

基于SBSE-GC-O-MS技术的3个代表性乌龙茶品种关键香气成分分析

黄慧清, 郑玉成, 胡清财, 吴晴阳, 杨云, 欧晓西, 赵梦莹, 孙云*
(福建农林大学园艺学院, 茶学福建省高校重点实验室, 福建 福州 350002)

摘要: 为探究3个代表性乌龙茶品种关键香气成分, 采用搅拌棒吸附萃取结合气相色谱-嗅闻-质谱 (gas chromatography-olfactory-mass spectrometry, GC-O-MS) 联用技术对黄旦、铁观音、金观音3个代表性乌龙茶品种关键香气成分进行鉴定和描述, 结合香气活性值 (odor activity value, OAV)、香气特征影响值和感官审评进行对比分析。感官审评表明, 3个品种乌龙茶各表现出明显的品种特征香气, 黄旦花香显, 略带奶香, 铁观音花香浓郁, 金观音具甜果香, 略带木质香。结合OAV及GC-O-MS鉴定结果表明, 香叶醇、植醇、茉莉酸甲酯、反式-橙花叔醇、2-壬酮、苯乙醇等物质是黄旦的关键香气成分, 赋予黄旦花香清高、奶香显的香气特征; 铁观音中的芳樟醇、3,5-辛二烯-2-酮、氧化芳樟醇、顺式茉莉酮、脱氢芳樟醇、 α -松油醇等物质呈多元性的花香, 与其品种特征香气密切相关; 金观音中的关键香气成分包括芳樟醇、藏花醛、香叶基丙酮、顺式茉莉酮、异丁子香酚等物质, 是形成其甜果香与木质香品种特征香气的关键物质。

关键词: 乌龙茶; 香气; 搅拌棒吸附萃取; 气相色谱-嗅闻-质谱; 香气活性值

Analysis of Key Aroma Components of Three Representative Oolong Tea Varieties by Stir Bar Sorptive Extraction Combined with Gas Chromatography-Olfactory-Mass Spectrometry

HUANG Huiqing, ZHENG Yucheng, HU Qingcai, WU Qingyang, YANG Yun, OU Xiaoxi, ZHAO Mengying, SUN Yun*
(Key Laboratory of Tea Science of Fujian Universities, College of Horticulture,
Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-olfactory-mass spectrometry (GC-O-MS) was used to identify and describe the key aroma components of three representative oolong tea varieties, Huangdan, Tieguanyin and Jinguanyin. Comparative analysis was conducted in terms of odor activity value (OAV), aroma character impact (ACI) value and sensory evaluation. The sensory evaluation showed that each variety showed obvious aroma characteristics. Huangdan oolong tea had an obvious floral aroma as well as a slight milky aroma. Tieguanyin oolong tea had a strong floral aroma. Jinguanyin oolong tea had a sweet fruity aroma as well as a slight woody aroma. According to the results of OAV and GC-O-MS analysis, geraniol, phytol, methyl jasmonate, *trans*-nerol tertiary alcohol, 2-nonone, and phenyl ethanol were identified as key aroma components in Huangdan oolong tea, which provided it with clean and high floral aroma and obvious milky aroma characteristics. In Tieguanyin oolong tea, linalool, 3,5-octylodiene-2-one, linalool oxide, *cis*-jasmonone, dehydrolinalool, and α -terpineol showed diverse floral aromas, which were closely related to the characteristic aroma of Tieguanyin oolong tea. The key aroma components identified in Jinguanyin oolong tea included linalool, canalaldehyde, geranyl acetone, *cis*-jasmonone and isoeugenol, which were responsible for the characteristic sweet floral and woody aromas of Jinguanyin oolong tea.

Keywords: oolong tea; aroma; stir bar sorptive extraction; gas chromatography-olfactory-mass spectrometry; odor activity value
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230519-185

中图分类号: TS272

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 01-0101-08

收稿日期: 2023-05-19

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-19); 福建农林大学茶产业链科技创新与服务体系建设项目 (K1520005A06); 福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金项目 (FJZTF01)

第一作者简介: 黄慧清 (1999—) (ORCID: 0000-0002-7204-3953), 女, 硕士研究生, 研究方向为茶叶加工与品质。

E-mail: hhq9959@163.com

*通信作者简介: 孙云 (1964—) (ORCID: 0000-0002-3074-3468), 女, 教授, 博士, 研究方向为茶叶加工与品质。

E-mail: sunyun1125@126.com

引文格式:

黄慧清, 郑玉成, 胡清财, 等. 基于SBSE-GC-O-MS技术的3个代表性乌龙茶品种关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2024, 45(1): 101-108. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230519-185. <http://www.spkx.net.cn>

HUANG Huiqing, ZHENG Yucheng, HU Qingcai, et al. Analysis of key aroma components of three representative oolong tea varieties by stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-olfactory-mass spectrometry[J]. Food Science, 2024, 45(1): 101-108. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230519-185. <http://www.spkx.net.cn>

乌龙茶因其独特的花果香气, 深受消费者青睐^[1]。闽南乌龙茶是乌龙茶的重要类型, 主要包括铁观音、黄旦、金观音、佛手等几大品种^[2]。最具代表性的黄旦与铁观音以香高而闻名^[3], 作为乌龙茶类茶树育种的核心种质, 杂交产生了许多早生优质品种, 包括金观音、黄观音、金牡丹、瑞香等^[4]。其中金观音不仅继承了亲本黄旦与铁观音的优良品质特点, 同时也形成了独特的风味特征, 成为福建省推广面积最大的乌龙茶新品种^[5]。

香气作为评定乌龙茶品质的重要因子, 由关键香气成分决定^[6]。搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)技术是一种采用浸没方式与样品直接接触吸附挥发性成分的萃取技术^[7], 由于SBSE搅拌棒上涂层吸附量是固相微萃取的50~250倍, 因此, 其富集倍数较固相微萃取高。此外, 相较于溶剂辅助风味蒸发法的低回收率、同时蒸馏萃取的化合物降解、超临界二氧化碳萃取的高应用成本、减压蒸馏萃取法的低回收率及高试样量, SBSE方法还具有灵敏度较高、检测限低、重现性好等技术优势, 且不使用有机溶剂, 有利于环境保护^[8]。目前气味研究多使用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术, 但GC-MS仅能测定食品香气成分的组成和含量, 无法确定产生香气的关键化合物, 而气相色谱-嗅觉(gas chromatography-olfactometry, GC-O)测定技术对鉴别特征香气化合物及其香气强度和作用大小均非常有效^[9]。GC-O技术在精密仪器分析的基础上融入了人类敏锐的感官评价, 与GC-MS技术相结合能更精准、更系统地确定挥发性成分对食品整体风味的贡献, 已应用于食品、烟草、香精香料以及环境监测等多个领域, 近年来, 也逐渐应用于茶叶香气物质的检测^[10-12]。

Wang Mengqi等^[13]采用SBSE-GC-O-MS技术、香气活性值(odor activity value, OAV)法及初步香气重组实验对龙井茶的关键特征香气进行探究, 鉴定出14种关键香气成分, 包括2-甲基丁醛、庚醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇等挥发性成分。Huang Wenjing等^[14]采用GC-MS联用技术、感官组学技术分析祁门红茶自然萎凋、日光

萎凋和热风萎凋的香气成分。结果显示, 共有11种香气活性化合物OAV>1(香叶醇、(Z)-4-庚烯醛、1-辛烯-3-醇、(E)- β -紫罗兰酮等物质), 芳樟醇和香叶醇在使用日光萎凋时产生较高的花香和果香, 而3-甲硫基丙醛在使用热风萎凋时产生强烈的烤香。Wang Bei等^[15]采用溶剂辅助风味蒸发法提取普洱熟茶中的挥发性成分, 并采用GC-MS和GC-O进行分析, 鉴定了普洱熟茶的58种主要挥发性成分和24种香气活性物质, 甲氧基苯基化合物对普洱熟茶的独特风味起着至关重要的作用。Ershad等^[16]通过比较同时蒸馏萃取和固相微萃取在GC-MS和GC-O分离金萱乌龙茶风味物质的效果。结果显示: 使用GC-MS鉴定的挥发物的数量在固相微萃取中低于同时蒸馏萃取。固相微萃取共鉴定出59种挥发物和41种香气活性化合物。2种方法分离的挥发物组成差异较大, 但提供了互补信息。Wang Jiatong等^[17]采用SBSE-GC-O-MS技术对‘柑橘白茶’和‘福鼎大白’的特征香气进行测定, 共鉴定出99种关键香气物质, 其中有22种化合物的OAV大于1, 被认为是关键香气的重要贡献者, 其中柠檬烯和反式 β -紫罗兰酮尤为突出。目前, 利用GC-O-MS技术探究茶叶香气特征的研究愈来愈多, 但将GC-O-MS技术应用于不同代表性乌龙茶品种关键特征香气的研究仍然较少。

本研究通过SBSE-GC-O-MS技术对黄旦、铁观音、金观音3个品种乌龙茶关键香气成分及特征进行测定, 并采用OAV、香气特征影响(aroma character impact, ACI)值, 以及感官审评进行对比分析, 旨在鉴定和比较黄旦、铁观音、金观音3个代表性品种乌龙茶的香气特征, 为乌龙茶品种选育、稳定茶叶品质提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄旦、铁观音、金观音3个乌龙茶样品取自福建农林大学安溪茶学院, 选取无病虫害、大小均匀的春季鲜叶原料, 以开面三四叶为采摘标准, 通过图1所示的闽南乌龙茶加工工艺加工成乌龙茶, 每个季节样品设置3个重复样。



图1 3个品种乌龙茶加工工艺

Fig. 1 Flow chart for the processing of three varieties of oolong tea

$C_6 \sim C_{33}$ 正构烷烃(色谱纯) 美国Supelco公司;
2-壬醇 美国Sigma公司; 氯化钠 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

7890A/5975C GC-MS联用仪 美国安捷伦科技公司; MPS Robotic Pro多功能自动进样系统、CIS4大体积冷阱进样口和TDU2热脱附、ODP4嗅闻仪、吸附搅拌子(聚二甲基硅氧烷, 0.10 mm×10 mm) 德国Gerstel公司。

1.3 方法

1.3.1 感官审评方法

依据GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》^[18], 由5名接受过专业培训并在茶学相关领域学习或工作两年以上的感官审评员对3个代表性品种乌龙茶样品的品质进行审评, 记录评分和评语, 最终得分为5位审评员评分的平均分。

1.3.2 SBSE方法

参照Wu Qingyang等^[19]的方法。分别取1.0 g乌龙茶, 加入50 mL 100 °C沸水冲泡。冷却至室温后, 取15.0 mL茶汤于20 mL顶空瓶, 加入4.5 g氯化钠、40 μL 24 μg/mL 2-壬醇溶液(内标), 放入磁力吸附搅拌子以1 200 r/min的转速在25 °C萃取60 min。完成萃取后取出磁力吸附搅拌子, 用超纯水冲洗干净, 并用干净的无尘纸巾擦拭干净, 放入TDU2热脱附的小管, 运行序列, 进行热脱附。

1.3.3 GC-O-MS条件

GC-O条件: 色谱柱: 安捷伦HP-Innowax (60 m×0.25 mm, 0.25 μm) 惰性毛细管柱; 升温程序: 40 °C保持2 min, 以5 °C/min升至250 °C, 保持20 min; 载气(He, 纯度99.999%以上)流速1.8 mL/min; 进样口类型: 大体积冷进样口, 温度-30~250 °C, 15 °C/s; 不分流。热脱附温度: 25~250 °C, 100 °C/min, 不分流, 传输线温度: 260 °C; 进样分流比为1:1; 载气为高纯度氮气。

MS条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 传输线温度250 °C; 离子源温度230 °C; 四极杆温度150 °C。扫描范围 m/z 33~400。电磁容量1 258 V。

嗅闻分析小组由5位受过专业训练的成员组成。气味强度以“1~4”表示, “1”表示弱, “2”表示适中, “3”表示较强, “4”表示强, 最终结果由至少2位小组成员在同一时间阶段嗅闻到相似的气味感官描述及强度决定。

1.3.4 OAV及ACI的计算

OAV及ACI分别根据公式(1)及(2)计算:

$$OAV = \frac{C_x}{OT_x} \quad (1)$$

$$ACI/\% = \frac{O_x}{\sum_n O_n} \times 100 \quad (2)$$

式中: C_x 为挥发性成分 x 的质量浓度/(μg/L); OT_x 为挥发性成分 x 在水中的香气阈值/(μg/L)^[20]; O_x 为挥发性成分 x 的OAV; $\sum_n O_n$ 为所有关键挥发性成分的OAV之和。

1.4 数据分析

定性分析: 采用NIST20谱库进行检索比对, 结合保留指数(retention index, RI)进行定性, 筛选匹配度大于80的化合物, 同时将 $C_6 \sim C_{33}$ 正构烷烃混合物单独进样, 升温程序和GC-MS检测条件一致, 计算各挥发物的RI, 并与文献中的RI值进行比对。

定量分析: 以2-壬醇为内标, 根据内标物的浓度、样品中各组分的峰面积与内标峰面积的比值, 计算样品中各组分含量。

单因素分析和显著性分析利用SPSS 26.0软件; 计算和图表制作通过Excel、Graphpad Prism 7.0软件进行; 并利用SIMCA 14.1软件进行偏最小二乘判别分析。

2 结果与分析

2.1 3个代表性品种乌龙茶感官审评分析

根据本研究目的对3个代表性品种乌龙茶黄旦、铁观音、金观音进行感官审评, 最终审评结果如表1所示。黄旦乌龙茶综合得分为93.17分、铁观音为93.09分、金观音为91.50分。3个品种乌龙茶均表现出优质乌龙茶的特点, 并各具特色, 黄旦乌龙茶花香显, 略带奶香, 滋味清醇鲜爽; 铁观音滋味醇厚鲜爽, 花香浓郁; 金观音具甜果香, 略带木质香, 滋味鲜醇回甘。

表1 3个品种乌龙茶感官审评结果

Table 1 Criteria for sensory evaluation of three varieties of oolong tea

样品	外形 (20%)		汤色 (5%)		香气 (30%)		滋味 (35%)		叶底 (10%)		综合得分
	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
黄旦	紧结匀整, 黄绿油润	93.65	浅黄明亮	90.53	花香显, 略带奶香	93.69	清醇鲜爽	92.68	软亮, 有余香	93.71	93.17
铁观音	紧结重实, 砂绿油润	92.67	浅金黄, 清澈	91.92	花香浓郁、持久	92.84	醇厚鲜爽, 音韵显	93.73	肥厚、软亮	93.05	93.09
金观音	紧结, 黄绿尚润	90.89	金黄明亮	92.46	甜果香, 略带木质香	90.28	鲜醇回甘	92.41	软亮, 匀整	92.67	91.50

2.2 3个代表性品种乌龙茶主要挥发性成分分析

通过SBSE-GC-MS对每个茶样中的挥发性成分进行提取和分析, 从3个品种乌龙茶中共鉴别出124种已知化合物。通过偏最小二乘判别分析对不同品种茶样进行两两判别分析, 以变量重要性投影值大于1以及 $P < 0.05$ 为筛选条件^[21], 共筛选出57种主要特征挥发性成分如表2所示。

黄旦、铁观音、金观音3个品种乌龙茶挥发性成分基本一致, 包括醇类13种、醛类8种、酮类15种、酯类13种、含氮化合物6种、酚类2种。结合图2可知, 酯类化合物的相对含量在3个品种中占据首位, 达到42.53%~46.55%, 黄旦、铁观音显著高于金观音; 其次是含氮化合物, 黄旦的相对含量最高, 达到37.00%, 显著高于铁观音(32.82%)与金观音(33.06%); 而铁观音与金观音的酮类物质相对含量为12.17%、13.30%, 明显高于黄旦(7.42%); 黄旦与金观音的醇类化合物相对含量为7.86%、7.54%, 显著高于铁观音(6.56%); 3个品种醛类物质相对含量无显著差异, 分别为1.41%、1.40%、1.41%; 黄旦与铁观音的酚类物质相对含量分别为0.20%、0.51%, 显著低于金观音(2.16%)。

3个品种乌龙茶中, 芳樟醇、脱氢芳樟醇、香叶醇、苯乙醇、2-壬酮、顺式茉莉酮、(5Z)-3,4-二甲基-5-戊亚基-2(5H)-呋喃酮、 δ -癸内酯、茉莉内酯、茉莉酸甲酯、二氢猕猴桃内酯、苯乙腈、吡啶相对含量及质量浓度较高。其中黄旦乌龙茶的2-壬酮、(5Z)-3,4-二甲基-5-戊亚基-2(5H)-呋喃酮、茉莉酸甲酯、苯乙腈、吡啶的相对含量高于铁观音及金观音, 这些物质带有花果香、甜香、奶香等香气; 铁观音乌龙茶中的芳樟醇、脱氢芳樟醇、顺式茉莉酮、茉莉内酯相对含量高于黄旦与金观音, 这些均属花果香型化合物; 金观音乌龙茶中的香叶醇、 δ -癸内酯、二氢猕猴桃内酯的相对含量较其他两个品种乌龙茶相对含量高, 这些物质呈现出花香、果香、木质香的香型特点。

表2 3个品种乌龙茶主要特征挥发性成分

Table 2 Major characteristic volatile components of three varieties of oolong tea

序号	挥发性成分	保留时间/min	CAS编号	相对含量/%			质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		
				黄旦	铁观音	金观音	黄旦	铁观音	金观音
醇类									
1	1-戊烯-3-醇	13.639	616-25-1	0.10	0.07	0.04	3.18	2.75	1.60
2	戊醇	16.014	71-41-0	0.20	0.12	0.14	6.31	2.75	3.36
3	1-辛烯-3-醇	21.307	3391-86-4	0.31	0.17	0.21	5.67	4.66	4.55
4	氧化芳樟醇	21.326	1365-19-1	0.33	0.63	0.58	10.77	19.80	13.23
5	芳樟醇	23.765	78-70-6	0.53	1.02	0.68	15.95	25.91	20.94
6	辛醇	24.040	111-87-5	0.22	0.14	0.23	7.60	3.79	5.51
7	脱氢芳樟醇	25.367	20053-88-7	0.90	1.67	1.17	26.76	44.91	28.74
8	α -松油醇	27.505	10482-56-1	0.01	0.06	0.03	0.20	2.08	1.12
9	香叶醇	30.694	106-24-1	3.09	1.80	3.11	89.98	53.28	92.25
10	苯甲醇	31.479	100-51-6	0.18	0.13	0.33	6.83	4.45	7.16
11	苯乙醇	32.251	1960-12-8	0.95	0.57	0.62	40.97	18.49	13.66
12	反式-橙花叔醇	34.630	40716-66-3	0.56	0.18	0.32	12.31	4.70	10.32
13	植醇	45.288	150-86-7	0.47	0.00	0.08	21.24	0.00	17.04
醛类									
1	己醛	11.275	66-25-1	0.24	0.14	0.24	7.93	4.66	7.07
2	E-2-己烯醛	15.241	6728-26-3	0.04	0.05	0.12	1.73	1.58	2.22
3	2E,4E-庚二烯醛	22.789	43133/5	0.46	0.41	0.29	17.93	11.24	7.56
4	苯甲醛	23.599	100-52-7	0.45	0.52	0.32	13.93	13.22	7.78
5	β -环柠檬醛	25.929	432-25-7	0.10	0.11	0.11	3.71	3.43	2.36
6	苯乙醛	26.510	122-78-1	0.02	0.02	0.00	2.55	0.49	0.36
7	藏红花醛	26.521	116-26-7	0.08	0.13	0.26	2.03	3.86	6.73
8	4-乙氧基苯甲醛	34.464	10031-82-0	0.02	0.00	0.06	0.51	0.58	1.30
酮类									
1	4-甲基-3-戊烯-2-酮	12.813	141-79-7	0.06	0.10	0.10	1.92	3.20	2.99
2	2-庚酮	14.069	110-43-0	0.07	0.05	0.22	2.21	1.47	4.25
3	2-壬酮	19.897	821-55-6	1.47	0.87	1.30	58.84	28.31	37.78
4	3-辛烯-2-酮	20.444	1669-44-9	0.04	0.02	0.11	1.37	0.43	2.89
5	3,5-辛二烯-2-酮	23.358	30086-02-3	0.28	0.33	0.49	10.43	11.61	8.71
6	6-甲基-5-庚烯-2-酮	18.476	110-93-0	0.54	0.53	0.70	22.91	16.25	15.89
7	香叶基丙酮	31.041	3796-70-1	0.04	0.04	0.07	0.80	0.94	1.46
8	β -紫罗酮	32.971	79-77-6	0.13	0.08	0.15	4.03	1.92	3.26
9	顺式茉莉酮	33.152	488-10-8	2.28	6.75	6.33	84.54	199.54	148.66
10	5,6-环氧- β -紫罗酮	34.114	38274-01-0	0.44	0.77	0.96	14.10	18.27	28.99
11	(5Z)-3,4-二甲基-5-戊亚基-2(5H)-呋喃酮	37.254	774-64-1	1.40	1.09	1.29	52.30	31.25	34.55
12	5-戊基-2-呋喃酮	37.872	104-61-0	0.33	0.12	0.42	9.78	3.65	9.97
13	茶螺酮	37.94	19377-59-4	0.07	0.90	0.70	2.44	24.34	20.24
14	苯甲酮	43.045	41295-28-7	0.10	0.05	0.17	3.64	1.59	5.00
15	香豆素	42.819	91-64-5	0.17	0.45	0.28	7.08	12.44	7.73
酯类									
1	γ -己内酯	27.995	695-06-7	0.09	0.08	0.13	3.17	2.08	3.76
2	水杨酸甲酯	29.567	119-36-8	0.46	0.55	0.37	15.84	16.05	8.44
3	2-乙酸苯乙酯	30.250	103-45-7	0.05	0.10	0.07	1.48	2.74	1.57
4	γ -丙位辛内酯	32.651	104-50-7	0.01	0.01	0.00	0.47	0.31	0.26

续表2

序号	挥发性成分	保留时间/min	CAS编号	相对含量/%			质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		
				黄旦	铁观音	金观音	黄旦	铁观音	金观音
5	γ -壬内酯	34.902	104-61-0	0.20	0.29	0.23	7.22	8.47	7.34
6	δ -癸内酯	38.136	705-86-2	1.42	1.56	4.24	51.63	52.32	114.02
7	茉莉内酯	39.531	25524-95-2	33.02	41.30	30.40	1145.41	1161.00	959.79
8	茉莉酸甲酯	41.337	1211-29-6	8.86	1.33	3.16	302.58	38.63	81.07
9	邻苯二甲酸二乙酯	41.062	84-66-2	0.14	0.31	0.94	7.13	8.41	9.83
10	二氢猕猴桃内酯	41.209	17092-92-1	1.57	0.77	2.61	58.80	22.96	67.83
11	邻苯二甲酸二异丁酯	43.799	84-69-5	0.11	0.24	0.29	3.36	5.78	7.36
12	苯甲酸苄酯	45.454	120-51-4	0.14	0.00	0.04	4.58	0.15	0.90
13	邻氨基苯甲酸甲酯	38.706	134-20-3	0.04	0.00	0.04	0.01	0.00	0.97
含氮化合物									
1	茶吡啶	25.688	2167-14-8	0.18	0.14	0.35	6.59	4.31	8.53
2	3-戊基吡啶	27.708	6177-84-0	0.00	0.01	0.05	0.00	0.45	0.89
3	苯乙腈	32.753	140-29-4	1.97	1.06	1.88	65.48	31.73	53.32
4	2-硝基乙苯	36.538	612-22-6	0.81	1.31	1.71	27.44	33.89	34.18
5	N,N-二乙基-甲苯酰胺	39.712	1696-17-9	0.18	0.22	0.32	6.61	5.82	7.89
6	吡啶	42.302	120-72-9	33.86	30.07	28.75	1324.70	844.40	1469.20
酚类									
1	2,4-二叔丁基苯酚	39.576	96-76-4	0.04	0.08	0.07	1.17	2.13	2.47
2	异丁子香酚	40.568	97-54-1	0.17	0.42	2.09	11.04	14.52	63.04

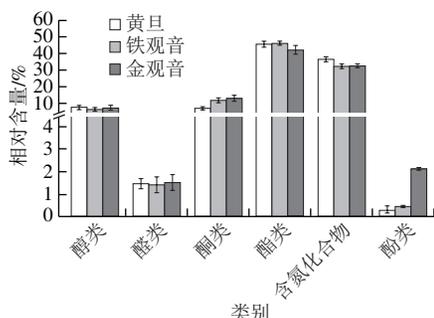


图2 3个品种乌龙茶挥发性成分类型及含量

Fig. 2 Types and contents of major characteristic volatile components in three varieties of oolong tea

2.3 3个代表性品种乌龙茶香气成分OAV对比分析

OAV是结合香气成分的含量和气味阈值，对各香气成分在样品的香气贡献进行综合评价的方法，而其香气贡献程度可通过ACI值比较^[22]。通常认为OAV>1的香气成分对茶叶香气形成有贡献，OAV>10，则对茶叶香气形成有显著影响^[23-24]。查阅相关文献中香气成分在水中的阈值计算出各香气成分的OAV，并记录所描述香气成分的香气特征。3个品种共鉴定出14种OAV>1的香气成分，结果如表3所示，黄旦、铁观音、金观音乌龙茶中OAV>1的香气成分分别有14、11、12种。

在黄旦乌龙茶中茉莉酸甲酯(OAV=100.86, ACI=33.38%)对黄旦整体香气贡献最大，其次为芳樟醇(OAV=72.52, ACI=24.00%)、植醇(OAV=33.19, ACI=10.99%)、吡啶(OAV=33.12, ACI=10.96%)，这些物质均具有花香特征，而3,5-辛二烯-2-酮(OAV=20.86)、顺式茉莉酮(OAV=12.08)、香叶醇(OAV=12.00)是黄旦具有奶香特性的主要

来源。在铁观音乌龙茶中，芳樟醇(OAV=117.77, ACI=51.33%)、3,5-辛二烯-2-酮(OAV=23.22, ACI=10.12%)、顺式茉莉酮(OAV=28.51, ACI=12.42%)、茉莉酸甲酯(OAV=12.88, ACI=5.61%)及吡啶(OAV=21.11, ACI=9.20%)对铁观音整体香气贡献最大，这些物质具花香、果香。金观音乌龙茶中芳樟醇、植醇、顺式茉莉酮、茉莉酸甲酯、吡啶的OAV分别为95.18、26.62、21.24、27.02、36.73，是金观音呈香的主要贡献者。

3个品种乌龙茶有较多共有的关键香气化合物，如芳樟醇、香叶醇、藏花醛、3,5-辛二烯-2-酮、顺式茉莉酮、茉莉酸甲酯、吡啶等，但由于各关键香气成分的OAV及ACI值不同，使得黄旦、铁观音、金观音的香气表现出不同的特征。黄旦中的茉莉酸甲酯、香叶醇、植醇、反式-橙花叔醇的OAV较铁观音与金观音高，使黄旦不仅花香显，同时具有独特的奶香；铁观音中芳樟醇、3,5-辛二烯-2-酮、顺式茉莉酮具较高的OAV及ACI值，表现出花香浓郁的特征，这与苗爱清^[25]、荣波^[26]等的研究中铁观音的芳樟醇、顺式茉莉酮等物质含量高于其他乌龙茶的结果一致。金观音中藏花醛、香叶基丙酮、异丁子香酚的OAV及ACI值均高于黄旦与铁观音，使得金观音有独特的木质香及甜果香。3个品种表现出的香气特征与感官审评一致。

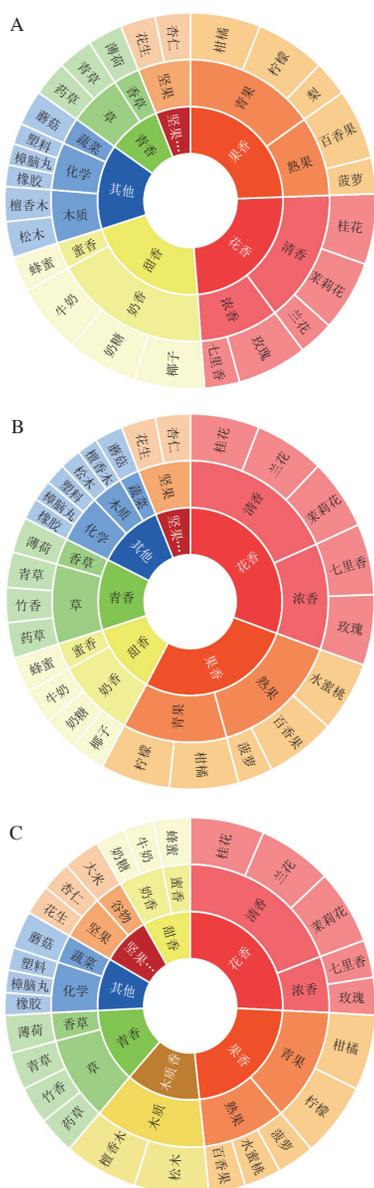
表3 3个品种乌龙茶关键香气成分OAV>1的化合物及其ACI值
Table 3 ACI values and odor characteristics of key aroma components with OAV > 1 in three varieties of oolong tea

序号	关键香气成分	阈值/($\mu\text{g/L}$)	OAV			ACI/%			气味特征
			黄旦	铁观音	金观音	黄旦	铁观音	金观音	
1	1-辛烯-3-醇	1 ^[27]	5.67	4.66	4.55	1.88	2.03	1.70	花香、蘑菇
2	芳樟醇	0.22 ^[27]	72.52	117.77	95.18	24.00	51.33	35.57	花香、果香
3	香叶醇	7.5 ^[27]	12.00	7.10	12.30	3.97	3.10	4.60	甜香、玫瑰花香、蜜香
4	反式-橙花叔醇	10 ^[28]	1.23	0.47	1.03	0.41	0.20	0.39	甜香、花果香
5	植醇	0.64 ^[29]	33.19	0.00	26.62	10.99	0.00	9.95	花香
6	β -环柠檬醛	3 ^[30]	1.24	1.14	0.79	0.41	0.50	0.29	甜香、果香、清香
7	藏花醛	0.7 ^[27]	2.90	5.52	9.61	0.96	2.41	3.59	木质香
8	3,5-辛二烯-2-酮	0.5 ^[30]	20.86	23.22	17.43	6.90	10.12	6.51	花香、果香
9	香叶基丙酮	0.186 ^[31]	4.28	5.08	7.86	1.42	2.21	2.94	甜香、花香、果香
10	顺式茉莉酮	7 ^[27]	12.08	28.51	21.24	4.00	12.42	7.94	花香、甜香
11	茉莉酸甲酯	3 ^[28]	100.86	12.88	27.02	33.38	5.61	10.10	茉莉花香
12	苯乙腈	60 ^[23]	1.09	0.53	0.89	0.36	0.23	0.33	腌制、辛辣
13	吡啶	40 ^[27]	33.12	21.11	36.73	10.96	9.20	13.73	樟脑丸(高浓度)、花香(低浓度)
14	异丁子香酚	10 ^[33]	1.10	1.45	6.30	0.37	0.63	2.36	花香、香草

2.4 3个代表性品种乌龙茶香气成分GC-O-MS对比分析

茶叶中香气成分众多，但在感官贡献中起到主要作用的仅占极少部分，因此，在感官中具有呈香性质的挥发性化合物被称为关键香气成分或活性香气成分^[34]。挥发性化合物含量的高低并不能说明其对香气贡献度的大小，关键香气成分还需要结合GC-O-MS结果进一步分析^[35]。通过GC-O-MS检测分析3个不同品种乌龙茶关

键香气化合物, 所嗅闻到香气成分的气味特征及强度如图3和表4所示。



A.黄旦; B.铁观音; C.金观音。

图3 3个品种乌龙茶嗅闻香气旭日图

Fig. 3 Sunburst charts of the aroma characteristics of three varieties of oolong tea

如图3所示, 3个品种嗅闻到的香型分为花香、果香、甜香、青香等, 香气种类众多。黄旦的嗅闻香型以花香、果香、甜香为主; 铁观音以花香、果香为主; 金观音则以花香、果香、木质香较为显著。黄旦的关键香气成分以醇类、酯类、含氮化合物为主, 主要包括2-壬酮、1-辛烯-3-醇、藏花醛、香叶醇、苯乙醇、苯乙腈、反式-橙花叔醇、茉莉内酯、茉莉酸甲酯、吡嗪、植醇, 贡献了花香、果香及奶香。铁观音的关键香气成分主要

为醇类、酮类、酯类等, 包括1-辛烯-3-醇、3,5-辛二烯-2-酮、芳樟醇、藏花醛、顺式茉莉酮、茉莉内酯、吡嗪, 以花香、果香为主。金观音的关键香气成分以醇类、醛类、酮类为主, 包括1-辛烯-3-醇、藏花醛、香叶醇、香叶基丙酮、顺式茉莉酮、吡嗪, 嗅闻特征表现为花香、果香、甜香、木质香。

香气强度的比较中, 黄旦中2-壬酮、香叶醇、苯乙醇、苯乙腈、植醇气味强度均为4, 高于铁观音与金观音。铁观音中芳樟醇、氧化芳樟醇、3,5-辛二烯-2-酮、脱氢芳樟醇、 α -松油醇等具有花果香的化合物的气味强度较黄旦与金观音高。金观音中则以香叶基丙酮、5,6-环氧- β -紫罗兰酮、 δ -癸内酯气味强度较高。

表4 3个品种乌龙茶GC-O-MS分析结果

Table 4 Results of GC-O-MS analysis of three varieties of oolong tea

序号	保留时间/min	香气成分	气味特征	气味强度		
				黄旦	铁观音	金观音
1	11.275	己醛	青草气味	2	1	—
2	14.068	2-庚酮	果香、梨	2	—	2
3	15.237	2E-己烯醛	竹香	—	—	1
4	18.472	6-甲基-5-庚烯-2-酮	清香、果香	2	2	1
5	19.908	2-壬酮	果香	4	2	3
6	21.311	1-辛烯-3-醇	蘑菇	4	4	4
7	21.326	氧化芳樟醇	花香	2	3	2
8	21.993	2E,4Z-庚二烯醛	青草气	3	2	3
9	23.365	3,5-辛二烯-2-酮	人参味、果香	2	4	1
10	23.769	芳樟醇	花香、甜香	3	4	3
11	25.345	脱氢芳樟醇	花香	2	3	2
12	25.929	β -环柠檬醛	凉香、柠檬	3	3	2
13	26.544	藏花醛	木质香、花香	4	4	4
14	27.505	α -松油醇	樟脑味、丁香味	1	3	2
15	27.987	γ -己内酯	药草香、焦糖香	2	1	2
16	29.556	水杨酸甲酯	冬青油、薄荷	3	3	2
17	30.709	香叶醇	甜香、玫瑰花香、蜜香	4	2	4
18	31.022	香叶基丙酮	清新花香、甜香	3	3	4
19	31.479	苯甲醇	果香	2	2	2
20	32.274	苯乙醇	花香、奶香	4	2	2
21	32.745	苯乙腈	塑料、中药味	4	2	3
22	33.258	顺式茉莉酮	茉莉花香、果香、甜香	3	4	4
23	34.110	5,6-环氧- β -紫罗兰酮	果香	2	2	3
24	34.630	反式-橙花叔醇	花香	4	2	3
25	34.883	γ -壬内酯	甜香、奶香、椰子香	3	3	3
26	36.538	1-硝基-2-乙苯	药草味	2	3	3
27	37.122	γ -癸内酯	奶香	2	1	2
28	37.974	茶螺酮	茶香	—	3	3
29	38.144	δ -癸内酯	木质香	2	2	3
30	39.486	茉莉内酯	奶香、花香	4	4	3
31	39.693	N,N-二乙基-甲苯酰胺	木质香、果香	2	2	2
32	40.489	茉莉酸甲酯	花果香	4	3	3
33	41.020	邻苯二甲酸二乙酯	花香、奶香	2	2	2
34	41.141	二氢猕猴桃内酯	花香	2	1	2
35	42.279	吡嗪	樟脑丸(刺激性)	4	4	4
36	42.811	香豆素	坚果香	2	3	2
37	45.288	植醇	花香	4	—	3

注: —, 未嗅闻到。

2.5 OAV与GC-O-MS对比分析

由OAV法及GC-O-MS分析的结果可以发现,两种方法鉴定出的不同品种乌龙茶关键香气成分组成具有一致性。OAV较高的化合物,嗅闻到的气味强度也相应较高,3个不同品种样品中,由OAV法与GC-O-MS分析共同鉴定出的关键香气成分如芳樟醇、香叶醇、反式-橙花叔醇、 β -环柠檬醛、香叶基丙酮的OAV大小与其嗅闻强度相对应。两个方法鉴定的黄旦乌龙茶共同的关键香气成分有1-辛烯-3-醇、藏花醛、香叶醇、苯乙腈、反式-橙花叔醇、茉莉酸甲酯、吡嗪、植醇,铁观音共有的关键香气成分为1-辛烯-3-醇、3,5-辛二烯-2-酮、芳樟醇、藏花醛、顺式茉莉酮、吡嗪,金观音的共有关键香气成分有1-辛烯-3-醇、藏花醛、香叶醇、香叶基丙酮、顺式茉莉酮、吡嗪。

但两种方法鉴定出的部分化合物贡献度也存在差异,许多OAV<1的物质也能被嗅闻到,且气味强度较高,如2-壬酮、苯乙醇、 γ -壬内酯等。其原因可能是OAV法未考虑茶汤中挥发性成分之间、挥发性成分与非挥发性成分之间的相互作用,且单个化合物在水中的阈值并不能准确反映其在茶汤体系中的阈值^[36-37],故其他香气类型的物质可能间接促进3个不同品种乌龙茶香气差异的形成。

因此,在茶叶香气分析中将GC-O-MS及OAV法进行判断关键香气成分很有必要,更符合实际感官评价。OAV法与GC-O-MS技术在鉴定乌龙茶关键香气成分上具有一致性和互补性,利用这两种方法相结合可以更准确、更系统全面地鉴定和区别乌龙茶关键香气成分及香气特征。

3 结论

本研究以3个不同品种乌龙茶为试验材料,研究表明黄旦、铁观音、金观音在香气成分的类型与含量等方面均存在差异。通过OAV法与GC-O-MS共同鉴定的黄旦的关键香气成分为1-辛烯-3-醇、藏花醛、香叶醇、苯乙腈、反式-橙花叔醇、茉莉酸甲酯、吡嗪、植醇,其中具有较高OAV的香叶醇、植醇、茉莉酸甲酯及嗅闻气味强度较高的2-壬酮、苯乙醇、反式-橙花叔醇、茉莉内酯等物质赋予黄旦花香显,具独特奶香的香气特征;铁观音共有的关键香气成分为1-辛烯-3-醇、3,5-辛二烯-2-酮、芳樟醇、藏花醛、顺式茉莉酮、吡嗪,其中区别于黄旦与金观音香气特征的芳樟醇、3,5-辛二烯-2-酮、氧化芳樟醇、顺式茉莉酮、脱氢芳樟醇、 α -松油醇等物质使铁观音表现出浓郁、多样性的花香;金观音的共有关键香气成分有1-辛烯-3-醇、藏花醛、香叶醇、香叶基丙酮、顺式茉莉酮、吡嗪,其较高OAV的藏花醛、香叶基丙酮、异丁子香酚及气味强度较高的顺式茉莉酮、5,6-环氧- β -紫罗兰酮、 δ -癸内酯等物质,使金观音表现出甜果香与木质香。

参考文献:

- [1] 李鑫磊,邓慧莉,徐锦斌,等.存放一年‘春闰’与‘福云6号’闽南乌龙茶香气特征研究[J].茶叶学报,2022,63(2):59-64.
- [2] 陈梅清,苏中平.闽南乌龙茶制作工艺及品质要求研究[J].食品安全导刊,2021(29):169-170. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2021.29.104.
- [3] 陈志辉,林郑和,游小妹,等.铁观音和黄桫杂交品种遗传多样性分析[J].核农学报,2018,32(6):1097-1105.
- [4] 叶乃兴.乌龙茶种质资源的利用与品种创新[J].福建茶叶,2006(3):2-4.
- [5] 姚雪倩,郑玉成,王鹏杰,等.金观音与其亲本差异基因表达的遗传分析[J].福建农林大学学报(自然科学版),2019,48(2):155-160. DOI:10.13323/j.cnki.j.fafu(nat.sci.).2019.02.004.
- [6] 黄慧清,杨云,柳镇章,等.茶树新品系‘606’乌龙茶在不同季节的品质分析[J].食品工业科技,2023,44(14):272-281. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022080303.
- [7] MA W J, ZHU Y, MA S C, et al. Aroma characterisation of Liupao tea based on volatile fingerprint and aroma wheel using SBSE-GC-MS[J]. Food Chemistry, 2023, 414: 135739. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2023.135739.
- [8] 王梦琪.基于SBSE-GC-MS的“清香”绿茶挥发性成分及其关键呈香成分研究[D].北京:中国农业科学院,2020. DOI:10.27630/d.cnki.gzky.2020.000457.
- [9] 程宏祯,蔡志鹏,王静,等.基于GC-MS、GC-O和电子鼻技术评价百香果酒香气特征[J].食品科学,2021,42(6):256-264. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200319-286.
- [10] 尤秋爽,石亚丽,朱荫,等.不同加工工艺对绿茶关键呈香成分的影响[J].食品科学,2023,44(8):194-200. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220718-204.
- [11] 马超龙.晒青毛茶加工过程中香气变化研究[D].成都:西南大学,2017.
- [12] WANG Y H, ZHAO J W, XU F, et al. GC-MS, GC-O and OAV analyses of key aroma compounds in Jiaozi steamed bread[J]. Grain & Oil Science and Technology, 2020, 3(1): 9-17.
- [13] 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. DOI:10.1016/j.foodres.2019.108908.
- [14] HUANG W J, FANG S M, WANG J, et al. Sensomics analysis of the effect of the withering method on the aroma components of Keemun black tea[J]. Food Chemistry, 2022, 395: 133549. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133549.
- [15] WANG B, MENG Q, XIAO L, et al. Characterization of aroma compounds of Pu-erh ripen tea using solvent assisted flavor evaporation coupled with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11(3): 618-626. DOI:10.1016/j.fshw.2021.12.018.
- [16] ERSHAD S, SUSAN E D, DAVID D K, et al. SDE and SPME analysis of flavor compounds in Jin Xuan oolong tea[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(2): C348-C358. DOI:10.1111/1750-3841.13203.
- [17] WANG J T, SHI J, ZHU Y, et al. Insights into crucial odourants dominating the characteristic flavour of citrus-white teas prepared from *Citrus reticulata* Blanco ‘Chachiensis’ and *Camellia sinensis* ‘Fudingdabai’[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 132048. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132048.

- [18] 全国茶叶标准化技术委员会. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [19] WU Q Y, ZHOU Z W, ZHANG Y N, et al. Identification of key components responsible for the aromatic quality of Jinmudan black tea by means of molecular sensory science[J]. *Foods*, 2023, 12(9): 1794. DOI:10.3390/foods12091794.
- [20] 肖作兵, 王红玲, 牛云蔚, 等. 基于OAV和AEDA对工夫红茶的PLSR分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(10): 242-249. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201810037.
- [21] 林冬纯, 魏子淳, 谭艳婷, 等. 不同干燥温度对萎凋叶压制白茶饼品质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(15): 109-116. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210726-309.
- [22] FENG Z H, LI M, LI Y F, et al. Characterization of the key aroma compounds in infusions of four white teas by the sensomics approach[J]. *European Food Research and Technology*, 2022, 248(5): 1299-1309. DOI:10.1007/s00217-022-03967-3.
- [23] HU W W, WANG G G, LIN S X, et al. Digital evaluation of aroma intensity and odor characteristics of tea with different types-based on OAV-splitting method[J]. *Foods*, 2022, 11(15): 2204. DOI:10.3390/foods11152204.
- [24] GUO X Y, WILFRIED S, HO C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 376: 131933. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131933.
- [25] 苗爱清, 吕海鹏, 孙世利, 等. 乌龙茶香气的HS-SPME-GC-MS/GC-O研究[J]. *茶叶科学*, 2010, 30(增刊1): 583-587. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2010.s1.013.
- [26] 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.
- [27] 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: 128230. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128230.
- [28] ZHU J C, CHEN F, WANG Y, 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. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02358.
- [29] 邓见田, 晏美红, 尚铂昊, 等. 基于HS-SPME-GC-MS技术分析不同种类黑茶香气成分[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(18): 378-386. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022110337.
- [30] ZENG L, FU Y Q, HUANG J S, et al. Comparative analysis of volatile compounds in Tieguanyin with different types based on HS-SPME-GC-MS[J]. *Foods*, 2022, 11(11): 1530. DOI:10.3390/foods11111530.
- [31] 林诗笛, 蒋青香, 林琦, 等. 白芽奇兰速溶茶粉加工过程中香气的变化[J]. *食品科学*, 2023, 44(18): 239-248. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221011-105.
- [32] ZHOU Q, XIAO J, YAO Y Z, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(41): 11454-11463. DOI:10.1021/acs.jafc.9b05691.
- [33] 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. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022090092.
- [34] KENJI K, HIDEKI M. Identification of potent odorants in different green tea varieties using flavor dilution technique[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(20): 5660-5663. DOI:10.1021/jf020498j.
- [35] 魏昊, 蓝天梦, 缪伊雯, 等. 基于感官组学分析不同足火方式对金牡丹工夫红茶香气的影响[J]. *茶叶科学*, 2023, 43(1): 109-123. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2023.01.010.
- [36] 汪蓓. 杀青与提香温度对绿茶香型及其特征香气影响的研究[D]. 成都: 西南大学, 2020. DOI:10.27630/d.cnki.gzncy.2020.000457.
- [37] LU C, ZHANG Y Y, ZHAN P, et al. Characterization of the key aroma compounds in four varieties of pomegranate juice by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), aroma recombination, and omission tests[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2023, 12(1): 151-160. DOI:10.1016/j.fshw.2022.07.033.