

刘学艳, 王娟, 彭云, 等. 基于 GC-IMS 对勐海县晒青毛茶的挥发性组分分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(14): 233-240. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020080295

LIU Xueyan, WANG Juan, PENG Yun, et al. Volatile Component Analysis of Sun-dried Green Tea in Menghai County Based on GC-IMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(14): 233-240. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020080295

· 分析检测 ·

# 基于 GC-IMS 对勐海县晒青毛茶的挥发性组分分析

刘学艳, 王娟, 彭云, 吕才有\*, 李若愚  
(云南农业大学龙润普洱茶学院, 云南昆明 650201)

**摘要:**为探索云南省勐海县主产茶区的晒青毛茶的挥发性有机物特征, 比较各乡镇茶叶之间的差异, 本文运用 GC-IMS 技术对勐海县布朗山乡、勐宋乡、格朗和乡, 每个乡镇 4 份样品, 共计 12 份勐海大叶种晒青毛茶样品进行挥发性有机物检测和分析。PCA 分析结果表明: 12 份样品可以分为两大组, 布朗山乡的曼因新寨茶 (4 号茶样)、勐宋乡的曼迈茶 (8 号茶样)、格朗和乡的南糯新路茶 (10 号茶样) 为 B 组, 剩余九份样品为 A 组。指纹图谱结果表明: B 组的 3 份茶样的挥发性组分较相似, 醛类、酯类含量均较高。A 组样品中, 布朗山乡的道坎茶 (2 号茶样) 的醛类、酮类、酯类、醇类、烯类挥发性有机物组分种类和含量均较高, 而格朗和乡的南糯石头一队茶 (11 号茶样) 的酯类物质非常丰富。综合分析, 勐海地区 3 个乡镇的晒青毛茶在挥发性有机物组分上没有明显的乡镇聚集性, 每个产区的晒青毛茶样都有各自的特征性挥发组分, 布朗山乡的道坎茶 (2 号茶样) 丰富的挥发性物质为优质晒青毛茶原料的选取提供了新方向, 同时勐宋乡的曼因河边寨茶 (5 号茶样)、格朗和乡的南糯石头一队茶 (11 号茶样) 特殊的挥发性组分为晒青毛茶的拼配提供了依据。此外, 本实验也说明 GC-IMS 技术用于茶叶样品挥发性有机组分的快速定性分析具有良好的可行性。

**关键词:**气相色谱-离子迁移谱 (GC-IMS), 勐海晒青毛茶, 挥发性组分

中图分类号: S571.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)14-0233-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020080295

## Volatile Component Analysis of Sun-dried Green Tea in Menghai County Based on GC-IMS

LIU Xueyan, WANG Juan, PENG Yun, LV Caiyou\*, LI Ruoyu

(College of Longrun Pu-erh tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

**Abstract:** In order to explore the characteristics of volatile organic compounds (VOC) of the sun-dried green tea in Menghai county of Yunnan province, compare the differences among different town's tea samples, in this study, GC-IMS technology was used to detect and analyze volatile organic compounds in 12 Menghai big-leaf tea samples from Bulangshan, Mengsong and Gelanghe of Menghai county. And 4 tea samples was selected from the three towns. PCA analysis results showed that the 12 tea samples could be divided into two groups. Mannan new village (No.4 tea sample), Manmai (No.8 tea sample) and Nannuo new road (No.10 tea sample) were group B, and the rest of 9 samples were group A. The fingerprint of volatile compounds analysis results showed that group B had similar volatile components and their aldehydes, esters contents were higher. In the group A, Daokan tea of Mannan town (No.2 tea sample) had higher aldehydes, ketones, esters, alcohols and alkene volatile organic components. However, the ester substance of Nannuo Stone group1 tea (No.11 tea sample) was more richer than others. In conclusion, three towns' sun-dried green tea samples had no obvious towns aggregation on the volatile organic compounds. The samples from each producing area had their own

收稿日期: 2020-08-31

基金项目: 国家现代农业茶叶产业体系专项资金资助 (CARS-19)。

作者简介: 刘学艳 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工与质量安全控制, Email: 2414808053@qq.com。

\* 通信作者: 吕才有 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与质量安全控制, Email: 2495846526@qq.com。

characteristic volatile components, Daokan tea's (No.2 tea sample) rich volatile substances would provide new choices for the selection of quality sun-dried green tea materials. At the same time, Mannan hebianzhai (No.5 tea sample), and Nannuo stone group1 (No.11 tea sample) tea samples's special volatile organic compounds would provide the basis for Menghai sun-dried green tea's blending. In addition, this experiment also showed that GC-IMS technology would have good feasibility for the rapid qualitative analysis of volatile organic components in tea samples.

**Key words:** gas chromatography-ion mobility spectrometry(GC-IMS); Menghai's sun-dried green tea; volatile organic compounds

云南省西双版纳勐海县是闻名中外的普洱茶故乡,有丰富的古茶树群。勐海县具有“中国普洱茶第一县”的美誉,其南糯山、贺开、纳卡、布朗山是全国著名的茶叶产地,拥有“老班章”等著名普洱茶品牌。勐海普洱茶“汤色黄绿明亮、香气纯正持久、滋味醇厚回甘”,具有独特“勐海味”<sup>[1]</sup>,其丰富的文化底蕴及国内外公认的保健功效赋予了普洱茶无穷的发展潜力和综合价值<sup>[2-3]</sup>。勐海晒青毛茶作为纯正勐海普洱茶的唯一原料,其主要内含成分、挥发性香气物质,加工工艺的研究尤其重要。勐海晒青毛茶一般选用国家级茶树良种——勐海大叶种茶树鲜叶经摊晾、杀青、揉捻后,采用太阳光晒干而成<sup>[4]</sup>。勐海晒青毛茶水浸出物含量高达40%以上<sup>[5]</sup>,氨基酸、可溶性糖和咖啡碱等含量与普洱、保山等地的晒青毛茶有极显著差异<sup>[6]</sup>,丰富的儿茶素等内含物质为勐海晒青毛茶的抗氧化等功效奠定了物质基础<sup>[7,8]</sup>。作为普洱茶的原材料,晒青毛茶的品质是优质普洱茶的基础<sup>[9]</sup>。近年来,越来越多的人追求未经后发酵的晒青茶,认为晒青茶更能体现勐海茶“一山一味”的特征。为了探明“一山一味”的形成原因,很多学者做过相关研究。例如蔡丽等<sup>[10]</sup>使用HPLC法测定了勐海县10个晒青毛茶样品的儿茶素,发现各乡镇晒青毛茶样品中儿茶素单体含量差异显著,田小军等<sup>[11]</sup>研究发现晒青毛茶主要香气为醇类、酮类和碳氢化合物,与未经储藏的普洱生茶品质相似。刘敏等<sup>[12]</sup>研究认为晒青毛茶的主要香气成分由芳樟醇,其次为 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、4-苯基吡啶和叶绿醇等构成。Wu等<sup>[13]</sup>选取了景迈和无量山的云南大叶种晒青毛茶分析其香气特点,还有人研究了人工光源对晒青绿茶品质的影响<sup>[14]</sup>。

近年来,常用于茶叶挥发性组分分离鉴别方法主要有拉曼光谱、高效液相色谱、气相色谱-质谱联用等<sup>[15]</sup>。气相离子迁移谱GC-IMS是最近几年常用

于用于食品风味检测的技术<sup>[16]</sup>,例如橄榄油的分类<sup>[17]</sup>,细菌的检测鉴定<sup>[18]</sup>,金华火腿<sup>[19]</sup>腌猪肉<sup>[20]</sup>等食用肉类的香气鉴别分析。此技术将气相色谱GC与离子迁移谱IMS相结合<sup>[21]</sup>,两者联用既可提高GC技术的检测灵敏度,还能显著提高IMS技术的分辨率和线性响应范围<sup>[22]</sup>。GC-IMS技术没有复杂的样品前处理过程,可以保证茶叶中香气物质不因前处理发生改变或流失,更准确地对茶叶香气物质进行定性和定量分析<sup>[23]</sup>。林若川<sup>[24]</sup>、江津津<sup>[25]</sup>、金文刚<sup>[26]</sup>分别将此技术应用于绿茶、柑普茶、“汉中仙毫”的气味指纹差异分析,均认为此技术可用于茶叶挥发性组分的快速鉴别,也可用于茶叶产地区分,质量评估等。

前大量的研究集中于普洱茶的研究<sup>[27-28]</sup>,或者是勐海晒青毛茶的常规成分测定以及安全性研究<sup>[29]</sup>,对于勐海县晒青毛茶的挥发性组分研究极少。因此,本文选取了勐海县3个主产地的12份晒青毛茶样品,使用GC-IMS技术,较准确地分离和定性样品中的挥发性有机物组分,旨在深入研究勐海晒青毛茶的挥发性组分以及三个主产地样品之间的异同点。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

晒青毛茶 共12份,分别来自勐海县的布朗山乡、勐宋乡、格朗和乡,每个乡镇4份样品,均为2019年春茶,详细信息见表1,由云南省西双版纳州勐海县农产品质量安全检测站提供。

FlavourSpec食品风味分析仪(含CTC自动顶空进样器、Laboratory Analytical Viewer(LAV)分析软件、GC×IMS Library Search软件及软件内置的NIST数据库和IMS数据库) 德国G.A.S公司。

### 1.2 GC-IMS 测试方法

1.2.1 样品处理 使用感量为0.01 g的精密电子天平,分别称取1 g晒青毛茶样品于20 mL顶空瓶中,

表1 勐海县12份晒青毛茶样品信息

Table 1 12 Sun-dried green tea samples' informations of Menghai county

编号	茶样来源	编号	茶样来源	茶样名称
1	布朗山乡曼因村委会曼班一队上寨	7	勐宋乡曼金村委会曼开小组	曼开
2	布朗山乡曼因村委会道坎小组	8	勐宋乡曼迈村委会曼迈小组	曼迈
3	布朗山乡班章村委会老曼峨小组	9	格朗和乡帕真村委会九二村	帕真
4	布朗山乡曼因村委会曼因新寨	10	格朗和乡南糯山村委会新路村	南糯新路
5	勐宋乡曼迈村委会河边寨	11	格朗和乡南糯山村委会石头一队	南糯石头一队
6	勐宋乡曼金村委会曼金因小组	12	格朗和乡南糯山村委会水河寨	南糯水河寨

80 °C 条件下顶空孵育 15 min 后进样。每份样品做 3 组平行实验, 顶空进样后用 FlavourSpec® 风味分析仪直接测试, 测定结束后, 使用用仪器自带的 VOCal 和三款插件(Reporter、Gallery Plot、Dynamic PCA)进行离子迁移谱、差异图谱和主成分分析。顶空进样体积为 500  $\mu$ L; 进样针温度为 85 °C; 孵化转速为 500 r/min。

1.2.2 GC-IMS 条件 色谱柱类型: MXT-5(15 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1  $\mu$ m); 柱温: 60 °C; 载气: 高纯 N<sub>2</sub>, 纯度  $\geq$  99.999%; 运行时间: 20 min; 气体流量: 载气起始流速 2 mL/min, 保持 2 min 后, 18 min 内线性增至 100 mL/min, 漂移气持续 20 min 保持 150 mL/min 的流速。

### 1.3 数据处理

数据分析采用仪器配套的分析软件 LAV (Laboratory Analytical Viewer) 和三款插件以及 GC-IMS Library Search。我们先用 LAV 软件绘制并分析谱图, 图中每一个点代表一种挥发性有机物; 利用 Reporter 插件直观对比样品之间谱图差异; 利用 Dynamic PCA 插件进行动态主成分分析, 可以将样品进行聚类; 利用 GC $\times$ IMS Library Search 应用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对茶样挥发性物质进行二维定性分析; 利用 Gallery Plot 插件建立茶样 HS-GC-IMS 谱图中 VOCs 的指纹图谱, 对不同样品之间的挥发性有机物差异进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 晒青毛茶样品中挥发性有机物指纹图谱对比

利用 Gallery Plot 插件建立了 12 份茶样 HS-GC-IMS 谱图中 VOCs 的指纹图谱(如图 1)。图中从上到下分别为 1-12 号样品的有机物信号峰信息, 每一行代表一个样品, 每个样品平行测定 3 次, 由该

样品所含的全部挥发性有机物信号峰组成, 每一列为同一保留时间及漂移时间下的有机物信号峰。

从图 1 中 VOCs 的离子峰排列可明显看出, 12 个晒青毛茶样品中, 平行测定的样品组内含共有 VOCs, 即组内样品具有明显的相似性, 仅区别于浓度大小; 由此也说明 GC-IMS 仪器对样品挥发性有机物信号响应值具有很强的稳定性。不同茶叶样品含有对应时间内所特有的 VOCs, 样品组间则呈现出明显的差异。即 12 个茶叶样品中有相似的挥发性香气物质, 也有不同种类和含量的挥发性香气物质。图 1 中横排挥发性有机物信号峰可以看出各个茶叶样品中所含有的挥发性有机物的种类, 比较图 1 中竖排信息, 则可以看出 12 份样品中, 所对应的同种挥发性有机物在含量上的差异。

### 2.2 晒青毛茶样品的差异图谱分析

为了更加清晰地比较样品间的差异, 采用差异对比模式, 将 12 个茶叶样品的二维图谱绘制成差异图谱(如图 2)。差异图谱以 1 号样品的谱图作为参比, 剩余 11 个样品的谱图扣减参比, 图 2 中白色区域表示二者挥发性有机物一致, 扣减后没有差异, 红色代表该物质的浓度高于 1 号茶样, 蓝色代表该物质的浓度低于 1 号茶样。

由图 2 可知, 12 份样品得到挥发性物质有明显的差异。如图中“a 区域”黄色分布较广, 且颜色较深, 说明 2 号样品的多种香气物质含量比 1 号样品高, “b 区域”的黄色和蓝色都比较分散, 且颜色很浅, 说明 3 号样品与 1 号样品差异较小。“c 区域”蓝色分布较广, 且颜色较深, 说明 11 号样品的很多挥发性香气含量物质较 1 号样品低。

### 2.3 勐海晒青毛茶样品挥发性香气成分定性分析

为了定性比较 12 份样品中挥发性香气物质的

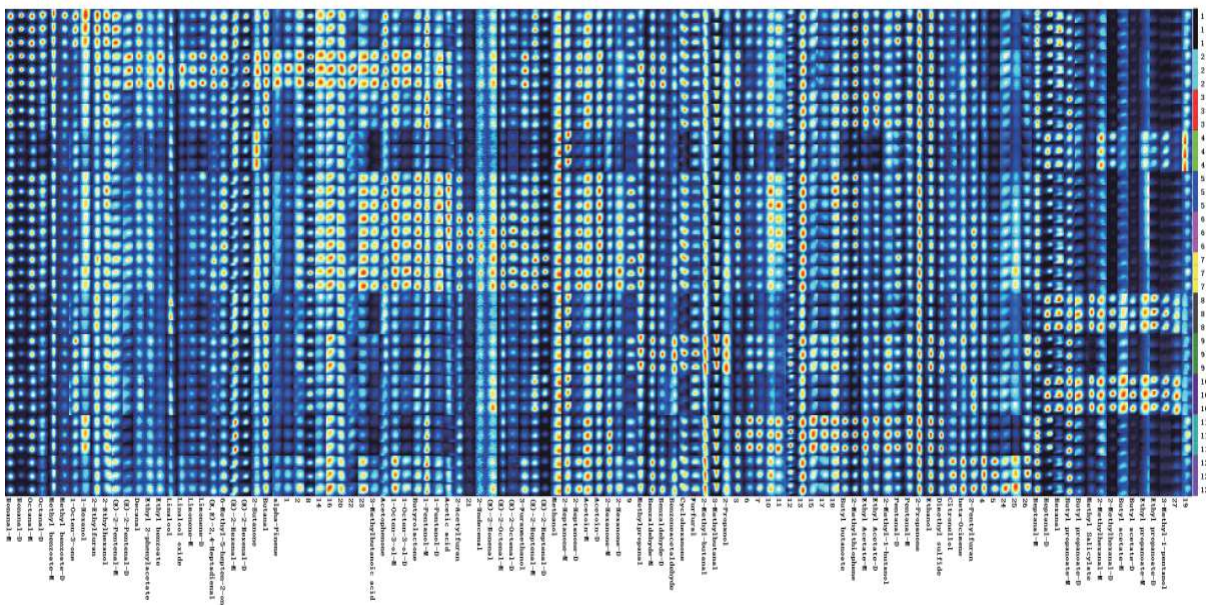


图 1 晒青毛茶样品挥发性香气化合物的指纹图谱

Fig.1 Fingerprint of volatile compounds of sun-dried green tea samples

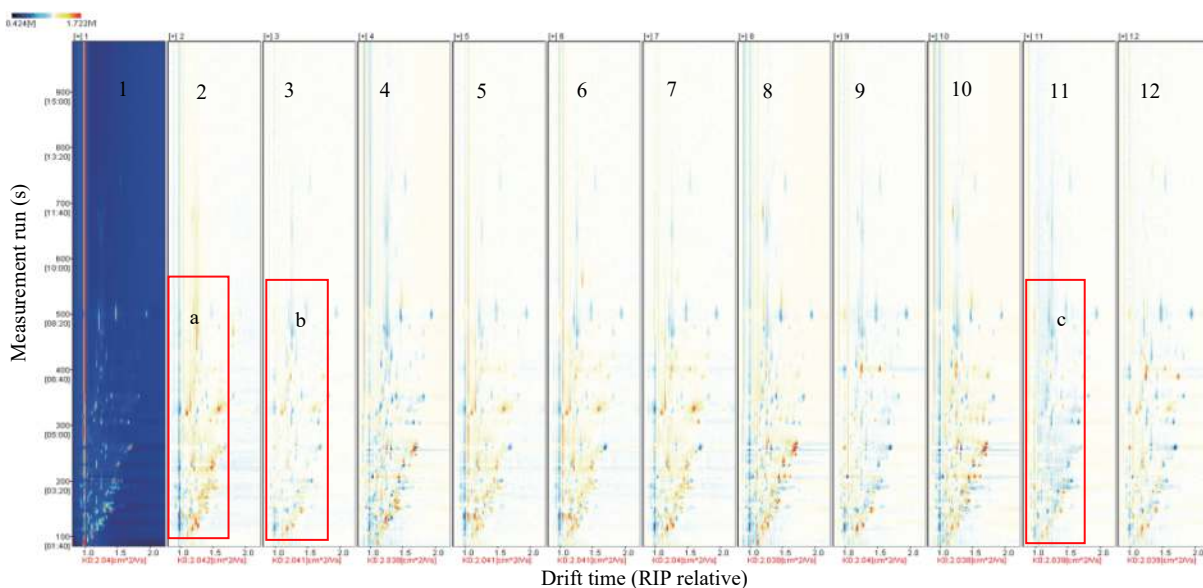


图2 晒青毛茶样品的 GC-IMS 差异图谱

Fig.2 Differences fingerprint of volatile compounds in sun-dried green tea samples

注: 从左到右依次为 1~12 号样品的差异图谱

相对差异, 利用 VOCal 插件处理数据, 得到 12 份晒青毛茶样品的离子迁移谱图(如图 3 为 1 号样品的离子迁移图谱), 图中一个点代表一种挥发性有机物, 有机物的浓度由这些点的颜色深浅表示。纵坐标表示保留时间(s), 横坐标表示迁移时间, 红色垂直线表示反应离子峰(RIP)。有的化合物有 2 个斑点, 分别代表浓度和性质不同的单体和二聚体。数字编号所代表的化合物名称及相关信息见表 2。

通过比较 12 组样品特征性风味物质的保留时间和迁移时间, 使用外标正酮 C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub> 作为参考标准, 校正得到各种挥发性物质的保留指数, 并绘制各挥发性香气物质信息表(表 2), 图 3 种数字编号与表 2 种编号一一对应。

结合图 2~图 3, 表 2 可以看出 12 份茶叶样品的挥发性有机组分有明显的差异。其中, 老曼峨(3 号样品)挥发性组分与曼因曼班一队茶样(1 号样品)挥

发性组分相似, 都是壬醛、辛醛、苯甲酸甲酯、1-辛烯-3-酮、1-己醇、2-乙基呋喃、2-乙基己醇等物质的含量稍高; 曼因道坎茶样(2 号样品)的挥发性组分种类和浓度远高于曼因曼班一队茶样(1 号样品), 主要表现在醛类(E-2-戊烯醛、癸醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、E-2-己烯醛、丁醛)、酮类(6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-丁酮)、酯类(2-苯乙酸乙酯、苯甲酸乙酯)、醇类(芳樟醇、氧化芳樟醇)及烯类(柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯)和 3-甲基丁酸; 曼迈河边寨茶样(5 号样品)中苯乙酮、丁内酯、1-戊醇乙酸等物质的含量较高; 曼金因茶样(6 号样品)中醛类(2-十一烯醛、E-2-壬烯醛、E-2-辛烯醛)和 2-乙酰基呋喃等物质的含量较高; 曼金曼开茶样(7 号样品)是醇类(1-辛烯-3-醇、甲醇)和酮类(2-庚酮、2-己酮)占优势。帕真茶样(9 号样品)中醛类(甲基丙醛、苯甲醛、苯乙醛、糠醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛)挥发性有机组分含量极高; 南糯石头一

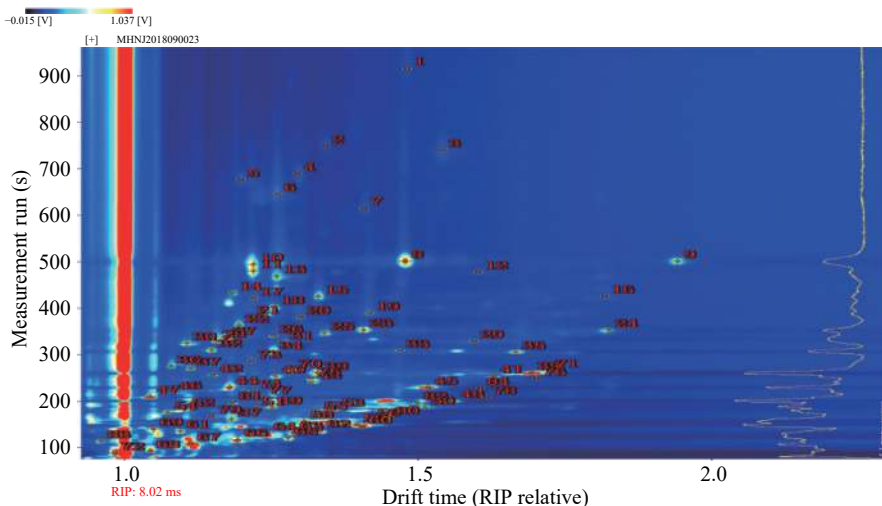


图3 1号晒青毛茶样品中挥发性化合物特征峰位置点

Fig.3 Characteristic peak location point of volatile compounds in sun-dried green tea sample

表 2 晒青毛茶样品的挥发性组分信息

Table 2 Sun-dried green tea samples' volatile component informations

类别	编号	化学物质	中文名称	CAS号	分子式	分子量	保留指数	保留时间(s)	迁移时间
	1	2-Undecenal	2-十一烯醛	C2463776	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	168.3	1396.8	916.36	1.48365
	3	Decanal	癸醛	C112312	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156.3	1274.3	740.106	1.54521
	7	(E)-2-Nonenal	反式-2-壬醛	C18829566	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140.2	1187.8	615.793	1.41046
	8	Nonanal	壬醛(M)	C124196	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1107.8	500.727	1.47999
	9	Nonanal	壬醛(D)	C124196	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1107.8	500.727	1.94638
	15	(E)-2-Octenal	反式-2-辛烯醛(M)	C2548870	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	1055.1	424.948	1.33328
	16	(E)-2-Octenal	反式-2-辛烯醛(D)	C2548870	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	1055.4	425.327	1.82168
	18	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	C122781	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120.2	1039.3	402.218	1.25737
	22	(E,E)-2,4-Heptadienal	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C4313035	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	110.2	1012.2	363.197	1.19721
	23	Octanal	正辛醛(M)	C124130	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	1005.1	352.968	1.40918
	24	Octanal	正辛醛(D)	C124130	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	1004.8	352.589	1.82741
	32	Benzaldehyde	苯甲醛(M)	C100527	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	958.9	309.458	1.14985
	33	Benzaldehyde	苯甲醛(D)	C100527	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	958.4	309.076	1.47158
	34	(E)-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛(M)	C18829555	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112.2	954.7	306.022	1.25527
	35	(E)-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛(D)	C18829555	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112.2	953.8	305.259	1.66872
醛类	38	Heptanal	庚醛(M)	C111717	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	899.9	260.582	1.33174
	39	Heptanal	庚醛(D)	C111717	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	901.0	261.423	1.69638
	44	(E)-2-Hexenal	2-己烯醛(M)	C6728263	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.1	843.5	229.741	1.18009
	45	(E)-2-Hexenal	2-己烯醛(D)	C6728263	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.1	844.1	230.021	1.51927
	46	Furfural	糠醛	C98011	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96.1	823.4	219.648	1.08285
	48	Hexanal	正己醛	C66251	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	786.0	200.939	1.5643
	52	(E)-2-Pentenal	反式-2-戊烯醛(M)	C1576870	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84.1	738.9	182.632	1.10385
	53	(E)-2-Pentenal	反式-2-戊烯醛(D)	C1576870	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84.1	737.3	181.989	1.36053
	60	3-Methylbutanal	异戊醛	C590863	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	608.0	145.096	1.40759
	56	Pentanal	戊醛(D)	C110623	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	680.9	161.55	1.42128
	57	Pentanal	戊醛(M)	C110623	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	678.6	161.036	1.18513
	59	2-Methyl-butanal	2-甲基丁醛	C96173	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	631.9	150.495	1.39818
	63	Butanal	丁醛	C123728	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	552.3	132.499	1.28952
	65	Methylpropanal	异丁醛	C78842	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	504.4	121.701	1.28096
	75	2-Methylhexanal	2-正甲基-正己醛(M)	C925542	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	880.5	248.301	1.3204
	76	2-Methylhexanal	2-正甲基-正己醛(D)	C925542	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	879.8	247.936	1.70567
	2	Citronellol	香茅醇	C106229	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156.3	1279.6	747.769	1.34514
	10	Linalool	芳樟醇	C78706	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.3	1103.3	494.237	1.22148
	13	Linalool oxide	氧化芳樟醇	C60047178	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170.3	1085.6	468.849	1.26186
	19	2-Ethylhexanol	2-乙基己醇	C104767	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	1030.3	389.337	1.41921
	28	1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇(M)	C3391864	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	983.7	330.073	1.15807
	29	1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇(D)	C3391864	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	982.4	328.928	1.59753
	30	3-Furanmethanol	3-呋喃甲醇	C4412913	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98.1	976.4	323.965	1.10741
醇类	43	1-Hexanol	正己醇	C111273	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	866.4	241.236	1.32248
	49	1-Pentanol	1-戊醇(M)	C71410	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	749.7	186.746	1.25387
	50	1-Pentanol	1-戊醇(D)	C71410	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	750.1	186.933	1.5134
	51	2-Methyl-1-butanol	2-甲基丁醇	C137326	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	743.3	184.318	1.22492
	66	2-Propanol	异丙醇	C67630	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	485.1	117.331	1.19455
	68	Ethanol	乙醇	C64175	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.1	378.1	93.158	1.04606
	72	Methanol	甲醇	C67561	CH <sub>4</sub> O	32.0	357.7	88.556	0.98535
	84	3-Methyl-1-pentanol	3-甲基-1-戊醇	C589355	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	841.5	228.762	1.60923
	4	Ethyl 2-phenylacetate	苯乙酸乙酯	C101973	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164.2	1238.8	689.101	1.29683
	5	Methyl Salicylate	水杨酸甲酯	C119368	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152.1	1229.8	676.11	1.20016
	6	Ethyl benzoate	苯甲酸乙酯	C93890	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150.2	1208.5	645.487	1.26291
酯类	11	Methyl benzoate	苯甲酸甲酯(M)	C93583	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136.1	1093.3	479.915	1.22148
	12	Methyl benzoate	苯甲酸甲酯(D)	C93583	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136.1	1092.0	477.962	1.6059
	25	Butyl butanoate	丁酸丁酯	C109217	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	1000.6	346.528	1.3433
	36	Butyrolactone	γ-丁内酯	C96480	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86.1	916.8	274.601	1.08054

续表 2

类别	编号	化学物质	中文名称	CAS号	分子式	分子量	保留指数	保留时间(s)	迁移时间
	61	Ethyl Acetate	乙酸乙酯(M)	C141786	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	568.2	136.098	1.09701
	62	Ethyl Acetate	乙酸乙酯(D)	C141786	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	569.9	136.484	1.33657
	70	Butyl propanoate	丙酸丁酯(M)	C590012	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	906.1	265.711	1.28794
	71	Butyl propanoate	丙酸丁酯(D)	C590012	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	906.9	266.383	1.72563
	77	Butyl acetate	乙酸丁酯(M)	C123864	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	800.9	208.366	1.23685
	78	Butyl acetate	乙酸丁酯(D)	C123864	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.2	800.6	208.244	1.61864
	79	Ethyl propanoate	丙酸乙酯(M)	C105373	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	696.1	166.156	1.15083
	80	Ethyl propanoate	丙酸乙酯(D)	C105373	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	693.3	165.091	1.45449
	14	Acetophenone	苯乙酮	C98862	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120.2	1060.6	432.904	1.18718
	27	6-Methyl-5-hepten-2-one	甲基庚烯酮	C110930	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	991.6	336.622	1.17589
	31	1-Octen-3-one	1-辛烯-3-酮	C4312996	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	980.0	327.019	1.27443
	40	2-Heptanone	2-庚酮(M)	C110430	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	890.5	253.292	1.25997
	41	2-Heptanone	2-庚酮(D)	C110430	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	890.5	253.292	1.63271
酮类	42	Cyclohexanone	环己酮	C108941	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.1	894.9	256.376	1.15231
	54	Acetoin	3-羟基-2-丁酮(M)	C513860	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	720.5	175.562	1.07562
	55	Acetoin	3-羟基-2-丁酮(D)	C513860	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	721.5	175.947	1.33144
	64	2-Butanone	2-丁酮	C78933	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	549.4	131.856	1.24588
	67	2-Propanone	丙酮	C67641	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.1	442.9	107.812	1.11575
	81	2-Hexanone	2-己酮(M)	C591786	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	775.9	196.82	1.18689
	82	2-Hexanone	2-己酮(D)	C591786	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	775.3	196.607	1.50103
	17	beta-Ocimene	$\beta$ -罗勒烯	C13877913	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1053.0	421.917	1.22156
烯类	20	Limonene	柠檬烯(D)	C138863	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1024.0	380.245	1.30177
	21	Limonene	柠檬烯(M)	C138863	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1024.8	381.381	1.21726
	73	alpha-Pinene	$\alpha$ -蒎烯	C80568	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	930.7	286.085	1.21822
	26	2-Pentylfuran	2-正戊基呋喃	C3777693	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138.2	996.3	340.466	1.25593
杂环类	37	2-Acetylfuran	2-乙酰基呋喃	C1192627	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.1	911.4	270.115	1.11527
	47	2-Methylthiophene	2-甲基噻吩	C554143	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	98.2	802.7	209.274	1.04465
	58	2-Ethylfuran	2-乙基呋喃	C3208160	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96.1	657.5	156.28	1.30748
酸类	69	Acetic acid	冰醋酸	C64197	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.1	588.7	140.726	1.05139
	74	3-Methylbutanoic acid	异戊酸	C503742	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	827.0	221.45	1.21944
硫	83	Dimethyl sulfide	二甲基硫	C75183	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	62.1	468.4	113.557	0.96118

注: 根据软件内置的NIST 2014气相保留指数数据库与 G.A.S.的IMS 迁移时间数据库, 可以明确匹配定性的挥发性物质共63种, 包括醛类21种、醇类13种、酯类10种、酮类9种、烯类3种、杂环类4种、酸类2种及1种硫类。

队(11号样品)中丁酸丁酯、2-甲基噻吩、乙酸乙酯、2-甲基丁醇、戊醛、丙酮、乙醇、二甲基硫醚等物质的含量较高; 南糯水河寨(12号样品)中香茅醇、 $\beta$ -罗勒烯、2-戊基呋喃等物质的含量较高; 曼因新寨(4号样品)、曼迈(8号样品)与南糯新路茶样的(10号样品)差异图谱相似, 都是醛类和酯类良种挥发性组分含量较高, 主要是庚醛、己醛、丙酸丁酯、水杨酸甲酯、2-甲基己醛、乙酸丁酯、丙酸乙酯、3-甲基-1-戊醇等物质的含量较高, 曼因新寨毛茶、曼迈晒青毛茶与南糯新路晒青毛茶来自于3个不同的乡镇, 曼迈与南糯新路地理位置很近, 两个样品挥发性组分非常相似。但曼因新寨(4号样品)、曼迈(8号样品)与南糯新路茶样(10号样品)地理位置间隔很远, 却有相似的挥发性组分, 综上可知, 不同产区晒青毛茶挥发性组分在类别及含量上都有一定的差异。

#### 2.4 晒青毛茶样品的主成分分析

由图4可知, 本次试验的12份晒青毛茶样品可以分为两大组, 其中, 曼因新寨(4号样品)、曼迈(8号样品)与南糯新路茶样(10号样品)为B组, 剩

下的9份样品为A组。两组样品的挥发性组分具有较大的差异, 再次说明勐海县3个乡镇的晒青毛茶在挥发性有机组分之间没有明显的乡镇聚集性。

### 3 讨论与结论

西双版纳州勐海县格朗和乡、布朗山乡、勐宋乡均是晒青毛茶的主要产地, 三个乡镇在地理位置上比较接近, 由PCA分析结果可知各个乡镇之间的晒青毛茶样品没有明显的乡镇聚集性, 每一个地区的茶都有特殊的挥发性组分物质, 进而形成勐海县“一山一味”的感官品质特征。晒青毛茶的挥发性组分是多种物质协调作用的复杂体系, 其种类及含量是一个复杂的动态变化的过程, 前人研究认为儿茶素类生化成分变异系数很高<sup>[30]</sup>, 会受茶树品种、树龄<sup>[26]</sup>、修剪方式<sup>[27]</sup>、加工工艺、储存条件等多种因素影响。根据GC-IMS结果可知, 勐海县晒青毛茶样品的主要挥发性香气物质包括醇类、醛类、酮类、酯类、烯类、杂环类等, 这与前人研究结果一致, 但此次试验中检出的醛类物质种类高于醇类物质, 可能是因为GC-IMS技术对醛类物质的检测灵敏度极高, 可以把不同性质

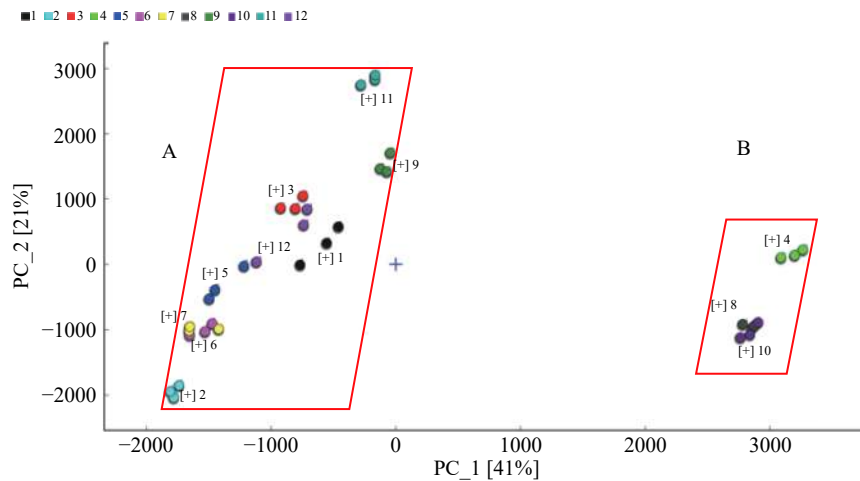


图 4 12 组样品的 PCA(主成分分析)图

Fig.4 Analysis of PCA in 12 tea samples

和浓度的单体和二聚体区分开来,也可能是因为各种检测技术对挥发性组分的分类方法不一致导致。

本次试验发现布朗山乡曼因道坎的茶样醛、醇、酮、酯等挥发性组分种类和含量都很高,格朗和乡帕真茶样和勐宋乡曼迈河边寨茶样的醛类物质含量很高,而格朗和乡南糯山石头一队的茶样酯类挥发性组分很丰富,这些新发现为认识和开发利用勐海县晒青毛茶资源提供了理论依据。此外,尚未发现其他学者采用 GC-IMS 技术检测勐海县的晒青毛茶挥发性香气物质,本实验说明使用 GC-IMS 技术,可以快速对茶叶样品进行分离鉴定,定性比较不同产地之间的样品挥发性物质差异。但是,本文只对样品进行了定性比较,对于各地区样品不同挥发性香气物质的具体含量还需继续探索。

通过本实验可知,来自于相同产地的晒青毛茶,其香气物质也有一定的差异。即便是非常著名的茶叶产地,其覆盖范围内也有挥发性香气物质较差的茶叶,进一步说明单纯从茶叶产地来判断茶叶品质的好坏是不可行的。当然,要全面判断茶叶品质,需要从结合智能仪器和人体感官,从茶叶外形和内质(内含成分、香气、滋味)两个方面分析,结合样品的挥发性物质具体含量综合判断,这也是课题组后期实验的方向。

#### 参考文献

- [1] 夏丽飞,梁名志,王丽,等. 勐海晒青茶品质化学研究[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(16): 239-244.
- [2] Zhou B, Ma C, Wu T, et al. Classification of raw Pu-erh teas with different storage time based on characteristic compounds and effect of storage environment[J]. *LWT*, 2020, 133: 1-28.
- [3] Choi S, Kim I, Dhungana S K, et al. Effect of extraction temperature on physicochemical constituents and antioxidant potentials of Pu-erh tea[J]. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 2019, 51(6): 584-591.
- [4] 罗斯瀚,陈婷,何继燕,等. 高压脉冲电场促进普洱生茶醇类香气的作用研究[J]. *西南农业学报*, 2016, 29(3): 683-688.
- [5] 官兴丽,肖海军,梁俊涛,等. 云南西双版纳7个产地大树茶

(晒青毛茶)品质分析[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(28): 297-303.

- [6] 宁井铭,曾新生,张正竹,等. 云南不同地区普洱晒青毛茶品质差异性研究[J]. *安徽农业大学学报*, 2010, 37(1): 1-4.
- [7] 谢志英,黄立文,王秀华,等. 云南大叶种茶不同品种儿茶素组分含量分析[J]. *中国农学通报*, 2014, 19(30): 146-150.
- [8] 郭刚军,彭春秀,何享,等. 云南晒青毛茶提取物抗氧化活性研究[J]. *中国食品学报*, 2013, 13(8): 42-48.
- [9] 郑起帆. 基于<sup>1</sup>H-NMR 的四个茶山普洱生茶代谢组学研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2016.
- [10] 蔡丽,梁名志,夏丽飞,等. HPLC 法测定勐海县晒青毛茶儿茶素单体含量的研究[J]. *湖南农业科学*, 2014(1): 21-23.
- [11] 田小军,王杰,邓宇杰,等. 不同贮藏时间普洱生茶的特征性香气成分分析[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(12): 194-202.
- [12] 刘敏,胡成芸,陆绎玮. 普洱茶香气成分研究进展[J]. *中国茶叶加工*, 2013, 4(2): 38-41.
- [13] Wu Y, Lv S, Wang C, et al. Comparative analysis of volatiles difference of Yunnan sun-dried Pu-erh green tea from different tea mountains: Jingmai and Wuliang mountain by chemical fingerprint similarity combined with principal component analysis and cluster analysis[J]. *Chemistry Central Journal*, 2016, 10(1): 1-11.
- [14] 游鸿婷. 人工光源干燥对晒青绿茶品质影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [15] 赵苗苗,杨如兵,吕才有. 基于电子鼻及 GC-MS 技术对临沧晒青毛茶香气成分的对比研究[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(2): 113-122.
- [16] He W, Wen H, Fang R, et al. Application of GC-IMS in detection of food flavor substances[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 545(1): 1-7.
- [17] Contreras M D M, Jurado C N, Arce L, et al. A robustness study of calibration models for olive oil classification: Targeted and non-targeted fingerprint approaches based on GC-IMS[J]. *Food Chemistry*, 2019, 288: 315-324.
- [18] Drees C, Vautz W, Liedtke S, et al. GC-IMS headspace analyses allow early recognition of bacterial growth and rapid pathogen differentiation in standard blood cultures[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(21): 9091-9101.
- [19] Liu D Y, Bai L, Xi F, et al. Characterization of Jinhua ham

- aroma profiles in specific to aging time by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Meat Science*, 2020, 5(4): 1-7.
- [20] Tian X, Li Z J, Chao Y Z, et al. Evaluation by electronic tongue and headspace-GC-IMS analyses of the flavor compounds in dry-cured pork with different salt content[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 1-10.
- [21] 陈鑫郁, 贺金娜, 陈通, 等. 气相色谱离子迁移谱联用技术在食用植物油品质检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(2): 396-401.
- [22] Liedtke S, Zampolli S, Etmí I, et al. Hyphenation of a MEMS based pre-concentrator and GC-IMS[J]. *Talanta*, 2019, 191: 141-148.
- [23] 刘亚芹, 王辉, 黄建琴, 等. GC-IMS 在绿茶挥发性物质定性分析中的应用[J]. *中国茶叶加工*, 2020(1): 55-59.
- [24] 林若川, 邓榕, 许丽蓉. 基于 GC-IMS 技术的绿茶风味鉴别方法可行性的研究[J]. *广东化工*, 2017, 44(23): 19-21.
- [25] 江津津, 谢佩桦, 任芳, 等. 基于气相离子迁移谱和顶空固相微萃取的新会柑普茶的风味分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(12): 214-220.
- [26] 金文刚, 陈小华, 耿敬章, 等. 基于气相-离子迁移谱分析不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 43(5): 231-237.
- [27] Lorene A, Mariana A V D C, You W, et al. Optimizing the extraction of bioactive compounds from pu-erh tea (*Camellia sinensis* var. *assamica*) and evaluation of antioxidant, cytotoxic, antimicrobial, antihemolytic, and inhibition of  $\alpha$ -amylase and  $\alpha$ -glucosidase activities[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 31-39.
- [28] Enkai W, Tingting Z, Chao T, et al. Theabrownin from Pu-erh tea together with swinging exercise synergistically ameliorates obesity and insulin resistance in rats[J]. *European Journal of Nutrition*, 2020, 59(5): 1937-1950.
- [29] 李浩, 谭英智, 陈柱涛, 等. 云南大叶种晒青毛茶提取物对产毒黄曲霉生长及产毒的影响[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(11): 101-106.
- [30] 杨雪梅, 刘莹亮, 李家华, 等. 基于 PCA 和聚类分析方法对云南不同茶区晒青毛茶生化成分分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 42(3): 236-240.