

萎凋时间对丹霞8号主要生化成分和挥发性成分的影响

Effect of withering time on biochemical components and volatile of tea leaves from Danxia 8

乔小燕^{1,2}陈 维^{1,2}马成英^{1,2}陈 栋^{1,2}QIAO Xiao-yan^{1,2} CHEN Wei^{1,2} MA Cheng-ying^{1,2} CHEN Dong^{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)

(1. Tea Plant Institute, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Tea Plant Resources Innovation & Utilization, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

摘要:以丹霞8号为试验材料,比较不同萎凋时间茶叶中生化成分和挥发性成分,探明其变化规律。结果表明:茶多酚含量在0~23 h显著增加,23~32 h显著降低。0~16 h游离氨基酸含量显著增加,茶氨酸则显著降低;16~50 h游离氨基酸和茶氨酸均显著降低。0~50 h咖啡碱含量显著增加;可可碱显著降低;叶绿素a差异不显著。叶绿素b和类胡萝卜素含量在5~28 h显著降低;28~50 h显著增加。萜烯是5~32 h萎凋叶主体挥发性成分,萜醇是0 h和50 h萎凋叶主体挥发性成分。主成分分析表明,0~50 h萎凋叶的生化成分特征和香气轮廓呈规律变化,生化特征可分为0~16, 23~28, 32~50 h 3个阶段;香气轮廓分为0~9, 16~23, 26~32, 50 h 4个阶段。16 h和23 h是茶叶萎凋过程中生化成分特征和香气轮廓变化的共有时间点。

关键词:萎凋;生化成分;挥发性成分;主成分分析

Abstract: The comparative analysis was performed for the biochemical components, and volatile of tea leaves from Danxia 8 treated at different withering time. The regularity of biochemical characteristics and aroma profile were expected to find out by statistical methods. The results showed that tea polyphenols increased significantly from 0 h to 23 h, and then decreased significantly. The content of free amino acids increased significantly from 0 h to 16 h, while theanine decreased remarkably. The contents of free amino acids and theanine decreased significantly in

the next time. At the whole withering process, caffeine content increased significantly, but theobromine decreased remarkably. Chlorophyll a content had not a significant change. The contents of chlorophyll b and carotenoids decreased significantly from 5 h to 28 h, followed by significant increase. Terpenes were identified as the main volatile of withered leaves from 5 h to 32 h. Terpenols were the main volatile at the time of 0 h and 50 h. Based on principal component analysis, biochemical characteristics and aroma profiles of withered leaves showed a regularity. The biochemical characteristics could be divided into three stages, including 0~16, 23~28 and 32~50 h. The aroma profiles became into four stages, including 0~9, 16~23, 26~32 and 50 h. The time of 16 h and 23 h were the mutual demarcation for biochemical characteristics and aroma profile during the withering process.

Keywords: withering; components; volatile; principal component analysis

萎凋是红茶、绿茶和白茶加工中第一道重要的基础工序。萎凋过程中既有物理变化,如含水量、叶片状态和光泽度^[1],也有化学变化,如咖啡碱、游离氨基酸和糖含量^[2]、多酚氧化酶活性^[3]。萎凋工序中的物理和化学变化为成品茶外形、滋味、香气和色泽等的形成奠定基础。茶叶挥发性成分依据嗅感的不同分为两类,第一类为嗅感为青草气的脂类降解产物,第二类是类胡萝卜素和萜类化合物降解产生的嗅感愉快的挥发性成分。萎凋过程中嗅感为青草气的挥发性成分减少,而愉悦的挥发性成分增加^[2]。叶绿素则通过影响脂肪酸、类胡萝卜素氧化以及萜类代谢相关的衍生途径,从而影响茶叶香气^[4]。目前,针对萎凋工序的研究主要集中于萎凋过程中生化

基金项目:提升市县茶叶科技能力促进产业发展专项(编号:403-2018-XMZX-0002-90);广东省现代农业产业技术体系创新团队建设项目(编号:2016LM1093)

作者简介:乔小燕(1982—),女,广东省农业科学院茶叶研究所副研究员,博士。E-mail: qiaoxiaoyan@tea.gdaas.cn

收稿日期:2019-08-15

成分^[5]、多酚氧化酶^[6]、苯丙氨酸解氨酶^[7]和 β -葡萄糖苷酶^[8]等酶活性变化的研究,萎凋定向调控技术也是研究的热点之一^[9]。鲜叶萎凋过程中,生化成分和挥发性成分的变化与适度萎凋是否存在相关性未见报道。研究拟以丹霞 8 号为试验材料,比较鲜叶在萎凋过程中主要化学成分和挥发性成分,阐明生化成分和挥发性成分的变化规律,通过统计学方法,明晰其与萎凋时间的相关性,为今后科学萎凋提供数据支撑。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验材料:丹霞 8 号,采摘标准为一芽二叶,种植于广东省仁化县红山镇;

表没食子儿茶素没食子酸(EGCG)、儿茶素没食子酸(CG)、没食子儿茶素没食子酸(GCG)、表儿茶素没食子(EGC)、表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素(EGC)、儿茶素(C)、没食子儿茶素(GC)、可可碱、茶氨酸和咖啡碱标准品:上海源叶生物科技有限公司;

高效液相色谱仪:Agilent 1200 型,配紫外检测器和色谱工作站,美国安捷伦科技有限公司;

Millipore 纯水仪:ZMQS5001 型,美国密理博公司;

恒温水浴锅:HHS 型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

微量电子天平:FB124 型,奥豪斯仪器(常州)有限公司;

紫外—可见分光光度计:752N 型,上海菁华科技仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 试验设计 鲜叶萎凋采用竹筛摊放自然萎凋法,摊叶厚度 2.5 cm 左右,参考丹霞 8 号红茶加工的最适萎凋时间,设置不同的萎凋时间,分别于 0, 5, 9, 16, 23, 26, 28, 32, 50 h 取样,重复 3 次。样品采用微波杀青 3 min 固样,提香机 80 °C 干燥至含水量 $\leq 6\%$ 。制作的蒸青样,密封保存于 4 °C 冰箱中。采茶和加工期间为多云天气,气温 23~26 °C,相对湿度 68%~70%。

1.2.2 主要生化成分测定

(1) 茶多酚:按 GB/T 8313—2002 执行。

(2) 游离氨基酸总量:按 GB/T 8314—2013 执行。

1.2.3 儿茶素组分和生物碱测定 采用 HPLC 法^[10]。

1.2.4 茶氨酸测定 采用 HPLC 法^[11]。

1.2.5 叶绿素和类胡萝卜素测定 根据文献^[12],修改如下:称取 0.5 g 茶粉,加入少许碳酸钙,加入 10 mL 浸提液在三角瓶中,放在黑暗条件下 2 h。滤纸过滤,用 80% 丙酮对 25 mL 容量瓶定容。提取液倒入 1 cm 光径比色皿内,以 80% 丙酮为空白测吸光度。选择波长 663, 646, 470 nm。按式(1)计算叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素含量。

$$c_1 = 12.21 \times OD_{663 \text{ nm}} - 2.81 \times OD_{646 \text{ nm}}, \quad (1)$$

$$c_2 = 20.13 \times OD_{646 \text{ nm}} - 5.03 \times OD_{663 \text{ nm}}, \quad (2)$$

$$c_3 = (1\ 000 \times OD_{470 \text{ nm}} - 3.27 \times c_1 - 104 \times c_2) / 229, \quad (3)$$

$$m = c \times V \times m_1 \times 1\ 000, \quad (4)$$

式中:

OD——样品测试液吸光度;

c_1 ——叶绿素 a 浓度, mg/L;

c_2 ——叶绿素 b 浓度, mg/L;

c_3 ——类胡萝卜素浓度, mg/L;

V——提取体积, L;

m_1 ——样品质量, g;

m——含量, mg/g。

1.2.6 挥发性成分的测定 采用 HS-SPME-GC-MS 法^[13],挥发性成分根据质谱数据在标准图谱数据库 NST 14(2014)检索匹配,并结合保留时间进行定性。根据离子流峰面积归一化法计算各组分在总挥发物中的相对含量。每个温度梯度 3 个重复测定。

1.2.7 数据分析 所有数据统计及计算均使用 Microsoft Excel 2013 分析; Graphpad prism 6 软件绘图。采用 SPSS 25 软件对原始数据进行单因素方差分析。SIMCA-P 软件进行主成分分析,并计算各变量的载荷值。

2 结果与分析

2.1 萎凋过程中生化成分分析

如图 1(a) 所示,茶多酚含量在 0~23 h 显著增加, 23~32 h 显著降低, 50 h 与 16 h 茶多酚含量差异不显著 ($P < 0.05$)。游离氨基酸含量 0~23 h 显著增加, 23~50 h 显著降低, 50 h 含量为 4.43% ($P < 0.05$)。与 Jabeen 等^[14]对茶鲜叶的研究结果一致, 0~24 h 萎凋叶中游离氨基酸含量增加, Dev Choudhary 等^[15]认为蛋白质水解成氨基酸是导致萎凋叶游离氨基酸含量增加的主要原因。茶氨酸占游离氨基酸总量的 30%~60%, 0~16 h 茶氨酸含量显著降低, 16 h 茶氨酸含量为 1.51%, 16~28 h 含量差异不显著, 在 28~50 h 显著降低 ($P < 0.05$)。

如图 1(b) 所示,咖啡碱含量在整个萎凋过程中显著增加, 50 h 达到最大为 7.80% ($P < 0.05$); 可可碱则在 0~50 h 含量显著降低, 在 50 h 为 0.29% ($P < 0.05$)。Sari 等^[16]的研究结果也证实 0~8 h 茶氨酸含量显著降低, 咖啡碱含量显著增加, Tomlins 等^[17]认为萎凋过程中咖啡碱含量的增加与核酸代谢有关。试验中可可碱含量变化与咖啡碱相反, 可可碱的减少是否与咖啡碱含量增加有关, 还有待于进一步研究。

2.2 萎凋过程中儿茶素组分分析

如表 1 所示, 0~50 h 总儿茶素和非酯型儿茶素含量总体显著下降, 酯型儿茶素含量 0~32 h 差异不显著, 50 h 显著降低到 67.84 mg/g ($P < 0.05$)。Ye 等^[18]则认

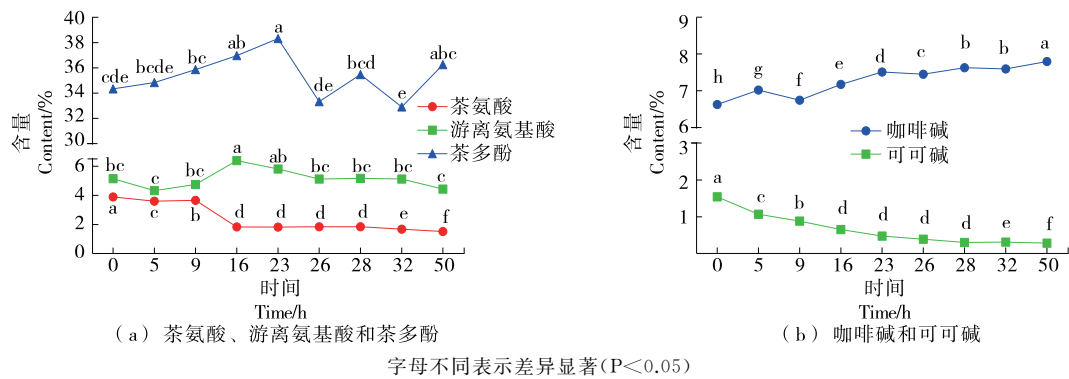


图1 不同萎凋时间萎凋叶中生化成分分析

Figure 1 The chemical component analysis for leaves with different withering time

表1 萎凋叶中儿茶素组分分析[†]

Table 1 The catechins analysis in withering leaves mg/g

时间/ h	非酯型					酯型					总儿茶素
	GC	EGC	C	EC	合计	EGCG	GCG	ECG	CG	合计	
0	7.03±0.01	15.81±0.09	3.85±0.01	3.52±0.00	30.21 ^a	61.21±0.07	22.03±0.05	4.16±0.01	5.66±0.01	93.06 ^a	123.27±0.13 ^{abc}
5	6.89±0.04	15.82±0.26	3.96±0.05	3.05±0.89	29.71 ^{ab}	61.45±0.44	25.30±0.06	4.46±0.01	6.67±0.01	97.90 ^a	127.62±0.51 ^a
9	6.65±0.01	14.96±0.01	4.02±0.01	3.74±0.01	29.37 ^b	56.98±0.08	24.59±0.08	4.16±0.00	6.70±0.00	92.43 ^a	121.81±0.10 ^{abc}
16	7.00±0.02	14.50±0.02	4.04±0.02	3.71±0.01	29.24 ^b	57.03±0.03	26.72±0.09	4.03±0.01	7.10±0.00	94.89 ^a	124.13±0.06 ^{ab}
23	6.09±0.01	13.32±0.01	3.92±0.01	3.53±0.01	26.85 ^c	56.21±0.07	26.50±0.02	4.19±0.01	7.19±0.01	94.09 ^a	120.94±0.10 ^{abc}
26	5.83±0.03	12.94±0.06	3.73±0.01	3.39±0.03	25.89 ^d	54.51±0.09	24.80±0.16	4.06±0.00	6.86±0.00	90.22 ^a	116.11±0.19 ^c
28	5.61±0.01	13.19±0.13	3.97±0.03	3.67±0.03	26.44 ^{cd}	54.55±0.15	25.42±0.08	4.35±0.03	7.21±0.00	91.53 ^a	117.97±0.23 ^{bc}
32	5.81±0.02	12.89±0.06	3.76±0.02	3.39±0.02	25.85 ^d	54.58±0.18	25.12±0.10	4.13±0.04	6.99±0.02	90.81 ^a	114.34±0.34 ^{abc}
50	4.50±0.01	12.30±0.10	2.65±0.02	2.34±0.01	21.79 ^e	41.37±0.15	17.72±0.06	3.28±0.00	5.47±0.01	67.84 ^b	89.63±0.30 ^d
保留率/%	64.02	77.80	68.82	66.36	72.12	67.58	80.46	78.90	96.58	72.90	72.71

[†] 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

为,0~21 h非酯型儿茶素含量差异不显著,酯型儿茶素降低但差异不显著。0~50 h GC、EGC和EGCG含量降低,与王丽丽等^[19]和丰金玉等^[20]的研究结果基本一致,萎凋过程中儿茶素组分降低。儿茶素可在多酚氧化酶和过氧化物酶的氧化聚合下形成儿茶素聚合物。研究证实,萎凋过程中多酚氧化酶和过氧化物酶活性是鲜叶活性的2~4倍^[21],可催化儿茶素形成茶红素和茶黄素。推测试验中儿茶素可在多酚氧化酶和过氧化物酶的催化下转化为茶红素和茶黄素聚合体,导致萎凋叶中总儿茶素和非酯型儿茶素降低。

茶叶中酯型儿茶素可降解为非酯型儿茶素,表型和表型儿茶素间也是可逆的^[22]。5~32 h萎凋叶中GCG和CG含量高于EGCG和ECG可能与儿茶素表型间的转化有关,EGCG和ECG分别转化为GCG和CG。当萎凋时间为50 h,GC保留率最低,为64.02%,EGC的保留率最高为77.80%;EGCG的保留率为67.58%,CG的保留率最高为96.58%。酯型和非酯型儿茶素的保留率基本一致,比例接近1:1。

2.3 萎凋过程中叶绿素和类胡萝卜素分析

叶绿素和类胡萝卜素是影响茶叶香气质和香气量的重要组分。如图2所示,萎凋叶叶绿素a含量高于鲜叶,但0~50 h叶绿素a没有显著变化(P<0.05)。叶绿素b和类胡萝卜素含量在0~5 h显著增加,叶绿素b和类胡萝卜素在5~28 h含量显著降低,类胡萝卜素含量28 h最低,为0.18%;28~50 h显著增加(P<0.05)。与前人^[23-24]的研究结果一致,萎凋过程中叶绿素和类胡萝卜素含量减少。萧伟祥等^[25]认为鲜叶在摊放过程中,叶绿素通过叶绿素酶脱去叶绿醇基形成脱叶绿醇基叶绿素,时间越长,脱叶绿醇基反应加强,导致叶绿素b含量降低。与叶绿素b相比,在萎凋过程中类胡萝卜素含量降低主要是通过非酶促降解^[26]。

2.4 萎凋过程中挥发性成分分析

由表2可知,鲜叶和萎凋叶共检测到51个挥发性成分,根据其化学结构,可分为萜醇、萜烯、烃类和酯类等13类。水杨酸甲酯是主要的酯类挥发性成分,在50 h含量最高为10.08%。吡嗪是杂环化合物中主要的挥发性

成分,以 5 h 含量最高(4.83%)。

由图 3 可知,5 h 萎凋叶中脂肪醇、杂环化合物和萜酮相对含量最高,16 h 萎凋叶中烃类和萜烯相对含量最高,萜醇相对含量则最低。50 h 萎凋叶中酯类、萜醛、芳香醇、芳香醛和萜醇相对含量最高,萜烯相对含量最低。50 h 萜烯相对含量是 16 h 的 1/3,50 h 萜醇相对含量是 16 h 的 3 倍。脂肪酮、脂肪醇、萜酮、芳香醛和芳香醇相对含量在不同萎凋叶中比较稳定。

萜烯和萜醇是萎凋叶中主体挥发性成分,萜烯是 5~32 h 萎凋叶主体挥发性成分,萜醇是 0 h 和 50 h 萎凋叶主要挥发性成分。 C_{10} 萜醇和 C_{10} 萜烯分别是萜醇和萜烯中主要挥发性成分。萜烯醇类主要以键合态糖苷形式存在于茶鲜叶, β -葡萄糖苷酶可将键合态糖苷水解,释放出

萜烯醇类挥发性成分。试验中 τ -萜品烯 0~23 h 相对含量增加,23~50 h 相对含量降低。4-萜品醇 0~16 h 相对含量降低,16 h 最低为 6.53%,在 23~32 h 保持在 14%~14.40%,到 50 h 橙花醇取代 4-萜品醇成为主要的挥发性成分。福鼎大白茶在 0~12 h 自然萎凋过程中, β -葡萄糖苷酶活性逐步增强,12 h β -葡萄糖苷酶活性是鲜叶的 2.5 倍^[26]。因此, τ -萜品烯是丹霞 8 号鲜叶萎凋过程中释放的主要 C_{10} 萜烯。

2.5 主成分分析

2.5.1 生化成分、叶绿素和类胡萝卜素的主成分分析

以茶多酚、茶氨酸、儿茶素组分、叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素等 16 个成分为变量,进行主成分分析。由图 4 和表 3 可知,PC1、PC2 和 PC3 解释了所有变量的

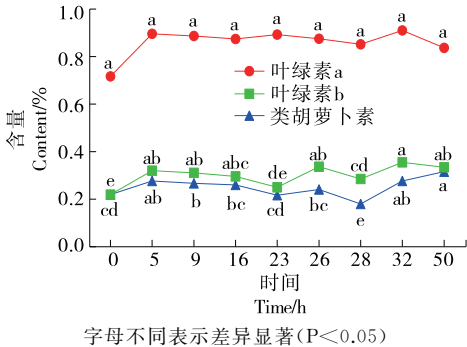


图 2 萎凋叶中叶绿素和类胡萝卜素分析

Figure 2 The chlorophyll and carotenoids analysis in withering leaves

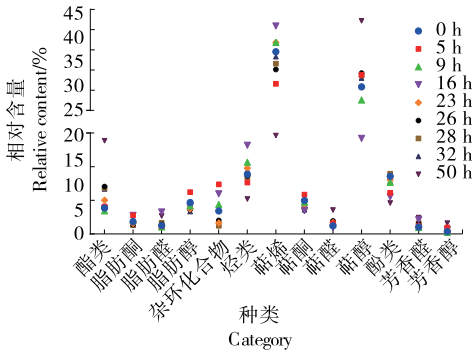


图 3 挥发性成分分类和相对含量分析

Figure 3 Category and relative content of the volatile of different withering leaves

表 2 萎凋叶中挥发性成分相对含量分析

Table 2 The relative content analysis of volatile in different withering leaves

%

类别	组分	分子式	萎凋时间/h								
			0	5	9	16	23	26	28	32	50
酯类	茉莉酸甲酯	$C_{13}H_{20}O_3$	0.52	0.93	0.85	0.54	0.33	0.39	0.31	0.26	0.17
	水杨酸甲酯	$C_8H_8O_3$	1.25	1.39	0.97	2.09	2.52	3.83	3.86	3.59	10.08
	顺-己酸-3-己烯酯	$C_{12}H_{22}O_2$	0.72	1.21	1.18	0.68	1.04	1.20	1.38	1.10	0.64
	香叶酸甲酯	$C_{11}H_{18}O_2$	1.35	0.57	0.44	0.47	1.13	1.62	1.28	1.76	2.96
	合计		3.85	4.09	3.44	3.79	5.02	7.05	6.83	6.71	13.85
酮类	3-己烯-2-酮	$C_6H_{10}O$	0.37	0.47	0.36	0.89	0.22	0.17	0.16	0.15	0.10
	1-(1, 4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	$C_{10}H_{16}O$	0.45	0.74	0.53	0.50	0.41	0.34	0.35	0.36	0.38
	甲基庚烯酮	$C_8H_{14}O$	1.02	1.55	1.22	1.37	0.95	0.89	0.81	0.84	1.01
	α -紫罗酮	$C_{13}H_{20}O$	0.58	0.61	0.60	0.42	0.52	0.73	0.60	0.47	0.40
	β -紫罗酮	$C_{13}H_{20}O$	0.94	1.26	0.90	0.84	1.13	1.54	1.36	1.29	1.46
	顺-茉莉酮	$C_{11}H_{16}O$	2.22	2.97	2.35	1.33	1.19	1.37	1.00	0.85	0.54
	香叶基丙酮	$C_{13}H_{22}O$	1.22	1.00	0.91	0.92	0.96	1.12	1.06	1.01	0.97
	合计		6.80	8.60	6.87	6.27	5.38	6.16	5.34	4.97	4.86

续表 2

类别	组分	分子式	萎凋时间/h								
			0	5	9	16	23	26	28	32	50
醛类	2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	0.11	0.07	0.11	1.33	0.08	0.04	0.08	0.07	0.27
	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.42	0.39	0.22	0.46	0.26	0.36	0.34	0.32	0.52
	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	0.60	0.46	0.49	1.07	0.57	0.75	0.88	0.87	1.14
	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.11	0.22	0.24	0.41	0.22	0.28	0.34	0.30	0.75
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	1.03	1.19	0.97	2.10	1.07	1.56	1.61	1.61	2.43
	顺-柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.21	0.27	0.18	0.07	0.23	0.28	0.26	0.26	1.07
	β-环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.38	0.54	0.50	0.37	0.61	0.72	0.63	0.61	0.65
	反-柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.33	0.50	0.31	0.26	0.46	0.48	0.39	0.37	1.51
	藏红花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	0.30	0.30	0.43	0.23	0.40	0.46	0.45	0.47	0.33
	合计		3.49	3.94	3.45	6.30	3.90	4.93	4.98	4.88	8.67
醇类	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.52	0.33	0.48	0.45	0.39	0.39	0.41	0.44	0.33
	3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	0.15	0.57	0.22	0.42	0.28	0.35	0.35	0.29	0.41
	4-异丙基-1-甲基-2-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.44	1.73	1.39	0.59	1.52	1.48	1.49	1.32	1.12
	2-乙基-1-己醇	C ₈ H ₁₈ O	2.57	3.57	2.11	2.58	1.54	1.41	1.60	1.30	1.66
	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.36	0.98	0.24	0.66	0.49	0.45	0.62	0.61	1.61
	(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	14.57	15.07	13.98	6.53	14.4	14.34	14.23	13.95	11.73
	α-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.14	1.31	1.08	0.78	1.22	1.37	1.32	1.27	1.86
	α-雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.60	0.54	0.48	0.58	0.47	0.62	0.54	0.52	0.46
	β-芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.76	3.14	1.61	0.65	1.25	1.64	1.73	1.80	3.99
	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.99	2.73	1.38	0.90	4.49	6.61	6.80	7.15	20.11
	反-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1.43	1.08	0.57	0.64	0.5	0.69	0.46	0.44	0.47
	顺-β-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.84	1.92	1.70	1.06	1.69	2.53	2.15	1.60	2.14
	顺-氧化芳樟醇 IV	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.51	0.48	0.45	2.24	0.58	0.52	0.55	0.42	0.61
	脱氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.98	2.52	1.32	0.81	1.20	0.92	0.92	0.86	0.84
	合计		30.86	35.97	27.01	18.89	30.02	33.32	33.17	31.97	47.34
	苯乙烯	C ₈ H ₈	0.88	0.48	0.96	0.97	0.90	0.90	0.84	0.91	0.31
	对异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	5.40	4.82	6.87	7.33	6.16	5.22	5.24	6.10	3.03
	甲苯	C ₇ H ₈	0.49	0.32	0.50	0.97	0.43	0.25	0.30	0.28	0.23
	1,2-二甲基-4-苯乙烯	C ₁₀ H ₁₂	1.07	0.98	1.15	2.35	0.94	0.89	0.89	0.98	0.66
	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	C ₁₀ H ₁₄	0.61	0.62	0.78	0.72	0.73	0.64	0.65	0.67	0.52
	1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.40	0.42	0.42	0.84	0.62	0.72	0.48	0.52	0.45
碳水化合物	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.89	0.63	0.90	1.54	0.75	0.64	0.58	0.71	0.45
	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	2.32	1.93	2.29	3.96	2.04	1.53	1.60	1.74	0.84
	α-萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	12.58	10.22	13.54	15.3	13.28	10.86	11.43	12.05	5.06
	β-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	3.38	2.72	3.41	4.88	3.17	2.52	2.52	2.78	1.51
	ε-萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	14.69	10.33	15.92	14.36	16.71	13.76	14.54	15.27	6.22
	α-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.25	0.23	0.28	0.23	0.37	0.29	0.36	0.27	0.21
	长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	0.42	0.55	0.52	0.62	0.51	0.53	0.56	0.50	0.33
	合计		43.39	34.25	47.55	54.09	46.62	38.75	40.00	42.77	19.81
杂环化合物	1-乙基-2-甲酰吡咯	C ₇ H ₉ NO	1.24	1.45	0.85	0.98	0.45	0.45	0.42	0.37	0.46
	1-乙基吡咯	C ₆ H ₉ N	0.66	0.68	0.38	1.33	0.13	0.08	0.08	0.05	0.12
	吡啶	C ₈ H ₇ N	1.13	4.83	2.75	2.82	0.45	0.77	0.24	0.41	0.29
	合计		3.03	6.96	3.98	5.13	1.03	1.30	0.74	0.83	0.87
酚类	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	8.57	6.12	7.69	5.52	8.03	8.48	8.95	7.85	4.59

81.83% 原始变异信息,在 PC1 上,0~16 h 和 23~50 h 区分开[图 4(a)].变量载荷值可知,GC、EGCG 和 EGC 载荷值为正,对 PC1 有正向作用。在 PC3 上进一步区分为:0,5~16,23~28,32~50 h,叶绿素 a、类胡萝卜素和 CG 对 PC3 有正向作用。

由上可知,16 h 和 23 h 是鲜叶萎凋过程中内含物成分变化的分界点,GC、EGCG、EGC 对 0~16 h 萎凋叶的生化特征有决定作用;叶绿素 a 和 GCG 对 23~28 h 萎凋

叶的生化特征有积极作用;叶绿素 a 和类胡萝卜素对 32~50 h 萎凋叶生化特征有积极作用。因此,不同萎凋阶段,对萎凋叶生化特征起决定作用的成分不同。

2.5.2 挥发性成分的主成分分析 以表 2 中的 51 个挥发性成分为变量,进行主成分分析。由图 5 和表 4 可知,PC1、PC2 和 PC3 解释了挥发性成分 83.52%原始变异信息。在 PC1 上,0~32,16,50 h 明显区分开,16 h 和 50 h 的香气轮廓则迥异于其他萎凋时间。 β -水芹烯、 α -蒎品烯

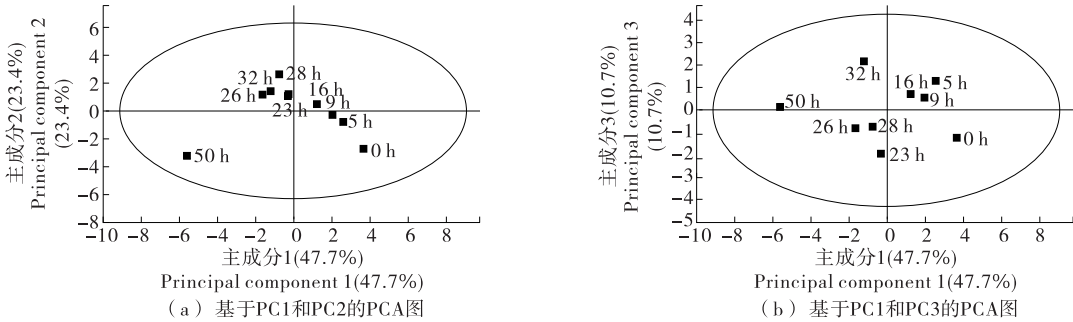


图 4 生化成分、叶绿素和类胡萝卜素的 PCA 分析

Figure 4 The principal component analysis based on chemical components, chlorophyll and carotenoids

表 3 3 个主成分中载荷值(绝对值)前 3 个的变量[†]

Table 3 The components with top 3 loading value (absolute value) in PC1, PC2 and PC3

次序	PC1		PC2		PC3	
	化合物	载荷值	化合物	载荷值	化合物	载荷值
1	GC	0.962	GCG	0.801	叶绿素 a	0.811
2	EGCG	0.946	叶绿素 b	0.560	类胡萝卜素	0.606
3	EGC	0.924	茶多酚	-0.462	CG	0.573

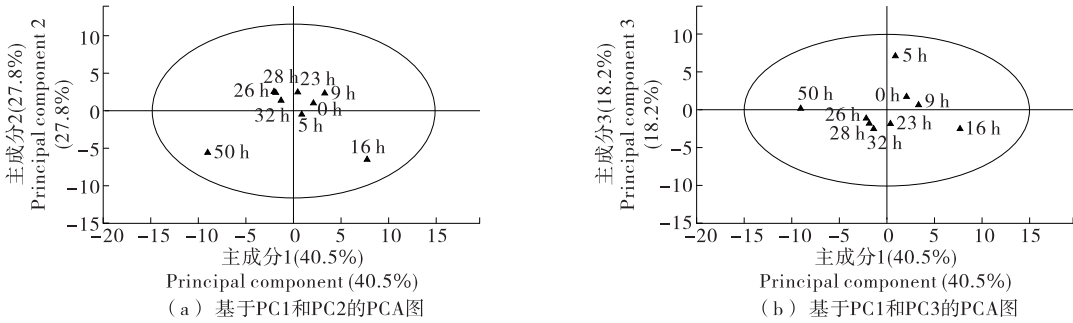


图 5 挥发性成分 PCA 分析

Figure 5 The principal component analysis of the whole volatile

表 4 3 个主成分中载荷值(绝对值)前 5 个挥发性成分

Table 4 The volatile with top 5 loading value (absolute value) in PC1, PC2 and PC3

次序	PC1		PC2		PC3	
	挥发性成分	载荷值	挥发性成分	载荷值	挥发性成分	载荷值
1	α -蒎品醇	-0.982	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	-0.905	脱氢芳樟醇	0.888
2	β -水芹烯	0.961	(-)-4-蒎品醇	-0.832	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	0.831
3	α -水芹烯	0.938	癸醛	0.816	顺-茉莉酮	0.810
4	橙花醇	-0.920	苯甲醛	0.786	2-乙基-1-己醇	0.808
5	α -蒎品烯	0.916	4-异丙基-1-甲基-2-环己烯-1-醇	-0.780	1-乙基-2-甲酰吡咯	0.778

和 α -水芹烯对PC1有正向作用, α -蒎品醇和橙花醇对PC1有负向作用。在PC3上,0~23 h进一步区分为两个不同的香气轮廓,0~9 h和16~23 h的香气轮廓不同,脱氢芳樟醇、1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮、顺-茉莉酮、2-乙基-1-己醇和1-乙基-2-甲酰吡咯对PC3有正向作用,是引起0~9 h香气轮廓发生变化的主要原因。

由上可知,16 h和23 h是萎凋过程中香气轮廓变化的分界点; β -水芹烯、 α -蒎品醇和 α -水芹烯对16 h萎凋叶香气轮廓有积极作用;癸醛和苯甲醛是影响23 h萎凋叶香气轮廓的最重要成分; α -蒎品醇、橙花醇和癸醛、苯甲醛对26~32 h萎凋叶香气轮廓有决定作用; α -蒎品醇、橙花醇、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4-蒎品醇、4-异丙基-1-甲基-2-环己烯-1-醇对50 h萎凋叶香气轮廓有决定作用。

3 结论

萎凋过程中丹霞8号萎凋叶生化成分特征和香气轮廓呈规律性变化,且各个阶段差异明显。16 h和23 h是鲜叶萎凋过程中生化成分特征和香气轮廓发生改变的关键时间点。萎凋时间为16~23 h时,萎凋叶生化成分特征和香气轮廓保持一致,与实际生产中的适度萎凋程度所需时间基本一致。生化成分(GC、EGC、EGCG、GCG、叶绿素a)和挥发性成分(β -水芹烯、 α -蒎品醇、 α -水芹烯、癸醛和苯甲醛)可作为综合判别萎凋程度的重要指标。

参考文献

- [1] 滑金杰,袁海波,江用文.萎凋过程鲜叶理化特性变化及其调控技术研究进展[J].茶叶科学,2013,33(5):73-80.
- [2] DEB S,POU K R J. A review of withering in the processing of black tea[J]. Journal of Biosystems Engineering, 2016, 41(4): 365-372.
- [3] 王伟伟,江和源,江用文,等.红茶萎凋处理温湿度条件对PPO、POD及茶多酚和色素的影响[J].食品工业科技,2013,34(13):86-90.
- [4] 陈维,祁丹丹,王雯雯,等.黄化变异对英红九号红茶香气的影响[J].现代食品科技,2018,34(10):237-245.
- [5] 宋振硕,王丽丽,陈键,等.茶鲜叶萎凋过程中主要品质成分的动态变化[J].茶叶学报,2016,57(3):138-141.
- [6] ULLAH M R,ROY P C. Effect of withering on the polyphenol oxidase level in the tea leaf[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2010, 33(5): 492-495.
- [7] 刘鸿年,刘发敏.茶鲜叶萎凋中苯丙氨酸解氨酶活性的研究[J].西南农业大学学报,1990(4):375-378.
- [8] 夏涛,童启庆.冷冻萎凋对茶叶多酚氧化酶和 β -葡萄糖苷酶活性的影响初探[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),1997(1):108-110.
- [9] 滑金杰,袁海波,江用文,等.萎凋通氧量对鲜叶品质生化成分和酶活性动态变化规律的影响[J].中国食品学报,2016,16(4):72-79.
- [10] 乔小燕,吴华玲,韩雪文,等.仁化白毛茶生化成分与成品

- 白茶品质的相关性研究[J].核农学报,2015,29(12):2327-2333.
- [11] 唐仕荣,宋慧,蒋永红,等.茶氨酸的HPLC快速检测[J].中国食品添加剂,2006(4):160-163.
- [12] ARNON D I. Copper enzymes in isolated chloroplasts polyphenoloxidase in *Beta vulgaris* [J]. Plant Physiology, 1949, 24(1): 1-15.
- [13] 乔小燕,操君喜,黄华林,等.茶小绿叶蝉危害对金萱红茶挥发性成分的影响[J].现代食品科技,2018,34(9):228-234,243.
- [14] JABEEN S, ALAM S, SALEEM M, et al. Withering timings affect the total free amino acids and mineral contents of tea leaves during black tea manufacturing[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 8(12): 2411-2417.
- [15] DEV CHOUDHARY M N, BAJAJ K L. Biochemical changes during withering of tea shoots[J]. Two Bud, 1980, 27: 13-16.
- [16] SARI F, VELIOGLU Y S. Changes in theanine and caffeine contents of black tea with different rolling methods and processing stages[J]. European Food Research & Technology, 2013, 237(2): 229-236.
- [17] TOMLINS K I, MASHINGAIDZE A. Influence of withering, including leaf handling, on the manufacturing and quality of black teas: A review[J]. Food Chemistry, 1997, 60(4): 573-580.
- [18] YE Yu-long, YAN Jing-na, CUI Ji-lai, et al. Dynamic changes in amino acids, catechins, caffeine and gallic acid in green tea during withering[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2018, 66: 98-108.
- [19] 王丽丽,宋振硕,陈键,等.茶鲜叶萎凋过程中儿茶素和生物碱的动态变化规律[J].福建农业学报,2015(9):856-862.
- [20] 丰金玉,刘昆言,秦昱,等.红茶加工中多酚氧化酶、过氧化物酶和 β -葡萄糖苷酶活性变化[J].农学学报,2014,4(11):96-99.
- [21] 龚志华,刘昆言,刘林峰,等.红条茶加工过程中茶黄素组分的动态变化[J].茶叶通讯,2016,43(2):19-23.
- [22] ANANINGSIH V K, SHARMA A, ZHOU Wei-biao. Green tea catechins during food processing and storage: A review on stability and detection[J]. Food Research International, 2013, 50(2): 469-479.
- [23] WICKREMASINGHE R L. Advances in food research[M]. New York: Academic Press, 1975: 229-286.
- [24] HAZARIKA M, MAHANTAP K. Some studies on carotenoids and their degradation in black tea manufacture[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1983, 34: 1390-1396.
- [25] 萧伟祥,吴雪原,万玉霞.茶叶中叶绿素及其在制茶过程中的变化[J].中国茶叶,1989(1):8-10.
- [26] 夏涛,童启庆.红茶萎凋发酵中 β -葡萄糖苷酶的活性变化[J].茶叶科学,1996,16(1):63-66.