

# 贵州绿茶挥发性风味成分特征分析

李俊, 蔡滔\*, 兰鉴, 袁旭, 周雪丽

(贵州省农产品质量安全监督检验测试中心, 农业部农产品质量安全监督检验测试中心,  
农业部农产品质量安全风险评估实验室, 贵阳 550004)

**[摘要]** 目的:为了探明贵州绿茶香气成分的特征,为进一步研究贵州绿茶品质及风格定位提供依据。方法:采用顶空固相微萃取与全二维气相飞行时间质谱相结合(HS-SPME-GC×GC-TOF-MS)的方法检测分析了贵州常见的卷曲型、扁形、颗粒型3种共12个绿茶挥发性风味主要成分,分析三款绿茶香气成分的种类和含量。结果:贵州绿茶中共检出有77种主要挥发性骨架香气成分,3种绿茶的香气以显花香和果香成分物质为主,其中花香成分平均含量占总检出物27.1%,果香成分平均含量占总检出物24.3%。3种绿茶的挥发性成分种类和含量都略有差别,扁型茶中含量最高的为苯乙醇和苯甲醇,颗粒型茶中含量较高为芳樟醇和1-戊烯-3-醇,卷曲型茶中含量较高的为苯乙醇、苯甲醇。结论:贵州不同工艺生产的绿茶,香气略有差别,3种绿茶整体以果香、花香略带甜香混合形成的嫩栗香显香,扁型和颗粒型茶清香味较为突出,卷曲型芳香味较为突出。

**[关键词]** 贵州绿茶;挥发性风味成分;全二维气相飞行时间质谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)17-0068-08

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017170068

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170612.1013.026.html>

**[网络出版时间]** 2017-06-12 10:13

## Characteristics of Volatile Organic Compounds in Guizhou Green Tea

LI Jun, CAI Tao\*, LAN Jian, YUAN Xu, ZHOU Xue-li

(Guizhou Provincial Supervision and Testing Center for Agricultural Product Quality, Supervision and Testing Center for Agricultural Product Quality, Ministry of Agriculture, Guiyang 550004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To clarify the characteristics of aroma components of Guizhou green tea, and provide basis for further studying the quality and style positioning of Guizhou green tea. **Method:** Volatile organic compounds (VOCs) in 12 green tea samples from three different processing conditions (curling type, flat type, and particle type) were analyzed by using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). **Result:** A total of 77 main VOCs were obtained from 12 Guizhou green tea samples above. The aroma of three types of green tea was mainly of flower aroma and fruit aroma compositions. The average content of flower aroma components accounted for a total of 27.1%, and the average fruit aroma content accounted for a total of 24.3%. The types and contents of volatile components were slightly different in three green tea types. The flat tea had highest content of phenylethyl alcohol and benzyl alcohol; particle type tea had highest content of linalool and 1-amyl-3-alcohol; curling type tea had highest content of phenylethyl alcohol and benzyl alcohol. **Conclusion:** The aroma was slightly different among Guizhou green tea with different processing conditions. All the three types of Guizhou green tea were characterized primarily by the floral and fruity smelling with a sweet scent, in which the flat

**[收稿日期]** 20170220(009)

**[基金项目]** 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP201700504)

**[第一作者]** 李俊,高级实验师,从事食品安全及仪器分析研究,Tel:18984816664,E-mail:junl82@163.com

**[通讯作者]** \*蔡滔,高级农经师,从事农产品质量安全研究,Tel:13608502928,E-mail:ct88win@163.com

and particle types were characterized by fresh scent, and the curling type was characterized by fragrant smelling.

**[Key words]** Guizhou green tea; volatile organic compounds (VOCs); comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC × GC-TOF-MS)

贵州绿茶生长在“低纬度、高海拔、多云雾、寡日照”的贵州高原,奇特的自然条件,成就了贵州绿茶品质特征,在此环境中生长的茶树鲜叶肥壮、内合物丰富、持嫩性强,加工而成的茶叶最具唯一性,贵州绿茶的品质特征归结为嫩、香、鲜、浓、醇。茶叶作为药用,在我国现存最早的药学专著《神农本草经》中就有记载:“茶味苦,饮之使人益思,少卧,轻身,明目。”绿茶是以适宜茶树新梢为原料,经杀青、揉捻、干燥等工艺制成的茶叶,保留了较多的天然物质,具有良好的保健功效。研究表明绿茶中的这些天然营养成分具有抗氧化<sup>[1]</sup>、降血压<sup>[2]</sup>、降血脂<sup>[3]</sup>、降血糖<sup>[4]</sup>、防癌<sup>[5]</sup>、抗菌<sup>[6]</sup>等效果,是其他茶类所不及的。茶叶挥发性香气成分是茶叶的重要品质之一,通常由不同芳香物质以不同浓度组合对人类嗅觉神经综合作用形成的茶叶的特有的香型<sup>[7-8]</sup>。在感官评审中,香气对茶叶感官品质的贡献率达 25% ~ 35%<sup>[9]</sup>,因此对茶叶香气成分的研究意义重大。

目前,国内外已有不少关于茶叶香气成分分析的报道,如郭桂义等<sup>[10]</sup>研究了不同时期信阳毛尖春茶的化学成分和品质差异,结果表明,不同时期、不同品种、不同嫩度茶叶的主要化学成分和感官品质存在差异;代毅等<sup>[11]</sup>采用固相微萃取法对西湖、越州、钱塘 3 个产区龙井茶的香气物质进行分析,结果得出,芳樟醇、丁酸-反-3-己烯酯等成分是龙井茶中的主要香气成分,构成了龙井茶的特征风味;韩孝坤等<sup>[12]</sup>研究了洞庭碧螺春新茶的香气组成;李凤凤等<sup>[13]</sup>对碧螺珍珠和铁观音 2 种茶叶的香气进行了分析和比较,结果表明,2 种茶叶香气组成上总体相似,高沸点化合物含量均较高,其含量主要有橙花叔醇,吡嗪,2-苯乙醇和  $\alpha$ -法呢烯等;程权等<sup>[14]</sup>采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合 GC × GC-TOF-MS 分析了闽南乌龙茶中的挥发性成分,共分析鉴定了 2 000 余种挥发性成分,但是并未对主要成分进行定量分析;朱荫等<sup>[15]</sup>采用 GC × GC-TOF-MS 技术鉴定出西湖龙井茶样品中存在的 522 种共性成分,然而所采用的前处理方法是同时蒸馏萃取,不利于茶叶挥发性成分的准确定量分析。

上述研究表明,茶叶中香气成分极易受品种、产地、环境、生长周期、生产工艺等因素的影响,对茶叶

品质评定的影响也较大,因此快速准确地分析茶叶中挥发性香气成分并发现不同品种间的差异对于改善茶叶的香气品质和促进茶叶的品牌保护具有重要意义<sup>[16-17]</sup>。本研究采用具有高选择性、高富集能力、分析快速等特点的顶空固相微萃取与全二维气相飞行时间质谱相结合(HS-SPME-GC × GC-TOF-MS)技术分析了贵州常见的卷曲型、扁形、颗粒型三款绿茶香气主成分,以期探明贵州绿茶茶叶香气成分的特征,为进一步研究贵州绿茶品质及风格定位提供依据。

## 1 材料

本研究选取的茶样为贵州三款常见绿茶,都是采用传统的生产工艺生产的炒青茶,经杀青,揉捻,干燥 3 个工序制成,3 种茶的生产工艺中最主要的差别在于揉捻作形手法的不同。绿茶样品均于 2016 年 4 月初原产地购买,其中卷曲型茶 4 个,都匀毛尖茶;扁型茶 4 个,湄潭翠芽;颗粒型茶 4 个,绿宝石茶;12 个绿茶经贵州茶叶科学研究所,国家一级评茶师刘晓霞鉴定均为山茶科植物茶树 *Camelia sinensis* 的叶原产地生产。茶叶样品粉碎后过 60 目筛,待分析。

ZX-1 型全二维气相色谱-飞行时间质谱仪(美国 ZOEX 公司);PC-420D 型手动固相微萃取仪,PDMS/DVB/CAR 纤维头(美国 Supelco 公司);22 mL 带盖顶空瓶(美国 Agilent 公司);AL-104 型电子天平(瑞士梅特勒公司);乙酸苯乙酯(美国 Sigma-Aldrich 公司,纯度 > 99.0%),甲醇(德国 Merck 公司,色谱纯)。

## 2 方法与结果

**2.1 样品制备** 称取茶叶样品 0.40 g 至 20 mL 顶空样品瓶中,同时加入一定量的乙酸苯乙酯内标,用顶空瓶盖将其密封。然后将顶空瓶放入到固相微萃取加热装置中,在 60 °C 条件下平衡 20 min,利用固相微萃取纤维头(PDMS/DVB/CAR)吸附 15 min,最后在 250 °C 进样口解析进行全二维气相飞行质谱分析。

**2.2 仪器条件** GC × GC-TOF-MS 条件:柱 1 为 DB-1(0.25 mm × 30 m, 1.00  $\mu$ m);柱 2 为 DB-wax(0.1 mm × 1.2 m, 0.1  $\mu$ m);程序升温(60 °C,保持 2 min, 3 °C · min<sup>-1</sup>升温 240 °C,保持 1 min);进样口

压力(0.21 mPa,保持 2 min;0.002 1 mPa·min<sup>-1</sup>升高到 0.33 mPa,保持 1 min);样品运行时间 63 min,进样口温度 250 ℃,进样模式不分流,吹扫时间 3.5 min,调制周期 9 s,持续周期 300 ms,热喷口 370 ℃,冷喷口流速 18 L·min<sup>-1</sup>,热喷口压力 0.276 mPa。质谱条件:离子源 EI,70 eV;离子源温度 280 ℃,传输线温度 300 ℃,质量范围  $m/z$  45 ~ 450;分辨率 4 000 FWHM;采集速度 100 Hz。

**2.3 统计分析** 数据分析与处理采用 Zoex GC Image 全二维数据处理系统。对于茶叶香气成分的定性鉴定采用标准谱库检索(NIST 与 Wiley 最新谱库同时检索),而定量分析则采用了内标相对定量法(假定校正因子  $f=1$ )<sup>[18]</sup>。对于不同类型茶叶统计区分采用 SIMCA-P 11.5 软件进行偏小二乘判别分析(PLS-DA)。

**2.4 全二维色谱系统的选择** 全二维是目前具有较高分离度和分辨率的色谱类仪器,其色谱柱正交分离的实现至关重要,而色谱柱固定相的匹配是实现正交分离的关键因素,直接影响系统对复杂化合物的分离效果。一般而言,对于全二维系统,第一根色谱柱通常为弱极性柱,组分主要依据其沸点由低至高的顺序出峰;第二根色谱柱则为中等极性 or 强极性柱,主要按照组分官能团的极性由小至大顺序出峰。本研究借鉴 XIANG 等<sup>[18]</sup>研究结果,将第一根色谱柱采用非极性的 DB-1(0.25 mm × 30 m, 1.0 μm),而第二根色谱柱为强极性的 DB-wax(0.1 mm × 1.2 m, 0.1 μm)的组合方式,茶叶挥发性风味成分全二维气相分离效果见图 1。

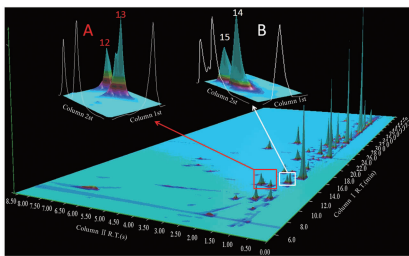


图 1 全二维气相对茶叶挥发性香气成分分离效果  
Fig.1 Scatter diagram corresponding to separation of tea volatile aroma on GC × GC system

**2.5 茶叶中挥发性成分的定性定量** 按照上述方法对 12 个茶叶中挥发性香气成分进行定性定量分析。检出物的定性是采用全扫描后和标准谱库相匹配,所检索的化合物正向和反向匹配相似度均 > 800,其中有一半以上的化合物的匹配度超过 900,验证了本方法对茶叶中挥发性成分定性结果的准确性

较高。在所鉴定的 77 种化合物中,日内 RSD 均 < 18.3%,日间 RSD 均 < 21.6%。因此,采用的基于顶空固相微萃取结合全二维飞行时间质谱分析方法,可满足茶叶中挥发性香气成分的定性定量检测要求。

**2.6 贵州绿茶中挥发性成分分析** 按照上述方法条件,对 12 个茶叶中挥发性香气成分分析,内标定量,挥发性成分结果见表 1。并对检出成分进行了检索确定,化合物分类,化合物显香表现查询。12 个茶共检出 77 种挥发性骨架香气成分,检出的种类主要为醇、醛、酸、酮、杂环类化合物,少量的酯、酚、醚、烯烃类化合物,化合物的显香以果香、花香为主。贵州绿茶挥发性香气成分主要以果香(占总检出物 24.3%),花香(占总检出物 27.1%),清香(占总检出物 6.0%),杏仁味(占总检出物 6.7%),甜香味(占总检出物 5.0%)为主,从结果可得出贵州绿茶以果香、花香香型为主。贵州绿茶中平均含量较高的化合物依次为苯乙醇、苯甲醇、苧酮、乙酸、苯甲醛、芳樟醇 6 种物质,占总量的 41.3%。与龙立梅等<sup>[19]</sup>研究结果对比发现,贵州绿茶主要挥发性成分与西湖龙井、黄山毛峰和信阳毛尖等有较大区别,相同的化合物只有芳樟醇、壬醛、环柠檬醛、香叶基丙酮和 β-紫罗兰酮 5 种物质,但这些成分对构成绿茶的特征风味具有重要作用<sup>[20]</sup>。

**2.7 各类绿茶中挥发性成分分析** 将 12 个绿茶的挥发性成分按化合物种类分类统计见表 2,以相对百分含量表示。贵州 3 种主要茶型的挥发性风味成分中主要检出成分为醇类、醛类、酸类、酮类和杂环类化合物。从化合物种类的相对含量来分析贵州绿茶的香气组成成分较接近,主体香气风格相似。由于 3 种绿茶的生产工艺上有一定的区别,这会导致各类香气成分中的具体成分含量有一定的差别。

贵州绿茶中主要含有醇类化合物,相对质量分数均在 49.77% ~ 54.02%,差别不大;其次为醛类化合物相对质量分数在 18.95% ~ 20.41%。研究表明,西湖龙井、黄山毛峰、信阳龙井的醇类化合物质量分数 23% ~ 40%,相比其他绿茶,贵州绿茶醇类化合物较多;3 种绿茶的脂类相对质量分数高于 10%。

**2.7.1 扁型茶** 挥发性成分中醇类平均质量分数为 54.02%,质量分数较高的为苯乙醇(8.69% 花香),苯甲醇(8.03% 果香),芳樟醇(6.01% 花香),2,6-二甲基环己醇(3.23% 花香),2-戊烯醇(3.04% 清香);醛类平均质量分数为 18.95%,质量分数较高的为苯甲醛(6.07% 杏仁味),壬醛(2.84%

表 1 贵州 3 种类型绿茶中挥发性香气成分检测

Table 1 Quantification of volatile organic compounds (VOCs) in Guizhou green tea

ng·g<sup>-1</sup>

No.	化合物	分类	显香表现	扁型 1	扁型 2	扁型 3	扁型 4	颗粒 1	颗粒 2	颗粒 3	颗粒 4	卷曲 1	卷曲 2	卷曲 3	卷曲 4
1	乙酸	羧酸	刺激性酸味	340.0	128.5	214.4	154.9	226.2	466.2	258.4	225.9	279.7	288.6	209.0	271.5
2	3-甲基丁醛	脂肪族醛	苹果香味	15.5	6.6	4.3	8.6	2.0	7.2	4.4	4.0	4.2	3.7	1.3	2.2
3	2-甲基丁醛	脂肪族醛	可可和咖啡香气	47.2	11.8	15.7	15.2	9.5	10.0	11.6	4.8	2.9	6.0	1.1	3.8
4	丙二醇甲醚	醚	特殊气味	50.0	41.2	20.0	20.8	5.5	14.6	13.6	7.8	64.2	60.6	32.6	40.2
5	丙酸	羧酸	刺激性气味	13.3	5.9	21.7	5.7	8.3	16.5	8.5	5.9	2.8	2.7	3.9	6.6
6	1-戊烯-3-酮	烯酮	香辣	10.5	7.4	7.4	3.4	9.1	3.9	10.0	4.6	2.5	2.0	1.4	1.7
7	1-戊烯-3-醇	脂肪族醇	水果香味	140.2	136.4	238.9	138.0	478.3	192.4	212.3	144.6	55.6	126.1	73.4	105.5
8	戊醛	脂肪族醛	特殊香味	91.3	69.0	53.7	82.3	94.1	109.8	143.7	103.8	163.8	92.8	25.3	50.4
9	3-羟基-2-丁酮	烯酮	奶香气	11.8	5.3	7.2	8.4	3.6	20.6	7.7	6.6	11.6	11.3	8.0	8.3
10	2-戊烯	醚	特殊气味	22.2	15.0	22.1	16.2	29.4	20.8	15.0	9.2	6.0	7.9	3.9	5.4
11	吡啶	含氮化合物	有恶臭	14.4	3.9	3.4	3.5	4.2	5.9	3.9	3.1	11.8	3.3	2.0	3.9
12	戊醇	脂肪族醇	略有气味	73.8	73.7	106.4	69.7	143.5	108.6	113.5	85.8	93.7	94.9	54.3	59.2
13	2-戊烯醇	脂肪族醇	特殊气味	154.3	148.3	234.8	149.9	328.0	190.0	199.8	142.6	66.5	119.6	70.5	84.7
14	己醛	脂肪族醛	苹果香气	109.9	73.2	42.8	45.9	210.8	104.8	91.7	54.6	49.9	56.1	13.0	67.2
15	4-甲基-3-戊烯-2-酮	烯酮	蜂蜜气味	184.2	39.0	33.4	85.5	105.7	301.9	88.0	76.8	77.2	89.6	37.7	46.4
16	二甲亚砜	含硫化合物	清香	232.4	45.2	77.0	68.3	64.7	176.4	43.7	44.0	33.1	33.9	47.9	14.1
17	1-乙基-1H 吡咯啉	含氮化合物	特殊气味	83.7	4.2	5.9	33.9	8.1	117.7	10.4	8.7	24.1	22.1	11.2	13.5
18	甲基吡嗪	含氮化合物	果仁及可可香味	11.1	3.9	6.2	10.0	2.0	42.3	5.0	4.0	7.4	6.8	4.9	9.9
19	糠醛	芳香醛	杏仁味	40.2	26.6	18.8	19.6	47.3	55.3	15.6	17.7	73.5	45.6	32.6	26.3
20	3-甲基丁酸	羧酸	甜润果香	30.9	31.6	47.6	28.1	25.9	34.4	25.3	23.9	23.7	23.8	20.8	10.2
21	2-甲基丁酸	羧酸	果香气	135.5	60.9	51.3	29.4	55.4	57.6	52.1	38.0	37.5	53.6	50.7	10.1
22	糠醇	萜烯醇	特殊苦辣气味	21.6	7.1	6.7	6.8	5.9	18.2	5.0	3.0	19.8	21.7	11.4	22.2
23	2-己烯醛	脂肪族醛	绿叶清香和果香气	23.6	15.3	24.1	16.1	26.5	17.2	17.9	9.5	13.4	12.2	5.8	7.6
24	3-己烯醇	脂肪族醇	清香、草味	144.5	187.5	273.9	205.0	160.3	143.8	130.8	138.2	112.2	162.6	115.6	201.9
25	戊酸	羧酸	奶香味	6.4	5.8	10.3	3.7	7.1	6.8	5.3	4.2	2.7	2.7	2.3	3.6
26	己醇	脂肪族醇	嫩香、果香	11.7	16.4	29.1	21.9	63.9	38.2	33.1	24.5	13.9	20.2	11.5	18.9
27	丁内酯	含氧化合物	芳香味	7.3	3.7	5.0	5.2	5.2	11.1	4.8	4.8	6.3	5.1	3.3	6.3
28	4-庚烯醛	脂肪族醛	奶油香气	29.4	20.5	25.5	16.9	61.7	46.9	57.8	26.4	12.0	34.0	4.8	45.5
29	庚醛	脂肪族醛	果香香气	19.1	18.2	50.6	38.1	44.4	36.0	39.5	40.1	30.1	56.4	11.9	40.5
30	2-乙酰呋喃	含氧化合物	杏仁、焦糖香气	6.5	2.9	3.6	3.8	2.5	20.4	3.2	30.3	6.1	4.2	2.8	3.8
31	2,5-二甲基吡嗪	含氮化合物	花香气、奶油气味	16.0	3.3	25.0	21.6	2.9	97.1	6.2	5.5	11.0	9.0	5.8	12.0
32	己酸甲酯	脂肪族酯	菠萝香气	11.1	11.0	5.6	9.1	24.1	10.5	4.9	10.7	3.6	3.5	1.8	5.8
33	α-蒎烯	烯烃	水果味、木头味	17.2	3.2	3.2	6.3	3.1	20.8	4.6	2.4	3.1	3.3	2.5	5.1
34	苯甲醛	芳香醛	苦杏仁香气	254.5	252.9	284.5	212.9	327.6	280.5	230.6	247.1	186.2	205.6	192.5	230.8
35	己酸	羧酸	奶香味	42.1	43.2	100.7	25.3	28.7	28.0	23.3	19.5	9.7	10.3	10.0	22.1
36	庚醇	脂肪族醇	芳香气味	4.0	13.3	6.4	3.4	6.2	4.8	4.6	4.5	16.0	1.8	1.9	2.6
37	苯酚	酚	特殊香甜气味	29.3	11.2	7.6	3.3	4.2	12.1	4.2	1.6	9.8	11.7	8.6	15.0
38	2-辛烯醇	脂肪族醇	青草味	16.8	13.7	24.9	18.7	19.8	19.5	15.7	12.9	2.3	15.9	12.6	8.9

续表 1

No.	化合物	分类	显香表现	扁型 1	扁型 2	扁型 3	扁型 4	颗粒 1	颗粒 2	颗粒 3	颗粒 4	卷曲 1	卷曲 2	卷曲 3	卷曲 4
39	2,3-辛二酮	脂肪族酮	甜的奶油香	11.4	12.3	14.8	14.3	59.3	10.4	10.3	10.2	50.1	16.9	9.9	7.7
40	6-甲基-5-庚烯-2 酮	烯酮	果香气和清香香气	28.4	19.8	23.4	18.2	75.2	39.3	31.8	23.5	18.1	19.3	14.7	12.1
41	辛烯-3-醇	脂肪族醇	玫瑰和干草香气	18.2	17.0	31.3	22.8	35.8	25.1	22.0	16.4	48.4	19.6	14.3	13.5
42	2-戊基呋喃	含氧化合物	豆香、果香	7.8	6.1	12.9	15.6	34.6	28.3	11.8	9.4	5.7	8.0	4.6	10.4
43	辛醛	脂肪族醛	很强的水果香味	21.3	19.8	26.2	24.6	45.5	41.9	38.9	25.4	33.1	25.1	15.9	35.3
44	2-乙基-6 甲基-吡嗪	含氮化合物	坚果、甜香香气	13.1	4.1	7.1	15.5	10.7	63.8	11.5	8.9	9.9	8.8	6.4	9.5
45	2,4-庚二烯醛	脂肪族醛	青香、鸡肉香气	17.3	18.4	21.2	13.4	28.6	15.5	15.8	9.3	10.6	9.9	7.9	6.1
46	5-乙基 2(5H)呋喃酮	烯酮	果香气	8.1	4.5	11.7	7.7	7.1	11.4	8.5	6.3	3.9	2.9	3.5	4.0
47	苯甲醇	芳香醇	果香	406.7	434.3	621.4	537.0	110.3	399.9	206.3	446.0	254.8	296.3	364.2	572.8
48	2-乙基己醇	脂肪族醇	果香	106.6	106.4	106.0	80.4	145.8	138.5	165.5	110.6	105.9	106.9	85.8	100.3
49	苯乙醛	芳香醛	浓郁的玉簪花香气	62.6	58.8	52.8	26.7	59.7	62.6	52.0	38.5	30.9	36.8	34.7	13.0
50	1-乙基 2 甲酸基吡咯	含氮化合物	果香味	144.5	11.6	19.3	41.5	9.1	118.5	19.4	15.5	18.1	19.9	24.0	13.6
51	2-乙酰吡咯	含氮化合物	苦杏仁香气	25.2	11.7	1.1	4.3	2.6	20.6	2.3	1.4	7.7	2.2	4.8	1.5
52	4-异丙烯基-1-甲基-环己烯	烯烃	温暖的草香	6.5	2.5	2.0	2.7	16.0	11.7	12.7	6.0	20.5	20.2	9.6	12.5
53	2-辛烯醛	脂肪族醛	呈脂肪和肉类香气	10.9	10.2	13.8	9.7	13.2	13.2	13.3	9.9	14.4	9.3	6.8	5.0
54	3,5-辛二烯-2-酮	烯酮	玫瑰和熏衣草香气	35.7	28.0	48.0	35.2	51.8	33.7	31.5	28.0	9.6	15.3	16.2	10.4
55	辛醇	脂肪族醇	玫瑰和橙似香气	10.9	11.1	15.2	11.3	24.0	16.3	17.3	13.1	10.0	7.2	7.5	7.6
56	异佛尔酮	烯酮	香樟气味	5.0	5.4	6.3	5.3	53.4	13.4	16.8	12.1	5.1	6.4	4.3	3.8
57	氧化芳樟醇	萜烯醇	香樟气味	14.7	27.1	19.0	15.1	93.3	21.3	27.1	17.9	9.5	16.2	9.8	8.1
58	3,5-辛二烯-2-酮	烯酮	玫瑰和熏衣草香气	7.5	7.8	12.2	9.5	11.8	27.1	7.2	6.1	3.3	4.2	4.0	3.2
59	壬醛	脂肪族醛	玫瑰花香	144.0	113.4	130.6	82.2	170.1	140.4	132.5	86.7	219.1	110.6	89.8	172.0
60	芳樟醇	萜烯醇	甜的玫瑰味	304.5	216.6	192.3	158.5	515.2	269.4	279.7	219.9	121.9	179.9	160.4	135.9
61	萹烯醛	脂肪族醛	有强烈的橙子香气	30.8	15.1	28.5	31.4	20.3	103.5	12.9	22.9	10.4	9.6	8.7	26.6
62	苯乙醇	芳香醇	果香、玫瑰香气	440.5	707.6	567.4	471.9	303.0	193.8	285.2	417.3	453.2	417.5	434.2	572.4
63	辛酸甲酯	脂肪族酯	葡萄酒和橙子香气	16.4	22.9	5.5	3.1	19.7	5.3	10.1	4.5	5.8	4.1	1.6	5.4
64	2,6-二甲基环己醇	脂肪族醇	花香味	163.9	143.3	169.1	144.0	254.4	307.3	283.9	228.5	56.5	114.4	94.4	96.3
65	茨酮	烯酮	芳香味	205.7	201.4	233.4	168.6	108.1	293.8	294.8	237.5	294.1	473.3	328.1	241.8
66	环氧芳樟醇	萜烯醇	桂花香	52.4	101.7	77.8	54.0	201.8	98.5	118.3	89.5	73.4	119.6	77.9	71.4
67	薄荷醇	萜烯醇	薄荷气味	8.7	10.2	11.9	7.7	6.6	12.5	10.6	8.7	16.4	36.7	26.2	14.5
68	2-苧醇	萜烯醇	香樟气味	7.2	6.7	5.9	3.6	2.5	5.0	4.9	4.4	14.7	32.1	20.1	7.2
69	葵醛	脂肪族醛	橙子香气	29.4	32.7	26.3	19.8	25.5	20.3	22.3	10.6	42.1	30.1	33.6	29.3
70	松油醇	萜烯醇	松木和丁香花香气	25.7	26.9	19.1	7.6	27.5	19.2	26.5	14.0	54.7	42.3	22.3	24.1
71	藏红花醛	萜烯醇	木香香气	10.2	9.2	14.2	17.1	14.9	26.2	13.8	13.8	5.5	8.3	12.5	13.9
72	环柠檬醛	萜烯醇	花香、果香	35.6	36.5	42.8	35.4	140.2	71.9	88.5	67.8	18.4	30.8	25.9	16.2
73	$\beta$ -紫罗兰酮	烯酮	紫罗兰香气	5.4	7.2	5.6	4.1	13.4	7.0	6.3	6.6	2.9	5.0	5.7	2.8
74	香叶基丙酮	烯酮	脂肪奶香味	10.3	9.1	7.3	4.5	8.6	7.7	11.1	8.1	19.5	6.5	3.0	5.7
75	$\alpha$ -紫罗兰酮	烯酮	紫罗兰香气	25.6	26.2	23.2	14.9	46.1	34.2	31.8	31.0	5.6	14.4	11.4	6.5
76	紫罗兰醇	萜烯醇	花香、果香	46.5	49.6	45.7	32.4	70.8	87.9	110.6	79.9	20.0	32.2	21.3	11.4
77	二氢猕猴桃内酯	内酯	有香豆素样香气	69.2	49.2	57.0	35.2	79.5	115.7	103.9	81.9	17.7	27.9	19.1	19.6

花香),己醛(2.17%果香)。酸类平均质量分数为 8.37%,质量分数较高的为 2-甲基丁酸(1.49%果香)己酸(1.15%甜香);酮类平均质量分数为 9.68%,质量分数较高的为苧酮(4.53%芳香),4-甲基 3-戊烯-2-酮(1.87%甜香)。杂环类平均质量分数为 5.58%,质量分数较高的为二甲亚砷(2.26%清香),1-乙基-2-甲酸基吡咯(1.15%果香),1-乙基-1H 吡咯啉(0.69%果香)。

表 2 3 种类型贵州绿茶中各类化合物相对质量分数统计  
Table 2 Classification of volatile organic compounds (VOCs) in Guizhou green tea %

分类	扁型	颗粒型	卷曲型
醇类	54.02	49.77	50.59
酚类	0.28	0.10	0.31
醚类	0.73	0.21	1.33
醛类	18.95	21.51	20.41
酸类	8.37	8.24	9.24
酮类	9.68	11.86	13.39
烯类	0.66	0.74	0.67
杂环类	5.58	5.07	3.15
酯类	1.76	2.51	0.93

2.7.2 颗粒型茶 挥发性成分中醇类平均质量分数为 49.77%,芳樟醇(9.25%花香),1-戊烯-3-醇(8.59%果香),2-戊烯醇(5.89%清香),苯乙醇(5.44%花香),2,6-二甲基环己醇(4.57%花香);醛类平均质量分数为 21.51%,质量分数较高的为苯甲醛(5.88%杏仁味),己醛(3.78%果香),壬醛(3.05%花香),环柠檬醛(2.52%果香)。酸类平均质量分数为 8.24%,质量分数较高的为 2-甲基丁酸(1.02%果香),己酸(0.50%甜香);酮类平均质量分数为 11.86%,质量分数较高的为苧酮(4.86%芳香),4-甲基 3-戊烯-2-酮(2.74%甜香)。杂环类平均质量分数为 5.07%,质量分数较高的为二甲亚砷(1.57%清香),2-戊基咪喃(0.4%果香),2-乙基-6-甲基-吡嗪(0.44%甜香)。

2.7.3 卷曲型茶 挥发性成分中醇类平均质量分数为 50.59%,苯乙醇(12.83%花香),苯甲醇(10.19%果香),芳樟醇(4.09%花香),3-己烯醇(4.00%清香),2-乙基己醇(2.71%果香);醛类平均质量分数为 20.41%,质量分数较高的为壬醛(5.97%花香),苯甲醛(5.07%杏仁味),戊醛(4.46%特殊香味);酸类平均质量分数为 9.24%,质量分数较高的为 2-甲基丁酸(1.05%果香),3-甲

基丁酸(0.54%甜香),己酸(0.40%甜香);酮类平均质量分数为 13.39%,质量分数较高的为苧酮(9.09%芳香),4-甲基 3-戊烯-2-酮(1.68%甜香)。杂环类平均质量分数为 3.15%,质量分数较高的为二甲亚砷(0.91%清香),2-戊基咪喃(0.48%果香),2-乙基-6-甲基-吡嗪(0.52%甜香)。

2.7.4 3 种茶挥发性成分相对质量分数比较 3 种茶的挥发性成分醇类种类和质量分数都略有差别,扁型茶中质量分数最高的苯乙醇和苯甲醇显现玫瑰香型中带有苹果香味,颗粒型茶中含量较高的芳樟醇和 1-戊烯-3-醇显现甜的玫瑰香型中带有橙香味,卷曲型茶中含量较高的苯乙醇、苯甲醇显现玫瑰香型中带有苹果香味,其质量分数分别比扁香茶高 4%和 3%左右,卷曲型茶中苧酮比其他 2 种茶高 5%左右,这也就导致了卷曲型茶要比扁型茶在冲泡中香气要浓郁的原因之一。醛类、酸类、杂环类化合物和含量差别不大。用 SPSS 22.0 软件对 3 种工艺绿茶的 77 种挥发性成分的含量进行方差分析发现,2,6-二甲基环己醇, $\alpha$ -紫罗兰酮和二氢猕猴桃内酯 3 种物质的含量在 3 种工艺绿茶之间有显著区别;扁型茶和颗粒型茶之间有 4 种成分具显著差异,分别是 2 乙基己醇、苯乙醇、环柠檬醛和紫罗兰醇;扁型茶和卷曲型茶之间有 6 种具显著差异,分别是 1-戊烯-3-酮,2-戊烯,3-甲基丁酸,4-异丙烯基-1-甲基-环己烯,3,5-辛二烯-2-酮和薄荷醇;颗粒型茶和卷曲型茶之间具显著差异的成分最多为 13 种,分别为丙二醇甲醚,2-戊烯,2-戊烯醇,己醇,苯甲醛,5-乙基 2(5H)咪喃酮,2-乙基己醇,3,5-辛二烯-2-酮、辛醇、薄荷醇、葵醛、环柠檬醛和紫罗兰醇。3 种绿茶工艺区别导致了茶香气和挥发性成分产生差别,说明相对含量较少的物质未必对香气的贡献较少,任何一种绿茶的香气都是其所含的不同芳香物质以不同浓度组合的综合表现<sup>[21-24]</sup>。在本文中,3 种工艺的绿茶挥发性成分相同,但是因浓度不同而形成了不同香气,而通过分析含量具有显著性差异的化学成分,极有可能对构成不同工艺绿茶的特征风味成分具有重要作用。

2.8 各类绿茶中挥发性成分香型分析 将 12 个绿茶的挥发性成分按化合物显香分类统计见表 3,以相对百分含量表示。贵州 3 种主要茶型绿茶的挥发性风味成分香气主要表现为花香、果香、清香、芳香、甜香、杏仁味和其他香型,从表 3 统计的数据可知 3 种茶的香气以花香和果香为主,扁型和颗粒型茶略带有清香味,卷曲型茶略带有芳香味,甜香味和杏仁

味在茶香中体现出来了浓郁的甜香味,这以感官评审的结果基本一致。

表 3 3 种茶叶中化合物显香类型统计

Table 3 Odor types of volatile organic compounds (VOCs) in Guizhou green tea %

香气分类	扁型	颗粒型	卷曲型
花香	30.93	30.87	30.95
果香	26.59	24.48	21.92
清香	11.19	9.34	7.90
芳香	4.81	5.09	9.38
甜香	4.83	5.67	4.35
杏仁味	6.62	6.50	7.09
其他香型	15.04	18.07	18.42

### 3 结论

通过顶空固相微萃取与全二维气相飞行时间质谱相结合(HS-SPME-GC × GC-TOF-MS)的方法检测分析,12 个茶共鉴定有 77 种挥发性骨架香气成分,化合物主要为醇、醛、酸、酮、杂环类化合物,少量的酯、酚、醚、烯烃类化合物,化合物的显香以果香、花香为主。贵州绿茶挥发性香气成分主要以果香(占总检出物 24.3%),花香(占总检出物 27.1%),清香(占总检出物 6.0%),杏仁味(占总检出物 6.7%),甜香味(占总检出物 5.0%)为主。贵州绿茶的挥发性成分与其他名优绿茶相比具有较大区别,以此形成了独具特征风味的贵州绿茶。

3 种茶的挥发性成分种类和含量都略有差别,扁型茶中含量最高的苯乙醇和苯甲醇显现玫瑰香型中带有苹果香味,颗粒型茶中含量较高的芳樟醇和 1-戊烯-3-醇显现甜的玫瑰香型中带有橙香味,卷曲型茶中含量较高的苯乙醇、苯甲醇显现玫瑰香型中带有苹果香味,其含量分别比扁香茶高 4% 和 3% 左右,卷曲型茶中蒎酮比其他两款茶高 5% 左右,这就导致了卷曲型茶要比扁型茶在冲泡中香气要浓郁的原因之一。

贵州不同工艺生产的绿茶,香气略有差别,3 种茶的香气以花香和果香为主,扁型和颗粒型茶略带清香味,卷曲型茶略带芳香味,甜香味和杏仁味在茶香中体现出来了浓郁的甜香味。从结果可得出,贵州绿茶整体以果香、花香略带甜香混合形成的栗香显香,扁型和颗粒型茶清香味较为突出,卷曲型芳香味较为突出。

本文用于检测分析的样本数量较少,茶叶的类型也不足以代表贵州绿茶整体,代表性可能不够,还

需进一步的深入研究。下一步拟增加茶叶数量,选取具有代表性的贵州绿茶与其他名优绿茶一同进行挥发性成分分析,建立贵州绿茶的挥发性成分特征指纹图谱。

#### [参考文献]

[1] 朱妹,高荣林,隋殿军. 绿茶研究新进展[J]. 国外医学:中医中药分册,2003,25(2):73-74.

[2] LUO X Y,ZHOU G L, LIANG Y R, et al. Effects of "Plateau Bright Pearl" green tea on blood pressure, myocardial ultrastructure and plasma angiotensin II (Ang II) content in spontaneous hypertensive rats[J]. Agr Sci Technol,2012,13(6):1207-1210.

[3] 李丽,许利嘉,彭勇,等. 绿茶与其他 4 种别样茶比较[J]. 中国中药杂志,2011,36(1):5-10.

[4] 汪东风. 绿茶对糖尿病的防治作用[J]. 茶叶科学,2010,30(4):243-250.

[5] 刘爱民. 大丰市居民饮绿茶对胃癌发病影响的病例对照研究[J]. 中国肿瘤,2010,19(9):585-588.

[6] 华德兴,彭青,曾香莲,等. 绿茶及其提取物抗耐甲氧西林金黄色葡萄球菌作用研究[J]. 中国抗生素杂志,2010,35(3):228-233.

[7] YE N,ZHANG L, GU X. Discrimination of green teas from different geographical origins by using HS-SPME-GC-MS and pattern recognition methods[J]. Food Anal Method,2012,5(4):856-860.

[8] LIN J,ZHANG P, PAN Z, et al. Discrimination of oolong tea (*Camellia sinensis*) varieties based on feature extraction and selection from aromatic profiles analysed by HS-SPME/GC-MS[J]. Food Chem,2013,141(1):259-265.

[9] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 23776-2009 茶叶感官审评方法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[10] 郭桂义,刘黎,胡强,等. 春季不同时期信阳毛尖茶的化学成分和品质的比较研究[J]. 食品科学,2007,32(9):153-155.

[11] 代毅,须海荣. 采用 SPME-GC/MS 联用技术对龙井茶香气成分的测定分析[J]. 茶叶,2008,34(2):23-26.

[12] 韩孝坤,郭雯飞,吕毅. 原产地域保护绿茶洞庭碧螺春的香气成分[J]. 茶叶,2006,32(3):30-34.

[13] 李凤凤,郭雯飞. 碧螺珍珠茶与铁观音的香气成分分析与比较[J]. 浙江大学学报:理学版,2009,36(5):75-78.

[14] 程权,杨方,李捷,等. 顶空固相微萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱法分析闽南乌龙茶中的挥发性成分及其在分类中的应用[J]. 色谱,2015,33(2):174-181.

[15] 朱荫,杨停,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.

[16] Rawat R, Gulati A, Kiran Babu G D, et al. Characterization of volatile components of *Kangra orthodox* black tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chem, 2007, 105 (1): 229-235.

[17] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 43-49.

[18] XIANG Z M, CAI K, LIANG G L, et al. Analysis of volatile flavour components in flue-cured tobacco by headspace solid-phase microextraction combined with GC × GC-TOFMS [J]. Anal Method, 2014, 6 (10): 3300-3308.

[19] 龙立梅, 宋沙沙, 李柰, 等. 3 种名优绿茶特征香气成分的比较及种类判别分析[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 114-119.

[20] 孙彦, 陈倩, 郭雯飞. 龙井茶的香气成分分析与比较[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2013, 40(2): 186-190.

[21] 孙其富, 梁月荣. 茶饮料香气研究进展和增香技术探讨[J]. 茶叶, 2003, 29(4): 198-201.

[22] 代毅. 龙井茶特征香气成分的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[23] 袁海波, 尹军峰, 叶国柱, 等. 茶叶香型及特征物质研究进展[J]. 中国茶叶, 2009(8): 14-15.

[24] 霍权恭, 杨京, 刘钟栋, 等. 信阳毛尖茶叶挥发性成分 GC/MS 分析 [J]. 中国农学通报, 2005, 21 (7): 108-110.

[责任编辑 顾雪竹]

## 《中国实验方剂学杂志》2016 年度优秀论文获奖名单

题目	作者	单位	刊期
苦参碱凝胶剂的制备及体外释药特性考察	徐和, 戴领, 沈成英, 白金霞, 申宝德, 袁海龙	成都中医药大学药学院	201401
炎琥宁联合阿奇霉素治疗小儿支原体肺炎的疗效及安全性的 Meta 分析	罗钦宏, 梁锦枝, 黄艳琼, 古子娟	广州中医药大学	201401
肝郁、脾虚和肝郁脾虚证模型大鼠下丘脑-垂体-甲状腺轴功能的变化及柴疏四君子汤的作用	赵荣华, 谢鸣, 李聪, 张敬升, 刘进娜, 王帮众	北京中医药大学基础医学院	201402
中药联合抗风湿药治疗类风湿性关节炎活动期的临床观察	马进, 陈岷, 李获, 陈璐, 卢喆	四川省人民医院	201405
多枝雾水葛化学成分	刘旭阳, 谢郁峰, 张慧, 刘天竹, 文畅, 郭丽冰	广东药学院中药学院	201406
复方血栓通胶囊抗血栓作用的实验研究	聂勇胜, 文思, 刘静, 黄萍, 吴清和, 操红缨	广州中医药大学	201408
女贞子化学成分与药理作用研究进展	刘亭亭, 王萌	天津中医药大学	201414
柴蝎丹参汤对气滞血瘀型不稳定型心绞痛患者炎症细胞因子的影响	黄柳向, 程丑夫, 王敏	湖南中医药大学第一附属医院	201501
桃红四物汤对早期闭合性骨折祛瘀生新作用的初步探讨	季兆洁, 韩岚, 彭代银, 陈卫东, 李珊珊, 周贞贞, 朱光宇	安徽中医药大学药学院, 等	201503
黄芪药材中黄芪甲苷 UPLC-ELSD 含量测定方法的优化	刘和平, 彭招华, 张润容, 黄静, 黄文漳, 曹晖	丽珠医药集团国家中药现代化工程技术研究中心	201505

注:2016 年获奖论文产生自 2014—2015 年发表的较高被引论文(年总被引频次前 100 名),经责任编辑推荐,平衡不同栏目,同行编委评选,编委会年会通过并公布。按刊出时间排序。