

普洱茶理化品质 及特征“陈香”物质基础研究

王秋霜 吴华玲 凌彩金 陈 栋* 操君喜*

(广东省农业科学院茶叶研究所 广东省茶树种质资源创新利用重点实验室 广东广州 510640)

摘要:以不同贮藏年份的普洱茶为研究对象,采用国家标准分析方法和气质联用技术(GC-MS)对其理化品质和特征“陈香”的物质基础进行研究。结果表明,随着贮藏年限的增加,普洱茶中水浸出物、可溶性糖含量先降后升;茶多酚和儿茶素、氨基酸总体出现降低趋势;其他品质成分变化不显著。鉴定出醇类、酮类、甲氧基化合物、醛类和烯类等54种香气化合物。具有愉快的木香、药香等“陈香”特征的物质比对照显著增加,主要包括雪松醇、雪松烯、 β -愈创烯、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、二氢猕猴桃内酯、乙酸苯甲酯、苯甲酸苯甲酯等;而具有花香的物质如芳樟醇、水杨酸甲酯、壬醛等出现降低趋势。推测陈年普洱茶特征“陈香”的物质基础主要是上述具有愉快木香、药香气味的芳香物质。

关键词:普洱茶 理化品质 陈香 物质基础

Research of physical and chemical quality and characteristic ‘Chenxiang’ material basis of pu-erh Tea

WANG Qiu-shuang ,WU Hua-ling ,LING Cai-jin ,CHEN Dong* ,CAO Jun-xi*

(Tea Research Institute ,Guangdong Academy of Agricultural Sciences ,Guangdong Key Laboratory of
Tea Plant Resources Innovation & Utilization ,Guangzhou 510640 ,China)

Abstract: Pu-erh teas with different storage year as the research objects ,national standard analysis method and Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(GC/MS) were adopted to study their physical and chemical quality and characteristics Chenxiang material basis. Results showed that with the increase of storage period ,content of water extract and soluble sugar in pu-erh teas were first decreased and then increased. Tea polyphenols and catechins ,amino acid showed decreased trend in general. Other quality composition did not change significantly. This research identified 54 aroma compounds including the alcohols ,ketones ,methoxy compounds ,aldehydes and alkenes ,etc. Compounds with ‘Chenxiang’ characteristics such as pleasant wood and medicine fragrant were increased significantly compared with the contrast ,mainly including Cedrol ,Cedrene , β - guaiene , α - Ionone , β - Ionone ,Dihydroactinidiolide ,Benzoic acid benzyl ester ,Acetic acid benzyl ester etc. , however substances with flowery scent such as Linalool ,Methyl Salicylate and Nonanal etc. showed the tendency of decrease. This research deduced that in old pu-erh teas the material basis of characteristic ‘Chenxiang’ was mainly the above aromatic substances with pleasant wood and medicine smell .

Key words: Pu-erh tea; physical and chemical quality; Chenxiang; material base

中图分类号: TS272.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)05-0308-07

doi: 10. 13386/j. issn1002 - 0306. 2017. 05. 050

普洱茶以其悠久的历史、独特的品质风格和特殊的保健功效而蜚声中外。尤其是陈年普洱茶,因其具有“陈香、陈色、陈韵”特征,而且在一定贮藏年限内“越陈越香”,成为陈年普洱茶品质风格的主要标志。

研究领域关于贮藏过程中普洱茶品质分析的研究很多^[1-2]。有学者通过不同的温度和含水量处理,

发现贮藏 37℃、9%含水量处理后普洱茶最佳品质出现在贮藏 135 d 左右,处理后感官品质明显优于对照,茶多酚、可溶性糖、氨基酸随着贮藏时间延长、贮藏温度提高而下降,且茶叶含水量高者下降幅度大^[3]。还有研究表明,随着贮藏时间的延长,普洱茶中游离氨基酸总量明显降低,丝氨酸、甘氨酸、丙氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、组氨酸含量已减少甚至消失,

收稿日期: 2016-09-28

作者简介: 王秋霜(1978-),女,博士,副研究员,研究方向:茶叶品质与安全, E-mail: wqsh1113@163.com。

* 通讯作者: 陈栋(1961-),男,博士,研究生,研究员,从事茶树育种工作, E-mail: chendong1113@sohu.com。

操君喜(1968-),男,本科,研究员,从事茶树育种研究, E-mail: junxicao@126.com。

基金项目: 广东省科技计划项目(2015A020210078,粤科规财字[2014]208号,2015B090906027)。

其他氨基酸的变化无明显规律性^[4]。一定贮藏年限的普洱老茶和新茶香气中萜烯化合物及其衍生物种类、含量差异显著,在老茶中反-石竹烯的含量最高;而新茶则以愈创烯为主^[5]。商品熟普洱茶的陈香香气成分以杂氧化合物(甲氧基苯类)和醇类为主,如1,2,3-三甲氧基苯、4-乙基-1,2-二甲氧基苯、 β -萜品醇、环氧芳樟醇、芳樟醇氧化物 I、3,4-二甲氧基甲苯等^[6-7]。光谱技术在普洱茶品质鉴定上也有相关应用。有研究采用拉曼光谱技术结合纳米银胶对不同产地和陈化年限的普洱茶品质进行鉴定,研究表明在655、732、959、1238 cm^{-1} 等四处较为明显的SERS特征峰处不同茶叶标准样品之间存在着明显的差异^[8]。

然而,对陈年普洱茶的研究还缺乏广度,原因可能是样品的获取难度,对特征香气物质的研究结论不一致、挖掘不深。因此,本研究系统收集来源一致的、储藏1~30年的普洱熟茶样品,探索其品质特色和“特征陈香”的物质基础,将为揭示陈年普洱“愉快陈香”香气(以下简称“陈香”)的形成和陈化机理等研究提供一定的理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料为不同贮藏年份的熟普洱茶,样品来源、加工及后期贮藏条件一致。样品详情见表1。

咖啡碱标样 德国; 色谱级乙腈 天津; 茛三酮、酒石酸钾、茛三酮、乙醇及其他药品与试剂均为AR级。

表1 实验材料

Table 1 Experiment materials

编号	样品名称	贮藏时间 (年)	生产 日期	产地
1(对照)	勐海饼茶(熟茶)	1	2009	云南勐海
2	勐海饼茶(熟茶)	3	2007	云南勐海
3	勐海饼茶(熟茶)	5	2005	云南勐海
4	勐海饼茶(熟茶)	10	2000	云南勐海
5	勐海饼茶(熟茶)	15	1995	云南勐海
6	勐海饼茶(熟茶)	25	1985	云南勐海
7	勐海饼茶(熟茶)	30	1970	云南勐海

UV2600 分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司; 安捷伦 1200 型高效液相色谱仪 美国安捷伦公司; TRACE GC 2000 型气相色谱仪、TRACE DSQ 气质联用仪 美国热电菲尼根; SPME 萃取手柄、DVB/CAR/PDMS-50/30 μm 萃取头 美国色谱科公司; BS110s 电子分析天平 德国赛多利斯仪器公司; ZMQS5001 纯水仪 美国密理博公司。

1.2 实验方法

1.2.1 理化品质测定方法 氨基酸: 茛三酮比色法^[9]。茶多酚、儿茶素: 比色法^[10]; 咖啡碱: 高效液相色谱法^[10]。水浸出物: 重量法^[11]; 可溶性糖: 蒽酮比色法^[12]; 茶黄素、茶红素和茶褐素: 系统分析法^[12]; 茶汤色度: 比色法 取3g茶叶、110mL沸水浸泡3min, 色差计测定 L^* 、 a^* 和 b^* 的值。

1.2.2 香气物质提取及鉴定方法 参考文献 [13-14] 的方法, 茶叶香气物质提取方法: 顶空固相萃取法(HS-SPME)。将10.0g茶样置于500mL萃取瓶中, 加入一定量的沸水, 50℃水浴加热, 让容器内的香气物质达到平衡, 5min后插入萃取头吸附80min, 结束后采用GC-MS进行分析。

香气物质分析方法: 气质联用法(GC-MS)。GC条件: 采用HP-5MS弹性石英毛细管柱(30m \times 0.25mm ID \times 0.25 μm 膜厚); 进样口温度为230℃; 升温程序参考叶国注等^[5]的方法; 进样后于230℃解吸5min。MS条件: 电离方式为EI; 离子源温度为230℃; 电子能量为70eV; 扫描范围: 50~650 amu; 载气为高纯He(纯度>99.999%), 流速1mL/min, 不分流; 电子倍增管电压为1800V, 总离子流强度为100mA。

香气物质的定性与定量: 利用谱库和文献描述对得到的质谱图进行串连检索, 以各香气组分的峰面积占总面积之比表示组分相对含量。定性分析: 在随机Xcalibur工作站NIST标准谱库上检索匹配, 并结合普洱茶香气相关文献报道、各香气成分的相对保留时间等进行最后的定性。

1.2.3 感官审评 根据GB/T 23776-2009茶叶感官审评方法^[15], 由本单位的5位高级评茶员对茶叶样品的香气特征进行审评, 并打分。

1.3 数据处理

实验重复三次, 数据以三次处理的平均值表示。显著性分析采用SPSS19.0数据软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 普洱茶主要理化品质分析

普洱茶中理化品质的分析结果如表2所示。

茶叶水浸出物反映了茶汤中可溶性物质的多少, 标志着茶汤的厚薄、滋味的浓强, 一定程度上体现出茶叶品质的优劣^[16]。从表2可以看出, 贮藏30年的7号样品中水浸出物含量最高, 达到40%以上, 与其他样品差异显著; 其次是6号样品, 再次是1号样品。在贮藏3~15年期间, 茶汤中水浸出物含量变化没有达到显著水平($p > 0.05$); 而贮藏25~30年时, 茶汤水浸出物含量比贮藏15年时增加14.36%和22.80%, 达到显著水平($p < 0.05$)。这主要是因为陈化过程中普洱茶粗纤维以及内含物质的不断降解和转化。可溶性糖含量的变化与水浸出物相似, 其增加的原因主要是微生物以纤维素、淀粉、果胶等多糖物质为碳源, 将其降解成一些单糖、二糖和寡糖等可溶性糖类。可溶性糖是决定茶汤是否回甘的一个重要指标^[16]。

表2中可以看出, 茶多酚和儿茶素含量在贮藏1年(1号)样品中含量最高, 与其他样品含量差异达到显著水平($p < 0.05$)。随着贮藏年份的增加, 茶多酚和儿茶素含量整体呈现出下降趋势, 说明多酚类物质容易受到贮藏的影响而氧化减少。多酚类物质是苦涩和浓强滋味的主要物质, 在一系列酶和湿热等条件的作用下发生自动氧化和降解, 或者与氨基酸等物质发生作用共同促进茶叶品质的形成^[3, 16]。

表2 普洱茶理化品质结果(单位: % 干重)

Table 2 The result of physical and chemical quality in pu-erh tea(unit: % dry weight)

指标/编号	1	2	3	4	5	6	7
水浸出物	36.98 ± 1.25 ^b	32.83 ± 1.48 ^c	32.70 ± 2.01 ^c	32.65 ± 1.86 ^c	32.67 ± 2.25 ^c	37.36 ± 0.97 ^b	40.12 ± 2.17 ^a
茶多酚	10.06 ± 0.78 ^a	9.36 ± 0.48 ^b	8.89 ± 0.46 ^c	8.71 ± 0.15 ^c	8.69 ± 0.27 ^c	8.67 ± 0.64 ^c	8.58 ± 0.38 ^c
儿茶素	4.19 ± 0.17 ^a	2.75 ± 0.11 ^c	1.32 ± 0.09 ^c	3.22 ± 0.42 ^b	2.54 ± 0.27 ^c	1.02 ± 0.35 ^f	2.01 ± 0.22 ^{ed}
咖啡碱	3.36 ± 0.45 ^a	3.09 ± 0.22 ^a	3.23 ± 0.31 ^a	2.91 ± 0.19 ^a	3.00 ± 0.17 ^a	3.10 ± 0.21 ^a	3.16 ± 0.15 ^a
可溶性糖	3.27 ± 0.27 ^b	3.10 ± 0.36 ^b	3.01 ± 0.18 ^b	2.84 ± 0.35 ^{bc}	2.59 ± 0.33 ^c	3.52 ± 0.14 ^a	3.63 ± 0.42 ^a
氨基酸	4.82 ± 0.35 ^a	4.39 ± 0.55 ^b	4.07 ± 0.38 ^c	3.81 ± 0.16 ^c	4.38 ± 0.36 ^b	3.58 ± 0.47 ^d	3.88 ± 0.58 ^c

注: 数据上方的不同字母表示差异显著; 表中数据为三次处理的平均值 ± SD, 表3同。

表3 普洱茶中茶色素分析结果(单位: % 干重)

Table 3 The result of tea pigments in pu-erh tea(unit: % dry weight)

指标/编号	1	2	3	4	5	6	7
茶红素	0.11 ± 0.08 ^d	0.20 ± 0.05 ^e	0.03 ± 0.00 ^e	0.02 ± 0.00 ^e	0.18 ± 0.01 ^c	0.35 ± 0.04 ^b	0.52 ± 0.08 ^a
茶黄素	0.41 ± 0.08 ^b	0.44 ± 0.09 ^{ab}	0.50 ± 0.07 ^a	0.47 ± 0.06 ^a	0.42 ± 0.07 ^b	0.42 ± 0.10 ^b	0.54 ± 0.09 ^a
茶褐素	3.40 ± 0.11 ^a	2.80 ± 0.17 ^c	2.53 ± 0.28 ^d	3.14 ± 0.13 ^b	2.81 ± 0.22 ^c	2.74 ± 0.21 ^c	3.08 ± 0.15 ^b

氨基酸是构成茶叶品质中重要的鲜味物质^[17]。表2中数据表明,在贮藏1~10年(1~4号)样品中,氨基酸含量出现了大幅度的下降。一方面由于湿热作用与多酚类物质和糖类作用生成色素及具有挥发性的香气物质;另一方面氨基酸作为氮源被微生物消耗掉;氨基酸也会发生氧化、降解和转化^[18]。但是从贮藏15年(5号样品)开始氨基酸含量增加,本研究认为可能是因为在长期贮藏陈化过程中,真菌等微生物不断消亡,其残体给茶叶提供了大量的氨基,重新生成新的氨基酸;加上微生物分泌的酶类等一些有益于氨基酸形成的因素正发挥作用,促进其合成。咖啡碱含量范围在2.90%~3.36%之间,整体含量和趋势变化不大。咖啡碱是茶叶生物碱的主体,一般来说含量比较稳定,不随着贮藏时间的增加而降低;咖啡碱一般随着叶片成熟度增加而下降^[20];整体上看,不同年份的普洱茶咖啡碱含量变化不大。

茶色素是茶多酚的氧化产物,在一定程度上反映出茶叶品质的差异^[20]。从表3的结果来看,随着贮藏时间的延长,茶红素呈现增加趋势,总体含量较低;而茶黄素含量整体上高于茶红素含量,说明茶汤整体偏黄;茶褐素来说,贮藏1年的样品含量最高,说明茶汤暗褐,色深。7号(贮藏30年)品中茶色素总量最高,其中茶红素和茶黄素含量接近,茶褐素含量也较高,为3.08%;1号样品(贮藏1年)因为是刚刚渥堆发酵的熟茶,茶褐素含量最高,与其他样品差异显著。

普洱茶陈化过程中茶多酚在微生物酶的参与下,在一定的温度、水分等条件的共同作用被氧化成初级氧化产物邻醌,邻醌极不稳定,容易氧化生成茶黄素;而茶黄素类又可进一步氧化生成茶红素,茶红素在酶的作用下氧化形成茶褐素^[21]。单个样品来看,茶黄素和茶红素含量显著低于茶褐素,而后者的大量积累对普洱茶的汤色红褐品质的形成有着至关重要的作用^[22]。

2.2 普洱茶样品的香气感官审评结果

普洱茶样品香气的感官审评结果如表4所示。

可以看出,随着贮藏年份的增加,不愉快的腐霉味逐步消减,到5年后霉味几乎消失而愉快的“陈香”特征开始呈现,从贮藏10年的样品开始,被消费者追宠的陈年老茶特有的愉快“木香”、“药香”、“菌(指食用菌)香”或“蜜枣甜香”香气明显凸现出来,审评总得分都在90分以上。

表4 普洱茶样品的香气感官审评结果

Table 4 The sensory test result of pu-erh tea samples

编号	香气特征	得分
1	雾气较浓,有湿稻秆香	70
2	较纯正,显陈香带霉味	80
3	“陈香”显露,纯正	87
4	陈香纯正细长,木香显露	90
5	陈香、木香纯正浓郁,较持久	93
6	木香、枣香纯正、浓郁持久,显药香	97
7	陈香纯正、浓郁持久,菌香、杏仁香细腻	98

2.3 普洱茶香气种类及含量分析

普洱茶香气成分总离子流色谱图如图1所示,香气物质的定性和定量结果如表5所示。由图1中可见,香气物质的出峰时间集中在15~70 min之间。共鉴定出54种香气物质,从分类上看主要包含醇类、酮类、甲氧基苯类、醛类、烯类、酯类和烷烃类等。各类香气物质中所占的相对含量如图2所示。不同贮藏年份样品中八类香气物质总量有差异。与对照1号样品相比,醇类、烯类、酯类、烷烃类整体出现增加趋势,醛类物质显著降低。杂氧化合物、酮类、内酯类物质变化不大。

2.3.1 醇类物质 醇类物质是主要香气物质类别,占香气总量的15%~23.2%。鉴定的醇类物质包括雪松醇、芳樟醇、氧化芳樟醇等,平均含量达19%以上。雪松醇是陈香特征的代表,平均含量为5.05%;此外花香型物质如芳樟醇及其氧化物等也有检出,在贮藏年限较短的样品中含量最高,与前人的结论一致^[7]。芳樟醇及其氧化物具有花、果香气息,是茶叶香气中的重要物质之一^[21]。本研究中芳樟醇的平

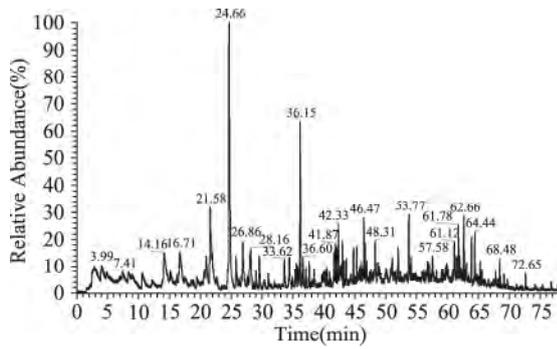


图1 普洱茶香气的 GC-MS 总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion-flow graph of the aroma in pu-erh tea

均含量占总香气的 3.54% ,次于雪松醇。

2.3.2 酮类物质 酮类含量占香气总量的 12.8% ~ 17.6% ,包括 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、6,10-二甲基正十一烷酮、6,10-二甲基-5,9-正十一碳二烯酮等酮类物质 ,平均含量为 15.28% ,这类物质具有木果香气息。其中 β -紫罗酮呈现出紫罗兰香气和木香特征 ,具有极低的香气阈值^[21] ,对于茶叶整体香气的贡献很大^[13,24]。

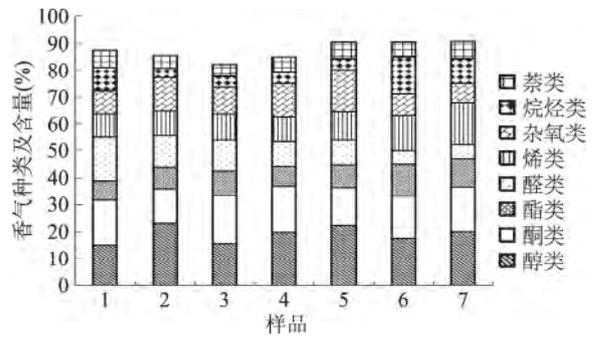


图2 普洱茶主要香气物质种类及含量

Fig.2 Predominant aroma variety and content in pu-erh tea

2.3.3 杂氧类化合物 杂氧化合物占香气总量的 8.9% ~ 15.7% ,主要包括 3,4-二甲氧基甲苯、1,2-二甲氧基-4-乙基苯、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基甲苯等 ,平均含量为 10.28% 。GC-O 分析认为杂氧化合物具有陈、霉味特征^[25] 。有研究发现普洱茶中含量占 30% 以上 ,被认为是普洱老茶的特征香气物质^[7] 。本研究中杂氧化合物以 1,2,3-三甲氧基苯含量最高 ,平均占 4.50% ,个别样品(2 号)含量达 7% 以上。在此类研究中 ,研究人员选择的材料来

表5 普洱茶香气物质组成及含量(%)

Table 5 Aroma composition and content in pu-erh tea(%)

名称/编号	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号
氧化芳樟醇 Linalool oxide	4.96	5.80	2.94	6.40	7.79	2.64	2.00
芳樟醇 Linalool	3.99	4.70	3.23	3.00	3.28	2.76	3.81
壬醛 Nonanal	3.90	2.40	2.32	1.60	1.27	1.32	2.40
乙酸苯甲酯 Acetic acid benzyl ester	1.84	2.20	2.36	1.50	2.00	3.64	2.40
萘 Naphthalene	5.10	3.40	2.91	3.90	4.54	1.65	4.00
苣醇 Borneol	0.77	0.90	0.34	0.60	0.85	0.91	0.40
水杨酸甲酯 Methyl Salicylate	2.96	0.90	0.70	0.90	0.73	0.60	0.50
α -萜品醇 α -Terpineol	2.67	3.70	3.60	3.00	3.04	1.40	2.00
藏红花醛 Safranal	6.12	4.20	3.12	3.50	3.62	0.99	1.10
十二烷 Dodecane	2.79	0.30	0.26	0.20	0.22	1.46	0.20
癸醛 Decanal	2.05	1.10	1.50	0.60	0.40	0.65	0.50
环柠檬醛 Isocyclocitral	3.41	3.40	3.65	3.10	3.30	1.29	1.10
甲酸己酯 Hexyl benzoate	0.96	0.60	0.62	0.60	1.19	0.43	0.50
3,4-二甲氧基甲苯 3,4-dimethoxy-methylbenzene	2.49	1.40	1.65	1.20	1.08	1.22	1.20
橙花醇 Neroli	0.90	0.40	0.35	0.30	0.28	0.59	0.40
黄樟脑 Camphor	3.34	1.60	1.63	1.20	1.21	0.99	2.00
6,10-二甲基正十一烷酮 Undecadien-1-one 6,10-dimethyl-	0.99	0.50	0.95	0.60	0.51	0.43	0.60
6,10-二甲基-5,9-正十一碳二烯酮 5,9-Undecadien-2-one 6,10-dimethyl-	3.78	1.20	3.09	1.40	1.05	2.10	2.00
6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 Pentadecane-2-one 6,10,14-trimethyl-	0.69	0.10	0.22	0.40	0.15	0.80	0.10
1-甲氧基萘 1-methoxy-Naphthalene	0.15	0.10	-	0.10	0.10	0.76	0.10
1,2-二甲氧基-4-乙基苯 1,2-dimethoxy-4-ethylbenzene	2.16	2.30	2.43	3.50	2.66	0.88	1.30
环柠檬醇 cyclo-citricol	0.30	1.50	0.52	0.90	0.66	1.15	1.20
2-壬烯醛 2-Nonenal	0.46	0.30	0.61	0.40	0.38	0.55	0.20
乙酸- α -乙基萜品酯 α -ethyl terpinyl acetate	0.20	1.10	0.02	1.00	0.03	0.03	-
2,6-二甲基喹啉 2,6-Dimethylquinoline	0.77	0.60	1.54	1.00	1.37	0.54	1.00
1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxybenzene	2.95	7.10	4.47	4.90	6.20	3.65	2.20
β -达马烯酮 β -Dama ketene	1.29	0.70	0.35	1.20	0.50	0.25	0.50

续表

名称/编号	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号
β -愈创烯 β -guaiene	3.33	2.30	2.12	2.20	3.72	4.43	4.60
己酸-顺-3-己烯酯 cis-3-Hexenyl hexanoate	-	0.40	-	0.10	0.04	0.07	0.30
顺-茉莉酮 Z-Jasmone	-	0.40	-	0.30	0.09	0.21	0.20
1,2,3-三甲氧基甲苯 1,2,3-Trimethoxy-methylbenzene	0.95	1.50	1.32	2.70	1.76	2.20	2.50
长叶烯 Longifolene	1.05	1.30	1.92	1.30	1.77	1.66	2.10
十四烷 Tetradecane	2.55	1.00	2.04	1.70	1.27	3.25	2.20
雪松烯 Cedrene	1.42	3.40	2.39	3.20	2.40	2.99	3.90
α -紫罗酮 α -Ionone	3.34	4.00	5.72	7.20	6.76	6.20	7.20
α -古芸烯 α -gurjunene	1.80	1.20	1.84	1.10	1.21	1.43	1.30
β -紫罗酮 β -Ionone	5.69	4.9	6.22	3.90	3.96	4.43	5.40
2-甲氧基萘 2-methoxy-Naphthalene	0.44	0.30	-	0.6	0.17	0.44	0.60
十五烷 Pentadecane	0.90	0.70	-	0.80	0.73	2.87	3.20
二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	0.72	1.20	1.13	0.80	0.87	0.88	0.80
δ -杜松烯 δ -cadinene	0.81	1.10	1.69	0.90	1.36	2.42	3.20
橙花叔醇 Nerolidol	0.69	0.50	0.29	0.30	0.52	0.76	0.40
雪松醇 Cedrol	0.76	5.60	4.32	5.40	5.40	6.99	6.90
十六烷 Hexadecane	1.40	0.50	0.89	0.60	0.54	2.99	1.00
荜澄茄油醇 Cubenol	-	-	-	0.10	-	0.20	-
十六烷酸 Hexadecanoic acid	0.24	0.50	0.50	1.13	0.97	1.02	0.89
顺-丁香烯 Z-Caryophyllene	0.51	0.30	0.00	0.60	0.51	0.54	0.80
1,6-二甲基萘 Naphthalene 1,6-methyl-	--	-	-	-	-	0.30	-
1-甲基萘 Naphthalene 1-methyl-	0.47	0.70	0.98	0.70	1.09	1.25	1.20
乙酰丁香酮 Acetosyringone	0.80	1.00	1.07	1.90	1.01	0.99	0.40
1,4,5-三甲基萘 1,4,5-Trimethoxy-Naphthalene	0.35	0.20	0.45	0.50	0.18	1.33	0.60
3-己烯醇苯甲酸酯 3-Hexenol Benzoic acid ester	1.12	0.80	1.04	0.90	1.00	2.10	1.70
十七烷 Heptadecane	0.95	0.50	0.85	0.50	0.50	1.44	1.70
苯甲酸苯甲酯 Benzoic acid benzyl ester	0.40	3.10	4.46	3.30	3.39	5.06	4.80

“-”表示未检出。

表6 普洱茶样品特征“陈香”物质及香气特征

Table 6 Special Chenxiang aroma compounds and characters in pu-erh tea samples

名称	香气特征	名称	香气特征
苯甲酸苯甲酯 Benzoic acid benzyl ester	弱香脂微杏仁气	6,10-二甲基-5,9-正十一碳二烯酮 5,9-Undecadien-2-one 6,10-dimethyl-	木香
乙酸苯甲酯 Acetic acid benzyl ester	蜂蜜(枣) 甜带麝香气	δ -杜松烯 δ -cadinene	木香
α -紫罗酮 α -Ionone	有雪松样香味,木香	β -愈创烯 β -guaiene	木香
β -紫罗酮 β -Ionone	柏木香	二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	木香
雪松醇 Cedrol	温和的杉木芳香	雪松烯 Cedrene	木香

源、贮藏方式以及分析手段等因素均会导致香气组分含量的差异。

2.3.4 醛类和烯类物质 鉴定的醛类物质主要包括藏红花醛、癸醛、环柠檬醛等,平均含量为 6.36%。醛类物质是体现清香和草香等特征的主要物质,与 1 号(对照)相比,整体含量呈现出降低的趋势,说明随着贮藏时间的增加,醛类物质容易发生氧化而减少。

普洱茶中的烯类物质主要有雪松烯、 δ -杜松烯、 α -古芸烯、顺-丁香烯、 β -愈创烯等,主要特征为陈香、木香,平均含量为 13.45%。随着贮藏年份的增加,烯类物质整体含量出现增加趋势,说明陈香味增加。

2.3.5 其他香气物质 酯类物质中检测出二氢猕猴桃内酯,具有陈香特征,与前人的结论一致^[26]。研究中还鉴定了乙酸苯甲酯、苯甲酸苯甲酯等微量酯类物质。酯类物质有增加趋势,但是不显著。

此外,研究中还发现,普洱茶样品中还含有较多萘的化合物,是萜烯型萜类化合物,具有类似香樟木的气味特征,也是值得关注的香气成分。

2.4 普洱茶特征性陈香的物质基础

表 6 列举了普洱茶中特征的“陈香”物质及其香气特征,表 7 中列出了普洱茶的“花香”和“陈味”成分及呈香特征。

将这两类主要香气物质的含量进行汇总得到图

表7 普洱茶样品中“花香”和“陈味”等香气成分及特征
Table 7 Flower like and stale aroma compounds and characters in pu-erh tea samples

名称	香气特征	名称	香气特征
水杨酸甲酯 Methyl Salicylate	芳香油气味	3,4-二甲氧基甲苯 3,4-dimethoxy-methylbenzene	腐霉味
芳樟醇 Linalool	花香	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxy-benzene	陈味
藏红花醛 Safranal	草药味	1,2,3-三甲氧基甲苯 1,2,3-Trimethoxy-methylbenzene	陈味
环柠檬醛 Isocyclocitral	凉香、果香和清香	橙花叔醇 Nerolidol	果香
壬醛 Nonanal	油脂味	橙花醇 Neroli	玫瑰花香
癸醛 Decanal	甜花香、柑橘香、蜡香	α -萜品醇 α -Terpineol	薄荷味、丁香味、樟脑气味

3. 可以看出,花香型香气物质(水杨酸甲酯、癸醛、橙花醇及橙花叔醇)和陈味物质(甲氧基苯类)在陈年普洱茶中的含量比新熟茶含量显著降低,说明在贮藏过程中,花香型物质会随着贮藏时间延长而减少。而陈香物质如紫罗酮、雪松醇、杜松烯、二氢猕猴桃内酯等总量明显增加,说明这些物质是陈年熟普的特征成分,推测这些物质与普洱茶的独特陈香特征有关,是陈香特征的物质基础。

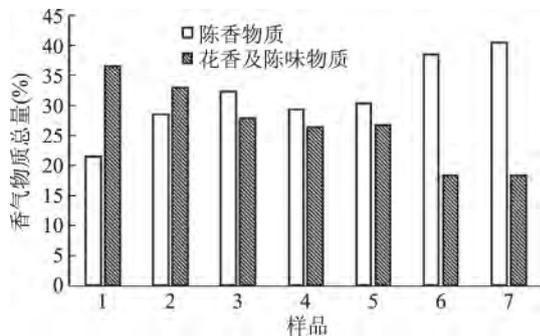


图3 普洱茶样品中两类主要香气物质含量变化趋势
Fig.3 Change of two kinds of aroma compounds in pu-erh tea sample

α -紫罗酮是一种具有雪松香的物质, β -紫罗酮比 α -紫罗酮具有更为鲜明的柏木香韵,是一种重要的香气物质。二者是类胡萝卜素的初级氧化产物^[24];二氢猕猴桃内酯也是由类胡萝卜素降解形成并积累^[27],此外还包括巨豆三烯酮,在本研究中未检测到。这种转化途径推测可能是后发酵陈化处理增强普洱茶香气的重要转化途径之一^[27]。也有学者认为,普洱茶中的 β -紫罗酮和芳樟醇氧化物是含量最为丰富的挥发性成分^[28]。

雪松醇是所检测到的醇类物质中最重要的一种,平均含量达5.05%,6号样品含量近7%。在以往的研究中仅见有学者的检出量为2.34%^[7]。雪松醇,又称柏木醇,是一种倍半萜醇,具有杉木的芳香气息,表现为温和的木香、沉香。有研究发现,普洱茶经过400 MPa压力、室温条件下处理20 min,香气成分中雪松醇含量较处理前增加75%,处理后普洱茶的陈香特征增强,滋味陈纯^[26]。本研究认为,雪松醇是陈年普洱茶重要的陈香物质之一。茶鲜叶中关于萜类物质的生物合成途径的研究报道较多,但在普

洱茶贮藏过程中中倍半萜醇物质特别是雪松醇的形成途径尚待进一步研究。

愈创烯(愈创木烯、肌烯),是一种萜烯类物质,表现为木香,对普洱茶陈香特征起到一定作用。一般在当年生产普洱茶(新茶)中含量较高^[5],与本研究的结论一致。

陈年普洱茶的香气特征更多的体现出“陈香、木香”,而非“陈味”特征;尤其是贮藏年份较久的样品中,“陈香”特征更明显;而“陈味”是因贮藏条件差而出现的霉味、仓味。因此,甲氧基化合物不应该被归结为普洱茶的特征陈香物质。甲氧基苯类化合物是贮藏过程中微生物如黑曲霉发生甲基化而形成的杂氧化合物^[29],这类化合物一般在新的刚刚渥堆的熟普中含量较高,香气物质的分析结果也证实了这一结论。

3 结论

随着贮藏时间的延长,普洱茶中水浸出物含量先降低后升高;茶多酚和儿茶素、氨基酸总体出现降低趋势;咖啡碱含量变化不大。茶红素含量极低,整体随着时间延长而出现增加趋势,茶黄素含量变化不大,茶褐素含量出现降低趋势。普洱茶整体品质随着贮藏时间的增加向好的方向发展。

普洱茶中特征“陈香”的物质基础主要包括:雪松醇、雪松烯、 β -愈创烯、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、二氢猕猴桃内酯、乙酸苯甲酯、苯甲酸苯甲酯等。其中雪松醇是一种重要的陈香物质。普洱茶样品中具有木香、陈香和药香的香气物质含量明显增加,而具有花香、陈味和霉味的香气物质整体出现降低趋势,说明普洱茶贮藏过程中香气的转变。

参考文献

[1]汪杨.普洱茶在贮藏过程中化学成分及感官品质变化的研究[D].雅安:四川农业大学,2015.
[2]罗现均.不同年份普洱茶品质差异性比较研究[D].广州:华南农业大学,2012.
[3]龚淑英,周树红.普洱茶贮藏过程中主要化学成分含量及其感官品质变化的研究[J].茶叶科学,2002,22(1):51-56.
[4]王茹芸,李亚莉,周红杰.普洱茶中氨基酸与贮期、级别及品质关系的研究[J].西南农业学报,2012,25(4):1222-1226.

- [5]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.
- [6]Lv HP,Zhong QS,Lin Z,et al.Aroma characterisation of pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry.Food Chemistry,2012,130:1074-1081.
- [7]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.
- [8]郑玲.拉曼光谱技术在不同产地和陈化年限普洱茶品质鉴定中的应用和讨论[D].广州:华南师范大学,2013.
- [9]徐建峰,周卫龙,陆小磊.中华人民共和国国家标准 GB/T 8314-2013 茶 游离氨基酸总量的测定[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [10]周卫龙,徐建峰,许凌.中华人民共和国国家标准 GB/T 8313-2008 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [11]徐建峰,周卫龙,陆小磊,等.中华人民共和国国家标准 GB/T 8305-2013 茶·水浸出物测定[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [12]黄意欢.茶学实验技术[M].北京:中国农业出版社,1995.
- [13]王秋霜,陈栋,许勇泉,等.中国名优红茶香气成分的比较研究[J].中国食品学报,2013,13(1):195-200.
- [14]叶国注,江用文,尹军峰,等.板栗香型绿茶香气成分特征研究[J].茶叶科学,2009,29(5):385-394.
- [15]龚淑英,鲁成银,刘诤,等.GB/T 23776-2009 茶叶感官审评方法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [16]周红杰,郭红芳,曾燕妮,等.陈香普洱茶品质特点分析[J].茶叶,2001,27(3):31-34.
- [17]王秋霜,卓敏,陈栋.不同产地陈香茶主要理化成分的比较分析[J].广东农业科学,2010,4:139-141.
- [18]陈文品,胡皓鸣,刘刚,等.三种类型普洱茶风味品质比较分析研究[J].中国茶叶,2008(11):4-6.
- [19]顾谦,陆锦时,叶宝存.茶叶化学[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2002.
- [20]罗龙新,吴小崇,傅尚文.不同产地普洱茶品质风格的比较[J].中国茶叶,1995(5):8-10.
- [21]高林瑞.普洱茶茶色素研究进展[J].热带农业科技,2005,28(3):35-37.
- [22]周斌星,高林瑞.普洱茶茶色素的研究进展[J].茶叶科学技术,2005,3:8-9.
- [23]Yang Z,Baldermann S,Watanabe N.Recent studies of the volatile compounds in tea.Food Research International,2013,53:585-599.
- [24]Rawat R,Gulati A,Babu GDK,et al.Analytical,nutritional and clinical methods characterization of volatile components of Kangra orthodox black tea by gas chromatography-mass spectrometry.Food Chemistry,2007,105:229-235.
- [25]钟秋生.普洱茶香气特征成分的研究[D].杭州:中国农业科学院茶叶研究所,2009.
- [26]张峻松,张常记,郑峰洋,等.超高压处理对普洱生茶香味成分的影响研究[J].茶叶科学,2008,28(4):267-272.
- [27]卢红,李庆龙,王明凡,等.陈化普洱茶与原料绿茶的挥发性成分比较分析[J].西南农业大学学报(自然科学版),2006,28(5):820-824.
- [28]Liang YR,Zhang LY,Lu JL.A study on chemical estimation of pu-erh tea quality[J].Journal of Science Food Agriculture,2005,85:381-390.
- [29]江用文,陈栋,龚淑英.中国茶产品加工[M].上海:科学技术出版社,2011.
- (上接第307页)
- immune complex ELISAs for microcystins in tap water[J].Food & Agricultural Immunology,2010,12(3):231-241.
- [10]Li S P,Zhong J G.Simultaneous amplitude-contrast and phase-contrast surface plasmon resonance imaging by use of digital holography[J].Biomedical Optics Express,2012,3(12):3190-3202.
- [11]Espirito R A,Matsumori N,Murata M,et al.Interaction between the marine sponge cyclic peptide theonellamide a and sterols in lipid bilayers as viewed by surface plasmon resonance and solid-state ^2H nuclear magnetic resonance[J].Biochemistry,2013,52(14):2410-2418.
- [12]Homola J,Lu H B,Yee S S.Dual-channel surface plasmon resonance sensor with spectral discrimination of sensing channels using dielectric overlayer[J].Electronics Letters,1999,35(13):1105-1106.
- [13]Nelson B P,Grimrud T E,Liles M R,et al.Surface plasmon resonance imaging measurements of DNA and RNA hybridization adsorption onto DNA microarrays[J].Analytical Chemistry,2001,73(1):1-7.
- [14]Yuk J S,Kim H S,Jung J W,et al.Analysis of protein interactions on protein arrays by a novel spectral surface plasmon resonance imaging[J].Biosensors and Bioelectronics,2006,21(8):1521-1528.
- [15]齐攀,钟金钢,李莹,等.用于食品安全检测的便携式表面等离子体共振生物传感器[J].光电工程,2014(3):22-27.
- [16]Schasfoort R B M,Tudos A J.Handbook of surface plasmon resonance[M].Royal Society of Chemistry,2008.
- [17]Karlsson R.SPR for molecular interaction analysis: a review of emerging application areas[J].Journal of Molecular Recognition,2004,17(3):151-161.
- [18]王晓萍,詹舒越,罗昭锋,等.地表水微囊藻毒素的表面等离子体共振免疫检测方法研究[J].光学学报,2012,32(2):0212005-1-0212005-6.
- [19]郭伟,黑亮,杨燕婷,等.固相萃取-高效液相色谱法优化测定饮用水中的微囊藻毒素[J].广东农业科学,2014,1:146-148.