

基于GC-MS和电子鼻的茉莉花茶香气成分分析

谢晓宇¹, 宁 芊², 温成荣³, 庞 杰^{1*}

(1.福建农林大学食品科学学院, 福建省福州市, 350002;

2.福建农林大学金山学院, 福建省福州市, 350002;

3.大连工业大学食品学院, 辽宁省大连市, 116034; *通讯作者, pang3721941@163.com)

摘 要: 利用电子鼻和气相色谱-质谱联用仪 (Gas Chromatography and Mass Spectrometry, GC-MS) 对茉莉花茶样品的香气物质进行检测分析。电子鼻分析结果显示: 传感器响应值排名前三的是W1W、W2S、W5S; 相色谱-质谱联用仪的分析结果显示: 萜烯类物质种类最多; 偏最小二乘判别分析出贡献度最大香气成分为 α -法呢烯和苯甲酸苄酯; 偏最小二乘回归分析得出苯乙酸甲酯是与传感器 W2W 具有强相关性香气成分。GC-MS 不但能够实现对于样品所包含的挥发性化合物的准确识别与定量检测, 还能够进一步验证电子鼻的检测机理与准确性; 这对于基于电子鼻系统的准确定量分析具有一定的指导意义, 有助于实现茉莉花茶香气物质的快速非破坏性检测。

关键词: 茉莉花茶; 香气物质; 电子鼻; 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS); 主成分分析 (PCA); 偏最小二乘回归 (PLSR)

引言

茉莉花茶因其特殊的香气品质, 广受消费者喜爱, 而香气是茉莉花茶品质的关键因素 [1]。电子鼻是一种模拟人类嗅觉器官的仿生仪器 [2], 通过模仿哺乳动物的嗅觉系统, 将电子鼻与交叉敏感气体传感器阵列和模式识别算法相结合, 以区分和识别各种气味。由于其高灵敏度和出色的选择性, 挥发物的微小变化会导致传感器响应的显著差异 [3, 4]。具有响应速度快、可逆等不可替代的优点 [5, 6]。而气相色谱技术具有分辨率高、前处理简单、选择性强和样品需求量少等显著优点 [7, 8], 适合样品大批量检测和富集分析, 二者常应用于样品挥发性物质检测。

王淑燕等人 [9]利用电子鼻结合热脱附-气相色谱质谱联用仪分析福州茉莉花茶香气成分的产地差异, 发现不同产地茉莉花茶在香气成分上种类相似, 含量差异显著。江昕田等人 [10]利用电子鼻探究不同窰制工艺下的茉莉花茶香气品质差异。Zhao 等人 [11]利用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 检测 3 种茉莉花茶样品的香气成分。发现 α -法呢烯、顺-3-己烯基苯甲酸酯、酸苯甲酯、芳樟醇、邻氨基苯甲酸甲酯和吡嗪是构成茉莉花茶基本香气品质特征的主要物质。张俊杰 [12]利用GC-MS对福州茉莉花茶窰制次数与香气成分的关联进行研究, 发现茉莉花茶的品质从四窰到五窰有显著提高。卢健等人 [13]用顶空固相微萃取方法对不同窰制技术对茉莉花茶香气成分的影响, 发现主要香气组分为芳樟醇、乙酸苄酯、 α -法尼烯、苯甲酸顺-3-己烯酯、邻氨基苯甲酸甲酯、吡嗪6种。以上研究为茉莉花茶的窰制工艺、产品质量控制等方面提供了供理论依据。

GC-MS是一种结合气相色谱和质谱技术的分析方法, 具有更高的选择性, 可以更好的区分你目标分析物使得对复杂样品中的分析物进行定性和定量更加精准; 并且能够在背景噪音较高的情况下仍然检测到低浓度的分析物, 能够有效地减少干扰, 提高对低浓度目标物质的检测灵敏度; 此外还可以选择性地排除不相关的质谱信号, 对复杂基质样品中的目标分析物进行准确分析时更为可靠。目前, 对茉莉花茶的研究主要集中在茉莉花茶加工工艺和窰制技术对茉莉花茶香气影响及香气成分含量的测定上。缺少将二者的分析结果进行关联性分析, 探究其关联性。因此本研究将通过电子鼻和 GC-MS 联合对茉莉花茶中的特征香气物质进行全面分析, 重点探究电子鼻获得的传感器响应值与 GC-MS 得到的香气成分之间的关系, 为进一步研究基于电子鼻系统的准确定量分析提供理论基础。

1. 材料与方法

1.1. 材料与试剂

茉莉花茶：福州东来茶叶有限公司所提供（见表1）。癸酸乙酯溶液（体积分数 99 %）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

表1 茉莉花茶样品信息

实验样品（编号）	茶坯	茶坯工艺
三窠一提茉莉绿茶(A3)	一芽两叶绿茶	烘青
四窠一提茉莉绿茶(A4)		烘青
五窠一提茉莉绿茶(A5)		烘青
六窠一提茉莉绿茶(A6)		烘青
七窠一提茉莉绿茶(A7)		烘青
八窠一提茉莉绿茶(A8)		烘青
九窠一提茉莉绿茶(A9)		烘青

1.2. 仪器与设备

气相色谱三重串联四级-杆质谱联用仪（8890-700 E/ZC-5）:美国安捷伦科技公司）；HP-5 石英毛细管色谱柱（30 mm×0.25 mm×0.25 μm）：美国安捷伦科技公司；电子鼻（PEN 3）：德国 Aisense 公司。

1.3. 方法

1.3.1. 电子鼻测定

电子鼻香气检测实验在温度为20±0.5 °C，相对湿度为45±5 RH的环境下进行，实验步骤参照前人的方法 [14]，并根据茉莉花茶香气的特点进行优化：

(1)为了减轻温度对电子鼻传感器测量的影响，保证信号的稳定性，将器件进行预热1 h，使传感器保持在正常工作温度范围内，并保证稳定的信号输出。

(2)用电子天平（精确度0.0001）称取3 g茉莉花茶样品放入干燥无异味的50 ml锥形瓶中，用保鲜膜密封1 h，使样品上方的顶空有足够的气体积聚。

(3)每次试验前，用活性炭过滤空气对传感器腔进行净化。流速设置为400 mL/min，清洗过程持续 120 s，以确保传感器校准。

(4)设置调零时间为 10 s，进样准备时间为 5 s，样品检测结束倒计时5 s提示。

(5)采用封闭环境下基于动态顶空法的电子鼻对茉莉花茶样品进行检测。每个样品评估90 s。

(6)为了消除随机性的影响并提高数据的准确性，不失一般性，重复步骤 (2)-(5)。总共准备了7种不同窠次的茉莉花茶，每种样品设置三个平行。

该电子鼻包含 10 个金属氧化物传感器阵列，其传感器阵列及性能描述见表 2 [15]。

表2 电子鼻系统对目标成分的特异性检测和灵敏度

传感器	型号	敏感气体类型	检出限
1	W1C	芳香化合物	10
2	W5S	氮氧化合物	1
3	W3C	氨类、芳香化合物	10
4	W6S	氢	100
5	W5C	烷烃和芳香成分，极性较小的化合物	1
6	W1S	甲烷	100
7	W1W	硫化物、萜烯类化合物	1
8	W2S	乙醇、部分芳香化合物	100
9	W2W	芳香成分、有机硫化物	1
10	W3S	烷烃类	10

1.3.2. GC-MS测定

香气检测实验步骤参照前人的方法 [16]。准确称取 1 g 茶样放入15 mL萃取瓶中，加入 20 μ L 43.1 mg/L 的内标癸酸乙酯溶液，将装有茶叶样本的萃取瓶在 100 $^{\circ}$ C条件下平衡 10 min，然后使用萃取头（深度：4 cm）在自动进样器的加热震荡器（100 $^{\circ}$ C）中萃取 50 min，最后在 GC-MS 进样口（250 $^{\circ}$ C）中解吸5 min。进行 GC-MS分析。

MS 检测条件，离子源为电子碰撞电离源（EI 源），离子源温度为 230 $^{\circ}$ C，电离电压为 70 eV，质量扫描范围为 25–550 aum。

GC 检测条件，在不分流进样模式下，以 1.0 mL/min 的流速 $\times$ DB-5MS（30 m 250 μ m $\times$ 0.25 μ m）。柱温程序如下：在初始温度为40 $^{\circ}$ C下保持1分钟，然后以 10 $^{\circ}$ C/分钟的速度逐渐升温至 230 $^{\circ}$ C，并在 230 $^{\circ}$ C下保持 10 min，将茶叶样本中复杂的挥发性混合物分离成单个组分每个样品重复检测3次。将茶叶样本中复杂的挥发性混合物分离成单个组分。

1.4. 数据处理

利用德国AirSense公司开发的WinMaster软件处理电子鼻样本信号；将GC-MS检测得到的香气数据通过 NIST标准谱库并且结合文献的标准谱图进行检索，对香气组分进行定性分析，根据色谱峰面积与内标物癸酸乙酯面积之比进行定量分析 [17]。使用Origin Pro 2022对数据进行分析 [18]；使用 SPSS 26 对数据进行显著性分析；通过MetaboAnalyst6.0平台对数据进行偏最小二乘判别分析（partial least squares discriminant analysis，PLS-DA）和投影分数中的变量重要性（variable importance in projection scores，VIP）。采用 Microsoft Excel 2021 版对试验数据进行统计处理及偏最小二乘回归(partial least squares regression，PLSR）相关性分析并绘图 [19]。

2. 结果与分析

2.1. 茉莉花茶的电子鼻数据分析

利用邓肯分析方法对茉莉花茶的电子鼻香气传感器数据进行显著性差异分析 [20, 21]。10 个电子鼻传感器对茉莉花茶中挥发性成分的响应值显著性差异见表3 (P<0.05)。

表3 茉莉花茶10个传感器电阻比值

编号	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C
A3	0.844 $\pm$ 0.138 ^d	1.794 $\pm$ 0.060 ^a	0.945 $\pm$ 0.009 ^d	1.086 $\pm$ 0.011 ^a	0.956 $\pm$ 0.010 ^c
A4	0.802 $\pm$ 0.106 ^c	1.959 $\pm$ 0.013 ^a	0.931 $\pm$ 0.004 ^d	1.092 $\pm$ 0.007 ^a	0.944 $\pm$ 0.006 ^c
A5	0.822 $\pm$ 0.155 ^{cd}	1.973 $\pm$ 0.044 ^a	0.948 $\pm$ 0.008 ^d	1.078 $\pm$ 0.018 ^a	0.954 $\pm$ 0.006 ^c
A6	0.706 $\pm$ 0.009 ^a	2.308 $\pm$ 0.097 ^b	0.898 $\pm$ 0.007 ^{bc}	1.117 $\pm$ 0.029 ^a	0.910 $\pm$ 0.003 ^b
A7	0.689 $\pm$ 0.223 ^a	2.988 $\pm$ 0.300 ^c	0.878 $\pm$ 0.021 ^a	1.123 $\pm$ 0.041 ^a	0.893 $\pm$ 0.023 ^{ab}
A8	0.689 $\pm$ 0.026 ^a	3.177 $\pm$ 0.102 ^c	0.880 $\pm$ 0.010 ^{ab}	1.098 $\pm$ 0.044 ^a	0.887 $\pm$ 0.009 ^a
A9	0.748 $\pm$ 0.001 ^b	4.305 $\pm$ 0.072 ^d	0.904 $\pm$ 0.006 ^b	1.070 $\pm$ 0.009 ^a	0.896 $\pm$ 0.001 ^{ab}
编号	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
A3	1.001 $\pm$ 0.008 ^a	3.631 $\pm$ 0.122 ^a	1.580 $\pm$ 0.087 ^a	1.261 $\pm$ 0.009 ^a	1.077 $\pm$ 0.029 ^{abc}
A4	1.008 $\pm$ 0.007 ^a	4.297 $\pm$ 0.043 ^b	1.710 $\pm$ 0.101 ^a	1.352 $\pm$ 0.002 ^b	1.084 $\pm$ 0.023 ^{bc}
A5	1.019 $\pm$ 0.018 ^a	5.773 $\pm$ 0.013 ^c	1.607 $\pm$ 0.080 ^a	1.413 $\pm$ 0.026 ^b	1.067 $\pm$ 0.074 ^{abc}
A6	1.026 $\pm$ 0.037 ^a	7.538 $\pm$ 0.089 ^d	2.325 $\pm$ 0.140 ^b	1.544 $\pm$ 0.020 ^c	1.037 $\pm$ 0.017 ^{ab}
A7	1.021 $\pm$ 0.017 ^a	9.345 $\pm$ 0.310 ^d	2.333 $\pm$ 0.078 ^b	1.745 $\pm$ 0.103 ^d	1.105 $\pm$ 0.009 ^c
A8	0.995 $\pm$ 0.106 ^a	7.661 $\pm$ 0.107 ^e	2.091 $\pm$ 0.286 ^b	1.777 $\pm$ 0.027 ^d	1.017 $\pm$ 0.009 ^a
A9	1.020 $\pm$ 0.019 ^a	9.385 $\pm$ 0.040 ^e	1.519 $\pm$ 0.004 ^a	2.094 $\pm$ 0.004 ^e	1.019 $\pm$ 0.002 ^a

注: 数值为平均数 $\pm$ 标准偏差 (n = 3)，同一列中不同字母表示有显著性差异(P < 0.05)。

电子鼻传感器W1W和W2W对茉莉花茶中香气成分的响应值存在显著性差异（P < 0.05）。传感器中W1W中：A3、A4、A5样品中存在显著性差异，样品中香气成分差异较大；A6和A7及A8和A9显著性差异较小，香气成分相似。传感器W2W中：A3、A6、A9样品中存在显著性差异，样品中香气成分差异较大；A4和A5及

A7和A8中显著性差异较小；传感器W1C、W5S、W3S、W5C及W3S在茉莉花茶香气成分中显著性差异较小；传感器W1S、W6S及W1S在茉莉花茶香气成分中无显著性差异（ $P < 0.05$ ）。

以上结果表明，W1W和 W5S、W2S为茉莉花茶的特征性传感器。说明萜烯类、氮氧化物和芳香化合物构成了茉莉花茶香气主要成分 [22, 23]，这与叶秋萍等人的研究结果一致[24]。

2.2. GC-MS分析结果

2.2.1. 茉莉花茶的 GC-MS 数据分析

参考NIST 标准谱库及文献的标准谱图进行检索，采用GC-MS对不同窖次茉莉花香气成分进行鉴定，分析结果表 4所示。共检测出 51种化合物，其中种萜烯类化合物16种、酯类14、醇类8种、酚醛类3种、酮类3种、杂环类1种、含氮化合物3种、其它化合物3种。其中有12种是所有样本中共有特征香气物质。

图3展示了7种茉莉花茶样本鉴定出的各种化合物所占的相对含量百分比，可以看出，酯类化合物是所有茉莉花茶中的主要香气化合物，分别占总挥发性化合物的 58.18%（A3），43.56%（A4），42.29%（A5），29.90%（A6），36.88%（A7），40.69%（A8），29.59%（A9），其次是醇类、含氮化合物及萜烯类化合物 [29]。

表4 茉莉花茶特征香气物质显著性差异

编号	CAS	化合物名称	茉莉花茶中香气物质成分含量（μg/g）						
			A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
萜烯类	470-40-6	(-)-罗汉柏烯	-	-	-	-	-	-	0.297±0.076 ^a
	54274-73-6	(+)-epi-Bicyclosquiphellandrene	-	-	0.545±0.106 ^a	0.552±0.349 ^a	0.604±0.508 ^a	0.573±0.243 ^a	-
	17334-55-3	(+)-白菖油萜	-	-	-	0.550±0.338 ^b	-	0.542±0.483 ^b	2.338±0.253 ^a
	469-61-4	α-柏木烯	1.480±0.124 _b	-	1.537±0.295 ^b	1.208±0.472 ^b	0.220±0.111 ^c	-	4.179±0.287 ^a
	24406-05-1	A-杜松烯	-	-	-	0.354±0.171 ^c	0.483±0.199 ^c	0.870±0.028 ^b	1.823±0.159 ^a
	21391-99-1	A-二去氢菖蒲烯	-	0.183±0.110 ^b	-	0.209±0.091 ^b	0.148±0.095 ^b	0.410±0.015 ^a	0.525±0.038 ^a
	502-61-4	α-法呢烯	5.569±0.249 _c	26.168±17.234 _b	10.363±1.404 _c	4.597±1.998 ^c	37.655±14.571 _b	27.501±2.399 _b	90.007±6.930 _a
	523-47-7	β-杜松烯	-	-	-	-	-	-	24.097±0.374 _a
	29873-99-2	γ-榄香烯	-	-	-	-	-	-	0.082±0.018 ^a
	73209-42-4	反式卡拉美烯	-	-	0.477±0.320 ^a	0.468±0.284 ^a	-	-	-
	29837-12-5	萜澄茄油烯	-	-	-	-	0.329±0.245 ^a	0.485±0.346 ^a	0.545±0.096 ^a
	3856-25-5	古巴烯	-	-	-	0.495±0.078 _c	0.936±0.714 ^b	0.857±0.052 ^b	1.901±0.210 ^a
	54324-03-7	双环倍半水芹烯	-	-	-	-	-	0.516±0.144 ^a	-

续表4 茉莉花茶特征香气物质显著性差异

编号	CAS	化合物名称	茉莉花茶中香气物质成分含量 (μg/g)						
			A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
萜烯类	30021-74-0	.gamma.-Muurolene	-	-	-	-	-	-	3.996±0.153 ^a
	483-76-1	δ-杜松烯	2.390±0.457 ^d	-	2.875±1.764 ^d	5.182±1.541 ^c	8.854±2.298 ^b	11.967±0.791 ^a	-
	483-77-2	顺-莰蒲烯	-	-	-	-	-	0.663±0.052 ^a	0.642±0.491 ^a
酯类	2719-08-6	2-乙酰苯甲酸甲酯	-	-	0.113±0.040 ^{cb}	0.186±0.095 ^{bc}	0.145±0.065 ^{bc}	0.267±0.098 ^b	0.483±0.086 ^a
	17092-92-1	二氢猕猴桃内酯	0.620±0.209 ^a	-	0.313±0.030 ^c	0.370±0.177 ^b	-	-	-
	16491-36-4	丁酸顺式-3-己烯酯	-	-	-	-	0.259±0.206 ^a	-	-
	120-51-4	苯甲酸苄酯	0.678±0.229 ^d	1.275±1.362 ^c	1.646±0.384 ^b	2.423±1.812 ^b	2.309±1.308 ^b	6.187±1.036 ^a	7.384±0.231 ^a
	85-91-6	N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯	0.567±0.713 ^b	1.492±1.274 ^{ab}	0.598±0.098 ^c	0.720±0.264 ^b	1.087±0.555 ^{ab}	1.478±0.119 ^{ab}	1.773±0.059 ^a
	140-11-4	苯乙酸甲酯	75.090±18.214 ^{bc}	116.497±86.969 ^{abc}	65.484±11.74 ^{1^a}	65.048±24.34 ^{5^c}	113.635±58.578 ^{abc}	146.673±6.784 ^{ab}	161.462±9.50 ^{1^a}
	119-36-8	水杨酸甲酯	7.008±0.888 ^d	14.468±10.437 ^{cd}	7.674±1.530 ^a	11.634±3.806 ^{c_b}	20.202±9.151 ^{bc}	38.902±1.680 ^a	26.935±1.683 ^b
	3681-71-8	顺-3-己烯基乙酸酯	1.764±0.326 ^d	3.635±2.019 ^{bc}	1.491±0.342 ^d	1.682±0.232 ^d	3.798±0.606 ^b	2.785±0.348 ^{bcd}	2.156±0.268 ^{cd}

续表4 茉莉花茶特征香气物质显著性差异

编号	CAS	化合物名称	茉莉花茶中香气物质成分含量 (μg/g)						
			A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
酯类	115-95-7	乙酸芳樟酯	24.492±12.540 ^a	-	-	-	-	-	-
	25152-85-6	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯	0.210±0.085 ^b	41.106±34.816 ^{ab}	30.806±4.201 ^{ab}	0.240±0.145 ^b	13.454±22.630 ^b	85.992±3.042 ^a	43.583±73.489 ^{ab}
	33467-73-1	顺式-3-己烯醇甲酸酯	1.772±0.872 ^{ab}	2.921±1.647 ^c	-	1.314±0.164 ^{bc}	-	2.136±0.12 ^{ab}	1.156±0.100 ^{cd}
	112-39-0	棕榈酸甲酯	-	-	-	0.312±0.301 ^b	0.214±0.082 ^{ab}	0.421±0.115 ^a	-
	5937-11-1	t-杜松醇	0.850±0.276 ^{cd}	1.659±1.446 ^{bc}	-	1.940±1.060 ^{bc}	2.416±1.175 ^b	5.111±0.370 ^a	-
	19912-62-0	T-依兰油醇	0.586±0.162 ^c	1.234±1.336 ^c	0.971±0.166 ^c	1.398±0.785 ^c	1.755±0.902 ^c	4.118±0.230 ^b	5.629±0.318 ^a
醇类	481-34-5	α- 毕橙茄醇	-	-	-	-	-	2.983±0.301 ^b	4.297±0.233 ^a
	6750-60-3	桉油烯醇	-	-	-	0.343±0.152 ^c	-	0.623±0.055 ^b	0.797±0.051 ^a
	77-53-2	(+)-雪松醇	0.352±0.156 ^b	-	0.521±0.103 ^b	0.469±0.221 ^b	-	-	0.907±0.059 ^a
	500-66-3	橄榄醇	-	-	-	-	-	-	0.206±0.048 ^a
	928-97-2	反式-3-己烯-1-醇	-	-	-	-	2.610±1.758 ^a	-	-

续表4 茉莉花茶特征香气物质显著性差异

编号	CAS	化合物名称	茉莉花茶中香气物质成分含量 (μg/g)						
			A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
醇类									
	78-70-6	芳樟醇	-	46.083±23.27 _{0^b}	-	43.84±23.270 ^b	55.971±22.882 _b	101.129±13.37 _{1^a}	74.327±4.141 ^{ab}
	100-51-6	苯甲醇	31.666±12.62 _{1^c}	57.374±54.15 _{7^c}	43.415±6.99 _{1^c}	55.186±27.45 _{6^c}	65.121±40.557 _{bc}	123.934±3.816 ^a	110.702±9.137 _{ab}
	98-85-1	α-苯乙醇	-	-	-	0.466±0.296 ^b	0.552±0.236 ^b	-	1.074±0.415 ^a
酮类									
	119-61-9	二苯甲酮	0.315±0.223 ^a	-	-	0.208±0.106 ^a	-	-	-
	2405-92-7	5-庚基吡咯烷-2-酮	-	20.712±17.90 _{1^a}	-	-	-	-	-
	110-93-0	6-甲基-5-庚烯-2-酮	-	0.666±0.747 ^{ab}	-	0.652±0.143 ^{ab}	0.769±0.531 ^a	1.265±0.114 ^a	0.794±0.104 ^a
酚醛类									
	53700-95-1	4,5-二甲基-1H-吡咯-2-羧醛	-	-	-	0.029±0.028 ^a	-	-	-
	100-52-7	苯甲醛	0.520±0.431 ^b	-	-	0.557±0.421 ^b	0.463±0.294 ^{bc}	2.391±0.222 ^a	0.694±0.02 ^b
	68535-55-7	4-(嘧啶-2-基)苯酚	-	-	-	0.016±0.013 ^a	-	-	-

续表4 茉莉花茶特征香气物质显著性差异

编号	CAS	化合物名称	茉莉花茶中香气物质成分含量 (μg/g)						
			A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
杂环类									
含氮化合物	120-72-9	吡啶	-	-	19.349±3.841 _b	-	-	-	74.622±4.387 ^a
	1551-06-0	2-乙基吡咯	-	-	0.020±0.006 ^b	-	0.046±0.008 ^a	-	-
	930-87-0	1,2,5-三甲基吡咯	-	-	-	-	0.312±0.113 ^a	-	-
	134-20-3	邻氨基苯甲酸甲酯	30.150±9.31 _{3^c}	60.675±54.124 _{bc}	47.972±6.471 ^c	60.964±28.209 _{bc}	73.417±41.642 _{bc}	106.381±0.449 _{ab}	149.774±8.70 _{7^a}
其他									
	58-08-2	咖啡因	6.439±2.351 _b	19.509±18.441 _{ab}	19.350±3.810 ^a _b	16.846±14.515 _{ab}	12.524±8.520 ^{ab}	22.397±3.897 ^{ab}	28.087±2.614 ^a
	690-02-8	二甲基过氧化物	0.151±0.037 ^a	0.186±0.134 ^a	-	-	-	-	-
	39028-58-5	芳樟醇氧化物-吡喃型	0.180±0.036 ^a	0.514±0.475 ^a	0.163±0.010 ^a	0.192±0.022 ^a	0.260±0.116 ^a	0.509±0.028 ^a	0.485±0.042 ^a

注：“-”表示该物质未检测到；表中数值是各香气组分的色谱峰面积与内标物癸酸乙酯色谱峰面积之比，为3次试验结果的平均值±标准偏差(n = 3)；同一列中不同字母表示有显著性差异(P < 0.05)。

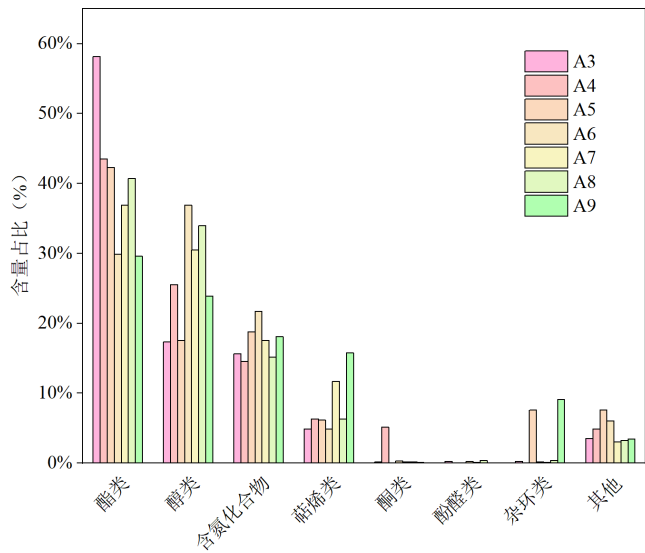


图3 特征香气成分占比在不同样品间的比较

2.2.2. 茉莉花茶特征香气主成分分析

将每种茶样本中所占百分比前 10 位的化合物将所有成分作为输入，进行PCA分析，结果如图 4所示。

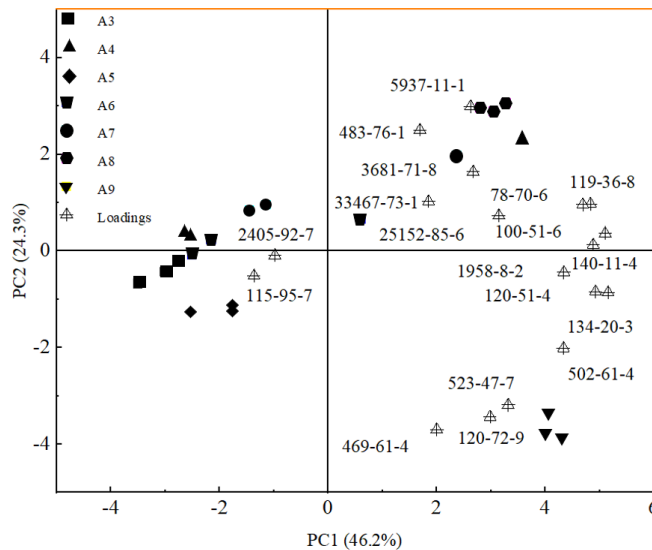


图4 茉莉花茶样本中挥发性物质主成分分析的前两个主成分的投影（7个不同形状的黑色图形分别代表了不同 窖次茉莉花茶样本；18个三角箭头代表了不同的 PCA 载荷）

图中三角箭头代表不同载荷，在 PCA 结果图中共标注了18个三角箭头，代表了茉莉花茶样本中的18种不同的挥发性成分。115-95-7（乙酸芳樟酯）在 PC1 负轴上的投影较大，即载荷系数较大，表明该物质对 PC1 负轴的影响较大，在区分不同窖次茉莉花茶中起到关键的作用。图中134-20-3（邻氨基苯甲酸甲酯）、502-61-4（ α -法呢烯）、100-51-6（苯甲醇）、120-51-4（苯甲酸苄酯）、119-36-8（水杨酸甲酯）、78-70-6（芳樟醇）、1958-8-2（咖啡因）、140-11-4（苯乙酸甲酯）对 PC1 正轴的影响较大，在区分不同窖次茉莉花茶样本间起到了关键的作用。

2.2.3. 最小二乘判别分析

PLS-DA 对 GC-MS 数据的分析结果如图5所示。图的左侧列出了每种香气成分的CSA号，横坐标的VIP数值代表该物质在鉴别每种茉莉花茶样品的比重，右侧颜色深浅不同的方块表示每种香气成分的相对含量，颜色越深相则相对含量越高。

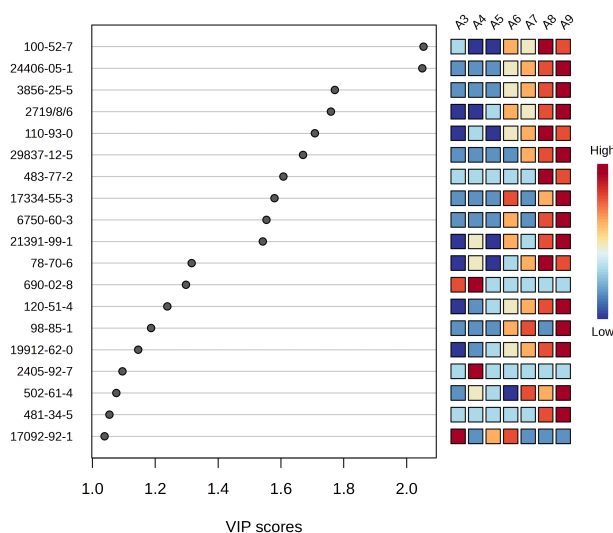


图5 茉莉花茶样本中挥发性物质 PLS-DA 图

由于502-61-4(α -法呢烯)和120-51-4(苯甲酸苄酯)是PLS-DA分析出的贡献度最大香气成分,且同时也存在于所有茶样品中。因此,以上两种香气成分可以视为茉莉花茶样本中重要的特征香气成分,对于鉴别不同批次茉莉花茶具有最高的贡献度[30]。

2.3. 基于GC-MS 实验结果与电子鼻实验结果分析

茉莉花茶香气成分与电子鼻传感器响应值PLSR分析的相关载荷如图6所示。传感器W2W与140-11-4(苯乙酸甲酯)位置彼此接近,可以认为二者高度相关。在载荷图内椭圆中,传感器W6S位于载荷图第3象限,与位于载荷图第一象限四种挥发性化合物2405-92-7、469-61-4、115-95-7、33467-73-1呈对角象限,因此,可以认为这2个传感器与这4种香气成分呈负相关。同理,在两个椭圆间:传感器W2S、W1W与100-51-6、119-36-8、78-70-6、120-51-4、483-76-1同位于载荷图第三象限,传感器W2W、W5S与120-72-9、523-47-7、1958/8/2、134-20-3、140-11-4同位于载荷图第二象限,则可认为位于同象限的传感器和香气物质呈正相关。此外,传感器W1C、W5C位于载荷图第一象限,与位于载荷图第三象限的100-51-6、119-36-8、78-70-6、120-51-4、483-76-1五种挥发性化合物呈负相关。

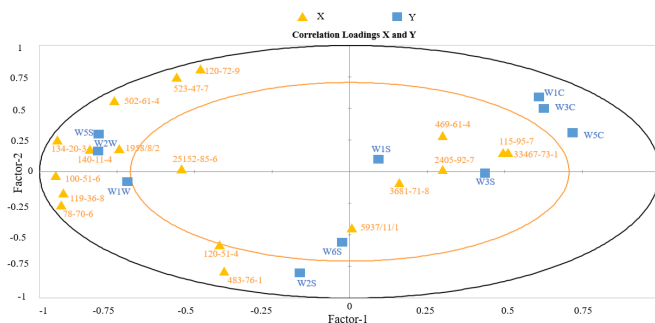


图6 茉莉花茶香气成分与电子鼻传感器响应值 PLSR 分析的相关载荷图

综上,可针对电子鼻对不同批次茉莉花茶香气成分的检测结果做出一定的分析。由于传感器W2W与140-11-4(苯乙酸甲酯)高度相关,当苯乙酸甲酯成为区分不同批次茉莉花茶的关键香气化合物时,W2W传感器有望在电子鼻检测分析中起到关键作用[31]。而与传感器呈负相关的香气成分的增加可能会影响传感器的响应,从而对电子鼻的分析造成一定的干扰。因此,通过GC-MS分析确定不同样本的关键香气后,电子鼻设备中的传感器能尽量对独立的关键特征成分做出显著的响应,并尽可能的减少传感器交叉敏感带来的影响。并且电子鼻中各个传感器的分布情况应与特征化合物在PLSR载荷图中的分布接近,避免出现与特征化合

物呈对角象限分布，此外各个传感器之间应尽量分散开，这对于设计选择不同电子鼻中的传感器阵列，实现对特定样本关键挥发性物质检测，区分不同样本具有积极意义。

3. 结论

本文通过电子鼻和 GC-MS 分析了7种不同窖次茉莉花茶样本的香气成分。首先使用由十个传感器所组成的电子鼻分别对7种茉莉花茶进行香气成分检测，通过分析该传感器阵列中每个传感器对样品的响应，可以对该样品所具有的某类的特征香气成分进行分析。电子鼻数据的分析结果发现萜烯类化合物、氮氧化合物和芳香化合物是茉莉花茶中的主要香气成分。接着利用 GC-MS 实现了对7种茉莉花茶样本中所含的香气成分定性和定量分析，进一步对茉莉花茶样本的特征香气成分进行分析。最后通过 PLSR 分析电子鼻获得到传感器 W2W 与140-11-4（苯乙酸甲酯）高度相关，为进一步研究基于电子鼻系统的准确定量分析提供理论基础。

基金项目

十四五”国家重点研发计划子课题（2023YFD2100601）；福建省自然科学基金项目(2024J01407)

参考文献

- [1] 傅天龙, 郭晨, 傅天甫, 等. 福州8种主要茉莉花茶特征香气成分比较与分析 [J]. 茶叶科学, 2020, 40(5): 656-664. F. U. TIANLONG, GUO CHEN, F. U. TIANPU, et al. Comparison and analysis of characteristic aroma components of eight main jasmine teas in fuzhou [J]. Journal of Tea Science, 2020, 40(5): 656-664.
- [2] MEN H, LIU M, SHI Y, et al. Ultra-lightweight dynamic attention network combined with gas sensor for distinguishing the quality of rice [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2022, 197: 106939.
- [3] 熊华兴, 何远菊, 王辉, 等. 蓝莓花青素对罗非鱼鱼皮脱腥及挥发性风味物质的影响 [J]. 中国食品学报, 2024, 24(4): 381-390.
- [4] XU Y, ZHANG D, CHEN R, et al. Comprehensive evaluation of flavor in charcoal and electric-roasted tamarix lamb by hs-spme/gc-ms combined with electronic tongue and electronic nose [J]. Foods, 2021, 10(11).
- [5] RÖCK F, BARSAN N, WEIMAR U. Electronic nose: current status and future trends [J]. Chemical Reviews, 2008, 108(2): 705-725.
- [6] WILSON A D, BAIETTO M. Applications and advances in electronic-nose technologies [J]. Sensors, 2009, 9(7): 5099-5148.
- [7] 李智宁, 魏悦, 李飞飞, 等. 基于gc-ms技术-同位素内标法测定不同产地汉麻中的大麻二酚、四氢大麻酚和大麻酚 [J]. 药物分析杂志, 2021, 41(11): 1894-1903.
- [8] SONG H, LIU J. Gc-o-ms technique and its applications in food flavor analysis [J]. Food Research International, 2018, 114: 187-198.
- [9] 王淑燕, 赵峰, 饶耿慧, 等. 基于电子鼻和atd-gc-ms技术分析茉莉花茶香气成分的产地差异 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(15): 234-239. WANG SHUYAN, ZHAO FENG, RAO GENGHUI, et al. Origin difference analysis of aroma components in jasmine tea based on electronic nose and atd-gc-ms [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(15): 234-239.
- [10] 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.
- [11] ZHAO Y, LI S, DU X, et al. Insights into momentous aroma dominating the characteristic flavor of jasmine tea [J]. Food Science & Nutrition, 2023.
- [12] 张俊杰, 傅天龙, 傅天甫, 等. 福州茉莉花茶窖制次数与香气成分的关联分析 [J]. 茶叶科学, 2021, 41(1): 113-121. ZHANG JUNJIE, F. U. TIANLONG, F. U. TIANFU, et al. Correlation analysis of scenting times and aroma components of fuzhou jasmine tea [J]. Journal of Tea Science, 2021, 41(1): 113-121.
- [13] 卢健, 王东, 汪群, 等. 传统窖制与隔离窖制中茉莉花茶香气成分的比较分析 [J]. 中国农学通报, 2022, 38(25): 158-164. L. U. JIAN, WANG DONG, WANG QUN, et al. Comparison analysis of aromatic constituents of jasmine scented tea during orthodox and isolated scenting process [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2022, 38(25): 158-164.
- [14] HE J, WU X, YU Z. Microwave pretreatment of camellia (camellia oleifera abel.) Seeds: effect on oil flavor [J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130388.
- [15] 张宾惠, 高嵩, 贾飞, 等. 基于电子鼻技术结合化学计量法鉴别北京油鸡肉 [J]. 肉类研究, 2020, 34(02): 53-59.
- [16] 陈梅春, 林增钦, 郑梅霞, 等. 茉莉花茶香气品质评价指标的构建与研究 [J]. 茶叶通讯, 2021, 48(01): 90-97.
- [17] 李璐, 尹礼国, 陆安霞, 等. Gc-ms结合电子鼻技术对不同茶区茉莉花茶香气的差异比较 [J]. 现代食品科技, 2024, 40(02): 302-311.
- [18] 冯文慧, 陈雅丽, 王筠钠, 等. 不同原料制备的稀奶油风味及感官特性评价 [J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(7): 141-150.

- [19] 周昀菲, 孙志强, 杜庆鑫, 等. 基于电子鼻和hs-spme-gc-ms分析蒸汽爆破对杜仲嫩叶和成熟叶茶香气特征的影响 [J]. 食品科学, 2024, 45(1): 91-100.
- [20] ZHANG M, LI L, SONG G, et al. Analysis of volatile compound change in tuna oil during storage using a laser irradiation based hs-spme-gc/ms [J]. LWT, 2020, 120: 108922.
- [21] 李国琴, 黄艳茹, 张强, 等. 基于电子鼻技术对不同类型洋葱提取液的识别 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 8034-8040.
- [22] 陈威威, 李刚, 曾瑜, 等. 长乐种单瓣茉莉在茉莉花茶窈制过程中的应用 [J]. 福建茶叶, 2019, 41(11): 3-11.
- [23] 陈梅春, 朱育菁, 刘波, 等. 窈制原料对茉莉花茶香气品质的影响 [J]. 热带作物学报, 2017, 38(10): 1947-1955.
- [24] 叶秋萍, 余雯, 谢基雄, 等. 不同干燥方式对茉莉花茶挥发性成分的影响 [J]. 食品工业科技, 2024: 210-218. Y. E. QIUPING, Y. U. WEN, XIE JIXIONG, et al. Effects of different drying methods on volatile components of jasmine tea [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024: 210-218.
- [25] 安会敏, 欧行畅, 熊一帆, 等. 茉莉花茶挥发性成分在窈制过程中的变化研究 [J]. 茶叶通讯, 2020, 47(01): 67-74.
- [26] 李冰洋. 基于电子鼻与gc-ms的潞仙酒特征香气研究 [D]. 北京化工大学, 2023.
- [27] 虞董炳. 基于gc-ms及电子鼻的毛峰茶与毛尖茶香气成分的研究 [D]. 北京化工大学, 2023.