

金磊, 练学燕, 杨植溢, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 分析不同茶树品种川红工夫红茶香气差异 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 268–277. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100142

JIN Lei, LIAN Xueyan, YANG Zhiyi, et al. Differences in Aroma of Chuanhong Congou Black Tea of Different Tea Plant Varieties Based on HS-SPME-GC-MS Analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 268–277. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100142

· 分析检测 ·

基于 HS-SPME-GC-MS 分析不同茶树品种 川红工夫红茶香气差异

金磊¹, 练学燕², 杨植溢¹, 李甜¹, 李宇豪¹, 何清钰¹, 李东^{1,*}

(1. 四川轻化工大学生物工程学院, 四川宜宾 644000;

2. 宜宾川红茶业集团有限公司, 四川宜宾 644000)

摘要: 选取宜宾境内种植的‘四川中小叶群体’‘福鼎大白’‘福云 6 号’‘名山 131’‘青心乌龙’‘天府 5 号’和‘天府 6 号’共 7 个茶树品种加工制成川红工夫红茶, 通过感官审评、电子鼻 (E-nose)、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)、香气活度值 (Odor activity value, OAV) 和偏最小二乘判别分析 (Partial least squares discrimination analysis, PLS-DA) 分析不同茶树品种鲜叶所制川红工夫红茶的关键差异香气化合物。结果表明, 7 个茶树品种鲜叶制成的红茶均表现为甜香, ‘四川中小叶群体’稍带果香, 评分最高; 共检出 84 种挥发性香气化合物, 醇类 29 种、醛类 12 种、酯类 15 种、烯类 12 种、酸类 7 种、酮类 5 种和 4 种其它碳氢化合物; 7 个样品中共有的香气化合物有 14 种, 且不同样品间香气成分含量具有显著性差异 ($P < 0.05$); 共筛选出 28 种川红工夫红茶的主要呈香化合物 ($OA > 1$); 不同茶树品种红茶样本中鉴定出 8 个关键差异香气化合物, 分别是香叶醇、芳樟醇、水杨酸甲酯、苯乙醇、苯乙烯、2-己烯醛、(E)-芳樟醇氧化物 (呋喃型) 和柠檬醛。综上所述, 由不同茶树品种鲜叶加工制成的川红工夫红茶香气物质种类和含量相差较大, 研究结果可为筛选川红工夫红茶适制茶树品种提供参考。

关键词: 茶树品种, 川红工夫红茶, 香气活度值, 偏最小二乘判别分析

中图分类号: TS272.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)19-0268-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100142



本文网刊:

Differences in Aroma of Chuanhong Congou Black Tea of Different Tea Plant Varieties Based on HS-SPME-GC-MS Analysis

JIN Lei¹, LIAN Xueyan², YANG Zhiyi¹, LI Tian¹, LI Yuhao¹, HE Qingyu¹, LI Dong^{1,*}

(1. College of Biological Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Yibin 644000, China;

2. Yibin Chuanhong Tea Group, Yibin 644000, China)

Abstract: Chuanhong congou black tea was made from seven tea plant species that were grown in Yibin, including 'Sichuan Medium and Small Leaf Group Species' 'Fuding Dabai' 'Fuyun 6' 'Mingshan 131' 'Qingxin Oolong' 'Tianfu 5' and 'Tianfu 6'. The main differentiating ingredients in Chuanhong congou black tea, which was produced from the fresh leaves of several tea plant species, were examined using sensory evaluation, electronic nose (E-nose), headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), odor activity value (OAV), and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The findings indicated that the black tea derived from the fresh leaves of the seven different tea kinds was sweet, with the 'Sichuan Medium and Small Leaf Group Species' scoring the highest and having a little fruity flavor. A total of 84 volatile aroma compounds, including 29 alcohols, 12 aldehydes, 15 esters, 12 alkenes, 7 acids, 5 ketones and 4 other hydrocarbons were found. There were 14 kinds of common aroma compounds in the 7 samples,

收稿日期: 2023-10-19

基金项目: 四川省科技厅项目 (2017NFP0168)。

作者简介: 金磊 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品精深加工, E-mail: 2530805807@qq.com。

* 通信作者: 李东 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品精深加工, E-mail: 412266365@qq.com。

and the contents of aroma compounds were significantly different among different samples ($P<0.05$). A total of 28 kinds of main aromatic compounds of Chuanhong cougou black tea were screened ($OAV>1$). Eight key differential aroma compounds were identified in the black tea samples of different tea plant varieties, including geraniol, linalool, methyl salicylate, phenylethanol, styrene, 2-hexenal, (E)-linalool oxide (furan-type) and citral. In summary, the types and contents of aroma substances of Chuanhong cougou black tea made from fresh leaves of different tea plant varieties differ greatly. The study results can provide reference for selecting suitable tea plant varieties for Chuanhong cougou black tea.

Key words: tea plant varieties; Chuanhong cougou black tea; odor activity value; partial least squares discriminant analysis

红茶属于全发酵茶,是由茶树鲜叶经过萎凋、揉捻、发酵和烘干等加工工艺制成^[1],因其具有“红汤红叶”、香气高昂、滋味甜醇的特点而受到消费者的喜爱。香气是决定工夫红茶品质的重要因子,由茶叶中的关键香气成分决定,许多因素会影响红茶香气物质的生成。而红茶在加工过程中香气物质前体会发生复杂的酶促反应,直接或间接生成香气化合物,如糖苷类物质水解^[2]、氨基酸 Strecker 降解^[3]和脂肪酸氧化^[4]等,因此香气化合物前体种类和含量会对加工后的红茶香气产生较大影响。有研究表明,茶树品种会对茶叶香气产生影响,周闯等^[5]对‘铁观音’和‘水仙’两个茶树品种鲜叶制成的红茶、乌龙茶和绿茶进行分析,发现茶氨酸、黄酮类和脂类等成分在含量上存在差异;贾慧艳等^[6]对安徽黄山地区当地的 8 种茶树制成的祁门红茶香气物质进行分析表明,‘祁门槠叶种’具有高甜花香的特点,‘浙农 139’具有甜花香和花蜜香的特点;董蕊等^[7]将‘云南大叶种’和‘黑龙潭群体种’两个茶树品种加工制成六堡茶,分析之间的香气组分差异,共得到 19 种主要香气成分,结合感官审评和香气成分含量,从‘云南大叶种’中筛选出 3 种关键香气化合物,从‘黑龙潭群体种’中筛选出 5 种关键香气化合物,目前不同茶树品种对川红工夫红茶香气影响的研究较少。

川红工夫红茶具有“外形秀丽、色泽乌润、毫峰显露、香高味醇、汤色红艳、叶底红匀”的独特品质^[8]。本研究以宜宾市内栽种的 7 个茶树品种鲜叶为原料,在川红集团生产车间按照川红工夫红茶加工工艺制作红茶,通过感官审评、电子鼻(Electronic nose, E-nose)结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)解析不同茶树品种红茶的香气特征、香气化合物的组成及其含量,并通过查询香气化合物阈值及其在茶样中的含量计算气味活度值(OAV),筛选出不同样品的特征香气化合物,此外利用偏最小二乘判别(PLS-DA)模型分析红茶样品的关键差异香气化合物,以期探明不同茶树品种鲜叶加工制成工夫红茶香气的差异,进而为提高川红工夫红茶香气提供一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

工夫红茶样品 分别于 2023 年 3 月 24 日、4 月 19 日取自宜宾川红茶业集团有限公司生产车间,鲜叶原料以一芽一叶为主,茶树品种分别为‘四川

中小叶群体’‘青心乌龙’‘福云 6 号’‘名山 131’‘天府 5 号’‘福鼎大白’和‘天府 6 号’;癸酸乙酯、氯化钠分析纯,成都科隆化学试剂公司。

TSQ8000 赛默飞气相色谱质谱联用仪 赛默飞世尔科技公司;57330-U 手动固相微萃取进样器 美国 Agilent 公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头 美国 Supelco 公司;SY18-HH.S21-6 恒温水浴锅 常州丹瑞实验仪器设备有限公司;2809010 E-Nose 上海昂申智能科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 茶样制备 茶样加工工序为:萎凋→揉捻→发酵→烘干,红茶加工完成后立刻进行采样,将所有样品粉碎后,密封保存在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用。

1.2.2 感官审评方法 红茶感官审评依据 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》中红茶审评方法进行,邀请 3 位接受过专业培训并在茶学相关领域学习或工作两年以上的感官审评员,对 7 个不同茶树品种制成的川红工夫红茶香气进行描述和评分,评分标准为百分制,最终得分为 3 位感官审评员评分的平均分。

1.2.3 电子鼻检测方法 样品前处理:称取 1.00 g (精确至 0.01 g)研磨后的不同茶树品种红茶样品于 20 mL 顶空瓶中,在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中平衡 50 min 后开始检测。

电子鼻检测参照 Wang 等^[9]的检测参数并做修改:气体流量为 0.4 L/min;采样时间为 70 s;进样准备时间为 10 s;样品清洗时间为 120 s;操作环境温度 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.4 HS-SPME-GC-MS 条件 HS-SPME 条件:参考文献 [10] 的方法,利用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头萃取茶叶样品中的挥发性香气物质,先将纤维头在气相色谱进样口 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化 5 min,去除纤维头残留香气物质,并提高其吸附能力。称取 1.00 g 研磨后的川红工夫红茶样品,于 20 mL 顶空萃取瓶中,加入 0.50 g NaCl 促进香气物质析出,充分混匀后加入 5 mL 煮沸的去离子水和 10 μL 10 mg/L 的癸酸乙酯内标物,迅速加盖密封置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中,平衡 5 min 后,将纤维头插入顶空瓶中吸附 40 min;吸附结束后取出纤维头,迅速插入气相色谱进样口,在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下解析 5 min,进行 GC-MS 分离鉴定。

GC 条件: 参照文献 [11] 的方法并做修改, 气相色谱柱选用 TG-wax(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。升温程序: 40 ℃ 保持 2 min, 以 5 ℃/min 升至 85 ℃, 保持 2 min, 以 8 ℃/min 升至 110 ℃, 保持 0 min, 以 4 ℃/min 升至 120 ℃, 保持 1 min, 以 5 ℃/min 升至 220 ℃, 保持 7 min。选用不分流进样, 载气为高纯氮气, 气体流量 1.2 mL/min, 设置溶剂延迟 2 min, 进样口温度 250 ℃。

MS 条件: 电子离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 ℃; 接口温度 230 ℃; 质量扫描范围为 40~400 m/z; 扫描方式为全扫描。

1.2.5 香气物质定性定量分析 基于 NIST 香气物质谱库对 GC-MS 质谱图对比, 结合出峰时间、基峰、质荷比进行分析, 对样本中含有的香气化合物进行定性。采用内标癸酸乙酯对香气成分进行半定量分析, 通过香气化合物与内标物峰面积比较, 计算出香气化合物的含量, 单位为 μg/kg, 计算公式(1)如下:

$$C_x = \frac{S_x \times C_i}{S_i} \quad \text{式 (1)}$$

式中: C_x 表示挥发性香气化合物 x 的浓度 (μg/kg); S_x 表示挥发性香气化合物 x 的峰面积; C_i 表示内标物的浓度 (μg/kg); S_i 表示内标物的峰面积。

采用香气活度值(OAV)来评价各个香气成分对川红工夫红茶整体香气的贡献度, 计算公式(2)如下:

$$OAV = \frac{C_x}{OT_x} \quad \text{式 (2)}$$

式中: C_x 表示挥发性香气化合物 x 的浓度 (μg/kg); OT_x 表示挥发性香气化合物 x 在水介质中的阈值(μg/kg)。

1.3 数据处理

HS-SPME-GC-MS 进行 3 次重复, 香气化合物含量以平均值±标准差(Mean±SD)表示; Excel 对数据进行初步整理; Origin2018 绘制不同茶树品种红茶聚类热图; SPSS27.0 进行单因素分析和多重比较; SIMCA14.1 软件进行 PLS-DA 分析差异香气化合物。

2 结果与分析

2.1 感官审评与电子鼻分析

不同茶树品种鲜叶中香气物质前体的种类和含量不同, 经过加工后生成的香气物质存在较大的差异^[12]。通过对 7 个工夫红茶样品进行感官审评, 如表 1 所示, 7 个样品主体香气均表现为甜香, 但强度有所不同, 其中‘四川中小叶群体’蜜香最明显, 稍带果味, 是川红工夫红茶的典型香气, 得分最高, 6 个茶树品种红茶甜香强度均低于‘四川中小叶群体’; ‘青心乌龙’作为乌龙茶的适制品种, 加工制成红茶后, 具有甜香、花香的特点; ‘天府 5 号’‘福云 6 号’‘名山 131’和‘天府 6 号’香气类型相同, 香气强度相似, 因此评

表 1 红茶香气感官审评

Table 1 Sensory evaluation of black tea aroma

样品	香气	
	评语	评分
四川中小叶群体	蜜香、稍带果香	94.02±0.17 ^a
天府5号	甜香、较纯正	91.10±0.31 ^f
天府6号	甜香	91.53±0.22 ^e
名山131	清甜香、花香	92.00±0.16 ^d
福鼎大白	清甜香、花香、鲜爽	93.06±0.29 ^e
福云6号	甜香鲜爽	92.05±0.27 ^d
青心乌龙	花香、甜香	93.50±0.25 ^b

注: 同列不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

分相近; ‘福鼎大白’香气鲜爽度较高, 评分稍高。

借助电子鼻对不同茶树品种红茶样品香气特征进行分析, 电子鼻的 14 个香气传感器能捕捉不同类别化合物并反馈一个响应值, 根据传感器的响应值, 绘制红茶香气雷达图, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出 7 个红茶样品在 S4 和 S8 传感器的响应值较高, S4 传感器和 S8 传感器分别对醇类物质和氢氧化物敏感, 红茶中香气物质主要有醇类、醛类和酯类等, 均能很好地被 S4 和 S8 传感器所捕捉到, 并具有较强的响应值。由图 1 可知, ‘福云 6 号’和‘四川中小叶群体’在 S4 传感器和 S8 传感器的感应值较强, ‘天府 5 号’和‘天府 6 号’的感应值较低, 结合感官审评结果表明由不同茶树品种鲜叶加工制成的川红工夫红茶香气强度存在差异。

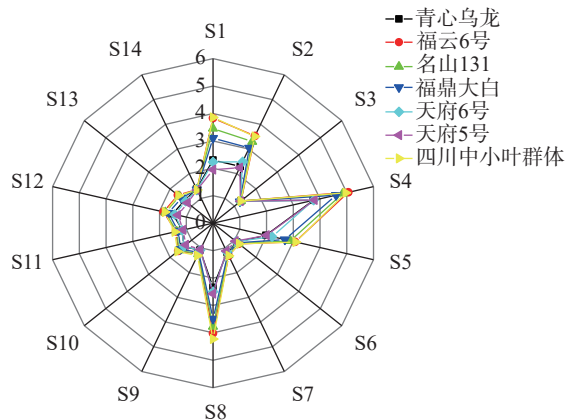


图 1 不同茶树品种红茶香气电子鼻分析

Fig.1 Electronic nose analysis of black tea aroma of different tea plant varieties

2.2 不同红茶香气成分分析

为分析由不同茶树品种鲜叶加工制成川红工夫红茶含有的香气物质, 对 7 个样品进行 HS-SPME-GC-MS 分析, 结果如表 2 和图 2 所示, 共检测出 84 种香气化合物。其中, 检出的共有成分有 14 种, 包括: 苜醇、(E)-芳樟醇氧化物(吡喃型)、反-2-甲基环戊醇、反-橙花叔醇、叶醇、(Z)-芳樟醇氧化物(呋喃型)、苯乙醇、芳樟醇、苯甲醛、2-己烯醛、水杨酸甲酯、苯乙烯、蒎烯、香叶酸。其中醇类化合物

表 2 不同红茶样品中香气成分及含量(μg/kg, n=3)

Table 2 Aroma composition and content of different black tea samples (μg/kg, n=3)

编号	香气成分	四川中小叶群体	福鼎大白	福云6号	名山131	青心乌龙	天府5号	天府6号
醇类								
1	苾醇	649.33±24.63 ^c	851.96±42.52 ^a	482.57±19.40 ^d	833.44±17.93 ^a	764.93±23.79 ^b	184.83±35.43 ^e	177.05±7.90 ^e
2	香叶醇	6989.27±77.25	—	—	—	—	—	—
3	橙花醇	230.62±3.40 ^b	—	184.58±10.25 ^c	—	582.93±20.87 ^a	—	—
4	α-松油醇	—	34.49±1.62 ^b	—	39.12±4.63 ^b	158.27±11.11 ^a	—	—
5	(E)-芳樟醇氧化物 (吡喃型)	308.99±22.39 ^c	555.83±31.10 ^a	93.54±2.73 ^f	91.62±3.29 ^f	339.83±13.64 ^b	171.7±12.24 ^d	126.61±3.68 ^e
6	4-庚烯-1-醇	—	18.62±0.16 ^a	—	—	—	—	7.39±2.15 ^b
7	顺-2-戊烯醇	51.5±8.96 ^b	60.99±4.75 ^b	—	—	—	101.8±19.50 ^a	47.95±4.37 ^b
8	反-2-甲基环戊醇	129.87±17.91 ^d	155.91±9.19 ^c	71.45±2.68 ^e	310.78±20.36 ^a	271.5±11.84 ^b	162.65±14.34 ^c	111.47±4.23 ^d
9	脱氢芳樟醇	—	—	—	68.36±7.02 ^a	—	—	63.43±7.63 ^a
10	二氢芳樟醇	320.19±15.67	—	—	—	—	—	—
11	(E)-芳樟醇氧化物 (呋喃型)	968.4±19.03 ^b	1029.7±29.11 ^a	—	1025.19±36.42 ^a	282.93±12.11 ^d	447.5±43.72 ^c	408±15.66 ^c
12	十二碳烯-3-醇	—	—	—	—	—	17.03±2.39	—
13	反-橙花叔醇	57.66±5.04 ^b	62.39±1.35 ^b	36.58±2.34 ^c	36.38±2.88 ^c	233.39±9.52 ^a	28.05±3.30 ^d	36.08±0.54 ^c
14	脱氢芳樟醇	—	—	52.45±13.76 ^a	—	—	60.18±4.45 ^a	—
15	顺-5-辛烯-1-醇	39.18±7.84 ^c	—	52.42±16.33 ^b	—	106.82±2.71 ^a	17.29±2.37 ^d	22.29±0.49 ^d
16	马鞭烯醇	172.41±8.96 ^a	122.94±9.20 ^b	—	—	109.41±5.10 ^c	13.36±4.80 ^d	12.42±2.40 ^d
17	2-环己烯醇	—	—	—	—	—	—	16.46±0.97
18	反-2-己烯醇	158.97±4.48	—	—	—	—	—	—
19	叶醇	308.99±5.69 ^a	200.86±20.08 ^{cd}	134.77±5.05 ^e	237.44±8.23 ^b	188.06±9.74 ^d	217.44±33.12 ^{bc}	100.41±6.19 ^f
20	异香叶醇	—	—	—	—	—	9.19±0.90	—
21	(Z)-芳樟醇氧化物 (呋喃型)	321.31±1.12 ^a	265.98±11.05 ^b	238.4±16.02 ^c	233.44±15.07 ^c	112.93±8.52 ^{de}	127.75±7.70 ^d	104.74±1.86 ^c
22	苯乙醇	1219.18±21.27 ^c	2138.57±77.66 ^b	1179.62±46.66 ^c	3133.12±81.00 ^a	519.05±14.17 ^d	260.54±5.93 ^c	207.55±17.49 ^e
23	1-戊烯-3-醇	—	—	—	—	—	—	20.01±1.79
24	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇	—	6137.01±178.33 ^d	8876.22±100.46 ^b	6794.84±94.65 ^c	16302.13±127.47 ^a	1738.2±153.94 ^e	1762.79±33.87 ^e
25	3,5-辛二烯-2-醇	—	—	—	35.25±3.35	—	—	—
26	(±)-1-苯基-2-丙醇	—	191.06±15.53 ^b	94.33±11.31 ^c	229.89±6.56 ^a	87.71±4.95 ^c	54.38±11.63 ^d	—
27	1-甲基-4-环己醇	—	22.73±3.10	—	—	—	—	—
28	cis-2-甲基环己醇	—	—	29.38±1.58 ^b	62.07±0.66 ^a	—	—	—
29	芳樟醇	2091.30±51.50 ^b	3551.30±141.65 ^a	504.46±27.31 ^f	3470.38±28.09 ^a	1381.84±61.73 ^c	1200.13±80.52 ^d	1046.12±41.72 ^e
醛类								
30	苯甲醛	542.98±5.60 ^a	273.55±12.87 ^c	217.37±12.42 ^{de}	416.49±19.01 ^b	199.66±5.07 ^e	236.03±10.56 ^d	200.34±13.76 ^e
31	顺-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	—	—	323.78±17.74 ^b	—	352.51±8.38 ^a	—	—
32	戊醛	214.95±2.24 ^d	320.37±5.96 ^c	371.81±17.85 ^a	339.51±13.79 ^b	—	176.96±14.94 ^e	150.44±6.49 ^f
33	庚醛	—	27.68±4.19 ^d	43.57±2.76 ^{bc}	38.93±0.33 ^c	59.03±3.43 ^a	46.7±8.98 ^b	22.27±3.64 ^d
34	异-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	—	—	—	—	697.09±24.7	—	—
35	壬醛	77.25±3.36 ^c	128.23±11.98 ^d	205.47±12.28 ^b	157.19±7.52 ^c	226.34±8.36 ^a	—	60.86±5.40 ^f
36	反-2,6-壬二醛	—	—	60.64±3.54	—	—	—	—
37	(Z)-6-壬烯醛	—	—	—	—	59.05±3.53	—	—
38	2-己烯醛	658.29±15.67 ^e	1322.79±24.79 ^b	1306.69±47.95 ^b	1123.78±39.26 ^c	1803.66±84.09 ^a	874.32±131.91 ^d	880.49±14.05 ^d
39	柠檬醛	378.40±6.72 ^b	254.69±8.26 ^c	416.35±17.30 ^a	101.94±1.35 ^d	0	96.56±10.83 ^d	79.91±7.55 ^c
40	己醛	—	—	174.82±2.47 ^b	—	234.56±9.00 ^a	106.26±5.10 ^c	106.18±6.79 ^c
41	青叶醛	—	—	—	—	103.82±4.72 ^a	—	55.66±8.53 ^b
酯类								
42	甲酸香叶酯	—	31.3±1.56 ^e	—	120.39±5.07 ^a	49.19±2.87 ^d	77.41±7.11 ^b	69.56±2.42 ^c
43	甲酸辛酯	—	—	—	31.65±2.70 ^c	117.3±7.87 ^a	—	42.43±4.94 ^b
44	水杨酸甲酯	3935.17±267.57 ^a	1966.61±75.90 ^e	2962.75±133.88 ^c	2271.75±68.91 ^d	3616.28±55.38 ^b	965.23±20.65 ^f	784.92±15.93 ^f
45	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯	—	—	—	—	80.44±6.31 ^a	36.94±0.79 ^b	—
46	烯丙基丙酯	—	—	—	—	124.17±12.98	—	—

续表 2

编号	香气成分	四川中小叶群体	福鼎大白	福云6号	名山131	青心乌龙	天府5号	天府6号
47	乙酸香叶酯	—	—	—	—	54.15±3.05	—	—
48	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇乙酸酯	—	—	—	—	95.14±6.54	—	—
49	顺-3-甲基丁酸-3-己烯酯	—	—	—	56.87±1.04 ^a	—	11.43±1.37 ^b	—
50	胍基甲酸苄酯	40.30±6.72	—	—	—	—	—	—
51	顺-2-己烯酸丁酯	—	—	—	—	179.61±7.78	—	—
52	2-甲基丁酸叶醇酯	31.35±2.24 ^b	29.80±6.31 ^b	21.31±1.61 ^c	—	39.17±2.47 ^a	19.44±1.44 ^c	18.32±2.63 ^c
53	己酸-3-己烯-1-酯	88.44±10.08 ^d	59.78±6.08 ^e	54.1±3.21 ^e	—	401.88±10.54 ^a	118.14±10.12 ^c	251.35±43.84 ^b
54	乳酸叶醇酯	—	—	—	70.56±0.59 ^a	—	—	—
55	2-乙基丁酸烯丙酯	—	20.79±2.68 ^b	73.03±2.61 ^a	—	—	22.96±4.23 ^b	14.14±2.67 ^c
56	己酸己酯	—	—	—	—	372.55±8.19	—	—
烯类								
57	苯乙烯	66.05±5.60 ^e	769.56±56.83 ^b	410.38±21.41 ^c	848.61±22.39 ^a	344.64±15.40 ^d	98.15±1.28 ^e	379.78±21.10 ^{cd}
58	月桂烯	142.18±10.08	—	—	—	—	—	—
59	6-甲氧基-2-己烯	71.65±6.72 ^b	—	62.45±0.56 ^c	—	247.64±13.14 ^a	—	—
60	金合欢烯	—	—	—	—	65.03±4.37	—	—
61	6,6-二甲基富烯	—	32.1±1.89 ^c	98.47±4.68 ^a	43.86±5.01 ^b	—	—	11.09±1.67 ^d
62	罗勒烯	—	—	—	55.96±0.47	—	—	—
63	右旋萜二烯	27.99±5.60 ^b	—	—	—	38.75±2.89 ^a	—	—
64	α -法尼烯	101.88±3.36 ^a	12.25±0.50 ^d	—	24.63±0.50 ^b	—	15.24±0.67 ^c	12.04±0.71 ^d
65	6-十二烯	—	—	—	—	187.65±6.99	—	—
66	顺-3-十二烯	—	86.87±2.35	—	—	—	—	—
67	蒎烯	24.63±4.48 ^e	45.56±3.30 ^d	89.48±4.50 ^b	62.03±0.70 ^c	119.41±6.26 ^a	9.89±2.63 ^f	15.78±6.06 ^f
68	4-亚甲基-1-甲基乙基环己烯	—	—	—	—	111.12±0.07	—	—
酸类								
69	2-己烯酸	—	125.43±6.28 ^c	208.95±8.80 ^a	186.29±3.74 ^b	—	—	—
70	顺-2-辛烯酸	—	—	—	—	—	14.25±0.33	—
71	(E)-2-辛烯酸	—	—	—	—	94.65±5.98 ^a	35.97±0.82 ^b	31.22±1.58 ^c
72	反-2-己烯酸	114.19±15.67	—	—	—	—	—	—
73	4-己烯酸	43.10±3.92 ^b	60.17±1.43 ^a	30.05±3.31 ^c	23.04±3.50 ^d	—	—	—
74	香叶酸	322.99±21.83 ^a	41.75±2.47 ^e	256.18±9.70 ^b	60.77±4.68 ^{cd}	312.61±17.05 ^a	70.67±3.06 ^c	46.46±5.48 ^{de}
75	反-2-己烯基己酸	—	—	—	—	259.34±11.33 ^a	45.98±6.54 ^c	101.76±12.13 ^b
酮类								
76	6-甲基-7-辛烯-2-酮	—	29.97±0.23 ^c	—	45.06±3.19 ^a	—	34.31±3.95 ^b	—
77	1-(2,2-二甲基环戊基)乙酮	—	—	—	—	164.04±6.00	—	—
78	茉莉酮	49.26±2.24 ^c	55.69±5.35 ^c	—	102.81±6.19 ^b	289.64±12.26 ^a	—	—
79	2-茛酮	—	—	—	—	—	—	33.81±3.65
80	β -紫罗兰酮	—	—	—	—	—	11.72±1.37	—
其它								
81	庚基环己烷	—	—	121.63±6.73	—	—	—	—
82	二乙二醇丁醚	—	—	29.12±2.38	—	—	—	—
83	蒎烷	—	—	44.45±3.68	—	—	—	—
84	萘酚	—	—	—	52.45±3.38	—	—	—

注：同行不同小写字母表示化合物含量差异显著($P<0.05$)；—表示未检出。

29 种占香气化合物总量的 60% 左右,以带有花香的芳樟醇^[13]和甜香的苯乙醇为主,芳樟醇在所有样品中均有检出,含量在 504.46~3551.30 $\mu\text{g/kg}$ 之间,芳樟醇会为茶样带来独特的花香味,在‘福鼎大白’样品中的含量最高,感官结果显示‘福鼎大白’带有淡淡的花香味,可能与较高含量的芳樟醇有关。苯乙醇广泛存在于天然植物中^[14],在茶叶中常表现出甜香,在‘名山 131’中含量最高为 3133.12 $\mu\text{g/kg}$,感官结果显示

‘名山 131’具有较高的甜香,可能与苯乙醇的含量相关。醛类化合物检出 12 种,占香气化合物总量的 15% 左右,以苯甲醛(坚果香^[15])、戊醛(花果香^[16])、2-己烯醛(清香、果香^[17])为主,‘天府 5 号’和‘天府 6 号’中的醛类化合物含量较高。酯类化合物共 15 种占香气化合物总量的 15% 左右,以水杨酸甲酯为主,水杨酸甲酯具有典型的冬青油味和薄荷味^[18],在 7 个样品中检出的含量均较高,其含量在‘天府

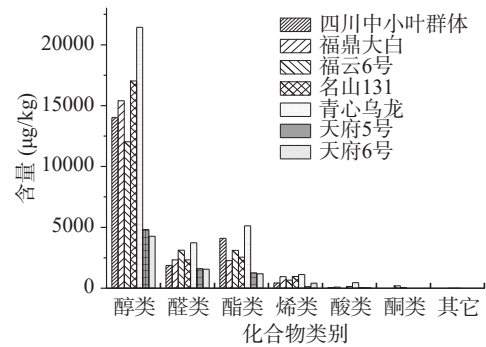


图2 不同茶树品种红茶香气含量

Fig.2 Aroma content of black tea of different tea plant varieties

5号’和‘天府6号’中差异不显著($P>0.05$)。烯类化合物共12种占香气化合物总量的5%左右。酸类化合物有7种占香气化合物总量的3%左右。酮类化合物和其它碳氢化合物在样品中分别检测出5种和4种,在7个茶样中含量均较低,且检测出的酮类化合物和其它碳氢化合物在不同茶样间均存在显著差异($P<0.05$)。

2.3 不同红茶香气成分 OAV 分析

香气化合物在样品中含量的高低不能直接作为

判断该物质对整体香气贡献程度的依据, OAV 是香气化合物的含量和阈值的比值,可以代表单一香气化合物对样品整体香气的贡献程度,已经广泛应用于食品风味方面研究^[19]。当化合物的 $OAV \geq 1$ 时,可以认为该物质对样品整体香气具有重要作用,为主要香气化合物^[20]。查询书籍和文献中报道过香气化合物在水中的阈值^[21-25],根据 GC-MS 定量结果,计算不同茶树品种工夫红茶香气化合物的 OAV。

由表3可知,不同茶树品种红茶中共筛选出28种关键香气化合物,有多种化合物的 OAV 在100以上,分别是具有花香属性的香叶醇、芳樟醇及其氧化物、苯乙烯、 β -紫罗兰酮和具有果香属性的柠檬醛、壬醛、庚醛、戊醛,这些挥发性香气化合物是构成川红工夫红茶整体香气的重要物质基础^[25]。芳樟醇及其氧化物带有花香,在7个茶树样品中检测到的含量均较高,且阈值较低,表现出较高的 OAV,对红茶整体香气的形成有较大贡献。芳樟醇在‘福鼎大白’和‘名山131’中的含量显著高于其他几个茶树品种($P<0.05$),感官审评中所表现出来的花香强度也高于其他几个茶树品种。 β -紫罗兰酮带有紫罗兰花

表3 不同红茶香气化合物 OAV 分析

Table 3 OAV analysis of aroma compounds of different black tea

化合物	香气描述	阈值(μg/kg)	四川中小叶群体	福鼎大白	福云6号	名山131	青心乌龙	天府5号	天府6号
香叶醇	玫瑰花香 ^[22]	7.50	931.90	—	—	—	—	—	—
橙花醇	柠檬香 ^[11]	22	1.05	—	0.84	—	2.65	—	—
顺-2-戊烯醇	—	72.00	0.72	0.85	—	—	—	1.41	0.67
(E)-芳樟醇氧化物(呋喃型)	—	6.00	161.40	171.62	—	170.86	47.15	74.58	68.00
反-橙花叔醇	木香、果香 ^[11]	25.00	2.31	2.50	1.46	1.46	9.34	1.12	1.44
辛烯-1-醇	—	0.60	65.31	—	87.36	—	178.03	28.82	37.14
叶醇	清香 ^[11]	7.00	44.14	28.69	19.25	33.92	26.87	31.06	14.34
(Z)-芳樟醇氧化物(呋喃型)	—	1	32.13	26.60	23.84	23.34	11.29	12.77	10.47
苯乙醇	玫瑰花香 ^[11]	10.00	12.19	21.39	11.80	31.33	5.19	2.61	2.08
芳樟醇	花香 ^[11]	0.60	3485.49	5918.83	840.76	5783.97	2303.06	2000.22	1743.53
苯甲醛	坚果香 ^[24]	3.00	18.10	9.12	7.25	13.88	6.66	7.87	6.68
顺-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	—	1.00	—	—	32.38	—	35.25	—	—
戊醛	果香 ^[24]	1.20	179.13	266.98	309.84	282.93	—	147.47	125.37
庚醛	柑橘香 ^[24]	0.28	—	98.86	155.60	139.04	210.82	166.79	79.53
异-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	—	88.80	—	—	—	—	7.85	—	—
壬醛	果香 ^[24]	0.80	96.56	160.29	256.84	196.48	282.93	72.01	76.07
反-2,6-壬二醛	—	0.05	—	—	1212.87	—	—	—	—
顺-6-壬烯醛	—	0.10	—	—	—	—	590.54	—	—
2-己烯醛	果香、蔬菜香 ^[24]	3.00	219.43	440.93	435.56	374.59	601.22	291.44	293.50
柠檬醛	柠檬香 ^[24]	4.00	94.60	63.67	104.09	63.41	—	24.14	19.98
己醛	果香 ^[25]	4.00	—	—	4.37	—	5.86	2.66	2.65
青叶醛	青草气 ^[25]	0.31	—	—	—	—	334.90	—	179.55
甲酸香叶酯	—	2.00	—	7.93	—	6.02	2.46	3.87	3.48
水杨酸甲酯	冬青油香气 ^[24]	4.00	983.79	491.65	740.69	567.94	904.07	241.31	196.23
苯乙烯	甜香、花香 ^[25]	6.50	10.16	118.39	63.14	120.22	53.02	15.10	58.43
月桂烯	柑橘香 ^[25]	1.50	94.79	—	—	—	—	—	—
反-2-己烯基己酸	—	78.10	—	—	—	—	3.32	0.59	1.30
β -紫罗兰酮	紫罗兰花香 ^[25]	0.01	—	—	—	—	—	1674.23	—

注:—表示未检出或未查到。

香味^[26], 仅在‘天府 5 号’中有检出, OAV 高达 1674.23, ‘天府 5 号’和‘天府 6 号’属于同一母系茶树^[27], 在感官审评中香气类型和香气强度存在差异, 可能与 β -紫罗兰酮含量存在较大差异有关。川红工夫红茶因橘糖香而闻名^[28], 但橘糖香的特征香气物质并不清楚。庚醛在部分样品中的 OAV>100, 对不同茶树品种红茶香气构成均有较大贡献, 其具有柑橘香味, 在柑橘皮精油中大量存在^[29], 有研究推测庚醛可能是构成橘糖香的化合物之一^[29]。

将不同茶树品种红茶中香气物质含量进行标准化处理, 绘制聚类热图, 如图 3 所示, ‘福鼎大白’和‘名山 131’聚为一类, 由这两个茶树品种制成的红茶均

是(E)-芳樟醇氧化物(呋喃型)、芳樟醇和苯乙醇含量最高; ‘天府 5 号’和‘天府 6 号’这两个品种是从眉山市洪雅县老川茶中选育出来的, 具有较高的同源性, 加工制成的红茶香气成分相似, 因此聚成一类; ‘四川中小叶群体’单独聚为一类, 制成的红茶在香叶醇、橙花醇和水杨酸甲酯等化合物含量明显高于其它茶树品种红茶, 这些化合物大多具有水果香气, 为‘四川中小叶群体’红茶提供了独特的果香; ‘福云 6 号’表现出甜香, 其中含有的顺-3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯醛、柠檬醛和戊醛等化合物含量较高, 被聚为一类; ‘青心乌龙’是乌龙茶的适制茶树品种, 加工的工夫红茶花香强度显著高于其它茶类而被归为一类。

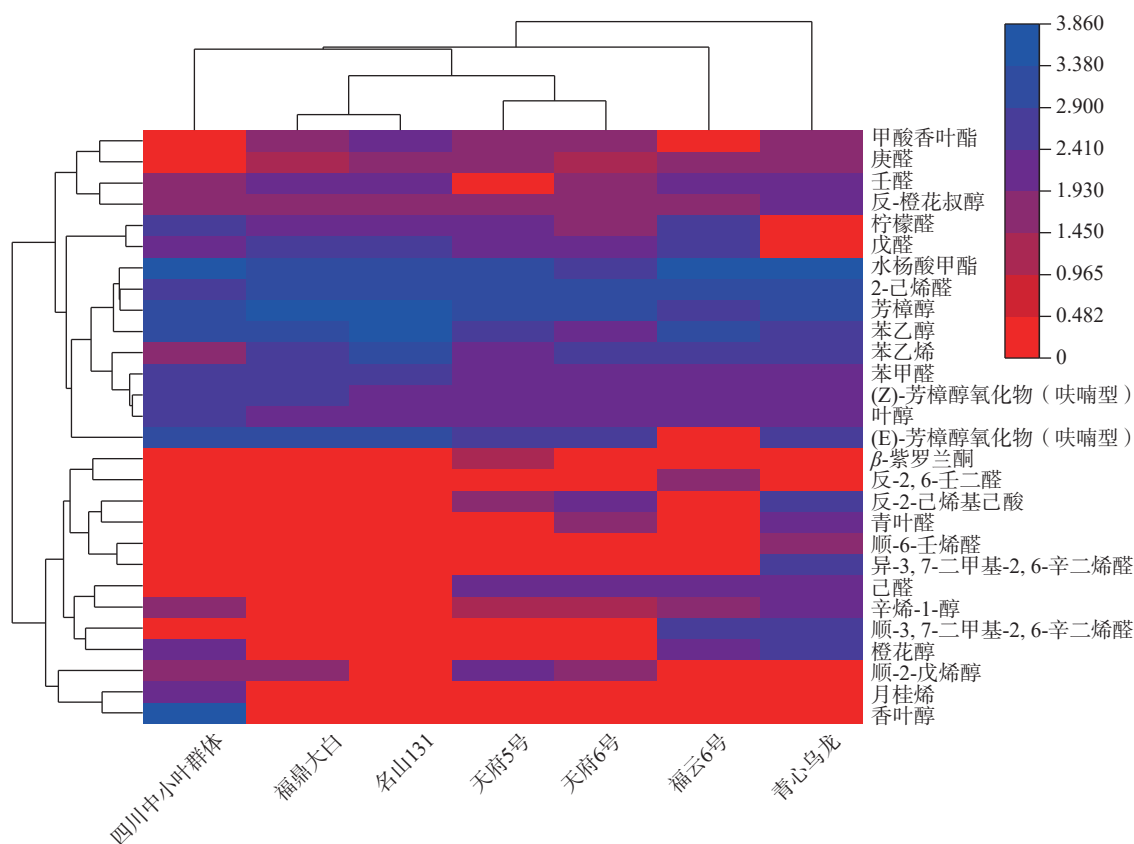


图 3 不同茶树品种红茶聚类热图分析

Fig.3 Heat map analysis of black tea clustering of different tea plant varieties

2.4 不同红茶香气成分的 PLS-DA 分析

PLS-DA 是一种判别分析统计方法, 通过 PLS-DA 建立香气物质与样品类别之间的关系模型, 实现对样品类别的预测; 为比较不同茶树品种红茶香气成分的差异, 以 $\text{OAV} \geq 1$ 的香气化合物构建矩阵进行分析, 对不同茶树品种红茶进行聚类并建立判别模型。 R_X^2 和 R_Y^2 分别表示在 PLS-DA 模型中能够解释的 X 和 Y 矩阵信息百分比, R_X^2 和 R_Y^2 数值越接近 1 表明建立模型的效果越好。建立的 PLS-DA 模型中 $R_X^2=0.998$, $R_Y^2=0.989$, 说明该模型能够很好地对数据进行降维、可视化, 具有一定的准确性。对 PLS-DA 模型进行 200 次置换检验, 如图 4 所示, 结

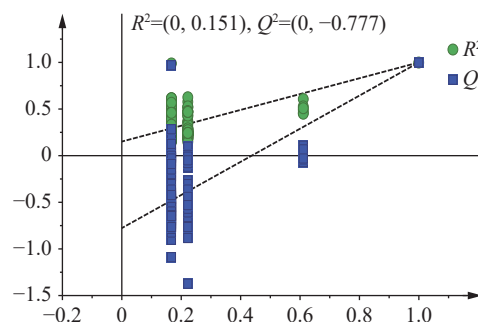


图 4 不同茶树品种红茶的 PLS-DA 置换检验结果

Fig.4 Results of PLS-DA substitution test for black tea of different tea plant varieties

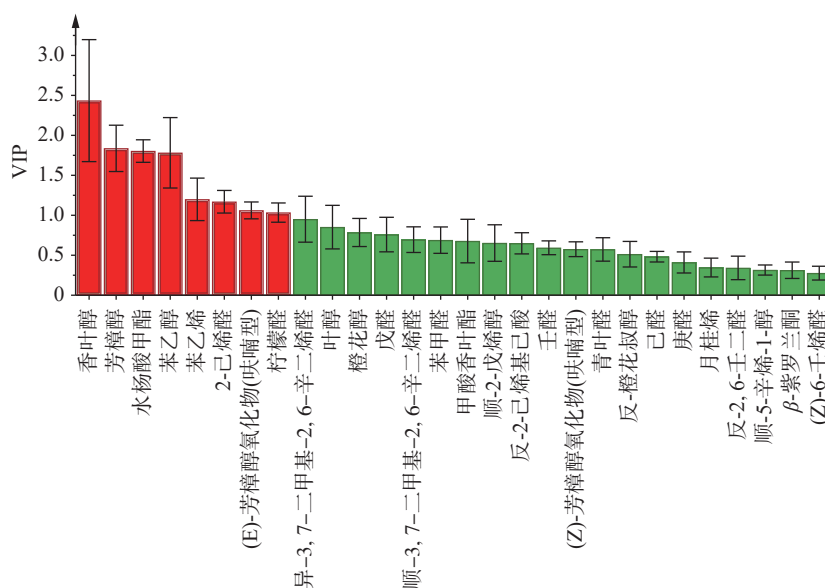


图5 不同茶树品种红茶 VIP 图

Fig.5 VIP chart for black tea of different tea plant varieties

果显示 $Q^2=0.978$, 且 Q^2 回归线与纵轴交点坐标为 $(0, -0.777)$, R^2 回归线与纵轴的交点坐标为 $(0, 0.151)$, 表明该模型没有过拟合现象, 稳定性高, 对数据有良好的预测能力。

变量投影重要性 (Variable Important for the Projection, VIP) 表示各香气物质的表达模式对各组样本分类判别的影响强度和解释能力, 可以辅助标志性代谢物的筛选^[30], 因此, VIP 可以筛选不同茶树品种红茶中的关键差异香气化合物。VIP>1 表示该化合物对不同茶树品种香气差异判别有较高的贡献率, 即 VIP 越高的化合物对样品越重要^[31]。如图 5 所示, 以 VIP>1.0 且 $P<0.05$ 为条件对不同茶树品种红茶关键香气化合物进行筛选, 确定了香叶醇、芳樟醇、水杨酸甲酯、苯乙醇、苯乙烯、2-己烯醛、(E)-芳樟醇氧化物(呋喃型)和柠檬醛是不同茶树品种红茶香气存在差异的关键化合物。

3 讨论与结论

本研究选择的 7 个茶树品种, 包括‘四川中小叶群体’‘青心乌龙’‘福云 6 号’‘名山 131’‘天府 5 号’‘福鼎大白’和‘天府 6 号’, 按照川红工夫红茶加工工艺加工成工夫红茶。感官审评和电子鼻结果表明, 7 个不同茶树品种制成的红茶样品均表现为花香和甜香, 其中‘四川中小叶群体’甜香强度最高, 带有果香, 在感官审评中评分最高, 与罗学平等^[32]对四川工夫红茶特征香气的研究结果相似。HS-SPME-GC-MS 发现 7 个红茶样品中的醇类物质含量最高, 其中芳樟醇及其氧化物(花香)、苯乙醇(玫瑰花香、果香)、苜醇(果香)和 3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇(柑橘香)等含量很高, 且由不同茶树品种加工成的工夫红茶间存在显著差异($P<0.05$)。研究表明, 芳樟醇对工夫红茶整体特征香气构成具有重要作用^[10], 芳樟醇在‘四川中小叶群体’‘福鼎大白’和‘名山 131’中的 OAV 极大,

会为样品带来花香味。研究表明, 鲜叶中含有的前体物质会在红茶加工过程中转化为香气物质, 如: 红茶的萎凋过程会促进脂肪族醇类的生成^[33], 红茶发酵过程中氨基酸、脂肪酸和类胡萝卜素的降解^[34]会生成醇类物质。因此, 不同茶树品种鲜叶加工制成的红茶, 香气物质种类存在显著差异。查询香气物质阈值并计算 OAV 结合 PLS-DA 模型分析出 8 个关键差异香气化合物(VIP>1、 $P<0.05$), 香叶醇、芳樟醇、水杨酸甲酯、苯乙醇、苯乙烯、2-己烯醛、(E)-芳樟醇氧化物(呋喃型)和柠檬醛。综合考虑, ‘四川中小叶群体’加工而成的工夫红茶在香气类型和香气强度上较高, 能加大对四川中小叶群体种茶树品种的开发, 以提高川红工夫红茶的品质。

本研究对宜宾地区不同茶树品种鲜叶加工制成的红茶香气进行分析, 检测出不同茶树品种鲜叶加工制成工夫红茶香气物质差异, 后续研究可以结合 GC-O-MS、香气遗漏和重组实验、S 曲线拟合等方法, 对宜宾地区不同季节及不同加工工艺生产的红茶进行对比研究并进一步分析不同香气化合物对整体香气的贡献程度和化合物之间的感知相互作用关系, 从而为提高宜宾地区工夫红茶香气提供参考。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 范捷, 王秋霜, 秦丹丹, 等. 红茶品质及其相关生化因子研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 246–253. [FAN Jie, WANG Qiushuang, QIN Dandan, et al. Recent progress in black tea quality and related biochemical factors[J]. Food Science, 2020, 41(3): 246–253.]
- [2] YAO Hengbin, SU Hui, MA Jingyi, et al. Widely targeted volatileomics analysis reveals the typical aroma formation of

- Xinyang black tea during fermentation[J]. *Food Research International*, 2023, 164: 963–969.
- [3] 顾味, 张迎阳, 汪仕韬. 白叶1号红茶加工中香气组分的迁移机理研究[J]. *粮食与油脂*, 2023, 36(3): 109–113. [GU Mi, ZHANG Yingyang, WANG Shitao. Study on migration mechanism of aroma components in processing Baiye No. 1 black tea[J]. *Grain and Oils*, 2023, 36(3): 109–113.]
- [4] LI Yuchuan, HE Chang, YU Xinlei, et al. Study on improving aroma quality of summer-autumn black tea by red-light irradiation during withering[J]. *LWT*, 2022, 154: 112597–112597.
- [5] 周闯, 赵燕妮, 周梦雪, 等. 基于代谢组学的‘铁观音’和‘水仙’品种茶叶化学成分解析[J]. *食品科学*, 2024, 45(4): 171–182. [ZHOU Chuang, ZHAO Yanni, ZHOU Mengxue, et al. Chemical composition analysis of ‘Tieguanyin’ and ‘Shuixian’ teas using metabolomics method[J]. *Food Science*, 2024, 45(4): 171–182.]
- [6] 贾慧艳, 郝昌洪, 袁文旋, 等. 黄山地区主要茶树品种的祁门红茶适制性分析[J]. *安徽农业大学学报*, 2023, 50(3): 537–543. [JIA Huiyan, HAO Changhong, YUAN Wenxuan, et al. Analysis of the suitability for Keemun black tea of the main tea varieties in Huangshan region[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2023, 50(3): 537–543.]
- [7] 董蕊, 高斯婷, 周小慧, 等. 基于六堡工艺两个云南茶树品种加工茶叶的香气组分分析[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(12): 254–264. [DONG Rui, GAO Siting, ZHOU Xiaohui, et al. Analysis of aroma components of tea processed from two Yunnan tea plant species based on Liu Bao craft[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(12): 254–264.]
- [8] 李丽霞, 罗学平, 李清, 等. 不同季节四川工夫红茶香气成分的SPME-GC-MS分析[J]. *福建农业学报*, 2016, 31(7): 737–742. [LI Lixia, LUO Xueping, LI Qing, et al. Seasonal differences on aromatics in Sichuan black tea[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 31(7): 737–742.]
- [9] WANG Jun, WEI Bocheng, WANG Xin, et al. Aroma profiles of sweet cherry juice fermented by different lactic acid bacteria determined through integrated analysis of electronic nose and gas chromatography–ion mobility spectrometry[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 14: 1113594–1113594.
- [10] JIN Lei, LIAN Xueyan, CHEN Li, et al. Characteristic aroma analysis and interaction study of key aroma compounds of Chuanhong congou black tea[J]. *European Food Research and Technology*, 2024, 250: 441–454.
- [11] 陈国和, 胡腾飞, 王乐涯, 等. 基于HS-SPME-GC-O-MS结合OAV鉴定槟榔香六堡茶关键香气物质[J]. *食品与发酵工业*, 1–9[2024-07-16]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037083>. [CHENG Guohe, HU Tengfei, WANG Leya, et al. Identification of key aroma components in areca-flavor Liupao tea based on HS-SPME-GC-O-MS and odor activity value[J]. *Food and Fermentation Industries*, 1–9[2024-07-16]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037083>.]
- [12] WANG Huifang, TENG Jianwen, HUANG Li, et al. Determination of the variations in the metabolic profile and sensory quality of Liupao tea during fermentation through UHPLC-HR-MS metabolomics[J]. *Food Chemistry*, 2022, 404(Pt B): 134773.
- [13] ZHANG Jixin, XIA Dongzhou, LI Tiehan, et al. Effects of different over-fired drying methods on the aroma of Lu'an Guapian tea[J]. *Food Research International*, 2023, 173(P1): 113224.
- [14] 荀志丽, 马小河, 黄丽萍, 等. 47份鲜食葡萄种质资源果实香气品质鉴定分析[J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2023, 43(5): 83–91. [XUN Zhili, MA Xiaohe, HUANG Liping, et al. Analysis of berry aroma compounds from 47 table grape germplasm resources[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2023, 43(5): 83–91.]
- [15] 蒋森涛, 段晓亮, 张东, 等. 基于GC-MS和快速气相电子鼻对我国东北地区代表性粳米香气组分分析[J]. *中国粮油学报*, 2024, 39(4): 171–179. [JIANG Sentao, DUAN Xiaoliang, ZHANG Dong, et al. Analysis of aroma components of representative Japonica rice in northeast China based on GC-MS and flash GC E-nose[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2024, 39(4): 171–179.]
- [16] 王丽娜, 陈川, 何荣军, 等. 不同成熟期鲜枣香气物质变化及相关合成酶活性研究[J]. *核农学报*, 2023, 37(11): 2232–2242. [WANG Lina, CHEN Chuan, HE Rongjun, et al. Changes in aroma components and related enzyme activities in fresh jujube fruit at different ripening stages[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2023, 37(11): 2232–2242.]
- [17] 李玮轩, 解东超, 邵晨阳, 等. 动态顶空萃取结合气相色谱-嗅觉测量法/质谱联用技术解析不同品种烘青绿茶的挥发性成分[J]. *食品科学*: 1–16[2023-10-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20231010.0948.060.html>. [LI Weixuan, XIE Dongchao, SHAO Chengyang, et al. Dynamic headspace combined with thermal desorption/gas chromatography–mass spectrometry for analysis of volatile components in baked green tea with different cultivars[J]. *Food Science*: 1–16[2023-10-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20231010.0948.060.html>.]
- [18] HUANG Jianfeng, YAN Tingyu, YANG Jiangfan, et al. Aroma components analysis and origin differentiation of black tea based on ATD-GC-MS and E-nose[J]. *Horticulturae*, 2023, 9(8).
- [19] SQUARA Simone, CARATTI Andrea, FINA Angelica, et al. Artificial intelligence decision-making tools based on comprehensive two-dimensional gas chromatography data: The challenge of quantitative volatilomics in food quality assessment[J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1700.
- [20] JULIANA M, LUÍS F-R, COSME F, et al. Development and validation of a multiple headspace solid-phase microextraction method for accurate and precise analysis of the aroma of Tawny and White Port wines[J]. *Food Chemistry*, 2023, 421.
- [21] 里奥·范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2015. [HEMMERT L. Compound flavor threshold compilation[M]. Beijing: Science Press, 2015.]
- [22] 戴宇樵, 罗学尹, 刘亚兵, 等. 灵芝菌固态发酵夏秋梅占红茶风味特征分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(1): 10–19. [DAI Yuqiao, LUO Xueyin, LIU Yabing, et al. Analysis of flavor characteristics of summer-autumn Meizhan black tea produced by solid state fermentation of *Ganoderma lucidum*[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2024, 15(1): 10–19.]
- [23] 陈国和, 胡腾飞, 王乐涯, 等. 基于HS-SPME-GC-O-MS结合OAV鉴定槟榔香六堡茶关键香气物质[J]. *食品与发酵工业*, 1–9[2024-02-25]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037083>. [CHEN Guohe, HU Tengfei, WANG Leya, et al. Identification of key aroma components in areca-flavor Liupao tea based on HS-SPME-GC-O-MS and odor activity value[J]. *Food and Fermentation Industries*, 1–9[2024-02-25]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037083>.]
- [24] 胡腾飞, 萧涵, 谢贺, 等. 基于GC×GC-TOFMS-O分析3种武夷岩茶的关键香气成分[J]. *现代食品科技*, 2024, 40(6): 221–230. [HU Tengfei, XIAO Han, XIE He, et al. Analysis of key aroma compounds in three varieties of Wuyi rock tea based on GC×GC-TOFMS-O[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2024, 40(6):

221-230.]

[25] CHEN Qinciao, ZHU Yin, LIU Yafang, et al. Black tea aroma formation during the fermentation period[J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131640.

[26] 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 Antao, CHEN Xi, LI Yanli et al. Analysis of aroma components in different varieties of "Zunyi Red" black tea[J]. *Journal of Food and Biotechnology*, 2023, 42(4): 103-111.]

[27] 马伟伟, 王云, 李春华, 等. 茶树新品种‘天府 5 号’[J]. *园艺学报*, 2022, 49(S1): 199-200. [MA Weiwei, WANG Yun, LI Chunhua, et al. A new *Camellia sinensis* cultivars ‘Tianfu 5’[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2022, 49(S1): 199-200.]

[28] 刘飞, 王嘉, 黄藩, 等. 四川工夫红茶品质分析及风味轮的构建[J]. *西南农业学报*, 2021, 34(5): 1001-1007. [LIU Fei, WANG Jia, HUANG Pan, et al. Quality analysis and flavor wheel establishment of Sichuan congou black tea[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2021, 34(5): 1001-1007.]

[29] 李丽, 蒋景龙, 胡佳乐, 等. 不同品种柑橘果皮精油关键香气物质筛选[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(24): 259-269. [LI Li, JIANG Jinglong, HU Jiale, et al. Screening of key aroma components in essential oils from citrus peels of different cultivars[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(24): 259-269.]

[30] 杨学博, 陈秋翰, 刘寿春, 等. 基于 GC-IMS 和 OPLS-DA 分析酵母-藿香复合对罗非鱼脱腥效果的影响[J]. *食品与发酵工业*, 1-11 [2024-02-25]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036573>.

[YANG Xuebo, CHEN Qiuhan, LIU Shouchun, et al. Effect of yeast-*Agastache rugosus* complex on deodorization of tilapia based on GC-IMS and OPLS-DA[J]. *Food and Fermentation Industries*, 1-11 [2024-02-25]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036573>.]

[31] 李少辉, 赵巍, 刘松雁, 等. SDE-GC-MS 结合 OPLS-DA 分析不同生态区谷子品种香气特征[J]. *中国农业科学*, 2023, 56(13): 2586-2596. [LI Shaohui, ZHAO Wei, LIU Songyan, et al. Aroma characteristics of foxtail millet varieties from different ecological regions by analysis of SDE-GC-MS combined with OPLS-DA[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2023, 56(13): 2586-2596.]

[32] 罗学平, 李丽霞, 练学燕, 等. 响应面法优化顶空固相微萃取条件结合气相色谱-质谱法测定四川红茶挥发性成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6472-6479. [LUO Xueping, LI Lixia, LIAN Xueyan, et al. Determination of volatile components in Sichuan black tea by response surface optimized headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(16): 6472-6479.]

[33] FANG Xin, LIU Yanan, XIAO Jingyi, et al. GC-MS and LC-MS/MS metabolomics revealed dynamic changes of volatile and non-volatile compounds during withering process of black tea[J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135396-135396.

[34] YU Penghui, HUANG Yingjie, LI Ziyi, et al. Difference in aroma components of black teas processed on different dates in the spring season[J]. *Foods*, 2023, 12(23): 12234368.