

基于电子鼻和 GC-MS 的不同烘焙条件 铁观音品质分析及其鉴别

向昊¹, LI Zhenfeng^{1*}, 宋飞虎¹, 李露青², 宋春芳^{1*}

(1. 江南大学机械工程学院, 无锡 214122; 2. 安徽农业大学茶与食品科技学院 合肥 230036)

摘要: 烘焙对于铁观音乌龙茶的生产极为重要, 因为它强烈影响其化学成分和感官品质。为了研究烘焙温度和烘焙时间对铁观音品质的影响, 设置不同烘焙条件对铁观音进行焙火处理, 并对其进行理化指标的测定, 同时采用电子鼻和 GC-MS 对铁观音的挥发性成分进行检测。结果表明: 随着烘焙温度和烘焙时间的增加, 3 个茶样中的茶多酚、儿茶素、氨基酸等滋味物质均呈逐渐下降趋势, 茶多酚含量分别降低 4.95%、6.31% 和 7.66%; 儿茶素含量分别降低 3.66%、4.33% 和 5.08%; 氨基酸含量分别降低 1.19%、1.87% 和 2.22%。酚氨比由平稳波段而后呈上升趋势, 酚氨比分别升高 0.34、1.55 和 2.17, 且 300 min 后的茶叶滋味物质急剧下降, 酚氨比急剧上升, 气味响应降低, 结合感官评价的结果, 300 min 后烘焙品质下降。电子鼻结果表明, 不同烘焙条件和不同烘焙程度的茶叶挥发性物质存在差异。利用电子鼻结合主成分分析、费舍尔判别分析以及多种智能算法能够较好地快速辨别不同烘焙条件以及不同烘焙程度的茶叶。气相色谱-质谱 (GC-MS) 的气味特征表明, 不同烘焙程度的茶叶挥发性物质和香气特征存在显著差异, 出现了烤、焦和辛辣的气味。此外, 基于偏最小二乘回归 (PLSR) 的电子鼻与挥发性物质的分析结果揭示了传感器与香气物质之间的内在关系。研究结果为寻找最佳烘焙工艺以及铁观音的品质和香气特征鉴别提供了一种新思路。

关键词: 烘焙程度; 铁观音; 电子鼻; 鉴别; 智能算法; GC-MS

中图分类号: TS272.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2023)04-0721-10

Quality analysis and identification of Tieguanyin with different baking treatments based on electronic nose and GC-MS

XIANG Hao¹, LI Zhenfeng¹, SONG Feihu¹, LI Luqing², SONG Chunfang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122;

2. School of Tea and Food Science & Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: Roasting is extremely important for the production of Tieguanyin oolong tea, as it strongly affects the chemical composition and sensory quality. In order to analyze the effects of baking temperature and baking time on the quality of Tieguanyin, Tieguanyin was baked under different baking conditions, and the physical and chemical indicators were measured. Furthermore, the volatile components in Tieguanyin were detected by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that with the increase of baking temperature and baking time, the polyphenols, catechins and amino acids showed gradually decreasing trends, and the contents of polyphenols, catechins and amino acids in three tea samples decreased by 4.95%, 6.31%, 7.66%, 3.66%, 4.33%, 5.08% and 1.19%, 1.87%, 2.22%, correspondingly. The ratio of phenol to ammonia showed an upward trend from a stable band, and the phenol ammonia ratio increased by 0.34, 1.55 and 2.17, respectively. Combined with the results of sensory evaluation, the tea leaves roasted for 300 min were judged to be over-baked, because of the sharply reduced taste substances, the sharply increased the ratio of phenol to ammonia, and the reduced odor response. The electronic nose results showed that the volatile substances in the tea leaves were different in different roasting conditions and different roasting stages. The tea leaves with different roasting

收稿日期: 2022-09-05

基金项目: 安徽农业大学茶树生物学与资源利用国家重点实验室开放基金项目 (SKLTOF20210117) 资助。

作者简介: 向昊, 硕士。E-mail: 398383584@qq.com

* 通信作者: 宋春芳, 教授, 博士生导师。E-mail: songcf@jiangnan.edu.cn

Li Zhenfeng, 教授, 博士生导师。E-mail: lizhenfeng@jiangnan.edu.cn

conditions and roasting stages can be better distinguished by electronic nose combined with principal component analysis, linear discriminant analysis and various classification models. The odor characteristics detected by GC-MS showed that there were significant differences in volatile substances and aroma characteristics of tea leaves with different roasting degrees, and roasted, burnt, and spicy smells appeared. In addition, the results of partial least square regression (PLSR) analysis of electronic nose and volatile substances revealed the internal relationship between sensors and aroma substances. In conclusions, a new idea was provided in this experiment for finding the best baking process and quality and aroma characteristics of Tieguanyin.

Key words: degree of baking; Tieguanyin; electronic nose; identification; intelligent algorithm; GC-MS

铁观音, 福建安溪名茶, 是我国乌龙茶的精良品种之一, 其特点独特。铁观音茶因其具有浑沉浓厚的醇香而闻名, 盛行于东南亚各个国家^[1]。依据传统经验, 专家学者普遍认为乌龙茶的品质及香气经过一段时间的烘焙会明显提升, 具有“烘焙香”的特征^[2], 研究者通过感官评价^[3]、气味评价^[4]、汤色评价^[5]和关键品质评价^[6]等多方面, 表明了这一点。专家学者^[7]认为烘焙茶叶可划分成3个阶段, 即第1阶段的低温烘焙, 去除异杂味; 第2阶段的中温烘焙, 提升烘焙香气; 第3阶段的高温烘焙, 焙出高火香。周斌认为铁观音茶品甘甜, 香气细长静谧, 清热生津, 但市场上经常出现以次充好、多以香型迷惑消费者的产品^[8]。陈怡在研究茶叶消费者购买乌龙茶的影响因素时发现, 铁观音香气独特, 有指定的消费群体, 但价格受市场、成本、茶农自身的影响参差不齐^[9]。铁观音同样存在不同烘焙程度、不同烘焙质量的产品等, 使得消费者难以辨别。

近年来, 有关研究烘焙工艺对乌龙茶质量的影响亦有许多。罗学平等^[10]通过分析烘焙程度和烘焙时间对四川的乌龙茶感官品质、主要理化指标的影响发现, 不同焙火处理对其香味有极显著的影响。氨基酸、咖啡因、可溶性糖、茶多酚等滋味物质、茶色素含量随烘焙温度和时间的增加均呈减少趋势, 但茶褐素含量呈增加趋势。孙君等^[11]认为丹桂乌龙茶的水浸出物、多糖、咖啡碱、儿茶素总量均显著增加, 且中温烘焙茶叶感官品质最佳。徐邢燕等^[12]研究了武夷岩茶相对于不同等级和烘焙程度的品质差异, 结果显示: 高品质和低品质茶叶、不同焙火程度茶叶之间, 色差、酸碱度、电导率和主要呈味物质均存在显著差异。何杉杉等^[13]利用电子鼻研究检测了武夷岩茶不同烘焙程度下的挥发性成分, 发现其能较好地鉴别不同烘焙程度的武夷岩茶。同时, 利用主成分分析和偏最小二乘分析, GC-MS 鉴别出了不同烘焙程度武夷岩茶的主要风味物质。以上研究主要是针对乌龙茶在烘焙过程中理化成分或挥发性成分单一性质进行检测与分析。此外, 随着生活水平的提高, 人们对乌龙茶的口感、滋味、茶香等需求产生了不同程度的差异, 而不

同的烘焙工艺使得铁观音产生了不同的品质特征及香气特征^[14]。为了满足人们对铁观音乌龙茶口感、滋味、茶香等方面的差异化需求, 对不同烘焙程度和烘焙条件的茶叶进行理化品质与特征香气的联合分析与综合评价必不可少。因此, 本研究以铁观音为试验材料, 利用理化指标检测、电子鼻、GC-MS 对不同烘焙条件、不同烘焙程度的茶叶进行品质、香气特征分析与判别, 探究不同烘焙程度和条件的铁观音的品质和香气差异, 为更客观准确地鉴别分析铁观音品质提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

茶叶购自福建泉州, 为当地茶农所制正味清香型安溪铁观音, 属兰花香特级产品。

香草醛、磷酸二氢钾 (KDP) 和水合茚三酮 (纯度均 $\geq 99\%$), 北京伊诺凯科技有限公司; 浓盐酸 (纯度 $\geq 99\%$), 上海百灵威化学技术有限公司; 乙醇 (体积分数 = 95%), 福淋酚试剂、甲醇 (CH_3OH)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、没食子酸、磷酸氢二钠十二水 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 和谷氨酸 (纯度均 $\geq 95\%$), 国药集团化学科技有限公司; 氯化亚锡 (SnCl_2) (纯度 $\geq 99\%$), 上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPLC I-class 液相色谱, 美国沃特世公司; PEN3 电子鼻, 德国 AIRSENSE 公司; GC-MS, 美国布鲁克科技有限公司; 电焙笼, 安溪县泰旺机械设备有限公司; ES5000 电子称 (精度范围 $\pm 0.0001\text{ g}$), 塞恩斯仪器设备公司; 紫外可见分光光度计 UV-1800 型, 日本岛津公司; RC-HH-2 数显双孔恒温水浴锅, 上海市力辰邦西仪器科技有限公司。

1.3 试验方法

采用分阶段式烘焙法, 使用电焙笼对铁观音进行烘焙。(每笼茶叶摊叶 500 g , 摊叶厚度为 1 cm , 重复 3 次), 结合当地茶农的生产经验、现有的烘焙生产工艺以及前人的研究^[10,15-16], 设置 3 种烘焙条件 (茶样 1: $85\text{ }^\circ\text{C } 2\text{ h} \rightarrow 105\text{ }^\circ\text{C } 2\text{ h} \rightarrow 125\text{ }^\circ\text{C } 2\text{ h}$; 茶

样 2: 90 °C 2 h→110 °C 2 h→130 °C 2 h; 茶样 3: 95 °C 2 h→115 °C 2 h→135 °C 2 h), 其中以未烘焙茶(茶样 4)作为对照。在保证初始样品和加工条件一致的前提下, 在 3 种烘焙条件下, 每隔 0.5 h 进行取样, 等待茶叶冷却后, 放入 5 °C 冰箱贮藏。

1.4 理化指标测定及感官评价

1.4.1 茶叶茶多酚、儿茶素、氨基酸的测定 茶叶前处理参考林昕^[17]和李永迪^[18]等的做法, 将茶叶粉碎后过 60 目筛。茶多酚和儿茶素的检测使用紫外分光光度计法和高效液相色谱法, 根据 GB/T 8313—2008 国家标准《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》进行测量; 氨基酸的检测使用紫外分光光度计法, 根据 GB/T 8314—2013 国家标准《茶游离氨基酸总量的测定》进行测量。

1.4.2 感官审评 专业审核组由 10 位铁观音茶审评专家组成, 其中分为 5 男 5 女。根据 GB/T 23776—2018 标准《茶叶感官审评方法》中的乌龙茶相关技术审评办法, 进行了密码审评。按照茶叶的外形、汤色、香气、滋味和叶底“五项因子”, 通过加权平均法统计后得出总分值, 满分为 100 分, 其中外形占 20%, 汤色占 5%, 香气占 35%, 滋味占 35%, 叶底占 5%。并将评价标准和打分方法相结合。

1.5 电子鼻检测

取每 0.5 h 的茶叶样品, 在 20 °C ± 0.5 °C 的实验环境下, 采用冲泡法对茶叶的气味进行检测。取 0.5 g 待测茶叶于 40 mL 顶空色谱瓶中, 加入 15 mL 沸水冲泡并静置 45 min, 保证瓶中无水汽且达到气体饱和状态。设定采样间隙 2 s, 洗涤时间 110 s, 调零时间 5 s, 测定时间 70 s, 准备采样时间 4 s; 流量注射 300 mL·min⁻¹。同一种工况共计选取 12 个样, 共采取 37 个样本, 待测样本平行测量 3 次并取平均值, 以减少实验误差。

1.6 GC-MS 检测

取每 1 h 的茶叶样品, 对茶叶的挥发性化合物进行分析。将茶叶样品研磨并通过 0.42 mm 筛子过筛。将 1.00 g 磨碎的茶叶样品迁移到 20 mL 顶空瓶中, 用 10 mL 水在 100 °C 下萃取, 然后立即密封顶空瓶。利用厚度为 50/30 μm 二乙烯基苯/羧基/聚二甲基硅氧烷纤维头在 60 °C 下吸收挥发物, 时间保持 30 min。将 SPME 纤维置于 GC-MS 进样口中, 在 250 °C 下 7 min 以解吸挥发性化合物。

GC-MS 条件为: HP-INNOWax 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气氮气 (纯度 ≥ 99.999%), 流动速率 1.0 mL·min⁻¹; 离子源温度设定为 200 °C; 喷雾器温度设定为 250 °C; 电离式 EI;

质谱扫描范围 35 ~ 400 m/z; 注射方式不分流; 柱温设定: 首先在 50 °C 保持 10 min, 然后以 10 °C·min⁻¹ 的速率升至 150 °C, 并且在 150 °C 保持 1 min, 然后根据 15 °C·min⁻¹ 的速率升至 230 °C, 最后在 230 °C 保持 3 min。挥发物是根据公布的保留指数以及美国国家标准与技术研究院 (NIST) 质谱数据库确定的。

1.7 数据处理与分析

采用 Excel 2016 对数据进行统计; 采用 SPSS 26.0、python3.4 和 The Unscrambler X 10.4 对数据进行分析; 采用 Origin 2021 来进行数据图表的绘制。

2 结果与分析

2.1 不同烘焙程度的铁观音感官评价结果

铁观音的口感、香气、色泽、外形、滋味会受到烘焙时间和烘焙温度的影响。不同烘焙条件处理后的铁观音茶的最终感官审评结果(表 1)表明, 不同烘焙条件处理后的铁观音乌龙茶感官性能有不同程度的差异。未烘焙的茶样 4 叶底和外形评分最高, 其叶底肥厚软亮匀整, 外形绿油润、砂绿明; 中度温度烘焙的茶样 2 香气评分最高, 其茶香馥郁; 较高温度烘焙的茶样 3 滋味评分较高, 口感醇厚; 而较低温度烘焙的茶样 1 评分较为普通, 没有突出表现。综合各个评价指标可以看出, 在中度温度烘焙条件下的茶样 2 感官审评结果较好。由此可以看出, 不同的烘焙条件会对铁观音茶的品质及香气产生不同程度的影响, 适当的烘焙处理可以增进茶叶的香气和滋味, 提高铁观音茶的品质, 但过高或过低温度的烘焙会影响茶叶的感官品质, 对茶叶的品质和香气造成不同程度的影响。

2.2 不同烘焙条件下茶叶中主要理化指标的分析及其对品质的影响

茶多酚是决定茶叶色、香、味的主要成分, 儿茶素及其衍生物是茶多酚的主要成分, 它们都具有保健、养生功能^[19-20], 呈现出一定的苦涩味。氨基酸是人体所必需成分之一, 也是构成茶汤滋味鲜爽程度的重要因素。如图 1(a)~(c)所示, 在不同烘焙条件下, 茶多酚、儿茶素和氨基酸含量均随烘焙时间的延长而下降, 且温度越高, 下降速率越快。其中茶多酚含量分别降低 4.95%、6.31% 和 7.66%; 儿茶素含量分别降低 3.66%、4.33% 和 5.08%; 氨基酸含量分别降低 1.19%、1.87% 和 2.22%。这与前人的研究类似, Zhou 等^[21]发现大叶黄茶在烘焙后表儿茶素和游离氨基酸水平显著降低。茶多酚、儿茶素含量的减少表明烘焙有利于减少茶叶中的苦味和涩

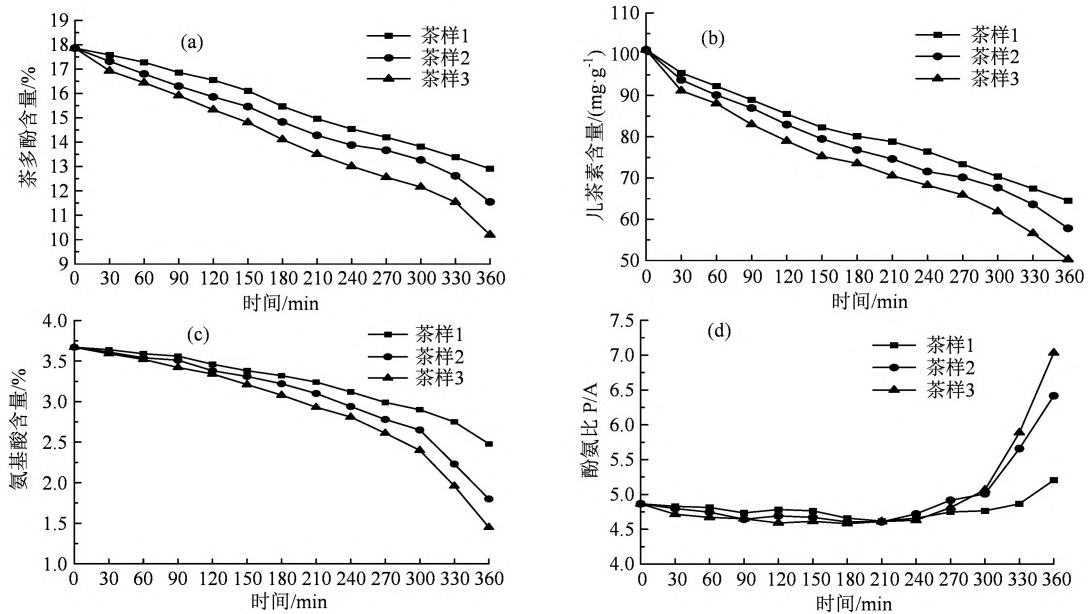
味,但氨基酸含量的减少不利于茶叶鲜爽回甘滋味的保留。另外,酚氨比也是反应茶叶味道及影响茶叶品质的重要指标:酚氨比越低,说明茶味越新鲜;而越爽口,酚氨比越高,说明茶味越浓厚^[22]。如图1(d)所示,240 min之前,3种烘焙条件下,酚氨比变化都不大,趋于平稳波动,240 min之后,酚氨比急剧上升,酚氨比急剧上升是因为在烘焙后期,氨基酸的下降速度比茶多酚要快。酚氨比的上升可以增加茶叶醇厚的口感,这说明烘焙时间越久,烘

焙温度越高,茶叶越醇厚。但由图1(c)可以看出,300 min之后,氨基酸含量急剧下降,茶叶品质受到较大影响,因此烘焙铁观音茶时,应在尽可能减少氨基酸散失的同时,增大酚氨比。根据理化指标的结果可以看出,茶样3存在较高的酚氨比,茶多酚、儿茶素含量较低;而茶样1的氨基酸得以大部分保留。结合感官评价的结果,说明由于烘焙条件的不同,茶多酚、儿茶素、氨基酸和酚氨比很大程度上也影响了茶叶的品质。

表 1 不同烘焙条件处理对铁观音感官品质的影响

Table 1 Effects of different baking treatments on sensor quality of Tieguanyin

茶样号	外形 20%		香气 35%		汤色 5%		滋味 35%		叶底 5%		总分
	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	
1	乌油润、砂绿明	91	尚清高	83	橙黄	85	平和	81	软亮匀整	86	84.15
2	乌润、砂绿较明	84	茶香馥郁	92	橙黄明亮	89	醇厚	91	较软亮匀整	84	89.50
3	黑褐较润	79	较浓郁	88	深橙黄	81	较醇厚	89	较软亮有黄边	81	85.85
4	绿油润,砂绿明	92	尚清高	80	黄绿	84	清醇较爽	86	肥厚软亮匀整	88	85.10



(a) 茶多酚含量; (b) 儿茶素含量; (c) 氨基酸含量; (d) 酚氨比。

图 1 不同烘焙条件下的理化指标变化

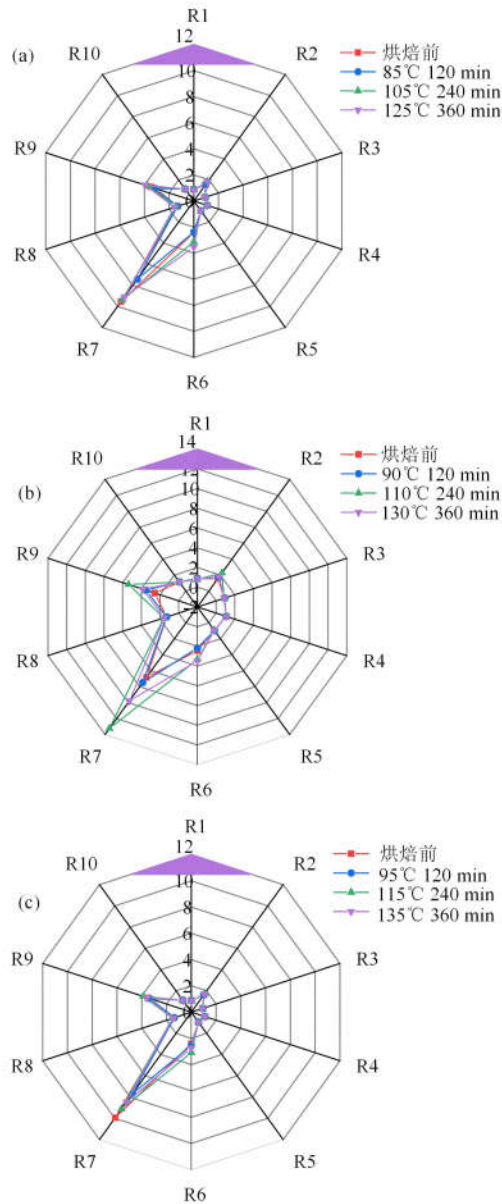
Figure 1 Changes of physical and chemical indexes under different baking conditions

2.3 不同烘焙条件下茶叶中电子鼻的气味检测及品质分析

2.3.1 电子鼻响应值结果分析 为了研究不同烘焙条件对铁观音茶挥发性成分以及香气的影响,利用电子鼻监测茶叶烘焙过程中的气味变化,并以不同烘焙条件下烘焙3个阶段特征点的电子鼻响应稳定值作雷达图,结果如图2所示。不同烘焙条件下的茶样电子鼻响应值总体均呈现先降低后升高再下降的趋势,这与烘焙3个阶段的特点相吻合。此外,

各传感器对茶叶香气的响应程度不同,R7的响应值最高,表明茶叶中可能含有较多的无机硫化物;其次为R9、R6、R2和R8,表明茶叶中可能含有较高的芳香成分、氮氧化合物和醇醛酮类化合物^[23]。另外,烘焙过程中可能产生了吡嗪、吡咯类物质,增加了茶叶的烘烤香气^[24]。由图2(b)可知,茶样2的响应值较茶样1、3更大,这可能是由于产生了更多的挥发性物质,导致气味更浓厚,传感器响应增大。上述研究表明,不同的烘焙条件对铁观音茶的香气

产生了不同程度的影响, 且适当的烘焙温度和烘焙时间可以增强其香气强度。



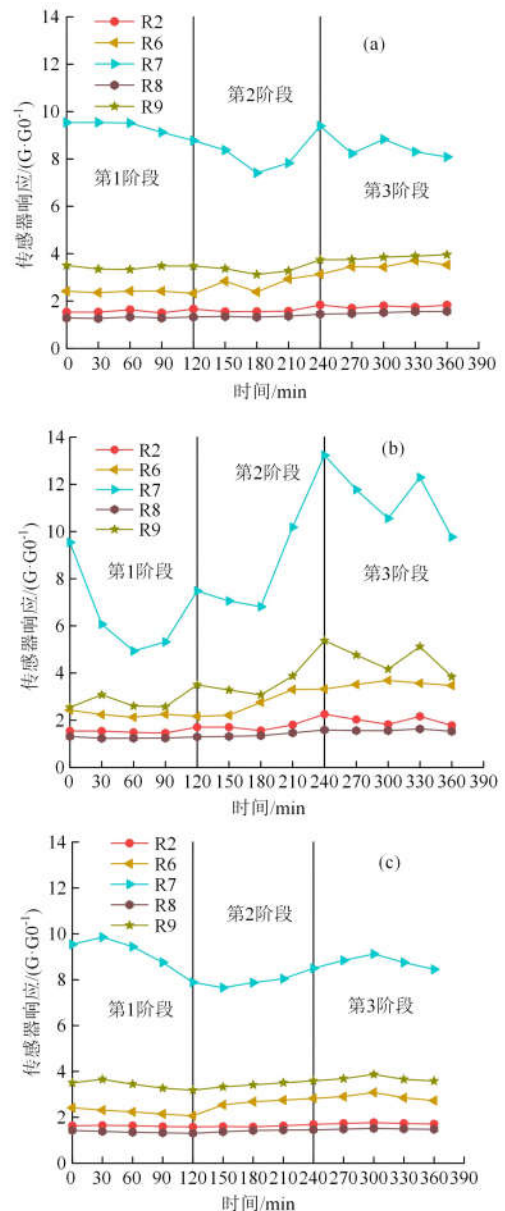
(a) 茶样 1; (b) 茶样 2; (c) 茶样 3。

图 2 不同烘焙条件下代表时间下的电子鼻雷达图

Figure 2 Electronic nose radar diagram at representative time under different baking conditions

不同烘焙条件下烘焙过程中电子鼻响应值变化如图 3 所示。从图 3 中可以进一步看出, 与低温烘焙样品茶样 1 和高温烘焙样品茶样 3 相比, 中温烘焙样品茶样 2 烘焙阶段区分更加明显, 且电子鼻响应变化较大, 而茶样 1 和茶样 3 电子鼻响应变化较小, 可以看出其挥发性风味物质相对较少, 由此进一步表明茶样 2 的烘焙挥发性风味物质较丰富。但结合上述感官评价与品质分析发现, 300 min 之后, 3 种茶样的响应值均呈现下降趋势。由此可以看出, 较长时间的烘焙反而会损失茶叶的香气, 降

低茶叶品质。因此, 结合理化指标分析和电子鼻响应结果, 推测 300 min 后的铁观音烘焙茶叶烘焙质量开始降低。



(a) 茶样 1; (b) 茶样 2; (c) 茶样 3。

图 3 不同烘焙条件下烘焙过程中电子鼻的响应值

Figure 3 Response values of electronic nose during baking under different baking conditions

为了进一步证明 300 min 后的茶叶处于过度烘焙状态, 对每种茶叶样品在烘焙 270 min、烘焙 300 min 以及烘焙 330 min 的铁观音进行了感官审评。结果 (表 2) 表明, 在烘焙 300 min 后, 每种茶叶样品的感官审评总分均呈现出下降趋势。其中, 外形、香气、滋味受到了较大的影响, 而外形、香气、滋味又是影响铁观音乌龙茶品质的重要指标。结合前面的理化品质指标结果可以看出, 300 min 后,

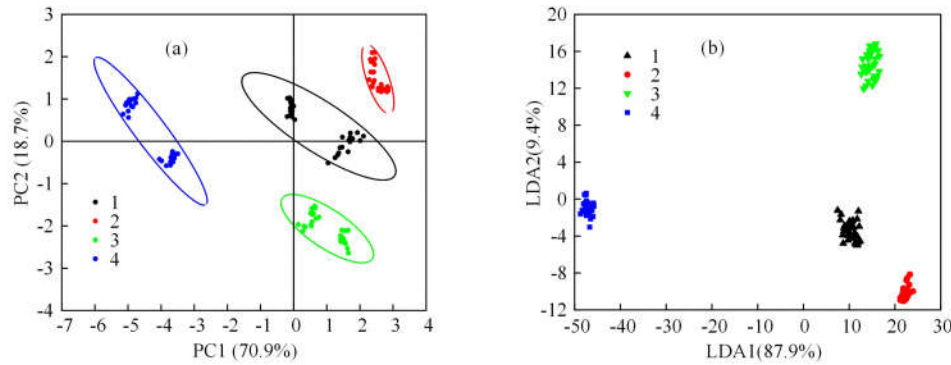
茶多酚、儿茶素、氨基酸的下降速度进一步加快，可能是由于烘焙时间过长，温度过高，茶叶的组织结构遭到破坏，茶叶内部成分损耗。结合表 1 的感官审评结果可以看出，在 300 min 之后，随着烘焙

时间的延长，3 种茶样的感官品质均呈现下降趋势，由此可以认定，300 min 之后为烘焙质量开始下降，为过度烘焙状态。

表 2 烘焙 300 min 前后的茶叶感官评价结果

Table 2 Sensory evaluation results of different tea samples before and after baking for 300 min

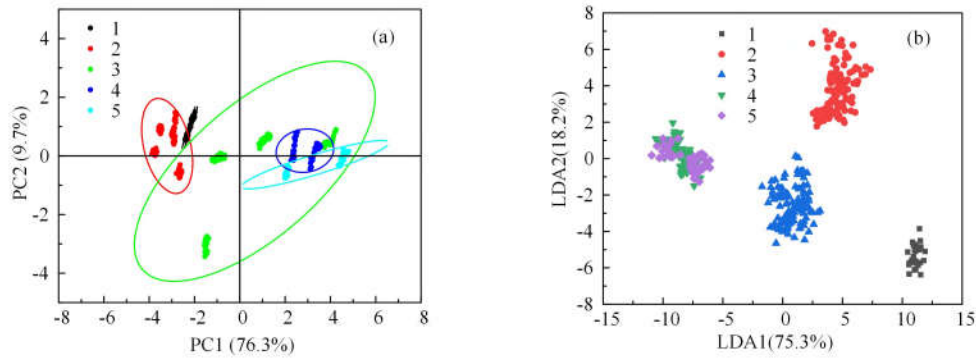
编号(茶样号-烘焙时间/min)	外形 20%		香气 35%		汤色 5%		滋味 35%		叶底 5%		总分
	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	
1-270	绿油润, 砂绿明	93	较浓郁	88	橙黄明亮	88	清醇较爽	85	肥厚软亮匀整	89	88.00
1-300	绿油润, 砂绿明	95	茶香馥郁	90	橙黄明亮	88	清醇较爽	85	肥厚软亮匀整	91	89.20
1-330	绿油润, 砂绿明	92	尚清高	84	橙黄较亮	87	清醇	83	软亮匀整	87	85.55
2-270	乌油润、砂绿明	89	茶香馥郁	96	橙黄鲜明	93	醇厚爽口	97	肥厚软亮匀整	88	94.40
2-300	乌油润、砂绿较明	88	茶香馥郁	94	橙黄鲜明	93	醇厚爽口	96	软亮匀整	86	93.05
2-330	乌润、砂绿较明	86	茶香馥郁	93	橙黄明亮	91	醇厚	93	软亮匀整	86	91.15
3-270	乌润、砂绿略暗	83	茶香馥郁	92	橙黄	86	醇厚	93	较软亮匀整	85	89.90
3-300	乌润、砂绿略暗	83	茶香馥郁	89	橙黄	85	醇厚	92	较软亮匀整	84	88.40
3-330	黑褐较润	81	较浓郁	88	深橙黄	83	醇厚	90	较软亮有黄边	82	86.75



(a) PCA 主成分分析; (b) Fisher 判别。1. 茶样 1; 2. 茶样 2; 3. 茶样 3; 4. 烘焙前茶样。

图 4 电子鼻对不同烘焙条件茶叶的分类判别

Figure 4 Classification and discrimination of tea leaves under different roasting conditions by electronic nose



(a) PCA 主成分分析; (b) Fisher 判别。1. 烘焙前; 2. 第 1 阶段; 3. 第 2 阶段; 4. 第 3 阶段; 5. 过度烘焙。

图 5 电子鼻对不同烘焙程度茶叶的分类判别

Figure 5 Classification and discrimination of tea leaves at different roasting degrees by electronic nose

2.3.2 电子鼻对不同烘焙条件处理后茶叶的鉴别
烘焙条件不同时，铁观音的品质及香气存在较大差异，但仅通过观察传感器响应值并不能较好地地区分不同烘焙条件处理后的茶叶样品。因此，利用电子鼻快速无损地对不同烘焙条件处理后的茶叶进行鉴别，可以更好地区分不同品质的铁观音。主成分分

析 PCA 和费舍尔判别 FDA 已被用于其他食品的鉴别，如 PCA 曾被用于鉴别庐山云雾茶的真伪^[25]。PCA 是在不丢失原有数据的大部分信息的前提下，选取少数的主要综合信息来代替原来的全部信息，从而起到简化变量的效果^[26]，进而通过数据降维，提升样品之间的识别能力。Fisher 判别是用来消除

对提升分辨能力没有贡献度或较小贡献度的数据,使不同样本之间的差异最大化,并使群体内部的差异最小化,可以进一步提高传感器的识别能力^[27]。

电子鼻对不同烘焙条件处理后茶叶的鉴别如图 4 所示。由图 4(a)可知,前两个主成分 PC1/PC2 的累计方差贡献率为 89.6%,说明前两个主成分已包含了茶样的大部分信息。相同烘焙条件处理后的茶叶能聚集在一起,不同烘焙条件处理后的茶叶也能明显区分开来,说明 PCA 能很好的识别不同烘焙条件处理后的茶叶。由图 4(b)可知,对茶叶进行 FDA 分析,前两个判别函数的贡献率分别为 87.9%和 9.4%,累计贡献率达到 97.3%。相同烘焙条件下的茶叶能聚集在一起,且聚集更明显,不同烘焙条件处理后的茶叶也能明显区分开来,说明 PCA 和 FDA 都能很好地识别不同烘焙条件处理后的茶叶。

表 3 电子鼻对不同烘焙阶段和条件的茶叶的分类判别

Table 3 Classification and discrimination of tea leaves with different roasting stages and conditions by electronic nose

分类标准	方法	训练集:	预测集	训练集
		预测集	准确率/%	准确率/%
不同烘焙程度	ZN-ANN	7:3	41.20	50.60
	ZN-KNN	7:3	82.81	90.58
	ZN-RF	7:3	98.44	100.00
	ZN-SVM	7:3	100.00	98.24
不同烘焙条件	ZN-ANN	7:3	96.60	98.80
	ZN-KNN	7:3	100.00	100.00
	ZN-RF	7:3	100.00	100.00
	ZN-SVM	7:3	100.00	99.17

注: ZN 表示电子鼻; RF、KNN、SVM 表示基于原始数据建立的模型。

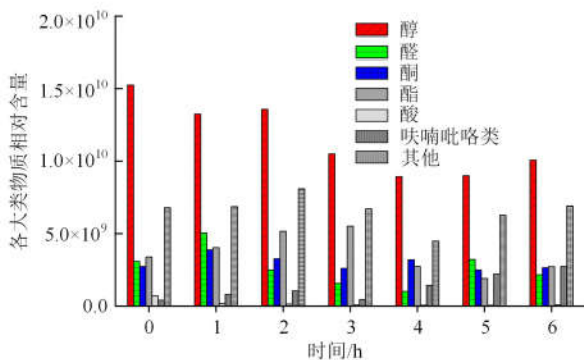


图 6 不同烘焙程度下挥发性物质的相对含量

Figure 6 The relative contents of volatile substances under different roasting degrees

2.3.3 电子鼻对不同烘焙程度处理后茶叶的鉴别

烘焙程度不同时,铁观音茶的品质及香气也会发生较大的变化。Guo 等发现大叶黄茶的品质和挥发性物质会随着烘焙程度的不同而发生变化^[28],与

前人的研究一致,茶叶在烘焙过程中的品质和挥发性物质一直在发生变化。以感官评分较好的茶样 2 作为研究对象,该茶样在烘焙 240 min 左右时,烘焙香气较浓郁,烘焙后茶叶的品质较高。为了更好地鉴别不同烘焙程度的茶叶,进而选择合适的烘焙温度和烘焙时间,深入理解不同香型的铁观音,优化铁观音茶的加工品质。将铁观音茶叶烘焙过程分为第 1 阶段(0~120 min)、第 2 阶段(120~240 min)、第 3 阶段(240~300 min)以及过度烘焙(300 min 以后)。同样地,仅通过观察传感器响应值并不能较好地地区分不同烘焙程度的茶叶样品。利用电子鼻结合 PCA 和 FDA 对不同烘焙程度的茶叶进行分类判别,可以较好地地区分不同品质及不同香气特征的铁观音。

图 5 为不同烘焙程度茶叶的识别结果。由图 5(a)可知,前两个主成分 PC1/PC2 的累计方差贡献率为 86.0%,说明前两个主成分已包含了茶样的大部分信息。相同烘焙程度的茶叶能聚集在一起,但不同烘焙程度的茶叶样品区域存在重叠,不同烘焙程度的茶叶无法被识别。由图 5(b)可知,对茶叶进行 FDA 分析,前两个判别函数的贡献率分别为 75.3%和 18.2%,累计贡献率达到 93.5%,可以描述不同烘焙程度茶样风味物质的差异与联系。相同烘焙程度的茶叶能聚集在一起,且不同烘焙程度的茶叶也存在各自独立的区域,说明 Fisher 判别优于 PCA 分析,能将不同烘焙程度的茶叶区分开,但第 3 阶段的茶样与过度烘焙程度的茶样重叠在一起。因此无法利用该方法快速检测出不同烘焙程度不同品质的铁观音茶,需进一步分析。

近年来,电子鼻结合各种智能算法所建立的分类模型被广泛应用于食品行业中各类物质的分类鉴别当中,包括人工神经网络 ANN、邻近算法 KNN、随机森林 RF、支持向量机 SVM 等^[29-32]。为了进一步将不同烘焙程度的茶叶区分开来,将电子鼻数据按照 7:3 分为训练集和预测集,利用电子鼻分别结合上述各类智能算法对不同烘焙程度的茶叶进行进一步分类。结果(表 3)表明,预测集判别准确率为 SVM>RF>KNN>ANN,训练集判别准确率为 RF>SVM>KNN>ANN。总体来说,人工神经网络判别准确率较低,可能是调试优化模型过程中的参数设置存在缺陷。但随机森林和支持向量机两种方法均能将不同烘焙程度和烘焙过度的茶叶样品区分开来。

同样,利用电子鼻分别结合 ANN、KNN、RF、SVM 等智能算法对不同烘焙条件的茶叶进行进一步

分类, 结果(表3)显示预测集判别准确率为 SVM = RF = KNN > ANN, 训练集判别准确率为 RF = KNN > SVM > ANN。总体来说, 4种方法都能将不同烘焙条件处理后的茶叶样品区分开, 且随机森林和邻近算法的识别正确率高达 100%。

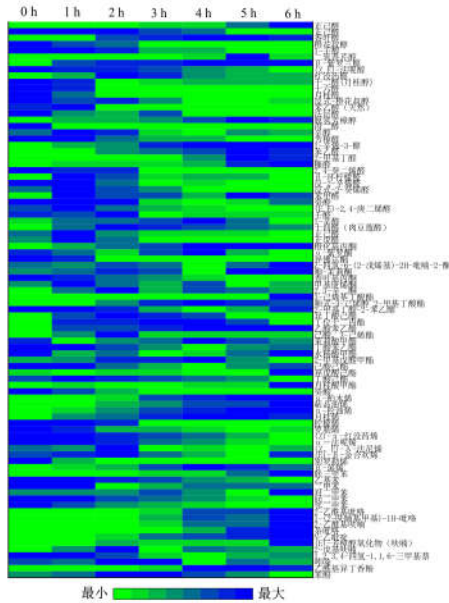


图 7 烘焙处理过程挥发性化合物的热图

Figure 7 Heat map of volatile compounds during baking process

综上所述, 电子鼻能够实现对不同烘焙条件处理后、不同烘焙程度的铁观音茶叶的区分, 且能对过度烘焙的样品进行区分, 实现了电子鼻对不同品质和香气铁观音的分类与鉴别。

2.4 对茶叶烘焙过程中的香气特征和品质分析

为了进一步探明铁观音在烘焙过程中的香气变化及其对品质的影响, 在上述研究结果的基础上, 选取烘焙品质较好的茶叶样品 2 作为对象, 在中温烘焙条件下, 提前准备好烘焙前的茶叶样品和烘焙 1 ~ 6 h 的茶叶样品, 通过 GC-MS 进行挥发性物质的检测。将所检测的挥发性化合物分为 7 大类, 包括醇类、醛类、酮类、酯类、酸类、呋喃吡咯类和其他类。各类物质的相对含量(图 6)结果显示, 与烘焙前的茶叶相比, 烘焙后的茶叶中总挥发性物质的含量相对较低, 这可能是由于烘焙温度较高, 烘焙时间较长, 导致一些挥发性物质的损失。另外, 随着烘焙时间的延长, 醇类、醛类、酸类含量呈下降趋势, 酯类含量呈先升高后降低趋势, 吡咯、呋喃类含量呈上升趋势, 酮类含量保持稳定。结果表明, 铁观音的挥发性成分因烘焙处理发生了较大的变化。吡咯、呋喃类是烘焙茶叶的特征香气物质, 随着烘焙时间的延长, 大量产生。但由于高温和长时间的作用, 挥发物的多样性受到阻碍, 从而影响了铁观音的香气和品质。

因此需要选择合适的烘焙温度和烘焙时间以满足不同人群的需求, 并提高烘焙铁观音茶的品质。

为了监测和分析茶叶在烘焙过程中的挥发性气味和品质的变化, 从所有挥发性化合物中筛选出 103 种挥发性化合物, 以反映烘焙茶挥发性成分和香气特征的变化。图 7 显示了 103 种化合物的相对丰度热图, 包括 20 种醇、16 种醛、10 种酮、19 种酯、2 种酸、16 种烯烃、8 种芳烃、8 种呋喃和吡咯, 以及 4 种其他类化合物。其中颜色越偏向绿色, 代表其相对含量越低, 颜色越偏向蓝色, 代表其相对含量越高。在这些化合物中, 有 8 种醇类化合物(1-辛烯-3-醇、丙二醇、法尼醇、苯乙醇、月桂醇、十六醇、1-壬醇、橙花醇)、2 种醛(反式-2-辛烯醛、2,4-庚二烯醛)、2 种酮(香叶基酮, 异佛尔酮)、1 种酯(3-己烯基丁酸酯)、1 种酸(辛酸)和 2 种烯烃(α -法呢烯, 柠檬烯)主要存在于未烘焙的茶叶中, 而大多数吡咯和呋喃含量较低。这些物质中的大多数都呈现出青草、花香和水果的香气, 并带有一些令人不快的气味, 例如与蘑菇状气味相关的 1-辛烯-3 醇。醇和醛的优势促成了未烘焙茶的青草、清新和花香特征。随着烘烤时间和温度的增加, 经过烘焙这一环节, 一些挥发物, 尤其是酯类、酮类、呋喃类和吡咯类物质含量大幅度上升, 而醇类物质的比例下降。吡咯与坚果香气有关, 而呋喃对于形成所需的乌龙茶烘烤香气至关重要, 具有坚果味、烤味、泥土味、焦糖味和甜味^[33-34], 尤其是橙花醇、反式-2-辛烯醛、异佛尔酮和辛酸的丰度在烘焙时降低, 这可能是由于它们的转化和升华。橙花醇与花、苹果和绿色气味有关, 而反式 2-辛烯醛具有脂肪和肉味, 异佛尔酮具有樟脑丸和薄荷醇的气味, 癸酸具有难闻的气味, 而这些物质的减少表明烘焙处理不仅消耗了草味、绿色和花香气味, 而且减少了不良气味。此外, 还有 2 种醇(脱氢芳樟醇、二氢香芹酚)、4 种醛(糠醛、5-甲基呋喃醛、2-甲基丁醛、苯乙醛)、1 种酯(顺式-3-己烯醇-甲基丁酸酯)、1 种烯烃(α -松油烯)和几乎所有的呋喃吡咯类物质主要存在于经过 4 ~ 5 h 烘焙的茶叶中, 它们主要呈现出坚果味、烘烤味、木香味、焦糖味、花香味和一点辛辣味, 这是烘焙茶的典型香气特征。然而, 在烘烤 6 h 的样品中, 发现异戊酸己酯、丁酸 3-己烯酯、(E)-氧化芳樟醇(呋喃)、对二甲苯和三甲苯的含量急剧增加, 而它们表现出强烈的辛辣、绿色、木质和塑料气味, 被认为是劣质茶叶中的不良气味。结果表明, 适当的烘焙处理可

以增强茶叶香气, 产生坚果、烘烤、焦香、脂肪和氧化香气。而过度烘焙会导致难闻的气味, 减少茶

香, 这与上述电子鼻品质分析检测结果一致。

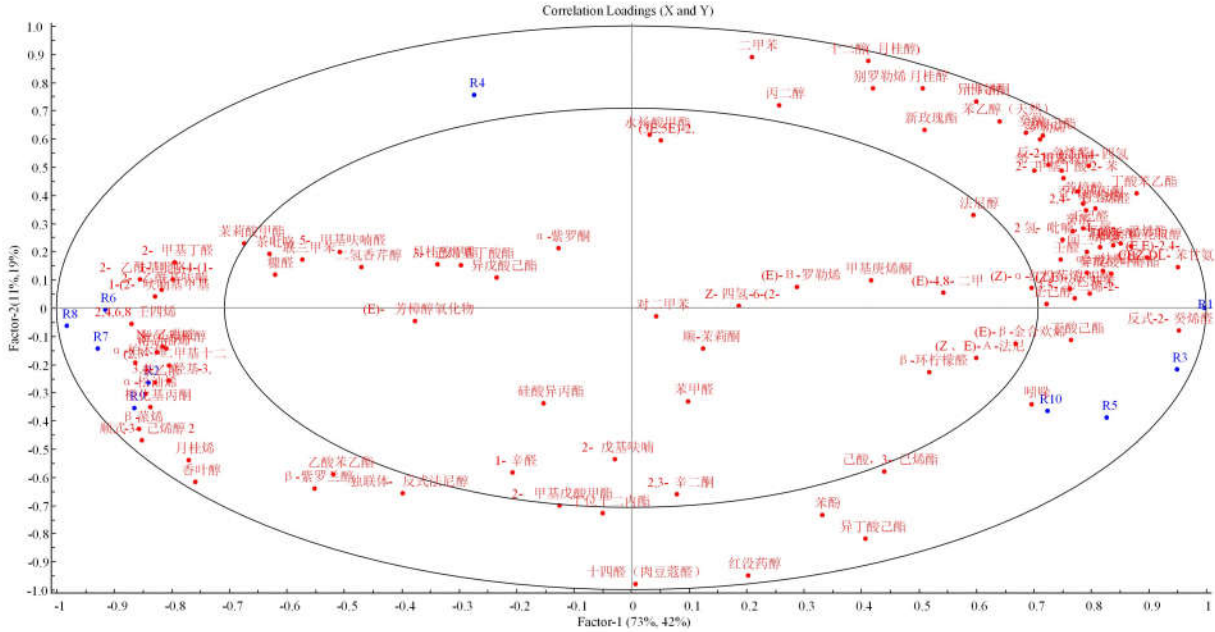


图 8 基于 PLSR 的电子鼻与挥发性物质的关联性分析

Figure 8 Correlation analysis between electronic nose and volatile substances based on PLSR

2.5 电子鼻与 GC-MS 的关联

为研究铁观音烘焙茶产生气味的具体化学物质与电子鼻传感器的反应机制, 对 103 种化合物和 10 个传感器的数据作偏最小二乘回归 PLS 分析。结果(图 8)显示传感器 R2/R4/R6/R7/R8/R9 分布在坐标图的左侧外围, 而传感器 R1/R3/R5/R10 分布在坐标图的右侧外围。传感器与各化合物在图上的距离越短, 代表其相关性越高^[35]。例如传感器 R6 与 2-乙酰基吡咯、2-乙酰基咪唑、2-甲基丁醛、2,4,6,8-壬四烯、1-(2-咪喃基甲基)-1H-吡咯密切相关, 它们呈现出坚果、可可、咖啡、杏仁和烘烤香气, 因此 R6 可以作为是烘焙特征香气传感器。R2、R7、R9 与橙花基丙酮、苯乙醛、脱氢芳樟醇、 α -松油烯、 α 柏木烯密切相关, 它们呈现出花香、草香、木香和果香。因此 R2、R7、R8 和 R9 可作为绿色香气传感器。且由前面电子鼻分析可以看出, 筛选出的有效传感器为 R2、R6、R7、R8 和 R9。因此推测部分醇类、酯类、酮类、咪喃吡咯类等成分可引起传感器 R2、R6、R7、R8 和 R9 的变化, 从而达到区分不同烘焙程度和不同品质的, 即不同香气的铁观音茶样品的目的。

3 讨论与结论

对不同烘焙条件处理下铁观音的品质进行了分析, 发现随着烘焙时间和烘焙温度的增加, 关键滋

味物质茶多酚、儿茶素和氨基酸含量均呈下降趋势, 酚氨比由平缓波动变为急剧增加, 内在理化指标的变化影响了不同烘焙程度茶叶的感官与香气特征。

针对传统铁观音茶烘焙依赖人工经验, 利用电子鼻联合 GC-MS 检测了铁观音茶烘焙过程中的香气物质变化, 发现电子鼻响应呈先减小后增大再减小的趋势, 说明烘焙过程中铁观音的挥发性物质在不断发生变化。利用电子鼻结合 PCA、FDA 以及各种分类智能模型对不同烘焙条件和不同烘焙程度的茶叶进行了分类判别, 在不同的烘焙条件下, 最优模型 KNN 或 RF 对校准集和预测集产生了 100.00% 的准确度。在不同烘焙度下, 最优模型 RF 对校准集和预测集的准确率分别为 100.00%和 98.44%。总体来说, 利用电子鼻能够较好地地区分不同烘焙条件和不同烘焙程度, 即不同品质和不同香气型的铁观音茶叶。GC-MS 分析结果表明, 103 种挥发物与烘焙茶香气特征高度相关。茶叶烘焙 4~5 h 被认为是适度烘焙, 适度烘焙虽然会消耗草味和新鲜气味, 例如醇类和醛类的减少, 但也可以消除异味并产生典型的烘焙香气, 例如在烘焙 4 h 后咪喃和吡咯在烘烤后大大增加, 它们呈现坚果、烤香和焦香气味。结合感官审评的结果可以看出, 茶叶烘焙 5 h 以后被认为是过度烘焙, 而过度烘焙会产生难闻的气味, 如对二甲苯和三甲苯产生的塑料味。GC-MS 分析结果进一步验证了不同烘焙程度对铁观音茶内在品质

及香气的影响。另外,电子鼻与GC-MS的偏最小二乘回归结果表明,电子鼻传感器与烘焙茶中的香气物质有密切关联性,利用该方法可以有效减少不同烘焙程度茶叶鉴别时对茶农的依赖程度以及提高茶叶品质与鉴别茶叶的准确性。

本研究表明,采用理化指标检测、电子鼻联合GC-MS、感官评价等方法可以实现对不同烘焙条件和烘焙程度下铁观音品质和香气的评价分析和鉴定。

参考文献:

- [1] 周昱,魏宏,吴天送,等. 乌龙茶“铁观音”香气成分的气相色谱/质谱分析[J]. 色谱, 1994, 12(5): 356.
- [2] 向萍,林东艺,鲁静,等. 不同烘焙处理对铁观音品质的影响[J]. 福建茶叶, 2017, 39(12): 9-11.
- [3] 李少华,陈荣冰,王飞权,等. 烘焙对武夷岩茶生化成分影响及品质相关性分析[J]. 武夷学院学报, 2016, 35(12): 22-25.
- [4] 占琪,任洪涛,杨雪梅,等. 电焙和炭焙武夷岩茶与常规烘焙铁观音香气成分分析[J]. 云南农业大学学报(自然科学版), 2018, 33(1): 113-119.
- [5] 李志芳. 烘焙对铁观音茶汤品质及儿茶素组分的影响研究[J]. 福建茶叶, 2021, 43(7): 29-30.
- [6] 郑月梅,郑德勇,叶乃兴. 烘焙工艺对铁观音茶叶内含物变化规律的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2013, 42(6): 584-588.
- [7] 孙君,朱留刚,林志坤,等. 变温烘焙技术对丹桂乌龙茶香气品质的影响[J]. 茶叶科学, 2017, 37(3): 266-272.
- [8] 周斌. 购买铁观音茶的误区[J]. 茶(健康天地), 2010(5): 45.
- [9] 陈怡. 铁观音价格波动对安溪茶农生计策略影响分析[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.
- [10] 罗学平,李丽霞,赵先明,等. 不同焙火处理对四川乌龙茶香味与化学品质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(17): 104-108.
- [11] 孙君,朱留刚,林志坤,等. 不同烘焙温度对丹桂乌龙茶品质的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(15): 11-14, 19.
- [12] 徐邢燕,陈思,俞晓敏,等. 不同烘焙程度与等级武夷肉桂茶品质差异分析[J]. 食品科学, 2020, 41(13): 22-28.
- [13] 何杉杉,彭禹熙,王晓蕊,等. 不同焙火程度的武夷岩茶挥发性成分分析研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(20): 186-192.
- [14] 林金俗,谢承昌,林荣溪. 不同烘焙处理对浓香铁观音品质的影响[J]. 茶叶科学技术, 2013, 54(2): 13-15.
- [15] 邵静娜,孙威江,葛国平,等. 微波、远红外技术烘焙乌龙茶的工艺研究[J]. 中国食品学报, 2017, 17(8): 156-164.
- [16] 郑月梅,郑德勇,叶乃兴. 烘焙工艺对铁观音茶叶内含物变化规律的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2013, 42(6): 584-588.
- [17] 林昕,王丽,陈兴莲,等. 基于多酚类物质差异性判别普洱生茶的贮藏年限[J]. 中国食品学报, 2021, 21(10): 240-246.
- [18] 李永迪,张贻杨,彭忠,等. 基于正交偏最小二乘判别分析法分析茯砖茶和千两茶差异性品质成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4382-4387.
- [19] 王佩华,赵大伟. 茶多酚在食品工业中的应用[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(33): 19075-19076, 19089.
- [20] 王松泽. 茶多酚的药理作用分析[J]. 福建茶叶, 2021, 43(1): 30-32.
- [21] ZHOU J, WU Y, LONG P P, et al. LC-MS-based metabolomics reveals the chemical changes of polyphenols during high-temperature roasting of large-leaf yellow tea[J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(19): 5405-5412.
- [22] LIU X B, LIU Y W, LI P, et al. Chemical characterization of Wuyi rock tea with different roasting degrees and their discrimination based on volatile profiles[J]. RSC Adv, 2021, 11(20): 12074-12085.
- [23] SHI J, NIAN Y Q, DA D D, et al. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. LWT, 2020, 124: 109182.
- [24] ZHU Y M, DONG J J, JIN J, et al. Roasting process shaping the chemical profile of roasted green tea and the association with aroma features[J]. Food Chem, 2021, 353: 129428.
- [25] 刘晔,徐春晖,王远兴. 色谱质谱技术结合主成分分析鉴别庐山云雾茶真伪[J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 262-274.
- [26] 李剑,李臻峰,宋飞虎,等. 基于近红外光谱的水蜜桃采摘期的鉴别方法[J]. 传感器与微系统, 2017, 36(10): 48-50, 56.
- [27] 李静,宋飞虎,浦宏杰,等. 基于电子鼻的白酒品质检测[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(4): 160-164.
- [28] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Effect of the roasting degree on flavor quality of large-leaf yellow tea[J]. Food Chem, 2021, 347: 129016.
- [29] TAN J Z, BALASUBRAMANIAN B, SUKHA D, et al. Sensing fermentation degree of cocoa (*Theobroma cacao* L.) beans by machine learning classification models based electronic nose system[J]. J Food Process Eng, 2019, 42(6): 1-8.
- [30] WU X H, ZHU J, WU B, et al. Discrimination of Chinese liquors based on electronic nose and fuzzy discriminant principal component analysis[J]. Foods, 2019, 8(1): 38.
- [31] TIAN H X, LIU H, HE Y J, et al. Combined application of electronic nose analysis and back-propagation neural network and random forest models for assessing yogurt flavor acceptability[J]. J Food Meas Charact, 2020, 14(1): 573-583.
- [32] XU M, WANG J, GU S. Rapid identification of tea quality by E-nose and computer vision combining with a synergetic data fusion strategy[J]. J Food Eng, 2019, 241: 10-17.
- [33] CAO Q Q, FU Y Q, WANG J Q, et al. Sensory and chemical characteristics of Tieguanyin oolong tea after roasting[J]. Food Chem X, 2021, 12: 100178.
- [34] CHEN Y J, KUO P C, YANG M L, et al. Effects of baking and aging on the changes of phenolic and volatile compounds in the preparation of old Tieguanyin oolong teas[J]. Food Res Int, 2013, 53(2): 732-743.
- [35] 刘梦楚,邹晓红,蓝伦礼,等. 基于电子鼻及顶空-气质联用技术结合化学计量学区分不同产地的砂仁[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(6): 35-42.