

基于GC-MS/GC-O的不同地区红茶特征香气及分子感官分析

郑芳玲, 甘诗雅, 赵蕾, 陈颖琦, 赵潇奕, 姜青, 邱桐, 张莹, 郑鹏程, 夏涛, 戴前颖*
(安徽农业大学茶与食品科技学院, 茶树生物学及资源利用国家重点实验室, 安徽 合肥 230036)

摘要: 为探究不同地区红茶特征香气差异, 采用固相萃取结合气相色谱-质谱联用技术、气相色谱-嗅闻联用技术, 并计算香气活度值 (odor activity value, OAV) 结合感官评价的相关性分析, 研究安徽省祁门红茶、湖北省宜昌红茶、云南省滇红和广东省英德红茶的特征香气的感官属性及化学基础。结果表明, 4 个地区红茶在花香、甜香、草药香等 7 种特征香气感官属性上存在差异, 并筛选出 24 种具有香气活性的关键差异化合物 ($P < 0.05$, $OAV > 1$)。香叶醇对红茶香气贡献度最高, 在祁红中 OAV 高达 16 581.33, 其次依次是宜红 (7 463.65)、滇红 (2 832.13) 和英红 (467.96)。偏最小二乘回归分析和 Pearson 相关性分析表明 β -紫罗酮、香叶醇和吲哚等化合物形成了祁红的花香和甜香, 叶醇、 α -松油醇等形成了滇红的果香和木质香, (Z)-呋喃型氧化芳樟醇、2-庚醇等形成了英红的草药香。在分子水平上, 阐明了 4 个地区红茶特征香气轮廓及物质基础。

关键词: 红茶香气; 差异挥发性化合物; 气相色谱-嗅闻仪联用技术; 香气活度值

Characteristic Aroma and Molecular Sensory Analysis of Black Teas from Different Regions by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Gas Chromatography-Olfactometry

ZHENG Fangling, GAN Shiya, ZHAO Lei, CHEN Yingqi, ZHAO Xiaoyi, JIANG Qing, QIU Tong, ZHANG Ying, ZHENG Pengcheng, XIA Tao, DAI Qianying*
(State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, School of Tea and Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: In order to investigate the differences in the characteristic aroma of black teas from different regions, the volatile aroma compounds of Keemun black tea, Yichang black tea, Dianhong black tea and Yingde black tea were identified by solid phase extraction (SPE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and were evaluated by gas chromatography-olfactory (GC-O). Odor activity value (OAV) calculation and correlation analysis between sensory aroma profile and key aroma-active compounds were performed to analyze the sensory attributes and chemical basis of the characteristic aroma of black tea. The results showed that the four black teas differed in the sensory attributes of seven aroma notes such as floral, sweet and herbal notes. Additionally, 24 differential key aroma compounds were identified ($P < 0.05$, $OAV > 1$). Geraniol contributed most to black tea aroma with the highest OAV in Keemun black tea (16 581.33), followed by Yichang black tea (7 463.65), Dianhong black tea (2 832.13) and Yingde black tea (467.96). Partial least squares (PLS) regression analysis and Pearson correlation analysis showed that β -ionone, geraniol and indole were responsible for the floral and sweet aroma of Keemun black tea, (Z)-3-hexenol and α -terpineol contributed to the fruity and woody aroma of Dianhong black tea, and 2-heptanol and (Z)-linalooloxide were responsible for the herbal aroma of Yingde black tea. In conclusion, this study has preliminarily clarified the characteristic aroma profiles of black tea from the four regions and their material basis at the molecular level.

Keywords: aroma of black tea; differential volatile compounds; gas chromatography-olfactory; odor activity value

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230110-073

中图分类号: TS272.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 24-0262-07

收稿日期: 2023-01-10

基金项目: 现代农业(茶)产业技术体系建设专项(CARS-19); “十四五”国家重点研发计划重点专项(2021YFD1601102)

第一作者简介: 郑芳玲(1998—)(ORCID: 0009-0009-1485-3745), 女, 硕士研究生, 研究方向为茶叶审评与检验。

E-mail: 827194201@qq.com

*通信作者简介: 戴前颖(1980—)(ORCID: 0000-0003-3258-1287), 女, 教授, 博士, 研究方向为茶叶审评与品质调控。

E-mail: daiqianying@ahau.edu.cn

引文格式:

郑芳玲, 甘诗雅, 赵蕾, 等. 基于GC-MS/GC-O的不同地区红茶特征香气及分子感官分析[J]. 食品科学, 2023, 44(24): 262-268. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230110-073. <http://www.spkx.net.cn>

ZHENG Fangling, GAN Shiya, ZHAO Lei, et al. Characteristic aroma and molecular sensory analysis of black teas from different regions by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. Food Science, 2023, 44(24): 262-268. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230110-073. <http://www.spkx.net.cn>

红茶是中国六大茶类之一^[1], 因为它独特和丰富的风味, 成为了全球范围最受欢迎的茶类, 占国际市场消费比例的80%以上^[2]。我国红茶产地较为广泛, 最有影响力的为安徽省祁门红茶^[3]、湖北省宜昌红茶^[4]、云南省滇红^[5]和广东省英红^[6]等, 其采用的鲜叶原料不同、制作参数不同以及气候土壤等^[7]存在差异, 造就了不同地区红茶特定的香气类型。

气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术和气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactory, GC-O)技术等香气研究方法被广泛应用于水果^[8-10]、酒类^[11-12]、粮食^[13-14]和茶叶^[15-16]的风味分析中。很多科研工作者展开了对不同产地红茶的感官属性差异及物质基础的研究, 如刘青青等^[17]使用顶空固相微萃取和GC-MS联用对滇红和川红香气成分进行分析, 结果表明香叶醇对两种红茶香气贡献最大; Niu Yunwei等^[18]结合顶空固相微萃取、溶剂辅助风味蒸发和GC-MS等方法分析出芳樟醇、香叶醇等39种化合物对金骏眉、祁红和滇红香气具有较高的香气贡献。Liu Panpan等^[19]通过GC-O检测出壬醛、癸醛、(E)-2-壬烯醛、 β -紫罗酮和1-辛烯-3-酮是不同地区珠茶香气的主要活性化合物。这些研究揭示了不同地区茶叶香气的化学基础, 但与各自香气感官属性之间的相关性^[20]尚未探明。

为探究不同地区的红茶香气在挥发性化合物和感官属性的相关性, 本研究使用固相萃取(solid phase extraction, SPE)结合GC-MS联用技术、GC-O联用技术, 并引入香气活度值(odor activity value, OAV)分析4个地区红茶的特征香气及挥发性化合物, 结合方差分析筛选出具有香气活性的关键差异化合物, 拟建立不同地区香气轮廓雷达图及特征感官属性与差异化合物的相关性网络图, 在分子水平上阐明不同地区红茶特征香气差异及化学基础。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

从安徽、湖北、云南和广东的主要红茶产区分别收取12个祁门红茶、13个宜红、11个滇红和12个英德红茶。所有红茶均为2020—2021年制作, 用铝箔袋密封存放于-20℃冰箱中。

C₇~C₄₀正构烷烃混合物(纯度99%)、癸酸乙酯(纯度99%) 美国Sigma-Aldrich公司; 甲基叔丁基醚(纯度99%) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 戊烷(纯度99%) 德国默克试剂公司; 甲醇(纯度99%) 美国天地公司。

1.2 仪器与设备

7890B-5977B GC-MS联用仪 美国安捷伦公司; 8890 GC-O系统(配有5977B质量选择检测器、Sniffer 9100嗅闻仪) 德国哲斯泰公司; Turbo Vap氮吹仪 瑞典Biotage公司; AR224CN电子分析天平(精确度0.000 1 g)、EX125DH分析天平(精确度0.000 001 g) 美国OHAUS公司; 超高速离心机 美国赛默飞公司。

1.3 方法

1.3.1 茶叶感官审评

由1名一级评茶师、4名高级评茶员组成评价小组, 根据GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》^[21], 对4种红茶的香气特征进行百分制审评。结合单项差别检验, 根据GB/T 39992—2021《感官分析方法学 平衡不完全区组设计》^[22]对各地红茶样品香气进行Friedman秩和分析。最终确定了每个地区具有当地红茶代表性香气的3个茶样, 祁红(KBT)、宜红(CBT)、滇红(DBT)和英红(YBT)典型茶样分别编号为KBT1~3、CBT1~3、DBT1~3和YBT1~3。

1.3.2 香气萃取

参考Feng Zhihui等^[23]的方法, 使用SPE法萃取茶汤香气。称取6 g茶, 加入300 mL沸水(纯水)冲泡5 min后, 滤出茶汤于500 mL锥形瓶中。冷却后转移至500 mL分液漏斗中, 加入60 mL甲基叔丁基醚和戊烷混合溶液I(1:4)充分振荡, 取静置分层后的透明有机层, 重复3次。在有机层溶液中加入无水硫酸钠充分干燥, 放置于氮吹仪中使用流速为0.5 L/min的温和氮气将萃取液浓缩至2 mL。用6 mL甲基叔丁基醚和戊烷混合溶液II(1:1)活化SPE柱(505374, 6 mL LC-Si, 500 mg吸附剂)后, 将2 mL浓缩液过柱, 并用10 mL混合溶液II进行洗脱, 收集溶液于10 mL氮吹小管中进行再次氮吹并浓缩至200 μ L, 保存于密封玻璃管中, 存放在-20℃冰箱。

1.3.3 GC-MS分析条件

GC条件: DB-5MS(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)

柱。升温程序为：50 ℃保持5 min，以5 ℃/min升至230 ℃，以10 ℃/min升至280 ℃保持10 min。高纯度氦气（99.999%）为载气，柱恒定流速1.2 mL/min，进样口温度250 ℃。进样方式：手动液体进样，进样量为1 μL，分流比为5:1。进样方式为手动液体进样。

MS条件：电子电离源，电子能量70 eV，质量扫描范围30~400 u，采集方式为Scan全扫描。

1.3.4 GC-O分析条件及嗅闻评价

色谱柱、进样方式、色谱条件、柱温箱升温程序、质谱检测条件和GC-MS分析条件相同，嗅闻仪传输线温度200 ℃，嗅闻口温度220 ℃。评价小组由4名（3女1男，年龄22~24岁）嗅闻员组成，在正式评价前均接受了至少半年的香气识别训练（每周1次，每次1 h）。评价小组对嗅闻到的气味进行描述和强度评分，评分采用5点标度（1=微弱、2=较弱、3=中等、4=较强、5=很强）。当有2名以上评价员在同一时间点嗅闻到相同气味时，认为该气味确实存在。每个气味的强度值为所有评价员嗅闻到的评分平均值。

1.3.5 挥发性化合物的定性及定量

定性：根据Xiao Mingji等^[24]的方法，根据C₇~C₄₀正构烷烃混合物在同一升温程序中谱图结果，计算样品各色谱峰保留指数，利用NIST 20. L谱库检索结果对挥发性物质进行定性。

定量：采用内标法定量。在300 mL茶汤中加入1 000 mg/kg的癸酸乙酯溶液10 μL作为内标，然后进行SPE萃取。通过比较各化合物的峰面积与内标物的峰面积，计算出各化合物的相对含量。

1.3.6 挥发性化合物的OAV计算

OAV计算公式如下：

$$OAV = \frac{C_i}{T_i}$$

式中：C_i为化合物在水中的含量/(μg/kg)；T_i为化合物在水中的阈值/(μg/kg)。

1.3.7 香气轮廓分析

GC-O嗅闻轮廓分析：参考Feng Tao等^[25]的方法，根据评价小组GC-O嗅闻红茶香气浓缩液时得出的气味属性和强度值，可以将气味属性总结分类为花香、甜香、果香、草药香、木质香、青气和脂肪味7种，将评价员对每个气味的评分的算数平均值进行加和，即为每种气味属性在GC-O中的香气强度。

感官香气轮廓验证分析：由GC-O评价小组对茶汤进行嗅闻，根据上述总结的7种气味属性对茶汤香气进行评分，评分标准同1.3.4节。每个气味属性的强度值为所有评价员嗅闻的评分平均值。

1.4 数据统计分析

各区域红茶挥发性化合物含量及气味强度值均采用平均值。使用IBM SPSS Statistics 26.0软件进行方差分析；使用Tbtools绘制热图；使用XLSTAT 2016软件进行偏小二

乘（partial least squares, PLS）回归分析；使用Cytoscape绘制网络图；使用Excel 2016绘制雷达图和柱状图。

2 结果与分析

2.1 茶叶感官审评

4种红茶的审评结果如表1所示。在外形上，祁红和宜红条索更紧细，英红和滇红条索紧结肥壮；在汤色上，4种红茶没有明显的差异；在滋味上，祁红滋味鲜甜醇和，宜红滋味与祁红较为相似，滇红和英红滋味较前两者较浓醇，有独特的大叶种风味。在香气上，祁红在4种茶样中香气最鲜甜，并带有花蜜香，香气细腻层次感丰富；宜红香气与祁红较相似，表现为甜香带花香，并有不同于祁红的轻微草药香；滇红香气表现为果甜香浓郁，有云南大叶种茶树的独特木质香和梅子香；英红香气表现为甜香浓郁，有类似草药的清凉感和大叶种木质香。在传统感官审评结果中，4个地区的红茶具有不同的风味特征，尤其在香气因子上表现更明显的差异。由中小叶种茶树制成的祁红和宜红在感官审评中整体感觉较相似，由大叶种茶树制成的滇红和英红也具有更相似的风味特征。

表1 祁红、宜红、滇红和英红样品审评结果

Table 1 Sensory evaluation of KBT, CBT, DBT and YBT

样品	外形	汤色	滋味	香气	香气评分
KBT1	条索紧细有锋苗，金毫显露，乌润，匀齐	红亮，有金圈	鲜醇甜	鲜甜香带花香	94
KBT2	条索紧细有锋苗，金毫显露，乌润，匀齐	红亮，有金圈	甜醇较鲜	鲜甜香带花香	93.5
KBT3	条索紧细有锋苗，金毫显露，乌润，匀齐	红亮，有金圈	甜醇较鲜	鲜甜香带花香	93.5
CBT1	条索较紧细略带锋苗，显金毫，乌润，匀齐	红亮	甜醇较鲜	甜香带花香	92
CBT2	条索较紧细，显金毫，乌润，较匀齐	红亮	甜醇较鲜	甜香带花香	92
CBT3	条索较紧细，显金毫，乌润，较匀齐	红亮	甜醇	甜香带花香	91.5
DBT1	条索紧结肥壮，显金毫，乌较润，匀齐	红亮，有金圈	甜醇较浓	甜香浓郁	92
DBT2	条索紧结肥壮，显金毫，乌较润，较匀齐	红亮	甜醇较浓	甜香浓郁	91.5
DBT3	条索紧结肥壮，显金毫，乌较润，较匀齐	红亮	甜醇较浓	甜香浓郁	91
YBT1	条索紧结肥壮，显金毫，乌较润，较匀齐	红亮	甜醇较浓	甜香，有清凉感	93
YBT2	条索紧结肥壮，显金毫，乌较润，较匀齐	红亮	甜醇较浓	甜香，有清凉感	92
YBT3	条索紧结肥壮，显金毫，乌润，较匀齐	红亮	甜醇较浓	甜香，有清凉感	92

2.2 基于SPE-GC-MS分析不同地区红茶的挥发性化合物

利用SPE萃取茶汤中得香气成分，通过GC-MS对萃取的香气浓缩液进行定性和定量分析。在4个地区的红茶典型香气样品中共检测出191种挥发性化合物，在祁红、宜红、滇红和英红中分别检测到120、107、91种和73种挥发性化合物。祁红的挥发性化合物总含量为13 065.131 μg/kg，宜红的挥发性化合物总含量为9 188.539 μg/kg，滇红的挥发性化合物总含量为6 847.051 μg/kg，英红挥发性化合物总含量为5 186.974 μg/kg。由此可见，祁红和宜红的挥发性化合物种类及总含量远高于滇红和英红。祁红中化合物种类和含量均为最高，是英红的挥发性化合物含量2倍以上。

由图1可知，4个地区红茶样品在挥发性化合物组成上有明显的差别，但醇类、酸类、杂环类化合物和醛类在4个地区红茶香气化合物中占比均较高，其中，醇、醛和酯类化合物在以往报道中亦是红茶中重要的香

气类别^[26], 具有低阈值、香气怡人^[26]的特点。醇类挥发性化合物在所有茶样中含量均为最高; 酸类挥发性化合物在祁红、宜红和滇红中含量较高, 但在英红里仅占10.41%。杂环类挥发性化合物包括含氧类化合物和含氮类化合物, 在滇红中含量占比较高, 其次是英红、祁红和宜红。醛类挥发性化合物在祁红、宜红和滇红占比相似, 但在英红中高达21.89%。酯类化合物在宜红和滇红中含量较高, 分别占它们挥发性化合物总量的9.75%和8.41%, 在英红中含量较低, 占比3.74%。另外还检测到酮类(1.04%~5.86%)、苯环衍生物(2.13%~5.16%)和烯炔类化合物(0.14%~1.8%)在红茶中少量存在。含硫化合物仅在宜红中检测到二甲基硫, 占宜红挥发性化合物总量的0.01%。

在检测到的191个挥发性化合物中, 通过方差分析发现167个化合物在4种红茶中含量差异显著($P < 0.05$), 这些差异化合物可能是4种红茶香气感官属性存在差异的原因。

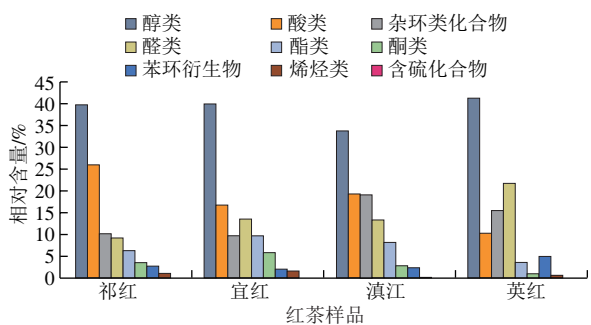


图1 4个地区红茶的挥发性化合物种类相对含量

Fig. 1 Relative contents of volatile compounds in black tea from four regions

2.3 基于GC-O分析红茶关键差异挥发性物质

评价小组进行GC-O分析, 并进行气味描述和强度评分。分别在祁红、宜红、滇红和英红中嗅闻到35、33、32种和32种香气活性化合物, 其含量分布热图如图2所示。图中48种化合物在4种红茶中含量存在一定的差异, 祁红和宜红的香气活性化合物种类及含量比滇红和英红更丰富。基于这些化合物的聚类, 英红和滇红更为相似; 宜红介于祁红和大叶种的英红和滇红之间; 祁红在聚类中与其他3类红茶差别较大。

查询上述48种化合物的阈值并计算其OAV, 共筛选出24种化合物的OAV > 1, 对4个地区红茶特征香气属性的表征有重要贡献(表2)。具有花香属性的香叶醇OAV在4种红茶中均最高, 其中在祁红中OAV高达16 581.33, 其次依次是宜红(7 463.65)、滇红(2 832.13)和英红(467.96), 它对各茶类香气品质起着重要作用。祁红中OAV > 100的为气味描述为甜香的 γ -癸内酯(168.85)和草药香的水杨酸甲酯(165.82); 在宜红中OAV > 100的化合物为气味描述为甜香的月桂酸甲酯(383.01); 在滇红

中OAV > 100的化合物为气味描述为青气的叶醇(245.39)和水杨酸甲酯(182.17); 在英红中OAV > 100的化合物为叶醇(137.54)。10 < OAV < 100的化合物, 在祁红中有6种, 为 β -紫罗酮、苯乙醇、蒎烯、萘、3,6-亚壬基-1-醇和 δ -癸内酯; 在宜红中有8种, 为水杨酸甲酯、苯乙醇、蒎烯、萘、(E,Z)-3,6-壬二烯醇、 δ -癸内酯、(E)-3-己烯醇和(Z)-呋喃型氧化芳樟醇; 在滇红中有8种, 为苯乙醇、蒎烯、(E,Z)-3,6-壬二烯醇、芳樟醇、 δ -癸内酯、(Z)-呋喃型氧化芳樟醇、叶醇和(E,E)-2,6-壬二烯醛; 在英红中有7种, 为水杨酸甲酯、 γ -癸内酯、苯乙醇、萘、芳樟醇、(E)-3-己烯醇和(Z)-呋喃型氧化芳樟醇。

以上24种关键香气活性化合物在不同地区红茶样品中分布情况不同, 在祁红、宜红、滇红和英红中分别有15、15、15种和14种关键香气活性化合物, 且同一化合物在不同地区红茶中OAV不同。正是这些关键香气活性化合物的差异, 造成不同地区红茶特征香气的感官差异。



图2 4个地区红茶的差异化化合物含量分布热图

Fig. 2 Heatmap of content distribution of differential volatile compounds in black tea from four regions

表2 24种关键活性化合物OAV及嗅闻香气属性
Table 2 OAV and aroma attributes of 24 key aroma-active compounds

编号	CAS号	关键活性化合物	阈值 ^[27] (mg/kg)	OAV				香气属性
				祁红	宜红	滇红	英红	
V1	000106-24-1	香叶醇	0.003	16 581.33	7 463.65	2 832.13	467.96	花香
V2	000119-36-8	水杨酸甲酯	0.040	165.82	99.28	182.17	18.99	草药香
V3	000706-14-9	γ -癸内酯	0.003	168.85	—	—	61.52	甜香
V4	014901-07-6	β -紫罗酮	0.008	66.42	—	—	—	花香
V5	000060-12-8	苯乙醇	0.390	62.47	39.28	18.09	10.84	花香、甜香
V6	007785-70-8	蒎烯	0.005	46.13	35.64	40.56	—	草药香
V7	000091-20-3	萘	0.006	35.70	42.10	—	20.71	脂肪味
V8	056805-23-3	(<i>E,Z</i>)-3,6-壬二烯醇	0.003	27.15	63.27	17.38	—	脂肪味
V9	000100-51-6	苯甲醇	2.546	9.36	4.20	1.73	1.68	花香
V10	000091-64-5	香豆素	0.250	7.18	8.55	—	—	甜香
V11	000120-72-9	吲哚	0.040	4.76	—	—	—	甜香、花香
V12	000078-70-6	芳樟醇	1.082	4.73	4.55	11.50	16.24	木质香
V13	000705-86-2	δ -癸内酯	0.051	18.08	18.53	20.37	—	果香
V14	000121-33-5	香兰素	0.210	2.03	—	4.66	4.52	甜香
V15	000106-25-2	橙花醇	0.680	1.60	1.44	—	—	果香
V16	000111-82-0	月桂酸甲酯	0.002	—	383.01	—	—	甜香
V17	000928-97-2	(<i>E</i>)-3-己烯醇	0.110	—	55.55	—	16.26	青气
V18	005989-33-3	(<i>Z</i>)-呋喃型氧化芳樟醇	0.100	—	51.99	33.31	38.49	甜香
V19	000096-76-4	2,4-二叔丁基苯酚	0.500	—	1.19	—	—	花香
V20	000928-96-1	叶醇	0.013	—	—	245.39	137.54	青气
V21	017587-33-6	(<i>E,E</i>)-2,6-壬二烯醛	0.001	—	—	29.98	—	果香
V22	000543-49-7	2-庚醇	0.065	—	—	5.64	9.78	草药香
V23	006728-26-3	(<i>E</i>)-2-己烯醛	0.429	—	—	4.70	3.76	木质香、青气
V24	000098-55-5	α -松油醇	0.330	—	—	2.03	1.66	花香

注：—未检出。

2.4 基于GC-O建立不同地区红茶特征香气感官轮廓

将24种关键活性化合物按照评价员嗅闻到的气味属性(花香、甜香、果香、草药香、木质香、青气和脂肪味)和同类气味的平均强度值总和制成雷达图,结果如图3蓝色线所示。评价员根据以上气味属性对茶汤进行嗅闻评分,每个气味属性的强度值取所有评价员的评分平均值,结果如图3红色线所示。由图3可知,4个地区红茶在GC-O中得到的嗅闻轮廓与茶汤感官嗅闻轮廓基本相似,且与传统茶叶感官审评中的香气类型一致。祁红具有最强的花香属性和甜香属性;宜红花香强度仅次于祁红,同时表现较强的果香属性;滇红表现出最强的果香和木质香属性,甜香属性最弱;英红表现出最强的草药香和青气属性,较强的甜香属性。两种嗅闻轮廓图在草药香和木质香两种气味属性的强度表现出较大的差异,可能是由于在嗅闻茶汤时各化合物气味之间具有复杂的交互效应^[28]。如有研究^[29]发现 β -大马酮可以加强肉桂酸乙酯的果香,也可以减弱2-甲氧基-3-异丁基吡嗪的草药味。在红茶香气的研究中,关键香气化合物之间的交互效应仍有待进一步研究。

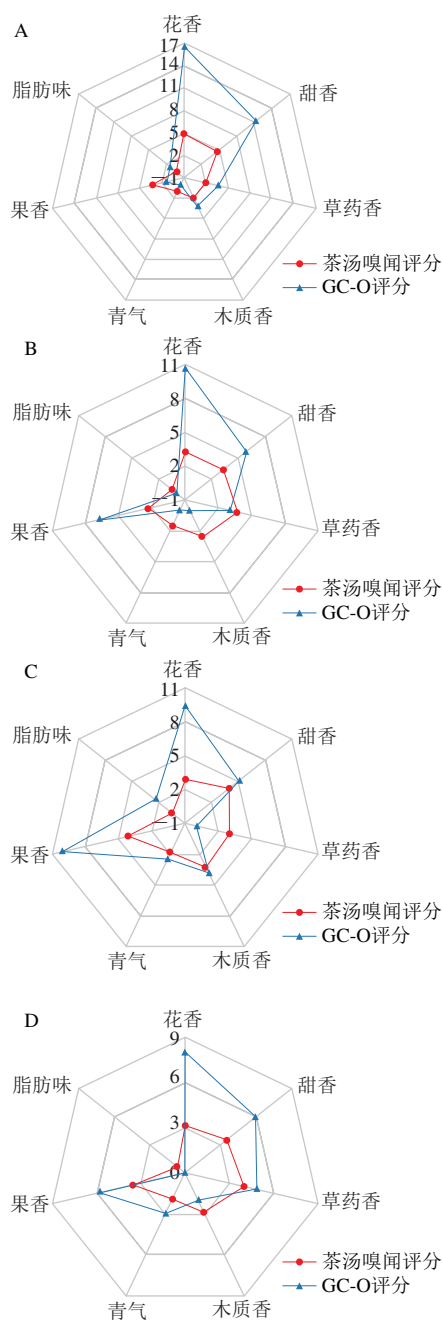


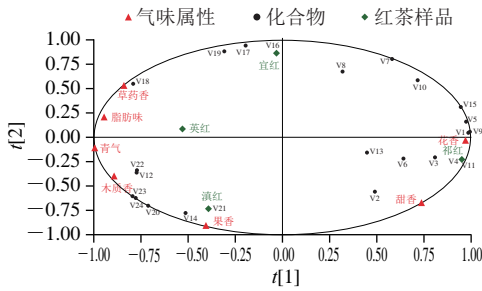
图3 祁红(A)、宜红(B)、滇红(C)和英红(D)特征香气轮廓雷达图

Fig. 3 Radar maps of characteristic aroma profiles of KBT (A), CBT (B), DBT (C) and YBT (D)

2.5 不同地区红茶特征香气轮廓与关键活性化合物的相关性分析

为进一步探究4种红茶的香气感官差异形成与关键活性化合物之间的相关性,通过2.4节感官轮廓中各香气属性强度与24种关键活性化合物含量进行PLS回归分析和Pearson相关性分析。采用PLS回归分析确定感官属性(y 变量, $n=7$)与挥发性化合物(x 变量, $n=24$)之间的关系,结果如图4所示。4个地区的红茶分布在不同的

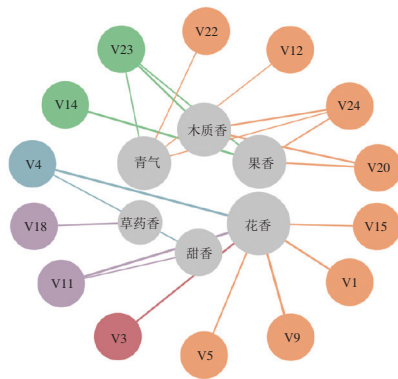
象限,各自与不同的特征香气感官属性和关键差异挥发性化合物存在相关性,可以直观分析该地区红茶区别于其他红茶的特征香气属性,如祁红与花香和甜香具有高相关性;宜红与草药香具有较高的相关性;英红与草药香、木质香和果香等具有高相关性;滇红与果香和木质香等具有较高相关性。



V1~V24为表2中化合物编号。下同。

图4 基于感官属性评分和关键活性化合物的PLS分析

Fig. 4 PLS analysis of sensory attribute scores and key aroma-active compounds



内圈灰色点代表气味属性;外圈点颜色表示不同化合物类别;线条越粗表明相关性越大。

图5 基于Pearson相关系数 ($\rho > 0.8$) 的4个地区红茶特征香气属性和关键活性化合物的相关性网络图

Fig. 5 Correlation network between sensory attributes and key aroma-active compounds of black teas from four regions based on Pearson correlation coefficients ($\rho > 0.8$)

利用相关性网络图进一步直观探究感官属性和关键活性化合物的相关性,选取较高Pearson相关系数 ($\rho > 0.8$),在7个感官属性和24种关键活性化合物中最终确定了最为关键的6个感官属性和14种化合物绘制了相关性网络图,如图5所示。香叶醇、 γ -癸内酯、 β -紫罗酮、苯乙醇、苯甲醇、吲哚和橙花醇参与形成了花香,这些化合物大都被报道为花香,虽然 γ -癸内酯被报道为桃子、椰子味,但也在具有高扬花香的乌龙茶黄金桂中被大量检测到,可能通过与对其他化合物的相互作用,间接参与花香属性的呈现^[30]。香兰素、叶醇、(E)-2-己烯醛和 α -松油醇参与形成了果香;叶醇、(E)-2-己烯醛

和 α -松油醇参与形成了木质香等。值得注意的是,单一化合物参与了一种或多种香气属性的形成,如呈青草气的叶醇同时参与果香和木质香的形成;呈柑橘和花香的 α -松油醇参与果香、青气和木质香的形成,并且 α -松油醇是橙汁和月桂叶等的主要香气成分^[31-32];吲哚同时参与花香和甜香的形成,它对花香属性的贡献在大多数花香型乌龙茶中得到了广泛验证^[33],但本实验首次发现吲哚也参与了甜香的形成。总之,这14种关键活性化合物是形成4个地区红茶特征香气差异的主要原因。

3 结论

红茶香气成分中,醇类、醛类、酸类和杂环类挥发性化合物是红茶香气的主要组成类别。但在不同地区的红茶中,同一类别化合物在含量上具有明显的差别,可能是由于茶树种类、种植环境与气候的差别影响。本研究通过SPE-GC-MS、GC-O结合感官评价分析4个地区红茶特征香气的感官属性及化学基础差异,计算OAV筛选出形成感官差异的关键活性化合物,并结合相关性分析,在分子水平上,阐明了4个地区红茶特征香气轮廓及物质基础。

实验发现祁红的挥发性化合物含量远高于滇红和英红,可能是造成祁红“高香”的主要原因。结合方差分析和GC-O,筛选出24种关键活性化合物 ($P < 0.05$, $OAV > 1$)是形成4个地区红茶香气差异的关键。已被报道过是红茶关键香气化合物的香叶醇,在本研究4个地区红茶中都具有最高的OAV,其在祁红中最高(16 581.33),英红中最低(467.96)。水杨酸甲酯、苯乙醇、苯甲醇和芳樟醇也有较高的OAV,但在4个地区红茶样品中OAV也各不相同,由此造就了各地区红茶特征香气轮廓的不同。

本实验基于评价员对GC-O和茶汤的嗅闻评分,以花香、甜香、果香、草药香、木质香、青气和脂肪味建立了4个地区红茶特征香气轮廓,与茶汤嗅闻结果和传统感官审评结果一致。PLS回归分析和Pearson相关性分析表明花香与7种关键活性化合物具有高相关性,分别为香叶醇、 γ -癸内酯、 β -紫罗酮、苯乙醇、苯甲醇、吲哚和橙花醇。果香与4种关键活性化合物具有高相关性,分别为香兰素、叶醇、(E)-2-己烯醛和 α -松油醇。青气与4种关键活性化合物具有高相关性,分别为芳樟醇、2-庚醇、(E)-2-己烯醛和 α -松油醇。甜香、草药香、木质香分别与2、1、4种关键活性化合物具有高相关性。这些关键活性化合物在4个地区红茶样品中组分不同、含量不同,从而形成了4个地区红茶特征香气的差异,为科学描述不同产地红茶香气感官属性及化学基础提供了一定的理论支持。

参考文献:

- [1] 夏涛. 制茶学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2016: 9-14.
- [2] 许咏梅, 施云峰. 中国红茶出口国际市场的竞争力比较分析: 中国与斯里兰卡、印度、肯尼亚、印度尼西亚等国的比较[J]. 茶叶, 2018, 44(4): 183-186.
- [3] 戴前颖, 叶颖君, 李明迦, 等. 定量描述分析法和Flash Profile法在祁门红茶香气评价中的应用[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 224-231. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20201125-252.
- [4] 王银诚, 袁海波, 李佳, 等. 基于不同冲泡条件宜红工夫茶滋味品质评价[J]. 食品工业科技, 2017, 38(12): 65-71; 76. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2017.12.012.
- [5] 陈佳瑜, 袁海波, 沈帅, 等. 基于智能感官多源信息融合技术的滇红工夫茶汤综合感官品质评价[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 294-301. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211028-32.
- [6] 黄华林, 乔小燕, 李波, 等. 萎凋方式对黄化英红九号红茶品质的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 26-30; 66. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2018.10.005.
- [7] XU Y M, QIAO F B, HUANG J K. Black tea markets worldwide: are they integrated?[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2022, 21(2): 552-565. DOI:10.1016/s2095-3119(21)63850-9.
- [8] 任二芳, 李建强, 黄燕婷, 等. 不同采收成熟度沃柑制汁品质评价与分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(8): 61-70. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022060263.
- [9] 檀业维, 刘帅民, 冯春梅, 等. 不同成熟度‘桂热82号’芒果加工成原味果干前后关键香气成分变化[J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 316-322. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022030408.
- [10] 颀锐, 徐国前, 张振文. 不同新梢密度‘赤霞珠’葡萄果实品质的差异性分析[J]. 食品科学, 2023, 44(10): 317-323. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220714-150.
- [11] 尹蓉, 张倩茹, 王俊宇, 等. 13个品种红枣发酵酒的品质差异分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(5): 277-284. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022040306.
- [12] 王铁儒, 郭丽, 马曼, 等. SPME-GC-MS与电子鼻结合分析不同酵母混菌发酵猕猴桃酒的挥发性香气物质[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 119-128. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021010133.
- [13] 刘斌善, 魏晓明, 邵丹青, 等. GC-MS/O结合香气活性值表征烧麦中关键香气成分及其贮存过程中的变化情况[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 268-276. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220728-315.
- [14] HUANG Y L, WAN J W, WANG Z L, et al. Variation of volatile compounds and corresponding aroma profiles in chinese steamed bread by various yeast species fermented at different times[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(12): 3795-3806. DOI:10.1021/acs.jafc.2c00550.
- [15] 王辉强, 肖梦暄, 安琪, 等. 光和机械损伤胁迫对采后茶鲜叶香气品质的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2022, 51(2): 162-170. DOI:10.13323/j.cnki.j.fafu(nat.sci.).2022.02.003.
- [16] 江俞蓉, 刘思彤, 高静, 等. 六安瓜片拉老火“起霜”的形成机制及其对茶叶品质的影响[J]. 茶叶科学, 2018, 38(5): 487-495. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2018.05.006.
- [17] 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.
- [18] NIU Y W, MA Y W, XIAO Z B, et al. Characterization of the key aroma compounds of three kinds of Chinese representative black tea and elucidation of the perceptual interactions of methyl salicylate and floral odorants[J]. Molecules, 2022, 27(5): 1631. DOI:10.3390/molecules27051631.
- [19] LIU P P, ZHENG P C, GONG Z M, et al. Comparing characteristic aroma components of bead-shaped green teas from different regions using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry combined with chemometrics[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(9): 1703-1714. DOI:10.1007/s00217-020-03514-y.
- [20] HE Y X, LIU Z P, QIAN M, et al. Unraveling the chemosensory characteristics of strong-aroma type Baijiu from different regions using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and descriptive sensory analysis[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127335. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127335.
- [21] 国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 4-5.
- [22] 国家标准化管理委员会. 感官分析 方法学 平衡不完全区组设计: GB/T 39992—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 5.
- [23] FENG Z H, LI Y F, LI M, et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes[J]. Food Chemistry, 2019, 285: 347-354. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.174.
- [24] XIAO M J, ZHENG F L, XIAO M X, et al. Contribution of aroma-active compounds to the aroma of Lu'an Guapian tea[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2022, 37(2): 83-95. DOI:10.1002/ffj.3688.
- [25] FENG T, SUN J Q, WANG K, et al. Variation in volatile compounds of raw pu-erh tea upon steeping process by gas chromatography-ion mobility spectrometry and characterization of the aroma-active compounds in tea infusion using gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(42): 13741-13753. DOI:10.1021/acs.jafc.2c04342.
- [26] SCHIEBERLE P, OFNER S, GROSCHE W. Evaluation of potent odorants in cucumbers (*Cucumis sativus*) and muskmelons (*Cucumis melo*) by aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Food Science, 1990, 55(1): 193-195. DOI:10.1111/j.1365-2621.1990.tb06050.x.
- [27] VAN GEMERT L J. Odour thresholds[M]. Second edition. The Netherlands: Published by Oliemans Punter & Partners BV.
- [28] 文彦. 形成葡萄酒香气特征的关键香气成分及其呈香机制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013: 41-42.
- [29] PINEAU B, BARBE J C, VAN LEEUWEN C, et al. Which impact for β -damascenone on red wines aroma?[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(10): 4103-4108. DOI:10.1021/jf070120r.
- [30] 吕世懂, 吴远双, 姜玉芳, 等. 不同产区乌龙茶香气特征及差异分析[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 146-153. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201402027.
- [31] 苗红林, 翁新楚. 月桂叶香气成分的初步分析[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2009, 15(3): 326-330.
- [32] 潘见, 王海翔, 谢慧明, 等. 超高压处理对鲜榨橙汁中主要香气成分的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(5): 239-243.
- [33] 钟秋生, 朱荫, 林郑和, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱鉴定春闰乌龙茶香气成分[J]. 茶叶学报, 2020, 61(2): 45-65.