

基于高分辨质谱法的不同干燥方式白茶滋味物质差异分析

曾议霆, 李兴玉, 杨春梅*, 陈涛, 毕家钰
(成都产品质量检验研究院有限责任公司, 成都 610000)

摘要: **目的** 基于分子感官科学研究体系, 明确自然晒干白茶和除湿机烘干白茶的滋味物质差异, 并筛选出影响白茶滋味的关键贡献成分。**方法** 采用定量描述分析(quantitative description analysis, QDA)和超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic orbitrap high-resolution mass spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap-MS)分别对华盖山不同干燥工艺白茶的滋味属性和非挥发性化合物进行了感官评价和非靶向筛查, 采用 Compound Discoverer 3.1 软件对化合物进行鉴定, 并结合统计学软件 SIMCA 14.1 筛选关键呈味物质。**结果** 自然晒干和除湿机烘干白茶的滋味特征均以苦味和涩味为主, 苦味、涩味、酸味 3 种滋味两两之间呈显著正相关, 且均与甜味和鲜味呈显著负相关; 鲜味与甜味呈显著正相关。通过高分辨质谱仪检测到 481 种非挥发性化合物, 其中具有标志性差异的成分有 81 种, 并通过偏最小二乘-重要变量投影(partial least square-variable import project, PLS-VIP)获得了对每一种滋味属性的关键贡献成分。**结论** 该研究确定了影响晒干白茶和烘干白茶滋味的关键贡献成分, 为后期更深入研究白茶滋味品质的物质基础提供了参考依据。

关键词: 白茶; 定量描述分析; 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法; 滋味; 干燥方式

Analysis on the difference of taste substances in white tea under different drying methods based on high-resolution mass spectrometry

ZENG Yi-Ting, LI Xing-Yu, YANG Chun-Mei*, CHEN Tao, BI Jia-Yu
(Chengdu Institute of Product Quality Inspection Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

ABSTRACT: Objective To clarify the differences in taste substances between natural sun-dried white tea and dehumidifier-dried white tea, and screen out the key contributing components that affect the taste of white tea based on molecular sensory science research system. **Methods** The taste and non-volatile compounds of white tea from Huaying Mountain with different drying processes was evaluated and screened non targeted by quantitative description analysis (QDA) and ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic orbitrap high-resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap-MS). The compounds were identified by Compound Discoverer 3.1 software, and the key flavor substances were screened by statistical software SIMCA 14.1. **Results** The taste characteristics of natural sun-dried white tea and dehumidifier-dried white tea were dominated by bitterness and

基金项目: 四川省市场监督管理局科技项目(SCSJ2021012)

Fund: Supported by the Science and Technology Foundation of Sichuan Market Supervision Administration (SCSJ2021012)

*通信作者: 杨春梅, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 157579074@qq.com

*Corresponding author: YANG Chun-Mei, Master, Senior Engineer, Chengdu Institute of Product Quality Inspection Co., Ltd., Chengdu 610000, China. E-mail: 157579074@qq.com

astringency. There was a significant positive correlation between bitterness, astringency and sourness, and they were all significantly negatively correlated with sweetness and umami; umami and sweetness had a significant positive correlation. The 481 kinds of non-volatile compounds were detected by UPLC-Q-Orbitrap-MS, 81 ingredients with iconic differences among them, and the sub-attributes for each taste were obtained by partial least squares-significant variables projection (PLS-VIP). **Conclusion** This study identifies the key contributing components that affect the taste of sun-dried white tea and dehumidifier-dried white tea, and provides a reference basis for further study on the material basis of white tea taste quality in the later.

KEY WORDS: white tea; quantitative descriptive analysis; ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic orbitrap high-resolution mass spectrometry; taste; drying method

0 引言

白茶属于微发酵茶, 具有外形满披白毫、毫香清新、汤色黄绿清澈、滋味清淡回甘等特点, 富含比其他种类茶更多的茶多酚、氨基酸、咖啡碱和黄酮类等多种活性成分^[1], 现代科学研究也已证实, 白茶具有良好的抗突变、抗癌^[2-3]、抗氧化^[4]效果, 并在神经保护、预防糖尿病、降低胆固醇^[5]及生殖健康等方面具有诸多保健功效^[6-8]。且这些活性成分也是构成茶汤的主要滋味物质, 其组成、含量、阈值直接影响着茶汤的滋味。制茶工艺与滋味的形成关系十分密切, 合理的加工工艺能充分发挥原料中各种物质的作用, 使内含物得到合理的转化, 形成良好的滋味品质。区别于绿茶、红茶、乌龙茶等茶类的加工工艺, 白茶加工工序简单, 不炒不揉, 仅经过萎凋及干燥两道工序, 特别是茶叶鲜叶经历了长时间的萎凋, 期间缓慢的发酵(生化反应)^[9-10]赋予了白茶独特的香气与滋味^[11-12], 再通过干燥使滋味品质得以固定和发展。白茶萎凋工艺主要包括室内自然萎凋、日光复合萎凋、人工调控萎凋、新工艺快速萎凋等, 干燥工艺主要包括烘干、炒干、晒干。评价加工工艺对茶叶滋味的影响, 明确合理工艺, 评价茶叶品质优劣, 一般采用传统感官评审法, 但仅用感官评语描述评价茶叶的滋味, 不能准确代表茶叶的品质, 因为感官评价受人为因素影响, 缺乏可参照的标准, 重复性较差^[13], 且常用微、略、稍等模糊的术语区分茶叶品质, 无科学规范的量化标准, 致使感官难以把握评分尺度。目前, 对不同工序处理的白茶, 大多数滋味物质研究仍集中于茶叶萎凋时常规性的高含量成分^[14-15], 缺少对干燥工艺影响的特征性的低含量成分的研究, 特别是干燥方式不同, 将影响成茶的冲泡浸出率, 从而导致感官味感明显不同^[16]。随检测仪器与分析方法的不断改进完善, 高分辨质谱仪逐渐用于非靶向高通量筛查未知化合物^[17-18], 定量描述生物内源性代谢物质的整体及其对内因和外因变化应答规律, 而将定量描述分析(quantitative description analysis, QDA)与高分辨质谱仪结合用于评价白茶的滋味品质和工艺优良还少见报道, 另外, 表征茶叶滋味成分的信息库需不断完善。

本研究基于分子感官科学研究体系, 从白茶滋味的呈味物质入手, 以四川华荃山茶茶叶为原料通过不同干燥方式制备的白茶为研究目标, 采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪对茶汤中滋味物质成分进行非靶向筛查, 定量描述方法对各滋味强度评分, 并通过多元统计分析技术, 确定自然晒干白茶和除湿机烘干白茶的显著差异物质, 筛选出影响滋味的关键贡献成分, 以期丰富白茶的分子感官评价体系, 为探索更适合华荃山白茶的工艺提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

供试材料来自四川广安华荃山茶茶叶公司加工而成的白茶。在茶树品种、鲜叶采摘标准(成熟度、叶片色泽、形状大小)、萎凋条件(温度 26°C, 相对湿度 70%, 摊平到不重叠覆盖, 萎凋 24 h)完全一致的情况下, 只改变干燥方式。其中 H1~H12 为除湿机烘干白茶: 50°C处理 24 h; S1~S12 为自然晒干白茶: 自然阳光(温度 20~25°C)处理 48 h。所有样品均用茶叶专用铝箔袋包装, 存放于 4°C冰箱。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

Orbitrap Exploris 120 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪(配有 Compound Discoverer 3.1 数据处理系统, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司); KH-500DB 型数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司); ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国 Waters 公司)。

1.2 方 法

1.2.1 非挥发性化合物检测

样品前处理: 称取 100 mg 茶粉于 5 mL 离心管中, 加入体积分数 70%的甲醇水溶液 1 mL, 密封超声 30 min, -20°C静置 20 min, 12000 r/min、4°C条件下离心 5 min, 收集上清液, 再重复提取 2 次, 合并上清液, 定容至 5 mL,

过 0.22 μm 有机滤膜, 上机。

质控(quality control, QC)样: 从所有样品提取物中各取 0.5 mL, 混合均匀, 用于评估分析方法的稳定性^[19]。

1.2.2 仪器条件

色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 1 μL ; 流动相 A: 0.1%甲酸, 流动相 B: 乙腈。洗脱梯度为: 0~0.5 min 5% B; 0.5~3.0 min 5.0%~20% B; 3.0~6.0 min 20%~50% B; 6.0~8.0 min 50%~70% B; 8.0~8.5 min 70%~90% B; 8.5~10.0 min 90% B; 10.0~10.1 min 90%~5.0% B; 10.1~13 min 5.0% B。

质谱条件: 喷雾电压: 3500 V (+), 2500 V (-); 加热温度: 350 $^{\circ}\text{C}$; 鞘气气压: 50 Arb; 辅助气压: 15 Arb; 毛细管温度: 320 $^{\circ}\text{C}$ 。扫描方式: Full MS-ddMS2 (4 scans); 扫描范围: 70~700 m/z , 700~1500 m/z ; 一级全扫描分辨率 60000 FWHM; 数据依赖二级扫描分辨率 30000 FWHM。

未知成分鉴定: 实验数据采用 Compound Discoverer 3.1 软件进行峰提取、峰对齐、背景扣除、选取在 QC 样品中相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)<30% 的特征离子, 化合物的鉴定使用 MZcloud、MZvalt、Chemspider 等数据库。

1.2.3 感官评价

茶汤制备参照 GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》, 随机称取 3 g 白茶于 150 mL 精茶审评杯中, 用 150 mL 沸水冲泡 4 min, 过滤, 冷却至室温, 由经过阶段性培训^[20]的, 且具备一致、敏感、客观及可控性^[21-22]的感官评价人员进行感官评价。

感官评价人员按照建立的滋味描述词及参比物进行评分, 以咖啡碱为苦味参比物, 表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)为涩味参比物, 谷氨酸钠为鲜味参比物, 蔗糖为甜味参比物, 柠檬酸为酸味参比物, 参比物浓度及对应的滋味强度分值如表 1^[23]。

表 1 参比物浓度梯度及相应的滋味强度分值

Table 1 Reference concentration gradients and corresponding taste intensity scores

参比物/g/L	对应分值/分					
	0	2	4	6	8	10
咖啡碱	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
EGCG	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25
谷氨酸钠	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
蔗糖	0	0.15	0.50	1.50	3.00	4.00
柠檬酸	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

1.3 数据统计与分析

采用 SPSS 22.0 对滋味分属性强度评分数据进行描述统计、方差分析和相关性分析; 采用 Origin 2018 进行热图分析; 采用 SIMCA 14.1 进行主成分分析(principal component

analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least square-discriminant analysis, OPLS-DA)和偏最小二乘-重要变量投影(partial least square-variable import project, PLS-VIP)分析。

2 结果与分析

2.1 样品主要滋味特征的定量描述分析

两种不同工艺的白茶样品的 5 种滋味分属性强度评价结果见表 2。除湿机烘干的白茶鲜味和甜味、苦味和涩味之间差异不显著($P>0.05$), 其余各滋味分属性之间差异显著($P<0.05$); 自然晾晒干的白茶鲜味和甜味之间差异不显著($P>0.05$), 其余滋味分属性之间差异显著($P<0.05$)。两种工艺的白茶感官特征均以涩味和苦味为主, 甜味、酸味、鲜味强度都在一般及以下水平, 自然晾晒的白茶苦味、酸味、涩味评分均大于除湿机烘干的白茶, 而鲜味和甜味评分结果相反。从表 3 各滋味分属性的相关性分析结果可以看出, 苦味、涩味、酸味 3 种滋味两两之间呈显著正相关, 且均与甜味和鲜味呈显著负相关; 鲜味与甜味呈显著正相关。这说明涩味和苦味之间具有明显的加和效应^[21,24], 该效应与两者的物质基础(如儿茶素、黄酮苷类)有重叠有关, 通常黄酮苷在口腔里表现为涩味, 可以加强味觉和大脑对苦味的感知, 从而增强茶汤的苦味; 甜味对苦味和涩味均有抑制作用, 在一定程度上可以削弱苦涩味, 该分析结果与岳翠男等^[25]的研究结果一致。

表 2 白茶滋味感官定量描述分析结果

Table 2 Quantitative description analysis results of the taste of white tea

滋味分属性	烘干	晒干
苦味	4.3 \pm 0.2 ^a	5.2 \pm 0.2 ^b
涩味	4.2 \pm 0.2 ^a	5.7 \pm 0.2 ^a
酸味	2.0 \pm 0.4 ^c	3.4 \pm 0.2 ^c
鲜味	2.4 \pm 0.2 ^b	1.5 \pm 0.1 ^d
甜味	2.4 \pm 0.3 ^b	1.4 \pm 0.1 ^d

注: 同一列不同字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

表 3 各滋味分属性的相关性分析

Table 3 Correlation analysis of taste attributes

滋味分属性	苦味	涩味	酸味	鲜味	甜味
苦味	1				
涩味	0.909**	1			
酸味	0.882**	0.908**	1		
鲜味	-0.874**	-0.863**	-0.824**	1	
甜味	-0.869**	-0.935**	-0.825**	0.857**	1

注: *相关性在 0.05 水平上显著(双尾); **相关性在 0.01 水平上显著(双尾)。

2.2 两种不同工艺白茶差异物质分析

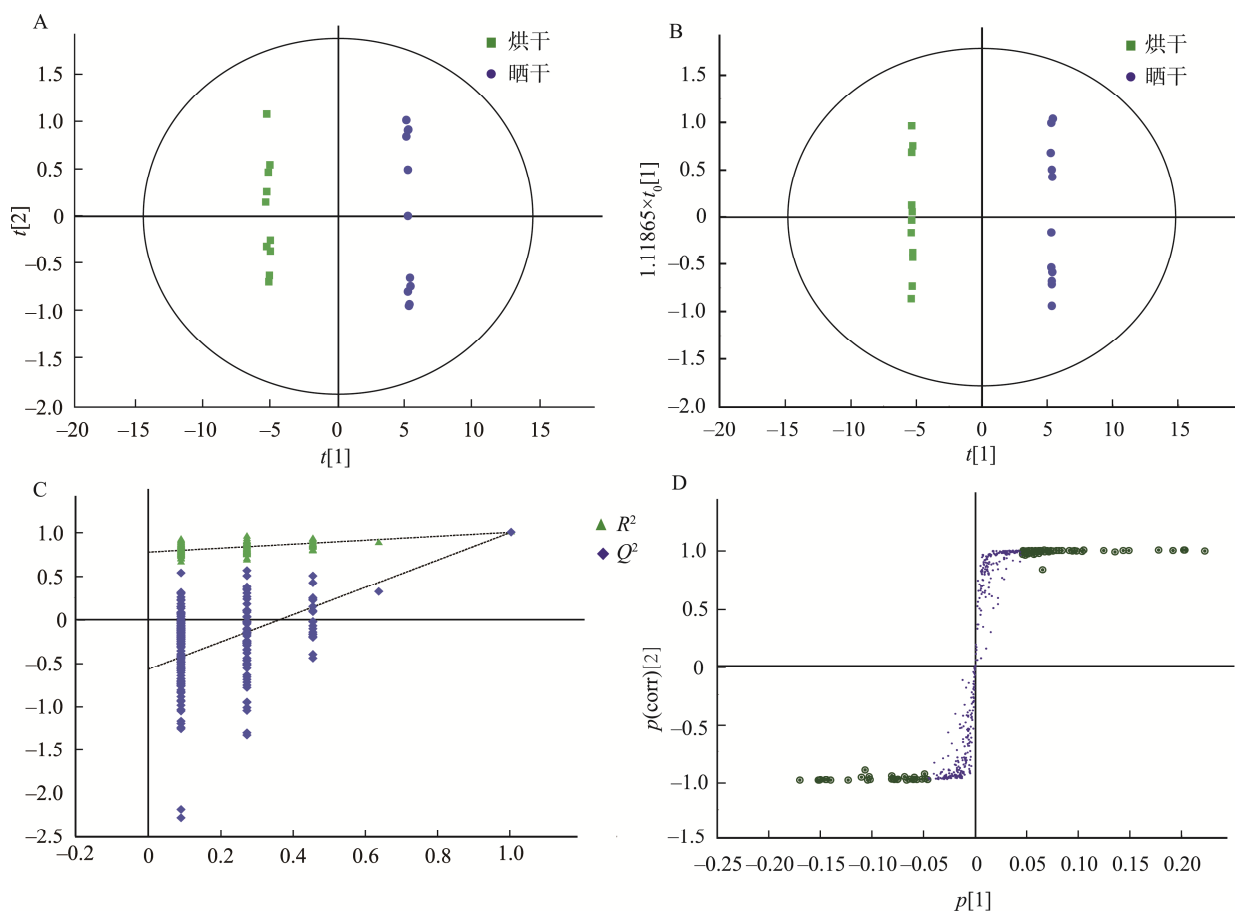
经 UPLC-Q-Orbitrap/MS 主要检测到 481 种非挥发性化合物, 为了更直观地分析不同工艺白茶样品在主要滋味成分上的差异, 对其进行了无监督的主成分分析, 其得分图(图 1A)显示, 晒干白茶和烘干白茶的主要非挥发性成分有显著差异, 两种白茶表现出了很好的分离, 第一主成分和第二主成分分别解释了总方差的 92.5% 和 1.5%。为了得到有标志性差异的关键成分, 采用 OPLS-DA 评价模型除去不相关的差异来筛选差异变量, 该模型拟合参数为 $R^2X(\text{cum})=0.945$ 、 $R^2Y(\text{cum})=1$ 、 $Q^2(\text{cum})=1$, 其中 R^2X 和 R^2Y 分别表示所建模型对 X 和 Y 矩阵的解释率, Q^2 表示模型的预测能力, 3 个指标越接近 1 表示模型越稳定可靠, 交叉验证模型的 R^2 和 Q^2 的截距分别为 0.772 和 -0.623, 表明该模型稳定可靠^[26]。通过 S-plot 研究两种白茶具有差异的化合物, 选取 VIP 值 > 1 的成分, 得到具有标志性差异的成分有 81 种, 包括 8 种有机酸类、5 种氨基酸及其衍生物类、1 种核苷酸及其衍生物类、56 种酚类(包括黄酮醇类和黄酮苷类、儿茶素类、鞣质类)、3 种生物碱类、8 种其他类, 如图 2。

从热图颜色深浅上可以看出, 两种工艺白茶中的滋

味物质差异明显, 晒干白茶中的黄酮和黄酮苷、其他酚类、有机酸类化合物含量普遍高于烘干白茶, 这可能是引起晒干白茶苦味、涩味和酸味评分较高的原因。不同种类化合物的差异可能与干燥温度和时间有关, 干燥温度升高会导致茶多酚含量下降^[27], 烘干采用的是 50℃ 处理 24 h, 茶多酚转化速率较快, 同时茶叶干燥速度快, 导致失水过快, 芽叶快速收缩, 将影响成茶的冲泡浸出率, 使茶汤滋味较淡薄; 自然晒干采用的是自然阳光(温度 20~25℃) 处理 48 h, 茶多酚的转化速率低于烘干, 且茶叶干燥速度相对较慢, 芽叶收缩速度放慢, 最终茶叶冲泡浸出率较高。不同的干燥方式也导致茶叶外观形态呈现出差异, 烘干白茶颜色青绿, 芽叶收缩紧凑、形态均匀; 晒干白茶颜色微黄, 部分芽叶分散、形态不均, 且茶汤颜色较深。

2.3 各滋味分属性关键贡献化合物筛选

为了筛选每种滋味分属性的关键贡献化合物, 以所测化合物为自变量 X , 以各滋味分属性评分为因变量 Y , 进行 PLS 分析, 各滋味分属性与化合物之间的关联图见图 3, 通过分析 VIP 值柱状图, 以得到对各滋味分属性具有重要贡献的成分, 一般认为 VIP 值 > 1 的化合物对滋味分属性具



注: A: PCA 分析; B: OPLS-DA 分析; C: OPLS-DA 的交叉验证模型图; D: S-plot。

图 1 不同工艺白茶非挥发性成分多变量统计分析

Fig.1 Multivariate statistical analysis of the non volatile components in white tea under different processes

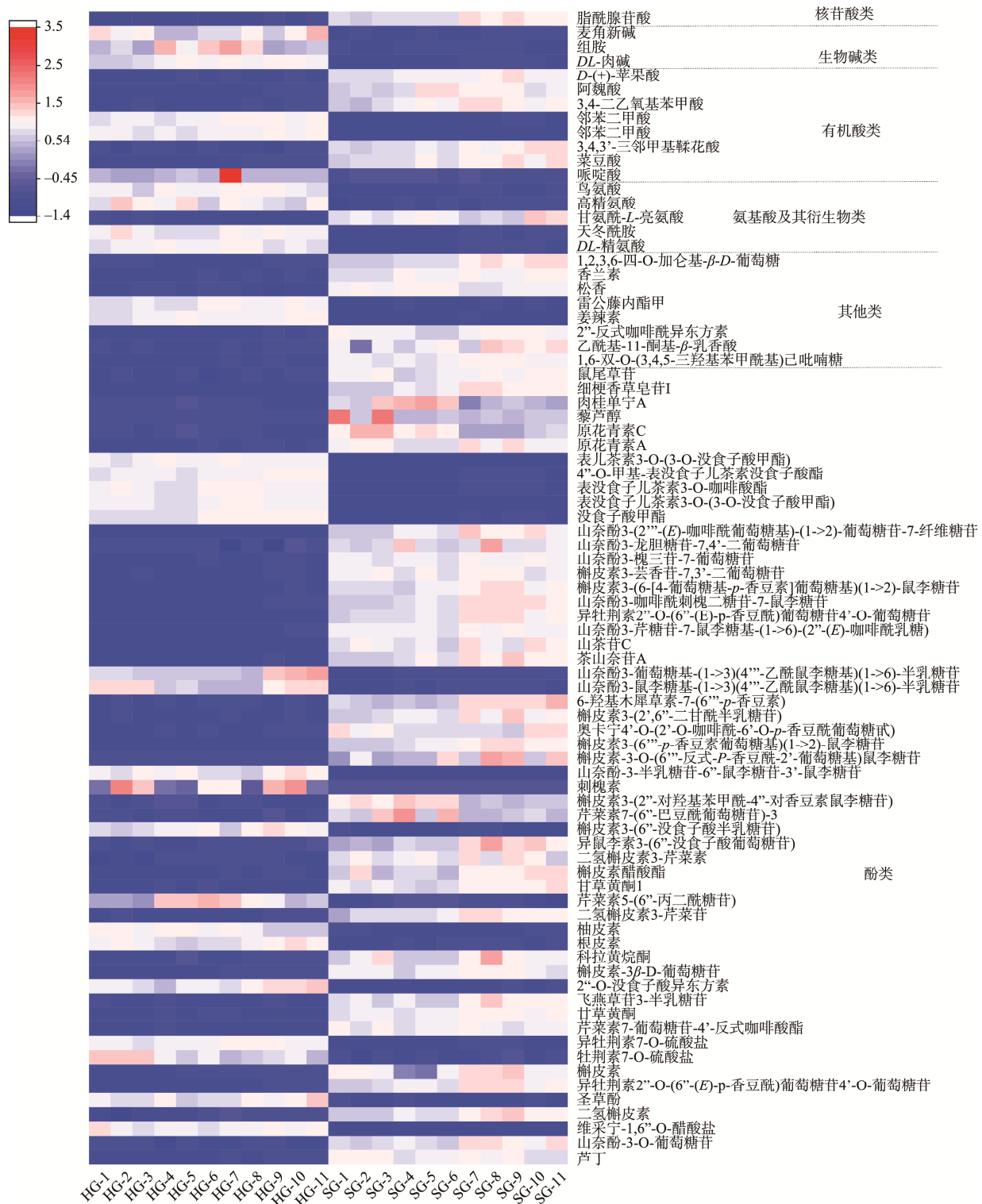


图 2 两种不同工艺白茶标志性差异成分热图分析

Fig.2 Heatmap analysis of the iconic difference components of 2 kinds of white tea under different processes

有贡献,且值越大相关性越显著,VIP 值统计结果见表 4。图 3 中酸味、苦味、涩味聚集于一、四象限,3 者之间呈正相关,鲜味和甜味聚集于二、三象限,两者之间呈正相关,该结果与表 3 结果一致,两个聚集处周围化合物都较多且分布集中,

说明与这 5 种滋味分属性均有贡献的化合物较多。从表 4 中可以看出,对 5 种滋味有显著贡献的化合物中 VIP 值>2.5 的大部分是黄酮苷类,以山奈酚、槲皮素的糖苷为主,另外还有少部分的儿茶素和有机酸,这些化合物对各滋味分属

性均有较大的影响。已知所有的黄酮苷都具有苦味, 且略带收敛性的涩味^[28-29]; 儿茶素是茶叶多酚类的主体, 是构成茶叶苦涩味的主要物质^[30-31]; 对 5 种滋味有显著贡献的有机酸以柠檬酸为主, 而柠檬酸的滋味特征是强酸味中带有涩味^[19]。在滋味相关性分析中, 5 种滋味之间相关性均显著, 苦味、涩味、酸味 3 者之间呈显著正相关, 与鲜味和甜味呈显著负相关, 表明具有苦味、涩味、酸味的化合物对这 3 种滋味有正贡献, 对鲜味和甜味有负效应, 这也从侧面解释了为什么两种白茶鲜味和甜味分属性强度较弱。

分析筛选出的对苦味、涩味、酸味、鲜味、甜味贡献显著的化合物主要是两种工艺白茶中含量差异明显的物质, 而某些与滋味有显著正相关的化合物如苦味的代表成分可可碱、咖啡碱, 涩味的代表成分表没食子儿茶素没食子酸酯, 鲜味的代表成分谷氨酸, 以及呈甜味的单糖, 这些物

质并没有被筛选出来, 主要原因可能是这些物质在两种白茶中含量差异较小。

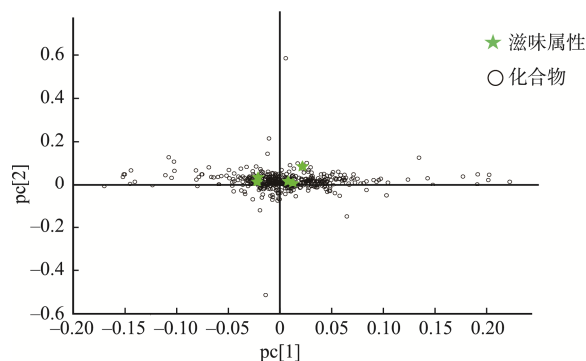


图 3 滋味分属性与滋味物质的关联图

Fig.3 Correlation diagram between taste properties and taste substances

表 4 各化合物对单一滋味分属性的 VIP 筛选结果
Table 4 VIP screening results of each compound for single taste

化合物名称	苦味	涩味	酸味	鲜味	甜味
槲皮素-3-O-(6'''-反式-P-香豆酰-2'-葡萄糖基)鼠李糖苷	4.58	4.68	4.47	4.71	4.67
细梗香草皂苷 I	4.17	4.30	4.12	4.28	4.24
山奈酚 3-(2'''-(E)-咖啡酰葡萄糖基)-(1->2)-葡萄糖苷-7-纤维糖苷	4.15	4.26	4.07	4.27	4.22
异牡荆素 2''-O-(6''-(E)-p-香豆酰)葡萄糖苷 4'-O-葡萄糖苷	3.93	4.05	3.92	4.05	4.01
槲皮素 3-(6'''-p-香豆素葡萄糖基)(1->2)-鼠李糖苷	3.91	4.06	3.87	4.04	4.00
山奈酚 3-鼠李糖基-(1->3)(4'''-乙酰鼠李糖基)(1->6)-半乳糖苷	3.52	3.65	3.46	3.58	3.63
山奈酚-3-半乳糖苷-6''-鼠李糖苷-3'-鼠李糖苷	3.10	3.20	3.06	3.23	3.20
表没食子儿茶素 3-O-(3-O-没食子酸甲酯)	3.08	3.18	3.03	3.24	3.22
2''-O-没食子酸异东方素	3.07	3.19	3.01	3.16	3.25
山茶苷 C	3.06	3.18	3.00	3.14	3.13
茶山奈苷 A	2.95	3.02	2.88	3.04	3.00
邻苯二甲酸	2.95	3.03	2.89	3.11	3.10
表儿茶素 3-O-(3-O-没食子酸甲酯)	2.85	2.96	2.82	2.96	2.94
6-羟基木犀草素-7-(6'''-p-香豆素)	2.84	2.99	3.25	2.89	2.83
柠檬酸	2.65	1.61	1.27	3.05	1.16
槲皮素 3-(6-[4-葡萄糖基-p-香豆素]葡萄糖基)(1->2)-鼠李糖苷	2.57	2.62	2.51	2.65	2.60
维采宁-1,6''-O-醋酸盐	2.53	2.60	2.49	2.60	2.59
龙胆山酮酚	2.42	1.09	-	-	-
没食子酸甲酯	2.34	2.34	2.23	2.41	2.31
刺槐素	2.23	2.61	2.61	2.39	2.51
山奈酚 3-葡萄糖基-(1->3)(4'''-乙酰鼠李糖基)(1->6)-半乳糖苷	2.20	2.19	2.07	2.26	2.54
芹菜素 7-葡萄糖苷-4'-反式咖啡酸酯	2.15	2.22	2.12	2.22	2.23
姜辣素	2.13	2.20	2.10	2.23	2.19
山奈酚 3-咖啡酰刺槐二糖苷-7-鼠李糖苷	2.03	2.07	1.98	2.08	2.07
脂酰腺苷酸	2.00	2.03	1.94	2.04	2.01
山奈酚 3-龙胆糖苷-7,4'-二葡萄糖苷	1.91	1.59	2.20	1.39	1.87
山奈酚 3-芹糖苷-7-鼠李糖基-(1->6)-(2''-(E)-咖啡酰乳糖)	1.90	1.92	1.85	1.94	1.91
山奈酚 3-槐三苷-7-葡萄糖苷	1.78	1.77	1.71	1.80	1.76
甘氨酸-L-亮氨酸	1.73	1.77	1.69	1.78	1.76

表4(续)

化合物名称	苦味	涩味	酸味	鲜味	甜味
哌啶酸	1.68	1.72	1.87	1.81	1.73
1,2,3,6-四-O-加仑基- β -D-葡萄糖	1.67	1.71	1.63	1.72	1.71
槲皮素 3-(6''-没食子酸半乳糖苷)	1.66	1.71	1.62	1.72	1.68
麦角新碱	1.62	1.75	1.69	1.68	1.74
表没食子儿茶素 3-O-咖啡酸酯	1.60	1.65	1.57	1.70	1.67
二氢槲皮素 3-芹菜苷	1.57	1.59	1.52	1.59	1.60
奥卡宁 4'-O-(2'-O-咖啡酰-6'-O- <i>p</i> -香豆酰葡萄糖甙)	1.56	1.51	1.52	1.55	1.50
雷公藤内酯甲	1.54	1.59	1.53	1.65	1.61
鸟氨酸	1.53	1.58	1.52	1.61	1.66
飞燕草苷 3-半乳糖苷	1.51	1.57	1.47	1.54	1.52
香兰素	1.50	1.59	1.47	1.50	1.53
组胺	1.47	1.61	1.51	1.68	1.43
甘草黄酮	1.46	1.50	1.42	1.47	1.46
槲皮素-3 β -D-葡萄糖苷	1.45	1.33	1.36	1.34	1.31
芦丁	1.43	1.36	1.34	1.38	1.35
槲皮素	1.42	1.21	1.20	1.20	1.19
2''-反式咖啡酰异荛草素	1.40	1.41	1.35	1.42	1.40
鼠尾草苷	1.40	1.45	1.35	1.43	1.41
巴豆酸	1.39	-	-	-	-
4''-O-甲基-表没食子儿茶素没食子酸酯	1.36	1.40	1.33	1.44	1.43
根皮素	1.34	1.36	1.29	1.37	1.45
槲皮素 3-(2',6''-二甘酰半乳糖苷)	1.31	1.34	1.30	1.33	1.33
乙酰基-11-酮基- β -乳香酸	1.30	1.31	1.27	1.31	1.31
科拉黄烷酮	1.27	1.28	1.26	1.27	1.26
2''-反式咖啡酰异东方素	1.26	1.29	1.23	1.30	1.28
圣草酚	1.25	1.26	1.21	1.24	1.24
牡荆素 7-O-硫酸盐	1.25	1.27	1.20	1.29	1.24
原花青素 C ₁	1.24	1.25	1.17	1.26	1.38
DL-精氨酸	1.23	1.26	1.21	1.37	1.27
D-(+)-苹果酸	1.23	1.26	1.41	1.25	1.24
二氢槲皮素	1.23	1.08	1.05	1.08	1.06
1,3,6-三邻氨基葡萄糖	1.23	1.23	1.19	1.23	1.22
3,4-二乙氧基苯甲酸	1.22	1.23	1.17	1.23	1.21
菜豆酸	1.19	1.15	1.11	1.15	1.14
槲皮素 7-[木糖基-(1->2)-鼠李糖基-(1->2)-鼠李糖基]-(1->6)-葡萄糖苷	1.18	1.05	-	-	-
槲皮素 3-(2''-对羟基苯甲酰-4''-对香豆素鼠李糖苷)	1.18	1.16	1.07	1.14	1.25
1,6-双-O-(3,4,5-三羟基苯甲酰基)己吡喃糖	1.17	1.16	1.13	1.16	1.15
原花青素 A ₁	1.17	1.06	1.02	1.06	1.06
异牡荆素 7-O-硫酸盐	1.16	1.19	1.14	1.23	1.21
异鼠李素 3-(6''-没食子酸葡萄糖苷)	1.16	1.12	1.04	1.12	1.16
槲皮素醋酸酯	1.14	1.14	1.15	1.15	1.15
N-乙酰-L- α -天冬氨酸-L-去甲缬氨酸	1.13	-	1.04	-	-
芹菜素 5-(6''-丙二酰糖苷)	1.11	1.16	1.19	1.14	1.12
高精氨酸	1.08	1.02	-	1.11	1.07

表 4(续)

化合物名称	苦味	涩味	酸味	鲜味	甜味
槲皮素 3-芸香苷-7,3'-二葡萄糖苷	1.08	1.10	1.05	1.11	1.09
二氢槲皮素 3-芹菜素	1.06	1.10	1.14	1.05	1.04
木犀草素	1.06	-	-	-	1.11
肉桂单宁 A ₂	1.06	1.06	1.01	1.02	1.25
DL-肉碱	1.05	1.08	1.05	1.12	1.09
芹菜素 7-(6"-巴豆酰葡萄糖苷)	1.02	1.05	-	1.09	1.04
山奈酚-3-O-葡萄糖苷	1.02	1.04	-	1.03	1.03
原花青素 A ₂	1.01	1.06	-	-	1.01
松香	1.01	1.05	-	1.04	1.06
藜芦醇	1.00	-	-	1.03	1.10
1-O-没食子酸-β-D-葡萄糖	-	1.74	-	1.09	1.07
腐殖酸	-	1.66	-	1.03	1.03
葡萄糖没食子鞣甙	-	1.26	-	1.03	-
3,4,3'-三邻甲基鞣花酸	-	1.03	-	-	-
原花青素 B ₁	-	1.00	-	-	1.04
水飞蓟素	-	-	2.07	-	-
水苏碱	-	-	2.06	-	-
甘氨酸	-	-	1.69	-	-
新圣草酚	-	-	1.65	-	-
天冬酰胺	-	-	-	-	1.06
菊苣酸	-	-	-	-	1.04
异鼠李素 3-葡萄糖苷	-	-	-	-	1.02

注: -表示 VIP<1。

3 结 论

本研究采用 UPLC-Q-Orbitrap-MS 分析了茶叶中滋味物质组成, 获得了广安华盖山新制白茶的 5 个特征滋味描绘词, 其呈味特征以苦味、涩味为主, 各滋味分属性之间存在显著的相关性, 自然晒干的白茶苦味、酸味、涩味评分均大于除湿机烘干的白茶。主要检测到 481 种非挥发性化合物, 通过 OPLS-DA 评价模型共筛选出 81 种具有标志性差异的成分, 8 种有机酸类、5 种氨基酸及其衍生物类、1 种核苷酸及其衍生物类、56 种酚类(包括黄酮醇类和黄酮苷类、儿茶素类、鞣质类)、3 种生物碱类、8 种其他类, 有机酸、黄酮苷类化合物在晒干白茶中的含量普遍高于烘干白茶。并通过 PLS-VIP 分析得到了对每一种滋味分属性具有贡献的成分, 对各滋味分属性具有显著贡献的是以山奈酚、槲皮素的糖苷为主的黄酮苷类, 以及少部分的儿茶素和有机酸。该结果为进一步研究白茶分子感官基础提供了理论数据, 为定向调控华盖山白茶滋味品质提供了参考。但是本研究的滋味分属性强度评分并没有完全脱离人的感官系统, 还是带有一定的主观因素, 影响了一些化合物对滋味分属性贡献性的评判; 另外, 分析出的贡献物质大多数是在两种白茶中含量差异较明显的化合物, 还有一些含量差异较小但对滋味有贡献的物质并没有被筛选出, 因此表征茶叶滋味特征的物质基础还需要不断丰富。

参考文献

- 郭陈胜, 郭丰睿. 白茶主要成分在疾病防治方面的研究[J]. 福建茶叶, 2022, 44(1): 42-44.
GUO CS, GUO FR. Research progress on the main components of white tea in disease control [J]. Fujian Tea, 2022, 44(1): 42-44.
- 严云玉, 张迎阳, 赵丞. 白茶主要成分在疾病防治方面的研究进展[J]. 福建茶叶, 2021, 43(4): 76-77.
YAN YY, ZHANG YY, ZHAO C. Research progress on the main components of white tea in disease control [J]. Fujian Tea, 2021, 43(4): 76-77.
- 邓静, 王远兴, 丁建. 白茶与安吉白茶的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(4): 368-371.
DENG J, WANG YX, DING J. Research progress in white tea and Anji white tea [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(4): 368-371.
- ZHOU BX, WANG ZH, YIN P, *et al.* Impact of prolonged withering on phenolic compounds and antioxidant capability in white tea using LC-MS-based metabolomics and HPLC analysis: Comparison with green tea [J]. Food Chem, 2022, 368: 130855.
- LUO K, MA CM, XING SF, *et al.* White tea and its active polyphenols lower cholesterol through reduction of very-low-density lipoprotein production and induction of LDLR expression [J]. Biomed Pharm, 2020, 127: 110146.
- 陈文贤. 老白茶保健功能成分与储存条件研究[J]. 福建茶叶, 2021, 43(7): 27-28.
CHEN WX. Study on health functional components and storage conditions of old white tea [J]. Fujian Tea, 2021, 43(7): 27-28.
- 郑丽, 侯彩云, 任发政. 白茶寿眉预防小鼠肥胖作用研究及安全性评价[J]. 茶叶科学, 2017, 37(6): 586-596.
ZHENG L, HOU CY, REN FZ. Anti-obesity efficacy of Shoumei white

- tea on high-fat diet mice and its safety evaluation [J]. *J Tea Sci*, 2017, 37(6): 586–596.
- [8] MARCO GA, ANA DM, NELSON FT, *et al.* White tea consumption improves cardiac glycolytic and oxidative profile of prediabetic rats [J]. *J Funct Foods*, 2015, 14: 102–110.
- [9] YU X, LI Y, HE C, *et al.* Nonvolatile metabolism in postharvest tea (*Camellia sinensis* L.) leaves: Effects of different withering treatments on nonvolatile metabolites, gene expression levels, and enzyme activity [J]. *Food Chem*, 2020, 327: 126992.
- [10] CHEN Q, SHI J, MU B, *et al.* Metabolomics combined with proteomics provides a novel interpretation of the changes in nonvolatile compounds during white tea processing [J]. *Food Chem*, 2020, 332: 127412.
- [11] 陈翔, 田月月, 张丽霞. 基于亲水相互作用液相色谱-三重四极杆质谱法研究白茶萎凋过程中代谢物的变化[J]. *茶叶科学*, 2020, 40(2): 238–249.
- CHEN X, TIAN YY, ZHANG LX. The changes of metabolites during the withering process of white tea based on HILIC LC-QQ MS method [J]. *Tea Sci*, 2020, 40(2): 238–249.
- [12] YANG ZY, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. *Food Res Int*, 2013, 53(2): 585–599.
- [13] 张欣然. 茶叶审评技术研究进展[J]. *中国野生植物资源*, 2020, 39(12): 46–51.
- ZHANG XR. Research progress of tea evaluation technology [J]. *Chin Wild Plant Res*, 2020, 39(12): 46–51.
- [14] 吴婷, 邓秀娟, 李沅达, 等. 云茶香1号不同萎凋工艺白茶的化学品质研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(24): 9530–9538.
- WU T, DENG XJ, LI YD, *et al.* Study on the chemical quality of white tea with different withering processes of *Camellia sinensis* vs Yunchaxiang 1 [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(24): 9530–9538.
- [15] 邓仕彬, 方舒娜, 林金来. 萎凋工艺对福鼎白茶品质影响研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(13): 77–83.
- DENG SS, FANG SN, LIN JL. Effect of Withering process on the quality of fuding white tea [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(13): 77–83.
- [16] 施兆鹏. 茶叶审评与检验[D]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- SHI ZP. Tea review and inspection [D]. Beijing: China Agricultural Press, 2021.
- [17] 杨晨. 基于代谢组学的不同花色种类白茶滋味品质研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- YANG C. Study of the taste quality in different bpes of white tea based on metabolomics analysis [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [18] ZHAO F, CHEN M, JIN S, *et al.* Macro-composition quantification combined with metabolomics analysis uncovered key dynamic chemical changes of aging white tea [J]. *Food Chem*, 2022, 366: 130593.
- [19] YE ST, LU HM. Determination of fatty acids in rice oil by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with geographic and varietal discrimination by supervised orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) [J]. *Anal Lett*, 2022, 55(5): 675–687.
- [20] 唐瑛蔓, 赵美玲, 黄雅慧, 等. 绿茶主要滋味特征与消费者偏好的关系[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(17): 242–246.
- TANG YM, ZHAO ML, HUANG YH, *et al.* Study on the relationship between the main taste characteristics of green tea and consumer preference [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(17): 242–246.
- [21] 岳翠男. 绿茶滋味物质研究及审评参考物模型的建立[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- YUE CN. Establishment of reference material model of green tea based on its taste material research [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [22] 毛世红. 基于风味组学的工夫红茶品质分析与控制研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- MAO SH. Quality analysis and control of congou black tea based on sensomics [D]. Chongqing: Southwest University, 2018.
- [23] 李小娜. 工夫红茶风味感官品质与化学品质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- LI XY. Relationship between sensory character and chemical components of Congou's flavor [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [24] 李春芳. 茶树类黄酮等次生代谢产物的合成及基因的表达分析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- LI CF. Biosynthesis of secondary metabolites such as flavonoids and the expression of their genes *Camellia sinensis* [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [25] 岳翠男, 秦丹丹, 蔡海兰, 等. 赣北工夫红茶滋味特征及关键化合物分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(2): 260–267.
- YUE CN, QIN DD, CAI HL, *et al.* Taste characteristics and key compounds analysis of Congou black tea in northern Jiangxi Province [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(2): 260–267.
- [26] 王梦琪, 朱荫, 张悦, 等. “清香”与“栗香”绿茶中非挥发性化学成分的差异分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 151–158.
- WANG MQ, ZHU M, ZHANG Y, *et al.* Analysis on the difference of non-volatile chemical compounds between “fresh scent” and “chestnut flavor” green tea [J]. *Food Sci*, 2021, 42(14): 151–158.
- [27] 童慧霖, 范方媛, 田宇倩, 等. 白茶感官滋味特征属性及相关贡献组分研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(7): 286–293.
- TONG YL, FAN FY, TIAN YQ, *et al.* Taste-characteristic attributes and related contribution compounds of white tea [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(7): 286–293.
- [28] 李凤娟. 白茶的滋味、香气和加工工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- LI FJ. Studies on the tastet aroma and processing of white tea [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [29] SCHARBERT S, HOLZMANN N, HOFMANN T. Identification of the astringent taste compounds in black tea infusions by combining instrumental analysis and human bioresponse [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(11): 3498–3508.
- [30] 袁定帅, 陈洁, 赖晓芳, 等. 热加工对西兰花营养品质及抗氧化性的影响[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(5): 91–95.
- YUAN DS, CHEN J, LAN XF, *et al.* Effect of different cooking methods on nutritional quality and antioxidant activity of broccoli [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2016, 37(5): 91–95.
- [31] ZHANG L, CAO QQ, DANIEL G, *et al.* Association between chemistry and taste of tea: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2020, 101: 139–149.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



曾梦霖, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 1032401816@qq.com



杨春梅, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 157579074@qq.com