

清香型信阳毛尖茶关键呈香成分鉴定

尹 鹏^{1,2}, 卫艺炜¹, 王 静², 王 晓^{1,3}, 张向娜¹, 苏 丹¹, 王晶晶¹, 孙慕芳¹, 郭桂义^{1,*}, 刘仲华^{2,*}
(1.信阳农林学院茶学院, 河南豫南茶树资源综合开发重点实验室, 河南 信阳 464000; 2.湖南农业大学园艺学院, 教育部茶学重点实验室, 湖南 长沙 410128; 3.信阳市文新茶叶有限责任公司, 河南 信阳 464000)

摘 要: 采用气相色谱-嗅闻-质谱结合香气活性值 (odor activity value, OAV) 分析清香型信阳毛尖的关键呈香成分。香气提取物稀释分析结果表明, 溶剂辅助风味蒸发和顶空固相微萃取共计从信阳毛尖茶汤中得到48个呈香物质。风味稀释 (flavor dilution, FD) 因子 ≥ 27 的呈香物质有22个, 其中二氢猕猴桃内酯的FD因子最高 (6 561), 其次是香草醛 (2 187)、香豆素 (729)、2-苯乙醇 (729)、己醛 (243)、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮 (243) 和 δ -癸内酯 (243)。定量分析结合OAV结果表明, $OAV > 1$ 的关键香气成分有17个, 包括(*E,Z*)-2,6-壬二烯醛、二甲硫、3-甲基丁醛、香叶醇、反- β -紫罗酮、芳樟醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、(*E,E*)-2,4-庚二烯醛、己醛、2-甲基丁醛、茉莉酮、壬醛、 δ -癸内酯、 γ -己内酯、香豆素、 δ -茉莉内酯和吲哚, 表明这些成分对清香型信阳毛尖茶香气品质的形成有重要贡献。

关键词: 信阳毛尖茶; 清香; 风味稀释因子; 香气活性值; 关键呈香成分

Identification of the Key Odorants in Clean Aroma-Type Xinyang Maojian Green Tea

YIN Peng^{1,2}, WEI Yiwei¹, WANG Jing², WANG Xiao^{1,3}, ZHANG Xiangna¹, SU Dan¹, WANG Jingjing¹,
SUN Mufang¹, GUO Guiyi^{1,*}, LIU Zhonghua^{2,*}

(1. Henan Key Laboratory of Tea Plant Comprehensive Utilization in South Henan, College of Tea Science, Xinyang Agriculture and Forestry University, Xinyang 464000, China; 2. Key Laboratory of Tea Science, Ministry of Education, College of Horticulture, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3. Xinyang Wenxin Tea Co. Ltd., Xinyang 464000, China)

Abstract: In this study, gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS) combined with odor activity value (OAV) was used to analyze the key odorants of clean aroma-type Xinyang Maojian (XYMJ) green tea. The results of aroma extract dilution analysis (AEDA) showed that 48 volatile compounds were obtained from XYMJ green tea infusion by solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) and headspace-solid phase microextraction (HS-SPME). Twenty-two volatile compounds with flavor dilution (FD) factor ≥ 27 were identified. Among these, dihydroactinidiolide showed the highest FD factor (6 561), followed by vanillin (2 187), coumarin (729), 2-phenylethanol (729), hexanal (243), 4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3(2H)-one (243) and δ -decalactone (243). Through quantitative analysis, we identified 17 key odorants with $OAV > 1$, including (*E,Z*)-2,6-nonadienal, dimethyl sulfide, 3-methylbutanal, geraniol, (*E*)- β -ionone, linalool, 6-methyl-5-hepten-2-one, (*E,E*)-2,4-heptadienal, hexanal, 2-methylbutanal, jasmone, nonanal, δ -decalactone, γ -hexalactone, coumarin, δ -jasmolactone and indole. The OAV values indicate that these key odorants make important contributions to the aroma quality of clean aroma-type XYMJ green tea.

Keywords: Xinyang Maojian green tea; clean aroma; flavor dilution factor; odor activity value; key odorants

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240216-079

中图分类号: TS272.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 21-0222-07

收稿日期: 2024-02-16

基金项目: 河南省科技攻关项目 (212102110115); 信阳市科技攻关项目 (20230031);

“十四五”国家重点研发计划重点专项 (2021YFD1601103)

第一作者简介: 尹鹏 (1988—) (ORCID: 0000-0001-6220-6483), 男, 副教授, 博士, 研究方向为茶叶品质化学与质量安全。

E-mail: 52greentea@sina.com

*通信作者简介: 郭桂义 (1963—) (ORCID: 0000-0001-8635-9759), 男, 教授, 学士, 研究方向为茶叶加工与品质化学。

E-mail: ggy6363@aliyun.com

刘仲华 (1965—) (ORCID: 0000-0003-0000-4565), 男, 教授, 博士, 研究方向为茶叶加工理论与技术、茶叶深加工与功能成分利用、茶与健康。E-mail: larkin-liu@163.com

引文格式:

尹鹏, 卫艺炜, 王静, 等. 清香型信阳毛尖茶关键呈香成分鉴定[J]. 食品科学, 2024, 45(21): 222-228. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240216-079. <http://www.spkx.net.cn>

YIN Peng, WEI Yiwei, WANG Jing, et al. Identification of the key odorants in clean aroma-type Xinyang Maojian green tea[J]. Food Science, 2024, 45(21): 222-228. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240216-079. <http://www.spkx.net.cn>

茶叶是从山茶科山茶属 (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) 上采摘的新梢作为原料, 采用特定加工工艺制作而成的产品。滋味和香气分别占茶叶感官审评得分的30%~35%和25%~35%, 是决定茶叶风味的关键因子^[1]。黄酮醇-*O*-糖苷、酯型儿茶素等是茶汤中主要的涩味物质, 咖啡碱和非酯型儿茶素可以增加茶汤的苦味, 茶氨酸、琥珀酸、没食子酸和没食子素有利于茶汤呈现鲜爽味^[2]。茶叶香气是由不同芳香物质以不同比例组合, 并对嗅觉神经综合作用所形成的茶叶特有的香型。茶叶中的芳香物质具有含量少、种类多等特点, 其含量仅占绿茶干物质含量的0.005%~0.02%, 绿茶中已检出鉴定的挥发性化合物有260余种, 其中绝大部分在绿茶加工过程中形成^[3]。

国家、行业和地方标准对茶叶的感官品质进行了规定和描述, 嫩香、清香、栗香或嫩栗香等是我国绿茶的特征性香型, 并且高等级绿茶的香气表现出持久的特点^[4]。栗香型绿茶香气形成的研究已较为系统, 包括不同栗香特征(板栗香、嫩栗香和熟栗香)绿茶的关键呈香成分及其判别^[5-7]、加工方式(杀青和干燥)对绿茶栗香的影响^[8-10]、加工过程中栗香型绿茶香气成分的衍变规律^[11-12]等。目前, 有关清香型绿茶关键呈香成分的研究鲜有报道, 王梦琪等^[13]采用气相色谱-嗅闻-质谱(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)结合香气活性值(odor activity value, OAV)法同时鉴定得到对清香型绿茶香气形成有重要贡献的香气成分为芳樟醇、壬醛、反- β -紫罗酮、己酸-顺-3-己烯酯、乙苯、萘和2-正戊基呋喃。

信阳毛尖茶是我国传统历史名茶之一, 素以“圆紧直多白毫, 香高味浓汤色绿”的独特风格而饮誉中外。不同级别信阳毛尖茶的香气品质依次为嫩香持久、清香高长、栗香或清香、纯正, 清香是信阳毛尖茶的特征性香型^[14]。近年来, 信阳毛尖茶香气的研究在茶树品种^[15]、生产季节^[16-17]、香型分类^[18]等方面取得了一定进展, 并与其他名优绿茶的香气成分进行了对比分析^[19-20]; 但以上信阳毛尖茶中香气成分主要采用顶空固相微萃取(headspace-solid phase microextraction, HS-SPME)或同时蒸馏萃取技术进行提取, 然后进行GC-MS分析测定。GC-O、OAV结合香气重组实验结果表明信阳毛尖茶中的关键呈香成分为壬醛、 β -紫罗酮、辛醛、反-橙花叔醇、芳

樟醇、己酸-顺-3-己烯酯、香叶醇、癸醛和 β -环柠檬醛^[21]。基于HS-SPME-GC-MS的分析结果表明, 信阳毛尖茶中有15个香气成分的OAV>1, 其中OAV>10的关键香气成分是 β -紫罗酮、癸醛、壬醛、二甲硫、芳樟醇、香叶醇和萘^[17]。本实验以筛选的清香型信阳毛尖茶为研究对象, 采用溶剂辅助风味蒸发(solvent-assisted flavor evaporation, SAFE)和HS-SPME技术萃取茶汤中的挥发性成分, 基于GC-O-MS对其进行香气提取物稀释分析(aroma extract dilution analysis, AEDA), 然后对潜在的呈香成分进行定量和OAV分析, 从而鉴定清香型信阳毛尖茶汤中的关键呈香成分。研究结果可为信阳毛尖茶香气品质的科学评价及其清香型绿茶的定向加工技术提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

清香型信阳毛尖茶, 由信阳厚德茶业有限公司提供, 茶树品种为信阳群体种, 鲜叶原料为一芽一叶, 按照摊放(4 h)→滚筒杀青机杀青(120 s、200 ℃)→揉捻机揉捻(40 min)→炒干机炒条(85 ℃、10 min)→熟锅手工理条(85 ℃、8 min)→干燥(90 ℃、10 min)的加工工艺加工而成; 实验样品制备时间为2022年4月并由感官审评小组成员审评后筛选而出。

香气成分标准品((*E*)-3-己烯酸、(*E*)-3-己烯醇、乙酸苯乙酯、4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)呋喃酮(4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3(2*H*)-one, HDMF)、茉莉酮、二甲硫、己醛、茉莉内酯、茉莉酸甲酯、壬醛、对甲基苯酚、3-甲基吡啶、 γ -己内酯) 上海Macklin Biochem公司; 6-甲基-5-庚烯-2-酮、己酸、水杨酸甲酯、苯乙醇、苯甲醛、苯甲醇 美国Aladdin Chem公司; 3-甲基丁酸、香豆素、吡啶、芳樟醇 德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司; 2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、戊醛 上海TCI公司; (*E,E*)-2,4-庚二烯醛 美国Ark Pharm公司; 二氢猕猴桃内酯 上海甄准生物科技有限公司; 香兰素 上海源叶生物科技有限公司; δ -癸内酯 上海TMstandard公司; 稳定同位素标记的标准品($[^2H_6]$ -二甲硫、 $[^2H_2]$ -3-甲基丁醛、 $[^2H_3]$ -1-辛烯-3-酮) 上海甄准生物科技有限公司; 无水硫酸钠、乙醚($\geq 99.0\%$)、

乙醇(≥99.9%)、盐酸、碳酸钠、氯化钠 上海沪试公司;二氯甲烷(≥99.9%) 上海Tedia公司;癸酸乙酯(≥98%) 上海Sigma-Aldrich公司;硅胶G60(230~400 mm, 99.5%) 上海Alfa Aesar公司;二氯甲烷和乙醚在使用前使用Vigreux柱进行重蒸馏。

1.2 仪器与设备

7890B-5977B GC-MS联用仪 美国Agilent公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS SPME萃取头 美国Supelco公司;DB-5MS毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-FFAP毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国J&W Scientific公司;SAFE装置德国Glasbläserei Bahr公司;微量移液器控制器 德国BRAND公司;Lab Dancer涡旋振荡器、A11 Basic研磨机德国IKA公司;ODP3嗅觉检测口 德国Gerstel公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器、HH-ZK4恒温水浴锅巩义市予华仪器责任有限公司;6CST-80D型茶叶滚筒杀青机、6CR-45型茶叶揉捻机 信阳一鼎茶叶科技有限公司;6CCG-72型炒干机 信阳雷峰茶叶机械厂;CS-6CHZ-9烘焙机 泉州长盛茶业机械有限公司。

1.3 方法

1.3.1 茶汤制备

根据GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》,10.0 g信阳毛尖茶样品用500 mL 95℃的纯净水冲泡5 min。用纱布快速过滤冲泡后的茶汤,再用50 mL室温条件下的纯净水冲洗冲泡过的茶叶2次。将合并后的茶汤置于冰水浴中快速冷却至室温,备用。

1.3.2 挥发性化合物提取

SAFE:冷却后的茶汤(600 mL)用二氯甲烷(1.2 L)萃取3次,收集合并下层有机相。有机相在4℃和10 000 r/min条件下离心10 min消除乳化层,无水Na₂SO₄干燥后,在42℃和10⁻³ Pa高真空状态下用SAFE技术将茶汤中的挥发性组分从非挥发性组分中分离出来。将得到的SAFE馏分用无水Na₂SO₄干燥后,使用Vigreux柱(30 cm×5 cm)浓缩到约3 mL去除咖啡碱。去除咖啡碱:色谱柱(15 cm×1 cm)中填充1.5 g乙醚活化过的硅胶,采用湿法上样,用25 mL乙醚洗脱色谱柱,将得到的洗脱液用无水Na₂SO₄干燥。最后使用Vigreux柱(30 cm×5 cm)和微蒸馏装置浓缩至200 μL。将浓缩的茶汤提取液在-20℃条件下储存,以进行后续分析。

HS-SPME:为了鉴定出SAFE馏分在GC-MS分析中与溶剂峰共流出的挥发性化合物,采用HS-SPME对茶汤中的易挥发性组分进行提取。将10 mL茶汤和2.0 g NaCl置于20 mL顶空瓶中,在30℃水浴下搅拌平衡15 min,然后用SPME纤维吸附30 min后,进行HS-SPME-GC-O-MS分析。

1.3.3 GC-O与AEDA

GC-O明确呈香物质气味属性及保留指数(retention indices, RIs):从茶汤筛选出具有气味活性的化合物,这些化合物在配备氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)和ODP3嗅觉检测口的GC仪上进行分析。GC-O分析分别采用两根具有不同极性的毛细管色谱柱(DB-5MS和DB-FFAP),通过微板流路控制技术和无涂层的毛细管色谱柱(118 cm×0.18 mm)将色谱柱的流出物平均分为两个部分,分别转移到FID(250℃)和ODP3嗅觉检测口(220℃),同时获得各化合物的FID色谱图和气味属性。采用不分流模式进样,进样量为3 μL。对于DB-FFAP柱,GC柱温箱程序升温如下:初始温度40℃保持5 min,以6℃/min升至150℃,然后4℃/min至230℃,并保持20 min。DB-5MS柱:初始温度为40℃保持5 min,8℃/min至100℃,然后4℃/min至280℃保持20 min。氮气作为载气(99.999%),线速度为30 cm/s。采用正构烷烃标准品(C₅~C₄₀)测定各个化合物的RIs。

AEDA确定呈香物质的风味稀释(flavor dilution, FD)因子:AEDA由3名受过至少半年专业嗅觉训练的感官评价员进行嗅闻,结果取平均值。在嗅闻之前,用溶剂将SAFE馏分按体积比1:3逐步稀释。原液和稀释后的样品按照浓度从高到低的顺序注入GC-O仪器中进行嗅闻,直到无法检测到任何气味为止,即得到气味活性区域对应的FD因子。因此,每个化合物都对应一个FD因子,其代表最后一个能够闻到该气味的稀释倍数。

1.3.4 呈香物质GC-MS分析确定香气成分结构

挥发性成分在DB-FFAP或DB-5MS柱上通过GC-MS进行分析。

GC条件:同1.3.3节。

MS条件:电子电离(electron ionization, EI)模式,电子能量70 eV,传输线温度250℃,离子源温度230℃,四极杆温度150℃;化学电离(chemical ionization, CI)模式,甲烷作为反应气(纯度为99.999%),电子能量110 eV,传输线温度290℃,离子源温度300℃,四极杆温度150℃。全扫模式,质量扫描范围m/z 30~350。

使用NIST 2.4谱库检索程序对挥发性化合物的MS图数据进行搜索匹配,并与标准品MS图进行对比分析;结合1.3.3节中各呈香物质的气味属性及RIs以确定各色谱峰所对应的香气成分结构。

1.3.5 HS-SPME-GC-O-MS与香气稀释分析(aroma dilution analysis, ADA)

为了鉴定SAFE馏分中与溶剂峰共流出的呈香物质,在上述安装有DB-FFAP或DB-5MS色谱柱的GC-MS上进行HS-SPME-GC-MS分析。使用不分流模式,将SPME纤维头在GC进样口解吸附5 min。DB-FFAP和DB-5MS柱均采

用以下程序升温：初始温度35℃保持5 min，以4℃/min升至100℃，然后以15℃/min升至230℃并保持5 min。

MS条件：同1.3.4节。

HS-SPME-GC-O-MS实验是初步阐明低沸点的气味活性化合物对茶汤香气的影响。使用DB-FFAP柱，将色谱柱的馏出物在嗅觉检测口和MS之间平均分配。通过调整进样口的分流比（1:1、3:1.....）进行ADA实验，直到在嗅觉检测口上嗅闻不到任何气味活性区域为止。

1.3.6 呈香物质的定量

1) 内标标准曲线法：采用选择离子监测（selected ion monitor, SIM）模式，对SAFE馏分中选定的呈香化合物进行内标标准曲线法定量分析。将内标化合物癸酸乙酯和目标化合物（10~50 μg/mL）按照不同的质量浓度比（5:1、3:1、1:1、1:3和1:5）溶于二氯甲烷中。然后，按照1.3.4节的方法分析混合溶液，测定内标和分析物定量离子的峰面积，绘制标准曲线。将溶于二氯甲烷或乙醚的癸酸乙酯（8~20 μg）加入600 mL茶汤中，按照1.3.5节的方法提取茶汤中的挥发性成分。然后，在SIM模式下完成GC-MS分析，通过标准曲线计算出样品中呈香物质的质量浓度。2) 稳定同位素稀释法（stable isotope dilution assays, SIDAs）：使用SIDAs对高挥发性化合物进行定量^[22]。

1.4 数据处理

上述所有实验均设置3个重复，使用SPSS 20.0进行单因素方差分析。OAV为某个呈香成分的质量浓度与该呈香成分在水中嗅觉阈值的比值，即 $OAV_i = C_i/T_i$ （ C_i 为某个呈香成分的质量浓度/（μg/L）； T_i 为该呈香成分的嗅觉阈值/（μg/L））。

2 结果与分析

2.1 信阳毛尖茶气味活性物质GC-O分析

采用GC-MS分别得到样品中各色谱峰以及标准品在CI和EI模式下的质谱数据，与NIST挥发性化合物质谱图数据库以及标准品的质谱图进行匹配，以确定各色谱峰对应的可能的香气化合物结构。然后，结合GC-O实验与标准品比对后的各色谱峰对应的化合物的气味属性和不同极性色谱柱（DB-FFAP和DB-5MS）上的RIs，从而确定香气物质的结构。按照上述方式，在清香型信阳毛尖茶汤中鉴定出44个呈香物质（表1）。FD因子≥27的呈香物质有22个，二氢猕猴桃内酯的FD因子最高（6 561，椰奶香），其次是香草醛（2 187，香草味）、香豆素（729，苦杏仁味）和2-苯乙醇（729，玫瑰花香）、己醛（243，青草味）、HDMF（243，焦糖香）和δ-癸内酯（243，椰奶香）、香叶醇（81，玫瑰花香）和顺式表茉莉酸甲酯（81，兰花香）。如表2所示，采用HS-ADA在清香型信阳毛尖茶汤中鉴定出4种高挥发性

香气化合物：二甲硫（煮玉米香）、3-甲基丁醛（麦芽味）、2-甲基丁醛（麦芽味）和戊醛（青草味、霉味）。

表1 信阳毛尖茶汤中气味活性物质的FD因子
Table 1 FD factor of aroma-active compounds in XYMJ green tea infusion

序号	香气活性化合物	气味属性	RIs ^a		FD因子 ^b	鉴定方式 ^c
			DB-FFAP	DB-5MS		
1	己醛	青草味	1 088	803	243	MS, RIs, O, Std
2	未知化合物1	汽油味	1 162	n.d.	9	MS, RIs, O
3	未知化合物2	鱼腥味	1 239	902	9	MS, RIs, O
4	未知化合物3	蘑菇味	1 285	n.d.	81	MS, RIs, O
5	6-甲基-5-庚烯-2-酮	爆米花味	1 326	983	27	MS, RIs, O, Std
6	反-3-己烯醇	青草味	1 369	838	27	MS, RIs, O, Std
7	壬醛	柑橘味、肥皂味	1 384	1 103	1	MS, RIs, O, Std
8	反-芳樟醇氧化物(V)	柑橘味、花香	1 429	1 092	1	MS, RIs, O
9	未知化合物4	煮土豆味	1 443	911	81	MS, RIs, O
10	(E,E)-2,4-庚二烯醛	油脂味、花香	1 494	1 000	27	MS, RIs, O, Std
11	苯甲醛	苦杏仁味	1 510	968	27	MS, RIs, O, Std
12	芳樟醇	柑橘味、花香	1 530	1 097	27	MS, RIs, O, Std
13	辛醇	柑橘味、肥皂味	1 553	1 075	3	MS, RIs, O, Std
14	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	黄瓜味	1 571	1 157	27	MS, RIs, O
15	丁酸	臭汗味	1 610	814	1	MS, RIs, O
16	3-甲基丁酸	麦芽味、汗臭味	1 653	814	1	MS, RIs, O
17	γ-己内酯	椰奶香、果香	1 697	1 055	9	MS, RIs, O, Std
18	未知化合物5	花香、甜香	1 743	1 179	27	MS, RIs, O
19	水杨酸甲酯	薄荷味、清凉	1 761	1 197	1	MS, RIs, O, Std
20	苯乙酸乙酯	蜜甜香、花香	1 800	1 256	3	MS, RIs, O
21	香叶醇	玫瑰花香	1 827	1 253	81	MS, RIs, O, Std
22	苯甲醇	苦杏仁味	1 859	1 039	27	MS, RIs, O, Std
23	未知化合物6	墨水味、烟熏味	1 865	n.d.	1	MS, RIs, O
24	2-苯乙醇	玫瑰花香	1 894	1 117	729	MS, RIs, O, Std
25	苯乙腈	花香	1 912	1 131	3	MS, RIs, O
26	(E)-β-紫罗酮	紫罗兰香	1 921	1 482	1	MS, RIs, O, Std
27	茉莉酮	花香、甜香、椰奶香	1 925	1 399	3	MS, RIs, O, Std
28	(E)-3-己烯酸	汗臭味、奶酪味	1 928	n.d.	1	MS, RIs, O, Std
29	苯酚	墨水味	1 991	980	1	MS, RIs, O, Std
30	HDMF	焦糖香	2 016	1 072	243	MS, RIs, O, Std
31	4-甲基苯酚	粪便臭	2 064	1 075	9	MS, RIs, O, Std
32	未知化合物7	焦糖香	2 147	n.d.	243	MS, RIs, O
33	δ-癸内酯	椰奶香	2 186	1 502	243	MS, RIs, O, Std
34	未知化合物8	花香、奶油味	2 218	1 921	27	MS, RIs, O
35	δ-茉莉内酯	桃香、椰奶香	2 236	1 493	9	MS, RIs, O, Std
36	未知化合物9	花香、肥皂味	2 242	n.d.	9	MS, RIs, O
37	未知化合物10	花香	2 274	1 452	3	MS, RIs, O
38	二氢猕猴桃内酯	椰奶香	2 328	1 535	6 561	MS, RIs, O, Std
39	顺式表茉莉酸甲酯	兰花香	2 338	1 679	81	MS, RIs, O, Std
40	未知化合物11	樟脑味	2 407	n.d.	1	MS, RIs, O
41	呋喃	樟脑味	2 420	1 310	27	MS, RIs, O, Std
42	香豆素	苦杏仁味	2 435	1 450	729	MS, RIs, O, Std
43	3-甲基呋喃	樟脑味	2 465	1 391	9	MS, RIs, O, Std
44	香草醛	香草味	2 544	1 413	2 187	MS, RIs, O, Std

注：a. 根据一系列正构烷烃（C₅~C₄₀）的保留时间计算得到的RIs；b. AEDA实验中在DB-FFAP色谱柱上确定的FD因子；c. 鉴定方式来源（MS.质谱数据；RIs.保留指数；O.气味属性；Std.标准品验证）；表2同。n.d.表示未检出。

表2 顶空稀释分析中鉴定的信阳毛尖茶汤中高挥发性气味活性物质
Table 2 Highly volatile odorants identified in XYMJ green tea infusion by headspace dilution analysis

香气活性化合物	气味属性	RIs ^a		FD因子 ^d	鉴定方式 ^c
		DB-FFAP	DB-5MS		
二甲硫	煮玉米香	<800	514	9	MS、RIs、O、Std
3-甲基丁醛	麦芽味	912	663	1	MS、RIs、O、Std
2-甲基丁醛	麦芽味	916	657	3	MS、RIs、O、Std
戊醛	青草味、霉味	975	738	1	MS、RIs、O、Std

注：d. ADA实验中在DB-FFAP色谱柱上确定的FD因子。

2.2 信阳毛尖茶香气成分含量和OAV分析

2.2.1 信阳毛尖茶汤中呈香物质的定量分析

AEDA可以从复杂的挥发性成分中筛选出少量且对样品整体气味产生重要作用的关键香气物质，但该方法并未考虑基质对香气释放的影响。因此，必须使用更加精确的定量方法从而深入了解单个香气化合物对茶汤整体香气的重要性。如表3所示，有36个挥发性化合物在清香型信阳毛尖茶汤中得以定量，其质量浓度 $\geq 10\text{ }\mu\text{g/L}$ 的有14个，依次为 δ -茉莉内酯、香叶醇、2-苯乙醇、苯甲醇、茉莉酮、3-甲基丁醛、香豆素、戊醛、二甲硫、吡啶、己醛、反-3-己烯醇、壬醛和芳樟醇；质量浓度 $\leq 0.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 的有6个，即反- β -紫罗酮（ $0.42\text{ }\mu\text{g/L}$ ）、苯乙酸乙酯（ $0.37\text{ }\mu\text{g/L}$ ）、(E,E)-2,4-庚二烯醛（ $0.35\text{ }\mu\text{g/L}$ ）、4-甲基苯酚（ $0.29\text{ }\mu\text{g/L}$ ）、3-甲基丁酸（ $0.25\text{ }\mu\text{g/L}$ ）和3-甲基吡啶（ $0.04\text{ }\mu\text{g/L}$ ）。

表3 信阳毛尖茶汤中香气活性化合物的含量、阈值和OAV
Table 3 Concentrations, odor thresholds and OAV of the key odorants in XYMJ green tea infusion

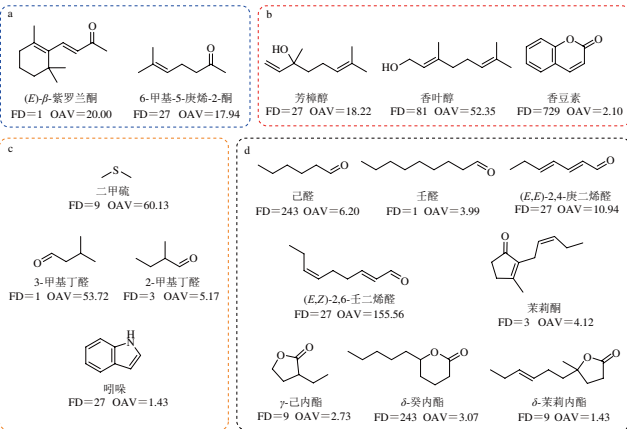
香气化合物	质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	阈值/ ($\mu\text{g/L}$) ^[22-23]	OAV
(E,Z)-2,6-壬二烯醛	0.70 \pm 0.1	0.004 5	155.56
二甲硫	18.04 \pm 3.4	0.3	60.13
3-甲基丁醛	26.86 \pm 6.0	0.5	53.72
香叶醇	57.59 \pm 3.9	1.1	52.35
(E)- β -紫罗酮	0.42 \pm 0.1	0.021	20.00
芳樟醇	10.57 \pm 0.7	0.58	18.22
6-甲基-5-庚烯-2-酮	2.87 \pm 0.3	0.16	17.94
(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.35 \pm 0.1	0.032	10.94
己醛	14.88 \pm 1.2	2.4	6.20
2-甲基丁醛	7.75 \pm 1.4	1.5	5.17
茉莉酮	28.87 \pm 1.2	7.0	4.12
壬醛	11.17 \pm 0.9	2.8	3.99
δ -癸内酯	5.52 \pm 0.1	1.8	3.07
γ -己内酯	4.37 \pm 0.2	1.6	2.73
香豆素	23.10 \pm 2.9	11	2.10
δ -茉莉内酯	171.78 \pm 7.5	120	1.43
吡啶	15.72 \pm 2.0	11	1.43
反-3-己烯醇	11.52 \pm 1.3	660	<1
反-芳樟醇氧化物(V)	3.78 \pm 0.4	320	<1
苯甲醛	3.83 \pm 0.7	150	<1
辛醇	2.12 \pm 0.1	110	<1
丁酸	0.91 \pm 0.0	2 400	<1
3-甲基丁酸	0.25 \pm 0.0	3 100	<1
水杨酸甲酯	1.48 \pm 0.2	40	<1
苯乙酸乙酯	0.37 \pm 0.0	360	<1
苯甲醇	35.35 \pm 5.8	620	<1
2-苯乙醇	44.19 \pm 2.5	140	<1
(E)-3-己烯酸	4.44 \pm 0.7	3 800	<1
苯酚	1.89 \pm 0.0	3 400	<1
HDMF	3.72 \pm 0.4	40	<1

续表3

香气化合物	质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	阈值/ ($\mu\text{g/L}$) ^[22-23]	OAV
4-甲基苯酚	0.29 \pm 0.0	3.9	<1
二氢猕猴桃内酯	4.44 \pm 0.9	1 055	<1
顺式表茉莉酸甲酯	2.70 \pm 0.0	3	<1
3-甲基吡啶	0.04 \pm 0.01	0.13	<1
香草醛	3.00 \pm 0.6	53	<1
戊醛	20.41 \pm 4.1	86	<1

2.2.2 信阳毛尖茶汤中呈香物质的OAV分析

呈香物质含量的高低并不能用来评价某种香气成分是否对茶汤整体香气有贡献，定量结果必须与茶汤中的气味阈值相结合得到其相应的OAV，以评价呈香物质对整体香气的贡献程度。一般认为，OAV>1的香气成分对总体风味有明显的贡献^[24]，OAV越高对茶叶香气的贡献越大。如表3所示，清香型信阳毛尖茶汤中有17个挥发性成分的OAV>1，依次为(E,Z)-2,6-壬二烯醛（黄瓜味）、二甲硫（煮玉米香）、3-甲基丁醛（麦芽味）、香叶醇（玫瑰花香）、反- β -紫罗酮（紫罗兰香）、芳樟醇（柑橘味、花香）、6-甲基-5-庚烯-2-酮（爆米花味）、(E,E)-2,4-庚二烯醛（油脂味、花香）、己醛（青草味）、2-甲基丁醛（麦芽味）、茉莉酮（花香、甜香）、壬醛（柑橘味、肥皂味）、 δ -癸内酯（椰奶香）、 γ -己内酯（椰奶香、果香）、香豆素（苦杏仁味）、 δ -茉莉内酯（桃香、椰奶香）和吡啶（樟脑味），它们的气味属性以花香和果香为主，其结构式见图1。茶叶加工过程中香气的形成途径主要包括类胡萝卜素的氧化降解、脂类的氧化降解、糖苷类水解和美拉德反应^[25]。清香型信阳毛尖茶汤中由脂类降解衍生的呈香成分包括(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、己醛、茉莉酮、壬醛、 δ -癸内酯、 γ -己内酯和 δ -茉莉内酯，由美拉德反应衍生的呈香成分为二甲硫、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛和吡啶，反- β -紫罗酮和6-甲基-5-庚烯-2-酮由类胡萝卜素氧化降解产生，香叶醇、芳樟醇和香豆素由糖苷类水解而形成。



a.类胡萝卜素的氧化降解形成；b.糖苷类水解形成；
c.美拉德反应形成；d.脂类的氧化降解形成。

图1 清香型信阳毛尖茶汤中的关键呈香成分

Fig. 1 Key odorants in clean aroma-type XYMY green tea infusion

3 讨论

3.1 高FD因子低OAV呈香物质

有些香气物质的FD因子特别高,如二氢猕猴桃内酯(FD: 6 561)、香草醛(FD: 2 187)、2-苯乙醇(FD: 729)和HDMF(FD: 243),但它们的OAV却小于1。这种现象可能是进入色谱柱的每种香气化合物在嗅闻口完全汽化,或在进行GC-O实验时由嗅闻口处的高温所致^[26]。二氢猕猴桃内酯的FD因子在信阳毛尖茶汤中最高,由于其在茶汤中的阈值(1 055 $\mu\text{g/L}$)大于其质量浓度,故其OAV<1。二氢猕猴桃内酯为 β -胡萝卜素的次级氧化降解产物, β -胡萝卜素先氧化降解产生 β -紫罗酮, β -紫罗酮进一步氧化形成5,6-环氧紫罗酮,随后形成的饱和三醇经过分子内环化后再氧化产生二氢猕猴桃内酯^[25]。基于高真空蒸馏技术SAFE,不稳定的极性化合物HDMF在信阳毛尖茶汤中得到鉴定。前期基于AEDA的研究表明,HDMF在抹茶(FD: 4 096~16 384)^[27]、径山茶(FD: 256)^[28]、龙井茶(FD: 256)^[29]、崂山茶(FD: 32~64)^[30]等绿茶中具有较高的FD值,在高焙火的大红袍(FD: 32 768, OAV: 13)^[23]和具有锅巴香的黄大茶(FD: 4 096, OAV: 3.3)^[31]中的FD因子极高且OAV>1,高温焙火有助于HDMF的生成。美拉德反应和 β -D-吡喃葡萄糖苷水解是诸多热加工食品中HDMF的生成途径^[25,32]。香草醛是茶叶中重要的萜烯醛类化合物,在微量无机酸存在下可逐渐生成薄荷醇和其他单环萜烯化合物^[3,33]。径山茶(FD: 1 024)^[28]、龙井茶(FD: 2 048)^[29]、抹茶(FD: 64~256)^[27]、大红袍(FD: 8 192)^[23]和锅巴香黄大茶(FD: 1 024)^[31]中香草醛的FD因子高,但仅在大红袍中的OAV(1.8)>1^[23]。2-苯乙醇在径山茶(FD: 1 024)^[28]、龙井茶(FD: 256)^[29]、六安瓜片(FD: 512)^[22]和大红袍(FD: 32 768, OAV: 1.2)^[23]中的FD因子也较高。

3.2 高挥发性呈香成分

信阳毛尖茶汤中的低沸点高挥发性呈香成分包括二甲硫、3-甲基丁醛和2-甲基丁醛。基于分子感官科学技术的研究表明,3-甲基丁醛、2-甲基丁醛和二甲硫对径山茶^[28]、龙井茶^[29]、六安瓜片^[22]等绿茶整体香气品质的形成有重要影响和贡献。3-甲基丁醛和2-甲基丁醛既可以通过L-异亮氨酸的Ehrlich降解产生,也可以由亮氨酸和异亮氨酸经过Strecker降解产生。Strecker降解醛的两条生成途径已在径山茶加工过程中得以阐释,3-甲基丁醛和2-甲基丁醛在摊放阶段急剧增加,而在杀青和干燥阶段显著降低^[28]。食品热加工过程中S-甲基蛋氨酸的降解是生成二甲硫的一个重要途径。Zhai Xiaoting等^[34]的研究表明,在绿茶和红茶的干燥以及冲泡过程中,S-甲基蛋氨酸在热诱导作用下可以分解产生二甲硫。此外,二甲硫

在茶树鲜叶、揉捻和发酵过程中的含量较高,可能存在其他未知的生物合成途径^[34]。

3.3 花果香类呈香成分

清香型信阳毛尖茶汤中主要的花果香类呈香成分是香叶醇、芳樟醇、反- β -紫罗酮、茉莉酮、壬醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛和(E,Z)-2,6-壬二烯醛。香叶基焦磷酸衍生的单萜烯醇(香叶醇和芳樟醇)、不饱和脂肪酸降解产生的(E,E)-2,4-庚二烯醛和(E,Z)-2,6-壬二烯醛在绿茶加工的摊放阶段有所增加,而在热加工(杀青和干燥)过程中急剧下降^[28]。香叶醇、芳樟醇、壬醛和反- β -紫罗酮的含量在信阳毛尖茶杀青后大幅度降低,揉捻阶段略有增加,在后续的造型和干燥过程中持续下降^[21]。香叶醇、芳樟醇、壬醛和反- β -紫罗酮在绿茶加工过程的变化也会因所用茶树品种鲜叶的不同而有差异^[35]。

3.4 椰奶香内酯类呈香成分

内酯类化合物既可以赋予食品奶香、水果香、坚果香等风味,又可以调和其他挥发性成分使整体风味更加怡人。清香型信阳毛尖茶汤中呈现椰奶香的内酯类化合物有 γ -己内酯、 δ -癸内酯和 δ -茉莉内酯,这3个内酯类化合物在近期有关信阳毛尖茶香气的研究中尚未被检测鉴定^[17,21,36]。Zeng Lanting等^[37]的研究表明低温胁迫和机械损伤可促进茉莉内酯的生成,其主要途径为亚油酸和 α -亚麻酸在脂肪氧合酶的催化下生成过氧化氢脂肪酸,进而在酶促作用下形成茉莉内酯。目前,茶叶中 γ -己内酯和 δ -癸内酯的形成途径尚鲜见报道。果实中,不饱和脂肪酸在细胞色素P450和其他羟化酶、环化酶的作用下生成4-羟基酸和5-羟基酸,经环化作用后分别形成 γ -内酯和 δ -内酯^[38]。

4 结论

本研究采用SAFE和HS-SPME技术萃取清香型信阳毛尖茶汤中的挥发性成分,基于GC-O-MS进行AEDA,结合定量和OAV分析鉴定清香型信阳毛尖茶汤中的关键呈香成分。FD \geq 27的呈香物质有22个,二氢猕猴桃内酯的FD因子最高(6 561),其次是香草醛(2 187)、香豆素(729)和2-苯乙醇(729)、己醛(243)、HDMF(243)和 δ -癸内酯(243)。定量分析结合OAV分析结果表明,OAV>1的关键香气成分有17个,包括(E,Z)-2,6-壬二烯醛、二甲硫、3-甲基丁醛、香叶醇、反- β -紫罗酮、芳樟醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、(E,E)-2,4-庚二烯醛、己醛、2-甲基丁醛、茉莉酮、壬醛、 δ -癸内酯、 γ -己内酯、香豆素、 δ -茉莉内酯和吡嗪,这些成分对清香型信阳毛尖茶香气品质的形成有重要贡献。清香型信阳毛尖茶中关键呈香成分在加工过程中的衍变规律及其形成途径有待进一步研究,以期对清香型绿茶香气品质的科学评价和清香型绿茶的精准加工技术提供依据。

参考文献:

- [1] 国家标准化委员会. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [2] ZHANG L, CAO Q Q, GRANATO D, et al. Association between chemistry and taste of tea: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 101: 139-149. DOI:10.1016/j.tifs.2020.05.015.
- [3] 宛晓春, 夏涛. 茶树次生代谢[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 125-126.
- [4] 尹鹏, 王晶晶, 王子浩, 等. 绿茶特征性香气研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(18): 7324-7332.
- [5] 尹洪旭, 杨艳芹, 姚月凤, 等. 基于气相色谱-质谱技术与多元统计分析对不同栗香特征绿茶判别分析[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 192-198. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180120-276.
- [6] ZHU Y, LV H P, SHAO C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas[J]. Food Research International, 2018, 108: 74-82. DOI:10.1016/j.foodres.2018.03.026.
- [7] 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.
- [8] WANG H J, HUA J J, JIANG Y W, et al. Influence of fixation methods on the chestnut-like aroma of green tea and dynamics of key aroma substances[J]. Food Research International, 2020, 136: 109479. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109479.
- [9] 张铭铭, 江用文, 滑金杰, 等. 干燥方式对绿茶栗香的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(15): 115-123. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190725-335.
- [10] 陈佳瑜, 张铭铭, 江用文, 等. 电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术对绿茶栗香形成的影响[J]. 现代食品科技, 2021, 37(2): 191-204; 154. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.2.0745.
- [11] YANG Y Q, QIAN M C, DENG Y L, et al. Insight into aroma dynamic changes during the whole manufacturing process of chestnut-like aroma green tea by combining GC-E-Nose, GC-IMS, and GC × GC-TOFMS[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132813. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132813.
- [12] QU F F, LI X H, WANG P Q, et al. Effect of thermal process on the key aroma components of green tea with chestnut-like aroma[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(2): 657-665. DOI:10.1002/jsfa.12177.
- [13] 王梦琪, 朱萌, 张悦, 等. “清香”绿茶的挥发性成分及其关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2019, 40(22): 219-228. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181229-349.
- [14] 国家标准化委员会. 地理标志产品 信阳毛尖茶: GB/T 22737—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [15] 尹鹏, 刘盼盼, 刘威, 等. 信阳群体种与2个特色茶树品种信阳毛尖茶香气成分分析[J]. 食品科技, 2017, 42(5): 62-67.
- [16] 尹鹏, 刘盼盼, 刘威, 等. 春季不同生产时期对信阳毛尖茶香气成分的影响[J]. 南方农业学报, 2017, 48(9): 1671-1675. DOI:10.3969/j.issn.2095-1191.2017.09.22.
- [17] YIN P, KONG Y S, LIU P P, et al. Temporal variation of the non-volatile compounds and key odorants in Xinyang Maojian green teas during the spring and autumn seasons[J]. Agronomy, 2022, 12(5): 1085. DOI:10.3390/agronomy12051085.
- [18] 陈娇娇, 鲁成银, 王国庆, 等. 基于香气成分的信阳毛尖香型分类研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(15): 4926-4936. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2019.15.015.
- [19] 刘建军, 黄建安, 李美凤, 等. 信阳毛尖与黄山毛峰及西湖龙井的香气成分分析[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2016, 42(6): 658-662. DOI:10.13331/j.cnki.jhau.2016.06.0014.
- [20] 龙立梅, 宋沙沙, 李柰, 等. 3种名优绿茶特征香气成分的比较及种类判别分析[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 114-119. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201502022.
- [21] CUI J L, ZHAI X T, GUO D Y, et al. Characterization of key odorants in Xinyang Maojian green tea and their changes during the manufacturing process[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(1): 279-288. DOI:10.1021/acs.jafc.1c06473.
- [22] YU J Y, HO C T, LIN Z, et al. Sensomics-assisted characterization of key flowery aroma compounds in Lu'an guapian green tea infusion (*Camellia sinensis*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(15): 6120-6132. DOI:10.1021/acs.jafc.3c00486.
- [23] WANG J, LI M R, WANG H, et al. Decoding the specific roasty aroma Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*: Dahongpao) by the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(34): 10571-10583. DOI:10.1021/acs.jafc.2c02249.
- [24] SCHIEBERLE P. Odour-active compounds in moderately roasted sesame[J]. Food Chemistry, 1996, 55(2): 145-152. DOI:10.1016/0308-8146(95)00095-X.
- [25] HO C T, ZHENG X, LI S M. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27. DOI:10.1016/j.fshw.2015.04.001.
- [26] LANGOS D, GRANVOGL M, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in two Bavarian wheat beers by means of the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(47): 11303-11311. DOI:10.1021/jf403912j.
- [27] BABA R, AMANO Y, WADA Y, et al. Characterization of the potent odorants contributing to the characteristic aroma of matcha by gas chromatography-olfactometry techniques[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(14): 2984-2989. DOI:10.1021/acs.jafc.7b00421.
- [28] FLAIG M, QI S, WEI G D, 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): 5168-5179. DOI:10.1021/acs.jafc.0c01300.
- [29] FLAIG M, QI S C, WEI G D, et al. Characterisation of the key aroma compounds in a Longjing green tea infusion (*Camellia sinensis*) by the sensomics approach and their quantitative changes during processing of the tea leaves[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(12): 2411-2425. DOI:10.1007/s00217-020-03584-y.
- [30] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in Laoshan green teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC × GC-qMS)[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128136. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128136.
- [31] ZHAI X T, HU Y M, PEI Z Y, et al. Insights into the key odorants in large-leaf yellow tea (*Camellia sinensis*) by application of the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(1): 690-699. DOI:10.1021/acs.jafc.2c05881.
- [32] YIN P, KONG Y S, LIU P P, et al. A critical review of key odorants in green tea: identification and biochemical formation pathway[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 129: 221-232. DOI:10.1016/j.tifs.2022.09.013.
- [33] 宛晓春. 茶叶生物化学: 面向21世纪课程教材 茶学专业用[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2007: 44.
- [34] ZHAI X T, WANG J, WANG H, et al. Formation of dimethyl sulfide from the decomposition of S-methylmethionine in tea (*Camellia sinensis*) during manufacturing process and infusion brewing[J]. Food Research International, 2022, 162: 112106. DOI:10.1016/j.foodres.2022.112106.
- [35] LIAO X L, YAN J N, WANG B, et al. Identification of key odorants responsible for cooked corn-like aroma of green teas made by tea cultivar 'Zhonghuang 1'[J]. Food Research International, 2020, 136: 109355. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109355.
- [36] YIN P, WANG J J, KONG Y S, et al. Dynamic changes of volatile compounds during the Xinyang Maojian green tea manufacturing at an industrial scale[J]. Foods, 2022, 11(17): 2682. DOI:10.3390/foods11172682.
- [37] ZENG L T, ZHOU Y, FU X M, et al. Biosynthesis of jasmine lactone in tea (*Camellia sinensis*) leaves and its formation in response to multiple stresses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(15): 3899-3909. DOI:10.1021/acs.jafc.8b00515.
- [38] 席万鹏, 郁松林, 周志钦. 桃果实香气物质生物合成研究进展[J]. 园艺学报, 2013, 40(9): 1679-1690. DOI:10.16420/j.issn.0513-353x.2013.09.008.