

# 汝城白毛茶红茶加工过程中香气成分的动态变化

朱俊焯<sup>1</sup>, 李月<sup>1</sup>, 石琳琳<sup>1</sup>, 周跃斌<sup>1,2\*</sup>, 文海涛<sup>1,2\*</sup>

(1. 湖南农业大学茶学教育部重点实验室, 国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 植物功能成分利用省部共建协同创新中心, 农业农村部园艺作物基因资源评价利用重点实验室, 湖南长沙 410128)

(2. 湖南农业大学黄埔创新研究院, 广东广州 510700)

**摘要:** 为探究汝城白毛茶红茶香气成分的动态变化, 利用气质联用技术检测汝城白毛茶红茶鲜叶、萎凋、揉捻、发酵以及干茶的挥发性物质。结果显示: 共检测到 129 种挥发性物质, 可分为醇、醛、酯、酮、烷烃、烯烃以及其它七类, 其中醇类占比 23.26% (30 种)、酯类占比 27.13% (35 种)、烷烃类占比 23.26% (30 种), 是加工过程中主要的挥发性物质类别。在最后干茶中 ROAV>1 的芳樟醇、苯乙醇、香叶醇、2-苯基乙醛及  $\beta$ -紫罗兰酮 5 种挥发性物质是汝城白毛茶红茶香气品质重要的贡献者, 芳樟醇、香叶醇、2-苯基乙醛、 $\beta$ -紫罗兰酮的相对含量都在加工过程中先上升后下降, 芳樟醇于萎凋工序含量达到最高 (154.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 香叶醇、2-苯基乙醛及  $\beta$ -紫罗兰酮于发酵工序含量达到最高, 分别为 28.41、10.75 及 4.09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 而苯乙醇的相对含量在加工过程中则呈波动变化趋势, 于发酵工序达到最高值 (10.66  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 这 5 种挥发性物质主要涉及的代谢途径为挥发性萜类物质生物合成的 MVA 与 MEP 途径、苯丙氨酸代谢途径与类胡萝卜素降解途径。该研究结果可为汝城白毛茶红茶香气品质调控提供一定的理论参考依据。

**关键词:** 汝城白毛茶; 红茶; 挥发性物质; 动态变化

文章编号: 1673-9078(2025)03-362-377

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.3.0239

## Dynamic Changes in Aroma Components during the Processing of Rucheng Baimao (*Camellia pubescens*) Black Tea

ZHU Junye<sup>1</sup>, LI Yue<sup>1</sup>, SHI Linlin<sup>1</sup>, ZHOU Yuebin<sup>1,2\*</sup>, WEN Haitao<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Tea Science of Ministry of Education, National Research Center of Engineering and Technology for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Co-Innovation Center of Education Ministry for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Key Laboratory for Evaluation and Utilization of Gene Resources of Horticultural Crops, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

(2. Huangpu Innovation Research Institute, Hunan Agricultural University, Guangzhou 510700, China)

**Abstract:** To investigate the dynamic changes in the aroma components of Rucheng Baimao (*Camellia pubescens*) black tea, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology was used to detect the volatile components in fresh tea leaves, withered tea, rolled tea, fermented tea, and dried tea. The results showed that a total of 129 volatile components

引文格式:

朱俊焯,李月,石琳琳,等.汝城白毛茶红茶加工过程中香气成分的动态变化[J].现代食品科技,2025,41(3):362-377.

ZHU Junye, LI Yue, SHI Linlin, et al. Dynamic changes in aroma components during the processing of rucheng baimao (*Camellia pubescens*) black tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(3): 362-377.

收稿日期: 2024-02-29

基金项目: 郴州国家可持续发展议程新示范区建设专项 (2021sfp13)

作者简介: 朱俊焯 (2000-), 男, 硕士, 研究方向: 茶叶加工理论与新技术, E-mail: 1287546014@qq.com

通讯作者: 周跃斌 (1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 茶叶加工、茶文化及茶叶经济贸易, E-mail: 2046873575@qq.com; 共同通讯作者:

文海涛 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 茶叶加工 (机械化) 与茶叶品质化学, E-mail: whtzz731@163.com

were detected, which could be divided into alcohols, aldehydes, esters, ketones, alkanes, alkenes, and other seven categories. Among them, alcohols accounted for 23.26% (30 types), esters accounted for 27.13% (35 types), and alkanes accounted for 23.26% (30 types), which were the main categories of volatile components in the processing process. The five volatile components with ROAV>1 in the dry tea, linalool, phenethyl alcohol, geraniol, 2-phenylethanal, and  $\beta$ -ionone, are important contributors to the aroma quality of Rucheng Baimao (*Camellia pubescens*) black tea. The relative contents of linalool, phenethyl alcohol, geraniol, 2-phenylethanal, and  $\beta$ -ionone all increased first and then decreased during the processing process. Linalool reached the highest content (154.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) during the withering stage, whilst geraniol, 2-phenylethanal, and  $\beta$ -ionone had the highest levels during the fermentation stage (28.41, 10.75 and 4.09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively). The relative content of phenethyl alcohol showed a fluctuating trend during the processing process, and reached the highest value (10.66  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) during the fermentation stage. The metabolic pathways these five volatile components were involved were mainly the MVA and MEP pathways, the phenylalanine metabolism pathway, and the carotenoid degradation pathway for volatile terpenoids biosynthesis. The results of this study can provide a theoretical reference basis for the regulation of aroma quality of Rucheng Baimao (*Camellia pubescens*) black tea.

**Key words:** Rucheng baimao; black tea; volatile components; dynamic changes

茶叶作为世界上三大无酒精饮料之一，因其具有独特的风味与保健功能而受到消费者的喜爱。在我国茶叶根据制作工艺可以划分为六大茶类，分别为绿茶、白茶、黄茶、红茶、黑茶以及乌龙茶。与其它茶类不同，红茶作为全发酵茶，制作工艺主要可包括萎凋、揉捻、发酵以及干燥，在其加工过程中儿茶素等多酚类化合物在多酚氧化酶的作用下形成茶红素、茶黄素及茶褐素，挥发性物质也发生多种转变，表现为花香、果香和甜香，青草气散失，使得成品茶具有红汤红叶、香甜味醇的感官品质特点<sup>[1]</sup>。香气是红茶品质评判中一项不可或缺的因子，目前在红茶中已有超过 600 种挥发性物质被检测与鉴定<sup>[2]</sup>。在茶叶加工过程中，挥发性物质容易挥发散失与分解，这对最终的成茶品质具有重要的影响，因此了解挥发性物质在加工过程中的动态变化有助于在生产过程中调控茶叶的香气品质。

汝城白毛茶原产于湖南省汝城县，属于湖南四大优质特色地方茶树种质资源之一，其芽头肥壮，具有丰富的内含物质，适制红、白、绿茶<sup>[3]</sup>。黄怀生等<sup>[4,5]</sup>研究表明，汝城白毛茶工夫红茶具有花香持久的特点，主要的香气物质有香叶醇、水杨酸甲酯、 $\beta$ -芳樟醇、橙花叔醇等。钟兴刚等<sup>[6]</sup>研究结果显示，中、偏重萎凋，发酵时间以 6~8 h 制成的汝城白毛茶工夫红茶具有花蜜香浓郁的品质特点。缪有成等<sup>[7]</sup>发现花香型汝城白毛茶红茶中芳樟醇、香叶醇和反式-橙花叔醇的相对含量较高，而  $\beta$ -环柠檬醛因摇青而产生。综上所述，以往对于汝城白毛茶红茶的研究多集中于成品茶的品质特征等方面，较

少有关于汝城白毛茶红茶加工过程中挥发性物质动态变化的研究。

因此，本研究以汝城白毛茶一芽二叶为原料制成工夫红茶，在其加工过程中采样，利用气质联用技术 (GC-MS) 检测其挥发性物质，探究汝城白毛茶红茶加工过程中香气成分的动态变化，以期为汝城白毛茶红茶香气品质调控提供一定的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

茶样制作：茶树鲜叶于 2023 年 9 月采于湖南省汝城县，采摘标准为一芽二叶。加工流程为：鲜叶、萎凋（室内萎凋槽萎凋，摊叶厚度约 3~5 cm，至鲜叶含水量 60% 以下为止）、揉捻（空揉半小时，加压 5 min）、发酵（发酵室发酵，温度 28~30  $^{\circ}\text{C}$  左右，湿度 85% 以上，时间 6 h）、干燥（链式烘干机 130  $^{\circ}\text{C}$  初干，提香机 80  $^{\circ}\text{C}$  至足干）。取样点定为鲜叶、萎凋、揉捻、发酵以及干燥后的干茶，编号为 XY、WD、RN、FJ、GC，锡箔纸包裹后立即置于液氮中固定，冷冻干燥后置于 -80  $^{\circ}\text{C}$  冰箱中待测。

癸酸乙酯标准品 (99%) 购自阿拉丁生化科技股份有限公司 (上海)。

### 1.2 主要仪器设备

20 mL 顶空固相微萃取瓶，德国 CNW 公司；固相微萃取手柄，美国 Supelco 公司；50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 萃取头，美国 Supelco 公司；

GC/MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪, 日本京都岛津有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 顶空固相微萃取方法

参考陈崇俊<sup>[8]</sup>的方法对挥发性物质进行萃取。准确称取 2 g 磨碎茶样, 置于 20 mL 顶空瓶中, 加入 10  $\mu$ L 癸酸乙酯内标, 在 80  $^{\circ}$ C 水浴中平衡 10 min, 将萃取头推出放置于茶样上方, 吸取 50 min 后立即拔出于 GC-MS 进样口解吸附 5 min。萃取头使用前先在 250  $^{\circ}$ C 下老化 40 min。试验重复进行 3 次。

#### 1.3.2 GC-MS 条件

GC 条件: 色谱柱: DB-5MS (0.25  $\mu$ m $\times$ 60.0 m, 0.25 mm)。柱温起始为 60  $^{\circ}$ C 保持 5 min, 先以 3  $^{\circ}$ C/min 升至 140  $^{\circ}$ C 并保持 5 min, 然后以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 230  $^{\circ}$ C 并保持 5 min, 最后以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 260  $^{\circ}$ C 并保持 5 min, 以 99.999% 的高纯氦气为载气, 流量为 1.96 mL/min, 不分流进样, 以及进样口的温度为 250  $^{\circ}$ C。

MS 条件: 电子轰击离子源, 离子源温度为 230  $^{\circ}$ C, 接口温度为 250  $^{\circ}$ C, 质核比扫描范围: 45~500  $m/z$ 。

#### 1.3.3 挥发性物质定性定量分析

根据 GC-MS 总离子流图, 在 NIST17 质谱库进行检索比对, 选取相似度 80% 及以上的挥发性物质进行定性<sup>[7]</sup>, 以癸酸乙酯为内标, 参考周佳等<sup>[9]</sup>方法使用内标法计算各挥发性物质的相对含量, 计算公式如下:

$$R_i = \frac{P_i \times M_{is}}{P_{is} \times M} \quad (1)$$

式中:

$R_i$ —各挥发性物质相对含量,  $\mu$ g/kg;

$P_i$ —各物质峰面积;

$M_{is}$ —内标含量,  $\mu$ L;

$P_{is}$ —内标峰面积;

$M$ —茶样质量, g。

#### 1.3.4 相对香气活度值 (ROAV) 的计算

参考黄维等<sup>[10]</sup>的方法, 采用计算 ROAV 评价各挥发性物质对茶叶香气品质的贡献度, 计算公式如下所示:

$$ROAV = \frac{C}{T} \quad (2)$$

式中:

ROAV—挥发性物质相对香气活度值;

$C$ —挥发性物质的相对含量,  $\mu$ g/kg;

$T$ —挥发性物质在水中的阈值,  $\mu$ g/kg。

### 1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2016 对数据进行统计整理; 采用 SPSS 20 进行单因素方差分析; 主成分分析 (PCA)、聚类分析 (HCA) 以及正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA) 采用 SIMCA-P 14.1 软件进行; 绘图使用 Graphpad Prism 9.0 软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 红茶加工过程中挥发性物质轮廓

利用 GC-MS 检测汝城白毛茶红茶加工过程中的挥发性物质, 根据质谱库检索比对相似度 80% 及以上的原则共检测出 129 种挥发性物质, 其中 XY、WD、RN、FJ、GC 分别检测出 66、80、94、90 和 75 种挥发性物质 (表 1)。所检测到的 129 种挥发性物质可分为醇、醛、酯、酮、烷烃、烯烃以及其它七大类, 其中醇类占比 23.26% (30 种)、醛类占比 7.75% (10 种)、酯类占比 27.13% (35 种)、酮类占比 3.88% (5 种)、烷烃类占比 23.26% (30 种)、烯烃类占比 7.75% (10 种) 以及其它类 (9 种) 占比 6.98% (图 1a)。这表明在汝城白毛茶红茶加工过程中主要的挥发性物质为醇类、酯类以及烷烃类物质, 这与以往的研究结果类似<sup>[5]</sup>。

### 2.2 红茶加工过程中挥发性物质的动态变化

#### 2.2.1 醇类物质的动态变化

醇类物质可划分为 3 类, 分别为脂肪族醇、萜烯醇以及芳香族醇, 通常情况下其多呈现花果香的特征<sup>[11]</sup>。由图 1b 可知, 醇类物质占比由 XY (27.27%) 阶段到 WD (25%) 阶段略微下降, 然后从 WD 阶段直到 FJ (27.78%) 阶段呈略微上升趋势, FJ 阶段后到 GC (24%) 又呈下降趋势。由图 1c 所示, 醇类物质的相对含量与 XY (193.23  $\mu$ g/kg) 阶段相比, 在 WD 阶段显著上升至 282.82  $\mu$ g/kg, 然后在 WD、RN (258.39  $\mu$ g/kg)、FJ (275.98  $\mu$ g/kg) 三个阶段其相对含量变化浮动较小, 而在最后 GC 中其

相对含量显著下降至 97.94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其原因可能是醇类物质具有不稳定的羟基，在加工过程中容易分解消散或形成其它物质，另一个原因也可能是由于干燥过程中的高温促使低沸点物质的挥发<sup>[12]</sup>。例如，顺式-3-己烯醇具有强烈的青草气，在茶鲜叶萎凋的过程中会发生异构化反应，从而产生具有清香气味的反式-3-己烯-1-醇<sup>[13]</sup>，由表 1 也可看出顺式-3-己烯醇只在 XY 阶段检测出来，说明其萎凋时发生异构化反应生成了反式-3-己烯-1-醇，而反式-3-己烯-1-醇在最后干茶中消失则可能由于干燥的高温而挥发散失。除此之外，大部分醇类的相对含量都在最后的 GC 中呈现显著下降的现象，该结果与杨娟等<sup>[11]</sup>的研究结果不同，可能是由于产地、品种与工艺的差别而导致的。在整个加工过程中，相对含量较高的醇类挥发性物质主要包括芳樟醇及其氧化物（1.16~154.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、2-庚醇（6.00~10.91  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、苯甲醇（1.14~5.36  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇（8.58~10.79  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、苯乙醇（3.45~10.66  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇（3.82~9.73  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、香叶醇（6.48~28.41  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）以及反式-橙花叔醇（2.84~11.81  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）等。芳樟醇在加工过程中的相对含量最高，WD（154.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段其相对含量升至最高，此后略有下降，在 GC 中降至 32.22  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，且芳樟醇及其氧化物的特征香气一般为花香与果香，能极大的促进汝城白毛茶红茶花果香品质的形成。香叶醇具有玫瑰花的香气，被认为是祁门红茶的特征香气物质，其相对含量在 FJ（28.41  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段达到最高，在 GC 中降至 9.99  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。苯乙醇也具有类似玫瑰的香气，其相对含量也在 FJ（10.66  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段达到最高，在 GC 中降至 5.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。值得注意的是，宫连瑾等<sup>[14]</sup>、杨娟等<sup>[11]</sup>以及 Leffingwell 等<sup>[15]</sup>都提出苯乙醇阈值很高（750~1 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ ），使得其对于茶叶香气品质的影响不明，但根据里奥·范海默特记载<sup>[16]</sup>，苯乙醇最低的觉察阈值为 0.015  $\mu\text{g}/\text{L}$ ，阈值极低，因此苯乙醇对于茶叶香气品质的影响仍需进一步研究。同一挥发性物质具有不同的阈值可能是因为实验人员个体之间的生理和心理差异，此外，测定阈值时的实验条件环境也可能会对挥发性物质的阈值高低产生影响。

### 2.2.2 醛、酯类物质的动态变化

醛类物质主要包括萜烯醛、芳香族醛以及脂肪族醛；而酯类物质则分为萜烯酯类与芳香族酯类<sup>[13]</sup>。由图 1b 可知，醛类物质占比总体上呈波动上升的变

化趋势，由 XY（3.03%）到 WD（8.75%）占比上升，RN 阶段下降至 4.26%，此后逐步上升，在 GC 中升至 9.33%。由图 1c 所示，醛类物质总的相对含量变化呈不规则的波动变化趋势，XY（2.45  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、WD（12.93  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、RN（9.39  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）三个阶段，其相对含量先上升后下降，此后在 FJ 阶段相对含量达到最高的 19.92  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，在最后的 GC（11.17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）中又有下降。根据表 1 可知，整个加工过程中相对含量较高的醛类物质主要包括苯甲醛（1.90  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~6.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、2-苯基乙醛（4.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）等。苯甲醛具有木质与苦杏仁味，其相对含量呈不规则的波动变化趋势，在 FJ（6.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段升至最高，在 GC 中下降至 3.46  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。2-苯基乙醛表现出花香与甜香的特征，对汝城白毛茶红茶的花香与甜香品质的形成具有一定的贡献，其相对含量在 FJ（10.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段升至最高，GC 中降至 5.19  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。此外，在本研究中还检测出了  $\beta$ -环柠檬醛，该结果与缪有成等<sup>[17]</sup>研究发现  $\beta$ -环柠檬醛为汝城白毛茶红茶摇青工序特有挥发性物质的结果不同，造成该结果差异的原因可能是样品提取与检测方法的不同<sup>[17]</sup>。

据图 1b 所示，酯类物质的占比在 WD 阶段升至最高的 32.50%，此后在 RN（27.66%）和 FJ（26.67%）阶段呈略微下降趋势，最后在 GC 中又上升至 30.67%。酯类物质总的相对含量在整个加工过程中仅次于醇类物质<sup>[14]</sup>，但本研究相对含量变化趋势与其结果相比却有差异，可能是由于原料品种不同所致。本研究中酯类物质相对含量的变化趋势为先上升后下降（图 1c），从 XY（50.89  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段至 RN（109.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段相对含量呈逐步上升趋势，而从 RN 至 GC（38.17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）又呈逐步下降趋势。据表 1 可知，在整个加工过程中相对含量较高的酯类物质主要有 (E)-3-己烯-1-乙酸酯（7.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、水杨酸甲酯（13.87~53.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、香叶酸甲酯（1.19~7.81  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、己酸叶醇酯（1.36~6.94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）和茉莉内酯（2.46~6.87  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）等。(E)-3-己烯-1-乙酸酯具有果香、青草香，但其只在 XY 阶段检测出来。水杨酸甲酯通常具有冬青油气味，能给汝城白毛茶红茶提供一定的清香气，其相对含量在 FJ（53.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）阶段达到最高，在 GC 中降至 13.87  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。香叶酸甲酯、己酸叶醇酯以及茉莉内酯都具有花香、果香的气味特征，对形成汝城白毛茶红茶的花果香气特征具有积极作用。香叶酸甲酯

与己酸叶醇酯的相对含量都在WD阶段升至最高,分别为7.81 μg/kg和6.94 μg/kg,最后在GC中分别降至3.46 μg/kg和1.36 μg/kg。茉莉内酯的相对含量则在RN(6.87 μg/kg)阶段升至最高,在GC中降至2.46 μg/kg。

### 2.2.3 酮类物质的动态变化

酮类物质通常表现为花果香与甜香,其占比呈先上升后略微下降的趋势,由XY阶段占比3.03%逐步上升至FJ阶段占比5.56%,此后略微下降至5.33%(图1b)。由图1c所示,酮类物质总的相对含量在XY(1.92 μg/kg)阶段后上升,此后在WD(3.59 μg/kg)、RN(4.19 μg/kg)阶段变化较为平稳,于FJ(8.19 μg/kg)阶段升至最高,在最后的GC中显著下降至2.70 μg/kg。由表1可知,在加工过程中,主要的酮类物质有香叶基丙酮、β-紫罗兰酮等。香叶基丙酮具有花香,主要由类胡萝卜素与脂肪酸类香气前体于加工过程中降解产生<sup>[18]</sup>,其相对含量在FJ(1.55 μg/kg)阶段达到最高,在GC中降至0.71 μg/kg。β-紫罗兰酮也表现出花香的特征,主要由类胡萝卜素氧化降解生成<sup>[19]</sup>,其相对含量从XY阶段开始逐步上升,于FJ(4.09 μg/kg)阶段升至最高,从XY到FJ阶段的变化趋势与宫连瑾等<sup>[14]</sup>的研究结果相似,在GC(1.51 μg/kg)中又有下降。

### 2.2.4 烷烃、烯烃及其它挥发性物质的动态变化

在整个加工过程中共检测到30种烷烃、10种烯烃以及9种其它类挥发性物质。由图1b可知,烷烃类物质占比由XY阶段的30.30%,大幅下降至WD阶段的17.50%,此后又有上升,在RN(25.53%)和FJ(23.33%)阶段占比保持较为稳定的趋势,于GC中下降至16%;烯烃类物质在XY阶段占比7.58%,此后略有下降,但在WD(6.25%)和RN(6.38%)阶段保持平稳,FJ阶段大幅下降至3.33%,又于GC(9.33%)中大幅上升;其它类挥发性物质占比从XY(4.55%)阶段后上升,在WD(6.25%)、RN(6.38%)和FJ(6.67%)三个阶段的占比处于较为稳定的趋势,但有略微上升,于GC中降至5.33%。由表1可知,烯烃类物质中相对含量较高的有反式石竹烯和α-法呢烯。反式石竹烯具有淡淡的类似丁香的气味,其相对含量在WD阶段达到最高的1.76 μg/kg,最后在GC中降至1.07 μg/kg。α-法呢烯具有花果香,对汝城白毛茶红茶花果香品质

的增强具有一定的作用,其相对含量在加工过程中呈波动变化趋势,在WD(9.60 μg/kg)阶段显著上升,RN阶段略微上升至10.45 μg/kg,FJ(7.37 μg/kg)阶段又显著下降,最后在GC中又上升至8.45 μg/kg。此外,烷烃类物质通常没有明显的香气特征,对茶叶的香气品质主要起间接作用。其它类物质,例如具有芳香气味的苯乙腈等,也对茶叶香气品质的形成具有一定的贡献。烷烃类与烯烃类挥发性物质都属于碳氢化合物,在本研究中共检测出40种碳氢化合物,在总的挥发性物质中占比31%,说明碳氢化合物是汝城白毛茶红茶主要的挥发性物质种类之一<sup>[5]</sup>。

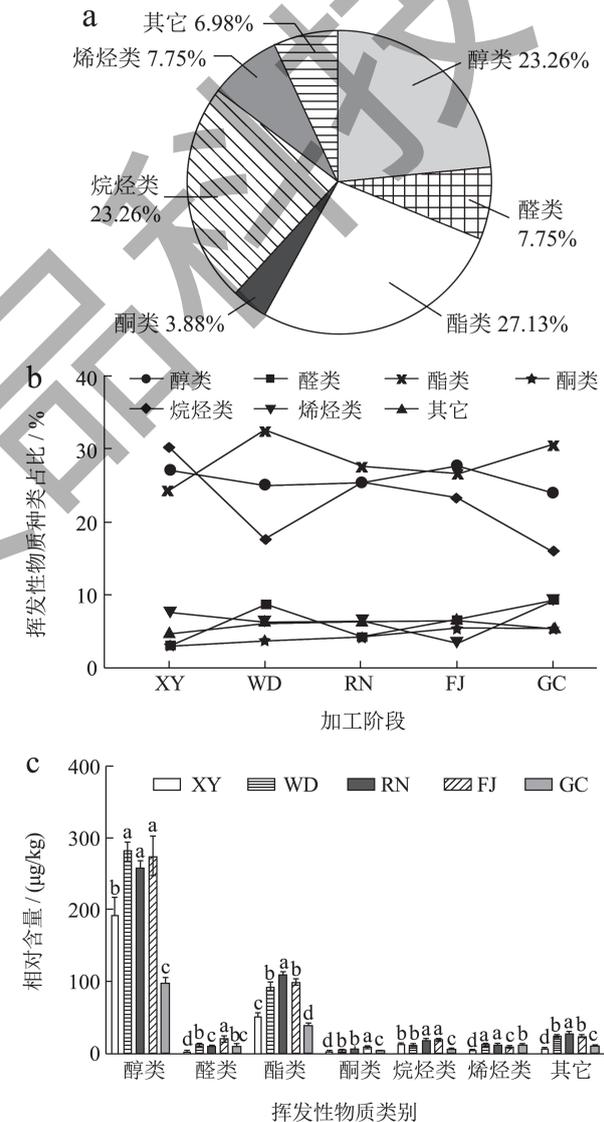


图1 红茶加工过程中挥发性物质占比、变化趋势及相对含量  
Fig.1 The proportion, trend and relative content of volatile components in black tea processing

注:(a)为总的挥发性物质种类占比;(b)为挥发性物质种类占比变化趋势;(c)为挥发性物质相对含量变化。

表 1 红茶加工过程中的挥发性物质  
Table 1 Volatile components in black tea processing

挥发性物质	CAS 号	保留时间/min	相似度	分子式	相对含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
					XY	WD	RN	FJ	GC
顺式-3-己烯醇	928-96-1	9.22	93	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	$7.88 \pm 0.22^a$	—	—	—	—
2-庚醇	543-49-7	11.12	96	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	$6.00 \pm 0.47^c$	$10.91 \pm 1.12^a$	$8.69 \pm 0.91^b$	$8.85 \pm 1.28^b$	—
苯甲醇	100-51-6	17.70	89	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	$1.14 \pm 0.12^d$	$3.35 \pm 0.15^b$	$3.42 \pm 0.05^b$	$5.36 \pm 0.55^a$	$2.28 \pm 0.43^c$
(E)-芳樟醇氧化物 呋喃型	34995-77-2	19.61	97	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$15.96 \pm 3.05^b$	$17.57 \pm 1.19^b$	$19.59 \pm 0.34^b$	$23.68 \pm 2.87^a$	$10.07 \pm 0.54^c$
(Z)-芳樟醇氧化物 呋喃型	5989-33-3	20.43	97	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$9.51 \pm 1.05^b$	$10.83 \pm 0.56^{ab}$	$10.56 \pm 0.45^{ab}$	$11.94 \pm 1.60^a$	$4.78 \pm 0.16^c$
芳樟醇	78-70-6	21.20	97	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	$119.00 \pm 16.45^b$	$154.80 \pm 6.69^a$	$118.39 \pm 4.92^b$	$109.44 \pm 14.37^b$	$32.22 \pm 0.99^c$
3,7-二甲基-1,5,7- 辛三烯-3-醇	29957-43-5	21.30	92	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	$8.58 \pm 0.981^d$	$13.78 \pm 0.66^b$	$11.94 \pm 0.95^c$	$15.39 \pm 1.03^a$	$10.79 \pm 0.67^c$
苯乙醇	60-12-8	21.76	96	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	$3.45 \pm 0.73^c$	$10.50 \pm 0.45^a$	$9.58 \pm 0.53^a$	$10.66 \pm 1.08^a$	$5.15 \pm 0.54^b$
(E)-吡喃型芳樟醇 氧化物	39028-58-5	24.68	94	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$3.66 \pm 0.42^d$	$8.75 \pm 0.29^b$	$6.93 \pm 0.51^c$	$11.13 \pm 1.67^a$	$5.36 \pm 0.73^c$
芳樟醇氧化物 (顺式吡喃型)	14049-11-7	24.88	92	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$1.16 \pm 0.16^c$	$4.49 \pm 0.18^b$	$3.95 \pm 0.22^b$	$7.38 \pm 1.20^a$	$3.66 \pm 0.56^b$
2,6-二甲基-3,7- 二烯-2,6-二醇	13741-21-4	25.56	90	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$5.58 \pm 0.91^b$	$9.17 \pm 0.74^a$	$9.21 \pm 0.41^a$	$9.73 \pm 0.96^a$	$3.82 \pm 0.93^c$
alpha-松油醇	98-55-5	25.97	88	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	$0.21 \pm 0.08^{bc}$	$0.33 \pm 0.04^a$	$0.32 \pm 0.06^{ab}$	$0.23 \pm 0.06^{abc}$	$0.14 \pm 0.06^c$
香叶醇	106-24-1	28.50	97	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	$6.48 \pm 0.94^d$	$11.81 \pm 0.51^c$	$22.85 \pm 1.28^b$	$28.41 \pm 2.04^a$	$9.99 \pm 0.86^c$
月桂醇	112-53-8	39.58	82	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	$0.41 \pm 0.12^{bc}$	$0.47 \pm 0.01^{bc}$	$0.59 \pm 0.06^{ab}$	$0.72 \pm 0.14^a$	$0.36 \pm 0.06^c$
反式-橙花叔醇	40716-66-3	42.11	97	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	$2.84 \pm 0.35^c$	$5.89 \pm 1.32^b$	$11.81 \pm 0.79^a$	$11.56 \pm 1.81^a$	$4.71 \pm 0.31^{bc}$
$\alpha$ -杜松醇	481-34-5	44.24	85	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	$0.49 \pm 0.04^{ab}$	$0.73 \pm 0.30^{ab}$	$1.00 \pm 0.11^a$	$0.83 \pm 0.46^{ab}$	$0.45 \pm 0.19^b$
橙花醇	106-25-2	27.28	91	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	$0.54 \pm 0.05^d$	$0.95 \pm 0.01^c$	$1.32 \pm 0.21^b$	$1.76 \pm 0.21^a$	$0.52 \pm 0.05^d$
反式-3,7-二甲基 -1,5-辛二烯-3,7- 二醇	51276-34-7	28.31	82	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$0.33 \pm 0.04^b$	—	—	$0.42 \pm 0.06^a$	—
反式-3-己烯-1-醇	928-97-2	9.14	92	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	—	$12.92 \pm 3.30^a$	$10.53 \pm 0.76^a$	$11.48 \pm 2.40^a$	—
2-乙基-2-甲基 -1,3-丙二醇	77-84-9	10.61	83	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	—	$4.41 \pm 0.45^a$	$3.13 \pm 0.63^b$	$3.29 \pm 0.34^b$	—
(E)-3-壬基-1-醇	10339-61-4	23.75	85	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	—	$0.68 \pm 0.09^a$	$0.72 \pm 0.15^a$	$0.78 \pm 0.11^a$	—
顺式-异松油烯 -2,8-醇	3886-78-0	30.33	86	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	—	$0.45 \pm 0.08^b$	$0.67 \pm 0.10^a$	—	—
7-甲基-3-亚甲基 -6-辛烯-1-醇	13066-51-8	26.91	92	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	$0.41 \pm 0.15^b$	$0.54 \pm 0.05^a$	—
8-羟基芳樟醇	64142-78-5	32.86	89	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	—	—	$0.80 \pm 0.33^a$	$0.86 \pm 0.18^a$	—
4,8-二甲基-1,7- 二烯-4-醇	17920-92-2	34.57	81	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	—	—	$1.55 \pm 0.17^a$	—	—
十四醇	112-72-1	42.81	87	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$	—	—	$0.45 \pm 0.03^a$	$0.44 \pm 0.16^a$	—
十三醇	112-70-9	35.57	87	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$	—	—	—	$0.66 \pm 0.11^a$	—
植物醇	150-86-7	51.92	81	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	—	—	—	$0.45 \pm 0.27^b$	$0.95 \pm 0.10^a$
5-甲基-2-己醇	627-59-8	11.10	88	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	—	—	—	—	$2.45 \pm 1.09^a$
叶绿醇	102608-53-7	47.61	89	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	—	—	—	—	$0.26 \pm 0.06^a$

续表1

挥发性物质	CAS号	保留时间/min	相似度	分子式	相对含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
					XY	WD	RN	FJ	GC
苯甲醛	100-52-7	14.14	90	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	$1.90 \pm 0.21^c$	$5.20 \pm 0.53^a$	$4.04 \pm 0.25^b$	$6.01 \pm 0.99^a$	$3.46 \pm 0.06^b$
反式-2-癸烯醛	3913-81-3	29.10	93	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	$0.55 \pm 0.11^{ab}$	$0.56 \pm 0.13^{ab}$	$0.63 \pm 0.06^{ab}$	$0.67 \pm 0.10^a$	$0.43 \pm 0.09^c$
2-苯基乙醛	122-78-1	18.25	86	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	—	$4.08 \pm 0.21^b$	$4.32 \pm 0.24^b$	$10.75 \pm 2.11^a$	$5.19 \pm 0.48^b$
反-2-壬醛	18829-56-6	24.10	86	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	—	$0.63 \pm 0.12^a$	—	$0.51 \pm 0.20^a$	$0.69 \pm 0.15^a$
$\beta$ -环柠檬醛	432-25-7	27.12	89	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	—	$0.89 \pm 0.06^a$	$0.41 \pm 0.13^b$	$0.81 \pm 0.06^a$	$0.40 \pm 0.09^b$
(Z)-7-十六碳烯醛	56797-40-1	31.23	83	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$	—	$0.81 \pm 0.18^a$	—	—	—
反-2-十二烯醛	20407-84-5	35.57	81	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	—	$0.75 \pm 0.04^a$	—	—	—
(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	141-27-5	29.36	86	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	—	—	—	$1.17 \pm 0.10^a$	—
癸醛	112-31-2	26.37	95	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	—	—	—	—	$0.60 \pm 0.18^a$
十一醛	112-44-7	31.21	88	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	—	—	—	—	$0.40 \pm 0.09^a$
(E)-3-己烯-1-乙酸酯	3681-82-1	16.09	97	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	$7.64 \pm 0.57^a$	—	—	—	—
反式-3-己烯丁酸酯	53398-84-8	25.31	97	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$3.75 \pm 0.40^a$	$2.71 \pm 0.27^b$	$1.81 \pm 0.25^c$	$1.46 \pm 0.48^c$	—
水杨酸甲酯	119-36-8	25.83	97	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	$21.93 \pm 2.63^c$	$34.04 \pm 0.54^b$	$52.59 \pm 1.52^a$	$53.05 \pm 5.85^a$	$13.87 \pm 0.74^d$
顺式-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	53398-85-9	27.52	90	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$5.06 \pm 0.58^b$	$6.30 \pm 0.13^a$	$3.79 \pm 0.11^c$	$2.80 \pm 0.53^d$	$1.14 \pm 0.05^e$
香叶酸甲酯	1189-09-9	31.81	96	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$1.19 \pm 0.11^c$	$7.81 \pm 0.09^a$	$4.88 \pm 0.29^c$	$6.47 \pm 0.84^b$	$3.46 \pm 0.38^d$
己酸叶醇酯	31501-11-8	34.82	95	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	$2.95 \pm 0.40^d$	$6.94 \pm 0.07^a$	$6.12 \pm 0.18^b$	$4.16 \pm 0.46^c$	$1.36 \pm 0.06^e$
三氯乙酸十六酯	74339-54-1	40.19	90	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{O}_2$	$0.74 \pm 0.27^a$	—	—	—	—
磷酸三丁酯	126-73-8	40.69	89	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	$1.60 \pm 0.50^a$	$1.68 \pm 0.13^a$	$1.94 \pm 0.31^a$	$2.01 \pm 0.22^a$	$2.17 \pm 0.30^a$
十四酸乙酯	124-06-1	46.25	87	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$0.22 \pm 0.01^{ab}$	$0.28 \pm 0.05^a$	—	$0.25 \pm 0.01^{ab}$	$0.21 \pm 0.05^b$
邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	47.36	97	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	$1.15 \pm 0.15^{ab}$	$1.44 \pm 0.74^a$	$1.07 \pm 0.11^{ab}$	$1.07 \pm 0.35^{ab}$	$0.65 \pm 0.08^b$
邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	48.97	90	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	$0.22 \pm 0.05^b$	$0.21 \pm 0.01^b$	$0.51 \pm 0.10^a$	$0.33 \pm 0.12^b$	$0.32 \pm 0.02^b$
棕榈酸乙酯	628-97-7	49.54	95	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$2.14 \pm 0.25^a$	$3.12 \pm 1.59^a$	$2.47 \pm 0.23^a$	$2.65 \pm 1.08^a$	$2.43 \pm 0.39^a$
亚油酸乙酯	544-35-4	52.81	94	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$0.53 \pm 0.12^a$	$0.54 \pm 0.26^a$	$0.37 \pm 0.04^a$	$0.60 \pm 0.27^a$	$0.70 \pm 0.13^a$
亚麻酸乙酯	1191-41-9	52.92	92	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$	$0.61 \pm 0.21^a$	$0.70 \pm 0.31^a$	$0.45 \pm 0.04^a$	$0.69 \pm 0.21^a$	$0.59 \pm 0.19^a$
异戊酸反-2-己烯基酯	68698-59-9	27.80	85	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$0.83 \pm 0.04^c$	$4.88 \pm 0.45^a$	—	$2.13 \pm 0.34^b$	—
乙酸癸酯	112-17-4	42.81	81	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$0.32 \pm 0.00^a$	—	—	—	—
$\gamma$ -壬内酯	104-61-0	33.78	91	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	$0.36 \pm 0.01^a$	—	—	—
己酸反-2-己烯酯	53398-86-0	35.30	94	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	—	$3.50 \pm 0.27^a$	$2.90 \pm 0.20^b$	$1.97 \pm 0.15^c$	$0.69 \pm 0.05^d$
顺-3-己烯酸顺-3-己烯酯	61444-38-0	37.89	82	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	—	$0.52 \pm 0.08^a$	—	—	—
茉莉内酯	25524-95-2	40.16	96	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	$4.34 \pm 0.88^b$	$6.87 \pm 0.56^a$	$5.08 \pm 0.29^b$	$2.46 \pm 0.13^c$
苯甲酸顺-3-己烯酯	25152-85-6	42.41	95	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	$4.31 \pm 0.75^b$	$5.27 \pm 0.21^a$	$4.24 \pm 0.61^b$	$1.75 \pm 0.28^c$
苯甲酸己酯	6789-88-4	42.58	96	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	—	$1.37 \pm 0.31^a$	$1.64 \pm 0.14^a$	$1.45 \pm 0.14^a$	$0.63 \pm 0.15^b$
苯甲酸反-2-己烯酯	76841-70-8	42.75	95	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	$1.30 \pm 0.54^a$	$1.25 \pm 0.07^a$	$1.11 \pm 0.19^a$	$0.31 \pm 0.02^b$
茉莉酸甲酯	1211-29-6	43.88	93	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$	—	$2.38 \pm 0.45^{ab}$	$2.87 \pm 0.29^a$	$2.15 \pm 0.49^b$	$1.21 \pm 0.12^c$
柳酸叶醇酯	65405-77-8	44.41	93	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$	—	$0.26 \pm 0.04^a$	$0.24 \pm 0.03^a$	$0.27 \pm 0.03^a$	—

续表1

挥发性物质	CAS号	保留时间/min	相似度	分子式	相对含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
					XY	WD	RN	FJ	GC	
酯类	[(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,Z)]-3-氧-2-(2-戊烯基)环戊乙酸甲酯	42536-97-0	44.47	82	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	—	1.10 $\pm$ 0.31 <sup>b</sup>	1.36 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	—	—
	棕榈酸甲酯	112-39-0	48.34	95	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	—	1.34 $\pm$ 0.54 <sup>bc</sup>	2.41 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	1.91 $\pm$ 0.56 <sup>ab</sup>	1.12 $\pm$ 0.17 <sup>c</sup>
	亚油酸甲酯	112-63-0	51.62	95	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	—	0.51 $\pm$ 0.17 <sup>b</sup>	1.01 $\pm$ 0.09 <sup>a</sup>	0.33 $\pm$ 0.08 <sup>c</sup>	0.26 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>
	8,11,14-二十二碳三烯酸甲酯	56847-02-0	51.73	88	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	—	0.54 $\pm$ 0.19 <sup>a</sup>	—	0.36 $\pm$ 0.11 <sup>ab</sup>	0.28 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>
	异戊酸己酯	10032-15-2	27.80	87	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	—	—	2.73 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>	—	1.35 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup>
	己酸己酯	6378-65-0	35.12	92	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	—	—	3.76 $\pm$ 0.30 <sup>a</sup>	2.73 $\pm$ 0.33 <sup>b</sup>	0.99 $\pm$ 0.13 <sup>c</sup>
	亚麻酸甲酯	301-00-8	51.73	89	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	—	—	0.81 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>	—	—
	丙位辛内酯	104-50-7	33.76	84	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	—	—	0.28 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	—	—
	丁酸苯乙酯	103-52-6	38.25	88	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	—	—	0.29 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	—	—
	山萘酸乙酯	5908-87-2	42.80	81	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	—	0.14 $\pm$ 0.12 <sup>a</sup>
	香叶基丙酮	689-67-8	38.54	93	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	1.12 $\pm$ 0.04 <sup>b</sup>	1.52 $\pm$ 0.18 <sup>a</sup>	1.47 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>	1.55 $\pm$ 0.16 <sup>a</sup>	0.71 $\pm$ 0.03 <sup>c</sup>
	$\beta$ -紫罗兰酮	79-77-6	39.79	97	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.80 $\pm$ 0.10 <sup>c</sup>	1.62 $\pm$ 0.40 <sup>b</sup>	1.92 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>	4.09 $\pm$ 0.27 <sup>a</sup>	1.51 $\pm$ 0.14 <sup>b</sup>
	酮类	$\beta$ -紫罗兰酮环氧化物	23267-57-4	39.90	84	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	—	0.45 $\pm$ 0.06 <sup>b</sup>	0.46 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.66 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>
植酮		502-69-2	47.02	93	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	—	—	0.34 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	0.32 $\pm$ 0.17 <sup>ab</sup>	0.18 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>
烷烃类	$\alpha$ -紫罗兰酮	127-41-3	37.42	92	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	—	—	—	1.57 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	—
	正十二烷	112-40-3	26.06	84	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.71 $\pm$ 0.06 <sup>b</sup>	0.59 $\pm$ 0.16 <sup>b</sup>	0.65 $\pm$ 0.12 <sup>b</sup>	1.05 $\pm$ 0.21 <sup>a</sup>	0.59 $\pm$ 0.13 <sup>b</sup>
	2-甲基四癸烷	1560-95-8	34.31	93	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0.98 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	0.80 $\pm$ 0.12 <sup>ab</sup>	0.97 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	1.06 $\pm$ 0.16 <sup>a</sup>	0.65 $\pm$ 0.11 <sup>b</sup>
	正十四烷	629-59-4	36.04	95	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	2.58 $\pm$ 0.16 <sup>a</sup>	2.03 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>	2.70 $\pm$ 0.40 <sup>a</sup>	2.75 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>	1.48 $\pm$ 0.19 <sup>c</sup>
	十五烷	629-62-9	40.44	92	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0.46 $\pm$ 0.08 <sup>b</sup>	1.15 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>	0.71 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	0.48 $\pm$ 0.13 <sup>b</sup>	—
	3-甲基十五烷	2882-96-4	41.40	95	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.70 $\pm$ 0.30 <sup>b</sup>	0.79 $\pm$ 0.18 <sup>b</sup>	1.25 $\pm$ 0.18 <sup>a</sup>	1.47 $\pm$ 0.20 <sup>a</sup>	0.42 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>
	5-甲基十五烷	25117-33-3	41.84	90	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.53 $\pm$ 0.14 <sup>ab</sup>	—	0.71 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>	0.71 $\pm$ 0.21 <sup>a</sup>	0.34 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>
	壬基环己烷	2883-02-5	41.95	88	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0.55 $\pm$ 0.14 <sup>a</sup>	—	0.57 $\pm$ 0.17 <sup>a</sup>	0.73 $\pm$ 0.12 <sup>a</sup>	0.20 $\pm$ 0.10 <sup>b</sup>
	正十六烷	544-76-3	42.97	97	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1.32 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	1.21 $\pm$ 0.28 <sup>b</sup>	1.37 $\pm$ 1.01 <sup>b</sup>	2.36 $\pm$ 0.43 <sup>a</sup>	0.62 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>
	癸基环戊烷	1795-21-7	44.13	88	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0.18 $\pm$ 0.10 <sup>b</sup>	0.42 $\pm$ 0.04 <sup>a</sup>	0.27 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>	0.40 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	0.18 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>
	姥鲛烷	1921-70-6	44.89	89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.48 $\pm$ 0.04 <sup>a</sup>	0.31 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	0.31 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>	0.50 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	—
	2,6,11-三甲基十二烷	31295-56-4	45.26	88	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0.20 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	—	—	—	0.34 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>
	二十烷	112-95-8	45.51	90	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.21 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>	0.30 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	0.30 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	0.30 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	—
	正十八烷	593-45-3	46.38	95	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.59 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	—	0.68 $\pm$ 0.08 <sup>ab</sup>	0.75 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	—
	植烷	638-36-8	46.47	92	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.41 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>	—	0.39 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	0.35 $\pm$ 0.09 <sup>a</sup>	—
	壬基环戊烷	2882-98-6	44.13	83	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0.36 $\pm$ 0.04 <sup>ab</sup>	0.27 $\pm$ 0.08 <sup>bc</sup>	0.59 $\pm$ 0.04 <sup>a</sup>	0.41 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>	0.19 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup>
	8-己十五烷	13475-75-7	41.20	88	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.17 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	—	0.24 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.34 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>	—
	4-乙基-十四烷	55045-14-2	41.66	88	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.12 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>	—	—	—	—
	3-亚甲基十三烷	19780-34-8	42.65	81	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0.29 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	—	0.40 $\pm$ 0.27 <sup>a</sup>	0.40 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>	—
5-丙基十三烷	55045-11-9	43.88	87	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.57 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>	—	—	—	—	
二十一烷	629-94-7	47.93	87	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.36 $\pm$ 0.20 <sup>ab</sup>	0.47 $\pm$ 0.06 <sup>ab</sup>	0.26 $\pm$ 0.08 <sup>b</sup>	0.48 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	0.34 $\pm$ 0.09 <sup>ab</sup>	
B-硝基苯乙烷	6125-24-2	30.92	95	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	—	2.40 $\pm$ 0.45 <sup>a</sup>	2.43 $\pm$ 0.28 <sup>a</sup>	1.64 $\pm$ 0.16 <sup>b</sup>	—	
2,6,10-三甲基十二烷	3891-98-3	38.68	89	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	—	0.35 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>	0.36 $\pm$ 0.18 <sup>a</sup>	0.50 $\pm$ 0.18 <sup>a</sup>	—	
正十九烷	629-92-5	47.93	90	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	—	0.24 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	—	—	—	

续表1

挥发性物质	CAS号	保留时间/min	相似度	分子式	相对含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
					XY	WD	RN	FJ	GC	
环十二烷	294-62-2	35.57	85	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	—	—	$0.78 \pm 0.05^a$	—	—	
11-甲基二十三烷	27538-41-6	41.41	80	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	—	—	$0.71 \pm 0.14^a$	—	—	
烷 烯 类	3,5,24-三甲基四十烷	55162-61-3	44.83	87	$\text{C}_{43}\text{H}_{88}$	—	—	$1.30 \pm 0.17^a$	—	—
	2-甲基十七烷	1560-89-0	44.34	83	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	—	—	$0.13 \pm 0.02^a$	—	—
	2-甲基二十八烷	1560-98-1	47.94	88	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	—	—	$0.22 \pm 0.04^a$	—	—
	四十四烷	7098-22-8	44.83	87	$\text{C}_{44}\text{H}_{90}$	—	—	—	$1.41 \pm 0.32^a$	—
	2,6,10-三甲基十三烷	3891-99-4	45.26	88	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	—	—	—	$0.28 \pm 0.04^b$	$0.70 \pm 0.09^a$
$\beta$ -罗勒烯	13877-91-3	18.28	88	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$1.80 \pm 0.32^b$	—	—	—	—	
反式石竹烯	87-44-5	37.47	95	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	$0.49 \pm 0.05^c$	$1.76 \pm 0.31^a$	$1.44 \pm 0.21^a$	—	$1.07 \pm 0.13^b$	
$\alpha$ -法呢烯	502-61-4	40.56	95	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	$1.56 \pm 0.22^d$	$9.60 \pm 1.07^{ab}$	$10.45 \pm 0.24^a$	$7.37 \pm 0.41^c$	$8.45 \pm 0.87^{bc}$	
(3E,7E)-4,8,12-三甲基十三-1,3,7,11-四烯	62235-06-7	42.38	90	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$	$0.78 \pm 0.20^a$	—	—	—	—	
烯 烯 类	$\Delta$ -杜松烯	483-76-1	41.07	89	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	$0.27 \pm 0.02^c$	$0.74 \pm 0.05^a$	$0.53 \pm 0.06^b$	$0.54 \pm 0.09^b$	$0.54 \pm 0.03^b$
	(E)- $\gamma$ -双萜	53585-13-0	43.36	82	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	$0.22 \pm 0.06^b$	—	—	$0.28 \pm 0.03^a$
	(9ci)-1,3-双(1-甲基乙基)-1,3-环戊二烯	123278-27-3	42.87	82	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$	—	$0.20 \pm 0.02^{ba}$	$0.28 \pm 0.04^a$	—	$0.18 \pm 0.06^b$
	新植二烯	504-96-1	46.93	88	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}$	—	—	$0.13 \pm 0.01^c$	$0.33 \pm 0.12^b$	$0.58 \pm 0.05^a$
	反式- $\beta$ -金合欢烯	18794-84-8	38.76	81	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	$0.16 \pm 0.03^a$	—	—
$\alpha$ -二去氢菖蒲烯	21391-99-1	41.72	80	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}$	—	—	—	—	$0.08 \pm 0.01^a$	
橙花醚	1786-08-9	28.82	84	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	$0.65 \pm 0.13^b$	$1.62 \pm 0.25^a$	$1.60 \pm 0.13^a$	$1.75 \pm 0.07^a$	—	
吡嗪	120-72-9	30.66	96	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	$4.12 \pm 0.90^a$	$1.06 \pm 0.34^c$	$2.40 \pm 0.65^b$	—	—	
咖啡因	58-08-2	47.26	97	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	$1.42 \pm 0.20^d$	$2.63 \pm 0.72^{cd}$	$6.26 \pm 0.37^a$	$5.52 \pm 1.72^{ab}$	$3.90 \pm 0.60^{bc}$	
反-2-己烯酸	13419-69-7	17.33	93	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	$1.26 \pm 0.74^a$	—	$1.53 \pm 0.65^a$	—	
其 它	苯乙腈	140-29-4	23.05	97	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	—	$17.61 \pm 0.19^a$	$12.92 \pm 0.38^b$	$9.26 \pm 1.51^c$	$2.62 \pm 0.28^d$
	(Z)-3-癸烯-1-炔	37981-62-7	31.22	84	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}$	—	—	$0.56 \pm 0.04^a$	—	—
	香叶酸	459-80-3	33.36	94	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	$1.19 \pm 0.11^c$	$7.81 \pm 0.09^a$	$4.88 \pm 0.29^c$	$6.47 \pm 0.84^b$	$3.46 \pm 0.38^d$
	3,4,5-三甲基恶唑	10557-82-1	16.84	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	—	—	—	$2.21 \pm 0.39^b$	$3.18 \pm 0.25^a$
	(2Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸	4613-38-1	33.22	91	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	—	—	—	$0.66 \pm 0.25^a$

注: 数据以平均值  $\pm$  标准差表示; 不同小写字母表示显著性差异 ( $P < 0.05$ ); “—” 表示未检出, 下同。

### 2.3 红茶加工过程中关键差异挥发性物质筛选

利用主成分分析 (PCA)、聚类分析 (HCA) 以及正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA) 等多元统计方法揭示汝城白毛茶红茶各加工阶段中挥发性物质的差异。如图 2a 所示, 对检测到的 129 种挥发性物质进行了无监督的 PCA 分析, 前两个主成分对总方差的解释率达到 57.4%,  $Q^2=0.793$ , 说明该 PCA 模型预测能力较好。在 PCA 得分图中 (图 2a), 各工序茶样得到良好的

分离, 尤其是 XY 阶段的样品分布距离其它样品较远, 说明茶鲜叶中的挥发性物质在加工开始后发生显著的变化<sup>[20]</sup>, 此外 WD、RN、FJ 三个阶段的样品分布距离较近, 说明在整个加工过程中三个工序之间挥发性物质较为相似, 发生变化相对较小。由图 2b 聚类分析可知, 五个加工工序被聚类到两大类群下, XY 和 GC 被聚类到类群 I, WD、RN 和 FJ 聚类到类群 II, 该结果与 PCA 一致。

为揭示汝城白毛茶红茶各加工阶段的差异挥发性物质, 使用有监督的 OPLS-DA 方法对连续两个

加工阶段, 即 XY vs WD、WD vs RN、RN vs FJ 以及 FJ vs GC 的挥发性物质进行比较分析。由图 3 可知, 在四对 OPLS-DA 分析中, 各样品达到良好的分离,  $R^2X$ ,  $R^2Y$  以及  $Q^2$  都大于 0.9, 且 200 次置换检验  $Q^2$  与 Y 轴的截距都小于 0, 说明模型可靠, 不存在过拟合现象。

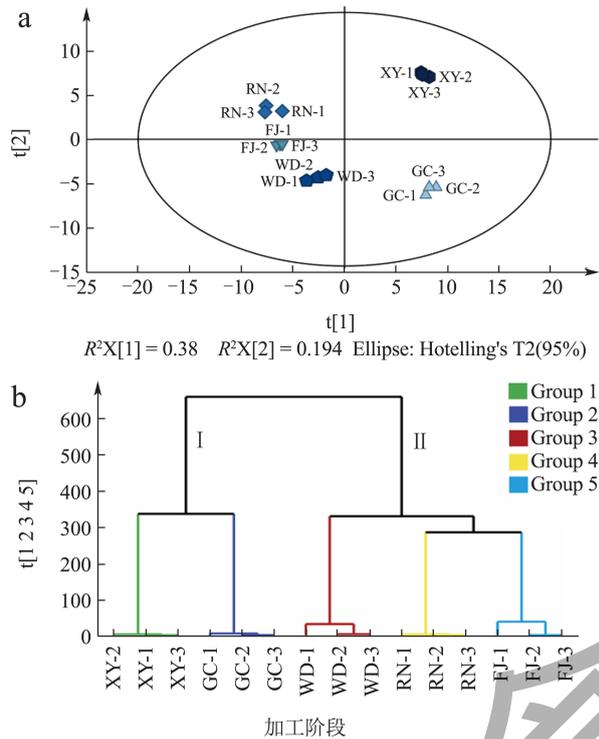


图 2 红茶各加工阶段 PCA 与 HCA 分析

Fig.2 PCA and HCA analysis of black tea processing stages

注: (a) 为主成分 (PCA) 分析; (b) 为聚类 (HCA) 分析。

变量重要性投影 VIP 值代表单个变量对 OPLS-DA 模型的贡献度, 值越大说明贡献度越高, 通常认为  $VIP > 1$  的变量对样品分类起重要作用<sup>[21]</sup>。根据  $VIP > 1$  与  $P < 0.05$  的原则筛选汝城白毛茶红茶各加工阶段的差异挥发性物质, 由表 2 可知, 在所检测到的 129 种挥发性物质中共筛选出 45 种挥发性物质, 包括 16 种醇类、3 种醛类、13 种酯类、2 种酮类、3 种烷烃类、2 种烯烃类以及 6 种其它类物质, 这些物质可作为区分各加工阶段的差异挥发性物质。

在茶叶中并不是所有的挥发性物质都对茶叶香气品质具有贡献, 相对香气活度值 (ROAV) 可用于衡量挥发性物质对茶叶香气品质的贡献度, 若挥发性物质的  $ROAV > 1$  则认为是茶叶的关键香气物质, 若  $0.1 < ROAV < 1$  则认为其对茶叶香气品质起修饰作用, 若  $ROAV < 0.1$  则认为其具有潜在作用<sup>[22]</sup>。通过

网站 VCF (<https://www.vcf-online.nl/VcfHome.cfm>) 与文献资料, 查询 45 种差异挥发性物质的阈值与香气描述, 共有 30 种挥发性物质找到阈值可用于计算 ROAV。如表 3 所示, 在汝城白毛茶红茶加工过程中共有 8 种挥发性物质  $ROAV > 1$ , 分别为芳樟醇 (5.37~25.80)、水杨酸甲酯 (0.40~1.52)、苯乙醇 (229.83~710.41)、香叶醇 (6.48~28.41)、2-苯基乙醛 (1.02~2.69)、B-硝基苯乙烷 (0.82~1.21)、 $\beta$ -紫罗兰酮 (114.13~583.72) 以及  $\alpha$ -紫罗兰酮 (3.91), 这些挥发性物质则为汝城白毛茶红茶加工过程中的关键差异挥发性物质, 对汝城白毛茶红茶香气品质的形成起关键作用。值得注意的是, 最后存在于 GC 中  $ROAV > 1$  的挥发性物质只包括芳樟醇、苯乙醇、香叶醇、2-苯基乙醛以及  $\beta$ -紫罗兰酮这 5 种挥发性物质, 说明这 5 种关键差异挥发性物质最终能为汝城白毛茶红茶的香气品质提供重要的贡献, 是汝城白毛茶红茶的关键呈香物质, Chen 等<sup>[23]</sup>、Kang 等<sup>[24]</sup>、Schuh 等<sup>[25]</sup>也提出芳樟醇、苯乙醇、苯乙醛以及  $\beta$ -紫罗兰酮等物质为红茶关键香气活性物质。5 种关键差异挥发性物质都为汝城白毛茶红茶提供了明显的花香特性, 此外 2-苯基乙醛还具有类似蜂蜜的气味, 为汝城白毛茶红茶提供了甜香。其中苯乙醇  $ROAV$  (229.83~710.41) 值与  $\beta$ -紫罗兰酮  $ROAV$  (114.13~583.72) 值都大于 100, 且二者具有极低的阈值, 分别为  $0.015 \mu\text{g}/\text{kg}$  和  $0.007 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $ROAV$  值明显高于其它挥发性物质, 说明二者对汝城白毛茶红茶花香的形成可能具有极其重要的作用。

结合文献资料中茶叶挥发性物质代谢转化的主要途径与前体类别<sup>[26]</sup>, 5 种关键差异挥发性物质中有 2 种挥发性萜类物质 (VTs)、2 种氨基酸来源挥发性物质 (AADVs) 以及 1 种类胡萝卜素来源挥发性物质 (CDVs)。芳樟醇与香叶醇都属于挥发性萜类物质 (VTs), 萜类物质在植物中主要可通过细胞质甲羟戊酸途径 (MVA) 和甲基赤藓醇磷酸途径 (MEP) 进行合成, 而萜类物质进行生物合成需要特定的酶进行反应, 芳樟醇和香叶醇则分别由芳樟醇合成酶与香叶醇合成酶分解释放而形成<sup>[26]</sup>。苯乙醇和 2-苯基乙醛属于氨基酸来源挥发性物质 (AADVs), 植物体中的 AADVs 主要可由苯丙氨酸、支链氨基酸等衍生而来。而苯乙醇与 2-苯基乙醛则都由苯丙氨酸代谢途径衍生而来<sup>[27]</sup>, 二者都具有花香的特征。值得注意的是, Chen 等<sup>[28]</sup>提出, 低浓度的 2-苯基乙醛具有花香与甜香, 而高浓度时具有不愉悦的气味。 $\beta$ -紫罗兰酮属于类胡萝卜素来源

(CDVs) 的挥发性物质, 类胡萝卜素是影响茶叶香气品质的重要前体物质, 在茶叶加工过程中  $\beta$ -胡萝卜素在酶促与氧化作用下引起共价键断裂, 从而生成  $\beta$ -紫罗兰酮等具有愉悦花香的物质<sup>[17]</sup>。

综上所述, 存在于最终 GC 中的芳樟醇、苯乙

醇、香叶醇、2-苯基乙醛以及  $\beta$ -紫罗兰酮这 5 种关键差异挥发性物质在加工过程中的代谢途径可能涉及 MVA 与 MEP 途径、苯丙氨酸代谢途径与类胡萝卜素降解途径, 通过这些代谢途径, 5 种挥发性物质最终能对汝城白毛茶红茶的香气品质起到重要作用。

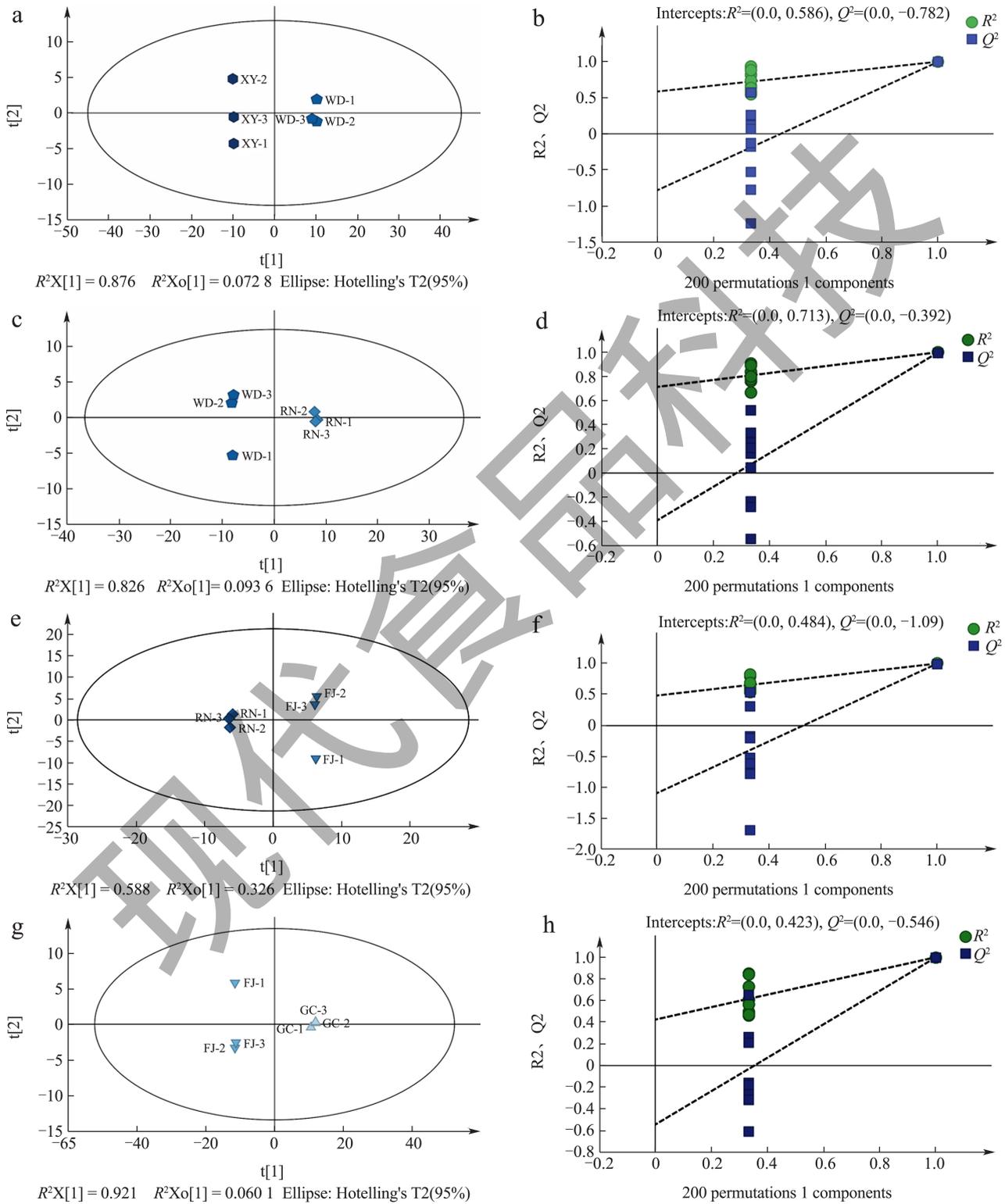


图3 红茶各加工阶段 OPLS-DA 分析

Fig.3 OPLS-DA analysis of different processing stages of black tea

注: (a, b) 为 XY vs WD; (c, d) 为 WD vs RN; (e, f) 为 RN vs FJ; (g, h) 为 FJ vs GC。

表 2 红茶各加工阶段差异挥发性物质

Table 2 Differences in volatile components during the processing stages of black tea

挥发性物质	VIP 值	P 值
芳樟醇	3.94	0.03
苯乙腈	2.76	0.00
反式-3-己烯-1-醇	2.32	0.00
水杨酸甲酯	2.29	0.00
$\alpha$ -法呢烯	1.86	0.00
顺式-3-己烯醇	1.85	0.00
(E)-3-己烯-1-乙酸酯	1.82	0.00
苯乙醇	1.75	0.00
香叶酸甲酯	1.69	0.00
香叶醇	1.51	0.00
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	1.50	0.00
(E)-吡喃型芳樟醇氧化物	1.49	0.00
2-庚醇	1.43	0.00
2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇	1.37	0.00
茉莉内酯	1.36	0.00
苯甲酸顺-3-己烯酯	1.36	0.00
2-苯基乙醛	1.33	0.00
异戊酸反-2-己烯基酯	1.32	0.00
己酸叶醇酯	1.32	0.00
己酸反-2-己烯酯	1.23	0.00
2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	1.23	0.01
芳樟醇氧化物(顺式吡喃型)	1.20	0.00
苯甲醛	1.19	0.00
吲哚	1.11	0.01
反式-橙花叔醇	1.10	0.02
B-硝基苯乙烷	1.02	0.00
茉莉酸甲酯	1.01	0.00
芳樟醇	5.06	0.00
水杨酸甲酯	3.61	0.00
香叶醇	2.77	0.00
反式-橙花叔醇	2.03	0.00
异戊酸反-2-己烯基酯	1.86	0.00
苯乙腈	1.82	0.00
香叶酸	1.63	0.00
己酸己酯	1.63	0.00
咖啡因	1.59	0.00
香叶酸甲酯	1.43	0.00
异戊酸己酯	1.39	0.00
顺式-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	1.33	0.00
茉莉内酯	1.33	0.01
(E)-芳樟醇氧化物吡喃型	1.19	0.047
(E)-吡喃型芳樟醇氧化物	1.11	0.01
4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇	1.04	0.00

XY vs WD

WD vs RN

续表2

	挥发性物质	VIP 值	P 值
RN vs FJ	2-苯基乙醛	2.54	0.01
	香叶醇	2.35	0.02
	(E)-吡喃型芳樟醇氧化物	2.05	0.01
	苯乙腈	1.92	0.02
	芳樟醇氧化物(顺式吡喃型)	1.85	0.01
	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	1.83	0.01
	$\alpha$ -法呢烯	1.77	0.00
	异戊酸己酯	1.67	0.00
	吲哚	1.52	0.00
	3,4,5-三甲基恶唑	1.49	0.00
	$\beta$ -紫罗兰酮	1.48	0.00
	异戊酸反-2-己烯基酯	1.47	0.00
	己酸叶醇酯	1.40	0.00
	苯甲醛	1.39	0.03
	苯甲醇	1.38	0.00
	茉莉内酯	1.31	0.01
	$\alpha$ -紫罗兰酮	1.26	0.00
	4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇	1.25	0.00
	香叶酸甲酯	1.24	0.04
	反-2-己烯酸	1.22	0.02
	反式石竹烯	1.21	0.00
	四十四烷	1.20	0.00
	[(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,Z)]-3-氧-2-(2-戊烯基)环戊乙酸甲酯	1.18	0.00
	3,5,24-三甲基四十烷	1.15	0.00
	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	1.09	0.00
	芳樟醇	5.14	0.00
	水杨酸甲酯	3.66	0.00
	香叶醇	2.51	0.00
	(E)-芳樟醇氧化物吡喃型	2.16	0.00
	反式-3-己烯-1-醇	1.98	0.00
	2-庚醇	1.74	0.00
	(Z)-芳樟醇氧化物吡喃型	1.57	0.00
	反式-橙花叔醇	1.53	0.00
苯乙腈	1.51	0.00	
2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	1.42	0.00	
(E)-吡喃型芳樟醇氧化物	1.40	0.01	
2-苯基乙醛	1.37	0.01	
苯乙醇	1.37	0.00	
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	1.25	0.00	
芳樟醇氧化物(顺式吡喃型)	1.12	0.01	
香叶酸	1.06	0.00	
2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇	1.06	0.00	
苯甲醇	1.02	0.00	
香叶酸甲酯	1.01	0.01	
FJ vs GC			

表3 红茶各加工阶段差异挥发性物质ROAV值与香气描述

Table 3 Differences in volatile components ROAV values and aroma description among different processing stages of black tea

挥发性物质	阈值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	相对香气活度值 ROAV					香气描述	文献
		XY	WD	RN	FJ	GC		
芳樟醇	6 <sup>[16]</sup>	19.83±2.74	25.80±1.12	19.73±0.82	18.24±2.39	5.37±0.16	花香 <sup>a</sup>	[16]
苯乙腈	1200	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	具芳香气味	[16,29]
反式-3-己烯-1-醇	110 <sup>a</sup>	—	0.12±0.03	0.10±0.01	0.10±0.02	—	清香、青草气 <sup>a</sup>	
水杨酸甲酯	34.9	0.63±0.08	0.98±0.02	1.51±0.04	1.52±0.17	0.40±0.02	冬青油香	[16,30]
$\alpha$ -法呢烯	87	<0.1	0.11±0.01	0.12±0.00	<0.1	0.10±0.01	花果香	[29,31]
顺式-3-己烯醇	70 <sup>a</sup>	0.11±0.00	—	—	—	—	青草气 <sup>a</sup>	
(E)-3-己烯-1-乙酸酯	870 <sup>a</sup>	<0.1	—	—	—	—	果香、青气 <sup>a</sup>	
苯乙醇	0.015	229.83±48.70	699.99±29.90	638.48±35.08	710.41±71.89	343.60±36.11	花香、玫瑰香 <sup>a</sup>	[16]
香叶醇	1	6.48±0.94	11.81±0.51	22.85±1.28	28.41±2.04	9.99±0.86	花香、玫瑰香 <sup>a</sup>	[16]
2-庚醇	41 <sup>a</sup>	0.15±0.01	0.27±0.03	0.21±0.02	0.22±0.03	—	柑橘香、油脂香 <sup>a</sup>	
茉莉内酯	2 000 <sup>a</sup>	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	花香	[32]
2-苯基乙醛	4 <sup>a</sup>	—	1.02±0.05	1.08±0.06	2.69±0.53	1.30±0.12	花香、蜂蜜香 <sup>a</sup>	
己酸叶醇酯	12	0.25±0.03	0.58±0.01	0.51±0.01	0.35±0.04	0.11±0.01	果香 <sup>a</sup>	[33]
己酸反-2-己烯酯	781 <sup>a</sup>	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	具芳香气味	[34]
芳樟醇氧化物 (顺式吡喃型)	500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	花香 <sup>a</sup>	[35]
苯甲醛	24	<0.1	0.22±0.02	0.17±0.01	0.25±0.04	0.14±0.00	苦杏仁、焦糖 <sup>a</sup>	[16]
吲哚	11	0.37±0.08	0.10±0.03	0.22±0.06	—	—	稀释后花香	[16,29]
反式-橙花叔醇	250 <sup>a</sup>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	花香、木味 <sup>a</sup>	
B-硝基苯乙烷	2 <sup>a</sup>	—	1.20±0.23	1.21±0.14	0.82±0.08	—	花香、刺激性气味 <sup>a</sup>	
茉莉酸甲酯	70 <sup>a</sup>	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	茉莉花香	[35]
己酸己酯	6 400 <sup>a</sup>	—	—	<0.1	<0.1	<0.1	苹果、桃李香 <sup>a</sup>	
咖啡因	2 000 <sup>a</sup>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	
异戊酸己酯	22 <sup>a</sup>	—	—	0.12±0.01	—	<0.1	草莓香 <sup>a</sup>	
(E)-芳樟醇氧化物 吡喃型	60 <sup>a</sup>	0.27±0.05	0.29±0.02	0.33±0.01	0.39±0.05	0.17±0.01	柑橘、花香 <sup>a</sup>	
$\beta$ -紫罗兰酮	0.007 <sup>a</sup>	114.13±14.62	231.99±56.65	274.86±10.24	583.72±39.22	215.70±20.66	花香 <sup>a</sup>	
苯甲醇	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	花香、果香、樱桃香 <sup>a</sup>	[16]
$\alpha$ -紫罗兰酮	0.4	—	—	—	3.91±0.39	—	紫罗兰香、果香 <sup>a</sup>	[16]
反式石竹烯	64	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1	油炸、香料、木味 <sup>a</sup>	[16]
(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	32 <sup>a</sup>	—	—	—	<0.1	—	花香、果香、柠檬香 <sup>a</sup>	
(Z)-芳樟醇氧化物 吡喃型	100 <sup>a</sup>	0.10±0.01	0.11±0.01	0.11±0.00	0.12±0.02	<0.1	泥土、花香、坚果香 <sup>a</sup>	

注: 小写字母“a”表示阈值或香气描述通过网站 VCF (<https://www.vcf-online.nl/VcfHome.cfm>) 查询得到。

### 3 结论

本研究利用 HS-SPME-GC-MS 技术检测了汝城白毛茶红茶加工过程中挥发性物质从鲜叶到干茶的动态变化。共检测到了 129 种挥发性物质, 包括醇(30 种)、醛(10 种)、酯(35 种)、酮(5 种)、烷烃(30 种)、烯烃(10 种) 以及其它(9 种) 这七类物质, 其中醇类、酯类以及烷烃类物质是主要的挥发性物质, 而醇类和酯类的相对含量则远高于其余的挥发性物质种类。在整个加工过程中醇类、酯类以及烷烃类物质的相对含量总体呈现下降趋势, 且都为先上升后下降的变化规律。相反地, 醛类、酮类、烯烃类以及其它类物质的相对含量在加工过程中则大体上呈波动变化规律, 在最后干茶中的相对含量较鲜叶时都有增长。在整个加工过程中相对含量较高的挥发性物质有芳樟醇及其氧化物、2-庚醇、苯甲醇、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇、苯乙醇、2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇、香叶醇、反式-橙花叔醇、苯甲醛、2-苯基乙醛、(E)-3-己烯-1-乙酸酯、水杨酸甲酯、香叶酸甲酯、己酸叶醇酯、茉莉内酯、香叶基丙酮、 $\beta$ -紫罗兰酮和  $\alpha$ -法呢烯等。基于多元统计分析 (PCA、HCA 和 OPLS-DA),  $VIP > 1$  ( $P < 0.05$ ) 与  $ROAV > 1$  的原则最终在干茶中筛选出芳樟醇、苯乙醇、香叶醇、2-苯基乙醛以及  $\beta$ -紫罗兰酮 5 种关键差异挥发性物质对汝城白毛茶红茶香气品质具有重要作用, 这些物质具有花香、甜香的香气特征。关键差异挥发性物质的代谢途径涉及挥发性萜类物质生物合成的 MVA 与 MEP 途径、苯丙氨酸代谢途径与类胡萝卜素降解途径。

汝城白毛茶作为湖南四大优质特色地方茶树种质资源之一, 茶多酚含量高, 具有较强的红茶适制性。黄怀生等<sup>[4,5]</sup>研究发现汝城白毛茶红茶与其它品种红茶的香气品质相比, 除了具有花香、甜香等特点外, 还具有类似药草香的气味。钟兴刚等<sup>[6]</sup>与缪有成等<sup>[7]</sup>以汝城白毛茶为原料进行了不同工艺处理对汝城白毛茶红茶品质影响的研究, 探索了汝城白毛茶制红茶较优的工艺参数。但是, 目前关于汝城白毛茶红茶挥发性物质在加工过程中动态变化的研究还鲜有报道, 因此本研究结果对了解汝城白毛茶红茶挥发性物质在加工过程中的变化以及对其香气品质调控与产业发展具有积极作用。

### 参考文献

- [1] SHARMA P, GHOSH A, TUDU B, et al. Monitoring the fermentation process of black tea using QCM sensor based electronic nose [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 219: 146-157.
- [2] 曹雪颖, 牛云蔚, 张超, 等. 基于全二维气相色谱-质谱法分析中国名优红茶中特征香气成分 [J]. *中国食品添加剂*, 2024, 35(2): 272-282.
- [3] 黎娜, 钟兴刚, 黄怀生, 等. 特色茶树资源汝城白毛茶研究进展 [J]. *茶叶通讯*, 2019, 46(2): 129-134.
- [4] 黄怀生, 粟本文, 钟兴刚, 等. 湖南地方特色茶树资源加工的工夫红茶香气特征研究 [J]. *广东农业科学*, 2019, 46(1): 101-107.
- [5] 黄怀生, 粟本文, 钟兴刚, 等. 湖南3种特色资源(品种)工夫红茶品质比较分析 [J]. *茶叶通讯*, 2016, 43(4): 9-15.
- [6] 钟兴刚, 黄怀生, 黎娜, 等. 不同萎调和发酵处理对“汝城白毛茶”加工红茶品质的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(4): 137-144.
- [7] 缪有成, 谭吉慧, 刘伟, 等. 摇青、发酵工艺对汝城白毛茶加工夏季红茶品质的影响 [J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(21): 31-39.
- [8] 陈崇俊. 岳阳黄叶茶品质研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2021.
- [9] 周佳, 苏丹, 王志霞, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和多元统计分析三种红茶特征挥发性成分 [J]. *食品工业科技*, 2023, 44(17): 342-350.
- [10] 黄维, 张灵枝, 张嘉琳, 等. 不同贮藏年份份和白茶的香气特征与挥发性成分分析 [J]. *茶叶科学*, 2023, 43(5): 667-680.
- [11] 杨娟, 王杰, 李中林, 等. 重庆工夫红茶加工过程中生化成分及香气组分变化 [J]. *食品工业科技*, 2019, 40(13): 166-171.
- [12] OUYANG W, YU Y Y, WANG H J, et al. Analysis of volatile metabolite variations in strip green tea during processing and effect of rubbing degree using untargeted and targeted metabolomics [J]. *Food Research International*, 2022, 162(Pt B): 112099.
- [13] 宛晓春. 茶叶生物化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [14] 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.
- [15] LEFFINGWELL J C, LEFFINGWELL D. GRAS flavor chemicals detection thresholds [J]. *Perfumer and Flavorist*, 1991, 16(1): 1-19.
- [16] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [17] FANG X, XU W C, JIANG G X, et al. Monitoring the dynamic changes in aromaduring the whole processing of Qingzhu tea at an industrial scale: from fresh leaves to

- finished tea [J]. Food Chemistry, 2024, 439: 137810.
- [18] 安会敏,陈圆,李适,等.六大茶类加工关键工序及风味物质研究进展[J].中国茶叶加工,2023,4:5-14.
- [19] 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.
- [20] LI Y C, HE C, YU X L, et al. Study on improving aroma quality of summer-autumn black tea by red-light irradiation during withering [J]. LWT, 2022, 154: 112597.
- [21] 田甜,韦锦坚,文金华,等.不同季节凌云白毫绿茶的香气成分差异分析[J].食品科学,2020,41(22):252-259.
- [22] SU D, HE J J, ZHOU Y Z, et al. Aroma effects of key volatile compounds in Keemun black tea at different grades: HS-SPME-GC-MS, sensory evaluation, and chemometrics [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131587.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] YANG Z Y, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599.
- [27] CHEN Q C, ZHU Y, LIU Y F, et al. Black tea aroma formation during the fermentation period [J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131640.
- [28] CHEN Q C, ZHU Y, DAI W D, et al. Aroma formation and dynamic changes during white tea processing [J]. Food Chemistry, 2019, 274: 915-924.
- [29] 占鑫怡,欧晓西,张雯萍,等.不同烘焙程度春闰闽北乌龙茶风味品质分析[J].食品工业科技,2024,45(10):242-253
- [30] 江新风,李琛,曹挥华,等.江西省丘陵红壤地区主栽茶树品种的工夫红茶适制性研究[J].食品安全质量检测学报,2023,14(24):281-288.
- [31] 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.
- [32] 缪伊雯,周静芸,杨春明,等.不同茶树品种寿眉白茶品质分析[J].食品工业科技,2024,45(15):283-294.
- [33] 阳景阳,梁光志,李子平,等.基于气味活度值法的凌云白毫发酵茶香气特征分析[J].食品科学,2023,44(14):336-343.
- [34] 粟本文,黄怀生,钟兴刚,等.汝城白毛茶白茶品质特征分析[J].茶叶通讯,2018,45(3):21-26.
- [35] 高婷.我国七个主栽茶树品种特征代谢物的鉴定与转录调控研究[D].福州:福建农林大学,2023.