

贵州四种名优茶叶的电子鼻鉴别与香气成分分析

罗冬兰¹, 邵勇², 巴良杰¹, 马超¹, 耿方静¹, 曹森^{1,*}

(1. 贵阳学院, 贵州 贵阳 550005 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100000)

摘要:为实现贵州4种名优茶叶(湄潭翠芽茶、石阡苔茶、凤冈锌硒茶、都匀毛尖)的鉴别,本文通过线性判别分析(LDA)和载荷分析(Loadings),研究电子鼻技术对贵州4种名优茶叶的鉴别能力,并采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对香气成分进行分析。结果表明:电子鼻中LDA方法能够将4种名优茶叶有效鉴别,而Loadings分析表明2号(氮氧化物)和7号(萜烯类、硫化物)传感器在整体气味鉴别中起到主要作用。对4种名优茶叶的具体香气成分分析表明,4种茶叶中共检出香气成分77种,共有成分14种。其中醇类和烷烃类在4种茶叶香气成分中的相对含量均较高,4种茶叶均未检测出独立的醛类化合物。芳樟醇、2-丁基-1-辛醇、5-庚基苯-1,3-二醇、癸烷分别是湄潭翠芽、石阡苔茶、凤冈锌硒茶和都匀毛尖茶中检测出独有的且相对含量最高的香气成分,说明不同种类的茶叶均有独自の香气成分。因此,不同种类的茶叶由于挥发性成分种类及相对含量有差异导致其香气不同,并且电子鼻技术可以对贵州这4种茶叶进行有效鉴别。

关键词:电子鼻;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱联用;茶叶;香气成分

Electronic Nose Identification and Analysis of Aroma Components of Four Famous and Excellent Teas in Guizhou

LUO Dong-lan¹, SHAO Yong², BA Liang-jie¹, MA Chao¹, GENG Fang-jing¹, CAO Sen^{1,*}

(1. Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products of CAAS, Beijing 100000, China)

Abstract: In order to identify four famous and excellent tea species in Guizhou (Meitan Cuiya tea, Shiqian moss tea, Fenggang Zinc-Selenium tea and Duyun Maojian tea), the four famous and excellent tea were detected by electronic nose and analyzed by linear discriminant analysis (LDA) and load analysis (Loadings). The aroma components were analyzed by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that LDA method could effectively identify four famous teas, while Loadings analysis indicated that the No.2 (nitrogen oxide) and No.7 (terpene, sulfide) sensors played a major role in the overall odor identification. The aroma components analysis showed that a total of 77 aroma components were detected, among which, 14 aroma components were found in all four teas. The relative content of alcohols and alkanes in the four teas was higher, but no aldehydes was detected in the teas. Linalool, 2-butyl-1-octanol, 5-heptylbenzene-1,3-diol and decane were found to be unique and the compounds with the high-

基金项目:贵阳市科技局贵阳学院专项资金资助(GYU-KYZ[2018]02-22)

作者简介:罗冬兰(1991—)女,汉族,硕士,讲师,主要从事食品科学方面的研究工作。

*通讯作者:曹森,硕士,副教授,主要从事农产品贮藏与加工方面的研究工作。

est relative content in Meitan Cuiya tea, Shiqian moss tea, Fenggang Zinc-Selenium tea and Duyun Maojian tea, respectively, which indicated that different tea had their own representative aroma components. Therefore, different kinds of tea have different aroma because of the difference of volatile components and relative content, and electronic nose technology could effectively identify the four kinds of tea in Guizhou.

Key words: electronic nose; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS); tea; aroma components

中图分类号:TS207.3

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2020.03.029

贵州是茶树重要的原产地之一,是国内唯一低纬度、高海拔、寡日照兼具的区域,由于山高多雾,十分有利于茶树的生长,因此,茶叶自然品质较好^[1]。茶叶是仅次于水的第二大饮品,它含有丰富的纯天然酚类抗氧化剂^[2],约含250多种成分,具有抗癌、降血脂及抗动脉粥样硬化等多种药理作用^[3]。近年来,关于茶叶在市场流通过程中存在名优茶叶真伪、茶叶种类混淆、茶叶质量鉴定等多种问题,影响贵州茶产业健康可持续发展的快速发展。而湄潭翠芽茶、石阡苔茶、凤冈锌硒茶、都匀毛尖均为贵州名优茶叶,因此,建立一种无损、快速的名优茶叶鉴别方法,对茶叶产业良性发展具有重要意义。

茶叶香气是衡量茶叶的重要品质,其中茶叶中的芳香物质亦称“挥发性香气组分”,却是决定茶叶品质的重要因子之一^[4],同时茶叶的香气因产地、环境、生产工艺等因素的影响也有较大差别^[5-6]。目前国内外有关对茶叶中香气分析的研究报道,主要采用气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)检测仪器进行分析和鉴定^[7-8]。Qi等^[9]通过GC-MS技术研究比较自然陈年白茶(NAWT)和鲜白茶(FWT),探究了快速陈年工艺对白茶香气成分和特性的影响。同时为陈年白茶的生产提供了一条潜在的快速途径。赖幸菲等^[10]通过探究不同季节翠玉品种茶叶香气组分的GC-MS分析,表明不同季节翠玉品种的茶香气均有区别。

电子鼻技术是一种风味分析的新技术,近年来在食品领域得到了快速发展,它能够模拟人的嗅觉系统,用气体传感器的响应图谱识别样品的挥发性成分,并能够客观准确地评价样品整体的情况^[11],目前已广泛应用于食品^[12]和饮料^[12]等领域,并且GC-MS联合电子鼻技术不仅能够检测食品中复杂香气成分中的各有效物质,还可得出各有效物质对电子鼻所得整体香气所作出贡献的大小^[13]。

因此,本文通过电子鼻对贵州4大类名优茶叶(湄潭翠芽茶、石阡苔茶、凤冈锌硒茶、都匀毛尖)的整

体气味进行快速鉴别,并通过GC-MS对具体香气成分差异进行检测分析,确定电子鼻技术在不同种类茶叶区分的可行性和不同茶叶香气的差异所在,以期为鉴定名优茶叶真伪、质量控制及茶叶种类等方面提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料与试剂

4种贵州名优绿茶分别为S1湄潭县的湄潭翠芽茶,S2石阡县的石阡苔茶,S3凤冈县的凤冈锌硒茶,S4都匀市的都匀毛尖。茶叶购买于市场,茶叶均为明前二级。

氯化钠,国药集团化学试剂有限公司;乙腈,美国天地有限公司。

1.1.2 仪器与设备

GZX-9070MBE型恒温鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司产品;HK-20B型高速粉碎机,广州市旭朗机械设备有限公司产品;LRH-70型培养箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;固相微萃取装置及65 μm PDMS/DVB固相微萃取头,美国Supelco公司产品;GCMS-TQ8040型气相色谱仪,日本岛津公司产品;PEN3型电子鼻,由德国Airsense公司生产,该电子鼻包括10个金属氧化物传感器阵列,可以分析不同挥发性成分,传感器阵列及其性能描述见表1。

1.2 方法

1.2.1 干茶粉的制备

称取待测样品适量,置于65℃恒温鼓风干燥箱中干燥1h,用高速粉碎机打成干粉过20目筛,精确称取1±0.1g茶叶干粉用于GC-MS对茶叶香气分析。

1.2.2 电子鼻测定方法

电子鼻测试条件:参照曹森等^[14]的方法,略改动。将茶叶样品分别放入500mL烧杯中用保鲜膜封口,在25℃培养箱中放置20min后进行电子鼻检测分析,采用顶空吸气法直接将进样针头插入烧杯。测定

表1 PEN3型电子鼻标准传感器阵列与性能描述

Table 1 Standard sensor arrays and performance specification in electronic nose PEN3

序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	对芳香成分灵敏
2	W5S	对氮氧化物很灵敏
3	W3C	对氨水、芳香成分灵敏
4	W6S	对氢气有选择性
5	W5C	检测烷烃、芳香型成分灵敏
6	W1S	主要甲烷灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	对芳香成分和有机硫化物灵敏
10	W3S	用烷烃

条件:传感器清洗时间 220 s,自动调零时间 10 s,样品准备时间 5 s,样品测试时间 50 s,样品测定间隔时间 1 s,自动稀释 0,内部流量 300 mL/min,进样流量 300 mL/min,操作环境温度 25 ℃。为了保证试验数据的稳定性和精确度,选取测定过程中第 44~46 s 的数据用于后续分析。为了消除漂移现象,更好地保证测量数据的稳定性和精确度,要求每次测量前后,传感器都要进行清洗和标准化。

1.2.3 香气成分的测定

GC-MS 分析条件:参照赵玥等^[15]的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术测定茶叶香气的方法。

固相微萃取:将样品轻轻压碎放入 30 mL 样品瓶内,设置固相微萃取程序,固相微萃取针先在 GC 进样口 250 ℃老化 30 min,然后对样品由程序控制进行自动固相微萃取的吸附,由气质联用仪进行分析。

色谱柱 DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),分流出口吹扫流量 30 mL/min,时长 0.01 min;出口流量 40 mL/min,时长 0.01 min;柱流量:1 mL/min;柱温条件:初始温度 50 ℃,保持 5 min,以 4 ℃/min 速率升温至 230 ℃,保持 10 min,载气为氦气,流速为 1 mL/min,GC 与 MS 传输线温度 280 ℃。

质谱条件:电子轰击离子化,离子源温度 230 ℃;检测器温度 250 ℃;电子能量 70 eV。

1.2.4 数据处理

利用电子鼻 Winmuster 分析软件对采集到的数据进行分析,采用负荷加载分析(Loadings Analysis, LA)及线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)。通过 NIST/Wiley 标准谱库检索,结合文献的标准谱图,进行定性分析,并用峰面积归一法测算各化学成分的含量。

2 结果与分析

2.1 基于电子鼻的数据分析

2.1.1 线性判别分析(LDA)

线性判别分析注重所采集茶叶挥发性物质成分响应值在空间的分布状态和各样品间的距离分析,能够使同一类别内的分布及相互距离加大,从所有数据中收集信息,提高分类精度^[16]。结果如图 1 所示,第一主成分的贡献率为 73.93%,第二主成分的贡献率为 20.06%,总贡献率为 93.99%,说明这两个主成分可以显示出样品的相似关系。图中 4 个样品均有明显的区分,不同样品之间形成明显的距离,说明不同种类的茶叶形成了茶叶独特的风味成分。表明电子鼻可以对不同种类茶叶进行区分。

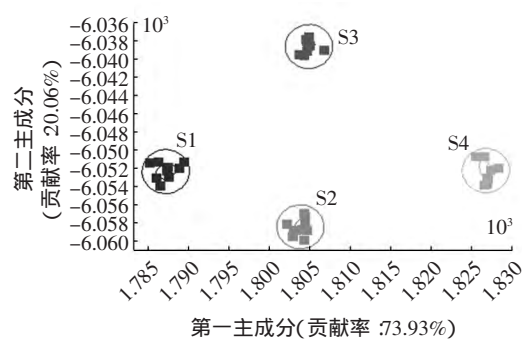


图1 基于电子鼻不同种类茶叶的 LDA 分析

Fig.1 LDA analysis of different kinds of tea based on electronic nose

2.1.2 Loadings 分析

Loadings 分析反应主成分与相应的原始指标变量的相关系数,它能够反映因子和各个变量间的密切程度。PEN3 电子鼻内置有 10 个金属传感器对不同气味分别有不同响应信号,不同传感器通过负荷加载分析图中的位置能够反映传感器对样品挥发性气味贡献率的大小,离坐标原点越近,主成分对该变量的代表性也越小,离坐标原点越远,主成分对该变量的代表性也越大^[17]。电子鼻检测 LA 分析结果如图 2 所示,2 号(W5S,氮氧化物)和 7 号(W1W,萜烯类、硫化物)传感器在整体气味鉴别中起到主要作用,其次为 9 号(W2W,芳香类化合物)和 10 号(W3S,烷烃类化合物)传感器。

2.2 GC-MS 结果分析

2.2.1 4 种茶叶的香气成分分析

按照“1.2.3”的测试条件对 4 种不同种类茶叶香气成分进行分析,结果如表 2 和表 3 所示,共鉴定出香气成分 77 种,其中 S1 样品(湄潭翠芽茶)香气成分

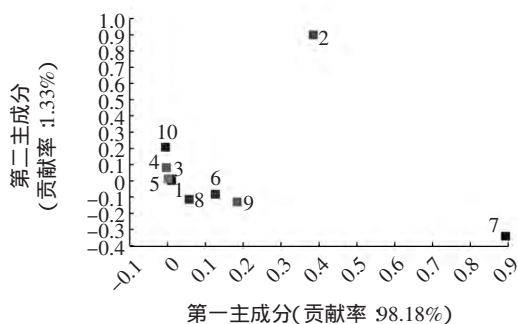


图2 基于电子鼻不同种类茶叶的 Loading 分析
Fig.2 Loading analysis of different kinds of tea based on electronic nose

数为 42 种, S2 样品(石阡苔茶)香气成分数为 41 种, S3 样品(凤冈锌硒茶)香气成分数为 50 种, S4 样品

(都匀毛尖)香气成分数为 36 种。鉴定出的香气成分按其属性分为醇类、酯类、醛类、酮类、酸类、烷烃类等几个大类。

表2 不同种类茶叶香气成分分析比较结果

Table 2 The comparison results of aroma components of different kinds of tea 单位 种

种类	香气成分数	醇类	酯类	醛类	酮类	酸类	烷烃类	其他
S1	42	10	5	2	3	3	16	3
S2	41	8	3	2	4	4	15	5
S3	50	10	5	5	5	4	15	6
S4	37	7	5	3	3	4	11	4

表3 不同种类茶叶香气成分分析

Table 3 GC-MS analysis results of aroma components in the different kinds of tea

编号	保留指数	化合物名称	化学式	相对含量/%			
				S1	S2	S3	S4
醇类	1	868 (E)-3-己烯-1-醇 (E)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	1.40	—	—	—
	2	969 1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.97	—	—	—
	3	1 036 苄醇 Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	6.26	8.82	7.54	14.86
	4	1 164 反-α 反-α,α-5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-咪喃甲醇 2-Furanmethanol,5-ethenyltetrahydro-α,α,5-trimethyl-, (2R,5R)-rel	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.03	—	2.35	—
	5	1 082 芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	2.97	—	—	—
	6	1 228 香叶醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	4.54	3.38	1.46	1.43
	7	1 136 苯乙醇 Phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	15.95	12.15	11.94	9.66
	8	1 790 己基癸醇 2-hexyl-1-Decanol	C ₁₆ H ₃₄ O	0.97	0.60	0.67	—
	9	1 393 2-丁基-1-辛醇 1-Octanol,2-butyl	C ₁₂ H ₂₆ O	—	1.96	—	—
	10	2 045 叶绿醇 (E)-3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.89	1.39	1.40	1.51
	11	2 596 胆固醇 Cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	—	0.92	—	—
	12	1 228 (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.47	—
	13	1 854 1-十六烷醇 Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	0.86	1.26	0.89	0.21
	14	1 479 5-庚基苯-1,3-二醇 5-Heptylresorcinol-1,3-diol	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	—	—	2.97	—
	15	2 153 十九醇 Nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O	—	—	1.62	0.47
	16	1 255 2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-咪喃-3-醇 2H-Pyran-3-ol,6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	—	—	1.39
酯类	17	1 191 (Z)-丁酸-3-己烯酯 3-hexenyl ester, (Z)-Butanoic acid	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.03	—	—	—
	18	820 2-甲基戊酸甲酯 Pentanoic acid,2-methyl-, methyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	1.42	—	—	1.06
	19	1 389 (Z)-己酸-3-己烯酯 3-hexenyl ester, (Z)-Hexanoic acid	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	1.50	—	—	—
	20	1 426 二氢猕猴桃内酯 (2,6,6-Trimethyl-2-hydroxycyclohexylidene) acetic acid lactone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	2.68	2.21	—	2.14
	21	1 350 叔丁基苯基碳酸酯 tert-Butyl phenyl carbonate	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	—	1.68	—	1.51
	22	820 2-甲基戊酸甲酯 Pentanoic acid,2-methyl-, methyl ester	C ₂₁ H ₃₈ O ₆	3.68	—	0.89	2.16
	23	1 605 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯 Propanoic acid,2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,3-propanediyl ester	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	—	2.66	—	1.26
	24	1 440 邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	—	—	2.35	—
	25	1 371 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇丙酸酯 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, propanoate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	—	—	0.53	—

续表3 不同种类茶叶香气成分分析
Continue table 3 GC-MS analysis results of aroma components in the different kinds of tea

编号	保留指数	化合物名称	化学式	相对含量/%			
				S1	S2	S3	S4
酯类	26	1 908 邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	—	1.47	—
	27	1 878 棕榈酸甲酯 Methyl hexadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	—	—	0.85	—
醛类	28	982 苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	1.36	—	0.93	—
	29	1 104 壬醛 1-Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	2.00	3.71	1.46	2.45
	30	913 (<i>E</i>)-2-庚烯醛 trans-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	—	1.78	0.47	—
	31	921 (<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛 trans,trans-2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	—	—	0.49	0.47
	32	1 081 苯乙醛 Phenylacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	—	—	0.49	0.33
酮类	33	1 420 香叶基丙酮 Geranylacetone	C ₁₃ H ₂₂ O	1.17	1.15	—	0.65
	34	1 576 二环己基甲酮 Methanone,dicyclohexyl-	C ₁₃ H ₂₂ O	—	—	0.80	—
	35	1 457 beta-紫罗兰酮 Irisone	C ₁₃ H ₂₀ O	1.70	0.70	1.49	—
	36	1 454 4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮 4-[2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl]-3-Buten-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1.56	—	1.73	—
	37	1 338 茉莉酮 Jasnone	C ₁₁ H ₁₆ O	—	2.32	—	1.23
	38	1 238 2,2,7-三甲基辛烷-3,5-二酮 3,5-Octanedione,2,2,7-trimethyl	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	—	1.41	1.84	1.14
39	1 426 5,6,7,7a-四氢-4,7,7a-三甲基-2-(4H)-苯并呋喃酮 (2,6,6-Trimethyl-2-hydroxycyclohexylidene)aceticacid lactone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	—	—	3.30	—	
酸类	40	974 己酸 Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.97	0.84	—	—
	41	1 073 庚酸 Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	1.03	0.78	—	1.51
	42	1 272 壬酸 Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	1.50	0.60	—
	43	1 968 棕榈酸 Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.60	—	1.08	0.42
	44	2 191 亚麻酸 Linolenic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	—	—	0.57	—
	45	2 398 花生四烯酸 Arachidonic acid	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	—	—	0.49	2.27
	46	1 342 (2 <i>Z</i>)-3,7-二甲基-2-6-辛二酸 (2 <i>Z</i>)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienoic acid	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	—	0.98	—	0.98
烷烃类	47	1 150 3-甲基十一烷 Undecane, 3-methyl-	C ₁₂ H ₂₆	1.05	—	—	—
	48	1 214 十二烷 Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	4.03	3.19	3.77	2.17
	49	1 285 4-6-二甲基十二烷 Dodecane,4,6-dimethyl	C ₁₄ H ₃₀	1.62	1.25	—	2.80
	50	1 413 十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	5.18	2.32	2.66	4.93
	51	1 555 癸环戊烷 Decylcyclopentane	C ₁₅ H ₃₀	1.03	0.94	—	—
	52	1 576 壬基环己烷 Cyclohexane, nonyl	C ₁₅ H ₃₀	—	—	0.60	—
	53	1 711 十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	2.93	3.26	3.87	2.57
	54	1 612 十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	3.12	1.68	1.35	3.71
	55	1 313 十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	2.29	—	—	—
	56	1 320 2,6,11-三甲基十二烷 Dodecane,2,6,11-trimethyl	C ₁₅ H ₃₂	1.60	2.51	—	7.53
	57	1 448 5-甲基十四烷 Tetradecane, 5-methyl	C ₁₅ H ₃₂	1.38	—	0.66	—
	58	1 448 2-甲基十四烷 Tetradecane, 2-methyl	C ₁₅ H ₃₂	2.37	1.80	2.65	—
	59	1 512 十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	1.34	1.64	1.86	—
	60	2 036 氯代十八烷 1-Chlorooctadecane	C ₁₈ H ₃₇ Cl	1.40	—	—	—
	61	1 380 3-亚甲基十三烷 Tridecane, 3-methylene	C ₁₄ H ₂₈	0.95	1.90	2.06	—
	62	2 009 二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	1.05	3.34	4.53	1.25
	63	1 548 3-甲基十五烷 Pentadecane, 3-methyl	C ₁₆ H ₃₄	1.11	1.60	1.20	—
	64	1 185 4,8-二甲基十一烷 Undecane, 4,8-dimethyl	C ₁₃ H ₂₈	—	0.62	—	1.84
	65	1 910 十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	—	0.86	—	—
66	1 653 2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-tetramethylpentadecane	C ₁₉ H ₄₀	—	2.33	0.51	—	

续表3 不同种类茶叶香气成分分析
Continue table 3 GC-MS analysis results of aroma components in the different kinds of tea

编号	保留指数	化合物名称	化学式	相对含量/%			
				S1	S2	S3	S4
烷烃类	67	1 115 十一烷 Undecane	C ₁₁ H ₂₄	—	—	2.71	—
	68	1 837 氯代十六烷 1-Chlorohexadecane	C ₁₆ H ₃₃ Cl	—	—	0.73	—
	69	1 015 癸烷 Decane	C ₁₀ H ₂₂	—	—	—	1.51
	70	931 3-乙基-3-甲基庚烷 Heptane,3-ethyl-3-methyl	C ₁₀ H ₂₂	—	—	2.37	3.38
	71	1 148 2-溴壬烷 Nonane, 2-bromo	C ₉ H ₁₉ Br	—	—	—	1.48
其他	72	1 579 α-石竹烯 1,4,8-Cycloundecatriene,2,6,6,9-tetramethyl	C ₁₅ H ₂₄	1.92	2.35	2.51	1.90
	73	1 555 2,5-二叔丁基酚 Phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	C ₁₄ H ₂₂ O	—	1.62	0.89	—
	74	1 668 2,6-二叔丁基对甲酚 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.57	—
	75	1 795 咖啡因 Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	5.91	9.63	7.48	8.56
	76	1 174 吲哚 Indole	C ₈ H ₇ N	2.18	4.07	3.42	5.61
	77	1 191 N-乙基琥珀酰亚胺 2,5-Pyrrolidinedione,1-ethyl	C ₆ H ₉ NO ₂	—	0.89	0.46	1.65

2.2.2 4种茶叶香气成分的对比及差异分析

2.2.2.1 醇类化合物

醇类化合物往往带有特殊的果香和花香,主要来自脂肪的氧化、碳水化合物的生化代谢及脂肪酸衍生化或羰基化合物的还原。醇类化合物都具有令人愉快的香气^[18]。由表2和表3可见,S1湄潭翠芽茶和S3凤冈锌硒茶的醇类化合物种类是最多的,S1湄潭翠芽茶的醇类相对含量高达35.84%,是所有种类茶叶中醇含量最高的,其次依次为S3凤冈锌硒茶、S2石阡苔茶和S4都匀毛尖。其中苯乙醇是S1湄潭翠芽茶、S2石阡苔茶和S3凤冈锌硒茶中醇类化合物含量最高的物质,而苯醇为S4都匀毛尖中醇类化合物含量最高的物质。4种茶叶中均含有苯醇、香叶醇、苯乙醇和绿叶醇。此外,S1湄潭翠芽茶中检测出独有的(E)-3-己烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇,S2石阡苔茶中检测出独有的2-丁基-1-辛醇和胆固醇,S3凤冈锌硒茶中检测出独有的(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇和5-庚基苯-1,3-二醇,S4都匀毛尖茶中检测出独有的2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-咪喃-3-醇。虽然不同种类独有的化合物相对含量不高,但对组成不同种类茶的香气差异起到了不可忽略的作用。

2.2.2.2 酯类化合物

酯类化合物一般是具有令人愉快的水果香气或酒香味^[18]。由表2和表3可见,S1湄潭翠芽茶、S3凤冈锌硒茶和S4都匀毛尖含有酯类化合物含量种类最多,而S1湄潭翠芽茶、S2石阡苔茶、S3凤冈锌硒茶和S4都匀毛尖茶的酯类化合物相对含量分别为10.31%、6.55%、6.09%和8.13%,所以S1湄潭翠芽茶

香气成分中的酯类化合物相对含量最高。其中2-甲基戊酸甲酯是S1湄潭翠芽和S4都匀毛尖茶香气成分中含量最高的酯类化合物,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯是S2石阡苔茶香气成分中含量最高的酯类化合物,邻苯二甲酸二甲酯是S3凤冈锌硒茶香气成分中含量最高的酯类化合物。S1湄潭翠芽茶中检测出独有的(Z)-丁酸-3-己烯酯和(Z)-己酸-3-己烯酯,S3凤冈锌硒茶中检测出独有的邻苯二甲酸二甲酯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇丙酸酯、邻苯二甲酸二异丁酯和棕榈酸甲酯,但S2石阡苔茶和S4都匀毛尖茶均没有独有的酯类化合物。综合以上结果,可以看出酯类化合物对S1湄潭翠芽香气有着重要贡献,也是S1湄潭翠芽与其他种类茶的主要差异所在。

2.2.2.3 醛类化合物

由表2和表3可知,醛类化合物在各产地苦荞茶中种类和相对含量均较低,S1湄潭翠芽茶、S2石阡苔茶、S3凤冈锌硒茶和S4都匀毛尖茶香气成分中的酯类化合物相对含量分别为3.36%、5.49%、3.84%和3.25%,其中S3凤冈锌硒茶香气成分中醛类化合物的种类最多,而S2石阡苔茶的醛类化合物相对含量最高。壬醛4种茶中含量最高的醛类化合物。此外,4种茶叶均未检测出独立的醛类化合物,且含量均不高。因此,醛类化合物对4种茶叶香气的贡献小。

2.2.2.4 酮类化合物

酮类化合物通往往带有花果香味,由表2和表3可知,S3凤冈锌硒茶含有的酮类种类和相对含量均最高,高达9.16%,而S1湄潭翠芽茶、S2石阡苔茶和S4都匀毛尖茶的酮类化合物相对含量分别为4.43%、5.58%、3.02%。其中β-紫罗兰酮为S1湄潭翠芽茶

中相对含量最高的酮类化合物;茉莉酮为S2石阡苔茶和S4都匀毛尖茶中相对含量最高的酮类化合物;5,6,7,7a-四氢-4,7,7a-三甲基-2-(4H)-苯并呋喃酮为S3凤冈锌硒茶香气成分中相对含量最高的酮类化合物。二环己基甲酮和5,6,7,7a-四氢-4,7,7a-三甲基-2-(4H)-苯并呋喃也是S3凤冈锌硒茶中独有的酮类化合物。因此,可以看出酮类化合物对S3凤冈锌硒茶香气有着重要贡献,也是S3凤冈锌硒茶与其他种类茶的主要差异所在。

2.2.2.5 酸类化合物

由表2和表3可知,醛类化合物在不同茶叶中的种类和相对含量均较低,S1湄潭翠芽茶、S2石阡苔茶、S3凤冈锌硒茶和S4都匀毛尖茶香气成分中的酸类化合物相对含量分别为3.60%、4.10%、2.74%和5.18%。其中,S1湄潭翠芽茶香气成分的酸类化合物为3种,其余均为4种。棕榈酸为S1湄潭翠芽和S3凤冈锌硒茶香气成分含量最高的酸类化合物,而壬酸、花生四烯酸分别是S2石阡苔茶和S4都匀毛尖茶香气成分含量最高的酸类化合物。亚麻酸是S3凤冈锌硒茶中检测出独有的酸类化合物。此外,4种茶叶中酸类化合物相对含量均不高。

2.2.2.6 烷烃类化合物

由表2和表3可知,烷烃类化合物在不同茶叶中的种类和相对含量均较高,S1湄潭翠芽茶、S2石阡苔茶、S3凤冈锌硒茶和S4都匀毛尖茶香气成分中的烷烃类化合物相对含量分别为32.45%、29.24%、31.53%和33.17%。其中,十四烷是S1湄潭翠芽含量最高的烷烃类化合物,二十烷是S2石阡苔茶和S3凤冈锌硒茶香气成分中相对含量最高的烷烃类化合物,2,6,11-三甲基十二烷为S4都匀毛尖茶香气成分中相对含量最高的烷烃类化合物。其中,S1湄潭翠芽茶中检测出独有的3-甲基十一烷、十三烷、氯代十八烷,S2石阡苔茶中检测出独有的十九烷,S3凤冈锌硒茶中检测出独有的壬基环己烷、十一烷、氯代十六烷,S4都匀毛尖茶中检测出独有的癸烷与2-溴壬烷。此外,十二烷、十四烷、十六烷、十七烷、二十烷均能够在4种茶叶的香气成分中检测出。由此可以看出,烷烃类化合物对4种茶叶香气的贡献均较大。

2.2.2.7 其他化合物

由表2和表3可知,其他化合物主要包括 α -石竹烯、2,5-二叔丁基酚、2,6-二叔丁基对甲酚、咖啡因、吲哚和N-乙基琥珀酰亚胺。其中咖啡因均是4种茶叶香气成分中其他化合物相对含量最高的,咖啡因在4种茶叶中相对含量大小关系为S1湄潭翠芽茶<

S3凤冈锌硒茶<S2石阡苔茶<S4都匀毛尖茶。另外,4种茶叶还均含有 α -石竹烯和吲哚,2,6-二叔丁基对甲酚是S3凤冈锌硒茶中检测出独有化合物。

3 讨论

电子鼻作为一种鉴别手段已广泛应用于各类食品中^[19-20],但电子鼻在茶叶的鉴别研究上报道较少。许青莲等^[21]研究电子鼻对不同产地苦荞茶香气成分分析与鉴别的结果表明,电子鼻PCA分析说明不同产地苦荞茶的茶汤区分不明显,但茶底区分明显。王鹏杰等^[22]采用电子鼻技术对4个品种武夷岩茶(大红袍、铁罗汉、白鸡冠、奇兰)的香气成分进行分析表明,4种武夷岩茶品种挥发性香气组分差异较明显,采用电子鼻技术可以对其进行有效区分。而本试验采用电子鼻检测了4种名优茶叶(湄潭翠芽茶、石阡苔茶、凤冈锌硒茶、都匀毛尖),通过LDA分析表明,利用电子鼻可以对4种茶叶有效区分,说明电子鼻技术能够检验茶叶种类和区别茶叶质量,进而对茶叶在流通过程中鉴定名优茶叶掺假等。

电子鼻对4种茶叶的整体气味研究中,Loadings分析表明2号(W5S,氮氧化合物)和7号(W1W,萜烯类、硫化物)传感器在整体气味鉴别中起到主要作用,而其次为9号(W2W,芳香类化合物)和10号(W3S,烷烃类化合物)传感器。4种茶叶具体香气成分差异的研究表明,4种茶叶香气成分中醇类相对含量较高,说明醇类化合物对这4种茶叶香气成分贡献较大,在S1湄潭翠芽中检出独有的且相对含量最高的为芳樟醇,S2石阡苔茶中检出了独有的2-丁基-1-辛醇的相对含量最高,S3凤冈锌硒茶中检出了独有的且相对含量最高的5-庚基苯-1,3-二醇,S4都匀毛尖茶中检测出独有的且相对含量最高的为癸烷。说明不同种类的茶叶均有各自的香气成分,导致不同种类的茶叶香气均不同。

4 结论

通过对贵州4种名优茶叶的电子鼻鉴别与香气成分分析表明,电子鼻技术能够有效鉴别贵州4种名优茶叶,Loadings分析表明W5S(氮氧化合物)和W1W(萜烯类、硫化物)传感器在整体气味鉴别中起到主要作用。GC-MS分析表明,4种名优茶叶中共检出香气成分77种,共有成分14种。其中,醇类和烷烃类在4种茶叶香气成分中的相对含量均较高,并且不同种类的茶叶均有各自的香气成分。因此,不同种类的茶叶由于挥发性成分种类及相对含量有差异导致

其香气不同,并且电子鼻技术可以对贵州这4种茶叶进行有效鉴别。

参考文献:

- [1] 魏国雄. 贵州茶区茶树生态因子评述[J]. 生态学杂志, 1989(1):43-47.
- [2] MACEDO J A, BATTESTIN V, RIBEIRO M L, et al. Increasing the antioxidant power of tea extracts by biotransformation of polyphenols[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 491-497. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.11.026.
- [3] 于新蕊, 曲军, 丛月珠. 茶叶的化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药, 1995(4):219-221.
- [4] 宛晓春. 茶叶生物化学:第3版[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 39-49.
- [5] DUMAREY M, SMETS I, HEYDEN Y V. Prediction and interpretation of the antioxidant capacity of green tea from dissimilar chromatographic fingerprints[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(28): 2733-2740. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.08.012.
- [6] 黄亚辉, 王娟, 曾贞, 等. 不同年代茯砖茶香气物质测定与分析[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 261-266.
- [7] CHEN Q, ZHAO J, CHEN Z, et al. Discrimination of green tea quality using the electronic nose technique and the human panel test, comparison of linear and nonlinear classification tools[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2011, 159(1):294-300. DOI: 10.1016/j.snb.2011.07.009.
- [8] 敖存, 唐德松, 龚淑英, 等. 不同鲜叶摊放处理对夏秋茶香气品质的影响[J]. 茶叶科学, 2010, 30(5): 384-392.
- [9] QI D, MIAO A, CAO J, et al. Study on the effects of rapid aging technology on the aroma quality of white tea using GC-MS combined with chemometrics: In comparison with natural aged and fresh white tea[J]. Food Chemistry, 2018, 265(1): 189-199. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.05.080.
- [10] 赖幸菲, 庞式, 李裕南, 等. 不同季节翠玉品种茶叶香气组分的 GC-MS 分析[J]. 现代食品科技, 2014,30(12):287-293. DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.048.
- [11] 李丽华, 赵玲, 曹荣, 等. 原料虾新鲜度对虾酱品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2014, 14(5):31-35. DOI: 10.3969/j.issn.1009-6221.2014.05.006.
- [12] YANG Z, DONG F, SHIMIZU K, et al. Identification of coumarin-enriched Japanese green teas and their particular flavor using electronic nose[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92(3):312-316. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.11.014.
- [13] 邱丹丹, 刘嘉, 徐春红, 等. 电子鼻及其在食品分析中应用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2010(6):36-38. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9578.2010.06.012.
- [14] 曹森, 赵成飞, 钟梅, 等. 自发气调包装对辣椒贮藏品质的影响[J]. 食品工业科技, 2017(13):271-276. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.13.050.
- [15] 赵玥, 肖成杰, 蔡宝国, 等. 气相色谱-质谱法中4种不同捕集方式对茶叶香气成分测定的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(16):283-289.
- [16] 张鹏, 李江阔, 陈绍慧, 等. 电子鼻对不同贮藏/货架期甜柿判别分析[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(4):390-395.
- [17] 张鹏, 李鑫, 李江阔, 等. 1-MCP 处理对海棠果常温货架品质和风味的影响[J]. 保鲜与加工, 2017, 17(1):1-6. DOI: 10.3969/j.issn.1009-6221.2017.01.001.
- [18] 田维芬, 周君, 明庭红, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 的不同品牌橄榄油挥发性风味物质研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(7):285-292. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.07.047.
- [19] 李迎楠, 刘文营, 成晓瑜. GC-MS 结合电子鼻分析温度对肉味香精风味品质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(14):104-109. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201614018.
- [20] 张鹏, 肖水水, 李江阔, 等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析冷藏期间刺参挥发性成分的变化[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(9):204-209. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201609035.
- [21] 许青莲, 郭训练, 蒋子敬, 等. HS-SPME-GC-MS 结合智鼻对不同产地苦荞茶香气成分分析与鉴别[J]. 食品与发酵工业, 2017,43(8):233-239. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.013686.
- [22] 王鹏杰, 张丹丹, 邱晓红, 等. 基于 GC-MS 和电子鼻技术的武夷岩茶香气分析[J]. 福建茶叶, 2017, 39(1):16-18. DOI: 10.3969/j.issn.1005-2291.2017.01.011.

收稿日期: 2019-08-21