DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251023007
引用格式: 唐璇, 马晨阳, 易海燕, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法检测不同等级普洱生茶贮藏样特征挥发性成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(7): 179–189.
TANG X, MA CY, YI HY, *et al*. Determination of characteristic volatile components in stored samples of different grades of raw Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(7): 179–189. (in Chinese with English abstract).

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法检测不同等级普洱生茶贮藏样特征挥发性成分

唐 璇[1], 马晨阳[1], 易海燕[1], 杨 懿[1], 周小慧[1], 田 迪[1], 陈 宁[1], 杨莹燕[1], 董 蕊[2], 周红杰[1], 李亚莉[1*]

(1. 云南农业大学茶学院, 昆明 650000; 2. 勐海县茶叶与绿色食品产业发展中心, 西双版纳傣族自治州 666200)

摘 要: 目的 探究特级(YK-T)、二级(YK-A)、四级(YK-B)普洱生茶贮藏样特征挥发性成分差异。**方法** 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS), 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)验证、正交偏最小二乘判别分析以及计算相对香气活度值(relative odor activity value, ROAV), 分析筛选 3 个等级普洱生茶贮藏样关键香气组分。**结果** 不同等级样品共检测出 92 种挥发性成分, 主要是以芳香烃类、醇类、酯类以及碳氢类化合物为主。3 个等级普洱生茶贮藏样的挥发性成分在种类数量上的差异较小, 但在总含量上 YK-T 的挥发性物质含量高于其他两个等级。此外, 经长期贮藏后, YK-T 普洱生茶贮藏样中挥发性成分酯类物质含量高于其余两个等级茶样。根据变量重要性投影(variable importance projection, VIP)>1、P<0.05 共筛选出乙酸松油酯、(+)-柠檬烯、(S)-α-松油醇、芳樟醇、亚油酸甲酯、2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吠喃-3-醇、柏木脑、水杨酸甲酯、1,10-癸二醇以及 1,2,3-三甲氧基苯等 19 种挥发性成分为 3 个等级普洱生茶贮藏样的关键差异性物质。进一步计算筛选出 14 种挥发性成分的 ROAV 值, 结果显示乙酸松油酯、(+)-柠檬烯、(S)-α-松油醇、芳樟醇、柏木脑、水杨酸甲酯和 1,2,3-三甲氧基苯的 ROAV>1, 表明这些关键香气成分对不同等级普洱生茶贮藏样的香气特征具有一定贡献作用。**结论** YK-T 总体香型以芳樟醇、(+)-柠檬烯和 1,2,3-三甲氧基苯所呈现出的花香、柠檬香和陈香为主, 且具有草药味的乙酸松油酯仅在 YK-T 中检测到, 此香气特征能够将 YK-T 与其余两个等级的茶样区分开。YK-A 和 YK-B 挥发性成分中以柏木脑呈现出的木香和芳樟醇的花香为主要香气特征, 且 YK-A 中柏木脑的 ROAV 值为所有关键差异香气成分中最高, 使 YK-A 呈现明显木香。本研究为不同等级普洱茶品质差异奠定了一定的理论基础, 也为构建不同等级普洱生茶判别图谱提供了数据支撑。

关键词: 普洱生茶; 茶叶原料等级; 贮藏; 挥发性成分; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法

收稿日期: 2025-10-23
基金项目: 云南省茶产业技术创新中心项目(202505AK340010); 国家自然科学基金项目(31460215); 云南省科协院士专家工作站项目(云科协函[2023]34 号)

第一作者: 唐璇(2001—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为制茶工程与品质化学。E-mail: 2602317356@qq.com
***通信作者:** 李亚莉(1976—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为茶学以及茶文化。E-mail: 595778901@qq.com

Determination of characteristic volatile components in stored samples of different grades of raw Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

TANG Xuan[1], MA Chen-Yang[1], YI Hai-Yan[1], YANG Yi[1], ZHOU Xiao-Hui[1], TIAN Di[1], CHEN Ning[1], YANG Ying-Yan[1], DONG Rui[2], ZHOU Hong-Jie[1], LI Ya-Li[1*]

(1. *College of Tea Science*, *Yunnan Agricultural University*, *Kunming* 650000, *China*; 2. *Menghai County Tea and Green Food Industry Development Center*, *Xishuangbanna Dai Autonomous Prefecture* 666200, *China*)

ABSTRACT: Objective To investigate the characteristic volatile component differences among premium grade (YK-T), second grade (YK-A) and fourth grade (YK-B) raw Pu-erh tea storage samples. **Methods** Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) combined with principal component analysis (PCA) validation, orthogonal partial least squares discriminant analysis and calculation of relative odor activity value (ROAV) were used to analyze and screen key aroma components of the 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples. **Results** A total of 92 volatile compounds were detected across the different grade samples, primarily consisting of aromatic hydrocarbons, alcohols, esters and hydrocarbon compounds. The differences in the number of volatile components among the 3 grades of aged raw Pu-erh tea samples were relatively small. However, the total volatile content in the YK-T sample was significantly higher than in the other 2 grades. Additionally, after long-term storage, the ester content in the volatile components of the YK-T aged raw Pu-erh tea sample was significantly higher than in the other 2 grades. Based on variable importance projection (VIP)>1 and P<0.05, 19 kinds of volatile compounds were identified as key differentiators: Pinene acetate, (+)-limonene, (S)-α-pinene, linalool, methyl linoleate, 2,2,6-trimethyl-6-vinyl-tetrahydro-2H-furan-3-ol, camphene, methyl salicylate, 1,10-decanediol, and 1,2,3-trimethoxybenzene as key differential volatile compounds among the three grades of stored raw Pu-erh tea samples. Further calculations yielded ROAV values for 14 kinds of volatile compounds, revealing that rosin acetate, (+)-limonene, (S)-α-terpineol, linalool, camphene, methyl salicylate, and 1,2,3-trimethoxybenzene exhibited ROAV>1, indicating these key aroma compounds contribute significantly to the flavor profiles of different grade raw Pu-erh tea storage samples. **Conclusion** The overall aroma profile of YK-T is dominated by floral, citrus, and aged notes presented by linalool, (+)-limonene and 1,2,3-trimethoxybenzene. Terpineol acetate, which exhibits a herbal aroma, is detected exclusively in YK-T, distinguishing this grade from the other 2. The volatile components of YK-A and YK-B primarily exhibit woody notes from camphene and floral notes from linalool. Notably, YK-A possesses the highest ROAV value for camphene among all key differentiating aroma compounds, resulting in its pronounced woody character. This study establishes a theoretical foundation for understanding quality differences among Pu-erh tea grades and provides data support for constructing discriminant profiles for raw Pu-erh tea of varying grades.

KEY WORDS: raw Pu-erh tea; grades of tea leaves; storage; volatile components; headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

0 引 言

茶作为世界三大饮品之一，因其丰富的功能性成分所带来的多种保健功效而广受大众的喜爱[1]。普洱茶是云南特色的一种茶类，是以地理标志保护范围内的云南大叶种晒青茶为原料，在地理标志保护范围内采用特定的加工工艺制成，具有独特品质特征的茶叶。按照其加工工艺的不同和内含化学成分存在的差异，可分为普洱生茶和普洱熟茶，所呈现出的品质特征也不同[2]。普洱茶具有良好的可贮藏性，特别是普洱生茶在贮藏后呈现“越陈越香”的独特香气特征广受大众喜爱[3]，普洱茶等级是以茶叶原料嫩度的不同来划分，不同等级茶叶原料内含化学成分存在差异，例如茶多酚、生物碱以及氨基酸含量均表现为嫩度越高含量越高，因此所加工制成的普洱生茶茶叶品质

特征也不同[4−5]。因此本研究选取不同等级普洱生茶贮藏样为对象, 旨在探究不同原料等级在贮藏后所呈现的香气成分特征。

在贮藏的过程中, 普洱生茶的品质指标会发生明显的变化[6], GAO 等[7]研究发现, 不同等级的普洱生茶内所含化学成分存在明显差异。王梦倩等[8]对不同贮藏年份以及不同贮藏地点的普洱生茶和普洱熟茶研究中发现, 在贮藏 14 年内, 普洱生茶和普洱熟茶的品质都有所提升, 对于普洱生茶来说, 原料影响香气大于贮藏。普洱茶等级是以茶叶原料嫩度的不同来划分, 不同等级茶叶原料内含化学成分存在差异, 例如茶多酚、生物碱以及氨基酸含量均以嫩度高的含量高于嫩度低的原料, 而氨基酸作为茶叶香气形成的重要前体物质, 对茶叶挥发性物质含量高低具有重要影响。香气作为影响普洱茶品质的重要指标之一, 虽然在茶鲜叶中仅占 0.01%~0.05%, 但对茶叶品质的贡献率达 25%~40%[9−11]。顶空固相微萃取气相色谱-质谱法(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)作为一种无溶剂、操作便捷、灵敏快速的测定技术, 目前已广泛应用于食品、药品以及茶叶的香气成分分析[12−14]。赵阳等[15]采用 HS-SPME-GC-MS 分析了西双版纳州 3 个产地不同贮藏时间的 11 个古树普洱茶生茶香气组分; GUO 等[16]采用 GC-MS 结合香气活性值对不同贮藏时间普洱生茶挥发性成分和香气特征进行了分析。目前, 对于普洱生茶挥发性成分的相关研究主要集中在不同工艺之间风味差异[17−19]、贮藏过程差异变化[20−22]以及不同地区普洱生茶特征鉴别[23−26]等方面, 对于不同原料等级普洱茶挥发性成分的研究较少, 同时, 鲜少有不同等级普洱生茶贮藏样之间挥发性成分差异比较的研究。

因此, 本研究以特级(YK-T)、二级(YK-A)、四级(YK-B) 3 个等级普洱生茶贮藏样为研究对象, 3 个样品等级代表普洱生茶原料等级高、中、低 3 个梯度, 系统探究等级对普洱生茶贮藏过程中特征挥发性成分的影响规律。基于 HS-SPME-GC-MS 结合相对香气活度值(relative odor activity value, ROAV)分析 3 个样品之间挥发性成分以及关键香气物质的差异, 以期为不同等级普洱生茶贮藏样香气品质差异提供一定的理论基础, 为鉴别不同等级普洱生茶贮藏样风味品质提供数据支撑。

1　材料与方法

1.1　材料、试剂与仪器

普洱生茶, 规格: 357 g/饼, 原料品种为云抗 10 号, 来自原普洱茶树良种场, 在 2008 年春季采摘以规范的加工工艺制成, 在云南省昆明市盘龙区自然环境(干燥、通风、避光)下贮藏。3 个等级样品依次编号为 YK-T、YK-A、YK-B, 分别对应茶样原料等级: 特级(单芽、一芽一叶为主)、二级(一芽二叶为主, 偶有参杂一芽三叶)、四级(一芽三叶为主, 偶有参杂一芽四叶)。

癸酸乙酯(色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 氯化钠(分析纯)、甲醇(色谱纯)(成都市科隆化学品有限公司); 所有分离用有机溶剂均为国药集团化学试剂有限公司分析纯。

AOC-6000 CTC 进样器(瑞士 CTC Analytic 公司); 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); DVB/CAR/PDMS 型极性萃取头(65 μm, 美国 Supelco 公司); 65 μm 聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(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)。

1.2　实验方法

1.2.1　顶空固相微萃取条件

HS-SPME 条件: 取 1.00 g 茶样放入 20 mL 顶空瓶中, 加入 20 μL 癸酸乙酯(10 mg/L)作为内标, 加入 5 mL 沸水, 盖上顶空瓶盖, 用手摇晃混匀, 置于 80 ℃烘箱中平衡 10 min 后, 插入预先老化好的 SPME 手柄, 伸出萃取头, 于 80 ℃烘箱中恒温萃取 50~60 min。待萃取饱和后, 从烘箱中取出顶空瓶和 SPME 手柄, 收回萃取头, 拔出手柄, 以最快速度手动进样, 所有样品重复 3 次, 进行数据采集[13]。

1.2.2　仪器条件

(1) GC 条件

以氦气(纯度>99.999%)为载气, 载气流速: 1 mL/min。色谱柱: HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)不分流, 1.5 min 后打开进样口, 进样口温度 250 ℃。样品解吸附时间为 1.0 min; 升温程序: 初始温度 60 ℃保持 2.0 min, 后以 3 ℃/min 的速度升温至 220 ℃, 并保持 20.0 min。

(2) MS 条件

电离方式: 电子电离(electron ionization, EI)源; 离子源温度: 230 ℃; 质谱接口温度: 280 ℃; 四极杆温度: 150 ℃; 全谱扫描: 40~400 *m*/*z*。

1.2.3　定性及定量方法

根据 GC-MS 分析得到香气成分的总离子色谱图, 茶叶各香气组分质谱数据输入计算机库检索国家标准技术局(national institute of standards and technology, NIST)库匹配, 对基峰、可信度和相对峰度等方面进行数据处理分析。以癸酸乙酯为内标, 采用内标法定量计算各挥发性物质含量, 计算如公式(1)。

$$\text{各组分相对含量/(mg/kg)}=\frac{\text{各组分峰面积}\times\text{内标物含量(mg)}}{\text{内标物峰面积}\times\text{样品量(kg)}} \quad (1)$$

1.2.4 ROAV 计算方法

ROAV 计算如公式(2)。

$$\mathrm{ROAV}=\frac{C_i}{\mathrm{OT}_i} \quad (2)$$

式中: C_i表示某挥发性成分的相对浓度, mg/kg; 气味阈值 i (odor threshold value i, OT_i)(其中 i 代表具体的某一种香气物质)表示该挥发性成分在水中的香气阈值, mg/kg[27]。

1.3 数据处理

每组数据平行测定 3 次, 计算平均值。数据处理及作图使用 SPSS 26.0、Excel 2019、WPS Office 12.1.0、SIMCA 14.1 和 Origin 2021。

2 结果与分析

2.1 3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分分析

采用 HS-SPME-GC-MS 对 3 个等级普洱生茶贮藏样进行检测, 根据匹配度(≥80)的标准, 共鉴定筛选出 92 种挥发性成分(表 1), 其中 YK-T 67 种, YK-A 58 种, YK-B 61 种。按照主要官能团性质共分为 12 大类, 其中芳香烃类 19 种、醇类 16 种、碳氢化合物 14 种、酯类 12 种、酮类 10 种、杂环化合物 9 种、萜烯类 3 种、烯烃类 2 种、醚类 2 种、酚类 2 种、醛类 2 种、酸类 1 种。3 个等级普洱生茶贮藏样的挥发性成分中, 在种类数量上的差异较小, 各等级样品中挥发性成分种类主要是以芳香烃类、醇类、酯类以及碳氢类化合物为主。3 个等级普洱生茶贮藏样中, 特级(YK-T)挥发性物质总含量为 16.14 mg/kg, 二级(YK-A)挥发性物质总含量为 6.33 mg/kg, 四级(YK-B)挥发性物质总含量为 6.07 mg/kg, 由此可知, YK-T 的挥发性物质含量明显高于其他两个等级, 说明茶叶等级越高, 挥发性物质含量越多。这可能是因为茶叶等级高原料嫩度高, 内含物质丰富, 例如氨基酸含量高[5], 而氨基酸作为茶叶香气形成的重要前体物质, 对茶叶挥发性物质的含量高低具有一定影响。

YK-T 的各类挥发性成分除了未含的烯烃类之外, 其余各类挥发性成分总量均高于其他两个等级, 其中, YK-T 中苯甲醛、芳樟醇和橙花醇的含量高于其他两个等级的茶样的含量, 这与任洪涛等[5]研究结果一致。YK-A 相较于 YK-B 来说, 醛类、醇类、芳香烃类、萜烯类、杂环化合物、醚类以及烯烃类的含量较高, 而酯类、酚类、碳氢化合物以及酮类化合物 YK-B 比 YK-A 含量高。

表 1 3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分及含量(n=92)

Table 1 Volatile chemical components and content in 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples (n=92)

序号	保留时间/min	CAS 号	挥发性物质	分子式	含量/(mg/kg)		
					YK-T	YK-A	YK-B
			醛类				
1	6.88	100-52-7	苯甲醛	C_7H_6O	2.60±0.03	0.53±0.03	0.44±0.03
2	20.93	2765-11-9	十五醛	$C_{15}H_{30}O$	0.07±0.00	-	0.01±0.00
			醇类				
1	9.38	100-51-6	苯甲醇	C_7H_8O	0.08±0.00	0.07±0.00	0.07±0.01
2	12.06	78-70-6	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	0.92±0.01	0.70±0.04	0.41±0.03
3	15.27	20126-76-5	(-)-4-萜品醇	$C_{10}H_{18}O$	0.48±0.01	0.17±0.01	0.10±0.01
4	15.88	10482-56-1	(*S*)-*α*-松油醇	$C_{10}H_{18}O$	-	0.56±0.04	0.49±0.03
5	16.54	112-47-0	1,10-癸二醇	$C_{10}H_{22}O_2$	-	0.10±0.01	-
6	16.54	1502-05-2	环癸醇	$C_{10}H_{20}O$	0.21±0.00	-	-
7	16.54	30689-78-2	14-甲基十六碳-8-烯-1-醇	$C_{17}H_{34}O$	-	-	0.05±0.00
8	17.50	26532-23-0	(*Z*)-3,3-二甲基环亚己基乙醇	$C_{10}H_{18}O$	0.35±0.00	-	-
9	18.69	106-25-2	橙花醇	$C_{10}H_{18}O$	1.24±0.02	0.26±0.02	0.27±0.02
10	25.22	1724-39-6	环十二醇	$C_{12}H_{24}O$	0.10±0.00	-	-
11	29.34	35153-15-2	顺-9-十四碳烯醇	$C_{14}H_{28}O$	0.03±0.00	-	-
12	30.15	112-70-9	十三醇	$C_{13}H_{28}O$	-	-	0.02±0.00
13	32.72	77-53-2	柏木脑	$C_{15}H_{26}O$	-	0.18±0.01	0.13±0.01
14	34.76	481-34-5	*α*-毕橙茄醇	$C_{15}H_{26}O$	0.07±0.00	0.05±0.00	-
15	44.87	505-32-8	异植物醇	$C_{20}H_{40}O$	0.05±0.00	0.02±0.00	0.03±0.00
16	49.96	150-86-7	植物醇	$C_{20}H_{40}O$	0.42±0.01	0.15±0.01	0.15±0.01

表 1(续)

序号	保留时间	CAS 号	挥发性物质	分子式	含量/(mg/kg)		
					YK-T	YK-A	YK-B
			芳香烃类				
1	9.06	535-77-3	*M*-异丙基甲苯	$C_{10}H_{14}$	0.42±0.01	0.11±0.01	0.07±0.01
2	11.59	27831-13-6	4-乙烯基-1,2-二甲基苯	$C_{10}H_{12}$	0.08±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00
3	15.42	91-20-3	萘	$C_{10}H_{8}$	0.18±0.00	0.09±0.01	0.08±0.01
4	18.00	4463-33-6	2,3-二甲氧基甲苯	$C_{9}H_{12}O_{2}$	0.08±0.00	0.03±0.00	-
5	18.01	494-99-5	3,4-二甲氧基甲苯	$C_{9}H_{12}O_{2}$	-	-	0.02±0.00
6	20.15	91-57-6	2-甲基-萘	$C_{11}H_{10}$	0.24±0.00	0.09±0.01	0.09±0.01
7	20.25	54060-30-9	间氨基苯乙炔	$C_{8}H_{7}N$	-	0.03±0.00	0.03±0.00
8	21.23	634-36-6	1,2,3-三甲氧基苯	$C_{9}H_{12}O_{3}$	0.20±0.00	0.06±0.00	-
9	23.67	135-77-3	1,2,4-三甲氧基苯	$C_{9}H_{12}O_{3}$	0.05±0.00	0.02±0.00	-
10	23.78	83-32-9	苊	$C_{12}H_{10}$	0.02±0.00	-	0.01±0.00
11	25.39	575-41-7	1,3-二甲基萘	$C_{12}H_{12}$	-	0.02±0.00	-
12	25.39	573-98-8	1,2-二甲基萘	$C_{12}H_{12}$	0.04±0.00	-	0.02±0.00
13	25.51	575-43-9	1,6-二甲基萘	$C_{12}H_{12}$	-	0.01±0.00	-
14	28.12	644-08-6	4-甲基联苯	$C_{13}H_{12}$	0.01±0.00	-	-
15	35.48	483-78-3	卡达烯	$C_{15}H_{18}$	0.06±0.00	0.03±0.00	0.04±0.00
16	35.61	3075-84-1	2,2',5,5'-四甲基联苯	$C_{16}H_{18}$	-	0.07±0.00	0.06±0.00
17	36.49	4536-88-3	2-十一烷基苯	$C_{17}H_{28}$	0.05±0.00	-	-
18	38.78	85-01-8	菲	$C_{14}H_{10}$	-	0.01±0.00	-
19	38.96	6418-44-6	3-甲基十七烷	$C_{18}H_{38}$	-	0.01±0.00	0.01±0.00
			酚类				
1	29.44	96-76-4	2,4-二叔丁基酚	$C_{14}H_{22}O$	0.18±0.00	0.05±0.00	0.11±0.01
2	31.19	18979-50-5	4-丙氧基苯酚	$C_{9}H_{12}O_{2}$	0.22±0.00	0.10±0.01	0.12±0.01
			醚类				
1	13.99	91-16-7	邻苯二甲醚	$C_{8}H_{10}O_{2}$	0.07±0.00	-	-
2	14.84	151-10-0	间苯二甲醚	$C_{8}H_{10}O_{2}$	-	0.01±0.00	0.01±0.00
			酸类				
1	18.17	63169-61-9	2-甲基戊酸酐	$C_{12}H_{22}O_{3}$	0.02±0.00	-	-
			碳氢化合物				
1	20.62	629-50-5	十三烷	$C_{13}H_{28}$	0.04±0.00	0.01±0.00	0.03±0.00
2	23.78	92-52-4	联苯	$C_{12}H_{10}$	-	0.01±0.00	0.01±0.00
3	24.31	61142-52-7	1-丁基-2-戊基环戊烷	$C_{14}H_{28}$	0.04±0.00	-	0.04±0.00
4	24.52	295-17-0	环十四烷	$C_{14}H_{28}$	0.28±0.00	-	0.24±0.02
5	24.86	629-59-4	十四烷	$C_{14}H_{30}$	0.22±0.00	0.04±0.00	0.18±0.01
6	28.91	629-62-9	正十五烷	$C_{15}H_{32}$	0.04±0.00	0.02±0.00	0.02±0.00
7	32.25	41977-40-6	1-甲基-2-壬基-1-丙烷-2-环丙烷	$C_{16}H_{32}$	0.01±0.00	-	-
8	32.78	544-76-3	十六烷	$C_{16}H_{34}$	0.09±0.00	-	0.05±0.00
9	32.97	295-65-8	环十六烷	$C_{16}H_{32}$	0.03±0.00	-	0.04±0.00
10	34.60	3892-00-0	2,6,10-三甲基十五烷	$C_{18}H_{38}$	-	0.03±0.00	-
11	36.68	1921-70-6	姥鲛烷	$C_{19}H_{40}$	-	0.02±0.00	-
12	39.97	629-94-7	二十一烷	$C_{21}H_{44}$	0.04±0.00	0.02±0.00	0.03±0.00
13	40.30	638-36-8	植烷	$C_{20}H_{42}$	0.05±0.00	0.02±0.00	0.04±0.00
14	62.47	629-99-2	二十五烷	$C_{25}H_{52}$	-	-	0.01±0.00

表 1(续)

序号	保留时间/min	CAS 号	挥发性物质	分子式	含量/(mg/kg)		
					YK-T	YK-A	YK-B
			萜烯类				
1	8.78	29050-33-7	4-萜烯	$C_{10}H_{16}$	0.04±0.00	0.01±0.00	-
2	9.22	5989-27-5	(+)-柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	1.09±0.01	0.50±0.03	0.37±0.03
3	34.46	3856-25-5	古巴烯	$C_{15}H_{24}$	-	0.03±0.00	0.03±0.00
			酮类				
1	10.64	5062-30-6	2,2-二乙酰氧基苯乙酮	$C_{12}H_{12}O_5$	0.09±0.00	0.03±0.00	-
2	21.15	1450-72-2	1-(2-羟基-5-甲基苯基)-乙酮	$C_9H_{10}O_2$	0.03±0.00	0.02±0.00	0.02±0.00
3	21.66	552-41-0	1-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-乙酮	$C_9H_{10}O_3$	0.11±0.00	0.03±0.00	0.02±0.00
4	24.18	23726-93-4	大马士酮	$C_{13}H_{18}O$	0.06±0.00	0.02±0.00	0.03±0.00
5	25.96	127-41-3	*α*-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	0.14±0.00	0.04±0.00	0.08±0.01
6	27.02	3879-26-3	橙花基丙酮	$C_{13}H_{22}O$	0.09±0.00	0.06±0.00	0.06±0.00
7	28.33	14901-07-6	*β*-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	0.33±0.00	0.20±0.01	0.20±0.01
8	33.66	119-61-9	二苯甲酮	$C_{13}H_{10}O$	0.05±0.00	0.03±0.00	-
9	41.51	502-69-2	植酮	$C_{18}H_{36}O$	-	-	0.23±0.02
10	43.91	1117-52-8	法尼基丙酮	$C_{18}H_{30}O$	0.07±0.00	-	-
			烯烃类				
1	24.51	41446-66-6	(5*E*)-5-十四烯	$C_{14}H_{28}$	-	0.01±0.00	-
2	29.79	483-77-2	顺-菖蒲烯	$C_{15}H_{22}$	-	0.01±0.00	0.01±0.00
			杂环化合物				
1	10.47	1072-83-9	2-乙酰吡咯	C_6H_7NO	-	0.08±0.01	0.09±0.01
2	13.50	2314-78-5	1-乙基-2,5-吡咯烷二酮	$C_6H_9NO_2$	-	-	0.02±0.00
3	15.15	14049-11-7	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇	$C_{10}H_{18}O_2$	0.21±0.00	-	-
4	17.18	95-16-9	苯并噻唑	C_7H_5NS	0.25±0.00	0.24±0.02	0.06±0.00
5	20.24	120-72-9	吲哚	C_8H_7N	0.06±0.00	-	-
6	20.49	36431-72-8	茶螺烷	$C_{13}H_{22}O$	0.01±0.00	-	-
7	24.14	16096-32-5	4-甲基吲哚	C_9H_9N	0.03±0.00	-	-
8	27.57	35355-35-2	5-甲氧基-6,7-二甲基苯并呋喃	$C_{11}H_{12}O_2$	0.03±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00
9	29.20	132-64-9	二苯并呋喃	$C_{12}H_8O$	0.02±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
			酯类				
1	10.67	15206-55-0	苯甲酰甲酸甲酯	$C_9H_8O_3$	-	-	0.02±0.00
2	10.84	23405-15-4	苯甲酸 N-羟基琥珀酰亚胺酯	$C_{11}H_9NO_4$	0.40±0.01	0.19±0.01	0.07±0.00
3	12.22	41519-23-7	异丁酸叶醇酯	$C_{10}H_{18}O_2$	-	-	0.13±0.01
4	15.90	80-26-2	乙酸松油酯	$C_{12}H_{20}O_2$	1.37±0.02	-	-
5	16.01	119-36-8	水杨酸甲酯	$C_8H_8O_3$	0.24±0.00	0.05±0.00	0.07±0.00
6	22.28	134-20-3	邻氨基苯甲酸甲酯	$C_8H_9NO_2$	0.03±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00
7	30.15	5451-52-5	甲酸癸酯	$C_{11}H_{22}O_2$	0.11±0.00	-	-
8	44.21	112-39-0	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	0.24±0.00	0.20±0.01	0.14±0.01
9	49.42	112-63-0	亚油酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_2$	0.14±0.00	-	0.13±0.01
10	49.62	301-00-8	亚麻酸甲酯	$C_{19}H_{32}O_2$	1.46±0.02	0.78±0.05	0.61±0.04
11	50.42	112-61-8	硬脂酸甲酯	$C_{19}H_{38}O_2$	0.01±0.00	-	-
12	54.51	77-90-7	乙酰柠檬酸三丁酯	$C_{20}H_{34}O_8$	0.01±0.00	-	0.01±0.00

注: -为未检出该物质, 表 2 同。

如图 1 所示，YK-T 和 YK-A 共有挥发性成分有 41 种，YK-T 与 YK-B 共有 42 种，YK-A 与 YK-B 共有 44 种。YK-T 特有的挥发性成分有 17 种，主要包括环癸醇、环十二醇、4-甲基联苯、2-甲基戊酸酐、法尼基丙酮、2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇、茶螺烷、吲哚、乙酸松油酯、甲酸癸酯、硬脂酸甲酯等，这些挥发性成分呈现出花香、果香、木香以及陈香的香气特征，是决定 YK-T 普洱生茶贮藏样独特香型的基础[16,28–30]。YK-A 特有的挥发性成分有 7 种，主要是 1,10-癸二醇、1,3-二甲基萘、1,6-二甲基萘、菲、2,6,10-三甲基十五烷、姥鲛烷以及(5*E*)-5-十四烯；YK-B 特有的挥发性成分有 7 种，分别是 14-甲基十六碳-8-烯-1-醇、十三醇、3,4-二甲氧基甲苯、二十五烷、植酮、1-乙基-2,5-吡咯烷二酮以及苯甲酰甲酸甲酯。

3 个等级普洱生茶贮藏样中共有挥发性成分 34 种(图 1)，主要有芳樟醇、橙花醇、植物醇、苯甲醛、(+)-柠檬烯、*M*-异丙基甲苯以及亚麻酸甲酯等，已有研究发现，这些挥发性物质是普洱生茶贮藏过程中的特征香气物质，且呈现的香气特征主要为清香、甜香、花果香以及木香[6,16,28,31]。

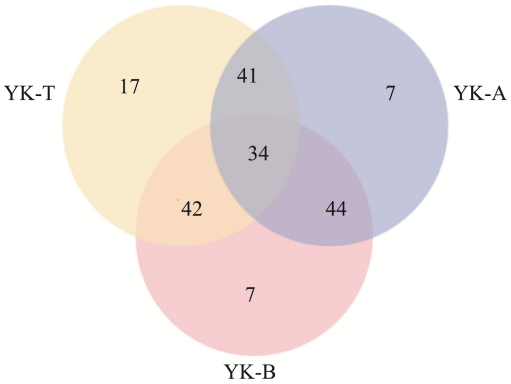


图 1　3 个等级普洱生茶贮藏样共有挥发性成分种类分布

Fig.1　Distribution of volatile components types in 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples

进一步通过热图分析(图 2)表征 3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分差异，结果显示，YK-T 中各类别挥发性成分总含量都高于其他两个等级，特别是酯类、醇类以及醛类中的亚麻酸甲酯、苯甲醛、芳樟醇以及橙花醇，这与任洪涛[5]的研究结果一致，这些化合物都具有良好的气味，对 YK-T 中花香、果香以及芳香味的香型贡献较大。此外，3 个等级普洱生茶贮藏样中挥发性成分均以醇类、酯类物质为主，此特征不受原料等级影响。对于 YK-A 和 YK-B 两个等级样，YK-A 中的(S)-α-松油醇、柏木脑、2,2',5,5'-四甲基联苯的含量高于 YK-B，而 YK-B 中橙花醇、2-乙酰吡咯等含量要高于 YK-A。说明根据挥发性成分的不同可以区分 3 个等级普洱生茶贮藏样，进一步印证了原料级别的高低对成品茶的挥发性成分具有一定影响。总之，3 个等级普洱生茶贮藏样各类挥发性物质的含量存在差异，YK-T 中各类挥发性物质含量大多数高于另外两个茶样，且都具有较多香型较好的物质。

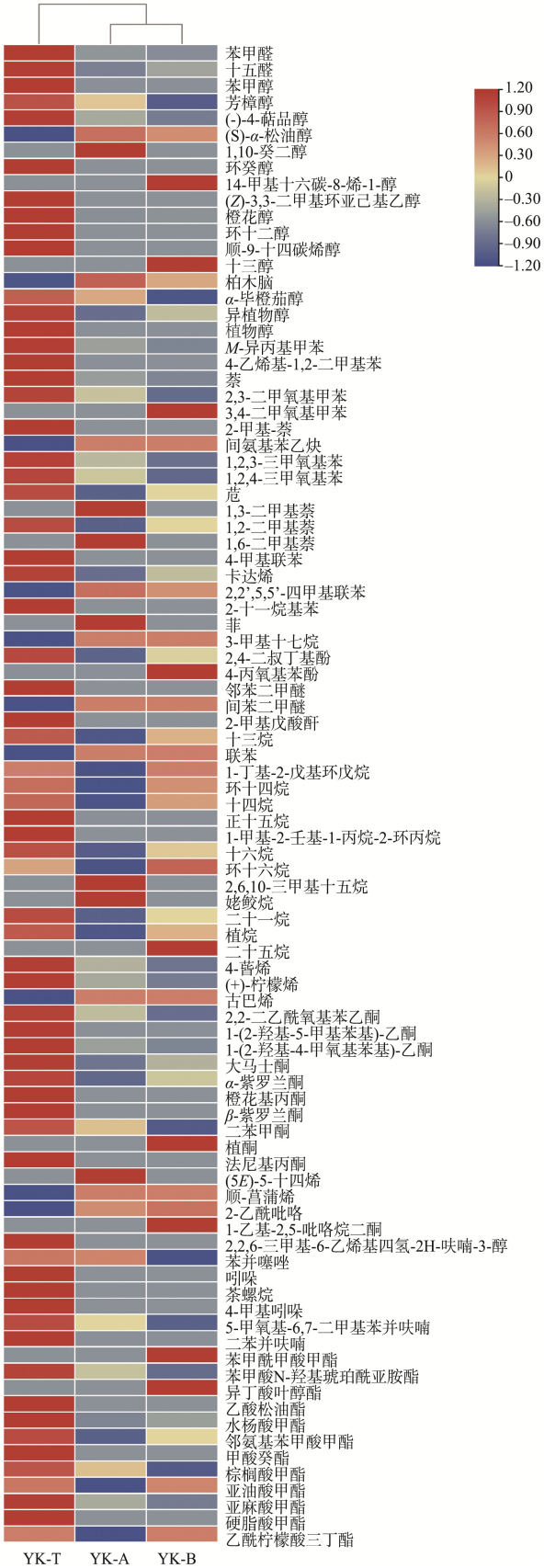


图 2　3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分热图(*n*=92)

Fig.2　Heat map of volatile components in 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples (*n*=92)

2.2 3 个等级普洱生茶贮藏样主成分分析以及正交偏最小二乘判别分析

通过主成分分析(principal component analysis, PCA)判别分析, PC1 贡献率为 73.2%, PC2 贡献率为 24.3%, 累计贡献率达 97.5%, 表明模型可靠性较高。如图 3 所示, YK-T 与 YK-A、YK-B 具有明显分离。说明茶叶等级越高, 挥发性物质含量越多。这可能是茶叶等级高及原料嫩度高, 所以如氨基酸等内含物质丰富含量较高[5], 而氨基酸作为茶叶香气形成的重要前体物质, 对茶叶挥发性物质的含量高低具有一定影响。

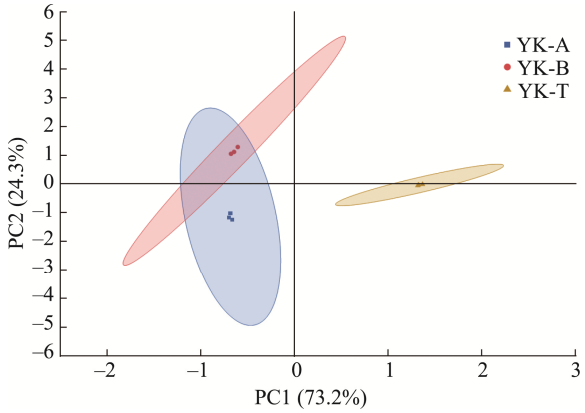


图 3 3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分 PCA 模型得分图

Fig.3 PCA model score chart of volatile components in 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples

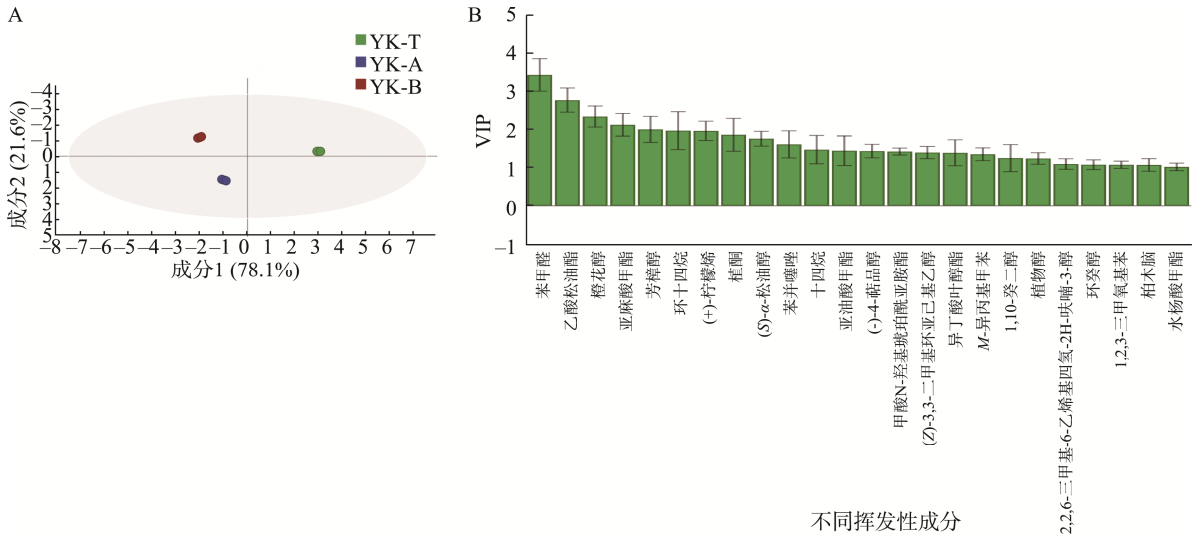
以 92 种挥发性成分为 X 变量, 3 个普洱生茶贮藏样不同等级为 Y 变量进行 OPLS-DA 分析, 进一步筛选 3 个等级普洱生茶贮藏样香气特征的关键挥发性物质, 通过计算变量重要性投影(variable importance projection, VIP)判别各香气组分对各等级茶样判别的影响强度和解释能力, 进而筛选特征性组分, 当 VIP>1 时, 对应变量可定义为判别模型的关键变量[32−33]。

用 SIMCA 14.1 进行正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)统计分析(图 4A)结果显示, PCA1 和 PCA2 分别解释了总方差的 78.1%和 21.6%, 累计解释为 99.7%。在该模型中, 共有 24 个挥发性物质的 VIP>1(图 4B)。进一步根据 VIP>1、P<0.05 筛选出关键挥发性成分, 结果显示共筛选出 19 种差异挥发性物质, 分别为乙酸松油酯、(+)-柠檬烯、(S)-α-松油醇、芳樟醇、环十四烷、植酮、(Z)-3,3-二甲基环亚己基乙醇、(-)-4-萜品醇、M-异丙基甲苯、苯甲酸 N-羟基琥珀酰亚胺酯、十四烷、亚油酸甲酯、2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇、环癸醇、异丁酸叶醇酯、柏木脑、水杨酸甲酯、1,10-癸二醇和 1,2,3-三甲氧基苯, 主要以醇类和酯类为主。

2.3 3 个等级普洱生茶贮藏样关键香气活性物质 ROAV 分析

通过计算 ROAV, 来验证气味活性物质对 3 个等级普洱生茶贮藏样贡献度以及主要香型。通常认为 ROAV>1 的挥发性成分对香气贡献度有一定影响, ROAV>10 时认为该香气成分对茶叶整体香气贡献极大[34]。通过查阅文献和相关书籍报道的香气成分阈值以及香气类型描述(表 2), 结合 OPLS-DA 分析结果, 计算筛选出 14 种挥发性成分的 ROAV 值, 结果显示, 乙酸松油酯(草药味)、(+)-柠檬烯(柠檬香、甜香)、(S)-α-松油醇(花香、松木香)、芳樟醇(花香)、柏木脑(木香)、水杨酸甲酯(冬青油)和 1,2,3-三甲氧基苯(陈味)的 ROAV>1, 表明这些关键香气成分对不同等级普洱生茶贮藏样的香气特征具有一定贡献作用。

3 个等级样中 ROAV 均大于 1 的分别是水杨酸甲酯(冬青油)、(+)-柠檬烯(柠檬香)和芳樟醇(花香和甜香), 且 YK-T 中的 ROAV 均大于 YK-A 和 YK-B。(+)-柠檬烯、芳樟醇的 ROAV 值均大于 10 且以等级高的茶样 ROAV 大于等级低的茶样为主要趋势, 柏木脑的 ROAV 值 YK-A 大于 YK-B,



注: A. 3 个等级普洱生茶贮藏样 OPLS-DA 得分图; B. 3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性物质 VIP。

图 4 3 个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分 OPLS-DA 分析图

Fig.4 OPLS-DA analysis diagrams of volatile components in 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples

表 2　3 个等级普洱生茶贮藏样差异挥发性物质 ROAV 分析

Table 2　ROAV analysis of differential volatile substances in 3 grades of raw Pu-erh tea storage samples

CAS 号	中文名称	香气类型描述[28,30,35–37]	阈值/(mg/kg)[30,38–41]	ROAV		
				YK-T	YK-A	YK-B
80-26-2	乙酸松油酯	草药味	1.00000	1.37	-	-
5989-27-5	(+)-柠檬烯	柑橘橙子甜味、柠檬味	0.03400	32.20	14.71	10.77
10482-56-1	(S)-*α*-松油醇	花香、松木香	0.33000	-	1.68	1.50
78-70-6	芳樟醇	花香、甜玫瑰气味	0.00600	153.54	116.56	68.79
295-17-0	环十四烷	化学品气味	0.30000	0.94	-	0.82
20126-76-5	(-)-4-萜品醇	陈香、木香	1.19000	0.41	0.14	0.08
535-77-3	*M*-异丙基甲苯	柑橘香	0.80000	0.52	0.14	0.09
629-59-4	十四烷	温和的蜡味	300.00000	0.00	0.00	0.00
112-63-0	亚油酸甲酯	脂肪气味, 木质气味	8800.00000	0.00	-	0.00
14049-11-7	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇	花香、蜜香	3000.00000	0.00	-	-
77-53-2	柏木脑	木香	0.00050	-	368.31	262.80
119-36-8	水杨酸甲酯	冬青油	0.04000	6.02	1.30	1.74
634-36-6	1,2,3-三甲氧基苯	陈味	0.00075	271.17	86.42	-

1,2,3-三甲氧基苯ROAV值表现为YK-T大于YK-A, 认为这4种香气成分可能是构成YK-A、YK-A和YK-B香气差异的关键化合物。此外, 3 个等级普洱生茶贮藏样中均有ROAV大于100的香气成分且存在一定差异, YK-T为芳樟醇(花香和甜香)和1,2,3-三甲氧基苯(陈味), YK-A为芳樟醇(花香和甜香)和柏木脑(木香), YK-B为柏木脑(木香), 说明3个等级普洱生茶贮藏样所呈现的主体香型有所不同。

具有草药味的乙酸松油酯仅在YK-T中检测出来, 虽然在YK-T中ROAV值较低, 但可能是决定YK-T带有“药香”的重要香气物质; 具有陈味的 1,2,3-三甲氧基苯仅对YK-T和YK-A香气有重要贡献, 其在YK-T的ROAV比YK-A高, 使YK-T主要呈现陈香; 具有松木、松花香的(S)-*α*-松油醇和木香的柏木脑仅对YK-A和YK-B香气具有修饰作用, 其中YK-A柏木脑的ROAV值是YK-A的3.14倍且在所有挥发性成分中最高, 使YK-A主要香气呈现木香。

3　讨论与结论

本研究采用HS-SPME-GC-MS对3个等级普洱生茶贮藏样挥发性成分进行了研究, 通过对检测到的挥发性成分进行定性及定量分析, 共鉴定出92种挥发性成分, 主要以芳香烃类、醇类、酯类以及碳氢类化合物为主, 其中YK-T在挥发性成分总含量上高于等级低的茶样, PCA分析结果也显示YK-T与YK-A、YK-B具有明显分离。通过OPLS-DA分析, 结果发现乙酸松油酯、(+)-柠檬烯、(S)-*α*-松油醇以及芳樟醇等19种挥发性成分为3个等级普洱生茶贮藏样的关键差异性物质。

通过计算筛选出挥发性成分的ROAV值确定3个等级普洱生茶贮藏样的关键香气成分, 结果发现 7 种挥发性成分的ROAV>1, 认为这 7 种挥发性物质对于 3 个等级普洱生茶贮藏样香气形成具有一定贡献; (+)-柠檬烯和芳樟醇在 3 个等级中 ROAV 值均大于 10 且等级高的茶样 ROAV 大于等级低的茶样, 柏木脑 ROAV 值表现为 YK-A > YK-B, 1,2,3-三甲氧基苯的 ROAV 值表现为 YK-T > YK-A, 认为这 4 种香气成分可能是构成 YK-T、YK-A 和 YK-B 香气差异的关键香气物质。YK-T 总体香型以芳樟醇、(+)-柠檬烯和 1,2,3-三甲氧基苯所呈现出的花香、柠檬香和陈香为主, 且具有草药味的乙酸松油酯仅在 YK-T 中检测到, 此香气特征能够将 YK-T 与其余两个等级的茶样区分开。YK-A 和 YK-B 挥发性成分中以柏木脑呈现出的木香和芳樟醇的花香为主要香气特征, 且 YK-A 中柏木脑的 ROAV 值为所有关键差异香气成分中最高, 使 YK-A 呈现明显木香。

本研究以 3 个等级普洱生茶贮藏样为研究对象, 通过 GC-MS 确定其关键挥发性物质, 结果表明不同等级原料加工制成的普洱生茶在茶叶挥发性成分中存在一定差异, 结果初步证明茶叶原料嫩度高低与香气特征的关联性可以通过 GC-MS 检测挥发性成分来进行区分。

参考文献

[1] 和智坚, 李毓萍, 卜凡, 等. 茶叶主要功能性成分的营养健康作用循证研究[J]. 上海预防医学, 2025, 37(2): 190–198.
HE ZJ, LI YP, BU F, *et al*. Evidence-based research on the nutritional and health benefits of the main functional components of tea [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2025, 37(2): 190–198.

[2] 李媛媛, 沙爱龙. 普洱茶药理作用研究进展[J]. 茶叶学报, 2024, 65(5): 21–27.
LI YY, SHA AIL. Advances in the pharmacological effects of Pu-erh tea [J]. Acta Tea Sinica, 2024, 65(5): 21–27.

[3] 张裕君, 黄逢阳, 邵瑞祥, 等. 普洱茶陈化过程中品质变化规律的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(14): 201–208.
ZHANG YJ, HUANG FY, SHAO RX, *et al.* Research progress on the quality changes of Pu-erh tea during aging [J]. Food Research and Development, 2024, 45(14): 201–208.

[4] 张绍绒. 基于不同原料的普洱生茶判别模型构建及耐泡性探究[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
ZHANG SR. Construction of a discrimination model for raw Pu-erh tea based on different raw materials and investigation of its durability [D]. Chongqing: Southwest University, 2022.

[5] 任洪涛, 周斌, 夏凯国, 等. 不同级别普洱生茶香气成分比较分析[J]. 现代食品科技, 2010, 26(9): 1013–1017.
REN HT, ZHOU B, XIA KG, *et al.* Comparative analysis of aromatic components in raw Pu-erh tea of different grades [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(9): 1013–1017.

[6] 焦婷婷, 师梦楠, 罗慧, 等. 普洱生茶贮藏过程中品质指标的规律变化分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(3): 172–181.
JIAO TT, SHI MN, LUO H, *et al.* Analysis of the regular changes in quality indicators during the storage of raw Pu-erh tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(3): 172–181.

[7] GAO L, BIAN M, MI R, *et al.* Quality identification and evaluation of Pu-erh teas of different grade levels and various ages through sensory evaluation and instrumental analysis [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(6): 1338–1348.

[8] 王梦倩, 盛玉泊, 范怡航, 等. 不同仓储条件下普洱茶关键成分分析及品质评价[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(16): 35–43.
WANG MQ, SHENG YB, FAN YH, *et al*. Analysis of key components and quality evaluation of Pu-erh tea under different storage conditions [J]. Food Research and Development, 2022, 43(16): 35–43.

[9] 孙嘉卿, 冯涛, 王凯, 等. 普洱茶挥发性风味物质富集与分析技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2022, 50(18): 17–21.
SUN JQ, FENG T, WANG K, *et al.* Research progress on the enrichment and analysis techniques of volatile flavor compounds in Pu-erh tea [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2022, 50(18): 17–21.

[10] 王宇童, 唐卿雁, 邵金良, 等. 基于 GC-MS 的普洱生茶香气成分产地溯源[J]. 茶叶通讯, 2024, 51(4): 496–507.
WANG YT, TANG QY, SHAO JL, *et al*. Origin tracing of aroma components in raw Pu-erh tea based on GC-MS [J]. Journal of Tea Communication, 2024, 51(4): 496–507.

[11] 王清艺, 熊梦钒, 涂青, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析不同产地普洱茶发酵阶段样香气组分[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(18): 39–49.
WANG QY, XIONG MF, TU Q, *et al.* Analysis of aroma components in samples of Pu-erh tea from different regions at different fermentation stages using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(18): 39–49.

[12] FENG Y, TIAN D, WANG C, *et al.* Aromatic volatile substances in different types of Guangnan Dixu tea based on HS-SPME-GC-MS odor activity value [J]. Metabolites, 2025, 15(4): 257.

[13] 周佳, 苏丹, 王志霞, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和多元统计分析三种红茶特征挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 342–350.
ZHOU J, SU D, WANG ZX, *et al.* Characterization of volatile components in three types of black tea using HS-SPME-GC-MS and multivariate statistical analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(17): 342–350.

[14] MUSTEATA ML, MUSTEATA FM. Analytical methods used in conjunction with solid-phase microextraction: A review of recent bioanalytical applications [J]. Bioanalysis, 2009, 1(6): 1081–1102.

[15] 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. Changes in aromatic components during the storage of raw Pu-erh tea from ancient trees [J]. Food Science, 2022, 43(4): 241–248.

[16] GUO J, YU Z, LIU M, *et al.* Analysis of volatile profile and aromatic characteristics of raw Pu-erh tea during storage based on GC-MS and odor activity value [J]. Foods, 2023, 12(19): 3568.

[17] SU D, XU T, LI Y, *et al.* Flavor evolution in raw Pu-erh tea during manufacturing using different processing types [J]. LWT, 2022, 154: 112905.

[18] 范晓伟. 普洱生茶加工过程中的品质相关化学成分研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
FAN XW. Study on quality-related chemical components in the processing of raw Pu-erh tea [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.

[19] FAN X, CHEN N, CAI F, *et al*. Effects of manufacturing on the volatile composition of raw Pu-erh tea with a focus on de-enzyming and autoclaving–compressing treatments [J]. LWT, 2021, 137: 110461.

[20] LIU Y, WANG Z, ZHANG X, *et al.* Characterization of volatile substances in Pu-erh tea (raw tea) at different storage times [J]. Foods, 2025, 14(5): 840.

[21] XU J, DENG X, WU Y, *et al.* Characteristic changes and potential markers of flavour in raw Pu-Erh tea with different ageing cycles analysed by HPLC, HS-SPME-GC-MS, and OAV [J]. Foods, 2025, 14(5): 829.

[22] 廖文珊. 四个年份的古茶园普洱生茶综合品质探究[D]. 广州: 华南农业大学, 2023.
LIAO WS. A comprehensive study on the quality of raw Pu-erh tea from ancient tea gardens across four years [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2023.

[23] XIONG Z, FENG W, XIA D, *et al.* Distinguishing raw Pu-erh tea production regions through a combination of HS-SPME-GC-MS and machine learning algorithms [J]. LWT, 2023, 185: 115140.

[24] DU L, YE Y, SHAO J, *et al*. Characterization of primary aroma compounds in Pu-erh raw tea sourced from various regions using gas chromatography-mass spectrometry and headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Food Science, 2024, 89(12): 9198–9213.

[25] ZHANG X, CHEN H, LIU Y, *et al*. Unveiling the chemical composition of unique flavor profiles in raw Pu-erh tea from different tea-producing mountains [J]. Food Chemistry: X, 2024, 24: 102001.

[26] 张晨霞, 王国成, 王超, 等. 普洱市不同产茶区普洱生茶香气成分差异性分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(1): 177–184.
ZHANG CX, WANG GC, WANG C, *et al*. Analysis of the differences in

aroma components of raw Pu-erh tea from different tea-producing areas in Pu-erh City [J]. Food Research and Development, 2020, 41(1): 177–184.

[27] FENG M, DAI Z, YIN Z, *et al.* The volatile flavor compounds of Shanghai smoked fish as a special delicacy [J]. Journal of Food Biochemistry, 2021, 45: e13553.

[28] 田小军, 王杰, 邓宇杰, 等. 不同贮藏时间普洱生茶的特征性香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(12): 194–202.
TIAN XJ, WANG J, DENG YJ, *et al.* Analysis of characteristic aroma components in Pu-erh raw tea stored for different periods of time [J]. Food and Fermentation Industry, 2016, 42(12): 194–202.

[29] 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, 35(11): 292–298.
LV SD, MENG QX, XU YQ, *et al*. Analysis methods for the aroma of Pu-erh tea and research progress on aroma active substances [J]. Food Science, 2014, 35(11): 292–298.

[30] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与HS-SPME-GC-MS技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 232–239.
SHAO SX, XU MT, LIN YP, *et al*. Analysis of aroma differences in Huang Guanyin Oolong tea from different origins using electronic nose and HS-SPME-GC-MS technology [J]. Food Science, 2023, 44(4): 232–239.

[31] 马林龙, 罗正飞, 刘艳丽, 等. 基于多元统计方法的临沧市普洱生茶香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(20): 331–337.
MA LL, LUO ZF, LIU YL, *et al*. Analysis of aroma components in Pu-erh raw tea from Lincang City using multivariate statistical methods [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(20): 331–337.

[32] 张秀芬, 韦巧云, 蒋娟娟, 等. SPME-GC-MS 结合 OPLS-DA 分析不同菠萝品种果实香气特征[J/OL]. 中国南方果树, 1–13. [2026-01-07]. https://doi.org/10.13938/j.issn.1007-1431.20240318
ZHANG XF, WEI QY, JIANG JJ, *et al*. Analysis of the aromatic characteristics of different pineapple varieties using SPME-GC-MS combined with OPLS-DA [J/OL]. South China Fruits, 1–13. [2026-01-07]. https://doi.org/10.13938/j.issn.1007-1431.20240318

[33] TRIBA MN, MOYEC LL, AMATHIEU R, *et al.* PLS/OPLS models in metabolomics: The impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters [J]. Molecular BioSystems, 2015, 11(1): 13–19.

[34] 王梦琪, 朱荫, 张悦, 等. “清香”绿茶的挥发性成分及其关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2019, 40(22): 219–228.
WANG MQ, ZHU Y, ZHANG Y, *et al.* Analysis of volatile components and key aroma components in “fragrant” green tea [J]. Food Science, 2019, 40(22): 219–228.

[35] 郭卓越. 不同香型凤凰单丛茶香气成分分析[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2024 .
GUO ZY. Analysis of aromatic components in hoenix single bush tea of different fragrances [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2024.

[36] 汤海昆, 杨方慧, 张艳梅, 等. 西双版纳地区古树和乔木普洱茶(生茶)品质差异分析[J]. 茶叶通讯, 2025, 52(1): 61–69.
TANG HK, YANG FH, ZHANG YM, *et al.* Analysis of quality differences in ancient tree and tree-grown Pu-erh tea (raw tea) from the Xishuangbanna region [J]. Journal of Tea Communication, 2025, 52(1): 61–69.

[37] 欧晓西, 黄慧清, 李秋明, 等. 基于 SBSE-GC-O-MS 技术梅占茶关键香气活性成分分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(2): 271–279.
OU XX, HUANG HQ, LI QM, *et al.* Analysis of key aromatic active components in Mei Zhan tea using SBSE-GC-O-MS technology [J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(2): 271–279.

[38] 杨洪焱, 何雨淇, 牛淼, 等. 不同产地不同贮藏时间普洱熟茶香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(5): 218–229.
YANG HY, HU YQ, NIU M, *et al*. Analysis of aroma components in Pu-erh fermented tea from different origins and storage periods [J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(5): 218–229.

[39] RAVI R, PRAKASH M, BHAT KK. Characterization of aroma active compounds of Cumin (*Cuminum cyminum* L.) by GC-MS, E-nose, and sensory techniques [J]. International Journal of Food Properties, 2013, 16(5): 1048–1058.

[40] ZHOU X, TIAN D, ZHOU H, *et al*. Effects of different fermentation methods on flavor quality of Liupao tea using GC-Q-TOF-MS and electronic nose analyses [J]. Foods, 2024, 13(16): 2595.

[41] WANG C, LI J, ZHANG Y, *et al*. Salting-out re-distillation combined with sensory-directed analysis to recover odor-active compounds for improving the flavor quality of instant Pu-erh tea [J]. Food Chemistry: X, 2022, 14: 100310.

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)