

# 基于香气指纹图谱和多元化学计量法对黄金茶2号等级的判别分析

巢瑾<sup>1,2</sup>, 周令欣<sup>2</sup>, 银飞燕<sup>2</sup>, 罗茜<sup>2</sup>, 赵萌萌<sup>2</sup>, 袁勇<sup>2</sup>, 吴浩人<sup>2</sup>, 李跑<sup>1</sup>, 蒋立文<sup>1,\*</sup>  
(1.湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南长沙 410128; 2.国家茶叶加工技术研发分中心, 湖南省茶叶种植与加工工程技术研究中心, 湖南省茶业集团股份有限公司, 湖南长沙 410126)

**摘要:**以黄金茶2号为研究对象,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术建立不同等级黄金茶香气成分气相色谱-质谱指纹图谱,并通过化学计量法对两个等级的黄金茶进行判别分析。研究表明,2个等级的黄金茶中鉴定出81种香气组分,其中41种为共有香气组分。基于共有香气组分的正交偏最小二乘判别分析可以区分2个等级黄金茶,并筛选出9种差异香气组分,分别是庚醛、柠檬烯、反式- $\beta$ -罗勒烯、1-辛醇、反式-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、反-橙花叔醇、1,10-diepicubanol、epicubanol、十六酸甲酯。以9种差异香气组分为变量建立的线性判别方程对2个等级的黄金茶进行等级判别,自身验证和交叉验证正确率为100%。本实验结果可为黄金茶的分级提供客观量化的参考依据。

**关键词:**黄金茶; 顶空固相微萃取; 香气指纹图谱; 等级判别; 化学计量学

## Grade Identification of Huangjincha Tea 2 by Aroma Fingerprinting Combined with Multivariate Chemometric Analysis

CHAO Jin<sup>1,2</sup>, ZHOU Lingxin<sup>2</sup>, YIN Feiyan<sup>2</sup>, LUO Qian<sup>2</sup>, ZHAO Mengmeng<sup>2</sup>, YUAN Yong<sup>2</sup>, WU Haoren<sup>2</sup>, LI Pao<sup>1</sup>, JIANG Liwen<sup>1,\*</sup>  
(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;  
2. National R&D Center for Tea Processing, Hunan Research Center of Tea Plantation and Processing Technology, Hunan Tea Group Co. Ltd., Changsha 410126, China)

**Abstract:** The aroma components of two grades of Huangjincha tea 2 were investigated by using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to establish their aroma fingerprints. The results were analyzed using chemometrics. Totally 81 aroma components were identified, 41 of which were common to both. Based on these common aroma components, the two grades could be discriminated by orthogonal partial least squares-discrimination analysis (OPLS-DA), and nine differential aroma components between them were identified including heptanal, limonene, *trans*- $\beta$ -ocimene, 1-octanol, (*E*)-4,8-dimethylnona-1,3,7-triene, *trans*-nerolidol, 1,10-diepicubanol, epicubanol, and methyl hexadecanoate. A linear discriminant model to distinguish the two grades was established using the differential aroma components as independent variables. The self-validation and cross-validation accuracy of this model were 100%. These results may provide an objective and quantitative reference for the classification of Huangjincha 2.

**Keywords:** Huangjincha tea; headspace solid-phase microextraction; aroma fingerprints; classification discrimination; chemometric analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211202-019

中图分类号: TS207.3; S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)04-0321-08

引文格式:

巢瑾, 周令欣, 银飞燕, 等. 基于香气指纹图谱和多元化学计量法对黄金茶2号等级的判别分析[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 321-328. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211202-019. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2021-12-02

基金项目: 湖南省科技重点研发计划项目(2020NK2026; 2021NK2016)

第一作者简介: 巢瑾(1987—)(ORCID: 0000-0002-4765-6061), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术。

E-mail: 2025938386@qq.com

\*通信作者简介: 蒋立文(1968—)(ORCID: 0000-0002-8536-8289), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。

E-mail: 1024305380@qq.com

CHAO Jin, ZHOU Lingxin, YIN Feiyan, et al. Grade identification of Huangjinch tea 2 by aroma fingerprinting combined with multivariate chemometric analysis[J]. Food Science, 2023, 44(4): 321-328. (in Chinese with English abstract)  
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211202-019. <http://www.spkx.net.cn>

黄金茶原产于湖南湘西地区保靖县葫芦镇黄金村, 具有“四高四绝”的品质特征, 被誉为“中国最好的绿茶之一”<sup>[1]</sup>。明显的熟板栗香高而持久, 是黄金茶的品质特征之一<sup>[2]</sup>。“湘西黄金茶”是湘西土家族苗族自治州所辖区域内生产, 以黄金茶系列品种鲜叶为原料, 按照T/HNTI 010—2019《湘西黄金茶 绿茶加工技术规范》的要求加工而成, 具有“翠、香、鲜、浓”品质特征的地理标志绿茶。茶叶的香气可能受到品种<sup>[3]</sup>、原料等级<sup>[4]</sup>、产地<sup>[5]</sup>和生产工艺条件<sup>[6-7]</sup>等多方面的影响。在GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》中, 香气对茶叶感官品质的贡献率达25%~35%。而该方法对评审人的经验有较高要求, 且容易受主观因素的影响<sup>[8]</sup>, 导致茶叶同等级间质量差别较大, 市场质量参差不齐, 严重影响了茶叶生产和消费<sup>[9]</sup>。

指纹图谱指在固定的实验条件下将待测物经适当处理后得到能标识其化学特征的谱图<sup>[10]</sup>, 其数据需结合化学计量学通过统计分析获得有效结论<sup>[11]</sup>, 可以用于茶叶品牌<sup>[12]</sup>、产地<sup>[13]</sup>、等级等方面的判别。Li Zhanbin等<sup>[14]</sup>采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 联用方法建立了贵州绿茶香气成分指纹图谱。张玲玲等<sup>[15]</sup>建立不同品种茶叶的液相指纹图谱, 为其质量控制和科学应用提供参考依据。王旭<sup>[16]</sup>采用主成分分析(principal component analysis, PCA) 法构建不同品质铁观音液相指纹图谱能够很好地鉴别优良两级品质的铁观音。徐淑娟<sup>[17]</sup>将提取出的15个共有物质峰作为鉴别铁观音来源的必要条件。

此前利用香气指纹图谱对黄金茶进行等级判别的研究较少, 因此本实验采用HS-SPME-GC-MS技术对湘西黄金茶香气组分进行高效提取和分离检测, 结合自动质谱解卷积鉴定系统(automated mass-spectral deconvolution and identification system, AMDIS) 解析共流出组分, 利用NIST数据库和保留指数(retention index, RI) 定性, 建立黄金茶一级和二级指纹图谱, 利用化学计量学方法对数据进行降维处理, 筛选差异香气组分, 并建立等级判别函数, 为湘西黄金茶的分级提供客观数据支撑和辅助手段。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

黄金茶一级样13个批次, 分别标记为F1、F2、F3、F4、F5、F6、F7、F8、F9、F10、F11、F12、F13; 黄金

茶二级样10个批次, 分别标记为S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9、S10。由湖南省农业科学院茶叶研究所和湖南省茶业集团股份有限公司提供。所有样品经粉碎后过40目筛, 装入铝箔袋中密封保存。

C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub>正构烷烃标准品购自美国Supelco公司, 正己烷稀释, 配制成10 mg/L溶液; 癸酸乙酯标准品购自北京百灵威科技有限公司, 乙醇溶解, 配制成10 mg/L溶液。

### 1.2 仪器与设备

7890B-5977A GC-MS联用仪 美国Agilent公司; 手动固相微萃取进样器、65 μm CAR/PDMS萃取纤维美国Supelco公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 顶空固相微萃取条件

准确称取茶叶样品0.5 g于20 mL顶空瓶内, 依次加入一颗磁转子和100 °C蒸馏水10 mL, 迅速盖紧顶空瓶盖。准确量取20 μL癸酸乙酯内标溶液注入瓶内。将顶空瓶置于60 °C磁力搅拌水浴锅中, 调节转速20 r/min, 平衡10 min。将250 °C老化30 min的手动固相微萃取进样器固定在顶空瓶上方, 插入顶空瓶内, 推出萃取头并开始计时, 顶空吸附50 min。收回萃取头, 将固相微萃取进样器立即插入气相色谱仪进样口, 在240 °C解吸附5 min, 点击开始运行收集数据。

#### 1.3.2 色谱条件

进样口温度240 °C, 进样模式为不分流进样, 分流出口5 min打开; 色谱柱为HP-5ms毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 载气为高纯氦气(99.999%), 柱流量1.5 mL/min; 升温程序: 初始温度50 °C, 保持5 min, 以3 °C/min上升至170 °C, 再以5 °C/min上升至220 °C。

#### 1.3.3 质谱条件

电子电离源; 离子源温度230 °C; 四极杆温度150 °C; 离子化电压70 eV; 质谱扫描范围 $m/z$  35~500; 传输线温度280 °C。

#### 1.3.4 香气成分的定性

用AMDIS对色谱图进行自动解卷积, 得到的峰质谱图与NIST 17数据库进行比较, 匹配因子设置为80; 在相同实验条件下测得正构烷烃标准品的保留时间, 以此计算各色谱峰的RI, 并与NIST 17 RI库进行比较, 个别与文

献值比较, 确定各个色谱峰对应的化合物。RI计算公式如下:

$$RI_{\text{unknown}} = 100n + 100 \times \frac{RT_{\text{unknown}} - RT_n}{RT_{n+1} - RT_n}$$

式中:  $RI_{\text{unknown}}$ 为未知组分的保留指数;  $n$ 为未知组分前一正构烷烃标准品的碳原子数;  $RT_{\text{unknown}}$ 为未知组分的保留时间;  $RT_n$ 为该组分前一正构烷烃标准品的保留时间;  $RT_{n+1}$ 为该组分一正构烷烃标准品的保留时间。

#### 1.4 数据处理与分析

同一个样品重复3次。利用癸酸乙酯内标质量浓度和峰面积计算香气组分的相对含量, 计算3次重复的平均值和标准偏差。将同一等级的黄金茶样品的总离子流数据导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》, 生成对应等级的指纹图谱; 使用TBtools对共有香气组分进行热图分析和聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA); 以2个等级黄金茶的共有香气组分的平均含量为参数, 采用夹角余弦法、相关系数法、新模型负指数法、改进Nei系数法、改良程度相似度、新改良程度相似

度6种方法计算2个等级黄金茶指纹图谱的相似度<sup>[18]</sup>。使用SIMCA 14.1(Umetrics)对黄金茶共有香气组分进行PCA和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discrimination analysis, OPLS-DA); 并结合SPSS 23.0(IBM)进行t检验, 以VIP≥1, P<0.05为条件筛选特异香气组分, 再利用多层感知神经网络(multilayer perceptron, MLP)和线性判别分析(linear discrimination analysis, LDA)对特异香气组分的判别能力进行验证和建立判别方程。

## 2 结果与分析

### 2.1 香气组分的定性分析

利用AMDIS对样品色谱图进行解卷积, 共分离出495个组分。通过与NIST 17数据库比对(相似度≥80), 结合RI验证, 共鉴别出81种香气组分(表1)。以内标质量浓度和峰面积计算各香气组分的相对含量, 并统计各类型香气组分的总含量。

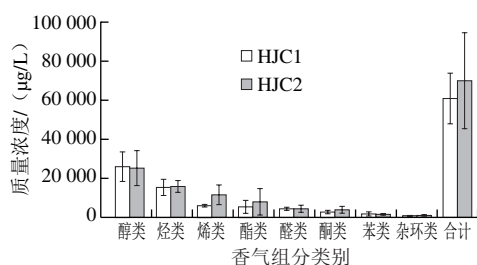
表1 2个等级黄金茶香气组分  
Table 1 Aroma components of two grades of Huangjincha tea

序号	保留时间/min	CAS号	香气组分	RI_cal	RI_NIST	质量浓度/(μg/L)		P值
						黄金茶一级	黄金茶二级	
<b>醇类</b>								
C13	9.229 5	3391-86-4	1-辛烯-3-醇	981.1±0.5	980±2	54.80±22.80	108.74±28.89	0.00
C29	13.467 5	5989-33-3	顺式-呋喃型芳樟醇氧化物	1 070.7±0.3	1 066±0	66.27±84.86	75.77±86.17	0.79
C30	13.600 2	111-87-5	1-辛醇	1 073.1±0.3	1 071±3	652.23±143.45	437.59±134.49	0.00
C32	14.240 2	34995-77-2	反式-呋喃型芳樟醇氧化物	1 086.4±0.2	1 086±5	310.15±275.65	372.41±351.53	0.64
C33	14.961 4	78-70-6	芳樟醇	1 100.2±0.5	1 099±2	9 070.08±3 425.59	9 003.19±4 780.38	0.97
C40	19.068 8	98-55-5	α-松油醇	1 186.2±0.2	1 189±2	597.82±277.32	470.01±347.41	0.34
C48	20.961 6	106-25-2	橙花醇	1 226.9±0.2	1 228±2	411.07±301.94	306.28±232.46	0.37
C50	22.272 8	106-24-1	香叶醇	1 254.7±0.4	1 255±3	10 173.19±3 573.17	8 267.30±3 098.53	0.19
C68	35.052 0	40716-66-3	反-橙花叔醇	1 559.4±0.1	1 564±2	1 375.96±406.28	3 898.47±968.28	0.00
C70	36.129 7	77-53-2	柏木醇	1 587.7±0.1	1 598±3	312.22±278.83	77.36±110.35	0.02
C72	37.289 5	73365-77-2	1,10-diepicubenol	1 618.2±0.1	1 614±3	456.14±94.33	272.13±82.12	0.00
C73	37.816 9	19912-67-5	epicubenol	1 632.4±0.1	1 627±2	492.49±137.02	285.56±77.19	0.00
C74	37.969 7	5937-11-1	τ-杜松醇	1 637.2±0.1	1 640±2	52.32±12.92	0.00±0.00	0.00
C79	51.933 7	150-86-7	植醇	2 111.3±0.1	2 114±5	1 793.55±979.25	1 444.87±623.22	0.34
<b>烃类</b>								
C3	3.456 6	2213-23-2	2,4-二甲基庚烷	816.9±1.1	821±1	388.31±144.36	486.62±118.14	0.10
C5	4.291 8	3074-71-3	2,3-二甲基庚烷	848.6±2.6	855±1	67.54±23.12	95.49±91.38	0.30
C7	4.519 7	2216-34-4	4-甲基辛烷	855.8±1.1	863±1	534.42±120.54	637.28±127.64	0.06
C28	13.122 6	6975-98-0	2-甲基癸烷	1 062.9±0.2	1 064±1	997.73±857.31	1 147.65±804.26	0.67
C34	15.039 3	1120-21-4	十一烷	1 102.5±0.2	1 100	1 648.16±496.14	1 798.30±596.74	0.52
C36	15.303 3	2801-84-5	2,4-二甲基癸烷	1 108±0.2	1 106	1 325.78±364.43	1 413.43±270.25	0.53
C45	19.694 9	112-40-3	十二烷	1 199±0.1	1 200	118.72±47.71	147.44±36.08	0.13
C51	23.365 8	31295-56-4	2,6,11-三甲基十二烷	1 279.1±0.1	1 275	4 601.03±1287.20	4 605.11±876.04	0.99
C54	24.307 4	629-50-5	十三烷	1 299.7±0.1	1 300	1 309.81±433.47	1 310.61±256.87	1.00
C55	25.405 2	61141-72-8	4,6-二甲基十二烷	1 324.9±0.1	1 325	3 304.28±857.63	3 277.83±540.81	0.93
C65	32.826 4	629-62-9	十五烷	1 501.3±1.5	1 500	627.01±148.88	590.41±105.71	0.52
C71	36.476 5	544-76-3	十六烷	1 596.6±0.1	1 600	109.07±14.84	121.57±36.14	0.27
C75	40.138 2	629-78-7	十七烷	1 696.4±0.1	1 700	75.58±11.51	75.74±8.43	0.97

续表1

序号	保留时间/min	CAS号	香气组分	RI_cal	RI_NIST	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )		P值
						黄金茶一级	黄金茶二级	
<b>烯类</b>								
C4	3.908 2	19549-87-2	2,4-二甲基-1-庚烯	833.5 $\pm$ 1.1	836 $\pm$ 7	234.40 $\pm$ 85.35	317.44 $\pm$ 76.68	0.02
C11	7.033 0	2867-05-2	$\alpha$ -侧柏烯	930 $\pm$ 0.4	929 $\pm$ 2	8.27 $\pm$ 8.74	12.10 $\pm$ 13.51	0.42
C12	8.818 1	28634-89-1	$\beta$ -侧柏烯	971.3 $\pm$ 0.4	966 $\pm$ 12	32.21 $\pm$ 26.20	83.99 $\pm$ 55.69	0.01
C16	9.669 4	123-35-3	$\beta$ -月桂烯	991.1 $\pm$ 0.4	991 $\pm$ 2	0.00 $\pm$ 0.00	398.71 $\pm$ 307.73	0.00
C21	10.724 1	29050-33-7	4-萜烯	1 013.8 $\pm$ 0.3	1 009 $\pm$ 7	21.36 $\pm$ 28.84	67.65 $\pm$ 83.66	0.08
C23	11.284 2	5989-27-5	柠檬烯	1 025.3 $\pm$ 0.3	1 025 <sup>[19]</sup>	158.46 $\pm$ 100.10	499.23 $\pm$ 288.12	0.00
C24	11.917 2	13877-91-3	$\beta$ -罗勒烯	1 038.5 $\pm$ 0.3	1 037 $\pm$ 7	35.94 $\pm$ 24.68	243.61 $\pm$ 252.71	0.01
C25	12.402 3	3779-61-1	反- $\beta$ -罗勒烯	1 048.1 $\pm$ 0.2	1 049 $\pm$ 2	900.92 $\pm$ 267.18	5 066.80 $\pm$ 4 476.84	0.00
C27	12.773 3	99-85-4	$\gamma$ -松油烯	1 056 $\pm$ 0.2	1 060 $\pm$ 3	59.23 $\pm$ 26.46	98.19 $\pm$ 89.86	0.15
C31	14.169 3	586-62-9	萜品油烯	1 084.9 $\pm$ 0.3	1 088 $\pm$ 2	17.50 $\pm$ 33.46	95.76 $\pm$ 99.28	0.01
C37	15.706 3	19945-61-0	(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	1 116.4 $\pm$ 0.2	1 116 $\pm$ 1	439.31 $\pm$ 77.56	1 286.95 $\pm$ 605.78	0.00
C57	27.928 3	13744-15-5	$\beta$ -萜烯茄油烯	1 383 $\pm$ 0.1	1 389 $\pm$ 2	179.75 $\pm$ 44.08	133.18 $\pm$ 55.66	0.04
C61	29.054 7	118-65-0	异丁香烯	1 409.2 $\pm$ 0.1	1 396 $\pm$ 2	332.13 $\pm$ 56.18	287.98 $\pm$ 173.89	0.40
C64	31.990 5	54324-03-7	Bicyclosesquiphellandrene	1 481.3 $\pm$ 0.1	1 489 $\pm$ 6	152.40 $\pm$ 60.16	155.20 $\pm$ 49.77	0.91
C66	33.362 1	523-47-7	$\beta$ -杜松烯	1 515.7 $\pm$ 0.1	1 518 $\pm$ 10	2 737.18 $\pm$ 314.22	2 227.95 $\pm$ 668.64	0.02
C67	33.647 7	29837-12-5	萜烯茄油烯	1 523.3 $\pm$ 0.1	1 532 $\pm$ 1	560.15 $\pm$ 78.64	517.50 $\pm$ 184.22	0.46
<b>酯类</b>								
C18	10.188 4	123-66-0	己酸乙酯	1 002.8 $\pm$ 0.3	1 000 $\pm$ 2	91.04 $\pm$ 85.65	68.22 $\pm$ 38.38	0.44
C20	10.518 5	3681-71-8	乙酸顺-3-己烯酯	1 009.9 $\pm$ 0.3	1 005 $\pm$ 2	160.65 $\pm$ 180.7	197.90 $\pm$ 268.66	0.69
C41	19.108 4	16491-36-4	顺-3-己烯丁酸酯	1 186.9 $\pm$ 0.2	1 187 $\pm$ 2	986.66 $\pm$ 1 141.99	1 355.13 $\pm$ 1 409.53	0.50
C42	19.194 5	119-36-8	水杨酸甲酯	1 189.2 $\pm$ 0.5	1 192 $\pm$ 2	330.61 $\pm$ 330.85	250.53 $\pm$ 316.75	0.56
C44	19.570 5	53398-83-7	反-2-己烯丁酸酯	1 196.5 $\pm$ 0.1	1 195 $\pm$ 1	51.68 $\pm$ 99.02	26.64 $\pm$ 36.63	0.46
C49	21.210 3	53398-85-9	顺-2-甲基丁酸-3-己烯酯	1 232.2 $\pm$ 0.1	1 234	174.92 $\pm$ 190.75	453.19 $\pm$ 557.46	0.11
C56	27.810 2	31501-11-8	顺-3-己烯基己酸酯	1 380.2 $\pm$ 0.1	1 380 $\pm$ 3	1 433.61 $\pm$ 1 256.12	3 170.79 $\pm$ 3 725.08	0.13
C58	28.020 0	61444-38-0	顺-3-己烯酸顺-3-己烯酯	1 385.2 $\pm$ 0.2	1 389	35.87 $\pm$ 69.26	172.33 $\pm$ 222.71	0.05
C59	28.175 0	53398-86-0	反-2己烯基己酸酯	1 388.8 $\pm$ 0.1	1 391 $\pm$ 0	108.93 $\pm$ 207.01	377.00 $\pm$ 487.98	0.09
C69	35.671 9	61444-41-5	顺-3-己烯辛酸酯	1 575.7 $\pm$ 0.1	1 562 $\pm$ 3	0.00 $\pm$ 0.00	28.09 $\pm$ 38.08	0.01
C76	43.479 8	124-06-1	肉豆蔻酸乙酯	1 792.5 $\pm$ 0.2	1 794 $\pm$ 1	82.18 $\pm$ 90.97	28.71 $\pm$ 28.98	0.09
C77	47.579 0	112-39-0	棕榈酸甲酯	1 925.8 $\pm$ 0.2	1 926 $\pm$ 2	68.78 $\pm$ 18.17	133.48 $\pm$ 70.84	0.00
C78	49.331 5	628-97-7	棕榈酸乙酯	1 993.9 $\pm$ 0.1	1 993 $\pm$ 3	418.57 $\pm$ 207.90	469.97 $\pm$ 173.66	0.54
C80	52.937 6	544-35-4	亚油酸乙酯	2 161.6 $\pm$ 0.2	2 162 $\pm$ 6	286.63 $\pm$ 128.77	300.23 $\pm$ 174.71	0.83
C81	53.067 8	1191-41-9	亚麻酸乙酯	2 168.1 $\pm$ 0.2	2 169 $\pm$ 10	882.28 $\pm$ 342.38	788.69 $\pm$ 351.40	0.53
<b>醛类</b>								
C10	5.858 7	111-71-7	庚醛	903.3 $\pm$ 0.5	901 $\pm$ 2	131.95 $\pm$ 87.16	61.93 $\pm$ 55.20	0.04
C19	10.256 5	124-13-0	辛醛	1 003.9 $\pm$ 0.3	1 003 $\pm$ 2	46.4 $\pm$ 35.58	30.62 $\pm$ 36.75	0.31
C26	12.637 8	106-72-9	2,6-二甲基-5-庚烯醛	1 053.4 $\pm$ 0.3	1 052 $\pm$ 5	305.57 $\pm$ 263.35	520.50 $\pm$ 685.47	0.31
C35	15.120 6	124-19-6	壬醛	1 104.2 $\pm$ 0.2	1 104 $\pm$ 2	2 193.31 $\pm$ 394.08	1 810.79 $\pm$ 655.33	0.10
C43	19.444 7	116-26-7	藏红花醛	1 193.7 $\pm$ 0.2	1 201 $\pm$ 4	18.39 $\pm$ 18.94	66.54 $\pm$ 27.34	0.00
C46	19.935 3	112-31-2	癸醛	1 204.2 $\pm$ 0.1	1 206 $\pm$ 2	1 186.98 $\pm$ 438.44	1 443.06 $\pm$ 595.94	0.25
C47	20.397 4	432-25-7	$\beta$ -环柠檬醛	1 214.6 $\pm$ 0.2	1 220 $\pm$ 3	252.41 $\pm$ 45.97	275.53 $\pm$ 58.80	0.30
<b>酮类</b>								
C1	3.059 1	141-79-7	4-甲基-3-戊烯-2-酮	802.7 $\pm$ 0.9	798 $\pm$ 4	7.02 $\pm$ 17.26	103.74 $\pm$ 105.81	0.00
C14	9.443 5	585-25-1	2,3-辛二酮	986 $\pm$ 0.4	984 $\pm$ 3	85.62 $\pm$ 44.08	98.62 $\pm$ 55.63	0.54
C15	9.545 0	110-93-0	6-甲基-5-庚烯-2-酮	988.4 $\pm$ 0.3	986 $\pm$ 2	18.38 $\pm$ 22.4	108.93 $\pm$ 112.17	0.01
C38	17.134 8	57283-79-1	6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮	1 145.9 $\pm$ 0.1	1 144	60.50 $\pm$ 37.67	44.64 $\pm$ 45.74	0.37
C60	28.361 2	488-10-8	顺-茉莉酮	1 393 $\pm$ 0.1	1 394 $\pm$ 3	1 631.48 $\pm$ 1 099.56	2 464.10 $\pm$ 1 361.41	0.12
C62	30.694 5	3796-70-1	香叶基丙酮	1 449.8 $\pm$ 0.2	1 453 $\pm$ 2	328.72 $\pm$ 143.11	472.68 $\pm$ 199.98	0.06
C63	31.922 4	79-77-6	反- $\beta$ -紫罗酮	1 479.7 $\pm$ 0.1	1 486 $\pm$ 4	327.56 $\pm$ 140.20	318.41 $\pm$ 82.53	0.86
<b>苯类</b>								
C6	4.454 4	100-41-4	乙苯	853.6 $\pm$ 1.1	855 $\pm$ 10	83.97 $\pm$ 49.77	130.46 $\pm$ 34.40	0.02
C8	4.687 9	108-38-3	1,3-二甲基苯	862.1 $\pm$ 1.0	866 $\pm$ 7	451.55 $\pm$ 158.8	601.50 $\pm$ 142.49	0.03
C9	5.466 8	95-47-6	1,2-二甲基苯	890.7 $\pm$ 1.0	887 $\pm$ 8	296.17 $\pm$ 76.66	389.11 $\pm$ 90.04	0.01
C22	11.118 1	527-84-4	1-甲基-2-异丙基苯	1 021.8 $\pm$ 0.3	1 022 $\pm$ 2	3.74 $\pm$ 9.14	29.87 $\pm$ 33.60	0.01
C39	18.448 1	91-20-3	萘	1 173 $\pm$ 0.2	1 182 $\pm$ 8	455.58 $\pm$ 607.56	141.40 $\pm$ 115.16	0.12
C53	24.204 5	91-57-6	2-甲基萘	1 297.4 $\pm$ 0.1	1 298 $\pm$ 10	194.95 $\pm$ 292.74	13.17 $\pm$ 17.40	0.06
<b>杂环类</b>								
C2	3.336 4	617-92-5	1-乙基吡咯	813.1 $\pm$ 1.1	821 $\pm$ 6	0.00 $\pm$ 0.00	24.01 $\pm$ 29.49	0.01
C17	9.679 1	3777-69-3	2-戊基呋喃	991.3 $\pm$ 0.3	993 $\pm$ 2	492.14 $\pm$ 99.53	452.09 $\pm$ 190.73	0.52
C52	23.805 0	120-72-9	吡啶	1 289.2 $\pm$ 0.8	1 295 $\pm$ 7	142.89 $\pm$ 131.63	356.13 $\pm$ 279.33	0.02

注: RI\_cal为计算RI; RI\_NIST为NIST 17数据库RI; 各组分相对含量以 $\bar{x}\pm s$ 表示。



HJ1.黄金茶一级; HJ2.黄金茶二级。下同。  
图1 2个等级黄金茶不同类型香气总含量比较

Fig. 1 Comparison of total content of aroma species between two grades of Huangjincha tea

由图1可以看出, 2个等级的黄金茶香气组分的种类相似, 但各类的总含量有差异, 从大到小依次为醇类、烃类、烯类、酯类、醛类、酮类、苯类、杂环类。2个等级黄金茶的烯类组分含量呈极显著差异 ( $P < 0.01$ ), 酮类组分含量呈显著差异 ( $P < 0.05$ ), 其他各类香气含量及香气组分总含量差异不显著 ( $P > 0.05$ )。这说明2个等级黄金茶之间香气组成的差异主要是由烯类和酮类化合物的含量差异引起。

81种香气组分中醇类14种, 以芳樟醇、香叶醇和橙花叔醇为主, 其中芳樟醇和香叶醇质量浓度在2个等级的黄金茶中差异不显著; 黄金茶二级中橙花叔醇含量则是黄金茶一级的3倍。研究结果与Wu Yuanshuang等<sup>[20]</sup>认为芳樟醇、苯甲醇、香叶醇、橙花叔醇是绿茶中的主要香气化合物基本一致。张铭铭等<sup>[3]</sup>认为板栗香绿茶的芳樟醇含量高于嫩栗香绿茶。烷烃类13种, 以2,6,11-三甲基-十二烷和4,6-二甲基-十二烷为主。烯烃类共17种, 以反式- $\beta$ -罗勒烯、反式-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯和 $\beta$ -杜松烯为主。反式- $\beta$ -罗勒烯有着甜香和香草气息, 香气阈值较低 ( $0.034 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), 其在黄金茶二级中的含量是黄金茶一级中的5倍。酯类15种, 以顺-3-己烯基-己酸酯和顺-3-己烯基丁酸酯为主。较多研究文献报道在栗香型绿茶中检出顺-3-己烯基丁酸酯, 表明其可能与板栗香品质的形成有关<sup>[21]</sup>。醛类7种, 以壬醛和癸醛为主, 壬醛在2个等级的黄金茶中差异不显著, 癸醛含量随着等级的下降而升高。张铭铭等发现庚醛和壬醛在板栗香绿茶中含量较高, 嫩栗香中较低<sup>[3]</sup>。酮类13种, 以顺-茉莉酮为主, 其是一种带有茉莉花香的化合物。苯环类和杂环类在一级和二级中分别检测到5种和3种。

## 2.2 香气指纹图谱的建立及相似度分析

将同一等级的黄金茶的总离子流数据导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》, 通过自动匹配, 以平均数法分别生成2个等级黄金茶的指纹图谱(图2、3)。本次2个等级23个批次的黄金茶中共检测出41种共有香

气组分, 占总香气浓度的85.7%~94.5%, 具有一定的代表性, 可以反映指纹图谱的特征信息<sup>[8]</sup>。黄金茶一级各共有组分的保留时间相对标准偏差小于0.39%, 黄金茶二级(HJ2)各共有组分的保留时间相对标准偏差小于0.47%, 表明共有组分在GC-MS色谱图中具有相对稳定性<sup>[22]</sup>。黄金茶一级各样本间的相似度在0.954~0.988之间, 黄金茶二级各样本间的相似度在0.924~0.975之间。据此分别建立了黄金茶一级和黄金茶二级的香气指纹图谱<sup>[9]</sup>。

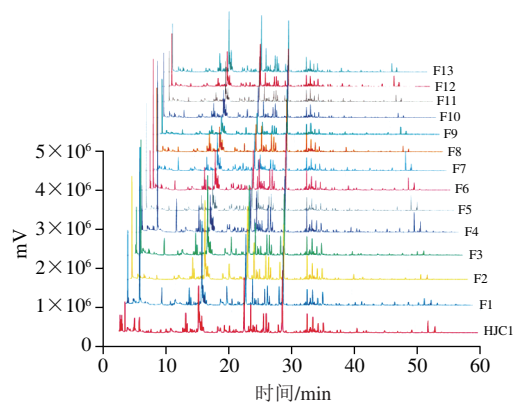


图2 黄金茶一级香气指纹图谱

Fig. 2 Aroma fingerprints of grade I of Huangjincha tea 2

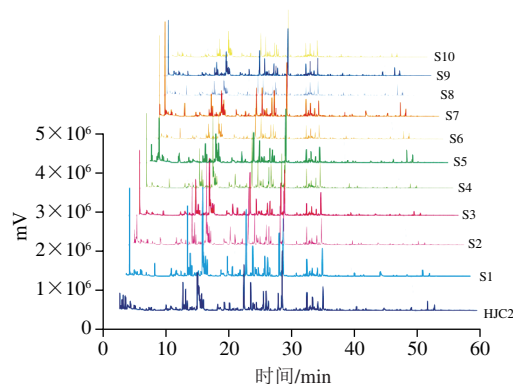


图3 黄金茶二级香气指纹图谱

Fig. 3 Aroma fingerprints of grade II of Huangjincha tea 2

相比于产地、种类上的差异, 同种茶的不同等级之间的差异判别属于小类水平上的区别。以黄金茶一级指纹图谱为参照, 分别用夹角余弦法、相关系数法、改进的Nei系数法、新模型负指数法、改良程度相似度法、新改良程度相似度法衡量黄金茶一级和二级指纹图谱间的相似程度(表2)。6种相似度计算方法中, 新改良程度相似度法能最大程度地反映黄金茶不同等级指纹图谱之间的差异, 这与王淑慧等<sup>[9]</sup>的研究一致, 表明采用指纹图谱相似度计算的方法可以作为黄金茶分级的参考方法。

表2 不同等级黄金茶香气指纹图谱相似度计算结果

Table 2 Similarity calculation of aroma fingerprints between two grades of Huangjincha tea 2

方法	黄金茶一级	黄金茶二级
夹角余弦法	1.000	0.951
相关系数法	1.000	0.932
改进的Nei系数法	1.000	0.856
新模型负指数法	1.000	0.693
改良程度相似度	1.000	0.400
新改良程度相似度	1.000	0.346

## 2.3 共有香气组分的差异分析

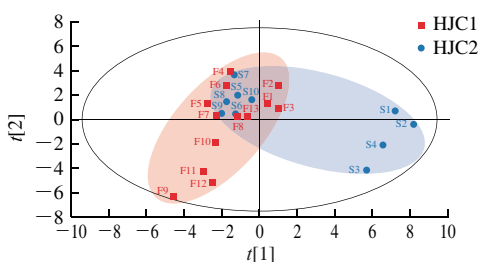


图4 2个等级不同样品黄金茶共有香气PCA图

Fig. 4 PCA plot of common aroma components between two grades of Huangjincha tea 2

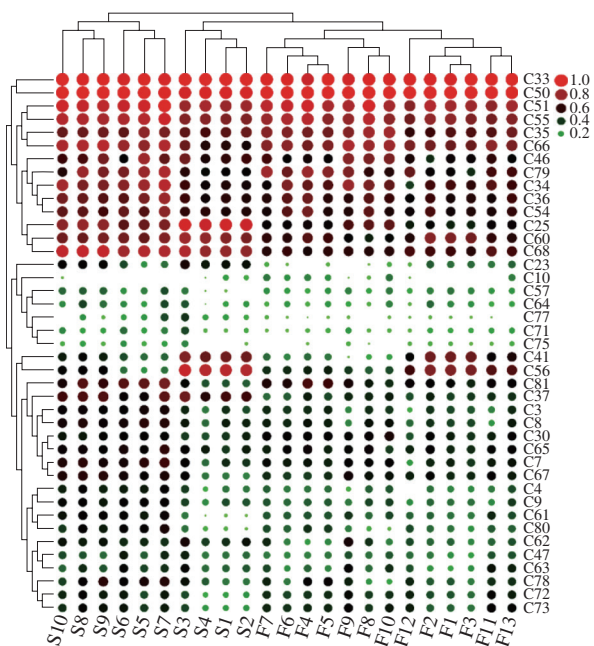


图5 2个等级不同样品黄金茶共有香气组分热图

Fig. 5 Heatmap of common aroma components between two grades of Huangjincha tea 2

以23个黄金茶样本的共有香气组分相对含量建立PCA模型,结果显示5个PC共提取到香气成分79.8%的信息,其中 $R^2=0.798$ ,  $Q^2=0.429$ 。PC得分图(图4)显示,部分不同等级的黄金茶样本存在交叉。通过对

23个黄金茶样本的共有组分制作热图(图5),可以直观看出各香气组分之间的差异和样品间的差异。所有黄金茶样本中C33(芳樟醇)和C50(香叶醇)含量较高,是构成黄金茶香气的主要组分,C10(庚醛)、C23(柠檬烯)、C57( $\beta$ -萜澄茄油烯)、C64(bicyclosesquiphellandrene)、C71(十六烷)、C75(十七烷)、C77(棕榈酸甲酯)的含量较低。HCA(图5)可以看到相同等级的黄金茶没有被完全聚类到一起,不同等级的黄金茶样本出现了交叉聚合;这表明23批次的黄金茶样本具有相近的香气组成结构,不易区分等级。

## 2.4 OPLS-DA

OPLS-DA是一种有监督的判别分析统计方法,不仅能实现样品差异的鉴别,还能获得样品差异的特征标记物<sup>[23]</sup>。以41种共有香气组分作为自变量,进行OPLS-DA,结果显示模拟的自变量拟合指数 $R^2$ (cum)=0.515,因变量拟合指数 $R^2$ (cum)=0.960,模型预测指数 $Q^2$ (cum)=0.919。通常, $R^2$ 和 $Q^2$ 超过0.5表示模型拟合良好<sup>[5]</sup>。如图6所示,经过200次置换检验,结果显示, $Q^2$ 的回归线在纵坐标上的截距小于0,说明模型不存在过拟合。2个等级黄金茶分别位于y轴的两边,黄金茶一级样本分布较为集中,黄金茶二级样本分布较为分散(图7),说明41种共有香气组分可以作为OPLS-DA模型的变量,被用来区分黄金茶的等级。

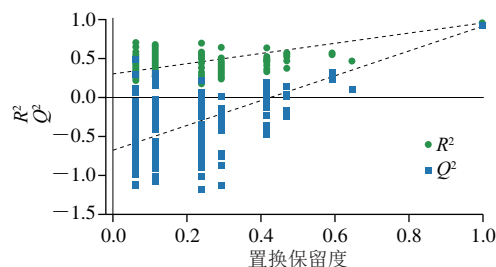


图6 OPLS-DA模型的置换检验图

Fig. 6 Permutation test for validation of OPLS-DA model

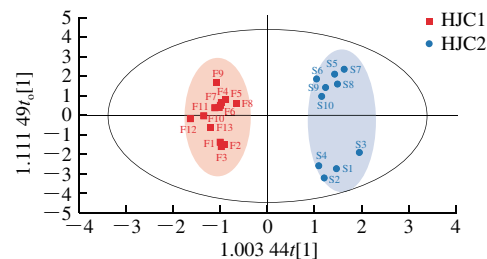


图7 不同等级黄金茶的OPLS-DA得分图

Fig. 7 Score plot of OPLS-DA of two grades of Huangjincha tea 2

通过计算变量投影重要度 (variable important in projection, VIP) 衡量各组分的含量对分类判别的影响强度和解释能力, VIP值越大, 该组分对模型的贡献率越大。如图8所示, 以VIP ≥ 1为界限, 共筛选13种香气组分, 其中相对含量差异显著 (P < 0.05) 的组分有9种, 分别为C10 (庚醛)、C23 (柠檬烯)、C25 (反式-β-罗勒烯)、C30 (1-辛醇)、C37 (反式-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯)、C68 (反-橙花叔醇)、C72 (1,10-diepicubenol)、C73 (epicubenol)、C77 (十六酸甲酯), 即2个等级黄金茶的差异香气组分。

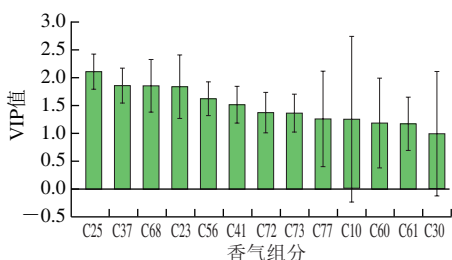


图8 不同等级黄金茶OPLS-DA的VIP图

Fig. 8 VIP of OPLS-DA of differential aroma components between two grades of Huangjincha tea 2

散点图 (图9) 显示, C10 (庚醛)、C30 (1-辛醇)、C72 (1,10-diepicubenol)、C73 (epicubenol) 位于y轴的左侧, 与黄金茶一级的相关性较好; C23 (柠檬烯)、C25 (反式-β-罗勒烯)、C37 (反式-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯)、C68 (反-橙花叔醇)、C77 (十六酸甲酯) 位于y轴的右侧, 与黄金茶二级的相关性较好。结合差异香气组分的特征描述和阈值 (表3) 可以预测, 2个等级的黄金茶香气总体相似, 但黄金茶一级的气味偏清香, 而黄金茶二级的的气味偏甜香。实际茶样的香气感官评审结果显示, 黄金茶一级为嫩栗香, 黄金茶二级为熟栗香。这与本实验的预测结果为接近。

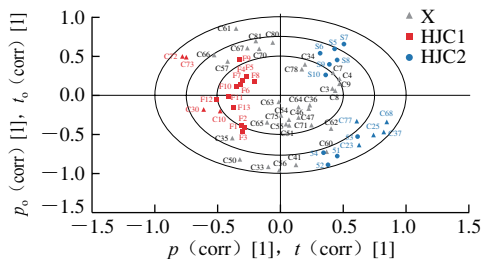


图9 不同等级黄金茶OPLS-DA的散点图

Fig. 9 Biplot of OPLS-DA of two grades of Huangjincha tea 2

表3 差异香气组分特征描述

Table 3 Description of aroma characteristics of differential aroma components

等级	序号	香气组分	香气特征描述	阈值/ (μg/L)
黄金茶一级	C10	庚醛	清新、脂肪香、清香、香草、酒香、臭臭味	0.0028
	C30	1-辛醇	蜡香、清香、橙香、玫瑰香、蘑菇香	0.1258
	C72	1,10-diepicubenol	—	—
	C73	epicubenol	—	—
黄金茶二级	C23	柠檬烯	柑橘、橙香、清新、甜香	0.034
	C25	反式-β-罗勒烯	甜香、香草	0.034
	C37	反式-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	—	—
	C68	反-橙花叔醇	花香、清香、柑橘、木香、蜡香	0.25
	C77	十六酸甲酯	油香、蜡香、脂肪香	2

注: — 未找到相关信息; 香气特征描述源自 <http://www.thegoodscentscompany.com>; 香气阈值源自文献[24]。

### 2.5 基于差异香气组分的等级判别

Peng Tianqin等<sup>[25]</sup>对崂山绿茶采收季节的分类研究显示, 基于VIP选择的3个特征分量的PLS-DA模型具有与原模型相同的预测能力。采用MLP和判别因子分析<sup>[26]</sup> (discriminant factor analysis, DFA) 验证筛选的9种差异香气组分的判定能力。将23个黄金茶样本随机分为训练组 (70%)、检验组 (30%), 以9种差异香气组分作为协变量, 进行MLP判别。结果显示训练组和检验组的预测正确率均为100%, 说明9种差异香气组分具有原41种共有组分相同的预测能力。DFA显示自身验证和交叉验证正确率均为100%, 黄金茶一级的组质心为5.436, 黄金茶二级的组质心为-7.067, 得到分类函数系数表 (表4), 可以建立线性判别函数用于判定黄金茶的等级。

表4 Fisher线性判别函数系数

Table 4 Coefficients of Fisher's linear discriminant functions

差异香气组分	黄金茶一级	黄金茶二级
C10	-0.463	-0.228
C23	0.207	-0.049
C25	$-5.745 \times 10^{-5}$	-0.006
C30	0.270	0.174
C37	-0.003	0.022
C68	-0.054	0.027
C72	0.526	0.047
C73	-0.062	0.060
C77	0.616	0.268
常数	-162.687	-102.952

### 3 讨论与结论

以往对黄金茶的研究主要集中在育种栽培<sup>[27]</sup>、加工工艺<sup>[7]</sup>及深加工<sup>[28]</sup>等方面, 而黄金茶香气的研究较少。黄怀生等<sup>[2]</sup>用同时蒸馏萃取法富集香气, 并结合GC-MS联用法分析了保靖黄金茶的香气成分, 发现相对含量最高的物质依次为3-甲氧基-1,2-丙二醇、芳樟醇、3,7-二甲基-辛三烯-3-醇、T-杜松醇和α-杜松醇。这与本实验的结果不完全一致, 推测是由于香气提取方法的不同导致。

有研究分别基于信阳毛尖的滋味成分指纹图谱<sup>[18]</sup>和香气成分指纹图谱<sup>[8]</sup>建立了信阳毛尖分级标准样品的研制方法<sup>[9]</sup>, 这证明指纹图谱结合化学计量学在茶叶分级工作方面有现实意义, 可以为感官评审提供客观依据。本实验利用HS-SPME提取茶叶香气组分, 经过GC-MS分离检测, 再利用AMDIS解卷积, 共分离出495种香气组分; 通过NIST谱库和RI比对, 鉴定出81种香气物质; 然后以41种共有香气组分分别建立一级和二级黄金茶的指纹图谱; 通过OPLS-DA和 $t$ 检验筛选出9种差异香气组分。MLP和DFA证明9种差异香气组分具有与原模型相同的判定能力, 达到了降维的目的, 并以此建立了线性判别函数。该判别函数与指纹图谱相似度法结合, 可为黄金茶等级的判定提供客观依据。

由于条件限制, 本实验的黄金茶样本数较少, 而且香气只是鉴别茶叶品质的一个参考因素, 滋味成分<sup>[29]</sup>、汤色<sup>[30]</sup>、矿质元素<sup>[31]</sup>等都代表着茶叶品质的不同方面。所以建立更加全面的黄金茶数据库, 利用大数据预测未知样品真伪<sup>[25]</sup>、产地<sup>[32-33]</sup>、等级<sup>[4,34]</sup>、年份<sup>[35-36]</sup>等质量因素将会是未来的一个研究方向。

#### 参考文献:

- [1] 陈宇宏, 黄飞毅, 雷雨, 等. 黄金茶群体等5个品种(系)制茶品质研究[J]. 茶叶科学, 2019, 39(3): 309-317. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2019.03.008.
- [2] 黄怀生, 粟本文, 赵熙, 等. 保靖黄金茶香气成分分析[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2011, 37(3): 271-274.
- [3] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190126-337.
- [4] 范培珍, 潘铖, 王梦馨, 等. 内山六安瓜片4个等级茶叶香气的组成及其差异[J]. 茶叶科学, 2020, 40(5): 665-675. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2020.05.012.
- [5] YUN J, CUI C J, ZHANG S H, 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130033.
- [6] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190721-265.
- [7] 何加兴, 欧伊伶, 宋加艳, 等. 黄金茶1号夏秋乌龙茶加工过程化学成分变化与品质形成分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(18): 223-230. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020.18.036.
- [8] 龙立梅, 宋沙沙, 曹学丽. 基于香气成分气相色谱-质谱指纹图谱的判别分析和相似度评价用于绿茶等级差异研究[J]. 色谱, 2019, 37(3): 325-330.
- [9] 王淑慧, 曹学丽, 宋沙沙, 等. 信阳毛尖茶指纹图谱分级标准样品的研制方法[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 293-301. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181102-025.
- [10] 朱盼, 万欢, 姚敬, 等. 指纹图谱技术在茶叶产地溯源中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(7): 2520-2525. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.07.003.
- [11] 郭小媛, 董俊杰, 叶影, 等. 化学指纹图谱检测技术在茶叶领域的应用[J]. 茶叶, 2020, 46(1): 4-10.
- [12] YANG Y Q, RONG Y T, LIU F Q, et al. Rapid characterization of the volatile profiles in Pu-erh tea by gas phase electronic nose and microchamber/thermal extractor combined with TD-GC-MS[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(6): 2358-2373. DOI:10.1111/1750-3841.15723.
- [13] ZHANG D D, WU W H, QIU X H, et al. Rapid and direct identification of the origin of white tea with proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2020, 34(20): e8830. DOI:10.1002/rcm.8830.
- [14] LI Z B, ZHAO L J, XIE F, et al. Study of assessment of green tea grades in GC-MS determination of aromatic components based on principal component analysis (PCA)[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(1): e15047. DOI:10.1111/jfpp.15047.
- [15] 张玲玲, 孔娟, 李小芬, 等. 不同品种茶叶指纹图谱的建立及其相似度评价[J]. 食品工业科技, 2020, 41(8): 242-249. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020.08.038.
- [16] 王旭. 福建铁观音指纹图谱的构建及其应用[D]. 泉州: 华侨大学, 2018: 59-60.
- [17] 徐淑娟. 安溪若干乡镇铁观音挥发性成分及其指纹图谱[D]. 泉州: 华侨大学, 2017: 56-57.
- [18] 王淑慧, 宋沙沙, 曹学丽. 基于滋味成分HPLC指纹图谱的判别分析及相似度评价在信阳毛尖茶分等级中的应用[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 180-185. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180507-103.
- [19] 刘晔, 葛丽琴, 王远兴. 3个产地不同等级庐山云雾茶挥发性成分主成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 206-214. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201810032.
- [20] WU Y S, LV S D, LIAN M, et al. Study of characteristic aroma components of baked Wujiaitai green tea by HS-SPME-GC-MS combined with principal component analysis[J]. CyTA-Journal of Food, 2016, 14(3): 423-432. DOI:10.1080/19476337.2015.1123298.
- [21] 石亚丽, 朱荫, 马婉君, 等. 名优炒青绿茶挥发性成分研究进展[J]. 茶叶科学, 2021, 41(3): 285-301. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2021.03.001.
- [22] 卢丹敏, 唐俊伟, 张天天, 等. 单丛茶HS-SPME-GC-MS指纹图谱的构建[J]. 食品工业科技, 2021, 42(21): 241-248. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020120165.
- [23] 李永迪, 张贻杨, 彭忠, 等. 基于正交偏最小二乘判别分析法分析茯砖茶和千两茶差异性品质成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4382-4387.
- [24] VAN GEMERT L J. Odour thresholds-compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. 2nd ed. Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2011.
- [25] PENG T Q, YIN X L, GU H W, et al. HPLC-DAD fingerprints combined with chemometric techniques for the authentication of plucking seasons of Laoshan green tea[J]. Food Chemistry, 2021, 347: 128959. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128959.
- [26] LIU H L, MENG Q, ZHAO X, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)-based discrimination for the authentication of tea[J]. Food Control, 2021, 123: 107735. DOI:10.1016/j.foodcont.2020.107735.
- [27] 李赛君, 雷雨, 段继华, 等. 保靖黄金茶1号杂交创新利用研究[J]. 植物遗传资源学报, 2020, 21(3): 753-759. DOI:10.13430/j.cnki.jpgr.20190916002.
- [28] 王宁, 林小翠, 王文君. 响应面法优化黄金茶总黄酮提取工艺及对胰蛋白酶活性影响的研究[J]. 现代食品科技, 2018, 34(3): 121-130. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.03.018.
- [29] 杨转, 莫海珍, 郭桂义. 不同产地信阳毛尖茶中游离氨基酸指纹图谱特征分析[J]. 茶叶通讯, 2021, 48(2): 306-310.
- [30] 王淑慧, 曹学丽. 茶汤光谱指纹图谱判别分析及相似度评价在绿茶分级中的应用[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(4): 84-88.
- [31] LIU H L, ZENG Y T, ZHAO X, et al. Improved geographical origin discrimination for tea using ICP-MS and ICP-OES techniques in combination with chemometric approach[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(8): 3507-3516. DOI:10.1002/jsfa.10392.
- [32] OVESNA J, HRBEK V, SVOBODA P, et al. Microsatellite fingerprinting and metabolite profiling for the geographical authentication of commercial green teas[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 101: 103981. DOI:10.1016/j.jfca.2021.103981.
- [33] LIU H Y, MA L, LI X H, et al. Study of 'fingerprints' for green tea from different planting areas in Eastern China[J]. South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie, 2021, 75: 28-31. DOI:10.17159/0379-4350/2021/v75a4.
- [34] 吕海鹏, 杨婷, 朱荫, 等. 西湖龙井茶HS-SPME-GC-MS香气指纹图谱研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 339-347; 331. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.051.
- [35] LIU H L, ZENG Y T, ZHAO X, et al. Monitoring the authenticity of Pu'er tea via chemometric analysis of multielements and stable isotopes[J]. Food Research International, 2020, 136: 109483. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109483.
- [36] LIU H L, ZENG Y T, ZHAO X, et al. Chemometric authentication of Pu'er teas in terms of multielement stable isotope ratios analysis by EA-IRMS and ICP-MS[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2020, 28(2): 54-66. DOI:10.38212/2224-6614.1059.