

基于电子鼻技术的白茶毫香研究

王舒婷, 曲凤凤, 张新富, 胡建辉

(青岛农业大学园艺学院, 山东青岛 266109)

摘要:白茶表面丰富的白毫赋予其特有的香气——毫香。为了探究茶毫对白茶香气的贡献,本研究利用电子鼻技术分析以‘福鼎大白茶’为原料制得的白茶茶毫、茶身和成茶的香气特征。结果表明,通过主成分分析、贡献率分析和线性判别分析方法,对白茶茶毫、茶身和成茶中的香气成分均可以进行较好的区分,茶毫的香气特征有别于茶身,电子鼻传感器 W1S、W2S 吸收了更多的茶毫香气组分,对应的敏感物质主要为烷类、醇及部分芳香族化合物。茶毫不但赋予了白茶白毫特显的外形特征,对于白茶香气的形成也发挥着至关重要的作用。

关键词:电子鼻;白茶;茶毫;毫香;物质基础;区分度

中图分类号:TS272

文献标识码:A

DOI: 10.3969/J.ISSN.1674-148X.2020.04.004

Research on White Tea Fragrance Based on Electronic Nose Technology

WANG Shuting, QU Fengfeng, ZHANG Xinfu, HU Jianhui

(College of Horticulture, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: The rich white hairs on the surface of white tea gives it characteristic aroma, the fragrance of tea hairs. In order to explore the contribution of tea hairs to the aroma of white tea, the electronic nose technology was used to analyze the aroma characteristics of white tea hairs, tea body and whole tea from ‘Fuding White tea’. Results show that by principal component analysis, loadings analysis and linear discriminant analysis methods, the aroma components of white tea hairs, tea body and whole tea can be better distinguished, the aroma characteristics of tea hairs are different from the tea body, and electronic nose sensors W1S and W2S have absorbed more aroma components of tea hairs, whose corresponding sensitive materials mainly consist of alkanes, alcohols and some aromatic compounds. Thus, in addition to giving white tea its distinctive appearance, tea hairs play a crucial role in the formation of white tea fragrance.

Key words: electronic nose; white tea; tea hairs; fragrance of tea hairs; material basis; degree of differentiation

白茶是传统六大茶类之一,因制法独特,不炒不揉,成茶外表满披白毫呈白色,故称“白茶”^[1]。对白茶来说,白毫显得尤为重要。含毫量多的品种,如‘白云雪芽’,其白毫含量可占茶叶干重的 10% 以上^[2]。因白茶具有毫香显^[3]的特点,所以毫香成为鉴定白茶品质的重要标准,成茶显毫是优质白茶的重要特征。

在茶叶审评的过程中,茶叶香气在茶叶评分系统中所占比例较大(25%)。香气是品质的重要因子之一,也是研究茶叶品质化学领域的热点课题之一。运用电子鼻技术对样本的挥发性组分进行分析,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,具有重复性好、样品预处理过程简单、不易发生感官疲劳及检测结果客观可靠等优点^[4],因

收稿日期:2020-08-20

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2019MC039);青岛农业大学大学生科技创新项目

作者简介:王舒婷(1997—),女,山东泰安人,在读硕士,研究方向为茶叶品质化学。E-mail:17806241537@139.com

通信作者:胡建辉(1981—),男,河南许昌人,副教授,博士,主要从事茶叶品质化学研究。E-mail:hujhtea@163.com

此电子鼻技术被广泛应用于茶叶香气物质的分析。史波林等^[5]采用电子鼻技术评价西湖龙井的香气,建立了系统的茶叶等级的判别模型,实现了分级的智能化;吴亮亮等^[6]采用电子鼻技术评价名优茉莉花茶香气,实现了茉莉花茶的智能分类,为规范茉莉花茶市场奠定技术基础。Yang等^[7]采用电子鼻技术分析普洱茶的特征挥发性成分,结果表明不同贮藏年限的普洱茶的挥发性成分有很大差异;马会杰等^[8]采用电子鼻技术对不同产地名优绿茶和红茶香气特征进行判别研究,证明电子鼻快速检测技术在茶叶香气判别上有极大的应用前景;陈慧敏等^[9]运用电子鼻技术对不同提香工艺红茶的香气进行评价,分析不同提香工艺的红茶间的香气差异并进行了物质区分。

与此同时,对茶毫的研究也在不断深入,尹鹏等^[10]分析了茶毫中的挥发性成分对黄茶香气的影 响,证明茶毫中的挥发性成分与黄茶的香气密切相关;Chuan等^[11]以多毫品种‘福鼎大白茶’和少毫品种‘荣春早’为材料对茶毫的形成与调控机制进行了初步探索;Li等^[12]的研究确定了茶毫对茶叶品质的贡献;Sun等^[13]对茶毫形成的分子机制和茶毫密度的遗传控制进行了研究,为茶叶的分类研究和对生境的适应性研究提供了理论依据。

绿茶在加工过程中,鲜叶经杀青、揉捻,部分茸毛脱落,粘附于茶叶表面。成茶冲泡后,茶毫溶于茶汤中,因茸毛内含有丰富的氨基酸及其他有效成分,从而增进了茶汤香气和滋味^[14]。茶毫对茶汤滋味贡献的研究^[15]结果表明,茶毫中的氨基酸和矿质元素含量并不比茶身高,但品质成分组成比例的差异赋予了富含茶毫茶叶特有的品质特征,茶毫对茶汤滋味有贡献。

在此基础上,为了进一步明确茶毫对香气的影响程度,本研究选用了富含茶毫的‘福鼎大白茶’制成的白茶,将茶毫与茶身分离,运用电子鼻技术分别测试白茶茶毫、茶身和成茶的挥发性成分的含量和类别,以探究白茶显示毫香的可能性物质,明确茶毫对白茶香气形成的贡献,为利用电子鼻研究白茶毫香奠定理论基础。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

白茶,采摘一芽一叶初展的‘福鼎大白茶’鲜叶,按照鲜叶—自然萎凋—干燥的工艺流程制得。

德国 PEN3 型电子鼻(AIRSENSE 公司,德国);数显恒温水浴锅(江苏金怡仪器科技有限公司,中国);粉碎机(潍坊正远粉体工程设备有限公司,中国);电镀仪器(深圳市科普达机电设备有限公司,中国);ZEISS EVO18 创新性扫描电子显微镜(苏州曼戈斐仪器有限公司,中国);铂靶 JFC-1600 离子溅射仪(日本电子株式会社,日本);AR124CN 电子天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司,中国]。

1.2 试验方法

1.2.1 白茶茶毫分离

白茶茶身和茶毫的分离参考了叶乃兴等^[16]的分离方法,将制得的白茶成茶置于粉碎机粉碎至 60 目后,依次过 40、60 目的标准筛,茶毫聚集在 60 目筛网上,去除茶毫的白茶(茶身)则通过滤网进入收集盒。

1.2.2 茶毫电镜观察

将完整的白茶成茶芽头粘附于铂靶 JFC-600 离子溅射仪的电镀盘表面,倾斜放置。打开仪器开关进行电镀喷金(15 mA,30 s 为一次),待仪器发出红色光芒,关闭仪器,放置 5 min,换边倾斜放置。将电镀后的白茶成茶芽头放置于扫描电子显微镜下,观察芽头的基部、中部和尖部。调整仪器的光谱,调整不同位置、不同倍率以确定试验的准确性,进行多次观测并记录。样品重复 3 次。

1.2.3 香气成分的采集及测定方法

本研究参考何鲁南等^[17]的方法,称取白茶茶毫、茶身和成茶各 3.0 g 于审评杯中,冲满沸水,4 min 后将茶汤倾出,把盛有叶底的审评杯用保鲜膜密封,放置于 25 °C 水浴锅中,静置 6 min 后分别接入电子鼻进行测量。采样的时间间隔为 1 s,传感器清洗时间为 60 s,归零时间为 10 s,样品准备时间为 5 s,传感器和样品流量为 600 mL/min,分析采样时间为 90 s;载气为空气,清洗传感器后进样,每个样品重复 3 次。电子鼻配制传感器对不同类型化合物响应如表 1 所示^[18]。

1.3 数据处理

提取 10 个传感器的特征值,运用电子鼻自带软件 WinMuster 对白茶香气进行主成分分析(principal components analysis, PCA)、贡献率分析(loadings analysis)和线性判别分析(linear discrimination analysis, LDA),采用 Excel 2016 软件分析不同感应器的响应及样品之间主要组分差异($P < 0.05$)。

表 1 PEN3 电子鼻传感器敏感物质
Table 1 PEN3 sensitive substances
for electronic nose sensor

编号 Number	传感器 Sensor	敏感物质 Sensitive substances
R1	W1C	芳香型化合物
R2	W5S	氮氧化物
R3	W3C	氨类、芳香型化合物
R4	W6S	氢化物
R5	W5C	烷烃、芳香型化合物
R6	W1S	烷类
R7	W1W	硫化物、萜烯类
R8	W2S	醇、部分芳香型化合物
R9	W2W	有机硫化物
R10	W3S	烷烃

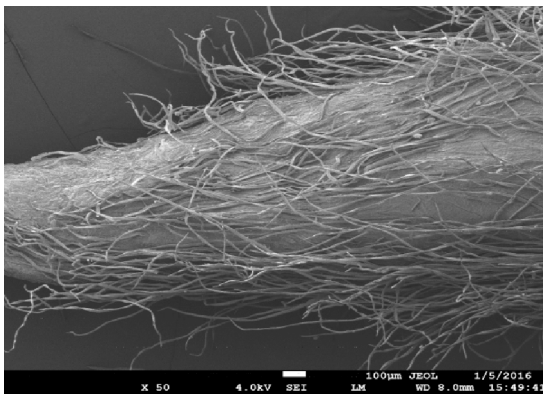
2 结果与分析

2.1 白茶不同部位茶毫的外形特征

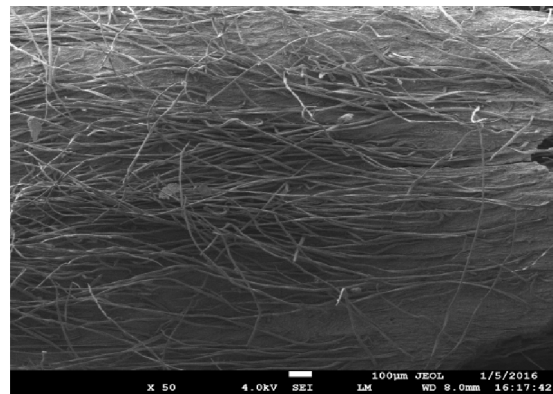
由图 1 可以看出,白茶茶毫在 50 倍率的扫描电镜下清晰可见,整体较多,白茶中部的茶毫最为浓密匀整。茶毫多是贴着叶面进行生长,自然萎凋干燥的状态下,虽有些杂乱,但大体上较为整齐,贴附在茶叶表面,促成了白茶显毫的外形特征。

白茶尖部、中部、基部这 3 个部位相比,茶毫均属于细长型,多贴合茶身;而白茶中部的茶毫排列更为整齐,也相对更加浓密,基部次之,尖部最差,并且尖部的茶毫明显少于前两者,也相对更为弯曲,不够平直。

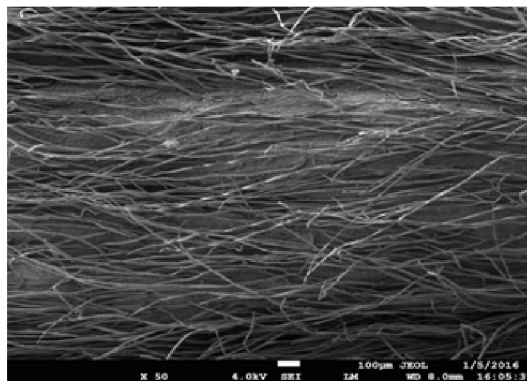
茶毫可能对白茶香气有较大的贡献,对于其中可能影响香气的具体物质,将采用电子鼻技术进行检测分析。



a



b



c

a.尖部 b.基部 c.中部

a.Apex b.Base c.Middle

图 1 50 倍率下的白茶茶毫电镜观察

Fig. 1 Electron microscopy of white tea hairs at 50 times

2.2 电子鼻传感器对白茶不同部位中香气成分的响应值

雷达图分析是一种重要的多元分析方法,它在电子鼻相关研究中应用广泛,能够揭示传感器阵列对不同样本信号响应强度的总体和个体差异^[19-21]。

选取平稳后 86 s 处的响应值作为分析点建立雷达图。图 2 是电子鼻 10 个传感器对白茶不同部位的响应结果,响应值越大说明传感器对应成分的含量越高。由图 2 可知,对香气响应比较敏感的传感器有 R2、R6、R7、R8、R9,说明茶叶中传感器对应的氮氧化合物、烷类、硫化物、醇、部分芳香族化合物、芳香成分、有机硫化物含量较高;其他传感器响应值不高于 2,说明茶叶中对应的化合物含量较低;相对于茶身,茶毫跟成茶的曲线轮廓更相似。茶毫和成茶之所以相似,是因为成茶包含茶毫,也说明茶毫和茶身的区别大是因为两者是完全独立的两个部分。方差分析显示,传感器 R6、R8 对茶毫的响应值明显高于茶身,说明茶毫香气成分中的烷类、醇和部分芳香族化合物的含量高于茶身;相比较茶毫,传感器 R7、R9 则对茶身的香气成分更为敏感,差异显著,说明茶身中氮氧化合物、硫化物和萜烯类、有机硫化物的含量高于茶毫。

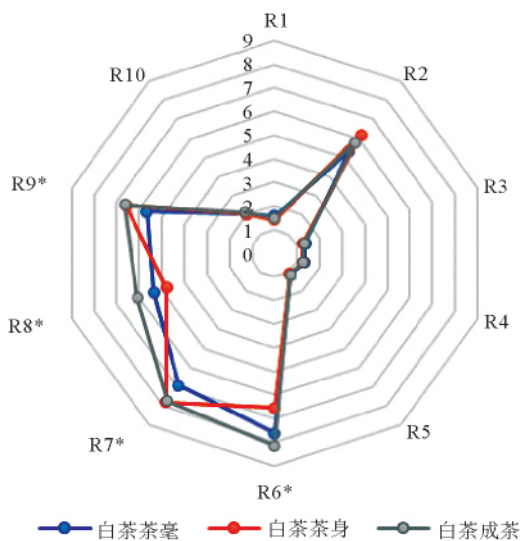


图 2 白茶不同组分香气成分电子鼻传感器响应图

Fig. 2 Response diagram of electronic nose sensor for aroma components of different components in white tea
注:“*”表示 $P < 0.05$ 水平下差异显著。

Note:“*” means that the difference is significant when $P < 0.05$.

2.3 白茶不同部位香气成分的主成分(PCA)分析

主成分分析法是一种较常用数据统计方法,此

分析方法能够降低数据矩阵的维数,保留原始数据集的大部分信息并解释各变量之间的相关性^[22],并且以第一主成分为主。由图 3 可知,第一主成分区分贡献率是 62.80%,第二主成分区分贡献率是 37.02%,累计贡献率为 99.82%。白茶及其各部位在第一主成分和第二主成分方向上均表现出分离趋势,这说明三者香气构成上各有特点。依据第一主成分,白茶成茶的香气构成与茶毫的距离更为接近,说明茶毫在第一主成分条件下对白茶香气的贡献更大。依据第二成分,白茶成茶的香气构成与茶身的距离更为接近,说明茶身在第二主成分条件下对白茶香气的贡献更大。表 2 中数值越接近 1 说明区分度越大,区别越明显。从数值上看,白茶茶毫、茶身和成茶三者之间的区分度极大,区分度最大的是白茶成茶和白茶茶身,即有无白茶茶毫的差别,使白茶香气出现较大差别,由此说明白茶茶毫在白茶香气组分中贡献较大。

表 2 白茶不同组分香气成分

PCA 分析数据矩阵表

Table 2 Data matrix of aroma components in white tea by PCA analysis

茶样	白茶茶毫	白茶茶身	白茶成茶
Tea sample	White tea hairs	White tea body	Whole white tea
白茶茶毫	—	0.993	0.973
白茶茶身	0.993	—	1.0
白茶成茶	0.973	1.0	—

注:“—”代表白茶同部位之间的比较,无意义。

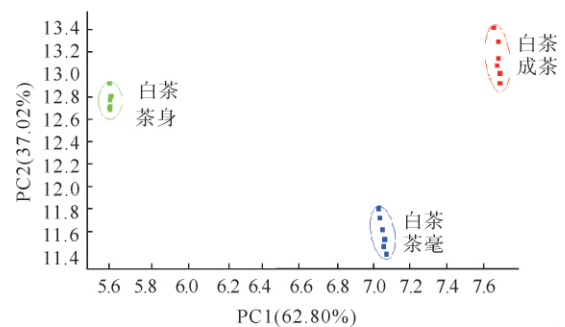


图 3 白茶茶毫、茶身、成茶的 PCA 分析

Fig. 3 Principal component analysis of white tea hairs, tea body and whole tea

2.4 白茶不同部位香气成分贡献率 (Loadings) 分析

Loadings 分析反映的是不同传感器在白茶香气

的区分中其贡献的大小,一般通过传感器在图中的位置来判断。传感器与原点的距离越近,说明传感器对样品分析起到的作用越小,反之则表示作用越大^[23]。

从图 4 中可以看出,第一主成分区分贡献率最大的是传感器 R6,其次是传感器 R8,这与雷达图显示的结果相符——传感器 R6、R8 对白茶茶毫的响应值明显高于茶身,这说明白茶香气以烷类、醇及部分芳香族化合物为主,且白茶茶毫对白茶香气的贡献率明显高于茶身。同时传感器 R9 对第二主成分区分贡献率最大,其次是 R7,即芳香成分和有机硫化物对白茶香气区分贡献率较大,也起到了区分作用。

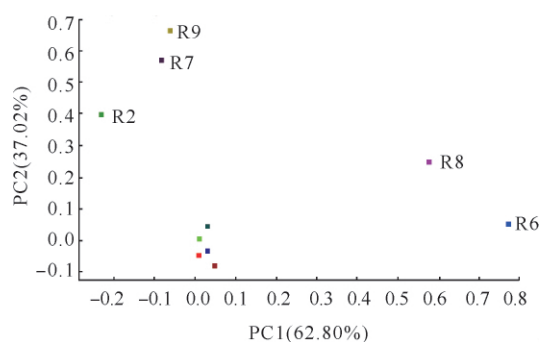


图 4 白茶茶毫、茶身、成茶的 Loading 分析

Fig. 4 Loading analysis of white tea hairs, tea body and whole tea

2.5 白茶不同部位香气成分线性判别(LDA)分析

线性判别分析注重挥发性物质成分响应值在空间的分布状态,以及各样品间的距离分析,能够使同一类别内的分布及相互距离加大,从所有数据中收集信息,提高分类精度^[24]。图 5 中,判别式 LD1 的贡献率为 65.29%,LD2 的贡献率为 34.70%,总贡献率为 99.99%,能很好地反映白茶香气信息。白茶、茶毫、茶身三者之间在 LDA 图中呈现出明显的差异,能完全分离开:在 LD1 轴上,白茶茶毫和茶身均位于白茶成茶的右侧,在 LD2 轴上,白茶茶毫和茶身则分布于白茶成茶的两侧。白茶、茶毫、茶身三者之间香气构成特点鲜明,茶毫和茶身共同构成了白茶特有的香气特征。

3 讨论

白茶加工不经炒揉,只有萎凋和烘焙两道工序,而其关键在于萎凋^[25]。自然萎凋过程中薄摊、少翻叶,对茶毫尽量保留并减少损伤。不揉捻和不杀青工序,则是让白茶茶毫中的化学物质保留,保持了

茶叶细胞的完整性。白茶不炒不揉让茶毫中的化学物质大量的保持其原有特色,并不与茶身中物质混合和反应,没有破坏其毫味毫香,这是充分发挥毫香的重要原因。

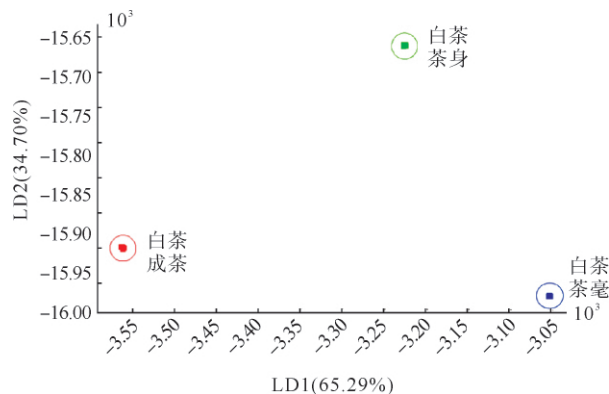


图 5 白茶茶毫、茶身、成茶的 LDA 分析

Fig. 5 LDA analysis of white tea hairs, tea body and whole tea

“毫香”是白茶典型的香气特征,其特征成分主要包括香叶醇、芳樟醇及其氧化物 II 和 IV 等,白茶香气组分中以 β -芳樟醇含量最高,香气阈值(6 ng/g)较低,可能是白茶香气的特征成分之一^[26]。刘东娜等^[27]的研究表明白茶主要香气成分有类似花果香的芳樟醇及其氧化产物(铃兰香)、香叶醇(类玫瑰花香)、苯乙醛(风信子香)、苯甲醛(杏仁香)、苯甲醇(芳香)、苯乙醇(柔和的玫瑰花香)等,有嫩香的乙醛(青香和木香)、青叶醛(绿叶青香)、青叶醇(新鲜青叶香)和 1-戊烯-3 醇(果香和蔬菜香)等,这些香气组分以特定的比例配合形成白茶毫香的香气特征。本研究中电子鼻的识别结果同样显示,茶毫中含有较高含量的烷类、醇及部分芳香族化合物,应该是白茶毫香的物质基础,这与上述研究结果一致。茶毫的存在不但赋予了白茶白毫特显的外形特征,也赋予了白茶特有的毫香。

PCA 分析可以将白茶茶毫、白茶茶身和白茶成茶较好地分开,区分度达到 99.82%,LDA 分析将白茶茶毫、茶身和成茶完全分开,区分度再次提高,达到 99.99%。Loadings 分析结果显示,10 个传感器中,R6、R8、R9、R7 和 R2 的贡献率较高,可作为此次分析的关键传感器,对茶叶香气的响应明显,对区分贡献率最大。

白茶茶毫、茶身在电子鼻分析中呈现出不同的香气特征,茶身在传感器 R2、R7、R9 上均有较高的响应,即氮氧化物、硫化物、萜烯类和有机硫化物含

量较高;茶毫则在传感器 R6、R8 上有较高的响应,即烷类、醇、部分芳香型化合物含量较高。白茶成茶是由茶毫和茶身共同组成的,茶毫和茶身的香气特征在白茶中兼而有之。Li 等^[28]从‘福鼎大白茶’中分离出茶毫和茶身的挥发性物质,分析结果表明,有 35 种化合物在茶毫中的含量是茶身的 2 倍以上,其中(Z)-4-庚醛、苯甲醇、橙花素和 β -罗勒烯等 9 种化合物仅存在于茶毫中;风味贡献分析表明,茶毫对茶叶风味的贡献率为:儿茶素 15.88%,黄酮醇 18.02%,咖啡因 14.39%,茶氨酸 18.34%,香气 37.12%。此研究结果证明了茶毫中的醇类及部分芳香型化合物含量较高,且香气成分对茶叶风味贡献较大,与本研究结果大致相同。

目前关于茶毫对香气成分的研究较少,本研究可以为后续针对茶叶的毫香研究提供理论基础,促进白茶毫香判别的数字化。除白茶外,绿茶、红茶、乌龙茶等茶的毫香对茶叶品质方面的影响也有很大的研究空间,研究前景广阔。

参考文献:

- [1] 袁弟顺.中国白茶[M].厦门:厦门大学出版社,2006:1
- [2] 宛晓春.茶叶生物化学[M].北京:中国农业出版社,2003:287
- [3] 施兆鹏.茶叶审评与检验[M].北京:中国农业出版社,2010:110
- [4] 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
- [5] 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(增刊 2):302-306
- [6] 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
- [7] YANG X, LIU Y, MU L, et al. Discriminant research for identifying aromas of non-fermented Pu-erh tea from different storage years using an electronic nose[J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2018, 42(e13721): 1-9
- [8] 马会杰,蒋宾,潘玉兰,等.电子鼻对不同产地名优绿茶和红茶香气特征的判别研究[J].食品科技,2019,44(1):336-344
- [9] 陈慧敏,李晓晗,王漪,等.基于电子鼻分析提香工艺对红茶香气特征的影响[J].食品工业科技,2019,40(18):234-237
- [10] 尹鹏,刘威,刘盼盼,等.黄茶及其茶毫挥发性成分分析[J].食品安全质量检测学报,2018,9(2):270-274
- [11] YUE C, CAO L H, CHEN D, et al. Comparative transcriptome study of hairy and hairless tea plant (*Camellia sinensis*) shoots [J]. Journal of Plant Physiology, 2018, 229: 41-52
- [12] LI J L, ZENG L T, LIAO Y Y, et al. Evaluation of the contribution of trichomes to metabolite compositions of tea (*Camellia sinensis*) leaves and their products[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 122(e109023): 1-11
- [13] SUN B, ZHU Z, LIU R, et al. TRANSPARENT TESTA GLABRA1 (TTG1) regulates leaf trichome density in tea *Camellia sinensis* [J]. Nordic Journal of Botany, 2020, 38(e025921): 1-10
- [14] 尹鹏,刘威,王广铭,等.茶树芽叶茸毛及茶毫研究进展[J].河南农业,2016(27):44-46
- [15] 宋亚康,张群峰,张洁,等.茶毫氨基酸组成及矿质元素分析[J].茶叶科学,2017,37(4):339-346
- [16] 叶乃兴,刘金英,郑德勇,等.白茶品种茸毛的生化特性[J].福建农林大学学报(自然科学版),2010,39(4):356-360
- [17] 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
- [18] 曾辉,刘璇,吴昕烨,等.基于电子鼻技术的不同苹果品种香气的表征与识别[J].食品与发酵工业,2016,42(4):197-203
- [19] SEVERINI C, DEROSI A, FIORE A G, et al. The electronic nose system: study on the global aromatic profile of espresso coffee prepared with two types of coffee filter holders[J]. European Food Research and Technology, 2016, 242(12): 2083-2091
- [20] MEN H, SHI Y, JIAO Y N, et al. Electronic nose sensors data feature mining: a synergetic strategy for the classification of beer[J]. Analytical Methods, 2018, 10(17): 2016-2025
- [21] SAARY M J. Radarplots: a useful way for presenting multivariate health care data[J]. Journal of Clinical Epidemiology, 2008, 61(4): 311-317
- [22] KAYA Z, YILDIZ S, ÜNLÜTÜRK S. Effect of UV-C irradiation and heat treatment on the shelf life stability of a lemon - melon juice blend: multivariate statistical approach[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015 (29): 230-239
- [23] 宋伟,刘璐,支永海,等.电子鼻判别不同储藏条件下糙米品质的研究[J].食品科学,2010(24):360-365
- [24] 张鹏,李江阔,陈绍慧.电子鼻对不同贮藏/货架期甜柿判别分析[J].食品与生物技术学报,2015(4):390-395
- [25] 夏涛.制茶学[M].北京:中国农业出版社,2014:196-197
- [26] WANG K, LIU F, LIU Z, et al. Comparison of catechins and volatile compounds among different types of tea using high performance liquid chromatograph and gas chromatograph mass spectrometer[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46 (7): 1406-1412
- [27] 刘东娜,罗凡,李春华,等.白茶品质化学研究进展[J].中国农业科技导报,2018,20(4):79-91
- [28] LI P, XU Y, ZHANG Y, et al. Metabolite profiling and transcriptome analysis revealed the chemical contributions of tea trichomes to tea flavors and tea plant defenses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c04075

(责任编辑:杨德翠)