

普洱大叶种红茶和熟茶中 20 种挥发性组分 对比研究

谭文涵, 毛静春*, 满红平, 陈 保, 罗正刚

(普洱市质量技术监督综合检测中心, 普洱 665000)

摘 要: **目的** 比较分析普洱大叶种红茶和熟茶的挥发性组分。**方法** 采用水蒸气蒸馏法提取普洱大叶种红茶和熟茶的挥发性组分, 气相色谱-质谱仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS)测定, 结合组分香气阈值和气味活度值讨论各组分在茶叶呈香中的贡献。**结果** 20 种挥发性组分中, 红茶中呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、苯乙醇、 α -松油醇、香叶醇和棕榈酸甲酯的含量为熟茶的 4~72 倍, 而熟茶中 1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯、顺式茉莉酮和二氢猕猴桃内酯的含量为红茶的 16~610 倍。呋喃型氧化芳樟醇两种异构体含量在红茶和熟茶中优势构型表现出一致性, 而橙花叔醇 2 种异构体含量在红茶和熟茶中优势构型表现出不一致性。**结论** 从 20 种挥发性组分在熟茶和红茶中的气味活度值角度对比, 苯甲醛、呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、 β -环柠檬醛、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和棕榈酸甲酯 9 个挥发性组分在红茶和熟茶呈香均有实际的贡献, 其中呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇和棕榈酸甲酯在红茶中呈香贡献远高于熟茶, 而 1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯在熟茶中的呈香贡献远高于红茶。

关键词: 大叶种茶; 红茶; 熟茶; 挥发性组分

Comparison research of 20 volatile components in Pu'er large leaf species black tea and ripe tea

TAN Wen-Han, MAO Jing-Chun*, Man Hong-Ping, CHEN Bao, LUO Zheng-Gang

(Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China)

ABSTRACT: Objective To compare and analyze the volatile components of Pu'er large leaf species black tea and ripe tea. **Methods** The volatile compounds of Pu'er large leaf black tea and ripe tea were extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The contribution of each component to the aroma of tea was discussed by combining the aroma threshold and odor activity value of the components. **Results** Among the 20 volatile components, the contents of furan type oxidized linalool, linalool, phenethyl alcohol, α -terpineol, geraniol and methyl palmitate in black tea were 4-72 times of that in ripe tea's, while the contents of 1,2,3-trimethoxybenzene, 1,2,4-trimethoxybenzene, cis-jasmone and dihydroactinidiolide in ripe tea were 16-610 times as many as black tea's. The content of 2 linalool oxide isomers showed dominant configurations consistency in black tea and ripe tea, while two nerolidol isomers exhibited inconsistency in black tea and ripe tea.

基金项目: 云南省科学技术厅基础研究青年项目(2017FD227)

Fund: Supported by Yunnan Provincial Science and Technology Department, Basic Research Program for Youth (2017FD227)

***通讯作者:** 毛静春, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1028526736@qq.com

***Corresponding author:** MAO Jing-Chun, Master, Engineer, Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China. E-mail: 1028526736@qq.com

Conclusion From the perspective of the odor activity values of 20 volatile components in ripe tea and black tea, the 9 volatile components of benzaldehyde, furan type oxidized linalool, linalool, β -cyclocitral, 1,2,3-trimethoxybenzene, 1,2,4-trimethoxybenzene, α -ionone, β -ionone and methyl palmitate have practical contributions to the aroma of black tea and ripe tea. Among them, furan type oxidized linalool, linalool, and methyl palmitate contribute more aroma in black tea than ripe tea, while 1,2,3-trimethoxybenzene 1,2,4-trimethoxybenzene exhibit more aroma in ripe tea than black tea.

KEY WORDS: large leaf species tea; black tea; ripe tea; volatile components

1 引言

茶叶的香气是影响茶叶品质的重要因子之一,是茶叶所释放不同比例和阈值的挥发性组分综合体现。对于茶叶挥发性组分的研究最初致力于借助质谱技术进行化学成分鉴定,随着统计学的引入其研究结果逐渐用于茶叶关键呈香组分确定、种类区分和地域判别等用途^[1-3]。目前对于普洱大叶种红茶和熟茶的挥发性组分的研究中,多采用谱库检索结合保留时间定性、面积归一化法和内标法半定量技术^[4-7],然而,在定性手段上谱库检索将被分析试样的归一化质谱与数据系统标准谱库中已知化合物的归一化标准质谱对比而根据相似度给出定性分析结果,通常由于未知分析物存在于复杂基质中,通过相似度来定性由于基质干扰而造成组分误判,如果没有其他定性手段的辅助会导致定性不准确,因此需要结合保留指数来定性,两者相结合定性所造成的时间和经济成本较高;在定量手段上,面积归一化和内标法所求含量为一相对含量,属半定量分析,没有标准品的参考定量无法得知其准确含量值,严重影响人们对普洱大叶种红茶和熟茶中各挥发性组分含量的科学认知,因此本研究选择茶叶中的 20 种典型挥发性组分为分析对象,以标准品为参照,准确分析普洱大叶种红茶和熟茶中的 20 种挥发性组分的含量,旨在为普洱大叶种红茶和熟茶含量差异、关键呈香组分确定和精确调控加工工艺提高大叶种红茶和熟茶的品质研究提供一些基础数据参考。

2 材料与方法

2.1 试剂与材料

正己烷、三氯甲烷(色谱纯,美国 J. T. Baker 公司);无水硫酸钠(分析纯,天津科密欧公司);硅油(美国 Sigma-Aldrich 公司)。

芳樟醇(99%)、香叶醇(99.3%)、苯乙醇(99.3%)、水杨酸甲酯(99.8%)、棕榈酸甲酯(99.8%)、 α -松油醇(96%)、 β -紫罗兰酮(96.8%)、顺式茉莉酮(95%)、吲哚(99.7%)、1,2,3-三甲氧基苯(99.7%)、1,2,4-三甲氧基苯(97.2%)、反式青叶醇(98.1%)、 α -紫罗兰酮(95.6%)、苯甲醛(99.9%)、橙花叔醇(包含异构体, 98.9%)、呋喃型氧化芳樟醇(包含异构体,

98.5%)、藏花醛(96.5%)、 β -环柠檬醛(99%)、*D*-柠檬烯(97%)、二氢猕猴桃内酯(97%)(美国 Sigma-Aldrich 公司)。

大叶种红茶和熟茶各 3 个,生产年份为 2018 年,茶鲜叶原料均为大叶种茶树品种。茶叶样品经粉碎机粉碎置于干燥器内放置待用于提取实验。

2.2 仪器与设备

GCMS-QP2010 气相色谱-质谱仪(日本岛津公司); HP-5MS 石英毛细管色谱柱(美国安捷伦公司); N-EPAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); PV-1 涡旋搅拌混匀器(英国 Grant 公司); BSA2243 分析天平(德国 sartorius 公司); BUCHI 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); PTHW 恒温电热套(巩义市予华仪器有限责任公司)。

2.3 水蒸气蒸馏提取挥发性组分

准确称取 20 g(精确到 0.01 g)茶叶粉末置于 1000 mL 圆底烧瓶中,加入 500 mL 煮沸的超纯水和两滴硅油(消泡剂)。将体系置于电热套中,连结冷凝装置(冷凝水温度设为 5℃)。电热套升温控制: 40℃保持 3 min, 60℃保持 2 min, 70℃烧瓶内液体平稳沸腾,开始计时收集 30 min 冷凝液。以 50 mL 三氯甲烷和正己烷混合液(体积比为 1:1)分批萃取冷凝液中挥发性组分,每次萃取 25 mL 冷凝液,弃水相保留有机相。有机相中加入适量无水硫酸钠去除水分,除水后的组分在旋转蒸发仪上 35℃水浴 140 mbr 下浓缩至 2 mL,浓缩液在常温条件下用平缓氮气流吹至净干,用 1 mL 正己烷定容并过 0.45 μ m 有机滤膜,制成样品溶液,待 GC-MS 测定。

2.4 挥发性组分标准溶液的配制

单标储备液: 根据各挥发性组分标准品的纯度,氧化芳樟醇、橙花叔醇、香叶醇、 α -松油醇、芳樟醇和反式青叶醇以甲醇为溶剂,苯乙醇、吲哚、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯和苯甲醛以正己烷为溶剂,顺式茉莉酮、水杨酸甲酯、棕榈酸甲酯、 β -环柠檬醛、藏花醛、 α -松油醇、 β -紫罗兰酮和二氢猕猴桃内酯以丙酮为溶剂,准确配制 1000 μ g/mL 的单标储备液,各单标液置于-5℃的冰箱中保存。

混合标准储备液: 以正己烷为溶剂配制各挥发性组分浓度为 10 μ g/mL 混合标准储备液,于-5℃冰箱中备用。

混合标准工作液: 取系列适量的混合标准储备液, 以正己烷为溶剂, 配制系列混合标准工作液其浓度为 0.1、0.5、2、4、8、10 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.5 色谱、质谱条件

色谱条件: HP-5MS 色谱柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, 0.25 μm); 柱温升温程序: 柱温以 3 $^{\circ}\text{C/min}$ 速率升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 再以 5 $^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率升至 260 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min; 进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$; 载气为纯度 99.999%的高纯氮气, 柱流量为 1.10 mL/min ; 进样器温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样模式: 分流进样, 分流比 1:10, 进样量 1 μL 。

质谱条件: 离子化模式 EI, 电子能量 70 eV ; 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 气相色谱质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 扫描方式单离子检测扫描(SIM 扫描); 溶剂延迟时间 3 min。

3 结果与分析

3.1 挥发性组分测定参数

在 2.5 实验条件下, 首先对质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的各挥发性组分标准品在 50~450 质量范围内分别进行质谱扫描得各组分的碎片离子峰, 各化合物分别选取丰度最强的离子做定量离子, 选择两个次强的做辅助定性离子, 建立质谱扫描方法, 各组分分析参数见表 1。将已建立的方法用于分析 0.1、0.5、2、4、8、10 $\mu\text{g/mL}$ 系列混合标准工作液, 以浓度 C 为横坐标, 对应的峰面积 A 为纵坐标, 计算回归方程及相关系数, 通过对各组分的标准品储备液进行稀释, 采用 3 倍信噪比(S/N)计算检出限, 10 倍信噪比(S/N)计算定量限, 标准曲线、检出限

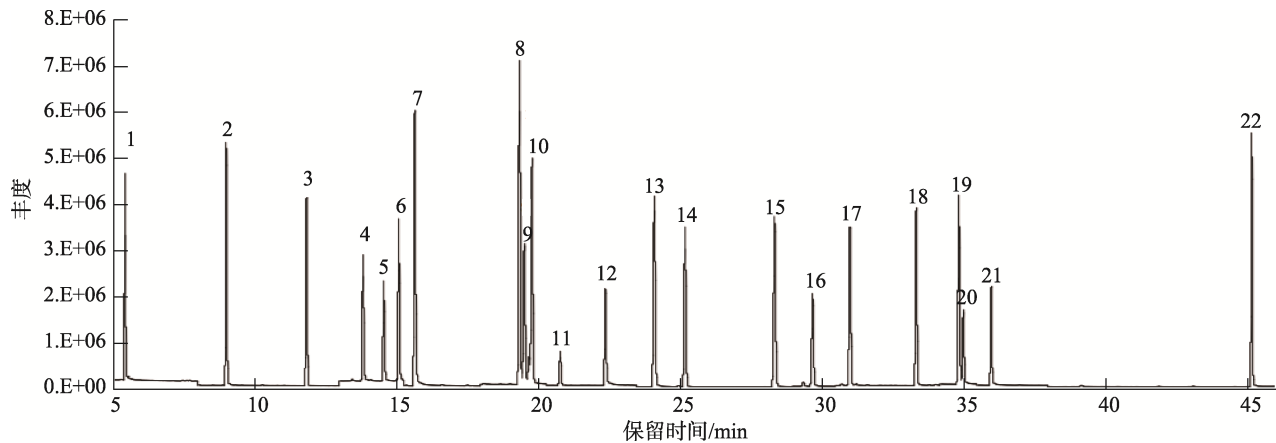
和定量限信息见表 2。10 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准品总离子流图见图 1。由表 2 可知该方法的检出限和定量限分别在 0.29~11.01 ng/g 和 0.96~36.68 ng/g 范围内, 方法对标准品色谱峰分离较好, 20 种挥发性组分在 0.1~10 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内, 且均具有较好的线性相关性(r^2 均大于 0.995), 能满足定量要求, 可以实现茶叶中 20 种挥发性组分的准确分析。

3.2 普洱大叶种红茶和熟茶 20 种挥发性成分分析

采用 2.3 的处理方法对普洱大叶种红茶和熟茶中的挥发性组分进行提取测定, 并用 3.1 中的定量方法对其中的 20 种挥发性组分进行定量分析, 每个样品进行 3 次实验, 最终结果取平均值, 分析结果见表 3。

采用水蒸气蒸馏结合气相色谱-质谱对 6 个茶叶样品进行分析测定, 20 种典型的挥发性组分中红茶检出 19 种, D -柠檬烯和橙花叔醇的其中一个异构体在红茶中未检出; 熟茶中检出 18 种, 反式青叶醇和 D -柠檬烯在熟茶中未检出; 共存组分共有 17 种。由表 3 可以看出, 虽然实验中的红茶和熟茶加工原料均为大叶种茶鲜叶, 但由于发酵工艺处于不同的阶段, 致使其在制备过程中形成的相同挥发性组分在含量上有一定的差异。

苯甲醛、藏花醛、 β -环柠檬醛、吲哚、 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮在红茶和熟茶中的含量差异相对较小, 两种茶叶之间含量比小于 2。其含量范围由高到底依次为 β -环柠檬醛(42.24~59.83 ng/g)、吲哚(16.32~31.23 ng/g)、苯甲醛(8.06~21.89 ng/g)、 β -紫罗兰酮(7.86~20.19 ng/g)、 α -紫罗兰酮(5.01~7.48 ng/g)、藏花醛(3.54~4.16 ng/g)。



注: 1: 反式青叶醇; 2: 苯甲醛; 3: D -柠檬烯; 4: 呋喃型氧化芳樟醇-1; 5: 呋喃型氧化芳樟醇-2; 6: 芳樟醇; 7: 苯乙醇; 8: α -松油醇; 9: 水杨酸甲酯; 10: 藏花醛; 11: β -环柠檬醛; 12: 香叶醇; 13: 吲哚; 14: 1, 2, 3-三甲氧基苯; 15: 1, 2, 4-三甲氧基苯; 16: 顺式茉莉酮; 17: α -紫罗兰酮; 18: β -紫罗兰酮; 19: 二氢猕猴桃内酯; 20: 橙花叔醇-1; 21: 橙花叔醇-2; 22: 棕榈酸甲酯。
呋喃型氧化芳樟醇和橙花叔醇标准品中各含有两种异构体, 分别标准为呋喃型氧化芳樟醇-1、呋喃型氧化芳樟醇-2、橙花叔醇-1 和橙花叔醇-2, 其中标准品根据峰面积比来确定异构体浓度。

图 1 20 种混合挥发性组分总离子流色谱图
Fig.1 Total ion chromatography spectrum of 20 volatile compounds

表 1 20 种挥发性组分的 GC-MS 分析参数及保留时间
Table 1 GC-MS parameters and retention times for 20 volatile compounds

编号	中文名称	英文名称	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子(m/z)
1	反式青叶醇	trans-3-hexen-1-ol	5.451	67	82,55
2	苯甲醛	benzaldehyde	9.026	77	105,106
3	D-柠檬烯	D-limonene	11.862	68	93,107
4	呋喃型氧化芳樟醇-1	linalool oxide-1	13.854	59	94,93
5	呋喃型氧化芳樟醇-2	linalool oxide-2	14.582	59	94,55
6	芳樟醇	linalool	15.106	71	93,55
7	苯乙醇	phenethyl alcohol	15.677	91	92,122
8	α -松油醇	alpha-terpineol	19.378	59	93,121
9	水杨酸甲酯	methyl salicylate	19.544	120	92,152
10	藏花醛	safranal	19.811	107	91,121
11	β -环柠檬醛	beta-cyclocitral	20.818	67	109,81
12	香叶醇	geraniol	22.410	69	93,123
13	吲哚	indole	24.138	117	90,63
14	1, 2, 3-三甲氧基苯	1,2,3-trimethoxybenzene	25.218	168	110,93
15	1, 2, 4-三甲氧基苯	1,2,4-trimethoxybenzene	28.378	153	125,168
16	顺式茉莉酮	cis-jasmone	29.727	79	122,110
17	α -紫罗兰酮	alpha-ionone	31.030	121	93,91
18	β -紫罗兰酮	beta-ionone	33.372	177	91,135
19	二氢猕猴桃内酯	dihydroactinidiolide	34.885	111	109,67
20	橙花叔醇-1	nerolidol-1	35.039	69	93,107
21	橙花叔醇-2	nerolidol-2	36.022	69	93,107
22	棕榈酸甲酯	methyl palmitate	45.214	74	87,143

表 2 20 种挥发性组分的线性回归方程、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Regression equations, correlation coefficients, LOD and LOQ values of 20 volatile compounds

编号	中文名称	线性方程	相关系数 r^2	检出限/(ng/g)	定量限/(ng/g)	线性范围/(μ g/mL)
1	反式青叶醇	$A=733536.8C+512807.0$	0.9998	0.79	2.63	0.1~10
2	苯甲醛	$A=1077857.2C+1320759.4$	0.9996	0.57	1.90	0.1~10
3	D-柠檬烯	$A=1253003.6C+2010894.7$	0.9983	0.29	0.96	0.1~10
4	呋喃型氧化芳樟醇-1	$A=317704.9C+475135.7$	0.9996	2.14	7.14	0.055~5.5
5	呋喃型氧化芳樟醇-2	$A=305818.2C+167003.8$	0.9995	2.29	7.62	0.045~4.5
6	芳樟醇	$A=575752.8C+691993.1$	0.9992	2.90	9.67	0.1~10
7	苯乙醇	$A=1858199.8C+2139919.7$	0.9998	0.64	2.13	0.1~10
8	α -松油醇	$A=1219718.5C+1758375.2$	0.9991	0.52	1.72	0.1~10
9	水杨酸甲酯	$A=364510.6C+808282.5$	0.9995	1.20	4.01	0.1~10
10	藏花醛	$A=1222639.8C+1174561.6$	0.9994	0.97	3.24	0.1~10
11	β -环柠檬醛	$A=113970.5C+167954.1$	0.9993	11.01	36.68	0.1~10

续表 2

编号	中文名称	线性方程	相关系数 r^2	检出限/(ng/g)	定量限/(ng/g)	线性范围/(μg/mL)
12	香叶醇	$A=856441.6C+1262077.8$	0.9997	1.41	4.70	0.1~10
13	吡嗪	$A=2296098.4C+2366717.7$	0.9985	0.55	1.84	0.1~10
14	1, 2, 3-三甲氧基苯	$A=1193159.4C+1164748.3$	0.9995	0.47	1.55	0.1~10
15	1, 2, 4-三甲氧基苯	$A=837219.8C+1569642.5$	0.9992	0.63	2.09	0.1~10
16	顺式茉莉酮	$A=588589.2C+142557.6$	0.9998	3.10	10.35	0.1~10
17	α -紫罗兰酮	$A=856780.8C+613987.4$	0.9996	1.33	4.45	0.1~10
18	β -紫罗兰酮	$A=1498792.6C+1133760.4$	0.9995	1.16	3.87	0.1~10
19	二氢猕猴桃内酯	$A=1262641.7C+1161099.3$	0.9993	1.52	5.08	0.1~10
20	橙花叔醇-1	$A=365723.5C+2494496.8$	0.9997	7.42	24.73	0.042~4.4
21	橙花叔醇-2	$A=521257.6C+512332.4$	0.9991	3.49	11.63	0.058~5.8
22	棕榈酸甲酯	$A=923487.4C+1432291.7$	0.9995	0.59	1.97	0.1~10

反式青叶醇、呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、苯乙醇、 α -松油醇、水杨酸甲酯、香叶醇和棕榈酸甲酯在红茶中的含量约为熟茶中的 2.8~51.8 倍。其中反式青叶醇红茶中检出量在 2.67~8.47 ng/g 的范围内,而在熟茶中未检出;呋喃型氧化芳樟醇在红茶中异构体总量为 167.95~286.22 ng/g,熟茶中异构体总量为 43.08~101.12 ng/g;芳樟醇在红茶中含量为 209.62~562.32 ng/g,熟茶中含量为 15.71~26.25 ng/g;苯乙醇在红茶中含量为 162.05~226.15 ng/g,熟茶中含量为 3.13~10.03 ng/g; α -松油醇在红茶中含量为 38.35~63.64 ng/g,熟茶中含量为 10.04~12.35 ng/g;水杨酸甲酯在红茶中含量为 15.97~34.51 ng/g,熟茶中含量为 4.24~8.66 ng/g;香叶醇在红茶中含量为 153.72~236.23 ng/g,熟茶中含量为 4.95~7.26 ng/g;棕榈酸甲酯在红茶中含量为 14.91~23.37 ng/g,熟茶中含量为 2.11~3.54 ng/g。

1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯、顺式茉莉酮、二氢猕猴桃内酯在红茶中的含量约为熟茶中的 2.8~51.8 倍。其中 1, 2, 3-三甲氧基苯在熟茶中含量为 212.83~1409.33 ng/g,红茶中含量为 2.31~5.59 ng/g;1, 2, 4-三甲氧基苯在熟茶中含量为 304.70~1228.74 ng/g,红茶中含量为 3.33~6.67 ng/g;顺式茉莉酮熟茶中含量为 35.93~55.16 ng/g,红茶中含量为 10.51~12.95 ng/g;二氢猕猴桃内酯在熟茶中含量为 156.67~300.39 ng/g,红茶中含量为 18.82~43.58 ng/g;

存在 2 种异构体的呋喃型氧化芳樟醇和橙花叔醇在红茶和熟茶中的含量也存在一定的差异。对于呋喃型氧化芳樟醇,两种异构体在红茶和熟茶中优势构型表现出一致性,在红茶和熟茶中呋喃型氧化芳樟醇-2 的含量为呋喃型氧化芳樟醇的 1.9~4.5 倍,呋喃型氧化芳樟醇-2 在红茶和熟茶中为优势构型。然而橙花叔醇两种异构体含量在红茶

和熟茶中优势构型表现出不一致性,在红茶中橙花叔醇-1 未检出而橙花叔醇-2 含量在 11.87~74.03 ng/g,而熟茶正好相反,虽然两种异构体在熟茶中均有检出,但橙花叔醇-1 含量(58.13~101.77 ng/g)高于橙花叔醇-2 的含量(20.26~37.10 ng/g)。推测两种异构体含量上的差异是由加工工艺引起的,仍需实验进一步证实。

3.3 普洱大叶种红茶和熟茶中 20 种挥发性成分气味活度值

挥发性组分在物质中的含量仅为一量化指标,无法据此直接评估该组分在物质呈香中是否有贡献和贡献的程度大小,因此在分析茶叶挥发性组分在茶叶香气中的贡献时需引入新的指标来判断此含量是否在物质呈香中达到了感官感受值。香气阈值(odor threshold)作为香气强度的衡量指标表示的是能辨别出其香气的最小浓度,该值越低,香气越强。为深入讨论 20 种挥发性组分在普洱大叶种红茶和熟茶中的呈香贡献,将 20 种挥发性物质香气阈值结合其含量做客观的评价,数据讨论中引入气味活度值(odor activity value, OAV)^[8]指标:香气组分的绝对浓度与香气阈值之比,在既定条件下: $OA\dot{V} < 1$,说明该组分对总体气味无实际作用; $OA\dot{V} > 1$,说明该组分可能对总体气味有直接影响;且在一定范围内, $OA\dot{V}$ 值越大说明该组分对总体气味贡献越大。表 4 为红茶和熟茶中 20 种挥发性组分的香气阈值^[9-14]和气味活度值。

从表 4 可知,对于红茶,反式青叶醇、D-柠檬烯、 α -松油醇、水杨酸甲酯、吡嗪和二氢猕猴桃内酯 6 种挥发性组分的气味活度值 $OA\dot{V} < 1$,表明这五种挥发性组分在红茶中的含量并未达到香气阈值,对红茶特有的香型无实际作用。而苯甲醛、呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、苯乙醇、 β -环柠檬醛、香叶醇、1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基

苯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、橙花叔醇-2 和棕榈酸甲酯挥发性组分的气味活度值 $OAV>1$, 对红茶的呈香具有直接影响, 其中呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、 β -环柠檬醛、 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮挥发性组分的气味活度值 OAV 均为 10 以上, 表明这五个挥发性组分对红茶的香型贡献较大。

对于熟茶, 反式青叶醇、*D*-柠檬烯、苯乙醇、 α -松油醇、水杨酸甲酯、香叶醇、吲哚、二氢猕猴桃内酯 8 种挥发性组分气味活度值 $OAV<1$, 表明这 8 种挥发性组分在熟茶中的含量并未达到香气阈值, 对熟茶特有的香型无实际作用。而苯甲醛、呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、 β -环柠檬醛、1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、橙花叔醇和棕榈酸甲酯挥发性组分气味活度值 $OAV>1$, 对熟茶的呈香具有直接影响, 其中 β -环柠

檬醛、1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮均大于 10, 表明这五个挥发性组分对红茶的香型贡献较大。

苯甲醛、呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、 β -环柠檬醛、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和棕榈酸甲酯九个挥发性组分在红茶和熟茶中 $OAV>1$, 对两种茶叶的呈香均有实际的贡献, 其中呋喃型芳樟醇氧化物、芳樟醇和棕榈酸甲酯在红茶中香气活度值远高于熟茶的气味活度值, 表明呋喃型芳樟醇氧化物、芳樟醇和棕榈酸甲酯在红茶中呈香贡献大于熟茶中; 1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯气味活度值在熟茶中高达 99.58 以上, 从该数据可推测 1, 2, 3-三甲氧基苯和 1, 2, 4-三甲氧基苯对熟茶的陈香有明显的贡献, 与文献报道甲氧基苯类为熟茶的重要香气特征研究结果^[15]相一致。

表 3 红茶和熟茶中 20 种挥发性组分含量分析($n=3$)
Table 3 Analysis of 20 volatile components in black tea and cooked tea($n=3$)

编号	中文名称	红茶/(ng/g)	红茶/(ng/g)	红茶/(ng/g)	熟茶/(ng/g)	熟茶/(ng/g)	熟茶/(ng/g)
1	反式青叶醇	4.27±0.15	8.47±0.82	2.67±0.13	ND	ND	ND
2	苯甲醛	16.42±1.28	21.89±0.99	8.06±0.70	15.10±1.46	14.34±0.54	11.53±0.55
3	<i>D</i> -柠檬烯	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	呋喃型氧化芳樟醇-1	47.83±4.45	59.68±4.89	39.63±3.65	18.27±1.22	14.87±0.73	21.18±2.08
5	呋喃型氧化芳樟醇-2	193.31±5.61	226.54±8.38	128.32±8.73	82.85±6.88	28.21±2.45	50.86±2.44
6	芳樟醇	220.69±14.79	209.62±14.25	562.32±42.74	16.69±1.32	26.25±1.55	15.71±0.61
7	苯乙醇	162.05±13.77	191.06±10.32	226.15±17.87	3.13±0.15	4.33±0.12	10.03±0.88
8	α -松油醇	43.09±2.67	38.35±3.18	63.64±5.98	10.04±0.92	10.28±0.61	12.35±0.47
9	水杨酸甲酯	34.51±2.35	25.80±0.72	15.97±1.92	4.49±0.26	8.66±0.49	4.24±0.32
10	藏花醛	4.07±0.20	3.54±0.17	3.63±0.28	4.16±0.29	3.73±0.25	3.54±0.26
11	β -环柠檬醛	44.13±3.62	47.56±4.52	59.83±2.27	42.68±3.50	48.19±2.36	42.24±3.46
12	香叶醇	236.23±11.58	166.00±11.29	153.72±8.3	4.95±0.33	7.26±0.28	5.24±0.31
13	吲哚	19.12±1.74	22.07±1.17	16.32±1.19	24.47±2.32	31.23±1.78	18.89±1.10
14	1, 2, 3-三甲氧基苯	5.59±0.21	4.61±0.23	2.31±0.21	1409.33±139.52	212.83±15.32	910.69±44.62
15	1, 2, 4-三甲氧基苯	3.33±0.25	4.53±0.19	6.67±0.39	1228.74±147.45	304.70±17.37	306.79±20.55
16	顺式茉莉酮	12.95±0.61	11.90±0.32	10.51±0.49	48.71±2.73	55.16±3.81	35.93±3.31
17	α -紫罗兰酮	5.01±0.38	6.36±0.24	7.48±0.36	6.45±0.31	6.40±0.56	5.95±0.40
18	β -紫罗兰酮	11.75±0.76	20.19±1.60	8.09±0.58	7.86±0.53	10.52±0.41	11.15±0.65
19	二氢猕猴桃内酯	34.18±2.97	43.58±1.70	18.82±1.19	156.67±13.63	300.39±28.54	234.98±21.62
20	橙花叔醇-1	ND	ND	ND	58.13±5.29	101.77±9.26	88.04±5.11
21	橙花叔醇-2	11.87±0.40	34.57±1.94	74.03±6.07	23.03±1.80	37.10±2.45	20.26±0.99
22	棕榈酸甲酯	17.31±0.97	23.37±1.78	14.91±1.33	2.90±0.20	2.11±0.08	3.54±0.27

注: ND 表示在该方法下未检出。

表 4 红茶和熟茶中 20 种挥发性组分的香气阈值和气味活度值
Table 4 Odor threshold value and odor activity value of 20 volatile components in black tea and ripe tea

编号	中文名称	香气阈值/(ng/g)	红茶 OVA	熟茶 OVA
1	反式青叶醇	70	0.04~0.12	ND
2	苯甲醛	3.5	2.30~2.65	3.29~4.31
3	D-柠檬烯	10	ND	ND
4	呋喃型氧化芳樟醇-1	6	6.61~9.95	2.48~3.53
5	呋喃型氧化芳樟醇-2	6	21.39~37.76	4.70~13.81
6	芳樟醇	6	34.94~93.72	2.62~4.38
7	苯乙醇	60	2.70~3.77	0.05~0.17
8	α -松油醇	86	0.45~0.74	0.12~0.14
9	水杨酸甲酯	40	0.40~0.86	0.11~0.22
10	藏花醛	NS	NS	NS
11	β -环柠檬醛	3	14.71~19.94	14.08~16.06
12	香叶醇	20	7.69~11.81	0.25~0.36
13	吲哚	140	0.12~0.16	0.13~0.22
14	1, 2, 3-三甲氧基苯	0.75	3.08~7.45	283.77~1879.11
15	1, 2, 4-三甲氧基苯	3.06	1.09~2.18	99.58~401.55
16	顺式茉莉酮	NS	NS	NS
17	α -紫罗兰酮	0.4	12.53~18.70	14.88~16.13
18	β -紫罗兰酮	0.2	40.45~202.25	39.30~55.75
19	二氢猕猴桃内酯	500	0.04~0.09	0.31~0.60
20	橙花叔醇-1	10	ND	5.81~10.18
21	橙花叔醇-2	10	1.19~7.40	2.03~3.71
22	棕榈酸甲酯	2	7.46~11.69	1.06~1.77

注: ND 表示在该方法下未检出; NS 表示该组分香气阈值在文献中未检索到。

4 结 论

本研究对普洱大叶种红茶和熟茶进行 20 种挥发性成分分析, 在 20 种挥发性组分中,从含量角度对比, 红茶中呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、苯乙醇、 α 松油醇、香叶醇和棕榈酸甲酯的含量为熟茶的 4~72 倍, 而熟茶中 1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯、顺式茉莉酮和二氢猕猴桃内酯的含量为红茶的 16~610 倍, 呋喃型氧化芳樟醇, 两种异构体含量在红茶和熟茶中优势构型表现出一致性, 而橙花叔醇两种异构体含量在红茶和熟茶中优势构型表现出不一致性; 从 20 中挥发性组分在熟茶和红茶中的气味活度值角度对比, 苯甲醛、呋喃型氧化芳樟醇、芳樟醇、 β -环柠檬醛、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和棕榈酸甲酯九个挥发性组分在红茶和熟茶呈香均有实际的贡献, 其中呋喃型氧化芳樟醇、芳樟

醇和棕榈酸甲酯在红茶中呈香贡献大于熟茶, 而 1, 2, 3-三甲氧基苯、1, 2, 4-三甲氧基苯在熟茶中的呈香贡献远高于红茶。本研究结果为普洱大叶种红茶和熟茶的挥发性组分研究提供一些基础数据参考, 有助于进一步探究其呈香原因、精确调控加工工艺提高大叶种红茶和熟茶的品质。

参考文献

[1] Yang ZY, Baldermann S, Watanabe N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Res Int, 2013, 2(53): 585–599.
[2] 王梦琪, 朱荫, 张悦, 等. 茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展 [J]. 食品科学, 2019, 40(23): 341–349.
Wang MQ, Zhu Y, Zhang Y, et al. Recent research on the key aroma compounds of volatile compounds in tea [J]. Food Sci, 2019, 40(23): 341–349.
[3] 刘晔, 葛丽琴, 王远兴. 庐山云雾茶挥发性成分主成分分析及产地判别[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 60–67.
Liu Y, Ge LQ, Wang YX. Analysis of volatile compounds and

- geographical origin discrimination of Lu Mountain Clouds-Misttea by principal components analysis [J]. Food Sci, 2017, 38(24): 60–67.
- [4] 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.
- Xiao ZB, Wang HL, Niu YW, *et al.* Analysis of aroma components in four Chinese congou black teas by odor active values and aroma extract dilution analysis coupled with partial least squares regression [J]. Food Sci, 2018, 39(10): 242–249.
- [5] 张文杰, 刘聪, 郑婷婷, 等. 不同萃取头对分析普洱熟茶挥发性成分的影响[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(20): 145–151
- Zhang WJ, Liu C, Zheng TT, *et al.* Effects of different fibers on the analysis of volatile compounds of ripened Pu-erh tea [J]. Food Res Dev, 2018, 39(20): 145–151
- [6] 吕世懂, 吴远双, 王晨, 等. 云南晒青红茶与烘青红茶香气成分的对比 [J]. 食品科学, 2016, 37(14): 62–67.
- Lv SD, Wu YS, Wang C, *et al.* Comparative study of volatile components in sun-dried and baked black teas in Yunnan province [J]. Food Sci, 2016, 37(14): 62–67.
- [7] Gao X, Lv S, Wu Y, *et al.* Volatile components of essential oils extracted from Pu-erh ripe tea by different extraction methods [J]. Int J Food Prop, 2017, 20: 240–253.
- [8] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 345–349.
- Liu DY, Zhou GH, Xu XL. “ROAV”method: A New method for determining key odor compounds of rugao ham [J]. Food Sci, 2008, 29(7): 345–349.
- [9] Joshi R, Gulati A. Fractionation and identification of minor and aroma-active constituents in Kangra orthodox black tea [J]. Food Chem, 2015, 167: 290–298
- [10] Van-Gemert LJ. Compilations of odour threshold values in air, water and other media [M]. The Netherlands: Published by Oliemans Punter & Partners BV, 2003.
- [11] Zhu JC, Chen F, Wang LY, *et al.* Comparison of aroma-active volatiles in Oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(34): 7499–7510.
- [12] Feng Y, Su G, Zhao H, *et al.* Characterisation of aroma profiles of commercial soy sauce by odour activity value and omission test [J]. Food Chem, 2015, 167: 220–228.
- [13] Xue LP, Wei SY, Chang DC, *et al.* Comparison of potent odorants in raw and ripened pu-erh tea infusion based on odor activity value calculation and multivariate analysis: Understanding the role of pile fermentation [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(47): 13139–13149.
- [14] Czerny M, Christlbauer M, Christlbauer M, *et al.* Re -investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions [J]. Eur Food Res Technol, 2008, 228(2): 265–273.
- [15] 陈梅春, 刘晓港, 朱育菁, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定不同陈化时间普洱茶香气成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(6): 2396–2414.
- Chen MC, Liu XG, Zhu YJ, *et al.* Determination of aroma components of aged Pu-erh tea with different storage years based on solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(6): 2396–2414.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



谭文涵, 助理工程师, 主要研究方向
食品安全检测。
E-mail: 354601383@qq.com



毛静春, 硕士, 工程师, 主要研究方向
食品安全检测。
E-mail: 1028526736@qq.com