

顶空固相微萃取-气质联用法测定不同陈化时间普洱茶香气成分

陈梅春¹, 刘晓港², 朱育菁¹, 潘志针¹, 张海峰³, 刘波^{1*}

(1. 福建省农业科学院农业生物资源研究所, 福州 350003; 2. 福州大学生物科学与工程学院, 福州 350001; 3. 福建省农业科学院, 福州 350003)

摘要: **目的** 测定不同陈化时间普洱茶的挥发性组分。**方法** 采用顶空-固相微萃取-气质联用法(SPME-GC/MS)测定 18 个普洱茶挥发性物质。**结果** 从 18 个普洱茶中共鉴定出 98 种挥发性物质, 包括 14 种甲氧基酚类、11 种醛类、15 种醇类、13 种酮类、4 种酯类、2 种呋喃类、2 种含 N 化合物、35 种碳氢化合物及 2 种其他类物质。陈化时间短(4 年)的普洱生茶中醇类(31.01%)和碳氢化合物(22.92%)含量高, 甲氧基酚类化合物含量低(1.3%), 具有明显的晒青毛茶香气特征。陈化时间长(≥25 年)的普洱生茶和普洱熟茶聚成一类, 这类普洱陈茶甲氧基酚类化合物含量高(7.52%~39.17%), 且不同陈化时间的普洱茶样本之间香气特征相似, 仅通过香气无法推断其陈化时间。**结论** 本研究为消费者正确认识和收藏普洱茶提供一定的参考依据。

关键词: 普洱茶; 香气成分; 固相微萃取; 气质联用

Determination of aroma components of aged Pu-erh tea with different storage years based on solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

CHEN Mei-Chun¹, LIU Xiao-Gang², ZHU Yu-Jing¹, PAN Zhi-Zhen¹, ZHANG Hai-Feng³, LIU Bo^{1*}

(1. *Agricultural Bioresources Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, 350003, China;*
2. *College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, 350001, China;*
3. *Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350003, China*)

ABSTRACT: Objective To study the volatile compounds of different aged Pu-erh teas. **Methods** The volatile components were analyzed by solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** It showed that a total of 98 volatile compounds were identified by matching EI mass spectra and retention indices with the literature data, including 14 methoxy-phenolic, 11 aldehydes, 15 alcohols, 13 ketones, 4 esters, 2 furans, 2 N-containing compounds, 35 hydrocarbons and two others compounds. Aged Pu-erh tea with short storage year (4 years) contained a lot of alcohols (31.01%) and hydrocarbons (22.92%), while the content of methoxy-phenolic compounds was low (1.3%), which exhibited drying green raw tea aroma characteristics. Aged Pu-erh raw tea with long storage year (≥25 years) were gathered into a class with Pu-erh ripened tea, which contained high levels of methoxy-phenolic compounds (7.52%~39.17%), and the aroma characteristics of different

基金项目: 福建省重大专项项目农业科技重大专项(2015NZ0003)、福建省省属公益项目(2016R1017-3)、福建省农科院英才计划(YC2015-11)

Fund: Supported by the Fujian Key Science and Technology Special Projects (2015NZ0003), the Fujian Provinces Special Fund for Public Welfare Scientific Institutes (2016R1017-3) and the Youth Fund of FAAS (YC2015-11)

*通讯作者: 刘波, 研究员, 主要研究方向为微生物生物技术与农业生物药物。E-mail: fzliubo@163.com

*Corresponding author: LIU Bo, Researcher, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fujian 350003, China. E-mail: fzliubo@163.com

Pu-erh teas were similar, which indicated that it was difficult to deduce the concrete storage year of aged Pu-erh raw tea according to the aroma characteristics solely. **Conclusion** This study provides useful information to objectively evaluate the quality and commercial value of aged Pu-erh teas with different storage years.

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

1 引言

普洱茶是中国特有的茶类,是以云南特有的大叶茶经特殊后发酵工艺加工而成的。茶叶中的化学物质在微生物参与的后发酵过程中发生了氧化、聚合以及降解等一系列生物化学反应,形成独特的风味特性和特有的保健功效^[1-3],备受国内外消费者的青睐。普洱茶根据外形上的差异,可分为紧压茶和散茶两种类型,散茶经压制形成不同形状的紧压茶,如饼茶、沱茶形、砖茶形等。根据加工工艺和品质特征差异,普洱茶可分为普洱熟茶和普洱生茶。普洱生茶是由晒青毛茶蒸压成型后干燥制得,因此其化学成分与晒青毛茶极为相似;普洱熟茶是由晒青毛茶在高温高湿的后发酵渥堆过程中并且在微生物参与条件下形成的。普洱生茶经过长时间的陈化也具备了普洱熟茶的品质风格。

普洱茶汤色红浓鲜亮、滋味醇厚回甘、陈香显露,其品质的形成与加工工艺密切和微生物息息相关^[4]。传统经验认为,普洱茶陈化时间越长,风味品质越好,普洱老茶价值高于新茶。香气是反映普洱茶品质的重要指标之一,普洱茶香气包括烤香、酚香、陈香和木香等,其中陈香是消费者追求的主要品质之一,也是决定普洱茶价格的重要因子。研究认为甲氧基酚类化合物、壬醛、 α -萜品醇、辛二烯酮、庚二烯酮戊烯醇、联苯芳香烃等香气成分与普洱茶陈香特征密切相关^[4,5]。由于市场上陈化时间长久的普洱茶样品稀少且价格昂贵,关于这类普洱茶香气特征研究较少。对于沱茶、砖茶和饼茶香气组成与陈化时间相关性研究未见报道。

固相微萃取技术(solid phase microextraction, SPME)常用于提取茶叶香气物质,能够有效避免茶叶中易挥发或热不稳定的香气组分受破坏,减少香气组分测定的误差和不稳定性^[6,7]。本研究以 18 个不同陈化时间(4~105 年)普洱茶为研究对象,利用固相微萃取-气质联用(SPME-GC/MS)技术分析不同陈化时间普洱茶香气组成,为消费者正确认识和收藏普洱茶提供一定的参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

普洱陈茶: 18 个普洱陈茶样品由厦门市可茗苑陈普洱茶店收藏提供,茶叶样品信息如表 1 所示。气相色谱-质谱

联用仪: Agilent 7890A/5975C。色谱柱: HP5-MS。萃取装置: SPME 手动进样手柄、萃取头(65 μ m PDMS/DVB)、顶空瓶(20 mL, 安捷伦公司)、水浴锅、紫外分光光度计。正构烷烃混合标样 C8~C40(美国 AccuStandard 公司, 编号 DRH-008S-R2)。

2.2 顶空固相微萃取条件

萃取头老化: 65 μ m PDMS/DVB 萃取头用丙酮浸泡 30 min 后在 250 $^{\circ}$ C 老化 30 min。萃取条件: 取陈年普洱茶 2 g 置于密封的顶空瓶中,加入 5 mL 沸水后,于 65 $^{\circ}$ C 平衡 5 min 后插入 SPME 纤维头吸附 1 h。于 250 $^{\circ}$ C 解吸 3 min 后进行 GC-MS 分离鉴定。

2.3 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件: 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 柱温 50 $^{\circ}$ C, 起始温度 50 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升到 120 $^{\circ}$ C, 保持 15 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升到 180 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 30 $^{\circ}$ C/min 升到 280 $^{\circ}$ C, 保持 2 min。质谱条件: 离子源 EI; 采集模式为全扫描; 溶剂延迟 6 min; EMV 模式为相对值; 质量扫描范围: 25.00~550.00 amu; MS 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C, MS 四级杆温度 150 $^{\circ}$ C。正己烷稀释正构烷烃混合对照品,按上述色谱条件进行分析。

2.4 定性与定量分析

检测的化合物经 NIST 谱库检索后,再结合保留指数进行鉴定。采用线性升温公式计算各组分的保留指数(KI)^[8]。采用峰面积归一化法,以各香气组分的峰面积占总峰面积之比值表示组分相对含量。

2.5 统计学分析

利用 SPSS 19.0 软件进行聚类分析;利用安捷伦 MassProfilerPro 软件进行主成分分析。

3 结果与分析

3.1 普洱茶总香气成分分析

采用固相微萃取方法富集不同生产年份普洱茶的挥发性物质,经 GC-MS 测定,结合质谱和保留指数初步鉴定的挥发性物质组分如表 2~4 所示。从 18 个普洱茶中共鉴定出 98 种挥发性物质,包括 14 种甲氧基酚类、11 种醛类、15 种醇类、13 种酮类、4 种酯类、2 种呋喃类、2 种含 N 化合物、35 种碳氢化合物及 2 种其他类物质。

续表 2

编号	化合物名称	分子式	相对含量%						
			1	2	3	6	7	8	13
甲氧基酚类化合物									
5	2-methoxybenzyl alcohol 2-甲氧基苯甲醇	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	0.26	-	-	-	0.78
6	2,5-dimethylanisole 2,5-二甲基苯甲醚	C ₉ H ₁₂ O	0.64	0.55	0.83	0.82	0.58	0.58	1.11
7	benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)- 4-烯丙基-1-甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₂ O				0.33	-		
8	1,2,3-trimethoxybenzene 1, 2, 3-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	7.68	15.18	16.67	10.92	6.32	9.56	17.60
9	benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy- 4-乙基-1, 2-二甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	7.12	5.89	2.22	10.05	6.81	13.77	2.02
10	1,2,4-trimethoxybenzene 1, 2, 4-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	4.02	3.55	5.72	2.00	2.64	1.03	6.74
11	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl- 1, 2, 3-三甲氧基苯-5-甲基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	2.21	2.99	1.03	0.92	1.97	1.33	0.57
12	1,2-dimethoxy-4-n-propylbenzene 1,2-二甲氧基-4-n-丙烯基苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.21	1.18	-	0.26	1.41	0.81	-
13	1,2,3,4-tetramethoxybenzene 1, 2,, 3, 4-四甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	1.13	0.64	-	0.53	0.44	1.29	1.28
14	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)- 5-烯丙基-1,2,3-三甲氧基苯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃				-	0.21		
小计			30.94	39.13	32.86	33.31	29.78	32.7	35.49
醛类									
15	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O		0.26		0.20			
16	2,4-heptadienal, (E,E)- (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	0.62	1.03	0.28	0.58	0.06	0.30	0.23
17	2-octenal, (E)- 反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O							0.19
18	nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.79	3.69	3.32	3.44	1.41	3.93	2.15
19	2,6-nonadienal, (E,E)- 反式 2,6-壬二醛	C ₉ H ₁₄ O	0.69	1.21	0.62	0.61	0.63	0.62	0.22
20	2-nonenal, (E)- 反式-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	1.10	1.83	1.12	1.22	1.13	0.97	0.62
21	β -cyclocitral β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	2.58	1.34	1.00	2.24	2.69	1.91	0.72
22	safranal 藏花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	1.49	1.47	0.99	1.21	1.89	0.41	0.49
23	decanal 癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.55	0.58	1.00	0.89	0.65	1.49	1.03

续表 2

编号	化合物名称	分子式	相对含量%						
			1	2	3	6	7	8	13
醛类									
24	β -homocyclocitral 乙位环高柠檬醛	C ₁₁ H ₁₈ O						0.15	
25	2,6-octadienal, 3,7-dimethyl-, (E)- (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O						0.42	
小计			8.82	11.41	8.33	10.39	8.46	10.2	5.65
醇类									
26	1-hexanol, 2-ethyl- 2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O		0.3		0.51	0.54	0.44	
27	linalool oxide I 芳樟醇氧化物 I	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	4.79	5.87	4.25	4.04	3.33	3.15	2.72
28	linalool oxide II 芳樟醇氧化物 II	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.35	3.43	3.39	1.77	0.95	0.49	2.46
29	1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O		0.62			0.85		
32	linalool oxide III 芳樟醇氧化物 III	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.57	0.91	1.32	0.95	0.81	0.70	1.38
33	linalool oxide IV 芳樟醇氧化物 IV	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.30	1.66	3.66	1.17	0.89	0.48	1.63
35	α -terpineol α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.53	3.97	4.14	1.93	1.62		2.5
36	geraniol 橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O			0.32				
38	cedrol 雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.84	1.16	2.38	0.94	1.13	2.04	1.46
40	isophytol 异植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O			0.05				0.05
小计			8.38	17.92	19.51	11.31	10.12	6.12	12.20
酮类									
41	cyclohexanone, 2,2,6-trimethyl- 2,2,6-三甲基环己酮	C ₉ H ₁₆ O	-	0.25	0	0.42	0.60	0.19	-
42	3,5-octadien-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O		0.36	0.29	-	0.67		-
43	isophorone 异佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O	0.25	-	0.14			0.45	0.38
45	2-undecanone 甲基壬基甲酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.51	0.37	0.15	0.75	0.51	0.93	0.59
47	α -ionone α -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	2.89	1.70	2.08	1.86	2.69	2.34	2.65
49	trans-geranylacetone 香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	4.97	2.13	2.44	2.29	3.28	3.77	3.82

续表 2

编号	化合物名称	分子式	相对含量%						
			1	2	3	6	7	8	13
酮类									
50	acetosyringone 乙酰丁香酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₄					2.71		
51	β -ionone β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	4.71	2.85	3.01	2.83	3.82	3.24	2.54
52	β -ionone epoxide	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1.17	0.27	0.88	0.71	1.10	1.16	1.01
53	5,9,13-pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)- 法尼基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O							0.26
小计			14.50	7.93	8.99	8.86	15.38	12.08	11.25
酯类									
55	dihydroactinidiolide 二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.92	1.42	1.83	1.12	1.24	1.62	2.87
56	hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	0.18				0.1
57	dibutyl phthalate 邻二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	-	-	0.61	0.08	0.16	0.19	0.18
小计			1.92	1.42	2.62	1.20	1.40	1.81	3.15
呋喃类									
58	7-methoxybenzofuran 7-甲氧基苯并呋喃	C ₉ H ₈ O ₂	0.52	0.17	-			-	-
59	dibenzofuran 二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	1.10	0.51	-	0.26	0.89	0.29	-
小计			1.62	0.68		0.26	0.89	0.29	
含 N 化合物									
60	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde, 1-ethyl-	C ₈ H ₁₁ NO ₂	-	1.32	1.23	0.22	-	-	-
61	caffeine 咖啡因	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	5.18	1.46	3.03	1.58	1.26	2.81	3.94
小计			5.18	2.78	4.26	1.80	1.26	2.81	3.94
碳氢化合物									
64	naphthalene 萘	C ₁₀ H ₈	1.08	0.99	1.18	2.03	2.58	1.48	0.99
69	naphthalene, 1-methyl- 1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀		0.31	0.9	1.00	0.92		0.86
73	tetradecane 正十四烷	C ₁₄ H ₃₀			0.21		0.33	0.82	0.17
76	naphthalene, 2,6-dimethyl- 2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂				0.08	0.24		
77	naphthalene, 1,6-dimethyl- 1,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂					0.37	0.22	

续表 2

编号	化合物名称	分子式	相对含量%						
			1	2	3	6	7	8	13
碳氢化合物									
78	naphthalene, 1,4-dimethyl- 1,4-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂						0.36	
80	pentadecane 正十五烷烃	C ₁₅ H ₃₂			0.30	0.40	0.59	0.77	0.52
81	β -bisabolene 甜没药烯	C ₁₅ H ₂₄							0.27
83	hexadecane 正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.56	0.30	0.86	0.94	1.06	1.20	1.13
84	pentadecane, 2,6,10-trimethyl- 2,6,10-三甲基-正十五烷	C ₁₈ H ₃₈			0.42		0.41	0.89	0.69
85	fluorene 芴	C ₁₃ H ₁₀					0.32		
86	cyclopentane, undecyl-	C ₁₆ H ₃₂							0.31
87	hexadecane, 2-methyl- 2-甲基-十六烷	C ₁₇ H ₃₆					0.13		0.17
88	naphthalene, 1,2,3-trimethyl-4-propenyl-, (E)-	C ₁₆ H ₁₈	0.28	0.32	0.38			0.34	0.66
89	1-heptadecene 1-十七烯烃	C ₁₇ H ₃₄						0.35	
90	heptadecane 正十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.24		0.66	1.56	0.64	0.82	0.61
91	phenanthrene 菲	C ₁₄ H ₁₀		0.36		0.55	0.85		
92	pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- 姥蛟烷	C ₁₉ H ₄₀	0.26	0	0.70	1.09	1.17	1.43	1.28
93	heptadecane, 2-methyl- 2-甲基-十七烷	C ₁₈ H ₃₈							0.14
94	heptadecane, 3-methyl- 3-甲基-十七烷	C ₁₈ H ₃₈			0.08				0.09
95	octadecane 正十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.11	0.06	0.45	1.02	0.33	0.47	0.42
96	hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- 植烷	C ₂₀ H ₄₂	0.35	0.23	0.71	1.19	0.56	0.75	0.79
97	nonadecane 正十九烷	C ₁₉ H ₄₀				0.32			
98	eicosane 正二十烷	C ₂₀ H ₄₂				0.08			
小计			2.88	2.57	6.85	10.26	10.50	9.90	9.10
总计			74.24	83.84	83.42	77.39	77.79	75.91	80.78

3.3 普洱茶沱茶香气成分分析

3个沱茶是普洱生茶经长时间自然陈化形成,其香气组成如表3所示。甲氧基酚类化合物是沱茶香气成分中含量最丰富的物质,10号普洱茶的甲氧基酚类化合物中1,2-二甲氧基苯(7.83%)的相对含量是最高;11和14号普洱茶的甲氧基酚类化合物中1,2,3-三甲氧基苯(13.98%和14.95%)的相对含量是最高的。14号普洱茶醇类化合物为

第二丰富的香气物质,醇类以芳樟醇氧化物和 α -松油醇为主。10号普洱茶醇类、酮类和醛类化合物含量较为接近,醇类以芳樟醇氧化物为主,酮类以3,5-辛二烯-2-酮和-紫罗兰酮为主,醛类以壬醛和 β -环柠檬醛为主。11号普洱茶中酮类和碳氢化合物为含量第二丰富的香气物质,酮类以 α -紫罗兰酮、香叶基丙酮和 β -紫罗兰酮为主,碳氢化合物以烷烃类化合物为主。

表3 普洱沱茶主要香气成分组成
Table 3 Volatile components and their relative contents in aged Pu-erh bowl tea

编号	化合物名称	分子式	相对含量		
			10	11	14
甲氧基酚类化合物					
1	benzene, 1,2-dimethoxy- 1,2-二甲氧基苯	C ₈ H ₁₀ O ₂	7.83	2.05	3.51
3	3,4-dimethoxytoluene 3,4-二甲氧基甲苯	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.32	1.59	1.44
6	2,5-dimethylanisole 2,5-二甲苯基甲醚	C ₉ H ₁₂ O		0.27	
8	1,2,3-trimethoxybenzene 1,2,3-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	2.63	13.98	14.95
9	benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy- 4-乙基-1,2-二甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	3.12	4.29	3.19
10	1,2,4-trimethoxybenzene 1,2,4-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	1.75	2.40	3.73
11	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl- 5-甲基-1,2,3-三甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₃		7.39	2.06
12	1,2-dimethoxy-4-n-propylbenzene 1,2-二甲氧基-4-N-丙烯基苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂		1.09	0.40
13	1,2,3,4-tetramethoxybenzene 1,2,3,4-四甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₄		0.39	
14	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)- 5-烯丙基-1,2,3-三甲氧基苯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃		0.61	
小计			15.65	34.06	29.28
醛类					
15	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.26		
16	2,4-heptadienal, (E,E)- (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	1.16		
17	2-octenal, (E)- 反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	0.5		
18	nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	2.71	1.44	2.48
19	2,6-nonadienal, (E,E)- 反式2,6-壬二醛	C ₉ H ₁₄ O	0.70	0.17	0.68

续表 3

编号	化合物名称	分子式	相对含量		
			10	11	14
醛类					
20	2-nonenal, (E)- 反式-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	1.73	0.63	0.72
21	β -cyclocitral β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	2.06	0.65	0.55
22	safranal 藏花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	1.75	0.68	0.70
23	decanal 癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.68	0.56	1.22
小计			11.55	4.13	6.35
醇类					
26	1-hexanol, 2-ethyl- 2-乙基-1-己醇	C ₈ H ₁₈ O	1.16		
27	linalool oxide I 芳樟醇氧化物 I	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	7.13	2.22	3.54
28	linalool oxide II 芳樟醇氧化物 II	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.85	0.30	3.26
31	1-nonanol 1-壬醇	C ₉ H ₂₀ O	1.66		
32	linalool oxide III 芳樟醇氧化物 III	C ₁₀ H ₁₈ O ₂		0.37	1.61
33	linalool oxide IV 芳樟醇氧化物 IV	C ₁₀ H ₁₈ O ₂		0.15	4.17
35	α -terpineol α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.78	1.09	4.55
36	geraniol 橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O			0.47
38	cedrol 雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1.32	2.47	1.39
40	isophytol 异植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O		0.22	0.16
小计			14.9	6.82	19.15
酮类					
41	cyclohexanone, 2,2,6-trimethyl- 2,2,6-三甲基环己酮	C ₉ H ₁₆ O	0.67		
42	3,5-octadien-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	4.20		
43	isophorone 异佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O			0.45

续表 3

编号	化合物名称	分子式	相对含量		
			10	11	14
酮类					
45	2-undecanone 壬基壬基甲酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.57	0.58	
46	2-undecanone, 6,10-dimethyl- 6,10-二甲基-2-十一酮	C ₁₃ H ₂₆ O		0.24	
47	α -Ionone α -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.44	2.28	1.67
49	trans-geranylacetone 香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	1.94	2.77	1.43
51	β ionone β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	2.98	2.63	2.35
52	β - ionone epoxide	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.53	0.68	0.35
小计			12.33	9.18	6.25
酯类					
55	dihydroactinidiolide 二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.30	2.02	3.32
56	hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.09	0.27	0.19
57	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.25	0.36	0.48
小计			1.64	2.65	3.99
呋喃类					
59	dibenzofuran 二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O		0.74	
含 N 化合物					
60	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde, 1-ethyl-	C ₈ H ₁₁ NO ₂			1.22
61	caffeine 咖啡因	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	0.98	3.99	3.69
小计			0.98	3.99	4.91
其它酚类					
62	phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-2,4-di-t-Butylphenol 2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	0.25	0.28	0.19
碳氢化合物					
64	naphthalene 萘	C ₁₀ H ₈	1.44	0.49	1.09
69	naphthalene, 1-methyl- 1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.89	0.32	0.90
80	pentadecane 正十五烷	C ₁₅ H ₃₂	0.26	0.62	0.4

续表 3

编号	化合物名称	分子式	相对含量		
			10	11	14
碳氢化合物					
83	Hexadecane 正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.47	1.19	0.63
84	pentadecane, 2,6,10-trimethyl- 2, 6, 10-三甲基-十五烷	C ₁₈ H ₃₈		0.97	0.32
88	naphthalene, 1,2,3-trimethyl-4-propenyl-, (E)- (E)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基萘	C ₁₆ H ₁₈	0.18	0.33	0.46
90	heptadecane 正十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.33	0.87	0.39
91	phenanthrene 菲	C ₁₄ H ₁₀	0.22	1.54	
92	pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- 姥蛟烷	C ₁₉ H ₄₀	0.19	1.58	0.60
95	octadecane 正十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.16	0.73	0.38
96	hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- 植烷	C ₂₀ H ₄₂	0.45	1.60	0.51
97	nonadecane 正十九烷	C ₁₉ H ₄₀			0.11
98	eicosane			0.06	
小计			4.59	10.30	5.79
总计			61.89	72.15	75.91

3.4 普洱茶饼茶香气成分分析

17号为普洱熟茶, 18号为2011年生产的普洱生茶, 其他均为长时间自然陈化的普洱生茶, 其香气组成如表4所示。熟茶香气中甲氧基酚类化合物含量最高(39.67%), 以1,2,3-三甲氧基苯和1,2-二甲氧基苯为主; 其次为酮类物质, 以异佛尔酮为主; 醇类香气以芳樟醇氧化物和 α -松油醇为主。18号普洱茶香气以醇类(31.01%)和碳氢化合物(22.92%)为主, 碳氢化合物中双戊烯、 α -雪松烯和烷烃类化合物含量较高, 醇类香气中(脱氢)芳樟醇及其氧化物含量最高; 其中仅检测到2种甲氧基酚类化合物(1,2,3-三甲氧基苯和1,2-二甲氧基苯), 且含量很低(1.30%)。15号普洱茶中亦仅检测到两种甲氧基酚类化合物, 即1,2,3-三甲氧基苯(3.15%)和1,2-二甲氧基苯(4.37%), 其醛类、酮类、醇类和碳氢类化合物相对含量较为接近, 约为10%。其他5个普洱饼茶香气中甲氧基酚类化合物相对含量是最高的, 为25.96%~39.17%, 以1,2,3-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯和4-乙基-1,2-二甲氧基苯为主; 醇类以芳樟醇氧化物、 α -松油醇和雪松醇为主; 醛类以壬醛为主;

酮类以 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮和香叶基丙酮为主; 酯类以二氢猕猴桃内酯为主。

3.5 不同贮藏年份普洱茶聚类分析

以甲氧基酚类、醛类、酮类、醇类、酯类、呋喃类、含N化合物和碳氢化合物各小类总相对含量为变量, 利用SPSS软件进行系统聚类分析, 聚类方法为组间连接, 度量标准为平方Euclidean距离, 得到聚类表(表5)和树状图(图1)。

表5显示不同贮藏年份普洱茶样品聚类过程, 2号和4号普洱茶在第一步合并为一类, 它们之间的非相关系数最小, 为15.615。在下次合并是第六步。在第六步的时候, 样品2、4、10组成一类, 出现群集, 样品个数为1, 依次类推进行聚类。

从图1可以看到聚类的组内距离都很小, 控制在五次迭代之内, 而组间距离较大, 聚类结果较为理想。2、4和10号普洱茶香气含量近似, 3、12和7号普洱茶香气含量近似, 1和5号普洱茶香气含量近似, 6、16、11、14和9号普洱茶香气含量近似, 15和17号普洱茶在不到5次迭代即和

前面 13 个普洱茶聚为一类, 最后在接近 10 次迭代, 8 和 13 号普洱茶被归入这一类; 18 号普洱茶独立成一类。从总体上来看, 18 个普洱茶可以分为两大类, 18 号普洱生茶一类, 1~17 号普洱茶一类; 而 1~17 号普洱茶又可以分为两类, 8 和 13 号普洱茶一类, 其他普洱茶一类。

18 号普洱茶为 2011 年生产的生茶, 自然陈化时间短; 17 号普洱茶为 2006 年生产的普洱熟茶, 其他普洱茶均为

普洱生茶经长时间(25 年)自然陈化而成的。从聚类结果中, 可以看出长时间自然陈化的普洱生茶具备和普洱熟茶相似的香气特征, 陈化时间短的普洱生茶香气特征与普洱熟茶、长时间自然陈化的普洱茶生茶明显不同。16 个具有 25~105 年陈化时间的普洱生茶聚成一类, 这些普洱生茶之间香气特征相似, 仅通过香气无法推断长时间储存的普洱陈茶的具体陈化时间。

表 4 普洱饼茶主要香气成分组成
Table 4 Volatile components and their relative contents in aged Pu-erh cake tea

编号	化合物名称	分子式	相对含量							
			4	5	9	12	15	16	17	18
甲氧基酚类化合物										
1	benzene, 1,2-dimethoxy- 1,2-二甲氧基苯	C ₈ H ₁₀ O ₂	9.80	4.16	3.87	6.61	4.37	4.32	4.94	0.87
3	3,4-dimethoxytoluene 3,4-二甲氧基甲苯	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.37	1.45	1.46	1.97		1.75	0.57	
6	2,5-dimethylanisole 2,5-二甲苯甲醚	C ₉ H ₁₂ O	0.52	1.03	0.94	0.70				
8	1,2,3-trimethoxybenzene 1,2,3-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	15.94	9.05	10.84	16.03	3.15	14.11	27.57	0.43
9	benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy- 1,2-二甲氧基-4-乙基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	3.10	2.94	2.46	5.00		5.66	2.92	
10	1,2,4-trimethoxybenzene 1,2,4-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	3.63	5.77	5.94	3.48		3.19	3.03	
11	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl- 3,4,5-三甲氧基甲苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1.18	1.40	2.04	2.74		4.48	0.64	
12	1,2-dimethoxy-4-n-propylbenzene 1,2-二甲氧基-4-n-丙烯基苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂				1.08		1.15		
13	1,2,3,4-tetramethoxybenzene 1,2,3,4-四甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	0.95			1.37		0.95		
14	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)- 5-烯丙基-1,2,3-三甲氧基苯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃		0.16		0.19		0.14		
小计			36.59	25.96	27.55	39.17	7.52	35.75	39.67	1.30
醛类										
15	benzaldehyde									0.19
16	2,4-heptadienal, (E,E)- (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	0.54	0.56		0.13		0.20		
17	2-octenal, (E)- 反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O				0.26	0.97			
18	nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	3.54	2.25	1.88	2.60	4.52		1.86	
19	2,6-nonadienal, (E,E)- 反式 2,6-壬二醛	C ₉ H ₁₄ O	0.92	0.50	0.19	0.55		0.63	0.75	

续表4

编号	化合物名称	分子式	相对含量							
			4	5	9	12	15	16	17	18
醛类										
20	2-nonenal, (E)- 反式-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	1.66	1.10	0.49	1.01	1.50	1.16	1.14	
21	β -cyclocitral β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1.43	2.00	1.10	0.73	0.47	1.05	0.59	1.89
22	safranal 藏花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	1.48	1.34	1.04	0.90	1.33	1.18	0.54	1.58
23	decanal 癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.78	0.68	0.84	1.16	1.27	1.40	0.87	0.10
小计			10.35	8.43	5.54	7.34	10.06	5.62	5.75	3.76
醇类										
26	1-hexanol, 2-ethyl- 2-乙基-1-己醇	C ₈ H ₁₈ O	0.78			0.49	1.62	0.17	0.20	
27	linalool oxide I 芳樟醇氧化物 I	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	4.49	4.62	3.18	2.93	3.2	3.36	2.80	3.24
28	linalool oxide II 芳樟醇氧化物 II	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.48	2.55	2.03	1.90		1.94	1.70	1.06
29	1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	3.52	0.50	0.80	2.15				7.84
30	1,5,7-octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl- 脱氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O								4.99
31	1-nonanol 1-壬醇	C ₉ H ₂₀ O	2.09				1.19			
32	linalool oxide III 芳樟醇氧化物 III	C ₁₀ H ₁₈ O ₂			1.03	1.70		0.85	0.98	0.42
33	linalool oxide IV 芳樟醇氧化物 IV	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.19		1.91	1.46		1.24	2.75	0.63
34	1-4-terpineol (-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O								0.76
35	α -terpineol α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.45	3.75	3.60	1.72	1.95	1.88	2.00	3.91
36	geraniol 橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O			0.24	0.28				0.58
37	nerolidol 反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O		0.15						
38	cedrol 雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	2.50	1.08	3.95	1.99	2.87	1.75	0.92	7.58
39	α -cadinol α -毕橙茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O		0.18						
40	isophytol 异植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O		0.04	0.17	0.02		0.04	0.18	
小计			19.5	12.87	16.91	14.64	10.83	11.23	11.53	31.01

续表 4

编号	化合物名称	分子式	相对含量							
			4	5	9	12	15	16	17	18
酮类										
41	cyclohexanone, 2,2,6-trimethyl- 2,2,6-三甲基环己酮	C ₉ H ₁₆ O				0.15				2.04
42	3,5-octadien-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	1.15	1.75	0.23			0.14		0.42
43	isophorone 异佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O	0.24	0.37		0.30	0.53	0.65	13.37	
44	2-decanone 甲基辛基甲酮	C ₁₀ H ₂₀ O	0.11				0.41			0.72
45	2-undecanone 甲基壬基甲酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.30	0.14	0	0.48	0.95			
47	α -ionone α -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.70	3.41	2.51	1.53	1.99	1.81	1.32	1.21
48	dehydro- β -ionone 去氢- β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₁₈ O								0.20
49	trans-geranylacetone 香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	2.07	4.33	2.78	2.08	4.77	1.99	1.68	1.71
51	β -ionone β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	2.73	6.14	3.72	1.97	1.79	2.59	2.34	3.32
52	β -ionone epoxide	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.79	1.54	1.17	0.66		0.73	0.45	1.12
53	5,9,13-pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)- 法尼基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O		0.11						
小计			9.09	17.79	10.41	7.17	10.44	7.91	19.16	10.74
酯类										
54	benzoic acid, 2-hydroxy-, methyl ester 水杨酸甲酯									0.22
55	dihydroactinidiolide 二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.44	2.67	3.75	1.70	2.69	2.46	2.11	0.83
56	hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.08	0.09	0.11	0.17		0.16		0.32
57	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.22	0.43	0.61	0.31	0.15		0.26	0.29
小计			1.74	3.19	4.47	2.18	2.84	2.62	2.37	1.66
呋喃类										
59	dibenzofuran 二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	0.50			0.45		0.31		

续表4

编号	化合物名称	分子式	相对含量							
			4	5	9	12	15	16	17	18
含 N 化合物										
60	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde, 1-ethyl-	C ₈ H ₁₁ NO ₂	1.02	0.39	0.38	0.10		0.22		1.73
61	Caffeine 咖啡因	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	0.91	4.89	6.78	2.34	3.94	3.85	4.44	2.15
小计			1.93	5.28	7.16	2.44	3.94	4.07	4.44	3.88
其它类										
62	phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)- 2,4-di-t-Butylphenol 2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O						0.19		
63	2,6,10,10-tetramethyl-1-oxa-spiro[4.5]dec-6-ene 2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸-6-烯	C ₁₃ H ₂₂ O								0.46
小计								0.19		0.46
碳氢化合物										
64	naphthalene 萘	C ₁₀ H ₈	1.43	0.63	0.94	1.09	2.79	1.21	1.45	
65	<i>p</i> -Cymene 4-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄								0.41
66	<i>D</i> -limonene 双戊烯	C ₁₀ H ₁₆								3.96
67	2,4,6-octatriene, 2,6-dimethyl- 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆								0.17
68	benzene, 1,2,4,5-tetramethyl- 1,2,4,5-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄							0.12	
69	naphthalene, 1-methyl- 1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.39		0.42	0.76	1.55	0.71	0.67	0.37
70	naphthalene, 1-ethyl- 1-乙基萘	C ₁₂ H ₁₂				0.15				
71	α -funebrene α -柏木萜烯	C ₁₅ H ₂₄								0.22
72	β -elemene β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄								0.53
73	tetradecane 正十四烷	C ₁₄ H ₃₀				0.31				0.13
74	α -cedrene α -雪松烯	C ₁₅ H ₂₄								4.55
75	β -cedrene β -雪松烯	C ₁₅ H ₂₄								1.87
76	naphthalene, 1,6-dimethyl- 1,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂						0.16		
77	naphthalene, 2,7-dimethyl- 2,7-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂				0.56		0.27		

续表 4

编号	化合物名称	分子式	相对含量							
			4	5	9	12	15	16	17	18
碳氢化合物										
79	<i>β</i> -selinene <i>β</i> -瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄								0.07
80	pentadecane 正十五烷	C ₁₅ H ₃₂		0.18	0.64	0.38	0.37	0.20	0.17	1.58
82	(+)-cuparene (+)-花侧柏烯	C ₁₅ H ₂₂						0.55		
83	hexadecane 正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.39	0.43	1.08	0.72	1.34	0.47	0.44	2.24
84	pentadecane, 2,6,10-trimethyl- 2, 6, 10-三甲基-十五烷	C ₁₈ H ₃₈	0.15	0.19	0.65	0.54		0.33	0.11	1.10
88	naphthalene, 1,2,3-trimethyl-4-propenyl-, (E)-	C ₁₆ H ₁₈	0.31		0.81		0.30	0.20	0.22	0.32
90	heptadecane 正十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.37	0.33	0.84	0.38	0.79	0.32	0.25	2.28
91	phenanthrene 菲	C ₁₄ H ₁₀				0.27		0.98		
92	pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- 姥鲛烷	C ₁₉ H ₄₀	0.44	0.44	1.56	0.80	1.21	0.69	0.40	0.37
94	heptadecane, 3-methyl- 3-甲基-十七烷	C ₁₈ H ₃₈								0.16
95	octadecane 正十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.25	0.25	0.58	0.31	0.45	0.31	0.23	1.11
96	hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- 植烷	C ₂₀ H ₄₂	0.41	0.38	1.00	0.54	0.79	0.72	0.42	1.18
97	nonadecane 正十九烷	C ₁₉ H ₄₀	0.11					0.14		0.30
小计			4.25	2.83	8.52	6.81	9.59	6.71	4.48	22.92
总计			83.95	76.35	80.56	80.2	55.22	74.41	87.4	75.73

表 5 普洱茶聚类过程表

Table 5 Cluster process of aged pu-erh tea

续表 5

阶	群集组合		系数	首次出现阶群集		下一阶
	群集 1	群集 2		群集 1	群集 2	
1	2	4	15.615	0	0	6
2	11	14	15.944	0	0	5
3	3	12	27.797	0	0	7
4	6	16	28.047	0	0	8
5	9	11	37.698	0	2	8
6	2	10	48.592	1	0	12
7	3	7	49.048	3	0	12
8	6	9	54.310	4	5	10

阶	群集组合		系数	首次出现阶群集		下一阶
	群集 1	群集 2		群集 1	群集 2	
9	1	5	60.186	0	0	13
10	6	17	85.001	8	0	13
11	8	13	123.656	0	0	16
12	2	3	126.510	6	7	15
13	1	6	146.430	9	10	14
14	1	15	162.884	13	0	15
15	1	2	173.786	14	12	16
16	1	8	589.376	15	11	17
17	1	18	1643.902	16	0	0

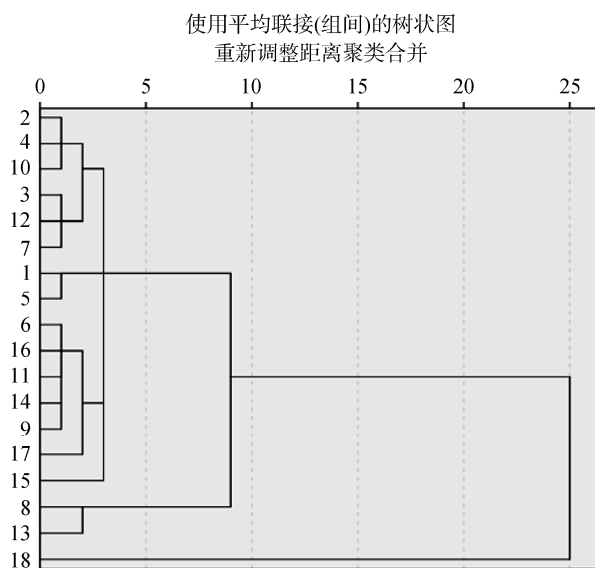


图1 普洱茶聚类树状图

Fig. 1 Dendrogram of aged pu-erh teas

3.6 不同贮藏年份普洱茶主成分分析

以检测到的所有香气成分为指标, 构建数据矩阵, 进行主成分分析, 分别以第 1、2 和 3 主成分作为 X、Y、Z 轴构建二维和三维空间的散点图, 结果如图 2 所示。图中每一个颜色代表一个普洱茶样本, 前三个主成分贡献率分别为 34.59%、27.18%和 20.95%, 累计贡献率达到 82.72%, 说明前 3 个主成分能够代表检测的所有香气理化指标的绝大部分的信息, 符合主成分分析的要求。从 PCA 得分图上可以看出, 18 个普洱茶样本明显聚为 2 类, 18 号普洱茶一类, 其他茶样一类。研究结果与 3.5 聚类分析结果较为一致。

4 讨论

普洱茶香气主要在后发酵或自然陈化过程中形成, 与参与后发酵或陈化过程的微生物的生物转化作用及微生物本身的次生代谢有关^[9]。普洱茶香气与晒青毛茶明显不同, 周志宏等研究表明晒青毛茶的主要香气成分为芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇及其衍生物^[10], 吕海鹏等研究表明陈香普洱茶的香气主要由甲氧基类化合物组成^[5, 7, 11]。甲氧基酚类化合物是普洱茶特有的芳香物质, 能够有效地改善茶叶的粗老味, 在绿茶、红茶、乌龙茶或白茶中几乎检测不到, 是区分普洱茶与其他茶类的显著特征^[12]。这些甲氧基化合物形成的可能途径有两种, 一是相应化合物通过霉菌的作用发生甲基化形成; 二是没食子酸的羟基上氢原子被甲基取代这样的甲基化方式产生了一系列甲氧基化合物及其衍生物^[12-14]。

普洱茶中香气成分的组成与含量的变化, 主要是受到原料、加工工艺和储藏条件与时间的影响^[15]。本研究检测到大部分普洱茶的甲氧基酚类化合物中 1,2,3-三甲氧基苯相对含量最高, 与吕海鹏等^[11]和 Lv 等^[12, 16]研究发现的普洱茶的杂氧化合物成分中的 1,2,3-三甲氧基苯的相对含量最高的研究结果相符合, 除此外, 1, 2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯和 4-乙基-1, 2-二甲氧基苯等甲氧基酚类化合物相对含量也较高。醇类化合物以芳樟醇氧化物及 α -松油醇为主, 这两类化合物呈现出花香和甜香, 该研究结果与文献报道的化合物组成基本相似, 但各物质的相对含量有所差异, Xu 等研究表明普洱茶中主要醇类物质是芳樟醇及其氧化物和萜醇^[17]; Liang 等^[15]研究表明普洱茶中主要醇类物质是芳樟醇氧化物 II, 其次为反式香叶醇、香叶醇和芳樟醇氧化物 I, 而松油醇的含量非常低; Lv 等^[12]研

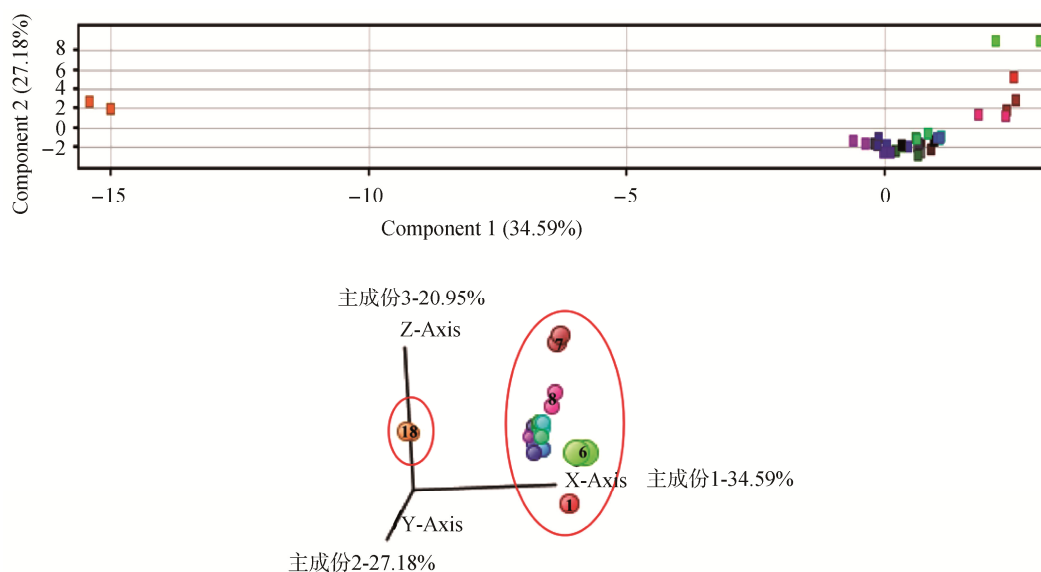


图2 普洱茶样本主成分分析

Fig. 2 PCA score of aged Pu-erh teas

研究表明普洱茶中主要醇类物质是 α -松油醇, 其次为芳樟醇氧化物 II 和芳樟醇氧化物 IV 及芳樟醇。醛类化合物以 β -环柠檬醛为主, 其相对含量与 Lv 等^[12]报道的 β -环柠檬醛的数值相当, 而 Xu 等^[17]和 Lv 等^[12]研究中醛类物质以 3,4,5-三甲氧基-苯甲醛为主; Liang 等^[15]研究中醛类物质以柠檬醛为主。

陈化过程能使普洱生茶香气发生缓慢的变化, 本研究中普洱生茶(18 号、2011 年生产)香气主要由(脱氢)芳樟醇及其氧化物(18.18%)、 α -松油醇(3.91%)、雪松醇(7.58%)、 α -雪松烯(4.55%)和双戊烯(3.96%)组成, 其甲氧基酚类化合物含量很低(1.30%), 表明普洱生茶在自然环境下陈化时间较短时, 晒青毛茶香气明显, 陈香味弱。普洱熟茶(17 号)香气主要由 1,2,3-三甲氧基苯(27.57%)、异佛尔酮(13.37%)、芳樟醇氧化物(8.23%)、1, 2-二甲氧基苯(4.94%)和咖啡因(4.44%)组成, 未检测到萜类香气, 与周志宏等^[10]研究关于后发酵普洱茶中的萜类香气成分剧烈降低, 甚至彻底消失的结果相一致。除 15 号普洱茶外, 其他 15 个普洱生茶(陈化时间 25 年)香气中甲氧基酚类化合物含量最高(15.65%~39.67%), 其次为醇类或酮类化合物, 与 17 号普洱熟茶香气组成一致。张灵枝等^[18]研究表明存储 30 年、25 年和 6 年的普洱陈茶香气中萜烯化合物反-丁香烯含量高(36.78%、66.98%和 56.08%), 当年新茶愈创木烯含量高(33.3%), 并且随着贮藏时间延长, 反-丁香烯的相对含量越低。本研究中仅在陈化时间 4 年的普洱生茶中检测到萜烯类香气的存在, 而在其他普洱陈茶中未检测到。

聚类分析和主成分分析发现 16 个长时间自然陈化(25 年)的普洱生茶与普洱熟茶聚成一大类, 陈化时间较短(4 年)的普洱生茶单独聚成一类, 这表明普洱生茶经长时间自然陈化(25 年)后, 具备和普洱熟茶相似的香气品质。16 个陈化时间为 25~105 年的普洱陈茶聚在一起, 这表明普洱生茶陈化时间达 25 年后, 各普洱茶香气特征很接近, 仅仅通过香气无法推断普洱生茶陈化时间。本研究结果将为普洱茶收藏提供一定的参考依据。

参考文献

- [1] Jie G, Lin Z, Zhang L, *et al.* Free radical scavenging effect of Pu-erh tea extracts and their protective effect on oxidative damage in human fibroblast cells [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 8058–8064.
- [2] Wu SC, Yen GC, Wang BS, *et al.* Antimutagenic and antimicrobial activities of Pu-erh tea [J]. *LWT*, 2007, 40: 506–512.
- [3] Duh PD, Yen GC, Yen WJ, *et al.* Effects of Pu-erh tea on oxidative damage and nitric oxide scavenging [J]. *J Agric Food Chem.*, 2004, 52: 8169–8176.
- [4] 刘玲. 普洱茶特征风味成分分析[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
Liu L. The analysis on characteristic flavor components of Pu-erh tea [D]. Chongqing: Southwest University, 2010.
- [5] 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.
- [6] Lv H P, Zhong QS, Lin Z. Study on the aroma components in Pu-erh tea with stale flavor [J]. *J Tea Sci*, 2009, 29(3): 219–224.
- [7] 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 M C, Chen Z, Shi H, *et al.* Analysis on characteristic flavor components of Pu-erh tea [J]. *J Tea Sci*, 2014, 34(1): 45–54.
- [8] 吕海鹏, 钟秋生, 施江, 等. 普洱茶挥发性成分指纹图谱研究[J]. *茶叶科学*, 2014, 34(1): 71–78.
Lv H P, Zhong QS, Shi J, *et al.* Study on fingerprint on volatile constituents of Pu-erh tea [J]. *J Tea Sci*, 2014, 34(1): 71–78.
- [9] van den Dool H, Kratz, PD. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. *J Chromatography A*, 1963, 11: 463–471.
- [10] 吴桢. 普洱茶渥堆发酵过程中主要生化成分的变化[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
Wu Z. The variation of main components during the fermentation procedure of Pu-erh tea [D]. Chongqing: Southwest University, 2008: 1–6.
- [11] 周志宏, 折改梅, 张颖君, 等. 普洱茶的香气成分[J]. *天然产物研究与开发*, 2006, 18(suppl): 5–8.
Zhou Z H, Zhe G M, Zhang Y J, *et al.* Aromatic constituents of Pu-erh tea [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2006, 18(suppl): 5–8.
- [12] 吕海鹏. 普洱茶的化学成分分析及其抗氧化活性的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2005.
Lv H P. Analysis on the Chemical Compounds from Pu-er Tea and Their Antioxidant Activity [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2005: 23–29.
- [13] Lv H P, Zhong Q S, Lin Z, *et al.* Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry [J]. *Food Chem*, 2012, 130: 1074–1081.
- [14] Kawakami M, Kobayashi A, Yamanishi T, *et al.* Flavor constituents of microbial-fermented teas Chinese-Zhuan-cha and Koku-cha [J]. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 1987, 61: 457–465. (in Japanese)
- [15] Kawakami M, Shibamoto T. The volatile constituents of Piled tea: Toyama Kurocha [J]. *AgricBiolo Chem*, 1991, 55: 1839–1847.
- [16] Liang Y R, Zhang L Y, Lu J L. A study on chemical estimation of pu-erh tea quality[J]. *J Sci Food Agric*, 2005, 85(3): 381–390.
- [17] Lv H P, Wu Y S, Li C W, *et al.* Comparative Analysis of Pu-erh Tea and Fuzhuan Tea by Fully Automatic Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Chemometric Methods [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(8):1810–1818.
- [18] Xu X, Yan M, Zhu, Y. Influence of fungal fermentation on the development of volatile compounds in the Puer tea manufacturing process [J]. *Eng Life Sci*, 2005, 5: 382–386
- [19] 张灵枝, 王登良, 陈维信, 等. 不同贮藏时间的普洱茶香气成分分析[J]. *园艺学报*, 2007, 34(2): 504–506.
Zhang L Z, Wang D L, Chen W X, *et al.* Determination of volatiles of Puer tea stored from different lengths of time [J]. *Acta Horticultr Sin*, 2007, 34(2): 504–506.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



陈梅春, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为生物活性物质及保健功效研究。
E-mail: czjw@163.com



刘波, 博士, 研究员, 主要研究方向为微生物生物技术与农业生物药物研究。
E-mail: fzliubo@163.com

“兽药残留检测技术与风险评估”专题征稿函

兽药在防治动物疾病、提高生产效率、改善畜产品质量等方面起着十分重要的作用,但是,由此带来的食品安全问题值得关注。滥用兽药极易造成动物源食品中有害物质的残留,这不仅对人体健康造成直接危害,而且对畜牧业的发展和生态环境也造成极大危害。近几年促使了**食品毒理学、食品风险控制与管理理论、现代检测分析技术**特别是快速、高通量、多组分残留检测及未知化合物的筛查技术在此领域的运用并取得了一定的突破。

鉴于此,本刊特别策划了“**兽药残留检测技术与风险评估**”专题,由上海出入境检验检疫局朱坚研究员担任专题主编。专题将围绕(1)兽药残留检测的前处理技术;(2)兽药残留快速检测方法、多残留检测技术;(3)兽药残留的分布规律与减低措施;(4)兽药残留危害的风险评估;(5)兽药残留检测新技术及在残留分析中的应用(固相萃取、基质固相分散萃取、分子印迹、质谱联用技术等);(6)食品加工过程中兽药残留的质与量的变化;(7)国际兽药残留标准制定与限量标准的协调一致等多方面展开讨论,计划在2016年8月出版。

鉴于您在该领域的成就,朱坚研究员和主编吴永宁研究员特邀请您为本专题撰写稿件,综述、研究论文、研究简报均可,以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在**2016年7月15日**前通过网站或Email投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部