

# 茶树品种对祁门红茶挥发性代谢谱及关键呈香物质的影响

刘亚芹<sup>1</sup>, 王 辉<sup>1</sup>, 朱 林<sup>2</sup>, 雷攀登<sup>1</sup>, 周汉琛<sup>1,\*</sup>

(1.安徽省农业科学院茶叶研究所, 安徽 黄山 245000;

2.合肥海关技术中心, 食品安全分析与检测安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230022)

**摘 要:** 为探究茶树品种对祁门红茶 (Keemun black tea, KBT) 香气品质、挥发性代谢谱的影响, 以茶树良种‘祁门种’ (KMZ)、‘鳊早2号’ (FZ2) 和‘皖茶4号’ (WC4) 为原料, 通过传统工艺制成红茶样。采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术比较不同品种KBT的挥发性成分差异, 结合气味活性值 (odor activity value, OAV)、香气特征影响 (aroma character impact, ACI) 值及香气重组与缺失来鉴定关键气味物质, 并分析其在加工过程中的动态变化。结果显示, 通过NIST 11数据库比对、保留指数计算和与标准品比对, 在KMZ、FZ2和WC4红茶样品中分别检测到102、75种和88种香气成分, 其中OAV>1且ACI>1%的关键特征气味物质有11种。香气重组和缺失验证了香叶醇、反式- $\beta$ -紫罗兰酮、苯乙醛、芳樟醇、己醛、苯乙醇6种化合物是KMZ的最大贡献者, 且在不同品种红茶中的含量存在差异; 该6种物质在萎凋和干燥工序中的变化最为显著, 在不同品种加工过程中的变化趋势相对一致。本研究解析了不同品种KBT间的挥发性物质代谢谱差异, 丰富了KBT风味品质的基本理论, 为KBT香气品质控制及定向加工奠定了理论基础。

**关键词:** 品种; 祁门红茶; 关键挥发性成分; 代谢谱

## Effect of Tea Cultivars on the Volatile Metabolite Profile and Key Odorants of Keemun Black Tea

LIU Yaqin<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, ZHU Lin<sup>2</sup>, LEI Pandeng<sup>1</sup>, ZHOU Hanchen<sup>1,\*</sup>

(1. Tea Research Institute, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Huangshan 245000, China;

2. Anhui Provincial Key Laboratory of Food Safety Analysis and Testing, Hefei Customs Technology Center, Hefei 230022, China)

**Abstract:** To investigate the effects of tea cultivars on the aroma quality and volatile profile of Keemun black tea (KBT), headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectroscopy (HS-SPME-GC-MS) was used to compare the differences in the volatile components of KBT made by traditional process from three tea cultivars, namely, ‘Qimenzhong’ (KMZ), ‘Fuzao 2’ (FZ2) and ‘Wancha 4’ (WC4). Odor activity value (OAV), aroma character impact (ACI) value, aroma reconstitution and omission tests were used to identify the key odorants of KBT. The change of volatile components was also analyzed during KBT processing. By comparison with the National Institute for Standards and Technology (NIST) 11 database, retention index calculation and comparison with reference standards, 102, 75, and 88 volatiles were detected in KMZ, FZ2, and WC4 black tea samples, respectively, of which 11 were identified as key characteristic odorants based on OAV > 1 and ACI > 1%. Aroma reconstruction and omission experiments showed that six aroma-active compounds, namely, geraniol, *trans*- $\beta$ -ionone, benzeneacetaldehyde, linalool, hexanal and phenylethyl alcohol, were the largest contributors to KMZ aroma. Their relative contents varied among the cultivars. The greatest changes in these key compounds occurred during withering and drying stages and their changing trends during the processing of KBT were relatively consistent among the cultivars. This study enriches the basic theory of KBT flavor quality and lays a theoretical foundation for aroma quality control and targeted processing of KBT.

**Keywords:** cultivar; Keemun black tea; key volatile components; metabolite profile

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20241008-017

中图分类号: S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2025) 08-0211-10

收稿日期: 2024-10-08

基金项目: 安徽省财政农业科技成果转化项目 (2024ZH013); 安徽省农业科学院青年英才计划项目 (QNYC-202119); 现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-19)

第一作者简介: 刘亚芹 (1992—) (ORCID: 0000-0003-4033-2336), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为茶叶加工与品质化学。

E-mail: Lydia617@126.com

\*通信作者简介: 周汉琛 (1989—) (ORCID: 0000-0002-9844-5029), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为茶叶生物化学及分子生物学。E-mail: Tuesday1011@163.com

引文格式:

刘亚芹, 王辉, 朱林, 等. 茶树品种对祁门红茶挥发性代谢谱及关键呈香物质的影响[J]. 食品科学, 2025, 46(8): 211-220.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20241008-017. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Yaqin, WANG Hui, ZHU Lin, et al. Effect of tea cultivars on the volatile metabolite profile and key odorants of Keemun black tea[J]. Food Science, 2025, 46(8): 211-220. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20241008-017. <http://www.spkx.net.cn>

红茶是全发酵茶, 因其迷人的风味和营养特性, 成为全球受欢迎的饮品之一<sup>[1]</sup>。香气是红茶重要的感官因素之一<sup>[2]</sup>, 受茶树品种<sup>[3]</sup>、种植环境<sup>[4]</sup>、储存条件<sup>[5]</sup>、冲泡条件<sup>[6]</sup>和加工工艺<sup>[7]</sup>等的影响, 有花香、果香、蜜香和甜香等<sup>[8]</sup>多种香气类型。祁门红茶 (Keemun black tea, KBT) 是世界三大高香红茶之一, 主产于安徽省祁门县及毗邻区域<sup>[9]</sup>, 因其似花似果似蜜的“祁门香”备受关注<sup>[10]</sup>。

目前已有很多研究关注“祁门香”的香气组成。赵常锐<sup>[11]</sup>分析不同等级、不同产区KBT, 发现香叶醇、芳樟醇及其氧化物、苯甲醇、苯乙醛、水杨酸甲酯、正十六烷酸、植醇和乙醇等11种挥发性化合物是“祁门香”的成因。雷攀登等<sup>[12]</sup>研究不同产区KBT, 认为香气成分主要是香叶醇、芳樟醇及其氧化物、苯甲醇、植醇、苯乙醛、2-己烯醛、十六酸等。Kang等<sup>[8]</sup>研究显示KBT中苯乙醛、己醛和2-戊基呋喃的含量明显高于锡兰红茶、阿萨姆红茶和大吉岭红茶。Su Dan等<sup>[10]</sup>分析不同等级KBT, 认为香叶醇、芳樟醇和水杨酸甲酯等有利于“祁门香”的形成。Xiao Zuobing等<sup>[13]</sup>通过香气重组和缺失验证3-甲基丁醛、己醛、 $\beta$ -月桂烯和水杨酸甲酯是KBT的关键香气化合物。此外, 也有学者研究加工工艺对于KBT的影响。Hou Zhiwei等<sup>[14]</sup>发现KBT动态萎凋相比静态萎凋, 花果香强度更高, 而且不同萎凋方法对其香气品质有显著影响<sup>[15]</sup>。加工工艺导致不同品类KBT如祁门工夫红茶、祁门香螺和祁门金针的香气有显著区别<sup>[16]</sup>。近期, Wang Hui等<sup>[17]</sup>对两个等级KBT香气进行分析, 指出二甲基硫醚、香叶醇、 $\beta$ -紫罗兰酮、2,3-甲基丁醛、芳樟醇和2-甲基丙醛在“祁门香”中起关键作用, 且鲜叶对于香气品质有较大影响, 但鲜叶涉及对不同茶树品种和鲜叶嫩度加工的KBT风味差异的研究。

“祁门种” (又称祁门槠叶种, KMZ) 是首批认定的国家级茶树良种, 是制作KBT的当家品种。基于课题组前期研究<sup>[18-19]</sup>, 从KMZ中选育的“鳊早2号” (FZ2) 和“皖茶4号” (WC4) 分别是国家级和省级茶树良种, 用这两个无性系茶树品种制成的KBT品质优良, 在红茶市场占有一定份额, 有“祁门香”的品质特征但存在差异, 主要表现在馥郁和花香程度上。目前关于“祁门香”的主要研究对象是KMZ及利用其鲜叶制作的红茶, 分析不同茶树品种KBT的香气差异, 鉴定“祁门香”关键挥发性化合物, 同时针对整个加工过程中主

要挥发性代谢物的定量分析、动态变化及其形成机制研究相对较少。

因此, 本研究旨在采用顶空固相微萃取 (headspace solid phase microextraction, HS-SPME) 结合气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectroscopy, GC-MS) 联用技术探明不同茶树品种KBT挥发性成分代谢谱差异, 再通过气味活性值 (odor activity value, OAV) 和香气特征影响 (aroma character impact, ACI) 值, 筛选KBT的关键气味物质, 通过香气重组和缺失实验验证其关键呈香化合物, 并分析这些物质在初制加工过程中的动态变化, 尝试阐明其加工转化机制, 为“祁门香”的进一步研究奠定基础, 对KBT的质量控制和品质定向加工具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

供试茶树品种为KMZ、WC4和FZ2, 于2022年4月上旬从安徽祁门县采摘各品种的一芽二叶茶树鲜叶加工成KBT。加工工艺流程是: 萎凋 (15~20℃、相对湿度50%~75%、16 h) → 揉捻 (30型揉捻机、90 min) → 解块 → 发酵 (25℃、相对湿度95%、2~3 h) → 干燥 (毛火115℃、15 min; 足火90℃、30 min)。加工过程样品取鲜叶 (fresh leave, FL)、萎凋 (wither, W)、揉捻 (rolling, R)、发酵较轻 (light fermentation, LF)、适度发酵 (moderate fermentation, MF) 和干茶 (dry leave, DL), 过程样冷冻干燥后研磨成粉, 存于-20℃冰箱备用。

C<sub>6</sub>~C<sub>26</sub>正构烷烃 上海Sigma-Aldrich贸易有限公司; 癸酸乙酯、庚醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、 $\beta$ -月桂烯、(E)-2-癸烯醛、己酸己酯、苯甲醛、辛醛、苯甲醇、苯乙醛、芳樟醇、壬醛、松油醇、香叶醇、(Z)-3-己烯基己酸酯、反式- $\beta$ -紫罗兰酮、雪松醇 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 己醛、(Z)-3-己烯基乙酸酯、芳樟醇氧化物混合物、苯乙醇、水杨酸甲酯、(Z)-茉莉酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、橙花叔醇、(Z)-3-己烯基苯甲酸酯、(E)-2-己烯醛、癸醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、柠檬醛、香叶基甲酯 东京化成工业株式会社; 反式- $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -环柠檬醛 上海源叶生物科技有限公司。所有标准品纯度均大于90%。

## 1.2 仪器与设备

7697A-7890A GC-MS仪、DB-5MS气相色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司; SPME纤维头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS)、SPME纤维头手柄(57330-U) 美国Supelco公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 HS-SPME

参照已有研究<sup>[20]</sup>, 将茶叶样品(0.2 g)置于20 mL小瓶中, 加入沸水(95 ℃、5 mL)。小瓶用锡纸密封, 置于水浴中60 ℃平衡5 min, 然后使用SPME萃取头在60 ℃吸附60 min。每个样品重复4次。

### 1.3.2 GC-MS分析

SPME萃取头在不分流模式下于250 ℃解吸5 min。初始柱温为40 ℃, 保持5 min; 以4 ℃/min升温至200 ℃, 保持2 min; 再以16 ℃/min升至280 ℃, 保持3 min。载气为氦气(纯度>99.99%), 恒定流速为1 mL/min。MS条件为电子电离源, 电离能量70 eV, 质量扫描范围 $m/z$  30~600。接口、电离源和四极杆的温度分别设置为280、230 ℃和150 ℃。

### 1.3.3 定性定量分析

挥发性化合物通过NIST 11数据库检索, 结合正构烷烃计算保留指数(retention index, RI), 比对文献中的RI鉴定挥发性化合物。参照课题组之前的方法<sup>[21]</sup>, 挥发性化合物的定量基于单一化合物的标准曲线。缺乏标准品的化合物根据癸酸乙酯定量。

### 1.3.4 OAV和ACI值计算

根据相关文献和网站查询挥发性成分在水中的气味阈值。根据各香气化合物的浓度与其在水中的检测阈值之比计算OAV, 根据各挥发性成分的OAV与挥发性成分的总OAV之比计算ACI值。

### 1.3.5 香气重组和缺失实验

香气重组和缺失实验参考文献[22-23]的方法进行。鉴于风味物质对香气化合物挥发的影响, 以脱香茶粉作为空白基质。具体操作如下: 将红茶样品和沸水放入圆底烧瓶中, 将旋转蒸发器的水浴设置为60 ℃、200 r/min, 旋转蒸发至几乎无水, 重复上述操作10次以上至无明显香气。随后放置于40 ℃的烘箱中干燥。最后通过GC-MS检测, 挥发性化合物的数量和丰度大大降低, 可获得脱香茶粉。

按照1.3.1节所述样品制备方法, 称取0.2 g脱香茶粉和KBT样品分别置于20 mL小瓶中, 加入5 mL沸水, 用锡纸密封混匀, 获得脱香茶汤和原始茶汤(对照组)。然后将ACI≥1%的香气活性化合物按照KBT样品含量添加至脱香茶汤中, 获得重组模型。为了进一步确定单个化合物对整体香气特征的影响, 通过依次省略上述香气活性化合物构建缺失模型。

由经验丰富的7位审评成员对原始茶汤、重组模型和缺失模型进行并行评估。样品在30 ℃水浴中加热5 min, 然后进行感官评价。每个成员分别对花果香、甜香、清新、强度、协调度在0~10分钟内打分, 分值越高, 表示该属性越显著。每个样品由每个小组成员评价3次, 计算每个样品的平均值。

## 1.4 统计分析

使用SPSS 20.0中的Duncan计算法进行差异分析( $P<0.05$ )。使用SIMCA 14.1进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)。

## 2 结果与分析

### 2.1 3个品种KBT中挥发性成分比较分析

采用HS-SPME-GC-MS方法对KBT中的挥发性成分进行分析。结果显示, 在KBT中共检测到103种物质, 其中KMZ、FZ2和WC4红茶中分别检测到102、75种和88种香气成分(表1)。按官能团性质共分为6类, 包括24种醛类、24种烃类、22种醇类、21种酯类、6种酮类和6种其他化合物。从化合物分布比例来看, KBT的香气成分主要为醇类、醛类、烃类和酯类, 分别占总挥发性成分的77.7%~90.3%、5.9%~15.0%、2.0%~4.6%和1.7%~2.2%, 这意味着醇类是KBT中的主要香气成分, 与Xiao Zuobing等<sup>[24]</sup>的研究结果相似。

就挥发性化合物的总含量而言, FZ2红茶汤中的挥发性物质质量浓度最高, 达23 359.14 μg/L; KMZ红茶汤中的挥发性物质质量浓度最低, 为15 001.34 μg/L。(E)-2-己烯醛(485.82~1 686.25 μg/L)、苯甲醇(1 398.02~2 740.78 μg/L)、苯乙醛(309.64~534.78 μg/L)、芳樟醇氧化物I(947.21~1 837.12 μg/L)、芳樟醇氧化物II(4 389.11~10 631.57 μg/L)、芳樟醇(584.00~643.77 μg/L)、苯乙醇(652.89~968.55 μg/L)和香叶醇(2 437.58~4 618.74 μg/L)在3个红茶中的含量较高。其中, (E)-2-己烯醛主要呈现青草气, 而其他7种为花果香化合物。KBT的定性和定量分析(表1)表明, 3个品种间有66种共有成分, 但不同品种中挥发性化合物的种类和含量不同。3个品种之间醛类和酯类化合物的含量差异最为显著, 分别有11种和7种。

3个品种KBT挥发性化合物Venn图(图1A)表明, KMZ有7种痕量挥发性成分, 包括(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇、(E,E)-2,6-壬二烯醛、(Z)-3-己烯酸甲酯、(E)-2-己烯酸己酯、丁酸苄酯、苜蓿和吡咯, 在FZ2和WC4红茶中没有检测到。FZ2和WC4红茶的共有成分为67种, WC4红茶中存在而在FZ2中未被检测到的物质有21种

(醇类3个、醛类2个、酮类1个、酯类4个、烃类10个和其他1个),即(*Z*)-3-壬烯-1-醇、芳樟醇氧化物III、 $\alpha$ -松油醇、(*E,E*)-2,4-己二烯醛、(*E*)-2-壬烯醛、 $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物、顺-3-己烯基丁酯、邻甲氧基苯甲酸甲酯、乙酸香叶酯、十六酸甲酯、甲苯、顺式-2,6-二甲基-2,6-辛二烯、 $\alpha$ -水芹烯、 $\alpha$ -雪松烯、十一烷基环戊烷、(*Z*)- $\beta$ -法呢烯、 $\alpha$ -法呢烯、 $\delta$ -杜松烯、菖蒲烯、十六烷、丁基羟基甲苯;而FZ2红茶中有8种物质在WC4中未被检测到,包括醇类2个、酯类4个、烃类1个和其他1个,分别是(*Z*)-2-戊烯-1-醇、1-己醇、己酸甲酯、顺式-3-己烯基丁酸甲酯、 $\beta$ -苯乙基丁酸酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯乙烯、香叶酸。PCA得分图(图1B)表明KMZ、WC4和FZ2 3组样品区分较为明显。这些物质基础的差异形成KMZ红茶甜花香馥郁、FZ2红茶甜香带花香而WC4红茶甜花香的香气品质特征。

表1 KBT中挥发性化合物的含量

| Table 1   |                     | Contents of volatile compounds in KBT |                |                |                                       |                               |                              |  |
|-----------|---------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| 保留时间/min  | 挥发性化合物 <sup>a</sup> | CAS号                                  | R <sup>b</sup> | R <sup>c</sup> | 质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>d</sup> |                               |                              |  |
|           |                     |                                       |                |                | KMZ                                   | FZ2                           | WC4                          |  |
| 醇类 (22 种) |                     |                                       |                |                |                                       |                               |                              |  |
| 5.027     | (Z)-2-戊烯-1-醇        | 1576-95-0                             | 755.2          | 753            | 0.22±0.02 <sup>a</sup>                | 0.16±0.04 <sup>b</sup>        | —                            |  |
| 8.389     | 3-己烯-1-醇            | 544-12-7                              | 851.7          | 850            | 2.84±0.33 <sup>a</sup>                | 2.11±0.15 <sup>b</sup>        | 1.26±0.09 <sup>c</sup>       |  |
| 8.825     | (E)-2-己烯-1-醇        | 928-95-0                              | 862.3          | 861            | 0.97±0.13 <sup>b</sup>                | 0.78±0.06 <sup>b</sup>        | 1.51±0.28 <sup>a</sup>       |  |
| 9.054     | 1-己醇                | 111-27-3                              | 867.9          | 865            | 1.29±0.18 <sup>a</sup>                | 0.86±0.07 <sup>b</sup>        | —                            |  |
| 13.45     | 1-庚醇                | 111-70-6                              | 970.9          | 971            | 0.22±0.05 <sup>b</sup>                | 0.23±0.02 <sup>b</sup>        | 0.46±0.08 <sup>a</sup>       |  |
| 13.832    | 1-辛烯-3-醇            | 3391-86-4                             | 979.8          | 983            | 1.38±0.11 <sup>b</sup>                | 0.83±0.09 <sup>c</sup>        | 2.02±0.21 <sup>a</sup>       |  |
| 14.559    | 3-辛醇                | 589-98-0                              | 996.7          | 996            | 0.07±0.02 <sup>b</sup>                | 0.03±0.01 <sup>c</sup>        | 0.11±0.01 <sup>a</sup>       |  |
| 16.016    | 苯甲醇                 | 100-51-6                              | 1 031.9        | 1 034          | 1 398.02±150.62 <sup>b</sup>          | 2 740.78±95.77 <sup>a</sup>   | 2 679.62±149.95 <sup>a</sup> |  |
| 17.573    | 芳樟醇氧化物I*            | 34995-77-2                            | 1 069.9        | 1 068          | 1 366.54±19.93 <sup>b</sup>           | 1 837.12±113.97 <sup>a</sup>  | 947.21±38.94 <sup>c</sup>    |  |
| 18.243    | 芳樟醇氧化物II*           | 5989-33-3                             | 1 086.2        | 1 086          | 5 273.80±81.03 <sup>b</sup>           | 10 631.57±216.54 <sup>a</sup> | 4 389.11±369.41 <sup>b</sup> |  |
| 18.865    | 芳樟醇*                | 78-70-6                               | 1 101.4        | 1 100          | 621.25±10.62 <sup>a</sup>             | 643.77±12.17 <sup>a</sup>     | 584.00±20.13 <sup>b</sup>    |  |
| 19.223    | 苯乙醇*                | 60-12-8                               | 1 110.8        | 1 109          | 968.55±78.50 <sup>a</sup>             | 908.54±40.57 <sup>a</sup>     | 652.89±30.00 <sup>b</sup>    |  |
| 20.868    | (Z)-3-壬烯-1-醇        | 10340-23-5                            | 1 154.0        | 1 156          | 0.12±0.01 <sup>b</sup>                | —                             | 0.26±0.08 <sup>a</sup>       |  |
| 20.935    | (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇   | 56805-23-3                            | 1 155.7        | 1 156          | 0.12±0.01 <sup>a</sup>                | —                             | —                            |  |
| 21.4      | 芳樟醇氧化物III           | 39028-58-5                            | 1 167.9        | 1 163          | 0.70±0.11 <sup>a</sup>                | —                             | 0.71±0.09 <sup>a</sup>       |  |
| 21.532    | 1-壬醇                | 143-08-8                              | 1 171.4        | 1 172          | 0.39±0.02 <sup>b</sup>                | 0.44±0.04 <sup>b</sup>        | 1.09±0.10 <sup>c</sup>       |  |
| 21.615    | 芳樟醇氧化物IV            | 14009-71-3                            | 1 173.6        | 1 175          | 1.69±0.54 <sup>a</sup>                | 3.06±0.42 <sup>a</sup>        | 2.50±0.37 <sup>a</sup>       |  |
| 22.352    | $\alpha$ -松油醇*      | 98-55-5                               | 1 192.9        | 1 195          | 52.85±3.20 <sup>b</sup>               | —                             | 280.74±16.02 <sup>c</sup>    |  |
| 23.457    | 橙花醇                 | 106-25-2                              | 1 223.4        | 1 229          | 2.10±0.30 <sup>b</sup>                | 2.09±0.36 <sup>b</sup>        | 5.77±0.50 <sup>a</sup>       |  |
| 24.713    | 香叶醇*                | 106-24-1                              | 1 258.8        | 1 253          | 2 507.12±72.30 <sup>b</sup>           | 2 437.58±17.88 <sup>a</sup>   | 4 618.74±246.17 <sup>a</sup> |  |
| 34.389    | 橙花叔醇*               | 7212-44-4                             | 1 558.6        | 1 565          | 41.54±6.15 <sup>a</sup>               | 21.27±6.33 <sup>b</sup>       | 14.20±2.73 <sup>b</sup>      |  |
| 35.78     | 雪松醇*                | 77-53-2                               | 1 605.8        | 1 607          | 1.60±0.29 <sup>a</sup>                | 0.97±0.07 <sup>b</sup>        | 1.09±0.06 <sup>b</sup>       |  |
| 醛类 (24 种) |                     |                                       |                |                |                                       |                               |                              |  |
| 2.671     | 3-甲基丁醛              | 590-86-3                              | 646.1          | 645            | 1.53±0.39 <sup>a</sup>                | 1.79±0.16 <sup>a</sup>        | 0.75±0.12 <sup>b</sup>       |  |
| 2.796     | 2-甲基丁醛              | 96-17-3                               | 654.1          | 653            | 2.46±0.77 <sup>b</sup>                | 3.73±0.74 <sup>a</sup>        | 1.07±0.18 <sup>a</sup>       |  |
| 4.628     | (E)-2-戊烯醛           | 1576-87-0                             | 740.6          | 746            | 0.47±0.08 <sup>a</sup>                | 0.25±0.02 <sup>b</sup>        | 0.43±0.11 <sup>a</sup>       |  |
| 6.117     | 己醛*                 | 66-25-1                               | 795.6          | 798            | 77.31±4.99 <sup>a</sup>               | 45.97±2.16 <sup>b</sup>       | 78.94±6.73 <sup>a</sup>      |  |
| 8.317     | (E)-2-己烯醛*          | 6728-26-3                             | 850.0          | 853            | 1 034.07±120.47 <sup>a</sup>          | 485.82±14.10 <sup>f</sup>     | 1 686.25±6.11 <sup>f</sup>   |  |
| 10.259    | (Z)-4-庚烯醛           | 6728-31-0                             | 897.0          | 897            | 0.11±0.01 <sup>b</sup>                | 0.05±0.01 <sup>c</sup>        | 0.12±0.02 <sup>c</sup>       |  |
| 10.382    | 庚醛*                 | 111-71-7                              | 900.0          | 901            | 9.97±1.12 <sup>a</sup>                | 7.43±0.41 <sup>b</sup>        | 10.14±0.98 <sup>a</sup>      |  |
| 10.719    | (E,E)-2,4-己二烯醛      | 142-83-6                              | 907.8          | 910            | 0.13±0.03 <sup>b</sup>                | —                             | 0.18±0.02 <sup>a</sup>       |  |
| 12.763    | (E)-2-庚烯醛           | 18829-55-5                            | 955.0          | 951            | 0.65±0.04 <sup>b</sup>                | 0.44±0.07 <sup>b</sup>        | 0.95±0.31 <sup>a</sup>       |  |
| 12.872    | 苯甲醛*                | 100-52-7                              | 957.6          | 960            | 19.00±3.06 <sup>a</sup>               | 18.56±1.29 <sup>a</sup>       | 21.69±2.20 <sup>a</sup>      |  |
| 14.46     | (E,E)-2,4-庚二烯醛*     | 4313-03-5                             | 994.3          | 992            | 100.81±10.16 <sup>b</sup>             | 45.69±7.97 <sup>c</sup>       | 150.49±12.78 <sup>a</sup>    |  |

续表1

| 保留时间/min | 挥发性化合物 <sup>a</sup>      | CAS号       | R <sup>b</sup> | R <sup>c</sup> | 质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>d</sup> |                           |                           |  |
|----------|--------------------------|------------|----------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
|          |                          |            |                |                | KMZ                                   | FZ2                       | WC4                       |  |
| 14.787   | 辛醛*                      | 124-13-0   | 1002.0         | 1004           | 49.40±0.40 <sup>f</sup>               | 35.61±1.43 <sup>f</sup>   | 66.76±2.78 <sup>a</sup>   |  |
| 16.359   | 苯乙醛*                     | 122-78-1   | 1040.3         | 1046           | 510.19±15.82 <sup>b</sup>             | 534.78±16.75 <sup>a</sup> | 309.64±11.61 <sup>f</sup> |  |
| 18.979   | 壬醛                       | 124-19-6   | 1104.4         | 1106           | 3.07±0.67 <sup>a</sup>                | 4.64±0.60 <sup>b</sup>    | 8.31±0.63 <sup>a</sup>    |  |
| 20.77    | ( <i>E,E</i> )-2,6-壬二烯醛  | 17587-33-6 | 1151.4         | 1146           | 0.07±0.01 <sup>a</sup>                | —                         | —                         |  |
| 21.044   | ( <i>E</i> )-2-壬烯醛       | 18829-56-6 | 1158.6         | 1164           | 0.25±0.02 <sup>b</sup>                | —                         | 0.54±0.12 <sup>a</sup>    |  |
| 22.798   | 癸醛*                      | 112-31-2   | 1204.9         | 1208           | 2.12±0.17 <sup>a</sup>                | 1.32±0.20 <sup>b</sup>    | 2.05±0.11 <sup>a</sup>    |  |
| 22.99    | 5-异丙烯基-2-甲基环戊-1-烯基羧醛     | 3865-09-6  | 1210.3         | —              | 0.16±0.02 <sup>b</sup>                | 0.13±0.02 <sup>c</sup>    | 0.32±0.03 <sup>a</sup>    |  |
| 23.094   | ( <i>E,E</i> )-2,4-壬二烯醛* | 5910-87-2  | 1213.2         | 1215           | 0.85±0.06 <sup>b</sup>                | 0.24±0.01 <sup>c</sup>    | 1.87±0.02 <sup>a</sup>    |  |
| 23.193   | $\beta$ -环柠檬醛*           | 432-25-7   | 1216.0         | 1221           | 3.00±0.14 <sup>b</sup>                | 3.32±0.53 <sup>a</sup>    | 5.90±0.45 <sup>a</sup>    |  |
| 23.893   | 橙花醛                      | 106-26-3   | 1235.7         | 1241           | 2.39±0.15 <sup>b</sup>                | 1.98±0.24 <sup>a</sup>    | 4.98±0.32 <sup>a</sup>    |  |
| 24.853   | ( <i>E</i> )-2-癸烯醛*      | 3913-81-3  | 1262.7         | 1265           | 1.02±0.13 <sup>b</sup>                | 0.52±0.08 <sup>c</sup>    | 1.40±0.13 <sup>a</sup>    |  |
| 25.066   | 柠檬醛*                     | 5392-40-5  | 1268.7         | 1267           | 186.32±2.28 <sup>b</sup>              | 155.44±5.15 <sup>b</sup>  | 338.90±17.35 <sup>a</sup> |  |
| 32.039   | 5-甲基-2-苯基-2-己烯醛          | 21834-92-4 | 1480.5         | 1483           | 0.03±0.00 <sup>f</sup>                | 0.04±0.01 <sup>a</sup>    | 0.03±0.01 <sup>b</sup>    |  |
| 酮类(6种)   |                          |            |                |                |                                       |                           |                           |  |
| 13.998   | 6-甲基-5-庚烯-2-酮            | 110-93-0   | 983.6          | 984            | 0.69±0.11 <sup>b</sup>                | 0.67±0.09 <sup>b</sup>    | 1.15±0.33 <sup>a</sup>    |  |
| 29.16    | ( <i>Z</i> )-茉莉酮*        | 488-10-8   | 1389.4         | 1392           | 41.52±4.94 <sup>a</sup>               | 7.36±0.87 <sup>c</sup>    | 107.09±10.97 <sup>a</sup> |  |
| 30.104   | $\alpha$ -紫罗兰酮*          | 127-41-3   | 1418.8         | 1420           | 1.10±0.08 <sup>b</sup>                | 0.49±0.07 <sup>c</sup>    | 1.59±0.20 <sup>a</sup>    |  |
| 30.934   | 香叶基丙酮                    | 689-67-8   | 1445.3         | 1451           | 0.25±0.06 <sup>b</sup>                | 0.19±0.04 <sup>b</sup>    | 0.34±0.04 <sup>a</sup>    |  |
| 31.878   | 反式- $\beta$ -紫罗兰酮*       | 79-77-6    | 1475.3         | 1485           | 3.66±0.09 <sup>b</sup>                | 2.23±0.19 <sup>c</sup>    | 6.51±0.23 <sup>a</sup>    |  |
| 31.982   | $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物        | 23267-57-4 | 1478.6         | 1484           | 0.04±0.01 <sup>b</sup>                | —                         | 0.14±0.02 <sup>a</sup>    |  |
| 酯类(21种)  |                          |            |                |                |                                       |                           |                           |  |
| 11.389   | 己酸甲酯                     | 106-70-7   | 923.3          | 924            | 0.09±0.02 <sup>a</sup>                | 0.03±0.00 <sup>b</sup>    | —                         |  |
| 11.669   | ( <i>Z</i> )-3-己烯酸甲酯     | 13894-62-7 | 929.7          | 933            | 0.07±0.01 <sup>a</sup>                | —                         | —                         |  |
| 22.041   | 顺-3-己烯基丁酯                | 16491-36-4 | 1184.7         | 1186           | 0.71±0.05 <sup>b</sup>                | —                         | 0.87±0.06 <sup>c</sup>    |  |
| 22.227   | 水杨酸甲酯*                   | 119-36-8   | 1189.6         | 1191           | 310.15±14.88 <sup>b</sup>             | 379.10±8.50 <sup>b</sup>  | 402.43±20.76 <sup>a</sup> |  |
| 23.68    | 顺式-3-己烯基丁酸甲酯             | 53398-85-9 | 1229.7         | 1235           | 0.50±0.07 <sup>a</sup>                | 0.42±0.03 <sup>b</sup>    | —                         |  |
| 26.057   | 甲酸香叶酯                    | 105-86-2   | 1296.6         | 1298           | 0.24±0.03 <sup>b</sup>                | 0.23±0.03 <sup>b</sup>    | 0.65±0.09 <sup>a</sup>    |  |
| 26.82    | 香叶酸甲酯*                   | 2349-14-6  | 1319.3         | 1324           | 3.06±0.21 <sup>b</sup>                | 1.91±0.11 <sup>c</sup>    | 3.41±0.16 <sup>a</sup>    |  |
| 27.177   | 邻甲氧基苯甲酸甲酯                | 606-45-1   | 1330.0         | 1335           | 0.07±0.02 <sup>b</sup>                | —                         | 0.14±0.01 <sup>a</sup>    |  |
| 27.375   | ( <i>E</i> )-2-己烯酸己酯     | —          | 1335.9         | 1338           | 0.17±0.02 <sup>a</sup>                | —                         | —                         |  |
| 27.619   | 丁酸苄酯                     | 103-37-7   | 1343.2         | 1345           | 0.02±0.01 <sup>a</sup>                | —                         | —                         |  |
| 28.724   | 乙酸香叶酯                    | 105-87-3   | 1376.3         | 1383           | 0.10±0.01 <sup>b</sup>                | —                         | 0.27±0.04 <sup>a</sup>    |  |
| 28.802   | ( <i>Z</i> )-3-己烯基己酸酯*   | 31501-11-8 | 1378.7         | 1376           | 4.51±0.70 <sup>f</sup>                | 2.89±0.21 <sup>b</sup>    | 2.80±0.32 <sup>b</sup>    |  |
| 28.937   | 顺式-3-己烯基戊二酸乙酯            | —          | 1382           | —              | 0.09±0.01 <sup>c</sup>                | 0.12±0.01 <sup>b</sup>    | 0.15±0.01 <sup>a</sup>    |  |
| 28.993   | 己酸己酯*                    | 6378-65-0  | 1384.4         | 1385           | 0.51±0.10 <sup>b</sup>                | 0.19±0.02 <sup>c</sup>    | 0.67±0.14 <sup>a</sup>    |  |
| 29.087   | ( <i>E</i> )-2-己烯基己酸酯    | 53398-86-0 | 1387.2         | 1391           | 0.21±0.06 <sup>b</sup>                | 0.09±0.01 <sup>c</sup>    | 0.56±0.15 <sup>a</sup>    |  |
| 30.659   | $\beta$ -苯乙基丁酸酯          | 103-52-6   | 1436.5         | 1440           | 0.10±0.00 <sup>f</sup>                | 0.06±0.01 <sup>b</sup>    | —                         |  |
| 34.665   | ( <i>Z</i> )-3-己烯基苯甲酸酯*  | 25152-85-6 | 1567.9         | 1568           | 1.96±0.15 <sup>b</sup>                | 2.30±0.08 <sup>a</sup>    | 1.83±0.13 <sup>b</sup>    |  |
| 34.893   | 苯甲酸正己酯                   | 6789-88-4  | 1575.6         | 1576           | 0.11±0.01 <sup>b</sup>                | 0.08±0.01 <sup>c</sup>    | 0.16±0.01 <sup>a</sup>    |  |
| 40.445   | 辛酸辛酯                     | 2306-88-9  | 1775.3         | 1779           | 0.69±0.13 <sup>b</sup>                | 2.56±0.12 <sup>a</sup>    | 0.23±0.04 <sup>a</sup>    |  |
| 41.669   | 肉豆蔻酸异丙酯                  | 110-27-0   | 1822.2         | 1823           | 0.11±0.03 <sup>a</sup>                | 0.07±0.01 <sup>b</sup>    | —                         |  |
| 44.201   | 十六酸甲酯                    | 112-39-0   | 1922.1         | 1924           | 0.04±0.01 <sup>b</sup>                | —                         | 0.06±0.01 <sup>a</sup>    |  |
| 烃类(24种)  |                          |            |                |                |                                       |                           |                           |  |
| 4.908    | 甲苯                       | 108-88-3   | 750.8          | 756            | 0.09±0.05 <sup>c</sup>                | —                         | 0.12±0.02 <sup>a</sup>    |  |
| 9.837    | 苯乙烯                      | 100-42-5   | 886.8          | 886            | 0.12±0.01 <sup>a</sup>                | 0.12±0.03 <sup>a</sup>    | —                         |  |
| 14.247   | $\beta$ -月桂烯*            | 123-35-3   | 989.4          | 991            | 110.27±7.50 <sup>b</sup>              | 112.64±8.09 <sup>b</sup>  | 171.67±8.52 <sup>a</sup>  |  |
| 14.626   | 顺式-2,6-二甲基-2,6-辛二烯       | 2492-22-0  | 998.2          | —              | 0.04±0.00 <sup>b</sup>                | —                         | 0.09±0.03 <sup>a</sup>    |  |
| 14.88    | $\alpha$ -水芹烯            | 99-83-2    | 1004.2         | 1004           | 0.12±0.01 <sup>b</sup>                | —                         | 0.17±0.01 <sup>a</sup>    |  |
| 15.327   | $\alpha$ -蒎品烯            | 99-86-5    | 1015.1         | 1015           | 0.24±0.18 <sup>a</sup>                | 0.39±0.15 <sup>a</sup>    | 0.27±0.06 <sup>c</sup>    |  |
| 15.643   | 对伞花烃                     | 99-87-6    | 1022.8         | 1025           | 0.46±0.10 <sup>f</sup>                | 0.59±0.06 <sup>c</sup>    | 0.61±0.15 <sup>a</sup>    |  |
| 15.84    | <i>D</i> -柠檬烯            | 5989-27-5  | 1027.6         | 1028           | 2.57±0.16 <sup>b</sup>                | 2.51±0.33 <sup>b</sup>    | 3.56±0.19 <sup>a</sup>    |  |
| 16.188   | 反式- $\beta$ -罗勒烯*        | 3779-61-1  | 1036.1         | 1037           | 34.32±3.63 <sup>b</sup>               | 28.02±2.02 <sup>c</sup>   | 61.64±4.22 <sup>a</sup>   |  |
| 16.613   | 顺式- $\beta$ -罗勒烯*        | 3338-55-4  | 1046.5         | 1048           | 329.73±15.37 <sup>b</sup>             | 328.36±43.32 <sup>b</sup> | 624.69±28.16 <sup>a</sup> |  |
| 17.039   | $\gamma$ -蒎品烯            | 99-85-4    | 1056.9         | 1057           | 1.68±0.06 <sup>b</sup>                | 1.12±0.21 <sup>c</sup>    | 2.20±0.19 <sup>a</sup>    |  |

续表1

| 保留<br>时间/min | 挥发性<br>化合物 <sup>a</sup>     | CAS号       | R <sup>b</sup> | R <sup>c</sup> | 质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>d</sup> |                              |                              |
|--------------|-----------------------------|------------|----------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|              |                             |            |                |                | KMZ                                   | FZ2                          | WC4                          |
| 19.602       | 十九烷                         | 629-92-5   | 1 120.8        | —              | —                                     | 0.08 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup> | 0.19 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup> |
| 19.851       | (E,Z)-2,6-二甲基-<br>2,4,6-辛三烯 | 7216-56-0  | 1 127.3        | 1 131          | 1.33 $\pm$ 0.14 <sup>b</sup>          | 1.35 $\pm$ 0.16 <sup>b</sup> | 1.93 $\pm$ 0.14 <sup>a</sup> |
| 21.833       | 萘                           | 91-20-3    | 1 179.3        | 1 183          | 0.44 $\pm$ 0.04 <sup>b</sup>          | 0.39 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup> | 0.83 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup> |
| 22.637       | 十二烷                         | 112-40-3   | 1 200.4        | 1 200          | 0.49 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>          | 0.32 $\pm$ 0.06 <sup>b</sup> | 0.54 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup> |
| 26.181       | 十三烷                         | 629-50-5   | 1 300.1        | 1 300          | 0.47 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>          | 0.33 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup> | 0.44 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup> |
| 29.507       | 十四烷                         | 629-59-4   | 1 399.8        | 1 400          | 0.17 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>          | 0.13 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup> | 0.23 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup> |
| 29.959       | $\alpha$ -雪松烯               | 50894-66-1 | 1 414.2        | 1 418          | 0.17 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>          | —                            | 0.22 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup> |
| 31.022       | 十一烷基环戊烷                     | 2882-98-6  | 1 448.1        | 1 451          | 0.08 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>          | —                            | 0.11 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup> |
| 31.115       | (Z)- $\beta$ -法呢烯           | 28973-97-9 | 1 451.0        | 1 457          | 0.06 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>          | —                            | 0.05 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup> |
| 32.713       | $\alpha$ -法呢烯               | 502-61-4   | 1 502.0        | 1 512          | 0.63 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>          | —                            | 0.51 $\pm$ 0.04 <sup>b</sup> |
| 33.118       | $\delta$ -杜松烯               | 483-76-1   | 1 515.7        | 1 523          | 0.13 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>          | —                            | 0.03 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup> |
| 33.211       | 菖蒲烯                         | 483-77-2   | 1 518.9        | 1 513          | 0.06 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>          | —                            | 0.09 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup> |
| 35.604       | 十六烷                         | 544-76-3   | 1 599.6        | 1 600          | 0.04 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>          | —                            | 0.05 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup> |
| 其他(6种)       |                             |            |                |                |                                       |                              |                              |
| 1.768        | 二甲基硫醚                       | 75-18-3    | 588.7          | 532            | 1.32 $\pm$ 0.31 <sup>a</sup>          | 1.12 $\pm$ 0.30 <sup>a</sup> | 0.74 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup> |
| 20.131       | 苯腈                          | 140-29-4   | 1 134.6        | 1 143          | 0.20 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>          | —                            | —                            |
| 25.818       | 吡啶                          | 120-72-9   | 1 289.9        | 1 290          | 0.26 $\pm$ 0.04 <sup>a</sup>          | —                            | —                            |
| 27.842       | 香叶酸                         | 459-80-3   | 1 349.9        | 1 355          | 0.09 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>          | 0.69 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup> | —                            |
| 32.646       | 丁基苯基甲苯                      | 128-37-0   | 1 499.8        | 1 508          | 0.36 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>          | —                            | 0.09 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup> |
| 41.814       | 咖啡因                         | 21399      | 1 827.9        | 1 840          | 0.77 $\pm$ 0.20 <sup>b</sup>          | 0.70 $\pm$ 0.10 <sup>b</sup> | 1.56 $\pm$ 0.34 <sup>a</sup> |

注：一.在茶样中未检测到或文献中未找到；a.标有\*的挥发性化合物使用其标准品标准曲线进行定量；b.通过在DB-5MS毛细管柱上的正构烷烃计算的RI；c. HP-5MS、DB-5MS或其他固定相相似的色谱柱在相似气相色谱条件下的RI，数据来源于<https://webbook.nist.gov/chemistry/>。d.同行字母不同表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

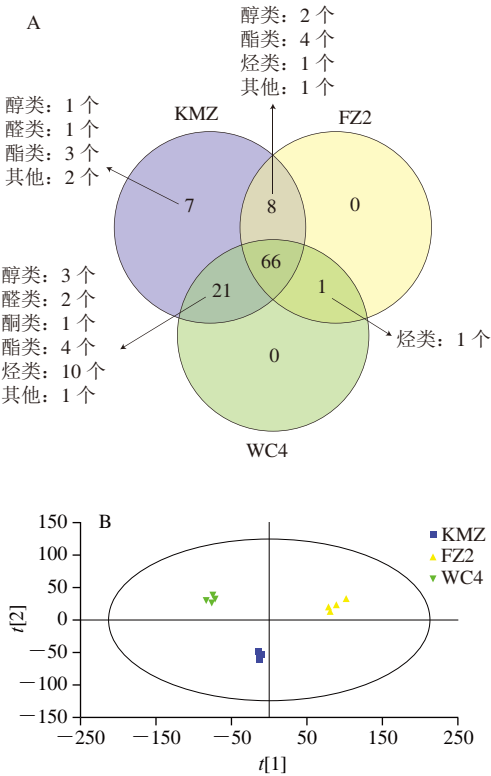


图1 不同品种KBT挥发性化合物Venn图(A)和PCA图(B)  
Fig.1 Venn diagram (A) and PCA plot (B) of volatile compounds in KBT made from different tea cultivars

## 2.2 KBT的关键香气化合物鉴定

挥发性成分的贡献不仅受浓度影响，还受阈值影响。OAV测定法是目前食品中关键香气活性成分的主要分析方法之一，能较准确地评价单一香气成分对整体香气的贡献，一般来说，OAV>1的成分对香气有贡献，OAV>10的成分被认为对香气轮廓有关键影响<sup>[17]</sup>。为了筛选KBT的关键挥发性化合物，通过文献检索获得香气阈值和香气特征，计算了3个品种挥发性成分的OAV。结果显示(表2)，共有25种OAV $\geq$ 1的香气化合物，它们分为3类。其中，第1类为1 $\leq$ OAV<10的化合物，共有8种，分别是二甲基硫醚、3-甲基丁醛、庚醛、雪松醇、壬醛、 $\beta$ -环柠檬醛、 $\alpha$ -紫罗兰酮、橙花叔醇；第2类为10 $\leq$ OAV<100的化合物，共12种，即己醛(10.22~17.54)、(E)-2-己烯醛(4.42~15.33)、 $\beta$ -月桂烯(7.35~11.44)、水杨酸甲酯(7.75~10.06)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(2.43~18.69)、辛醛(10.47~19.64)、苯甲醇(13.98~27.41)、顺式- $\beta$ -罗勒烯(5.97~11.36)、芳樟醇氧化物I(15.79~30.62)、苯乙醇(10.88~16.14)、柠檬醛(31.09~67.78)、(Z)-茉莉酮(1.05~15.30)；第3类为OAV $\geq$ 100的挥发性化合物，包括具有玫瑰和樱桃般花香的苯乙醛(77.41~133.69)、具有甜花香的芳樟醇(97.33~107.29)及芳樟醇氧化物II(43.89~106.32)、具有玫瑰花香的香叶醇(325.01~615.83)和具有紫罗兰花香的反式- $\beta$ -紫罗兰酮(106.39~309.82)。

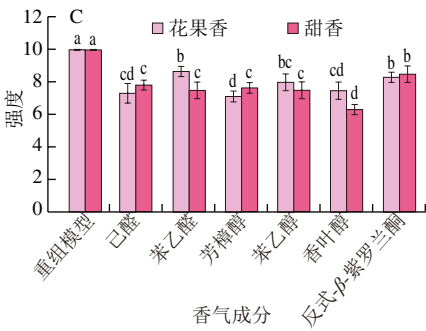
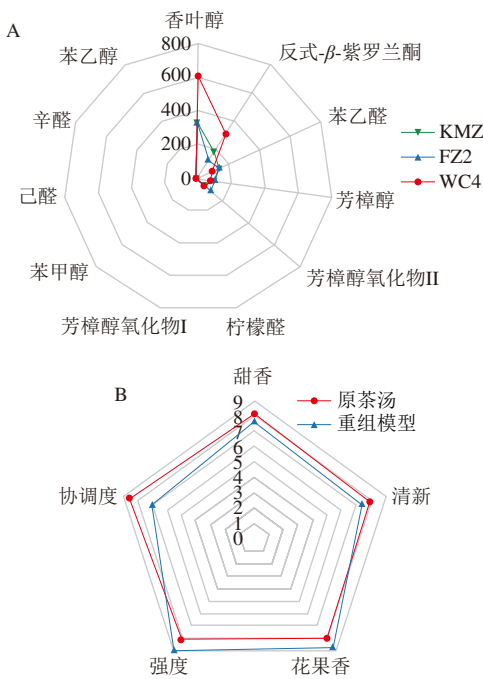
ACI可用于描述每种化合物的贡献。ACI值越高，香气化合物对挥发性特征的贡献越大<sup>[25]</sup>。共有11种香气化合物(6种醇类、4种醛类、1种酮类)在3个品种中的平均ACI大于1%。其中，香叶醇(ACI<sub>max</sub>=43.69%)的ACI最高，其次是反式- $\beta$ -紫罗兰酮(ACI<sub>max</sub>=21.98%)、苯乙醛(ACI<sub>max</sub>=14.00%)、芳樟醇(ACI<sub>max</sub>=11.23%)、芳樟醇氧化物II(ACI<sub>max</sub>=11.13%)、柠檬醛(ACI<sub>max</sub>=4.81%)、芳樟醇氧化物I(ACI<sub>max</sub>=3.21%)、苯甲醇(ACI<sub>max</sub>=2.87%)、己醛(ACI<sub>max</sub>=1.75%)、苯乙醇(ACI<sub>max</sub>=1.64%)和辛醛(ACI<sub>max</sub>=1.48%)。基于OAV>1且ACI>1%，筛选到以上11种化合物，推测是影响“祁门香”的关键化合物。

进一步地，采用OAV>1且ACI>1%(11种)的挥发性成分绘制气味形状。图2A表明3个品种的气味形状有明显差别，且主要集中在香叶醇、反式- $\beta$ -紫罗兰酮和苯乙醛的差异上。WC4中香叶醇、反式- $\beta$ -紫罗兰酮的ACI值明显较高，但苯乙醛的ACI值较低，形成甜花香特性。KMZ和FZ2的香气形状类似，主要区别在于反式- $\beta$ -紫罗兰酮，推测是FZ2花香稍弱于KMZ的原因之一。但总体而言，KBT的香气主要由香叶醇、反式- $\beta$ -紫罗兰酮、苯乙醛、芳樟醇和芳樟醇氧化物II等相互协调而成。这与课题组之前的研究结果<sup>[16]</sup>基本一致。

表2 KBT中OAV>1的香气活性化合物  
Table 2 Aroma-active compounds with OAV > 1 in KBT

| 序号 | 化合物            | 阈值/<br>(μg/L) *       | 气味描述       | 类型  | OAV    |        |        | ACI/% |       |       |
|----|----------------|-----------------------|------------|-----|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
|    |                |                       |            |     | KMZ    | FZ2    | WC4    | KMZ   | FZ2   | WC4   |
| 1  | 二甲基硫醚          | 0.3 <sup>[26]</sup>   | 谷物、玉米味     | 烘烤香 | 4.41   | 3.74   | 2.48   | 0.45  | 0.39  | 0.18  |
| 2  | 3-甲基丁醛         | 0.5 <sup>[27]</sup>   | 麦芽味        | 烘烤香 | 3.07   | 3.58   | 1.50   | 0.31  | 0.38  | 0.11  |
| 3  | 己醛             | 4.5 <sup>[28]</sup>   | 青草气、清新     | 青气  | 17.18  | 10.22  | 17.54  | 1.75  | 1.07  | 1.24  |
| 4  | (E)-2-己烯醛      | 110 <sup>[27]</sup>   | 青草气、药香     | 青气  | 9.40   | 4.42   | 15.33  | 0.96  | 0.46  | 1.09  |
| 5  | 庚醛             | 2.8                   | 青气、青草气     | 青气  | 3.56   | 2.65   | 3.62   | 0.36  | 0.28  | 0.26  |
| 6  | β-月桂烯          | 15 <sup>[28]</sup>    | 木香         | 木香  | 7.35   | 7.51   | 11.44  | 0.75  | 0.79  | 0.81  |
| 7  | 水杨酸甲酯          | 40 <sup>[28]</sup>    | 薄荷味、冬青油香   | 青气  | 7.75   | 9.48   | 10.06  | 0.79  | 0.99  | 0.71  |
| 8  | (E,E)-2,4-壬二烯醛 | 0.1                   | 青气、黄瓜味、脂肪味 | 青气  | 8.50   | 2.43   | 18.69  | 0.86  | 0.25  | 1.33  |
| 9  | 雪松醇            | 0.5 <sup>[27]</sup>   | 木香         | 木香  | 3.21   | 1.95   | 2.17   | 0.33  | 0.20  | 0.15  |
| 10 | 辛醛             | 3.4 <sup>[27]</sup>   | 青气、柑橘香、脂肪味 | 青气  | 14.53  | 10.47  | 19.64  | 1.48  | 1.10  | 1.39  |
| 11 | 苯甲醇            | 100 <sup>[28]</sup>   | 苦杏仁香、果香    | 果香  | 13.98  | 27.41  | 26.80  | 1.42  | 2.87  | 1.90  |
| 12 | 苯乙醛            | 4 <sup>[28]</sup>     | 甜香、花香、蜂蜜香  | 甜香  | 127.55 | 133.69 | 77.41  | 12.96 | 14.00 | 5.49  |
| 13 | 顺式-β-罗勒烯       | 55 <sup>[28]</sup>    | 花香、柑橘香、药香  | 花香  | 6.00   | 5.97   | 11.36  | 0.61  | 0.63  | 0.81  |
| 14 | 芳樟醇氧化物I        | 60 <sup>[27]</sup>    | 甜香、花香、奶油香  | 花香  | 22.78  | 30.62  | 15.79  | 2.31  | 3.21  | 1.12  |
| 15 | 芳樟醇氧化物II       | 100 <sup>[27]</sup>   | 甜香、花香、奶油香  | 花香  | 52.74  | 106.32 | 43.89  | 5.36  | 11.13 | 3.11  |
| 16 | 芳樟醇            | 6                     | 甜香、花香、柑橘香  | 花香  | 103.54 | 107.29 | 97.33  | 10.52 | 11.23 | 6.91  |
| 17 | 壬醛             | 1.1 <sup>[28]</sup>   | 花香、青气、柠檬香  | 花香  | 2.79   | 4.22   | 7.56   | 0.28  | 0.44  | 0.54  |
| 18 | 苯乙醇            | 60 <sup>[28]</sup>    | 甜香、玫瑰香     | 甜香  | 16.14  | 15.14  | 10.88  | 1.64  | 1.59  | 0.77  |
| 19 | β-环柠檬醛         | 3 <sup>[27]</sup>     | 柑橘香        | 果香  | 1.00   | 1.11   | 1.97   | 0.10  | 0.12  | 0.14  |
| 20 | 香叶醇            | 7.5 <sup>[28]</sup>   | 玫瑰香、甜香、蜂蜜香 | 甜香  | 334.28 | 325.01 | 615.83 | 33.96 | 34.03 | 43.69 |
| 21 | 柠檬醛            | 5 <sup>[27]</sup>     | 果香、柑橘、柠檬香  | 果香  | 37.26  | 31.09  | 67.78  | 3.79  | 3.25  | 4.81  |
| 22 | (Z)-茉莉酮        | 7 <sup>[28]</sup>     | 花香         | 花香  | 5.93   | 1.05   | 15.30  | 0.60  | 0.11  | 1.09  |
| 23 | α-紫罗兰酮         | 0.4 <sup>[28]</sup>   | 花香、紫罗兰香    | 花香  | 2.75   | 1.23   | 3.97   | 0.28  | 0.13  | 0.28  |
| 24 | 反式-β-紫罗兰酮      | 0.021 <sup>[27]</sup> | 花香、紫罗兰香    | 花香  | 174.41 | 106.39 | 309.82 | 17.72 | 11.14 | 21.98 |
| 25 | 橙花叔醇           | 10 <sup>[27]</sup>    | 木香、花香、果香   | 花香  | 4.15   | 2.13   | 1.42   | 0.42  | 0.22  | 0.10  |

注：\*.阈值和气味描述来自文献或<http://www.leffingwell.com/odourthre.htm>。



A. 3个品种气味形状图；B.香气重组雷达图；C.香气缺失图，小写字母不同表示在同一香气属性上差异显著（ $P<0.05$ ）。

图2 3个品种的气味形状及关键化合物的重组与缺失  
Fig. 2 Odor profiles, recombination and omission analysis of key compounds of KMZ made from three tea cultivars

2.3 关键挥发性成分的香气重组与缺失分析

在本研究中，3个品种中OAV>1且ACI>1%的挥发性化合物被视为KBT中的关键香气化合物。为了进一步验证关键化合物的作用，本研究利用己醛、辛醛、苯甲醇、苯乙醛、芳樟醇、苯乙醇、香叶醇、柠檬醛和反式-β-紫罗兰酮9种化合物，进行了香气重组和缺失分析。如图2B所示，重组模型的香气特征与原始茶汤无显著差异（ $P>0.05$ ）。甜香、清新、花果香、强度4个属性与原始KBT基本一致，但香气协调度的属性存在差异。

通过对上述9种关键香气化合物在重组模型中逐一缺失以研究每种关键气味物质的贡献，结果（表3）显示，己醛、芳樟醇和香叶醇的遗漏可显著弱化茶汤中的花香、甜香强度。Xiao Zuobing等<sup>[13]</sup>研究认为KBT中缺失己醛、(Z)-茉莉酮等物质可以被审评员发现。苯乙醛、苯乙醇和反式-β-紫罗兰酮的缺失有6位审评员发现，并且其茶汤表现出更弱的花香甜香，而苯乙醛遗漏的茶汤表现出更弱的甜香。至少4位审评员没有发现辛醛、苯甲醇和柠檬醛的遗漏，香气无明显减弱或增强。缺失实验表明，己醛、芳樟醇、香叶醇、苯乙醛、苯乙醇和反式-β-紫罗兰酮6种成分是“祁门香”中花香、甜香的关键化合物。已有研究表明，除上述物质外，木香的β-月桂烯<sup>[13]</sup>，薄荷味、冬青油香的水杨酸甲酯<sup>[10,13]</sup>，麦芽味的3-甲基丁醛<sup>[13,17]</sup>，谷物、玉米味的二甲基硫醚<sup>[17]</sup>等也是形成“祁门香”的重要物质，和本研究结果存在一定差异性。在本研究中这些物质OAV>1但ACI<1%，表明对KBT的香气有影响。这可能是由于不同研究中KBT样品的背景因素复杂，如嫩度、海拔、工艺等，同时分析方法和检测手段存在差异，从而影响挥发性化合物的含量和关键化合物的筛选。

进一步分析表明（图2C），对比重组模型茶汤（强度10），以上6种化合物的依次缺失都削弱了茶汤中花

果香和甜香的强度。其中, 苯乙醛、苯乙醇和香叶醇的缺失对于甜香的降低更为显著, 且香叶醇(强度6.3)的影响程度显著高于苯乙醛(强度7.5)和苯乙醇(强度7.5)。己醛、芳樟醇的缺失对于花果香的影响更显著。有趣的是, 芳樟醇具有花香属性, 而己醛属于青气类, 推测是呈香物质间的相互拮抗或增强作用。反式- $\beta$ -紫罗兰酮的遗漏对于花果香(强度8.3)和甜香(强度8.5)的削弱程度相当。

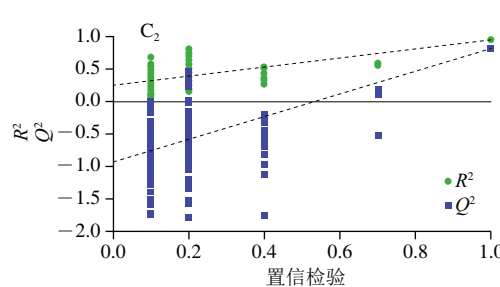
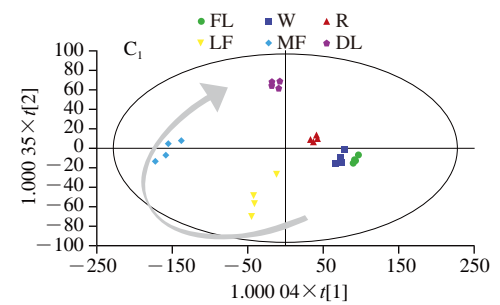
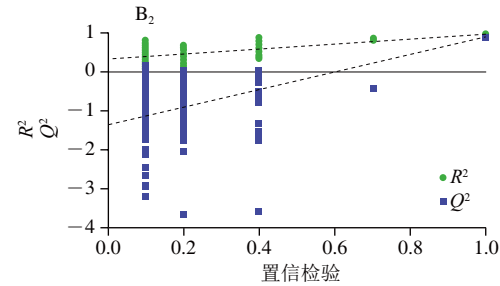
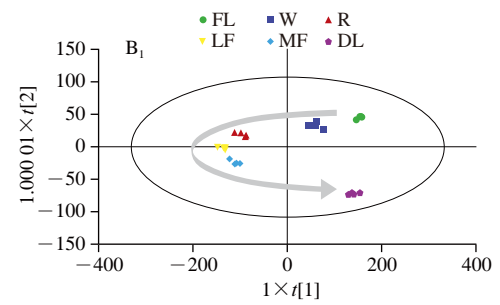
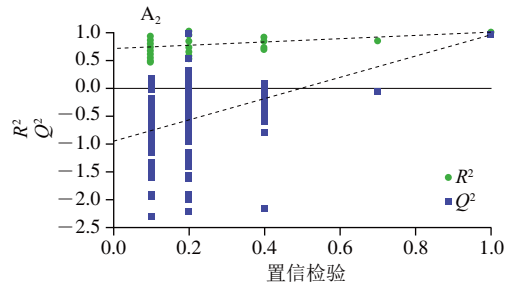
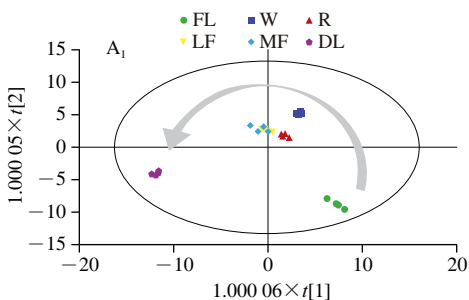
表3 关键香气活性化合物(ACI>1%)的缺失对KBT香气的影响  
Table 3 Effect of omission of key aroma-active compounds (ACI>1%) on the aroma of KBT

| 缺失的关键香气活性化合物      | 正确判断次数 | 香气类型 | 香气差异     | 标准曲线                                 | $R^2$   |
|-------------------|--------|------|----------|--------------------------------------|---------|
| 己醛                | 7      | 青气   | 更弱的花香、甜香 | $y=99\ 892\ 536.68x+42\ 596\ 799.69$ | 0.994 7 |
| 芳樟醇               | 7      | 花香   | 更弱的花香、甜香 | $y=76\ 926\ 507.78x+161\ 503\ 596.6$ | 0.992 9 |
| 香叶醇               | 7      | 甜香   | 更弱的花香、甜香 | $y=13\ 832\ 797.78x+421\ 986\ 500.8$ | 0.993 3 |
| 苯乙醛               | 6      | 甜香   | 更弱的甜香    | $y=37\ 501\ 381.42x-34\ 060\ 655.17$ | 0.994 0 |
| 苯乙醇               | 6      | 花香   | 更弱的花香、甜香 | $y=9\ 025\ 818.28x-9\ 515\ 584.21$   | 0.999 0 |
| 反式- $\beta$ -紫罗兰酮 | 6      | 花香   | 更弱的花香、甜香 | $y=430\ 273\ 175x-4\ 902\ 813.5$     | 0.992 4 |
| 苯甲醇               | 3      | 果香   | —        | $y=2\ 828\ 180.885x+309\ 108.465\ 2$ | 1.000 0 |
| 柠檬醛               | 3      | 果香   | —        | $y=39\ 774\ 062.62x+3\ 325\ 998.741$ | 0.999 1 |
| 辛醛                | 2      | 青气   | —        | $y=9\ 074\ 198.232x+608\ 547.422\ 3$ | 0.998 9 |

注: —, 该关键香气活性化合物的缺失与否形成的香气无显著差异。y, 峰面积, x, 香气成分质量/ $\mu\text{g}$ 。

## 2.4 KBT加工过程中的挥发性物质PLS-DA模型分析

基于3个品种在加工过程中的110种挥发性成分含量, 建立了PLS-DA模型以区分不同加工阶段。结果表明(图3A<sub>1</sub>~C<sub>1</sub>), KBT的6个加工工序实现了良好的区分。其中, 在KMZ中, FL单独位于得分图的右下角, 而W和R位于右上角象限, LF和MF在左上角象限, DL单独在左下角象限。在FZ2和WC4中, FL和W在一个象限, R独立位于一个象限, LF和MF在同一个象限, DL独立在一个象限。上述结果进一步证实, 萎凋、揉捻、发酵和干燥等加工工艺对KBT的挥发性代谢产物有显著影响, 尤其是萎凋和干燥。Huang Wenjing<sup>[15]</sup>和Wang Hui<sup>[17]</sup>等的研究也表明KBT加工过程中鲜叶和萎凋对于“祁门香”有重要影响。3个品种加工过程中的PLS-DA验证模型(图3A<sub>2</sub>~C<sub>2</sub>)中 $Q^2$ 回归线与Y轴的截距都小于0, 表明PLS-DA判别模型不存在过拟合现象, 该模型相对可靠。



A. KMZ; B. FZ2; C. WC4; 下标1和2. PLS-DA图和验证模型。

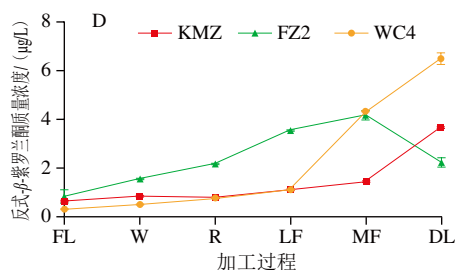
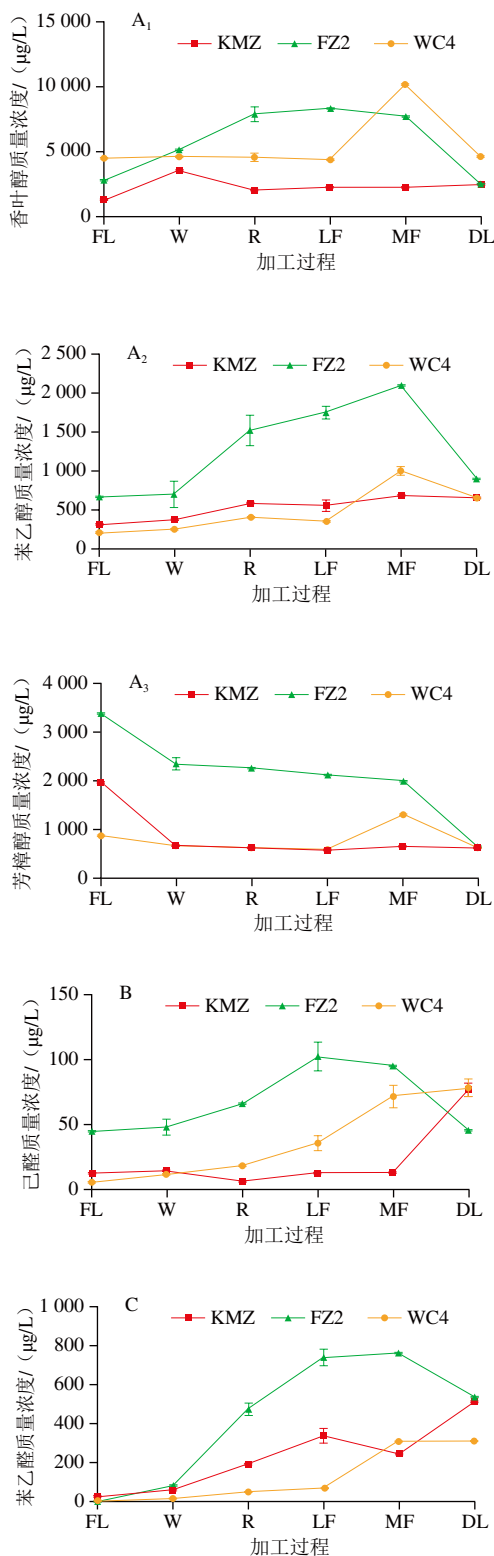
图3 不同品种KBT加工过程中的PLS-DA

Fig. 3 PLS-DA of KBT made from different tea cultivars at different stages of processing

## 2.5 KBT关键挥发性化合物在初制加工中的动态变化

萎凋阶段糖苷水解和脂肪酸降解、揉捻和发酵阶段酶促氧化及干燥阶段美拉德反应<sup>[29]</sup>, 导致红茶加工过程中挥发性成分的含量呈现动态变化。为了解KBT初制加

工过程对红茶香气形成的影响,开展了3个品种的6种关键化合物在KBT加工过程中的动态变化研究。如图4所示, KMZ、FZ2和WC4中的这6种关键挥发性化合物表现出相对一致的变化,所有关键香气成分均存在于茶鲜叶中,且在加工过程中其含量有增加或减少的趋势。



A. 关键的糖苷水解产物 (下标1~3.分别为香叶醇、苯乙醇、芳樟醇); B. 己醛; C. 苯乙醛; D. 反式-β-紫罗兰酮。

图4 KBT加工过程中关键香气的含量变化

Fig. 4 Change in contents of key aroma-active components during KBT processing

在红茶制造过程中,糖苷、脂肪酸、氨基酸、碳水化合物、类胡萝卜素是挥发性化合物形成的重要香气前体<sup>[7]</sup>。糖苷衍生的挥发性物质 (glycoside-derived volatiles, GDVs) 主要分为3类,即单萜醇 (如香叶醇、橙花醇、芳樟醇及其氧化物)、芳香醇 (如苯甲醇和苯乙醇) 和酚类 (如水杨酸甲酯)<sup>[30]</sup>。大多数GDVs,如香叶醇、苯甲醇、水杨酸甲酯、芳樟醇及其氧化物,主要来自β-樱草糖苷的水解,而β-樱草糖苷酶主要位于细胞壁<sup>[31]</sup>。顺式-3-己烯醇、苯甲醇主要来自β-D-吡喃葡萄糖苷<sup>[32]</sup>,葡萄糖苷酶主要位于液泡<sup>[33]</sup>。由图4A可知, KBT中关键的糖苷水解产物为香叶醇、苯乙醇、芳樟醇。香叶醇和苯乙醇趋势类似,即在萎凋阶段都有不同程度的上升,适度发酵阶段达到最高值,干燥后基本上达鲜叶中的含量水平。这是由于鲜叶在萎凋阶段,细胞内部结构较完整,酶与糖苷接触少,糖苷水解反应不高,揉捻使细胞结构破坏,大量香气前体物质进入细胞质并开始酶促反应,形成GDVs<sup>[34]</sup>。芳樟醇在加工过程中总体上呈现下降趋势,尤其在萎凋阶段。宁井铭等<sup>[35]</sup>研究也发现芳樟醇在KBT加工过程中下降了至少50%。有趣的是,3个品种干茶的芳樟醇质量浓度基本相同,约600 μg/L。

脂肪酸衍生的挥发性物质 (fatty acids-derived volatiles, FADVs) 包括C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>挥发性醇、醛、内酯和酯。如1-辛烯-3-醇、己醛、(E)-2-己烯醛、庚醛、(E)-2-癸醛和癸醛,主要由亚油酸、油酸、棕榈酸和α-亚麻酸等不饱和脂肪酸的脂氧合酶氧化产生<sup>[29]</sup>。FADVs是茶叶中重要的新鲜、青气和花香挥发性来源。由图4B可见,除FZ2的干燥阶段外,己醛总体上随着加工进程呈现增加趋势,尤其在萎凋、揉捻和轻度发酵阶段。醛类物质一般在鲜叶中含量较高,随着加工进程逐渐减少,但是由于醇类物质的转化,使得其含量在揉捻和轻度发酵中稍有增加<sup>[36]</sup>。3个品种干茶的己醛质量浓度表现为: FZ2 (45 μg/L) < WC4 (76 μg/L) < KMZ (85 μg/L), 推测可能导致WC4和KMZ的花香强度高于FZ2。

氨基酸衍生的香气物质前体主要是支链氨基酸 (如L-蛋氨酸) 和芳香族氨基酸 (包括L-苯丙氨酸、L-色氨酸)。

酸和L-酪氨酸)<sup>[37]</sup>, 其中, 苯丙氨酸可通过Strecker降解为苯乙醛。图4C表明, 苯乙醛在鲜叶中的含量稍低, 而在KBT加工过程中大量增加, 尤其是发酵和干燥阶段。KMZ、FZ2和WC4分别增加至502、545  $\mu\text{g/L}$ 和317  $\mu\text{g/L}$ 。这是由于苯乙醛是红茶干燥过程中美拉德反应的主要产物, 有蜂蜜香<sup>[29]</sup>, 是KBT甜香的关键化合物。

类胡萝卜素衍生的挥发性物质是类胡萝卜素在酶促反应和热化学反应下生成的化合物, 主要包括 $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、蒎烯醛、蒎烯酮等<sup>[7]</sup>, 其中 $\beta$ -紫罗兰酮具有较高的OAV, 是KBT中的香气活性化合物<sup>[9]</sup>。由图4D可知, 反式- $\beta$ -紫罗兰酮和己醛的变化趋势类似, 在不同品种鲜叶中含量相当, 但在KBT整个加工过程中总体上显著增加。在干燥阶段, 反式- $\beta$ -紫罗兰酮质量浓度表现为: WC4 (6.5  $\mu\text{g/L}$ ) > KMZ (3.5  $\mu\text{g/L}$ ) > FZ2 (2.3  $\mu\text{g/L}$ ), 对KBT的花香属性有直接影响, 从而形成相对于KMZ和WC4, FZ2花香强度稍弱的品质特征。

### 3 结 论

为探究茶树品种对KBT香气品质、挥发性代谢谱的影响, 本研究采用HS-SPME-GC-MS方法从KMZ、FZ2和WC4加工的KBT干茶中分别检测到102、75种和88种香气成分, 主要为醇类、醛类、烃类和酯类。FZ2挥发性成分总量最高, 为23 359.14  $\mu\text{g/L}$ , 而KMZ总量最低, 为15 001.34  $\mu\text{g/L}$ 。其中, (E)-2-己烯醛、苯甲醇、苯乙醛、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、芳樟醇、苯乙醇、香叶醇的含量较高。结合OAV和ACI值, 筛选出OAV > 1且ACI > 1%的11种关键挥发性化合物, 即香叶醇、反式- $\beta$ -紫罗兰酮、苯乙醛、芳樟醇、芳樟醇氧化物II、柠檬醛、芳樟醇氧化物I、苯甲醇、己醛、苯乙醇和辛醛。香气重组和缺失实验验证了香叶醇、反式- $\beta$ -紫罗兰酮、苯乙醛、芳樟醇、己醛、苯乙醇6种挥发性化合物是“祁门香”的最大贡献者。PLS-DA模型分析结果显示, 加工工艺影响KBT的关键挥发性代谢产物的变化, 尤其是萎凋和干燥工序。上述6种关键呈香物质在KMZ、FZ2和WC4加工过程中的变化趋势相对一致。根据形成途径, KBT的关键挥发性化合物在整个加工过程中的代谢途径主要是糖苷水解, 并且KBT中的关键活性化合物具有甜香、花果香, 形成“祁门香”物质基础。这些结果丰富了KBT香气品质化学的基础理论, 为KBT的香气品质评价及精准定向加工提供了依据。

### 参考文献:

[1] REN G X, ZHANG X S, WU R, et al. Digital depiction of the quality of Dianhong black tea based on pocket-sized near infrared spectroscopy[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2022, 127: 104418. DOI:10.1016/j.infrared.2022.104418.

[2] ZHANG H, WANG J J, ZHANG D D, et al. Aged fragrance formed during the post-fermentation process of dark tea at an industrial scale[J]. *Food Chemistry*, 2021, 342: 128175. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128175.

[3] LIAO X L, YAN J N, WANG B, et al. Identification of key odorants responsible for cooked corn-like aroma of green teas made by tea cultivar 'Zhonghuang 1'[J]. *Food Research International*, 2020, 136: 109355. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109355.

[4] ZHAO H Y, ZHANG S L, ZHANG Z W. Relationship between multi-element composition in tea leaves and in provenance soils for geographical traceability[J]. *Food Control*, 2017, 76: 82-87. DOI:10.1016/j.foodcont.2017.01.006.

[5] TAO M, XIAO Z P, HUANG A, et al. Effect of 1–20 years storage on volatiles and aroma of Keemun congou black tea by solvent extraction-solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 136: 110278. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110278.

[6] SUN L T, DONG X, REN Y L, et al. Profiling real-time aroma from green tea infusion during brewing[J]. *Foods*, 2022, 11(5): 684. DOI:10.3390/foods11050684.

[7] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.174.

[8] KANG S, YAN H, ZHU Y, et al. Identification and quantification of key odorants in the world's four most famous black teas[J]. *Food Research International*, 2019, 121: 73-83. DOI:10.1016/j.foodres.2019.03.009.

[9] ZHANG Y Y, ZHANG P, LE M M, et al. Improving flavor of summer Keemun black tea by solid-state fermentation using *Cordyceps militaris* revealed by LC/MS-based metabolomics and GC/MS analysis[J]. *Food Chemistry*, 2023, 407: 135172. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.135172.

[10] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131587.

[11] 赵常锐. 祁门特征香气成分研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2010.

[12] 雷攀登, 黄建琴, 丁勇, 等. 不同区域祁门红茶品质特点分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(10): 144-149. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201510029.

[13] XIAO Z B, CAO X Y, ZHU J C, et al. Characterization of the key aroma compounds in three world-famous black teas[J]. *European Food Research and Technology*, 2022, 248(9): 2237-2252. DOI:10.1007/s00217-022-04039-2.

[14] HOU Z W, WANG Y J, XU S S, et al. Effects of dynamic and static withering technology on volatile and nonvolatile components of Keemun black tea using GC-MS and HPLC combined with chemometrics[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 130: 109547. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109547.

[15] HUANG W J, FANG S M, WANG J, et al. Sensomics analysis of the effect of the withering method on the aroma components of Keemun black tea[J]. *Food Chemistry*, 2022, 395: 133549. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133549.

[16] XU Y J, LIU Y Q, YANG J H, et al. Manufacturing process differences give Keemun black teas their distinctive aromas[J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 19: 100865. DOI:10.1016/j.fochx.2023.100865.

[17] WANG H, BI H J, WANG J, et al. Key odorants of 'Keemun Aroma' and their changes during the preliminary processing of Keemun black tea (*Camellia sinensis*)[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 132: 106254. DOI:10.1016/j.jfca.2024.106254.

- [18] 杨霁虹, 周汉琛, 刘亚芹, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和OAV分析黄山地区不同茶树品种红茶香气的差异[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 235-241. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210726-301.
- [19] 雷攀登, 黄建琴, 刘亚芹, 等. 不同茶树品种的祁门红茶适制性研究[J]. 茶业通报, 2024, 46(3): 124-128. DOI:10.16015/j.cnki.jteabusiness.2024.0029.
- [20] WANG C, ZHANG C X, KONG Y W, et al. A comparative study of volatile components in Dianhong teas from fresh leaves of four tea cultivars by using chromatography-mass spectrometry, multivariate data analysis, and descriptive sensory analysis[J]. Food Research International, 2017, 100: 267-275. DOI:10.1016/j.foodres.2017.07.013.
- [21] ZHOU H C, LIU Y Q, YANG J H, et al. Comprehensive profiling of volatile components in Taiping Houkui green tea[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 163: 113523. DOI:10.1016/j.lwt.2022.113523.
- [22] DU L P, WANG C, LI J X, et al. Optimization of headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for detecting methoxyphenolic compounds in Pu-erh tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(3): 561-568. DOI:10.1021/jf304470k.
- [23] 王梦琪. 基于SBSE-GC-MS的“清香”绿茶挥发性成分及其关键呈香成分研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020. DOI:10.27630/d.cnki.gznky.2020.000457.
- [24] XIAO Z B, WANG H L, NIU Y W, et al. Characterization of aroma compositions in different Chinese congou black teas using GC-MS and GC-O combined with partial least squares regression[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2017, 32(4): 265-276. DOI:10.1002/ffj.3378.
- [25] 刘盼盼. 主要水质因子对清香型绿茶茶汤呈香特性及其稳定性影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [26] ZHAI X T, ZHANG L, GRANVOGL M, et al. Flavor of tea (*Camellia sinensis*): a review on odorants and analytical techniques[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2022, 21(5): 3867-3909. DOI:10.1111/1541-4337.12999.
- [27] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Aroma profiles of green tea made with fresh tea leaves plucked in summer[J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130328. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130328.
- [28] ZHU J C, CHEN F, WANG L Y, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(34): 7499-7510. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02358.
- [29] HO C T, ZHENG X, LI S M. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27. DOI:10.1016/j.fshw.2015.04.001.
- [30] CUI J L, KATSUNO T, TOTSUKA K, et al. Characteristic fluctuations in glycosidically bound volatiles during tea processing and identification of their unstable derivatives[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(5): 1151-1157. DOI:10.1021/acs.jafc.5b05072.
- [31] OHGAMI S, ONO E, HORIKAWA M, et al. Volatile glycosylation in tea plants: sequential glycosylations for the biosynthesis of aroma  $\beta$ -primeverosides are catalyzed by two *Camellia sinensis* glycosyltransferases[J]. Plant Physiology, 2015, 168(2): 464-477. DOI:10.1104/pp.15.00403.
- [32] 张正竹, 宛晓春, 坂田完三. 茶叶 $\beta$ -葡萄糖苷酶亲和层析纯化与性质研究[J]. 茶叶科学, 2005, 25(1): 16-22. DOI:10.3969/j.issn.1000-369X.2005.01.003.
- [33] ZHOU Y, ZENG L T, LIU X Y, et al. Formation of (*E*)-nerolidol in tea (*Camellia sinensis*) leaves exposed to multiple stresses during tea manufacturing[J]. Food Chemistry, 2017, 231: 78-86. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.03.122.
- [34] SONG C K, HÄRTL K, MCGRAPHERY K, et al. Attractive but toxic: emerging roles of glycosidically bound volatiles and glycosyltransferases involved in their formation[J]. Molecular Plant, 2018, 11(10): 1225-1236. DOI:10.1016/j.molp.2018.09.001.
- [35] 宁井铭, 方骏婷, 朱小元, 等. 基于代谢谱分析的祁门红茶加工过程中儿茶素及芳香类物质变化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(9): 127-133; 138. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.09.017.
- [36] 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. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.13.027.
- [37] MAOZ I, LEWINSOHN E, GONDA I. Amino acids metabolism as a source for aroma volatiles biosynthesis[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2022, 67: 102221. DOI:10.1016/j.pbi.2022.102221.