

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241221003

引用格式: 吴锐, 胡南, 李春芳, 等. 低温发酵工艺与发酵时间对夏季径山红茶香气品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(8): 170-179.

WU R, HU N, LI CF, *et al.* Effects of low-temperature fermentation process and fermentation time on aromatic quality of summer-harvested Jingshan black tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(8): 170-179. (in Chinese with English abstract).

低温发酵工艺与发酵时间对夏季径山红茶香气品质的影响

吴锐¹, 胡南¹, 李春芳¹, 卢佳佳¹, 吴丹¹, 庞英华², 梁慧玲^{1*}, 唐德松^{1*}

(1. 浙江农林大学茶学与茶文化学院, 杭州 311300; 2. 余杭市农业农村局, 杭州 311118)

摘要: **目的** 探究低温发酵工艺与发酵时间对径山夏季红茶香气成分与香气特征的影响。**方法** 首先, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术结合感官审评, 对在 25、28、35 °C 3 个发酵温度, 以及在 4 个发酵温度下发酵不同时间(2.5、4.0、5.5、7.0 h)的 12 个样品的香气成分进行分析。其次, 采用主成分分析(principal component analysis, PCA)和层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)方法探究夏季径山红茶在不同发酵条件(温度和时间)下样品间的差异性。最后, 通过正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)结合变量投影重要性(variable importance projection, VIP)指标, 并结合相对香气活度值(odorant activity value, OAV)筛选出夏季径山红茶样品中与发酵条件相关的差异性挥发性化合物。**结果** 通过上述方法共分析鉴定出 86 种香气成分, 其中二甲基硫、芳樟醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、吲哚、香叶醇等 15 种物质被鉴定为不同发酵条件(温度和时间)的关键差异挥发性化合物。发酵 4.0 h 的样品相较其他发酵时间的样品, 其挥发性化合物的浓度较高, 品质较好。在发酵时间为 4.0 h 的样品中, 发酵温度为 25 °C 与 28 °C 的样品感官评分较高, 且表现出不同香气轮廓。25 °C 发酵 4.0 h 的样品主要呈现花香的品质特征, 主要由二甲基硫、脱氢芳樟醇、芳樟醇、橙花醛等物质共同组成了这一独特香气特征。而 28 °C 发酵 4.0 h 的样品果香味更为突出, 由月桂烯、柠檬醛、香叶醇等物质构建了其独特的香气轮廓。**结论** 低温发酵工艺与发酵时间对径山红茶香气品质具有显著影响。

关键词: 夏季红茶; 径山茶; 低温发酵; 气相色谱-质谱法

收稿日期: 2024-12-21

基金项目: 2022—2023 年浙江省茶叶重大技术协同推广计划试点项目(2022XTTGcy02-03)

第一作者: 吴锐(1999—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为茶叶加工与品质检测。E-mail: 13348190817@163.com

*通信作者: 梁慧玲(1979—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为茶叶生物技术与资源利用方面的研究开发。E-mail: hlliangtea@icloud.com

唐德松(1976—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为茶叶加工与精深加工与茶食品技术开发。E-mail: tangds@zafu.edu.cn

Effects of low-temperature fermentation process and fermentation time on aromatic quality of summer-harvested Jingshan black tea

WU Rui¹, HU Nan¹, LI Chun-Fang¹, LU Jia-Jia¹, WU Dan¹, PANG Ying-Hua²,
LIANG Hui-Ling^{1*}, TANG De-Song^{1*}

(1. College of Tea Science and Tea Culture, Zhejiang Agriculture & Forestry University, Hangzhou 311300, China;

2. Yuhang District Agriculture and Rural Affairs Bureau, Hangzhou 311118, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of low-temperature fermentation processes and fermentation duration on the aroma composition and aromatic characteristics of summer-harvested Jingshan black tea. **Methods** First, headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) combined with sensory evaluation was used to analyze the aroma components of 12 samples fermented at 3 temperatures (25, 28 and 35 °C) and four durations (2.5, 4.0, 5.5 and 7.0 h). Second, principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were employed to explore the differences among samples under varying fermentation conditions (temperature and duration). Finally, Orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) with variable importance projection (VIP) scores and relative odorant activity value (OAV) was conducted to screen differential volatile compounds related to fermentation conditions. **Results** A total of 86 kinds of aroma components were analyzed and identified by the above-mentioned methods. Among them, 15 kinds of substances, such as dimethyl sulfide, linalool, (*E,E*)-2,4-heptadienal, indole and geraniol, were identified as the key differential volatile compounds under different fermentation conditions (temperature and time). Compared with other fermentation time samples, 4.0 h samples had higher concentration of volatile compounds and better quality. Among the samples with a 4.0 h fermentation duration, the samples fermented at 25 °C and 28 °C obtained higher sensory scores and presented distinct aroma profiles. At this duration, 25 °C and 4.0 h-fermented samples displayed floral aromas dominated by dimethyl sulfide, dehydro-linalool, linalool and neral, while 28 °C and 4.0 h-fermented samples exhibited fruity notes characterized by myrcene, citral and geraniol. **Conclusion** Low-temperature fermentation processes and fermentation duration critically influence the aromatic quality of Jingshan black tea.

KEY WORDS: summer black tea; Jingshan tea; low-temperature fermentation; gas chromatography-mass spectrometry

0 引 言

径山茶主要产自余杭区,是全区农产品的一张金名片^[1]。径山红茶是以径山当地鸠坑群体种作为原料,经萎凋、揉捻、发酵、干燥的工艺制成,具有纯正花果香^[2]。近年来,径山茶以其独特的品质特征,受到广大消费者的喜爱。然而,径山红茶的采摘和加工时间主要集中在春季。在夏季,由于光照时间长、强度大,加之夏季气温较高,导致了夏季红茶品质相对较差,茶区弃采严重,造成了茶叶资源的极大浪费^[3]。因此,如何通过改善工艺条件,提高夏茶资源利用率,提高径山红茶的产量,从而提升经济效益成为近年来倍受关注的研究内容。

香气是评价红茶品质的重要因子,也是消费者判断红茶品质的标准之一。加工工艺对红茶香气的形成具有重要影响。例如,在加工过程中,酶促氧化与热力学协同作用,引发了糖苷的水解,脂肪酸及类胡萝卜素的氧化,美拉德反应以及氨基酸的脱羧与脱氨等一系列转化反应^[4]。这些反应的前体物质以及转化产物是构成红茶特征香气的

物质基础。

在研究发酵对夏季红茶品质的影响方面,潘科等^[5]通过比较在不同发酵时间进行通氧处理后的红茶香气品质,得出通氧发酵的加工工艺有利于增加红茶香气化化合物的种类。WEN等^[6]通过缓慢发酵改变了红茶香型,从而提升了风味。在优化发酵温度以改变红茶品质方面,夏涛^[7]指出,在发酵温度低于 15 °C时,由于多酚氧化酶(polyphenol oxidase, PPO)和过氧化物酶(peroxidase, POD)的活性降低,多酚的氧化会受到抑制;而当发酵温度超过 35 °C时,多酚会被过度氧化而转化为一些不溶性产物,从而降低红茶的品质。优质红茶的发酵温度通常在 25~35 °C的范围内^[8]。权启爱^[9]认为 24~25 °C为发酵最佳温度。倪世俊^[10]的研究表明,在 24~28 °C发酵温度下,祁门红茶的品质较高。在优化发酵时间改善红茶品质方面,WANG等^[11]研究表明,发酵时间 3 h 的云南工夫红茶的品质最为优异。然而,目前对于如何通过控制发酵温度和发酵时间以提升夏秋径山红茶的品质还未有充分的研究。因此,本研究在夏季红茶自然发酵温度(近室温 35 °C)的基础上,加入两组低温发酵组(25 °C与 28 °C),并采用不同的发酵时间,结合顶空固相萃取

取-气相色谱-质谱(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术结合多元统计分析法对不同发酵温度、时间的夏季径山红茶的挥发性化合物进行分析,并采用香气活度值(odorant activity value, OAV)评估各香气成分对各样品香气体系的贡献,探索不同发酵温度与发酵时间对径山夏季红茶的香气品质的影响,为径山地区夏季红茶发酵工艺的改进提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶鲜叶于 2024 年 7 月采自杭州市余杭区,品种为鸠坑群体种。

正构烷烃(C₆~C₄₀)混合物(纯度 99.9%,上海 Sigma 公司);氯化钠(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司);癸酸乙酯(纯度 99%,上海源叶生物科技有限公司);无水乙醇(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、HP-5 MS 气相色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司);SPME 手动进样器、DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)固相微萃取头(美国 Supelco 公司);DF-101S 恒温磁力搅拌器(上海析牛莱伯仪器有限公司);CR-40 型茶叶揉捻机(浙江上洋机械有限公司);LHS-80HC-1 恒温恒湿发酵箱(常州金坛精达仪器制造有限公司);BSA124SCW 型电子天平(精度 0.0001 g,赛多利斯科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

茶样制备:以径山群体种鲜叶为原料进行制作,室内静置萎凋约 16 h 至含水率为 60%后,使用揉捻机以轻→重→轻的方式对茶样进行揉捻,时长为 1.5 h。结束后,将揉捻叶等量分为 3 组(每组 4 kg),同时放入温度为 25 (L)、28 (M)、35 °C (H)的发酵箱,湿度统一设置为 95%,在发酵时间为 2.5 (A)、4.0 (B)、5.5 (C)、7.0 h (D)时各取出 1 kg 样品。随后将样品至于 120 °C 的干燥机烘干 20 min,冷却至室温后用 80 °C 烘至足干。所有样品置于-40 °C 冰箱保存,待检测。

1.4 感官分析

根据 GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》和 GB/T 14487—2017《茶叶感官审评术语》,由 3 名茶叶审评专家构成审评小组,对供试样茶开展感官审评。称取 3 g 茶样,冲入 150 mL 沸水,冲泡 5 min 后开展审评,以评语和百分制打分相结合的方式评定茶叶品质,其中外形、香气、汤色、滋味、叶底权重为:感官总分=外形得分×25%+汤色得分×10%+香气得分×25%+滋味得分×30%+叶底得分×10%。

通过定量描述性分析(quantitative descriptive analysis,

QDA)^[12]确定茶叶样品的香气特征。审评小组人数共 5 人。对茶样香气的 5 个品质属性(清香、花香、果香、蜜香、薯香)进行描述。每位评估员采用十分制进行评分(0≤分数<2: 很弱;2≤分数<4: 弱;4≤分数<6: 中等;6≤分数<8: 较强;8≤分数≤10: 极强)。

1.5 香气成分分析

茶样香气成分的提取和分析采用 ZHANG 等^[13]的方法并略作修改。称取 2 g 氯化钠与 0.6 g 样品,转移至 20 mL 顶空瓶中,加入 5 mL 与 10 μL 质量浓度为 10 mg/L 的癸酸乙酯溶液作为内标,加入磁力转子,置于 40 °C 恒温磁力搅拌水浴锅中平衡 5 min 后插入 SPME 萃取头,吸附 45 min 后取出萃取头,插入 GC-MS 进样口,于 250 °C 条件下解吸附 5 min。

GC-MS 分析条件:HP-5 MS 气相色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序为 40 °C 保持 5 min,以 2 °C/min 的速率升至 70 °C,随后以 3 °C/min 的速率升至 120 °C,之后以 10 °C/min 的速率升至 260 °C 保持 2 min;载气为氦气(99.99%);MS 采用正离子模式;质量扫描范围为 m/z 30~400;电子能量为 70 eV;进样方式为不分流进样。

定性分析:基于 GC-MS 分析所获取的数据,利用正构烷烃(C₆~C₄₀)的保留时间(retention time, RT)来计算所有检测到的挥发性成分的保留指数(retention index, RI)。随后,结合美国国家标准与技术研究院标准参考物质谱库 20 版(National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material 20, NIST 20)进行检索,并与相关数据库^[14]中的 RI 值进行对比,对化合物进行鉴定,并以癸酸乙酯作为内标物进行相对含量分析。

OAV 的确定: $OAV_i = C_i / OT_i$,其中, C_i 代表挥发性化合物的相对质量浓度, μg/L; OT_i 为该挥发性化合物的嗅觉阈值。

1.6 数据处理

使用 SIMCA 14.1 进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和正交偏最小二乘判别(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)分析,使用 TBtools (v2.154)和 Origin 2024 绘图,使用 SPSS Statistics 26.0 进行方差分析。

2 结果与分析

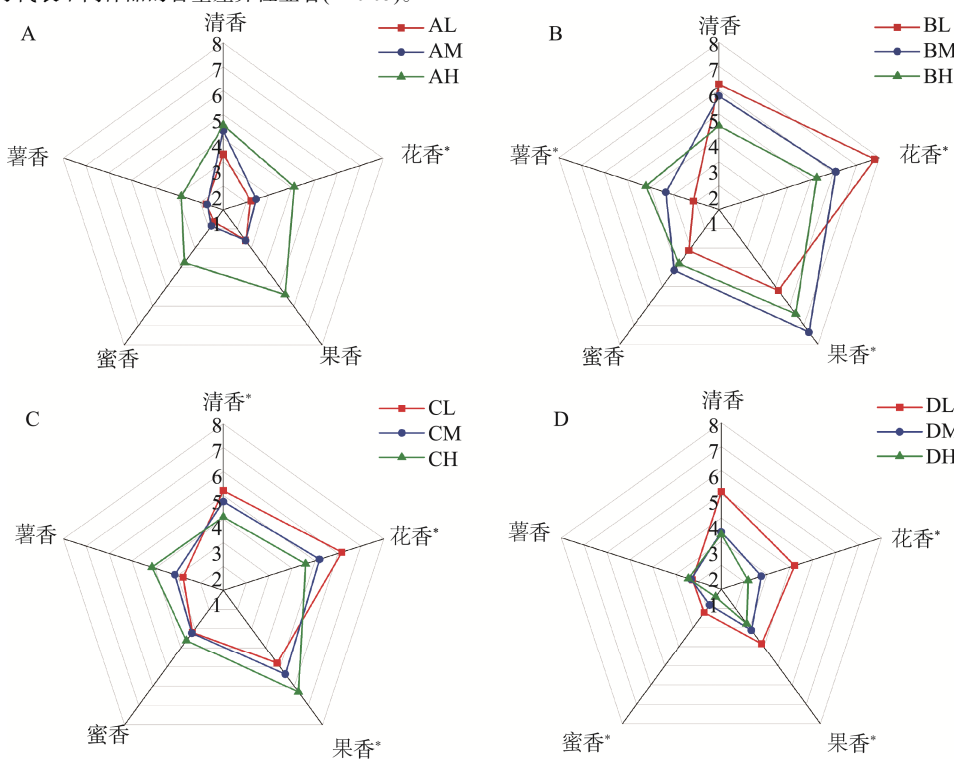
2.1 不同处理样之间的感官比较

12 组不同处理条件下径山夏季红茶样品的感官审评结果如表 1 所示,样品差异明显并存在一定规律。25~35 °C 3 个发酵温度下,发酵 4.0 h 样品组均获得最高评分,说明该发酵时段利于优异径山夏季红茶品质的形成。其中,除发酵时间 2.5 h 的样品外,发酵温度为 25 °C 与 28 °C 的样品感官评分显著高于发酵时间 35 °C 样品,表明在 4.0~7.0 h 发酵时间下,发酵温度 25 °C 与 28 °C 更利于优异径山夏季红茶的生产。对不同发酵温度与发酵时间径山夏季红茶香气评分雷达图(图 1)得知,总体以花香、果香为主,并同时

表 1 不同发酵温度与时间径山夏季红茶感官审评表
Table 1 Sensory evaluation form of Jingshan black tea with different fermentation temperatures and times

茶样	发酵条件	外形	香气	汤色	滋味	叶底	评分
AL	25 °C、2.5 h	紧结弯曲、靛红泛青、匀净	青草气显、有异味、无明显香气	浅黄透亮	清淡、苦涩	靛红泛青、较软	68.13±0.32 ^b
AM	28 °C、2.5 h	紧结弯曲、靛红微青、匀净	青草气显, 无明显香气	淡黄、明亮	略清淡、苦涩	靛红微青、较软	72.47±0.91 ^e
AH	35 °C、2.5 h	紧结弯曲、靛红、匀净	青草气重, 果香、花香略显	黄绿清澈	苦涩较重	靛红、较软	75.13±1.27 ^{cd}
BL	25 °C、4.0 h	紧结弯曲、靛红、匀净	花香浓郁、果香明显、蜜香、薯香稍显	金黄、明亮带金圈	滋味鲜爽、回甘悠长	靛红、较软	93.53±0.50 ^a
BM	28 °C、4.0 h	紧结弯曲、靛红、匀净	果香浓郁、花香明显、蜜香、薯香稍显	橙黄透亮	滋味鲜爽、回甘悠长	靛红、较软	94.13±0.78 ^a
BH	35 °C、4.0 h	紧结弯曲、红褐、匀净	果香、蜜香、薯香味显、带花香	黄褐	口感较协调	棕红、较软	83.73±0.42 ^d
CL	25 °C、5.5 h	紧结弯曲、红褐、匀净	花香、果香显	橙黄明亮	稍鲜、较醇	棕红、较软	87.33±0.51 ^b
CM	28 °C、5.5 h	紧结弯曲、深褐、匀净	果香、花香显、带蜜香	橙红	稍鲜、略醇厚	深红、较软	85.47±1.11 ^c
CH	35 °C、5.5 h	紧结弯曲、黑褐、匀称	果香、花香略显、带薯香、蜜香	橙红偏深	苦涩较重、无回甘	黑褐	78.53±1.58 ^e
DL	25 °C、7.0 h	紧结弯曲、黑褐、匀称	带花香、果香	橙黄偏深	苦涩较重	深褐	75.10±0.96 ^f
DM	28 °C、7.0 h	紧结弯曲、暗淡、匀称	有焦味、薯香显、花果香较弱	橙褐偏黑	苦涩重	黑褐、略破碎	72.40±1.30 ^e
DH	35 °C、7.0 h	紧结弯曲、暗淡、匀称	焦味明显、薯香显、花果香较弱	黑褐、不透亮	苦涩重	黑褐、略破碎	69.03±0.93 ^b

注: 不同小写字母代表不同样品的含量差异性显著($P<0.05$)。



注: *表示显著差异($P<0.05$)。

图 1 不同发酵温度与时间径山夏季红茶香气感官审评雷达图

Fig.1 Radar chart for sensory evaluation of aroma profiles in Jingshan summer black tea under various fermentation temperatures and time durations

带有清香、蜜香、薯香等特性,这一结果与肖春燕等^[15]的研究结果一致。随着发酵时间增加,香气强度分值总体呈现先增长后减弱的趋势,4.0 h 样品总体香气强度分值最高。在发酵 4.0 h 的样品中,25 °C 发酵样品相比 28 °C 和 35 °C 发酵的样品花香更为显著,28 °C 发酵组果香更浓郁,而 35 °C 发酵样品的薯香略高于其他样品。

2.2 不同处理间的挥发性物质种类构成比较

采用 GC-MS 对 12 个样品进行检测,共检测出 86 种挥发性化合物,包括醇类 18 种,酸酯类 19 种,醛类 17 种,酮类 4 种,烯类 14 种,碳氢化合物 11 种,其他 3 种。如图 2 所示,所有样品含量中除 AL 醛类占比最大之外,均以醇类占比最大,占挥发性化合物总量的 30.39%~48.05%,其次是醛类,占挥发性化合物总量的 15.69%~39.68%,其他的依次为酸酯类(12.73%~24.43%)、酮类(4.18%~15.34%)、碳氢化合物(4.03%~12.95%)、其他类(1.10%~4.14%)。

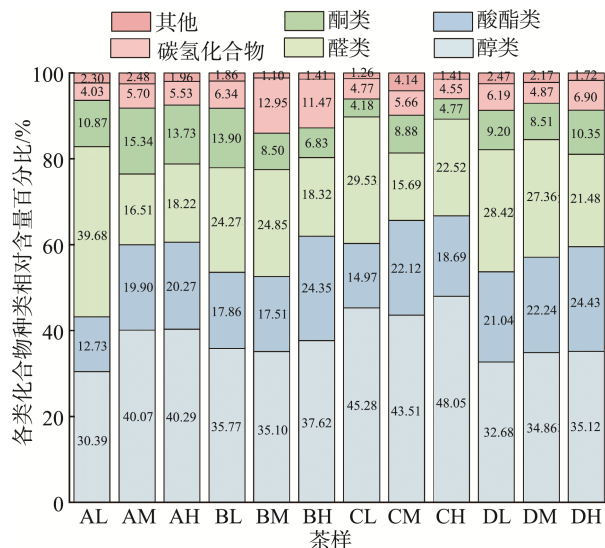


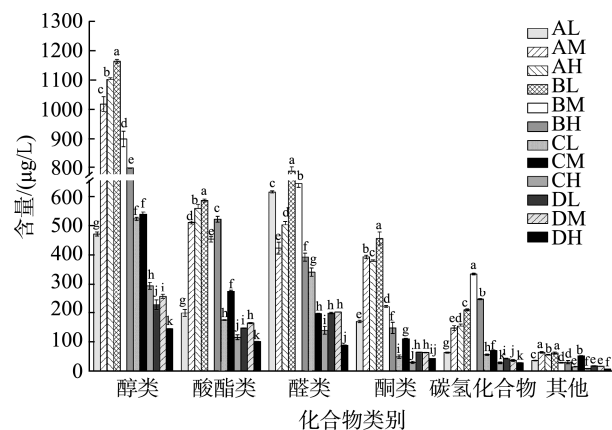
图 2 不同发酵温度与时间径山夏季红茶各类香气组分百分比柱状堆积图

Fig.2 Bar stacked chart for percentage of various aroma components under different fermentation temperatures and times

由图 3 可知,不同发酵温度与时间的挥发性化合物的含量具有明显差异。发酵前 4.0 h 中,25 °C 发酵样品中,醇类与醛类化合物的含量呈现上升趋势,这两类化合物主要具有清香、花果香、蜜香等气味属性^[16-17];而 28 °C 发酵样品中的醇类与醛类化合物的含量则分别呈现降低和上升趋势,35 °C 发酵样品呈现减少趋势。4.0~7.0 h 的样品的香气含量均呈现下降趋势。在总体含量较高的醇类、醛类、酸酯类和酮类化合物中,BL 挥发性物质的含量显著高于其余发酵条件样品,说明 25 °C 4.0 h 发酵更有利于挥发性化合物的形成和积累。

在发酵 2.5 h 的条件下,发酵温度 25 °C 的样品的醇类物质含量最低,而醛类物质却含量较高;35 °C 的发酵样品中醇类、酸酯类、碳氢化合物类的含量最高。在 4.0 h 的

发酵条件下,25 °C 样品的醇类和醛类物质含量最高,28 °C 的样品其次,35 °C 的样品最低。大部分醛类物质具有花果香等令人愉悦的气味,但过高的醛类物质可能代表发酵不完全,导致(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-己烯醛、己醛等香气物质含量过高,产生不舒适的青气味。25 °C、4.0 h 发酵条件下醇类含量较高,可能是由于低温发酵条件有利于保持 β -葡萄糖苷酶活性,这种酶能促进茶叶中糖苷类香气前体物质的水解,形成萜烯醇类和芳香醇类化合物,释放大量的香叶醇、芳樟醇等游离态挥发性物质^[18]。5.5 h 与 7.0 h 的发酵条件下,发酵温度 35 °C 样品的各物质种类含量均低于 25~28 °C 样品。



注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),图 6 同。

图 3 不同发酵温度与时间的径山夏季红茶不同类别的挥发性化合物含量

Fig.3 Content of different categories of volatile compounds in Jingshan summer black tea under various fermentation temperatures and times

总体来看,不同的发酵温度与时间对于径山夏季红茶内含的挥发性化合物具有显著影响,发酵时间直接影响到香气物质的含量,其随着发酵时间的延长呈现先增高再降低的趋势,在 4.0 h 达到最高值。

2.3 不同处理的红茶香气物质差异分析

接下来对不同发酵条件下夏季径山红茶的挥发性化合物进行 PCA(图 4A)。不同茶样之间形成良好分离,按照发酵时间形成分组,在发酵末期 7.0 h 组的 3 个不同发酵温度的样品紧靠,且与发酵 5.5 h 组的样品相近,这表明这两组的样品的主要挥发性物具有高度相似性,这种高度一致性可能说明在发酵 5.5 h 后,物质转化达到了平衡状态,温度对于其内涵化合物的影响较小,导致不同发酵温度下的样品在挥发性成分在组成上趋于一致。

层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)结果显示(图 4B),发酵时间 2.5 h、4.0 h 的样品与 5.5 h、7.0 h 的样品有明显差异,表明在发酵 4.0 h 后,样品中的挥发性化合物有显著变化。在发酵时间 2.5 h 的样品中,AM 与 AH 聚为一组,而 AL 单独聚为一类,表明 2.5 h 组中,25 °C 发酵的样品与 28 °C 和 35 °C 的样品具有显著差异。这可能是

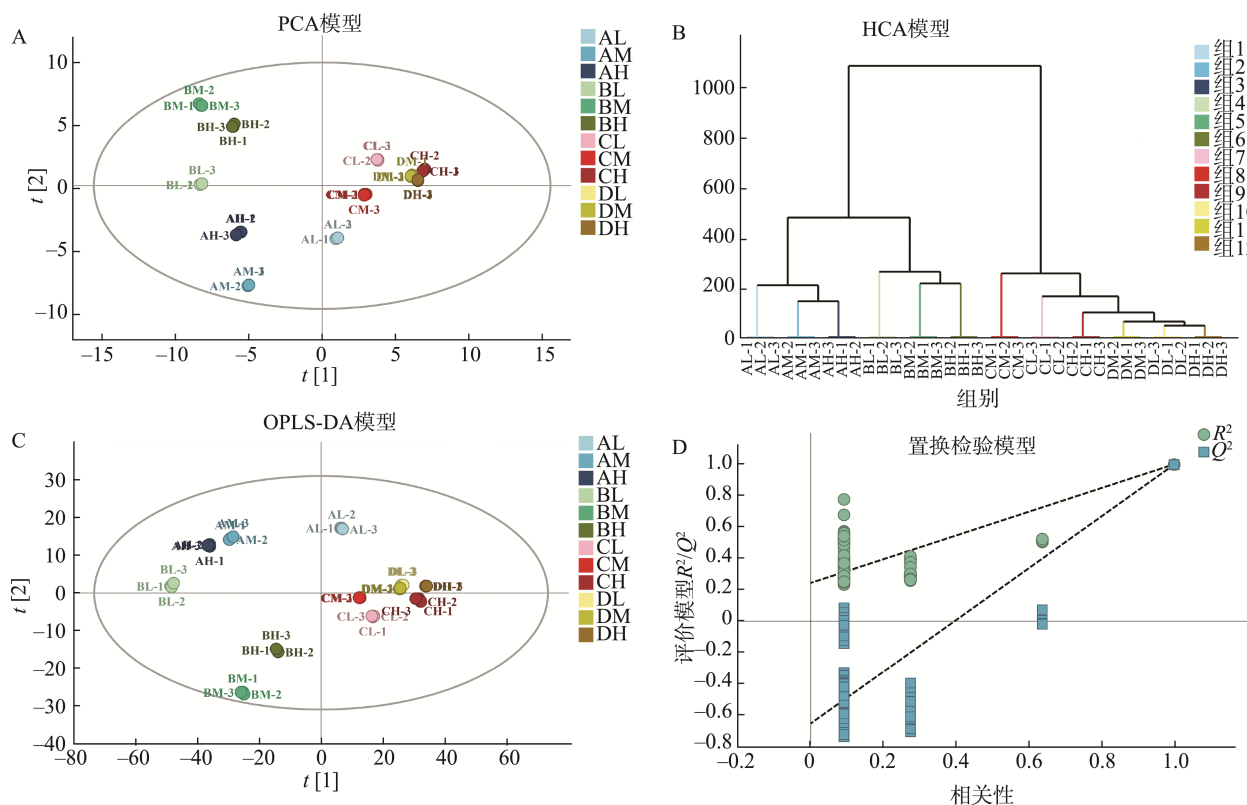


图 4 不同发酵温度与时间径山夏季红茶香气物质分析

Fig.4 Analysis of aroma compounds in Jingshan summer black tea under different fermentation temperatures and times

因为在 25 °C 的发酵条件下, 酶的活性较低^[19]。发酵 4.0 h 样品中, BM 与 BH 聚为一组, BL 单独一类, 说明相比而言, BM 与 BH 样品具有更相似的香气化合物, 与 BL 样品的香气化合物具有较大差异。

为进一步衡量每个挥发性化合物对于茶样香气的贡献, 找出关键差异代谢物, 研究采用 OPLS-DA 模型对茶样进行进一步分析, 该模型可识别影响组别分类的关键变量。结果表明(图 4C), X 轴方向累积解释率 $R^2X=0.999$, Y 轴方向累积解释率 $R^2Y=0.998$, 模型累积预测率 $Q^2=0.996$ 。为验证模型有效性, 对其进行 200 次置换检验(图 4D), 结果未出现过拟合现象, 这表示将样品中检测出的挥发性化合物作为自变量, 可对于不同发酵温度和时间的径山茶挥发性物质进行良好的分离和预测。为进一步了解导致不同发酵温度与时间的径山茶香气差异的挥发性化合物, 计算了所有变量的投影重要性(variable importance projection, VIP)指标, 运用单因素方差分析(analysis of variance, ANOVA)的邓肯检验, 筛选了 25 个 $VIP>1$, $P<0.05$ 的差异化合物, 并绘制热图(图 5)以表现在不同发酵温度与时间中这些重要挥发性物的含量变化。如图 5 所示, 不同发酵温度与时间的主要挥发性物质存在显著差异, 蓝色表示高于平均浓度, 白色表示低于平均浓度。发酵 2.5 h 的组别中, 挥发性物质的含量总体呈现随温度增高而升高的规律, AL 中的 2-己烯醛、反式-2-己烯醛、正己醛的含量高于其他两组; 吡啶、脱氢芳樟醇在 AM 中含

量高于其他样品; AH 的差异挥发性化合物含量显著高于 AL、AM, 其芳樟醇、香叶醇、己酸叶醇酯在所有样品中含量最高; 发酵 4.0 h 组的 3 个样品差异挥发性化合物含量均高于其他时间组, BL 与 BM 尤为明显, BL 样品中二甲基硫、顺-2-戊烯醇、苯甲醛、己酸己酯、柠檬醛、脱氢芳樟醇、苯乙醛、2-庚酮的含量最高; 反式-2-己烯醛、月桂烯、顺-莠蒲烯、柠檬醛在 BM 样品中更为突出, 含量显著高于其余所有样品; 在发酵 5.5 h 的样品中, 茉莉酸甲酯含量高于其他时间组样品; 发酵 7.0 h 的样品在差异挥发性化合物含量上均低于其余样品。

2.4 不同发酵温度与时间对径山红茶关键呈香物质的影响

香气成分对整体挥发性物质贡献度一般取决于香气阈值与含量, 香气阈值是表示香气强度的一个单位, 指人们开始闻到香气时香料物质所需的最小浓度, 可通过计算其相对 OAV 来评价不同香气物质在整体的贡献度^[20]。为更深入探究不同温度与时间发酵下径山夏季红茶关键性挥发性香气物质的强度与气味特征组成, 本研究通过查阅相关文献中挥发性化合物的阈值和香型描述, 并计算 OAV 值, 分析不同发酵温度与时间下径山红茶各个关键性挥发性物质的重要性。

如表 2 所示, 在 $VIP>1$ 的基础上, 共筛选出 15 种 $OAV \geq 1$ 的挥发性香气物质。其中, 茉莉酮、橙花醛、

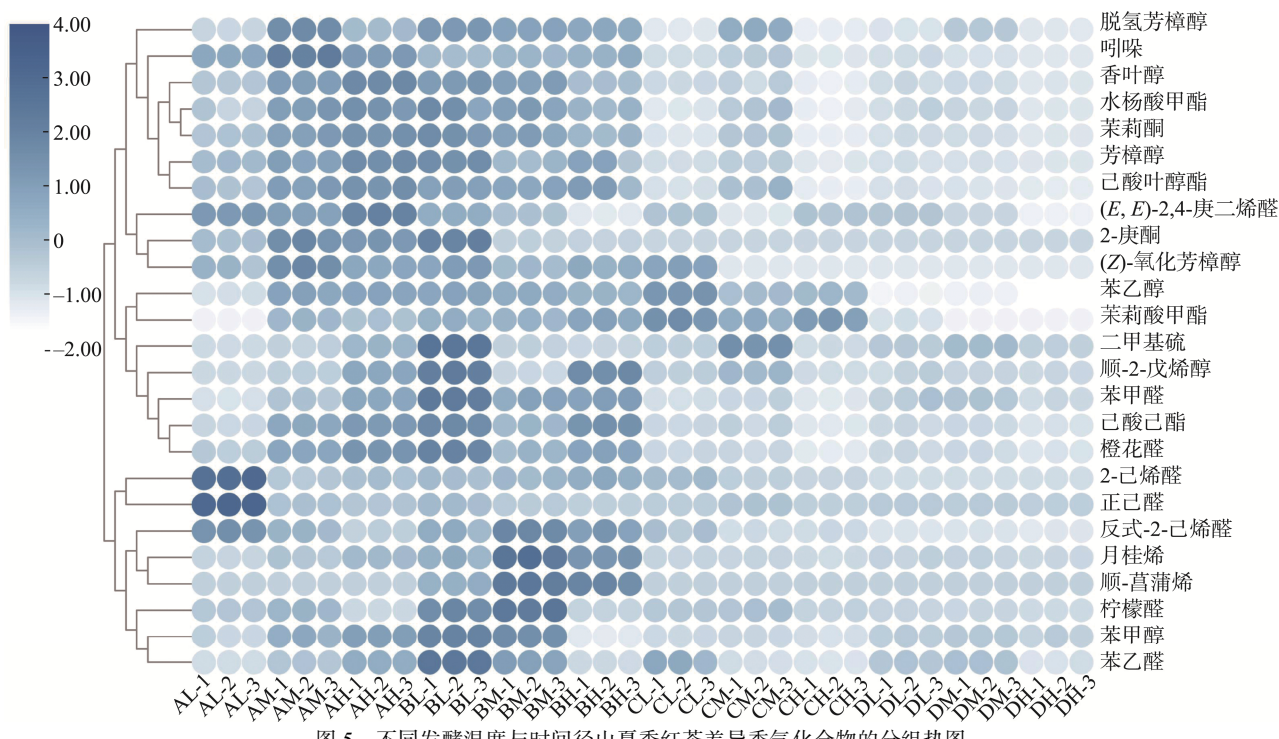


图 5 不同发酵温度与时间径山夏季红茶差异香气化合物的分组热图

Fig.5 Grouped heatmap of differential aroma compounds in Jingshan summer black tea under different fermentation temperatures and times

表 2 不同发酵温度与时间径山红茶中关键香气化合物的相对 OAVs

Table 2 Relative OAVs of key aroma compounds in Jingshan black tea under different fermentation temperatures and times

序号	香气成分	阈值 ($\mu\text{g/L}$)	OAVs												香气 描述
			AL	AM	AH	BL	BM	BH	CL	CM	CH	DL	DM	DH	
1	二甲基硫	0.30 ^[21]	5.33	14.59	45.21	130.13	14.17	8.99	16.69	90.02	5.55	21.64	30.95	15.59	玉米、谷物味
2	2-己烯醛	0.03 ^[21]	5669.83	847.29	1219.81	1316.46	1581.17	2147.56	1447.51	516.65	319.45	ND	ND	ND	蔬菜味
3	己醛	2.40 ^[21]	56.63	6.75	5.07	9.67	2.62	0.78	1.86	5.81	0.75	2.77	2.21	1.45	青草味
4	月桂烯	1.20 ^[21]	7.26	17.13	27.36	36.00	92.63	59.53	7.64	7.54	3.20	8.27	6.77	4.61	甜橘味、香脂气
5	苯乙醛	4.00 ^[22]	7.20	15.51	26.00	51.85	31.31	7.85	25.55	6.67	4.64	15.40	12.95	5.87	风信子香、水仙花
6	芳樟醇	0.58 ^[23]	315.08	490.38	635.15	562.24	324.18	395.97	111.90	195.50	53.74	99.75	81.86	63.58	花香
7	脱氢芳樟醇	0.10 ^[23]	365.44	1251.43	646.37	1130.34	998.21	879.54	180.59	452.65	126.34	245.14	372.51	177.56	似水果的特殊香味
8	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.06 ^[24]	1797.91	1625.15	2197.64	1349.46	908.01	320.03	944.34	330.11	918.11	856.73	536.66	190.70	青草、脂肪香
9	水杨酸甲酯	40.00 ^[23]	2.34	5.52	6.04	6.00	5.30	3.82	1.15	2.99	0.76	1.88	1.64	1.17	薄荷、冬青叶味
10	柠檬醛	1.30 ^[25]	12.92	25.44	0.90	60.15	77.17	4.22	12.42	16.95	4.96	4.16	1.66	ND	柑橘、似柠檬香气
11	吡啶	11.00 ^[23]	2.85	4.98	3.51	1.85	2.11	2.40	0.51	1.19	0.13	0.52	0.24	0.07	茉莉花香、樟脑
12	茉莉酸甲酯	3.00 ^[21]	ND	7.97	6.19	8.78	8.31	10.72	13.99	9.37	12.30	2.29	ND	ND	清新玉兰花香
13	香叶醇	1.10 ^[23]	94.18	188.48	234.81	198.24	184.72	110.54	59.27	73.05	22.13	57.89	48.28	36.68	花香
14	茉莉酮	0.26 ^[22]	406.23	726.11	831.34	832.93	696.48	502.90	163.98	387.81	103.23	222.35	194.39	153.07	木本、草本、茉莉味
15	橙花醛	0.15 ^[22]	269.14	576.99	719.47	864.28	427.41	598.54	190.61	199.39	71.18	186.19	155.27	117.96	柠檬味

注: ND 表示供试样中未检测到该香气成分。

柠檬醛、脱氢芳樟醇被认为是红茶中果香的主要来源; 芳樟醇、苯乙醛、香叶醇、茉莉酮、茉莉酸甲酯被认为是红茶中花香的主要来源。二甲基硫有天然谷物香, 是优质红茶的重要组成成分^[26], 在红茶中表现为甜味花香^[27]。除此之外, (*E,E*)-2,4-庚二烯醛、2-己烯醛、己醛具有青气、蔬菜气味。(*E,E*)-2,4-庚二烯醛被鉴定为红茶青味主要贡献者^[28]。己醛在浓度高时被认为是茶叶青味的来源之一, 然而在较低浓度时, 其被认为是茶叶中表现清新气味的香气物质^[17]。

如图 6 所示, 吡嗪在 2.5 h 发酵组含量较高, 随发酵时间延长逐渐降低; 脱氢芳樟醇在 AM 中达到最高, BL 次之, 随着加工过程中发酵时间的延长, 各发酵温度样品在 5.5 h 发酵时间下含量降至最低, 其中 HL 样品含量最低; 香叶醇在 AH 中含量达到最高, BL、BM 次之; 水杨酸甲酯、茉莉酮、芳樟醇、橙花醛随着发酵温度上升和时间增长具有规律性变化, 发酵 2.5 h 样品中, 35 °C 发酵样品(AH)中香气含量高于其他发酵温度, 当发酵时间增加到 4.0 h 时, 25 °C 发酵样品(BL)含量达到最高, 随后总体呈现逐渐降低趋势; 月桂烯、柠檬醛在 BM 中含量最高; 在发酵 5.5 h 的样品组中, 不同发酵温度条件下的茉莉酸甲酯含量均高于其他发酵时间组。2-己烯醛、己醛在 AL 中显著高于其他样品, 且 (*E,E*)-2,4-庚二烯醛较高, 这可能是共同组成 AL 浓郁青气的主要关键性物质。(*E,E*)-2,4-庚二烯醛在 AH 中含量高于 AL、AM 样品, BL 开始含量显著减少, 柠檬醛等具有花果香型的物质的含量增加, 这表明随着发酵时间的增加, 具有青气特征的挥发性物质逐渐向花果香型物质转变^[29]; BL、BM 是所有样品中感官评分最高的两个样品, 且分别呈现花香

与果香的品质特征。具有甜味花香特征的二甲基硫, 具有水仙、茉莉花香的苯乙醛、水杨酸甲酯、茉莉酮, 具有水果、柑橘气息的橙花醛在 BL 中含量最高。与 BM 相比, 具有花香的香叶醇、芳樟醇在 BL 中含量较高, 主要呈花香型, 这些香气物质可能组成了 BL 花香型浓郁的品质特征。柠檬、柑橘果香的柠檬醛、月桂烯在 BM 中的含量显著高于其他样品, 脱氢芳樟醇、香叶醇、水杨酸甲酯、茉莉酮这些含量相对较高, 猜测一同组成 BM 果香偏花香的特征。而在发酵 5.5 h 与 7.0 h 的茶样中, 特征性挥发物的含量显著低于发酵 2.5 h 与 4.0 h 组。

15 个 OAV>1 的物质大部分具有花香、果香、谷物香等令人愉悦的香气, 也有部分如(*E,E*)-2,4-庚二烯醛、2-己烯醛、己醛具有青气、蔬菜味等令人不愉悦的气味。S-甲基蛋氨酸在红茶中是分解成二甲基硫的主要途径, 在摇青条件下或发酵过程中变化尤其明显^[30]。由 BL 二甲基硫的含量推测, 径山夏季红茶在 4.0 h、25 °C 是最适合 S-甲基蛋氨酸分解的条件。红茶中 2-己烯醛的形成是由己烯醛异构酶(CsHI)催化的, 该酶将(*Z*)-3-己烯醛转化为 2-己烯醛^[31]。茉莉酸甲酯、茉莉酮作为茶叶中由茉莉酸分解转化而成的关键性香气化合物, 从采摘开始, 茶叶中有关茉莉酸甲酯的内源酶被激活, 茉莉酸甲酯在茶叶加工过程中不断积累^[32]。吡嗪是色氨酸吡嗪裂解酶催化色氨酸氧化的产物, 具有茉莉花香味, 水杨酸甲酯通过 β -葡萄糖苷酶等物质的水解反应产生^[33]。正己醛、(*E,E*)-2,4-庚二烯醛来源于茶叶中的脂质降解, 芳樟醇、香叶醇、橙花醛来源于加工过程中的糖苷破坏分解, 从而提高上述物质在茶叶中的含量^[34]。

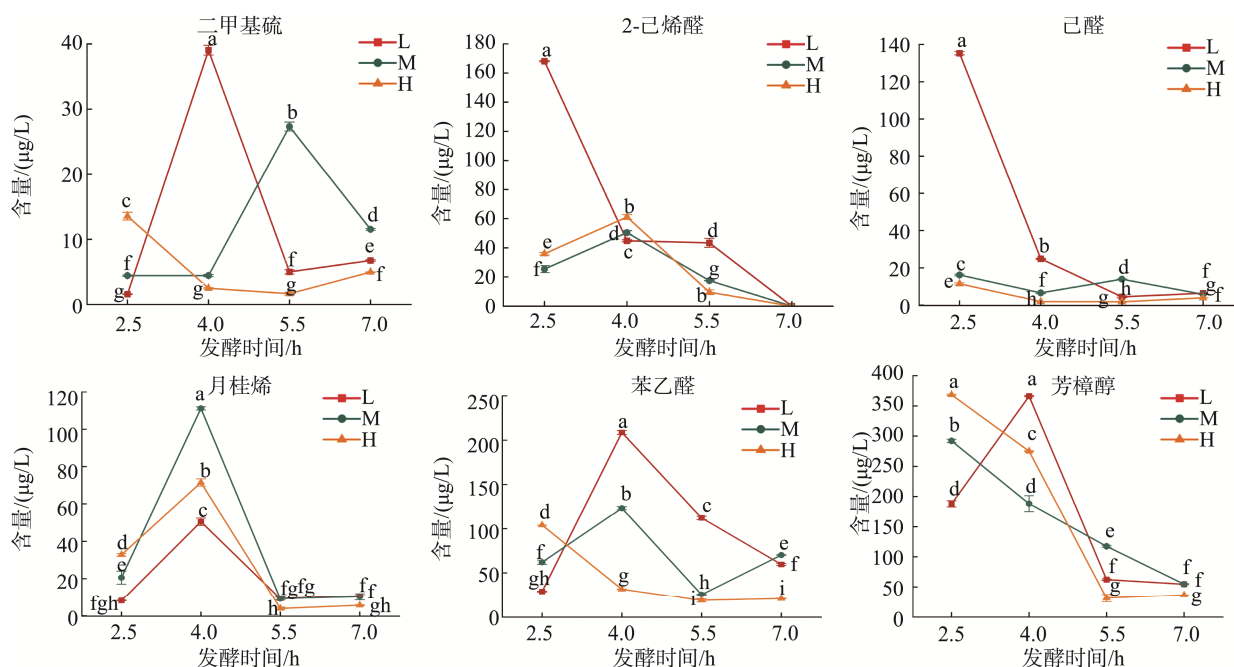


图 6 不同发酵处理下径山夏季红茶的关键差异标志物相对浓度

Fig.6 Relative concentrations of key differential markers for different fermentation treatments of Jingshan summer black tea

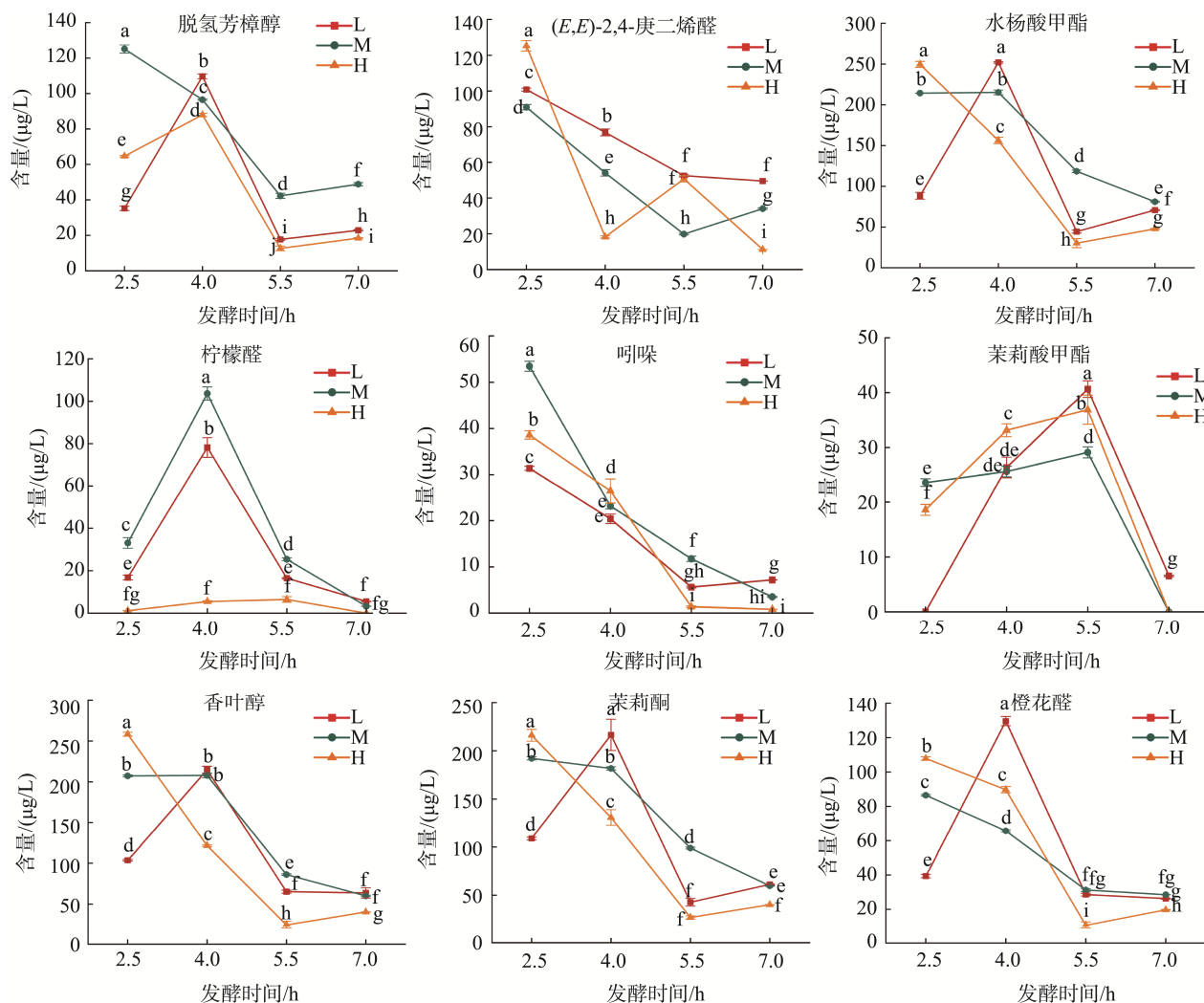


图 6(续) 不同发酵处理下径山夏季红茶的关键差异标志物相对浓度

Fig.6 Relative concentrations of key differential markers for different fermentation treatments of Jingshan summer black tea

3 结论

香气是影响夏季红茶品质的关键性因素,本研究以径山地区夏季红茶为对象,从改变发酵温度与发酵时间的角度出发,在自然发酵温度条件下,增加两个低温发酵组进行对比,在 4 个发酵时间取样,采用 HS-SPME-GC-MS 从不同发酵温度与时间共 12 个样品中共分析鉴定出 86 种挥发性香气成分,包括醇类 18 种,酸酯类 19 种,醛类 17 种,酮类 4 种,烯类 14 种,碳氢化合物 11 种,其他 3 种。醇类和醛类化合物在所有样品中均占据主导地位,这两类化合物对红茶的香气特征具有决定性作用。结合 OAV 鉴定结果,本研究确定了在 25、28、35 °C 3 个发酵温度下发酵时间 4.0 h 具有更高的香气浓度与较好的品质。25 °C 发酵 4.0 h 与 28 °C 发酵 4.0 h 样品表现最为优异,并表现出不同香气轮廓特征。25 °C 发酵 4.0 h 样品呈现花香为主的品质特征,28 °C 发酵 4.0 h 样品果香味更为突出。然而,本研

究的香气含量采用基于内标法的相对定量分析体系,还需探索绝对定量方法以增加准确性。此外,径山夏季红茶香气品质还与萎凋、揉捻、干燥等加工过程有关,这些工艺的改良还需探讨。该发现为改善夏茶香气品质提供了关键工艺参数参考,对提升径山地区夏茶利用率、实现茶产业季节性产能均衡提供帮助。

参考文献

- [1] 庞英华, 贾芬花, 陈红炳, 等. 对杭州径山红茶加工工艺的研究[J]. 茶业通报, 2022, 44(1): 23-25.
PANG YH, JIA FH, CHEN HB, *et al.* Study on the processing technology of Jingshan black tea in Hangzhou [J]. Journal of Tea Business, 2022, 44(1): 23-25.
- [2] 童兆民, 童燕, 卢健. 优质径山红茶生产加工技术[J]. 蚕桑茶叶通讯, 2024(2): 27-29.
TONG ZM, TONG Y, LU J. Production and processing technology of high-quality Jingshan black tea [J]. Newsletter of Sericulture and Tea, 2024(2): 27-29.
- [3] 周丽华, 欧阳学文, 于化泓, 等. 夏秋红茶的再加工与冷泡茶制备研

- 究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(21): 263–273.
- ZHOU LH, OUYANG XW, YU HH, *et al.* Research on the reprocessing of summer and autumn black tea and the preparation of cold-brewed tea [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(21): 263–273.
- [4] 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.
- RUAN SL, YANG ZY, ZHOU ZW. Research progress on the processing technology and quality of flower-fruit aroma Gongfu black tea [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(13): 248–257.
- [5] 潘科, 冯林, 陈娟, 等. HS-SPME-GC-MS 联用法分析不同通氧发酵加工工艺红茶香气成分[J]. 食品科学, 2015, 36(8): 181–186.
- PAN K, FENG L, CHEN J, *et al.* Analysis of aroma components in black tea processed with different oxygen-permeated fermentation techniques by HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Science*, 2015, 36(8): 181–186.
- [6] WEN L, SUN L, CHEN R, *et al.* Metabolome and microbiome analysis to study the flavor of summer black tea improved by stuck fermentation [J]. *Foods*, 2023, 12(18): 3414.
- [7] 夏涛. 制茶学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- XIA T. Tea processing science [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2016.
- [8] 方世辉, 王先锋, 汪惜生. 不同发酵温度和程度对工夫红茶品质的影响[J]. 中国茶叶加工, 2004(2): 19–21.
- FANG SH, WANG XF, WANG XS. Effects of different fermentation temperatures and degrees on the quality of Gongfu black tea [J]. *China Tea Processing*, 2004(2): 19–21.
- [9] 权启爱. 条形红茶加工设备及其使用技术[J]. 中国茶叶, 2011, 33(6): 10–12.
- QUAN QAI. Processing equipment and its use technology for strip-shaped black tea [J]. *China Tea*, 2011, 33(6): 10–12.
- [10] 倪世俊. 祁红茶初制中的温湿度[J]. 农村新技术, 2011(10): 44.
- NI SJ. Temperature and humidity in the primary processing of Qi Hong (Keemun) black tea [J]. *New Rural Technology*, 2011(10): 44.
- [11] WANG HJ, SHEN S, WANG JJ, *et al.* Novel insight into the effect of fermentation time on quality of Yunnan Congou black tea [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 155: 112939.
- [12] HOU ZW, WANG YJ, XU SS, *et al.* Effects of dynamic and static withering technology on volatile and nonvolatile components of Keemun black tea using GC-MS and HPLC combined with chemometrics [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 130: 109547.
- [13] ZHANG H, ZHANG J, LIU S, *et al.* Characterization of the key volatile compounds in longjing tea (*Camellia sinensis*) with different aroma types at different steeping temperatures by GC-MS and GC-IMS [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2024, 200: 116183.
- [14] The National Institute of Standards and Technology. NIST inorganic crystal structure database, NIST standard reference database [EB/OL]. (2024-11-25) [2024-12-21]. <https://webbook.nist.gov/chemistry>
- [15] 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, 2024(12): 1–20.
- XIAO CY, LI J, WANG ZH, *et al.* Analysis of the differences in flavor and quality of black tea from different regions in Fujian Province [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024(12): 1–20.
- [16] WANG C, HE Z, ZHANG C, *et al.* Sensory and instrumental analysis-guided exploration of odor-active compounds recovery with oil during the water-boiling extraction of Pu-erh tea [J]. *Food Research International*, 2020, 134: 109243.
- [17] 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.
- [18] 宫连瑾, 薄佳慧, 张天天, 等. 黄金茶红茶加工过程中香气成分及其相关酶活性的动态变化[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(6): 204–209.
- GONG LJ, BO JH, ZHANG TT, *et al.* Dynamic changes of aroma components and related enzyme activities during the processing of Huangjintea (golden tea) black tea [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(6): 204–209.
- [19] QU F, ZENG W, TONG X, *et al.* The new insight into the influence of fermentation temperature on quality and bioactivities of black tea [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 117: 108646.
- [20] CHEN X, CHEN D, JIANG H, *et al.* Aroma characterization of Hanzhong black tea (*Camellia sinensis*) using solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry and sensory analysis [J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 130–136.
- [21] ZHAI X, WAN X, ZHANG L, *et al.* Flavor of tea (*Camellia sinensis*): A review on odorants and analytical techniques [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2022, 21(5): 3867–3909.
- [22] CHEN G, ZHU G, XIE H, *et al.* Characterization of the key differential aroma compounds in five dark teas from different geographical regions integrating GC-MS, ROAV and chemometrics approaches [J]. *Food Research International*, 2024, 194: 114928.
- [23] KREISSL J, MALL V, STEINHAUS P. Leibniz-LSB@TUM odorant database [Z]. <https://www.leibniz-lsb.de/en/databases/leibniz-lsb-tum-odorant-database>
- [24] PINO JA, QUIJANO CE. Study of the volatile compounds from plum (*Prunus domestica* L. cv. Horvin) and estimation of their contribution to the fruit aroma [J]. *Food Science and Technology*, 2012, 32(1): 76–83.
- [25] ZHU Y. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas [J]. *Food Research International*, 2018, 108: 74–82.
- [26] 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.
- OUYANG K, ZHANG C, LIAO XL, *et al.* Sensomics-based analysis of characteristic aroma in Kongfu black Tea from nanchuan dacha tree with maize aroma [J]. *Journal of Tea Science*, 2022, 42(3): 397–408.
- [27] YANG Y, WANG Q, XIE J, *et al.* Uncovering the dynamic alterations of volatile components in sweet and floral aroma black tea during processing [J]. *Foods*, 2024, 13(5): 728.
- [28] YANG Y, XIE J, WANG Q, *et al.* Volatolomics-assisted characterization of the key odorants in green off-flavor black tea and their dynamic changes during processing [J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 22: 101432.
- [29] CHEN Q, ZHU Y, LIU Y, *et al.* Black tea aroma formation during the fermentation period [J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131640.
- [30] ZHAI X, WANG J, WANG H, *et al.* Formation of dimethyl sulfide from the decomposition of S-methylmethionine in tea (*Camellia sinensis*) during manufacturing process and infusion brewing [J]. *Food Research International*, 2022, 162: 112106.
- [31] CHEN C, YU F, WEN X, *et al.* Characterization of a new (Z)-3:(E)-2-hexenal isomerase from tea (*Camellia sinensis*) involved in the conversion of (Z)-3-hexenal to (E)-2-hexenal [J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132463.
- [32] FENG Z. Tea aroma formation from six model manufacturing processes [J]. *Food Chemistry*, 2019, 285: 347–354.
- [33] WANG LF, LEE JY, CHUNG JO, *et al.* Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(1): 196–206.
- [34] HO CT, ZHENG X, LI S. Tea aroma formation [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2015, 4(1): 9–27.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)