

3种清香型铁观音挥发性成分及香味特征

张珍珍¹, 杨远帆^{1,2,3}, 孙浩¹, 洪鹏¹, 黄高凌^{1,2,3},
姜泽东^{1,2,3}, 陈峰^{1,4}, 杜希萍^{1,2,3}, 胡阳^{1,2,3}, 倪辉^{1,2,3}

(1. 集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 福建省高校食品微生物与酶工程技术研究中心, 福建 厦门 361021; 3. 厦门市食品与生物工程技术研究中心, 福建 厦门 361021;
4. 美国克莱姆森大学食品科学、营养与包装科学系, 美国 南卡罗琳娜州 29634)

[摘要] 运用顶空固相微萃取技术结合气相色谱质谱联用仪(HS-SPME-GC-MS)和感官评价分析清香型铁观音的挥发性成分和主要风味特征。通过GC-MS检测分析,在3种清香型铁观音中共发现34种挥发性成分,主要成分均为反式-橙花叔醇、吲哚、正己醛、 α -法呢烯,质量含量分别为24751~41899、19958~33929、1875~3467、1033~3361 $\mu\text{g}/\text{kg}$;感官评价结果显示,3种铁观音均具有典型的清香味和花香味;香气值(OAVs)分析表明,3种铁观音中主要风味成分相同,均为癸醛(128.92~299.37)、反式-橙花叔醇(110.01~186.21)、苯乙醛(31.27~37.89)、正己醛(17.86~33.02)和吲哚(9.50~16.16);聚类分析结合感官评价表明,清香味主要来源于正己醛、苯乙醛和癸醛,花香味主要来源于反式-橙花叔醇。该研究结果说明,3种清香型铁观音的主要挥发性成分和香味特征相似,但和其他乌龙茶具有一定的差异。

[关键词] 铁观音;感官评价;气质联用;香气值;统计学分析

[中图分类号] S 571.1

Volatile Components and Sensory Characteristics of Three Fresh Scent-Flavor Tieguanyin Teas

ZHANG Zhen-zhen¹, YANG Yuan-fan^{1,2,3}, SUN Hao¹, HONG Peng¹, HUANG Gao-ling^{1,2,3},
JIANG Ze-dong^{1,2,3}, CHEN Feng^{1,4}, DU Xi-ping^{1,2,3}, HU Yang^{1,2,3}, NI Hui^{1,2,3}

(1. College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;
2. Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, China;
3. Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China;
4. Department of Food, Nutrition and Package Science, Clemson University, South Carolina 29634, United States)

Abstract: Three common fresh scent-flavor Tieguanyin teas were analyzed by sensory evaluation and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). GC-MS analysis showed that 34 kinds of volatile organic compounds were identified in the three Tieguanyin teas, which all possessed a similar major volatile constituent, i. e., nerolidol <trans> (24751~41899 $\mu\text{g}/\text{kg}$), indole (19958~33929 $\mu\text{g}/\text{kg}$), hexanal (1875~3467 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and α -farnesene (1033~3361 $\mu\text{g}/\text{kg}$). The three teas samples possessed a typical fresh and floral aroma through sensory evaluation. Besides, odour activity values showed that decanal (128.92~299.

[收稿日期] 2015-11-04

[修回日期] 2016-03-09

[基金项目] 福建省科技厅科技计划项目(2016N0021);集美大学科研创新团队基金资助项目(2010A006)

[作者简介] 张珍珍(1992—),女,硕士生,从事食品科学方向研究。通信作者:倪辉(1973—),男,教授,博士,从事食品酶学和食品化学方向研究, E-mail: nihui@jmu.edu.cn。

37), nerolidol <trans-> (110.01 ~ 186.21), benzeneacetaldehyde (31.27 ~ 37.89), hexanal (17.86 ~ 33.02) and indole (9.50 ~ 16.16) were the main flavor volatiles. By the combination of cluster analysis and sensory evaluation, it indicated that the fresh odour was mainly attributed to hexanal, benzeneacetaldehyde and decanal; and the floral odour was mainly came from nerolidol <trans->. These results suggested that the fresh scent-flavor Tieguanyin teas had similar aromatic profile and volatile components, which was different from those of other types of oolong teas.

Keywords: Tieguanyin tea; sensory evaluation; gas chromatography-mass spectrometry; odor activity values; statistical analysis

0 引言

茶叶不仅是良好的日常饮品,还具有重要的经济价值,是我国重要的经济作物之一。2013 年,我国茶叶总产量为 194 万 t,总产值超过 1000 亿元,约占世界茶叶总产量的 1/4。此外,茶叶还有重要的药用价值,如抗菌、抗氧化、抗衰老、预防癌症、消除血脂等,在制药和保健品行业中也有广泛的应用^{[1]196[2]311}。

乌龙茶是我国独有的茶叶产品。有研究表明,不同产地、不同品种的乌龙茶在挥发性成分方面有一定差异^{[3][4]146},如:Lin 等^{[5]261}发现,5 个品种乌龙茶(金观音、本山、毛蟹、铁观音、黄金桂)的最主要挥发性成分均为法呢烯、橙花叔醇和吲哚,但不同成分的含量在不同品种间存在一定差异;钟秋生等^{[6]182}对东方美人茶(乌龙茶)和铁观音的挥发性成分进行研究发现,东方美人茶的主要挥发性成分是芳樟醇、香叶醇等,而铁观音的主要挥发性成分为橙花叔醇、 α -法呢烯和吲哚。

根据不同制法和品质风味,铁观音主要可分为清香型、浓香型和韵香型 3 种类型。虽然很多学者分析测定了多种茶叶的挥发性成分及风味物质,但到目前为止,还未见文献对清香型铁观音的挥发性成分和香味成分进行系统研究。因此,本文以 3 种清香型铁观音为研究材料,利用顶空固相微萃取结合气相色谱质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)及感官评价,分析比较它们的挥发性成分及特征香气,为清香型铁观音的品质定性和标准化生产提供数据依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

3 种清香型铁观音样品中,1 号茶来自福建省安溪县西坪乡,2 号茶来自福建省安溪县感德乡,3 号茶来自福建省安溪县祥华乡。

正构烷烃标准品(C_8 — C_{20})购于美国 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis, MO, USA);23 种标准品(正己醛、苯甲醛、月桂烯、正辛醛、乙酸己酯、柠檬烯、苯乙醛、顺式- β -罗勒烯、丁酸异戊酯、芳樟醇、壬醛、苯乙腈、香茅醛、苯甲酸乙酯、癸醛、橙花醇、香芹酮、反式-2-癸烯醛、香叶醛、吲哚、茉莉酮、2,4-二叔丁基苯酚、反式-橙花叔醇)购于美国 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis, MO, USA)或英国 Alfa Aesar 公司(Heysham, Lancashire, U. K.),内标环己酮购于美国 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis, MO, USA)。其他试剂均购于国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

手动 SPME 进样器购于美国 Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA);50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头购于美国 Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA);QP-2010 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)购于日本岛津公司;Rtx-5MS (60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)色谱柱购于美国 Restek 公司(Bellefonte, PA, USA);HH-4 恒温水浴锅购于国华电器有限公司;BC-318A 海尔冰柜购于青岛海尔特种电冰柜有限公司;RO-03A 制冰机购于深圳日欧制冷设备有限公司;50 mL 顶空瓶及瓶盖购于美国 Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理过程

称取 2 g 茶叶样品放入 50 mL 顶空瓶中, 加入 0.4 μ L 环己酮, 然后加入 30 mL 沸水, 立刻将瓶盖盖好, 放入水浴锅 (60 $^{\circ}$ C) 中平衡 5 min, 用 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头在 60 $^{\circ}$ C 下萃取 40 min, 进行 GC-MS 分析。

1.3.2 铁观音样品的 GC-MS 分析

色谱条件: 色谱柱为 Rtx-5MS (60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m), 载气为高纯氦气 (纯度 99.999%), 柱流量 3 mL/min, 不分流进样。

升温程序: 进样口温度 230 $^{\circ}$ C, 初始温度 50 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 然后以 2 $^{\circ}$ C/min 升温至 120 $^{\circ}$ C, 然后 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 在 200 $^{\circ}$ C 保持 1 min。

质谱条件: 离子源温度 220 $^{\circ}$ C, 电离方式 EI, 电离能量 70 eV, 接口温度 250 $^{\circ}$ C, 离子碎片扫描范围 35 ~ 500 m/z。溶剂延迟时间 3 min。

定性: 正己醛、苯甲醛等 23 种成分通过标准品定性比对保留指数及特征离子碎片进行定性, 其余 11 种成分通过对谱库 (NIST08、NIST08s、FFNSC1.3) 进行相似度检索、特征峰分析以及正构烷烃计算保留指数并参考有关文献报道的保留指数进行综合定性。

定量: 根据相关文献^{[7]6325}报道, 使用内标法定量, 正己醛、苯甲醛等 23 种成分通过标准曲线定量, 内标物为环己酮。其余 11 种成分通过内标环己酮含量进行峰面积比较后定量。

1.3.3 茶叶样品的感官评价

根据相关文献^{[7]6324}和国家标准《茶叶感官审评方法》(GB/T 23776—2009) 对 3 种茶叶进行对比评价。室温保持在 (20 \pm 3) $^{\circ}$ C, 相对湿度在 50% ~ 75%。称取 3.0 g 茶样品于审评杯中, 加 150 mL 沸水, 冲泡 5 min, 通过 6 个评价员对各茶叶样品香气进行评审。

1.4 香气值分析

香气值计算公式: 香气值 (OAVs) = 嗅感物质浓度/阈值, 成分阈值由相关文献 [8-13] 得到。

1.5 统计分析

运用 Excel 2007 进行统计学分析并使用 SPSS 19.0 (IBM 公司) 对各茶叶的香气成分进行聚类分析, 聚类方法用组间距离, 度量标准用余弦度量相似性, 并绘制聚类分析树状图。

2 结果与讨论

2.1 铁观音茶样品的挥发性成分鉴定及定量分析

根据标准品对照、参考文献以及保留指数进行数据库搜索, 共发现 34 种挥发性成分 (见图 1), 其中 1 号铁观音茶样鉴定出 34 种挥发性成分, 2 号铁观音茶样鉴定出 32 种挥发性成分, 3 号铁观音茶样鉴定出 30 种挥发性成分 (见表 1)。

将茶叶中鉴定出的 34 种挥发性成分进行定量分析发现, 3 种清香型铁观音样品中最主要的挥发性成分相同, 均为反式-橙花叔醇 (24751 ~ 41899 μ g/kg)、吲哚 (19958 ~ 33929 μ g/kg)、正己醛 (1875 ~ 3467 μ g/kg) 和 α -法呢烯 (1033 ~ 3361 μ g/kg)。Lin 等^{[5]261}研究发现, α -法呢烯、吲哚和橙花叔醇是 5 种不同乌龙茶样品中含量最高的 3 种挥发性成分; Wang 等^{[3]1410}比较研究了 5 种乌龙茶发现,

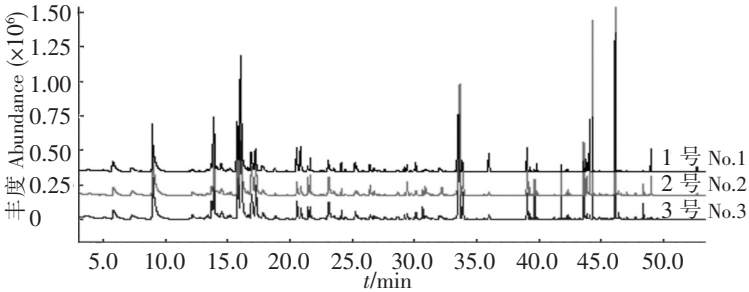


图 1 3 种铁观音茶样挥发性成分的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram(TIC) of the volatiles in the three Tieguanyin Tea samples

α -法呢烯、吲哚、反式-橙花叔醇和正己醛在乌龙茶中的含量相对较高。以上结果说明，清香型乌龙茶中最主要的挥发性成分与其他乌龙茶相似，均为 α -法呢烯、吲哚、反式-橙花叔醇和正己醛。

表 1 铁观音茶样品挥发性成分的定性及定量结果

Tab. 1 Identification and quantification of the volatiles in the Tieguanyin Tea samples

序号 No.	名称 Chemical	保留时间 RT /min	保留 指数 ^a RI ^a	保留 指数 ^b RI ^b	特征碎片 CI	质量含量 Concentration/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			鉴定 依据 Reference	分类 Cluster
						1	2	3		
1	正己醛 Hexanal	5.732	801	802	44 41 56	(3467 \pm 136) ^a	(1875 \pm 89) ^b	(2154 \pm 356) ^b	Std D P ^[14]	4
2	苯甲醛 Benzaldehyde	12.155	958	957	106 77	(372 \pm 12) ^{ab}	(342 \pm 39) ^b	(420 \pm 34) ^a	Std D P ^[15]	4
3	甲基庚烯酮 6-methyl-5-hepten-2-one	13.601	986	987	43 41 108	(210 \pm 1) ^b	(209 \pm 9) ^b	(446 \pm 47) ^a	D P ^[16]	3
4	月桂烯 Myrcene	13.807	990	992	41 69 93	(384 \pm 55) ^a	(279 \pm 34) ^a	(318 \pm 34) ^a	Std D P ^[17]	4
5	正辛醛 Octanal	14.491	1003	1008	43 41	(197 \pm 72) ^a	(85 \pm 11) ^b	(118 \pm 17) ^{ab}	Std D P ^[16]	4
6	乙酸己酯 Hexyl acetate	15.159	1014	1014	43 56 61	(114 \pm 13) ^a	(107 \pm 15) ^a	(111 \pm 14) ^a	Std D P ^[16]	4
7	伞花烃 Cymene	15.731	1023	1026	119 91	(1811 \pm 241) ^a	(1308 \pm 123) ^b	(1527 \pm 197) ^{ab}	D P ^[18]	4
8	柠檬烯 Limonene	15.996	1027	1028	68 67 93	(391 \pm 54) ^a	(276 \pm 22) ^b	(335 \pm 51) ^{ab}	Std D P ^[18]	4
9	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	16.915	1042	1045	91 65 120	(1876 \pm 50) ^b	(2273 \pm 246) ^a	(2209 \pm 56) ^a	Std D P ^[13]	4
10	顺式- β -罗勒烯(Z)- β -ocimene	17.240	1047	1048	93 79 80	(163 \pm 34) ^a	(209 \pm 40) ^a	(261 \pm 65) ^a	Std D P ^[16]	3
11	丁酸异戊酯 3-methylbutyl butanoate	17.762	1055	1043	71 43 70	(86 \pm 3) ^b	(91 \pm 2) ^b	(98 \pm 4) ^a	Std D P ^[19]	4
12	芳樟醇 Linalool	20.513	1100	1104	71 41 93	(755 \pm 38) ^a	(364 \pm 33) ^c	(462 \pm 52) ^b	Std D P ^[16]	4
13	壬醛 Nonanal	20.836	1104	1104	41 43 57	(51 \pm 5) ^c	(123 \pm 10) ^b	(160 \pm 14) ^a	Std D P ^[17]	3
14	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	21.354	1112	1111	91 92	(168 \pm 16) ^b	(342 \pm 84) ^a	(398 \pm 91) ^a	D P ^[17]	3
15	反式-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	21.611	1116	1114	69 41	(421 \pm 113) ^a	(376 \pm 78) ^a	(394 \pm 106) ^a	D P ^[16]	4
16	苯乙腈 Benzonitrile	23.061	1138	1142	117 90	(1851 \pm 104) ^a	(1897 \pm 455) ^a	(2128 \pm 172) ^a	Std D P ^[20]	4
17	香茅醛 3,7-dimethyl-6-octenal	24.058	1153	1153	41 69 93	(200 \pm 10) ^a	(175 \pm 4) ^b	(188 \pm 6) ^{ab}	Std D P ^[21]	4
18	苯甲酸乙酯 Benzoic acid, ethylester	25.213	1170	1176	105 77	(271 \pm 5) ^a	(240 \pm 2) ^c	(253 \pm 1) ^b	Std D P ^[22]	4
19	顺式-丁酸-3-己烯酯(3Z)-hexenyl butyrate	26.360	1187	1188	67 43 82	(161 \pm 22) ^a	(150 \pm 25) ^a	(93 \pm 10) ^b	D P ^[17]	4
20	癸醛 Decanal	27.606	1206	1208	43 41	(449 \pm 59) ^a	(193 \pm 60) ^b	(349 \pm 43) ^a	Std D P ^[16]	4
21	橙花醇 Nerol	29.119	1228	1228	41 69 93	(263 \pm 32) ^a	(171 \pm 12) ^b	(223 \pm 15) ^a	Std D P ^[23]	4
22	香芹酮 Carvone	30.098	1243	1250	82 54 108	(520 \pm 50) ^a	(271 \pm 14) ^c	(403 \pm 36) ^b	Std D P ^[16]	4
23	香叶醇 Geraniol	30.927	1256	1256	69 41	(102 \pm 9) ^a	nd	nd	D P ^[23]	1
24	反式-2-癸烯醛(E)-2-decenal	31.343	1262	1261	43 41 70	(113 \pm 4) ^a	nd	nd	Std D P ^[24]	1
25	香叶醛 Geranial	31.978	1271	1273	69 41 84	(83 \pm 4) ^a	(56 \pm 3) ^c	(68 \pm 3) ^b	Std D P ^[16]	4
26	吲哚 Indole	33.493	1294	1293	117 90	(19958 \pm 2133) ^b	(33622 \pm 7444) ^a	(33929 \pm 5690) ^a	Std D P ^[24]	3
27	茉莉酮 Jasnone	39.844	1399	1396	79 41	(323 \pm 34) ^a	(136 \pm 32) ^b	nd	Std D P ^[16]	2
28	丁酸苯乙酯 Phenylethyl butyrate	41.740	1446	1444	104 43 71	(107 \pm 13) ^b	(329 \pm 74) ^a	(397 \pm 58) ^a	D P ^[16]	3
29	茉莉内酯 Jasmine lactone	43.762	1495	1497	99 71	(244 \pm 59) ^a	(223 \pm 90) ^a	nd	D P ^[16]	2
30	α -法尼烯 α -farnesene	44.285	1511	1509	93 41 69	(1033 \pm 364) ^b	(2088 \pm 700) ^{ab}	(3361 \pm 1145) ^a	D P ^[17]	3
31	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-diterbutyl-phenol	44.467	1517	1512	191 57	(192 \pm 12) ^a	(181 \pm 18) ^a	(219 \pm 15) ^a	Std D P ^[20]	4
32	反式-橙花叔醇 Nerolidol	46.097	1568	1564	69 41 93	(24751 \pm 4387) ^a	(36489 \pm 10536) ^a	(41898 \pm 9488) ^a	Std D P ^[16]	3
33	苯甲酸叶醇酯 Cis-3-hexenyl benzoate	46.329	1576	1573	82 67 105	(55 \pm 10) ^b	(55 \pm 15) ^b	(108 \pm 25) ^a	D P ^[16]	3
34	己酸-2-苯乙酯 Phenethyl hexanoate	48.357	1648	1644	104 43	(51 \pm 8) ^c	(111 \pm 34) ^b	(215 \pm 49) ^a	D P ^[16]	3

说明：保留时间、保留指数为 R_{tx}-5MS 色谱柱结果，保留指数^a是本研究测定结果，保留指数^b为其他文献报道结果，Std 为有标准品对照，D 为数据库搜索结果作为鉴定依据，P 表示参考文献。“nd”表示未检测出此化合物或者其含量小于 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。同一行中不同的字母（a，b，c）表示同种挥发性成分的含量在 3 种铁观音样品中存在显著性差异（ $P < 0.05$ ）。

Notes：RT and RI^a represent the retention time and retention index calculated on a RTX-5MS column. RI^b represents the retention index reported in the literature or NIST Chemistry Web Book, Std means the volatile has the MS fragments in accordance to an authentic standard, D represents the RI values detected in the present study. P represents the reference. “nd” represents this chemical not detected or its concentration less than 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Columns with different superscripts（a，b，c）have significantly statistical differences of the results（ $P < 0.05$ ）.

将已鉴定的 34 种挥发性物质按成分性质归类发现, 烃类化合物 6 种, 醇类化合物 5 种, 酮类化合物 3 种, 醛类化合物 9 种, 酯类化合物 8 种, 其他类化合物 3 种 (见表 2), 其中醇类化合物在 3 种清香型铁观音中的相对含量均最高。钟秋生等^{[6]183-184}研究同样发现, 醇类成分在东方美人茶及铁观音中含量最高; 此外, 反式-橙花叔醇 3 种茶叶中的含量最高, 该结果与 Wang 等^{[3]1410}报道的反式-橙花叔醇是乌龙茶中含量最高的成分结果一致。醛类物质是 3 种铁观音茶样品中含量差别最大的一类, 鉴定出的 9 种醛类成分中, 含量较高的正己醛、苯乙醛在 3 种样品中均存在, 其他成分如辛醛、壬醛、癸醛在 3 种茶样品中均有检出。吕世懂等^{[4]151-152}研究发现, 不同产区的乌龙茶样品中只有个别样品含有苯乙醛、癸醛等醛类成分。烃类成分在 3 种铁观音茶样中均有检测出, 除 α -法呢烯及伞花烃的含量相对较高之外, 其他烃类成分含量均相对较低, 且月桂烯、柠檬烯、反式-4, 8-二甲基-1, 3, 7-壬三烯在 1 号茶中的含量均高于 2 号茶和 3 号茶。鉴定出的酮类及酯类成分中, 其相对含量均较低, 其中, 甲基庚烯酮、苯甲酸叶醇酯和己酸-2-苯乙酯在 3 号茶中的含量均高于 1 号茶和 2 号茶 (见表 1), 其他类化合物中最主要的成分是吡嗪。

表 2 各铁观音茶样的成分分类表
Tab.2 Classification of the components of the Tieguanyin Tea samples

化合物分类 Compound classification	1 号茶 No. 1		2 号茶 No. 2		3 号茶 No. 3	
	数量 Number	质量分数 Mass ratio/%	数量 Number	质量分数 Mass ratio/%	数量 Number	质量分数 Mass ratio/%
烃类 Hydrocarbons	6	7.21	6	5.35	6	6.65
醇类 Alcohols	5	42.66	4	44.14	4	46.10
酮类 Ketones	3	1.73	3	0.73	2	0.91
醛类 Aldehyde	9	11.07	8	5.76	8	6.08
酯类 Esters	8	1.29	8	2.34	7	1.36
其他 Others	3	36.04	3	41.68	3	38.90
总数 Total	34	100.00	32	100.00	30	100.00

对 3 种茶叶样品的 34 种挥发性成分的含量进行聚类分析发现, 3 种铁观音样品中的挥发性成分可分为 4 类 (见图 2)。第 1 类成分仅在 1 号茶中检测出, 包括香叶醇和反式-2-癸烯醛; 第 2 类成分只在 1、2 号茶中检测出, 有茉莉酮和茉莉内酯, 其中茉莉内酯在 1 号茶和 2 号茶中的含量无显著性差异, 茉莉酮在 1 号茶中含量显著高于 2 号茶; 第 3 类是在 3 种茶中均检测出的成分且它们在 3 号茶中的含量高于 1 号茶和 2 号茶, 包括甲基庚烯酮、苯甲酸叶醇酯、顺式- β -罗勒烯、反式-橙花叔醇、吡嗪、 α -法呢烯、己酸-2-苯乙酯、壬醛、丁酸苯乙酯和苯乙醇。这些成分中, 反式-橙花叔醇、吡嗪是乌龙茶中含量较高的挥发性成分^[25]; 第 4 类是在 3 种茶中均检测出的成分, 且在 1 号茶、3 号茶中的含量高于 2 号茶, 包括正辛醛、芳樟醇、正己醛、癸醛、香芹酮、月桂烯、伞花烃、柠檬烯、橙花醇、香叶醛、反式-4, 8-二甲基-1, 3, 7-壬三烯、苯甲酸乙酯、香茅醛、乙酸己酯、苯甲

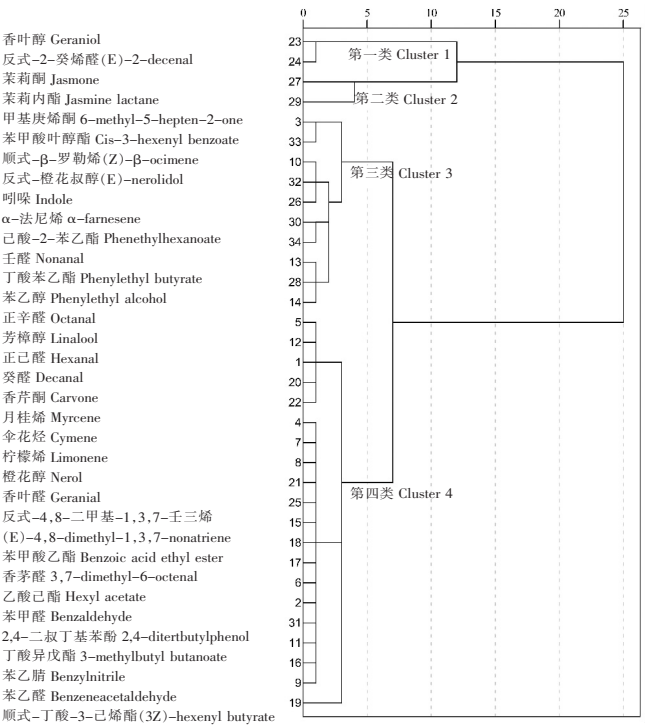


图 2 3 种铁观音成分的聚类分析图

Fig.2 Dendrogram of the components of the three Tieguanyin Tea samples

醛、2, 4 - 二叔丁基苯酚、丁酸异戊酯、苯乙腈、苯乙醛和顺式 - 丁酸 - 3 - 己烯酯。其中, 香芹酮、芳樟醇、苯甲酸乙酯、乙酸己酯、香叶醛、乙酸 - 2 - 苯乙酯、壬醛在 3 种茶叶中的含量相对较少, 这些成分可能是茶叶生产加工中生成的^[26]。聚类结果说明, 3 种铁观音样品的挥发性成分虽然有一定差异, 但其组成相似。

2.2 铁观音茶样品的感官评价和香气值（OAVs）分析

感官评价结果（见表 3）显示, 1 号茶风味强度最高, 主要表现为浓郁的清香味、较明显的花香味, 伴随稍弱的果香味及蜡味; 2 号茶风味强度较弱, 主要表现为清香味、花香味, 伴有微弱的果香味和樟脑味; 3 号茶风味强度与 1 号茶无明显差异, 主要表现为明显的清香味和花香味, 伴有微弱的果香味和樟脑味。此结果与文献^[27]报道的乌龙茶的气味描述一致, 其中 6 个评价员均认为 2 号茶的整体风味强度略低于其他 2 种茶叶。以上结果表明, 3 种铁观音样品的主风味特征均为清香味、花香味。

表 3 铁观音茶样中各挥发性成分的香气值
Tab.3 Odour Activity Values (OAVs) of the volatiles in the Tie Guanyin Tea samples

名称 Chemical	阈值 Threshold/ (mg · L ⁻¹)	香气值 OAVs			气味描述 Odour characteristic	分类 Cluster
		1 号茶 No. 1	2 号茶 No. 2	3 号茶 No. 3		
正己醛 Hexanal	0.0070	33.02 ^a	17.86 ^b	20.52 ^b	清香味, 青草味 Fragrance, grassy	2
苯甲醛 Benzaldehyde	0.8000	0.03 ^a	0.03 ^a	0.04 ^a	甜味, 杏仁味 Sweet, almond-flavored	3
甲基庚烯酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.0500	0.28 ^b	0.28 ^b	0.60 ^a	甜香, 果香 Sweet, fruity	3
月桂烯 Myrcene	0.0150	1.71 ^a	1.24 ^b	1.41 ^{ab}	花香, 果香 Floral, fruity	2
正辛醛 Octanal	0.0007	18.80 ^a	8.07 ^b	11.25 ^{ab}	柑橘味 Citrus	2
乙酸己酯 Hexyl acetate	0.0100	0.76 ^a	0.71 ^b	0.74 ^a	果香 Fruity	3
伞花烃 Cymene	0.1000	1.21 ^a	0.87 ^b	1.02 ^{ab}	清香味 Fragrance	2
柠檬烯 Limonene	0.2000	0.13 ^a	0.09 ^b	0.11 ^{ab}	柑橘味 Citrus	2
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.0040	31.27 ^b	37.89 ^a	36.82 ^a	清香味 Fragrance	3
顺式 - β - 罗勒烯 (Z) -β-ocimene	0.0600	0.18 ^a	0.23 ^a	0.29 ^a	草香, 花香 Grassy, floral	3
芳樟醇 Linalool	0.0060	8.39 ^a	4.04 ^c	5.13 ^b	花香 Floral	2
壬醛 Nonanal	0.0010	3.40 ^c	8.22 ^b	10.65 ^a	甜味 Sweet	3
苯乙醇 Phenylethyl alcohol	0.7500	0.02 ^b	0.03 ^a	0.04 ^a	花香 Floral	3
癸醛 Decanal	0.0001	299.37 ^a	128.92 ^b	232.96 ^a	清香味, 青草味 Fragrance, grassy	2
橙花醇 Nerol	0.2900	0.06 ^a	0.04 ^b	0.05 ^{ab}	花香味 Floral	2
香芹酮 Carvone	0.0067	5.18 ^a	2.69 ^c	4.01 ^b	清香味, 薄荷味 Fragrance, minty	2
香叶醇 Geraniol	0.0400	0.17 ^a	0.00 ^b	0.00 ^b	花香 Floral	1
反式 - 2 - 癸烯醛 (E) -2-decenal	0.0004	18.88 ^a	0.00 ^b	0.00 ^b	蜡味 Waxflavor	1
吲哚 Indole	0.1400	9.50 ^b	16.01 ^a	16.16 ^a	樟脑味 Camphor	3
反式 - 橙花叔醇 (E) -nerolidol	0.0150	110.01 ^a	162.17 ^a	186.22 ^a	花香 Floral	3
总 OAVs 值 Total OAVs		542.34	389.40	528.00		
风味特征 Flavor characteristics		清香, 花香 Fragrance floral	清香, 花香 Fragrance floral	清香, 花香 Fragrance floral		

说明: 气味描述由相关文献^[8,28-29]得到。
Notes: The odour characteristic was detected by the reference^[8,28-29].

有研究表明, 反式 - 橙花叔醇、吲哚、正己醛、苯乙醛、芳樟醇等是乌龙茶中最主要的风味成分^[1], 乌龙茶中还有一些成分虽然在茶叶中含量相对较低, 但由于这些成分的香味阈值很低, 所以这些成分可能是茶叶中气味的主要贡献者, 如辛醛、壬醛、癸醛、反式 - 2 - 癸烯醛^[8-9]。为分析 3 种铁观音茶的主要气味成分, 根据相关文献报道的香味阈值^[8-13]计算 3 种铁观音样品中各挥发性成分的香气值 (OAV), 结果 (见表 3) 表明, 1 号茶总 OAVs 与 3 号茶无显著性差异, 均显著高于 2 号茶的; 3 种铁观音茶样的香气值主要贡献成分相同, 均有癸醛 (128.92 ~ 299.37)、反式 - 橙花叔醇 (110.01 ~ 186.22)、苯乙醛 (31.27 ~ 37.89)、正己醛 (17.86 ~ 33.02) 和吲哚 (9.50 ~ 16.16),

并且它们在 3 种茶样品中 OAVs 加和值占各自总 OAVs 的 90% 以上, 说明这些挥发性成分是铁观音茶的主要香味成分。Cai 等^{[2]314}研究发现, 吡啶、反式 - 橙花叔醇等是乌龙茶主要的香气贡献成分。与相关研究相比, 本研究发现, 除吡啶和反式 - 橙花叔醇这些乌龙茶特征香气成分以外, 清香乌龙茶的香气贡献成分中还含有醛类物质, 这可能是清香型乌龙茶区别于其他乌龙茶品种的香气成分。

为了进一步对比分析 3 种铁观音茶叶的香气差异, 将 3 种铁观音中各成分的 OAV 进行聚类分析 (见图 3)。结果发现, 第 1 类是 1 号茶中特有的气味成分, 包括反式 - 2 - 癸烯醛、香叶醇, 其中香叶醇具有典型的花香味, 但由于其 OAV 较低, 所以对 1 号茶香气几乎没有影响。第 2 类中的成分在 1 号茶中的 OAV 高于其他 2 类茶, 包括月桂烯、伞花烃、柠檬烯、橙花醇、癸醛、香芹酮、正辛醛、芳樟醇、正己醛, 其中, 正己醛、癸醛在较低浓度时带有清香味^[23], 香芹酮带有清香味和薄荷味, 这些成分的总 OAVs 占各类茶样品总 OAVs 的 40% 以上 (见表 3), 这也就解释了感官评价发现的 3 种铁观音茶样均带有较浓的清香味。第 3 类成分的 OAV 在 3 种茶叶中相差较小, 包括苯甲醛、乙酸己酯、苯乙醛、壬醛、苯乙醇、顺式 - β - 罗勒烯、反式 - 橙花叔醇、吡啶和甲基庚烯酮, 其中反式 - 橙花叔醇带有典型的花香味^[26], 它在 3 种铁观音样品中均有较高的 OAV (20% 以上), 为乌龙茶铁观音茶叶风味的主要贡献成分, 这可能是 3 种茶叶均带有花香味的原

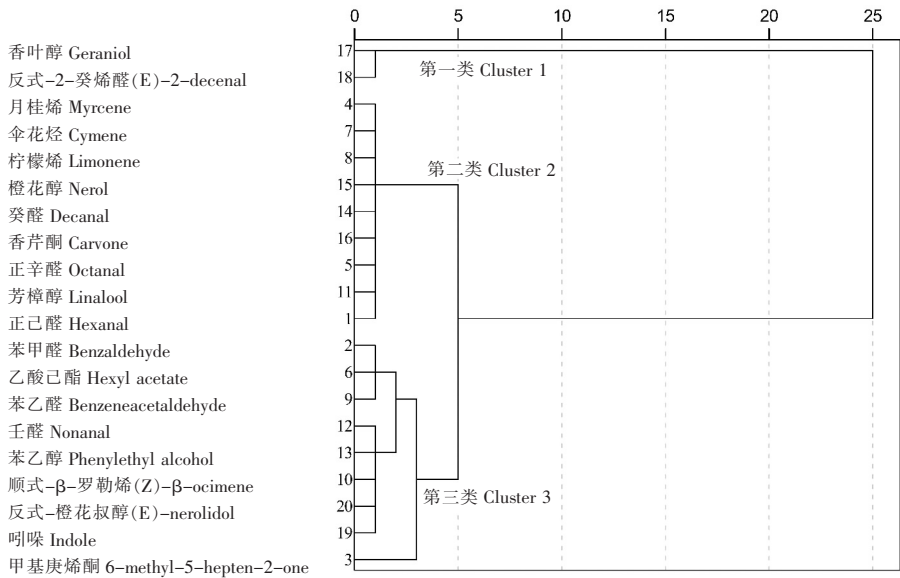


图 3 铁观音茶样品主要成分香气值聚类分析图

Fig.3 Dendrogram of the OAVs of the major components in the Tieguanyin Tea samples

3 结论

- 1) 通过 HS - SPME - GC - MS 共鉴定出挥发性成分 34 种, 其中 1 号茶有 34 种挥发性成分, 2 号茶有 32 种挥发性成分, 3 号茶有 30 种挥发性成分。3 种清香型铁观音样品最主要的挥发性成分均为反式 - 橙花叔醇 (24751 ~ 41899 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、吡啶 (19958 ~ 33929 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、正己醛 (1875 ~ 3467 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 α - 法呢烯 (1033 ~ 3361 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 不同铁观音样品在组成成分上无较大差异。
- 2) 感官评价发现, 3 种铁观音茶叶的风味特征均为清香、花香味。
- 3) 香气值分析发现, 1 号茶总 OAVs (542.34) 与 3 号茶总 OAVs (528.00) 无显著性差异, 但均显著高于 2 号茶总 OAVs (389.40)。3 种铁观音茶样的 OAVs 主要贡献成分均为癸醛 (128.92 ~ 299.37)、反式 - 橙花叔醇 (110.01 ~ 186.21)、苯乙醛 (31.27 ~ 37.89)、正己醛 (17.86 ~ 33.02) 和吡啶 (9.50 ~ 16.16)。此外, 铁观音中清香味主要来源于癸醛、苯乙醛、正己醛, 花香味主要来源于反式 - 橙花叔醇, 且醛类香味可能是清香型铁观音区别于其他铁观音的主要风味。

[参 考 文 献]

- [1] WANG L F, LEE J Y, CHUNG J O, et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds. Food chemistry, 2008, 109(1): 196-206. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.12.054.
- [2] CAI C G, MAO J W, XU X L, et al. Aroma analysis of a new oolong tea of golden guanyin by gas chromatography/mass spectrometry. Applied mechanics and materials, 2014, 618: 311-315. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.618.311.
- [3] WANG K, LIU F, LIU Z, et al. Comparison of catechins and volatile compounds among different types of tea using high performance liquid chromatograph and gas chromatograph mass spectrometer. International journal of food science and technology, 2011, 46(7): 1406-1412. DOI:10.1111/j.1365-2621.2011.02629.x.
- [4] 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. 食品科学, 2014, 35(2): 146-153. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201402027.
- [5] LIN J, ZHANG P, PAN Z, et al. Discrimination of oolong tea (*Camellia sinensis*) varieties based on feature extraction and selection from aromatic profiles analysed by HS-SPME/GC-MS. Food chemistry, 2013, 141(1): 259-265. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.02.128.
- [6] 钟秋生, 吕海鹏, 林智, 等. 东方美人茶和铁观音香气成分的比较研究. 食品科学, 2009, 30(8): 182-186. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2009.08.037.
- [7] ALASALVAR C, TOPAL B, SERPEN A, et al. Flavor characteristics of seven grades of black tea produced in Turkey. Journal of agricultural and food chemistry, 2012, 60(25): 6323-6332. DOI:10.1021/jf301498p.
- [8] JOSHI R, GULATI A. Fractionation and identification of minor and aroma-active constituents in Kangra orthodox black tea. Food chemistry, 2015, 167: 290-298. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.06.112.
- [9] ELENA N, ELENA G, LAURA V, et al. Volatile composition of functional 'a la Piedra' turrón with propolis. International journal of food science and technology, 2010, 45(3): 569-577. DOI:10.1111/j.1365-2621.2009.02167.x.
- [10] PICCINO S, BOULANGER R, DESCROIX F, et al. Aromatic composition and potent odorants of the "specialty coffee" brew "Bourbon Pointu" correlated to its three trade classifications. Food research international, 2014, 61: 264-271. DOI:10.1016/j.foodres.2013.07.034.
- [11] DU X, FINN C E, QIAN M C. Volatile composition and odour-activity value of thornless 'Black Diamond' and 'Marion' blackberries. Food chemistry, 2010, 119(3): 1127-1134. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.08.024.
- [12] PADRAYUTTAWAT A, YOSHIZAWA T, TAMURA H, et al. Optical isomers and odor thresholds of volatile constituents in *Citrus sudachi*. Food science and technology international, 1997, 3(4): 402-408. DOI:10.3136/fsti9596t9798.3.402.
- [13] QIN P, MA T, WU L, et al. Identification of tartary buckwheat tea aroma compounds with gas chromatography-mass spectrometry. Journal of food science, 2011, 76(6): 401-407. DOI:10.1111/j.1750-3841.2011.02223.x.
- [14] KIM Y, GOODNER K L, PARK J D, et al. Changes in antioxidant phytochemicals and volatile composition of *Camellia sinensis* by oxidation during tea fermentation. Food chemistry, 2011, 129(4): 1331-1342. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.05.012.
- [15] TONTUL I, TORUN M, DINCER C, et al. Comparative study on volatile compounds in Turkish green tea powder: impact of tea clone, shading level and shooting period. Food research international, 2013, 53(2): 744-750. DOI:10.1016/j.foodres.2012.12.026.
- [16] ZHANG L, ZENG Z, ZHAO C, et al. A comparative study of volatile components in green, oolong and black teas by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis. Journal of chromatography A, 2013, 1313: 245-252. DOI:10.1016/j.chroma.2013.06.022.
- [17] LIN J, DAI Y, GUO Y N, et al. Volatile profile analysis and quality prediction of Longjing tea (*Camellia sinensis*) by HS-SPME/GC-MS. Journal of Zhejiang University science B, 2012, 13(12): 972-980. DOI:10.1631/jzus.B1200086.
- [18] TSCHIGGERL C, BUCAR F. Influence of saponin plants on the volatile fraction of thyme in herbal teas. Fitoterapia, <http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb>

- 2011, 82(6): 903-910. DOI:10.1016/j.fitote.2011.05.006.
- [19] FIGUEIREDO R, RODRIGUES A I, DO CEU M. Volatile composition of red clover (*Trifolium pratense* L.) forages in Portugal; the influence of ripening stage and ensilage. Food chemistry, 2007, 104(4): 1445-1453. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.02.022.
- [20] PRIPDEEVECH P, MACHAN T. Fingerprint of volatile flavour constituents and antioxidant activities of teas from Thailand. Food chemistry, 2011, 125(2): 797-802. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.09.074.
- [21] JAVIDNIA K, MIRI R, EDRAKI N, et al. Constituents of the volatile oil of *Ferulago angulata*(Schlecht.) Boiss. from Iran. Journal of essential oil research, 2006, 18(5): 548-550. DOI:10.1080/10412905.2006.9699163.
- [22] WANG Q, YANG Y, ZHAO X, et al. Chemical variation in the essential oil of *Ephedra sinica* from northeastern China. Food chemistry, 2006, 98(1): 52-58. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.04.033.
- [23] LV H P, ZHONG Q S, LIN Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry. Food chemistry, 2012, 130(4): 1074-1081. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.07.135.
- [24] FANARO G B, DUARTE R, SANTILLO A G, et al. Evaluation of γ -radiation on oolong tea odor volatiles. Radiation physics and chemistry, 2012, 81(8): 1152-1156. DOI:10.1016/j.radphyschem.2011.11.061.
- [25] MA C H, TAN C, LI W L, et al. Identification of the different aroma compounds between conventional and freeze dried Wuyi Rock Tea (Dangui) using headspace solid phase microextraction. Food science and technology research, 2013, 19(5): 805-811. DOI:10.3136/fstr.19.805.
- [26] HO C T, ZHENG X, LI S. Tea aroma formation. Food science and human wellness, 2015, 4(1): 9-27. DOI:10.1016/j.fshw.2015.04.001.
- [27] 高士伟, 龚自明, 宗庆波, 等. 湖北乌龙茶感官品质分析与评价. 湖北农业科学, 2014, 53(23): 5765-5768, 5774. DOI:10.14088/j.cnki.issn0439-8114.2014.23.036.
- [28] QIN Z, PANG X, CHEN D, et al. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: correlation with sensory properties and classification according to grade level. Food research international, 2013, 53(2): 864-874. DOI:10.1016/j.foodres.2013.02.005.
- [29] DU L, LI J, LI W, et al. Characterization of volatile compounds of pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. Food research international, 2014, 57: 61-70. DOI:10.1016/j.foodres.2014.01.008.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)