

基于GC×GC-TOFMS-O分析3种武夷岩茶的关键香气成分

胡腾飞¹, 萧涵¹, 谢贺¹, 陈国和¹, 欧行畅¹, 蒋容港¹, 王超¹, 李勤¹, 黄建安^{1,2*}, 刘仲华^{1,2*}, 虞丽明³
(1. 湖南农业大学茶学教育部重点实验室, 国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南长沙 410128)
(2. 植物功能成分利用省部共建协同创新中心, 农业农村部园艺作物基因资源评价利用重点实验室, 湖南长沙 410128) (3. 武夷山九五茶叶有限公司, 福建南平 354399)

摘要: 通过感官审评、全二维气相色谱-飞行时间质谱-嗅辨仪技术及香气活力值法, 分析了三个茶树品种(肉桂、水仙、大红袍)毛茶在同一焙火温度下加工制成的三种武夷岩茶的关键香气成分。在香气品质上, 肉桂以桂皮香为主, 并带有花香; 水仙以兰花香为主; 大红袍花果香馥郁。3种武夷岩茶中共检测出337种挥发性成分, 36种香气活性成分、26种关键香气成分。其中, 在肉桂、水仙、大红袍中分别确定17、16、18种关键香气成分。结合热图分析, 肉桂中确定香叶醇、3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪、异戊酸正己酯、正己醛等8个主要关键香气成分; 水仙中确定己酸戊酯、罗勒烯、甲基庚烯酮、吲哚、3-乙基-2,5-甲基吡嗪等10个主要关键香气成分; 大红袍中确定茶乙醇、苯甲酸甲酯、十一醛、2-甲基吡嗪、十二醛等8个主要关键香气成分, 表明这些化合物对不同武夷岩茶香气品质的形成具有重要贡献。

关键词: 武夷岩茶; 茶树品种; 全二维气相色谱-飞行时间质谱-嗅辨仪; 香气活力值法; 关键香气成分

文章编号: 1673-9078(2024)06-221-230

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.6.0735

Analysis of Key Aroma Compounds in Three Varieties of Wuyi Rock Tea Based on GC×GC-TOFMS-O

HU Tengfei¹, XIAO Han¹, XIE He¹, CHEN Guohe¹, OU Xingchang¹, JIANG Ronggang¹, WANG Chao¹,
LI Qin¹, HUANG Jian'an^{1,2*}, LIU Zhonghua^{1,2*}, YU Liming³

(1. Key Laboratory of Tea Science of Ministry of Education, National Research Center of Engineering and Technology for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China) (2. Collaborative Innovation Center for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Key Laboratory for Evaluation and Utilization of Gene Resources of Horticultural Crops, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China) (3. Wuyishan Jiuwu Tea Co. Ltd., Nanping 354399, China)

引文格式:

胡腾飞, 萧涵, 谢贺, 等. 基于GC×GC-TOFMS-O分析3种武夷岩茶的关键香气成分[J]. 现代食品科技, 2024, 40(6): 221-230.

HU Tengfei, XIAO Han, XIE He, et al. Analysis of key aroma compounds in three varieties of wuyi rock tea based on GC×GC-TOFMS-O [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(6): 221-230.

收稿日期: 2023-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871764); 湖南省自然科学基金项目(2022JJ30023); 国家现代农业产业技术体系(CARS-19); 武夷岩茶品质化学特征与保健功能研究(2020KJC-JS084)

作者简介: 胡腾飞(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: 2899314535@qq.com

通讯作者: 黄建安(1964-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: Jian7513@hunau.edu.cn; 共同通讯作者: 刘仲华(1965-), 男, 博士, 教授, 中国工程院院士, 研究方向: 茶叶加工理论与新技术, E-mail: zhonghua-liu-ms@hunau.edu.cn

Abstract: The key aroma compounds of three varieties of Wuyi Rock Tea (RouGui, ShuiXian, and DaHongPao) processed at the same roasting temperature were determined and analyzed through sensory evaluation, comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry-olfactometry (GC×GC-TOFMS-O), and odor activity value (OAV). In terms of aroma quality, RouGui was dominated by a cinnamon aroma with an accompanying floral aroma, ShuiXian was dominated by an orchid aroma, and DaHongPao produced a floral and fruity aroma. A total of 337 volatile compounds were detected across three types of tea, including 36 aroma active compounds and 26 key aroma compounds. Specifically, RouGui, contained 17 identified compounds, ShuiXian contained 16, and DaHongPao contained 18. Heatmap analysis showed eight key aroma compounds in RouGui, including geraniol, 3,5-diethyl-2-methyl-pyrazine, hexyl isovalerate, and hexanal; ten key aroma compounds in ShuiXian, including amyl hexanoate, β -ocimene, 6-methyl-5-hepten-2-one, indole, and 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine; and eight key aroma compounds in DaHongPao, including phenylethyl alcohol, methyl benzoate, undecanal, 2-methylpyrazine, and dodecanal. These aroma compounds are therefore considered to make important contributions to the aroma quality of the different varieties of Wuyi Rock tea.

Key words: Wuyi Rock Tea; tea varieties; comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry-olfactometry; odor activity value; key aroma compounds

武夷岩茶属半发酵的乌龙茶类，生产历史悠久、制作工艺独特。其作为闽北乌龙茶的典型代表，主要产于福建省武夷山市，在独特的武夷山自然生态环境条件下生长，并采用独特的传统加工工艺制作而成^[1]。其产品根据所用鲜叶的茶树品种不同，可分为水仙、肉桂、大红袍、名枞、奇种^[2]。近年来，武夷岩茶因其独特的“岩韵”品质特征而备受消费者青睐。

香气作为武夷岩茶的关键品质特征之一，其实是茶叶中不同的芳香物质以不同浓度组合，并对人类嗅觉神经综合作用形成了其特有的香型^[3]。值得注意的是，并非所有的挥发性成分都对武夷岩茶的香气具有贡献作用，只有少数的化合物才被认为对其整体香气具有关键的贡献。因此，从复杂的化合物混合物中识别出关键香气成分对武夷岩茶的风味分析至关重要。茶叶中关键香气成分的分析方法一般有气相色谱-嗅辨仪（Gas Chromatography-Olfactometry, GC-O）法、OAV法、香气成分重组和遗漏实验等^[4]。GC-O结合OAV法可有效对武夷岩茶中的关键香气成分进行科学的筛选。

近年来，随着消费者对武夷岩茶的关注，越来越多的研究者对武夷岩茶的香气成分展开了研究。Guo等^[5]采用水蒸气蒸馏法结合气相色谱-质谱联用技术（Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS）与OAV法对水仙加工过程中的香气成分变化进行了解析。Wang等^[6]采用溶剂辅助风味蒸发法结合GC-MS和GC-O及OAV法对大红袍的关键香气成分进行了表征。在以往研究中，武夷岩

茶加工过程中香气成分的变化，特别是不同温度焙火工艺对武夷岩茶香气的的影响及单一品种武夷岩茶的纵向研究相对较多，而关于同一焙火温度条件下不同品种武夷岩茶关键香气成分横向比较方面的研究却相对较少。此外，GC×GC-TOFMS相较于GC-MS具有灵敏度高、峰容量大、检测成分更多的优势^[4]，而大多数研究者对于武夷岩茶香气成分的研究多采用GC-MS分析，关于GC×GC-TOFMS-O对武夷岩茶关键香气成分的研究却鲜有报道。陈倩莲等^[7]采用顶空固相微萃取（Headspace Solid-phase Microextraction, HS-SPME）结合GC-MS和OAV法对4种武夷岩茶的香气成分进行了表征，但其实验未采用GC-O确定4种武夷岩茶的香气活性成分。

因此，本研究以肉桂、水仙、大红袍三个品种武夷岩茶毛茶作为原料，经同一焙火温度加工后，采用感官审评、HS-SPME结合GC×GC-TOFMS-O与OAV法分析三种武夷岩茶的关键香气成分，以期为更好地鉴别不同品种武夷岩茶、风味品质的提升及加工技术的创新提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本实验所选武夷岩茶样品（肉桂、水仙、大红袍）来自福建省武夷山市，三种武夷岩茶毛茶采样后，均采用中火焙火温度加工制作而成，参数为温度（ 120 ± 5 ）℃、时间持续12 h。所有样品实验前

均采用密封袋独立包装,保存于-40℃冰箱,实验开始前磨碎待测。下文中肉桂、水仙、大红袍样品分别采用RG、SX、DHP进行表示。

正构烷烃(C7-C28, 99%),美国Supelco公司;癸酸乙酯(99.9%),美国Sigma公司。

1.2 仪器与设备

AE240电子天平,瑞士Mettler公司;数显型磁力加热搅拌器,北京康林科技有限责任公司;SPME固相微萃取手柄,美国Supelco公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS固相微萃取头,美国Supelco公司;GC×GC-TOFMS,美国Agilent公司;OPD2嗅辨仪,德国Gerstel公司。

1.3 实验方法

1.3.1 感官审评方法

感官审评小组由湖南农业大学6名具有审评经验的人员组成,样品冲泡方法根据GB/T23776-2018《茶叶感官审评方法》中乌龙茶茶汤的制备方法,审评员对三种武夷岩茶的感官品质特征进行评价并进行打分;香气感官雷达图评分标准采用10分制(0分-未闻到、5分-香气适中、10分-香气强烈),最终取6人评分的平均值作为描述香气属性的得分。

1.3.2 三种武夷岩茶香气成分的萃取

参考Yue等^[8]采用的萃取方法(HS-SPME)对三种武夷岩茶的香气成分进行萃取。首先称取不同品种武夷岩茶磨碎茶粉0.5g置入15mL顶空瓶中,依次加入转子、5mL去离子水、10 μL癸酸乙酯(10 mg/L),最后采用四氟乙烯盖子密封,放在恒温振荡器上,转速为200 r/min,在80℃条件下平衡10 min,采用SPME50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头萃取30 min,完成后在GC×GC-TOFMS-O进样口解析10 min。

1.3.3 GC×GC-TOFMS-O条件

1.3.3.1 GC条件

一维柱色谱柱HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm);二维柱色谱柱DB-17MS(1.2 m×180 μm×0.18 μm);进样口温度为250℃;传输线温度为280℃;载气为氦气(99.999%);分流比为10:1;柱流量为1.1 mL/min;调制解调时间间隔5 s;程序升温:初始温度为40℃,保持1 min;以3℃/min升至180℃,保持1 min;以20℃/min升至250℃,保持1 min。

1.3.3.2 TOFMS条件

离子源为EI源,离子源温度为230℃,EI源能量70 eV;质量扫描范围:45~500 u。

1.3.3.3 挥发成分定性方法

参考Chen等^[9]采用的定性方法,采用Canvas软件进行处理,最小峰检测信噪比设置为10,由GC×GC-TOFMS分析得到各色谱峰的质谱信息与NIST 20质谱库中的“mainlib”、“replib”和“nist_ri”进行检索比对,保留正反向匹配度>700的化合物。并取1 μL正构烷烃在相同仪器条件下进样,记录相应正构烷烃的保留时间,计算挥发性化合物的保留指数,选择保留指数偏差在±30以内的化合物。保留指数计算公式如下:

$$A = 100n + \frac{(B_x - B_n) \times 100}{B_{n+1} - B_n} \quad (1)$$

式中:

A ——目标化合物的保留指数(RI);

B_x ——目标化合物的保留时间;

B_n —— n 个碳原子个数正构烷烃的保留时间;

B_{n+1} —— $n+1$ 个碳原子数正构烷烃的保留时间^[10]。

1.3.3.4 挥发性成分定量方法

采用内标法进行定量,通过计算挥发性成分的峰面积与内标(癸酸乙酯)的峰面积之比计算其含量,计算公式如下:

$$C = \frac{R \times 10 \mu\text{L} \times 100 \text{ mg/L}}{M} \quad (2)$$

式中:

C ——化合物含量, μg/kg;

R ——化合物峰面积与内标峰面积比值;

M ——茶样的添加量, 0.5 g。

1.3.3.5 嗅辨仪条件

传输线温度为250℃,嗅闻口温度为250℃。

1.3.3.6 香气活性成分定性

采用直接强度法对三种武夷岩茶的香气活性成分进行分析,在感官审评小组中筛选三名训练有素的成员进行嗅闻,记录所嗅闻到具有香气特征化合物的保留时间、香气属性及香气强度(0~10),至少有两名嗅闻员在同一保留时间处嗅闻到才被确定为有效的结果^[11],最终香气强度为嗅闻到香气化合物强度得分的平均值。

1.3.4 OAV值的计算

在1.3.3.4定量的基础上,查询香气活性成分在

文献中报道的阈值，计算其 OAV 值的大小，在以往研究中常以 $OAV \geq 1$ 的香气活性成分被认为对其整体香气的形成具有重要贡献^[10]。OAV 值的计算公式如下：

$$D = \frac{C}{E} \quad (3)$$

式中：

D——香气活力值 (OAV)

C——香气活性成分的定量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

E——香气活性成分的阈值 (OT)， $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.4 数据处理

实验测定重复 3 次，实验结果采用“平均值 ± 标准差”表示，采用 Microsoft Office Excel 2010 用于数据的整理及计算；SIMCA-P 用于主成分 (Principal Component Analysis, PCA)、聚类分析 (Hierarchical Cluster Analysis, HCA)；Origin 2021 用于堆积图绘制；TBtools 用于热图绘制。

2 结果与分析

2.1 三种武夷岩茶感官品质特征

茶树品种也是决定武夷岩茶香气特征的重要因素之一^[2]。为减少不同焙火温度对三种武夷岩茶香

气品质形成的影响，本实验样品选用不同品种武夷岩茶毛茶，采用相同焙火温度加工制成。通过感官审评比较三种武夷岩茶感官品质特征的差异，结果如表 1 所示。三种武夷岩茶品质特征较好，其香气品质特征具有一定的差异，肉桂以桂皮香和花香为主；水仙以花香、甜香、果香为主，伴有一定的火功香及清香；大红袍则以火功香、焦糖香属性为主，并带有一定的花果香和木香。

根据感官评分标准对三种武夷岩茶的各项香气属性进行打分，绘制了三种武夷岩茶香气感官雷达图 (图 1)。不同品种武夷岩茶呈现出各自的香气特点，其中肉桂以桂皮香、花香、蜜香为主，并带有一定的火功香及清香；水仙以花香、甜香、果香为主，伴有一定的火功香和焦糖香；大红袍则以火功香、焦糖香属性为主，并带有一定的花果香和木香。

2.2 三种武夷岩茶挥发性成分组成分析

采用 HS-SPME-GC×GC-TOFMS-O 对三种武夷岩茶的挥发性成分进行分析，共检测出 337 种挥发性成分，根据其化学结构主要分为醇类、醛类、碳氢化合物、酯类、酮类、吡咯类及其衍生物、其他类、杂氧化合物、酚类 9 个类别。其中肉桂、水仙、大红袍三种武夷岩茶中分别检测到 228、221、251 种，相较于其他两种武夷岩茶，大红袍挥发性成分最为丰富。

表 1 三种武夷岩茶感官品质特征

Table 1 Sensory quality characteristics of three varieties of Wuyi Rock Tea

样品	外形		汤色		香气		滋味		叶底		总分
	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
RG	条索紧结，乌褐油润，较匀净	90	橙黄明亮	90	桂皮香显，带花香	94	醇厚回甘，岩韵显	93	叶底肥厚，软亮匀齐	95	92.75
SX	条索紧结，乌褐较润，较匀净	88	橙黄明亮	92	兰花香显	93	醇厚	91	叶底肥厚，软亮匀齐	95	91.45
DHP	条索紧结，乌褐油润，匀净	92	橙黄明亮	90	花果香馥郁	95	醇厚回甘，岩韵较显	92	蛤蟆背显，较软亮匀齐	94	93

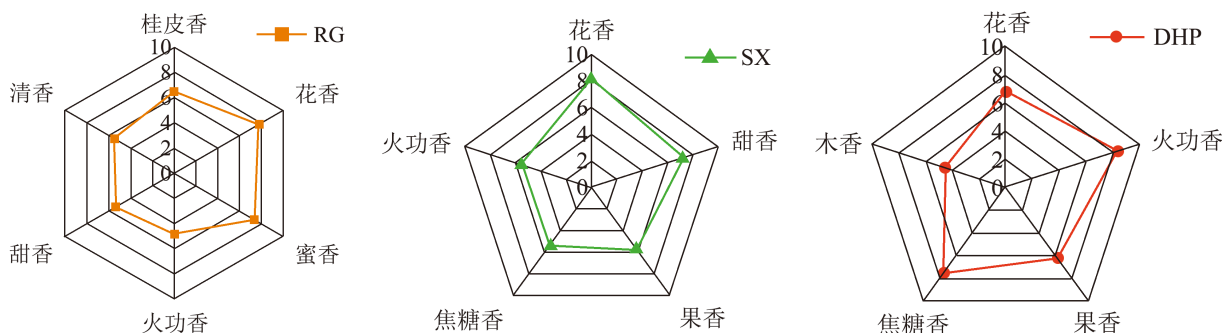


图 1 三种武夷岩茶香气感官审评雷达图

Fig.1 Radar chart of the sensory evaluation of three varieties of Wuyi Rock Tea aroma

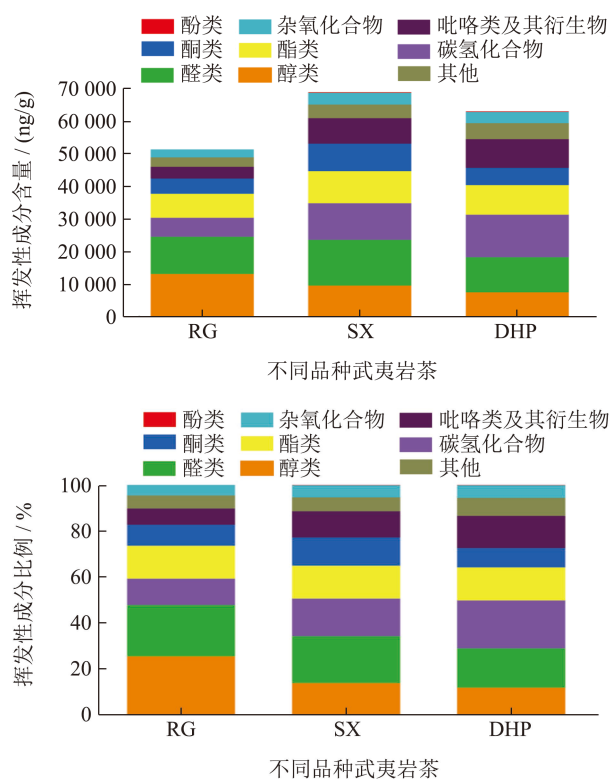


图 2 三种武夷岩茶挥发性成分含量及所占比例

Fig.2 Content and proportion of volatile components in three varieties of Wuyi Rock Tea

三种武夷岩茶挥发性成分含量分布如图 2 所示。在三种武夷岩茶中，水仙总化合物含量较高，大红袍其次，肉桂最低。水仙以醛类、碳氢化合物类物质较为丰富，其含量分别为 14 094.4、11 282.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，分别占比 20.43%、16.35%，其中含量较高的有 2- 甲基环戊醇，苯甲醛、N- 乙吡啶、茶吡咯、苯乙腈、甲基庚烯酮、吡啶等化合物；大红袍中以碳氢化合物和醛类化合物为主，其含量为 13 137.59、10 822.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，分别占比 20.82%、17.15%，含量较为丰富的化合物有茶吡咯、苯乙腈、N- 乙吡啶、苯甲醛、间二甲苯、(E,E)-2,4-庚二烯醛、甲基庚烯酮、己酸己酯等；肉桂以醇类、醛类、酯类为主，分别达到 13 102.9、11 478.23、7 367.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，所占比例分别为 25.5%、22.34%、14.34%，三者所占肉桂化合物总含量的 62.18%，其中苯甲醛、脱氢芳樟醇、苯乙腈、芳樟醇、氧化芳樟醇 I（顺式呋喃型），2- 甲基环戊醇、(E)- 橙花叔醇等化合物含量比较丰富。

醇类化合物是三种武夷岩茶花香的主要来源之一，其含量分布肉桂显著高于水仙和大红袍。醛类物质含量水仙 > 肉桂 > 大红袍，这类成分多具有花香和果香，其可能是形成水仙“兰花香”香气品质

的重要因素之一^[7,8]。而吡咯类及其衍生物、碳氢类化合物及其他类、酚类化合物的含量均为大红袍 > 水仙 > 肉桂，具有烘烤香属性的吡咯类及其衍生物含量较高是大红袍“火功香”属性较强的重要因素之一。酯类、酮类及杂氧类化合物，其含量均为水仙 > 大红袍 > 肉桂。

此外，PCA 和 HCA 分析结果表明（拟合参数为 $R^2X=0.934$ ），肉桂、水仙、大红袍可明显区分为三大类，如图 3 所示，表明肉桂、水仙、大红袍挥发性成分组成存在显著性差异。三种武夷岩茶挥发性成分种类及含量的差异，是三种武夷岩茶形成各具特色香气品质特征的重要因素之一。

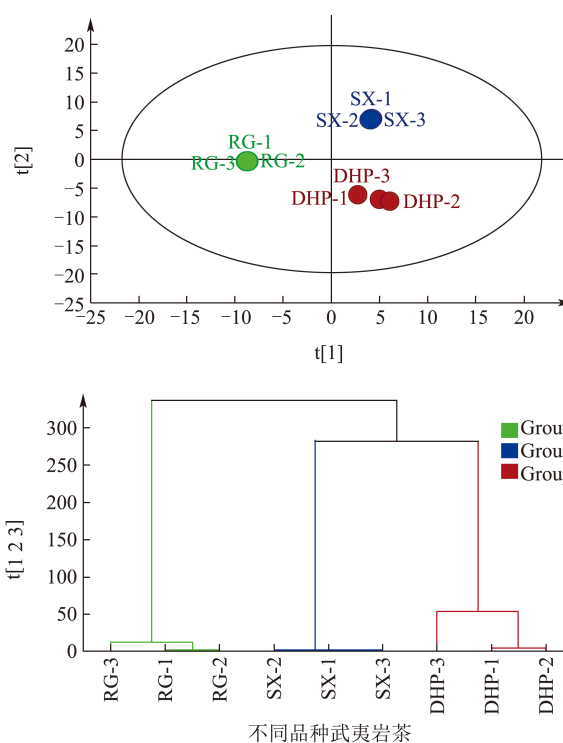


图 3 三种武夷岩茶挥发性成分比较分析

Fig.3 Comparative analysis of volatile components of three varieties of Wuyi Rock Tea

2.3 三种武夷岩茶香气活性成分

通过嗅辨仪结合直接强度法从 3 种武夷岩茶中共鉴定出 36 种具有香气属性的挥发性成分（表 2），香气强度在 2~7.33 之间，这些物质被称为香气活性成分^[12]。主要包括 10 种醛类、8 种醇类、8 种酯类、6 种吡咯类及其衍生物、2 种酮类、1 种碳氢化合物、1 种其他类化合物。

在肉桂中，共鉴定出 22 种香气活性成分，其中己酸己酯具有蜜香、花香的香气特征，表现出较高的香气强度，达到 7.17，其对肉桂蜜香、花香香气品

质特征具有重要的贡献作用。此外, 罗勒烯、庚醛、芳樟醇、甲基庚烯酮、乙酸苯乙酯、苯乙醇、异戊酸正己酯、氧化芳樟醇 II (反式呋喃型)、(E)-2- 壬烯醛、正己醛、1- 辛烯 -3- 醇、辛酸甲酯等化合物的香气强度较高 (≥ 4), 多具有花果香、甜香、蜜香、清香等香气属性, 它们是肉桂中重要的香气活性成分。

在水仙中, 共鉴定出 24 种香气活性成分, 其中甲基庚烯酮香气强度达到 7.33, 其主要表现为果香、清甜的香气特征。己酸己酯、(E)-2- 壬烯醛、庚醛、1- 辛烯 -3- 醇、罗勒烯、2- 乙酰基吡咯、氧

化芳樟醇 II (反式呋喃型)、乙酸苯乙酯香气强度较高, 在 4 以上, 主要表现为花香、甜香、烘烤香等香气特征。

相对于其他两种武夷岩茶, 大红袍的香气活性成分较为丰富, 鉴定出 28 种, 其中庚醛 (6.75) 香气强度最高, 主要为果香、栗香的香气特征。己酸己酯、甲基庚烯酮、罗勒烯、2- 乙酰基吡咯、芳樟醇、氧化芳樟醇 II (反式呋喃型), 表现出较高的香气强度 (≥ 4), 主要表现为花香、果香、烘烤香等香气特征, 是大红袍的重要呈香成分。

表 2 三种武夷岩茶的香气活性成分

Table 2 Aroma active compounds in three varieties of Wuyi Rock Tea

序号	化合物名称	保留时间/min	香气描述词	香气含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)			香气强度		
				RG	SX	DHP	RG	SX	DHP
1	正己醛	7.65	清香、青气	614.82 \pm 815.48	101.16 \pm 20.81	ND	4.17	3.5	—
2	2- 甲基吡嗪	8.56	榛子、烘烤香	148.94 \pm 18.39	282.84 \pm 51.49	299.81 \pm 34.12	3.17	3	2.5
3	庚醛	11.67	果香、栗香	350.31 \pm 93.31	1 088.35 \pm 102.15	457.72 \pm 145.58	6.5	4.83	6.75
4	2,5- 二甲基吡嗪	12.08	烘烤香	ND	ND	203.98 \pm 30.44	—	—	2.25
5	正庚醇	14.81	金属味	176.46 \pm 2.54	244.3 \pm 16.18	119.27 \pm 35.84	—	3	2.17
6	1- 辛烯 -3- 醇	15.31	蘑菇香、果香	373.05 \pm 18.94	546.63 \pm 63.59	331.27 \pm 115.48	4	4.67	3.17
7	甲基庚烯酮	15.65	果香、清甜	1 200.31 \pm 94.74	2 148.23 \pm 390.34	1 363.54 \pm 277.73	6.17	7.33	5.83
8	3- 乙基 -2- 甲基吡嗪	16.5	坚果、烘烤香	134.41 \pm 50.85	149.86 \pm 11.23	187.38 \pm 53.97	—	2.25	2.75
9	(E,E)-2,4- 庚二烯醛	16.83	坚果、果香	934.73 \pm 104.29	1 623.73 \pm 404.47	1 682.42 \pm 257.58	—	—	2.5
10	苯乙醛	18.42	蜜香、果香	1 071.53 \pm 58.7	954.87 \pm 128.93	711.46 \pm 128.17	—	—	3
11	罗勒烯	18.65	花香	277.1 \pm 16.98	286.93 \pm 33.76	219.57 \pm 91.88	6.67	4.67	5
12	2- 乙酰基吡咯	19.15	面包、烘烤香	53.14 \pm 23.63	78.52 \pm 29.33	78.13 \pm 41.82	3.25	4.5	4.5
13	苯乙酮	19.5	坚果、果香	112.62 \pm 24.24	232.94 \pm 19.94	271.27 \pm 66.99	—	—	2.33
14	3- 乙基 -2,5- 甲基吡嗪	20.15	烘烤香	215.26 \pm 46.14	360.1 \pm 31.72	333.53 \pm 81.57	—	3.33	3.5
15	氧化芳樟醇 II (反式呋喃型)	20.58	花香	1 219.03 \pm 54.43	262.23 \pm 28.87	344.05 \pm 78.29	4.33	4.33	4
16	苯甲酸甲酯	20.9	清香、梗木气	65.6 \pm 9.42	82.43 \pm 23.01	185.54 \pm 66.96	—	2.5	—
17	芳樟醇	21.15	花香	1 685.21 \pm 66.93	1 052.61 \pm 212.09	443.85 \pm 155.46	5.67	3.83	4.33
18	苯乙醇	21.81	花香	329.67 \pm 134.64	ND	428.33 \pm 203.84	4.5	—	—
19	辛酸甲酯	22.33	果香	68.74 \pm 33.28	133 \pm 21.82	85.7 \pm 27.24	4	2.83	3.17
20	异丁酸己酯	23.48	果香	34.86 \pm 5.74	12.79 \pm 0.17	44.43 \pm 14.93	2.5	—	2.25
21	3,5- 二乙基 -2- 甲基 - 吡嗪	23.98	烘烤香	74.43 \pm 14.21	ND	ND	3.33	—	—
22	(E)-2- 壬烯醛	24.06	黄瓜、清香	127.85 \pm 47.88	174.66 \pm 53.71	77.82 \pm 26.48	4.17	4.83	3.83
23	4- 萜烯醇	24.9	生木香、清香	30.85 \pm 8.38	26.57 \pm 7.32	57.63 \pm 33.72	3.25	2	3
24	α - 松油醇	25.56	果香、薄荷气	129.76 \pm 39.18	81.72 \pm 13.37	98.55 \pm 33.35	—	2.17	3
25	藏红花醛	26	清香、草药香	439.06 \pm 72.86	465.06 \pm 40.3	416.06 \pm 120.84	—	2.75	2.75
26	(E,E)-2,4- 壬二烯醛	26.58	果香、木香	52.04 \pm 10.88	55.86 \pm 23.7	42.11 \pm 25.74	—	2.25	2.5

续表 2

序号	化合物名称	保留时间/min	香气描述词	香气含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)			香气强度		
				RG	SX	DHP	RG	SX	DHP
27	异戊酸正己酯	27.9	果香	16.21 \pm 2.66	ND	ND	4.5	—	—
28	己酸异戊酯	28.25	薄荷气、果香	10.59 \pm 1.46	ND	12.92 \pm 5.97	—	—	3.83
29	香叶醇	28.4	果香、花香	635.53 \pm 76.89	ND	ND	2	—	—
30	乙酸苯乙酯	28.56	果香、橘子皮	83.14 \pm 21.88	66.57 \pm 7.85	191.88 \pm 51.48	4.67	4	3
31	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	29.23	果香	47.95 \pm 14.18	ND	13.95 \pm 4.41	3.5	—	—
32	己酸戊酯	30	米汤、花香	52.26 \pm 7.31	70.91 \pm 7.06	32.68 \pm 13.33	—	—	2
33	吡嗪	30.31	米汤香、胶臭	766.11 \pm 72.58	1 700.02 \pm 222.25	1 075.87 \pm 165.04	—	2.5	—
34	十一醛	30.81	果香、柑橘皮	22.51 \pm 14.07	32.12 \pm 8.45	33.06 \pm 10.72	2.83	2.5	2.5
35	己酸己酯	34.23	蜜糖香、花香	996.05 \pm 31.86	1 003.08 \pm 48.21	1 219.04 \pm 250.14	7.17	6.83	6.33
36	十二醛	35.23	橘皮、花香	18.41 \pm 9.18	20 \pm 6.54	21.05 \pm 5.86	2.25	2.5	3.17

注：“ND”代表未检测到；“—”代表未嗅闻到。

2.4 香气活性成分的OAV分析结果

香气活性成分单体对样品整体香气轮廓的贡献主要取决于其含量和阈值^[13]。研究表明仅有一小部分香气活性成分对茶叶整体香气特征起到关键的贡献作用^[14]，被称为关键香气成分，一般是具有高香气强度、高 OAV 值的一些香气活性成分。因此，本研究在筛选出三种武夷岩茶香气活性成分的基础上，进一步结合判断香气活性成分对整体香气贡献程度的方法 (OAV)，深入对三种武夷岩茶的关键香气成分进行表征。如表 3 所示，三种武夷岩茶中 OAV > 1 的香气活性成分有 26 种，这些化合物为关键香气成分。

其中，肉桂中筛选出 17 种关键香气成分，OAV 值大于 100 的有 7 种，包括具有烘烤香属性的 3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪、果香属性的异戊酸正己酯、蘑菇香属性的 1-辛烯-3-醇、黄瓜香和清香属性的 (E)-2-壬烯醛、花香属性的芳樟醇、清香属性的正己醛以及栗香属性的庚醛；甲基庚烯酮、氧化芳樟醇 II（反式呋喃型）的 OAV 值在 10~100 之间，主要表现为清甜、花香；香叶醇、罗勒烯、苯乙醇、2-甲基吡嗪等化合物 OAV 值均在 10 以下，主要表现为花果香、烘烤香、甜香和蜜香等香气特征。Zhan 等^[15]亦发现 3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪、芳樟醇、香叶醇等化合物在肉桂中表现出较高的 OAV，是肉桂的关键香气成分，这与本研究结果基本一致。

水仙中筛选出 16 种关键香气成分，有 6 种化

合物 OAV 值在 100 以上，分别为具有果香属性的 (E,E)-2,4-壬二烯醛、蘑菇香属性的 1-辛烯-3-醇、黄瓜香及清香属性的 (E)-2-壬烯醛、栗香及果香属性的庚醛、花香属性的芳樟醇、清香属性的藏红花醛；甲基庚烯酮、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、正己醛、吡嗪四种化合物 OAV 值在 10~100 之间，香气特征主要表现为清香、烘烤香、花香；罗勒烯、2-甲基吡嗪、氧化芳樟醇 II（反式呋喃型），苯甲酸甲酯等化合物 OAV 值均在 10 以下，多表现为花果香、烘烤香、甜香等香气特征。嵇伟彬等^[16]认为芳樟醇及其氧化产物、紫罗酮类物质等是武夷水仙的主要香气物质，在本研究中均检测到芳樟醇及其氧化物。

大红袍中共检测到 18 种关键香气成分，其中 OAV 值大于 100 的有 7 种，其中有木香属性 (E,E)-2,4-壬二烯醛、花香属性的己酸戊酯、蘑菇香属性的 1-辛烯-3-醇、黄瓜香和清香属性的 (E)-2-壬烯醛、果香属性的苯乙醛以及栗香、果香属性的庚醛、清香属性的藏红花醛；其中 OAV 值在 10~100 之间的有芳樟醇、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、(E,E)-2,4-庚二烯醛、甲基庚烯酮；罗勒烯、氧化芳樟醇 II（反式呋喃型）、2-甲基吡嗪等 7 种化合物的 OAV 值均在 10 以下。Wang 等^[6]研究发现甲基庚烯酮及一些烘烤香属性的化合物在大红袍香气遗漏实验中表现出较大的差异，表明其是大红袍中的关键香气成分，这与本研究结果有一定的相似性。

表 3 三种武夷岩茶中香气活性成分OAV值>1的化合物
Table 3 Aroma active compounds and their OAV values for three varieties of Wuyi Rock Tea (OAV>1)

序号	化合物名	阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RG	SX	DHP	参考文献
C1	正己醛	4.5	136.63	22.48	—	[17]
C2	2-甲基吡嗪	60	2.48	4.71	5	[18]
C3	庚醛	3	116.77	362.78	152.57	[17]
C4	1-辛烯-3-醇	1	373.05	546.63	331.27	[17]
C5	甲基庚烯酮	50	24.01	42.96	27.27	[17]
C6	(E,E)-2,4-庚二烯醛	56	—	—	30.04	[17]
C7	苯乙醛	4	—	—	177.87	[17]
C8	罗勒烯	34	8.15	8.44	6.46	[5]
C9	苯乙酮	65	—	—	4.17	[5]
C10	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	8.6	—	41.87	38.78	[5]
C11	氧化芳樟醇 II (反式呋喃型)	60	20.32	4.37	5.73	[19]
C12	苯甲酸甲酯	73	—	1.13	—	[20]
C13	芳樟醇	6	280.87	175.43	73.97	[20]
C14	苯乙醇	45	7.33	—	—	[20]
C15	异丁酸己酯	13	2.68	—	3.42	[5]
C16	3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪	0.04	1 860.7	—	—	[5]
C17	(E)-2-壬烯醛	0.4	319.64	436.65	194.56	[19]
C18	藏红花醛	3	—	155.02	138.69	[19]
C19	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.002	—	27 929.13	21 053.2	[21]
C20	异戊酸正己酯	0.022	736.83	—	—	[8]
C21	香叶醇	75	8.47	—	—	[20]
C22	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	32	1.5	—	—	[20]
C23	己酸戊酯	0.05	—	—	653.51	[8]
C24	吲哚	140	—	12.14	—	[20]
C25	十一醛	12.5	1.8	2.57	2.65	[20]
C26	十二醛	11	1.67	1.82	1.91	[22]

注：“—”未检测到。

2.5 三种武夷岩茶主要关键香气成分分析

进一步结合热图对三种武夷岩茶的 26 种关键香气成分进行分析，如图 4 所示（编号同表 3）。肉桂中具有香叶醇、3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪、异戊酸正己酯、氧化芳樟醇 II（反式呋喃型）、正己醛、

(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、芳樟醇、苯乙醛 8 个关键香气成分含量显著高于水仙和大红袍，为肉桂的主要关键香气成分。前人研究表明香叶醇、3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪、芳樟醇、正己醛为肉桂的关键香气成分^[15,23]，并认为芳樟醇及其氧化物、苯乙醛等物质含量丰富是形成肉桂“桂皮香”的重要因素^[24]，异戊酸正己酯也被认为是肉桂的香气成分之一^[25]。结合香气感官雷达图分析，以上 8 种化合物主要对肉桂的花香、蜜香、清香、烘烤香（火功香）等香气属性具有关键贡献，且上述物质共同作用形成了肉桂“桂皮香”显及带有花香的香气品质特征。

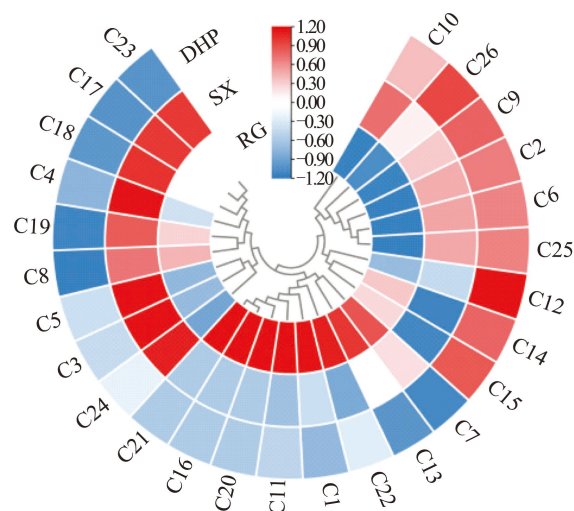


图 4 三种武夷岩茶关键香气成分 Heatmap 分析

Fig.4 Heatmap analysis of key aroma components of three varieties of Wuyi Rock Tea

水仙中己酸戊酯、(E)-2-壬烯醛、藏红花醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-壬二烯醛、罗勒烯、甲基庚烯酮、庚醛、吲哚、3-乙基-2,5-甲基吡嗪 10 个化合物含量显著高于肉桂和大红袍，为水仙的主要关键香气成分，且以上化合物多为花香、果香、烘烤香等香气属性，这与水仙香气感官雷达图结果基本一致，这些物质相互作用、相互影响，共同促进了水仙“兰花香”香气品质特征的形成。前人已有研究报道己酸戊酯、(E)-2-壬烯醛、藏红花醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-壬二烯醛、甲基庚烯酮、庚醛、吲哚、3-乙基-2,5-甲基吡嗪等物质为水仙的香气成分^[8,25,26]。

在大红袍中，异丁酸己酯、苯乙醇、苯甲酸甲酯、十一醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-甲基吡嗪、苯乙酮、十二醛 8 个关键香气成分的含量显著高于肉桂和水仙，为大红袍主要的关键香气成分，这些化合物多为花香、果香、甜香、烘烤香等香气特征，共同协调形成了大红袍花果香馥郁的香气品质特征。

前人对于大红袍香气研究发现异丁酸己酯、苯乙醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-甲基吡嗪、苯乙酮等化合物为大红袍的香气成分^[27-29],这与本研究结果较为相似。

此外,原料产区、加工工艺、贮藏条件和时间也是影响武夷岩茶香气的因素^[30],在本研究中(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛等部分物质在以往研究中报道相对较少,且以往研究多采用GC-MS,茶叶中香气成分繁多又较为复杂,普通一维气相色谱获得的图谱存在较大干扰^[31],因此GC×GC-TOFMS高效的分离性能可有效改善和弥补GC-MS峰容量不足^[32],对武夷岩茶的香气成分进行更好的分离鉴定。

3 结论

本研究以肉桂、水仙、大红袍三个品种武夷岩茶毛茶为原料,经同一焙火温度加工后,通过感官审评、HS-SPME结合GC×GC-TOFMS-O和OAV法对三种武夷岩茶的关键香气成分进行了表征。感官审评结果表明:在香气品质上,肉桂以桂皮香为主、并带有花香;水仙以兰花香为主;大红袍花果香馥郁。三种武夷岩茶中共检测出337种挥发性成分,肉桂、水仙、大红袍中分别鉴定出228、221、251种挥发性成分。通过嗅辨仪分析,共检测出36种香气活性成分,其中在肉桂、水仙、大红袍中分别鉴定出22、24、28种香气活性成分。并结合OAV法分析,三种武夷岩茶中最终确定26种关键香气成分(OAV>1),在肉桂、水仙、大红袍中分别确定17、16、18种关键香气成分。此外,结合热图分析,肉桂确定香叶醇、3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪、异戊酸正己酯、氧化芳樟醇II(反式呋喃型)、正己醛、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、芳樟醇、苯乙醛8个主要关键香气成分;水仙中确定己酸戊酯、(E)-2-壬烯醛、藏红花醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-壬二烯醛、罗勒烯、甲基庚烯酮、庚醛、吡啶、3-乙基-2,5-甲基吡嗪10个主要关键香气成分;在大红袍中确定异丁酸己酯、苯乙醇、苯甲酸甲酯、十一醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-甲基吡嗪、苯乙酮、十二醛8个主要关键香气成分,这些化合物对不同武夷岩茶香气品质的形成具有重要贡献。

本研究从感官和化学物质基础两个角度表征了三种武夷岩茶香气品质特征的差异,丰富了武夷岩茶主要关键香气成分的研究,可为鉴别不同

品种武夷岩茶及加工工艺的改进提供理论依据。在后续研究中,还需要通过香气重组及遗漏实验等对三种武夷岩茶的关键香气成分进行验证分析,并进一步深入探究各种关键香气成分之间的相互作用对风味的影响。

参考文献

- [1] 施兆鹏.茶叶审评与检验[M].北京:中国农业出版社,2010.
- [2] 叶琳.典型产区武夷岩茶感官品质与内含物关系研究[D].福州:福建农林大学,2016.
- [3] 宛晓春.茶叶生物化学[M].北京:中国农业出版社,2003.
- [4] 刘洋,刘雅芳,林智,等.白茶贡眉的香气组成与关键呈香成分分析[J].食品科学,2021,42(24):183-190.
- [5] GUO X Y, HO C T, WAN X C, et al. Changes of volatile compounds and odor profiles in Wuyi rock tea during processing [J]. Food Chemistry, 2021, 341: 11.
- [6] WANG J, LI M R, WANG H, et al. Decoding the specific roastyaroma Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*: Dahongpao) by the sensomics approach [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(34): 10571-1083.
- [7] 陈倩莲,刘仕章,占仕权,等.基于HS-SPME-GC-MS和OAV鉴定4种武夷岩茶关键呈香物质[J].食品工业科技,2023,44(14):296-303.
- [8] YUE C, CAO H, ZHANG S, et al. Aroma characteristics of Wuyi rock tea prepared from 16 different tea plant varieties [J]. Food Chemistry: X, 2023, 17: 100586.
- [9] CHEN H Y, ZHANG X M, JIANG R G, et al. Characterization of aroma differences on three drying treatments in Rucheng Baimao (*Camellia pubescens*) white tea [J]. LWT, 2023, 179(1): 114659.
- [10] 金友兰,黄甜,蒋容港,等.不同类型发花砖茶特征香气成分研究[J].食品与发酵工业,2021,47(3):188-196.
- [11] 徐咏全,张晨霞,孔雅雯,等.HS-SPME-GC-MS-GC-O分析普洱茶粉中的关键性香气组分[J].食品研究与开发,2017,38(20):152-159.
- [12] 王梦琪,朱荫,张悦,等.“清香”绿茶的挥发性成分及其关键香气成分分析[J].食品科学,2019,40(22):219-228.
- [13] 王梦琪,朱荫,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.
- [14] 蒋容港,黄燕,金友兰,等.茯砖茶呈香挥发性物质及其来源[J].食品与生物技术学报,2021,40(9):101-111.
- [15] ZHAN S J, LIU Z B, SU W Y, et al. Role of roasting in the formation of characteristic aroma of Wuyi Rock tea [J]. Food Control, 2023, 147: 12.
- [16] 嵇伟彬,刘盼盼,许勇泉,等.几种乌龙茶香气成分比较研究[J].茶叶科学,2016,36(5):523-530.
- [17] WANG, M Q, MA W J, SHI J, et al. Characterization of the key aroma compounds in Longjing tea using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-

- mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), and aroma recombination [J]. *Food Research International*, 2020, 130: 108908.
- [18] KANG S Y, YAN H, ZHU Y, et al. Identification and quantification of key odorants in the world's four most famous black teas [J]. *Food Research International*, 2019, 121: 73-83.
- [19] LI Q, HONG X, ZHENG XX, et al. Characterization of key aroma compounds and core functional microorganisms in different aroma types of Liupao tea [J]. *Food Research International*, 2022, 152: 110925.
- [20] GEMERT L J VAN. *Compilations of Odour Threshold Values in Air, Water and other Media* [M]. The Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2003.
- [21] ZHENG X X, HONG X, JIN Y L, et al. Characterization of key aroma compounds and relationship between aroma compounds and sensory attributes in different aroma types of Fu brick tea [J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 13: 100248.
- [22] 张晨. 汉中红茶和绿茶中风味物质研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2019.
- [23] 毕婉君, 郑玉成, 柳镇章, 等. 乌龙茶ATD-GC-MS检测方法优化及不同等级肉桂乌龙茶香气成分分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 243-251.
- [24] 詹宝珍, 吴志锋, 马春华, 等. 焙火时间对武夷岩茶肉桂香气品质的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(3): 811-819.
- [25] 张丽, 张蕾, 罗理勇, 等. 焙火工艺对武夷岩茶挥发性组分和品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(7): 186-193.
- [26] ZHANG Y, KANG S Y, YAN H, et al. Insights into characteristic volatiles in Wuyi rock teas with different cultivars by chemometrics and gas chromatography/olfactometry/mass spectrometry [J]. *Foods*, 2022, 11: 15.
- [27] ZHU J C, CHEN F, WANG L, 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: 7499-7510.
- [28] 陈金华, 王英姿, 黄建安. 不同烘焙温度对大红袍香气成分的影响[J]. *茶叶通讯*, 2020, 47(3): 433-442.
- [29] 林燕萍, 刘宝顺, 黄毅彪, 等. 焙火程度对武夷岩茶“大红袍”品质的影响[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(22): 49-54.
- [30] 吴俊, 王治会, 李晶, 等. 不同贮藏时间武夷岩茶风味品质化学差异[J]. *食品科学*, 2024, 45(4): 214-224.
- [31] 穆兵, 朱荫, 马士成, 等. 六堡茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(22): 169-177.
- [32] 朱荫, 杨停, 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.