

基于GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析泾阳茯砖茶的特征风味物质

侯晓慧^{1,2}, 张婷^{1,2}, 张萌^{1,2}, 罗浩杰¹, 岳袁³, 肖春鸽^{1,2}, 岳田利^{1,2,*}

(1.西北大学食品科学与工程学院, 陕西 西安 710069; 2.营养健康食品个性制造工程实验室, 食品安全风险识别控制研究中心, 陕西 西安 710069; 3.西安市高新第一中学国际部, 陕西 西安 710000)

摘要: 为确定国家地理标志产品泾阳茯砖茶区别于其他黑茶的特征风味, 采用顶空气相色谱-离子迁移色谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 对泾阳、安化茯砖茶和其他4种黑茶的挥发性化合物进行分析鉴定。结果表明: GC-IMS和HS-SPME-GC-MS共鉴定出154种化合物, 其中泾阳茯砖茶风味物质构成能明显与安化茯砖茶及其他黑茶区分开; 通过泾阳茯砖茶与其他黑茶风味物质的对比分析, 得到泾阳茯砖茶的12种特征物质, 其中GC-IMS确定了7种, 包括1-辛烯-3-酮、正己醇、愈创木酚、 β -蒎烯、丁酸甲酯、正丙醇、2-庚酮; 通过HS-SPME-GC-MS并基于香气活性值确定了5种, 包括己醛、癸醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、水杨酸甲酯和 α -紫罗兰酮。特征风味物质的鉴定为泾阳茯砖茶的保真鉴别、产地溯源及产品工艺优化提供理论参考。

关键词: 泾阳茯砖茶; 挥发性化合物; 特征风味物质; 顶空气相色谱-离子迁移色谱; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱

Identification of Characteristic Flavor Substances of Jingyang Fu Brick Tea by Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry and Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HOU Xiaohui^{1,2}, ZHANG Ting^{1,2}, ZHANG Meng^{1,2}, LUO Haojie¹, YUE Yuan³, XIAO Chunge^{1,2}, YUE Tianli^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Laboratory of Nutritional and Healthy Food-Individuation Manufacturing Engineering, Research Center of Food Safety Risk Assessment and Control, Xi'an 710069, China; 3. Xi'an Gaoxin No. 1 High School International Department, Xi'an 710000, China)

Abstract: In order to determine the characteristic flavor of Jingyang Fu brick tea, a national geographical indication product, the volatile compounds of Jingyang Fu brick tea, Anhua Fu brick tea and four other dark teas were analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) in this study. The results showed that in total 154 compounds were identified by GC-IMS and HS-SPME-GC-MS, and the flavor composition of Jingyang Fu brick tea was clearly distinguished from that of Anhua Fu-brick tea and that of the other dark teas. Totally 12 characteristic substances of Jingyang Fu brick tea were obtained by comparative analysis with the other dark tea, seven of which were validated by GC-IMS, including 1-octen-3-one, n-hexanol, guaiacol, β -pinene, methyl butyrate, n-propanol and 2-heptanone, and the remaining five were characterized by HS-SPME-GC-MS based on aroma activity values, including hexanal, decanal, (E,E)-3,5-octadien-2-one, methyl salicylate and α -violagenone. The identification of characteristic flavor substances can provide a theoretical basis for the identification, origin tracing and processing optimization of Jingyang Fu brick tea.

Keywords: Jingyang Fu brick tea; volatile compounds; characteristic flavor substances; gas chromatography-ion mobility spectrometry; headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220824-298

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 14-0245-13

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2019YFC1606703)

第一作者简介: 侯晓慧 (1998—) (ORCID: 0000-0002-2804-545X), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品风味分析与食品营养安全。E-mail: houxiaohui@stumail.nwu.edu.cn

*通信作者简介: 岳田利 (1965—) (ORCID: 0000-0002-4768-5831), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品加工技术与食品营养安全。E-mail: yuetl421@nwu.edu.cn

引文格式:

侯晓慧, 张婷, 张萌, 等. 基于GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析泾阳茯砖茶的特征风味物质[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 245-257. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220824-298. <http://www.spkx.net.cn>

HOU Xiaohui, ZHANG Ting, ZHANG Meng, et al. Identification of characteristic flavor substances of Jingyang Fu brick tea by gas chromatography-ion mobility spectrometry and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2023, 44(14): 245-257. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220824-298. <http://www.spkx.net.cn>

黑茶是我国茶叶六大种类之一, 作为一种后发酵茶, 微生物发酵赋予其特有的风味和健康益处^[1-3]。我国黑茶以普洱茶、六堡茶、青砖茶、康砖茶和茯砖茶5种为代表^[4]。其中茯砖茶以特有的“发花”工艺促使茶叶内部产生了大量的益生菌, 尤其是代表性的“金花菌”——冠突散囊菌, 从外观、风味、口感、功效等方面成就了茯砖茶的独特性^[5-6]。

随着消费者对茯砖茶独特风味和健康功效的喜爱, 茯砖茶的需求量日益增长, 其中以陕西泾阳茯砖茶和湖南安化茯砖茶最具代表性^[7]。泾阳位于陕西省中部, 泾河之北, 南北依山, 属暖温带大陆性季风气候, 被公认为最适宜制作茯砖茶的地区。其特殊的地理位置、独有的气候条件和复杂的制作工艺均适宜茯砖茶中“金花菌”的生长和繁殖, 对泾阳茯砖茶中香气化合物的形成也有显著影响, 使泾阳茯砖茶成为国家地理标志产品。

香气是衡量茶叶质量最重要的标准之一, 成分复杂的芳香化合物会使茶叶呈现不同的特征香气^[8], 因此茶叶中挥发性组分的研究至关重要。不同种类的黑茶在生产工艺上具有一定的相似性, 但由于具体的茶叶原料、生产区域和加工技术的区别, 各种黑茶的香气特征也差异很大^[9]。关于茯砖茶的特征香气, 研究大多围绕湖南安化茯砖茶制造过程中的香气动态变化展开^[5,10]。Shi Jiang等^[11]使用二维气相色谱-飞行时间质谱对比分析了茯砖茶和普洱茶之间的挥发性成分差异; 李灿等^[12]针对安化茯砖茶特征香味物质也进行研究, 比较其他地区黑茶与其差异性。然而关于泾阳茯砖茶区别于其他黑茶的香气组成和特征研究鲜见报道。

气相色谱-离子迁移色谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)是一种新兴技术, 可对挥发性化合物进行可视化分析, 具有无需预处理和灵敏度高的优点, 能检出许多小分子且含量低的挥发性成分^[13]。顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)是食品中分离和定量挥发性化合物的常用方法, 包括茶叶香气组分的分析^[14], 检出的大多是大分子质量的成分。为了分析泾阳茯砖茶区别于其他黑茶的特征风味, 本研究综合GC-IMS

和HS-SPME-GC-MS两种技术对挥发性组分采集分析的优越性, 对两种代表性区域茯砖茶和其他4种黑茶(图1)香气成分进行比较分析, 解析泾阳茯砖茶中的关键香气化合物及风味特征, 以期优化及鉴定泾阳茯砖茶品质提供参考依据, 并促进特征性区域产品发展。

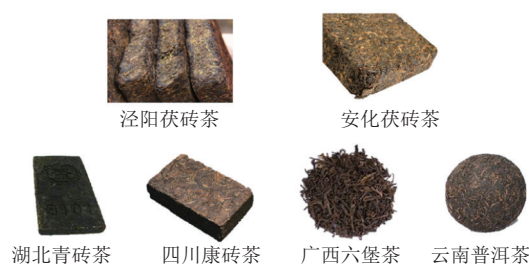


图1 泾阳茯砖茶与其他黑茶

Fig. 1 Jingyang Fu brick and other dark teas

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

12种不同品牌的紧压黑茶均从茶叶生产本地购买, 包括泾阳茯砖茶(JYFZ)4种, 安化茯砖茶(AHFZ)4种, 云南普洱茶(YNPE)、广西六堡茶(GXLB)、湖北青砖茶(HBQZ)、四川康砖茶(SCKZ)各1种, 具体样品信息见表1。

3-辛醇(分析纯) 北京百灵威科技有限公司; 氯化钠(分析纯) 天津市天力化学试剂有限公司。

表1 茶叶样品信息

Table 1 Tea sample information

样品编号	样品名称	原料等级	金花情况
JYFZ-1	朴道茯茶	一级	茂盛
JYFZ-2	泾盛裕泾阳茯茶	一级	茂盛
JYFZ-3	古渡茯茶	特级	茂盛
JYFZ-4	泾阳茯砖茶	特级	茂盛
AHFZ-1	久扬湖南安化茯砖茶	二级	普茂
AHFZ-2	湘益百姓茯茶	拼配	饱满
AHFZ-3	白沙溪茯茶	一级	茂盛
AHFZ-4	中茶特制茯茶	二级	茂盛
HBQZ	湖北青砖茶	老青毛茶	
SCKZ	四川康砖茶	特级	
GXLB	广西六堡茶	一级	
YNPE	云南普洱茶	大叶种	

1.2 仪器与设备

Flavour Spec[®] GC-IMS联用仪 德国G.S.A公司；5977B-7890B-sniffer 9100 GC-MS联用仪-嗅变仪 美国安捷伦公司；ATX124电子天平 日本岛津仪器有限公司；HWS-24电热恒温水浴锅 上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将紧压黑茶从中间切开，于剖面上采用等距取样法收集茶叶，均匀磨碎后过50目筛得茶粉备用。

GC-IMS样品处理：称取茶粉1.000 g置于顶空瓶中。

HS-SPME-GC-MS样品处理：称取茶粉2.000 g、NaCl 1.500 g置于顶空瓶中，再加入沸水10 mL，3-辛醇内标溶液40 μL（标准质量浓度为20.26 μg/L），密封后于80 °C水浴20 min，上机待测。

1.3.2 GC-IMS分析条件

HS进样条件：顶空孵化温度80 °C；孵化时间15 min；孵化转速500 r/min；进样体积500 μL；顶空进样针温度85 °C。

GC条件：色谱柱FC-SE-54（15 m×0.53 mm，1.0 μm）；色谱柱温度60 °C；载气N₂（纯度>99.999%）；色谱运行时间35 min，载气的流速梯度设置为初始流速2 mL/min保持2 min，在8 min内线性增至10 mL/min，在10 min内线性增至120 mL/min，保持15 min。

IMS条件：漂移管温度45 °C；漂移气N₂（纯度>99.999%）；漂移气流速150 mL/min。

1.3.3 HS-SPME-GC-MS分析条件

HS-SPME条件：萃取头HP-5MS（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；萃取头250 °C老化5 min，于80 °C加热箱中加热60 min；样品穿刺深度25 mm；穿刺速率20 mm/s；抽吸时间45 min，240 °C解吸5 min。

GC条件：CD-WAX石英气相毛细管柱（30 cm×0.25 mm，0.25 μm）；载气He（纯度>99.999%）；流速1.8 mL/min；进样模式不分流；进样口温度240 °C；升温程序为初始温度40 °C保持4 min，以2 °C/min升至168 °C保持5 min，以8 °C/min升至240 °C保持2 min。

MS条件：电子电离源；温度200 °C；电子能量70 eV；质量扫描范围m/z 30~500；转接口温度220 °C。

1.4 数据处理与统计

GC-IMS数据采用GC-IMS Library Search 1.0.3软件进行分析，通过LAV中Gallery Plot插件构建气味指纹图谱。

GC-MS数据采用NIST17.L Libraries谱库将逐个色谱峰所对应的质谱图串联检索，通过人工进一步比对解析，物质鉴定标准为匹配度大于80%。采用内标法进行相对定量，按下式计算：

$$C_i = C_{is} \times \frac{A_i}{A_{is}}$$

式中：C_i为某组分质量浓度/(μg/L)；C_{is}为内标质量浓度/(μg/L)；A_i为某组分色谱峰面积；A_{is}为内标色谱峰面积。

所有样品设置3个重复，结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Graph Pad Prism 8.0软件进行绘图；采用MetaboAnalyst网站进行偏最小二乘判别分析（partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA），并绘制热图。

2 结果与分析

2.1 泾阳茯砖茶与其他黑茶的GC-IMS分析

2.1.1 GC-IMS挥发性成分定性及二维谱图分析

利用GC-IMS内置数据库对12个茶叶样品中的挥发性化合物进行分析，共鉴定出81种物质，其中5种化合物均检出了单体和二聚体的形式，故共检出已知挥发性组分76种，如表2所示。GC-IMS定性出的物质碳链长度均介于C₂~C₈之间，包括9类化合物。较以往报道过茯砖茶中的化合物^[5,15-17]，检出的酸类和吡嗪类化合物数目较多，酸类7种，从乙酸到正庚酸均能被鉴定出来，吡嗪类6种。

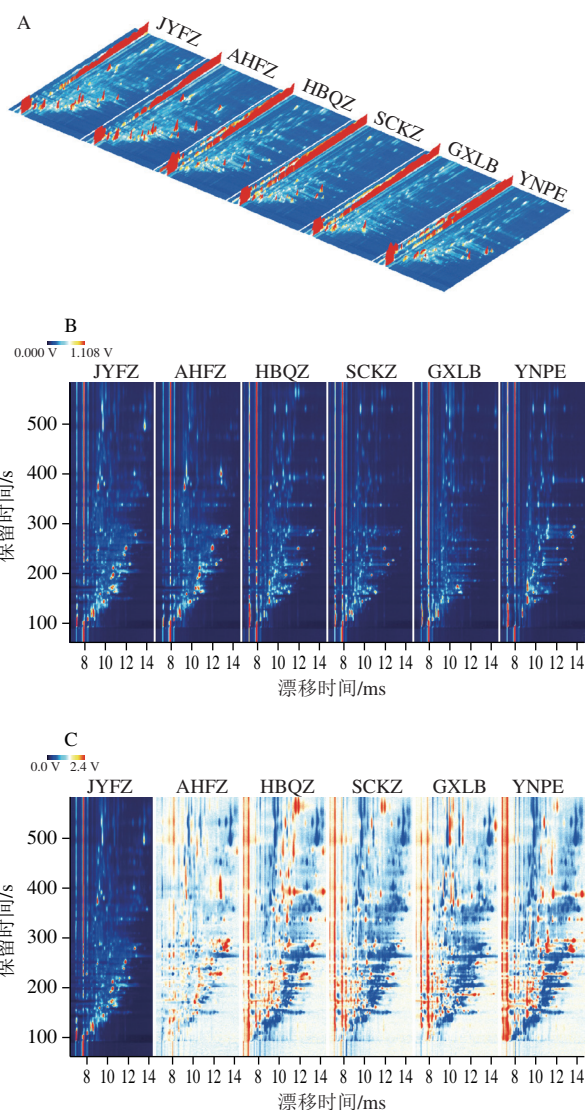
表2 GC-IMS分析鉴定泾阳茯砖茶与其他黑茶样品中的挥发性化合物
Table 2 GC-IMS analysis and identification of volatile compounds in Jingyang Fu brick tea and other dark teas

挥发性化合物	分子式	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms	气味特征 ^[5,15,18-17]
醛类					
正丁醛	C ₄ H ₈ O	590.40	147.124	1.288	极度稀释带有飘逸的清香
3-甲硫基丙醛	C ₄ H ₈ OS	904.10	286.327	1.389	洋葱、肉类样香气
2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	670.40	167.742	1.389	焦香、烘焙香
正戊醛	C ₅ H ₁₀ O	682.40	171.368	1.195	略有刺激气味
异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	642.10	159.922	1.198	稀释后具有苹果香、桃子香
(E)-2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	752.30	197.788	1.357	土豆和豌豆似香气
2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	851.40	250.498	1.515	青草香味
正己醛	C ₆ H ₁₂ O	802.80	222.614	1.269	生油脂和青草气及苹果味
2-甲基戊醛	C ₆ H ₁₂ O	751.10	197.295	1.221	醚香、青香、蔬菜、果香香韵
(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	1011.90	398.630	1.619	脂肪气味、带青草气、草药气息
(E)-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	961.00	336.360	1.668	青草和奶油似香味
庚醛(单体)	C ₇ H ₁₄ O	886.10	273.329	1.324	强烈的油脂气味
庚醛(二聚体)	C ₇ H ₁₄ O	886.10	273.309	1.705	强烈的油脂气味
苯甲醛(单体)	C ₇ H ₆ O	961.40	336.739	1.152	特殊的苦杏仁气味
苯甲醛(二聚体)	C ₇ H ₆ O	961.40	336.739	1.467	特殊的苦杏仁气味
1-辛醛	C ₈ H ₁₆ O	1006.90	391.524	1.413	醛、蜡香、青果皮香、脂肪和水果香
正壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1108.60	558.915	1.486	稀释时具有橙子及玫瑰香气
醇类					
丙酮醇	C ₃ H ₆ O ₂	652.60	162.716	1.227	DNC
正丙醇	C ₃ H ₈ O	546.10	136.464	1.258	DNC
异丙醇	C ₃ H ₈ O	479.10	120.340	1.092	似乙醇和丙酮混合的气味
异丁醇	C ₄ H ₁₀ O	655.00	163.377	1.370	微有戊醇味
2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	820.60	232.348	1.362	黄油、奶酪香
2-甲基丁醇	C ₅ H ₁₂ O	766.00	204.111	1.484	特殊气味
2-糠基硫醇	C ₅ H ₈ OS	904.40	286.535	1.342	芝麻、洋葱、大蒜、肉、咖啡香的香气特征
正己醇	C ₆ H ₁₄ O	869.60	262.115	1.648	特殊香味
2-己醇	C ₆ H ₁₄ O	790.90	216.373	1.268	DNC
5-甲基-2-呋喃甲醇	C ₆ H ₁₀ O ₂	961.20	336.565	1.566	DNC
苯甲醇	C ₇ H ₈ O	1058.10	471.143	1.332	令人愉快的水果香气和强烈的熏烤味
1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	979.20	356.211	1.579	泥土芳香、蔬菜、真菌清香
芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1105.30	553.042	1.219	柑橘、蒜香、花香、青香及木香

续表2

挥发性化合物	分子式	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms	气味特征 ^[5,15,18-47]
酮类					
丙酮	C ₃ H ₆ O	482.70	121.207	1.118	DNC
甲乙酮	C ₄ H ₈ O	578.30	144.203	1.244	类似丙酮气味
2-戊酮	C ₅ H ₁₀ O	692.50	174.587	1.389	DNC
环己酮	C ₆ H ₁₀ O	899.70	283.087	1.147	泥土气息
2-己酮	C ₆ H ₁₂ O	795.50	218.741	1.502	熟蔬菜香
4-羟基-2,5-二甲基-3-(2H)-咪唑酮	C ₈ H ₈ O ₃	1 044.90	449.326	1.622	菠萝、草莓、芒果水果香
2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	891.40	277.000	1.632	香蕉、干酪、果香及药香
1-辛烯-3-酮	C ₈ H ₁₄ O	992.30	372.174	1.691	土壤、蘑菇、金属香气
甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	992.20	372.016	1.175	甜香、柑橘果香,带有青草气
苯乙酮(单体)	C ₈ H ₈ O	1 060.20	474.676	1.188	金合欢甜香、霉味、果香
苯乙酮(二聚体)	C ₈ H ₈ O	1 059.80	474.118	1.568	金合欢甜香、霉味、果香
酯类					
乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	613.10	152.604	1.097	似醚的气味和微果酒香
丁酸甲酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	745.40	194.751	1.430	苹果香
丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	795.10	218.547	1.561	果香、菠萝香味
乙酸丁酯(单体)	C ₆ H ₁₂ O ₂	811.10	227.039	1.236	水果香
乙酸丁酯(二聚体)	C ₆ H ₁₂ O ₂	810.10	226.503	1.618	水果香
2-甲基丁酸甲酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	734.20	190.005	1.190	醚香、果香、青香
3-甲基丁酸甲酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	780.30	211.046	1.198	DNC
丁酸丙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	895.90	280.281	1.264	水果香
乙酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	850.40	249.822	1.300	香蕉、梨、果香
3-甲基丁酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	857.80	254.436	1.260	水果、葡萄酒、苹果的气味
丙酸丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	913.00	293.147	1.288	苹果香
水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	1 220.80	755.450	1.204	呈冬青油草药香气
酸类					
乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	578.80	144.328	1.155	强烈刺激性气味
异丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	778.80	210.302	1.356	强烈刺激性气味
2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	868.30	261.250	1.485	低浓度时呈愉快的水果香气
正戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	905.10	287.140	1.224	令人不愉快的气味
异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	837.30	241.922	1.230	高度稀释后有甜润的果香, 笃斯越橘样的香味
正己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	980.60	357.885	1.288	DNC
正庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	1 090.50	527.119	1.367	脂肪样气味
吡嗪类					
2-甲基吡嗪	C ₅ H ₈ N ₂	827.60	236.290	1.086	似牛肉加热时发生的香味和果仁及可可似香味
2,6-二甲基吡嗪	C ₆ H ₁₀ N ₂	892.40	277.771	1.548	咖啡、炒花生的气味
5-甲基-2-乙基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	1 011.20	397.589	1.197	青草味、坚果味
2,3,5-三甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	1 000.20	382.478	1.626	烤土豆、炒坚果、壤香、发酵霉香的气味
3,5-二甲基-2-乙基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	1 070.90	493.059	1.743	焦香、烤香
5-甲基-2,3-二乙基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	1 164.90	657.447	1.280	咖啡、仁果类香气
烯炔类					
环己烯	C ₆ H ₁₀	932.10	308.934	1.399	有特殊刺激性气味
水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	1 004.90	388.740	1.224	特殊的芳香气味
α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	940.20	316.139	1.217	松节油、树脂香气
β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	979.80	356.923	1.647	松节油、树脂香气
酚类					
麦芽酚(单体)	C ₆ H ₈ O	1 092.10	530.009	1.224	焦糖一样的特征气味
麦芽酚(二聚体)	C ₆ H ₈ O	1 090.90	527.841	1.607	焦糖一样的特征气味
愈创木酚	C ₇ H ₈ O	1 070.70	492.634	1.236	焦甜的木质芳香
其他					
2-乙酰吡喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	912.70	292.936	1.117	杏仁、坚果、醇香、牛奶和甜的焦糖似香气
2,5-二甲基吡喃	C ₈ H ₁₀ O	693.70	174.990	1.354	DNC
2-戊基吡喃	C ₈ H ₁₄ O	996.30	377.179	1.254	豆香、果香、泥土、青香及类似蔬菜的香韵
二甲基三硫	C ₂ H ₆ S ₃	961.20	336.512	1.287	DNC
二偶烟	C ₈ H ₁₀ O ₂	735.30	190.480	1.334	牛奶香气
己腈	C ₆ H ₁₁ N	867.50	260.703	1.575	不愉快的气味
苯胺	C ₆ H ₇ N	793.70	217.785	1.443	腐鱼味
2,4,5-三甲基噻唑	C ₆ H ₈ NS	896.10	280.467	1.568	可可、巧克力、焦糖、坚果样香味

注: DNC.未确定气味。表3同。



A. GC-IMS三维图; B. GC-MS二维图; C. 差异对比图。

图2 泾阳茯砖茶与其他黑茶的GC-IMS谱图

Fig. 2 GC-IMS spectra of Jingyang Fu brick tea and other dark teas

从4种泾阳茯砖茶和4种安化茯砖茶中各选取1种茶叶等级最高、金花最茂盛的具有代表性的样品(JYFZ-4和AHFZ-3),与青砖茶、康砖茶、六堡茶、云南普洱茶4种代表性黑茶对比,从图2对比可以看出差异,每个点即是样品中的一种挥发性成分,物质浓度越高则对应的点颜色越深,红色较高,蓝色较低。如图2A、B所示,茯砖茶和普洱茶在GC-IMS中鉴定出的挥发性化合物数量显著高于其他茶叶,不同位置的红色点即是其差异性化合物的直观体现。应用差异模型比较了泾阳茯砖茶与其他黑茶的风味差异,图2C中以泾阳茯砖茶作为参考,从中扣除其GC-IMS谱图,原始背景色褪为白色,红色的点表示挥发性成分的含量高于参照样品,蓝色的点则表示低于参照样品。安化茯砖茶整个背景接近于白色,两种

2-戊基呋喃、愈创木酚、环己酮、苯乙酮、1-辛烯-3-醇、 β -蒎烯、2-庚酮等化合物呈现出泥土气息、青气、药香和真菌清香，是泾阳茯砖茶产生“菌花”、泥土、木质等特征香气的重要组成部分。

结合不同种类和不同产区黑茶的指纹图谱特征分析后，首次总结了泾阳茯砖茶所特有的化合物7种，包括1-辛烯-3-酮、正己醇、愈创木酚、 β -蒎烯、丁酸甲酯、正丙醇、2-庚酮，这些化合物药草香气、木质芳香浓郁，赋

予泾阳茯砖茶特征的植物清香，其中愈创木酚和丁酸甲酯在以往的茯砖茶香气中鲜有报道。

2.2 泾阳茯砖茶与其他黑茶的HS-SPME-GC-MS分析

利用HS-SPME法提取茶叶样品中的挥发性成分，结合GC-MS联用技术进行检测，共鉴定出挥发性化合物84种，并利用内标法对每种化合物进行相对定量，具体结果见表3。HS-SPME-GC-MS鉴定出的化合物碳链介于C₆~C₁₈之间，主要包括6类化合物。

表3 HS-SPME-GC-MS分析鉴定泾阳茯砖茶与其他黑茶样品中的挥发性化合物结果

Table 3 HS-SPME-GC-MS analysis and identification of volatile compounds in Jingyang Fu brick tea and other dark teas

挥发性化合物	分子式	气味特征 ^[14,20,10]	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)											
			JYFZ-1	JYFZ-2	JYFZ-3	JYFZ-4	AHFZ-1	AHFZ-2	AHFZ-3	AHFZ-4	HBQZ	SCKZ	GXLB	YNPE
碳氢类														
乙基苯	C ₈ H ₁₀	芳香气味	8.73±1.27	2.48±0.56	1.59±0.23	9.95±2.39	7.05±2.61	3.86±1.05	7.08±0.59	3.63±0.58	2.64±1.63	3.17±1.27	3.17±1.04	-
对二甲苯	C ₈ H ₁₀	塑料、绿色、辛辣气味	99.25±8.46	16.13±7.26	-	9.54±1.20	25.65±2.24	14.5±1.78	6.38±5.01	32.44±0.65	33.49±1.67	39.82±7.22	32.61±1.91	10.78±0.50
邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	类似甲苯的气味	6.24±2.48	2.28±0.87	-	4.19±0.30	4.93±0.84	5.90±1.19	1.58±0.66	-	0.53±0.06	-	1.50±0.28	5.31±0.84
间伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	DNC	1.41±0.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.38±0.44	-
(+)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	鲜橙、柠檬香气	1.80±0.48	3.38±0.54	1.56±0.31	1.14±0.29	2.19±0.74	1.71±0.23	2.28±0.41	2.46±0.71	2.52±0.33	1.57±0.03	16.47±0.52	1.29±0.11
萘	C ₁₀ H ₈	刺鼻的、煤焦油气味	9.54±1.81	9.18±1.44	9.77±1.04	9.10±3.50	8.60±0.60	24.29±5.04	9.80±0.45	11.98±2.57	5.58±0.08	9.66±0.55	-	4.42±0.74
1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	有樟脑和类似萘的气味	4.43±1.18	8.40±1.04	10.62±0.34	4.02±1.62	4.98±1.36	13.61±3.31	4.94±0.97	7.83±1.00	2.32±0.59	5.02±0.46	-	2.42±0.27
2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	花香、甜香、木香	-	11.95±1.35	12.08±0.39	-	7.94±1.67	15.71±2.07	-	-	5.16±0.49	6.51±1.28	-	4.54±1.57
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	DNC	9.65±0.92	4.57±0.16	-	11.51±1.43	-	-	9.68±1.64	12.65±2.34	-	-	7.03±0.47	-
1,1,6-三甲基-1,2-二萘萘	C ₁₃ H ₁₆	甘草气味	5.54±0.26	6.23±0.53	3.71±0.24	4.27±1.08	6.20±0.95	16.93±2.07	5.29±0.29	6.79±0.39	2.87±0.24	5.11±0.57	6.30±0.86	1.58±0.13
α -柏木烯	C ₁₃ H ₂₄	新鲜的雪松木香，带有甜香	6.85±0.37	-	3.21±0.10	4.20±0.83	-	2.34±0.73	5.03±0.92	-	-	15.65±1.94	12.25±1.48	-
2,6,10-三甲基十四烷	C ₁₇ H ₃₆	DNC	5.83±0.26	4.72±1.01	3.30±0.43	14.68±4.37	-	4.91±1.47	8.94±1.29	6.54±0.26	2.62±0.49	1.32±0.47	-	-
β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	DNC	2.47±0.79	1.50±0.65	-	3.94±1.14	1.68±0.74	4.42±1.62	2.91±0.75	3.70±0.38	1.50±0.56	0.51±0.26	3.53±1.15	-
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	DNC	11.37±0.49	11.25±0.81	6.18±0.46	12.06±0.33	15.01±1.28	14.19±1.89	15.61±2.34	14.21±2.27	5.08±0.57	6.12±1.95	3.46±0.48	1.21±0.29
β -柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	DNC	-	-	-	-	-	1.75±1.55	-	-	-	10.64±0.94	-	1.15±0.71
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	蜡质气味	6.49±0.37	11.62±1.42	4.95±0.95	11.91±1.68	22.93±6.19	40.16±4.55	18.66±3.4	15.52±0.10	3.50±0.88	-	-	1.35±0.39
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	DNC	8.06±0.53	15.28±3.43	6.97±0.67	19.29±2.78	-	41.03±7.89	30.89±7.37	23.26±2.80	4.41±0.93	5.07±1.47	1.27±0.13	3.01±1.03
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	DNC	5.95±0.18	10.70±2.83	4.55±1.64	15.60±1.96	-	25.15±4.59	17.66±4.07	13.98±3.49	3.22±0.88	3.96±0.88	-	2.71±0.97
醛类														
己醛	C ₆ H ₁₂ O	呈生油脂和青草气及苹果味，浓度低时有水果样的特有香气	18.05±0.71	4.31±0.58	8.24±0.71	37.59±7.94	30.89±3.57	12.14±0.21	20.61±2.50	22.52±4.13	14.23±0.92	13.62±0.31	6.19±0.07	5.11±1.17
庚醛	C ₇ H ₁₄ O	具有强烈和不愉快的粗糙刺鼻的油脂气味	3.76±0.76	4.17±1.40	2.40±0.79	6.34±0.85	10.60±1.24	4.05±1.71	4.39±0.25	6.26±0.79	3.38±0.19	6.76±0.65	1.81±0.01	1.25±0.11
苯甲醛	C ₇ H ₆ O	具有特殊的苦杏仁气味	23.07±1.98	18.55±1.12	17.08±0.54	49.4±5.03	62.41±6.96	55.28±8.28	57.5±7.52	52.92±0.64	31.05±3.35	36.02±2.76	14.41±0.64	17.24±3.56
2-乙基己烯醛	C ₈ H ₁₄ O	DNC	8.52±0.67	34.93±2.06	21.01±2.77	12.32±3.13	1.50±0.17	15.22±1.34	8.39±0.85	4.07±0.61	-	-	2.07±1.47	1.17±0.17
(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₈ H ₁₄ O	脂肪气味，带青草气、蔬菜气息	4.74±0.20	2.61±0.60	1.49±0.28	12.22±0.81	12.52±1.28	50.88±6.14	3.93±1.44	5.47±0.92	2.90±0.41	2.78±1.23	0.24±0.38	-
苯乙醛	C ₈ H ₈ O	呈强烈风信子香气，低浓度时有杏仁、樱桃香味	3.98±0.70	1.97±0.71	1.38±0.41	5.53±1.55	5.92±0.76	3.60±2.01	5.19±1.91	7.92±0.53	4.01±0.60	3.68±0.40	2.47±0.12	1.63±0.15
(E)-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	脂肪气味，带青草气、草药气息	6.22±0.28	4.01±0.72	4.19±0.26	9.68±1.34	12.8±3.73	10.79±1.41	9.08±0.59	5.99±0.62	3.93±0.58	5.02±0.63	3.65±0.14	2.79±0.34
壬醛	C ₈ H ₁₆ O	有强烈的脂肪气息，稀释时具有橙子及玫瑰香调	30.62±1.98	24.60±0.58	22.34±1.83	95.10±3.88	43.08±5.22	27.55±3.15	74.20±9.75	35.67±1.98	28.20±3.14	20.84±1.42	5.09±0.53	9.16±1.13
(E)-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	脂肪气味，带有青草气、蜡质、蔬菜气息	8.83±0.35	4.98±1.17	5.58±0.15	14.58±4.08	10.11±0.82	3.29±0.49	9.66±0.39	6.25±1.46	4.70±0.32	6.24±0.50	-	1.11±0.58
2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	DNC	6.31±0.41	4.37±0.28	5.12±1.09	3.21±0.55	3.89±0.22	8.69±2.60	2.80±0.87	-	1.64±0.08	2.53±0.33	2.94±0.31	2.25±1.73
藏红花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	有特殊的番红花样的香气和味道	4.38±1.16	4.93±0.45	4.99±0.67	5.04±1.51	5.56±1.06	5.00±1.23	5.25±1.88	5.35±0.40	2.14±0.67	3.73±0.15	3.06±0.78	3.77±0.21
癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	有显著的脂肪气息，甜香及柑橘香韵，稀释时有特殊的花香	7.58±0.56	5.83±3.20	7.17±0.18	15.25±1.69	9.95±1.72	5.48±0.54	9.98±0.83	8.62±2.46	7.40±0.33	7.36±1.29	3.28±0.04	2.00±0.03
β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	具有杏仁、芒果等水果样的果香及青香	4.23±1.29	4.24±0.43	5.53±0.75	7.41±1.97	5.54±0.77	4.40±0.74	4.31±1.40	3.61±0.48	1.97±0.02	-	4.16±0.21	3.36±0.35
(E)-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	DNC	3.70±0.33	3.71±0.85	1.90±0.26	44.17±10.79	4.10±0.97	2.23±0.01	8.35±0.69	5.37±0.86	7.69±0.86	1.09±0.26	0.17±0.07	0.35±0.04
2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	强烈不饱和醛香味	8.49±0.46	5.52±0.40	4.57±0.97	31.42±2.28	7.14±1.80	2.10±0.25	10.08±0.63	8.95±0.70	5.64±0.71	3.75±0.39	3.56±0.43	1.96±0.27
肉豆蔻醛	C ₁₁ H ₂₀ O	温柔的油脂气息，略带柑橘和鸢尾样的香气	6.47±1.57	4.90±1.41	5.32±0.32	7.68±0.61	5.12±1.35	6.81±2.83	4.40±1.16	5.00±0.48	2.21±0.37	2.01±0.50	3.26±0.23	1.99±1.09
醇类														
1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	泥土的芳香和蔬菜、蘑菇香韵	2.94±0.04	1.87±0.39	2.06±0.21	4.11±1.00	3.27±0.62	2.75±0.54	5.24±0.48	3.35±0.40	1.81±0.77	-	1.19±0.07	0.88±0.15
(E)-2-癸烯醇	C ₁₀ H ₂₀ O	DNC	2.17±0.50	1.52±0.75	1.73±0.09	3.95±0.91	3.86±1.13	-	3.93±0.24	2.98±0.62	-	1.50±0.11	1.30±0.38	2.56±0.37
苯甲醇	C ₇ H ₈ O	特有的令人愉快的水果香气和强烈的熏烤味	-	0.95±0.14	-	-	-	-	-	-	0.18±0.11	-	-	-
芳樟醇氧化物II	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	呈强的木香、花香、药香、青香气	12.25±2.35	11.97±0.96	7.25±0.88	13.21±4.15	12.04±1.43	27.77±3.03	24.47±3.18	12.13±1.41	4.82±1.01	-	-	3.3±0.26

续表3

挥发性化合物	分子式	气味特征 ^[14,28,30]	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)											
			JYFZ-1	JYFZ-2	JYFZ-3	JYFZ-4	AHFZ-1	AHFZ-2	AHFZ-3	AHFZ-4	HBQZ	SCKZ	GXLB	YNPE
芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	有柑橘、茴香、花香、甜的青香及木香, 香气柔和、持久	5.85±0.41	8.70±1.81	5.73±0.55	7.54±1.84	7.87±0.70	16.23±2.40	13.78±0.95	8.45±1.23	5.39±0.15	—	9.24±0.86	3.06±0.25
苯乙醇	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	有甜花香, 新鲜面包香气及玫瑰香韵	6.45±1.75	16.47±0.88	2.36±0.12	9.27±2.01	7.53±0.53	15.72±1.63	5.70±0.87	10.31±2.89	2.51±0.27	2.60±0.06	3.51±0.24	—
1-壬醇	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	略有玫瑰香味	—	—	3.96±0.58	4.77±1.20	—	—	4.56±2.00	—	—	—	12.01±2.09	—
α -松油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	有树木的香味、新鲜而舒适、稳定的紫丁香香气	3.43±0.95	3.83±1.3	2.41±0.21	1.55±0.52	4.73±0.98	4.70±0.73	5.63±0.85	4.73±0.90	2.63±0.37	5.17±0.61	19.34±1.48	2.41±0.38
异水茴香二醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	DNC	2.78±0.15	3.04±0.41	2.07±0.18	2.68±0.63	3.05±0.38	9.32±1.41	3.25±0.33	3.65±0.16	1.33±0.13	1.28±0.31	—	—
糠叶芹醇	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	DNC	2.68±0.68	2.73±0.75	2.90±0.97	4.44±1.97	2.38±0.16	4.06±1.76	5.08±1.82	3.54±0.58	0.88±0.45	2.40±0.64	18.27±2.29	1.30±0.33
叔十六硫醇	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{S}$	DNC	—	3.24±0.73	1.35±0.51	2.94±0.62	5.14±3.35	10.79±0.91	5.20±2.47	5.43±0.14	1.01±0.34	—	—	0.21±0.07
橙花叔醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	类似玫瑰和苹果的微弱花香, 非常甜美、新鲜、持久的香气	3.19±0.42	4.13±0.58	3.31±1.29	10.06±0.78	15.96±2.49	20.10±3.26	11.69±2.83	56.65±0.94	3.02±0.48	2.29±0.43	—	—
雪松醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	温和的雪松木香	3.14±0.71	15.69±2.56	7.61±0.53	6.05±1.79	5.57±1.7	8.14±5.33	8.87±1.73	7.39±1.32	1.72±0.34	11.2±1.23	3.24±0.16	2.48±0.44
酮类														
甲基庚酮	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	柑橘果香, 带有青草气	21.03±1.51	25.86±3.30	20.36±2.12	35.29±4.25	14.39±3.73	17.81±1.62	41.40±2.22	23.75±4.94	7.42±2.18	4.92±2.07	—	14.97±3.02
苯乙酮	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	呈强烈金合欢似甜香气、霉味和水果味	7.26±0.59	4.04±0.18	4.35±0.58	33.47±9.34	4.75±1.05	9.79±1.70	10.76±0.87	6.38±1.44	2.48±0.28	4.34±0.37	2.17±0.06	2.37±0.36
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	果香, 带有青草气	42.44±3.16	17.87±1.37	22.18±3.01	63.11±2.62	40.68±4.36	66.82±8.96	69.74±3.05	25.17±4.66	5.26±1.24	11.07±1.11	20.91±3.03	4.93±1.77
3-壬烯-2-酮	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	DNC	2.79±0.71	3.58±1.96	4.16±0.36	7.55±1.68	7.21±0.77	7.14±1.03	7.31±0.89	4.54±0.42	3.25±0.83	3.31±0.39	1.51±0.07	1.23±0.80
6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	DNC	7.85±0.34	—	5.24±0.33	—	5.70±0.96	—	8.83±0.39	—	3.66±0.26	—	—	—
苯丙酮	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	DNC	2.03±0.16	1.97±0.04	1.05±0.17	4.08±1.24	3.05±0.43	7.83±0.20	4.53±0.15	3.67±1.49	1.47±0.200	1.56±0.30	1.49±0.18	1.36±0.21
3-乙基-4-甲基吡咯-2,5-二酮	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	DNC	10.37±1.49	3.79±1.10	3.23±0.66	13.43±4.65	9.04±1.82	5.04±0.35	7.00±1.14	3.00±0.93	2.09±0.24	—	0.65±0.05	—
甲基壬基酮	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	油脂气息, 类似芸香的香气, 浓度低时具有类似桃子的香气	8.40±0.66	6.79±1.10	9.05±0.35	16.92±3.05	8.66±1.43	9.34±0.59	11.74±0.64	14.07±0.80	5.72±0.55	3.67±0.58	5.19±0.62	6.14±0.66
4-(2,4,4-三甲基-1,5-环己二烯基)-丁-3-烯-2-酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	DNC	5.13±0.38	4.20±0.21	3.62±0.35	4.00±0.50	4.86±0.94	8.86±1.82	4.50±1.66	4.02±0.34	1.41±0.21	2.33±0.25	4.63±0.66	0.94±0.13
六氢假紫罗兰酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	DNC	21.79±1.18	18.27±5.40	14.63±0.46	32.88±3.54	22.44±4.45	23.72±3.65	28.82±3.12	31.08±2.14	14.89±1.39	—	67.79±2.83	18.04±2.04
二氢- β -紫罗兰酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	果香, 带木香底韵	6.65±0.14	5.20±1.07	2.57±0.48	8.90±1.15	9.42±2.26	5.19±2.78	11.83±1.57	16.87±0.78	6.56±1.05	0.63±0.55	18.59±2.75	—
α -紫罗兰酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	特有的紫罗兰香的香气	37.82±1.21	34.21±2.91	34.59±1.95	68.82±0.80	44.23±7.03	28.48±3.52	63.36±2.17	41.65±2.68	11.19±1.92	13.62±1.41	23.62±3.09	15.94±1.07
4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯基)-丁-3-烯-2-酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	DNC	28.43±1.33	25.28±0.99	21.16±1.91	29.45±3.31	36.62±4.35	29.97±3.84	29.27±1.26	23.98±4.47	6.70±0.68	18.09±1.57	15.3±1.13	8.26±1.93
香叶基丙酮	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	有玫瑰香、叶香、醛香、果香	56.81±2.30	62.69±6.27	56.18±2.32	131.01±24.35	85.62±8.72	55.39±8.40	113.51±6.91	88.92±3.15	30.90±3.15	18.12±2.20	10.95±0.23	11.49±0.60
β -紫罗兰酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	有紫罗兰香气, 比 α -紫罗兰酮更显著的水果香和木香香气	101.41±4.29	83.75±13.09	79.83±5.12	95.22±1.35	77.85±6.95	85.43±4.14	69.64±3.31	90.48±4.38	21.76±1.65	36.06±2.51	70.29±5.75	54.64±5.83
过氧法尼基丙酮	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$	DNC	29.23±2.11	24.1±3.07	17.80±1.06	36.91±3.98	36.08±4.74	22.61±2.63	28.35±2.85	29.73±2.07	10.30±1.66	7.59±2.07	12.52±1.00	3.62±0.38
酯类														
苯甲酸乙酯	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	依兰似的花香、果香香气	3.66±0.59	3.88±3.09	—	—	0.42±0.38	—	—	—	0.25±0.10	—	2.60±0.01	—
水杨酸甲酯	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	呈冬青油草药香气	25.47±1.11	6.74±1.96	15.87±0.88	24.96±4.66	8.31±0.51	97.55±8.53	51.23±3.69	6.54±1.13	1.13±0.37	1.05±0.20	1.15±0.55	—
辛酸乙酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	水果香气, 并有菠萝、苹果样的香韵和白兰地的酒香味	2.74±0.66	3.54±0.46	1.63±0.57	1.92±0.10	3.32±0.63	3.34±0.82	2.68±0.46	2.72±1.40	2.41±0.80	0.92±0.37	2.16±0.54	2.66±0.70
香叶酸甲酯	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	蜡质气味, 带有青草、花果气息	2.96±0.52	3.14±0.65	2.37±0.53	1.97±0.83	2.89±0.21	17.06±2.37	3.81±0.78	3.53±0.89	1.07±0.18	1.02±0.27	15.37±0.60	15.76±2.15
γ -壬内酯	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	有椰子香气, 稀释后则有桃、杏、梨似的果香香气	4.76±0.34	2.04±0.51	—	5.31±2.74	4.62±1.75	3.17±0.46	5.07±0.20	6.85±0.75	2.15±0.57	1.54±0.27	—	0.41±0.12
丙位十二内酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	奶油和桃子、梨似水果香气	—	—	—	—	—	1.35±0.12	—	—	—	—	—	—
异戊酸香叶酯	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$	玫瑰香气, 有苹果和菠萝似底香, 有甜的苹果似甜味	11.40±0.87	18.83±0.79	6.74±0.84	22.02±6.30	16.1±1.98	9.17±2.23	16.88±1.55	14.37±1.28	9.78±0.92	—	2.48±0.30	25.9±5.77
二氢猕猴桃内酯	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	有香豆素及麝香样气息	74.86±3.97	70.71±6.36	45.14±6.09	86.78±3.03	95.45±5.36	71.99±7.45	88.85±7.37	99.31±15.76	28.11±2.11	47.1±6.40	28.74±8.72	24.24±3.73
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$	DNC	107.58±5.08	33.50±4.59	14.82±0.76	40.29±7.01	44.87±5.66	86.39±6.63	29.80±0.37	39.30±1.47	9.56±1.09	19.4±3.33	18.17±1.41	3.45±0.11
其他														
2-正戊基吡喃	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	果香, 带有泥土、蔬菜气味	65.86±1.74	44.30±3.70	51.38±1.35	111.88±4.73	74.39±5.47	63.02±1.92	80.95±26.67	71.02±5.60	36.98±6.83	20.53±1.23	33.32±9.00	14.86±0.01
(E)-2-(2-戊烯基)吡喃	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	DNC	24.23±2.28	12.16±3.02	13.04±3.99	44.31±2.53	37.17±5.26	21.24±1.72	38.54±0.28	11.73±3.25	4.74±1.71	8.46±1.08	8.94±1.19	3.23±1.26
茶吡咯	$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}$	DNC	12.20±0.40	6.45±0.53	3.37±0.48	6.25±1.34	5.51±0.60	21.78±2.33	—	—	—	5.26±0.41	—	—
2,4,6-三甲基苯酚	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	DNC	—	1.09±1.05	—	—	4.94±0.63	4.48±0.63	3.33±0.79	3.86±0.70	—	—	4.24±0.01	—
邻苯二甲醚	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	DNC	—	16.96±1.75	3.40±1.03	29.27±1.22	4.69±0.42	62.10±7.10	4.55±0.21	—	2.93±0.43	4.64±0.42	10.01±0.63	12.65±2.00
辛酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	些许腐臭味	2.50±0.34	—	—	—	8.37±1.22	—	—	—	3.59±1.49	—	—	—
2,4,6-三叔丁基苯酚	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$	DNC	—	4.12±0.89	—	1.68±0.08	—	3.04±0.52	—	—	—	—	—	—
咖啡因	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	苦味	2.38±0.25	1.80±1.21	—	1.88±2.53	1.48±0.53	6.51±1.25	2.63±0.80	1.22±1.20	—	2.43±0.69	—	1.74±0.43
3,4-二甲氧基甲苯	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	DNC	1.65±0.29	0.96±0.32	1.05±0.28	2.23±0.49	2.02±0.65	13.49±2.93	3.02±1.62	1.98±0.52	0.97±0.06	1.05±0.11	15.52±0.75	5.48±1.02
1,2,3-三甲氧基苯	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	陈腐味、不新鲜气味	10.81±1.95	16.68±2.21	6.62±0.89	40.09±4.01	33.97±3.46	102.55±4.33	22.95±1.50	15.39±2.59	18.10±1.44	29.18±3.92	53.21±3.24	31.92±7.07
1,2,4-三甲氧基苯	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	DNC	6.85±0.37	—	3.21±0.10	—	—	2.34±0.73	—	—	—	—	—	25.90±5.77
2,3,3,4,7-五甲基-2,3-二氢苯并吡喃	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	DNC	8.43±0.53	8.96±0.75	6.10±0.55	7.80±2.43	9.04±1.36	7.91±1.55	8.91±1.14	—	3.81±0.52	4.92±0.39	—	—

注: —, 未检测到。下同。

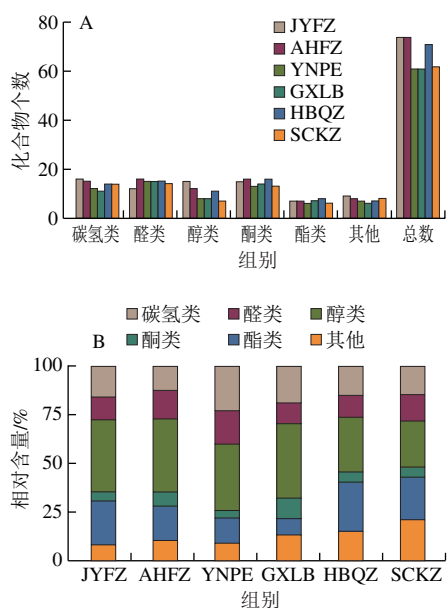


图5 泾阳茯砖茶与其他黑茶挥发性组分分类的数目(A)与占比(B)
Fig. 5 Types (A) and proportions (B) of volatile components in Jingyang Fu brick tea and other dark teas

如图5A所示, 2个地区茯砖茶和青砖茶较为相似, 检出物质也较多, 醛类化合物在6种茶叶检出数目接近, 其余类别化合物数量在普洱茶、六堡茶和康砖茶中较少。

如图5B所示, 泾阳茯砖茶中酮类占比最丰富(34.01%~42.60%), 其次是醛类(13.01%~22.70%)、酯类(11.65%~20.38%)、碳氢类(8.61%~16.91%)、醇类(3.92%~8.19%)和其他(11.78%~15.60%)。2个地区茯砖茶样品的化合物种类组成相近, 以酮类化合物占比最高, 醛类、酯类化合物次之, 与以往研究中所报道的酮类化合物是茯砖茶中最丰富的挥发性化合物结果一致^[23,29]。普洱茶以醛、酮类化合物为主, 醇类化合物占比最低; 六堡茶以酮、醇类化合物为主, 其醇类化合物占比是6种茶叶中最高的, 醛类化合物则占比最低; 青砖茶和康砖茶组成相似, 醛类化合物比例明显高于其他茶叶。碳氢类化合物检出种类最多, 然而在所有挥发性化合物相对含量占比中却较低, 并且一些饱和烃类化合物缺乏相关的气味描述信息。以往研究也发现碳氢类化合物, 特别是饱和烃类对于茯砖茶的香气贡献较低^[27]。

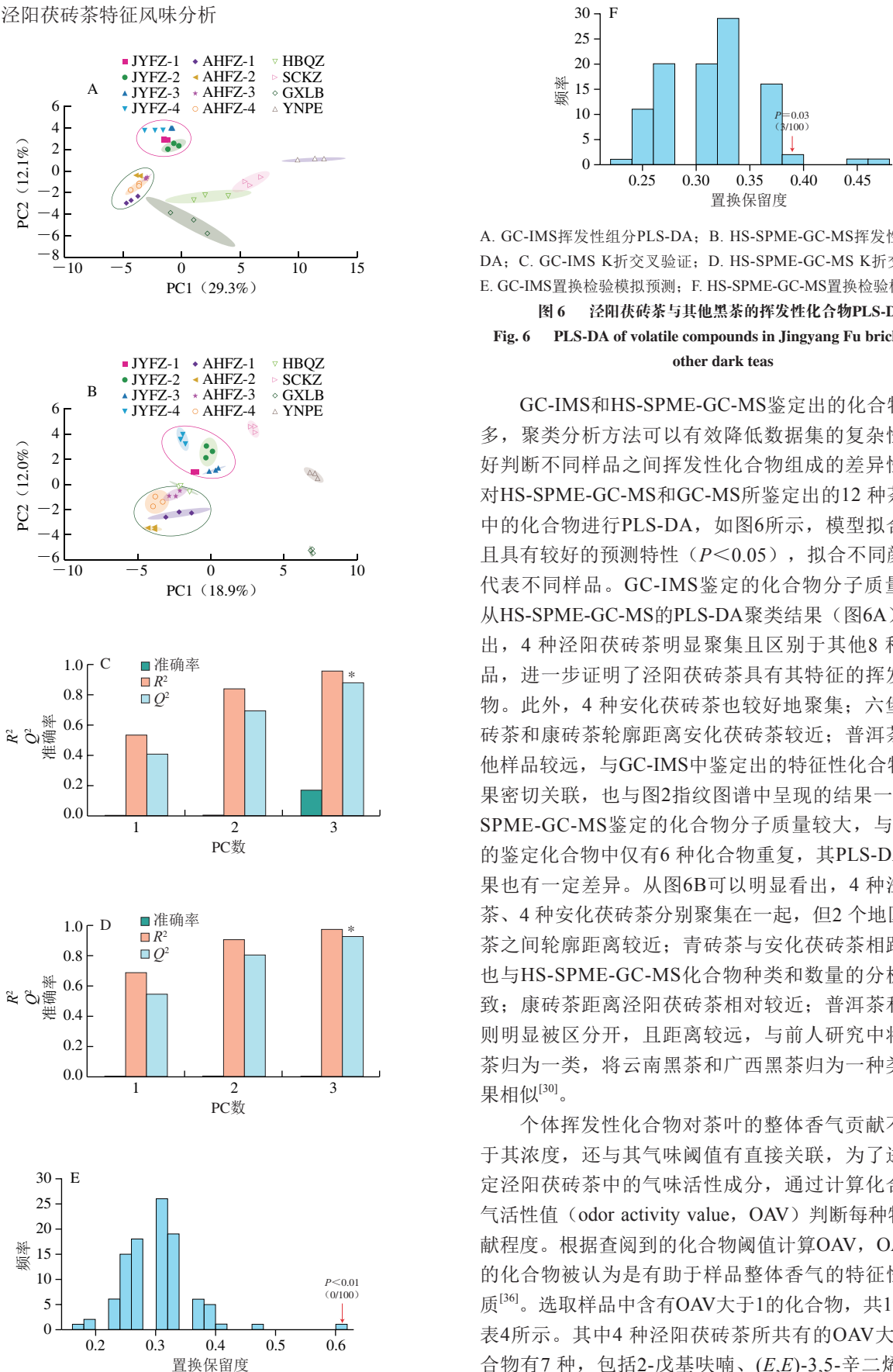
在4种泾阳茯砖茶样品中, 检出的相对含量较高的物质包括香叶基丙酮(56.18~131.01 μg/L)、2-戊基呋喃(44.30~111.88 μg/L)、β-紫罗兰酮(79.83~101.41 μg/L)、二氢猕猴桃内酯(45.14~86.78 μg/L)、壬醛(22.34~95.10 μg/L)、α-紫罗兰酮(34.21~68.82 μg/L)、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮(17.87~63.11 μg/L)等。以酮类化合物最多, 提供特殊的花香、青香和木质气味, 主要来源于脂肪酸的氧化。

α-紫罗兰酮、β-紫罗兰酮是茶叶长时间发酵过程中胡萝卜素氧化降解的累积产物^[30], 呈现浓郁的紫罗兰香气, 其中β-紫罗兰酮也被认为是“菌花”香气的重要组成部分之一^[5]; 香叶基丙酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮具有玫瑰香气、青草香气, 对茯砖茶的特殊香气也具有一定的贡献作用。2-戊基呋喃在发花类型的砖茶中含量较高, 在茯砖茶中贡献了“青气”属性^[24]。壬醛具有强烈的脂肪气息, 在茯砖茶、青砖茶和康砖茶中含量显著高于普洱茶和六堡茶。二氢猕猴桃内酯也是生物酶所介导的β-胡萝卜素及其代谢物氧化裂解产生, 其含量在茯砖茶中显著高于其他黑茶品类, 呈香豆素和麝香气息。在Ma Wanjun等^[29]研究中, 茯砖茶中的香叶基丙酮、α-紫罗兰酮、β-紫罗兰酮的含量显著高于黑茶原料, 被认为可能是茯砖茶形成特殊“菌花”香味的重要因素, 与本研究这几种酮类化合物含量较高结果相似。

安化茯砖茶的HS-SPME-GC-MS分析结果与泾阳茯砖茶较为接近, 但挥发性化合物在含量上差异也会极大地改变香味的呈现效果。相比之下安化茯砖茶含量较高的物质包括苯甲醛、橙花叔醇、水杨酸甲酯和1,2,3-三甲氧基苯, 具有特殊的苦杏仁气味、甜美的香气、冬青油草药香气和陈腐味。1,2,3-三甲氧基苯在所有样品中都有检出, 且含量较高, 这些带有“陈腐”香气的化合物可能与其他呈甜味、花香、绿色香气的化合物具有相互掩蔽的作用, 形成特殊的陈旧风味^[31], 对于茯砖茶而言, 存放年限与此类风味的形成密切相关。而安化茯砖茶含量较泾阳茯砖茶低的物质包括β-紫罗兰酮、甲基庚烯酮和2-乙基己烯醛, 因此泾阳茯砖茶的青香、果香较为突出。

湖北青砖茶以醛、酮类化合物为主, 含量较高的成分包括2-戊基呋喃、对二甲苯、苯甲醛、香叶基丙酮和壬醛, 具有以醛类化合物和芳香族化合物为代表的果香、花香, 还有强烈的脂肪气息。四川康砖茶中二氢猕猴桃内酯、对二甲苯、β-紫罗兰酮、苯甲醛和1,2,3-三甲氧基苯成分含量较高, 茶叶陈香纯正, 其中康砖茶中α-柏木烯的含量较其他种类茶叶最高, 呈现特殊的雪松木香。广西六堡茶以醛、醇类化合物为主, 特别是醇类化合物占比显著高于其余5种茶叶, 包括α-松油醇、镰叶芹醇、1-壬醇, 有较为丰富的木香、紫丁香和玫瑰的香气; (+)-柠檬烯含量也显著较高, 呈现鲜橙和柠檬香气, 与郑鹏程等^[32]的研究结果相似。以往的研究表明云南普洱茶中主要的挥发性化合物为甲氧基苯类化合物, 1,2,3-三甲氧基苯最多、1,2,4-三甲氧基苯次之^[33,30], 与本研究结果一致; 甲氧基苯类化合物是在茶叶发酵过程中, 由酚酸衍生物在微生物作用下发生降解和甲基化形成的^[34], 其特殊的“陈腐”香气对普洱茶的陈香风味具有重要贡献^[35]。

2.3 泾阳茯砖茶特征风味分析



A. GC-IMS挥发性组分PLS-DA; B. HS-SPME-GC-MS挥发性组分PLS-DA; C. GC-IMS K折交叉验证; D. HS-SPME-GC-MS K折交叉验证; E. GC-IMS置换检验模拟预测; F. HS-SPME-GC-MS置换检验模拟预测。

图6 泾阳茯砖茶与其他黑茶的挥发性化合物PLS-DA

Fig. 6 PLS-DA of volatile compounds in Jingyang Fu brick tea and other dark teas

GC-IMS和HS-SPME-GC-MS鉴定出的化合物种类众多, 聚类分析方法可以有效降低数据集的复杂性, 以更好判断不同样品之间挥发性化合物组成的差异性。分别对HS-SPME-GC-MS和GC-MS所鉴定出的12种茶叶样品中的化合物进行PLS-DA, 如图6所示, 模型拟合良好, 且具有较好的预测特性 ($P < 0.05$), 拟合不同颜色的点代表不同样品。GC-IMS鉴定的化合物分子质量较小, 从HS-SPME-GC-MS的PLS-DA聚类结果 (图6A) 可以看出, 4种泾阳茯砖茶明显聚集且区别于其他8种黑茶样品, 进一步证明了泾阳茯砖茶具有其特征的挥发性化合物。此外, 4种安化茯砖茶也较好地聚集; 六堡茶、青砖茶和康砖茶轮廓距离安化茯砖茶较近; 普洱茶距离其他样品较远, 与GC-IMS中鉴定出的特征性化合物数量结果密切相关, 也与图2指纹图谱中呈现的结果一致。HS-SPME-GC-MS鉴定的化合物分子质量较大, 与GC-IMS的鉴定化合物中仅有6种化合物重复, 其PLS-DA聚类结果也有一定差异。从图6B可以明显看出, 4种泾阳茯砖茶、4种安化茯砖茶分别聚集在一起, 但2个地区的茯砖茶之间轮廓距离较近; 青砖茶与安化茯砖茶相距较近, 也与HS-SPME-GC-MS化合物种类和数量的分析结果一致; 康砖茶距离泾阳茯砖茶相对较近; 普洱茶和六堡茶则明显被区分开, 且距离较远, 与前人研究中将其他黑茶归为一类, 将云南黑茶和广西黑茶归为一种类型的结果相似^[30]。

个体挥发性化合物对茶叶的整体香气贡献不仅取决于其浓度, 还与其气味阈值有直接关联, 为了进一步确定泾阳茯砖茶中的气味活性成分, 通过计算化合物的香气活性值 (odor activity value, OAV) 判断每种物质的贡献程度。根据查阅到的化合物阈值计算OAV, OAV大于1的化合物被认为是有助于样品整体香气的特征性芳香物质^[36]。选取样品中含有OAV大于1的化合物, 共19种, 如表4所示。其中4种泾阳茯砖茶所共有的OAV大于1的化合物有7种, 包括2-戊基呋喃、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、

芳樟醇、(E)-2-壬烯醛、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、雪松醇，对泾阳茯砖茶的香气贡献度较高，上述化合物主要与青香、花香和木香属性相关，相互作用下呈现出复杂的“菌花”香气。

表4 泾阳茯砖茶与其他黑茶样品中OAV大于1的19种挥发性化合物
Table 4 Nineteen volatile compounds with OAV > 1 in Jingyang Fu brick tea and other dark teas

挥发性化合物	气味阈值 ($\mu\text{g/L}$)	OAV												
		JYFZ-1	JYFZ-2	JYFZ-3	JYFZ-4	AHFZ-1	AHFZ-2	AHFZ-3	AHFZ-4	HBQZ	SCKZ	GXLB	YNPE	
己醛	4.50	4.01	0.96	1.83	8.35	6.86	2.70	4.58	5.00	3.16	3.03	1.38	1.13	
庚醛	10.00	0.38	0.42	0.24	0.63	1.06	0.41	0.44	0.63	0.34	0.68	0.18	0.13	
2-戊基呋喃	5.90	11.16	7.51	8.71	18.96	12.61	10.68	13.72	12.04	6.27	3.48	5.65	2.52	
(+)-柠檬烯	10.00	0.18	0.34	0.16	0.11	0.22	0.17	0.23	0.25	0.25	0.16	1.65	0.13	
苯乙醛	4.00	0.99	0.49	0.34	1.38	1.48	0.90	1.30	1.98	1.00	0.92	0.62	0.41	
3,5-辛二烯-2-酮	0.50	84.88	35.73	44.35	126.22	81.35	133.64	139.48	50.33	10.52	22.14	41.82	9.86	
芳樟醇	3.80	1.54	2.29	1.51	1.98	2.07	4.27	3.63	2.22	1.42	-	2.43	0.81	
壬醛	40.00	0.77	0.62	0.56	2.38	1.08	0.69	1.85	0.89	0.70	0.52	0.13	0.23	
(E)-2-壬烯醛	0.40	22.08	12.45	13.96	36.46	25.26	8.24	24.15	15.62	11.74	15.61	-	2.77	
水杨酸甲酯	40.00	0.64	0.17	0.40	0.62	0.21	2.44	1.28	0.16	0.03	0.03	0.03	-	
癸醛	9.00	0.84	0.65	0.80	1.69	1.11	0.61	1.11	0.96	0.82	0.82	0.36	0.22	
β -环柠檬醛	5.00	0.85	0.85	1.11	1.48	1.11	0.88	0.86	0.72	0.39	-	0.83	0.67	
1-甲基萜	7.50	0.59	1.12	1.42	0.54	0.66	1.81	0.66	1.04	0.31	0.67	-	0.32	
2-甲基萜	10.00	-	1.20	1.21	-	0.79	1.57	-	-	0.52	0.65	-	0.45	
α -紫罗兰酮	5.67	6.67	6.03	6.10	12.14	7.80	5.02	11.18	7.34	1.97	2.40	4.17	2.81	
香叶基丙酮	60.00	0.95	1.04	0.94	2.18	1.43	0.92	1.89	1.48	0.52	0.30	0.18	0.19	
β -紫罗兰酮	7.00	14.49	11.96	11.40	13.60	11.12	12.20	9.95	12.93	3.11	5.15	10.04	7.81	
橙花叔醇	10.00	0.32	0.41	0.33	1.01	1.60	2.01	1.17	5.66	0.30	0.23	-	-	
雪松醇	0.50	6.28	31.38	15.22	12.09	11.13	16.29	17.73	14.79	3.45	22.40	6.47	4.96	

根据OAV大于1筛选得到19种化合物，所有数据通过归一化进行居中，并对化合物聚类绘制热图，如图7所示。泾阳茯砖茶和安化茯砖茶中含量较高的化合物区域基本相似，包括(E)-2-壬烯醛、橙花叔醇、壬醛、香叶基丙酮、2-戊基呋喃、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、水杨酸甲酯。(E)-2-壬烯醛、壬醛由脂肪酸分解产生，是茶叶中产生“青草气”的关键因素^[37]；水杨酸甲酯作为一种冬青油草本香料，可以通过 β -半乳糖苷酶、 β -葡萄糖苷酶等水解产生^[38]，是“菌花香”的重要组成成分，在茯砖茶发酵处理后显著增强^[25]；橙花叔醇、香叶基丙酮、2-戊基呋喃、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮也都是对茯砖茶香气贡献度较高的化合物^[39]。然而，泾阳茯砖茶中己醛和癸醛的相对含量显著高于安化茯砖茶，具有强烈的油脂气息，同时对茯砖茶的青气、果香属性有一定贡献。其他4种黑茶中香气贡献度较高的特征挥发性化合物也在热图中得以体现，青砖茶与茯砖茶特征化合物较为相似，以己醛、癸醛、苯乙醛为主；康砖茶以庚醛、雪松醇为主；六堡茶以(+)-柠檬烯、芳樟醇为主；普洱茶以甲氧基化合物为主^[40]。该结果与郑鹏程等^[32]直接依据化合物的含量来对比得到的不同种类黑茶特征香气有所区别，本研

究是基于OAV大于1的对茶叶香气贡献度较大的物质来分析，更贴合样品的实际风味感受。综合来看，就香气贡献度较大且能用于区分泾阳茯砖茶的特征化合物包括己醛、癸醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、水杨酸甲酯和 α -紫罗兰酮。在Cao Luting等^[30]的研究发现，陕西和湖南地区的黑茶中的特征物质主要集中在酮类，而本研究发现除了酮类化合物外，醛类、酯类中的代表性物质也可以作为区分两个地区茯砖茶的物质。

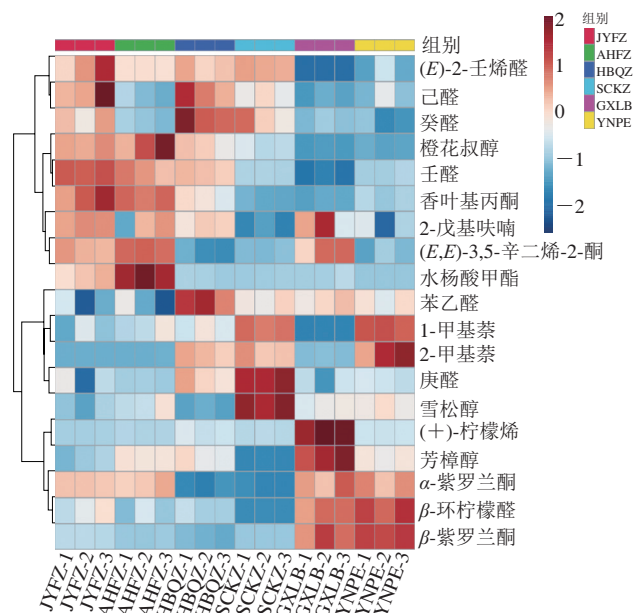


图7 泾阳茯砖茶与其他黑茶中OAV大于1的19种挥发性化合物含量热图
Fig. 7 Heatmap of 19 volatile compounds with OAV > 1 in Jingyang Fu brick tea and other dark teas

3 结论

对泾阳茯砖茶和其他黑茶共12种茶叶基于GC-IMS分析检出 $C_2 \sim C_8$ 之间的76种化合物；HS-SPME-GC-MS分析检出 $C_6 \sim C_{18}$ 之间的84种化合物，共154种挥发性化合物（去除重复检出的6种）。综合两部分结果分析发现，泾阳茯砖茶和其他种类的黑茶在香气物质的呈现上有明显差异。

药草香、花果香和木香在泾阳茯砖茶的风味中占据主导地位，最终协调冠突散囊菌所带来的特殊“菌花”香气，共同构成了浓郁的复合香气。这些复合香气的关键组分包括小分子质量的具有脂肪气息、青草气味的醛类物质；大分子质量的呈丰富果香、花香、草药香气的酮类、酯类物质，呈温和木香的醇类物质。其中，泾阳茯砖茶的特征性化合物可分为两类：GC-IMS鉴定出的1-辛烯-3-酮、正己醇、愈创木酚、 β -蒎烯、丁酸甲酯、正丙醇和2-庚酮和HS-SPME-GC-MS分析得到的己醛、癸

醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、水杨酸甲酯和 α -紫罗兰酮, 这些挥发性化合物共同赋予茯砖茶泾阳地域性的泥土、木质、药草和脂肪气息。本研究明确了泾阳茯砖茶作为一种国家地理标志产品与其他黑茶风味的异同点, 为特征性鉴别泾阳茯砖茶提供了更深入的数据支撑。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] LI H S, FANG Q Y, NIE Q X, et al. Hypoglycemic and hypolipidemic mechanism of tea polysaccharides on type 2 diabetic rats via gut microbiota and metabolism alteration[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(37): 10015-10028. DOI:10.1021/acs.jafc.0c01968.
- [3] LIU D M, HUANG J N, LUO Y, et al. Fuzhuan brick tea attenuates high-fat diet-induced obesity and associated metabolic disorders by shaping gut microbiota[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(49): 13589-13604. DOI:10.1021/acs.jafc.9b05833.
- [4] CAO L T, GUO X M, LIU G J, et al. A comparative analysis for the volatile compounds of various Chinese dark teas using combinatory metabolomics and fungal solid-state fermentation[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(1): 112-123. DOI:10.1016/j.jfda.2016.11.020.
- [5] 李俊杰, 徐元昊, 陈梦娟, 等. 手筑茯砖茶加工过程中挥发性组分变化分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(24): 144-154. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191226-316.
- [6] 沈程文, 邓岳朝, 周跃斌, 等. 湖南茯砖茶品质特征及其香气组分研究[J]. *茶叶科学*, 2017, 37(1): 38-48. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2017.01.005.
- [7] DU Y, YANG W R, YANG C C, et al. A comprehensive review on microbiome, aromas and flavors, chemical composition, nutrition and future prospects of Fuzhuan brick tea[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 119: 452-466. DOI:10.1016/j.tifs.2021.12.024.
- [8] 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.
- [9] CHENG L Z, WANG Y F, ZHANG J R, et al. Integration of non-targeted metabolomics and E-tongue evaluation reveals the chemical variation and taste characteristics of five typical dark teas[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 150: 111875. DOI:10.1016/j.lwt.2021.111875.
- [10] XIAO Z B, CHEN J Y, NIU Y W, et al. Characterization of the key odorants of fennel essential oils of different regions using GC-MS and GC-O combined with partial least squares regression[J]. *Journal of Chromatography B*, 2017, 1063: 226-234. DOI:10.1016/j.jchromb.2017.07.053.
- [11] SHI J, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Volatile composition of Fu-brick tea and Pu-erh tea analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 103: 27-33. DOI:10.1016/j.lwt.2018.12.075.
- [12] 李灿, 陈同强, 廖燕芝, 等. 湖南安化茯砖茶与其他地区黑茶香味物质差异性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(13): 5449-5454. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.13.052.
- [13] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126158. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.126158.
- [14] 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. DOI:10.1016/j.foodres.2018.03.026.
- [15] 曾桥, 吕生华, 段洁, 等. 基于气相离子迁移谱技术分析杜仲叶茯砖茶加工过程中挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(21): 73-82. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021020147.
- [16] 敬思群, 吴飞虎, 程金生, 等. GC-IMS技术与HS-SPME/GC-MS技术分析3种茶叶风味成分[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(8): 167-176. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2022.08.023.
- [17] GUO X Y, SCHWAB W, HO C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 376: 131933. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131933.
- [18] LIU H C, XU Y J, WU J J, et al. GC-IMS and olfactometry analysis on the tea aroma of Yingde black teas harvested in different seasons[J]. *Food Research International*, 2021, 150: 110784. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110784.
- [19] NIE C N, ZHONG X X, HE L, et al. Comparison of different aroma-active compounds of Sichuan Dark brick tea (*Camellia sinensis*) and Sichuan Fuzhuan brick tea using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and aroma descriptive profile tests[J]. *European Food Research and Technology*, 2019, 245(9): 1963-1979. DOI:10.1007/s00217-019-03304-1.
- [20] XU X, YAN M, ZHU Y. Influence of fungal fermentation on the development of volatile compounds in the puer tea manufacturing process[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2005, 5(4): 382-386. DOI:10.1002/elsc.200520083.
- [21] ZHENG W J, WAN X C, BAO G H. Brick dark tea: a review of the manufacture, chemical constituents and bioconversion of the major chemical components during fermentation[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2015, 14(3): 499-523. DOI:10.1007/s11101-015-9402-8.
- [22] MIYAMOTO K, MURAKAMI T, KAKUMYAN P, et al. Formation of 1-octen-3-ol from *Aspergillus flavus* conidia is accelerated after disruption of cells independently of Ppo oxygenases, and is not a main cause of inhibition of germination[J]. *PeerJ*, 2014, 2: e395. DOI:10.7717/peerj.395.
- [23] SHI J, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Volatile composition of Fu-brick tea and Pu-erh tea analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 103: 27-33. DOI:10.1016/j.lwt.2018.12.075.
- [24] 金友兰, 黄甜, 蒋容港, 等. 不同类型发花砖茶特征香气成分研究[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(3): 188-196. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025075.
- [25] LI Q, LI Y D, LUO Y, et al. Characterization of the key aroma compounds and microorganisms during the manufacturing process of Fu brick tea[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 127: 109355. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109355.
- [26] LV S D, WU Y S, LI C W, et al. Comparative analysis of Pu-erh and fuzhuan teas by fully automatic headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and chemometric methods[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(8): 1810-1818. DOI:10.1021/jf405237u.
- [27] 张亚, 李卫芳, 肖斌. 25个湖南、陕西茯砖茶样品挥发性成分的HS-SPME-GC-MS分析[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(2): 151-160. DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2017.02.021.
- [28] MAGAGNA F, CORDERO C, CAGLIERO C, et al. Black tea volatiles fingerprinting by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry combined with high concentration

- capacity sample preparation techniques: toward a fully automated sensomic assessment[J]. Food Chemistry, 2017, 225: 276-287. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.01.003.
- [29] MA W J, ZHU Y, SHI J, et al. Insight into the volatile profiles of four types of dark teas obtained from the same dark raw tea material[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128906. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128906.
- [30] CAO L T, GUO X M, LIU G J, et al. A comparative analysis for the volatile compounds of various Chinese dark teas using combinatory metabolomics and fungal solid-state fermentation[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2018, 26(1): 112-123. DOI:10.1016/j.jfda.2016.11.020.
- [31] ZHANG T, NI H, QIU X J, et al. Suppressive interaction approach for masking stale note of instant ripened Pu-erh tea products[J]. Molecules, 2019, 24(24): 4473. DOI:10.3390/molecules24244473.
- [32] 郑鹏程, 刘盼盼, 王胜鹏, 等. 5 种黑茶香气成分的比较分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 82-86; 143. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.22.016.
- [33] LV S D, WU Y S, ZHOU J S, et al. The study of fingerprint characteristics of Dayi Pu-Erh tea using a fully automatic HS-SPME/GC-MS and combined chemometrics method[J]. PLoS ONE, 2014, 9(12): e116428. DOI:10.1371/journal.pone.0116428.
- [34] ZHANG W, YANG R J, FANG W J, et al. Characterization of thermophilic fungal community associated with pile fermentation of Pu-erh tea[J]. International Journal of Food Microbiology, 2016, 227: 29-33. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2016.03.025.
- [35] LV H P, ZHONG Q S, LIN Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1074-1081. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.07.135.
- [36] BI S, WANG A J D, WANG Y P, et al. Effect of cooking on aroma profiles of Chinese foxtail millet (*Setaria italica*) and correlation with sensory quality[J]. Food Chemistry, 2019, 289: 680-692. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.03.108.
- [37] YANG Z Y, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599. DOI:10.1016/j.foodres.2013.02.011.
- [38] ÇELİK A, DİNÇER A, AYDEMİR T. Characterization of β -glucosidase immobilized on chitosan-multiwalled carbon nanotubes (MWCNTS) and their application on tea extracts for aroma enhancement[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 406-414. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2016.05.008.
- [39] 张杏民, 陈宏宇, 王超, 等. 茯砖茶独特香气形成的物质基础及评价方法研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 296-305. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220212-074.
- [40] DU L P, LI J X, LI W, et al. Characterization of volatile compounds of Pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Research International, 2014, 57: 61-70. DOI:10.1016/j.foodres.2014.01.008.