

不同采制季节信阳白茶品质成分的比较分析

马原¹, 任小盈², 马存强^{3*}, 徐成成⁴, 马冰淞^{3,4}, 王子浩⁵

(1. 信阳农林学院信息工程学院, 河南信阳 464000) (2. 聊城高级财经职业学校, 山东聊城 252000)

(3. 南京农业大学园艺学院, 江苏南京 210095) (4. 云南农业大学茶学院, 云南昆明 650201)

(5. 信阳农林学院茶学院, 河南省豫南茶树资源综合开发重点实验室, 河南信阳 464000)

摘要: 该研究采用高效液相色谱法 (HPLC) 等方法对春季、夏季和秋季茶树鲜叶加工而成的 18 款信阳白茶茶样中的 8 种儿茶素、6 种黄酮类、2 种酚酸、3 种嘌呤碱等品质成分进行测定, 对不同采制季节的信阳白茶进行品质成分进行对比分析。主成分分析 (PCA) 和聚类分析 (HCA) 技术均能将信阳白茶茶样按照采制季节不同进行归类, 分为春季、夏季和秋季白茶。通过独立样本 *t*-检验和单因素方差分析, 探究了不同采制季节信阳白茶中儿茶素、黄酮类、嘌呤碱等品质成分差异。结果显示: 不同采制季节信阳白茶中的品质成分均存在显著性 ($p < 0.01$) 或极显著性 ($p < 0.001$) 差异; 春季白茶中(-)-表没食子酸儿茶素 (EGC)、(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 和鞣花酸含量极显著性 ($p < 0.001$) 高于夏季或秋季白茶, 含量分别为 33.26、59.30、2.81 mg/g 左右; 夏季白茶中(-)-儿茶素没食子酸酯 (CG)、(-)-没食子儿茶素没食子酸酯 (GCG)、花旗松素、芦丁、杨梅素、山奈酚、槲皮素、木犀草素含量极显著性 ($p < 0.001$) 高于秋季白茶, 含量分别高达 0.72、4.40、0.84、2.40、0.97、0.21、0.25、0.11 mg/g; 秋季白茶中(+)-儿茶素 (C)、(-)-表儿茶素 (EC)、(-)-表儿茶素没食子酸酯 (ECG)、没食子酸、咖啡碱和可可碱极显著性 ($p < 0.001$) 高于夏季或春季白茶, 含量分别为 4.98、14.35、27.02、10.10、36.85、1.53 mg/g。该研究揭示了信阳白茶的品质特征和不同采制季节信阳白茶品质成分差异, 为白茶等茶叶采制季节的识别提供了科学依据。

关键词: 白茶; HPLC; 儿茶素; 主成分分析; 聚类分析

文章编号: 1673-9078(2022)07-217-224

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.7.0898

Comparative Analysis of the Quality Components in Xinyang White Teas Collected and Processed in Different Seasons

MA Yuan¹, REN Xiaoying², MA Cunqiang^{3*}, XU Chengcheng⁴, MA Bingsong^{3,4}, WANG Zihao⁵

(1. Information Engineering College, Xinyang Agricultural and Forestry University, Xinyang 464000, China)

(2. Liaocheng Senior Financial Vocational School, Liaocheng 252000, China) (3. College of Horticulture, Nanjing

Agricultural University, Nanjing 210095, China) (4. Tea College, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201,

China) (5. Henan Key Laboratory of Tea Comprehensive Utilization in South Henan, Tea College of Xinyang Agricultural and Forestry University, Xinyang 464000, China)

Abstract: In this work, 8 kinds of catechins, 6 kinds of flavonoids, 2 kinds of phenolic acids, 3 kinds of purine alkaloids and other quality components contents in 18 kinds of Xinyang white teas processed from the fresh tea leaves of Spring, Summer and Autumn were analyzed by methods such as high performance liquid chromatography (HPLC). The quality components of the Xinyang white teas collected and processed in different seasons were compared and analyzed. Principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) could classify Xinyang white tea samples into spring white tea, summer white tea and autumn white tea based on the processing seasons. Through the

引文格式:

马原,任小盈,马存强,等.不同采制季节信阳白茶品质成分的比较分析[J].现代食品科技,2022,38(7):217-224,+315

MA Yuan, REN Xiaoying, MA Cunqiang, et al. Comparative analysis of the quality components in Xinyang white teas collected and processed in different seasons [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(7): 217-224, +315

收稿日期: 2021-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31960617); 信阳农林学院青年教师基金项目 (2018LG015); 信阳农林学院高水平科研孵化器建设基金资助项目 (FCL202010)

作者简介: 马原 (1987-), 男, 助教, 研究方向: 数据的挖掘与分析, E-mail: mayuan21300@163.com

通讯作者: 马存强 (1988-), 男, 讲师, 研究方向: 茶叶微生物发酵与理化成分分析, E-mail: macunqiang1208@aliyun.com

independent-samples t-test and one-way analysis of variance, the differences in the quality components (such as catechins, flavonoids and purine bases) of the Xinyang white teas collected and processed in different seasons were investigated. The results showed that there were significant ($p < 0.01$) or extremely significant ($p < 0.001$) differences in the quality components of the Xinyang white teas collected and processed in different seasons; The contents of (-)-epigallocatechin (EGC), (-)-epigallocatechin gallate (EGCG) and ellagic acid in the spring white tea (33.26, 59.30 and 2.81 mg/g, respectively) were extremely significantly ($p < 0.001$) higher than those in the summer or autumn white teas. The contents of (-)-catechin gallate (CG), (-)-gallocatechin gallate (GCG), taxifolin, rutin, myricetin, kaempferol, quercetin and luteolin in the summer white tea (0.72, 4.40, 0.84, 2.40, 0.97, 0.21, 0.25 and 0.11 mg/g, respectively) were extremely significantly ($p < 0.001$) higher than those in the autumn white tea. The contents of (+)-catechin (C), (-)-epicatechin (EC), (-)-epicatechin gallate (ECG), gallic acid, caffeine and theobromine (4.98, 14.35, 27.02, 10.10, 36.85 and 1.53 mg/g) in the autumn white tea were extremely significantly ($p < 0.001$) higher than those in the spring or summer white tea. This study revealed the quality characteristic of Xinyang white teas and the differences in the quality components of Xinyang white teas harvested and processed in spring, summer and autumn seasons. These results provide a scientific basis for the distinguishing white teas and other teas harvested and processed in different seasons.

Key words: white tea; high performance liquid chromatography; catechins; principal component analysis; hierarchical clustering analysis

茶叶 (*Camellia sinensis* L.) 是广受世界上三分之二人口消费的风味、功能性的非酒精类饮料^[1], 按照加工工艺分为绿茶、白茶、黄茶、乌龙茶、红茶和黑茶等六大基本茶叶类型^[2-4]。白茶是直接由茶树鲜叶经自然萎凋 (Prolonged withering) 和干燥 (Drying) 两道工序加工而成的茶叶类型^[5], 具有抗氧化、消炎、抗诱变、抗癌和神经保护等保健功效^[6-8], 这与白茶中儿茶素、黄酮类、酚酸类、嘌呤碱等品质成分有关^[9]。

自然萎凋是白茶加工的关键工序^[10]。(+) - 儿茶素 (Catechin, C)、(+)-没食子儿茶素 (Gallocatechin, GC)、(-)-表儿茶素 (Epicatechin, EC)、(-)-表没食子儿茶素 (Epigallocatechin, EGC) 等非酯型儿茶素以及(-)-儿茶素没食子酸酯 (Catechin gallate, CG)、(-)-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) 和 (-)-表没食子儿茶素没食子酸酯 (Epigallocatechin gallate, EGCG) 等酯型儿茶素在白茶自然萎凋工序中均呈降低趋势^[10,11], 并受萎凋程度等因素的影响^[12]。Chen 等^[13,14]借助代谢组学、蛋白质组学揭示了白茶加工中挥发性和非挥发性代谢组分变化规律。仓储、产地、茶树品种、原料等级均对白茶品质成分有一定影响^[15-19]。然而, 采制季节对白茶品质成分影响尚不清楚。

福建福鼎、政和为白毫银针、白牡丹、贡眉等白茶的原产地。如今, 白茶的产地已扩展到云南、湖北、广东等产区。信阳白茶是以当地大白茶和大毫茶等群体种茶树鲜叶为原料经自然萎凋、自然干燥或文火微焙等工序加工而成的轻发酵茶叶类型, 具有汤色杏黄晶亮、滋味鲜爽甘醇的品质特征, 广受国内外消费者

的喜爱。本文结合高效液相色谱 (High performance liquid chromatography, HPLC) 等技术通过对信阳白茶的儿茶素、黄酮类、嘌呤碱、游离氨基酸等品质成分进行研究, 探究信阳白茶的品质特征以及春季、夏季、秋季等不同采制季节信阳白茶中的品质成分差异, 为白茶采制季节的识别提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

信阳市浉河区天云山茶场等地加工生产的信阳白茶茶样共 18 款, 如表 1 所示, 按采制季节分为春季、夏季和秋季白茶。白茶茶样加工完成后在 -20 °C 下密封保存。

C、EC、EGC、GC、ECG、CG、GCG、EGCG、没食子酸、鞣花酸、1,4,6-三-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖 (水解单宁, 1,4,6-tri-O-galloyl-β-D-glucose, TGG) 等标品 (纯度 ≥ 98%) 购自上海源叶生物科技; 槲皮素、山奈酚、杨梅素、芦丁、花旗松素和木犀草素等黄酮类标品 (纯度 ≥ 98%) 购自成都曼斯特生物科技; 咖啡碱、可可碱和茶碱标品 (纯度 ≥ 98%) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 色谱纯级甲醇、乙腈购自美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 仪器与设备

Heraeus Fresco17 高速离心机, 美国 Thermo Fisher 公司; JXFSTPRP-24 研磨仪, 上海净信科技; TU-1901 紫外-可见分光光度计, 北京普析技术; 1200 型 HPLC 仪, 美国 Agilent 公司。

表1 18款不同采制季节的信阳白茶茶样信息表

Table 1 Information of 18 Xinyang white tea samples collected and processed in different seasons

编号	采制日期	品种	规格	产地
春茶-1	2020年4月27日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
春茶-2	2020年4月30日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
春茶-3	2020年4月22日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
春茶-4	2020年4月23日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
春茶-5	2020年4月20日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
春茶-6	2020年5月01日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
夏茶-1	2020年5月20日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
夏茶-2	2020年5月21日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
夏茶-3	2020年5月27日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
夏茶-4	2020年5月28日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
夏茶-5	2020年5月15日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
夏茶-6	2020年5月17日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
秋茶-1	2020年8月26日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
秋茶-2	2020年8月18日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
秋茶-3	2020年8月24日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区
秋茶-4	2020年8月28日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
秋茶-5	2020年8月29日	信阳群体种	一芽二叶	浉河区
秋茶-6	2020年8月31日	信阳群体种	一芽二叶初展	浉河区

1.3 方法

1.3.1 主要品质成分分析

参照 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》进行茶叶中水分的测定。采用 765 nm 波长下的福林酚比色法以没食子酸为参照进行茶叶中的茶多酚含量测定^[20,21]。采用蒽醌试剂在 620 nm 波长下进行茶叶中可溶性糖总量的测定^[21,22]。参照 GB/T 8314-2013《茶 游离氨基酸总量的测定》采用 570 nm 波长下的茚三酮比色法进行茶叶中游离氨基酸总量的测定。总黄酮含量以芦丁为参照,采用 415 nm 波长下的三氯化铝比色法进行测定^[23,24]。

1.3.2 茶汤浸提

信阳白茶茶样经研磨仪研磨,40 目筛网过筛后,-20℃保存备用。称取 1.0 g 茶叶研磨样品,加入 40 mL 甲醇和 4 mL 盐酸于圆底烧瓶 85℃回流浸提 90 min,冷却过滤后,通过甲醇定容至 50 mL。0.45 μm 尼龙滤膜过滤后用于 HPLC 检测^[25]。

1.3.3 HPLC 检测

参照 Nian 等^[26]构建的茶叶中活性成分 HPLC 检测方法,采用 Agilent1200 型 HPLC 仪连接 Poroshell 120 EC-C18 色谱柱(100×4.6 mm, 2.7 μm)和 C18 保护柱(10×4.6 mm, 5 μm)。流动相 A 为 0.261%磷酸、5%乙腈,流动相 B 为 80%甲醇;洗脱梯度程序

见表 2。柱温为 30℃。0~20 min 检测波长为 280 nm;20~36 min 检测波长为 360 nm。进样体积为 2 μL。采用内标法协助完成茶叶中 8 种儿茶素、6 种黄酮类、2 种酚酸、3 种嘌呤碱和 TGG 的定性分析^[25,27]。根据相关峰面积结合标准曲线进行定量分析^[25]。

表 2 HPLC 洗脱程序

Table 2 Elution program of HPLC			
时间	A 相/%	B 相/%	流速/(mL/min)
0	90	10	0.8
10	55	45	0.8
22	35	65	0.8
25.9	0	100	0.8
29	0	100	0.8
30	90	10	0.8
36	90	10	0.8

1.3.4 感官审评方法

参照 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》和 GB/T 14487-2017《茶叶感官审评术语》对 18 款不同采制季节的信阳白茶进行感官审评,依次评判茶叶的外形、汤色、香气、滋味和叶底,分析总结春季、夏季和秋季等不同采制季节信阳白茶的品质特征。

1.3.5 数据处理与分析

每个茶样进行三次测定技术重复。数据采用均值±标准差表示。采用 SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析和独

立样本 *t* 检验分析不同季节白茶中品质成分的差异显著性水平。采用 Origin 9.0 软件进行主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 和聚类分析 (Hierarchical cluster analysis, HCA) 以及数据归一化处理后热力图的绘制。

2 结果分析

2.1 不同采制季节信阳白茶的品质特征

如表 3 所示, 感官审评显示了不同采制季节信阳白茶的品质特征。整体而言, 春季和秋季白茶滋味鲜醇甘厚, 汤色嫩黄, 鲜爽度较高。而夏季白茶滋味清

甜醇正, 汤色橙黄。不同采制季节信阳白茶的鲜爽度、苦涩度和甜度差异可能与氨基酸、可溶性糖、儿茶素等品质成分的分布有关。

2.2 信阳白茶的主成分分析 (PCA) 和聚类分析 (HCA)

标准液相色谱图和信阳白茶的液相色谱图如图 1 所示, 显示了不同采制季节信阳白茶的液相色谱图存在一定差异。18 款信阳白茶中儿茶素、黄酮类、酚酸、嘌呤碱等品质成分详情见表 1。

表 3 不同采制季节信阳白茶的品质特征

Table 3 Quality characteristics of Xinyang white teas processed in various seasons

组别	外形	汤色	香气	滋味	叶底
春季白茶	条索匀直, 叶张细嫩, 翠绿显毫	汤色嫩黄、黄绿, 清澈明亮	清香纯正持久, 鲜活, 有毫香	滋味鲜醇甘厚, 尚鲜爽	叶底柔嫩肥壮、匀整, 色黄绿明亮
夏季白茶	叶张细嫩、灰绿或翠绿、毫心银白, 有黄绿叶片	汤色杏黄、橙黄、橙红, 明亮清澈	香气清新, 花香初现, 略有毫香	滋味清甜醇正, 甘爽, 生津持久	毫心多, 叶底完整, 色黄绿, 叶梗微红明亮
秋季白茶	芽叶肥壮, 白毫显现, 叶色翠绿或灰绿	汤色嫩黄、杏黄, 清净明亮	清香纯正鲜浓, 有毫香	滋味鲜醇甘和, 回甘生津持久	叶底肥嫩, 色泽灰绿, 叶梗微黄泛红

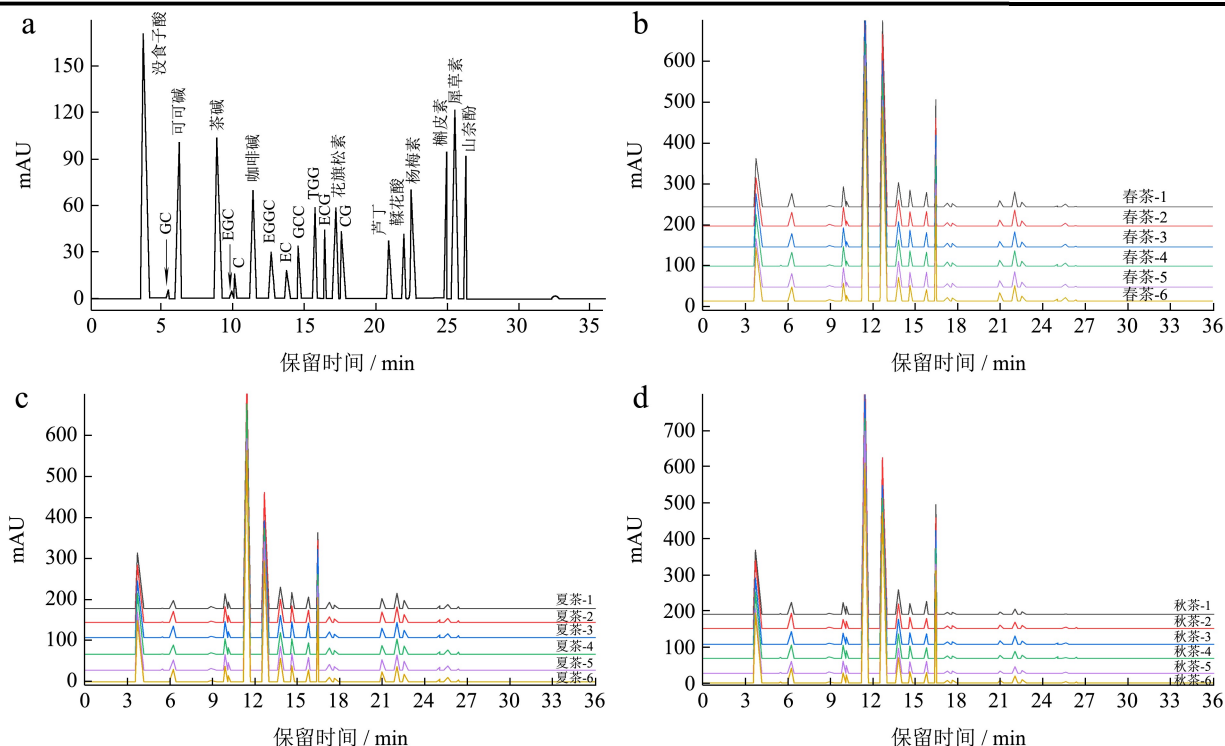


图 1 标准液相色谱图 (a) 以及春季 (b)、夏季 (c)、秋季 (d) 等不同季节信阳白茶的液相色谱图

Fig.1 HPLC graphs of standards (a) and Xinyang white teas produced in spring (b), summer (c) and autumn (d) seasons

基于 HPLC 和分光光度计法测定的 24 种品质成分含量, 对 18 款白茶茶样分别进行了主成分分析 (PCA) 和聚类分析 (HCA)。结果表明 (图 2), PCA 和 HCA 均能将信阳白茶茶样按照采制季节不同进行归类, 分为春季白茶、夏季白茶和秋季白茶三组, 显

示了不同季节白茶的品质成分差异。在 PCA 中 (图 2a), 主成分 1 (PC1) 和主成分 2 (PC2) 的累积贡献率为 72.4%, 表明前两个主成分已能实现信阳白茶的采制季节识别。另外, 在 HCA 中 (图 2b), 春季白茶和秋季白茶聚为一组, 显示了其与夏季白茶在品质成

分上的差异。PCA 和 HCA 已广泛应用于不同类型茶叶的分类识别^[28,29]。PCA 和 HCA 结果与信阳白茶采制季节相吻合,显示了采制季节等因素对信阳白茶中品质成分的深刻影响。

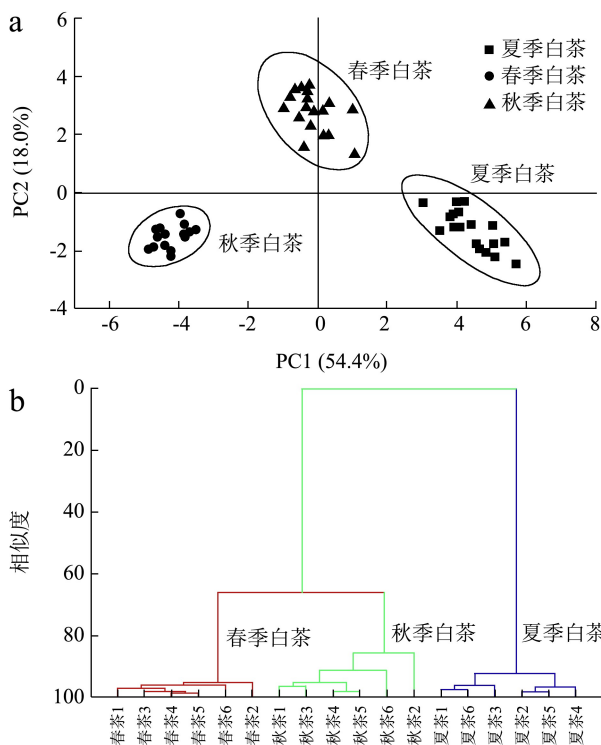


图2 基于 24 个品质成分的 18 个信阳白茶茶样的主成分分析(a)和聚类分析(b)

Fig.2 PCA and HCA of 18 Xinyang white teas based on 24 chemical components

2.3 不同采制季节信阳白茶品质成分的热力学分析

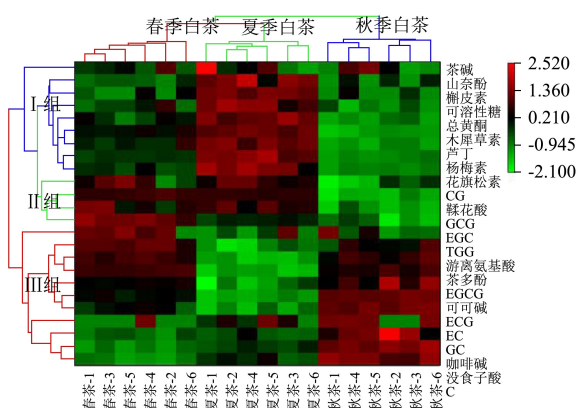


图3 不同采制季节信阳白茶中品质成分的热力学分析

Fig.3 Heatmap analysis of quality components in Xinyang white teas produced in different seasons

如图3所示,热力图分析揭示不同采制季节信阳白茶中儿茶素、黄酮类、嘌呤碱等 24 种品质成分可基本

分为 3 组 (I 组、II 组和 III 组)。I 组包括 6 种黄酮类化合物 (山奈酚、槲皮素、木犀草素、芦丁、杨梅素和花旗松素)、总黄酮和可溶性糖;在春季、夏季和秋季等不同采制季节中呈现先增加后减少的变化趋势;夏季白茶中含量最高。II 组主要包括鞣花酸、CG、EGC 和 GCG,其在春季和夏季白茶中含量较高;秋季白茶中含量最低。III 组包括 TGG、5 种儿茶素 (C、EC、GC、ECG 和 EGCG)、2 种嘌呤碱 (咖啡碱、可可碱)、游离氨基酸、茶多酚和没食子酸,其在不同采制季节中呈先减少后增加的变化趋势;夏季白茶中含量最低。整体而言,夏季白茶中可溶性糖、6 种黄酮类化合物以及黄酮总量最高;而茶多酚、游离氨基酸、5 种儿茶素和没食子酸含量明显低于春季和秋季白茶。相对而言,春季和秋季白茶中茶多酚、游离氨基酸、EGCG、GC、ECG、EC 和可可碱含量较高。虽然夏季茶树鲜叶中茶多酚含量最高^[30,31],茶树鲜叶等级和加工工艺参数潜在地影响了夏季白茶中茶多酚和儿茶素含量。由于夏季气温较高,白茶加工中酶活性增强,促使儿茶素大量水解、氧化、聚合等形成茶黄素,茶红素等茶色素^[32-34]。黄酮类含量在白茶加工中相对稳定,部分黄酮类化合物在自然萎凋工序中或呈增加趋势^[25,35],因而夏季白茶中黄酮类含量明显高于春季和秋季白茶。

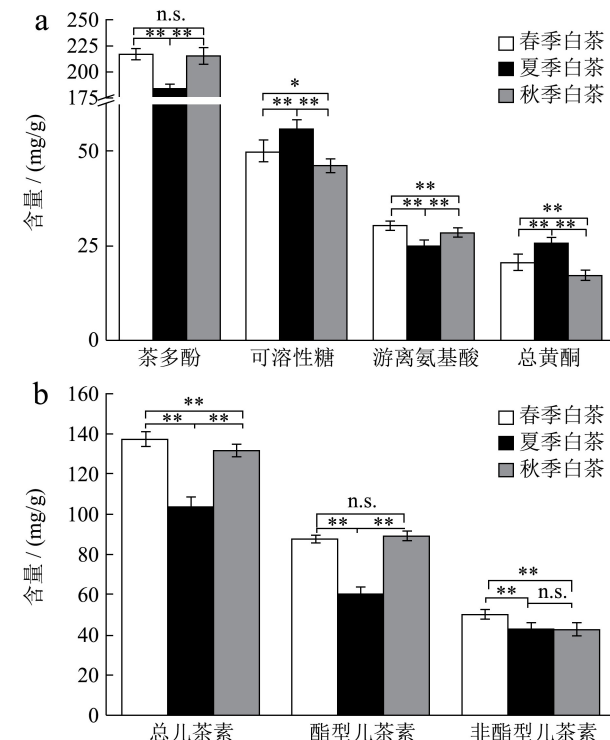


图4 不同采制季节信阳白茶中主要品质成分含量比较

Fig.4 Comparison of main quality components contents in Xinyang white tea produced in various seasons

注: *: $p < 0.01$; **: $p < 0.001$; n.s.: 在 $p \geq 0.01$ 水平无显著性差异。

表4 不同采制季节信阳白茶中品质成分含量差异

Table 4 Quality components differences in Xinyang white tea processed in various seasons

成分/(mg/g)	春季白茶 (n=6*3)	夏季白茶 (n=6*3)	秋季白茶 (n=6*3)
茶多酚	217.10±5.04 ^{Aa}	181.57±6.85 ^{Bb}	215.08±8.34 ^{Aa}
可溶性糖	49.53±3.42 ^{Bb}	55.57±2.59 ^{Aa}	45.94±2.01 ^{Bb}
游离氨基酸	30.24±1.23 ^{Aa}	25.10±1.41 ^{Cc}	28.42±1.50 ^{Bb}
总黄酮	20.63±2.39 ^{Bb}	25.89±1.42 ^{Aa}	17.16±1.49 ^{Cc}
儿茶素总量	136.72±4.23 ^{Aa}	103.20±5.03 ^{Cc}	131.07±3.73 ^{Bb}
酯型儿茶素	87.35±1.96 ^{Aa}	60.60±3.11 ^{Bb}	88.54±3.27 ^{Aa}
非酯型儿茶素	49.37±3.12 ^{Aa}	42.60±3.44 ^{Bb}	42.53±3.86 ^{Bb}
C	3.00±0.33 ^{Cc}	3.70±0.65 ^{Bb}	4.98±0.29 ^{Aa}
EC	12.82±0.90 ^{Bb}	11.37±0.85 ^{Cc}	14.35±0.73 ^{Aa}
EGC	33.26±2.52 ^{Aa}	26.65±2.82 ^{Bb}	22.02±3.15 ^{Cc}
GC	0.29±0.67 ^{Ab}	0.88±0.91 ^{Aab}	1.18±0.86 ^{Aa}
ECG	23.02±1.10 ^{Bb}	17.51±1.22 ^{Cc}	27.02±1.24 ^{Aa}
GCG	4.34±0.30 ^{Aa}	4.40±0.24 ^{Aa}	3.57±0.19 ^{Bb}
EGCG	59.30±1.78 ^{Aa}	37.98±2.29 ^{Bb}	57.38±2.67 ^{Aa}
CG	0.68±0.09 ^{Aa}	0.72±0.06 ^{Aa}	0.57±0.07 ^{Bb}
花旗松素	0.53±0.07 ^{Bb}	0.84±0.13 ^{Aa}	0.38±0.04 ^{Cc}
芦丁	1.56±0.32 ^{Bb}	2.40±0.39 ^{Aa}	0.76±0.20 ^{Cc}
杨梅素	0.56±0.11 ^{Bb}	0.97±0.14 ^{Aa}	0.36±0.05 ^{Cc}
槲皮素	0.048±0.062 ^{Bb}	0.207±0.033 ^{Aa}	0.034±0.057 ^{Bb}
木犀草素	0.171±0.031 ^{Bb}	0.253±0.033 ^{Aa}	0.042±0.027 ^{Cc}
山奈酚	0.022±0.020 ^{Bb}	0.106±0.037 ^{Aa}	0.024±0.026 ^{Bb}
没食子酸	6.75±0.52 ^{Cc}	7.70±0.57 ^{Bb}	10.10±0.55 ^{Aa}
鞣花酸	2.81±0.15 ^{Aa}	2.75±0.13 ^{Aa}	1.62±0.18 ^{Bb}
TGG	2.20±0.21 ^{Aa}	1.92±0.21 ^{Bb}	1.97±0.22 ^{ABb}
咖啡碱	30.65±1.20 ^{Bb}	31.39±1.27 ^{Bb}	36.85±2.68 ^{Aa}
可可碱	1.42±0.07 ^{Aa}	1.15±0.13 ^{Bb}	1.53±0.13 ^{Aa}
茶碱	0.25±0.02 ^{Aa}	0.26±0.06 ^{Aa}	0.25±0.02 ^{Aa}

注：儿茶素总量为 C、EC、EGC、GC、ECG、GCG、EGCG 和 CG 等 8 种儿茶素含量的总和；酯型儿茶素含量为 ECG、GCG、EGCG 和 CG 等 4 种酯型儿茶素含量的总和；非酯型儿茶素含量为 C、EC、EGC 和 GC 等 4 种非酯型儿茶素含量的总和。采用 Tukey 多重比较检验进行单因素方差分析。小写字母 (a, b 和 c) 显示在 $p<0.01$ 水平的显著性差异；大写字母 (A, B 和 C) 显示在 $p<0.001$ 水平的极显著性差异。差异字母表示显著性差异。

2.4 独立样本 t 检验品质和单因素方差分析

如图 4 所示，独立样本 t 检验显示了夏季与春季和秋季白茶在茶多酚、可溶性糖、游离氨基酸、总黄酮、总儿茶素和酯型儿茶素含量上的极显著性差异 ($p<0.001$)；而夏季与秋季白茶在非酯型儿茶素含量上无显著性差异 ($p\geq 0.01$)，仅与春季白茶存在极显著性差异 ($p<0.001$)。另外，春季和秋季白茶在游离氨基酸、总黄酮、总儿茶素和非酯型儿茶素含量上存在极显著性差异 ($p<0.001$)，以及可溶性糖含量上的显著性差异 ($p<0.01$)。单因素方差分析 (见表 4) 显示，

除 GC 和茶碱外，不同采制季节信阳白茶中 7 种儿茶素、6 种黄酮类、2 种酚酸、TGG 和 2 种嘌呤碱含量均呈极显著性差异 ($p<0.001$)，揭示了采制季节对信阳白茶品质成分的深刻影响。总体来说，春季白茶中 EGC、EGCG 和鞣花酸含量极显著性 ($p<0.001$) 高于夏季或秋季白茶，含量分别为 33.26、59.30 和 2.81 mg/g。夏季白茶中 CG、GCG、6 种黄酮类含量 (即：花旗松素、芦丁、杨梅素、山奈酚、槲皮素、木犀草素) 含量极显著性 ($p<0.001$) 高于秋季白茶，含量分别为 0.72、4.40、0.84、2.40、0.97、0.21、0.25 和 0.11 mg/g。相反，秋季白茶中 C、EC、ECG、没食子酸、

咖啡碱和可可碱含量极显著性 ($p < 0.001$) 高于夏季或春季白茶, 含量分别高达 4.98、14.35、27.02、10.10、36.85 和 1.53 mg/g。不同采制季节信阳白茶中儿茶素、黄酮类、酚酸、嘌呤碱等品质成分的显著差异, 借助 PCA、HCA 等多元统计学分析方法, 有助于实现对信阳白茶采制季节的识别。

3 结论

3.1 前人借助 HPLC 等方法完成了晒青绿茶^[36]、信阳毛尖^[37]、普洱茶^[37,38]基于儿茶素、黄酮类、酚酸、嘌呤碱等品质成分的分类比较。本课题组采用 HPLC 和紫外-可见分光光度计法对 18 款不同采制季节信阳白茶中的儿茶素、黄酮类、酚酸类、嘌呤碱以及茶多酚、可溶性糖、游离氨基酸等主要品质成分进行检测, 探明了信阳白茶的品质特征和不同采制季节信阳白茶的品质成分差异。

3.2 基于 24 种品质成分, PCA 和 HCA 均能将 18 款信阳白茶茶样按照采制季节进行归类, 分为春季、夏季和秋季白茶三组。热力图分析将 24 种品质成分分为 3 组 (I 组、II 组和 III 组), 揭示了夏季白茶中可溶性糖和黄酮类含量最高, 而春季和秋季白茶中游离氨基酸、茶多酚和儿茶素含量较高。独立样本 t 检验和单因素方差分析显示不同采制季节信阳白茶在 7 种儿茶素、6 种黄酮类、2 种酚酸、2 种嘌呤碱和 TGG 含量上的极显著性差异 ($p < 0.001$), 为白茶等茶叶采制季节的识别提供了科学依据。

参考文献

- [1] Singh B N, Prateeksha, Rawat A K S, et al. Black tea: phytochemicals, cancer chemoprevention, and clinical studies [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(7): 1394-1410
- [2] Li Q, Huang J, Li Y, et al. Fungal community succession and major components change during manufacturing process of Fu brick tea [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 6947
- [3] Wu C, Xu H, Heritier J, et al. Determination of catechins and flavonol glycosides in Chinese tea varieties [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132: 144-149
- [4] Lv H P, Zhang Y J, Lin Z, et al. Processing and chemical constituents of Pu-erh tea: a review [J]. *Food Research International*, 2013, 53: 608-618
- [5] Yue W, Sun W, Rao R S, et al. Non-targeted metabolomics reveals distinct chemical compositions among different grades of Baimudan white tea [J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 289-297
- [6] Liu L, Liu B, Li J, et al. Responses of different cancer cells to white tea aqueous extract [J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(10): 2593-2601
- [7] Pastoriza S, Mesías M, Cabrera C, et al. Healthy properties of green and white teas: an update [J]. *Food & Function*, 2017, 8: 2650-2662
- [8] Dias T R, Alves M G, Tomas G D, et al. White tea as a promising antioxidant medium additive for sperm storage at room temperature: a comparative study with green tea [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62: 608-617
- [9] Vuong Q V. Epidemiological evidence linking tea consumption to human health: a review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2014, 54: 523-536
- [10] Zhao Y, Chen P, Lin L, et al. Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green Pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS [J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3): 1269-1277
- [11] Wang Y, Kan Z, Thompson H J, et al. Impact of six typical processing methods on the chemical composition of tea leaves using a single *Camellia sinensis* cultivar, Longjing 43 [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(19): 5423-5436
- [12] Wang Y, Zheng P C, Liu P P, et al. Novel insight into the role of withering process in characteristic flavor formation of teas using transcriptome analysis and metabolite profiling [J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 313322
- [13] Chen Q, Zhu Y, Dai W, et al. Aroma formation and dynamic changes during white tea processing [J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 915-924
- [14] 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 Chemistry*, 2020, 332: 127412
- [15] 王世博, 宁洪鑫, 黄龙岳, 等. 基于聚类分析的茶白高效液相色谱指纹图谱研究 [J]. *食品工业科技*, 2021, 42(16): 255-262
WANG Shibo, NING Hongxin, HUANG Longyue, et al. HPLC fingerprints of white tea based on cluster analysis [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(16): 255-262
- [16] 王志华, 薛志慧, 朱文伟, 等. 基于 GC-IMS 的不同年份紧压白茶挥发性物质分析 [J]. *食品与生物技术学报*, 2021, 40(8): 85-94
WANG Zhihua, XUE Zhihui, ZHU Wenwei, et al. Analyses of volatile compounds in compressed white tea of different

- years based on GC-IMS [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2021, 40(8): 85-94
- [17] 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,2022,1:261-268
- SHAO Shuxian, WANG Shuyan, WANG Li, 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, 1: 261-268
- [18] Zhang D, Wu W, Qiu X, et al. Rapid and direct identification of the origin of white tea with proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2020, 34(20): e8830
- [19] Yang C, Hu Z, Lu M, 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
- [20] Wang Q, Gong J, Chisti Y, et al. Bioconversion of tea polyphenols to bioactive theabrownins by *Aspergillus fumigatus* [J]. Biotechnology Letters, 2014, 36: 2515-2522
- [21] Wang Z, Zheng C, Ma C, et al. Comparative analysis of chemical constituents and antioxidant activity in tea-leaves microbial fermentation of seven tea-derived fungi from ripened Pu-erh tea [J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 143: 111006
- [22] Zhou B, Ma C, Ren X, et al. Correlation analysis between filamentous fungi and chemical compositions in a type Pu-erh tea after a long-term storage [J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(5): 2501-2511
- [23] 何书美,刘敬兰.茶叶中总黄酮含量测定方法的研究[J].分析化学,2007,35(9):1365-1368
- HE Shumei, LIU Jinglan. Study on the determination method of flavone content in tea [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1365-1368
- [24] Tong T, Liu Y J, Kang J, et al. Antioxidant activity and main chemical components of a novel fermented tea [J]. Molecules, 2019, 24: 2917
- [25] Zhou B X, Wang Z H, 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 Chemistry, 2022, 368: 130855
- [26] Nian B, Chen L, Yi C, et al. A high performance liquid chromatography method for simultaneous detection of 20 bioactive components in tea extracts [J]. Electrophoresis, 2019, 40(21): 2837-2844
- [27] Zhou B, Ma S, Ma C, et al. Classification of Pu-erh ripened teas and their differences in chemical constituents and antioxidant capacity [J]. LWT - Food Science and Technology, 2022, 153: 112370
- [28] Ma C, Li X, Zheng C, et al. Comparison of characteristic components in tea-leaves fermented by *Aspergillus pallidofulvus* PT-3, *Aspergillus sesamicola* PT-4 and *Penicillium manginii* PT-5 using LC-MS metabolomics and HPLC analysis [J]. Food Chemistry, 2021, 350: 129228
- [29] Yi T, Zhu L, Peng W L, et al. Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis [J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 62: 194-201
- [30] Guo X, Ho C T, Schwab W, et al. Aroma profiles of green tea made with fresh tea leaves plucked in summer [J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130328
- [31] Cao Q Q, Zou C, Zhang Y H, et al. Improving the taste of autumn green tea with tannase [J]. Food Chemistry, 2019, 277: 432-437
- [32] 王子浩,刘威,尹鹏,等.不同加工工艺对信阳群体种白茶品质及成分的影响[J].食品科技,2017,42(1):86-89
- WANG Zihao, LIU Wei, YIN Peng, et al. Effects on quality and biochemical components of different treatments on white tea from Xinyang species [J]. Food Science and Technology, 2017, 42(1): 86-89
- [33] 林清霞,项丽慧,王丽丽,等.萎凋温度对茶鲜叶萎凋失水及白茶品质的影响[J].浙江大学学报(农业与生命科学版), 2019,45(4):434-442
- LIN Qingxia, XIANG Lihui, WANG Lili, et al. Effect of withering temperature on water loss of fresh leaves and quality of white tea [J]. Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.), 2019, 45(4): 434-442
- [34] 岳文杰,金心怡,陈明杰,等.基于非靶向代谢组学分析白茶室内自然萎凋过程代谢物的变化规律[J].茶叶科学,2021, 41(3):379-392
- YUE Wenjie, JIN Xinyi, CHEN Mingjie, et al. Analysis of metabolite changes in the natural withering process of Fu'an white tea based on non-targeted metabolomics approach [J]. Journal of Tea Science, 2021, 41(3): 379-392
- [35] Dai W, Xie D, Lu M, et al. Characterization of white tea metabolome: comparison against green and black tea by a nontargeted metabolomics approach [J]. Food Research International, 2017, 96: 40-45