

基于气相离子迁移谱技术的不同产地 乌龙茶挥发性物质分析

甘爽¹, 陈志丹^{2,3}, 商虎^{1,3}, 林琳^{1,3}, 孙威江^{*1,3}

(1. 福建农林大学 园艺学院, 福建 福州 350002; 2. 福建农林大学 安溪茶学院, 福建 泉州 362400; 3. 福建省茶产业工程技术研究中心, 福建 福州 350002)

摘要: 为实现不同产地乌龙茶中挥发性风味物质的快速检测, 采用气相色谱离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)联用技术结合化学计量学方法对我国 4 个不同产地的 29 个乌龙茶样品的挥发性物质进行了研究。不同产地乌龙茶样本的 IMS 图谱显示, 挥发性物质含量存在显著差异。呈柑橘香的柠檬烯在广东乌龙茶中含量较高; 闽南地区乌龙茶中具有青草香特征成分的庚醛、己醛、3-辛酮含量明显高于其他产地的乌龙茶; 台湾地区乌龙茶中具有果香气特征成分的 2-己酮、丙酸、 γ -丁内酯、正己醛等含量较高; 闽北地区乌龙茶中具有烘烤香呈香特性的反-2,4-庚二烯醛、对乙基苯酚、5-甲基糠醛含量较高。采用差谱法从谱图中筛选出 43 种挥发性化合物, 以峰值强度作为变量, 通过主成分分析(principal component analysis, PCA)进行降维, 能对不同产地乌龙茶进行区分, 其中 PC1 的贡献率为 54.2%, PC2 的贡献率为 19.4%, 累计贡献率为 73.6%; 使用偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA), 其中 PC1 的贡献率为 54.2%, PC2 的贡献率为 19.3%, 累计贡献率为 73.5%, 各产地乌龙茶区分效果较好; 使用线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA), LDA 判别率为 100%, 可以有效判别不同产地乌龙茶。表明 GC-IMS 技术可以有效应用于乌龙茶挥发性物质的检测及产地的快速区分。

关键词: 气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)联用技术; 乌龙茶; 挥发性物质; 产地; 主成分分析; 线性判别分析

中图分类号: TS 272.2 文章编号: 1673-1689(2022)09-0068-10 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.09.008

Analysis of Volatile Substance of Oolong Tea from Different Origins Based on Gas Chromatography-Ion Mobility Technique

GAN Shuang¹, CHEN Zhidan^{2,3}, SHANG Hu^{1,3}, LIN Lin^{1,3}, SUN Weijiang^{*1,3}

(1. College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Anxi College of Tea Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Quanzhou 362400, China; 3. Fujian Tea Industry Engineering Technology Research Center, Fuzhou 350002, China)

收稿日期: 2021-03-16

基金项目: 国家重点研发计划专项(2018YFF0214203, 2019YFD1001601); 福建主要茶类原产地溯源与标准体系研究项目(K1520005A04); 福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金项目(FJZTF01)。

* 通信作者: 孙威江(1964—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事茶树种质资源创新、茶叶质量安全与标准化研究。

E-mail: swj8103@126.com

Abstract: In order to realize the rapid detection of volatile flavor substances in oolong tea samples from different producing areas, the gas chromatography-ion mobility (GC-IMS) technique combined with the stoichiometry was employed to study the volatile compounds in 29 samples of oolong tea from 4 different origins. The IMS maps of oolong tea samples from different origins showed significant differences in volatile substances. The citrus limonene content was the highest in the oolong tea from Guangdong Province, and the contents of heptanal, hexanal and 3-octanone with characteristic components of herbaceous aroma in the oolong tea from southern Fujian were obviously higher than those of oolong tea from other producing areas. The oolong tea from Taiwan Province had more fruit aroma characteristic components, such as 2-hexanone, propionic acid, γ -butyrolactone, n-hexanal and so on. The oolong tea from northern Fujian had more baked fragrance like trans-2,4-heptyl diene aldehyde, p-ethyl phenol and 5-methyl furfural. The peak strength of 43 kinds of volatile compounds screened by the differential spectrum method were set as the variables, and dimension reduction was done by the principal component analysis (PCA), which could distinguish oolong tea from different producing areas. The contribution of PC1 and PC2 were 54.2% and 19.4%, respectively, and the cumulative contribution rate was 73.6%. The results of partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) showed that the contribution rate of PC1 and PC2 were 54.2% and 19.3%, respectively, and the cumulative contribution rate was 73.5%, which had good distinguishing effect on the oolong tea from different producing areas. The linear discriminant analysis (LDA) could effectively distinguish oolong tea from different producing areas with the discriminant rate of 100%. The experiment showed that GC-IMS technology could be effectively applied to detect the volatile substances in oolong tea and rapidly identify their origin.

Keywords: gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technique, oolong tea, volatile substances, origin, principal component analysis, linear discriminant analysis

乌龙茶是我国六大茶类之一,属半发酵茶,是我国的特色茶之一,因其特有的花香及醇厚鲜爽等风味品质而驰名中外。乌龙茶起源于我国福建,主产于我国的福建、广东和台湾地区,由于产地、茶树品种和气候条件等因素的不同,形成了各产地乌龙茶风格特异的风味特征^[1]。现阶段,茶叶感官审评是评价茶叶品质最普遍、最直观的方式^[2],是依靠人的感官对茶叶品质的综合判定,而茶叶香气占茶叶品质感官评分的30%^[3],由此可见,茶叶香气是茶叶感官品质评价的一个重要指标^[4],而挥发性化合物不仅是茶叶香气的重要组分,也是影响茶叶感官品质的重要因素。传统的香气评分方式,很大程度上依赖于专业评茶师的个人喜好和自身经验,且容易受环境、情绪等诸多因素的影响,审评结果较为主观,很难被广大消费者所接受。而茶叶挥发性物质相关的理化指标检测,一般采用常规的物理化学分析法和仪器分析法^[5-9],虽然这些方法较为客观,但步骤复杂、耗时长,无法对茶叶的挥发性化合物指标进

行快速检测,因此迫切需要寻找一种客观且快速、无损的技术对茶叶挥发性物质进行分析。

离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)是基于气相中不同的气相离子在电场中迁移速度的差异来对化合物进行定性分析的一项技术,是一种快捷的检测分析手段^[10],与传统GC-MS分析方法相比,GC-IMS技术不需要对样品进行前处理,具有检测限低、简单易用、耗时短、成本低等特点,离子迁移谱已经得到广泛应用,如油类的真假鉴别^[11-13]、咖啡豆鉴别及储藏时间鉴定^[14]、食品风味分析^[15-23]。林若川等通过GC-IMS技术对云雾茶、翠尖茶和龙井茶进行产地判别,但该技术在我国广东、福建、台湾地区所产乌龙茶香气区分方面的研究尚未见报道^[24]。因此,采用GC-IMS技术对我国广东、闽南地区、闽北地区、台湾地区不同产地乌龙茶中的挥发性物质进行快速检测,并通过PCA、PLS-DA法对乌龙茶产地进行区分,为乌龙茶挥发性物质的快速检测提供新的解决方式。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乌龙茶选自国际标准乌龙茶工作组(ISO/TC34/SC8/WG7)采集的乌龙茶样品,均为2018年的春茶。如表1所示,选取我国最具代表性的4个产地(分别为广东、闽南地区、闽北地区、台湾地区)的乌龙茶样品,其中广东乌龙茶8个、闽南地区7个、闽北地区8个、台湾地区6个,共对29个乌龙茶样品进行挥发性物质分析。

Flavour Spec[®] 风味分析仪:济南海能仪器股份有限公司产品;FW高速粉碎机:上海鼎广机械设备有限公司产品;FA1004电子天平:德国Sartorius公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 审评方法 由3名具备5年以上专业描述性审评经验的专家,4名具备3年以上审评经验的高级评茶员,合计7名审评人员,按照GB/T 23776—2018进行感官审评,并对香气进行评分。

1.2.2 香气检测方法 被分析的茶叶样品于室温下密封储存,检测前将茶样用高速粉碎机磨碎并过80目筛,置于-20℃保存。检测前用电子天平将每个样品称取0.2000g,分别置于20mL顶空进样瓶中并密封,样品瓶按顺序排列待检,每个样品重复3次。设置好仪器参数后,仪器按程序自动工作,分析前10min仪器将样品瓶移至孵化区加热并振荡,进样针抽取500μL顶空瓶内的气体,注入色谱柱进行分析。

色谱柱:FS-SE-54-CB-1;漂移气:高纯氮气,纯度≥99.999%;漂移气流量:150mL/min;色谱柱温度:60℃;进样口温度:80℃;IMS探测器温度:45℃;漂移管温度:40℃;顶空进样针温度:90℃;进样量:500μL;孵化转速:500r/min;顶空孵化温度:70℃;孵化时间:10min;分析时间:30min;高纯氮气(纯度≥99.999%)清洗顶空针时间:5min;载气流量程序:起始流量2mL/min,保持2min后10min内线性增加至10mL/min,保持10min后30min内线性增加至130mL/min。

1.3 数据处理

利用仪器自带的Laboratory Analytical Viewer分析软件中的两款插件(Reporter插件、Gallery Plot插件)以及GCxIMS Library Search对样品进行定

性、定量分析。采用Excel对数据进行统计。采用SIMCA 14.1进行PCA、PLS-DA分析。使用Python进行LDA分析。

表1 我国不同产地乌龙茶样品信息

Table 1 Information of oolong tea samples from different origins in China

| 编号 | 名称 | 香气特征 | 外形 | 香气评分 | 产地 | 商品信息 |
|----|-----|------------|----------|------|---------|------|
| 01 | GD1 | 浓郁,有蜜兰香 | 乌褐油润呈条索状 | 93 | 广东 | 特级水仙 |
| 02 | GD2 | | | 91 | | 一级水仙 |
| 03 | GD3 | | | 94 | | 特级单丛 |
| 04 | GD4 | | | 91 | | 一级单丛 |
| 05 | GD5 | | | 90 | | 二级单丛 |
| 06 | GD6 | | | 89 | | 黑美人 |
| 07 | GD7 | | | 89 | | 桂花香 |
| 08 | GD8 | | | 91 | | 大茶树 |
| 09 | MN1 | 清高,有花香 | 砂绿油润半球形 | 94 | 闽南地区 | 丹桂 |
| 10 | MN2 | | | 86 | | 大叶乌龙 |
| 11 | MN3 | | | 92 | | 金观音 |
| 12 | MN4 | | | 90 | | 铁观音 |
| 13 | MN5 | | | 86 | | 黄旦 |
| 14 | MN6 | | | 89 | | 毛蟹 |
| 15 | MN7 | | | 89 | | 本山 |
| 16 | MB1 | 浓郁,有果香、火工香 | 乌褐油润呈条索状 | 90 | 闽北地区 | 金牡丹 |
| 17 | MB2 | | | 87 | | 大红袍 |
| 18 | MB3 | | | 93 | | 特级肉桂 |
| 19 | MB4 | | | 91 | | 一级肉桂 |
| 20 | MB5 | | | 90 | | 二级肉桂 |
| 21 | MB6 | | | 93 | | 特级水仙 |
| 22 | MB7 | | | 92 | | 一级水仙 |
| 23 | MB8 | | | 90 | | 二级水仙 |
| 24 | TW1 | 馥郁,略有乳香 | 乌褐油润球状 | 91 | 台湾地区鹿谷乡 | 冻顶乌龙 |
| 25 | TW2 | | | 94 | | |
| 26 | TW3 | | | 90 | | |
| 27 | TW4 | | | 91 | | |
| 28 | TW5 | | | 88 | | |
| 29 | TW6 | | | 93 | | |

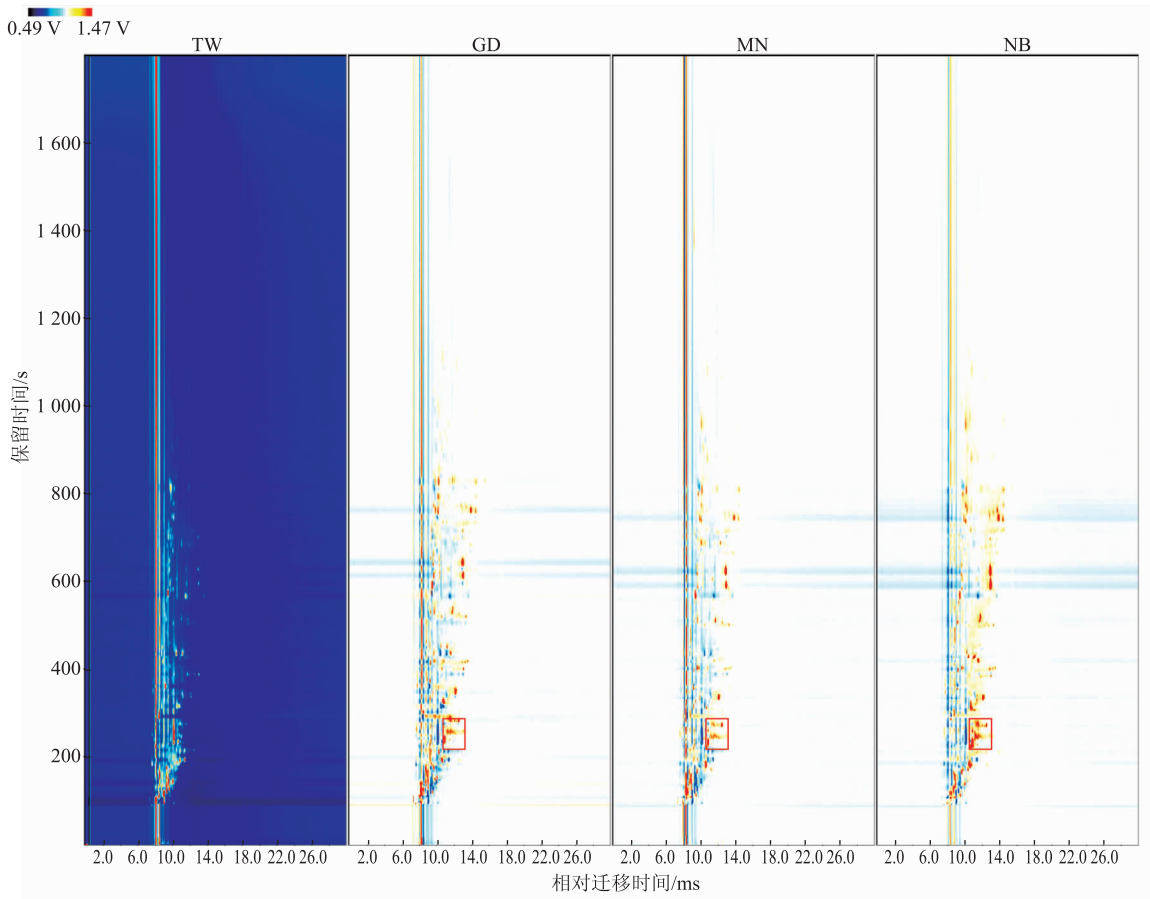
2 结果与分析

2.1 不同产地乌龙茶挥发性化合物气相离子迁移谱图分析

IMS谱图中的每个特征峰代表一种挥发性有机成分,不同挥发性物质在相应位置有对应的信号峰,我国不同产地的乌龙茶挥发性物质的出峰位

置、数量大致相同,但各自含量有所差异。根据差谱原则,选择挥发性成分较少的台湾地区乌龙茶样品作为参照进行差谱分析,结果见图1。4个产地乌龙茶样品的谱图中,同一组分含量相同的部分颜色抵消为白色,红色则表示该挥发性物质的含量比参比

样品高,蓝色则表示该挥发性物质的含量比参比样品低。在台湾地区乌龙茶的样品中,红框部分挥发性物质明显低于其他3个产地乌龙茶,说明各挥发性物质的含量受产地影响。



从左到右依次为我国台湾地区(TW)、广东(GD)、闽南地区(MN)、闽北地区(MB)。

图1 不同产地乌龙茶样品的GC-IMS差异图谱

Fig. 1 GC-IMS differential atlas of oolong tea samples from different origins

2.2 不同产地乌龙茶挥发性化合物定性分析

从GC-IMS Library Search中利用离子迁移时间以及保留指数对挥发性化合物进行了定性,这些物质保留时间相近,但迁移时间有所不同。样品的挥发性化合物定性分析结果见图2。

表2中列出了检测样品中所有已鉴定的物质,检出的43种物质可归为9类,包含1种酚类、1种碳氢化合物、2种杂氧化合物、2种吡咯类、2种酯类、5种酸类、6种酮类、11种醇类和13种醛类。

2.3 不同产地乌龙茶挥发性成分的指纹图谱分析

使用 Gallery Plot 插件生成不同产地乌龙茶的

指纹图谱(见图3),横轴方向为标记的特征离子峰,从左往右依次排列,其中每一行代表一个挥发性化合物,每一列表示不同样品之间同一种挥发性化合物的对比。特征离子峰颜色的深浅程度代表挥发性化合物含量的高低,颜色越亮,含量越高,反之,则越低。根据图谱能对不同乌龙茶之间挥发性化合物差异进行直观比较。如图3所示,我国不同产地乌龙茶样品差异显著,如广东乌龙茶中2-乙基吡嗪、柠檬烯、2,6-二甲基吡嗪含量较高;闽南地区乌龙茶中苯甲醛、辛醛、庚醛、己醛、正丁酸、反-2-庚烯醛、3-辛酮含量较高;闽北地区乌龙茶中对乙基苯

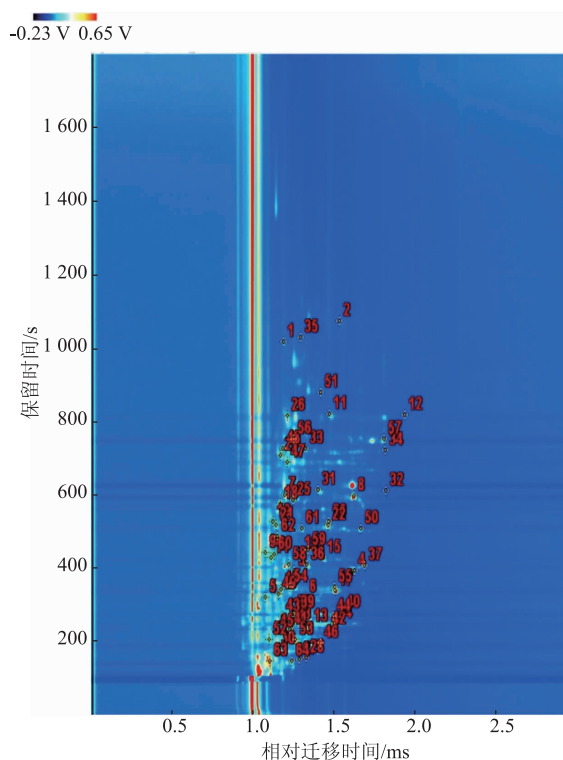


图2 乌龙茶中挥发性化合物信号峰位置点

Fig. 2 Signal peaks of volatile compounds in oolong tea

酚、癸醛、2-庚酮、反-2,4-庚二烯醛、 γ -丁内酯、5-甲基糠醛、反-2-辛烯醛、苯乙醇、2-甲基丁醇、甲基苯甲醇、顺-3-壬烯醇含量较高;台湾地区乌龙茶中2-庚酮、糠醛、 γ -丁内酯、2-乙酰基呋喃、戊醇、乙酸、正己醛、2-己酮、戊醛、丙酸含量较高。

2.4 不同产地乌龙茶挥发性成分的主成分分析

不同挥发性物质的特征峰对应不同的响应强度,这些特征峰强度能反映茶叶样品之间的差异。根据指纹图谱,可直接观察特征峰的颜色亮度对不同产地乌龙茶进行区分,但为了避免直接观察过于主观,利用 Laboratory Analytical Viewer 分析软件中的插件读取各个挥发性化合物的峰值强度,将所得数据进行量化,进行 PCA 分析,从而对不同乌龙茶样品进行产地区分,结果见图 4。其中 PC1 的贡献率为 54.2%, PC2 的贡献率为 19.4%, 累计贡献率为 73.6%。4 个产地的乌龙茶样品基本能够区分开,说明该技术能有效区分不同产地的乌龙茶。同时,因为不同产地间乌龙茶制作工艺的相似性,使得组别间有较为接近的部分,这一点在图 4 也有体现;此外,组内的样品,虽属同一个产地,但由于品种差异等因素,使得其自身品质也有所差异,致使数据点也相对离散。

表 2 不同产地乌龙茶中挥发性物质的定性

Table 2 Volatile compounds identified by GC-IMS of oolong tea from different origins

| 物质类别 | 编号 | CAS 号 | 化合物名称 | 保留指数 | 保留时间/s | 迁移时间/ms | 呈香特性 |
|------|--------|----------|---------------|---------|-----------|---------|--------|
| 醛类 | 2 | C112312 | 癸醛 | 1 169.5 | 1 071.040 | 1.540 5 | 柑橘香 |
| | 5 | C98011 | 糠醛(M) | 838.8 | 316.154 | 1.081 2 | 焦糖香 |
| | 6 | C98011 | 糠醛(D) | 837.7 | 314.904 | 1.331 0 | 焦糖香 |
| | 7 | C4313035 | 反-2,4-庚二烯醛(M) | 1 013.3 | 594.507 | 1.203 1 | 油脂香 |
| | 8 | C4313035 | 反-2,4-庚二烯醛(D) | 1 012.9 | 593.667 | 1.626 4 | 油脂香 |
| | 11 | C124196 | 壬醛(M) | 1 097.3 | 815.190 | 1.475 2 | 柑橘香 |
| | 12 | C124196 | 壬醛(D) | 1 096.7 | 813.372 | 1.940 4 | 柑橘香 |
| | 19 | C620020 | 5-甲基糠醛(M) | 978.8 | 523.112 | 1.128 0 | 焦糖香 |
| | 20 | C620020 | 5-甲基糠醛(D) | 978.3 | 522.292 | 1.474 8 | 焦糖香 |
| | 21 | C100527 | 苯甲醛(M) | 973.0 | 512.046 | 1.147 9 | 苦杏仁、木香 |
| | 22 | C100527 | 苯甲醛(D) | 973.2 | 512.456 | 1.467 3 | 苦杏仁、木香 |
| | 27 | C123728 | 正丁醛 | 602.5 | 146.886 | 1.289 9 | 可可香 |
| | 31 | C124130 | 辛醛(M) | 1 019.7 | 608.792 | 1.406 8 | 柑橘香 |
| | 32 | C124130 | 辛醛(D) | 1 018.4 | 605.849 | 1.823 7 | 柑橘香 |
| | 33 | C2548870 | 反-2-辛烯醛(M) | 1 064.8 | 720.908 | 1.330 5 | 青叶香 |
| | 34 | C2548870 | 反-2-辛烯醛(D) | 1 063.6 | 717.661 | 1.821 4 | 青叶香 |
| | 36 | C111717 | 庚醛(M) | 907.7 | 403.751 | 1.337 0 | 青叶香 |
| | 37 | C111717 | 庚醛(D) | 907.3 | 403.216 | 1.693 2 | 青叶香 |
| | 38 | C66251 | 正己醛(M) | 797.4 | 273.952 | 1.254 9 | 果香 |
| 39 | C66251 | 正己醛(D) | 796.8 | 273.435 | 1.276 1 | 果香 | |

续表 2

| 物质类别 | 编号 | CAS 号 | 化合物名称 | 保留指数 | 保留时间/s | 迁移时间/ms | 呈香特性 |
|-------|---------|-----------|------------------|---------|-----------|---------|---------|
| | 40 | C66251 | 正己醛(T) | 796.8 | 273.435 | 1.559 0 | 果香 |
| | 46 | C110623 | 戊醛 | 689.9 | 191.968 | 1.423 3 | 面包香 |
| | 50 | C18829555 | 反-2-庚烯醛 | 967.9 | 502.590 | 1.670 0 | 果香 |
| 醇类 | 16 | C928950 | 反-2-己烯-1-醇(M) | 855.8 | 335.552 | 1.179 3 | 果香 |
| | 17 | C928950 | 反-2-己烯-1-醇(D) | 855.5 | 335.200 | 1.513 3 | 果香 |
| | 23 | C71410 | 戊醇(M) | 761.9 | 242.962 | 1.252 2 | 甜香 |
| | 24 | C71410 | 戊醇(D) | 763.3 | 244.052 | 1.509 4 | 甜香 |
| | 26 | C118718 | 麦芽醇 | 1 096.3 | 812.257 | 1.217 1 | 甜焦糖香 |
| | 35 | C60128 | 苯乙醇 | 1 157.8 | 1 024.704 | 1.297 7 | 花香 |
| | 41 | C137326 | 2-甲基丁醇(M) | 743.7 | 228.690 | 1.232 7 | 果香 |
| | 42 | C137326 | 2-甲基丁醇(D) | 744.2 | 229.052 | 1.468 2 | 果香 |
| | 48 | C98851 | 甲基苯甲醇 | 1 065.6 | 723.082 | 1.189 3 | 木香 |
| | 51 | C10340235 | 顺-3-壬烯醇 | 1 116.2 | 875.728 | 1.424 2 | 果香 |
| | 54 | C928961 | 顺-3-己烯醇(M) | 861.6 | 342.541 | 1.233 3 | 青草香 |
| | 55 | C928961 | 顺-3-己烯醇(D) | 862.3 | 343.349 | 1.507 7 | 青草香 |
| | 56 | C1365191 | 氧化芳樟醇(M) | 1 074.2 | 747.144 | 1.257 8 | 花香 |
| | 57 | C1365191 | 氧化芳樟醇(D) | 1 074.2 | 747.144 | 1.811 5 | 花香 |
| | 62 | C3391864 | 1-辛烯-3-醇 | 956.4 | 481.813 | 1.157 1 | 蘑菇香 |
| | 63 | C71238 | 丙醇(M) | 590.4 | 141.808 | 1.110 6 | 果香 |
| | 64 | C71238 | 丙醇(D) | 591.5 | 142.256 | 1.244 8 | 果香 |
| | 酮类 | 3 | C110430 | 2-庚酮(M) | 896.2 | 387.427 | 1.261 7 |
| 4 | | C110430 | 2-庚酮(D) | 896.2 | 387.427 | 1.632 7 | 果香 |
| 18 | | C110930 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | 1 002.5 | 571.110 | 1.175 2 | 果香 |
| 29 | | C98862 | 苯乙酮 | 1 057.8 | 702.179 | 1.175 5 | 果香 |
| 43 | | C591786 | 2-己酮(M) | 786.5 | 264.007 | 1.188 4 | 果香 |
| 44 | | C591786 | 2-己酮(D) | 786.1 | 263.624 | 1.500 7 | 果香 |
| 59 | | C111137 | 2-辛酮 | 937.4 | 451.447 | 1.341 4 | 木香 |
| 61 | C106683 | 3-辛酮 | 968.6 | 503.885 | 1.305 5 | 青草香 | |
| 酸类 | 13 | C79312 | 2-甲基丙酸 | 747.2 | 233.534 | 1.356 2 | 果香 |
| | 30 | C64197 | 乙酸 | 659.3 | 174.422 | 1.156 6 | 果香 |
| | 49 | C107926 | 正丁酸 | 846.4 | 324.625 | 1.163 8 | 果香 |
| | 52 | C79094 | 丙酸(M) | 702.4 | 199.801 | 1.106 7 | 果香 |
| | 53 | C79094 | 丙酸(D) | 702.9 | 200.151 | 1.269 4 | 果香 |
| | 58 | C109524 | 戊酸 | 908.1 | 404.392 | 1.225 0 | 乳香 |
| 酯类 | 9 | C96480 | γ -丁内酯(M) | 929.3 | 436.546 | 1.081 9 | 果香 |
| | 10 | C96480 | γ -丁内酯(D) | 928.5 | 435.215 | 1.300 5 | 果香 |
| | 28 | C141786 | 乙酸乙酯 | 613.7 | 151.827 | 1.335 6 | 果香 |
| 杂氧化合物 | 14 | C1192627 | 2-乙酰基呋喃(M) | 921.3 | 423.980 | 1.117 8 | 甜焦糖香 |
| | 15 | C1192627 | 2-乙酰基呋喃(D) | 920.8 | 423.337 | 1.439 2 | 甜焦糖香 |
| | 25 | C3777693 | 2-正戊基呋喃 | 1 007.0 | 580.831 | 1.251 1 | 甜焦糖香 |
| 吡咯类 | 45 | C13925003 | 2-乙基吡嗪 | 926.9 | 434.547 | 1.149 6 | 甜焦糖香 |
| | 60 | C108509 | 2,6-二甲基吡嗪 | 929.3 | 438.424 | 1.134 7 | 果香 |
| 酚类 | 1 | C123079 | 对乙基苯酚 | 1 154.7 | 1 012.779 | 1.196 2 | 烟熏香 |
| 碳氢化合物 | 47 | C138863 | 柠檬烯 | 1 050.5 | 683.252 | 1.219 7 | 柑橘香 |

注:M 是 Monomer,表示为单体;D 是 Dimer,表示为二聚体;T 是 Tripolymer,表示为三聚体。表中编号与图 2 中信号峰编号一致。呈香特性在 <http://www.thegoodscentcompany.com/search2.html> 查询。

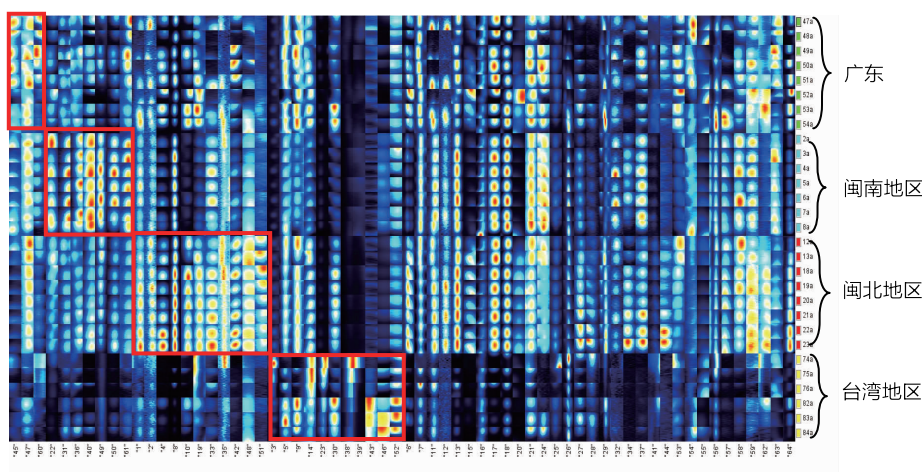


图3 我国乌龙茶中挥发性化合物的指纹图谱

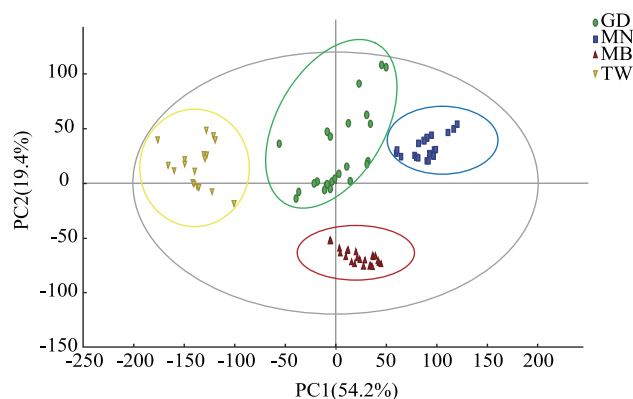
Fig. 3 Fingerprints of volatile compounds in oolong tea in China

表3 我国不同产地乌龙茶的特征挥发性物质

Table 3 Characteristic volatile matter of oolong tea from different producing areas in China

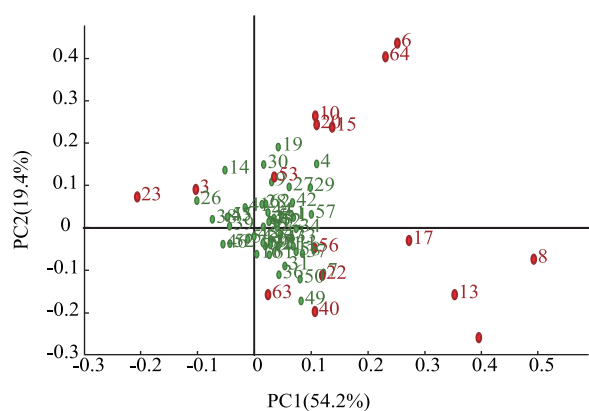
| 产地 | 编号 | 化合物名称 | 呈香特性 |
|------|-------|---------------|---------|
| 广东 | 45 | 2-乙基吡嗪 | 甜焦糖香 |
| | 47 | 柠檬烯 | 柑橘香 |
| | 60 | 2,6-二甲基吡嗪 | 果香 |
| 闽南地区 | 22 | 苯甲醛(D) | 苦杏仁、木香 |
| | 31 | 辛醛(M) | 柑橘香 |
| | 36 | 庚醛(M) | 青叶香 |
| | 40 | 己醛(T) | 果香 |
| | 49 | 正丁酸 | 果香 |
| | 50 | 反-2-庚烯醛 | 果香 |
| | 61 | 3-辛酮 | 青草香 |
| | 1 | 对乙基苯酚 | 烟熏香 |
| 闽北地区 | 2 | 癸醛 | 柑橘香 |
| | 4 | 2-庚酮(D) | 果香 |
| | 8 | 反-2,4-庚二烯醛(D) | 油脂香 |
| | 10 | γ-丁内酯(D) | 果香 |
| | 19 | 5-甲基糠醛(M) | 焦糖香 |
| | 33 | 反-2-辛烯醛(M) | 青叶香 |
| | 35 | 苯乙醇 | 花香 |
| | 42 | 2-甲基丁醇(D) | 果香 |
| | 48 | 甲基苯甲醇 | 木香 |
| | 51 | 顺-3-壬烯醇 | 果香 |
| | 台湾地区 | 3 | 2-庚酮(M) |
| 5 | | 糠醛(M) | 焦糖香 |
| 9 | | γ-丁内酯(M) | 果香 |
| 14 | | 2-乙酰基呋喃(M) | 甜焦糖香 |
| 23 | | 戊醇(M) | 甜香 |
| 30 | | 乙酸 | 果香 |
| 38 | | 正己醛(M) | 果香 |
| 39 | | 正己醛(D) | 果香 |
| 43 | | 2-己酮(M) | 果香 |
| 46 | | 戊醛 | 面包香 |
| 52 | 丙酸(M) | 果香 | |

注:M是Monomer,表示为单体;D是Dimer,表示为二聚体;T是Tripolymer,表示为三聚体。



图例分别表示我国广东(GD)、闽南地区(MN)、闽北地区(MB)、台湾地区(TW)。

(a) 我国不同产地乌龙茶样品的PCA得分



(b) PCA模型中我国不同产地乌龙茶样品的挥发性物质因子载荷图

图4 乌龙茶样品GC-IMS特征变量的主成分分析

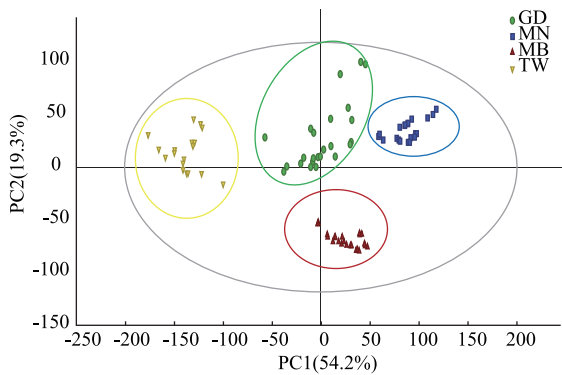
Fig. 4 PCA of GC-IMS characteristic variables of oolong tea samples

2.5 不同产地乌龙茶挥发性成分的偏最小二乘法判别分析

PLS-DA是一种聚类分析方法,通过扩大组间

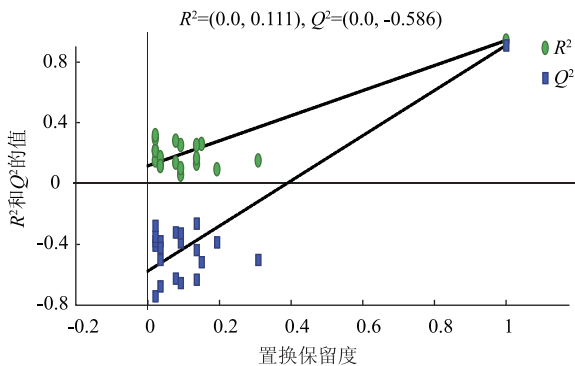
差异、减少组内差异,可以弥补PCA的缺点。其中PC1的贡献率为54.2%,PC2的贡献率为19.3%,累计贡献率为73.5%。图5(a)证明该研究能将不同地区乌龙茶样品很好地区分开,图5(b)说明该模型没有出现拟合现象,稳定性较好,具有较好的预测能力。

因子载荷图反映了每个变量对得分图的贡献,图5(c)中每个点代表一种挥发性化合物,可通过它们与原点之间的距离来评估这些物质对产地判别的贡献度。变量投影重要性(variable important for the projection, VIP)是通过PLS-DA载荷图判别所得,通过VIP>1共筛选出16种标志挥发性化合物,见图5(d)。筛选出的标志挥发性化合物在图5(c)中以红色标注,这16种挥发性化合物分别是:反-2,4-庚二烯醛(8)、6-甲基-5-庚烯-2-酮(18)、糠醛(6)、丙醇(64)、反-2-己烯-1-醇(17)、2-甲基丙酸(13)、戊醇(23)、丙醇(63)、2-庚酮(3)、2-乙酰基咪喃(15)、 γ -丁内酯(10)、正己醛(40)、5-甲基糠醛(20)、丙酸(53)、苯甲醛(22)、氧化芳樟醇(56),这些物质对4个产地乌龙茶的区分有突出贡献。

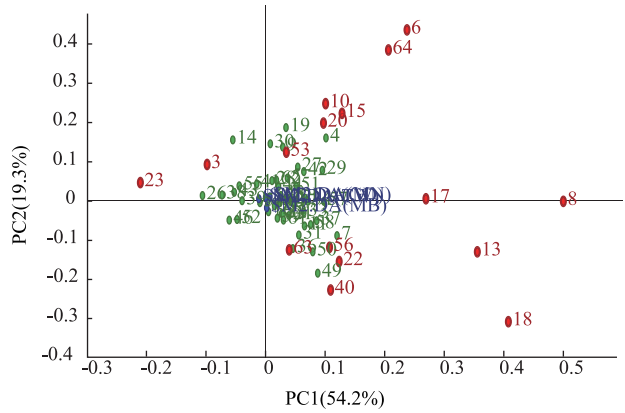


图例分别表示我国广东(GD)、闽南地区(MN)、闽北地区(MB)、台湾地区(TW)。

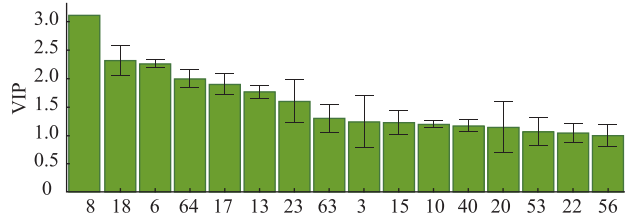
(a) 不同产地乌龙茶样品PLS-DA得分图



(b) 不同产地乌龙茶样品PLS-DA模型验证



(c) PLS-DA模型中不同产地乌龙茶样品的挥发性物质因子载荷图



图中编号与表2中相应编号对应的物质一致。

(d) PLS-DA模型中不同产地乌龙茶样品的VIP值

图5 乌龙茶样品GC-IMS特征变量的PLS-DA分析

Fig. 5 PLS-DA analysis of GC-IMS characteristic variables of oolong tea samples

2.6 不同产地乌龙茶挥发性成分的线性判别分析

LDA是对费舍尔的线性鉴别方法的归纳,这种方法使用统计学、模式识别和机器学习方法,试图找到事件特征的一个线性组合,以能够特征化或区分它们^[10]。采用LDA算法进一步研究乌龙茶产地识别的可能性,以我国4个不同产地的29个乌龙茶样本建立对应的产地判别模型。分别选取不同产地乌龙茶样品数量的75%样品作为训练集,剩余25%样品量作为预测集,统计结果见表4,判别结果见图6,准确率均为100%,表明该模型稳健、可靠。由此可知,采用LDA算法可以较好地用于对乌龙茶产地的判别。

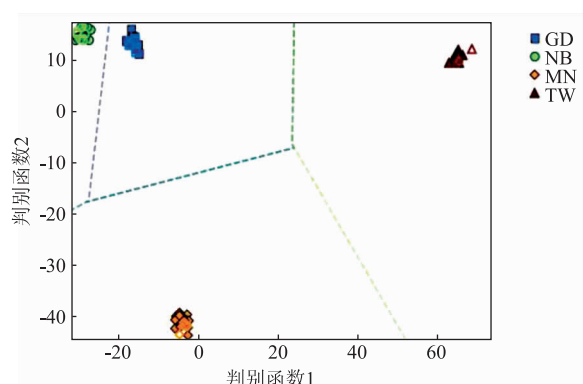
3 结语

采用GC-IMS技术分析我国不同产地乌龙茶挥发性化合物的差异,对29个来自不同产地的乌龙茶样品进行挥发性物质检测,鉴定出43种挥发性物质,可分为9类,包含1种酚类、1种碳氢化合物、2种杂氧化合物、2种吡咯类、2种酯类、5种酸

表 4 LDA 模型鉴别我国乌龙茶产地的统计结果

Table 4 Statistical results of Chinese oolong tea identified by LDA model

| 样本类型 | 产地 | 样品数 | 识别结果 | | | | 识别率/% |
|------|------|-----|------|------|----|------|-------|
| | | | 闽南地区 | 闽北地区 | 广东 | 台湾地区 | |
| 训练集 | 广东 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 100 |
| | 闽北地区 | 6 | 0 | 6 | 0 | 0 | 100 |
| | 闽南地区 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| | 台湾地区 | 5 | 0 | 0 | 0 | 5 | 100 |
| 预测集 | 广东 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 100 |
| | 闽北地区 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 100 |
| | 闽南地区 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| | 台湾地区 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 100 |



图例分别表示我国广东 (GD)、闽南地区 (MN)、闽北地区 (MB)、台湾地区 (TW)。

图 6 我国不同产地乌龙茶样品的 LDA 判别结果

Fig. 6 LDA discrimination of oolong tea samples from different areas in China

类、6 种酮类、11 种醇类和 13 种醛类。

由 IMS 图谱可知,我国不同产地乌龙茶的挥发性物质差异主要体现在含量上。由前人研究可知,轻火烘焙的乌龙茶一般带有清香或淡花香;中火烘焙则带有花香或花果香;足火烘焙后的乌龙茶具有明显果香或果糖香;而高火烘焙则具有明显焦糖香或火功香^[25]。实验选择的闽南地区乌龙茶以清香为主,焙火程度最轻,其次是广东乌龙茶、台湾地区乌龙茶,焙火温度最高的则是闽北地区乌龙茶,产生这些香气特征主要是由焙火温度引起的,因此造成了 4 个产地乌龙茶风格各异的香气特征。这与该研

究中检测到的呈香挥发性物质特征规律大体是一致的。检测到呈柑橘香的柠檬烯在广东乌龙茶中含量较高,与前人研究一致^[26]。闽南地区乌龙茶是 4 个产地里焙火温度最低的,具有青草香特征的庚醛、己醛、3-辛酮含量明显高于其他产地的乌龙茶;台湾地区乌龙茶中具有果香气特征的 2-己酮、丙酸、 γ -丁内酯、正己醛等含量较为突出。周雪芳研究表明,武夷岩茶随着焙火温度增加,茶叶中具有焙烤香的挥发性化合物增加^[27],如闽北地区乌龙茶具有烘烤香呈香特性的反-2,4-庚二烯醛、对乙基苯酚、5-甲基糠醛的信号峰较强也验证了这一点。

根据特征峰的峰值强度数据结合 PCA、PLS-DA、LDA 多元统计分析方法,不同产地乌龙茶能根据其挥发性化合物的含量进行区分,说明该技术对区分产地有效,即检出的各个物质及其含量能有效代表乌龙茶产地信息,验证了检测结果的准确性和有效性。因此,GC-IMS 技术能有效且快捷地运用于不同产地乌龙茶的区分。GC-IMS 技术用于茶叶方面的研究较少,由于茶叶挥发性物质的数据库尚未完善,使得鉴别出的挥发性物质不及 GC-MS 的多。查询到的 43 种物质仅是乌龙茶挥发性物质的一部分,虽不能概括乌龙茶的整个挥发性物质体系,但根据判别结果可知,具有代表性,且与 GC-MS 相比,该技术不用对样品进行前处理,检测方法较简单,表明 GC-IMS 技术在乌龙茶产地区分上仍有其特有的优势。

参考文献:

- [1] 孙威江,陈志丹,商虎. 中国乌龙茶标准化工作十年[J]. 中国茶叶加工, 2020(3):91-92.
- [2] 何鲁南,李果,杨立云,等. 电子鼻技术与感官审评对凤庆滇红茶香气的相关性分析[J]. 茶叶通讯, 2020, 47(2):237-247.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评方法:GB/T 23776—2018[S]. 北京:

中国标准出版社,2018.

- [4] 施莉婷,江和源,张建勇,等. 茶叶香气成分及其检测技术研究进展[J]. 食品工业科技,2018,39(12):347-351.
- [5] 范培珍,潘铖,王梦馨,等. 内山六安瓜片4个等级茶叶香气的组成及其差异[J]. 茶叶科学,2020,40(5):665-675.
- [6] 杨雪梅,赵建锐,王智慧,等. 电子鼻技术及其在茶叶香气检测中的应用及展望[J]. 中国茶叶,2020,42(6):5-9.
- [7] 朱晓凤,刘政权,宛晓春,等. SDE和HS-SPME结合GC-MS分析霍山黄大茶香气成分的比较[J]. 食品科学,2020,41(4):214-221.
- [8] 傅海峰,林琼珍,朱晨,等. 6种不同香型白茶香气成分的GC-MS分析[J]. 食品与生物技术学报,2020,39(10):91-97.
- [9] 胡爱华,敖晓琳,蒲彪,等. 不同发酵度茶叶的主要理化及香气成分分析[J]. 食品与生物技术学报,2017,36(12):1283-1289.
- [10] 黄星奕,吴梦紫,马梅,等. 采用气相色谱-离子迁移谱技术检测黄酒风味物质[J]. 现代食品科技,2019,35(9):271-276.
- [11] GERHARDT N, BIRKENMEIER M, SANDERS D, et al. Resolution-optimized headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) for non-targeted olive oil profiling[J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2017, 409(16):3933-3942.
- [12] ZHANG L X, QIAN S A, LI P W, et al. Ion mobility spectrometry fingerprints: a rapid detection technology for adulteration of sesame oil[J]. **Food Chemistry**, 2016, 192:60-66.
- [13] GARRIDO-DELGADO R, DOBAO-PRIETO M, ARCE L, et al. Determination of volatile compounds by GC-IMS to assign the quality of virgin olive oil[J]. **Food Chemistry**, 2015, 187:572-579.
- [14] 杜萍,陈振佳,杨芳,等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱技术的生咖啡豆快速鉴别方法[J]. 食品科学,2019,40(24):228-233.
- [15] 肖冬来,张迪,黄小菁,等. 香菇挥发性风味成分的气相色谱-离子迁移谱分析[J]. 福建农业学报,2018,33(3):309-312.
- [16] 郝春莉. 气相离子迁移谱在食品风味分析中的应用[J]. 化学工程与装备,2015(10):204-205.
- [17] LI S Y, YANG H F, TIAN H H, et al. Correlation analysis of the age of brandy and volatiles in brandy by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. **Microchemical Journal**, 2020, 157:1-8.
- [18] LIU D Y, BAI L, FENG X, 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, 168:1-7.
- [19] GE S, CHEN Y Y, DING S H, et al. Changes in volatile flavor compounds of peppers during hot air drying process based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS)[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2020, 100(7):3087-3098.
- [20] CHEN Y Y, XU H S, DING S H, et al. Changes in volatile compounds of fermented minced pepper during natural and inoculated fermentation process based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. **Food Science and Nutrition**, 2020, 8(7):3362-3379.
- [21] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. **Food Chemistry**, 2020, 315:1-7.
- [22] 金文刚,陈小华,耿敬章,等. 基于气相-离子迁移谱分析不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异[J]. 食品与发酵工业,2021,47(5):231-237.
- [23] JIN J Y, ZHAO M Y, ZHANG N, et al. Stable isotope signatures versus gas chromatography-ion mobility spectrometry to determine the geographical origin of Fujian oolong tea (*Camellia sinensis*) samples[J]. **European Food Research and Technology**, 2020, 246(5):955-964.
- [24] 林若川,邓榕,许丽蓉. 基于GC-IMS技术的绿茶风味鉴别方法可行性的研究[J]. 广东化工,2017,44(23):19-21.
- [25] 项应萍,徐那燕,刘国英,等. 乌龙茶烘焙技术研究进展[J]. 亚热带农业研究,2019,15(3):211-216.
- [26] 吕世懂,吴远双,姜玉芳,等. 不同产地乌龙茶香气特征及差异分析[J]. 食品科学,2014,35(2):146-153.
- [27] 周雪芳. 焙火对乌龙茶挥发性化合物的影响[D]. 重庆:西南大学,2013.