



电子鼻对不同产地名优绿茶和红茶香气特征的判别研究

马会杰¹, 蒋 宾¹, 潘玉兰², 李永梅³, 马 燕¹, 杨广容^{1*}

(1.云南农业大学龙润普洱茶学院, 昆明 650201; 2.勐海县职业高级中学, 勐海 666200; 3.云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201)

摘要: 采用电子鼻AIRSENSE PEN 3测定不同产地、加工工艺及生产时间的13个名优绿茶和6个红茶的香气组分, 利用主成分分析法(PCA)和线性判别分析法(LDA)对香气主成分进行分类判别。电子鼻10个传感器对绿茶和红茶香气组分均有较好的响应, 结合PCA分析, 从红茶中提取出氮氧化合物、甲烷类、硫化物和有机硫化物4类香气主成分, 绿茶还包括醇类和醛酮类, 有5类香气主成分; PCA和LDA对绿茶和红茶香气判别率有明显差别, 绿茶干茶和茶汤的PCA判别率分别为96.86%和94.71%, 高于红茶的87.29%和89.63%, 而红茶干茶和茶汤的LDA判别率为92.92%和94.92%, 高于绿茶的70.95%和73.75%; 绿茶和红茶香气判别分类效果LDA优于PCA, 两者基本将茶叶香气按产地、茶树品种、加工工艺、等级及贮存时间区分开。电子鼻应用于茶叶香气检测和判别要与茶叶感官审评、影响茶叶香气因素及其他茶叶香气检测方法相结合, 才能更好地对茶叶香气的整体特征进行科学评价与合理鉴别。

关键词: 电子鼻; 茶叶香气; 判别率; 产地

中图分类号: TS 207.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-9989(2019)01-0336-09

DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2019.01.058

Identification of aroma characteristics of famous green tea and black tea from various regions by electronic nose

MA Huijie¹, JIANG Bin¹, PAN Yulan³, LI Yongmei², MA Yan¹, YANG Guangrong^{1*}

(1.College of Longrun Pu-erh Tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201; 2.High Vocational School of Menghai County, Menghai 666200; 3.College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201)

Abstract: Using electronic nose AIRSENSE PEN 3, the aroma components of 13 famous green tea and 6 black tea from different producing areas, processing technology and production time were determined. Principal component analysis (PCA) and Linear discriminant analysis (LDA) were used to classify the aroma components. The results show that 10 sensors of electronic nose well responded to aroma components of green tea and black tea. It was combined with PCA that four kinds of principal aroma

收稿日期: 2018-05-25

*通信作者

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC: 31660225); 国家现代农业茶叶产业技术体系建设专项(CARS-23); 云南农业大学博士科研启动经费项目(A2002338)。

作者简介: 马会杰(1992—), 男, 河南平顶山人, 硕士研究生, 研究方向为茶树栽培生理生态与茶叶生化品质。



components: oxynitrides, methanes, sulfide, aromatic compounds and organic sulphides were extracted from the black tea, and there were five kinds of principal aroma components in green tea including alcohols and aldehydes and ketones. PCA and LDA analysis showed obvious difference in aroma discrimination rate between green tea and black tea. PCA discrimination rate of dry green tea and their infusions were 96.86% and 94.71%, respectively, which were higher than these of 87.29% and 89.63% of black teas, respectively. However, LDA discriminant rate of dry black tea and their infusions were 92.92% and 94.92%, respectively, which were higher than these of 70.95% and 73.75% of green tea, respectively. Classification effect of LDA aroma discriminant was superior to that of PCA. The tea samples were separated from aroma on the basis of tea tree varieties, processing technology and grade and storage time. This study suggested that tea aroma detection and evaluation by electronic nose should combine with the other methods, such as sensory evaluation, tea aroma influence factors and other tea aroma component detection method. The overall characteristics of the tea aroma will be scientifically evaluated and reasonably identified.

Key words: electronic nose; tea aroma; discriminant rate; place of origin

绿茶和红茶分别是我国和世界茶叶生产消费的主流。茶叶香气是决定茶叶品质的重要因子之一,是由茶叶中所含有的挥发性香气化合物综合作用而成的,它是形成茶叶风味特征、影响名优茶内质的重要因子和决定茶叶价值的重要指标^[1-2]。迄今为止,茶叶中已发现的芳香物质有700多种,在茶鲜叶中鉴定出香气物质约80种,绿茶中有300多种,红茶中有400多种^[3-4]。茶叶香气是茶鲜叶在制作过程中通过复杂的生化反应而产生的,香气成分的组成、含量与茶树品种^[5]、栽培区域环境及海拔高度^[3]、加工工艺^[6]、储存时间^[7]等紧密相关。茶叶的芳香物质组成极为复杂,归纳起来可分为11类:碳氢化合物、醇类、醛类、酮类、酯类、内酯类、羧酸类、酚类、含氧化合物、含硫化合物和含氮化合物,含量占茶叶干物质质量的0.03%~0.05%^[1]。

茶叶香气品质评价通常采用感官审评法,然而,感官审评法的准确性会受到审评人员感官灵敏度、喜好、环境条件和工作程序等诸多外界因素的干扰,因此,尽管茶叶感官审评中香气权重一般占20%~35%^[2],但依据此法有关茶叶香气含量及成分的差异进行区分鉴定鲜有报道。为提高茶叶香气品质鉴别的准确性和重复性,采用仪器辅助检测是必要的。目前茶叶香气常用的检测方法有气相色谱(GC)、质谱(MS)和GC-MS联用技术^[3-4]以及电子鼻等^[8]手段。然而,由于茶叶香气物质在茶叶中相对含量低(仅0.1%左右)、成分多而复杂、易挥发,提取过程中易发生多种

反应等,香气物质的收集和提取繁杂,极大地影响茶叶香气化学分析方法的有效性^[9],茶叶香气的研究仍存在许多亟待解决的问题,需要进一步深入研究。

电子鼻是一种由功能各异的化学传感器阵列适当的模式识别系统组成的,可以用来识别简单或者复杂气味的仪器^[10]。电子鼻技术在酒类、肉类、果类、烟草类等食品工业中已有广泛的应用。目前,电子鼻技术在茶叶香气组分分析方面的应用主要是基于电子鼻检测结果对不同茶叶品质等级^[8,11]和不同贮藏时间^[7,12]的香气差异判别。本研究通过对不同茶树产地、品种、加工方法和生产时间的名优绿茶和红茶香气的电子鼻检测与结果分析,旨在探讨电子鼻快速检测技术在茶叶香气判别上的应用前景。

1 材料与方法

1.1 供试材料

绿茶茶样分别来自日本、韩国及我国浙江、四川、贵州、云南不同产地和生产年份的名优绿茶13个;红茶茶样来源于云南和福建生产的6个茶样,茶样具体情况见表1。

1.2 检测仪器

仪器为德国AIRSENSE PEN3型便携式电子鼻,其检测系统主要组成部分包括:传感器阵列、数据采集软件、辅助功能单元(采样/清洗通道、吸附/解附单元)。传感器阵列包含10个金属氧化物传感器,各传感器检测香气类型和灵敏性如



表1 实验材料来源

样品编号	茶样名称	生产时间	产地	备注
L1	回龙茶1号	2016	云南省德宏州梁河县	加工水平较高、炒干
L2	回龙茶2号	2016	云南省德宏州梁河县	加工水平较高、炒干
L3	景东古树茶	2015	云南省普洱市景东县	云南大叶种茶树、晒干
L4	景迈古树茶	2014	云南省澜沧县景迈山	云南大叶种茶树、晒干
L5	竹叶青(峨眉珍)	2016	四川省乐山夹江县	中小叶种、炒青
L6	碧螺春	2016	四川省乐山夹江县	中小叶种、炒青
L7	茉莉花茶	2016	四川省乐山夹江县	中小叶种、炒青茉莉花熏制
L8	西湖龙井2015	2015	浙江省杭州市西湖区龙坞镇	中小叶种、炒青
L9	绍兴龙井	2015	浙江省绍兴新昌	中小叶种、炒青
L10	西湖龙井2016	2016	浙江杭州市西湖区	中小叶种、炒青
L11	贵定绿茶	2014	贵州省贵定县	中小叶种、炒青
L12	韩国绿茶	2015	韩国	中小叶种、蒸青
L13	日本煎茶	2015	日本	中小叶种、蒸青
H1	滇红经典58	2013	云南凤庆	大叶种红茶
H2	梁河工夫红茶	2016	云南德宏梁河	大叶种红茶, 2015年获云南红茶评比金奖
H3	盈江工夫红茶	2016	云南德宏盈江	大叶种高山红茶
H4	正山小种1号	2015	福建武夷山	中小叶种传统红茶
H5	正山小种2号	2013	福建武夷山	中小叶种传统红茶
H6	金骏眉	2015	福建武夷山	中小叶种创新红茶

表2所示。

表2 各传感器性能

传感器	性能描述	检测范围/(mL/m ³)
W1C(S1)	芳香成分, 苯类	10
W5S(S2)	灵敏度大, 对氮氧化合物很灵敏	1
W3C(S3)	对氨类、芳香成分灵敏	10
W6S(S4)	对硫化物有选择性	100
W5C(S5)	对短链烷烃、芳香成分灵敏	1
W1S(S6)	对甲烷类灵敏	100
W1W(S7)	对硫化物灵敏, 对烃和硫的有机成分较灵敏	1
W2S(S8)	对醇类、醛酮类灵敏	100
W2W(S9)	对芳香成分、有机硫化物灵敏	1
W3S(S10)	对长链烷烃灵敏	100

1.3 实验研究

1.3.1 实验设计与样品处理 分别检测各茶样干茶和茶汤香气, 每个样品设置3个重复。

(1)干茶样品准备: 称取3 g茶样置于检测瓶或50 mL双层膜密封的锥形瓶中静置30 min, 待测。

(2)茶汤样品准备: 每个茶样称取5 g置于50 mL锥形瓶中, 用量筒量取50 mL、100 °C沸水冲泡, 双层膜密封, 待茶汤冷却到45 °C检测。

1.3.2 样品检测 每次检测先用干净空气清洗传感器阵列, 接着将进样探针插入样品瓶, 准备采样进气, 每个样品重复检测3次, 选取其中检测稳定性最好的一次作为检测结果。检测项目为茶叶香气10类成分(10个传感器分别对10类成分敏感)。电子鼻进样1 s/组, 连续采样和检测60 s, 样品检测完毕, 仪器设置自动清洗时间为200 s。选取检测响应处于平稳的(49~51)s的数值进行各组分含量高低分析。

1.4 数据分析

根据传感器采集的原始数据进行茶叶香气主成分分析(PCA)、判别因子分析(LDA)。同时对检测到的名优绿茶和红茶香气贡献率较高的主成分采用SPSS 22.0软件进行样品间单因素方差分析(Oneway-ANOVA)和多重比较(LSD)法进行差异显著性检验和多重比较分析($\alpha=0.05$ 和 0.01), 图表中的数据均为平均值 \pm SD。

2 结果与分析

2.1 不同名优绿茶香气响应值差异性分析

10个传感器对于干茶和茶汤香气的响应值见图1, 其中5个传感器: W5S、W1S、W1W、W2W和W2S分别检测到的氮氧化合物、甲基类、硫化物、醇类和醛酮类以及有机硫化物5类物质对绿茶的香气贡献率较高, 而且茶样间响应值(即含量)差异明显; 其余的5个传感器: W1C、W3C、W6S、W5C和W3S传感器分别检测到的苯类、氨类、氢化物、短链烷烃、长链烷烃5类物质贡献率较低, 而且13个不同绿茶样品间差异不明显。图1还表明, 13个绿茶茶汤香气组成样品间差异与干茶相似, 但是, 干茶香气中传感器W5S的响应值明显高于茶汤W5S的响应值, 表明干茶中部分氮氧化合物能够与水发生反应形成其他物质, 使茶汤中的氮氧化合物含量减少; 传感器W1S、W1W、W2S、W2W、W3S在茶汤香气中的响应

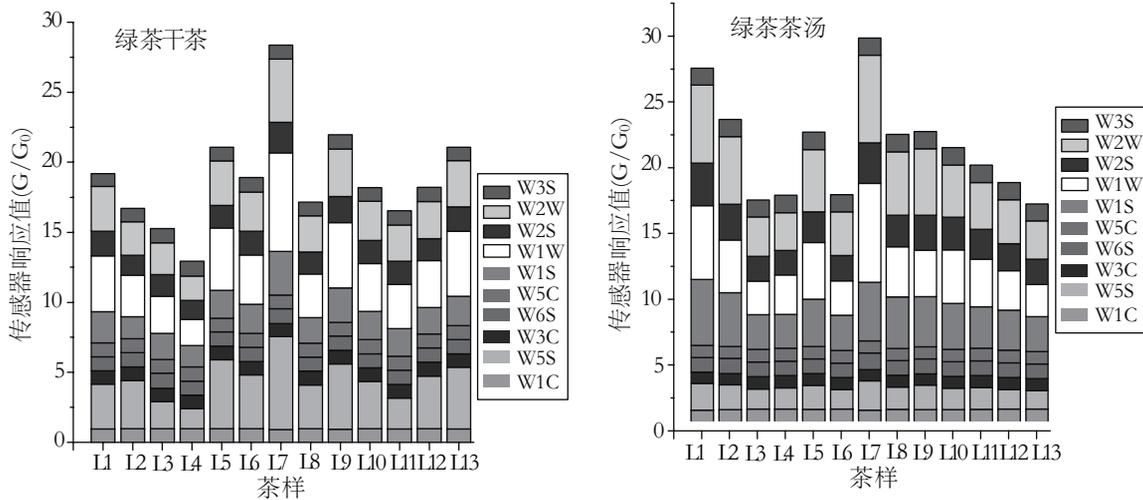


图1 绿茶干茶和茶汤香气传感器响应值比较

值明显高于干茶叶香气，表明干茶中的甲基类、硫化物、醇类和醛酮类、有机硫化物以及长链烷烃等成分能够随水蒸气挥发出来，使茶汤中的香

气物质含量增加。

进一步比较不同产地、加工工艺和生产时间名优绿茶5类主要香气组分，氮氧化合物、甲基

表3 绿茶干茶和茶汤香气成分主要响应值差异性比较(G/G₀, 平均值±标准偏差, n=3)

材料类型	样品名称	氮氧化合物W5S	甲烷类W1S	硫化物W1W	醇类和醛酮类W2S	芳香成分有机硫化物W2W
干茶	回龙茶1号	3.20±0.16c	2.23±0.03b	3.98±0.19b	1.77±0.02c	3.19±0.10bc
	回龙茶2号	3.43±0.19cd	1.58±0.02g	2.97±0.09d	1.41±0.01g	2.39±0.04f
	景东古树茶	1.94±0.03f	1.86±0.02ef	2.64±0.02e	1.55±0.01f	2.27±0.02g
	景迈古树茶	1.42±0.01g	1.55±0.02g	1.85±0.03f	1.35±0.01h	1.76±0.02h
	竹叶青(峨眉珍)	4.93±0.06b	1.98±0.02d	4.45±0.05b	1.62±0.01e	3.18±0.02c
	碧螺春	3.84±0.09c	2.09±0.05c	3.52±0.07c	1.69±0.02d	2.80±0.04d
	茉莉花茶	6.63±0.16a	3.12±0.09a	7.04±0.12a	2.17±0.04a	4.52±0.05a
	西湖龙井2015	3.14±0.17d	1.82±0.03f	3.14±0.08d	1.55±0.02f	2.59±0.04e
	绍兴龙井	4.67±0.17b	2.45±0.13b	4.67±0.21b	1.88±0.06b	3.39±0.11b
	西湖龙井2016	3.39±0.12d	2.02±0.02cd	3.42±0.10cd	1.66±0.01de	2.80±0.06d
	贵定绿茶	2.21±0.08e	1.99±0.02d	3.15±0.07d	1.65±0.01e	2.59±0.02e
	韩国绿茶	3.78±0.07c	1.87±0.02f	3.36±0.08cd	1.58±0.01f	2.65±0.04f
	日本煎茶	4.41±0.43bc	2.12±0.06c	4.64±0.38b	1.73±0.03cd	3.31±0.16bc
茶汤	回龙茶1号	2.05±0.06b	4.99±0.05a	5.61±0.36b	3.25±0.02a	5.91±0.15b
	回龙茶2号	1.88±0.06bc	4.08±0.06c	3.99±0.33c	2.71±0.03c	5.15±0.26c
	景东古树茶	1.52±0.07de	2.64±0.11f	2.53±0.27de	1.90±0.07fg	2.98±0.28e
	景迈古树茶	1.59±0.03d	2.57±0.05f	3.01±0.14d	1.86±0.03g	2.85±0.12e
	竹叶青(峨眉珍)	1.81±0.01c	3.60±0.02d	4.30±0.09c	2.33±0.01d	4.75±0.06c
	碧螺春	1.46±0.02e	2.67±0.08f	2.60±0.09de	1.94±0.05fg	3.32±0.15e
	茉莉花茶	2.25±0.01a	4.45±0.12b	7.52±0.10a	3.07±0.07b	6.65±0.11a
	西湖龙井2015	1.69±0.09cd	3.91±0.12c	3.82±0.21c	2.40±0.05d	4.81±0.22c
	绍兴龙井	1.86±0.05c	3.81±0.16cd	3.54±0.16c	2.64±0.10c	5.06±0.26c
	西湖龙井2016	1.62±0.04d	3.48±0.14d	4.06±0.27c	2.48±0.09cd	3.97±0.19d
	贵定绿茶	1.64±0.01d	3.15±0.04e	3.62±0.05c	2.26±0.02e	3.56±0.01e
	韩国绿茶	1.48±0.04e	3.04±0.12e	3.00±0.19d	2.07±0.06f	3.33±0.23e
	日本煎茶	1.38±0.02f	2.63±0.05f	2.46±0.07e	1.92±0.04fg	2.90±0.11e

注：不同小写字母分别表示不同茶样间的差异显著(P<0.05)。

类、硫化物、醇类和醛酮类以及有机硫化物响应值差异显著性(表3)表明: 样品间茶汤香气组成差异与干茶基本相似。首先, 茉莉花茶的5类香气物质的响应值显著高于其他产地和类型的名优绿茶, 从13个茶样来源分析, 干茶香气响应值高低显著差异依次为: 茉莉花茶>中小叶种竹叶青、绍兴龙井及日本煎茶>大叶种的回龙茶1号、中小叶种碧螺春、西湖龙井2016及韩国绿茶等>大叶种回龙茶2号、中小叶种西湖龙井2015和贵定绿茶>大叶种古树茶景东古树茶和景迈古树茶; 茶汤香气响应值高低则顺次为: 茉莉花茶>回龙茶1号>回龙茶2号、竹叶青、绍兴龙井和西湖龙井(2016, 2015)>贵定绿茶和韩国绿茶>景东和景迈古树茶、碧螺春及日本煎茶。

2.2 不同名优红茶香气响应值差异性分析

本研究2个省份产地名优红茶干茶和茶汤香气组分的电子鼻响应值见图2, 10个传感器中4个传感器: W5S、W1S、W1W和W2W分别检测到的氮氧化物、甲基类、硫化物、有机硫化物对红茶香气的响应值贡献率较大, 并且样品间差异

明显; 而其余的6个传感器W1C(苯类)、W3C(氨类)、W6S(氢化物)、W5C(短链烷烃)、W2S(醇和醛酮类)、W3S(长链烷烃)的响应值比较低, 而且在红茶样品间含量差异不明显, 与绿茶不同, 醇和醛酮类不再是红茶的主要香气成分。其次, 红茶茶汤的香气成分的响应值普遍高于干茶, 说明红茶的香气物质伴随开汤冲泡而从干茶叶中大量挥发出来。最后, 除了茶汤中正山小种1、2茶样外, 其余茶样干茶和茶汤的香气响应值变化趋势基本一致, 说明, 红茶干茶和茶汤的香气物质含量高低基本一致。获得金奖的梁河工夫红茶的干茶和茶汤的香气低于其他2个云南大叶种工夫红茶的香气, 可能是其采摘嫩度较高, 而正山小种1、2茶样的香气响应值高于金骏眉是因为两者均是传统松柴熏焙加工工艺, 并且贮藏时间短的2015年的正山小种1号的干茶香气响应值高于2013年的正山小种2号, 说明贮藏时间对烟熏红茶干茶香气影响明显。

比较6个红茶干茶和茶汤香气响应值的差异显著性(见表4), 盈江工夫红茶和正山小种1号干茶

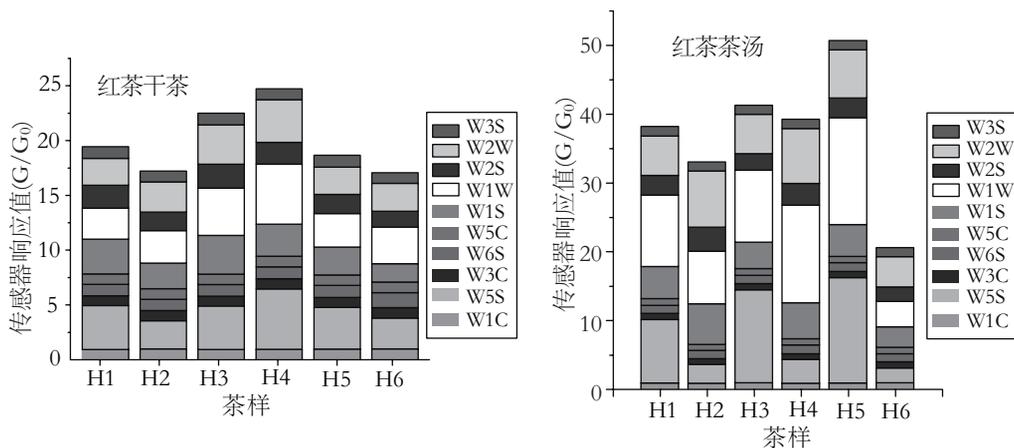


图2 红茶干茶和茶汤香气传感器响应值比较

表4 红茶干茶和茶汤香气成分主要响应值差异性比较(G/G₀, 平均值±标准偏差, n=3)

材料类型	传感器	云南红茶			福建红茶		
		经典58	梁河工夫红茶	盈江工夫红茶	正山小种1号	正山小种2号	金骏眉
干茶	W5S	4.09±0.07b	2.64±0.03d	4.06±0.05b	5.65±0.06a	3.89±0.03c	2.68±0.04d
	W1S	3.25±0.08b	2.41±0.02c	3.62±0.03a	3.01±0.03b	2.61±0.01c	1.72±0.01d
	W1W	2.90±0.05d	3.02±0.03d	4.43±0.06b	5.61±0.10a	3.12±0.02d	3.41±0.03c
	W2W	2.52±0.03e	2.82±0.02c	3.68±0.04b	3.98±0.05a	2.55±0.01e	2.61±0.01d
茶汤	W5S	9.23±0.13c	2.78±0.01e	13.75±0.40b	3.45±0.03d	15.33±0.17a	2.16±0.01f
	W1S	4.67±0.01c	5.87±0.01a	3.84±0.01d	5.21±0.01b	4.62±0.02c	2.96±0.01e
	W1W	10.38±0.12c	7.63±0.05d	10.49±0.07c	14.21±0.13b	15.53±0.21a	3.68±0.03e
	W2W	5.76±0.04d	8.18±0.03a	5.69±0.02d	7.95±0.05b	7.02±0.05c	4.41±0.01e

注: 不同小写字母分别表示不同茶样间的差异显著(P<0.05)。



的香气物质氮氧化合物(W5S)、甲基类(W1S)、硫化物(W1W)和有机硫化物(W2W)响应值显著高于其他4个样品,相反,金骏眉的氮氧化合物(W5S)和甲基类(W1S)香气物质响应值显著低于同一产地正山小种1号和2号。4类红茶主要香气成分对样品间差异显著的影响大小依次为:硫化物(W1W)>氮氧化合物(W5S)>有机硫化物(W2W)>甲基类(W1S);对于2个省份不同茶树品种和产地,云南大叶种生产于2016年的盈江工夫红茶和梁河功夫红茶的4类香气物质的响应值普遍高于2013年的滇红经典58;而产于福建的2015年的中小叶种的正山红茶1号干茶的响应值也显著高于同一类型的2013年正山小种1号和创新小种红茶金骏眉响应值。说明,红茶香气可能受茶树品种、加工工艺和贮藏时间等综合因素的影响,但是与绿茶不同,其主要香气成分的响应值不随贮存时间的延长而降低,尤其是硫化物(W1W)和氮氧化合物(W5S)的响应值。

2.3 茶叶香气组分的主成分分析(PCA)

图3是不同名优绿茶与红茶的干茶和茶汤香气的主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)结果,在相关性矩阵模式下:13个绿茶干茶香气在PC1上的贡献率为86.14%,在PC2上的贡献率为10.72%,PC1和PC2的贡献率之和达96.86%,茶汤则分别为90.97%、3.74%和94.71%;6个

红茶干茶和茶汤则分别为:67.21%、20.08%和87.29%,66.91%、22.72%和89.63%。表明电子鼻对茶叶香气的判别效果总体上绿茶优于红茶。

13个来自不同区域、茶树品种和加工工艺的绿茶干茶的PCA散点分布显示:茉莉花茶、竹叶青、绍兴龙井、日本煎茶、回龙茶1号和2号、贵定绿茶、景东古树茶、景迈古树茶9个样品与其他茶样完全分开,与这些茶样本身就来自日本、四川、云南和贵州不同区域的不同茶树品种、栽培环境及加工工艺的事实相符,尤其是茉莉花茶,与其他12个绿茶相比,已引入其他物种类型的香气组分,而来自浙江和江苏及韩国的4个绿茶:2016年的西湖龙井和碧螺春,2015年的韩国绿茶和西湖龙井分别重叠,也许是茶叶香气物质风味特征与生产区域、茶树品种和生产时间关系较为密切。绿茶茶汤的PCA散点分布基本与干茶相似,但是,绍兴龙井和回龙茶2号与2个西湖龙井发生不同程度的交叉,日本煎茶和韩国绿茶及碧螺春交叉重叠,完全能区分开的茶汤样品从干茶9个样降为6个样。进一步表明:电子鼻对绿茶香气的判别结果干茶优于茶汤。

6个红茶干茶和茶汤的PCA可以将6个茶样很好地区分开来。干茶的PC1说明同一产地和品种类型的金骏眉与相似的正山小种1号和正山小种2号之间差异很大,主要是金骏眉是创新的小种

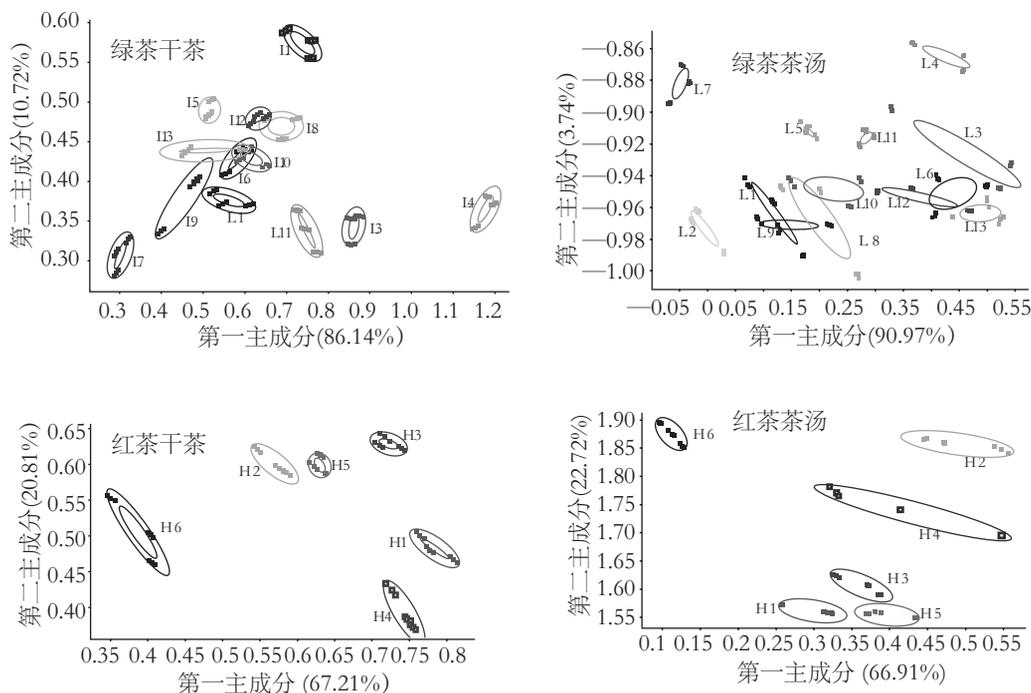


图3 不同干茶和茶汤香气组分PCA分析散点图



红茶的加工工艺——茶叶采摘嫩度高、加工过程不再沿用传统正山小种的松柴烟熏和烘焙工艺特点；云南大叶种按传统滇红功夫茶加工工艺生产的滇红经典58干茶香气PC1与盈江工夫红茶的邻近，而高等级的梁河工夫红茶香气在PC1与滇红经典58和盈江工夫红茶较分散，表明：同一类型品种红茶的香气主成分高低与采摘嫩度关系密切。6个红茶茶汤的PCA散点分布与干茶基本相似，并且金骏眉的PC1与其他5个红茶差异较大，金骏眉和梁河工夫红茶的PC2与其他4个红茶的差异很大。说明红茶的生产区域、加工工艺及茶树品种及采摘标准对香气影响极其重要。

2.4 茶叶香气组分的线性判别分析(LDA)

不同绿茶和红茶香气组分的线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)结果(图4)表明：13个绿茶干茶和茶汤的第一和第二主成分之和判别结果分别为70.95%和73.75%，低于PCA法的96.86%和94.71%，但是，其样品内散度较小有利于改善样品间分类分离效果，干茶除了碧螺春

和西湖龙井2015的散点重叠外，其他茶样基本被区分开；茶汤则除了西湖龙井2016、日本煎茶和贵定绿茶相互重叠外，其余的10个茶样也能被较好地分开；总体上香气类型特殊的茉莉花茶、竹叶青和云南大叶种类型的回龙茶和古树茶的区分性大于其他中小叶种的绿茶。

与绿茶相反，6个红茶的LDA判别结果干茶达92.92%、茶汤达94.92%，判别率明显优于PCA法的87.29%和89.63%。除了茶汤的梁河工夫红茶和正山小种1号外，干茶可以将6个样品完全分开，而且干茶的PC1基本遵循6个茶样按生产区域、茶树品种类型和加工工艺差别越大，分离效果越好的规律；其次，干茶的PC2基本按正山小种红茶和滇红功夫红茶的同类型的等级优劣区分开。茶汤香气中，不同产地的正山小种1号、工夫红茶梁河存在重叠，说明它们之间的香气主成分有一定的相似性，尽管，茶汤的LDA判别率(94.92%)高于干茶(92.92%)，但从样品的分类效果看，干茶的判别区分效果优于茶汤。

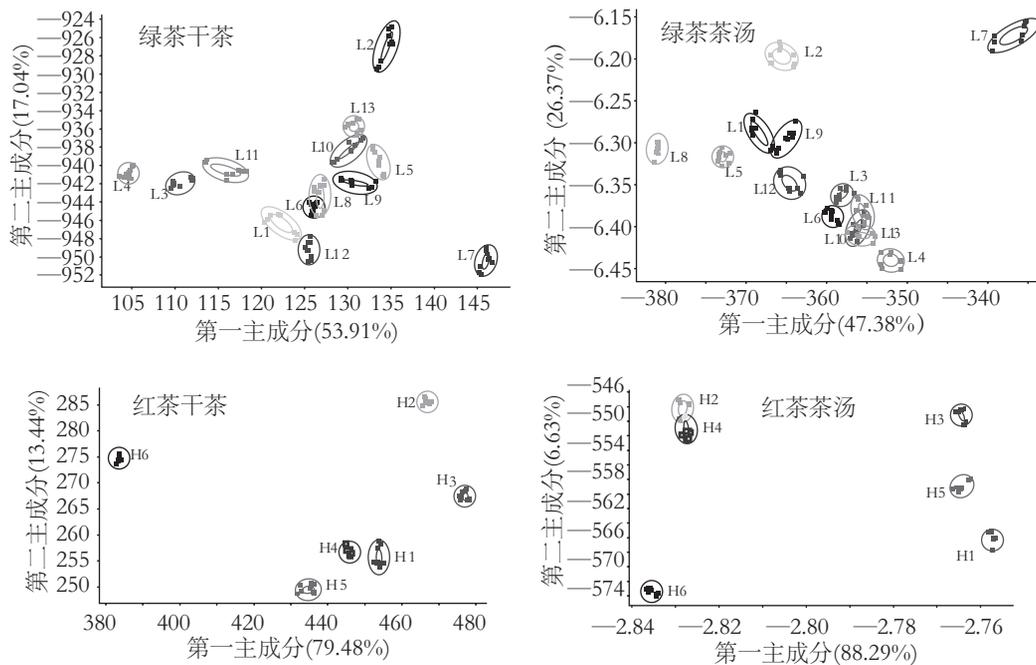


图4 干茶及茶汤香气LDA分析

3 讨论

3.1 影响绿茶和红茶香气的主要因素

茶树品种不同^[5]，其茶多酚、氨基酸和咖啡碱等品质化学成分含量不同，酶的特性和芳香物质等的化学特性也不同，由其制作的茶叶香气类型

也就不同。本研究中产于云南的4个云南大叶种的5类主要香气物质的响应值显著低于其他产地的中小叶种茶树制得的名优绿茶。从茶叶加工工艺来看，本研究的茉莉花茶，与其他12个绿茶香气组分有显著差异，刘晓港等^[13]对茉莉红茶研究也表明，与茶坯相比，窈制后的茉莉花茶香气总浓度



增加了5倍多,其香气主要来源于窈制过程中茶坯吸附的茉莉鲜花香气。由于茶叶在贮藏过程中受温度、氧气、光照等因素的综合影响,致使其色泽、香气、滋味等发生显著变化,舒畅等^[14]对贮存1年大佛龙井陈茶和当年新茶的关键香气成分研究表明,新龙井茶有23种香气活性成分,而陈龙井茶为26种,本研究2015年的西湖龙井茶经过一年的贮存后,5类主要香气成分的响应值均低于或显著低于2016年制得的茶叶(图1和表3),说明:绿茶主要香气成分与茶树品种及生长环境、加工工艺和贮藏时间等关系密切。

本研究图2和表4阐明,同一产区云南大叶种3个滇红工夫茶的香气响应值差异较小,而福建的中小叶种生产3个红茶,传统2个正山小种红茶的香气物质的含量明显高于创新红茶金骏眉;其次,红茶香气物质响应值随贮存时间延长而降低。此外,采摘细嫩金骏眉和梁河工夫红茶的香气分类特征与其他红茶有较大区别(图3和图4)。其他学者对同一区域不同等级的祁门红茶和正山小种的研究证实:区域内海拔高度、生产季节、采摘嫩度及制茶等级等对红茶香气特征产生显著影响,并能通过电子鼻及其他检测分析方法将其判别和分类区分^[15-16]。

3.2 电子鼻在茶叶香气检测及判别上应用前景

电子鼻是快速检测香气和有效识别不同品种、产地、等级和生产时间茶叶的重要方法,它在茶叶香气检测方面的广泛应用,将促进茶叶公共品牌生产规范化、标准化及市场监督。史波林等^[8]对不同等级西湖龙井茶的电子鼻信号的PCA研究表明,电子鼻能准确预测品质相近的高档等级(精品、特级和一级)茶叶,等级判别正确率基本达到100%,不同树种和产地模型的判别正确率基本都达到92%以上。陈哲等^[11]基于电子鼻技术的碧螺春茶叶品质等级检测,利用K-最近邻分类(K-nearest neighbor, KNN)分析,实现了对3种等级碧螺春茶83.33%的正确识别。本研究13个绿茶和6个红茶是来源于不同产地、茶树品种、加工工艺和采摘嫩度和等级,尤其是绿茶,其产地来源、区域茶树栽培气候生态环境、茶树品种类型和加工方法差别很大,其中云南4个大叶种类型茶样,四川的茉莉花茶、日本和韩国的蒸青绿茶的测试香气因子和加工工艺与其他中小叶种茶树绿茶龙井、碧螺春、竹叶青及贵定绿茶有决定性的

差异(表1),研究结果显示,13个绿茶干茶和茶汤主要香气响应值差异性首先按茉莉花茶显著区别于其他茶样,其次按茶树品种类型和炒青与蒸青方法,最后再从茶叶等级(采摘嫩度)对香气有显著的影响(图1和表3),与前人的研究结果基本一致。

本研究电子鼻10个传感器中,5个传感器分别对应的氮氧化合物、甲基类、硫化物、醇类和醛酮类以及有机硫化物5类香气物质对绿茶香气测定的贡献率较大(表3),4个传感器分别对应的氮氧化合物、甲基类、硫化物和有机硫化物4类香气物质对红茶香气的贡献率较大(表4)。这些研究结果与其他学者研究相似:薛大为^[17]采用电子鼻对黄山毛峰茶香气的主成分分析,从中提取出5个香气主成分;周颖等^[6]则对工夫红茶香气归类研究显示,4种传感器对茶叶香气测定的贡献率较大,并且判别因子分析(Discriminant Factor Analysis, DFA)比PCA更能有效地区分不同工夫红茶样品。

此外,我们研究表明,电子鼻对茶叶干茶和茶汤香气检测和判别率存在明显差别,PCA法对绿茶干茶和茶汤的判别率达96.86%和94.71%,均优于红茶的87.29%和89.63%;LDA法则表明,红茶干茶和茶汤的判别率达92.92%和94.92%,均明显优于绿茶的70.95%和73.75%(图3和图4)。红茶由于样本数量少、产地相对单一,PCA和LDA均清晰将6个茶样按不同产地、加工工艺和等级高低依次分开,总体上,茶叶香气判别分类效果LDA优于PCA。陈婷等^[7]利用电子鼻技术对9个云南普洱熟茶香气检测及判别研究也证实:PCA和LDA可以将同品牌不同年份的普洱熟茶香气完全区分开,区分度可达99.9%,而且LDA的区分效果优于PCA。这可能是由绿茶和红茶的香气主要成分组分差异(表3和表4)、香气物质特征和冲泡释放条件不同所导致。

目前,通过电子鼻检测茶叶香气,主要通过采集茶叶中干茶、叶底或茶汤香气的方式^[18]。于慧春等^[19]在利用电子鼻对同类不同等级的茶叶、茶水和叶底的香气识别研究中,分别实现了97%、100%和93%的正确识别;而敖存等^[20]以茶汤法为对照,比较茶粉法、喷雾法和叶底法的香气分析表明,茶粉法条件下,茶水比为1:1.5、35℃温浴15 min,电子鼻不同传感器的响应值较高,重复性较好,并能够良好地反映感官评审结



果, 较好地地区分不同等级龙井茶香气质量差异。

茶叶香气是由几百种挥发性成分协调形成的整体信息的反映, 构成复杂^[1-2], 电子鼻技术使对气味整体信息进行综合评价成为可能。由于茶叶香气的制备存在样品内重复性差、样品间差异性不显著等问题, 需要对检测材料类型、香气提取方法和判别分析方法进行筛选、优化和选择, 才能客观、准确地反映研究茶样的香气特征^[4,20]。薛大为^[17]将主成分分析与神经网络结合, 建立的PCA-BPNN预测模型对黄山毛峰茶香气进行预测, 使判别准确率也由PCA的92.50%提高到97.50%。舒畅等^[14]采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱(GC-MS)与嗅觉测量方法(Olfactometry)和香气活性值分析(OAV)相结合, 可从复杂的混合物中筛选和评价气味活性物质的贡献大小。总之, 要对茶叶香气进行科学评价与合理鉴别, 需要电子鼻检测技术与茶叶感官审评、GC-MS、GC-O、OAV及影响茶叶香气因素等结合, 才能对各类茶叶香气的整体特征进行综合检测与分析。

参考文献:

[1] 宛晓春. 茶叶生物化学(第3版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007

[2] 陆松侯, 施兆鹏. 茶叶审评与检验(第3版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001:36

[3] 孙慕芳, 郭桂义, 张莉, 等. 不同海拔高度信阳毛尖茶香气成分的GC-MS分析[J]. 河南农业科学, 2014, 43(5):181-185

[4] 刘聪, 张文杰, 严亮, 等. 顶空固相微萃取结合GC/MS分析玫瑰香型滇红茶香气成分[J]. 食品科技, 2017, 42(8):300-305

[5] 尹鹏, 刘盼盼, 刘威, 等. 信阳群体种与2个特色茶树品种信

阳毛尖茶香气成分分析[J]. 食品科技, 2017, 42(5):62-67

[6] 周颖, 刘任, 谭婷, 等. 电子鼻对不同加工处理工夫红茶香气聚类的方法评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5):1611-1618

[7] 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

[8] 史波林, 赵镭, 支瑞聪, 等. 西湖龙井茶品质的智能嗅觉识别[J]. 农业机械学报, 43(12):130-135

[9] 施梦南, 龚淑英. 茶叶香气研究进展[J]. 茶叶, 2012, 38(1):19-23

[10] GARDNER J W, BARTLETT P N. A brief history of electronic noses[J]. Sensors and Actuators B-Chem, 1994, 18-19:211-220

[11] 陈哲, 赵杰文. 基于电子鼻技术的碧螺春茶叶品质等级检测研究[J]. 农机化研究, 2012, 34(11):133-137

[12] 杨春兰, 薛大为, 鲍俊宏. 黄山毛峰茶贮藏时间电子鼻检测方法研究[J]. 浙江农业学报, 2016, 28(4):676-681

[13] 刘晓港, 陈梅春, 朱育菁, 等. 茉莉红茶特征风味成分研究[J]. 福建农业学报, 2017, 32(3):294-298

[14] 舒畅, 余远斌, 肖作兵, 等. 新、陈龙井茶关键香气成分的SPME/GC-MS/GC-O/OAV研究[J]. 食品工业, 2016, 37(9):279-285

[15] 雷攀登, 黄建琴, 丁勇, 等. 不同区域祁门红茶品质特点分析[J]. 食品科学, 2015, 36(10):144-149

[16] 王帅, 李文举, 韦丽华, 等. 基于电子鼻的有机正山小种红茶的检测[J]. 食品科技, 2015, 40(11):292-296

[17] 薛大为, 孔慧芳, 杨春兰. 主成分分析与神经网络结合的黄山毛峰茶品质检测[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(5):578-582

[18] 史波林, 赵镭, 支瑞聪, 等. 应用电子鼻判别西湖龙井茶香气品质[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊2):302-306

[19] 于慧春, 王俊. 电子鼻技术在茶叶品质检测中的应用研究[J]. 传感技术学报, 2008, 21(5):748-752

[20] 教存, 龚淑英, 张俊, 等. 茶叶香气质量的电子鼻检测条件筛选研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(3):1253-1256

欢迎订阅2019年《食品科技》

邮发代号: 2-681 全年订价: 300元