

白芽奇兰茶叶特征风味成分的分析鉴定

刘芯如, 李利君, 倪辉, 黄高凌, 伍菱, 肖安风, 杨秋明, 李清彪

(集美大学食品与生物工程学院, 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: 本论文的主要目标是分析鉴定白芽奇兰茶叶的关键香气成分。通过顶空固相萃取结合气相色谱质谱联用技术分析白芽奇兰茶叶, 从白芽奇兰茶叶中鉴定出 36 种挥发性成分, 包括烯烃类 9 种, 醛类 7 种, 酯类 5 种, 醇类 4 种, 酮类 4 种, 氧化物 3 种及其它类 4 种。其中, 1-乙基-1-氢-吡咯 (753.60 $\mu\text{g/L}$)、壬醇 (430.57 $\mu\text{g/L}$)、2-乙基呋喃 (170.21 $\mu\text{g/L}$)、己醛 (147.14 $\mu\text{g/L}$)、2-甲基丁醛 (148.49 $\mu\text{g/L}$)、2-甲基丙醛 (86.48 $\mu\text{g/L}$) 和 3-甲基丁醛 (73.53 $\mu\text{g/L}$) 含量较高。相对气味活度值分析及风味重构实验表明, 1-乙基-1-氢-吡咯、壬醇、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、癸醛、2-乙基呋喃、辛醛、己醛、丁酸己酯、2-甲基丙醛、芳樟醇、庚醛、芳樟醇氧化物和柠檬烯是白芽奇兰茶叶的主要呈香化合物。本研究阐明了白芽奇兰茶叶的特征香气成分, 为制定白芽奇兰茶叶香气品质的量化标准及品质管理提供了参考数据。

关键词: 白芽奇兰茶叶; 挥发性成分; 气质联用; 相对气味活度值法; 风味重构

文章编号: 1673-9078(2020)04-268-276

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.4.035

Analysis and Identification of Characteristic Flavor Components in Baiyaqilan Tea

LIU Xin-ru, LI Li-jun, NI Hui, HUANG Gao-ling, WU Ling, XIAO An-feng, YANG Qiu-ming, LI Qing-biao

(College of Food and Biological Engineering, Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering Technology of Fujian Province, Research Center of Food Biotechnology of Xiamen city, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The key aroma components of Baiyaqilan tea were analyzed and identified. Through headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography and mass spectrometry, 36 volatile components were identified, including 9 of olefins, 7 of aldehydes, 5 of esters, 4 of alcohols, 4 of ketones, 3 of oxides and 4 others. Among them, 1-ethyl-1-hydropyrrole (753.60 $\mu\text{g/L}$), nonanal (430.57 $\mu\text{g/L}$), 2-ethylfuran (170.21 $\mu\text{g/L}$), hexanal (147.14 $\mu\text{g/L}$), 2-methylbutyraldehyde (148.49 $\mu\text{g/L}$), 2-methylpropanal (86.48 $\mu\text{g/L}$) and 3-Methylbutyraldehyde (73.53 $\mu\text{g/L}$) were higher in content. Furthermore, relative odor activity value and recombination results showed that flavor, 1-ethyl-1-hydropyrrole, nonanal, 3-Methylbutyraldehyde, 2-methylbutyraldehyde, decanal, 2-ethylfuran, octanal, hexanal, hexyl butyrate, 2-methylpropanal, linalool, heptanal, linalool oxide and limonene were the major aroma compounds of Baiyaqilan tea. In this study, the characteristic aroma components of Baiyaqilan tea were clarified, which provided reference data for the quantitative standard of aroma quality and quality management of Baiyaqilan tea.

Key words: Baiyaqilan tea; volatiles; GC-MS; relative odor activity value; aroma reconstruction

引文格式:

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

LIU Xin-ru, LI Li-jun, NI Hui, et al. Analysis and identification of characteristic flavor components in Baiyaqilan tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(4): 268-276

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31871765); 福建省自然科学基金项目 (2017J01581)

作者简介: 刘芯如 (1996-), 女, 硕士在读, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 李清彪 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 生物化学工程

茶叶种植历史悠久,是我国传统的农产品。依据品种和制作方式以及发酵程度分成绿茶、黄茶、红茶、乌龙茶、黑茶和白茶六大茶系。白芽奇兰茶叶隶属于中国六大茶类中的乌龙茶,为半发酵茶,因具有独特“兰花”香气特征显著区别于其他乌龙茶叶而受到消费者喜爱,种植面积和产量迅速增长,2018年产量达1.2万t以上,产值已经超过10亿余元^[1],是一种极具经济价值的新型乌龙茶产品。因此,深入研究鉴定该茶叶的特征香气成分及控制技术有助于建立香气品质量化标准、优化生产工艺及提高产品质量。

相关研究^[2]已经确定了该茶叶独特的花香气味与采摘标准、做青工艺等因素有关,但对其特征香气的贡献成分尚未深入研究。研究茶叶特征香气成分通常包括香气成分提取及分析鉴定两个步骤。茶叶香气成分(挥发性成分)的提取方式主要有顶空固相微萃取(headspace solid phase micro-extraction, HS-SPME)、同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation extraction, SDE)、水蒸汽蒸馏法(steam distillation, SD)等,其中HS-SPME操作简单,且能较真实反映样品中挥发性成分^[3]。分析鉴定茶叶香气的技术手段主要是气相色谱-质谱联用仪^[4](gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、气相色谱-嗅闻仪联用法^[4](gas chromatography olfactometry, GC-O)、电子鼻^[5]等,其中GC-MS可同时实现挥发性成分的分离及鉴定,是常用的香气成分分析鉴定方法。此外,GC-MS分析结合相对气味活度值法^[6](relatively odor activity value, ROAV)和风味重构实验^[7]是常用的茶叶特征香气成分鉴定方法。

Ma等^[8]采用HS-SPME/GC-MS分析乌龙茶在生产加工过程中的主要香气成分,发现 α -萜烯、橙花叔醇、吲哚等物质主要赋予乌龙茶的花香和果香。另外一个学者^[3]利用SPME/HS-GC-MS检测紫牡丹乌龙茶叶的香气成分,结果表明该茶叶主要是以醛类、烯类、醇类和酯类等低沸点挥发性成分为主。还有其他学者^[9]采用GC-MS法对凤凰单丛乌龙茶的香气组分进行检测,结合感官审评发现翠玉乌龙茶的香气具有花果香。又有学者^[10]等通过GC-MS分析经SD提取的黄玫瑰乌龙茶挥发性香气成分发现其含有较多的杂环类、烯类、酯类和醇类物质,感官评价得知其具有较好的烘烤香、谷物香、焦糖香及花香。虽然国内外相关研究尚未对白芽奇兰茶叶的特征性香气成分进行系统研究,但部分学者研究了白芽奇兰茶叶中茶多酚^[11]与茶多糖^[12]含量,并分析测定了同时蒸馏萃取(SD)的白芽奇兰茶叶精油的挥发性成分^[13]。

基于以上研究现状,本研究综合采用

HS-SPME-GC-MS、ROAV及风味重构实验对白芽奇兰茶叶特征香气成分进行研究,目标是鉴定其特征风味成分,对于白芽奇兰茶叶其香气品质进行量化评价、精细控制及提升具有重要促进作用。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料与试剂

白芽奇兰茶叶购于福建省平和县品冠源茶业有限公司;以秋季白芽奇兰鲜叶的驻芽两叶至四叶嫩梢及幼嫩对夹叶为原料,经适度凉青、萎凋、做青、杀青、揉捻、初烘、初包揉、复烘、复包揉、足干等工序加工而成;其外形紧结匀整,色泽翠绿油润,香气清高持久,兰花香味浓郁,滋味醇厚,鲜爽回甘,汤色杏黄清澈明亮,叶底柔软,嗅能闻到幽香,冲泡后主体香型为兰花香。

环己酮、正构烷烃(C₈-C₂₀)、己醛、庚醛、辛醛、癸醛、丁酸己酯、芳樟醇、壬醇、芳樟醇氧化物均购于美国Sigma-Aldrich公司(St. Louis, MO, USA);柠檬烯购于英国Alfa Aesar公司;无水乙醇购于国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

HH-4恒温水浴锅购于常州国华电器有限公司;QP 2010气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)购于日本岛津公司;HH-157330-U手动SPME进样器购于美国Supelco公司(Bellefonte, PA, USA);50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头购于美国Supelco公司;Rtx-5MS色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)购于美国Restek公司(Bellefonte, PA, USA)。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取及GC-MS分析

准确称取3g白芽奇兰茶叶置于50 mL萃取瓶中,加入30 mL的超纯水,再加入10 μ L环己酮作为内标物。密封瓶口后,将萃取瓶放入40 $^{\circ}$ C水浴锅中平衡1 h,平衡结束后随即将老化后的50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头插入萃取瓶中,吸附20 min后,取出萃取头后立即插入气相色谱进样口,解吸附3 min,同时启动仪器收集数据以上操作重复3次作为平行对照。

GC条件:采用Rtx-5MS色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m);载气为高纯氦气(纯度99.999%);进样口温度为230 $^{\circ}$ C;柱流量为3 mL/min,不分流进样。选择程序升温,初始温度为50 $^{\circ}$ C并保持5 min,

以 30 °C /min 升温至 200 °C, 保持 1 min。

MS 条件: 离子源温度为 200 °C, 电离方式为 EI, 电离能量为 70 eV, 质谱接口温度为 250 °C, 扫描方式选择 SCAN 模式进行定性分析, 离子碎片的扫描范围为 35~500 *m/z*, 溶剂延迟时间为 1.5 min。

老化条件: 老化温度为 250 °C, 在此温度下解吸附 3 min, 老化总时间为 25 min。

1.2.2 挥发性成分的定性定量分析

挥发性化合物的定性方式: 运用质谱数据库 (NIST08、NIST08s、FFNSC1.3) 进行相似度检索, 根据不同物质的基峰、质荷比和相对峰度做串连检索与人工解析, 选择质谱匹配度大于 80% 作为物质鉴定标准; 计算待测组分的保留指数, 与参考文献报道的保留指数进行对比定性, 其中保留指数运算参照 Kratz 和 Vandendool 的方法:

$$RI_x = 100n + 100(TR_x - TR_n) / (TR_{n+1} - TR_n)$$

式中: RI 为保留指数; TR 表示保留时间; x 代表待测组分; n 和 n+1 分别为待测组分出峰前后相邻的两个正构烷烃的碳原子数。

挥发性化合物的定量采用内标法计算每种成分的含量, 即组分的峰面积和内标物质的峰面积之比, 计算待测组分的含量 ($\mu\text{g/L}$), 其计算公式为:

$$\text{挥发性成分含量} = \frac{\text{各组分峰面积} \times \text{内标物质量百分比浓度}}{\text{内标物峰面积}}$$

表 1 白芽奇兰茶叶感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation criteria of Baiyaqilan tea

气味特征	标准品	1分浓度/ $(\mu\text{L/L})$	4分浓度/ $(\mu\text{L/L})$	9分浓度/ $(\mu\text{L/L})$
甜香 ^[14]	糠醛	550	2200	4950
花香 ^[5]	α -紫罗兰酮	50	200	450
果香 ^[15]	乙酸己酯	10	40	90
烘焙香 ^[16]	2-乙基呋喃	2.3	9.2	20.7
青草香 ^[14]	顺-3-己烯醇	70	280	630

根据 ISO 8589 标准和相关文献方法, 配制一系列不同浓度的香气标准品, 建立白芽奇兰茶叶气味特征感官评价标准。选取 10 名具有 3 个月以上感官评价经验的人员, 包括 5 名女性和 5 名男性, 对白芽奇兰茶叶进行感官评价, 其中 1 分表示香气强度较低, 4 分表示香气强度中等, 9 分表示香气强度较高。评价过程中, 室温保持在 25 \pm 2 °C 之间, 相对湿度在 50%~75% 之间, 室内无其它气体干扰并保持通风。

1.2.5 统计分析

通过 Microsoft Office Excel 2007 软件计算实验数据的平均值和标准差及绘制感官评价雷达图。

2 结果与分析

1.2.3 白芽奇兰茶叶香气化合物相对香气活度值的计算

参照刘登勇等^[6]的方法, 关键挥发性成分的确定采用相对气味活度值法 (ROAV), 定义对白芽奇兰茶叶风味贡献最大的组分为 $ROAV_{\text{stan}}=100$, 其他挥发性成分的 ROAV 按以下公式计算:

$$ROAV_i \approx 100 \times \frac{C_i}{C_s} \times \frac{T_s}{T_i}$$

式中: C_i 和 T_i 代表实验中计算得到的待测物的相对含量 (%) 和相应的阈值 ($\mu\text{g/L}$), C_s 和 T_s 代表对香气贡献最大组分的相对含量 (%) 和阈值 ($\mu\text{g/L}$)。

各挥发性化合物的 $ROAV \leq 100$, 认为 $ROAV \geq 1$ 的挥发性化合物是白芽奇兰茶叶的关键香气成分, $0.1 \leq ROAV < 1$ 的挥发性化合物对白芽奇兰茶叶整体的风味有修饰作用。

1.2.4 白芽奇兰茶叶风味重构实验

由 1.2.3 计算 ROAV 值, 得到关键香气化合物, 根据其浓度配制白芽奇兰茶叶重构模型混合液, 使各个香气标准品达到白芽奇兰茶叶中的浓度。取少量无水乙醇置于 50 mL 萃取瓶中, 分别取对应浓度的关键香气化合物标准品于无水乙醇中溶解, 最后加入超纯水补足至 30 mL, 混匀后超声 3 min。根据表 1 的评审标准对重构样品进行感官评价, 评审人员、评审条件如下。

2.1 白芽奇兰茶叶挥发性成分的定性分析

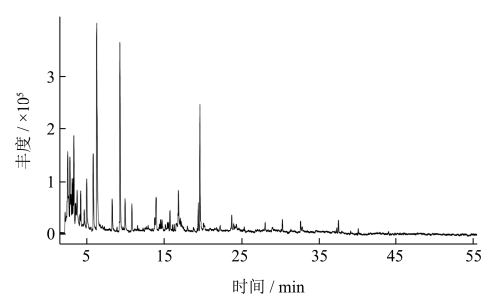


图 1 白芽奇兰茶叶挥发性成分的总离子流图

Fig.1 Total ion flow charts of volatile components in Baiyaqilan tea

经 HS-SPME 结合 GC-MS 分析后, 白芽奇兰茶叶中挥发性成分的总离子流图如图 1 所示, 共鉴定出挥

发性成分 36 种 (表 2), 包括烯烃类 9 种, 醛类 7 种, 酯类 4 种。此结果与相关学者报道的乌龙茶叶挥发性成分种类^[17]基本相似。

表 2 白芽奇兰茶叶挥发性成分的鉴定结果

Table 2 Qualitative analysis of volatile compounds in Baiyaqilan tea

序号	保留时间/min	挥发性成分	保留指数 a	保留指数 b	特征离子碎片	鉴定依据
1	2.58	2-甲基丙醛	-	580	43,72,103	MS P ^[17]
2	3.06	4-甲基-1,3-戊二烯	-	629	67,41,82	MS
3	3.19	3-甲基丁醛	-	653	44,71,82	MS P ^[18]
4	3.28	2-甲基丁醛	-	663	41,58,86	MS P ^[18]
5	3.70	2-乙基呋喃	-	705	81,96,77	MS P ^[18]
6	4.62	6-羟基-2-己酮	-	-	43,83,67	MS
7	4.95	甲苯	-	771	91,65,39	MS
8	5.78	己醛	801	802	44,41,56	MS P ^[18]
9	6.25	1-乙基-1-氢-吡咯	813	812	80,95,67	MS P ^[19]
10	6.69	甲酸戊酯	825	825	42,70,87	MS
11	8.26	1,2-二甲苯	866	868	91,77,39	MS
12	8.88	2,6-二甲基-1,5-庚二烯	883	882	69,41,109	MS P
13	9.20	2-庚酮	891	892	43,58,114	MS P ^[19]
14	9.65	庚醛	903	904	44,70,114	MS P ^[18]
15	11.54	柠檬烯氧化物	941	940	43,67,82	MS
16	13.78	6-甲基-5-庚烯-2-酮	988	989	43,41,95	MS P ^[18]
17	13.94	1-丁基-环己烯	991	992	81,96,138	MS
18	14.54	辛醛	1003	998	43,41,44	MS
19	14.72	脱氢芳樟醇氧化物	1007	1006	67,55,96	MS
20	15.55	假桉烯	1021	1021	105,120,77	MS
21	15.75	柠檬烯	1027	1028	68,93,136	MS P ^[19]
22	16.06	2,2,6-三甲基环己酮	1034	1024	82,69,140	MS P ^[18]
23	16.29	反式-β-罗勒烯	1038	1043	93,91,80	MS P ^[20]
24	16.59	5-(1-甲基亚丙基)-1,3-环戊二烯	1043	1045	91,120,39	MS
25	16.78	顺式-β-罗勒烯	1048	1048	93,92,91	MS P ^[19]
26	18.01	芳樟醇氧化物	1072	1072	59,43,94	MS P ^[21]
27	18.81	2-萜烯	1088	1021	93,121,136	MS
28	19.39	芳樟醇	1100	1098	71,41,93	MS P ^[19]
29	19.62	壬醇	1104	1104	41,71,98	MS P ^[19]
30	23.73	丁酸叶醇酯	1187	1184	67,43,83	MS P ^[19]
31	24.01	丁酸己酯	1193	1192	43,71,89	MS
32	24.33	藏花醇	1199	1199	107,91,121	MS P ^[19]
33	24.67	癸醛	1206	1207	41,43,57	MS P ^[19]
34	32.66	己酸叶醇酯	1382	1381	67,82,43	MS
35	32.87	己酸己酯	1387	1388	43,117,99	MS
36	40.15	橙花叔醇	1565	1564	69,41,93	MS P ^[19]

注: 保留指数为 Rtx-5 色谱柱结果, 保留指数 a 本研究计算得到的值, 保留指数 b 文献报道的数值, MS 为质谱库搜索结果作为鉴定依据, P 表示参考文献, P^[n]表示第 n 篇参考文献, 未标记的 P 表示参考保留指数来源于该网站: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>。

2.2 白芽奇兰茶叶挥发性成分的定量分析

由表 3 可知, 在白芽奇兰茶叶中, 醇类、醛类、烯烃类、酯类、酮类和氧化物及其他类化合物的相对

含量分别为 19.03%、18.99%、10.81%、4.44%、3.21%、1.81% 和 41.67%。醛类物质中含量较高的化合物为 2-甲基丁醛 (148.49 $\mu\text{g/L}$)、己醛 (147.14 $\mu\text{g/L}$)、2-甲基丙醛 (86.48 $\mu\text{g/L}$) 和 3-甲基丁醛 (73.53 $\mu\text{g/L}$)。相关文献^[22]报道醛类物质是部分氨基酸因酶等作用形成。此外, 相关学者^[14]发现对冻顶乌龙、铁观音和

大红袍的茶汤香气影响较大的是 2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛及己醛等, 丹桂乌龙茶香气成分中的醛类物质以苯乙醛为主^[23]。因此, 白芽奇兰茶叶中醛类物质与冻顶乌龙、铁观音和大红袍相似, 但与丹桂乌龙茶不同。

表 3 白芽奇兰茶叶挥发性成分的定量结果

Table 3 Quantitative analysis of volatile compounds in Baiyaqilan tea

类别	序号	保留时间/min	挥发性化合物名称	含量/ $\mu\text{g/L}$	相对含量/%
醛类	1	2.58	2-甲基丙醛	86.48 \pm 5.58	3.28
	2	3.19	3-甲基丁醛	73.53 \pm 0.46	2.79
	3	3.28	2-甲基丁醛	148.49 \pm 14.91	5.63
	4	5.78	己醛	147.14 \pm 9.02	5.58
	5	9.65	庚醛	10.40 \pm 0.25	0.39
	6	14.54	辛醛	23.98 \pm 1.22	0.91
	7	24.67	癸醛	10.93 \pm 3.69	0.41
烯烃类	8	3.06	4-甲基-1,3-戊二烯	111.31 \pm 11.67	4.22
	9	8.88	2,6-二甲基-1,5-庚二烯	6.80 \pm 0.44	0.26
	10	13.94	1-丁基-环己烯	88.36 \pm 7.08	3.35
	11	15.75	柠檬烯	26.73 \pm 4.18	1.01
	12	16.29	反式- β -罗勒烯	20.66 \pm 22.80	0.78
	13	16.59	5-(1-甲基亚丙基)-1,3-环戊二烯	10.67 \pm 3.05	0.40
	14	16.78	顺式- β -罗勒烯	0.33 \pm 0.01	0.01
	15	18.81	2-萜烯	12.58 \pm 7.53	0.48
	16	15.55	假枯烯	8.01 \pm 0.96	0.30
酮类	17	4.62	6-羧基-2-己酮	43.10 \pm 10.20	1.64
	18	9.20	2-庚酮	11.60 \pm 0.49	0.44
	19	13.78	6-甲基-5-庚烯-2-酮	17.86 \pm 0.12	0.68
	20	16.06	2,2,6-三甲基环己酮	11.97 \pm 3.75	0.45
酯类	21	6.69	甲酸戊酯	8.06 \pm 4.88	0.31
	22	23.73	丁酸叶醇酯	34.64 \pm 6.70	1.31
	23	24.01	丁酸己酯	31.98 \pm 3.21	1.21
	24	32.66	己酸叶醇酯	23.80 \pm 2.77	0.90
	25	32.87	己酸己酯	18.66 \pm 12.17	0.71
醇类	26	19.39	芳樟醇	44.69 \pm 1.66	1.70
	27	19.62	壬醇	430.57 \pm 219.75	16.34
	28	24.33	藏花醇	12.64 \pm 1.28	0.48
	29	40.15	橙花叔醇	13.43 \pm 4.27	0.51
氧化物	30	11.54	柠檬烯氧化物	7.62 \pm 0.73	0.29
	31	14.72	脱氢芳樟醇氧化物	23.05 \pm 2.76	0.87
	32	18.01	芳樟醇氧化物	17.11 \pm 12.64	0.65
其他类	33	3.70	2-乙基呋喃	170.21 \pm 15.99	6.46
	34	4.95	甲苯	115.90 \pm 6.84	4.40
	35	6.25	1-乙基-1-氢-吡咯	753.60 \pm 91.35	28.59
	36	8.26	1,2-二甲苯	58.59 \pm 1.95	2.22

烯烃类物质中含量较高的化合物为4-甲基-1,3-戊二烯(113.31 $\mu\text{g/L}$)、1-丁基-环己烯(88.36 $\mu\text{g/L}$)和柠檬烯(26.73 $\mu\text{g/L}$)，分别占4.22%、3.35%和1.01%。有关学者^[24]在发酵程度较重的东方美人茶中检出了少量D-柠檬烯，而在发酵程度相对较轻的文山包种茶和冻顶乌龙茶中却无检出，可见发酵程度对柠檬烯的形成存在可能影响。酮类物质中的6-羟基-2-己酮(43.10 $\mu\text{g/L}$)和6-甲基-5-庚烯-2-酮(17.86 $\mu\text{g/L}$)是含量较高的挥发性成分，分别占总含量的1.64%和0.68%。且已有文献报道^[25]在乌龙茶加工过程中酮类物质是由脂肪酸经过 β 氧化而形成的。相关学者^[4]研究乌龙茶香气时在铁观音与黄金桂两个品种也检出了少量6-甲基-5-庚烯-2-酮，但含量低于本研究的白芽奇兰茶叶，可能是它们与白芽奇兰茶叶制作工艺不同引起的。

酯类物质中的挥发性成分包括丁酸叶醇酯(34.64 $\mu\text{g/L}$)、丁酸己酯(31.98 $\mu\text{g/L}$)、己酸叶醇酯(23.80 $\mu\text{g/L}$)、己酸己酯(18.66 $\mu\text{g/L}$)和少量的甲酸戊酯(8.06 $\mu\text{g/L}$)，分别占总含量的1.31%、1.21%、0.90%、0.71%和0.31%。在针对不同乌龙茶香气成分的研究中酯类组分的差别较大，有关学者^[26]研究表明己酸异戊酯等为铁观音乌龙茶的特征香气成分，而丹桂乌龙茶样品^[23]中酯类组分是以2-甲基丁酸-2-苯乙酯为主，这些酯类成分上的差别可能对不同品种乌龙茶香型的形成具有重要作用。

大部分醇类物质来源于不饱和脂肪酸的生物修复^[25]。在本研究白芽奇兰茶叶中，壬醇(430.57 $\mu\text{g/L}$)是含量最高的醇类物质，含量高达16.34%。此外，芳樟醇(44.69 $\mu\text{g/L}$)、橙花叔醇(13.43 $\mu\text{g/L}$)和藏花醇(12.64 $\mu\text{g/L}$)分别占总含量的1.70%、0.51%和0.48%，该结果与相关学者报道丹桂^[23]、紫牡丹^[3]和黄玫瑰^[10]乌龙茶香气成分中的橙花叔醇、芳樟醇及其氧化物的含量相比，后者含量较高，可能是由茶叶品种及加工过程的不同引起的。

脱氢芳樟醇氧化物(23.05 $\mu\text{g/L}$)、芳樟醇氧化物(13.11 $\mu\text{g/L}$)和柠檬烯氧化物(7.62 $\mu\text{g/L}$)等氧化物含量普遍较低，分别占总含量的0.87%、0.65%和0.29%。有学者^[27]研究发现成茶中的芳樟醇及其氧化物可能是茶树鲜叶本身具有的，这些化合物在茶树中通常是通过一些生物合成途径形成，而成茶中的含量是鲜叶加工过程中损失后残留的，这较好地说明了白芽奇兰茶叶中氧化物含量较低的可能原因。

此外，白芽奇兰茶叶还含有大量的1-乙基-1-氢-吡咯(753.60 $\mu\text{g/L}$)，占总香气物质含量的28.59%及2-乙基呋喃(170.21 $\mu\text{g/L}$)，占总香气物质含量的

6.46%。史敬芳等^[9]在研究凤凰单丛乌龙茶香气成分时发现在不同香型品种乌龙茶中均有该物质。而有关学者^[26]在研究冻顶乌龙、大红袍和凤凰单丛的香气成分时发现了1-乙基-1-氢-吡咯-2-甲醛，这可能是不同品种乌龙茶在烘焙的加工过程中的不同烘焙程度而导致的。这些成分产生的主要原因是白芽奇兰茶叶生产中经历了烘焙工艺，这与相关学者报道1-乙基-1-氢-吡咯-2-甲醛和2-乙基呋喃是氨基和羰基高温下发生美拉德反应形成的含氮杂环物质机理相一致^[9]。

2.3 白芽奇兰茶叶挥发性成分的相对香气活度值分析

由表3中白芽奇兰茶叶的相对含量和表4中相应物质的阈值，计算白芽奇兰茶叶挥发性成分的香气活度值。如表4所示，1-乙基-1-氢-吡咯的相对含量为28.59%，阈值为0.17 $\mu\text{g/L}$ ，分析发现其对总体气味贡献最大，所以定义1-乙基-1-氢-吡咯的 $\text{ROAV}_{\text{stan}}$ 为100。以1-乙基-1-氢-吡咯的 $\text{ROAV}_{\text{stan}}$ 为参照，计算其他成分的相对香气活度值(ROAV)，结果显示ROAV值由高到低依次分别为：1-乙基-1-氢-吡咯(100)、壬醇(9.72)、3-甲基丁醛(8.29)、2-甲基丁醛(3.35)、癸醛(2.44)和2-乙基呋喃(1.67)，说明这些物质为白芽奇兰茶叶的整体香味起到了重要的贡献作用。此外，共有八种修饰挥发性香气成分的ROAV值在0.06~0.77范围内，说明这些成分对白芽奇兰茶叶整体香味起到了重要修饰作用。

烘焙为乌龙茶的一道关键工序^[23]，经过初烘与复烘的两道烘焙工序，对白芽奇兰茶叶特殊品质的形成具有关键的作用。含量最高的1-乙基-1-氢-吡咯(ROAV值为100)是在茶叶焙烤过程中形成的，具有典型的烘焙香、可可香^[28]。ROAV相对较低的2-乙基呋喃(ROAV值为1.67)也具有烘焙香气^[16]，由于两者都具有较高的含量和较低的香气阈值(分别为0.17 $\mu\text{g/L}$ 和2.3 $\mu\text{g/L}$)，因此是白芽奇兰茶叶烘焙香的主要贡献化合物^[14]。此外，3-甲基丁醛和2-甲基丁醛的ROAV值分别为8.29和3.35，增强了白芽奇兰茶叶的烘烤香^[29]。

醇类化合物通常带有特殊的花香，其种类和相对含量在各种茶中均较高，对乌龙茶香气有着重要作用^[26]。壬醇(ROAV值为9.72)在白芽奇兰茶叶中的含量明显高于其他特色乌龙茶^[3,10]，且其阈值低(1 $\mu\text{g/L}$)，主要呈现花香和果香^[29]，故壬醇很可能是白芽奇兰茶叶花香的关键赋香物质。此外，芳樟醇(ROAV值为0.17)和橙花叔醇(ROAV值为0.01)

主要呈现花香和果香^[14]。而相关学者^[10]利用气相色谱质谱联用技术分析黄玫瑰乌龙茶的香气成分,发现其淡雅玫瑰风味的来源可能是芳樟醇、芳樟醇氧化物、反式-橙花叔醇等挥发性成分。结合表4中芳樟醇及其氧化物的ROAV值(分别为0.17和0.06)可表明这两种物质对白芽奇兰茶叶的花香香气起到辅助修饰作用。

酯类化合物大多呈现花果甜香^[24],丁酸己酯(ROAV值为0.72)因其含量较高、香气阈值低(1 μg/L),主要为白芽奇兰茶叶贡献甜香^[15]。此外,酮类物质中6-甲基-5-庚烯-2-酮(ROAV值为0.01)对白芽奇兰茶叶的甜香^[14]也起到补充作用,这与Zhu等^[14]研究了不同香型乌龙茶的香气成分发现6-甲基-5-庚烯-2-酮与乌龙茶的“甜香”呈正相关关系相吻合。

分析表4发现赋予白芽奇兰茶叶青草香的挥发性成分主要由醛类物质组成,该类物质阈值较低而ROAV值较高,对白芽奇兰茶叶整体香气贡献程度较大。癸醛(ROAV值为2.44)因其含量较高、香气阈

值低(0.1 μg/L),主要为白芽奇兰茶叶贡献青草香^[29]。而已醛^[30](ROAV值为0.74)、2-甲基丙醛^[29](ROAV值为0.44)和庚醛^[29](ROAV值为0.08)均不同程度地呈现青草香。

研究表明^[22]烯炔类化合物在茶叶中含量较为丰富,饱和炔通常具对茶叶的特征性香气成分无显著性贡献,而不饱和炔对茶叶香气具有重要影响。有学者发现柠檬烯(ROAV值为0.06)可能对茶叶的香气具有重要影响^[16]。

由表4及以上对白芽奇兰茶叶香气化合物的分析,可初步得知对白芽奇兰茶叶香气贡献较大的化合物为2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、己醛、庚醛、辛醛、癸醛、柠檬烯、丁酸己酯、芳樟醇、壬醇、芳樟醇氧化物、2-乙基呋喃和1-乙基-1-氢-吡咯。有学者研究发现青草香及萜香的 α -法呢烯在铁观音中含量高达23.50%,其与橙花叔醇协同作用赋予了铁观音的观音韵^[26],这明显区别于本研究白芽奇兰茶叶的香气贡献成分。

表4 白芽奇兰茶叶中关键香气成分的分析

Table 4 Analysis of key aroma compounds in Baiyaqilan Tea

类别	挥发性化合物名称	阈值/(μg/L)	ROAV值	香气描述
关键香气化合物	1-乙基-1-氢-吡咯	0.17	100	烘烤香、甜香
	壬醇	1 ^[29]	9.72	花香、果香
	3-甲基丁醛	0.2 ^[29]	8.29	烘烤香
	2-甲基丁醛	1 ^[29]	3.35	烘烤香
	癸醛	0.1 ^[29]	2.44	青草香
	2-乙基呋喃	2.3 ^[16]	1.67	烘烤香
修饰香气化合物	辛醛	0.7	0.77	烘烤香
	己醛	4.5 ^[29]	0.74	青草香
	丁酸己酯	1	0.72	甜香
	2-甲基丙醛	4.4	0.44	青草香
	芳樟醇	6 ^[29]	0.17	花香
	庚醛	3 ^[29]	0.08	青草香
	芳樟醇氧化物	6	0.06	花香
	柠檬烯	10 ^[16]	0.06	果香
潜在香气化合物	6-甲基-5-庚烯-2-酮	50	0.0081	甜香、果香
	反式-β-罗勒烯	60 ^[16]	0.0077	青草香、花香
	2-萹烯	37	0.0077	青草香
	橙花叔醇	40	0.0076	果香
	2-庚酮	140	0.0019	果香
	顺式-β-罗勒烯	60 ^[16]	0.0001	青草香、花香

注:未标注的香气阈值均参考:<http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>。

2.4 白芽奇兰茶叶风味重构的结果分析

以上对白芽奇兰茶叶挥发性物质ROAV分析表

明,1-乙基-1-氢-吡咯、壬醇、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、癸醛、2-乙基呋喃、辛醛、己醛、丁酸己酯、2-甲基丙醛、芳樟醇、庚醛、芳樟醇氧化物和柠檬烯共

14 种挥发性成分可能是白芽奇兰茶叶的关键香气贡献成分, 为了进一步验证这些成分对白芽奇兰茶叶香气的贡献, 按照检测出的浓度配置混合标准品溶液, 并进行感官评价, 得到与白芽奇兰茶叶感官评价结果相对比的雷达图(图2)。

如图2所示, 白芽奇兰茶叶主要呈现烘焙香(6.40分)、花香(5.17分)和甜香(3.83分), 其次是青草香(3.00分)以及果香(2.67分), 该结果表明烘焙香和花香是其主要香气轮廓。相关文献^[30]报道凤凰单丛乌龙茶叶中主要呈现花香和甜香; 以及郭向阳等^[10]发现黄玫瑰乌龙茶叶的主要香气轮廓为烘烤香、焦糖香和花香。与白芽奇兰茶叶香气轮廓相比, 虽然重构模型的烘焙香稍微减弱, 但整体香气轮廓大致相似。该结果证实了1-乙基-1-氢-吡咯、壬醇、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、癸醛、2-乙基呋喃、辛醛、己醛、丁酸己酯、2-甲基丙醛、芳樟醇、庚醛、芳樟醇氧化物和柠檬烯是白芽奇兰茶叶的主要香气贡献成分, 区别于有关学者^[26]研究大红袍、铁观音、凤凰单丛等不同品种乌龙茶的特征性香气成分。

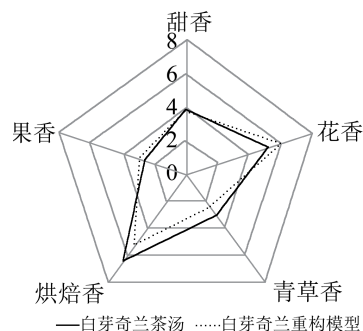


图2 白芽奇兰茶叶风味重构模型感官评价图

Fig.2 Sensory evaluation map of recombination model of Baiyaqilan Tea

3 结论

本研究采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱技术GC-MS从白芽奇兰茶叶中共检测到36种挥发性香气成分; 其中, 1-乙基-1-氢-吡咯、壬醇、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、癸醛、2-乙基呋喃、辛醛、己醛、丁酸己酯、2-甲基丙醛、芳樟醇、庚醛、芳樟醇氧化物和柠檬烯是主要的香气活性值贡献成分。风味重构评价发现1-乙基-1-氢-吡咯、壬醇、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、癸醛、2-乙基呋喃、辛醛、己醛、丁酸己酯、2-甲基丙醛、芳樟醇、庚醛、芳樟醇氧化物和柠檬烯是白芽奇兰茶叶的主要香气贡献成分。本研究阐明了白芽奇兰茶叶的主要挥发性成分及香气贡献成分, 为白芽奇兰茶叶风味品质进行量化评价及品质提升提供了参考依据。

参考文献

- [1] 黄满荣. 平和县白芽奇兰茶制作工艺改进研究[J]. 乡村科技, 2018, 19: 101-102
HUANG Man-rong. Study on the improvement of manufacturing technology of Baiyaqilan tea in Pinghe County [J]. Rural Science and Technology, 2018, 19: 101-102
- [2] 林文彬, 江倩, 温天海. “兰香兰韵”白芽奇兰主要栽培与制作技术初探[J]. 福建茶叶, 2018, 40(1): 18-19
LIN Wen-bin, JIANG Qian, WEN Tian-hai. Primary study on cultivation and manufacturing technology of Baiyaqilan tea [J]. Tea in Fujian, 2018, 40(1): 18-19
- [3] 卢慰. 紫牡丹乌龙茶香气成分的SPME/HS-GC-MS分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(20): 168-172
LU Wei. The analysis on volatile compositions of purple peony oolong tea by spme/hs-gc-ms [J]. Food Research and Development, 2018, 39(20): 168-172
- [4] 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
MIAO Ai-qing, LYU Hai-peng, SUN Shi-li, et al. Aroma components of oolong tea by HS-SPME-GC-MS and GC-O [J]. Journal of Tea Science, 2010, 30(S1): 583-587
- [5] 李大雷, 翁彦如, 杜丽平, 等. 电子鼻和气质联用法分析普洱茶香气成分[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(3): 237-245
LI Da-lei, WENG Yan-ru, DU Li-ping, et al. Detection of volatile compounds in different brands of pu-erh tea using electronic nose and GC-MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(3): 237-245
- [6] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 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 Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of Rugao ham [J]. Food Science, 2008, 7: 370-374
- [7] Poisson Luigi, Schieberle Peter. Characterization of the key aroma compounds in an American bourbon whisky by quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(14): 5820-5826
- [8] MA Cheng-ying, LI Jun-xing, CHEN Wei, 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
- [9] 史敬芳,陈栋,黄文洁,等.基于 HS-SPME-GC-MS 技术对凤凰单丛乌龙茶香气成分比较分析[J].食品科学,2016,37(24):111-117
SHI Jing-fang, CHEN Dong, HUANG Wen-jie, et al. Analysis of flavor components in Fenghuang Dancong oolong teas using HS-SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2016, 37(24): 111-117
- [10] 郭向阳,宛晓春,黄玫瑰.乌龙茶挥发性香气成分的 GC-MS 分析[J].中国食品添加剂,2019,30(2):152-161
GUO Xiang-yang, WAN Xiao-chun. The analysis on volatile fragrance component of Huang Meigui oolong tea by GC-MS [J]. China Food Additives, 2019, 30(2): 152-161
- [11] 张秀芬,陈金妹,姚丽云,等.白芽奇兰茶多酚的提取工艺及其抗氧化活性[J].生物加工过程,2016,14(4):48-54
ZHANG Xiu-fen, CHEN Jin-mei, YAO Li-yun, et al. Extraction and antioxidant activity of tea polyphenols from Baiyaqilan tea [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2016, 14(4): 48-54
- [12] 陈文娟,陈建福,卢惠婷,等.蜗牛酶辅助提取白芽奇兰茶多糖及其抗氧化活性[J].安徽农业大学学报,2018,45(6):996-1003
CHEN Wen-juan, CHEN Jian-fu, LU Hui-ting, et al. Polysaccharides extraction from Baiyaqilan tea by snail enzyme and its antioxidant activity [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2018, 45(6): 996-1003
- [13] 周昱,林广福.中国乌龙茶“白芽奇兰”香气成分的气相色谱/质谱分析[J].福建分析测试,1997,4:771-773
ZHOU Yu, LIN Guang-fu. Analysis of aroma components of Chinese oolong tea "Baiyaqilan" by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Fujian Analysis & Testing, 1997, 4: 771-773
- [14] ZHU Jian-cai, CHEN Feng, WANG Ling-ying, 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
- [15] 马越,谢国莉,韩玛莉娜,等.皇冠梨香气成分气相色谱-质谱联用分析[J].食品研究与开发,2019,40(14):206-212
MA Yue, XIE Guo-li, HAN Ma-lina, et al. Analysis of Huangguan pear aroma components by gas chromatography-mass spectrometer [J]. Food Research and Development, 2019, 40(14): 206-212.
- [16] Piccino Sebastien, Boulanger Renaud, Descroix Frederic, et al. Aromatic composition and potent odorants of the "specialty coffee" brew "Bourbon Pointu" correlated to its three trade classifications [J]. Food Research International, 2014, 61: 264-271
- [17] ZHOU Zhi-lei, LIU Shuang-ping, KONG Xiangwei, et al. Elucidation of the aroma compositions of Zhenjiang aromatic vinegar using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1487: 218-226
- [18] Kim Young-mok, Goodner Kevin L, Park Jong-Dae, et al. Changes in antioxidant phytochemicals and volatile composition of *Camellia sinensis* by oxidation during tea fermentation [J]. Food Chemistry, 2011, 129(4): 1331-1342
- [19] 靳巧丽.速溶乌龙茶粉加工过程中挥发性成分变化研究[D].厦门:集美大学,2015
JIN Qiao-li. The study on the changes of volatile components during the instant tea powder processing of oolong tea [D]. Xiamen: Jimei University, 2015
- [20] Rustaiyan Abdolhossein, Masoudi Shiva, Yari Mohammad, et al. Essential oil of *Salvia lereifolia* Benth [J]. Journal of Essential Oil Research, 2000, 12(5): 601-602
- [21] 王力,蔡良绥,林智,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J].茶叶科学,2010,30(2):115-123
WANG Li, CAI Liang-sui, LIN Zhi, et al. Analysis of aroma compounds in white tea using headspace solid-phase micro-extraction and GC-MS [J]. Journal of Tea Science, 2010, 30(2): 115-123
- [22] WANG Chen, LV Shi-dong, WU Yuan-shuang, et al. Study of aroma formation and transformation during manufacturing process of Biluochun green tea in Yunnan province by HS-SPME and GC-MS [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(13): 4492-4498
- [23] 孙君,朱留刚,林志坤,等.不同烘焙温度对丹桂乌龙茶品质的影响[J].食品工业科技,2017,38(15):11-14,19
SUN Jun, ZHU Liu-gang, LIN Zhi-kun, et al. Effect of different baking temperature on Dangui oolong tea quality [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(15): 11-14, 19

(下转第 209 页)