

黄大茶加工过程中理化成分动态变化研究

郭向阳*

(信阳师范大学茶学与食品学院/河南省茶树生物学重点实验室/大别山实验室, 河南 信阳 464000)

摘要: 针对黄大茶加工过程中理化成分动态变化对风味品质的影响机制不清晰的问题,采用高效液相色谱法和紫外分光光度法,系统测定了黄大茶不同加工阶段中儿茶素类化合物、咖啡碱、没食子酸及总糖的含量变化,并基于味觉活性值和主成分分析对其滋味特征进行分析。结果表明,黄大茶加工过程中儿茶素类、咖啡碱、没食子酸及总糖含量变化显著。儿茶素类成分总体呈现显著降低的趋势,其中成品茶中表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素(EGC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)及表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)含量相比于鲜叶分别减少了68.34%、83.56%、64.75%和65.73%,与之相反的是,成品茶中没食子儿茶素没食子酸酯(GCG)含量显著增加,是鲜叶的8.21倍。相似地,拉老火(也称高温烘焙)工序后,成品茶中没食子酸(GA)含量显著增加,分别是复闷和鲜叶样品的3.69和3.87倍。黄大茶加工过程中,咖啡碱(CAFF)含量相对稳定,变异系数最低(7.01%),而GCG和GA变异系数最高,达到133.32%和89.45%。总糖含量的变异系数相对较低(7.75%),但拉老火工序后,总糖含量显著降低了13.73%,作为反应底物以热反应途径生成挥发性成分是其含量减少的可能原因。理化成分对于茶汤滋味的形成至关重要,儿茶素类、GA、CAFF及总糖在黄大茶成品茶样品中的味觉活性值均大于1,表明相关理化成分对黄大茶茶汤滋味的呈现具有积极贡献,其中EGCG和CAFF的味觉活性值最高,达到312.51和270.06,说明EGCG和CAFF是黄大茶茶汤苦涩味感的潜在关键成分。主成分分析能够较好地对黄大茶加工过程样品进行区分,且鲜叶、揉捻、成品茶与其他加工过程样品具有显著性差异。

关键词: 黄大茶; 儿茶素类; 滋味特征; 茶叶加工; 动态变化

中图分类号: TS272.5; Q946

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Dynamic changes of physicochemical compounds in large-leaf yellow tea during processing

GUO Xiangyang*

(College of Tea and Food Science/Key Laboratory of Tea Biology of Henan Province/Dabie Mountain Laboratory, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: To address the unclear mechanisms underlying the impact of the variations of physicochemical component on flavor quality of large-leaf yellow tea (LYT) during processing, high-performance liquid chromatography (HPLC) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry were employed to systematically determine the contents of catechin, caffeine (CAFF), gallic acid (GA), and total sugars in LYT from different processing stages. The taste characteristics were investigated based on dose-over-threshold (Dot) determination and principal component analysis (PCA). The significant differences on contents among these chemical compounds were observed in tea samples from LYT during processing. A significant reduction trend was found on contents in catechin, with epicatechin (EC), epigallocatechin (EGC), epicatechin gallate (ECG), and epigallocatechin gallate (EGCG) in the finished tea undergoing full fire processing (FF-LYT) decreased by 68.34%, 83.56%, 64.75%, and 65.73%, respectively, compared to fresh tea leaves (FTL). In contrast, gallocatechin gallate (GCG) content in

收稿日期: 2025-03-08; 修回日期: 2025-05-11; * 通信联系人, E-mail: xiangyang.guo@ahau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32573083); 茶树种质创新与资源利用全国重点实验室开放课题(NKLT0F20240116); 河南省高等学校重点科研项目(24B210015); 河南省科技攻关项目(252102110093)

作者简介: 郭向阳(1987—), 男, 河南信阳人, 工程师, 博士(后), 主要从事茶叶加工与品质化学、茶叶深加工产品开发与应用研究。

引用格式: 郭向阳. 黄大茶加工过程中理化成分动态变化研究[J]. 信阳师范大学学报(自然科学版), 2025, 38(4): 373-383.

GUO Xiangyang. Dynamic changes of physicochemical compounds in large-leaf yellow tea during processing[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2025, 38(4): 373-383.

FF-LYT was increased to 8.21 times of that in LYT. Similar to the cases, GA content was significantly increased in FF-LYT after full fire processing, which was 3.69 and 3.87 times of that in re-yellowing sample (RY-LYT) and FTL, respectively. The CAFF content remained relatively stable, with the lowest coefficient of variation (CV) of 7.01% in LYT during processing, while GCG (CV=133.32%) and GA (CV=89.45%) showed the highest variability. The CV of total sugar was relatively low (7.75%), and the obviously reduction on its content was observed in FF-LYT after full fire treatment, decreasing by 13.73% in comparison to RY-LYT. This reduction might be due to the sugars serving as substrates for thermal reactions, leading to the formation of volatile compounds. Moreover, the chemical compounds were crucial for the formation of tea taste. The catechin, GA, CAFF, and sugars had the positive contributions for tea taste due to the Dots greater than one in FF-LYT, indicating that these chemical compounds might be the potential key taste contributors. Among them, EGCG and CAFF have the highest Dot values, reaching to 312.51 and 270.06, respectively, suggested that EGCG and CAFF were the potential key non-volatile components for the bitter and astringent taste of LYT. In addition, the tea samples were effectively distinguished by PCA analysis according to tea processes, especially for the FTL, rolling (Ro-LYT), and FF-LYT samples, indicated that the significant differences were observed among these samples.

Key words: large-leaf yellow tea (LYT); catechin; taste characteristics; tea processing; dynamic change

0 引言

茶叶(*Camellia sinensis*)中天然活性成分种类繁多,含量丰富。茶多酚、咖啡碱、糖及氨基酸等活性成分,生理活性突出,具有利尿、抗肿瘤、降血脂、降血压、舒缓神经、助眠、增强记忆力等功效,在药品、保健品及化妆品领域均有较好的应用^[1-2],并对茶叶风味呈现有重要作用^[3]。

茶多酚是茶叶中多酚类物质的总称,包括黄烷醇类、花色苷类、黄酮类、黄酮醇类和酚酸类等,占茶叶干质量的20%~35%^[4]。儿茶素类化合物是茶多酚的主体成分,是一类具有2-苯基苯并二氢吡喃结构的黄烷醇类化合物,占茶多酚总量的70%左右,是茶汤苦、涩味的来源,具有收敛性,也是构成茶汤滋味的重要成分。儿茶素类化合物主要包括表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)、没食子儿茶素(gallocatechin, GC)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)、儿茶素(catechin, C)、表儿茶素(epicatechin, EC)、表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate, ECG)和没食子儿茶素没食子酸酯(gallocatechin gallate, GCG)等单体物质,其中以EGCG含量最高,占儿茶素类总量的50%~60%,占茶叶干质量的8%~15%^[4]。儿茶素类化合物是天然高效低毒的抗氧化剂,保健功效显著,具有抑菌、解毒和抗辐射作用,并具有神经保护功能,其中以酯型儿茶素EGCG的功能活性尤其突出,具有抗癌、降血压、降血脂、降血糖和增强免疫力的功效,是近年来活性成分研究的明

星物质^[5]。没食子酸(gallic acid, GA),也是茶叶中常见的一种多酚类有机化合物,具有收敛性和涩味,对茶汤风味呈现具有重要作用。儿茶素类物质及没食子酸被广泛应用于功能食品、添加剂及可食用包装材料等领域。

咖啡碱(caffeine, CAFF)也叫咖啡因,是茶叶中一类重要的黄嘌呤生物碱化合物,一般含量为茶叶干质量的2%~5%^[2]。咖啡碱是一种中枢神经兴奋剂,具有刺激、兴奋和提神醒脑的作用,临床上用于治疗神经衰弱和昏迷复苏,并有利尿的效果^[6]。一般认为,咖啡碱是茶汤苦味的主要呈味物质,并能够与EGCG协同贡献茶汤的苦涩感,抑制茶汤的甜感^[7]。由于咖啡碱具有较好的水溶性,泡茶过程亦是对咖啡碱的提取过程,能够较好、较充分地溶解到茶汤中,和其他理化成分及挥发性成分一起,呈现真实而完整的茶汤风味。

茶叶中糖含量超过了茶叶干质量的10%,是茶叶中重要的一类活性物质^[4]。茶叶中的茶多糖,能够降血压、降血脂、降血糖,具有免疫调节、抗凝血、抗血栓以及抗氧化的功效,是潜在的治疗糖尿病的活性物质^[8]。糖是茶汤中“甘”“甜”味觉的重要来源,对茶汤甜味的呈现有重要贡献。在茶叶冲泡的过程中,溶解于茶汤,与其他成分一起,呈现了茶汤“甘醇”“甘润”的风味。同时,糖对茶汤中的苦、涩味有一定的掩盖和协调作用,在一定程度上提升了茶叶的品质、增加了茶叶饮用的接受度。

黄大茶是一种以粗老叶为加工原料经闷黄、拉老火等工艺制作而成的黄茶,因其卓越的健康

功效及特征“锅巴香”风味而声名鹊起,广受消费者喜爱^[9]。黄大茶特征风味的产生,除了与拉老火(也称高温烘焙)工序中通过热反应途径生成的挥发性成分有关外^[10],理化成分对其醇厚滋味的呈现至关重要,而且理化成分也可作为茶叶挥发性成分的香气前体物质或反应底物^[11]。黄大茶加工过程复杂,理化成分在茶叶加工过程中经非热或热反应方式,如降解、氧化聚合、脱没食子酸化、差向异构化,或美拉德反应等发生转变,最终影响黄大茶风味品质^[12-13]。前期研究中,多聚焦于黄大茶健康功效评价^[14]、挥发性成分组成分析^[15]及烘焙程度对黄大茶风味品质影响^[16],缺少黄大茶加工过程中理化成分的数据解析,极大地制约了黄大茶机械化加工进程的推进和扩大化生产。而且,在黄大茶独特的、区别于其他黄茶加工生产的“拉老火”工序中,理化成分的转变方式及反应程度可能与黄小茶或黄芽茶不同。因此,有必要对黄大

茶加工过程理化成分进行分析,揭示其加工过程相关理化成分的变化规律。

本研究对黄大茶加工过程中的儿茶素类、咖啡碱、没食子酸及总糖等主要理化成分含量进行定量分析,明晰这些理化成分在黄大茶加工过程中的变化规律,为黄大茶理化成分分析、茶叶风味特征研究、茶叶加工及品质控制提供理论基础和数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黄大茶鲜叶(*Camellia sinensis*, 群体种)采摘于安徽霍山(安徽,六安市,霍山县)会宾义茶叶有限公司自有茶园,由专业制茶师傅以传统黄大茶工艺(杀青、揉捻、初烘、初闷、复烘、复闷及拉老火)加工至成品茶,具体加工过程及参数详见表1^[9]。

表1 黄大茶加工过程参数及样品特征

Tab. 1 The processing parameters and features of tea samples in large-leaf yellow tea during manufacturing processes

加工工序	英文缩写	温度/°C	持续时间	水分/%	样品特征
鲜叶	FTL	25		70~75	一芽五、六叶
杀青	Fx-LYT	200	3~5 min	60~70	叶表温度85 °C左右,叶张柔软
揉捻	Ro-LYT	130~180	15 min	50~60	先高温(160~180 °C)揉捻,再低温(130~150 °C)揉捻
初烘	PR-LYT	120	30~60 min	20~30	茶梗能够折断
初闷	PY-LYT	25	5~7 d	20~30	叶面变黄
复烘	RR-LYT	120	30 min	10	烘至茶梗能够折断
复闷	RY-LYT	25	1~2 d	15	茶香溢出
拉老火	FF-LYT	130~150	1 h	5~7	茶梗一折即断,断面呈菊花状,有典型“锅巴香”

收集各加工工序样品,经冷冻干燥后,粉碎,过筛(60目),备用。咖啡碱、儿茶素类和没食子酸标准品,均为分析纯,购于Sigma公司,美国;D-葡萄糖标准品(HPLC grade, >99.5%),购于阿拉丁化学试剂有限公司,上海;色谱级乙酸,购于CNW上海安谱有限公司,上海;色谱级甲醇,购于天地试剂有限公司,上海;苯酚,国产分析纯,购于无锡展望化学试剂有限公司,无锡;硫酸(国产分析纯),购于西陇化工有限公司,广州;盐酸(国产分析纯),购于苏益化学试剂有限公司,上海。

0.45 μm水相滤膜(聚醚砜,PES),0.22 μm有机滤膜(聚四氟乙烯,PTFE),购于合肥拜尔迪科技有限公司,合肥;纯水,电导率18.2 mΩ,实验室

自制;HPLC用水为娃哈哈纯净水,其他常用试剂均为国产分析纯。

分析天平,ME 104 E,ME 303 E,瑞士梅特勒仪器有限公司;高速多功能粉碎机,JP-400 B,永康市久品工贸有限公司;电热恒温水浴锅,DK-S22,上海精宏实验设备有限公司;离心机,HC-2518,安徽中科中佳科学仪器有限公司;数控超声波清洗仪,KQ-500 DE,昆山超声仪器设备有限公司;冷冻干燥机,ALPHA 1-4 LD plus,德国Christ公司;高效液相色谱仪,Agilent 1260 Infinite II,紫外检测器,美国Agilent公司;紫外分光光度计,DU730,美国Backman公司;液相柱,Phenomenex C18(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),用于咖啡碱、儿茶素

类及 GA 的检测与分析,广州菲罗门科学仪器有限公司。

1.2 咖啡碱、儿茶素类及没食子酸含量测定

咖啡碱、儿茶素类及没食子酸含量的测定采用高效液相色谱法(HPLC法)^[17]。

样品制备:准确称取 0.1 g 茶叶样品于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 的 70% 甲醇水提取液,超声辅助浸提(500 W, 20 min)2 次,离心(3500 r/min, 10 min),收集、合并上清液至 10 mL 容量瓶,以 70% 甲醇水提取液定容至 10 mL,摇匀,过 0.22 μm 的有机滤膜,待用。

色谱条件:Phenomenex C18 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm),恒定流速 0.4 mL/min,检测波长 278 nm,进样量 2 μL ,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相 A:乙酸水溶液(体积分数 0.2%);流动相 B:甲醇。梯度洗脱条件如表 2 所示。

表 2 咖啡碱、儿茶素类及没食子酸的高效液相色谱检测梯度洗脱条件

Tab. 2 The gradient elution condition for detection on caffeine, catechins and gallic acid by using of HPLC technology

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	95	5
2	80	20
14	75	25
20	58	42
22	58	42
28	0	100
31	0	100
35	95	5
38	95	5

表 3 咖啡碱、儿茶素类、没食子酸及总糖标准曲线

Tab. 3 The standard curve equation of caffeine, catechin, gallic acid and total sugar

物质	RT/min	标准曲线	R^2	线性浓度范围/ $(\mu\text{g/mL})$
GA	6.356	$y=12.1616x-18.2728$	0.9999	1.0~1000.0
GC	6.660	$y=1.1081x+0.1991$	0.9995	5.0~1000.0
EGC	10.688	$y=1.0951x+3.2955$	0.9998	5.0~1000.0
C	11.110	$y=3.4963x-8.9252$	0.9998	2.5~1000.0
CAFF	14.250	$y=12.4146x-10.2445$	0.9995	5.0~1000.0
EGCG	14.691	$y=6.5185x-44.7694$	0.9990	5.0~1000.0
EC	16.920	$y=2.8484x-3.1970$	0.9999	5.0~1000.0
GCG	20.460	$y=7.1423x-20.1914$	0.9996	2.5~1000.0
ECG	21.836	$y=9.2799x-39.9578$	0.9996	5.0~1000.0
总糖		$y=0.0069x$	0.0097	0.0~160.0

注 RT:保留时间; R^2 :相关系数。

以 70% 甲醇水作为溶剂分别配制咖啡碱、儿茶素类和没食子酸的标准溶液,各物质的标准曲线方程、线性浓度范围和相关系数见表 3。

1.3 总糖含量测定

总糖(Total sugar)含量测定参照已发表方法^[18]。样品制备:准确称取 1.00 g 黄大茶茶样于 200 mL 烧杯中,加入 80 mL 纯水和 20 mL 盐酸,超声水解(500 W)15 min,沸水浴 3 h 后冷却过滤,作为茶汤基础溶液。取 100 μL 的茶汤基础液于 10 mL 的具塞试管中,添加纯水定容至 2 mL,加入 1 mL 质量分数 6% 的苯酚溶液,随后加入 5 mL 的浓硫酸,振荡,在水浴中(100 $^{\circ}\text{C}$)保持 15 min,迅速冷却(冰水浴)后测吸光值(490 nm)。以纯水替代茶汤基础液作为对照。

标准曲线制作:称取 0.5 g 无水葡萄糖标准品(105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒质量)于 100 mL 烧杯中,取 2 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中,定容至 100 mL,作为葡萄糖标准溶液。分别取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.6 mL 葡萄糖标准溶液于 20 mL 具塞试管中,加水至 2 mL,然后加入 1 mL 质量分数 6% 的苯酚溶液,再加入 5 mL 的浓硫酸,振荡,沸水浴加热 15 min,取出后在冰水浴中迅速冷却。490 nm 测吸光值。以纯水替代葡萄糖标准溶液作为对照。总糖含量标准曲线方程及相关系数见表 3。

1.4 统计分析

使用 SPSS statistics 22 统计分析软件进行单因素方差分析(ANOVA analysis)。统计分析中 p 值小于 0.05 时实验结果具有显著性。咖啡碱、儿茶素类、没食子酸及总糖样品制备和检测试验重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 咖啡碱、儿茶素类及没食子酸动态变化

2.1.1 咖啡碱

黄大茶加工过程中,咖啡碱含量变化趋势如图1所示。加工过程中,揉捻样品中咖啡碱含量变化较为显著。揉捻过程中,茶叶细胞破碎,汁液流失,咖啡碱随着茶叶汁液外溢,从而导致揉捻样品中含量显著降低。除此之外,其余加工过程的样品中咖啡碱含量相对稳定,基本维持在24.96~26.81 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 之间,与其他研究结论相一致^[19]。

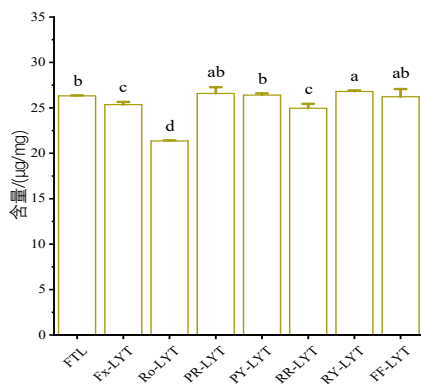


图1 黄大茶加工过程中咖啡碱含量

Fig. 1 The content of caffeine (CAFF) in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

2.1.2 儿茶素类

加工过程中,除GCG外,EGCG、GC、EGC、C、EC和ECG在成品茶(拉老火工序后)中含量均显著低于复闷样品,降低幅度分别为56.36%、12.08%、78.88%、37.39%、78.81%和52.37%(图2)。相较于鲜叶,黄大茶成品茶样品中EGC、EGCG、EC、ECG和C含量均显著降低,特别是前4种表儿茶素含量相较于鲜叶分别减少了83.56%、65.73%、68.34%和64.75%,与其他茶叶加工过程中儿茶素类成分变化趋势相似^[20]。表儿茶素类成分热稳定性较差,随着加工过程的进行,容易发生异构化反应,生成相应的非表型儿茶素,其中ECG和EGC的热稳定性最差,在黄大茶加工过程中含量减少的程度最大。拉老火工序后,成品茶中GCG含量显著增加,且是复闷样品的7.27倍,鲜叶样品的8.21倍(图2)。加热过程中儿茶素类物质的异构化是其含量增加的原因^[21]。

EGCG、GC、EGC和ECG在黄大茶加工过程

中的含量变化趋势类似,揉捻工序后其含量显著减少,经过拉老火工序后,其含量发生了急剧的减少。虽然EC和C含量在拉老火工序后呈现显著减少趋势,但后者在揉捻工序后样品含量相较于杀青样品呈现显著性增加,并在初闷工序后含量达到最大值。前者在揉捻工序后样品含量与杀青样品无显著性差异。

黄大茶加工过程中,没食子酸(GA)含量变化趋势与儿茶素类成分具有显著性不同,杀青过后其含量发生显著性降低,至揉捻时达到最低值,随着烘焙和闷黄过程的进行,其含量不断增加,拉老火工序后,其含量显著性增加至复闷样品的3.69倍,达到1.90 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (图3)。而且,相较于鲜叶而言,黄大茶成品茶中GA含量增加了3.87倍。EGCG的脱没食子酸化反应可能是导致拉老火后GA含量显著增加的原因^[12]。有研究表明,GA能够增强茶汤中EGCG的收敛性^[22],黄大茶成品茶中GA含量的显著增加,在一定程度上影响黄大茶茶汤的收敛性。

儿茶素类化合物是茶汤中呈味物质的主体,其含量的多少决定了茶汤苦涩程度的强弱。黄大茶加工过程中,儿茶素类总量变化趋势,如图4所示。杀青过程温度相对较高,或在此过程中发生了水解或相关大分子聚合物的降解,使得儿茶素类成分总量增加,揉捻过后,汁液流失,多酚类化合物损失而使其含量显著减少,闷黄过程的湿热条件容易发生儿茶素类化合物的非酶促低聚反应或自身氧化聚合反应,生成相应的二聚体或大分子聚合物,而使其含量相对减少^[23],拉老火工序的长时间高温可能导致儿茶素类化合物发生降解反应、差向异构化、脱没食子酸化反应,或参与某些热反应聚合物的生成^[12, 24],从而导致成品茶中儿茶素类总量急剧减少。相较于鲜叶而言,黄大茶成品茶中儿茶素类化合物总量减少了59.50%。

采用酯型儿茶素和非酯型儿茶素的含量来评判茶汤苦涩的强弱^[25]。依据分子结构中结合没食子酰基的多少而进行分类,结合多的没食子酰基称为酯型儿茶素,亦称为复杂儿茶素,包括EGCG和ECG。结合少的为非酯型儿茶素,包括EGC、EC、GC和C。酯型儿茶素的浓度及组成构成了茶汤的涩味,是茶汤浓淡、厚薄及茶叶品质极度相关的主体物。酯型儿茶素含量高,则茶汤的苦涩味和收敛性相对较强;相反地,非酯型儿茶素苦涩味

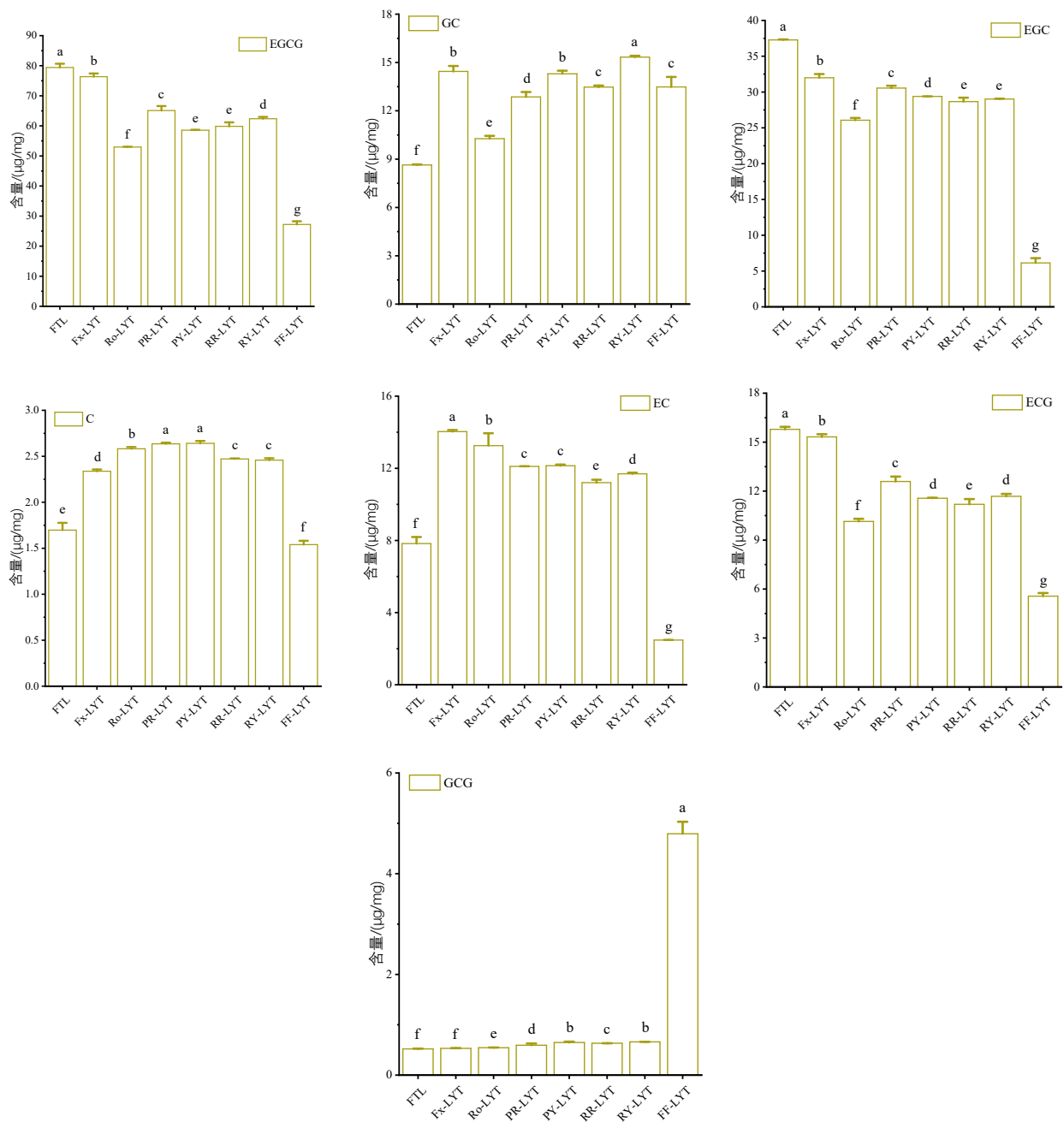


图 2 黄大茶加工过程中儿茶素类成分含量

Fig. 2 The contents of catechin in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

和收敛性相对较弱^[25]。图5所示,黄大茶加工过程中,酯型或非酯型儿茶素的含量变化规律与儿茶素类总量变化趋势相似,且历经拉老火工序后,两者含量均发生极显著减少。黄大茶成品茶中,酯型儿茶素含量占比较高,是非酯型儿茶素的1.39倍,可有益于黄大茶茶汤醇厚风味的呈现。

儿茶素类物质的热稳定性较差,加热条件下发生顺式儿茶素(*cis*-catechin,包括EGCG、ECG、

EGC和EC)异构化为反式儿茶素(*trans*-catechin,包括GCG、GC和C)的现象^[26]。如图6所示,拉老火工序后,顺式儿茶素含量显著减少(相较于鲜叶,减少了70.52%),而反式儿茶素含量显著增加(相较于鲜叶,增加了82.48%),与云南绿茶热处理后顺/反-儿茶素含量变化趋势相同^[27],暗示黄大茶拉老火过程中发生了顺/反-儿茶素类化合物的异构化反应,相关转换程度有待深入分析。

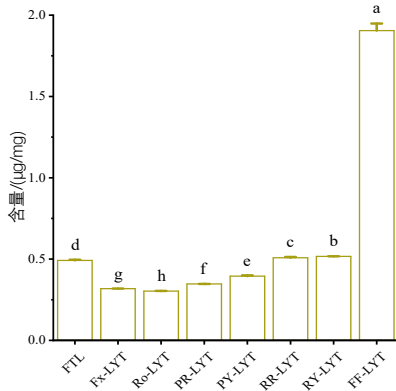


图3 黄大茶加工过程中没食子酸含量

Fig. 3 The gallic acid (GA) content in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

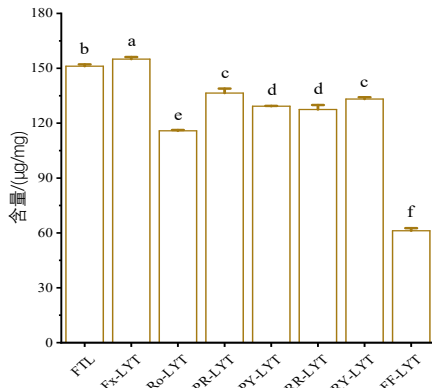


图4 黄大茶加工过程中总儿茶素含量

Fig. 4 The content of total catechin in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

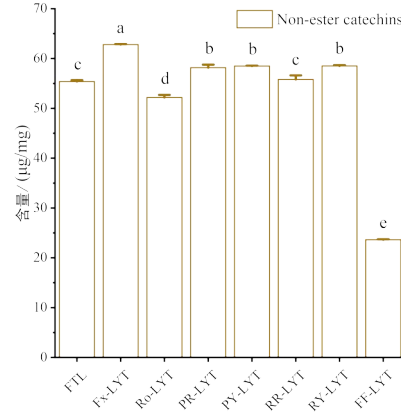
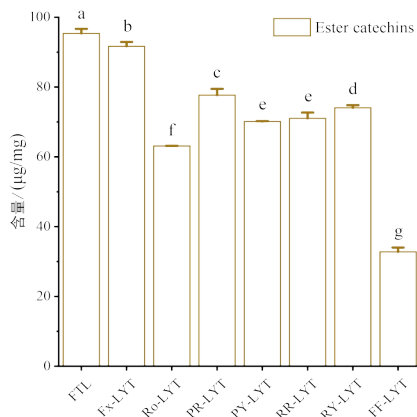


图5 黄大茶加工过程中酯型儿茶素及非酯型儿茶素含量

Fig. 5 The contents of ester-catechin and non-ester catechin in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

2.2 总糖动态变化

苯酚-硫酸法测得的黄大茶加工过程中总糖变化趋势如图7。黄大茶加工过程样品间总糖含量呈现显著性差异($p < 0.05$)。杀青工序中的高温会促使茶叶中糖发生相关反应而减少,揉捻工序有益于梗叶中的纤维素、果胶等向可溶性糖的转化,从而使得其含量增加^[17]。而后续每一次烘焙过程均发生总糖含量减少的现象,暗示黄大茶中糖类成分可能参与了相关热反应,转化为其他成分,从而导致其含量显著性降低。拉老火过程中,糖极易发生焦糖化反应或作为碳基的来源与氨基类化合物(如氨基酸或茶氨酸)发生美拉德反应而使其含量减少,可能是拉老火工序后黄大茶样品中总糖含量急剧减少的原因。相较于复闷样品,拉老火工序后,黄大茶成品茶样品总糖含量减少了13.73%,而相关茶氨酸含量减少了98.73%,黄大茶样品中总糖含量的减少与糖-茶氨酸美拉德反应有极大关联性,相关反应机理有待进一步探究。

2.3 变异系数分析

为了更直观地呈现黄大茶加工过程中,相关理化成分变异程度,以相关理化成分的变异系数(coefficient of variation, CV)表征黄大茶加工过程中咖啡碱、儿茶素类化合物、没食子酸和总糖含量的量变程度。如图8所示,GA和GCG的变异系数最大,超过了85%,尤其是GCG的变异系数高达133.32%,表明这两种成分在黄大茶加工过程中含量变异程度较大,数据离散性较强。咖啡碱的变异系数较小,为7.01%,表明其在黄大茶加工过程中含量相对稳定,与其他茶叶加工过程中咖啡碱

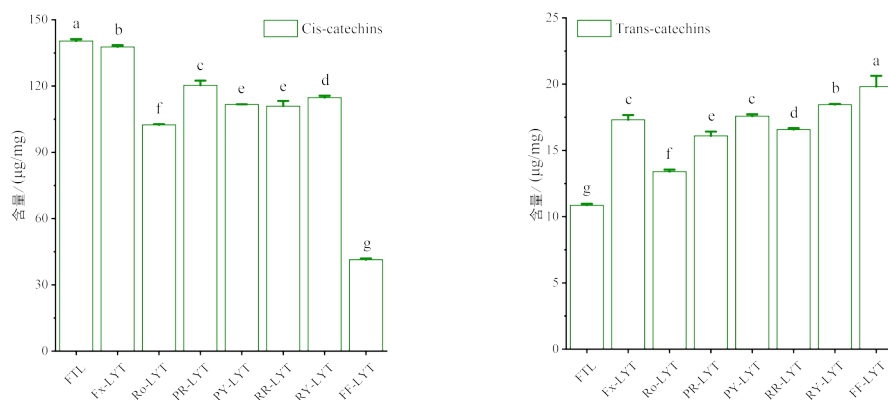


图 6 黄大茶加工过程中反式儿茶素和顺式儿茶素类含量

Fig. 6 The contents of trans-/cis-catechins in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

变化趋势研究结论相吻合^[20]。总糖含量的变异系数较低,只有 7.75%。

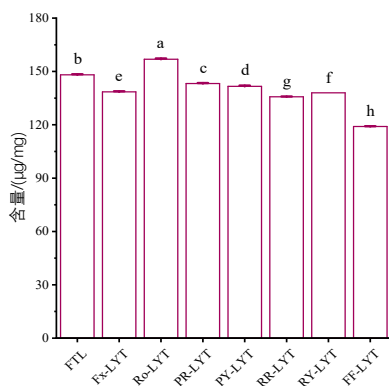


图 7 黄大茶加工过程中总糖含量

Fig. 7 The content of total sugar in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

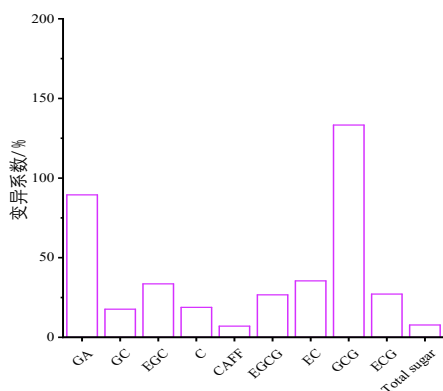


图 8 黄大茶加工过程理化成分变异系数

Fig. 8 The coefficient of variations (CV) of chemical compounds in large-leaf yellow tea during processing

注 不同小写字母表示样品数值存在显著差异, $p < 0.05$ 。

2.4 基于味觉活性值的茶汤呈味贡献分析

理化成分对茶汤的味觉贡献与其浓度及滋味阈值有关。味觉活性值 (Dose-over-threshold, Dot)是指相关理化成分的浓度与其滋味阈值的比值,用于评判单一理化成分的味觉贡献,一般认为 Dot 值大于 1 的理化成分显著贡献茶汤滋味,且 Dot 值越大,理化成分的呈味作用越显著^[17]。本研究中,采用 Dot 值对相关理化成分在黄大茶汤中的滋味贡献进行量化分析,如表 4 所示,所有检测的理化成分的 Dot 值均大于 1,表明检测的理化成分对茶汤的滋味呈现积极贡献。其中,CAFF (270.06)和 EGCG (312.51)的 Dot 值最高,表明两者是茶汤苦涩味的主要呈味物质。此外,GC (81.51)和 GA (56.03)对黄大茶茶汤的涩味呈现也有较大贡献。总糖的 Dot 值为 7.34,对黄大茶茶汤甜味呈现有贡献。

表 4 黄大茶理化成分味感及 Dot 值

Tab. 4 Taste description and Dot value of chemical compounds in large-leaf yellow tea during processing

成分	阈值	味感	Dot 值
GA	0.034 0	涩	56.03
GC	0.165 4	涩	81.51
EGC	0.159 3	苦	38.48
C	0.119 0	苦	12.93
CAFF	0.097 0	苦	270.06
EGCG	0.087 1	苦、涩	312.51
EC	0.270 0	苦	9.18
GCG	0.178 8	涩	26.82
ECG	0.115 0	苦、涩	48.37
总糖(以葡萄糖计)	16.214 4	甜	7.34

2.5 主成分分析

采用主成分分析对黄大茶儿茶素类、咖啡碱、没食子酸及总糖含量进行区分研究,可视化呈现黄大茶加工过程理化成分差异。如图9所示,主成分分析中PC1和PC2的累计贡献率为79.4%(PC1为62.3%,PC2为17.1%),能够在一定程度上对样品信息进行完整解释。依据黄大茶加工工序不同,可以将黄大茶样品完整区分开来,其中鲜叶、揉捻,黄大茶成品茶与其他加工过程样品彼此之间相距较远,表明这几类加工过程样品中相关理化成分差异显著,而且此类样品彼此之间在分布

图上的距离较远,说明各类样品之间理化成分组成及含量具有显著性差异。除此之外,初烘、初闷、复烘、复闷样品相距较近,表明此类样品理化成分具有一定的相似性,与实际数据分析结果相吻合。由图9可知,黄大茶成品茶样品位于第二、三象限,其中GCG是其特征理化成分,在黄大茶样品中含量较高,且是经过拉老火工序后含量显著增加的成分;鲜叶和揉捻位于第四象限,其中总糖含量较高;而其余加工过程样品具有相似的特征理化组分(包括EGCG、ECG、EGC等儿茶素类成分),在此类加工过程样品中含量较高。

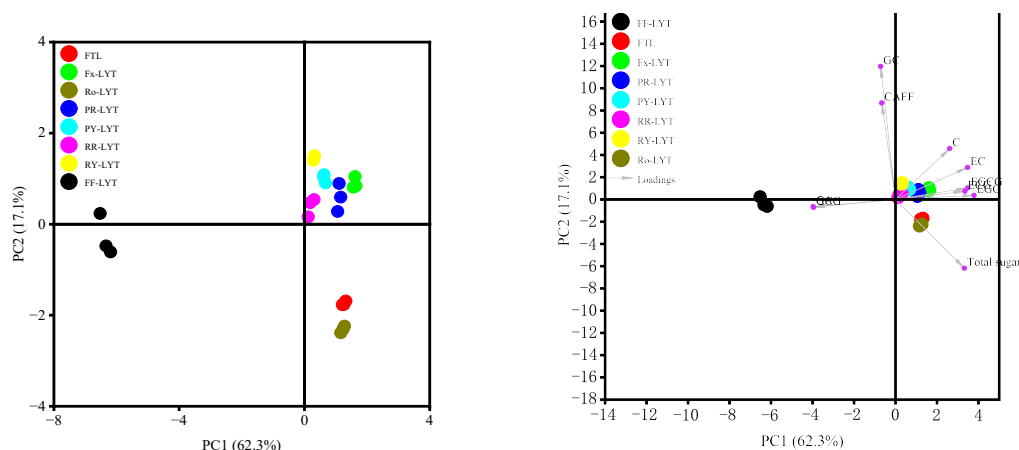


图9 黄大茶加工过程主成分分析

Fig. 9 Principal component analysis of large-leaf yellow tea during processing

3 讨论

咖啡碱含量相对稳定,在黄大茶和乌龙茶的加工过程中,其含量变异程度较小,维持在一个相对恒定的水平。其余化合物的含量变化趋势,除GA和GCG外,有相似的规律,均在拉老火工序后含量呈现显著降低。黄大茶杀青工序钝化了相关酶的活性,抑制了多酚氧化酶等对儿茶素类物质的氧化降解,揉捻过程细胞膜、壁破损,使得汁液流失,内容物溢出至胞外,导致了理化成分的损失,含量降低。在闷黄过程的湿热条件下,多酚类物质通过非酶性自动氧化,使得酯型儿茶素转化为非酯型儿茶素,同时儿茶素类成分的自动氧化聚合也会导致其含量发生改变^[12]。烘焙过程中,理化成分发生热降解、差向异构化,或与其他成分发生热反应生成加合物,而使得其含量降低^[12, 23]。

理化成分是茶叶中一类重要的呈味物质(氨基酸及茶氨酸在黄大茶加工过程中的量变规律,

已另行分析)。咖啡碱是茶汤苦味的主要来源,儿茶素类化合物主导了茶汤的苦涩感,其中酯型儿茶素苦涩味强度较高,并具有强的收敛性,对茶汤的滋味影响较大。糖类一般贡献茶汤的甘甜滋味。多种理化成分以一定的组成及比例,与挥发性成分一起呈现了茶汤的完整风味。

值得注意的是,黄大茶拉老火工序后,GA和GCG含量发生了极显著的增加,可能与高温烘焙过程中EGCG的减少有关。前期研究证实,GCG是高温烘焙过程中EGCG异构化反应的产物,EGCG也可以通过脱没食子酸化反应生成GA^[28]。糖类成分一般作为碳基的提供者,参与茶叶热加工过程中美拉德反应的发生。黄大茶加工过程中,成品茶中总糖含量相比于鲜叶及复闷样品,均有极显著的减少,可能在长时间烘焙过程中发生了美拉德反应,或自身在高温条件下发生了焦糖化反应而使其含量减少。黄大茶加工过程中,糖与氨基酸参与的美拉德反应特点值得深入探究。

本文检测了黄大茶加工过程理化成分含量,结合滋味贡献分析及 PCA 分析,对黄大茶加工过程儿茶素、咖啡碱、没食子酸和总糖的滋味特征及量变规律进行分析,为全面了解黄大茶的理化属性及加工特性奠定了物质基础,同时对加深理解黄大茶加工工序对黄大茶风味品质的影响提供参

考。理化成分是黄大茶重要的呈味物质,对黄大茶风味特性的呈现具有重要影响,本研究所得到的理化成分在黄大茶加工过程中的量变规律,可以用来指导茶叶生产者或加工者对于茶叶品质的改良及加工工艺的优化,为调控茶叶风味品质提供科学理论依据。

参考文献:

- [1] 崔继来,周洁,王璐媛,等. 儿茶素治疗阿尔兹海默症的研究进展[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2020, 33(3): 487-493.
CUI Jilai, ZHOU Jie, WANG Luyuan, et al. Research progress on catechins in treatment for Alzheimer's disease[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2020, 33(3): 487-493.
- [2] 张牧,代二琴,张雅芳,等. 绿茶多酚在药物开发领域的研究进展[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2019, 32(2): 250-258.
ZHANG Mu, DAI Erqin, ZHANG Yafang, et al. Recent developments with green tea polyphenols in drug discovery [J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2019, 32(2): 250-258.
- [3] ZHAO S Q, CHENG H Y, XU P, et al. Regulation of biosynthesis of the main flavor-contributing metabolites in tea plant (*Camellia sinensis*): A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(30): 10520-10535.
- [4] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 32-35.
WAN Xiaochun. Tea Biochemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 32-35.
- [5] RASHEED Z, ANBAZHAGAN A N, AKHTAR N, et al. Green tea polyphenol epigallocatechin-3-gallate inhibits advanced glycation and product induced expression of tumor necrosis factor- α and matrix metalloproteinase-13 in human chondrocytes[J]. Arthritis Research & Therapy, 2009, 11(3): R71-R71.
- [6] 胡华萍,孙磊,王艳芬,等. UPLC 法同时测定霍山黄大茶中儿茶素及咖啡因的含量[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(4): 202-204.
HU Huaping, SUN Lei, WANG Yanfen, et al. Simultaneous determination of catechins and caffeine in Huoshan yellow big tea by UPLC[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2019, 47(4): 202-204.
- [7] YIN J F, ZHANG Y N, DU Q Z, et al. Effect of Ca^{2+} concentration on the tastes from the main chemicals in green tea infusions [J]. Food Research International, 2014, 62: 941-946.
- [8] FAN M H, SUN X, QIAN Y L, et al. Effects of metal ions in tea polysaccharides on their in vitro antioxidant activity and hypoglycemic activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 418-426.
- [9] 郭向阳,霍羽佳,王本友,等. 采用气相色谱-离子迁移谱分析黄大茶加工过程挥发性成分[J]. 农业工程学报, 2021, 37(6): 274-281.
GUO Xiangyang, HUO Yujia, WANG Benyou, et al. Analysis of volatile compounds in large-leaf yellow tea during manufacturing processes using gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(6): 274-281.
- [10] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Aroma compositions of large-leaf yellow tea and potential effect of theanine on volatile formation in tea[J]. Food Chemistry, 2019, 280: 73-82.
- [11] HO C T, ZHENG X, LI S M. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27.
- [12] 吴平. 表没食子儿茶素没食子酸酯的热稳定性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
WU Ping. Studied on the thermal stability of epigallocatechin gallate[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011.
- [13] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Effect of the roasting degree on flavor quality of large-leaf yellow tea[J]. Food Chemistry, 2021, 347: 129016.
- [14] WANG H S, CHEN J R, REN P F, et al. Ultrasound irradiation alters the spatial structure and improves the antioxidant activity of the yellow tea polysaccharide[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105355.
- [15] ZHAI X, HU Y, PEI Z, et al. Insights into the key odorants in large-leaf yellow tea (*Camellia sinensis*) by application of the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71: 690-699.
- [16] LI Y, ZHANG J, JIA H, et al. Metabolite analysis and sensory evaluation reveal the effect of roasting on the characteristic flavor of large-leaf yellow tea[J]. Food Chemistry, 2023, 427: 136711.
- [17] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Qualitative and quantitative changes of non-volatile compounds and taste

- profiles in Wuyi rock tea during the manufacturing processes[J]. *Journal of Food Bioactives*, 2021, 14: 81-93.
- [18] GUO X Y, SONG C KI, HO C T, et al. Contribution of L-theanine to the formation of 2,5-dimethylpyrazine, a key roasted peanutty flavor in oolong tea during manufacturing processes[J]. *Food Chemistry*, 2018, 263: 18-28.
- [19] 莫婷, 张婉璐, 李平. 茶叶加工中品质关键组分的变化与调控机制[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(9): 176-180.
MO Ting, ZHANG Wanlu, LI Ping. The change and regulation mechanism of key components during tea processing [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011, 11(9): 176-180.
- [20] 张娇, 梁壮仙, 张拓, 等. 黄茶加工中主要品质成分的动态变化[J]. *食品科学*, 2019, 40(16): 200-205.
ZHANG Jiao, LIANG Zhuangxian, ZHANG Tuo, et al. Dynamic changes of main components during yellow tea processing[J]. *Food Science*, 2019, 40(16): 200-205.
- [21] ZHOU J, WU Y, LONG P P, et al. LC-MS-based metabolomics reveals the chemical changes of polyphenols during high-temperature roasting of large-leaf yellow tea[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(19): 5405-5412.
- [22] CHEN Y H, ZHANG Y H, CHEN G S, et al. Effects of phenolic acids and quercetin-3-O-rutinoside on the bitterness and astringency of green tea infusion[J]. *Science of Food*, 2022, 6(1): 8.
- [23] 聂颖. 光、热诱导儿茶素类化合物化学转变及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
NIE Ying. Study on heat- and photo-induced chemical conversions of catechins and relevant mechanisms [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [24] JIANG Z, HAN Z, QIN, C, et al. Model studies on the reaction products formed at roasting temperatures from either catechin or tea powder in the presence of glucose[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69: 11417-11426.
- [25] 徐玉婕, 戴晓晶, 吴纪忠, 等. 白化和黄化茶树品种绿茶游离氨基酸、儿茶素类及咖啡碱差异分析[J]. *热带亚热带植物学报*, 2023, 31(5): 643-652.
XU Yujie, DAI Xiaojing, WU Jizhong, et al. Differences of free amino acids, catechins and caffeine between albino and etiolated tea varieties [J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2023, 31(5): 643-652.
- [26] 谢艳兰, 王绍梅, 周文吉, 等. 茶叶儿茶素的稳定性研究进展[J]. *福建茶叶*, 2016(3): 1-4.
XIE Yanlan, WANG Shaomei, ZHOU Wenji, et al. Research progress on the stability of tea catechins[J]. *Fujian Tea*, 2016(3): 1-4.
- [27] MAO A J, SU H, FANG S M, et al. Effects of roasting treatment on non-volatile compounds and taste of green tea [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2018, 53(11): 2586-2594.
- [28] FAN F Y, SHI M, NIE Y, et al. Differential behaviors of tea catechins under thermal processing: Formation of non-enzymatic oligomers[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 347-354.

责任编辑:任长江