罗娟, 沈瑜, 肖力争. 城步峒茶红茶加工过程中香气物质的动态变化 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(18): 360−369. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025090178

LUO Juan, SHEN Yu, XIAO Lizheng. Dynamic Changes in Aroma Components of *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa Black Tea during Processing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(18): 360−369. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025090178

· 现代分析与智能检测 ·

城步峒茶红茶加工过程中香气物质的动态变化

罗　娟[1,2,3,4], 沈　瑜[1,2,3], 肖力争[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.岳麓山实验室, 湖南长沙 410128;
4.浮梁县茶产业发展中心, 江西景德镇 333400）

摘　要: 为探究城步峒茶红茶的关键香气物质和在加工过程中的形成规律。本研究采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术（Headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry，HS-SPME-GC-MS），系统分析了鲜叶（XY）、摇青（YQ）、萎凋（WD）、揉捻（RN）、发酵（FJ）、初烘（CH）和成品（CP）七个加工过程样的挥发性物质变化。并进行了主成分分析（Principal component analysis，PCA）与正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares-discrimination analysis，OPLS-DA）及其置换检验，最后通过相对香气活度值（relative odor activity value，rOAV）、香气特征影响（Aroma character impact，ACI）筛选出关键香气成分。结果表明，城步峒茶红茶加工过程中的茶样共鉴定出 107 种挥发性物质，以醇类、酯类、烯烃类为主，整个加工过程中，醇类、酯类、其他类物质的相对含量总体呈波动下降趋势；醛类、酮类、烯烃类物质的相对含量则呈现波动上升的趋势，基于香气物质的相对含量建立的 PCA 和 OPLS-DA 模型可有效区分不同加工过程的茶样；进一步以 VIP>1、rOAV>1 且 ACI>1% 为筛选条件，确定芳樟醇、水杨酸甲酯、香叶醇、己酸己酯、反式-橙花叔醇五种物质共同构成了城步峒茶红茶花果甜香型的香气品质。芳樟醇、香叶醇、己酸己酯的相对含量呈现先上升后下降的趋势，于揉捻阶段达到最高，分别为 382.74、123.32 和 35.43 mg/L，反式-橙花叔醇其相对含量呈现波动增加的趋势，增幅为 22.60%，水杨酸甲酯相对含量呈现波动下降的趋势，揉捻阶段含量达到最高点，为 252.95 mg/L。本研究结果可为城步峒茶红茶香气品质解析提供一定理论参考依据。

关键词: 城步峒茶红茶, 香气物质, 动态变化, 加工过程, 多元统计分析

中图分类号: TS272.5　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)18−0360−10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025090178

本文网刊:

Dynamic Changes in Aroma Components of *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa Black Tea during Processing

LUO Juan[1,2,3,4], SHEN Yu[1,2,3], XIAO Lizheng[1,2,3,*]

（1.Key Laboratory of Tea Science of Ministry of Education, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;
2.National Research Center of Engineering and Technology for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha 410128, China;
3.Yuelushan Laboratory, Changsha 410128, China;
4.Fuliang County Tea Industry Development Center, Jingdezhen 333400, China）

收稿日期: 2025−09−16

基金项目: 湖南千亿茶产业链关键技术创新与示范项目（2021NK1020）。

作者简介: 罗娟（1999−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工理论与新技术, E-mail: 3444950891@qq.com。

*** 通信作者:** 肖力争（1963−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶加工理论与新技术, E-mail: 1369949056@qq.com。

Abstract: In order to investigate the key aroma compounds of *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa black tea and their formation mechanism during processing, this study utilized headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) to systematically analyze the volatiles in fresh leaves (XY), shaking (YQ), withering (WD), rolling (RN), fermentation (FJ), initial drying (CH), and finished product (CP). Principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discrimination analysis (OPLS-DA) with permutation tests were performed. Key aroma compounds were identified using relative odor activity value (rOAV) and aroma character impact (ACI). Results revealed that during the processing, 107 volatile compounds were identified in the tea samples of *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa black tea primarily comprising alcohols, esters, and alkenes. During the whole processing process, the relative content of alcohols, esters and others showed a fluctuating downward trend. The relative content of aldehydes, ketones and olefins showed a fluctuating upward trend. The PCA and OPLS-DA models based on the relative content of aroma substances could effectively distinguish different processing samples. Further screening, with VIP>1, rOAV>1 and ACI>1% as the conditions determined that linalool, methyl salicylate, geraniol, hexyl hexanoate, trans-nerolidol and other five components together constituted the aroma quality of the sweet type of *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa black tea. The relative content of linalool, geraniol, and hexyl hexanoate showed an initial increase followed by a decline, peaking during the rolling stage at 382.74, 123.32, and 35.43 mg/L respectively. The relative content of trans-nerolidol showed a fluctuating upward trend, increasing by 22.60%. The relative content of methyl salicylate showed a fluctuating decrease, peaking at 252.95 mg/L during the rolling stage. The results of this study can provide a theoretical reference for the analysis of the aroma quality of *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa black tea.

Key words: *Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa black tea; aroma components; dynamic changes; processing; multivariate statistical analysis

香气是评价茶叶品质好坏的关键参考依据之一，迄今为止，从茶叶挥发性成分中共分离鉴定出700 余种香气物质，涵盖酯类、醇类、醛类、酮类、酸类、烯烃类及杂环化合物等[1]。茶叶的香气特征受茶树品种、加工工艺等多重因素的影响[2]。在红茶加工过程中，香气物质易被多酚氧化酶氧化催化及水解酶水解，从而直接影响成品茶的香气品质，因此了解加工过程中香气成分的变化规律有助于调控茶叶的香气品质。

城步峒茶（*Camellia sinensis* var. assamica cv. Duntsa）为湖南四大地方茶树群体资源之一[3]，主要分布于湖南省城步苗族自治县，多为野生型茶树，是适制高等级红茶的优良茶树种质资源[4]。现有关于城步峒茶红茶的研究较少，且多数聚焦于城步峒茶种质资源的研究，李瑾[5] 采用多组学技术分析和解释了城步峒茶的遗传背景信息，同时对城步峒茶的加工适制性进行了一些探索研究，为科学理解城步峒茶资源提供了依据。林娟等[6] 通过形态学标记、细胞学标记、生化标记和分子标记四个不同类型的遗传标记综述了城步峒茶的特性：属于过渡型的茶树种质资源，是南方半乔木型大叶类，内含物质丰富，兼有较原始型性状与进化型性状。宁静等[7] 收集筛选了 17 份有代表性的城步峒茶茶树资源进行生化成分评价鉴定和遗传多样性分析，初步筛选出了一批生化成分优异的资源。此外，杨拥军等[8] 对城步峒茶红茶加工工艺进行了研究，对城步峒茶红茶制备过程中摇青工艺、萎凋工艺、干燥工艺进行了优化，获得最佳工艺流程和技术参数。

综上所述，现有研究均未涉及城步峒茶红茶加工过程中香气物质的组成与变化，香气物质对于城步峒茶品质的影响与关联尚不明确。因此，为深入了解城步峒茶红茶特征香气成分形成的化学基础及其对创新性加工工艺的影响，本研究采用 HS-SPME-GC-MS 检测城步峒茶红茶加工过程的挥发性物质，通过正交最小偏二乘分析（OPLS-DA）、相对香气活度值（rOAV）和香气特征影响值（ACI）等进行综合分析，以揭示其特征香气成分，为后续城步峒茶红茶生产加工提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

茶鲜叶　城步峒茶群体种一芽二叶，均采于邵阳市城步苗族自治县大木山茶园，采摘时间为 2023 年 7 月上旬；癸酸乙酯标准品（99%）　上海阿拉丁生化科技股份有限公司；C7~C26 正构烷烃标准品　美国 o2si 公司。

TRACE1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪　赛默飞世尔科技有限公司；固相微萃取手柄、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头　美国 Supelco 公司。

1.2　实验方法

1.2.1　茶样制备　经前期预实验，确定城步峒茶红茶加工技术参数如下：鲜叶依次经室内自然萎凋（薄摊 2~3 cm 厚，平均室温为 27 ℃），萎凋过程中含水量达 64% 时，摇青 1 次（16 r/min，15 min），当萎凋 14 h 后，此时萎凋叶含水量达 62%，上机揉捻（空揉 30 min，轻揉 10 min，重揉 20 min，轻揉 10 min），下机解块发酵（厚度 3~4 cm，室温 28 ℃，湿度 90%，3 h），毛火（120 ℃ 约 10 min，烘至七成干），摊凉（60 min），足火（95 ℃ 约 30 min，烘至水分 5%~6%）。重复加工三

次。在红茶加工过程中，每个工序结束后立即取样，根据取样节点不同，样品分别标记为 XY（鲜叶）、YQ（摇青）、WD（萎凋）、RN（揉捻）、FJ（发酵）、CH（初烘）、CP（成品茶）。每个过程取样 3 次重复，所有样品分别用锡箔纸包裹，立即置于液氮中迅速固样后置于-80 ℃ 超低温冰箱中保存。

1.2.2 挥发性成分检测 顶空固相微萃取[9]：准确称取经研磨机粉碎后过 40 目筛的 2.000 g 茶样于 15 mL 萃取瓶中，再加入 10 μL 癸酸乙酯（8.64 mg/L）内标，以聚四氟乙烯密封，恒温水浴锅 80 ℃ 中平衡 10 min，固相微萃取头吸附 50 min，GC-MS 进样口解析 5 min。

GC 条件[10]：采用 DB-5MS（0.25 μm×60.0 m×0.25 mm）色谱柱，载气为氦气（>99.999%），不分流进样，进样量 1 μL，进样温度 250 ℃，样品流速 1.96 mL/min；柱温箱温度 60 ℃，升温程序：初始温度为 60 ℃，保留 5 min，以 3 ℃/min 升至 140 ℃，保留 5 min，以 10 ℃/min 升至 260 ℃，保留 5 min。

MS 条件[11]：离子源温度 230 ℃，色谱接口温度 220 ℃，电子轰击离子源，全扫描模式，质谱扫描范围 45~500 m/z。

1.2.3 挥发性物质定性定量分析 利用 NIST 标准谱库对 GC-MS 分析得到的色谱峰进行解析，保留相似度 80% 以上的物质，采用内标法对挥发性成分进行定量，各香气成分相对含量按下式计算。

$$C_x = \frac{C_i \times M_x}{M_i} \quad \text{式（1）}$$

式中：C_x 为各香气成分相对含量（μg/L）；C_i 为内标的浓度（μg/L）；M_x 为各香气成分的色谱峰面积；M_i 为内标的色谱峰面积。

1.2.4 rOAV 计算 rOAV 指相对香气活性值，为检测所得化合物相对浓度与其在水介质中的阈值（Overflow Threshold，OT）之比[12]。计算公式如下：

$$rOAV = rC_x / OT_x \quad \text{式（2）}$$

式中：rC_x 为香气成分 x 的相对浓度；OT_x 为文献 [13−18] 记载的该香气成分在水中的阈值（μg/L）。

1.2.5 ACI 计算 ACI 指香气特征影响值，为各挥发性成分的 rOAV 与挥发性成分的总 rOAV 之比。计算公式如下：

$$ACI(\%) = O_i / \sum_k O_k \times 100 \quad \text{式（3）}$$

式中，O_i 表示香气物质 i 的 rOAV；$\sum_k O_k$ 表示香气物质的总 rOAV。

1.3 数据处理

所有数据均为 3 次重复的平均值，通过 Excel2021 对数据进行预处理，采用 SPSS 25 进行单因素方差分析；采用 SIMCA-P14.1 进行主成分分析（PCA）和正交最小偏二乘分析（OPLS-DA）；采用 GraphPad Prims 8.0.1 作图。

2 结果与分析

2.1 城步峒茶红茶加工过程中样品挥发性物质轮廓

本研究将城步峒茶红茶加工过程样品进行 HS-SPME-GC/MS 检测，结果如图 1a 和表 1 所示，共计鉴定出 107 种挥发性成分，涵盖 32 种醇类（占比 29.91%）、31 种酯类（占比 28.97%）、25 种烯烃（占比 23.36%）、8 种醛类（占比 7.48%）、4 种酮类（占比 3.74%）、7 种其他化合物（占比 6.54%）。鲜叶样、萎凋样、揉捻样、发酵样、初烘样、成品样分别检测到 81、79、83、83、61、76、70 种挥发性化合物。这表明加工样中主要的香气物质是醇类、酯类、烯烃，与 Yang 等[19] 对甜花香型红茶研究中指出醇类、酯类、烯烃类等为红茶的主要香气成分的结果相同。

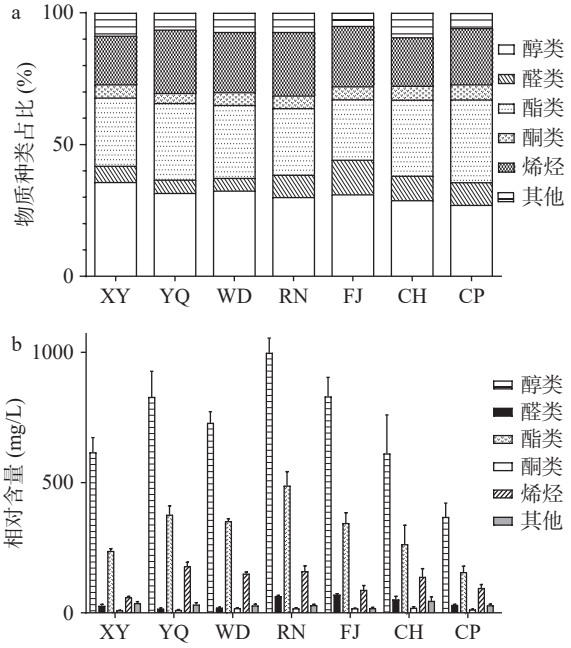


图 1 红茶加工过程中挥发性物质种类占比（a）和相对含量变化（b）

Fig.1 Proportion (a) and relative content (b) of volatile components during the processing of black tea

2.2 城步峒茶红茶加工过程中挥发性物质的动态变化

醇类物质是城步峒茶红茶中占比最高的物质，主要来源于加工过程中糖苷水解、氨基酸及脂类氧化降解[20]。由图 1a 可知，醇类物质占比呈现波动下降的趋势，占比从鲜叶中 35.80%，下降至成品干茶中的 27.14%。由图 1b 所示，醇类物质相对含量在 YQ 阶段显著上升（828.36 mg/L），WD 阶段（729.50 mg/L）变化幅度较小，RN 阶段含量明显升高至 997.90 mg/L，发酵后相对含量呈下降趋势，成品干茶中仅为 368.01 mg/L，降幅达 63.12%。大部分醇类物质的相对含量在干燥阶段大幅下降，与朱俊烨等[21] 研究结果相同，可能是高温环境下，茶叶中的低沸点香气成分挥发[22]。由表 1 可知，加工过程中，相对含量较高的醇类物质包括芳樟醇（76.67~382.74 mg/L）、香叶醇（33.66~123.32 mg/L）、反式-

表 1　红茶加工过程中挥发性化合物动态变化

Table 1　Dynamic changes of volatile compounds during the processing of black tea

类别	名称	保留指数	保留时间（min）	相对含量（mg/L）						
				XY	YQ	WD	RN	FJ	CH	CP
醇类	反式-3-己烯-1-醇	672	9.142	10.44±0.00^{b}	15.60±1.67^{a}	10.88±0.73^{b}	–	–	5.53±0.00^{c}	–
	反式-2-己烯-1-醇	686	9.656	–	–	–	15.65±8.24^{a}	10.60±4.05^{a}	–	–
	苯甲醇	769	17.699	5.85±1.38^{c}	8.97±1.00^{c}	10.283±2.35^{bc}	14.79±2.48^{ab}	20.11±2.21^{a}	17.30±6.16^{a}	9.64±2.04^{bc}
	芳樟醇氧化物Ⅰ	1006	19.625	47.06±5.53^{b}	61.56±8.77^{a}	46.39±2.46^{b}	60.90±4.39^{a}	59.62±7.10^{a}	32.76±6.32^{c}	24.45±3.88^{c}
	芳樟醇氧化物Ⅱ	1025	20.461	87.86±9.10^{b}	118.65±16.36^{a}	90.17±6.24^{b}	115.09±6.75^{a}	114.33±9.10^{a}	66.19±15.38^{c}	49.41±6.39^{c}
	芳樟醇	1041	21.198	274.66±32.33^{b}	376.95±47.25^{a}	317.95±55.46^{ab}	382.74±66.60^{a}	262.42±49.34^{b}	133.44±16.86^{c}	76.67±8.94^{c}
	脱氢芳樟醇	1043	21.308	19.41±1.82^{b}	18.18±2.02^{b}	18.75±0.24^{b}	28.33±0.51^{a}	28.29±0.47^{a}	30.67±10.01^{a}	29.40±3.61^{a}
	3,4-二甲基环己醇	844	21.355	–	–	19.09±0.00	–	–	–	–
	苯乙醇	853	21.768	13.22±1.15^{b}	17.91±2.51^{b}	18.79±1.79^{b}	31.08±3.04^{a}	34.17±4.37^{a}	29.69±10.34^{a}	16.47±3.68^{b}
	芳樟醇氧化物Ⅳ	1011	24.686	7.74±1.05^{c}	11.47±2.30^{c}	13.71±3.97^{bc}	19.35±1.93^{ab}	22.40±0.85^{a}	19.52±6.92^{ab}	13.92±2.92^{bc}
	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇	1016	24.908	12.64±0.58^{d}	18.57±4.66^{d}	16.54±1.84^{d}	35.74±4.75^{bc}	50.06±0.59^{a}	46.47±16.17^{ab}	32.94±7.03^{c}
	2,6-二甲基-3,7-辛二烯）-2,6-二醇	1032	25.603	12.12±1.26^{b}	11.93±4.91^{b}	11.88±1.16^{b}	22.82±7.89^{a}	25.32±0.12^{a}	27.83±4.00^{a}	–
	α-松油醇	1040	25.992	2.84±0.31^{ab}	0.85±0.00^{c}	3.20±0.50^{ab}	3.09±2.00^{ab}	4.04±0.77^{a}	2.93±0.38^{ab}	1.75±0.07^{bc}
	熏衣草醇	1060	26.917	–	–	–	2.00±0.32	--	–	–
	橙花醇	1068	27.302	2.52±0.04^{c}	3.78±0.63^{b}	4.18±0.45^{b}	7.53±0.57^{a}	6.40±1.05^{a}	3.96±1.15^{b}	1.86±0.26^{c}
	异香叶醇	1083	28.038	4.96±2.06^{b}	–	5.51±1.06^{b}	8.00±0.93^{a}	–	–	–
	香叶醇	692	28.53	33.66±2.99^{e}	54.92±9.76^{d}	50.91±8.43^{de}	123.32±7.67^{a}	102.05±12.31^{b}	73.61±17.79^{c}	37.22±2.91^{de}
	橙花醇氧化物	1099	28.846	3.14±1.04^{ab}	3.93±1.80^{a}	1.68±0.65^{bc}	1.42±0.67^{bc}	4.15±0.78^{a}	3.13±0.89^{ab}	–
	小蠹二烯醇	1013	29.471	8.96±0.77^{b}	–	–	16.23±1.12^{a}	–	–	–
	2-(4-亚甲基环己基)丙-2-烯-1-醇	1033	30.336	5.66±1.54^{a}	6.23±1.05^{a}	5.78±0.53^{a}	5.89±1.26^{a}	–	–	–
	二氢月桂烯醇	872	32.104	1.51±0.44	–	–	–	–	–	–
	4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇	1029	34.579	8.56±0.73^{c}	8.40±0.53^{c}	10.00±4.17^{bc}	14.85±4.39^{abc}	15.90±0.08^{ab}	17.57±7.64^{a}	10.58±2.03^{abc}
	反式-橙花叔醇	1506	42.129	33.50±6.71^{d}	65.13±7.88^{ab}	50.06±5.51^{bcd}	70.63±11.76^{a}	54.99±2.39^{abc}	66.98±18.15^{ab}	41.07±7.37^{cd}
	依兰油-4,10(14)-二烯-1*β*-醇	1437	43.669	1.04±0.23^{a}	1.45±0.27^{a}	1.58±0.37^{a}	–	–	1.42±0.55^{a}	–
	1,10-双-表-荜澄茄油烯醇	1438	43.712	1.10±0.26^{b}	1.55±0.11^{a}	1.10±0.09^{b}	–	–	–	–
	epi-*α*荜澄茄醇	1144	43.983	3.60±0.65^{c}	4.64±1.06^{ab}	5.22±1.45^{ab}	3.49±0.52^{c}	3.63±0.21^{c}	5.99±2.08^{a}	4.17±0.92^{ab}
	*α*荜澄茄醇	1544	44.023	2.66±0.46^{a}	5.89±1.76^{a}	4.68±2.38^{a}	4.75±3.22^{a}	4.69±0.09^{a}	6.18±1.81^{a}	3.90±0.84^{a}
	α-epi-依兰油醇	1549	44.246	7.97±1.72^{b}	9.57±1.24^{ab}	9.42±1.62^{ab}	6.16±2.98^{b}	7.68±0.09^{b}	13.79±4.69^{a}	7.86±2.63^{b}
	四氢熏衣草醇	1569	45.282	0.70±0.19^{c}	0.96±0.12^{b}	0.47±0.00^{d}	0.61±0.00^{cd}	–	0.44±0.12^{d}	1.38±0.00^{a}
	叶绿醇	2019	47.616	0.80±0.43^{b}	0.71±0.00^{bc}	0.40±0.00^{bc}	–	–	1.86±0.55^{a}	1.68±0.72^{a}
	香叶基芳樟醇	2056	49.049	0.41±0.00	–	–	–	–	–	–
	植物醇	2030	51.932	1.37±0.85^{bcd}	0.58±0.00^{d}	0.91±0.00^{cd}	3.43±2.23^{abc}	–	4.16±2.63^{a}	3.63±1.29^{ab}
醛类	反式-2-己烯醛	668	9.025	15.93±4.49^{a}	–	–	17.75±2.58^{a}	14.17±3.32^{a}	4.99±0^{b}	–
	苯甲醛	793	14.193	5.97±1.19^{d}	9.43±0.74^{c}	11.78±2.54^{c}	15.63±0.34^{b}	23.12±0.86^{a}	16.78±3.72^{b}	10.15±0.73^{c}
	2-苯基乙醛	881	18.31	–	–	–	14.06±0.83^{a}	16.45±1.27^{a}	13.36±4.38^{a}	8.20±1.35^{b}
	反式-2-壬烯醛	997	24.072	0.85±0.00^{d}	1.80±0.00^{bc}	1.68±0^{bc}	3.09±0.92^{a}	2.18±0.94^{ab}	1.70±0.66^{bc}	1.94±0.60^{bc}
	癸醛	1049	26.399	1.86±0.55^{a}	2.10±1.63^{a}	1.56±0.16^{a}	2.29±0.70^{a}	1.88±0.47^{a}	2.05±0.07^{a}	1.28±0.24^{a}
	2,4-二甲基苯甲醛	982	28.025	2.28±0.00^{c}	2.44±1.76^{c}	4.52±0.58^{bc}	3.19±0.88^{c}	2.43±0.14^{c}	7.50±2.38^{a}	6.08±0.38^{ab}
	2-乙基丁醛	685	28.163	–	–	–	8.26±0.00^{a}	7.20±0.34^{b}	5.55±1.25^{c}	2.27±0.50^{d}
	(9E)-9-十八烯醛	1853	35.597	–	–	–	–	2.14±0.10	–	–
酯类	己酸乙酯	828	15.733	1.10±0.00^{b}	6.36±0.44^{a}	6.74±1.31^{a}	7.89±2.69^{a}	–	–	–
	乙酸叶醇酯	836	16.101	5.95±2.28^{a}	6.37±0.37^{a}	–	–	–	–	–
	(E)-3-己烯基丁酸酯	1026	25.365	6.39±0.74^{bc}	11.27±1.38^{a}	10.90±2.04^{a}	12.81±2.16^{a}	8.17±1.78^{b}	3.75±1.52^{cd}	1.68±0.42^{d}
	丁酸己酯	1033	25.668	–	2.29±0.06^{b}	4.86±1.39^{a}	5.15±0.00^{a}	–	–	–
	水杨酸甲酯	839	25.932	166.32±6.56^{d}	226.76±25.86^{ab}	179.88±7.50^{cd}	252.95±27.97^{a}	203.74±15.17^{bc}	113.81±30.69^{e}	61.06±8.30^{f}
	二甲基丁酸叶醇酯	1173	27.541	2.14±0.28^{d}	8.67±1.28^{b}	9.31±1.64^{b}	13.40±2.85^{a}	7.93±0.74^{b}	5.33±1.32^{c}	2.48±0.37^{d}
	戊酸叶醇酯	1178	27.795	1.32±0.10	–	–	–	–	–	–
	异戊酸反-2-己烯基酯	1178	27.83	–	–	–	–	–	–	3.70±0.41
	乙酸苯乙酯	1097	28.742	–	–	2.12±0.05	–	–	–	–
	(Z)-3-己烯-1-基当归酸酯	1168	31.9	–	1.39±0.15^{d}	2.05±0.14^{c}	2.96±0.29^{a}	2.46±0.47^{b}	–	–
	(Z)-己酸-3-己烯酯	1235	34.855	16.97±0.05^{c}	37.30±2.70^{b}	43.98±4.90^{b}	68.45±10.62^{a}	42.23±9.79^{b}	35.79±8.78^{b}	20.15±2.06^{c}

续表 1

类别	名称	保留指数	保留时间（min）	相对含量（mg/L）						
				XY	YQ	WD	RN	FJ	CH	CP
	Z,Z-3-己烯酸-3-己烯酯	1240	35.059	2.28±0.22^{b}	3.07±0.01^{a}	3.64±0.35^{a}	3.64±0.99^{a}	–	–	–
	己酸己酯	1243	35.166	1.96±0.20^{e}	11.28±0.82^{d}	18.99±1.74^{bc}	35.43±5.46^{a}	23.27±4.60^{b}	22.83±6.74^{b}	13.23±1.57^{cd}
	N-己酸(反-2-己烯基)酯	1247	35.334	5.78±0.00^{d}	25.45±2.02^{bc}	31.87±3.09^{b}	54.99±7.92^{a}	33.50±6.45^{b}	30.41±7.75^{b}	17.36±1.97^{c}
	丁酸苯乙酯	1215	38.272	–	1.04±0.25^{c}	1.62±0.62^{bc}	1.66±0.07^{bc}	1.98±0.91^{b}	4.21±0.06^{a}	1.99±0.43^{b}
	苯甲酸己酯	1315	42.586	0.93±0.21^{d}	3.01±0.48^{c}	5.47±0.91^{a}	5.09±0.76^{ab}	3.67±0.04^{bc}	4.84±1.53^{ab}	3.08±0.57^{c}
	(E)-2-己烯基苯甲酸酯	1319	42.754	0.45±0.01^{c}	3.39±1.22^{b}	4.52±1.47^{b}	6.94±1.24^{a}	4.57±0.63^{b}	5.02±1.87^{ab}	3.26±0.67^{b}
	月桂酸乙酯	1420	42.817	2.50±0.61^{a}	2.26±0.57^{a}	1.81±0.61^{a}	–	–	–	–
	山嵛酸乙酯	2420	42.825	–	–	–	–	–	1.61±0.19^{a}	1.52±0.68^{a}
	茉莉酸甲酯	1342	43.885	2.28±0.78^{b}	3.53±0.48^{b}	3.98±1.22^{b}	4.09±0.00^{b}	3.46±0.29^{b}	7.15±2.74^{a}	4.58±1.16^{b}
	(Z)-2-羟基-苯甲酸-3-己烯酯	1352	44.404	1.14±0.32^{c}	3.02±0.67^{b}	3.46±0.54^{ab}	3.40±0.53^{ab}	2.88±0.04^{b}	4.42±1.28^{a}	2.51±0.37^{b}
	肉豆蔻酸甲酯	1568	45.224	–	–	–	0.51±0.07^{a}	–	0.58±0.13^{a}	0.86±0.67^{a}
	肉豆蔻酸乙酯	1688	46.26	2.01±0.59^{a}	1.67±0.53^{a}	1.38±0.55^{a}	0.63±0.00^{b}	–	0.67±0.00^{b}	–
	硬脂酸乙酯	2088	46.267	–	–	–	–	–	0.62±0.15^{b}	0.80±0.19^{a}
	邻苯二甲酸二异丁酯	1613	47.367	0.84±0.21^{a}	0.77±0.33^{a}	0.77±0.35^{a}	–	–	0.84±0.28^{a}	0.96±0.13^{a}
	棕榈酸甲酯	1738	48.345	0.33±0.00^{c}	2.24±0.46^{bc}	3.37±1.09^{b}	4.41±0.78^{b}	4.50±0.07^{b}	9.29±3.64^{a}	7.47±1.69^{a}
	棕榈酸乙酯	1869	49.555	11.84±3.42^{a}	10.82±2.81^{a}	7.86±3.89^{ab}	1.83±0.35^{c}	1.97±0.51^{c}	6.10±2.90^{bc}	4.79±1.50^{bc}
	亚油酸甲酯	1722	51.627	–	–	–	0.97±0.28^{b}	–	1.33±0.31^{a}	1.06±0.26^{ab}
	(8E,11E,14E)-8,11,14-二十碳三烯酸甲酯	2325	51.743	–	–	–	1.04±0.34^{b}	–	1.97±0.82^{a}	1.53±0.30^{ab}
	亚油酸乙酯	2053	52.821	2.25±0.35^{a}	1.83±0.70^{ab}	1.10±0.47^{bc}	–	–	0.97±0.73^{bc}	0.82±0.59^{cd}
	亚麻酸乙酯	2056	52.931	2.90±1.05^{a}	2.56±0.86^{a}	1.97±0.90^{ab}	–	–	1.59±0.73^{ab}	1.15±0.50^{bc}
	香叶基丙酮	1322	38.557	3.50±0.48^{ab}	4.62±0.91^{a}	5.11±0.87^{a}	5.11±0.51^{a}	4.38±0.79^{a}	3.97±1.43^{ab}	2.78±0.27^{b}
酮类	*β*-紫罗酮	1352	39.801	3.24±0.47^{d}	4.51±0.61^{c}	5.19±0.47^{bc}	5.94±0.76^{ab}	7.12±0.29^{a}	6.23±0.95^{ab}	4.17±0.74^{cd}
	茉莉内酯	1061	40.143	1.71±0.00^{c}	–	6.42±0.00^{ab}	5.55±1.24^{b}	5.47±0.36^{b}	7.56±1.89^{a}	4.76±0.98^{b}
	植酮	1804	47.028	0.92±0.14^{b}	1.35±0.46^{ab}	1.19±0.68^{ab}	0.61±0.02^{bc}	–	1.73±0.55^{a}	1.14±0.22^{ab}
	4-甲基-1-己烯	786	9.658	–	20.12±4.60^{a}	10.70±3.46^{c}	15.98±0.00^{b}	–	–	–
	月桂烯	1023	15.538	–	5.39±0.00^{b}	–	5.28±0.84^{b}	6.02±0.00^{a}	–	–
	罗勒烯	1080	18.284	6.92±0.95^{a}	7.89±2.83^{a}	–	–	–	–	–
	(E)-*β*-罗勒烯	1081	18.329	–	–	8.30±1.20	–	–	–	–
	(Z)-1-乙氧基-4-甲基-2-戊烯	879	27.835	–	8.57±1.24^{b}	9.42±2.42^{b}	14.02±4.41^{a}	8.55±2.28^{b}	7.28±1.05^{b}	–
	异香茅烯	1053	35.599	–	–	–	3.57±0.36	–	–	–
	β-石竹烯	1597	37.5	7.73±1.03^{bc}	11.53±1.58^{a}	11.52±1.98^{a}	10.99±1.78^{a}	7.57±1.61^{bc}	9.21±1.35^{ab}	6.20±0.75^{c}
	γ-榄香烯	1505	37.866	–	3.09±0.55^{b}	3.06±0.66^{b}	5.30±1.18^{a}	–	2.57±1.03^{b}	2.10±0.98^{b}
	大根香叶烯	1505	37.868	–	–	–	–	4.04±1.16	–	–
	β-可帕烯	1508	37.96	0.88±0.09^{e}	1.83±0.01^{b}	1.88±0.00^{b}	3.20±0.00^{a}	1.27±0.00^{d}	–	1.38±0.00^{c}
	(E)-*β*-金合欢烯	1528	38.767	1.70±0.11^{bc}	2.24±0.45^{abc}	2.12±0.23^{abc}	2.83±0.25^{ab}	2.20±1.50^{abc}	3.11±0.41^{a}	1.59±0.05^{c}
	(R)-*γ*-杜松烯	1551	39.733	2.64±1.93^{b}	4.56±0.56^{a}	4.67±0.65^{a}	3.36±0.15^{ab}	3.29±0.00^{ab}	–	2.38±0.00^{b}
烯烃	(+)-beta-柏木烯	1551	39.739	1.36±0.29^{b}	2.09±0.00^{a}	2.21±0.00^{a}	2.07±0.27^{a}	–	–	–
	(Z,E)-alpha-法呢烯	1560	40.138	2.65±0.01	–	–	–	–	–	–
	α-衣兰油烯	1569	40.499	3.02±0.40^{b}	8.17±0.62^{a}	6.06±2.60^{ab}	4.01±4.76^{b}	2.68±0.57^{b}	2.66±1.52^{b}	3.21±0.11^{b}
	α-法尼烯	1571	40.579	14.77±1.76^{d}	72.91±4.33^{a}	63.50±2.75^{ab}	57.44±8.52^{ab}	36.52±6.46^{c}	74.59±21.97^{a}	49.03±7.36^{bc}
	δ-杜松烯	1582	41.077	8.63±0.79^{c}	13.51±1.20^{ab}	12.52±1.03^{b}	12.96±1.88^{ab}	8.54±1.74^{c}	15.86±3.59^{a}	12.10±1.02^{b}
	菖蒲烯	1585	41.191	2.07±0.86^{ab}	2.89±1.15^{a}	1.21±1.00^{b}	1.20±0.66^{b}	1.82±0.24^{ab}	2.38±0.28^{ab}	1.96±0.51^{ab}
	α-杜松烯	1594	41.597	0.44±0.11^{c}	3.13±0.54^{a}	1.77±0.00^{b}	0.48±0.00^{c}	–	0.75±0.00^{c}	1.43±0.07^{b}
	α-二去氢菖蒲烯	1597	41.736	1.98±0.12^{c}	2.82±0.25^{abc}	2.81±0.82^{abc}	2.56±0.29^{bc}	2.29±0.70^{bc}	3.88±0.83^{a}	3.46±0.78^{ab}
	(3E,7E)-4,8,12-三甲基十三烷-1,3,7,11-四烯	1602	41.949	2.46±0.05^{bcd}	3.83±0.82^{a}	2.97±0.60^{ab}	2.35±0.46^{bcd}	1.91±0.33^{cd}	2.86±0.79^{abc}	1.63±0.26^{d}
	1,3-二异丙基-1,3-环戊二烯	1122	42.892	1.34±0.06^{b}	2.78±0.17^{ab}	2.60±0.73^{ab}	1.98±0.81^{ab}	1.59±0.00^{b}	3.16±1.06^{a}	2.58±1.45^{ab}
	(4E)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-亚基)环己烯	1531	43.373	–	1.82±0.04^{bc}	1.81±0.38^{bc}	2.20±0.21^{ab}	–	2.50±0.00^{ab}	3.08±1.06^{a}
	(-)-*α*-漆烯	1545	44.067	–	–	1.46±0.22^{c}	8.20±0.00^{a}	–	4.84±0.00^{b}	–
	新植二烯	2101	46.938	1.35±0.61^{b}	–	–	–	–	4.25±1.76^{a}	3.20±1.00^{a}
其他	1,2,4,5-四甲基苯	1060	22.14	2.15±0.00^{a}	1.95±0.45^{a}	1.84±0.07^{ab}	2.17±0.15^{a}	2.16±0.13^{a}	1.93±0.42^{a}	1.31±0.56^{b}
	苯乙腈	878	23.019	2.85±0.75^{cd}	6.67±1.18^{a}	5.99±0.57^{ab}	5.98±0.86^{ab}	4.29±1.00^{bc}	2.25±1.49^{d}	1.84±0.77^{d}

续表 1

类别	名称	保留指数	保留时间（min）	相对含量（mg/L）						
				XY	YQ	WD	RN	FJ	CH	CP
	吲哚	841	30.659	15.29±2.11^{a}	8.74±1.39^{b}	4.32±0.40^{c}	3.09±0.56^{c}	–	–	–
	香叶酸	1100	33.391	–	–	–	3.92±0.00^{a}	–	3.88±2.62^{a}	–
	2,4-二叔丁基苯酚	1473	40.669	3.34±1.28^{b}	4.45±1.92^{ab}	3.47±0.13^{b}	5.52±0.13^{a}	–	5.18±0.00^{a}	5.40±0.84^{a}
	2,5-二叔丁基酚	1419	42.757	5.59±0.00^{a}	–	3.80±0.00^{b}	–	–	4.77±1.63^{ab}	–
	咖啡因	907	47.268	8.38±3.04^{c}	9.88±4.63^{c}	8.92±4.82^{c}	9.12±1.86^{c}	11.27±4.34^{bc}	27.68±11.34^{a}	20.53±3.38^{ab}

注：不同小写字母表示显著差异（P<0.05），“–”代表该物质未检出，表2同。

橙花叔醇（33.50~70.63 mg/L）等。芳樟醇是相对含量最高的醇类物质，RN 阶段达到最大值（382.74 mg/L），成品干茶中降至 76.67 mg/L，降幅达 79.97%。芳樟醇及其氧化物一般具花香、果香，对城步峒茶红茶的花香和果香有较大贡献。香叶醇是祁门红茶呈现“玫瑰花香”的特征香气物质，其变化趋势与芳樟醇一致，RN 阶段含量最高（123.32 mg/L），CP 中降至 37.22 mg/L，降幅达 69.82%。竹尾忠一等[23] 将国内红茶分为三种类型，一种是高芳樟醇含量的红茶，一种是以香叶醇为主的红茶，第三类红茶则是介于二者之间。城步峒茶红茶加工过程中芳樟醇含量均远高于香叶醇含量，初步推断其属于第一类型红茶。反式-橙花叔醇具花香、甜香，对城步峒茶红茶的花香、甜香有一定的积极影响，其相对含量呈现波动增加的趋势，增幅为 22.60%。

醛类物质是红茶清香和花香的重要来源。如图 1a 所示，醛类物质占比呈现波动上升趋势，从 XY（6.17%）到 WD 阶段（4.82%）下降，RN（8.43%）至 FJ 阶段逐步上升，在 FJ 阶段上升至最大值（13.11%），随着干燥进行，下降至 CP 中的 8.57%。如图 1b 所示，醛类相对含量也呈现波动上升的趋势，从 XY 到 YQ，由 26.90 mg/L 下降至 15.77 mg/L，此后逐步上升，FJ 阶段相对含量达到最大值 69.57 mg/L，干燥后含量大幅回落，下降至 29.92 mg/L。红茶加工过程中相对含量较高的醛类物质有反-2-己烯醛（4.99~17.75 mg/L）、苯甲醛（5.97~23.12 mg/L）等。反-2-己烯醛具青苹果香、苦杏仁香，YQ 和 WD 阶段消失，RN 阶段含量上升至最大值（17.75 mg/L），CH 中降至 4.99 mg/L。苯甲醛具杏仁香，在加工过程中呈现先上升后下降的趋势，FJ 阶段相对含量最高（23.12 mg/L），CP 中降至 10.15 mg/L。

酯类物质含量在城步峒茶红茶中仅低于醇类物质[21]，主要呈现清香、花香、果香等典型香气属性[24]，如图 1a 所示，酯类物质占比呈现上升-下降-上升的趋势，从鲜叶的 24.69% 上升至摇青叶的 29.11%，再下降至发酵叶的 22.56%，随着干燥进行，成品茶中占比大幅上升至最大值 31.43%。如图 1b 所示，酯类物质相对含量在红茶加工过程中呈现波动下降的趋势。XY（237.69 mg/L）至 YQ（376.37 mg/L）阶段上升，YQ 至 WD（351.67 mg/L）阶段下降，WD 至 RN 阶段上升至最大值（488.26 mg/L），而后逐渐下降，CP 中相对含量为 156.03 mg/L。如表 1 所示，加工过程中含量较高的酯类物质主要有水杨酸甲酯（61.06~252.95 mg/L）、（Z）-己酸-3-己烯酯（16.97~68.45 mg/L）、N-己酸（反-2-己烯基）酯（5.78~54.99 mg/L）、己酸己酯（1.96~35.43 mg/L）等。水杨酸甲酯通常呈现出一定的冬青油味，为城步峒茶红茶贡献一定的清香，其含量变化与酯类物质变化趋势保持一致，揉捻结束时含量达到最高点，为 252.95 mg/L。（Z）-己酸-3-己烯酯和 N-己酸（反-2-己烯基）酯相对含量在 RN 阶段达到最大值，分别为 68.45 mg/L 和 54.99 mg/L，在 CP 阶段降至20.15 mg/L 和 17.36 mg/L。己酸己酯具梨香、苹果香，对城步峒茶红茶果香有积极影响，加工过程中相对含量呈现先上升后下降的趋势，在揉捻叶中升至最高 35.43 mg/L，成品茶下降至 13.23 mg/L。

酮类物质一般具花香和甜香，加工过程中其物质占比总体呈现上升的趋势，如图 1a 所示，由鲜叶到摇青叶占比从 4.84% 稍下降至 3.80%，此后逐步上升至成品茶 5.71%。由图 1b 可知，酮类物质相对含量呈波动上升的趋势，含量由鲜叶 9.36 mg/L 升至萎凋叶的 17.91 mg/L，随后下降，在发酵叶中为 16.97 mg/L，初烘叶升至最大值，为 19.49 mg/L，成品茶中降至 12.85 mg/L。酮类物质由类胡萝卜素或糖苷降解生成。本研究中萎凋阶段和初烘阶段，酮类物质含量均呈上升趋势，说明酮类物质主要产生于萎凋阶段和发酵结束后，高温可能引发热降解[25]。加工过程中，主要的酮类物质有香叶基丙酮（2.78~5.11 mg/L）、β-紫罗酮（3.24~7.12 mg/L），两种物质均具花香，含量变化趋势也相同，均呈现上升-下降的趋势。香叶基丙酮在揉捻叶中含量达到最大值，为 5.11 mg/L，β-紫罗酮的相对含量在发酵叶中含量达到最大值，为 7.12 mg/L，此后在 CP 阶段回落至 4.17 mg/L，其变化趋势与朱俊烨等[21] 研究结果相同。

如图 1a、图 1b 所示，烯烃类物质占比和相对含量在红茶加工过程中均呈现波动增加的趋势，与花香型黄山群体种红茶结果相同[26]，与传统祁门红茶制作不同，宁井铭等[27] 对传统祁门红茶香气物质进行分析，发现烯烃类物质含量呈现波动下降的趋势，这一差异可能表明摇青工艺对烯烃类物质含量有促进作用。同样，杨云[28] 的研究也显示，做青对烯烃类含量

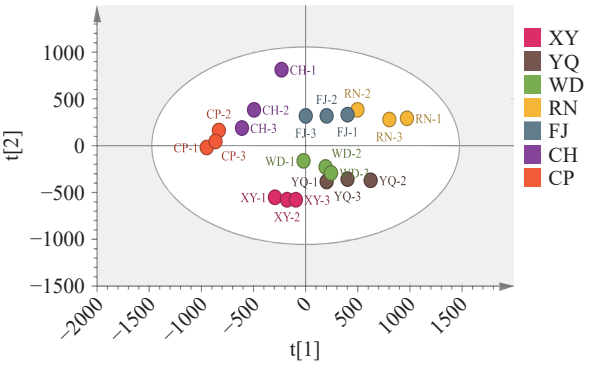
有促进作用。4-甲基-1-己烯(10.70~20.12 mg/L)和α-法尼烯(14.77~74.59 mg/L)是加工过程中含量最高的烯烃类物质,4-甲基-1-己烯仅存在于摇青至揉捻阶段中,呈现下降-上升的趋势,从 YQ(20.12 mg/L)至 WD 阶段,相对含量下降至最低(10.70 mg/L),WD 至 RN 阶段稍有回升(15.98 mg/L)。α-法尼烯具甜玫瑰香,其相对含量呈现波动变化趋势,YQ(72.91 mg/L)至 FJ 阶段,含量显著下降至 36.52 mg/L,初烘阶段大幅上升(74.59 mg/L),最后在成品茶中下降至 49.03 mg/L。

其他类物质,例如吲哚,是乌龙茶呈现花香的重要物质,该物质具有典型的浓度依赖性香气特征:高浓度时呈现动物排泄物气味,而低浓度时则表现为清新花香[29]。本研究中吲哚含量在鲜叶中最高,随后在加工过程中逐渐下降,至初烘叶阶段已未检出。

2.3 城步峒茶红茶加工过程中香气成分差异分析

2.3.1 挥发性成分主成分分析 对城步峒茶红茶加工过程中检测到的 107 种香气物质进行主成分分析,结果如图 2 所示,PC1 得分为 49.2%,PC2 得分为 25.1%,两个主成分累计贡献率为 74.3%。加工过程样均位于 95% 置信区间内,随着红茶加工的进行香气物质逐渐变化,7 个样品被进一步区分为 3 类,第一部分为鲜叶、摇青叶、萎凋叶;第二部分为揉捻叶、发酵叶;第三部分为初烘叶和成品叶,城步峒茶红茶不同加工阶段样品香气成分含量区分较明显。

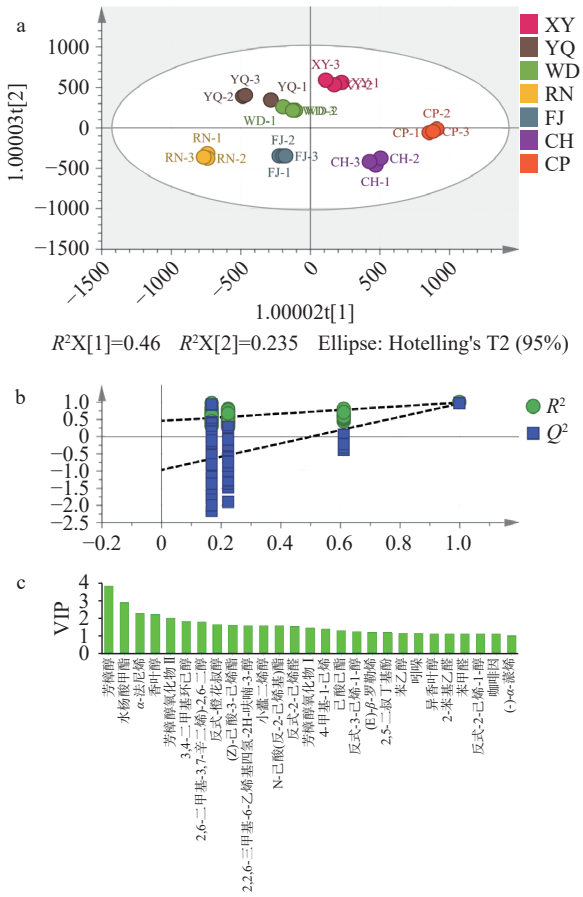
2.3.2 挥发性成分 OPLS-DA 分析 为了更全面地归纳数据,较为客观地反映代谢物变化趋势,采用有监督的 OPLS-DA 分析区分不同加工过程阶段。从图 3a 可知,城步峒茶红茶的 7 个加工过程样实现了良好的区分,其中 XY 单独位于得分图的右上角,YQ 和 WD 位于左上角,RN 和 FJ 位于左下角,CH 和 CP 位于右下角。进一步表明摇青、萎凋、揉捻、发酵、干燥等加工工序对城步峒茶红茶的加工过程有显著影响。且 200 次置换检验结果显示 Q^2 回归线与纵轴的相交点均小于 0,模型参数较为优秀,表明模型不存在过拟合,模型验证有效(R^2=0.479,Q^2=−1.02),认为该结果可用于城步峒茶红茶加工样挥发性物质的差异分析。



R^2X[1]=0.492 R^2X[2]=0.251 Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

图 2 红茶加工过程中挥发性物质 PCA

Fig.2 Principal component analysis of volatile components during the processing of black tea



R^2X[1]=0.46 R^2X[2]=0.235 Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

图 3 红茶加工过程中挥发性物质 OPLS-DA(a)、验证模型分析(b)和 VIP 得分图(c)

Fig.3 OPLS-DA (a) analysis and its validation model (b) and VIP scores (c) of volatile components during the processing of black tea

变量投影重要性(Variable importance in projection, VIP)可对 OPLS-DA 模型中每个变量对分类的贡献度进行量化,VIP 值越大表明该变量对分类贡献越大,一般认为 VIP>1 的变量对分类具有重要贡献[30]。如图 3c 所示,以 VIP>1 为条件,共筛选出 27 种差异香气物质,包括 13 种醇类、4 种酯类、3 种醛类、4 种烯烃、3 种其他化合物,这些化合物在城步峒茶红茶加工过程中存在显著差异,可作为区分 7 个城步峒茶红茶过程样的差异挥发性成分。其中芳樟醇的差异贡献值最大,其 VIP 为 3.78。除了芳樟醇氧化物Ⅱ(VIP=2.01)、芳樟醇氧化物Ⅰ(VIP=1.46)、水杨酸甲酯(VIP=2.86)、α-法尼烯(VIP=2.25)、香叶醇(VIP=2.19)等高含量香气物质能表征加工过程样的差异性,己酸己酯(VIP=1.32)、反式-2-己烯醛(VIP=1.51)、2,6-二甲基-3,7-辛二烯)-2,6-二醇(VIP=1.80)等低含量的香气物质 VIP 值也较高,说明含量低的化合物对于城步峒茶红茶加工过程样的差异性体现也具有重要意义。

2.3.3 城步峒茶红茶加工中关键香气物质 rOAV 和

表 2　红茶加工过程中 rOAV>1 的挥发性化合物

Table 2　Volatile compounds with rOAV>1 during the processing of black tea

名称	香味描述	阈值（μg/L）	rOAV							ACI(%)						
			XY	YQ	WD	RN	FJ	CH	CP	XY	YQ	WD	RN	FJ	CH	CP
苯甲醛	杏仁香	750.9[13]	7.96	12.56	15.69	20.82	30.78	22.35	13.52	0.014	0.016	0.024	0.025	0.053	0.064	0.067
(E)-β-罗勒烯	柑橘香、薄荷香	34[18]	–	–	244.1	–	–	–	–	–	–	0.38	–	–	–	–
芳樟醇氧化物Ⅰ	花香	320[13]	147.07	192.37	144.97	190.32	186.3	102.37	76.42	0.267	0.248	0.223	0.232	0.320	0.294	0.381
芳樟醇氧化物Ⅱ	花香	320[13]	274.57	370.78	281.77	359.66	357.28	206.84	154.41	0.499	0.477	0.433	0.438	0.614	0.595	0.769
芳樟醇	花香	6[13]	45777.42	62824.32	52991.14	63789.37	43737.12	22240.39	12778.91	83.141	80.866	81.476	77.745	75.127	63.951	63.655
苯乙醇	花香	750[13]	17.62	23.88	25.06	41.45	45.56	39.59	21.96	0.032	0.031	0.039	0.051	0.078	0.114	0.109
水杨酸甲酯	冬青油味	40[13]	4158.03	5669.12	4497.09	6323.66	5093.5	2845.31	1526.4	7.552	7.297	6.914	7.707	8.749	8.182	7.603
香叶醇	玫瑰味、柑橘味	40[13]	841.62	1372.96	1272.73	3083.07	2551.27	1840.37	930.58	1.529	1.767	1.957	3.758	4.382	5.292	4.635
吲哚	花香	40[14]	382.35	218.50	107.95	77.22	–	–	–	0.694	0.281	0.166	0.094	–	–	–
己酸己酯	梨香、苹果香	40[18]	48.91	282.11	474.79	885.71	581.76	570.65	330.82	0.089	0.363	0.730	1.079	0.999	1.641	1.648
α-法尼烯	甜玫瑰香	450[15]	32.83	162.03	141.11	127.65	81.16	165.75	108.96	0.060	0.209	0.217	0.156	0.139	0.477	0.543
反式-橙花叔醇	木质香、花香、甜香	10[16]	3349.77	6513.37	5006.32	7062.59	5499.05	6697.66	4107.42	6.084	8.384	7.697	8.608	9.446	19.259	20.460
(Z)-己酸-3-己烯酯	柔和，清新干净的香气	781[17]	21.73	47.76	56.31	87.65	54.07	45.82	25.80	0.039	0.061	0.087	0.107	0.093	0.132	0.129

ACI 值分析　目前通过计算 OAV 及其 ACI 值是食品中评估风味的主要方法之一[31−32]，为深入分析城步峒茶红茶加工过程中关键香气物质的变化规律，对加工过程中的挥发性物质进行 rOAV 和 ACI 分析。rOAV 大于 1 表明该物质对整体香气具有较大贡献，rOAV 大于 100 表明具有显著贡献[33]。ACI 值被用来评估特征香气物质影响大小[34]，香气物质的 ACI 值越大，表明其对整体香气的贡献程度越高。

在 PCA 和 OPLS-DA 的基础上，对差异香气成分进行进一步筛选，由表 2 可知，共筛选出 13 种 rOAV 大于 1 的差异香气物质，其呈现的香型涵盖了花香、木香、果香、青草气、杏仁香。其中水杨酸甲酯(冬青油味)、香叶醇(玫瑰味、柑橘味)、己酸己酯(青草气、梨香、苹果香)、α-法尼烯(木质香、甜玫瑰香)、反式-橙花叔醇(木质香、花香、甜香)、芳樟醇及其氧化物(花香)等 8 种物质在大多数阶段的 rOAV 大于 100，共有 5 种化合物在城步峒茶红茶成品中 ACI 值大于 1%，分别是芳樟醇(63.655%)、反式-橙花叔醇(20.460%)、水杨酸甲酯(7.603%)、香叶醇(4.635%)、己酸己酯(1.648%)。综上所述，结合 VIP>1、rOAV>1 且 ACI>1% 的条件，推测芳樟醇、反式-橙花叔醇、水杨酸甲酯、香叶醇、己酸己酯五种物质，极有可能是城步峒茶红茶花果甜香型的香气品质的物质基础。

2.3.4　关键香气物质代谢途径　查阅相关文献 [35]，本研究根据 VIP>1、rOAV>1 且 ACI>1% 为条件鉴定的 5 种关键香气物质，其前体物质来源有 4 类：芳樟醇与香叶醇属于挥发性萜类(VTs)；水杨酸甲酯属于氨基酸来源挥发物(AADVs)；反式-橙花叔醇为挥发性萜类(VTs)和类胡萝卜素来源挥发物(CDVs)；己酸己酯则属于脂肪酸来源挥发物(FADVs)。植物中的萜类物质一般通过甲基赤藓醇磷酸(MEP)途径、甲羟戊酸(MVA)途径形成初级氧化产物，再经萜类合成酶(TPS)催化生成[36]。芳樟醇和香叶醇分别由芳樟醇合酶(Linalool synthase, LIS)和香叶醇合酶(Geraniol synthase, GES)催化形成[37]。AADVs 通常可由苯丙氨酸或支链氨基酸转化而来，而水杨酸甲酯则经由苯甲酸途径形成，该类物质具有独特的冬青油味[38]。反式-橙花叔醇的合成途径有两种，一种是通过 MEP 途径在 TPS 的催化下生成；另一种是通过类胡萝卜素在类胡萝卜素裂解双加氧酶(Carotenoid cleavage dioxygenase, CCD)的催化下生成[39]。综上所述干茶中的反式-橙花叔醇、水杨酸甲酯、己酸己酯、芳樟醇及香叶醇，在加工过程中的生成可能分别涉及 MEP 与 MVA 途径、苯甲酸代谢途径和类胡萝卜素的降解途径。通过这些代谢途径，5 种关键香气物质共同对城步峒茶红茶的香气特征起到重要影响。

3　结论

本研究利用 HS-SPME-GC-MS 技术，对城步峒茶红茶加工全过程(鲜叶→摇青→萎凋→揉捻→发酵→初烘→成品)中挥发性物质进行检测，共检测出 107 种香气物质，包括 32 种醇类、31 种酯类、25 种烯烃、8 种醛类、4 种酮类以及 7 种其他化合物，其中醇类物质、酯类物质、烯烃类物质为主要香气成分。

整个加工过程中，醇类、酯类、其他类物质的相对含量总体呈波动下降趋势；相较于鲜叶，成品茶相对含量降低；相反地，醛类、酮类、烯烃类物质的相对含量则呈现波动上升的趋势，在干茶中的相对含量较鲜叶时期均有不同程度增长。整个加工过程中，相对含量较高的香气成分有芳樟醇及其氧化物、香叶醇、反式- 橙花叔醇、反-2-己烯醛、苯甲醛、水杨酸甲酯、(Z)-己酸-3-己烯酯、N-己酸(反-2-己烯基)酯、香叶基丙酮、β-紫罗酮、4-甲基-1-己烯和 α-法尼烯等，基于 VIP>1、rOAV>1 且 ACI>1% 的原则，筛选出反

式-橙花叔醇、水杨酸甲酯、己酸己酯、芳樟醇、香叶醇 5 种关键挥发性化合物可作为城步峒茶红茶香气品质的客观化学评价指标，这些香气物质具花香、甜香、冬青油味等香气特征。

本研究揭示了城步峒茶红茶加工过程中香气物质的变化规律，但由于茶叶香气是多种挥发性成分共同作用的结果，不同挥发性成分混合后对阈值的影响尚不明确，后续研究将通过香气缺失、香气重组等方法，系统解析关键香气物质的协同或拮抗效应，进一步促进城步峒茶红茶的质量控制及品质提升。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 王秋霜, 陈栋, 许勇泉, 等. 中国名优红茶香气成分的比较研究[J]. 中国食品学报, 2013, 13(1): 195−200. [WANG Qiushuang, CHEN Dong, XU Yongquan, et al. Study on the aroma components in Chinese famous black tea[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(1): 195−200.]

[2] 王秋霜, 秦丹丹, 方开星, 等. 基于非靶向代谢组学分析国内不同产地红茶香气代谢物[J]. 食品科学, 2025, 46(13): 232−242. [WANG Qiushuang, QIN Dandan, FANG Kaixing, et al. Non-targeted metabolomic analysis of aroma metabolites of black teas from different production regions in China[J]. Food Science, 2025, 46(13): 232−242.]

[3] 刘振, 成杨, 赵洋, 等. 基于代谢组学的湖南典型地方茶树种质资源代谢物差异研究[J]. 核农学报, 2022, 36(1): 83−93. [LIU Zhen, CHENG Yang, ZHAO Yang, et al. Metabonomics analysis of metabolic difference of Hunan tea [*Camellia sinensis* (L) O. Kuntze] germplasm resources[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2022, 36(1): 83−93.]

[4] 黎星辉, 熊格生, 陈兴琰, 等. 湖南茶叶植物资源的评价[J]. 广西植物, 1998, 18(2): 109−114. [LI Xinghui, XIONG Gesheng, CHEN Xingyan, et al. Evaluation of tea resources in Hunan Province[J]. Guihaia, 1998, 18(2): 109−114.]

[5] 李瑾. 基于多组学技术的城步峒茶研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2023. [LI Jin. Study on chengbudong tea based on multi-omics technology[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2023.]

[6] 林娟, 徐超富, 唐瀚, 等. 城步峒茶种质资源的研究进展[J]. 分子植物育种, 2019, 17(11): 3778−3787. [LIN Juan, XU Chaofu, TANG Han, et al. Research progress of germplasm resources of *Camellia sinensis* var. *assamica* cv. Duntsa[J]. Molecular Plant Breeding, 2019, 17(11): 3778−3787.]

[7] 宁静, 刘振, 杨拥军, 等. 城步峒茶资源主要生化成分遗传多样性分析[J]. 茶叶通讯, 2019, 46(3): 269−275. [NING Jing, LIU Zhen, YANG Yongjun, et al. Genetic diversity analysis for main biochemical components of Chengbu Dong tea germplasm resources [J]. Journal of Tea Communication, 2019, 46(3): 269−275.]

[8] 杨拥军, 刘红艳, 董春华, 等. 城步峒茶红茶加工工艺研究[J]. 湖南农业科学, 2022(11): 73−77. [YANG Yongjun, LIU Hongyan, DONG Chunhua, et al. Study on ChengbuDuntsa black tea processing technology[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2022(11): 73−77.]

[9] 熊梦钒, 鲁倩, 陈泽文, 等. HS-SPME-GC-MS 技术结合 ROAV 分析五指山茶区三种红茶的关键香气物质[J]. 现代食品科技, 2025, 41(1): 251−261. [XIONG Mengfan, LU Qian, CHEN Zewen, et al. HS-SPME-GC-MS combined with ROAV analysis of key aroma compounds in three black teas from the Wuzhishan tea region[J]. Modern Food Science & Technology, 2025, 41(1): 251−261.]

[10] 袁丹妮, 左浩明, 李月, 等. 茶树花茯砖茶品质研究[J]. 食品工业科技, 2023, 44(14): 304−311. [YUAN Danni, ZUO Haoming, LI Yue, et al. Study on the quality of tea flower-fu brick tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(14): 304−311.]

[11] 宋加艳, 何加兴, 欧伊伶, 等. 碧香早夏季鲜叶加工乌龙茶过程中品质成分动态变化[J]. 现代食品科技, 2021, 37(2): 238−248, 163. [SONG Jiayan, HE Jiaxing, OU Yiling, et al. Dynamic changes in quality and composition of oolong tea made with fresh bixiangzao summer tea leaves during processing[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(2): 238−248,163.]

[12] YANG Ping, SONG Huanlu, LIN Yanping, et al. Differences of characteristic aroma compounds in Rougui tea leaves with different roasting temperatures analyzed by switchable GC-O-MS and GC×GC-O-MS and sensory evaluation[J]. Food & Function, 2021, 12(11): 4797−4807.

[13] 李永迪. 茯砖茶加工过程中特征性香气成分研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2019. [LI Yongdi. Study on characteristic aroma compounds during the process of fu brick tea[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2019.]

[14] ZHU Jiancai, CHEN Feng, WANG Lingying, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(34): 7499−7510.

[15] 安会敏, 欧行畅, 熊一帆, 等. 茉莉花茶特征香气成分研究[J]. 茶叶科学, 2020, 40(2): 225−237. [AN Huimin, OU Xingchang), XIONG Yifan, et al. Study on the characteristic aroma components of jasmine tea[J]. Journal of Tea Science, 2020, 40(2): 225−237.]

[16] GUO Xiangyang, HO C T, WAN Xiaochun, et al. Changes of volatile compounds and odor profiles in Wuyi rock tea during processing[J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128230.

[17] 崔继来, 周洁, 周倩倩, 等. 信阳毛尖茶品质成分分析[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2022, 35(2): 259−268. [CUI J L, ZHOU J, ZHOU Q Q, et al. The quality compounds analysis of Xinyang Maojian tea[J]. Journal of Xinyang Normal University Natural Science Edition, 2022, 35(2): 259−268.]

[18] 吴宗杰. 武夷肉桂乌龙茶加工中糖苷类化合物与品质形成的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2024. [WU Zongjie. Study on the glycoside compounds and quality formation of Wuyi Rougui oolong tea during processing[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2024.]

[19] YANG Yanqin, WANG Qiwei, XIE Jialing, et al. Uncovering the dynamic alterations of volatile components in sweet and floral aroma black tea during processing[J]. Foods, 2024, 13(5): 728.

[20] 杨霁虹, 周汉琛, 刘亚芹, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 分析黄山地区不同茶树品种红茶香气的差异[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 235−241. [YANG Jihong, ZHOU Hanchen, LIU Yaqin, et al. Differences in aroma components of black tea processed from different tea cultivars in Huangshan by using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and odor activity value[J]. Food Science, 2022,

43(16)：235−241.］
［21］ 朱俊烨, 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]. 现代食品科技, 2025, 41(3)：362−377.［ZHU Junye, LI Yue, SHI Linlin, et al. Dynamic changes in aroma components during the processing of Rucheng baimao (*Camellia pubescens*) black tea[J]. Modern Food Science & Technology, 2025, 41(3)：362−377.］
［22］ OUYANG Wen, YU Yaya, WANG Huajie, et al. Analysis of volatile metabolite variations in strip green tea during processing and effect of rubbing degree using untargeted and targeted metabolomics [J]. Food Research International, 2022, 162：112099.
［23］ 竹尾忠一, 刘宗福. 中国红茶的香气组成特征[J]. 茶叶通讯, 1984(1)：65−66.［TADAKAZU, LIU Z F. The aroma composition characteristics of Chinese black tea[J]. Journal of Tea Communication, 1984(1)：65−66.］
［24］ 肖作兵, 王红玲, 牛云蔚, 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.［XIAO Zuobing, WANG Hongling, NIU Yunwei, et al. Analysis of aroma components in four Chinese congou black teas by odor active values and aroma extract dilution analysis coupled with partial least squares regression[J]. Food Science, 2018, 39(10)：242−249.］
［25］ 李蕾, 张秀琼, 赵蕾, 等. 广南底圩红茶加工过程中香气成分的变化[J]. 食品工业科技, 2026, 47(10)311-321.［LI L, ZHANG X Q, ZHAO L, et al. Characteristic aroma components of Guangnan Dixu black tea and their changes during processing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(10)311-321.
［26］ 石渝凤, 邸太妹, 杨绍兰, 等. 花香型红茶加工过程中香气成分变化分析[J]. 食品科学, 2018, 39(8)：167−175.［SHI Yufeng, DI Taimei, YANG Shaolan, et al. Changes in aroma components in the processing of flowery black tea[J]. Food Science, 2018, 39(8)：167−175.］
［27］ 宁井铭, 方骏婷, 朱小元, 等. 基于代谢谱分析的祁门红茶加工过程中儿茶素及芳香类物质变化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(9)：127−133,138.［NING Jingming, FANG Junting, ZHU Xiaoyuan, et al. Analysis of catechins and aromatic of Keemun black tea during processing based on metabolic spectrum technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(9)：127−133,138.］
［28］ 杨云. ‘春闺’乌龙茶加工中特征风味品质形成与转录调控研究[D]. 福州：福建农林大学, 2023.［YANG Yun. Study on characteristic flavor quality formation and transcriptional regulation of ’Chungui’ oolong tea during processing[D]. Fuzhou：Fujian Agriculture and Forestry University, 2023.］
［29］ 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.［YIN Xia. Basic research on the characteristic aroma components of Hunan black tea[D]. Changsha：Hunan Agricultural University, 2020.］
［30］ 周炎花, 冯花, 杨双旭, 等. 不同处理清香型铁观音茶感官品质及生化成分与香气成分分析[J]. 现代食品科技, 2026, 42(5)：346−356.［ZHOU Yanhua, FENG Hua, YANG Shuangxu, et al. Sensory quality, biochemical components, and aroma profiles of light-scented tieguanyin tea under different shaking treatments[J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(5)：346−356.］
［31］ 吴宗杰, 欧晓西, 林宏政, 等. 武夷肉桂加工中挥发性成分糖苷结合物和香气品质形成研究[J]. 茶叶科学, 2024, 44(1)：84−100.［WU Zongjie, OU Xiaoxi, LIN Hongzheng, et al. Study on the glycosidically bound volatiles and aroma constituents in the processing of Wuyi Rougui[J]. Journal of Tea Science, 2024, 44(1)：84−100.］
［32］ 杨沅思, 坤吉瑞, 代洪苇, 等. 晒青绿茶加工过程香气物质及其部分前体变化分析[J]. 食品科学, 2024, 45(1)：133−142.［YANG Yuansi, KUN Jirui, DAI Hongwei, et al. Changes in aroma compounds and selected precursors of Sun-dried green tea during processing[J]. Food Science, 2024, 45(1)：133−142.］
［33］ YUN Jing, CUI Chuanjian, ZHANG Shihua, et al. Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea[J]. Food Chemistry, 2021, 360：130033.
［34］ LIN Hongzheng, WU Liangyu, OU Xiaoxi, et al. Study on the dynamic change of volatile components of white tea in the pile-up processing based on sensory evaluation and ATD-GC-MS Technology[J]. Food Chemistry, 2024, 21：101139.
［35］ LIU Yang, CHEN Qincao, LIU Dechun, et al. Multi-omics and enzyme activity analysis of flavour substances formation：Major metabolic pathways alteration during Congou black tea processing [J]. Food Chemistry, 2023, 403：134263.
［36］ GUTENSOHN M, ORLOVA I, NGUYEN T T H, et al. Cytosolic monoterpene biosynthesis is supported by plastid-generated geranyl diphosphate substrate in transgenic tomato fruits[J]. The Plant Journal, 2013, 75(3)：351−363.
［37］ YANG Ziyin, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. Food Research International, 2013, 53(2)：585−599.
［38］ DU Yueyang, ZHANG Huan, ROTHENBERG D O, et al. Multiomics correlation analysis on the mechanism of flavor substance formation during the processing of 'Huanong 53' black tea[J]. LWT, 2024, 214：117086.
［39］ 刘洋. 红茶加工过程中主要生化成分动态变化及关键酶 PPO 的特性研究[D]. 南昌：江西农业大学, 2022.［LIU Yang. Study on the dynamic changes of main biochemical components and key enzyme PPO characteristics during black tea processing[D]. Nanchang：Jiangxi Agricultural University, 2022.］