

基于电子鼻与GC-MS融合技术的优质红茶和缺陷红茶香气品质评价

王立磊^{1,2}, 杨艳芹², 谢佳灵², 缪伊雯¹, 王启威², 江用文², 邓余良², 童华荣^{1,*}, 袁海波^{2,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715;

2.中国农业科学院茶叶研究所 农业农村部特种经济动植物生物学与遗传育种重点实验室, 浙江 杭州 310008)

摘要: 依据专家感官审评结果将14个红茶样本按香气品质的优劣划分为优质红茶与缺陷红茶2组, 基于快速气相电子鼻 (fast gas chromatography-electronic-nose, GC-E-Nose) 和气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 融合技术结合多元统计分析对2组茶样进行判别分析, 筛选影响两类茶样分类的关键差异组分。结果显示: GC-E-Nose (44维) 和GC-MS (73维) 相融合可以得到117维融合数据集, 用其建立的正交偏最小二乘判别分析模型可以实现两类红茶的准确分类, 其模型解释能力和预测能力 ($R^2=0.976$, $Q^2=0.959$) 较单一的GC-E-Nose或GC-MS数据模型更优。基于变量投影重要性 >1.6 和 $P<0.05$ 双变量原则, 共筛选出二甲基硫醚 (B3、B25)、 β -紫罗酮 (A59)、(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯 (A20)、二氢猕猴桃内酯 (A64)、芳樟醇 (A17)、苯乙醇 (A19)、 δ -辛内酯 (A41) 和 γ -壬内酯 (A45) 8个关键香气组分对分类起重要作用。研究结果表明, GC-E-Nose与GC-MS融合技术可以实现缺陷红茶和优质红茶的快速、准确分类, 该方法可作为传统感官审评方法的补充, 为红茶品质控制和质量提升提供技术支撑。

关键词: 信息融合技术; 红茶; 香气; 快速气相电子鼻; 气相色谱-质谱

Aroma Quality Evaluation of High-Quality and Quality-Deficient Black Tea by Electronic Nose Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Lilei^{1,2}, YANG Yanqin², XIE Jialing², MIAO Yiwen¹, WANG Qiwei², JIANG Yongwen²,

DENG Yuliang², TONG Huarong^{1,*}, YUAN Haibo^{2,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Biology, Genetics and Breeding of Special Economic Animals and Plants, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

Abstract: According to the results of sensory evaluation performed by experts, 14 black tea samples were divided into two groups based on their aroma quality: high-quality and quality-deficient black tea. Using fast gas chromatography-electronic-nose (GC-E-Nose) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with multivariate statistical analysis, discriminant analysis of the two groups were carried out, and the key differential components between these groups were selected. The results showed that 117-dimensional dataset was obtained by the fusion of the GC-E-Nose (44-dimensional) and GC-MS (73-dimensional) data and used to establish a model for accurate classification of the two types of black tea employing orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA). The model's explanatory and predictive capacity ($R^2 = 0.976$, $Q^2 = 0.959$) were better than those of the model established based on the GC-E-Nose or GC-MS data. Based on variable important in projection (VIP) scores > 1.6 and $P < 0.05$, eight key aroma components including dimethyl

收稿日期: 2023-04-17

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程专项 (CAAS-ASTIP-TRICAAS); 国家茶叶产业技术体系红茶加工岗位项目 (CARS-19)

第一作者简介: 王立磊 (1998—) (ORCID: 0000-0002-9403-5727), 男, 硕士研究生, 研究方向为茶叶加工与品质化学。

E-mail: llwang309@163.com

*通信作者简介: 童华荣 (1964—) (ORCID: 0000-0001-7247-9354), 男, 教授, 博士, 研究方向为茶叶加工及品质化学。

E-mail: huart@swu.edu.cn

袁海波 (1978—) (ORCID: 0000-0002-2479-5624), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为茶叶加工工程。

E-mail: 192168092@tricaas.com

sulfide (B3 and B25), β -ionone (A59), (3E)-4,8-dimethylnon-1,3,7-triene (A20), dihydroactinidiolide (A64), linalool (A17), phenylethyl alcohol (A19), δ -octyl lactone (A41) and γ -nonalotone (A45) were selected, which played an important role in the classification. These results showed that GC-E-Nose combined with GC-MS allows rapid and accurate discrimination between quality-deficient and high-quality black tea, which can be used as a supplement to traditional sensory evaluation, providing technical support for quality control and improvement of black tea.

Keywords: data fusion technology; black tea; aroma; fast gas chromatography-electronic-nose; gas chromatography-mass spectrometry
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230417-163

中图分类号: S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 02-0274-09

引文格式:

王立磊, 杨艳芹, 谢佳灵, 等. 基于电子鼻与GC-MS融合技术的优质红茶和缺陷红茶香气品质评价[J]. 食品科学, 2024, 45(2): 274-282. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230417-163. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Lilei, YANG Yanqin, XIE Jialing, et al. Aroma quality evaluation of high-quality and quality-deficient black tea by electronic nose coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2024, 45(2): 274-282. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230417-163. <http://www.spkx.net.cn>

工夫红茶作为我国特有的红茶品类, 以其香高、色艳、味浓的特点深受消费者喜爱。香气是影响工夫红茶市场价格和消费者喜好度的重要因素之一, 一款优质的工夫红茶常具有香气鲜甜的品质特点, 而诸如青气、陈味、熟闷味、老火香、焦末气等令人不悦的气味则会导致茶叶综合品质下降, 从而产生缺陷红茶^[1]。加工工艺是决定工夫红茶香气品质的关键因素, 主要包括萎凋、揉捻、发酵、干燥4个步骤。萎凋程度轻、发酵程度低容易促使成品茶产生青气; 揉捻不足则造成香气淡薄; 发酵过度会导致香气熟闷; 干燥温度过高或时间过久致使产生老火香和焦末气。如今, 红茶市场鱼龙混杂, 以次充好、虚假标注等现象屡见不鲜, 严重损害消费者利益, 因此, 做好优质红茶与缺陷红茶的香气品质评价具有十分重要的意义。

目前, 红茶香气品质评价主要依赖于传统的人工感官审评, 此方法易受个体因素影响, 稳定性较差; 同时由于评价人员的缺乏及其检测效率偏低, 该方法无法实现大批量样品的快速检测^[2]。因此, 开发以仪器分析为手段的客观评价方法迫在眉睫。快速气相电子鼻 (fast gas chromatography-electronic-nose, GC-E-Nose) 基于气相色谱分离的原理, 配有2根不同极性的色谱柱以及2个氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID), 可分离检出更多的气味化合物信号, 目前在茶叶风味研究中广泛应用。Chen Jiayu等^[3]使用GC-E-Nose对滇红工夫红茶茶汤香气进行评价, 发现呋喃、乙酸甲酯、2,3-戊二酮、柠檬烯和芳樟醇等挥发性组分与滇红工夫香气质量成正比。气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术以其强大的定性和定量性能, 目前在茶叶领域广泛应用。鲍忠赞等^[4]采用GC-MS分析温州绿茶陈化前后香气物质的变化规律, 发现顺-2-戊烯-1-醇、2,4-庚二烯醛和3,5-辛二烯-2-酮是

鉴别新茶与陈茶的关键物质。肖作兵等^[5]采用GC-MS结合偏最小二乘回归分析, 发现工夫红茶的青草气属性与己醛、反-2-己烯醛和2,3-丁二酮等物质呈显著正相关。Yang Yanqin等^[6]研究指出, 经由美拉德反应及Strecker降解所形成的吡嗪、呋喃等杂环类物质是焦末气和老火香产生的重要原因。单一分析仪器只能对茶叶某一特定属性进行表征, 多种分析技术相融合可以多角度、全方位反映茶叶的综合品质特征, 进而提高茶叶分类的准确性和可靠性, 多元数据融合技术在食品风味及品质评价方面发挥着越来越重要的作用^[7]。陈佳瑜等^[8]使用电子鼻、电子舌和电子眼融合信息实现了对滇红工夫红茶综合品质的定性和定量评价, 且基于多元融合信息所建立的分类型模型较单一技术信息模型效果更优。

本研究以市售工夫红茶为材料, 通过专家感官评定筛选出优质工夫红茶和缺陷工夫红茶, 基于GC-E-Nose和GC-MS融合技术结合正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 对茶样进行综合研究, 探明优质工夫红茶与缺陷工夫红茶的关键差异组分, 以期为工夫红茶品质提升提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

从茶叶市场购买的工夫红茶样品均生产于2022年。

纯净水 杭州娃哈哈集团有限公司; C₇~C₄₀正构烷烃 上海源叶生物科技有限公司; C₆~C₁₆正构烷烃 美国Restek公司。

1.2 仪器与设备

Heracles II GC-E-Nose 法国Alpha M.O.S.公司; 7890B-7000C型GC-MS联用仪、20 mL顶空样品瓶、

18 mm顶空瓶盖 (magnetic PTFE/sil) 美国Agilent公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS型固相微萃取纤维美国Supelco公司; MTC-100恒温混匀仪 杭州米欧仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 感官审评

感官审评依据GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》^[9], 由5位来自中国农业科学院茶叶研究所的高级评茶师组成审评小组, 采用百分制对茶叶的香气进行评价。具体审评方法如下: 准确称取代表性茶样3.0 g于审评杯中, 茶水比1:50 (g/mL), 注满沸水加盖冲泡5 min, 将茶汤滤至审评碗, 叶底留于杯中。嗅杯中叶底香气, 采用评语和百分制评分, 结合热闻 (杯温约75 $^{\circ}\text{C}$)、温闻 (杯温约45 $^{\circ}\text{C}$)、冷闻 (杯温接近室温) 对样品香气类型、强度、纯异和持久性进行评价。

1.3.2 GC-E-Nose分析

采用顶空自动进样装置结合气相电子鼻进行检测分析。准确称取0.5 g工夫红茶样品放入20 mL顶空瓶中, 加入3 mL水, 用硅胶盖密封。由电子鼻自动进样器转移至孵化箱中, 在60 $^{\circ}\text{C}$ 、500 r/min条件下孵化20 min。孵化结束后, 采用气密注射器 (70 $^{\circ}\text{C}$) 以300 $\mu\text{L/s}$ 的流速将5 000 μL 含有挥发性有机化合物的顶空气体在22 s内注入系统。挥发性有机化合物采用Tenax捕集阱 (20 $^{\circ}\text{C}$) 富集27 s, 随后在240 $^{\circ}\text{C}$ 进行热解吸并进入毛细管柱中 (MXT-5弱极性和MXT-1701中等极性) 进行分离。升温程序: 初始温度50 $^{\circ}\text{C}$, 持续5 s, 又以0.1 $^{\circ}\text{C/s}$ 升温速率上升至80 $^{\circ}\text{C}$, 再以0.4 $^{\circ}\text{C/s}$ 的速率升温到250 $^{\circ}\text{C}$, 保持10 s。载气: 氦气, 流速0.8 mL/min。2个FID检测器温度为260 $^{\circ}\text{C}$, 分析时长为740 s。每个样品重复3次实验。

1.3.3 GC-MS分析

采用顶空固相微萃取结合GC-MS进行分析。准确称取0.5 g茶样置入20 mL顶空瓶中, 加入5 mL纯净水, 瓶盖密封, 轻轻摇晃混匀。将DVB/CAR/PDMS萃取头插入顶空瓶中, 置于60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温混匀仪中提取60 min。随后将萃取头插入进样口于230 $^{\circ}\text{C}$ 热解吸5 min。香气组分采用HP-5ms毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.5 μm) 进行分离。升温程序: 初始温度40 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min, 以4 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温速率升至160 $^{\circ}\text{C}$, 维持2 min, 再以10 $^{\circ}\text{C/min}$ 速率升温至270 $^{\circ}\text{C}$, 持续2 min。电离模式为电子电离裂解模式; 电离能量为70 eV; 质量扫描范围 m/z 40~450; 离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$ 。

使用安捷伦MassHunter工作站软件内置插件参照NIST 11质谱库进行挥发性有机化合物的搜索与识别, 根据 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ 正构烷烃计算化合物保留指数 (retention index, RI) 并与文献中RI相对比 (文献RI来源于<https://webbook.nist.gov/chemistry/>)。采用峰面积归一化法对已定性化合物进行定量。

1.4 数据处理与分析

使用SPSS 23.0软件对所采集数据进行单因素方差分析。使用Excel软件将电子鼻采集的挥发物响应峰面积数据集与GC-MS采集的挥发物相对百分含量数据集进行初级融合, 得到电子鼻-GC-MS融合数据集。采用SIMCA 14.1软件分别对电子鼻数据集、GC-MS数据集、电子鼻-GC-MS融合数据集进行UV (unit variance scaling) 归一化处理, 在此基础上进一步开展OPLS-DA^[8]。柱状堆积图和箱线图采用Origin 2018软件绘制。

2 结果与分析

2.1 感官审评结果分析

依据专家感官审评结果 (表1) 将14个茶样分成两类: 优质红茶组, 用R表示 (7个); 缺陷红茶组, 用F表示 (7个)。优质红茶组香气特征主要呈现甜香、甜花香等, 从香气评分来看, 优质红茶香气评分均高于90分, 分值范围介于90.40~92.57分之间。缺陷红茶组香气主要表现为熟闷、不纯、驳杂、青草气强、火工偏高等, 其评语中以“偏、透、欠”等倾向性强的副词修饰较多, 从香气评分来看缺陷红茶评分则低于85分, 分值范围76.07~83.57分。综合分析可知, 两类红茶香气品质存在明显差异性。

表1 工夫红茶感官审评结果

Table 1 Results of sensory evaluation of Congou black tea

编号	产地	香气评语	评分/分	分组
1	江西	闷、欠纯、杂	78.17 \pm 0.29 ^{ab}	F
2	江西	尚有甜香, 透青气	83.57 \pm 0.51 ^c	F
3	四川	有甜香, 透熟, 火工偏高	83.03 \pm 0.15 ^c	F
4	安徽	尚甜, 透熟闷	78.43 \pm 0.45 ^{ab}	F
5	安徽	尚高, 烟, 透熟	80.57 \pm 0.60 ^{bc}	F
6	重庆	偏青	83.50 \pm 0.50 ^c	F
7	江苏	欠纯, 杂, 变质	76.07 \pm 0.21 ^a	F
8	浙江	有甜香	90.40 \pm 0.36 ^d	R
9	浙江	花香	90.87 \pm 0.15 ^d	R
10	湖南	甜花香	92.27 \pm 0.25 ^d	R
11	广东	甜香	90.40 \pm 0.36 ^d	R
12	广东	品种香	90.40 \pm 0.40 ^d	R
13	云南	品种香, 甜香显	92.57 \pm 0.51 ^d	R
14	云南	品种香, 甜香	92.40 \pm 0.35 ^d	R

注: F.缺陷红茶; R.优质红茶。同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

2.2 基于GC-E-Nose的优质红茶和缺陷红茶挥发性组分表征

2.2.1 挥发性成分定性定量分析

区别于传统的传感器型电子鼻, Heracles II GC-E-Nose采用气相色谱原理, 经2根不同极性的毛细管柱进行分离, 可以在较短时间内获取样品的挥发性指纹图谱信息^[10]。依据峰响应面积 >500 的原则, 2根色谱柱共分

离筛选出44个特征峰,进一步采用RI结合AroChemBase数据库对化合物进行鉴定,共定性出36个化合物,主要包括醛类8个、烯烃类6个、酯类5个、酮类4个、醇类3个、杂环类物质3个、硫化物2个、酸类2个、烷烃类2个和芳烃类1个。乙醇、乙醛、二甲基硫醚、乙酸乙酯、苯、二甲基二硫化物、异丁酸乙酯、3-己酮8个挥发性香气化合物在2根色谱柱中同时检出。综上所述,两组红茶样本采用GC-E-Nose技术得到1个44维的数据集用以表征其香气品质(表2)。

表2 基于GC-E-Nose技术的挥发性化合物定性结果

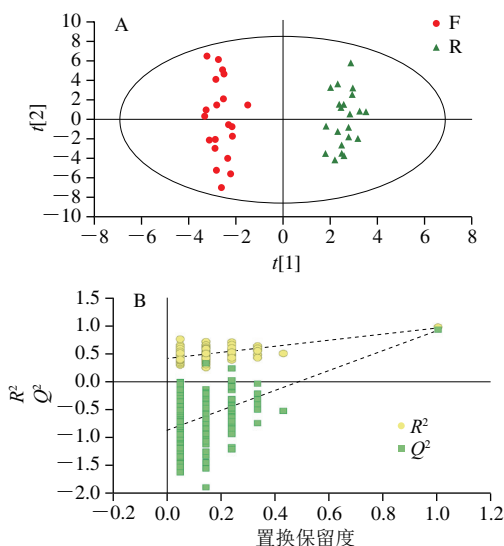
Table 2 Qualitative results of volatile compounds based on GC-E-Nose

特征变量	化合物	CAS号	RT/s	RI	检出来源
B1	乙醛*	75-07-0	55.22	492	MXT-1701
B2	乙醇*	64-17-5	63.22	549	MXT-1701
B3	二甲基硫醚*	75-18-3	67.06	574	MXT-1701
B4	反式-1,4-己二烯	7319-00-8	70.39	595	MXT-1701
B5	(Z)-1,4-己二烯	7318-67-4	74.59	612	MXT-1701
B6	2-甲基呋喃	534-22-5	82.7	646	MXT-1701
B7	3-乙基戊烷	617-78-7	87.44	669	MXT-1701
B8	乙酸乙酯*	141-78-6	91.13	680	MXT-1701
B9	苯*	71-43-2	94.93	697	MXT-1701
B10	丙酸甲酯	554-12-1	98.51	704	MXT-1701
B11	2-乙基呋喃	3208-16-0	104.64	719	MXT-1701
B12	甲基环己烷	108-87-2	107.87	724	MXT-1701
B13	2-甲基丁醛	96-17-3	115.36	740	MXT-1701
B14	戊醛	110-62-3	131.13	788	MXT-1701
B15	二甲基二硫化物*	624-92-0	144.96	811	MXT-1701
B16	异丁酸乙酯*	97-62-1	151.35	818	MXT-1701
B17	3-甲基-1-丁醇	123-51-3	163.91	844	MXT-1701
B18	3-己酮*	589-38-8	175.68	867	MXT-1701
B19	2-甲基丁酸乙酯	7452-79-1	184.06	887	MXT-1701
B20	十一烷-2-酮	112-12-9	318.08	1381	MXT-1701
B21	乙醛*	75-07-0	47.1	423	MXT-5
B22	乙醇*	64-17-5	49.03	436	MXT-5
B23	3-甲基-1-丁烯	563-45-1	50.87	450	MXT-5
B24	1-戊烯	109-67-1	56.61	487	MXT-5
B25	二甲基硫醚*	75-18-3	60.65	514	MXT-5
B26	1,3-环戊二烯	542-92-7	65.34	548	MXT-5
B27	乙酸乙酯*	141-78-6	76.39	612	MXT-5
B28	3-甲基丁醛	590-86-3	88.32	650	MXT-5
B29	(E)-4-甲基-2-己烯	3683-22-5	91.6	661	MXT-5
B30	苯*	71-43-2	98.01	679	MXT-5
B31	戊-2-醇	6032-29-7	101.9	692	MXT-5
B32	2,3-戊二酮	600-14-6	105.07	703	MXT-5
B33	3-戊烯-2-酮	625-33-2	115.11	728	MXT-5
B34	丙酸	79-09-4	124.39	741	MXT-5
B35	吡啶	110-86-1	127.26	747	MXT-5
B36	二甲基二硫化物*	624-92-0	129.83	752	MXT-5
B37	异丁酸乙酯*	97-62-1	135.89	763	MXT-5
B38	3-己酮*	589-38-8	144.91	781	MXT-5
B39	己醛	66-25-1	153.67	800	MXT-5
B40	糠醛	98-01-1	168.51	825	MXT-5
B41	香茅醛	106-23-0	281.3	1152	MXT-5
B42	9-癸酸甲酯	10030-74-7	409.54	1905	MXT-5
B43	9-十八碳烯酸	2027-47-6	443.2	2153	MXT-5
B44	二十烷醛	2400-66-0	457.69	2230	MXT-5

注: *.在MXT-1701和MXT-5色谱柱上同时检出该香气组分;保留时间(retention time, RT)。

2.2.2 OPLS-DA

为了进一步考察两组红茶的分类情况,进行OPLS-DA。相较于PLS-DA, OPLS-DA添加了正交计算以消除与分类无关的信息,能有监督地实现不同分组间样品的有效分离。基于GC-E-Nose检测的挥发性成分响应峰面积数据集构建OPLS-DA模型,其得分图如图1A所示,缺陷红茶位于第2象限和第3象限,优质红茶位于第1象限和第4象限,两者分离趋势明显,模型 $R^2=0.973$, $Q^2=0.925$,表明该模型具有较好的解释能力和预测能力。置换检验($n=200$)中 R^2 和 Q^2 的截距分别为0.426和-0.865, Q^2 截距 <0 ,说明该模型不存在过拟合(图1B)。结果表明,GC-E-Nose结合多元统计分析可实现缺陷红茶与优质红茶快速区分。



A.得分图; B.置换检验图。

图1 基于GC-E-Nose技术的工夫红茶挥发性成分OPLS-DA

Fig. 1 OPLS-DA plot of volatile components in Congou black tea based on GC-E-Nose and permutation test of OPLS-DA model

2.3 基于GC-MS技术的优质红茶和缺陷红茶挥发性组分表征

2.3.1 挥发性组分定性定量分析

为进一步深入比较两组样品的挥发性组分差异情况,采用GC-MS技术对两组茶样进行定性定量分析,共鉴定出73种挥发性组分,具体结果如表3所示。根据化学结构可分为8类,包括醇类化合物12种、醛类化合物10种、烯烃类化合物9种、酯类化合物23种,酮类化合物11种,杂环类化合物4种,芳香烃类化合物3种和烷烃类化合物1种。不同类别的化合物在两组红茶中含量各异(图2A、B),以其特定的含量配比形成优质红茶和缺陷红茶的品质特征。

醇类化合物相对含量最高,在优质红茶中平均相对含量44.25%,高于缺陷红茶组平均相对含量

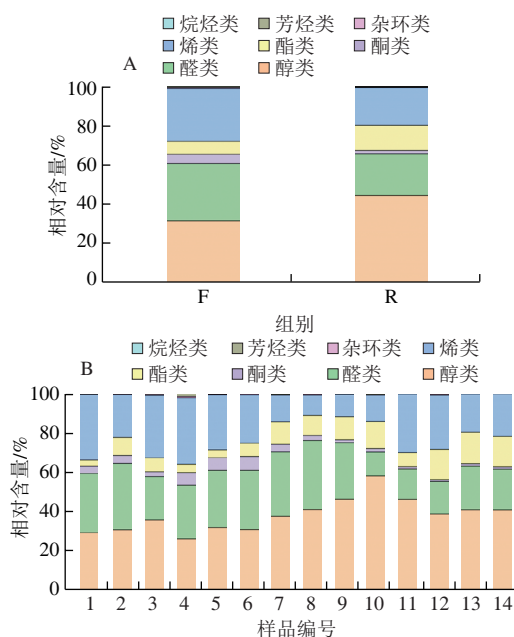
(31.30%)，代表性物质为苯乙醇、芳樟醇与香叶醇，呈现花香和甜香，为红茶特征性香气物质^[11]。其次为醛类化合物，在优质红茶中平均相对含量为21.61%，在缺陷红茶组平均相对含量为29.45%，主要物质为苯乙醛、己醛与柠檬醛等，有助于工夫红茶花香和清香的产生^[12]。烯炔类化合物在优质红茶中平均相对含量为19.28%，在缺陷红茶组平均相对含量为26.91%，主要化合物为 β -罗勒烯、1,3,8-对孟三烯以及 β -月桂烯等，具有木香、清香和果香等^[13]。酯类化合物在优质红茶和缺陷红茶中平均相对含量分别为12.82%和6.55%，水杨酸甲酯是构成斯里兰卡红茶冬青风味的关键香气物质，可以作为区分中国红茶和斯里兰卡红茶的指示化合物^[14]；二氢猕猴桃内酯具有成熟浆果香、木香，梅思凡^[15]研究发现其在红茶提香中后期含量呈上升趋势，与焦糖香和烘焙香相关。酮类化合物在优质红茶中平均相对含量为1.51%，在缺陷红茶组平均相对含量为4.86%，6-甲基-5-庚烯-2-酮、大马士酮和 β -紫罗酮等，是红茶重要的香气化合物，能产生焦糖香和花香^[16-17]。杂环类化合物主要包括3-苯基呋喃、2-戊基呋喃和呋喃等，是形成红茶焦糖风味和烘烤风味的重要原因，在优质红茶中平均相对含量为0.25%，在缺陷红茶组平均相对含量为0.42%^[18]。

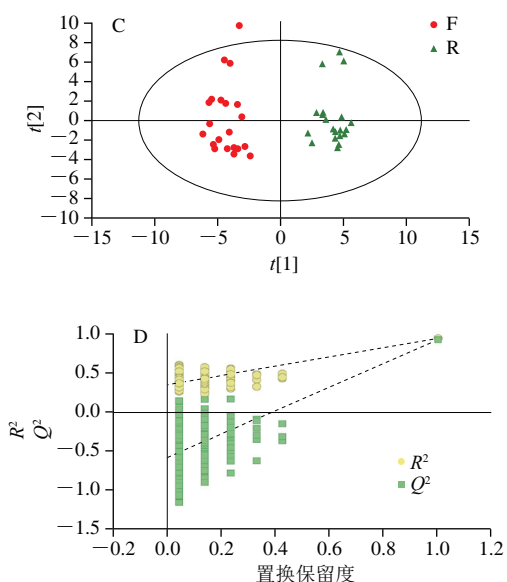
表3 基于GC-MS技术的挥发性化合物定性定量结果

Table 3 Qualitative and quantitative results of volatile compounds based on GC-MS							
编号	化合物	RT/min	RI	化合物分类	相对含量/%		P值
					F	R	
A1	己醛	6.18	804.3	醛类	1.76±1.29	1.23±1.23	0.180
A2	反-2-己烯醛	8.29	853.8	醛类	1.54±0.76	2.14±0.97	0.030
A3	己酸甲酯	11.37	924.8	酯类	0.20±0.07	0.11±0.14	0.012
A4	1-辛烯-3-醇	13.81	979.7	醇类	0.75±0.30	0.44±0.33	0.003
A5	6-甲基-5-庚烯-2-酮	13.97	983.3	酮类	0.48±0.16	0.19±0.16	0.000
A6	2-戊基呋喃	14.18	988.1	杂环类	0.17±0.08	0.10±0.07	0.003
A7	β -月桂烯	14.21	988.7	烯炔类	0.84±0.53	2.04±0.64	0.000
A8	顺-2-(2-戊烯基)呋喃	14.55	996.3	杂环类	0.05±0.03	0.03±0.01	0.034
A9	乙酸叶醇酯	14.82	1002.3	酯类	0.12±0.04	0.09±0.06	0.176
A10	(E,E)-2,4-庚二烯醛	15.07	1008.3	醛类	0.36±0.44	0.11±0.05	0.012
A11	邻-异丙基甲苯	15.6	1020.9	芳烃类	0.39±0.44	0.25±0.15	0.172
A12	3-辛烯-2-酮	16.23	1036.1	酮类	0.16±0.13	0.07±0.07	0.009
A13	苯乙醛	16.43	1040.8	醛	15.56±5.20	7.87±3.06	0.000
A14	β -罗勒烯	16.43	1040.8	烯炔类	15.31±5.75	5.85±5.13	0.000
A15	γ -己内酯	16.77	1048.8	酯类	0.06±0.04	0.04±0.02	0.048
A16	3,5-辛二烯-2-酮	18.43	1088.4	酮类	0.17±0.12	0.03±0.02	0.000
A17	芳樟醇	18.85	1098.5	醇类	3.29±2.16	20.26±11.05	0.000
A18	二氢芳樟醇	18.91	1100	醇类	1.13±0.68	1.73±0.75	0.011
A19	苯乙醇	19.17	1106	醇类	10.84±4.01	3.32±1.90	0.000
A20	(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯	18.85	1098.5	烯炔类	0.76±0.92	8.05±4.28	0.000
A21	1,3,8-对孟三烯	19.17	1106.5	烯炔类	9.76±4.09	3.29±1.92	0.000
A22	5-乙基-6-甲基庚-3-烯-2-酮	20.29	1135.3	酮类	0.13±0.06	0.06±0.06	0.000
A23	顺-3-己烯基丁酸酯	19.49	1114.6	酯类	0.01±0.01	0.007±0.004	0.194
A24	反-2-壬烯醛	21.02	1153.8	醛类	0.06±0.03	0.03±0.01	0.000
A25	乙酸苧酯	21.07	1155.3	酯类	0.31±0.29	0.03±0.02	0.000
A26	1-壬醇	21.52	1166.7	醇类	0.10±0.04	0.08±0.04	0.082
A27	(E)-芳樟醇氧化物(吡喃型)	21.63	1169.6	醇类	0.88±0.27	1.05±0.67	0.308
A28	顺-3-己烯基丁酸酯	22.01	1179.2	酯类	0.05±0.03	0.15±0.12	0.000
A29	异丁酸己酯	22.26	1185.6	酯类	0.03±0.03	0.02±0.02	0.272
A30	水杨酸甲酯	22.23	1184.8	酯类	4.70±2.99	11.51±3.73	0.000
A31	α -松油醇	22.34	1187.8	醇类	0.69±1.42	0.34±0.17	0.277
A32	藏红花醛	22.45	1190.5	醛类	0.48±0.28	0.11±0.05	0.000
A33	癸醛	22.77	1198.6	醛类	0.06±0.02	0.05±0.06	0.775

续表3

编号	化合物	RT/min	RI	化合物分类	相对含量/%		P值
					F	R	
A34	3-苯基呋喃	23.27	1212.6	杂环类	0.16±0.10	0.07±0.07	0.002
A35	橙花醇	23.42	1216.9	醇类	2.25±2.69	0.46±0.26	0.004
A36	顺式-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	23.65	1223.3	酯类	0.06±0.03	0.25±0.25	0.001
A37	香叶醇	24.55	1248.6	醇类	11.19±7.07	16.32±13.25	0.125
A38	α -亚乙基-苯乙醛	24.96	1260.1	醛类	0.43±0.21	0.16±0.09	0.000
A39	柠檬醛	24.55	1248.6	醛类	9.19±7.71	9.91±9.72	0.792
A40	6-十一烷酮	25.09	1263.9	酮类	0.02±0.02	0.01±0.01	0.000
A41	δ -辛内酯	25.38	1271.9	酯类	0.05±0.03	0.01±0.01	0.000
A42	2-甲基丁基己酸酯	25.68	1280.5	酯类	0.01±0.01	0.01±0.01	0.056
A43	呋喃	25.74	1282.1	杂环类	0.05±0.02	0.05±0.06	0.570
A44	2-甲氧基苯甲酸甲酯	27.1	1321.6	酯类	0.003±0.003	0.002±0.002	0.107
A45	γ -壬内酯	28.04	1326.1	酯类	0.12±0.05	0.03±0.01	0.000
A46	2-丁基-2-辛烯醛	28.46	1361.6	醛类	0.01±0.01	0.005±0.004	0.000
A47	β -大马酮	28.71	1369.1	酮类	0.27±0.19	0.06±0.04	0.000
A48	己酸叶醇酯	28.78	1371.3	酯类	0.14±0.13	0.22±0.22	0.161
A49	顺-3-己烯醇顺-3-己烯酯	28.91	1374.9	酯类	0.10±0.15	0.16±0.24	0.295
A50	己酸己酯	28.96	1376.6	酯类	0.03±0.01	0.02±0.01	0.359
A51	反-2-己烯己酸酯	29.07	1379.9	酯类	0.03±0.02	0.04±0.04	0.148
A52	茉莉酮	29.15	1382.2	酮类	0.06±0.05	0.17±0.17	0.006
A53	长叶烯	29.71	1398.8	烯炔类	0.12±0.30	0.002±0.002	0.075
A54	香叶烯	30.03	1408.5	烯炔类	0.01±0.01	0.003±0.003	0.048
A55	α -紫罗酮	30.1	1410.7	酮类	0.28±0.15	0.07±0.03	0.000
A56	β -丁酸苯乙酯	30.66	1427.7	酯类	0.02±0.01	0.02±0.01	0.305
A57	香叶基丙酮	30.92	1435.6	酮类	0.10±0.04	0.03±0.01	0.000
A58	(E)- β -法尼烯	31.1	1440.9	烯炔类	0.08±0.12	0.02±0.02	0.036
A59	β -紫罗酮	31.88	1464.7	酮类	2.54±1.06	0.68±0.19	0.000
A60	β -紫罗酮环氧化物	31.97	1467.6	酮类	0.65±0.34	0.14±0.08	0.000
A61	异戊酸苯乙酯	32.04	1469.6	酯类	0.06±0.03	0.03±0.02	0.000
A62	4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,3,4,5,6-六氯化萘	33.11	1502.7	芳烃类	0.04±0.02	0.02±0.03	0.007
A63	去氢白苜烯	33.2	1506.6	烯炔类	0.09±0.06	0.03±0.05	0.002
A64	二氢猕猴桃内酯	33.32	1511.3	酯类	0.32±0.16	0.04±0.01	0.000
A65	环氧化蛇麻烯II	34.4	1554.3	烯炔类	0.003±0.002	0.003±0.010	0.945
A66	壬基环己烷	34.17	1545.3	烷烃类	0.01±0.01	0.003±0.002	0.000
A67	橙花叔醇	34.4	1554.3	醇类	0.09±0.04	0.23±0.18	0.001
A68	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	35.17	1585.1	酯类	0.09±0.14	0.02±0.01	0.029
A69	雪松醇	35.85	1605.6	醇类	0.09±0.12	0.03±0.04	0.037
A70	茉莉酸甲酯	36.92	1625.4	酯类	0.002±0.003	0.002±0.002	0.786
A71	α -橙花叔醇	37.36	1633.3	醇类	0.01±0.01	0.004±0.002	0.000
A72	4-异丙基-1,6-二甲苯	37.89	1643.2	芳烃类	0.01±0.01	0.004±0.004	0.000
A73	棕榈酸甲酯	42.69	1919	酯类	0.04±0.03	0.007±0.003	0.000





A.不同类别化合物在两组红茶中的含量占比; B.不同类别化合物在每个红茶样本中的含量占比; C.得分图; D.置换检验图。

图2 基于GC-MS技术的工夫红茶挥发性成分分析

Fig. 2 Analysis of volatile components in Congou black tea based on GC-MS

2.3.2 OPLS-DA

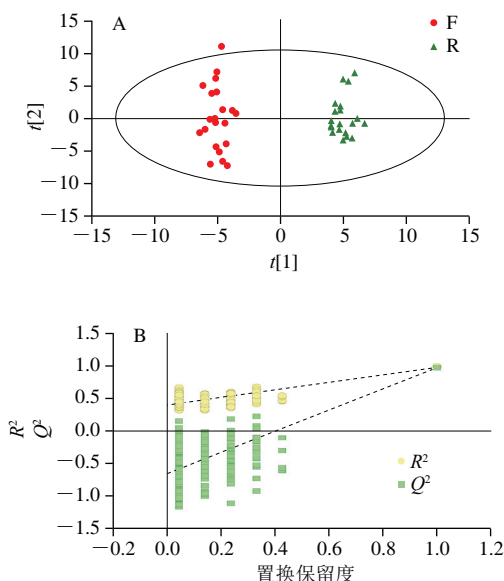
以GC-MS鉴定的73种挥发性成分相对含量数据集为基础,建立了工夫红茶香气品质分类OPLS-DA模型,结果如图2C所示,缺陷红茶样品与优质红茶样品分别位于X轴的负半轴和正半轴,两组间分离明显 ($R^2_y=0.951$, $Q^2=0.930$),存在可视化的差异,与GC-E-Nose模型结果较好地吻合。置换检验结果显示, $R^2=0.356$, $Q^2=-0.582$ (图2D),回归直线 Q^2 与Y轴的截距小于0,表明模型未过拟合。该结果说明GC-MS结合多元统计分析可以实现缺陷红茶和优质红茶的准确分类。

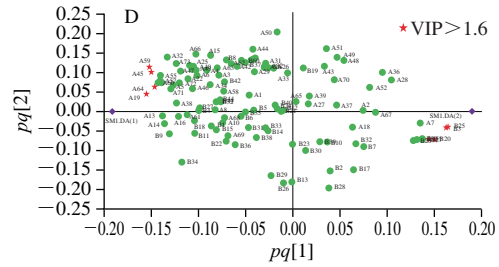
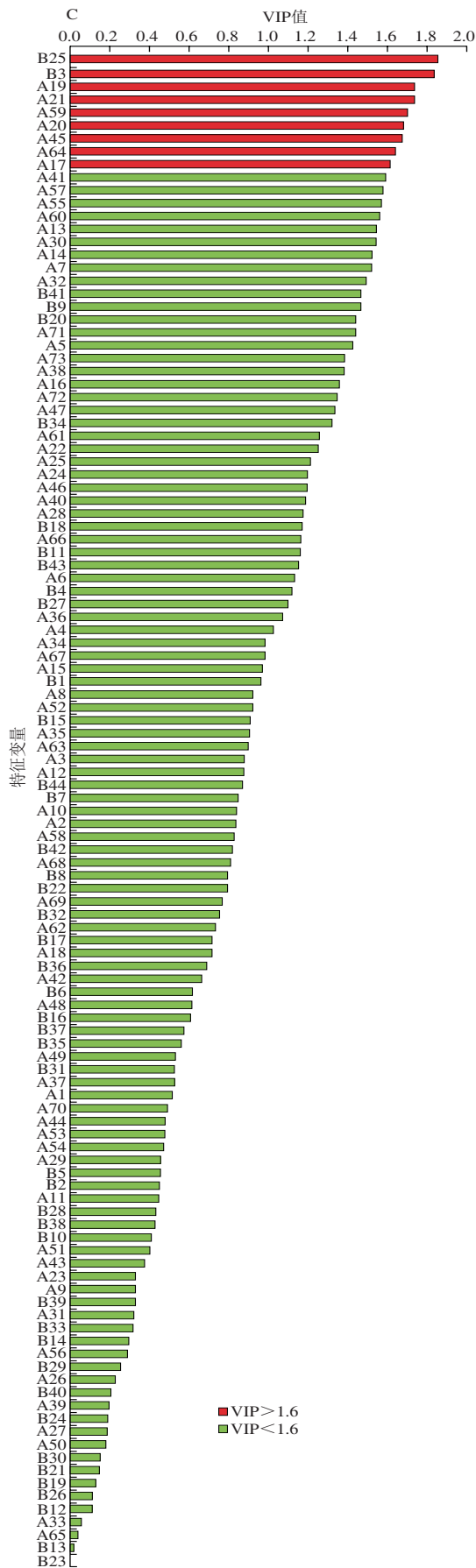
2.4 基于GC-E-Nose和GC-MS融合技术的缺陷红茶与优质红茶挥发性组分表征

为实现对工夫红茶香气品质全面而综合的分析,将上述提及的44维GC-E-Nose数据集与73维GC-MS数据集融合为一个117维数据集,并采用UV归一化处理,以构建基于电子鼻-GC-MS融合技术的工夫红茶香气品质分类模型。

融合数据OPLS-DA结果如图3所示,优质红茶组位于第1、4象限中,缺陷红茶组位于第2、3象限中(图3A),两类茶样分类明显,组内聚拢趋势更强,其模型参数 ($R^2_y=0.976$, $Q^2=0.959$)较单一GC-E-Nose或GC-MS技术的OPLS-DA模型有一定提升,模型拟合和预测能力更强。为了验证该模型的准确性,对数据进行200次置换检验,结果显示 $R^2=0.434$, $Q^2=-0.640$ (图3B),说明该模型可靠,不存在过拟合现象。此外,依据变量投影重要性(variable importance in

projection, VIP) > 1和 $P < 0.05$ 的原则初步筛选缺陷红茶与优质红茶的关键差异性组分,共筛选出47个变量,其中34个变量来源于GC-MS,13个变量来源于GC-E-Nose(图3C)。进一步地,基于VIP > 1.6的原则,筛选出8个区分优质红茶与缺陷红茶的重要差异化合物(9个数据变量对应8个物质),包括二甲基硫醚(B3、B25)、 β -紫罗酮(A59)、(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯(A20)、二氢猕猴桃内酯(A64)、芳樟醇(A17)、苯乙醇(A19)、 δ -辛内酯(A41)和 γ -壬内酯(A45)。其中二甲基硫醚、(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯、芳樟醇3个物质在载荷图(图3D)中更靠近优质红茶组,其含量在优质红茶组中更高(图4),而 β -紫罗酮、二氢猕猴桃内酯、苯乙醇、 δ -辛内酯和 γ -壬内酯5个物质则更靠近缺陷红茶组,其相对含量在缺陷红茶组中更高。二甲基硫醚具有煮熟玉米的气味,被鉴定为玉米香型绿茶的关键香气物质^[19],Tao Meng等^[20]在研究中发现二甲基硫醚仅在新鲜祁门红茶中检出,并有助于茶叶新鲜度的保持。芳樟醇、 β -紫罗酮是红茶中的常见组分,也被认为是红茶香气构成的关键物质^[21-22]。Su Dan等^[23]研究发现 β -紫罗酮对祁门红茶香气有显著负向影响,随着祁门红茶等级降低, β -紫罗酮含量呈上升趋势。二氢猕猴桃内酯是 β -紫罗酮的氧化产物,有助于木质香气的形成,在低等级的九曲红梅中含量较高,可以作为判断储藏时间的标志物^[24-27]。毕婉君等^[28]研究发现(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯含量在晾青后显著增加,可以作为乌龙茶智能化做青的香气指标之一。严寒^[29]研究发现具有椰子香和奶香的 γ -壬内酯在寿眉中随贮藏年份的延长,其含量呈上升趋势,冯晓雪等^[30]研究表明 γ -壬内酯对寿眉微生物发酵后产生的菌花香和陈香发挥着重要作用。

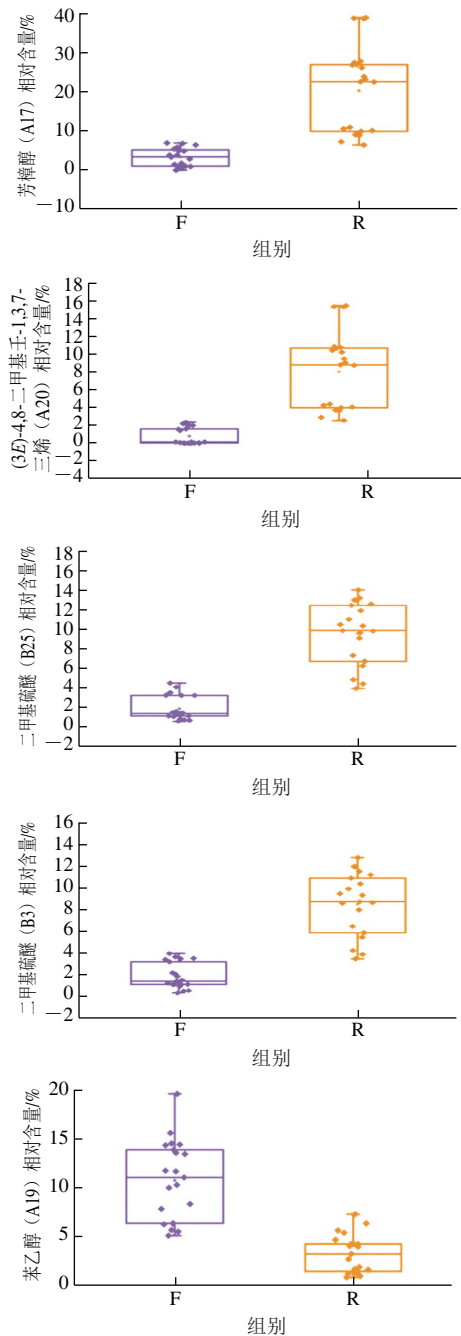




A.得分图; B.置换检验图; C.VIP图; D.载荷图。

图3 基于GC-E-Nose与GC-MS融合信息的工夫红茶挥发性成分 OPLS-DA模型

Fig. 3 OPLS-DA analysis of volatile components in Congou black tea based on the fusion of GC-E-Nose and GC-MS data



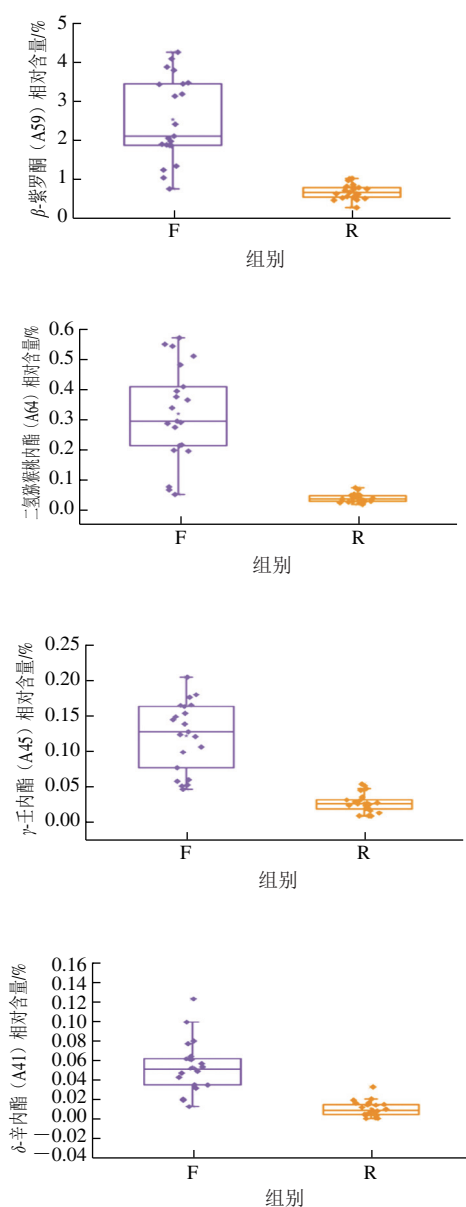


图4 基于VIP > 1.6筛选出的关键差异性组分箱线图

Fig. 4 Boxplots of key differential components based on VIP > 1.6

目前,工夫红茶香气的研究主要集中于某产地或某品种的优质红茶香气品质特征上,揭示了众多香气物质对于红茶香气剖面的影响。本研究中己醛化合物在电子鼻与GC-MS检测中均有检出,表现为青草气味,同工夫红茶青草气味呈显著正相关,在缺陷组红茶中平均相对含量略高于优质组红茶。Dong Rongjian等^[31]研究发现令人不愉悦的3-甲基-1-丁醇会致使黄茶产生水闷味,且在闷黄后期其含量显著增加,但在本研究中优质组与缺陷组相对含量未见明显差异。苯乙醇与水杨酸甲酯是红茶香气形成的关键物质,苯乙醇在缺陷组中相对含量为优质组3倍,水杨酸甲酯在优质组中相对含量为缺陷组的2倍;牛云蔚等^[32]报道指出水杨酸甲酯与苯乙醇的交互

表现为掩蔽作用,这或许是缺陷组红茶品质下降的原因之一。缺陷组的二氢猕猴桃内酯相对含量约为优质组百分含量的8倍,这或许是陈味产生的关键原因之一^[20,33]。Xue Jinjin等^[34]研究发现(E)-β-法尼烯和6-甲基-5-庚烯-2-酮与工夫红茶的花香属性呈正相关,而与其甜香属性呈负相关。同一化合物对样品香气剖面中不同特征的影响也是香气形成的关键因素。香气是同一系统内,挥发性成分与非挥发性成分综合作用产生的结果,挥发性物质的组成、含量和配比都深刻影响香气的形成。

3 结论

本研究依据专家感官审评结果将14个工夫红茶样品划分为缺陷红茶和优质红茶两类。基于GC-E-Nose与GC-MS技术分别获得44维和73维的数据集,将其融合得到117维多元信息数据集用于缺陷红茶和优质红茶的分类判别表征。基于融合信息建立的OPLS-DA模型可实现两类红茶的有效分类,且融合信息模型的拟合性能和预测性能($R^2_y=0.976$, $Q^2=0.959$)优于单一数据源GC-E-Nose($R^2_y=0.973$, $Q^2=0.925$)和GC-MS($R^2_y=0.951$, $Q^2=0.930$)。基于VIP > 1.6和 $P < 0.05$ 共筛选出8个区分两类红茶的关键差异性组分,主要包括二甲基硫醚(B3、B25)、β-紫罗酮(A59)、(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯(A20)、二氢猕猴桃内酯(A64)、芳樟醇(A17)、苯乙醇(A19)、δ-辛内酯(A41)和γ-壬内酯(A45)。研究表明,基于GC-E-Nose和GC-MS融合技术结合多元统计分析可以实现缺陷红茶和优质红茶的快速、准确分类。该方法可作为专家感官审评方法的补充,为红茶品质控制和质量提升提供技术支撑。

参考文献:

- [1] 夏涛. 制茶学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2016: 204-235.
- [2] ZHI R C, ZHAO L, ZHANG D Z. A framework for the multi-level fusion of electronic nose and electronic tongue for tea quality assessment[J]. Sensors, 2017, 17(5): 1007. DOI:10.3390/s17051007.
- [3] CHEN J Y, YANG Y Q, DENG Y L, et al. Aroma quality evaluation of Dianhong black tea infusions by the combination of rapid gas phase electronic nose and multivariate statistical analysis[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 153: 112496. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112496.
- [4] 鲍忠赞, 董荣建, 谢炳涛, 等. 基于陈茶特征香气成分的绿茶新茶和陈茶鉴定方法的研究[J]. 茶叶科学, 2015, 35(6): 583-588. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2015.06.010.
- [5] 肖作兵, 王红玲, 马宁, 等. 基于OAV和AEDA对工夫红茶的PLSR分析[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 242-249. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201810037.
- [6] YANG Y Q, ZHU H K, CHEN J Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in black teas with different aroma types by using gas chromatography electronic nose, gas chromatography-ion mobility

- spectrometry, and odor activity value analysis[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 163: 113492. DOI:10.1016/j.lwt.2022.113492.
- [7] BANERJEE R, CHATTOPADHYAY P, TUDU B, et al. Artificial flavor perception of black tea using fusion of electronic nose and tongue response: a Bayesian statistical approach[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 142: 87-93. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2014.06.004.
- [8] 陈佳瑜, 袁海波, 江用文, 等. 基于智能感官多源信息融合技术的滇红工夫茶汤综合感官品质评价[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 294-301. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211028-321.
- [9] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 23776—2018: 茶叶感官审评方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 4-8.
- [10] CHEN Y P, CAI D, LI W, et al. Application of gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and ultrafast gas chromatography electronic-nose (uf-GC E-nose) to distinguish four Chinese freshwater fishes at both raw and cooked status[J]. Journal of Food Biochemistry, 2022, 46(6): 13840. DOI:10.1111/jfbc.13840.
- [11] 徐元骏, 何靓, 屠幼英, 等. 不同地区及特殊品种红茶香气的差异性[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2015, 41(3): 323-330. DOI:10.3785/j.issn.1008-9209.2014.10.091.
- [12] WANG Q S, QIN D D, HUANG G Z, et al. Identification and characterization of the key volatile flavor compounds in black teas from distinct regions worldwide[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(8): 3433-3446. DOI:10.1111/1750-3841.16248.
- [13] 银霞. 湖南红茶特征香气物质基础研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020: 11-16. DOI:10.27136/d.cnki.ghunu.2020.000001.
- [14] 王秋霜, 乔小燕, 陈栋, 等. 斯里兰卡五大区域红茶香气物质的HS-SPME/GC-MS研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 128-133. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2016.22.030.
- [15] 梅思凡. 红茶烘焙提香过程中香气品质变化及焦糖香关键物质鉴定[D]. 杭州: 浙江大学, 2022: 25-31. DOI:10.27461/d.cnki.gzjdx.2022.002424.
- [16] WANG J, LI M R, WANG H, et al. Decoding the specific roasty aroma Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*: Dahongpao) by the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(34): 10571-10583. DOI:10.1021/acs.jafc.2c02249.
- [17] 马敬宜. 信阳红茶风味特征分析及品质形成机理研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2022: 14-17. DOI:10.27117/d.cnki.ghenu.2022.000593.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] TAO M, GUO W L, ZHANG W J, et al. Characterization and quantitative comparison of key aroma volatiles in fresh and 1-year-stored Keemun black tea infusions: insights to aroma transformation during storage[J]. Foods, 2022, 11(5): 628. DOI:10.3390/foods11050628.
- [21] 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.
- [22] MAO S H, LU C Q, LI M F, et al. Identification of key aromatic compounds in Congou black tea by partial least-square regression with variable importance of projection scores and gas chromatography-mass spectrometry/gas chromatography-olfactometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(14): 5278-5286. DOI:10.1002/jsfa.9066.
- [23] 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.
- [24] HO C T, ZHENG X, LI S. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27. DOI:10.1016/j.fshw.2015.04.001.
- [25] 郭丽, 彭群华, 林智, 等. 不同等级新九曲红梅茶的风味化学特征[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 215-220. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200210-073.
- [26] DAI Q Y, JIN H Z, GAO J, et al. Investigating volatile compounds' contributions to the stale odour of green tea[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(4): 1606-1616. DOI:10.1111/ijfs.14387.
- [27] QI D D, MIAO A Q, CAO J X, et al. Study on the effects of rapid aging technology on the aroma quality of white tea using GC-MS combined with chemometrics: in comparison with natural aged and fresh white tea[J]. Food Chemistry, 2018, 265: 189-199. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.05.080.
- [28] 毕婉君, 魏子淳, 孙云, 等. 基于ATD-GC-MS技术检测铁观音做青过程环境挥发性成分的动态变化[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 201-211. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220511-144.
- [29] 严寒. 福鼎白茶中挥发性内酯类及萜类化合物的对映异构体研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019: 45-46.
- [30] 冯晓雪, 薄佳慧, 叶兴妹, 等. 发酵处理对寿眉风味物质的影响研究[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(11): 92-101. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2022.11.012.
- [31] DONG R J, SHENG X H, XIE Q T, et al. Aroma formation and transformation during sealed yellowing process of Pingyang yellow tea[J]. Food Research International, 2023, 165: 112535. DOI:10.1016/j.foodres.2023.112535.
- [32] 牛云蔚, 马一玮, 肖作兵, 等. 红茶特征香气成分的鉴定及感知交互作用[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 292-300. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220419-235.
- [33] MENG T, 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.
- [34] XUE J J, GUO G Y, LIU P P, et al. Identification of aroma-active compounds responsible for the floral and sweet odors of Congou black teas using gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry, odor activity value, and chemometrics[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(12): 5399-5410. DOI:10.1002/jsfa.11893.