

基于 GC-MS-O 结合 OAV 比较铁观音和白芽奇兰茶叶的香气品质

荣波¹, 蒋青香², 林诗笛², 林琦², 李利君^{2,3}, 倪辉^{2,3*}

(1. 厦门工商旅游学校, 福建厦门 361021) (2. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建厦门 361021)

(3. 福建省食品微生物与酶工程重点实验室, 厦门市食品生物工程技术研究中心, 福建厦门 361021)

摘要: 为明确铁观音和白芽奇兰茶叶的香气品质差异及其物质基础, 采用定量描述分析(Quantitative Descriptive Analysis, QDA)、气相色谱-质谱-嗅闻仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Olfactometry, GC-MS-O)和香气活性值(Odor Activity Value, OAV)对两者的整体香气轮廓和关键香气成分进行鉴定。除青草香强度外, 铁观音的花香、甜香、焦糖香和烘烤香强度均显著低于白芽奇兰茶叶($p < 0.05$); 且铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中的挥发性成分总含量分别为 19 314.76 $\mu\text{g/L}$ 和 5 685.77 $\mu\text{g/L}$ 。GC-MS-O 结合 OAV 分析表明铁观音的关键香气活性成分主要包括吲哚、顺式-茉莉内酯、苯乙醛、顺式-茉莉酮和反式-橙花叔醇; 白芽奇兰茶叶的关键香气活性成分主要包括脱氢芳樟醇、香叶醇、顺式-茉莉内酯、 β -环柠檬醛、反式- α -紫罗兰酮、顺式-茉莉酮、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪、吲哚和藏花醛。以上结果明确了导致铁观音和白芽奇兰茶叶香气品质差异的主要赋香成分, 为茶叶品质的精准控制提供了数据参考。

关键词: 铁观音; 白芽奇兰茶叶; 定量描述分析; 气相色谱-质谱-嗅闻仪; 香气活性值; 关键香气成分

文章编号: 1673-9078(2022)12-351-363

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.12.0055

Comparison of the Aroma Qualities of Tieguanyin and Baiyaqilan Teas Based on GC-MS-O and OAV

RONG Bo¹, JIANG Qingxiang², LIN Shidi², LIN Qi², LI Lijun^{2,3}, NI Hui^{2,3*}

(1. Xiamen Industrial Commercial and Tourism School, Xiamen 361021, China) (2. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China) (3. Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to clarify the differences in the aroma quality and its material basis between Tieguanyin tea and Baiyaqilan tea, the overall aroma profiles and the key aroma components of the two teas were analyzed by quantitative descriptive analysis (QDA), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O), and odor activity value (OAV). Except for the intensity of grassy note, the intensities of floral, sweet, caramel and roasted notes of Tieguanyin were significantly lower than those of Baiyaqilan tea ($p < 0.05$). The total contents of the volatile compounds from the aqueous solutions of Tieguanyin and Baiyaqilan teas were 19 314.76 $\mu\text{g/L}$ and 5 685.77 $\mu\text{g/L}$, respectively. GC-MS-O combined with OAV analysis showed that the key aroma-active components of Tieguanyin mainly included indole, *cis*-linalyl acetate, benzeneacetaldehyde, *cis*-linalyl lactone and *trans*-nerolidol. The key aroma-active components of Baiyaqilan tea mainly included hotrienol, geraniol, *cis*-linalyl lactone, β -cyclocitral, *trans*- α -ionone, *cis*-linalyl lactone, 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine, indole and safranal. The above results clarified the main aroma components accounting for the difference in aroma quality between Tieguanyin tea and Baiyaqilan tea, which provides a data reference for the precise control of tea quality.

引文格式:

荣波, 蒋青香, 林诗笛, 等. 基于 GC-MS-O 结合 OAV 比较铁观音和白芽奇兰茶叶的香气品质[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 351-363

RONG Bo, JIANG Qingxiang, LIN Shidi, et al. Comparison of the aroma qualities of Tieguanyin and Baiyaqilan teas based on GC-MS-O and OAV [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 351-363

收稿日期: 2022-01-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31871765); 福建省高校产学研合作项目(2020N5010)

作者简介: 荣波(1981-), 男, 硕士, 高级讲师, 研究方向为食品科学(烹饪科学), E-mail: xmrb1981@163.com

通讯作者: 倪辉(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为食品风味化学, E-mail: nihui@jmu.edu.cn

Key words: Tieguanyin; Baiyaqilan tea; quantitative descriptive analysis (QDA); gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O); odor activity value (OAV); key aroma compounds

茶叶是由茶树嫩叶经过一系列独特的工艺制作而成的产品^[1],因其具有良好的保健功效和宜人的独特风味而得到广大消费者的喜爱^[2,3]。茶的消费人群占全球总人口的三分之二^[4-6],是除水以外,全球消费量第二大的饮料^[7]。茶叶香气是决定茶叶品质和价格的重要指标之一。在茶叶感官评价中,根据茶叶类型的不同,香气对感官品质的贡献率高达 25%~35%^[8],而挥发性成分的组成和含量是形成茶叶香气的基础^[7,9]。

不同茶叶类型具有不同的香型,如板栗香常见于火候恰到好处的个别品种茶和高档绿茶^[10];而兰花香则是某些优质茶的基本感官属性^[11]。从小口茶中感受到愉快的板栗般或兰花般香味不仅极大地增强了消费者的感官体验,而且增加了茶叶的经济价值。相关研究表明兰花般的香气是由茶叶在加工过程中通过复杂的生物化学过程形成的^[11]。但生产具有愉悦兰花般香味的茶叶难度较大,其质量也很不稳定,而且传统的茶叶品质大多依靠评茶师的感官评定,缺乏客观的评价技术,组成乌龙茶兰花香气的关键香气成分也鲜有报道。因此,针对消费者喜好的兰花香气,开发准确、客观的品质评价技术,探明其关键香气成分的组成,不仅可以充实茶叶主要赋香成分的理论研究,而且能为茶叶品质的精准控制及标准化生产提供技术支撑。

铁观音是乌龙茶之首,也是中国的十大名茶之一,冲泡后具有天然的兰花香味^[6]。Zhu 等^[12]研究表明铁观音的整体香气轮廓为青草香、花香、甜香和烘烤香。操晓亮等^[13]研究表明铁观音中存在 22 种香气活性值 (Odor Activity Value, OAV) ≥ 1 的成分。白芽奇兰茶叶是一种乌龙茶新良种,因其芽梢呈白绿色,成品茶冲泡后具有奇特的兰花香味而得名^[14],2020 年其品牌价值高达 27.97 亿元^[15]。蒋青香等^[16]研究表明白芽奇兰茶叶含有较高含量的香叶醇、脱氢芳樟醇、芳樟醇、反式-橙花叔醇、吲哚及 1-乙基-2-甲酰基吡咯。铁观音和白芽奇兰茶叶都是带有一定兰花香味的乌龙茶,虽然已有部分学者对两者的挥发性成分进行定性定量研究,但没有系统的研究两者关键香气成分的组成,导致两者香气品质差异的物质尚不明确。

基于以上国内外研究现状,根据茶厂工作人员的制茶、感官评价经验,从两个茶厂中筛选出具有典型兰花香味的铁观音和白芽奇兰茶叶,并以之为研究对象,采用定量描述分析 (Quantitative Descriptive Analysis, QDA)、气相色谱-质谱联用仪 (Gas

Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)、气相色谱-质谱-嗅闻仪 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Olfactometry, GC-MS-O) 和 OAV 等技术对两种茶叶的香气品质进行分析,旨在明确两者的关键香气成分组成和导致两者香气品质差异的物质基础,为茶叶产品质量的精准控制提供香气成分基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

铁观音购自福建安溪感德龙通村高山茶园,清香型,茶叶原料采收于 2020 年 10 月,为秋茶,产地为安溪感德;白芽奇兰茶叶购自福建平和县品冠源茶业有限公司,清香型,茶叶原料采收于 2019 年 10 月,为秋茶,产地为福建平和。两种茶叶均是根据茶厂工作人员的制茶及感官评价经验,从各自茶厂挑选而来。两种茶叶的外形都紧结匀整,干嗅能闻到幽香,冲泡后汤色清澈明亮,香气高香持久,兰花香味浓郁,主体香型为兰花香。

标准品正构烷烃 (C₈-C₂₀)、环己酮、芳樟醇、苯乙醇、吲哚、反式- α -紫罗兰酮、反式- β -紫罗兰酮、反式-橙花叔醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、反式-2-辛烯醛、癸醛、苯乙醛、(E)- β -大马士酮、反式-2-壬烯醛、 β -环柠檬醛、反式-2-癸烯醛、壬醛、顺式-3-己烯基己酸酯、2,5-二甲基吡嗪和葫芦巴内酯,购自美国 Sigma-Aldrich 公司;标准品香叶醇、顺式-香叶基丙酮、水杨酸甲酯、藏花醛、苯甲醛和顺-3-己烯醇,购自英国 Alfa-Aesar 公司;标准品(E,E)-2,4-庚二烯醛和苜蓿,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;标准品二氢猕猴桃内酯、反式- β -罗勒烯和 α -法尼烯,购自上海源叶生物技术有限公司;以上所有的标准品均为色谱级。

1.2 仪器与设备

QP-2010 Plus GC-MS, 购自日本岛津公司; OP 275 嗅闻仪, 购自日本 GL Sciences 公司; Rtx-5MS 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m), 购自美国 Restek 公司; 57330-U 手动 SPME 进样器、50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头、60 mL 顶空瓶及瓶盖, 购自美国 Supelco 公司; HH-4 数显恒温水浴锅, 购于国华电器有限公司; BS233S 电子天平, 购自德国赛多利斯科学仪器厂。

1.3 定量描述分析

铁观音和白芽奇兰茶叶样品由 15 名 20~30 岁的感官评价人员 (6 名男性和 9 名女性) 进行评估。称取 2.0 g 铁观音和白芽奇兰茶叶分别置于 60 mL 顶空瓶中, 再分别加入 30 mL 蒸馏水, 混合均匀后立即用瓶盖密封瓶口, 然后将顶空瓶置于 80 °C 数显恒温水浴锅中平衡 10 min, 在温度为 (25±2) °C 的洁净环境中进行评估。在进行 QDA 之前, 小组成员通过三个预实验

(每次 3 h) 讨论了两种样品的香气属性, 最终选取花香、青草香、甜香、烘烤香、木香和焦糖香六种香气属性作为 QDA 的指标。参考以前的研究^[16,17], 创建了铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液的 QDA 评价标准 (表 1)。所有评审员都按表 1 的评价标准进行培训, 直到所有人员都熟悉这六种香气属性的气味特征和强度才开始正式评估。采用 9 分制评分法, 0 分表示香气属性强度未觉察, 9 分表示香气属性强度非常强。每个样品分别由每个评审员评估三次, 计算每个样品的平均值。

表 1 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液的 QDA 评价标准^[16]

Table 1 Quantitative descriptive analysis and evaluation standards of Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

香气属性	标准品	1 分浓度/(μg/L)	5 分浓度/(μg/L)	9 分浓度/(μg/L)
花香	芳樟醇	10.0	50.0	90.0
青草香	顺-3-己烯醇	70.0	350.0	630.0
甜香	苯乙醛	4.0	20.0	36.0
烘烤香	2,5-二甲基吡嗪	20.0	100.0	180.0
木香	α-紫罗兰酮	2.6	13.0	23.4
焦糖香	葫芦巴内酯	18.0	90.0	162.0

1.4 GC-MS 和 GC-MS-O 鉴定香气活性成分

挥发性成分的顶空固相微萃取: 称取 2.0 g 铁观音和白芽奇兰茶叶分别置于 60 mL 顶空瓶中, 再分别加入 29.9 mL 蒸馏水和 100 μL 内标物 (1 mg/mL 的环己酮), 混合均匀后立即用瓶盖密封瓶口。样品挥发性成分的提取参照刘晔等^[18]报道的方法, 并通过预实验对样品的平衡时间进行了适当调整。将顶空瓶置于 80 °C 水浴锅中, 平衡 10 min, 平衡完成后插入 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头, 顶空萃取吸附 30 min, 吸附结束后, 将固相微萃取头插入 GC 进样口解吸附 3 min, 进行 GC-MS 和 GC-MS-O 分析。每个样品做三次平行实验 (样品重复), 定量结果取三次平行实验的平均值。

GC-MS 和嗅闻仪的操作条件见实验室前期研究^[17]。

定性分析: 相似度检索利用质谱数据库 (NIST11、NIST11s、FFNSC1.3), 质谱匹配度大于 80% 的挥发性成分被筛选出, 同时结合特征离子碎片比对、通过相同 GC-MS 条件下 C₈-C₂₀ 的保留时间 (Retention Time, RT), 计算保留指数 (Retention Index, RI), 与 NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) 报道的相同色谱柱上保留指数 (记为 RI₀) 进行比对定性, 同时大多数挥发性成分还通过与标准品的质谱、基峰和 RI 比对定性。其中, 借鉴 Kratz 和 Vandendool 的方法^[19]计算 RI, 公式为:

$$RI_x = 100n + 100 \times \frac{RT_x - RT_n}{RT_{n+1} - RT_n}$$

式中:

RI_x——待测成分的 RI;

RT_x——待测成分的 RT;

RT_n——正构烷烃 C_n 的 RT;

RT_{n+1}——正构烷烃 C_{n+1} 的 RT。

为准确嗅闻样品中挥发性成分的气味, 使用一系列标准品溶液对评审员 (1 名男性和 2 名女性) 进行培训, 以识别、描述和区分不同挥发性成分的气味。香气强度 (Aroma Intensity, AI) 采用 5 点强度等级进行评估, 其中 “1” 表示极弱, “3” 表示中等, “5” 表示极强^[5,20]。当气味从嗅闻仪嗅探端口流出时, 评审员对每种挥发性成分的保留时间、气味属性和 AI 进行记录。每个评审员对每个样品做三次平行, AI 取平均值。

1.5 定量分析和 OAV 分析

定量分析: 根据 1.4 所鉴定出的挥发性成分, 对有标准品的挥发性成分, 在 SIM 模式下建立其对应的线性标准曲线, 进而根据各线性标准曲线对各挥发性成分的含量进行计算。此外, 脱氢芳樟醇的含量通过芳樟醇的标准曲线进行计算; 反,反-3,5-辛二烯-2-酮的含量通过 6-甲基-5-庚烯-2-酮的标准曲线进行计算; 反,反-α-法尼烯的含量通过 α-法尼烯的标准曲线进行计算。对于没有标准品的成分, 暂时以环己酮作为内标物, 采用内标半定量法进行定量。

OAV 分析: 通过将挥发性成分的浓度除以该成分在水中的气味阈值来计算 OAV, 气味阈值参考的是该挥发性成分在水中的阈值。

1.6 数据统计方法

使用 Microsoft Office Excel 2010 软件进行雷达图、柱状图的绘制以及平均值和误差的计算；利用网站 (<http://jvenn.toulouse.inra.fr/app/index.html>) 进行韦恩图的绘制；采用 IBM SPSS 20 进行显著性分析 (t 检验, 置信区间百分比为 95%)；使用 HemI 1.0 进行热图的绘制。

2 结果与讨论

2.1 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液的定量描述

分析

安溪铁观音冲泡后具有一种天然的兰花香味，独具“观音韵”^[21]；而白芽奇兰成品茶因冲泡后带有奇特的兰花香味而得名^[16]。为比较铁观音和白芽奇兰茶叶整体香气轮廓的异同点，对两者的水溶液进行 QDA，结果如图 1 所示。

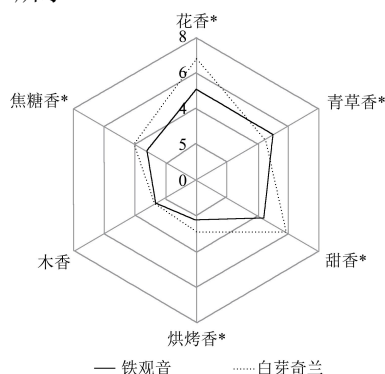


图 1 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液的定量描述分析雷达图

Fig.1 Radar chart of quantitative description analysis of Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

注：“*”代表铁观音和白芽奇兰茶叶的数值间存在着显著性差异 ($p < 0.05$)。

铁观音主要呈现花香 (5.1)、青草香 (5.0) 和甜香 (4.3)，并伴有微弱的焦糖香 (3.3)、木香 (2.7) 和烘烤香 (2.2)；白芽奇兰茶叶主要呈现花香 (6.8)、甜香 (5.8)、青草香 (4.4) 和焦糖香 (4.1)，并伴有微弱的烘烤香 (3.0) 和木香 (2.7)。铁观音水溶液的整体香气轮廓与 Zhu 等^[12]研究表明铁观音主要呈现青草香、花香、甜香和烘烤香具有相似性。白芽奇兰茶叶水溶液的整体轮廓与蒋青香等^[16]研究发现不同等级的白芽奇兰茶叶整体香气轮廓都呈现花香、甜香、青草香、烘烤香、焦糖香和木香具有一致性。此外，铁观音和白芽奇兰茶叶在同一香气属性的强度上具有差异，铁观音的花香、甜香、焦糖香和烘烤香强度都显著低于

白芽奇兰茶叶 ($p < 0.05$)，而青草香强度则显著高于白芽奇兰茶叶 ($p < 0.05$)。

2.2 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中香气活性成分的比较

为明确铁观音和白芽奇兰茶叶香气品质差异的物质基础，采用 GC-MS 联用仪分析了两者水溶液的挥发性成分，得到两者挥发性成分的总离子流色谱图 (图 2)。在铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中共鉴定出 40 种挥发性成分，其中铁观音中 28 种，白芽奇兰茶叶中 27 种，两者共有成分 15 种 (表 2、图 3)。

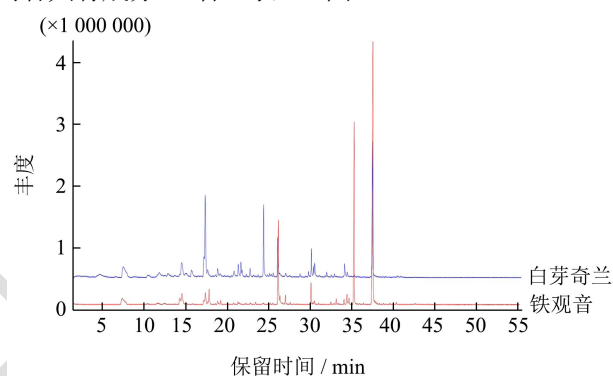


图 2 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatograms of the volatile compounds in Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

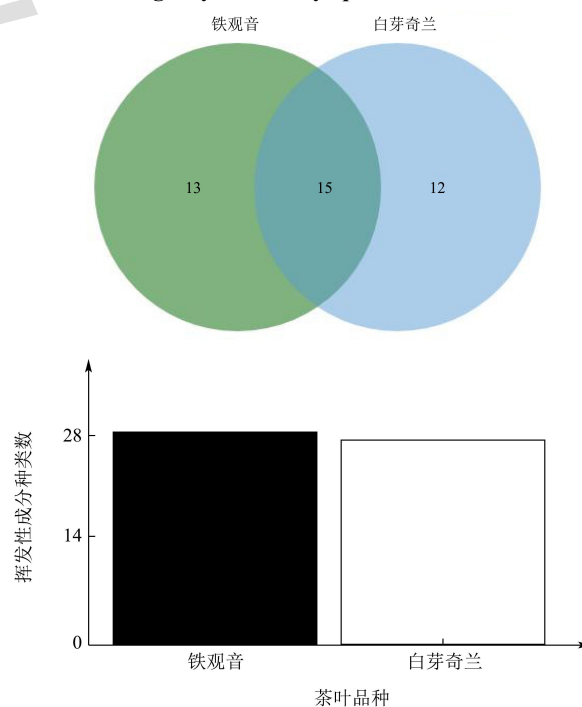


图 3 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中挥发性成分的组成示意图

Fig.3 Schematic diagram of the composition of the volatile compounds in Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

GC-MS-O 技术可以将样品中所检测到的挥发性成分分为香气活性成分和非香气活性成分^[12,22]。采用 GC-MS-O 联用仪进一步分析了铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中香气活性成分的组成。在两种茶叶水溶液中共有 30 种香气活性成分被评审员感知,其中铁观音中有 19 种,白芽奇兰茶叶中有 25 种。但有 8 种未知香气活性成分虽具有较高的 AI 值,却因响应或浓度太低无法对其进行定性定量分析,表 2 分析了这 8 种成分具体的 RT、RI、在铁观音或白芽奇兰茶叶中的 AI 值及气味描述,推测这 8 种成分具有极低的阈值,因此被评审员感知。相关研究已经表明,低于阈值浓度的挥发性成分有时会对样品整体香气产生显著影响^[23]。近年来,全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)因具有分离度高、灵敏度高、数据采集速度快和线性动态范围宽等优点^[24],被用于微量或痕量挥发性成分的检测。未来可采用 GC×GC-TOFMS 对样品的挥发性成分进行检测,以期对这些具有气味但未出峰的香气活性成分进行进一步鉴定。

Feng 等^[11]将具有兰花香味的太平猴魁和安溪铁观音与墨兰、春兰、建兰、蕙兰和寒兰等五种中国兰花的气味进行对比,发现蕙兰的香气与两种茶叶的兰花香最为接近;同时采用 GC-O 结合香气提取物稀释分析对太平猴魁和铁观音的主要香气活性成分进行分析,表明太平猴魁中稀释因子前十的香气活性成分依次为(Z)-表茉莉酸甲酯、 δ -癸内酯、香叶醇、吲哚、香豆素、顺式-茉莉酮、 β -紫罗兰酮、芳樟醇、粪臭素和顺式-3-己烯基己酸酯;铁观音中稀释因子前十的香气活性成分依次为茉莉内酯、吲哚、(Z)-表茉莉酸甲酯、(E)-异丁香酚、芳樟醇、香豆素、苯乙醛、(E,Z)-2,6-壬

二烯醛、2-苯乙醇和 γ -壬内酯。Omata 等^[25]研究表明茉莉酸甲酯和表茉莉酸甲酯对蕙兰和春兰特有的花香具有重要贡献;杨慧君^[26]研究表明 3-氧代-2-(2-戊炔基)-环戊基乙酸甲酯、反-3-氧代-2-(顺-2-戊烯基)-环戊基乙酸甲酯、4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸甲酯和茉莉酸甲酯为中国兰花特征性花香成分。由表 2 可知,铁观音中含有 7 种 AI \geq 2.00 的香气活性成分,分别为吲哚、顺式-茉莉内酯、苯乙醛、未知物 6、香叶醇、未知物 4 和未知物 5,这些成分主要为铁观音贡献了花香、甜香、青草香和木香。白芽奇兰茶叶中香气活性成分的整体 AI 值高于铁观音,含有 21 种 AI \geq 2.00 的香气活性成分,其中 AI \geq 3.00 的香气活性成分有 12 种,分别为脱氢芳樟醇、未知物 5、香叶醇、未知物 4、顺式-茉莉内酯、 β -环柠檬醛、未知物 1、未知物 3、未知物 6、未知物 8、反式- α -紫罗兰酮和未知物 2,这些主要为白芽奇兰茶叶贡献了花香、甜香、木香、青草香和烘烤香。本研究中铁观音的主要香气活性成分与 Feng 等^[11]的研究结果具有相似性但不同于中国兰花特征性花香成分,而白芽奇兰茶叶的主要香气活性成分也不同于铁观音、太平猴魁和中国兰花,可能是品种差异导致了这种现象。此外, Feng 等^[11]研究表明兰花香主要由顺式-表茉莉酸甲酯和顺式-茉莉酸甲酯贡献,是一种像茉莉花和木兰的花香并伴有猕猴桃的果香气味,同时吲哚在增强太平猴魁和铁观音的花香特征时起着重要作用,而茉莉内酯则使铁观音具有伴随奶香和甜香的花香。不同于太平猴魁和铁观音,经评审员感知,推测白芽奇兰茶叶中的兰花香是一种带有花香和甜香并伴有奶香的独特气味,主要由顺式-茉莉内酯、反式- β -紫罗兰酮、顺式-香叶基丙酮和未知物 8 贡献。

表 2 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中挥发性成分及香气活性成分的鉴定

Table 2 Identification of volatile compounds and aroma-active compounds in Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

序号	RT/min	挥发性成分	RI	RI ₀	特征离子碎片	鉴定依据	AI 值		气味描述
							铁观音	白芽奇兰	
1	10.498	苯甲醛	960	960	106 77 51	MS Std RI	-	-	-
2	11.590	6-甲基-5-庚烯-2-酮	984	986	43 69 108	MS Std RI	1.57	2.53	青草、蘑菇
3	12.866	(E,E)-2,4-庚二烯醛	1 010	1 011	81 110 41	MS Std RI	-	-	-
4	14.336	苯乙醛	1 040	1 042	91 120 65	MS Std RI	2.97	2.37	花香、甜香
5	14.588	反式- β -罗勒烯	1 045	1 045	93 105 41	MS Std RI	-	-	-
6	14.695	未知物 1	1 047	/	/	/	-	3.35	青草香、烘烤香、焦糖香
7	15.102	反式-2-辛烯醛	1 056	1 055	55 70 83	MS Std RI	-	-	-
8	15.700	反,反-3,5-辛二烯-2-酮	1 068	1 068	95 81 124	MS Std RI	-	-	-
9	16.160	3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	1 077	1 079	135 42 108	MS RI	-	2.47	烘烤香、焦糖香
10	17.220	芳樟醇	1 099	1 098	71 93 41	MS Std RI	1.57	-	花香、甜香
11	17.360	脱氢芳樟醇	1 102	1 103	71 82 43	MS Std RI	-	4.60	花香、甜香
12	17.404	壬醛	1 102	1 102	57 70 114	MS Std RI	-	-	-

续表 2

序号	RT/min	挥发性成分	RI	RI ₀	特征离子碎片	鉴定依据	AI 值		气味描述
							铁观音	白芽奇兰	
13	17.695	苯乙醇	1 108	1 108	91 122 65	MS Std RI	1.83	-	花香、甜香
14	17.725	未知物 2	1 109	/	/	/	-	3.00	花香、甜香、焦糖
15	18.280	未知物 3	1 120	/	/	/	1.50	3.27	木香、霉味
16	18.851	苜蓿	1 132	1 135	117 90 51	MS Std RI	-	-	-
17	19.645	未知物 4	1 149	/	/	/	2.13	4.07	青草香、清新、黄瓜
18	20.066	反式-2-壬烯醛	1 157	1 161	43 70 83	MS Std RI	-	1.80	果香、烘烤香
19	20.805	未知物 5	1 173	/	/	/	2.10	4.53	木香、油脂、苦杏仁
20	21.340	反式-3-丁酸己烯酯	1 184	1 185	67 43 83	MS RI	-	-	-
21	21.481	水杨酸甲酯	1 187	1 190	120 92 152	MS Std RI	1.67	-	柠檬、薄荷
22	21.665	丁酸己酯	1 190	1 191	71 89 43	MS RI	-	-	-
23	21.800	藏花醛	1 193	1 196	107 91 150	MS Std RI	-	-	-
24	22.298	癸醛	1 204	1 205	57 82 70	MS Std RI	-	2.10	油脂、木香
25	22.765	β -环柠檬醛	1 214	1 214	137 123 41	MS Std RI	1.47	3.40	烘烤香、花香
26	23.453	顺式-3-戊酸己烯酯	1 229	1 235	67 82 57	MS RI	-	-	-
27	23.775	未知物 6	1 236	/	/	/	2.40	3.13	青草香、中药
28	24.388	香叶醇	1 249	1 249	69 41 93	MS Std RI	2.07	4.40	花香、柑橘香
29	24.870	反式-2-癸烯醛	1 259	1 259	43 70 83	MS Std RI	-	-	-
30	26.091	吡啶	1 286	1 289	117 90 63	MS Std RI	3.70	2.50	皮革、樟脑
31	27.005	未知物 7	1 306	/	/	/	-	2.30	烘烤香、青草香
32	28.772	脱氢-ar-紫罗烯	1 347	1 349	157 142 115	MS RI	-	1.35	花香、清香
33	29.935	(E)- β -大马士酮	1 373	1 380	69 121 41	MS Std RI	-	2.83	花香、甜香
34	30.142	顺式-3-己烯基己酸酯	1 378	1 382	82 99 43	MS Std RI	0.63	2.73	木香、烘烤香
35	30.537	顺式-茉莉酮	1 387	1 385	164 110 79	MS RI	1.23	1.70	甜香、花香
36	31.635	石竹烯	1 413	1 413	93 69 133	MS RI	1.47	-	甜香、花香、焦糖香
37	31.788	反式- α -紫罗兰酮	1 417	1 412	121 93 136	MS Std RI	-	3.03	花香、甜香
38	32.135	未知物 8	1 425	/	/	/	1.00	3.10	花香、甜香、奶香
39	32.515	β -丁酸苯乙酯	1 434	1 439	104 71 43	MS RI	-	-	-
40	32.921	顺式-香叶基丙酮	1 444	1 447	43 69 136	MS Std RI	1.23	1.93	花香、甜香、奶香
41	34.126	反式- β -紫罗兰酮	1 473	1 478	177 43 91	MS Std RI	-	2.40	花香、甜香
42	34.450	顺式-茉莉内酯	1 481	1 518	99 71 55	MS RI	3.20	3.70	花香、奶香、甜香
43	34.706	反,反- α -法尼烯	1 487	1 499	93 41 69	MS Std RI	-	-	-
44	35.323	α -法尼烯	1 503	1 506	93 41 107	MS Std RI	1.63	-	青草香
45	35.855	二氢猕猴桃内酯	1 516	1 519	111 43 137	MS Std RI	-	-	-
46	37.495	反式-橙花叔醇	1 558	1 560	69 41 93	MS Std RI	-	-	-
47	37.801	顺式-3-己烯基苯甲酸酯	1 566	1 568	82 67 105	MS RI	-	-	-
48	40.462	茉莉酸甲酯	1 636	1 638	83 41 151	MS RI	-	-	-

注: 鉴定依据中 MS 为质谱库 (NIST11, NIST11s, FFNSC1.3) 搜索结果, Std 为标准品对比结果, RI 为保留指数对比结果。“-”表示该挥发性成分的气味未在对应的样品中被评审员感知; 气味描述来源于评审员的感知。

为更直观的比较铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液的整体香气轮廓差异的物质基础, 将两种样品中香气活性成分的 AI 值进行热图分析。由图 4 可知, 聚类分析可将两种样品的香气活性成分分为两大类。第一类包

括 8 种成分, 分别为 6-甲基-5-庚烯-2-酮、苯乙醛、石竹烯、苯乙醇、水杨酸甲酯、吡啶、芳樟醇和 α -法尼烯, 除 6-甲基-5-庚烯-2-酮外, 其他 7 种香气活性成分在铁观音的 AI 值都高于白芽奇兰茶叶, 其中石竹烯、苯乙

醇、水杨酸甲酯、芳樟醇和 α -法尼烯的气味仅在铁观音中被感知。第二类包括 22 种成分, 包括脱氢芳樟醇、反式- α -紫罗兰酮、(E)- β -大马士酮、顺式-香叶基丙酮、香叶醇、反式- β -紫罗兰酮、顺式-茉莉酮、顺式-茉莉内酯等, 这些香气活性成分在白芽奇兰茶叶的 AI 值都高于铁观音。其中未知物 1、脱氢芳樟醇、未知物 7、反

式- α -紫罗兰酮、(E)- β -大马士酮、未知物 2、反式-2-壬烯醛、癸醛、脱氢-*ar*-紫罗烯、反式- β -紫罗兰酮和 3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪的气味仅在白芽奇兰茶叶中被感知。铁观音中大部分香气活性成分的 AI 值都低于白芽奇兰茶叶, 这也在一定程度上解释了 QDA 中铁观音的大部分香气属性强度值都显著低于白芽奇兰茶叶。

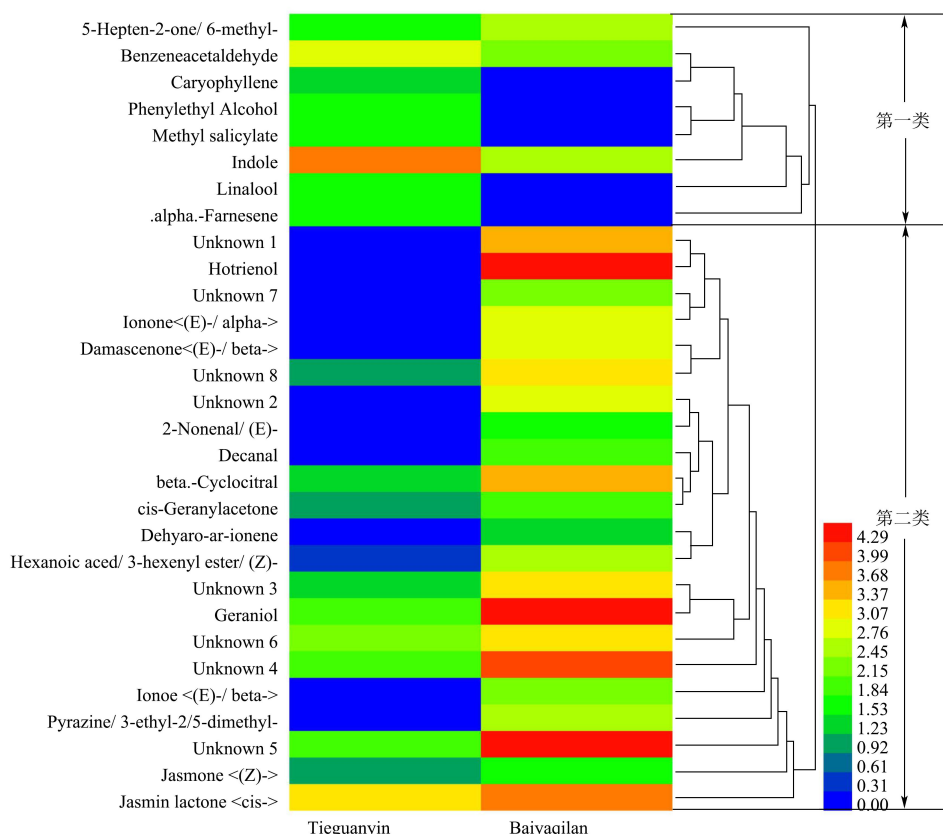


图 4 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中香气活性成分的热图分析

Fig.4 Heat map analysis of aroma-active compounds in Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

2.3 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中挥发性成分的定量及 OAV 分析

通过 GC-MS-O 技术虽然鉴定了对铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液整体香气有潜在贡献的香气活性成分, 但这种方法并没有考虑到茶叶基质对香气成分的影响, 因此, 运用标准曲线结合内标半定量法对两者水溶液中的挥发性成分进行定量分析。铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中挥发性成分的总含量分别为 19 314.76 $\mu\text{g/L}$ 和 5 685.77 $\mu\text{g/L}$, 铁观音水溶液中含量较高的成分类别为其他类 (66.99%)、酯类 (14.48%) 和烯炔类 (9.95%), 而在白芽奇兰茶叶水溶液中其他类 (57.47%)、酮类 (21.13%) 和酯类 (9.70%) 为含量较高的成分类别 (图 5)。两种茶叶水溶液中含量最高的成分都为其他类别中的吲哚, 其含量分别为

12 911.14 $\mu\text{g/L}$ 和 2 984.59 $\mu\text{g/L}$, 分别占各自总含量的 66.85%和 52.49%, 这一结果与吲哚在乌龙茶茶汤中含量较高具有一致性^[27]。除吲哚外, 铁观音水溶液中含量较高的挥发性成分依次为顺式-茉莉内酯、反,反- α -法尼烯、反式- β -罗勒烯、壬醛、顺式-3-己烯基苯甲酸酯、顺式-茉莉酮、反式-3-丁酸己烯酯、水杨酸甲酯和反式-橙花叔醇; 白芽奇兰茶叶水溶液中含量较高的挥发性成分依次为顺式-茉莉酮、顺式-茉莉内酯、香叶醇、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪、脱氢-*ar*-紫罗烯、脱氢芳樟醇、茉莉酸甲酯、(E)- β -大马士酮和反式-橙花叔醇。这一结果不同于相关研究采用同时蒸馏萃取对 27 个乌龙茶样品进行测定, 表明含量前十的挥发性成分为反式-橙花叔醇、吲哚、芳樟醇、苯乙醛、植醇、 α -法尼烯、反式-芳樟醇氧化物 (呋喃型)、脱氢芳樟醇、苜蓿和己醛^[28], 出现这种差异的原因可能是挥发性成分的提取方式与茶叶品种不同。Zeng 等^[1]研究表明吲哚、茉莉内酯和

反式-橙花叔醇的含量与乌龙茶的品质呈正相关, 基于这三种成分含量的多元线性回归模型可用于快速评价品种加工乌龙茶的适用性。李梅红^[29]研究发现清香型铁观音的等级越高, 茉莉内酯的含量也越高, 两者之间存在正相关性。

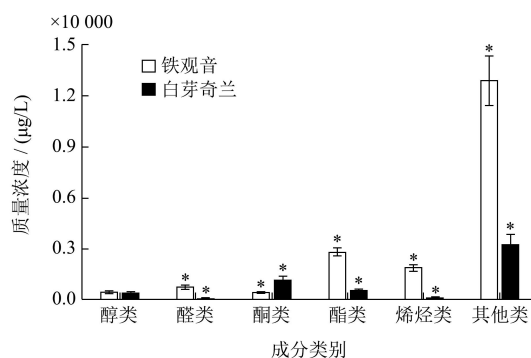


图5 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中不同成分类别的含量比较

Fig.5 Comparison of the contents of different compound types in Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

注: “*”代表铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中不同成分类别含量间存在着显著性差异 ($p < 0.05$)。

OAV ≥ 1 的挥发性成分通常被认为是样品的关键香气成分, 对样品的整体香气有贡献^[5,30]。由表3可知, 在铁观音和白芽奇兰茶叶中分别检测出13和19种OAV ≥ 1 的关键香气成分。在铁观音中, 有5种关键香气成分的OAV ≥ 10 , 从高到低依次为丁酸己酯、吡嗪、顺式-茉莉酮、苯乙醛和反式-橙花叔醇; 在白芽奇兰茶叶中, 有7种关键香气成分的OAV ≥ 10 , 从高到低依次为(E)- β -大马士酮、顺式-茉莉酮、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、香叶醇、吡嗪、藏花醛。相关研究表明, 顺式-茉莉酮、 β -紫罗兰酮、橙花叔醇、茉莉内酯、水杨酸甲酯、吡嗪、芳樟醇及其衍生物和香叶醇是从乌龙茶中分离出来的主要呈香成分^[28]。吡嗪是乌龙茶茶汤花香香调的主要贡献者, 同时也是乌龙茶花果香的关键致香成分^[7]; 具有花香特征的橙花叔醇则是福建乌龙茶品种最主要的香气成分^[31]; 而香叶醇则普遍存在于铁观音^[32]、金萱^[33]、东方美人茶^[34]、百叶单枞^[33]等乌龙茶中; 此外, Zhu等^[12]研究表明橙花叔醇和香叶醇都与花香和甜香具有很高的相关性。

将铁观音和白芽奇兰茶叶的关键香气成分进行对比, 铁观音中有8种关键香气成分的OAV值高于白芽奇兰茶叶, 分别为芳樟醇、苯乙醇、反式-橙花叔醇、苯乙醛、水杨酸甲酯、丁酸己酯、反式- β -罗勒烯、吡嗪; 白芽奇兰茶叶中有15种关键香气成分的OAV值高于铁观音, 分别为脱氢芳樟醇、香叶醇、反式-2-辛

烯醛、反式-2-壬烯醛、藏花醛、癸醛、 β -环柠檬醛、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、(E)- β -大马士酮、顺式-茉莉酮、反式- α -紫罗兰酮、顺式-香叶基丙酮、反式- β -紫罗兰酮、茉莉酸甲酯、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪。为进一步分析导致铁观音和白芽奇兰茶叶各香气属性强度差异的物质基础, 将同一气味类型的OAV值进行加和(表3)。铁观音和白芽奇兰茶叶中贡献花香成分的总OAV值分别为224.64和245.62; 贡献青草香成分的总OAV值分别为13.63和7.34; 贡献甜香成分的总OAV值分别为188.39和737.55; 贡献烘烤香成分的总OAV值分别为4.58和122.11; 贡献木香成分的总OAV值分别为0.14和29.71。这一结果在一定程度上可以较好的解释QDA中铁观音的花香、甜香和烘烤香强度均显著低于白芽奇兰茶叶 ($p < 0.05$), 而青草香强度则显著高于白芽奇兰茶叶 ($p < 0.05$)。贡献青草香、木香和焦糖香成分的总OAV值较低的原因可能与GC-MS-O分析中表明部分香气活性成分的气味虽然能被评审员感知, 但尚未鉴定有关(表2); 也可能与部分挥发性成分在水中的阈值尚不清楚有关(表3), 因而导致总OAV值的偏差。

将GC-MS-O鉴定出的香气活性成分与OAV分析鉴定的关键香气成分进行对比发现, 在铁观音中, 吡嗪(AI: 3.70; OAV: 129.11)和苯乙醛(AI: 2.97; OAV: 43.67)的AI值和OAV值都很高, 主要为铁观音贡献花香和甜香; 而在白芽奇兰茶叶中, 香叶醇(AI: 4.40; OAV: 37.93)、(E)- β -大马士酮(AI: 2.83; OAV: 692.97)、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪(AI: 2.47; OAV: 118.33)和吡嗪(AI: 2.50; OAV: 29.85)的AI值和OAV值都很高, 主要为白芽奇兰茶叶贡献花香、甜香和烘烤香。此外, 铁观音中的丁酸己酯(OAV: 144.72)和反式-橙花叔醇(OAV: 25.96)以及白芽奇兰茶叶中的反,反-3,5-辛二烯-2-酮(OAV: 41.08)和藏花醛(OAV: 28.64)具有高OAV值, 但这四种成分的气味在GC-MS-O分析中却未被评审员感知; 而白芽奇兰茶叶中的脱氢芳樟醇(AI: 4.60; OAV: 1.00)、 β -环柠檬醛(AI: 3.40; OAV: 1.07)、反式- α -紫罗兰酮(AI: 3.03; OAV: 1.36)具有较高的香气强度值, 但OAV值却较低; 这说明GC-MS-O分析与OAV分析在鉴定关键香气成分时存在一定差异, 其原因可能是同一挥发性成分在空气和水中的阈值有所差异, 同一挥发性成分的AI值由该成分在空气中的阈值决定, 而OAV值由该成分在水中的阈值决定^[35], 两种方法结合, 可以完善铁观音和白芽奇兰茶叶关键香气成分的鉴定。

表3 铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中挥发性成分的定量及OAV分析

Table 3 Quantitative and OAV analysis of volatile compounds in Tieguanyin and Baiyaqilan tea infusions

挥发性成分	标准曲线	R^2	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	含量/($\mu\text{g/L}$)		阈值 ($\mu\text{g/L}$)	OAV		气味特征	气味类型	
				铁观音	白芽奇兰		铁观音	白芽奇兰			
醇类											
1	芳樟醇	$Y=77.12575X-0.03122$	0.9961	5~3000	13.64±1.17*	nd	10 ^[37]	1.36	nd	花香	花香
2	脱氢芳樟醇	$Y=77.12575X-0.03122$	0.9961	5~3000	nd	109.95±26.98*	110 ^[12]	nd	1.00	花香、甜香	花香
3	苯乙醇	$Y=3.215046X-0.00369$	0.9997	20~5000	140.44±24.00*	nd	60 ^[12]	2.34	nd	甜香、花香	花香
4	香叶醇	$Y=13.48861X+1.35025$	0.9962	10~15000	22.14±0.94*	284.49±17.24*	7.5 ^[38]	2.95	37.93	花香、柠檬香	花香
5	反式-橙花叔醇	$Y=116.9787X-0.02001$	0.9954	5~500	259.57±15.02*	44.46±0.53*	10 ^[12]	25.96	4.45	木香、花香、甜香	花香
总计					435.79±41.13	438.90±44.75		32.61	43.38		
醛类											
1	苯甲醛	$Y=19.85218X-0.02142$	0.9985	2~100	5.38±0.44*	33.83±5.19*	750.9 ^[12] ₁	0.01	0.05	苦杏仁、焦糖香	焦糖香
2	(E, E)-2,4-庚二烯醛	$Y=55.00306X-0.08447$	0.9948	2~100	nd	5.36±0.35*	56 ^[12]	nd	0.10	坚果、脂肪味	烘烤香
3	苯乙醛	$Y=9.480563X-0.01656$	0.9907	10~500	174.69±8.65*	14.01±3.36*	4 ^[12]	43.67	3.50	甜香、蜂蜜	甜香
4	反式-2-辛烯醛	$Y=99.10601X-0.04356$	0.9911	1~50	nd	3.02±0.51*	3 ^[12]	nd	1.01	青草香、脂肪味	青草香
5	壬醛	$Y=4.354640X-0.12694$	0.9977	20~2000	605.10±60.13*	nd	2530 ^[35]	0.24	nd	脂肪味、青草香	青草香
6	反式-2-壬烯醛	$Y=217.0291X-0.21357$	0.9916	1~50	nd	1.47±0.06*	0.4 ^[39]	nd	3.68	脂肪味、金属	烘烤香
7	藏花醛	$Y=21.73344X+0.15166$	0.9968	2~100	nd	20.04±2.60*	0.7 ^[5]	nd	28.64	木香、草药味	木香
8	癸醛	$Y=371.4493X-0.15030$	0.9976	0.1~20	0.43±0.07	0.58±0.09	0.1 ^[40]	4.31	5.75	青草香、脂肪味、柑橘香	青草香
9	β -环柠檬醛	$Y=204.9317X-0.14277$	0.9907	0.1~20	0.41±0.08*	3.22±0.33*	3 ^[39]	0.14	1.07	甜香、草药味	木香
10	反式-2-癸烯醛	$Y=26.46742X+0.04087$	0.9937	1~50	2.82±0.67	2.69±0.31	0.4 ^[32]	7.04	6.74	腊味	腊味
总计					788.83±70.04	84.22±12.80		55.41	50.54		
酮类											
1	6-甲基-5-庚烯-2-酮	$Y=34.69242X-0.17012$	0.9943	5~500	11.17±1.62	14.14±2.17	50 ^[12]	0.22	0.28	青草香、蘑菇	青草香

2	反,反-3,5-辛二烯-2-酮	$Y=34.69242X-0.17012$	0.9943	5~500	nd	20.54±3.55*	0.5 ^[40]	nd	41.08	奶油、甜香	甜香
3	(E)-β-大马士酮	$Y=1.296851X-0.05218$	0.9968	5~1000	nd	69.30±9.19*	0.1 ^[41]	nd	692.97	蜂蜜、甜香	甜香
4	顺式-茉莉酮	SCIS	-	-	420.86±50.83*	1 093.99±183.67*	7 ^[42]	60.12	156.28	茉莉花香、花香	花香
5	反式-α-紫罗兰酮	$Y=286.4532X-0.01233$	0.9988	0.1~20	0.14±0.03*	0.55±0.01*	0.4 ^[39]	0.34	1.36	木香、花香	花香
6	顺式-香叶基丙酮	$Y=239.5984X-0.01807$	0.9987	0.1~20	0.46±0.07*	0.79±0.11*	0.186 ^[43] ₁	2.46	4.25	清香、花香	花香
7	反式-β-紫罗兰酮	$Y=474.7301X-0.03575$	0.9980	1~50	nd	1.90±0.11*	0.2 ^[39]	nd	9.48	花香、甜香	花香
总计					432.63±52.55	1201.21±198.81		63.14	905.7		

续表 3

挥发性成分	标准曲线	R ²	线性范围 (μg/L)	含量/(μg/L)		阈值 (μg/L)	OAV		气味特征	气味类型	
				铁观音	白芽奇兰		铁观音	白芽奇兰			
酯类											
1	反式-3-丁酸己烯酯	SCIS	-	-	398.67±62.14*	nd	NF	/	nd	/	/
2	水杨酸甲酯	$Y=1.078351X-0.05296$	0.9969	10~1000	338.24±37.02*	nd	40 ^[12]	8.46	nd	薄荷、冬青	青草香
3	丁酸己酯	SCIS	-	-	144.72±38.26*	nd	1 ^[44]	144.72	nd	甜香	甜香
4	顺式-3-戊酸己烯酯	SCIS	-	-	214.78±4.79*	nd	NF	/	nd	/	/
5	顺式-3-己烯基己酸酯	$Y=445.2273X-0.02293$	0.9988	1~50	4.85±0.18*	3.64±0.18*	12.1 ^[38] ₁	0.40	0.30	果香、西梅干	青草香
6	β-丁酸苯乙酯	SCIS	-	-	239.67±27.64*	nd	NF	/	nd	/	/
7	顺式-茉莉内酯	SCIS	-	-	1022.62±87.84*	467.24±25.72*	NF	/	/	花香、椰奶香、甜香	甜香
8	二氢猕猴桃内酯	$Y=4.591894X-0.05338$	0.9987	1~500	nd	9.45±2.85*	500 ^[12]	nd	0.02	麝香	麝香
9	顺式-3-己烯基苯甲酸酯	SCIS	-	-	432.40±8.03*	nd	NF	/	nd	果香、青草香	青草香
10	茉莉酸甲酯	SCIS	-	-	nd	71.33±6.78*	70 ^[12]	nd	1.02	茉莉花香	花香
总计					2795.95±265.90	551.66±35.53		153.58	1.34		
烯烃类											
1	反式-β-罗勒烯	$Y=2.698282X+0.05176$	0.9826	20~2000	916.26±52.85*	nd	200 ^[45]	4.58	nd	辛辣味、烧焦味	烘烤香
2	脱氢-ar-紫罗烯	SCIS	-	-	nd	141.89±9.35*	NF	nd	/	/	/
3	石竹烯	SCIS	-	-	76.27±3.85*	nd	NF	/	nd	/	/

4	反, 反- α -法尼烯	$Y=138.8848X-11.04457$	0.994 3	5~1 000	923.88±60.91*	nd	NF	/	nd	/	/
5	α -法尼烯	$Y=138.8848X-11.04457$	0.994 3	5~1 000	6.24±0.30*	nd	NF	/	nd	/	/
总计					1 922.65±117.91	141.89±9.35		4.58	/		
其他类											
1	3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	SCIS	-	-	nd	260.33±15.84*	2.2 ^[41]	nd	118.33	烘烤香、木香	烘烤香
2	苜蓿	$Y=26.48284X-0.09951$	0.994 9	10~500	27.77±7.79	22.97±0.76	60 ^[46]	0.46	0.38	腌制、辛辣	辛辣
3	吡嗪	$Y=0.8749516X-0.02405$	0.998 1	50~15 000	12 911.14±1 417.82*	2 984.59±582.73*	100 ^[38]	129.11	29.85	烧焦、樟脑味	花香
总计					12 938.91±1 425.61	3 267.89±599.33		129.57	148.56		

注：“SCIS”表示因缺少该挥发性成分的标准品而暂时采用内标法计算该挥发性成分的含量，内标物为环己酮；脱氢芳樟醇的含量通过芳樟醇的标准曲线进行计算；反,反-3,5-辛二烯-2-酮的含量通过 6-甲基-5-庚烯-2-酮的标准曲线进行计算；反, 反- α -法尼烯的含量通过 α -法尼烯的标准曲线进行计算。“nd”表示该挥发性成分未在对应的样品中检出。“*”代表铁观音和白芽奇兰茶叶的该挥发性成分的含量间存在着显著性差异 ($p<0.05$)。阈值参考的是该挥发性成分在水中的阈值，气味特征来源于对应的阈值参考文献；“NF”表示未在参考文献中查找到该挥发性成分的阈值。

表4 铁观音水溶液中 AI 值或 OAV 值较高的关键香气活性成分在其他清香型铁观音中的分布情况

Table 4 Distribution of the key aroma-active compounds with higher AI value or OAV value in Tieguanyin infusions in other fresh scent-flavor Tieguanyin teas

序号	挥发性化合物	1号 铁观音 ^[32]	2号 铁观音 ^[32]	正味型 铁观音 ^[36]	消青型 铁观音 ^[36]	拖酸型 铁观音 ^[36]	铁观音 秋茶 ^[11]	铁观音 夏茶 ^[47]
1	吲哚	√	√	√	√	√	√	√
2	顺式-茉莉内酯	√	√	×	×	×	√	√
3	苯乙醛	√	√	√	√	√	√	√
4	香叶醇	√	×	×	×	×	√	×
5	丁酸己酯	×	×	×	√	√	×	×
6	顺式-茉莉酮	√	√	×	×	×	√	√
7	反式-橙花叔醇	√	√	√	√	√	√	√

注：“√”表示在样品中检出，“×”表示在样品中未检出。

表5 白芽奇兰茶叶水溶液中 AI 值或 OAV 值较高的关键香气活性成分在其他清香型白芽奇兰茶叶中的分布情况

Table 5 Distribution of the main key aroma-active compounds with higher AI value or OAV value in Baiyaqilan tea infusions in other fresh scent-flavor Baiyaqilan teas

序号	挥发性化合物	098 白芽奇兰 ^[16]	935 白芽奇兰 ^[16]	985 白芽奇兰 ^[16]	001 白芽奇兰 ^[16]	白芽奇兰 春茶 ^[17]	白芽奇兰 秋茶 ^[17]
1	脱氢芳樟醇	√	√	√	√	√	√
2	香叶醇	√	√	√	√	√	√
3	顺式-茉莉内酯	√	×	√	√	√	√
4	β -环柠檬醛	√	√	√	√	√	√
5	反式- α -紫罗兰酮	√	√	√	√	√	√
6	(E)- β -大马士酮	×	×	×	×	√	√
7	顺式-茉莉酮	√	√	√	√	√	√
8	3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	√	√	√	√	√	√
9	反,反-3,5-辛二烯-2-酮	×	×	×	×	√	√
10	吲哚	√	√	√	√	√	√
11	藏花醛	√	√	√	√	√	√

注：“√”表示在样品中检出，“×”表示在样品中未检出。

GC-MS-O 结合 OAV 分析表明铁观音中香气活性成分的整体 AI 值和 OAV 值低于白芽奇兰茶叶；铁观音中 AI 值或 OAV 值较高的 7 种关键香气活性成分如表 4 所示；白芽奇兰茶叶中 AI 值或 OAV 值较高的 11 种关键香气活性成分如表 5 所示。为验证铁观音的关键香气活性成分组成，对比了铁观音关键香气活性成分在两种不同产地^[32]、三种不同加工工艺^[36]及不同季节生产^[11]的清香型铁观音中的分布情况（表 4），吲哚、苯乙醛和反式-橙花叔醇在所有铁观音样品中均有分布，顺式-茉莉内酯和顺式-茉莉酮在 1 号、2 号铁观音样品和铁观音秋茶、春茶样品中均有分布，香叶醇只分布在 1 号铁观音和铁观音秋茶样品中，丁酸己酯只在消青和拖酸型铁观音样品中有分布。为验证白芽奇兰茶叶的关键香气活性成分组成，对比了其关键香气活性成分在四种不同香气等级^[16]及不同季节生产^[17]的

清香型白芽奇兰茶叶中的分布情况（表 5），除(E)- β -大马士酮和反,反-3,5-辛二烯-2-酮只在白芽奇兰春茶和秋茶中单独分布，以及顺式-茉莉内酯在 935 白芽奇兰中未检出外，其他关键香气成分在所有清香型白芽奇兰茶叶样品中均有分布。以上对比结果表明铁观音和白芽奇兰茶叶中大部分 AI 值或 OAV 值较高的关键香气活性成分分别在其他清香型铁观音和白芽奇兰中都有分布。

通过以上分析，探明了铁观音和白芽奇兰茶叶香气品质差异的物质基础，铁观音中的主要关键香气活性成分包括吲哚、顺式-茉莉内酯、苯乙醛、顺式-茉莉酮和反式-橙花叔醇；白芽奇兰茶叶中的主要关键香气活性成分包括脱氢芳樟醇、香叶醇、顺式-茉莉内酯、 β -环柠檬醛、反式- α -紫罗兰酮、顺式-茉莉酮、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪、吲哚和藏花醛，且白芽奇兰茶叶中

的兰花香是一种带有花香和甜香并伴有奶香的独特气味,主要由顺式-茉莉内酯、反式- β -紫罗兰酮、顺式-香叶基丙酮和未知物 8 贡献,为采用 GC-MS 进行准确和客观的品质评价提供了成分指标。

3 结论

QDA 表明铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液的整体香气轮廓有所差异,铁观音的花香、甜香、焦糖香和烘烤香强度都显著低于白芽奇兰茶叶 ($p < 0.05$),而青草香强度则显著高于白芽奇兰茶叶 ($p < 0.05$)。在铁观音和白芽奇兰茶叶水溶液中分别鉴定出 28 和 27 种挥发性成分,且两者水溶液中挥发性成分的总含量分别为 19 314.76 $\mu\text{g/L}$ 和 5 685.77 $\mu\text{g/L}$ 。GC-MS-O 结合 OAV 分析表明铁观音中香气活性成分的整体香气强度值和 OAV 值低于白芽奇兰茶叶,铁观音和白芽奇兰茶叶中分别有 19 种和 25 种香气活性成分被评审员感知,且分别鉴定出 13 种和 19 种 OAV ≥ 1 的关键香气成分;铁观音的关键香气活性成分主要包括 5 种成分,分别为吲哚、顺式-茉莉内酯、苯乙醛、顺式-茉莉酮和反式-橙花叔醇;白芽奇兰茶叶的关键香气活性成分主要包括 9 种成分,分别为脱氢芳樟醇、香叶醇、顺式-茉莉内酯、 β -环柠檬醛、反式- α -紫罗兰酮、顺式-茉莉酮、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪、吲哚和藏花醛。本研究通过鉴定和比较铁观音与白芽奇兰茶叶的关键香气活性成分,丰富了铁观音和白芽奇兰茶叶主要赋香成分的研究理论,为鉴别铁观音和白芽奇兰茶叶的品种及标准生产控制提供数据参考。

参考文献

- [1] ZENG Lanting, ZHOU Xiaochen, SU Xinguo, et al. Chinese oolong tea: an aromatic beverage produced under multiple stresses [J]. Trends in Food Science and Technology, 2020, 106: 242-253
- [2] NI Hui, JIANG Qingxiang, ZHANG Ting, et al. Characterization of the aroma of an instant white tea dried by freeze drying [J]. Molecules, 2020, 25(16): 3628
- [3] Sharma V K, Bhattacharya A, Kumar A, et al. Health benefits of tea consumption [J]. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2007, 6(3): 785-792
- [4] ZHANG Ting, FANG Ke, NI Hui, et al. Aroma enhancement of instant green tea infusion using beta-glucosidase and beta-xylosidase [J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126287
- [5] NI Hui, JIANG Qingxiang, LIN Qi, et al. Enzymatic hydrolysis and auto-isomerization during beta-glucosidase treatment improve the aroma of instant white tea infusion [J]. Food Chemistry, 2021, 342: 128565
- [6] 唐雪平.基于化学分析与机器学习的铁观音茶叶品质评价体系[D].厦门:华侨大学,2020
- [7] HO Chitang, ZHENG Xin, LI Shiming. Tea aroma formation [J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27
- [8] GB/T 23776-2018,茶叶感官审评方法[S]
- [9] YANG Ziyin, Baldermann, S, Watanabe N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599
- [10] 张铭铭,尹洪旭,邓余良,等.基于 HS-SPME/GC \times GC-TOFMS/OAV 不同栗香特征绿茶关键香气组分研究[J].食品科学, 2020,41(2):244-252
- [11] FENG Zhihui, LI Ming, LI Yifan, et al. Characterization of the orchid-like aroma contributors in selected premium tea leaves [J]. Food Research International, 2020, 129: 108841
- [12] ZHU Jiancai, CHEN Feng, WANG Lingying, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(34): 7499-7510
- [13] 操晓亮,张峰,柴国璧,等.基于感官导向的铁观音茶叶特征香气的分析、重构及在卷烟加香中的应用[J].中国烟草学报, 2021,27(4):10-19
- [14] 陈文娟,陈建福,江晓芳,等.响应面优化超声波辅助提取白芽奇兰茶多糖的提取工艺[J].中国食品添加剂,2018,5:82-87
- [15] 胡晓云,李闯,魏春丽.2020 中国茶叶区域公用品牌价值评估报告[J].中国茶叶,2020,42(5):24-38
- [16] 蒋青香,李慧雪,李利君,等.基于感官检验和气相色谱-质谱联用对白芽奇兰茶叶香气分级[J].食品科学,2021,42(20):98-106
- [17] 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
- [18] 刘晔,徐春晖,王远兴.色谱质谱技术结合主成分分析鉴别庐山云雾茶真伪[J].中国食品学报,2019,19(7):262-274
- [19] Vandendool H, Kratz P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1963, 11: 463-471
- [20] Sheibani E, Duncan S, Kuhn D, et al. SDE and SPME analysis of flavor compounds in Jin Xuan oolong tea [J]. Journal of Food Science, 2016, 81(2): C348-C358
- [21] 晏祥文,钟一平,吕世懂,等.基于挥发性组分结合化学计量学方法的铁观音乌龙茶和软枝乌龙茶模式识别分析[J].食品研究与开发,2019,40(20):155-163
- [22] LIAO Xueli, YAN Jingna, WANG Bei, 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
- [23] ZHU Jiancai, CHEN Feng, WANG Lingying, et al. Evaluation of the synergism among volatile compounds in oolong tea infusion by odour threshold with sensory analysis and E-nose [J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1484-1490
- [24] DU Liping, WANG Chao, ZHANG Chenxia, et al. Characterization of the volatile and sensory profile of instant Pu-erh tea using GC×GC-TOFMS and descriptive sensory analysis [J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 986-996
- [25] Omata Akihiko, Nakamura Shoji, Yomogida Katsuyuki, et al. Volatile components of TO-YO-RAN flowers (*Cymbidium faberi* and *Cymbidium virescens*) [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1990, 54(4): 1029-1033
- [26] 杨慧君. 中国兰花挥发性成分分析[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2011
- [27] 卢慰. 蜜香铁观音乌龙茶香气成分的GC-MS分析[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(8): 72-79
- [28] ZHENG Xinqiang, LI Qingsheng, XIANG Liping, et al. Recent advances in volatiles of teas [J]. Molecules, 2016, 21(3): 338
- [29] 李梅红. 基于代谢组学的铁观音香气及滋味品质的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017
- [30] HE Chaojun, LI Ziyong, LIU Hongxia, et al. Characterization of the key aroma compounds in *Semnostachya menglaensis* Tsui by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, aroma recombination, and omission analysis [J]. Food Research International, 2020, 131: 108948
- [31] 郭丽, 杜正花, 姚丽鸿, 等. 铁观音乌龙茶和红茶的香气化学特征分析[J]. 食品科学, 2021, 42(10): 255-261
- [32] 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
- [33] 苗爱清, 吕海鹏, 孙世利, 等. 乌龙茶香气的HS-SPME-GC-MS/GC-O研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(S1): 583-587
- [34] 钟秋生, 吕海鹏, 林智, 等. 东方美人茶和铁观音香气成分的比较研究[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 182-186
- [35] GONG Xiaowei, HAN Yi, ZHU Jiancai, et al. Identification of the aroma-active compounds in Longjing tea characterized by odor activity value, gas chromatography-olfactometry, and aroma recombination [J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20: S1107-S1121
- [36] 徐淑娟. 安溪若干乡镇铁观音挥发性成分及其指纹图谱[D]. 厦门: 华侨大学, 2017
- [37] CHEN Xiaohua, CHEN Dejing, JIANG Hai, 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
- [38] NIE Congning, ZHONG Xiaoxue, HE Li, et al. Comparison of different 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(9): 1963-1979
- [39] PANG Xueli, YU Weisong, CAO Changdai, et al. Comparison of potent odorants in raw and pipened pu-erh tea infusions based on odor activity value calculation and multivariate analysis: understanding the role of pile fermentation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(47): 13139-13149
- [40] ZHU Yin, LYU Haipeng, SHAO Chenyang, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas [J]. Food Research International, 2018, 108: 74-82
- [41] WANG Dong, DUAN Changqing, SHI Ying, et al. Free and glycosidically bound volatile compounds in sun-dried raisins made from different fragrance intensities grape varieties using a validated HS-SPME with GC-MS method [J]. Food Chemistry, 2017, 228: 125-135
- [42] GUO Xiangyang, HO Chitang, WAN Xiaochun, et al. Changes of volatile compounds and odor profiles in Wuyi rock tea during processing [J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128230
- [43] 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
- [44] 刘芯如, 李利君, 倪辉, 等. 白芽奇兰茶叶特征风味成分的分析鉴定[J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 268-276
- [45] ZHANG Liangzhen, NI Hui, ZHU Yanbing, et al. Characterization of aromas of instant oolong tea and its counterparts treated with two crude enzymes from *Aspergillus niger* [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(2): e13500
- [46] ZHOU Qi, JIA Xiao, YAO Yingzheng, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(41): 11454-11463
- [47] ZHANG Xuebo, DU Xianfeng. Effects of exogenous enzymatic treatment during processing on the sensory quality of summer Tieguanyin oolong tea from the Chinese Anxi county [J]. Food Technology and Biotechnology, 2015, 53(2): 180-189