

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070342

YUE Cuinan, QIN Dandan, LI Wenjin, et al. Identification of Key Aroma Components in Fuliang Black Tea Based on HS-SPME-GC-MS and OAV[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 251-258. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070342

· 分析检测 ·

基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 鉴定浮梁红茶关键呈香物质

岳翠男^{1,2,3}, 秦丹丹⁴, 李文金^{1,2,3,*}, 吴华玲^{4,*}, 蔡海兰^{1,2,3}, 李琛^{1,2,3}, 杨普香^{1,2,3}

(1.江西省蚕桑茶叶研究所, 江西南昌 330043;

2.江西省茶叶质量与安全控制重点实验室, 江西南昌 330043;

3.江西省经济作物研究所, 江西南昌 330043;

4.广东省农业科学院茶叶研究所, 广东广州 510640)

摘要:为探讨浮梁红茶的挥发性香气成分组成, 从中筛选其关键呈香物质。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) 鉴定浮梁红茶的挥发性成分, 通过香气活度值(odor activity value, OAV) 与主成分分析(principal component analysis, PCA) 相结合筛选其关键呈香物质。结果表明, 在浮梁红茶中分离鉴定出 73 种挥发性成分, 包括醇类 16 种、酯类 12 种、碳氢化合物 11 种、酮类 10 种、醛类 9 种、酸类 6 种、杂环类 6 种和酚类及其衍生物 3 种, 醇类种类和相对含量均为最高, 其中, 44 种挥发性成分在 3 个浮梁红茶样品之间无显著性差异($P>0.05$), 29 种有显著性差异($P<0.05$)。挥发性成分中有 15 种的 OAV 不小于 1, 最终筛选出柠檬醛、苯甲醇、香叶醇、 α -紫罗酮、反式-橙花叔醇、香叶基丙酮、苯乙醇、水杨酸甲酯、正己醛、芳樟醇和 2-甲基吡嗪等 11 种化合物为浮梁红茶的关键呈香物质。本研究结果为解析浮红的特征性风味品质、明确其香气物质前体与品质定向调控提供了理论基础。

关键词:浮梁工夫红茶, 香气, GC-MS, OAV, 风味, 挥发性成分

中图分类号: TS272.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)09-0251-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070342

本文网刊:



Identification of Key Aroma Components in Fuliang Black Tea Based on HS-SPME-GC-MS and OAV

YUE Cuinan^{1,2,3}, QIN Dandan⁴, LI Wenjin^{1,2,3,*}, WU Hualing^{4,*}, CAI Hailan^{1,2,3}, LI Chen^{1,2,3}, YANG Puxiang^{1,2,3}

(1.Jiangxi Sericulture and Tea Research Institute, Nanchang 330043, China;

2.Jiangxi Key Laboratory of Tea Quality and Safety Control, Nanchang 330043, China;

3.Jiangxi Economic Crops Research Institute, Nanchang 330043, China;

4.Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to study the composition of volatile aroma components in Fuliang black tea and screen the key aroma components, in this study, headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was performed to identify the volatile components of Fuliang black tea, and the key aroma components were selected by the odor activity value (OAV) and principal component analysis (PCA). The 73 kinds of volatile components were isolated and identified in Fuliang black tea, including 16 alcohols, 12 esters, 11 hydrocarbons, 10 ketones, 9 aldehydes, 6

收稿日期: 2021-07-28

基金项目: 江西省现代农业产业技术体系建设专项(JXARS-02); 国家现代农业产业技术体系建设专项(CARS-19); 江西省茶叶质量与安全控制重点实验室茶叶加工课题(20192BCD40007); 江西省重点研发计划项目(20202BBF63004)。

作者简介: 岳翠男(1990-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 茶叶化学, E-mail: 1207199622@qq.com。

* **通信作者:** 李文金(1967-), 男, 本科, 研究员, 研究方向: 茶产业生产技术, E-mail: 779029783@qq.com。

吴华玲(1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 茶树生物化学及信息学, E-mail: wuhualing@163.com。

acids, 6 heterocycles and 3 phenols and their derivatives. The kinds and relative contents of alcohols were the highest, among which 44 kinds of volatile components had no significant difference among the three Fuliang black tea samples ($P>0.05$), and 29 kinds had significant difference ($P<0.05$). The OAV of 15 volatile components was not less than 1. Finally, 11 compounds were selected as the key aroma components of Fuliang black tea, including citral, benzyl alcohol, geraniol, α -linalone, trans-nerolidol, geranylacetone, phenylethanol, methyl salicylate, hexanal, linalool and 2-methylpyrazine. The results of this study provided a theoretical basis for analyzing the characteristic flavor quality of Fuliang black tea, clarifying its aroma precursors and quality oriented control.

Key words: Fuliang congou black tea; aroma; GC-MS; OAV; flavor; volatile components

浮梁产茶历史悠久,南北朝时期就已成为南方茶叶主要集散地,唐代诗人白居易的《琵琶行》中写有“商人重利轻别离,前月浮梁买茶去”,素有“古茶市”之称^[1]。浮梁工夫红茶,又“浮梁红茶”,创制于清道光年间,简称“浮红”,其品质特征干茶紧细,有锋苗,茶汤红亮,香气呈甜香,时有玫瑰花香,芬芳馥郁持久,滋味鲜爽醇厚,回甘显,叶底红铜色,嫩匀整^[2]。因其独特风味品质特征,同祁红与斯里兰卡、大吉岭红茶统称为世界三大高香茶,并在 1915 年的巴拿马“万国博览会”上荣获金质奖章和奖状,足见其独特品质与国际地位^[3]。茶叶特征性风味品质来源于其非挥发性与挥发性代谢物组分^[4]。前期,蔡海兰等^[5]对浮梁红茶的滋味物质基础与品质评价进行了探讨。而关于浮梁红茶的挥发性香气组分与关键呈香物质尚无研究,因此,研究浮梁红茶的挥发性香气组分对解析浮红的特征性风味品质与品质定向调控具有重要意义。

香气是决定茶叶品质的重要因素之一,对茶叶风味、评判等级以及消费者导向等都具有十分重要的作用。茶香是不同的挥发性物质通过不同浓度组合,对嗅觉神经综合作用所形成的特有香型^[6]。在茶叶的挥发性成分中存在少量关键呈香成分,对茶叶的风味品质具有重要影响^[6]。目前,在众多挥发性物质检测方法中,HS-SPME-GC-MS 具有简单、快速、分析成本低及接近真实茶香等优势,在茶叶挥发性成分检测中广泛运用^[7]。OAV 是挥发性物质浓度与其对应介质中气味阈值的比值,其值越大,说明该物质对呈香越重要,是关键呈香成分分析的重要手段,此方法可通过理论值的计算来表征挥发性物质香气的贡献度^[8]。多元统计分析方法中 PCA 能将重复和交互的变量进行简化,用最关键的变量来解决复杂的问题^[9]。基于此,本研究拟采用 HS-SPME-GC-MS 来定性与定量浮梁红茶的挥发性组分,运用 OAV 与 PCA 方法相结合筛选浮红的关键呈香挥发性物质,以期解析浮红的特征性风味品质与明确其香气物质前体提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

3 份具有代表性的市售浮梁红茶成品 分别购买于浮梁县 3 个不同的乡镇,其中,浮红 1 生产于瑶里镇,样品标准为一芽一、二叶,生产时间为 2019

年 4 月上旬;浮红 2 生产于西湖乡,样品标准为一芽二叶,生产时间为 2019 年 4 月中旬;浮红 3 生产于江村乡,样品标准为一芽二、三叶,生产时间为 2019 年 4 月中旬;茶树品种均为浮梁槠叶群体种;各浮梁红茶样品的加工工艺流程为:鲜叶→萎凋→揉捻→发酵→干燥→提香→包装;采购的每个样品采用统一规格的茶叶专用铝箔袋包装,存放于 -4°C 冰箱,用于挥发性成分检测;癸酸乙酯(99%) Sigma 公司。

Agilent 7890B-5977B_PAL RSI 120 气相色谱-质谱联用仪、DB-WAX 色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) 安捷伦科技(中国)有限公司;固相微萃取装置 SPME AllowCond、老化装置 Fiber Conditioning Station、样品加热箱 Agitator 瑞士思特斯分析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取 将 3 份茶样进行粉碎,分别称取 1.5 g 粉碎后的茶样,放入 20 mL 顶空进样瓶中,在进样瓶中加入 20 μL 癸酸乙酯(浓度为 0.02 mg/mL),加入 5 mL 沸腾的蒸馏水。将上述进样瓶在 60°C 恒温条件下振荡 15 min,振荡器速度控制为 450 r/min (时间为 5 s 开,2 s 关),使用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头(Sigma 公司)萃取,萃取头萃取前先在 Fiber Conditioning Station 中老化 2 h,采样前后分别在 Fiber Conditioning Station 中加热解吸去杂 10 min,将萃取头插入进样瓶顶空部分,萃取 60 min,在 250°C 下解析 5 min,最后采用 GC-MS 鉴定^[10]。每个样品采用 3 次重复。

1.2.2 色谱与质谱条件 GC-MS 设备为 Agilent 7890B-5977B(GC-MS)PAL RSI 120。色谱条件:采用 DB-WAX 毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, Agilent J&W Scientific, Folsom, CA, USA),载气使用高纯氦气(纯度大于 99.999%),进样口温度为 260°C ,恒流流速为 1.0 mL/min,不分流进样,溶剂延迟为 1.5 min。程序升温以 40°C 保持 3 min,以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220°C ,保持 10 min。质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度为 230°C ,质谱接口温度为 280°C ,四极杆温度为 150°C ,检测器电压为 901 V,电子能量为 70 eV,扫描方式使用全扫描模式(SCAN),质量扫描范围为 20~650 m/z。

1.2.3 挥发性成分定性 将 GC-MS 分析得到的各

色谱峰的质谱图在鹿明生物自主研发的 LUG 数据库 Lumingbio 进行相似度比对, 结合标准质谱图和保留时间对各峰进行确认, 以比对相似度大于 90% 作为鉴定标准, 获得定性挥发性化合物^[10]。

1.2.4 挥发性成分定量 采用内标癸酸乙酯定量香气成分, 每个挥发性成分的含量按照公式(1)计算:

$$W_i = (S_i M_{is}) / (S_{is} M_i) \quad \text{式 (1)}$$

式中: W_i 表示每个挥发性成分的含量($\mu\text{g/kg}$); S_i 表示挥发性成分的峰面积; M_{is} 表示内标癸酸乙酯的质量($\mu\text{g/kg}$); S_{is} 表示内标癸酸乙酯的峰面积; M_i 表示样品的质量(kg)^[11-12]。

1.2.5 气味活度值计算 OAV 为挥发性化合物质量浓度与该物质嗅觉阈值的比值, 按公式(2)计算:

$$O_i = W_i / Q_i \quad \text{式 (2)}$$

式中: O_i 表示挥发性成分的气味活度值; W_i 表示每个挥发性成分的含量($\mu\text{g/kg}$); Q_i 表示每个挥发性成分在参考文献中的气味阈值($\mu\text{g/kg}$)^[13-14]。

1.3 数据处理

挥发性成分百分比图采用 Origin 2018 制作; 采用 SPSS 19.0 进行 LSD 方差分析, 采用 The Unscrambler Version 9.7 进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 浮梁红茶挥发性物质组分分析

浮梁红茶的挥发性组分总离子流图见图 1, 其挥发性成分定性定量及香气类型描述见表 1。浮梁红茶挥发性成分总量为 6268.60~9123.38 $\mu\text{g/kg}$, 均值为 7899.32 $\mu\text{g/kg}$, 其中样品浮红 2 的挥发性成分含量最高, 浮红 1 的最低。在浮梁红茶中共检测到 73 种挥发性成分, 包括醇类 16 种、酯类 12 种、碳氢化合物 11 种、酮类 10 种、醛类 9 种、酸类 6 种、杂环类 6 种和酚类及其衍生物 3 种。差异性分析显示在检测到的挥发性化合物中 44 种无显著性差异 ($P>0.05$), 29 种在部分样品之间存在显著性差异 ($P<0.05$), 说明此 44 种无显著性差异的挥发性成分为浮红的基本香气成分, 如芳樟醇、2-呋喃甲醇、Z-3-己烯-1-醇、水杨酸甲酯、2-甲基吡嗪等, 以酸类、酮类、酯类和杂环类居多; 存在显著性差异的 29 种挥发性成分是让浮红产生品质差异(花香、甜香、蜜香、木香等)的主要原因, 如香叶醇、橙花醇、苯乙醇、苯乙醛、 α -紫罗酮等, 以醇类和醛类居多。

从浮红挥发性成分含量上来看, 含量较高的成分为香叶醇、苯乙醇、水杨酸甲酯、苯甲醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)、己酸、芳樟醇、二氢芳樟醇、 α -紫罗酮、苯甲醛、罗勒烯、苯乙醛、2-呋喃甲醇和香叶基丙酮, 其中, 香叶醇含量为 1631.0~2937.8 $\mu\text{g/kg}$, 均值为 2444.84 $\mu\text{g/kg}$; 苯乙醇含量为 906.46~1740.25 $\mu\text{g/kg}$, 均值为 1308.7 $\mu\text{g/kg}$; 水杨酸甲酯含量为 705.74~967.18 $\mu\text{g/kg}$, 均值为 843.79 $\mu\text{g/kg}$, 这

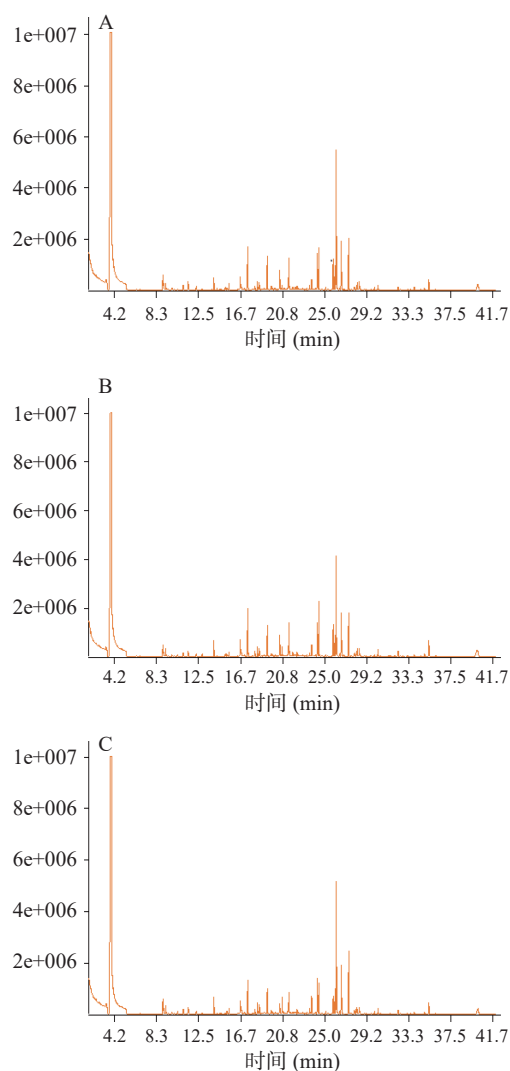


图 1 3 份浮梁红茶挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of volatile components in three Fuliang black teas

注: A: 浮红 1, B: 浮红 2, C: 浮红 3。

些成分的香型均为典型的甜香、花香、果香、蜜香等。竹尾忠一对中国工夫红茶香气特征进行研究, 表明闽红与祁红的香叶醇含量高, 两广地区红茶芳樟醇及其氧化物含量较高, 把红茶分为三种类型, 第一种是以芳樟醇及其氧化物为主, 第二种是中间型, 以芳樟醇和香叶醇为主, 第三种类型是以香叶醇为主^[15]。由此来看, 浮红与闽红和祁红在高挥发性成分含量上相似, 均以香叶醇为主, 在分类属于第三种类型, 在香气上均有较强的甜香、花香^[2]。

从挥发性成分香气类型描述上来看, 对浮红香气风味品质呈正贡献(甜香、花香、果香、清香、焙烤香等)的有 57 种、对香气风味品质有负贡献的(苦辣气味、刺激臭味、苦杏仁味、青气、粗老气、酸味)有 16 种, 以刺激性酸味的酸类物质为主。这些呈负贡献的物质在浮梁红茶中含量相比与正贡献成分的含量和数量明显较少, 这可能是浮梁红茶香气整体呈甜香、花香且馥郁持久的重要原因, 但在浮红加工过程中, 应最大可能地降低这些负贡献物质的含量, 增加

表1 浮梁红茶的挥发性物质及定量结果($\mu\text{g/kg}$)Table 1 Volatile compounds and quantitative results of Fuliang black tea ($\mu\text{g/kg}$)

类型	挥发性化合物	香气类型描述 ^[4,15-18]	浮红1	浮红2	浮红3	平均值
醇类(16种)	α -松油醇	木香	10.06 $\pm$ 2.59 ^a	14.93 $\pm$ 3.00 ^a	13.27 $\pm$ 3.47 ^a	12.75
	二氢芳樟醇	清香	122.77 $\pm$ 31.70 ^b	293.97 $\pm$ 62.64 ^a	60.04 $\pm$ 15.38 ^b	158.93
	反式-橙花叔醇	清香、果香	12.55 $\pm$ 3.23 ^b	21.08 $\pm$ 4.62 ^a	17.44 $\pm$ 4.30 ^a	17.02
	正己醇	绿叶清香	5.75 $\pm$ 1.42 ^a	8.47 $\pm$ 1.65 ^a	8.81 $\pm$ 2.04 ^a	7.68
	橙花醇	玫瑰香、苹果香	22.03 $\pm$ 5.68 ^b	42.98 $\pm$ 8.59 ^a	43.29 $\pm$ 11.43 ^a	36.10
	糠醇	有苦感味道	5.12 $\pm$ 1.30 ^b	4.44 $\pm$ 1.04 ^b	11.22 $\pm$ 3.08 ^a	6.93
	2-呋喃甲醇	具有特殊的苦辣气味	135.74 $\pm$ 35.94 ^a	126.76 $\pm$ 27.42 ^a	116.65 $\pm$ 30.14 ^a	126.38
	2-壬基醇	玫瑰香、脂肪气息	1.07 $\pm$ 0.27 ^a	2.28 $\pm$ 0.44 ^a	0.87 $\pm$ 0.25 ^a	1.41
	(Z)-2-戊烯-1-醇	刺激臭味	9.09 $\pm$ 2.25 ^a	7.68 $\pm$ 1.67 ^a	12.00 $\pm$ 3.36 ^a	9.59
	(Z)-3-己烯-1-醇	嫩叶的清爽和清香气	29.44 $\pm$ 7.56 ^a	20.54 $\pm$ 4.33 ^a	34.57 $\pm$ 9.49 ^a	28.18
	苯甲醇	芳香、果香	493.85 $\pm$ 128.17 ^b	683.74 $\pm$ 137.80 ^a	611.57 $\pm$ 150.50 ^a	596.39
	雪松醇	木香、檀香、玫瑰香	4.00 $\pm$ 0.88 ^a	4.35 $\pm$ 1.00 ^a	3.50 $\pm$ 0.97 ^a	3.95
	香叶醇	玫瑰花香、甜香	1631.00 $\pm$ 415.79 ^b	2937.80 $\pm$ 558.12 ^a	2765.72 $\pm$ 729.13 ^a	2444.84
	芳樟醇	甜香、花香、木香	215.47 $\pm$ 58.61 ^a	221.72 $\pm$ 45.74 ^a	279.38 $\pm$ 74.95 ^a	238.86
	苯乙醇	玫瑰花香、蜜香	906.46 $\pm$ 235.49 ^b	1740.25 $\pm$ 348.62 ^a	1279.38 $\pm$ 319.01 ^b	1308.70
醛类(9种)	反式芳樟醇氧化物	花香、木香、铃兰香	420.54 $\pm$ 111.64 ^a	357.82 $\pm$ 76.02 ^b	433.88 $\pm$ 111.94 ^a	404.08
	β -环柠檬醛	青气	10.74 $\pm$ 0.58 ^b	16.38 $\pm$ 0.93 ^a	11.80 $\pm$ 0.81 ^b	12.97
	苯乙醛	花香	93.78 $\pm$ 24.20 ^b	183.25 $\pm$ 38.55 ^a	103.95 $\pm$ 23.27 ^b	126.99
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	油臭气、粗老气	11.19 $\pm$ 2.81 ^b	17.64 $\pm$ 3.39 ^a	8.50 $\pm$ 2.05 ^b	12.44
	3-糠醛	苦杏仁味	35.87 $\pm$ 9.01 ^a	33.55 $\pm$ 6.86 ^a	38.41 $\pm$ 10.00 ^a	35.94
	苯甲醛	苦杏仁味、坚果香	115.21 $\pm$ 29.85 ^b	167.78 $\pm$ 35.26 ^a	120.44 $\pm$ 29.68 ^b	134.48
	2,5-二甲基苯甲醛	苦杏仁香	2.36 $\pm$ 0.56 ^a	4.76 $\pm$ 0.85 ^a	3.17 $\pm$ 0.79 ^a	3.43
	α -亚乙基-苯乙醛	花香、蜜糖	10.69 $\pm$ 3.38 ^a	11.72 $\pm$ 2.28 ^a	10.29 $\pm$ 2.65 ^a	10.90
	柠檬醛	柠檬香、柑橘香	46.65 $\pm$ 12.55 ^b	85.31 $\pm$ 16.92 ^a	70.99 $\pm$ 17.02 ^{ab}	67.65
	正己醛	木香、清香、水果香	8.70 $\pm$ 2.21 ^{ab}	10.57 $\pm$ 2.40 ^a	6.34 $\pm$ 1.57 ^b	8.54
酸类(6种)	反式-3-己烯酸	乙酸气味	69.55 $\pm$ 13.84 ^c	95.57 $\pm$ 24.57 ^b	121.05 $\pm$ 39.16 ^a	95.39
	苯甲酸	刺激性安息香味	7.18 $\pm$ 1.58 ^a	10.37 $\pm$ 2.42 ^a	8.24 $\pm$ 2.30 ^a	8.60
	异戊酸	刺激性酸败味	26.56 $\pm$ 7.01 ^a	33.76 $\pm$ 7.14 ^a	33.25 $\pm$ 8.44 ^a	31.19
	富马酸	水果酸味	3.21 $\pm$ 0.80 ^a	4.26 $\pm$ 0.80 ^a	3.35 $\pm$ 0.79 ^a	3.61
	己酸	椰肉油刺激气味	212.64 $\pm$ 50.98 ^a	253.41 $\pm$ 54.39 ^a	256.13 $\pm$ 68.98 ^a	240.73
	正戊酸	发酵味的酸气	15.10 $\pm$ 3.79 ^b	20.34 $\pm$ 4.50 ^a	12.50 $\pm$ 3.12 ^b	15.98
	α -紫罗酮	木香、紫罗兰香气	89.41 $\pm$ 22.87 ^b	163.25 $\pm$ 31.08 ^a	154.18 $\pm$ 40.32 ^a	135.61
	β -紫罗酮	木香	32.28 $\pm$ 8.82 ^b	61.90 $\pm$ 12.95 ^a	44.95 $\pm$ 10.81 ^{ab}	46.38
酮类(10种)	呋喃酮	水果和焦糖香气	1.20 $\pm$ 0.26 ^a	0.38 $\pm$ 0.14 ^b	0.94 $\pm$ 0.29 ^a	0.84
	2(5H)-呋喃酮	—	7.69 $\pm$ 1.97 ^b	7.61 $\pm$ 1.57 ^b	14.73 $\pm$ 3.84 ^a	10.01
	2-环戊烯酮	烟草香味	2.13 $\pm$ 0.55 ^a	2.79 $\pm$ 0.42 ^a	1.88 $\pm$ 0.56 ^a	2.27
	茉莉酮	花香	12.73 $\pm$ 3.11 ^a	14.85 $\pm$ 3.13 ^a	9.31 $\pm$ 2.28 ^a	12.30
	2-庚酮	有类似梨的水果香味	1.27 $\pm$ 0.29 ^a	1.37 $\pm$ 0.34 ^a	1.06 $\pm$ 0.29 ^a	1.23
	植酮	果香味	4.17 $\pm$ 0.74 ^a	4.51 $\pm$ 1.13 ^a	2.77 $\pm$ 0.89 ^a	3.82
	羟基丙酮	令人愉快的花香	6.43 $\pm$ 1.60 ^a	6.93 $\pm$ 1.40 ^a	7.09 $\pm$ 1.92 ^a	6.82
	香叶基丙酮	清香、花香	17.57 $\pm$ 5.23 ^b	153.68 $\pm$ 59.20 ^a	162.68 $\pm$ 41.74 ^a	111.31
	1-甲基萘	不愉悦的花香	6.34 $\pm$ 1.53 ^a	10.30 $\pm$ 1.94 ^a	7.83 $\pm$ 1.87 ^a	8.16
	奥昔菊环	具有清香的气味	19.93 $\pm$ 5.00 ^b	41.60 $\pm$ 7.85 ^a	27.36 $\pm$ 6.75 ^b	29.63
碳氢化合物(11种)	2,3,6-三甲基萘	甜花香	1.64 $\pm$ 0.37 ^a	1.99 $\pm$ 0.41 ^a	1.29 $\pm$ 0.36 ^a	1.64
	β -水芹烯	水果香	20.47 $\pm$ 5.66 ^b	20.87 $\pm$ 4.21 ^b	32.71 $\pm$ 7.98 ^a	24.68
	罗勒烯	草香、花香	88.23 $\pm$ 24.47 ^b	154.6 $\pm$ 30.19 ^a	141.78 $\pm$ 35.41 ^a	128.20
	β -柏木烯	花香、木香	0.85 $\pm$ 0.21 ^a	0.89 $\pm$ 0.21 ^a	0.75 $\pm$ 0.18 ^a	0.83
	双戊烯	有愉悦的柠檬香味	27.14 $\pm$ 9.02 ^a	30.79 $\pm$ 6.82 ^a	27.04 $\pm$ 6.67 ^a	28.32
	α -柏木萜烯	杉木香气	7.22 $\pm$ 1.87 ^a	8.71 $\pm$ 1.74 ^a	7.62 $\pm$ 1.76 ^a	7.85
	顺-莰蒎烯	清新的气味	13.15 $\pm$ 3.27 ^b	19.72 $\pm$ 4.04 ^a	20.37 $\pm$ 4.55 ^a	17.75
	3,5-二羟基甲苯	麝香、薰衣草气息	0.11 $\pm$ 0.05 ^a	0.18 $\pm$ 0.03 ^a	0.19 $\pm$ 0.06 ^a	0.16
	1-十六烯	烟叶焙烤气味	35.95 $\pm$ 9.28 ^a	45.66 $\pm$ 9.29 ^a	33.59 $\pm$ 7.75 ^a	38.40
	(R)-3-羟基- γ -丁内酯	—	3.79 $\pm$ 0.75 ^b	2.36 $\pm$ 0.51 ^b	8.95 $\pm$ 2.52 ^a	5.03

续表 1

类型	挥发性化合物	香气类型描述 ^[4,15-18]	浮红1	浮红2	浮红3	平均值
杂环类(6种)	二氢猕猴桃内酯	甜香、奶香	22.85±5.47 ^b	41.6±11.24 ^a	20.9±6.45 ^b	28.45
	3-己烯酸乙酯	清香、水果香气	25.60±7.34 ^a	13.51±3.04 ^b	13.84±5.34 ^b	17.65
	乙酰基丙酮甲酯	—	13.57±3.18 ^a	17.26±3.94 ^a	13.86±3.70 ^a	14.90
	苯乙酸甲酯	甜味	2.82±0.76 ^a	5.36±1.05 ^a	3.45±0.82 ^a	3.88
	丁酸二甲苄基原酯	有洋李似香气	4.87±1.36 ^a	9.82±1.92 ^a	7.28±1.72 ^a	7.32
	庚酸乙酯	菠萝香	4.50±1.36 ^a	5.29±1.26 ^a	5.90±2.11 ^a	5.23
	棕榈酸乙酯	奶油香气	19.01±3.94 ^a	23.87±7.28 ^a	44.82±23.36 ^a	29.23
	棕榈酸甲酯	愉快的水果香	9.66±1.69 ^a	8.10±1.98 ^a	8.95±2.92 ^a	8.90
	(Z)-己酸-3-己烯酯	水果青香	43.76±11.17 ^a	29.40±5.49 ^a	43.48±11.48 ^a	38.88
	正己酸乙酯	水果香气味	11.35±3.39 ^a	10.50±2.35 ^a	15.24±6.03 ^a	12.36
	水杨酸甲酯	冬青香、清香、花香	967.18±255.43 ^a	705.74±137.10 ^a	858.45±231.57 ^a	843.79
	5-甲基-2-乙酰基呋喃	坚果、烤香等甜香味	3.07±0.81 ^b	5.66±1.05 ^a	3.22±0.78 ^b	3.98
	2-乙氧基四氢呋喃	—	4.25±1.25 ^a	4.02±0.85 ^a	7.66±2.87 ^a	5.31
	2-乙酰基呋喃	甜的焦糖似香气	3.55±0.82 ^a	4.23±0.95 ^a	4.13±1.10 ^a	3.97
	2-正戊基呋喃	豆香、果香、清香	8.31±2.13 ^a	12.25±2.70 ^a	8.71±2.48 ^a	9.76
	2-乙酰基吡咯	呈烤面包香气	14.91±3.75 ^a	12.07±2.43 ^a	18.07±4.79 ^a	15.02
	2-甲基吡嗪	坚果等烘烤食品味	3.30±0.79 ^a	4.13±0.87 ^a	2.88±0.77 ^a	3.44
	对甲酚	烟熏、草药气味	1.55±0.39 ^a	2.64±0.65 ^a	1.88±0.45 ^a	2.02
	苯酚	酚味	8.98±2.06 ^a	12.81±2.52 ^a	12.46±3.20 ^a	11.42
酚类及其衍生物(3种)	百里酚	烟熏、药香气味	1.44±0.32 ^a	2.70±0.52 ^a	1.73±0.45 ^a	1.96
总量	—	—	6268.60	9123.38	8305.98	7899.32

注: 同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

正贡献物质的含量。

2.2 浮梁红茶挥发性物质种类分析

浮梁红茶挥发性成分的种类占比见图 2, 共分为 8 类, 此 8 类共同构成了浮红的香气特征, 其中以醇类含量最高, 占挥发性成分的 64%~71%, 其次为酯类, 占挥发性成分的 10%~18%, 依次为醛类(5%~6%)、酸类(5%)、酮类(3%~5%)、碳氢化合物类(4%)、酚类及其衍生物(0~1%)和杂环类(0~1%)。肖作兵等^[19]在坦洋工夫红茶、宜昌工夫红茶、祁门工夫红茶、滇红工夫红茶中共检测到挥发性成分 75~77 种, 4 种工夫红茶醇类物质含量最高, 其次是醛类、酯类。尹鹏等^[20]在信阳红中检测到 88 种挥发性成分, 醇类含量最高, 其次为醛类、酯类、酮类。与此相比, 浮红也以醇类含量最高, 不同

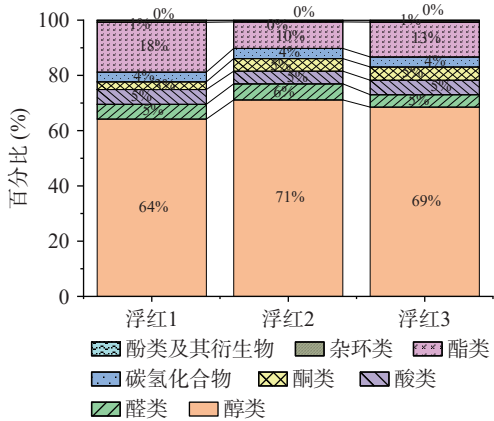


图 2 浮梁红茶的挥发性组分种类

Fig.2 Types of volatile components in Fuliang black tea

的是, 浮红的酯类含量比醛类、酸类和酮类的含量都高, 这可能是浮红特征性香气与其他工夫红茶香气产生差异的主要原因。不同浮红样品之间存在部分差异, 浮红 2 在 3 个样品中醇类含量占比最高, 酯类含量占比最低; 浮红 1 在 3 个样品中酯类含量占比最高, 醇类含量占比最低, 浮红 3 介于两者之间。3 个样品来源于不同的乡镇, 但品种与加工工艺相同, 由此来看, 浮梁县不同区域的地理微环境可对浮红香气物质种类和含量产生一定的影响, 进而影响其品质特征, 进一步需扩大样本并结合分子感官科学技术探讨其差异机理。

2.3 浮梁红茶挥发性物质的 OAV 分析

挥发性物质对工夫红茶特征风味的贡献不仅与该物质在茶汤中的质量浓度有关, 其阈值也是非常重要的参考依据^[21]。OAV 是香气化合物质量浓度与阈值的比值, 可以表明单一挥发性物质对风味的贡献度。一般认为 OAV 不小于 1 的化合物为呈香的重要物质^[22]。通过对 73 种挥发性成分中已明确阈值的查询与计算, 发现其中 15 种挥发性成分的 OAV 不小于 1, 结果见表 2。15 种挥发性成分的 OAV 在 10 以上的由高到低依次为香叶醇、 α -紫罗酮、芳樟醇、苯乙醛和水杨酸甲酯; OAV 在 1 到 10 之间的由高到低依次为苯甲醇、香叶基丙酮、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)、柠檬醛、2-甲基吡嗪和 2-正戊基呋喃; OAV 在部分样品中 OAV 不小于 1 的由高到低依次为香叶基丙酮、二氢芳樟醇、苯乙醇、反式-橙花叔醇和正己醛。

香叶醇在浮红中含量最高, 其阈值相对较低

表 2 浮梁红茶中主要香气化合物的阈值与气味活度值

Table 2 Threshold values and OAV of main aroma compounds in Fuliang black tea

序号	挥发性成分	阈值($\mu\text{g/kg}$) ^[16,19-20,29]	浮红1	浮红2	浮红3
1	2-正戊基呋喃	6	1.39	2.04	1.45
2	2-甲基吡嗪	1.8	1.83	2.29	1.60
3	二氢芳樟醇	110	1.12	2.67	0.55
4	反式-橙花叔醇	15	0.84	1.41	1.16
5	苯甲醇	100	4.94	6.84	6.12
6	香叶醇	40	40.78	73.45	69.14
7	芳樟醇	6	35.91	36.95	46.56
8	苯乙醇	1000	0.91	1.74	1.28
9	反式芳樟醇氧化物(呋喃型)	190	2.21	1.88	2.28
10	苯乙醛	4	23.45	45.81	25.99
11	柠檬醛	32	1.46	2.67	2.22
12	正己醛	10	0.87	1.06	0.63
13	α -紫罗酮	2.6	34.39	62.79	59.30
14	香叶基丙酮	60	0.29	2.56	2.71
15	水杨酸甲酯	40	24.18	17.64	21.46

(40 $\mu\text{g/kg}$), 所以其 OAV 最高, 前人研究结果表明香叶醇是祁门红茶、大吉岭红茶、信阳红、滇红及安吉红茶的重要香气成分^[6,23-24]; α -紫罗酮在浮红中含量中等, 但其阈值极低(2.6 $\mu\text{g/kg}$), 所以 OAV 相对较高, α -紫罗酮在 Kangra 正统红茶、碧螺春和青砖茶中均是重要香气成分^[6]; 芳樟醇、苯乙醛和水杨酸甲酯均是信阳红、滇红的重要香气成分^[6]。2-正戊基呋喃、柠檬醛、二氢芳樟醇、正己醛在其他工夫红茶中的 OAV 小于 1^[20], 但在浮红中 OAV 大于 1。此外这些重要香气成分来源于不同的香气前体, 其中香叶醇、水杨酸甲酯、苯甲醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)和苯乙醇的香气前体物质为糖苷; 芳樟醇的香气前体物质为糖苷和类胡萝卜素; α -紫罗酮、香叶基丙酮、反式-橙花叔醇的香气前体物质为类胡萝卜素; 苯乙醛和 2-甲基吡嗪来源于美拉德反应^[25-27]。

因 OAV 是单一物质在水溶液中人们能够识别到的最低浓度, 但在茶汤中存在大量的代谢产物, 物质之间存在复杂的协同、加和、抑制等交互作用^[28]。因此在筛选关键呈香物质时, 需进一步结合多元统计分析方法, 明确各重要挥发性成分的贡献度。

2.4 浮梁红茶关键呈香物质分析

在分子感官科学中建立的变量之间往往有一定的相关关系, 当两个变量之间有一定相关关系时, 可以解释为这两个变量反映此问题的信息有一定的重叠^[30]。主成分分析是对于原先提出的所有变量, 将重复或交互的变量删去多余, 建立尽可能少的新变量, 使得这些新变量是两两不相关的, 而且这些新变量在反映问题的信息方面尽可能保持原有的信息^[31]。因此主成分分析能够应用在分子感官科学中筛选关键风味物质。

对浮红中 15 种香气活度值大于 1 的挥发性成分进行主成分分析, 结果见图 3 和图 4, 主成分分析中提取了前 2 个主成分, 累计贡献率达到 100%, 其

中主成分 1 的累计贡献率达到 94%, 主成分 2 的累计贡献率为 6%。在图 3 中, 大椭圆($R^2=1.0$)表示 100% 的解释方差, 小椭圆($R^2=0.5$)表示 50% 的解释方差, 如有成分处于小椭圆之内, 说明此成分不能被主成分解释^[28]。15 个挥发性成分均在大椭圆的边缘, 表示能够 100% 解释, 表明这些成分对浮红的香气均有贡献。以各主成分中载荷值在 0.9 以上的香气成分作为浮梁红茶的关键呈香物质(图 4), 按照载荷值大小依次为柠檬醛、苯甲醇、香叶醇、 α -紫罗酮、反式-橙花叔醇、香叶基丙酮、苯乙醇、水杨酸甲酯、正己醛、芳樟醇和 2-甲基吡嗪等 11 种, 其中香叶醇、芳樟醇、苯乙醇的香气类型主要为甜香, 玫瑰花香等, 柠檬醛、正己醛、 α -紫罗酮、香叶基丙酮和水杨酸甲酯的香气类型为果香、木香等, 2-甲基吡嗪为典型的焙烤香。此结论与浮红的香气特征描述(香气芬芳馥郁持久, 有明显的甜香, 有时带有玫瑰花香^[2])相近。

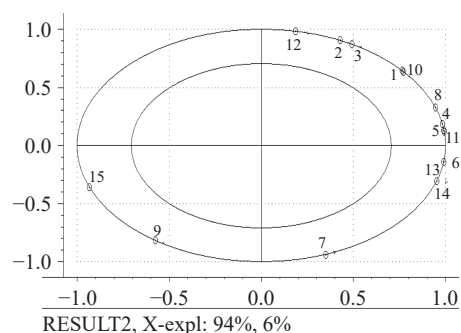


图 3 浮梁红茶主要香气成分主成分分析载荷图
Fig.3 Load chart of PCA of main aroma components in Fuliang black tea
注: 图中香气成分序号与表 2 中对应。

3 结论

采用 HS-SPME-GC-MS 方法从选用的浮梁红茶样品中共鉴定到 73 种挥发性成分, 总量均值为

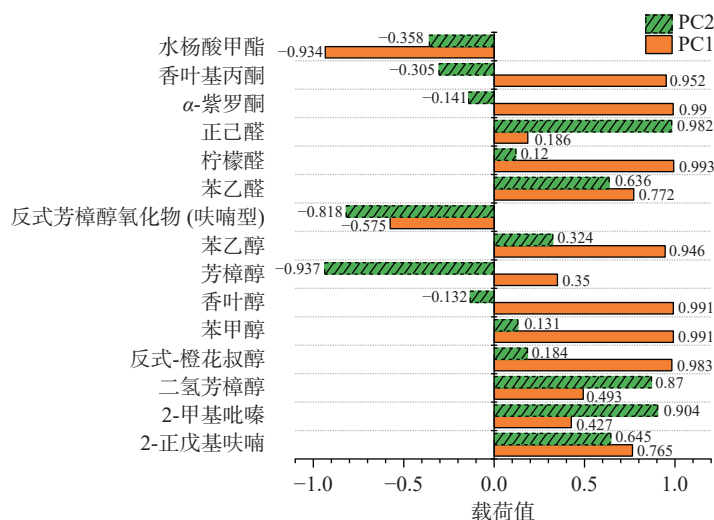


图 4 浮梁红茶主要香气成分主成分分析的载荷值

Fig.4 Load value of PCA of main aroma components in Fuliang black tea

7899.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以醇类含量最高, 其次为酯类、醛类、酸类、酮类、碳氢化合物类、酚类及其衍生物和杂环类, 其中, 29 种成分在样品之间存在显著性差异 ($P < 0.05$)。挥发性成分中对浮梁红茶香气风味呈正相关的有 57 种、有负相关的有 16 种, 以刺激性的酸类物质为主。15 种挥发性成分的 OAV 大于 1, 以香叶醇、 α -紫罗酮和芳樟醇的最高。使用 OAV 与 PCA 综合筛选出柠檬醛、苯甲醇、香叶醇、 α -紫罗酮、反式-橙花叔醇、香叶基丙酮、苯乙醇、水杨酸甲酯、正己醛、芳樟醇和 2-甲基吡嗪等 11 种为浮梁红茶的关键呈香物质。本研究初步明确了浮梁红茶的挥发性香气组分与关键呈香物质, 后续将进一步使用分子感官科学与代谢组学相结合解析浮梁红茶的特征性风味品质及其香气物质前体。

参考文献

- [1] 陈荣冰. 千年茶都江西浮梁[J]. 茶道, 2021, 5: 93-94. [CHEN R B. Jiangxi Fuliang, the millennium tea capital[J]. Tea Ceremony, 2021, 5: 93-94.]
- [2] 贯立娟. 浅谈浮梁工夫红茶与英德工夫红茶的差异[J]. 福建茶叶, 2020, 42(8): 17-18. [GUAN L J. On the differences between Fuliang Gongfu black tea and Yingde Gongfu black tea[J]. Fujian Tea, 2020, 42(8): 17-18.]
- [3] 倪艳翔. 浮梁红茶的挖掘与开发探讨[J]. 农业考古, 2014, 5: 274-277. [NI Y X. Exploration and development of Fuliang black tea[J]. Agricultural Archaeology, 2014, 5: 274-277.]
- [4] YUE C N, YANG P X, QIN D D, et al. Identification of volatile components and analysis of aroma characteristics of Jiangxi Congou black tea[J]. International Journal of Food Properties, 2020, 23(1): 2160-2173.
- [5] 蔡海兰, 杨普香, 朱凤新, 等. 基于主成分和聚类分析的浮梁红茶品质评价[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 100-104. [CAI H L, YANG P X, ZHU F X, et al. Comprehensive evaluation of Fuliang black tea quality based on principal component and cluster analysis[J]. Food Research and Development, 2019, 40(16): 100-104.]
- [6] 王梦琪, 朱茵, 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. A review of recent research on key aroma compounds in tea[J]. Food Science, 2019, 40(23): 341-349.]
- [7] 汤莎莎, 芦晨阳, 周君, 等. 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 技术解析乌牛早茶的挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2018, 39(14): 223-230. [TANG S S, LU C Y, ZHOU J, et al. Volatile flavor compounds of different Wuniuzao leaves and different heating temperatures based on electronic nose and GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(14): 223-230.]
- [8] ZHU Y, LYU H P, SHAO C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas[J]. Food Research International, 2018, 108(5): 74-82.
- [9] 朱涔铭, 郝正祺, 郭顺堂. 不同菌种发酵所得酸豆乳风味物质的主成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 5971-5981. [ZHU J M, HAO Z Q, GUO S T, et al. Principal component analysis of flavoring substances in fermented soymilk with different strains[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(17): 5971-5981.]
- [10] 岳翠男, 秦丹丹, 蔡海兰, 等. QDA 和 GC-MS 结合 PLSR 分析宁红茶中的风味物质[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(7): 225-231. [YUE C N, QIN D D, CAI H L, et al. Flavor compounds in Ning black tea by QDA and GC-MS combined with PLSR[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(7): 225-231.]
- [11] ZHANG W J, CAO J X, LI Z G, et al. HS-SPME and GC/MS volatile component analysis of Yinghong No. 9 dark tea during the pile fermentation process[J]. Food Chemistry, 2021, 357: 129654.
- [12] MA C Y, LI J X, CHEN W, et al. Study of the aroma formation and transformation during the manufacturing process of oolong tea by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics[J]. Food Research International, 2018, 108: 413-422.
- [13] LIAO X L, YAN J N, WANG B, et al. Identification of key odorants responsible for cooked corn-like aroma of green teas made by tea cultivar 'Zhonghuang 1'[J]. Food Research International, 2020, 136: 109355.

- [14] YANG P, SONG H L, LIN Y P, et al. Differences of characteristic aroma compounds in Rougui tea leaves with different roasting temperatures analyzed by switchable GC-O-MS and GC×GC-O-MS and sensory evaluation[J]. *Food & Function*, 2021, 12: 4797–4807.
- [15] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2003. [WAN X C. Tea biochemistry[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agricultural Press, 2003.]
- [16] MAO S H, LU C Q, LI M F, et al. Identification of key aromatic compounds in Congou black tea by partial least-square regression with variable importance of projection scores and gas chromatography-mass spectrometry/gas chromatography-olfactometry[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2018, 98(14): 5278–5286.
- [17] SCHUH C, SCHIEBERLE 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.
- [18] XU S S, ZENG X S, WU H T, et al. Characterizing volatile metabolites in raw Pu'er tea stored in wet-hot or dry-cold environments by performing metabolomic analysis and using the molecular sensory science approach[J]. *Food Chemistry*, 2021, 350: 129186.
- [19] 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. Analysis of aroma components in four Chinese Congou black teas by odor active values and aroma extract dilution analysis coupled with partial least squares regression[J]. *Food Science*, 2018, 39(10): 242–249.]
- [20] 尹鹏, 王子浩, 刘盼盼, 等. 信阳红茶香气成分分析[J]. *食品工业*, 2019, 40(3): 287–291. [YIN P, WANG Z H, LIU P P, et al. Analysis of aroma constituents in Xinyang black tea[J]. *Food Industry*, 2019, 40(3): 287–291.]
- [21] CHEN X H, CHEN D J, JIANG H, et al. Aroma characterization of Hanzhong black tea (*Camellia sinensis*) using solid phase extraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry and olfactometry and sensory analysis[J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 130–136.
- [22] AI-DALALI S, ZHENG F P, SUN B G, et al. Characterization and comparison of aroma profiles and aroma-active compounds between traditional and modern Sichuan vinegars by molecular sensory science[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(18): 5154–5167.
- [23] RYOKO B, MAKI N, KENJI K. Identification of the potent odorants contributing to the characteristic aroma of Darjeeling black tea infusion[J]. *Japanese Society for Food Science and Technology*, 2017, 6(64): 294–301.
- [24] PANG X L, QIN Z H, ZHAO L, et al. Development of regression model to differentiate quality of black tea (Dianhong): Correlate aroma properties with instrumental data using multiple linear regression analysis[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2012, 47(11): 2372–2379.
- [25] HO C T, ZHENG X, LI S M. Tea aroma formation[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2015, 4: 9–27.
- [26] WANG K B, WANG Y, 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.
- [27] SCHAMBERGER G P, LABUZA T P. Effect of green tea flavonoids on Maillard browning in UHT milk[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40(8): 1410–1417.
- [28] WANG Z H, YUE C N, TONG H R. Analysis of taste characteristics and identification of key chemical components of fifteen Chinese yellow tea samples[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 58: 1378–1388.
- [29] JOSHI R, GULATI A. Fractionation and identification of minor and aroma-active constituents in Kangra orthodox black tea[J]. *Food Chemistry*, 2015, 167: 290–298.
- [30] LI H, QIN D, WU Z, et al. Characterization of key aroma compounds in Chinese Guojing sesame-flavor Baijiu by means of molecular sensory science[J]. *Food Chemistry*, 2019, 284: 100–107.
- [31] ZHANG K, YANG J, QIAO Z, et al. Assessment of β -glucans, phenols, flavor and volatile profiles of hullless barley wine originating from highland areas of China[J]. *Food Chemistry*, 2019, 293: 32–34.