

花果香与陈香型普洱茶生化成分与香气物质的比较

念波¹, 焦文文¹, 和明珠¹, 刘倩葶¹, 周玲霞¹, 蒋宾¹, 张正艳¹, 刘明丽¹, 马燕¹, 陈立佼¹, 刘福桥²,
戎玉廷², 赵明^{1,3}

(1. 云南农业大学龙润普洱茶学院, 云南昆明 650201) (2. 云南双江勐库茶叶有限责任公司, 云南临沧 677000)
(3. 西南中药材种质创新与利用国家地方联合工程研究中心, 云南昆明 650201)

摘要: 本研究选择同一企业生产的花果香型与陈香型普洱茶为材料, 应用分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱联用质谱(GC-MS)和感官审评等技术, 研究比较该两种香型普洱茶的品质特征与物质基础。审评发现花果香型滋味浓厚酸醇, 具有花果香或焦糖香, 而陈香型滋味醇厚、陈香显著。分析结果表明花果香型的水浸出物、游离氨基酸、可溶性糖、没食子酸、茶黄素、茶红素、表没食子酸儿茶素的含量均高于陈香型 ($p < 0.05$), 陈香型的表儿茶素含量高于花果香型 ($p < 0.05$)。GC-MS 一共鉴定到 532 个化合物, 显著差异化合物 55 个 ($vip > 1.00$, $p < 0.05$, $FC > 1.50$); 花果香型具有花香、熟果香的 (3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇、苯乙醇、氧化芳樟醇(呋喃类)、苜醇、芳樟醇、香叶醇等物质相对含量明显高于陈香型, 而陈香型显陈香的 1,2-3-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯等甲氧基苯类及烷烃类物质相对含量高于花果香型。综上, 花果香型普洱茶中没食子酸、水浸出物、游离氨基酸等生化成分含量显著高于陈香型, (3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇等显花果香的物质相对含量高于陈香型; 而甲氧基苯等显陈香的物质低于陈香型, 构成了花果香型 (BJ) 普洱茶滋味浓厚酸醇、显花果香的品质特征。综合来看, 花果香型普洱茶是一款内含成分更为丰富、香气独特的新型普洱茶产品。

关键词: 普洱茶; 花果香; 陈香; 化学成分; GC-MS

文章编号: 1673-9078(2020)02-241-248

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.2.034

Determination and Comparison of Biochemical Components and Aroma Substances in the Pu-erh Teas with Mellow Flavor and Floral-fruity

Aroma

NIAN Bo¹, JIAO Wen-wen¹, HE Ming-zhu¹, LIU Qian-ting¹, ZHOU Ling-xia¹, JIANG Bin¹,
ZHANG Zheng-yan¹, LIU Ming-li¹, MA Yan¹, CHEN Li-jiao¹, LIU Fu-qiao², RONG Yu-ting², ZHAO Ming^{1,3}

(1.College of Long Run Pu-erh Tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

(2.Yunnan Shuangjiang Mengku Tea Co. Ltd., Lincang 677000, China)

(3.National & Local Joint Engineering Research Center on Gemplasm Innovation & Utilization of Chinese Medicinal Materials in Southwest China, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: Pu-erh teas with the floral-fruity flavor and mellow flavor produced by the same manufacturer were used as the materials. The quality characteristics and chemical basis for these two kinds of pu-erh teas were studied and compared by spectrophotometry, high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and sensory evaluation. Sensory analysis revealed that the floral-fruity pu-erh tea had a rich and sour taste with a floral or caramel aroma; the mellow pu-erh tea was rich in mellow and aged flavor. The analysis results showed that the contents of water extract, free amino acids, soluble sugars, gallic acid, theaflavins, thearubigins and epigallocatechin in the pu-erh tea with floral-fruity flavor were higher than those in pu-erh tea with mellow flavor ($p < 0.05$); whereas, the content of epicatechin in the mellow-flavored pu-erh tea was higher than that in the floral-fruity flavored pu-erh tea ($p < 0.05$). A total of 532 compounds were detected by GC-MS, with 55 being significantly different ($vip > 1.00$, $p < 0.05$, $FC > 1.50$). The floral-fruity flavored pu-erh tea had

收稿日期: 2019-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31560221; 31760225); 云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目 (2017HB026)

作者简介: 念波 (1992-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 功能性植物精深加工品质化学

通讯作者: 赵明 (1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶生物化学

significantly higher contents of the compounds with floral or ripen fruit aroma including (3R,6S)-2,2,6-trimethyl-6-vinyltetrahydro-2H-pyran-3-ol, phenylethyl alcohol, trans-linalool oxide (furanoid), benzyl alcohol, linalool and geraniol, compared with the pu-erh tea with mellow flavor. Whereas, the levels of methoxybenzene and alkanes compounds such as 1,2,3-Trimethoxybenzene and 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene, which exhibited mellow and aged flavor, were significantly higher in the mellow flavored pu-erh tea than in the tea with floral-fruity flavor. In summary, the contents of biochemical components such as gallic acid, water extract, and free amino acids, as well as the relative contents of compounds with flower and ripe fruit aromas such as (3R,6S)-2,2,2,6-trimethyl-6-vinyltetrahydro-2H-pyran-3-ol, in the floral-fruity flavored pu-erh tea were higher than those in the mellow flavored pu-erh tea ($p < 0.05$). Whereas, the relative contents of methoxybenzene and alkane compounds with mellow flavor in the floral-fruity flavored pu-erh tea were lower. These compositions were responsible for the rich, sour and mellow taste, and the flower or fruit aroma of the floral-fruity flavored pu-erh tea. In general, the floral-fruity flavored Pu'er tea is a novel Pu'er tea product rich in constituents with a unique aroma.

Key words: pu-erh tea; floral-fruity aroma; mellow flavor; chemical components; GC-MS

香气对茶叶品质的贡献率达 25%~40%，是决定茶叶品质的重要因素^[1]，按照挥发性化合物所表现出来的特点不同，有“花果香”、“陈香”、“木香”等不同类型。同时研究发现黑茶具有不同的香气类型，如湖南的“湘尖”具有松烟香，茯砖具有“菌花香”；四川的南路边茶具有“油香”，而西路边茶具有“烟焦气”；广西六堡茶有松烟香和槟榔气味。一定程度上，茶叶香气特征的不同，也是区分茶品质特征的重要指标^[2]。

国家地理标志产品云南普洱茶是以大叶种晒青绿茶为原料，经渥堆发酵、干燥等工艺加工而成^[3]，具有外形肥壮、色泽红褐、汤色红浓、滋味醇厚、陈香显著的品质特征^[4]。国内外研究发现，普洱茶具有降脂减肥、抗氧化、防龋齿、防突变、降胆固醇、降低心血管疾病的风险、抗辐射、抗菌等保健功能或生物活性^[5-7]。普洱茶不仅是云南重要的茶叶产品，也是我国特色茶叶产品，具有重要的经济与科学研究价值。

普洱茶的后发酵工艺是品质形成的重要基础，各类化学物质均发生了较大变化^[8]。其中化学成分的含量和组成是决定茶汤滋味的物质基础，例如茶汤中存在的茶多酚、儿茶素、没食子酸、生物碱、茶色素以及可溶性糖等大量化学成分^[9-11]，共同决定了茶汤的滋味品质。普洱茶香气研究历来备受重视，目前研究发现普洱茶独特的香气是在后发酵过程中形成的^[12]，随着发酵进行，低沸点的花香型香气成分如苯甲醇、氧化芳樟醇、芳樟醇等逐渐减少，这可能导致普洱茶中花果香味减弱；而陈香型香气成分 1,2,3-及 1,2,4-三甲氧基苯等甲氧基芳香族化合物则逐渐增加^[13]，具有木香、萜香特征的含氧萜类物质急剧减少，芳香族化合物大量增加，因此，普洱茶香气物质组成以甲氧基苯类化合物相对含量较高为特点，表现出陈香显著的香气的特征^[14]。总之，已有研究发现普洱茶的香气物质组成十分复杂，其重要特征在于发酵过程中形成了大量的 1,2,3-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯等呈现陈香

的甲氧基苯化合物^[15]，目前市场上的普洱茶大多以陈香显著为主，陈香也被认为是普洱茶的特征香气^[16]。

除了陈香外，近年来市场上出现了“花果香或熟果香”的新型香型普洱茶，具有较好的市场前景，但其生化成分与香气物质基础有待研究。本文选择同一企业生产的花果香型（BJ）与陈香型（MYC）普洱茶为材料，测定茶叶生化成分和香气物质，结合多元统计方法，比较分析两款普洱茶的物质组成特征以及花果香的物质基础，为不同香型普洱茶的研究开发提供实验依据。

1 材料及方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 材料

花果香型（BJ）与陈香型（MYC）两种普洱茶为同一批勐库大叶种晒青茶原料发酵生产，出产日期为 2014 年 3 月，由云南双江勐库茶叶有限责任公司提供。

1.1.2 试剂

液相色谱所用的色谱纯甲醇和乙腈为 Sigma 产品；磷酸、酒石酸钾钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、乙酸乙酯、正丁醇、乙醇、碳酸钠、草酸、氯化铝、茚三酮等为国产分析纯试剂；对照品咖啡碱（CA）、没食子酸（GA）、1,4,6-3-O-没食子酰基- β -D-葡萄糖（GG）、儿茶素（C）、表儿茶素（EC）、表没食子儿茶素（EGC）、表儿茶素没食子酸酯（ECG）、表没食子儿茶素没食子酸酯（EGCG）均购自四川成都曼思特科技有限公司。

1.1.3 仪器

安捷伦 1200 型高速液相色谱仪，美国安捷伦公司；安捷伦 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS），美国安捷伦公司；756CRT 紫外可见分光光度计，上海元析仪器有限公司；CP313 电子分析

天平, 奥豪斯仪器有限公司; 茶样粉碎机、实验室蒸馏水机、101A-2 型电热鼓风恒温干燥箱, 上海市崇明实验仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 茶叶生化成分测定

按国标 GB/T8305-2013 茶叶水浸出物检测方法^[17]、国标 GB/T8314-2013 茶叶中游离氨基酸检测方法^[18]、酒石酸亚铁法^[19]、硫酸蒽酮法^[20]和萃取比色法^[21], 测定样品水浸出物、茶多酚、可溶性糖、茶色素(茶黄素、茶红素和茶褐素)的含量。参照实验室前期建立方法测定儿茶素、咖啡碱的含量^[22]。

1.2.2 GC-MS 检测

(1) 样本处理: 称取 5 g 茶样组织, 研磨后, 放入顶空进样瓶中, 每个茶样 6 个重复处理。

(2) 气相色谱-质谱联用仪: 色谱柱为 DB-wax (30.00 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样温度为 260 °C; 无分流; 载气为氦气(99.99%); 流量为 1.00 mL/min; 柱温为 40.00 °C 保持 5.00 min, 以 5 °C/min 升至 250 °C, 保持 5 min; 接口温度为 260 °C; 离子源温度为 230 °C; 四极杆温度为 150 °C; 电离方式为 EI+, 70 eV; 检测器电压为 871 V; 扫描方式为全扫描; 质量范围为 20~400 D; 物质鉴定库为 NIST 2011 谱库。

(3) 固相微萃取-气相色谱-质谱(solid phase microextraction-gas chromatograph-mass spectrometry, SPMEGC-MS) SPME 的条件: 设备为 CTC 三位一体自动进样器; 萃取头为 50.00/30.00 μm DVB/CAR on PDMS; 温度为 50.00 °C; 时间为震荡 15.00 min, 萃取 30.00 min; 震荡速度为 250.00 rpm; 解析时间为 4.00 min; GC 循环时间为 57.00 min。

(4) 质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 离子源温度 230.00 °C, 四极杆温度 150.00 °C, 电子能量 70.00 eV。扫描方式为全扫描模式(SCAN), 质量扫描范围为 m/z 50.00~600.00。采用随机顺序进行连续样本分析, 避免因仪器信号波动而造成的影响。

(5) GC-MS 数据经 ChromaTOF (v 4.34, LECO, St Joseph, MI) 软件进行预处理, 并检索 NIST 2011 谱库注释得到代谢物列表, 应用 SIMCA 14.1 软件包建立主成分分析(PCA)、正交偏小二乘法-判别分析(OPLS-DA)模型, 结合学生式 t 检验(t -test)的 p 值(阈值 0.05)和变量投影重要性指标 VIP (Variable importance in the projection) 值(阈值>1.00)筛选出差异代谢物。

1.2.3 感官审评

根据国家标准 GB/T23776-2018 中茶叶审评方法

对茶样进行感官审评^[23]。

1.2.4 数据分析

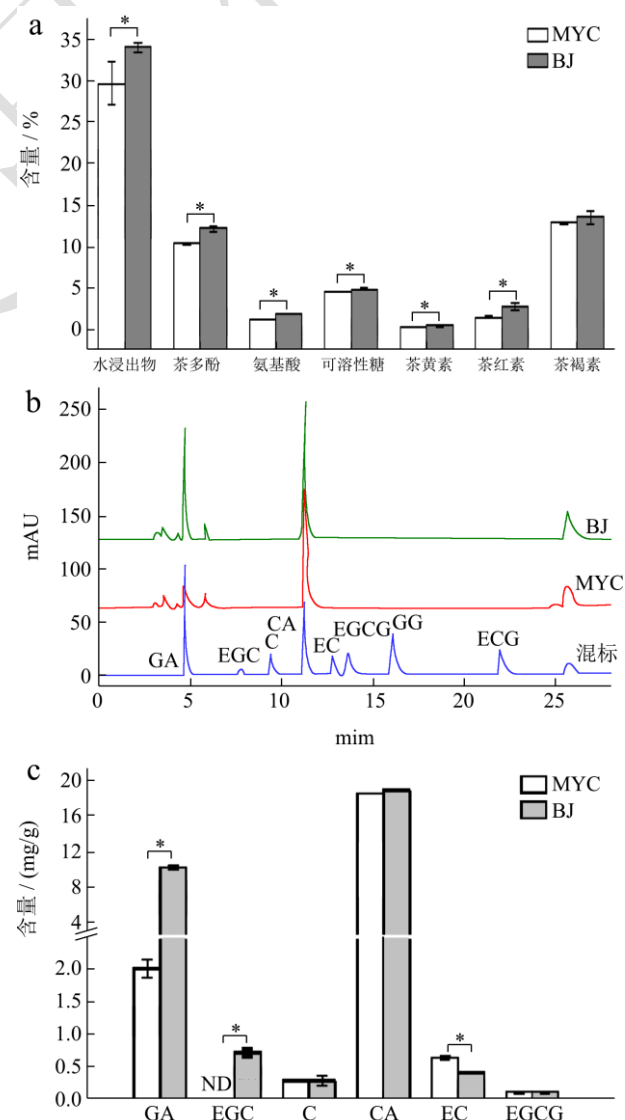
生化成分每个茶样提取 3 次, 每个提取测定 2 次, 应用软件 IBM spss statistics 22(SPSS Inc., Chicago, IL) 进行配对样本方差分析、Origin 8.0 作图。应用 SIMCA 14.1 软件包对常规成分和活性成分进行主成分(PCA)分析。

2 结果与分析

2.1 感官审评特征

感官审评两香型普洱茶样品发现, 陈香型具有典型的普洱茶品质特征: 汤色红褐, 滋味浓醇甘滑, 香气陈香持久; 花果香型: 汤色红褐, 滋味浓厚酸醇, 香气为花果香或熟果香、持久; 滋味和香气特征上, 花果香型与陈香型明显不同, 具有独特品质。

2.2 两类普洱茶生化成分含量比较



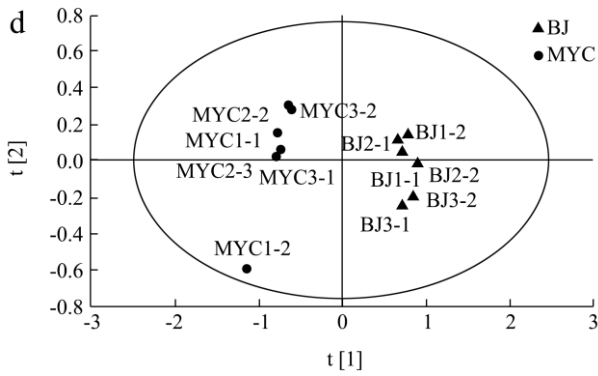


图1 两类普洱茶生化成分含量比较

Fig.1 Comparison of biochemical components between two kinds of pu-erh teas.

注：a：常规化学成分含量与比较；b：儿茶素、咖啡碱、没食子酸测定的HPLC色谱图；c：儿茶素、咖啡碱、没食子酸含量与比较；d：基于茶叶成分数据的PCA分析。*表示具有显著性差异 ($p < 0.05$)。

分别测定两类样品水浸出物、氨基酸、茶多酚、可溶性糖、茶黄素、茶红素、茶褐素含量，统计分析发现除了茶褐素含量二者无显著差异外 ($p > 0.05$)，其余成分含量花果香型均显著高于陈香型 ($p < 0.05$)

(图 1a)。应用 HPLC 测定没食子酸、儿茶素和咖啡碱含量 (图 1b)，两类样品均未检测到 GG 和 ECG，统计分析发现花果香型中 GA (10.28 mg/g) 和 EGC (0.73 mg/g) 含量显著高于陈香型中 GA (2.04 mg/g) 和 EGC (0.00 mg/g) ($p < 0.05$)；陈香型中 EC (0.66 mg/g) 含量高于花果香型中 EC (0.42 mg/g) ($p < 0.05$)；CA、C 和 EGCG 含量无显著差异 ($p > 0.05$) (图 1c)。以每次重复测定成分含量为数据，进行 PCA 分析，累计解释变量为 93.50% (图 1d)，花果香型和陈香型聚成两个不同的簇，进一步表明两类茶叶生化成分含量不同。比较来看，花果香型的水浸出物、游离氨基酸、茶多酚、可溶性糖、茶黄素、茶红素、GA 和 EGC 含量显著高于陈香型，与其滋味更浓厚相关；尤其是 GA 含量是陈香型的 5 倍，有研究表明 GA 具有酸味^[24]，因此花果香型滋味酸醇可能与高含量的 GA 有关。

2.3 两类普洱茶香气物质组成差异

应用 GC-MS 检测花果香型(BJ)和陈香型(MYC)的挥发性成分，GC-MS 总离子流图见图 2a、b。以检测的挥发性成分峰面积值相对含量为指标进行 PCA 和 OPLS-DA 分析(图 2c、d)，累计解释变量为 87.87%，发现花果香型与陈香型各聚成一簇，区分显著，说明花果香型和陈香型样品的挥发性物质存在明显差异。检索数据库，共鉴定到 532 个挥发性化合物 (6 次重

复均检测到)，上述化合物主要归类为酸类、醇类、酯类、酮类、醛类等。

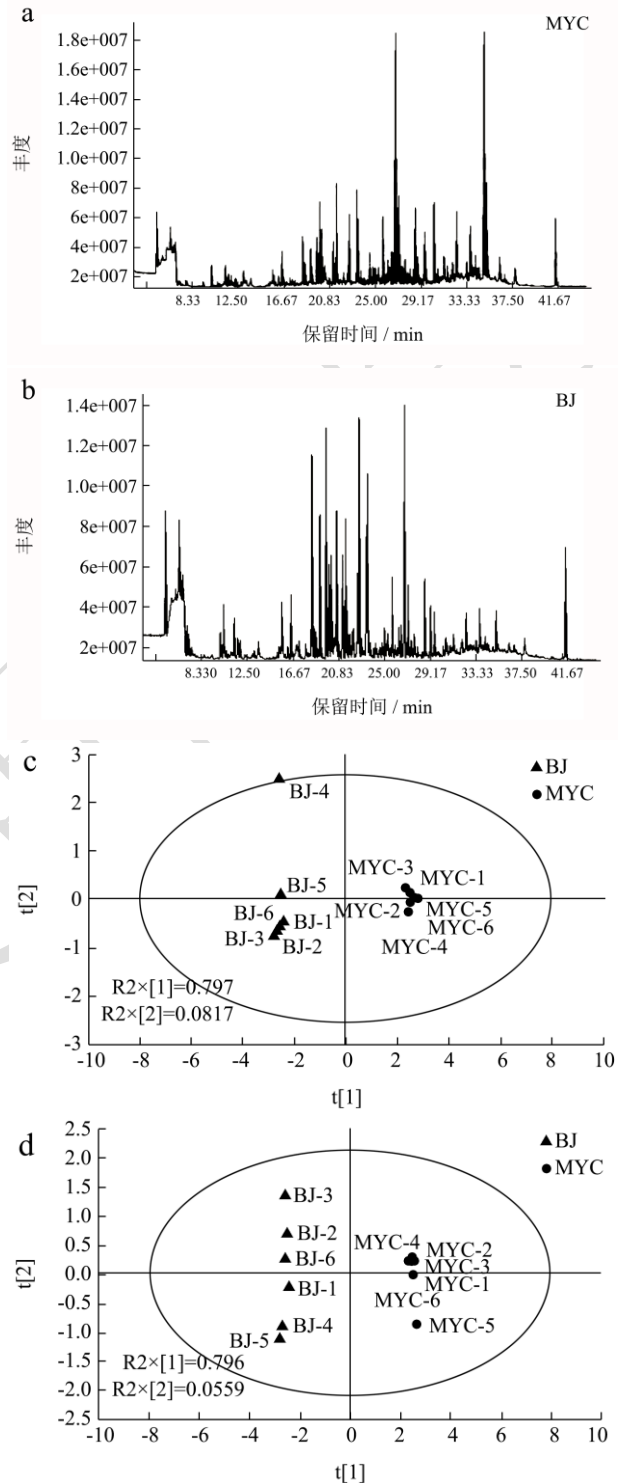


图2 陈香型样品GC-MS总离子流色谱图 (a)，花果香型样品GC-MS总离子流色谱图 (b)，GC-MS峰信号的主成分分析 (c) 和正交偏最小二乘判别分析的香气组成模式识别分析 (d)

Fig.2 Total ion chromatogram of GC-MS determination of MYC (a) and BJ (b), PCA (c) and OPLS-DA (d) analysis of GC-MS peak data

表1 BJ和MYC相对含量显著差异化合物

Table 1 Compounds with significant difference in relative contents between BJ and MYC

分类	化合物	RT/min	MYC 峰面积	BJ 峰面积	差异 倍数	香气类型
	(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-吡喃-3-醇	22.651	125.95	417.00	3.31	青香、果香
	苯乙醇	20.610	7.46	402.25	53.93	玫瑰香气
	松油醇	23.418	163.93	378.88	2.31	海桐花香、紫丁香、铃兰气息
醇类	氧化芳樟醇(呋喃类)	4.661	77.57	346.03	4.46	木香、花香
	苜醇	17.830	3.52	46.17	13.10	花香
	芳樟醇	19.989	6.18	41.22	6.66	柑橘、花香、木香
	香叶醇	24.964	0.00	29.14	720415.05	玫瑰香气
	丙二醇	8.655	0.33	18.84	57.31	微甜
	甲醇	5.274	38.35	17.21	0.45	熏烤味
	1-丁醇	7.137	17.10	0.00	0.00	酒香
酸类	乙酸	6.450	81.60	343.23	4.21	香叶、玫瑰香
	肌氨酸	5.113	224.79	298.49	1.33	甜香
	2-甲基-3-羟基-2,2,4-三甲基戊酯丙酸	28.865	39.38	2.02	0.05	-
	呋喃酮	15.690	10.37	61.10	5.89	-
酮类	S-(+)-5-(1-羟基-1-甲基乙基)-2-甲基-2-环己烯-1-酮	18.769	9.41	56.44	6.00	-
	苯并呋喃酮 2(5H)-Furanone	13.502	3.64	56.08	15.40	-
	苯并呋喃酮					
	2(4H)-Benzofuranone,5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-(R)-	33.632	95.45	55.60	0.58	-
	1-乙氧基-2-庚酮	17.447	2.29	19.42	8.48	香蕉香气
	β -紫罗酮	30.350	25.27	6.31	0.25	果香、木香
吡咯类	1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)乙酮	31.570	17.92	0.32	0.02	-
	2-羟基异丁苯酮	26.129	64.10	0.00	0.00	-
	吡咯	18.370	14.62	210.60	14.41	甜果味
	2,5-二甲基-1-丙基吡咯	22.857	4.45	21.35	4.80	-
酯类	乙酸丁酯	10.370	11.06	251.38	22.73	果香
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	28.198	2018.69	26.06	0.01	-
	去氢甲戊烯酸内酯	22.145	29.18	89.26	3.06	-
醛类	1H-吡咯-2-甲醛	17.026	1.91	65.80	34.45	-
	2,6-壬二烯醛	21.823	12.44	33.57	2.70	紫罗兰、黄瓜香
	苯乙醛	18.212	16.53	32.64	1.97	甜果香
	2-甲基丁醛	7.215	5.27	21.82	4.14	-
	3-甲基丁醛	7.077	4.22	19.00	4.50	苹果香
碳氢化合物	N-乙基琥珀酰亚胺	21.181	119.91	298.57	2.49	-
	2-异丙基-1,3-二甲基-反式-环乙亚胺	21.568	38.18	134.82	3.53	-
	十六烷	25.689	283.07	214.74	0.76	-
	十二烷	23.313	233.03	180.76	0.78	-
	4,7-二甲基十一烷	19.937	185.92	142.97	0.77	-
	十四烷	29.526	319.07	140.68	0.44	-

转下页

接上页

	十三烷	18.574	118.81	90.90	0.77	-
	N-环氧基环己烷	34.008	24.29	7.49	0.31	-
	(Z)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-亚乙基)环己基-1-烯	29.148	7.93	43.19	5.45	-
	苯乙烯	12.986	65.36	12.71	0.19	-
	1,3-环庚三烯	9.330	32.49	11.52	0.35	-
	长叶烯	30.323	56.11	4.00	0.07	木香
	三环[5.4.0.0(2,8)]十一碳-9 烯, 2,6,6,9 四甲基,(1R,2S,7R,8R)-	28.451	18.08	0.25	0.01	-
	乙苯	11.993	24.18	4.93	0.20	芳香
	邻二甲苯	12.288	103.06	37.53	0.36	甜味
	2-戊基呋喃	16.193	54.80	33.58	0.61	果香、青香
	N-乙酰乙酰胺	12.452	6.57	30.66	4.67	
	咖啡因	41.414	145.63	221.73	1.52	
甲氧基苯类	3,4-二甲氧基甲苯	24.484	41.40	5.56	0.13	霉味
	4-乙基-1,2-二甲氧基苯	27.127	52.33	12.28	0.23	陈香味
	1,2,4-三甲氧基苯	28.628	109.51	88.84	0.81	陈香味
	1,2,3-三甲氧基苯	26.8263	568.71	338.54	0.60	陈香味
	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	30.708	48.17	1.35	0.03	陈香味
	1,2-二甲氧基苯	21.464	169.27	195.48	1.15	陈香味

统计分析发现, 31 个化合物峰面积花果香型显著高于陈香型 ($VIP>1.00$, $FC>1.50$, $p<0.05$), 24 个化合物峰面积花果香型显著低于陈香型 ($VIP>1.00$, $FC<0.66$, $p<0.05$) (表 1)。具体来看, 花果香型的具有花果香、木香、甜香的化合物相对含量明显高于陈香型: 如苯乙醇 (玫瑰香气) (BJ 与 MYC 峰面积差异倍数 $FC=53.92$)、氧化芳樟醇 (呋喃类) (木香、花香) ($FC=4.46$)、松油醇 (紫丁香、铃兰香) ($FC=2.31$) 和乙酸 (香叶、玫瑰香气) ($FC=4.21$) 等醇类、酸类物质^[25]。而已报道的显陈香的甲氧基苯类化合物相对含量, 陈香型明显高于花果香型: 如 1,2,3-三甲氧基苯 (陈香) ($FC=0.60$) 和 1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯 (陈香)^[26] ($FC=0.03$) 等物质。

为了进一步分析两类普洱茶香气物质组成特征, 在 OPLS-DA 模型判别基础上, 绘制 S-plot, 并结合预测变量投影重要性 ($VIP>1.00$) 和 t 检验筛选标志代谢物 (图 3)。由图可知, (3R,6R)-2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇、苯乙醇、松油醇、氧化芳樟醇 (呋喃类)、苜醇、乙酸、肌氨酸和芳樟醇等在花果香型中相对含量高于陈香型, 可以作为花果香型与陈香型区分的标志物; 而 4-乙基-1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯等在陈香型中相对含量高, 可以作为陈香型的标志物。该结果与表 1 结果相符。总的来看, 花果香型的显花果香的 (3R,6R)-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢

-2H-吡喃-3-醇、苯乙醇、氧化芳樟醇 (呋喃类)、苜醇、芳樟醇、香叶醇、乙酸等相对含量明显高于陈香型, 而 1,2,3-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯等显陈香的甲氧基苯类物质低于陈香型, 这是花果香型独特花果香的物质基础。

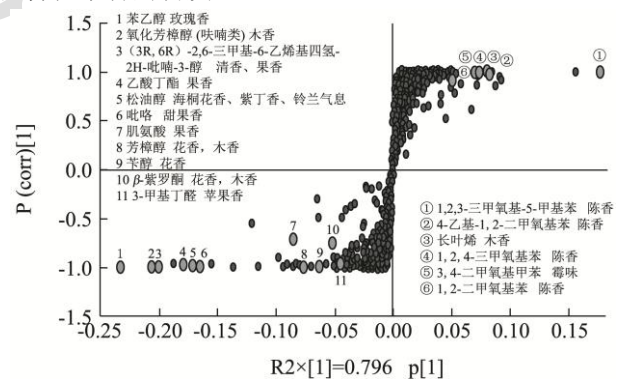


图3 BJ与MYC差异表达化合物峰面积S-plot

Fig.3 S-plot of DECs between BJ and MYC

3 结论

3.1 测定比较发现, 花果香型的水浸出物、茶黄素、茶红素、可溶性糖、游离氨基酸含量显著高于陈香型, 这与感官审评花果香型茶汤浓厚相吻合, 可能与花果香型普洱茶特殊的发酵工艺相关。花果香型茶样滋味浓厚酸醇, 可能是其乙酸、肌氨酸、没食子酸等的含量较高相关, 且没食子酸也具有抗炎、抗氧化^[27]、抗突变^[28]等多种生物学活性, 因此为普洱茶的保健功效

提供了更为充分的物质基础。

3.2 陈香型的主要香气物质为甲氧基苯及其衍生物,与吕海鹏^[29]、陈梅春^[30]对普洱茶陈香物质基础研究一致。在花果香型中,形成陈香的主体物质甲氧基苯及其衍生物的相对含量较低,而萜类香气成分相对含量较高,如氧化芳樟醇(呋喃类)(FC=4.46)和松油醇(FC=2.31)。通常具花果香型的茶类主要为红茶,其主要的香气物质为醇类,如香叶醇、苯甲醇、苯乙醇、橙花叔醇、芳樟醇等^[31],而花果香型中以上醇类香气物质种类丰富且相对含量较高,推断是形成花果香型茶花果香物质基础。

3.3 综上,通过感官审评、测定比较、结合 PCA 和 OPLS-DA 分析,发现花果香和陈香型普洱茶在品质和物质组成存在显著差异,花果香型(BJ)的水浸出物、多酚、没食子酸等物质含量高于陈香型(MYC),构成了浓厚酸醇的滋味特征,香气物质组成以(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇、苯乙醇、松油醇、氧化芳樟醇(呋喃类)、苜醇和芳樟醇等醇类物质相对含量高于陈香型,呈花果香;陈香型(MYC)的甲氧基苯及其烷烃类物质高于花果香型,呈现陈香。综合来看,花果香型普洱茶是一款内含成分更为丰富、香气独特的新型普洱茶产品。

参考文献

- [1] 何华锋,朱宏凯,董春旺,等.黑茶香气化学研究进展[J].茶叶科学,2015,5(2):121-129
HE Hua-feng, ZHU Hong-kai, DONG Chun-wang, et al. Research progress in flavor chemistry of Chinese dark tea [J]. Journal of Tea Science, 2015, 5(2): 121-129
- [2] Lv 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(8): 1810-1818
- [3] 吕海鹏,谷记平,林智,等.普洱茶的化学成分及生物活性研究进展[J].茶叶科学,2007,27(1):8-18
LYU Hai-peng, GU Ji-ping, LIN Zhi, et al. Advance in the study on the chemical composition and biological activity of pu-erh tea [J]. Journal of Tea Science, 2007, 27(1): 8-18
- [4] 骆锐,邵宛芳.云南普洱茶的发展历史探讨[J].茶叶,2006,32(2):112-115
LUO Rui, SHAO Wan-fang. A discussion on the history of Yunnan pu' er tea [J]. Journal of Tea, 2006, 32 (2): 112-115
- [5] 东方,何普明,林智.普洱茶的抗氧化活性研究进展[J].食品科学,2007,28(5):363-365
DONG Fang, HE Pu-ming, LIN Zhi, et al. Review on antioxidant activity of pu-er tea [J]. Food Science and Technology, 2007, 28(5): 363-365
- [6] 周周杰,秘鸣,韩俊,等.普洱茶的功效及品质形成机理研究进展[J].茶叶,2003,29(2):75-77
ZHOU Hong-jie, MI Ming, HAN Jun, et al. Research progress on the efficacy and quality formation mechanism of pu-er tea [J]. Journal of Tea, 2003, 29(2): 75-77
- [7] Chang M, Chang R, Wang M, et al. A review on the laboratory investigations and epidemiological studies of black tea and Pu-Erh tea [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008: 144-159
- [8] 胡捷,刘通讯.不同工艺条件对普洱茶渥堆过程中微生物及酶活的影响[J].现代食品科技,2013,29(3):571-575
HU Jie, LIU Tong-xun. Effect of different process conditions on microbes and enzyme activities during the pile-fermentation of pu-erh tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(3): 571-575
- [9] Liang Y, Lu J, Shang S. Effect of gibberellins on chemical composition and quality of tea (*Camellia sinensis* L) [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2015, 72(4): 411-414
- [10] Liang Y, Lu J, Zhang L, et al. Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions [J]. Food Chemistry, 2003, 80(2): 283-290
- [11] 吕海鹏,张悦,杨婷,等.普洱茶滋味品质化学成分分析[J].食品与发酵工业,2016,42(2):178-183
LYU Hai-peng, ZHANG Yue, YANG Ting, et al. The main flavor compounds of pu-erh tea [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(2): 178-183
- [12] 何青元.云南普洱茶加工工艺探讨[J].贵州茶叶,2002,3:13-15
HE Qing-yuan. Study on processing technology of Yunnan pu-er tea [J]. Journal of Guizhou Tea, 2002, 3: 13-15
- [13] 谷勋刚,张正竹,宁井铭.普洱茶渥堆样品及成茶中游离态与酸解态香气香型变化研究[J].食品工业科技,2011,32(7):96-99
GU Xun-gang, ZHANG Zheng-zhu, NING Jing-ming, et al. Study on the change of the type of free and acid-hydrolyzed aroma in the pile-fermentative and commercial sample of pu-erh tea [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(7): 96-99
- [14] 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,2014,11:292-298
LYU Shi-dong, MENG Qing-xiong, XU Yong-quan, et al.

- Recent progress in aroma analysis methods and aroma active compounds in pu-erh tea [J]. *Food Science and Technology*, 2014, 11: 292-298
- [15] 吕海鹏,钟秋生,林智.陈香普洱茶的香气成分研究[J].*茶叶科学*,2009,29(3):219-224
LYU Hai-peng, ZHONG Qiu-sheng, LIN Zhi. Study on the aroma components in pu-erh tea with stale flavor [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2009, 29(3): 219-224
- [16] 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*,2015,5:24-29
HUANG Shi-yong, DU Li-ping, LI Jiang-xun, et al. Analysis of wood aroma characteristic compounds in pu-erh tea by HS-SPME-GC-MS [J]. *Beverage Industry*, 2015, 5: 24-29
- [17] GB/T 8305-2013 茶水浸出物测定[S].北京:中国标准出版社, 2013
GB/T 8305-2013 Tea Determination of Water Extracts Content [S]. Beijing: Standards Press of China, 2013
- [18] GBT8314-2013 茶 游离氨基酸总量的测定[S].北京:中国标准出版社,2013
GB/T 8314-2013 Tea-Determination of Free Amino Acids Content [S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [19] 张妙芬.茶叶中茶多酚含量测定方法的研究[J].*化学工程与装备*,2012,5:152-155
ZHANG Miao-fen, Study on the Determination of Tea Polyphenols in Tea [J]. *Chemical Engineer and Equipment*, 2012, 5: 152-155
- [20] 傅博强,谢明勇,聂少平,等.茶叶中多糖含量的测定[J]. *食品科学*,2001,22(11):69-73
FU Bo-qiang, XIE Ming-yong, NIE Shao-ping, et al. Determination of polysaccharide content in tea [J]. *Journal of Tea Science*, 2001, 22(11): 69-73
- [21] 谭和平,叶善蓉,陈丽,等.茶叶中色素的测试方法概述[J].*中国测试*,2009,35(2):78-82
TAN He-ping, YE Shan-rong, CHEN Li, et al. Overview of tea pigment determinations [J]. *China Measurement and Test*, 2009, 35(2): 78-82
- [22] 王兴华,念波,段双梅,等.数控与传统发酵普洱茶抗氧化活性与化学成分的比较[J].*食品与发酵工业*,2017,43(5): 138-143
WANG Xing-hua, NIAN Bo, DUAN Shuang-mei, et al. Comparison on chemical compounds and antioxidant activity of pu-erh tea fermented by numerical control and traditional methods [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(5): 138-143
- [23] GB/T 23776-2018 茶叶感官审评方法[S].北京:中国标准出版社,2018
GB/T 8314-2013 Methodology for Sensory Evaluation of Tea [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018
- [24] Singleton V L, Noble A C. Wine flavor and phenolic substances [J]. *AcS Symp Ser Amer Chem Soc*, 1976, 9(26): 47-70
- [25] 兰欣,汪东风,张莉,等.HS-SPME 法结合 GC-MS 分析崂山绿茶的香气成分[J].*食品与机械*,2012,28(5):96-101
LAN Xin, WANG Dong-feng, ZHANG Li, et al. Aromatic compounds analysis of green tea in Lao Mountain by HS-SPME and GC-MS [J]. *Food and Machinery*, 2012, 28(5): 96-101
- [26] 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 Bao, MAN Hong-ping, JIANG Dong-hua, et al. Changes of aroma components during Pu'er tea fermentation process by headspace-solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8(6): 2191-2198
- [27] 李肖玲,崔岚,祝德秋.没食子酸生物学作用的研究进展[J].*中国药师*,2004,7(10):767-769
LI Xiao-ling, CUI Lan, ZHU De-qiu, et al. Advances in the biological functions of gallic acid [J]. *China Pharmacist*, 2004, 7(10): 767-769
- [28] Shahrzad S, Aoyagi K, Winter A, et al. Pharmacokinetics of gallic acid and its relative bioavailability from tea in healthy humans [J]. *Journal of Nutrition*, 2001, 131(4): 1207-1210
- [29] 吕海鹏,张悦,杨婷,等.影响普洱熟茶香气品质的关键香气成分分析[J].*现代食品科技*,2015,31(12):394-399
LYU Hai-peng, ZHANG Yue, YANG Ting, et al. Key aroma constituents affecting the quality of ripened pu-erh tea [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(12): 394-399
- [30] 陈梅春,陈峥,史怀,等.陈年普洱茶特征风味成分分析[J].*茶叶科学*,2014,34(1):45-54
CHEN Mei-chun, CHEN Zheng, SHI Huai, et al. Analysis on characteristic flavor components of aged pu-erh tea [J]. *Journal of Tea Science*, 2014, 34(1): 45-54
- [31] 王秋霜,陈栋,许勇泉,等.广东红茶香气成分的比较研究[J].*茶叶科学*,2012,32(1):9-16
WANG Qiu-shuang, CHEN Dong, XU Yong-quan, et al. Investigation and comparison of the aroma components in Guangdong black tea [J]. *Journal of Tea Science*, 2012, 32(1): 9-16