

普洱茶挥发性风味物质富集与分析技术研究进展

孙嘉卿¹, 冯涛¹, 王凯^{2*}, 庄海宁³, 宋诗清¹, 姚凌云¹, 孙敏¹, 王化田¹ (1. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418; 2. 云南中烟工业有限责任公司, 云南昆明 6502301; 3. 上海市城建职业学院, 上海 201415)

摘要 随着我国茶业产值和经济总量的不断攀升, 以及新式茶饮的多元化业务开拓, 人们在饮茶时对风味的要求逐渐提高。普洱茶作为中国茶叶产业发展最为快速、品牌化最广的茶品种之一, 更是备受研究者的青睐。综述了目前国内外采用不同富集与分析技术关于普洱茶风味的研究报道, 并提出一些在普洱茶风味富集分析领域等有潜力和前景的新兴技术, 旨在为今后更为全面准确的研究普洱茶的风味以及相关副产品的生产研发、质量控制提供新的思路 and 方向。

关键词 普洱茶; 挥发性风味物质; 旋转锥体柱蒸馏; 风味轮; 原位质谱

中图分类号 TS 272.5 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2022)18-0017-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.18.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Research Progress on Enrichment and Analysis of Volatile Flavor Compounds in Pu'er tea

SUN Jia-qing¹, FENG Tao¹, WANG Kai² et al (1. School of Perfumery and Flavor Technology and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418; 2. Yunnan China Tobacco Industry Co., Ltd., Kunming, Yunnan 6502301)

Abstract With the increasing output value and economic aggregate of tea industry in China, as well as the diversified business development of new tea drinks, people's requirements for tea flavor are gradually improved. As one of the tea varieties with the fastest development and the widest brand in China, Pu'er tea is favored by researchers. This paper reviews the research reports on the flavor of Pu'er tea by different enrichment and analysis technologies at home and abroad, and puts forward some potential and promising emerging technologies in the field of Pu'er tea flavor enrichment and analysis, aiming to provide new ideas and directions for more comprehensive and accurate research on the flavor of Pu'er tea and the production, research and development and quality control of related by-products.

Key words Pu'er tea; Volatile flavor compounds; Spinning Cone Column Distillation; Flavor wheel; Ambient Mass Spectrometry

普洱茶是以云南大叶种晒青毛茶为原料, 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^[1]。主要产自西双版纳、临沧、普洱等地区^[2]。按其加工工艺及品质特征, 普洱茶分为湿热作用陈化型普洱茶(生茶), 又称为“后发酵茶”和渥堆微生物发酵型普洱茶(熟茶) 2 种类型^[3]。人们对茶叶的嗜好很大程度归结于茶中各类挥发性成分综合作用的结果——茶叶的风味物质。对茶叶风味物质的研究可以直观地反映茶叶的香气特征和不同的茶叶香气之间的差异性。虽然风味物质在茶叶中的含量很少, 一般只占干物质的 0.01%~0.02%^[4], 但对茶叶品质的贡献率达 25%~40%, 是决定茶叶品质的重要因素^[5]。近年来, 普洱茶独特的风味及保健功效也使其普及率越来越高, 并于 2020 年入选中欧地理标志首批保护清单^[6]。关于其香气活性物质^[7] 以及形成机理^[8] 的研究已经成为普洱茶学界研究的热点课题。但从富集分析的角度看来, 不同的技术手段对其风味物质的研究影响, 尤其是一些新兴的技术手段在普洱茶领域的应用, 也需要细致的总结, 为普洱茶的生产、质控和新产品的研发提供新的思路^[9]。

1 常用的普洱茶风味物质富集技术

同时蒸馏萃取技术(simultaneous distillation and extraction, SDE) 由于对中等至高沸点成分的物质具有高萃取回收率, 近年来运用广泛, 但对于强极性 or 亲水性成分如酸性、醇

溶性成分萃取效率较低^[10]。且 SDE 对样品处理中高温加热次生反应剧烈, 会导致原始普洱茶风味的破坏, 尤其对一些热敏性香气组分影响较大, 且会产生原来样品中没有的、加热产生的后生物^[11], 易造成香气物质结构变化^[12]; 顶空固相微萃取(headspace solidphase microextraction, HS-SPME) 与 SDE 不同, 较有利于低沸点的强挥发性成分^[13], 尤其是一些酯类物质^[14]。不足之处在于萃取纤维头吸附容量有限, 对挥发性成分的选择性吸附易导致数据分析中香气组成比例失衡, 难以进行定量分析^[15]。溶剂辅助风味蒸发技术(solvent assisted flavor evaporation, SAFE) 的优势在于可以萃取出较大比例的极性挥发性物质, 香气较为自然逼真。低真空度及低温凝温度控制能够对茶叶挥发性组分中低沸点的萜烯类香气、热敏性成分、在高温下易降解的较高沸点的酯类香气起到较好的保护作用, 能对难挥发成分进行分离剔除, 对含有多种不挥发成分且易发生凝聚的茶汤基质具有较好的香气分离效果^[16], 有利于醇类、脂肪酸类化合物的提取^[17], 但相对装置和清洗较为复杂。表 1 列举了一些已有富集方法和特征香气成分的结果。

由表 1 可知, 采用目前常用的富集技术得到的普洱熟茶中杂氧化合物含量较高, 生茶中的杂氧化合物含量极低, 芳樟醇及其氧化物的含量相对较高。由于茶叶风味物质含量低微, 组成复杂, 且在提取过程中易发生氧化、聚合、缩合、基团转移等复杂的化学反应, 所以各种提取方法的定性定量结果有一定的差别, 不同香气提取方法均存在一定缺陷, 有待开发灵敏度更高, 次生反应更小的方法以全面了解普洱茶中的香气成分^[26]。其次, 可能由于成本较高, 对于普洱茶风味的提取分析, 已发表的研究均只应用 SDE 或 HS-SPME 等进

基金项目 云南中烟工业有限责任公司烟草行业卷烟调香技术重点实验室资助项目(TX2018001)。

作者简介 孙嘉卿(1997—), 女, 内蒙古锡林浩特人, 硕士研究生, 研究方向: 香料香精、风味分析。* 通信作者, 高级工程师, 博士, 从事香精香料、天然产物研究。

收稿日期 2021-12-08

行了一次提取分析,较少关注重现性^[27],后面的研究中可尝试多次试验提高准确性。

表1 不同富集方法及检测技术鉴定普洱茶特征香气成分

Table 1 Identification of Pu'er tea characteristic aroma components by different enrichment methods and detection techniques

富集方法 Enrichment method	研究对象 Research object	定性方法 Qualitative method	定量方法 Quantitative method	特征香气成分 Characteristic aroma components	参考文献 References
—	普洱生茶	MS,RI	峰面积归一化法	芳樟醇、乙酸苄酯、己烯醇、乙酸叶醇酯、苯甲酸甲酯、6-玟烯酮	[18]
水蒸气蒸馏法(SD)	普洱熟茶	MS,RI	内标法(正癸烷)	3,4-二甲氧基甲苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯、1,2,3-三甲氧基苯、3,4,5-三甲氧基甲苯和1,2-二甲氧基苯等	[19]
同时蒸馏萃取(SDE)	普洱生茶	MS,RI	峰面积归一化法	芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇及其衍生物	[20]
	普洱生茶		峰面积归一化法	苯甲醇、苯乙醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物、 α -松油醇、橙花醇、香叶醇、正己醛、糠醛、青叶醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、苯乙醛等、 β -紫罗兰酮	[21]
顶空固相微萃取(HS-SPME)	普洱茶粉	MS,RI	峰面积归一化法	3-壬烯-5-酮、芳樟醇、(E)-香叶醇、10-甲基-2-十一烯、二氢猕猴桃内酯、5-乙基-1,2,3-三甲氧基苯、(E)-橙花叔醇、3-甲基十四烷、香叶基丙酮、丁基香叶酯、1,2,3-三甲氧基苯、 α -萜品醇	[22]
	普洱熟茶	MS,RI	峰面积归一化法+外标法	己醛、(E)-2-辛烯醛、壬醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、 β -环柠檬醛(薄荷香)、芳樟醇、香叶醇、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮	[23]
溶剂辅助风味蒸发系统(SAFE)	普洱生茶	MS,RI	峰面积归一化法	芳樟醇及氧化物、 α -松油醇、 β -紫罗兰酮等	[24]
	普洱熟茶	MS,RI	峰面积归一化法+外标法	二氢猕猴桃内酯、1,2,3-三甲氧基苯、芳樟醇氧化物 II、十四烷、1,2,4-三甲氧基苯、芳樟醇氧化物 I、己醛、棕榈酸、2,4-二甲基-1-庚烯和 α -松油醇等	[25]

2 较有前景的新兴富集技术

2.1 旋转锥体柱蒸馏 (spinning cone column distillation, SCC)

旋转锥体柱蒸馏技术作为一种高效独特的液-气接触蒸馏技术^[28],主要是通过真空度降低物料沸点,以较低的温度分离不同沸点的物质^[29]。具有提取效率高、蒸馏时间短、产物香气逼真的优点,并且可灵活控制萃取的香味物质的组成及特性,温度可调节,方便清洗^[15]。近年来主要运用在低醇以及无醇饮料的制备^[30]。已经逐渐受到天然植物香料领域的关注^[31]。高阳等^[32]首次使用该技术对龙井茶挥发油进行了提取,并和传统的水蒸气蒸馏技术制备的挥发油在得率、香气成分、加香效果等方面进行了对比分析,发现 SCC 挥发油得率和鉴定出香气成分均高于传统的水蒸气蒸馏法,且香气更加自然、逼真。在卷烟加香评吸结果中发现,SCC 挥发油能够增加清新自然的茶香气息,具有丰满香气、细腻柔和烟气、改善余味的功效,能够较好地提升卷烟的抽吸品质,说明该技术在茶香香原料制备方面具有一定的优势和应用价值。目前虽暂未有采用该技术关于普洱茶的研究,但作为一项全新的蒸馏技术,随着其理论技术的日益发展与完善,尤其在挥发性香气物质分离领域,会成为最有优势的商业化分离纯化技术之一。其流动模式见图 1^[33]。

2.2 吹扫捕集技术 (purge and trap, P&T) 吹扫捕集技术是通过一定时间的吹扫,富集挥发性香气成分,通常与热脱附解吸相连,是利用热脱附系统将萃取到的物质进行热脱附,然后通过 GC-MS 进行挥发性香气成分的分选定性。具有操作简单、灵敏度高和无需有机溶剂的特点^[34]。主要针对进行低至 ppb 级的微量挥发性组分所具有的高度富集作用和定量重现的特征测定,工作示意图见图 2。蔡泳龙等^[35]

对乌龙茶进行 P&T-TD 分析并得到关键呈香物质;杨环等^[36]采用 P&T-TD 提取 2 种不同香型凤凰单丛茶的香气成分,发现 P&T-TD 法提取得到的成分种类多,不同香型的茶

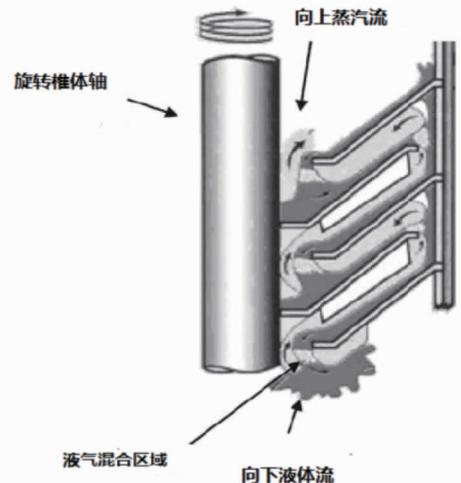


图1 SCC 中抽气和进料液的流动模式

Fig.1 Flow patterns of suction and feed liquid in SCC

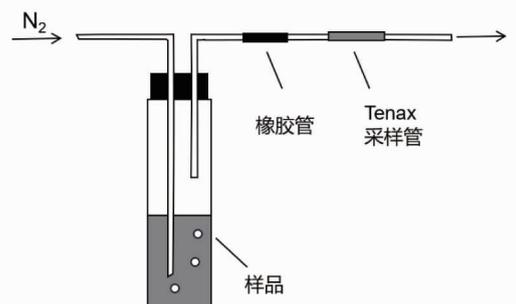


图2 吹扫捕集工作示意

Fig.2 Schematic diagram of purging and trapping

区别较大。张铭光等^[37]采用热脱附-裂解色谱法测定不同制作工艺、不同存储时间、不同存放地点的普洱茶色谱指纹图谱,虽然植物成分受到破坏,但不同的植物都有其特有的裂解指纹信息,同时有些挥发组分可通过热脱附解吸,获得了更丰富的指纹信息。说明 P&T-TD 法作为一种新的天然产物挥发性物质分析时的富集方法有很大的运用空间。

2.3 冷冻浓缩搅拌棒吸附 (ICECLES) ICECLES 可以被看做是冷冻浓缩 (freeze concentration, FC) 和搅拌棒吸附 (stir bar sorptive extraction, SBSE) 的结合,作为固相微萃取的改进,适用于浓缩水性样品中的挥发性成分,萃取过程如图 3 所示。主要有顶空吸附、浸入吸附和浸入顶空混合吸附 3 种采样方法,吸附的物质可用于溶剂洗脱解吸,也可在热脱附装置上进行热解析,但更好地实现了痕量、超痕量物质以及极性和更易挥发或热稳定差物质的富集^[38]。Alluhayb 等^[39]采用该技术对绿茶饮料风味物质进行富集,比 SBSE 多得到 56 种物质,显示出其较强的风味富集能力。该技术虽暂无在普洱茶领域的应用,但也表明有很好的前景。

3 目前常用的普洱茶风味分析技术

气相色谱和液相色谱作为风味分析最为主要的手段,已

被广泛应用,该研究主要对以下几种分析技术进行论述。

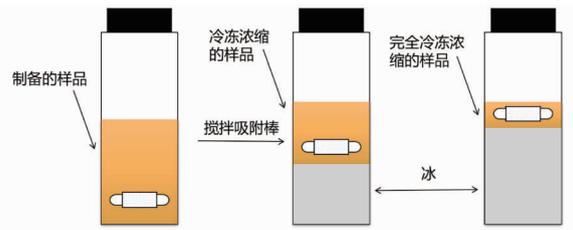


图 3 ICECLES 的样品萃取过程

Fig.3 Sample extraction process of ICECLES

3.1 电子鼻 (electronic nose, E-nose) E-nose 作为一种区别于气相色谱、气质联用等仪器,是通过气体传感器的相应图谱识别样品的挥发性香气成分,并应用数据处理系统对样品整体挥发性香气成分进行分析和评价,其给出的不是被测样品中某种或某几种成分的定性定量结果,而是样品气味的整体信息,也称“指纹”数据。具有检测范围广、速度快、前处理简单方便等优点,在气味识别方面有独特的优势^[40],目前已被广泛应用于普洱茶等级、品种的区分研究中(表 2)。

由表 2 可见,近年来 PEN3 电子鼻由于其 MOS 传感器阵列敏感度高,响应快 (<10 s) 且传感器个数较多 (10 个) 运用最为广泛。但电子鼻技术仍存在一些不足,如传感器会受环

表 2 不同型号电子鼻在普洱茶风味领域的应用

Table 2 Application of different types of electronic nose in Pu'er tea flavor field

序号 No.	电子鼻名称 Electronic nose name	厂商国别 Manufacturer country	研究对象 Research object	区分 Distinguish
1	PEN3	德国 Airsens	普洱熟茶	同品牌不同年份 ^[41]
2	PEN3	德国 Airsens	普洱生、熟茶	不同贮藏地 ^[42]
3	PEN3	德国 Airsens	普洱熟茶	不同储藏年份 ^[43]
4	HeraclesII	法国 AlphaMos	普洱熟茶	不同品牌 ^[23]
5	Fox 4000	法国 AlphaMos	普洱熟茶	不同等级、年份 ^[44]
6	Fox 3000	法国 AlphaMos	普洱生、熟茶	生熟普洱茶 ^[45]

境温湿度等影响,存在随时间漂移的现象。特征变量的选取以及不同的数据处理方法对研究结果会产生影响,只有当电子鼻与其他分析仪器的数据融合分析,数据筛选与处理的研究更加多元化、准确化、规范化,电子鼻才能在普洱茶研究中向着实用化的方向不断发展,才可实现更加全方位、多角度的检测。

3.2 气相色谱-嗅觉探测 (GC-O) GC-O 是利用人的鼻子

嗅闻经气相色谱柱分离后的各个馏分,以检测香味样品的气味组成的方法。嗅闻后与检测器鉴定的化学成分对应,对挥发性成分进行描述分析^[46]。GC-O 在普洱茶领域的应用见表 3,可见 GC-O 在对风味物质香气分路的归类方面应用较广,能够鉴定出普洱茶主要的风味特征以及对应的风味物质,且相比 AEDA 稀释法和 DF 检测频率法,主要的检测方法为时间强度法。

表 3 GC-O 在普洱茶风味领域的应用

Table 3 Application of different types of GC-O in Pu'er tea flavor field

序号 No.	GC	检测器 Detector	嗅探口 Sniffing port	研究对象 Research object	制备方法 Preparation	检测方法 Detection method	检出风味物质个数 Flavor substances detected	结论 Conclusion	参考文献 References
1	Agilent-6890	FID	Sniffer 9000, Brechbühler, Switzerland	普洱熟茶	HS-SPME	时间强度法	29	陈香是由于 1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯等甲氧基类化合物的存在	[47]
2	GC2010			普洱茶粉 洱茶	HS-SPME	时间强度法	27 33	普洱茶粉中果香、花香、木香草药香总香气强度明显高于普洱茶原料,陈香、仓味总香气强度明显低于普洱茶原料	[22]
3	GC2010Plus			普洱熟茶 普洱生茶	HS-SPME 和 SDE	时间强度法	39 33	熟茶中花香、蘑菇样陈香以及木香是主要的风味特征,生茶中花香和果香是重要的风味成分	[48]

4 新兴分析技术

4.1 气相离子迁移谱技术(gas chromatography ion mobility spectrometry, GC-IMS) 现已有研究将 GC-IMS 用在鉴别咖啡豆^[49]、快速识别蜂蜜^[50]、橄榄油^[51]等的不同产地、品种、等级,以及在线监测鉴别绿茶^[52]、新会柑普茶^[53](新会茶枝柑和普洱茶结合)风味变化,实现了“风味看得见”。该技术结合 GC 的突出分离特点进行定量分析和离子迁移谱仪的高灵敏度、快速响应,具有大气压及室温下即可进行定性分析的优势,有很大的发展空间。同时若能进一步完善 GC-IMS 的数据库的 VOCs 信息,并将分析结果与化学计量学方法结合^[54],则更有利于探明不同种类所研究物质的活性化合物。但尚未有针对普洱茶的相关研究文献。IMS 工作原理见图 4^[55]。

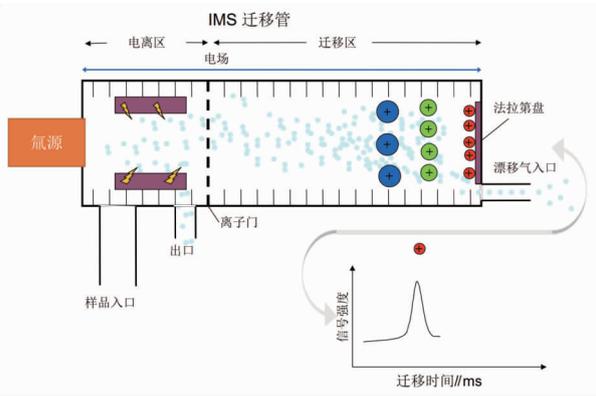


图 4 IMS 工作原理

Fig.4 Working principle of IMS

4.2 原位质谱 (ambient mass spectrometry, AIMS) 原位电离质谱技术是结合原位离子化技术与质谱技术,在敞开式环境下进行快速离子化的一类质谱分析技术^[56]。由于其前处理简单,以及绿色环保、快速、无损检测等特点也越来越多地被应用于食品、药物研究、临床研究、组学、环境物质、化学品研究等领域^[57]。其中实时直接分析(direct analysis in real time, DART)尤其具有实时、超快、耐盐、兼容机制、广谱的特征。在茶叶领域,张丽等^[58]就利用此方法与质谱结合对不同产地和不同级别的碧螺春红茶进行分析,发现茉莉内酯、百里香酚、柠檬烯等为其特征香气成分。Prchalová 等^[59]对草药茶(含茴香、甘菊、荨麻、椴树、薄荷、百里香等)中特征化合物如糖苷、黄酮类化合物、酚类和萜类物质进行了分析研究。在普洱茶领域也可以利用此技术进行分析鉴定其特征化合物,原位质谱离子化范围见图 5。

4.3 风味轮建立 风味轮是将茶叶的风味用专业描述语按类型整理成圆盘形状(图 6)。李向波等^[60]首次将普洱茶风味轮的绘制应用于茶叶感官分析;张颖彬等^[61]基于中国茶叶感官审评术语基元语素建立的中国茶叶风味轮,为茶叶感官特征的定性定量研究提供了较为全面和系统的描述语体系。若能在二者基础上建立考察不同产地、等级、工艺特征、贮藏发酵条件等各类影响因素的专属普洱茶的风味轮,将会在普洱茶感官评价角度提供更为全面客观的评价,弥补普通感官评价准确性的缺乏,使感官评价和交流有可靠的依据,

有助于产品质量控制、不同风味形成机理的研究、辨析茶叶区分优劣。

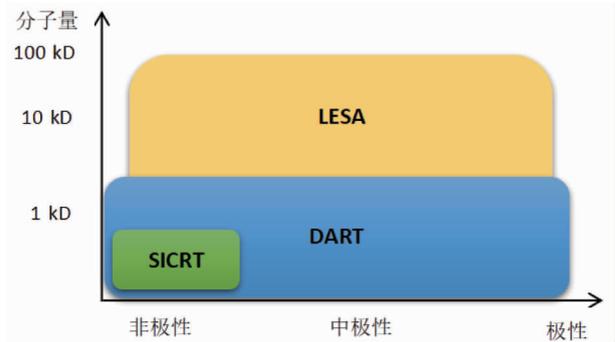


图 5 原位质谱离子化范围

Fig.5 Ionization range of in situ mass spectrometry

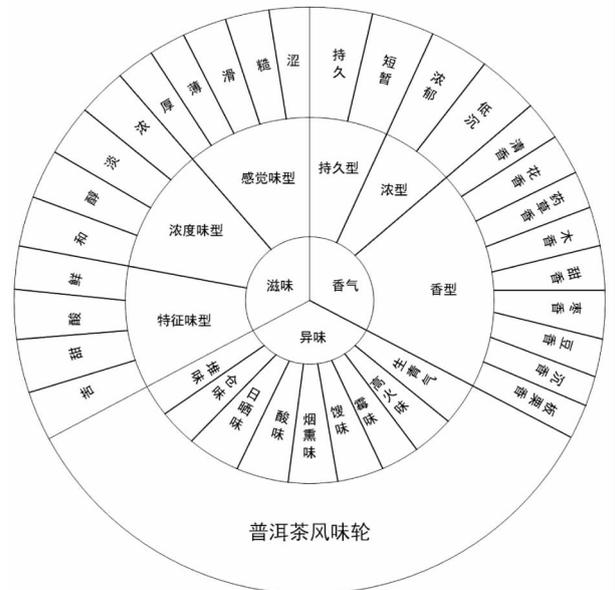


图 6 拟建立的普洱茶风味轮

Fig.6 Flavor wheel of Pu'er tea to be established

5 结语

随着新兴技术的发展,对普洱茶风味物质的研究将越来越深入。未来的研究中应抓住不同富集方法和分析技术的优缺点,针对普洱茶风味物质的特性,最大效能地发挥普洱茶中不同特征风味物质在不同领域的应用。同时积极拓宽普洱茶的应用领域和产业链^[62]。通过普洱茶与烟草^[63]、中医药^[64]等方面的结合以及芳香疗法等发挥普洱茶香气更大的作用。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 蔡新,张理珉,杨善禧,等.地理标志产品 普洱茶:GB/T 22211—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 陈文品.市场经济中凤凰涅槃的普洱茶呼唤科学理性与尊重[J].广东茶业,2017(4):26-30.
- [4] 王秋霜,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.
- [5] 何华锋,朱宏凯,董春旺,等.黑茶香气化学研究进展[J].茶叶科学,2015,35(2):121-129.
- [6] 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.

- [7] PANG X L, YU W S, CAO C D, et al. Comparison of potent odorants in raw and ripened Pu-erh tea infusions based on odor activity value calculation and multivariate analysis: Understanding the role of pile fermentation [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2019, 67(47): 13139–13149.
- [8] 沈力飞, 刘更生, 张聪, 等. 茶叶香气的形成及检测研究进展 [J]. *农产品加工(学刊)*, 2014(21): 58–61.
- [9] 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.
- [10] 李建勋, 杜丽平, 王超, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黑茶香气成分 [J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 191–195.
- [11] 叶红, 周春宏, 王克其. 直接进样气相色谱/质谱法对茶叶香气的分析 [J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(12): 138–141.
- [12] 徐刚, 史茗歌, 吴明红, 等. 固相微萃取的原理及应用 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2013, 19(4): 368–373.
- [13] 孙彦, 刘章武, 邓莉. 顶空固相微萃取和同时蒸馏萃取法分析精武鸭脖的风味物质 [J]. *中国酿造*, 2012, 31(12): 130–135.
- [14] 陈海涛, 张宁, 徐晓兰, 等. SPME 和 SDE-GC-MS 分析贾永信腊羊肉挥发性风味成分 [J]. *食品科学*, 2013, 34(14): 187–191.
- [15] 余汉谋, 姜兴涛, 肖海鸿. 旋转锥体柱技术及其在食品和香精香料行业中的应用进展 [J]. *食品工业科技*, 2013, 34(24): 372–375.
- [16] 郭向阳, 宛晓春. 茶叶香气提取方法 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(15): 4869–4876.
- [17] 米常友. 气相色谱法在白酒分析中的应用分析及研究 [J]. *化工管理*, 2017(32): 90.
- [18] 申明月, 刘玲玲, 聂少平, 等. 顶空-气相色谱-四极杆质谱结合保留指数法测定普洱茶香气成分 [J]. *食品科学*, 2014, 35(6): 103–106.
- [19] 鲁毅, 李燕思, 段靖, 等. 普洱茶挥发油中特征性成分分析及其含量测定 [J]. *药学与临床研究*, 2013, 21(5): 532–535.
- [20] 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(B06): 5–8.
- [21] 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.
- [22] 徐咏全, 张晨霞, 孔雅雯, 等. HS-SPME-GC-MS-GC-O 分析普洱茶粉中的关键性香气组分 [J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(20): 152–159.
- [23] 李大雷, 翁彦如, 杜丽平, 等. 电子鼻和气质联用法分析普洱茶香气成分 [J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(3): 237–245.
- [24] 陈保, 徐明发, 姜东华, 等. 不同普洱茶原料湿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.
- [25] 李季, 肖凌, 陆昌琪, 等. 溶剂辅助风味蒸发-气相色谱-质谱联用法分析普洱茶干茶与茶汤的挥发性成分 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(6): 2238–2245.
- [26] 丁芳林, 董益生, 彭书练. SDE-GC-MS 法测定茶叶中的挥发成分 [J]. *中国酿造*, 2009(4): 147–150.
- [27] 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.
- [28] SCHOFIELD T, RILEY P. Developments with the spinning cone column to extract natural concentrated aromas [J]. *Fruit processing*, 1998, 8(2): 52–55.
- [29] WRIGHT A J, PYLE D L. An investigation into the use of the spinning cone column for *in situ* ethanol removal from a yeast broth [J]. *Process biochemistry*, 1996, 31(7): 651–658.
- [30] 李磊, 谭淑娟, 肖泽仪, 等. 无醇及低醇饮料的研制方法 [J]. *酿酒科技*, 2005(3): 65–68.
- [31] 刘绍华, 毛多斌, 李志华, 等. 天然烟用香料提取技术研究进展 [J]. *郑州轻工业学院学报(自然科学版)*, 2013, 28(4): 24–28.
- [32] 高阳, 赵生, 许式强, 等. 龙井茶挥发油的旋转锥体柱提取及其应用研究 [J]. *食品工业*, 2015, 36(5): 120–124.
- [33] REINECCIUS G A. Flavour-isolation techniques [M]//BERGER R G. *Flavours and fragrances: Chemistry, bioprocessing and sustainability*. Berlin (Germany): Springer Press, 2007.
- [34] 张丽, 刘绍锋, 王晓瑜, 等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法分析卷烟烟丝的嗅香成分 [J]. *烟草科技*, 2013, 46(4): 63–70.
- [35] 蔡泳龙, 郑灿芬. GCMSD-FID 法分析台湾东方美人茶挥发性成分 [J]. *饮料工业*, 2019, 22(4): 51–56.
- [36] 杨环, 周春娟, 石恩宇, 等. 不同香型凤凰单丛茶的气味类型分析 [J]. *嘉应学院学报*, 2019, 37(6): 78–82.
- [37] 张铭光, 袁敏, 袁鹏, 等. 普洱茶热脱附-裂解色谱指纹图谱研究 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2006, 38(3): 96–101.
- [38] MASLAMANI N, MANANDHAR E, GEREMIA D K, et al. ICE concentration linked with extractive stirrer (ICECLES) [J]. *Analytica chimica acta*, 2016, 941: 41–48.
- [39] ALLUHAYB A H, LOGUE B A. The analysis of aroma/flavor compounds in green tea using ice concentration linked with extractive stirrer [J]. *Journal of chromatography A*, 2017, 1518: 8–14.
- [40] WILSON A D, BAIETTO M. Applications and advances in electronic-nose technologies [J]. *Sensors (Basel)*, 2009, 9(7): 5099–5148.
- [41] 陈婷, 蒋明忠, 彭文, 等. 基于电子鼻技术对云南普洱熟茶的香气品质判别 [J]. *西南农业学报*, 2017, 30(2): 339–344.
- [42] 何鲁南, 赵苗苗, 蔡昌敏, 等. 电子鼻技术对不同贮藏地的普洱茶香气分析 [J]. *西南农业学报*, 2018, 31(4): 717–724.
- [43] 罗美玲, 田洪敏, 杨雪梅, 等. 电子鼻技术对普洱熟茶香气判别的研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(8): 16–24.
- [44] 高林, 秦子涵, 赵文婷, 等. 电子鼻区分不同品质的普洱茶 [J]. *中国食品学报*, 2017, 17(6): 206–212.
- [45] YE J, WANG W G, HO C, et al. Differentiation of two types of pu-erh teas by using an electronic nose and ultrasound-assisted extraction-dispersive liquid-liquid microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical methods*, 2016, 8(3): 593–604.
- [46] FENG Y Z, CAI Y, SUN-WATERHOUSE D, et al. Approaches of aroma extraction dilution analysis (AEDA) for headspace solid phase microextraction and gas chromatography-olfactometry (HS-SPME-GC-O): Altering sample amount, diluting the sample or adjusting split ratio? [J]. *Food chemistry*, 2015, 187: 44–52.
- [47] 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 chemistry*, 2012, 130(4): 1074–1081.
- [48] XU Y Q, WANG C, LI C W, et al. Characterization of aroma-active compounds of Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled with GC-olfactometry and GC-MS [J]. *Food analytical methods*, 2016, 9: 1188–1198.
- [49] 弘子珊, 谭超, 苗玥, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱的不同产地咖啡挥发性有机物指纹图谱分析 [J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 243–249.
- [50] WANG X R, ROGERS K M, LI Y, et al. Untargeted and targeted discrimination of honey collected by *Apis cerana* and *Apis mellifera* based on volatiles using HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2019, 67(43): 12144–12152.
- [51] CONTRERAS M D M, JURADO-CAMPOS N, ARCE L, et al. A robustness study of calibration models for olive oil classification: Targeted and non-targeted fingerprint approaches based on GC-IMS [J]. *Food chemistry*, 2019, 288: 315–324.
- [52] 林若川, 邓榕, 许丽蓉. 基于 GC-IMS 技术的绿茶风味鉴别方法可行性的研究 [J]. *广东化工*, 2017, 44(23): 19–21.
- [53] 江津津, 谢佩樟, 任芳, 等. 基于气相离子迁移谱和顶空固相微萃取的新会柑普茶的风味分析 [J]. *食品工业科技*, 2020, 41(12): 214–220.
- [54] ARROYO-MANZANARES N, MARTÍN-GÓMEZ A, JURADO-CAMPOS N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food chemistry*, 2018, 246: 65–73.
- [55] 郝春莉. 气相离子迁移谱在食品风味分析中的应用 [J]. *化学工程与装备*, 2015(10): 204–205, 144.
- [56] 叶倩, 周峰, 赵鹏, 等. 原位质谱法用于中药材陈皮、青皮、佛手和枳壳的快速分析 [J]. *中草药*, 2019, 17(9): 1405–1408.
- [57] 刘哈璐, 张九凯, 陈颖, 等. 原位电离质谱技术在食品质量安全检测中的应用 [J]. *分析实验室*, 2020, 39(4): 482–489.
- [58] 张丽, 刘腾飞, 刘明, 等. 实时直接分析质谱法对碧螺春红茶香气物质的快速鉴别 [J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(6): 166–173.
- [59] PRCHALOVÁ J, KOVÁŘÍK F, RAJCHL A. Evaluation of the quality of herbal teas by DART/TOF-MS [J]. *Journal of mass spectrometry*, 2017, 52(2): 116–126.
- [60] 李向波, 刘顺航, 贾黎晖, 等. 普洱茶感官品质分析及风味轮构建 [J]. *中国茶叶*, 2017, 39(11): 32–34, 37.
- [61] 张颖彬, 刘翔, 鲁成银. 中国茶叶感官审评术语基元语素研究与风味轮构建 [J]. *茶叶科学*, 2019, 39(4): 474–483.
- [62] 何鲁南, 刘学艳, 吕才有. 普洱茶国内外研究动态与前景展望 [J]. *广东农业*, 2019(3): 4–8.
- [63] 丁仞, 李源栋, 刘秀明, 等. 普洱茶茶梗发酵香料制备及成分对比分析 [J]. *中国测试*, 2019, 45(8): 67–74.
- [64] 李术钗, 夏忠锐, 杨宁线, 等. 基于中医理论下沉香普洱茶的功效分析 [J]. *福建茶叶*, 2018, 40(3): 34.