

基于HS-SPME-GC-MS分析三种茶坯窨制 桂花茶的香气成分

唐梦婷¹, 廖献盛¹, 谷梦雅¹, 李鹏春², 洪雅萍¹, 徐梦婷¹, 金珊¹, 叶乃兴^{1*}, 张见明^{3*}

(1. 福建农林大学园艺学院, 福建福州 350002) (2. 福建省江山美人茶业有限公司, 福建大田 366100)
(3. 武夷学院科研处, 福建武夷山 354300)

摘要: 为探究3种茶坯窨制桂花后的香气差异, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)、感官审评和香气活性值 (Odor Activity Value, OAV) 对桂花红茶、桂花美人茶和桂花乌龙茶的香气成分进行分析。结果显示, 窨制后3种桂花茶中共检测出726种共有香气成分, 324种差异香气成分 ($P<0.05$)。桂花茶以杂环化合物、萜类、酯类、烃类及酮类为主, 占比78.73%。桂花茶中的关键呈香成分 ($OA\text{V}>10$) 为呋喃酮、 α -紫罗兰酮、芳樟醇、柠檬醛、脱氢芳樟醇、月桂醇等。其中桂花红茶主要香气成分为芳樟醇、月桂烯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、乙酸芳樟酯、苯甲醇、月桂醇等; 桂花美人茶中主要香气成分为苯乙醛、柠檬醛、脱氢芳樟醇、芳樟醇、萜品油烯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮等; 桂花乌龙茶主要香气成分为 α -紫罗兰酮、呋喃、 β -紫罗兰酮、月桂醇等。研究表明, 桂花窨制能明显改善不同茶坯香气, 赋予茶坯较浓郁持久的桂花香, 其中以桂花红茶的品质最优。

关键词: 桂花茶; 窨制; 香气活性值; 香气; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪

文章编号: 1673-9078(2024)03-247-258

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.3.0452

Analysis of Aromatic Compounds in Three Types of Tea Dhools Scented with Osmanthus Using HS-SPME-GC-MS

TANG Mengting¹, LIAO Xiansheng¹, GU Mengya¹, LI Pengchun², HONG Yaping¹, XU Mengting¹,
JING Shan¹, YE Naixing^{1*}, ZHANG Jianming^{3*}

(1. College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China) (2. Fujian Jiangshan Meiren Tea Industry Co. Ltd., Datian 366100, China) (3. Research Department of Wuyi University, Wuyishan 353400, China)

Abstract: To investigate the aroma differences of three types of tea dhools scented with osmanthus, headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), sensory evaluation, and odor activity values (OAV) were used to analyze the aromatic compounds of osmanthus black tea, osmanthus beauty tea, and

引文格式:

唐梦婷, 廖献盛, 谷梦雅, 等. 基于HS-SPME-GC-MS分析三种茶坯窨制桂花茶的香气成分[J]. 现代食品科技, 2024, 40(3): 247-258.

TANG Mengting, LIAO Xiansheng, GU Mengya, et al. Analysis of aromatic compounds in three types of tea dhools scented with osmanthus using HS-SPME-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(3): 247-258.

收稿日期: 2023-04-16

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFD2101102); 福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金 (FJZTF01)

作者简介: 唐梦婷 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶品质化学, E-mail: peculiar1007@163.com

通讯作者: 叶乃兴 (1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 茶树栽培育种和品质化学, E-mail: ynxtea@126.com; 共同通讯作者: 张见明

(1970-), 男, 高级农艺师, 研究方向: 茶叶加工与茶资源综合利用, E-mail: zjm0308@163.com

osmanthus oolong tea. A total of 726 common aromatic compounds and 324 differential aromatic compounds were detected in the three types of osmanthus teas ($P<0.05$). Osmanthus tea is mainly composed of heterocyclic compounds, terpenoids, esters, hydrocarbons, and ketones, accounting for 78.73% of the total compounds. The key aromatic compounds (OAV>10) in osmanthus tea include furaneol, α -ionone, linalool, citral, hotrienol, and 1-dodecanol. The key aromatic compounds of osmanthus black tea were found to be linalool, β -myrcene, α -ionone, β -ionone, linalyl acetate, benzyl alcohol, and 1-dodecanol, whereas those of osmanthus beauty tea include phenylacetaldehyde, citral, hotrienol, linalool, terpinene, α -ionone, and β -ionone. Lastly, the key aroma components of osmanthus oolong tea were found to be α -ionone, indole, β -ionone, and 1-dodecenal. This study shows that osmanthus scenting can significantly improve the aroma of different tea dhools and give them a rich and long-lasting osmanthus fragrance. The quality of osmanthus black tea was observed to be the best.

Key words: osmanthus tea; scenting; odor activity value; aroma

花茶又名香片, 类属再加工茶, 是用毛茶茶坯与茶用鲜花经拼和窈制而成^[1]。窈制后的成品茶融合了茶与鲜花的香气特征。目前, 我国花茶类产品大多以绿茶、红茶和乌龙茶作为茶坯, 用茉莉花、玫瑰花、桂花等进行窈制。其中, 又以茉莉花茶在花茶市场中的占比最大^[2], 但茉莉花的种植和花期受到一定地域和季节的限制, 导致茉莉花茶的制作成本以及扩大生产受到一定局限。

桂花 (*Osmanthus fragrans*) 为木犀科木犀属植物, 早在唐朝时期我国就开始使用桂花来窈制桂花茶。近年来, 研究发现桂花中的一些化合物, 如黄酮、多糖类化合物、三萜类成分, 具有抗炎抗肿瘤^[3]、抗氧化^[4]、控制血糖和降低血脂^[5]等保健作用。并且, 桂花种植范围广泛, 在我国大部分地区都有广泛种植, 且有一年四季开花的四季桂品种, 是用来窈制花茶的理想材料。桂花茶的窈制工艺可分为鲜花采收与处理、茶坯处理、窈花拌和、通花续窈、带花复火、提花和匀堆装箱七道工序^[6]。香气是影响茶叶综合品质的主要因素, 在花茶感官审评中占比高达 35%。前人对花茶的研究发现, 鲜花窈制能显著改善茶叶的香气。叶乃兴等^[7]采用湿坯工艺窈制茉莉花茶, 结果表明, 配花量质量占比在 69%~115% 之间时, 茉莉花茶香气成分的含量随着配花量的增加而增加。陈胜芝等^[8]用干桂花进行窈制, 结果表明, 窈制后的花茶感官品质明显高于原茶坯, 可改善陈年龙井的陈味。黄毅彪等^[9]利用浦城丹桂窈制红茶, 结果表明窈花后的红茶有明显的桂花香气且有 28 个香气成分显著高于原茶坯。花茶窈制过程中香气成分的变化是长期以来备受关注的热点, 目前, 不同茶坯窈制桂花茶前后香气成分差异的研究仍然较少。

因此, 本研究以红茶、美人茶和乌龙茶为原料窈制成 3 种桂花茶, 采用 HS-SPME、GC-MS (HS-SPME-GC-MS) 比较分析 3 种桂花茶窈制前后香气成分的变化, 探究不同茶坯原料对桂花茶香气品质的影响及其主要香气组分特征, 为桂花在花茶窈制生产中的创新利用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶坯: 红茶和美人茶以金萱为原料, 乌龙茶以水金龟为原料, 分别按照工夫红茶、大田美人茶及闽北乌龙茶工艺加工而成。桂花茶以红茶、美人茶及乌龙茶为茶坯, 以丹桂花朵为原料, 按照桂花茶工艺窈制成桂花红茶、桂花美人茶及桂花乌龙茶。以传统花茶窈制工艺为参考, 桂花茶窈制工艺流程为:

茶坯→鲜花养护→茶花拌和→静置窈花→收堆续窈→起花→烘焙→匀堆装箱

窈制加工时间为 2022 年 10 月, 第一次窈制配花量 70%, 历时 10~12 h; 第二次窈制配花量 60%, 历时 10~12 h; 起花后烘干, 烘干温度 100~110 °C, 历时 1~2 h。桂花茶含水率控制在 8% 以下。茶坯及桂花茶均来自福建省江山美人茶业有限公司。

试剂: 氯化钠 (分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 正己烷 (色谱纯) 德国 Merck 公司; 标准品用正己烷进行配制, 于 -20 °C 保存 (色谱纯) 美国 BioBioPha/Sigma-Aldrich 公司。

1.2 仪器与设备

8890-7000D GC-MS 联用仪、120 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头, 美国安捷伦公司; DB-5MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μ m), 美国安捷伦公

司; MM400 球磨仪, 德国 Retsch 公司; MS105DU 电子天平, 美国 Mettler Toledo 公司; 固相微萃取装置、老化装置以及样品加热箱, 瑞士思特斯分析仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 感官审评

由 6 名受过专业训练的高级评茶员按国家标准 GB/T23776-2018《茶叶感官审评方法》对 3 种桂花茶及其茶坯进行感官审评并打分。

1.3.2 HS-SPME-GC-MS

1.3.2.1 样品前处理

对 6 个茶叶样品进行液氮研磨并涡旋混合均匀, 称取样本约 500 mg 置于顶空瓶中, 分别加入饱和氯化钠溶液和 10.00 μL (50.00 $\mu\text{g/mL}$) 的 3-己酮作为内标溶液, 进行全自动顶空固相微萃取后用于 GC-MS 分析。

1.3.2.2 HS-SPME条件

进样前先将萃取头在老化装置中 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 5 min, 后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下, 震荡 5 min, 将 120 μm DVB/CWR/PDMS 萃取头插入样品顶空瓶, 顶空萃取 15 min, 然后在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析 5 min, 进行 GC-MS 分离鉴定。

1.3.2.3 GC-MS条件

GC 条件: DB-5MS 毛细管柱 (30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 载气 (高纯氮气, $\geq 99.999\%$) 恒流流速为 1.2 mL/min , 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 采用不分流进样, 溶剂延迟 3.5 min; 程序升温: 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3.5 min, 后以 10 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 7 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$; 最后 25 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 维持 5 min。MS 条件: 电子轰击电离源, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量 70 eV, 扫描方式为选择离子检测模式 (SIM), 定性定量离子精准扫描 (GB 23200.8-2016)。

1.4 香气成分定量分析

使用内标法进行香气成分定量分析, 计算公式为:

$$B = \frac{b_1 \times c_2}{b_2 \times c_1} \quad (1)$$

式中:

B ——香气成分相对含量, $\mu\text{g/g}$;

b_1 ——各香气成分峰面积;

c_2 ——内标物质量, μg ;

b_2 ——内标物峰面积;

c_1 ——样品质量, g 。

1.5 香气活性值 (OAV) 分析

OAV 的计算公式为:

$$D = \frac{C}{E} \quad (2)$$

式中:

D ——香气活性值 OAV;

C ——香气成分的相对含量, $\mu\text{g/kg}$;

E ——香气成分在水中的阈值, $\mu\text{g/kg}$ 。

1.6 数据统计与分析

所有试验进行 3 次生物学重复; 使用 Origin 2022 软件绘制柱状图; 通过在线网站 (<https://www.chipplot.online/>) 绘制热图; <https://cloud.metware.cn> 网站进行 PCA 分析, 差异香气成分的筛选条件为 $P < 0.05$, $\text{VIP} \geq 1$ 。

2 结果与分析

2.1 3种桂花茶窈制前后感官审评分析

由表 1 可知, 与原茶坯相比, 经桂花窈制加工后, 成茶的外形基本一致, 叶底、汤色变化不明显, 但香气方面具有较大差异。窈花后的 3 种桂花茶具有较浓郁持久的桂花香, 香气得分显著高于其茶坯。其中, 桂花红茶、桂花美人茶整体得分较高, 香气品质较好。

2.2 3种桂花茶的香气成分分析

2.2.1 3种桂花茶窈制前后的香气成分分析

对 3 组不同桂花茶窈制前后的挥发性香气成分进行检测, 共鉴定出 733 种香气物质, 分为十大类 (图 1a), 包括 156 种萜类、124 种酯类、123 种杂环化合物、63 种烃类、60 种酮类、56 种醇类、55 种醛类、34 种芳烃、16 种酸类及 46 种其他类。基于所有挥发性香气成分的含量进行主成分分析, 如图 1b 所示, 3 种茶坯样品 (红茶、美人茶、乌龙茶) 在得分图上实现良好区分, 且窈制前后茶叶样品彼此分离, 说明茶叶窈制前后其香气含量与组成发生了显著的变化。

表 1 桂花茶窈制前后感官审评结果

Table 1 Sensory evaluation results of osmanthus tea and its tea dhoole before and after steaming											
茶叶名称	外形 (20%)		汤色 (5%)		香气 (35%)		滋味 (30%)		叶底 (10%)		总分
	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
红茶 (茶坯)	细紧、有茎梗, 色泽尚嫩绿, 均整	94.00	橙红明亮	93.00	浓郁持久	91.00	醇厚鲜爽, 花香显	90.00	嫩厚多芽, 明亮	94.00	91.70
桂花红茶	细紧、有茎梗, 色泽尚嫩绿, 均整	94.00	橙红明亮	95.00	甜爽、桂花香持久	98.00	醇厚鲜爽, 桂花香显	97.00	嫩厚多芽, 明亮	95.00	96.45
美人茶 (茶坯)	壮结、多毫, 油润匀整	93.00	橙红明亮	91.00	浓郁持久	89.00	醇厚鲜爽, 花香显	91.00	嫩厚多芽, 明亮	93.00	90.90
桂花美人茶	壮结、多毫, 油润匀整	93.00	橙红明亮	93.00	甜爽、桂花香持久	95.00	醇厚鲜爽, 桂花香显	96.00	嫩厚多芽, 明亮	94.00	94.70
乌龙茶 (茶坯)	细紧、造型有特色、净度好	92.00	黄绿明亮	83.00	较浓郁, 尚持久	85.00	较醇厚	87.00	嫩匀有芽, 黄明亮	92.00	87.60
桂花乌龙茶	细紧、造型有特色、净度好	92.00	黄绿明亮	85.00	桂花香较持久	90.00	较醇厚	91.00	嫩匀有芽, 黄明亮	93.00	90.75

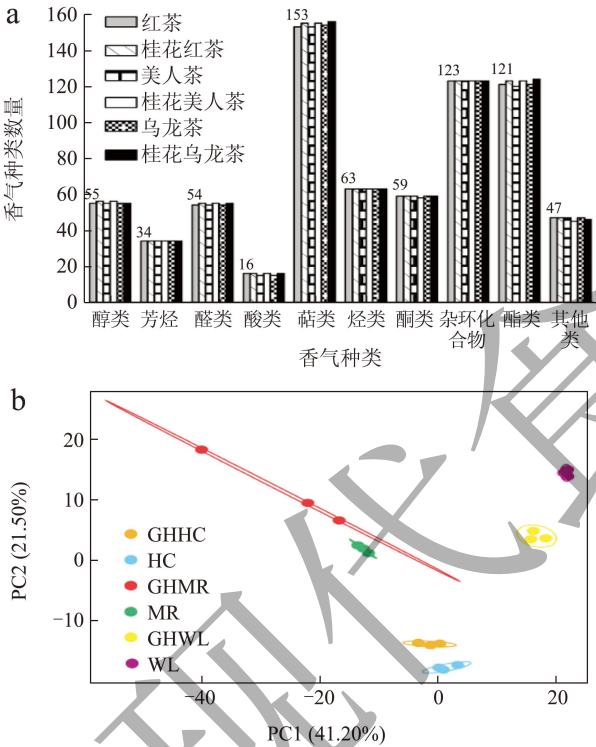


图 1 桂花茶及其茶坯香气种类数量 (a) 及 PCA 分析 (b)
Fig.1 Number of aroma types of osmanthus tea and its tea dhoole (a) and PCA (b)

注: HC 为红茶, GHHC 为桂花红茶, MR 为美人茶, GHMR 为桂花美人茶, WL 为乌龙茶, GHWL 为桂花乌龙茶, 下同。

2.2.2 3种桂花茶的共有香气成分分析

3种桂花茶中检测出 726 种共有挥发性香气成分, 且含丰富的杂环化合物、萜类、酯类、烃类及

酮类, 占香气总含量的 78.73% (图 2)。杂环化合物主要由茶坯窈制热加工中的美拉德反应产生^[10]; 酯类香气成分主要与茶叶的发酵和脂肪酸代谢相关, 能赋予桂花茶水果清香的香气特征^[11]; β -紫罗兰酮、芳樟醇、月桂烯、 α -紫罗兰酮等萜类物质是桂花茶形成花果香的重要物质^[12], 也是桂花的主要香气成分。

研究常用 OAV 值的高低来评价香气成分对香气的贡献度, OAV > 1 的成分对香气具有一定贡献, 而 OAV > 10 则被认为是关键呈香物质^[13]。结合表 2 可知, OAV 分析结果显示在 3 种桂花茶关键呈香成分中 (OAV > 10), α -紫罗兰酮、脱氢芳樟醇及苯乙醛等赋予桂花茶甜香、蜜香等香气特征; 月桂烯、芳樟醇及柠檬醛等表现为浓郁花香、果香; 月桂醇、环己酸乙酯等呈现脂香、奶香等方面的香气; 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪等呈烘培香, 这些香气成分使桂花茶的香气更浓郁丰富。

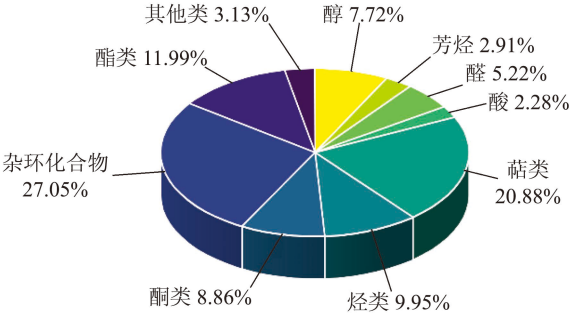


图 2 3 种桂花茶共有香气种类
Fig.2 Common aroma types of three types of osmanthus tea

表 2 桂花茶及其茶坯香气成分OAV
Table 2 Osmanthus tea and its tea dhoool aroma components OAV

种类	物质	保留时间 /min	阈值 /(μg/kg) ^[14]	香气活性值/(OAV)					香气特征 ^[15-20]	
				红茶	桂花红茶	美人茶	桂花美人茶	乌龙茶		
酯类	乙酸异丁酯	5.05	300	7.11	6.94	7.29	6.98	7.06	6.91	果香、甜香
	δ- 癸内酯	18.71	400	1.43	2.15	0.78	0.88	6.46	4.48	果香、奶香
	乙酸己烯酯	9.80	121	38.43	16.69	20.16	16.94	94.11	40.06	果香
	苯乙酸甲酯	12.94	0.10	2.01	1.39	7.38	2.49	3.59	0.89	蜜香、甜香
	乙酸戊酯	7.95	50	3.06	2.28	4.58	0.54	0.86	0.16	果香
	己酸甲酯	8.16	75	2.72	1.16	12.20	1.69	6.23	0.50	果香
	辛酸甲酯	11.91	500	0.09	0.06	0.26	0.10	0.32	0.07	果香
	环己酸乙酯	12.07	0.06	733.33	333.33	1 733.65	1 636.21	1 205.24	402.79	果香、奶香
	3- 苯丙酸乙酯	16.18	1.60	3.13	6.25	35.30	70.54	9.03	8.33	果香
	呋喃酮	10.79	10	436.50	433.20	378.33	427.72	404.24	421.17	甜香、果香
杂环化合物	1H- 吡咯-2- 甲醛	9.79	5 000	0.83	0.61	0.82	0.30	0.43	0.18	坚果香
	2- 乙酰呋喃	7.87	1 000	1.54	1.20	1.33	0.35	2.15	0.82	烘焙香
	2,5- 二甲基-3- 乙基吡嗪	11.10	25	34.68	45.72	106.62	10.55	261.61	106.21	烘焙香、坚果香
	2- 戊基呋喃	9.45	4.80	364.79	228.96	1 185.56	622.95	353.87	179.67	果香
	吡啶	15.12	500	0.57	0.61	0.61	0.52	154.87	54.92	花香、果香
	2,3- 二乙基-5- 甲基吡嗪	12.57	0.05	3 220.00	4 540.00	11 963.22	1 283.11	29 809.11	12 147.37	烘焙香
	2- 乙基-3,5- 二甲基吡嗪	11.20	5	17.80	32.00	64.90	7.12	159.71	98.35	烘焙香
	3- 甲基-1H- 吡啶	16.83	—	—	—	—	—	—	—	—
	3- 辛烯-2- 酮	10.33	140	2.84	1.19	2.70	1.57	2.70	0.45	青草气
	2- 己酮	5.43	90	2.86	1.80	1.40	1.24	2.28	1.00	花果香
萜类	2- 庚酮	7.45	200	1.48	0.72	6.57	1.90	4.02	0.62	果香、木质香
	β- 紫罗兰酮	18.60	500	19.69	26.95	16.00	23.91	23.99	18.35	木质香、花果香
	乙酸芳樟酯	14.34	100	143.75	103.41	57.51	55.48	1.52	1.68	花香
	芳樟醇	11.46	15	305.20	205.60	515.04	903.07	141.56	84.78	花香、果香
	柠檬醛	14.66	5	364.00	277.60	213.37	222.48	83.82	71.14	果香
	月桂烯	9.44	10	181.70	112.50	189.69	95.05	15.16	8.65	花香、果香

续表2

种类	物质	保留时间 /min	阈值 /(μg/kg) ^[14]	香气活性值/(OAV)					香气特征 ^[15-20]	
				红茶	桂花红茶	美人茶	桂花美人茶	乌龙茶		桂花乌龙茶
萜类	(+)- 柠檬烯	10.16	210	3.47	2.52	7.41	4.58	1.37	0.65	果香
	γ- 松油烯	10.76	2140	0.18	0.19	0.16	0.11	0.16	0.08	果香
	α- 石竹烯	17.94	160	0.73	1.18	1.22	1.42	2.15	1.32	木质香
	大马士酮	16.73	61	2.72	1.90	7.73	7.11	7.68	4.37	花果香、蜜香
	α- 紫罗兰酮	17.41	0.4	132.50	230.00	169.56	581.08	73.72	102.35	甜香、花果香、木质香
	香茅醛	12.47	3.5	24.86	21.43	42.20	36.25	12.07	11.61	果香
	α- 衣兰油烯	18.67	—	—	—	—	—	—	—	—
	萜品油烯	11.28	—	—	—	—	—	—	—	—
	β- 罗勒烯	10.51	—	—	—	—	—	—	—	—
	乙酸香叶酯	16.64	100	0.69	0.43	0.69	0.98	1.43	0.77	花香、果香
酸类	(E)-β- 罗勒烯环氧化物	12.27	—	—	—	—	—	—	—	—
	己酸	9.32	5 000	1.52	0.75	3.94	2.20	1.54	0.65	花香、脂香
	庚酸	10.99	100	6.96	4.47	13.31	11.88	3.98	1.09	不愉悦气味
	(Z)- 癸-2- 烯醛	14.34	100	186.61	131.57	78.28	75.02	1.36	1.47	脂香、花果香
	苯甲醛	8.86	300	13.71	9.57	25.34	15.53	10.63	4.59	果香、甜香
	苯乙醛	10.51	9	197.33	127.33	133.51	107.99	99.28	31.56	花果香、蜜香
	己醛	5.43	100	18.00	10.89	8.08	7.60	13.77	6.12	青草气
	E-2- 辛烯醛	10.76	61	2.52	3.05	3.04	1.77	3.18	1.98	脂香、青草气
	庚醛	7.67	10	25.90	16.60	18.22	16.69	23.78	15.13	脂香、青草气
	4- 甲氧基苯甲醛	14.34	100	1.82	1.34	0.92	0.76	0.53	0.22	花香
醇类	(Z)-3- 己烯醛	5.43	0.25	312.00	272.00	203.34	170.96	206.47	116.04	果香
	顺-4- 庚烯醛	7.67	0.06	1 383.33	816.67	874.08	955.05	1 196.80	791.53	奶香
	苯甲醇	10.27	5.5	1.66	1.07	1.49	1.48	0.37	0.20	花香
	脱氢芳樟醇	11.56	0.11	57.98	38.54	177.75	206.01	57.44	18.10	花香、甜香
	月桂醇	18.24	0.066	0.27	15.67	0.25	10.73	0.22	11.24	脂香、蜜香
	壬醇	12.89	0.002	103.00	123.50	100.41	159.84	24.22	60.47	花香、脂香
	辛烯-3- 醇	9.22	0.002	214.00	119.00	360.88	322.04	420.32	213.57	脂香、果香
	1- 辛醇	10.99	0.054	2.56	2.41	8.68	11.24	0.89	1.25	花果香
	癸醇	14.66	0.02	7.75	6.00	4.52	4.71	2.28	1.75	脂香、花香

注：“—” 无法计算 OAV。

2.2.3 3种桂花茶的差异香气成分分析

通过 PCA 可知 (图 3a), 不同桂花茶香气成分差异显著, 共鉴定出 324 种差异香气成分, 经过聚类分析发现 (图 3b), A 区域中桂花乌龙茶香气成分含量显著高于桂花红茶和桂花美人茶, 主要的差异香气成分有吡啶、戊酸芳樟酯、乙酸己烯酯、2,3-二甲基-5-乙基吡嗪等; 桂花红茶中 B 和 C 区域突出, 主要的差异香气成分为月桂醇、 β -紫罗兰酮、反-2-十二烯醛、 β -罗勒烯等; 桂花美人茶中 D、E 区域突出, 主要香气差异物质有 2-甲基-苯甲醛、(+)-柠檬烯、己酸甲酯、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己醇、异佛尔酮等。

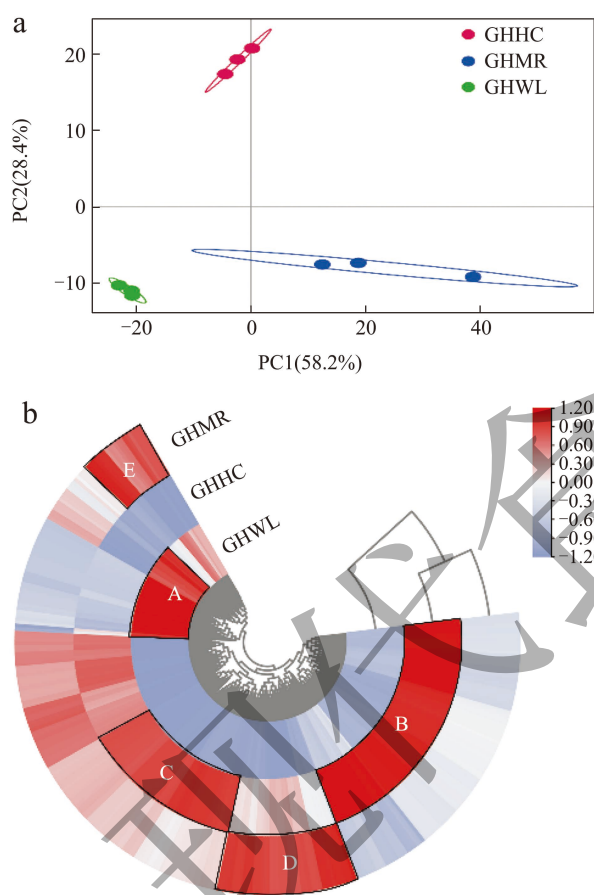


图 3 3 种桂花茶 PCA (a) 及差异物质聚类热图 (b)

Fig.3 PCA (a) and differential substance cluster heat map (b) of three types of osmanthus tea

结合表 2 进一步分析, 吡啶、乙酸己烯酯、柠檬醛、月桂烯等香气成分在桂花乌龙茶中具有较高的 OAV 值; 乙酸己烯酯由脂肪酸降解而来, 浓度较低时呈清香, 浓度高时呈青草气^[21], 其在桂花乌龙茶中的含量高于其他两种桂花茶, 因此桂花红茶和桂花美人茶中的清香气高于桂花乌龙茶。桂花红茶与桂花美人茶的香气成分组成相似, 桂花美人茶中

(+)-柠檬烯、壬醇、异佛尔酮、子香酚等多呈花果香的香气成分 OAV 值较高, 桂花红茶中呈花香的乙酸芳樟酯 OAV 值超桂花美人茶近 2 倍, 呈果香的乙酸戊酯仅在桂花红茶中 OAV 值大于 1。结合各成分的香气特征可知, 桂花红茶和桂花美人茶的香气成分以花果香为主, 桂花乌龙茶以脂香为主, 花果香其次, 该结果与香气感官审评结果一致。

2.3 3种桂花茶窈制前后的差异香气成分分析

2.3.1 桂花红茶窈制前后的差异香气成分分析

如图 4a 所示, 红茶窈花后不同种类香气成分变化显著, 其中酯类、烃类、萜类和醇类香气含量显著增加, 分别上升 25.27%、4.89%、4.87% 和 3.46%, 而酸类显著下降 24.04%, 这可能是由于桂花茶在加工过程中经窈花拌和、通花续窈及复火提花等一系列处理导致^[6]。酸类物质大多呈不愉悦的气味^[22], 桂花红茶中酸类含量显著下降, 表明窈花有利于茶叶品质的优化。桂花红茶中酯类、烃类、酸类占比最高, 可能是其香气形成的重要化学物质基础。醇类和醛类物质是红茶的主要香气种类^[23], 而桂花红茶的主要香气种类为酯类, 这可能是由于部分酸类和醇类物质在窈制过程中受热发生酯化反应所致^[24]。

红茶窈花前后共检测出 87 种差异香气成分 (图 4b), 其中 64 种香气成分含量窈制后显著增加, 主要有 2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、月桂醇等呈花果香的物质; 23 种香气成分含量窈制后显著下降 (图 4c), 主要为呈青草气^[15]的 3-辛烯-2-酮、呈酒香^[25]的 (E)-2-戊烯-1-醇等。此外, 桂花红茶中检测出 6 种新的香气成分, 分别是异丁酸戊酯、反-2-十二烯醛、 α -衣兰油烯、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、反-2-十二烯-1-醇。桂花红茶中含量较高的香气成分 (质量分数前 5%) 主要有 β -紫罗兰酮、乙酸芳樟酯、萜品油烯、脱氢芳樟醇、乙酸苯酯、苯甲醇等。这些香气成分含量的变化, 赋予桂花红茶更浓郁的花香、果香, 这可能是桂花红茶较窈制前香气品质得分提高的原因之一。

结合表 2 可知, 呈果香的 2-庚酮、芳樟醇、乙酸己烯酯、己酸甲酯等, 表现为奶香的环己酸乙酯、顺-4-庚烯醛等 OAV 值减少 2 倍以上; 月桂醇、壬醇、 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮等多呈木质香、花香、蜜香的 OAV 值增加 2 倍以上, 其中月桂醇增加 15 倍以上, 以上分析表明红茶经窈花处理后, 木质香、

有助于桂花红茶形成甘甜醇厚、桂花香清高持久的品质特征。由此可知, β -紫罗兰酮、芳樟醇、月桂烯、 α -紫罗兰酮、乙酸芳樟酯、乙酸苯酯、苯甲醇、月桂醇等是构成桂花红茶特殊香气的主要香气成分。

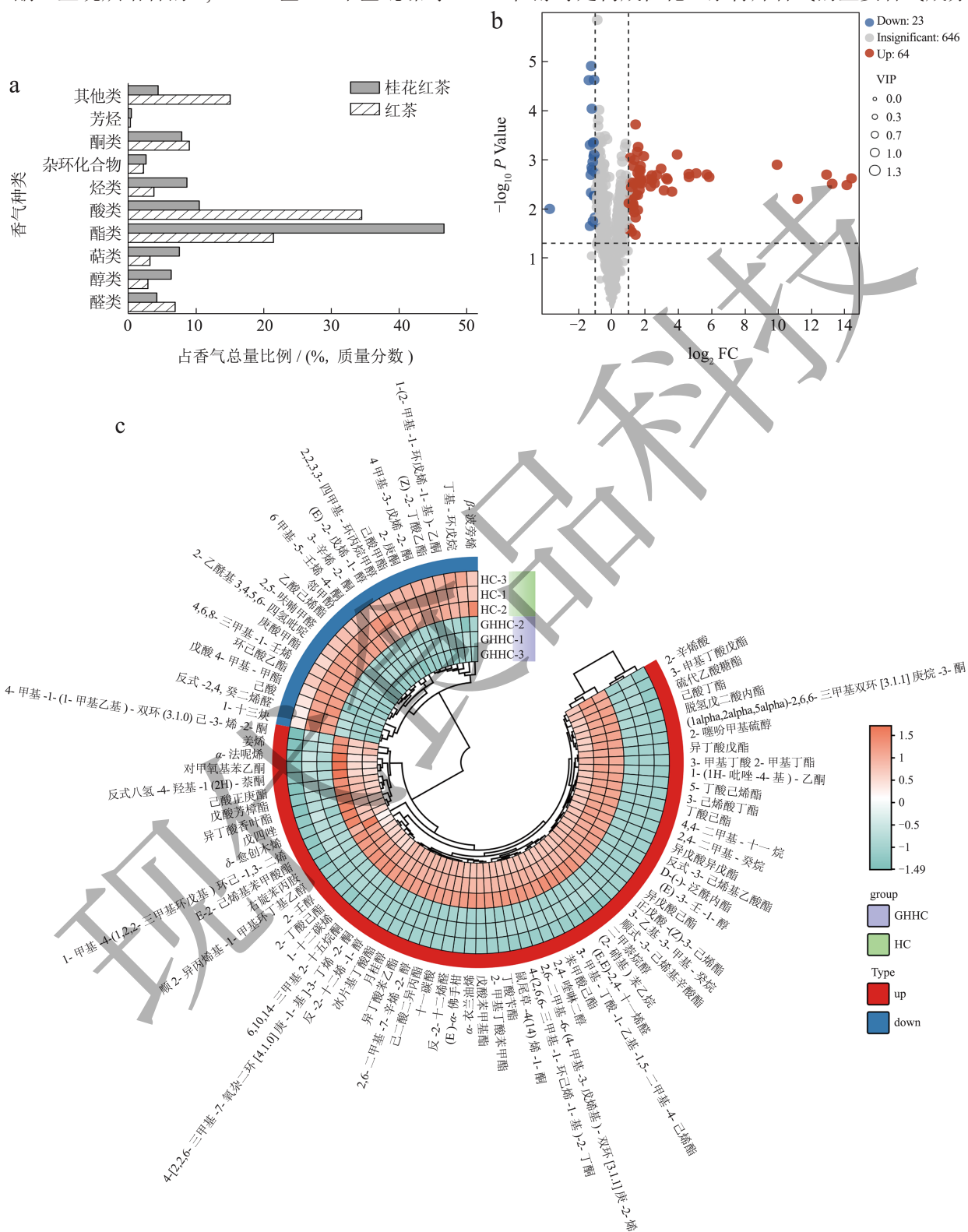


Fig.4 Changes in aroma content of osmanthus black tea before and after scenting (a); Volcanic map of different substances (b); Differential substance cluster heat map (c)

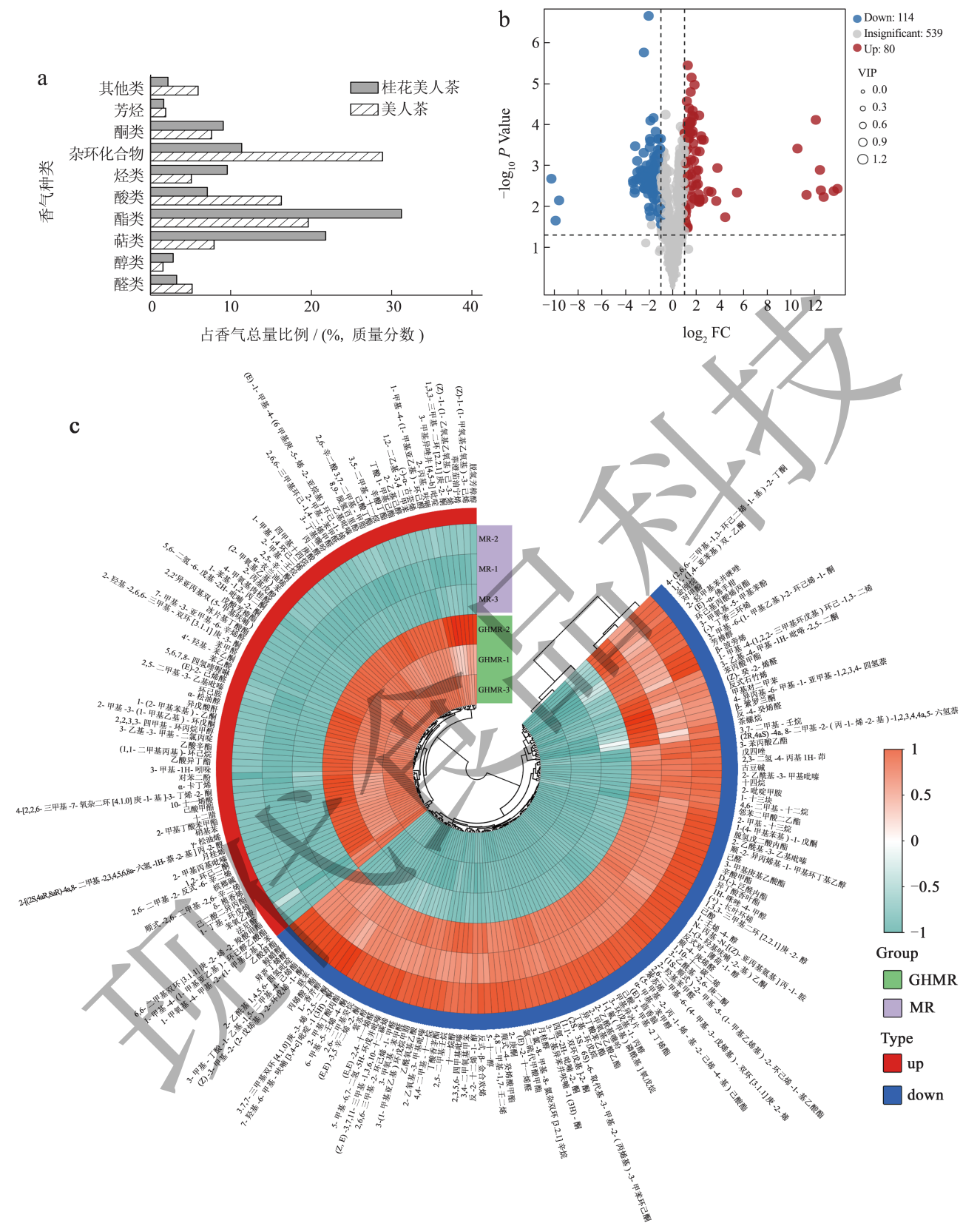


图5 桂花美人茶窈制前后香气含量变化 (a) ; 差异物质火山图 (b) ; 差异物质聚类热图 (c)

Fig.5 Changes in aroma content of osmanthus beauty tea before and after scenting (a); Volcanic map of different substances (b); Differential substance cluster heat map (c)

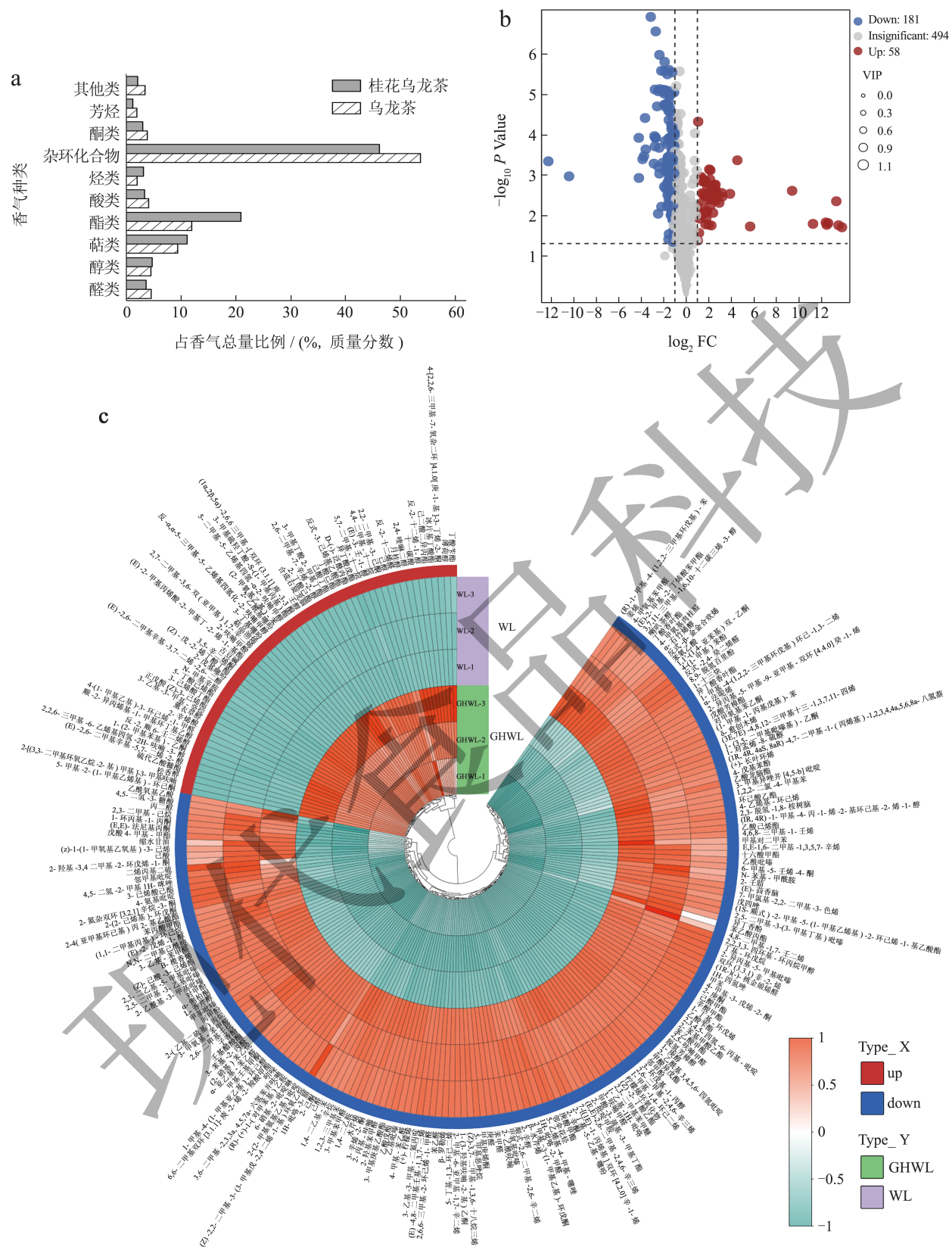


图 6 桂花乌龙茶窖制前后香气含量变化 (a)；差异物质火山图 (b)；差异物质聚类热图 (c)

Fig.6 Changes in aroma content of osmanthus Oolong tea before and after scenting (a); Volcanic map of different substances (b); Differential substance cluster heat map (c)

2.3.2 桂花美人茶窈制前后的差异香气成分分析

如图 5a 所示, 美人茶窈制后萜类、酯类、烃类香气含量显著增加, 分别提高了 13.92%、11.61%、4.46%; 杂环化合物、酸类下降明显, 分别减少 17.54%、9.24%, 这些香气物质含量占比较高可能是构成桂花美人茶的主要香气种类。美人茶窈花前后检测出 191 种显著变化的香气成分 (图 5b), 其中 95 种香气成分含量窈制后显著增加, 96 种香气成分含量显著下降 (图 5c)。此外, 桂花美人茶中还检测出 α - 衣兰油烯、反 -2- 十二烯醛、反 -2- 十二烯 -1- 醇等 9 种新的香气物质, 而呈不愉快气味^[26]的二烯丙基二硫、4-(1- 甲基) 苯酚窈花后消失。桂花美人茶中含量较高的主要香气成分 (质量分数前 5%) 为呈花果香的脱氢芳樟醇、芳樟醇、萜品油烯、 β - 紫罗兰酮等。挥发性香气成分含量的改变或生成是提高桂花美人茶香气品质得分的主要因素, 窈制后香气成分含量增加的主要有呈桂花香的月桂烯及花香、甜香的 (+)- 柏木脑、苯甲醛等; 含量降低的主要有呈青草气及不愉快气味的苯甲酸乙酯、2- 庚酮等, 使桂花美人茶中花香相对浓郁持久, 香气品质得分也更高。

结合表 2 可知, 相较于窈制前, 桂花美人茶中呈果香的苯乙酸甲酯、己酸甲酯、2- 庚酮等 OAV 值减少 2 倍以上; 呈烘培香的 2- 乙基 -3,5- 二甲基吡嗪、2,5- 二甲基 -3- 乙基吡嗪减少约 10 倍; 脱氢芳樟醇、月桂醇、壬醇、 α - 紫罗兰酮等 OAV 值上升 2 倍以上, 这些香气成分可能是美人茶窈花后果香、烘培香等香气的强度下降以及花香、木质香强度增加的原因。此外, 桂花美人茶中 OAV > 10 的关键呈香成分有表现为果香、奶香的环己酸乙酯, 呈甜香、蜜香的呋喃酮、 α - 紫罗兰酮、脱氢芳樟醇及苯乙醛, 表现为花果香的芳樟醇和柠檬醛等, 使桂花美人茶中花香浓郁持久, 醇厚鲜爽。由此可见, 脱氢芳樟醇、芳樟醇、萜品油烯、 α - 紫罗兰酮、 β - 紫罗兰酮、苯乙醛、柠檬醛等为桂花美人茶的主要香气基础物质。

2.3.3 桂花乌龙茶窈制前后的差异香气成分分析

如图 6a 所示, 乌龙茶窈花后酯类、萜类含量增加了 8.97%、1.72%, 而杂环化合物含量下降 7.53%, 这可能是由于窈花过程中挥发性香气成分发生热转化或被活性酶氧化降解产生了新的物质^[27]。桂花乌龙茶中杂环化合物、酯类、萜类占比较高, 可能是其主要的香气种类。乌龙茶窈制前后共鉴定出 239 种差异显著的香气成分 (图 6b), 其中 58 种香气成

分含量窈制后显著增加; 181 种香气成分含量显著下降 (图 6c)。此外, 桂花乌龙茶中还新增了 3- 甲基丁酸 2- 甲基丁酯、反 -2- 十二烯醛、反 -2- 十二烯 -1- 醇等 8 种香气成分, 2- 辛醇和 N, N- 二甲基己酰胺等呈青草气的香气成分窈制后消失。桂花乌龙茶中含量较高的香气成分 (质量分数前 5%) 为呋喃、 β - 紫罗兰酮、3- 己烯酸丁酯、乙酸苯酯、龙脑、呋喃酮等。窈花后显著上调的香气成分如呈花果香的月桂醇、反 -2- 十二烯醛; 呈脂香的壬醇、松香醇等丰富了桂花乌龙茶的整体风味, 使其在香气感官审评中较窈花前得分提高。

结合表 2 可知, 相较于窈制前, 桂花乌龙茶中呈果香的乙酸己烯酯、己酸甲酯、环己酸乙酯、2- 戊基呋喃等, 表现为烘培香的 2,3- 二乙基 -5- 甲基吡嗪、2- 乙基 -3,5- 二甲基吡嗪等, 呈奶香的顺 -4- 庚烯醛、 δ - 癸内酯等 OAV 值减少 2 倍以上, 呈脂香、花果香的月桂醇、壬醇、(Z)- 癸 -2- 烯醛的 OAV 值均增加, 其中月桂醇增加 10 倍以上, 这可能赋予桂花乌龙茶更多脂香、花果香。桂花乌龙茶中 OAV > 10 的关键呈香成分有 α - 紫罗兰酮、2- 戊基呋喃、顺 -4- 庚烯醛、辛烯 -3- 醇等, 这些香气成分使桂花乌龙茶较窈花前新增一种脂型香气, 同时又略有乌龙茶花果香韵的品质特征。以上分析表明, 桂花乌龙茶的主要香气成分为呋喃、 β - 紫罗兰酮、 α - 紫罗兰酮、2- 戊基呋喃、月桂醇、反 -2- 十二烯醛等。

3 结论

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 技术结合感官审评及 OAV 法对用桂花窈制的 3 种茶坯 (红茶、美人茶、乌龙茶) 及桂花茶进行香气成分分析。窈花后的桂花茶感官审评结果得分均高于原茶坯, 其中桂花红茶整体得分最高。桂花茶中含有丰富的杂环化合物、萜类、酯类、烃类、酮类, 其关键呈香成分 (OAV > 10) 为 α - 紫罗兰酮、芳樟醇、柠檬醛、苯乙醛、脱氢芳樟醇、月桂醇等。

红茶窈花后酯类、烃类、萜类和醇类香气含量上升, 酸类下降; 桂花红茶中主要香气成分为 β - 紫罗兰酮、芳樟醇、月桂烯、 α - 紫罗兰酮等, 有助于桂花红茶形成甘甜醇厚、桂花香清高持久的品质特征。美人茶窈制后萜类、酯类、烃类香气含量提高, 杂环化合物、酸类含量降低; 脱氢芳樟醇、芳樟醇、萜品油烯、 α - 紫罗兰酮、 β - 紫罗兰酮等是形成桂花美人茶醇厚鲜爽、浓郁花果香品质的关键。乌龙茶

窠花后酯类、萜类香气含量增加,杂环化合物下降;桂花乌龙茶中主要香气成分为吡啶、 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、月桂醇等,这些香气成分使桂花乌龙茶新增一种脂型香气,同时又略有乌龙茶花果香韵的品质特征。研究表明,桂花窠制能明显改善不同茶坯香气,赋予茶坯较浓郁持久的桂花香,其中以桂花红茶的品质最优。

本研究对桂花茶窠制前后及3种成品桂花茶的香气成分进行分析,旨在为桂花在花茶窠制生产中的创新利用提供参考依据。而桂花茶的香气品质不仅受到不同类茶坯的影响,还受到不同产地、桂花品种以及窠制工艺等影响,对于桂花茶的适制性及最佳窠制工艺还有待深入探究。

参考文献

- [1] 李脉泉,董云霞,张灿,等.常见花茶的功能成分与生物活性研究进展[J].现代食品科技,2022,38(9):361-373.
- [2] 刘仲华.茉莉花茶产业概况与创新[J].中国茶叶,2021,43(3):1-5.
- [3] HUANG B, CHEN H Q, SHAO L Q. The ethanol extract of *Osmanthus fragrans* attenuates *Porphyromonas gingivalis* lipopolysaccharide-stimulated inflammatory effect through the nuclear factor erythroid 2-related factor-mediated antioxidant signalling pathway [J]. Arch Oral Biol, 2015, 60(7): 1030-1038.
- [4] OUYANG X L, WEI L X, WANG H S, et al. Antioxidant activity and phytochemical composition of *Osmanthus fragrans* pulps [J]. South African Journal of Botany, 2015, 98: 162-166.
- [5] 陈百泉,王金梅,苑鹏飞,等.4种桂花脂肪酸成分及 α -葡萄糖苷酶抑制作用[J].精细化工,2009,26(12):1188-1191.
- [6] 陈慧敏,石知钢,邸太妹,等.桂花红茶窠制技术及香气成分HS-SPME/GC-O-MS分析[J].现代食品科技,2018,34(11):243-254.
- [7] 叶乃兴,杨广,郑乃辉,等.湿窠工艺及配花量对茉莉花茶香气成分的影响[J].茶叶科学,2006,1:65-71.
- [8] 陈胜芝.密闭空间内花茶窠制工艺研究[D].杭州:浙江农林大学,2019.
- [9] 黄毅彪,林燕萍,张见明,等.浦城丹桂红茶与红茶坯香气成分差异分析[J].食品研究与开发,2022,43(18):137-144.
- [10] Toci A T, Farah A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers [J]. Food Chem, 2008, 108 (3): 1133-1141.
- [11] 张静,代新龙,刘晓博,等.3种不同等级遵义红茶香气成分差异分析[J].食品安全质量检测学报,2022,13(16):5097-5104.
- [12] SHI J, XIE D, QI D, et al. Methyl jasmonate-induced changes of flavor profiles during the processing of green, oolong, and black tea [J]. Front Plant Sci, 2019,10: 781.
- [13] 邵淑贤,徐梦婷,林燕萍,等.基于电子鼻与HS-SPME-GC-MS技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J].食品科学,2023,44(4):232-239.
- [14] 里奥·范海默特.化合物香味阈值汇编[M].北京:科学出版社,2015.
- [15] Terashima Y, Fujiie A. Comparison of conditions for mycelial growth of *Lepista sordida* causing fairy rings on *Zoysia matrella* turf to those on *agrostis palustris* turf [J]. Mycoscience, 2007, 48(6): 365-372.
- [16] Burdock G A. Fenaroli's handbook of flavor ingredients [M]. New York: CRC Press, 2010.
- [17] LIAO X, YAN J, WANG B, et al. Identification of key odorants responsible for cooked corn-like aroma of green teas made by tea cultivar 'Zhonghuang 1' [J]. Food Res Int, 2020, 136: 109355.
- [18] WANG D, LIU Z, CHEN W, et al. Comparative study of the volatile fingerprints of roasted and unroasted oolong tea by sensory profiling and HS-SPME-GC-MS [J]. Curr Res Food Sci, 2023, 6: 100442.
- [19] 欧阳珂,张成,廖雪利,等.基于感官组学分析玉米香型南川大茶树工夫红茶特征香气[J].茶叶科学,2022,42(3): 397-408.
- [20] MA L, GAO M, ZHANG L, et al. Characterization of the key aroma-active compounds in high-grade Dianhong tea using GC-MS and GC-O combined with sensory-directed flavor analysis [J]. Food Chem, 2022, 378: 132058.
- [21] 尤秋爽,石亚丽,朱荫,等.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.
- [22] 陈玲,王学方,李智宁,等.酶法辅助提取信阳毛尖香气成分[J].食品研究与开发,2021,42(13):91-97.
- [23] 叶飞,高士伟,龚自明,等.不同品种砂梨多酚氧化酶改善夏暑宜红茶的理化品质[J].现代食品科技,2020,36(5): 231-237.
- [24] Oliveira R R, Rocha A B. Acrylic acid hydrodeoxygenation reaction mechanism over molybdenum carbide studied by DFT calculations [J]. J Mol Model, 2019, 25(10): 309.
- [25] Tanchotikul U, Hsieh T C. Volatile flavor components in crayfish waste [J]. Journal of Food Science, 1989, 54(6): 1383-1662.
- [26] ZHANG N, SUN B, MAO X, et al. Flavor formation in frying process of green onion (*Allium fistulosum* L.) deep-fried oil [J]. Food Res Int, 2019, 121: 296-306.
- [27] 张超,卢艳,李冀新,等.茶叶香气成分以及香气形成的机理研究进展[J].福建茶叶,2005,3:17-19.