

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.60002

超临界 CO₂ 萃取绿茶香气成分工艺优化及物质分析

李光彩^{1,2,3} 陆小双^{1,2,3} 张孟聪^{1,2,3} 刘爱玲^{2,4} 刘仲华^{1,2,3} 张盛^{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. 国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南 长沙 410128; 3. 湖南省植物功能成分利用协同创新中心, 湖南 长沙 410128; 4. 湖南农业大学生物科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

摘要: [目的] 优化超临界 CO₂ 萃取绿茶工艺并明确其香气品质特征。[方法] 以云南普洱晒青绿茶作为试验材料, 采用单因素试验结合响应曲面优化设计, 获得超临界 CO₂ 萃取绿茶香气物质最佳工艺, 通过固相微萃取—全二维气相色谱飞行时间质谱法 (SPME-GC×GC-QTOF-MS)、香气活力值 (OAV) 和气相色谱嗅闻仪 (GC-O) 对绿茶超临界萃取物进行香气化合物的鉴定分析。[结果] 超临界 CO₂ 萃取绿茶最佳工艺参数为萃取压力 21 MPa、萃取温度 50 °C、萃取时间 2 h、CO₂ 流量 21 L/h, 夹带剂添加量 160 mL, 萃取得率达到 1.076 8%。对绿茶超临界萃取物进行香气化合物的鉴定分析, 共检测出 81 种香气化合物, 包括醇类、萜类、酯类和烃类等, 其中以醇类含量最高。筛选出了 29 种 OAV 值 > 1 的重要香气化合物, 进一步采用 GC-O 嗅闻仪识别出香叶醇、β-紫罗酮等 11 种关键香气化合物, 赋予绿茶超临界萃取物花香、甜香等风味。[结论] 具有不同香型的香叶醇等 11 种关键香气化合物对云南普洱晒青绿茶超临界萃取物香气的形成具有重要贡献。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 工艺优化; 固相微萃取; 全二维气相色谱飞行时间质谱; 香气

Optimization of supercritical CO₂ extraction process for aroma compounds in green tea and composition analysis

LI Guangcai^{1,2,3} LU Xiaoshuang^{1,2,3} ZHANG Mengcong^{1,2,3} LIU Ailing^{2,4}
LIU Zhonghua^{1,2,3} ZHANG Sheng^{1,2,3}

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

Abstract: [Objective] To optimize the supercritical CO₂ extraction process of green tea and clarify its aroma quality characteristics. [Methods] Yunnan Pu'er sun-dried green tea is used as the experimental material, and a single-factor experiment combined with response surface design is used to optimize the supercritical CO₂ extraction process, so as to obtain the best process for extracting the aroma substances of green tea. The aroma compounds in supercritical CO₂ extract of green tea are identified by solid-phase microextraction-full two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (SPME-GC×GC-QTOF-MS), odor activity value (OAV), and gas chromatography-olfactometry (GC-O). [Results] The optimum process parameters are obtained as pressure of 21 MPa, extraction temperature of 50 °C, extraction time of 2 h, CO₂ flow rate of 21 L/h, and entrainer addition of 160 mL, and the extraction yield reaches

基金项目: 国家重点研发计划 (编号: 2022YFE0111200); 湖南省重点研发计划 (编号: 2021NK1020-3)

通信作者: 张盛 (1973—), 男, 湖南农业大学教授, 博士。E-mail: zhangsheng@hunau.edu.cn

收稿日期: 2025-01-02 改回日期: 2025-03-09

引用格式: 李光彩, 陆小双, 张孟聪, 等. 超临界 CO₂ 萃取绿茶香气成分工艺优化及物质分析[J]. 食品与机械, 2025, 41(3): 177-186.

Citation: LI Guangcai, LU Xiaoshuang, ZHANG Mengcong, et al. Optimization of supercritical CO₂ extraction process for aroma compounds in green tea and composition analysis[J]. Food & Machinery, 2025, 41(3): 177-186.

1.076 8% under such conditions. The supercritical extract of green tea is analyzed for identification of aroma compounds, and 81 aroma compounds are detected, including alcohols, terpenes, hydrocarbons, and esters, among which the content of alcohols is highest. Twenty-nine major aroma compounds with OAV values >1 are screened out, and 11 key aroma compounds such as geraniol and β -ionone are further identified by GC-O, which impart floral and sweet flavors to the supercritical extract of green tea. [Conclusion] Eleven key aroma compounds, including geraniol, with different fragrance types, make significant contributions to the formation of the aroma in the supercritical extract of Yunnan Pu'er sun-dried green tea.

Keywords: supercritical CO₂ extraction; process optimization; solid phase microextraction; full two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry; aroma

香气是绿茶品质的重要组成部分,在深加工过程中,传统提制工艺长时高温,茶叶的香气物质损失严重,严重影响了速溶绿茶粉与茶浓缩汁类产品的质量和风味^[1]。

萃取茶叶香气物质的方法有多种,其中包括同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation and solvent extraction, SDE),减压蒸馏萃取法(vacuum distillation extraction, VDE),顶空分析法(headspace analysis, HSA)等^[2]。SDE法会在一定程度上造成产品香气失真问题^[3],VDE法的减压环境对茶叶挥发性香气成分的提取率低^[4],HAS法对于茶叶香气的吸附绝对量小且灵敏度低^[4]。超临界CO₂流体萃取(supercritical CO₂ fluid extraction, SFE-CO₂)是一种先进的绿色萃取技术,萃取和分离过程合二为一,能耗少,萃取率高,无溶剂残留,在萃取天然产物中有效成分方面有较大优势^[5]。SDE可获得最多的香气成分,但SFE得到的主要香气成分质量分数和萃取率最高^[6]。张琪等^[7]采用超临界CO₂流体萃取前岭银毫茶的香气,明确最佳萃取工艺,提高了前岭银毫茶的萃取效率。孙海林等^[8]探究了超临界CO₂流体萃取滇红茶香气成分的最佳工艺,并对提取物成分进行了鉴定分析。但尚未见采用超临界CO₂流体萃取晒青绿茶的文献报道。

全二维气相色谱飞行时间质谱仪(GC×GC-QTOF-MS)有较强的分离能力、高灵敏度、高峰容量等优势^[9],可弥补GC-MS在检测挥发性成分上的不足,如灵敏度较低、分离能力不足、多峰重叠等。目前,此技术在绿茶^[10-13]、白茶^[14]、乌龙茶^[15-16]、黑茶^[17]等多种茶类香气化合物的检测上取得突破性成果。安勤等^[18]认为HS-SPME-GC×GC-QTOF-MS可精准检测出茶叶中香气成分。但采用SPME-GC×GC-QTOF-MS检测茶叶超临界萃取物的研究鲜有报道。

研究拟以云南普洱晒青绿茶为试验材料,结合单因素试验和响应曲面分析确定并优化最佳萃取工艺参数,采用SPME-GC×GC-QTOF-MS、香气活力值(odor activity value, OAV)结合气相色谱嗅闻仪(gas chromatography-olfactometry, GC-O)对超临界萃取物挥发性成分进行鉴定分析,旨在为绿茶香气成分的高效萃取提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

云南普洱晒青绿茶:2023年份,普洱天泽茶业有限公司;

CO₂气瓶:纯度>99.99%,长沙鑫湘气体化工有限责任公司;

无水乙醇:分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;

正构烷烃:C₇~C₂₅,上海麦克林生化科技股份有限公司;

正己烷(纯度>99%):色谱级,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

粉碎机:AF-20S型,温州市奥力中药机械有限公司;

超临界CO₂萃取装置:HA220-50-06型,南通华安超临界萃取有限公司;

电子分析天平:ME204E/02型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

旋转蒸发器:B-100HB型,瑞士BUCHI公司;

全二维气相色谱飞行时间质谱仪:8890-7250型,美国Agilent公司;

嗅辨仪:ODP-4型,美国Agilent公司。

1.3 试验方法

1.3.1 绿茶超临界萃取物制备 将云南普洱晒青绿茶用粉碎机进行粉碎,过20目筛,准确称取茶粉300g装入1L萃取釜中,打开CO₂钢瓶和制冷机,待设备和制冷机温度到达设定值,依次开启阀门,固定分离釜条件:分离釜I分离温度38℃、压力7MPa,分离釜II分离温度36℃、压力6MPa,CO₂流量稳定后开始萃取并计时,加入无水乙醇(夹带剂),萃取结束后在分离釜I和分离釜II处收集萃取物,在温度45℃,真空度-0.01MPa下用旋转蒸发器蒸干后进行称重,按式(1)计算萃取物得率。

$$Y = \frac{m}{M} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——超临界CO₂绿茶萃取物的得率,%;

M——茶粉的质量,g;

m——萃取物的质量,g。

1.3.2 单因素试验

(1) 夹带剂添加量对绿茶超临界萃取物得率的影响:固定萃取压力为 20 MPa,萃取温度为 50 °C,CO₂流量为 20 L/h,萃取时间为 2.0 h,研究夹带剂添加量(0,50,100,150,200 mL)对绿茶超临界萃取物得率的影响。

(2) 萃取压力对绿茶超临界萃取物得率的影响:固定夹带剂添加量为 150 mL,萃取温度为 50 °C,CO₂流量为 20 L/h,萃取时间为 2.0 h,研究萃取压力(10,15,20,25,30 MPa)对绿茶超临界萃取物得率的影响。

(3) 萃取温度对绿茶超临界萃取物得率的影响:固定夹带剂添加量为 150 mL,萃取压力为 20 MPa,CO₂流量为 20 L/h,萃取时间为 2.0 h,研究萃取温度(40,45,50,55,60 °C)对绿茶超临界萃取物得率的影响。

(4) CO₂流量对绿茶超临界萃取物得率的影响:固定夹带剂添加量为 150 mL,萃取压力为 20 MPa,萃取温度为 50 °C,萃取时间为 2.0 h,研究 CO₂流量(10,15,20,25,30 L/h)对绿茶超临界萃取物得率的影响。

(5) 萃取时间对绿茶超临界萃取物得率的影响:固定夹带剂添加量为 150 mL,萃取压力为 20 MPa,萃取温度为 50 °C,CO₂流量为 20 L/h,研究萃取时间(1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 h)对绿茶超临界萃取物得率的影响。

1.3.3 响应曲面优化设计 在单因素试验结果的基础上,根据各因素对绿茶超临界萃取物得率的影响规律,选择 3 个主要影响因素:萃取压力、CO₂流量及夹带剂添加量,采用软件 Design Expert 13.0 的 Box-Behnken 组合设计,以萃取得率作为响应值,设计三因素三水平的响应曲面试验进行工艺优化。

1.3.4 固相微萃取—全二维气相色谱飞行时间质谱(SPME-GC×GC-QTOF-MS)分析 参照文献[19]的方法,将参数调整如下。

(1) SPME 条件:准确称取 0.5 g(精确到 0.001 g)超临界萃取物于 20 mL 磁力顶空瓶中,加入 10 μL 癸酸乙酯内标溶液(质量浓度为 8.63 mg/L),设定条件:样品分析萃取前老化温度 250 °C,老化时间 15 min,孵化温度 80 °C,孵化时间 20 min,振摇速度 250 r/min,萃取温度 60 °C,萃取时间 20 min,解析时间 3 min,解析温度 250 °C,插入萃取头(VT15/20-CVM)同时启动相应程序采集数据。

(2) GC 条件:色谱柱 1 为 HP-5ms Ultra Inert 柱(15 m×250 μm×0.25 μm),载气(He>99.99%)流量 0.9 mL/min;色谱柱 2 为 HP-5 ms-15 m+SV+2D 柱(21.97 m×250 μm×0.25 μm),载气(He>99.99%)流量 1.1 mL/min;升温程序:起始温度 40 °C,保持 1 min,以 2 °C/min 上升至 180 °C,保持 0 min,再以 5 °C/min 升至 250 °C,保持 5 min;分流比 50:1;进样方式为自动进样。

(3) MS 条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,灯丝电

流 5 μA,离子源温度 200 °C,四极杆温度 150 °C,溶剂延迟时间 5 min。

(4) 定性:采用 Canvas 软件对 SPME-GC×GC-QTOF-MS 得到的数据进行处理和分析,通过保留指数(RI)和匹配 NIST20 标准库的质谱进行定性处理,在相同的色谱条件下,用正构烷烃(C₇~C₂₅)计算各化合物的 RI,保留正向匹配>700,反向匹配>800,RI 偏差<15 的化合物。

(5) 定量:以癸酸乙酯为内标,依据式(2)计算各组分的相对含量,每个样品做 3 次重复,结果取其平均值。

$$\omega_i = \frac{A_i \times 8.63 \times 10}{A_{\text{内}} \times m \times 1000}, \quad (2)$$

式中:

ω_i ——对应峰在每克萃取物中的相对含量,μg/g;

m ——萃取物用量,g;

A_i ——对应峰的峰面积;

$A_{\text{内}}$ ——内标的峰面积。

1.3.5 香气活力值(OAV)分析 通过将挥发性成分的相对含量除以该成分在水中的阈值来计算 OAV,阈值参考的是该挥发性成分在水中的阈值^[20](<https://www.vcf-online.nl/Vcf-Home.cfm>)。

1.3.6 GC-O 分析条件 采用全二维气相色谱飞行时间质谱仪连接的嗅辨仪,其余条件与 GC 条件一致,传输线温度 250 °C,嗅闻端口温度 150 °C;色谱柱流出成分在毛细管末端以 1:1 的分流模式分别进入检测器和嗅闻仪。

1.3.7 GC-O 嗅闻分析 正式试验开始前,使用标品对评审员(1 名男性和 2 名女性)进行训练,以识别、描述和区分不同化合物的香气强度(aroma intensity, AI)。对气味进行评估,采用“1~4”分级体系,其中“1”表示气味弱,“2”表示气味适中,“3”表示气味较强,“4”表示气味强。评审员在嗅闻仪端口闻到并记录每种挥发性成分的保留时间、香气描述和 AI。每个样品做 3 次重复,AI 结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 夹带剂添加量对绿茶超临界萃取物得率的影响

如图 1(a)所示,萃取物得率随着夹带剂添加量的增加而增加,夹带剂添加量为 100~150 mL 时得率增幅最大,夹带剂的加入使得被分离的物质在气相中的溶解度大大增加,溶质的选择性提高,从而得率上升^[21]。夹带剂添加量超过 150 mL,得率增幅缓慢。因此,从生产实际出发,选择 150 mL 作为较合适的夹带剂添加量。

2.1.2 萃取压力对绿茶超临界萃取物得率的影响 如图 1(b)所示,萃取压力为 10~20 MPa 时,随着压力的增大,绿茶超临界萃取物得率逐渐升高;压力达到 20 MPa

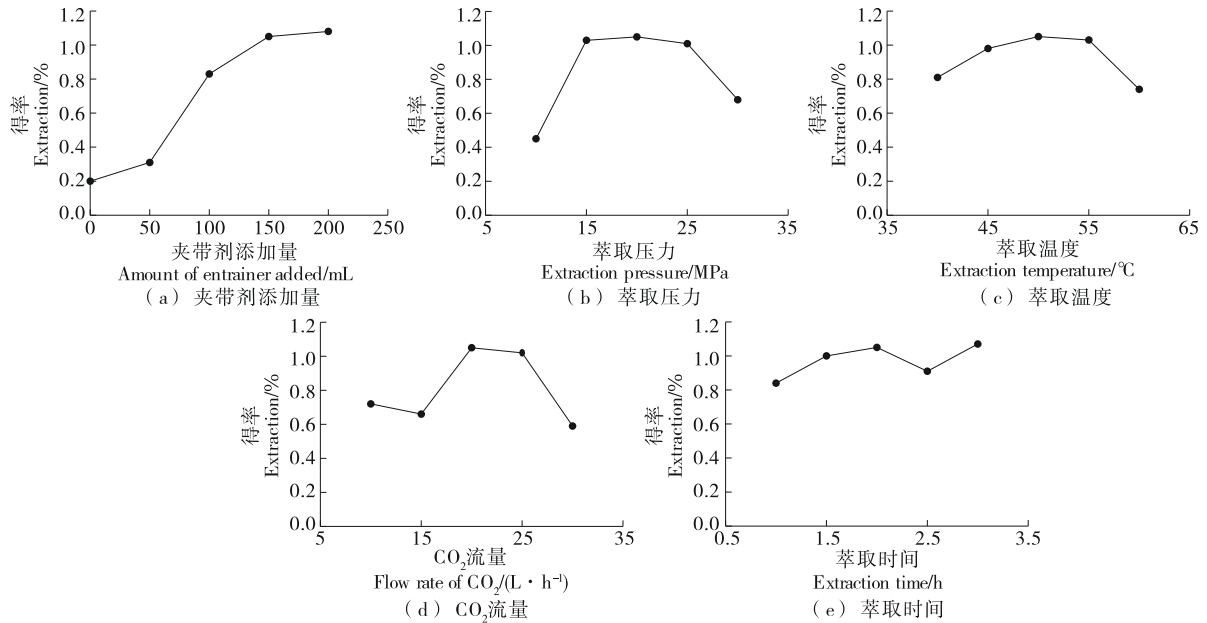


图1 不同因素对绿茶超临界萃取物得率的影响

Figure 1 Influence of different factors on supercritical extract yield of green tea

时,萃取物得率达到最高;当压力超过 20 MPa 时,萃取物得率逐渐下降。过高的压力会降低 CO₂ 流体传质速率和扩散能力,对萃取物得率的提高不利^[22]。综上,选择 20 MPa 作为较合适的萃取压力。

2.1.3 萃取温度对绿茶超临界萃取物得率的影响 如图 1(c) 所示,萃取温度为 40~50 °C 时,萃取物得率呈上升趋势,温度超过 50 °C 后,萃取物得率逐渐下降。这可能是由于温度升高会加快分子运动速率,增加碰撞概率,同时也有利于物质的挥发和扩散,从而提高萃取物得率;但温度过高,萃取物中热敏性成分会分解、变质或改性,影响其质量^[23]。综合考虑,选择 50 °C 作为较合适的萃取温度。

2.1.4 CO₂ 流量对绿茶超临界萃取物得率的影响 如图 1(d) 所示,CO₂ 流量为 10~15 L/h 时,萃取物得率随着流量的增大而降低,15~20 L/h 时,萃取物得率呈上升趋势且增幅大,之后随着 CO₂ 流量的增加而降低。初始阶段,CO₂ 流量随管道刚进入萃取釜中时不稳定,导致萃取物得率下降,之后趋于平衡时,随物质的析出得率逐渐上升,过度增加 CO₂ 流量会使其与萃取物料的接触时间变短,造成萃取物得率下降^[24]。综合考虑,选择 20 L/h 作为较合适的 CO₂ 流量。

2.1.5 萃取时间对绿茶超临界萃取物得率的影响 如图 1(e) 所示,萃取时间为 1.0~2.0 h 时,萃取物得率随时间的增加而增加,2.0~2.5 h 时,萃取物得率逐渐下降,之后又突然上升。若一味延长萃取时间,不仅设备能耗增大,还会萃取出无效成分,影响萃取产品质量^[25]。综合考虑,选择 2.0 h 作为较合适的萃取时间。

2.2 响应曲面试验

2.2.1 响应曲面试验结果 响应曲面试验因素水平设计见表 1,试验设计及结果见表 2。

表 1 响应曲面设计因素水平表

Table 1 Level table of factors in response surface design

水平	A 萃取压力/ MPa	B CO ₂ 流量/ (L·h ⁻¹)	C 夹带剂添加 量/mL
-1	15	15	100
0	20	20	150
1	25	25	200

2.2.2 方差分析及显著性检验 结合软件 Design Expert 13.0 对响应曲面试验结果进行多元回归分析,得到二次回归方程:

$$Y = +1.05 + 0.077A + 0.044 3B + 0.034 7C - 0.050 8AB - 0.053 1AC + 0.019BC - 0.138 9A^2 - 0.142 4B^2 - 0.087 4C^2 \quad (3)$$

由表 3 可知,二次多项式模型的 F 值为 20.33, P 值 < 0.01, 相关系数 $R^2 = 0.963 1$, 方程失拟项 F 值 = 5.23, 表明上述方程拟合程度较好,误差较小;同时由 F 值可以得出,各因素对绿茶超临界萃取物得率的影响显著程度排序为萃取压力 > CO₂ 流量 > 夹带剂添加量,其中萃取压力的影响达到极显著水平,CO₂ 流量和夹带剂添加量的影响不显著,萃取压力和 CO₂ 流量交互作用的影响达到显著水平,萃取压力和夹带剂添加量交互作用的影响也达到显著水平。

表2 响应曲面试验设计及结果

试验号	A	B	C	得率/%
1	-1	-1	0	0.564 5
2	1	-1	0	0.821 7
3	-1	1	0	0.812 9
4	1	1	0	0.867 0
5	-1	0	-1	0.638 8
6	1	0	-1	0.897 2
7	-1	0	1	0.852 2
8	1	0	1	0.898 1
9	0	-1	-1	0.806 1
10	0	1	-1	0.798 4
11	0	-1	1	0.799 6
12	0	1	1	0.868 0
13	0	0	0	1.043 1
14	0	0	0	1.024 4
15	0	0	0	1.026 6
16	0	0	0	1.061 8
17	0	0	0	1.083 1

表3 响应曲面方差分析[†]

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	0.316 5	9	0.035 2	20.33	0.000 3
A	0.047 4	1	0.047 4	27.38	0.001 2
B	0.015 7	1	0.015 7	9.07	0.019 6
C	0.009 6	1	0.009 6	5.56	0.050 5
AB	0.010 3	1	0.010 3	5.96	0.044 7
AC	0.011 3	1	0.011 3	6.52	0.037 9
BC	0.001 4	1	0.001 4	0.84	0.390 7
A ₂	0.081 2	1	0.081 2	46.93	0.000 2
B ₂	0.085 4	1	0.085 4	49.36	0.000 2
C ₂	0.032 1	1	0.032 1	18.57	0.003 5
残差	0.012 1	7	0.001 7		
失拟项	0.009 6	3	0.003 2	5.23	0.072 0
纯误差	0.002 5	4	0.000 6		
总偏差	0.328 6	16			

† P<0.01为差异极显著;P<0.05为差异显著;R²=0.963 1; R²_{Adj}=0.915 8。

2.2.3 响应曲面法分析各因素的交互作用 图2为3个因素之间交互作用的3D响应曲面图和等高线图。如

图2(b)所示,当夹带剂添加量为150 mL时,等高线的形状为近似椭圆形,表明萃取压力和CO₂流量的交互作用比

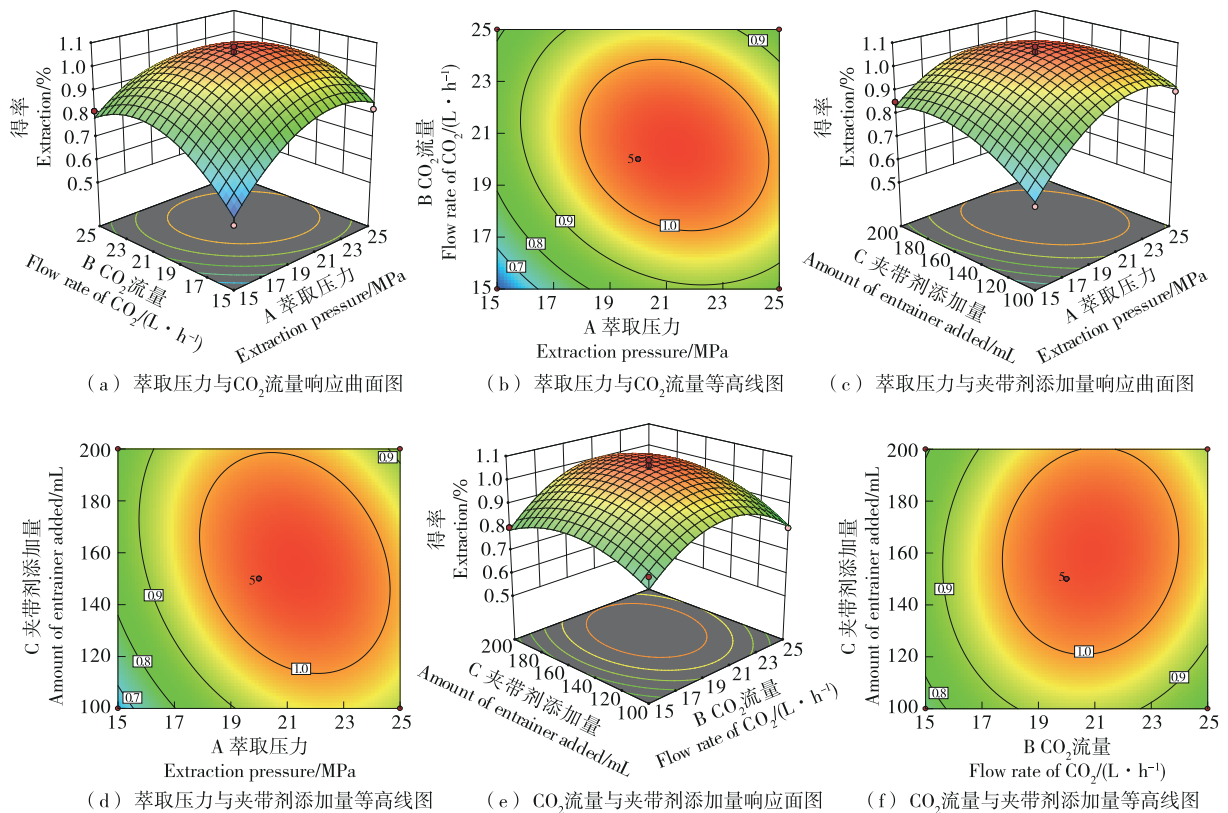


图2 不同因素交互作用对绿茶超临界萃取物得率的影响

Figure 2 Influence of interaction between different factors on supercritical extract yield of green tea

较显著,沿压力轴的等高线密度变化相对沿 CO₂ 流量轴的变化大,表明萃取压力对萃取物得率的影响较 CO₂ 流量显著。如图 2(d)所示,当 CO₂ 流量为 20 L/h 时,等高线的形状为椭圆,表明萃取压力和夹带剂添加量的交互作用显著,等高线密度沿压力轴的变化相对沿夹带剂添加量轴的变化较大,表明萃取压力对萃取物得率的影响比夹带剂添加量显著。如图 2(f)所示,当萃取压力为 20 MPa 时,等高线的形状近似圆形,表明 CO₂ 流量和夹带剂添加量的交互作用不显著,等高线密度沿 CO₂ 流量的变化相对沿夹带剂添加量的变化稍大,但是两者对萃取物得率的影响均不显著,与表 3 结果一致。

2.2.4 验证实验 依据回归方程计算得出,绿茶超临界萃取物得率达到最大值所需的参数条件为萃取压力 21.138 MPa, CO₂ 流量 20.621 L/h, 夹带剂添加量 157.157 mL。在此参数下,通过拟合方程计算得到萃取物得率为 1.062%。综合考虑实际萃取参数,以萃取压力 21 MPa, CO₂ 流量 21 L/h, 夹带剂添加量 160 mL 的工艺重复萃取 3 次,得到萃取物得率为 (1.076 8±0.132 6)%, 与预测值 (1.062%) 无太大差异。

2.3 绿茶超临界萃取物 SPME-GC×GC-QTOF-MS 分析

由表 4 和图 3 可知,绿茶超临界萃取物通过 SPME-GC×GC-QTOF-MS 共鉴定出 81 种化合物(扣除内标),化合物总相对含量为 88.85 μg/g,其中包括醇类 17 种、萜类 13 种、烃类 8 种、酯类 11 种、酮类 8 种、酚类 6 种、其他类 5 种、杂环类 5 种、酸类 4 种和醛类 4 种,相应占比分别为 28%, 4%, 3%, 13%, 12%, 1%, 20%, 7%, 8%, 4%。采用超临界萃取绿茶得到的挥发性成分种类和含量相比其他萃取方法更有优势。Flaig 等^[26]采用溶剂辅助风味蒸发法提取绿茶的香气成分,鉴定出 58 种气味活性化合物。Feng 等^[27]采用 SPME 萃取六大茶类加工新鲜茶叶香气成分,发现绿茶挥发性成分浓度最低。从种类上来看,绿茶超临界萃取物主要成分构成大多为醇类、萜烯类和酯类等。

从含量上来看,芳樟醇、香叶醇、β-紫罗酮、二氢猕猴桃内酯等化合物含量较高,或许对绿茶超临界萃取物香气品质的形成有重要作用。绿茶香气化合物中苯甲醇、苯乙醇、β-紫罗酮含量较少^[28],杂环类化合物具有刺激性气味^[29],不能真实反映茶叶的原香。刘盼盼等^[30]认为清香、花香与杂环化合物呈一定的负相关。绿茶超临界萃取物的杂环类化合物种类少,含量低,促成了其香气品质的形成。大部分酸类化合物散发出难闻气味^[31],在萃取物中,酸类化合物相对含量较低(8%),这也使得萃取物的香气能更加散发出来。

2.4 绿茶超临界萃取物 OAV 分析

为了进一步探究云南普洱晒青绿茶超临界萃取物的香气特征,筛选重要呈香物质,以 OAV>1 为标准共筛选出顺-3-己烯-1-醇、庚醛、1-辛烯-3-醇、γ-己内酯、对甲基苯酚、(E)-芳樟醇氧化物呋喃型、芳樟醇等 29 种关键气味物质(见表 5)。其中, OAV>10 的化合物有顺-3-己烯-1-醇、庚醛、1-辛烯-3-醇、对甲基苯酚、(E)-芳樟醇氧化物呋喃型、水杨酸甲酯、β-环柠檬醛、香叶醇、吡嗪、1,1,6 三甲基-1,2 二氢萘、丁香酚、顺-茉莉酮、α-紫罗兰酮、香叶基丙酮和 β-紫罗酮,这些化合物对绿茶超临界萃取物风味的形成起关键性作用。OAV 计算结果显示,一些具有较低阈值的化合物,也能贡献丰富的香气。呈现花香的 β-紫罗酮在水中的香气阈值仅为 0.007 μg/L^[32],对萃取物有较大的香气贡献。

2.5 绿茶超临界萃取物 GC-O 分析

为了降低单独使用 OAV 带来的误差,联用 GC-O 明确绿茶超临界萃取物香气特点。通过 GC-O 嗅闻分析(表 6),共嗅闻到 11 种香气化合物,其中 8 种香气强度 ≥ 2,酮类化合物气味强度相对较高,如 β-紫罗酮(AI 为 3)和顺-茉莉酮(AI 为 2.33)。整体来看,绿茶超临界萃取物主要呈现甜香和花香。Zhai 等^[33]研究发现,β-紫罗酮呈现出“花香”,对茶叶特征香气形成起关键作用。顺-茉莉酮

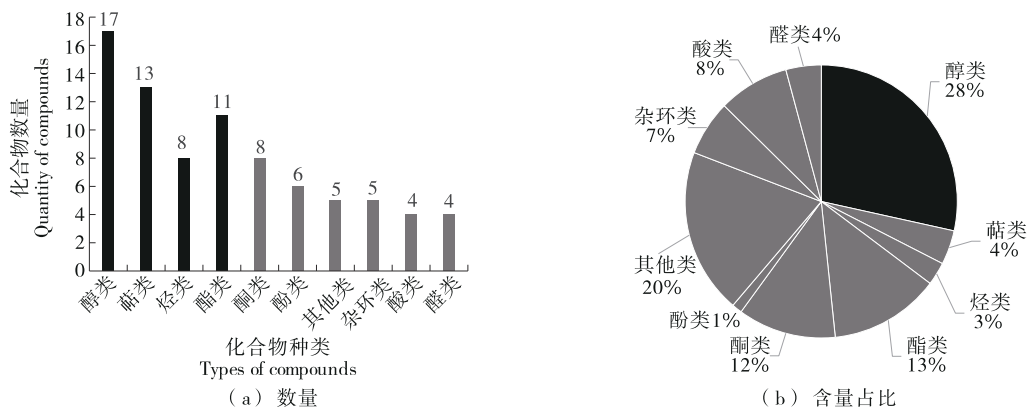


图 3 各类化合物数量及其含量占比

Figure 3 Number and content proportion of various classes of compounds

表 4 绿茶超临界萃取物的 SPME-GC×GC-QTOF-MS 结果[†]
Table 4 SPME-GC×GC-QTOF-MS results of supercritical extract of green tea

化合物	CAS	RI	$W_i/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	化合物	CAS	RI	$W_i/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
二甲基亚砜	67-68-5	837	0.55±0.37	反-2-己烯己酸酯	53398-86-0	1 392	0.11±0.04
顺-3-己烯-1-醇	928-96-1	854	0.15±0.09	癸酸乙酯	110-38-3	—	—
庚醛	111-71-7	903	0.12±0.10	顺-茉莉酮	488-10-8	1 401	3.26±1.39
1-辛烯-3-醇	3391-86-4	979	0.56±0.26	香兰素	121-33-5	1 399	1.83±0.72
苯酚	108-95-2	982	0.28±0.19	十四烷	629-59-4	1 400	0.25±0.10
反-3-己烯酸	1577-18-0	1 000	1.17±0.55	甲基丁香酚	93-15-2	1 407	0.08±0.03
苯甲醇	100-51-6	1 033	1.32±0.55	石竹烯	87-44-5	1 420	0.44±0.15
2,2,6-三甲基环己酮	2408-37-9	1 035	0.09±0.05	α -紫罗兰酮	127-41-3	1 429	0.71±0.27
茶吡咯	2167-14-8	1 050	0.35±0.18	香叶基丙酮	3796-70-1	1 456	0.91±0.36
γ -己内酯	695-06-7	1 055	0.46±0.19	异丁香酚	97-54-1	1 451	0.30±0.13
庚酸	111-14-8	1 078	0.68±0.21	β -紫罗兰酮	79-77-6	1 490	4.45±1.74
对甲基苯酚	106-44-5	1 076	0.11±0.06	(<i>Z,E</i>)- α -金合欢烯	26560-14-5	1 498	0.04±0.01
(<i>E</i>)-芳樟醇氧化物呋喃型	34995-77-2	1 089	3.81±2.96	十五烷	629-62-9	1 503	0.11±0.02
芳樟醇	78-70-6	1 100	6.06±2.70	α -法呢烯	502-61-4	1 512	0.73±0.28
二氢芳樟醇	29957-43-5	1 105	0.85±0.24	<i>\Gamma</i> -杜松烯	39029-41-9	1 515	0.11±0.07
6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	1604-28-0	1 106	0.13±0.10	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	128-37-0	1 515	0.13±0.02
麦芽酚	118-71-8	1 111	2.34±0.96	β -杜松烯	523-47-7	1 526	0.19±0.07
苯乙醇	60-12-8	1 113	2.32±0.88	二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	1 530	4.33±3.64
苯乙腈	140-29-4	1 140	0.50±0.25	A-二去氢菖蒲烯	21391-99-1	1 544	0.08±0.04
4-萜烯醇	562-74-3	1 179	0.07±0.03	反-橙花叔醇	40716-66-3	1 566	0.59±0.14
α -松油醇	98-55-5	1 191	3.45±1.40	顺-3-己烯醇苯甲酸酯	25152-85-6	1 572	0.37±0.16
2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	13741-21-4	1 193	0.11±0.04	3-甲基十五烷	2882-96-4	1 571	0.06±0.01
水杨酸甲酯	119-36-8	1 196	4.19±1.75	(-)-氧化石竹烯	1139-30-6	1584	0.36±0.17
藏红花醛	116-26-7	1 201	1.00±0.36	(<i>E,E</i>)-4,8,12-三甲基-1,3,7,11-十三碳四烯	62235-06-7	1 580	0.35±0.13
β -环柠檬醛	432-25-7	1 221	0.77±0.58	1-十六烯	629-73-2	1 591	0.27±0.10
2,3-二氢苯并呋喃	496-16-2	1 221	0.23±0.07	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	1 596	0.11±0.02
苯并噻唑	95-16-9	1 224	0.52±0.34	十六烷	544-76-3	1 600	1.11±0.28
橙花醇	106-25-2	1 230	0.13±0.05	柏木脑	77-53-2	1 601	0.17±0.05
3-乙基-4-甲基吡咯-2,5-二酮	20189-42-8	1 234	0.58±0.17	二苯甲酮	119-61-9	1 627	0.25±0.15
苯乙酸	103-82-2	1 254	4.80±5.00	雪松醇	5937-11-1	1 641	0.35±0.22
香叶醇	106-24-1	1 255	3.18±1.33	茉莉酮酸甲酯	1211-29-6	1 651	0.41±0.19
2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇	51276-33-6	1 276	1.31±0.49	α -毕橙茄醇	481-34-5	1 657	0.22±0.10
洋绣球酸	112-05-0	1 273	0.85±0.33	2,2',5,5'-四甲基联苯基	3075-84-1	1 664	0.44±0.14
吡嗪	120-72-9	1 294	2.38±1.05	十七烷	629-78-7	1 701	0.36±0.02
茶香螺烷	36431-72-8	1 304	0.18±0.05	2,6-二异丙基萘	24157-81-1	1 725	0.13±0.13
邻甲氧基苯甲酸甲酯	606-45-1	1 344	0.52±0.22	十八烷	593-45-3	1 800	0.30±0.13
1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	30364-38-6	1 353	0.11±0.03	咖啡因	58-08-2	1 843	15.81±9.72
丁香酚	97-53-0	1 359	0.18±0.10	新植二烯	504-96-1	1 842	0.67±0.67
γ -壬内酯	104-61-0	1 363	0.27±0.10	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	1 966	0.16±0.12
α -蒎烯	3856-25-5	1 375	0.02±0.01	植物醇	150-86-7	2 116	0.81±0.10
己酸叶醇酯	31501-11-8	1 385	0.71±0.29				
壬醛二乙缩醛	54815-13-3	1 387	0.10±0.04				

[†] 癸酸乙酯作为内标已被去除。

表 5 绿茶超临界萃取物的 OAV 结果

Table 5 OAV results of supercritical extract of green tea

化合物	RI	相对含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	阈值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	OAV 值
顺-3-己烯-1-醇	854	0.15	1.300×10^{-2}	11.41
庚醛	903	0.12	2.800×10^{-3}	43.48
1-辛烯-3-醇	979	0.56	1.500×10^{-3}	375.81
γ -己内酯	1 055	0.46	5.000×10^{-2}	9.18
对甲基苯酚	1 076	0.11	4.400×10^{-3}	25.08
(E)-芳樟醇氧化物呋喃型	1 089	3.81	3.200×10^{-1}	11.89
芳樟醇	1 100	6.06	1.082	5.60
6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	1 106	0.13	1.000×10^{-1}	1.32
苯乙醇	1 113	2.32	3.900×10^{-1}	5.94
α -松油醇	1 191	3.45	1.200	2.87
水杨酸甲酯	1 196	4.19	4.000×10^{-2}	104.63
藏红花醛	1 201	1.00	7.000×10^{-1}	1.44
β -环柠檬醛	1 221	0.77	1.930×10^{-2}	39.95
苯并噻唑	1 224	0.52	8.000×10^{-2}	6.54
香叶醇	1 255	3.18	7.500×10^{-2}	42.37
吡啶	1 294	2.38	4.000×10^{-2}	59.49
1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	1 353	0.11	2.500×10^{-3}	43.23
γ -壬内酯	1 363	0.27	2.700×10^{-2}	9.82
丁香酚	1 359	0.18	2.500×10^{-3}	71.85
顺-茉莉酮	1 401	3.26	1.900×10^{-3}	1 714.56
甲基丁香酚	1 407	0.08	6.800×10^{-2}	1.16
石竹烯	1 420	0.44	6.400×10^{-2}	6.86
α -紫罗兰酮	1 429	0.71	1.060×10^{-2}	67.07
香叶基丙酮	1 456	0.91	6.000×10^{-2}	15.14
异丁香酚	1 451	0.30	1.000×10^{-1}	2.98
β -紫罗兰酮	1 490	4.45	0.007×10^{-3}	635 405.39
反-橙花叔醇	1 566	0.59	2.500×10^{-1}	2.37
茉莉酮酸甲酯	1 651	0.41	7.000×10^{-2}	5.81
植物醇	2 116	0.81	6.400×10^{-1}	1.27

呈现“茉莉花香”且其为乌龙茶和四季茶的关键香气化合物^[34]。香叶醇呈现令人愉悦的“花香”气味,曾被鉴定对普洱晒红茶特征香气的形成起关键作用^[35]。十四烷呈现轻微的蜡状气味,曾在茯砖茶中被检出^[36]。在 GC-O 分析中,同样在绿茶超临界萃取物中检测到了这些物质的存在,表明这些具有宜人香气的物质对普洱晒青绿茶萃取物的香气品质的形成有着重要作用。而部分 OAV 值 < 1 的化合物也能被嗅闻到,如麦芽酚、十四烷等。而芳樟醇、藏红花醛、 β -环柠檬醛等。OAV 值 > 1 的化合物却未被评审员嗅闻到。可能是同一香气化合物的阈值在空气和水中并不一致, AI 值由该成分在空气中的阈值决定,而

OAV 值由该成分在水中的阈值决定^[37],造成了这种差异。因此,单一地采用 OAV 作为指标去筛选关键呈香成分可能具有局限性,GC-O 与 OAV 分析结合,可以完善绿茶超临界萃取物关键香气成分的筛选。

表 6 绿茶超临界萃取物的 GC-O 结果

Table 6 GC-O results of supercritical extract of green tea

一维保留 时间/min	二维保留 时间/s	化合物	香气描述	AI 值
23.72	6.99	γ -己内酯	甜香	2.33±0.58
27.55	6.62	麦芽酚	甜香	3.00±0.00
37.27	4.08	苯乙酸	焦糖香、花香	2.00±1.00
37.39	3.82	香叶醇	花香、蜜香	2.00±1.00
38.55	3.21	洋绣球酸	脂香	1.67±0.58
46.72	5.55	顺-茉莉酮	茉莉花香	2.33±0.58
46.72	1.98	十四烷	果香	2.00±1.00
47.05	5.84	甲基丁香酚	丁香、花香	1.33±0.58
47.89	3.27	石竹烯	甜香、柑橘气味	1.33±0.58
49.72	5.95	异丁香酚	甜花香	2.00±0.00
52.05	4.49	β -紫罗兰酮	花香	3.00±1.41

3 结论

以云南普洱晒青绿茶为材料,通过单因素和响应曲面法优化超临界萃取工艺,确定最佳参数:萃取压力 21 MPa、萃取温度 50 °C、萃取时间 2 h、CO₂ 流量 21 L/h、夹带剂添加量 160 mL,萃取物得率为 1.076 8%。萃取物经固相微萃取-全二维气相色谱飞行时间质谱检测,鉴定出 81 种香气化合物,以醇类(占比 28%)为主。以香气活力值 > 1 筛选出香叶醇、芳樟醇等 29 种关键气味化合物构成萃取物的风味特征。气相色谱嗅闻仪嗅闻到 11 种化合物,赋予萃取物甜香、花香等风味,且部分香气活力值 < 1 的化合物也能被感官感知,表明结合两种方法可更全面地筛选绿茶超临界萃取物的呈香化合物。但现有方法仍存在局限性,后续将通过香气重组和遗漏试验进一步验证关键香气成分。

参考文献

- [1] 朱俊辉, 李月, 石琳琳, 等. 汝城白毛茶红茶加工过程中香气成分的动态变化[J/OL]. 现代食品科技. (2024-11-15) [2025-01-07]. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.3.0239>.
ZHU J Y, LI Y, SHI L L, et al. Dynamic changes in aroma components during the processing of Rucheng Baimao (*Camellia pubescens*) black tea[J/OL]. Modern Food Science and Technology. (2024-11-15) [2025-01-07] <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.3.0239>.
- [2] 施梦南. 利用 SDE 改良法对茶叶香气的分析研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 8-10.

- SHI M N. Research on analysis of the tea aroma using SDE improved method[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 8-10.
- [3] 蔡清寿. 茶叶香气特征及香气提取方法分析[J]. 福建茶叶, 2023, 45(6): 24-26.
- CAI Q S. Analysis of tea aroma characteristics and extraction methods[J]. Tea in Fujian, 2023, 45(6): 24-26.
- [4] 郭向阳, 宛晓春. 茶叶香气提取方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(15): 4 869-4 876.
- GUO X Y, WAN X C. Extraction methods of tea aroma[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(15): 4 869-4 876.
- [5] 曾尊祥, 胡玉玲, 胡玉斐, 等. 超临界 CO₂萃取—气相色谱—质谱分析植物精油成分: 仪器分析综合实验教学改革[J]. 大学化学, 2024, 39(3): 274-282.
- ZENG Z X, HU Y L, HU Y F, et al. Analysis of plant essential oils by supercritical CO₂ extraction with gas chromatography-mass spectrometry: an instrumental analysis comprehensive experiment teaching reform[J]. University Chemistry, 2024, 39(3): 274-282.
- [6] 黄长修, 王宏涛, 蓝洪桥, 等. 超临界 CO₂萃取铁观音茶叶香气成分[J]. 化学工程, 2010, 38(12): 1-4.
- HUANG C X, WANG H T, LAN H Q, et al. Extraction of aroma components from Tie Guanyin tea by using supercritical CO₂[J]. Chemical Engineering, 2010, 38(12): 1-4.
- [7] 张琪, 刘珺, 吕玉宪, 等. 超临界流体工艺萃取茶叶香气成分[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(6): 105-110.
- ZHANG Q, LIU J, LV Y X, et al. Supercritical fluid technology extraction of tea aroma components[J]. Food Research and Development, 2019, 40(6): 105-110.
- [8] 孙海林, 阮志国, 车彦云, 等. 超临界 CO₂流体萃取滇红茶及其提取物成分分析[J]. 云南中医学院学报, 2015, 38(4): 23-27, 37.
- SUN H L, RUAN Z G, CHE Y Y, et al. Supercritical CO₂ extraction of Dianhong tea and analysis of its extract components[J]. Journal of Yunnan University of Chinese Medicine, 2015, 38(4): 23-27, 37.
- [9] 朱焯, 陈晓婷, 乔琨, 等. 气相色谱及其联用技术在食品风味中的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(6): 200-210.
- ZHU Y, CHEN X T, QIAO K, et al. Progress in research on gas chromatography and hyphenated technology for studies on food flavor[J]. Food Research and Development, 2022, 43(6): 200-210.
- [10] 李俊, 蔡滔, 祝愿, 等. 不同储存条件下绿茶中挥发性香气物质的特征分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 6 273-6 281.
- LI J, CAI T, ZHU Y, et al. Characteristic analysis of volatile aroma components in green tea under different storage conditions[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(18): 6 273-6 281.
- [11] 陈洁, 罗建群, 尹峰, 等. 基于全二维气相色谱—飞行时间质谱法的黄精叶绿茶和龙井绿茶香气成分比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(7): 288-295.
- CHEN J, LUO J Q, YIN F, et al. Comparison of aroma components between Polygonatum leaves green tea and Longjing green tea based on comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(7): 288-295.
- [12] 李沃颖, 卢思捷. 使用全二维气相色谱—飞行时间质谱仪分析茶叶挥发性香味成份探究[J]. 广东化工, 2022, 49(23): 223-226.
- LI W Y, LU S J. Analysis of volatile aroma components of tea by full two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(23): 223-226.
- [13] 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.
- [14] 刘洋, 刘雅芳, 林智, 等. 白茶贡眉的香气组成与关键呈香成分分析[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 183-190.
- LIU Y, LIU Y F, LIN Z, et al. Volatile components and key aroma-active compounds in Gongmei white tea[J]. Food Science, 2021, 42(24): 183-190.
- [15] 钟秋生, 朱荫, 林郑和, 等. 全二维气相色谱—飞行时间质谱鉴定春闰乌龙茶香气成分[J]. 茶叶学报, 2020, 61(2): 45-65.
- ZHONG Q S, ZHU Y, LIN Z et al. Aromatics in Chungui oolong tea analyzed by comprehensive 2D gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry[J]. Acta Tea Sinica, 2020, 61(2): 45-65.
- [16] 程权, 杨方, 李捷, 等. 顶空固相微萃取—全二维气相色谱/飞行时间质谱法分析闽南乌龙茶中的挥发性成分及其在分类中的应用[J]. 色谱, 2015, 33(2): 174-181.
- CHENG Q, YANG F, LI J, et al. Analysis of the volatile components in Minnan oolong tea by headspace solid phase microextraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry and the application in its variety identification[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(2): 174-181.
- [17] 穆兵, 朱荫, 马士成, 等. 六堡茶香气成分的全二维气相色谱—飞行时间质谱分析[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 169-177.
- MU B, ZHU Y, MA S C, et al. Analysis of aroma components in Liubao tea by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(22): 169-177.
- [18] 安勤, 鲍肃都, 陈宏宇, 等. 基于 GC×GC-QTOF-MS 分析不同

- 品种汝城白毛茶白茶的香气特征[J]. 食品科学, 2025, 46(4): 163-171.
- AN Q, BAO S D, CHEN H Y, et al. Analysis of key aroma compounds in three varieties of Rucheng white tea by comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Science, 2025, 46(4): 163-171.
- [19] CHEN H, ZHANG X, JIANG R, et al. Characterization of aroma differences on three drying treatments in Rucheng Baimao (*Camellia Pubescens*) white tea[J]. LWT, 2023, 179: 114659.
- [20] 范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2018: 251-258.
- VAN HEEMERT L. Compilation of olfactory thresholds of compounds[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2018: 251-258.
- [21] 陈伟华, 王晓如, 戴亚, 等. 超临界 CO₂ 萃取烟草源香料的夹带剂比较[J]. 香料香精化妆品, 2022(6): 33-43.
- CHEN W H, WANG X R, DAI Y, et al. Comparative of entrainers in extracting natural flavoring components from tobacco by supercritical CO₂ fluid[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2022(6): 33-43.
- [22] 庞敏, 崔秀明. 超临界 CO₂ 提取葛缕子精油及其成分分析[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 175-179, 194.
- PANG M, CUI X M. Extraction of *Carum carvi* L. essential oil by supercritical carbon dioxide and its composition analysis[J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 175-179, 194.
- [23] 马铃, 郭川川, 张峰铁, 等. 白豆蔻精油超临界 CO₂ 萃取工艺优化及挥发性成分分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(3): 204-212.
- MA Q, GUO C C, ZHANG F Y, et al. Optimization of supercritical CO₂ extraction process and volatile component analysis of *Amomum cardamomum* essential oil[J]. China Brewing, 2022, 41(3): 204-212.
- [24] 刘劲芸, 常健, 蒋卓芳, 等. 滇红玫瑰精油超临界 CO₂ 萃取工艺、挥发性成分及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 175-182.
- LIU J Y, CHANG J, JIANG Z F, et al. Study on supercritical CO₂ extraction process, volatile components and antioxidant activity of rose oil from Dianhong rose[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 175-182.
- [25] 黄秋伟, 毛立彦, 龙凌云, 等. 热带睡莲精油的超临界 CO₂ 萃取优化及其成分 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(7): 188-195.
- HUANG Q W, MAO L Y, LONG L Y, et al. Optimization of essential oil from tropical water lily extracted by supercritical CO₂ and volatile components of essential oil analysis by GC-MS [J]. Food Research and Development, 2020, 41(7): 188-195.
- [26] FLAIG M, QI S, WEI G, et al. Characterization of the key odorants in a high-grade chinese green tea beverage (*Camellia sinensis*; *Jingshan Cha*) by means of the sensomics approach and elucidation of odorant changes in tea leaves caused by the tea manufacturing process[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(18): 5 168-5 179.
- [27] FENG Z, LI Y, LI M, et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes[J]. Food Chemistry, 2019, 285: 347-354.
- [28] 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.
- [29] 张新亭, 王梦馨, 韩宝瑜. 3 个不同地域龙井茶香气组成异同的解析[J]. 茶叶科学, 2014, 34(4): 344-354.
- ZHANG X T, WANG M X, HAN B Y. Analysis on similarities and differences of aromatic composition in Longjing teas from three producing regions[J]. Journal of Tea Science, 2014, 34(4): 344-354.
- [30] 刘盼盼, 刘晓辉, 罗龙新, 等. 烘焙程度对绿茶香气品质的影响[J]. 饮料工业, 2015, 18(5): 1-7.
- LIU P P, LIU X H, LUO L X, et al. Effect of different roast degree on aroma quality of green tea[J]. Beverage Industry, 2015, 18(5): 1-7.
- [31] DONG L, HOU Y M, LI F, et al. Characterization of volatile aroma compounds in different brewing barley cultivars[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(5): 915-921.
- [32] 于爱丽, 朱永哲. 绿茶的香气成分及其在加工中的变化[J]. 蚕桑茶叶通讯, 2011(2): 23-24.
- YU A L, ZHU Y Z. Aroma components of green tea and their changes in processing[J]. Newsletter of Sericulture and Tea, 2011(2): 23-24.
- [33] ZHAI X, ZHANG L, GRANVOGL M, et al. Flavor of tea (*Camellia sinensis*): a review on odorants and analytical techniques[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2022, 21(5): 3 867-3 909.
- [34] PRIPDEEVECH P, MACHAN T. Fingerprint of volatile flavour constituents and antioxidant activities of teas from Thailand[J]. Food Chemistry, 2011, 125(2): 797-802.
- [35] LIU C, WANG C, ZHENG T T, et al. Characterization of key odor-active compounds in Sun-Dried black tea by sensory and instrumental-directed flavor analysis[J]. Foods, 2022, 11(12): 1 740.
- [36] ZHENG X X, HU T F, XIE H, et al. Characterization of the key odor-active compounds in different aroma types of Fu brick tea using HS-SPME/GC-MSO combined with sensory-directed flavor analysis[J]. Food Chemistry, 2023, 426: 136527.
- [37] GONG X W, HAN Y, ZHU J C, et al. Identification of the aroma-active compounds in Longjing tea characterized by odor activity value, gas chromatography-olfactometry, and aroma recombination[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(Sup1): S1 107-S1 121.