

# 基于 HS-SPME-GC-MS 的不同品种普洱熟茶香气成分的比较分析

苟祎, 夏丽飞\*, 张艳梅, 田易萍, 仝佳音, 陈林波

(云南省农业科学院茶叶研究所, 云南省茶学重点实验室, 云南昆明 650221)

**摘要:** 为解析云南优良茶树品种的普洱熟茶的香气品质和成分特点, 该研究选择云抗 10 号、清水 3 号、紫娟和勐海大叶种的一芽二三叶经晒青、渥堆发酵制成的普洱熟茶, 进行了感官审评, 并基于 HS-SPME-GC-MS 检测, 利用方差分析、热图分析、正交偏最小二乘判别分析等方法分析不同品种间的成分异同。云抗 10 号主要呈现陈香, 清水 3 号为陈香甜香, 紫娟为甜香花香, 勐海大叶种为陈香花果香木香。共鉴定出 82 个挥发性成分, 从云抗 10 号、清水 3 号、紫娟和勐海大叶种中分别鉴定出 68、56、54 和 54 个挥发性成分。紫娟香气成分中酮类化合物占比最高, 其他三个品种都是甲氧基苯类占比最高。不同品种间的香气成分及相对含量存在明显差异, 基于 OPLS-DA 模型筛选出 13 个标志差异性香气成分, 其中甲氧基苯类是陈香的重要标志性成分,  $\beta$ -紫罗兰酮和  $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物是紫娟花香甜香的重要贡献者。综上, 4 个品种普洱熟茶的香气品质各具特色, 筛选出的 13 个香气成分在各品种的含量差异可能是其品质差异形成的重要原因。

**关键词:** 普洱熟茶; 茶树品种; 香气成分; 陈香; 甜香; 花香

文章编号: 1673-9078(2023)10-278-288

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.10.1220

## Comparative Analysis of the Aroma Components of Different Ripe Pu-erh Tea Varieties Based on HS-SPME-GC-MS

GOU Yi, XIA Lifei\*, ZHANG Yanmei, TIAN Yiping, TONG Jiayin, CHEN Linbo

(Yunnan Key Laboratory of Tea Science, Tea Research Institute of Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650221, China)

**Abstract:** The aroma quality and composition characteristics of different ripe Pu-erh tea varieties in Yunnan were analyzed herein. Four varieties, namely Yunkang-10, Qingshui-3, Zijuan, and Menghai-Dayezhong, were selected for analysis. The bud and two or three of the youngest leaves on each tea shoot were harvested and processed into ripe Pu-erh tea by sun-drying and fermentation. Sensory evaluation was conducted to analyze the quality of the tea. Based on HS-SPME-GC-MS, variance analysis, heatmap analysis, and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were performed to evaluate the similarities and differences in the aroma components of different varieties. Yunkang-10 presented a typical aging aroma, Qingshui-3 had a sweet aroma, and Zijuan exhibited sweet and floral aromas. The aroma characteristics of Menghai-Dayezhong were rich, exhibiting aging, floral, fruity, and woody aromas. A total of 82 volatile components were identified in the four varieties of ripe Pu-erh tea. More specifically, 68, 56, 54 and 54 volatile components were identified from Yunkang-10, Qingshui-3, Zijuan, and Menghai-Dayezhong, respectively. Among the aroma components of Zijuan, ketones accounted for the highest proportion, whereas methoxybenzenes accounted for the highest proportion of the aroma components in the other three varieties. However, obvious differences were detected in the aroma components and relative contents among the varieties. Based on the OPLS-DA model,

引文格式:

苟祎,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 Yi, XIA Lifei, ZHANG Yanmei, et al. Comparative analysis of the aroma components of different ripe Pu-erh tea varieties based on HS-SPME-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(10): 278-288

收稿日期: 2022-09-25

基金项目: 云南省重大科技专项计划项目 (202002AE320001); 云南省重大科技专项计划项目 (202102AE090038)

作者简介: 苟祎 (1994-), 女, 硕士, 研究实习员, 研究方向: 茶叶营养与健康, E-mail: gouyi@yaas.org.cn

通讯作者: 夏丽飞 (1977-), 女, 本科, 研究员, 研究方向: 茶叶加工与质量安全, E-mail: 852543078@qq.com

13 distinctive aroma components were selected, among which methoxybenzenes represented the dominant component of the aging aroma;  $\beta$ -Ionone and  $\beta$ -Ionone epoxide were important contributors to the sweet and floral aromas of Zijuan. In conclusion, the aroma quality of the four varieties of ripe Pu-erh tea exhibited substantial differences, and the quality differences may be attributed to the content differences of the 13 aroma components identified.

**Key words:** ripe pu-erh tea; tea varieties; aroma components; aging aroma; sweet aroma; floral aroma

普洱茶是由云南大叶种茶制成的特色茶产品,可分为普洱生茶和普洱熟茶。一般来说,普洱生茶苦涩味重、浓强度高,经过长时间的存放苦涩味才会逐渐减弱,可得到更好的品质和口感。普洱熟茶是晒青毛茶经过自然或人工发酵渥堆后产生的,内含物质发生了极大的变化,快速形成滋味醇和、陈香纯和的品质。除作为普通饮品外,普洱熟茶还具有抗肿瘤、抗氧化、降脂、降血糖、抗疲劳、防辐射、防治心血管疾病等健康功效而享誉国内外<sup>[1,2]</sup>。

香气是影响普洱熟茶品质的重要因素,也是衡量市场价值的重要参考标准,历来受到研究者的重视。迄今为止,普洱熟茶中已报道了超过1 000种挥发性化合物,其中仅有约一百多种化合物提供各种气味活性<sup>[3]</sup>。普洱熟茶的香气以“陈香”为典型特征,甲氧基苯类化合物被认为是普洱熟茶风味的最重要贡献者,其单独为“陈旧”或“霉味”,但与其他“木香”、“花香”、“果香”或“药香”等成分相互作用后可形成协调愉悦的、具有独特魅力的“陈香”<sup>[4,5]</sup>。产地<sup>[6]</sup>、加工工艺<sup>[7-9]</sup>、等级<sup>[10,11]</sup>和储藏条件<sup>[6,12,13]</sup>等因素都可能影响香气成分的种类与含量,从而影响普洱熟茶的香型和品质。云南具有丰富的茶树种质资源,生化成分多样性丰富,选育出了多个优良品种,但大部分品种在熟茶生产的特性还未充分研究,不同茶树品种制成的普洱熟茶的香气成分比较也尚少见报道。

本研究选择云抗10号(*Camellia assamica* cv. Yunkang10)、清水3号(*Camellia assamica* cv. Qingshui3)、紫娟(*Camellia assamica* cv. Zijuan)和勐海大叶(*Camellia assamica* cv. Menghai-dayezhong)种共4个云南大叶茶的栽培品种制成的普洱熟茶为研究对象,前3种皆是由云南省农业科学院茶叶研究所选育的优良无性系品种,云抗10号是云南推广应用面积最大的无性系优良品种,清水3号是高多酚特异品种,紫娟是紫芽紫叶、富含花青素的特异品种,勐海大叶种为传统加工普洱熟茶的优质有性系品种。本研究基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术分析香气成分,结合多元统计分析方法,探究不同茶树品种的香气品质特征,对不同品种普洱熟茶进行有效区分和关键差

异代谢产物筛选,以期对云南大叶茶的优良品种在熟茶生产的应用提供科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器

#### 1.1.1 试验材料和药品

2021年春季,采摘云抗10号、清水3号、紫娟和勐海大叶种的一芽二、三叶鲜叶,经摊青→杀青→揉捻→晒干→各品种取约50 kg归堆、潮水35%→渥堆发酵(2021年11月于勐海县与1.8 t发酵堆一起室内发酵39 d,翻堆5次)→通沟晾干(6个月)→筛分后,制作成普洱熟茶(毛料)样品,密封保存备用。癸酸乙酯,99.0%,麦克林公司;C7-C40正构烷烃混标,SUPELCO公司;二氯甲烷,99.9%,麦克林公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

7890A-5975C气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,美国AGILENT公司;固相微萃取装置,65  $\mu$ m PDMS/DVB萃取头,美国SUPELCO公司;RCT-B-S025恒温磁力搅拌器,德国IKA公司;ME204/02电子天平,瑞士METTLER-TOLEDO仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 感官评审

茶叶感官评审由云南农业大学、云南省农业科学院茶叶研究所的茶叶评审专家参考《GB/T 27336-2018茶叶感官评审方法》中黑茶的评审方法进行密码评审<sup>[14]</sup>,采用集体打分和评语对茶样品质进行评价,按外形占20%、汤色15%、香气25%、滋味30%、叶底10%的评分标准打分,最后综合评定其结果。

#### 1.2.2 香气成分萃取

将样品进行研磨,称取0.50 g茶样放入20 mL顶空瓶中,加入二氯甲烷稀释后的癸酸乙酯(34.52  $\mu$ g/mL)10  $\mu$ L,再加入5 mL沸水,密封瓶口,于80  $^{\circ}$ C恒温条件下平衡10 min,将65  $\mu$ m PDMS/DVB萃取头插入样品顶空瓶,萃取50 min。萃取前将萃取头于250  $^{\circ}$ C老化30 min,每个熟茶样品重复三次。

#### 1.2.3 GC-MS分析

HP-5MS毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m),载

气为高纯氦气(纯度 $\geq 99.99\%$ ),进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,脱吸附时间为 $5\text{ min}$ ,不分流进样,升温程序为起始温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 $5\text{ min}$ ,以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 $5\text{ min}$ 。电子轰击离子源(EI),离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,气质接口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,四级杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,EI源能量 $70\text{ eV}$ ,电子倍增器电压 $110\text{ eV}$ ,扫描范围 $m/z\ 35\sim 450$ 。

### 1.2.4 香气成分分析

检测的化合物在 NIST14.L 数据库检索,筛选匹配度 $\geq 80\%$ 后,参考尹洪旭等<sup>[15]</sup>的方法计算的保留指数(Retention Index, RI),结合相关文献和数据库进行辅助定性<sup>[5,16]</sup>。采用内标法,以各香气组分的峰面积与内标(癸酸乙酯)峰面积之比值计算相对定量<sup>[17]</sup>。公式如下:

$$A_i = \frac{S_i \times M_{is}}{S_{is} \times M_i} \quad (1)$$

式中:

$A_i$ ——挥发性化合物的相对含量,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

$S_i$ ——挥发性成分的峰面积;

$M_{is}$ ——加入 $10\text{ }\mu\text{L}$ 内标溶液后内标的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$S_{is}$ ——内标的峰面积。

$M_i$ ——茶叶样品的质量,  $\text{kg}$ 。

### 1.2.5 数据分析

采用 IBM SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 表示在不同样品间的含量具有显著性差异。通过 TBtools 软件进行香气成分热图(Heatmap)分析,缺失值用 0 替换,利用 SIMCA-14.1 软件进行正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal Partial Least Squares-Discriminant Analysis, OPLS-DA)及置换检

验,并基于变量投影重要性值(Variables important in the projection, VIP) $> 1.0$ 筛选差异香气成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同品种熟茶的感官特点

本研究选择了同一批发酵的 4 个品种,通过感官审评比较不同品种间的品质差异,结果如表 1 所示,4 个品种均适宜发酵普洱熟茶。从总分来看,从高到底依次为:紫娟 $>$ 勐海大叶种 $>$ 清水 3 号 $>$ 云抗 10 号 $>$ 88.00 分。大部分的熟茶样品都具有滋味甜醇、陈香浓的特点,但不同品种熟茶的品质特征间有一定差异。从香气的得分来看,紫娟(91.00 分)和勐海大叶种(90.50 分)都具有较高的香气品质,清水 3 号(89.50 分)和云抗 10 号(89.00 分)稍低但差距不大。各品种也呈现出各自的香气特点,云抗 10 号具有浓郁的陈香、药草香稍欠,清水 3 号在陈香纯正的基础上带有甜香,勐海大叶种的陈香中透着木香、甜果香,紫娟呈现突出的甜香和花香。普洱熟茶的香气大多以“陈香显著”为特征,也有“花果香”、“木香”等多种类型<sup>[18]</sup>,其中可能包含了“陈味”、“木香”、“花香”、“果香”、“药香”、“樟香”、“参香”等多种香韵<sup>[19]</sup>。Pang 等<sup>[5]</sup>对典型普洱熟茶进行香气感官分析,结果表明其香味以陈香、木香为主,与本研究的勐海大叶种的香气相近。苏丹等<sup>[20]</sup>研究表明紫娟熟茶在发酵出堆时具有花香、甜香、温和木香及微弱辛香的香气,与本研究中紫娟的主要特征相似。

表 1 4 个品种熟茶的感官评价

Table 1 Sensory evaluation of 4 varieties of Pu-erhripen tea

品种	外形 (20%)		汤色 (15%)		香气 (25%)		滋味 (30%)		叶底 (10%)		总分
	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	
云抗 10 号	条索紧结, 色泽棕褐, 带芽, 稍弯	88.00	红浓 (-)	87.00	香气陈香浓郁高扬, 药草香, 稍欠	89.00	滋味甜醇, 有厚度	89.00	红褐泛青, 软亮, 欠匀	87.00	88.20
清水 3 号	条索较紧结, 色泽红褐, 显毫, 带团块	87.00	红浓 (-)	87.00	香气浓郁, 陈香、甜香	89.50	滋味甜醇 浓厚、透苦	89.00	棕褐透青, 较软亮	87.00	88.22
紫娟	条索较紧结, 色泽靛褐, 较匀净, 稍带毫	87.00	红浓, 亮	88.00	香气浓郁高扬, 甜香、花香	91.00	滋味甜醇 回甘	91.00	靛褐较 软亮, 匀	90.00	89.65
勐海 大叶种	条索较紧结, 色泽棕褐, 带团块, 带毫, 较匀整	87.00	红浓, 亮	88.00	香气浓郁, 陈香, 透甜果香、木香	90.50	滋味浓醇 回甘	89.00	红褐较 软亮	88.00	88.72

表 2 不同品种普洱茶的挥发性成分及其相对含量  
Table 2 Volatile components and their relative contents in different varieties of Pu-erh ripen tea

序号	化合物	保留时间/min	保留指数	匹配度	平均相对含量(n=3)/(μg/kg)			香气特征 <sup>[5,21,23]</sup>	
					云抗 10 号	清水 3 号	勐海大叶种		
	醇类								
1	芳樟醇氧化物 II	12.97	1 006	80	750.40±182.94 <sup>b</sup>	490.00±75.84 <sup>b</sup>	499.67±187.32 <sup>b</sup>	2 430.01±158.91 <sup>a</sup>	柑橘、花香、木香
2	芳樟醇	13.63	1 027	81	94.59±60.62 <sup>a</sup>	-	-	281.10±12.04 <sup>a</sup>	佛手柑、花香、木香
3	芳樟醇氧化物 I	13.65	1 028	80	-	-	-	956.28±60.07 <sup>a</sup>	泥土、花香
4	(E)-芳樟醇氧化物 (吡喃)	16.66	1 130	87	-	79.53±39.89 <sup>b</sup>	32.67±11.18 <sup>b</sup>	446.70±14.02 <sup>a</sup>	花香、甜香、冬青
5	苯乙醇	16.69	1 131	93	6.46±2.68 <sup>a</sup>	15.35±7.78 <sup>a</sup>	-	-	花香、果香、甜香
6	$\alpha$ -松油醇	16.96	1 142	97	609.64±146.21 <sup>a</sup>	269.41±79.82 <sup>b</sup>	174.29±52.01 <sup>b</sup>	679.62±67.23 <sup>a</sup>	薄荷、花香、甜香、木香
7	4-叔丁基苯甲醇	22.11	1 380	94	-	-	199.49±103.61 <sup>a</sup>	-	-
8	t-依兰油醇	26.96	1 639	83	22.74±12.06 <sup>a</sup>	14.38±11.61 <sup>a</sup>	12.64±8.74 <sup>a</sup>	11.67±9.47 <sup>a</sup>	草香
9	1-十六烷醇	29.58	1 794	93	10.18±6.54 <sup>a</sup>	-	5.15±3.32 <sup>a</sup>	-	花香
10	叶绿醇	33.15	2 013	94	6.80±3.28 <sup>a</sup>	111.32±15.39 <sup>a</sup>	75.43±46.73 <sup>a</sup>	54.64±24.83 <sup>a</sup>	花香
	酮类								
1	2,2,6-三甲基-6-乙炔基-3-吡喃酮	14.97	1 069	94	1 264.03±187.60 <sup>b</sup>	1 113.47±135.28 <sup>b</sup>	2 015.41±319.54 <sup>a</sup>	1 092.88±54.46 <sup>b</sup>	-
2	3,5-辛二烯-2-酮	15.11	1 073	87	64.51±32.45 <sup>b</sup>	-	-	282.41±12.04 <sup>a</sup>	-
3	苯乙酮	15.62	1 089	90	8.63±3.24 <sup>b</sup>	51.94±32.14 <sup>a</sup>	17.18±8.81 <sup>a</sup>	18.61±7.49 <sup>a</sup>	甜香、香草
4	反式-八氢-3A,甲基-2H-茚-2-酮	16.51	1 123	93	135.86±68.42 <sup>a</sup>	-	-	-	杏仁、花香、塑料味
5	5-异丙基-双环[3.1.0]己-2-酮	17.42	1 162	86	8.66±4.49 <sup>a</sup>	-	-	-	-
6	茶香酮	17.60	1 170	96	65.80±24.67 <sup>b</sup>	166.30±53.89 <sup>a</sup>	31.73±18.86 <sup>b</sup>	-	柑橘、蜂蜜、陈旧的
7	2-癸酮	18.55	1 211	93	9.14±4.84 <sup>a</sup>	10.14±5.40 <sup>a</sup>	-	-	清香、橙子、菠萝、玫瑰
8	2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	18.64	1 215	81	-	-	13.20±4.63 <sup>a</sup>	-	-
9	3,5,5-三甲基-4-亚甲基-2-环己烯-1-酮	18.97	1 230	94	50.19±18.22 <sup>a</sup>	41.07±6.67 <sup>a</sup>	59.04±13.49 <sup>a</sup>	65.02±0.59 <sup>a</sup>	-
10	紫罗兰酮	22.54	1 401	92	33.18±17.69 <sup>b</sup>	87.14±25.60 <sup>ab</sup>	153.15±49.38 <sup>a</sup>	69.77±5.02 <sup>ab</sup>	花香、紫罗兰、木香
11	二氢- $\beta$ -紫罗兰酮	22.66	1 407	92	42.98±23.26 <sup>a</sup>	55.43±3.52 <sup>a</sup>	-	58.01±3.51 <sup>a</sup>	花香、木香
12	5,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	22.80	1 415	94	30.00±15.71 <sup>b</sup>	-	120.43±9.46 <sup>a</sup>	-	-
13	对甲氧基苯乙酮	23.39	1 445	81	10.78±6.74 <sup>a</sup>	-	-	14.62±6.63 <sup>a</sup>	不愉悦的
14	$\beta$ -紫罗兰酮	24.06	1 480	98	512.89±220.17 <sup>ab</sup>	306.59±31.44 <sup>b</sup>	694.23±73.21 <sup>a</sup>	301.75±28.17 <sup>b</sup>	雪松、花香、覆盆子
15	$\beta$ -紫罗兰酮环氧化物	24.30	1 492	96	173.92±43.78 <sup>b</sup>	174.78±5.89 <sup>b</sup>	557.99±169.13 <sup>a</sup>	193.81±19.44 <sup>b</sup>	浆果、甜香、木香
16	植酮	28.70	1 741	97	117.49±62.88 <sup>ab</sup>	211.07±42.56 <sup>ab</sup>	318.94±102.83 <sup>a</sup>	88.87±19.47 <sup>b</sup>	脂肪

续表 2

序号	化合物	保留时间/min	保留指数	匹配度	平均相对含量( $n=3$ )( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) <sup>a</sup>			香气特征 <sup>[5,21-23]</sup>	
					云抗 10 号	清水 3 号	紫娟		
	酚类								
	苯酚								
1	对甲氧基苯乙烯	12.21	974	94	426.76±126.03 <sup>a</sup>	410.00±60.61 <sup>a</sup>	575.98±240.87 <sup>a</sup>	767.96±65.91 <sup>a</sup>	烟雾、香辛
2	对叔丁基苯酚	17.20	1153	96	26.59±16.33 <sup>b</sup>	-	401.25±217.11 <sup>a</sup>	-	甜香
3	2-甲氧基-4-乙氧基苯酚	20.26	1290	93	13.69±6.56 <sup>b</sup>	-	-	58.01±10.67 <sup>a</sup>	
4	异丁香酚	21.58	1354	76	26.89±13.38 <sup>a</sup>	55.37±3.67 <sup>a</sup>	34.6±12.52 <sup>a</sup>	17.25±8.88 <sup>a</sup>	丁香、咖喱、烟、香料
5	2,4-二特丁基苯酚	23.16	1433	83	-	9.40±7.45 <sup>a</sup>	-	-	花香、甜香
6	异丁香酚甲醚	24.16	1485	96	201.16±100.45 <sup>b</sup>	249.15±78.22 <sup>b</sup>	-	504.35±64.78 <sup>a</sup>	
7	对仲丁基-2,6-二叔丁基苯酚	25.82	1575	97	68.07±37.38 <sup>a</sup>	31.64±11.58 <sup>a</sup>	96.65±3.40 <sup>a</sup>	98.30±5.82 <sup>a</sup>	
8	4-(1-甲基-1-环丁基)苯酚	26.58	1617	86	61.35±7.10 <sup>b</sup>	64.44±13.68 <sup>a</sup>	-	90.04±13.11 <sup>a</sup>	烟味
9	甲氧基苯类	29.84	1810	89	26.89±11.52 <sup>a</sup>	-	-	-	
					2.26±1.45 <sup>b</sup>	-	43.48±21.78 <sup>a</sup>	-	
1	1,2-二甲氧基苯	17.99	1186	95	4 629.74±1403.01 <sup>a</sup>	3 931.98±579.57 <sup>a</sup>	949.56±79.74 <sup>b</sup>	5 954.85±405.83 <sup>a</sup>	泥土、塑料、木头
2	3,4-二甲氧基苯	19.92	1274	95	1 189.84±340.78 <sup>b</sup>	1 890.07±636.32 <sup>a</sup>	93.81±43.84 <sup>c</sup>	1 867.52±286.54 <sup>a</sup>	茴香、烟
3	4-乙基-1,2-二甲氧基苯	21.69	1359	96	52.40±30.87 <sup>ab</sup>	67.62±12.44 <sup>a</sup>	-	78.44±8.29 <sup>a</sup>	陈旧的
4	1,2,3-三甲氧基苯	22.24	1386	98	48.24±25.89 <sup>a</sup>	58.35±4.45 <sup>a</sup>	38.02±20.86 <sup>a</sup>	86.36±16.37 <sup>a</sup>	陈旧的
5	1,2,4-三甲氧基苯	23.66	1459	97	2 207.26±716.70 <sup>ab</sup>	1 135.94±161.07 <sup>bc</sup>	458.29±125.08 <sup>c</sup>	2 453.98±115.69 <sup>a</sup>	陈旧的、草本的
6	1,2,3,4-四甲氧基苯	25.21	1542	98	1 082.65±274.06 <sup>ab</sup>	731.02±219.15 <sup>bc</sup>	292.31±66.04 <sup>c</sup>	1 418.92±174.86 <sup>a</sup>	陈旧的
	醛类				49.34±16.77 <sup>a</sup>	48.99±10.92 <sup>a</sup>	67.13±3.14 <sup>a</sup>	49.62±6.89 <sup>a</sup>	
1	苯甲醛	12.44	984	97	719.90±105.82 <sup>a</sup>	678.99±96.78 <sup>a</sup>	1 046.44±458.51 <sup>a</sup>	634.43±58.47 <sup>a</sup>	苦杏仁味
2	(E)-2,4-庚二烯醛	12.96	1005	81	131.34±24.84 <sup>a</sup>	177.95±9.31 <sup>a</sup>	188.59±65.43 <sup>a</sup>	144.47±10.08 <sup>a</sup>	脂肪、花、坚果、塑料
3	壬醛	13.98	1038	97	-	28.26±15.55 <sup>a</sup>	-	-	柑橘、清香、花香
4	苯乙醛	15.08	1072	94	245.49±70.76 <sup>a</sup>	209.28±20.87 <sup>a</sup>	253.07±99.12 <sup>a</sup>	122.27±61.42 <sup>a</sup>	浆果、蜂蜜、辛辣
5	癸醛	16.49	1122	87	129.58±28.67 <sup>a</sup>	95.44±48.31 <sup>a</sup>	72.57±34.50 <sup>a</sup>	152.84±19.67 <sup>a</sup>	脂肪、花香、橘皮
6	藏红花醛	18.10	1191	97	10.96±5.45 <sup>a</sup>	29.13±11.32 <sup>a</sup>	59.23±29.78 <sup>a</sup>	-	草味、甜香
7	$\beta$ -环柠檬醛	18.32	1201	97	64.30±17.28 <sup>b</sup>	42.49±6.71 <sup>b</sup>	127.89±40.04 <sup>a</sup>	58.26±10.08 <sup>b</sup>	甜、果香、清香
8	柠檬醛	19.34	1247	89	116.31±65.60 <sup>b</sup>	84.42±54.64 <sup>b</sup>	190.60±54.53 <sup>a</sup>	135.19±41.16 <sup>b</sup>	柠檬、特有的苦甜
9	对叔丁基苯甲醛	20.80	1316	93	10.53±6.63 <sup>a</sup>	12.03±9.73 <sup>a</sup>	-	21.39±12.25 <sup>a</sup>	
	碳氢化合物				11.39±8.57 <sup>b</sup>	-	154.47±37.78 <sup>a</sup>	-	
1	壬烯	15.37	1081	81	737.95±255.44 <sup>a</sup>	796.49±138.27 <sup>a</sup>	1 233.05±339.62 <sup>a</sup>	521.72±28.67 <sup>a</sup>	烷烃味
2	十一烷	16.16	1108	91	22.86±20.07 <sup>a</sup>	-	68.29±37.78 <sup>a</sup>	-	樟脑丸、焦油
3	萘	18.44	1206	81	16.16±7.56 <sup>b</sup>	23.07±12.14 <sup>b</sup>	85.15±32.27 <sup>a</sup>	27.41±11.39 <sup>b</sup>	
4	3-甲基十二烷	20.73	1312	80	4.02±3.11 <sup>a</sup>	6.72±3.89 <sup>a</sup>	10.14±4.14 <sup>a</sup>	-	
5	5-丙基十三烷	23.07	1428	89	10.97±3.33 <sup>a</sup>	48.04±25.51 <sup>a</sup>	60.00±30.42 <sup>a</sup>	25.27±14.11 <sup>a</sup>	
					-	-	105.83±32.40 <sup>a</sup>	-	

续表 2

序号	化合物	保留时间/min	保留指数	匹配度	平均相对含量( $r=3$ )( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) <sup>a</sup>			香气特征 <sup>[5,21-23]</sup>
					云抗 10 号	清水 3 号	勐海大叶种	
6	2-甲基十六烷	23.60	1 456	93	-	25.51±10.13 <sup>a</sup>	-	-
7	2-甲基十二烷	23.76	1 464	83	17.04±5.56 <sup>b</sup>	54.69±27.28 <sup>a</sup>	54.86±27.72 <sup>a</sup>	-
8	3-甲基十六烷	23.81	1 466	87	-	33.64±14.29 <sup>a</sup>	-	-
9	十五烷	24.40	1 497	85	201.65±101.04 <sup>ab</sup>	144.84±25.62 <sup>b</sup>	122.55±29.61 <sup>b</sup>	烷烃味
10	2,6,10,14-四甲基-十六烷	25.98	1 584	99	234.93±121.27 <sup>a</sup>	186.62±33.80 <sup>a</sup>	192.69±50.74 <sup>a</sup>	-
11	十六烷	26.24	1 598	86	82.63±36.78 <sup>a</sup>	57.21±12.03 <sup>a</sup>	51.54±13.67 <sup>a</sup>	烷烃味
12		27.14	1 649	83	7.63±3.16 <sup>b</sup>	3.29±2.70 <sup>a</sup>	-	-
13	7,11,15-三甲基-3-亚甲基-1-十六烯	27.43	1 666	96	83.89±44.79 <sup>b</sup>	191.03±56.50 <sup>a</sup>	37.52±14.48 <sup>b</sup>	-
14	十七烯	27.86	1 691	91	20.43±10.06 <sup>a</sup>	12.89±7.71 <sup>a</sup>	15.17±4.27 <sup>a</sup>	-
15	十七烷	27.98	1 698	83	30.88±24.45 <sup>b</sup>	68.07±23.44 <sup>a</sup>	9.86±4.61 <sup>b</sup>	烷烃味
16	环十四烷	28.83	1 749	96	4.89±3.73 <sup>a</sup>	-	-	-
有机酸类					548.58±66.73 <sup>a</sup>	1 121.05±319.13 <sup>a</sup>	511.29±122.63 <sup>a</sup>	1 167.05±421.62 <sup>a</sup>
1	肉豆蔻酸	27.80	1 687	90	-	-	9.34±6.18 <sup>a</sup>	烧焦、奶酪、油脂
2	棕榈酸	31.26	1 899	99	506.81±48.18 <sup>b</sup>	960.53±256.82 <sup>a</sup>	953.13±304.47 <sup>a</sup>	蜡
3	油酸	34.33	2 005	90	7.29±4.36 <sup>b</sup>	48.99±25.78 <sup>a</sup>	38.93±29.33 <sup>a</sup>	肥腻、腐臭
4	亚油酸	34.61	2 026	99	17.76±10.17 <sup>b</sup>	72.83±15.77 <sup>a</sup>	85.50±52.51 <sup>a</sup>	-
5	亚麻酸	35.04	2 079	99	16.72±9.19 <sup>b</sup>	38.70±21.38 <sup>b</sup>	80.16±30.78 <sup>a</sup>	-
酯类					478.01±175.13 <sup>b</sup>	612.47±146.39 <sup>b</sup>	2 812.40±757.04 <sup>a</sup>	801.86±291.55 <sup>b</sup>
1	水杨酸甲酯	18.27	1 198	97	-	-	46.10±23.21 <sup>b</sup>	杏仁、焦糖、薄荷
2	二氢猕猴桃内酯	27.31	1 659	96	268.83±84.78 <sup>b</sup>	244.31±15.56 <sup>b</sup>	263.06±58.21 <sup>b</sup>	不愉快的
3	11,13-二甲基-12-十四烯-1-醇乙酸酯	28.30	1 717	83	18.08±10.05 <sup>a</sup>	-	14.88±1.20 <sup>a</sup>	-
4	14-甲基-十五酸甲酯	30.27	1 837	96	11.70±7.14 <sup>a</sup>	16.93±8.52 <sup>a</sup>	4.76±3.42 <sup>a</sup>	13.61±9.02 <sup>a</sup>
5	棕榈酸异丙酯	31.43	1 905	98	7.23±4.33 <sup>b</sup>	15.07±5.23 <sup>b</sup>	20.77±10.69 <sup>b</sup>	107.97±46.08 <sup>a</sup>
6	邻苯二甲酸二异丁酯	32.12	1 928	91	109.64±40.89 <sup>b</sup>	221.40±89.76 <sup>b</sup>	1 859.37±335.08 <sup>a</sup>	197.40±83.39 <sup>b</sup>
7	邻苯二甲酸二丁酯	33.02	1 958	97	62.53±23.39 <sup>a</sup>	114.75±48.01 <sup>a</sup>	180.05±45.09 <sup>a</sup>	97.66±41.33 <sup>a</sup>
8	对甲氧基肉桂酸辛酯	38.99	2 351	98	-	-	-	14.62±5.67 <sup>a</sup>
其他					762.71±217.23 <sup>a</sup>	843.91±76.22 <sup>a</sup>	687.94±159.25 <sup>a</sup>	890.62±329.24 <sup>a</sup>
2	氧化石竹烯	24.56	1 506	83	10.47±5.73 <sup>b</sup>	16.43±4.18 <sup>b</sup>	46.26±25.52 <sup>a</sup>	-
1	5-甲氧基-6,7-二甲基苯并呋喃	24.95	1 527	93	9.15±6.67 <sup>a</sup>	-	-	-
3	咖啡因	34.91	2 047	98	743.09±393.24 <sup>a</sup>	827.48±182.63 <sup>a</sup>	641.68±250.99 <sup>a</sup>	890.62±329.24 <sup>a</sup>
合计					10 318.07±2 123.68 <sup>a</sup>	9 998.35±376.94 <sup>a</sup>	10 331.73±1 635.42 <sup>a</sup>	14 261.37±1 476.42 <sup>a</sup>

注：“-”表示未检测到或痕量；表中数值为平均值±标准误差；同行不同小写字母表示样本间差异显著 ( $P<0.05$ )。

## 2.2 不同品种普洱熟茶挥发性成分组成分析

如表 2 所示, 4 个品种所制普洱熟茶中共鉴定出 82 个挥发性成分, 包括醇类 10 个, 酮类 16 个, 酚类 9 个, 甲氧基苯类 6 个, 醛类 9 个, 碳氢化合物 16 个, 有机酸类 5 个, 酯类 8 个和其他类 3 个。其中, 从云抗 10 号、清水 3 号、紫娟和勐海大叶种中分别鉴定出 68、56、54 和 54 个挥发性成分, 其中有 33 个成分为共有成分。香气物质总量由高到低为勐海大叶种 (14.26 mg/kg)、紫娟 (10.33 mg/kg)、云抗 10 号 (10.32 mg/kg) 和清水 3 号 (10.00 mg/kg), 但差异不显著 ( $P>0.05$ )。徐咏全等<sup>[24]</sup>采用 HS-SPME-GC-MS 在普洱熟茶中共鉴定出 71 个化合物, 低于本研究结果; Wang 等<sup>[25]</sup>采用溶剂辅助蒸馏法 (Solvent-Assisted Flavor Evaporation, SAFE) 结合 GC-MS 从普洱熟茶中提取到 58 个香气成分, 低于本研究鉴定的结果, 但其检测香气成分相对含量远高于本研究; Du 等<sup>[26]</sup>采用 HS-SPME 结合全二维气相色谱/飞行时间质谱 (Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry, GC×GC/TOFMS) 从普洱熟茶中鉴定了 204 个化合物, 远高于本研究, 这些可能与香气的萃取方式和分析方法不同有关。

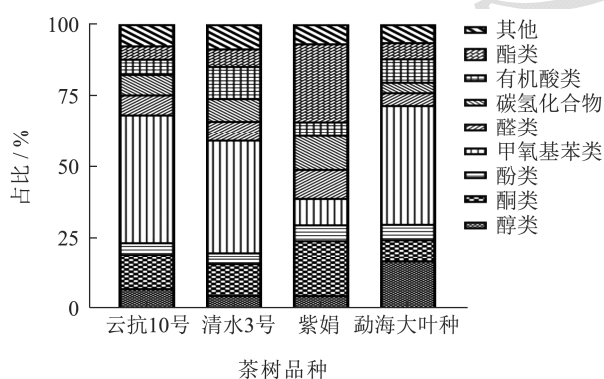


图 1 不同品种普洱熟茶香气成分的种类占比

Fig.1 The proportion of aroma components in different varieties of Pu-erh ripen tea

通过对各品种的香气成分进行归类与分析, 4 个品种间各类型香气物质的占比高低各有差异 (图 1), 云抗 10 号的香气成分中甲氧基苯类 (44.87%) 占比最高, 其次为酮类 (12.25%)、碳氢化合物 (7.15%)、其他 (7.39%)、醇类 (7.27%)、醛类 (6.98%)、有机酸类 (5.32%)、酯类 (4.63%) 和酚类 (4.14%); 清水 3 号的香气成分中甲氧基苯类 (39.33%) 占比

最高, 其次为有机酸类 (11.21%)、酮类 (11.14%)、其他 (8.44%)、碳氢化合物 (7.97%)、醛类 (6.79%)、酯类 (6.13%)、醇类 (4.90%) 和酚类 (4.10%); 紫娟的香气成分中酯类 (27.22%) 占比最高, 其次为酮类 (19.51)、碳氢化合物 (11.93%)、醛类 (10.13%)、甲氧基苯类 (9.19%)、其他 (6.66%)、酚类 (5.57%)、有机酸类 (4.95%) 和醇类 (4.84%); 勐海大叶种的香气成分中甲氧基苯类 (41.76%) 占比最高, 其次为醇类 (17.04%)、有机酸类 (8.18%)、酮类 (7.66%)、其他 (6.24%)、酯类 (5.62%)、酚类 (5.38%)、醛类 (4.45%) 和碳氢化合物 (3.66%)。除紫娟外, 其他 3 种茶样的香气都是甲氧基苯类占比最高。如表 2 所示, 紫娟的甲氧基苯类化合物相对含量显著低于其他品种 ( $P<0.05$ ), 勐海大叶种的醇类相对含量也显著高于其他品种 ( $P<0.05$ ), 紫娟的酮类和酯类化合物相对含量也显著高于其他品种 ( $P<0.05$ ), 其他类型在各品种间无显著差异 ( $P>0.05$ )。Wang 等<sup>[25]</sup>和高煜煜等<sup>[27]</sup>的研究结果中, 熟茶样品的甲氧基苯类化合物都是香气成分中占比最高的, 其次为醇类, 与本研究勐海大叶种相似。Du 等<sup>[26]</sup>从熟茶样品中检测到含量最多的为碳氢化合物, 其次为甲氧基苯类和酮类, 但大部分碳氢化合物对茶叶香气的贡献作用较小。

从化合物来看, 4 个品种普洱熟茶主要挥发性成分 (相对含量  $\geq 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) 有一定差异 (表 2)。总体来看, 主要包括 1,2,3-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯等甲氧基苯类化合物,  $\alpha$ -松油醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II 等醇类化合物,  $\beta$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物、植酮等酮类化合物, 苯酚、异丁香酚等酚类化合物; 邻苯二甲酸二异丁酯、二氢猕猴桃内酯等酯类化合物, 以及十五烷、2,6,10,14-四甲基-十六烷等碳氢化合物以及壬醛、棕榈酸、(E)-芳樟醇氧化物 (吡喃)、咖啡因等化合物。这些化合物大多为已报道的普洱茶的主要香气成分, 包含“陈旧”、“花香”、“甜香”、“果香”、“木香”、“香辛”、“脂肪味”、“蜡味”、“烷烃味”以及“不愉悦的”等丰富多样的香气特征, 对普洱熟茶香气品质形成具有重要的作用<sup>[4,5,26-31]</sup>。2,2,6-三甲基-6-乙炔基-3-吡喃酮、邻苯二甲酸二丁酯、2,6,10,14-四甲基-十六烷和咖啡因等虽然具有较高浓度, 也多次被报道为普洱茶的主要挥发性物质<sup>[27,28,31]</sup>, 但尚未见报道香气活性, 可能对普洱熟茶香气品质作用较小。

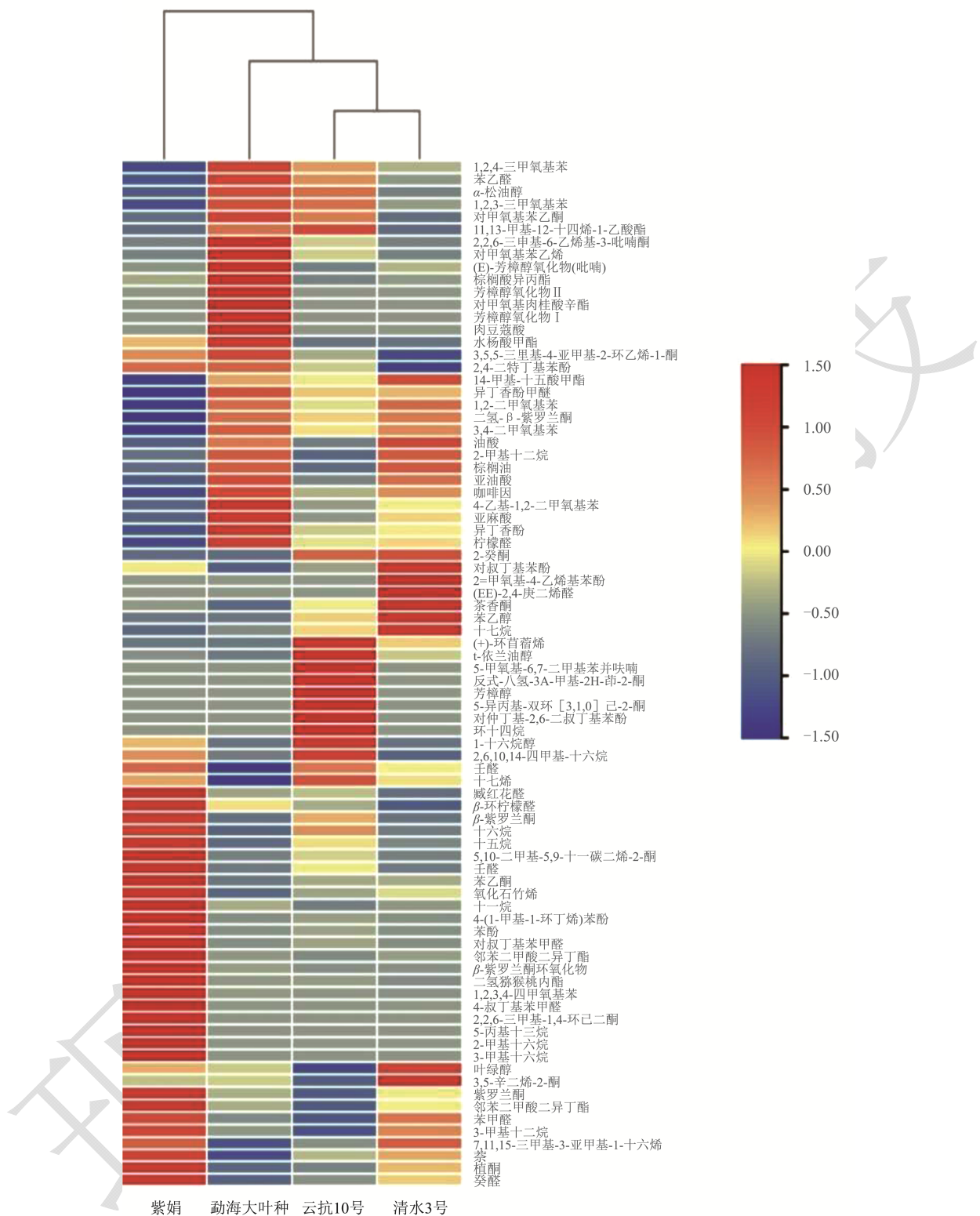


图 2 不同品种熟茶挥发性成分的 Heatmap 分析

Fig.2 Heatmap analysis of volatile components in different varieties of Pu-erh ripen tea

### 2.3 不同品种普洱熟茶香气成分的差异分析

#### 2.3.1 基于 heatmap 的不同品种香气成分差异分析

如图 2 所示，4 个品种熟茶的挥发性成分及含量

上存在明显差异。结合表 2 中文献报道的挥发性成分的香气描述可见，紫娟的主要香气成分中具有“雪松、花香、覆盆子”的  $\beta$ -紫罗兰酮显著高于清水 3 号和勐海大叶种 ( $P < 0.05$ )，具有“浆果、甜香、木香”的  $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物的相对含量显著高于其他三个品种



( $P<0.05$ ), 可能是紫娟熟茶呈现“花香、甜香”的重要贡献者。此外, 具有香辛味的苯酚、杏仁和花香的苯乙酮, 草味、甜香的藏红花醛, 甜香、果香、清香的 $\beta$ -环柠檬醛, 以及甜香、木香的氧化石竹烯、不愉悦气味的二氢猕猴桃内酯也显著高于其他品种( $P<0.05$ )。1,2-二甲氧基苯、3,4-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯和 1,2,4-三甲氧基苯等甲氧基苯类化合物是熟茶样品中最常见的主要化合物<sup>[32,33]</sup>, 其中紫娟的 1,2-二甲氧基苯和 3,4-二甲氧基苯的相对含量显著低于其他三个品种( $P<0.05$ ), 1,2,3-三甲氧基苯和 1,2,4-三甲氧基苯显著低于云抗 10 号和勐海大叶种( $P<0.05$ ), 甲氧基苯类化合物仅占紫娟总香气成分的 9.19%。这类化合物主要表现为陈旧的气味, 因此仅紫娟没有“陈香”的香韵, 形成了甜香、花香突显的品质。苏丹<sup>[20]</sup>的研究结果也表明出堆后紫娟熟茶的甲氧基苯类化合物含量较低, 其呈现“花香、甜香、木香”的香气成分以 $\gamma$ -松油烯、 $\beta$ -石竹烯、芳樟醇、壬醛、 $\beta$ -紫罗兰酮等为主。念波等<sup>[34]</sup>研究表明陈香型与花果香型的差异主要在于甲氧基苯类、醇类和烷烃类化合物的含量高低。

其他三个品种都是以甲氧基苯类化合物为含量最高的成分, 但在其他香气成分组成上各有差异, 因此形成了以陈香为共性、各有特点的香气品质。勐海大叶种的主要成分中包含了特有的具有泥土、花香的芳樟醇氧化物 I, 柑橘、花香、木香的芳樟醇氧化物 II, 显著性差异成分还包括花香、甜香、薄荷香等气味特征的 $\alpha$ -松油醇、异丁香酚、对甲氧基苯乙烯、(E)-芳樟醇氧化物(吡喃)和水杨酸甲酯等( $P<0.05$ ); 云抗 10 号含有其特有的芳樟醇, $\alpha$ -松油醇也有较高的浓度; 清水 3 号包含特有的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚, 具有“柑橘、蜂蜜、陈旧”特征的茶香酮显著高于其他品种( $P<0.05$ ), 因此可能对其带有甜香有一定的贡献。

Wang 等<sup>[25]</sup>对“陈香、木香”型普洱熟茶进行了香气活性成分分析, 结果表明主要包含 1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯、1,2,3-三甲氧基苯、芳樟醇、 $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、苯甲醛、苯乙醛等, 这些化合物与本研究结果有较高相似之处。Pang 等<sup>[5]</sup>的研究表明“陈香、醇厚”的普洱熟茶的香气活性成分以 1,2,4-三甲氧基苯、1,2,3,4-四甲氧基苯和 1,2,3-三甲氧基苯等甲氧基苯类化合物为主, 具有高活性值的香气物质还包括 $\alpha$ -紫罗兰酮、4-庚烯醛、2-甲氧基苯酚、 $\beta$ -紫罗兰酮、香草醛、反式甲基异丁香酚、芳樟醇和芳樟醇氧化物 II 等。由此可见, 普洱熟茶香气物质具有丰富的多样性, 不同样品在香气感官上的异同与成分

的组成种类、浓度及其互作效应有着复杂的关系。

### 2.3.2 基于 OPLS-DA 的不同品种挥发性成分区分与关键差异成分筛选

利用 OPLS-DA 分析对样品的挥发性成分数据进行降维处理, 可用于不同茶树品种所制得茶叶产品的化学识别及归类。如图 3a 所示, 基于 4 个品种共 12 个样品的香气成分的相对含量建立的 OPLS-DA 模型, 组内距离基本上小于组间距离, 将不同品种普洱熟茶进行了有效分离。紫娟、勐海大叶种与其他品种都距离较远, 审评结果的香气评价相似的云抗 10 号和清水 3 号则距离较近, 体现了不同品种的香气组成的差异性和相似性, 与图 2 中的 HCA 分析结果相似。利用置换检验的方法进行 200 次交叉验证(图 3b), 其 $R^2=0.91$ 、 $Q^2=0.54$ , 说明该模型具有较高的拟合准确性, 可用于各自品种的判别分析。

基于该模型, 采用 VIP 分析筛选能够表征不同品种普洱熟茶差异性的标志物。一般认为 VIP>1 表示该变量在分离不同样本具有重要作用<sup>[17,35]</sup>。如图 3c 所示, 在熟茶挥发性成分中 17 个化合物的 VIP>1, 目前研究表明具有香气活性的有 13 个, 说明这些香气成分在不同品种间的差异具有统计学意义, 可作为区分 4 个品种普洱熟茶样本的标志差异性成分, 并且大多是普洱熟茶的主要香气成分, 如 1,2,3-三甲氧基苯(VIP=3.11)、1,2-二甲氧基苯(VIP=3.00)、芳樟醇氧化物 I(VIP=2.51)、1,2,4-三甲氧基苯(VIP=2.07)、棕榈酸(VIP=1.91)、(E)-芳樟醇氧化物(吡喃)(VIP=1.66)、 $\alpha$ -松油醇(VIP=1.63)、 $\beta$ -紫罗兰酮(VIP=1.46)、二氢猕猴桃内酯(VIP=1.45)、芳樟醇氧化物 II(VIP=1.36)、 $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物(VIP=1.34)、异丁香酚(VIP=1.32)和苯酚(VIP=1.22)。

结合前文的分析, 这些标志性差异香气成分的含量高低对各品种的香气特质形成具有重要的贡献, 1,2,3-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯是普洱熟茶形成陈香的重要标志性化合物<sup>[4,5]</sup>, 除紫娟外, 其他三个品种都含有较高浓度。紫娟熟茶香气的潜在标记化合物是 $\beta$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物、苯酚、二氢猕猴桃内酯等, 其中 $\beta$ -紫罗兰酮和 $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物对紫娟“花香甜香”香气形成具有重要作用。此外, 芳樟醇氧化物 I、芳樟醇氧化物 II、(E)-芳樟醇氧化物(吡喃)、 $\alpha$ -松油醇、异丁香酚可能是勐海大叶种的潜在标记, $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -紫罗兰酮、苯酚、异丁香酚可能是云抗 10 号的潜在标记, 异丁香酚和棕榈酸可能是清水 3 号的潜在标记, 与甲氧基苯类化合物的综合作用下形成各品种的特色香气品质。

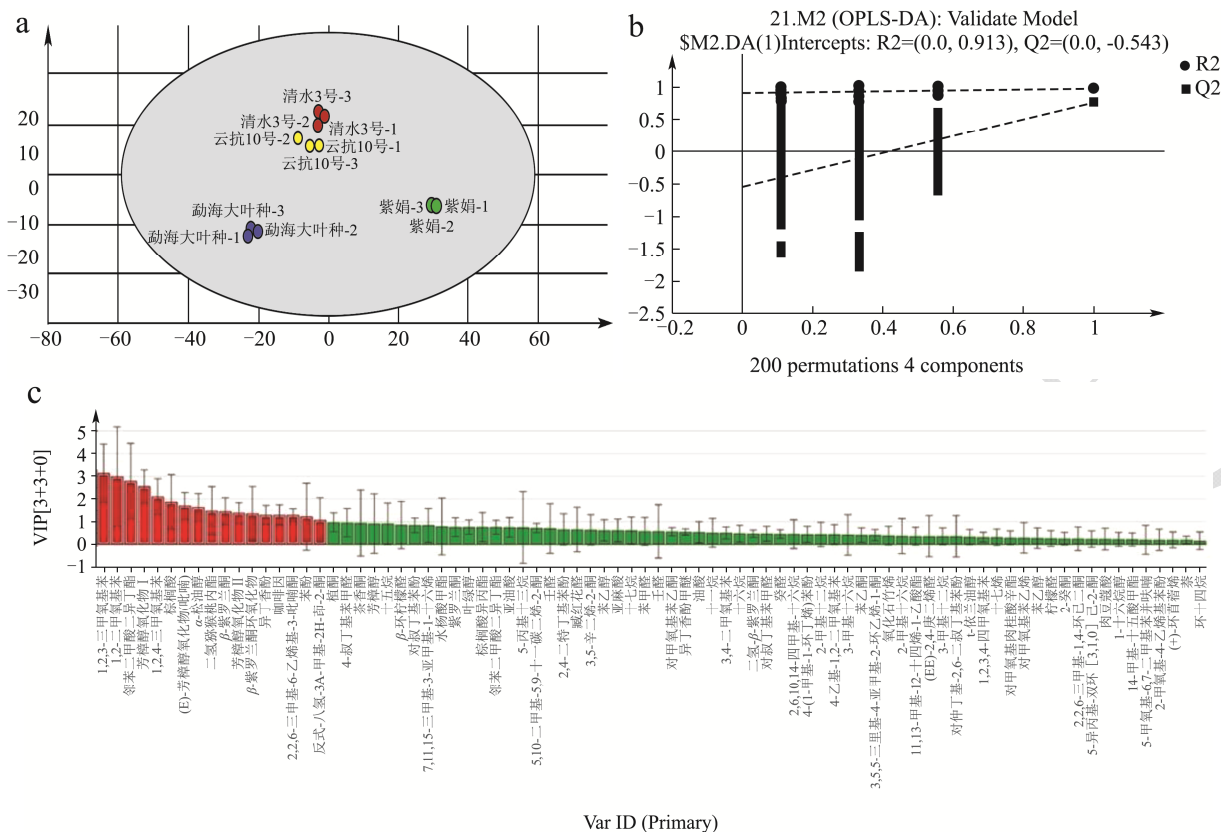


图3 不同品种普洱熟茶香气成分的 OPLS-DA 分析与关键差异成分筛选

Fig.3 OPLS-DA analysis of aroma components of different varieties of Pu-erh ripen tea and screening of key differential components

注: a 为 OPLS-DA 得分图; b 为验证模型; c 为 VIP 得分图。

### 3 结论

本研究选择的 4 个品种都适宜制成普洱熟茶, 表现出较为优良的感官品质, 同一工艺条件下不同品种形成具有各自特色的香气品质。紫娟适制成“甜香、花香”型熟茶; 勐海大叶种为传统普洱茶发酵利用最多的品种之一, 香气特征丰富, 呈现“陈香、花果香、木香”; 云抗 10 号为典型的“陈香”; 清水 3 号则在“陈香”的基础上带有“甜香”。

本研究在 4 个品种所制普洱熟茶中共鉴定出 82 个挥发性成分, 其中有 33 个成分为共有成分, 各品种都含有各自的标志性差异成分。紫娟的甲氧基苯类化合物显著低于其他三个品种 ( $P < 0.05$ ), 且主要香气成分中含有多“花香”、“甜香”化合物。基于挥发性成分的相对含量建立的 OPLS-DA 模型, 可将不同品种进行有效区分, 筛选出了 13 个标志差异性呈香成分, 这些成分大多为主要香气成分, 其种类组成与含量的不同可能是形成 4 个品种普洱熟茶香气品质差异的关键因素, 其中 1,2,3-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯是普洱熟茶形成陈香的重要标志性化合物,  $\beta$ -紫罗兰酮和  $\beta$ -紫罗兰酮环氧化物是紫娟“花香甜香”香气形成的重要标志性化合物。

目前, 云南大叶种发酵普洱茶绝大多数都是大堆混合发酵, 单一品种发酵熟茶研究的不多, 但单一品种发酵可以更好的控制发酵堆的熟化度, 容易控制其品质, 可根据品种的特点进行优化拼配, 开发多种香气类型的优质普洱茶产品。本研究为单一品种发酵优质普洱茶提供了一定的技术数据, 也筛选出了可能的关键香气成分, 但还需要进一步解析普洱熟茶香气化合物间如何互相作用并影响整体熟茶香气, 不同品种香气差异形成的机制机理也还待深入研究, 以期熟茶香气品质的控制和香气提升提供深入的理论指导。

### 参考文献

- [1] 龚加顺,周红杰.云南普洱茶化学[M].昆明:云南科技出版社, 2011.
- [2] 刘学艳,何鲁南,吕才有.普洱茶国内外研究进展及展望[J].中国茶叶,2020,42(9):1-7.
- [3] Wang C, Li J, Wu X, et al. Pu-erh tea unique aroma: Volatile components, evaluation methods and metabolic mechanism of key odor-active compounds [J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 124: 25-37.
- [4] Deng X, Huang G, Tu Q, et al. Evolution analysis of flavor-active compounds during artificial fermentation of

- Pu-erh tea [J]. Food Chemistry, 2021, 357: 129783.
- [5] Pang X, Yu W, Cao C, et al. Comparison of potent odorants in raw and ripened Pu-erh tea infusions based on odor activity value calculation and multivariate analysis: understanding the role of pile fermentation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67: 13139-13149.
- [6] Ma L, Gao M, Hu J, et al. Characterization of the key active aroma compounds in Pu-erh tea using gas chromatography-time of flight/mass spectrometry-olfactometry combined with five different evaluation methods [J]. European Food Research and Technology, 2022, 248: 45-56.
- [7] 刘通讯,谭梦珠.不同干燥温度对普洱茶多酚类物质和香气成分的影响[J].现代食品科技,2015,31(4):264-271,143.
- [8] 罗赛.不同含水量发酵对普洱茶品质影响研究[D].重庆:西南大学,2016.
- [9] 刘通讯,凌萌乐.不同氨基酸对普洱熟茶呈味物质和香气成分的影响[J].现代食品科技,2013,29(9):2199-2205.
- [10] 吕海鹏,林智,张悦,等.不同等级普洱茶的化学成分及抗氧化活性比较[J].茶叶科学,2013,33(4):386-395.
- [11] 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.
- [12] Wang T, Li X, Yang H, et al. Mass spectrometry-based metabolomics and chemometric analysis of Pu-erh teas of various origins [J]. Food Chemistry, 2018, 268: 271-278.
- [13] 何鲁南,赵苗苗,蔡昌敏,等.电子鼻技术对不同贮藏地的普洱茶香气分析[J].西南农业学报,2018,31(4):717-724.
- [14] GB/T 27336-2018,茶叶感官审评方法[S].
- [15] 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
- [16] NIST Chemistry Web Book [DB/OL]. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. (2022/8/6)
- [17] 徐梦婷,邵淑贤,陈静,等.不同茶树品种工夫红茶挥发性成分及其关键香气成分分析[J].现代食品科技,2023,39(1): 281-290.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Volatile compounds in food online [DB/OL]. <https://www.vcf-online.nl/OFTVCompoundSearch.cfm>. (2022/8/15)
- [22] 吕世懂,孟庆雄,徐咏全,等.普洱茶香气分析方法及香气活性物质研究进展[J].食品科学,2014,35(11):292-298.
- [23] Ma W, Zhu Y, Shi J, et al. Insight into the volatile profiles of four types of dark teas obtained from the same dark raw tea material [J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128906.
- [24] 徐咏全,张晨霞,孔雅雯,等.HS-SPME-GC-MS-GC-O 分析普洱茶粉中的关键性香气组分[J].食品研究与开发,2017, 38(20):152-159.
- [25] Wang B, Meng Q, Xiao L, et al. Characterization of aroma compounds of Pu-erh ripen tea using solvent assisted flavor evaporation coupled with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11: 618-626.
- [26] Du L, Wang C, Zhang C, et al. Characterization of the volatile and sensory profile of instant Pu-erh tea using GC×GC-TOFMS and descriptive sensory analysis [J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 986-996.
- [27] 高慢慢,张林奇,王晓蕊,等.不同品牌和年份普洱茶的主要品质成分比较研究[J].食品研究与开发,2021,42(16):16-22.
- [28] 谢吉林,肖海军,鲍治帆,等.HS-SPME 和 VDE 两种方法对普洱茶香气成分分析的比较研究[J].云南农业大学学报, 2014,29(6):873-879.
- [29] Shi J, Zhu Y, Zhang Y, et al. Volatile composition of Fu-brick tea and Pu-erh tea analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Science and Technology-Zurich-, 2019, 103: 27-33.
- [30] 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: 2358-2373.
- [31] Wang C, He Z, Zhang C, et al. Sensory and instrumental analysis-guided exploration of odor-active compounds recovery with oil during the water-boiling extraction of Pu-erh tea [J]. Food Research International, 2020, 134: 109243.
- [32] Lyu S, Wu Y, Li C, et al. Comparative analysis of Pu-erh and fuzhuan teas by fully automatic headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and chemometric methods [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 1810-1818.
- [33] Du L P, Wang C, Li J X, et al. Optimization of headspace solid -phase microextraction coupled with gas chromatography - mass spectrometry for detecting methoxyphenolic compounds in Pu-erh tea [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(3): 561-568.
- [34] 念波,焦文文,和明珠,等.花果香与陈香型普洱茶生化成分与香气物质的比较[J].现代食品科技,2020,36(2):241-248.
- [35] 冯花,王飞权,张渤,等.不同茶树品种白牡丹茶香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J].现代食品科技,2021,37(12):252-264,251.