

# 基于电子鼻对花香型红茶挥发性风味形成过程分析

谌 珍<sup>1</sup>, 刘青茹<sup>1</sup>, 周洁蓉<sup>2</sup>, 周方林<sup>2</sup>, 刘 伟<sup>2</sup>, \*周 颖<sup>2</sup>

(1. 中华全国供销合作总社 杭州茶叶研究院, 浙江 杭州 310016; 2. 杭州余杭区径山绿茶茶苑, 浙江 杭州 311121)

摘要: 为研究电子鼻系统在花香型红茶加工过程中的应用, 利用电子鼻对花香型红茶加工过程包括做青、揉捻、发酵、干燥等阶段进行检测分析, 结果表明, W2W, W5S, W1W, W1S 为花香型红茶特征风味的主要识别传感器, 且电子鼻传感器响应值的变化与香气浓度感知情况基本符合。主成分分析、线性判别式分析、传感器载荷分析结果表明, 花香型红茶加工过程中风味变化较大, 电子鼻系统能够将各阶段样品区分开来, 且有一定变化趋势。因此, 电子鼻系统可用于花香型红茶加工过程中的无损检测, 有助于推进茶叶加工的标准化进程。

关键词: 电子鼻; 花香型红茶; 挥发性风味; 形成过程; 分析

中图分类号: TS272.7 文献标志码: A doi: 10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2019.03.046

## Analysis of Volatile Flavor in the Processing of Flowery Black Tea Based on Electronic Nose

SHEN Zhen<sup>1</sup>, LIU Qingru<sup>1</sup>, ZHOU Jierong<sup>2</sup>, ZHOU Fanglin<sup>2</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, \*ZHOU Ying<sup>2</sup>

(1. Hangzhou Tea Research Institute, CHINA COOP, Hangzhou, Zhejiang 310016, China;

2. Hangzhou Lvshen Chayuan Cooperative, Hangzhou, Zhejiang 311121, China)

**Abstract:** In order to study the application of electronic nose system in the processing of flowery black tea. The electronic nose was used to detect and analyze the process of flowery black tea, including green making, rolling, fermentation and drying. The results showed that W2W, W5S, W1W and W1S were the main identification sensors for the characteristic flavor of flowery black tea, and the change of response value of the electronic nose sensor was basically consistent with the perception of aroma concentration. The results of principal component analysis, linear discriminant analysis and loading analysis showed that the flavor of flowery black tea varies greatly during processing. The electronic nose system can distinguish samples from each stage and has a certain trend of change. Therefore, the electronic nose system could be used for non-destructive testing in the processing of flowery black tea, which was helpful to promote the standardization process of tea processing.

**Key words:** electronic nose; flowery black tea; volatile flavor; processing; analysis

花香型红茶是采用传统工夫红茶制作工艺, 再结合做青技术制成的兼具传统红茶风格和独特花果香的红茶。凭借其独特的香气特点深受消费者的喜爱, 市场需求旺盛。主要工艺包括萎凋(含做青)、揉捻、发酵、干燥<sup>[1]</sup>, 其中做青是形成花果香的关键工序。目前, 茶叶制作过程主要依靠制茶师傅的经验指导生产, 在花香型红茶中, 做青、发酵等工序进展情况主要以香气变化作为判断依据。但依靠人工感官辨别对制茶师认知辨识能力要求高, 且主观随意性强。而理化检测耗时长, 不能及时提供有效信息。电子鼻是 20 世纪 80 年代发展起来的仿生香气检测仪器, 利用传感器技术和模式识别术, 模仿人类的嗅觉系统进行识别、分析的无损检测技术,

可对样品挥发成分整体信息进行分析, 是快速检测茶叶香气的有效手段。

近年来, 关于花香型红茶的研究集中在加工工艺优化、茶树品种适制性等方面<sup>[2-6]</sup>。在挥发性风味变化方面, 石渝凤等人<sup>[7]</sup>用 GA-MS 研究了黄山群体种加工花香型红茶过程中香气物质的变化规律, 但香气提取过程对其组分含量有一定影响, 且检测过程繁琐、费用高、用时长, 无法对生产过程进行指导。电子鼻系统目前在茶叶中主要应用于区分或评价不同品种、年份的成品茶<sup>[8-10]</sup>, 较少用于研究茶叶加工过程中挥发性风味的变化。而在其他食品领域, 电子鼻已经有研究应用于食品加工(如蟹酱发酵)过程风味监控<sup>[11]</sup>、食品保藏, 如各种水果贮存过程中

收稿日期: 2018-11-09

基金项目: 杭州市余杭区农业科技创新项目“径山花香红茶加工技术与开发”(201712); 杭州市科技发展计划项目(2017)。

作者简介: 谌 珍(1991—), 女, 硕士, 研究实习员, 研究方向为茶资源多元化利用。

\*通讯作者: 周 颖(1990—), 女, 本科, 高级评茶员、高级茶艺师, 研究方向为茶文化。

品质监控<sup>[12-13]</sup>。

试验利用绿茶茶树品种的夏秋茶原料加工花香型红茶，采用电子鼻技术快速检测花香型红茶加工过程中风味变化情况，结合主成分分析 (Principal component analysis, PCA)、传感器载荷分析 (Loading analysis, LA) 和线性判别式分析 (Linear discriminant analysis, LDA) 对花香型红茶加工过程进行分析，以期利用电子鼻对加工过程进行快速无损检测分析。这对实际生产中的品质监控有重要意义，同时为推进花香型红茶标准化、智能化加工模型形成提供参考。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材料与设备

浙农 139 品种茶叶一芽二、三叶，采自杭州径山。6CHP-1.8 型茶叶烘焙机，浙江上洋机械股份有限公司产品；6CFJ-7 型箱式红茶发酵机，浙江春江茶叶机械有限公司产品；YF-6CYQT-90 型无级调速摇青机，福建安溪县永锋机械有限公司产品；6CTQ-60 型茗茶摊青机，安吉孝源民峰机械厂产品；PEN3 型便携式电子鼻传感器，德国 Airsense 公司产品。

#### 1.2 试验方法

##### 1.2.1 样品制备

花香型红茶加工流程见图 1，花香型红茶加工过程茶叶状态变化见表 1。

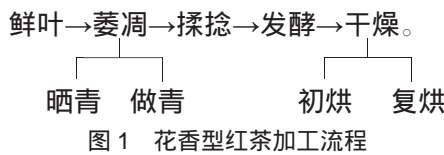


表 1 花香型红茶加工过程茶叶状态变化

加工过程	色 泽	形 态	气 味
鲜叶	鲜绿	叶质硬、紧张	清新
晒青	光泽消失、暗绿	第一、二叶垂软	微弱青草气
做青 1	绿色、稍有光泽	萎蔫、叶缘微卷	清臭气浓
做青 2	黄绿色、叶尖、叶缘有红斑点	萎蔫	清臭气减少，清香显露
做青 3	黄绿色，叶缘多红斑点	萎蔫、有刺触感	清臭气基本消失、花香显露
揉捻	青黄相间	卷曲成条、茶汁外溢	花香、青气
发酵中期	青红	成条，较湿润	青气减少，花香、果香显
发酵后期	黄红、暗	成条，表面无湿润感	香气低、花香、熟果香
初烘	灰棕色	基本干硬，嫩茎稍软	香气低
复烘	乌褐色	梗折即断	香气低

花香型红茶按图 1 进行加工，每个过程记录茶叶的状态 (见表 1)，并取样约 30 g，迅速冷冻固样，待测。

##### 1.2.2 电子鼻检测

样品称质量 (统一干质量为 0.8 g)，剪碎后置于钳口瓶中，拧紧瓶盖于室温平衡 1 h，测定。

电子鼻检测试验条件参数：电子鼻载气为空气，流速 300 mL/min，清洗时间 80 s，测试时间 60 s，样品通过顶空抽样方式检测，每个样品平行测试 3 次，取传感器处于最稳定信号时间点进行分析。

PEN3 型电子鼻传感器阵列性能见表 2。

表 2 PEN3 型电子鼻传感器阵列性能

序号	传感器名称	性 能 描 述
1	W1C (S1)	对苯类、芳香成分灵敏
2	W5S (S2)	对氮氧化物灵敏
3	W3C (S3)	氨类、对芳香成分灵敏
4	W6S (S4)	主要对氫气有选择性
5	W5C (S5)	短链烷烃、芳香成分
6	W1S (S6)	对甲基类灵敏
7	W1W (S7)	对无机硫化物、萘烯类灵敏
8	W2S (S8)	对醇类、醛酮类灵敏
9	W2W (S9)	芳香成分，对有机硫化物灵敏
10	W3S (S10)	对长链烷烃类灵敏

### 1.3 数据处 理

通过 WinMuster 软件进行 PCA 分析、LA 分析和 LDA 分析，采用 SPSS 和 Excel 对数据进行分析处理。

## 2 结果与分 析

### 2.1 电子鼻对花香型红茶特征挥发性风味的响应

茶叶中的挥发性物质在电子鼻的检测过程中，其电子鼻传感器的电导率为  $G$ ，经过电子鼻活性炭过滤后的标准气体其电导率为  $G_0$ ，电子鼻的系统将得到的 2 个数据进行比对，得到  $G/G_0$ ，即为响应值，响应值的大小反映挥发性物质含量的变化。传感器响应值大，即挥发性物质含量高；响应值小，即挥发性物质含量低<sup>[14]</sup>。

电子鼻传感器在花香型红茶加工过程中响应值见图 2。

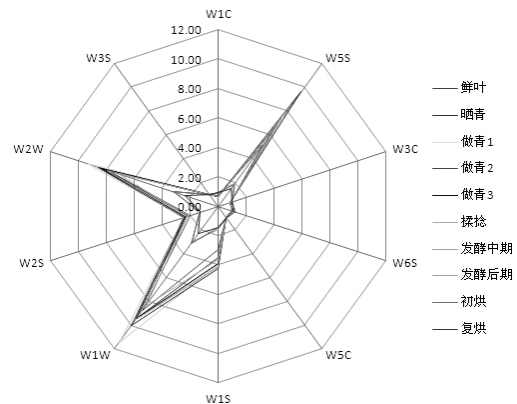


图 2 电子鼻传感器在花香型红茶加工过程中响应值

图 2 为电子鼻各传感器的响应值随花香型红茶加工过程中的变化，W2W，W5S 和 W1W 3 个传感器对样品响应值较大，W1S 次之，其余 6 个传感器响应值在 1 左右且变化小。因此，可以表明花香型红茶在加工过程中，其特征性风味可能主要来自于

氮化合物、萜烯类、有机硫化物,甲基类物质或其相关成分。

花香型红茶加工中主要传感器的响应值见表3。

表3 花香型红茶加工中主要传感器的响应值

加工过程	W5S	W1W	W2W	W1S
鲜叶	5.21± 0.76	8.76± 0.95	7.88± 0.52	2.95± 0.3
晒青	6.82± 1.79	9.46± 0.96	8.07± 0.80	3.52± 0.75
做青1	7.62± 0.72	11.45± 0.97	9.36± 0.62	4.00± 0.34
做青2	9.62± 0.89	9.99± 0.44	8.58± 0.31	4.23± 0.09
做青3	6.88± 0.35	9.45± 0.18	8.37± 0.21	3.93± 0.16
揉捻	6.69± 0.53	8.31± 0.26	7.13± 0.17	3.61± 0.06
发酵中期	7.32± 0.34	9.40± 0.19	7.89± 0.21	4.14± 0.33
发酵后期	1.94± 0.14	2.99± 0.18	3.15± 0.14	1.61± 0.12
初烘	1.84± 0.03	2.77± 0.48	2.78± 0.44	1.43± 0.06
复烘	1.51± 0.04	2.29± 0.07	2.32± 0.04	1.45± 0.15

从表3可以看出,4个传感器对应响应值在花香型红茶加工过程中,总体都是呈现先上升后下降的趋势,在做青时到达顶点,下降过程中在发酵中期出现小高峰。主要源于晒青及做青过程中光化学反应和活跃的酶促反应,萜烯类、芳香族类香气物质游离出来,感官方面表现为一方面青叶的青臭气由浓转淡,另一方面清香逐渐由淡转浓,并带花果香。发酵过程是依赖于鲜叶内源酶的酶促氧化作用,发酵经过揉捻后,细胞组织破坏严重,同时处于高温高湿的环境,氨基酸、胡萝卜素等不饱和脂肪酸氧化降解形成挥发性化合物。随着发酵的继续进行和干燥程序使得水分大量散失,茶叶表面香气损失较大,感官鉴别难度增加。与表1中花香型红茶加工过程中状态变化相比较,可以发现与其香气浓度感知情况基本符合。

## 2.2 PCA 结果

PCA是将多变量线性转换选出较少重要变量的一种多元统计分析方法,可将传感器获取的多指标信息进行数据转换和降维,并对特征向量进行线性分类,最终在PCA图上显示主要的二维图,贡献率越大越能更好地反映样品信息<sup>[11]</sup>。

花香型红茶加工过程的PCA分析见图3。

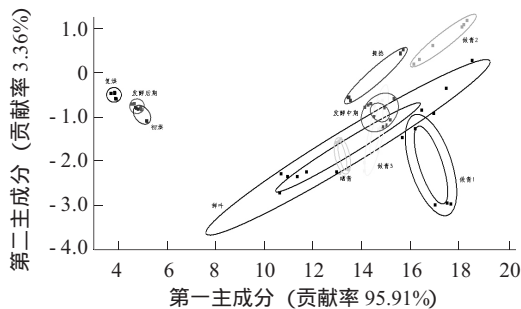


图3 花香型红茶加工过程的PCA分析

由图3可知,花香型红茶各加工过程主成分分析,第一主成分(PC1)、第二主成分(PC2)贡献率分别为95.91%,3.36%,累计贡献率为99.27%,表

示2个主成分代表了样本的大部分信息特征。加工过程前后样品之间基本上可以区分开,花香型红茶加工各阶段呈现一定的规律性。发酵中期前样品分布较集中,晒青到做青1在第一主成分向右变化,说明第一主成分增加,做青2相较于做青1,第二主成分增加,做青3、揉捻、发酵中期三者差异较小;发酵中期前与发酵后期从第一主成分分析向左变化很大。

## 2.3 LDA 结果

LDA是研究样品所属类型的一种统计方法,利用所有传感器的信号,以提高分类准确性,更加注重样品在空间的分布状态及彼此之间的距离分析。

花香型红茶加工过程的LDA分析见图4。

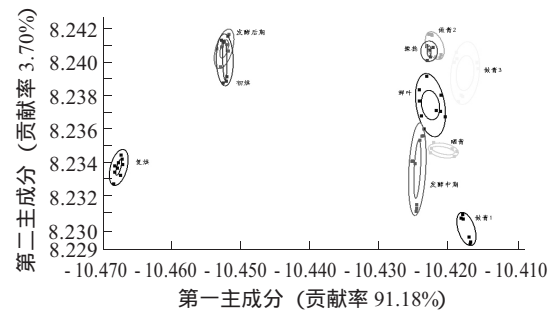


图4 花香型红茶加工过程的LDA分析

由图4可知,第一主成分(LDA1)、第二主成分(LDA2)贡献率分别为91.18%,3.70%,累计贡献率为94.88%,涵盖了样本大部分信息特征。从鲜叶、萎凋到发酵中期样本分布呈明显变化趋势,基本可以达到区分各工艺过程的目的,发酵中期前7个样本在第一主成分上相差较小,在第二主成分上则表现先减少后增加再减少的趋势,做青后期香气丰度最大。与发酵后期、初烘、复烘样本比较可以发现距离较远,第一主成分变化明显,发酵后期与初烘第一主成分减小,复烘第一主成分与第二主成分都减小。

## 2.4 LA 结果

LA可以检查PCA空间中传感器对模型数据分布的影响,通常用来体现传感器在识别模式中的重要程度,位点坐标表示其在主成分上的比例,如坐标值越大,说明传感器对检测样品的风味较敏感,该传感器是识别传感器。

花香型红茶加工过程的LA分析见图5。

从图5可以看出,第一主成分(LA1)、第二主成分(LA2)贡献率分别为95.91%,3.36%,累计贡献率为99.27%,涵盖了样本大部分信息特征。S1, S3, S4, S5, S10传感器的分布接近于零坐标,并且位置接近,说明其信号变化较弱,贡献率小。S6对第一、第二主成分有一定贡献率, S2, S7, S9是第一主成分的主要识别传感器,所以第一主成分主要是氮化合物、有机硫化物、萜烯类物质, S2同时第一、第二主成分上贡献率都比较大,表明氮氧



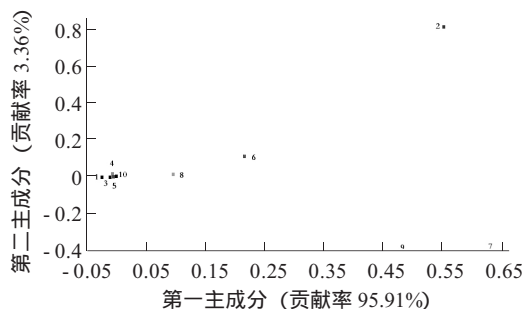


图5 花香型红茶加工过程的LA分析

化合物是花香型红茶加工中主要挥发性成分，同时也是区分花香型红茶加工各阶段的主要传感器。

### 3 结论

通过比较花香型红茶加工过程中电子鼻传感器响应值变化与茶叶状态变化，可以发现香气浓度感知情况基本一致，且具有比感官更精准的判断能力。与LA结果结合可以看出，花香型红茶含量变化较为明显的挥发性成分可能是氮氧化合物、萜烯类、有机硫化物，甲基类物质或其相关成分。PCA和LDA能较好地地区分花香型红茶加工各阶段，且呈现较明显的变化趋势，因此电子鼻系统可用于加工中的快速无损检测，对于实际生产中的标准化、智能化生产具有借鉴意义。

#### 参考文献：

[1] 游小妹. 花香型红茶与传统红茶的区别 [J]. 福建茶叶, 2016, 38 (9) : 22.  
 [2] 罗莲凤, 梁光志, 阳景阳, 等. 4个乌龙茶品种在广西南部适制花香型红茶研究 [J]. 中国园艺文摘, 2017,

33 (12) : 18-19, 27.  
 [3] 黄怀生, 银霞, 赵熙, 等. 花香型工夫红茶加工研究 [J]. 茶叶通讯, 2015, 42 (3) : 21-24.  
 [4] 陈凤月, 潘玉华, 黄先洲. 金观音加工花香坦洋工夫红茶的萎凋技术 [J]. 蚕桑茶叶通讯, 2014 (4) : 33-35.  
 [5] 吴国宏. 花香红碎茶加工工艺及品质形成研究 [D]. 昆明: 四川农业大学, 2012.  
 [6] 吴晓新. 浅谈传统花香型铁观音的制作工艺 [J]. 福建茶叶, 2014, 36 (3) : 26-27.  
 [7] 石渝凤, 邱太妹, 杨绍兰, 等. 花香型红茶加工过程中香气成分变化分析 [J]. 食品科学, 2018, 39 (8) : 167-175.  
 [8] 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.  
 [9] 吴亮亮, 张丹丹, 叶小辉, 等. 电子鼻在对名优茉莉花茶香气评价中的应用 [J]. 福建茶叶, 2016, 38 (6) : 5-6.  
 [10] 杨国一, 张丹丹, 邱虎红, 等. 基于电子鼻和电子舌技术对不同储存年份台式乌龙茶的识别分析 [J]. 福建茶叶, 2016, 38 (9) : 11-13.  
 [11] 黄鹤, 耿丽昌, 陈博, 等. 基于电子鼻对不同发酵阶段蟹酱加热前后特征风味的分析 [J]. 食品工业科技, 2018, 39 (9) : 239-242, 251.  
 [12] 朱丹实, 吕佳煜, 赵丽红, 等. 基于电子鼻技术研究保鲜方法对鲜切菠萝贮藏品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2015, 36 (12) : 324-327, 336.  
 [13] 惠国华, 厉鹏, 吴玉玲, 等. 基于电子鼻系统的水果腐败过程表征方法 [J]. 农业工程学报, 2012, 28 (6) : 264-268.  
 [14] 潘芝涵. 武夷水仙茶不同加工工艺对品质影响的研究 [D]. 昆明: 云南农业大学, 2017. ◇

(上接第50页)

### 2.3 实际样品分析

在猪粪便、猪尿和沼液水样中添加 10 ng/mL 的标准溶液进行加标回收，采用外标法定量，结果显示 12 种标准物质在水样中的回收率为 62.5%~105.2%。

12 种抗生素加标回收率见表 4。

表4 12种抗生素加标回收率 / %

样品	猪粪便	猪尿和沼液
磺胺二甲嘧啶	67.6	94.4
磺胺氯哒嗪	72.0	87.6
磺胺嘧啶	88.9	98.2
磺胺对甲氧嘧啶	62.5	77.9
磺胺吡啶	67.5	78.6
磺胺甲氧哒嗪	69.9	83.3
恩诺沙星	72.6	78.6
诺氟沙星	70.7	83.0
环丙沙星	79.9	85.7
氧氟沙星	68.6	89.6
单诺沙星	74.9	84.0
红霉素	80.5	105.2

### 3 结论

建立了多种抗生素一次处理进样快速有效的检测方法，在实际样品猪粪便、猪尿和沼液水样中添加多种抗生素平均回收率为 62.5%~105.2%。该法具有快速、稳定、灵敏、高效等特点，适用于环保行业对多种抗生素的检测，可广泛推广于企业作为常规检测的方法。

#### 参考文献：

[1] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2008 (1) : 15-20.  
 [2] 胡莹莹, 李爱, 叶赛, 等. 高效液相色谱与酶联免疫试剂盒测试海水中痕量氯霉素 [J]. 分析试验室, 2006, 25 (3) : 112-114.  
 [3] 蔡玉娥, 蔡亚岐, 牟世芬, 等. 亲水性 C16 硅胶反相色谱柱分离测定芳香胺类化合物 [J]. 分析化学, 2006, 34 (6) : 745-748. ◇