DOI:10.12441/spyswjs.20240829002 [文章编号] 1673-1689(2025)11-0013-10

基于 HS-SPME-GC-MS 分析桂北大叶种红茶呈香挥发性物质

陈 婷[1,2,3] 郭春雨[1,2,3*] 吴应奇[1,2,3] 黎 敏[1,2,3] 庞月兰[1,2,3] 卿 燕[1,2,3]

(1. 广西壮族自治区茶叶科学研究所,广西 桂林 541004; 2. 广西茶树种质创新与资源利用重点实验室,广西 桂林 541004; 3. 桂林茶树资源广西野外科学观测研究站,广西 桂林 541004)

摘要:【目的】探究桂北大叶种红茶的风味特征与挥发性物质差异,解析品种香气形成的物质基础。**【方法】**通过感官审评、生化指标测定、顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术以及香气活性值(OAV)分析等方法,结合化学计量学分析,对桂北大叶种红茶的风味特征与挥发性物质进行了深入分析。**【结果】**桂北大叶种香气属性高度相似,花果香最为显著。桂北大叶种红茶中共鉴定出88种挥发性物质,包括醇类、酯类、醛类、酮类、酸类等,其中酯类、醛类、酮类物质质量浓度较高,利用化学计量学分析,以变量重要性投影(VIP)>1且OAV>1.0为标准,共筛选出6种共有关键香气成分,其中芳樟醇、香叶醇和α-月桂烯是构成桂北大叶种红茶果香带花香的特征香气物质,壬醛是呈现馥郁花香的特征香气物质,水杨酸甲酯是呈现薄荷香的特征香气物质,β-紫罗兰酮是呈现浓郁清花香和奶香的特征香气物质。这些成分被认为是桂北大叶种红茶地域香的关键形成因子。**【结论】**桂北大叶种红茶的香气以花果香为显著特征,其关键香气物质为芳樟醇、香叶醇、α-月桂烯、壬醛、水杨酸甲酯及β-紫罗兰酮,这些物质协同构成了该茶种独特的地域香特征。

关键词:桂北大叶种;红茶;呈香物质;关键挥发性成分

Analysis of Aroma Volatile Compounds in Black Tea Produced from the Large-leaf Variety in Northern Guangxi Based on HS-SPME-GC-MS

CHEN Ting[1,2,3] *GUO Chunyu*[1,2,3*] *WU Yingqi*[1,2,3] *LI Min*[1,2,3] *PANG Yuelan*[1,2,3] *QING Yan*[1,2,3]

(1. Tea Research Institute of Guangxi, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Tea Plant Germplasm Innovation and Resource Utilization, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Field Scientific Observation and Research Station for Tea Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: [**Objective**] This study explores the unique flavor characteristics and volatile compounds of black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi, aiming to reveal the material basis of aroma formation of this variety. [**Method**] Sensory evaluation, determination of biochemical parameters, headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and odor activity value (OAV) analysis were performed in combination with chemometrics analysis to analyze the flavor characteristics and volatile compounds of the black tea. [**Result**] The black tea samples produced from the large-leaf variety in northern Guangxi had similar aroma properties and were characterized by distinct floral and fruity aromas. A total of 88 volatile compounds including alcohols, esters, aldehydes, ketones, and acids were identified from the black tea samples. The mass concentrations of esters, aldehydes, and ketones were higher. Six key aroma components were selected by the chemometrics analysis, with the criteria of variable importance in the projection (VIP)>1 and

基金项目:国家“十四五”重点研发计划项目(2024FYD1200504);广西茶叶创新团队项目(nycytxgxcxtd-2024-18-05)。
通信作者:郭春雨(1984—),女,硕士,高级经济师,主要从事茶叶加工、检测分析等研究。E-mail:413426802@qq.com
收稿日期:2024-08-29 **修回日期:**2024-11-17

OAV>1.0. Among them, linalool, geraniol, and α-myrcene were the characteristic aroma compounds conferring the floral and fruity aromas of the black tea. Nonanal, methyl salicylate, and β-ionone were the characteristic aroma compounds conferring the floral aroma, the mint aroma, and the strong floral and creamy aroma, respectively. These components were considered to be the key factors for the aroma formation of the black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi. [**Conclusion**] The black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi is characterized by floral and fruity aromas. The key aroma compounds are linalool, geraniol, α-myrcene, nonanal, methyl salicylate, and β-ionone, which together constitute the unique aroma characteristics of the black tea in this area.
Keywords: large-leaf variety in northern Guangxi; black tea; aroma compound; key volatile component

茶（*Camellia sinensis* L. Kuntze）作为无酒精饮料，在国际贸易和文化交流中占据显著地位[1]。广西红茶以其独特的感官特性，如经久耐泡、香气高扬、汤色红浓透亮、滋味温润醇厚等，享誉茶界[2]。茶叶香气的形成不仅由内在化学成分决定，还受到产地气候、土壤和环境因素的影响[3]。广西不同地区的红茶综合品质呈现出较大差异，不同区域红茶具有自己的品牌特色，进一步明确不同地区红茶的风味品质共性对建设区域红茶品牌具有重要作用。

茶叶香气是决定其品质的重要因子，目前从各类茶叶分离并鉴定的香气挥发性物质有700余种[4]，包括醇、醛、酮、酯、酸、含氮化合物等，一般只占干物质质量的0.01%~0.05%[5]，但香气因子在茶叶感官审评中的评分占比达25%~30%，是消费者最容易且最直观感受到的品质因素。王秋霜等[6]研究表明，芳樟醇、橙花醇（香叶醇异构体）等成分是红茶的标志性香气成分；李健权[7]研究表明，祁门红茶、印度大吉岭红茶等茶的醇类化合物质量分数较高，其中香叶醇质量分数占比较大；龚自明等[8]对不同区域红茶香气进行了分析，发现薯甜香和甜醇是长江中下游区域红茶的主要特征；郑鹏程等[9]研究表明，湖北红茶香气以甜香为主；张磊等[10]研究表明，金观音等品种的红茶香气成分以橙花叔醇为主；王绍梅等[11]研究表明，滇红茶具有甜香和青草香，呈现出浓郁的玫瑰花香；肖春燕等[12]发现，福建红茶以薯香、花香和甜香为主，滋味上以醇、甜为主，不同产地红茶风味品质成分有较大差异。通过前人的研究，发现地域、品种等不同，所制得的红茶香气、品质差异显著。

毛坪位于桂林北部的高海拔地区，常年低温，为茶树的生长提供了理想的环境。在这样的气候影响下，毛坪地区孕育了丰富的茶树资源，尤其是极具地方特色的群体种——桂北大叶种，桂北大叶种以其醇厚滋味和花蜜香独特而著称，这些特性使其成为制作高品质红茶的理想原料。但是目前对于桂北大叶种红茶的研究还不够深入，尤其是桂北大叶种独特的地域香共性分析还不够，应更系统地研究和解析广西桂北大叶种红茶风味品质差异。作者采用顶空固相微萃取（HS-SPME）技术结合气相色谱-质谱（GC-MS）技术对桂北大叶种红茶香气进行全面检测分析。通过主成分分析（principal component analysis，PCA）、正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares-discrimination analysis，OPLS-DA）等方法，对桂北大叶种红茶的香气成分进行深入对比，以期揭示桂北大叶种红茶香气成分间的差异，并筛选出影响桂北大叶种地域香的关键香气挥发性物质。

1 材料与方法

1.1 试验原料与试剂

1.1.1 试验原料

广西9个区域的桂北大叶种茶鲜叶采摘时间为2023年4月，采摘标准为一芽二叶，按照红茶“摊放、萎凋、揉捻、发酵、干燥”等加工工艺制成茶样，分别标记为MP1、MP2、MP3、MP4、MP5、MP6、MP7、MP8、MP9。

1.1.2 试剂

乙腈、甲醇：色谱纯，北京汇海科仪科技有限公司；癸酸乙酯：分析纯，美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪：UltiMate3000型，美国Thermo Fisher Scientific公司；气相色谱-质谱联用仪：TRACE1300-ISQ型，美国Thermo Fisher Scientific公司；固相微萃取头：50/30 μm DVB/CAR/PDMS型，美国Supelco公司；色谱柱：AccQ.Tag™型，美国Waters公司。

1.3　试验方法

1.3.1　红茶审评

称取3.0 g茶样，置于150 mL审评杯中，加入100 ℃开水，冲泡5 min后出汤，由3位专业审评人员参照GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》进行审评。

1.3.2　指标测定方法

1）水浸出物：按GB/T 8305—2013《茶 水浸出物测定》执行。

2）茶多酚：按GB/T 8313—2018《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》执行。

3）游离氨基酸：按GB/T 8314—2013《茶 游离氨基酸总量的测定》执行。

4）茶色素：采用茶色素系统分析法。

5）儿茶素、生物碱和没食子酸：样品前处理参考GB/T 8313—2018。液相色谱条件为选择Thermo Acclaim™ 120 C18柱（4.6 mm×250 mm×5 μm），检测波长280 nm，柱温40 ℃，流动相A为体积分数0.1%的甲酸水，流动相B为甲醇，流量1.0 mL/min，进样量10 μL，洗脱方式体积分数83% A（0 min）→75% A（5 min）→73% A（7 min）→58% A（16 min）→83% A（18 min）。

1.3.3　挥发性成分检测

1）前处理条件：采用HS-SPME吸附香气，取1.0 g粉碎的茶样、1.0 g氯化钠及20 μL癸酸乙酯加到20 mL顶空萃取瓶中，加入5 mL 100 ℃蒸馏水混匀。

2）GC条件：仪器初始温度为40 ℃，保持3 min，以3 ℃/min升温至90 ℃，保持5 min，接着以4 ℃/min升温至200 ℃，以15 ℃/min升温至260 ℃，保持10 min，溶剂延迟时间为3 min。载气为高纯氦气（纯度>99.999%），载气流量1 mL/min，分流比10∶1；进样模式选择不分流模式。

3）MS条件：离子源为EI，离子源温度230 ℃，质谱传输线温度280 ℃，质量扫描范围35~450。

4）挥发性成分定性与定量分析：检出的挥发性成分根据NIST数据库（https://webbook.nist.gov/chemistry/）和PubChem数据库（https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov）确定，香气类型根据参照文献及Chemicalbook数据库（https://www.chemicalbook.com）确定；挥发性成分相对含量采用面积归一化法确定。

1.3.4　香气活性值计算

香气活性值（OAV）为化合物的质量浓度与其阈值的比值。OAV>1.0的组分被确定为茶叶中的活性香气化合物，0.1≤OAV≤1.0的组分被认为对样品的总体风味具有重要的修饰作用。

1.4　数据处理方法

利用SPSS 26软件进行单因素方差分析（ANOVA）；利用SMICA软件进行主成分分析（principal component analysis，PCA）、正交偏最小二乘法判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）和变量重要性投影（variable importance in the projection，VIP）分析；采用TBtools对茶样中生化成分进行热图分析；利用Origin绘制柱状图。

2　结果与讨论

2.1　桂北大叶种红茶感官审评

如表1所示，9个红茶试样均具有桂北大叶种特征香，花香显著且各具特色。外形紧结匀整，茶汤橙红明亮，花蜜香浓郁持久，滋味鲜爽含香，叶底红亮。感官审评结果表明，MP7综合得分最高（92.5分），其花香与蜜香浓郁，滋味鲜爽含香，其余试样虽在香气类型（甜香、花香、蜜香）与滋味表现（甜醇、鲜醇）上存在差异，但均体现了桂北区域红茶的典型风格。

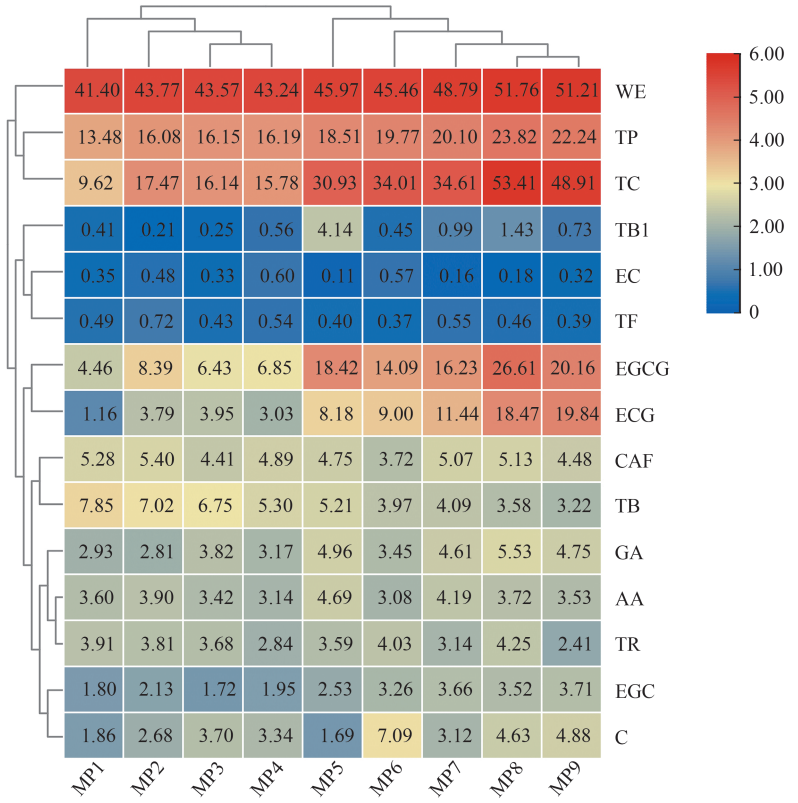
2.2　桂北大叶种红茶的主要生化成分分析

对不同区域的桂北大叶种红茶试样进行了全面的生化成分分析，包括茶多酚、游离氨基酸、没食子酸、生物碱、儿茶素组分等14种主要指标。基于生化成分质量分数的差异，运用Tbtools对桂北大叶种红茶试样进行聚类分析，可划分为2个主要类别：MP1、MP2、MP3、MP4为一类，MP5、MP6、MP7、MP8、MP9为一类。如图1所示，MP5、MP6、MP7、MP8、MP9组的试样的水浸出物（WE）、茶多酚（TP）、儿茶素总量（TC）、可可碱（TB1）、没食子酸（GA）、表没食子儿茶素（EGC）、表没食子儿茶素没食子酸酯（EGCG）、表儿茶素没食子酸酯（ECG）质量浓度普遍高于MP1、MP2、MP3、MP4组，而茶褐素（TB）质量分数则相反。具体来看，桂北大叶种红茶的水浸出物质量分数为41.40%~51.76%；茶多酚质量分数为13.48%~23.82%；游离氨基酸质量分数为3.08%~4.69%。

表 1　桂北大叶种红茶感官审评

Table 1　Sensory evaluation of black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi

样品	外形(20%)	汤色(5%)	香气(30%)	滋味(35%)	叶底(10%)	综合得分/分
MP1	条索紧结、匀整	橙黄明亮	甜香、花香	甜醇尚爽	粗松、尚红尚亮	87.50
MP2	条索紧结、匀整	橙红明亮	蜜香、甜香	甜醇	粗松、红亮	90.50
MP3	条索紧结、乌润	橙红明亮	蜜香、花香	甜醇甘爽	粗松、红亮	91.00
MP4	条索紧结、匀整	橙黄明亮	甜香、花香	甜醇甘爽	粗松、尚红尚亮	89.00
MP5	条索紧结、乌润	橙红明亮	甜香、花香	鲜醇甘爽	粗松、尚红尚亮	88.50
MP6	条索紧结、匀整	橙红明亮	甜香、花香	鲜醇甘爽	粗松、红亮	86.00
MP7	条索紧结、乌润	橙黄明亮	花香、蜜香浓郁	鲜爽含香	粗松、红亮	92.50
MP8	条索紧结、匀整	橙红明亮	蜜香、甜香	甜醇尚爽	粗松、红亮	90.00
MP9	条索紧结、匀整	橙黄明亮	甜香、蜜香	甜醇	粗松、红尚亮尚匀	88.50



GA—没食子酸；TB1—可可碱；EGC—表没食子儿茶素；C—儿茶素；EGCG—表没食子儿茶素没食子酸酯；CAF—咖啡碱；EC—表儿茶素；ECG—表儿茶素没食子酸酯；TC—儿茶素总量；AA—游离氨基酸；TP—茶多酚；WE—水浸出物；TF—茶黄素；TR—茶红素；TB—茶褐素。

图 1　桂北大叶种红茶主要生化成分热图

Fig. 1　Heat map of main biochemical components of black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi

2.3　桂北大叶种红茶挥发性成分分析

2.3.1　桂北大叶种红茶香气成分特征

利用 HS-SPME-GC-MS 对桂北大叶种红茶香气成分进行鉴定分析，共检测出 88 种香气化合物（表 2），其中醇类 20 种、醛类 21 种、酯类 12 种、酮类 18 种、酸类 6 种、酚类 1 种、碳氢类 7 种、杂氧类 2 种、含氮类 1 种。在这几类香气化合物中，醇类化合物质量浓度最高（醇类化合物质量占香气化合物总质量的 50.69%~72.29%），其中芳樟醇、芳樟醇氧化物Ⅱ、香叶醇等占比较高。其次是酯类（占香气化合物总质量的 6.64%~18.02%），其中水杨酸甲酯和二氢猕猴桃内酯占比较高。除此之外，还测定出壬醛、藏红花醛、己醛、苯甲醛等醛类化合物，大马士酮、β-紫罗兰酮等酮类化合物，壬

表2　桂北大叶种红茶挥发性成分分析

Table 2　Volatile components of black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi

分类	挥发性物质	CAS	质量浓度/(μg/L)								
			MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9
醇类（20）	乙醇	64-17-5	2.21	2.13	2.03	—	—	—	—	—	1.84
	2-庚醇	543-49-7	—	—	—	8.88	—	—	—	—	—
	(*Z*)-*α*,*α*,5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	5989-33-3	15.19	20.65	16.16	62.57	17.41	76.99	35.12	51.05	45.63
	芳樟醇	78-70-6	445.51	505.66	405.85	758.04	502.81	1 772.40	704.03	745.39	1 285.63
	苯甲醇	100-51-6	10.19	8.18	7.30	12.24	3.84	—	8.19	—	—
	二氢芳樟醇	29957-43-5	14.95	28.90	26.50	61.35	18.36	63.04	65.26	81.01	48.47
	芳樟醇氧化物II	34995-77-2	75.48	101.53	57.26	165.08	84.20	244.92	116.90	176.47	125.84
	4-萜烯醇	562-74-3	—	—	—	—	—	—	—	—	21.33
	苯乙醇	60-12-8	41.68	25.75	25.78	26.85	5.16	18.43	19.25	53.47	14.08
	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2*H*-呋喃-3-醇	14049-11-7	—	—	—	13.60	—	—	—	—	—
	α-松油醇	98-55-5	42.79	45.30	37.22	58.12	35.41	86.15	—	35.99	115.44
	芳樟醇氧化物IV	39028-58-5	11.43	8.52	8.21	47.97	19.37	41.88	27.64	26.51	16.68
	橙花醇	106-25-2	33.86	38.56	22.70	32.05	13.13	48.47	19.17	47.55	39.51
	香叶醇	106-24-1	1 390.72	1 062.95	1 317.72	1 908.61	1 046.73	3 176.15	1 418.43	3 502.34	2 101.05
	2,6-二甲基辛-2,7-二烯-1,6-二醇	64142-78-5	—	—	—	—	—	—	—	5.06	—
	(*E*)-橙花叔醇	40716-66-3	10.91	9.96	18.13	21.02	15.10	180.65	9.69	7.70	13.40
	雪松醇	77-53-2	18.47	—	23.34	46.33	27.97	—	—	23.82	—
	叶绿醇	102608-53-7	6.78	8.00	11.08	11.41	15.44	10.53	7.23	5.25	4.76
	异植物醇	505-32-8	—	—	0.85	—	1.28	—	—	—	—
	植物醇	150-86-7	8.48	7.90	15.15	13.83	34.17	13.59	11.36	6.94	5.30
醛类（21）	己醛	66-25-1	15.50	14.22	7.93	13.14	6.08	24.36	7.14	4.07	8.37
	(*E*)-2-己烯醛	6728-26-3	77.10	46.16	35.10	95.89	32.29	51.83	23.40	20.63	35.80
	庚醛	111-71-7	14.35	22.88	11.98	18.94	12.88	—	6.35	—	7.83
	苯甲醛	100-52-7	121.78	—	116.97	160.09	—	—	—	—	—
	辛醛	124-13-0	12.64	19.53	13.25	13.45	11.29	52.17	13.25	8.74	14.97
	(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	14.78	14.08	6.02	12.23	—	18.09	4.21	9.10	15.00
	苯乙醛	122-78-1	202.27	328.45	207.02	206.21	69.07	103.27	141.80	105.88	140.41
	壬醛	124-19-6	104.98	222.41	127.51	136.86	116.32	189.97	139.91	100.43	112.92
	(*E*,*E*)-2,4-辛二烯醛	30361-28-5	1.65	—	—	2.00	—	—	—	1.01	—
	(*E*)-2-壬烯醛	18829-56-6	—	—	—	—	3.84	33.76	—	—	—
	藏红花醛	116-26-7	6.45	—	6.83	—	—	—	—	—	—
	β-环柠檬醛	432-25-7	24.81	19.93	17.96	26.91	9.64	26.76	10.14	7.44	17.61
	7-甲基-3-亚甲基-6-辛烯醛	13066-51-8	—	—	—	—	—	—	—	7.60	—
	2,6,6-三甲基-1-环己烯基乙醛	472-66-2	8.27	8.12	6.88	11.21	4.80	—	4.71	—	9.76
	(*Z*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	106-26-3	38.05	39.81	22.26	33.75	6.10	52.53	17.32	—	26.36
	香叶醛	141-27-5	86.25	97.73	57.37	81.79	27.61	114.61	49.75	105.71	71.68
	α-亚乙基-苯乙醛	4411-89-6	20.03	—	20.31	24.05	—	—	—	—	—
	2-十一烯醛	2463-77-6	—	—	—	—	—	18.02	—	—	—
	α-(2-甲基亚丙基)苯乙醛	26643-91-4	6.69	13.20	7.83	—	—	—	—	—	—
	椰子醛	104-61-0	3.13	3.33	2.48	5.72	2.60	18.58	2.30	1.62	2.52
	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	21834-92-4	6.69	7.04	5.68	4.34	—	—	1.82	2.21	4.25

续表

分类	挥发物	CAS	质量浓度/(μg/L)								
			MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9
酯类（12）	己酸乙酯	123-66-0	2.85	3.05	—	—	1.75	6.64	—	—	—
	庚酸乙酯	106-30-9	—	1.43	—	—	—	—	—	—	—
	(*E*)-3-己烯基丁酯	53398-84-8	—	—	—	—	4.19	—	3.73	7.74	20.65
	水杨酸甲酯	119-36-8	215.02	380.37	335.21	1 021.42	352.77	1 385.87	432.59	690.69	660.53
	己酸叶醇酯	31501-11-8	—	—	—	3.91	4.83	22.30	3.12	1.92	10.05
	(*Z*,*Z*)-3-己烯酸-3-己烯酯	61444-38-0	—	—	—	—	—	22.00	—	9.35	7.19
	丁位癸内酯	705-86-2	—	—	—	—	—	—	—	2.41	—
	二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	18.77	18.18	15.08	21.87	11.89	27.82	7.98	7.58	6.07
	苯甲酸2-乙基己酯	5444-75-7	—	1.33	—	—	—	—	—	—	—
	茉莉酸甲酯	1211-29-6	—	—	—	—	—	—	1.06	1.30	1.31
	棕榈酸甲酯	112-39-0	1.29	1.08	1.14	1.45	1.47	2.69	0.92	1.77	0.91
	棕榈酸乙酯	628-97-7	4.87	3.08	2.13	2.82	3.03	3.17	1.54	3.11	1.31
酮类（18）	4-甲基-2-己酮	105-42-0	—	—	—	—	—	26.45	—	—	—
	3-辛酮	106-68-3	—	—	—	—	—	2.13	—	—	—
	甲基庚烯酮	110-93-0	5.12	3.88	3.14	6.21	1.53	—	1.73	2.42	3.89
	2,2,6-三甲基环己酮	2408-37-9	—	2.75	2.11	3.34	—	3.41	1.02	1.16	2.57
	2-壬酮	821-55-6	—	—	—	—	—	48.78	—	—	—
	3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	6.34	4.53	3.85	12.04	3.60	20.76	3.21	2.39	5.65
	2-癸酮	693-54-9	—	—	—	5.55	—	48.06	—	—	3.14
	3,4-二甲基-3-吡咯啉-2-酮	4030-22-2	—	—	—	—	18.28	—	—	—	—
	2-十一酮	112-12-9	—	—	—	—	—	9.73	—	—	—
	大马士酮	23726-93-4	44.48	58.92	41.71	60.02	18.16	49.12	30.20	30.76	30.88
	六氢假紫罗酮	1604-34-8	—	—	—	—	—	18.74	—	—	—
	(*Z*)-茉莉酮	488-10-8	8.84	—	9.13	42.79	24.85	165.03	40.24	36.40	48.21
	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1基)-3-丁烯-2-酮	6901-97-9	21.58	14.43	—	29.62	9.45	26.63	11.85	7.51	13.74
	β-紫罗兰酮	14901-07-6	66.23	58.87	68.02	94.44	45.49	141.21	42.49	27.03	56.80
	4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	1203-08-3	—	—	—	—	2.97	5.29	—	—	—
	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环(4.1.0)庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	23267-57-4	11.44	8.96	9.22	15.69	6.40	36.18	5.36	4.14	5.90
	(*Z*)-四氢-6-(2-戊烯基)-2H-吡喃-2-酮	25524-95-2	2.80	—	—	3.39	4.13	12.27	2.51	2.47	—
	植酮	502-69-2	9.48	9.38	11.95	11.13	11.74	34.40	6.22	5.96	2.05
酸类（6）	己酸	142-62-1	11.84	9.60	3.61	21.40	7.58	54.70	2.33	—	1.35
	2-己烯酸	1191-04-4	4.93	—	—	—	—	—	—	—	—
	庚酸	111-14-8	18.19	18.53	—	20.62	11.20	43.93	4.01	—	—
	辛酸	124-07-2	15.74	14.57	8.63	26.54	11.12	143.11	6.57	—	6.02
	壬酸	112-05-0	81.41	103.85	44.41	98.49	57.87	257.59	48.09	47.40	49.44
	(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸	4698-08-2	82.97	87.23	35.87	84.40	28.83	174.72	40.48	114.74	47.50
酚类（1）	2,4-二叔丁基酚	96-76-4	8.37	11.80	10.63	14.34	6.06	9.20	8.52	9.38	5.19
碳氢类（7）	苯乙烯	100-42-5	—	—	—	—	—	118.63	—	—	174.09
	α-月桂烯	123-35-3	62.04	94.63	60.03	81.94	35.6	104.93	57.19	131.74	93.83
	氯苯甲烷	100-44-7	—	3.26	1.45	1.80	—	—	—	—	0.17

续表

分类	挥发物	CAS	质量浓度/(μg/L)								
			MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9
碳氢类（7）	(*E*)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯	19945-61-0	—	—	—	—	—	14.45	—	—	—
	1,2-二甲氧基苯	91-16-7	—	—	1.76	4.10	—	—	—	—	—
	4-乙基-1,2-二甲氧基苯	5888-51-7	—	—	—	—	0.64	—	—	—	—
	新植二烯	504-96-1	11.64	14.02	18.93	19.87	26.73	19.71	12.48	9.25	12.48
杂氧类（2）	2-戊基呋喃	3777-69-3	8.12	10.12	4.35	8.08	3.50	20.36	3.37	—	7.07
	茶香螺烷	36431-72-8	36.58	28.19	18.79	25.59	5.16	32.86	19.55	16.54	20.25
含氮类（1）	茶吡咯	2167-14-8	—	—	2.40	—	10.20	—	9.22	1.69	8.22

注：“—”表示未检出该成分。

酸、辛酸等酸类化合物，苯乙烯、α-月桂烯等碳氢类化合物，茶香螺烷等杂氧类化合物，2，4-二叔丁基酚和茶吡咯。

2.3.2　桂北大叶种红茶关键挥发性成分分析

由图2(a)~(b)可知，主成分1(PC1)和主成分2(PC2)的方差贡献率分别为42.4%和21.1%，累计贡献率达63.5%，表明两者可有效解释样本间的主要变异；层次聚类结果与PCA空间分布一致，进一步验证了不同区域桂北大叶种红茶的区分可靠性。

为了明确桂北大叶种所制红茶样品之间的关键差异挥发性成分，针对茶树样品建立OPLS-DA模型，见图2(c)。在OPLS-DA模型中，R^2_X=93.4%，R^2_Y=97.1%，Q^2=88.0%，且 R^2 与 Q^2 均超过0.5，表明OPLS-DA模型可接受。经200次置换检验，Q^2回归线与纵轴的相交点位于纵轴负半轴，见图2(d)，表明OPLS-DA模型有效，不存在过度拟合。经VIP值预测分析，发现共有20种挥发性成分对该

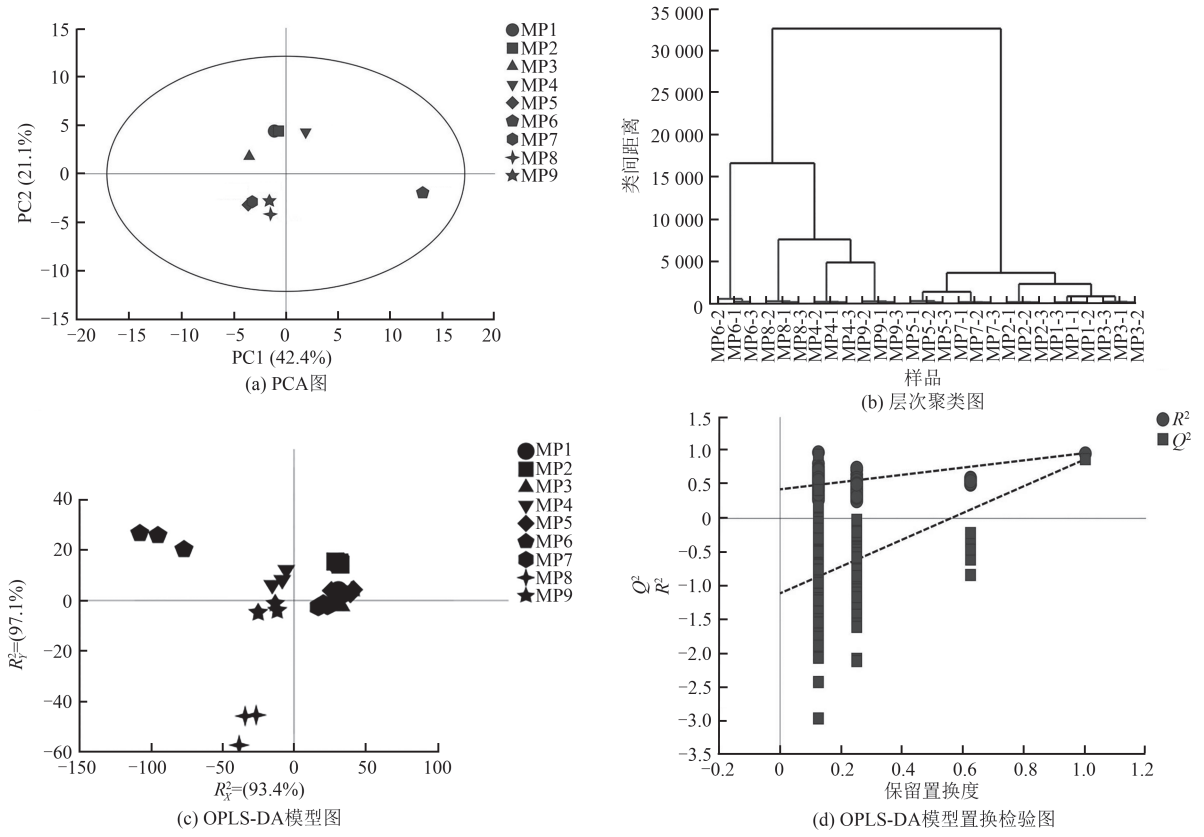


图2　桂北大叶种红茶主要香气成分及OPLS-DA

Fig. 2　Main aroma components and OPLS-DA of black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi

区域红茶的香气起重要作用（VIP>1），其中醇类化合物7种，包括香叶醇、芳樟醇、α-松油醇、（*E*）-橙花叔醇、芳樟醇氧化物II、二氢芳樟醇、雪松醇；醛类化合物5种，包括苯甲醛、苯乙醛、壬醛、（*E*）-2-己烯醛、香叶醛；酸类化合物3种，包括壬酸、辛酸、（*E*）-3，7-二甲基-2，6-辛二烯酸；碳氢化合物2种，包括苯乙烯、α-月桂烯；酮类化合物2种，包括（*Z*）-茉莉酮、β-紫罗兰酮；酯类化合物1种，为水杨酸甲酯。以上化合物可用于桂北大叶种红茶香气的产地鉴别分析。

2.3.3 桂北大叶种红茶呈香挥发性成分OAV分析

通过计算18种已知阈值的关键化合物的OAV，揭示了桂北大叶种红茶中挥发性成分的差异性。分析结果显示，不同样品的关键呈香挥发性成分（VIP>1且OAV>1.0）数量不一，其中MP2、MP3、MP5、MP7、MP8样品含有7种，MP1、MP4、MP9样品含有8种，而MP6样品含有10种。表3列出了桂北大叶种红茶中关键挥发性物质的OAV及其香气描述。例如，香叶醇具有显著的花香和蜜香；芳樟醇具有花香和甜香；水杨酸甲酯具有冬青油香和薄荷香；壬醛具有花香；α-月桂烯具有柑橘香；β-紫罗兰酮具有清花香和奶香，这些物质均是桂北大叶种红茶的共有关键呈香物质。（*Z*）-茉莉酮具有甜奶花香，除了在MP2样品中的OAV<0.1，其他样品中的OAV>1.0，说明（*Z*）-茉莉酮也是关键的呈香物质。桂北大叶种红茶的香气特征是多种挥发性物质相互作用的结果。这些物质不仅各自具有独特的香气，还可能表现出多重香气特性。例如，香叶醇和芳樟醇除了花香外，还带有蜜香或甜香，增加了红茶香气的复杂性和丰富性。

对桂北大叶种红茶的关键香气活性化合物进行了深入分析，筛选出VIP>1且OAV>1.0的6种香气化合物，如香叶醇、芳樟醇、水杨酸甲酯、壬醛、α-月桂烯、β-紫罗兰酮。MP8样品中香叶醇和α-月桂烯的质量浓度较高，这2种化合物赋予了红茶显著的花香、蜜香和柑橘香。MP2样品中壬醛

表3 桂北大叶种红茶茶香关键成分OAV

Table 3 OAVs of the key aroma components of black tea produced from the large-leaf variety in northern Guangxi

关键成分	VIP	OAV									香气描述
		MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9	
香叶醇	4.353	210.7	161.1	199.7	289.2	158.6	481.2	241.9	530.7	318.3	花香、蜜香
芳樟醇	3.180	74.3	84.3	67.7	126.3	83.8	295.4	117.3	124.2	214.3	花香、甜香
水杨酸甲酯	3.030	5.4	9.5	8.4	25.5	8.8	34.6	10.8	17.3	16.5	冬青香、薄荷香
苯甲醛	1.972	0.3	ND	0.3	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	杏仁香
苯乙醛	1.915	ND	ND	ND	ND	ND	1.8	ND	ND	2.7	花香
苯乙烯	1.616	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	ND	<0.1	<0.1	苦杏仁香
α-松油醇	1.563	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	ND	<0.1	<0.1	木香
壬醛	1.507	95.5	202.2	115.9	124.5	105.7	172.7	127.2	91.3	102.6	花香
（*E*）-2-己烯醛	1.408	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	清香
壬酸	1.390	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	淡脂肪香
（*E*）-橙花叔醇	1.294	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	花香、木香
芳樟醇氧化物II	1.268	0.4	0.5	0.3	0.9	0.4	1.3	0.6	0.9	0.7	花香、木香
（*E*）-3，7-二甲基-2，6-辛二烯酸	1.255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二氢芳樟醇	1.215	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
辛酸	1.084	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	ND	<0.1	果香
（*Z*）-茉莉酮	1.084	4.6	<0.1	4.8	22.5	13.1	86.8	21.2	19.2	25.4	甜奶花香
雪松醇	1.052	<0.1	ND	<0.1	<0.1	<0.1	ND	ND	<0.1	ND	木香
香叶醛	1.036	1.2	1.2	0.7	1.1	0.2	1.6	0.5	ND	0.8	柠檬香
α-月桂烯	1.034	51.7	78.8	50.0	68.3	29.7	87.4	47.7	109.8	78.2	柑橘香
β-紫罗兰酮	1.029	18.9	16.8	19.4	27.0	13.0	40.3	12.1	7.7	16.2	清花香、奶香

注：“ND”表示未检出；“—”表示未找到该化合物阈值或香气描述。

的质量浓度较高，其花香浓郁。MP6样品中芳樟醇、水杨酸甲酯和β-紫罗兰酮的质量浓度较高，表明该样品具有浓郁的花香、甜香、薄荷香、清花香和奶香等复合香气特征。这些香气活性化合物的鉴定不仅揭示了桂北大叶种红茶的化学复杂性，而且为理解其独特的香气轮廓提供了科学依据。不同样品中特定化合物的高质量浓度表明，通过目标育种或加工技术，有可能增强红茶的特定芳香特性。

2.4　讨论

通过HS-SPME-GC-MS技术结合化学计量学方法，深入分析了桂北大叶种红茶的挥发性成分，揭示了其独特的呈香物质基础。通过感官审评和生化指标测定，发现桂北大叶种红茶具有明显的花果香特征，这与茶叶中的挥发性成分密切相关。挥发性成分的定性和定量分析表明，桂北大叶种红茶中存在88种不同的挥发性成分，其中醇类化合物质量浓度最高，醇类通常具有花果香气特征[13-14]，在红茶制作过程中，茶叶中的多酚氧化酶催化分解黄酮醇苷，从而影响红茶的最终风味和品质[15]。在桂北大叶种红茶中共鉴定出20种挥发性醇类化合物，其中，芳樟醇、芳樟醇氧化物II、香叶醇作为红茶的特征香气物质，质量浓度较高（分别为445.51~1 772.40、57.26~244.92、1 062.95~3 502.34 μg/L）。通过PCA和OPLS-DA分析，进一步筛选出影响桂北大叶种红茶风味特征的关键挥发性成分，这些成分包括醇类、酯类、酮类和酸类化合物，它们共同构成了桂北大叶种红茶的复杂香气轮廓。此外，本研究还发现，不同样品间的OAV存在差异，这可能与茶树的地理位置、生长环境以及加工工艺有关。例如，MP6样品在香叶醇和芳樟醇的OAV上显著高于其他样品，这反映出了该地域红茶香气的独特性。

3　结论

桂北大叶种红茶的香气特征是由多种挥发性成分共同作用形成的，其中醇类化合物尤其是关键挥发性成分。作者通过化学计量学分析，成功识别了对桂北大叶种红茶香气贡献显著的关键挥发性成分，为进一步的品质改良和香型研究提供了理论依据。不同区域红茶样品的OAV差异揭示了其香气形成的复杂性，这可能与多种因素如地理位置、品种特性和加工技术等有关。本研究的发现对于优化桂北大叶种红茶的加工工艺、提高产品品质以及开发新的健康功能食品具有重要的理论和实践意义。未来可进一步探讨不同生化成分之间的相互作用及其对红茶品质的具体影响，以期为广西红茶产业的可持续发展提供科学依据。

参考文献

[1] XIA E H, ZHANG H B, SHENG J, et al. The tea tree genome provides insights into tea flavor and independent evolution of caffeine biosynthesis[J]. Molecular Plant, 2017, 10(6): 866-877.

[2] 杨洪焱，何雨淇，牛淼，等. 不同产地不同贮藏时间普洱熟茶香气成分分析[J]. 食品工业科技，2025，46(5)：218-229.
YANG H Y, HE Y Q, NIU M, et al. Analysis of aroma composition in Pu-erh ripen tea with different producing areas and storage durations[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(5): 218-229.(in Chinese)

[3] 周健，成浩，王丽鸳，等. 基于杠杆率校正的PLS-DA法对正半岩武夷岩茶的识别研究[J]. 茶叶科学，2009，29(1)：34-40.
ZHOU J, CHENG H, WANG L Y, et al. Recognition of Wuyi Zheng Yan tea with PLS-DA based on leverage correction using near infrared spectra[J]. Journal of Tea Science, 2009, 29(1): 34-40.(in Chinese)

[4] BALDERMANN S, YANG Z Y, KATSUNO T, et al. Discrimination of green, oolong, and black teas by GC-MS analysis of characteristic volatile flavor compounds[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2014, 5(9): 620-632.

[5] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3版. 北京：中国农业出版社，2003：119-126.

[6] 王秋霜，陈栋，许勇泉，等. 中国名优红茶香气成分的比较研究[J]. 中国食品学报，2013，13(1)：195-200.
WANG Q S, CHEN D, XU Y Q, et al. Study on the aroma components in Chinese famous black tea[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(1): 195-200.(in Chinese)

[7] 李健权. 不同产地红茶香气成分的测定及分析[J]. 湖

南农业科学,2017(8):85-92,97.
LI J Q. Analysis of aroma components of black teas from different regions[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2017(8):85-92,97.(in Chinese)

[8] 龚自明,刘盼盼,郑鹏程,等. 长江中下游产区红茶品质分析[J]. 食品工业科技,2018,39(23):247-254.
GONG Z M, LIU P P, ZHENG P C, et al. Analysis of quality components in black tea from middle and lower reaches of Yangtze River[J]. Science and Technology of Food Industry,2018,39(23):247-254.(in Chinese)

[9] 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)

[10] 张磊,杨如兴,陈芝芝,等. 不同茶类加工工艺对茗科1号香气成分的影响[J]. 福建农业学报,2013,28(12):1257-1262.
ZHENG L, YANG R X, CHEN Z Z, et al. Effect of tea processing techniques on aromatic components of Mingke 1[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2013, 28(12):1257-1262.(in Chinese)

[11] 王绍梅,宋文明,冷燕,等. 花香型古树滇红茶挥发物质气相色谱分析[J]. 江苏农业学报,2021,37(4):1010-1015.
WANG S M, SONG W M, LENG Y, et al. Gas chromatography analysis of volatile matter from Yunnan black tea with flower fragrance made from old trees[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2021, 37(4):1010-1015.(in Chinese)

[12] 肖春燕,李晶,王治会,等. 福建不同产地红茶风味品质差异分析[J]. 食品工业科技,2025,46(5):255-266.
XIAO C Y, LI J, WANG Z H, et al. Analysis of flavor and quality differences in black tea from different geographical origins in Fujian[J]. Science and Technology of Food Industry,2025,46(5):255-266.(in Chinese)

[13] 崔宏春,张建勇,赵芸,等. 发酵条件对红茶茶色素形成的影响研究进展[J]. 食品与机械,2022,38(8):227-233.
CUI H C, ZHANG J Y, ZHAO Y, et al. Research progress on the influence of black tea fermentation conditions on the tea pigment formation[J]. Food & Machinery,2022,38(8):227-233.(in Chinese)

[14] 王金源,张佳慧,庄莉萍,等. HS-SPME-GC-TOF-MS结合ROAV分析花果香型红茶特征香气成分[J]. 天然产物研究与开发,2023,35(12):2015-2026.
WANG J Y, ZHANG J H, ZHUANG L P, et al. Analysis of characteristic aroma compounds of black tea with flowery-fruity flavour by HS-SPME-GC-TOF-MS combined with ROAV[J]. Natural Product Research and Development,2023,35(12):2015-2026.(in Chinese)

[15] KANG S, YAN H, ZHU Y, et al. Identification and quantification of key odorants in the world's four most famous black teas[J]. Food Research International, 2019,121:73-83.