缪伊雯,周静芸,杨春明,等.不同茶树品种寿眉白茶品质分析[J].食品工业科技,2024,45(15):283-294. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080168

MIAO Yiwen, ZHOU Jingyun, YANG Chunming, et al. Analysis of Quality in Shoumei White Tea from Different Tea Plant Varieties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(15): 283-294. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080168

· 分析检测 ·

不同茶树品种寿眉白茶品质分析

缪伊雯¹,周静芸¹,杨春明²,罗正飞^{1,3},汪毅²,龚正礼^{1,2},童华荣^{1,*}

(1.西南大学食品科学学院,重庆 400715;

2.云南省院士(专家)工作站龚正礼专家工作站,云南临沧 677000;

3.云南省红茶工程技术研究中心,云南临沧 677000)

摘要:为探究不同茶树品种寿眉白茶品质及其物质基础。本研究以福安大白茶(FA)、福鼎大毫茶(FD)、梅占(MZ)和凤庆大叶种(FQ)所制寿眉白茶为原料,采用感官审评、高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)、顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用(Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)分析寿眉白茶品质,并结合正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)及其置换检验,并基于变量投影重要性分析(Variability importance in projection, VIP)值和P值筛选标志差异性化合物。结果表明,4个茶树品种加工的白茶的感官评价和理化结果均存在差异,其中4个茶树品种的寿眉白茶在感官品质上均具有较好的感官品质且各具特色。不同的寿眉白茶的水浸出物为45.48%~46.89%,茶多酚为16.79%~19.96%,咖啡碱为41.34~56.61 mg/g,茶黄素总量为3.31~8.22 mg/g,儿茶素总量为143.90~165.62 mg/g,非酯型儿茶素含量为21.55~36.01 mg/g,酯型儿茶素含量为114.14~134.16 mg/g,游离氨基酸总量为30.35~38.31 mg/g,不同茶样在非挥发性化合物的含量上存在差异。4个茶样共检测出57种挥发性化合物,其总量范围在121.63~203.43 μg/g,其中醇类和醛类化合物占比最多。不同的茶样在挥发性化合物的香气类型、种类及含量上存在较大差异。基于4个茶样的93个化合物建立的正交偏最小二乘法判别分析可实现对茶样的有效区分,并筛选出56种影响其品质的标志差异性化合物(VIP值>1且P<0.05)。综上所述,不同茶树品种对寿眉白茶品质特征存在影响。本研究结果可为4种寿眉白茶的品质调控提供数据支撑。

关键词:茶树品种,寿眉白茶,感官品质,高效液相色谱法,气相色谱-质谱联用

中图分类号:TS272

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2024)15-0283-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080168

本文网刊:

Analysis of Quality in Shoumei White Tea from Different Tea Plant Varieties

MIAO Yiwen¹, ZHOU Jingyun¹, YANG Chunming², LUO Zhengfei^{1,3}, WANG Yi²,

GONG Zhengli^{1,2}, TONG Huarong^{1,*}

(1.College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2.Academician (Expert) Workstation of Yunnan Province Gong Zhengli Expert Workstation, Lincang 677000, China;

3.Yunnan Province Black Tea Engineering Technology Research Center, Lincang 677000, China)

Abstract: To explore the quality and material basis of Shoumei white tea from different varieties of tea trees, in this study, Shoumei white tea made from the raw materials of Fu'an Da Bai (FA), Fuding Da Hao (FD), Meizhan (MZ) and Fengqing Da Ye Zhong (FQ) were analyzed for their quality using sensory evaluation, high performance liquid chromatography (HPLC), headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS).

收稿日期: 2023-08-16

基金项目: 云南省科技厅云南省院士(专家)工作站项目(2018-6);重庆市现代山地特色高效农业茶叶产业技术体系(2022-8)。

作者简介: 缪伊雯(1998-),女,硕士研究生,研究方向:茶叶加工及品质化学,E-mail: mywfood@email.swu.edu.cn。

*通信作者: 童华荣(1964-),男,博士,教授,研究方向:茶叶加工及品质化学,E-mail: huart@swu.edu.cn。

Orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) and its permutation test were used to distinguish the differences among the samples, and variables were selected based on the variable importance in projection (VIP) values and *P*-values. The results indicated that there were differences in both sensory evaluation and physicochemical properties among the white teas processed from the four varieties of tea trees. Each of the Shoumei white teas from the four varieties of tea trees exhibited good sensory qualities and distinct characteristics. The water extract content of the different Shoumei white teas ranged from 45.48% to 46.89%, the tea polyphenol content ranged from 16.79% to 19.96%, the caffeine content ranged from 41.34 to 56.61 mg/g, the total theaflavin content ranged from 3.31 to 8.22 mg/g, the total catechin content ranged from 143.90 to 165.62 mg/g, the non-esterified catechin content ranged from 21.55 to 36.01 mg/g, the esterified catechin content ranged from 114.14 to 134.16 mg/g, and the total free amino acid content ranged from 30.35 to 38.31 mg/g. Furthermore, differences in the content of non-volatile compounds were observed among the different tea samples. A total of 57 volatile compounds were detected in the four tea samples, with a total concentration ranging from 121.63 to 203.43 $\mu\text{g/g}$. Among them, alcohols and aldehydes accounted for the majority. Significant differences were observed among the tea samples in terms of the aroma profile, types, and concentrations of volatile compounds. OPLS-DA based on 93 compounds from the four tea samples was employed to effectively differentiate between the tea samples and identify 56 differentiating compounds (VIP>1 and *P*<0.05) that significantly contribute to their quality characteristics. In conclusion, different varieties of tea trees have an impact on the quality characteristics of Shoumei white tea. The findings of this study can provide data support for quality control of the four types of Shoumei white tea.

Key words: tea plant variety; Shoumei white tea; sensory quality; high performance liquid chromatography (HPLC); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

白茶,创制于清嘉庆元年福建省福鼎市,距今已有两百多年历史,是中国传统六大茶类之一^[1-2]。白茶因其外表满披银白色的茸毫而得名,又因其不炒不揉的加工工艺形成了独特的品质特征^[3]。寿眉是白茶中产量最高的一个品类,主要是以茶树的一芽三、四叶为原料经萎凋、干燥、拣剔等特定工序制成^[4]。目前,非传统白茶产区以当地特色种质资源为原料所制的白茶正在步入高速发展期^[5],而针对白茶的品质研究已成为当前的研究热点^[6]。

茶叶品质的形成与原料和加工条件密不可分,其中茶树品种是影响茶叶品质差异的原因之一^[7]。当前,白茶适制品种较广,既有传统品种,如福鼎大毫茶(FD)、福安大白茶(FA),又有以景谷大白茶和梅占(MZ)等为主的新品种^[8]。其中,福安大白茶(*Camellia sinensis* var. *sinensis* 'Fu'an dabaicha')芽梢肥壮,芽毫显露,所制白茶滋味醇厚,甘较爽^[9]。以福鼎大毫茶(*Camellia sinensis* var. *sinensis* 'Fuding dahaocha')品种鲜叶为原料加工的白茶,具有鲜香醇和的特征而备受消费者欢迎^[10]。梅占(*Camellia sinensis* var. *sinensis* 'Meizhan')叶厚质脆、内含丰富^[7],且具有梅占独特的品种香,将梅占鲜叶加工白茶已有报道^[11]。而凤庆大叶种(*Camellia sinensis* var. *assamica* 'Fengqing dayecha')(FQ)作为云南地方特色茶树资源,具有叶色绿,叶质柔软,芽叶肥壮,茸毛多等优点,主要用于制造红茶和绿茶且品质较佳^[12],近年来随着云南白茶的大力发展,凤庆白茶也逐渐进入大众视野。然而,针对上述茶树品种所制寿眉白茶的品质的系统比较、鉴别分析鲜见报道。

本研究以FA、FD、MZ和FQ共4个茶树品种鲜叶为原料制成寿眉白茶,采用感官审评方法分析其感官品质;采用高效液相色谱(High performance

liquid chromatography, HPLC)对其非挥发性化学成分(儿茶素类、游离氨基酸组分)进行表征,采用顶空固相微萃取(Headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析挥发性化合物种类与含量。此外,结合正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)及其置换检验,并基于变量投影重要性分析(Variable importance in projection, VIP)值和*P*值筛选标志差异性化合物,旨在鉴别4种寿眉白茶中的特征品质成分,探明其物质基础,从而为4种寿眉白茶的品质调控提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜叶均来自于云南省临沧市凤庆县云南春茗茶业有限责任公司基地,于2020年5月进行采摘,采摘标准均为一芽三、四叶,按照传统白茶加工工艺(采摘→萎凋→干燥→拣剔)于云南春茗茶业有限公司制作成寿眉白茶,储藏于25℃恒温条件下1个月,茶样分析前粉碎,过40目筛后放入铝箔袋密封并置于-40℃保存用于后续分析用;咖啡碱、没食子儿茶素(Gallocatechin, GC)、儿茶素(Catechin, C)、表儿茶素(Epicatechin, EC)、表没食子儿茶素(Epigallocatechin, EGC)、表儿茶素没食子酸酯(Epicatechin gallate, ECG)、没食子儿茶素没食子酸酯(Gallocatechin gallate, GCG)、儿茶素没食子酸酯(Catechin gallate, CG)、表没食子茶素没食子酸酯(Epigallocatechin gallate, EGCG)、没食子酸(Gallic acid, GA)、天冬氨酸(Aspartic acid, Asp)、异亮氨酸(Isoleucine, Ile)、苏氨酸(Threonine, Thr)、亮氨酸(Leucine, Leu)、丝氨酸(Serine, Ser)、酪氨酸

(Tyrosine, Tyr)、谷氨酸(Glutamate, Glu)、苯丙氨酸(Phenylalanine, Phe)、甘氨酸(Glycine, Gly)、丙氨酸(Alanine, Ala)、组氨酸(Histidine, His)、半胱氨酸(Cysteine, Cys)、精氨酸(Arginine, Arg)、缬氨酸(Valine, Val)、脯氨酸(Proline, Pro)、天冬酰胺(Asparagine, Asn)、谷氨酰胺(Glutamine, Gln)、茶氨酸(Theanine, Thea)、色氨酸(Tryptophan, Trp)、赖氨酸(Lysine, Lys)、茶黄素(Theaflavin, TF)、茶黄素-3-没食子酸酯(Theaflavin-3-gallate, TF-3-G)、茶黄素-3'-没食子酸酯(Theaflavin-3'-gallate, TF-3'-G)、茶黄素双没食子酸酯(Theaflavin-3, 3'-digallate, TFDG)、没食子酸(Gallic acid, GA)均为标准品 纯度 $\geq 98\%$, 美国 Sigma Aldrich 公司; 氢氧化钠、冰乙酸、甲醇、氯化钠、氯化亚锡、磷酸氢二钠、碳酸氢二钠、磷酸二氢钾(以上均为分析纯)、乙腈(色谱纯)、四氢呋喃(色谱纯) 成都市科隆化学有限公司; 茚三酮 分析纯, 上海源叶生物科技有限公司; 氘代愈创木酚 色谱纯, 广州康坦生物技术有限公司; C8~C32 正构烷烃混合物 色谱纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

UltiMate 3000 高效液相色谱仪 美国赛默飞世尔科技公司; Synergy™ H1 多功能酶标仪 基因有限公司; HWS-26 电热恒温水浴锅 上海齐欣科学仪器有限公司; FB224 电子分析天平 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; AQ-180E 茶叶粉碎机 慈溪市耐欧电器有限公司; SHB-III 循环水式多用真空泵 郑州长城工贸有限公司; BYJ1-05L-AD 超纯水机 重庆华创水处理工程有限公司; SPME 进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头 美国 Supelco 公司; QP 2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 感官审评 参照《GB/T 23776-2018 茶叶感官审评方法》^[13] 对茶样的 5 项因子进行审评, 审评人员由 5 名高级评茶员组成。

1.2.2 水浸出物测定 参照《GB/T 8305-2013 茶水浸出物测定》^[14] 进行测定。

1.2.3 茶多酚测定 参照《GB/T 8313-2018 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》^[15] 进行测定。

1.2.4 没食子酸、咖啡碱、茶黄素组分及儿茶素组分含量测定 参照《GB/T 8313-2018 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》^[15] 进行适当修改。

1.2.4.1 样品制备 称取 0.2 g 茶样于 10 mL 离心管中, 预先在 70 °C 预热好的 70% 甲醇 5 mL, 搅拌后立即移入 70 °C 水浴 10 min(5 min 搅拌一次), 冷却后 3500 r/min 离心 10 min, 上清液移至 10 mL 离心管中, 重复上述操作, 合并上清液, 定容至 10 mL, 取样品母液 2 mL, 加超纯水稀释至 10 mL, 过 0.45 μm 有机膜, 注入进样瓶待测。

1.2.4.2 HPLC 分析条件 色谱柱: Ascentis®RP-Amide 柱(25 cm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相 A: 冰乙酸:水(500:1, v/v); 流动相 B: 纯乙腈; 流速: 1 mL/min, 柱温箱温度: 35 °C; 梯度洗脱程序: 0~15 min, 15%~18% B; 15~25 min, 18%~35% B; 25~33 min, 35%~40% B; 33~35 min, 40%~45% B; 35~38 min, 45%~15% B; 38~45 min, 15% B; 进样体积: 10 μL ; 检测波长: 278 nm。

1.2.4.3 定性与定量分析 利用标准品的保留时间对色谱峰进行定性, 采用外标法进行定量。

1.2.5 游离氨基酸组分测定 参考舒娜^[16] 的方法进行适当修改, 具体如下:

1.2.5.1 样品制备 称取 3 g 茶粉于 500 mL 锥形瓶中, 加沸蒸馏水 450 mL, 立即转入沸水浴中, 浸提 45 min 后进行减压抽滤, 并将滤液转入 500 mL 容量瓶中, 待冷却后用水定容至 500 mL, 摇匀备用。准确吸取 800 μL 茶提取液、400 μL DNFB 和 400 μL 0.1 mol/L, pH9.16 的 Na_2CO_3 - NaHCO_3 缓冲液于 5 mL 离心管内, 混匀后置于 60 °C 水浴锅内暗反应 60 min。取出后冷却至室温, 加入 1600 μL pH7.0 KH_2PO_4 - NaOH 缓冲液后涡旋 1 min, 室温下暗反应 15 min 后吸取 1 mL 反应液过 0.22 μm 膜备用。

1.2.5.2 HPLC 分析条件 色谱柱: Agilent EXTEND C_{18} (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm); 流动相 A: 乙酸钠: 四氢呋喃(4 mmol/L, pH5.7): (95:5, v/v); 流动相 B: 乙腈:水(8:2, v/v); 梯度洗脱程序: 0~10 min, 5% B; 10~13 min, 5%~15% B; 13~24 min, 15%~18% B; 24~30 min, 18%~30% B; 30~50 min, 30%~65% B; 50~52 min, 65%~5% B; 52~60 min, 5% B; 流速: 1 mL/min; 柱温箱温度: 35 °C; 进样体积: 10 μL ; 检测波长: 360 nm。

1.2.5.3 定性与定量分析 利用标准品的保留时间对色谱峰进行定性, 采用外标法进行定量。

1.2.6 挥发性化合物测定 参照舒畅^[17] 的方法稍作修改。

1.2.6.1 样品制备 称取 1 g 茶样置于 40 mL 顶空萃取瓶中, 加入 2 g 氯化钠、5 mL 沸水和 50 μL 50 mg/kg 氘代愈创木酚($\text{C}_7\text{H}_5\text{D}_3\text{O}_2$)内标物溶液并加入搅拌子后迅速旋紧开口盖。将经 GC-MS 进样口老化(260 °C, 5 min)后的萃取针插入萃取瓶中, 于 60 °C 水浴中平衡 5 min, 萃取 60 min, 将萃取针插入气相色谱进样口, 解析 5 min。

1.2.6.2 GC 条件 DB-5MS 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 40 °C 保持 2 min, 以 3 °C/min 的速度上升到 85 °C 保持 2 min, 以 2 °C/min 的速度上升至 110 °C 后, 以 10 °C/min 的速度升至 230 °C 保持 2 min; 载气高纯氦气(99.999%); 流速: 1.0 mL/min; 压力: 50.5 kPa; 不分流进样, 溶剂延迟: 3 min^[18]。

1.2.6.3 MS 条件 电子电离源;电子能量: 70 eV; 离子源温度: 230 ℃; 接口温度: 230 ℃; 质量扫描范围: m/z 40~400; 真空系统为分子涡轮泵^[18]。

1.2.6.4 定性与定量分析 通过 NIST 17. LIB 标准谱库对色谱图进行检索, 选用相似度不低于 80% 的化合物, 并根据 C8~C32 正构烷烃计算化合物保留指数(Retention index, RI)并与文献 RI 比对(文献 RI 来源于 <https://webbook.nist.gov/chemistry/>), 其中化合物的保留指数根据式(1)计算^[17]:

$$RI = 100n + 100 \times \left(\frac{C_i - C_n}{C_{n+1} - C_n} \right) \quad \text{式 (1)}$$

式中: n 为碳原子数; C_i 为样品 i 的保留时间, min; C_n 为碳原子数为 n 的正构烷烃的保留时间, min; C_{n+1} 为碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间, min。

化合物含量采用氘代愈创木酚内标法根据式(2)计算^[17]。

$$\frac{\text{某一香气成分的质量浓度}(\mu\text{g/g})}{\text{某一香气成分的色谱峰面积}} = \frac{\text{内标物的质量浓度}(\mu\text{g/g})}{\text{内标物的色谱峰面积}} \quad \text{式 (2)}$$

1.3 数据处理

本实验测定均重复 3 次, 结果均用“平均值±标准差”表示; 采用 IBM SPSS Statistics 24 进行单因素方差分析(ANOVA)和邓肯多重比较检验显著性分析($P < 0.05$); 采用 Origin 2023b 绘制柱状图; 采用 TBtools 绘制热图; 采用 SIMCA 14.1 进行多元统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同茶树品种寿眉白茶感官审评结果分析

茶叶感官评价是确定茶叶品质优次和级别高低的主要方法^[4]。表 1 中呈现了不同茶树品种之间的寿眉白茶感官品质描述与得分。4 个茶样总体上得

分排序为 FD>FQ>MZ>FA, 均高于 85 分, 但 4 个品种之间的各项审评因子略有差异, 具体表现为: FQ 滋味浓厚, 口感更为丰富, FD 寿眉白茶滋味上, 得分最高, 表现为醇和鲜爽且苦味较强; FA 醇厚较甘爽且苦味较弱, MZ 在滋味上呈现出涩味, 但 4 个茶样在感官评分上无显著差异($P > 0.05$)。香气上, FD 寿眉白茶香气纯正, 带有梅子香; FA 呈高火香并具有甜香; FQ 清香且毫香显; MZ 具有花香的特点, 得分显著高于其他样品($P < 0.05$)。4 个茶样在汤色的明亮和颜色上存在一定区别, 其中 FD 和 FA 汤色上均呈现为杏黄明亮, 并在得分上无显著性差异($P > 0.05$); MZ 汤色表现为绿黄明亮; FQ 汤色黄亮。在外形上, FD、FQ 和 MZ 表现为芽叶连枝匀整, FA 表现为破张。在外形色泽上, FD 寿眉白茶干茶色泽绿较鲜活, FQ 干茶色泽深绿, MZ 干茶色泽呈绿色, 而 FA 干茶色泽暗绿偏黄, 呈现花杂, 故导致评分较低, 其次 FQ 和 MZ 干茶带梗, 故得分低于 FD。FQ 叶底较软, 较亮, 较匀齐, 相较于其他 3 个品种而言, 得分最高(85.20±0.45 分)。4 种寿眉白茶在感官上产生差异的主要原因可能是由于不同茶树所含有的物质基础具有差异所导致的^[19]。感官审评结果表明, 4 个茶树品种的寿眉白茶在感官品质上均具有良好的适制性。

2.2 不同茶树品种寿眉白茶非挥发性化合物组分与含量分析

2.2.1 水浸出物含量分析 茶叶滋味主要是由于茶叶中非挥发性化合物综合作用的结果, 主要包括咖啡碱、儿茶素和游离氨基酸等^[20]。4 个茶树品种白茶主要生化成分含量上存在差异。水浸出物是茶叶中水溶性内含物的总和, 在茶汤滋味的浓醇度起到重要作用^[16]。如图 1 可知, 不同的寿眉白茶在水浸出物含量上差异不显著($P > 0.05$), 其中 FQ 含量最高, 为 46.89%±0.71%, 这可能与 FQ 鲜叶结构易于次生代谢产物的合成与累积有关^[21]。FD 含量最低, 为

表 1 不同茶树品种寿眉白茶感官审评结果

Table 1 Results of sensory evaluation in Shoumei white tea from different tea plant varieties

指标		样品			
		FD	FA	FQ	MZ
滋味(30%)	评语	醇和鲜爽且苦味较强	醇厚较甘爽且苦味较弱	滋味较厚且苦味强	较醇爽且涩味较强
	评分(分)	85.20±0.84 ^a	84.40±1.82 ^a	84.00±1.82 ^a	84.60±1.52 ^a
外形(25%)	评语	芽叶连枝匀整, 色泽绿较鲜活	破张, 色泽暗绿偏黄, 花杂	芽叶连枝匀整, 带梗, 色泽深绿	芽叶连枝匀整, 带梗, 色泽绿
	评分(分)	95.00±0.71 ^a	84.80±0.84 ^c	92.00±1.41 ^b	86.00±1.41 ^c
香气(25%)	评语	纯正、梅子香	高火香、甜香	清香、毫香	花香、品种香
	评分(分)	90.20±1.48 ^b	89.20±0.84 ^b	90.00±1.41 ^b	93.20±0.45 ^a
汤色(10%)	评语	杏黄明亮	杏黄明亮	黄亮	绿黄明亮
	评分(分)	94.60±0.89 ^a	95.60±0.89 ^a	81.20±1.79 ^c	85.40±0.89 ^b
叶底(10%)	评语	较软, 绿较亮, 较匀齐	较软, 暗绿较亮, 茶梗多	较软, 较亮, 较匀齐	软, 暗绿, 匀齐
	评分(分)	84.80±0.84 ^a	80.80±1.10 ^b	85.20±0.45 ^a	80.60±1.34 ^b
总分(分)		89.80±0.97 ^a	86.46±0.89 ^b	87.46±0.90 ^b	86.78±0.70 ^b
排名		1	4	2	3

注: 表中同一行不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$; 表2~表3同。

图 1 不同茶树品种寿眉白茶水浸出物含量

Fig.1 Water extract content of Shoumei white tea from different tea plant varieties

注: 图中不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$; 图 2~图 6 同。

45.48%±1.45%, 这与卢莉等^[22] 和王丽等^[23] 的研究结果相一致。

2.2.2 茶多酚含量分析 茶多酚是形成茶汤涩味的物质基础, 对白茶品质形成具有重要作用^[4]。如图 2 可知, 不同白茶样品的茶多酚含量为 16.79%~19.96%, 排序为 $FD > MZ > FQ > FA$, 其中 FA 白茶的茶多酚含量显著低于其他三类白茶 ($P < 0.05$), 其余茶样之间无显著性差异 ($P > 0.05$)。此前的研究认为茶叶中的多酚含量对其感官品质存在一定影响, 当茶叶中的酚氨比适当时, 茶汤味感浓而鲜爽。因此, 茶样中适当的茶多酚含量可与氨基酸等物质相互协调从而使茶汤形成醇厚口感^[24]。而 4 个茶样的滋味所呈现出的结果还与其氨基酸等物质的含量存在一定关联。

图 2 不同茶树品种寿眉白茶茶多酚含量

Fig.2 Tea polyphenol content of Shoumei white tea from different tea plant varieties

2.2.3 没食子酸含量分析 GA 是茶叶中重要的酚酸类物质, 对茶汤的酸味及涩味具有一定影响。如

图 3 不同茶树品种寿眉白茶没食子酸含量

Fig.3 Gallic acid content of Shoumei white tea from different tea plant varieties

图 3 所示, MZ 白茶的 GA 含量为 1.56 ± 0.01 mg/g, 显著高于其他白茶 ($P < 0.05$), 随后是 FQ、FA、FD, 但三者差异不显著 ($P > 0.05$)。GA 低浓度时可增强茶汤中的鲜味, 这与感官审评当中 FD 滋味更为醇和鲜爽相一致, 该研究结果与陈志达等^[25] 所报道的一致。

2.2.4 咖啡碱含量分析 咖啡碱是茶叶中的一种主要生物碱, 具有苦味的特点, 与茶叶品质特别是与茶汤滋味相关^[16]。如图 4 所示, 茶样中咖啡碱含量由高到低的排序为 $FD > FQ > MZ > FA$, 其中 FD 白茶咖啡碱含量最高 (56.61 ± 1.15 mg/g), 与 FQ 较为接近 (55.61 ± 0.96 mg/g), 二者之间不存在显著性差异 ($P > 0.05$), FA 白茶含量最低 (41.34 ± 0.23 mg/g), 该结果与感官审评结果一致, 即 FD 苦味较强而 FA 苦味较弱。王飞权等^[26] 以福鼎大毫等为原料加工的白茶, 其咖啡碱含量范围为 2.90%~2.48%, 崔宏春等^[27] 以 15 个福云杂交后代茶树新品种(品系)加工的白茶的咖啡碱含量为 2.75%~3.61%, 上述报道中涉及的茶样咖啡碱含量均高于本研究茶样, 这可能与鲜叶采摘标准和茶树品种差异有关。

图 4 不同茶树品种寿眉白茶咖啡碱含量

Fig.4 Caffeine content of Shoumei white tea from different tea plant varieties

2.2.5 茶黄素组分含量分析 茶黄素是影响茶汤强度、亮度和鲜爽度的关键物质之一^[28]。如图 5 所示, 茶样的茶黄素总量范围为 $3.31 \pm 0.11 \sim 8.22 \pm 1.07$ mg/g, 其中最高为 FQ, 含量大小依次为 $FQ > MZ > FA > FD$, FA 与 FD 茶黄素总量相当, 不存在显著性差异 ($P > 0.05$); TF 和 TF-3'-G 在含量由高到低排序为 $FQ > MZ > FA > FD$, 其中 FQ 与 MZ 之间差异不显著, FA 与

图 5 不同茶树品种寿眉白茶茶黄素组分含量

Fig.5 Theaflavin components content of Shoumei white tea from different tea plant varieties

FD 之间差异不显著($P>0.05$); FQ 的 TF-3-G 显著高于其他茶类($P<0.05$), FA 次之, MZ 最低; 在 4 种白茶中, MZ 的 TFDG 含量最高, 平均为 1.3 mg/g, 其次是 FQ、FA, FD 最低, 平均为 0.51 mg/g, 四者具有显著性差异($P<0.05$)。

2.2.6 儿茶素组分含量分析 儿茶素属于黄烷醇类化合物, 占茶叶干重的 12%~24%, 影响茶叶品质形成^[21]。如图 6 所示, 儿茶素总量从高到低为 FD>MZ>FQ>FA, 其中 FD 含量最高, 达 165.62 ± 4.62 mg/g, 之后为 MZ (155.71 ± 4.96 mg/g), 且二者之间无显著性差异($P>0.05$), 而 FQ 和 FA 含量较低, 但二者之间无显著性差异($P>0.05$), FA 最低并与 FQ 和 MZ 存在显著性差异($P<0.05$), 这与叶小辉^[29]的研究结果相似。非酯型儿茶素含量从高到低排序为 FD>FQ>FA>MZ, 含量为 21.55~36.01 mg/g; 酯型儿茶素含量在 114.14~134.16 mg/g, 其中 MZ>FD>FA>FQ。不同茶树品种的寿眉白茶非酯型儿茶素含量均低于酯型儿茶素含量, 而酯型儿茶素促使白茶在滋味上会呈现出收敛性和苦涩味, 这与杨晨^[30]的研究结果一致。4 个茶样的 EGC、EGCG、ECG 组分含量较高, GC、C、CG 含量较低, 其中 CG 含量范围为 0.4~1.88 mg/g, 占总量的 0.24%~1.21%。在 FD、FA、MZ 中, EGCG 是含量最高的儿茶素单体, 分别占儿茶素总量的 62.84%、69.97%、68.54%, 而在 FQ 中 ECG 和 EGCG 含量较高, EC 和 C 的含量相接近且高于 EGC, 均明显高于其他白茶, 这可归结于凤庆大叶种

鲜叶保持了云南大叶种的原始特性^[21]。此外, FQ 中的儿茶素总量较低, 而茶黄素总量却较高可能是由于在萎凋等工序中鲜叶当中的儿茶素经酶促氧化形成醌类物质, 再经过进一步形成茶黄素, 导致儿茶素含量下降^[21]。上述实验结果表明 4 个品种的寿眉白茶在儿茶素总量和 8 种儿茶素单体含量上均存在差异, 且与样品滋味具有一定的相关性, 具体表现为 FD 的苦味强而 FA 苦味弱, FQ 则滋味浓厚, MZ 收敛感强, 结合儿茶素总量和 8 种儿茶素单体含量及其阈值推测 EGCG 是白茶苦涩味的物质基础之一, 而 FQ 口感浓厚可能是由于高含量 ECG 所导致的。

2.2.7 游离氨基酸组分含量分析 游离氨基酸的构成、含量及相关的衍生产物对茶叶品质具有显著影响, 同时在茶汤的滋味与香气中扮演着关键角色^[16], 比如 Thea 作为茶叶中富含的特殊氨基酸被视作茶叶的主要呈味物质, Glu、Pro 和 Asp 等影响茶叶滋味的鲜爽程度^[31-32]。如表 2 所示, 4 个茶样中游离氨基酸总量在 30.35~38.31 mg/g, 最高为 FQ, 之后依次为 MZ、FD 和 FA。4 个茶样中 Thea 和 Asn 含量较高, 占总氨基酸含量的 12% 以上, 而 Gly 和 Leu 含量较少, 其含量仅占各自总氨基酸含量的 1% 左右。Asp、Ser、Thr、Ala、Val、Cys、Ile、Trp 和 His 在 4 个茶样中的含量略有不同, 但在各自茶样中的占比均低于 5%。

Asp、Arg、Phe、Lys 和 Ser 在 FD 中的含量高于其他茶样, 而 Thea 含量最低, 其中 Arg 含量与

图 6 不同茶树品种寿眉白茶儿茶素组分含量

Fig.6 Catechin components content of Shoumei white tea from different tea plant varieties

表 2 不同茶树品种寿眉白茶中游离氨基酸组分与含量 (mg/g)

Table 2 Free amino acid component and content in Shoumei white tea from different tea plant varieties (mg/g)

名称	缩写	FD	FA	FQ	MZ
天冬氨酸	Asp	1.09±0.18 ^a	0.82±0.12 ^{bc}	1.00±0.11 ^{ab}	0.59±0.03 ^c
谷氨酸	Glu	1.75±0.38 ^{ab}	1.28±0.14 ^c	1.98±0.21 ^a	1.40±0.09 ^b
天冬酰胺	Asn	6.21±0.80 ^{ab}	3.73±0.35 ^c	5.82±0.14 ^b	6.95±0.36 ^a
丝氨酸	Ser	0.70±0.10 ^a	0.61±0.04 ^a	0.62±0.02 ^a	0.64±0.02 ^a
谷氨酰胺	Gln	2.35±0.44 ^{bc}	3.67±0.77 ^a	1.80±0.06 ^c	3.24±0.54 ^{ab}
甘氨酸	Gly	0.38±0.01 ^{ab}	0.37±0.01 ^{bc}	0.39±0.00 ^a	0.36±0.01 ^c
苏氨酸	Thr	0.29±0.03 ^c	0.23±0.04 ^d	0.71±0.02 ^b	1.00±0.01 ^a
脯氨酸	Pro	1.79±0.21 ^b	1.05±0.08 ^c	7.07±0.42 ^a	1.64±0.33 ^b
茶氨酸	Thea	6.34±1.29 ^b	7.68±1.16 ^{ab}	8.67±0.16 ^a	8.24±0.1 ^a
精氨酸	Arg	2.23±0.65 ^a	1.96±0.34 ^{ab}	1.49±0.02 ^b	0.30±0.01 ^c
丙氨酸	Ala	0.97±0.09 ^b	1.12±0.06 ^a	0.85±0.07 ^b	0.95±0.07 ^b
缬氨酸	Val	0.61±0.13 ^a	0.44±0.06 ^b	0.73±0.03 ^a	0.75±0.03 ^a
半胱氨酸	Cys	0.10±0.07 ^b	0.01±0.01 ^b	0.82±0.08 ^a	0.00±0.00 ^b
异亮氨酸	Ile	1.53±0.32 ^a	1.04±0.13 ^b	0.46±0.03 ^c	1.64±0.12 ^a
亮氨酸	Leu	0.43±0.15 ^a	0.32±0.04 ^a	0.46±0.03 ^a	0.39±0.05 ^a
色氨酸	Trp	0.26±0.07 ^b	0.22±0.10 ^b	0.86±0.07 ^a	0.22±0.07 ^b
组氨酸	His	0.93±0.19 ^b	0.46±0.03 ^c	1.20±0.08 ^a	0.85±0.01 ^b
苯丙氨酸	Phe	2.18±0.31 ^a	2.06±0.30 ^a	1.21±0.07 ^b	2.01±0.38 ^a
赖氨酸	Lys	1.76±0.54 ^a	1.55±0.12 ^a	0.59±0.06 ^b	1.44±0.21 ^a
酪氨酸	Tyr	1.10±0.19 ^b	1.73±0.21 ^a	1.58±0.22 ^a	0.88±0.08 ^b
总量		33.00±5.60 ^{ab}	30.35±3.73 ^b	38.31±1.04 ^a	33.48±2.02 ^{ab}

FA 差异不显著 ($P>0.05$), Tyr 含量与 MZ 无显著性差异 ($P>0.05$), Phe 和 Lys 与 FA 和 MZ 无显著性差异 ($P>0.05$)。此外,虽然 FD 样品 Thea 含量较低,但在感官上 FD 白茶却表现为醇和鲜爽,这可能与各组分氨基酸含量、比例、阈值或与其他化合物的相关作用有关^[33]。FA 中 Ala、Tyr 与 Gln 高于其他茶样,其中 Ala 与其他茶样具有显著性差异 ($P<0.05$),而 Asn、Thr、Pro、Val 和 His 含量显著低于其他茶样 ($P<0.05$),虽然游离氨基酸总量相比于其他茶样较少,但 Gln 和 Ala 可与 Thea 协同增强茶的鲜味,故 FA 滋味描述醇厚较甘爽且苦味较弱。FQ 的高氨基酸总量与其 Thea、Glu、Gly、Pro、Cys、Leu、His 与 Trp 含量均高于其他茶样有关,其中 Pro、His、Trp 和 Cys 显著高于其他茶样 ($P<0.05$),而 Lys、Phe、Ile、Gln 与 Ala 含量低于其他茶样,其中 Ala 含量与 FD 和 MZ 无显著性差异 ($P>0.05$)。对于 FQ 而言,

较高的 Thea 有利于抑制咖啡碱、儿茶素所带来的苦涩味,增加茶汤甜味,改善茶汤总体滋味,故 FQ 在滋味上被描述为滋味较厚且苦味强。MZ 的 Ile、Thr、Asn 含量高,而 Asp、Gly、Arg、Trp、Cys、Tyr 含量较低,其中 Thr、Asn 显著高于其他茶样 ($P<0.05$),Ile 含量与 FD 无显著性差异 ($P>0.05$),在茶汤滋味上,表现为较醇爽,这与梅占白茶的研究结论相似^[30]。

2.3 不同茶树品种寿眉白茶挥发性化合物组分与含量分析

不同茶树品种叶片所富含的内源性生物合成挥发性化合物的组成和含量存在差异,导致其所呈现的香气属性具有差异性^[33]。不同茶树品种的寿眉白茶的挥发性化合物组成与含量结果如表 3 所示,4 个茶样中共检测出 57 种挥发性化合物,包括醇类 17 种,醛类 13 种,酸类 6 种,酯类 9 种,酮类 5 种,烯类 4 种,含氧杂环类 1 种,醚类 1 种,酚类 1 种。其中,4 个茶样共有的挥发性化合物 20 种,包括香叶醇、芳樟醇及其氧化物、水杨酸甲酯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮等,上述化合物构成了寿眉白茶中香气描述的物质基础。在挥发性化合物的类型上,醇类 (30.61%~40.63%) 和醛类 (18.75%~22.45%) 化合物占比最高,该结果与冯花等^[19]的研究结果相一致,说明醇类和醛类化合物是构成寿眉香气的物质基础。

不同茶样在挥发性化合物的组成与含量上存在差异,FD、FA、FQ、MZ 各含有 49、32、38、37 种挥发性化合物,其中 FQ 的挥发性化合物总量最高,为 203.43 $\mu\text{g/g}$,而 FD 白茶虽然挥发性化合物的数量多,但其总量却最少 (121.63 $\mu\text{g/g}$)。在主要挥发性化合物上,稍有芳香气味的苯甲醇^[34]和甜木香的雪松醇^[35]是 FD 白茶的主要挥发性化合物,FD 所呈现的梅子香可能与其苯甲醇和苯甲醛含量显著高于其他茶样 ($P<0.05$) 且芳樟醇氧化物 (吡喃类) 质量分数的下降有关^[36]。FA 是由具有冬青油香的水杨酸甲酯和花果香的香叶醇组成^[19];冬青油香的水杨酸甲酯和花香的芳樟醇^[16]是 FQ 中主要的挥发性化合物,这与感官审评结果和刘琳燕等^[37]的研究结果相近,即芳樟醇及其氧化物、水杨酸甲酯构成白茶清鲜毫香的物质基础。香叶醇、芳樟醇及其氧化物、苯乙醇等化合物构成了 MZ 香气的物质基础,上述化合物多表现为花果香,这与 MZ 在感官审评中的结果一致,也与梅占白牡丹茶的研究结果相近^[19]。此外,4 个茶

表 3 不同茶树品种寿眉白茶中挥发性化合物成分与含量

Table 3 Composition and content of volatile compounds in Shoumei white tea from different tea plant varieties

序号	名称	CAS号	文献RI	计算RI	含量($\mu\text{g/g}$)			
					FD	FA	FQ	MZ
1	正己醛	66-25-1	819	802	0.96±0.24	-	-	-
2	2-己烯醛	505-57-7	850	846	-	-	2.18±0.47 ^a	1.03±0.12 ^b
3	顺-3-己烯醇	928-96-1	858	858	4.06±0.38 ^a	1.80±0.03 ^b	-	-
4	正己醇	111-7-3	866	865	-	0.23±0.06 ^b	0.32±0.09 ^b	0.47±0.10 ^a
5	戊酸	109-52-4	878	878	0.39±0.10	-	-	-

续表 3

序号	名称	CAS号	文献RI	计算RI	含量(μg/g)			
					FD	FA	FQ	MZ
6	己酸甲酯	106-70-7	927	924	0.15±0.04 ^b	0.10±0.05 ^b	0.44±0.17 ^a	—
7	己酸	142-62-1	959	951	7.65±1.79 ^b	12.61±0.38 ^a	12.53±1.96 ^a	1.33±0.29 ^c
8	苯甲醛	100-52-7	970	956	6.96±0.85 ^a	4.96±0.09 ^b	3.29±0.78 ^c	4.20±0.89 ^{bc}
9	罗勒烯异构体混合物	3338-55-4	976	972	0.74±0.25	—	—	—
10	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	981	978	0.98±0.26 ^a	0.86±0.02 ^{ab}	0.79±0.24 ^{ab}	0.53±0.12 ^b
11	β-蒎烯	127-91-3	990	990	1.89±0.66	—	—	—
12	β-月桂烯	123-35-3	992	991	—	3.92±0.42 ^a	—	2.13±0.78 ^b
13	(E)-2-(2-戊烯基)呋喃	70424-14-5	993	996	—	—	3.95±0.54	—
14	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-3-5	1008	1008	0.81±0.21 ^b	—	—	1.05±0.11 ^a
15	反式-3-己烯酸	1577-18-0	1021	1020	2.81±0.93 ^b	5.14±0.63 ^a	4.04±0.25 ^a	0.59±0.28 ^c
16	(-)-柠檬烯	5989-54-8	1031	1023	—	—	4.01±0.77 ^a	1.07±0.20 ^b
17	苯甲醇	100-51-6	1034	1030	10.78±1.42 ^a	9.24±0.41 ^a	6.66±0.96 ^b	5.76±0.77 ^b
18	反式-2-己烯酸	13419-69-7	1042	1041	3.25±0.92 ^b	7.62±0.33 ^a	8.28±1.50 ^a	—
19	苯乙醛	122-78-1	1044	1045	2.80±0.54 ^a	2.41±0.12 ^a	2.74±0.32 ^a	1.72±0.34 ^b
20	茶吡咯	2167-14-8	1046	1046	1.42±0.24 ^b	2.56±0.10 ^b	4.38±1.47 ^a	—
21	γ-己内酯	695-06-7	1047	1048	0.80±0.20	—	—	—
22	苯乙酮	98-86-2	1059	1058	0.15±0.10 ^{ab}	—	0.27±0.11 ^a	0.23±0.13 ^a
23	(E)-芳樟醇氧化物(呋喃型)	5989-33-3	1070	1064	3.50±0.47 ^c	13.27±0.46 ^b	3.72±0.84 ^c	15.88±1.74 ^a
24	庚酸	111-14-8	1078	1076	0.58±0.15 ^a	—	0.49±0.27 ^a	—
25	(Z)-芳樟醇氧化物(呋喃型)	34995-77-2	1087	1081	4.90±0.63 ^b	11.53±0.84 ^a	5.31±1.24 ^b	11.57±1.34 ^a
26	3,5-辛二烯-2-酮	38284-27-4	1092	1094	2.04±0.15 ^b	2.97±0.05 ^a	2.90±0.45 ^a	1.31±0.31 ^c
27	二氢芳樟醇	29957-43-5	1110	1100	2.06±0.84 ^b	1.32±0.17 ^b	0.94±0.14 ^b	12.84±0.96 ^a
28	芳樟醇	78-70-6	1110	1097	6.56±1.43 ^b	8.03±0.23 ^b	40.30±4.41 ^a	11.26±3.16 ^b
29	苯乙醇	1960-12-8	1112	1021	—	9.61±0.24 ^b	7.44±0.25 ^c	13.27±1.57 ^a
30	辛酸甲酯	111-11-5	1129	1128	0.11±0.11 ^b	0.46±0.04 ^b	0.80±0.61 ^b	2.27±0.53 ^a
31	橙花醚	1786-08-9	1147	1145	—	—	—	0.13±0.08
32	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	557-48-2	1148	1159	—	—	0.04±0.03	—
33	(E)-2-壬醛	18829-56-6	1156	1163	0.25±0.06 ^{ab}	—	0.39±0.12 ^a	0.17±0.11 ^b
34	(Z)-3-壬烯-1-醇	10340-23-5	1156	1161	0.48±0.15 ^a	—	0.68±0.29 ^a	—
35	(E)-芳樟醇氧化物(吡喃型)	14049-11-7	1163	1171	1.11±0.10 ^c	3.40±0.17 ^b	3.20±0.33 ^b	10.35±0.82 ^a
36	(Z)-芳樟醇氧化物(吡喃型)	23007-29-6	1164	1165	3.66±0.48 ^c	7.33±0.89 ^b	2.44±0.71 ^d	9.92±0.81 ^a
37	顺-3-己烯基丁酯	16491-36-4	1188	1187	2.61±0.58	—	—	—
38	水杨酸甲酯	119-36-8	1190	1190	6.51±0.74 ^d	17.61±1.12 ^a	14.78±2.18 ^b	11.92±1.48 ^c
39	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	13741-21-4	1194	1194	0.14±0.14 ^b	—	—	13.96±2.08 ^a
40	α-松油醇	98-55-5	1195	1195	0.59±0.14 ^b	—	5.66±1.66 ^a	—
41	藏红花醛	116-26-7	1197	1203	0.04±0.01	—	—	—
42	癸醛	112-31-2	1207	1203	0.22±0.08 ^b	0.41±0.03 ^a	0.35±0.06 ^a	—
43	β-环柠檬醛	432-25-7	1223	1214	0.19±0.04 ^{bc}	2.08±0.43 ^a	—	0.58±0.2 ^b
44	橙花醇	106-25-2	1228	1222	0.48±0.05 ^{bc}	0.90±0.03 ^b	—	2.22±0.63 ^a
45	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	106-26-3	1240	1240	1.08±0.05 ^a	1.49±0.46 ^a	1.71±0.16 ^a	1.61±0.54 ^a
46	香叶醇	106-24-1	1255	1250	6.92±0.86 ^c	14.91±0.79 ^b	11.06±2.16 ^{bc}	38.13±7.52 ^a
47	α-亚乙基-苯乙醛	4411-89-6	1273	1269	0.16±0.06	—	—	—
48	壬酸	112-05-0	1278	1274	2.14±0.64 ^b	6.67±0.31 ^a	6.68±0.86 ^a	—
49	(Z),(Z)-3-己烯酸-3-己烯酯	61444-38-0	1389	1384	0.16±0.04 ^b	—	—	0.61±0.34 ^d
50	茉莉酮	488-10-8	1394	1394	2.14±0.40 ^a	2.65±0.25 ^a	—	2.77±1.71 ^a
51	α-紫罗兰酮	127-41-3	1426	1417	1.24±0.27 ^b	1.85±0.23 ^b	4.54±0.87 ^a	1.15±0.48 ^b
52	β-紫罗兰酮	79-77-6	1477	1473	7.46±1.50 ^{bc}	10.39±0.95 ^{ab}	12.38±1.90 ^a	4.03±3.28 ^c
53	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	1512	1501	3.63±0.82 ^b	—	10.95±2.65 ^a	2.74±1.69 ^{bc}
54	茉莉内酯	25524-95-2	1518	1514	0.20±0.06	—	—	—
55	二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	1520	1524	3.06±0.92 ^b	9.58±1.21 ^a	7.57±1.98 ^a	4.11±1.87 ^b
56	雪松醇	77-53-2	1596	1607	9.66±2.22 ^a	—	5.22±0.40 ^b	0.88±0.31 ^c
57	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	1868	1856	1.15±0.29 ^a	—	—	1.17±0.53 ^a

注: RI为保留指数; “—”表示未检出。

样主要挥发性化合物含量存在较大差异,如香叶醇在 MZ($38.13 \pm 7.52 \mu\text{g/g}$)中的含量显著高于其他茶样($P < 0.05$)且为 FD($6.92 \pm 0.86 \mu\text{g/g}$)的 5.5 倍; FQ 的芳樟醇含量显著高于其他三类白茶($P < 0.05$),与其他茶类相差约为 3.58~6.14 倍; MZ 中呈葡萄酒和橙子香气的辛酸甲酯是 FD 中的 20 倍。

由 GC-MS 结果可知,不同茶树品种的寿眉白茶在挥发性化合物的成分与含量上存在差异,故导致茶样香型存在差异,这与邵淑贤等^[38]对福鼎大毫茶等品种的研究结论一致。

2.4 不同茶树品种寿眉白茶多组分化学计量学分析

2.4.1 OPLS-DA 及 VIP 分析 采用多元统计分析对白茶等级^[39]、茶树品种^[19]、加工工艺^[23]进行客观评价已成为一种趋势,其中 OPLS-DA 是通过对数据进行有监督分析并进行判别分析。为建立化合物和品质之间的关联性并筛选出 4 个品种的代表性的成分,利用 OPLS-DA 对 4 个茶样中共计 93 个化合物含量进行分析,其 OPLS-DA 得分图见图 7。不同茶树品种的寿眉白茶分布在不同区域并具有较好的区分(95% 置信区间),其拟合参数 $R^2X=0.887$ 、 $R^2Y=0.991$ 、 $Q^2=0.978$,拟合结果可靠且具有较强的预测能力,体现了不同茶树品种的差异性,表明茶树品种对寿眉白茶品质存在影响。

图 7 不同茶树品种寿眉白茶 OPLS-DA 得分图

Fig.7 Score plot of OPLS-DA for Shoumei white tea from different tea plant varieties

为验证模型可靠性,采用置换检验的方法进行 200 次交叉验证(如图 8),所得模型的 R^2 为 0.256, Q^2 为 -0.806,其 Q^2 与 Y 轴相交的截距 < 0 ,该模型未出现过拟合现象,故模型可靠并能用于茶样的判别分析。在 OPLS-DA 判别中常采用 VIP 值 > 1 并结合 $P < 0.05$ 为标准来筛选标志化合物^[34]。不同茶树品种寿眉白茶中共筛选出 56 种 VIP 值 > 1 且 $P < 0.05$ 的化合物,包括非挥发性化合物 23 种,挥发性化合物 33 种。

2.4.2 聚类及热图分析 为进一步探究 56 种 VIP 值 > 1 且 $P < 0.05$ 的化合物与茶样之间的关系,进一步采用热图可视化层次聚类分析所得 56 种特征化合物,结果如图 9 所示。4 个白茶样品可被区分为

图 8 不同茶树品种寿眉白茶 OPLS-DA 模型交叉验证结果
Fig.8 Model cross-validation results of OPLS-DA for Shoumei white tea from different tea plant varieties

4 组,这表明白茶样品组间存在显著性差异。FD 的特征挥发性化合物主要是以表现为花香的化合物为主导,清香和木香的化合物为辅,主要包括 α -亚乙基苯乙醛(花香)、茉莉内酯(花香)、罗勒烯异构体混合物(花香)、顺-3-己烯基丁酯(清香)、藏红花醛(木香、辛香、药香)、雪松醇(弱木香)、戊酸(发酵味的酸气)、正己醛(油脂香、果香)、 γ -己内酯(药香)和顺-3-己烯醇(青草气)共 10 个挥发性化合物。FA 的香气特征与苯乙醇(花香)、(E)-芳樟醇氧化物(吡喃型)(花香)、(Z)-芳樟醇氧化物(吡喃型)(焦香)、 β -月桂烯(果香、香脂气)、 β -环柠檬醛(清香、果香)、水杨酸甲酯(冬青油药草香)和二氢猕猴桃内酯(香豆素香气,烘烤香)密切相关,这与 FA 在感官上所呈现出的高火香与甜香相一致。FQ 中共 12 种挥发性化合物形成其特有香气的特征成分,包括 α -松油醇(木香)、(-)-柠檬烯(清香、花香)、癸醛(清香、微甜香)、芳樟醇(花香、果香)、2-己烯醛(果香、清香)、(E)-2-(2-戊烯基)吡喃(果香、青草气)、3,5-辛二烯-2-酮(青气)、反式-2-己烯酸(油脂香)、反式-3-己烯酸(酸味)、己酸(酸味)、壬酸(酸味)和 2,4-二叔丁基苯酚(苯酚气味),这些化合物主要以清香、花果香和木香为主,而 FQ 的特征滋味主要由 17 种化合物组成,主要包括茶多酚、咖啡碱、Thr、Asn、Val、His、Cys、Trp、Pro、Try、ECG、C、GC、EC、TF、TF-3-G 和 TF-3'-G,这些化合物主要以苦涩味为主(如茶多酚、咖啡碱、ECG、C、GC 和 EC 等),这与其在感官上所表现出滋味较厚且苦味强的表现相一致。在 MZ 中 EGC、EGCG、CG、TFDG、Gln 和 GCG 共 6 种化合物有助于形成其涩感较强的滋味特征,而(E,E)-2,4-庚二烯醛(青香、辛香)、邻苯二甲酸二异丁酯(芳香气味)、二氢芳樟醇(木香、花香)和(E)-芳樟醇氧化物(吡喃型)(花香)共 4 种化合物被认定为 MZ 的特征香气化合物,这些化合物对形成 MZ 的花香具有一定作用。

上述结果表明,不同茶树品种的寿眉白茶的品质特征可能与各自的特征化合物存在密切关系。因此,可将 56 种化合物视为区分 4 种寿眉白茶的标志差异性化合物。

图9 不同茶树品种寿眉白茶特征化合物热图

Fig.9 Heat map of characteristic compounds of Shoumei white tea from different tea tree varieties

3 结论

4个茶树品种加工的白茶的感官评价和理化结果均存在差异,其中4个茶树品种的寿眉白茶在感官品质上均具有较好的感官品质且各具特色。不同的寿眉白茶的水浸出物为45.48%~46.89%,茶多酚为16.79%~19.96%,咖啡碱为41.34~56.61 mg/g,茶黄素总量为3.31~8.22 mg/g,儿茶素总量为143.90~165.62 mg/g,非酯型儿茶素含量为21.55~36.01 mg/g,酯型儿茶素含量为114.14~134.16 mg/g,游离氨基酸总量为30.35~38.31 mg/g,不同茶样在非挥发性化合物的含量上存在差异。4个茶样经HS-SPME-GC-MS分析后共检测出57种挥发性化合物,其总量范

围在121.63~203.43 $\mu\text{g/g}$,其中醇类和醛类化合物占比最多。不同的茶样在挥发性化合物的香气类型、种类及含量上存在较大差异,并由此造成茶样在感官上表现出各具特色的香气品质特征。通过对4个茶样的93种化合物进行OPLS-DA分析,发现4个茶树品种的寿眉白茶可被区分4类,这表明不同茶树品种的寿眉白茶在内含成分上存在差异。依据VIP值 >1 且 $P<0.05$ 为标准共筛选出56种影响寿眉白茶品质的标志差异性化合物,并发现寿眉白茶的品质受到不同茶树品种的影响。

此前的研究表明,茶树品种与白茶品质密切相关,茶树品种间的代谢物差异造就了不同茶样间的品

质差异。因此,目前采用不同茶树品种加工各类茶叶正成为一种趋势,然后不同的茶树品种因代谢物的积累存在不同,在不同的茶类的适制性上有待进一步研究。本文将常用于加工乌龙茶的 MZ 与用于加工红茶的 FQ 与传统的白茶适制品种的 FD 和 FA 进行比较,研究发现 FQ 白茶含有较为丰富的非挥发性化合物且具有丰富的口感,具备开发浓醇型白茶的物质基础;MZ 白茶在香气上所表现出的花香,使其具备开发花香型白茶的显著内质优势,这为进一步丰富寿眉白茶品类、开拓白茶市场提供数据支撑。综上所述,不同茶树品种对寿眉白茶品质特征存在影响,本研究结果可初步为 4 种寿眉白茶的品质调控提供数据支撑。鉴于寿眉白茶的品质还受糖类、黄酮醇及其苷类等化合物的影响,下一步应采用高效液相质谱联用等技术手段对寿眉白茶的物质基础进行全面分析研究。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 叶乃兴. 白茶科学: 技术与市场[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010: 15. [YE N X. White tea science: Technology and market [M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2010: 15.]
- [2] FU Z P, CHEN L Y, ZHOU S J, et al. Analysis of differences in the accumulation of tea compounds under various processing techniques, geographical origins, and harvesting seasons[J]. *Food Chemistry*, 2024, 430: 137000.
- [3] MA C Q, MA B S, WANG J C, et al. Geographical origin identification of Chinese white teas, and their differences in tastes, chemical compositions and antioxidant activities among three production regions[J]. *Food Chemistry*: X, 2022, 16: 100504.
- [4] 施兆鹏. 茶叶审评与检验[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010: 111. [SHI Z P. Tea evaluation and inspection[M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2010: 111.]
- [5] 李闽榕, 杨江帆. 中国茶产业发展报告[M]. 北京: 社会科学文献出版社, 2011: 19. [LI M R, YANG J F. Report on the development of China's tea industry[M]. Beijing: Social Science Literature Publishing House, 2011: 19.]
- [6] ZHOU S, ZHANG J M, MA S C, et al. Recent advances on white tea: Manufacturing, compositions, aging characteristics and bioactivities[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 134: 41–55.
- [7] FANG R, REDFERN S P, KIRKUP D, et al. Variation of theanine, phenolic, and methylxanthine compounds in 21 cultivars of *Camellia sinensis* harvested in different seasons[J]. *Food Chemistry*, 2017, 220: 517–526.
- [8] 周雪芳, 武珊珊, 阮朝帅, 等. 云南白茶与福建白茶对比研究[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(2): 177–179. [ZHOU X F, WU S S, RUAN C S, et al. Comparative study of Yunnan white tea and Fujian white tea[J]. *Anhui Agricultural Science*, 2020, 48(2): 177–179.]
- [9] 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 Y L, FAN F Y, TIAN Y Q, et al. Taste-characteristic attributes and related contribution compounds of white tea[J]. *Food Industry Technology*, 2022, 43(7): 286–293.]
- [10] 田宇倩. 基于感官评价和化学计量的白茶风味品质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 14. [TIAN Y Q. Research on flavor quality of white tea based on sensory evaluation and chemometrics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 14.]
- [11] 林燕萍, 黄毅彪, 张渤, 等. 梅占红茶、白茶品质差异分析[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3): 260–267. [LIN Y P, HUANG Y B, ZHANG B, et al. Quality difference analysis of Meizhan black tea and Meizhan white tea[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(3): 260–267.]
- [12] 陈兴球. 茶树育种学[M]. 北京: 农业出版社, 1980: 53. [CHEN X Y. Tea tree breeding[M]. Beijing: Agricultural Publishing House, 1980: 53.]
- [13] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 23776–2018 茶叶感官审评方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration. GB/T 23776–2018 Method for sensory evaluation of tea[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2018.]
- [14] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8305–2013 水浸出物测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Administration. GB/T 8305–2013 Determination of water extracts[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2013.]
- [15] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8313–2018 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [State Administration for Market Regulation, China National Standardization Administration. GB/T 8313–2018 Method for the detection of tea polyphenols and catechins in tea[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2018.]
- [16] 舒娜. 六堡茶关键风味物质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021: 15–39. [SHU N. Research on key flavor substances of Liubao tea[D]. Chongqing: Southwest University, 2021: 15–39.]
- [17] 舒畅. 龙井茶特征香气成分分析及鉴定研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2016: 10. [SHU C. Analysis and identification of characteristic aroma components in Longjing tea[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Technology, 2016: 10.]
- [18] WANG B, MENG Q, XIAO L, et al. Characterization of aroma compounds of Pu-erh ripen tea using solvent assisted flavor evaporation coupled with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2022, 11(3): 618–626.
- [19] 冯花, 王飞权, 张渤, 等. 不同茶树品种白牡丹茶香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(12): 252–264, 251. [FENG H, WANG F Q, ZHANG B, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of aroma components in white peony tea from different tea tree varieties[J]. *Modern Food Technology*, 2021, 37(12): 252–264, 251.]
- [20] YANG C, HU Z Y, LU M L, et al. Application of metabolomics profiling in the analysis of metabolites and taste quality in different subtypes of white tea[J]. *Food Research International*, 2018, 106: 909–919.
- [21] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 9–108. [WAN X C. Biochemistry of tea[M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2003: 9–108.]

- [22] 卢莉,程曦,叶国盛,等.4种乌龙茶树鲜叶适制绿茶、黄茶、白茶、红茶可行性研究[J].食品工业科技,2020,41(2):33-38. [LU L, CHENG X, YE G S, et al. Feasibility study on the production of green tea, yellow tea, white tea, and black tea from fresh leaves of four oolong tea trees[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(2): 33-38.]
- [23] 王丽,叶乃兴,郑德勇,等.加工工艺对白茶、乌龙茶、红茶生化成分及抗氧化活性的影响[J].福建茶叶,2016,38(4):4-7. [WANG L, YE N X, ZHENG D Y, et al. The effect of processing technology on the biochemical composition and antioxidant activity of white tea, oolong tea, and black tea[J]. Fujian Tea, 2016, 38(4): 4-7.]
- [24] 黄贇.福建白茶化学成分与感官品质研究初报[D].福州:福建农林大学,2013:14. [HUANG Y. Preliminary report on the chemical composition and sensory quality of Fujian white tea[D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forestry University, 2013: 14.]
- [25] 陈志达,黎攀,陈兴华,等.压饼处理对白茶陈化香气的影响[J].食品工业科技,2020,5(41):63-69. [CHEN Z D, LI P, CHEN X H, et al. The effect of cake pressing treatment on the aging aroma of white tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 5(41): 63-69.]
- [26] 王飞权,冯花,葛捷琳,等.不同茶树品种新工艺秋季白茶品质比较分析[J].茶叶通讯,2019,46(4):441-447. [WANG F Q, FENG H, GE J L, et al. Comparative analysis of the quality of autumn white tea with different tea tree varieties and new techniques[J]. Tea Communication, 2019, 46(4): 441-447.]
- [27] 崔宏春,黄海涛,郑旭霞,等.福云杂交后代茶树新品种(系)白茶适制性研究[J].食品工业科技,2023,44(2):332-341. [CUI H C, HUANG H T, ZHENG X X, et al. Suitability of white tea made from new tea varieties (lines) of Fuyun hybrid offspring[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(2): 332-341.]
- [28] 伍洵.绿茶炒制过程品质变化及连续做形机参数优化研究[D].重庆:西南大学,2021:45. [WU X. Study on quality changes of green tea frying process and optimization of continuous shape making machine parameters[D]. Chongqing: Southwest University, 2021: 45.]
- [29] 叶小辉.基于现代质评技术的白茶滋味品质构成研究[D].福州:福建农林大学,2015:27. [YE X H. Research on the composition of taste and quality of white tea based on modern quality assessment technology[D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forestry University, 2015: 27.]
- [30] 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,2018:24. [YANG C. A study on the taste and quality of white tea with different flower colors based on metabolomics[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018: 24.]
- [31] JIANG H, ZHANG M T, WANG D X, et al. Analytical strategy coupled to chemometrics to differentiate *Camellia sinensis* tea types based on phenolic composition, alkaloids, and amino acids[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(10): 3253-3263.
- [32] FAN F Y, HUANG C S, TONG Y L, et al. Widely targeted metabolomics analysis of white peony teas with different storage time and association with sensory attributes[J]. Food Chemistry, 2021, 362: 130257.
- [33] TAN J F, ENGELHARDT H, LIN Z, et al. Flavonoids, phenolic acids, alkaloids and theanine in different types of authentic Chinese white tea samples[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 57: 8-15.
- [34] HAO Z L, FENG J, CHEN Q L, et al. Comparative volatiles profiling in milk-flavored white tea and traditional white tea Shoumei via HS-SPME-GC-TOFMS and OAV analyses[J]. Food Chemistry, 2023, 18: 100710.
- [35] JIN G, ZHU Y Y, CUI C J, et al. Tracing the origin of Taiping Houkui green tea using ¹H NMR and HS-SPME-GC-MS chemical fingerprints, data fusion and chemometrics[J]. Food Chemistry, 2023, 425: 136538.
- [36] 詹冬梅,傅海峰,周承哲,等.贮藏年份及压饼方式对寿眉风味品质的影响[J].食品与生物技术学报,2022,41(5):81-89. [ZHAN D M, FU H F, ZHOU C Z, et al. Effect of storage years and pressing methods on the flavor quality of Shoumei[J]. Journal of Food and Biotechnology, 2022, 41(5): 81-89.]
- [37] 刘琳燕,周子维,邓慧莉,等.不同年份白茶的香气成分[J].福建农林大学学报:自然科学版,2015,44(1):7. [LIU L Y, ZHOU Z W, DENG H L, et al. Analysis of the aromatic components in white tea produced in different years[J]. Journal of Fujian A&F University: Natural Science Edition, 2015, 44(1): 7.]
- [38] 邵淑贤,王淑燕,王丽,等.基于ATD-GC-MS技术的不同品种白牡丹茶香气成分分析[J].食品工业科技,2022,43(1):261-268. [SHAO S X, WANG S Y, WANG L, et al. Analysis of aroma components of different cultivars of white peony tea based on ATD-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 261-268.]
- [39] YUE W J, SUN W J, RAO R S P, et al. Non-targeted metabolomics reveals distinct chemical compositions among different grades of Bai Mudan white tea[J]. Food Chemistry, 2018, 277: 289-297.