DOI:10.12441/spyswjs.20240310002 [文章编号] 1673-1689(2025)06-0124-10

基于HS-SPME-GC-MS技术的广西不同茶树品种红茶挥发性香气成分分析

赵云雄 冯红钰 李子平 刘宝贵 王云仙 杨晶晶 罗莲凤*

(广西南亚热带农业科学研究所,广西 崇左 532415)

摘要:【目的】分析广西不同茶树品种红茶的挥发性香气成分特征及关键呈香物质。【方法】采用感官审评、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术、聚类分析、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discrimination analysis, OPLS-DA)对来自广西的12个红茶样品中香气成分进行鉴别。【结果】不同茶树品种红茶香气特征不同,主要呈现花果香型和甜香型。'乌牛早'红茶综合评分(91.20)最高,是甜香型红茶代表;'黄观音'红茶综合评分(90.55)次之,是花果香型红茶代表。12个红茶样品共检测出醇类、醛类、酮类、酯类、烯烃类、吡咯类及其衍生物和其他类香气成分40种,其中醇类、酯类和醛类化合物是最主要的香气贡献物质,相对含量分别为59.84%~79.21%、4.21%~17.68%和2.93%~13.64%。基于33种共有香气成分建立OPLS-DA模型,能明显区分花果香型红茶和甜香型红茶,并且鉴别出脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物II、芳樟醇氧化物I、香叶醇、水杨酸甲酯、(*E*)-2-己烯醛、芳樟醇、*β*-紫罗酮是花果香型红茶和甜香型红茶的主要差异香气成分。【结论】广西不同茶树品种红茶具有花果香和甜香特征,该研究可为茶叶风味特征识别和特色红茶开发提供理论基础。

关键词:红茶;香气成分;聚类分析;正交偏最小二乘判别分析;顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术

Analysis of Volatile Aroma Components of Black Tea Samples from Different Tea Varieties in Guangxi Based on HS-SPME-GC-MS Technology

ZHAO Yunxiong FENG Hongyu LI Ziping LIU Baogui
*WANG Yunxian YANG Jingjing LUO Lianfeng**

(Guangxi South Subtropical Agricultural Sciences Research Institute, Chongzuo 532415, China)

Abstract: [**Objective**] This study aims to analyze the characteristics of volatile aroma components and key aroma components of black tea samples from different tea varieties in Guangxi. [**Method**] The aroma components of 12 black tea samples from Guangxi were identified by sensory quality evaluation, headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), hierarchical cluster analysis, and orthogonal partial least squares-discrimination analysis (OPLS-DA). [**Result**] The black tea samples from different tea varieties showed different aroma characteristics and mainly presented a floral fruity aroma or a sweet aroma. The black tea from 'Wuniuzao' demonstrated the highest comprehensive score (91.20), being a representative of black tea with a sweet aroma, followed by 'Huangguanyin' (with a comprehensive score of 90.55), which was a representative of black tea with a floral fruity aroma. A total of 40 aroma components were detected in 12 black tea samples, including alcohols, aldehydes, ketones, esters, olefins, pyrroles and their

基金项目:广西科技基地和人才专项项目(桂科AD23026328);广西茶叶产业科技先锋队项目(桂农科盟202506-1);广西农科院科技发展基金项目(桂农科2023YM127)。

通信作者:罗莲凤(1980—),女,硕士,正高级农艺师,主要从事茶叶加工工艺技术及精深加工研究。E-mail:roxi88@163.com

收稿日期:2024-03-10 **修回日期:**2024-04-08

derivatives, and other aroma components. Among them, alcohols, esters, and aldehydes were the main aroma contributors, with the relative content of 59.84%~79.21%, 4.21%~17.68%, and 2.93%~13.64%, respectively. An OPLS-DA model, which enabled the effective distinguishing of black tea samples with a floral fruity aroma and a sweet aroma, was constructed based on the relative content of 33 common aroma components. Dehydrolinalool, linalool oxide Ⅱ, linalool oxide Ⅰ, geraniol, methyl salicylate, (*E*)-2-hexenal, linalool, and *β*-ionone were identified as the key differential aroma components between black tea samples with the two aromas. [**Conclusion**] The black tea samples from different tea varieties in Guangxi have a floral fruity aroma or a sweet aroma. The findings provide a theoretical basis for the recognition of tea aroma characteristics and the development of characteristic black tea.

Keywords: black tea; aroma components; hierarchical cluster analysis; orthogonal partial least squares-discrimination analysis; headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

茶叶作为一种健康饮品原料，日益受到大众的喜爱，近年来销量持续增长，尤其是红茶，约占世界茶叶消费和贸易总量的80%，在国内外均占有较高的市场份额[1]，其主要因素是其风味深受大家喜爱[2]。红茶种类众多，云南滇红、安徽祁红、福建闽红、湖北宜红等均具代表性[3]，但因产地的气候环境、栽培品种和加工工艺的不同，也导致了各地红茶产品品质差异较大。

红茶属全发酵茶，可分为工夫红茶、红碎茶和小种红茶[4]，因产地、品种、加工工艺不同表现出不同的香型。茶叶香气其实就是各种香气成分因含量、香型、强度及比例的不同而综合作用的结果，目前已从红茶中分离鉴定出的香气物质达400多种[5]。香气是决定茶叶品质的重要因子之一[6-7]，在茶叶挥发性成分中，部分呈香物质对茶叶品质有着重要影响，具有重要研究意义[8]。Mao等[9]研究发现，芳樟醇、反式呋喃型氧化芳樟醇、顺式吡喃氧化芳樟醇、橙花醇、水杨酸甲酯、*β*-月桂烯、苯乙醇是构成工夫红茶香气必不可少的芳香物质。葛晓杰等[10]研究发现，水杨酸甲酯（香草味）、橙花醇（花香）、苯甲醛（甜香）等7种呈香物质是决定红茶香型差异的关键因子。根据香气成分不同，罗学平等[11]将红茶划分为芳樟醇占优势型、芳樟醇和香叶醇占优势型及香叶醇占优势型3类。在红茶加工过程中，茶树鲜叶中固有的游离态香气成分及前导物质是红茶特征香气形成的品质基础[12]，而不同茶树品种的香气前体物质在含量、组分及糖苷水解酶的特性上存在差异[13]，因此导致不同茶树鲜叶所制成的红茶具有不同的香气类型。陈赶林等[14]采用固相微萃取与GC-MS技术分别对广西贺州8种红茶香气成分进行测定，结果表明该地红茶具有花香、果香和青香的香气特征，并且认为异戊醛、异丁醛、己醛等13种成分为主要赋香物质。杨娟等[15]采用HS-SPME-GC-MS技术对重庆不同茶树品种所制工夫红茶的香气成分进行研究，结果表明重庆工夫红茶主要呈现花香和甜香特征。徐梦婷等[16]采用自动热脱附-气相色谱-质谱联用（ATD-GC-MS）技术对福建5个主栽茶树品种制作的工夫红茶进行研究，明确5个工夫红茶主要呈现花香、果香和甜香特征，其中癸醛、芳樟醇、苯甲醇、香叶醇、正己醛和异戊醛是其主要赋香物质。茶树品种显著影响茶叶的香气特征，广西主栽茶树品种众多，然而目前针对广西主要茶叶产区不同茶树品种红茶的香气特征研究较少。作者选取广西不同茶树品种红茶，采用HS-SPME-GC-MS技术测定红茶样品中香气成分，并利用OPLS-DA等技术进行分析，以期明确广西不同茶树品种红茶的香气特征差异。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品为广西主要茶叶产区主栽品种，各红茶样品信息见表1。采摘标准为一芽一叶，样品于2020年4月至5月到各茶叶产区采摘并在当地企业完成加工，所有红茶样品加工工艺流程为：鲜叶（一芽一叶）→萎凋（摊叶厚度1 cm，萎凋10~12 h）→揉捻（将萎凋叶置于揉捻桶中空揉10 min，重压30 min，轻压5 min）→发酵（30~32 ℃发酵3~4 h）→干燥（在75 ℃、150 min条件下，烘至水分质量分数低于7%）。氯化钠：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

表1 红茶样品信息

Table 1 Information of black tea samples

编号	茶树品种	茶叶产区
JX	金萱	崇左市
WNZ	乌牛早	柳州市
GZ	桂职	崇左市
QC	黔茶1号	崇左市
HGY	黄观音	崇左市
BXZ	碧香早	钦州市
ZJ	紫娟	崇左市
MZ	梅占	柳州市
HJC	黄金茶	柳州市
JGY	金观音	钦州市
JMD	金牡丹	防城港市
LJCY	龙井长叶	柳州市

1.2 仪器与设备

GC-MS仪：7890A-5975C型，美国Agilent公司；固相微萃取头（50/30 μm DVB/CAR/PDM）：57329-U型，美国Supelco公司；恒温水浴锅：DK-S26型，上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 感官审评

依据GB/T 23776—2018中的红茶审评方法，对12个红茶样品的外形、滋味、香气、汤色和叶底进行密码审评打分，每项100分，各项权重分别为25%、30%、25%、10%、10%。审评人员由5名（2名男性和3名女性）具有评茶员资格的人员组成。

1.3.2 香气成分测定

采用HS-SPME技术提取茶叶样品中的香气成分，再结合GC-MS技术进行测定[17]。称取1.0 g磨碎红茶样品于SPME样品瓶中，加入5 mL沸腾的饱和氯化钠溶液，加盖密封，60 ℃水浴中平衡10 min。经SPME吸附60 min后，于GC-MS仪进样口解析5 min。GC-MS条件：DB-5MS石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；进样口温度230 ℃；载气为氦气；采用不分流进样；流量1.0 mL/min；升温程序为40 ℃保持2 min，以5 ℃/min升至85 ℃，保持2 min，以2 ℃/min升至110 ℃，保持2 min，再以7 ℃/min升至220 ℃，保持8 min；电子能量70 eV；四极杆温度150 ℃；离子源温度230 ℃；扫描范围 *m/z* 35~400。所得质谱数据在NIST谱库进行检索比对，采用峰面积归一化法定量，计算各成分相对含量。

1.4 数据处理

运用Excel 2016进行数据整理，采用SPSS Statistics 23.0进行聚类分析，采用SIMCA14.1软件进行OPLS-DA。

2 结果与讨论

2.1 感官审评分析

感官审评结果见表2，不同茶树品种红茶的感官特征及评分差异明显，综合评分高于90分的红茶样品分别为JX（90.45）、WNZ（91.20）、HGY（90.55）、MZ（90.45）、LJCY（90.25）。其中WNZ综

表2 感官审评结果

Table 2 Results of sensory quality evaluation

编号	外形（25%）		滋味（30%）		香气（25%）		汤色（10%）		叶底（10%）		综合评分/分
	评语	评分/分	评语	评分/分	评语	评分/分	评语	评分/分	评语	评分/分	
JX	紧直，略显毫，乌褐，匀整	90	浓醇	88	花香浓郁	93	红明亮	93	红亮，匀整	90	90.45
WNZ	紧细，有毫，有锋苗，乌褐，匀整	93	醇爽绵柔	92	甜香	89	橙红明亮	91	嫩，红，匀整	90	91.20
GZ	紧细，显毫，乌褐，油润	90	醇厚	87	甜香	89	橙红明亮	91	嫩，红明亮，匀整	93	89.25
QC	紧细，显毫，乌褐	90	醇厚	87	略带花香	87	红明亮	93	嫩，红明亮，匀整	93	88.95
HGY	紧直，有毫，有锋苗，油润	91	醇正	89	花香	90	红明亮	93	嫩，红明亮，匀整	93	90.55
BXZ	紧结，有毫，乌褐，油润	88	醇厚	88	略带甜香	87	橙红明亮	91	嫩，红，较匀整	91	88.35
ZJ	紧结，灰，有毫，细嫩，匀整	86	醇厚	87	花香显	89	橙黄明亮	89	嫩，匀整	88	87.55
MZ	紧结，有毫，乌褐，油润	88	清醇	92	花香浓郁	91	橙红明亮	90	细嫩，红明亮	91	90.45
HJC	紧结，乌褐	87	醇爽	90	甜香	89	红明亮	90	红明亮，较匀整	88	88.80
JGY	乌褐，较匀整	79	醇厚	89	甜香	89	红明亮	93	红，欠匀整	86	86.60
JMD	卷曲，尚紧结，尚乌润	81	浓醇	89	花果香	92	橙红明亮	90	橙红	86	87.55
LJCY	紧细，显毫，匀整	87	甘醇	91	花果香	92	红明亮	93	红明亮，匀整	89	90.25

合评最高，其滋味醇爽绵柔，汤色橙红明亮并具有甜香等特征。12个红茶样品中有5个呈现甜香，5个呈现花香，其余2个呈现花果香；其中JX的香气评分最高，具有很强的品种代表性。‘金萱’作为乌龙茶品种，加工的乌龙茶滋味甘醇，花香浓郁。近年来，随着市场红茶产品多样化和消费需求多元化发展，通过工艺创新将‘金萱’改制成的红茶，具有浓郁的花香，深受消费者喜爱[18]。除ZJ（汤色橙黄明亮）外，其他红茶样品的汤色表现为以红明亮和橙红明亮为主，所以评分相差不大。

2.2 香气成分分析

对红茶样品中挥发性成分进行提取检测，共鉴定出40种香气成分，ZJ鉴定出36种，MZ鉴定出37种，QC、HGY、HJC、JMD鉴定出38种，BXZ鉴定出39种，JX、WNZ、GZ、JGY、LJCY鉴定出40种，见表3。红茶样品中香气成分包括醇类、醛类、酮类、酯类、烯烃类、吡咯类及其衍生物、其他类化合物（见图1），其中醇类化合物相对含量最高，为59.84%~79.21%；其次为酯类化合物，相对含量为4.21%~17.68%；然后为醛类化合物，相对含量为2.93%~13.64%。醇类、酯类和醛类化合物是红茶中最主要的香气贡献物质。

由表3可知，醇类化合物共鉴定出13种物质，且在所有红茶样品中均被检出，是红茶中最主要的芳香性物质，分别是香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇氧化物III、芳樟醇氧化物IV、苯甲醇、橙花醇、(*Z*)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇、脱氢芳樟醇、橙花叔醇、(*E*)-3-己烯醇。JX、HGY、BXZ、ZJ、MZ、JMD、LJCY的醇类化合物相对含量均大于70%。ZJ的醇类化合物相对含量最高（79.21%），JX次之（78.91%），GZ最低（59.84%）。芳樟醇和芳樟醇氧化物II是ZJ中醇类化合物的主要贡献物质，二者相对含量合计为56.45%，占ZJ中醇类化合物总量的71.27%。JX中醇类化合物的主要贡献物质为香叶醇、芳樟醇氧化物II、脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇，相对含量分别为17.06%、14.63%、13.02%、11.91%、10.07%。GZ中醇类化合物的主要贡献物质为香叶醇、芳樟醇、苯乙醇、芳樟醇氧化物II，相对含量分别为13.49%、12.18%、10.04%、8.06%。WNZ、QC、HGY、BXZ、ZJ的醇类化合物中，芳樟醇相对含量最高，分别为21.86%、31.99%、20.55%、29.67%、43.17%。所有红茶样品的苯甲醇、橙花醇、(*Z*)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇、橙花叔醇、(*E*)-3-己烯醇在醇类化合物中的相对含量均较低。

酯类化合物共鉴定出3种物质，分别是水杨酸甲酯、醋酸香叶酯和乙酸苯甲酯。其中水杨酸甲酯在酯类化合物中相对含量最高，达4.06%~17.13%，醋酸香叶酯和乙酸苯甲酯相对含量均小于1.00%，同时水杨酸甲酯在所有红茶样品中均被检出，是构成红茶香气的主要贡献物质。

醛类化合物共鉴定出10种物质，分别是2-甲基丁醛、苯甲醛、3-甲基丁醛、*β*-环柠檬醛、(*E*)-2-己烯醛、苯乙醛、5-甲基-2-苯基-2-己烯醛、壬醛、藏红花醛、(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛，其中WNZ、GZ和BXZ的酯类化合物相对含量较高，分别为13.64%、12.02%和12.55%，MZ的醛类化合物相对含量最低，为2.93%。

酮类化合物共鉴定出5种物质，分别是*β*-紫罗酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮、3,5-辛二烯-2-酮、(*Z*)-茉莉酮。酮类化合物相对含量以JGY最高，为5.54%；其次是WNZ、HJC、JMD和GZ，其酮类化合物相对含量分别是4.60%、4.45%、4.41%和4.22%；HGY的酮类化合物相对含量最低，为1.74%。*β*-紫罗酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮在酮类化合物中相对含量较高，是酮类化合物的主要贡献物质。

烯烃类化合物共鉴定出5种物质，分别是*β*-月桂烯、柠檬烯、(*Z*)-*β*-罗勒烯、2-荜烯、*α*-法尼烯，其相对含量为1.64%~5.71%，以QC最高，GZ次之，HJC最低。吡咯类及其衍生物、其他类化合物共鉴定出4种物质，在所有红茶样品中相对含量较少，主要以1-乙基-2-甲酰吡咯、2-乙酰吡咯和(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸为主，且在所有红茶样品中均被检出。1-乙基-2-甲酰吡咯在HJC中相对含量最高，为3.39%。

在40种香气成分中，香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇氧化物III、芳樟醇氧化物IV、苯甲醇、橙花醇、(*Z*)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇、脱氢芳樟醇、橙花叔醇、(*E*)-3-己烯醇、2-甲基丁醛、苯甲醛、3-甲基丁醛、*β*-环柠檬醛、(*E*)-2-己烯醛、壬醛、藏红花醛、(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛、*β*-紫罗酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、

表3 红茶香气成分及相对含量

Table 3 Aroma components and their relative content of black tea 单位:%

化合物	香气成分	相对含量											
		JX	WNZ	GZ	QC	HGY	BXZ	ZJ	MZ	HJC	JGY	JMD	LJCY
醇类	香叶醇	17.06	21.29	13.49	6.29	10.07	6.15	7.40	39.73	30.76	36.48	11.40	24.59
	苯乙醇	3.38	1.98	10.04	6.81	10.66	10.40	1.63	2.99	5.47	4.07	9.22	4.54
	芳樟醇	10.07	21.86	12.18	31.99	20.55	29.67	43.17	15.79	10.69	10.74	4.31	7.49
	芳樟醇氧化物I	11.91	3.75	4.27	4.07	8.10	4.93	4.70	3.41	1.67	2.75	6.82	6.72
	芳樟醇氧化物II	14.63	7.54	8.06	8.07	11.82	9.75	13.28	6.72	5.70	6.91	8.15	8.92
	芳樟醇氧化物III	2.92	0.60	0.76	0.66	1.44	0.88	0.35	0.62	0.39	0.67	3.02	2.54
	芳樟醇氧化物IV	3.44	1.88	2.42	1.73	2.63	2.64	2.61	2.19	1.35	1.64	3.76	3.75
	苯甲醇	0.91	3.01	2.81	1.51	1.49	1.79	1.11	0.62	0.94	0.98	1.49	1.38
	橙花醇	0.48	0.94	0.70	0.57	0.46	0.75	0.47	1.30	2.59	1.42	0.42	0.77
	(*Z*)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇	0.15	0.14	0.38	0.27	0.22	0.15	0.14	0.27	0.14	0.13	0.59	0.14
	脱氢芳樟醇	13.02	2.08	2.58	3.13	6.74	1.34	3.27	2.19	0.57	1.67	16.36	12.38
	橙花叔醇	0.46	0.62	1.00	2.10	0.96	1.25	0.18	1.04	1.28	1.23	9.29	1.27
	(*E*)-3-己烯醇	0.48	1.14	1.15	0.87	1.38	1.52	0.90	0.62	0.89	0.80	0.29	0.42
醛类	2-甲基丁醛	1.21	2.17	3.01	1.53	1.96	1.80	0.44	0.35	0.99	0.81	0.24	0.72
	苯甲醛	1.82	3.12	1.25	1.38	1.58	2.53	1.00	0.58	1.00	0.90	1.71	2.36
	3-甲基丁醛	0.49	1.57	1.51	0.88	1.03	1.27	0.33	0.18	0.46	0.55	0.16	0.42
	β-环柠檬醛	0.36	0.78	1.13	0.36	0.51	1.50	0.45	0.31	1.08	0.86	0.57	0.77
	(*E*)-2-己烯醛	0.58	1.68	1.46	1.30	1.39	1.85	0.08	0.85	3.10	2.17	1.13	0.56
	苯乙醛	0.25	1.75	0.47	0.47	0.25	0.55	—	0.29	0.13	0.33	0.16	1.39
	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	0.12	0.88	0.19	—	0.19	0.20	—	—	0.09	0.10	—	0.47
	壬醛	0.62	0.67	1.37	0.84	0.39	1.45	0.16	0.11	0.27	0.69	0.85	0.57
	藏红花醛	0.13	0.27	0.59	0.45	0.28	0.61	0.20	0.05	0.52	0.23	0.06	0.51
	(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛	0.31	0.75	1.04	0.73	0.49	0.79	0.45	0.21	0.44	0.82	0.86	0.56
酮类	*β*-紫罗酮	0.78	1.98	2.23	0.62	0.90	1.93	0.57	0.50	1.74	1.43	0.49	1.82
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.29	0.85	0.78	0.34	0.32	0.48	0.17	0.39	1.12	0.88	0.54	0.54
	6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮	0.41	0.24	0.47	0.74	0.29	0.61	0.38	0.15	0.32	0.48	1.00	0.40
	3,5-辛二烯-2-酮	0.38	1.39	0.51	0.33	0.23	0.68	0.55	0.27	1.04	1.12	0.44	0.53
	(*Z*)-茉莉酮	0.16	0.14	0.23	—	—	0.24	0.12	0.67	0.23	1.63	1.94	0.44
酯类	水杨酸甲酯	7.64	10.38	13.38	13.50	9.55	6.12	11.84	9.78	17.13	11.07	4.06	4.73
	醋酸香叶酯	0.11	0.23	0.06	0.06	—	—	0.07	0.29	0.37	0.29	—	0.21
	乙酸苯甲酯	0.13	0.30	0.45	0.19	0.11	0.19	0.17	0.22	0.18	0.20	0.15	0.20
烯烃类	*β*-月桂烯	0.57	0.62	0.76	1.39	0.55	0.36	0.69	1.73	0.66	0.91	0.49	1.01
	柠檬烯	0.50	0.34	0.83	1.75	0.67	0.52	0.68	1.09	0.62	0.56	0.38	0.90
	(*Z*)-*β*-罗勒烯	0.51	0.33	0.99	1.26	0.59	0.41	0.39	1.46	0.36	0.63	0.89	0.63
	2-荻烯	1.92	0.20	1.67	1.06	0.57	0.82	—	0.18	—	0.07	1.38	1.37
	α-法尼烯	0.56	0.21	0.53	0.25	0.19	0.28	—	—	—	0.21	1.20	0.06
吡咯类及其衍生物	1-乙基-2-甲酰吡咯	0.25	1.15	1.87	0.88	0.81	1.84	0.90	1.95	3.39	1.80	1.95	1.64
	2-乙酰吡咯	0.14	0.42	1.50	0.26	0.34	0.43	0.05	0.05	0.26	0.17	1.46	0.28
其他类	(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸	0.35	0.20	0.52	0.38	0.10	0.37	0.31	0.85	1.76	1.26	1.19	1.41
	2-正戊基呋喃	0.50	0.55	1.36	0.98	0.19	0.95	0.79	—	0.30	0.34	1.58	0.59

注:“—”表示未检测出。

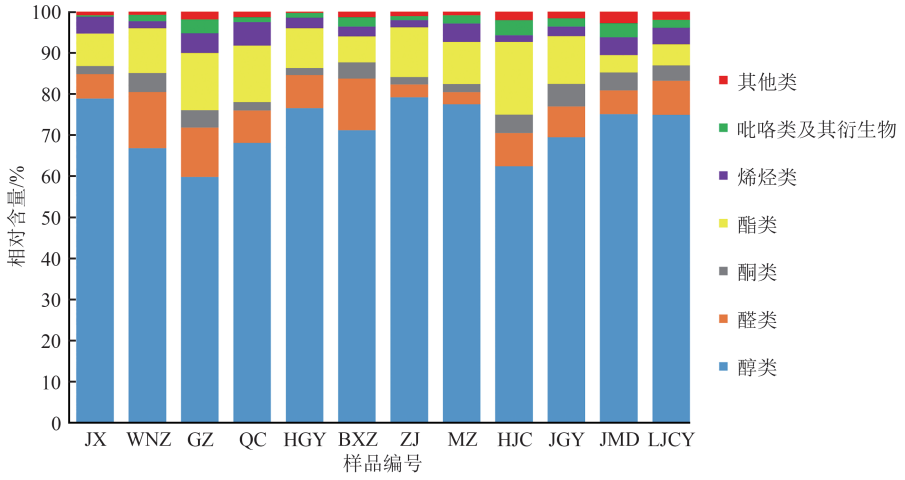


图1　红茶香气成分及相对含量

Fig. 1　Aroma compounds and relative content of black tea

6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮、3,5-辛二烯-2-酮、水杨酸甲酯、乙酸苯甲酯、β-月桂烯、柠檬烯、(*Z*)-β-罗勒烯、1-乙基-2-甲酰吡咯、2-乙酰吡咯、(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸在所有样品中同时被检出，为共有香气成分。

2.3　聚类分析

采用Ward法，以平方欧氏距离作为度量标准，将12个红茶样品中鉴定出的33种共有香气成分作为变量进行聚类分析，结果如图2所示。当平方欧氏距离为15时，可将所有红茶样品分为2类。第一类共有5个红茶样品，分别是HJC、JGY、WNZ、BXZ、GZ，结合表2感官审评结果可知，该类红茶香气为甜香，因此定义为甜香型红茶；第二类共有7个红茶样品，分别是JX、HGY、ZJ、LJCY、QC、MZ、JMD，该类红茶香气为花香和花果香，因此定义为花果香型红茶。

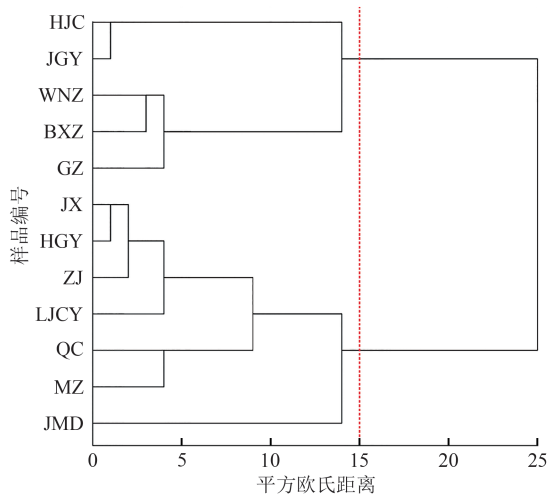
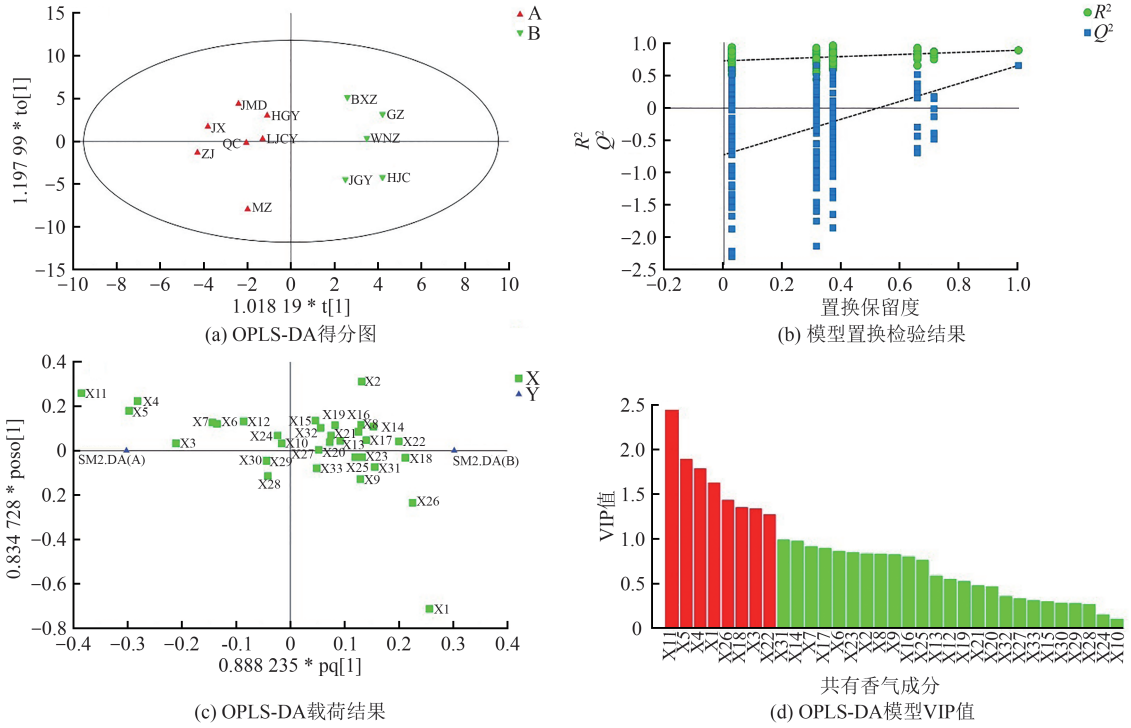


图2　红茶样品聚类分析结果

Fig. 2　Hierarchical cluster analysis results of black tea samples

2.4　OPLS-DA

OPLS-DA是一种有监督的判别统计分析方法，能对已分组的样本进行区分。基于聚类分析结果，以花果香型红茶和甜香型红茶为自变量，33种共有香气成分为因变量，采用OPLS-DA进一步鉴别，筛选主要差异香气成分。通过图3(a)可知，甜香型红茶和花果香型红茶能被很好地区分，其中模型拟合参数 R^2_X=0.720、R^2_Y=0.895、Q^2=0.658，说明模型具有较好的稳定性和预测能力。经过200次置换检验，结果如图3(b)所示，Q^2回归线与纵轴的相交点小于0，表明该模型可靠，未出现过拟合现象[19]，可作为甜香型红茶与花果香型红茶的判别依据。OPLS-DA载荷图能更好地揭示2类香型红茶的差异。由图3(c)可知，花果香型红茶的脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇氧化物III、芳樟醇氧化物IV、芳樟醇等相对含量高于甜香型红茶，甜香型红茶的香叶醇、水杨酸甲酯、β-紫罗酮、(*E*)-2-己烯醛等相对含量高于花果香型红茶。为进一步分析2类红茶主要差异香气成分，利用变量投影重要性(variable importance for the projection，VIP)来选择OPLS-DA模型中的主要贡献物质。一般认为VIP值>1表示该变量在2组样本中具有较大差异，并且VIP值越大差异越显著[20]。如图3(d)所示，脱氢芳樟醇(2.446)、芳樟醇氧化物II(1.891)、芳樟醇氧化物I(1.788)、香叶醇(1.626)、水杨酸甲酯(1.434)、(*E*)-2-己烯醛



(a) OPLS-DA得分图　(b) 模型置换检验结果

(c) OPLS-DA载荷结果　(d) OPLS-DA模型VIP值

A—花果香型红茶；B—甜香型红茶；X1—香叶醇；X2—苯乙醇；X3—芳樟醇；X4—芳樟醇氧化物I；X5—芳樟醇氧化物II；X6—芳樟醇氧化物III；X7—芳樟醇氧化物IV；X8—苯甲醇；X9—橙花醇；X10—(*Z*)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇；X11—脱氢芳樟醇；X12—橙花叔醇；X13—(*E*)-3-己烯醇；X14—2-甲基丁醛；X15—苯甲醛；X16—3-甲基丁醛；X17—*β*-环柠檬醛；X18—(*E*)-2-己烯醛；X19—壬醛；X20—藏红花醛；X21—(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛；X22—*β*-紫罗酮；X23—6-甲基-5-庚烯-2-酮；X24—6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮；X25—3,5-辛二烯-2-酮；X26—水杨酸甲酯；X27—乙酸苯甲酯；X28—*β*-月桂烯；X29—柠檬烯；X30—(Z)-*β*-罗勒烯；X31—1-乙基-2-甲酰吡咯；X32—2-乙酰吡咯；X33—(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸。

图 3　OPLS-DA 得分图、模型置换检验结果、载荷结果及 VIP 值

Fig. 3　OPLS-DA score plot, permutation test of OPLS-DA model, loading scatter plot, and VIP values

(1.350)、芳樟醇(1.334)、*β*-紫罗酮(1.273)8种香气成分的VIP值>1，是甜香型红茶和花果香型红茶的主要差异香气成分。

2.5　讨论

茶叶因茶树品种及产区不同表现出不同的香气特征[21]，茶叶香气是评价茶叶品质的重要指标之一。目前，HS-SPME技术作为挥发性成分提取的主流技术，因其具有良好的重现性、低检出限和简单快速等优点，结合GC-MS技术已在药物[22]、食品[23-24]、茶叶加工[25-26]和酒制品[27-28]等领域广泛应用。作者采用HS-SPME-GC-MS技术对广西12个不同茶树品种红茶进行分析，共鉴定出40种香气成分，不同茶树品种红茶的香气特征差异明显。江西工夫红茶[29]和四川主栽品种红茶[11]的主要香气成分为醇类、酯类和醛类化合物，作者也得到了相同的结论，广西不同茶树品种红茶中最主要的香气贡献物质为醇类化合物(59.84%~79.21%)，其次是酯类化合物(4.21%~17.68%)和醛类化合物(2.93%~13.64%)。醇类化合物是构成红茶香气的重要组成，在香气成分中占比较高[21]，主要表现为花果香和青香[30-31]。作者发现，广西不同茶树品种红茶中的醇类化合物主要为香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II，它们共同构成了广西不同茶树品种红茶的甜香和花果香。香叶醇是一种具有温和的玫瑰花香和甜香的化合物，在香气构成中起主导作用[32]。苯甲醛和2-甲基丁醛在醛类化合物中相对含量较高，苯甲醛具有甜香，2-甲基丁醛具有甜香、微带水果香[33]，也有研究指出2-甲基丁醛、3-甲基丁醛具有麦芽香[34]。由此可见，醛类化合物具有麦芽香、脂肪香、甜香和花果香，是香气成分的基础物质，使得红茶味道更独特。水杨酸甲酯是所有酯类化合物中相对含量最高的物质，且在所有样品中均被检出，与Qiu等[35]对滇红茶香气成分分析结果一致，

说明水杨酸甲酯是广西不同茶树品种红茶必不可少的芳香物质。对于酮类化合物，β-紫罗酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮的相对含量较高，二者具有新鲜花香和木香特征[36]，在香气成分中是酮类化合物的主要贡献物质。

基于茶叶挥发性香气成分相对含量和感官审评结果，并通过聚类分析，可将12个红茶样品划分为2类，分别是甜香型红茶和花果香型红茶，这可能与茶树品种有关。为了进一步鉴别甜香型红茶和花果香型红茶的主要差异香气成分，通过OPLS-DA得到8种VIP值>1的香气成分，分别为脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物II、芳樟醇氧化物I、香叶醇、水杨酸甲酯、(*E*)-2-己烯醛、芳樟醇、β-紫罗酮。有研究发现，脱氢芳樟醇具有花果香[32]，芳樟醇氧化物具有花香[37]，(*E*)-2-己烯醛具有青香特征[38]，水杨酸甲酯具有迷人的薄荷叶香。并且作者发现8种主要差异香气成分中甜香型红茶的香叶醇、水杨酸甲酯、β-紫罗酮、(*E*)-2-己烯醛相对含量高于花果香型红茶，因此可作为甜香型红茶的关键香气物质；而花果香型红茶的脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇相对含量高于甜香型红茶，可作为花果香型红茶的关键香气物质。

3　结论

采用HS-SPME-GC-MS技术对广西12个不同茶树品种红茶的香气成分进行分析，共鉴定出40种香气成分，醇类、酯类和醛类化合物是广西不同茶树品种红茶最主要的香气贡献物质，结合感官审评结果，广西不同茶树品种红茶主要呈现花果香和甜香特征。通过OPLS-DA分析，筛选出8种花果香型红茶和甜香型红茶主要差异香气成分，其中香叶醇、水杨酸甲酯、β-紫罗酮、(*E*)-2-己烯醛是甜香型红茶的关键香气物质，脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇是花果香型红茶的关键香气物质。该研究可为茶叶风味特征识别和特色红茶开发提供理论参考。

参考文献

[1] 黄怀生，粟本文，钟兴刚，等. 湖南3种特色资源（品种）工夫红茶品质比较分析[J]. 茶叶通讯，2016，43(4)：9-15.
HUANG H S，SU B W，ZHONG X G，et al. A comparative analysis of the quality of time black tea with several special resources（varieties）in Hunan[J]. Journal of Tea Communication，2016，43(4)：9-15.（in Chinese）

[2] OI Y，FUJITA H. Body weight and body mass index（BMI）in preobese and overweight Japanese adults treated with black Chinese tea water extract（BTE）using a more appropriate statistical analysis method[J]. International Journal of Food Properties，2015，18(6)：1345-1349.

[3] 丁勇，雷攀登，徐奕鼎，等. 我国红茶产业的发展现状和技术需求及策略[J]. 农业现代化研究，2011，32(5)：592-595.
DING Y，LEI P D，XU Y D，et al. Development status & technology demands and realization strategies of Chinese black tea industry[J]. Research of Agricultural Modernization，2011，32(5)：592-595.（in Chinese）

[4] 李琛，岳翠男，杨普香，等. 工夫红茶特征香气研究进展[J]. 食品安全质量检测学报，2021，12(22)：8834-8842.
LI C，YUE C N，YANG P X，et al. Research progress on characteristic aroma of Congou black tea[J]. Journal of Food Safety and Quality，2021，12(22)：8834-8842.（in Chinese）

[5] 张娅楠，欧伊伶，覃丽，等. 红茶中香气物质的形成及工艺对其影响的研究进展[J]. 食品工业科技，2019，40(11)：351-357.
ZHANG Y N，OU Y L，QIN L，et al. Research progress on the formation of aroma substances and its influence of processes in black tea[J]. Science and Technology of Food Industry，2019，40(11)：351-357.（in Chinese）

[6] 阳景阳，李子平，陆金梅，等. 不同干燥方式的桂热2号红茶香气成分分析及判别[J]. 食品工业科技，2020，41(16)：67-73.
YANG J Y，LI Z P，LU J M，et al. Analysis and discrimination of aroma compounds of Guire 2 black tea treated with different drying methods[J]. Science and Technology of Food Industry，2020，41(16)：67-73.（in Chinese）

[7] ZHU Y，LV H P，DAI W D，et al. Separation of aroma components in Xihu Longjing tea using simultaneous distillation extraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Separation and Purification Technology，2016，164：146-154.

[8] 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 M Q，ZHU Y，ZHANG Y，et al. A review of recent research on key aroma compounds in tea[J]. Food Science，2019，40(23)：341-349.（in Chinese）

[9] MAO S H，LU C Q，LI M F，et al. Identification of key

aromatic compounds in Congou black tea by partial least-square regression with variable importance of projection scores and gas chromatography-mass spectrometry/gas chromatography-olfactometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture,2018,98(14):5278-5286.

[10] 葛晓杰,苏祝成,狄德荣,等. 基于顶空固相微萃取/气质联用的红茶特征香型呈香活性成分研究[J]. 食品工业科技,2016,37(23):304-310.
GE X J,SU Z C,DI D R,et al. Comparison of odor-active components of two different odor type black tea based on HS-SPME/GC-O-MS[J]. Science and Technology of Food Industry,2016,37(23):304-310.(in Chinese)

[11] 罗学平,李丽霞,马超龙,等. 四川主栽茶树品种红茶香气成分的 SPME-GC-MS 分析[J]. 食品科学,2016,37(16):173-178.
LUO X P,LI L X,MA C L,et al. SPME-GC-MS analysis of aroma components in black tea prepared with main tea cultivars in Sichuan[J]. Food Science,2016,37(16):173-178.(in Chinese)

[12] 刘飞,王云,张厅,等. 红茶加工过程香气变化研究进展[J]. 茶叶科学,2018,38(1):9-19.
LIU F,WANG Y,ZHANG T,et al. Review on aroma change during black tea processing[J]. Journal of Tea Science,2018,38(1):9-19.(in Chinese)

[13] 廖书娟,童华荣. 不同茶树品种脂肪酸和糖苷类香气前体分析[J]. 西南大学学报(自然科学版),2008,30(8):62-66.
LIAO S J,TONG H R. Studies on the fatty acid and glycoside aroma precursors of different tea varieties[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition),2008,30(8):62-66.(in Chinese)

[14] 陈赶林,郑凤锦,董文斌,等. 贺州市 8 种红茶香气成分分析[J]. 南方农业学报,2018,49(12):2532-2538.
CHEN G L,ZHENG F J,DONG W B,et al. Aroma components of eight black teas from Hezhou[J]. Journal of Southern Agriculture,2018,49(12):2532-2538.(in Chinese)

[15] 杨娟,李中林,袁林颖,等. 重庆不同茶树品种加工工夫红茶香气成分分析[J]. 西南大学学报(自然科学版),2019,41(6):21-27.
YANG J,LI Z L,YUAN L Y,et al. Analysis of aroma components of Congou black tea made of different tea varieties in Chongqing[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition),2019,41(6):21-27.(in Chinese)

[16] 徐梦婷,邵淑贤,陈静,等. 不同茶树品种工夫红茶挥发性成分及其关键香气成分分析[J]. 现代食品科技,2023,39(1):281-290.
XU M T,SHAO S X,CHEN J,et al. Analysis of volatile and key aroma components in Congou black tea varieties[J]. Modern Food Science and Technology,2023,39(1):281-290.(in Chinese)

[17] YANG Y Q,YIN H X,YUAN H B,et al. Characterization of the volatile components in green tea by IRAE-HS-SPME/GC-MS combined with multivariate analysis[J]. PLoS One,2018,13(3):e0193393.

[18] 乔小燕,操君喜,吴华玲,等. 不同萎凋方式和碰青工艺对红茶挥发性成分的影响[J]. 热带作物学报,2017,38(8):1572-1577.
QIAO X Y,CAO J X,WU H L,et al. Effects of different withering measures and Peng-qing treatments on volatile flavor compounds of black tea[J]. Chinese Journal of Tropical Crops,2017,38(8):1572-1577.(in Chinese)

[19] 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.
SHAO S X,XU M T,LIN Y P,et al. Differential analysis of aroma components of Huangguanyin oolong tea from different geographical origins using electronic nose and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science,2023,44(4):232-239.(in Chinese)

[20] GIANNETTI V,BOCCACCI M M,MANNINO P,et al. Volatile fraction analysis by HS-SPME/GC-MS and chemometric modeling for traceability of apples cultivated in the Northeast Italy[J]. Food Control,2017,78:215-221.

[21] 方维亚,陈萍. 不同地区红茶特异性香气成分比较研究[J]. 茶叶,2014,40(3):138-145.
FANG W Y,CHEN P. Comparative study on characteristic aroma components of black teas from different regions[J]. Journal of Tea,2014,40(3):138-145.(in Chinese)

[22] YANG Y Q,XIAO Y M,LIU B F,et al. Comparison of headspace solid-phase microextraction with conventional extraction for the analysis of the volatile components in *Melia azedarach*[J]. Talanta,2011,86:356-361.

[23] 王恒鹏,吴鹏,陈胜姝,等. 排酸时间与熟制程度对牛肉挥发性风味物质的影响[J]. 食品与机械,2018,34(12):16-21.
WANG H P,WU P,CHEN S S,et al. Effects of aging time and cooking degree on volatile flavors of beef[J]. Food & Machinery,2018,34(12):16-21.(in Chinese)

[24] 董静,钟传飞,王桂霞,等. 日中性草莓不同季节果实挥发性成分差异[J]. 中国农业科学,2019,52(13):2309-2327.
DONG J,ZHONG C F,WANG G X,et al. Comparative study on fruit volatiles of different day-neutral strawberry cultivars in autumn and winter[J]. Scientia Agricultura

Sinica，2019，52（13）：2309-2327.（in Chinese）

[25] 艾安涛，陈曦，李燕丽，等. 不同品种“遵义红”红茶香气成分分析[J]. 食品与生物技术学报，2023，42（4）：103-111.
AI A T，CHEN X，LI Y L，et al. Analysis of aroma components in different varieties of “Zunyi Red” black tea [J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2023，42（4）：103-111.（in Chinese）

[26] 李张伟. 凤凰单丛茶加工过程中挥发性香气成分和生化成分的变化[J]. 食品与机械，2024，40（2）：152-160.
LI Z W. Changes of volatile aroma components and biochemical components in Fenghuang Dancong tea during processing [J]. Food & Machinery，2024，40（2）：152-160.（in Chinese）

[27] 李涛，司梦鑫，李冲，等. 顶空固相微萃取-气质联用（HS-SPME-GC-MS）技术分析浓香型竹酒中香气成分[J]. 四川师范大学学报（自然科学版），2020，43（3）：364-372.
LI T，SI M X，LI C，et al. Analysis of aroma components in Luzhou-flavor bamboo wine by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry（HS-SPME-GC-MS）[J]. Journal of Sichuan Normal University（Natural Science），2020，43（3）：364-372.（in Chinese）

[28] 张瑜，张波，杨博，等. 咖啡酸和迷迭香酸对黑比诺干红葡萄酒香气成分的影响[J]. 食品与生物技术学报，2023，42（7）：72-83.
ZHANG Y，ZHANG B，YANG B，et al. Effects of caffeic acid and rosmarinic acid on aroma components of Pinot Noir dry red wine[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2023，42（7）：72-83.（in Chinese）

[29] YUE C N，YANG P X，QIN D D，et al. Identification of volatile components and analysis of aroma characteristics of Jiangxi Congou black tea[J]. International Journal of Food Properties，2020，23（1）：2160-2173.

[30] 雷雨，段继华，黄飞毅，等. 茶树新品系21-1工夫红茶香气成分分析[J]. 茶叶通讯，2019，46（1）：10-16.
LEI Y，DUAN J H，HUANG F Y，et al. Aroma analysis of the Congou black tea with 21-1 a new tea strain[J]. Journal of Tea Communication，2019，46（1）：10-16.（in Chinese）

[31] 郑鹏程，刘盼盼，龚自明，等. 湖北红茶特征性香气成分分析[J]. 茶叶科学，2017，37（5）：465-475.
ZHENG P C，LIU P P，GONG Z M，et al. Analysis of characteristic aroma components of Hubei black tea[J]. Journal of Tea Science，2017，37（5）：465-475.（in Chinese）

[32] 徐元骏，何靓，贾玲燕，等. 不同地区及特殊品种红茶香气的差异性[J]. 浙江大学学报（农业与生命科学版），2015，41（3）：323-330.
XU Y J，HE J，JIA L Y，et al. Differentiation of aroma compositions in different regions and special varieties of black tea[J]. Journal of Zhejiang University（Agriculture and Life Sciences），2015，41（3）：323-330.（in Chinese）

[33] 夏益民，王近近，袁海波. 后发酵工艺对夏秋红茶品质形成的影响[J]. 食品与发酵工业，2021，47（13）：180-189.
XIA Y M，WANG J J，YUAN H B. Effect of post-fermentation process on the quality of summer-autumn black tea[J]. Food and Fermentation Industries，2021，47（13）：180-189.（in Chinese）

[34] SCHUH C，SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea：quantitative differences between tea leaves and infusion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2006，54（3）：916-924.

[35] QIU X L，WANG J X，YU X F，et al. Aroma formation in Dianhong black tea：effects of baking[J]. International Journal of Food Properties，2017，20（11）：2724-2735.

[36] DU L P，LI J X，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[J]. Food Research International，2014，57：61-70.

[37] 蔺志远，施江，谭俊峰，等. 提香温度对绿茶（香茶）干燥效能及风味品质的影响[J]. 食品科学，2020，41（23）：153-158.
LIN Z Y，SHI J，TAN J F，et al. Effect of drying temperature on drying efficiency，energy consumption and flavor quality of Xiangcha，a kind of green tea[J]. Food Science，2020，41（23）：153-158.（in Chinese）

[38] 牛云蔚，马一玮，肖作兵，等. 红茶特征香气成分的鉴定及感知交互作用[J]. 食品科学，2023，44（6）：292-300.
NIU Y W，MA Y W，XIAO Z B，et al. Identification and perceptual interaction of characteristic aroma compounds in black tea[J]. Food Science，2023，44（6）：292-300.（in Chinese）

（责任编辑：许艳超）