

网络出版时间:2016-12-26 11:05 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2017.02.021
网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20161226.1105.042.html>

25个湖南、陕西茯砖茶样品挥发性成分的HS-SPME—GC-MS分析

张亚,李卫芳,肖斌

(西北农林科技大学 园艺学院,陕西 杨凌 712100)

[摘要] 【目的】分析湖南和陕西两个产区25个茯砖茶样品挥发性物质组成,为茯砖茶的鉴定、香气成分研究提供基础。【方法】采用顶端固相微萃取法(HS-SPME)结合气相色谱-质谱法(GC-MS)进行25个湖南、陕西茯砖茶样品挥发性成分的提取、鉴定,并利用保留指数(RI)对其进行定性、定量和比对分析。【结果】25个茯砖茶样品共鉴定出102种挥发性化合物,其中A类陕西茯砖茶挥发性成分主要为醇类(38.47%)、酯类(28.49%),B类陕西茯砖茶和C类湖南茯砖茶以酮类、醛类、醇类为主,平均相对含量分别为21.62%,16.29%,17.33%(B类)和26.30%,16.62%,12.78%(C类)。形成“菌花香”的关键成分包括呈药草香的水杨酸甲酯,呈木香、花果香的芳樟醇及其氧化物,呈紫罗兰香气、木香的 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮,呈玫瑰香和果香的香叶基丙酮、香叶醇,具有陈味的5,6-环氧- β -紫罗兰酮和呈木香的二氢- β -紫罗兰酮等。【结论】A类陕西茯砖茶与其他样品差别显著,其余陕西、湖南茯砖茶无明显地域差别,挥发性物质组成比较接近。

[关键词] 茯砖茶;挥发性成分;“菌花香”;顶端固相微萃取法;气相色谱-质谱法;保留指数

[中图分类号] S571.1

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2017)02-0151-10

Analysis of volatile components of twenty-five Hunan and Shaanxi Fuzhuan tea samples by HS-SPME—GC-MS

ZHANG Ya, LI Weifang, XIAO Bin

(College of Horticulture, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】The volatile components of twenty-five Fuzhuan tea samples from Hunan and Shaanxi were analyzed to provide basis for research of aroma constituents and identification of Fuzhuan tea.【Method】HS-SPME and GC-MS coupled with retention index (RI) were applied to extract and identify the volatile components of twenty-five Fuzhuan tea samples from Hunan and Shaanxi.【Result】A total of 102 volatile components were identified in twenty-five Fuzhuan tea samples. GC-MS and RI analysis indicated that alcohols (38.47%) and esters (28.49%) were dominating in Shaanxi category A, while ketones, aldehydes and alcohols were dominating in category B and category C with average contents of 21.62%, 16.29%, and 17.33% for B, and 26.30%, 16.62%, and 12.78% for C. The key compounds contributing to the characteristic “fungal aroma” of Fuzhuan tea included methyl salicylate (herbal), linalool and linalool oxide (woody/floral/fruity), α -Ionone and β -Ionone (violet/woody), (E)-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one and geraniol (rose/fruity), β -Ionon-5,6-epoxide (stale), and dehydro- β -ionone (woody).【Conclusion】

[收稿日期] 2015-12-21

[基金项目] 国家茶叶产业技术体系项目(CARS-23);陕西省科技统筹工程计划难题招标项目(2013KTZB-02-01);陕西茶叶产业技术体系建设项目(K3330215131)

[作者简介] 张亚(1991—),女,山东菏泽人,在读硕士,主要从事茶叶加工及香气化学研究。E-mail:1032296949@qq.com

[通信作者] 肖斌(1957—),男,陕西周至人,教授,硕士生导师,主要从事茶树生理生态研究。

Category A Shaanxi Fuzhuan tea samples were extremely different with the others, while the volatile components of other Shaanxi Fuzhuan tea samples were similar to Hunan Fuzhuan tea samples.

Key words: Fuzhuan tea; volatile components; fungal aroma; head-space solid-phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometer(GC-MS); retention index (RI)

茯砖茶以黑毛茶为原料,经气蒸渥堆、压制定型、发花干燥等工序加工而成,是我国特有的茶类,被誉为“中国古丝绸之路上神秘之茶”“西北少数民族生命之茶”^[1]。由于历史因素的影响,陕西泾阳茯砖茶消失了半个多世纪后又以优良的品质重新呈现在消费者面前,与湖南安化茯砖茶一起成为大众饮品。

茯砖茶特有的“菌花香”是对茶叶品质鉴定的重要因子,对于其香气成分的研究,前人多以湖南茯砖茶为材料,对陕西茯砖茶鲜有报道。顶空固相微萃取(Head-Space Solid-Phase Micro-Extraction, HS-SPME)技术方便快捷、灵敏度高,选择性与重现性好,能较真实地反映样品挥发性成分,在茶叶香气物质提取分析中已得到一定的应用^[2-3]。为了更加全面地鉴定茯砖茶的挥发性物质组成,本试验采用HS-SPME技术对陕西和湖南两地茯砖茶挥发性成分进行提取,结合气相色谱-质谱联用法(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)以及保留指数(Retention Index, RI)对茯砖茶挥发性物质进行定性、定量和对比分析,找出“菌花香”的关键成分,为今后茯砖茶的鉴定、香气成分的研究提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 供试茶样

陕西茯砖茶 SF-1、SF-2、SF-3、SF-4、SF-5 选自陕西泾阳泾普茶业有限公司;SF-6、SF-7、SF-8 选自咸阳泾渭茯茶有限公司;SF-9 选自陕西泾阳蔓子茯茶有限公司;SF-10 选自陕西省泾阳县裕兴重茯砖茶业有限公司;SF-11 选自陕西高香茶业有限公司;SF-12 选自陕西泾阳润福祥茶业有限责任公司;湖南茯砖茶 HF-1、HF-2 选自安化怡清源茶业有限公司;HF-3 选自湖南湘丰茶业有限公司;HF-4、HF-5、HF-6、HF-7、HF-8、HF-9 选自湖南省白沙溪茶厂股份有限公司;HF-10、HF-11、HF-12、HF-13 选自湖南益阳茶厂有限公司,以上茶样均产于 2014 年。

1.2 试验仪器与试剂

ISQ 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);CNW 24-400 40 mL EPA 样品瓶(上海安谱科学仪器有限公司);磁力搅拌器(美国 TALBOYS 公司);DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30

$\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)手动 SPME 进样器和 DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头(美国 Supelco 公司);AL204 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);HH-4 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司)。

C8~C40 偶数位正构烷烃标样(AccuStandard);无水硫酸钠(国产分析纯)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理 称取 1.5 g 磨碎茶样于 40 mL 萃取瓶中,依次加入 1.5 g Na_2SO_4 、磁力转子、15 mL 80 °C 蒸馏水,锡箔纸封口,置于磁力搅拌器上。80 °C 下平衡 5 min,然后插入装有 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头(试验前先老化 5 min)的手动进样器进行顶空萃取 50 min,取出立即插入色谱仪进样口中,解吸附 3.5 min,同时启动仪器收集数据。

取 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ C8~C40 偶数位正构烷烃标样 10 μL ,稀释 10 倍,取 20 μL 于萃取瓶中,加入 1 mL 蒸馏水,锡箔纸封口,置于磁力搅拌器上,之后处理方式如上述茶样。

1.3.2 GC-MS 条件 气相色谱条件:DB-5MS 弹性石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);进样口温度为 230 °C;载气为高纯氦气,纯度 >99.999%,流速 1 mL/min;柱温起始为 40 °C,保持 2.5 min,以 3 °C/min 升至 180 °C,保持 1 min,再以 10 °C/min 升至 230 °C,保持 3 min,不分流进样。

质谱条件:离子源 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 240 °C,四极杆温度 240 °C,转接口温度 240 °C,质量扫描范围为 35~400 m/z。

1.3.3 保留指数测定 由 GC-MS 得出 C8~C40 偶数位正构烷烃标样、25 个茯砖茶样品各个色谱峰的保留时间(RT),各挥发性化合物保留指数的计算公式如下:

$RI = 100n + 200 \times [(RT_x - RT_n) / (RT_{n+2} - RT_n)]$ 。
式中: RI 为挥发性化合物的保留指数, n 为该化合物前一碳标的原子数, RT_x 为该化合物的保留时间, RT_n 为该化合物前一碳标的保留时间, RT_{n+2} 为该化合物后一碳标的保留时间。

1.4 数据处理

由 GC-MS 分析得到的质谱数据,经计算机在

NIST2012标准谱库进行检索,参考正反匹配度(大于800)、保留指数以及相关文献^[4-14],确定其化学成分。再采用峰面积归一化法(组分峰面积占总峰面积的百分比)定量,得到各挥发性组分的相对含量。用SPSS、WPS Excel、Simca p⁺软件对试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 挥发性成分鉴定

采用HS-SPME技术提取茶样茶叶挥发性成分进行GC-MS分析,茶样SF-2和SF-8的质谱总离子流图见图1-A、图1-B。

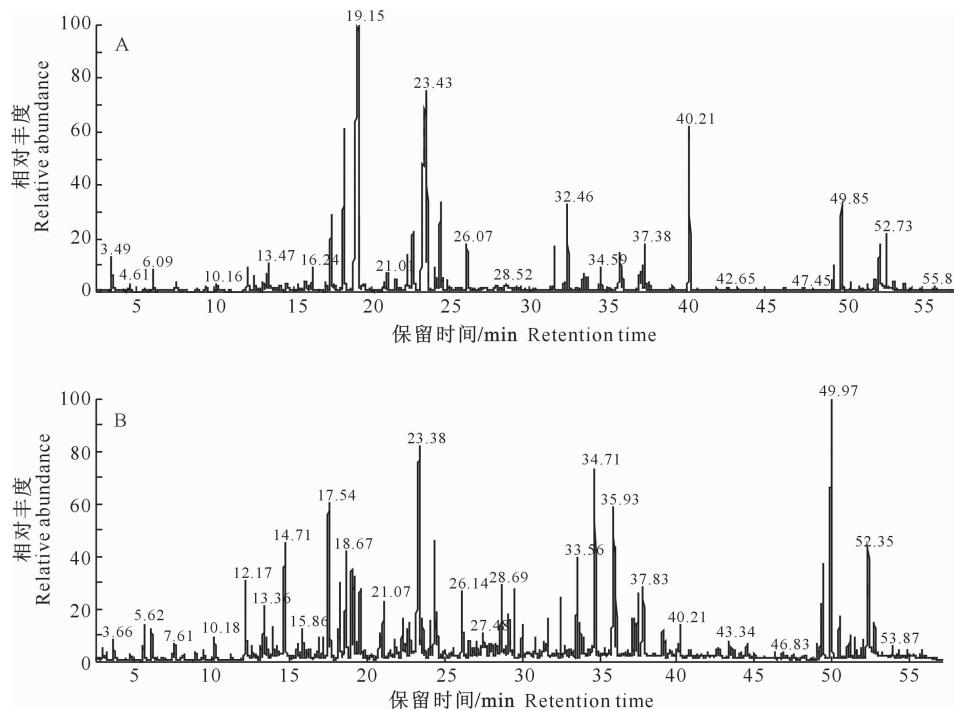


图1 SF-2(A)和SF-8(B)的总离子流图(TIC)

Fig. 1 Total ion chromatogram (TIC) of SF-2(A) and SF-8(B)

本试验采用非极性柱DB-5MS弹性石英毛细管柱,根据保留指数定性时,参考使用DB-5MS柱^[4-10]及HP-5弹性石英毛细管柱^[11-14]的研究成果。根据质谱数据、保留指数(正构烷烃保留时间见图2)及文献保留指数值对照,25个茯砖茶样品共鉴定出102种挥发性化合物(见表1)。由表1可知,102种挥发性成分中,有醇类24种、醛类22种、酮类19种、酯类10种、碳氢化合物15种、内酯类2种、甲氧基类化合物3种、酚类4种、酸类、含氮化合物以及呋喃类化合物各1种。

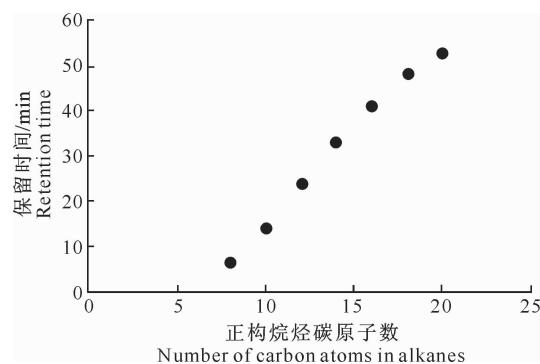


图2 正构烷烃保留时间

Fig. 2 Retention time of n-alkanes

表1 茯砖茶挥发性成分及其相对含量

Table 1 Volatile components and their relative contents in Fuzhuan tea samples

编号 No.	保留指数 RI	定性方法 MI	化合物 Compound	相对含量/% Relative content			P 值 P value
				A类 Category A	B类 Category B	C类 Category C	
醇类 Alcohols							
2	<820	MS	1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol	—	0~0.26	0~0.40	0.002
4	<820	MS	正戊醇 1-Pentanol	—	0.09~0.15	0~0.39	0.000

表1(续) Continued table 1

编号 No.	保留指数 RI	定性方法 MI	化合物 Compound	相对含量/% Relative content			P 值 P value
				A类 Category A	B类 Category B	C类 Category C	
7	831	MS	3-己烯-1-醇 3-Hexen-1-ol	0.14~0.68	0~0.51	0~0.34	0.070
9	846	MS,RIL	正己醇 1-Hexanol	0~0.16	0~0.26	0~0.40	0.736
15	977	MS,RIL	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.14~0.41	0.22~0.43	0.10~0.49	0.525
21	1 028	MS,RIL	2-乙基-1-己醇 2-Ethyl-1-hexanol	0~0.19	0~1.89	0~0.44	0.299
23	1 035	MS,RIL	苯甲醇 Benzyl alcohol 0~0.57	0~0.81	0~0.43	0.142	
24	1 036	MS	3,5-辛二烯-2-醇 3,5-Octadien-2-ol	—	0~0.34	0~0.36	0.000
29	1 072	MS,RIL	正辛醇 1-Octanol	0~0.29	0.19~0.34	0~0.84	0.014
32	1 086	MS,RIL	芳樟醇氧化物 I Linalool oxide I	5.60~10.30	1.57~4.63	0.45~3.68	0.002
34	1 100	MS,RI	芳樟醇 Linalool	11.28~23.29	1.03~5.50	0.76~9.32	0.001
36	1 104	MS	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	0~1.79	0~2.47	0~0.97	0.076
38	1 112	MS,RIL	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	0~0.77	0.31~1.97	0~1.05	0.118
44	1 169	MS,RIL	芳樟醇氧化物 II Linalool oxide II	0.56~2.08	0~1.19	0~0.73	0.020
45	1 174	MS,RIL	芳樟醇氧化物 III Linalool oxide III	0~3.79	0.69~1.17	0~1.15	0.041
48	1 192	MS,RIL	α -萜品醇 α -Terpineol	2.81~4.67	0.21~1.14	0~0.72	0.000
56	1 251	MS,RIL	香叶醇 Geraniol	0.82~3.98	0.69~3.65	0~2.85	0.159
81	1 558	MS,RIL	橙花叔醇 Nerolidol	0.12~0.34	0~0.74	0~10.98	0.030
85	1 603	MS,RIL	柏木醇 Cedrol	0~0.11	0~5.50	0~5.99	0.000
87	1 650	MS,RIL	α -毕澄茄醇 α -Cadinol	0~0.39	0.22~0.44	0~0.39	0.475
92	1 839	MS	香叶基香叶醇 trans-Geranylgeraniol	0~0.06	0~0.38	0~0.37	0.000
95	1 898	MS	叶绿醇 3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	0.19~0.47	0.33~0.87	0~1.26	0.006
98	1 952	MS,RIL	异植醇 Isophytol	0.07~0.19	0.11~0.22	0~0.35	0.056
102	>2 000	MS,RIL	植醇 Phytol	—	—	0~0.40	0.141
醛类 Aldehydes							
1	<820	MS,RIL	异戊醛 3-Methylbutanal	0~0.13	0~0.11	0~0.13	0.743
3	<820	MS	(E)-2-戊烯醛 (E)-2-Pentenal	—	0~0.15	0~0.16	0.018
5	<820	MS,RIL	己醛 Hexanal	0.12~0.33	0.49~1.48	0.31~2.32	0.000
6	820	MS,RIL	(E)-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	0~0.11	0.07~0.27	0~0.59	0.001
10	876	MS,RIL	(Z)-4-庚烯醛 (Z)-4-Heptenal	—	0.04~0.13	0~0.15	0.000
11	880	MS,RIL	庚醛 Heptanal	0~0.14	0.20~0.39	0~0.68	0.000
12	949	MS,RIL	苯甲醛 Benzaldehyde	0.70~1.51	1.31~2.41	0.77~3.16	0.003
13	960	MS	2-乙基-2-己烯醛 2-Ethyl-2-hexenal	0.57~2.69	0~1.36	0~1.51	0.082
18	1 002	MS,RIL	辛醛 Octanal	0.13~0.21	0.17~0.39	0~0.73	0.004
19	1 010	MS,RIL	(E,E)-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-Heptadienal	0.30~0.85	2.10~3.94	0.73~5.60	0.000
25	1 040	MS,RIL	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.09~0.22	0~0.46	0~0.31	0.732
26	1 056	MS,RIL	(E)-2-辛烯醛 (E)-2-Octenal	0~0.19	0.19~0.96	0.10~1.75	0.000
28	1 069	MS	1-甲基-3-环己烯-1-甲醛 1-Methyl-3-cyclohexene-1-carboxaldehyde	—	0~5.18	0~8.93	0.005
37	1 105	MS,RIL	壬醛 Nonanal	0~1.87	0~0.74	0~2.65	0.479
41	1 146	MS,RIL	(E,Z)-2,6-壬二烯醛 (E,Z)-2,6-Nonadienal	0~0.20	0~0.45	0~0.36	0.330
42	1 154	MS,RIL	(E)-2-壬烯醛 (E)-2-Nonenal	0~0.24	0.20~0.84	0.14~1.34	0.000
49	1 195	MS,RIL	藏红花醛 Safranal	0~0.35	0.64~0.94	0~1.38	0.000
50	1 205	MS,RIL	癸醛 Decanal	0.48~0.77	0.34~0.84	0~1.78	0.405
51	1 213	MS,RIL	2,4-二甲基苯甲醛 2,4-Dimethyl-benzaldehyde	0~5.28	1.30~3.58	0~7.18	0.661
52	1 216	MS,RIL	β -环柠檬醛 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	0.34~0.67	0.87~1.50	0~1.70	0.001
57	1 261	MS,RIL	(Z)-2-癸烯醛 (Z)-2-Decenal	0~0.14	0~0.65	0~2.03	0.001
58	1 267	MS	柠檬醛 Citral	0~0.17	0~0.32	0~0.70	0.243
酮类 Ketones							
14	969	MS,RIL	1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-one	0~0.15	0~0.08	0~0.19	0.228
16	982	MS,RIL	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	—	0.77~1.79	0~2.87	0.000
22	1 031	MS	2,2,6-三甲基环己酮 2,2,6-Trimethyl-cyclohexanone	0.07~0.14	0.10~0.22	0~0.23	0.438
27	1 062	MS,RIL	苯乙酮 Acetophenone	0.20~0.62	0.37~0.55	0.21~1.14	0.101

表1(续) Continued table 1

编号 No.	保留指数 RI	定性方法 MI	化合物 Compound	相对含量/% Relative content			P 值 P value
				A类 Category A	B类 Category B	C类 Category C	
33	1 093	MS,RIL	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮 (E,E)-3,5-Octadien-2-one	0~0.37	1.54~3.41	0.32~3.88	0.000
35	1 103	MS	(E)-6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮 (E)-6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	—	0~2.40	0~1.54	0.006
39	1 116	MS,RIL	异佛尔酮 Isophorone	0~0.12	0~0.29	0~0.42	0.131
53	1 218	MS	2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯酮 2,6,6-Trimethyl-2,4-cycloheptadien-1-one	0~0.54	—	0~0.41	0.274
67	1 386	MS,RIL	茉莉酮 Jasnone	0.16~0.55	0~0.26	0~0.97	0.039
69	1 424	MS,RIL	α-紫罗兰酮 α-Ionone	0~1.08	2.02~2.82	1.97~4.92	0.000
70	1 430	MS,RIL	二氢-β-紫罗兰酮 Dehydro-β-ionone	0.57~0.84	0.61~1.44	0.82~2.46	0.000
71	1 441	MS,RIL	香叶基丙酮 (E)-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	0.75~1.57	2.35~6.01	4.44~10.18	0.000
73	1 456	MS	异水菖蒲酮 Isoshybunone	0.10~0.19	0~0.14	0~0.31	0.011
75	1 470	MS,RIL	β-紫罗兰酮 β-Ionone	1.51~2.62	3.29~4.77	2.75~6.45	0.000
76	1 475	MS,RIL	5,6-环氧-β-紫罗兰酮 β-Ionon-5,6-epoxide	0.52~0.92	1.66~2.65	1.17~2.80	0.000
82	1 579	MS	cis-ψ-紫罗兰酮 cis-ψ-Ionone	—	0~0.49	0~1.21	0.000
86	1 621	MS	二苯甲酮 Benzophenone	—	—	0~5.62	0.139
94	1 850	MS,RIL	植酮 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	0.54~0.94	1.31~2.79	1.17~5.12	0.000
96	1 922	MS,RIL	法尼基丙酮 (E,E)-6,10,14-Trimethyl-5,9,13-pentadecatrien-2-one	0.07~0.24	0.24~0.38	0~0.73	0.000
酯类 Esters							
43	1 160	MS	乙酸苄酯 Acetic acid, phenylmethyl ester	0~0.39	0~0.23	0~0.32	0.56
47	1 190	MS,RIL	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	15.78~27.26	2.37~11.80	1.05~7.35	0.001
62	1 320	MS	香叶酸甲酯 3,7-Dimethyl-2,6-octadienoic acid, methyl ester	0.21~0.95	0~0.43	0~1.26	0.194
63	1 325	MS	苯甲酸异丁酯 2-Methylpropyl-benzoic acid, ester	0~0.27	0~1.47	0~0.47	0.855
64	1 333	MS	2-甲氧基苯甲酸甲酯 2-Methoxy-benzoic acid, methyl ester	0.08~0.44	—	0~0.15	0.045
			2-乙基-3-羟基己基-2-甲基丙酸酯				
66	1 369	MS	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	0.10~0.67	0~1.33	0~3.87	0.448
83	1 583	MS	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	0.79~10.49	0~3.21	0~1.51	0.019
97	1 934	MS,RIL	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	0.09~0.20	0.12~0.32	0.16~0.47	0.000
100	1 994	MS	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	0.12~1.72	0.25~0.41	0.21~2.07	0.708
101	>2 000	MS	棕榈酸异丙酯 Isopropyl palmitate	0~0.25	0.06~0.14	0~0.22	0.587
碳氢化合物 Hydrocarbons							
8	842	MS,RIL	1,3-二甲基苯 1,3-Dimethylbenzene	—	0~0.28	0~0.37	0.007
20	1 025	MS,RIL	D-柠檬烯 D-Limonene	0~0.28	0~0.11	—	0.027
30	1 075	MS	1,2-二甲基环辛烯 1,2-Dimethyl-cyclooctene	—	0~0.08	0~0.14	0.000
46	1 178	MS,RIL	萘 Naphthalene	0~0.68	0.42~1.08	0~2.72	0.009
54	1 226	MS	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯 1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	0~0.29	0.1~0.30	0~0.54	0.098
59	1 290	MS,RIL	1-甲基萘 1-Methylnaphthalene	0.14~0.29	0.21~1.10	0~2.72	0.030
68	1 408	MS,RIL	α-柏木烯 α-Cedrene	—	0~1.16	0~0.83	0.045
72	1 450	MS	cis-α-法呢烯 cis-α-Farnesene	—	—	0~0.81	0.167
74	1 462	MS	1-乙基-2,3,4,5,6-戊甲基苯 1-Ethyl-2,3,4,5,6-pentamethylbenzene	0~0.10	0~0.28	0~1.08	0.001
77	1 504	MS,RIL	α-法呢烯 α-Farnesene	—	0~0.56	0~0.63	0.034
84	1 600	MS,RIL	十六烷 Hexadecane	—	0~0.45	0~1.94	0.044
88	1 667	MS	3,4-二乙基-1,1'-联苯 3,4-Diethyl-1,1'-biphenyl	0.09~0.19	0~0.37	0~1.38	0.488
89	1 700	MS,RIL	十七烷 Heptadecane	—	0~0.59	0~2.48	0.064
91	1 800	MS,RIL	十八烷 Octadecane	—	0~0.19	0~1.02	0.055
93	1 849	MS	新植二烯 Neophytadiene	0.29~0.87	0.56~1.67	0~2.37	0.004

表 1(续) Continued table 1

编号 No.	保留指数 RI	定性方法 MI	化合物 Compound	相对含量/% Relative content			P 值 P value
				A 类 Category A	B 类 Category B	C 类 Category C	
内酯类 Lactones							
65	1 359	MS, RIL	γ-壬内酯 Dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone	0~0.19	0.18~0.57	0~0.98	0.002
80	1 523	MS, RIL	二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	0.36~0.56	0.31~1.98	0.30~3.34	0.000
甲氧基化合物 Methoxy compounds							
40	1 138	MS, RIL	1,2-二甲氧基苯 1,2-dimethoxybenzene	0.31~1.62	0.31~1.43	0~1.39	0.943
55	1 238	MS, RIL	3,4-二甲氧基甲苯 3,4-Dimethoxytoluene	—	0~0.40	0~0.56	0.003
61	1 312	MS, RIL	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxybenzene	0~0.39	0.85~2.69	0~2.37	0.000
酚类 Phenols							
60	1 292	MS, RIL	百里香酚 Thymol	0~0.27	—	—	0.028
78	1 506	MS	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	0~1.45	0.59~1.51	0~1.99	0.842
79	1 516	MS	5-戊基间苯二酚 5-Pentyl-1,3-benzenediol	0~1.54	0~2.18	0~3.38	0.025
90	1 750	MS	2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚 2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-ethyl-phenol	0~0.30	0~0.68	0~4.02	0.395
其他 Others							
17	986	MS, RIL	2-戊基呋喃 2-Pentylfuran	—	0~0.60	0~1.42	0.000
31	1 083	MS, RIL	2,3,5,6-四甲基吡嗪 Tetramethyl-pyrazine	—	0~1.51	0~2.95	0.022
99	1 977	MS, RIL	棕榈酸 Palmitic acid	0~3.08	0.89~3.18	0~3.56	0.618

注: MS 是根据质谱图库对比定性, RIL 是通过已报道文献的保留指数对比定性; P 值为 A 类样品与 B 和 C 两类样品进行显著性检验所得。“—”代表无。

Note: MS means identified by comparison with mass spectra; RIL means identified by retention index in the literature; P value was from significance test of category A with categories B and C. “—” represent nothing.

湖南和陕西茯砖茶挥发性组分对比见图 3。由图 3 可知, 茯砖茶挥发性物质组成中起主要作用的是酮类、醛类、醇类、酯类。25 个茯砖茶样品按照 SF-1 至 SF-5、SF-6 至 SF-12、HF-1 至 HF-13 分为 A、B、C 3 大类。A 类陕西茯砖茶样品主要挥发性成分为醇类 (38.47%)、酯类 (28.49%)、酮类

(7.28%)、醛类 (8.39%); B 类陕西茯砖茶主要成分为酮类 (21.62%)、醛类 (16.29%)、醇类 (17.33%)、酯类 (10.6%); C 类湖南茯砖茶主要成分为酮类 (26.30%)、醛类 (16.62%)、醇类 (12.78%)、酯类 (8.72%)。

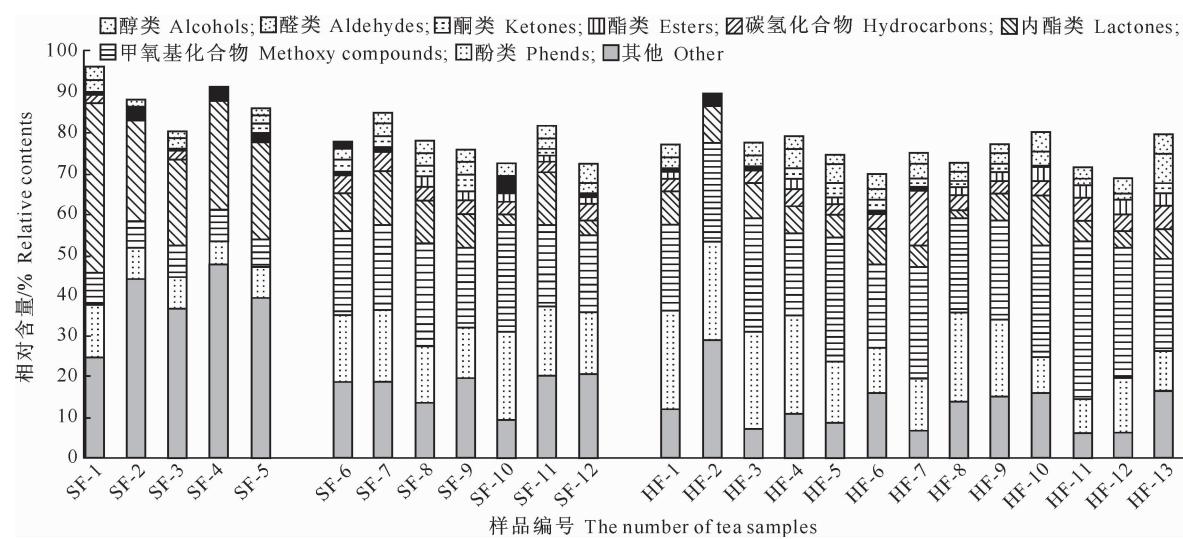


图 3 湖南、陕西茯砖茶挥发性组分对比结果

Fig. 3 Comparison of volatile constituents between Hunan and Shaanxi Fuzhuan tea samples

茯砖茶 102 种挥发性成分根据其平均含量由高到低依次为水杨酸甲酯 (1.05%~27.26%)、芳樟醇 (0.76%~23.29%)、香叶基丙酮 (0.75%~

10.18%)、β-紫罗兰酮 (1.51%~6.45%)、2,4-二甲基苯甲醛 (0~7.18%)、芳樟醇氧化物 I (0.45%~10.30%)、α-紫罗兰酮 (0~4.92%)、(E,E)-2,4-庚

二烯醛(0.30%~5.60%)、植酮(0.54~5.12%)、棕榈酸(0~3.56%)、5,6-环氧- β -紫罗兰酮(0.52%~2.80%)。

挥发性成分己醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、苯乙酮、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇、水杨酸甲酯、二氢- β -紫罗兰酮、香叶基丙酮、 β -紫罗兰酮、5,6-环氧- β -紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯、植酮、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯在所有茯砖茶样品中均有检出,以上成分可看作茯砖茶挥发性物质的基本组分。此外,辛醛、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-壬烯醛、 α -萜品醇、癸醛、 β -环柠檬醛、1-甲基萘、 α -紫罗兰酮、新植二烯、叶绿醇、法尼基丙酮、异植醇在24个茶叶样品中有检出,对茯砖茶挥发性物质的组成也有重要影响,茯砖茶挥发性成分气味描述^[3-5,11,15-19]见表2。

表2 茯砖茶挥发性成分的气味描述

Table 2 Odor description of volatile components in Fuzhuan tea samples

编号 No.	气味描述 Odor description	参考文献 Reference	编号 No.	气味描述 Odor description	参考文献 Reference
1	苹果香味 Apple	[18]	40	陈腐味 Stale	[5,17]
2	青蔬菜香韵 Green vegetables	[18]	41	紫罗兰香、黄瓜香气 Violet, cucumber	[5,17]
3	蜡香及果香味 Aldehydic note, fruity	[17]	42	牛脂味 Tallowy	[15]
5	油脂、青草气、苹果香味 Fatty, green grass, apple	[16]	44	木香、花果香 Woody, floral, fruity	[16]
6	果香、木香及药草香 Green grass, fruity, woody, herbal	[17]	45	木香、花果香 Woody, floral, fruity	[16]
7	青草气 Green grass	[16]	46	樟脑味 Camphor	[5]
8	陈腐味、不新鲜气味 Stale	[17]	47	冬青油药草香气 Herbal	[16]
9	青草气、果香、酒香 Green grass, fruity, vinous	[16]	48	紫丁香、木香 Lilac, woody	[5,11]
10	青草气、油脂味、奶油香 Green grass, oily, creamy	[19]	49	木香、药香、果香 Woody, herbal, fruity	[16]
11	脂肪气味、青草香、坚果香 Fatty, green grass, nutty	[18]	50	脂肪气息、药草香 Fatty, herbal	[16]
12	苦杏仁味 Bitter almond	[5,16]	52	杏仁味、芒果香 Almond, mango	[16]
14	土壤香、蘑菇香气 Groundy, mushroom	[17]	55	霉味 Stale	[5,17]
15	泥土味、清香及果香 Groundy, fresh, fruity	[16]	56	玫瑰花香 Sweet rose	[5,16]
16	脂肪香、柑橘香气 Fatty, citrus	[5,17]	57	橙香、柑橘香 Orange, citrus	[19]
17	果香、清香、泥土味 Fruity, fresh, groundy	[17]	58	柠檬香 Lemon	[17]
18	蜡香、脂肪味、果香 Aldehydic note, fatty, fruity	[17]	61	陈腐味、不新鲜气味 Stale	[5,17]
19	清香、脂肪香、蔬菜香韵 Greens, fatty, vegetables	[17]	65	奶油、坚果香 Butter, nutty	[16]
20	柠檬香、柑橘香 Lemon, citrus	[16]	67	茉莉香、芹菜籽香 Jasmine, celery seeds	[16]
23	果香 Fruity	[16]	68	木香、花香 Woody, floral	[16]
25	风信子香气、杏仁、樱桃香 Hyacinth, almond, cherry	[5,17]	69	木香、紫罗兰香气 Woody, violet	[5,16]
26	果香、清香 Fruity, fresh	[16]	70	木香、桂花香 Woody, sweet osmanthus	[3,5]
27	金合欢似甜香、霉味、果香 Sweet acacia, stale, fruity	[17]	71	玫瑰香、果香 Rose, fruity	[5,16]
29	甜橙香、花香、柑橘香 Sweet orange, floral, citrus	[4]	72	花香 Floral	[3]
31	焦糖香、烘炒香 Caramel, roasted	[19]	75	紫罗兰香、木香 Violet, woody	[16]
32	木香、花果香 Woody, loral, fruity	[16]	76	陈味 Stale	[19]
33	果香 Fruity	[18]	77	木香、青蔬菜香韵 Woody, vegetables	[16]
34	木香、玫瑰、果香 Woody, rose, fruity	[16]	80	香豆素样及麝香样气息 Coumarin, musk	[16]
35	木香、肉桂香 Woody, cinnamon	[18]	81	玫瑰香、苹果香味 Rose, apple	[16]
36	花香 Floral	[3]	85	柏木香 Cedarwood	[16]
37	脂肪味、橙香、玫瑰香 Fatty, orange, rose	[5,17]	98	干叶味、焦糖香 Dried leaf, caramel	[16]
38	甜花香、面包香、玫瑰香 Sweet floral, roasted, rose	[17]	99	泥土味、土腥味 Groundy	[11]
39	木香、清甜香、果香 Woody, sweet greens, fruity	[17]	102	甜香味 Sweet	[16]

注:表中挥发性成分气味描述是在已知文献中所查,其余成分不可查或不具香味。

Notes: The odor descriptions of volatile components listed were obtained from literature. Other components had no scent or can not be found.

2.2 各类挥发性化合物的对比分析

2.2.1 醇类化合物 醇类化合物通常带有特殊的花香和果香,A类陕西茯砖茶醇类物质相对含量较高,平均为38.47%,B类为9.34%~20.67%,C类为6.13%~29.05%。醇类物质中相对含量较高的有芳樟醇0.76%~23.29%,芳樟醇氧化物I 0.45%~10.30%,且作为茶叶主要赋香成分的芳樟醇及其氧化物在各个茶样中均存在,具有强的木香、玫瑰香及果香,香气柔和、持久;橙花叔醇在样品HF-2中相对含量最高,为10.28%,具有玫瑰及苹果香气;1-辛烯-3-醇在所有样品中均有检出,呈泥土芬芳、清香及果蔬香韵;此外,作为医药工业中一种重要原料及带有甜香味的植醇出现在茶样HF-10、HF-12、HF-13中;具有柔和花香的苯乙醇和具有温和、甜的玫瑰花香气的香叶醇在各样品中含量差异不大,平均含量分别为0.54%和1.36%。 α -萜品醇和异植醇存在于24个样品中,前者仅在HF-7中未检出,后者仅在HF-2中未检出,平均含量分别为1.08%,0.17%; α -萜品醇呈特有的新鲜紫丁香及木香,异植醇具有细腻的干叶气味、略带焦糖香。

由图3可以看出,A类陕西茯砖茶与其他样品相比,醇类物质相对含量明显较高。由表1可知,其芳樟醇、樟醇氧化物I、 α -萜品醇的相对含量显著高于B类陕西茯砖茶和C类湖南茯砖茶。在A、B、C类茯砖茶中,芳樟醇的平均相对含量分别为17.66%,3.77%,2.77%;芳樟醇氧化物I的平均相对含量分别为7.96%,2.51%,1.51%, α -萜品醇的平均含量为3.49%,0.65%,0.39%,其他醇类物质的含量差异较小。

2.2.2 酮类化合物 酮类化合物通常带有花果香味,其在A、B、C类茯砖茶样品中的相对含量分别为6.14%~8.24%,19.06%~26.28%,20.19~38.66%。所有样品均检出的成分包括二氢- β -紫罗兰酮(0.57%~2.46%)、香叶基丙酮(0.75%~10.18%)、 β -紫罗兰酮(1.51%~6.45%)、5,6-环氧- β -紫罗兰酮(0.52%~2.80%)、植酮(0.54%~5.12%)、苯乙酮(0.2%~1.14%); α -紫罗兰酮仅在SF-3中未检出,平均相对含量为2.56%; α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮呈暖的木香和较强的紫罗兰香气,香叶基丙酮呈玫瑰香、叶香和果香,苯乙酮呈强烈金合欢香气和水果味,二氢- β -紫罗兰酮呈木香,5,6-环氧- β -紫罗兰酮具有一定的陈味。

A类陕西茯砖茶的酮类化合物相对含量较低,其中在B、C类中出现的具有强烈脂肪香和柑橘样

香气的6-甲基-5-庚烯-2-酮,在B、C中的平均相对含量分别为1.35%,1.32%,在A类样品中均未检出。呈果香的(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮在A类中的平均含量为0.1%,且只存在于SF-3和SF-4中,而在B、C类样品中其平均含量较高,分别为2.36%,1.65%。

2.2.3 醛类化合物 醛类化合物在A、B、C类茯砖茶挥发性物质组成中的相对含量分别为5.79%~12.84%,12.58%~21.63%和8.44%~24.28%。所有样品中均检出的己醛(0.12%~2.32%),呈生的油脂、青草气及苹果香味;苯甲醛(0.70%~3.16%),呈苦杏仁味;(E,E)-2,4-庚二烯醛(0.30%~5.60%),呈青香、脂肪香及蔬菜香韵。此外,辛醛、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-壬烯醛、癸醛、 β -环柠檬醛在24个茯砖茶样品中均有检出,其中辛醛具有蜡香、青果皮香及明显的脂肪和水果气味,(E)-2-辛烯醛呈浓郁新鲜水果、绿叶清香气,(E)-2-壬烯醛具有牛脂味,癸醛呈显著的脂肪气息、药草香, β -环柠檬醛呈杏仁、芒果等水果香气。

2.2.4 酯类化合物 茯砖茶挥发性成分中共检出10种酯类化合物,在A、B、C类样品中其相对含量分别为22.07%~42.01%,4.61%~15.19%,3.52~15.09%,且A类茯砖茶中的酯类物质明显高于其他样品。呈冬青油药草香气的水杨酸甲酯在所有样品中均检出,在A类样品中相对含量较高,为15.78%~27.26%,在B、C类样品中平均含量相对较低,分别为6.64%,4.39%。2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯在A类样品中平均含量达6.55%,而在B、C类样品中平均含量仅为0.67%,0.47%。棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯等是由高级脂肪酸和低级醇脱水缩合而成,虽然在所有样品中均有检出,但这些化合物无气味,对茶叶香气贡献不大^[12]。

2.2.5 碳氢化合物 茯砖茶挥发性成分中共检出15种碳氢化合物,在A、B、C类样品中其平均含量分别为1.34%,3.58%,4.31%,在整个挥发性物质组成中比例较小。在检出的碳氢化合物中,饱和烃对茶叶香气贡献较小,不饱和烃则起着一定的呈香作用。具有青草香及萜香的 α -法呢烯在HF-7中含量较高,为0.63%,呈柠檬及柑橘果皮香韵的D-柠檬烯在4个样品中均有检出,含量为0.11%~0.28%。其他碳氢化合物含量和检出次数都较低,对茯砖茶的香气组成影响较小。

2.2.6 其他 甲氧基苯类化合物具有陈腐味及

不新鲜气味,在供试样品中检出1,2,3-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、3,4-二甲氧基甲苯,平均含量分别为0.85%,0.78%,0.12%。内酯类物质检出2种,分别是二氢猕猴桃内酯和 γ -壬内酯,前者呈香豆素样及麝香样气息,在所有样品中均检出,含量为0.30%~3.34%; γ -壬内酯在18个样品中检出,呈奶油、乳脂及坚果香气,平均含量为0.27%。棕榈酸在23个茯砖茶样品中检出,是唯一的酸类化合物,平均含量为1.99%,最高达3.56%。酚类化合物检出4种,分别为百里香酚、2,4-二叔丁基苯酚、5-戊基间苯二酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,总含量较低,且已有的报道中^[3-5,11,15-19]并未见以上物质的

香气描述,因此认为其对茯砖茶香型贡献较小。2-戊基呋喃具有果香、青香、甜香和火的灼烧味,在15个样品中检出,平均含量为0.34%。唯一的含氮化合物2,3,5,6-四甲基吡嗪,在9个样品中检出,平均含量为0.32%,具有焦糖香和烘炒香。

2.3 聚类分析

通过Simca p⁺软件对茯砖茶样品进行聚类分析,结果如图4所示。由图4可知,A类样品(SF-1至SF-5)为一大类,其他样品为一类。B类、C类样品中除了HF-2,其余样品挥发性物质组成较为相似。湖南、陕西两地多数茯砖茶样品无明显的地域差别,挥发性物质组成比较接近。

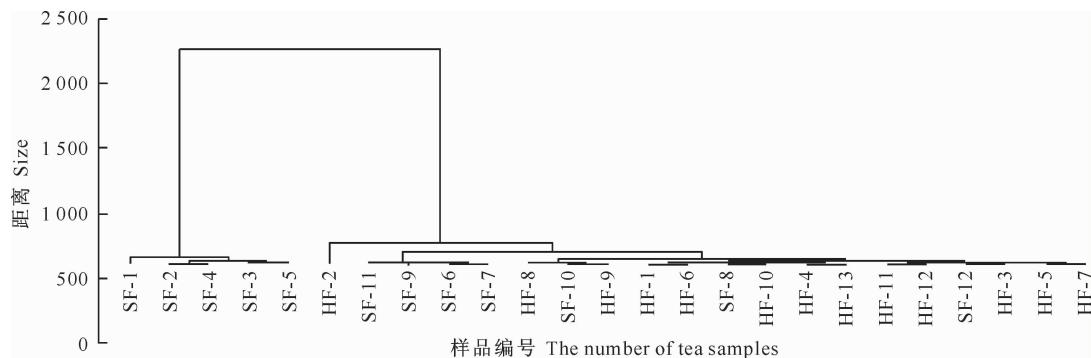


图4 湖南、陕西茯砖茶聚类分析图

Fig. 4 Cluster analysis of Hunan and Shaanxi Fuzhuan tea samples

3 结论与讨论

本试验根据HS-SPME-GC-MS及保留指数从25个茯砖茶样品中共鉴定出102种挥发性成分,根据各成分的含量、检出次数以及挥发性化合物是否具有香型,得出“菌花香”的关键成分,包括呈药草香气的水杨酸甲酯,呈木香、花果香的芳樟醇及其氧化物,呈紫罗兰香气、木香的 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮,呈玫瑰香和果香的香叶基丙酮、香叶醇,具有陈味的5,6-环氧- β -紫罗兰酮和呈木香的二氢- β -紫罗兰酮等。多种挥发性物质构成了茯砖茶独特的“菌花香”,既含药草香、木香又具花果香。试验中重要挥发性成分的鉴别为今后茯砖茶的鉴定、香气品质的研究提供了一定的方向。

湖南、陕西两地茯砖茶挥发性组分对比结果表明,陕西茯砖茶SF-1至SF-5与其他样品具有显著差别,其挥发性组分以醇类和酯类占主导地位,其中芳樟醇、樟醇氧化物I等相对含量显著高于其他样品。SF-6至SF-12、HF-1至HF-13一般以酮类居多,其次是醛类和醇类,这与颜鸿飞等^[20]试验结果相符。黄亚辉等^[21]利用同时蒸馏-萃取法研究表

明,湖南茯砖茶香气化合物主要以醇类和酯类为主,与本研究所用挥发性物质的提取方式不同,结果差异较大。SDE法由于提取温度较高,提取时间长,提取过程中容易导致挥发性成分发生变化,HS-SPME法不需要有机试剂,萃取得到的挥发性化合物更能贴近茶叶本身的香型,能较真实地反映茯砖茶的挥发性物质组成。

通过聚类分析及茯砖茶各类挥发性物质组成、主要成分相对含量得知,样品SF-1至SF-5的挥发性物质组成与其他茯砖茶相比具有显著差异,可能与其独特的加工方式或者原料不同有关,仍需进一步深入研究;其余陕西茯砖茶和湖南茯砖茶挥发性物质组成较为相似,无明显地域差别,均以酮类、醛类和醇类为主。

〔参考文献〕

- [1] 黄怀生,田杰.茯砖茶研究进展[J].福建茶叶,2008(1):9-10.
Huang H S, Tian J. Research progress of Fuzhuan tea [J]. Tea in Fujian, 2008 (1):9-10.
- [2] 王力,蔡良绥,林智,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J].茶叶科学,2010,30(2):115-123.

- Wang L,Cai L S,Lin Z,et al. Analysis of aroma compounds in white tea using headspace solid-phase micro-extraction and GC-MS [J]. Journal of Tea Science,2010,30(2):115-123.
- [3] 苗爱清,吕海鹏,孙世利,等. 乌龙茶香气的 HS-SPME-GC-MS/GC-O 研究 [J]. 茶叶科学,2010,30(S1):583-587.
- Miao A Q,Lü H P,Sun S L,et al. Aroma components of oolong tea by HS-SPME-GC-MS and GC-O [J]. Journal of Tea Science,2010,30(S1):583-587.
- [4] Zhang Y,Li X,Lo C K,et al. Characterization of the volatile substances and aroma components from traditional soy paste [J]. Molecules,2010,15(5):3421-3427.
- [5] 李瑞利. 普洱茶活性香气化合物研究 [D]. 重庆:西南大学,2012.
- Li R L. Study on active aroma compounds in Puer tea [D]. Chongqing:Southwest University,2012.
- [6] 陈耿俊. 全聚德烤鸭香味活性化合物分析及其气相色谱指纹图谱研究 [D]. 北京:北京工商大学,2009.
- Chen G J. Analysis of aroma-active compounds of Quanjude roast duck and research for its gas chromatographic fingerprint diagram [D]. Beijing:Beijing Technology and Business University,2009.
- [7] 赵方方. 油料油脂挥发物成分检测技术研究 [D]. 北京:中国农业科学院,2012.
- Zhao F F. Study on the determination of volatile compounds in oilseeds and oils based on GC×GC/TOF MS [D]. Beijing:Chinese Academy of Agricultural Sciences,2012.
- [8] 李权,王晓娟,林金国,等. 香樟木质部挥发性成分的 SPME-GC/MS 分析 [J]. 质谱学报,2014,35(6):555-562.
- Li Q,Wang X X,Lin J G,et al. Analysis of volatile components in *Cinnamomum camphora* xylem by SPME-GC/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,2014,35 (6):555-562.
- [9] 张玉玉. 中国传统面酱挥发性成分分析 [D]. 北京:北京工商大学,2010.
- Zhang Y Y. Analysis of volatile compounds in Chinese traditional fermented flour paste [D]. Beijing:Beijing Technology and Business University,2010.
- [10] 杨超,张海静,杨旭,等. GC-O 与 GC-MS 联用法鉴定香竹竹叶中关键气味活性物质 [J]. 竹子研究会刊,2009,28(4):40-44.
- Yang C,Zhang H J,Yang X,et al. The identification of aroma-active compounds of *Chimonocalamus delicatus* Hsueh et Yi by the cooperation of GC-O and GC-MS method [J]. Journal of Bamboo Research,2009,28(4):40-44.
- [11] Lü H P,Zhong Q S,Lin Z,et al. Aroma characterisation of Puer tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC-MS and GC-olfactometry [J]. Food Chemistry,2012,130:1074-1081.
- [12] Lü S D,Wu Y S,Li C W,et al. Comparative analysis of Puer and Fuzhuan teas by fully automatic headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spec-
- trometry and chemometric methods [J]. Agricultural and Food Chemistry,2014,62:1810-1818.
- [13] Qiao Y,Xie B J,Zhang Y,et al. Characterization of aroma active compounds in fruit juice peel oil of jincheng sweet orange fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O [J]. Molecules,2008,13:1333-1344.
- [14] 窦宏亮,李春美,顾海峰,等. 采用 HS-SPME/GC-MS/GC-Olfactometry/RI 对绿茶和绿茶鲜汁饮料香气的比较分析 [J]. 茶叶科学,2007,27(1):51-60.
- Dou H L,Li C M,Gu H F,et al. Comparative analysis on aromatic components of green tea and fresh green tea beverage using HS-SPME/GC-MS/GC-olfactometry/RI methods [J]. Journal of Tea Science,2007,27(1):51-60.
- [15] 郝丽宁,陈书霞,王聪颖,等. 不同基因型黄瓜果实芳香物质组成及含量差异研究 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2013,41(6):139-146.
- Hao L N,Chen S X,Wang C Y,et al. Aroma components and their contents in cucumbers from different genotypes [J]. Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition),2013,41(6):139-146.
- [16] 吕世懂,姜东华,刘川,等. 特种“紫娟”红茶与滇红茶香气成分的比较 [J]. 食品与生物技术学报,2013,32(7):734-742.
- Lü S D,Jiang D H,Liu C,et al. Comparison of aroma components between special “Zijuan” black tea and Dianhong tea [J]. Journal of Food Science and Biotechnology,2013,32(7):734-742.
- [17] 吕世懂,孟庆雄,徐咏全,等. 普洱茶香气分析方法及香气活性物质研究进展 [J]. 食品科学,2014,35(11):292-298.
- Lü S D,Meng Q X,Xu Y Q,et al. Recent progress in aroma analysis methods and aroma active compounds in Puer tea [J]. Food Science,2014,35(11):292-298.
- [18] Wang L F,Lee J Y,Chung J O,et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds [J]. Food Chemistry,2008,109(1):196-206.
- [19] 梁月荣. 现代茶业全书 [M]. 北京:中国农业出版社,2011:265-269.
- Liang Y R. Encyclopedia of tea industry [M]. Beijing:China Agriculture Press,2011:265-269.
- [20] 颜鸿飞,王美玲,白秀芝,等. 湖南茯砖茶香气成分的 SPME/GC-TOF-MS 分析 [J]. 食品科学,2014,35(22):176-180.
- Yan H F,Wang M L,Bai X Z,et al. Analysis of aromatic composition in Hunan Fuzhuan tea by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-time of flight mass spectrometry [J]. Food Science,2014,35(22):176-180.
- [21] 黄亚辉,王娟,曾贞,等. 不同年代茯砖茶香气物质测定与分析 [J]. 食品科学,2011,32(24):261-266.
- Huang Y H,Wang J,Zeng Z,et al. Analysis of aroma constituents of Fuzhuan tea produced in different years [J]. Food Science,2011,32(24):261-266.