

# 不同产地香茶的主要化学成分含量的差异分析

张悦<sup>1</sup>, 朱荫<sup>1</sup>, 叶火香<sup>2</sup>, 谭俊峰<sup>1</sup>, 刘林敏<sup>2</sup>, 吕海鹏<sup>1</sup>, 俞燎远<sup>3,\*</sup>, 林智<sup>1,\*</sup>

(1.农业部茶树生物学与资源利用重点实验室, 中国农业科学院茶叶研究所, 浙江 杭州 310008;

2.浙江省松阳县农业技术推广中心, 浙江 松阳 323400; 3.浙江省农业技术推广中心, 浙江 杭州 310020)

**摘要:** 为了更加系统和全面地了解香茶的品质特征, 分析比较来自浙江省松阳、遂昌和武义3个不同香茶主产地的香茶样品中的主要化学成分含量、氨基酸组成以及香气成分组成的差异。结果表明, 不同产地的香茶样品中的茶多酚、游离氨基酸、咖啡碱、水浸出物、儿茶素总量及儿茶素单体含量等均无显著性差异 ( $P > 0.05$ ), 而氨基酸组分中的天冬酰胺、脯氨酸和异亮氨酸在3个不同产地香茶中的质量分数存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )。在香茶中共鉴定出49种香气成分, 以醇类化合物的种类和相对含量最高(共14种), 其总量占有所有香气成分的35.33%~46.19%。统计分析发现, 香气成分中醇类、醛类和酮类相对含量在3个不同产地之间均存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )。基于香气成分的相对含量建立了偏最小二乘法判别分析模型(拟合参数为 $R^2Y=0.832$ ,  $Q^2=0.625$ ), 成功区分3个产地的香茶样品; 通过数据处理软件分析了香茶中的23种关键香气成分在3个不同产地中的分布规律。其中橄榄醇、1-辛烯-3-醇、反-2-辛烯醛、苯甲醛、2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮、 $\beta$ -紫罗酮、 $\alpha$ -紫罗酮、2-正戊基呋喃、反,反-2,4-庚二烯醛、3,5-辛二烯-2-酮、反,反-3,5-辛二烯-2-酮和2-乙基呋喃这12种香气成分主要在松阳香茶中的相对含量最高;  $\beta$ -芳樟醇、 $\alpha$ -雪松醇、香叶醇、橙花醇、水杨酸甲酯和顺-3-己烯-苯甲酸酯在遂昌香茶中相对含量最高; 而顺- $\beta$ -罗勒烯、顺-己酸-3-己烯酯、顺-茉莉酮、吲哚和萘在武义香茶中相对含量最高。

**关键词:** 香茶; 化学成分; 香气成分; 含量; 差异

## Comparative Study on the Contents of the Major Chemical Constituents of Fragrant Tea from Different Producing Areas

ZHANG Yue<sup>1</sup>, ZHU Yin<sup>1</sup>, YE Huoxiang<sup>2</sup>, TAN Junfeng<sup>1</sup>, LIU Linmin<sup>2</sup>, LÜ Haipeng<sup>1</sup>, YU Liaoyuan<sup>3,\*</sup>, LIN Zhi<sup>1,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Tea Biology and Resource Utilization, Ministry of Agriculture, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China;

2. Songyang Agricultural Technology Extension Center of Zhejiang Province, Songyang 323400, China;

3. Agricultural Technology Extension Center of Zhejiang Province, Hangzhou 310020, China)

**Abstract:** In order to more systematically and fully understand the quality characteristics of fragrant tea, the major chemical constituents, amino acid composition and aroma compounds in fragrant tea obtained from three producing areas, i.e. Songyang county, Suichang county and Wuyi county in Zhejiang province, were analyzed and compared in this study. Results showed that the levels of the major chemical constituents including total polyphenols, total free amino acids, caffeine, water extracts, total catechins and catechin monomers were slightly different ( $P > 0.05$ ) among different producing areas, whereas the levels of amino acids including asparagine, proline and isoleucine were found to be significantly different ( $P < 0.05$ ). A total of 49 aroma components were detected, with alcohols being the most predominant, including 14 compounds (together accounting for 35.33% to 46.19% of the total aroma compounds). Statistical analysis showed that significant differences in the levels of alcohols, aldehydes and ketones were observed among different areas ( $P < 0.05$ ). Moreover, fragrant tea samples from three different areas were distinguished successfully using partial least squares discriminant analysis model ( $R^2Y=0.832$  and  $Q^2=0.625$ ) which was established based on the relative contents of aroma components. The distribution of 23 key aroma components among different areas was analyzed by a data processing software. The 12 most abundant aroma compounds identified in Songyang area included maali alcohol, 1-octen-3-ol, (*E*)-2-octenal, benzaldehyde, 2,3-epoxy- $\beta$ -ionone,  $\beta$ -ionone,  $\alpha$ -ionone, 2-pentylfuran, *trans,trans*-2,4-heptadienal,

收稿日期: 2017-03-01

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项(CARS-23); 中国农业科学院创新工程项目(CAAS-ASTIP-2014-TRICAAS)

作者简介: 张悦(1982—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为茶叶加工品质化学。E-mail: zhangyue@tricaas.com

\*通信作者: 俞燎远(1971—), 男, 高级农艺师, 学士, 研究方向为农业技术推广。E-mail: ylytea@163.com

林智(1965—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为茶叶加工品质化学。E-mail: linzhi@caas.cn

3,5-octadien-2-one, *trans,trans*-3,5-octadien-2-one and 2-ethylfuran,  $\beta$ -linalool,  $\alpha$ -cedrol, geraniol, nerol, methyl salicylate and *Z*-3-hexenyl benzoate were the most abundant aroma compounds in Suichang tea, and *cis*- $\beta$ -ocimene, *cis*-3-hexenyl hexanoate, *cis*-jasmone, indole and naphthalene were found to be the most abundant in Wuyi area.

**Key words:** fragrant tea; chemical constituents; aroma components; content; difference

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722028

中图分类号: S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 22-0184-08

引文格式:

张悦, 朱荫, 叶火香, 等. 不同产地香茶的主要化学成分含量的差异分析[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 184-191.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722028. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Yue, ZHU Yin, YE Huoxiang, et al. Comparative study on the contents of the major chemical constituents of fragrant tea from different producing areas[J]. Food Science, 2017, 38(22): 184-191. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722028. <http://www.spkx.net.cn>

香茶发源于浙江省松阳县, 是松阳茶农于20世纪90年代后期在传统炒青绿茶加工工艺基础上, 反复实验而开发成功的一种新类型炒青绿茶, 其显著特点是香气高, 故称之为“香茶”。香茶一般使用一芽一叶到一芽三、四叶的鲜叶原料, 采用滚筒循环炒干的独特工艺, 所加工出的香茶产品具有条索细紧、色泽翠绿、香高持久、滋味浓爽、汤色清亮、叶底绿明等特点, 畅销全国20多个省、市和自治区<sup>[1-2]</sup>, 2014年浙南茶叶市场香茶交易量近1万t, 交易总额近10亿元。香茶由于使用的鲜叶原料较成熟, 春、夏、秋茶季都可生产, 适合推广机械化采摘, 且价廉物美, 深受广大消费者的欢迎<sup>[3]</sup>。然而虽然香茶现在已被越来越多的消费者接受和认可, 但是目前人们对构成香茶特有品质并起主要作用的化学成分组成和含量方面的研究尚不系统。近年来, 人们对香茶的已有研究多数集中于加工工艺<sup>[4-8]</sup>、品种适制性<sup>[9]</sup>以及生物质燃料的利用等层面<sup>[10-11]</sup>, 个别也涉及品质成分分析和感官审评<sup>[4,9,12]</sup>, 这类研究工作仅对香茶的品质进行了初步探讨。要全面评价香茶的品质, 首先需要选择应用标准加工工艺加工而成的具有代表性的香茶样品, 然后在品质成分和香气成分等方面进一步展开系统性地检测分析研究工作。

本研究针对来自松阳、遂昌和武义3个产地的具有代表性的香茶样品进行系统的化学成分含量检测和分析, 主要使用分光光度计等常规方法检测了茶多酚总量和游离氨基酸总量等, 并使用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法检测表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)、儿茶素(catechin, C)、表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)、表儿茶素(epicatechin, EC)和表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate, ECG)5种儿茶素组分及咖啡碱的含量; 采用氨基酸自动分析仪分析氨基酸组成及含量; 使用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用法, 检测香茶的香气组分。再利用SPSS、SIMCA-P

等数据分析软件对3个不同产地的香茶样品进行系统的分析<sup>[13-14]</sup>, 揭示其主要化学成分和香气成分相对含量在不同产地香茶样品中的差异以及香茶中的关键香气化合物。以期明确香茶的主要品质特征, 使人们更好地认识香茶, 为后续研究提供一定的科学借鉴和参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

香茶样品: 18个香茶样品分别由松阳县农业局(7个)、遂昌县农业局(5个)和武义县农业局(6个)提供, 均是由当地农业局选取的具有代表性的2016年春季香茶样品。鲜叶原料以一芽二叶为主, 加工方式均按照标准化加工工艺。

咖啡碱、没食子酸(gallic acid, GA)、EGC、C、EGCG、EC和ECG标准品 美国Sigma公司; 磷酸丝氨酸、天冬氨酸、苏氨酸等22个氨基酸标准品 中国标准品研究中心; 甲醇、乙腈(均为HPLC级) 德国默克公司; 冰乙酸、碳酸钠、福林-酚、茚三酮等均为国产分析纯。

### 1.2 仪器与设备

S-433(D)全自动氨基酸分析仪 德国Sykam(赛卡姆)公司; 1100液相色谱仪、HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m) 美国安捷伦公司; TRACE DSQ GC-MS联用仪 美国Thermo Finnigan公司; UV3600紫外-可见分光光度计 日本岛津公司; 65  $\mu$ m聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(polydimethylsiloxane/divinylbenzene, PDMS/DVB)萃取头 美国Supelco公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 香茶的标准加工工艺流程<sup>[6]</sup>

鲜叶摊放→杀青→摊凉回潮→揉捻→解块→循环滚炒(二青)→摊凉回潮→循环滚炒(提香)→整理

### 1.3.2 香茶感官评定

委托中国农业科学院茶叶研究所农业部茶叶质量监督检验测试中心对全部样品进行感官评定,并分别对每个样品的外形、汤色、香气、滋味以及叶底的感官品质进行打分。

### 1.3.3 香茶主要化学成分含量及氨基酸组分分析

水浸出物含量测定:参照GB/T 8305—2013《茶水浸出物测定》;茶多酚含量测定:参照GB/T 8313—2008《茶叶中茶多酚和儿茶素含量的检测方法》中福林-酚法;游离氨基酸总量测定:参照GB/T 8314—2013《茶游离氨基酸总量测定》茚三酮比色法;儿茶素组分以及咖啡碱含量采用HPLC法测定,参照吕海鹏<sup>[15]</sup>、马存强<sup>[16]</sup>的方法;氨基酸组成及含量参照董燕灵<sup>[17]</sup>、速晓娟<sup>[18]</sup>的方法采用氨基酸自动分析仪进行分析。

### 1.3.4 香茶香气成分分析

采用顶空-固相萃取结合GC-MS技术,参考文献[19-21]中的方法。

顶空-固相萃取参数条件:采用65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB萃取头,茶水比为1:2.5 (g/mL),提取水浴温度为60  $^{\circ}\text{C}$ ,萃取时间为60 min。

GC-MS条件:HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;载气为高纯氦气(纯度>99.999%),流速1 mL/min;升温程序:起始柱温50  $^{\circ}\text{C}$ ,保持5 min,以3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至210  $^{\circ}\text{C}$ ,保持3 min,最后以15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至230  $^{\circ}\text{C}$ ,不分流进样。电子离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ ;电子能量70 eV;四极杆温度150  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度280  $^{\circ}\text{C}$ ;质量扫描范围35~400 u。

香气组分含量计算:各香气组分含量以相对含量表示,即各香气组分的峰面积占总峰面积比值的百分数。

### 1.4 数据统计分析

主要化学成分含量、氨基酸组分及香气成分相对含量的差异显著性分析采用SPSS 17.0数据处理软件进行分析<sup>[13,15]</sup>;关键香气成分的判别使用SIMCA-P 11.5软件进行分析<sup>[14,22-23]</sup>;关键香气成分在香茶不同产地中的分布规律使用Multi Experiment Viewer (MeV)生物信息学分析软件中的层序聚类分析<sup>[24-26]</sup>完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同产地香茶的感官审评结果分析

香茶属于大宗绿茶,一般使用一芽一叶到一芽三、四叶的鲜叶为原料加工而成,因此其原料上较成熟,本实验所涉及的3个产地香茶原料主要以一芽二叶为主。高品质香茶的感官品质特征是“条索细紧、色泽翠绿、香高持久、滋味浓爽、汤色清亮、叶底绿明”。如表1所示,从外形、汤色、香气、滋味和叶底评价指标来看,评分绝大部分在80~89分之间,可见该批次的香茶样品等级相当,具有较好的品质特征和代表性。

### 2.2 不同产地香茶的主要化学成分含量分析

如表2所示,松阳、遂昌和武义3个产地香茶样品的水浸出物总量较为接近,其平均质量分数分别为46.81%、47.04%和45.83%;游离氨基酸总量分别为4.31%、4.90%和4.60%,而一般绿茶中游离氨基酸质量分数约为2.60%~4.35%<sup>[17]</sup>。这表明3个产地的香茶不仅内含物质均较为丰富,且氨基酸含量较高,这决定

表1 不同产地香茶的感官评定结果

Table 1 Sensory evaluation of fragrant tea samples produced in different areas

编号	产地	外形		汤色		香气		滋味		叶底		总分
		评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	
SY-4	松阳	较紧结、匀曲、稍有茎、绿	88.0	黄、尚明	82.0	纯正	84.0	尚醇	84.0	软较匀、带茎、较绿	84.0	84.6
SY-5		尚紧结、匀曲、稍有茎、深绿	87.0	黄、较明	84.0	尚高爽	87.0	较醇爽	88.0	软较匀、带茎、较绿	84.0	86.7
SY-6		尚紧结、匀曲、有茎、深绿偏黄	86.0	深黄、尚明	80.0	清香、略烟	85.0	尚醇、略涩、闷	83.0	软尚匀、带茎、黄绿	86.0	84.2
SY-8		尚紧结、匀曲、有茎、深绿偏黄	86.5	黄、较明	83.0	尚高纯、略陈	84.0	微粗、陈	82.0	软尚匀、带茎、黄绿稍暗	80.0	83.4
SY-9		尚紧结、匀曲、有茎、深绿带翠	87.0	黄绿、明	86.0	尚清高	87.0	尚醇爽	86.5	软尚匀、带茎、绿明	86.0	86.7
SY-10		尚紧结、匀曲、有茎、深绿带翠	87.0	黄绿、较明	87.0	尚高爽	87.0	较醇爽	88.0	软尚匀、带茎、绿明	86.0	87.2
SY-11		尚紧、卷曲、带茎、深绿偏暗	82.0	黄、尚明	84.0	较高、焦	85.0	尚醇、焦	84.0	软尚匀、带茎、黄绿暗	84.0	83.9
SC-1		尚紧结、匀曲、有茎、深绿偏黄	86.0	深黄、尚明	80.0	清香、略烟	85.0	尚醇、略涩、闷	83.0	软尚匀、带茎、黄绿	86.0	84.2
SC-2		尚紧结、匀曲、稍带茎、深绿	85.0	黄绿、较明亮	88.0	尚高爽	87.5	浓醇、较甘	88.0	软尚匀、带茎、黄绿	85.0	87.0
SC-3		较紧结、匀曲、稍带茎、深绿	87.0	黄绿、尚明亮	86.0	较高爽	89.0	较醇、略涩	85.0	软尚匀、带茎、黄绿	86.0	86.8
SC-4		尚紧、卷曲、稍带茎、黄绿	82.0	黄绿、较明亮	88.0	尚高爽、微烟	87.0	较醇、微涩	87.0	软尚匀、带茎、黄绿	83.0	85.7
SC-5	较紧结、匀曲、带茎、深绿	87.0	黄绿、尚明	86.5	尚高、微闷、略烟	84.0	尚醇、略烟、略涩	84.0	软尚匀、带茎、黄绿稍暗	85.0	85.0	
WY-1	武义	尚紧结、匀曲、有茎、深绿偏黄	86.0	黄明	84.0	尚清高、微闷	87.0	较浓、略涩	85.0	软、较匀、黄绿	87.0	85.9
WY-3		细紧、匀曲、深绿	89.0	绿明	89.0	高爽、有栗香	92.0	较浓爽、较鲜、微涩	87.0	软匀、带茎、较绿	88.0	89.2
WY-4		尚紧、匀曲、带梗、深绿	87.0	黄绿、明亮	89.0	尚高、略焦	85.0	较醇厚、略焦	85.0	软尚匀、带茎、黄绿	85.0	85.8
WY-5		较紧结、匀曲、深绿偏黄	87.0	黄明	84.0	尚高	86.0	尚醇、略涩	84.0	软尚匀、带茎、黄绿	86.0	85.4
WY-6		尚紧、匀曲、带梗、黄绿	84.0	黄绿、较明亮	88.0	尚清高	87.0	浓醇、微涩	86.0	软尚匀、带茎、较绿	84.0	85.9
WY-5		尚紧、匀曲、带梗、黄绿	84.0	黄绿、较明亮	88.0	尚清高	87.0	浓醇、微涩	86.0	软尚匀、带茎、较绿	84.0	85.9
WY-7		较紧结、匀曲、微有毫、深绿、带翠	88.0	黄绿、尚明	85.0	较高爽、略烟	88.0	较浓醇、较甘鲜	88.0	软尚匀、绿明	87.0	87.6

了香茶具有滋味浓爽的品质特征。另外由表2可知, 对比3个不同产地香茶中茶多酚质量分数(松阳19.99%、遂昌18.68%、武义19.77%)、咖啡碱质量分数(松阳3.20%、遂昌3.25%、武义3.08%)和儿茶素总量(松阳124.00 mg/g、遂昌122.00 mg/g、武义123.33 mg/g), 其含量也都比较接近。统计分析表明这几种主要化学成分在3个产地样品中的含量水平均不存在显著性差异( $P>0.05$ )。儿茶素组成方面, 5种儿茶素单体在松阳和遂昌产区中的平均含量按照EGCG、ECG、EGC、C和EC的顺序递减; 而在武义产区中5种儿茶素单体按照EGCG、EGC、ECG、C和EC的顺序递减。统计分析结果表明各儿茶素单体的含量在3个不同产区间亦不存在显著性差异( $P>0.05$ )。综上所述, 香茶主要化学成分含量在松阳、遂昌和武义3个香茶产区中均不存在显著性差异( $P>0.05$ ), 该结果与滋味感官审评结果相吻合, 3个产区香茶样品的滋味感官评定得分非常接近, 平均得分分别为85.07、85.40分和85.83分。

表2 不同产地香茶的主要化学成分比较  
Table 2 Comparison of major chemical constituents of fragrant tea among different producing areas

主要化学成分	松阳		遂昌		武义	
	含量范围	平均含量	含量范围	平均含量	含量范围	平均含量
茶多酚质量分数/%	16.40~21.70	19.99±1.81	16.50~20.00	18.68±1.34	18.60~21.00	19.77±0.96
游离氨基酸总量/%	3.20~5.00	4.31±0.67	4.60~5.40	4.90±0.32	3.90~5.10	4.60±0.41
咖啡碱质量分数/%	2.88~3.66	3.20±0.30	3.12~3.45	3.25±0.13	2.83~3.24	3.08±0.16
水浸出物总量/%	45.40~47.60	46.81±0.87	46.20~48.00	47.04±0.77	44.40~47.60	45.83±1.26
儿茶素总量/(mg/g)	109.0~139.0	124.00±9.52	114.00~132.00	122.00±7.58	109.00~133.00	123.33±9.07
EGC/(mg/g)	11.50~19.00	16.29±2.70	11.20~18.30	14.70±1.65	12.30~24.20	17.95±4.84
C/(mg/g)	4.40~17.10	8.93±4.41	4.80~12.40	9.42±3.31	4.00~15.70	8.70±3.98
EGCG/(mg/g)	61.40~77.7	70.83±2.35	66.20~82.80	74.02±6.85	66.60~90.4	75.25±6.53
EC/(mg/g)	5.10~9.30	7.37±0.79	5.50~7.40	6.62±0.75	5.50~8.60	7.30±1.34
ECG/(mg/g)	17.8~23.4	20.61±1.96	14.60~18.80	17.14±1.76	15.4~19.4	13.97±7.18

注: 经Duncan法检测, 3个产地的主要化学成分不存在显著性差异( $P>0.05$ )。

### 2.3 不同产地香茶的氨基酸组成及含量差异比较分析

氨基酸是茶叶中具有氨基和羧基的有机化合物, 是茶叶中的主要化学成分之一。茶叶中游离氨基酸的组成、含量和配比对茶叶滋味品质的构成具有重要作用。由表3可知, 香茶中共检测出22种氨基酸组分。其中茶氨酸的含量明显高于其他氨基酸, 在遂昌产区香茶中其平均质量分数可达2.71%之多, 茶氨酸具有类似味精的鲜爽味及焦糖香, 是绿茶鲜味的重要因子之一, 其味觉阈值仅为0.06%<sup>[27-29]</sup>; 其次为天冬酰胺、谷氨酸、天冬氨酸和精氨酸, 其平均质量分数范围在0.17%~0.32%之间; 其次是色氨酸和酪氨酸, 其平均质量分数范围为0.08%~0.11%; 其余氨基酸的质量分数范围均在0.01%~0.08%之间。统计分析结果表明, 天冬酰胺、脯氨酸和异亮氨酸在3个不同产地香茶中的质量分数存在显著性差异( $P<0.05$ )。其中天冬酰胺和异亮氨酸在遂昌

香茶样品中的含量明显高于武义和松阳, 而二者在武义和松阳香茶样品中的含量不存在显著差异; 脯氨酸在3个产地香茶样品的含量均存在显著性差异, 其中在遂昌产区中质量分数最高、武义产区次之、松阳产区最少。

表3 不同产地香茶的氨基酸组成分析  
Table 3 Amino acids composition of fragrant tea samples from different producing areas

氨基酸组成	松阳		遂昌		武义	
	质量分数范围	平均质量分数	质量分数范围	平均质量分数	质量分数范围	平均质量分数
磷酸丝氨酸	0.00~0.02	0.01±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.01	0.01±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.02	0.01±0.00 <sup>a</sup>
磷乙醇胺	0.00~0.02	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.03	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.02	0.02±0.00 <sup>a</sup>
天冬氨酸	0.18~0.27	0.19±0.04 <sup>a</sup>	0.21~0.27	0.24±0.03 <sup>a</sup>	0.17~0.25	0.20±0.03 <sup>a</sup>
苏氨酸	0.03~0.04	0.03±0.01 <sup>a</sup>	0.04~0.05	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.03~0.05	0.04±0.01 <sup>a</sup>
丝氨酸	0.06~0.11	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.06~0.12	0.08±0.02 <sup>a</sup>	0.05~0.09	0.07±0.01 <sup>a</sup>
天冬酰胺	0.15~0.26	0.17±0.05 <sup>b</sup>	0.18~0.41	0.32±0.05 <sup>b</sup>	0.09~0.37	0.17±0.01 <sup>b</sup>
谷氨酸	0.19~0.32	0.22±0.04 <sup>a</sup>	0.22~0.32	0.26±0.04 <sup>a</sup>	0.23~0.39	0.29±0.02 <sup>a</sup>
茶氨酸	1.26~2.42	1.81±0.52 <sup>c</sup>	2.29~3.50	2.71±0.53 <sup>c</sup>	1.50~3.06	2.46±0.66 <sup>c</sup>
脯氨酸	0.01~0.01	0.01±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.04	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.03	0.02±0.00 <sup>b</sup>
甘氨酸	0.02~0.03	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.03	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.04	0.03±0.00 <sup>a</sup>
丙氨酸	0.02~0.03	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.03	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.04	0.03±0.00 <sup>a</sup>
瓜氨酸	0.05~0.12	0.06±0.01 <sup>a</sup>	0.04~0.10	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.03~0.08	0.05±0.00 <sup>a</sup>
异亮氨酸	0.02~0.03	0.02±0.00 <sup>b</sup>	0.02~0.04	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.03	0.02±0.00 <sup>b</sup>
亮氨酸	0.02~0.06	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.04~0.05	0.04±0.00 <sup>a</sup>	0.03~0.04	0.03±0.00 <sup>a</sup>
酪氨酸	0.06~0.13	0.09±0.01 <sup>a</sup>	0.07~0.12	0.10±0.00 <sup>a</sup>	0.04~0.15	0.08±0.01 <sup>a</sup>
$\beta$ -丙氨酸	0.05~0.08	0.06±0.01 <sup>a</sup>	0.05~0.11	0.07±0.01 <sup>a</sup>	0.04~0.09	0.07±0.00 <sup>a</sup>
$\beta$ -氨基异丁酸	0.01~0.02	0.01±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.01	0.01±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.01	0.01±0.00 <sup>a</sup>
$\gamma$ -氨基丁酸	0.01~0.04	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.02	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.03	0.02±0.00 <sup>a</sup>
组氨酸	0.01~0.02	0.01±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.02	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.01~0.03	0.02±0.00 <sup>a</sup>
色氨酸	0.08~0.15	0.10±0.01 <sup>a</sup>	0.08~0.14	0.11±0.01 <sup>a</sup>	0.08~0.13	0.10±0.01 <sup>a</sup>
赖氨酸	0.03~0.06	0.04±0.00 <sup>a</sup>	0.03~0.07	0.05±0.00 <sup>a</sup>	0.02~0.09	0.05±0.02 <sup>a</sup>
精氨酸	0.10~0.33	0.18±0.02 <sup>a</sup>	0.18~0.31	0.24±0.02 <sup>a</sup>	0.14~0.28	0.19±0.02 <sup>a</sup>

注: 经Duncan法检测, 同一行不同字母表示差异显著( $P<0.05$ )。表4同。

### 2.4 不同产地香茶的香气成分相对含量差异比较及关键香气成分的判别和聚类分析

#### 2.4.1 不同产地香茶的香气成分相对含量差异比较分析

采用顶空-固相微萃取技术结合GC-MS技术, 从3个不同产地香茶样品中分析鉴定出了49种主要的香气组分及其相对含量, 如表4所示。其中以醇类的种数和相对含量最多(共14种), 其总量占有香气成分的35.33%~46.19%, 显著高于其他种类的香气物质。此外还包括醛类(7种, 8.84%~11.88%)、酮类(11种, 13.97%~20.92%)、烯类(6种, 7.58%~8.32%)、酯类(4种, 10.46%~12.59%)、杂环类(5种, 6.32%~9.21%)以及其他香气物质(2种, 4.68%~5.79%)。

不同产区香茶样品的香气感官审评得分均较高, 在84.0~92.0分之间, 而且松阳、遂昌和武义3个产区的香气平均得分也比较相近, 分别为85.57、86.50分和87.50分, 三者之间不存在显著性差异。分析其原因可能是由于这些香茶样品中均含有丰富的醇类、醛类、烯类

和酯类等化合物,而这些物质都具有较好的香气品质,比如醇类化合物总体上呈现清新愉悦的风味,带有花果香和酒香;醛类化合物与形成食品香气和各种特异香气风格有密切关系<sup>[30]</sup>,所以虽然不同产地香茶中香气成分配比不同,但均表现出较好的香气品质。

由表4可知,3个不同产地的香茶样品中,醇类香气成分均以香叶醇和 $\beta$ -芳樟醇的相对含量最高,平均相对含量范围在6.38%~13.58%之间;脱氢芳樟醇、橄榄醇、苯乙醇、苯甲醇、辛醇相对含量居中,平均相对含量范围为1.20%~5.64%之间;而1-辛烯-3-醇、氧化芳樟醇II(呋喃型)、氧化芳樟醇I(呋喃型)、 $\alpha$ -雪松醇、橙花叔醇、 $\alpha$ -萜品醇、橙花醇的含量相对较低,相对含量大部分在1.00%以下。统计分析结果表明,在醇类香气成分相对含量的总量水平上,遂昌地区和武义地区香茶样品中的相对含量显著高于松阳地区( $P<0.05$ ),而遂昌地区和武义地区不存在显著性差异。进一步统计分析可知,醇类中的 $\beta$ -芳樟醇、香叶醇、橄榄醇、苯甲醇、1-辛烯-3-醇、橙花叔醇和橙花醇在不同产地的香茶样品之间具有明显的差异。其中, $\beta$ -芳樟醇和苯甲醇在遂昌地区和武义地区中的相对含量显著高于松阳地区,二者在遂昌地区和武义地区中的相对含量不存在显著性差异;香叶醇和橙花醇在遂昌香茶中的相对含量显著高于松阳香茶和武义香茶,而二者在松阳香茶和武义香茶中不存在显著性差异;橄榄醇在松阳香茶和武义香茶中相对含量显著高于遂昌香茶,其在松阳香茶和武义香茶中相对含量不存在显著性差异;1-辛烯-3-醇在松阳香茶中相对含量最高,在遂昌香茶中相对含量最低,而在武义香茶中相对含量居中,其与松阳香茶和遂昌香茶中的相对含量水平均不存在显著性差异。

3个不同产地的香茶样品中,醛类香气成分均以苯甲醛相对含量最高(4.54%~6.91%);藏红花醛相对含量次之(1.71%~2.10%);其余醛类香气成分平均相对含量基本上在1.14%以下。统计分析结果表明,在醛类香气成分相对含量的总量水平上,松阳香茶显著高于遂昌香茶和武义香茶( $P<0.05$ ),而遂昌香茶和武义香茶不存在显著性差异。进一步统计分析可知,醛类中的苯甲醛、反,反-2,4-庚二烯醛和反-2-辛烯醛在不同产地的香茶样品之间具有最明显的差异。苯甲醛和反,反-2,4-庚二烯醛在松阳香茶中相对含量均显著高于遂昌香茶和武义香茶,二者在遂昌香茶和武义香茶之间都不存在显著性差异;反-2-辛烯醛在松阳香茶中相对含量最高,在武义香茶中相对含量最低,而在遂昌香茶中相对含量居中,其与松阳香茶和武义香茶中的相对含量水平均不存在显著性差异。

表4 不同产地香茶香气成分及相对含量

Table 4 Contents of aroma components in fragrant tea samples from different producing areas

序号	化合物名称	化学式	松阳		遂昌		武义		%
			相对含量	平均值	相对含量	平均值	相对含量	平均值	
醇类			35.33 <sup>a</sup>		46.19 <sup>b</sup>		41.30 <sup>b</sup>		
1	$\beta$ -芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.90~10.69	6.38 <sup>a</sup>	10.16~13.17	11.27 <sup>b</sup>	7.31~12.74	10.52 <sup>b</sup>	
2	香叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	3.00~11.54	6.83 <sup>a</sup>	11.55~19.02	13.58 <sup>b</sup>	4.00~14.62	9.03 <sup>a</sup>	
3	脱氢芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	3.54~7.58	5.27	3.85~6.15	4.89	1.99~4.68	3.59	
4	橄榄醇	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	4.07~7.38	5.64 <sup>a</sup>	2.62~3.74	3.32 <sup>b</sup>	3.80~7.30	4.88 <sup>a</sup>	
5	苯乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	0.90~2.13	1.54	1.87~2.45	2.41	1.32~4.27	2.26	
6	苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0.60~1.92	1.20 <sup>a</sup>	1.31~3.40	2.32 <sup>b</sup>	1.19~4.44	2.31 <sup>b</sup>	
7	辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	1.40~3.16	2.16	1.00~2.41	1.87	1.60~2.32	1.99	
8	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0.97~2.90	1.68 <sup>a</sup>	0.59~1.21	0.82 <sup>b</sup>	0.58~1.90	1.33 <sup>ab</sup>	
9	氧化芳樟醇II(呋喃型)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.60~0.87	0.73	0.66~1.03	0.91	0.45~1.64	0.74	
10	氧化芳樟醇I(呋喃型)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.41~3.40	1.16	0.47~1.30	0.91	0.20~0.90	0.71	
11	$\alpha$ -雪松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.32~1.37	0.73	0.59~0.99	0.90	0.39~0.87	0.57	
12	橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.40~1.33	0.73 <sup>a</sup>	0.91~1.97	1.48 <sup>ab</sup>	0.86~4.03	2.05 <sup>b</sup>	
13	$\alpha$ -萜品醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.66~1.20	0.80	0.67~0.87	0.81	0.54~1.20	0.84	
14	橙花醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.40~0.55	0.49 <sup>a</sup>	0.59~0.86	0.70 <sup>b</sup>	0.34~0.69	0.48 <sup>a</sup>	
醛类			11.88 <sup>a</sup>		9.14 <sup>b</sup>		8.84 <sup>b</sup>		
15	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	4.92~7.60	6.91 <sup>a</sup>	3.95~6.39	4.94 <sup>b</sup>	2.88~5.98	4.54 <sup>b</sup>	
16	藏红花醛	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O	1.58~2.61	2.10	0.96~1.98	1.71	1.25~2.51	1.98	
17	2-甲基丁醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.43~1.30	0.78	0.50~0.81	0.63	0.10~1.47	0.78	
18	反,反-2,4-庚二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.53~1.40	1.14 <sup>a</sup>	0.17~0.68	0.51 <sup>b</sup>	0.20~0.37	0.34 <sup>b</sup>	
19	$\beta$ -环柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.11~0.34	0.20	0.33~1.96	0.70	0.25~0.94	0.60	
20	反-2-辛烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0.34~0.70	0.54 <sup>a</sup>	0.35~0.61	0.43 <sup>ab</sup>	0.16~0.40	0.35 <sup>b</sup>	
21	正己醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.12~0.33	0.21	0.14~0.32	0.21	0.08~0.35	0.25	
酮类			20.92 <sup>a</sup>		15.43 <sup>b</sup>		13.97 <sup>b</sup>		
22	$\beta$ -紫罗酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	5.78~8.36	7.10 <sup>a</sup>	3.86~8.17	4.94 <sup>b</sup>	2.43~5.69	3.51 <sup>b</sup>	
23	异艾基丙酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.24~2.60	1.60	1.28~2.45	1.66	0.96~3.48	1.97	
24	3,5-辛二烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	2.09~4.57	3.14 <sup>a</sup>	1.11~2.35	1.74 <sup>b</sup>	0.92~1.94	1.39 <sup>b</sup>	
25	2,3-环氧 $\beta$ -紫罗酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1.29~2.54	1.94 <sup>a</sup>	1.20~2.15	1.52 <sup>ab</sup>	0.76~1.58	1.20 <sup>b</sup>	
26	顺-茉莉酮	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	0.50~1.04	0.82 <sup>a</sup>	0.76~1.24	1.06 <sup>ab</sup>	0.88~3.36	1.79 <sup>b</sup>	
27	$\alpha$ -紫罗酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	1.34~1.76	1.53 <sup>a</sup>	0.83~1.08	1.05 <sup>b</sup>	0.57~1.30	0.79 <sup>b</sup>	
28	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.60~1.30	0.89	0.50~0.91	0.75	0.30~1.07	0.78	
29	苯乙酮	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	0.47~1.30	0.91	0.71~1.00	0.81	0.51~1.16	0.84	
30	反,反-3,5-辛二烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	1.17~2.07	1.53 <sup>a</sup>	0.55~1.53	0.82 <sup>b</sup>	0.35~1.10	0.67 <sup>b</sup>	
31	2,6,6-三甲苯环己烷酮	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0.40~0.80	0.58	0.29~0.68	0.48	0.25~0.68	0.43	
32	2,3-辛二酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.60~1.20	0.87 <sup>a</sup>	0.38~0.74	0.58 <sup>b</sup>	0.19~0.82	0.60 <sup>b</sup>	
烯类			7.71 <sup>a</sup>		7.58 <sup>a</sup>		8.32 <sup>a</sup>		
33	柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.81~2.87	1.79	2.16~3.33	2.67	0.79~3.17	2.23	
34	月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.00~2.21	1.06	0.99~1.49	1.24	0.50~1.57	1.10	
35	顺- $\beta$ -罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.59~2.16	1.37 <sup>a</sup>	0.94~1.31	1.10 <sup>a</sup>	1.61~3.50	2.40 <sup>b</sup>	
36	$\delta$ -杜松烯	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	0.76~2.50	1.73	0.87~1.75	1.24	0.95~2.41	1.42	
37	$\alpha$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.56~2.17	1.19	0.51~0.98	0.77	0.51~0.94	0.71	
38	苯乙烯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	0.48~0.70	0.57	0.43~0.71	0.56	0.25~0.61	0.46	
酯类			10.91 <sup>a</sup>		10.46 <sup>a</sup>		12.50 <sup>a</sup>		
39	二甲基戊酸甲酯	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	3.53~7.20	5.45	2.76~5.47	4.01	3.41~5.60	5.16	
40	水杨酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1.30~2.62	2.07 <sup>a</sup>	2.56~4.79	3.57 <sup>b</sup>	1.85~2.95	2.49 <sup>a</sup>	
41	顺-己酸-3-己烯酯	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.69~4.30	3.10 <sup>a</sup>	1.57~2.61	2.36 <sup>a</sup>	3.44~11.06	4.53 <sup>b</sup>	
42	顺-3-己烯-苯甲酸酯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0.20~0.43	0.28 <sup>a</sup>	0.47~0.56	0.52 <sup>b</sup>	0.26~0.57	0.40 <sup>a</sup>	
杂环类化合物			8.63 <sup>a</sup>		6.32 <sup>a</sup>		9.21 <sup>a</sup>		
43	1-乙基-2-甲吡啶咯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N	2.55~6.40	4.06	1.86~2.69	2.18	1.80~4.70	2.77	
44	吡啶	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.30~2.43	0.83 <sup>a</sup>	1.02~2.24	1.36 <sup>a</sup>	1.38~10.19	4.00 <sup>b</sup>	
45	2-正戊基咪唑	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N	1.20~2.33	1.85 <sup>a</sup>	1.26~1.79	1.50 <sup>ab</sup>	0.72~1.49	1.17 <sup>b</sup>	
46	2-乙酰吡咯	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO	0.76~2.70	1.66	1.04~1.15	1.14	0.60~1.96	1.16	
47	2-乙基咪唑	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N	0.16~0.30	0.23 <sup>a</sup>	0.12~0.20	0.14 <sup>b</sup>	0.09~0.17	0.11 <sup>b</sup>	
其他			4.68 <sup>a</sup>		4.92 <sup>a</sup>		5.79 <sup>a</sup>		
48	二甲硫	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	1.70~2.77	2.11	2.17~3.15	2.71	0.80~4.55	2.30	
49	萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2.05~2.80	2.57 <sup>a</sup>	1.42~2.53	2.21 <sup>a</sup>	2.59~4.57	3.49 <sup>b</sup>	

3个不同产地的香茶样品中, 酮类香气成分均以 $\beta$ -紫罗酮相对含量最高(3.51%~7.10%); 其他酮类香气成分平均相对含量除个别成分(3,5-辛二烯-2-酮)在某个产区较高以外, 其余相对含量基本上在1.97%以下。统计分析结果表明, 在酮类香气成分相对含量的总量水平上, 松阳香茶显著高于遂昌香茶和武义香茶( $P < 0.05$ ), 而遂昌香茶和武义香茶不存在显著性差异。进一步统计分析可知, 酮类中的 $\beta$ -紫罗酮、3,5-辛二烯-2-酮、2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮、顺-茉莉酮、 $\alpha$ -紫罗酮、反,反-3,5-辛二烯-2-酮和2,3-辛二酮在不同产地的香茶样品之间具有明显的差异。 $\beta$ -紫罗酮、3,5-辛二烯-2-酮、 $\alpha$ -紫罗酮和反,反-3,5-辛二烯-2-酮以及2,3-辛二酮在松阳香茶中相对含量均显著高于遂昌香茶和武义香茶, 且这5个成分在遂昌香茶和武义香茶之间都不存在显著性差异; 2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮在松阳香茶中相对含量最高, 在武义香茶中相对含量最低, 而在遂昌香茶中相对含量居中, 其与松阳香茶和武义香茶中的相对含量水平均不存在显著性差异; 顺-茉莉酮在武义香茶中相对含量最高, 在松阳香茶中相对含量最低, 而在遂昌香茶中相对含量居中, 其与武义香茶和松阳香茶中的相对含量水平均不存在显著性差异。

3个不同产地的香茶样品中, 烯类、酯类、杂环类香气成分中相对含量最高的分别是柠檬烯(1.79%~2.67%)、二甲基戊酸甲酯(4.01%~5.45%)和1-乙基-2-甲酰吡咯(2.18%~4.06%)。二甲硫和萘的平均相对含量范围在2.11%~3.49%之间。统计分析结果表明, 在烯类、酯类、杂环类和其他类香气成分相对含量的总量水平上, 3个产地的香茶样品均不存在显著性差异( $P > 0.05$ )。而进一步统计分析可知, 顺- $\beta$ -罗勒烯、水杨酸甲酯、顺-己酸-3-己烯酯、顺-3-己烯-苯甲酸酯、吲哚、2-正戊基呋喃、2-乙基呋喃和萘在3个产地之间的平均相对含量存在显著性差异。其中顺- $\beta$ -罗勒烯、顺-己酸-3-己烯酯、吲哚和萘在武义香茶中相对含量显著高于松阳香茶和遂昌香茶; 水杨酸甲酯在遂昌香茶中的相对含量显著高于松阳香茶和武义香茶; 而顺-3-己烯-苯甲酸酯在遂昌香茶中的相对含量最高, 在武义香茶中相对含量次之, 在松阳香茶中相对含量最低, 其在3个产地中相对含量均存在显著性差异; 杂环香气成分中的2-正戊基呋喃和2-乙基呋喃均在松阳香茶中相对含量最高, 显著高于其在武义香茶中的相对含量。

#### 2.4.2 不同产地香茶关键香气成分的判别和聚类分析

偏最小二乘法判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)是基于偏最小二乘法(partial least squares, PLS)回归的一种判别方式, PLS-DA为有监督的分析, 人为加入了分组变量, 可弥补主成分分析方法的不足, 强化组间的差异。PLS-DA变量重要性因子(variable important for the projection, VIP)

值可以量化PLS-DA的每个变量对分类的贡献, VIP值越大, 变量在不同产地间差异越显著<sup>[14]</sup>。本研究采用SIMCA-P 11.5软件对香气检测结果进行分析, 基于香茶香气成分的相对含量建立了PLS-DA模型(拟合参数为 $R^2Y=0.832$ ,  $Q^2=0.625$ )。通过PLS-DA模型成功区分了3个产地的香茶样品, 并从49种香气成分中鉴定出影响香茶香气的23种关键香气成分(VIP>1), 它们分别是香叶醇、苯甲醛、 $\beta$ -紫罗酮、橄榄醇、3,5-辛二烯-2-酮、吲哚、萘、顺- $\beta$ -罗勒烯、2-正戊基呋喃、1-辛烯-3-醇、2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮、 $\alpha$ -紫罗酮、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、反,反-2,4-庚二烯醛、橙花醇、顺-3-己烯-苯甲酸酯、反-2-辛烯醛、2-乙基呋喃、顺-己酸-3-己烯酯、水杨酸甲酯、 $\alpha$ -雪松醇、顺-茉莉酮和 $\beta$ -芳樟醇。如图1所示,  $Q^2$ 回归直线与Y轴的截距小于0, 表明该PLS-DA判别模型不存在过拟合现象, 模型较为可靠( $R^2=0.584$ ,  $Q^2=-0.299$ )。

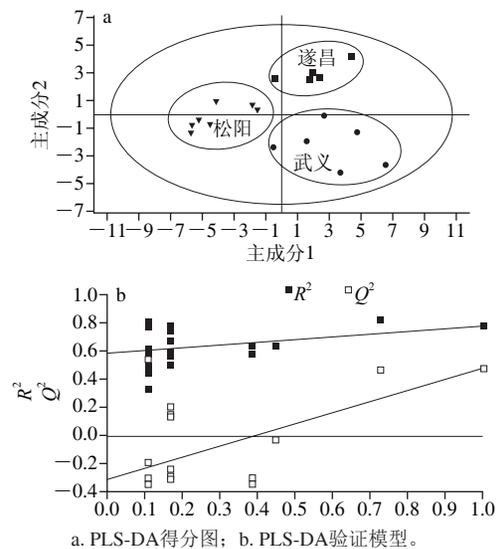


图1 不同产地香茶香气成分PLS-DA得分图及其验证模型

Fig. 1 PLS-DA Score plot and validation model of aroma components in fragrant tea samples from different geographical origins

为了直观地展示23种关键香气成分在3个不同产地间的分布规律, 采用层序聚类分析对这些关键香气成分进行了分析, 如图2所示, 图中颜色越接近红色表示相对含量越高, 颜色越接近绿色表示相对含量越低。由图2可知, 这23种关键香气成分的分布大概可分为3组。其中橄榄醇、1-辛烯-3-醇、反-2-辛烯醛、2-正戊基呋喃、苯甲醛、2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮、 $\beta$ -紫罗酮、 $\alpha$ -紫罗酮、反,反-2,4-庚二烯醛、3,5-辛二烯-2-酮、反,反-3,5-辛二烯-2-酮和2-乙基呋喃这12种香气成分主要在松阳香茶中相对含量最高;  $\beta$ -芳樟醇、 $\alpha$ -雪松醇、香叶醇、橙花醇、水杨酸甲酯和顺-3-己烯-苯甲酸酯在遂昌香茶中相对含量最高; 而顺- $\beta$ -罗勒烯、顺-己酸-3-己烯酯、顺-茉莉酮、吲哚和萘武义香茶中相对含量最高。

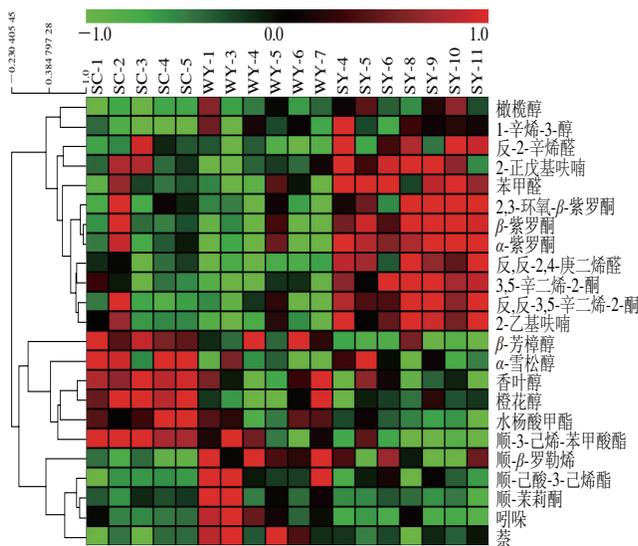


图2 不同产地香茶关键香气成分热图

Fig. 2 Heat map of key aroma components of fragrant tea samples from different producing areas

### 3 结论

来源于松阳、遂昌和武义3个不同产地的香茶样品的内含物含量比较丰富,且在茶多酚总量、游离氨基酸总量、咖啡碱质量分数及儿茶素总量等主要化学成分含量水平上比较接近,均不存在显著性差异。不同产地香茶中共检测出22种氨基酸组分,茶氨酸在质量分数上明显高于其他氨基酸组分,在遂昌香茶中其平均质量分数可达2.71%之多,其次为天冬酰胺、谷氨酸、天冬氨酸和精氨酸,其平均质量分数范围在0.17%~0.32%之间。统计分析结果表明,天冬酰胺、脯氨酸和异亮氨酸在3个不同产地香茶中的质量分数存在显著性差异( $P < 0.05$ )。

采用顶空固相微萃取技术结合GC-MS技术,从不同产地香茶中鉴定出49种主要的香气组分。其中最主要的香气成分为醇类(共14种),其总量占有所有香气成分的35.33%~46.19%,显著高于其他种类的香气物质,其次是酮类(11种)、醛类(7种)、烯类(6种)、杂环类(5种)、酯类(4种)和其他香气成分(2种)。在香气成分相对含量的总量水平上进行分析,发现醇类、醛类和酮类的香气成分相对含量在不同产地之间存在显著性差异( $P < 0.05$ ),其中醛类和酮类的相对含量在松阳地区最高,而醇类以遂昌地区和武义地区相对含量较高。

采用SIMCA-P 11.5软件对3个产地香茶的香气成分进行分析,基于香气的相对含量建立了PLS-DA模型(拟合参数为 $R^2Y=0.832$ , $Q^2=0.625$ )该模型可以成功区分3个产地的香茶样品,并从49种香气成分中鉴定出影响香茶香气的23种关键香气成分( $VIP > 1$ ),包括香叶醇、苯

甲醛、 $\beta$ -紫罗酮、橄榄醇、3,5-辛二烯-2-酮、吲哚、萘、顺- $\beta$ -罗勒烯、2-正戊基呋喃、1-辛烯-3-醇、2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮、 $\alpha$ -紫罗酮、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、反,反-2,4-庚二烯醛、橙花醇、顺-3-己烯-苯甲酸酯、反-2-辛烯醛、2-乙基呋喃、顺-己酸-3-己烯酯、水杨酸甲酯、 $\alpha$ -雪松醇、顺-茉莉酮和 $\beta$ -芳樟醇。利用MeV生物信息学分析软件针对这些关键香气成分制作热图,可以区分出橄榄醇、1-辛烯-3-醇、反-2-辛烯醛、苯甲醛、2,3-环氧- $\beta$ -紫罗酮、 $\beta$ -紫罗酮、 $\alpha$ -紫罗酮、2-正戊基呋喃、反,反-2,4-庚二烯醛、3,5-辛二烯-2-酮、反,反-3,5-辛二烯-2-酮和2-乙基呋喃这12种香气成分主要在松阳香茶中的相对含量最高; $\beta$ -芳樟醇、 $\alpha$ -雪松醇、香叶醇、橙花醇、水杨酸甲酯和顺-3-己烯-苯甲酸酯在遂昌香茶中相对含量最高;而顺- $\beta$ -罗勒烯、顺-己酸-3-己烯酯、顺-茉莉酮、吲哚和萘武义香茶中相对含量相对最高。

### 参考文献:

- [1] 叶火香,张林福,刘林敏,等.松阳香茶连续化工艺技术及改进[J].茶叶,2015,41(2):96-98. DOI:10.3969/j.issn.0577-8921.2015.02.008.
- [2] 颜宇慧,刘群伟.松阳香茶加工技术的再探讨[J].农业与技术,2015,35(4):27-28.
- [3] 权启爱.香茶自动化生产线的设备构成及技术特点[J].中国茶叶,2013(4):8-10. DOI:10.3969/j.issn.1000-3150.2013.04.002.
- [4] 王伟伟,江和源,张建勇.不同等级“三杯香”茶加工工艺优化与品质研究[J].食品安全质量检测学报,2016,7(10):4040-4074.
- [5] 何迅民,叶火香,何科伟.不同杀青工艺对松阳香茶品质的影响[J].茶叶,2011,37(3):147-149. DOI:10.3969/j.issn.0577-8921.2011.03.005.
- [6] 俞燎远,叶火香,金晶,等.香茶标准化加工工艺技术探讨[J].中国茶叶,2015(2):22-23. DOI:10.3969/j.issn.1000-3150.2015.02.011.
- [7] 郑红发,黄怀生,赵熙,等.香茶全自动生产线单机试验参数研究[J].湖南农业科学,2014(4):63-65. DOI:10.16498/j.cnki.hnnykx.2014.04.019.
- [8] 陆德彪,潘建义,马军辉,等.优质绿茶机采配套技术与集成[J].中国茶叶加工,2015(2):36-40. DOI:10.15905/j.cnki.33-1157/ts.2015.02.008.
- [9] 何迅民,叶火香,何科伟.松阳香茶的品种适制性研究[J].中国茶叶,2011(7):16-17. DOI:10.3969/j.issn.1000-3150.2011.07.010.
- [10] 朱彩虹,朱雪英,雷永宏,等.应用生物质成型燃料加工遂昌香茶[J].茶叶,2016,42(1):20-23. DOI:10.3969/j.issn.0577-8921.2016.01.006.
- [11] 郑得林,钱园凤,周为,等.生物质颗粒燃料在松阳香茶加工中的推广应用前景分析[J].中国茶叶加工,2015(6):49-51;69. DOI:10.15905/j.cnki.33-1157/ts.2015.06.014.
- [12] 何迅民.提高松阳香茶品质的加工技术研究[D].北京:中国农业科学院,2009:9-20.
- [13] 吕海鹏,张悦,杨婷,等.不同产地普洱茶主要化学成分含量的差异分析[J].食品工业科技,2016,37(8):59-64;68. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.08.003.
- [14] 刘彬球,陈孝权,吴晓刚,等.PCA和PLS-DA用于晒青毛茶级别分类研究[J].茶叶科学,2015,35(2):179-184. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2015.02.011.
- [15] 吕海鹏,张悦,陈兴华,等.不同花色种类白茶的抗氧化活性及其主要品质化学成分分析[J].食品科学,2016,37(20):42-50. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201620008.
- [16] 马存强,周斌星,杨超,等.HPLC指纹图谱技术在景迈茶区晒青毛茶鉴别中的应用研究[J].茶叶科学,2016(4):379-388. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2016.04.006.

- [17] 董燕灵, 郑晓娟, 卿钰, 等. 蒙顶甘露名茶主要滋味成分及香气组分检测分析[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 158-163. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201424030.
- [18] 速晓娟, 郑晓娟, 杜晓, 等. 蒙顶黄芽主要成分含量及组分分析[J]. 食品科学, 2014, 35(12): 108-114. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201412021.
- [19] LV S D, WU Y S, SONG Y Z, et al. Multivariate analysis based on GC-MS fingerprint and volatile composition for the quality evaluation of Pu-Erh green tea[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(2): 321-333. DOI:10.1007/s12161-014-9900-0.
- [20] LIN J, DAI Y, GUO Y N, et al. Volatile profile analysis and quality prediction of Longjing tea (*Camellia sinensis*) by HS-SPME/GC-MS[J]. Journal of Zhejiang University-Science B, 2012, 13(12): 972-980. DOI:10.1631/jzus.B1200086.
- [21] WU Y S, LV S D, LIAN M, et al. Study of characteristic aroma components of baked Wujiatai green tea by HS-SPME/GC-MS combined with principal component analysis[J]. CyTA-Journal of Food, 2016, 14(3): 423-432. DOI:10.1080/19476337.2015.1123298.
- [22] GROMSKI P S, MUHAMADALI H, HOWBEER D I, et al. A tutorial review: metabolomics and partial least squares-discriminant analysis-a marriage of convenience or a shotgun wedding[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 879: 10-23. DOI:10.1016/j.aca.2015.02.012.
- [23] DAI W D, QI D D, YANG T, et al. Nontargeted analysis using ultraperformance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry uncovers the effects of harvest season on the metabolites and taste quality of tea (*Camellia sinensis* L.)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(44): 986-99878. DOI:10.1021/acs.jafc.5b03967.
- [24] ZHU Y, LV H P, DAI W D, et al. Separation of aroma components in Xihu Longjing tea using simultaneous distillation extraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 164: 146-154. DOI:10.1016/j.seppur.2016.03.028.
- [25] PEETERS J P, MARTINELLI J A. Hierarchical cluster analysis as a tool to manage variation in germplasm collections[J]. Theoretical and Applied Genetics, 1989, 78: 42-48.
- [26] DAI W D, YIN P Y, CHEN P, et al. Study of urinary steroid hormone disorders: difference between hepatocellular carcinoma in early stage and cirrhosis[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406: 4325-4335. DOI:10.1007/s00216-014-7843-3.
- [27] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 35.
- [28] 吕海鹏, 张悦, 杨婷, 等. 普洱茶滋味品质化学成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(2): 178-183. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201602031.
- [29] 刘爽, 杨婷, 谭俊峰, 等. 绿茶滋味定量描述分析及其化学成分的相关性研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(24): 40-46. DOI:10.11924/j.issn.1000-6850.2014-0019.
- [30] 朱荫, 杨婷, 施江, 等. 西湖龙井茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J]. 中国农业科学, 2015, 48(20): 4120-4146. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2015.20.013.