

不同茶树品种工夫红茶挥发性成分 及其关键香气成分分析

徐梦婷¹, 邵淑贤¹, 陈静², 田洪武³, 谢微微³, 陈潇敏¹, 叶乃兴^{1*}, 高水练^{4*}

(1. 福建农林大学园艺学院, 福建福州 350002) (2. 宁德职业技术学院茶学院, 福建福安 355000)

(3. 宁德市茶产业发展中心, 福建蕉城 352100) (4. 福建农林大学安溪茶学院, 福建泉州 362400)

摘要: 为了探究不同茶树品种工夫红茶的挥发性组分特征及其关键呈香物质, 该研究采用自动热脱附-气相色谱-质谱联用仪 (Automatic Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, ATD-GC-MS) 结合相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 对不同茶树品种工夫红茶的挥发性成分进行分析。结果表明, 从 5 个品种工夫红茶中共鉴定出 96 种挥发性化合物, 共有挥发性物质的种类 18 种, 包括醇类、醛类、酮类、烯类、酯类、酸类、烷烃类和其他类化合物。5 个品种工夫红茶主要呈现花香、果香和甜香, 其中癸醛、芳樟醇、苯甲醇、香叶醇、正己醛和异戊醛 6 种香气成分为共同的主要赋香物质。5 个品种工夫红茶的挥发性组分及相对含量差异明显, 其中, 金牡丹含有较高的酯类和酮类化合物; 金观音含有较高的醇类和醛类化合物; 紫玫瑰含有较高的醇类和酮类化合物; 梅占含有丰富的醇类化合物; 福云 6 号含有较高的醇类和酮类化合物。此外, 该研究结合 ROAV 值从 5 个品种工夫红茶中共筛选出 7~15 种对香气品质特征具有重要贡献的香气成分 (ROAV \geq 1.00)。

关键词: 工夫红茶; 香气; 茶树品种; 自动热脱附-气相色谱-质谱联用仪; 相对气味活度值

文章编号: 1673-9078(2023)01-281-290

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.1.0219

Analysis of Volatile and Key Aroma Components in Congou Black Tea Varieties

XU Mengting¹, SHAO Shuxian¹, CHEN Jing², TIAN Hongwu³, XIE Weiwei³, CHEN Xiaomin¹, YE Naixing^{1*}, GAO Shuilian^{4*}

(1.College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China) (2.Tea College, Ningde Vocational and Technical College, Fu'an 355000, China) (3.Ningde Tea Industry Development Center, Jiaocheng 352100, China) (4.Anxi Tea College, Fujian Agriculture and Forestry University, Quanzhou 362400, China)

Abstract: In order to identify and analyze the characteristics of the volatile and key aroma components of Congou black tea varieties, automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (ATD-GC-MS) was used in combination with relative odor activity values (ROAVs). The results revealed that 96 types of volatile components were identified from five Congou black tea varieties, including 18 types of common volatile substances. Examples of these were alcohols, aldehydes, ketones, alkenes, esters, acids, and alkanes, amongst other components. The five Congou black tea varieties mainly presented floral, fruity, and sweet aromas, with the six of main aroma components being decanal, linalool, benzyl alcohol, geraniol, hexanal, and isovaleraldehyde. The volatile components and their relative contents across the five Congou black tea varieties were significantly different. Among them, Golden Peony had a higher content of esters and ketones, whereas

引文格式:

徐梦婷,邵淑贤,陈静,等.不同茶树品种工夫红茶挥发性成分及其关键香气成分分析[J].现代食品科技,2023,39(1):281-290

XU Mengting, SHAO Shuxian, CHEN Jing, et al. Analysis of volatile and key aroma components in congou black tea varieties [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(1): 281-290

收稿日期: 2022-03-02

基金项目: 福建农林大学科技创新专项基金项目(CXZX2020123B); 乌龙茶产业协同创新专项(K80150001); 福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金(FJZTF01)

作者简介: 徐梦婷(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶树栽培育种与茶叶品质化学, E-mail: 925670892@qq.com

通讯作者: 叶乃兴(1963-), 男, 教授, 研究方向: 茶树栽培育种与茶叶品质化学, E-mail: ynxtea@126.com; 共同通讯作者: 高水练(1979-), 男, 副教授,

研究方向: 茶树营养与茶园生态研究, E-mail: 270007461@qq.com

Golden Guanyin had a higher content of alcohols and aldehydes. Purple Rose had a higher content of alcohols and ketones, and the Meizhan variety was rich in alcohols. Fuyun 6 also had a higher content of alcohols and ketones. In addition, in combination with the ROAV values, this study selected 7 to 15 aroma components which contributed remarkably to the aroma quality characteristics of the five Congou black tea varieties ($ROAV \geq 1.00$).

Key words: Congou black tea; aroma; tea varieties; automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (ATD-GC-MS); relative odor activity value (ROAV)

红茶是世界上生产量最多、消费区域最广、国际贸易量最大的茶类、是中国六大茶类中最具影响力的茶类之一^[1]。福建是红茶的发源地，红茶属于全发酵茶，按制作工艺的不同分为工夫红茶、小种红茶和红碎茶^[2]。我国红茶的主要产区集中在福建、云南、安徽、广东、湖南等地，代表性品牌有福建闽红、云南滇红、安徽祁红等，由不同产地、加工工艺和茶树品种加工制成的红茶品质各异^[3]。茶叶香气是多种芳香物质以不同浓度组合的综合表现，日本香气研究大师山西贞教授曾用“花因香而活，茶因香而贵”来表达茶叶香气的重要性^[3,4]。香气是影响茶叶品质的重要因素之一，历来受到研究者的重视。

随着现代分析技术的进步，关于茶叶香气的特征性成分、提取方法等研究有了较大的发展。前人研究认为，芳樟醇、芳樟醇氧化物、橙花醇、水杨酸甲酯、 β -月桂烯、苯乙醇等为工夫红茶中最主要的呈香物质^[5,6]。陈赶林等^[7]采用固相微萃取与 GC-MS 技术测定贺州市 8 种红茶香气成分，结果认为异戊醛、异丁醛、己醛等 13 种成分为其重要的赋香物质，使得贺州红茶呈现花香、果香和青香的香气特征。岳翠男等^[8]在浮梁红茶中共鉴定出 73 种挥发性成分，研究筛选出柠檬醛、苯甲醇、香叶醇等 11 种浮梁红茶的关键呈香物质。黄玮^[9]利用 GC-MS 技术对福建省 3 种高香型品种工夫红茶的香气品质进行研究，研究认为芳樟醇氧化物、苯甲醇、苯甲醛、己醛等为工夫红茶的主要赋香物质。目前，关于红茶香气的研究主要侧重在不同品种红茶的关键致香成分^[10,11]及加工工艺对红茶香气品质的影响^[4,12,13]，而结合多元统计分析方法对不同茶树品种工夫红茶挥发性组分特征的综合分析报道较少。

本研究采用 ATD-GC-MS 技术分析比较金牡丹、金观音、紫玫瑰、梅占和福云 6 号 5 种工夫红茶的挥发性组分构成及相对含量，以探究不同茶树品种工夫红茶的挥发性组分特征和关键呈香物质，为进一步阐明福建省不同茶树品种工夫红茶的香气品质特征提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

1.1.1 试验材料

2021 年春茶，供试茶树品种为金牡丹 (JMD)、金观音 (JGY)、紫玫瑰 (ZMG)、梅占 (MZ) 和福云 6 号 (FY6)，鲜叶原料采摘标准为春梢一芽二三叶，按照鲜叶→萎凋→揉捻→发酵→干燥等工艺制成工夫红茶，红茶样品由宁德职业技术学院茶学院提供，经研磨后过 40 目筛待测。癸酸乙酯，99.00%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

QC-1S 大气采样仪，北京市科安劳保新技术有限公司；自动热脱附-解吸仪，成都科林分析技术有限公司；GCMS-TQ8040，日本岛津公司。

1.2 试验方法

1.2.1 红茶挥发性成分分析

1.2.1.1 挥发性成分的萃取

参照 Wang 等^[14]方法，采用 ATD-GC-MS 对 5 种红茶茶样进行挥发性成分的测定。称取研磨样 3.00 g 放入顶空瓶中，将癸酸乙酯作为内标加入到样品中。密封顶空瓶，并于 55 °C 的水浴锅中平衡 20 min，根据吸附管与聚四氟乙烯的流动方向，将吸附试管连接到大气采样仪和顶空瓶，最后以 200.00 mL/min 的流速采样 30 min，待挥发性气体收集完成后，立即取下吸附管，以聚四氟乙烯盖密封其两端，送至实验室待测。

1.2.1.2 自动热脱附-解吸仪条件

阀温度 200 °C；传输温度 200 °C；一级解吸温度 250 °C，解吸时间 5 min；冷阱吸附温度 25 °C，冷阱加热时间 3 min；二级解吸温度 300 °C；进样时间 60 s；循环时间 50 min。

1.2.1.3 GC-MS 分析条件

GC 条件：色谱柱：Rtx-5MS 毛细柱 (30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μ m)；载气为高纯度氦气，流量 3.00 mL/min；柱箱温度 40 °C，进样口温度 240 °C，柱流量为 1.00 mL/min；升温程序：起始温度 40 °C，保持 3 min；以 5 °C/min 升至 120 °C 保持 5 min；然后以 30 °C/min 升至 240 °C 保持 8 min。

MS 条件：电子轰击离子源；接口温度 280 °C；检测器电压 0.80 kV；离子源温度 230 °C；质量扫描范围

28.00 m/z ~500.00 m/z 。

1.2.2 红茶挥发性成分的定性与定量分析

1.2.2.1 定性分析

将质谱图NIST 11.L与质谱库Wiley 7进行匹配,以匹配度大于80.00%为鉴定标准^[15],并参照测定香气物质的CAS编号,结合相关文献进行定性。

1.2.2.2 定量分析^[16]

采用内标法定量,各组分含量的计算方法,见公式(1)。

$$W_i = \frac{S_i \times M_{is}}{S_{is}} \quad (1)$$

式中:

W_i —每个挥发性成分的含量, 10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$;

S_i —挥发性成分的峰面积;

M_{is} —内标癸酸乙酯的质量;

S_{is} —内标癸酸乙酯的峰面积。

1.2.3 ROAV值分析

参照刘登勇等^[17]的方法,采用ROAV分析确定5种红茶茶样的关键香气成分。首先,通过气味活度值(Odor Activity Value, OAV)方法确定对样品总体风味贡献最大的组分,OAV是指挥发性成分的绝对浓度(C)与其感觉阈值(T)的比值^[18],按照公式(2)计算。

$$OAV = \frac{C}{T} \quad (2)$$

规定对样品风味贡献最大的组分 $ROAV_{\max}=100.00$,则其他组分的ROAV值由公式(3)计算。

$$ROAV_i = \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100 \quad (3)$$

式中:

C_i —各挥发性成分的相对含量, %;

T_i —各挥发性成分的感觉阈值, $\mu\text{g}/\text{L}$;

C_{\max} —对茶样香气贡献值最大的挥发性成分所对应的相对含量;

T_{\max} —对茶样香气贡献值最大的挥发性成分所对应的感觉阈值。

显然,所有挥发性成分的ROAV值不大于100.00,一般认为 $ROAV \geq 1.00$ 的挥发性成分为茶样的关键香气成分,ROAV值越大,则该成分对总体香气的贡献度越大, $0.10 \leq ROAV < 1.00$ 的挥发性成分对茶样总体香气具有重要的修饰作用,而 $ROAV < 0.10$ 为潜在香气成分。

1.3 数据分析

每个样品进行3次重复试验,使用SPSS 26.0软件进行单因素分析;利用GraphPad Prism 9软件绘制百分比堆积图;通过TBtools软件绘制热图;正交偏最小

二乘判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA)由SIMCA 14.1软件绘制完成。

2 结果与讨论

2.1 不同茶树品种工夫红茶挥发性成分及其相对含量

由表1所示,5种红茶中共鉴定出96种挥发性化合物,包括醇类23种、酮类7种、酯类13种、醛类16种、酸类4种、烯类23种、烷烃类5种和其他类5种。其中,从金牡丹、金观音、紫玫瑰、梅占和福云6号中分别鉴定出47、71、37、42、和42种挥发性成分。5种红茶在挥发性成分和含量上差异较大,共有挥发性成分仅18种,占挥发物总量的25.65%~66.01%。香气挥发物总量由高到低依次为金牡丹(21.59 mg/kg)、金观音(10.19 mg/kg)、梅占(9.23 mg/kg)、紫玫瑰(8.58 mg/kg)和福云6号(6.51 mg/kg),香气总量在不同品种间差异较显著。其中,以高香品种金牡丹为原料加工制成的金牡丹红茶香气总量显著高于其他品种红茶,香气特征突出。

通过对挥发性香气物质进行归类与分析(图1),醇类、酮类、酯类和醛类是相对含量较高的挥发性组分,占香气总量的85.07%~95.63%。在主要挥发性香气物质的种类上,本研究与前人^[19,20]研究结果较一致,即醇类是构成红茶香气的主要物质,其含量占供试红茶香气总量的19.38%~86.68%。而陈赶林等^[7]对贺州市8种红茶香气进行测定,测定结果以醛类含量最高,其次为醇类和酯类;张韵等^[21]对3种高香型工夫红茶的香气测定结果中萜烯类物质含量最高,醇类和酯类含量次之,这可能与挥发性成分的测定条件不同或茶树产地与品种的差异有关。

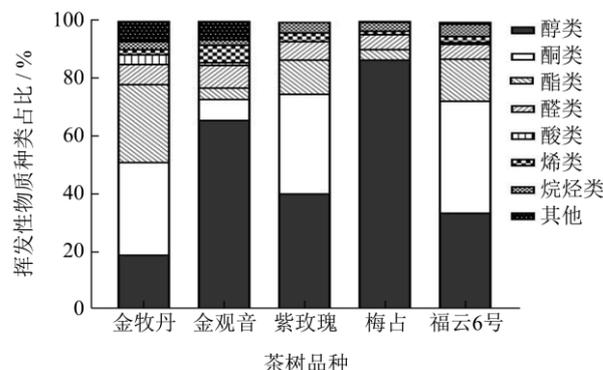


图1 不同茶树品种工夫红茶挥发性物质的种类占比
Fig.1 The proportion of volatile substances in Congou black tea of different tea tree varieties

表 1 不同茶树品种工夫红茶挥发性成分组成及其相对含量

Table 1 Composition and relative content of volatile components in Congou black tea of different tea varieties

化合物名称	保留时间/min	CAS	平均相对含量(n=3)/(10.00 µg/kg)				
			金牡丹(JMD)	金观音(JGY)	紫玫瑰(ZMG)	梅占(MZ)	福云6号(FY6)
1-戊烯-3-醇	2.85	616-25-1	23.77±2.08 ^a	5.77±3.91 ^b	5.61±2.15 ^b	-	7.20±1.73 ^b
异戊醇	3.67	123-51-3	-	0.39±0.02 ^a	-	-	-
1-戊醇	4.32	71-41-0	5.83±1.84 ^a	1.92±1.41 ^b	-	0.18±0.07 ^b	-
顺-2-戊烯醇	4.39	1576-95-0	-	5.23±4.12 ^a	-	-	-
叶醇	6.50	928-96-1	0.08±0.06 ^c	8.39±1.45 ^a	0.23±0.30 ^c	0.09±0.03 ^c	1.83±0.09 ^b
1-辛烯-3-醇	9.44	3391-86-4	-	0.17±0.05 ^a	-	-	-
1-癸醇	12.11	112-30-1	-	-	-	314.34±329.83 ^a	-
苯甲醇	12.42	100-51-6	62.08±25.34 ^b	93.66±92.65 ^b	102.62±14.62 ^b	398.04±287.41 ^a	90.24±69.74 ^b
顺- α,α -5-三甲基-5-乙烯基四氢吡喃-2-甲醇	13.37	5989-33-3	25.04±8.73 ^a	-	14.28±3.90 ^b	2.44±1.74 ^c	2.65±1.56 ^c
脱氢芳樟醇	13.45	20053-88-7	-	49.16±9.37 ^a	-	-	-
反- α,α -5-三甲基-5-乙烯基四氢吡喃-2-吡喃甲醇	13.78	34995-77-2	59.36±22.28 ^b	156.43±17.77 ^a	45.93±13.46 ^b	8.37±5.99 ^c	9.00±5.33 ^c
芳樟醇	14.25	78-70-6	48.34±12.35 ^b	123.81±12.40 ^a	33.14±9.43 ^b	11.75±8.67 ^c	7.45±4.36 ^c
苯乙醇	14.90	60-12-8	21.32±15.33 ^a	5.42±1.95 ^a	8.77±3.86 ^a	7.12±2.84 ^a	12.09±10.46 ^a
四氢芳樟醇	15.57	78-69-3	0.89±0.18 ^a	1.17±0.39 ^a	-	-	-
α -松油醇	17.39	98-55-5	6.21±0.61 ^a	-	3.42±1.33 ^b	1.72±1.32 ^c	-
四氢薰衣草醇	17.82	2051-33-4	-	0.58±0.21 ^a	-	-	0.47±0.20 ^a
香叶醇	19.02	106-24-1	150.20±35.31 ^{ab}	216.54±49.47 ^a	117.26±48.63 ^{bc}	46.78±30.95 ^c	78.18±45.32 ^{bc}
2-丁基辛醇	21.04	3913-02-8	-	-	0.76±0.44 ^a	0.45±0.15 ^{ab}	0.60±0.46 ^a
1-十六烷醇	25.52	36653-82-4	-	0.89±0.21 ^a	-	-	-
紫苏醇	26.19	536-59-4	-	0.60±0.24 ^a	-	-	-
植物醇	27.04	150-86-7	0.95±0.16 ^a	-	0.88±0.35 ^a	0.48±0.31 ^b	-
橙花叔醇	27.07	7212-44-4	10.63±0.69 ^a	-	10.72±4.68 ^a	6.30±3.63 ^a	6.09±3.03 ^a
反式-橙花叔醇	27.52	40716-66-3	3.62±1.00 ^a	0.84±0.76 ^b	3.07±1.12 ^{ab}	1.64±1.19 ^{ab}	3.64±1.88 ^a
醇类			418.33±54.98 ^a	670.98±53.17 ^a	346.71±32.86 ^a	799.7±673.31 ^a	219.42±143.23 ^a
2-甲基四氢吡喃-3-酮	5.21	3188-00-9	-	1.61±0.51 ^a	-	-	-
6-甲基-5-庚烯-2-酮	10.69	110-93-0	-	-	-	-	1.81±0.68 ^a
异佛尔酮	15.00	78-59-1	687.30±189.24 ^a	70.07±32.23 ^c	293.90±123.05 ^b	-	230.52±31.04 ^b
β -紫罗酮	25.14	79-77-6	-	0.22±0.07 ^a	-	-	-
α -紫罗酮	25.36	127-41-3	-	-	2.55±1.07 ^a	-	-
β -二氢紫罗兰酮	25.40	17283-81-7	-	-	-	-	0.10±0.05 ^a
β -紫罗兰酮	26.10	14901-07-6	-	2.62±0.87 ^b	-	-	20.49±1.6 ^a
酮类			687.30±189.24 ^a	74.52±33.59 ^{bc}	296.46±123.93 ^b	-	252.92±143.12 ^b
乙酸乙酯	2.32	141-78-6	455.22±316.37 ^a	-	-	-	-
甲酸乙酯	3.13	109-94-4	-	5.31±1.08 ^a	-	4.07±2.89 ^a	-
乙酸丙酯	3.31	109-60-4	11.50±10.72 ^{ab}	-	14.62±11.81 ^a	4.36±2.04 ^{ab}	-
乙酸仲丁酯	3.95	105-46-4	67.02±59.74 ^a	6.12±4.05 ^a	85.33±59.27 ^a	26.24±10.07 ^a	58.17±31.27 ^a
乙酸丁酯	5.25	123-86-4	51.01±30.21 ^a	9.18±6.24 ^{bc}	-	-	32.67±17.26 ^{ab}
乙酸癸酯	6.29	112-17-4	-	-	-	-	0.49±0.28 ^a

续表 1

化合物名称	保留时间/min	CAS	平均相对含量($n=3$)/(10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)				
			金牡丹 (JMD)	金观音 (JGY)	紫玫瑰 (ZMG)	梅占 (MZ)	福云 6 号 (FY6)
乙酸叶醇酯	11.17	3681-71-8	-	6.73 \pm 2.13 ^a	-	-	-
水杨酸甲酯	17.28	119-36-8	2.43 \pm 1.72 ^b	9.03 \pm 2.62 ^a	1.59 \pm 0.66 ^b	0.54 \pm 0.31 ^b	2.79 \pm 1.60 ^b
顺式-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	18.21	53398-85-9	-	1.77 \pm 0.56 ^a	-	-	-
甲酸香叶酯	19.49	105-86-2	-	0.50 \pm 0.16 ^a	-	-	-
甲酸异茨酯	23.51	1200-67-5	-	0.36 \pm 0.11 ^a	-	-	-
己酸叶醇酯	23.75	31501-11-8	-	1.26 \pm 0.40 ^a	-	-	-
乙酸环己酯	23.91	622-45-7	-	-	-	0.26 \pm 0.09 ^a	-
酯类			587.18 \pm 299.27 ^a	40.27 \pm 15.96 ^b	101.54 \pm 71.66 ^b	35.46 \pm 9.22 ^b	94.12 \pm 48.94 ^b
乙醛	1.76	75-07-0	10.11 \pm 4.62 ^a	-	-	-	-
异戊醛	2.55	590-86-3	14.42 \pm 3.97 ^a	12.99 \pm 8.44 ^a	18.32 \pm 7.54 ^a	6.97 \pm 1.78 ^a	10.14 \pm 5.50 ^a
正戊醛	3.00	110-62-3	19.01 \pm 10.34 ^a	6.79 \pm 2.95 ^b	-	1.46 \pm 1.21 ^b	3.95 \pm 1.65 ^b
正己醛	4.87	66-25-1	40.93 \pm 20.38 ^a	5.70 \pm 2.70 ^b	4.06 \pm 2.48 ^b	3.06 \pm 1.92 ^b	6.76 \pm 2.76 ^b
庚醛	7.82	111-71-7	4.79 \pm 3.79 ^a	4.03 \pm 2.46 ^a	2.94 \pm 3.00 ^a	1.10 \pm 1.17 ^a	1.60 \pm 1.03 ^a
苯甲醛	9.90	100-52-7	-	12.62 \pm 3.99 ^{ab}	-	20.75 \pm 14.84 ^a	4.03 \pm 2.08 ^b
(E,E)-2,4-壬二烯醛	10.59	5910-87-2	6.99 \pm 1.44 ^a	3.26 \pm 0.72 ^b	-	-	-
正辛醛	11.14	124-13-0	5.34 \pm 3.91 ^a	2.89 \pm 0.50 ^{ab}	-	-	-
壬醛	14.37	124-19-6	39.14 \pm 28.70 ^a	16.75 \pm 5.91 ^{ab}	21.30 \pm 11.39 ^{ab}	12.19 \pm 9.85 ^{ab}	-
十二醛	16.43	112-54-9	-	0.54 \pm 0.37 ^a	-	-	-
癸醛	17.53	112-31-2	5.93 \pm 0.97 ^{ab}	9.31 \pm 3.14 ^a	7.49 \pm 4.46 ^a	0.79 \pm 0.21 ^b	6.68 \pm 4.09 ^a
β -环柠檬醛	17.99	432-25-7	2.34 \pm 0.59 ^a	2.47 \pm 0.82 ^a	0.41 \pm 0.16 ^{bc}	-	1.06 \pm 0.62 ^b
柠檬醛	19.53	5392-40-5	-	1.66 \pm 1.61 ^a	-	-	0.49 \pm 0.23 ^{ab}
4-异丙基苯甲醛	19.72	122-03-2	-	0.52 \pm 0.33 ^{ab}	-	0.79 \pm 0.55 ^a	-
反-2-十二烯醛	24.16	20407-84-5	-	1.00 \pm 0.32 ^a	-	-	-
香茅醛	28.04	106-23-0	-	0.22 \pm 0.07 ^a	-	-	-
醛类			149.00 \pm 76.90 ^a	80.76 \pm 30.06 ^a	54.52 \pm 19.46 ^b	47.1 \pm 28.85 ^b	34.72 \pm 16.54 ^b
2-甲基丁酸	7.08	116-53-0	2.64 \pm 1.08 ^a	1.91 \pm 0.67 ^a	-	-	-
己酸	11.31	142-62-1	68.88 \pm 6.52 ^a	5.79 \pm 2.80 ^b	-	-	-
2-乙基丁酸	18.03	88-09-5	-	-	-	-	2.56 \pm 1.51 ^a
4-甲基壬酸	25.69	45019-28-1	-	1.96 \pm 0.95 ^a	-	-	-
酸类			71.52 \pm 5.49 ^a	9.66 \pm 3.56 ^b	-	-	2.56 \pm 1.51 ^c
(E)- β -罗勒烯	8.56	3779-61-1	-	1.27 \pm 0.59 ^{ab}	2.41 \pm 1.38 ^a	-	-
α -蒎烯	8.71	80-56-8	7.85 \pm 4.29 ^a	-	6.38 \pm 4.12 ^{ab}	1.95 \pm 0.50 ^{bc}	-
左旋- β -蒎烯	10.03	18172-67-3	1.70 \pm 1.21 ^b	11.12 \pm 8.72 ^a	1.75 \pm 1.13 ^b	-	1.26 \pm 0.75 ^b
月桂烯	10.53	123-35-3	-	17.36 \pm 5.48 ^a	-	-	-
3-葑烯	11.12	13466-78-9	-	4.13 \pm 1.30 ^a	-	-	-
(+)-柠檬烯	11.78	5989-27-5	1.52 \pm 0.34 ^a	1.86 \pm 0.59 ^a	0.71 \pm 0.17 ^b	-	-
(-)-柠檬烯	11.94	5989-54-8	-	-	-	0.71 \pm 0.33 ^a	-
γ -松油烯	12.77	99-85-4	-	6.32 \pm 1.99 ^a	-	-	-
蒎品油烯	13.65	586-62-9	-	2.32 \pm 3.16 ^a	-	-	-
β -红没药烯	21.71	495-61-4	-	0.07 \pm 0.02 ^a	-	-	-

续表 1

化合物名称	保留时间/min	CAS	平均相对含量(n=3)/(10.00 μg/kg)				
			金牡丹 (JMD)	金观音 (JGY)	紫玫瑰 (ZMG)	梅占 (MZ)	福云 6 号 (FY6)
ALPHA-蒎烯	23.40	3856-25-5	-	1.38±0.31 ^a	-	-	-
β-榄香烯	24.27	515-13-9	0.90±0.20 ^a	-	-	-	-
异长叶烯	24.39	1135-66-6	10.14±5.50 ^a	10.14±5.50 ^a	0.31±0.10 ^a	0.24±0.17 ^a	0.24±0.12 ^a
长叶烯	24.73	475-20-7	3.64±0.60 ^a	3.19±1.66 ^a	1.76±0.58 ^{bc}	0.91±0.65 ^{bc}	1.05±0.57 ^c
α-柏木萜烯	24.90	50894-66-1	-	1.98±0.66 ^a	2.04±0.70 ^a	1.08±0.60 ^a	-
β-石竹烯	24.98	87-44-5	1.18±0.36 ^b	1.97±0.45 ^a	0.57±0.22 ^c	0.14±0.15 ^c	0.31±0.19 ^c
(+)-B-柏木萜烯	25.01	79120-98-2	9.38±2.47 ^a	-	-	0.29±0.22 ^b	1.64±0.94 ^b
α-柏木烯	25.02	469-61-4	-	-	-	-	3.34±1.64 ^a
β-柏木烯	25.09	546-28-1	3.12±0.78 ^a	0.71±0.24 ^b	0.50±0.17 ^b	0.24±0.14 ^b	-
罗汉柏烯	25.39	470-40-6	0.44±0.11 ^a	-	-	-	-
(E)-β-金合欢烯	25.68	18794-84-8	10.63±0.69 ^a	-	10.72±4.68 ^a	6.30±3.63 ^a	6.09±3.03 ^a
Δ-杜松烯	25.93	483-76-1	-	4.24±1.04 ^a	-	-	-
去氢白菖烯	26.62	483-77-2	-	1.89±0.58 ^a	-	-	-
烯类			40.34±6.21 ^{ab}	59.8±20.92 ^a	27.15±12.87 ^{bc}	11.84±5.39 ^c	13.93±6.96 ^c
十一烷	10.80	1120-21-4	-	1.40±0.25 ^a	-	-	-
十二烷	13.50	112-40-3	11.03±1.87 ^a	4.65±1.79 ^b	6.38±2.37 ^{ab}	5.17±3.31 ^{ab}	10.43±5.01 ^{ab}
正十七烷	19.38	629-78-7	-	8.55±4.68 ^a	-	3.52±2.11 ^b	0.97±0.53 ^b
十四烷	21.00	629-59-4	47.28±3.63 ^a	0.21±0.04 ^c	23.87±8.34 ^b	17.86±1.20 ^b	16.49±7.80 ^b
异十九烷	28.15	1921-70-6	-	3.07±2.24 ^a	-	0.74±0.46 ^b	-
烷烃类			58.31±5.37 ^a	17.89±7.75 ^b	30.25±10.50 ^b	27.29±18.06 ^b	27.89±13.21 ^b
异丙基苯	8.50	98-82-8	1.64±1.06 ^a	-	1.67±1.05 ^a	0.62±0.04 ^{ab}	1.05±0.53 ^{ab}
2-正戊基咪喃	10.73	3777-69-3	-	-	-	-	1.62±0.68 ^a
茶吡咯	12.67	2167-14-8	-	20.78±18.78 ^a	-	-	-
樟脑	15.70	464-49-3	145.24±48.78 ^a	44.00±38.66 ^b	-	0.61±0.47 ^b	-
异龙脑	16.67	124-76-5	-	-	-	-	2.73±1.62 ^a
其他			146.88±48.61 ^a	64.78±53.97 ^b	1.67±1.05 ^c	1.23±0.43 ^c	5.41±2.83 ^c
总和			2 158.86±624.75 ^a	1 018.66±302.31 ^b	858.30±314.79 ^b	922.62±716.83 ^b	650.97±360.93 ^b

注：“-”表示未检测到或痕量；表中数值为平均值±标准差；同行不同小写字母表示样本间差异达显著水平 (p<0.05)。

如图 2 所示，5 种红茶在挥发性成分及含量上存在明显差异。异佛尔酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正己醛等挥发性成分在金牡丹的含量显著高于其他品种，为金牡丹红茶的主要挥发性成分。异佛尔酮天然存在于烟草、蘑菇中，具有木香、干果香气和清甜香气^[22]，在金牡丹红茶中含量较高。具有花香的香叶醇、芳樟醇和脱氢芳樟醇等挥发性成分在金观音的含量显著高于其他品种，为金观音红茶的主要挥发性成分。芳樟醇^[23]为红茶中的标志性成分，呈独特的铃兰香气，在金观音中含量较高，这与陈赶林等^[7]的研究结果一致。α-紫罗酮、(E)-β-罗勒烯、异戊醛，乙酸仲丁酯和 2-

丁基辛醇等挥发性成分在紫玫瑰中的含量显著高于其他品种，可能对紫玫瑰红茶香型构成具有一定贡献。具有柔和蜜香、苹果香气的苯甲醇和具有花香的 1-癸醇在梅占中的含量显著高于其他品种，分别占香气总量的 43.14% 和 34.07%，这些挥发性香气化合物成分可能对梅占红茶香气的呈现具有重要贡献，这与林燕萍等^[24]的研究结果较一致。β-紫罗兰酮、2-乙基丁酸、2-正戊基咪喃、6-甲基-5-庚烯-2-酮等挥发性成分在福云 6 号的含量显著高于其他品种，可能对福云 6 号红茶香型构成具有一定贡献。

表 2 不同茶树品种工夫红茶关键香气成分及对应 ROAV 值

Table 2 Key aroma components and corresponding ROAV values of Congou black tea of different tea varieties

化合物名称	CAS	香气特征 ^[26,27]	香气阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	金牡丹 (JMD)		金观音 (JGY)		紫玫瑰 (ZMG)		梅占 (MZ)		福云 6 号 (FY6)	
				OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV	OAV	ROAV
戊醇	71-41-0	果香	0.70 ^[16]	83.29	14.04	27.43	2.95	-	-	2.57	2.11	-	-
苯甲醇	100-51-6	柔和的蜜香、苹果香、淡淡的花香	100.00 ^[28]	6.21	1.05	9.37	1.01	10.26	1.37	39.80	32.65	9.02	1.35
苯乙醇	60-12-8	玫瑰花香、玉簪花香、丁香、蜜香	86.00 ^[28]	2.48	0.42	0.63	0.07	1.02	0.14	0.83	0.68	1.41	0.21
反式-橙花叔醇	40716-66-3	清香、果香	15.00 ^[29]	2.41	0.41	0.56	0.06	2.05	0.27	1.09	0.90	2.43	0.36
芳樟醇	78-70-6	铃兰花香、薰衣草香、甜香、强的木香	6.00 ^[30]	80.57	13.59	206.35	22.16	55.23	7.37	19.58	16.07	12.42	1.86
香叶醇	106-24-1	玫瑰甜香、柑橘果皮香、蔷薇类花香、甜香	40.00 ^[30]	37.55	6.33	54.14	5.81	29.32	3.91	11.70	9.59	19.55	2.93
橙花叔醇	7212-44-4	玫瑰、铃兰和苹果花的气息、木香	15.00 ^[30]	7.09	1.20	-	-	7.15	0.95	4.20	3.45	4.06	0.61
脱氢芳樟醇	20053-88-7	花香、清香和木质香	110.00 ^[28]	-	-	4.47	0.48	-	-	-	-	-	-
1-辛烯-3-醇	3391-86-4	薰衣草香、玫瑰香、蘑菇香	1.00 ^[30]	-	-	1.70	0.18	-	-	-	-	-	-
(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	花果、油脂香气	0.16 ^[31]	436.88	73.67	203.75	21.89	-	-	-	-	-	-
β -环柠檬醛	432-25-7	苦杏仁、花果香	5.00 ^[16]	4.68	0.79	4.94	0.53	0.82	0.11	-	-	2.12	0.32
庚醛	111-71-7	脂肪香, 柑橘香	10.00 ^[16]	4.79	0.81	4.03	0.43	2.94	0.39	1.10	0.90	1.60	0.24
癸醛	112-31-2	甜香、柑橘香 (橙皮香)	0.10 ^[16]	593.00	100.00	931.00	100.00	749.00	100.00	79.00	64.81	668.00	100.00
柠檬醛	5392-40-5	柠檬香、柑橘香	5.00 ^[16]	-	-	3.32	0.36	-	-	-	-	0.98	0.15
壬醛	124-19-6	玫瑰香、柑橘香、清香、脂肪香	1.00 ^[16]	391.40	66.00	167.50	17.99	213.00	28.44	121.90	100.00	-	-
乙醛	75-07-0	刺鼻、芳香	10.00 ^[28]	10.11	1.70	-	-	-	-	-	-	-	-
异戊醛	590-86-3	果香	9.00 ^[16]	16.02	2.70	14.43	1.55	20.36	2.72	7.74	6.35	11.27	1.69
正己醛	66-25-1	木香、清香、苹果香、脂肪香	4.50 ^[28]	90.96	15.34	12.67	1.36	9.02	1.20	6.80	5.58	15.02	2.25
正戊醛	110-62-3	杏仁香、麦芽香	12.00 ^[28]	15.84	2.67	5.66	0.61	-	-	1.22	1.00	3.29	0.49
正辛醛	124-13-0	甜橙香、柠檬香、蜜香	0.50 ^[16]	106.80	18.01	57.80	6.21	-	-	-	-	-	-
水杨酸甲酯	119-36-8	冬青香、薄荷香	40.00 ^[30]	0.10	0.10	2.26	0.24	0.40	0.05	0.14	0.11	0.70	0.10
乙酸丁酯	123-86-4	果香	58.00 ^[28]	1.48	1.48	1.58	0.17	-	-	-	-	5.63	0.84
β -紫罗兰酮	14901-07-6	紫罗兰香、覆盆子香、强烈的木香	3.50 ^[16]	-	-	7.49	0.80	-	-	-	-	58.54	8.76
β -紫罗酮	79-77-6	紫罗兰香、花香	0.007 ^[30]	-	-	314.29	33.76	-	-	-	-	-	-
α -紫罗酮	127-41-3	木香、紫罗兰香气、奶油香	5.67 ^[16]	-	-	-	-	4.50	0.60	-	-	-	-
月桂烯	123-35-3	淡淡的香脂香气	100.00 ^[29]	-	-	1.74	0.19	-	-	-	-	-	-
3-葑烯	13466-78-9	树脂、松香	0.40 ^[21]	-	-	103.25	11.09	-	-	-	-	-	-
α -蒎烯	80-56-8	松香、树脂香气	6.00 ^[32]	2.21	2.21	-	-	10.63	1.42	3.25	2.67	-	-
2-正戊基呋喃	3777-69-3	烘烤香、豆香、果香	4.80 ^[28]	-	-	-	-	-	-	-	-	3.38	0.51

注:“-”表示无法计算其 OAV 值和 ROAV 值。

紫玫瑰中 ROAV 值不少于 1.00 的香气成分共有 8 种。其中, ROAV 值 >10.00 的主要赋香物质包括具有甜香、柑橘香的癸醛 (100.00) 和玫瑰香的壬醛 (28.44)。另有 7 种重要的修饰香气成分, 香气总体呈花果香、木香和清香。其中, 具有木香、紫罗兰香和奶油香的 α -紫罗酮 (0.60) 为紫玫瑰红茶中特有的香气成分, 可考虑该香气成分作为区分紫玫瑰与其他品种的特征香气物质。

梅占中 ROAV 值不少于 1.00 的香气成分共有 11 种。其中, ROAV 值 >10.00 的主要赋香物质有 4 种, 包括具有玫瑰香的壬醛 (100.00); 具有铃兰花香的芳樟醇 (16.07); 以及呈现甜香、柑橘香的癸醛 (64.81) 和具有柔和蜜香、苹果香气的苯甲醇 (32.65)。庚醛、反式-橙花叔醇、苯乙醇和水杨酸甲酯为 4 种重要修饰香气成分。这些香气成分共同赋予了梅占红茶柔和的甜香、蜜香与花果香。

福云 6 号的主要赋香成分有癸醛、 β -紫罗酮、香叶醇等 7 种。另有 10 种重要的修饰香气成分, 总体呈花香、果香及部分烘烤香。对总体香气贡献较大 (ROAV >1.00) 的香叶醇、正己醛、芳樟醇和异戊醛, 在香气上多表现为花果香、木质香和清香。值得注意的是, 具有紫罗兰香、覆盆子香气的 β -紫罗酮在福云 6 号中的 ROAV 值为 8.76, 显著高于其他品种红茶。这些香气成分共同赋予了福云 6 号红茶花果香、甜香与烘烤香。

2.3 基于 OPLS-DA 对不同茶树品种工夫红茶的区分

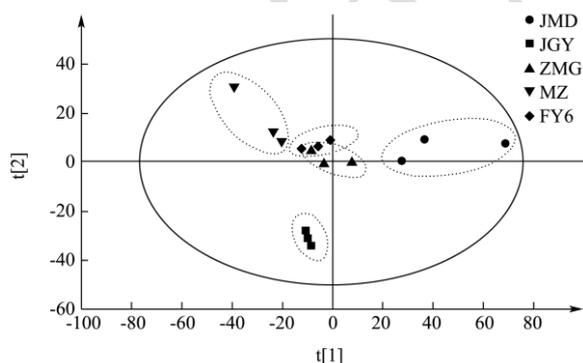


图 3 不同茶树品种工夫红茶挥发性成分 OPLS-DA 得分图

Fig.3 OPLS-DA score chart of volatile components of Congou black tea of different tea varieties

注: 得分散点图 ($R^2X[1]=0.418$, $R^2X[2]=0.237$)。

OPLS-DA 是一种有监督的多元判别分析统计方法, 能够较为直观地反应样本成分构成的近似度关系, 距离越近, 其香气组成和相对含量就越相似。对 5 种

红茶茶样的所有挥发性成分进行 OPLS-DA 分析, 如图 3 所示, 5 种红茶在得分散点图上实现了较好的区分, 其中, 梅占 (MZ) 和福云 6 号 (FY6) 均分布在横轴负半轴 (第二象限); 紫玫瑰 (ZMG) 主要集中在原点附近; 金观音分布在横轴负半轴 (第三象限); 而金牡丹 (JMD) 分布在横轴的正半轴 (第一象限), 与其他品种红茶距离较远, 体现了不同品种红茶香气组成的差异性。

3 结论

福云 6 号、金牡丹、金观音、梅占是福建省生产红茶的主要栽培品种, 本研究采用 ATD-GC-MS 技术从金牡丹、金观音、紫玫瑰、梅占和福云 6 号 5 个茶树品种工夫红茶中鉴定出 96 种挥发性香气化合物, 香气物质以醇类、酮类、酯类和醛类为主。通过对 5 种红茶的挥发性组分和呈香特征进行分析, 结果发现 5 个品种工夫红茶兼具花香、果香和甜香。由于供试红茶的挥发性组分及含量差异较大, 使得不同品种红茶的呈香特征也不尽相同。如金牡丹中异佛尔酮、乙酸乙酯含量最高, 具有木香、清甜香和令人兴奋的水果香气; 金观音的香叶醇、芳樟醇、反- α, α -5-三甲基-5-乙炔基四氢化-2-咪喃甲醇和脱氢芳樟醇的含量最高, 花香明显, 表现为强铃兰花香、玫瑰花香和果香; 紫玫瑰的乙酸仲丁酯的含量高于其他品种, 且异佛尔酮、香叶醇、苯甲醇含量较高, 表现为较强的果香、木香和花香; 梅占的苯甲醇和 1-癸醇含量最高, 具有令人愉快的苹果香气、柔和的蜜香和花香; 福云 6 号的异佛尔酮、苯甲醇和乙酸仲丁酯含量较高, 具有较强的木香、果香和清甜香气。值得注意的是, 具有玫瑰香气的香叶醇在金观音、金牡丹、紫玫瑰红茶中含量较高, 可能是奠定这类高香品种红茶花香特征的物质基础。本研究结果明确了福建省 5 个主要栽培品种工夫红茶的关键香气成分和品种香气特征, 而关于这些关键香气成分的合成调控机制有待进一步研究, 以期定向调控和提高红茶风味品质提供科学依据。

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
- [2] 叶乃兴. 茶学概论(2 版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 88-94
- [3] 李小娜. 工夫红茶风味感官品质与化学品质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015
- [4] 张娅楠, 欧伊伶, 覃丽, 等. 红茶中香气物质的形成及工艺对其影响的研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 351-357

- [5] 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
- [6] MAO Shihong, LU Changqi, LI Meifeng, 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]. *J Sci Food Agric*, 2018, 98: 5278-5286
- [7] 陈赶林,郑凤锦,董文斌,等.贺州市 8 种红茶香气成分分析[J].南方农业学报,2018,49(12):2532-2538
- [8] 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): 1-8
- [9] 黄玮.3 个高香型品种工夫红茶风味品质比较研究[D].福州:福建农林大学,2015
- [10] 王秋霜,吴华玲,陈栋,等.广东英德红茶代表产品的香气成分鉴定研究[J].茶叶科学,2012,32(5):448-456
- [11] 王秋霜,吴华玲,姜晓辉,等.基于多元统计分析方法的广东罗坑红茶香气品质研究[J].现代食品科技,2016,32(2):309-316
- [12] 陈慧敏,石知钢,邸太妹,等.桂花红茶窈制技术及香气成分 HS-SPME/GC-O-MS 分析[J].现代食品科技,2018,34(11): 243-254
- [13] QIU Xueli, WANG Jianxin, YU Xiaofen, et al. Aroma formation in Dianhong black tea: effects of baking [J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(11): 2724-2735
- [14] WANG Shuyan, ZHAO Feng, WU Wenxi, et al. Comparison of volatiles in different jasmine tea grade samples using electronic nose and automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry followed by multivariate statistical analysis [J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 380
- [15] 王淑燕,赵峰,饶耿慧,等.基于电子鼻和 ATD-GC-MS 技术分析茉莉花茶香气成分的产地差异[J].食品工业科技,2021, 42(15):234-239
- [16] 邵淑贤,王淑燕,王丽,等.基于 ATD-GC-MS 技术的不同品种白牡丹茶香气成分分析[J].食品工业科技,2022,43(1): 261-268
- [17] 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
- [18] 裴鹏正,负建民,贾琦,等.软儿梨果酒发酵过程中挥发性风味物质变化分析[J].生物技术进展,2021,11(6):758-769
- [19] 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
- [20] 赵丹,吕才有.红茶香气研究进展[J].安徽农业科学,2016,44 (23):45-46,83
- [21] 张韵,李蕙蕙,周圣弘.基于 OAV 对 3 种高香种工夫红茶的香气特征分析[J].食品研究与开发,2020,41(21):184-191
- [22] 陈爱国,刘光亮,周道金,等.龙岩烤烟特征香气成分及其关键生态影响因子研究[J].江西农业大学学报,2018,40(2): 295-305
- [23] 张锦程,余佳,麻成金,等.GC-MS 结合 ROAV 分析评价加工工艺对藤茶香气成分的影响[J].食品与机械,2021,37(12): 20-25,31
- [24] 林燕萍,黄毅彪,张渤,等.梅占红茶、白茶品质差异分析[J].食品工业科技,2022,43(3):260-267
- [25] 罗莲凤,梁光志,阳景阳,等.4 个乌龙茶品种在广西西南部适制花香型红茶研究[J].中国园艺文摘,2017,33(12):18-19, 27
- [26] DU Liping, LI Jianxun, WEI Li, et al. Characterization of volatile compounds of Pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Research International*, 2014, 57(mar.): 61-70
- [27] 朱荫,杨婷,施江,等.西湖龙井茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J].中国农业科学,2015,48(20):4120-4146
- [28] 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
- [29] 张铭铭,尹洪旭,邓余良,等.基于 HS-SPME/GC×GC-TOFMS/OAV 不同栗香特征绿茶关键香气组分分析[J].食品科学,2020,41(2):244-252
- [30] 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
- [31] 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
- [32] 王奕,罗红玉,袁林颖,等.不同干燥方式对夏季绿茶香气品质的影响[J].食品工业科技,2021,42(9):1-9