DOI:10.12441/spyswjs.20220121001 [文章编号] 1673-1689(2024)07-0105-12

色谱柱极性对茯砖茶挥发性成分分析的影响

郑雪雪[1,2,3] 黄 甜[4] 金友兰[1] 晏玲玲[1] 刘仲华[1,2,3] 黄建安[1,3] 李 勤[1,2,3*]

(1. 湖南农业大学茶学教育部重点实验室,湖南 长沙 410128; 2. 湖南农业大学国家植物功能成分利用工程技术研究中心,湖南 长沙 410128; 3. 湖南农业大学植物功能成分利用省部共建协同创新中心, 湖南 长沙 410128; 4. 湖南省益阳茶厂有限公司,湖南 益阳 413043)

摘要:为全面了解色谱柱极性对茯砖茶挥发性成分分析的影响,比较了3种不同极性的色谱柱(极性色谱柱HP-INNOWAX、中性色谱柱DB-35MS、非极性色谱柱HP-5MS)对茯砖茶挥发性成分分离鉴定效果的差异。结果表明,3种不同极性的色谱柱共鉴定出169种挥发性成分,其中共有挥发性成分29种。HP-INNOWAX、DB-35MS、HP-5MS分别鉴定出77、66、116种,其中特有挥发性成分分别为32、12、64种。从鉴定的化合物的质量分数来看,HP-INNOWAX分离得到的化合物质量分数最高,占化合物总质量的43%,DB-35MS其次(31%),HP-5MS最低(26%)。3种不同极性的色谱柱在茯砖茶挥发性成分分析中各有优势,极性色谱柱HP-INNOWAX对醇类物质的分离效果较好,中性色谱柱DB-35MS对酮类物质的分离效果较好,非极性色谱柱HP-5MS对碳氢类、酮类和醛类物质的分离效果较好。通过不同极性的色谱柱对茯砖茶的挥发性成分分析,可以更全面地了解其香气组成,从而揭示茯砖茶独特的风味特征。

关键词:茯砖茶;色谱柱;气相色谱-质谱联用(GC-MS);挥发性成分

Effect of Chromatographic Columns Polarity on the Analysis of Volatile Compounds of Fu Brick Tea

ZHENG Xuexue[1,2,3] *HUANG Tian*[4] *JIN Youlan*[1] *YAN Lingling*[1] *LIU Zhonghua*[1,2,3] *HUANG Jian'an*[1,3] *LI Qin*[1,2,3*]

(1. Key Lab of Tea Science, Ministry of Education, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. National Research Center of Engineering Technology for Utilization Ingredients from Botanicals, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3. Co-Innovation Center of Education Ministry for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 4. Hunan Yiyang Tea Factory Co. , Ltd. , Yiyang 413043, China)

Abstract: To comprehensively understand the influence of column polarity on the analysis of volatile compounds of Fu brick tea, the separation and identification performance of three chromatographic columns with varying polarities (polar column HP-INNOWAX, medium-polarity column DB-35MS, and non-polar column HP-5MS) on the volatile compounds of Fu brick tea were compared. The results indicated that a total of 169 volatile compounds were identified by three chromatographic columns with different polarities, among which 29 volatile compounds were common. HP-INNOWAX, DB-35MS, and HP-5MS identified 77, 66, and 116 volatile compounds, respectively, with unique volatile

基金项目:国家自然科学基金项目(31871764);国家"十三五"重点研发计划项目(2018YFC1604403);国家现代农业岗位科学家项目(CAS-23);湖南省自然科学基金项目(2018JJ2181);湖南农业大学"1515人才计划"共同资助项目;湖南农业大学园艺学院园艺学科开放课题项目(2021YYXK003)。

通信作者:李勤(1983—),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事茶叶品质化学与茶资源高效利用研究。E-mail:liqinvip@126.com

收稿日期:2022-01-21 **改回日期:**2022-03-30

compounds being 32, 12, and 64 for each column type. In terms of the mass fraction of the identified compounds, HP-INNOWAX provided the highest mass fraction, accounting for 43% of the total compound mass, followed by DB-35MS with 31%, and HP-5MS with the lowest at 26%. Three chromatographic columns with different polarities exhibited specific advantages in the analysis of the volatile compounds in Fu brick tea. The polar column HP-INNOWAX performed best in separating alcohols, the medium-polarity column DB-35MS was the most effective for ketones, and the non-polar column HP-5MS was excelled in separating hydrocarbons, ketones, and aldehydes. The volatile compounds of Fu brick tea are analyzed using chromatographic columns of varying polarities, providing a more comprehensive understanding of its aroma profile and revealing its unique flavor characteristics.

Keywords: Fu brick tea; chromatographic column; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile compounds

茯砖茶是典型的后发酵茶，以其“菌花香”的品质特征深受消费者喜爱。香气是茶叶品质的重要组成部分，也是反映茶叶品质最重要的感官属性之一[1]。其中挥发性成分对茶叶香气影响显著，由于各挥发性成分的性质和含量不同，因而会形成各自的特征香气[2]。目前，在对茶叶挥发性成分的研究中，主要采用顶空固相微萃取（HS-SPME）结合气相色谱-质谱联用（GC-MS）技术进行挥发性成分的萃取和分析[3-10]。待测物进入气相色谱后通过色谱柱进行高效分离，所以色谱分离的关键在于选择合适的色谱柱。色谱柱的选择要遵循“相似相溶”的原理[11]，即固定相的性质与被分离的组分之间有某些相似的性质，例如官能团、化学键、极性等。性质相似时，两种分子间的作用力（色散力、诱导力、定向力或氢键作用力等）增强，被分离组分在固定液中的溶解度就大，因而在色谱柱内的保留时间就长。目前在茶叶挥发性成分的研究中，主要采用 HP-5MS[12-15]等非极性色谱柱，同时，也有部分研究使用 DB-35MS[16-17]等中性色谱柱和 HP-INNOWAX[18-21]等极性色谱柱。为了解不同极性的色谱柱对茶叶挥发性成分的分离效果，作者以茯砖茶为样品，采用顶空固相微萃取法对其挥发性成分进行萃取，选用极性色谱柱 HP-INNOWAX、中性色谱柱 DB-35MS 和非极性色谱柱 HP-5MS 分别进行检测，比较 3 种不同极性的色谱柱对茯砖茶挥发性成分分离效果的差异，为茯砖茶香气的研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验样品为全国各地黑茶企业提供的 92 个茯砖茶样品，经感官审评初步筛选出符合茯砖茶品质特征的 60 个样品，主要来自湖南、陕西、浙江和四川。每个样品磨碎后取 3 g（过 100 目筛）混合均匀构成 QC（quality control）样品。

癸酸乙酯、正构烷烃（C_7~C_{40}）混标：美国 Sigma-Aldrich 试剂公司；无水乙醇（色谱纯）、氯化钠（分析纯）：国药集团化学试剂有限公司。

PC-420D 型磁力加热搅拌器：北京康林科技公司；Z00QSV001 Milli-Q Reference 型超纯水系统：美国 Millipore 公司；7890B-7000D 型气相色谱-质谱联用仪：美国安捷伦公司；固相微萃取手动进样手柄、DVB/CAR/PDMS 型固相微萃取头（50/30 μm）：美国 Supelco 公司；AE240 电子天平：瑞士 Mettler 公司；样品瓶（15 mL）：上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 顶空固相微萃取条件 称取 1 g QC 样品于 15 mL 顶空萃取瓶中，加入转子。称取 0.5 g 氯化钠置于 10 mL 试管中，然后按茶水质量体积比 1 g∶5 mL 加入沸腾去离子水 5 mL，接着再加入 10 μL 癸酸乙酯作为内标（8.64 mg/L），最后倒入装有 QC 样品的顶空萃取瓶中，摇匀。将顶空萃取瓶放在磁力加热搅拌器上，将固相微萃取装置穿过隔膜插入密封瓶中，平衡 10 min 后推出萃取头，萃取头离液面约 1 cm，萃取温度 80 ℃，转速为 400 r/min，萃取 40 min 后取出萃取头，并立即插入 GC 进样口，于 250 ℃下解析 5 min。

1.2.2 色谱条件 色谱柱：HP-5MS 石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；升温条件：起始柱温 50 ℃，维持 2 min，以 3 ℃/min 升至 160 ℃，维持 1 min，以 15 ℃/min 升至 280 ℃，维持 1 min，溶剂延迟 3 min。

色谱柱：DB-35MS石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；升温条件：起始柱温50 ℃，维持2 min，以3 ℃/min升至120 ℃，维持1 min，以5 ℃/min升至140 ℃，维持1 min，以10 ℃/min升至280 ℃，溶剂延迟3 min。

色谱柱：HP-INNOWAX石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；升温条件：起始柱温50 ℃，维持2 min，以3 ℃/min升至150 ℃，不维持，以5 ℃/min升至180 ℃，维持1 min，以20 ℃/min升至280 ℃，溶剂延迟3 min。

载气均为He（纯度>99.999%），流量为1.0 mL/min，不分流模式。

1.2.3 质谱条件 电子电离源，电子能量70 eV，离子源温度230 ℃，进样口温度250 ℃，电子倍增电压880 V，采用全扫描模式（scan），质量扫描范围*m/z*为35~400。

1.2.4 定性定量分析

（1）定性分析：依据所获取的总离子流色谱图质谱信息，经NIST17标准谱库检索对比，匹配指数>80的为有效数据。通过C_7~C_{40}正构烷烃混标物的保留时间，计算未知化合物的保留指数（retention index，RI），结合文献[22]以及数据库中的保留指数对化合物进行鉴定，保留指数按式（1）计算。

$$I_R = 100 \times n + \frac{t - t_n}{t_{(n+1)} - t_n} \times 100 \quad (1)$$

式中：

I_R——待测物的保留指数；

t——待测物的保留时间，min；

t_n——具有n个碳原子数正构烷烃的保留时间，min；

t_{n+1}——具有n+1个碳原子数正构烷烃的保留时间，min。

（2）定量方法[23]：计算公式见式（2）。

$$\omega = \frac{R\rho V}{m} \quad (2)$$

式中：

ω——待测物质量分数，ng/g；

R——峰面积比值；

V——癸酸乙酯体积，μL；

ρ——内标质量浓度，mg/L；

m——茶样质量，g。

1.3 数据处理

试验均进行3次重复，数据均为平均值，采用Agilent MassHunter 7.0进行定量分析，采用SIMCA-P 14.0进行主成分分析（principal component analysis, PCA）、聚类分析（hierarchical cluster analysis, HCA）以及正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA），采用R软件对差异挥发性成分进行热图分析。

2 结果与分析

2.1 不同极性的色谱柱对茯砖茶挥发性成分的定性定量分析

3种不同极性的色谱柱共鉴定出169种挥发性成分（见表1），其中碳氢类33种、醛类32种、酮类31种、醇类30种、酯类16种、杂氧类7种、酚类6种、内酯类2种、吡咯类及其衍生物1种、其他物质11种。醛类、酮类、醇类、碳氢类和酯类物质是主要挥发性成分，占总挥发性成分的86.5%。非极性色谱柱HP-5MS共分离得到116种挥发性成分，占总组分的69%；中性色谱柱DB-35MS共分离得到66种挥发性成分，占总组分的39%；极性色谱柱HP-INNOWAX共分离得到77种挥发性成分，占总组分的46%。由图1可以看出，HP-5MS鉴定到的特有化合物有64种，HP-INNOWAX鉴定到的特有化合物有32种，DB-35MS鉴定到的特有化合物有12种。3种不同极性的色谱柱鉴定的共有化合物有29种，分别为（*E,E*）-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、水杨酸甲酯、己醛、氧化芳樟醇II、芳樟醇、甲基庚烯酮、氧化芳樟醇I、1-辛烯-3-醇、2-正戊基呋喃、苯乙酮、*β*-紫罗酮、萘、（*E*）-2-辛烯醛、苯乙醇、癸醛、*α*-紫罗酮、香叶基丙酮、邻苯二甲醚、2,2,6-三甲基环己酮、*β*-环柠檬醛、庚醛、二氢猕猴桃内酯、间苯二甲醚、1,2,3-三甲氧基苯、雪松醇、4-（2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基）-3-丁烯-2-酮、正辛醛、植酮，这些化合物也正是茯砖茶中常见的挥发性成分[15, 24-28]。（*E,E*）-2,4-庚二烯醛在3种色谱中质量分数均最高，在非极性色谱柱HP-5MS中为1 958.20 ng/g，在中性色谱柱DB-35MS中为2 758.49 ng/g，在极性色谱柱HP-INNOWAX中为1 974.17 ng/g。

表 1 不同极性的色谱柱对茯砖茶挥发性成分的定性定量分析

Table 1 Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds of Fu brick tea by the chromatographic columns with different polarities

物质类型	序号	化合物	CAS号	化学式	质量分数/(ng/g)		
					HP-5MS	DB-35MS	HP-INNOWAX
碳氢类	1	乙基苯	100-41-4	C_8H_{10}	—	—	396.12±63.76
	2	苯乙烯	100-42-5	C_8H_8	75.04±26.27	—	49.45±9.51
	3	间二甲苯	108-38-3	C_8H_{10}	21.17±5.86	—	—
	4	甲苯	108-88-3	C_7H_8	—	—	315.83±36.21
	5	十二烷	112-40-3	$C_{13}H_{28}$	—	—	667.22±80.61
	6	月桂烯	123-35-3	$C_{10}H_{16}$	—	147.00±10.74	—
	7	对甲氧基苯丙烯	140-67-0	$C_{20}H_{24}O_4$	—	22.19±17.57	—
	8	1-乙基环己烯	1453-24-3	C_8H_{14}	199.11±41.97	—	—
	9	2,6,10,14-四甲基十五烷	1921-70-6	$C_{19}H_{40}$	12.50±2.61	—	—
	10	1-十一炔	2243-98-3	C_9H_{18}	—	95.32±14.79	—
	11	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	30364-38-6	$C_{13}H_{16}$	20.70±4.91	—	—
	12	2,2’,5,5’-四甲基联苯基	3075-84-1	$C_{16}H_{18}$	0.83±0.06	9.02±0.40	—
	13	2-荜烯	464-17-5	$C_{10}H_{16}$	31.11±5.79	26.85±1.28	—
	14	*α*-柏木烯	469-61-4	$C_{15}H_{24}$	30.32±7.72	34.34±5.03	—
	15	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	475-03-6	$C_{13}H_{18}$	7.10±1.60	—	—
	16	1,2,3,4-四氢-4-异丙基-1,6-二甲基萘	483-77-2	$C_{15}H_{22}$	10.97±2.62	—	—
	17	3,4-二甲氧基甲苯	494-99-5	$C_9H_{12}O_2$	17.15±2.92	—	—
	18	邻异丙基甲苯	527-84-4	$C_{10}H_{14}$	—	—	38.31±14.36
	19	十六烷	544-76-3	$C_{16}H_{34}$	—	16.37±1.99	—
	20	*β*-柏木烯	546-28-1	$C_{15}H_{24}$	12.79±3.17	—	—
	21	1,6-二甲基萘	575-43-9	$C_{10}H_6(CH_3)_2$	5.19±0.65	—	—
	22	十八烷	593-45-3	$C_{18}H_{38}$	5.70±1.83	13.61±1.31	—
	23	3,4-二乙基联苯	61141-66-0	$C_{16}H_{18}$	4.85±0.83	—	—
	24	十七烷	629-78-7	$C_{17}H_{36}$	9.38±2.90	59.73±10.38	—
	25	1,2,3-三甲氧基苯	634-36-6	$C_9H_{12}O_3$	43.24±7.01	57.17±0.86	69.99±11.59
	26	植烷	638-36-8	$C_{20}H_{42}$	7.24±0.85	—	—
	27	2,6-二叔丁基苯醌	719-22-2	$C_{14}H_{20}O_2$	6.69±1.52	—	—
	28	2-乙烯基萘	827-54-3	$C_{12}H_{10}$	6.85±1.02	—	—
	29	苊	83-32-9	$C_{12}H_{10}$	2.45±0.35	—	—
	30	芴	86-73-7	$C_{13}H_{10}$	2.82±0.32	—	—
	31	1-甲基萘	90-12-0	$C_{11}H_{10}$	19.07±2.92	20.38±0.57	—
	32	萘	91-20-3	$C_{10}H_8$	312.85±60.89	310.38±17.34	360.71±61.72
	33	2-甲基萘	91-57-6	$C_{11}H_{10}$	30.37±4.62	—	14.28±2.63
醛类	34	苯甲醛	100-52-7	C_7H_6O	1 229.14±203.19	1 116.05±56.09	1 326.13±209.40
	35	庚醛	111-71-7	$C_7H_{14}O$	391.71±90.38	396.71±34.03	104.75±13.65
	36	癸醛	112-31-2	$C_{10}H_{20}O$	45.64±9.67	58.19±2.91	247.87±32.08
	37	正辛醛	124-13-0	$C_8H_{16}O$	39.16±9.05	195.88±24.79	20.83±2.97
	38	藏红花醛	116-26-7	$C_{10}H_{14}O$	124.63±23.87	—	152.49±27.00
	39	苯乙醛	122-78-1	C_8H_8O	130.63±30.81	138.81±12.59	—
	40	月桂醛	112-54-9	$C_{12}H_{24}O$	—	—	400.02±48.24
	41	壬醛	124-19-6	$C_9H_{18}O$	103.74±64.70	—	157.43±50.01
	42	(*E,E*)-2,4-己二烯醛	142-83-6	C_6H_8O	—	—	161.55±24.21
	43	(*E*)-2-戊烯醛	1576-87-0	C_5H_8O	—	416.59±45.67	639.06±96.54

续表

物质类型	序号	化合物	CAS号	化学式	质量分数/(ng/g)		
					HP-5MS	DB-35MS	HP-INNOWAX
醛类	44	(*E*)-2-庚烯醛	18829-55-5	$C_7H_{12}O$	287.99±76.31	223.15±26.89	—
	45	(*E*)-壬烯醛	18829-56-6	$C_9H_{16}O$	—	—	111.46±16.72
	46	2-十一烯醛	2463-77-6	$C_{11}H_{20}O$	5.25±1.75	—	—
	47	(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	$C_{10}H_{16}O$	20.46±6.31	—	—
	48	(*E*)-2-辛烯醛	2548-87-0	$C_8H_{14}O$	307.84±69.28	308.85±21.93	344.17±58.89
	49	(*E*,*E*)-2,4-辛二烯醛	30361-28-5	$C_8H_{12}O$	—	162.82±8.20	178.17±33.22
	50	2-乙基己烯醛	34379-54-9	$C_8H_{14}O$	—	96.97±15.56	—
	51	5-乙基环戊-1-烯甲醛	36431-60-4	$C_8H_{12}O$	—	—	171.89±23.64
	52	(*E*)-2-癸烯醛	3913-81-3	$C_{10}H_{18}O$	27.81±10.21	27.79±2.89	—
	53	(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	$C_7H_{10}O$	1 958.20±396.65	2 758.49±200.73	1 974.17±349.05
	54	*β*-环柠檬醛	432-25-7	$C_{10}H_{16}O$	64.98±12.04	104.18±5.04	124.77±21.48
	55	1-环己烯-1-乙醛	472-67-2	$C_{11}H_{18}O$	11.46±1.84	—	—
	56	2-己烯醛	505-57-7	$C_6H_{10}O$	—	395.61±28.66	352.77±76.88
	57	柠檬醛	5392-40-5	$C_{10}H_{16}O$	13.10±2.34	—	—
	58	(*E*,*Z*)-2,6-壬二烯醛	557-48-2	$C_9H_{14}O$	28.44±5.32	—	—
	59	(*E*,*E*)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	$C_9H_{14}O$	67.80±12.75	—	—
	60	3-甲氧基苯甲醛	591-31-1	$C_8H_8O_2$	—	—	18.54±2.31
	61	间苯二甲醛	626-19-7	$C_8H_6O_2$	—	—	23.09±3.92
	62	己醛	66-25-1	$C_6H_{12}O$	1 580.65±256.10	1 648.31±147.58	1 136.57±139.12
	63	(*E*)-2-己烯醛	6728-26-3	$C_6H_{10}O$	507.03±74.08	—	—
	64	(*Z*)-4-庚烯醛	6728-31-0	$C_7H_{12}O$	—	280.39±23.84	124.51±18.38
	65	水杨醛	90-02-8	$C_7H_6O_2$	—	—	127.52±24.19
酮类	66	2-庚酮	110-43-0	$C_7H_{14}O$	—	195.00±17.15	—
	67	甲基庚烯酮	110-93-0	$C_8H_{14}O$	415.85±83.02	468.35±28.38	524.99±83.49
	68	2-辛酮	111-13-7	$C_8H_{16}O$	—	—	27.11±0.78
	69	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	1125-21-9	$C_9H_{12}O_2$	—	—	79.91±11.13
	70	二苯甲酮	119-61-9	$C_{13}H_{10}O$	4.18±0.48	—	—
	71	4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	1203-08-3	$C_{13}H_{18}O$	6.55±1.91	29.18±0.76	25.53±4.66
	72	*α*-紫罗酮	127-41-3	$C_{13}H_{20}O$	139.90±23.70	142.81±4.08	184.58±34.62
	73	3-壬烯-2-酮	14309-57-0	$C_9H_{16}O$	—	42.55±2.13	—
	74	2,2,3-三甲基环丁酮	1449-49-6	$C_7H_{12}O$	—	758.10±69.46	—
	75	6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	1604-28-0	$C_8H_{12}O$	—	—	312.55±52.55
	76	1-戊烯-3-酮	1629-58-9	C_5H_8O	—	—	349.83±53.22
	77	3-辛烯-2-酮	1669-44-9	$C_8H_{14}O$	72.87±14.22	—	144.73±14.45
	78	二氢-*β*-紫罗兰酮	17283-81-7	$C_{13}H_{22}O$	4.00±0.64	—	—
	79	(*E*)-3-壬烯-2-酮	18402-83-0	$C_9H_{16}O$	4.72±0.72	—	—
	80	4-亚甲基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	20548-00-9	$C_{10}H_{14}O$	18.96±3.26	—	—
	81	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	23267-57-4	$C_{13}H_{20}O_2$	—	88.58±1.07	106.80±20.02
	82	2,2,6-三甲基环己酮	2408-37-9	$C_9H_{16}O$	133.31±23.77	191.71±13.90	144.39±45.79
	83	3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	$C_8H_{12}O$	—	924.83±49.67	3 090.34±528.39
	84	二氢-*α*-紫罗兰酮	31499-72-6	$C_{13}H_{22}O$	139.89±23.70	—	—
	85	6-乙烯基二氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3(4H)-酮	33933-72-1	$C_{10}H_{16}O_2$	—	78.62±4.49	—

续表

物质类型	序号	化合物	CAS号	化学式	质量分数/(ng/g)		
					HP-5MS	DB-35MS	HP-INNOWAX
酮类	86	香叶基丙酮	3796-70-1	$C_{13}H_{22}O$	126.47±26.08	104.90±8.69	182.96±41.73
	87	(*E*,*E*)-3,5-辛二烯-2-酮	38284-27-4	$C_8H_{12}O$	1 025.45±176.36	—	355.75±61.65
	88	植酮	502-69-2	$C_{18}H_{36}O$	8.64±1.24	9.73±1.37	13.25±3.41
	89	3,5-二羟基苯乙酮	51863-60-6	$C_8H_8O_3$	15.32±2.83	30.83±1.60	—
	90	异佛尔酮	78-59-1	$C_9H_{14}O$	—	95.72±3.82	303.40±50.21
	91	*β*-紫罗酮	79-77-6	$C_{13}H_{20}O$	199.38±36.43	29.25±1.26	363.57±71.80
	92	紫罗兰酮	8013-90-9	$C_{13}H_{20}O$	17.16±3.03	—	—
	93	4-叔丁基苯丙酮	81561-77-5	$C_{13}H_{18}O$	10.28±1.94	—	—
	94	胡薄荷酮	89-82-7	$C_{10}H_{16}O$	7.16±1.28	—	—
	95	苯乙酮	98-86-2	C_8H_8O	351.32±52.70	308.91±14.61	387.34±56.95
	96	3-甲酰基-5,5-二甲基-2-环己烯-1-酮	56621-35-3	$C_9H_{12}O_2$	71.11±10.86	—	—
醇类	97	苯甲醇	100-51-6	C_7H_8O	71.32±46.24	101.73±18.29	—
	98	2-乙基己醇	104-76-7	$C_8H_{18}O$	224.72±32.86	264.25±10.58	—
	99	香叶醇	106-24-1	$C_{10}H_{18}O$	29.84±1.79	94.10±2.21	—
	100	环己醇	108-93-0	$C_6H_{12}O$	—	—	151.38±25.95
	101	正己醇	111-27-3	$C_6H_{14}O$	—	215.15±7.99	434.75±68.97
	102	庚醇	111-70-6	$C_7H_{16}O$	51.94±7.39	—	—
	103	1-辛醇	111-87-5	$C_8H_{18}O$	—	—	181.90±29.74
	104	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	$C_8H_{16}O$	356.97±60.26	354.78±35.03	394.12±61.94
	105	氧化芳樟醇II	34995-77-2	$C_{10}H_{18}O_2$	417.76±66.30	470.57±26.29	571.93±72.07
	106	2,5-二甲基环己醇	3809-32-3	$C_8H_{16}O$	—	—	176.82±27.10
	107	顺-1-对薄荷醇	3901-95-9	$C_{10}H_{20}O$	10.42±2.49	—	—
	108	芳樟醇氧化物(反式吡喃)	39028-58-5	$C_{10}H_{18}O_2$	36.30±5.74	—	—
	109	反式-橙花叔醇	40716-66-3	$C_{15}H_{26}O$	0.75±0.05	—	—
	110	A-毕橙茄醇	481-34-5	$C_{15}H_{26}O$	0.43±0.12	—	—
	111	2,6-二甲基环己醇	5337-72-4	$C_8H_{16}O$	110.75±20.55	—	167.48±23.76
	112	4-萜烯醇	562-74-3	$C_{10}H_{18}O$	13.67±3.62	—	—
	113	喇叭茶醇	577-27-5	$C_{15}H_{26}O$	11.29±2.42	—	—
	114	卡丁醇	5937-11-1	$C_{15}H_{26}O$	0.71±0.16	—	—
	115	氧化芳樟醇I	5989-33-3	$C_{10}H_{18}O_2$	296.97±47.61	340.31±19.64	403.41±55.04
	116	苯乙醇	60-12-8	$C_8H_{10}O$	257.34±27.51	254.09±9.39	317.06±49.01
	117	1-戊烯-3-醇	616-25-1	$C_5H_{10}O$	—	—	639.50±81.05
	118	1-戊醇	71-41-0	$C_5H_{12}O$	—	—	322.23±44.93
	119	橙花叔醇	7212-44-4	$C_{15}H_{26}O$	2.82±0.73	—	—
	120	雪松醇	77-53-2	$C_{15}H_{26}O$	32.20±2.64	34.58±1.20	45.79±8.42
	121	芳樟醇	78-70-6	$C_{10}H_{18}O$	434.10±68.40	425.25±15.55	535.55±86.59
	122	(*E*)-4-己烯-1-醇	928-92-7	$C_6H_{12}O$	—	—	506.79±43.96
	123	(*E*)-3-己烯-1-醇	928-97-2	$C_6H_{12}O$	—	432.12±27.93	—
	124	环戊醇	96-41-3	$C_5H_{10}O$	—	—	172.00±22.73
	125	*α*-松油醇	98-55-5	$C_{10}H_{18}O$	53.24±8.74	75.87±2.22	—
	126	甲基苯甲醇	98-85-1	$C_8H_{10}O$	—	—	29.23±5.88
酯类	127	癸二酸二(2-己基)酯	1000355-65-8	$C_{22}H_{42}O_4$	1.41±0.45	—	—
	128	肉豆蔻酸异丙酯	110-27-0	$C_{17}H_{34}O_2$	0.12±0.01	—	—
	129	甲酸庚酯	112-23-2	$C_8H_{16}O_2$	—	—	190.94±24.48

续表

物质类型	序号	化合物	CAS号	化学式	质量分数/(ng/g)		
					HP-5MS	DB-35MS	HP-INNOWAX
酯类	130	棕榈酸甲酯	112-39-0	$C_{17}H_{34}O_2$	1.68±0.13	—	—
	131	3,3,5-三甲基环己醇水杨酸酯	118-56-9	$C_{16}H_{22}O_3$	—	12.99±1.10	—
	132	香叶酸甲酯	1189-09-9	$C_{11}H_{18}O_2$	—	—	27.48±4.89
	133	水杨酸甲酯	119-36-8	$C_8H_8O_3$	1 077.73±132.62	959.37±21.85	1 197.56±209.24
	134	壬酸乙酯	123-29-5	$C_{11}H_{22}O_2$	—	—	53.08±7.65
	135	正己酸乙酯	123-66-0	$C_8H_{16}O_2$	—	205.69±31.26	102.17±12.93
	136	2,6-辛二酸,3,7-二甲基-甲酯	2349-14-6	$C_{11}H_{18}O_2$	—	10.66±0.44	—
	137	对甲氧基肉桂酸辛酯	5466-77-3	$C_{18}H_{26}O_3$	0.11±0.03	—	—
	138	棕榈酸乙酯	628-97-7	$C_{18}H_{36}O_2$	1.42±0.15	—	—
	139	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	6846-50-0	$C_{16}H_{30}O_4$	64.61±17.20	—	—
	140	酞酸二乙酯	84-66-2	$C_{12}H_{14}O_4$	19.42±3.42	23.21±2.05	—
	141	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$	43.58±1.76	—	—
	142	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$	11.31±0.78	38.56±14.42	—
杂氧类	143	茴香脑	104-46-1	$C_{10}H_{12}O$	7.20±0.90	—	—
	144	对甲苯甲醚	104-93-8	$C_8H_{10}O$	24.51±8.82	—	—
	145	间苯二甲醚	151-10-0	$C_8H_{10}O_2$	47.82±29.96	143.01±6.13	84.82±14.29
	146	2-乙基呋喃	3208-16-0	C_6H_8O	—	—	479.67±63.67
	147	5-甲氧基-6,7-二甲基苯并呋喃	35355-35-2	$C_{11}H_{12}O_2$	14.56±2.39	—	—
	148	2-正戊基呋喃	3777-69-3	$C_9H_{14}O$	51.04±25.60	360.30±62.65	391.43±53.24
	149	邻苯二甲醚	91-16-7	$C_8H_{10}O_2$	115.18±11.70	55.23±2.26	178.35±27.57
酚类	150	苯酚	108-95-2	C_6H_6O	—	—	70.84±10.12
	151	4-乙基苯酚	123-07-9	$C_8H_{10}O$	—	—	25.77±4.82
	152	4-氨基-3-甲基苯酚	2835-99-6	C_7H_9NO	148.57±19.77	—	—
	153	3,5-二羟基戊苯	500-66-3	$C_{11}H_{16}O_2$	31.29±6.53	—	—
	154	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	$C_{14}H_{22}O$	10.36±1.02	—	—
	155	4-仲丁基苯酚	99-71-8	$C_{10}H_{14}O$	13.53±2.73	—	—
内酯类	156	丙位壬内酯	104-61-0	$C_9H_{16}O_2$	29.81±4.69	—	—
	157	二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	$C_{11}H_{16}O_2$	71.66±8.18	70.75±6.79	86.23±18.50
吡咯类及其衍生物	158	2,3,5,6-四甲基吡嗪	1124-11-4	$C_8H_{12}N_2$	88.87±14.31	—	—
其他物质	159	壬酸	112-05-0	$C_9H_{18}O_2$	—	—	14.40±6.83
	160	油酸	112-80-1	$C_{18}H_{34}O_2$	0.27±0.06	—	—
	161	辛酸	124-07-2	$C_8H_{16}O_2$	—	—	34.65±16.57
	162	正己酸	142-62-1	$C_6H_{12}O_2$	—	—	564.54±186.33
	163	*N*-乙基琥珀酰亚胺	2314-78-5	$C_6H_9NO_2$	22.20±1.97	—	—
	164	2-苯基-2-乙基丁酸	465-28-1	$C_{15}H_{26}O$	0.25±0.01	—	—
	165	氢胺	52340-78-0	$C_{14}H_{14}O_2$	13.36±3.50	—	—
	166	棕榈酸	57-10-3	$C_{16}H_{32}O_2$	7.92±2.11	—	—
	167	咖啡因	58-08-2	$C_8H_{10}N_4O_2$	5.06±1.30	—	—
	168	2-乙基己基反-4-甲氧基肉桂酸	83834-59-7	$C_{18}H_{26}O_3$	0.20±0.02	—	—
	169	菲	85-01-8	$C_{14}H_{10}$	2.84±0.16	—	—

注：—表示此色谱柱未检测到该物质。

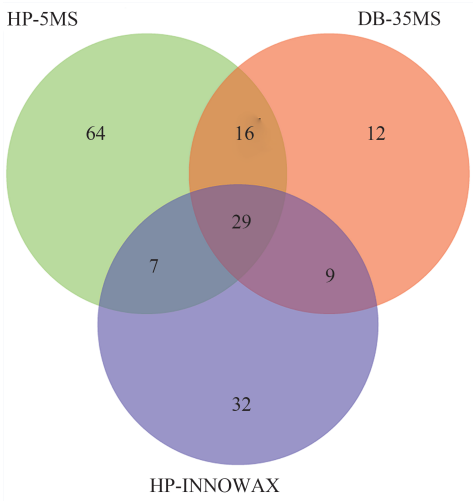
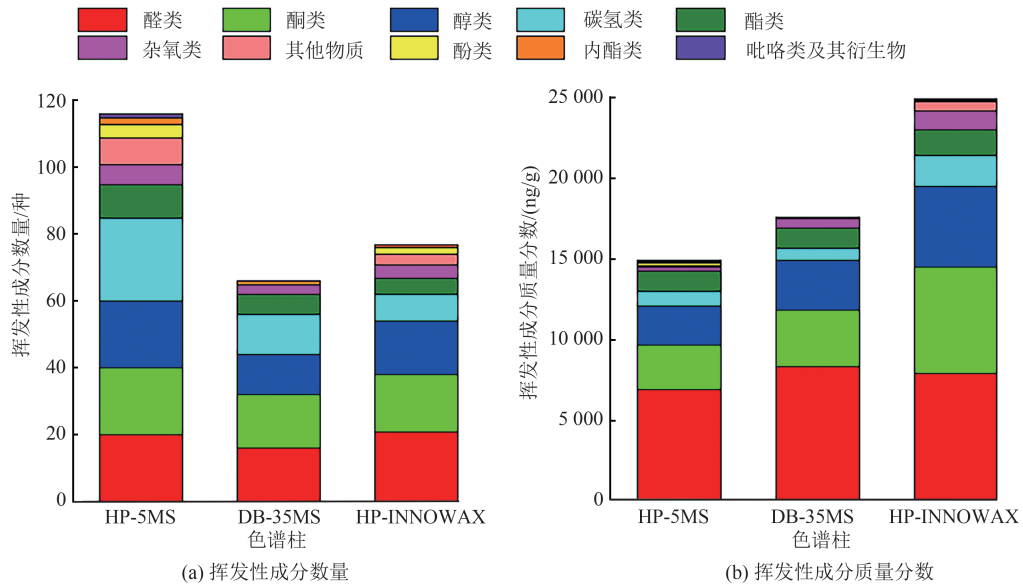


图 1　不同极性的色谱柱鉴定出的茯砖茶共有和特有挥发性成分数量

Fig. 1　The number of common and unique volatile compounds of Fu brick tea identified by the chromatographic columns with different polarities

2.2　不同极性的色谱柱对茯砖茶挥发性成分种类的差异分析

由图 2 可以看出，HP-INNOWAX、DB-35MS 和 HP-5MS 分离鉴定的化合物主要为醛类、酮类、醇类和碳氢类物质。从鉴定到的化合物数量来看，非极性色谱柱 HP-5MS 明显多于中性色谱柱 DB-35MS 和极性色谱柱 HP-INNOWAX。非极性色谱柱 HP-5MS 分离得到 116 种挥发性成分，包括碳氢类 25 种、醛类 20 种、酮类 20 种、醇类 20 种、酯类 10 种、杂氧类 6 种、酚类 4 种、内酯类 2 种、吡咯类及其衍生物 1 种和其他物质 8 种；中性色谱柱 DB-35MS 分离得到 66 种挥发性成分，包括碳氢类 12 种、醛类 16 种、酮类 16 种、醇类 12 种、酯类 6 种、杂氧类 3 种和内酯类 1 种；极性色谱柱 HP-INNOWAX 分离得到 77 种挥发性成分，包括醛类 21 种、酮类 17 种、醇类 16 种、碳氢类 8 种、酯类 5 种、杂氧类 4 种、酚类 2 种、内酯类 1 种和其他物质 3 种。从 3 种色谱柱检测到的化合物质量分数来看，极性色谱柱 HP-INNOWAX 共分离得到的化合物质量分数为 24 958.6 ng/g（43%），其中醛类 31.64%、酮类 26.43%、醇类 20.23%、酯类 6.30%、碳氢类 7.66%、杂氧类 4.54%、其他物质 2.46%、酚类 0.39%、内酯类 0.35%；中性色谱柱 DB-35MS 共分离得到的化合物质量分数为 17 582.8 ng/g（31%），其中醛类 47.37%、酮类 19.90%、醇类 17.42%、酯类 7.11%、碳氢类 4.62%、杂氧类 3.18%、内酯类 0.40%；非极性色谱柱 HP-5MS 共分离得到的化合物质量分数为 14 955.1 ng/g（26%），其中醛类 46.44%、酮类 18.54%、醇类 16.14%、酯类 8.17%、碳氢类 5.99%、杂氧类 1.74%、其他物质 0.35%、酚类 1.36%、内酯类 0.68%、吡咯类及其衍生物 0.59%。可以看出 HP-INNOWAX 检测到的挥发性成分质量分数远高于 HP-5MS 和 DB-35MS，尤其是酮类和醇类物质。



(a) 挥发性成分数量　　(b) 挥发性成分质量分数

图 2　不同极性的色谱柱鉴定出的挥发性成分种类的数量和质量分数

Fig. 2　The number and mass fraction of volatile compounds by the chromatographic columns with different polarities

2.3　不同极性的色谱柱对茯砖茶挥发性成分质量分数的差异分析

为了阐明不同极性的色谱柱提取茯砖茶挥发性成分质量分数的差异，对所有挥发性成分进行多元统计分析。PCA和HCA分析结果如图3所示，HP-5MS、DB-35MS和HP-INNOWAX可明显分为3组，表明3个不同极性的色谱柱中分离鉴定的茯砖茶挥发性成分在组成和质量分数上存在一定差异。基于PCA和HCA结果，构建了OPLS-DA模型，置换检验R^2=0.225、Q^2=−0.885，说明判别模型有较好的解释能力，且不存在过拟合现象。共筛选出47个差异挥发性成分（VIP>1），包括醛类15个、醇类11个、酮类9个、碳氢类5个、酯类3个、杂氧类2个、酚类1个、其他物质1个。

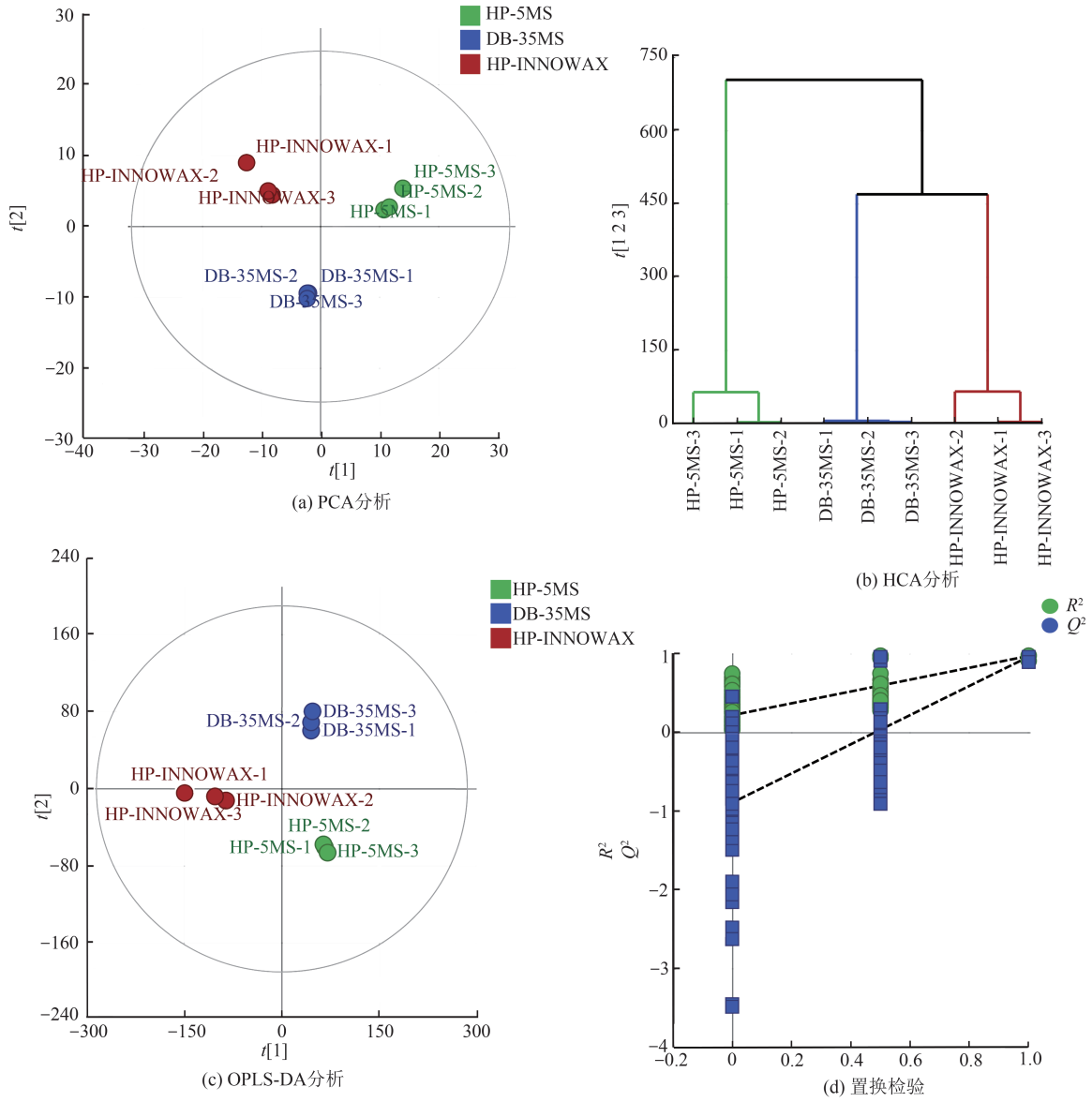


图3　多元统计分析结果

Fig. 3　The results of multivariate statistical analysis

利用47个差异挥发性成分绘制热图，如图4所示，每种色谱柱分离茯砖茶挥发性成分时都有各自的优势。结合表1可以看出，极性色谱柱HP-INNOWAX分离极性较强的醇类物质时得到的物质质量分数高于另外两种色谱柱，如1-戊烯-3-醇、1-戊醇、环戊醇、(*E*)-4-己烯-1-醇、环己醇、1-辛醇、2,5-二甲基环己醇和甲基苯甲醇等醇类物质只通过HP-INNOWAX分离得到。此外，酯类物质如水杨

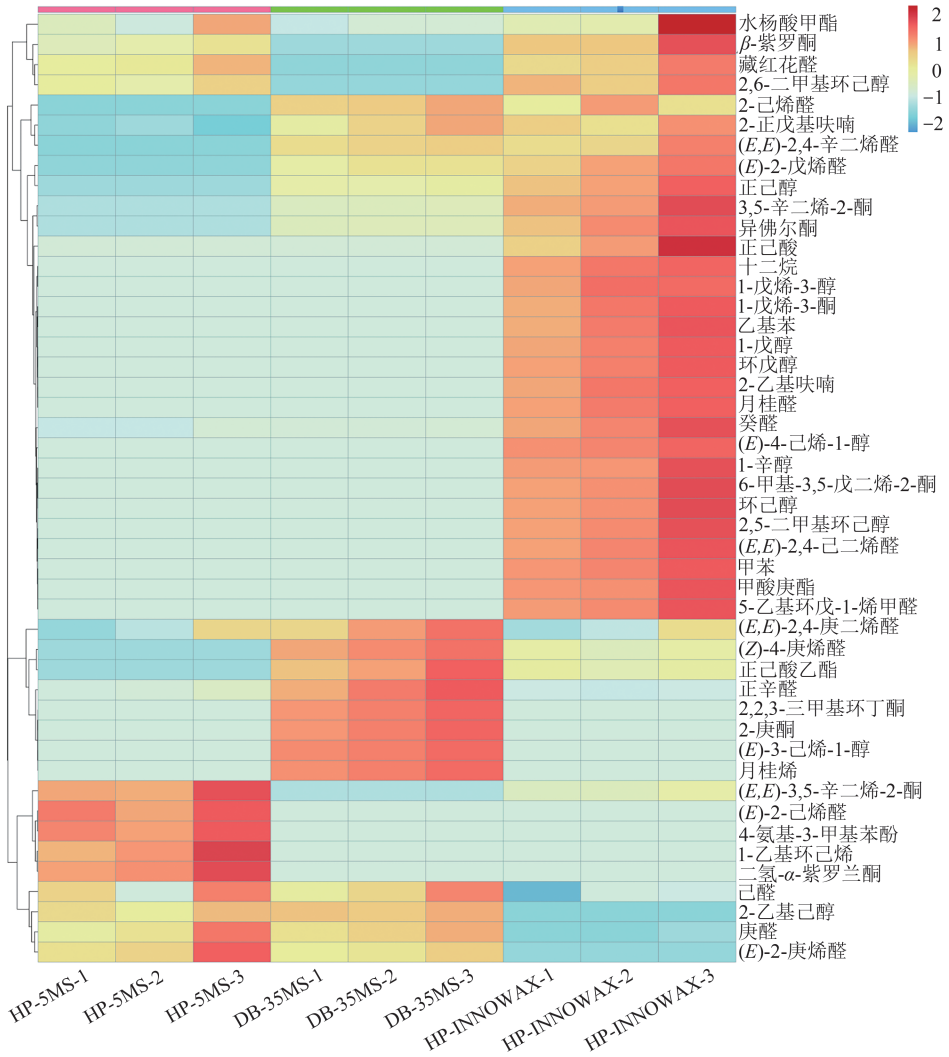


图 4　不同极性的色谱柱对茯砖茶差异挥发性成分热图分析

Fig. 4　Heatmap analysis of different volatile compounds of Fu brick tea by the chromatographic columns with different polarities

酸甲酯、甲酸庚酯通过 HP-INNOWAX 分离后得到的质量分数也明显高于其他两种色谱柱。中性色谱柱 DB-35MS 在分离部分酮类物质时表现出优势，如 2,2,3-三甲基环丁酮、2-庚酮等，其质量分数高于经 HP-INNOWAX 和 HP-5MS 分离后得到的质量分数。非极性色谱柱 HP-5MS 在分离碳氢类、醛类、酮类物质表现出优势，如 1-乙基环己烯、己醛、庚醛、(*E*)-2-己烯醛、(*E*)-2-庚烯醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、(*E,E*)-3,5-辛二烯-2-酮、二氢-*α*-紫罗兰酮、二氢-*β*-紫罗兰酮等物质的质量分数明显高于另外两种色谱柱分离得到的质量分数，同时这些物质也是茯砖茶中常被报道的挥发性成分[15, 26, 28-29]。除这些挥发性成分外，3 种不同极性的色谱柱共同检测到的茯砖茶中其他香气成分通过 HP-INNOWAX 检测到的质量分数高于 DB-35MS 和 HP-5MS。因此，在对茯砖茶中其他香气成分进行分析时，应根据所研究目标的不同选择不同极性的色谱柱。

3　结 论

采用 HS-SPME 结合 GC-MS 技术对茯砖茶的挥发性成分进行分析，研究 3 种不同极性的色谱柱在茯砖茶挥发性成分分离鉴定效果方面的差异。结果表明，3 种色谱柱对茯砖茶挥发性成分的分离效果均表现良好。非极性色谱柱 HP-5MS 检测出茯砖茶主要挥发性成分的数量更多，极性色谱柱 HP-INNOWAX 检测出茯砖茶挥发性成分的质量分数更高。茯砖茶香气属性需要考虑挥发性成分种类和含量的双重影响[30]，应根据研究目的不同，选择不同的色谱柱。若需对茯砖茶中极性较强的物

质如醇类物质进行分析时，应选择极性色谱柱HP-INNOWAX；对茯砖茶中酮类物质分析时，应选择中性色谱柱DB-35MS；对茯砖茶中碳氢类、醛类、酮类物质进行分析时，应选择非极性色谱柱HP-5MS。综上，3种色谱柱在茶叶挥发性成分的分析中均存在着一定的优势和不足。此外，不同的提取方法配合不同的色谱柱也会对分离出的化合物有影响，需进一步研究。总之，应根据所研究目标化合物的不同性质，选择合适的色谱柱，做到优势互补，进一步推进茶叶香气的研究。

参考文献

[1] ZHU Y，LYU 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.

[2] 吕世懂，吴远双，姜玉芳，等. 不同产区乌龙茶香气特征及差异分析[J]. 食品科学，2014，35(2)：146-153.
LYU S D，WU Y S，JIANG Y F，et al. Comparative analysis of aroma characteristics of Oolong tea from different geographical regions[J]. Food Science，2014，35(2)：146-153. (in Chinese)

[3] HE C J，GUO X M，YANG Y M，et al. Characterization of the aromatic profile in “Zijuan” and “Pu-erh” green teas by headspace solid-phase microextraction coupled with GC-O and GC-MS[J]. Analytical Methods，2016，8(23)：4727-4735.

[4] HE F，QIAN Y L，QIAN M C. Flavor and chiral stability of lemon-flavored hard tea during storage[J]. Food Chemistry，2018，239：622-630.

[5] MA C Y，LI J X，CHEN W，et al. Study of the aroma formation and transformation during the manufacturing process of Oolong tea by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics[J]. Food Research International，2018，108：413-422.

[6] YANG Y Q，YIN H X，YUAN H B，et al. Characterization of the volatile components in green tea by IRAE-HS-SPME-GC-MS combined with multivariate analysis[J]. PLoS ONE，2018，13(3)：e0193393.

[7] BABA R，AMANO Y，WADA Y，et al. Characterization of the potent odorants contributing to the characteristic aroma of matcha by gas chromatography-olfactometry techniques[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2017，65(14)：2984-2989.

[8] 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.

[9] SASAKI T，KOSHI E，TAKE H，et al. Characterisation of odorants in roasted stem tea using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry analysis[J]. Food Chemistry，2017，220：177-183.

[10] DONG F，ZENG L T，YU Z M，et al. Differential accumulation of aroma compounds in normal green and albino-induced yellow tea (*Camellia sinensis*) leaves[J]. Molecules，2018，23(10)：2677.

[11] 乔阳，杜丽平，肖冬光. 不同极性色谱柱在滇红香气成分分析中的对比研究[J]. 茶叶科学，2016，36(1)：38-44.
QIAO Y，DU L P，XIAO D G. A comparative study of different polarity chromatographic column in analysis of aroma components in black tea[J]. Journal of Tea Science，2016，36(1)：38-44. (in Chinese)

[12] WU Y S，LYU S D，LIAN M，et al. Study of characteristic aroma components of baked Wujiatai green tea by HS-SPME-GC-MS combined with principal component analysis[J]. CyTA-Journal of Food，2016，14(3)：423-432.

[13] WU Y S，LYU S D，WANG C，et al. Comparative analysis of volatiles difference of Yunnan sun-dried Pu-erh green tea from different tea mountains：Jingmai and Wuliang mountain by chemical fingerprint similarity combined with principal component analysis and cluster analysis[J]. Chemistry Central Journal，2016，10：11.

[14] WANG C，ZHANG C X，KONG Y W，et al. A comparative study of volatile components in Dianhong teas from fresh leaves of four tea cultivars by using chromatography-mass spectrometry，multivariate data analysis，and descriptive sensory analysis[J]. Food Research International，2017，100(1)：267-275.

[15] 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.

[16] ZHAO C X，LIANG Y Z，FANG H Z，et al. Temperature-programmed retention indices for gas chromatography-mass spectroscopy analysis of plant essential oils[J]. Journal of Chromatography A，2005，1096(1/2)：76-85.

[17] 杨虹，赵晨曦，方洪壮，等. 紫丁香挥发油的化学成分研究[J]. 中草药，2007，38(11)：1613-1619.
YANG H，ZHAO C X，FANG H Z，et al. Chemical components in essential oils from *Syringa oblata*[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs，2007，38(11)：1613-1619. (in Chinese)

[18] 葛晓杰，苏祝成，狄德荣，等．基于顶空固相微萃取/气质联用的红茶特征香型呈香活性成分研究[J]．食品工业科技，2016，37(23)：304-310．
GE X J，SU Z C，DI D R，et al．Comparison of odor-active components of two different odor type ‘Black Tea’ based on HS-SPME/GC-O-MS[J]．Science and Technology of Food Industry，2016，37(23)：304-310．(in Chinese)

[19] 李燕敏，杨克玉，孙洁雯，等．SPME-GC-MS分析不同产地干黄芪中挥发性风味成分[J]．中国酿造，2016，35(5)：175-181．
LI Y M，YANG K Y，SUN J W，et al．Volatile compounds analysis of dried *Astragali radix* from different areas by SPME-GC-MS[J]．China Brewing，2016，35(5)：175-181．(in Chinese)

[20] 唐夏妮，夏益民，雷永宏，等．利用茉莉花茶香气指数鉴定其窨制品质及构建决策树模型[J]．茶叶科学，2016，36(6)：646-654．
TANG X N，XIA Y M，LEI Y H，et al．The construction of jasmine tea flavor index and decision tree model in identificating scenting quality[J]．Journal of Tea Science，2016，36(6)：646-654．(in Chinese)

[21] 赵宁，魏新元，樊明涛，等．SPME-GC-MS结合电子鼻技术分析不同品种猕猴桃酒香气物质[J]．食品科学，2019，40(22)：249-255．
ZHAO N，WEI X Y，FAN M T，et al．Analysis of volatile components of kiwifruit wines made from different cultivars using solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with electronic nose[J]．Food Science，2019，40(22)：249-255．(in Chinese)

[22] XIAO Z B，WU Q Y，NIU Y W，et al．Characterization of the key aroma compounds in five varieties of mandarins by gas chromatography-olfactometry，odor activity values，aroma recombination，and omission analysis[J]．Journal of Agricultural and Food Chemistry，2017，65(38)：8392-8401．

[23] 张铭铭，尹洪旭，邓余良，等．基于HS-SPME/GC×GC-TOFMS/OAV不同栗香特征绿茶关键香气组分分析[J]．食品科学，2020，41(2)：244-252．
ZHANG M M，YIN H X，DENG Y L，et al．Analysis of key odorants responsible for different chestnut-like aromas of green teas based on headspace solid-phase microextraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry and odor activity value[J]．Food Science，2020，41(2)：244-252．(in Chinese)

[24] XU X Q，MO H Z，YAN M C，et al．Analysis of characteristic aroma of fungal fermented Fuzhuan brick-tea by gas chromatography/mass spectrophotometry[J]．Journal of the Science of Food and Agriculture，2007，87(8)：1502-1504．

[25] 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．(in Chinese)

[26] 赵仁亮，胥伟，吴丹，等．不同地域边销茯砖茶感官特征及香气成分比较[J]．现代食品科技，2017，33(10)：217-224．
ZHAO R L，XU W，WU D，et al．Comparison of the sensory characteristics and aroma components of Fu brick tea for sale in border areas of different regions[J]．Modern Food Science and Technology，2017，33(10)：217-224．(in Chinese)

[27] 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．

[28] 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．

[29] 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．

[30] 黄浩，余鹏辉，赵熙，等．不同季节保靖黄金茶1号工夫红茶挥发性成分的HS-SPME-GC-MS分析[J]．食品科学，2020，41(12)：188-196．
HUANG H，YU P H，ZHAO X，et al．HS-SPME-GC-MS analysis of volatile components of Congou black tea processed from Baojing Huangjincha 1 from different harvesting seasons[J]．Food Science，2020，41(12)：188-196．(in Chinese)

（责任编辑：许艳超）