

不同年份白茶饼主要化学成分及感官品质变化与通径分析

谢克孝¹, 王志华^{2,3,4,5}, 张宁宁¹, 李琳玉¹, 孙威江^{2,3,4,5*}, 陈志丹^{1,3,4,5*}

¹福建农林大学安溪茶学院 福建泉州 362400

²福建农林大学园艺学院 福州 350002

³福建省茶产业工程技术研究中心 福州 350002

⁴海峡两岸特色作物安全生产省部共建协同创新中心 福州 350002

⁵福建省茶产业技术开发基地 福州 350002)

摘要 分析不同年份白茶饼的主要化学成分与感官品质变化,以评价白茶饼储藏年份与感官品质的关系。以储藏2年陈至19年的白茶饼为试验材料,测定主要化学成分,结合感官评价,利用主成分分析、聚类分析、相关性分析、多元线性回归及通径分析,探讨主要化学成分与感官品质之间的关系。随着储藏年份的增长,茶多酚、游离氨基酸和茶红素含量呈下降趋势,最低值分别为50.71,5.78 mg/g和6.82 mg/g;而总黄酮、茶褐素呈上升趋势,最高值分别为62.18 mg/g和27.09 mg/g。主成分分析、感官分析表明,储藏4年的白茶饼的内质综合排名第1,感官品质最高(总分为96.8),具有最佳品质。聚类分析表明白茶饼储藏第2年、第4年和第6年时转化反应剧烈,而8~19年趋于稳定且感官品质逐渐上升。通径分析得出不同年份白茶饼感官品质的变化,咖啡碱含量与陈化白茶饼感官品质呈显著正相关,总黄酮含量呈显著负相关。白茶饼感官品质以储存4,10,19年的整体较佳。咖啡碱和总黄酮含量可作为评价陈年白茶饼品质的直接因素。

关键词 白茶饼; 不同年份; 化学成分; 感官分析; 聚类分析; 通径分析

文章编号 1009-7848(2024)01-0252-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.01.026

白茶具有抗氧化、降三高和降肥胖等保健功能,陈年白茶具有花香、枣香及药草味、坚果味的独特风味,因而白茶素有“一年茶、三年药、七年宝”的说法^[1-2],深受国内消费者喜爱。由于目前较缺乏对陈年白茶品质的系统性评判标准,市面对陈年白茶品质与储存年份的关系看法不一,因此科学分析陈年白茶的化学成分变化与感官品质间的关系成为亟待解决的重要问题。张纪伟等^[3]测定不同年份的普洱生茶,发现黄酮醇类化合物总体上随着年份的增加,其含量呈上升趋势。Zhao等^[4]检测了陈年白茶的主要化学成分,结果表明年份增加会使多酚类物质含量持续转化下降,总黄酮、茶褐素等成分含量则随之上升。Xu等^[5]发现陈

年白茶茶多酚含量随年份下降,使对酶的抗氧化性也动态下降。Fan等^[6]研究表明年份增加会使白牡丹白茶的氨基酸成分转化及黄酮类物质含量增加,使茶汤鲜味下降并产生褐变。刘文静等^[7]对比了不同年份乌龙茶、红茶和白茶的成分差异,发现寿眉白茶的总茶黄素、咖啡碱的含量在整体上均随年份而递增。国内外学者对陈年茶的研究多在化学成分检测方面,对陈年茶尤其是陈年白茶化学成分变化与感官品质之间关系的研究尚不多见。本研究控制试验材料为同一地区、同一厂家生产的不同年份的白茶饼,分析其主要化学成分含量并进行感官评价,通过主成分分析、聚类分析及通径分析进行数据解析,旨在研究不同年份白茶饼的化学成分差异及其对感官品质的影响和调控路径,探讨白茶随储存时间变化其品质变化规律,为建立科学的陈年白茶品质标准提供数据支持。

收稿日期: 2023-01-30

基金项目: 福建省科技计划区域发展项目(2023N3014); 中国白茶研究院开放课题项目(BCY2021K04); 国家重点研发计划项目(2019YFD1001601); 福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金(FJZTF01)

第一作者: 谢克孝,男,硕士生

通信作者: 孙威江 E-mail: swj8103@126.com

陈志丹 E-mail: asbulletan@163.com

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

供试茶样:储藏时间分别为2,4,6,8,10,13,16,19年的自然存放陈年白茶饼,同一年份采集3

个不同批次、相同等级样品,共24个茶样(采摘标准为春季一芽三四叶的白茶寿眉紧压茶饼,规格250 g/每饼),由福建省瑞达茶业有限公司按照企业标准制作提供。

试剂:茛三酮、福林酚、盐酸、硫酸、碱式乙酸铅、氯化亚锡、氯化钠铝、甲醇、碳酸钠、乙酸乙酯、正丁醇、碳酸氢钠、草酸、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、95%乙醇均为分析纯级,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

Practum224-1CN型微量电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;SHB-III型循环水式真空泵,郑州长城仪器有限公司;HWS-26型电热恒温水浴锅、DHG-9620A型电热鼓风干燥器,上海一恒科学仪器有限公司;SC-3610型离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;V-1100D型分光光度计、SMY-2000ST型色差计,上海美谱达仪器有限公司;UV-1780型紫外分光光度计,岛津有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 主要化学成分测定方法 水浸出物检测参照《茶水浸出物测定》(GB/T 8305-2013)水浴浸提烘干法^[8];茶多酚检测参照《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》(GB/T 8313-2018)福林酚法^[9];游离氨基酸总量检测参照《茶游离氨基酸总量的测定》(GB/T 8314-2013)茛三酮比色法^[10];咖啡碱检测参照《茶咖啡碱测定》(GB/T 8312-2013)紫外分光光度法^[11];总黄酮参照三氯化铝比色法测定^[12]。

1.3.2 茶黄素、茶红素及茶褐素的测定方法 茶黄素、茶红素及茶褐素主要参照《茶学综合实验》中的系统分析法^[13]进行检测。将3 g茶样精确称入三角锥形瓶中,加入125 mL沸水浸提10 min,中间搅拌2~3次,随即趁热过滤,待冷却至室温后分别吸取25 mL茶汤与水预饱和的乙酸乙酯加入分液漏斗中,振荡5 min,待分层后得到乙酸乙酯萃取液(上层液)及水层液(下层液)备用,随后进行A、B、C、D溶液萃取。A溶液萃取过程为吸取2 mL乙酸乙酯萃取液,加入25 mL刻度容量瓶中,用95%乙醇定容至刻度即可。B溶液萃取过程为分别吸取25 mL未处理的初次茶汤与正丁醇溶液,加入分液漏斗中,振荡3 min,静置分层后,吸

取下层溶液2 mL加入25 mL容量瓶,再加入2 mL饱和草酸溶液和6 mL纯水,用95%乙醇定容即可。C溶液萃取过程为分别吸取15 mL乙酸乙酯萃取液及2.5%NaHCO₃溶液,加入分液漏斗,剧烈振荡30 s,静置分层后,取上层液4 mL加入25 mL容量瓶中,用95%乙醇定容即可。D溶液萃取过程为吸取第1次水层液2 mL加入25 mL容量瓶,再加入2 mL饱和草酸溶液和6 mL纯水,用95%乙醇定容即可。以上4个溶液进行吸光度检测后,再利用公式(1)~(3)计算茶黄素、茶红素及茶褐素的含量:

$$\text{茶黄素}(\%) = \frac{A_c \times 2.25}{m \times W} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{茶红素}(\%) = \frac{7.06 \times (A_D + 2A_A - A_C - 2A_B)}{m \times W} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{茶褐素}(\%) = \frac{2A_B \times 7.06}{m \times W} \times 100 \quad (3)$$

式中, m ——试样的质量,g; W ——试样的干物质含量,%; A_A ——溶剂A的吸光度; A_B ——溶液B的吸光度; A_C ——溶液C的吸光度; A_D ——溶液D的吸光度。

1.3.3 感官品质分析方法 由6名具有中高级相关职称专家组成审评团,其中有1名主审官与5名陪审官,参照《茶叶感官审评方法》(GB/T 23776-2018)与《茶叶感官审评术语》(GB/T 14487-2017)中紧压茶标准,对试供茶样进行专业密码审评并记录^[14-15]。

1.4 数据处理

检测每年3个批次茶样后取平均值,采用Excel 2010对数据进行整理、分析,采用SPSS 20.0进行单因素方差分析、主成分分析及通径分析^[16],采用Origin 2022绘制聚类热图,并进行年限聚类分析。

2 结果与分析

2.1 不同年份白茶主要化学成分变化

不同年份白茶饼中主要化学成分如表1所示。白茶饼水浸出物含量随年份呈动态波浪形变化,均在410~470 mg/g之间,不同年份两两之间存在显著性差异,而储藏2年与19年茶样水浸出物含量差异不显著,因而整体上没有规律;茶多酚含量、游离氨基酸含量分别由储藏2年的109,15

mg/g 下降至储藏 19 年的 55.578 mg/g, 整体上呈持续下降趋势, 且差异性极显著; 总黄酮含量由储

藏 2 年的 55.25 mg/g 上升至储藏 19 年的 59.88 mg/g, 整体上呈不断上升趋势, 且差异性极显著。

表 1 不同年份白茶内质主要化学成分

Table 1 Main chemical components of white tea in different years

储藏时间/年	水浸出物/mg·g ⁻¹	茶多酚/mg·g ⁻¹	游离氨基酸/mg·g ⁻¹	咖啡碱/mg·g ⁻¹	总黄酮/mg·g ⁻¹
2	439.18 ± 40.74 ^a	109.32 ± 0.23 ^a	15.34 ± 0.18 ^a	36.07 ± 0.15 ^a	55.25 ± 1.63 ^a
4	470.02 ± 22.63 ^b	133.07 ± 1.80 ^b	25.06 ± 1.62 ^b	45.05 ± 0.42 ^b	45.96 ± 1.48 ^b
6	429.27 ± 0.05 ^a	66.17 ± 24.3 ^c	17.69 ± 1.67 ^c	31.61 ± 0.27 ^c	62.18 ± 1.24 ^c
8	437.15 ± 14.37 ^a	87.62 ± 26.71 ^d	11.08 ± 1.03 ^d	30.96 ± 0.34 ^c	53.39 ± 1.22 ^d
10	462.05 ± 0.08 ^b	77.55 ± 0.53 ^c	11.42 ± 0.11 ^d	37.67 ± 1.85 ^d	54.21 ± 0.82 ^a
13	410.08 ± 6.90 ^c	50.71 ± 0.82 ^f	10.62 ± 0.53 ^c	37.50 ± 0.20 ^d	45.62 ± 3.24 ^b
16	458.59 ± 7.65 ^b	74.82 ± 3.24 ^e	8.29 ± 0.74 ^f	37.89 ± 0.04 ^e	59.88 ± 4.38 ^d
19	447.99 ± 4.93 ^a	55.18 ± 12.87 ^f	5.78 ± 1.16 ^e	35.70 ± 0.25 ^f	60.15 ± 2.75 ^d

注: 不同的小写英文字母表示有显著差异 ($P < 0.05$), 下同。

2.2 不同年份白茶茶黄素、茶红素及茶褐素变化

茶黄素、茶红素与茶褐素是影响茶汤颜色的主要色素成分, 在不同年份白茶饼中含量变化如图 1 所示。储藏年份增长使茶黄素含量呈波动性下降, 最低为储藏 6 年的 0.20 mg/g, 最高为储藏 2 年的 0.47 mg/g, 储藏 19 年为 0.32 mg/g, 差异显著; 茶红素含量随年份增长呈下降、上升、下降再上升的“W”型变化, 有 3 个高峰点为储藏 2 年、10 年及储藏 19 年的 16.66, 12.08 mg/g 及 14.26 mg/g, 2 个低谷点为储藏 4 年、13 年的 8.63, 6.82 mg/g, 在整体上呈差异显著的下降趋势; 茶褐素含量随年份增长呈先上升、下降、上升再下降的“M”型变化, 有 2 个高峰点为 6 年陈、13 年陈时的 25.35, 27.09 mg/g, 在整体上呈差异显著的上升趋势。总体分析显示, 茶红素、茶褐素含量在不同年份茶样中呈反比趋势, 即茶红素下降则茶褐素上升, 反之亦然, 而茶黄素相对于茶红素、茶褐素而言, 含量变化相对较小, 变化不显著。

2.3 不同年份白茶主要化学成分的主成分分析

如表 2 所示, 本次试验的白茶主要成分可划分为 PC1、PC2、PC3 与 PC4 4 个主成分, 方差贡献率分别为 38.03%, 24.90%, 16.29%, 13.23%, 累积方差贡献率达到了 92.45%, 说明这 4 个主成分包括了大部分的主要茶叶内质信息 PC1 的主要成分表达式 $F_1 = -0.168x_1 - 0.104x_2 - 0.693x_3 - 0.671x_4 + 0.910x_5 - 0.320x_6 + 0.857x_7 + 0.638x_8$, 其中影响较大的成分有茶褐素、茶多酚、游离氨基酸及咖啡碱; PC2

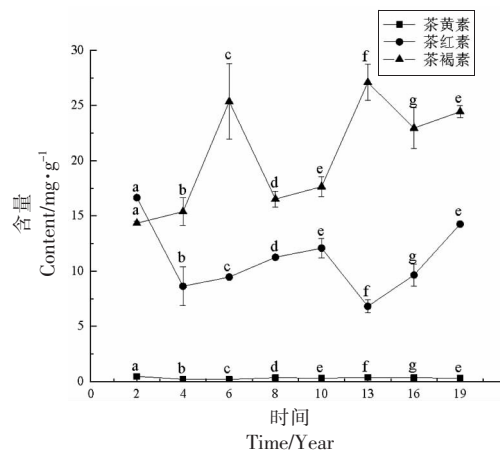


图 1 不同年份白茶茶黄素、茶红素及茶褐素含量变化

Fig.1 Changes of theaflavin, thearubigins and theabrownin in white tea in different years

表 2 总方差解释表

Table 2 Total variance explanation table

成分	总计	方差百分数/%	累积百分数/%
1	3.042	38.03	38.03
2	1.992	24.90	62.93
3	1.303	16.29	79.21
4	1.059	13.23	92.45

的主要成分表达式 $F_2 = 0.673x_1 + 0.923x_2 - 0.639x_3 + 0.282x_4 + 0.307x_5 + 0.189x_6 - 0.252x_7 - 0.074x_8$, 其中影响较大的成分有茶黄素、茶红素和茶褐素; PC3 的主要成分表达式为 $F_3 = -0.653x_1 + 0.016x_2 - 0.185x_3 + 0.476x_4 + 0.216x_5 + 0.743x_6 + 0.129x_7 + 0.022x_8$, 其中影

响较大的成分有茶黄素、总黄酮和水浸出物;PC4的主要成分表达式为 $F_4=0.228x_1-0.179x_2+0.034x_3-0.363x_4-0.077x_5+0.522x_6-0.420x_7+0.622x_8$, 其中影响较大的成分有水浸出物和咖啡碱。将各主成分的得分系数乘以各自方差贡献率, 得到表4中各

年份白茶饼内质的最终排名。结果表明, 储藏4年的白茶饼排名最高, 储藏6年的白茶饼排名最低, 说明以内质为检验标准, 陈年白茶的品质并非越陈越好, 而是具有显著的动态波动性, 并且在储藏4年时达到最佳峰值。

表3 特征向量
Table 3 Eigenvector

变量	参数	成分			
		1	2	3	4
x_1	茶黄素	-0.168	0.673	-0.653	0.228
x_2	茶红素	-0.104	0.923	0.016	-0.179
x_3	茶褐素	-0.693	-0.639	-0.185	0.034
x_4	总黄酮	-0.671	0.282	0.476	-0.363
x_5	茶多酚	0.910	0.307	0.216	-0.077
x_6	水浸出物	-0.320	0.189	0.743	0.522
x_7	游离氨基酸	0.857	-0.252	0.129	-0.420
x_8	咖啡碱	0.638	-0.074	0.022	0.622

表4 不同年份白茶内质综合排名

Table 4 Comprehensive ranking of white tea quality in different years

储藏时间/年	F_1	F_2	F_3	F_4	综合得分 F	综合排名
4	3.7348	-1.0071	0.7496	0.3402	1.4457	1
2	1.1168	2.5082	-1.2474	-0.7821	0.8032	2
10	-0.1569	0.4977	0.7298	0.4969	0.2693	3
8	-0.2497	0.7520	0.1896	-0.2161	0.1023	4
16	-1.1144	-0.0217	0.9006	1.1404	-0.1423	5
19	-1.8911	0.5703	0.3289	0.4918	-0.4959	6
13	-0.4396	-1.8183	-2.2664	0.6370	-0.9787	7
6	-0.9999	-1.4811	0.6154	-2.1080	-1.0035	8

2.4 不同年份白茶主要感官品质分析

经过专家审评团密码审评后, 通过加权得出不同年份白茶饼感官品质分析结果, 如表5所示, 其中储藏时间为4年的白茶饼得分最高, 6年的白茶饼得分最低, 主要变化包括干茶外形色泽由青转向黄褐, 汤色由黄色转向橙红, 香气由嫩香转向陈香, 滋味由鲜醇转向醇厚, 审评结果与主成分分析结果较为一致。

2.5 不同年份白茶主要化学成分与感官品质的热图与聚类分析

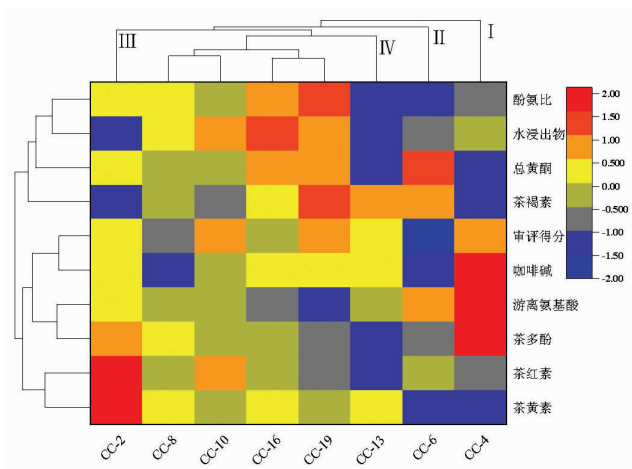
将感官品质分析结果与主要化学成分进行聚类分析后, 结果如图2所示, 8个不同年份白茶饼可划分为4类: 第1(III)类为CC-2, 储藏陈化时

间短, 感官品质综合得分较高, 游离氨基酸、茶多酚、茶红素和茶黄素含量较高, 咖啡碱含量中等, 茶褐素、黄酮含量较低; 第2(I)类为CC-4, 储藏陈化时间中等偏短, 感官品质综合得分高, 游离氨基酸、茶多酚和咖啡碱含量高, 茶褐素含量较低, 总黄酮含量低; 第3(II)类为CC-6, 储藏陈化时间中等, 感官品质得分低, 游离氨基酸、茶多酚含量中等, 咖啡碱含量低, 总黄酮含量高, 茶红素含量低, 茶褐素含量高; 第4(IV)类为CC-8~CC-19, 储藏陈化时间长, 感官品质得分总体较高, 游离氨基酸、茶多酚及茶红素含量较低, 咖啡碱含量中等, 黄总酮、茶红素含量较高。从聚类分析结果可以看出, 白茶在储藏初期的感官品质与化学成分变化

表5 不同年份白茶感官评价得分

Table 5 Sensory evaluation scores of white tea in different years

储藏 时间/年	外形(20%)		汤色(10%)		香气(30%)		滋味(35%)		叶底(5%)		总分
	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
2	紧实,稍嫩,色泽青褐稍黄,端正,匀整	94	黄亮,明亮	93	清新较浓,持久	92	较浓醇,较甘鲜	95	黄稍褐,较匀整,较柔软	92	93.55
4	紧实,较嫩,色泽青褐稍黄,端正,匀整	96	黄亮稍深,明亮	95	浓郁持久,捎带花香	96	较浓醇,带甜爽	96	黄亮,较匀整,柔软	94	95.8
6	稍松,粗老,色泽红褐稍暗,较匀整	82	浅黄,较亮	87	稍粗,平正	81	尚浓,较醇,捎带粗味	86	黄褐,稍碎,欠软	82	83.6
8	紧实,色泽黄褐稍暗,端正,匀整	86	浅橙红稍褐,明亮	90	较浓,尚持久,稍有失风	88	较浓醇,稍带杂味	90	黄褐,尚匀整,较柔软	88	88.5
10	紧实,色泽黄褐稍红,端正,匀整	93	橙黄,明亮	95	较浓纯,持久	94	浓厚,较醇爽	97	黄稍褐,较匀整,稍软	87	94.6
13	紧实,色泽黄褐稍红,端正,匀整	92	浅橙红稍褐,明亮	91	陈香稍显,持久	92	甜醇较浓	94	黄褐,较匀整	90	92.5
16	紧实,色泽黄褐较红,端正,匀整	92	浅橙红稍褐,明亮	93	枣香稍显,稍有失风	90	较浓醇,稍带杂味	90	黄褐稍红,较碎	86	90.5
19	紧实,色泽黄褐较红,端正,匀整	94	橙红稍褐,明亮	93	陈香、枣香显,持久	96	陈醇,浓厚	96	红褐,稍碎	88	94.9



注:CC-2为储藏2年陈的白茶;CC-4为储藏4年陈的白茶;CC-6为储藏6年陈的白茶;CC-8为储藏8年陈的白茶;CC-10为储藏10年陈的白茶;CC-13为储藏13年陈的白茶;CC-16为储藏16年陈的白茶;CC-19为储藏19年陈的白茶。

图2 不同年份白茶聚类热图

Fig.2 Cluster heat map of white tea in different years

最为剧烈,在第4年时到达最佳品质后,随着年份增长逐渐趋于稳定,其中游离氨基酸、茶多酚持续下降,黄酮含量持续上升,而感官品质却有“W”型回弹趋势,说明在不同年份白茶比较中,除对游离氨基酸、茶多酚含量有较大影响外,仍有其它因素重要影响着陈年白茶的感官品质,因此需要进一步分析。

2.6 不同年份白茶主要化学成分与感官品质的简单回归与相关性检验

以审评得分为因变量,采用 Backward 向后回归法,输出如表6~7所示,回归结果符合显著性检验标准 $P < 0.01$,说明回归方程有效,储藏年份、主要化学成分与感官品质有显著线性关系,适合进一步做通径分析,线性回归方程为:

$$Y = 98.286 + 0.413X_1 + 0.574X_2 - 0.256X_3 - 3.154X_4 - 0.289X_5 + 5.125X_6$$

$$(R^2 = 0.867^{**})(e = \sqrt{1 - R^2} = 0.365)$$

将对审评得分与化学成分进行相关性分析,

结果如表 8 所示。总黄酮含量(X_4)与审评得分(Y)在 5%的水平上呈显著负相关($r=-0.470$);咖啡碱含量(X_6)与审评得分(Y)在 1%的水平上呈极显著正相关($r=0.640$),其它成分对审评得分的直接相

关性较弱。由此可见,总黄酮、咖啡碱含量在不同年份白茶饼的感官品质比较中可能起决定性作用,而不同年份白茶感官品质变化则是通过成分之间相互协调作用产生的一种复杂调控路径。

表 6 回归方程的显著性检验结果

Table 6 Significant test results of regression equation

项目	平方和	自由度	均方	F	P
回归	303.656	6	50.609	18.409	0.001**
残差	46.735	17	2.749		
总计	350.392	23			

注:*. 相关性显著, $P<0.05$ 。**. 相关性极显著, $P<0.01$,下同。

表 7 自变量对审评得分的多元线性回归系数

Table 7 Multiple linear regression coefficient of independent variables to evaluation score

编号	项目	未标准化系数		标准化系数	t	P
		Bate	标准误差			
X_1	储藏年份	0.413	0.092	0.599	4.496	0.000**
X_2	茶红素	0.574	0.162	0.459	3.550	0.002**
X_3	茶褐素	-0.256	0.121	-0.327	-2.112	0.050*
X_4	总黄酮	-3.154	0.780	-0.509	-4.045	0.001**
X_5	水浸出物	-0.289	0.149	-0.213	-1.946	0.068
X_6	咖啡碱	5.125	1.130	0.504	4.534	0.000**

表 8 自变量与感官审评得分的相关系数

Table 8 Correlation coefficient between independent variables and sensory evaluation scores

项目	审评得分	年份	茶红素	茶褐素	总黄酮	水浸出物	咖啡碱	茶黄素	茶多酚	游离氨基酸
审评得分	1									
年份	0.139	1								
茶红素	0.259	-0.122	1							
茶褐素	-0.351	0.640**	-0.452*	1						
总黄酮	-0.470*	0.268	0.411*	0.213	1					
水浸出物	0.061	0.307	-0.066	-0.004	0.122	1				
咖啡碱	0.640**	0.015	-0.158	-0.181	-0.425*	0.358	1			
茶黄素	0.246	0.048	0.445*	-0.194	0.001	-0.061	0.016	1		
茶多酚	0.305	-0.701**	0.158	-0.782**	-0.364	0.013	0.416*	-0.048	1	
游离氨基酸	-0.012	-0.808**	-0.212	-0.449*	-0.380	-0.308	0.240	-0.439*	0.703**	1

2.7 不同年份白茶主要化学成分与感官品质的途径分析

途径分析是通过分解自变量与因变量之间相关性来研究自变量相对重要性,进而对因变量影响路径进行分析的一种多元统计技术,已在众多领域广泛应用^[17]。参照孔祥瑞等^[18]的方法,对年份、

化学成分与感官品质的多元线性回归结果与相关性系数进行整理与分析,得到储藏年份、显著性化学成分与感官品质的途径系数如表 9 所示。储藏年份、茶红素和咖啡碱含量对感官品质表现为直接正效应,直接途径系数分别为 0.599,0.459,0.504;茶褐素、总黄酮对感官品质表现为直接负

效应,直接途径系数为 -0.327 , -0.509 。根据多元线性回归显著性结果得出,储藏年份、茶红素、茶褐

素、总黄酮和咖啡碱含量对感官品质的直接途径系数也达到了显著性水平。

表9 不同年份白茶自变量对感官审评得分的途径系数

Table 9 Path coefficient of independent variables of white tea in different years to sensory evaluation score

自变量	间接途径系数(间接作用)					相关系数
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	
X_1	0.599	-0.056	-0.209	-0.136	0.008	0.139
X_2	-0.073	0.459	0.148	-0.209	-0.080	0.259
X_3	0.383	-0.207	-0.327	-0.108	-0.091	-0.351
X_4	0.161	0.189	-0.070	-0.509	-0.214	-0.470
X_5	0.009	-0.073	0.059	0.216	0.504	0.640

注:表中对角线位置表示直接途径系数,其它表示间接途径系数。

2.7.1 年份对感官品质的影响 如表9所示,储藏年份(X_1)对感官品质(Y)的直接途径系数为0.599,通过 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 影响感官品质(Y)的间接途径系数分别为 -0.056 , -0.209 , -0.136 , 0.008 ,且储藏年份与白茶饼感官品质的相关系数($r=0.139$),结合相关系数显著性可知,白茶饼储藏年份对感官品质表现虽为正效应,但直接作用不显著,同时茶褐素(X_3)的逐年增加会显著降低其直接作用,说明储藏年份需要通过转化各化学成分进行关系表达,并不能直接决定不同年份白茶饼的感官品质,这与主成分分析结果相吻合。

2.7.2 茶红素对感官品质的影响 从表9可看出,茶红素(X_2)对感官品质(Y)的直接途径系数为0.459,通过 X_1 、 X_3 、 X_4 和 X_5 影响感官品质(Y)的间接途径系数分别为 -0.073 , 0.148 , -0.209 , -0.080 ,说明茶红素对感官品质表现为正效应,同时分别从茶褐素(X_3)、总黄酮(X_4)得到加强与减弱,而间接作用小于直接作用,由于茶红素(X_2)与感官品质(Y)的相关系数($r=0.259$)并不显著,因此茶红素整体上对不同年份白茶饼的感官品质变化影响直接作用与间接作用均不显著。

2.7.3 茶褐素对感官品质的影响 如表9所示,茶褐素(X_3)对感官品质(Y)的直接途径系数为 -0.327 ,通过 X_1 、 X_2 、 X_4 和 X_5 影响感官品质(Y)的间接途径系数分别为 0.383 , -0.207 , -0.108 , -0.091 ,且茶褐素(X_3)与感官品质(Y)的相关系数($r=-0.351$),即茶褐素对感官品质的直接效应值小于之间的相关系数,说明茶褐素对感官品质的负效应表达主要依靠于储藏年份(X_1)的延长得到增

强,而整体上对不同年份白茶饼的感官品质变化影响作用仍不显著。

2.7.4 总黄酮对感官品质的影响 如表9所示,总黄酮(X_4)对感官品质(Y)的直接途径系数为 -0.509 ,通过 X_1 对 Y 的间接途径系数为0.161; X_4 通过 X_2 对 Y 的间接途径系数为0.189; X_4 通过 X_3 对 Y 的间接途径系数为 -0.070 ; X_4 通过 X_5 对 Y 的间接途径系数为 -0.214 ,总黄酮对感官品质表现为负效应,同时总黄酮(X_4)与不同年份白茶饼感官品质(Y)呈显著负相关($r=-0.470$),说明总黄酮对不同年份白茶饼感官品质变化有显著的直接作用,而总黄酮(X_4)又通过茶红素(X_2)、咖啡碱(X_5)得到不同程度的加强与减弱,只是比直接作用效应较弱。

2.7.5 咖啡碱对感官品质的影响 由表9可知,咖啡碱(X_5)对感官品质(Y)的直接途径系数为0.504,通过 X_1 对 Y 的间接途径系数为0.009; X_5 通过 X_2 对 Y 的间接途径系数为 -0.073 ; X_5 通过 X_3 对 Y 的间接途径系数为0.059; X_5 通过 X_4 对 Y 的间接途径系数为0.216,咖啡碱对不同年份白茶饼感官品质表现为负效应,同时咖啡碱(X_4)不同年份白茶饼感官品质(Y)呈显著正相关($r=0.640$),说明总黄酮对不同年份白茶饼感官品质变化有显著的直接作用,而咖啡碱(X_5)的直接作用又通过总黄酮(X_4)得到加强,只是加强效益较直接作用自身较小。

3 讨论

主要化学成分主成分分析显示储藏4年白茶

内质含量变化最佳,该结果与感官审评得分情况一致,说明不同年份白茶饼并非越陈越好。不同年份白茶饼的茶多酚、游离氨基酸、茶红素含量变化与龚淑英等^[19]和常睿等^[20]的研究结果相似,在随储藏年份增长的变化前、中期有所上升,而总体上呈下降趋势,茶褐素、总黄酮随年份增长,在前期有所下降,而总体上呈上升趋势,而水浸出物与咖啡碱含量的总体变化较小,这与曾亮等^[21]、陈荷霞等^[22]的结论相符。水浸出物、游离氨基酸是体现茶汤浓厚、鲜爽度的重要影响因子^[23],而在本试验中,经过储藏4年白茶饼的水浸出物、游离氨基酸含量达到了最高水平,感官品质也最佳。

由不同年份白茶饼化学成分与感官品质的聚类分析可知,白茶储藏前、中期品质变化剧烈,难以预测,而后期较为平缓,易于把控。聚类层次分析显示本试验中,储藏2,4,6年的白茶饼主要化学成分与感官品质变化较大,可分别划分为3类陈茶,而储藏8年及8年以上的陈年白茶饼可分为一类,总体来说,储藏4年白茶的综合得分在4类陈年白茶饼中主要品质成分最优,这既与主成分分析、感官评价结果吻合,也与郑淑琳等^[24]对不同年份武夷水仙茶的相关研究结论相似。

从相关性与通径分析结果来看,影响不同年份白茶饼感官品质变化的主要成分是总黄酮和咖啡碱,其它化学成分主要起到协调控制的作用。李铁汉等^[25]、Jiang等^[26]研究表明茶多酚类、游离氨基酸物质易氧化,不断与氧气接触后,部分茶多酚逐渐氧化降解为色素成分,或与蛋白质产生络合反应成为不溶性物质,而游离氨基酸则不断流失,同时不溶性物质、蛋白质的转化与水解,又使茶多酚与游离氨基酸短暂上升,而总体呈下降趋势。向卓亚等^[27]认为随储藏时间延长使茶多酚类物质部分转化为茶色素时,茶黄素、茶红素同时也会氧化为茶褐素,而茶叶中茶黄素含量相较于茶红素与茶褐素较少,因此茶红素随储藏年份增加总体下降,而茶褐素整体随年份增长而上升的趋势是呈显著负相关。Wang等^[28]认为咖啡碱虽然在茶汤中呈苦味,但通过与蛋白质、茶黄素结成缔合反应,仍能形成具有鲜爽滋味的复合物。由于咖啡碱是一类化学性质稳定的化合物,随年份含量下降不明显,因此在茶多酚与游离氨基酸下降的背景下,咖啡

碱对感官品质的直接影响被放大了。曾亮等^[21]研究表明茶叶在陈化后,黄酮类物质总量有所上升,同时受酶或热作用逐渐将糖苷水解释放成溶于水的黄酮醇,因此茶叶储藏年份增加会使茶汤更加红黄,而黄酮是多酚类中的一种,在茶汤中滋味较苦涩,因此与感官品质呈负相关关系。

4 结论

不同年份白茶饼的主要化学成分变化中,茶多酚、游离氨基酸、茶红素含量随年份增加总体呈下降趋势,茶多酚与茶红素的氧化作用使茶褐素含量随年份增加总体上升,结合感官品质分析相关性结果可知,这些成分对茶叶品质有一定影响,在不同年份白茶感官品质变化中,咖啡碱与总黄酮的直接作用逐渐超过其它成分。化学成分的主成分分析与感官分析都表明,储藏4年的白茶饼具有最佳内质、感官品质,聚类分析则反映出白茶陈化前、中期变化剧烈,而后期则趋于稳定又逐渐回弹。综上所述,本研究中储藏4年白茶品质最佳的结果对“越陈越好”的论点提出了新的论据,而陈化是一个复杂的调控系统,本次回归方程的 e 值为0.365说明仍有很多未探明的化学成分变化影响着陈化白茶的感官品质,未来可在更大的时间跨度,更全的成分分析角度,全面分析不同年份白茶化学成分变化对感官品质的调控路径。

参 考 文 献

- [1] 郑思梦,赵峥山,武慧慧,等.白茶药理作用及保健功效研究进展[J].粮食与油脂,2020,33(3):16-18.
ZHENG S M, ZHAO Z S, WU H H, et al. Research progress on pharmacological action and health care efficacy of white tea [J]. Cereals and Oils, 2020, 33(3): 16-18.
- [2] 周琼琼,孙威江,叶艳,等.不同年份白茶的主要生化成分分析[J].食品工业科技,2014,35(9):351-354,359.
ZHOU Q Q, SUN W J, YE Y, et al. Analysis of main biochemical components of white tea in different years[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(9): 351-354, 359.

- [3] 张纪伟, 沈雪梅, 赵一帆, 等. 不同贮存年份普洱生茶3种主要黄酮醇类化合物含量的变化[J]. 西南农业学报, 2021, 34(9): 1853-1857.
ZHANG J W, SHEN X M, ZHAO Y F, et al. Changes of contents of three main flavonols in Pu'er raw tea in different storage years[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2021, 34(9): 1853-1857.
- [4] ZHAO F, CHEN M J, JIN S, et al. Macro-composition quantification combined with metabolomics analysis uncovered key dynamic chemical changes of aging white tea[J]. Food Chemistry, 2022, 366(1): 130593.
- [5] XU P, CHEN L, WANG W F. Effect of storage time on antioxidant activity and inhibition on alpha-amylase and alpha-glucosidase of white tea[J]. Food Science and Nutrition, 2019, 7(2): 636-644.
- [6] 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.
- [7] 刘文静, 韦航, 傅建炜, 等. 福建省3类陈年老茶主要成分含量分析[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(4): 170-175.
LIU W J, WEI H, FU J W, et al. Analysis of main components of three kinds of aged tea in Fujian province[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2022, 50(4): 170-175.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶水浸出物测定: GB/T 8305-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 1-2.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Administration. Determination of tea water extract: GB/T 8305-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013: 1-2.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法: GB/T 8313-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 4-5.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration. Detection method for tea polyphenols and catechins in tea: GB/T 8313-2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 4-5.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶游离氨基酸总量的测定: GB/T 8314-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 1-3.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Administration. Determination of total free amino acids in tea: GB/T 8314-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013: 1-3.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶咖啡碱测定: GB/T 8312-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 2-3.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Administration. Determination of theanine: GB/T 8312-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013: 2-3.
- [12] 李晓静. 坦洋功夫红茶拼配与烘焙工艺对品质影响的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018.
LI X J. Study on the influence of mixing and baking technology on quality of Tanyang Kung Fu Black Tea[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018.
- [13] 李远华. 茶学综合实验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2018: 199-201.
LI Y H. Comprehensive experiment of tea science [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2018: 199-201.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-8.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Administration. Sensory evaluation method of tea: GB/T 23776-2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1-8.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评术语: GB/T 14487-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-15, 30-32.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Administration. Terms for sensory evaluation of tea: GB/T 14487-2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 1-15, 30-32.
- [16] 张天伦, 崔艳超, 徐恒玉. 通径分析在EXCEL上的实现[J]. 农业网络信息, 2004(8): 36-37.
ZHANG T L, CUI Y C, XU H Y. Realization of

- path analysis on EXCEL[J]. Agriculture Network Information, 2004(8): 36-37.
- [17] 张琪, 丛鹏, 彭励. 途径分析在 Excel 和 SPSS 中的实现[J]. 农业网络信息, 2007(3): 109-110, 91.
ZHANG Q, CONG P, PENG L. Realization of path analysis on EXCEL and SPSS[J]. Agriculture Network Information, 2007(3): 109-110, 91.
- [18] 孔祥瑞, 王让剑, 杨军, 等. 白茶感官品质与化学成分的相关和途径分析[J]. 热带作物学报, 2013, 34(10): 2014-2017.
KONG X R, WANG R J, YANG J, et al. Correlation and path analysis between sensory quality and chemical components of white tea[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2013, 34(10): 2014-2017.
- [19] 龚淑英, 周树红. 普洱茶贮藏过程中主要化学成分含量及感官品质变化的研究[J]. 茶叶科学, 2002(1): 51-56.
GONG S Y, ZHOU S H. Study on changes of main chemical components and sensory quality of Pu'er tea during storage[J]. Journal of Tea Science, 2002(1): 51-56.
- [20] 常睿, 马梦君, 罗理勇, 等. 不同年份湖北青砖的特征性成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(3): 246-253.
CHANG R, MA M J, LUO L Y, et al. Characteristic composition analysis of Hubei blue Qing Zhuang bricks in different ages[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(3): 246-253.
- [21] 曾亮, 田小军, 罗理勇, 等. 不同贮藏时间普洱生茶水提物的特征性成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 198-205.
ZENG L, TIAN X J, LUO L Y, et al. Characteristic components analysis of Pu'er raw tea extracts in different storage time [J]. Food Science, 2017, 38(2): 198-205.
- [22] 陈荷霞, 傅力, 欧燕清, 等. 不同贮藏时间对陈香岭头单丛茶主要品质指标的影响[J]. 福建农业学报, 2017, 32(9): 969-974.
CHEN H X, FU L, OU Y Q, et al. Effects of different storage time on the main quality indexes of Chenxianglingtou single-clump tea[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2017, 32(9): 969-974.
- [23] 游小妹, 陈常颂, 钟秋生, 等. 丹桂白茶加工过程主要生化成分的变化[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2009, 38(6): 639-643.
YOU X M, CHEN C S, ZHONG Q S, et al. Changes of main biochemical components in the processing of osmanthus white tea[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2009, 38(6): 639-643.
- [24] 郑淑琳, 吴伟伟, 姚喆赫, 等. 不同贮藏年份武夷水仙茶主要生化成分及感官品质分析[J]. 食品科技, 2022, 47(1): 93-98.
ZHEN S L, WU W W, YAO J H, et al. Analysis of main biochemical components and sensory quality of Wuyi narcissus tea in different storage years[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(1): 93-98.
- [25] 李铁汉, 方仕茂, 王玉洁, 等. 绿茶贮藏保鲜技术研究进展[J]. 中国茶叶加工, 2019(2): 27-32, 39.
LI T H, FANG S M, WANG Y J, et al. Research progress on storage and preservation technology of green tea[J]. China Tea Processing, 2019(2): 27-32, 39.
- [26] JIANG H, YU F, QIN L, et al. Dynamic change in amino acids, catechins, alkaloids, and gallic acid in six types of tea processed from the same batch of fresh tea (*Camellia sinensis* L.) leaves[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2019, 77: 28-38.
- [27] 向卓亚, 夏陈, 朱永清, 等. 贮藏时间对雅安藏茶中活性成分及其抗氧化活性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 67-72.
XIANG Z Y, XIA C, ZHU Y Q, et al. Effect of storage time on active components and antioxidant activity of Ya'an Tibetan tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 67-72.
- [28] WANG X G, WAN X C, HU S X, et al. Study on the increase mechanism of the caffeine content during the fermentation of tea with microorganisms[J]. Food Chemistry, 2007, 107(3): 1086-1091.

Principal Component Analysis and Path Analysis of Main Chemical Components and Sensory Quality of White Tea in Different Years

Xie Kexiao¹, Wang Zhihua^{2,3,4,5}, Zhang Ningning¹, Li Linyu¹, Sun Weijiang^{2,3,4,5*}, Chen Zhidan^{1,3,4,5*}

(¹Anxi College of Tea Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Quanzhou 362400, Fujian

²College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002

³Engineering Technology and Research Center of Fujian Tea Industry, Fuzhou 350002

⁴Ministerial and Provincial Joint Innovation Centre for Safety Production of Cross-Strait Crops, Fuzhou 350002

⁵Tea Industry Technology Development Base of Fujian Province, Fuzhou 350002)

Abstract By analyzing the changes of main chemical components and sensory quality of white tea cakes in different years, it provides support for reasonable evaluation of the relationship between storage years and sensory quality of white tea cakes. Taking white tea cakes stored for 2 to 19 years as research materials, the main chemical components were determined, combined with sensory evaluation, and the relationship between main chemical components and sensory quality was discussed by principal component analysis, cluster analysis, correlation analysis, multiple linear regression and path analysis. With the increase of storage years, tea polyphenols, free amino acids and thearubigins showed a downward trend, with the lowest values of 50.71, 5.78 mg/g and 6.82 mg/g, respectively. However, total flavonoids and theabrownin showed an upward trend, with the highest values of 62.18 mg/g and 27.09 mg/g, respectively. The results of principal component analysis and sensory analysis showed that white tea cakes stored for 4 years ranked first in the overall quality and the highest total score of 96.8 in sensory quality was considered to have the best quality. Cluster analysis showed that the transformation reaction of tea cake was intense in the second, fourth and sixth years of storage, but it became stable and its sensory quality gradually increased in the eighth to nineteenth years. Path analysis showed that in the changes of sensory quality of white tea cakes in different years, caffeine content was positively correlated with sensory quality of aged white tea cakes, while total flavonoids content was negatively correlated. The sensory quality of white tea cakes stored for 4 years, 10 years and 19 years is the best overall, and the contents of caffeine and total flavonoids can be used as direct factors to evaluate the quality of aged white tea cakes.

Keywords pancake white tea; different years; chemical composition; sensory analysis; cluster analysis; path analysis