

周佳, 苏丹, 王志霞, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和多元统计分析三种红茶特征挥发性成分 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 342–350. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110267

ZHOU Jia, SU Dan, WANG Zhixia, et al. Analysis of Characteristic Volatile Components of Three Kinds of Black Tea Based on HS-SPME-GC-MS and Multivariate Statistics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(17): 342–350. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110267

· 分析检测 ·

基于 HS-SPME-GC-MS 和多元统计分析 三种红茶特征挥发性成分

周佳¹, 苏丹², 王志霞¹, 任洪涛³, 黄媛¹, 于娟¹, 李亚莉¹, 周红杰^{1,*}

(1. 云南农业大学茶学院, 云南昆明 650000;

2. 信阳农林学院茶学院, 河南信阳 464000;

3. 云南农业大学香料研究所, 云南昆明 650000)

摘要: 为探明祁门红茶、GABA 红茶、滇红等三种红茶特征挥发性成分差异, 采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 与气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 方法, 结合多元统计分析进行研究。气-质联用结果表明, 共定性鉴定出 78 种已知挥发性成分, 包括碳氢化合物、萜烯类、醇类、酯类、酮类、醛类、杂环化合物、酚类。三种红茶总挥发性物质种类数量相近, 但其含量差异较大, 其共有挥发性成分主要包括芳樟醇、香叶醇、壬醛、水杨酸甲酯、氧化芳樟醇等。多元统计分析结果表明, 根据挥发性成分可以区分 GABA 红茶、滇红、祁门红茶。经偏最小二乘判别分析筛选出 12 种差异挥发性成分, 包括醋酸橙花酯、水杨酸甲酯、异龙脑、芳樟醇、柠檬醛等, 其中醋酸橙花酯、柠檬醛在祁门红茶中含量最高, 有助于形成祁门红茶的花果香型; 异龙脑、芳樟醇在滇红中含量最高; 芳樟醇、水杨酸甲酯在 GABA 红茶中含量较高, 有利于形成 GABA 红茶鲜嫩花果香。本研究结果可为科学客观地评价 GABA 红茶香气特征, 阐明祁门红茶、GABA 红茶、滇红香气品质差异及构建不同种类红茶风味品质鉴别图谱奠定理论基础。

关键词: 祁门红茶, GABA 红茶, 滇红, 挥发性成分

中图分类号: TS272.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)17-0342-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110267



本文网刊:

Analysis of Characteristic Volatile Components of Three Kinds of Black Tea Based on HS-SPME-GC-MS and Multivariate Statistics

ZHOU Jia¹, SU Dan², WANG Zhixia¹, REN Hongtao³, HUANG Yuan¹, YU Juan¹, LI Yali¹, ZHOU Hongjie^{1,*}

(1. College of Tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China;

2. College of Tea, Xinyang Agriculture and Forestry University, Xinyang 464000, China;

3. Perfumery Institute, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with multivariate statistical analysis were used to explore the differences in the volatile components of three kinds of black tea, including Keemun black tea, GABA black tea, and Yunnan black tea. GC-MS results showed that a total of 78 volatile components were identified, including hydrocarbons, terpenes, alcohols, esters, ketones, aldehydes, heterocyclic compounds, and phenols. The total volatile substances of three kinds of black tea were similar in quantity, but their content was quite different, and the common volatile components mainly include linalool, geraniol, nonanal, methyl salicylate, linalool oxide, etc. The results of multivariate statistical analysis showed that GABA black tea, Yunnan black tea, and Keemun black tea could be distinguished according to the volatile components. Partial least squares discriminant analysis screened 12 differential volatile components, including neryl acetate, methyl salicylate, isoborneol, linalool, citral,

收稿日期: 2022-11-25

基金项目: 云岭技术领军人才 (发改委〔2014〕1782); 国家自然科学基金项目 (31460215)。

作者简介: 周佳 (1996-), 女, 硕士, 研究方向: 茶叶加工与生化, E-mail: 1765846120@qq.com。

* 通信作者: 周红杰 (1962-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与品质鉴定, E-mail: 1051195348@qq.com。

etc. Neryl acetate and citral had the highest content in Keemun black tea, which helped to form the floral and fruity aroma type of Keemun black tea. Isoborneol and linalool had the highest content in Yunnan black tea. The content of linalool and methyl salicylate was high in GABA black tea, which was conducive to the formation of the fresh and tender floral and fruity aroma of GABA black tea. The results of this study can lay a theoretical foundation for scientifically and objectively evaluating the aroma characteristics of GABA black tea, clarifying the difference in aroma quality between Keemun black tea, GABA black tea, and Yunnan black tea, and constructing the flavor quality identification map of different types of black tea.

Key words: Keemun black tea; GABA black tea; Yunnan black tea; volatile components

红茶是世界上产量最高、消费区域最广、贸易量最大的茶类^[1-4]。我国红茶按地域可分为祁红、滇红、川红等^[5]。香气是决定茶叶品质的重要指标,也是形成茶叶风味与品质特征的重要因子。香气特征不仅影响茶叶的等级,也是大众消费的重要导向之一^[6-8]。红茶中挥发性成分的种类和含量直接影响红茶香气及香型,因此对红茶挥发性成分与香气品质关系的研究一直是茶叶科学的热门领域,具有重要的实用价值和研究价值^[9-11]。目前顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法已广泛应用于各种食品和药品挥发性成分的研究^[12-13]。HS-SPME 是一种绿色环保型样品分析前处理技术,具有敏感、快速、操作简单、样品用量少、不用溶剂等优点^[6,14-18]。通过配置全自动顶空进样装置的 GC-MS,可实现复杂样品检测的高通量、自动化,大大降低人工操作误差,同时提高工作效率^[6,14]。

在我国众多的红茶种类中,滇红和祁红是很受欢迎的传统特色红茶^[19-20],近年兴起的 GABA 红茶也受到了消费者的青睐。目前,对滇红与祁红挥发性成分已有研究报道,任洪涛等^[21]对不同级别云南工夫红茶香气成分进行了比较研究,刘盼盼等^[22]对 17 个国内主产茶区工夫红茶进行了品质分析与综合评价,罗学平等^[23]采用固相微萃取(SPME)结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用法对川红、滇红和祁红香气成分进行分析。但是对 GABA 红茶挥发性成分的研究较少,缺少有力的风味品质研究的基础理论支撑,因此尚需深入研究,同时也未见对这三种红茶挥发性成分的综合比较研究。

因此,本研究以这 3 种红茶为研究对象,采用 HS-SPME-GC-MS 结合多元统计方法解析三种红茶的关键香气物质及差异,以期对祁门红茶、GABA 红茶、滇红香气品质差异奠定理论基础,为科学客观地评价 GABA 红茶香气品质和培育新型优质红茶提供参考,并为构建不同种类红茶风味品质鉴别图谱提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

祁门红茶 安徽祁门祥源茶叶公司制备,品种为祁门槠叶种;GABA 红茶 云南省大理市云龙县大栗树茶厂利用厌氧处理技术制备,品种为云抗十号;滇红 由云南滇红集团股份有限公司制备,品种

为云抗十号。三种茶样茶鲜叶均于 2022 年 4 月按一芽一二叶标准进行采摘,基本制备流程为萎凋、揉捻、发酵、干燥。癸酸乙酯 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

CTC 自动进样器、HP7890A-5975C 型 GC-MS 联用仪、HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)

美国 Agilent 公司;65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(polydimethylsiloxane/divinylbenzene, PDMS/DVB)萃取头 美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 HS-SPME 条件 称取磨碎茶样 1.00 g 放入 20 mL 顶空瓶中,加入 1.00 μg 癸酸乙酯作为内标,加入 5 mL 沸水,密封瓶口。将 CTC 自动进样器于 60 ℃ 条件下稳定 10 min,保证进样稳定性;并采用 65 μm PDMS/DVB 萃取头,在 250 r/min、60 ℃ 条件下孵化 50 min,所有样品重复 3 次,进行数据采集^[24]。

1.2.2 GC 条件 以氦气(He, 纯度>99.999%)为载气。HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),不分流进样,进样口温度 230 ℃,脱吸附时间 5 min;升温程序:初始温度 50 ℃ 保持 5 min,再以 6 ℃/min 升至 250 ℃,保持 15 min。

1.2.3 MS 条件 电子电离源:离子源温度 230 ℃;接口温度 280 ℃;四极杆温度 150 ℃;质量扫描范围 m/z 35~500。

1.3 数据处理

根据样品总离子流图,结合谱库检索(Wiley 和 NIST 库)和前人相关研究^[24-25],对三种红茶挥发性成分进行鉴定,以癸酸乙酯为内标,采用内标法定量计算各组分含量,计算公式如下:

$$\text{各组分含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{各组分峰面积} \times \text{内标物含量}(\mu\text{g})}{\text{内标物峰面积} \times \text{样品量}(\text{g})}$$

采用 Excel 2019 进行数据整理;TBtools 1.098 对香气组分进行层次聚类 and 热图绘制;偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)由代谢组学数据分析网站 MetaboAnalyst 进行分析。

2 结果与分析

2.1 三种红茶挥发性成分的定性及定量分析

采用 GC-MS 对三种红茶样品的挥发性成分进行检测,通过谱库检索、保留指数、特征离子对比,共

定性鉴定出 78 种已知挥发性成分(表 1: Q-祁门红茶; G-GABA 红茶; D-滇红), 按照其化学结构性质可分为 8 类, 包括萜烯类、碳氢化合物、醇类、醛类、酮类、酯类、酚类、杂环化合物。其中, 碳氢化合物的种类最多(24 种), 以烷烃和萘为主, 萜烯类(14 种)、醇类(9 种)、酯类(9 种)、酮类(8 种)、醛类(7 种)、

杂环化合物(5 种)的种类次之, 最少的是酚类(2 种)。祁门红茶的挥发性成分共 8 类 58 种, GABA 红茶的挥发性成分为 8 类 60 种, 滇红的挥发性成分为 7 类 58 种, 滇红中未检测出酚类物质。由此也可看出, 除 GABA 红茶的挥发性成分数量略多外, 三种红茶在总挥发性物质种类数量方面差异较小。

表 1 三种红茶挥发性成分及其含量

Table 1 Volatile components and their contents of three kinds of black tea

序号	CAS	挥发性成分		分子式	保留时间 (min)	含量(μg/g)		
		中文名称	英文名称			Q	G	D
萜烯类								
1	586-63-0	萜品油烯	Isoterpinolene	C ₁₀ H ₁₆	11.091			0.03
2	5989-27-5	D-柠檬烯	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	11.445	0.09	0.06	0.2
3	3779-61-1	反式-β-罗勒烯	trans-β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	11.754	0.05	0.02	0.07
4	13877-91-3	β-罗勒烯	β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	12.046	0.3	0.21	0.24
5	3338-55-4	顺式-β-罗勒烯	cis-β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	12.12			0.23
6	99-86-5	α-萜品烯	α-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	16.915			0.02
7	13466-78-9	薷烯	Carene	C ₁₀ H ₁₆	18.14		0.06	0.14
8	3856-25-5	α-古巴烯	α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	19.771	0.04	0.01	0.02
9	87-44-5	石竹烯	Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	21.344	0.08	0.1	0.12
10	29873-99-2	γ-榄香烯	γ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	21.613	0.04	0.05	0.05
11	17699-14-8	α-葑澄茄烯	α-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	22.477	0.03		
12	502-61-4	α-法呢烯	α-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	23.124	0.07	0.05	0.05
13	483-76-1	δ-杜松油烯	δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	23.49	0.16	0.06	0.07
14	21391-99-1	α-白菖考烯	α-Calacorene	C ₁₅ H ₂₀	23.908	0.02	0.01	0.01
碳氢化合物								
1	629-73-2	1-十六烯	Cetene	C ₁₆ H ₃₂	24.634			0.02
2	1755-05-1	顺式八氢戊烷	cis-Octahydopentalene	C ₈ H ₁₄	10.902		0.03	
3	17302-01-1	3-乙基-3-甲基庚烷	3-Ethyl-3-methylheptane	C ₁₀ H ₂₂	14.255		0.07	
4	62238-13-5	2,3,7-三甲基癸烷	2,3,7-Trimethyldecane	C ₁₃ H ₂₈	14.73		0.03	
5	1560-88-9	2-甲基十八烷	2-Methyloctadecane	C ₁₉ H ₄₀	20.16	0.04	0.05	0.03
6	629-59-4	十四烷	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	20.806		0.22	
7	2882-98-6	壬基环戊烷	Nonylcyclopentane	C ₁₄ H ₂₈	21.854	0.06	0.07	0.06
8	112-95-8	二十烷	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	22.924	0.28	0.18	0.48
9	295-48-7	环十五烷	Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀	23.965	0.06		
10	25117-32-2	5-甲基十四烷	5-Methyltetradecane	C ₁₅ H ₃₂	23.965		0.03	0.02
11	2882-96-4	3-甲基十五烷	3-Methylpentadecane	C ₁₆ H ₃₄	24.325	0.15	0.18	0.18
12	544-76-3	十六烷	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	24.903	0.17	0.13	0.2
13	6785-23-5	十一环戊烷	Undecylcyclopentane	C ₁₆ H ₃₂	25.973	0.02	0.03	0.03
14	629-78-7	正十七烷	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	26.786	0.01	0.01	0.02
15	504-44-9	2,6,11,15-四甲基十六烷	2,6,11,15-Tetramethylhexadecane	C ₂₀ H ₄₂	26.883			0.02
16	629-50-5	十三烷	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	27.564		0.01	0.01
17	6418-44-6	3-甲基庚烷	3-Methylheptadecane	C ₁₈ H ₃₈	28.062			0.01
18	593-45-3	十八烷	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	28.577	0.01	0.01	0.01
19	638-36-8	2,6,10,14-四甲基十六烷	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane	C ₂₀ H ₄₂	28.731			0.02
20	629-94-7	正二十一烷	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	33.463	0.01	0.01	0.01
21	91-20-3	萘	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	15.748	0.05	0.05	0.11
22	90-12-0	1-甲基萘	1-Methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	18.46	0.14	0.04	0.1
23	30364-38-6	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	C ₁₃ H ₁₆	19.845	0.05	0.01	0.03
24	475-03-6	1,1,6-三甲基-1,2,3,4-四氢萘	1,1,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₃ H ₁₈	19.919	0.02		
醇类								
1	78-70-6	芳樟醇	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	13.557	2.2	8.65	9.67

续表 1

序号	CAS	挥发性成分		分子式	保留时间 (min)	含量(μg/g)		
		中文名称	英文名称			Q	G	D
2	60-12-8	苯乙醇	Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	14.226	0.11		
3	124-76-5	异龙脑	Isoborneol	C ₁₀ H ₁₈ O	15.325		0.04	0.1
4	98-55-5	α-松油醇	α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	15.983	0.06	0.09	0.12
5	106-24-1	香叶醇	Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.579	3.86	1.06	1.26
6	106-25-2	橙花醇	Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.98	0.36	0.16	0.17
7	4602-84-0	法呢醇	Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	18.638	0.14		
8	26532-23-0	(Z)-2-(3,3-二甲基环己二烯)乙醇	(Z)-2-(3,3-Dimethylcyclohexylidene)ethanol	C ₁₀ H ₁₈ O	22.128	0.05	0.03	0.04
9	77-53-2	雪松醇	Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	25.138	0.1	0.03	0.06
醛类								
1	100-52-7	苯甲醛	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	9.471	0.11		
2	5910-87-2	(E,E)-2,4-壬二烯醛	(E,E)-2,4-Nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	10.352	0.39	0.13	0.31
3	124-19-6	壬醛	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	13.665	0.63	0.56	0.84
4	112-31-2	癸醛	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	16.326	0.12		
5	432-25-7	β-环柠檬醛	β-Cyclocitral	C ₁₀ H ₁₆ O	16.721	0.13	0.07	0.07
6	5392-40-5	柠檬醛	Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	17.923	0.25	0.06	
7	13019-16-4	2-丁基-2-辛烯醛	2-Butyl-2-octenal	C ₁₂ H ₂₂ O	20.286	0.08		
酮类								
1	2216-87-7	3-十一酮	3-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	18.306	0.21	0.11	0.21
2	23726-93-4	β-大马烯酮	β-Damascenone	C ₁₃ H ₁₈ O	20.526	0.17	0.14	0.06
3	488-10-8	茉莉酮	Jasmone	C ₁₁ H ₁₆ O	21.132		0.07	
4	6901-97-9	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	4-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O	21.522	0.05	0.03	0.02
5	3879-26-3	顺式-香叶基丙酮	cis-Geranylacetone	C ₁₃ H ₂₂ O	22.048	0.08	0.03	0.03
6	79-77-6	反式-β-紫罗兰酮	trans-β-Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	22.769	0.26	0.14	0.12
7	14901-07-6	β-紫罗兰酮	β-Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	23.026	0.05	0.02	0.03
8	55103-68-9	1-甲基双环[6.4.0]十二烷-11-酮	1-Methylbicyclo[6.4.0]dodecan-11-one	C ₁₃ H ₂₂ O	33.938		0.02	
酯类								
1	53398-84-8	反式-3-丁酸己烯酯	trans-3-Hexenyl butyrate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	15.834	0.05	0.16	0.06
2	119-36-8	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	16.074	0.93	3.34	2.97
3	35154-45-1	顺-3-己烯基异戊酸酯	cis-3-Hexenyl isovalerate	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	16.956	0.18	0.14	
4	141-12-8	醋酸橙花酯	Nerol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	18.764	0.06	0.01	
5	2349-14-6	香叶酸甲酯	Methyl geranate	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	19.147	0.16		
6	31501-11-8	顺-3-己酸己烯酯	cis-3-Hexenyl hexanoate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	20.417	0.32	0.47	0.08
7	53398-86-0	反式-2-己酸己烯酯	trans-2-Hexenyl caproate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	20.595	0.11	0.09	0.04
8	84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	29.893		0.03	0.06
9	112-39-0	棕榈酸甲酯	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	30.854		0.02	0.03
酚类								
1	2835-96-3	4-氨基-2-甲基苯酚	4-Amino-2-methylphenol	C ₇ H ₉ NO	12.252	0.05	0.03	
2	2835-99-6	3-甲基-4-氨基苯酚	3-Methyl-4-aminophenol	C ₇ H ₉ NO	12.338	0.14	0.03	
杂环化合物								
1	1139-30-6	氧化石竹烯	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	24.755	0.05	0.03	0.02
2	5989-33-3	氧化芳樟醇	Linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	12.767	0.75	0.85	1.29
3	14049-11-7	芳樟醇氧化物(顺式吡喃型)	Linalool oxide (pyranoid)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	15.411	0.24	0.27	0.45
4	2167-14-8	1-乙基-1H-吡咯-2-甲醛	1-Ethyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	C ₇ H ₉ NO	12.195			0.46
5	34995-74-9	2-(2-呋喃基)-5-呋喃甲醛	2-(2-Furfuryl)-5-furfural	C ₁₁ H ₁₀ O ₃	16.509	0.05		0.12

三种红茶的挥发性物质中,碳氢化合物和萜烯种类数量较多,但含量偏低;醇类物质种类偏少,但其含量最高(图 1)。三种红茶在总挥发性物质种类数量方面差异较小,但其含量差异较大。祁门红茶挥发性物质的总含量为 14.45 μg/g, GABA 红茶为 18.7 μg/g,滇红为 21.3 μg/g,说明茶树品种对挥发性物质的含量高低有较大影响。相对而言,由云南大叶种所制红茶,其挥发性物质总含量更高;由中小叶种所制的祁门红茶,其挥发性物质总量则偏低。但就 GABA 红茶与滇红,经过厌氧处理的 GABA 红茶挥

发性物质总量低于滇红,也说明厌氧处理的过程中会使部分挥发性物质消失,最终成茶中挥发性物质总量减少。

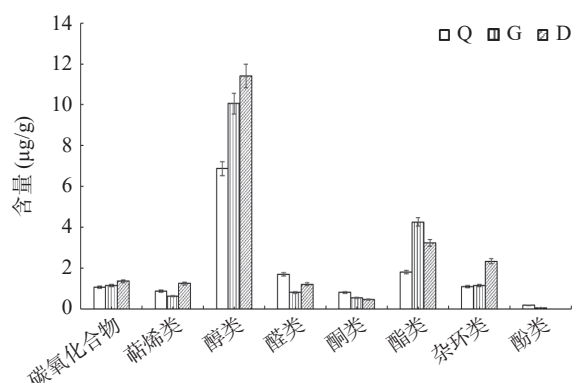


图1 三种红茶挥发性成分总含量对比

Fig.1 Comparison of total volatile components in three kinds of black tea

三种红茶中共有挥发性成分 43 种(图 2),主要包括芳樟醇、香叶醇、壬醛、水杨酸甲酯、氧化芳樟醇等,这也是三类红茶花果香、甜香突出的物质基础。已有研究表明,芳樟醇及其氧化物、香叶醇、水

杨酸甲酯等是红茶特征性香气物质,与本研究结果相符^[26-27]。

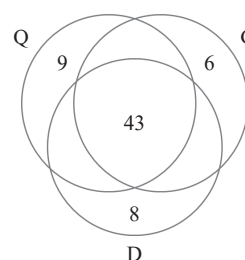


图2 三种红茶共有和特有挥发性香气成分种类分布
Fig.2 Distribution map of common and unique volatile aroma components in three kinds of black tea

祁门红茶特有挥发性成分 9 种,主要有苯乙醇、法呢醇、苯甲醛、癸醛等。苯乙醇具有柔和、愉快而持久的玫瑰香,法呢醇呈淡的白柠檬似香味,癸醛具有似甜橙油与柠檬油以及玫瑰的香气^[28],这些香气物质有利于祁门红茶在花香的基础上,玫瑰香型和柠檬香型的提升。GABA 红茶特有挥发性成分 6 种,主要有茉莉酮、1-甲基双环 [6.4.0] 十二烷-11-酮等。茉莉酮呈优雅的茉莉花香^[29],有利于 GABA 红茶茶

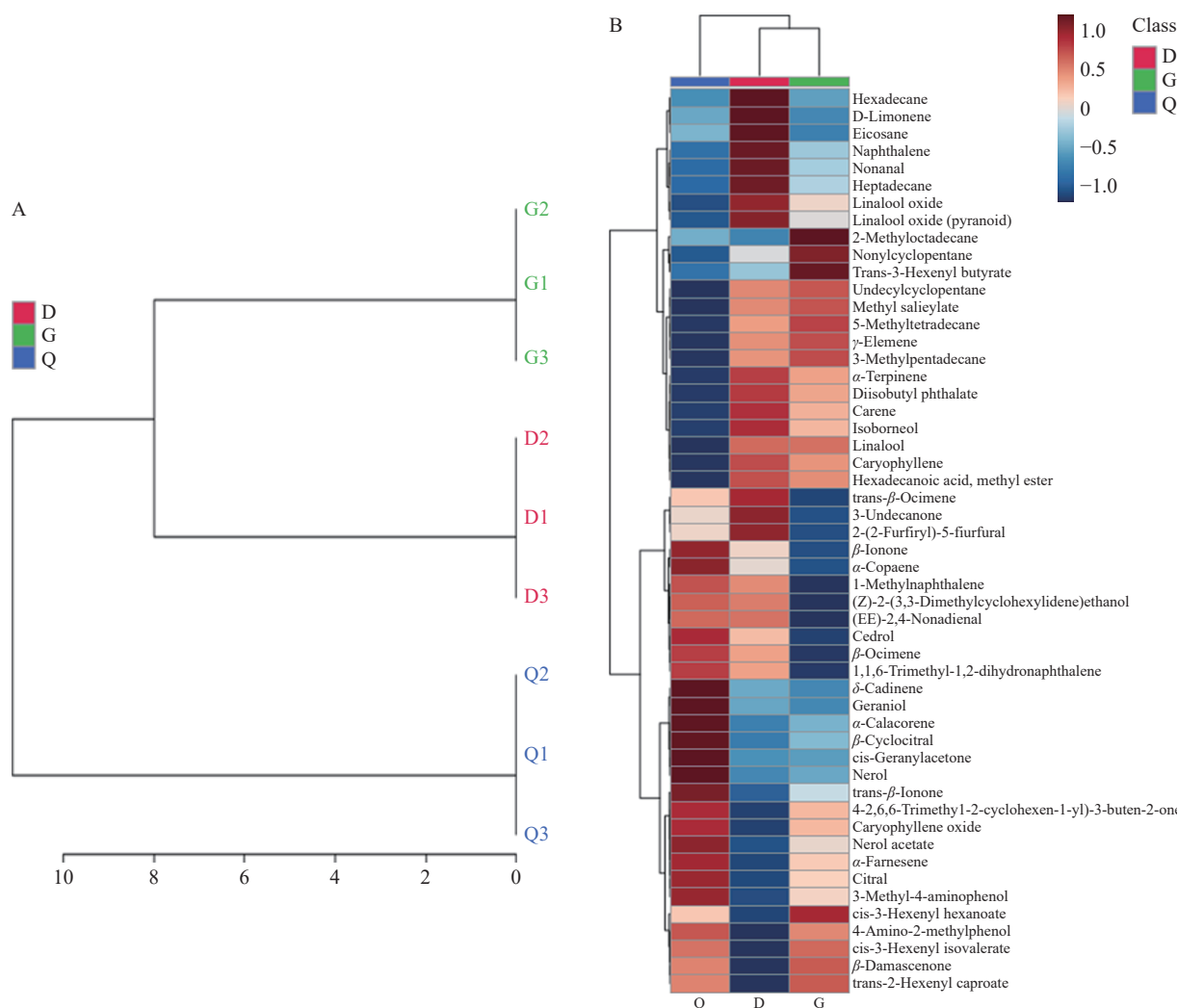


图3 三种红茶挥发性成分的层次聚类(A)及热图(B)

Fig.3 Hierarchical clustering (A) and heat map (B) of volatile components in three black tea

莉香型的呈现。滇红特有挥发性成分 8 种,主要有萜品油烯、顺式- β -罗勒烯、 α -萜品烯等,其中 α -萜品烯具有柑橘和柠檬似香气^[30],有助于滇红果香的体现。

2.2 多元统计分析三种红茶挥发性成分

2.2.1 基于三种红茶挥发性成分的聚类及热图分析

为进一步探究挥发性成分与三种红茶的关系,对其挥发性成分进行层次聚类分析,结果如图 3A 显示。通过聚类分析可将其分为两类,分别为组 1 和组 2,第一组包括 GABA 红茶和滇红,第二组包括祁门红茶。因此,根据挥发性物质的不同可以区分 GABA 红茶、滇红、祁门红茶,也进一步印证了茶树品种的不同对成茶的挥发性物质会产生重要影响。

除聚类分析外,还进行了热图分析(图 3B),以表征三种红茶中挥发性成分的差异。热图结果显示,祁门红茶中 α -古巴烯、 δ -杜松油烯、 α -白菖考烯、香叶醇、橙花醇、 β -环柠檬醛、顺式-香叶基丙酮、反式- β -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、醋酸橙花酯等挥发性物质的含量普遍较高,明显高于其他两类,而这些物质大多具有较好的香型,对成品茶香气的贡献较大。滇红中 D-柠檬烯、反式- β -罗勒烯、二十烷、十六烷、正十七烷、萘、壬醛、3-十一酮、氧化芳樟醇、芳樟醇氧化物(顺式吡喃型)、2-(2-呋喃基)-5-呋喃甲醛等挥发性物质的含量要更高,除部分萜烯类与杂环化合物外,烷烃类挥发性物质对香气贡献很小。GABA 红茶中 2-甲基十八烷、壬基环戊烷、反式-3-丁酸己烯酯、顺-3-己酸己烯酯等挥发性物质的含量普遍较高,以烷烃和酯类为主,除顺-3-己酸己烯酯外,都对香气贡献很小。由此也可看出,经厌氧处理后的 GABA 红茶,有利于顺-3-己酸己烯酯含量的增加。

总而言之,祁门红茶虽挥发性物质总含量较低,但其挥发性含量普遍较高的物质中具有较多芳香气息的物质,种类丰富且含量较高。GABA 红茶虽在含量总量明显高于祁门红茶,但其含量普遍较高的挥发性物质对成茶香气贡献不大。而滇红总挥发性物质含量在三者之中最高,且部分对香气贡献度较高的萜烯类与杂环化合物也明显高于其他两类。

2.2.2 基于 PLS-DA 分析三种红茶关键挥发性成分

PLS-DA 是一种新的多因变量到多因变量回归建模的多元统计方法,可以准确地确定影响群体的关键变量^[28,31]。利用 PLS-DA 进一步筛选影响三种红茶香气特征的关键挥发性物质,其中,变量重要性因子(VIP)可以量化每个变量对分类的贡献。当 VIP 值>1 时,对应变量可定义为判别模型的关键变量^[32]。

PLS-DA 的得分图表明茶叶样品有明显的分离,PC1 和 PC2 分别解释了总方差的 74.8% 和 25.2% (图 4A)。这些结果表明,三种红茶中挥发性成分有较大差异。根据 VIP 值(VIP>1)和 P 值($P<0.05$)筛选出关键挥发性成分,结果显示共筛选出 12 种差异挥发性物质(图 4B),其中酯类 5 种、醇类 2 种、酚类 2 种、醛类 1 种、萜烯类 1 种、碳氢化合物 1 种,

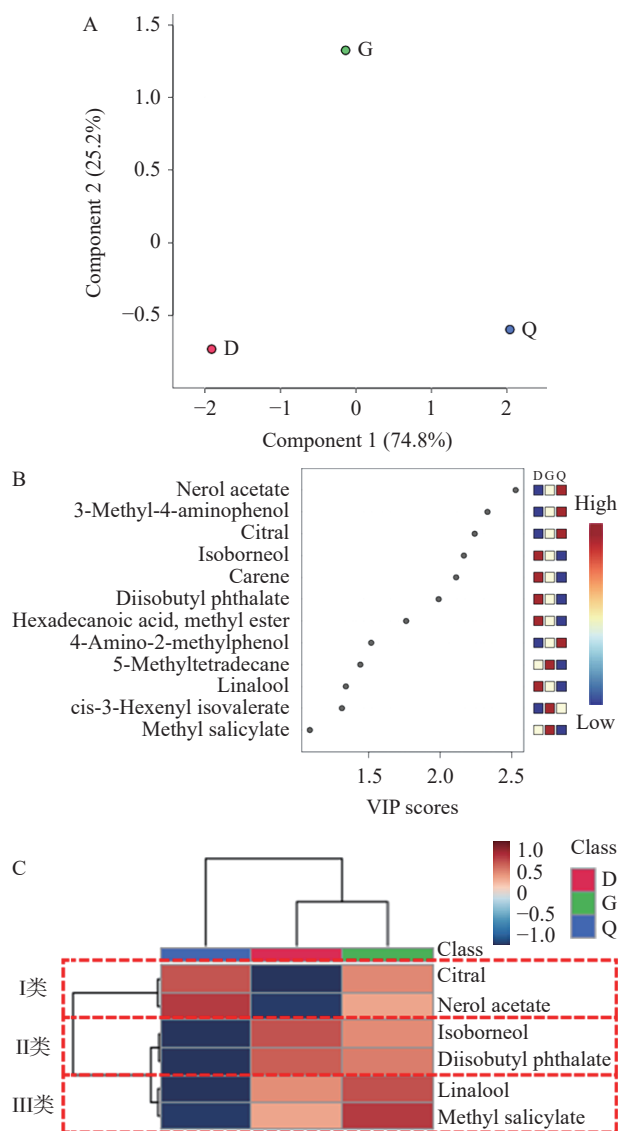


图 4 三种红茶挥发性成分偏最小二乘-判别分析

Fig.4 Partial least squares discriminant analysis of volatile components in three black tea

注:(A)偏最小二乘-判别分析得分图;(B)偏最小二乘-判别分析筛选出三种红茶关键挥发性物质(VIP>1);(C)具有明显香气特征的挥发性物质层次聚类分析。

分别为醋酸橙花酯、邻苯二甲酸二异丁酯、棕榈酸甲酯、顺-3-己烯基异戊酸酯、水杨酸甲酯、异龙脑、芳樟醇、3-甲基-4-氨基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、柠檬醛、萜烯、5-甲基十四烷。

根据 VIP 值(VIP>1)筛选出的 12 种差异挥发性物质中,通过查阅文献发现 6 种具有明显香气特征的物质(表 2),通过分层聚类热图可将这六种香气成分完全划分为三类,分别为 I 类、II 类、III 类(图 4C)。

I 类共 2 种挥发性成分,包括醋酸橙花酯、柠檬醛。醋酸橙花酯一般呈橙花和玫瑰香气及蜂蜜和覆盆子甜香味,柠檬醛则呈浓郁柠檬香味,这些香气物质有助于祁门红茶花果香的体现,尤其体现为玫瑰香型和柠檬香型的提升。结果还表明(图 5),祁门红茶中这两种物质含量明显高于 GABA 红茶与滇红,并且滇红中不含有这两类香气物质,但经过厌氧处理方

表 2 三种红茶中主要差异性香气成分及其特征

Table 2 Main differential aroma components and their characteristics in three kinds of black tea

香气物质		香气特征
英文名称	中文名称	
Nerol acetate	醋酸橙花酯	呈橙花和玫瑰香气及蜂蜜和覆盆子甜香味 ^[33]
Citral	柠檬醛	呈浓郁柠檬香味 ^[34]
Isoborneol	异龙脑	有近似樟脑的气味 ^[34]
Diisobutyl phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	微有芳香气味
Linalool	芳樟醇	具有甜嫩新鲜的花香, 似铃兰香气 ^[28]
Methyl salicylate	水杨酸甲酯	具有冬青叶香味 ^[28]

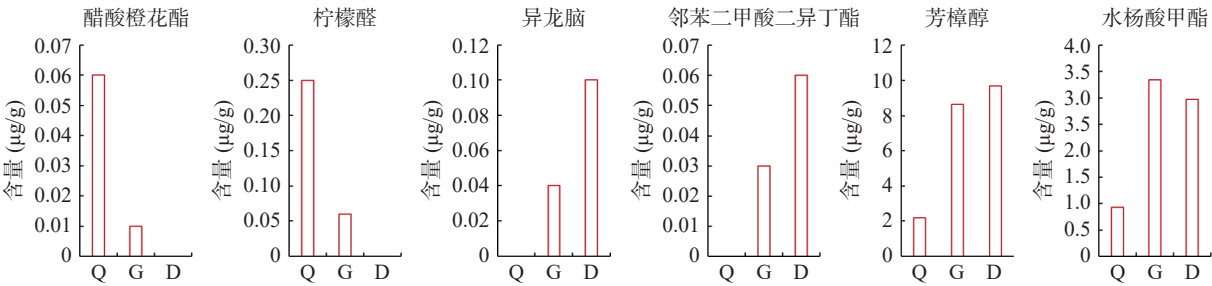


图 5 六种香气物质在三种红茶中的含量对比情况

Fig.5 Comparison of six aroma substances in three kinds of black tea

式加工而成的 GABA 红茶中这两类香气物质显现,说明厌氧处理在一定程度上能促进醋酸橙花酯和柠檬醛的产生,对形成 GABA 红茶花果香具有一定作用。

II 类共 2 种挥发性成分,包括异龙脑、邻苯二甲酸二异丁酯。其中,异龙脑有近似樟脑的气味,这两类物质在祁门红茶中并未检测出(图 5),滇红中含量最高,在 GABA 红茶中则有所降低,由此可看出厌氧处理一定程度上对抑制异龙脑的增加有影响。

III 类共 2 种挥发性成分,包括芳樟醇、水杨酸甲酯。芳樟醇具有甜嫩新鲜的花香,似铃兰香气,水杨酸甲酯具有冬青叶香味。这两类物质在 GABA 红茶与滇红中的含量明显高于祁门红茶且实际含量很高(图 5),有助于 GABA 红茶与滇红甜香、花香的富集。还可看出芳樟醇经过厌氧处理后含量有所降低。

3 结论

本文对 GABA 红茶、滇红、祁门红茶的挥发性成分进行研究,共定性鉴定出 78 种已知挥发性成分,三种红茶香气成分具有一定的相似性,根据挥发性物质的香气特征,均有利于红茶甜香与花果香的体现。三种红茶总挥发性物质种类数量接近,但三种红茶挥发性风味物质又有明显差异,主要体现在挥发性物质含量的高低和香型的不同。

祁门红茶香气物质种类丰富且含量较高,特有苯乙醇、法呢醇、苯甲醛、癸醛等,再者祁门红茶中醋酸橙花酯、柠檬醛明显高于其他两类,这些香气物质有助于祁门红茶花果香的体现,尤其体现为玫瑰香型和柠檬香型的提升;GABA 红茶和滇红总挥发性物质含量相比祁门红茶更高,GABA 红茶除顺-3-己酸己烯酯外,含量普遍较高的挥发性物质对成茶香气贡献不大,特有茉莉酮、1-甲基双环 [6.4.0] 十二烷-

11-酮等,有利于 GABA 红茶花香中茉莉香型更显;滇红总挥发性物质含量在三者之中最高,且部分对香气贡献度较高的萜烯类与杂环化合物明显高于其他两类,特有萜品油烯、顺式- β -罗勒烯、 α -萜品烯等,再者芳樟醇含量也明显高于其他两类,有助于滇红甜香、花果香的富集。通过 PLS-DA 分析明确了醋酸橙花酯、水杨酸甲酯、异龙脑、芳樟醇、柠檬醛等关键挥发性成分,可以明显区分三种红茶。

此外发现茶树品种对红茶挥发性成分有重要影响,由云南大叶种所制红茶其挥发性物质总含量更高,这与曹晓念等^[35]研究结果一致。同时厌氧工艺的处理会促进醋酸橙花酯、柠檬醛、顺-3-己酸己烯酯等香气物质的显现与增加,但一定程度上会抑制异龙脑、芳樟醇等物质的升高。

本文通过对三种红茶挥发性物质进行研究,确定其关键挥发性成分,为三种红茶品质差异奠定理论基础,并为构建不同种类红茶风味品质鉴别图谱提供数据支撑,也为科学客观地评价 GABA 红茶香气品质提供理论支持。同时厌氧等工艺的处理为培育新型优质红茶提供参考,为进一步丰富红茶品类、开拓红茶市场以及为红茶产业的持续健康发展提供技术与理论支撑。由于三种红茶的香气品质可能受到其他因素的影响,如土壤条件、栽培海拔高度等。还需进一步控制变量并增加试验样本,并进一步结合 GC-O、OAV 和气相色谱离子迁移谱等技术开展三种红茶香气研究,以期三者品质评定提供更多客观依据。

参考文献

[1] 彭迎. 我国红茶产业现状及可持续发展对策[J]. 中国食物与营养, 2017, 23(7): 25-28. [PENG Y. Status and development

- strategies of Chinese black tea[J]. *Food and Nutrition in China*, 2017, 23(7): 25–28.]
- [2] 施云峰. 中国红茶出口“一带一路”沿线国家和地区的贸易竞争力和影响因素研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018. [SHI Y F. Research on the trade competitiveness and influencing factors of China's black tea exports to countries and regions along the "Belt and Road"[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2018.]
- [3] 廖文靖. 红茶调节肠道菌群及缓解肝脂过度沉积功效的比较研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2021. [LIAO W J. Comparative study on the regulation of intestinal flora and alleviating excessive deposition of liver fat by black tea[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2021.]
- [4] LI S M, LU C Y, PAN M H, et al. Black tea: Chemical analysis and stability[J]. *Food & Function*, 2013, 4(1): 8–10.
- [5] 刘青青, 曹晓念, 兰余, 等. 滇红和川红秋茶香气特征分析及成分比较[J]. *食品与发酵科技*, 2022, 58(4): 117–122. [LIU Q Q, CAO X N, LAN Y, et al. Analysis of aroma characteristics and composition comparison of Sichuan autumn black tea and Yunnan autumn black tea[J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2022, 58(4): 117–122.]
- [6] 廉明, 吕世懂, 吴远双, 等. 我国 4 种红茶的挥发性成分分析[J]. *热带亚热带植物学报*, 2015, 23(3): 301–309. [LIAO M, LV S D, WU Y S, et al. Analysis of volatile compounds of four kinds of black tea from China[J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2015, 23(3): 301–309.]
- [7] 李爽, 万人源, 王从连, 等. 不同香型凤凰单丛茶叶香气判别与品质特征的研究[J/OL]. *食品工业科技*: 1–18[2023-01-12]. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022070382. [LI S, WAN R Y, WANG C L, et al. Study on aroma identification and quality characteristics of Fenghuang Dancong tea with different aroma types [J/OL]. *Science and Technology of Food Industry*: 1–18[2023-01-12]. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022070382.]
- [8] XU M, WANG J, ZHU L. Tea quality evaluation by applying E-nose combined with chemometrics methods[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 58(4): 1549–1561.
- [9] 王秋霜, 陈栋, 许勇泉, 等. 中国名优红茶香气成分的比较研究[J]. *中国食品学报*, 2013, 13(1): 195–200. [WANG Q S, CHEN D, XU Y Q, et al. Study on the aroma components in Chinese famous black tea[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2013, 13(1): 195–200.]
- [10] 程超, 夏兰欣, 杜芬妮, 等. 基于 9 种风味物质的利川红 SPME 优化及 PLS-DA 风味识别[J]. *食品科学*, 2021, 42(6): 215–222. [CHENG C, XIA L X, DU F N, et al. Optimization of solid phase microextraction for GC-MS analysis of nine flavor compounds in Lichuan Hong tea and flavor discrimination by partial least squares-discriminant analysis[J]. *Food Science*, 2021, 42(6): 215–222.]
- [11] 刘盼盼, 郑鹏程, 龚自明, 等. 橘红茶香气特征及风味成分分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(8): 198–205. [LIU P P, ZHENG P C, GONG Z M, et al. Analysis of aroma characteristics and volatile components of Juhong tea, manufactured from black tea with added citrus peel[J]. *Food Science*, 2021, 42(8): 198–205.]
- [12] NORBERT S, BERNHARD K, SUSANNE Z, et al. Identification and profiling of volatile metabolites of the biocontrol fungus trichoderma atroviride by HS-SPME-GC-MS[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2010, 81(2): 187–193.
- [13] 盖禹含, 辛秀兰, 杨国伟, 等. 不同酵母发酵的蓝莓酒香气成分 GC-MS 分析[J]. *食品科学*, 2010, 31(4): 171–174. [GAI Y H, XIN X L, YANG G W, et al. GC-MS analysis of aromatic composition of blueberry wine fermented with different species of yeast strains[J]. *Food Science*, 2010, 31(4): 171–174.]
- [14] MUSSHOFF F, JUNKER H P, LACHENMEIER D W, et al. Fully automated determination of amphetamines and synthetic designer drugs in hair samples using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2002, 40(6): 64–359.
- [15] YONGHUA W, YONGQIANG L, JIANFANG F, et al. Polyaniline-based fiber for headspace solid-phase microextraction of substituted benzenes determination in aqueous samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 619(2): 202–208.
- [16] MUSTEATA M L, MUSTEATA F M. Analytical methods used in conjunction with solid-phase microextraction: A review of recent bioanalytical applications[J]. *Bioanalysis*, 2009, 1(6): 102–1081.
- [17] 吕世懂, 吴远双, 姜玉芳, 等. 不同产区乌龙茶香气特征及差异分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 146–153. [LÜ S D, WU Y S, JIANG Y F, et al. Comparative analysis of aroma characteristics of oolong tea from different geographical regions[J]. *Food Science*, 2014, 35(2): 146–153.]
- [18] WANG J P, DU Q, YOU X R, et al. Solvent-free high-throughput analysis of herbicides in environmental water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1071: 8–16.
- [19] 姜鹏祥. 祁门红茶发展现状与对策[J]. *安徽林业科技*, 2022, 48(1): 60–61. [LOU P X. Development actualities of and targeted measures for Keemun black tea[J]. *Anhui Forestry Science and Technology*, 2022, 48(1): 60–61.]
- [20] 徐亚文, 牛森, 刘娜, 等. 传统滇红工夫红茶与野生滇红工夫红茶的品质分析[J]. *食品工业科技*, 2022: 1–11. [XU Y W, NIU M, LIU N, et al. Quality analysis of traditional and wild Yunnan Congou black tea[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022: 1–11.]
- [21] 任洪涛, 周斌, 夏凯国, 等. 不同级别云南工夫红茶香气成分比较分析[J]. *南方农业学报*, 2012, 43(4): 489–492. [REN H T, ZHOU B, XIA K G, et al. Comparative analysis of aroma compositions in different-grades Yunnan Congou black tea[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2012, 43(4): 489–492.]
- [22] 刘盼盼, 郑鹏程, 龚自明, 等. 工夫红茶品质分析与综合评价[J]. *食品科学*, 2021, 42(12): 195–205. [LIU P P, ZHENG P C, GONG Z M, et al. Quality analysis and comprehensive evaluation of Chinese Congou black tea[J]. *Food Science*, 2021, 42(12): 195–205.]
- [23] 罗学平, 李丽霞. SPME-GC-MS 联用分析川红、滇红和祁红香气成分[J]. *宜宾学院学报*, 2016, 16(6): 102–107. [LUO X P, LI L X. SPME-GC-MS analysis of aromatic components in Sichuan black tea, Yunnan black tea and Qimen black tea[J]. *Journal of Yibin University*, 2016, 16(6): 102–107.]
- [24] 苏丹, 黄刚骅, 李亚莉, 等. 紫娟(熟茶)人工发酵过程中挥发性香气组分特征分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(12): 166–172. [SU D, HUANG G H, LI Y L, et al. Characteristic aroma components in ripe Zijuan tea during artificial fermentation[J]. *Food Science*, 2021, 42(12): 166–172.]
- [25] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J/OL]. *食品科学*: 1–12[2023-01-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20220621.1725.047.html>. [SHAO S X, XU M T, LIN Y P, et al. Differential analysis of aroma components of Huangguanyin Oolong tea from different origins based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS[J/OL]. *Food Science*: 1–12[2023-01-13]. <http://kns.cnki.net/>

kcms/detail/11.2206.ts.20220621.1725.047.html.]

- [26] 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. Differences in aroma components of black tea processed from different tea cultivars in Huangshan by using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry an odor activity value[J]. *Food Science*, 2022, 43(16): 235–241.]
- [27] 徐元骏, 何靓, 贾玲燕, 等. 不同地区及特殊品种红茶香气的差异性[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2015, 41(3): 323–330. [XU Y J, HE J, JIA L Y, et al. Differentiation of aroma compositions in different regions and special varieties of black tea[J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture and Life Sciences)*, 2015, 41(3): 323–330.]
- [28] 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(PB): 131587.
- [29] 林诗笛, 蒋青香, 林琦, 等. 白芽奇兰速溶茶粉加工过程中香气的变化[J/OL]. *食品科学*: 1–19[2023-01-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221230.1128.029.html>. [LIN S D, JIANG Q C, LIN Q, et al. The change of aroma during the processing of instant tea of Baiyagilan[J/OL]. *Food Science*: 1–19[2023-01-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221230.1128.029.html>.]
- [30] 郭向阳. 6 种食用芳香植物挥发性成分的 GC-MS/GC-O 分析[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(18): 299–307. [GUO X Y. Analysis of volatile compositions in six edible fragrant plants by GC-

MS/GC-O technology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(18): 299–307.]

- [31] MAX B, MATTIAS R, OLIVIER C, et al. OPLS discriminant analysis: Combining the strengths of PLS-DA and SIMCA classification[J]. *Journal of Chemometrics*, 2006, 20(8–10): 341–351.
- [32] TRIBA M N, LE MOYEC L, AMATHIEU R, et al. PLS/OPLS models in metabolomics: The impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters[J]. *Molecular Biosystems*, 2015, 11(1): 13–9.
- [33] 貂志杰, 邓帅军, 史素娟, 等. 烤烟品种中烟特香 301 烤后烟叶石油醚提取物分析[J]. *中国烟草科学*, 2022, 43(3): 71–77. [M O Z J, DENG S J, SHI S J, et al. Analysis of petroleum ether extracts from the characteristic fragrant fluecured tobacco variety Zhongyantexiang 301[J]. *Chinese Tobacco Science*, 2022, 43(3): 71–77.]
- [34] 肖作兵, 范彬彬, 牛云蔚, 等. 基于 GC-MS/GC-O 结合 PCA 分析鉴定菊花精油特征香气成分[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(12): 287–292. [XIAO Z B, FAN B B, NIU Y W, et al. Analysis of the key aroma compounds of chrysanthemum essential oils by GC-MS/GC-O coupled with PCA[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(12): 287–292.]
- [35] 曹晓念, 周志磊, 刘青青, 等. 基于香气成分的红茶品种比较分析[J]. *食品与发酵科技*, 2020, 56(3): 118–122. [CAO X N, ZHOU Z L, LIU Q Q, et al. The characteristics analysis of black tea based on kinds and aroma components[J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2020, 56(3): 118–122.]