

不同等级和储藏时间白茶香气组分差异性研究

丁 玎, 宁井铭, 张正竹, 宛晓春*

(安徽农业大学茶树生物学与资源利用国家重点实验室, 合肥 230036)

摘 要: 为比较不同等级白茶香气组分的差异, 研究贮藏时间对白茶香气组分的影响, 采用同时蒸馏萃取提取香气成分, 利用气相色谱-质谱联用技术对白茶样品的香气成分进行分析。结果表明, 在 4 个等级白茶中共鉴定出 51 种香气成分, 其中醇类 14 种, 占香气总量的 38.60%~42.84%; 醛类 8 种, 占总量的 24.26%~45.94%。其中以白牡丹香气总量最高。在 5 个年份白茶中共鉴定出 56 种香气化合物, 其中醇类 12 种, 占香气总量的 20.96%~39.84%; 醛类 9 种, 占总量的 11.78%~30.82%; 碳氢化合物 16 种, 占总量的 3.38%~21.04%。1993 年白茶中酸类含量显著高于其他年份白茶。研究结果有利于了解不同等级白茶的香气特征, 明确在存放过程中白茶香气成分的变化规律, 为指导企业合理存储和引导消费者客观认识白茶提供理论支持。

关键词: 白茶; 香气; 等级; 陈化

中图分类号: TS272.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2016)03-0337-08

Volatile compounds of white tea of different grades and different storage times

DING Ding, NING Jingming, ZHANG Zhengzhu, WAN Xiaochun

(State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: The effects of grade and storage time on aromatic compounds in white teas were studied. The aroma compositions were extracted using simultaneous distillation and solvent extraction and analyzed by gas chromatography and mass spectrograph (GC-MS). The results showed that 51 compounds were identified in four grades of white tea, in which 14 alcohols and 8 aldehydes accounted for 38.60%-42.84% and 24.26%-45.94% of the total amount, respectively. The total aroma contents in Baimudan were the highest among different grades. Fifty-six aromatic compounds were identified in white tea produced in 5 different years. Twelve alcohols, 9 aldehydes and 16 hydrocarbons were the major components among the identified compounds, accounting for 20.96%-39.84%, 11.78%-30.82% and 3.38%-21.04%, respectively. The contents of acids in the white tea produced in 1993 were significantly higher than those in other years. This study revealed odor characteristics of white tea in different grades and explored the variation of white tea aroma during storage, which would provide scientific references for reasonable storage in Tea Company and give consumers an objective knowledge on white tea.

Key words: white tea; aroma; grade; storage

白茶是中国六大茶类之一, 产于福建省, 为轻发酵茶, 其加工工艺简单, 仅有萎凋和干燥两道工序。根据鲜叶嫩度, 白茶可划分为白毫银针、白牡丹、贡眉和寿眉 4 个等级^[1]。白茶以清凉祛暑等功效和清新自然的风格, 深受国内外广大消费者喜爱, 现代科学研究已初步揭示了白茶的保健机理^[2-4]。近年来有很多关于茶叶“越陈越好”的文献报道, 例如普洱茶香气会随着储藏年限的增长变得更好^[5]。

周琼琼等^[6]指出, 陈年老白茶具有比当年白茶更好的保健功效。然而目前关于白茶的研究主要集中在茶叶保健功能方面, 对于不同等级、不同年份的白茶缺乏系统的研究, 尤其是有关白茶香气物质的分析少有报道。

香气是茶叶感官审评的重要指标之一, 也是决定茶叶香型的主要依据, 目前已从茶叶中鉴定出 700 多种香气物质^[7]。郭丽等人指出, 白茶制作最为

收稿日期: 2015-12-16

基金项目: 国家现代农业(茶叶)产业体系建设专项(CARS-23)和公益性行业专项(201410225)共同资助。

作者简介: 丁 玎, 硕士研究生。E-mail: 1018999696@qq.com

* 通信作者: 宛晓春, 教授, 博士生导师。E-mail: xcwan@ahau.edu.cn

精简,毫香是典型的香气特征,这与其茶树芽叶上的芽毫有关^[8]。李凤凤等^[9]发现白茶鲜嫩的品质与其中较高含量的脂类降解产物有关,苯甲醛、苯乙醛等可能使白茶感官上呈现清醇的香气特征,而具有花香气味的萜类化合物对白茶感官上毫香显露有较大贡献。目前常用的提取茶叶香气成分的方法众多,如同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation and solvent extraction; SDE)、减压蒸馏萃取法、固相微萃取法、顶空分析法和超临界二氧化碳萃取法等^[10]。SDE法操作简便、萃取率高、需样量少,是目前最常使用、应用最广的茶叶香气提取方法^[11]。

本研究采用 SDE 法和气质联用法(GC-MS)

提取和分析不同等级和不同年份白茶中香气成分,对相同企业加工的、相同年份、不同等级的白茶和相同企业加工的、相同等级、不同年份白茶的香气分别加以分析,旨在探索等级和年份这两个因素对于白茶香气品质的影响,研究结果对于指导企业生产、合理存放白茶,以及引导消费者消费都具有一定的意义。

1 材料与方法

1.1 材料

不同等级、不同储藏时间白茶由福建品品香茶业有限公司提供。产品规格如表 1 所示。

表 1 材料状态及来源
Table 1 Sources and conditions of materials

茶样 Tea sample	鲜叶原料嫩度 Tenderness of fresh leaf	茶树品种 Variety	年份 Year	存放地点方法 Storage place/method
白毫银针	单芽	福鼎大白茶或大白毫	2013	福鼎, 自然
白牡丹	1 芽 2 叶	福鼎大白茶或水仙	2013	福鼎, 自然
贡眉	1 芽 2 叶或 1 芽 3 叶	群体种	2013	福鼎, 自然
寿眉	2,3 叶	群体种或大白茶或水仙	2013	福鼎, 自然
寿眉	2,3 叶	群体种或大白茶或水仙	2012	福鼎, 自然
寿眉	2,3 叶	群体种或大白茶或水仙	2011	福鼎, 自然
寿眉	2,3 叶	群体种或大白茶或水仙	2010	福鼎, 自然
寿眉	2,3 叶	群体种或大白茶或水仙	1993	福鼎, 自然

癸酸乙酯(分析纯)购自上海阿拉丁生化股份有限公司;乙醚(化学纯)购自国药集团化学试剂有限公司;Shimadzu QP 2010 GC-MS:日本 Shimadzu 公司。

1.2 方法

1.2.1 香气成分的提取 取 15 g 粉碎的茶样(约 60 目)于 1000 mL 蒸馏瓶内,加入 300 mL 水和 1 mL 50 mg·L⁻¹的癸酸乙酯,摇匀,再于 SDE 的另一个锥形瓶(250 mL)内装入 30 mL 无水乙醚,放入水浴锅内,水浴温度设置为 45℃。提取 1 h 后,关闭电热套电源,继续提取 15 min。取下 250 mL 烧瓶,然后转移至浓缩瓶内,5 g 无水硫酸钠脱水 12 h 以上,低温氮吹扫浓缩至 1 mL,待 GC-MS 分析。

1.2.2 仪器条件 色谱条件:以 30 m×0.25 mm×0.25 μm DB-5 石英毛细管柱为分析柱,进样口温度:270℃;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;载气为高纯 He(纯度>99.999%),流速为 1 mL·min⁻¹;初始柱温:60℃,维持 2 min,以 4℃·min⁻¹速率升温至 200℃,维持 2 min 后以 1℃·min⁻¹速率升温至 210℃,维持 2 min。

质谱条件:EI 离子源;离子源温度:200℃;

接口温度:280℃;电子轰击能量:70 eV;溶剂去除时间:4 min,扫描时间:4~70 min;m/z 扫描范围:40~600。

1.2.3 数据处理方法 定性分析:利用 NIST 08 和 WILEY 7 两个计算机谱库对所得到的质谱图进行检索定性,并参考茶叶生物化学(第 3 版)附录进行组分比较鉴定。

定量分析:用面积归一化法对各峰面积积分,计算各香气成分峰面积与内标(癸酸乙酯)峰面积之比,得到各组分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 不同等级白茶主要香气成分分析

对相同生产厂家、相同年份(2013 年)不同等级白茶进行了香气组分分析,图 1 为 2013 年白毫银针、白牡丹、贡眉和寿眉的总离子流图。不同等级白茶香气成分及其相对含量结果见表 2。在各等级白茶中,共检测出 51 种香气成分,分别为 14 种醇类、11 种碳氢化合物、8 种醛、7 种酮类、6 种酯类、2 种酸类和 3 种其他类型化合物。不同等级白茶的主要香气类别相似,但具体的香气种类成分不同。

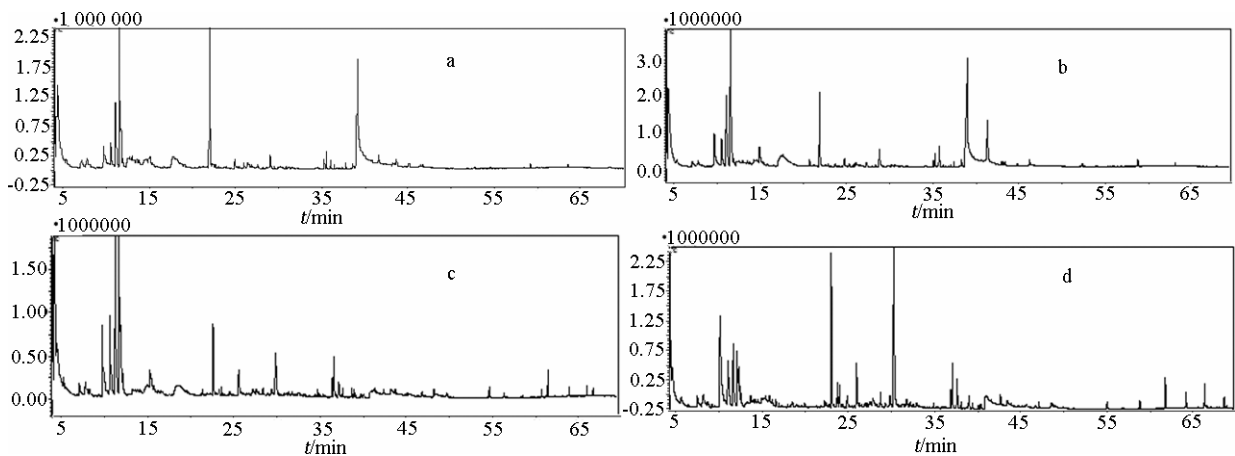
白毫银针主要香气组分为醇类、醛类和酸类, 分别占总香气成分的 40.76%、29.78%和 19.72%, 其余组分为酮类 (2.32%)、酯类 (3.06%)、碳氢化合物 (1.74%) 以及其他类型化合物 (2.63%)。醇类和醛类在香气成分中占很大比例, 总量高达香气成分的 70.54%。李凤娟等人研究结果表明, 高比例的醇类和醛类与白茶鲜嫩、清醇及毫香显露等特征息息相关^[12]。另外醇类化合物中含量最高的芳樟醇及其氧化物, 占香气总量的 32.01%。王春燕等人研究指出, 此类物质是在白茶中香气总量中占比例很大, 约 40%, 是白茶加工中长时间萎凋引起的^[13]。

在各等级白茶中, 白牡丹香气总量最高, 主要类别为: 醛类 (38.62%)、醇类 (38.60%)、酸类 (14.65%)、酯类 (3.37%)、酮类 (2.56%)、碳氢化合物 (1.45%) 和其他类型化合物 (0.75%)。芳樟醇和香叶醇均以白牡丹中含量最高, 其次为贡眉和白毫银针, 在寿眉中含量甚少或几乎检测不到(表 2)。芳樟醇具有铃兰香气, 香叶醇具有温和且甜的玫瑰香气, 这些香气成分对茶叶品质形成均具有良好的贡献。香叶基丙酮仅在白牡丹中检测到, 具有花香和木香味, 有研究指出它能使花香显得更加圆润^[14]。

贡眉的香气组分含量由高到低依次为: 醛类

(45.94%) > 醇类 (42.84%) > 碳氢化合物 (3.95%) > 酮类 (3.63%) > 酯类 (2.07%) > 其他类型化合物 (0.79%) > 酸类 (0.77%)。醇类和醛类物质共占总香气成分的 88.70%, 这些小分子的醇和醛构成白茶鲜嫩的香气品质, 对白茶品质具有积极的作用。贡眉中相对含量高于其他等级的物香气成分有: 2,6-二甲基环己醇 (1.15%)、叶绿醇 (1.08%)、壬醛 (4.63%)、棕榈醛 (0.23%)、6,10,14-三甲基-2-十五酮 (1.53%) 和十八烷 (0.28%)。

寿眉的香气组分含量由高到低依次为: 醇类 (39.84%) > 醛类 (24.26%) > 碳氢化合物 (15.68%) > 酮类 (6.74%) > 酸类 (5.97%) > 酯类 (4.16%) > 其他类型化合物 (3.36%)。嫩度最低、含梗量最多的寿眉中含有相对含量高达 10.69% 的雪松醇, 又名柏木脑, 是一种倍半萜醇。研究表明雪松醇具有芳香气味, 带有松针气息, 能作为定香剂和消毒剂, 对原料含梗量较多的青砖茶香气起到独特作用^[15]。随着等级降低, 碳氢化合物总量逐渐升高, 在寿眉中高达 9.61%, 其中烷烃类物质较多, 如二十三烷 (3.33%) 和二十八烷 (3.62%), 且烯烃类物质含量也高于其他等级白茶。二氢猕猴桃内酯在白毫银针和白牡丹中未检测到, 在寿眉中含量最高, 带有香豆素香气和麝香气息。



(a) 白毫银针; (b) 白牡丹; (c) 贡眉; (d) 寿眉
(a) Baihao Yinzhen; (b) Baimudan; (c) Gongmei; (d) Shou mei

图 1 2013 年不同等级白茶香气成分总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of aroma compounds in different grades of white tea produced in 2013

2.2 不同年份白茶主要香气成分分析

图 1d 为 2013 年寿眉的总离子流图, 图 2 为 2012 年、2011 年、2010 年和 1993 年寿眉的总离子流图。不同年份白茶的主要香气组分及其相对含量如表 3 所示。共检测出 56 种香气化合物, 其中醇类 12 种、醛类 9 种、酮类 8 种、酯类 6 种、酸类 2 种、碳氢

化合物 16 种、其他类型化合物 3 种。

从表 3 中看出, 在短期储藏过程中 (2013-2010 年), 醇类总量主要呈降低趋势, 到 1993 年时, 醇类总量略有上升, 这主要与其中含量较高含量的雪松醇有关。根据黄亚辉等^[16]对不同年份茯砖茶香气成分研究表明, 雪松醇具有类似木香和辛香的特

征,为陈年茯砖茶(1956年)特征香气成分之一。具有花香的橙花叔醇仅在当年(2013年)白茶中检测到,在各陈年白茶中均未检测到。

由表3可见,醛类总量在储藏初期时有所上升,随储藏时间延长,含量逐渐降低。含量最高的苯乙醛(8.99%~3.10%),具有强烈的风信子和绿叶似

的香气,这对白茶感官上清醇的特征有一定作用。其次是低级脂肪醛(2-己烯醛),是构成白茶鲜嫩的香气品质的物质基础之一。而具有苦杏仁气味的苯甲醛在各年份寿眉中含量较少,且在2013年和2011年寿眉中并未检测到。

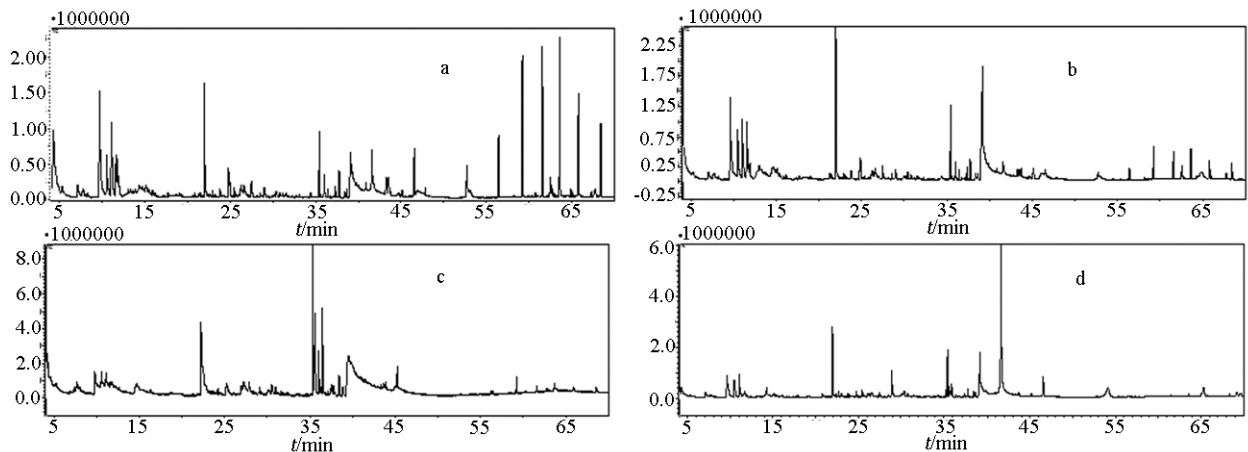
表2 不同等级白茶的香气组分及相对含量

Table 2 Aroma constituents and their relative contents in different grades of white tea

香气物质 Aroma compound	相对含量/% Relative content			
	白毫银针 Sliver tip pekoe	白牡丹 Baimodan	贡眉 Gongmei	寿眉 Shoumei
醇类 Alcohols				
氧化芳樟醇 I Linalool oxide cis	1.70	4.25	4.64	3.24
氧化芳樟醇 II Linalool oxide trans	4.36	10.12	9.44	4.15
芳樟醇 Linalool L	9.70	16.34	11.71	2.64
2,6-二甲基环己醇 2,6-dimethylcyclohexanol	0.46	0.88	1.15	0.00
环氧芳樟醇 Epoxylinolol	1.19	0.64	0.48	0.00
香叶醇 Geraniol, trimethylsilyl ether	0.40	1.05	0.47	0.00
反式橙花叔醇 <i>d</i> -Nerolidol	0.32	0.34	0.23	0.27
雪松醇 Cedrol	1.59	2.75	3.91	10.69
萜澄茄油烯醇 Cubenol	0.22	0.05	0.00	0.00
十八醇 Octadecanol	0.09	0.14	0.00	0.00
蓝桉醇 Epiglobulol	0.00	0.00	0.20	0.54
叶绿醇 Phytol	0.53	0.71	1.08	0.73
异植醇 Isophytol	0.00	0.19	0.00	0.18
薄荷醇 Menthol	1.02	1.02	0.64	1.98
醇类总量 Amounts of alcohol	21.58	38.48	33.95	24.42
醛类 Aldehydes				
2-己烯醛 2-Hexenal	13.12	26.35	22.38	4.17
庚醛 Heptanal	0.24	0.87	0.86	0.00
苯甲醛 Benzaldehyde	0.60	0.80	0.74	0.00
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	1.65	6.39	7.21	7.84
壬醛 Nonanal	0.00	3.75	4.63	2.32
反-2-顺-6-壬二烯醛 TRANS-2-CIS-6-NONADIENAL	0.16	0.34	0.15	0.00
β -环柠檬醛 1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	0.00	0.00	0.21	0.32
棕榈醛 Palmitaldehyde, diallyl acetal	0.00	0.00	0.23	0.22
醛类总量 Amounts of aldehyde	15.77	38.50	36.41	14.87
酮类 Ketones				
2,3-辛二酮 2,3-Octanedione	0.00	0.18	0.15	0.00
橙花基丙酮 NERYL ACETONE	0.00	0.00	0.33	0.45
香叶基丙酮 (E)-Geranylacetone	0.00	0.16	0.00	0.00
β -紫罗酮 Beta.-Ionone	0.00	0.50	0.00	1.48
对-4-孟烯-3-酮 <i>p</i> -Menth-4-en-3-one	0.00	0.39	0.43	0.34
6,10,14-三甲基-2-十五酮 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	1.13	1.09	1.53	1.37
法尼基丙酮 5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	0.10	0.23	0.44	0.49
酮类总量 Amounts of ketones	1.23	2.55	2.88	4.13
酯类 Esters				
二氢猕猴桃内酯	0.00	0.00	0.12	0.27
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-				

续表 2 Continued table 2

邻苯二甲酸二异丁酯 Isobutyl phthalate	0.93	2.24	1.07	1.56
棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	0.28	0.36	0.16	0.23
苯二甲酸二丁酯 Butyl phthalate	0.00	0.00	0.29	0.49
亚油酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	0.23	0.37	0.00	0.00
亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	0.18	0.39	0.00	0.00
酯类总量 Amounts of esters	1.62	3.36	1.64	2.55
酸类 Acids				
棕榈酸 <i>n</i> -Hexadecanoic acid	10.13	14.60	0.00	0.00
三甲基硅酯棕榈酸 Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	0.31	0.00	0.61	3.66
酸类总量 Amounts of acids	10.44	14.60	0.61	3.66
碳氢化合物 Hydrocarbons				
反-丁香烯 <i>trans</i> -Caryophyllene	0.00	0.00	0.04	0.07
雪松烯 Cedrene	0.16	0.13	0.51	1.62
杜松烯 Delta.-Cadinene	0.25	0.19	0.07	0.08
α -白菖考烯 Alpha.-calacorene	0.02	0.00	0.00	0.17
十八烷 Octadecane	0.00	0.00	0.28	0.00
1,1'-联苯, 3,4-二乙基 1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	0.11	0.08	0.25	0.31
正十九烷 Nonadecane	0.00	0.27	0.00	0.40
二十三烷 Tricosane	0.19	0.00	0.00	3.33
十七烷 Heptadecane	0.00	0.00	0.05	0.00
二十八烷 Octacosane	0.19	0.61	1.47	3.62
三十四烷 Tetratriacontane	0.00	0.17	0.46	0.00
碳氢化合物总量 Amounts of hydrocarbons	0.92	1.45	3.13	9.61
其他 Others				
2-戊基呋喃 2-Amylfuran	0.61	0.52	0.63	0.55
6-乙烯基四氢-2, 2, 6 三甲基-2H-吡喃-3-醇 2H-Pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-	0.10	0.23	0.00	0.47
4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮 3-Buten-2-one, 4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-	0.68	0.00	0.00	1.04
其他类物质总量 Amounts of others	1.39	0.75	0.63	2.06
香气总量 Total	52.95	99.69	79.25	61.30



(a) 2012 年; (b) 2011 年; (c) 2010 年; (d) 1993 年 (a) 2012; (b) 2011; (c) 2010; (d) 1993

图 2 陈年寿眉香气成分总离子流图

Figure 2 Total ion chromatogram of aroma compounds in different years of Shoumei

表3 不同年份白茶主要香气组分相对含量

Table 3 Aroma constituents and their relative contents in white tea with different storage years

香气物质 Aroma constituent	相对含量/% Relative content				
	2013	2012	2011	2010	1993
醇类 Alcohols					
氧化芳樟醇 I Linalool oxide cis	3.24	2.74	3.43	1.04	2.33
氧化芳樟醇 II Linalool oxide trans	4.15	4.59	4.00	1.23	2.88
芳樟醇 Linalool L	2.64	1.56	3.27	0.20	0.24
2,6-二甲基环己醇 2,6-dimethylcyclohexanol	0.00	0.72	0.87	0.00	0.28
环氧芳樟醇 Epoxylinolol	0.00	0.17	0.00	2.50	0.80
香叶醇 Geraniol, trimethylsilyl ether	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00
反式橙花叔醇 <i>d</i> -Nerolidol	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00
雪松醇 Cedrol	10.69	0.69	0.58	0.00	2.81
蓝桉醇 Epiglobulol	0.54	0.42	0.00	0.00	0.00
叶绿醇 Phytol	0.73	1.16	0.61	4.19	0.56
异植醇 Isophytol	0.18	0.29	0.26	0.83	0.59
薄荷醇 Menthol	1.98	1.62	0.54	0.14	1.06
醇类总量 Amounts of alcohols	24.42	13.84	13.56	10.13	11.55
醛类 Aldehydes					
2-己烯醛 2-Hexenal	4.17	5.42	4.35	2.63	1.60
庚醛 Heptanal	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
苯甲醛 Benzaldehyde	0.00	0.96	0.00	0.62	0.59
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	7.84	8.99	7.63	5.76	3.10
壬醛 Nonanal	2.32	2.48	1.80	0.11	0.93
反-2-顺-6-壬二烯醛 Trans-2-cis-6-nonadienal	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
藏红花醛 Safranal	0.00	0.33	0.21	0.00	0.00
β -环柠檬醛 1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	0.32	0.25	0.00	0.27	0.00
棕榈醛 Palmitaldehyde, diallyl acetal	0.22	0.38	0.35	0.46	0.27
醛类总量 Amounts of aldehydes	14.87	18.91	14.34	9.95	6.49
酮类 Ketones					
2,3-辛二酮 2,3-Octanedione	0.00	0.08	0.13	0.28	0.00
α -紫罗酮 Alpha-Ionone	0.00	0.16	0.14	0.00	0.00
橙花基丙酮 Neryl acetone	0.45	0.26	0.00	0.00	0.00
香叶基丙酮 (E)-Geranylacetone	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00
β -紫罗酮 Beta-Ionone	1.48	1.11	0.75	0.00	0.57
对-4-孟烯-3-酮 <i>p</i> -Menth-4-en-3-one	0.34	0.00	0.71	1.16	0.39
6,10,14-三甲基-2-十五酮 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	1.37	1.99	2.29	3.81	2.28
法尼基丙酮 5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	0.49	0.41	0.44	0.53	0.21
酮类总量 Amounts of ketones	4.13	4.01	4.74	5.78	3.45
酯类 Esters					
二氢猕猴桃内酯 2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	0.27	0.63	0.34	0.00	0.43
邻苯二甲酸二异丁酯 Isobutyl phthalate	1.56	0.95	1.00	0.94	0.86
棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	0.23	0.60	0.66	0.38	0.54
苯二甲酸二丁酯 Butyl phthalate	0.49	0.48	0.34	0.36	0.00
亚油酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	0.00	0.83	0.32	0.28	0.00
亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	0.00	0.98	0.00	0.52	0.00
酯类总量 Amounts of acids	2.55	4.47	2.66	2.48	1.83
酸类 Acids					
棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	0.00	13.41	0.00	1.49	8.02

续表 3 Continued table 3

三甲基硅酯棕榈酸 Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	3.66	2.30	1.08	0.45	21.91
酸类总量 Amounts of acids	3.66	15.71	1.08	1.94	29.93
碳氢化合物 Hydrocarbons					
1,7,7-三甲基-二环(2.2.1)庚-2-烯 Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1,7,7-trimethyl-	0.00	0.00	0.19	0.00	0.12
正十五烷 Pentadecane	0.01	0.00	0.00	0.00	0.17
刺柏烯 Junipene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24
反-丁香烯 <i>Trans</i> -Caryophyllene	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
雪松烯 Cedrene	1.62	0.00	0.00	0.00	0.77
大根香叶烯 D Germacrene D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
杜松烯 Delta-Cadinene	0.08	0.01	0.04	0.00	0.00
α -白菖考烯 Alpha-calacorene	0.17	0.00	0.08	0.00	0.00
十八烷 Octadecane	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
1,1'-联苯, 3,4-二乙基 1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	0.31	0.15	0.14	1.46	0.10
正十九烷 Nonadecane	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
二十三烷 Tricosane	3.33	3.18	3.83	0.00	0.00
十七烷 Heptadecane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
二十八烷 Octacosane	3.62	2.74	5.07	0.00	0.11
三十六烷 Hexatriacontane	0.00	1.66	0.00	0.00	0.00
三十四烷 Tetratriacontane	0.00	0.00	0.44	0.27	0.25
碳氢化合物总量	9.61	7.72	9.79	1.73	1.86
其他 Others					
2-戊基呋喃 2-Amylfuran	0.55	0.02	0.36	0.32	0.00
6-乙基四氢-2, 2, 6 三甲基-2H-吡喃-3-醇	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00
2H-Pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-					
4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	1.04	0.00	0.00	0.45	0.00
3-Buten-2-one, 4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-					
其他类物质总量 Amounts of hydrocarbons	2.06	0.02	0.36	0.77	0.00
香气总量 Total	61.30	64.68	46.53	32.78	55.11

根据表 3, 共检测到 8 种酮类化合物, 其中含量最高的为 6,10,14-三甲基-2-十五酮, 其次是 β -紫罗酮。6,10,14-三甲基-2-十五酮又名植酮, 在短期储藏过程中含量呈上升趋势, 这与谢吉林等^[17]对普洱茶研究结果一致, 长期储藏后含量略有降低。 α -紫罗酮在自然界并不多见, 香气酷似紫罗兰花, β -紫罗酮具有紫罗兰花香气、但木香香韵更为突出^[18]。 α -紫罗酮含量较低, 且仅在 2012 年和 2011 年寿眉中检测到。在短期储藏过程中 β -紫罗酮含量逐渐降低, 1993 年寿眉中含量略有回升。

具有花香的酯类物质, 在 2012 年寿眉中含量最高, 在 1993 年寿眉中含量最低, 且在 1993 年寿眉中未检测到苯二甲酸二丁酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯。1993 年寿眉中酸类香气物质含量显著高于其他年份白茶, 其中包括棕榈酸和三甲基硅酯棕榈酸, 这可能与不饱和脂肪酸过氧化物进一步氧化降解有关^[19]。

碳氢化合物总量在短期储藏过程中变化不大,

在长期陈化后显著降低, 但与其他年份寿眉相比, 1993 年寿眉中萜烯类含量和种类较为丰富, 尤其是刺柏烯和大根香叶烯 D。这与张灵枝等^[20]研究相一致, 陈年普洱茶中萜烯类物质在含量和种类上占有绝对优势。

在 2013—2010 年寿眉中均含有少量具有烘焙香和焦糖香的杂氧化合物如吡喃、呋喃等物质, 而在 1993 年寿眉中未检测到。这可能与长期陈化过程有关。

3 讨论与结论

相同年份 4 个不同等级白茶中, 白牡丹中醇类、醛类、酯类、酸类以及香气总量均为最高。白牡丹中香气总量最高可能与其原料嫩度适中有关, 白牡丹采用的鲜叶原料为 1 芽 2、3 叶, 此时鲜叶新陈代谢最为旺盛。王广铭^[21]在研究不同嫩度鲜叶时指出, 信阳群体种 1 芽 3 叶制茶品质最优, 具有较高的营养价值。然而, 不同等级白茶香气组分的差异,

除了受到鲜叶原料嫩度的影响外,与不同等级白茶所采用的茶树品种也有关系。袁杰等认为不同品种茶鲜叶中香气组分及由此鲜叶制成的茶叶中香气组分均是不同的^[22]。Takeo 等发现 Assamica 种与 Assamica 和 Sinensis 的杂交种分别制成的两种红茶中的香气总量尤其是芳樟醇和香叶醇的含量存在明显差异^[23]。

相同等级 5 个不同年份寿眉中,香气总量在短期储藏(2012—2010 年)过程中呈降低趋势,1993 年寿眉香气总量有所回升。这主要与其中含量较高的雪松醇、棕榈酸、三甲基硅酯棕榈酸以及萜烯类和 β -紫罗酮等香气成分的回升有关,说明这些香气物质在长期陈化过程中不断形成、转换与积累,因此推测这些成分可能与 1993 年寿眉中独特的陈香有关,但老白茶特殊的香气是多种成分综合作用的结果,这些成分具体的形成机理有待进一步的研究。另外,白茶在储藏过程中香气组分的变化,除储藏时间之外还与储藏环境有密切关系。陈文品等人认为贮藏条件尤其是温湿度对普洱茶的香气有显著影响^[24]。

本研究采用同时蒸馏萃取法提取不同等级和不同年份白茶中香气成分,此方法在茶叶挥发性成分的提取和分离上应用较为广泛,但由于茶叶本身香气成分十分复杂,此方法仍有一定的局限性,无法完全还原茶叶的原始香气信息,因此可以结合其他提取方法如顶空固相微萃取法和柱吸附法等方法更科学地探究茶叶中香气物质。

参考文献:

- [1] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2003: 8.
- [2] 袁弟顺. 中国白茶[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2006.
- [3] YEN W J, CHYAU C C, LEE C P, et al. Cytoprotective effect of white tea against H₂O₂-induced oxidative stress in vitro[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 4107-4114.
- [4] SANTANA-RIOS G, ORNER G A, AMANTANA A, et al. Potent antimutagenic activity of white tea in comparison with green tea in the Salmonella assay[J]. Mutation Research, 2001, 495(1-2): 61-74.
- [5] LV H P, ZHONG Q S, LIN Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry[J]. Food Chemistry, 2013, 130: 1074-1081.
- [6] 周琼琼, 孙威江, 叶艳, 等. 不同年份白茶的主要生化成分分析[J]. 食品工业科技, 2014(9): 351-359.
- [7] 郭丽, 蔡良绥, 林智, 等. 基于主成分分析法的白茶香气质量评价模型构建[J]. 热带作物学报, 2010, 31(9): 1606-1610.
- [8] 郭丽, 郭雅玲, 廖泽明, 等. 中国白茶的香气成分研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 1-41: P3580-3586.
- [9] 李凤凤. 茶叶的香气化学和加工工艺[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 1-61.
- [10] CAI C G, MAO J W, XU X L, et al. Aroma analysis of a new oolong tea of golden guanyin by gas chromatography/Mass Spectrometry[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 618: 311-315.
- [11] 吕才有, 单治国, 刘勤晋. 普洱茶后发酵中的香气成分变化分析[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 252-256.
- [12] 李凤娟. 白茶的滋味、香气和加工工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 1-41.
- [13] 王春燕. 白茶的风味及抗氧化性的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2010, 5.
- [14] 林翔云. 香料香精辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 373.
- [15] 袁思思, 柏珍, 黄亚辉, 等. 3 种黑茶的香气分析[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 252-256.
- [16] 黄亚辉, 王娟, 曾贞, 等. 不同年代茯砖茶香气物质测定与分析[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 261-266.
- [17] 谢吉林, 张偃, 陈孝权, 等. 普洱熟茶贮藏过程中香气变化分析[J]. 食品科学, 2015, 36(10): 154-157.
- [18] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000, 7: 301-303.
- [19] 陈常颂, 张应根, 钟秋生, 等. 同时蒸馏萃取法分析 4 种台式乌龙茶香气成分[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(2): 165-171.
- [20] 张灵枝, 王登良, 陈维信, 等. 不同贮藏时间的普洱茶香气成分分析[J]. 园艺学报, 2007, 34(2): 504-507.
- [21] 王广铭. 信阳茶区不同嫩度茶鲜叶灰分蛋白质含量与品质的关系[J]. 信阳农业高等专科学校学报, 2010, 20(1): 110-112.
- [22] 袁杰, 翁连进, 耿頔, 等. 茶叶香气的影响因素[J]. 氨基酸和生物资源, 2014, 36(1): 14-18.
- [23] TAKEO T, MAHANTA P K. Comparison of black tea aromas of orthodox and CTC tea and of black teas made from different varieties[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1983, 34(3): 307-310.
- [24] 陈文品, 许玫. 普洱茶“陈化生香”及其科学原理[J]. 广东茶业, 2014(5): 6-9.