

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240801003

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析不同产地 普洱茶发酵阶段样香气组分

王清艺, 熊梦钒, 涂青, 田迪, 周小慧, 马晨阳, 陈宁, 李亚莉, 周红杰*

(云南农业大学茶学院, 昆明 650201)

摘要: **目的** 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)法分析不同产地普洱茶发酵阶段样香气组分。**方法** 以西双版纳、大理、临沧 3 个产地普洱茶(熟茶)发酵阶段样为研究对象, 采用 HS-SPME-GC-MS 技术进行挥发性成分检测, 分析香气成分变化规律及关键香气化合物。**结果** 研究共检测出 9 类 120 种香气成分, 主要是醇、酮、醛和碳氢化合物等物质。通过相关性分析, 普洱茶(熟茶)关键香气物质形成阶段是西双版纳和临沧 0(开始发酵)~28 d(四翻), 大理是 14(二翻)~42 d(发酵结束)。普洱茶(熟茶)关键香气物质形成西双版纳是芳樟醇及其氧化物、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯等, 对其普洱茶陈香形成贡献较大; 大理普洱茶是(*E,E*)-2,4-壬二烯醛、芳樟醇及其氧化物、雪松烯等, 对其陈香、药香形成具有较大贡献; 临沧普洱茶橙化基丙酮、 β -环柠檬醛、芳樟醇及其氧化物等, 对其木香形成具有重要贡献。**结论** 不同产地原料发酵普洱茶其香气组分、香气物质转化关键阶段、主要贡献香气物质均存在一定差异。本研究结果可为 3 个产地普洱茶(熟茶)生产提供一定理论依据。

关键词: 普洱茶; 发酵; 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱技术; 香气成分

Analysis of the aroma components of Pu-erh tea samples from different producing areas during fermentation by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Qing-Yi, XIONG Meng-Fan, TU Qing, TIAN Di, ZHOU Xiao-Hui,
MA Chen-Yang, CHEN Ning, LI Ya-Li, ZHOU Hong-Jie*

(College of Tea Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

ABSTRACT: Objective To use headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) analyze the aroma components of Pu-erh tea during the fermentation stage. **Methods** The fermentation samples of Pu-erh tea (ripe tea) from Xishuangbanna, Dali and Lincang were taken as the research objects. The volatile components were detected by HS-SPME-GC-MS, and the changes of aroma components and key aroma compounds were analyzed. **Results** A total of 120 aroma components in 9 categories were detected,

基金项目: 云岭产业技术领军人才项目(发改委[2014]1782)

Fund: Supported by the Yunling Industrial Technology Leading Talent Project (National Development and Reform Commission [2014]1782)

*通信作者: 周红杰, 教授, 主要研究方向为茶叶加工与品质鉴定。E-mail: 1051195348@qq.com

*Corresponding author: ZHOU Hong-Jie, Professor, College of Tea Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China. E-mail: 1051195348@qq.com

mainly alcohols, ketones, aldehydes and hydrocarbons. Through correlation analysis, the key aroma substance formation stage of Pu-erh tea (ripe tea) was Xishuangbanna and Lincang 0 (start fermenting)-28 d (four flips), Dali was 14 (two flips)-42 d (fermentation ends). The formation of key aroma substances in pu-erh tea (ripe tea) Xishuangbanna was linalool and its oxides, 1,2,3-trimethoxybenzene, 1,2,4-trimethoxybenzene, *etc.*, which contributed greatly to the formation of Pu-erh tea aroma. Dali Pu-erh tea was (*E,E*)-2,4-nonadienal, linalool and its oxides, cedarene, *etc.*, which had a great contribution to the formation of its stale and medicinal aroma. Orange-based acetone, β -cyclocitral, linalool and its oxides in Lincang Pu-erh tea had important contributions to the formation of its woody aroma. **Conclusion** There are some differences in aroma components, key stages of aroma substance transformation and main contribution aroma substances in Pu-erh tea fermented by raw materials from different producing areas. The results of this study can provide a theoretical basis for the production of Pu-erh tea (cooked tea) in 3 producing areas.

KEY WORDS: Pu-erh tea; fermentation; headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; aroma components

0 引言

茶叶中的芳香物质是易挥发物质的总称,是决定茶叶品质的一个重要因子。芳香物质在茶鲜叶中仅占 0.01%~0.05%,迄今为止,已从各种茶叶中分离出 700 多种香气物质^[1]。茶叶香气主要来源于鲜叶内特有的游离态香气^[2],制茶过程中酶促作用及物理化学变化所形成的香气^[3],以及茶叶科学仓储过程中形成的香气^[4]。

普洱熟茶是以地理标志范围内的云南大叶种晒青茶作为原料,经适度潮水微生物发酵形成半成品后筛分拼配成散茶,或再蒸压形成砖、饼、沱、柱形茶。渥堆是普洱熟茶品质形成的重要工序,其实质是在微生物参与的酶促作用与湿热作用下,使原料内含物质发生一系列如氧化、聚合、缩合、分解等复杂的化学变化,形成普洱熟茶独有的滋味醇厚、汤色红褐、陈香显著、叶底红褐的品质特性^[5]。相关研究表明渥堆是形成普洱茶(熟茶)主要香气成分的重要工序,通过渥堆发酵普洱茶中的香气物质较原料明显增加,其香气物质种类也发生明显变化^[6],原料中的香气物质以萜烯醇类为主,而经渥堆发酵后的熟茶则以甲氧基苯类和萜烯类为主^[7],醇类和碳氢化合物减少^[8],酮类、醛类、酸类、酯类和杂氧化合物增加^[9]。同时,在不同季节进行渥堆和采用不同渥堆方式均会使熟茶的香气物质发生变化^[10-11],如甲氧基苯类物质在不同季节渥堆的普洱熟茶中,表现为冬季最高,夏季最低^[12]。

目前,关于普洱熟茶香气的研究主要集中在渥堆过程香气成分变化规律,不同季节、不同渥堆方式对挥发性香气物质的影响,晒青毛茶和普洱熟茶香气成分差异。关于不同产地普洱茶渥堆香气成分变化及不同产地对普洱熟茶香气成分的影响研究较少,且不全面。本研究采用顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry,

HS-SPME-GC-MS)技术对云南西双版纳、大理、临沧普洱茶(熟茶)发酵阶段样进行香气成分检测分析,以探明不同产地普洱茶(熟茶)香气组分、香气特征的动态变化及其香气成分的独特性和差异性,旨在为 3 个产地普洱熟茶渥堆发酵提供一定的基础数据和理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

以云南省西双版纳(A)、大理(B)、临沧(C) 3 个地区的晒青毛茶为原料,潮水 35%进行大生产固态发酵,每隔 7 d 翻堆一次,翻堆 6 次(包括出堆样)。详情见表 1。

葵酸乙酯(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);氯化钠(分析纯,成都科隆化学试剂公司);甲醇(色谱纯,成都市科隆化学制品有限公司)。

AOC-6000 CTC 进样器(瑞士 CTC Analytic 公司);LFP-2500A 型高速多功能粉碎机(南京东迈科技有限公司);7890A-5975C 型气相色谱质谱仪(美国 Agilent 公司);极性萃取头(美国 Supelco 公司);20 mL 顶空瓶、65 μ m 聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、HP-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)(美国 Restek 公司);E-400 数显电子天平(精度 0.0001 g,广东省海利集团有限公司)。

表 1 茶样信息

Table 1 Informations of tea samples

	原料	第二翻	第四翻	第六翻(出堆)
西双版纳(A)	A1	A2	A3	A4
大理(B)	B1	B2	B3	B4
临沧(C)	C1	C2	C3	C4

1.2 实验方法

1.2.1 感官审评

感官审评由云南农业大学的茶叶审评专家根据 GB/T

27336—2018《茶叶感官审评方法》中黑茶的审评方法进行审评。根据茶叶品质,按照滋味占 30%、香气占 25%、外形占 20%、汤色占 15%、叶底占 10%的评分标准进行综合评分。

1.2.2 香气成分萃取

取 1.00 g 茶样放入 20 mL 顶空瓶中,加入质量浓度为 14.40 $\mu\text{g/mL}$ 的葵酸乙酯溶液 50 μL 作为内标(0.72 μg),加入 5 mL 沸水,密封瓶口。调度集中设备(centralized dispatching equipment, CTC)自动进样器: 60 $^{\circ}\text{C}$ 稳定 10 min, 65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙基苯萃取头, 60 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 50 min, 转速 250 r/min。GC-MS 联用仪检测,进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 脱吸附时间为 5 min。

1.2.3 GC-MS 分析

GC-MS 条件: 仪器: HP 7890A-5975C GC-MS; 毛细管柱: HP-5MS (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 升温程序: 起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min; 载气流速 1 mL/min, 进样量 1 μL , 不分流进样。质谱条件: 离子源: 电轰击电离; 气质接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.4 香气成分分析

首先在 GC-MS 联用仪上得到质谱数据,经过计算机标准谱库(NIST98.L)检索,然后对其相关方面进行分析,

如基峰、特征离子、相对丰度等,确定化学成分,并计算其含量,用 Excel 2016 数据处理软件, TBtools 2024、Chiplot 作图软件对香气含量数据进行分析。采用内标法定量,各组分含量的计算方法,见公式(2):

$$W_i = \frac{S_i \times M_{is}}{S_{is}} \quad (2)$$

式中: W_i 为香气成分的含量(mg/kg); S_i 为香气成分的峰面积; M_{is} 为内标的含量(mg/kg); S_{is} 为内标的峰面积。

1.3 数据处理

采用 GC-MS-QP2020NX 自带的数据库进行(NIST20)数据检索定性、定量分析,利用 SPSS 23.0 统计软件进行方差分析,利用 Origin 2021 软件绘制柱状图。

2 结果与分析

采用 HS-SPME-GC-MS 技术对云南西双版纳、大理、临沧 3 个产地的普洱茶发酵阶段茶样进行分析, A1、A2、A3、A4、B1、B2、B3、B4、C1、C2、C3、C4 中共检测出 120 种香气物质。表 2 中列举了 79 种主要的香气成分,包括碳氢化合物 38 种,醇类 9 种,酚醚类 1 种,含氮杂环化合物 1 种,含氧杂环化合物 11 种,醌类 1 种,醛类 4 种,酮类 8 种,酯类 6 种。

表 2 不同产地普洱茶(熟茶)发酵阶段样挥发性化合物及含量

Table 2 Volatile compounds and content of Pu-erh tea (fermented tea) from different producing areas in fermentation stage

序号	CAS	中文	保留时间/min	含量(mg/kg)												
				A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4	
醇类																
1	000078-70-6	芳樟醇	13.62	371.56	454.65	254.78	82.58	117.86	437.11	161.86	339.05	133.63	137.23	198.50	494.57	
2	020053-88-7	脱氢芳樟醇	13.72	36.16	—	—	—	—	—	—	—	153.50	—	—	—	
3	000507-70-0	2-茨醇	15.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.77	25.63	44.78	
4	000562-74-3	4-萜烯醇	15.64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.14	19.15	—	
5	000098-55-5	α -松油醇	16.08	—	77.34	96.18	60.95	—	64.30	48.67	67.97	14.76	94.39	169.78	269.28	
6	000106-25-2	橙花醇	18.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.61	20.52	20.74	98.64
7	004602-84-0	金合欢醇	23.76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.19	24.77	100.22	
8	001139-17-9	(-)-异长叶醇	24.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.54	46.51	37.87	57.17
9	000077-53-2	柏木脑	25.15	19.10	18.32	12.68	5.68	18.07	8.50	38.45	51.41	6.77	67.39	27.65	55.30	
酚醚类																
10	000128-37-0	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	23.25	30.28	13.49	10.76	15.62	202.10	16.06	29.09	35.28	—	—	—	—	
含氮杂环化合物																
11	002167-14-8	茶吡咯	12.06	—	—	—	—	—	—	—	29.95	—	—	—	—	
含氧杂环化合物																
12	005989-33-3	顺式芳樟醇氧化物(呋喃)	12.82	8.33	45.84	68.21	42.38	8.26	63.22	115.56	191.88	7.92	76.82	158.18	154.66	
13	1000373-80-3	反式芳樟醇氧化物(呋喃)	13.21	5.41	85.83	139.40	107.11	34.49	108.43	180.36	338.98	33.41	154.44	304.99	326.52	
14	000933-98-2	1,2-二甲基-3-乙基苯	14.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36.72	72.36	99.43	

表 2(续)

序号	CAS	中文	保留时间/min	含量/(mg/kg)											
				A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
15	000091-16-7	1,2-二甲氧基苯	14.86	—	125.33	261.01	217.11	—	—	—	23.69	6.98	30.89	199.37	314.28
16	014049-11-7	芳樟醇氧化物	15.55	15.59	67.76	9.74	54.70	—	58.25	133.13	213.48	—	46.22	188.93	203.69
17	000496-16-2	2,3-二氢苯并呋喃	17.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	236.81
18	005673-07-4	2,6-二甲氧基甲苯	17.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24.41	188.42
19	007168-85-6	7-甲氧基苯并呋喃	17.78	—	11.13	6.35	7.25	—	—	12.31	24.98	—	—	—	—
20	000634-36-6	1,2,3-三甲氧基苯	19	—	243.05	537.57	205.46	20.52	20.59	8.06	147.96	19.58	60.05	209.74	114.62
21	005888-51-7	1,2-二甲氧基-4-乙基苯	19.23	14.12	62.77	129.13	100.51	—	—	—	—	—	90.14	174.67	288.07
22	000135-77-3	1,2,4-三甲氧基苯	20.29	—	37.74	100.72	110.21	—	—	—	—	2.09	4.54	11.81	130.25
醌类															
23	000719-22-2	2,6-二叔丁基苯醌	22.31	—	—	—	—	59.33	—	—	—	—	38.38	24.91	—
醛类															
24	005910-87-2	(E,E)-2,4-壬二烯醛	10.36	65.17	31.94	32.98	27.12	74.02	64.44	94.82	129.82	60.05	115.63	241.49	227.02
25	000116-26-7	藏红花醛	16.26	20.85	—	32.47	41.25	40.10	63.43	87.34	227.09	27.86	240.34	—	—
26	000432-25-7	β -环柠檬醛	16.76	22.97	20.48	15.21	24.71	29.52	32.76	24.41	50.33	16.92	46.73	73.01	130.68
27	019890-84-7	长叶醛	24.67	—	—	—	—	8.42	—	—	—	—	—	—	—
碳氢化合物															
28	000099-86-5	α -松油烯	11.09	—	—	—	—	—	—	—	—	5.18	—	—	—
29	005989-27-5	(+)-柠檬烯	11.44	35.13	16.38	12.54	3.73	486.36	91.37	70.63	204.26	89.21	155.16	136.94	82.66
30	013877-91-3	罗勒烯	12.08	—	—	—	—	—	10.37	—	—	7.34	14.40	—	—
31	000099-85-4	γ -松油烯	12.35	12.89	7.84	11.57	9.19	112.75	35.42	35.21	78.41	17.71	42.19	67.97	51.91
32	000091-20-3	萘	15.8	—	21.42	25.81	24.43	21.89	54.72	56.81	116.42	11.30	23.47	58.61	105.19
33	000112-40-3	正十二烷	16.16	19.29	54.52	27.37	15.63	22.18	43.92	71.28	94.10	14.76	113.11	455.54	548.86
34	000079-92-5	莰烯	16.93	—	—	—	—	—	—	—	—	6.19	14.11	—	37.66
35	000123-35-3	月桂烯	17.78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.91	379.51
36	000586-63-0	异蒎烯	16.94	—	—	—	—	7.06	—	—	51.34	—	—	—	—
37	000629-50-5	正十三烷	18.61	11.72	26.93	12.85	12.08	45.86	32.76	44.35	65.95	—	—	—	—
38	000090-12-0	1-甲基萘	18.92	—	—	10.54	11.72	10.73	26.14	28.08	42.41	8.06	70.99	131.11	271.73
39	000091-57-6	2-甲基萘	18.9	4.50	—	—	—	—	27.22	40.18	43.70	6.26	41.90	246.96	—
40	000475-03-6	紫罗烯	19.93	—	4.57	5.52	3.03	8.93	16.78	15.12	22.61	4.18	10.01	20.02	24.41
41	000475-20-7	长叶烯	21.06	—	23.52	21.08	16.31	80.57	44.06	59.69	75.46	29.09	40.03	88.27	63.22
42	000470-40-6	罗汉柏烯	21.21	20.20	15.36	17.39	12.72	40.39	21.46	27.50	38.66	5.90	20.52	206.21	27.94
43	000575-41-7	1,3-二甲基萘	21.35	—	—	—	—	—	—	—	—	7.49	30.17	46.22	32.62
44	011028-42-5	雪松烯	20.61	—	—	—	—	7.70	114.91	206.78	306.65	—	—	—	—
45	000629-59-4	十四烷	20.81	—	—	—	—	—	—	239.40	—	—	80.71	198.50	56.95
46	000581-42-0	2,6-二甲基萘	21.35	—	—	—	—	54.36	37.15	50.83	79.34	5.04	15.34	63.22	—
47	000087-44-5	反式石竹烯	21.35	23.78	20.34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	001560-88-9	2-甲基十八烷	20.17	4.37	5.39	4.71	2.99	6.26	13.32	21.31	14.69	—	—	—	—
49	003856-25-5	(-)-Alpha-蒎烯	20.38	—	—	—	—	6.48	—	—	—	—	—	—	—
50	000295-17-0	环十四烷	21.86	—	32.51	37.26	14.90	4.82	8.86	10.01	11.09	—	19.80	—	—

表 2(续)

序号	CAS	中文	保留时间/min	含量/(mg/kg)											
				A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
51	006753-98-6	α -石竹烯	22.08	—	19.89	16.32	24.22	—	—	—	—	—	—	—	
52	000112-95-8	二十烷	22.93	78.71	61.45	57.40	50.12	165.60	89.93	162.29	206.86	34.27	175.54	272.59	305.57
53	016982-00-6	(+)-花侧柏烯	23.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40.68	38.16	40.82
54	000502-61-4	α -法呢烯	23.13	—	—	—	—	39.96	10.44	18.94	32.04	—	—	—	—
55	000495-61-4	甜没药烯	23.18	—	14.67	12.69	13.20	—	—	—	—	—	—	—	—
56	000483-76-1	δ -杜松烯	23.5	3.72	9.89	5.67	5.69	23.33	13.25	22.97	34.92	3.82	44.86	19.30	33.41
57	000295-48-7	环十五烷	23.98	3.66	—	6.72	8.72	—	—	—	—	—	—	—	—
58	013151-75-2	4-癸基环己烷	23.98	—	—	—	—	40.68	16.92	22.90	31.18	—	—	—	—
59	002882-96-4	3-甲基十五烷	24.33	10.80	24.05	12.50	15.29	49.75	25.27	35.21	49.25	5.98	—	—	122.26
60	001139-30-6	氧化石竹烯	24.76	—	8.45	—	9.43	26.21	12.24	27.58	42.48	—	—	12.31	—
61	000544-76-3	正十六烷	24.91	55.06	56.11	46.21	33.74	277.20	87.91	157.82	220.97	20.38	179.50	172.01	202.97
62	000629-78-7	正十七烷	26.79	13.98	13.59	13.56	16.53	78.19	17.57	18.72	19.22	5.33	14.90	11.88	23.76
63	001921-70-6	姥鲛烷	26.9	9.31	10.50	8.66	5.12	64.94	15.84	22.18	17.71	3.46	19.80	12.17	19.58
64	000593-45-3	正十八烷	28.58	8.31	4.68	5.40	3.81	19.22	10.51	11.16	10.80	2.02	20.30	23.40	8.57
65	000638-36-8	植烷	28.74	7.27	4.73	4.67	—	15.41	11.74	11.95	—	—	—	—	—
酮类															
66	001125-21-9	茶香酮	14.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.39	21.46
67	000127-41-3	α -紫罗兰酮	21.55	27.90	13.86	12.77	16.87	43.78	24.34	13.97	59.18	28.94	60.62	176.54	151.78
68	081561-77-5	4-叔丁基苯丙酮	21.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.04
69	017283-81-7	二氢- β -紫罗兰酮	21.73	—	23.47	32.71	31.99	—	23.47	40.32	71.28	—	33.70	80.50	128.81
70	003879-26-3	橙化基丙酮	22.05	—	—	—	—	—	—	—	—	17.71	52.56	167.62	213.62
71	000079-77-6	β -紫罗酮	22.8	46.49	32.07	38.98	53.64	78.91	56.74	53.50	106.27	52.70	163.87	380.09	382.61
72	014901-07-6	β -紫罗兰酮	23.12	—	—	—	—	—	—	—	19.08	9.72	—	—	—
73	000502-69-2	植酮	29.52	3.40	8.04	—	—	—	19.44	—	—	—	8.57	35.71	99.43
酯类															
74	000119-36-8	水杨酸甲酯	16.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80.78	534.96	528.41
75	000105-86-2	甲酸香叶酯	17.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50.11	101.66	127.87
76	017092-92-1	二氢猕猴桃内酯	23.9	—	9.92	—	—	13.61	5.11	—	—	2.02	38.30	86.69	79.92
77	000628-97-7	棕榈酸乙酯	31.93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21.60
78	000084-78-6	邻苯二甲酸正丁异辛酯	29.94	—	10.40	9.06	—	35.42	—	—	—	—	—	—	—
79	000084-74-2	邻苯二甲酸二丁酯	31.65	5.88	7.54	7.38	4.62	—	18.86	—	—	—	—	—	—

注: —为未检测出。

2.1 不同产地普洱茶原料及出堆样香气组分比较

由图 1 可知, 依据主要官能团的差异, 将香气物质分成 9 类, 分别是醇类、酚醚类、含氮杂环化合物、含氧杂环化合物、碳氢化合物、醛类、酮类、酯类、醌类。西双版纳普洱茶原料中共检测出 42 种香气物质, 出堆样中检测出 56 种香气物质。大理普洱茶原料中含 54 种香气物质, 出堆样中检测出 57 种香气物质。临沧普洱茶原料中含有

52 种香气物质, 出堆样中的检测出 66 种香气物质。3 个不同产区的茶样在发酵过程中, 香气种类均呈现增长的趋势。其中, 临沧普洱茶香气物质种类最多, 西双版纳普洱茶香气物质种类最少。在普洱茶发酵阶段样中碳氢化合物均最多, 主要以烃、烯、烷、萘及其衍生物为主。

由图 2 可知, 西双版纳普洱茶原料中香气总含量为 1134.89 mg/kg, 出堆样香气物质总含量为 1872.33 mg/kg;

大理普洱茶原料香气物质总含量为 3017.86 mg/kg, 出堆样为 4715.06 mg/kg; 临沧普洱茶原料香气物质总含量为 878.69 mg/kg, 出堆样为 9003.10 mg/kg, 在发酵过程中普洱茶香气物质总含量呈增长趋势, 其中临沧普洱茶在发酵过程中香气物质总含量增幅最大。

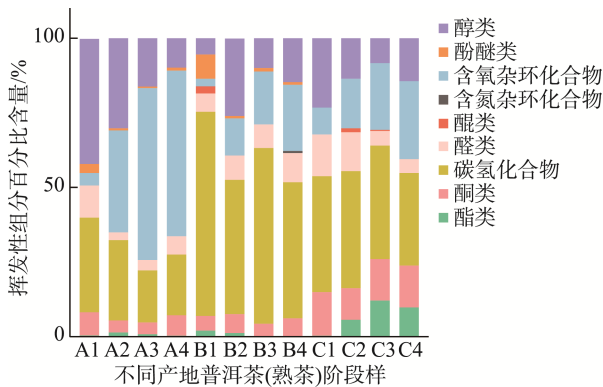


图1 不同产地普洱茶(熟茶)发酵阶段样挥发性组分百分比含量图
Fig.1 Percentage content of volatile components of Pu-erh tea (fermented tea) in fermentation stage from different producing areas

2.2 不同产地普洱茶发酵阶段样香气成分比较分析

茶叶中的香气物质种类有限, 主要在制茶过程中产生。普洱茶发酵过程中, 微生物酶与底物作用, 形成不同的香气物质。同时, 原有香气物质也经历复杂变化, 赋予普洱茶独特风味^[13]。

根据表 2 与图 1 可知, 含氧杂环化合物: 顺式芳樟醇氧化物、反式芳樟醇氧化物在 A、B、C 3 组普洱茶的原料中被检出, 且存在整个发酵过程, 含量呈直线上升趋势。芳樟醇氧化物除了在 B 组和 C 组原料中未被检出, 在其他发酵阶段均被检出, 含量逐渐增长。1,2,3-三甲氧基苯在 A

组中从二翻开始出现, 且含量呈先升高后降低, 总体下降的趋势, 而在 B、C 组的原料中便少量存在, 在发酵阶段不断增长。1,2-二甲氧基苯在 A、C 组发酵过程中逐渐增长, 在 B 组中仅在出堆样中检测出来。7-甲氧基苯并呋喃只存在于 A、B 组中, 1,2-二甲氧基-4-乙基苯、1,2,4-三甲氧基苯只存在于 A、C 组中。1,2-二甲基-3-乙基苯、4-乙基邻二甲苯、2,3-二乙基苯并呋喃和 2,6-二甲氧基甲苯只存在于 C 组中, C 组的含氧杂环化合物种类及含量最多。陈保等^[10]的研究指出, 1,2,3-三甲氧基苯和 1,2,4-三甲氧基苯是普洱茶香气的主要成分, 为普洱茶(熟茶)陈香的主要贡献者。此外, 甲氧基苯呈现陈味与甜味, 对花香及愉悦香气具有掩蔽作用^[14]。

在 A、B、C 3 组普洱茶发酵阶段样中均存在芳樟醇、 α -松油醇(具有丁香花香)、柏木脑(柏木香)。芳樟醇、柏木脑的含量在 A1~A4 中逐渐减少, 而在 B1~B4 及 C1~C4 中逐渐增加; α -松油醇在 A 和 B 组中均从二翻开始被检出, 且含量变化不大, 而在 C 组中则从原料中就被检测出, 且在发酵过程中含量大量增长。2-茨醇、4-萜烯醇、橙花醇(玫瑰香)、金合欢醇和(-)-异长叶醇只在 C 组中被检出, 在整个发酵过程中含量均处于增长状态, 发酵结束含量最大。C 组中的醇类种类及含量均比 A、B 组多。芳樟醇既有强烈的紫丁香、铃兰和玫瑰的花香香气, 又有木香、果香气息^[15], 其氧化物伴有木香, 对普洱茶的陈香有较好的协调作用。相关研究表明^[16], 在普洱茶渥堆发酵过程中, 微生物代谢产生的热量与胞外酶, 共同作用引起芳樟醇大量被氧化和糖苷类物质水解释放出萜烯醇类香气及形成大量杂氧环化合物如 1,2,3-三甲氧基苯, 芳樟醇、 α -松油醇等经发酵含量降低, 但这规律只在 A 组中出现, 在 B、C 组中芳樟醇含量显著增加, 这可能是导致 A 组出堆样香气主要是陈香, B 组出堆样香气为陈香、药香, C 组出堆样香气呈木香的原因之一。

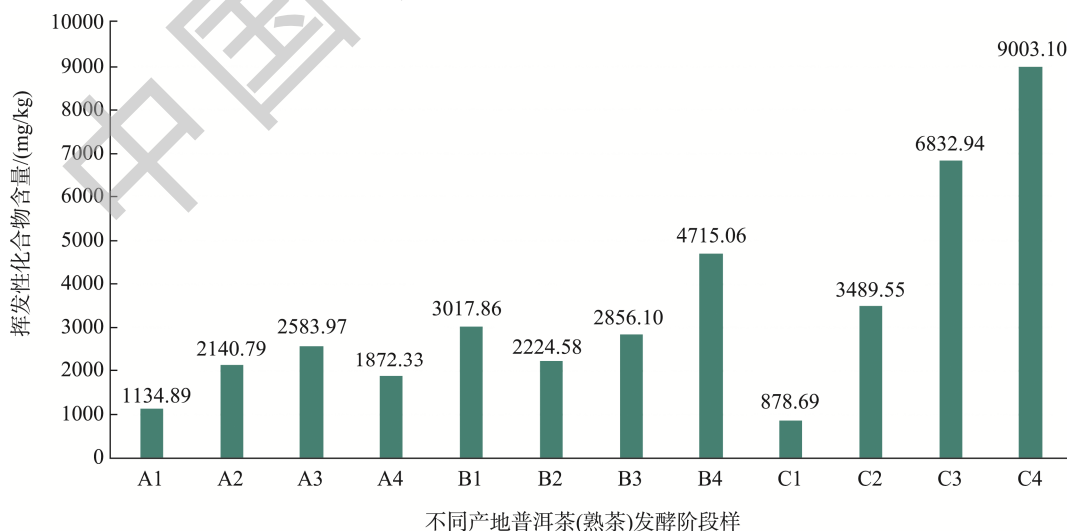


图2 不同产地普洱茶(熟茶)发酵阶段样挥发性化合物总含量
Fig.2 Total content of volatile compounds in Pu-erh tea (fermented tea) from different producing areas during fermentation stage

在普洱茶的发酵过程中, 碳氢化合物是一类重要的化合物, 其种类较多, 但含量较少。随着发酵的进行, 大部分碳氢化合物从 $C_{15}\sim C_{20}$ 的烃、烯、烷、萘及其衍生物转化为 $C_8\sim C_{15}$ 的碳氢化合物。研究表明, 香气的浓度与碳氢化合物的级别相关, 越高级的碳氢化合物香气越浓, 而在 $C_8\sim C_{15}$ 的范围内香气最强^[17]。此外, 饱和烃对茶叶的香气贡献较小, 而不饱和烃则具有重要的作用^[16]。(+) - 柠檬烯、 γ -松油烯、萘、正十二烷、罗汉柏烯、长叶烯、二十烷、 δ -杜松烯、姥鲨烷、正十八烷、正十七烷、正十六烷、紫罗烯等在 A、B、C 组的整个发酵过程中均被检出, 烷烃类含量均较高, 烯烃类含量均较低。甜没药烯、环十五烷、 α -石竹烯、反式石竹烯等只存在于 A 组发酵过程中; 异萜烯、雪松烯、(-)-Alpha-蒎烯、 α -法呢烯、4-癸基环己烷等在 B 组发酵阶段样中被检出; α -松油烯、苾烯、月桂烯、9-甲基十五烷、1,3-二甲基萘、(+)-花侧柏烯等只存在于 C 组发酵过程中。

酯类中只有二氢猕猴桃内酯在 3 组普洱茶中检出, 邻苯二甲酸正丁异辛酯、邻苯二甲酸二丁酯在 A、B 组普洱茶中被检出, 水杨酸甲酯、甲酸香叶酯、棕榈酸乙酯等在 C 组发酵过程中检出。通常, 酮类由于其低阈值而对茶的香气具有重要贡献。酮类中 α -紫罗兰酮、二氢- β -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、植酮在 3 组普洱茶发酵过程中均被检出, 且 C 组中的含量远远高于 A、B 两组, β -紫罗兰酮在 B4 和 A1 中检出含量较低, 茶香酮、4-叔丁基苯丙酮、橙化基丙酮只存在 C 组的发酵过程中。 α -紫罗兰酮带有木香、紫罗兰芳香, 阈值介于 $0.6\sim 10.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 之间^[18]。 β -紫罗兰酮比 α -紫罗兰酮具有更多的果香和木香, α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和上述的酯类二氢猕猴桃内酯是类胡萝卜素的降解产物, 他们具有花香、甜香、和能减少刺激性^[19]。二氢- β -紫罗兰酮具有木香和桂花香, 香气较为清甜浓郁^[20]。

含氮杂环化合物茶吡咯只在 B4 中被检出, 其含量为 $29.95\ \text{mg}/\text{kg}$; 酚醚类在 A、B 组中被检出, 在发酵过程中含量减少; 2,6-二叔丁基苯醌在 B、C 组中被检出; (E,E)-2,4-壬二烯醛、 β -环柠檬醛在 3 组普洱茶发酵过程中均存在, 在 A 组含量随发酵过程降低, 在 B、C 组中随发酵过程增加。藏红花醛含量在 A、B 组的发酵过程中整体上升, 在 C 组出堆样中未检出。

总体来说, 在 A 组普洱茶的出堆样中, 醇类、酚醚类、碳氢化合物的含量大部分低于原料样, 含氧杂环化合物的含量大部分高于原料样, 酯类、酮类、醛类含量变化不大; 在 B 组普洱茶的出堆样中, 醇类、酚醚类、含氧杂环化合物、醛类和酮类的含量大部分高于原料样, 碳氢化合物中的烯烃类含量普遍低于原料样, 烷烃类这普遍高于原料样; 在 C 组普洱茶的出堆样中, 醇类、含氧杂环化合物、酯类、

醛类和酮类的含量大部分高于原料样, 碳氢化合物含量变化与 B 组类似, 且香气物质含量 C 组>B 组>A 组。

2.3 不同产地普洱茶发酵阶段对香气形成的相互作用

为探明不同产地普洱茶在发酵过程中香气成分变化的相互关系及影响程度, 对其结果进行了相关性分析。根据相关系数(r)的大小将相关程度分为 4 个情况。 $|r|\geq 0.8$ 时, 变量之间具高度相关; $0.5\leq |r|< 0.8$ 时, 变量之间具中度相关; $0.3\leq |r|< 0.5$ 时, 变量之间具低度相关或弱相关; $|r|< 0.3$ 时, 变量之间具极弱相关或不相关^[21-22]。

由图 3 可知, A1 和 A2 之间呈高度相关, A2 和 A3 之间呈高度相关, A3 和 A4 之间呈高度相关, A1 和 A3 之间呈弱相关。B1 和 B2 之间的呈弱相关, B2 和 B3 之间呈中度相关, B3 和 B4 之间呈高度相关。C1 和 C2 之间呈中度相关, C2 和 C3 之间呈中度相关, C3 和 C4 之间呈高度相关, C1 和 C3 之间呈弱相关。

A、B 和 C 组普洱茶发酵阶段样品间的相关系数均大于 0, 则 3 组发酵阶段样相互之间均为正相关。由此可得, 普洱熟茶的原料质量对于生产过程中品质的改善及发酵结束后成品茶香气质量的提升具有重要作用。同时, 不同产地普洱熟茶香气物质转化关键阶段不同, A 组和 C 组普洱茶香气物质转化关键步骤是四翻, B 组普洱茶香气物质转化关键步骤是二翻, 因此奠定 A 组和 C 组普洱茶香气物质形成的关键阶段可能是发酵开始到四翻, 而 B 组则可能是二翻到发酵结束。

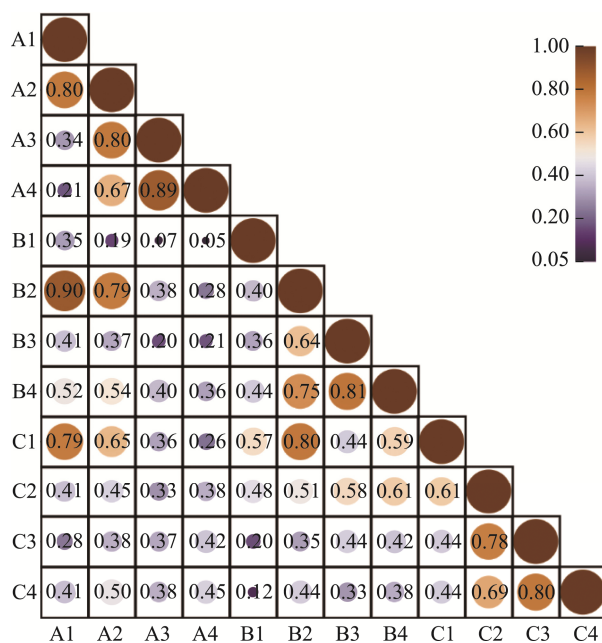


图3 相关系数

Fig.3 Correlation coefficient

2.4 不同产地普洱茶发酵阶段感官审评

本研究是基于 3 个不同产区的大堆发酵的阶段茶样,通过感官审评比较不同产地建的普洱茶发酵阶段样差异。结果如表 3 所示,3 个产地的原料均适宜发酵普洱熟茶,发酵后的茶样都具有滋味甜醇、茶汤红亮、陈香或木香的特点。但不同产区的品质特征也具有一定的差异。从表中的香气得分值来看,用版纳(A)产区发酵的普洱茶具有较高的香气品质。在发酵的过程中,各产区的茶样都呈现各自的香气特点。

感官审评结果显示,版纳(A)组茶样在发酵过程中,香气特征由清香馥郁带花香向陈香馥郁转变。普洱(B)组香气特征由浓郁带烟向果香、陈香馥郁转变。临沧(C)组香气特征由浓郁向陈香、木香转变。

普洱熟茶的香气特征多以“陈香显著”而闻名,也有“木香”“花香”“果香”“药香”“参香”等多种香型^[23-26]。将感官审评结合 GC-MS 进行分析,3 组普洱茶发酵阶段样共检测出 120 种香气成分,具相关研究表明^[25-27],其中具有明显香气特征定性且含量相对较高的有 37 种,这些特征香气在普洱茶发酵阶段 A1~C4 中的含量分别为 701.35、1366.84、1727.21、1158.61、1249.68、1418.97、1506.82、3055.97、608.11、1943.86、4155.69、5331.74 mg/kg,3 组

普洱茶发酵结束时具有明显香气特征物质的总含量均远高于原料,因此,通过渥堆发酵可丰富普洱茶(熟茶)的香气。

根据来源不同可将食品的风味,分为植物的风味和肉类的风味,食品的毒性或营养性与风味浓度有关。采用评价人员感官评价与分析仪器相结合的方法将成为感官科学研究的新方向。为了保证普洱茶的质量和实现茶产业的科学安全发展,可利用 GC-MS、GC-嗅闻等技术结合感官评价来探索普洱茶发酵过程中的香气变化规律,并利用这些数据形成茶叶风味轮,从而实现对发酵茶的工业化生产监控,此技术将有助于茶叶行业的广泛应用,并产生实际的应用效果^[23]。

2.5 不同产地普洱茶发酵阶段香气特征分析

结合表 1~4 分析可知,在 A 组普洱茶的发酵过程中均存在富含花香的:(*E,E*)-2,4-壬二烯醛在发酵过程中含量下降 58.38%、 α -紫罗兰酮下降 39.52%、 β -紫罗酮增长 15.40%、 β -环柠檬醛增长 7.60%、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)增长 408.76%、反式芳樟醇氧化物(呋喃)增长 1880.68%、芳樟醇氧化物增长 250.81%,具有果香的(+)-柠檬烯下降 89.37%、 γ -松油烯下降 28.69%、芳樟醇下降 77.77%,具有木香的藏红花醛增长 97.86%、柏木脑下降 70.25%、罗汉柏烯下降 37.04%;具有刺激性气味的 2-甲基萜和具有花香

表 3 感官审评结果
Table 3 Sensory evaluation results

编号	外形(分值)	香气(分值)	滋味(分值)	汤色(分值)	叶底(分值)	总分
A1	条索肥壮,色泽黄褐,尚匀整,带梗朴(90)	清香馥郁带花香(92)	甜醇回甘(90)	黄亮(90)	黄绿柔软,带梗尚匀整(90)	90.6
A2	条索肥壮,黄褐尚润,有团块(89)	醇香带酸(91)	青涩,有酸味(86)	橙红明亮(89)	黄褐柔软,尚匀(88)	88.6
A3	条索肥壮,色泽棕褐尚润,带朴带块(90)	醇香显陈(92)	尚甜醇(88)	红明亮(90)	棕褐尚匀,柔软(88)	89.8
A4	条索肥壮,棕红带灰,带梗朴,带块(90)	陈香馥郁(92)	甜醇,汤水粗(90)	红浓明亮(92)	红褐尚匀,柔软(90)	90.8
B1	条索紧实,色泽墨绿带褐,带梗朴,欠匀(88)	浓郁带烟(86)	尚甜醇,微涩(85)	橙黄明亮(87)	黄绿尚匀,柔软(87)	86.3
B2	条索紧实,色泽墨绿尚润,带梗朴欠匀(88)	果酸(87)	尚浓厚,微涩(86)	橙黄亮(88)	黄褐尚匀(87)	87
B3	条索尚紧结,色泽棕褐尚润,带梗朴(87)	熟果显陈(88)	尚甜醇微涩(89)	橙红亮(90)	棕褐尚匀(85)	88
B4	条索紧结,棕红油润,带梗朴有团块(88)	陈香馥郁,带药香(90)	甜醇回甘(90)	红亮(90)	红褐油润(89)	89.5
C1	条索尚紧实,墨绿尚润,梗片较多(88)	浓郁(90)	甜醇微涩(90)	橙黄亮(90)	黄绿尚柔软,带梗欠匀(87)	89.3
C2	条索紧实,棕褐带绿,梗较多,带块(88)	醇味带杂(88)	尚浓厚,微涩(88)	橙红亮(90)	黄褐柔软,欠匀带梗(89)	88.3
C3	条索尚紧结,色泽褐红,梗片较多(87)	陈香带木香(89)	甜醇微涩(89)	橙红亮(91)	棕褐尚润,带梗尚匀(89)	88.8
C4	条索尚紧结,褐红泛灰,梗片较多,带块(87)	木香(89)	尚甜醇,汤水粗(89)	红浓明亮(93)	红褐柔软,尚匀带梗(91)	89.2

的脱氢芳樟醇在发酵过程中消失, 具有花香的二氢- β -紫罗兰酮、 α -松油醇, 具有陈香、甜香的 1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯, 刺激性气味的萘和 1-甲基萘, 辛香的甜没药烯和木香的氧化石竹烯、长叶烯在发酵过程中逐渐产生, 出堆样中含量为 31.99、60.95、217.11、205.46、110.21、24.43、11.72、13.20、9.42、16.31 mg/kg; 此结论与感官审评中原料香气清香馥郁带花香至发酵结束香气转化成陈香馥郁的结果一致。

B 组普洱茶的整个发酵阶段均含具有花香的 (*E,E*)-2,4-壬二烯醛在发酵过程中含量增长 75.39%、 α -紫罗兰酮增长 35.20%、 β -紫罗兰酮增长 34.67%、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)增长 2223.57%、反式芳樟醇氧化物(呋喃)增长 882.88%、芳樟醇增长 187.66%、 α -法呢烯下降 19.82%, 果香的(+)-柠檬烯下降 58.00%、 γ -松油烯下降 30.46%、 β -环柠檬醛增长 70.49%, 木香的雪松烯增长 3880.37%、藏红花醛增长 466.25%、氧化石竹烯增长 62.09%、柏木脑增长 184.46%、罗汉柏烯下降 4.28%、长叶烯下降 6.34%, 刺激性气味的萘增长 431.91%、1-甲基萘增长 295.30%、姥鲛烷下降 72.73%, 陈香气味的 1,2,3-三甲氧基苯增长 621.05%; 麝香味的二氢猕猴桃内酯在发酵过程中逐渐消失; 而具有花香的二氢- β -紫罗兰酮、芳樟醇氧化物、脱氢芳樟醇、 α -松油醇, 刺激性气味的 2-甲基萘, 具有陈香、甜香的 1,2-二甲氧基苯在发酵过程中逐渐产生, 出堆样中的含量为 71.28、213.48、153.50、67.97、43.70、23.69 mg/kg; 此结论与感官审评中原料香气浓郁带烟, 发酵中产生果香, 至发酵结束转化成陈香带药香结果相差不大。

C 组发酵过程中存在具有花香的(*E,E*)-2,4-壬二烯醛增长 278.06%、 α -紫罗兰酮增长 424.38%、橙化基丙酮增长 1106.10%、 β -紫罗兰酮增长 625.96%、 β -环柠檬醛增长 672.34%、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)增长 1852.73%、反式芳樟醇氧化物(呋喃)增长 877.37%, 具有果香的(+)-柠檬烯下降 7.34%、 γ -松油烯增长 193.09%、 α -松油醇增长 1724.39%、橙花醇增长 2040.63%, 具有木香的芳樟醇增长 270.10%、柏木脑增长 717.02%、罗汉柏烯增长 373.17%、长叶烯增长 117.33%、具有刺激性气味的萘增长 830.57%、1-甲基萘增长 3269.64%, 具有陈香、甜香的 1,2-二甲氧基苯增长 4400.00%、1,2,3-三甲氧基苯增长 485.29%、1,2,4-三甲氧基苯增长 6137.93%、麝香的二氢猕猴桃内酯增长 3864.29%、刺激性气味的姥鲛烷增长 466.67%; 草本香的(*Z*)- β -罗勒烯, 木香的藏红花醛、氧化石竹烯在发酵过程中消失; 含冬青油香气的水杨酸甲酯, 花香的甲酸香叶酯、二氢- β -紫罗兰酮、芳樟醇氧化物、金合欢醇, 木香的月桂烯, 陈香、甜香的 2,6-二甲氧基甲苯在发酵过程中逐渐生成, 出堆样中的含量为 528.41、127.87、128.81、203.69、100.22、379.51、188.42 mg/kg; 此结论与感官审评中原料香气浓郁, 发酵中产生陈香, 至发酵结束转化成木香结果相似。

表 4 不同产地普洱茶发酵阶段香气特征

Table 4 Aroma characteristics of Pu'er tea from different regions during fermentation stage

香气特征	香气化合物
花香(花香、粉香、蜜香)	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛、甲酸香叶酯、 α -紫罗兰酮、二氢- β -紫罗兰酮、橙化基丙酮、 β -紫罗兰酮、 β -环柠檬醛、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、芳樟醇氧化物、芳樟醇、脱氢芳樟醇、 α -松油醇、橙花醇、 α -法呢烯、
果香(熟果香、浆果香、坚果香)	芳樟醇、 α -法呢烯、月桂烯、(+)-柠檬烯、 γ -松油烯、 β -环柠檬醛、
辛香	脱氢芳樟醇、甜没药烯
木香	芳樟醇、水杨酸甲酯、月桂烯、雪松烯、藏红花醛、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、氧化石竹烯、柏木脑、罗汉柏烯、长叶烯
陈香	1,2-二甲氧基苯、2,6-二甲氧基甲苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯
微生物发酵	2-甲基萘、姥鲛烷
麝香	二氢猕猴桃内酯
刺激性	萘、1-甲基萘

3 讨论

已有研究表明^[26], 普洱茶发酵中原料以醇类和酯类化合物为主, 出堆样以杂氧和醇类化合物为主; 发酵过程中醇类和碳氢化合物大量减少, 酯类和杂氧化合物显著增长; 芳樟醇吡喃氧化物、甲氧基苯类、醛、酮、醇类为普洱熟茶的主要香气物质, 与此研究结果相似。但由于产地不同, 其香气成分仍具有一定差异, 西双版纳普洱茶原料以醇类、酚醚类、碳氢化合物为主, 含氧杂环化合物经发酵显著增长, 酯类、酮类、醛类含量变化不大; 大理普洱茶的出堆样以醇类、酚醚类、含氧杂环化合物、醛类和酮类为主, 经发酵碳氢化合物中的烯炔类含量降低, 烷炔类含量增长; 临沧普洱茶的出堆样以醇类、含氧杂环化合物、酯类、醛类和酮类为主, 碳氢化合物含量变化与大理类似。产生以上现象的原因可能是地域、生态、品种等, 同时这一规律可作为判别普洱茶原产地的条件之一。

相关系数分析的研究结果与苏丹等^[23]、鲁倩等^[28]相似, 不同之处在于苏丹等研究结果表明, 紫娟熟茶发酵阶段关键香气物质形成主要是一翻到五翻; 鲁倩等的研究表明, 普洱熟茶发酵阶段香气物质转化主要在四翻。而此研究中, 不同产地其香气物质转化关键阶段不同, 西双版纳和临沧普洱熟香气物质转化关键步骤是四翻, 与鲁倩等研究结果相同, 大理普洱熟茶物质转化关键步骤是二翻, 与苏丹等人结果相似。因此奠定西双版纳和临沧普洱熟茶品质形成的关键阶段可能是 0(开始发酵)~28 d(四翻), 大理则可能是 14(二翻)~42 d(发酵结束)。

DENG 等^[29]研究发现 1,2,3-甲氧基苯和(*E,E*)-2,4-壬二烯醛等对普洱茶香气的贡献较大, γ -萜烯、芳樟醇、1,2,4-三甲氧基苯和 1,2,3-三甲氧基苯被确定为三个发酵阶段香气差异的潜在标记物, 与此研究结果相似。芳樟醇对花香的贡献很大, 在发酵开始时是最丰富的香气成分, 但在发酵后期呈波动下降趋势。一方面, 芳樟醇和橙花醇在异构酶的作用下异构转化, 而橙花醇则因降解而进一步还原; 另一方面, 芳樟醇通过脱氢转化为三烯醇, 并与氧化还原酶反应生成环氧芳樟醇、反式芳樟醇氧化物和顺式芳樟醇氧化物, 芳樟醇氧化物的增加, 产生了木香^[30]。研究结果与西双版纳相似, 大理、临沧普洱茶中的芳樟醇则呈增长趋势。

4 结 论

西双版纳、大理、临沧 3 个不同产地普洱茶阶段样中共检测出 120 种香气物质, 整个发酵过程中香气物质种类及总含量呈增长趋势, 西双版纳原料中含有 42 种香气物质, 总含量为 1134.89 mg/kg, 出堆样中增长至 56 种, 总含量增长至 1872.33 mg/kg; 大理原料中含有 54 种香气物质, 总含量为 3017.86 mg/kg, 出堆样中增长至 57 种, 总含量增长至 4715.06 mg/kg; 临沧原料中香气物质检测出 52 种, 总含量为 878.96 mg/kg, 出堆样中增长至 66 种, 总含量增长至 9003.10 mg/kg; 临沧普洱茶在发酵过程中香气物质种类及总含量增长最多, 其次是大理后为西双版纳。西双版纳和临沧普洱茶熟茶香气品质形成的关键阶段可能是 0 (A1、C1)~28 d (A3、C3), 大理可能是 14 (B2)~42 d (B4)。

对西双版纳普洱茶香气贡献较大的香气成分有顺式芳樟醇氧化物(呋喃)、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、芳樟醇氧化物、二氢- β -紫罗兰酮、 α -松油醇、藏红花醛、1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯, 从而形成西双版纳普洱熟茶的陈香馥郁。对大理普洱茶香气贡献较大的香气成分有(*E,E*)-2,4-壬二烯醛、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗酮、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、芳樟醇、二氢- β -紫罗兰酮、芳樟醇氧化物、脱氢芳樟醇、 α -松油醇、 β -环柠檬醛、雪松烯、藏红花醛、氧化石竹烯、柏木脑、1,2,3-三甲氧基苯等, 从而形成大理普洱熟茶的陈香及药香。对临沧普洱茶香气贡献较大的香气成分有(*E,E*)-2,4-壬二烯醛、 α -紫罗兰酮、橙化基丙酮、 β -紫罗酮、 β -环柠檬醛、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、 γ -松油烯、 α -松油醇、橙花醇、甲酸香叶酯、二氢- β -紫罗兰酮、芳樟醇氧化物、金合欢醇、芳樟醇、柏木脑、罗汉柏烯、长叶烯、月桂烯、1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、二氢猕猴桃内酯、水杨酸甲酯等, 从而形成临沧普洱熟茶的木香。

参考文献

- [1] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
WANG XC. Biochemistry of tea [M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2003.
- [2] FENG ZH, LI YF, LI M, *et al.* Tea aroma formation from six model manufacturing processes [J]. Food Chem, 2019, 285: 347–354.
- [3] MA CY, LI JX, CHEN W, *et al.* Study of the aroma formation and transformation during the manufacturing process of Oolong tea by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics [J]. Food Res Int, 2019, 108: 413–422.
- [4] 曹艳妮, 刘通讯. 不同储存时间普洱生茶和熟茶香气成分分析[J]. 食品工业, 2011, 32(10): 64–67.
CAO YN, LIU TX. Analysis of aroma components in Pu-erh raw and cooked tea at different storage times [J]. Food Ind, 2011, 32(10): 64–67.
- [5] 龚加顺, 周红杰. 云南普洱茶化学[M]. 云南: 云南科技出版社, 2011.
GONG JS, ZHOU HJ. Chemistry of Yunnan Pu-erh Tea [M]. Yunnan: Yunnan Science and Technology Press, 2011.
- [6] LI TH, LU CY, HUANG JL, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of the pile fermentation degree of Pu-erh tea [J]. LWT, 2023, 173: 114327.
- [7] 冯超浩. 不同渥堆工艺条件对普洱茶品质的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
FENG CH. The effect of different warping process conditions on the quality of Pu-erh Tea [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [8] 吕海鹏, 钟秋生, 王力, 等. 普洱茶加工过程中香气成分的变化规律研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(2): 95–101.
LV HP, ZHONG QS, WANG L, *et al.* Study on the changes in aroma components during the processing of Pu-erh tea [J]. Tea Sci, 2009, 29(2): 95–101.
- [9] 吕才有, 单治国, 刘勤晋. 普洱茶后发酵中的香气成分变化分析[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 252–256.
LV CY, SHAN ZG, LIU QJ. Analysis of changes in aroma components during post fermentation of Pu-erh tea [J]. Food Sci, 2009, 30(10): 252–256.
- [10] 陈保, 满红平, 姜东华, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析普洱茶渥堆发酵过程中的香气成分变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2191–2198.
CHEN B, MAN HP, JIANG DH, *et al.* Analysis of changes in aroma components during the fermentation process of Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(6): 2191–2198.
- [11] 赵苗苗, 严亮, 张文杰, 等. 不同渥堆发酵方法对普洱茶品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(8): 2640–2648.
ZHAO MM, YAN L, ZHANG WJ, *et al.* The effect of different fermentation methods on the quality of Pu-erh tea [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(8): 2640–2648.
- [12] 胡捷. 不同季节普洱茶渥堆过程动态分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
HU J. Dynamic analysis of Pu-erh Tea stacking process in different seasons [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [13] 夏涛. 制茶学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
XIA T. Tea making [M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2018.

- [14] PANG XL, YU WS, CAO CD, *et al.* Suppressive interaction approach for masking stale note of instant ripened Pu-erh tea products [J]. *Molecules*, 2019, 24(24): 4473.
- [15] 易封萍. 合成香料工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
YI FP. *Synthetic flavor technology* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007.
- [16] 陈保, 徐明发, 姜东华, 等. 不同普洱茶原料渥堆发酵过程中香气成分的变化研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(2): 284–293.
CHEN B, XU MF, JIANG DH, *et al.* Study on the changes of aroma components during the fermentation process of different Pu-erh tea raw materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(2): 284–293.
- [17] 范文来, 徐岩. 酒类风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2014.
FAN WL, XU Y. *Liquor flavor chemistry* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2014.
- [18] 王梦琪, 朱荫, 张悦. 茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(23): 341–349.
WANG MQ, ZHU Y, ZHANG Y. Research progress on key aroma components in tea volatile components [J]. *Food Sci*, 2019, 40(23): 341–349.
- [19] 顾谦, 陆锦时, 叶宝存. 茶叶化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002.
GU Q, LU JS, YE BC. *Tea Chemistry* [M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 2002.
- [20] 周琦, 赵峰, 张慧会. 香水莲花茶抗氧化性比较及挥发性物质研究[J]. *云南农业大学学报(自然科学)*, 2021, 36(4): 666–675.
ZHOU Q, ZHAO F, ZHANG HH. Comparative study on antioxidant activity and volatile matter of perfume lotus tea [J]. *J Yunnan Agric Univ (Nat Sci)*, 2021, 36(4): 666–675.
- [21] 汪冬华. 多元统计分析 with SPSS 应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010.
WANG DH. *Multiple statistical analysis and SPSS application* [M]. Shanghai: East China University of Technology Press, 2010.
- [22] 保罗·戈培林. 化学计量学实用指南[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
PAUL G. *Practical guide to chemometrics* [M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [23] 苏丹, 黄刚骅, 李亚莉, 等. 紫娟(熟茶)人工发酵过程中挥发性香气组分特征分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(12): 166–172.
SU D, HUANG GH, LI YL, *et al.* Analysis of volatile aroma components in Zijuan (fermented tea) during artificial fermentation [J]. *Food Sci*, 2021, 42(12): 166–172.
- [24] 黄世永, 杜丽平, 李建勋, 等. HS-SPME-GC-MS 分析普洱茶中木香类特征香气成分[J]. *饮料工业*, 2015, 18(5): 24–29.
HUANG SY, DU LP, LI JX, *et al.* HS-SPME-GC-MS analysis of woody aroma components in Pu-er tea [J]. *Beverage Ind*, 2015, 18(5): 24–29.
- [25] 孙振杰, 王梦馨, 崔林, 等. 普洱茶香气成分研究进展[J]. *茶叶通讯*, 2020, 47(1): 13–19.
SU ZJ, WANG MX, CUI L, *et al.* Research progress on aroma components of Pu-er tea [J]. *Tea Com*, 2020, 47(1): 13–19.
- [26] 苟祯, 夏丽飞, 张艳梅, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 的不同品种普洱熟茶香气成分的比较分析[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(10): 278–288.
GOU Y, XIA LF, ZHANG YM, *et al.* Comparative analysis of aroma components of different varieties of ripe Pu-erh tea based on HS-SPME-GC-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2023, 39(10): 278–288.
- [27] 王利妍, 郭天杰, 石兴云, 等. SDE-GC-MS 法重现性及普洱茶发酵香气变化研究[J]. *西南农业学报*, 2019, 32(4): 810–815.
WANG LY, GUO TJ, SHI XY, *et al.* Study on the reproducibility of SDE-GC-MS method and the changes in fermentation aroma of Pu-erh tea [J]. *Southwest Agric J*, 2019, 32(4): 810–815.
- [28] 鲁倩, 涂青, 王欣雨, 等. 不同储存时间的普洱茶原料加工普洱茶适制性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(20): 6755–6763.
LU Q, TU Q, WANG XY, *et al.* Study on the suitability of Pu-erh tea raw materials with different storage times for processing Pu-erh tea [J]. *J Food safe Qual*, 2022, 13(20): 6755–6763.
- [29] DENG XJ, HUANG GH, TU Q, *et al.* Evolution analysis of flavor-active compounds during artificial fermentation of Pu-erh tea [J]. *Food Chem*, 2021, 357: 129–783.
- [30] ZHENG X, LI Q, XIANG L, *et al.* Recent advances in volatiles of teas [J]. *Molecules*, 2016, 21(3): 135–142.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)

作者简介



王清艺, 硕士研究生, 主要研究方向为制茶工程与质量控制。
E-mail: 2138268357@qq.com



周红杰, 教授, 主要研究方向为茶叶加工与品质鉴定。
E-mail: 1051195348@qq.com