

基于非靶向代谢组学分析国内不同产地红茶香气代谢物

王秋霜, 秦丹丹, 方开星, 姜晓辉, 王 青, 李 波, 李红建, 倪尔冬, 潘晨东, 吴华玲*
(广东省农业科学院茶叶研究所, 广东省茶树资源创新利用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要: 为了明确国内不同产地代表性红茶香气代谢物, 利用非靶向代谢组学结合顶空固相微萃取、气相色谱-质谱联用技术以及多元数据分析、香气活性值对代表性红茶香气代谢物进行分析, 共同确定关键香气物质。结果表明, 本研究共鉴定出140种香气代谢物, 根据其化学结构分为醇类、酯类、醛类、酸类、酮类、烯类等12种类型。醇类物质在总芳香化合物中所占比例相当高, 达到了22.90%~47.16%, 江苏红茶醇类物质含量最高, 其次是江西、湖北、广东、浙江等, 山东最低; 酯类物质占总芳香化合物的2.75%~26.30%, 其中中国台湾红茶酯类物质相对含量显著高于其他地区。感官审评发现, 红茶样品普遍展现出甜香这一共性特征, 但又各具特色, 呈现出多样化, 如药甜香、熟甜香、火甜香、果甜和蜜甜等; 广东罗坑的红茶样本具有浓郁的杏仁香, 感官审评得分最高(96.0分)。偏最小二乘判别分析可以将不同产地的国内红茶样本进行区分, 结合差异性分析获得变量投影重要性>1.0的27种差异香气代谢物; 其中7种代谢物具有香气活性(香气活性值>1), 包括芳樟醇、苯乙醇、苯乙醛、水杨酸甲酯、己酸、1-甲基萘、香叶醇。中国台湾红茶中水杨酸甲酯、广东红茶中的苯乙醛可以作为与其他产区红茶进行区分的标志性香气代谢物。本研究为辨别不同产地国内红茶香气品质特点提供了科学参考和依据。

关键词: 非靶向代谢组学; 气相色谱-质谱法; 香气代谢物; 香气活性

Non-targeted Metabolomic Analysis of Aroma Metabolites of Black Teas from Different Production Regions in China

WANG Qiushuang, QIN Dandan, FANG Kaixing, JIANG Xiaohui, WANG Qing, LI Bo, LI Hongjian, NI Erdong, PAN Chendong, WU Hualing*
(Guangdong Provincial Key Laboratory of Tea Plant Resources Innovation and Utilization, Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Non-targeted metabolomics based on headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), multivariate data analysis and odor activity value (OAV) were integrated to clarify the aroma metabolites in representative black tea samples from different production regions of China and also to determine their key aroma compounds. The results indicated that a total of 140 aroma metabolites were identified in this study, which were classified into 12 types based on their chemical structures, including alcohols, esters, aldehydes, acids, ketones and alkenes. The proportion of alcohols in the total aroma compounds was quite high, ranging from 22.90% to 47.16%. Jiangsu black tea had the highest content of alcohols, followed by Jiangxi, Hubei, Guangdong, Zhejiang, and other regions, while Shandong tea samples had the lowest value. Esters accounted for 2.75% to 26.30% of the total aroma compounds, with the relative content of esters being significantly higher in China Taiwan black tea than tea samples from other regions. Sensory evaluation revealed that all black tea samples shared the common characteristic of sweet aroma, yet each had unique characteristics, presenting a diverse range of aromas, such as medicinal sweet, ripe sweet, roasted sweet, fruity sweet and honey sweet aromas. Black tea samples from Luokeng, Guangdong had a rich almond-like aroma and received the highest score of 96.0 in sensory evaluation. Partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) allowed clear

收稿日期: 2024-12-17

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2020B020220004); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-19); 清远市科技计划项目(2023KJJ008); 广东省驻镇帮镇扶村农村科技特派员项目(KTP20240150; KTP20210176); “广东特支计划”科技创新青年拔尖人才项目(2021TQ06N134); 江门市科技计划项目(2023760100380008177); 广东省农业农村厅乡村振兴战略专项资金种业振兴项目(2024-NBH-00-001)

第一作者简介: 王秋霜(1978—)(ORCID: 0000-0002-4363-0438), 女, 研究员, 博士, 研究方向为茶树资源与育种、茶叶品质化学。E-mail: wqsh1113@163.com

*通信作者简介: 吴华玲(1981—)(ORCID: 0000-0003-2074-8430), 女, 研究员, 博士, 研究方向为茶树资源与育种。E-mail: wuhualing@163.com

differentiation black tea samples from different regions of China, and 27 differential aroma metabolites were identified based on variable importance in projection (VIP) values > 1.0, among which seven including linalool, phenylethanol, phenylacetaldehyde, methyl salicylate, hexanoic acid, 1-methylnaphthalene, and geraniol had aroma activity with OAV > 1. Methyl salicylate in China Taiwan black tea, as well as phenylacetaldehyde in Guangdong black tea could serve as a marker aroma metabolite to differentiate them from those produced elsewhere. This study offers a scientific basis for identifying the aroma quality of black tea from different regions of China.

Keywords: non-targeted metabolomics; gas chromatography-mass spectrometry; aroma metabolites; aroma activity

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20241217-140

中图分类号: TS272.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2025) 13-0232-11

引文格式:

王秋霜, 秦丹丹, 方开星, 等. 基于非靶向代谢组学分析国内不同产地红茶关键香气代谢物[J]. 食品科学, 2025, 46(13): 232-242. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20241217-140. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Qiushuang, QIN Dandan, FANG Kaixing, et al. Non-targeted metabolomic analysis of aroma metabolites of black teas from different production regions in China[J]. Food Science, 2025, 46(13): 232-242. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20241217-140. <http://www.spkx.net.cn>

红茶因其独特的香气成为国际茶市场上最受欢迎的茶类之一, 占全球茶叶消费量的78%以上。据统计, 2023年中国红茶产量49.12万 t, 占全世界红茶产量的15%以上, 其产值达579.14亿元, 位居六大茶类第二。我国红茶产区主要集中华南、江南及西南等地, 如广东、广西、福建、海南、中国台湾、湖南、云南、四川、安徽、浙江等省份, 并有云南滇红、广东英红、安徽祁红、福建闽红、江西宁红等国内外知名红茶。

红茶香气不仅影响其质量等级, 更是消费者追求高尚消费的重要导向之一。目前, 国内红茶中出现较多的新品, 如单丛红茶、丹霞红茶、杏仁香红茶等, 具有花香、蜜香和甜香等特色, 深受消费者喜爱。红茶独特的香气特征主要归因于含有丰富的挥发性风味化合物 (volatile flavor compounds, VFC), 一般利用气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 技术进行鉴定。目前已有从茶叶中鉴定出700多种VFC^[1-2], 包括醇、醛、酮、酯、酸和含氮类等十余大类化合物^[3], 其中对整体茶叶香气特征有贡献作用的VFC被称为活性香气化合物。近年来茶叶中活性香味物质的研究颇为广泛^[3-6]。王秋霜等^[4]利用顶空固相微萃取 (headspace-solid phase microextraction, HS-SPME) 方法结合GC-MS技术、挥发性物质的保留指数 (retention index, RI) 鉴定9种红茶样品中香气物质种类及其对总体香气的贡献; 郑芳玲^[5]利用固相萃取结合GC-MS、GC-嗅闻联用技术及香气活性值 (odor active values, OAV) 对安徽、湖北、云南和广东4个地区红茶进行特征香气及挥发性化

合物分析。这些成果为辨别红茶关键香气物质提供一定的科学研究基础。但由于分析技术以及样本来源有限, 对国内红茶VFC的全面鉴定与综合评价尚待进一步深入与拓展。

茶叶VFC复杂且庞大, 利用非靶向代谢组学技术可以全面分析茶叶内含的化学物质, 结合多元数据分析如主成分分析、偏最小二乘判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA) 和层次聚类分析以及香气活性等方法寻找不同处理条件下主要差异代谢物, 同时发现活性VFC, 并研究化学成分与样本之间的内在联系^[7-15]。因此, 本研究采用基于GC-MS的非靶向代谢组学结合多元数据分析等技术, 对国内不同产地代表性红茶VFC进行全面的鉴定和评价, 以期阐明不同产地红茶的差异及活性VFC, 为辨别国内红茶香气品质特性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2020年春季从国内16个省份收集了共72份红茶春茶样品, 其中广东红茶18份、云南红茶11份、广西红茶3份、贵州红茶3份、山东红茶4份、福建红茶6份、湖南红茶5份、海南红茶3份、江西红茶2份、湖北红茶2份、四川红茶6份、中国台湾5份和安徽、河南、江苏、浙江红茶样本各1份 (表1)。茶叶样品粉碎后存放于4℃冰箱。

表 1 红茶样品具体信息

Table 1 Information of black tea samples tested in this study

序号	编号	名称	产地	类型	叶种	嫩度	品种信息
1	A1-1	英红九号1	英德	工夫红茶	大叶种	一芽二叶	英红九号
2	A1-2	鸿雁12号1		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	鸿雁12号
3	A1-4	英红九号2		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	英红九号
4	A1-10	英红九号3		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	英红九号
5	A1-12	英红九号4		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	英红九号
6	A1-14	鸿雁12号2		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	鸿雁12号
7	A2-1	杏仁香红茶	广东	工夫红茶	大叶种	一芽二叶	杏仁香品种
8	A2-2	奖公茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	奖公群体种
9	A2-3	高山红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	罗坑群体种
10	A2-4	一级古树红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	罗坑群体种
11	A3-2	丹霞4号		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	丹霞4号
12	A3-3	丹霞5号		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	丹霞5号
13	A3-4	丹霞8号	仁化	工夫红茶	大叶种	一芽二叶	丹霞8号
14	A4-2	白叶单丛		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	白叶单丛
15	A4-3	岭头单丛红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	岭头单丛
16	A5-1	金萱		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	金萱
17	A6-1	虫香红茶		工夫红茶	中叶种	一芽一叶	金萱
18	A6-2	无虫香红茶		工夫红茶	中叶种	一芽一叶	金萱
19	B1-1	雨林红茶3号	西双版纳	工夫红茶	大叶种	一芽二叶	红茶3号
20	B1-2	红茶5号		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	红茶5号
21	B1-3	红茶9号		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	红茶9号
22	B2-1	古树滇红		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	滇红
23	B2-2	凤庆滇红茶1		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	勐库大叶种
24	B2-3	忙肺大叶种红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	忙肺大叶种
25	B2-4	凤庆滇红茶2	云南	工夫红茶	大叶种	一芽二叶	勐库大叶种
26	B3-1	高原红红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	云南大叶种
27	B3-2	紫芽红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	云南大叶种
28	B4-1	高原红红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	大理种
29	B5-1	野生古树红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	大理种
30	C1-1	三江红茶		工夫红茶	小叶种	一芽二叶	三江群体种
31	C2-1	象棋山红螺	广西	工夫红茶	小叶种	一芽二叶	福鼎大白
32	C3-1	凌云白毫红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	凌云白毫群体种
33	D1-1	遵义红红茶		工夫红茶	小叶种	一芽二叶	福鼎大白
34	D2-1	毛尖红茶		工夫红茶	小叶种	一芽二叶	福鼎大白
35	D2-2	都匀红茶-乌王		工夫红茶	小叶种	一芽二叶	毛尖
36	E1-1	沂蒙红茶		工夫红茶	小叶种	一芽一叶	福鼎大白
37	E2-1	崂山红茶	山东	工夫红茶	小叶种	一芽二叶	福鼎大白
38	E3-1	日照红茶1		工夫红茶	小叶种	一芽二叶	福鼎大白
39	E3-2	日照红茶2		工夫红茶	小叶种	一芽二叶	福鼎大白
40	F1-1	坦洋工夫		工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	福安群体种
41	F1-2	新坦洋桂香茶		工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	福安群体种
42	F2-1	工夫红茶		工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	政和群体种
43	F3-1	武夷红茶	福建	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	武夷群体种
44	F3-2	正山小种		小种红茶	中小叶种	一芽二叶	武夷群体种
45	F5-1	白琳工夫-金闽红		工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	宁德群体种
46	G1-1	碣滩红茶		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	怀化群体种
47	G1-2	湘红		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	怀化群体种
48	G2-1	黄金红茶		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	黄金茶1号
49	G2-2	湘丰红茶	湖南	工夫红茶	中叶种	一芽二叶	黄金茶1号
50	G3-1	安化红茶		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	安化群体种
51	H1-1	白沙红茶		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	白沙群体种
52	H2-1	大叶工夫红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	海南大叶种
53	H2-2	灿岩红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	海南大叶种
54	I1-1	狗牯脑红茶	江西	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	狗牯脑群体种
55	I1-2	公和厚宁红茶		工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	修水群体种
56	K1-1	红颜红茶		工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	槠叶齐群体种

续表1

序号	编号	名称	产地	类型	叶种	嫩度	品种信息
57	L1-1	工夫红茶	宜宾	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	宜宾群体种
58	L1-2	川红	宜宾	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	宜宾群体种
59	L2-1	工夫红茶1	雅安	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	雅安群体种
60	L3-1	工夫红茶2	峨眉山	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	峨眉山群体种
61	L4-1	早白尖红茶	高县	工夫红茶	小种红茶	一芽一叶	早白尖
62	L5-1	古树红茶	大雪山	工夫红茶	小叶种	一芽二叶	四川群体种
63	M1-1	信阳毛尖红茶	河南 信阳	工夫红茶	小叶种	一芽一二叶	信阳群体种
64	O1-1	早春宜兴	江苏 宜兴	工夫红茶	中小叶种	一芽二叶	福鼎大白
65	P1-1	九曲红梅	浙江 杭州	工夫红茶	小叶种	一芽一二叶	鸠坑种
66	Q1-1	采花宜红	湖北 宜昌	工夫红茶	小叶种	一芽二叶	宜昌群体种
67	Q1-2	采花(独享)红茶	湖北 宜昌	工夫红茶	小叶种	一芽二叶	宜昌群体种
68	V1-1	阿萨姆红茶	中国台湾 日月潭	工夫红茶	大叶种	一芽二叶	台茶8号
69	V1-2	红玉红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	台茶18号
70	V1-3	红韵红茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	台茶21号
71	V1-4	金萱红茶		工夫红茶	中叶种	一芽二叶	金萱
72	V1-5	紫芽山茶		工夫红茶	大叶种	一芽二叶	紫芽山茶

色谱级癸酸乙酯（0.02 mg/mL） 美国Sigma-Aldrich公司；SPME纤维（二乙基苯乙烯/碳/聚二甲基硅氧烷，厚度为50/30 μm） 美国Supelco公司；氦气（纯度大于99.999%） 广州市谱源气体有限公司；DB-WAX色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm） 美国安捷伦科技公司。

1.2 仪器与设备

7890B GC仪、5977B MS仪（配备NIST 98谱库）、PAL3 RSI 120自动进样器 美国安捷伦科技公司。

1.3 方法

1.3.1 感官评价

红茶样本感官审评方法参考GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》^[16]。称取3.0 g茶样，注入150 mL沸水于审评杯，加盖计时5 min后滤出茶汤，保留叶底于碗中，由审评人员按照外形、汤色、香气、滋味、叶底的顺序对红茶样品进行审评和打分，各审评因子的评分系数如表2所示。

表 2 感官审评因子的评分系数

Table 2 Composition of sensory evaluation scores					
审评因子	外形	汤色	香气	滋味	叶底
评分系数/%	25	10	25	30	10

1.3.2 茶叶VFC提取方法

参考Wang Qiushuang等^[1]采用的HS-SPME法对红茶样品VFC进行萃取。首先，准确称取1.5 g经40 目筛过滤的红茶粉碎样品，置于20 mL的SPME瓶中，向瓶中加入质量浓度为0.02 mg/mL的癸酸乙酯溶液20 μL作为内标。SPME纤维在萃取前老化2 h，结束后于60 ℃萃取60 min，然后在250 ℃解吸5 min。

1.3.3 GC-MS检测条件

MS条件：四极杆温度150 ℃，电子电离源温度230 ℃；电子能量70 eV；扫描范围*m/z* 20~650。程序

升温条件：40℃保持3 min，然后以4℃/min的速率升至220℃，保持10 min。进样条件：分流进样；进样口温度为280℃；进样体积1.0 mL；恒流流速1.0 mL/min；载气为高纯氦气（纯度≥99.999%）。

1.3.4 VFC的鉴定与定量

利用AnalysisBaseFileConverter软件将原始数据（.D格式）进行处理，VFC通过国家标准与技术数据库（<https://webbook.nist.gov/chemistry/>；NIST 98谱库）、质谱图（MS）和保留时间进行注释和鉴定。鉴定过程中排除噪声、色谱柱流出、含卤化物的化合物和BSTFA化合物的峰，相同化合物的峰被合并。每个样品6次重复，注入质控样品以评估实验的重复性。根据式（1）计算VFC的含量^[1]：

$$\text{VFC含量}/(\text{ng/g}) = \frac{S_n \times M_g}{S_g \times m} \quad (1)$$

式中： S_n 表示某一VFC的峰面积； M_g 表示癸酸乙酯的质量/ng； S_g 表示癸酸乙酯的峰面积； m 表示供试样干质量/g。

1.3.5 活性VFC的确定

通过广泛用于评估香气化合物相对贡献的指标——OAV判断该VFC是否为活性VFC^[15,17]。OAV的计算公式如下：

$$\text{OAV} = \frac{C}{\text{OT}} \quad (2)$$

式中： C 表示某一VFC的质量浓度/（ng/mL）；OT表示该VFC在空气中的气味阈值/（ng/mL）。通常，OAV>1的VFC被认为是活性VFC。

1.4 数据处理

多元数据分析采用SIMCA-P 14.0进行，利用Graphpad软件对香气数据进行差异显著性统计分析（ $P<0.05$ ）。

2 结果与分析

2.1 不同产地国内代表性红茶的感官审评结果

如表3所示，本研究中红茶样本香气类型十分丰富，普遍具有红茶典型的甜香特征，但每种红茶具体甜香又各不相同，如广东红茶中A3-2、A3-4（仁化丹霞系列红茶）具有药甜香；云南红茶中B2-1、B3-1（滇红和高原红茶）具有熟甜香；福建红茶中的F1-1、F1-2（坦洋工夫）具有火甜香；安徽的祁门红茶（K1-1）具有玫瑰花甜香；此外有些样本还具有果甜香、花香和蜜甜香等。除了甜香外，个别红茶还体现出特殊的香气特征，如广东A2-1（曲江罗坑红茶）同时具有浓郁的杏仁香；中国台湾红茶中V1-1、V1-2同时具有蜜甜香及薄荷香气，高锐持久。广东A2-1（曲江罗坑）红茶样本香气感官审评得分最高（96.0分），广东A3-3（仁化丹霞）红茶样本香气得分达到95.0分，总分达到94.65分，在所有样本中审评总分最高。与其他茶类相比，红茶加工因经历特殊的全发酵过程，经糖苷水解、氨基酸降解、美拉德反应等化学反应，形成蜜香、花香、果香、甜香等一种或几种香气特征^[17]。本研究中绝大部分红茶属于工夫红茶，是我国特色传统的红茶类型，在香气特征上以甜香为主，滋味甜醇，汤色橙红明亮^[18]。甜香的形成与红茶的加工工艺有很大关系。揉捻过程中，茶鲜叶的细胞组织会遭受破坏，糖苷类香气前体物质与水解酶相互接触并发生反应，类胡萝卜素和脂质被降解，从而生成大量的香气成分^[19]，有利于红茶的甜香、花果香等特征的形成。发酵过程中，糖苷类物质的水解、多酚的偶联氧化、胡萝卜素转化形成紫罗酮关联物，更有利于甜香和花果香的形成^[20]。有研究表明，在鸭屎香单丛红茶发酵过程中，以甜花香为主的香气物质增加，如苯乙醛、芳樟醇、香叶醇、氧化芳樟醇、二氢芳樟醇等，而具有清

表3 国内不同产地红茶感官审评结果

Table 3 Results of sensory evaluation of Chinese black tea samples produced in different regions

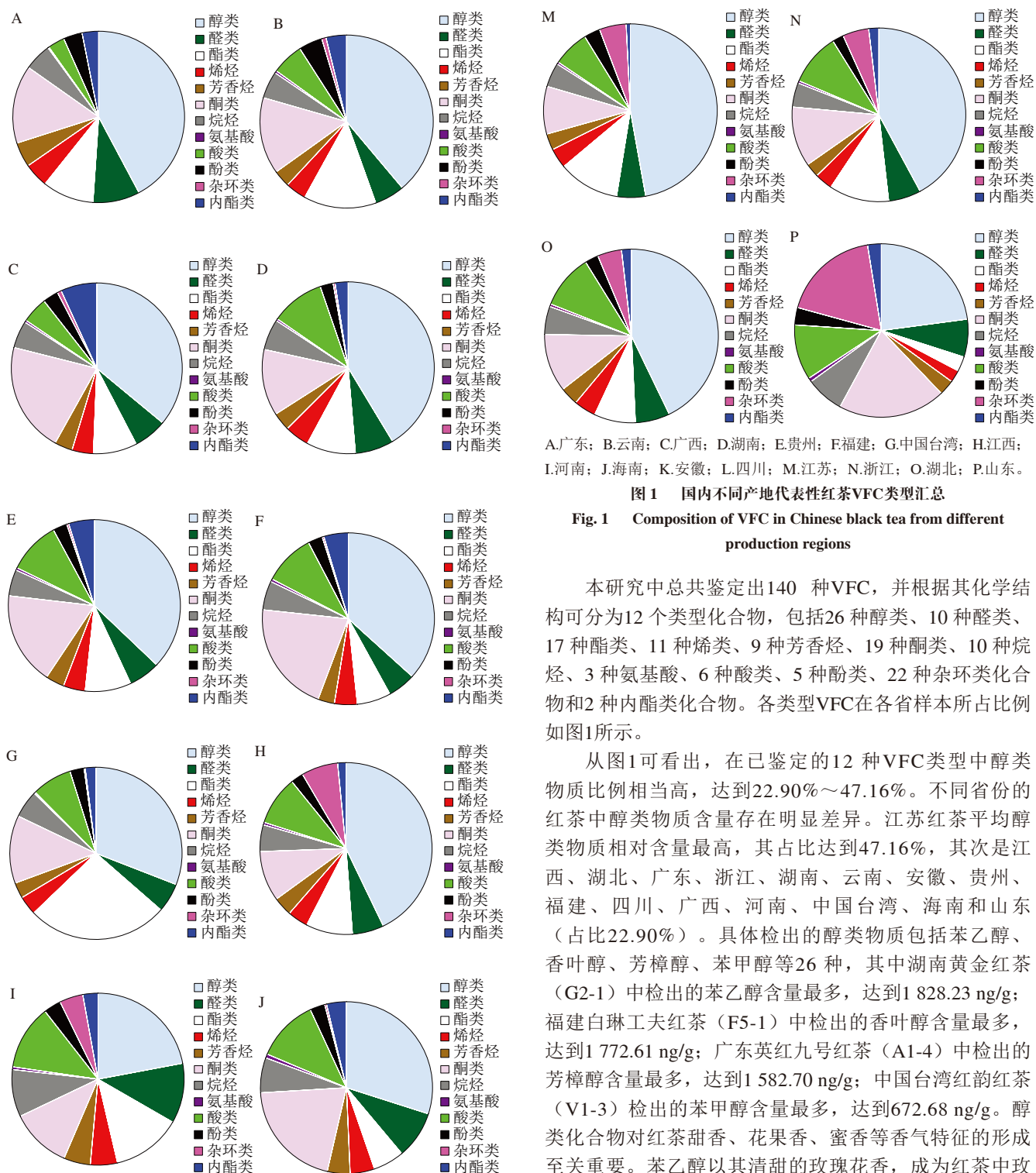
产地	编号	外形		香气		滋味		汤色		叶底		总分
		评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
广东	A1-1	尚紧结、较匀整、尚润、灰褐、显金毫	88	甜香、兰花、较清长、毫香	93	甜醇浓厚、较鲜爽	91	红、较亮	90	红匀	89	89.95
	A1-2	紧结、较匀整、乌褐、润	91	甜花香、细锐持久、青气显	91	浓、较醇、微青	89	橙黄、明亮	94	花青	83	90.60
	A1-4	较紧结、乌褐、尚润、显毫	85	甜香显、带青气、有闷味	78	苦涩、带青味、浓烈	75	红亮	94	红、较匀齐、显青条	85	84.50
	A1-10	紧结、较匀整、显毫、润	90	甜香	91	浓、较醇	89	红、较亮	90	较匀嫩、红明	91	89.95
	A1-12	紧结、较匀整、显金毫、润	91	甜香	91	甜醇浓厚	90	红、较亮	90	红、较匀齐	90	90.35
	A1-14	紧结、较匀整、带梗、润	88	甜香、略带清香	89	浓、较醇	89	浅橙红、明亮	90	红暗	90	89.15
	A2-1	欠匀、乌褐、带梗	75	杏仁香、甜香、浓郁持久	96	浓、鲜、杏仁味	95	橙红、清澈、明亮	95	红亮、较匀、略带青	91	89.70
	A2-2	紧结、乌润、较匀整	92	甜香、带花、毫香、较清长	88	浓、较醇、有青气	88	橙红、明亮	93	红明、较匀	92	90.90
	A2-3	紧细、乌润、较匀	92	甜香、带花香、高长、火香显	88	高火、甜味、较醇、微青	88	橙红、亮	90	红暗	80	88.80
	A2-4	较紧结、较匀整	90	甜香、带花香	89	浓醇鲜爽	92	红亮	90	红、较匀	93	90.70
	A3-2	紧细、多毫、浅黄显灰、润、较匀整	92	药甜香、花香、带毫香、有青气	90	浓强、较爽、微涩	89	红亮	90	红匀	95	90.75
	A3-3	肥嫩多毫、金毫满批、油润、较匀整	94	甜香、带花、毫香、清长持久	95	浓醇鲜爽、细腻芬芳	95	橙红、清澈、明亮	94	红匀	97	94.65
	A3-4	紧细、匀整、金毫满批、润	94	药甜香、带毫香、幽长持久	94	药甜香、甜醇鲜爽、有药甜味	93	红亮	93	嫩匀、红亮	97	93.75
	A4-2	紧结、乌润、较匀整	92	甜香、带花香、水气、尚清长	87	甜和	83	浅橙红、明亮	90	红、较明、较匀齐	90	88.45
	A4-3	紧结、乌润、较匀整	92	甜、干净持久	92	甜醇鲜爽	90	红、明亮	90	较匀嫩、红明、	91.5	90.85

续表3

产地	编号	外形		香气		滋味		汤色		叶底		总分
		评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
云南	A5-1	较紧结、较匀整、乌褐、较润	90	甜香、花香浓郁持久、尚纯、带青气	89	甜醇鲜爽、含芳、滋润	92	橙红、较亮	89	较红明、显青、尚匀齐	87	89.80
	A6-1	紧结、乌润、匀整	92.5	麝香香气	88	甜浓、尚醇爽	89	橙红、较亮	89	红明、尚匀齐	89	89.76
	A6-2	紧细、多毫、润、较匀整	90	甜香浓郁	85	浓厚、较爽	89	红明	92	红明、较匀整	92	90.05
	B1-1	芽叶扁直、显毫（灰黄）、乌褐较润	91	木甜香、带花香、高长持久	93	浓厚、较爽、微涩、有品种韵、药香	90	红、尚亮	88	红明、较匀整	91	90.05
	B1-2	芽叶扁直、多金毫、匀整、乌润	93	糖甜香高长、带毫香、持久、稍浊	89	甜浓、尚醇爽、回酸	85	红明	92	红明、较匀整	92	90.20
	B1-3	芽叶扁直、多金毫、匀整、乌润	92	薯甜香、带毫香、钝长、带闷气	86	甜浓、尚醇爽、回酸、润	87	红、尚亮	88	红明、较匀整	91	88.85
	B2-1	紧结、乌润、次匀整、碎片多	87	熟甜香、带蜜甜花香、稍粗、尚纯	86	甜浓、尚醇爽、回酸	85	橙红、亮	90	暗红、硬	85	87.10
	B2-2	较紧结、较匀整、乌润、显金毫、润	92	甜香、花香清长	91	浓、较醇、微涩	91	红亮	93	红明、柔软、较匀齐	93	92.05
	B2-3	较紧结、较匀整、乌润、显金毫、较润	89	甜香、带花香、较清长、稍闷	88	甜浓、较爽、微涩	90	橙红	90	较红明、较匀齐	90	89.55
	B2-4	较紧结、尚匀整、乌褐、显毫	87	甜香、花香、悠长、较纯	92	甜浓、尚爽、带青气	89	红艳、明亮	94	红、较亮、欠匀齐	89	90.30
	B3-1	紧细、尚匀整、乌褐、较润、显毫	91	熟甜香、尚纯、稍闷	88	浓涩、微青	87	红亮	93	红匀	89	90.10
	B3-2	紧细、较匀整、乌褐、润、显毫	92	奶甜香、悠长持久	94	甜醇鲜爽、微芳	91	红亮	93	暗红	86	91.65
	B4-1	较紧细、较匀整、灰褐、尚润	88	水甜香、尚长、尚纯	75	麻涩、尚浓	75	橙红、尚亮	87	暗红	85	82.85
	B5-1	较紧结、较匀整	88	菌甜香	89	甜浓、较爽	89	红、较亮	88	暗红	85	88.05
广西	C1-1	紧细、弯曲、匀整、乌润、显金毫	93	炒米甜香、高长、火香显	88	熟甜、尚浓醇、微涩、微酸	80	红、较亮	88	暗红	84	86.85
	C2-1	圆紧、较匀整、乌褐、较光润、显毫	89	甜香、带花香、悠长、较纯	91	甜醇较爽、尚浓	89	深红、尚亮	85	暗红	84	87.50
	C3-1	较紧结、较匀整、显毫、茸毛灰黄、乌褐、尚润	88	蜜香、悠长	94	浓醇鲜爽、药甜芬芳、回甘	95	橙红、尚亮	88	暗红	87	90.25
	D1-1	较紧细、尚匀整、乌褐、润	88	甜香、花香、带青气、浓郁持久	91	醇和鲜爽、含芳	88	橙黄、亮	91	暗红	83	88.70
	D2-1	紧结、较匀整、乌润、粗壮	91	甜香高长、带青气	90	甜浓较爽、微青、欠饱满	88	橙红、亮	90	暗红、欠亮	82	88.95
贵州	D2-2	紧、较匀整、润	89	甜香、带水味、青气	79	醇和鲜爽	88	橙黄、亮	91	暗红	83	87.75
	E1-1	紧细、弯曲、显毫、乌、光润、多碎末、欠匀整	80	高火香、欠纯	75	甜醇鲜爽、火味显、微涩	88	橙红、亮	90	暗红、尚亮	84	84.90
	E2-1	紧细、弯曲、匀整、乌褐带灰、尚润	88	高火甜香、尚纯、微青	80	火甜带焦味、微苦涩	78	橙红、亮	88	暗红、欠亮	82	84.10
	E3-1	紧细、较匀整、乌	89	水甜香、带青气	75	甜、尚醇、带焦味	80	橙黄、尚亮	85	暗红、发黑	80	83.25
	E3-2	较紧结、灰褐、带梗片、尚润	85	闷气、糖甜味	70	糖甜、较醇爽	80.5	橙红、尚亮	87	暗红、发黑	80	82.475
福建	F1-1	紧细、显金毫、尚匀整	88	火甜香、高长	86	甜、尚醇爽、酸	82	红亮	92	暗红、尚亮	84	87.10
	F1-2	较紧结、尚匀整、乌褐、润	85	火甜香、花香、浓郁、高长、有丛韵	90	甜浓、带粗花香、酸	82	橙红、亮	90	暗红、尚亮	85	86.25
	F2-1	紧细、匀整、乌褐、润、带毫	91	蜜甜香	90	甜、尚醇爽、酸	83	橙红、亮	90	暗红、亮	88	88.30
	F3-1	较紧结、润、稍粗、乌褐	90	甜香、带清花香、尚纯	86	青涩、尚浓爽	78	橙红、亮	90	暗红、较亮	86	86.20
	F3-2	紧细、较匀整、乌、较润	89	高火甜香	84	焦甜、尚醇爽	77	橙红、尚亮	87	暗红、较亮	84	84.40
	F5-1	紧细、匀整、有锋苗、多金毫、乌褐、润	92	甜香、带花香、尚清长	91	甜、较醇爽	91	橙黄	85	红、较亮	89	89.25
	G1-1	紧细、匀整、有锋苗、显金毫、乌润	91	甜香悠长、较纯	90	水闷味	80	红、较亮	89	红、较亮	88	87.25
	G1-2	紧细、较匀整、有锋苗、显金毫、乌润	90	甜香、带花香、清长、显青气	90	浓涩、微苦	78	红、明亮	91	红、较亮	87	87.00
	G2-1	芽叶细嫩、多毫、褐、匀整、紧细有锋苗、润	93	甜香、带花香、尚清长、显闷气	88	青涩、尚爽	80	橙红、亮	91	暗红	85	87.85
	G2-2	紧细、较匀整、有锋苗、显金毫、乌润	90	甜香悠长	92	粗老甜味、回涩欠爽	78	红、较亮	90	红、较亮	88	87.00
海南	G3-1	较紧结、较匀整、乌润	89	熟甜香、尚纯、闷气显	88	甜和较爽	84	橙红、较亮	89	暗红	83	87.05
	H1-1	扁条脱档、红褐、带梗、多碎片	77	粗老甜香、尚醇	78	粗老甜味、尚浓欠爽、涩	78	红、尚明	86	暗红	83	80.65
	H2-1	紧结、较匀整	90	甜香、花香、细长持久、微青气	92	甜醇鲜爽	93	红亮	92	暗红、尚亮	89	91.45
	H2-2	紧结、较匀整	90	火甜香、高长较醇、带闷气	88	甜醇、尚浓、带涩	85	红亮	92	暗红、花青	84	88.55
	I1-1	细嫩、卷曲、有锋苗、紧细匀整、显毫、较润	95	火甜香、高长持久、带青气、尚醇	89	浓强、回甘、微涩、火香显	92	红亮	94	红、较亮	87	92.55
江西	I1-2	紧细、匀整、有锋苗、乌褐、较润、显金芽	91	青气、水气、闷甜气	84	甜醇尚浓、微青	87	红亮	92	红、亮、匀齐、嫩	91	89.60
	K1-1	紧卷、重实、较匀整、乌润、有碎片	90	玫瑰花甜香、高长尚纯	89	甜和、鲜爽、尚浓	88	红亮	92	暗红、尚亮	88	89.80
安徽	L1-1	乌褐、尚润、较紧结、尚匀整	87	水气、闷气显	79	甜浓、微青	83	红亮	93	暗红、尚亮	88	87.10
	L1-2	紧细、较匀整、有锋苗、乌褐、较润、多金芽	92	熟甜香、尚长	83	闷涩、尚浓	81	红亮	92.5	暗红	85	87.80
	L2-1	紧细、金芽细嫩、匀整、批毫、鲜嫩鲜润	96	火甜香、高长	88	焦甜、尚浓、欠饱满	82	红亮	92	棕红、较亮、均匀	90	89.90
四川	L3-1	紧结、尚匀整、乌润	89	甜香高长、尚醇、玫瑰香	90	甜醇、较纯爽、较浓	91	红、较亮	90	暗红、较亮	86	89.60
	L4-1	紧细、较匀整、有锋苗、乌褐、较润、多金芽	91	甜香、高长	90	甜醇、较爽、微焦	88	红、较亮	87	暗红	85	88.35
	L5-1	紧细、匀整	91	甜香、持久	91	甜醇、鲜爽	90	红、较亮	87	棕红、较亮	89	89.35
	M1-1	金芽细嫩、多批毫、紧细、较匀整、鲜嫩鲜润	93	甜香、浓郁	88	甜醇、鲜爽、高火味显	89	红、较亮	87	红匀、明亮、柔软	91	89.50
	O1-1	紧细、多金毫、匀整、褐润	93	甜香、带花香、较清长	87	甜醇鲜爽、略带火味	89	红、较亮	89	红匀、明亮、柔软	93	90.20
浙江	P1-1	较紧、尚匀整、乌褐、润	90	青、闷气	80	甜醇、尚醇爽	80	橙黄、较亮	86	红匀、较亮	88	85.10
	Q1-1	紧细、多金毫、较匀整、褐润	92	甜香、青气、水气	82	浓、尚醇爽、微青涩	88	红、较亮	88	红匀、明亮、柔软	92	88.80
湖北	Q1-2	乌褐、润、短条、扁条、碎茶、脱档	86	水甜香、闷气、粗老气	80	粗青味、闷气、带涩味	78	红、较亮	88	暗红	86	84.00
	V1-1	较紧结、较匀整、稍粗、乌润	86	蜜甜芬芳、薄荷气、锐长持久	93	浓强、鲜爽、回甘	94	红、较亮	91	暗红、花青、尚匀	85	90.10
	V1-2	乌润、较紧结、较匀整	90	蜜香、薄荷气、高锐持久	94	浓、较强、鲜爽、薄荷味	94	红、较亮	91	棕红、明亮、较匀	90	91.70
	V1-3	较润、较紧结、较匀整	89	蜜甜、芬芳、较锐长	92	浓烈、鲜美、微青涩	90	红、明亮	93	棕红、明亮、较匀	90	90.85
	V1-4	粗松、带红梗、尚匀整、乌褐、较润	84	闷甜、带酸、蜜甜细长、较锐	76	闷甜味、带水味、欠爽	78	橙红、较亮	87	暗红、泛黑、尚匀、较硬	80	82.20
中国台湾	V1-5	较紧、较匀整、乌褐、润	87	蜜甜细长、稍锐	92	浓醇、较爽、微涩	91	红、较亮	90	暗红、花青、尚匀	86	89.30

香的己醛、青叶醛、青叶醇、 α -松油醇、水杨酸甲酯、吡嗪等物质则显著减少^[21]。红茶甜香主要与检测到的具有甜香的香气物质有关,如芳樟醇、香叶醇、苯乙醇、芳樟醇氧化物、苯乙醛等,这些香气物质的形成与红茶加工过程息息相关。

2.2 不同产地国内代表性红茶VFC鉴定结果



瑰香特征的关键VFC,对提升红茶香气品质具有重要作用^[1,5]。香叶醇则是一种兼具花香、果香与甜香特性的醇类化合物,在红茶、绿茶及花茶中含量显著,是茶类香气的重要构成部分,赋予茶叶清新花果香,增强红茶风味^[22]。芳樟醇作为倍半萜烯类挥发性物质,以铃兰和花香为主调,伴有甜香,高浓度低阈值的特性使其成为红茶中甜香与花香的关键香气物质,对红茶的甜香、花香起到重要的贡献作用,对红茶风味与品质影响深远^[23-25]。早期有研究表明,福建坦洋工夫红茶中含有较多的香叶醇,而云南、广西和广东红茶中则含有较多的芳樟醇及其氧化产物^[19,26];此外,茶树品种差异影响VFC种类,一般来说小叶种红茶中香叶醇高而芳樟醇含量低,大叶种茶树则恰好相反,凸显茶树品种对红茶香气贡献的重要性^[3],与本研究结论类似。

酯类物质是红茶香气的重要组成部分,本研究中酯类物质占总芳香化合物的2.75%~26.30%,其中中国台湾红茶的平均酯类物质含量(占26.30%)显著高于其他地区,包括云南(13.57%)、江苏(11.35%)、浙江(11.14%)、山东(2.75%)等地。酯类物质中检出量最多的物质为水杨酸甲酯,是酯类化合物中核心成分^[27],其独特的清凉薄荷香气赋予了红茶清新的风味,显著提升了红茶的辨识度。中国台湾红玉红茶(V1-2)中水杨酸甲酯的含量达到4 867.47 ng/g,在所有样本中含量最高。已有研究指出,国内外斯里兰卡红茶中薄荷香气的显著体现正归因于高含量的水杨酸甲酯^[28],与感官审评中中国台湾红茶呈现出的薄荷气、高锐且持久的香气特性吻合(表1)。此外,水杨酸甲酯不仅独立作用于茶叶香气,还与其他挥发性化合物产生复杂交互,共同修饰并增强了茶叶香气的复杂性与层次感。相比之下,其他酯类成分如邻苯二甲酸二乙酯(488.86 ng/g)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯(153.58 ng/g)及己二酸乙酯(122.40 ng/g)等含量均显著低于水杨酸甲酯,进一步凸显了水杨酸甲酯在茶叶香气构成中的关键作用。

酮类物质占总芳香化合物的8.87%~23.13%,其中河南红茶的酮类物质相对含量最多,占比达到23.13%,其次是山东(20.02%)、广西(16.43%)、福建(16.08%)等地,江苏(8.87%)含量最低。检出的酮类物质主要包括 β -紫罗酮、 β -大马士酮、2(5H)-呋喃酮、2-环戊烯-1-酮、1-羟基-2-丙酮等。其中,广东曲江罗坑红茶(A2-2)中检出的 β -紫罗酮含量最多,达到346.23 ng/g。 β -紫罗酮是茶叶香气中一种关键的酮类VFC^[29-32],一般具有紫罗兰花香,还可能呈现出水果的香气调性,为茶叶香气增添了花果甜香的特征^[33]。

醛类物质占总芳香化合物的3.35%~9.00%,海南红茶醛类相对含量最高,安徽红茶含量最低。检测出的

醛类物质主要包括苯甲醛、苯乙醛、柠檬醛等,其中苯甲醛在广东曲江罗坑红茶(A2-1)中检出最多,含量达到2 619.61 ng/g。感官审评发现,该红茶样本香气体现出明显的杏仁香气特征(表1)。本团队的前期研究工作也揭示了广东罗坑红茶苯甲醛的高含量与其杏仁香气特征之间的紧密联系,苯甲醛是罗坑红茶“杏仁香”的主要呈香物质基础^[34],与本研究结论一致。此外,苯甲醛在红茶加工各个阶段一直稳定存在,说明其作为一种香气物质在特定茶树品种中的稳定性很高^[35]。除了杏仁香特征外,广东罗坑红茶普遍具有甜香,香叶醇、苯甲醇、芳樟醇和水杨酸甲酯是4种最主要的香气成分。苯乙醛在广东英红九号(A1-1)中检出含量最多,达到357.97 ng/g,该物质具有蜜香及花香特征,与感官审评发现的甜香息息相关。柠檬醛在广东仁化红茶(A3-2)中含量最高,为55.70 ng/g,具有特殊的柠檬香气,能为红茶增添清新的气息^[36]。

在已鉴定的12种VFC类型中酸类物质占总芳香化合物的2.95%~11.62%,海南红茶的平均酸类物质相对含量最高,广东的平均酸类物质相对含量最低。检出的酸类物质主要包括己酸、戊酸、苯乙酸等,其中福建福安红茶(F1-2)中检出乙酸最多,含量达到853.76 ng/g;海南白沙红茶(H1-1)中检出戊酸最多,含量为151.68 ng/g;四川宜宾红茶(L1-1)中检出苯乙酸最多,含量为93.44 ng/g。有研究表明,国外红茶如知名的阿萨姆红茶与大吉岭红茶酸类物质平均相对含量达到13%左右,高于绝大多数中国红茶^[37],因此国外红茶在感官审评中会出现酸味,而国内红茶的这种香气特征并不明显。

2.3 国内不同产地代表性红茶VFC多元数据统计分析

2.3.1 PLS-DA

利用SIMCA-P 14.0软件,基于已鉴定的140种香气化合物,应用PLS-DA法分析不同产地红茶VFC差异。由图2A可以看出,相同样本的重复数据聚集在一起,表明实验的重复性高。国内不同产地大多数红茶样本可以区分,如山东、福建、河南、江苏、江西、安徽、贵州、湖南、江西、浙江、湖北等红茶样本位于左侧位置,广东、云南红茶样本位于右侧位置,广西、中国台湾、四川的红茶样本左右两侧均有分布,说明各个产地红茶样本中的VFC之间具有差异。值得注意的是广东的红茶样本分散范围较大,说明广东红茶样本之间具有小地域差异。此外,有些样本之间相互重叠,如福建、江西和安徽的部分样本重叠在近圆心的位置,表明这些样品之间的品种或香气特征或组成上具有一定的相似性。PLS-DA获得拟合参数 $R^2_X=0.981$ 、 $Q^2=0.738$;利用置换检验方法进行200次交叉验证($R^2=0.126$ 、 $Q^2=-1.11$)(图2B),根据 R^2 、 Q^2 的值可以看出所建立的PLS-DA模型可靠,且没有出现拟合现象。

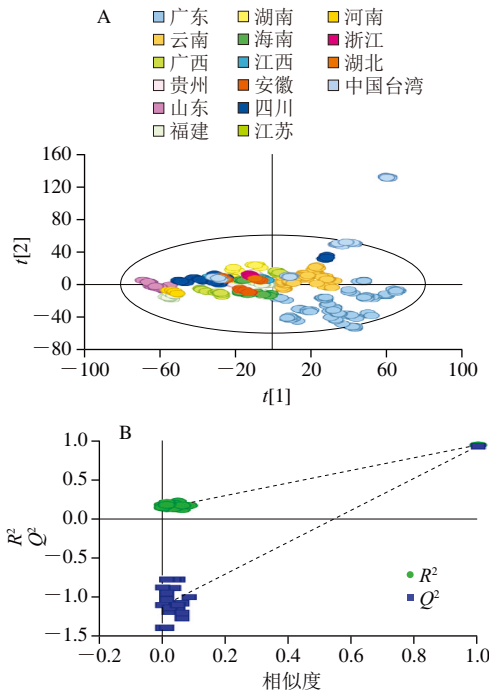
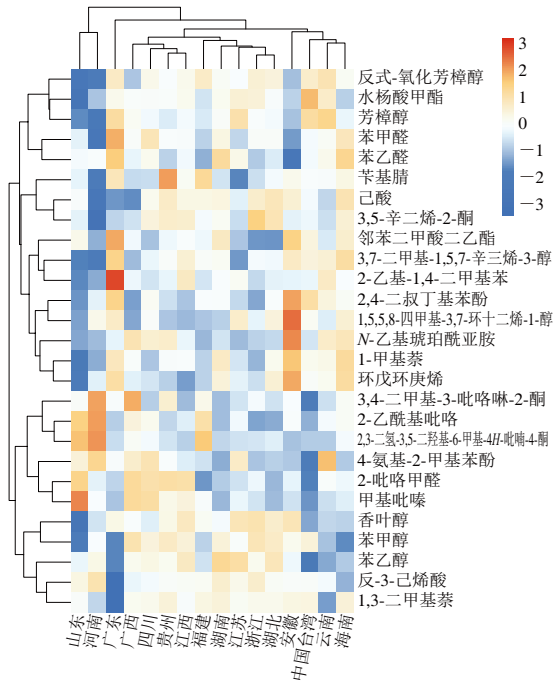


图2 国内不同产地红茶VFC的PLS-DA模型得分图(A)及200次交叉验证图(B)

Fig. 2 PLS-DA score plot (A) and cross-validation plot of PLS-DA model by 200 permutation tests (B) for VFC in Chinese black tea from different production regions

2.3.2 差异VFC分析



红色区域表示相应化合物的含量较高(强度范围为0~3),蓝色区域表示含量较低(强度范围为0~-3)。

图3 27种差异VFC的热图和层次聚类

Fig. 3 Heatmap obtained from hierarchical clustering analysis of 27 differential VFC

为了获得PLS-DA模型下不同产地红茶的差异VFC,根据变量投影重要性(variable importance in projection, VIP) > 1时为重要差异的原则^[38-39],本研究共获得了27种差异VFC,各物质在不同产地红茶样本中的丰度如图3所示。VIP > 1的化合物主要包括芳樟醇、水杨酸甲酯、香叶醇、苯甲醇、苯乙醛、苯甲酸、反式-芳樟醇氧化物、1-甲基萘、己酸等成分,这些化合物是区分不同产地红茶的差异代谢物,它们在某一产区的红茶中含量高于其他产地红茶。27种差异VFC在各省红茶中的含量存在一定的差异,其中山东红茶和河南红茶在各别差异代谢物含量有一定的相似性,聚类到一起,主要原因可能是二者地理位置较近,导致红茶风格类似;但两者与其他产地代表性红茶具有明显差异。

2.4 国内代表性红茶活性VFC鉴定

为进一步获得活性香气物质,基于式(2)计算上述差异VFC的OAV,当VFC的OAV > 1时便被视为活性VFC,具体结果如表3所示。从27种差异VFC中获得7种活性物质:芳樟醇(OAV为1.02~19.69)、香叶醇(OAV为8.51~108.74)、苯乙醇(OAV为2.56~8.53)、1-甲基萘(OAV为0.95~2.60)、水杨酸甲酯(OAV为0.20~9.27)、苯乙醛(OAV为1.43~6.70)及己酸(OAV为1.48~8.81)。其中,芳樟醇、香叶醇、苯乙醇、苯乙醛和己酸在所有样本中均表现活性,而1-甲基萘在山东红茶(OAV为0.95)中不具香气活性,但在其余产地样本中均有活性;水杨酸甲酯在山东红茶(OAV为0.20)、河南红茶(OAV为0.98)中不具有香气活性。

一般认为,OAV越大表明该化合物对整体香气贡献度越大。从表4可知,芳樟醇和香叶醇在7种活性VFC中的OAV明显较高,说明了这两种VFC对红茶香气有重大贡献。芳樟醇的OAV在云南、广东、中国台湾和江苏等地红茶样本中相近(14.96~19.69),显著高于其他产地红茶;香叶醇OAV在浙江(108.74)、江苏(103.08)和安徽(102.96)红茶样本中类似,极显著高于其他产地红茶。其中芳樟醇作为萜类糖苷类化合物,在红茶香气中占据关键地位^[40-41]。王秋霜等^[4]通过GC-MS结合RI分析,确认国内名优红茶中包含约60种香气化合物,以醇类为主,辅以酯类、醛类等,其中芳樟醇、橙花醇(香叶醇)、水杨酸甲酯及氧化芳樟醇为主要呈香成分,共同构建了红茶特有的花香、甜香与果香特征,与本研究结论相吻合。值得注意的是,水杨酸甲酯在除河南、山东外各产区红茶中均表现为活性VFC,其香气特性与感官审评中描述的薄荷香、清香一致。此外,广东红茶中苯乙醛活性尤为突出,赋予茶叶独特的蜜香玫瑰香特征。前期有研究表明,福建红茶金牡丹中鉴定出苯乙醛、芳樟醇等活性芳香化合物^[42-43];湖南红茶主要香气成分为香

叶醇、苯乙醇、苯乙醛、芳樟醇等5种芳香化合物^[44]，与本研究结果基本一致。茶叶香气受茶树品种、茶树生长环境及加工工艺等多重因素影响^[45]，进一步揭示了红茶香气成分的复杂性与地域特异性。

国内各产地红茶中7种活性香气物质相对含量如图4所示。经方差分析发现，广东、云南和中国台湾红茶中的芳樟醇相对含量显著高于其他地区红茶；浙江、江苏及安徽红茶中的香叶醇相对含量显著高于其他地区红茶；苯乙醇相对含量则在江苏、湖北及湖南红茶中显著高于其他地域红茶；1-甲基萘相对含量在安徽红茶最高，其次是海南红茶；己酸的相对含量在多个省份红茶中含量较高，如海南、贵州、安徽、浙江、湖北、江西。值得注意的是，中国台湾红茶中水杨酸甲酯含量显著高于其他地域红茶，苯乙醛相对含量在广东红茶显著高于其他地域红茶，这两个VFC可以作为与其他产区红茶进行区分的具有活性的标志性VFC。本研究中，除了水杨酸甲酯和苯乙醛分别在中国台湾和广东红茶中有显著性高的含量外，其余活性香气成分往往表现出在多个省份中某两种或多种含量都很高。这主要归因于福建、云南等地茶树品种的广泛栽培与引进，譬如广东英红九号选自于云南大叶种，二者在香气风格及香气物质上有一定的相似性；福建的中小种茶树因适应性强、品质好、性价比高等原因被国内多地广泛引种，如福鼎大白、金牡丹等品种，因此所制得的红茶在香气品质上仍保留有原品种的部分特性，一般来说茶树品种会影响到茶叶香气成分的种类与含量、香气风格、香气持久度与稳定性等^[45]。此外，加工工艺对于塑造红茶的独特风味品质具有至关重要的作用。有研究表明，以高香型乌龙茶茶树品种如金牡丹、紫玫瑰、茗科1号等为原料制作红茶时，在传统红茶萎凋工艺的基础上融合乌龙茶的摇青处理，可以获得具有“花果香”香气特征的红茶产品^[18,46]。这是因为摇青可以降低超氧化物歧化酶的活性，促进氧气的消耗，增强脂质的过氧化作用，进一步促进青草味物质释放，并使“花果香”成分充分显现出来^[46]。利用较高的发酵温度处理宜昌红茶时发现醇类和酮类化合物含量增加，更有利于甜香和花果香的形成^[47]。

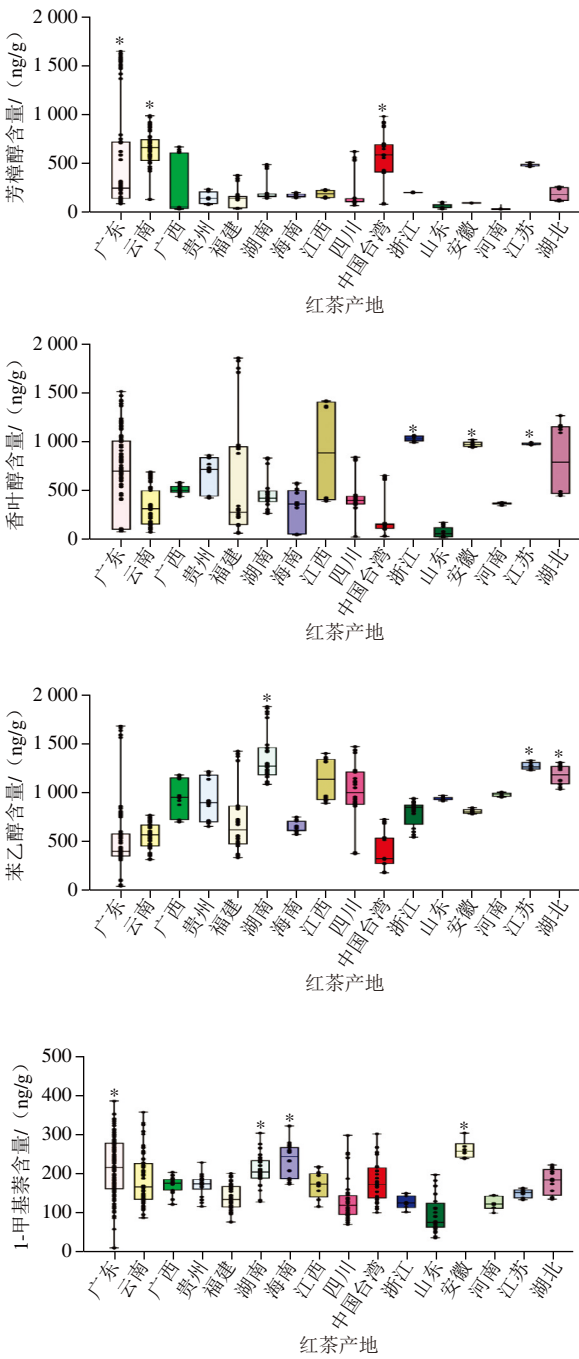
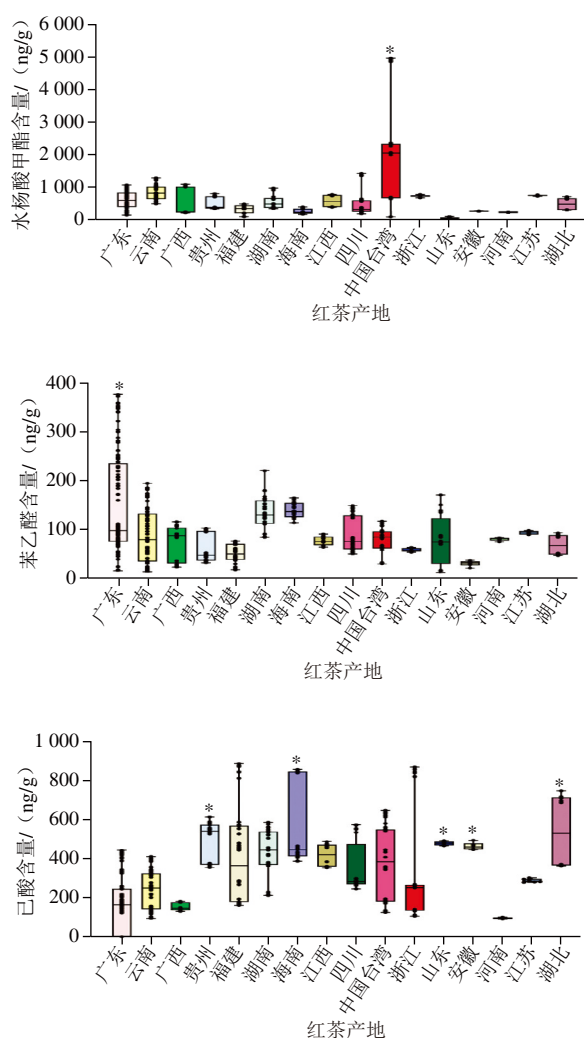


表4 国内不同产地红茶活性VFC的OAV

Table 4 OAV of VFC in Chinese black tea from different production regions

VFC	OAV																香气特征 ^a	空气中阈值/ (ng/mL) ^b
	广东	云南	福建	广西	贵州	湖南	海南	江西	四川	中国台湾	江苏	湖北	安徽	河南	浙江	山东		
芳樟醇	16.87	19.69	4.54	7.44	4.58	6.98	5.29	5.85	5.66	16.78	14.96	5.75	2.95	1.02	6.29	1.79	花香、薰衣草	0.002
香叶醇	70.41	34.99	61.82	54.35	70.99	51.38	33.82	95.21	43.45	23.97	103.08	86.01	102.96	39.26	108.74	8.51	玫瑰、天竺葵	0.000 71
苯乙醇	3.11	3.55	4.51	5.89	5.81	8.53	4.06	7.13	6.20	2.56	7.96	7.38	5.07	6.15	5.88	5.01	蜂蜜、香料、玫瑰、丁香	0.012
1-甲基萘	2.11	1.85	1.39	1.71	1.71	2.07	2.35	1.70	1.34	1.81	1.49	1.80	2.60	1.24	1.27	0.95	类似樟脑的药香	0.007 5
水杨酸甲酯	2.70	3.82	1.40	2.22	2.20	2.55	1.12	2.60	2.29	9.27	3.39	2.18	1.14	0.98	3.33	0.20	薄荷	0.016
苯乙醛	6.70	4.03	2.33	3.31	2.74	5.90	6.19	3.45	4.00	3.46	4.17	3.10	1.43	3.60	2.62	3.53	蜂蜜、花香、玫瑰、甜美	0.001 7
己酸	2.51	3.73	6.50	2.38	7.73	6.60	8.81	6.49	5.94	4.98	8.40	8.40	7.22	1.48	7.45	5.39	似大曲酒气味、爽口	0.004 8

注：a. 香气特征引自http://www.flavornet.org/flavornet.html；b. 香气阈值参考文献[48]。



*.该VFC相对含量与其他产地红茶差异显著 ($P < 0.05$)。

图4 国内红茶中7种活性VFC相对含量

Fig. 4 Relative contents of seven VFC in Chinese black tea

3 结论

在本研究中,通过非靶向代谢组学结合HS-SPME、GC-MS等技术对国内不同产区的代表性红茶VFC进行深入分析,共鉴定出140种VFC,根据其化学结构可划分为12个物质类别,主要包括醇类、酯类、醛类、酮类、酸类、烯类、烷烃、杂环类化合物等。不同产地国内红茶在香气物质类别上具有差异,醇类物质占总芳香化合物的22.90%~47.16%,是占比最高的化合物种类,其中江苏红茶醇类物质含量最高,其次是江西、湖北、广东、浙江等,山东红茶醇类占比最低;酯类物质占总芳香化合物的2.75%~26.30%,其中中国台湾红茶含量(占26.30%)显著高于其他地区。酮类物质相对含量为8.87%~23.13%,河南红茶最高,江苏最低;醛类物质相对含量范围为3.35%~9.00%;酸类物质相对

含量范围为2.95%~11.62%。感官审评结果表明,本研究所收集的红茶样本普遍具有工夫红茶典型的“甜香”特点,具体表现出药甜香、火甜香、果甜香、花甜香和蜜甜香等;除了甜香外,广东罗坑红茶具有浓郁的杏仁香;中国台湾红茶具有蜜甜香、薄荷香,安徽祁红则体现出玫瑰花香等特征。广东罗坑红茶样本的香气感官评分得分最高(96.0分),其次是广东仁化丹霞红茶样本(95.0分)。PLS-DA结果表明,国内不同产地红茶分别聚类到不同的区域,可进行较好区分;个别区域样本重叠。研究鉴定出VIP>1.0的差异性VFC有27种,主要包括芳樟醇、水杨酸甲酯、香叶醇、苯甲醇、苯乙醛、苯甲酸、反式-芳樟醇氧化物、1-甲基萘、己酸等。其中,具有香气活性的物质(OAV>1)包括芳樟醇、苯乙醇、苯乙醛、水杨酸甲酯、乙酸、1-甲基萘、香叶醇7种。在本研究范围内,中国台湾红茶中水杨酸甲酯、广东红茶中的苯乙醛可以作为与其他产区红茶进行区分的标志性VFC。

参考文献:

- [1] WANG Q S, QIN D D, JIANG X H, et al. Characterization of the aroma profiles of Guangdong black teas using non-targeted metabolomics[J]. Foods, 2023, 12(7): 1560. DOI:10.3390/foods12071560.
- [2] 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. DOI:10.1016/j.foodres.2019.03.009.
- [3] 王秋霜, 陈栋, 许勇泉, 等. 广东仁化白毛红茶香气组成的比较研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14): 116-119; 123. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.14.062.
- [4] 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. DOI:10.16429/j.1009-7848.2013.01.030.
- [5] 郑芳玲. 基于GC-MS/IMS的不同地区红茶香气物质及感官品质相关性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2023. DOI:10.26919/d.cnki.gannu.2023.000591.
- [6] 王秋霜, 乔小燕, 吴华玲, 等. 斯里兰卡五大区域红茶香气物质的HS-SPME/GC-MS研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 128-133. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2016.22.030.
- [7] 刘畅, 李慧敏, 梁丽雅, 等. GC/MS代谢组学技术在食品分析中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(21): 173-179.
- [8] 李鑫磊, 俞晓敏, 林军, 等. 基于非靶向代谢组学的白茶与绿茶、乌龙茶和红茶代谢产物特征比较[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 197-203. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190128-358.
- [9] 曾议霆, 吴雪莉, 杨春梅, 等. 基于非靶向代谢组学比较不同发酵方式红茶滋味物质差异[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(16): 5288-5296. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2022.16.033.
- [10] 林洁鑫, 王鹏杰, 金珊, 等. 基于广泛靶向代谢组学的不同产地红茶代谢产物比较分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 9-19. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021040110.
- [11] 许勇泉, 汪洁琼, 曹青青, 等. 基于非靶向代谢组学的不同类型炒青绿茶风味品质差异分析[J]. 茶叶通讯, 2023, 50(4): 419-436. DOI:10.3969/j.issn.1009-525X.2023.04.002.

- [12] 卢丽, 周承哲, 徐凯, 等. 基于感官评价和代谢组学分析叶用枸杞茶[J]. 食品科学, 2024, 45(7): 191-201. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230808-052.
- [13] 彭逸飞. 基于代谢组学和机器学习的肉桂茶风味品质及产地判别研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2023. DOI:10.27018/d.cnki.gfjnu.2023.000409.
- [14] WANG M Q, MA W J, SHI J, et al. Characterization of the key aroma compounds in Longjing tea using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), and aroma recombination[J]. Food Research International, 2020, 130: 108908. DOI:10.1016/j.foodres.2019.108908.
- [15] CHEN Q C, ZHU Y, YAN H, et al. Identification of aroma composition and key odorants contributing to aroma characteristics of white teas[J]. Molecules, 2020, 25(24): 6050. DOI:10.3390/molecules25246050.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 8-13.
- [17] 彭云, 刘明丽, 王沙凝, 等. 不同类型红茶风味物质研究进展[J]. 茶叶通讯, 2023, 50(4): 446-453. DOI:10.3969/j.issn.1009-525X.2023.04.004.
- [18] 阮舒铃, 杨梓煜, 周子维. 花果香型工夫红茶工艺与品质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(13): 248-257. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240412007.
- [19] 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. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.22.028.
- [20] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2003: 180-203.
- [21] 杨永利, 郭守军, 苏杭, 等. 鸭屎香单丛红茶加工过程中香气成份的变化[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(22): 82-90. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2019.22.014.
- [22] 李国萍, 李家锋, 朱海燕. 盈江大理茶种与凤庆大叶种芽茶香气差异分析[J]. 食品工业科技, 2024, 45(5): 281-291. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2023050077.
- [23] 宋振硕, 卫聿铭, 李铁汉, 等. 室温贮藏对花果香红茶风味品质的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(2): 258-267.
- [24] 陈罗君, 刘亚男, 樊耀林, 等. 比较不同贮藏年份宁红金毫中香气组分的变化[J]. 现代食品科技, 2023, 39(5): 271-280. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0732.
- [25] 马敬宜, 姚衡斌, 周琼琼, 等. 复合光源萎凋对信阳红茶品质的影响[J]. 中国食品学报, 2023, 23(9): 192-201. DOI:10.16429/j.1009-7848.2023.09.020.
- [26] 王华夫, 竹尾忠一, 中央研究所, 等. 祁门红茶的香气特征[J]. 茶叶科学, 1993, 13(1): 61-68.
- [27] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220419-235.
- [28] 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. DOI:10.3969/j.issn.0577-8921.2014.03.003.
- [29] 郑芳玲, 甘诗雅, 赵蕾, 等. 基于GC-MS/GC-O的不同地区红茶特征香气及分子感官分析[J]. 食品科学, 2023, 44(24): 262-268. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230110-073.
- [30] 汤海昆, 杨方慧, 张艳梅, 等. 基于HS-SPME-GC-MS分析不同茶树品种晒红茶的香气成分[J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 260-268. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022040295.
- [31] 韦柳花, 覃榆茏, 罗小梅, 等. 不同陈化时间六堡茶品质特征及差异性分析[J]. 江西农业学报, 2023, 35(3): 56-61. DOI:10.19386/j.cnki.jxnyxb.2023.03.010.
- [32] 郭丽, 胡晓俊, 胡文娇, 等. 金桂绿茶与金桂花的挥发性成分和香气特征比较[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 276-283. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021080138.
- [33] SHI Y L, WANG M Q, DONG Z B, et al. Volatile components and key odorants of Chinese yellow tea (*Camellia sinensis*) [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 146: 111512. DOI:10.1016/j.lwt.2021.111512.
- [34] 王秋霜, 刘淑媚, 姜晓辉, 等. 广东罗坑野生茶树群落红茶香气物质鉴别[J]. 中国农学通报, 2015, 31(5): 120-126.
- [35] WANG Q S, JIANG X H, QIN D D, et al. Metabolic profiling of flavor compounds in black teas with almond odor during processing[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(10): 2039-2053. DOI:10.1007/s00217-020-03554-4.
- [36] SHEVCHUK A, JAYASINGHE L, KUHNERT N. Differentiation of black tea infusions according to origin, processing and botanical varieties using multivariate statistical analysis of LC-MS data[J]. Food Research International, 2018, 109: 387-402. DOI:10.1016/j.foodres.2018.03.059.
- [37] 王秋霜, 秦丹丹, 方开星, 等. 基于非靶向代谢组学分析印度不同产地红茶关键香气代谢物[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(21): 152-163.
- [38] ZHU Y, LV H P, SHAO C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas[J]. Food Research International, 2018, 108: 74-82. DOI:10.1016/j.foodres.2018.03.026.
- [39] 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. DOI:10.1021/jf052495n.
- [40] 王秋霜, 乔小燕, 操君喜, 等. 广东单丛茶树品种红茶香气成分的GC-MS分析[J]. 食品科学, 2015, 36(4): 114-118. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201504022.
- [41] LIU P P, ZHENG P C, GONG Z M, et al. Comparing characteristic aroma components of bead-shaped green teas from different regions using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry combined with chemometrics[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(9): 1703-1714. DOI:10.1007/s00217-020-03514-y.
- [42] WU Q Y, ZHOU Z W, ZHANG Y N, et al. Identification of key components responsible for the aromatic quality of Jinmudan black tea by means of molecular sensory science[J]. Foods, 2023, 12(9): 1794. DOI:10.3390/foods12091794.
- [43] LI H Y, HAO C H, JIA H Y, et al. Aroma characterization and their changes during the processing of black teas from the cultivar, *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze cv. Jinmudan[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 108: 104449. DOI:10.1016/j.jfca.2022.104449.
- [44] YIN X, HUANG J A, HUANG J, et al. Identification of volatile and odor-active compounds in Hunan black tea by SPME/GC-MS and multivariate analysis[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 164: 113656. DOI:10.1016/j.lwt.2022.113656.
- [45] RAVICHANDRAN R. Carotenoid composition, distribution and degradation to flavour volatiles during black tea manufacture and the effect of carotenoid supplementation on tea quality and aroma[J]. Food Chemistry, 2002, 78(1): 23-28. DOI:10.1016/S0308-8146(01)00303-X.
- [46] 黄福平, 陈伟, 陈荣冰, 等. 乌龙茶做青过程脂质过氧化作用及其对茶叶品质的影响[J]. 茶叶科学, 2002, 22(2): 147-151. DOI:10.3969/j.issn.1000-369X.2002.02.011.
- [47] 宋晓东, 赵瑶, 陈玉, 等. 发酵条件对宜昌红茶香气的影响[J]. 中国茶叶加工, 2021(2): 32-35. DOI:10.15905/j.cnki.33-1157/ts.2021.02.007.
- [48] VAN GEMERT L J. Odour thresholds Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. 2nd. Netherlands: Utrecht, 2011: 100-155.