

干热后处理前后花香型乌龙茶的品质比较

曾愉¹, 陈维^{1,2}, 马成英^{1,2}, 胡蝶^{1,2}, 夏红玲^{1,2}, 林威鹏^{1,3}, 乔小燕^{1,2*}

(1. 广东省农业科学院茶叶研究所, 广东广州 510640) (2. 广东省茶树资源创新利用重点实验室, 广东广州 510640) (3. 广东省农业科学院潮州现代农业促进中心, 广东潮州 521000)

摘要: 为了研发乌龙茶新产品并提升产品品质, 比较分析了干热后处理前后花香型乌龙茶的生化成分和挥发性成分。结果表明: 干热后处理后, 聚酯型儿茶素 A 含量显著降低; 茶黄素-3'-没食子酸酯、聚酯型儿茶素 B 和聚酯型儿茶素 C 含量显著增加; “花香”重要贡献成分二氢芳樟醇的含量在干热后处理前后差异不显著, “蜜香”风味成分 2-戊基-呋喃、(E)-2-(2-戊烯基)呋喃、2-乙酰基吡咯增加。基于 35 种差异挥发性成分的主成分分析表明, 干热后处理后, 香气类型并未改变, 但香气轮廓更清晰。高含量的萜醇类和酯类是的“花香”风味主要赋香成分, 2-戊基-呋喃 (OAV>1) 对形成“蜜香”有重要贡献。综上所述: 干热后处理后的乌龙茶产品滋味醇厚, 花香浓郁度降低, 蜜韵增加。因此, 干热后处理有利于新型乌龙茶品质提升, 为后续产品研发提供新思路和新方法。

关键词: 干热后处理; 花香; 乌龙茶; 生化成分; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2023)03-288-297

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.3.0419

Comparison of the Quality of Flower-scented Oolong Tea before and after the Post-dry Heat Treatment

ZENG Yu¹, CHEN Wei^{1,2}, MA Chengying^{1,2}, HU Die^{1,2}, XIA Hongling^{1,2}, LIN Weipeng^{1,3}, QIAO Xiaoyan^{1,2*}

(1. Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou 510640, China) (2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Tea Plant Resources Innovation & Utilization, Guangzhou 510640, China) (3. Chaozhou Modern Agriculture Promotion Center, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Chaozhou 521000, China)

Abstract: In order to develop new oolong tea products and improve product quality, the biochemical and volatile components of the flower-scented oolong tea before and after post-dry heat treatment were compared and analyzed. The results showed that after the post-dry heat treatment, the content of theasinensins A decreased significantly, whilst the contents of theaflavin-3'-gallate, theasinensins B and theasinensins C increased significantly. The content of dihydrolinalool, an important contributor to "floral fragrance", changed insignificantly before and after the post-dry heat treatment. 2-Pentyl-furan, (E)-2-(2-pentenyl)furan, 2-acetylpyrrole, the flavor components of "honey fragrance", increased significantly. Principal component analysis based on 35 differential volatile components showed that the aroma type did not change after the post-dry heat treatment, but the aroma profile became clearer. High level of terpene alcohols and esters mainly contributed to the "floral fragrance". 2-Pentyl-furan (OAV>1) was an important contributor to the formation of "honey fragrance". Taken together, the oolong tea product after the post-dry heat treatment had a mellow taste, a decrease in the intensity of floral aroma, and an increase in honey rhythm. Therefore, the post-dry heat treatment is conducive to the improvement of the quality of new oolong tea, which provides new ideas and new methods for subsequent product development.

Key words: post-dry heat treatment; floral fragrance; oolong tea; biochemical components; volatile

引文格式:

曾愉,陈维,马成英,等.干热后处理前后花香型乌龙茶的品质比较[J].现代食品科技,2023,39(3):288-297.

ZENG Yu, CHEN Wei, MA Chengying, et al. Comparison of the quality of flower-scented oolong tea before and after the post-dry heat treatment [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(3): 288-297.

收稿日期: 2022-04-10

基金项目: 广东省乡村振兴战略专项资金(农业科技能力提升)-广东省农业科学院地方分院和专家工作站工作经费项目(22工作站21; 2022支撑16)

作者简介: 曾愉(2000-), 女, 本科, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 2457530681@qq.com

通讯作者: 乔小燕(1982-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 茶叶加工, E-mail: qiaoxiaoyan@tea.gdaas.cn

乌龙茶因高香而闻名,在贮藏和销售过程中,易受外界条件(高温高湿、充足光照和氧气)影响,外形和内质发生改变。如干茶色泽由砂绿变暗绿,游离氨基酸和咖啡碱含量下降^[1],茶黄素和茶红素含量降低^[2,3];脂肪酸氧化分解产生具有陈味的低分子量挥发性成分,导致乌龙茶收敛性减弱,滋味变淡,花香降低,陈味显,茶叶品质下降。因此,合适的保质措施对保障茶叶品质稳定,延长消费周期具有重要意义。

热作用是制茶中改善茶叶品质的重要方式,干热作用对提升再加工茶香气、滋味有重要意义。干热后处理作为一种成品茶后处理技术,经控湿控温处理后,低水分含量($\leq 10\%$)的成品茶在高温条件下发生干热反应。干热后处理应用于解决绿茶“香气低短,滋味苦涩”等风味问题,处理后的夏季绿茶陈气味褪去,栗香显;苦涩味降低而甜度、醇度增加;茶汤黄度增加,改善茶叶品质^[4]。近年来,由于茶叶消费群体和消费方式的转变,“便携、定制、小包装”的茶饮类产品更受当下年轻消费群体的喜爱。干热后处理逐渐应用于红茶、乌龙茶、黄茶和白茶的再加工,以达到提升品质和吸引年轻消费者的目的。

花香型乌龙茶口感醇爽、花香浓郁,历来是消费者喜爱的茶类,但也具有一般乌龙不方便携带、易受外界环境影响,花香难以长时间保留的共性问题。鸿雁 12 号是铁观音自然杂交后代采用单株育种法育成的茶树品种,所制乌龙茶口感醇爽、花香浓郁。为最大程度的保留花香,改善滋味浓醇的特点,通过再加工开发获得适合年轻消费群体需求的茶叶产品,对于产品效益增长很重要。本研究以鸿雁 12 号乌龙茶为原料,研究干热后处理前后鸿雁 12 号乌龙茶生化成分和挥发性成分的异同,解析干热后处理前后花香型乌龙茶香气和滋味的变化规律,对乌龙茶产品研发和品质提升具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

采摘种植在广东省农业科学院茶叶研究所英德基地的花香型茶树品种鸿雁 12 号一芽二叶,按照清香型乌龙茶加工工艺制成的条索状乌龙茶(HY)。

茶黄素单体:茶黄素(Theaflavin, TF)、茶黄素-3-没食子酸酯(Theaflavin-3-gallate, TF3G)、茶黄素-3'-没食子酸酯(Theaflavin-3'-gallate, TF3'G)、茶黄素双没食子酸酯(Theaflavin-3,3'-digallate, TFDG)购自 Sigma。聚酯型儿茶素:聚酯型儿茶素 A(Theasinensins A, TSA)、聚酯型儿茶素 B(Theasinensins B, TSB)、

聚酯型儿茶素 C(Theasinensins C, TSC)由浙江省杭州市茶叶生物学与资源利用重点实验室提供。癸酸乙酯(色谱纯)(美国 Sigma-Aldrich 公司)。色谱级甲醇、乙腈购自 Merk (Merk KGaA, Darmstadt, Germany)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

以鸿雁 12 号条索状乌龙茶(HY)为原料,按照以下步骤进行干热后处理:(1)将 HY:水按照质量比(g) 10:1 进行拌匀,回水 1.5 h;(2)将回水后的茶叶放到蒸盘上汽蒸 2 次,每次 3 s;(3)将汽蒸好的茶叶包揉 3 次,每次 45 s;(4)将定型好的茶于干燥通风的处放置 8 h;(5)70 °C 干燥 3 d,即得球状乌龙茶(HYQ)。

1.2.2 生化成分测定

茶多酚测定参照 GB/T 8313-2002 进行测定;游离氨基酸含量参照 GB/T 8314-2013 进行测定;可溶性糖含量参照蒽酮比色法进行测定。

茶褐素(Theabrownins, TBs)和茶红素(Thearubigins, TRs)的测定参考 NY/T 3675-2020。

1.2.3 聚酯型儿茶素和茶黄素单体测定

聚酯型儿茶素和茶黄素单体的检测方法参考薛金金等^[5]。

1.2.4 挥发性成分的提取和鉴定

挥发性成分提取采用顶空固相微萃取法,挥发性成分鉴定采用气相色谱与质谱联用法(GC-MS),气相色谱与质谱条件参考 Qi 等^[6]。

GC-MS 采集的原始数据首先使用 Masshunter 安捷伦定性分析(B.07.00, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)进行处理。挥发性成分定性以质谱数据(匹配度得分 > 70.0)和线性保留指数为依据,两者与 NIST 14 提供的数据做对比。线性保留指数的计算方法参照 Van Den Dool 和 Kratz^[7]的定义与 Babushok 等^[8]的报道的计算公式。挥发性成分相对含量为通过各成分峰面积与内标物峰面积比值计算的半定量估值。

1.2.5 感官评审

按照国家标准 GB/T 23776-2018,由受过训练的感官评价小组人员对 HY 和 HYQ 进行感官审评,对茶汤的橙黄亮、花香浓郁度、蜜韵浓郁度和醇厚度四个方面进行评价,并根据各维度的丰富度进行打分。

1.3 数据分析

所有数据报告为平均值 \pm 标准误差(SE)。为了执行所有统计分析和绘图,采用 Graphpad prism 8.0 软件

(GraphPad Software Inc., USA)。挥发性成分按照组内最小出现频次大于 50% 和 t 检验中显著差异 $P < 0.05$ 两个条件筛选挥发性成分。使用 Origin 2021 (OriginLab 公司) 对筛选出的差异成分做主成分分析并绘图。

2 结果与讨论

2.1 HY 和 HYQ 生化成分比较分析

研究表明, 茶多酚与乌龙茶涩味有关^[9], 而游离氨基酸则是乌龙茶鲜味的主要来源^[10]。部分游离氨基酸和可溶性糖是茶叶中甜味物质^[11]。由图 1a 可知, 与 HY 相比, HYQ 中游离氨基酸 (2.21%)、可溶性糖 (8.96%)、茶多酚 (20.45%) 含量略有降低, 但差异不显著。赖幸菲等^[12]发现经过长时间烘焙, 岭头单丛中茶多酚、可溶性糖和游离氨基酸含量下降, 李艳等^[4]通过对成品绿茶进行干热后处理, 发现茶多酚、可溶性糖和游离氨基酸的含量有所增加。本研究中 HY 经回水处理和长时间干燥, HYQ 中茶多酚、可溶性糖和游离氨基酸含量未有显著变化, 这可能与 HYQ 的形态结构改变有关, 在干热后处理的干燥过程中通氧量不足, 难以发生变化。

儿茶素在乌龙茶加工过程中二聚化形成 TF、TF3'G、TF3G 和 TFDG^[13]。由图 1b 知, HY 以 TF 含量 (0.14%) 最高, 其余成分依次为 TF3'G (0.12%)、TF3G (0.12%) 和 TFDG (0.10%)。与 HY 相比, HYQ 中以 TF3'G (0.14%) 含量显著增加, TF、TF3G 和 TFDG 无显著变化。差异显著性结果表明 TF、TF3G 和 TFDG 含量无显著差异, 而 TF3'G 含量显著增加。薛金金等^[4]的研究表明在干燥阶段, TF3'G 和 TFDG 为主要的茶黄素单体, 随着干燥时间延长, TF3'G 含量在增加。推测 HYQ 多酚类在干热后处理的干燥过程中发生非酶促氧化或者异构化, 导致 TF3'G 含量显著增加。

加工过程中醌二聚体受热可还原转化为聚酯型儿茶素^[15], TSA、TSB 和 TSC 是聚酯型儿茶素中主要的单体物质。HY 和 HYQ 中以 TSC 含量最高 (0.73%、0.80%), TSB (0.38%、0.58%) 和 TSA (0.28%、0.22%) 含量次之, 与 Neilson 等^[16]对台湾乌龙茶 (Premium Formosa Oolong) 中的聚酯型儿茶素含量检测结果一致, TSC 含量最高, 为 11.80 $\mu\text{mol/g}$, TSA 含量为 8.83 $\mu\text{mol/g}$, TSB 含量为 12.20 $\mu\text{mol/g}$, 而福建的色种茶中则只检出 TSC (11.10 $\mu\text{mol/g}$)。与 HY 相比, HYQ 中 TSB 和 TSC 含量显著增加, TSA 含量则显著降低。Sang 等^[17]的研究进一步表明 TSA 可以脱氢氧化为联苯酚醌。因此, TSA 在干燥过程中脱氢氧化为联苯酚

醌, 联苯酚醌则还原为 TSB 和 TSC, 这可能是 HYQ 中 TSA 含量显著下降, TSB 和 TSC 显著增加的原因。

TFs 和聚酯型儿茶素可以通过偶联氧化生成 TRs 和 TBs。HY 和 HYQ 中 TRs 含量高于 TBs, 干热后处理前后 TRs (0.05%) 含量变化不明显, TBs 含量由 0.03% (HY) 增加至 0.04% (HYQ), 但二者的含量在 HY 和 HYQ 中不存在显著差异。与本研究结果不同的是罗学平等^[18]认为焙火处理可降低 TRs 和 TBs 含量, 这可能与所用实验材料的结构不同相关, HYQ 压制成球状, 结构紧致, 相较于条索状的茶叶, 烘干过程中 TRs 和 TBs 不易受到影响。

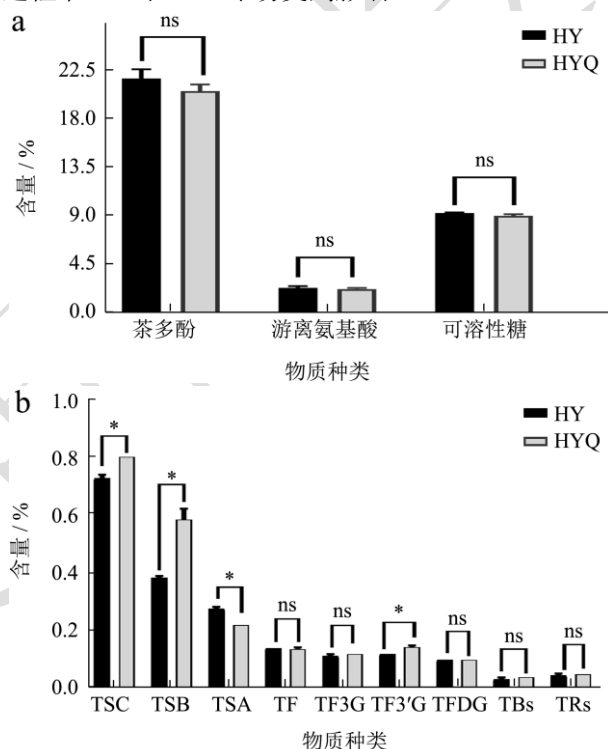


图 1 HY 和 HYQ 中生化成分含量对比图

Fig.1 Comparison analysis of biochemical components of HY and HYQ

注: "ns"表示差异不显著 ($P > 0.05$); "*"表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 HY 和 HYQ 挥发性成分比较分析

HY 和 HYQ 两组样品中共检测出 56 种挥发性成分, 其中 HY 有 49 种, HYQ 中有 55 种。挥发性成分的线性保留指数、出峰时间、含量以及部分成分的香气品质如表 1 所示。由表 1 可知, HY 有 49 种挥发性成分, 总量为 12 371.36 ng/g; HYQ 有 55 种, 为 5 553.30 ng/g, 总挥发性成分数量增加, 但含量减少了 55.11%。(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、芳樟醇、二氢芳樟醇是 HY 和 HYQ 的主要挥发性成分, 分别占 HY 的 36.03%、14.78%、8.44% 和 HYQ 的 30.65%、11.32%、13.74%。

表 1 HY 和 HYQ 挥发性成分的组成和含量

Table 1 Composition and content of aroma compounds in HY and HYQ

序号	编号	挥发性成分	线性保留指数	出峰时间/min	含量/(ng/g)		香气品质 ⁱ
					HY	HYQ	
I 组成差异成分							
1	Ac01	1-戊醇	763	9.5	65.36±8.31	- ⁱⁱ	杂醇香, 发酵味, 面包香, 果香 ⁱⁱⁱ
2	He01	2-戊基-咪喃	990	16.84	-	40.87±0.80	果香 ^[36]
3	He02	(E)-2-(2-戊烯基)咪喃	998	17.11	-	15.53±0.61	未查得
4	Ad01	正辛醛	1 002	17.25	-	14.66±1.01	柑橘香, 清爽 ^a
5	He03	2-乙酰基吡咯	1 059	19.11	-	43.89±0.10	面包香, 核桃香, 甘草香 ^a
6	Ke01	3,5-辛二烯-2-酮	1 067	19.39	-	33.64±1.02	果香, 蘑菇香, 脂肪味 ^[37]
7	Es01	异戊酸己酯	1 232	24.49	-	23.42±1.20	青气, 果香 ^b
8	Ac02	香叶醇	1 246	24.91	-	14.78±0.62	玫瑰香 ^[37]
II 含量差异成分							
9	Ad02	3-糠醛	829	11.47	16.58±1.00	30.97±1.29	杏仁, 花香
10	Ad03	庚醛	901	13.82	25.61±1.78	8.14±0.20	脂肪味, 柑橘香, 酸败味 ^[28]
11	Ad04	2-庚烯醛	956	15.69	43.41±2.48	9.74±0.21	未查得
12	Ke02	甲基庚烯酮	983	16.60	191.63±21.73	33.65±1.12	甜香, 果香 ^[28]
13	Ad05	2,4-庚二烯醛	1 010	17.51	53.56±5.55	33.07±0.51	脂肪味, 油味 ^[28]
14	Hy01	邻异丙基甲苯	1 027	18.06	35.31±1.83	16.87±1.89	未查得
15	Ac03	苯甲醇	1 033	18.26	93.09±5.29	59.33±0.37	甜香, 花香 ^[37]
16	Es02	γ-己内酯	1 050	18.81	33.47±2.70	21.49±0.73	甜香, 奶油味, 乳酸味, 烟草香 ^b
17	Ac04	芳樟醇氧化物 I	1 073	19.56	465.13±38.37	164.73±4.64	甜香, 花香, 柑橘味 ^[38]
18	Ac05	芳樟醇氧化物 II	1 088	20.06	236.66±15.99	116.54±3.83	甜香, 花香, 清爽 ^[38]
19	Ac06	芳樟醇	1 098	20.40	1 827.96±31.70	628.38±9.70	花香 ^[38]
20	Hy02	(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	1 112	20.83	4 457.25±297.90	1 702.58±38.95	清香 ^[39]
21	Hy03	别罗勒烯	1 127	21.30	32.36±1.83	15.84±0.34	果香 ^b
22	Ad06	(E)-2-顺-6-壬二烯醛	1 158	22.26	17.26±1.63	9.76±0.30	柑橘香, 青气, 肥皂味 ^a
23	Ac07	芳樟醇氧化物 III	1 171	22.67	219.64±16.41	95.00±3.62	泥土香, 花香, 奶油味 ^[40]
24	Ac08	芳樟醇氧化物 IV	1 175	22.77	118.63±9.17	56.20±2.02	泥土香, 花香, 奶油味 ^[40]
25	Es03	(Z)-丁酸-3-己烯酯	1 181	22.98	245.36±17.12	49.39±1.57	果香, 青气, 清爽 ^a
26	Ac09	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	1 185	23.09	110.8±6.50	26.16±1.55	未查得
27	Es04	水杨酸甲酯	1 194	23.39	54.56±3.89	35.67±1.00	薄荷味 ^[41]
28	Es05	(Z)-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	1 227	24.35	142.22±10.01	48.08±1.62	果香 ^b
29	He04	吲哚	1 292	26.25	490.03±35.64	179.21±6.23	橙子香, 茉莉香 ^[42]
30	Hy04	3-甲基十三烷	1 367	28.31	19.91±1.37	7.25±0.30	未查得
31	Es06	(Z)-己酸-3-己烯酯	1 374	28.51	529.12±37.12	132.71±4.74	果香, 青气 ^b
32	Es07	己酸己酯	1 379	28.65	119.56±8.29	48.49±1.93	草本香 ^b
33	Ke03	茉莉酮	1 392	29.01	451.60±32.88	264.51±0.51	茉莉花香 ^[28]
34	Hy05	(E)-β-金合欢烯	1 449	30.47	21.08±1.49	13.63±0.55	柑橘香, 草本香, 甜香 ^a
35	Ac10	橙花叔醇	1 558	33.18	552.80±35.26	325.30±9.19	青气, 花香, 苹果 ^[38]

续表 1

序号	编号	挥发性成分	线性保留指数	出峰时间/min	含量/(ng/g)		香气品质 ⁱ
					HY	HYQ	
III 差异不显著成分							
36		正己醛	799	10.48	68.78±4.16	46.63±7.40	
37		苯甲醛	963	15.93	55.14±3.85	39.25±1.60	
38		β -月桂烯	989	16.81	82.68±1.97	49.58±2.44	
39		α -蒎烯	1 019	17.82	9.90±1.05	10.31±0.89	
40		柠檬烯	1 032	18.23	89.88±8.22	72.49±1.16	
41		2,2,6-三甲基环己酮	1 038	18.42	18.26±1.20	13.62±0.61	
42		二氢芳樟醇	1 102	20.52	1 044.09±73.10	762.76±21.83	
43		苯乙腈	1 137	21.61	26.13±1.78	18.12±0.54	
44		3-甲基-十一烷	1 163	22.41	10.07±3.61	6.47±0.10	
45		α -松油醇	1 197	23.46	28.48±3.41	23.88±1.87	
46		2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	1 202	23.61	15.57±0.86	12.03±0.71	
47		β -环柠檬醛	1 222	24.21	35.13±3.23	22.97±1.28	
48		2,6,6-三甲基-1-环己烯基乙醛	1 259	25.29	9.38±0.28	5.87±0.94	
49		茶螺烷	1 305	26.62	5.92±1.07	5.06±0.17	
50		α -蒎烯	1 382	28.72	89.04±5.36	64.84±1.76	
51		6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮	1 443	30.32	10.58±0.75	4.86±1.93	
52		β -紫罗兰酮	1 479	31.25	13.65±1.16	7.97±0.32	
53		Δ -杜松烯	1 522	32.32	76.44±6.69	55.55±1.54	
54		顺-莜蒲烯	1 527	32.43	7.56±0.44	5.46±0.17	
55		二氢猕猴桃内酯	1 536	32.66	8.01±0.87	5.85±0.13	
56		A-二去氢莜蒲烯	1 548	32.94	8.32±0.51	5.96±0.19	
合计					12 371.36±842.3	5 553.30±128.2	

注: 组成差异成分和含量差异成分划分依据为 $p < 0.05$; i. 表中仅列出样品中组成和含量差异成分的香气品质; ii. “-”表示在样品中未检出该种挥发性成分; a. <http://www.thegoodscentscompany.com/search3.php>; b. Fenaroli's handbook of flavor ingredients (2009, 6th edition); 编号代表: Ac. 醇类, Ad. 醛类, Ke. 酮类, Es. 酯类, Hy. 烃类, He. 杂环类。

OAV 为挥发性成分的浓度与其 ODT 值之间的比值, 当 $OAV \geq 1$ 时表明该挥发性成分对香气的有重要影响。据表 2 可知, HY、HYQ 中芳樟醇和二氢芳樟醇的 OAV 值都远高于 1, 对 HY 和 HYQ 的香气贡献较大。二氢芳樟醇作为 C10 链状单萜烯醇, 香气强度为中等, 其香味和滋味均为花香, 在 HY 和 HYQ 中差异不显著, 孙君等^[19]研究表明花香型丹桂乌龙茶二氢芳樟醇含量仅次于反式-橙花叔醇, 是主体挥发性醇类成分。因此, 推测二氢芳樟醇是 HY 和 HYQ 花香的重要挥发性成分, 构成香气和滋味的香味主体。

以显著性 ($P < 0.05$) 为依据, 通过 t 检验从 56 种挥发性成分中筛选出 35 种差异成分, 两组样品共有含量差异成分共 27 种, 组成差异成分有 8 种。组成差

异成分中 1-戊醇只存在于 HY, 而在 HYQ 中能检测到的成分有 7 种, 分别为 2-戊基-呋喃、(E)-2-(2-戊烯基)呋喃、正辛醛、2-乙酰基吡咯、3,5-辛二烯-2-酮、异戊酸己酯、香叶醇, 其中呋喃类和吡咯类挥发性成分在焙火工艺中通过热裂解反应产生^[20,21]。根据表 2 可知, 2-乙酰基吡咯的 OAV 值 < 1 , 而 2-戊基-呋喃的 OAV 值达到 7.05, 因此 2-戊基-呋喃对 HYQ 的香气贡献较大, 赋予了 HYQ 的蜜韵。

从图 2 中可以看出, 干热后处理后醇类、烃类和酯类成分含量显著降低。与 HY 相比, HYQ 中醇类含量降低 2 203.66 ng/g, 其中减少的萜醇类(芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇、香叶醇、2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇)含量占比为 96.17%。主要挥发性成分芳樟

醇氧化物是 C10 链状单萜烯醇, 香味活性高、感受阈值低^[22], 常带有浓郁花香 (见表 1)。HYQ 中芳樟醇含量降低了 65.62%, 芳樟醇可异构化得到香叶醇^[23], 推测芳樟醇含量降低可能与组成差异成分-香叶醇的生成有关。

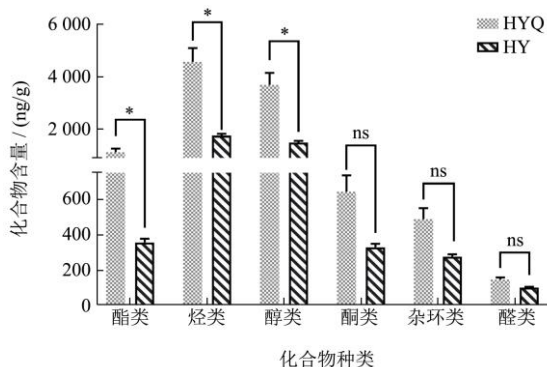


图 2 基于 35 种差异成分的分类及其总含量图

Fig.2 The total content and classification diagram based on 35 different compounds

注: “ns”表示差异不显著 ($P>0.05$); “*”表示差异显著 ($P<0.05$)。

35 种差异成分中烃类有 5 种挥发性成分, 与 HY

相比, HYQ 中烃类含量下降了 2 810.74 ng/g。(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯是 HY 和 HYQ 的主要挥发性成分, 也是造成烃类含量大幅降低的主要成分 (下降了 2 755.67 ng/g)。研究表明(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯多存在绿茶 (福鼎大白茶、黔茶 1 号和黔茶 8 号) 香气中^[24], 铁观音中也检测到^[25], 且具有清香气味, 对 HY 的清香有贡献, 干热后处理使 HYQ 的清香变弱。

与醇类和烃类相比, 酯类只占差异成分降低总量中的 12.05%, 其中含量显著降低 50% 以上的有(Z)-丁酸-3-己烯酯 (79.87%)、(Z)-己酸-3-己烯酯 (74.92%)、(Z)-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯 (66.20%)、己酸己酯 (59.45%), 以 C6 的醇、酸构成的酯类为主。研究表明, α -亚麻酸、亚油酸、油酸、棕榈酸不饱和脂肪酸等是 C6-C10 挥发性成分的前体^[26], 以干燥工序中多不饱和脂肪酸的降解量最大^[27]。本研究中, HYQ 中 C6 酸酯、醛类 (庚醛、2-庚烯醛、(E)-2-顺-6-壬二烯醛和 2,4-庚二烯醛) 含量显著下降, 其中 2-庚烯醛降低了 77.57%。因此, 干热后处理中低温干燥可促进 HYQ 中不愉悦的醛类减少, 同时不饱和脂肪酸形成的酯类含量降低。

表 2 部分挥发性成分的 ODT 和 OAV

Table 2 ODT and OAV of volatile components

类别	挥发性成分	ODT ^c /(ng/g)	OAV	
			HY	HYQ
差异显著成分	(3E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	-	-	-
	芳樟醇	0.22	8 309.09	2 856.36
	二氢芳樟醇	70	14.91	10.9
	2-戊基-咪喃	5.8	-	7.05
	(E)-2-(2-戊烯基)咪喃	-	-	-
	2-乙酰基吡咯	58 580	<1	<1
差异不显著成分	β -环柠檬醛	5	7.03	4.59
	β -紫罗兰酮	0.021	650.00	379.52
	甲基庚烯酮	68	2.82	<1
	二氢猕猴桃内酯	500	<1	<1
	茶螺烷	-	-	-
	β -月桂烯	12	6.89	4.13
	α -蒎烯	6	14.84	10.81
	柠檬烯	1.8	49.93	40.27
	α -蒎品烯	80	<1	<1
	A-二去氢菖蒲烯	-	-	-
A-杜松烯	-	-	-	
顺-菖蒲烯	-	-	-	

注: ODT 为水中的气味检测阈值; OAV 为该成分的质量浓度与气味检测阈值的比值; -为未查到该成分的香气检测阈值; c 为检测阈值。参考文献 - Compilations of odour threshold values in air, water and other media (2011, second enlarged and revised edition). Odor thresholds for chemicals with established health standards (2013, 2nd edition).

吡嗪是杂环类中的主要挥发性成分,占HY中含量差异成分总量的4.59%、HYQ中的4.15%。GC-O和GC-MS-O的分析表明,吡嗪是乌龙茶香气^[28]的主要贡献因子,吡嗪的生成与加工过程中的机械损伤有关^[29],低温(15℃)也能增加吡嗪的生成^[30]。本研究中,HYQ中的吡嗪含量比HY中的降低了82.44%,吡嗪在HYQ中含量的下降可能与长时间的高温(70℃)干燥有关。陈贤明^[31]等通过组合式焙火工艺对铁观音挥发性香气组分的研究证实,高温长时间焙火吡嗪含量下降。

差异不显著成分中的类胡萝卜素降解产物分别占HY(1701.42 ng/g)中3.69%和HYQ(1324.85 ng/g)中的3.39%。 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯、茶螺烷是类胡萝卜素的降解产物,均具有香气活性(木香、花香、果香和甜香)。其中 β -环柠檬醛(7.03、4.59)和 β -紫罗兰酮(650.00、379.52)的OAV值较高(表2),对HY和HYQ的香气有重要影响。甲基庚烯酮也是类胡萝卜素降解产物^[32],HYQ中含量显著降低。有研究发现,甲基庚烯酮受热不稳定,易受到温度影响^[33],这可能是甲基庚烯酮含量下降的原因。甲基庚烯酮在HY中OAV值为2.82,而在HYQ中OAV值<1,因此干热后处理后,甲基庚烯酮对HYQ的香气影响不大,HYQ甜香和果香减弱。

差异不显著成分以萜烯类成分为主,分别占HY和HYQ的21.38%、21.39%。HY中萜烯类成分(β -月桂烯、 α -蒎烯、柠檬烯、 α -萜品烯、 Δ -杜松烯、顺-莰蒲烯、 A -二去氢莰蒲烯)总含量为363.83 ng/g,与HYQ不显著。通过GC-O的研究报告可知 β -月桂烯(甜香)、 α -蒎烯(松树味)、柠檬烯(柠檬)、 Δ -杜松烯(花香)具有香气活性^[34,35]。 β -月桂烯、 α -蒎烯和柠檬烯在HY和HYQ中OAV值均>1(表2),对HY和HYQ的香气有重要贡献作用。

2.3 HY和HYQ挥发性成分的主成分分析

特征挥发性成分的含量以及它们的比例,反映了乌龙茶香型、香气的高低和持久度,同时也影响乌龙茶的感官品质。对35种差异成分进行主成分分析(PCA),结果如图3所示。HY和HYQ在前2个主成分二维得分视图的平面分布相对集中,PC1和PC2的方差贡献率分别为83.0%、8.1%,它们的方差贡献率累计达到91.1%,基本可代表样本的原始数据。由得分图(图3a)可知,HY和HYQ在PC1上可清晰的区分,分别位于PC1的两侧,表明35种差异成分能够很好地反映干热后处理对鸿雁12号茶叶香气的影响。PCA结果表明,干热后处理使HY和HYQ的

香气轮廓发生改变,但并未改变香气类型。这一点与现有研究中,干热后处理能转化调控成品绿茶的香型有所不同^[4]。

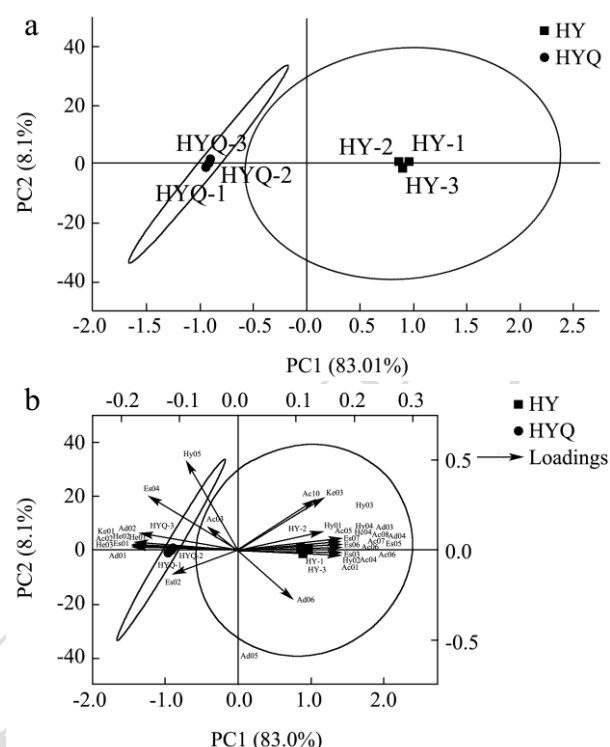


图3 基于35种差异成分的主成分分析得分图(a)和biplot图(b)

Fig.3 Score plot (a) and biplot plot (b) based on principal component analysis of 35 different compounds.

注:编号所对应香气物质见表1。

通过图3b可知:HY中7种醇类(Ac01、Ac04、Ac05、Ac06、Ac07、Ac08、Ac09)、4种酯类(Es03、Es05、Es06、Es07)、3种烃类(Hy02、Hy03、Hy04)、2种醛类(Ad03、Ad04)、1种酮类(Ke02)和1种杂环类成分(He04),共18种挥发性成分在PC1上垂直距离更远,含量相对更丰富;HYQ中3种杂环类(He01、He02、He03)、2种醛类(Ad01、Ad02)、1种酯类(Es01)、1种醇类(Ac02)和1种酮类(Ke01),共8种成分在PC1上垂直距离更远,含量相对较高。由此可见,HYQ相较HY的香气轮廓更为清晰,其中2-戊基-呋喃(He01)、正辛醛(Ad01)、3-糠醛(Ad02)、异戊酸己酯(Es01)、香叶醇(Ac02)和3,5-辛二烯-二酮(Ke01)是形成HYQ“蜜香”风味的重要物质,而呈花香的萜醇类(芳樟醇氧化物I(Ac04)、芳樟醇氧化物II(Ac05)、芳樟醇(Ac06)、芳樟醇氧化物III(Ac07)、芳樟醇氧化物IV(Ac08)、2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇(Ac09)),呈果香的己烯醇酯((Z)-丁酸-3-己烯酯(Es03)、(Z)-己酸-3-己烯酯(Es06))和己酸酯((Z)-3-己烯醇2-甲基丁酸酯(Es05)、己酸

己酯 (Es07)) 是 HY“花香”风味的主要赋香成分。

2.4 HY 和 HYQ 感官品质分析

由如图 4 所示, HYQ 在干茶和叶底色泽、条索结构两个方面, 基本保持 HY 的特点。但, HYQ 汤色由金黄色 (HY) 转变为橙红色, 香气的蜜韵和滋味醇厚度增加; HYQ 的花香浓郁度则低于 HY。

Chaturvedula 等^[43]认为 TRs、TFs 和聚酯型儿茶素决定中度发酵乌龙茶的汤色, 也是重要的滋味成分^[44]。研究表明, TFs 呈黄橙色^[45], TSA 和 TSB 为浅棕色物质, TSC 是米黄色 (近似浅棕色)^[46]。干热后处理后, HYQ 中茶黄素总量增加至原来的 1.05 倍, 聚酯型儿茶素总量增加 1.15 倍, TRs 增加至 0.046%。HYQ 汤色的转变与茶黄素总量以及聚酯型儿茶素总量增加有关, 引起茶汤的鲜爽降低和醇厚度增加^[44]。HYQ 花香浓郁度的降低, 与高含量的芳樟醇类和 C6 的酸酯类降低有关系, 2-戊基-呋喃增加则是 HYQ 蜜韵增加的主要原因。

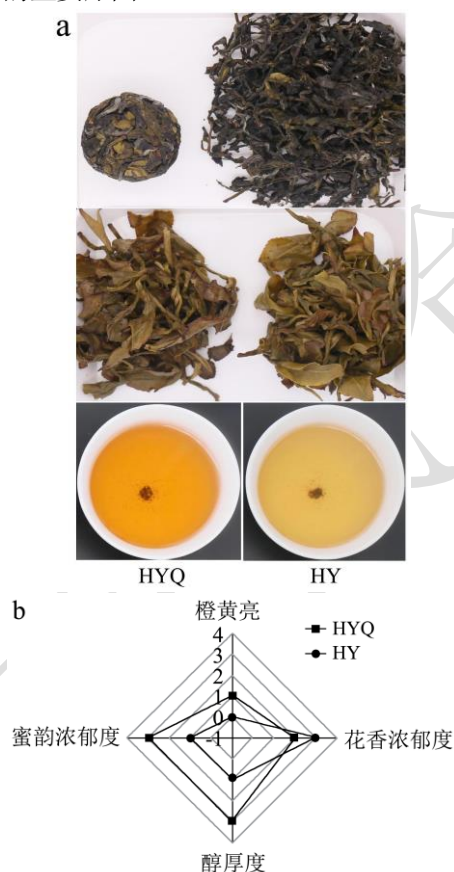


图 4 HY 和 HYQ 干茶、叶底和茶汤图片 (a), 感官评审雷达图 (b)

Fig.4 Picture of the dry leaves, leaf bottom and tea soup (a), of Radar chart (b) of sensory evaluation of HY and HYQ

3 结论

从非挥发性生化成分上看, HYQ 中基本保留了

HY 主要滋味成分 (游离氨基酸、可溶性糖、茶多酚、茶褐素和茶红素), 但对汤色和滋味有影响的儿茶素氧化物 (茶黄素-3'-没食子酸酯、聚酯型儿茶素 B 和聚酯型儿茶素 C) 含量显著增加, 使 HYQ 汤色由金黄色 (HY) 转变为橙红色, 滋味醇厚度增加。从挥发性成分的变化上看, HYQ 中总挥发性成分数量比 HY 多 6 种, 但总含量降低了 55.11%。二氢芳樟醇是 HY 和 HYQ 中香气和滋味的“花香”主体, 而萜烯类是 HY 和 HYQ 的“花香”的基本骨架。主成分分析表明, HYQ 香气轮廓比 HY 的更清晰, 但二者香气类型一致; 2-戊基-呋喃对 HYQ 的蜜韵形成有贡献; 萜醇类和 C6 的酸酯类是 HY 花香浓郁度高的主要原因。

因此, 干热后处理对花香型乌龙茶的香气和滋味有积极的作用。通过干热后处理开发获得的球状乌龙茶, 兼具花香和蜜韵, 不仅符合当下年轻消费群体的需求, 也能获得老茶客的喜爱, 为后续新型乌龙茶新产品研发提供了新思路和新手段。

参考文献

- [1] 陈荷霞,傅力,李云.不同贮藏年份蜜兰香型岭头单丛茶抗氧化成分及抗氧化活性[J].食品工业科技,2018,39(12):49-54.
- [2] Su Y L, Leung L K, Huang Y, et al. Stability of tea theaflavins and catechins [J]. Food Chemistry, 2003, 83(2): 189-195.
- [3] Ošťádalová M, Tremlová B, Straka I, et al. Wplyw przechowywania na zawartosc teafławin i tearubigin w herbatach typu oolong [J]. Zywnosc: Nauka, Technologia, Jakosc, 2014, 5(96): 217-227.
- [4] 李艳,何春雷,孟雪莉,等.干热后处理改善夏季成品绿茶风味品质研究[J].食品与机械,2016,32(12):189-195.
- [5] 薛金金,江和源,龙丹,等.HPLC 法同时测定茶叶中聚酯型儿茶素和茶黄素[J].中国食品学报,2014,14(5):237-243.
- [6] Qi D D, Miao A Q, Cao J X, et al. Study on the effects of rapid aging technology on the aroma quality of white tea using GC-MS combined with chemometrics: in comparison with natural aged and fresh white tea [J]. Food Chemistry, 2018, 265: 189-199.
- [7] Van Den Dool H, Dec Kratz P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1963, 11: 463-471.
- [8] Babushok V I, Linstrom P J, Zenkevich I G. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2011, 40(4): 43101.

- [9] Chiang S H, Tsou M F, Chang C Y, et al. Physicochemical characteristics, sensory quality, and antioxidant properties of Paochung tea infusion brewed in cold water [J]. *International Journal of Food Properties*, 2020, 23(1): 1611-1623.
- [10] Yu Z M, Yang Z Y. Understanding different regulatory mechanisms of proteinaceous and non-proteinaceous amino acid formation in tea (*Camellia sinensis*) provides new insights into the safe and effective alteration of tea flavor and function [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(5): 844-858.
- [11] Zhang L, Cao Q Q, Granato D, et al. Association between chemistry and taste of tea: a review [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2020, 101: 139-149.
- [12] 赖幸菲, 黄亚辉, 赖榕辉, 等. 做青和烘焙对单丛茶品质及生化成分的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 91-95.
- [13] Tao W Q, Zhou Z G, Zhao B, et al. Simultaneous determination of eight catechins and four theaflavins in green, black and oolong tea using new HPLC-MS-MS method [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016, 131: 140-145.
- [14] 薛金金. 儿茶素转化形成聚酯型儿茶素和茶黄素变化规律的初步研究[D]. 杭州: 中国农业科学院, 2014.
- [15] Tanaka T, Mine C, Watarumi S, et al. Accumulation of epigallocatechin quinone dimers during tea fermentation and formation of theasinensins [J]. *Journal of Natural Products*, 2002, 65(11): 1582-1587.
- [16] Neilson A P, Song B J, Sapper T N, et al. Tea catechin auto-oxidation dimers are accumulated and retained by *Caco-2* human intestinal cells [J]. *Nutrition Research*, 2010, 30(5): 327-340.
- [17] Sang S M, Yang I, Buckley B, et al. Autoxidative quinone formation in vitro and metabolite formation in vivo from tea polyphenol (-)-epigallocatechin-3-gallate: studied by real-time mass spectrometry combined with tandem mass ion mapping [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2007, 43(3): 362-371.
- [18] 罗学平, 李丽霞, 赵先明, 等. 不同焙火处理对四川乌龙茶香味与化学品质的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(17): 104-108.
- [19] 孙君, 朱留刚, 林志坤, 等. 不同烘焙温度对丹桂乌龙茶品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(15): 11-14.
- [20] Fu Y Q, Wang J Q, Chen J X, et al. Effect of baking on the flavor stability of green tea beverages [J]. *Food Chemistry*, 2020, 331: 127258.
- [21] Cao Q Q, Fu Y Q, Wang J Q, et al. Sensory and chemical characteristics of Tieguanyin oolong tea after roasting [J]. *Food Chemistry*, 2021, 12: 100178.
- [22] Schieberle P. *New Developments in Methods for Analysis of Volatile Flavor Compounds and Their Precursors* [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.
- [23] 高茜, 向能军, 王乃定, 等. 裂解气相色谱-质谱联用法对香叶醇的热裂解产物分析[J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47(1): 27-29.
- [24] 龚雪, 刘忠英, 李燕, 等. HS-SPME/GC-MS 法分析黔茶新品种绿茶挥发性成分[J]. *湖南农业科学*, 2017, 11: 69-72.
- [25] 陈贤明, 冯林, 李腊, 等. 组合式焙火工艺对铁观音品质及挥发性香气组分的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(20): 73-78.
- [26] Takeo T, Tsushida T. Changes in lipoxygenase activity in relation to lipid degradation in plucked tea shoots [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(12): 2521-2522.
- [27] Ravichandran R, Parthiban R. Lipid occurrence, distribution and degradation to flavour volatiles during tea processing [J]. *Food Chemistry*, 2000, 68(1): 7-13.
- [28] Zhu J C, Chen F, Wang L Y, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-Olfactometry, GC-FPD, and GC-MS [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(34): 7499-7510.
- [29] Gui J D, Fu X M, Zhou Y, et al. Does enzymatic hydrolysis of glycosidically bound volatile compounds really contribute to the formation of volatile compounds during the oolong tea manufacturing process? [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(31): 6905-6914.
- [30] Katsuno T, Kasuga H, Kusano Y, et al. Characterisation of odorant compounds and their biochemical formation in green tea with a low temperature storage process [J]. *Food Chemistry*, 2014, 148: 388-395.
- [31] 陈贤明, 冯林, 罗赛, 等. HS-SPME-GC/MS 法分析焙火对铁观音品质及挥发性香气组分的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(20): 53-58.
- [32] 陈丽, 叶玉龙, 王春燕, 等. 茶叶中类胡萝卜素香气前体研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(5): 266-273.
- [33] 杨保刚, 潘永贵, 陈文学, 等. 不同真空干燥温度对海南番木瓜粉香气成分 SPME/GC-MS 分析的影响[J]. *热带作物学报*, 2016, 37(11): 2222-2229.
- [34] 苗爱清, 吕海鹏, 孙世利, 等. 乌龙茶香气的 HS-SPME-GC-MS/GC-O 研究[J]. *茶叶科学*, 2010, 30(S1): 583-587.
- [35] Xu Y Q, Wang C, Li C W, et al. Characterization of aroma-active compounds of Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled with GC-Olfactometry and GC-MS [J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(5):

- 1188-1198.
- [36] Li C, Al-Dalali S, WANG Z P, et al. Investigation of volatile flavor compounds and characterization of aroma-active compounds of water-boiled salted duck using gc-ms-o, gc-ims, and e-nose [J]. *Food Chemistry*, 2022, 386: 132728.
- [37] Zhu J C, Zhu Y, Wang K, et al. Characterization of key aroma compounds and enantiomer distribution in Longjing tea [J]. *Food Chemistry*, 2021, 361: 130096.
- [38] Qin Z H, Pang X L, Chen D, et al. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: correlation with sensory properties and classification according to grade level [J]. *Food Research International*, 2013, 53(2): 864-874.
- [39] 敖常伟,吕姗,吴香菊,等.枣花及枣花蜜香气成分分析[J].*食品科学*,2018,39(20):182-189.
- [40] Ho C T, Zheng X, Li S M. Tea aroma formation [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2015, 4(1): 9-27.
- [41] Wang M Q, Ma W J, Shi J, et al. Characterization of the key aroma compounds in Longjing tea using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), and aroma recombination [J]. *Food Research International*, 2020, 130: 108908.
- [42] 谢关华,陆安霞,欧阳珂,等.GC-MS 结合化学计量学用于探究六大茶类香气形成的差异[J].*食品与发酵工业*,2021,47(20):260-270.
- [43] Chaturvedula V S, Prakash I. The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea [J]. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2011, 5(11): 2110-2124.
- [44] Scharbert S, Holzmann N, Hofmann T. Identification of the astringent taste compounds in black tea infusions by combining instrumental analysis and human bioresponse [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(11): 3498-3508.
- [45] Davis Adrienne L, Lewis John R, Cai Y, et al. A polyphenolic pigment from black tea [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(8): 1397-1402.
- [46] 徐斌,薛金金,江和源,等.茶叶中聚酯型儿茶素研究进展[J].*茶叶科学*,2014,34(4):315-323.