

黄藩, 张厅, 刘晓, 等. 四川黑茶的特征香气成分分析 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(12): 328–336. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070344

HUANG Fan, ZHANG Ting, LIU Xiao, et al. Analysis of Characteristic Aroma Components of Sichuan Dark Tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(12): 328–336. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070344

· 分析检测 ·

四川黑茶的特征香气成分分析

黄藩¹, 张厅^{1,*}, 刘晓¹, 王小萍¹, 唐晓波^{1,*}, 王云¹, 李春华¹, 夏陈²

(1.四川省农业科学院茶叶研究所, 四川成都 610011;

2.四川省农业科学院农产品加工研究所, 四川成都 610066)

摘要:以四川省 15 个有代表性的黑茶产品为研究对象, 采用顶空固相微萃取法 (headspace solid-phase micro-extraction, HS-SPME) 结合气相色谱-质谱技术 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析香气成分, 并通过感官审评, 研究了四川黑茶香气成分上的差异。结果表明: 四川黑茶的香气以陈香为主, 部分样品有糯米香、甜香、烟味、酸气等其它特征; 分析鉴定出 121 种香气成分, 烯类 (5.41%~42.38%)、醛类 (7.26%~19.97%)、酮类 (6.68%~39.26%) 和醇类 (14.03%~27.06%) 化合物的占比较高。通过主成分分析 (principal component analysis, PCA), 从 32 个共性香气成分中提取了 7 个主成分, 累积贡献率达到 84.27%; β -紫罗酮、1-辛烯-3-醇、2,3-二氢-2,2,6-三甲基-5,6-环氧- β -紫罗兰酮、香叶基丙酮、3,5-辛二烯酮 (E,E)、反-2-辛烯醛、2-正戊基呋喃等特征香气成分, 是呈现浓纯陈香的主要物质。通过相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 评价四川黑茶的香气成分对风味特征的贡献率, 发现 (E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇、香叶基丙酮、 α -紫罗兰酮和 1-辛烯-3-醇的 ROAV 值大于 1, 对四川黑茶香气特征的形成贡献较大。该研究可为四川黑茶的特征香气形成研究及品质评价提供理论参考。

关键词:四川黑茶, 香气成分, 主成分分析, 相对气味活度值

中图分类号: S571.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)12-0328-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070344



本文网刊:

Analysis of Characteristic Aroma Components of Sichuan Dark Tea

HUANG Fan¹, ZHANG Ting^{1,*}, LIU Xiao¹, WANG Xiaoping¹, TANG Xiaobo^{1,*}, WANG Yun¹,
LI Chunhua¹, XIA Chen²

(1. Tea Research Institute, Sichuan Agricultural Sciences, Chengdu 610011, China;

2. Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Sichuan Academy of Agricultural Sciences,
Chengdu 610066, China)

Abstract: The volatile aroma compounds of 15 representative dark tea products in Sichuan Province were analyzed by sensory evaluation and headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in this study. The results showed that "stale flavor" were the main aromatic aroma type of Sichuan dark tea, other tea samples had glutinous rice aroma, sweet, sour gas and smoky, which were typical of dark tea. A total of 121 aroma components were detected in the dark teas, and the major aroma compounds were alkenes (5.41%~42.38%), aldehydes (7.26%~19.97%), ketones (6.68%~39.26%) and alcohols (14.03%~27.06%). 7 principal components were extracted from the 32 common aroma components by principal component analysis (principal component analysis, PCA) and the total contribution attained 84.27%. Characteristic aroma components included β -ionone, 1-octen-3-ol, 2,3-dihydro-2,2,6-trimethyl-5,6-epoxy- β -ionone, geranylacetone, 3,5-octadienone (E,E), trans-2-octenal, 2-n-pentylfuran, which played important roles in the aromatic characteristics of strong and pure "stale flavor" of Sichuan dark tea. Relative odor activity value

收稿日期: 2022-08-02

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目 (2021YFN0093); 四川省财政自主创新专项 (2022ZZCX054); 四川省农业科学院 1+9 揭榜挂帅项目 (1+9KJGG007); 国家现代农业 (茶) 产业体系绿茶加工岗位 (CARS-23)。

作者简介: 黄藩 (1989-), 女, 硕士研究生, 助理研究员, 研究方向: 茶叶加工与栽培, E-mail: 474844276@qq.com。

*** 通信作者:** 张厅 (1986-), 男, 硕士研究生, 副研究员, 研究方向: 茶叶加工与审评, E-mail: 441077871@qq.com。

唐晓波 (1978-), 男, 硕士研究生, 研究员, 研究方向: 茶叶加工与科技管理, E-mail: 26232611@qq.com。

(ROAV) was used to evaluate the contribution of aroma components to flavor characteristics of Sichuan dark tea. It was found that the ROAV values of (E,E)-2, 4-heptadienal, linalool, geraniyl acetone, α -ionone and 1-octene-3-ol were greater than 1. The above components made great contributions to the formation of aroma characteristics of Sichuan dark tea. This study could provide a theoretical reference for research on characteristic aroma formation and quality evaluation of Sichuan dark tea.

Key words: Sichuan dark tea; aroma components; principal component analysis; relative odor activity value

黑茶是我国六大传统茶类之一,加工的基本流程包括杀青、揉捻、渥堆、干燥及精制等。各茶区形成了雅安藏茶、邛崃黑茶、安化黑茶、六堡茶、泾渭茯茶、普洱熟茶等多种花色的黑茶产品。因产地、工艺差别以及销区人们喜好的差异,不同地域的黑茶具有各自的特征,比如香气特征包括陈香、菌花香、糯米香、槟榔香、烟焦味等多种风格^[1]。香气特征一定程度上决定了茶叶品质的高低和消费市场的定价,是茶叶研究领域的热点^[2-4]。分析化学、食品学、统计学、心理学、生理学等学科与传统感官评价多维度密切结合^[5-6],电子鼻分析技术、气相色谱-嗅闻法(GC-O)、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪(HS-SPME-GC-MS)技术^[7]、气相色谱-离子迁移谱联用技术(GC-IMS)^[8]等广泛应用于茶叶香气的研究。

“四川黑茶”是四川省境内所产黑茶的统称,生产历史悠久,曾经专销康藏地区的康砖、金尖,以及专销川西北松潘、理县等地的方包,都是四川黑茶的主要产品。近年来,随着黑茶保健功能的揭示^[9-11],四川黑茶的消费市场逐渐扩大,为满足消费者对健康和口感的多样化需求,各种工艺革新层出不穷^[12-13],使得市场上的产品繁多、风格各异。因缺乏系统研究,四川黑茶的香气辨识度并不高,使得其风格特征及优势不够清晰,一定程度上影响了四川黑茶的品质定位及品牌建设。因此,对四川不同花色的黑茶香气进行系统研究,具有重要意义。

本研究对 15 个有代表性的四川黑茶产品的香气成分进行了比较研究,本研究采用了 15 个有代表性的四川黑茶产品,利用顶空固相微萃取气相色谱-串联质谱法(HS-SPME-GC-MS/MS)结合主成分分析(PCA)和相对气味活度值(relative odoractivity value, ROAV)分析四川黑茶的香气成分及其风味贡献程度;研究四川黑茶之间的香气差异,并结合感官审评结果,寻找特征性呈香物质,对确定四川黑茶标准化的特征,推广四川黑茶都有非常重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

15 个有代表性的黑茶样品 于 2021 年收集自成都大西南茶城,均由四川省茶叶企业生产,具体茶样信息见表 1 所示。

手动 SPME 进样器和 50/30 μm DVB/CAR/PD-MS 固相微萃取头 美国 Supeclo 公司; GC-MS 气相色谱质谱联用仪 Agilent 7890A/5975C; DGH-

表 1 四川黑茶样品信息

Table 1 Sample information of dark teas produced from Sichuan Province

样品编号	产品类型	企业品牌
H-1	2018年康砖	郎赛茶业
H-2	2018年康砖	蔡龙茶业
H-3	2018年康砖	周公山茶业
H-4	2018年康砖	雅安茶厂
H-5	2018年康砖	和龙茶业
H-6	2018年康砖	兄弟友谊
H-7	2018年康砖	山雅茶业
H-8	2018年康砖	西康茶业
H-9	2018年康砖	荣经塔山茶业
H-10	2018年金尖	吉祥茶业
H-11	2018年金尖	和龙茶业
H-12	2018年邛崃黑茶	花秋茶业
H-13	2018年邛崃黑茶	金川茶业
H-14	2018年邛崃黑茶	碧海茶业
H-15	2018年邛崃黑茶	文君茶业

9008 型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司; Master S15 型纯水仪 上海和泰仪器有限公司; Milli-RO PLUS 30 纯水机 法国 Millipore 公司。

1.2 感官审评分析方法

具有高级评茶员资格的 3 名审评员,按 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》对茶叶香气品质进行密码评分审评。

1.3 香气成分分析

HS-SPME 前处理:称取 10.0 g 磨碎茶样,加入 10 μL 浓度 100 $\mu\text{g/mL}$ 的癸酸乙酯和 100 mL 沸腾蒸馏水,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中平衡 5 min 后,将萃取头插入锥形瓶,在茶汤液面上空吸附 40 min,在 GC-MS 进样口于 220 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 5 min。

检测方法 GC-MS 条件:程序升温参数:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,最后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min。进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$ 。脉冲不分流,进样 1 μL ,载气为高纯氦气(99.999%),柱流速:1.5 mL/min。色谱-质谱接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ 。离子化方式:EI。电子能量:70 eV。扫描质量范围 50~500 m/z ^[14]。

定性与定量:各组分分别用 NIST08 标准谱库进行检索匹配,碎片比对,并结合相关文献报道、各成分的相对保留时间等进行定性。定量按峰面积归一

化法计算各组分的相对含量。

1.4 相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV)

参数 ROAV_{stan} 设定对样品风味贡献最大成分^[15]: ROAV_{stan}=100。

其他的成分(A)对应 ROAV 值计算:

$$ROAV = \frac{C\%_A}{C\%_{stan}} \times \frac{T_{stan}}{T_A} \times 100$$

式中: C%_A、T_A 为各香气成分的相对百分含量和对应的感觉阈值; C%_{stan}、T_{stan} 分别为对样品风味贡献最大组分的相对百分含量和感觉阈值。

1.5 数据处理

每组试验数据重复测定 3 次。采用 Excel 软件分析数据并绘制表格, SPSS19.0 软件进行 PCA 分析。

2 结果与分析

2.1 四川黑茶的感官品质分析

四川黑茶的制作原料嫩度普遍较老, 多为一芽三四叶以上。且各厂家制作工艺存在差别, 所以四川黑茶的品质风格各异。由表 2 可知, 香气风格多样, 除了浓纯度有区别, 包括陈香、糯米香、焦甜、酸气、烟味等多种香型特征。由叶底可知, 相比传统四川黑茶, 15 个样品的原料嫩度较高。

样品 11 具有糯米香, 样品 H-1 和 H-15 带烟气, 样品 H-4、H-7、H-12、H-14 带酸气, 样品 H-3、H-4、H-6、H-13 带陈香, 样品 H-5、H-8 带甜味, 样品 H-9 的浓纯度较差, 欠纯。

2.2 四川黑茶的香气成分分析

15 个样品共检测出香气物质 121 种, 包括烯类 27 种, 醛类 19 种, 醇类 22 种, 酯类 12 种, 酸类 4 种, 醚类 2 种, 酮类 22 种, 酚类 4 种, 含氧(呋喃)类化合物 2 种, 含氮化合物 3 种, 苯系类化合物 3 种。各样品的香气物质数量见表 3, 样品 H-2 的香气数量最多, 为 76 种, 样品 H-13 数量最少, 为 61 种。各样品的香气数量较多的物质种类为烯类、醛类、酮类、

表 2 四川黑茶感官审评结果

Table 2 Sensory evaluation results for dark teas produced from Sichuan province

样品编号	香气浓度	特征香型	叶底
H-1	浓尚纯	带烟	一芽二三叶, 叶底嫩较匀稍有嫩茎, 黄褐
H-2	平正	—	一芽三四叶, 叶底尚嫩软有嫩茎, 乌褐稍花
H-3	浓较纯	略有陈香	一芽二三叶, 叶底尚嫩匀有嫩茎, 较乌褐
H-4	尚纯正	微酸, 略有陈香	一芽三四叶, 叶底尚匀, 多碎叶片, 黄褐稍花
H-5	浓较纯	带焦甜香	一芽二三叶, 叶底尚嫩, 有茎梗, 乌褐
H-6	较浓纯	陈香显	一芽二三叶, 叶底叶张稍硬, 多茎梗, 乌褐稍花
H-7	尚纯	略酸	一芽二三叶, 叶底较嫩匀, 有茎梗, 乌褐
H-8	浓尚纯	稍甜	一芽二三叶, 叶底叶张尚软, 有茎梗, 黄褐、乌褐夹杂
H-9	欠纯	—	一芽二三叶, 叶底嫩尚匀, 有嫩茎, 较乌褐稍花。
H-10	尚浓纯	—	一芽三四叶, 叶底尚嫩, 有嫩茎, 黄褐
H-11	尚浓	有糯米香	一芽四五叶, 叶底尚软, 有茎梗, 乌褐
H-12	尚浓纯	有酸气	一芽二三叶, 叶底嫩尚匀, 有嫩茎, 黄褐
H-13	平正	有陈香	一芽二三叶, 叶底嫩软, 有嫩茎, 乌褐
H-14	较浓纯	带酸气	一芽二三叶, 叶底嫩较匀, 乌褐
H-15	浓较纯	略烟	一芽二三叶, 叶底尚嫩匀, 黄褐

酯类和醇类。

由表 4 可知, 不同类型的香气物质占总香气物质的比例也存在一定差异, 15 个样品中各类香气物质占比为: 烯类占比 5.41%~42.38%, 醛类占比 7.26%~19.97%, 酮类占比 6.68%~39.26%, 醇类占比 14.03%~27.06%, 酸类占比 1.01%~8.19%, 酯类占比 4.84%~13.71%, 醚类占比 0~9.07%, 苯系类占比 2.05%~6.53%, 酚类占比 0~3.44%, 含氧(呋喃)化合物占比 0.36%~3.37%, 含氮化合物占比 0~2.16%。样品 H-1、H-2、H-3、H-8、H-11、H-15 的香气中为烯类化合物占比最高; 样品 H-7、H-12、H-14 的香气中为醇类化合物占比最高; 样品 H-4、H-5、H-6、H-9、H-10、H-13 的香气中为酮类化合物占比最高。

烯类物质中含量最高成分是柠檬烯, 且样品 H-

表 3 四川黑茶样品的香气成分的数量(种)

Table 3 Aromatic components and their numbers in dark teas produced from Sichuan Province (kinds)

化合物	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15
烯类化合物	11	13	20	8	8	7	6	14	12	6	12	8	8	7	13
醛类化合物	13	15	13	16	16	14	14	15	14	14	13	13	11	17	15
醇类化合物	16	15	17	15	16	15	16	14	14	16	15	15	15	17	14
酯类化合物	5	7	3	7	4	5	4	2	5	5	4	4	5	5	6
酸类化合物	4	3	2	4	2	4	4	4	4	4	2	4	4	4	4
酚类化合物	2	3	0	2	3	1	4	3	1	3	3	2	1	2	2
醚类化合物	1	2	0	0	1	0	0	0	1	2	2	0	0	0	0
酮类化合物	12	13	11	18	15	13	17	16	17	16	15	16	13	14	13
苯系类化合物	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
含氧(呋喃)类化合物	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
含氮化合物	4	0	1	1	1	1	0	0	0	2	2	1	0	1	3
合计	72	76	71	75	70	64	69	72	72	72	72	67	61	71	74

表 4 四川黑茶样品中香气类别及其相对含量(%)

Table 4	Aroma components category and their relative contents in dark teas produced from Sichuan Province (%)														
化合物	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15
烯类化合物	25.14	23.21	42.38	6.23	12.12	17.11	5.74	26.47	24.81	5.41	30.55	13.07	19.95	25.18	33.57
醛类化合物	13.17	17.52	9.83	19.84	19.97	16.87	16.79	15.17	16.23	16.88	7.26	16.08	15.17	14.28	10.15
醇类化合物	21.01	15.63	15.71	10.31	25.44	18.25	24.15	14.03	17.85	18.04	27.06	22.09	18.00	25.66	15.95
酯类化合物	6.79	9.35	6.99	13.71	9.17	9.44	10.44	4.84	5.09	9.79	9.93	11.99	10.59	6.96	9.46
酸类化合物	6.94	2.46	2.92	6.22	2.02	5.76	8.19	5.79	3.13	7.50	1.01	6.77	7.31	4.45	5.00
酚类化合物	1.02	1.64	0.00	1.22	1.51	0.35	1.20	1.40	0.26	1.16	3.44	0.51	0.43	0.56	0.44
醚类化合物	0.40	1.69	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.45	1.88	9.07	0.00	0.00	0.00	0.00
酮类化合物	19.64	21.02	18.30	39.26	24.85	26.76	30.05	26.81	24.98	34.21	6.68	26.17	23.27	16.56	16.77
苯系类化合物	3.25	5.95	3.30	2.05	2.87	4.56	2.21	4.46	4.67	3.15	3.17	2.09	3.93	5.26	6.53
含氧(呋喃)类化合物	0.64	3.37	0.84	0.79	1.39	0.80	1.23	1.14	2.37	0.79	0.79	0.89	1.35	0.36	0.67
含氮化合物	2.16	0.00	0.13	0.38	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.94	1.05	0.34	0.00	0.56	1.45

14 和 H-15 的含量高达 17.49%、20.68%。具有树脂香的(1S)-(-)- β -蒎烯^[16]仅在样品 H-1 中检测,含量高达 7.54%。除此以外,具有花果香气味^[16]的 γ -松油烯、长叶烯、 α -顺-香柠檬烯、 α -摩尔烯、 α -姜黄烯、 β -倍半水芹烯、 α -合金欢烯、去氢白菖烯等烯类

物质含量较高。醛类物质中含量较高的有正己醛、(E)-2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、2,4-庚二烯醛、苯甲醛、1-乙基-1H-吡咯-2-羧醛、 β -环柠檬醛、2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛等。已知烯醛类物质与黑茶的“菌花香”有关^[17],其它醛类物质多体现为青草味、花

表 5 四川黑茶样品中共有香气组分及其相对含量(%)

Table 5	Common aroma components and their relative contents in dark teas produced from Sichuan Province (%)														
化合物	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15
柠檬烯	9.38	10.33	3.33	2.59	6.16	13.58	3.88	12.42	14.46	2.96	12.60	8.14	7.23	17.49	20.68
正己醛	0.83	2.20	1.04	1.06	2.06	1.94	1.73	2.23	3.13	1.49	0.10	2.00	1.30	0.91	0.34
(E)-2-庚烯醛	0.31	0.31	0.29	0.39	1.11	0.53	0.62	1.08	1.05	1.05	1.26	1.47	1.39	0.88	0.76
反-2-辛烯醛	0.11	1.34	0.36	0.97	0.63	0.51	0.82	0.56	1.57	0.79	0.76	0.94	0.93	0.32	0.30
(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.70	3.25	0.69	2.16	1.01	0.94	0.66	0.82	1.54	1.41	0.49	1.33	1.23	0.68	0.72
苯甲醛	2.42	2.71	3.30	3.32	3.52	3.56	3.57	2.03	1.44	2.39	0.64	3.21	2.92	2.09	1.15
β -环柠檬醛	0.71	1.37	0.62	0.61	2.16	1.80	1.14	0.99	0.81	1.31	0.86	1.23	1.75	1.28	0.90
2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	1.28	1.28	0.50	0.36	1.83	1.50	1.24	1.46	0.87	1.80	0.62	1.49	1.37	1.49	0.74
2-苯基乙醇	4.38	0.49	0.54	0.71	6.14	0.82	1.77	2.40	0.98	1.40	0.37	4.00	0.86	3.38	4.53
顺-2-戊烯-1-醇	1.16	1.63	1.48	1.22	1.71	2.41	1.75	1.22	1.78	3.03	0.10	1.88	1.56	1.12	0.95
氧化芳樟醇I	0.96	1.02	1.30	0.56	1.22	0.63	2.19	0.91	1.05	1.32	3.04	0.99	0.78	1.56	0.36
芳樟醇	2.56	2.00	3.14	2.85	4.83	2.41	1.98	0.50	6.27	1.39	4.08	0.96	3.43	1.34	1.15
α -松油醇	1.71	0.86	0.92	0.11	0.87	1.73	0.59	1.30	0.54	0.61	1.01	0.55	0.88	0.98	0.43
1-辛烯-3-醇	0.94	0.91	0.58	0.11	0.92	1.05	1.29	0.80	0.64	1.33	0.62	1.42	0.85	0.66	0.37
苯甲醇	1.72	0.10	0.54	1.22	1.41	0.60	0.57	0.87	0.31	0.63	0.10	0.98	0.67	1.99	2.60
水杨酸甲酯	0.70	0.38	0.75	0.83	2.07	0.21	0.60	0.70	0.36	0.44	2.11	0.32	0.42	0.92	0.22
二氢猕猴桃内酯	5.40	5.25	5.94	8.53	4.16	6.67	7.07	4.14	2.17	8.75	7.46	7.70	7.84	5.40	6.04
乙酸	2.83	1.02	2.47	1.65	1.92	2.42	1.44	2.22	0.91	2.92	0.10	1.09	2.79	2.85	2.89
壬酸	0.91	0.47	0.45	1.30	0.10	0.36	0.60	0.53	0.36	0.69	0.90	0.65	1.06	0.46	0.49
甲基庚烯酮	0.64	0.98	1.78	1.54	1.96	1.33	1.90	1.15	3.35	2.21	0.55	1.20	2.35	0.81	0.77
5,6-环氧- β -紫罗兰酮	2.31	1.66	1.21	1.85	1.61	1.52	1.99	2.11	1.25	3.30	0.37	1.73	2.05	1.31	2.09
香叶基丙酮	1.65	1.97	1.23	0.11	2.66	1.75	3.27	2.55	3.78	5.26	0.57	1.99	1.93	1.06	2.18
α -紫罗兰酮	1.68	2.47	2.41	4.65	2.66	1.54	1.79	2.43	3.24	3.56	0.40	1.70	1.70	2.19	1.14
3,5-辛二烯酮	2.22	2.96	5.08	3.58	4.05	8.62	6.02	3.91	2.07	3.34	0.57	7.14	3.61	3.43	2.41
3,5-辛二烯酮(E,E)	2.46	1.37	2.14	1.45	1.87	3.75	3.19	2.61	0.73	2.30	0.10	2.90	2.09	1.91	1.31
β -紫罗兰酮	5.29	5.31	2.99	5.12	6.60	4.45	2.83	6.39	3.56	7.52	1.32	4.09	5.16	3.44	4.48
植酮	1.74	2.42	1.03	7.13	0.99	1.37	3.43	2.41	2.31	2.03	1.14	1.31	1.94	0.86	1.15
异丙基苯	1.02	1.64	0.99	0.40	0.88	2.88	0.59	2.47	3.36	0.40	1.01	0.72	1.03	3.64	4.74
3,5-二羟基戊苯	0.93	1.02	0.80	1.00	1.36	1.46	0.69	0.82	0.39	1.59	1.12	1.08	1.63	1.47	1.26
1,2,3-三甲氧基苯	1.30	3.29	1.51	0.64	0.63	0.22	0.93	1.17	0.92	1.16	1.05	0.30	1.27	0.14	0.53
2-正戊基呋喃	0.64	1.71	0.84	0.79	1.39	0.80	1.23	1.14	2.37	0.79	0.79	0.89	1.35	0.36	0.67

果香等。醇类物质中含量较高的有 2-苯基乙醇、芳樟醇及其氧化物、顺-2-戊烯-1-醇、橙花醇、苯甲醇、雪松醇等,以上物质多体现为花果香^[18],具有木香、陈香的雪松醇在样品 H-11 中的含量高达 5.62%。酯类物质中含量较高的有麝香气味的二氢猕猴桃内酯和冬青叶气味的水杨酸甲酯^[19]。丙烯酸-6-甲基庚酯仅在样品 H-12 中检出,含量高达 3.52%。酸类物质中含量较高的乙酸、己酸、和壬酸。醚类化合物含量较高的有间苯二甲醚,在样品 J-11 的含量高达 8.96%。酮类化合物含量较高的有甲基庚烯酮、香叶基丙酮、 α -紫罗兰酮、6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮、3,5-辛二烯酮、3,5-辛二烯酮(E,E)、 β -紫罗兰酮、植酮,以上物质多体现为花果香^[20]。苯系类化合物含量较高的有具有特殊香味的异丙基苯、陈香的 1,2,3-三甲氧基苯。含氧(呋喃)类化合物含量较高的有具有果香、清香气味的 2-正戊基呋喃。含氮类化合物含量较高的是具有烘焙气味的 2-乙酰基吡咯。

2.3 四川黑茶的特征性香气主成分分析

15 个样品检测出的香气中,共有成分为 32 种(表 5),在不同样品占香气物质总含量的 46.27%~73.70%。以 15 个样本 32 种共有香气成分的含量为变量进行主成分分析(PCA),相关矩阵的特征值和特征向量如表 6、表 7 所示。结果表明,经主成分提取后,第一主成分初始特征值为 7.22,方差贡献率为 22.57%;第二主成分初始征值为 6.03,方差贡献率为 18.86%;前 7 个主成分解释的方差累计贡献率达到了 84.27%,即涵盖了大部分原始变量的信息。

表 6 香气主成分分析的特征值

Table 6 Eigenvalues of aroma by principal component analysis

主成分	初始特征值		
	初始特征值	方差百分比(%)	累积方差百分比(%)
F ₁	7.22	22.57	22.57
F ₂	6.03	18.86	41.43
F ₃	4.23	13.21	54.64
F ₄	3.36	10.51	65.16
F ₅	2.39	7.47	72.63
F ₆	1.88	5.89	78.51
F ₇	1.84	5.76	84.27

由表 7 可知,第 1 主成分的主要贡献香气成分有正己醛、苯甲醛、 β -环柠檬醛、2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛、1-辛烯-3-醇、5,6-环氧- β -紫罗兰酮、香叶基丙酮、3,5-辛二烯酮(E,E)、 β -紫罗酮等香气成分,主要反映了草药香、清香、花香和甜果香。第 2 主成分的主要贡献香气成分有反-2-辛烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇、甲基庚烯酮、2-正戊基呋喃等香气成分,主要反映了油脂味、豆香、青味,柑橘味和花香。第 3 主成分的主要贡献香气成分有异丙基苯,带有特殊的芳香气味。第 4 主成分的主要贡献香气成分有氧化芳樟醇 I 和水杨酸甲酯,主要反映了铃兰、百合花香和冬青叶味。第 5、6、7 主成分的主要贡献香气成分有(E)-2-庚烯醛、 β -紫罗兰酮、水杨酸甲酯,主要反映了青草味、花果香。

2.4 香气成分的主要香味贡献成分

香气成分对风味的影响由物质含量与呈味阈值

表 7 香气主成分的特征向量

Table 7 The eigenvectors of aroma by principal component analysis

序号	化合物	主成分								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	柠檬烯	-0.47	-0.33	0.54	0.38	-0.05	0.12	-0.31	0.27	0.08
2	正己醛	0.63	0.48	0.48	0.15	-0.21	-0.10	0.02	0.03	0.15
3	(E)-2-庚烯醛	0.08	-0.03	0.40	-0.33	0.62	-0.15	-0.27	0.25	0.02
4	反-2-辛烯醛	0.23	0.88	0.15	0.00	0.12	0.06	-0.18	0.29	0.12
5	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.30	0.60	-0.21	0.30	-0.02	0.40	0.15	0.35	0.29
6	苯甲醛	0.66	-0.03	-0.31	-0.19	-0.38	-0.28	0.39	0.10	0.09
7	β -环柠檬醛	0.53	-0.24	0.40	-0.26	0.17	0.05	0.36	0.46	0.01
8	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	0.70	-0.39	0.40	-0.18	0.21	0.20	0.12	0.01	0.14
9	2-苯基乙醇	0.07	-0.58	0.29	0.17	0.29	-0.26	0.22	-0.21	0.47
10	顺-2-戊烯-1-醇	0.92	0.03	0.05	0.04	-0.04	-0.01	-0.06	0.03	-0.24
11	氧化芳樟醇I	-0.37	0.16	0.13	-0.77	0.13	0.05	-0.12	-0.28	0.02
12	芳樟醇	-0.22	0.58	0.36	-0.09	0.13	-0.31	0.38	-0.01	-0.33
13	α -松油醇	-0.02	-0.46	0.29	-0.19	-0.44	0.35	0.27	-0.14	-0.20
14	1-辛烯-3-醇	0.69	-0.17	0.25	-0.52	-0.04	0.19	-0.23	-0.16	0.14
15	苯甲醇	-0.17	-0.69	-0.09	0.51	0.23	-0.27	0.05	-0.05	0.23
16	水杨酸甲酯	-0.45	0.03	0.14	-0.48	0.36	-0.14	0.55	-0.14	0.14
17	二氢猕猴桃内酯	0.14	-0.18	-0.75	-0.42	0.21	0.06	-0.22	0.26	-0.12
18	乙酸	0.29	-0.68	-0.17	0.42	0.06	0.02	0.12	-0.11	-0.41
19	壬酸	-0.20	0.14	-0.79	-0.11	0.24	0.09	-0.15	0.06	-0.08
20	甲基庚烯酮	0.48	0.57	0.23	0.11	0.17	-0.37	-0.02	-0.05	-0.43

3 讨论与结论

香型的表征受茶叶中香气成分的不同含量、不同阈值及不同比例的组合等多种因素的影响。感官审评结果中具有传统藏茶“糯米香”的茶样,香气成分组成上为烯类、醇类、酯类含量较高。样品 H-11 的 α -摩勒烯、杜松烯、去氢白菖烯、氧化芳樟醇 I、氧化芳樟醇 II、雪松醇、丙烯酸-6-甲基庚酯、2,6-二叔丁基对甲酚、间苯二甲醚的含量高于其它 14 个黑茶样品,其中具有水果香的间苯二甲醚含量高达 8.96%。样品 H-11 的原料为一芽四五叶,嫩度低于其它样品,说明粗老的鲜叶原料是产生糯米香的物质基础。相比传统四川黑茶以修剪枝叶的毛庄茶、做庄茶为主要原料,本研究样品的原料嫩度多为一芽二叶至四叶,香气特征多为浓醇,说明四川黑茶的原料质量逐步提高,传统四川黑茶的“老茶香、油香、烟焦味”特点已经发生改变。具有“陈香”的茶样,酮类和醇类化合物的含量在其香气类别比例上,占比较高。样品 H-4 的 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮为 7.13%,远高于其它样品;样品 H-6 的顺-2-戊烯-1-醇、2,6-二甲基环己醇、3,5-辛二烯酮(E,E)、3,5-辛二烯酮的含量较高;样品 H-13 有愉悦花果香特征的芳樟醇及其氧化物的含量较高。已有文献报道,6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、芳樟醇及氧化芳樟醇是陈香型康砖茶的关键成分^[28],以上香气成分在陈香型样品中均有较高的含量。“甜香”的茶样具有较高的酚类含量,H-5 中具有特殊香甜味的苯酚含量 0.66%,样品 H-8 中具有香甜气味的 2,6-二叔丁基对甲酚的含量为 0.78%,高于其它样品。袁思思等^[29]在湖南黑砖茶中检出 2,6-二叔丁基对甲酚的含量高达 10.10%,说明原料的品种、产地、嫩度以及加工工艺对黑茶的香气组成有明显的影响。带有“烟味”的茶样含有较高的含氮化合物,含氮化合物具有烘烤香气特征,样品 H-1 中含氮化合物含量为 2.01%,远高于其它样品。具有树脂香的 β -蒎烯仅在样品 H-1 中检测出,且含量高达 7.54%,猜测是松树等木材作为燃料对毛茶进行干燥,使得样品 H-1 有了明显的烟味。有研究指出,相比湖南黑茶的香气成分,四川黑茶的酸类、醛类的含量较高,且 β -紫罗兰酮、植酮(6,10,14-三甲基-2-十五烷酮)的含量所占比例较高^[1]。而 β -紫罗兰酮和植酮在本研究的 15 个样品中均有检出,相对含量分别 1.32%~7.52%、0.99%~7.13%,可以作为地域区分的特征香气进一步挖掘研究。

通过对 15 个样品的 32 个共有香气成分进行主成分分析,提取了 7 个主成分,累积贡献率达 84.27%。正己醛、苯甲醛、 β -环柠檬醛、2,3-二氢-2,2,6-三甲基-1-辛烯-3-醇、5,6-环氧- β -紫罗兰酮、香叶基丙酮、3,5-辛二烯酮(E,E)、 β -紫罗兰酮、反-2-辛烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇及其氧化物、甲基庚烯酮、2-正戊基呋喃、异丙基苯、水杨酸甲酯、(E)-2-庚烯醛等特征香气成分,共同形成了四川黑茶浓纯陈香

的香气特点。本研究结合相对风味活度值 ROAV 评价四川黑茶的香气成分对风味特征的贡献率,除了 β -紫罗兰酮外,(E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇、香叶基丙酮、 α -紫罗兰酮和 1-辛烯-3-醇的 ROAV 值较大,以上成分普遍呈现花香特征,对四川黑茶香型形成具有积极意义。有关不同花色黑茶的香气特征基础研究较多,橙花醇、苯甲醛、乙酸苄酯、壬醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛和 1-辛烯-3-醇被认为与四川黑砖茶的“陈香”有关^[17], β -芳樟醇、癸醛、壬醛、水杨酸甲酯、3,4-二甲氧基苯、4-乙基-1,2-二甲氧基苯,以及 2,6-二叔丁基对甲酚很可能与普洱茶的“陈香”有关^[30], α -雪松醇、 β -芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、 α -蒎品醇和 β -紫罗兰酮被认为是六堡茶“陈香”的主要特征香气物质^[31],1,2,3-三甲氧基苯、3,4-二甲氧基苯、4-乙基-1,2-二甲氧基苯等苯甲醚衍生物是与黑茶“陈香”特征密切相关的组分^[32]。本研究结果与以上文献报道有相同之处,需继续扩大样本收集量,采用统计学方法手段继续挖掘,进一步明确四川黑茶的特征香气成分。

本研究对 15 个具有典型特点的四川黑茶进行感官品质和香气成分的系统分析,初步明确了四川黑茶香气成分的基本组成和关键呈香物质,探讨了香气品质形成原因,为下一步深入探究四川黑茶的呈香规律奠定了基础。但本研究选用样品为同一年份生产,黑茶的香气品质与贮藏年份、贮藏环境等因素紧密相关^[33-34],后续将开展不同年份的四川黑茶品质特征的研究,以期更为全面地丰富四川黑茶加工理论。

参考文献

- [1] 何华锋,朱宏凯,董春旺,等.黑茶香气化学研究进展[J].*茶叶科学*,2015,35(2):121-129. [HE H F, ZHU H K, DONG C W, et al. Research progress in flavor chemistry of Chinese dark tea[J]. *Journal of Tea Science*, 2015, 35(2): 121-129.]
- [2] WANG C, LI J, WU X J, et al. Pu-erh tea unique aroma: Volatile components, evaluation methods and metabolic mechanism of key odor-active compounds[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 124: 25-37.
- [3] YANG P, YU M G, SONG H L, et al. Characterization of key aroma-active compounds in rough and moderate fire Rougui Wuyi Rock tea (*Camellia sinensis*) by sensory-directed flavor analysis and elucidation of the Influences of roasting on aroma[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70,1: 267-278.
- [4] ZENG L T, ZHOU X C, SU X G, et al. Chinese oolong tea: an aromatic beverage produced under multiple stresses[J]. *Trends in Food science & Technology*, 2020, 106: 242-253.
- [5] 陈林,陈键,陈泉宾,等.不同工艺制法对茶叶风味品质化学轮廓的影响[J].*核农学报*,2016,30(11):2196-2203. [CHEN L, CHEN J, CHEN Q B, et al. Effects of different processing methods on chemical profiles of tea in relation to flavor quality[J]. *Journal of Nuclear Agricultural*, 2016, 30(11): 2196-2203.]
- [6] 滑金杰,王华杰,王近近,等.采用 PLS-DA 分析毛火方式对工夫红茶品质的影响[J].*农业工程学报*,2020,36(8):260-270. [HUA J J, WANG H J, WANG J J, et al. Influences of first-drying methods on the quality of Congou black tea using partial least

- squares-discrimination analysis[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(8): 260–270.]
- [7] SHI Y L, WANG M Q, DONG Z B, et al. Volatile components and key odorants of Chinese yellow tea(*Camellia sinensis*)[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 146: 111512.
- [8] GUO X Y, WILFRIED S, HOU 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*, 2021, 376: 131933.
- [9] DU H, WANG Q, YANG X. Fu brick tea alleviates chronic kidney disease of rats with high fat diet consumption through attenuating insulin resistance in skeletal muscle[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(10): 2839–2847.
- [10] LIU Y, LUO Y K, WANG X H, et al. Gut microbiome and metabolome response of Pu-erh tea on metabolism disorder induced by chronic alcohol consumption[J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68: 246615–6627.
- [11] LIU D, HUANG J, LUO Y, et al. Fuzhuan brick tea attenuates high-fat diet-induced obesity and associated metabolic disorders by shaping gut microbiota[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(49): 13589–13604.
- [12] 谈峰, 胥伟, 唐瑛蔓, 等. 藏茶设备渥堆工艺优化与品质分析[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(8): 235–244. [TAN F, XU W, TANG Y M, et al. Optimization of pile process and quality analysis of Tibetan tea equipment[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Teetmology*, 2021, 21(8): 235–244.]
- [13] 刘倩倩, 黄泓, 毛德芝, 等. 蜜桃藏茶调味茶的研制[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(24): 92–98. [LIU Q Q, HUANG H, MAO D Z, et al. Development of peach flavored Tibetan tea[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(24): 92–98.]
- [14] 叶国注, 江用文, 尹军峰, 等. 板栗香型绿茶香气成分特征研究[J]. *茶叶科学*, 2009, 29(5): 385–394. [YE G Z, JIANG Y W, YIN J F, et al. Study on the characteristic of aroma components in green tea with chestnut-like aroma[J]. *Journal of Tea Science*, 2009, 29(5): 385–394.]
- [15] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲, 等. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. *食品科学*, 2008(7): 370–374. [LIU D Y, ZHOU H G, XU X L, et al. “ROAV” method: A new method for determining key odor compounds of Rugao Ham[J]. *Food Science*, 2008(7): 370–374.]
- [16] 高歌, 鹿雪莉, 刘海华, 等. 基于 GC-MS-O 香气成分分析和多元统计分析的柚子品种鉴别[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(5): 283–292. [GAO G, PANG X L, LIU H H, et al. Volatiles identification of pomelo based on GC-MS-O and multivariate statistical analysis[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(5): 283–292.]
- [17] NIE C N, ZHONG X X, HE L, et al. Comparison of diferent aroma-active compounds of Sichuan Dark brick tea (*Camellia sinensis*) and Sichuan Fuzhuan brick tea using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and aroma descriptive profile tests[J]. *European Food Research and Technology*, 2019, 245: 1963–1979.
- [18] YIN C, FAN X, FAN Z, et al. Comparison of non-volatile and volatile flavor compounds in six *Pleurotus* mushrooms[J]. *Sci Food Agric*, 2019, 99(4): 1691–1699.
- [19] 陈志达, 温欣黎, 陈兴华, 等. 不同等级福鼎白茶香气成分研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2019, 45(6): 715–722. [CHEN Zhida, WEN Xinli, CHEN Xinghua, et al. Research on aroma components in different grades of Fuding white tea[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)*, 2019, 45(6): 715–722.]
- [20] 黄藩, 唐晓波, 罗凡, 等. LED 光照萎凋对三花 1951 白茶香气的影响[J]. *江苏农业科学*, 2022, 50(4): 148–155. [HUANG F, TANG X B, LUO F, et al. Effects of different LED lights during withering process on the aroma quality of Sanhua 1951 white tea[J]. *江苏农业科学*, 2022, 50(4): 148–155.]
- [21] 刘登勇, 吴金城, 王继业, 等. 沟帮子熏鸡主体风味成分分析[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(7): 237–242. [LIU D Y, WU J C, WANG J Y, et al. Analysis of key odor compounds of Goubangzi smoked chicken[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(7): 237–242.]
- [22] 马士成, 王梦琪, 刘春梅, 等. 六堡茶挥发性成分中关键香气成分分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 191–197. [MA S C, WANG M Q, LIU C M, et al. 2020. Analysis of the key aroma compounds in volatile compounds of Liupao teas[J]. *Food Science*, 2020, 41(20): 191–197.]
- [23] 王梦琪, 朱荫, 张悦, 等. “清香”绿茶的挥发性成分及其关键香气成分分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(22): 219–228. [WANG M Q, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Analysis of volatile composition and key aroma compounds of green teas with fresh scent flavor[J]. *Food Science*, 2019, 40(22): 219–228.]
- [24] CAMPO E, FERREIRA V, ESCUDERO A, et al. Quantitative gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of four Madeira wines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 563(1-2): 180–187.
- [25] SCHUH C, SCHIEBERRLE P. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea: Quantitative differences between tea leaves and infusion[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(3): 916–924.
- [26] 马林龙, 刘艳丽, 曹丹, 等. 湖北优良茶树品种绿茶香气成分分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 251–256. [MA L L, LIU Y L, CAO D, et al. Analysis of aroma components of green teas made from leaves of high-quality tea strains in Hubei Province[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 251–256.]
- [27] 王珊珊, 赵晨辉, 李红莲, 等. 东北地区 10 份李种质资源果实香气成分分析[J]. *中国农业科学*, 2021, 54(11): 2476–2486. [WANG S S, ZHAO C H, LI Honglian, et al. Analysis of fruit aromatic components of ten plum germplasm resources in Northeast China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2021, 54(11): 2476–2486.]
- [28] 念波, 焦文文, 和明珠, 等. 花果香与陈香型普洱茶生化成分与香气物质的比较[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(2): 241–248. [NIAN B, JIAO W W, HE M Z, et al. Determination and comparison of biochemical components and aroma substances in the Pu-erh teas with mellow flavor and floral-fruity aroma[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(2): 241–248.]
- [29] 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. [YUAN S S, BAI Z, HUANG Y H, et al. Analysis of aroma components in three kinds of dark tea[J]. *Food Science*, 2014, 35(2): 252–256.]
- [30] 吕海鹏, 钟秋生, 林智. 陈香普洱茶的香气成分研究[J]. *茶叶科学*, 2009, 29(3): 219–224. [LÜ H P, ZHONG Q S, LIN Z. Study on the aroma components in Pu-erh tea with stale flavor[J]. *Journal of Tea Science*, 2009, 29(3): 219–224.]
- [31] 温立香, 张芬, 何梅珍, 等. 陈香六堡茶品质特征及香气质量评价方法建立[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(2): 230–236. [WEN L X, ZHANG F, HE M Z, et al. Quality characteristics of stale fla-

vor Liupao teas and establishment for evaluation method of aroma quality[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(2): 230-236.]

[32] WANG K B, LIU F, LIU Z H, et al. Comparison of catechins and volatile compounds among different types of tea using high performance liquid chromatograph and gas chromatograph mass spectrometer[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2011, 46(7): 1406-1412.

[33] 乔小燕. 康砖茶贮藏过程中品质成分变化规律及贮藏年份综合评鉴研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020. [QIAO X Y. Stu-

dy on the change law of quality components and comprehensive evaluation of storage years of Kangzhuan tea during storage[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2020.]

[34] 张纪伟, 沈雪梅, 张钊, 等. 不同产地和贮存年份普洱生茶香气和呈味物质变化的比较研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(9): 11-18. [ZHANG J W, SHEN X M, ZHANG Q, et al. Comparative study on changes of aroma and flavor components of raw Pu-erh tea produced in different producing areas and storage years[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(9): 11-18.]