

HS-SPME-GC-MS技术结合ROAV分析 五指山茶区三种红茶的关键香气物质

熊梦钊, 鲁倩, 陈泽文, 李利亭, 任玲, 董蕊, 周红杰, 李亚莉*

(云南农业大学茶学院, 云南昆明 650201)

摘要: 为探究五指山茶区三个不同品种加工红茶的关键香气物质组分, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术结合正交偏最小二乘判别分析、相对气味活度值筛选及感官审评, 分析筛选三种红茶的关键香气成分。共鉴定出 62 种挥发性成分, 以醇、酯、醛类为主; 芳樟醇 (29.59%~40.90%)、苯乙醛 (2.62%~4.12%)、香叶醇 (1.25%~5.93%) 等 15 种挥发性成分的相对含量较高。正交偏最小二乘判别分析表明: 苯乙醇、 α -松油醇、叶醇等 20 种为三种红茶的标志性差异物。相对气味活度值分析表明: 水杨酸甲酯、癸醛、芳樟醇、橙花醇、香叶醇等对三种红茶蜜糖香形成具有较大的贡献; 香芹酚、百里香酚、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、叶醇等是形成紫娟红茶“辛香”、“花果香”的重要贡献物质, β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、 β -环柠檬醛等是海南大叶种红茶“薯香”、云南大叶种红茶“花香”形成的关键香气物质。综上所述, 五指山茶区三种红茶的特征香气为蜜糖香、花香、果香, 紫娟引种海南后仍具有很好的红茶试制性。

关键词: 五指山红茶; 紫娟; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用; 相对香气活度值

文章编号: 1673-9078(2025)01-251-261

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1542

HS-SPME-GC-MS Combined with ROAV Analysis of Key Aroma Compounds in Three Black Teas from the Wuzhishan Tea Region

XIONG Mengfan, LU Qian, CHEN Zewen, LI Liting, REN Ling, DONG Rui, ZHOU Hongjie, LI Yali*

(College of Tea Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with orthogonal partial least squares discriminant analysis was used to explore key aroma components of three different varieties of processed black tea in Wuzhishan tea region. Relative odor activity value screening and sensory evaluation were used to analyze and screen the key aroma components of three kinds of black tea. A total of 62 volatile components were identified, mainly alcohols, esters, and aldehydes; 15 volatile components such as linalool (29.59%~40.90%), phenylacetaldehyde (2.62%~4.12%), and geraniol (1.25%~5.93%) had relatively high relative contents. Orthogonal partial least squares discriminant results showed that 20 kinds of volatile components, such as phenylethanol, α -terpineol, and leucinol, differed among the three kinds of black tea. Relative odor activity value analysis showed that methyl salicylate, decanal, linalool,

引文格式:

熊梦钊,鲁倩,陈泽文,等.HS-SPME-GC-MS技术结合ROAV分析五指山茶区三种红茶的关键香气物质[J].现代食品科技,2025,41(1):251-261.

XIONG Mengfan, LU Qian, CHEN Zewen, et al. HS-SPME-GC-MS combined with roav analysis of key aroma compounds in three black teas from the Wuzhishan tea region [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 251-261.

收稿日期: 2023-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31460215)

作者简介: 熊梦钊 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 制茶工程与质量控制, E-mail: 1090632210@qq.com

通讯作者: 李亚莉 (1976-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与文化传播, E-mail: 595778901@qq.com

nerol, and geraniol greatly contributed to the formation of honey aroma in the three kinds of black tea: carvacrol, thymol, 1-octen-3-ol, linalool, and leucinol were important contributors to the formation of “spicy aroma” and “flower and fruit aroma” in Zijuan black tea, and β -ionone, α -ionone, and β -cyclocitral were the key aroma components for the formation of “sweet potato aroma” in Hainan large-leaf variety black tea and “flower aroma” in Yunnan large-leaf variety black tea. In summary, the characteristic aroma of the three kinds of black tea in Wuzhishan tea region is honey aroma, flower aroma, and fruit aroma. Zijuan has better black tea trial production performance after being introduced to Hainan.

Key words: wuzhishan black tea; zijuan; volatile components; gas chromatography-mass spectrometry; relative aroma activity value

五指山茶区是我国最南端的高山云雾茶叶产区, 位于海南省中南部腹地, 属热带山区气候, 雨量、光照充足多云雾, 水资源丰富, 土壤呈微酸性, 土层肥沃深厚, 良好的生态环境及自然气候是形成五指山茶叶优良品质的主要原因之一^[1]。五指山茶叶历史悠久, 主产红茶^[2], 主要茶树品种有海南大叶种和云南大叶种, 海南大叶种是本土茶树品种, 云南大叶种于 1950 年左右从云南引进大量推广种植^[3], 二者均具有良好的红茶试制性, 所制红茶有醇、甜、滑、爽, 汤色如琥珀, 呈现奶蜜香及花香等特点^[4]。紫娟是云南的优良茶树品种, 因其富含花青素而呈现紫茎、紫叶、紫芽的特征, 具有较好的清除自由基、抗氧化等作用。紫娟于 2005 年获得国家林业局植物新品种保护权^[5], 2014 年引种到海南五指山热带雨林中种植, 目前长势良好, 已生产出红茶、绿茶、白茶、乌龙茶等茶产品, 引种优异茶树品种资源, 对于增加五指山地方种质种类, 丰富品种, 开发利用和推广良种都有重要意义。

茶叶中的芳香物质是易挥发物质的总称, 是决定茶叶品质的一个重要因子, 芳香物质在茶鲜叶中仅占 0.01%~0.05%^[6]。茶叶的香气及特征风味主要由挥发性化合物 (Volatile Compounds, VCs) 的相互作用而形成, 不仅与浓度和味道特征有关, 还与阈值密不可分^[7], 通过计算气味活性值 (Odor Activity Value, OAV) 和相对气味活度值 (Relative Odor Activity Values, ROAV) 可以较好的判断该 VCs 是否为关键香气活性物质^[8]。李沅达等^[9]采用 GC-MS 技术结合 ROAV 分析, 筛选出不同工艺紫娟白茶的辛香、毫香、药香形成的关键挥发性化合物。黄刚骅等^[10]采用 GC-MS 结合感官审评及 ROAV 分析, 筛选出云南白茶主要香气贡献物质。

近年来, 五指山茶产业受到政府相关部门的高度重视, 研究五指山红茶对其加工、生产、宣传都具有一定的意义。目前, 广大学者对五指山野生

茶^[11]、红茶的理化成分^[12], 红茶提取物的 VCs^[13]进行了相关研究, 尚未探明五指山各茶树品种所制红茶关键香气化合物及其差异性, 本研究利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 结合主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析 (Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA)、ROAV 筛选及感官审评等, 对五指山茶区三个茶树品种海南大叶种、云南大叶种和紫娟所制红茶的香气组分进行探究, 为五指山红茶风味特征定向化及品质控制提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试样品: 选用 2023 年 3 月生长于海南省五指山的紫娟、海南大叶种和云南大叶种的一芽二叶鲜叶, 经红茶加工工艺制成, 鲜叶由海南五指山妙自然茶业有限公司提供。

试剂与仪器: 甲醇、99.5% 氯化钠、99.0% 癸酸乙酯、99.9% 二氯甲烷, 麦克林公司; 7890A-5975C 气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用仪, 美国 AGILENT 公司; RCT-B-S025 恒温磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; 65 μ m PDMS/DVB 萃取头、C7-C40 正构烷烃混标、固相微萃取装置, 美国 SUPELCO 公司; ME204/02 电子天平, 瑞士 METTLER-TOLEDO 仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

茶青萎凋 18 h, 揉捻 1.5 h (轻柔 30 min—重柔 30 min—轻柔 30 min), 发酵 6 h, 120 $^{\circ}$ C 干燥 15~20 min, 90 $^{\circ}$ C 干燥至足干, 110 $^{\circ}$ C 提香 10 min

所制样品分别为紫娟红茶 (ZJ)、海南大叶种

红茶（简称海大红茶，HD）和云南大叶种红茶（简称云大红茶，YD）。

1.2.2 HS-SPME

取 1 g 茶样放入 20 mL 顶空瓶中，加 1 g 氯化钠，加入质量浓度 50 $\mu\text{g/mL}$ 的癸酸乙酯溶液 50 μL 作为内标（2.5 μg ），加入 5 mL 60 $^{\circ}\text{C}$ 热水，加入转子，密封瓶口。将 65 μm PDMS/DVB 萃取头插入样品顶空瓶，在转速 300 r/min，60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下平衡 6 min，推出纤维头，吸附 50 min 后插入气相色谱仪的进样口中，解吸附 5 min。萃取前将萃取头于 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化 30 min，每个红茶样品重复三次。

1.2.3 GC-MS

DB-5MS 毛细管柱（30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ），载气为高纯氦气（纯度 $\geq 99.99\%$ ），进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ，不分流进样，升温程序为起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 72 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 170 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min，以 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min。电子轰击离子源（EI），离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ ，气质接口温度 240 $^{\circ}\text{C}$ ，四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$ ，EI 源能量 70 eV，电子倍增器电压 110 eV，扫描范围 m/z 35~450 u。

1.3 感官审评方法

红茶样由 5 位持有高级评茶师证及以上资格的人员，根据 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》中红茶感官审评方法进行审评。综合评分（Y）计算方法如下：

$$Y=A\times 25\%+B\times 10\%+C\times 25\%+D\times 30\%+E\times 10\% \quad (1)$$

式中：

A——外形；

B——汤色；

C——香气；

D——滋味；

E——叶底。

1.4 数据分析

1.4.1 定性、定量方法

定性：采用 Mass Hunter 软件（安捷伦）对 GC-MS 获取的原始数据进行峰提取，获得特征峰的保留时间、质荷比和峰面积等信息；根据检测到的正构烷烃（C7~C21）的保留时间与相同色谱条件下香气成分的保留时间（RT）计算保留指数（RI）^[14]，通过比对 NIST、Wiley、MWCG 数据库和已有文献

的 RI 数值、保留时间、匹配度（ ≥ 80 ）对香气成分进行定性。定量：采用峰面积归一化法进行定量计算。

$$RI=100\times\left[n+\frac{t_r'(X)-t_r'(C_n)}{t_r'(C_{n+1})-t_r'(C_n)}\right] \quad (2)$$

式中：

$t_r'(X)$ ——待测化合物 X 的调整保留时间；

$t_r'(C_n)$ ——碳原子数为 n 的正构烷烃调整保留时间；

$t_r'(C_{n+1})$ ——碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃调整保留时间；

n ——碳原子数。

1.4.2 ROAV计算方法

三种红茶 VCs 的 ROAV 值计算公式如下^[9,10,15]：

$$ROAV=100\times\frac{C_A}{C_{Max}}\times\frac{T_{Max}}{T_A} \quad (3)$$

式中：

C_A ——任意挥发性组分的相对含量，%；

C_{Max} ——最大香气贡献组分的相对含量，%；

T_A ——任一挥发性组分阈值；

T_{Max} ——最大香气贡献组分阈值。

1.4.3 数据处理

用 Excel 数据处理软件，TBtools、Simca 作图软件进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 感官审评结果

按照 1.3 的方法进行茶叶感官审评，结果如表 1 所示，紫娟红茶与海大红茶、云大红茶的香气存在一定差异，ZJ 香气浓郁含独特的辛香且带蜜糖香和花果香，HD 香气浓郁带蜜糖香和薯香，YD 香气浓郁带蜜糖香和花香，ZJ 与 HD 和 YD 之间香气有明显差异，而 HD 和 YD 两个品种之间香气差异较小。造成差异性的最大因素是品种不同，其次可能是生长环境适应性不一样，云南大叶种较紫娟先引进，更早的适应五指山的生态环境。从香气评分及总分看，紫娟红茶的评分高于海大红茶和云大红茶，说明紫娟引种海南五指山后仍具有很好的红茶试制性。

2.2 挥发性成分分析

基于 HS-SPME-GC-MS 技术检测供试样的 VCs，根据 RT 及匹配度（ ≥ 80 ）的标准，筛选出了 62 种 VCs 进行分析（表 2），其中 HD、YD 和 ZJ 分别鉴定出 46、44 和 50 个 VCs，总相对含量分别为 91.97%、91.47% 和 93.93%。检测出的 VCs

按照主官能团分类将其分成8类，分别为酯类9种（14.38%~18.32%）、酮类7种（0.32%~1.73%）、碳氢化合物7种（0.69%~1.07%）、酸类1种（0.19%~0.28%）、醛类14种（4.85%~7.42%）、杂环化合物6种（16.82%~26.27%）、酚类2种（0.30%）醇类16种（42.58%~49.49%）。紫娟红茶的VCs种类及总相对含量均高于海大红茶和云大红茶，VCs均以醇类、酯类、醛类及碳氢化合物类为主。孙敬媛等^[16]从产于云南的紫娟红茶中检测出50种VCs，以醇类和酯类为主；而马玉青等^[17]从紫娟红茶里只检测出38种VCs，以醇类、酯类和醛类为主；本研究与孙敬媛等研究结果一致，所检测出的VCs较马玉青等^[17]的结果多。周叶燕等^[13]从五指山红茶提取物中检测出40种VCs，本研究所检测出的VCs较其结果更多。

ZJ共检测出50种VCs，酯类7种（18.32%）、酮类2种（0.32%）、碳氢化合物类6种（1.07%）、酸类1种（0.19%）、醛类12种（7.42%）、杂环化合物类5种（23.58%）、酚类2种（0.30%）和醇类15种（42.58%）；其中相对含量超过1%的为芳樟醇（29.59%）、(E)-芳樟醇氧化物（吡喃酮）（7.12%）、香叶醇（5.93%）、苯乙醛（2.90%）、(Z)-芳樟醇氧化物（呋喃）（2.90%）、水杨酸甲酯（17.00%）、(E)-芳樟醇氧化物（呋喃）（13.06%）、脱氢芳樟醇（1.58%）、苯甲醇（1.07）、苯乙醇（1.01%）。

HD共检测出46种VCs，酯类6种（15.65%）、酮类7种（1.58%）、碳氢化合物类4种（0.69%）、酸类1种（0.21%）、醛类10种（4.85%）、杂环化合物类5种（26.27%）、醇类13种（42.71%）；其中相对含量超过1%的是芳樟醇（37.18%）、咖啡因（6.78%）、(E)-芳樟醇氧化物（吡喃酮）（4.34%）、(Z)-芳樟醇氧化物（呋喃）（3.62%）、苯乙醛（2.62%）、

水杨酸甲酯（14.16%）、(E)-芳樟醇氧化物（呋喃）（11.42%）、香叶醇（1.25%）。

YD共检测出44种VCs，酯类5种（14.38%）、酮类5种（1.73%）、碳氢化合物类6种（1.01%）、酸类1种（0.28%）、醛类9种（7.32%）、杂环化合物类6种（16.82%）、醇类12种（49.49%）；其中相对含量超过1%的分别是(E)-芳樟醇氧化物（呋喃）（8.57%）、芳樟醇（40.90%）、苯乙醛（4.12%）、香叶醇（3.94%）、(E)-芳樟醇氧化物（吡喃酮）（3.54%）、(Z)-芳樟醇氧化物（呋喃）（2.79%）、水杨酸甲酯（11.87%）、咖啡因（1.76%）、D-橙花内酯（1.30%）、苯乙醇（1.17%）、植物醇（1.02%）。

相较HD和YD，ZJ中酯类、碳氢化合物类、醛类和酚类的相对含量较高；酮类和酸类的相对含量较低；杂环化合物类比HD低，比YD高；醇类则比YD低，比HD高。三种红茶中所测出VCs中相对含量较高的15种分别为(Z)-芳樟醇氧化物（呋喃）（2.79%~3.62%）、(E)-芳樟醇氧化物（呋喃）（8.57%~13.06%）、芳樟醇（29.59%~40.9%）、苯乙醛（2.62%~4.12%）、香叶醇（1.25%~5.93%）、(E)-芳樟醇氧化物（吡喃酮）（3.54%~7.12%）、水杨酸甲酯（11.87%~17.00%）、D-橙花内酯（0.24%~1.30%）、苯乙醇（0.52%~1.17%）、正壬醛（0.72%~0.96%）、脱氢芳樟醇（0.69%~1.58%）、 α -松油醇（0.43%~0.64%）、正庚醛（0.03%~0.48%）、苯甲醛（0.35%~0.72%）、橙花醇（0.39%~0.49%）；在HD、YD和ZJ中分别占总体的78.18%、81.92%和84.21%。张晓磊等^[18]、徐元骏等^[19]研究表明水杨酸甲酯、芳樟醇、香叶醇、苯甲醇、芳樟醇氧化物、苯甲醛等化合物在红茶中含量相对较高，是红茶标志性香气物质，本研究与上述研究结果相似。

表 1 三种红茶感官审评结果
Table 1 Sensory evaluation results of three types of black tea

项目	ZJ	分值	HD	分值	YD	分值
外形	较紧结稍弯、 靛红带毫、 匀净	88.67±0.58	较紧结稍弯、 红褐、匀净	84.00±0.00	较紧结稍弯、 红褐带毫、匀净	85.33±0.58
香气	辛香浓郁带蜜糖香、花果香	90.50±0.50	浓郁带蜜糖香、薯香	88.67±0.58	浓郁带蜜糖香、花香	88.33±0.58
汤色	靛红艳、明亮带金圈	91.50±0.50	橙红带金圈	88.33±0.58	红艳明亮带金圈	89.67±0.58
滋味	浓较厚、稍涩、回甘	88.33±0.58	较浓厚回甘	87.67±0.58	较浓厚微涩、回甘	87.50±0.50
叶底	靛红较软亮	87.83±0.29	棕红较软亮	86.67±0.58	棕红较软亮	86.67±0.58
总分		89.23±0.38		86.97±0.18		87.30±0.20

表 2 三种红茶的挥发性成分与相对含量

Table 2 The volatile components and relative content of three types of black tea

序号	CAS	挥发性 化合物	保留时间 /min	保留指数	相对含量/%			VIP 值	P 值	
					HD	YD	ZJ			
酯类	1	119-36-8	水杨酸甲酯	30.18	1 281	14.16 ± 0.22	11.87 ± 0.70	17.00 ± 0.31	0.95	0.00
	2	115-95-7	乙酸芳樟酯	31.21	1 272	ND	ND	0.11 ± 0.04	0.93	0.00
	3	31501-11-8	己酸叶醇酯	44.80	1 389	0.31 ± 0.02	0.33 ± 0.01	0.33 ± 0.03	0.59	0.50
	4	705-86-2	δ- 癸内酯	45.16	1 404	ND	ND	0.10 ± 0.00	0.98	0.00
	5	142-50-7	D- 橙花内酯	50.82	1 564	0.46 ± 0.00	1.30 ± 0.09	0.24 ± 0.03	1.04	0.00
	6	5444-75-7	苯甲酸 2- 乙基己酯	54.78	1 692	0.15 ± 0.02	ND	ND	1.20	0.00
	7	124-10-7	肉豆蔻酸甲酯	55.20	1 680	ND	ND	0.09 ± 0.00	0.97	0.00
	8	84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯	57.86	1 908	0.27 ± 0.11	0.58 ± 0.01	ND	0.95	0.00
	9	112-39-0	棕榈酸甲酯	58.98	1 878	0.30 ± 0.14	0.30 ± 0.03	0.45 ± 0.01	0.73	0.11
合计					15.65 ± 0.42	14.38 ± 0.73	18.32 ± 0.33			
酮类	10	591-78-6	2- 己酮	2.28	754	0.05 ± 0.00	0.18 ± 0.00	ND	1.02	0.00
	11	110-93-0	甲基庚烯酮	12.59	938	0.04 ± 0.00	ND	0.08 ± 0.00	0.97	0.00
	12	488-10-8	顺茉莉酮	45.01	1 338	0.13 ± 0.09	ND	0.24 ± 0.01	0.89	0.01
	13	127-41-3	α- 紫罗兰酮	46.23	1 429	0.12 ± 0.01	0.18 ± 0.00	ND	0.95	0.00
	14	3796-70-1	香叶基丙酮	47.27	1 420	0.14 ± 0.02	0.22 ± 0.01	ND	0.95	0.00
	15	79-77-6	β- 紫罗兰酮	48.24	1 457	0.69 ± 0.01	0.94 ± 0.08	ND	0.95	0.00
	16	502-69-2	植酮	57.60	1 754	0.41 ± 0.00	0.22 ± 0.02	ND	1.09	0.00
合计					1.58 ± 0.08	1.73 ± 0.09	0.32 ± 0.01			
碳 氢 化 合 物	17	123-35-3	月桂烯	12.93	958	ND	0.20 ± 0.00	ND	1.10	0.00
	18	112-40-3	正十二烷	32.14	1 214	0.13 ± 0.01	0.18 ± 0.00	0.12 ± 0.01	1.01	0.00
	19	629-50-5	正十三烷	40.96	1 313	0.22 ± 0.00	0.29 ± 0.02	0.19 ± 0.01	0.99	0.00
	20	629-59-4	正十四烷	45.70	1 413	0.21 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.19 ± 0.00	0.90	0.01
	21	629-62-9	十五烷	50.13	1 512	ND	0.19 ± 0.01	0.12 ± 0.01	1.22	0.00
	22	502-61-4	α- 法呢烯	49.15	1 458	ND	ND	0.28 ± 0.01	0.97	0.00
	23	544-76-3	正十六烷	52.01	1 612	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.00	0.18 ± 0.00	0.94	0.00
合计					0.69 ± 0.01	1.01 ± 0.04	1.07 ± 0.02			
酸 类	24	459-80-3	香叶酸	43.41	1 342	0.21 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.19 ± 0.01	1.02	0.00
	合计					0.21 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.19 ± 0.01		
醛 类	25	590-86-3	异戊醛	2.29	754	ND	ND	0.14 ± 0.00	0.98	0.00
	26	66-25-1	正己醛	3.67	806	0.10 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.63 ± 0.02	1.02	0.00
	27	6728-26-3	青叶醛	5.41	814	0.26 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.76 ± 0.03	0.99	0.00
	28	111-71-7	正庚醛	7.58	905	0.03 ± 0.00	0.48 ± 0.02	0.14 ± 0.00	1.16	0.00
	29	100-52-7	苯甲醛	10.73	982	0.35 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.72 ± 0.03	1.05	0.00
	30	124-13-0	正辛醛	13.87	1 005	0.07 ± 0.00	ND	0.14 ± 0.00	0.97	0.00
	31	30361-28-5	(2E,4E)-2,4- 辛二烯醛	14.32	1 021	ND	ND	0.20 ± 0.02	0.97	0.00
	32	122-78-1	苯乙醛	16.56	1 081	2.62 ± 0.02	4.12 ± 0.15	2.90 ± 0.16	1.13	0.00
	33	2548-87-0	(E)-2- 辛烯醛	18.04	1 013	ND	ND	0.17 ± 0.00	0.97	0.00
	34	124-19-6	正壬醛	22.15	1 104	0.72 ± 0.02	0.96 ± 0.17	0.89 ± 0.05	0.98	0.06
	35	112-31-2	癸醛	32.43	1 204	0.30 ± 0.01	0.22 ± 0.04	0.49 ± 0.02	0.94	0.00
	36	432-25-7	β- 环柠檬醛	32.93	1 204	0.16 ± 0.01	0.24 ± 0.00	ND	0.95	0.00
	37	4411-89-6	2- 苯基 -2- 丁烯醛	37.83	1 265	0.24 ± 0.00	0.30 ± 0.02	ND	0.95	0.00
	38	5392-40-5	柠檬醛	38.21	1 174	ND	ND	0.24 ± 0.01	0.97	0.00
合计					4.85 ± 0.04	7.32 ± 0.14	7.42 ± 0.19			

续表 2

序号	CAS	挥发性 化合物	保留时间 /min	保留指数	相对含量/%			VIP 值	P 值
					HD	YD	ZJ		
39	108-88-3	甲苯	2.82	794	ND	0.23 ± 0.00	0.16 ± 0.02	1.23	0.00
杂 环 化 合 物	40	5989-33-3 (Z)- 芳樟醇氧化物 (呋喃)	18.95	1 164	3.62 ± 0.01	2.79 ± 0.24	2.90 ± 0.08	1.16	0.00
	41	34995-77-2 (E)- 芳樟醇氧化物 (呋喃)	20.29	1 164	11.42 ± 0.52	8.57 ± 0.13	13.06 ± 0.62	0.98	0.00
	42	39028-58-5 (E)- 芳樟醇氧化物 (吡喃酮)	28.95	1 255	4.34 ± 0.28	3.54 ± 0.09	7.12 ± 0.27	0.95	0.00
	43	2167-14-8 茶吡咯	16.88	1 054	0.11 ± 0.06	0.15 ± 0.00	ND	0.88	0.00
	44	58-08-2 咖啡因	57.46	1 795	6.78 ± 0.32	1.76 ± 0.02	0.49 ± 0.01	1.19	0.00
合计					26.27 ± 0.42	16.82 ± 0.35	23.58 ± 0.95		
酚 类	45	499-75-2 香芹酚	40.16	1 262	ND	ND	0.16 ± 0.02	0.97	0.00
	46	89-83-8 百里香酚	40.59	1 262	ND	ND	0.14 ± 0.03	0.96	0.00
	合计				0	0	0.30 ± 0.02		
醇 类	47	1576-95-0 (Z)-2- 戊烯 -1- 醇	2.92	769	0.13 ± 0.07	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.73	0.30
	48	928-96-1 叶醇	5.52	868	0.39 ± 0.02	0.19 ± 0.01	0.42 ± 0.01	1.06	0.00
	49	928-95-0 (E)-2- 己烯 -1- 醇	5.97	868	0.26 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.99	0.00
	50	111-27-3 正己醇	6.14	860	0.19 ± 0.04	0.08 ± 0.00	0.19 ± 0.01	1.03	0.00
	51	543-49-7 2- 庚醇	7.60	879	0.26 ± 0.00		0.47 ± 0.02	0.98	0.00
	52	3391-86-4 1- 辛烯 -3- 醇	12.32	969	0.24 ± 0.02	0.19 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.95	0.03
	53	100-51-6 苯甲醇	15.92	1 036	ND	ND	1.07 ± 0.39	0.92	0.00
	54	143-08-8 1- 壬醇	19.37	1 159	ND	ND	0.15 ± 0.02	0.97	0.00
	55	78-70-6 芳樟醇	21.73	1 082	37.18 ± 0.63	40.90 ± 0.88	29.59 ± 0.64	0.95	0.00
	56	29957-43-5 脱氢芳樟醇	21.94	1 072	0.69 ± 0.10	0.79 ± 0.02	1.58 ± 0.07	0.99	0.00
	57	060-12-8 苯乙醇	22.28	1 136	0.52 ± 0.03	1.17 ± 0.01	1.01 ± 0.09	1.22	0.00
	58	112-30-1 正癸醇	29.10	1 258	ND	ND	0.40 ± 0.02	0.97	0.00
	59	98-55-5 α- 松油醇	30.72	1 143	0.43 ± 0.03	0.62 ± 0.01	0.64 ± 0.02	1.19	0.00
	60	106-25-2 橙花醇	34.08	1 228	0.39 ± 0.02	0.40 ± 0.01	0.49 ± 0.02	0.97	0.00
	61	106-24-1 香叶醇	36.87	1 228	1.25 ± 0.38	3.94 ± 0.10	5.93 ± 0.79	1.11	0.00
	62	150-86-7 植物醇	61.59	2 045	0.79 ± 0.11	1.02 ± 0.10	ND	0.94	0.00
合计					42.71 ± 0.71	49.49 ± 0.96	42.58 ± 1.05		
总计					91.97 ± 0.66	91.47 ± 0.63	93.93 ± 0.31		

注：“ND”表示未检测到，图中数值表示平均值 ± 标准差。HD 指海南大叶种红茶，YD 指云南大叶种红茶，ZJ 指紫娟红茶。

进一步分析发现，紫娟红茶与海大红茶和云大红茶 VCs 存在显著差异，如图 1 所示，聚类热图将三个红茶样本聚为两大类群，HD 和 YD 聚为第一类群，ZJ 和二者聚为第二类群，说明在采摘及加工工艺相同的条件下，分属两个类群的红茶样品，其香气特征差异较大，而 HD 和 YD 之间差异相对较小。如图 2 所示，本研究在三种红茶 VCs 相对含量的基础上构建了 PCA 模型 ($R^2_X=0.93$ 、 $Q^2=0.87$)，通过 PCA 模式判别，ZJ、HD 和 YD 具有明显的分离，PC1 贡献率为 67.8%，PC2 贡献率为 25.3%，前两个累计贡献率达到 93.1%，累计贡献率超过 90%，表明前两个主成分高度可信，HD 和 YD 在图 2 中位于左上和左下距离较近，ZJ 位于右上与 HD 和 YD 距离较远，说明三个红茶样本 VCs 的相对含量

存在差异，ZJ 与 HD 和 YD 之间差异更显著，该方法在判别紫娟红茶、海大红茶和云大红茶上具有良好的可行性。

如图 3a 所示，在 HD、YD 和 ZJ 的 VCs 相对含量基础上建立的 OPLS-DA 模型，把三个红茶样品在图中有效的分离开来， $R^2_X=0.93$ 、 $R^2_Y=0.99$ 、 $Q^2=0.99$ 是其拟合参数，拟合参数越接近 1 则表示该模型稳定性越好，且具有较强的累计解释度和预测能力。基于该模型采用置换检验方法进行 200 次交叉验证（图 3b），其 $R^2=0.43$ ， $Q^2=-0.78$ ，检验结果表明所建 OPLS-DA 模型可靠。VIP 值可以量化 OPLS-DA 的各个变量对分类的贡献大小，VIP > 1 且值越大，表明该变量在样品间的差异越显著^[20]。

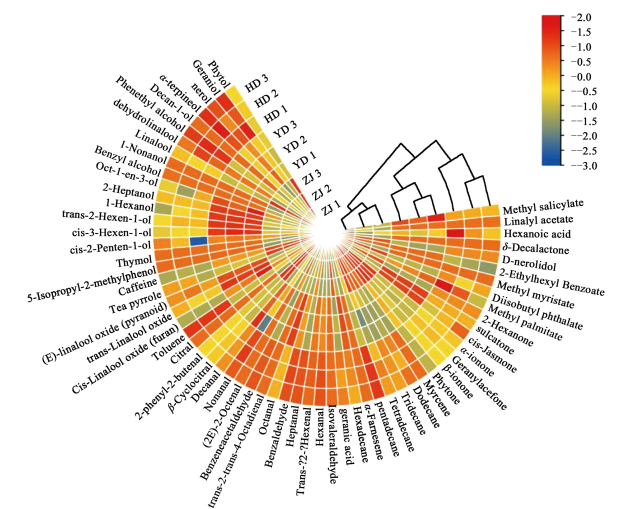


图 1 三种红茶挥发性化合物聚类热图

Fig.1 Cluster heatmaps of volatile compounds in three types of black tea

注：英文顺时针分别是表 2 中 62 个 VCs 的英文名称。

如表 2、图 4 所示，三个样品中 $VIP > 1$ 、 $P < 0.05$ 的 VCs 有甲苯 (1.23)、十五烷 (1.22)、苯乙醇 (1.22)、咖啡因 (1.19)、苯甲酸 2- 乙基己

酯 (1.21)、 α - 松油醇 (1.19)、(Z)- 芳樟醇氧化物 (呋喃) (1.16)、正庚醛 (1.16)、苯乙醛 (1.13)、香叶醇 (1.11)、月桂烯 (1.10)、植酮 (1.09)、叶醇 (1.06)、苯甲醛 (1.05)、D- 橙花内酯 (1.04)、正己醇 (1.03)、香叶酸 (1.02)、2- 己酮 (1.02)、正己醛 (1.02)、正十二烷 (1.01) 共 20 种，表明这 20 种 VCs 是 HD、YD 和 ZJ 的标志性差异物。

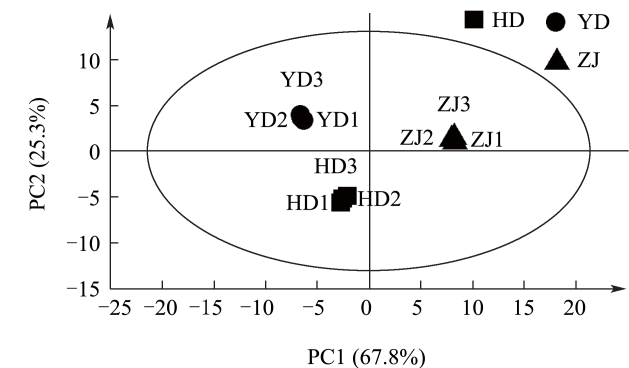


图 2 三种红茶挥发性化合物 PCA 模型得分散点图

Fig.2 Scatter plot of PCA model scores for three volatile compounds in black tea

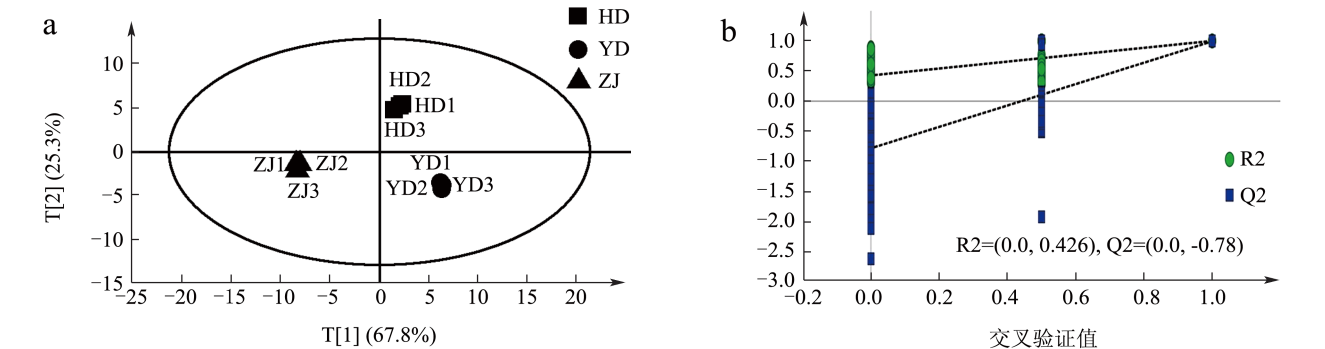


图 3 三种红茶挥发性化合物 OPLS-DA 得分图 (a) 及其验证模型 (b)

Fig.3 OPLS-DA score chart of three volatile compounds in black tea (a) and its validation model (b)

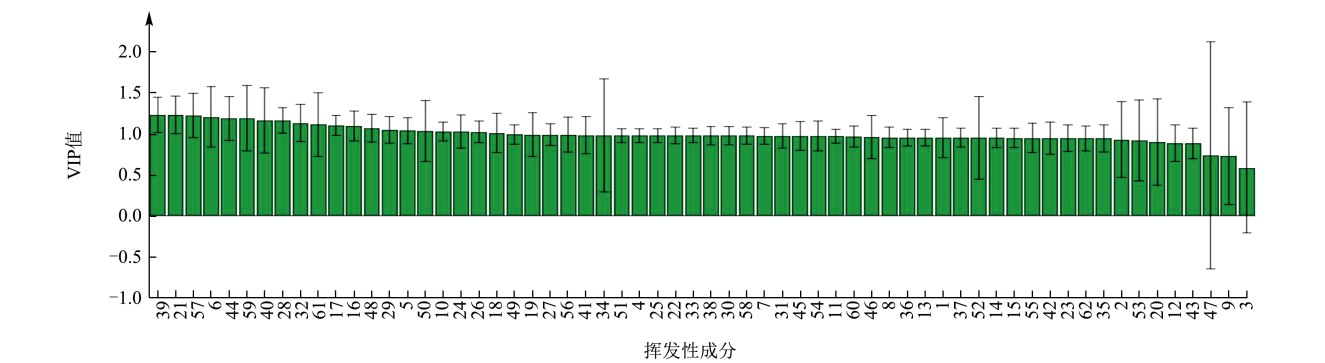


图 4 三种红茶挥发性化合物 OPLS-DA 模型的 VIP 得分图

Fig.4 VIP score maps of three volatile compounds in black tea using OPLS-DA models

注：图中 1~62 的编号对应表 2 中 VCs 的序号。

表 3 三种红茶的挥发性成分香气贡献度

Table 3 Aroma contribution of volatile components in three types of black tea

序号	CAS	中文	阈值 OT/(μg/kg) ^[9,10,21-23]	ROAV			香气类型
				HD	YD	ZJ	
1	119-36-8	水杨酸甲酯	40	5.71	4.35	8.64	冬青味
2	115-95-7	乙酸芳樟酯	100	<0.01	<0.01	0.02	花香、果香
3	31501-11-8	己酸叶醇酯	200	0.03	0.02	0.03	果香, 梨香
4	705-86-2	δ- 癸内酯	386	<0.01	<0.01	0.01	奶油香、椰子、桃子香
5	110-93-0	甲基庚烯酮	100	0.01	<0.01	0.02	柠檬香
6	488-10-8	顺茉莉酮	7	0.29	<0.01	0.70	茉莉花香
7	127-41-3	α- 紫罗兰酮	5.7	0.35	0.45	<0.01	木香、紫罗兰香
8	3796-70-1	香叶基丙酮	60	0.04	0.05	<0.01	玫瑰香
9	79-77-6	β- 紫罗兰酮	0.09	123.58	152.46	<0.01	紫罗兰香、木香
10	123-35-3	月桂烯	13	<0.01	0.22	<0.01	香脂气味
11	502-61-4	α- 法呢烯	87	<0.01	<0.01	0.06	果香、花香、青香、香脂香
12	590-86-3	异戊醛	0.4	<0.01	<0.01	7.04	苹果香
13	66-25-1	正己醛	4.5	0.37	0.72	2.82	刺激性气味
14	6728-26-3	青叶醛	40	0.11	0.11	0.38	青草香、果香
15	111-71-7	正庚醛	3	0.18	2.33	0.97	果香
16	100-52-7	苯甲醛	3	1.90	2.30	4.83	苦杏仁气味
17	124-13-0	正辛醛	56	0.02	<0.01	<0.01	果香
18	122-78-1	苯乙醛	4	10.56	15.12	14.70	坚果、蜜甜香、花香
19	124-19-6	正壬醛	1	11.54	14.06	17.97	玫瑰、柑橘香
20	112-31-2	癸醛	0.1	47.87	32.66	98.79	甜橙、橘子香
21	432-25-7	β- 环柠檬醛	5	0.52	0.70	<0.01	果香、清香
22	5392-40-5	柠檬醛	5	<0.01	<0.01	0.95	柠檬香
23	108-88-3	甲苯	140	<0.01	0.02	0.02	苦杏仁味
24	5989-33-3	(Z)- 芳樟醇氧化物(呋喃)	6	9.74	6.83	9.81	木香、花香
25	34995-77-2	(E)- 芳樟醇氧化物(呋喃)	320	0.58	0.39	0.83	木香、花香
26	499-75-2	香芹酚	100	<0.01	<0.01	0.03	刺激性气味
27	89-83-8	百里香酚	225	<0.01	<0.01	0.01	辛香、药香
28	928-96-1	叶醇	200	0.03	0.01	0.04	青草气
29	111-27-3	正己醇	250	0.01	0.01	0.02	果香
30	543-49-7	2- 庚醇	0.1	40.48	<0.01	96.01	柑橘香
31	3391-86-4	1- 辛烯 -3- 醇	1	3.95	2.72	4.82	壤香、药草香、薰衣草香
32	100-51-6	苯甲醇	100	<0.01	<0.01	0.22	蜜甜水果香气
33	143-08-8	1- 壬醇	2	<0.01	<0.01	1.54	玫瑰香
34	78-70-6	芳樟醇	6	100.00	100.00	100.00	花香、果香
35	060-12-8	苯乙醇	45	0.19	0.38	0.46	玫瑰香味
36	112-30-1	正癸醇	180	<0.01	<0.01	0.05	玫瑰、橙花香
37	98-55-5	α- 松油醇	300	0.02	0.03	0.04	花香
38	106-25-2	橙花醇	1.1	5.74	5.32	9.03	玫瑰香、柠檬香
39	106-24-1	香叶醇	7.5	2.68	7.70	16.03	玫瑰香
40	150-86-7	植物醇	640	0.02	0.02	<0.01	花香、香脂香

2.3 三种红茶关键香气成分ROAV分析

茶叶中的香气物质非常复杂, 这些物质大多数没有气味或者含有微弱气味, 对茶叶香气形成有微弱作用, 因此筛选关键香气化合物对揭示红茶香气的形成起着重要作用^[9]。广大研究者常采用OAV和ROAV来验证关键VCs对样品气味活性的贡献^[21,22]。一般认为 $ROAV > 1$, 则VCs对香气的贡献越大, $0.1 \leq ROAV < 1$, 则该VCs对香气有一定的修饰效果^[9,10]。如表3所示, HD、YD和ZJ中VCs ROAV > 1的分别是水杨酸甲酯、苯甲醛、苯乙醛、正壬醛、癸醛、(Z)-芳樟醇氧化物(呋喃)、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、橙花醇和香叶醇, 这些化合物含有花香、果香和木香, 对三个红茶样品的香气形成具有较大的贡献; $0.1 \leq ROAV < 1$ 的青叶醛、(E)-芳樟醇氧化物(呋喃)、苯乙醇、正庚醛和正己醛对样品红茶香气具有一定的修饰作用。苯甲醛有苦杏仁香气, 癸醛有甜橙、橘子香, 水杨酸甲酯具有冬青味, 芳樟醇及其氧化物具有花香、正壬醛具有玫瑰和柑橘香, 果香和木香, 1-辛烯-3-醇呈现垠香、药草香、薰衣草香, 橙花醇呈现玫瑰香和柠檬香, 香叶醇具有玫瑰香, 苯乙醛含有坚果香、蜜香、甜香和花香, 青叶醛具有青草气, 苯乙醇呈玫瑰香, 正庚醛含果香, 正己醛具刺激性气味^[23-25]。已有研究证实^[26,27]水杨酸甲酯、香叶醇、芳樟醇、苯乙醇、橙花醇和苯甲醇是红茶标志性香气物质, 与本研究结果相似。在这些共有的VCs中ZJ的相对含量高于HD和YD大, 与感官审评结果紫娟红茶与海大红茶、云大红茶都含有蜜糖香但是紫娟红茶香气更浓郁更丰富的结果一致。

乙酸芳樟酯、 δ -癸内酯、 α -法呢烯、异戊醛、柠檬醛、香芹酚、百里香酚、苯甲醇、1-壬醇和正癸醇等化合物具有花香、果香, 只在ZJ中检测出来。香芹酚和百里香酚含有辛香、药香和刺激性气味, 是白茶、黑茶、乌龙茶等的关键香气物质^[28,29], 虽然在ZJ中ROAV值很低, 但很可能是紫娟“辛香”的重要香气物质; 同时含有苦杏仁香的苯甲醛和冬青味的水杨酸甲酯与药香、脂香、蘑菇香的1-辛烯-3-醇都可能与紫娟“辛香”的形成有关^[9]。陈保等^[30]、仝佳音等^[31]研究表明产于云南的紫娟红茶香气特点为: 芳樟醇的紫丁香、玉兰花和铃兰花香, 顺式芳樟醇氧化物的花香和木香, 叶醇的青草香、 β -苯乙醇、香叶醇的玫瑰香, 苯乙醛的果香、蜜香和花香等, 这些香型引种五指山后的紫娟红茶同样具有。

α -紫罗兰酮、香叶基丙酮、 β -紫罗兰酮、 β -环柠檬醛和植物醇只在HD和YD中被检测出来, 月桂烯只存在于YD中, 果香的正辛醛只存在于HD中。 β -紫罗兰酮阈值较低, 室温下呈覆盆子香和木香, 稀释后呈现柏木香、似紫罗兰花香和似悬钩子果香^[32], 广泛存在于各大茶类中, 是茶叶的重要香气物质^[21], YD的 β -紫罗兰酮ROAV值比HD高且在所有VCs中最高, 是HD和YD香气的重要贡献物质。 α -紫罗兰酮呈现果香、紫罗兰花香和木香, 香叶基丙酮呈玫瑰香是茶叶花香的主要来源^[33], β -环柠檬醛具有清香及果香, 植物醇具有花香和香脂香。YD中具花香的 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮等的ROAV值高于HD, 使YD主要呈现花香, 而HD中果香的正辛醛、 β -环柠檬醛等ROAV值高, 使HD主要呈现薯香、果香等香气。

有相关研究表明, 茶叶香气主要来源于鲜叶内特有的游离态香气, 制茶过程中酶促作用及物理化学变化所形成的香气, 以及茶叶科学仓储过程中形成的香气^[34,35]。五指山茶区三种红茶的特征香气形成可能与原料、生长环境及加工工艺有关。五指山自然环境优异给茶树提供了良好的生长环境, 紫娟、海南大叶种、云南大叶种内含物质丰富, 具有独特的品种特征, 紫娟花青素含量高, 鲜叶呈现紫红色, 其独特的“辛香”香气是该品种的特征香气, 海南大叶种芽叶无毫, 云南大叶种芽叶满披白毫, 均是红茶的试制性原料, 加之五指山红茶独特的加工工艺都可能是三种红茶特征香气形成的关键原因。

3 结论

本文以生长于海南五指山的紫娟、海南大叶种和云南大叶种一芽二叶鲜叶制成紫娟红茶、海大红茶和云大红茶, 采用HS-SPME-GC-MS技术对检测到的VCs进行定性定量分析。共鉴定出62种VCs, 以醇、酯、醛及碳氢化合物类为主, 其中芳樟醇(29.59%~40.9%)、苯乙醛(2.62%~4.12%)、香叶醇(1.25%~5.93%)、(E)-芳樟醇氧化物(吡喃酮)(3.54%~7.12%)等15种VCs相对含量较高, 占比超过总相对含量的80%。OPLS-DA结果表明甲苯、苯乙醇、 α -松油醇、苯乙醛等20种VCs为紫娟红茶、海大红茶与云大红茶的标志性差异物。

通过ROAV技术筛选出紫娟红茶、海大红茶和云大红茶的关键活性物质, 结果表明: 水杨酸甲酯、(Z)-芳樟醇氧化物(呋喃)、1-辛烯-3-醇、芳樟醇

等 (ROAV > 1), 对三种红茶香气形成具有较大的贡献; 青叶醛、(E)- 芳樟醇氧化物 (呋喃)、苯乙醇、正庚醛等 ($0.1 \leq \text{ROAV} < 1$) 对三种红茶香气具有一定的修饰作用, 这些挥发性成分共同作用有助于形成红茶的蜜糖香。香芹酚、百里香酚、苯甲醛、1- 辛烯-3- 醇等是紫娟红茶“辛香”的重要贡献物质, 芳樟醇及其氧化物、叶醇、 β - 苯乙醇、香叶醇等是形成紫娟红茶“花果香”的关键化合物。 β - 紫罗兰酮、 α - 紫罗兰酮、香叶基丙酮、 β - 环柠檬醛等是形成海大红茶“薯香”、云大红茶“花香”的重要贡献物质。结合感官审评及挥发性化合物分析发现紫娟红茶的香气较海大红茶和云大红茶丰富, 五指山茶区三种红茶特征香气是“蜜糖香”、“花香”、“果香”, 紫娟引种海南后仍具有很好的红茶试制性。后续可继续研究五指山红茶各品种之间与外来品种之间的品质差异及各品种红茶最佳加工工艺, 以促进五指山红茶发展, 为五指山红茶标准化加工生产提供一定的参考依据。

参考文献

- [1] 古小玲, 鲁成银, 郑丽娟. 五指山市茶产业发展现状、存在问题与对策[J]. 热带农业工程, 2017, 41(Z1): 72-75.
- [2] 陈才, 丁翔. 五指山红茶产业发展现状与对策建议[J]. 中国茶叶, 2019, 41(3): 49-52, 55.
- [3] 古小玲, 李达敏. 海南茶产业发展概况[J]. 世界热带农业信息, 2008, 3: 1-4.
- [4] 陈才. 五指山红茶品牌提升策略[J]. 蚕桑茶叶通讯, 2020, 2: 23-25.
- [5] LI M W, SHEN Y, LING T J, et al. Analysis of differentiated chemical components between Zijuan Purple tea and Yunkang green tea by UHPLC-Orbitrap-MS/MS combined with chemometrics [J]. Foods, 2021, 10(5): 1070.
- [6] FENG Z H, LI Y F, LI M, et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes [J]. Food Chemistry, 2019, 285: 347-354.
- [7] GUO X, SCH W, HO C T, et al. Characterization of the aro-ma profiles of Oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS [J]. Food Chemistry, 2021, 376: 131933.
- [8] CHEN S, TANG J, FAN S, et al. Comparison of potent odor-ants in traditional and modern types of Chinese xiaoqu liquor (Bai-jiu) based on odor activity values and multivariate analyses [J]. Foods, 2021, 10(10): 2392.
- [9] 李沅达, 吴婷, 黄刚骅, 等. SPME-GC-MS技术结合rOAV分析不同加工工艺紫娟白茶的关键香气物质[J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 324-332.
- [10] 黄刚骅, 李沅达, 邓秀娟, 等. 四种干燥方式云南白茶的香气组分分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 283-292.
- [11] 刘肖冰, 陈冬梅, 林娟. 海南五指山野生茶制得红茶和绿茶的生化品质成分[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(4): 68-70.
- [12] 苏凡, 杨小波, 李东海, 等. 五指山水满茶的茶多酚、总黄酮含量与抗氧化活性研究[J]. 热带作物学报, 2018, 39(4): 675-680.
- [13] 周叶燕, 王学娟, 孙胜南, 等. 五指山红茶提取物的微波萃取工艺及GC-MS分析[J]. 山东化工, 2021, 50(19): 153-155.
- [14] 尹洪旭, 杨艳芹, 姚月凤, 等. 基于气相色谱-质谱技术与多元统计分析对不同栗香特征绿茶判别分析[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 192-198.
- [15] FENG M, DAI Z, YIN Z, et al. The volatile flavor compounds of Shanghai smoked fish as a special delicacy [J]. Journal of Food Biochemistry, 2021, 45(1): e13553.
- [16] 孙敬媛, 陈德经, 付静, 等. 紫娟红茶与汉中红茶品质比较研究[J]. 陕西理工学院学报, 2016, 32(6): 65-71.
- [17] 马玉青, 孙云南, 夏丽飞, 等. 不同烘焙程度对“勐海大叶茶”和“紫娟”红茶香气成分的影响[J]. 茶叶通讯, 2021, 48(4): 671-678.
- [18] 张晓磊, 刘亚芹, 周汉琛, 等. 烘焙对祁门红茶香气品质的影响[J]. 中国茶叶加工, 2023, 3: 13-19.
- [19] 徐元骏, 何靓, 贾玲燕, 等. 不同地区及特殊品种红茶香气的差异性[J]. 浙江大学学报, 2015, 41(3): 323-330.
- [20] 冯花, 王飞权, 张渤, 等. 不同茶树品种白牡丹茶香气成分的HS-SPME-GC-MS分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(12): 252-264, 251.
- [21] XIE B, WU Q, WEI S, et al. Optimization of Headspace solid-phase micro-extraction conditions (HS-SPME) and identification of major volatile aroma-active compounds in Chinese chive (*Allium tuberosum* Rottler) [J]. Molecules, 2022, 27(8): 8.
- [22] BI J, LI Y, YANG Z, et al. Effect of different cooking times on the fat flavor compounds of pork belly [J]. Journal of Food Biochemistry, 2022, 46(8): e14184.
- [23] 陈国和, 胡腾飞, 王乐涯, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-嗅闻仪-质谱仪结合气味活力值鉴定槟榔香六堡茶关键香气物质[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(8): 271-277.
- [24] 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.
- [25] 汤海昆, 杨方慧, 张艳梅, 等. 基于HS-SPME-GC-MS分析不同茶树品种晒红茶的香气成分[J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 260-268.
- [26] 牛云蔚, 马一玮, 肖作兵, 等. 红茶特征香气成分的鉴定及感知交互作用[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 292-300.
- [27] XU Y J, LIU Y Q, YANG J H, et al. Manufacturing process differences give Keemun black teas their distinctive aromas [J]. Food Chemistry, 2023, 19: 100865.

- [28] 孙嘉卿,冯涛,王凯,等.普洱茶挥发性风味物质富集与分析技术研究进展[J].安徽农业科学,2022,50(18):17-21.
- [29] 王佳童.茶枝柑-白茶关键品质化学成分研究[D].武汉:华中农业大学,2023.
- [30] 陈保,姜东华,罗发美,等.四种不同加工工艺紫娟茶香气成分的比较[J].现代食品科技,2013,29(10):2480-2486.
- [31] 仝佳音,夏丽飞,杨方慧,等.不同加工工艺对紫娟红茶香气成分的影响[J].湖北农业科学,2019,58(20):133-136,142.
- [32] BEEKWILDER J, ROSSUMV H M, KOOPMAN F, et al. Polycistronic expression of a β -carotene biosynthetic pathway in *Saccharomyces cerevisiae* coupled to β -ionone production [J]. Journal of Food Biochemistry, 2014, 192: 383-392.
- [33] 周昀菲,孙志强,杜庆鑫,等.基于电子鼻和HS-SPME-GC-MS分析蒸汽爆破对杜仲嫩叶和成熟叶茶香气特征的影响[J].食品科学,2024,45(1):91-100.
- [34] FENG Z H, LI Y F, LI M, et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes [J]. Food Chemistry, 2019, 285: 347-354.
- [35] MA C Y, LI J X, CHEN W, et al. Study of the aroma formation and transformation during the manufacturing process of Oolong tea by Solid-phase micro-extraction and Gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics [J]. Food Research International, 2019, 108: 413-422.