

黄茶闷黄过程中主要化学成分变化的动力学模型

王治会¹, 童华荣¹, 岳翠男¹, 李小嫒², 马超龙¹, 陆昌琪¹

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715) (2. 宜宾市农业局, 四川宜宾 644000)

摘要: 研究黄茶闷黄过程中主要化学成分与色差在不同温度、不同含水量条件下随闷黄时间的变化规律, 确定引起黄茶黄变的关键化学成分为叶绿素 a、EGCG 和 ECG, 并建立了叶绿素 a、EGCG 和 ECG 随闷黄时间、闷黄温度之间的动力学模型, 以预测黄茶闷黄过程中的黄变程度。结果表明: 叶绿素 a、EGCG 及 ECG 与零级动力学方程的拟合程度较优, 基于各模型的预测值与实际实验值之间的相对误差小于 5%, 说明该模型有效, 并通过预测的模型计算出了各条件下的反应速率常数 K, 发现随着温度和含水量的增加, 叶绿素 a、EGCG 和 ECG 的反应速率常数 K 逐渐增大, 采用 Arrhenius 方程对反应速率常数 k 和温度 T 进行非线性拟合, 得到了叶绿素 a、EGCG 和 ECG 的活化能 E_a 与频率因子 A, 判断出相同条件下叶绿素 a 反应最易进行, 其次是 ECG、EGCG。

关键词: 黄茶; 闷黄; 化学成分; 色差; 动力学模型

文章编号: 1673-9078(2017)2-107-114

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.2.017

Kinetic Model of Changes in the Main Chemical Composition of Yellow Tea during Piling

WANG Zhi-hui¹, TONG Hua-rong¹, YUE Cui-nan¹, LI Xiao-yuan², MA Chao-long¹, LU Chang-qi¹

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

(2. Agricultural Bureau of Yibin City, Yibin 644000, China)

Abstract: Changes in the color difference and main chemical composition of yellow tea, along with piling time, were studied at different temperatures and different water content. The key chemical components causing the yellowing of yellow tea are chlorophyll a, epigallocatechin gallate (EGCG), and epicatechin gallate (ECG), and kinetic models for the relationship of chlorophyll a, EGCG, and ECG with piling time and temperature were established, so as to predict the degree of yellowing during the piling process. The results showed that a zero-order kinetic equation could provide a good fit for chlorophyll a, EGCG, and ECG. The relative error of the model predicted value and actual value was less than 5%, indicating that the model was effective. The reaction rate constant K (reaction rate) values for the prediction model were calculated under various conditions, and the results indicated that with increasing temperature and moisture content, the K values of chlorophyll a, EGCG, ECG increased gradually. Nonlinear fitting of reaction rate constant and temperature were carried out using the Arrhenius equation, and the E_a (activation energy) and A (frequency factor) of chlorophyll a, EGCG, and ECG were obtained. Under the same conditions, the reaction of chlorophyll a was most likely to occur, followed by those of ECG and EGCG.

Key words: yellow tea; piling process; chemical composition; color difference; kinetic model

黄茶是中国六大茶类之一, 唯中国所独产, 营养和药理成分位居六大茶类前三, 被茶叶专家推荐为最适宜饮用的茶类^[1]。我国传统黄茶名品有君山银针、蒙顶黄芽、湖北远安鹿苑茶、霍山黄芽、沩山毛尖、霍山黄大茶和平阳黄汤等。黄茶的基本加工工艺为: 杀青-闷黄-揉捻-干燥, 关键工序为闷黄^[1], 叶内生化成分在湿热作用下发生一系列非酶促热化学反应, 为

收稿日期: 2016-01-07

基金项目: 重庆市科委资助 (cstc2013jcsf080002)

作者简介: 王治会 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 制茶工程与贸易
通讯作者: 童华荣 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶学与食品感官科学

黄茶呈色物质、呈味物质和芳香物质的形成奠定基础^[2]。因此具有极其独特的“三黄”品质: 干茶金黄、汤色亮黄和叶底嫩黄^[3]。前人对于黄茶中物质的化学变化^[4-6]、闷黄方法^[7,8]、适制品种^[9]及功效^[10]等方面进行研究, 但并未对影响黄茶黄变的重要因子建立准确的变化模型, 以预测黄茶闷黄过程中黄变的程度, 所以在加工过程中不能准确的判断出来黄茶闷黄的终点, 自然所加工出来的黄茶存在很大的品质差异。

目前国内外的一些研究者利用化学动力学模型对菠菜^[11-13]、猕猴桃^[14]和葡萄^[15]等食品加工的品质变化进行研究, 并且预测了这些食品的内含成分在加工过程中的变化, 同时也预测了一些物质的货架期^[16,17]。

本实验通过比较、选择黄茶闷黄过程中与色差相关性较大的几种化学成分,同时拟利用化学动力学模型及 Arrhenius 方程,对这些化学成分在黄茶闷黄工艺中的变化规律进行研究,并试图建立准确的动力学预测模型,以预测出来黄茶闷黄时对色差影响比较大的几种化学成分的变化,为解决黄茶加工过程中不能准确通过颜色来判断终点的问题提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)、没食子儿茶素没食子酸酯(GCG)、表儿茶素(EC)和咖啡碱标准品,成都普瑞法科技开发有限公司;甲醇和冰乙酸(色谱纯);福林酚、水合茛三酮、95%乙醇、丙酮、乙酸乙酯、正丁醇、没食子酸和 L-谷氨酸等试剂均为国产分析纯。

1.1.2 实验仪器

LC-20A 高效液相色谱(日本岛津公司);UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);DPH-9162 电热恒温培养箱(上海齐欣科学仪器有限公司);DPH-9240A 电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);DPH-9030 电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);可见分光光度计(上海现科分光仪器有限公司);FA2004A 电子天平(上海静天电子仪器有限公司);HH-6 数显恒温水浴锅(金坛市易晨仪器制造有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);TGL-16G 台式离心机(上海安亭科学仪器厂制造);KQ3200DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);UltraScan PRO 测色仪(美国 Hunter Lab 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 闷黄处理

于 2015 年 7 月 9 日在重庆江津区洞子茶厂采摘一芽一叶鲜叶,采用热风杀青,控制 3 个杀青水分梯度,水分含量分别为 30%、45%和 60%,在西南大学食品科学学院进行闷黄处理,采用 25×34 cm 铝箔袋进行闷黄,每一个铝箔袋装茶样 100 g,把上述杀青后的三个不同水分含量的茶样分别用 DPH-9162 电热恒温培养箱在 35℃、45℃和 60℃条件下闷黄,闷黄过程中每隔 1 h 打开铝箔袋抖 1 次,35℃的闷黄茶样每隔 4 h 取 1 次样,取样 6 次,每个样三次重复;45℃的每隔 3 h 取 1 次样,取样 6 次,每个样三次重复;60℃的

每隔 2 h 取一次样,取样 6 次,每个样三次重复。所取的闷黄茶样迅速用 DPH-9240A 电热恒温鼓风干燥箱在 80℃条件下慢速烘干固样。

水分测定:快速烘干法;茶多酚测定:福林酚比色法;氨基酸测定:茛三酮比色法;叶绿素 a、叶绿素 b 测定:混合溶剂浸提法,混合溶剂为丙酮:乙醇:水=3:6:1;茶黄素、茶红素、茶褐素测定:系统分析法;色差测定:室温下,用 UltraScan PRO 测色仪分别测定每个样品的闷黄过程中茶样颜色的 L*、a*、b* 值,L*表示明亮程度,L*值越大越明亮;a*值表示红绿程度,a*值为负,颜色偏绿(绝对值越大,绿程度越深),a*值为正,颜色偏红(值越大,颜色越红);b*值表示黄蓝程度,b*值为负,颜色偏蓝(绝对值越大,蓝色越深)b*值为正,颜色偏黄(值越大,黄程度越深)。儿茶素测定:采用高效液相色谱法,HPLC 分析条件:色谱柱采用 Hypersil BDS C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相 A: 2%冰乙酸溶液;流动相 B: 纯甲醇。流动相 B 的梯度变化为 0~25 min 为 18%~25%,25 min~30 min 为 25%~35%,30 min~32 min 为 35%~15%,32 min 后恒定在 15%,37 min 停止;进样量: 10 μL;流速: 0.9 mL/min;柱温: 35℃;检测波长: 278 nm。

1.2.2 预测模型的验证

为了验证预测模型的准确性,设计两个验证组实验与闷黄处理一起进行,分别为水分含量 30%、温度 60℃条件下处理 4.5 h;水分含量 60%、温度 45℃条件下处理 6.5 h,并对内含组分进行测定,让实测值与预测模型值的结果进行比较。

1.2.3 数据处理

运用 excel、dps7.05 与 SPSS19.0 对数据进行分析,包括数据采集、显著性分析、相关性分析及回归分析。

2 结果与分析

2.1 闷黄过程中内含成分与色差之间的显著性与相关性分析

通过对黄茶闷黄过程中的不同含水量和温度条件下所测的内含成分和色差进行显著性分析结果见表 1,从表 1 中可以看出在闷黄的过程中,主要化学成分茶多酚、叶绿素 a、总叶绿素、总游离氨基酸、茶红素、茶褐素、EGCG、ECG、a*和 b*在 $p<0.05$ 水平上具有显著性差异,叶绿素 b、茶黄素、EC、GCG 和 L*在 $p<0.05$ 水平上没有显著性差异,茶多酚和 b*值先增加再减少,总游离氨基酸、茶红素先增加再减少

再增加，茶褐素先增加再减少再增加，叶绿素 a、总叶绿素、EGCG、ECG 和 a* 的绝对值是逐渐减少。

通过对黄茶闷黄过程中的不同含水量和温度条件下所测的内含成分和色差总体进行相关性分析结果见表 2，从表 2 可以看出在黄茶闷黄过程中与黄茶黄变色差之间的皮尔逊相关系数比较大的几种化学成分分别是叶绿素 a、总叶绿素、EGCG 和 ECG。叶绿素 a 与色差 b* 在 0.05 水平上显著负相关，相关系数为 -0.836，EGCG 与色差 a* 在 0.05 水平上显著正相关，

相关系数为 0.868，EGCG 与 b* 在 0.01 水平上显著负相关，相关系数为 -0.923，ECG 与色差 b* 在 0.05 水平上显著负相关，相关系数为 -0.837，由于叶绿素 a 占总叶绿素的 3/4 左右，而叶绿素 b 在各因素水平条件下没有显著性差异，所以可以使用叶绿素 a 的变化来代替总叶绿素的变化。因此叶绿素 a、EGCG 和 ECG 这几个化学成分可以作为黄茶闷黄过程中黄变程度的重要相关因子，由于本次实验的数据比较多，在文章中列表 1，其他因素水平的数据未列出。

表 1 在含水量 30%、温度 45 °C 条件下闷黄过程中化学成分与色差的变化

Table 1 Changes in chemical composition and color during piling of yellow tea with water content of 30 % and temperature of 45 °C

时间/h	0	4	8	12	16	20
茶多酚/%	19.75±0.20 ^b	22.14±1.00 ^a	19.50±0.09 ^{bc}	18.92±0.03 ^c	18.75±0.00 ^c	18.70±0.20 ^d
叶绿素 a/%	1.18±0.11 ^a	1.10±0.10 ^a	1.07±0.01 ^{ab}	0.97±0.00 ^{bc}	0.92±0.08 ^c	0.91±0.00 ^c
叶绿素 b/%	0.46±0.01 ^a	0.46±0.10 ^a	0.44±0.00 ^a	0.44±0.00 ^a	0.44±0.01 ^a	0.42±0.02 ^a
总叶绿素/%	1.64±0.12 ^a	1.55±0.00 ^{ab}	1.50±0.01 ^b	1.40±0.00 ^c	1.35±0.00 ^c	1.34±0.03 ^c
游离氨基酸/%	2.65±0.11 ^c	2.73±0.01 ^c	2.91±0.20 ^b	2.77±0.02 ^{bc}	3.13±0.03 ^a	3.03±0.01 ^a
茶黄素/%	0.08±0.00 ^a	0.09±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.08±0.01 ^a	0.08±0.00 ^a
茶红素/%	2.32±0.02 ^{ab}	2.49±0.03 ^a	2.31±0.13 ^b	2.15±0.20 ^b	2.18±0.02 ^b	1.90±0.05 ^c
茶褐素/%	1.08±0.03 ^c	1.32±0.12 ^a	1.00±0.07 ^c	1.20±0.00 ^b	1.14±0.04 ^{bc}	1.16±0.01 ^{bc}
EGCG/%	5.91±0.07 ^a	5.94±0.00 ^a	5.85±0.12 ^{ab}	5.67±0.31 ^{bc}	5.54±0.01 ^c	5.37±0.03 ^d
EC/%	0.42±0.00 ^a	0.45±0.08 ^a	0.43±0.06 ^a	0.39±0.05 ^a	0.44±0.02 ^a	0.40±0.01 ^a
GCG/%	0.07±0.00 ^a	0.09±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.09±0.00 ^a	0.09±0.03 ^a	0.10±0.00 ^a
ECG/%	1.34±0.11 ^a	1.30±0.08 ^a	1.29±0.06 ^{ab}	1.18±0.01 ^{bc}	1.14±0.00 ^c	1.12±0.04 ^c
L*	24.41±0.33 ^a	24.59±0.04 ^a	25.12±0.14 ^a	25.62±0.07 ^a	26.15±0.03 ^a	26.48±5.68 ^a
a*	-0.65±0.02 ^c	-0.41±0.01 ^d	-0.31±0.01 ^c	-0.11±0.00 ^b	-0.10±0.00 ^b	-0.07±0.01 ^a
b*	22.56±0.03 ^f	23.20±0.01 ^d	23.26±0.02 ^c	24.25±0.01 ^b	24.63±0.00 ^a	23.15±0.03 ^e

注：同一行不同字母表示在 $p < 0.05$ 水平有差异显著。

表 2 总因素水平条件下闷黄过程中化学成分与色差之间的皮尔逊(Pearson)相关系数

Table 2 Pearson correlation coefficients between chemical composition and color difference during piling of yellow tea at total factor level

	a*	b*
茶多酚/%	0.544	-0.634
叶绿素 a/%	0.765	-0.836*
叶绿素 b/%	0.691	-0.708
总叶绿素/%	0.796	-0.859*
游离氨基酸/%	0.063	-0.344
茶黄素/%	-0.734	0.757
茶红素/%	0.660	-0.625
茶褐素/%	-0.487	0.546
EGCG/%	0.868*	-0.923**
EC/%	0.406	-0.526
GCG/%	-0.713	0.789

EGC/% 0.742 -0.837*

注：** $p < 0.01$ ，* $p < 0.05$ 。

2.2 闷黄过程中 EGCG、ECG 和叶绿素 a 的变化

2.2.1 闷黄过程中 EGCG 的变化

从图 1 中可以看到，黄茶在含水量 30%、温度 35 °C 条件下，闷黄 20 h EGCG 降解了 5.99%，在相同含水量条件下温度 45 °C，闷黄时间 15 h EGCG 降解了 9.13%，在温度 60 °C 条件下，闷黄 10 h EGCG 降解了 17.2%；黄茶在含水量 45% 条件下，温度 35 °C、45 °C 和 60 °C，闷黄时间分别为 20 h、15 h 和 10 h，EGCG 的降解分别是 8.25%、10.62% 和 19.10%；黄茶在含水量 60% 条件下，温度 35 °C、45 °C 和 60 °C，闷黄时间分别为 20 h、15 h 和 10 h，EGCG 的降解分别是 10.64%、13.20% 和 24.04%；从图 1 中都可以看出

两个规律,在含水量相同的情况下,温度越高 EGCG 的降解越快,在相同的温度条件下,含水量越高,EGCG 的降解就越快。

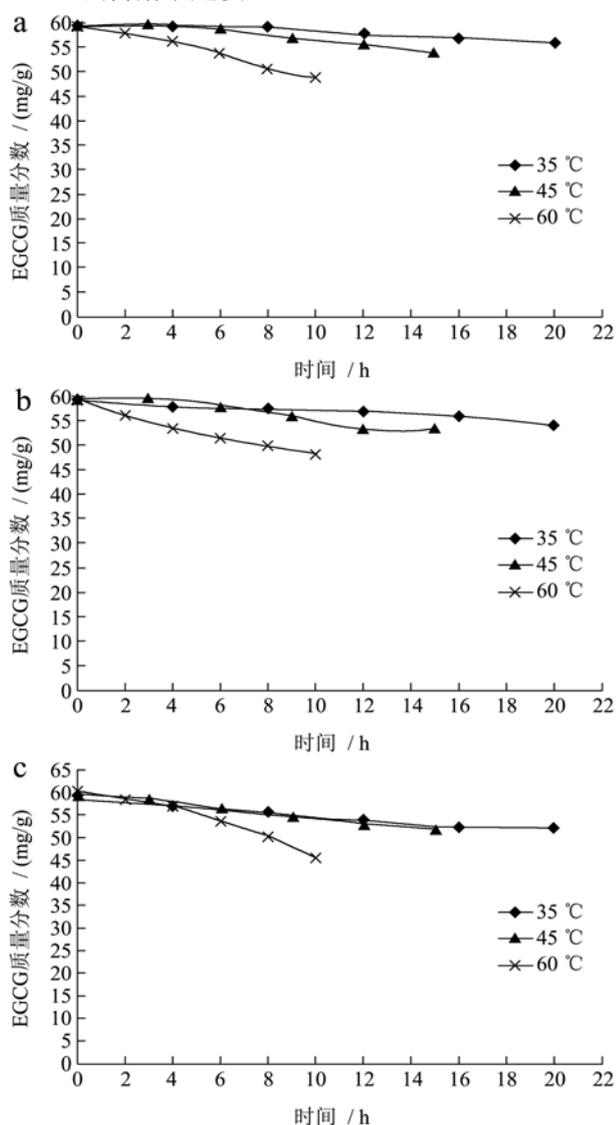


图1 在不同含水量及不同温度下闷黄过程中 EGCG 含量的变化

Fig.1 Changes in EGCG content during piling of yellow tea under different water contents and temperatures

注: a, 含水量 30%; b, 含水量 45%; c, 含水量 60%。

2.2.2 闷黄过程中 ECG 的变化

从图 2 中可以看到,黄茶在含水量 30%, 温度 35 °C、45 °C 和 60 °C 条件下,闷黄 20 h、15 h 和 10 h, ECG 分别降解了 8.83%、14.86% 和 25.79%; 黄茶在含水量 45% 条件下,温度 35 °C、45 °C 和 60 °C,闷黄时间分别为 20 h、15 h 和 10 h, ECG 的降解分别是 10.67%、25.60% 和 31.90%; 黄茶在含水量 60% 条件下,温度 35 °C、45 °C 和 60 °C,闷黄时间分别为 20 h、15 h 和 10 h, ECG 的降解分别是 13.79%、18.75% 和 33.72%; 从图 2 中也可以看出两个规律,在含水量相同的情况下,温度越高 ECG 的降解越快,在相同的

温度条件下,含水量越高, ECG 的降解就越快。

把黄茶中的两种儿茶素 EGCG 与 ECG 在闷黄过程中的降解作比较,在相同的含水量、温度与闷黄时间条件下,发现 ECG 的降解率要比 EGCG 的降解率大,但是在整个黄茶成分含量分中 EGCG 的含量大约是 ECG 含量的 5 倍, EGCG 的总降解量要比 ECG 的总降解量大。

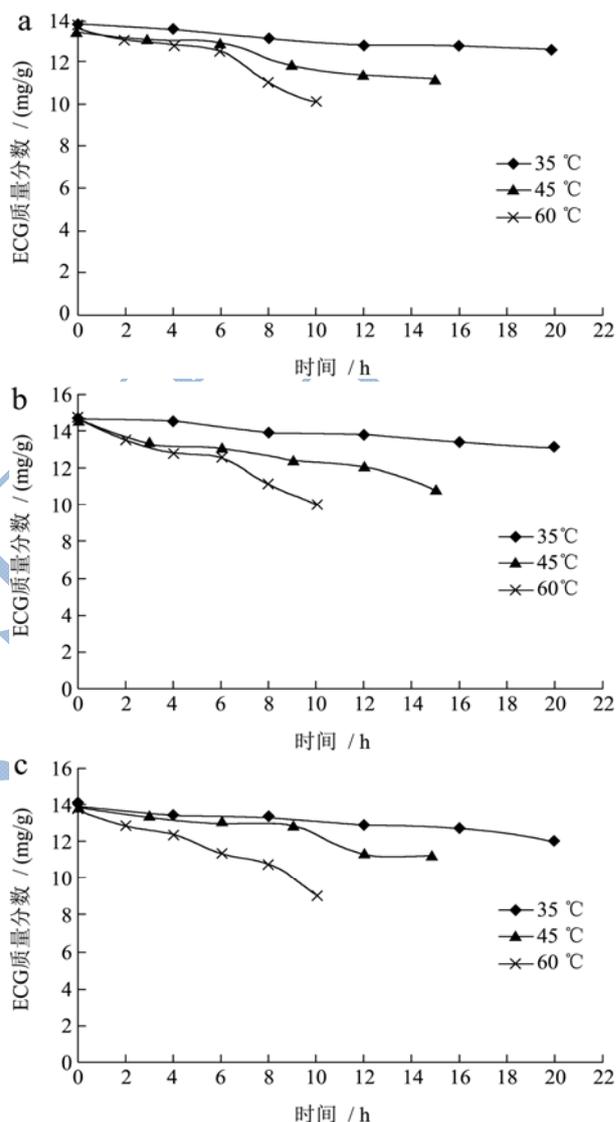


图2 在不同含水量及不同温度下闷黄过程中 ECG 含量的变化

Fig.2 Changes in ECG content during piling of yellow tea under different water contents and temperatures

注: a, 含水量 30%; b, 含水量 45%; c, 含水量 60%。

2.2.3 闷黄过程中叶绿素 a 的变化

从图 3 中可以看到,黄茶在含水量 30%、温度 35 °C、45 °C 和 60 °C 条件下,闷黄 20 h、15 h 和 10 h, 叶绿素 a 分别降解了 13.50%、22.51% 和 31.58%; 黄茶在含水量 45% 条件下,温度 35 °C、45 °C 和 60 °C,闷黄时间分别为 20 h、15 h 和 10 h, 叶绿素 a 的降解分别是 16.86%、27.11% 和 30.97%; 黄茶在含水量 60%

条件下, 温度 35 ℃、45 ℃和 60 ℃, 闷黄时间分别为 20 h、15 h 和 10 h, EGCG 的降解分别是 20.71%、26.96%和 29.78%; 从图 3 中可以看出, 叶绿素 a 与 EGCG 和 ECG 有同样的规律, 都是温度越高, 降解越快, 含水量越高降解越快。

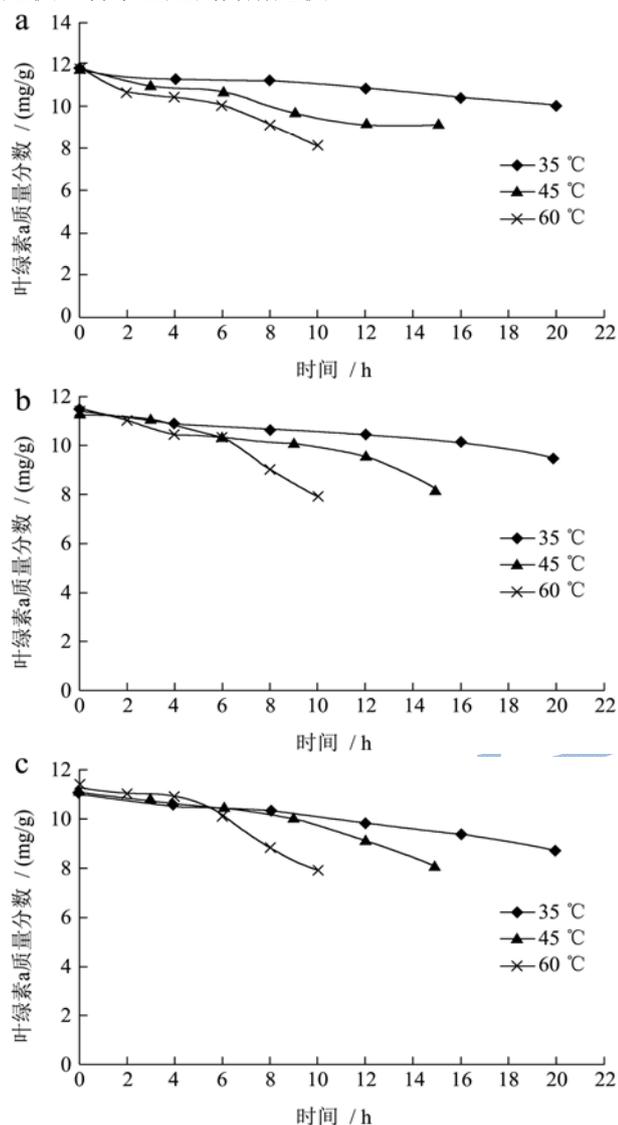


图3 在不同含水量及不同温度下闷黄过程中叶绿素 a 含量的变化

Fig.3 Changes in chlorophyll a content during piling of yellow tea under different water contents and temperatures

注: a, 含水量 30%; b, 含水量 45%; c, 含水量 60%。

表 3 EGCG、ECG 和叶绿素 a 的零级和一级动力学回归速率常数与决定系数

Table 3 Reaction rate constant and determination coefficient for zero and first order regressions of EGCG, ECG, and chlorophyll a

化学成分	含水量 /%	温度/℃	零级反应 Zero-order		一级反应	
			速率常数 K	决定系数	速率常数 K	决定系数 R ²
EGCG	30	35	0.0186	0.9247	0.0032	0.9229
		45	0.0390	0.9180	0.0070	0.9155
		60	0.1069	0.9828	0.0198	0.9780

转下页

2.3 EGCG、ECG 和叶绿素 a 的动力学模型构建

2.3.1 EGCG、ECG 和叶绿素 a 的反应速率与反应级数

在食品的加工与储藏过程中, 大多数和食品质量相关的品质变化都会遵循零级或者一级反应动力学规律^[18-20]。零级和一级反应动力学方程见下方, 式 (1) 为零级动力学方程, 式 (2) 为一级动力学方程:

$$f(c)=f(c_0)-kt \quad (1)$$

$$f(c)=f(c_0)\exp(-kt) \quad (2)$$

式中: $f(c_0)$ 表示反应物在 $t=0$ 时刻的反应物浓度 (mg/g); $f(c)$ 表示 t 时刻的反应物浓度 (mg/g); t 表示反应时间 (h); K 表示在相同条件下反应物的反应速率常数。

根据上述公式, 对 (1) 和 (2) 中的公式变形, 对不同热处理条件下的 $(c-c_0)$ 和 t 进行回归分析, 可以得到一条斜率为 k 的直线, 斜率 k 就是零级反应的速率常数, 对公式 (2) 变形取对数形式, 对不同热处理下的 $\ln(c-c_0)$ 对热处理时间 t 进行回归分析, 可以得到一条斜率为反应速率常数 K 的直线, 斜率 k 就是一级反应的速率常数, 所得数据见表 3。

从表 3 中可以看出, 通过对 EGCG、ECG 和叶绿素 a 三种成分进行零级动力学方程与一级动力学方程的拟合, 各个闷黄反应的线性关系良好, 决定系数 R^2 均大于 0.9, 对三种物质的零级与一级动力学方程的决定系数上来看, 零级动力学的决定系数比一级动力学的决定系数均高一些, 说明这三种化学成分在闷黄中的变化与零级动力学方程的拟合度更好一点, 所以可以使用零级动力学方程来对闷黄中三种化学成分的变化建模。

由表 3 可以看出同一种化学成分在水分含量一定的时候反应速率均随着温度的升高而增大, 当温度一定的时候, 同一种化学成分随着含水量的增加它们在闷黄过程中的反应速率也在增加, 说明温度和含水量升高会增加这三种物质在闷黄过程中的降解。

接上页						
		35	0.0218	0.9603	0.0039	0.9575
	45	45	0.0499	0.9310	0.0089	0.9286
		60	0.1108	0.9755	0.0208	0.9842
		35	0.0332	0.9560	0.0060	0.9592
	60	45	0.0544	0.9946	0.0098	0.9946
		60	0.1413	0.9559	0.0217	0.7854
		35	0.0062	0.9334	0.0470	0.9451
	30	45	0.0150	0.9115	0.0124	0.9120
		60	0.0340	0.9059	0.0288	0.8885
		35	0.0081	0.9786	0.0058	0.9792
ECG	45	45	0.0219	0.9519	0.0173	0.9492
		60	0.0442	0.9715	0.0362	0.9611
		35	0.0087	0.9630	0.0068	0.9568
	60	45	0.0182	0.9007	0.0147	0.8906
		60	0.0432	0.9646	0.0382	0.9403
		35	0.0076	0.9634	0.0071	0.9578
	30	45	0.0188	0.9515	0.0183	0.9545
		60	0.0341	0.9620	0.0345	0.9520
		35	0.0087	0.9687	0.0083	0.9640
叶绿素 a	45	45	0.0191	0.9317	0.0195	0.9071
		60	0.0341	0.9332	0.0353	0.9096
		35	0.0110	0.9842	0.0112	0.9767
	60	45	0.0193	0.9338	0.0201	0.9120
		60	0.0230	0.8988	0.0239	0.8819

2.3.2 EGCG、ECG 及叶绿素 a 的活化能与频率因子

运用 Arrhenius 方程计算出来黄茶闷黄过程中 EGCG、ECG 和叶绿素 a 三种成分的活化能与频率因子。

$$\text{Arrhenius 方程为: } K=Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中, K 表示反应的速率常数; E_a 表示反应的活化能 (kJ/mol); A 表示频率因子; T 为绝对温度(K); R 表示气体常数(8.314×10^{-3} kJ/mol); E_a 和 A 是和反应体系中的物质本性有关的经验常数; 反应速率常数 K 是温度的函数^[21]。

对 (3) 式取对数可以得到:

$$\ln K = -E_a/RT + \ln A \quad (4)$$

对相同水分条件下, 不同温度下的反应速率常数 K, 用 $\ln K$ 对热力学温度的倒数(1/T)进行回归分析, 可以得到一条斜率为 $-E_a/R$ 的直线, 这样可以得到 Arrhenius 方程中的活化能 E_a 与频率因子 A, 所得到的数据见表 4。

从表 4 中可以看出不同物质的活化能有明显差异, 在相同的温度和含水量条件下, 叶绿素 a 的活化能比 EGCG 和 ECG 的都低, ECG 的活化能比 EGCG

的低。阿仑尼乌斯认为, 在化学反应里面并不是所有的分子都能发生反应, 只有少数的比一般分子平均能量高的分子发生碰撞才能产生反应, 这种分子成为活化分子, 一般分子只有获得一定的能量(既活化能), 才能成为活化分子而具有进行化学反应的能力, 一般认为化学反应的活化能 E_a 值越小, 说明反应越易进行^[22,23]。

表 4 EGCG、ECG 和叶绿素 a 的零级变化的活化能与频率因子
Table 4 Active energy and frequency coefficient for zero order change of EGCG, ECG, and chlorophyll a

化学成分	含水量	活化能 E_a /(kJ/mol)	频率因子 A
EGCG	30	59.674	2.436×10^8
	45	54.968	4.797×10^7
	60	49.909	9.166×10^6
ECG	30	57.476	3.665×10^7
	45	56.893	3.982×10^7
	60	54.466	1.526×10^7
叶绿素 a	30	50.236	2.772×10^6
	45	45.851	5.596×10^5
	60	40.962	1.038×10^5

表4中说明在相同的含水量和温度条件下,叶绿素a的反应最容易进行,EGCG比EGCG容易发生反应。经过同一种物质不同含水量之间做比较,可以发现同一种物质他们的含水量越高,活化能越低,这说明含水量越高反应越容易进行。

2.4 预测模型的验证和评价

为了验证上面2.3所建立的模型,使用设计的两

表5 EGCG、ECG和叶绿素a动力学模型的预测与验证

Table 5 Prediction and verification of the kinetic models of EGCG, ECG, and chlorophyll a

化学成分	含水量/%	温度/℃	时间/h	预测值/%	实测值/%	相对误差/%
EGCG	30	60	4.5	5.43	5.40	0.42%
	60	45	6.5	5.60	5.59	0.19%
ECG	30	60	4.5	1.20	1.26	4.64%
	60	45	6.5	1.26	1.28	1.78%
叶绿素 a	30	60	4.5	1.03	1.03	0.49%
	60	45	6.5	0.98	1.01	3.19%

3 结论

3.1 在黄茶的加工过程中,对于黄茶闷黄适度时间的判断主要是依靠黄茶的色泽黄变程度,黄茶颜色黄变的最终载体为闷黄中茶叶里面的生化成分变化^[2],本实验通过在不同的含水量和温度条件下对黄茶闷黄过程中化学成分与色差进行了测定,并进行显著性与相关性分析,结果显示茶多酚、叶绿素 a、总叶绿素、总游离氨基酸、茶红素、茶褐素、EGCG、ECG、L*、a*和 b*在 $p < 0.05$ 水平上具有显著性差异,与黄茶黄变程度相关性较大的化学成分为叶绿素 a、总叶绿素、EGCG、ECG。在前人的研究中发现叶绿素在闷黄的过程中脱镁反应生成脱镁叶绿素呈现出褐色,类胡萝卜素作为主要的黄色载体表现出来^[21],EGCG和 ECG等酯型儿茶素在部分氧化的同时发生异构化和热裂解作用而大量减少,转化为简单儿茶素,同时也有部分的茶黄素和茶红素生成,有利于黄茶金黄色泽的形成^[6,8,24,25],本研究也进一步从色差与化学成分的相关性说明了这一点。

3.2 对叶绿素 a、EGCG 和 ECG 三种成分进行动力学模型预测,发现与零级动力学方程的拟合度优于与一级动力学方程的拟合度,对上面的所建立的模型进行预测之后,预测值与实验值之间的误差较小,说明可以使用零级动力学方程对三种成分在闷黄过程中的变化进行预测。同时也可以根据预测出来的动力学模型,判断出来黄茶的最佳闷黄时间。通过三种成分在不同温度和含水量条件下的反应速率常数可以看出,温度和含水量越高,三者的反应速率常数越大。根据这样

一个验证组试验,分别为水分含量 30%、温度 60℃与水分含量 60%、温度 45℃条件下分别处理 4.5 h 与 6.5 h,将实验所得的 EGCG、ECG 和叶绿素 a 含量与运用上面模型计算出来的数据进行比较,结果见表 5。

通过表 5 实验数据的比较可以看出各个成分的实验相对误差均在 5%以内,所以通过本实验建立的模型基本上可以快速、准确、实时的对黄茶闷黄过程中 EGCG、ECG 和叶绿素 a 含量进行预测。

一个规律,可以通过控制闷黄过程中的含水量与温度来实现黄茶的快速闷黄,以解决现在出现的黄茶闷黄时间太久,只绿不黄的不良品质特点^[4],为实现大型连续化生产提供数据参考。

3.3 通过计算出来的不同物质不同条件下的活化能 E_a 可以看出,同一种物质的含水量越高,在闷黄过程中的反应就越容易进行。另外对于黄茶滋味呈现出相关性较大的茶多酚、总游离氨基酸等化合物^[5,24,25]在黄茶加工过程中的动力学模型的预测还需要进一步的研究与讨论。

参考文献

- [1] 陈玲,周跃斌,王准.闷黄对黄茶品质形成的影响研究[J].茶叶通讯,2012,39(2):8-16
CHEN Ling, ZHOU Yue-bin, WANG Zhun. Research on the effect of yellowing with piling process on the quality of yellow tea [J]. Tea Communication, 2012, 39(2): 8-16
- [2] 滑金杰,江用文,袁海波,等.闷黄过程中黄茶生化成分变化及其影响因子研究进展[J].茶叶科学,2015,3:203-208
HUA Jin-jie, JIANG Yong-wen, YUAN Hai-bo, et al. Review on the changes of biochemical components and the influencing factors in piling process of yellow tea [J]. Journal of Tea Science, 2015, 3: 203-208
- [3] 刘晓,齐桂年,胥伟.黄茶品质形成机理研究进展[J].福建茶叶,2009,4:2-4
LIU Xiao, QI Gui-nian, XU Wei. Research progress on the formation mechanism of the quality of yellow tea [J]. Fujian Tea, 2009, 4: 2-4

- [4] 刘晓,王云,张厅,等.闷堆和摊放对黄茶品质及生化成分的影响[J].山西农业科学,2015,43(7):823-869
LIU Xiao, WANG Yun, ZHANG Ting, et al. Effects of piling and spreading on quality and biochemical component of yellow tea [J]. Journal of Shanxi Agricultural Science, 2015, 43(7): 823-869
- [5] 龚永新,蔡烈伟,蔡世文,等.闷堆对黄茶滋味影响的研究[J].茶叶科学,2000,20(2):110-113
GONG Yong-xin, CAI Lie-wei, CAI Shi-wen, et al. Study on the effect of stack-cover process on the taste of yellow tea [J]. Journal of Tea Science, 2000, 20(2): 110-113
- [6] 周继荣,倪德江,陈玉琼,等.黄茶加工过程品质变化的研究[J].湖北农业科学,2004,1:93-95
ZHOU Ji-rong, NI De-jiang, CHEN Yu-qiong, et al. Study on quality variation during the yellow tea processing [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2004, 1: 93-95
- [7] 杨涵雨,周跃斌,王淮,等.闷黄过程中供氧量对黄茶品质的影响[J].农产品加工(学刊),2014,11:15-21
YANG Han-yu, ZHOU Yue-bin, WANG Zhun, et al. Influence on oxygen content for quality of yellow tea in the yellowing process [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2014, 11: 15-21
- [8] 周继荣,陈玉琼,孙娅,等.鹿苑茶闷堆工艺研究[J].食品科学,2005,26(11):87-91
ZHOU Ji-rong, CHEN Yu-qiong, SUN Ya, et al. Studies on the piling technological effect on Luyuan yellow tea [J]. Journal of Food, 2005, 26(11): 87-91
- [9] 郑红发,粟本文,王淮,等.高档黄茶适制品种筛选研究[J].茶叶通讯,2011,4:26-28
ZHENG Hong-fa, SU Ben-wen, WANG Zhun, et al. Studies on the screening of suitable cultivars for high-grade yellow tea [J]. Tea Communication, 2011, 4: 26-28
- [10] Hashimoto T, Goto M, Sakakibara H, et al. Yellow tea is more potent than other types of tea in suppressing liver toxicity induced by carbon tetrachloride in rats [J]. Phytotherapy Research, 2007, 21(7): 668-670
- [11] Giannakourou M C, Taoukis P S. Kinetic modelling of vitamin C loss in frozen green vegetables under variable storage conditions [J]. Food Chemistry, 2003, 83(1): 33-41
- [12] Nisha P, Singhal R S, Pandit A B. A study on the degradation kinetics of visual green colour in spinach (*Spinacea oleracea* L) and the effect of salt therein [J]. Journal of Food Engineering, 2004, 64(1): 135-142
- [13] Oliveira F, Sousa-Gallagher M J, Mahajan P V, et al. Development of shelf-life kinetic model for modified atmosphere packaging of fresh sliced mushrooms [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(2): 466-473
- [14] Maskan M. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 48(2): 169-175
- [15] Fortea M I, López-Miranda S, Serrano-Martínez A, et al. Kinetic characterisation and thermal inactivation study of polyphenol oxidase and peroxidase from table grape (*Crimson Seedless*) [J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 1008-1014
- [16] Cardelli C, Labuza T P. Application of Weibull hazard analysis to the determination of the shelf life of roasted and ground coffee [J]. LWT-Food Science and Technology, 2001, 34(5): 273-278
- [17] Dadali G, Demirhan E, Özbek B. Effect of drying conditions on rehydration kinetics of microwave dried spinach [J]. Food and Bioprocess Technology, 2008, 86(4): 235-241
- [18] Labuza T P, Shapero M, Kamman J. Prediction of nutrient losses [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1978, 2(2): 91-99
- [19] Teng S S, Chen B H. Formation of pyrochlorophylls and their derivatives in spinach leaves during heating [J]. Food Chemistry, 1999, 65(3): 367-373
- [20] Corradini M G, Peleg M. Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat processes and storage with non-linear kinetic models [J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(1): 24-34
- [21] 吴平,夏涛,高丽萍,等.热处理过程中表没食子儿茶素没食子酸酯变化的动力学研究[J].食品与发酵工业,2010,11:34-39
WU Ping, XIA Tao, GAO Li-ping, et al. Kinetics study on egcg changes during thermal processing [J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 11: 34-39
- [22] 王梦泽,薛少平,王佳,等.草莓浑浊汁维生素 C 降解动力学模型[J].农业工程学报,2010,26(3):353-357
WANG Meng-ze, XUE Shao-ping, WANG Jia, et al. Thermal degradation dynamic model of vitamin C in cloudy strawberry juice during storage [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(3): 353-357
- [23] Burdurlu H S, Koca N, Karadeniz F. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(2): 211-216
- [24] 速晓娟,郑晓娟,杜晓,等.蒙顶黄芽主要成分含量及组分分析[J].食品科学,2014,35(12):108-114
SU Xiao-juan, ZHENG Xiao-juan, DU Xiao, et al. Analysis

- of main chemical components of mengding yellow bud [J].
Journal of Food, 2014, 35(12): 108-114
- [25] 陈昌辉,邓小丽,张跃华,等.蒙顶黄芽新工下品种适制性研究[J].湖北农业科学,2013,52(18):4403-4426
- CHEN Chang-hui, DENG Xiao-li, ZHANG Yue-hua, et al.
Study on suitability of tea cultivars for manufacturing mengding huangya under new processing technology [J].
Hubei Agricultural Sciences, 2013, 52(18): 4403-4426

现代食品科技