

刘学艳, 黄飞燕, 周启武. 基于电子鼻和 SPME/GC-MS 技术对勐海县晒青茶的挥发性物质分析 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 84-91. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120286

LIU Xueyan, HUANG Feiyan, ZHOU Qiwu. Analysis of Volatile Substances in Sun-dried Green Tea in Menghai County Based on Electronic Nose and SPME/GC-MS Technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19): 84-91. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120286

· 研究与探讨 ·

基于电子鼻和 SPME/GC-MS 技术对勐海县晒青茶的挥发性物质分析

刘学艳^{1,2}, 黄飞燕^{1,2}, 周启武^{1,2,*}

(1. 滇西科技师范学院生物技术与工程学院, 云南临沧 677000;

2. 云南省红茶工程技术研究中心, 云南临沧 677000)

摘要: 为了解勐海县晒青茶的挥发性物质信息, 本试验使用电子鼻和顶空固相微萃取 (SPME) 与气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术对勐海县 8 份晒青茶样品进行挥发性物质检测。电子鼻检测结果表明: 8 个茶样可分为 4 组, 其中南糯山 (NN)、西定 (XD)、布朗山 (BL)、格朗和 (GL)、章家三队 (ZJ) 的 5 份茶样为一组, 而巴达 (BD)、布朗山边境 (BJ)、巴达章朗 (ZL) 分别为一组; 硫化物及烃类化合物是电子鼻富集到的晒青茶样的主要挥发性物质。GC-MS 结果显示: 8 个晒青茶样共检测到 55 种挥发性物质, 主要以醇类 (9 种)、酯类 (7 种)、醛类 (9 种)、酮类 (6 种)、烯炔类 (13 种)、烷炔类 (5 种)、杂环类 (4 种) 为主。醇类物质对晒青茶挥发性物质相对含量影响最大, 最高为 ZL 茶样 (64.02%), 最低为 BJ 茶样 (37.14%), 主要表现在芳樟醇和植物醇两种物质上。8 个晒青茶样中共有的挥发性物质合计 19 种, 含量较高的 10 种分别是 3 种醇 (芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇)、2 种醛 (苯乙醛、藏花醛)、2 种酮 (β -紫罗兰酮、植酮)、2 种杂环类 (顺式芳樟醇氧化物、反式芳樟醇氧化物) 和 1 种酯 (二氢猕猴桃内酯)。格朗和乡的晒青茶挥发性物质总相对含量高于南糯山乡和西定乡, 主要表现在醛类物质上; 布朗山乡的晒青茶优势香气物质为酮类和烷炔类; 西定乡的优势香气物质为烯炔类, 即不同产地的晒青茶具有不同的优势挥发性物质。

关键词: 勐海晒青茶, 挥发性物质, 电子鼻, 气相色谱-质谱法 (GC-MS)

中图分类号: TS272.7; O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2022)19-0084-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120286



本文网刊:

Analysis of Volatile Substances in Sun-dried Green Tea in Menghai County Based on Electronic Nose and SPME/GC-MS Technology

LIU Xueyan^{1,2}, HUANG Feiyan^{1,2}, ZHOU Qiwu^{1,2,*}

(1. School of Biotechnology and Engineering, West Yunnan Normal University of Science and Technology, Lincang 677000, China;

2. Yunnan Black Tea Engineering Technology Research Center, Lincang 677000, China)

Abstract: In order to understand the volatile matter information of sun-dried green tea in Menghai County, eight samples of sun-dried green tea in Menghai County were detected by electronic nose and headspace solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results of electronic nose detection showed that the 8 tea samples could be divided into 4 groups, among which 5 tea samples from Nannuoshan (NN), Xiding (XD), Bulangshan (BL), Gelanghe (GL) and Zhangjiasandui (ZJ) belonged to one group, while Bada (BD), Bulangshan Border (BJ) and Bada Zhanglang (ZL) belonged to one group respectively. Sulfides and hydrocarbons were the main volatile compounds in the sun-dried green tea samples enriched by electronic nose. GC-MS results showed that 55 volatile compounds were detected

收稿日期: 2021-12-27

基金项目: 国家可持续发展议程创新示范区科技专项 (202104AC100001-A04)。

作者简介: 刘学艳 (1995-), 女, 硕士, 研究方向: 茶叶加工与质量控制, E-mail: 2414808053@qq.com。

* 通信作者: 周启武 (1987-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 农产品安全与质量控制、营养及代谢病, E-mail: zhqiwu1987@163.com。

in 8 sun-dried green tea samples, mainly alcohols (9 kinds), esters (7 kinds), aldehydes (9 kinds), ketones (6 kinds), alkenes (13 kinds), alkanes (5 kinds), heterocyclic (4 kinds). Alcohols had the greatest influence on the relative content of volatile substances in sun-dried green tea, the highest was ZL tea sample (64.02%), and the lowest was BJ tea sample (37.14%), which was mainly manifested in linalool and phytol. There were 19 kinds of volatile substances in 8 sun-dried green tea samples, and 10 kinds of higher content were 3 alcohols (linalool, α -terpineol, geraniol), 2 aldehydes (phenylacetaldehyde, crocinolaldehyde), 2 ketones (β -ionone, phytoketone), 2 heterocyclic compounds (cis-linalool oxide, trans-linalool oxide), 1 esters (dihydroactinidiolide). The total relative content of volatile substances in sun-dried green tea in Gelanghe township was higher than that in Nannuoshan township and Xiding township, mainly in aldehydes. The dominant aroma components of sun-dried green tea in Bulangshan township were ketones and alkanes; The dominant aroma components in Xiding township were olefins, that was, sun-dried green tea from different producing areas had different dominant volatile substances.

Key words: Menghai sun-dried green tea; volatile substances; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

晒青茶是国家地理标志产品普洱茶的唯一原料^[1],由云南大叶种茶树鲜叶经杀青-揉捻-干燥等加工而成。优质晒青茶条索完整、色泽调和均匀;茶汤绿黄明亮、香气馥郁持久带花果香,滋味醇厚回甘^[2];氨基酸、茶多酚等内含成分丰富,既是晒青茶调节代谢性疾病等保健功能的基础^[3],也是高品质普洱茶香气和滋味的物质基础^[4]。随着消费者对天然、本味、绿色食品的重视程度逐渐提高,晒青茶的品质已成为关注重点。学者也对晒青茶进行过大量研究,包括晒青茶的加工工艺、灭菌方法^[5]、农药残留^[6]等。

挥发性物质是茶叶在加工过程中通过氨基酸类、苯丙烷类、多酚类等代谢途径产生的次生代谢产物^[7],作为衡量茶叶香气的重要因素,既是茶叶呈香的主体物质,也是茶叶生物活性的物质基础^[8]。茶汤的茶香主要是由不同浓度的不同种芳香物质组合呈现,由大量带芳香气味的组分赋予了茶叶独特的香气^[9]。红茶、白茶、绿茶、普洱茶^[10]、乌龙茶的挥发性物质研究取得重大进展,主要的十大挥发性物质已经明确^[11]。但作为普洱茶原料的晒青茶挥发性物质研究较少。研究晒青茶挥发性物质可以确定香气种类及含量、发现优势香气物质及“日晒味”香气骨架,从而辅助判断香型、区别茶类;也为探究晒青茶的呈香机理、开发高香晒青茶提供理论依据。因此,研究晒青茶挥发性物质具有重要意义。

近年来,研究挥发性香气物质的仪器主要有电子鼻^[12]、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)以及气相离子迁移谱仪(GC-IMS)^[13-15];其中,电子鼻方便携带,检测速度最快,可以根据挥发性物质对样品进行快速的聚类分析^[12];气相色谱-质谱联用仪灵敏度高,且与固相微萃取技术(SPME)联合使用时,样品前处理简单,有机溶剂消耗少^[16]。SPME与GC-MS联合可以对挥发性物质进行分离、鉴定,目前广泛用于食品、茶叶等挥发性物质的分析检测^[17-18]。如赵苗苗等^[19]将电子鼻和GC-MS联合测定临沧市的晒青茶挥发性物质,认为两者结合能够相对全面地了解晒青茶挥发性物质;也有学者将电子鼻、HS-SPME-GC-MS、HS-GC-IMS联合使用,全面分析食品风味物质^[20]。

据文献报道,晒青茶的挥发性香气物质主要包括醇类、醛类、酮类、烃类等^[4]。产地^[21]、树龄、加工工艺(杀青方法、揉捻方法、干燥技术^[22-23])等都会影响晒青茶挥发性物质;马超龙^[24]研究发现,晒青茶加工过程中,醇类挥发性物质含量差异最大,尤其是揉捻叶中醇类物质占挥发性物质总含量的82.25%;戴兵等^[25]的研究指出,高压脉冲电场处理可以提高晒青茶的醇类香气物质。

西双版纳勐海县是优质晒青茶的核心产地之一,大量的优质晒青茶产自格朗和乡、南糯山乡、西定乡、勐宋乡等。前人研究表明,勐海县的晒青茶在水浸出物、茶多酚、儿茶素等内含成分上比勐腊县、双江县的晒青茶丰富^[26-27];在感官品质较临沧市云县、凤庆县等地的晒青茶更优^[28],但关于勐海县晒青茶挥发性物质的研究较少。综上,本试验采用电子鼻和SPME/GC-MS联用技术,对勐海县8份晒青茶样品进行挥发性物质检测和分析,旨在深入了解勐海县晒青毛茶香气的挥发性物质组分及含量,为探索西双版纳地区茶叶的“勐海味”奠定基础,也为勐海县晒青毛茶的拼配提供理论基础^[29]。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

本实验供试材料来自于云南省西双版纳州勐海县,于2017年4月按照一芽三叶的标准采摘勐海大叶种茶树鲜叶,按照相同标准制成晒青毛茶(表1),

表1 勐海县晒青毛茶样品信息

Table 1 Sun-dried green tea samples informations of Menghai County

序号	样品编号	样品名称	样品来源
1	BD	巴达晒青	西定乡巴达山
2	ZL	巴达章朗晒青	西定乡巴达山章朗村
3	XD	西定晒青	西定乡西定村
4	BL	布朗山晒青	布朗山乡
5	ZJ	章家三队晒青	布朗山乡章家三队
6	BJ	布朗山晒青	布朗山中缅边境
7	NN	南糯山晒青	格朗和乡南糯山半坡老寨
8	GL	格朗和晒青	格朗和乡

密封保存在同样的环境条件下,于同年7月使用电子鼻和气质联用仪进行挥发性物质检测。

PEN3 便携式电子鼻 德国 Airsens 公司; HP78-90A-5975C GC-MS 气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司; A13204-N 电子分析天平 奥豪斯仪器有限公司; DHG-9140 型电热鼓风干燥箱 上海中友仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 电子鼻分析

1.2.1.1 电子鼻检测条件 采用德国 Airsens 公司 PEN3 便携式电子鼻 (Portable Electronic Nose) 进行检测,样品准备时间为 5 s; 进样流量为 300 mL/min; 清洗通道 200 s, 平衡 45 s, 测定时间为 60 s, 取响应信号区间 55~57 s 进行数据分析, 具体传感器性能描述见表 2。

表 2 电子鼻传感器名称与性能描述
Table 2 Electronic nose sensor name and performance description

阵列序号	传感器名称	主要性能描述	检测范围(mL/m ³)
R1	W1C	对芳香成分、苯类灵敏	10
R2	W5S	对氮氧化物很灵敏	1
R3	W3C	对芳香成分、氨类灵敏	10
R4	W6S	对氢化物灵敏	100
R5	W5C	对短链烷烃、芳香成分灵敏	1
R6	W1S	对甲基类灵敏	100
R7	W1W	对硫化物、烃类灵敏	1
R8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏	100
R9	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏	1
R10	W3S	对长链烷烃灵敏	100

1.2.1.2 香气采集方法 采用干茶法(称取 3 g 茶样置于 150 mL 锥形瓶中,用保鲜膜密封静置 30 min,将电子鼻香气探测头伸入锥形瓶中收集香气数据); 茶汤法(取下保鲜膜,往锥形瓶中注入 150 mL 沸腾的超纯水,再用保鲜膜将瓶口密封,待茶汤冷却 45 min 至室温后,采集茶汤香气数据); 叶底法(将茶汤倾倒完全,再用保鲜膜将瓶口密封,待 30 min 后进行叶底香气采集)三种方法采集茶样挥发性物质,每个茶样平行测定 3 次,再用电子鼻配套软件 Win-Muster,对数据进行 LOD 和 LDA 分析。

1.2.2 GC-MS 分析方法

1.2.2.1 香气萃取方法(SPME) 将茶样置于干燥器内,实验前准确称取 10.0 g 茶样放入自制的顶空萃取瓶中,立即加入 30 mL 100 °C 的高纯水,加盖密封后置于 55 °C 水浴,6 min 后插入预先老化过的 65 μm PDMS/DVB 萃取头进行萃取,吸附时间 45 min,取出后立即插入色谱进样口中解吸附 5 min,完成香气采集。

1.2.2.2 GC 条件 采用 HP-5MS 毛细管色谱柱(柱长 30 m、内径 0.25 mm、液膜厚度 0.25 μm); 载气为

氦气(He),纯度>99.999%,流速 1.0 mL/min; 进样口温度为 250 °C, ECD 检测器温度 250 °C, 起始柱温为 50 °C, 保持 5 min, 以 5 °C/min 升至 250 °C, 分流进样, 分流比 30:1。

1.2.2.3 MS 条件 离子源为 EI, 气质接口温度为 280 °C, 电子能量 70 eV, 离子源温度为 230 °C, 四级杆温度为 150 °C, 电子倍增器电压为 1894 V。

1.2.2.4 定性和定量方法 根据气相色谱/质谱联用(GC-MS)分析得到挥发性成分的总离子色谱图,通过计算机检索,参考标准谱图(NIST08 和 NIST08s),同时结合相对保留时间,查阅茶叶香气文献资料及数据,对样品挥发性成分进行定性,确认各峰化合物名称;并用峰面积归一化法分析各香气组分相对含量,面积计算采用岛津 CR-2AX 色谱数据处理。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Office Excel 2010 对实验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测结果分析

通过电子鼻仪器采集了 8 个晒青茶的挥发性香气物质信息后,对数据进行 LDA 和 LOD 分析。其中, LDA 分析法可以看出不同的香气采集方法下,构成晒青茶挥发性物质的化合物种类,以及不同的化合物对香气物质的贡献率的高低。而 LOD 分析可以看出不同样品的挥发性物质的总体差异,对样品进行聚类分析。

2.1.1 LOD 分析 8 个晒青茶挥发性物质信息的 LOD 分析结果如图 1 所示。在 Correlation-M 矩阵下,干茶法(图 1A)、茶汤法(图 1B)、叶底法(图 1C)的 Linear Discriminant1 和 Linear Discriminant2 的贡献率之和分别达到 98.86%、98.64%、97.87%,能够代表晒青茶样品的挥发性物质信息。干茶法中,传感器 W1W 对第一主成分的贡献率最大,传感器 W2S 对第二主成分的贡献率最大, W1S 和 W3S 次之。说明硫化物类、烃类、甲基类化合物对干茶香气贡献率较高。茶汤法中,传感器 W1W 对第一主成分的贡献率最大,其次是 W3S 和 W5S; 传感器 W3S 对第二主成分的贡献率最大,说明硫化物类、烃类(长链烷烃)、氮氧化物类是茶汤的主要挥发性香气物质;叶底法中,传感器 W1W 对第一主成分的贡献率最大,其次是 W2W; 传感器 W3S 对第二主成分的贡献率最大,其次是 W5S 和 W2S,说明硫化物类、芳香烃类、长链烷烃、氮氧化物类、醇、醛、酮类对叶底的香气贡献率较高。综合上述 3 种香气采集方法,可以看出硫化物类、烃类对晒青茶挥发性香气贡献率较高,其次是氮氧化物、长链烷烃以及醇醛酮类;同时可以看出,干茶、茶汤、叶底的主要挥发性物质存在一定的差异。

2.1.2 LDA 分析 8 个晒青茶挥发性物质信息的

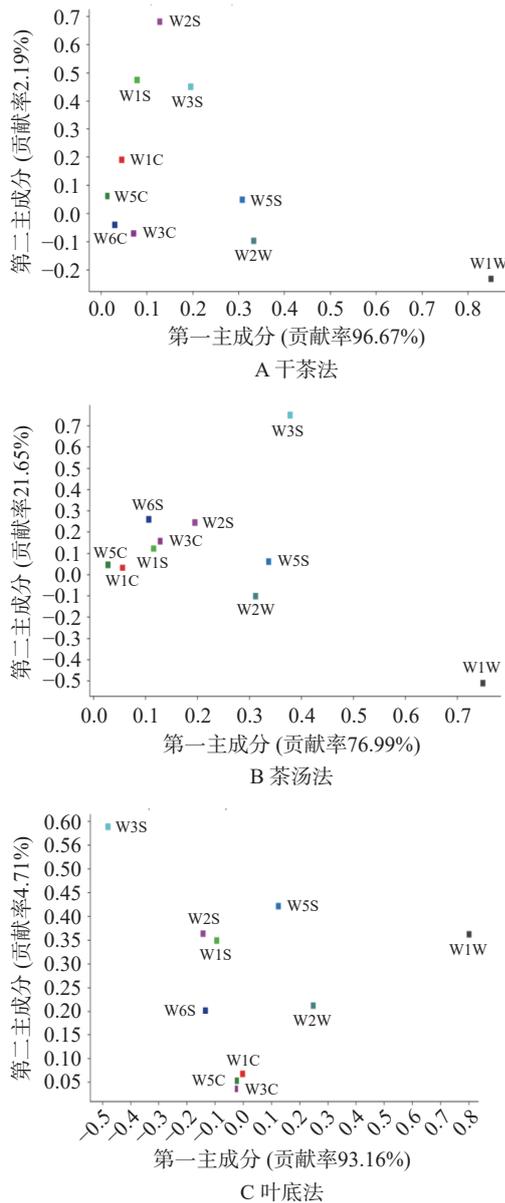


图 1 电子鼻检测结果 LOD 分析

Fig.1 LOD analysis of electronic nose detection results

LDA 分析结果如图 2 所示。在 Correlation-M 矩阵下, 干茶法(图 2A)、茶汤法(图 2B)、叶底法(图 2C)的 Linear Discriminant1 和 Linear Discriminant2 的贡献率之和分别达到 82.25%、87.74%、94.26%, 能够代表晒青茶样品的挥发性物质信息, 且 LDA 分析法可以将不同产地的晒青茶样区分开来。由图 2 可知, 茶汤法和叶底法将 8 个茶样分为 4 组, 其中 NN、XD、BL、GL、ZJ 挥发性物质信息图谱分布在相近区域, 说明南糯山茶样(NN)、西定茶样(XD)、布朗山茶样(BL)、格朗和茶样(GL)、章家三队茶样(ZJ)的挥发性物质在种类和含量上都比较接近; BD、BJ、ZL 茶样分别分布在三个区域, 与其余 5 个样品距离较远, 说明巴达茶样(BD)、布朗山边境茶样(BJ)、巴达章朗茶样(ZL)的挥发性物质信息差异较大。但在干茶法中, GL 茶样与 NN、XD、BL、ZJ 茶样的挥发性物质信息图谱没有分布在邻近区域, 说明干茶法与茶汤

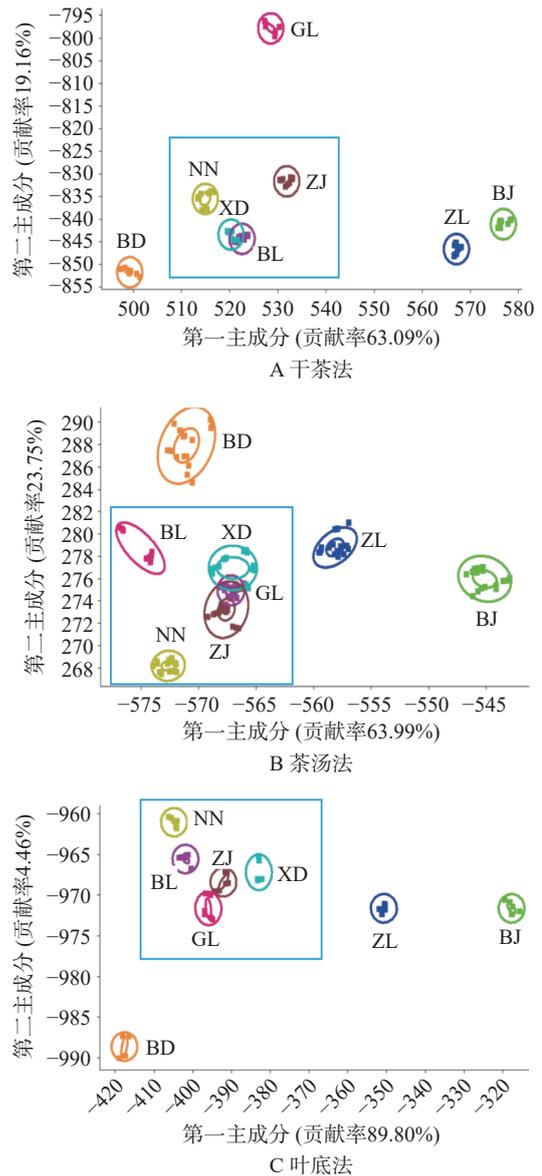


图 2 电子鼻检测结果 LDA 分析

Fig.2 LDA analysis of electronic nose detection results

法、叶底法富集到的挥发性物质存在一定的差异。

2.2 GC-MS 检测结果分析

通过 SPME-GC-MS 仪器, 8 个晒青茶样品中共检测到 55 种挥发性香气物质, 包括醇类(9 种)、醛类(9 种)、酮类(6 种)、酯类(7 种)、杂环类(4 种)、氮氧化合物类(1 种)、烯炔类(13 种)、烷烃类(5 种)、芳香烃类(1 种)。8 个茶样中的挥发性香气物质种类和相对含量见表 3。

由表 3 可知, 8 个晒青毛茶样品的挥发性物质种类基本一致, 以醇类、醛类、酯类、酮类、杂环类、烷烃类、烯炔类为主; 其中, 反-2-辛烯醛、苯乙醛、藏花醛、 α -松油醇、芳樟醇及其氧化物、香叶醇、(+)-柠檬烯、 ν -依兰油烯、 α -依兰油烯、2,2,6-三甲基环己酮、 β -紫罗兰酮、植酮、香叶基丙酮、邻苯二甲酸二丁酯、亚麻酸甲酯、二氢猕猴桃内酯、二十烷等是 8 个晒青茶样品中共有的挥发性物质。不同茶样中的挥发性物质在含量上有较大差异, 尤其是醇类物质。ZL

表3 8个晒青茶样品的挥发性物质种类及相对含量(%)

Table 3 Types and relative contents of volatile compounds in 8 sun-dried green tea samples (%)

类别	化学名称	相对含量(%)								
		BD	ZL	BJ	BL	NN	XD	ZJ	GL	
醛类	反式-2-己烯醛	0.38	—	—	0.17	0.13	0.52	0.17	0.63	
	庚醛	0.49	0.70	—	0.31	0.43	0.56	—	0.46	
	(E)-2-庚烯醛	0.53	—	—	—	—	0.98	—	—	
	反-2-辛烯醛	0.17	0.25	0.27	0.25	0.45	0.23	0.31	0.28	
	苯乙醛	1.49	0.83	1.74	1.05	1.94	1.09	1.74	1.67	
	藏花醛	1.02	1.14	1.07	1.17	1.19	0.89	0.93	1.50	
	β -环柠檬醛	—	0.53	0.56	0.52	0.57	0.43	0.62	0.84	
	己醛	—	—	0.32	0.34	—	—	—	—	
	苯甲醛	—	—	0.40	0.84	0.70	—	0.44	0.41	
	1-辛烯-3-醇	0.60	—	0.86	—	1.04	0.60	—	—	
醇类	苯乙醇	0.78	—	0.42	—	1.07	1.15	0.82	—	
	α -松油醇	8.42	10.04	7.87	8.19	9.94	7.95	7.44	8.51	
	香叶醇	6.45	8.69	6.00	7.61	8.60	3.92	6.37	2.94	
	芳樟醇	20.68	31.61	21.76	25.58	30.28	21.10	23.78	31.84	
	脱氢芳樟醇	—	3.58	—	—	—	—	—	2.60	
	植物醇	—	9.96	—	—	—	11.32	22.16	16.71	
	糠醇	—	—	—	—	—	—	0.90	—	
	柏木脑	0.29	0.14	0.23	0.36	0.13	0.28	0.17	—	
	月桂烯	0.40	0.87	0.39	0.58	0.54	0.82	0.54	—	
	(+)-柠檬烯	0.41	0.62	0.24	0.41	0.36	0.49	0.25	0.68	
烯炔类	罗勒烯	0.68	1.11	—	—	0.99	0.81	—	—	
	2-茨烯	—	—	—	—	—	—	—	0.38	
	3-昔烯	2.09	2.66	2.50	2.09	2.67	2.15	—	1.19	
	β -石竹烯	0.25	0.23	0.26	—	0.27	0.22	0.22	—	
	α -法呢烯	0.14	0.16	0.14	0.18	0.11	0.18	—	—	
	香树烯	0.31	—	0.29	—	0.23	0.48	0.25	—	
	ν -依兰油烯	0.43	0.46	1.01	0.34	0.34	0.32	0.43	0.48	
	α -依兰油烯	1.38	0.36	0.79	0.47	0.55	0.31	0.33	0.32	
	(E)- β -罗勒烯	—	0.24	0.09	0.13	—	0.77	—	0.80	
	紫罗烯	—	0.40	0.29	0.40	0.25	—	—	—	
酮类	联苯烯	—	—	—	—	—	0.11	—	—	
	2,2,6-三甲基环己酮	0.16	0.24	0.19	0.19	0.20	0.10	0.25	0.52	
	顺-茉莉酮	0.78	—	0.38	0.45	0.46	0.46	—	—	
	β -紫罗兰酮	1.06	1.89	1.19	1.65	0.93	0.80	1.64	1.36	
	植酮	0.80	1.13	0.87	0.92	0.60	0.64	0.82	1.03	
	香叶基丙酮	0.16	0.52	0.34	0.28	0.18	0.16	0.33	0.20	
	α -紫罗兰酮	—	0.18	0.23	0.20	0.13	0.10	0.13	—	
	顺式芳樟醇氧化物(呋喃)	2.10	1.33	1.82	1.43	2.84	1.57	1.84	1.13	
	反式芳樟醇氧化物(呋喃)	4.04	1.42	1.64	1.98	5.27	1.84	1.69	2.88	
	芳樟醇氧化物(顺式吡喃型)	—	0.53	—	—	—	—	0.64	0.73	
杂环类	吡啶	—	0.54	0.83	0.61	—	—	0.41	0.24	
	二氢猕猴桃内酯	1.21	1.53	2.13	2.34	0.96	1.10	1.94	2.20	
	棕榈酸甲酯	0.20	—	—	0.20	0.17	0.33	—	—	
	邻苯二甲酸二丁酯	0.35	0.22	0.67	0.62	0.95	0.94	0.28	1.04	
	邻苯二甲酸二异丁酯	—	—	—	—	—	—	—	0.91	
	亚麻酸甲酯	0.72	0.15	0.33	0.31	0.20	0.46	0.23	0.49	
	邻苯二甲酸二辛酯	0.72	2.47	2.44	2.68	1.76	—	—	—	
	邻苯二甲酸二异辛酯	—	—	—	—	—	1.87	0.30	—	
	烷烃类	十七烷	0.31	0.21	0.18	0.21	0.12	0.13	0.21	—
		二十四烷	0.13	—	—	—	—	—	—	—
二十烷		0.53	0.26	0.63	0.26	0.13	0.35	0.65	0.97	
二十七烷		0.28	0.25	0.55	0.21	—	0.15	0.32	0.64	
生物碱	二十九烷	0.36	—	1.44	—	—	—	0.28	0.89	
	咖啡因	1.95	—	1.00	1.86	—	1.63	2.04	—	
芳香烃	菲	0.25	—	—	0.27	—	0.66	0.28	—	

注:表中“—”表示此物质在该样品中未检测到。

茶样中的醇类物质含量最高, 主要是芳樟醇(31.61%)、脱氢芳樟醇(3.58%)、 α -松油醇(10.04)、香叶醇(8.69%)和植物醇(9.96)含量较高; BJ 茶样中的醇类挥发性物质含量最低, 仅为 37.14%, 芳樟醇含量仅为 21.76%, 但 BJ 茶样中的 ν -依兰油烯(1.01%)、 α -紫罗兰酮(0.23%)、吡啶(0.83%)和二十九烷(1.44%)这几种物质含量明显高于其它 7 份茶样。除醇类物质外, ZL 茶样中的罗勒烯(1.11%)、 β -紫罗兰酮(1.89%)、植酮(1.13%)和香叶基丙酮(0.52%)含量也高于其它 7 份茶样; BD 茶样中的 α -依兰油烯(1.38%)、反式芳樟醇氧化物(4.04%)、亚麻酸甲酯(0.72%)、二十四烷(0.13%)这几种含量均高于其它 7 组茶样。BD 茶样特有的香气成分为二十四烷(0.13%); XD 特有的香气成分为联苯烯(0.11%); ZJ 茶样特有的香气成分为糠醇(0.90%); GL 茶样特有的香气成分为 2-苧烯(0.38%)。正是这些不同种类和含量的香气物质, 以及特有的香气成分为各地区晒青茶的独特品质奠定了基础。

为比较勐海县不同产地的 8 份晒青茶样品各类香气物质种类总数和相对含量的差异, 根据表 3, 将各类香气物质的种类及相对含量统计如表 4。

由表 4 可以看出, 8 个茶样的挥发性物质种类总数差异不大, 总相对含量差异较大。其中, ZL 茶样(87.45%)、GL 茶样(87.27%)和 ZJ 茶样(82.15%)的挥发性物质相对总含量均高于 80%, 而 BJ 茶样(64.36%)、BL 茶样(67.66%)和 BD 茶样(63.50%)均低于 70%。从物质种类来说, 醇类、烯炔类、酯类、烷烃类、氮氧化物类相对含量差异较大。其中, 醇类占有挥发性物质的比例最高且差异最大, 最高为 ZL 茶样(64.02%), 最低为 BJ 茶样(37.14%), 即醇类是造成 BJ 茶样和 ZL 茶样挥发性物质总相对含量差异较大的重要原因。除醇类物质外, 烯炔类和烷烃类物质在 8 个茶样中的相对含量差异也比较大。其中, 来自于西定乡的三个茶样烯炔类物质相对含量分别为: BD(6.09%)、ZL(7.11%)、XD(6.66%), 其均值(6.62%)高于产自格朗和乡(5.08%)和布朗山乡(4.20%)的茶样, 即西定乡晒青茶样的烯炔类挥发性物质相对含量较格朗和乡和布朗山乡的晒青茶样

高。醇类、烯炔类、酮类是 ZL 茶样的优势香气物质, 烷烃类、酯类、杂环类、氮氧化物类分别是 BJ 茶样、BL 茶样、NN 茶样、ZJ 茶样的优势香气物质。正是这些不同种类及不同含量的挥发性物质构成了各个产地晒青茶的独特香气特征。

3 讨论与结论

由电子鼻 LDA 分析表明, 电子鼻可以根据晒青茶挥发性物质对不同产地的茶样进行简单的聚类分析, 并将差异明显的茶样筛选出来, 也可以看出构成挥发性香气物质的化合物类别, 但无法知道各类化合物的具体组成物质及其含量。GC-MS 检测刚好可以弥补电子鼻的不足。由电子鼻 LOD 分析结果可知, 硫化物类、炔类对晒青茶香气贡献率最高, 其次为长链烷烃类、氮氧化物类、醇类、醛类、酮类等。其中, 醇类、醛类、酮类物质在 GC-MS 结果中也是主要的香气物质, 但硫化物在 GC-MS 结果中并非优势香气物质, 可能有两个原因: 一是电子鼻与 GC-MS 数据库系统对物质分类的方法不一致; 二是电子鼻对硫化物的灵敏度很高(1 mL/m^3), 且有两个传感器(W1W、W2W)可以识别有机硫化物^[30]; 但赵苗苗等^[19]认为可能是因为香气采集时, 对锥形瓶进行密封的塑料薄膜中含有硫化物。据陈娇娇^[31]研究报告: HS-SPME 萃取方法存在香气竞争, 不能完全富集 C_6 以下的小分子成分, 或富集到的部分香气物质与计算机谱库数据匹配度较差, 因此检出的挥发性物质含量与茶样实际含量存在一定的差异。

由 GC-MS 结果可知, 勐海县 8 个晒青茶样的 9 大类挥发性物质中, 烯炔类物质种类最丰富, 醇类物质相对含量最高且差异最大。据宁静等^[32]等的研究结果可知, 醇类是茶叶呈花果香的主要物质, 芳樟醇具有花木香, 香叶醇具有玫瑰花香, α -松油醇具有丁香味, 这 3 种醇类也是 8 个晒青茶中共有的成分。本次检测中, 植物醇在晒青茶样中含量差异很大, 仅有 ZL、XD、ZJ、GL 四个茶样中含有植物醇, 分别为 9.96%、11.32%、22.16%、16.71%, 其余茶样中均未检测出来。据马超龙^[24]研究显示, 植物醇仅存在于晒青茶的在制品(鲜叶、杀青叶、揉捻叶)及日晒 3 h 的样品中, 成品茶样中无植物醇; 结合坤吉瑞

表 4 8 份晒青茶样品各类香气物质种类总数和相对含量

Table 4 Total number and relative content of aroma components in 8 sun-dried green tea samples

编号	醇类		醛类		烯炔类		杂环类		酮类		酯类		烷烃类		氮氧化物		芳香烃类		合计	
	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)	种类	相对含量(%)
BD	6	37.22	6	4.08	9	6.09	2	6.14	5	2.96	5	3.2	5	1.61	1	1.95	1	0.25	40	63.50
ZL	6	64.02	5	3.45	10	7.11	4	3.82	5	3.96	4	4.37	3	0.72	0	0	0	0	37	87.45
XD	7	46.32	7	4.70	11	6.66	2	3.41	6	2.26	5	4.70	3	0.63	1	1.63	1	0.66	43	70.97
BJ	6	37.14	6	4.36	10	6.00	3	4.29	6	3.20	4	5.57	4	2.8	1	1	0	0	40	64.36
BL	4	41.74	8	4.65	8	4.60	3	4.02	6	3.69	5	6.15	3	0.68	1	1.86	1	0.27	38	67.66
ZJ	7	61.64	6	4.21	6	2.02	4	4.58	5	3.17	4	2.75	4	1.46	1	2.04	1	0.28	38	82.15
NN	6	51.06	7	5.41	10	6.31	2	8.11	6	2.50	5	4.04	2	0.25	0	0	0	0	38	77.68
GL	5	62.60	7	5.79	6	3.85	4	4.98	4	3.11	4	4.64	3	2.50	0	0	0	0	32	87.27

等^[22]的研究表明,可能是因为本次实验中在对晒青茶进行日光干燥时,仅保证了光照时间一致,而光照强度不完全一致。综上,植物醇是构成8种茶样挥发性物质含量差异的主要原因之一,但并非是晒青茶的标志性挥发性物质。

从产地来看,格朗和乡的茶样(NN、GL)优势香气物质为醛类,西定乡的茶样(BD、ZL、XD)优势香气物质为烯炔类,布朗山乡茶样(BJ、BL、ZJ)的优势香气物质为酮类和烷炔类。三个产区的晒青茶挥发性物质相对含量均值分别为:格朗和乡82.475%、西定乡73.97%、布朗山乡71.39%,可以看出格朗和乡的晒青茶挥发性物质相对含量较西定乡和布朗山乡高,说明在茶树品种和加工工艺相对一致的情况下,产地对晒青茶挥发性物质有重要影响,这主要是因为各个产地茶树的生长环境不一致,包括光照强度、光照时间、温湿度等。

综上所述,电子鼻可以看出晒青茶样挥发性香气物质整体差异以及主要的香气物质类别,硫化物及炔类是电子鼻富集到的晒青茶主要挥发性物质;电子鼻也能对晒青茶进行简单的聚类分析,将8组茶样大致分为4组,NN、XD、BL、GL、ZJ茶样为一组,而BD、BJ、ZL分别为一组。GC-MS可以检测出茶样的挥发性物质种类及相对含量。8个晒青茶样品中共检测出55种挥发性物质,主要是醇类(9种)、醛类(9种)、酮类(6种)、烯炔类(13种)、杂环类(4种)、酯类(7种)、烷炔类(5种)、氮氧化合物类(1种)、芳香烃类(1种)。其中,醇类对晒青茶挥发性物质相对含量的影响最大。8个晒青茶样中共有的挥发性物质有19种,含量较高的10种挥发性物质分别是3种醇(芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇)、2种醛(苯乙醛、藏花醛)、2种酮(β -紫罗兰酮、植酮)、2种杂环类(顺式芳樟醇氧化物、反式芳樟醇氧化物)、1种酯(二氢猕猴桃内酯)。格朗和乡的晒青茶挥发性物质总相对含量高于南糯山乡和西定乡,主要表现在醛类物质上。布朗山乡的晒青茶优势香气物质为酮类和烷炔类,西定乡的优势香气物质为烯炔类,即不同产地的晒青茶具有不同的优势挥发性物质,正是这些不同种类及不同含量的挥发性物质共同形成了勐海县晒青茶一山一味的特点。

参考文献

[1] 刘学艳,何鲁南,吕才有.普洱茶国内外研究进展及展望[J]. *中国茶叶*, 2020, 42(9): 1-7. [LIU X Y, HE L N, LYU C Y. Domestic and foreign research progress and prospects of Pu-erh tea[J]. *China Tea*, 2020, 42(9): 1-7.]

[2] 杨雪梅,刘莹亮,李家华,等.基于PCA和聚类分析方法对云南不同茶区晒青毛茶生化成分分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 42(3): 236-240. [YANG X M, LIU Y L, LI J H, et al. Research for biochemical components of sun-dried green tea in different tea areas of Yunnan by using PCA and cluster analysis methods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 42(3): 236-240.]

[3] 王立波,梁名志,付学奇,等.云南不同地区晒青茶茶汤对PTPs

靶标的抑制效果[J]. *茶叶科学*, 2010, 30(4): 309-312. [WANG L B, LIANG M Z, FU X Q, et al. Inhibitory effects of sun-dried green tea soup from different areas of Yunnan on PTPs targets[J]. *Food Science*, 2010, 30(4): 309-312.]

[4] WU Y S, LYU S D, WANG C, et al. Comparative analysis of volatiles difference of Yunnan sun-dried Pu-erh green tea from different tea mountains: Jingmai and Wuliang Mountain by chemical fingerprint similarity combined with principal component analysis and cluster analysis[J]. *Chemistry Central Journal*, 2016, 10(1): 1-11.

[5] 安江珊,王利妍,刘琨毅,等.晒青茶灭菌方法研究[J]. *轻工学报*, 2022, 37(1): 40-45. [AN J S, WANG L Y, LIU K Y, et al. Study of sterilization methods for sun-dried green tea[J]. *Journal of Light Industry*, 2022, 37(1): 40-45.]

[6] 毛静春,满红平,谭文涵,等.晒青毛茶中37种除草剂农药残留气相色谱-串联质谱测定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(1): 241-247. [MAO J C, MAN H P, TAN W H, et al. Determination of 37 herbicide residues in sun-dried green tea using gas chromatography-tandem mass[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(1): 241-247.]

[7] 戴宇樵,吕才有,何鲁南,等.基于代谢组学的‘云抗10号’晒青茶加工过程代谢物变化[J]. *中国农业科学*, 2020, 53(2): 357-370. [DAI Y Q, LÜ C Y, HE L N, et al. Metabolic changes in the processing of 'Yunkang 10' sun-dried green tea based on metabolomics[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2020, 53(2): 357-370.]

[8] JIANG S, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Volatile composition of Fu-brick tea and Pu-erh tea analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *LWT*, 2019, 103: 27-33.

[9] ZHU Y, LYU H P, SHAO C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas[J]. *Food Research International*, 2018, 108: 74-82.

[10] DU L P, LI J X, LI W, et al. Characterization of volatile compounds of Pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Research International*, 2014, 57: 61-70.

[11] 辛董董,张浩,李红波,等.不同茶类挥发性成分中主要呈香成分研究进展[J]. *河南科技学院学报(自然科学版)*, 2019, 47(6): 21-28. [XIN D D, ZHANG H, LI H B, et al. Recent research on the key aroma components of volatile components of different teas[J]. *Journal of Henan Institute of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 47(6): 21-28.]

[12] JOHANN-CHRISTOPH L, GRASEMANN H. Potential of the electronic nose for the detection of respiratory diseases with and without infection[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(24): 9416.

[13] JIA S L, LI Y, ZHUANG S, et al. Biochemical changes induced by dominant bacteria in chill-stored silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and GC-IMS identification of volatile organic compounds[J]. *Food Microbiology*, 2019, 84: 103248.

[14] LIU D Y, BAI L, XI F, et al. Characterization of Jinhua ham aroma profiles in specific to aging time by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Meat Science*, 2020: 168-178.

[15] EDYTA B, SIELEMANN S, PUTON J, et al. Analysis of e-

- liquids for electronic cigarettes using GC-IMS/MS with headspace sampling[J]. *Talanta*, 2020, 209: 120594.
- [16] 钱坤, 李青春, 安同伟, 等. 普洱晒青茶顶空固相微萃取条件优化研究[J]. *天津农林科技*, 2020, 7(4): 1-7. [QIAN K, LI Q C, AN T W, et al. Optimization of headspace solid phase microextraction conditions for Sun-dried green tea of Pu'er[J]. *Tianjin Agriculture and Forestry Technology*, 2020, 7(4): 1-7.]
- [17] ZHANG W J, CAO J X, LI Z G, et al. HS-SPME and GC/MS volatile component analysis of Yinghong No. 9 dark tea during the pile fermentation process[J]. *Food Chemistry*, 2021, 54(6): 237-243.
- [18] ZHANG W J, LIU C, YANG R J, et al. Comparison of volatile profiles and bioactive components of sun-dried Pu-erh tea leaves from ancient tea plants on Bulang Mountain measured by GC-MS and HPLC[J]. *Journal of Zhejiang University B Science*, 2019, 20(7): 563-575.
- [19] 赵苗苗, 杨如兵, 吕才有. 基于电子鼻及 GC-MS 技术对临沧晒青毛茶香气成分的对比研究[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(2): 113-122. [ZHAO M M, YANG R B, LYU C Y, et al. Aroma components of raw materials tea in Lincang: A comparative study based on electronic nose and GC-MS technology[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2018, 34(2): 113-122.]
- [20] 余远江, 庞一扬, 袁桃静, 等. 基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 分析五种水产原料的风味特征[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 106-117. [YU Y J, PANG Y Y, YUAN T J, et al. Analysis of flavor characteristics of five aquatic raw materials based on electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. *Science and Technology*, 2021, 42(19): 106-117.]
- [21] 刘学艳, 王娟, 彭云, 等. 基于 GC-IMS 对勐海县晒青毛茶的挥发性组分分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(14): 233-240. [LIU X Y, WANG J, PENG Y, et al. Volatile component analysis of sun-dried green tea in Menghai County based on GC-IMS[J]. *Science and Technology*, 2021, 42(14): 233-240.]
- [22] 坤吉瑞, 闫敬娜, 舒娜, 等. 不同日晒技术对晒青绿茶中挥发性化合物、脂肪酸和感官品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(21): 154-160. [KUN J R, YAN J N, SHU N, et al. Effect of different sun drying techniques on fatty acids, volatile compounds and sensory quality of green tea[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(21): 154-160.]
- [23] 游鸿婷. 人工光源干燥对晒青绿茶品质影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020. [YOU H T. Effect of artificial light drying on quality of sun-dried green tea[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.]
- [24] 马超龙. 晒青毛茶加工过程中香气变化研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017. [MA C L. Research on the change of aroma during processing of sun-dried green tea[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.]
- [25] 戴兵, 王岚, 夏梓祥, 等. 正交试验优选脉冲电场提高晒青茶醇类香气的参数研究[J]. *食品工业*, 2017, 38(9): 126-129. [DAI B, WANG L, XIA Z X, et al. Optimization parameters of orthogonal experimental research on improving alcohols aroma of unfermented Pu-erh tea by high voltage pulse electric field[J]. *Food Industry*, 2017, 38(9): 126-129.]
- [26] 李友勇, 方成刚, 孙雪梅, 等. 滇南古树晒青茶品质化学成分特征研究[J]. *西南农业学报*, 2014, 27(5): 1874-1883. [LI Y Y, FANG C G, SUN X M, et al. Study on characteristics of quality chemical components of sun-dried tea of ancient tea plants in South Yunnan[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2014, 27(5): 1874-1883.]
- [27] 浦绍柳, 范承胜, 伍岗, 等. 云南不同茶区的名山古树茶品质比较研究[J]. *西南农业学报*, 2019, 32(3): 484-488. [PU S L, FAN C S, WU G, et al. Comparative study on ancient tree tea quality of famous mountain in different tea areas in Yunnan[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2019, 32(3): 484-488.]
- [28] 陈孝权, 肖海军, 孙鲁云, 等. 云南主产茶区晒青毛茶品质成分研究[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(11): 5018-5022. [CHEN X Q, XIAO H J, SUN L Y, et al. Research on quality components in the material of Pu-erh tea in the main producing district of tea in Yunnan Province[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2013, 41(11): 5018-5022.]
- [29] 苏丹, 李亚莉, 李思佳, 等. 晒青茶、普洱茶(生茶)紧压茶实物样研制及其品质特征分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 6233-6239. [SU D, LI Y L, LI S J, et al. Preparation of physical standard samples and quality characteristics analysis of sun-dried green tea and Pu-erh tea (raw tea) compressed tea[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(15): 6233-6239.]
- [30] MANUELA B, WILSON A. Electronic-nose applications for fruit identification, ripeness and quality grading[J]. *Sensors*, 2015, 15(1): 899-931.
- [31] 陈娇娇. 茶叶挥发性成分定量方法建立与六大茶类香气骨架成分确定[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2020. [CHEN J J. Establishment of quantitative method and determination of skeletal volatile components of six types of tea[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2020.]
- [32] 宁静, 李健权, 刘本英, 等. 云南大叶种晒青茶发花前后主要风味成分的变化研究[J]. *茶叶科学*, 2021, 41(2): 213-227. [NING J, LI J Q, LIU B Y, et al. Study on the changes of main flavor components of Yunnan large leaf sun-dried green tea before and after fungal fermentation[J]. *Journal of Tea Science*, 2021, 41(2): 213-227.]