

# 不同储存时间的普洱茶原料加工普洱茶 适制性研究

鲁倩, 涂青, 王欣雨, 董蕊, 任玲, 熊梦钒, 李亚莉, 周红杰\*

(云南农业大学茶学院, 昆明 650000)

**摘要: 目的** 探明不同年份普洱茶原料发酵过程中各阶段样的香气变化, 并探究普洱茶原料在经过一定时间储存之后再发酵, 对普洱茶香气品质的影响。**方法** 采用云南大理州 2010 年和 2014 年两个不同年份的原料及大生产固态发酵翻堆阶段茶样为研究对象, 利用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱技术进行香气成分检测。

**结果** 实际共鉴定出 8 类 88 种香气成分: 醛类、碳氢化合物、含氧杂环化合物、醇类、酚醚类、酮类、酯类和酸类, 经渥堆发酵之后, 香气成分变化趋势总体呈现波浪式下降趋势, 且原料中的香气成分含量要比出堆样高。通过相关性分析, 普洱茶晒青原料的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。虽然发酵过程中, 在微生物作用下也形成许多新的香气化合物, 但大部分香气成分都呈现下降趋势, 在出堆样中的含量都不高。**结论** 普洱茶原料在经过一定时间储存之后再发酵, 并不利于普洱茶香气品质的形成, 不适合再进行渥堆发酵成普洱茶, 这为普洱茶渥堆发酵工艺及品质稳定提供一定的技术支持。

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

## Study on the processing fitness of raw materials of Pu'er tea with different storage times

LU Qian, TU Qing, WANG Xin-Yu, DONG Rui, REN Lin, XIONG Meng-Fan,  
LI Ya-Li, ZHOU Hong-Jie\*

(Tea College, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the aroma change of different stages in the fermentation process of raw materials of Pu'er tea in different years, explore the influence of the raw materials of Pu'er tea is fermented after a certain period of storage on the aroma quality of Pu'er tea. **Methods** Using raw materials from 2 different years of Yunnan Dali Prefecture in 2010 and 2014 and tea samples of large production solid state fermentation turning stage as materials, for aroma composition detection, using headspace solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry technology. **Results** A total of 88 kinds of aroma components were identified in 8 categories: Aldehydes, hydrocarbons, aerobic heterocyclic compounds, alcohols, phenolic ethers, ketones, esters and acids. Through the correlation analysis, drying green tea raw material quality of Pu'er tea for quality improvement in the production process and the tea aroma quality improvement after fermentation plays an important role, although in the process of

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, 博士生导师, 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, Tea College, Yunnan Agricultural University, No.452 Fengyuan Road, Longquan Street, Panlong District, Kunming 650000, China. E-mail: 1051195348@qq.com

fermentation, also form many new aroma compounds under the action of microorganisms, most of the aroma composition showed a downward trend, in the content in the heap sample was not high. **Conclusion** It shows that the process of stored Pu'er tea raw materials is not conducive to the formation of the quality of Pu'er tea, it is not suitable for further fermentation into Pu'er tea, which provides certain technical support for the fermentation process and quality stability of Pu'er tea.

**KEY WORDS:** Pu'er tea; fermentation; raw material; headspace solid phase micro extraction; gas chromatography-mass spectrometry technology; aroma compounds

## 0 引言

茶叶中的芳香物质是茶叶中易挥发物质的总称,是决定茶叶品质的一个重要因子。其香味物质来源于两个方面,一是在茶树鲜叶生长过程中生成的;二是在制作加工过程中由其他物质转化而成的,虽然茶叶中芳香物质只占其干重的 0.02%,但对茶叶品质的影响却很大,尤其在渥堆发酵过程中由于微生物、多酚类物质氧化还原、湿热、酶等作用<sup>[1]</sup>,茶叶中芳香物质的含量及其种类发生了很大的变化,从而引发茶叶香气成分的产生。渥堆发酵是普洱茶品质形成的关键工序,是以晒青毛茶为原料,通过一系列物理及化学反应<sup>[2-3]</sup>,从而形成普洱茶特殊的风味品质,陈香显著、汤色红褐、滋味醇厚<sup>[4]</sup>。普洱茶的香气主要是在渥堆发酵过程中产生的,发酵前普洱茶原料以醇类为主,发酵后以甲氧基苯等化合物为主<sup>[5]</sup>,XU 等<sup>[6]</sup>与 GONG 等<sup>[7]</sup>发现在普洱茶发酵过程中,酯类和杂氧类化合物的成分显著增加,同时吕海鹏等<sup>[8]</sup>研究发现,在发酵过程中,醇类和碳氢化合物成分含量急剧降低及杂氧化合物、酯类等成分的持续增加,形成大量的杂氧化合物是普洱茶渥堆发酵的主要特色。

目前,茶叶的香气是评价茶叶品质好坏的一个重要因素,也是决定普洱茶价格高低的一个重要因子,因此研究普洱茶的香气成分及其变化尤为重要。前人对普洱茶渥堆发酵过程香气成分进行了大量的研究,如普洱茶原料<sup>[9-10]</sup>、加工方式<sup>[11-12]</sup>、贮藏时间<sup>[13-14]</sup>对香气成分的影响,鉴别出普洱茶原料<sup>[15]</sup>及出堆样中<sup>[5]</sup>的主要香气成分。马超龙<sup>[16]</sup>研究晒青毛茶加工过程中香气变化研究,但并未深入研究晒青毛茶加工成普洱熟茶的挥发性物质变化。赵阳等<sup>[17]</sup>对古树普洱茶生茶贮藏过程中香气成分进行研究,结果显示古树普洱茶生茶经长期贮藏后能提升其感官品质。湛滢等<sup>[18]</sup>研究了不同储藏年份普洱生茶感官品质的分析,结果表明,随着年份的延长,香气由带陈到陈香显露。

上面这些研究并未将储存一定时间的普洱茶原料再进行加工成普洱熟茶,关于普洱茶发酵阶段样品的研究主要集中在不同原料、不同初始含水量和翻堆次数、不同的年份等。基于此,针对普洱茶原料在经过一定储存时间之后再进行渥堆发酵,普洱茶香气品质是否会更加凸显,故本研究采用顶空固相微萃取(solid phase micro

extraction, SPME)和气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对云南大理州两个不同年份的普洱茶原料在发酵阶段样的香气变化进行分析,旨在探明二者的香气变化,为普洱茶原料进行渥堆发酵及品质提升提供一定的技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

实验材料采用云南大理州 2010 年和 2014 年两个不同年份的原料,2019 年大生产固态发酵并取翻堆阶段茶样(见表 1)。

表 1 实验材料  
Table 1 Experimental materials

样品	年份	样品编号
A	2010 年	A0~A6
B	2014 年	B0~B6

注: 0-原料; 1-第一翻; 2-第二翻; 3-第三翻; 4-第四翻; 5-第五翻; 6-第六翻。

### 1.2 仪器与设备

LFP-2500A 型高速多功能粉碎机(南京东迈科技有限公司); 7890A-5975C 型气相色谱质谱仪器(美国 Agilent 公司); 20 mL 顶空瓶、65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)型极性萃取头(美国 Supelco 公司); DB-5 M 色谱柱(30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ )(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); AOC-6000 CTC 进样器(瑞士 CTC Analytics 公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 顶空固相微萃取

取 1.00 g 茶样放在 20 mL 顶空瓶中,然后加入 5 mL 的沸水,密封瓶口。CTC 进样器: 60°C 稳定 10 min, 采用型号 65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(PDMS/DVB)萃取头, 60°C 萃取 50 min, 转速为 250 r/min。GC-MS 联用仪检测, 进样口温度 230°C, 脱吸附时间为 5 min。

色谱条件: DB-5 M 色谱柱(30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度: 250°C; 载气: 氦气, 载气流速: 1.0 mL/min;

柱温条件: 40°C (5 min), 以 6°C/min 升至 280°C (5 min); 不分流进样模式。

质谱条件: 电离模式为电子轰击(electron impact, EI), 电离能量 70 eV; 传输线温度 280°C; 离子源温度 230°C; 四极杆温度 150°C。

### 1.3.2 感官审评

采用 GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》进行审评。

## 1.4 数据处理

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, 其各组分相对含量用各香气组分的峰面积占总峰面积之比的值表示。用 Excel 2016 软件进行数据分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同年份普洱茶原料渥堆过程中香气成分分析

2010 年与 2014 年的大理普洱茶渥堆发酵过程中实际共鉴定出 88 种香气成分, 表 2 列出了主要的香气成分, 根据主要官能团的差异, 可分为 8 类: 醛类、碳氢化合物、含氧杂环化合物、醇类、酚醚类、酮类、酯类和酸类。其中, 碳氢化合物的种类最多 39 种, 并以烃、烯、烷、萘及其衍生物为主, 含氧杂环化合物 12 种、酮类 11 种、醇类 9 种、酚醚类 6 种、酯类(5 种)和醛类(5 种)种类次之, 酸类(1 种)最少。

在 2010 年大理普洱茶渥堆发酵的样品中, 实际共鉴定出了 67 种化合物, 在 2014 年大理普洱茶渥堆发酵的样品中, 实际共鉴定出了 78 种化合物, 其中, 2010 年大理普洱茶渥堆发酵的样品中检出特有成分 21 种, 分别是茨烯、1,2,4-三甲氧基苯、3,4,5-三甲氧基甲苯等等。2014 年大理普洱茶渥堆发酵的样品中检出特有成分 14 种, 分别是 BETA-律草烯、鲸蜡醇聚醚-1、 $\beta$ -紫罗酮等。

#### 2.1.1 醛类

(*E,E*)-2,4-壬二烯醛、藏花醛和  $\beta$ -环柠檬醛在两个不同年份普洱茶原料中的含量比出堆样含量高, 3,5-二甲氧基苯甲醛和 3,4,5-三甲氧基苯甲醛在原料中没有检测到。

#### 2.1.2 碳氢化合物

碳氢化合物主要有烯烃、烷烃、芳香烃。在碳氢化合物中, 饱和烃对茶叶香气贡献不大, 而不饱和烃有着很重要的作用<sup>[10]</sup>。伴随着发酵的进行, 碳氢化合物大多数从 C<sub>15</sub>~C<sub>20</sub> 的烷、烯、萘、及其衍生物演变为 C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub> 的碳氢化合物, 研究发现, 碳氢化合物越高级香气越浓、在 C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub> 之间香气最强<sup>[19]</sup>。在发酵过程中, 碳氢化合物具有种类多但含量低的特点, 其中花侧柏烯、3-甲基十五烷、姥鲨烷、植烷、1-甲基萘几乎贯穿整个发酵过程, 但出堆样含量普遍比原料含量低。可能是因为黑茶在发酵过程中由于微生物

胞外酶与底物相互作用, 促使底物发生了降解、聚合、转化或产生异构体, 形成不同的挥发性成分<sup>[20-21]</sup>。

#### 2.1.3 含氧杂环化合物

含氧杂环化合物主要有芳樟醇氧化物和甲氧基苯, 芳樟醇氧化物包括顺式芳樟醇氧化物(呋喃型和吡喃型)、反式芳樟醇氧化物(呋喃型和吡喃型), 它们在两个不同年份普洱茶出堆样的含量都比原料高, 其含量的提高可能是由于芳樟醇在微生物作用下发生了氧化作用, 形成了部分芳樟醇氧化物和糖苷类物质水解释放出萜烯醇类香气<sup>[1]</sup>。茶叶中的甲氧基苯主要有 1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,3,5-三甲氧基苯。其中 1,2,3-三甲氧基苯在 2014 年的普洱茶原料及一翻中没有检测到, 1,2,4-三甲氧基苯只出现在 2010 年的普洱茶出堆样中。普遍认为, 甲基苯类化合物的形成与普洱茶渥堆发酵过程中微生物的次生代谢及其湿热作用有很大的关系, 并且其含量随着年份的增加而增加<sup>[22]</sup>。

#### 2.1.4 醇类

醇类物质主要有芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、法尼醇, 这些化合物大都带有浓郁的花香、木香、或果实香<sup>[19]</sup>, 它们对茶香的形成起着重要的作用。其中芳樟醇及其氧化产物的相对含量要高于其他香气成分。2010 年的普洱茶原料随着翻堆次数的增加, 芳樟醇含量显著下降, 可能是由于出堆时形成大量杂氧环化合物如 1,2,3-三甲氧基苯, 而 2014 年普洱茶出堆样中的芳樟醇含量比原料高。

#### 2.1.5 酮类

茶叶中的酮类化合物是一类很重要的香气物质, 酮类中的香气可能是脂肪的热氧化降解及氨基酸的降解而形成的。两个年份茶叶中的酮类物质主要有  $\alpha$ -紫罗兰酮、二氢- $\beta$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、植酮, 其中  $\alpha$ -紫罗兰酮和  $\beta$ -紫罗兰酮是胡萝卜素的降解产物<sup>[23-25]</sup>,  $\alpha$ -紫罗兰酮具有紫罗兰花的粉甜花香, 并带木香底韵,  $\beta$ -紫罗兰酮带果香香韵<sup>[26]</sup>, 对木香也有贡献<sup>[19]</sup>。二氢- $\beta$ -紫罗兰酮具木香、花香、果香。2010 年的普洱茶出堆中  $\alpha$ -紫罗兰酮含量低于原料样, 且在 2014 年的原料、二翻及四翻中均未见到。 $\beta$ -紫罗兰酮只出现在 2010 年的一翻、三翻、四翻、六翻中, 2014 年的六翻中。二氢- $\beta$ -紫罗兰酮在两个年份的出堆样中均未检测到, 这与吕海鹏等<sup>[8]</sup>的研究结果相反。

#### 2.1.6 酚醚类、酯类和酸类

茶叶中的主要酚醚类物质有 4-乙基苯甲醚和 2-萘甲醚, 酯类物质主要有二氢猕猴桃内酯和邻苯二甲酸二异丁酯, 酸类物质只有香草酸。酚醚类物质一般具有刺鼻、烟熏、异味等气息<sup>[24]</sup>, 这可能是造成普洱茶渥堆过程中产生刺鼻性气味、杂味的原因。茶叶中的酯类物质, 大部分是由高级脂肪酸和低级醇类脱水缩合形成, 其中二氢猕猴桃内酯是酯类成分中最为丰富的香气物质, 它是类胡萝卜素降解的产物, 具有麝香气、香豆素香的香气<sup>[25]</sup>。两个年份的普洱茶出堆样中均未出现酯类物质, 且二氢猕猴桃内酯在渥堆发酵过程中逐渐降低。

总体来说,醛类、碳氢化合物、含氧杂环化合物、醇类、酚醚类、酮类、酯类和酸类物质在出堆样中的含量大部分低于原料样,其中芳香化合物、醇类和烷类对晒青毛茶香气贡献较大<sup>[15]</sup>,与本研究一致。这说明两个不同储存时间的普洱茶原料在经过一定时间的储存条件下再进行加工成普洱熟茶,并不利于普洱茶香气品质的形成。导致以上现象的原因可能是普洱茶原料储存时间久,许多香气物质随着储存时间的延长,转化为其他新的香气物质或其他香气组分的中间体。

### 2.1.7 感官审评结果

结合感官审评(表 3),可知普洱茶的香气特征:果香(芳樟醇、二氢- $\beta$ -紫罗兰酮、法尼醇)、木香(反式芳樟醇氧化物、石竹烯、 $\alpha$ -松油醇)、陈香(1,2,3-三甲氧基苯)。2010 年普洱茶原料清香馥郁,带花香(脱氢芳樟醇、4-萜烯醇);2014 年普洱茶原料浓郁带烟,花蜜香( $\alpha$ -紫罗兰酮),两个不同年份的普洱茶原料在渥堆发酵阶段样中香气丰富性并没有得到提升,这与表 2 描述是一致的。

## 2.2 普洱茶渥堆发酵过程中香气成分组成变化

由图 1 可知,2010 年普洱茶原料在渥堆发酵中,从原

料样到出堆样,醛类化合物先是增加,然后减少,再增加再减少,原料相对含量为 0.42%,二翻达到最高 0.50%,出堆茶样下降到 0.24%,与原料相比降低了 42.86%;碳氢化合物整体呈现下降趋势,原料相对含量为 1.97%,出堆茶样下降到 0.74%,相对原料降低了 62.44%;含氧杂环化合物呈现增加趋势,原料相对含量为 0.45%,三翻时达到最高 2.02%,出堆茶样相对原料增加了 2.67 倍;醇类化合物先增加后减少,原料相对含量为 0.62%,一翻时达到最高,出堆茶样相对原料减少了 29.03%;酮类物质呈现波浪式减少趋势;酚醚类和酯类物质较少,原料中没有检测到酚醚类物质,从一翻开始才逐渐检测出 5-甲氧基-2,3-二甲酚、4-乙基苯甲醚,后面二翻才检测到 2-萘甲醚,在 2010 年普洱茶原料中只检测到这 3 种酚醚类物质。酯类物质主要检测到二氢猕猴桃内酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异丁酯,且呈现波浪式减少趋势。酸类物质就只有香草酸,且含量较少。整体综合来看,2010 年普洱茶原料在发酵过程中,除了含氧杂环化合物呈现增加趋势,其余香气成分都呈现下降趋势,且出堆样的香气成分含量普遍比原料低。

表 2 普洱茶发酵过程中香气成分及相对含量  
Table 2 Aromatic components and their relative content during Pu'er tea fermentation process

编号	化合物名称	相对含量/%													
		2010 年							2014 年						
		A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
醛类															
1	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.23	0.19	0.13	0.10	0.09	0.05	0.04	0.09	0.10	0.10	0.10	0.07	0.07	0.05
2	藏花醛	0.12	0.07	0.10	0.09	0.09	0.07	0.06	0.06	0.24	0.05	0.16	0.08	0.06	0.05
3	$\beta$ -环柠檬醛	0.07	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.05	0.03	0.06	0.03	0.02	0.01
4	3,5-二甲氧基苯甲醛	/	/	0.11	/	0.03	0.01	0.02	/	/	/	/	0.03	0.01	0.02
5	3,4,5-三甲氧基苯甲醛	/	0.13	0.12	0.12	0.14	0.14	0.11	/	/	0.11	0.15	0.16	0.10	0.09
碳氢化合物															
6	$\gamma$ -松油烯	0.06	0.10	0.07	0.03	/	0.02	/	0.04	0.06	0.05	0.07	0.03	/	/
7	苜烯	0.04	/	/	/	0.04	0.05	/	/	/	/	/	/	/	/
8	(+)-香橙烯	0.03	/	0.02	0.06	0.08	0.03	0.03	/	/	/	/	/	/	/
9	环 15 烷	0.03	0.05	/	/	/	0.05	/	/	/	/	/	/	/	/
10	二十烷	0.24	0.29	/	0.17	/	/	0.11	0.18	0.15	0.32	0.33	0.21	0.12	0.16
11	花侧柏烯	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	/	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
12	$\delta$ -杜松烯	0.04	/	/	/	0.04	0.03	/	0.03	/	/	0.04	0.04	/	0.02
13	3-甲基十五烷	0.12	0.20	0.13	0.14	0.14	0.11	0.12	0.09	0.08	0.17	0.17	0.15	0.11	0.08
14	氧化石竹烯	0.03	0.10	0.05	/	/	/	0.04	/	0.06	/	0.15	/	0.06	0.05
15	十六烷	0.28	0.43	0.32	0.26	0.25	0.17	0.14	/	/	/	/	/	/	/
16	十八烷	0.05	0.09	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02	/	0.05	0.05	0.06	0.06	/	/
17	姥鲛烷	0.10	0.17	0.11	0.11	0.08	0.04	0.05	0.11	0.14	0.15	0.16	0.13	0.04	0.04
18	植烷	0.04	0.08	0.04	0.05	0.04	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05	0.06	0.04	0.02	0.02
19	$\beta$ -律草烯	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.02	/	/
萜															
20	1-甲基萜	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04	0.07	0.03	0.06	0.08	0.07	0.04	0.04
21	1,1,6 三甲基-1,2 二氢萜	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	/

表 2(续)

编号	化合物名称	相对含量/%													
		2010 年							2014 年						
		A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
22	2,6-二甲基萘	/	/	/	/	0.04	0.02	/	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	/	0.02
23	2,3,5-三甲基萘	/	0.06	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	含氧杂环化合物														
24	顺式芳樟醇氧化物 (呋喃)	0.04	/	/	0.15	/	/	0.10	/	0.07	0.14	0.21	0.18	/	0.12
25	反式芳樟醇氧化物 (呋喃)	0.12	0.32	0.29	0.22	0.24	0.19	0.16	0.08	0.16	0.24	0.32	0.26	0.21	0.16
26	芳樟醇氧化物 (顺式吡喃型)	/	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.03	0.04	0.07	0.05	0.03	0.03
27	芳樟醇氧化物 (反式吡喃型)	0.05	0.12	0.17	0.21	0.22	0.15	0.13	0.03	0.07	0.13	0.24	0.21	0.16	0.13
28	2,3-二甲氧基甲苯	0.01	/	0.25	0.18	0.21	0.15	0.13	/	/	/	/	/	/	/
29	2,6-二甲氧基甲苯	/	/	/	0.03	0.07	0.02	0.02	/	/	/	/	0.02	0.00	0.02
30	1,2,3-三甲氧基苯	0.15	0.27	0.36	1.00	1.00	1.00	1.00	/	/	0.37	0.96	1.00	1.00	1.00
31	1,2,4-三甲氧基苯	/	/	/	/	/	/	0.04	/	/	/	/	/	/	/
32	3,4,5-三甲氧基苯	0.05	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
33	1,3,5-三甲氧基苯	/	0.06	/	/	/	/	/	/	/	/	0.04	0.04	0.02	0.02
34	醇类														
35	芳樟醇	0.32	1.00	1.00	0.88	0.48	0.27	0.16	1.00	1.00	1.00	1.00	0.79	0.08	0.17
36	脱氢芳樟醇	0.15	0.26	/	0.11	0.11	0.10	0.11	0.02	0.21	/	/	0.14	0.09	0.12
37	4-萜烯醇	0.03	0.05	0.05	/	/	/	/	/	0.02	0.03	/	/	/	/
38	$\alpha$ -松油醇	0.09	0.21	0.25	0.19	0.14	0.15	0.12	0.05	0.06	0.16	0.30	/	0.09	0.09
39	橙花醇	0.02	/	/	0.03	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.01
40	3,4-二甲氧基苧烯	/	/	/	/	0.03	0.04	0.02	/	/	/	/	/	/	/
41	法尼醇	/	/	/	0.03	0.02	/	0.02	0.01	0.01	0.02	/	/	/	/
42	酚醚类														
43	4-乙基苯甲醚	/	0.15	0.15	0.14	0.18	0.15	0.14	/	/	0.10	0.20	0.28	0.14	0.13
44	2-萘甲醚	/	/	/	0.05	0.05	0.05	0.06	/	/	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04
45	邻苯二甲醚	/	/	/	/	/	/	/	0.01	0.02	0.13	0.27	0.22	0.14	0.14
46	鲸蜡醇聚醚-1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.03	/	/	/
	酮类														
47	$\alpha$ -紫罗兰酮	0.07	0.05	0.03	0.03	0.03	/	0.02	/	0.02	/	0.02	/	0.02	0.02
48	4-叔丁基苯丙酮	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	/	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
49	二氢- $\beta$ -紫罗兰酮	0.02	0.03	/	/	/	/	/	/	/	0.02	/	/	0.03	/
50	$\beta$ -紫罗兰酮	/	0.25	/	0.14	0.11	/	0.08	0.12	0.08	0.10	0.13	0.11	/	0.06
51	橙化基丙酮	0.08	0.07	0.06	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
52	对甲氧苯乙基甲基酮	/	/	/	/	/	0.02	/	/	/	/	/	/	/	/
53	植酮	0.03	0.08	0.06	0.02	/	0.01	0.02	0.04	0.04	0.02	/	/	/	/
	酯类														
54	二氢猕猴桃内酯	0.06	0.07	/	0.02	0.02	/	/	/	/	/	/	0.03	/	/
55	邻苯二甲酸二丁酯	/	/	0.02	0.04	/	0.03	/	/	0.01	0.02	/	0.01	/	/
56	邻苯二甲酸二异丁酯	0.18	0.07	0.04	/	/	0.04	/	/	/	/	/	/	/	/
	酸类														
57	香草酸	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	/	/	/	/	/	0.01	/

注: /为未检测出。

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

组别	外形(分值)	香气(分值)	滋味(分值)	汤色(分值)	叶底(分值)	总得分
A0	条索尚紧实, 色泽墨绿带褐尚润, 多梗朴(84)	清香馥郁, 带花香(91)	浓醇带涩(91)	黄亮(90)	黄绿尚匀, 柔软(89)	89.10
A1	条索尚紧实, 墨绿带青, 梗朴稍多, 欠匀(85)	有果香(88)	醇和带涩, 青涩(89)	黄亮(90)	黄绿尚润(89)	88.10
A2	条索尚紧实, 墨绿带青褐尚润, 带梗朴块(86)	果酸馥郁(89)	醇和带涩(88)	橙黄亮(89)	黄褐尚匀(89)	88.10
A3	条索尚紧实, 棕褐尚润, 带梗朴团块(86)	果酸显陈(90)	醇和带涩(89)	橙红亮(89)	棕褐尚润(89)	88.65
A4	条索紧实, 棕褐尚润, 带梗朴团块(88)	陈香(91)	醇和稍涩(90)	橙红亮(90)	棕褐尚润(89)	89.75
A5	条索紧实, 棕红尚润, 带梗朴团块, 茶果(87)	陈香带木香(91)	甜醇稍涩(91)	橙红亮(91)	棕褐油润(90)	90.10
A6	条索尚紧结, 棕红尚润, 带梗朴团块(88)	陈香带枣香(91)	甜醇回甘(92)	红亮(92)	红褐油润(91)	90.85
B0	条索紧实, 色泽墨绿带褐, 带梗朴, 欠匀(84)	浓郁带烟, 花蜜香(90)	尚甜醇, 微涩(86)	橙黄明亮(90)	黄绿尚匀, 柔软(90)	87.80
B1	条索尚紧实, 色泽墨绿尚润, 带梗朴欠匀(86)	带果香(86)	浓强微苦涩(87)	黄尚亮(87)	黄绿尚匀, 柔软(90)	86.85
B2	条索紧实, 色泽墨绿尚润, 带梗朴欠匀(86)	果酸(87)	尚浓厚, 微涩(87)	橙黄亮(88)	黄褐尚匀(88)	87.05
B3	条索紧实, 色泽墨绿带褐尚润, 带梗朴带块(87)	熟果香(88)	尚醇正, 微涩(87)	橙红亮(89)	黄褐尚匀(89)	87.75
B4	条索尚紧结, 色泽棕褐尚润, 带梗朴(87)	熟果显陈(89)	尚甜醇微涩(88)	橙红亮(90)	棕褐尚匀(90)	88.55
B5	条索紧结, 棕褐尚润, 带梗朴(88)	陈香显(89)	甜醇(89)	橙红亮(90)	棕褐尚匀(90)	89.05
B6	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(92)	红亮(92)	红褐油润(91)	90.60

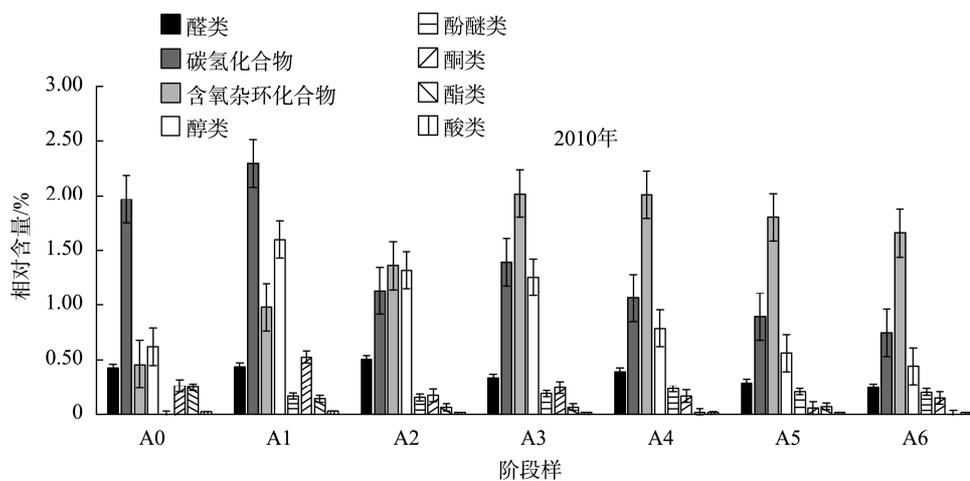


图 1 2010 年普洱茶渥堆发酵过程中香气成分的变化情况( $n=3$ )

Fig.1 Changes of aroma composition during the fermentation process of Pu'er tea in 2010 ( $n=3$ )

由图 2 可知, 2014 年普洱茶原料在渥堆发酵过程中, 从原料样到出堆样, 醛类物质和含氧杂环化合物都呈现波浪式增加趋势; 碳氢化合物、醇类、酚醚类、酮类都呈现波浪式减少趋势; 酯类物质含量很少, 酸类物质几乎可以

忽略没有。综合分析, 2014 年普洱茶原料在发酵过程中, 醛类、含氧杂环化合物和酚醚类都呈现增加趋势, 相比较 2010 年普洱茶原料, 从变化趋势来看, 2014 年普洱茶原料进行发酵之后其香气品质应该相对较好。

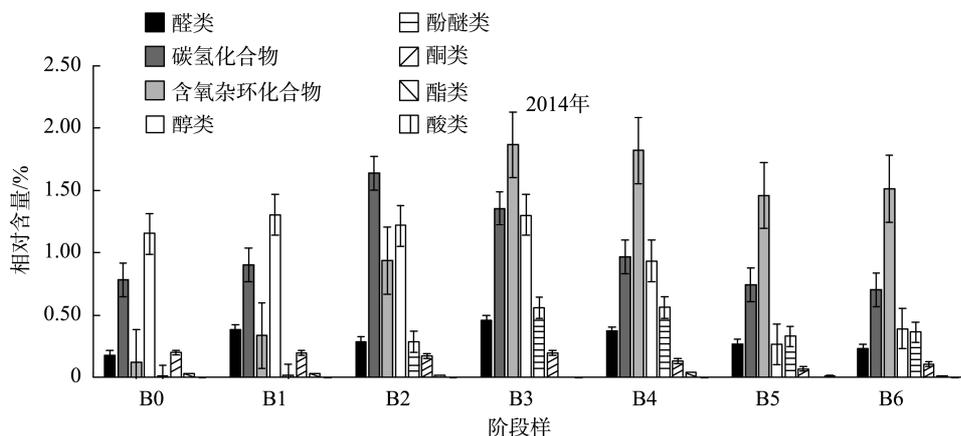


图 2 2014 年普洱茶渥堆发酵过程中香气成分的变化情况(n=3)

Fig.2 Changes of aroma composition during the fermentation process of Pu'er tea in 2014 (n=3)

2010 年和 2014 年的普洱茶各类香气物质总量的变化趋势见图 3, 从图 3 中可以看出, 2010 年普洱茶原料进行发酵之后其香气成分总量比 2014 年高, 且醛类、酸类、碳氢化合物、含氧杂环化合物、醇类占比较高, 结合表 2 分析可知, 这是由于普洱茶原料中其含量较高所致, 并不是渥堆发酵导致的。GB/T 22111—2008《地理标志产品 普洱茶》中提到, 普洱茶在一定的储存时间下, 其品质较好。此处说明保存较长时间的普洱茶原料再进行加工处理, 不利于普洱茶品质的形成。

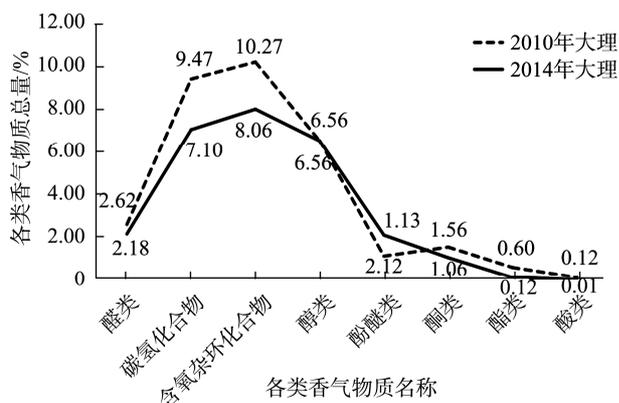


图 3 香气成分的分类

Fig.3 Classification of the aroma composition

### 2.3 原料对香气形成的相互作用

为探究洱茶原料对不同发酵阶段之间香气成分变化的相互关系和相互影响的程度, 对其结果进行相关性分析, 按照相关系数( $r$ )的大小主要将相关程度分为以下 4 个情况:  $|r| \geq 0.8$  时, 变量之间高度相关;  $0.5 \leq |r| < 0.8$  时, 中度相关;  $0.3 \leq |r| < 0.5$  时, 低度相关或弱相关;  $|r| < 0.3$  时, 极弱相关或不相关<sup>[26-27]</sup>。由表 4 可知, A0 与 A1 之间的相关系数为 0.90906, 高度相关; A0 与 A2 之间的相关系数为 0.61172, 中度相关; A0 与 A3 之间的相关系数为 0.57144, 中度相关;

A0 与 A4 之间的相关系数为 0.45349, 低度相关; A0 与 A5 之间的相关系数为 0.42215, 低度相关; A0 与 A6 之间的相关系数为 0.37430, 低度相关。2014 年大理普洱茶的相关系数(见表 5)与 2010 年相似, 其中 B0 与 B5、B6 的相关系数都小于 0.3, 极弱相关。结合表 4、5 来看, 两个不同年份的普洱茶, 包括原料及翻堆样的相关系数大于 0, 则 6 个样品相互之间均为正相关。由此可知, 发酵开始时普洱茶晒青茶原料的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, 是奠定普洱茶香气品质形成的关键阶段, 而本研究中, 许多香气物质在普洱茶原料中的含量高于出堆样或在出堆样中没有检测到, 说明普洱茶原料的质量是较好的, 可能是由于储存时间过长, 不利于再进行渥堆发酵。

### 3 讨论

经不同发酵阶段香气成分研究表明, 芳樟醇在整个发酵过程中变化是比较明显的, 芳樟醇是香气成分中比较复杂的化合物, 兼有木香、花香、果香且香气柔和、轻扬透发<sup>[28]</sup>, 本研究中脱氢芳樟醇含量比芳樟醇低, 以花香为主, 因为脱氢芳樟醇含量过高会掩盖芳樟醇的花香气使其果香气息浓厚。原料中香气成分的含量及种类是一个复杂的动态变化过程, 因为它是不同物质共同协调作用的一个复杂体系, 经过渥堆发酵之后一系列的物质转换才形成丰富的香气成分, 香气也由渥堆发酵前的清香变为普洱茶特有的陈香、木香、花果香等, 故香气越来越丰富, 但新形成的香气成分含量并不高, 在发酵阶段样中还呈现下降趋势。这是由于自由基引起的氧化反应, 导致原料品质在贮藏期间发生变化<sup>[29]</sup>, 因为脂肪氧合酶有着较强的耐热性, 原料中会有一部分保留下来, 也许会在贮藏期间作用于脂肪酸而产生低碳醇, 影响茶叶香气品质<sup>[30]</sup>, 故转换的香气物质在发酵中自然就减少。推测这些化合物在发酵过程中发生了降解、转化或新生成, 可能与普洱茶发酵过程中剧烈的氧化有关<sup>[18]</sup>。

表 4 2010 年相关系数  
Table 4 Correlation coefficients in 2010

编号	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6
A0	1	0.90906	0.61172	0.57144	0.45349	0.42215	0.37430
A1		1	0.83108	0.76086	0.60965	0.55520	0.51186
A2			1	0.95805	0.88172	0.83952	0.80601
A3				1	0.96976	0.94763	0.92959
A4					1	0.99479	0.98969
A5						1	0.99487
A6							1

表 5 2014 年相关系数  
Table 5 Correlation coefficients in 2014

编号	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
B0	1	0.98187	0.80963	0.54568	0.35818	0.10676	0.15351
B1		1	0.84858	0.64444	0.47133	0.23330	0.27502
B2			1	0.86352	0.73872	0.61265	0.62583
B3				1	0.97526	0.88204	0.90741
B4					1	0.94551	0.96894
B5						1	0.99405
B6							1

## 4 结 论

通过本研究可知, 2010 年大理普洱茶的香气成分比 2014 年的大理普洱茶香气成分丰富, 若不进行加工发酵, 存储时间久的茶叶内含成分更加丰富、更加饱满。将两个年份的原料制成普洱茶, 其香气成分中的碳氢化合物、醇类、酮类、酯类和酸类化合物都呈现下降趋势, 且原料中的香气成分及含量要比出堆样高得多, 许多物质在发酵过程中也没有检测到, 虽然渥堆过程中, 在微生物作用下也形成许多新的香气化合物, 但大部分都呈现下降趋势, 在出堆样中的含量都不高, 说明经过储存过的普洱茶原料再进行渥堆发酵等过程并不利于普洱茶品质的形成。

## 参考文献

- [1] 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.* Effects of different pile-fermentation methods on the quality of Pu-erh tea [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(8): 2640–2648.
- [2] LV HP, ZHANG YJ, LIN Z, *et al.* Processing and chemical constituents of Pu'er tea: A review [J]. *Food Res Int*, 2013, 53(2): 608–618.
- [3] 吕海鹏, 王梦琪, 张悦, 等. 普洱茶后发酵过程中多酚类成分生物转化的研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(23): 306–312.  
LV HP, WANG MQ, ZHANG Y, *et al.* Recent advances in research on biotransformation of polyphenols during Pu-erh tea pile fermentation [J]. *Food Sci*, 2018, 39(23): 306–312.
- [4] 胡圆圆, 杨云忠, 杨亚萍, 等. 普洱茶熟茶(散茶)感官品质与内质分析[J]. 食品安全导刊, 2021, (29): 75–76.  
HU YY, YANG YZ, YANG YP, *et al.* Sensory quality and chemical composition analysis of Pu'er tea (cooked tea) [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2021, (29): 75–76.
- [5] 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 reproducibility of SDE-GC-MS method and variation of aroma substances in fermented Pu-erh tea [J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2019, 32(4): 810–815.
- [6] XU X, YANM, ZHU Y. Influence of fungal fermentation on the development of volatile compounds in the Puer tea manufacturing process [J]. *Eng Life Sci*, 2005, 5(4): 1–5.
- [7] GONG ZL, NAOHARU W, AKIHITO Y, *et al.* Compositional change of tea during processing [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2014, 57(10): 1745–1746.
- [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 change of aroma constituents during Pu-erh tea process [J]. *Tea Sci*, 2009, 29(2): 95–101.
- [9] 刘学艳, 王娟, 彭云, 等. 基于 GC-IMS 对勐海县晒青毛茶的挥发性组分分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(14): 233–240.  
LIU XY, WANG J, PENG Y, *et al.* Volatile component analysis of sun-dried green tea in Menghai County based on GC-IMS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(14): 233–240.
- [10] 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.* Variation of aromatic components during Pu'er tea fermentation process of different raw materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(2): 284–293.
- [11] 张灵枝, 陈维信, 王登良, 等. 不同干燥方式对普洱茶香气的影响研究

- [J]. 茶叶科学, 2007, 27(1): 71–75.  
ZHANG LZ, CHEN WX, WANG DL, *et al.* Effect of drying methods on the aromatic character of Pu'er tea [J]. *J Tea Sci*, 2007, 27(1): 71–75.
- [12] 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.  
LIU TX, TAN MZ. The effect of different drying temperatures on the transformation of polyphenols and volatile aroma components in Pu-erh tea [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2015, 31(4): 264–271.
- [13] 张纪伟, 沈雪梅, 张轩, 等. 不同产地和贮存年份普洱茶香气和呈味物质变化的比较研究[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(9): 11–18.  
ZHANG JW, SHEN XM, ZHANG Q, *et al.* Comparative study on changes of aroma and flavor components of raw Pu-erh tea produced in different producing areas and storage years [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(9): 11–18.
- [14] 田小军, 王杰, 邓宇杰, 等. 不同贮藏时间普洱茶生茶的特征香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(12): 194–202.  
TIAN XJ, WANG J, DENG YJ, *et al.* Characteristic aroma components analysis of raw Pu'er tea at different storage time [J]. *Food Ferment Ind*, 2016, 42(12): 194–202.
- [15] 武珊珊, 李芬, 熊昌云, 等. 基于电子鼻技术的云南不同茶区晒青毛茶香气分析[J]. 茶叶通讯, 2022, 49(1): 88–95, 107.  
WU SS, LI F, XIONG CY, *et al.* Analysis of aroma of sun-dried green tea in different areas of Yunnan Province based on electronic nose technology [J]. *Tea Commun*, 2022, 49(1): 88–95, 107.
- [16] 马超龙. 晒青毛茶加工过程中香气变化研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.  
MA CL. Research on the change of aroma during processing of sundried green tea [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [17] 赵阳, 龚加顺, 王秋萍. 古树普洱茶生茶贮藏过程中香气成分的变化[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 241–248.  
ZHAO Y, GONG JS, WANG QP. Change in aroma components of raw Pu-erh tea from ancient tea trees during storage [J]. *Food Sci*, 2022, 43(4): 241–248.
- [18] 湛滢, 欧行畅, 张杨波, 等. 不同储藏年份普洱生茶感官品质的分析[J]. 食品科技, 2018, 43(4): 48–52.  
SHEN Y, OU XC, ZHANG YB, *et al.* Organoleptic quality analysis of raw Pu-er teas in different storage years [J]. *Food Sci Technol*, 2018, 43(4): 48–52.
- [19] 夏涛. 制茶学. 3 版 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2018.  
XIA T. Tea manufacturing science. 3 edition [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2018.
- [20] 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. Flavor chemistry and of alcoholic [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2014.
- [21] 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.* Characteristic aroma components in Ripe Zijuan tea during artificial fermentation [J]. *Food Sci*, 2021, 42(12): 166–172.
- [22] 张灵芝, 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 LZ, WANG DL, CHEN WX, *et al.* Determination of volatiles of Pu'er tea stored for different lengths time [J]. *Acta Horti Sin*, 2007, 34(2): 504–506.
- [23] 何坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.  
HE J, SUN BG. Perfume chemistry and technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
- [24] MURATA M, KOBAYASHI T, SEO S. A-ionone, an apocarotenoid, induces plant resistance to western flower thrips, *Frankliniella occidentalis*, independently of jasmonic acid [J]. *Molecules*, 2019, 11: 17.
- [25] DU L, LI J, LI W, *et al.* Characterization of volatile compounds of Pu-erh tea using solid-phase micro extraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Res Int*, 2014, 57: 61–70.
- [26] 张曦, 刘玲, 童华荣. 普洱茶生茶挥发性成分分析[J]. 西南农业学报, 2014, 27(1): 94–97.  
ZHANG X, LIU L, TONG HR. Analysis of volatile components of Pu-erh tea [J]. *Southwest Chin J Agric Sci*, 2014, 27(1): 94–97.
- [27] 汪冬华. 多元统计分析与 SPSS 应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010.  
WANG DH. Multivariate statistical analysis with SPSS application [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2010.
- [28] 保罗·戈培林. 化学计量学实用指南[M]. 北京: 科学出版社, 2013.  
PAUL GPL. Practical Guide to stoichiometry [M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [29] 张正竹, 施兆鹏, 宛晓春. 绿茶贮藏过程中脂肪酸的变化及对香气的影响[J]. 中国茶叶加工, 1999, (2): 39–41.  
ZHANG ZZ, SHI ZP, WAN XC. Changes of fatty acids in green tea storage and their effects on aroma [J]. *Tea Proc Chin*, 1999, (2): 39–41.
- [30] 马惠民, 王雪, 钱和, 等. 脂肪氧合酶在茶叶中的作用[J]. 食品科技, 2012, (4): 40–43.  
MA HM, WANG X, QIAN H, *et al.* The effect of lipoxygenase in the tea [J]. *Food Sci Technol*, 2012, (4): 40–43.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

## 作者简介



鲁倩, 硕士研究生, 主要研究方向为茶叶生化与功效。

E-mail: 2859727838@qq.com



周红杰, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为茶叶加工与品质鉴定。

E-mail: 1051195348@qq.com