

HS-SPME-GC-MS结合OAV对乌龙茶树品种制花香型红茶的香气评价

阳景阳, 陈远权, 梁贤智, 王明释, 骆妍妃, 覃潇敏, 廖春文, 巫虹颖

HS-SPME-GC-MS Coupled with OAV to Evaluate the Aroma of Flowery Black Tea Made from Oolong Tea Varieties

YANG Jingyang, CHEN Yuanquan, LIANG Xianzhi, WANG Mingshi, LUO Yanfei, QIN Xiaomin, LIAO Chunwen, and WU Hongying

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024050077>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于HS-SPME-GC-MS分析不同茶树品种川红工夫红茶香气差异

Differences in Aroma of Chuanhong Congou Black Tea of Different Tea Plant Varieties Based on HS-SPME-GC-MS Analysis

食品工业科技. 2024, 45(19): 268-277 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100142>

基于HS-SPME-GC-MS分析不同茶树品种晒红茶的香气成分

Analysis of the Aroma Composition of Sun-dried Black Tea Samples Processed by Different Varieties Based on HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2023, 44(7): 260-268 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040295>

基于HS-SPME-GC-MS分析不同包揉方式安溪黄金桂乌龙茶香气成分

Analysis of Aroma Components in Anxi Huang Jingui Oolong Tea Using Different Wrapping-twisting Methods via HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2024, 45(24): 263-271 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024010279>

基于HS-SPME-GC-MS和OAV鉴定浮梁红茶关键呈香物质

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

食品工业科技. 2022, 43(9): 251-258 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021070342>

基于HS-SPME-GC-MS探究压制及陈化对南川大树茶毛茶及其沱茶香气的影响

Exploring the Effects of Compressing and Aging on the Aroma of *Camellia nanchuanica* Crude Tea and Its Tuo Tea Based on HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2024, 45(20): 279-289 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110274>

盈江大理茶种与凤庆大叶种芽茶香气差异分析

Analysis of Aroma Differences between Yingjiang *Camellia taliensis* and Fengqing Large-leaved Species Bud Tea

食品工业科技. 2024, 45(5): 281-291 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050077>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

阳景阳, 陈远权, 梁贤智, 等. HS-SPME-GC-MS 结合 OAV 对乌龙茶树种制花香型红茶的香气评价 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(6): 315–324. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024050077

YANG Jingyang, CHEN Yuanquan, LIANG Xianzhi, et al. HS-SPME-GC-MS Coupled with OAV to Evaluate the Aroma of Flowery Black Tea Made from Oolong Tea Varieties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(6): 315–324. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024050077

· 分析检测 ·

HS-SPME-GC-MS 结合 OAV 对乌龙茶树种制花香型红茶的香气评价

阳景阳, 陈远权*, 梁贤智, 王明释, 骆妍妃, 覃潇敏, 廖春文, 巫虹颖
(广西南亚热带农业科学研究所, 广西崇左 532415)

摘要: 为探究乌龙茶树种制花香型红茶的挥发性成分组成和呈香物质差异。本研究采用顶空固相微萃取-气质联用技术 (headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 鉴定茶叶香气, 气味活度值 (odor activity value, OAV) 法确定关键及修饰性风味组分, 结合层次聚类分析 (hierarchical clustering analysis, HCA)、主成分分析 (principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA) 及感官审评对花香型红茶香气进行对比评价。结果表明, 从鉴定出的 54 种香气成分中筛选出 22 种关键及修饰性风味组分, 层次聚类将其分为五类; PCA 模型 ($R^2_{X(cum)}=0.892$, $Q^2_{(cum)}=0.645$) 和 OPLS-DA 模型 ($R^2_{X(cum)}>0.7$, $Q^2_{(cum)}>0.9$) 解释率较高, 传统品种红茶与乌龙茶品种所制花香型红茶差异香气成分为芳樟醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II 和 2-甲基丁醛, 花香型红茶与同品种乌龙茶的差异成分为 β -环柠檬醛、芳樟醇氧化物 I、(E,E)-2,4-壬二烯醛、己醛、1-戊烯-3-酮、芳樟醇氧化物 II、芳樟醇和香叶醇; OAV 法结合化学计量学方法对目标茶类香气特点的分析判断与感官评价基本契合。本试验结果可为明确花香型红茶呈香物质差异以及优化挥发性成分分析方法提供参考。

关键词: 乌龙茶树种, 花香型红茶, 气味活度值, 香气成分, 正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA)

中图分类号: TS272.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)06-0315-10

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024050077



HS-SPME-GC-MS Coupled with OAV to Evaluate the Aroma of Flowery Black Tea Made from Oolong Tea Varieties

YANG Jingyang, CHEN Yuanquan*, LIANG Xianzhi, WANG Mingshi, LUO Yanfei, QIN Xiaomin,
LIAO Chunwen, WU Hongying

(Guangxi South Subtropical Agricultural Science Research Institute, Chongzuo 532415, China)

Abstract: To analyze the difference in aroma components and aroma characteristics of flowery black tea made from oolong tea varieties. The aroma components extracted with headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and odor activity value (OAV) was used to determine the key and modified flavor components. Combined with hierarchical clustering analysis (HCA), principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA) and sensory evaluation, the aroma of flowery black tea was comprehensively evaluated. Results showed that 22 key and modified flavor components were selected from 54 identified aroma components, hierarchical clustering divided them into five categories. The models of PCA ($R^2_{X(cum)}=0.892$, $Q^2_{(cum)}=0.645$) and OPLS-DA ($R^2_{X(cum)}>0.7$, $Q^2_{(cum)}>0.9$) had a high degree of fitting. The main difference components between traditional black tea and flowery black tea were linalool, linalool oxide I, linalool oxide II and 2-

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 广西重点研发计划 (桂科 AB23026086); 广西农科院基本业务专项 (桂农科 2021YT164); 广西农业科技创新联盟项目 (桂农科盟 202406-1)。

作者简介: 阳景阳 (1990-), 男, 硕士, 高级农艺师, 研究方向: 茶树育种栽培与茶叶加工, E-mail: 297449589@qq.com。

* 通信作者: 陈远权 (1982-), 男, 硕士, 高级农艺师, 研究方向: 茶树育种栽培与茶叶加工, E-mail: 229189858@qq.com。

methylbutyraldehyde. The main difference components between flowery black tea and oolong tea were β -cyclocitral, linalool oxide I, trans,trans-nona-2,4-dienal, hexanal, 1-penten-3-one, linalool oxide II, linalool and geraniol. Determination of flowery black tea aroma characteristics by OAV combined with chemometrics methods was consistent with the sensory results. The results of this experiment can clarify the differences in volatile substances in flowery black tea and provide for further optimization of volatile component analysis methods.

Key words: oolong tea varieties; flowery black tea; odor activity value; aroma components; orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA)

不同茶树品种各有其适制性,通常将最适制乌龙茶的茶树品种称为乌龙茶品种,如铁观音、金萱、黄金桂、黄观音和青心乌龙等,随着上述品种不断开发,各地尝试创新工艺将乌龙茶品种的茶青原料加工红茶,其以花香高扬为主要特点,由此形成了花香型红茶的雏形^[1]。有研究表明花香型红茶与传统红茶间香气组成存在显著差异^[2-4],而目前已知的挥发性香气成分超过 700 种^[5]。红茶香气研究中常以香气物质含量作为判断风味标准,准确度不高。因为人对茶香的感知是由多种挥发性物质通过浓度组合对嗅觉神经综合作用形成的,而人体嗅觉神经对不同挥发性成分的敏感性有很大差异,所以引入气味活度值(odor activity value, OAV)法以增加香气评价的准确性,该方法加入了感知阈值(perceived threshold)的概念,将香气含量与嗅觉感官相结合,对每个香气成分按贡献度赋值,可排除掉那些相对含量高但难以被人类鼻腔感知的挥发性物质对香气评价的干扰,科学表征风味对于人的直接感受^[6]。OAV 法已在各类食品香气研究中被广泛运用^[7-9],并于近年逐渐运用于茶叶领域:操晓亮等^[10]通过 OAV 法分析出铁观音提取物中的芳樟醇、橙花叔醇等 22 种成分对香气贡献较大;荣波等^[11]通过气相色谱-质谱联用仪-嗅觉(GC-MS-O)结合 OAV 分析表明,铁观音和白芽奇兰茶叶中分别有 13 种和 19 种关键香气成分,明确了二者香气差异的主要赋香成分;Qiu 等^[12]通过 OAV 法发现梅占绿茶中呈现花香和木香的 β -紫罗兰酮、 β -环柠檬醛等成分的贡献度较大;岳翠男等^[13]通过对浮梁红茶顶空固相微萃取-气质联用技术(headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)鉴定出的 73 种挥发性成分使用 OAV 与主成分分析(principal component analysis, PCA)进行综合分析,筛选出柠檬醛、苯甲醇、香叶醇等 11 种关键呈香物质;刘青青等^[14]探索了滇红和川红秋茶香气特征,得出 OAV 最高的是香叶醇(39.69),并确定了水杨酸甲酯、芳樟醇、芳樟醇氧化物 II 等 18 种关键香气成分。目前鲜有此类关于花香型红茶的研究,大多停留在感官评价及 GC-MS 检测阶段^[15-16],对于影响乌龙茶品种制花香型红茶的关键呈香物质尚无结论。

本研究通过先将顶空固相微萃取-气质联用(headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)数

据运用气味活度值(OAV)法处理并筛选得到关键及修饰性香气成分后,结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discrimination analysis, OPLS-DA)、层次聚类分析(hierarchical clustering analysis, HCA)和密码感官审评,对乌龙茶品种(金萱、黄观音)所制花香型红茶进行风味分析,并与传统品种红茶、金萱乌龙茶、金萱红碎茶比较,确定差异香气组分,总结风味形成规律,为花香型红茶的进一步开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

金萱、黄观音、龙蕊 1 号、凌云白毫、云南大叶种等茶青鲜叶 取自广西壮族自治区茶树种质资源圃(龙州),鲜叶采摘时间为春季(清明节前)早上晴天露水未干时,鲜叶等级为一芽二叶,人工用提采法采摘各品种芽叶完整且无虫害鲜叶各 2000 g。

6CWD-6 型茶叶萎凋槽 南宁市创宇茶叶机械有限公司;XS-6CYQT 摇青机 福建省安溪祥山机械有限公司;6CST-901 型杀青机 泉州长盛茶叶机械有限公司;6CR-25 型揉捻机 浙江武义增荣食品机械有限公司;YX-6CFJ-10B 型全自动红茶发酵机 福建安溪永兴茶叶机械厂;RS-FS1401 型粉碎机 安徽荣事达公司 6CW-80 型包球机、6CWS-75 型解块机 福建省安溪县西坪永兴农业机械厂;6CTH 型烘干机 浙江上洋机械有限公司;dvb/car/pdms 型固相微萃取头(50/30 μm) 美国默克公司;QP2010-Plus 型气相色谱质谱联用仪 日本岛津公司;茶叶标准审评用具 上海清友堂实业有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 制茶 选择乌龙品种金萱、黄观音和传统红茶品种凌云白毫的一芽二叶标准鲜叶,参考制作标准(GB/T 35863-2018《乌龙茶加工技术规范》、GB/T 35810-2018《红茶加工技术规范》、GB/T 13738.1-2017《红茶 第 1 部分:红碎茶》)和花香型红茶制茶经验,制作花香型红茶(JX 组、HGY 组)、金萱乌龙茶(WL 组)、金萱红碎茶(HSC 组)和传统红茶(CT 组)样品,制茶流程见表 1。

1.2.2 香气成分检测 顶空固相微萃取(HS-SPME):萃取头老化:65 μm PDMS/DVB 萃取头于气相色谱

表 1 样品茶制作工艺
Table 1 Production process of tea samples

样品组	鲜叶品种	控温萎凋	做青	杀青	揉捻/包揉/切碎	发酵	干燥
JX(金萱红)	金萱	28 ℃, 2 h; 再晒青 10 min 至含水率 70%	摇青 1 次, 与静置交替进行, 共 2 h	—	揉捻机, 轻-重-轻交替, 1 h	30 ℃, 空气湿度 >90%, 发酵 6 h	65 ℃, 3 h, 至含水率 7% 以下
HGY(黄观音红)	黄观音	同上	同上	—	同上	同上	同上
CT(传统红)	凌云白毫	同上	同上	—	同上	同上	同上
HSC(金萱红碎)	金萱	同上	同上	—	揉捻机, 轻-重-轻交替, 1 h, 切碎	同上	同上
WL(金萱乌龙)	金萱	28 ℃, 2 h; 再晒青 10 min 至含水率 70%	摇青 3 次, 与静置交替进行, 共 8 h	220 ℃, 8 min, 至含水率 40%	用包揉机和解块机交替进行, 2 h	静置微发酵, 在杀青前与摇青交替进行	同上

仪的进样口径 250 ℃ 老化 30 min。萃取条件: 称取样品的磨碎茶样 1 g, 放入 15 mL 顶空瓶中。加入 5 mL 沸水后, 迅速拧紧瓶盖, 10 min 后将已老化的 PDMS/DVB 萃取头插入样品瓶的顶空部分, 推出萃取头离液面 1 cm 处。80 ℃ 平衡 10 min, 80 ℃ 萃取 30 min, 600 r/min, 解吸附 5 min, 使样品瓶中的挥发性成分达到气-液和气-固平衡。然后将萃取头插入气相色谱仪的进样口, 250 ℃ 下热解析 5 min, 进行数据采集分析。

气相色谱-质谱(GC-MS)条件: 色谱柱为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为氦气(纯度>99.999%), 进样口温度为 250 ℃, 柱流速为 1.11 mL/min, 分流比为 5:1; 升温程序: 起始温度 40 ℃, 保持 2 min, 以 3 ℃/min 升至 230 ℃, 保持 2 min, 以 6 ℃/min 升至 250 ℃, 保持 2 min; MS 条件: 离子源 EI, 离子源温度 230 ℃, 接口温度 250 ℃, EI 源能量 70 eV, 检测器增益 1340 V, 质量扫描范围 50~550 u。

数据获取: 质谱数据经计算机在 NIST、FFNSC 标准谱库检索, 筛选匹配度 SI>80 的化合物成分, 并依据香气文献对各峰加以确认, 排除柱流失等干扰因素, 鉴定样品中的挥发性香气成分, 分析得到成分相对含量。

1.2.3 OAV 评价 采用 OAV 法^[17] 对各香气成分的风味贡献度进行评价, 按下式计算:

$$OAV = \frac{C}{T}$$

式中: C 为香气成分含量(%); T 为在水溶环境

下该物质的感觉阈值(μg/kg)。

当 OAV>1 时, 定义为关键风味成分, 对总体风味有直接影响; 当 1>OAV>0.1 时, 定义为修饰性风味成分, 对总体风味有修饰作用; 当 OAV<0.1 时, 定义为潜在风味成分, 对总体风味无显著影响。在一定范围内, OAV 数值越大说明该香气成分对总体风味贡献度越高^[18]。

1.2.4 感官审评 依据 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》中对应茶类的审评方法, 邀请 3 名专业评茶员(2 女 1 男, 平均年龄 46 岁, 高级评茶员专业资质)对样品进行密码感官审评, 并对各组样品香气指标给出综合评语。

1.3 数据处理

通过 Microsoft Excel 2010 对 GC-MS 数据进行预处理, 输入 SPSS 19.0 采用单因素 ANOVA 进行方差显著性分析($P<0.05$); 运用 OAV 法处理 GC-MS 数据, 输入 SIMCA14.1 中进行 PCA、OPLS-DA 和 HCA; 使用 Origin 2019b 绘制热图。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 分析结果

经香气数据验证和剔除, 所有茶样共鉴定出 54 种香气成分, 按化学结构将其分为七类(表 2), 其中醇类 19 种, 占比大于 1% 的醇类物质有叶醇、苯甲醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物 I、II、III、IV、苯乙醇、香叶醇等, 醇类占比红茶(JX、HGY、HSC、CT)显著高于乌龙茶(WL), 传统红茶(CT)显著高于花香型红

表 2 香气成分及相对含量(n=3)
Table 2 Aroma compounds and relative content (n=3)

编号	物质	阈值T (μg/kg) ^[19-24]	感官描述	相对含量(%)				
				WL组	JX组	HGY组	CT组	HSC组
	醇类(19种)			27.02	43.57	48.56	65.18	40.17
1	1-戊烯-3-醇	3000	果香、蔬菜香、辣根	1.46±0.68 ^a	0.6±0.41 ^{ab}	0.61±0.21 ^{ab}	0.52±0.08 ^b	0.81±0.62 ^{ab}
2	戊醇	861000	果香、香蕉味	0.65±0.19 ^a	0.51±0.28 ^{ab}	0.44±0.07 ^{ab}	0.24±0.05 ^b	0.46±0.21 ^{ab}
3	(Z)-2-戊烯醇	100	果香味	0.49±0.05 ^{bc}	0.77±0.19 ^a	0.63±0.08 ^{ab}	0.33±0.04 ^c	0.33±0.18 ^c
4	叶醇	200	青草和清新茶气息	0.59±0.21 ^b	1.74±0.94 ^a	0.83±0.09 ^{ab}	1.75±0.60 ^a	1.17±0.42 ^{ab}
5	己醇	700	淡青的嫩枝叶气息	0.29±0.13 ^b	0.25±0.24 ^b	ND	0.93±0.10 ^a	ND
6	庚醇	200	油脂、辛辣、似柑橘	0.03±0.05 ^{bc}	0.09±0.07 ^{ab}	0.14±0.03 ^a	ND	ND
7	1-辛烯-3-醇	7	蘑菇、青香、蔬菜香	0.35±0.15 ^a	0.38±0.30 ^a	0.16±0.18 ^a	0.42±0.13 ^a	0.52±0.26 ^a
8	苯甲醇	5500	芳香、果香	0.46±0.03 ^b	1.95±0.97 ^b	1.86±0.50 ^b	2.47±1.63 ^b	7.36±1.37 ^a

续表 2

编号	物质	阈值T ($\mu\text{g/kg}$) ^[19-24]	感官描述	相对含量(%)				
				WL组	JX组	HGY组	CT组	HSC组
9	芳樟醇氧化物I	6	花香、甜香、木香	5.06±1.22 ^b	9.51±2.83 ^a	10.51±3.67 ^a	1.51±0.12 ^b	2.92±0.76 ^b
10	芳樟醇氧化物II	6	花香	5.53±1.50 ^{bc}	8.72±3.86 ^{ab}	10.78±2.75 ^a	0.33±0.57 ^d	3.91±1.22 ^{cd}
11	芳樟醇	6	甜嫩新鲜花香	5.47±0.65 ^{cd}	7.39±0.81 ^b	5.79±0.16 ^{bc}	52.22±1.87 ^a	3.89±0.27 ^d
12	脱氢芳樟醇	110	花果香	1.56±1.69 ^{ab}	2.18±0.50 ^a	1.86±0.68 ^{ab}	0.21±0.36 ^b	1.01±0.03 ^{ab}
13	苯乙醇	45	玫瑰香、蜜香	0.19±0.32 ^b	3.61±3.59 ^b	4.88±1.92 ^b	2.27±0.65 ^b	11.81±4.09 ^a
14	芳樟醇氧化物III	320	木香、带清凉气息	2.02±1.47 ^{ab}	1.37±0.23 ^{ab}	3.64±2.97 ^{ab}	0.61±0.24 ^b	3.93±1.27 ^a
15	芳樟醇氧化物IV	320	花香、萼香、木香	1.40±0.97 ^a	2.12±0.76 ^a	2.26±2.41 ^a	0.08±0.14 ^a	ND
16	松油醇	300	丁香香气、木香	ND	0.05±0.08 ^b	0.07±0.08 ^b	0.21±0.09 ^a	ND
17	香叶醇	7.5	温和、甜玫瑰花香	0.21±0.36 ^d	2.33±0.56 ^b	4.10±1.28 ^a	0.75±0.57 ^{cd}	1.81±0.91 ^{bc}
18	橙花醇	500	玫瑰香、苹果香	ND	ND	ND	0.04±0.07 ^b	0.17±0.11 ^a
19	橙花叔醇	826	甜花香	1.26±1.20 ^a	ND	ND	0.29±0.27 ^{ab}	0.07±0.01 ^b
	醛类(20种)			15.68	13.00	6.04	6.00	8.89
20	异丁醛	1	湿谷物或稻草	0.01±0.02 ^b	0.29±0.13 ^a	0.11±0.07 ^b	0.06±0.02 ^b	0.13±0.05 ^b
21	丁醛	57	清香	0.29±0.24 ^a	0.18±0.11 ^{ab}	0.15±0.12 ^{ab}	0.02±0.02 ^b	0.06±0.06 ^{ab}
22	异戊醛	8	青草气和果子香味	ND	0.49±0.40 ^a	0.05±0.09 ^b	0.21±0.04 ^{ab}	0.36±0.1 ^{ab}
23	2-甲基丁醛	1	咖啡、烘烤香、花香	1.05±0.12 ^{ab}	1.57±0.77 ^a	0.63±0.06 ^b	0.44±0.19 ^b	0.59±0.15 ^b
24	己醛	7.5	青草气及苹果香味	6.63±2.05 ^a	3.14±0.66 ^b	1.11±0.37 ^{bc}	1.62±0.97 ^{bc}	0.51±0.18 ^c
25	糠醛	100	烤谷物、杏仁油香味	0.14±0.16 ^a	0.35±0.12 ^a	0.31±0.07 ^a	0.10±0.17 ^a	0.17±0.16 ^a
26	2-己烯醛	17	强烈果香、蔬菜香	0.54±0.29 ^b	1.82±0.34 ^a	0.45±0.11 ^{bc}	0.08±0.13 ^c	0.34±0.23 ^{bc}
27	(Z)-4-庚烯醛	0.6	青草、似奶油香气	0.15±0.05 ^a	ND	0.04±0.02 ^b	0.19±0.08 ^a	ND
28	庚醛	10	青草气、果子香味	0.44±0.07 ^a	0.29±0.03 ^b	0.14±0.12 ^c	ND	ND
29	苯甲醛	300	苦杏仁味、坚果香	1.12±0.25 ^b	1.38±0.56 ^b	1.23±0.11 ^b	0.59±0.44 ^b	4.44±1.79 ^a
30	(E,E)-2,4-庚二烯醛	3.5	油味、粗老气	1.14±0.13 ^a	1.26±0.21 ^a	0.28±0.08 ^b	1.51±0.61 ^a	ND
31	正辛醛	1	似玫瑰和橙皮香气	0.47±0.09 ^a	0.33±0.07 ^b	0.25±0.06 ^b	ND	ND
32	(E,E)-2,4-壬二烯醛	3.5	花果香、油脂香	1.96±0.33 ^a	0.35±0.07 ^b	0.48±0.04 ^b	ND	ND
33	苯乙醛	4	甜香、花香	0.66±0.09 ^c	1.04±0.12 ^b	0.55±0.09 ^c	0.34±0.14 ^d	1.49±0.13 ^a
34	(E)-2-辛烯醛	3	黄瓜、榛子香味	0.87±0.41	ND	ND	ND	ND
35	壬醛	15	玫瑰、柑橘等香气	ND	ND	ND	0.55±0.40	ND
36	癸醛	5	甜橙、玫瑰香气	0.17±0.02 ^a	0.18±0.17 ^a	ND	0.12±0.21 ^a	ND
37	藏花醛	0.7	木香、辛香、药香	0.04±0.07 ^a	ND	0.18±0.32 ^a	ND	ND
38	β -环柠檬醛	0.3	草药、花香、果香	ND	0.33±0.10 ^b	0.08±0.13 ^c	0.17±0.12 ^{bc}	0.80±0.07 ^a
	酮类(4种)			3.12	0.80	0.64	0.27	1.08
39	1-戊烯-3-酮	1	醚香、洋葱的气味	0.4±0.17	ND	ND	ND	ND
40	2-庚酮	200	类似梨的水果香味	0.33±0.16 ^a	0.26±0.22 ^a	0.31±0.16 ^a	0.20±0.19 ^a	0.21±0.19 ^a
41	甲基庚烯酮	1000	水果气息、新鲜清香	2.39±1.06 ^a	0.54±0.08 ^b	0.33±0.38 ^b	0.07±0.13 ^b	ND
42	β -紫罗酮	7	木香	ND	ND	ND	ND	0.87±0.07
	酯类(1种)			0.47	1.02	0.94	1.64	0.17
43	水杨酸甲酯	40	冬青叶香味	0.47±0.20 ^{bc}	1.02±0.36 ^b	0.94±0.35 ^b	1.64±0.35 ^a	0.17±0.16 ^c
	酸类(3种)			ND	0.30	0.54	ND	5.56
44	异戊酸	740	酸败味、笃斯越橘味	ND	0.11±0.18 ^b	0.09±0.09 ^b	ND	1.50±1.18 ^a
45	2-甲基丁酸	59	羊乳干酪气味、果香	ND	ND	ND	ND	2.49±1.30
46	己酸	1500	椰肉油刺激气味	ND	0.19±0.33 ^b	0.45±0.40 ^{ab}	ND	1.57±1.45 ^a
	碳氢化合物(5种)			17.75	0.50	0.76	1.45	ND
47	β -月桂烯	14	香脂气息	ND	ND	0.37±0.65 ^a	0.39±0.58 ^a	ND
48	柠檬烯	210	柑橘香	ND	0.38±0.08 ^a	0.21±0.18 ^{ab}	0.34±0.30 ^a	ND
49	β -罗勒烯	34	草香、伴橙花油气息	5.95±2.10 ^a	0.12±0.12 ^b	0.07±0.12 ^b	0.57±0.20 ^b	ND
50	α -法尼烯	87	苹果香、甜香	11.62±3.75	ND	ND	ND	ND
51	β -石竹烯	64	淡丁香香味	0.18±0.31 ^a	ND	0.11±0.20 ^a	0.15±0.11 ^a	ND
	其他(3种)			2.58	0.79	0.32	1.58	1.29
52	二甲基硫	12	煮卷心菜、海洋气息	1.47±0.18 ^a	0.66±0.3 ^b	0.04±0.01 ^c	0.48±0.46 ^{bc}	ND
53	2-甲基吡嗪	250	可可、坚果样香气	0.07±0.12 ^a	0.13±0.14 ^a	0.28±0.11 ^a	0.12±0.21 ^a	0.40±0.35 ^a
54	2-正戊基呋喃	4.8	蔬菜香味	1.04±0.07 ^a	ND	ND	0.98±0.08 ^a	0.89±0.53 ^a

注: 相对含量以平均值±标准差表示, ND表示未检出该成分; 同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

茶(JX、HGY)($P<0.05$)。醛类物质 20 种,占比大于 1% 的醛类物质有 2-甲基丁醛、己醛、苯甲醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、苯乙醛等,金萱品种乌龙茶(WL)和红茶(JX)的醛类占比较高。酮类物质 4 种,占比大于 1% 的物质有甲基庚烯酮。酯类物质 1 种,为水杨酸甲酯。酸类物质 3 种,红碎茶组(HSC)中酸类物质占比显著高于其他组($P<0.05$)。碳氢化合物 5 种,乌龙茶(WL)中的 β -罗勒烯、 α -法尼烯显著高于红茶(JX、HGY、HSC、CT)($P<0.05$)。其他类物质 3 种,乌龙茶(WL)中二甲基硫显著高于红茶(JX、HGY、HSC、CT)($P<0.05$)。GC-MS 结果可反映样品中各挥发性香气物质的组成情况,含量的高低对茶叶香气特征的判断有一定参考价值,但精确评价香气特征需要结合 OAV 法进一步分析。

2.2 香气评价

香气物质贡献程度可由 OAV 值进行表征,OAV>1 为关键风味组分,1>OAV>0.1 为修饰性风味组分,香气物质由 CG-MS 得出的 54 种香气组分缩减为共 22 种关键及修饰性风味组分(表 3)。乌龙

茶组(WL)关键风味组分为 2-甲基丁醛,金萱组(JX)为 2-甲基丁醛、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II、芳樟醇、 β -环柠檬醛,黄观音组(HGY)为芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II,传统组(CT)为芳樟醇,红碎茶组(HSC)为 β -环柠檬醛。各组间的关键和修饰性风味组分和 OAV 值存在显著差异,这与茶树品种和制茶工艺的不同有关,通过感官审评(表 4)可以表现审评者对茶叶香气的主观感受。2-甲基丁醛具有独特的可可和咖啡香气,且微带花果甜香,是金萱乌龙茶(WL)、红茶(JX)的主要香气成分,与 WL 组、JX 组的感官审评结果吻合。金萱组(JX)和黄观音组(HGY)的关键风味组分中都具有芳樟醇的氧化物 I、II,主要表现为木香、花香,与感官审评表现吻合。而 CT 组关键风味组分为芳樟醇并且最高达到 8.7,CT 组品种亲源上更接近于云南大叶种,是以芳樟醇为主导的茶树品种,表现为甜嫩新鲜花香,这与 Tadakazu 等^[25]、Pang 等^[26]的研究结果相近。红碎茶组(HSC)和金萱组(JX)的关键风味组分有 β -环柠檬醛,其主要表现为草药、花香、果香等复合香气,是 HSC 组中青草气息的来源之一,与感官审评结果

表 3 OAV 分析结果
Table 3 Analysis results of odor activity value

分组	WL组	OA	JX组	OA	HGY组	OA	CT组	OA	HSC组	OA
关键风味组分	2-甲基丁醛	1.05	芳樟醇氧化物I	1.58	芳樟醇氧化物II	1.80	芳樟醇	8.7	β -环柠檬醛	2.67
			2-甲基丁醛	1.57	芳樟醇氧化物I	1.59				
			芳樟醇氧化物II	1.45						
			芳樟醇	1.23						
			β -环柠檬醛	1.11						
修饰性风味组分	芳樟醇氧化物II	0.92	己醛	0.42	芳樟醇	0.97	β -环柠檬醛	0.56	2-甲基丁醛	0.88
	芳樟醇	0.91	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.36	2-甲基丁醛	0.63	2-甲基丁醛	0.44	芳樟醇氧化物II	0.65
	己醛	0.88	正辛醛	0.33	香叶醇	0.55	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.43	芳樟醇	0.65
	芳樟醇氧化物I	0.79	香叶醇	0.31	β -环柠檬醛	0.26	(Z)-4-庚烯醛	0.32	芳樟醇氧化物I	0.49
	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.56	异丁醛	0.29	正辛醛	0.21	己醛	0.26	苯乙醛	0.37
	正辛醛	0.47	苯乙醛	0.26	己醛	0.15	芳樟醇氧化物I	0.25	香叶醇	0.24
	1-戊烯-3-酮	0.4	2-己烯醛	0.11	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.14	2-正戊基呋喃	0.2	苯乙醇	0.22
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.33	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.1	苯乙醛	0.14	苯乙醛	0.12	2-正戊基呋喃	0.19
	(E)-2-辛烯醛	0.29			异丁醛	0.11	香叶醇	0.1	异丁醛	0.13
	(Z)-4-庚烯醛	0.26							β -紫罗酮	0.12
	2-正戊基呋喃	0.22								
	β -罗勒烯	0.18								
	苯乙醛	0.17								
	α -法尼烯	0.13								
	二甲基硫	0.12								
潜在风味组分	其余27种	<0.1	其余28种	<0.1	其余32种	<0.1	其余32种	<0.1	其余22种	<0.1

表 4 感官评价结果
Table 4 Results of sensory quality evaluation

分组	WL组	JX组	HGY组	CT组	HSC组
1	兰花香明显,有烘焙香,高扬	花果香明显,烘焙香	花香明显	浓甜香	花香带青草气
2	兰花香,高火	花香明显持久	花香明显	甜花香明显	玫瑰花香,有青气
3	花香高扬持久	花果香明显,烘焙香	花香持久	似玉米甜香	花香
综合评语	兰花香明显,有烘焙香,高扬	花果香明显,烘焙香	花香明显	浓甜香带花香	花香带青草气

吻合。

茶叶香气不是由某一两种关键成分完全决定的,而是多种香气成分组合形成的结果,修饰性风味组分($1 > \text{OAV} > 0.1$)也具有一定贡献,各组修饰性成分情况见表3。这些成分各具不同的香气特征,关键和修饰性风味组分共同构成了茶叶的香气“骨架”。而一些在 GC-MS 检测高的香气物质,如苯甲醇、脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物 III、芳樟醇氧化物 IV、甲基庚烯酮、水杨酸甲酯、异戊酸、柠檬烯、2-甲基吡嗪等却只能列入潜在风味组分,原因是阈值较高,在水溶环境中难以被人体嗅觉识别。

2.3 PCA 分析结果

将气味活度值法筛选出的共 22 个关键及修饰性风味组分进行 PCA,生成 4 个主成分,验证 Significance 都为 R1,模型累积解释率 $R^2_{X(\text{cum})}$ 为 0.892,整体预测能力 $Q^2_{(\text{cum})}$ 为 0.645,表明模型的拟合度高,具有一定预测能力,PC1~PC4 解释率 R^2_X 分别为 0.411、0.228、0.152、0.1,每个 PC 预测能力 Q^2 值分别为 0.285、0.121、0.174、0.315。各实验组间都能实现较高区分度(图1),二维图中 JX 组和 HGY 组集中在第二象限,WL 组集中于接近横坐标的第一象限, HSC 组集中在第三象限, CT 组集中在接近纵坐标的第三、四象限。

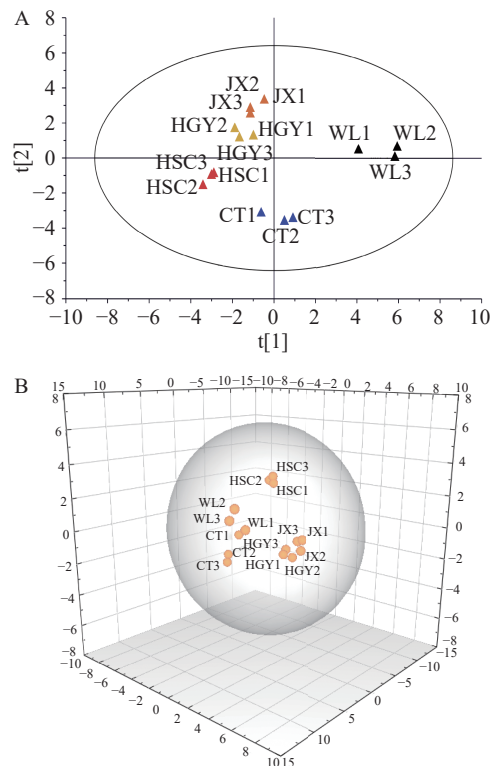


图1 PCA 分析二维散点图(A)和三维散点图(B)

Fig.1 PCA samples distribution scatter plots for two-dimensional (A) and three-dimensional (B)

载荷因子反映各香气物质对主成分负荷的相对大小和作用方向,可以显示具体变量对主成分的贡献情况,拟合形成 P1、P2 主成分的相关性载荷图

(图2), P1 中二甲基硫(0.305)、 α -法尼烯(0.302)、己醛(0.300)、1-戊烯-3-酮(0.297)、 β -罗勒烯(0.291)、(E)-2-辛烯醛(0.291)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(0.283)、正辛醛(0.228)、(Z)-4-庚烯醛(0.225)等具有较大正系数,苯乙醇(-0.350)、 β -环柠檬醛(-0.227)等具有较大的负系数; P2 中芳樟醇氧化物 I(0.360)、芳樟醇氧化物 II(0.360)、2-己烯醛(0.351)、正辛醛(0.305)、2-甲基丁醛(0.272)、异丁醛(0.250)、香叶醇(0.211)等具有较大的正系数,芳樟醇(-0.334)、2-正戊基呋喃(-0.308)、(Z)-4-庚烯醛(-0.219)等具有较大的负系数,香气变量间于坐标上正相关性强的相互聚集,相关性相反的相互离散。

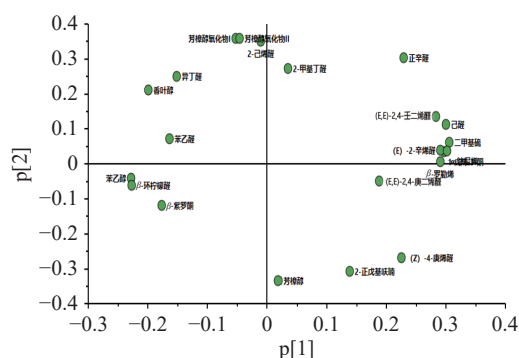


图2 模型因子载荷图

Fig.2 Model factor loading plots

2.4 OPLS-DA 分析结果

对各组香气成分数据帕累托标度化 (pareto scaling, Par) 后进行 OPLS-DA^[27], 选取变量投影重要度 (variable importance for the projection, VIP) 预测值大于 1 的点为两组间差异成分(图3)。所有组间在假设验证次数为 200 次前提下, 形成模型的累计方差 R^2 与累计交叉有效性 Q^2 值都低于最右侧的值, 且回归线斜率大于 1, 说明模型拟合良好。

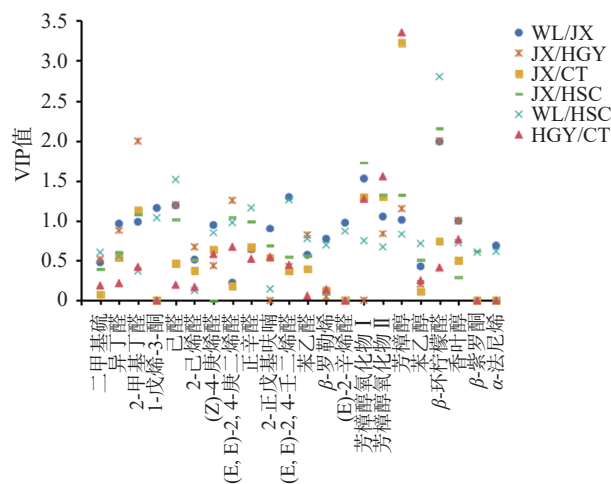


图3 组间 VIP 预测值分布散点图

Fig.3 VIP predictive scatter diagram between groups

WL 组与 JX 组组间 $R^2_{(\text{cum})}=0.971$, $Q^2_{(\text{cum})}=0.999$, 组间区分度高, VIP>1 的变量有: β -环柠檬醛、

芳樟醇氧化物 I、(E,E)-2,4-壬二烯醛、己醛、1-戊烯-3-酮、芳樟醇氧化物 II、芳樟醇、香叶醇,判断为金萱红茶和金萱乌龙茶的差异香气成分;JX 组与 HGY 组组间 $R^2_{(cum)}=0.999$, $Q^2_{(cum)}=0.999$, 组间区分度高, 2-甲基丁醛、 β -环柠檬醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、己醛、芳樟醇和香叶醇判断为金萱红茶和黄观音红茶的差异香气成分;JX 组与 CT 组组间 $R^2_{(cum)}=0.918$, $Q^2_{(cum)}=0.995$, 组间区分度高, 芳樟醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II 和 2-甲基丁醛判断为金萱红茶和传统红茶的差异香气成分;JX 组与 HSC 组组间 $R^2_{(cum)}=0.766$, $Q^2_{(cum)}=0.979$, 组间区分度一般, β -环柠檬醛、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II、芳樟醇、2-甲基丁醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛和己醛判断为金萱红茶和金萱红碎茶的差异香气成分;WL 组与 HSC 组组间 $R^2_{(cum)}=0.853$, $Q^2_{(cum)}=0.989$, 组间区分度较高, β -环柠檬醛、己醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、正辛醛和 1-戊烯-3-酮判断为金萱乌龙茶和黄观音红茶的差异香气成分;HGY 组与 CT 组组间 $R^2_{(cum)}=0.892$, $Q^2_{(cum)}=0.994$, 组间区分度较高, 芳樟醇、芳樟醇氧化物 II 和芳樟醇氧化物 I 判断为黄观音红茶和传统红茶的差异香气成分。

2.5 层次聚类分析

取 22 个关键及修饰性风味组分的 OAV 值进行热图分析(图 4), 颜色由红到绿表示气味活度值由高

到低, 可将香气成分分为五类, I 类包括二甲基硫(卷心菜味)、己醛(清香)、1-戊烯-3-酮(醚香)、 α -法尼烯(苹果香)、(E)-2-辛烯醛(黄瓜香)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(花果香)、 β -罗勒烯(草香、橙花油香)、正辛醛(玫瑰花、橙皮); II 类包含(Z)-4-庚烯醛(青草、奶油)、芳樟醇(甜嫩新鲜花香)、(E,E)-2,4-庚二烯醛(粗老气)、2-正戊基呋喃(蔬菜香); III 类包括异丁醛(清香)、2-甲基丁醛(烘烤香)、2-己烯醛(强烈果香、蔬菜香); IV 类包括芳樟醇氧化物 I(花香、甜香)、芳樟醇氧化物 II(木香)、香叶醇(甜玫瑰花香); V 类包括苯乙醛(甜花香)、 β -环柠檬醛(草药香)、 β -紫罗酮(木香)、苯乙醇(玫瑰花香、蜜香)。

金萱乌龙茶(WL 组)I 类表现突出, 金萱乌龙茶总体表现蔬菜香、花果香、烘焙香、草香等;传统红茶(CT 组)II 类香气物质表现突出, 香气特色为青草香、甜嫩新鲜花香、蔬菜香等, 符合类似传统滇红的香气特征;金萱红茶(JX 组)III、IV 类表现突出, 表现为强烈花果香、烘焙香、清香、木香;黄观音红茶(HGY 组)IV 类表现突出, 综合香气特色为甜玫瑰花香、木香等, 黄观音红茶与金萱红茶相比, 缺少 2-甲基丁醛带来的烘焙香;金萱红碎茶(HSC 组)V 类香气物质表现突出, 而这些成分在金萱红茶中却较为少见, 判断是在金萱红碎茶切碎过程中所产生的, 香气特色为甜花香、草药香、木香等。结合感官审评对香气的描述(表 5), 聚类分析结果与感官评价有一定契

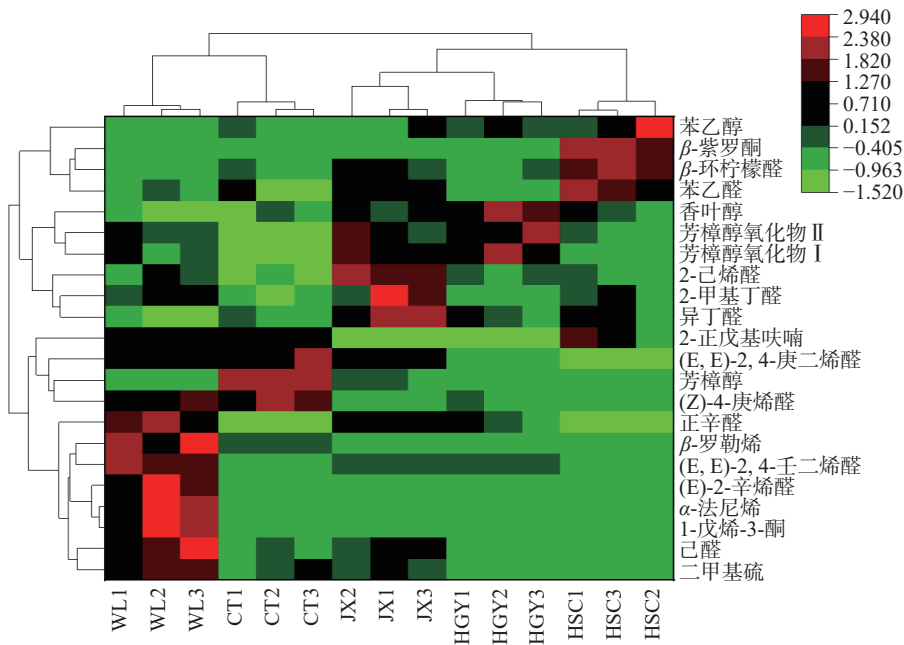


图 4 香气成分分布热图

Fig.4 Heat maps for distribution of key aroma components

表 5 感官与聚类评价对比

Table 5 Comparison between sensory quality evaluation and cluster evaluation

项目	WL组	JX组	HGY组	CT组	HSC组
感官综合评语	兰花香明显,有烘焙香,高扬	花果香明显,烘焙香	花香明显	浓甜香带花香	花香带青草气
聚类分析评价	蔬菜香、花果香、烘焙香、草香	强烈花果香、烘焙香、清香、木香	甜玫瑰花香、木香	青草香、甜嫩新鲜花香、蔬菜香	甜花香、草药香、木香

合度,可用于鉴定茶叶的特色香气物质和呈香特点。

3 讨论

3.1 乌龙茶树品种与传统红茶品种所制红茶香气比较

目前,以铁观音、金萱、梅占等乌龙茶品种鲜叶制成的红茶在感官品质上已达到优质红茶标准,且呈现出区别于传统红茶的高扬花香,很多研究者对其进行了香气评价:王自琴等^[28]对铁观音、黄桃进行改制红茶,萜烯指数分别为0.25、0.14,显著低于对照福鼎大白茶(0.46),感官表现为花果香明显高锐;粟本文等^[29]对金观音红茶进行香气主成分研究,得到了代表3种香型(兰花香型、奶花香型和岩花香型)香气特征的两组主成分;石渝凤等^[3]对比黄山群体种所制花香型红茶与传统工夫红茶,得到苯甲醛、香叶醇、水杨酸甲酯、 α -毕橙茄醇、香叶基丙酮、(E,E)-2,4-壬二烯醛等12种物质相对含量相差较大;聂枳宁^[30]通过茶叶“感官-化学关联分析”技术,得到25个共同构成红茶“花香型”的贡献成分,其中独有的香气贡献成分有 α -紫罗兰酮、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-正戊基呋喃、3,5-辛二烯-2-酮、苯乙醇、乙酸香叶酯、吡嗪、苯甲醛;银霞^[4]发现湖南小叶良种红茶特征性香气成分为苯乙醇、橙花醇、雪松醇、橙花醛、香叶酸,而乌龙茶品种红茶特征性香气成分为己酸叶醇酯、(E)- β -罗勒烯、月桂烯、 β -紫罗兰酮、壬醛、苯乙腈、吡嗪;王绍梅等^[31]发现花香型古树滇红茶是由花香为主,甜香为辅的香味氛围,OAV较高的物质为香叶醇、苯甲醇、 β -紫罗兰酮、芳樟醇、苯乙醛等;罗学平等^[15]运用青心乌龙品种制作红茶,所得主体香气成分有香叶醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇、 δ -杜松烯等24种,且香叶醇偏高,与本研究中金萱与黄观音品种红茶的结果类似。

本研究认为,茶树品种是决定花香型红茶呈香特色的主要影响因素之一,乌龙茶品种金萱、黄观音(JX、HGY组)与传统红茶品种(CT组)所制红茶在香气组成上存在显著差异,传统红茶关键风味组分为芳樟醇,乌龙茶品种花香型红茶关键风味组分为芳樟醇氧化物I、2-甲基丁醛、芳樟醇氧化物II、芳樟醇、 β -环柠檬醛;二者主要差异成分为芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、2-甲基丁醛;传统红茶品种所制红茶表现为浓甜香带花香,金萱和黄观音品种所制花香型红茶主要表现为花香明显。

3.2 乌龙茶树品种金萱所制多茶类香气比较

近年,研究者们尝试运用金萱等乌龙茶品种制作白茶^[32]、黄茶^[33]、红茶^[34]等多种茶类,并对其品质进行初步评价,推进了工艺总结和优化。冯红钰等^[35]发现金萱红碎茶含量较高的香气成分有正己醇、芳樟醇等,芳樟醇类含量变化较大,香叶醇在发酵阶段相对含量增加;庄明珠等^[34]评价金萱美人茶为花蜜香明显,主要香气成分为橙花醇、芳樟醇氧化物、苯乙醇、水杨酸甲酯等;黄绮婷等^[36]评价金萱乌龙茶相比于四季春乌龙的醇类、酯类化合物相对含

量高且种类丰富,使得金萱乌龙茶更具木香、药香和水果香调。

但鲜有对同批次金萱鲜叶制作多茶类的挥发性香气成分进行横向对比的研究,仅赖幸菲等^[37]分别对金萱三季鲜叶加工成绿茶、红茶、乌龙茶进行了GC-MS分析,结果表明金萱绿茶春、夏茶以醇类为主,秋茶以吡咯类及其衍生物为主,金萱红茶以醇类相对含量最高,金萱乌龙茶以吡嗪和反-橙花叔醇为主。本研究与上述研究在分析方法上有所不同,所得结果也有差异,主要结论为:金萱所制花香型红茶、红碎茶和乌龙茶在香气组成上存在显著差异。花香型红茶与乌龙茶主要差异成分为 β -环柠檬醛、芳樟醇氧化物I、(E,E)-2,4-壬二烯醛、己醛、1-戊烯-3-酮、芳樟醇氧化物II、芳樟醇、香叶醇;花香型红茶与红碎茶主要差异成分为 β -环柠檬醛、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇、2-甲基丁醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、己醛;乌龙茶与红碎茶主要差异成分为 β -环柠檬醛、己醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、正辛醛、1-戊烯-3-酮。花香型红茶的III类香气物质表现突出,乌龙茶的I类香气物质表现突出,而红碎茶的IV类香气物质表现突出。

3.3 OAV法优化分析对茶叶香气特征的客观判断

毛世红^[22]认为风味不是单纯的物理化学现象,依赖人体感官参与,必然会受到身体和心理等因素的影响,因此,就算输入风味物质一致,由于个体“风味图像”经验不同,对其的解释评价存在主观判断。本研究同组的重复样在密码感官审评中依然存在差异(表4),表明确实受到主观判断影响。谢关华等^[21]通过GC-MS、OAV结合化学计量学探究了梅占六大茶类香气形成的差异,使用GC-MS数据进行PCA和OPLS-DA分析,筛选出罗勒烯、(E)-橙花叔醇、 β -石竹烯等10种共有挥发性化合物作为区分各茶类的标志性化合物;马林龙等^[38]通过对6个茶树品系所制绿茶香气成分进行OAV,得到芳樟醇、癸醛、二甲基硫等9种关键成分,将GC-MS数据通过OPLS-DA得出19种差异成分。

而本研究与上述研究的不同之处在于:在进行化学计量学分析前先对GC-MS数据进行OAV筛选,将OAV<0.1的数据剔除,减少相对含量高但难以被人体感官察觉的物质干扰(如芳樟醇氧化物III、芳樟醇氧化物IV、苯甲醇、苯甲醛、甲基庚烯酮等),可很大程度增加分析结果可靠性,作者在之前对凌云白毫发酵茶的研究^[39]中运用了这种方法,取得不错的效果。通过OAV筛选数据后形成的OPLS-DA模型拟合度较高,通过VIP值>1找到关键差异成分,所得差异香气成分的描述与感官审评的香气评价吻合,说明OAV法优化分析对茶叶香气特征的客观判断具备参考价值。

目前OAV法依然存在局限性,一是OAV法是基于单一香气物质的感知阈值^[40]为评价指标,但经

对比发现不同文献间使用的阈值标准却存在较大差异^[19-24], 并无统一的定论, 本研究阈值只能选取使用较广泛、来源较权威的阈值数据进行探讨; 二是香气物质的呈香能力在同一个挥发体系中会相互影响, 表现出协同、掩蔽或变调作用, 如聂枞宁^[30] 在研究茶叶香气时发现在同样的 OAV 下, 花香型的香气成分(如 β -紫罗酮、芳樟醇、香叶醇及橙花叔醇等)易被其他香型的香气所掩蔽, 会干扰最后的判断。不同成分间的协同或抑制作用目前还无法进行有效预测, 因此还需后期进一步验证和经验总结。

4 结论

通过 OAV 法将本研究茶样 GC-MS 鉴定出的 54 种香气成分缩减为 22 个关键性及修饰性风味成分, 关键风味成分有 2-甲基丁醛(WL、JX)、芳樟醇氧化物 I(JX、HGY)、芳樟醇氧化物 II(JX、HGY)、芳樟醇(JX、CT)和 β -环柠檬醛(JX、HSC), 关键及修饰性风味成分共同决定了茶叶的香气特征。

传统品种红茶与乌龙茶品种所制花香型红茶差异香气成分为芳樟醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II 和 2-甲基丁醛, 同品种花香型红茶与乌龙茶的差异成分为 β -环柠檬醛、芳樟醇氧化物 I、(E,E)-2,4-壬二烯醛、己醛、1-戊烯-3-酮、芳樟醇氧化物 II、芳樟醇和香叶醇。

OAV 法处理 GC-MS 数据后结合化学计量学分析方法可实现对不同红茶香气的区分和聚类, 分析所得香气特征与感官评价相吻合, 该本试验结果可为明确花香型红茶挥发性物质差异以及优化挥发性成分分析方法提供参考依据。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 邱婷, 曹藩荣. 乌龙茶品种适制花香型红茶综述[J]. 广东茶业, 2021(6): 2-5. [QIU T, CAO P R. A review on the suitability of oolong tea varieties for producing floral aroma black tea[J]. Guangdong Tea Industry, 2021(6): 2-5.]
- [2] LIN J Z, TU Z, ZHU H K, et al. Effects of shaking and withering processes on the aroma qualities of black tea[J]. *Horticulturae*, 2022, 8(6): 549.
- [3] 石渝凤, 邱太妹, 杨绍兰, 等. 花香型红茶加工过程中香气成分变化分析[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 167-175. [SHI Y F, DI T M, YANG S L, et al. Changes in aroma components in the processing of flowery black tea[J]. Food Science, 2018, 39(8): 167-175.]
- [4] 银霞. 湖南红茶特征香气物质基础研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020. [YIN X. Basic research on the characteristic aroma components of hunan black[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2020.]
- [5] LEE J, CHAMBERS D H, CHAMBERS E, et al. Volatile aroma compounds in various brewed green teas[J]. *Molecules*, 2013, 18(8): 10024-10041.

- [6] ZHU J C, CHEN F, WANG L Y, et al. Comparison of aromatic volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(34): 7499-7510.
- [7] YANG D S, LEE K S, KAYS S, et al. Characterization and discrimination of premium-quality, waxy, and black-pigmented rice based on odor-active compounds[J]. *J Sci Food Agr*, 2010, 90(15): 2595-2601.
- [8] ZHU Y F, CHEN J, CHEN X J, et al. Use of relative odor activity value (ROAV) to link aroma profiles to volatile compounds: application to fresh and dried eel (*Muraenesox cinereus*) [J]. *Int J Food Prop*, 2020, 23(1): 2257-2270.
- [9] SUN W, JI H, ZHANG D, et al. Evaluation of aroma characteristics of dried shrimp (*Litopenaeus vannamei*) prepared by five different procedures[J]. *Foods*, 2022, 11(21).
- [10] 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. [CAO X L, ZHANG F, CHAI G B, et al. Analysis and reconstitution of characteristic aromas in Tie Guanyin tea based on sensory-oriented separation and its application in cigarette flavoring[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2021, 27(4): 10-19.]
- [11] 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 B, JIANG Q X, LIN S D, 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.]
- [12] QIU Z H, LIAO J M, CHEN J H, et al. The cultivar effect on the taste and aroma substances of hakka stir-fried green tea from Guangdong[J]. *Foods*, 2023, 12(10): 2067-2079.
- [13] 岳翠男, 秦丹丹, 李文金, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 鉴定浮梁红茶关键呈香物质[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 251-258. [YUE C N, QIN D D, LI W J, et al. Identification of key aroma components in Fuliang Black Tea based on HS-SPME-GCMS and OAV[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(9): 251-258.]
- [14] 刘青青, 曹晓念, 兰余, 等. 滇红和川红秋茶香气特征分析及成分比较[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(4): 117-122. [LIU Q Q, CAO X N, LAN Y, et al. Analysis of aroma characteristics and composition comparison of sichuan autumn Black Tea and Yunnan Autumn Black Tea[J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2022, 58(4): 117-122.]
- [15] 罗学平, 李丽霞, 练学燕, 等. SPME-GC-MS 联用法分析四川青心乌龙红茶香气成分[J]. 南方农业, 2021, 15(16): 7-11. [LUO X P, LI L X, LIAN X Y, et al. SPME-GC-MS analysis of aroma components in Sichuan Qingxin Oolong black tea[J]. *South China Agriculture*, 2021, 15(16): 7-11.]
- [16] 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. [GUO L, DU Z H, YAO L H, et al. Chemical characterization of the aroma of Tieguanyin Oolong tea and black tea[J]. *Food Science*, 2021, 42(10): 255-261.]
- [17] SWIEGERS J H, BARTOWSKY E J, HENSCHKE P A, et al. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour[J]. *Australian Journal of Grape & Wine Research*, 2005, 11(2): 139-173.
- [18] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in laoshan green teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfac-

- tometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC×GC-qMS)[J]. Food Chem, 2021, 339: 128–136.
- [19] 孙保国. 食用调香术[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2010. [SUN B G. The technology of food flavoring[M]. Third edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.]
- [20] VANGEMERT L J. Compilations of flavour threshold values in water and other media[M]. Second edition. Beijing: Science Press, 2015.
- [21] 谢关华, 陆安霞, 欧阳珂, 等. GC-MS结合化学计量学用于探究六大茶类香气形成的差异[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 260–270. [XIE G H, LU A X, OUYANG K, et al. Analysis of the aroma formation in six categories of teas by GC-MS combined with chemometrics[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(20): 260–270.]
- [22] 毛世红. 基于风味组学的工夫红茶品质分析与控制研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018. [MAO S H. Quality analysis and control of Congou Black Tea based on sensomics[D]. Chongqing: Southwest University, 2018.]
- [23] 冯智慧. 茶香的分子感官研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020. [FENG Z H. Molecular sensory studies on tea aroma[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020.]
- [24] 吴玉珍, 王洁琼, 余海涛, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 分析不同干燥方式菊花脑的挥发性物质差异[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 228–237. [WU Y Z, WANG J Q, YU H T, et al. Analysis of volatile components in *Chrysanthemum nankingense* leaves dried by different methods by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and calculation of odor activity value[J]. Food Science, 2023, 44(8): 228–237.]
- [25] TADAKAZU Takeo, YOU Xiaoqing, WANG Huaifu, et al. One speculation on the origin and dispersion of tea plant in china—one speculation based on the chemotaxonomy by using the content-ratio of terpen-alcohols found in tea aroma composition[J]. Journal of Tea Science, 1992(2): 81–86.
- [26] PANG X L, QIN Z H, ZHAO L, et al. Development of regression model to differentiate quality of black tea (Dianhong): Correlate aroma properties with instrumental data using multiple linear regression analysis[J]. Int J Food Sci Technol, 2012, 47(11): 2372–2379.
- [27] CAI T, WU H Z, QIN J L, et al. In vitro evaluation by PCA and AHP of potential antidiabetic properties of lactic acid bacteria isolated from traditional fermented food[J]. LWT, 2019, 155: 108455.
- [28] 王自琴, 唐茜, 陈玖琳, 等. 四川引进茶树品种茗科1号、铁观音、黄桃的红茶适制性与香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(9): 192–197. [WANG Z Q, TANG Q, CHEN J L, et al. Analysis of the suitability for making black tea and aroma components of black tea produced by Mingke1, Tieguan-yin, and Huangyan introduced to Sichuan[J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(9): 192–197.]
- [29] 粟本文, 黄怀生, 钟兴刚, 等. 湖南三种花香型特色工夫红茶主要香气成分分析[J]. 茶叶通讯, 2022, 49(2): 224–231. [SU B W, HUANG H S, ZHONG X G, et al. Quality analysis of three characteristic flower-scented Congou Black Tea in hunan province[J]. Journal of Tea Communication, 2022, 49(2): 224–231.]
- [30] 聂枫宁. 基于风味组学的茶叶香味与成分的映射关联评价研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2020. [NIE C N. Study on the mapping and correlation evaluation of sensory and chemical components of tea aroma and taste based on sensomics[D]. Yaan: Sichuan Agricultural University, 2020.]
- [31] 王绍梅, 宋文明, 冷燕, 等. 花香型古树滇红茶挥发物质气相色谱分析[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(4): 1010–1015. [WANG S M, SONG W M, LENG Y, et al. Gas chromatography analysis of volatile matter from Yunnan black tea with flower fragrance made from old trees[J]. Jiangsu J of Agr Sci, 2021, 37(4): 1010–1015.]
- [32] 刘萍萍, 黄茜, 庞霖, 等. 乌龙茶适制品种制作新工艺白茶品质对比及生化分析[J]. 茶叶, 2023, 49(3): 157–160. [LIU P P, HUANG H, PANG L, et al. Comparison of white teas made by new processing procedure using materials from Oolong tea cultivars[J]. Journal of Tea, 2023, 49(3): 157–160.]
- [33] 张龙雪, 元俊然, 陈新颖, 等. 鲜叶低温处理对黄茶品质的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(17): 122–131. [ZHANG L X, QI J R, CHEN X Y, et al. Effect of low temperature treatment of fresh tea leaves on the quality of yellow tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 122–131.]
- [34] 庄明珠, 李代胜, 涂育东, 等. 不同茶树品种制作美人茶的品质评价[J]. 热带作物学报, 2022, 43(5): 1076–1084. [ZHUANG M Z, LI D S, TU Y D, et al. Quality evaluation of beauty tea produced by different tea varieties[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2022, 43(5): 1076–1084.]
- [35] 冯红钰, 罗莲凤, 刘汉焱, 等. 花香型红碎茶加工过程中香气成分的动态变化[J]. 农业研究与应用, 2022, 35(5): 56–63. [FENG H Y, LUO L F, LIU H Y, et al. Dynamic changes in aroma components during the processing of floral aroma broken black tea[J]. Agricultural Research and Application, 2022, 35(5): 56–63.]
- [36] 黄绮婷, 李妙清, 李娜. TD-GC-MSD 法分析四季春与金萱挥发性香气成分[J]. 饮料工业, 2022, 25(2): 29–36. [HUANG Q T, LI M Q, LI N, et al. Volatile aroma components analysis of Si-jichun and Jinxuan oolong tea by TD-GC-MSD[J]. The Beverage Industry, 2022, 25(2): 29–36.]
- [37] 赖幸菲, 潘顺顺, 李裕南, 等. 不同季节和茶类的金萱品种茶叶香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(10): 62–68, 72. [LAI X F, PAN S S, LI Y N, et al. Analysis of aromatic components in Jinxuan tea of different kinds[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(10): 62–68, 72.]
- [38] 马林龙, 刘艳丽, 曹丹, 等. 湖北优良茶树品系绿茶香气成分分析[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 251–256. [MA L L, LIU Y L, CAO D, et al. Analysis of aroma components of green teas made from leaves of high-quality tea strains in Hubei province[J]. Food Science, 2019, 40(10): 251–256.]
- [39] 阳景阳, 梁光志, 李子平, 等. 基于气味活度值法的凌云白毫发酵茶香气特征分析[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 336–343. [YANG J Y, LIANG G Z, LI Z P, et al. Analysis of aroma characteristics of fermented Lingyun Baihao tea based on odor activity value[J]. Food Science, 2023, 44(14): 336–343.]
- [40] GREENBERG MICHAEL I, CURTIS JOHN A, VEARRIER D. The perception of odor is not a surrogate marker for chemical exposure: A review of factors influencing human odor perception[J]. Clinical Toxicology (Philadelphia, Pa.), 2013, 51(2): 70–76.