

普洱熟茶贮藏过程中香气变化分析

谢吉林, 张 偃*, 陈孝权, 赵亚华, 朱 希

(大益集团勐海茶业有限责任公司技术中心实验室, 云南 勐海 666200)

摘 要: 使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分别对贮藏1~9 a陈的普洱熟茶7572进行香气分析, 得出不同陈化年份的普洱熟茶各香气成分的相对含量数据, 并找出其变化规律。之后对不同陈化年份的熟茶进行香气的感官审评, 得出关键香味感官的变化趋势, 结合香气成分相对含量的变化规律, 最终推测出茶叶中的香气内含物质变化对关键香味变化的影响。

关键词: 顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱联用法; 普洱熟茶; 贮藏; 香气成分

Analysis of Changes in Aroma Constituents during Storage of Ripe Pu'er Tea

XIE Jilin, ZHANG Wei*, CHEN Xiaoquan, ZHAO Yahua, ZHU Xi

(Laboratory of Technology Center, Menghai Tea Industry Co. Ltd., TAETEA Group, Menghai 666200, China)

Abstract: The aroma constituents of ripe Pu'er tea 7572 stored for 1 to 9 years were analyzed by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The relative contents of aroma constituents in the nine Pu'er tea samples were quantified and analyzed for their changes over the 9-year storage period. Moreover, changes in key aroma characteristics of Pu'er tea with storage time were analyzed by sensory evaluation. Based on the above investigations, we deduced the contribution of changes in aroma components to changes in key aroma characteristics of ripe Pu'er tea.

Key words: headspace solid phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); ripe Pu'er tea; storage; aroma constituents

中图分类号: S379

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 10-0154-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201510031

普洱茶是云南特有的茶叶种类, 由云南大叶种晒青毛茶通过特殊工艺制作而成^[1]。而普洱熟茶的制作工艺相对生茶而言, 则多了渥堆的工序, 渥堆过程中由微生物作用^[2-3], 使熟茶中的香气成分变的复杂, 而渥堆的湿热作用也加速了茶叶陈化的进度^[4-5], 使得普洱熟茶的香气更具特色^[6]。“越陈越香”是普洱茶一大特点^[7], 普洱生茶和熟茶的香气都随贮藏时间的延长而愈加浓郁, 近些年针对这一特点, 界内相关的研究成果很多^[8-9]。

目前常用的茶叶香气成分提取方法众多, 有顶空固相微萃取 (headspace solid phase microextraction, HS-SPME) 法^[10]、同时蒸馏萃取法^[11-12]、减压蒸馏法^[13]、树脂吸附法^[14]等。HS-SPME是目前香气分析中比较简单快速的方法^[15], 在相关茶叶研究机构快速研究茶叶香气时经常使用的方法^[16-17], 本实验也将使用HS-SPME法对普洱熟茶进行香气分析。

香气作为鉴别茶叶种类以及鉴定茶叶品质的重要感

官特性之一^[18-19], 传统审评方法主要是通过审评者的嗅觉来鉴别香气特点, 这使得审评结果具有一定主观性, 而且也难以保证审评的稳定性。而对香气成分变化的分析, 再结合感官审评, 使香气内含物质对感官的影响研究具有可行性。本实验通过对1~9 a陈的普洱熟茶7572进行香气成分变化分析, 并对其进行香气感官评估, 找出两者之间的相关性。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

普洱熟茶1~9 a陈样品, 取自勐海茶厂2005年至2013年生产的7572熟茶, 为使实验样品具有可比性, 所取样品均为同一贮藏地取出。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪、HP-5MS毛

收稿日期: 2014-09-12

基金项目: 云南省企业技术中心创新能力建设项目 (2009D1037)

作者简介: 谢吉林 (1987—), 男, 助理研究员, 硕士, 研究方向为普洱茶保健功能。E-mail: xiejil520@126.com

*通信作者: 张偃 (1985—), 男, 副研究员, 学士, 研究方向为普洱茶发酵与保健功能。E-mail: superficial007@126.com

细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司; 水浴锅 上海一恒科技有限公司; SPME手柄、65 μm聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(polydimethylsiloxane/divinylbenzene, PDMS/DVB) 萃取头 美国Supelco公司; 500 mL顶空瓶 自制。

1.3 方法

1.3.1 取样

取各年份7572样品500 g, 用粉碎机粉碎并通过2.0 mm圆孔筛。混匀, 均分成2份作为试样, 分装入洁净的样容器内, 密封并标明标记。将试样于0~4℃保存。

1.3.2 提取和进样

称取30 g茶叶样品置于自制500 mL顶空瓶中, 加入100 mL沸水, 摇匀后密封瓶口, 稳定5 min后将顶空瓶置于60℃水浴锅中(经过比较实验, 该温度条件下普洱熟茶所产生香气物质最为丰富), 再次稳定5 min待瓶内环境稳定, 将SPME手柄从上方瓶口插入, 伸出萃取头开始萃取, 60 min后达到萃取饱和。

SPME手柄达到萃取饱和后, 收回萃取头, 拔出SPME手柄, 以最快时间插入气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪进样口开始检测, SPME手柄脱吸附时间为3 min。

1.3.3 仪器条件

色谱条件: 进样方式: 手动进样; 色谱柱: HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 60℃保持2 min, 然后以3℃/min升温至220℃, 保持20 min; 载气: 氦气, 纯度≥99.999%; 流速1 mL/min; 进样口温度250℃; 进样量1 μL; 无分流进样。

质谱条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 离子源温度230℃; GC-MS接口温度280℃; 质量扫描范围m/z 40~450。

1.3.4 数据统计

利用NIST 11数据库对所得到的质谱图进行检索定性; 采用峰面积归一化法定量, 以各组峰面积与色谱图总峰面积之比值表示其相对含量。

1.3.5 茶叶审评

参照茶叶审评标准^[20], 由6人审评小组(成员均为大益集团勐海茶业有限责任公司研发部审评专家)对茶样进行开汤审评, 分别取茶样5.0 g, 茶水比为1:50(g/mL), 置于相应的评茶杯中, 注满沸水、加盖计时, 滤完茶汤后对茶底分别进行热嗅与冷嗅审评。

2 结果与分析

2.1 全扫描定性

通过仪器生成每个样品全扫描色谱图, 图1为2013年7572样品的图谱。

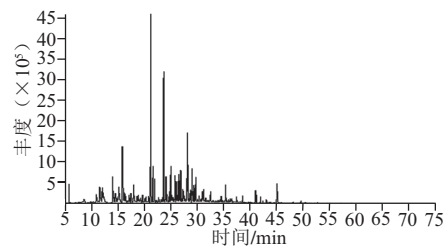


图1 2013年7572香气成分全扫描色谱图

Fig.1 TIC of aroma components from ripe Pu'er tea 7572 in 2013

2.2 不同年份普洱熟茶主要香气物质含量变化分析

按照1.3.3节方法分别对不同陈化年份的9种普洱熟茶7572进行香气组分分析, 之后按照1.3.4节方法对各香气组分进行相对含量计算。因普洱熟茶香气分析后组分众多, 很多香气组分均为痕量(含量很小但每种茶叶中均能检出), 考虑到分析方便, 仅针对相对含量大于0.5%的26种香气组分进行数据保留, 表1为9种茶叶香气相对含量数据汇总。

表1 普洱熟茶7572不同年份主要香气组分相对含量

Table 1 Percentages of aroma components in ripe Pu'er tea with different storage years

类型	香气物质	相对含量/%								
		1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a
芳香族	1,2,4-三甲氧基苯	10.0	8.0	6.2	7.3	7.1	5.7	6.1	3.4	2.5
	1,2-二甲氧基苯	3.0	1.4	1.7	2.0	1.0	0.9	1.5	1.0	0.6
	1,2,3-三甲氧基苯	16.1	15.3	12	18.2	16.4	13.1	18.6	17	15.2
	1,2,3,4-四甲氧基苯	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5
	异丁香酚甲醚	0.6	0.5	0.6	—	—	—	—	—	—
	4-乙基愈创木酚	2.2	2.0	1.4	1.8	2.7	2.2	2.2	2.1	1.6
萜烯类	芳樟醇氧化物	1.8	0.6	0.5	0.6	0.6	—	—	—	—
	呋喃型芳樟醇	1.1	0.8	0.7	0.5	0.6	0.5	0.7	1.0	0.7
	芳樟醇	1.4	1.6	0.8	1.0	0.6	0.6	0.5	—	—
	α-松油醇	7.3	3.8	2.2	1.3	1.1	0.6	0.7	0.9	0.8
	月桂烯	1.0	0.6	0.6	0.7	0.6	—	—	—	—
	橙花醇	0.6	0.6	0.7	1.0	1.0	0.9	1.1	1.3	1.0
有机酸	2-橙花叔醇	1.0	1.2	0.8	1.2	0.8	0.9	0.6	0.8	0.8
	亚油酸	0.5	0.7	0.9	0.9	1.8	2.1	2.5	3.9	5.7
	棕榈酸	2.4	6.3	9.1	12.0	16.0	19.0	19.4	18.8	19.0
	异胡薄荷酮	1.0	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.9	1.0	0.6
	α-紫罗酮	1.7	1.8	1.5	1.5	1.5	1.6	1.9	1.7	1.4
	香叶基丙酮	2.0	2.3	1.7	2.3	1.9	2.4	2.9	2.8	2.0
酯类	乙酰丁香酮	1.6	1.7	1.3	2.1	1.6	2.1	2.0	2.4	2.4
	β-紫罗兰酮	4.5	5.3	4.9	4.1	4.9	5.2	5.8	4.2	3.1
	2-十一烷酮	—	—	—	0.5	0.6	0.5	0.9	0.8	0.8
	植酮	0.5	1.0	2.5	1.8	2.5	3	3.7	5.8	9.2
	二氢猕猴桃内酯	2.5	3.8	4.6	4.7	4.5	4.1	4.5	3.0	4.2
	葵醛	—	—	—	—	—	—	0.6	0.6	1.7
醛类	壬醛	—	—	—	—	—	—	—	1.0	0.8
	β-环柠檬醛	1.0	0.7	0.9	0.8	0.9	0.6	1.2	2.8	0.6

注: —.香气组分相对含量低于0.5%。

芳香族类香气组分有1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,2,3,4-四甲氧基苯、异丁香酚甲

醚和4-乙基愈创木酚等。其中1,2,3-三甲氧基苯、1,2,3,4-四甲氧基苯和4-乙基愈创木酚含量相对稳定,并无明显增减趋势;而1,2,4-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯和异丁香酚甲醚3种香气成分的相对含量递减,见图2。

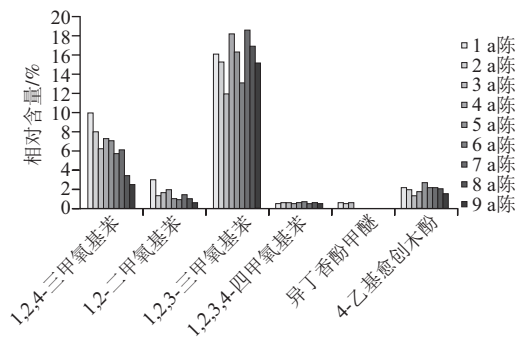


图2 芳香族香气物质变化趋势
Fig.2 Changes in aromatic compounds in ripe Pu'er tea stored for different years

熟茶中主要萜烯类香气物质包括芳樟醇及其氧化物、 α -松油醇、月桂烯、橙花醇和2-橙花叔醇等。其中含量稳定,不随陈化年份变化的有呋喃型芳樟醇、橙花醇和2-橙花叔醇;芳樟醇及其氧化物、月桂烯和 α -松油醇的含量随年份增加而减少(通过SPSS统计分析软件,对相对含量与年份进行线性回归自变量系数进行 t 检验, $P<0.05$,系数显著为负,即说明这4种物质具有显著降低趋势),见图3。

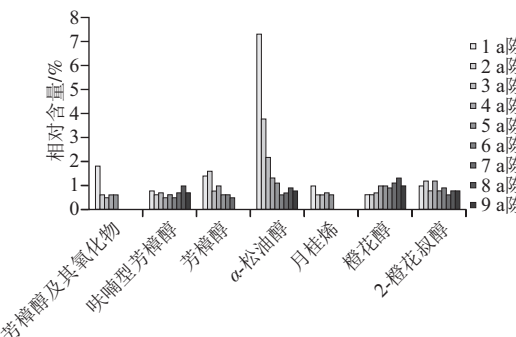


图3 萜烯类香气物质变化趋势
Fig.3 Changes in terpene compounds in ripe Pu'er tea stored for different years

酮类和酯类香气物质有异胡薄荷酮、 α -紫罗酮、香叶基丙酮、乙酰丁香酮、 β -紫罗酮、2-十一烷酮、植酮和二氢猕猴桃内酯。其中2-十一烷酮从4 a陈开始出现,之后含量保持稳定,而植酮含量则明显的随年份增加增长,9 a陈的熟茶中植酮的香气相对含量达到了9%以上;其余几种酮类和脂类物质含量较为稳定,并无明显增减趋势,见图4。

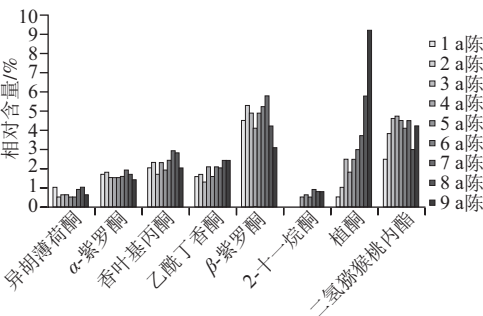


图4 酮类和酯类香气物质变化趋势
Fig.4 Changes in ketone and esters compounds in ripe Pu'er tea stored for different years

醛类和有机酸类化合物包括葵醛、壬醛、 β -环柠檬醛、亚油酸和棕榈酸等。其中葵醛与壬醛分别在7 a陈和8 a陈出现,相对含量在0.6%~1.7%之间; β -环柠檬醛不同陈化年份相对含量略有高低,并无明显变化趋势;亚油酸的相对含量则明显随陈化年份增加而变大(通过SPSS统计分析软件,对相对含量与年份进行线性回归自变量系数进行 t 检验, $P<0.05$,系数显著为正,即说明亚油酸相对含量具有显著增加趋势);棕榈酸的相对含量也在增加,但在6 a陈达到稳定,之后保持稳定,见图5。

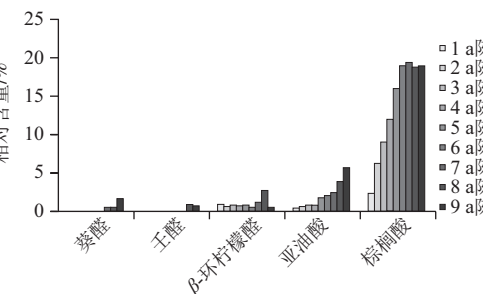


图5 醛类和有机酸类香气物质变化趋势
Fig.5 Changes in aldehydes and organic acids in ripe Pu'er tea stored for different years

2.3 香气审评结果与分析

2.3.1 贮藏过程中香气审评结果的变化

表2 普洱熟茶7572审评记录 Table 2 Results of sensory evaluation for Pu'er ripe tea 7572		
批次	冷嗅	热嗅
1 a陈	堆味, 带酸	堆味, 木香, 略有甜香
2 a陈	水味, 果酸	木香, 甜香, 香低
3 a陈	纯正, 陈香	略有陈香, 甜香
4 a陈	陈香	陈香显, 糖香
5 a陈	纯正, 陈香低沉	陈香显, 糖香
6 a陈	陈香, 纯正	陈香, 糖香
7 a陈	陈香	陈香
8 a陈	陈香	陈香持久
9 a陈	陈香, 略霉	陈香持久, 仓味

参照茶叶相关审评标准,对9种不同陈化年份的7572熟茶进行香气感官审评,结果如表2所示。普洱熟茶在贮藏初期时,香气感官审评较为复杂,冷嗅与热嗅都伴随明显的堆味和木香;在贮藏3 a之后,陈香和糖香开始出现并愈加明显,堆味和木香消失;陈化7 a以上的熟茶则香气主要呈现陈香。

2.3.2 香气成分的变化与审评结果的关系

通过对不同年份的茶叶香气审评,结合香气组分的变化趋势,可以推测出某些组合的香气组分变化对香味感官的影响。普洱熟茶审评中不难发现,随着陈化年份的增加,主要有2种香味的感官存在较大变化趋势,甜香-糖香的减少直至消失,伴随着陈香的不断明显直至成为主导香味。

表3 部分香气物质的变化对应的香味变化
Table 3 Changes in selected aroma substances corresponding to changes in aroma characteristics

变化趋势	香气物质名称	初始相对含量/%	最终相对含量/%	香味感官的变化
含量减少 趋势明显	1,2,4-三甲氧基苯	10.0	2.5	甜香-糖香的减少直至消失
	1,2-二甲氧基苯	3.0	0.6	
	异丁香酚甲醚	0.6	0.0	
	芳樟醇氧化物	1.8	0.0	
	α -松油醇	7.3	0.8	
	月桂烯	1.0	0.0	
含量增加 趋势明显	乙酰丁香酮	1.6	2.4	陈香的不断明显直至成为主导香味
	植酮	0.5	9.2	
	葵醛	0.0	1.7	
	壬醛	0.0	0.8	
	亚油酸	0.5	5.7	
	棕榈酸	2.4	19.0	

由表3可知,芳香族类化合物中的1,2,4-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯和异丁香酚甲醚,萜烯类化合物中的芳樟醇氧化物、 α -松油醇和月桂烯,这6种香气组分的含量不断减少乃至消失,这与审评中“甜香-糖香”的减少直至消失相对应。同样的,酮类物质乙酰丁香酮和植酮,醛类物质葵醛和壬醛,有机酸类物质亚油酸和棕榈酸,这6种香气组分的相对含量不断增加,这与审评中的“陈香”不断明显直至成为主导香味相对应。

3 结 论

本研究通过HS-SPME-GC-MS分别分析贮藏9个年份的普洱熟茶7572香气组分,找出其相对含量的变化规律,并结合香气审评,对香味感官的变化与香气成分相对含量变化进行分析,推测出部分香气成分与香味感官

变化的相关性。3种芳香族类香气物质和3种萜烯类物质的减少与茶叶陈化过程中的“甜香-糖香”的减少直至消失相对应,而6种酮类、醛类和有机酸类物质的增加与茶叶陈化过程中的“陈香”不断明显直至成为主导香味相对应。当然,茶叶香气成分复杂多样,香气审评也有一定主观性,所以实验结果仅为推测,存在着局限性,这需要更多后续的研究,通过更多的分析数据和客观的审评结果来验证,笔者也将在这一领域继续研究下去。

参考文献:

- [1] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 22111—2008 地理标志产品普洱茶[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 吕有才,单治国,刘勤晋,等. 普洱茶后发酵中的香气成分变化分析[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 252-256.
- [3] 张春华,单治国,袁文侠,等. 不同有益菌固态发酵对普洱茶香气成分的影响研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(4): 251-258.
- [4] 刘勤晋,周才琼,许鸿亮,等. 普洱茶的渥堆作用[J]. 茶叶科学, 1986, 6(2): 55-56.
- [5] 周红杰,李家华,赵龙云,等. 渥堆过程中主要微生物对云南普洱茶品质形成的研究[J]. 茶叶科学, 2004, 24(3): 212-218.
- [6] 任洪涛,周斌,夏凯国,等. 不同发酵程度普洱茶香气成分的比较分析[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(11): 23-26.
- [7] 钟秋生. 普洱茶香气特征的研究[D]. 杭州: 中国农业科学院茶叶所, 2009: 5-6.
- [8] 周黎,赵振军,刘勤晋,等. 不同贮藏年份普洱茶非挥发性物质的GC-MS分析[J]. 西南大学学报, 2009, 31(11): 140-144.
- [9] 张文彦,朱春华,周红杰,等. 普洱生茶在贮藏过程中香气成分的变化[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 153-155.
- [10] 王秋霞,凌彩金,柯乐芹,等. 普洱茶香气研究进展[J]. 广东农业科学, 2009(12): 42-45.
- [11] 谷勋刚,张正竹,宁井铭,等. 普洱茶渥堆阶段游离香气成分分析及含量变化[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(4): 161-164.
- [12] 陈婷,卓婧,郭刚军,等. 普洱茶香气成分的提取及其微胶囊化技术研究[J]. 云南农业大学学报: 自然科学版, 2008, 23(6): 811-817.
- [13] 洪涛,黄遵锡,李俊俊,等. 普洱熟茶和生茶香气成分的提取和测定分析[J]. 茶叶科学, 2010, 30(5): 336-342.
- [14] 周斌,任洪涛,张劲松,等. 两种前处理方法在普洱茶香气成分分析中的对比研究[J]. 香料香精化妆品, 2010(3): 17-23.
- [15] 刘晓慧,张丽霞,王日为,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 239-243.
- [16] 吕海鹏,钟秋生,林智,等. 陈香普洱茶的香气成分研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(3): 219-224.
- [17] 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.
- [18] 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(增刊1): 5-8.
- [19] 顾睿,张兰兰,周水平,等. 利用气相色谱-质谱技术对普洱茶香气成分的分析[J]. 天津药学, 2011, 23(2): 3-5.
- [20] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 23776—2009 茶叶感官审评方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.