

陈倩莲, 刘仕章, 占仕权, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 鉴定 4 种武夷岩茶关键呈香物质 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(14): 296–303. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090092

CHEN Qianlian, LIU Shizhang, ZHAN Shiquan, et al. Identification of Four Kind Key Aroma Components of Wuyi Rock Tea Based on HS-SPME-GC-MS and OAV[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(14): 296–303. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090092

· 分析检测 ·

基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 鉴定 4 种武夷岩茶关键呈香物质

陈倩莲¹, 刘仕章², 占仕权³, 潘冠均¹, 刘宝顺⁴, 高峰⁵, 郝志龙^{1,*}

(1. 福建农林大学园艺学院, 福建福州 350002;

2. 武夷山市福亭茶业有限公司, 福建南平 354306;

3. 武夷山市幔亭岩茶研究所, 福建南平 354301;

4. 武夷山市茶业局, 福建南平 354399;

5. 福建省农业农村厅种植业技术推广总站, 福建福州 350003)

摘要: 本研究采用顶空固相微萃取-气质联用 (Headspace-Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 技术鉴定 4 个武夷岩茶品种的挥发性物质, 通过主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 与香气活度值 (Odor Activity Value, OAV) 相结合筛选其关键呈香物质。结果表明, 4 个品种共检测出已知挥发性物质 303 种, 包括酯类、吡咯类、醇类、碳氢化合物类、酮类、烷类、醛类等, 其中酯类、醇类挥发性物含量相对较高; PCA 分析筛选出 55 种 VIP>1 的挥发性物质, OAV 分析筛选出 29 种挥发性物质, 结合 VIP>1 且 OAV>1 共筛选出 17 种特征挥发性物质; 将 17 种特征挥发性物质聚类分析, 发现 2-正戊基呋喃、吡嗪、反式-紫罗兰酮、乙酸苯乙酯、顺式-3-己烯醇苯甲酸酯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、香叶基丙酮、苯乙醛、己酸己酯、苯乙腈、异丁香酚是形成大红袍香气特征的重要成分; α -法呢烯、香叶醇是形成肉桂香气特征的重要成分; α -法呢烯、(反,反) 3,5-辛二烯-2-酮是形成黄化肉桂香气特征的重要成分; 芳樟醇、正戊酸是形成水仙茶香气特征的重要成分。本研究为解析不同品种武夷岩茶的特征香气及品质调控提供参考。

关键词: 武夷岩茶, 挥发性物质, 顶空固相微萃取-气质联用 (HS-SPME-GC-MS), 主成分分析 (PCA), 香气活度值 (OAV)

中图分类号: S571.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)14-0296-08

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090092



Identification of Four Kind Key Aroma Components of Wuyi Rock Tea Based on HS-SPME-GC-MS and OAV

CHEN Qianlian¹, LIU Shizhang², ZHAN Shiquan³, PAN Guanjin¹, LIU Baoshun⁴, GAO Feng⁵, HAO Zhilong^{1,*}

(1. College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Wuyishan Futing Tea Industry Co., Ltd., Nanping 354306, China;

3. Wuyishan Manting Rock-essence Tea Research Institute, Nanping 354301, China;

4. Wuyishan Tea Industry Bureau, Nanping 354399, China;

5. Planting Technology Promotion Station, Fujian Provincial Department of Agriculture and Countryside, Fuzhou 350003, China)

收稿日期: 2022-09-13

基金项目: 国家现代农业 (茶叶) 产业技术体系建设专项资金项目 (CARS-19); 福建省现代农业 (茶叶) 产业技术体系专项 (闽财指 [2021]637 号); 香型武夷岩茶加工关键工艺及配套技术研究与应用 (2022R1009001); 福建农林大学茶产业链科技创新与服务体系建设项目 (K1520005A06); 福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金 (FJZTF03)。

作者简介: 陈倩莲 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工工程与品质调控研究, E-mail: 1048240119@qq.com。

*** 通信作者:** 郝志龙 (1979-), 男, 副教授, 研究方向: 茶叶加工工程与装备, E-mail: haozhilong@126.com。

Abstract: In this study, headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to identify the volatile substances of four Wuyi rock teas varieties, and the key aroma components were screened by principal component analysis (PCA) and aroma activity value (OAV). The results showed that 303 kinds of known volatile substances were detected in four Wuyi rock teas varieties by GC-MS, including esters, pyrrole, alcohols, hydrocarbons, ketones, alkanes, aldehydes, etc. The relative contents of esters and alcohols were higher than others. 55 volatile substances with VIP>1 were screened by PCA analysis, 29 volatile substances were screened by OAV analysis. Based on VIP>1 values and OAV>1 analysis, a total of 17 characteristic volatiles were identified. Meantime, the clustering analysis results showed that 2-n-pentylfuran, indole, trans violet ketone, phenylethyl acetate, cis-3-hexenol benzoate, 6-methyl-5-hepten-2-one, geranyl acetone, phenylacetaldehyde, hexyl caproate, phenylacetonitrile and isoeugenol might be the characteristic volatiles that form the different aroma profile of dahongpao. α -Farnesene and geraniol might be the characteristic components that form the different aroma of Rougui. α -Farnesene, (trans, trans) 3,5-octadiene-2-one might be the characteristics of Huanghua Rougui. Linalool and n-valeric acid might be the characteristics of Shuixian. These results would provide a reference for analyzing the characteristic aroma and quality control of Wuyi rock teas.

Key words: Wuyi rock tea; volatile substances; headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS); principal component analysis (PCA); odor activity value (OAV)

武夷岩茶是中国传统名茶,属于乌龙茶类,产于福建省武夷山市。因其香气馥郁、滋味醇厚,具有独特的“岩韵”备受消费者青睐^[1-2]。香气是评定武夷岩茶品质的重要指标之一,也是影响消费者购买的关键因素^[3]。岳翠男等^[4]采用 HS-SPME-GC-MS(顶空固相微萃取-气质联用)鉴定浮梁红茶的挥发性成分,通过 OAV(香气活度值)与 PCA(主成分分析)相结合筛选其关键呈香物质;马敬宜^[5]、杨霁虹等^[6]基于 HS-SPME/GC-MS 和 OAV 分析了黄山地区不同茶树品种红茶香气的差异及春季信阳红茶关键呈香化合物;Wang 等^[7]结合 SBSE/GC-MS(搅拌棒吸附萃取-气质联用)、GC-O(气相色谱嗅觉测定)、OAV 和初步香气重组实验,阐明龙井茶中的关键香气成分;张传海^[8]、王鹏杰等^[9]采用 HS-SPME-GC-MS 技术分析三个不同产地武夷岩茶“水仙”品种鲜叶的挥发性组分及大红袍、铁罗汉、白鸡冠、奇兰等 4 个品种的武夷岩茶香气成分的差异;Yang 等^[10]结合 HS-SPME/GC-MS、GC-O 及 OAV 技术分析武夷岩茶碳焙过程中与美拉德反应有关的芳香活性物质香气活性成分的变化和差异;邱晓红等^[11]采用质子传递反应-飞行时间质谱仪(Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry, PTR-TOFMS)与 GC-MS 技术对不同品种武夷岩茶(水仙、肉桂)香气成分进行分析,结果表明不同品种的武夷岩茶品质差异明显。大红袍、肉桂、水仙是武夷岩茶的三大代表,但关于这 3 种乌龙茶特征性挥发成分的系统比较、鉴别研究尚不多见。因此,本研究以大红袍、肉桂、黄化肉桂及水仙 4 个品种制成的武夷岩茶为材料,采用顶空固相微萃取结合气-质联用(HS-SPME-GC-MS)技术、PCA(主成分分析)及香气活度值(OAV)对其香气物质进行鉴定和分析,旨在鉴别这 4 种武夷岩茶中的特征香气成分,探明其呈香物质基础,为武夷岩茶品种特征香气解析及品质调控提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试茶样为大红袍(DHP)、幔亭肉桂(MRG)、黄化肉桂(HRG)、幔亭水仙(MRG) 由福建武夷山市幔亭岩茶研究所提供;癸酸乙酯色谱纯(纯度 $\geq 99.8\%$) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

7890B 气相色谱仪 美国安捷伦科技公司;Pegasus HT 飞行时间质谱仪 美国 LECO 公司;PDMS/DVB 萃取针 美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 感官审评方法 参照 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》中乌龙茶的感官审评法重点对香气进行感官审评,由 3 位专业评茶师对香气进行描述与评分(百分制)。

1.2.2 茶样前处理 将茶叶样品研磨成过 60 目筛的均匀粉末,称取 2.00 g 置于 20 mL 顶空瓶中,加入 108.12 $\mu\text{g/kg}$ 癸酸乙酯($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$)溶液 1 μL 作为内标物,参考李炫烨^[12]、林冬纯等^[13]的方法采用 HS-SPME 测定挥发性成分,同时各样品等量混合制成质量控制样品(QC),数据采集时每隔 5 个样品加入 1 个 QC 样品,以检测仪器的稳定性。所有实验均重复 3 次。

1.2.3 检测条件 GC 条件:萃取针 PDMS/DVB,孵化温度 80 $^{\circ}\text{C}$,孵化时间 31 min,萃取时间 60 min,解吸附时间 5 min。色谱柱 Restek Rxi-5Sil MS capillary column(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 275 $^{\circ}\text{C}$;载气氦气,流速 1.5 mL/min;程序升温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,15 $^{\circ}\text{C}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5min;不分流进样。

MS 条件:离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,电子能 70 eV;质谱检测器电压:1530 V;采集速率:10 spectra/s;质量范围:30~500 u;质谱数据采集时间 200 s。

1.2.4 定性定量和 OAV 分析 GC-MS 数据检测结

果通过 NIST11 谱库进行检索比对实验得到的质谱图,解析图谱后找出匹配度大于 90% 的物质作为鉴定标准。每种挥发性物质浓度根据内标物峰面积按式(1)计算;挥发性物质 OAV 值按式(2)计算^[14-15]。

$$\text{香气成分质量浓度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{\text{各成分的峰面积}}{\text{内标物的峰面积}} \times \text{内标物的质量浓度} \quad \text{式(1)}$$

$$\text{OAV} = \frac{\text{香气成分质量浓度}}{\text{香气阈值}} \quad \text{式(2)}$$

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 对数据进行归类、作图;采用 SPSS 25.0 统计软件对数据进行方差分析;采用 SIMCA-P 14.1 软件进行主成分分析;采用 TBtools 软件作图。

2 结果与分析

2.1 4 种武夷岩茶香气感官品质

4 种武夷岩茶的香气感官品质结果如表 1 所示,DHP 样品花香馥郁,得分最高;MRG 样品呈现花果香,香气浓郁持久,得分仅次于 DHP 样品;HRG 花香强度低于 MRG;MSX 样品的品种香显,香气浓郁清长。

2.2 4 种武夷岩茶总挥发性物质分析

4 种武夷岩茶通过 GC-MS 共检出 635 种挥发性化合物,其中已知挥发性物质 303 种,包括酯类 51 种,吡咯类 15 种,醇类 25 种,碳氢化合物类 44

表 1 4 种武夷岩茶香气感官品质

Table 1 Sensory quality of aroma on four kinds of Wuyi rock teas

样品	评语	评分(分)
DHP	花香馥郁、香气幽远	96
MRG	花果香显、浓郁持久	94
HRG	花香较显、清高悠长	91
MSX	品种香显、浓郁清长	92

种,酮类 47 种,烷类 63 种,醛类 20 种,酸类 8 种,杂氧化合物 5 种,其他化合物 25 种。DHP、MRG、HRG、MSX 挥发性物质总量分别为 6783.65、3278.88、2908.92、2674.8964 $\mu\text{g/kg}$ 。结合图 1、图 2

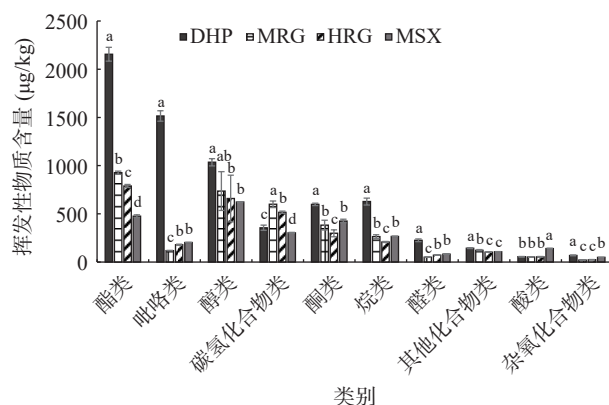


图 1 4 种武夷岩茶挥发性物质分类

Fig.1 Effect of classification of volatile substances of four kinds of Wuyi rock teas

注:同行不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

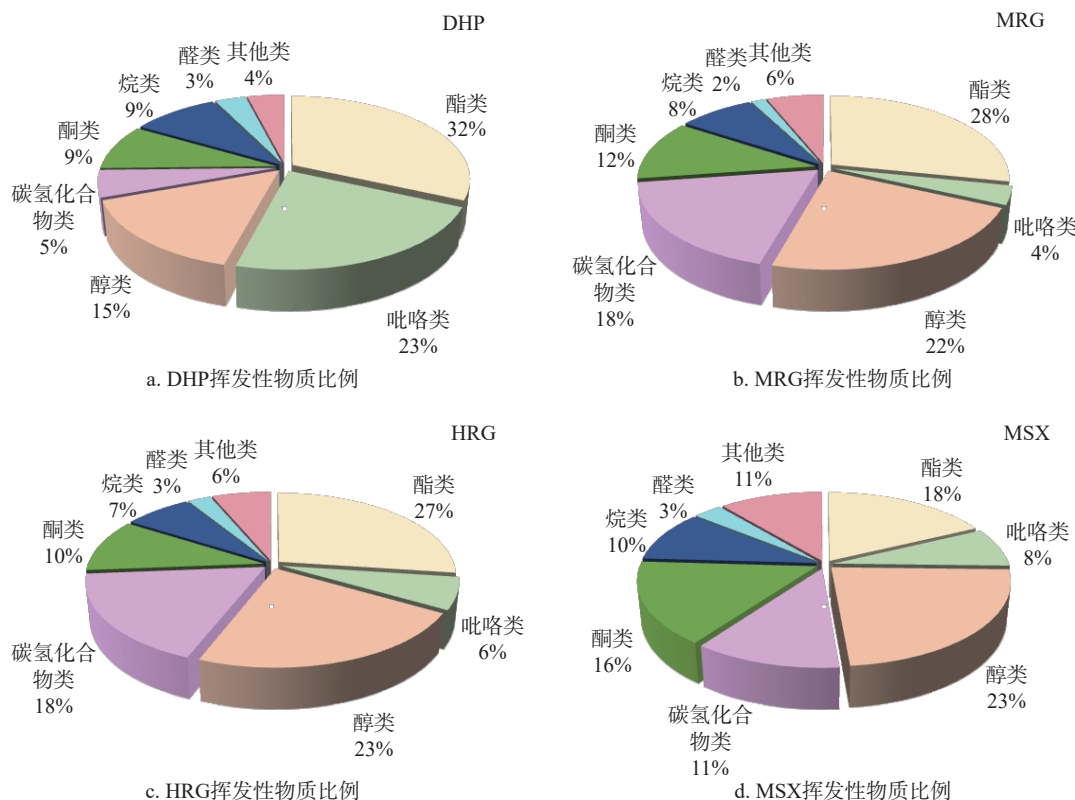


图 2 4 种武夷岩茶挥发性物质的比例

Fig.2 Proportion of volatile substances of four kinds of Wuyi rock teas

可知,酯类和醇类在 4 种武夷岩茶中含量较高,酯类在 DHP、MRG、HRG 样品中均占主导地位,比例最高,MSX 样品中比例含量最高的是醇类。除酯类和醇类外,MRG、HRG、MSX 中碳氢化合物类含量较高,而 DHP 样品吡咯类含量较高,碳氢化合物类含量较低。DHP 样品中酯类、吡咯类、酮类、烷类、醛类、杂氧化合物类和其他化合物类的含量均显著 ($P<0.05$) 高于 MRG、HRG、MSX。MRG 和 HRG 挥发性物质含量占比较高的均是醇类、酯类和碳氢化合物类,且已知挥发性物质比例接近,与黄毅彪等^[16]研究的肉桂品种相对含量较高的挥发性物质类别一致,已知挥发性物质比例接近可能是由于 MRG 与 HRG 都是肉桂品种。可见,酯类和吡咯类物质是 DHP 的主要挥发性物质,酯类和醇类物质是 MRG 和 HRG 的主要挥发性物质,醇类物质是 MSX 的主要挥发性物质。

2.3 4 种武夷岩茶已知挥发性物质差异分析

正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)作为一种有监督的多元判别分析统计方法,可有效筛选关

键标志性差异物质^[17-18]。4 种武夷岩茶挥发性物质 OPLS-DA 得分图如图 3 所示。对 4 种武夷岩茶样品逐一进行 OPLS-DA 内部两两判别分析,除了两个肉桂茶样,其他茶样在 95% 置信区间内均分布不同区域,表明它们之间存在显著差异。按 VIP 值从大到小排列,筛选出 55 种 VIP>1 的已知挥发性物质如表 2 所示,其中,52 种挥发性物质在 4 个样品间存在显著性差异($P<0.05$)。

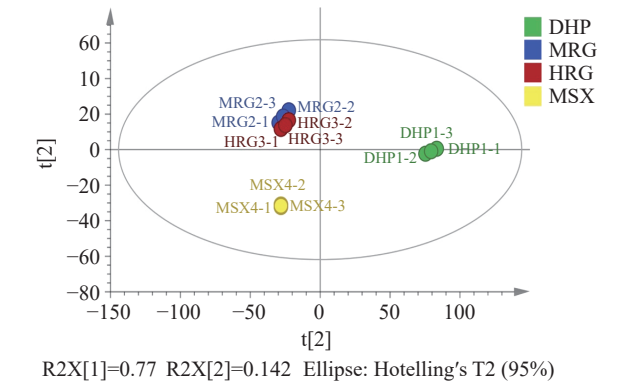


图 3 4 种武夷岩茶挥发性物质 OPLS-DA 得分图
Fig.3 OPLS-DA scores of four kinds of Wuyi rock teas volatile substances

表 2 4 种武夷岩茶 VIP>1 的挥发性物质(μg/kg)
Table 2 Volatile substances with VIP>1 in four kinds of Wuyi rock teas (μg/kg)

编号	挥发性物质名称	CAS	VIP值	DHP	MRG	HRG	MSX
1	α-法呢烯	502-61-4	4.89	155.21±23.16 ^c	380.73±11.58 ^a	311.70±6.22 ^b	121.18±1.72 ^d
2	己酸叶醇酯	31501-11-8	4.84	722.45±30.52 ^a	419.12±9.58 ^b	316.06±8.68 ^c	111.78±1.34 ^d
3	吡嗪	120-72-9	4.76	1092.88±36.30 ^a	—	—	107.15±0.59 ^b
4	苯乙醇	60-12-8	3.89	804.53±26.98 ^a	65.74±0.25 ^b	88.47±1.88 ^b	31.49±0.72 ^c
5	二氢芳樟醇	29957-43-5	3.65	15.82±0.96 ^d	133.12±1.17 ^a	64.54±2.25 ^c	72.82±0.23 ^b
6	茉莉内酯	25524-95-2	3.21	15.15±13.28 ^c	78.11±56.35 ^{ab}	24.98±0.38 ^{bc}	89.36±2.77 ^a
7	正戊酸	109-52-4	2.95	—	—	—	87.71±3.33 ^a
8	苯乙腈	140-29-4	2.57	260.79±11.90 ^a	50.29±0.28 ^c	88.55±2.41 ^b	25.13±0.46 ^d
9	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	28564-83-2	2.54	31.12±0.26 ^a	25.19±3.83 ^b	—	17.51±1.16 ^c
10	2,2-二甲基丙酸-2-苯基乙酯	67662-96-8	2.53	—	26.44±0.26 ^b	50.65±1.40 ^a	8.13±0.05 ^c
11	2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢吡喃-3-醇	14049-11-7	2.40	11.86±0.62 ^d	85.33±0.43 ^a	64.58±1.58 ^b	20.67±0.24 ^c
12	反式-橙花叔醇	40716-66-3	2.33	32.05±0.84 ^b	229.28±207.20 ^{ab}	256.84±231.89 ^{ab}	338.29±5.15 ^a
13	2,5-二甲基-壬烷	17302-27-1	2.28	15.70±0.88 ^c	16.95±0.47 ^b	—	20.90±0.62 ^a
14	B-硝基苯乙烷	6125-24-2	2.25	244.66±10.02 ^a	13.42±13.42 ^b	—	—
15	顺-α,α-5-三甲基-5-乙炔基四氢化呋喃-2-甲醇	5989-33-3	2.18	12.74±0.53 ^d	73.56±0.85 ^a	62.05±2.13 ^b	17.91±0.12 ^c
16	香叶醇	106-24-1	2.17	30.50±1.30 ^c	51.86±1.36 ^a	32.78±0.55 ^b	25.80±0.09 ^d
17	己酸己酯	6378-65-0	2.16	250.12±10.30 ^a	87.01±1.24 ^b	68.27±1.77 ^c	40.15±0.26 ^d
18	5-甲基-1,2,5,6-四氢吡啶-2-酮	uk	1.96	11.76±4.40 ^a	15.47±0.06 ^a	—	—
19	金合欢烯	18794-84-8	1.94	29.58±1.58 ^c	43.41±0.82 ^b	47.52±0.94 ^a	11.98±0.06 ^d
20	二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	1.87	89.01±1.32 ^a	60.43±1.15 ^c	45.59±0.46 ^d	73.98±7.24 ^b
21	N-乙基琥珀酰亚胺	2314-78-5	1.83	48.09±1.72 ^a	34.21±0.36 ^c	20.38±0.11 ^d	40.41±0.79 ^b
22	6-氮杂双环[3.2.1]辛烷	279-85-6	1.79	2.98±2.98 ^b	11.50±0.22 ^a	—	12.51±0.17 ^a
23	2-甲基十七烷	1560-89-0	1.77	160.39±4.64 ^a	3.39±0.09 ^b	5.64±0.11 ^b	4.60±0.05 ^b
24	芳樟醇	78-70-6	1.77	28.14±1.60 ^d	43.29±0.71 ^b	34.29±1.03 ^c	64.82±0.58 ^a
25	吡嗪	274-40-8	1.75	—	31.82±0.99 ^a	32.11±0.96 ^a	—
26	己酸反-2-己烯酯	53398-86-0	1.74	149.59±6.02 ^a	62.43±0.95 ^b	54.58±1.18 ^c	24.05±0.14 ^d
27	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯	25152-85-6	1.68	151.81±1.12 ^a	18.41±0.52 ^b	13.67±0.13 ^c	9.60±0.38 ^d
28	(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	19945-61-0	1.67	6.50±6.50 ^c	32.04±0.60 ^a	21.62±0.52 ^b	3.42±0.07 ^c
29	1-十六烯	629-73-2	1.58	21.94±1.36 ^b	23.00±18.60 ^b	34.19±1.14 ^b	52.95±0.18 ^a

续表 2

编号	挥发性物质名称	CAS	VIP值	DHP	MRG	HRG	MSX
30	顺-3-己烯酸顺-3-己烯酯	61444-38-0	1.52	28.06±1.19 ^a	28.37±0.78 ^a	23.33±0.44 ^b	2.82±0.12 ^c
31	丁酸苯乙酯	103-52-6	1.47	112.45±3.88 ^a	8.34±0.14 ^c	13.81±0.34 ^b	4.05±0.11 ^d
32	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	1.44	—	19.46±0.17 ^b	30.45±0.69 ^a	16.65±0.36 ^c
33	(顺,反)- α -法呢烯	28973-98-0	1.41	18.15±1.01 ^a	10.88±0.24 ^b	—	—
34	新植二烯	504-96-1	1.41	7.61±0.18 ^c	15.22±0.56 ^a	7.68±0.02 ^c	11.16±0.36 ^b
35	2,6,8-三甲基癸烷	62108-26-3	1.39	10.39±0.56 ^b	6.53±0.16 ^d	12.88±0.41 ^a	7.96±0.30 ^c
36	(反,反)3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	1.39	8.33±0.47 ^b	7.88±6.17 ^b	15.65±0.39 ^a	6.97±0.11 ^b
37	2-正戊基呋喃	3777-69-3	1.32	48.23±4.07 ^a	18.25±0.98 ^c	19.80±0.45 ^c	39.45±0.36 ^b
38	顺-3-己烯基丁酯	16491-36-4	1.30	12.52±0.77 ^b	14.62±0.25 ^a	7.60±0.01 ^c	4.94±0.09 ^d
39	顺式-3-己烯醇2-甲基丁酸酯	53398-85-9	1.28	40.21±2.32 ^a	25.57±0.41 ^b	15.07±0.51 ^d	18.34±0.03 ^c
40	苯甲酸己酯	6789-88-4	1.27	88.32±2.25 ^a	9.83±0.41 ^b	7.79±0.10 ^b	9.22±0.36 ^b
41	香叶基丙酮	3796-70-1	1.19	91.59±2.17 ^a	31.33±0.68 ^d	39.78±0.72 ^b	33.88±0.81 ^c
42	顺式茉莉酮	488-10-8	1.16	12.65±0.69 ^a	8.30±0.16 ^b	13.33±0.30 ^a	7.01±0.25 ^c
43	三丁酸甘油酯	60-01-05	1.14	22.35±1.02 ^c	27.67±3.75 ^b	25.24±3.12 ^b	39.68±0.36 ^a
44	丙位己内酯	695-06-7	1.14	68.47±2.58 ^a	17.70±0.32 ^d	26.55±0.65 ^b	21.49±0.06 ^c
45	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	1.13	105.99±6.71 ^a	41.76±1.18 ^b	44.38±1.49 ^b	43.78±0.85 ^b
46	2-氯-3-甲基丁烷	631-65-2	1.09	5.83±0.32 ^a	5.31±0.11 ^b	—	—
47	乙酸苯乙酯	103-45-7	1.09	53.35±2.55 ^a	—	6.29±0.20 ^b	1.04±1.04 ^c
48	4-己烯酸	35194-36-6	1.06	—	2.25±2.25 ^b	6.57±0.45 ^a	—
49	异丁香酚	97-54-1	1.04	24.47±0.30 ^a	2.19±0.05 ^c	9.13±0.06 ^b	—
50	棕榈酸甲酯	112-39-0	1.04	65.29±0.31 ^a	11.86±0.13 ^c	12.52±0.09 ^c	15.75±2.16 ^b
51	2-庚酮	110-43-0	1.03	29.58±2.63 ^a	12.24±0.36 ^c	12.07±0.29 ^c	24.41±0.70 ^b
52	1-甲基-2-哌啶甲醇	20845-34-5	1.03	—	4.07±0.05 ^a	—	4.26±0.13 ^a
53	异戊酸己酯	10032-15-2	1.03	23.54±1.32 ^a	12.91±0.11 ^c	7.96±0.25 ^d	16.43±0.00 ^b
54	反式-紫罗兰酮	79-77-6	1.01	54.27±1.50 ^a	19.55±0.48 ^c	15.54±0.33 ^d	25.17±0.59 ^b
55	苯乙醛	122-78-1	1.01	40.67±2.74 ^a	4.75±0.24 ^c	11.82±0.36 ^b	5.33±5.00 ^c

注:同行不同字母表示差异显著($P<0.05$),—表示未检出。

由表 2 可知,4 种武夷岩茶的挥发性成分含量和比例差异较大,样品 DHP、MRG、HRG、MSX 中 VIP>1 的挥发性物质含量在 100 $\mu\text{g/kg}$ 以上的分别有 12、4、3、4 种。其中,MRG 和 HRG 样品均以己酸叶醇酯(果香、清香)的含量最高(316.06~419.12 $\mu\text{g/kg}$);DHP 样品含量最高的是吡嗪(烘烤香、樟脑香,1092.88 $\mu\text{g/kg}$),但在 MRG 和 HRG 样品未检出;MSX 样品含量最高的是反式-橙花叔醇(清香、果香,338.29 $\mu\text{g/kg}$)。己酸叶醇酯(果香、清香)、 α -法呢烯(花香)在 4 个样品中均有较高含量;具有果香的反式-橙花叔醇在 MRG、HRG、MSX 中含量较高。这与王梦琪等^[19]研究认为 α -法呢烯、吡嗪等是普遍存在于乌龙茶中的关键呈香物质略有差异,说明不同品种间的挥发性物质差异较大。

2.4 4 种武夷岩茶特征性呈香物质分析

OAV 是挥发性化合物质量浓度与其气味阈值的比值,用于评估挥发性化合物对茶叶样品香气的贡献。一般认为,OAV ≥ 1 的挥发性化合物对整体香气的贡献较大,OAV>10 的挥发性化合物则被确定为重要香气成分^[20-21]。对已知挥发性物质 OAV 值进行计算,筛选出 29 种 OAV>1 的挥发性物质(表 3),其中 DHP、MRG、HRG、MSX 样品分别筛选 27、16、22、21 种。进一步筛选 OAV>10 的挥发性化合物,反式-紫罗兰酮、反,顺-2,6-壬二烯醛、 α -紫罗兰

酮、(反,反)3,5-辛二烯-2-酮在四个样品中 OAV 值均大于 10;反式-橙花叔醇在样品 MRG、HRG、MSX 中的 OVA 值均大于 10;己酸戊酯在样品 DHP 和 MSX 中的 OVA 值均大于 10;乙酸苯乙酯在样品 DHP 和 HRG 中的 OVA 值均大于 10,除此之外,DHP 样品中 OAV>10 的挥发性物质有正辛醛、雪松醇、吡嗪、1-辛烯-3-醇;MSX 样品中正戊酸、芳樟醇的 OAV 值在 10 以上,可见这些挥发性物质为各样品特征香气的重要成分。这与前人^[11,22-24]的研究认为反-橙花叔醇、紫罗兰酮类物质、芳樟醇等是武夷水仙的主要香气成分,反-橙花叔醇等是武夷肉桂的主要香气成分的结果相似。

结合表 2、表 3,进一步筛选出 VIP>1 且 OAV>1 的挥发性物质共 17 种,被认为是 4 个样品的特征挥发性物质,包括顺式-3-己烯醇苯甲酸酯、 α -法呢烯、吡嗪、正戊酸、苯乙腈、反式-橙花叔醇、香叶醇、己酸己酯、芳樟醇、(反,反)3,5-辛二烯-2-酮、2-正戊基呋喃、香叶基丙酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、乙酸苯乙酯、异丁香酚、反式-紫罗兰酮、苯乙醛。

基于热图可视化层次聚类分析 17 种特征挥发性物质(图 4),结果表明,共有 11 种挥发性物质被确定为 DHP 样品中的特征挥发性成分,以花香成分占主导,甜香、果香为辅,包括 2-正戊基呋喃(果香)、吡嗪(烘烤香、樟脑)、反式-紫罗兰酮(花香)、乙酸苯乙

表 3 4 种武夷岩茶 OAV>1 的挥发性物质

Table 3 Volatile substances with OAV>1 in four kinds of Wuyi rock teas

编号	挥发性物质名称	阈值(μg/kg) [25-33]	OAV值				香型
			DHP	MRG	HRG	MSX	
1	2-甲基吡嗪	1.8	7.50	1.91	2.79	1.89	坚果等烘烤食品味
2	α -紫罗兰酮	0.4	44.83	21.92	11.58	28.37	木香、紫罗兰香气
3	β -环柠檬醛	3	2.34	1.40	1.13	1.92	青草香
4	1-辛烯-3-醇	1	10.04	2.59	3.04	6.32	蘑菇香、柑橘味
5	2,5-二甲基吡嗪	20	2.83	1.06	1.22	1.31	—
6	正庚醇	3	1.13	<1	<1	<1	草香
7	正己醛	7	4.39	<1	1.23	1.67	木香、清香、水果香
8	月桂烯	1.2	<1	4.59	4.14	2.41	花香、果香
9	正辛醛	0.1	18.02	<1	1.70	5.07	油脂、柑橘味
10	雪松醇	0.5	15.06	<1	1.38	<1	杉木花香
11	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯	106	1.43	<1	<1	<1	花香
12	反, 顺-2,6-壬二烯醛	0.02	130.22	60.52	77.86	66.89	—
13	己酸戊酯	0.05	13.12	7.62	5.34	10.18	—
14	α -法呢烯	87	1.78	4.38	3.58	1.39	花香
15	吡嗪	100	10.93	<1	<1	1.07	烧焦、樟脑
16	正戊酸	0.36	<1	<1	<1	243.65	发酵味的酸气
17	苯乙腈	60	4.35	<1	1.48	<1	辛辣
18	反式-橙花叔醇	10	3.20	22.93	25.68	33.83	清香、果香
19	香叶醇	7.5	4.07	6.91	4.37	3.44	玫瑰花香、甜果香
20	己酸己酯	40	6.25	2.18	1.71	1.00	青刀豆香气及果香
21	芳樟醇	6	4.69	7.21	5.72	10.80	花香、果香
22	(反, 反)3,5-辛二烯-2-酮	0.15	55.52	52.51	104.31	46.48	—
23	2-正戊基呋喃	6	8.04	3.04	3.30	6.57	果香
24	香叶基丙酮	60	1.53	<1	<1	<1	花香香气, 略带甜蜜玫瑰香韵
25	6-甲基-5-庚烯-2-酮	50	2.12	<1	<1	<1	甜香、果香
26	乙酸苯乙酯	0.25	213.42	<1	25.17	4.17	花香、蜜甜香
27	异丁香酚	10	2.45	<1	<1	<1	甜香
28	反式-紫罗兰酮	0.007	7753.31	2792.23	2219.54	3595.14	花香
29	苯乙醛	6.3	6.46	<1	1.88	<1	花香、清香

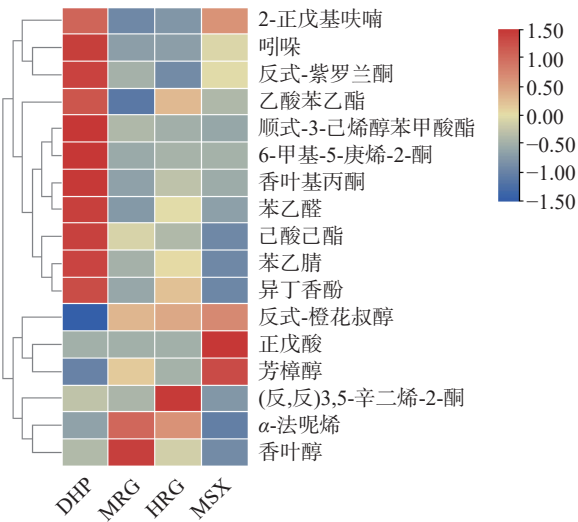


图 4 4 种武夷岩茶特征挥发性物质热图

Fig.4 Heat map of characteristic volatile substances of four kinds of Wuyi rock teas

酯(花香、蜜甜香)、顺式-3-己烯醇苯甲酸酯(花香)、6-甲基-5-庚烯-2-酮(甜香、果香)、香叶基丙酮(花香香气, 略带甜蜜玫瑰香韵味)、苯乙醛(花香、清香)、

己酸己酯(青刀豆香气及果香)、苯乙腈(辛辣)、异丁香酚(甜香); α -法呢烯(花香)、香叶醇(玫瑰花香、甜果香)被确定为 MRG 样品的特征性物质, 以花香、果香为主; α -法呢烯(花香)、(反,反)3,5-辛二烯-2-酮(甜香)被确定为 HRG 样品的特征性物质, 以花香、甜香为主; 芳樟醇(花香、果香)、正戊酸(发酵味的酸气)被确定为 MSX 样品的特征性物质, 以花香、果香为主。以上结果与审评结果相一致, 香气特征可能与各样品的特征性挥发成分密切相关, 有研究表明不同茶树品种的香型特征不同^[34]。这可能是由于不同品种的武夷岩茶香气物质含量和比例存在差异, 是不同品种武夷岩茶特征香气的物质基础。

3 结论

GC-MS 结合 PCA、OAV 分析 4 种武夷岩茶的挥发性物质, 共检测出已知挥发性物质 303 种, 包括酯类、吡咯类、醇类、碳氢化合物类、酮类、烷类、醛类等, 其中酯类、醇类挥发性物质含量较高。主成分分析(PCA)筛选出 55 种 VIP>1 的挥发性物质, 结合 OAV 分析筛选出 17 种特征挥发性物质(OAV>1), 其中 2-正戊基呋喃、吡嗪、反式-紫罗兰

酮、乙酸苯乙酯、顺式-3-己烯醇苯甲酸酯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、香叶基丙酮、苯乙醛、己酸己酯、苯乙腈、异丁香酚是 DHP 样品香气特征的重要成分; α -法呢烯、香叶醇是形成 MRG 样品香气特征的重要成分; α -法呢烯、(反,反)3,5-辛二烯-2-酮是形成 HRG 样品香气特征的重要成分;芳樟醇、正戊酸是形成 MSX 样品香气特征的重要成分。研究结果对不同品种武夷岩茶的特征性风味解析及品质调控具有一定的理论和实践指导意义。今后可在此基础上联合广泛靶向代谢组学技术对挥发性代谢物的合成深入研究,以揭示不同品种香气品质的形成机制。

参考文献

- [1] CHEN S, LIU H, ZHAO X, et al. Non-targeted metabolomics analysis reveals dynamic changes of volatile and non-volatile metabolites during oolong tea manufacture[J]. *Food Res Int*, 2020, 128: 108778.
- [2] 陈倩莲,王芳,陈百文,等.环境湿度对大红袍做青品质的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 593-598. [CHEN Qianlian, WANG Fang, CHEN Baiwen, et al. Effect of environmental humidity on the quality of Dahongpao green[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2022, 13(2): 593-598.]
- [3] 毕婉君,郑玉成,柳镇章,等.乌龙茶 ATD-GC-MS 检测方法优化及不同等级肉桂乌龙茶香气成分分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 243-251. [BI W J, ZHENG Y C, LIU Z Z, et al. Optimization of ATD-GC-MS detection method of Oolong tea and analysis of aroma components of different grades of cinnamon oolong tea[J]. *Food Science*, 2022, 43(12): 243-251.]
- [4] 岳翠男,秦丹丹,李文金,等.基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 鉴定浮梁红茶关键呈香物质[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(9): 251-258. [YUE C N, QIN D D, LI W J, et al. Identification of key aroma compounds in Fuliang black tea based on HS-SPME-GC-MS and OAV[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(9): 251-258.]
- [5] 马敬宜,姚衡斌,赵仁亮.基于 HS-SPME/GC-MS 和 OAV 对春季信阳红茶关键呈香化合物分析[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(14): 189-198. [MA J Y, YAO H B, ZHAO R L. Analysis of key aroma compounds in spring Xinyang black tea based on HS-SPME/GC-MS and OAV[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(14): 189-198.]
- [6] 杨霁虹,周汉琛,刘亚芹,等.基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 分析黄山地区不同茶树品种红茶香气的差异[J]. *食品科学*, 2022, 43(16): 235-241. [YANG J H, ZHOU H C, LIU Y Q, et al. Analysis of aroma difference of black tea of different tea varieties in Huangshan area based on HS-SPME-GC-MS and OAV[J]. *Food Science*, 2022, 43(16): 235-241.]
- [7] WANG M Q, MA W J, SHI J, et al. Characterization of the key aroma compounds in Longjing tea using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), and aroma recombination[J]. *Food Research International*, 2020, 130: 108908.
- [8] 张传海,金晓怀,林志奎,等.武夷岩茶水仙茶青挥发性成分的 HS-GC/MS 分析[J]. *武夷学院学报*, 2021, 40(12): 1-6. [ZHANG C H, JIN X B, LIN Z L, et al. HS-GC/MS analysis of volatile components of Wuyi rock tea narcissus tea[J]. *Journal of Wuyi University*, 2021, 40(12): 1-6.]
- [9] 王鹏杰,张丹丹,邱晓红,等.基于 GC-MS 和电子鼻技术的武夷岩茶香气分析[J]. *福建茶叶*, 2017, 39(1): 16-18. [WANG P J, ZHANG D D, QIU X H, et al. Aroma analysis of Wuyi rock tea based on GC-MS and electronic nose technology[J]. *Fujian Tea*, 2017, 39(1): 16-18.]
- [10] YANG P, WANG H, CAO Q, et al. Aroma-active compounds related to Maillard reaction during roasting in Wuyi rock tea[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022: 104954.
- [11] 邱晓红,张丹丹,韦航,等.基于 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 技术的武夷水仙和武夷肉桂香气特征分析[J]. *天然产物研究与开发*, 2018, 30(7): 1195-1201. [QIU X H, ZHANG D D, WEI H, et al. Analysis of aroma characteristics of Wuyi Narcissus and Wuyi cinnamon based on ptr-tof-ms and GC-MS[J]. *Natural Product Research and Development*, 2018, 30(7): 1195-1201.]
- [12] 李炫烨,陈思,刘毓婕,等.基于顶空固相微萃取-气相色谱-飞行时间质谱联用技术分析固样方法对茶叶挥发性成分的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(16): 257-263, 270-271. [LI X Y, CHEN S, LIU Y J, et al. Analysis of the effect of solid sample method on volatile components of tea based on headspace solid phase microextraction gas chromatography time of flight mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2022, 48(16): 257-263, 270-271.]
- [13] 林冬纯,魏子淳,谭艳婷,等.不同干燥温度对萎凋叶压制白茶饼品质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(15): 109-116. [LIN D C, WEI Z C, TAN Y P, et al. Effect of different drying temperatures on the quality of white tea cake pressed from withered leaves[J]. *Food Science*, 2022, 43(15): 109-116.]
- [14] 郭建军,周艺,王小英,等.贵州不同产区代表绿茶的品质特征及香气组分分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(5): 78-84, 92. [GUO J J, ZHOU Y, WANG X Y, et al. Analysis of quality characteristics and aroma components of representative green tea from different production areas in Guizhou[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(5): 78-84, 92.]
- [15] 王彩楠,何理琴,陈福城,等.武夷岩茶挥发性香气组成及沸水浸提下的释放规律[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(12): 309-318. [WANG C N, HE L Q, CHEN F C, et al. Volatile aroma composition of Wuyi rock tea and its release rule under boiling water extraction[J]. *Chinese Journal of Food*, 2018, 18(12): 309-318.]
- [16] 黄毅彪,林燕萍,刘宝顺,等.武夷岩茶“肉桂”与其副产品黄片香气品质差异分析[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(6): 155-161. [HUANG Y B, LIN Y P, LIU B S, et al. Analysis on the difference of aroma quality between Wuyi rock tea "Cinnamon" and its by-product, Huangpian[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(6): 155-161.]
- [17] LIU W, CHEN Y, LIAO R, et al. Authentication of the geographical origin of Guizhou green tea using stable isotope and mineral element signatures combined with chemometric analysis[J]. *Food Control*, 2021, 125: 107954.
- [18] SU D, HE J J, ZHOU Y Z, et al. Aroma effects of key volatile compounds in Keemun black tea at different grades: HS-SPME-GC-MS, sensory evaluation, and chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131587.
- [19] 王梦琪,朱荫,张悦,等.茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(23): 341-349. [WANG M Q, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Research progress of key aroma components in tea volatile components[J]. *Food Science*, 2019, 40(23): 341-349.]
- [20] GUO X, SCHWAB W, HO C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both

GC-MS and GC-IMS[J]. Food Chemistry, 2022, 376: 131933.

[21] HU W, WANG G, LIN S, et al. Digital evaluation of aroma intensity and odor characteristics of tea with different types—Based on OAV-splitting method[J]. Foods, 2022, 11(15): 2204.

[22] 嵇伟彬, 刘盼盼, 许勇泉, 等. 几种乌龙茶香气成分比较研究[J]. 茶叶科学, 2016, 36(5): 523–530. [JI W B, LIU P P, XU Y Q, et al. Comparative study on aroma components of several oolong teas[J]. Tea Science, 2016, 36(5): 523–530.]

[23] XU K, TIAN C, ZHOU C, et al. Non-targeted metabolomics analysis revealed the characteristic non-volatile and volatile metabolites in the Rougui Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*) from different culturing regions[J]. Foods, 2022, 11(12): 1694.

[24] YANG P, WANG H, CAO Q Q, et al. Aroma-active compounds related to Maillard reaction during roasting processing in Wuyi rock tea[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 115(9): 104954.

[25] 舒畅, 余远斌, 肖作兵, 等. 新、陈龙井茶关键香气成分的 SPME/GC-MS/GC-O/OAV 研究[J]. 食品工业, 2016, 37(9): 279–285. [SHU C, SHE Y B, XIAO Z B, et al. SPME/GC-MS/GC-O/OAV study on key aroma components of new and Chen Longjing tea[J]. Food Industry, 2016, 37(9): 279–285.]

[26] 李大雷, 翁彦如, 杜丽平, 等. 电子鼻和气质联用法分析普洱茶香气成分[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(3): 237–245. [LI D L, WENG Y R, DU L P, et al. Analysis of aroma components of Pu'er tea by electronic nose and GC-MS[J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(3): 237–245.]

[27] 蒋青香. 白芽奇兰茶叶关键香气成分的鉴定及其茶粉香气品质的研究[D]. 厦门: 集美大学, 2020. [JIANG Q X. Identification of key aroma components of white bud Chilan tea and study on aroma quality of tea powder[D]. Xiamen: Jimei University, 2020.]

[28] ZENG L, FU Y, HUANG J, et al. Comparative analysis of

volatile compounds in tieguanyin with different types based on HS-SPME-GC-MS[J]. Foods, 2022, 11(11): 1530.

[29] 张珍珍, 杨远帆, 孙浩, 等. 3 种清香型铁观音挥发性成分及香味特征[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2016, 21(3): 175–183.

[ZHANG Z Z, YANG Y F, SUN H, et al. Volatile components and flavor characteristics of three fragrant Tieguanyin[J]. Journal of Jimei University (Natural Science Edition), 2016, 21(3): 175–183.]

[30] 卢丹敏, 巢瑾, 银飞燕, 等. 单丛茶香气物质基础分析[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 288–296. [LU D M, CHAO J, YIN F Y, et al. Basic analysis of aroma substances in single cluster tea[J]. Food Science, 2022, 43(8): 288–296.]

[31] 崔继来, 周洁, 周倩倩, 等. 信阳毛尖茶品质成分分析[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2022, 35(2): 259–268. [CUI J L, ZHOU J, ZHOU Q Q, et al. Analysis of quality components of Xinyang Maojian tea[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2022, 35(2): 259–268.]

[32] 肖作兵, 王红玲, 牛云蔚, 等. 基于 OAV 和 AEDA 对工夫红茶的 PLSR 分析[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 242–249. [XIAO Z B, WANG H L, NIU Y W, et al. PLSR analysis of Gongfu black tea based on OAV and AEDA[J]. Food Science, 2018, 39(10): 242–249.]

[33] 孙国昊, 刘玉兰, 连四超, 等. 油菜籽品种对浓香菜籽油风味及综合品质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 190–197. [SUN G H, LIU Y L, LIAN S C, et al. Effect of rapeseed varieties on flavor and comprehensive quality of Luzhou flavor rapeseed oil[J]. Food Science, 2022, 43(8): 190–197.]

[34] 陈荣冰, 张方舟, 黄福平, 等. 丹桂与名优乌龙茶品种香气特征比较[J]. 茶叶科学, 1998(2): 35–40. [CHEN R B, ZHANG F Z, HUANG F P, et al. Comparison of aroma characteristics between Dangui and famous oolong tea[J]. Tea Science, 1998(2): 35–40.]