

# 不同茶类陈年茶的生化成分分析 及其抗氧化活性

向丽敏<sup>1</sup>, 刘雅琼<sup>2</sup>, 赖幸菲<sup>1</sup>, 黎秋华<sup>1</sup>, 孙伶俐<sup>1</sup>, 陈文品<sup>2</sup>, 陈栋<sup>3</sup>, 孙世利<sup>1</sup>

(1. 广东省农业科学院茶叶研究所, 广东省茶树资源创新利用重点实验室, 广东广州 510640)

(2. 华南农业大学园艺学院, 广东广州 510642) (3. 广东省供销合作联社, 广东广州 510080)

**摘要:** 本文研究了三个不同茶类陈年茶的生化成分及其抗氧化活性。采用比色法测定了这些茶样中水浸出物、茶多酚、总黄酮、可溶性总糖、游离氨基酸、茶黄素、茶红素及茶褐素的含量, 同时采用高效液相色谱仪测定了这些陈年茶样中没食子酸、儿茶素单体及咖啡碱含量, 采用 FRAP 法测定了其总抗氧化能力。结果显示不同茶类陈年茶样中主要品质生化成分含量相差较大, 同一茶类不同品种或产地的陈年老茶样中主要品质生化成分含量也有差别。三个不同茶类供试茶样中 EGC 均未检出; 陈年红茶样中 GC 和 CG 未检出; 陈年乌龙茶样中 GC 和 EGCG 含量显著高于其他茶叶; 陈年黑茶样中 GA 含量普遍较低, 滇药香熟普砖茶中各儿茶素组分均未检出。不同茶类陈年茶样总抗氧化能力相差较大, 其中以陈年千家寨生普散茶的抗氧化能力最强, 且它的抗氧化活性与其茶多酚和儿茶素总含量呈浓度依赖关系。

**关键词:** 陈年茶; 生化成分; 儿茶素; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2018)04-56-62

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.04.010

## Biochemical Component Analysis and Antioxidant Activities of Different Kinds of Aged Tea

XIANG Li-min<sup>1</sup>, LIU Ya-qiong<sup>2</sup>, LAI Xing-fei<sup>1</sup>, LI Qiu-hua<sup>1</sup>, SUN Ling-li<sup>1</sup>, CHEN Wen-pin<sup>2</sup>, CHEN Dong<sup>3</sup>, SUN Shi-li<sup>1</sup>

(1. Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangdong Key Laboratory of Tea Resources Innovation & Utilization, Guangzhou 510640, China)(2. College of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)(3. Guangdong Supply and Marketing Cooperative Association, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:** The biochemical composition and antioxidative activity of three varieties of aged tea, including black tea, oolong tea and dark tea, were determined in this study. The contents of water extracts, tea polyphenols, total flavonoids, total soluble sugars, free amino acids, total soluble sugar theaflavins, thearubigins and theabrownin in these tea samples were determined by colorimetry. High performance liquid chromatography was used to analyze the contents of gallic acid, caffeine and catechin monomer in these aged tea samples. The total antioxidant capacity was determined by FRAP method. The results showed that there was a significant difference in the contents of the main quality biochemical components in the different aged tea samples. There was also a significant difference in the contents of the main biochemical components in the aged tea samples of different tea varieties or regions. No EGC was detected in tea samples from three different teas. Neither GC or CG was detected in aged black tea samples. GC and EGCG contents in aged oolong tea samples were significantly higher than those in other tea samples. The content of GA in black tea samples was generally low, and the components of catechins in Yunnan pu brick tea were not detected. The total antioxidant capacity of different tea aged tea samples differed greatly. Among them, the aged Qianjiazhai Shengpu tea had the strongest antioxidant capacity, and its antioxidant capacity of tea is related to the total contents of tea polyphenols and catechins.

**Key words:** aged tea; biochemical component; catechin; antioxidant activity

收稿日期: 2017-11-22

基金项目: 广东省科技计划项目 (2017A070702004、2016B090918118); 广东省农业科学院院长基金项目 (201720、201534); 广东省农业厅项目 (2017LM2151)

作者简介: 向丽敏 (1988-), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事茶叶功能成分与健康研究

通讯作者: 陈栋 (1960-), 男, 博士, 研究员, 主要从事茶学方面研究; 孙世利 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事茶叶功能成分与健康研究

茶叶是以山茶科植物茶(*Camellia sinensis*(L.)O. Kuntze)的芽、叶为原料的制成品,被誉为世界三大无酒精饮料之一,在我国有着悠久的茶叶历史。因其含有丰富的茶多酚、茶多糖、维生素及矿物质等营养物质<sup>[1]</sup>,茶具有兴奋、醒酒、利尿、助消化、抗衰老、抗癌变、杀菌和解毒等功效<sup>[2-7]</sup>。根据制作工艺及外形色泽的不同将茶叶分为绿茶、红茶、黄茶、青茶、黑茶和白茶六大茶类<sup>[8]</sup>。

近年来,国内外茶叶市场上因对普洱茶有“越陈越香”的推崇,让很多消费者开始了对陈年茶的追捧。继普洱茶等黑茶之后,红茶、白茶、绿茶、黄茶和青茶类的陈年茶也逐步走入大众视野。在粤港澳等地民间历来流传着陈年茶有解暑、去毒和清积止泻等药效,素有“一年茶,三年药,七年宝”之说<sup>[9,10]</sup>。在广东、福建和台湾等地,也有贮存和饮用陈年茶的传统<sup>[11]</sup>。

茶叶经过长期陈放,其内含物质如茶多酚、氨基酸、糖类、生物碱及芳香物质会发生一系列复杂的生物化学和热化学反应,因而直接表现在色、香、味的变化上,其营养价值和保健作用也发生了相应的变化<sup>[12-15]</sup>。陈年茶随着贮藏时间的增加,茶叶颜色变深,茶梗颜色转红褐色、叶底越来越乌黑油润和柔软,但冲泡时叶底仍可自然开展,茶汤色泽越来越深红透亮,越偏红褐色,茶汤风味从新鲜的茶香,渐次产生醇厚陈年茶韵味<sup>[16]</sup>。实验针对不同茶类 11 个陈年茶样品,采用紫外分光光度法和高效液相色谱法,测定了其生化成分及儿茶素组分和咖啡碱含量,同时采用 FRAP 法测定了这些茶样的总抗氧化能力。本研究旨在探索这些陈年茶生化成分的质量分数及抗氧化活性的差异,以期陈年茶的进一步开发和利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

样品:岭头单丛冰红(广东省饶平县,陈放 5 年红茶)、老挝产野生老树红茶(老挝,陈放 5 年红茶)、大理种古树红茶(云南省昌宁县,陈放 5 年红茶)、千家寨生普散茶(云南省镇沅县,陈放 10 年黑茶)、滇茯香生普砖茶(云南省云县,陈放 10 年黑茶)、滇药香熟普砖茶(云南省云县,陈放 10 年黑茶)、广东陈香茶(广东省韶关市,广云贡原料,陈放 20 年黑茶)、茂芝观音(广东省饶平县,陈放 20 年乌龙茶)、黄金桂(广东省饶平县,陈放 20 年乌龙茶)、大叶奇兰(广东省饶平县,陈放 20 年乌龙茶)、

岭头单丛(广东省饶平县,陈放 20 年乌龙茶)。各干茶样经过粉碎,过 40 目筛。

标准品:没食子酸(GA)、咖啡碱(CA)、儿茶素(C)、没食子儿茶素(GC)、儿茶素没食子酸酯(CG)、没食子酸儿茶素没食子酸酯(GCG)、表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)、表没食子儿茶素(EGC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)均购自上海源叶生物技术有限公司;甲醇、乙腈为色谱纯;其它试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器

1200 型高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;HHS 型恒温水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;721N 紫外分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;BS110s 电子分析天平,德国 Sartorius 仪器公司;ZMQS5001 型 Millipore 纯水仪,美国 Millipore 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 茶叶生化成分含量检测

水分测定:GB/T 8304-2013;水浸出物测定:GB/T 8305-2013;茶多酚含量测定:GB/T 8313-2008;氨基酸含量测定:水合茚三酮比色法 GB/T 8314-2013;可溶性糖含量测定:蒽酮-硫酸比色法<sup>[17]</sup>;黄酮类化合物总量测定参照三氯化铝比色法<sup>[17]</sup>;茶黄素、茶红素、茶褐素含量测定:系统比色法<sup>[17]</sup>。

#### 1.3.2 茶多酚类成分与咖啡碱含量检测

##### 1.3.2.1 茶汤浸提

称取 0.2 g 磨碎的茶样于 10 mL 离心管中,加入在 70 °C 70%甲醇溶液 5 mL,混匀后置于 70 °C 水浴中浸提 10 min(每隔 5 min 搅拌一次),浸提后冷却至室温,在 3500 r/min 转速下离心 10 min,将上清液转移至 10 mL 容量瓶。残渣再用 5 mL 70%甲醇溶液提取一次,重复以上操作。合并提取液定容至 10 mL,摇匀,0.45 μm 滤膜过滤,待用。

##### 1.3.2.2 HPLC 法检测茶多酚类成分及咖啡碱含量

色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱,150 mm×4.6 mm;检测波长 280 nm,检测温度 28 °C;流动相 A:含 0.5%乙酸、1%乙腈和 2%甲醇的水溶液;流动相 B:含 0.5%乙酸、10%乙腈和 20%甲醇的水溶液。

洗脱步骤:在 0~30 min 内,A 相由 72.5%到 20%,B 相由 27.5%到 80%,30 min 后在 5 min 内,A 相由 20%恢复到 72.5%,B 相由 80%恢复到 27.5%,流速 1.0 mL/min,进样量为 10 μL,以外标法按峰面

积进行定量。

### 1.3.3 茶叶的总抗氧化能力的检测

吸取上述 1.3.2.1 浸提的茶汤,用蒸馏水分别稀释配制梯度浓度为 25、50、100、150、200、300  $\mu\text{g/mL}$  的茶汤样品。在反应管中加入 100  $\mu\text{L}$  的茶汤样品溶液,再加入 3 mL FRAP 工作液(由 300 mmol/L 醋酸盐缓冲液,10 mmol/L TPTZ 溶液,20 mmol/L  $\text{FeCl}_3$  溶液以 10:1:1 的比例组成,现配现用),再加入 300  $\mu\text{L}$  蒸馏水,混匀,37  $^\circ\text{C}$  条件下反应 20 min,于 593 nm 处测定其吸光值,每个实验重复三次。按照上述相同方法,以 0.05~0.6 mmol/L 的  $\text{FeSO}_4$  的标准溶液代替样品绘制标准曲线,样品的抗氧化活性(FRAP 值)以达到相同吸光度所需  $\text{FeSO}_4$  的毫摩尔数表示。

### 1.4 数据分析

实验处理重复 3 次,结果取平均值,各组实验数据测定值用平均数 $\pm$ 标准差表示。运用 SPSS 11.0 软件对数据进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同茶类陈年茶中主要生化成分比较

从表 1 可知,不同茶类陈年茶样中主要品质生化成分含量相差较大。茶叶中水浸出物是一切可溶性物质的总和,其中包括多酚类化合物、可溶性蛋白质、果胶、维生素群、糖类、生物碱及微量的芳香油等,对茶叶的品质起决定性的作用<sup>[18]</sup>。陈年黑茶水浸出

物含量普遍较低,陈年乌龙茶与陈年红茶水浸出物含量相当;水浸出物含量最高的是岭头单丛乌龙茶,为 42.09%,其次是岭头单丛冰红,水浸出物含量最低的是滇药香熟普砖茶,仅为 11.52%,其中最高含量是最低含量的 3.65 倍。茶多酚与茶叶品质密切相关,是茶叶内含成分和功能性成分的主体,是茶叶滋味浓度和苦涩味的代表物质。茶多酚含量最高的是岭头单丛乌龙茶,为 19.77%,最低的是滇药香熟普砖茶,仅为 1.89%。

滇药香熟普砖茶茶多酚含量下降明显可能有以下几个方面原因:1.茶叶品种本身茶多酚含量低;2.在砖茶的渥堆发酵及长期存放过程中,儿茶素发生自动氧化反应;3.在砖茶的渥堆发酵过程中,微生物代谢产生各种酸性物质,使儿茶素处于不稳定环境,造成儿茶素降解;4.在酸性环境下酚类物质被微生物透膜吸收,或在酶的作用下酚类物质降解为可被微生物利用的碳源<sup>[18,19]</sup>。黄酮类含量范围为 3.26%~6.48%,其中最高的是广东陈香茶,其次是滇茯苓生普砖茶,最低的是千家寨生普散茶。11 个陈年茶样可溶性糖含量范围为 1.22%~4.43%,其中可溶性糖含量最高的是老挝野生老树红茶,最低是滇药香熟普砖茶。氨基酸含量范围为 0.33%~5.62%。氨基酸含量最高的是老挝野生老树红茶,最低的是滇药香熟普砖茶。从茶色素的含量来看,11 个陈年茶样中茶黄素含量最低,茶红素次之,茶褐素含量最高,茶黄素范围为 0.09%~0.39%,茶红素范围为 2.55%~7.40%,茶褐素范围为 3.85%~13.82%。

表 1 11 个陈年茶样中主要生化成分含量 (%)

Table 1 Contents of main biochemical components of 11 aged tea samples (%)

茶类	名称	水浸出物	茶多酚	黄酮类	可溶性糖	氨基酸	茶黄素	茶红素	茶褐素
红茶	岭头单丛冰红	38.84 $\pm$ 0.62	18.77 $\pm$ 0.27	5.57 $\pm$ 0.10	1.81 $\pm$ 0.18	4.53 $\pm$ 0.18	0.39 $\pm$ 0.02	6.00 $\pm$ 0.48	11.83 $\pm$ 0.24
	大理种古树红茶	30.4 $\pm$ 0.66	8.87 $\pm$ 0.50	5.88 $\pm$ 0.08	2.31 $\pm$ 0.05	2.30 $\pm$ 0.20	0.14 $\pm$ 0.01	2.55 $\pm$ 0.84	13.82 $\pm$ 0.53
	老挝野生老树红茶	34.11 $\pm$ 0.62	12.98 $\pm$ 0.22	5.02 $\pm$ 0.12	4.43 $\pm$ 0.30	5.62 $\pm$ 0.13	0.28 $\pm$ 0.01	5.70 $\pm$ 0.25	7.38 $\pm$ 0.08
乌龙茶	茂芝观音	33.17 $\pm$ 0.45	12.72 $\pm$ 0.29	5.92 $\pm$ 0.07	3.60 $\pm$ 0.18	0.93 $\pm$ 0.09	0.15 $\pm$ 0.01	5.41 $\pm$ 0.34	8.61 $\pm$ 0.1
	黄金桂	33.27 $\pm$ 0.49	14.41 $\pm$ 0.17	5.54 $\pm$ 0.17	3.03 $\pm$ 0.03	1.34 $\pm$ 0.11	0.21 $\pm$ 0.01	6.74 $\pm$ 0.32	6.79 $\pm$ 0.23
	大叶奇兰	31.65 $\pm$ 1.03	13.92 $\pm$ 0.20	4.67 $\pm$ 0.20	2.98 $\pm$ 0.10	1.25 $\pm$ 0.09	0.16 $\pm$ 0.01	5.43 $\pm$ 0.25	6.10 $\pm$ 0.24
	岭头单丛	42.09 $\pm$ 0.07	19.77 $\pm$ 0.69	4.71 $\pm$ 0.12	2.82 $\pm$ 0.18	1.45 $\pm$ 0.05	0.17 $\pm$ 0.00	7.40 $\pm$ 0.27	3.85 $\pm$ 0.21
黑茶	千家寨生普散茶	36.29 $\pm$ 0.18	19.12 $\pm$ 0.18	3.26 $\pm$ 0.14	2.78 $\pm$ 0.04	2.05 $\pm$ 0.06	0.11 $\pm$ 0.00	3.30 $\pm$ 0.11	5.75 $\pm$ 0.26
	滇药香熟普砖茶	11.52 $\pm$ 0.97	1.89 $\pm$ 0.05	3.31 $\pm$ 0.05	1.22 $\pm$ 0.10	0.33 $\pm$ 0.05	0.09 $\pm$ 0.02	-	8.19 $\pm$ 0.26
	滇茯苓生普砖茶	19.88 $\pm$ 0.35	7.1 $\pm$ 0.19	6.08 $\pm$ 0.06	2.65 $\pm$ 0.11	0.86 $\pm$ 0.04	0.12 $\pm$ 0.01	2.74 $\pm$ 0.05	12.85 $\pm$ 0.25
	广东陈香茶	29.35 $\pm$ 1.09	10.12 $\pm$ 0.18	6.48 $\pm$ 0.17	2.55 $\pm$ 0.18	0.79 $\pm$ 0.06	0.23 $\pm$ 0.03	2.97 $\pm$ 0.42	13.61 $\pm$ 0.34

### 2.2 同一茶类陈年茶中主要生化成分比较

由表 1 知,同一茶类不同茶树品种或产地的陈年茶样中主要品质生化成分含量也有差别。3 个不同产

地及品种陈放 5 年的红茶样中,岭头单丛冰红中水浸出物含量、茶多酚含量、茶黄素以及茶红素含量高于其他种红茶;大理种古树红茶中黄酮类含量以及茶褐素含量高于其他红茶;老挝野生老树红茶中氨基酸与

可溶性糖的含量高于其两种红茶。四个不同品种陈放20年的乌龙茶样中,陈年岭头单丛乌龙茶中水浸出物、茶多酚、氨基酸及茶红素的含量明显高于其它三个品种的陈年乌龙茶;黄酮类、可溶性糖及茶褐素含量以陈年茂芝观音含量最高;这四个品种陈年乌龙茶黄素含量相差不大。四个不同品种陈年黑茶样中,千家寨生普散茶中茶多酚含量、水浸出物含量、氨基酸含量、可溶性糖含量及茶红素含量均高于其他种黑茶样;广东陈香茶中黄酮与茶褐素含量高于其他种黑茶样;这四个品种陈年黑茶样中茶黄素含量相差不大。

### 2.3 不同茶类陈年茶中儿茶素组分及咖啡碱含量比较

儿茶素和咖啡碱是茶叶中的两个重要功能性成分。儿茶素是茶多酚的主体成分,其含量与茶叶品质及适制性有密切关系<sup>[20]</sup>。没食子酸(GA)是茶多酚的重要组成单元,常以酯的形式连接在儿茶素的酚羟基

上,形成一系列的酯型儿茶素衍生物<sup>[21]</sup>。咖啡碱是茶叶苦味的主要呈味物质<sup>[22]</sup>。

从表2可知,不同茶类陈年茶样中部分儿茶素组分及咖啡碱含量相差较大。陈年红茶样、陈年乌龙茶样及陈年黑茶样中EGC均未检出;陈年红茶样中GC和CG未检出,且EGCG含量较低;陈年乌龙茶样中GC和EGCG含量显著高于其他茶类样品;陈年黑茶样中GA含量普遍较低。由于茶叶在发酵过程中,多酚类物质发生氧化、聚合,形成茶黄素和茶红素等成分,导致发酵度高的茶叶中儿茶素类成分含量相较于发酵度低茶叶有一定程度的降低。同时,酯型儿茶素尤其是EGCG在发酵过程中的降解,导致发酵度低的茶叶中该成分含量高于发酵度高的茶叶<sup>[23]</sup>。陈年黑茶样滇药香熟普砖茶和滇茯香生普砖茶中咖啡碱含量显著低于其他茶样。有研究表明,咖啡碱在茶叶中分为游离态和结合态存在,在黑茶的发酵过程中,游离态的咖啡碱含量逐渐降低;此外,随着陈化时间的延长,游离态咖啡碱含量下降<sup>[24]</sup>。

表2 11个陈年茶样中儿茶素组分及咖啡碱含量(%)

Table 2 Contents of catechin and caffeine of 11 aged tea samples (%)

茶类	名称	GA	GC	C	CAF	EC	EGCG
红茶	岭头单丛冰红	1.44±0.03	-	0.44±0.01	4.36±0.06	0.55±0.00	1.63±0.06
	大理种古树红茶	0.43±0.01	-	-	2.47±0.02	0.44±0.00	-
	老挝野生老树红茶	0.37±0.32	-	0.58±0.01	3.13±0.02	0.49±0.02	-
乌龙茶	茂芝观音	0.40±0.01	-	0.55±0.04	2.44±0.05	0.52±0.04	1.78±0.06
	黄金桂	0.33±0.29	1.01±0.05	0.59±0.06	2.67±0.02	0.56±0.01	2.32±0.01
	大叶奇兰	0.50±0.01	0.98±0.00	0.52±0.00	2.36±0.03	0.55±0.01	2.03±0.13
	岭头单丛	0.90±0.01	0.87±0.02	0.53±0.01	3.19±0.10	0.53±0.01	3.67±0.00
黑茶	千家寨生普散茶	0.54±0.47	-	1.57±0.03	2.19±0.03	0.65±0.02	1.68±0.06
	滇药香熟普砖茶	0.06±0.01	-	-	1.56±0.09	-	-
	滇茯香生普砖茶	0.19±0.00	-	0.53±0.04	1.01±0.01	0.35±0.02	-
	广东陈香茶	0.31±0.00	0.89±0.01	0.58±0.01	3.12±0.04	0.46±0.02	1.01±0.00
茶类	GCG	ECG	CG	酯型儿茶素含量	非酯型儿茶素含量	儿茶素总量	
红茶	0.28±0.01	1.11±0.05	-	3.02±0.10	0.99±0.15	4.01±0.08	
	0.31±0.01	-	-	0.31±0.00	0.44±0.11	0.75±0.00	
	0.28±0.00	0.92±0.06	-	1.20±0.07	1.07±0.16	2.27±0.09	
乌龙茶	0.39±0.03	1.13±0.07	0.22±0.01	3.52±0.04	1.07±0.10	4.59±0.03	
	0.44±0.02	1.01±0.28	0.12±0.10	3.89±0.08	2.16±0.36	6.05±0.10	
	0.40±0.02	1.06±0.05	-	3.49±0.08	2.05±0.16	5.54±0.09	
	0.37±0.00	1.46±0.14	1.30±0.30	6.80±0.08	1.93±1.10	8.73±0.09	
黑茶	0.97±0.02	1.43±0.09	0.19±0.01	4.27±0.08	2.22±0.15	6.49±0.07	
	-	-	-	-	-	-	
	0.30±0.01	0.86±0.03	-	0.86±0.05	0.88±0.08	1.74±0.02	
		0.30±0.01	0.89±0.01	2.50±0.04	1.93±0.09	4.43±0.02	

## 2.4 同一茶类不同品种陈年茶中儿茶素组分及咖啡碱含量比较

从表 2 可知, 同一茶类陈年茶样中儿茶素组分及咖啡碱含量也有差异。3 个不同产地不同品种陈放 5 年的红茶样中, 儿茶素单体、没食子酸和咖啡碱含量差异明显, 以广东省饶平县产的岭头单丛冰红最高, 显著高于其它两种陈年红茶, 老挝产野生老树红茶次之, 大理种古树红茶含量最低。4 个不同品种陈年的乌龙茶样中, 陈年岭头单丛乌龙茶中没食子酸、咖啡碱、部分儿茶素单体(CG、ECG、EGCG)、酯型儿茶素及儿茶素总含量明显高于其它三个品种的陈年乌龙茶, 而其它三个品种陈年乌龙各成分含量相差不大。4 个不同品种陈年的黑茶样中, 没食子酸、儿茶素单体、酯型儿茶素、非酯型儿茶素及儿茶素总含量差异明显, 千家寨生普散茶中没食子酸、儿茶素单体含量显著高于其他陈年黑茶样; 广东陈香茶中咖啡碱含量显著高于其他陈年黑茶样; 陈年滇药香熟普砖茶中仅检出没食子酸和咖啡碱, 8 种儿茶素单体成分均未检出。滇药香熟普砖茶未检出儿茶素单体成分, 一方面可能是鲜叶中儿茶素的含量比较低所致, 另一方面滇药香熟普砖茶经过较长时间的渥堆发酵和 10 年仓储后, 原有的儿茶素进一步大量转化降解, 可能是其儿茶素均未检出的另一原因<sup>[25]</sup>。

## 2.5 不同茶类陈年茶总抗氧化能力比较

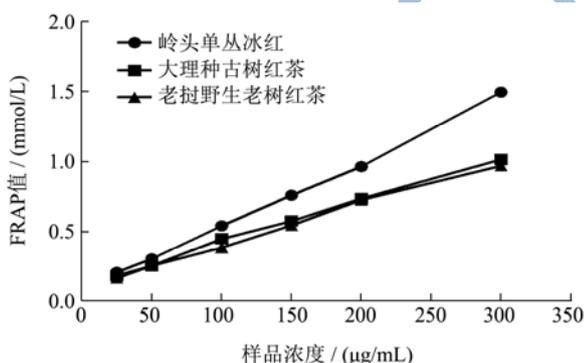


图 1 三个陈年红茶样总抗氧化能力比较

Fig.1 Comparison of total antioxidant ability of three different aged black tea samples

采用 FRAP 法测定了 11 个陈年茶样的抗氧化能力, 结果如图 1~3 所示。结果表明在本研究浓度范围内, 随着各茶样浓度的增加茶样提取液的抗氧化活性逐渐增强, 呈现一定的量效关系。不同茶类陈年茶样总抗氧化能力相差较大。其中以陈年千家寨生普散茶和岭头单丛乌龙茶的抗氧化能力最强, 黄金桂和岭头

单丛冰红次之, 大理古树种红茶、老挝野生老树红茶、大叶奇兰、茂芝观音、滇药香熟普砖茶及广东陈香茶这六个茶样抗氧化能力相当, 滇药香熟普砖茶抗氧化活性最弱。茶叶的抗氧化活性受到许多因素的影响, 不同的生化成分影响程度的研究尚不清楚。有研究表明茶叶中各个抗氧化物质间的协同作用影响着茶叶的抗氧化能力<sup>[26]</sup>。通过比较这些茶样的生化成分及儿茶素总量含量发现, 千家寨生普散茶和岭头单丛乌龙茶的茶多酚、儿茶素的含量均高于其它茶样, 而滇药香熟普砖茶的茶多酚含量最低, 且 8 种儿茶素单体成分均未检出。由此可见, 茶样的抗氧化能力强弱与其茶多酚和儿茶素含量呈正相关关系。

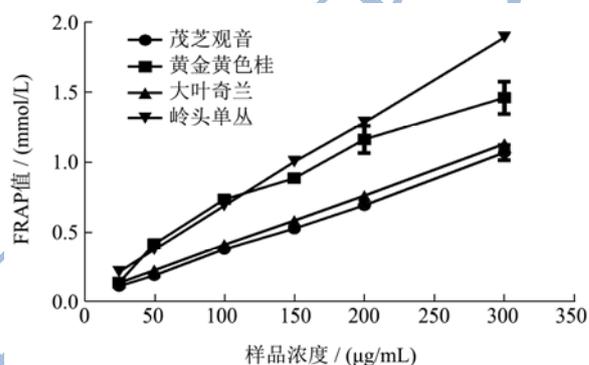


图 2 四个陈年乌龙茶样总抗氧化能力比较

Fig.2 Comparison of total antioxidant ability of four different aged oolong tea samples

## 2.6 同一茶类不同品种陈年茶总抗氧化能力比较

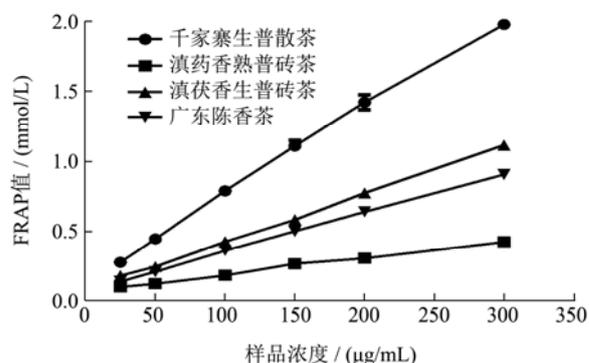


图 3 四个陈年黑茶样总抗氧化能力比较

Fig.3 Comparison of total antioxidant ability of four different aged dark tea samples

由图 1~3 可知, 同一茶类不同品种陈年茶的抗氧化能力也有差异。三个陈年红茶样中, 岭头单丛冰红抗氧化活性最强, 大理古树种红茶和老挝野生老树红茶抗氧化活性相当; 四个陈年乌龙茶样中, 岭头单丛乌龙茶抗氧化活性最强, 黄金桂次之, 大叶奇兰和茂

芝观音抗氧化活性相当；四个陈年黑茶样抗氧化能力表现为千家寨生普散茶>滇茯香生普砖茶>广东陈香茶>滇药香熟普砖茶，其中千家寨生普散茶抗氧化能力显著高于其它三个茶样，这与儿茶素总量含量高低趋势一致。

## 2.7 不同茶类陈年茶生化成分与总抗氧化能力灰色关联分析

茶叶的抗氧化活性受很多因素的影响，不同生化成分的影响程度尚不清楚，仍是一个灰色系统，故采用灰色关联分析法进行分析<sup>[26]</sup>。分析茶多酚类、黄酮类、可溶性糖、氨基酸、茶黄素、茶红素以及茶褐素对茶叶总抗氧化能力的影响，以200 μg/mL的茶汤的FRAP值为参考序列，其余生化成分含量为比较序列。通过计算关联系数来判断关联程度。计算得到了各个参考序列的关联系数：茶多酚类=0.5425；黄酮类=0.4685；可溶性糖=0.4699；氨基酸=0.3066；茶黄素=0.4645；茶红素=0.4259；茶褐素=0.3651。关联度排列顺序为：茶多酚类>可溶性糖>黄酮类>茶黄素>茶红素>茶褐素>氨基酸。上述关联度表明对茶叶总抗氧化能力影响最大的是茶多酚含量，其次是水浸出物含量，对抗氧化能力影响最弱的是氨基酸含量<sup>[27]</sup>。

## 3 结论

通过对三个不同茶类陈年茶品质进行生化成分和总抗氧化能力测定，结果表明不同茶类陈年茶样中主要品质生化成分含量、总抗氧化能力相差较大，同一茶类不同品种或产地的陈年茶样中主要品质生化成分含量及抗氧化能力也有差别。灰色关联分析法结果显示茶多酚类物质对各个茶样总抗氧化活性影响最大，氨基酸含量对各茶样抗氧化活性影响最小。并且各茶样抗氧化活性与各自的茶多酚和儿茶素总含量呈浓度依赖关系。本试验针对不同茶树品种或不同茶类陈年茶的生化成分及抗氧化活性进行比较研究，以期对陈年茶的进一步开发和利用提供理论依据。

## 参考文献

- [1] Senanayake S. Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications-A review [J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5(4): 1529-1541
- [2] Espinosa C, Lopez-Jimenez J A, Cabrera L, et al. Protective effect of white tea extract against acute oxidative injury caused by adriamycin in different tissues [J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 1780-1785
- [3] LI J H, SAPPER T N, MAH E, et al. Green tea extract provides extensive Nrf2-independent protection against lipid accumulation and NFB pro-inflammatory responses during nonalcoholic steatohepatitis in mice fed a high-fat diet [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2016, 60(4): 858-870
- [4] Yousaf S, Butt M S, Suleria H A R, et al. The role of green tea extract and powder in mitigating metabolic syndromes with special reference to hyperglycemia and hypercholesterolemia [J]. Food & Function, 2014, 5(3): 545-556
- [5] SUN Y F, YANG X B, LU X S, et al. Protective effects of Keemun black tea polysaccharides on acute carbon tetrachloride-caused oxidative hepatotoxicity in mice [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 58: 184-192
- [6] LU X S, ZHAO Y, SUN Y F, et al. Characterisation of polysaccharides from green tea of Huangshan Maofeng with antioxidant and hepatoprotective effects [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3415-3423
- [7] LIU Y B, WANG P P, CHEN F, et al. Role of plant polyphenols in acrylamide formation and elimination [J]. Food Chemistry, 2015, 186: 46-53
- [8] 许靖逸, 崔修丹, 陈昌辉, 等. 六大茶类对部分肠道致病菌抑菌效果的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(16): 140-142  
XU Jing-yi, CUI Xiu-dan, CHEN Chang-hui, et al. Study on antibacterial activities of six types of tea against some pathogenic entero bacteria [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(16): 140-142
- [9] 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): 27-33  
LIU Lin-yan, ZHOU Zi-wei, DENG Hui-li, et al. Analysis of the aromatic components in white tea produced in different years [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2015, 44(1): 27-33
- [10] 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 Qiong-qiong, SUN Wei-jiang, YE Yan, et al. Study on the main biochemical components of white tea stored at different years [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(9): 351-354, 359
- [11] 林锻炼. 陈香型铁观音感官品质及主要化学成分研究[J]. 中国茶叶加工, 2015, 1: 21-23, 30  
LIN Duan-lian. Study on sensory quality and main chemical components in Tieguanyin tea with stale flavour [J]. China Tea Processing, 2015, 1: 21-23, 30
- [12] 黄景源. 陈放时间对茯砖茶抗氧化性的影响研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 3: 52-55

- HUANG Jing-yuan. Analysis of antioxidant capacity of Fuzhuan tea produced in different years [J]. Food Research and Development, 2016, 3: 52-55
- [13] 鲍忠赞,董荣建,邓昭浦,等.基于陈茶特征香气成分的绿茶新茶和陈茶鉴定方法的研究[J].茶叶科学,2015,6:583-588  
BAO Zhong-zan, DONG Rong-jian, DENG Zhao-pu, et al. The research on method of identifying new green tea and stale green tea based on characteristic aromatic components of stale tea aroma [J]. Journal of Tea Science, 2015, 6: 583-588
- [14] 钱和,陈沁,顾林平,等.绿茶贮存期间的品质变化[J].安徽农业科学,2009,37(27):13238-13240  
QIAN He, CHEN Qin, GU Lin-ping, et al. Quality change of green tea during the storage [J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2009, 37(27): 13238-13240
- [15] 周黎,赵振军,刘勤晋,等.不同贮藏年份普洱茶非挥发物质的 gc-MS 分析[J].西南大学学报(自然科学版),2009, 31(11):140-144  
ZHOU Li, ZHAO Zhen-jun, LIU Qin-jin, et al. GC-MS analysis of non-volatile components of Pu-erh tea stored for different years [J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2009, 31(11): 140-144
- [16] 杨美珠,陈国任.台湾陈年老茶的陈化与贮存[J].茶世界, 2016,3:60-63  
YANG Mei-zhu, CHEN Guo-ren. Aging and storage of old tea in Taiwan [J]. Tea World, 2016, 3: 60-63
- [17] 钟萝.茶叶品质理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1989  
ZHONG Luo. Physicochemical analysis of tea quality [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technique Publishing House, 1989
- [18] 赖幸菲,柏珍,李智芳,等.三种砖茶品质生化成分的研究[J].食品工业科技,2012,33(8):374-376,379  
LAI Xing-fei, BAI Zhen, LI Zhi-fang, et al. Research of the biochemistry compositions of three kinds of brick tea [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(8): 374-376, 379
- [19] 屠幼英,梁慧玲,陈暄,等.紧压茶儿茶素和有机酸的组成分析[J].茶叶,2002,28(1):22-24  
TU You-ying, LIANG Hui-ling, CHEN Xuan, et al. Analysis of catechins and organic acids in compressed teas [J]. Journal of Tea, 2002, 28(1): 22-24
- [20] ZHANG X, XU F, GAO Y, et al. Optimising the extraction of tea polyphenols, (-)-epigallocatechin gallate and theanine from summer green tea by using response surface methodology [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2012, 47(10): 2151-2157
- [21] 张冬英,邵宛芳,刘仲华,等.普洱茶中没食子酸对过氧化物酶体增殖激活受体作用研究[J].营养学报,2009,31(1):47-50  
ZHANG Dong-ying, SHAO Wan-fang, LIU Zhong-hua, et al. Study of gallic acid in Pu-erh tea on the peroxisome proliferators activated receptors function [J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2009, 31(1): 47-50
- [22] 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 microorganism [J]. Food Chemistry, 2008, 107: 1086-1091
- [23] 普冰清,徐怡,杜春华,等.不同茶叶中茶多酚类成分及咖啡碱含量研究[J].食品工业,2017,2:301-303  
PU Bing-qing, XU Yi, DU Chun-hua, et al. Analyze and compared the tea polyphenol contents and caffeine in different varieties of tea [J]. The Food Industry, 2017, 2: 301-303
- [24] 刘泽森,温立香,何梅珍,等.不同外形、年份六堡茶品质变化分析[J].热带农业科学,2016,36(11):81-86  
LIU Ze-sen, WEN Li-xiang, HE Mei-zhen, et al. Quality change comparison of different shapes and years of Liupao Tea [J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2016, 36(11): 81-86
- [25] 陈小强,叶阳,成浩,等.三类茶中茶氨酸、咖啡碱及多酚类的比较分析[J].食品研究与开发,2007,28(12):141-144  
CHEN Xiao-qiang, YE Yang, CHENG Hao, et al. Comparative analysis of theanine, caffeine and polyphenolic constituents in green tea, black tea and Puer tea [J]. Food Research and Development, 2007, 28(12): 141-144
- [26] 黄毅彪,方琳,杨晓风,等.福建省 15 种红茶生化成分与抗氧化活性的测定和分析[J].黑龙江农业科学,2013,11:102-104  
HUANG Yi-biao, FANG Lin, YANG Xiao-feng, et al. Determination and analysis of biochemical composition and antioxidant activity off 15 varieties of black tea from Fujian province [J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2013, 11: 102-104
- [27] 赖幸菲,孙世利,李裕南,等.金萱品种夏暑茶类的生化成分分析及其抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2015, 36(21):73-77,82  
LAI Xing-fei, SUN Shi-li, LI Yu-nan, et al. Research of the chemical components and the antioxidant activities of Jinxuan green tea, oolong tea and black tea in summer [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(21): 73-77, 82