

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2018.08.003

电子鼻技术对普洱熟茶香气判别的研究^①

罗美玲¹, 田洪敏¹, 杨雪梅¹, 占琪¹, 刘莹亮¹,
穆丽红¹, 刘福桥², 吕才有¹, 李家华¹

1. 云南农业大学 龙润普洱茶学院, 昆明 650201; 2. 云南双江勐库茶叶有限责任公司, 云南 双江 677300

摘要: 采用电子鼻技术对 10 个不同贮藏年份(2006—2015 年)普洱熟茶的香气进行了研究. 通过电子鼻 Winmuster 软件自带的模型识别方法进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和传感器区分贡献率分析(Loadings), 对不同年份普洱熟茶的干茶、茶汤和叶底的香气进行分析和识别. 结果表明: 10 个传感器中, W1W(对硫化物敏感), W2W(对芳香成分、有机硫化物敏感)、W1S(对甲烷敏感)和 W2S(对乙醇敏感)对于干茶香气灵敏度较高; W1W, W2W, W1S, W5S(对氮氧化合物敏感)对茶汤和叶底香气灵敏度较高, 对普洱熟茶香气测定的贡献率较大; PCA 和 LDA 能很好地区分不同贮藏年份普洱熟茶干茶、茶汤和叶底的香气, 且年份差别越大, 分离效果越好. Loadings 结果分析显示: 传感器中 W1S, W1W, W2W 和 W2S 在普洱熟茶香气判别中起主要作用, 表明普洱熟茶储藏期间其挥发性有机硫化物、甲烷、部分芳香型化合物和乙醇类物质可能发生了较大变化. 研究结果表明, 电子鼻技术在普洱熟茶香气的检测领域具有较强的可操作性, 同时为普洱熟茶的香气品质判别以及年份鉴定提供了理论依据.

关键词: 电子鼻; 普洱熟茶; 香气; 电导率

中图分类号: S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2018)08-0016-09

电子鼻是一种新兴的, 能在短时间内分析、识别和检测复杂气味和大多数挥发性成分的智能感官仪器^[1], 具有重复性好、不需要复杂的样品预处理过程、不发生感官疲劳和检测结果客观可靠等特点. 与色谱仪、光谱仪等普通的化学分析仪器不同, 电子鼻得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性与定量结果, 而是给予样品中挥发性成分的整体信息, 也称“指纹”数据^[2]. 基于电子鼻的特点及其方便快捷的优越性, 近几年来, 电子鼻技术被广泛应用在绿茶^[3-10]、红茶^[11-13]、乌龙茶^[14]和花茶^[15]等茶叶香气成分的研究领域中, 显示出很好的应用前景.

普洱熟茶是以云南大叶茶的晒青毛茶为原料, 在高温高湿环境中以及微生物的参与下, 制成的具有独特风味品质特征的后发酵茶^[16-17], 茶叶香气是决定茶叶品质最重要的因素之一, 而“陈香”是普洱熟茶香气品质最主要的特征, 也是决定其销售价格的一个最重要因子. 在适当储藏条件下, 普洱熟茶随着储存年份的增加, 茶叶内含物质转化就会越充分, “陈香”也更加纯正. 根据前人对普洱茶的研究发现, 其独特的香气

① 收稿日期: 2018-01-15

基金项目: 农业部、财政部国家现代农业茶叶产业技术体系专项(CARS-23); 云南农业大学第十届学生科技创新基金校级立项(2017ZKX108); 云南农业大学第十一届学生科技创新基金校级立项(2018ZKX048).

作者简介: 罗美玲(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事茶叶生化及其功效的研究.

通信作者: 李家华, 博士, 教授, 硕士研究生导师.

是在渥堆工序中形成的,而普洱茶内含物质成分则是在一定的湿热、酶促、微生物作用下形成的^[18-20]。但是,目前对于普洱茶“陈香”与年份之间的推断大多基于感官审评的经验性来判断,仍缺乏科学研究的理论基础。因此,验证电子鼻技术在不同年份普洱熟茶香气判别方面的可行性迫在眉睫。基于此,本文选取同一厂家,且茶叶等级、加工、仓储等条件一致的不同年份(2006—2015年)的普洱熟茶标准样为研究材料,利用德国 Aisense 公司的 PEN3 型便携式电子鼻和电子鼻 Winmuster 软件自带的模型识别方法进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、线性判别分析(Linear discriminant analysis, LDA)和传感器区分贡献率分析(Loadings)对干茶、茶汤和叶底香气进行分析和识别,以期为普洱熟茶香气的品质判别和年份鉴定确立实用的分析方法,同时验证电子鼻技术在普洱熟茶领域的可行性。

1 材料和方法

1.1 试验材料

茶样:不同贮藏年份(2006—2015年)普洱熟茶标准样(七子饼茶),规格:357 g,云南双江勐库茶叶有限责任公司提供。

1.2 纯净水

珍茗金龙纯净水,规格:18.9 L,昆明珍茗食品有限责任公司。

1.3 仪器设备

PEN3 型便携式电子鼻(德国 Aisense 公司)。该电子鼻主要由传感器阵列、信号处理模块以及模式识别系统等模块构成。其中,传感器阵列由 10 个金属氧化物气敏传感器组成,传感器性能如表 1。电子鼻不同传感器检测到的样品信息即代表了样品中全部挥发物的总体分布,检测过程中的数据由电子鼻的 10 个不同金属氧化物传感器提供。检测过程中的响应信号为传感器阵列接触挥发性气体后的电导率 G 与经过标准净化装置处理后的电导率 G_0 的比值,即 G/G_0 。 G/G_0 值的变化即代表了香气物质含量的相对变化。

电子鼻 Winmuster 软件自带的模型识别方法可进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和传感器区分贡献率分析(Loadings)。PCA 是模式识别中的一种线性监督分析法,其将传感器多元的信息线性进行降维、简化、重排、变换为少数的几个保留了原始数据中主要信息的综合信息(主成分),最终用二维的散点图形式展现。PCA 的散点图中每个圈代表一个样品,点与点的距离代表样品间特征的差异大小。主成分的总贡献率大于 85%,就基本可以反映原始数据的特征信息。LDA 是将高维的模式样本投影到最佳鉴别矢量空间,达到抽取分类信息和降低特征空间维数的效果,可以将组间分得更开,LDA 值越大区分效果就越好,当 LDA 值大于 80%时即可用。Loadings 分析法与 PCA 相关,两者都基于同一种算法。

表 1 传感器性能

阵列序号	传感器名称	性能描述	备注
1	W1C	芳香成分 aromatic	甲苯 10 (mL · m ⁻³)
2	W5S	对氮氧化物很敏感 broadrange	NO ₂ 1 (mL · m ⁻³)
3	W3C	对芳香成分敏感 aromatic	苯 10 (mL · m ⁻³)
4	W6S	对氢气有选择性 hydrogen	H ₂ 100 (mL · m ⁻³)
5	W5C	对烷烃芳香成分敏感 arom-aliph	丙烷 1 (mL · m ⁻³)
6	W1S	对甲烷敏感 broad-methane	CH ₄ 100 (mL · m ⁻³)
7	W1W	对硫化物敏感 sulphur-organic	H ₂ S 1 (mL · m ⁻³)
8	W2S	对乙醇敏感 broad-alcohol	CO 100 (mL · m ⁻³)
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物敏感 sulph-chlor	H ₂ S 1 (mL · m ⁻³)
10	W3S	对烷烃敏感 methane-aliph	CH ₄ 10 (mL · m ⁻³)

1.4 试验方法

1.4.1 干茶、茶汤和叶底香气分析样的制备

1.4.1.1 干茶香气分析样的制备

将待测样普洱熟茶(饼茶)打散, 各取 3 g 打散后的茶叶置于 250 mL 三角瓶中, 迅速盖上保鲜膜, 密封常温静置 45 min, 使三角瓶的气体达到平衡后进行检测。

1.4.1.2 茶汤的制备

取打散后熟茶茶样各 3 g 于 250 mL 三角瓶中, 加入 150 mL 的沸水, 迅速盖上保鲜膜密封, 静置冷却至 45 °C, 摇匀后进行检测。

1.4.1.3 叶底的制备

取打散后熟茶茶样各 3 g 于 250 mL 三角瓶中, 加入 150 mL 的沸水, 迅速盖上保鲜膜密封, 静置冷却至 45 °C 后滤出茶汤, 检测叶底的香气。

为减少误差, 每份茶样的干茶、茶汤及叶底均制备 3 个平行样进行检测。

1.4.2 测定

测定步骤: 仪器预热(30 min), 清洗传感器(120 s)至各传感器响应值趋向于 1.000 0, 检测样品(流速 300 mL/min, 信号采集 60 s), 记录对应的特征响应值, 保存数据。

多次预试验结果表明(图 1), 电子鼻传感器的信号响应值从 40 s 后开始趋于稳定, 55 s 处的气体体积足够分析且结果更为准确。因此, 本研究中的电导率均取 55 s 处的检测信号进行分析; 主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和传感器区分贡献率分析(Loadings)均取 55~60 s 的检测信号进行分析。

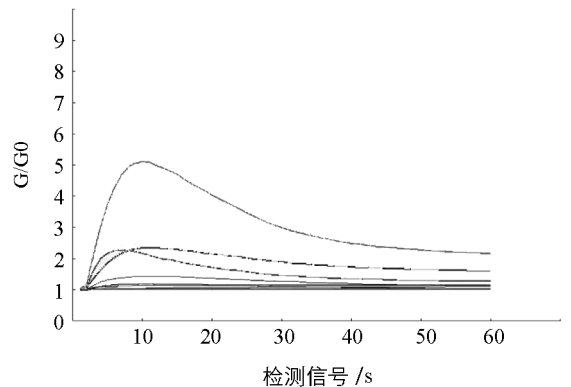


图 1 电子鼻传感器对普洱熟茶挥发性物质的响应图

1.5 数据处理

通过 SPSS 软件, 用 Duncan's 新复极差测验 SSR 法对不同年份普洱熟茶的电导率响应值进行分析。使用电子鼻 Winmuster 软件自带的模型识别方法进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和传感器区分贡献率分析(Loadings)方法对不同年份普洱熟茶的干茶、茶汤和叶底香气进行分析和识别。

2 结果与分析

2.1 电子鼻 10 个传感器对不同年份普洱熟茶电导率 G/G_0 值的变化

表 2 至表 4 为 10 个不同年份普洱熟茶的干茶、茶汤和叶底的具体的电导率 G/G_0 值。从表 2 可知, 对干茶香气 G/G_0 值最大的传感器是 W1W 和 W1S, 其次是 W2W 和 W2S, 其他 6 个传感器的 G/G_0 值较低; 对茶汤香气 G/G_0 值最大的传感器是 W1W 和 W2W, 其次是 W1S 和 W5S, 其他 6 个传感器的 G/G_0 值较低(表 3); 叶底香气 G/G_0 值的贡献率大小顺序与茶汤的相同, 即为传感器 $W1W > W2W > W1S > W5S$ (表 4)。由表 1 所示的 10 个传感器的性能可知, W1S 传感器对甲烷类挥发性成分敏感, W1W, W2W, W2S 和 W5S 分别对硫化物, 芳香成分、有机硫化物, 乙醇和氮氧化合物等挥发性成分敏感。另外, 不同年份普洱熟茶的香气物质不论是干茶、茶汤和叶底在其组成上基本一致, 只是在干茶中乙醇气体比和氮氧化合物更为丰富。总体来看, 上述几类挥发性成分的含量在干茶中含量最高, 茶汤次之, 叶底最低; 其中 2011 年干茶对 W1S, W1W, W2W, W2S 和 W5S 传感器的电导率基本上是所有茶样中最高的。随着贮藏年份的增加, 上

述几类挥发性成分的含量在干茶和茶汤中呈显著的上升趋势,在叶底中呈显著的下降趋势。

表 2 不同年份普洱熟茶干茶样电导率 G/G0 的值

年份	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
2015	1.077±0.047ab	1.381±0.249ab	1.165±0.093ab	1.005±0.017ab	1.021±0.016ab	2.463±1.030a	3.269±1.295b	1.956±0.640a	2.050±0.424b	1.056±0.042b
2014	1.041±0.002c	1.225±0.020b	1.104±0.002b	0.984±0.006d	1.010±0.002bc	1.738±0.098b	2.551±0.095bc	1.510±0.057bc	1.799±0.040bc	1.008±0.021b
2013	1.037±0.004c	1.224±0.019b	1.101±0.016b	0.990±0.009bcd	1.010±0.002bc	1.592±0.058b	2.483±0.262bc	1.418±0.039bc	1.755±0.104bc	1.020±0.023e
2012	1.034±0.005c	1.245±0.020b	1.114±0.017b	0.986±0.003cd	1.008±0.001c	1.545±0.068b	2.558±0.117bc	1.392±0.053d	1.776±0.056bc	1.012±0.011b
2011	1.084±0.023a	1.514±0.240a	1.219±0.086a	1.008±0.014ab	1.024±0.008a	2.176±0.500ab	4.480±1.307a	1.840±0.300ab	2.429±0.372a	1.071±0.031a
2010	1.049±0.006bc	1.281±0.019b	1.128±0.008b	1.004±0.013abc	1.014±0.003abc	1.648±0.063b	2.736±0.045bc	1.476±0.034bc	1.850±0.013bc	1.044±0.037ab
2009	1.043±0.008c	1.215±0.025b	1.106±0.010b	0.997±0.006abcd	1.011±0.003bc	1.644±0.129b	2.134±0.104c	1.452±0.083bc	1.607±0.062c	1.029±0.014ab
2008	1.037±0.011c	1.186±0.025b	1.091±0.021b	0.996±0.001abcd	1.011±0.003bc	1.609±0.199b	1.922±0.190c	1.417±0.123bc	1.549±0.116c	1.020±0.008b
2007	1.037±0.004c	1.183±0.111b	1.110±0.021b	1.007±0.006ab	1.009±0.001bc	1.509±0.024b	1.902±0.063c	1.365±0.009c	1.525±0.040c	1.029±0.017ab
2006	1.041±0.015c	1.169±0.029b	1.107±0.020b	1.014±0.011a	1.010±0.004bc	1.859±0.219b	1.859±0.092c	1.431±0.120bc	1.556±0.093c	1.040±0.032ab

注:表中同列小写字母不同表示 Duncan's 新复极差测验 SSR 法在 $p < 0.05$ 水平下差异有统计学意义($n=3$)。

表 3 不同年份普洱熟茶茶汤电导率 G/G0 值

年份	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
2015	1.034±0.002a	1.219±0.022bcd	1.082±0.015a	1.049±0.004a	1.019±0.001a	1.356±0.061a	1.895±0.113bc	1.106±0.032a	1.503±0.059bc	1.189±0.001a
2014	1.031±0.003ab	1.225±0.036bc	1.269±0.354a	1.041±0.005b	1.018±0.001ab	1.310±0.059a	1.852±0.160bcd	1.075±0.031ab	1.463±0.068bcde	1.181±0.005ab
2013	1.029±0.001bc	1.242±0.010ab	1.082±0.005a	1.040±0.002bc	1.017±0.001bc	1.285±0.020ab	1.965±0.036b	1.063±0.002bc	1.517±0.013b	1.177±0.004b
2012	1.027±0.001cd	1.278±0.030a	1.099±0.006a	1.048±0.001a	1.015±0.001de	1.163±0.020c	2.158±0.123a	1.048±0.009bcd	1.605±0.041a	1.169±0.006c
2011	1.025±0.003de	1.186±0.051cd	1.058±0.014a	1.039±0.003bc	1.016±0.001cde	1.185±0.097c	1.739±0.187cd	1.033±0.037cde	1.403±0.079de	1.160±0.006d
2010	1.025±0.002de	1.193±0.022bcd	1.056±0.010a	1.031±0.001e	1.015±0.001de	1.213±0.052bc	1.736±0.089cd	1.033±0.024cde	1.398±0.041de	1.154±0.004de
2009	1.025±0.001de	1.172±0.014d	1.059±0.007a	1.035±0.004cde	1.016±0.001cde	1.166±0.019c	1.652±0.050d	1.009±0.011de	1.370±0.019e	1.160±0.008d
2008	1.024±0.000de	1.174±0.012cd	1.060±0.008a	1.033±0.003de	1.015±0.001de	1.173±0.034c	1.735±0.073cd	1.008±0.009de	1.414±0.038cde	1.154±0.001de
2007	1.024±0.006de	1.189±0.014cd	1.067±0.007a	1.037±0.001bed	1.016±0.000cd	1.163±0.020c	1.820±0.074bcd	1.017±0.008de	1.456±0.039bcde	1.148±0.003ef
2006	1.022±0.002e	1.182±0.024cd	1.075±0.007a	1.036±0.000cde	1.014±0.001e	1.143±0.041c	1.829±0.110bcd	1.006±0.016e	1.466±0.053bcd	1.144±0.005f

注:表中同列小写字母不同表示 Duncan's 新复极差测验 SSR 法在 $p < 0.05$ 水平下差异有统计学意义($n=3$)。

表 4 不同年份普洱熟茶叶底电导率 G/G0 的比值

年份	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
2015	1.032±0.002a	1.232±0.004bc	1.071±0.005abc	1.048±0.004a	1.018±0.001a	1.286±0.027a	1.880±0.038cd	1.068±0.006b	1.480±0.020bc	1.193±0.004a
2014	1.032±0.001a	1.245±0.023bc	1.061±0.003bcd	1.044±0.007a	1.018±0.001ab	1.295±0.034a	1.867±0.092cd	1.068±0.014b	1.456±0.036cd	1.186±0.001ab
2013	1.032±0.002a	1.284±0.018a	1.075±0.007a	1.061±0.012a	1.018±0.001a	1.428±0.111a	2.024±0.060ab	1.108±0.036ab	1.516±0.029ab	1.180±0.009bc
2012	1.030±0.003ab	1.246±0.041bc	1.072±0.008ab	1.063±0.025a	1.016±0.002bc	1.346±0.210a	1.907±0.135bc	1.099±0.062ab	1.477±0.034bc	1.169±0.010de
2011	1.028±0.002b	1.210±0.003c	1.060±0.010cd	1.068±0.019a	1.015±0.002c	1.312±0.121a	1.770±0.028d	1.079±0.040ab	1.412±0.018d	1.166±0.009de
2010	1.030±0.002ab	1.247±0.030b	1.067±0.011abcd	1.063±0.003a	1.016±0.000bc	1.354±0.013a	1.896±0.119bcd	1.087±0.009ab	1.470±0.053bc	1.175±0.004cd
2009	1.029±0.002ab	1.210±0.010c	1.058±0.003d	1.074±0.024a	1.016±0.001bc	1.338±0.132a	1.766±0.020d	1.087±0.044ab	1.412±0.008d	1.171±0.002cde
2008	1.031±0.001ab	1.235±0.004bc	1.057±0.002d	1.061±0.034a	1.017±0.001abc	1.371±0.101a	1.821±0.022cd	1.119±0.022ab	1.416±0.006d	1.169±0.002de
2007	1.032±0.002a	1.284±0.003a	1.066±0.001abcd	1.050±0.016a	1.017±0.000abc	1.378±0.050a	2.024±0.010ab	1.135±0.025a	1.504±0.010abc	1.168±0.001de
2006	1.032±0.001a	1.307±0.013a	1.073±0.003ab	1.038±0.012a	1.017±0.002abc	1.358±0.070a	2.127±0.053a	1.137±0.023a	1.538±0.022a	1.161±0.003e

注:表中同列小写字母不同表示 Duncan's 新复极差测验 SSR 法在 $p < 0.05$ 水平下差异有统计学意义($n=3$)。

2.2 Principal Component Analysis(PCA)分析结果

对干茶、茶汤和叶底香气物质进行 PCA 分析(选取 55~60 s 的 6 个检测信号),干茶(图 2a)、茶汤(图 2b)和叶底(图 2c)的 PCA 分析结果显示:干茶、茶汤和叶底的第一主成分区分贡献率分别达到 97.24%, 84.94%和 87.44%,第二主成分区分贡献率分别达到 2.39%,14.42%和 9.36%,两个主成分区分的累计贡献率分别达到 99.63%,99.36%和 96.80%,说明这两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征,PCA 分析具有可行性.另外,在 PCA 的散点图中,不同年份普洱熟茶香气成分的数据采集点所在的椭圆形区域除 2006 年至 2009 年的干茶之间以及 2009 年与 2010 年的茶汤之间有部分重叠外(图 2a,2b),其余的都分布在特定的区域中,说明不同储藏年份普洱熟茶的香气有较大的差异,PCA 分析可以将不同储藏年份的普洱熟茶香气归类,并加以区分,且区分效果良好.

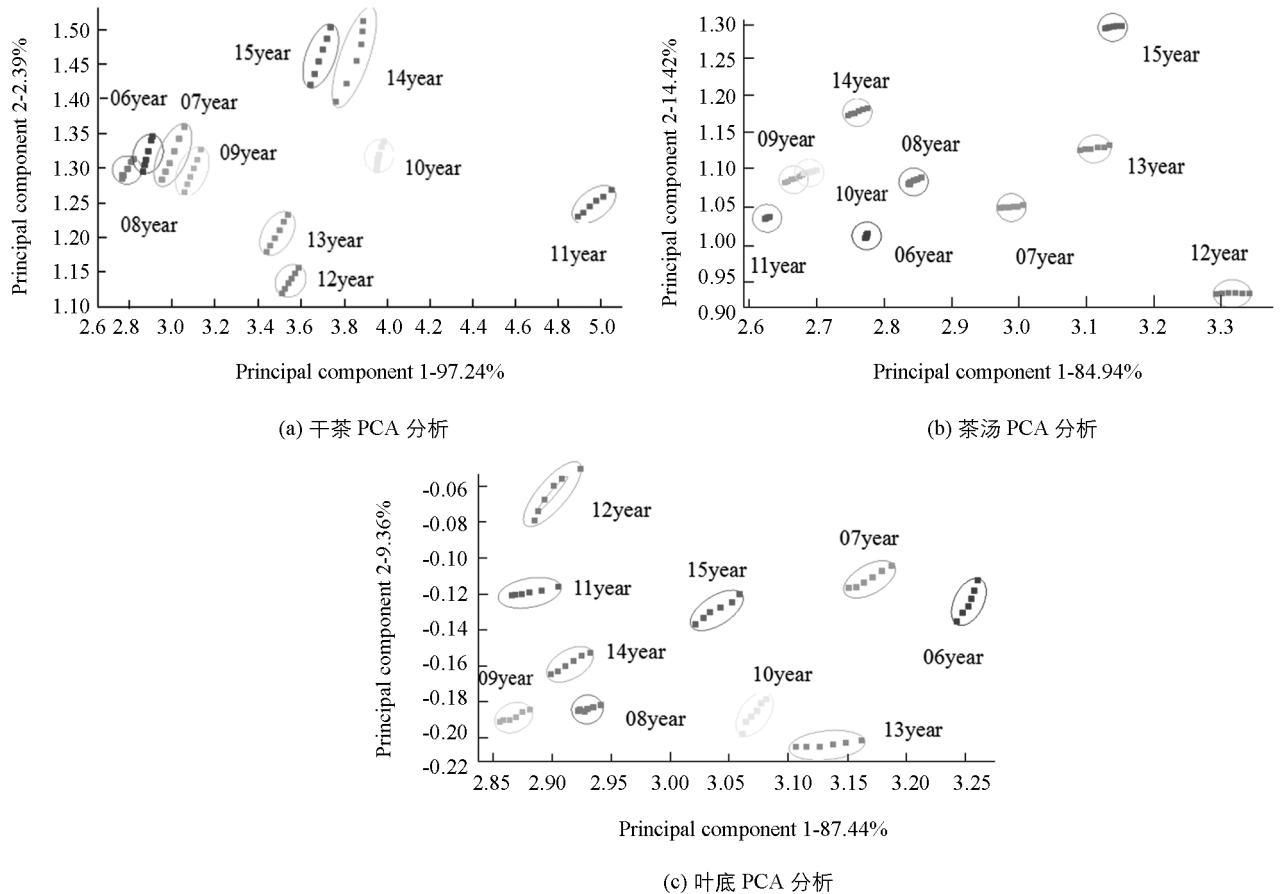


图 2 2006—2015 年普洱熟茶干茶、茶汤和叶底的 PCA 分析

2.3 Linear discriminant analysis(LDA)结果

由 LDA 判别因子分析图(图 3)可知,10 个不同年份普洱熟茶干茶(图 3a)的 Linear Discriminant 1 和 Linear Discriminant 2 的贡献率分别达到 76.26%和 12.25%,两判别式的总贡献率为 88.51%,相互之间都能明显的区分,香气的数据采集点有不同的分布区域.其中,2010 年和 2011 年茶样相互之间的距离较远,2006—2009 年的 4 个茶样分布在距离较近的另一区域,2012—2015 年 4 个茶样也同样分布在距离较近的另一区域,且两区域相互间距离较近,但两区域距离 2010 年和 2011 年的区域较远,且 2013 年和 2015 年存在重叠现象,说明储藏年份相近的普洱熟茶干茶中可能含有共同的香气物质,同时也说明随着储藏年份的增加香气成分会产生明显的变化,也说明 LDA 法可以区分不同储藏年份的普洱熟茶,与 PCA 的分析结果相互验证.茶汤(图 3b)的 Linear Discriminant 1 的贡献率达到 59.31%,Linear Discriminant 2 的贡献

率达到 29.90%，两判别式的总贡献率为 89.21%。从图 3b 可以看出，除 2012 年和 2015 年的茶汤香气数据采集点相互之间的距离较远外，其余的几个集中分布在离 $Y=0$ 最远的区域，且各个茶样都没有存在重叠现象，说明茶汤的香气存在差异，且区分效果比干茶好。叶底(图 3c)的 Linear Discriminant 1 和 Linear Discriminant 2 的贡献率分别达到 59.54% 和 23.94%，两判别式的总贡献率为 83.48%，相互之间都能明显的区分，香气的数据采集点有不同的分布区域，且储藏年份相近的茶样分布在同一区域，说明储藏年份相近的普洱熟茶叶底中可能含有共同的香气物质，同时也说明随着储藏年份的增加香气成分会产生明显的变化。综上所述，无论是 PCA 分析还是 LDA 分析，都能将普洱熟茶香气较好地区分开，且 PCA 分析结果明显优于 LDA 分析结果，而且年份差别越大，分离效果越好。

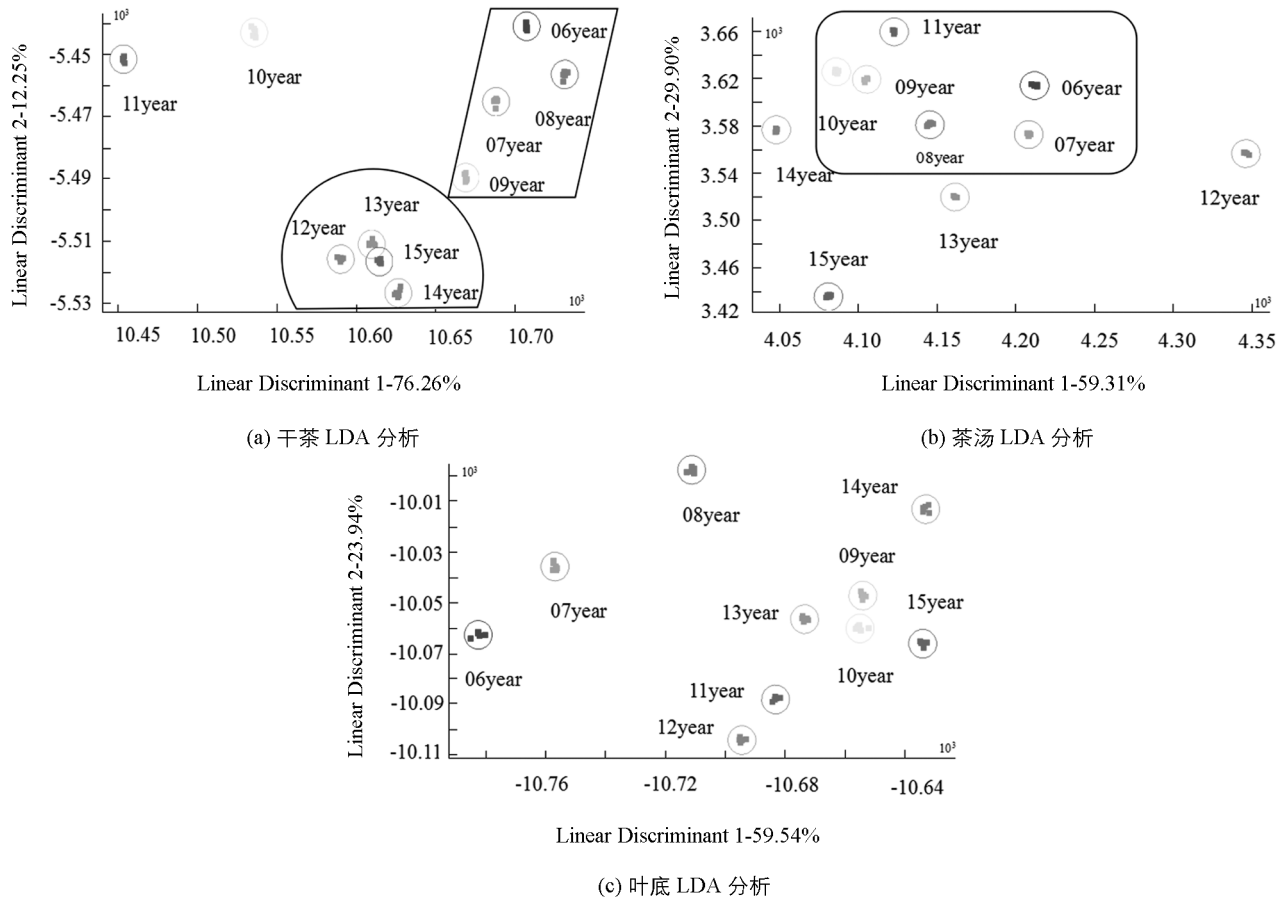


图 3 2006—2015 年普洱熟茶干茶、茶汤和叶底的 LDA 分析

2.4 Loadings Analysis 结果(传感器区分贡献率分析)

本研究中的 Loadings 分析法主要是对传感器进行研究，利用该方法可以确认特定试验样品下各传感器对样品区分的贡献率大小，从而考察在样品区分过程中哪一类气体起了主要区分作用。干茶的 Loadings 分析结果如图 4a，传感器 W1W(对硫化物敏感)的位点距离 $x=0$ 最远，说明 W1W 对第一主成分的贡献率最大，传感器 W2W(对芳香成分、有机硫化物灵敏)次之；而传感器 W1S(对甲烷敏感)的位点距离 $y=0$ 最远，说明其对第二主成分贡献率最大，传感器 W2S(对乙醇敏感)次之。茶汤的 Loadings 分析结果如图 4b，传感器对主成分的贡献率与干茶的完全相同，即 W1W 对第一主成分的贡献率最大，传感器 W2W 次之；而传感器 W1S 对第二主成分贡献率最大，传感器 W2S 次之。叶底的 Loadings 分析结果如图 4c，传感器 W1W 的位点距 $x=0$ 和 $y=0$ 都较远，说明其对第一、第二主成分的贡献都较大，而 W2W 距 $y=0$ 最远，说明其对第二主成分贡献率最大，传感器 W1S 对第一主成分的贡献次于 W1W。

综合上述分析, 不同储藏年份普洱熟茶的香气物质的变化可能主要与硫化物、甲烷、部分芳香型化合物和乙醇类等挥发性物质有关。

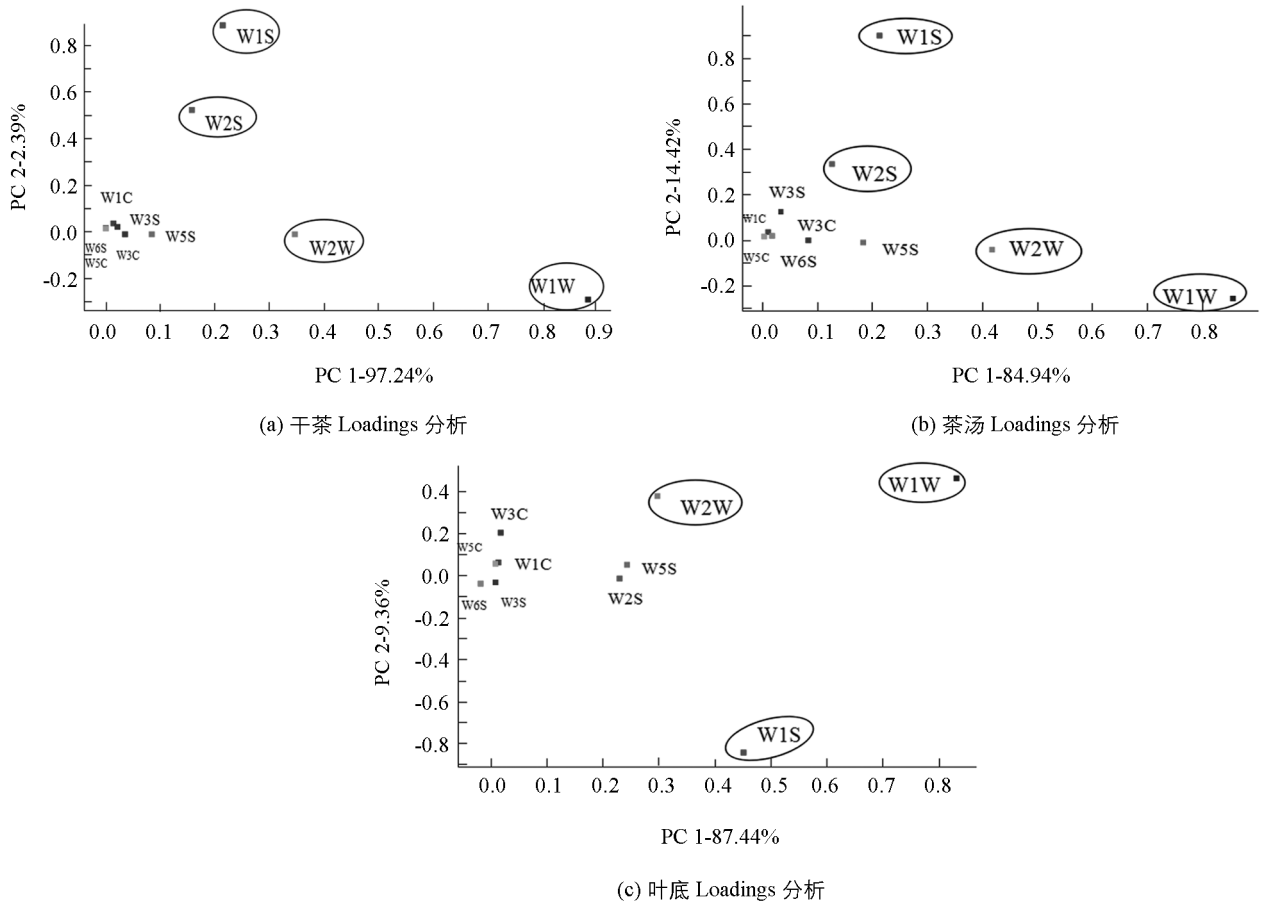


图 4 2006—2015 年普洱熟茶干茶、茶汤和叶底的 Loadings 分析图

3 讨论与结论

普洱茶是云南所特有地理标志产品, 普洱茶与其他茶类最大的不同就在于: 普洱茶在一定时期内、在合适的仓储条件下会表现出“陈化生香”, 即越陈越香的品质特点, “陈化生香”是普洱茶吸引消费者和培养消费者忠诚度的重要因素, 也是决定普洱茶价格的重要因素^[21-22]。目前国内对普洱茶香气成分已开展了大量的研究, 也取得了可喜的研究成果^[23]。但是目前报道的香气分析方法主要以感官分析中的感官审评法和气相色谱仪-质谱联用(GC-MS)的仪器分析为主^[24-25], 同属感官审评法之一的电子鼻技术在普洱茶香气成分的研究领域、特别是对普洱熟茶香气的研究仍处在起步阶段。因此, 本文选取同一厂家, 茶叶等级、加工、仓储等条件一致, 年份不同(2006—2015 年)的普洱熟茶(饼茶)标准样为研究材料, 以干茶、茶汤、叶底的香气成分为研究对象, 利用 PEN3 型便携式电子鼻对研究材料的香气物质开展了研究, 以期对普洱熟茶年限的判别确立一种有别于人为感官审评的实用的分析方法。研究结果表明: 在 10 个传感器中, W1W, W2W, W1S, W2S 和 W5S 对干茶、茶汤和叶底香气灵敏度较高, 对普洱熟茶香气测定的贡献率较大, 上述传感器在 2011 年的普洱熟茶中灵敏度是最高的, 这可能是与普洱熟茶的存储过程中香气的变化和组成成分有关。同时也表明使用电子鼻研究普洱熟茶香气时, 选择使用上述 5 个传感器较好; 在分析方法中, 主成分分析方法(PCA)能很好地区分不同年份普洱熟茶干茶、茶汤和叶底香气, 且年份差别越大, 分离效果越好; 线性判别分析(LDA)和传感器区分贡献率分析(Loadings)能很好

地区分干茶、茶汤和叶底的香气。总体而言,PCA 的分析效果优于 LDA 分析结果,以干茶为分析样品开展电子鼻技术对普洱熟茶香气的研究优于茶汤和叶底,而且年份差别越大,分离效果越好。另外,通过传感器区分贡献率分析可知,传感器 W1W(对硫化物敏感)、W1S(对甲烷敏感)、W2W(对芳香成分、有机硫化物敏感)和 W2S(对乙醇敏感)在判断普洱熟茶中起到了较大的作用,表明普洱熟茶储藏期间其挥发性有机硫化物、甲烷、部分芳香型化合物和乙醇类物质可能发生了较大变化,这为更好地利用电子鼻来判断普洱熟茶的年限提供了依据。

参考文献:

- [1] 程绍明,王 俊,王永维,等.基于电子鼻信号判别番茄苗机械损伤程度[J].农业工程学报,2012,28(15):102-106.
- [2] 王 俊,胡桂仙,于 勇,等.电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展[J].农业工程学报,2004,20(2):292-295.
- [3] YU Hui-chun, WANG Jun, ZHANG Hong-mei, et al. Identification of Green Tea Grade Using Different Feature of Response Signal from E-Nose Sensors [J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2008, 128(2): 455-461.
- [4] YANG Zi-yin, DONG Fang, SHIMIZU K, et al. Identification of Coumarin-Enriched Japanese Green Teas and Their Particular Flavor Using Electronic Nose [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 92(3): 312-316.
- [5] 于慧春,王 俊,张红梅,等.龙井茶叶品质的电子鼻检测方法[J].农业机械学报,2007,38(7):103-106.
- [6] 刘远方,李 阳,梁 飞,等.绿茶香气的电子鼻分析方法研究[J].食品科技,2012,37(1):58-62.
- [7] 甘芝霖,刘远方,杨 阳,等.基于电子鼻技术的信阳毛尖茶品质评价[J].食品工业科技,2013,34(2):54-57.
- [8] 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(S2):302-306.
- [9] 薛大为,杨春兰.基于电子鼻技术的黄山毛峰茶品质检测方法[J].湖北工程学院学报,2014,34(3):64-67.
- [10] TUDU B, JANA A, METLA A, et al. Electronic nose for black tea quality evaluation by an incremental RBF network [J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2009, 138(1): 90-95.
- [11] BHATTACHRYA N, BIPAN T, ARUN J, et al. Preemptive Identification of Optimum Fermentation Time for Black Tea Using Electronic Nose [J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2007, 131(1): 110-116.
- [12] 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.
- [13] 赵超艺,王秋霜,卓 敏,等.乌龙茶审评方法研究概述[J].广东农业科学,2009,36(12):46-48.
- [14] 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.
- [15] 江昕田,郭雅玲,赖凌凌,等.电子鼻技术在不同厂家特种茉莉花茶香气判别中的应用研究[J].食品安全质量检测学报,2017,8(12):4760-4765.
- [16] LV Hai-peng, ZHANG Ying-jun, LIN Zhi, et al. Processing and Chemical Constituents of Pu-erh Tea: a Review [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 608-618.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.地理标志产品普洱茶:GB/T22111-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [18] 赵龙飞,周红杰,安文杰.云南普洱茶保健功效的研究[J].食品研究与开发,2005,26(2):114-118.
- [19] 陈 颖,周芳梅,杨秀莲,等.高压脉冲电场对云南普洱茶总灰分含量的影响研究[J].西南农业学报,2015,28(3):1278-1282.
- [20] 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.
- [21] 王 力,林 智,吕海鹏,等.茶叶香气影响因子的研究进展[J].食品科学,2010,31(15):293-298.
- [22] 吕世懂,孟庆雄,徐咏全,等.普洱茶香气分析及香气活性物质研究进展[J].食品科学,2014,35(11):292-298.
- [23] 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.

- [24] LV Hai-peng, ZHANG Ying-jun, LIN Zhi, et al. Aroma Characterization of Pu-erh Tea Using Headspace-Solid Phase Microextraction Combined with GC/MS and GC-Olfactometry [J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1074—1081.
- [25] 张雪寒, 司辉清. 腊梅精油不同部分的香气成分鉴定及差异分析 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(4): 87—95.

Discriminant Research for Identifying Aromas of Post-Fermented Pu-Erh Tea from Different Storage Years Using an Electronic Nose

LUO Mei-ling¹, TIAN Hong-min¹, YANG Xue-mei¹,
ZHAN Qi¹, LIU Ying-liang¹, MU Li-hong¹,
LIU Fu-qiao², LV Cai-you¹, LI Jia-hua¹

1. The Longrun Pu-Erh Tea College of Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. The Tea Limited Liability Company of Shuangjiang Mengku, Shuangjiang Yunnan 677300, China

Abstract: In a study reported in this paper, an electronic nose was used to evaluate the aromas of post-fermented pu-erh tea samples from 10 different storage years (from 2006 to 2015). The samples were analyzed with principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA) and loadings analysis (Loadings) using the Winmuster software system. Of the 10 sensors used, W1W (sensitive to sulfides), W2W (sensitive to aromatic components and organic sulfides), W1S (sensitive to methane) and W2S (sensitive to ethanol) were the most sensitive for dry tea leaves, the sensitivity of W1W, W2W, W1S and W5S (sensitive to nitrogen oxides) to tea infusion and infused leaf aroma was higher, and their contribution rates for tea aromas of post-fermented pu-erh tea were found to be significant. PCA and LDA could well differentiate aromas between dry teas, tea infusions and infused leaves and were better able to differentiate between tea samples if their storage years were far apart. The results of loadings analysis showed that W1S, W1W, W2W and W2S played a substantial role in discriminating the aromas of post-fermented pu-erh tea and large changes in the contents of volatile organic sulfides, methane, some aromatic compounds, and ethanol material occurred during its storage. The results of this study showed that the electronic nose technology is effective in detecting the aroma components of pu-erh tea.

Key words: electronic nose; post fermented pu-erh tea; aroma; electrical conductivity

责任编辑 周仁惠