

The Dynamic Change of Aroma Substances of Black Tea during Processing

Tuo Zhang^{1,2}, Ling Lin^{1,2}, Yang Zhou^{1,2}, Wenjun Xiao^{1,2}, Zhihua Gong^{1,2,3*}

¹Key Lab of Tea Science of Ministry of Education, Changsha Hunan

²National Research Center of Engineering Technology for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha Hunan

³Hunan Collaborative Innovation Center for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan

Email: xiyuzhan@163.com, *gzh041211@163.com

Received: Jan. 15th, 2018; accepted: Jan. 31st, 2018; published: Feb. 8th, 2018

Abstract

The black tea processed with traditional technology by Taoyuan leaves was used as the research object, and the aroma components were analyzed by simultaneous distillation and extraction (SDE) combining GC-MS technique, which provided reference for the processing of high-aroma black tea. The results show that the differences of aroma components of black tea were studied by chemical analysis. 110 species of aroma components were detected by GC-MS in totally, and 22 of them were high in content, including 9 types of alcohols, 3 types of fatty acids, 5 types of aldehydes, 3 types of lipids and 2 types of ketones. During the withering period, the relative content of alcohols and lipids increased gradually. The relative content of aldehydes, ketones, hydrocarbons and acids gradually decreased. The relative content of alcohols, lipids, aldehydes, and ketones showed an increasing trend during the period of rolling, and the relative content of acids and hydrocarbons decreased. During the fermentation period, the relative content of alcohols, aldehydes and ketones continued to increase, and the relative content of lipids was first increased and then decreased by the end of fermentation, and the relative content of hydrocarbons and acids decreased slightly. During the drying period, the relative content of all kinds of substances is decreased. As whole, from the beginning of the withering to the middle and late of fermentation, the relative content of characteristic aroma of black tea gradually increased, and then decreased from the later stage of fermentation to the end of drying. In the production, it is conducive to the processing of high-aroma black tea by moderately prolonging the withering time, shortening the time of late fermentation and drying.

Keywords

Black Tea, Process, Aroma Components, Dynamic Change

*通讯作者。

红条茶加工中香气物质的动态变化

张拓^{1,2}, 林玲^{1,2}, 周阳^{1,2}, 肖文军^{1,2}, 龚志华^{1,2,3*}

¹湖南农业大学茶学教育部重点实验室, 湖南 长沙

²湖南农业大学国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南 长沙

³湖南农业大学湖南省植物功能成分利用协同创新中心, 湖南 长沙

Email: xiyuzhan@163.com, gzh041211@163.com

收稿日期: 2018年1月15日; 录用日期: 2018年1月31日; 发布日期: 2018年2月8日

摘要

以桃源大叶种茶鲜叶为原料, 按照经典红条茶加工工艺将其加工成红条茶, 采用同时蒸馏萃取法(SDE)制备精油及GC-MS分析方法, 研究其加工过程中香气物质的动态变化, 以为高香红条茶的加工提供参考。结果表明, 加工成的红条茶共有110种香气组分, 相对含量较高有22种, 其中醇类9种, 脂肪酸类3种, 醛类5种, 脂类3种, 酮类2种; 萎凋期间, 醇类、脂类香气组分的相对含量逐渐增加, 醛类、酮类、烃类、酸类香气组分的相对含量则逐渐下降; 揉捻期间, 醇类、酯类、醛类、酮类香气组分的相对含量递增, 酸类、烃类香气组分的相对含量下降; 发酵期间, 醇类、醛类、酮类香气组分的相对含量持续增加, 而酯类香气组分的相对含量先增后降, 烃类和酸类香气组分的相对含量小幅下降; 干燥期间, 各类香气物质相对含量均下降。总体而言, 从萎凋开始到发酵中后期, 红条茶特征香气组分的相对含量呈逐渐增加趋势, 而从发酵后期至干燥结束则呈逐渐降低趋势, 在生产实际中, 可通过适当延长萎凋时间、缩短发酵后期时间及干燥时间, 有利于加工高香红条茶。

关键词

红条茶, 加工, 香气组分, 动态变化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

红茶是国际茶叶市场的主销茶类, 其香气品质一直是茶叶研究者关注的焦点[1]。红茶香气研究于20世纪50年代中后期开始起步, 迄今已从红茶中鉴定出四百多种的香气化合物[2]。Takeo 研究发现香叶醇、橙花叔醇等在中国红茶中含量较高, 且因产地不同而香气组分含量及比例存在较大差异[3] [4]。竹尾忠一研究认为云南、广东、广西的红茶香气特征与印度大吉岭红茶的香气特征有很大相似度, 其中云南红茶与印度、斯里兰卡高香红茶含量接近[5]。Aissaka H 等[6]发现祁门红茶在芳樟醇及其氧化物含量方面不及斯里兰卡乌瓦红茶, 而叶醇、2-苯乙醇、香叶酸和苯甲醇等含量则明显高于乌瓦红茶。王华夫等研究提出了“祁门香”的主要物质基础[7]。王秋霜等[8]研究认为芳樟醇、水杨酸甲酯、氧化芳樟醇、橙花醇、壬醛是广东红茶最主要的五种香气物质。研究表明, 红茶香气感官品质与其含有的挥发性香气物质具有

较好的关联性, 如 Wickremashinghe 等提出的 Wickremashinghe-Yamanishi 比值[9]以及 Owuor 等提出的 Owuor 风味指数(FI) [10]。夏涛等[11]初步研究了红茶芳香物质的前体以及转化路径。邹勋等的研究发现经冷冻工艺所制红茶在汤色、滋味较好, 且在耐泡性上优于其他工艺红茶, 但香气不高[12]。徐元骏等研究发现不同地区、品种红茶香气存在差异, 并认为花香型红茶特征香气组分中橙花叔醇、 α -法尼烯、吡嗪等较多, 且高氨基酸红茶中含氮化合物较高[13]。任洪涛[14]等通过比较不同等级云南工夫红茶, 发现各等级红茶具有香气馥郁、香高味浓的特征, 高等级红茶香气品质更好。这些研究对红茶香气品质的提升产生了重要作用, 然而上述研究大多是检测分析成品红茶的香气物质或组分, 而鲜见红茶于加工过程中香气物质或组分的动态变化。为此, 本研究以桃源大叶茶鲜叶为原料, 采用传统红茶加工工艺, 将其加工成红茶, 然后通过 SDE 改良香气装置提取香精油[15], 对其香精油进行 GC/MS 分析, 以探讨红茶加工过程中主要香气品质成分动态变化, 为进一步提高我国红茶香气品质、调控红茶加工工艺参数提供参考。

2. 材料和方法

2.1. 材料

2.1.1. 原料

茶鲜叶为 1 芽 2 叶的桃源大叶春季新梢, 采于湖南农业大学长安实践教学基地。

2.1.2. 主要试剂与仪器设备

实验试剂: 无水硫酸钠(分析纯, 天津市恒兴化学制造有限公司)、己酸乙酯(分析纯, 国药集团化学公司)、乙醚(分析纯, 国药集团化学公司)。

实验仪器: SDE 香气提取装置(型号定做、浙江镇海华飞世尔实验器材公司)、恒温水浴加热锅(HV.W22-700A、金坛市金城国胜试验仪器厂)、气相质谱联用仪(GC/MS-QP2010, 日本岛津公司)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 红茶茶加工

采摘桃源大叶 1 芽 2 叶春梢, 薄摊于 23℃~26℃ (空调控制)条件下萎凋 14 h 左右; 萎凋叶在揉捻机上以轻重轻方式揉捻 60 min; 揉捻叶解块后摊放于竹盘, 用湿润的纱布盖住, 在 28℃、90%相对湿度的发酵机中发酵 4~5 h, 通过观察叶色、闻香气确定是否发酵适度; 而后将发酵叶放于恒温干燥箱中, 于 130℃下毛火烘 0.25 h 至 6 成干, 摊凉, 最后在 70℃下烘至足干[2]。

2.2.2. 样品制备

分别在萎凋 0 h、3.5 h、7 h、10.5 h、14 h 时各取样 1 次, 样品分别编号为 W1、W2、W3、W4、W5; 在揉捻 20 min、40 min、60 min 时各取样 1 次, 样品分别编号为 R1、R2、R3; 在发酵 1 h、3 h、4 h、5 h 时各取样 1 次, 样品分别编号为 F1、F2、F3、F4; 在毛火下烘 0.25 h 至 6 成干, 取样 1 次, 在足干 1 h、1.75 h 时各取样 1 次, 样品分别编号为 G1、G2、G3。取样以后, 各个样品迅速用锡箔纸包裹并标号, 并于液氮罐中低温处理 1~2 min, 取出后通过冷冻干燥机脱水成干燥样, 放-40℃低温冰箱里, 备用。

2.2.3. 香精油制备

采用同时蒸馏萃取法(SDE 法): 在 1000ml 圆底烧瓶中精确加入 25.000 g 样品→加入 2.5 ml 己酸乙酯内标溶液以及 500 ml 沸蒸馏水→25 ml 乙醚萃取→煮沸连续萃取 45 分钟后→收集乙醚相→适量无水硫酸钠脱水, 4℃下静置过夜→乙醚部分经氮气吹扫浓缩→GC/MS 分析[15]。

2.3. 分析方法

2.3.1. 水分含量分析

参照国家标准测定[16]。

2.3.2. 香气品质成分 GC/MS 分析

气相色谱分析条件：HP-5 30 m × 0.25；载气：1 mL/min He；程序升温：50℃ (5 min, 3℃/min)→160℃ (5 min, 12℃/min)→250℃/min。

质谱条件：电离源：EI；电离能量：70 eV；扫描范围：25~250 Amu；辅助温度：280℃ [7]。

2.3.3. 红条茶游离态香气成分分析

参考王华夫的分析定量方法[7]。

3. 结果与分析

3.1. 红条茶加工过程中主要香气类物质动态变化

通过 GC/MS 检测分析发现，由桃源大叶加工的红条茶，共检测出 110 种香气组分，其中含量较高有 22 种，将这 22 种香气组分进行归类显示，其中醇类有 9 种，脂肪酸类有 3 种，醛类有 5 种，脂类有 3 种，酮类有 2 种；红条茶加工过程中，鲜叶 W1、萎凋 W5、揉捻 R3、发酵 F4、干燥 G3 样品的香气组分分别有 68、68、78、75、71 种(表 1)。红条茶加工中的萎凋工艺有大量香气物质产生，同时也有一些香气组分逐渐消失；揉捻和发酵工艺的香气物质变化显著，产生、增加大量香气组分；干燥工艺中除 2,5-二甲基吡嗪等极少数香气物质产生外，大部分香气物质趋于减少或消失。

从各类香气物质在红条茶加工过程中的动态变化来看(图 1)，萎凋期间，醇类、酯类香气物质相对含量不断增加，醇类从鲜叶时相对总量的 33.65% 增至萎凋末期 W5 时的 40.64%，酯类从 1.56% 增至 2.03%；醛类、酮类、烃类、酸类物质相对含量逐渐下降，醛类从 7.89% 下降到 6.46%，酮类从 2.97% 下降到 2.23%，烃类从 1.33% 下降到 1.17%，酸类从 26.74% 下降到 21.85%。揉捻工艺期间，醇类、酯类、醛类、酮类物质相对含量呈递增趋势，醇类增至 47.44%，酯类增至 3.35%，醛类增至 9.86%，酮类增加至 2.39%；酸类、烃类物质相对含量下降，酸类下降至 16.29%，烃类下降至 1%。发酵工艺期间，醇类、醛类、酮类物质相对含量持续增加，醇类增至 48.82%，醛类增至 16.17%，酮类增至 2.62%；而酯类物质相对含量先增后降，到发酵工艺末期 F4 时相对含量为 3.25%；烃类和酸类物质相对含量小幅下降。干燥工艺期间，高温使香气物质挥发，各类物质相对含量呈下降趋势。

上述结果表明，红茶加工过程中加工工艺对香气类物质的动态变化影响较大。萎凋工艺中，萎凋叶适当散失水分后，叶片细胞张力减小，细胞液浓度增大，膜的通透性增强，多酚氧化酶、过氧化物酶等酶的活性增强，从而使内含物质进行一系列相应转化，大量香气先质在此过程中水解，香气物质总量逐渐增加，其中醇系香气物质增加较多；一经揉捻，叶细胞受到破坏，茶汁溢出，多酚类化合物、糖苷类香气前体等先质被加速氧化，香气类物质种类及含量增加；发酵工艺中，随着发酵时间延长，香气类物质转化生成较多，其相对含量达到最大值；干燥工艺中，高温使大量香气物质挥发，尤其是低沸点香气物质，相对含量不同程度下降。

3.2. 红条茶加工过程中主要香气成分的动态变化

表 1、图 2 显示，红条茶加工过程中主要香气成分的动态变化呈以下几种趋势：1) 橙花醇、顺-2-戊烯-1-醇、芳樟醇、苯乙醇、 α -5-三甲基-5-乙基四氢吡啶-2-甲醇、香叶醇、水杨酸甲酯、棕榈酸甲酯、顺-茉莉酮等香气成分从萎凋开始至发酵后期，相对含量逐渐增加，而从发酵后期至干燥结束，相对含量

Table 1. The dynamic change of the relative content of volatile substances in black tea during processing (Compound peaks area/Total peak area) %**表 1.** 红茶茶加工过程中香气类物质相对含量的动态变化(化合物峰面积/峰总面积) %

种类	序号	香气成分	萎凋					揉捻			发酵				干燥		
			W1	W2	W3	W4	W5	R1	R2	R3	F1	F2	F3	F4	G1	G2	G3
醇类	1	顺-2-戊烯-1-醇	0.49	0.81	0.79	0.75	0.92	1.48	1.97	1.89	2.02	2.43	2.27	2.31	2.44	1.43	0.38
	2	3,5-辛二烯-2-醇	0.12	0.15	0.02	0.04	-	-	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-
	3	1-异丙氧基-2-丙醇	0.99	0.65	0.21	-	0.08	0.06	0.15	-	-	-	0.02	-	-	-	-
	4	(Z)-3-己烯-1-醇	0.52	0.26	0.3	0.33	0.12	0.2	0.14	0.03	-	-	0.02	-	-	-	-
	5	苯乙醇	0.79	0.83	0.98	1.23	1.15	1.58	1.49	1.76	2.07	1.75	2.39	2.85	2.27	1.76	1.74
	6	反式-2-戊烯醇	-	0.01	-	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-	0.02	-	-	-
	7	雪松醇	0.24	0.25	-	0.16	0.04	-	-	0.05	-	0.02	-	-	-	0.01	-
	8	橙花醇	3.83	3.37	3.94	4.61	5.76	5.48	6.87	7.45	7.08	7.68	7.35	8.07	6.85	5.75	4.35
	9	3-甲基丁醇	0.17	-	-	0.1	0.13	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	0.04
	10	叶绿醇	4.25	4.53	5.28	4.92	5.05	5.82	4.76	5.92	5.37	5.12	5.83	5.13	5.23	5.41	4.81
	11	α -萜澄茄醇	-	-	0.12	-	-	-	0.07	-	0.04	-	-	-	-	0.05	-
	12	苯甲醇	-	0.03	-	-	0.03	0.23	0.41	0.58	0.71	1.22	1.18	1.92	1.99	1.57	1.38
	13	橙花叔醇	-	0.16	0.11	0.16	0.22	0.31	0.38	0.47	0.41	0.39	0.41	0.45	0.37	0.34	0.36
	14	异植醇	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.05	-	0.12
	15	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.03	0.02	-	0.16	0.03	0.34
	16	香叶醇	0.13	0.31	0.22	0.29	0.41	2.64	2.39	3.62	4.17	4.91	4.43	4.27	3.78	3.82	4.32
	17	芳樟醇	13.98	14.57	14.35	15.34	16.01	17.64	15.54	14.32	15.07	13.13	11.67	12.01	10.19	9.57	11.47
	18	橙花醇	3.83	3.37	3.94	4.61	5.76	5.48	6.87	7.45	7.08	7.68	7.35	8.07	6.85	5.75	4.35
19	α -5-三甲基-5-乙烷基四氢化呋喃-2-甲醇	4.54	4.41	5.47	4.28	5.82	5.42	6.34	5.72	5.95	5.11	6.65	5.95	6.71	4.65	4.11	
20	法呢醇	0.21	0.25	0.14	-	0.05	0.05	-	-	-	0.02	-	-	-	0.01	0.04	
21	杜松醇	0.05	0.07	0.01	0.03	-	0.01	-	0.03	-	-	0.02	-	-	-	0.01	
22	1-辛烯-3-醇	-	-	-	0.01	-	-	-	0.02	-	-	0.01	-	-	-	-	
23	α -松油醇	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	0.04	0.05	0.04	0.08	0.03	0.04	0.03	
	醇类总量	33.65	33.22	35.09	36.16	40.64	44.92	45.42	47.44	48.02	47.13	47.39	48.82	44.48	38.76	37.47	
酯类	24	水杨酸甲酯	0.29	0.41	0.53	0.39	0.54	0.81	1.13	1.43	1.22	1.31	1.13	1.1	0.87	0.74	0.61
	25	邻氨基苯甲酸甲酯	-	-	0.01	-	-	0.02	0.05	0.03	0.01	0.03	0.03	0.06	0.02	-	-
	26	(Z)-己酸-3-己烯酯	-	0.02	0.04	0.04	0.03	0.07	0.06	0.14	0.09	0.07	0.08	0.08	0.04	0.04	-
	27	己酸己酯	0.69	0.56	0.59	0.54	0.58	0.76	0.53	0.38	0.47	0.37	0.39	0.29	0.31	0.25	0.44
	28	异戊酸叶醇酯	-	0.04	0.09	0.06	0.13	0.26	0.19	0.29	0.2	0.27	0.24	0.25	0.13	0.1	0.05
	29	苯甲酸叶醇酯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.05	0.03	-	0.01	-
	30	邻苯二甲酸二异丁酯	0.22	0.12	0.35	0.42	0.42	0.29	0.35	0.31	0.31	0.22	0.25	0.18	0.22	0.19	0.12
	31	茉莉酮酸甲酯	0.1	0.04	0.07	0.11	0.13	0.09	0.07	0.13	0.16	0.14	0.13	0.1	0.06	0.05	0.02
	32	肉豆蔻酸甲酯	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	0.03	-	0.03	-	-	-
	33	苯甲酸苯酯	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	0.1	-	0.04	-	-	-

Continued

	34	水杨酸甲酯	0.29	0.41	0.53	0.39	0.54	0.81	1.13	1.43	1.22	1.31	1.13	1.1	0.87	0.74	0.61
	35	7,10-十六碳二烯酸甲酯	-	-	-	0.01	-	-	0.02	0.03	0.1	0.11	0.13	0.12	0.11	0.05	0.04
	36	顺式-11,14,17-二十碳三烯酸甲酯	-	0.02	0.01	-	-	-	0.03	0.02	0.1	0.09	0.14	0.14	0.12	0.03	0.04
	37	棕榈油酸甲酯	-	-	-	-	-	0.1	0.02	0.07	-	0.08	0.09	0.09	0.06	0.04	0.04
	38	棕榈酸甲酯	0.11	-	0.02	-	-	0.16	0.22	0.19	0.2	0.26	0.22	0.25	0.12	0.16	0.14
	39	4,8,12,16-四甲基十七碳烷-4-内酯	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.03	-	-	-	-	-
	40	棕榈酸乙酯	-	-	0.02	0.01	0.04	0.02	0.05	0.07	0.03	0.03	0.07	0.08	0.01	-	-
	41	亚油酸甲酯	0.15	0.12	0.14	0.14	0.16	0.1	0.17	0.11	0.18	0.21	0.17	0.21	0.14	0.09	0.03
	42	亚油酸乙酯	-	-	-	0.02	-	0.01	0.05	0.08	0.04	0.07	0.11	0.09	0.03	0.01	-
	43	亚麻酸乙酯	-	-	-	-	-	0.02	0.02	0.05	0.09	0.13	0.1	0.11	0.04	0.04	0.03
		酯类总量	1.56	1.33	1.87	1.74	2.03	2.71	3	3.35	3.23	3.55	3.36	3.25	2.28	1.8	1.56
	44	庚醛	0.87	0.97	1.23	1.19	1.33	0.79	0.87	0.68	0.79	0.7	0.64	0.53	0.63	0.39	0.53
	45	苯甲醛	0.01	-	0.01	0.02	0.01	0.04	0.03	0.05	0.04	0.07	0.07	0.08	0.07	0.09	0.11
	46	苯乙醛	0.02	-	0.04	-	-	0.47	1.02	1.54	2.87	2.76	2.89	3.21	3.04	4.17	3.57
	47	癸醛	0.06	0.1	0.04	0.05	-	0.07	0.08	0.1	0.02	0.06	0.13	0.13	0.05	0.02	0.03
	48	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.07	-	0.03	0.02	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-
	49	香叶醛	-	-	-	-	-	-	0.15	0.26	0.21	0.39	0.28	0.33	0.23	0.18	0.1
	50	α -己基桂醛	-	-	0.01	-	0.05	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
	51	青叶醛	1.05	0.34	0.46	0.18	0.11	0.15	-	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-
	52	椰子醛	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	0.01	0.04	0.05	-	-	-
醛类	53	橙花醛	0.05	0.03	0.08	0.05	0.04	0.1	0.12	0.09	0.13	0.13	0.17	0.14	0.14	0.08	0.05
	54	全顺式-7,10,13-十六碳三烯醛	1.87	2.37	1.78	2.01	1.87	1.92	1.81	1.95	2.97	2.71	3.12	3.44	2.67	3.76	3.89
	55	3-己烯醛	-	-	-	-	0.13	0.15	0.2	0.31	0.45	0.39	0.51	0.64	0.71	0.51	0.36
	56	己醛	2.68	1.26	2.05	1.84	1.56	1.49	1.35	1.67	2.01	2.87	2.85	2.62	2.68	2.32	2.43
	57	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸烯二酮	-	-	-	0.02	-	-	0.06	-	0.04	0.1	0.08	0.12	0.17	0.05	0.11
	58	2-丁基-2-辛烯醛	0.05	0.01	0.03	-	0.01	0.02	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
	59	(E)-2-己烯醛	1.89	2.38	3.32	2.76	2.68	3.15	3.87	3.69	4.42	4.29	4.62	5.23	5.58	5.85	5.24
	60	β -环柠檬醛	-	-	-	0.02	-	0.04	0.01	0.12	0.12	0.09	0.11	0.17	0.09	0.04	0.07
	61	E-15-十七碳烯醛	0.14	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		醛类总量	7.89	6.49	7.85	6.97	6.46	7.62	8.7	9.86	13.32	13.87	14.87	16.17	15.43	17.07	15.96
	62	大马士酮	-	0.08	0.13	-	0.13	0.06	0.08	0.11	0.12	0.1	0.09	-	0.03	0.02	0.04
酮类	63	3-戊烯-2-酮	0.57	0.18	0.25	0.18	0.12	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	64	香叶基丙酮	0.21	0.07	-	0.05	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
	65	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.23	0.14	0.19	0.2	0.16	0.17	-	0.14	0.14	0.1	-	0.05	-	-	-

Continued

66	4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-1-基)3-丁烯-2-酮	0.45	0.36	0.41	0.38	0.32	0.35	0.29	0.27	0.16	0.21	0.13	0.13	0.08	0.08	0.04
67	α -紫罗酮	0.33	0.28	0.39	0.27	0.23	0.29	0.21	0.3	0.19	0.17	0.26	0.23	0.17	0.14	0.13
68	2-庚酮	0.05	-	-	0.02	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
69	6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮	0.06	-	0.02	0.01	-	0.02	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-
70	3,5-辛二烯-2-酮	0.22	0.11	0.03	-	0.02	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-
71	顺-茉莉酮	0.57	0.49	0.55	0.62	0.65	0.72	0.85	0.78	0.81	0.87	0.96	0.94	0.78	0.59	0.65
72	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.37	0.31	0.33	0.22	0.29	0.17	0.23	0.12	0.28	0.16	0.13	0.14	0.08	0.07	0.07
73	六氢假性紫罗兰酮	-	-	-	-	0.02	0.01	0.02	0.04	0.02	0.03	-	0.05	0.02	-	0.02
74	β -紫罗兰酮	0.35	0.37	0.34	0.46	0.38	0.49	0.45	0.54	0.68	0.72	0.83	0.89	0.81	0.92	1.29
75	植酮	0.13	0.09	0.12	0.07	0.14	0.13	0.13	0.17	0.19	0.15	0.21	0.18	0.08	0.09	0.05
	酮类总量	2.97	2.22	2.38	2.3	2.23	2.35	2.19	2.39	2.49	2.41	2.52	2.62	2.02	1.89	2.25
76	罗勒烯	-	-	-	-	-	-	0.03	0.02	-	-	-	-	-	-	-
77	萜品油烯	-	-	-	-	-	-	0.02	-	0.01	-	0.01	-	-	-	0.01
78	萘	0.08	0.04	0.04	-	0.03	0.06	-	0.05	0.07	-	0.01	-	-	-	0.02
79	1, 3, 5, 8-十一四烯	0.15	0.09	0.12	0.1	0.05	-	-	-	-	0.03	-	0.01	-	-	0.01
80	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘	-	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01	-	0.02	-	-	-	-	-	0.01
81	α -蒎烯	0.03	0.04	-	-	0.03	0.05	-	0.09	-	0.02	0.1	0.04	-	-	0
82	β -衣兰烯	0.02	-	-	-	-	0.04	0.01	-	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02
83	十五烷	0.11	0.14	0.08	0.09	0.12	0.15	-	0.08	0.1	-	0.07	0.09	0.1	0.08	0.08
84	δ -杜松烯	0.31	0.28	0.18	0.25	0.14	0.2	-	0.11	0.17	0.16	0.14	0.09	-	-	0.04
85	三十六烷	0.21	0.21	-	0.15	0.17	0.11	0.18	0.2	0	0.07	0.1	0.13	0.11	0.1	0.2
86	3-甲基-十七烷	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	0.02	-	-
87	2,6,10,14-四甲基十五烷	-	-	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	0.01
88	二十三烷	0.17	0.13	0.08	-	-	0.16	0.12	-	0.05	-	0.06	-	-	0.1	0.13
89	二十一烷	0.18	0.14	0.32	0.17	0.51	0.19	0.27	0.35	0.31	0.28	0.23	0.3	0.15	0.26	0.53
90	植烷	-	-	0.03	0.01	0.02	-	-	0.02	-	-	0.01	0.03	0.01	0.02	0.06
91	二十烷	0.07	0.02	0.05	-	0.06	-	0.04	0.07	-	0.04	-	0.03	-	0.01	0.03
92	1-十九碳烯	-	-	-	-	-	0.03	0.02	-	-	0.02	-	-	-	-	-
	烃类总量	1.33	1.11	0.93	0.79	1.17	1.01	0.65	1	0.75	0.66	0.73	0.75	0.41	0.61	1.13
93	壬酸	0.61	0.31	-	0.28	0.25	0.22	0.32	0.15	0.19	0.06	0.14	0.06	-	0.04	0.01
94	香叶酸	-	-	0.09	0.07	0.08	0.16	0.26	0.38	0.64	0.59	0.87	1.12	0.98	0.91	1.04
95	棕榈酸	21.74	22.83	18.38	16.95	18.06	14.02	15.12	12.78	11.76	12.42	12.47	12.75	12.01	14.23	14.36
96	癸酸	0.31	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
97	十四酸	0.21	0.09	0.13	0.15	0.1	-	0.07	-	0.1	0.12	-	0.16	0.1	0.08	0.15
98	棕榈油酸	0.19	-	0.15	0.07	0.09	0.02	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-

Continued

	99	庚酸	0.05	-	0.03	0.05	-	-	0.02	-	-	-	-	0.08	-	-	-
	100	肉豆蔻酸	0.21	0.11	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	101	亚油酸	3.42	3.51	3.38	3.48	3.27	3.01	3.04	2.96	2.87	2.71	2.73	2.26	1.96	1.87	2.22
	102	辛酸	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	0.05	0.1	0.11	0.13	-	0.05	0.05
		酸类总量	26.74	26.85	22.16	21.13	21.85	17.55	18.84	16.29	15.61	16	16.32	16.56	15.05	17.18	17.83
	103	2-戊基呋喃	0.02	0.02	-	-	-	0.01	-	0.01	-	-	-	0.01	0.05	0.04	0.06
	104	2,5-二甲基吡嗪	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.04	0.07
	105	4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,7,8,8a-八氢-1-萘酚	0.11	-	-	0.05	0.02	-	0.05	-	-	0.04	-	0.01	-	0.02	-
其他	106	吡啶	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	0.09	-	0.02	0.09	0.06	0.09
	107	4-乙烯基愈创木酚	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	-	0.01	-	-	-	-
	108	苯乙腈	0.26	0.23	0.13	0.18	0.15	0.06	0.1	0.13	0.12	0.09	0.11	0.07	-	0.12	0.12
	109	甲基吡嗪	-	0.01	-	-	0.03	-	-	0.02	0.01	-	0.02	-	0.04	0.07	0.08
	110	油酸腈	0.18	0.09	0.11	0.15	0.09	0.07	0.12	0.11	0.08	0.12	0.14	0.08	0.17	0.12	0.31
		其他总量	0.55	0.33	0.24	0.38	0.29	0.13	0.31	0.31	0.21	0.34	0.28	0.18	0.3	0.39	0.6
		各类香气物质相对总量	75.08	74.02	73.45	71.98	77.33	79.52	83.23	84.78	87.82	88.52	89.63	92.2	83.99	80.32	78.43

痕量香气成分: -。

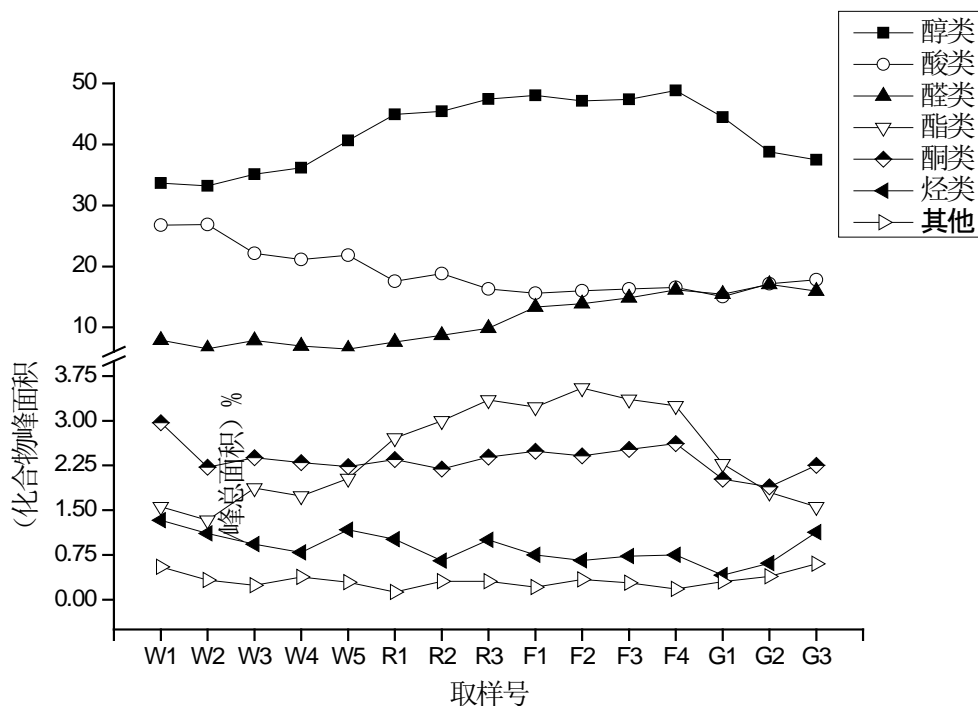


Figure 1. The dynamic change of the relative content of volatile substances in black tea during processing (Compound peaks area/ Total peak area) %

图 1. 红条茶加工过程中香气类物质相对含量的动态变化(化合物峰面积/峰总面积) %

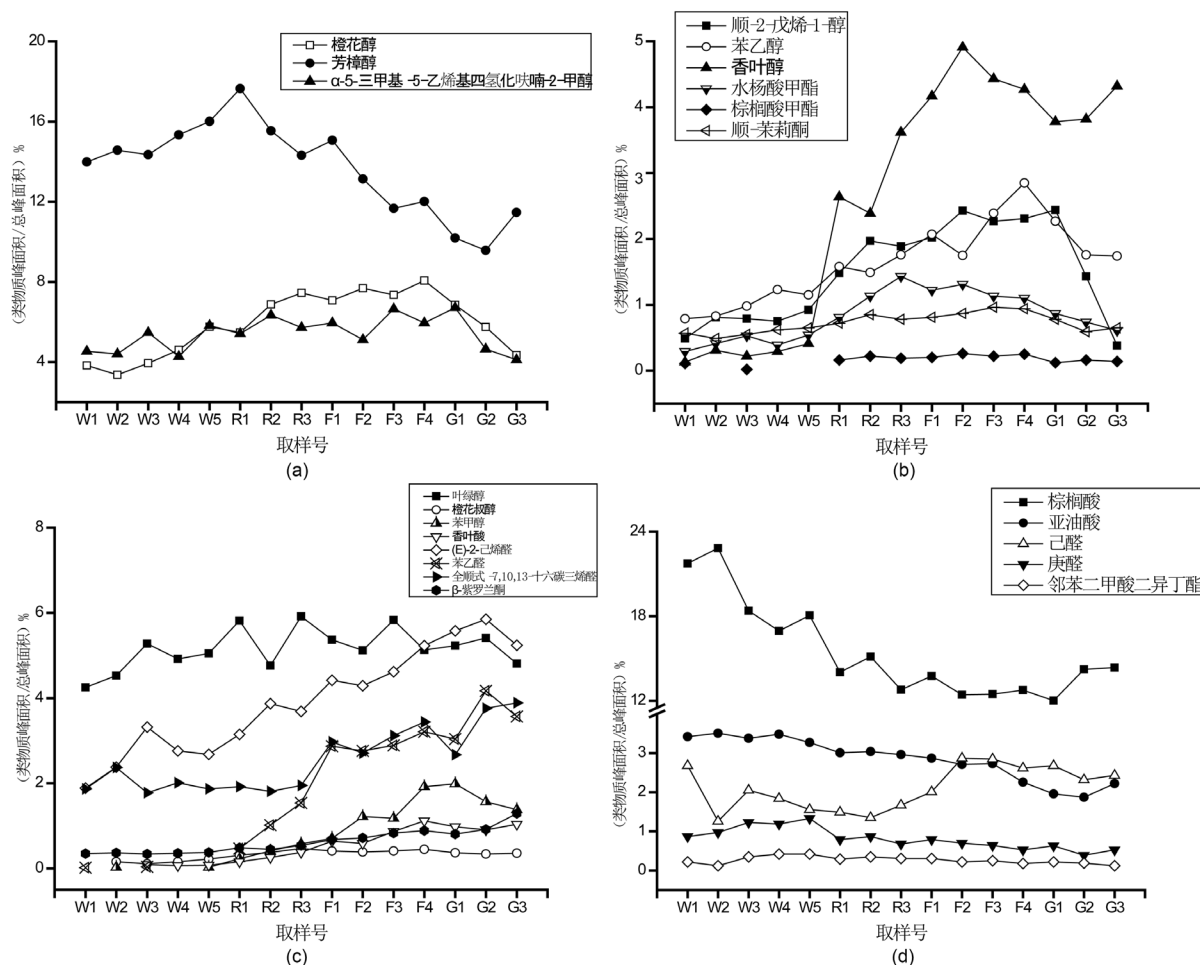


Figure 2. The dynamic change of the relative content of major aroma compounds in black tea processing (Compound peaks area/ Total peak area) %

图 2. 红茶茶加工过程中主要香气成分相对含量的动态变化(类物质峰面积/总峰面积)%

则逐渐减小(图 2(a)、图 2(b)), 其原因主要是从萎凋开始到发酵后期糖苷类香气前体发生酶促水解作用[17]、氨基酸组分发生氧化降解作用[18]、脂肪酸发生酶促氧化作用以及脂肪酸与低级醇脱水缩合或发生反应产生酯类物质等所致, 而干燥中的高温可使反应酶失活, 并对这些香气组分有强烈挥发作用, 使干燥工艺中这些香气成分含量不断降低; 2) 从萎凋开始到干燥结束, 叶绿醇、橙花叔醇、苯甲醇、香叶醇、(E)-2-己烯醛、苯乙醛、全顺式-7,10,13-十六碳三烯醛、 β -紫罗兰酮等香气成分逐渐增加(图 2(c)), 其原因主要是从萎凋开始到发酵后期氨基酸组分发生氧化作用以及脂肪酸持续发生酶解作用, 使这些香气组分相对含量不断提高, 同时这些香气组分为高沸点香气, 主要由加热降解产生, 所以高温干燥过程中, 其相对含量仍继续增加; 3) 从萎凋开始到干燥结束, 棕榈酸、亚油酸、己醛、庚醛、邻苯二甲酸二异丁酯等香气成分的相对含量一直逐渐减小(图 2(d)), 其原因主要是从萎凋开始到发酵后期两种主要脂肪酸发生降解作用, 使其生成小分子的醛、酮、酸, 同时干燥高温能使脂肪酸继续降解, 所以两种脂肪酸相对含量逐渐减小。

由此可见, 细胞在萎凋工艺中逐步失水, 细胞壁透性增加, 而细胞内各种酶的代谢主要为水解反应, 大部分水解酶活性都有所增强, 存在于液泡外的键合态的香气成分在活性不断增强的糖苷酶的作用下分解, 游离出大量香气成分; 与此同时高级脂肪酸在脂肪氧化酶等作用下发生氧化降解, 生成六碳醛、醇、

酸等挥发性化合物, 香气成分种类增多, 含量保持上升趋势。揉捻工艺中, 细胞破碎, 不仅使儿茶素类物质充分与 PPO、POD 接触反应, 生成大量氧化产物邻醌类, 而后邻醌类与氨基酸、 β -胡萝卜素、脂肪酸发生偶联氧化反应, 生成大量游离态香气, 而且使大量存在于细胞液泡内的键合态香气成分进入细胞质中, 与相应的糖苷酶接触, 释放出游离态的香气成分, 同时揉捻使细胞壁破损, 促使细胞壁上大量高级脂肪酸类的氧化降解, 这也利于香气的形成。揉捻是发酵工序的开始, 伴随发酵时间的延长, 以多酚类化合物氧化为主体的一系列偶联氧化反应成为香气成分形成的主要途径, 同时随着糖苷类酶促反应的进行, 发酵叶的香气成分种类及含量都呈大幅增加趋势, 所以发酵工艺是红茶香气形成的关键工艺[19][20]。高温条件下的干燥使发酵叶的香气种类和含量减少, 尤以低沸点香气成分减少更为显著; 同时干燥工艺也是香气形成重要工序, 其香气形成途径包括儿茶素类邻醌类的偶联氧化反应、糖类物质与氨基酸的 Maillard 反应及氨基酸、糖的分解作用等。

4. 讨论

红茶加工过程中香气成分变化以醇类、脂肪酸类、醛类为主, 其特征性香气成分是芳香醇及其氧化物、脂肪酸类降解产物和橙花醇、香叶醇等单萜烯醇[21][22]。萎凋工艺是红茶香气形成的基础, 主要特征香气在萎凋工艺大部分含量呈增加趋势, 糖苷酶活性在萎凋工艺中快速增加, 以键合态形式存在的糖苷被大量水解生成游离态香气成分, 尤其是叶绿醇、苯乙醛、橙花叔醇等萜烯醇类含量明显增加, 游离态香气成分总量大幅增长; 通过适当延长萎凋时间, 保持一定的鲜叶含水量, 能够有效作用萎凋叶的各个酶体系活性, 对香气形成大有帮助。萎凋叶经揉捻发酵, 细胞破碎, 酶性氧化还原强烈, 各香气组分在此过程都有不同程度的变化, 苯甲醇、苯乙醛、棕榈酸甲酯经揉捻后生成, 苯乙醛、香叶醇、全顺式-7,10,13-十六碳三烯醛在揉捻、发酵工艺期间相对于萎凋工艺期间含量大幅增加; 4种主要醛类香气成分相对于萎凋工艺都有明显增加; 主要脂肪酸类含量都有所下降, 说明高级脂肪酸在大量邻醌类存在条件下的揉捻、发酵工艺被降解生成小分子醇、酮、醛类; 从香气成分变化情况可看出, 随着发酵时间的延长, 对香气品质有利的芳樟醇明显下降, 其他主要特征香气成分增长趋缓, 而对香气品质形成不利的(E)-2-己烯醛含量表现出明显增加趋势, 故发酵时间的缩短对红茶香气品质形成具有重要作用。从红茶香气分析数据来看, 在干燥阶段, 除 β -紫罗兰酮、苯乙醛、全顺式-7,10,13-十六碳三烯醛因高温加热而增加外, 其他主要香气成分含量相对发酵末期 F4 时都出现了不同程度的下降, 说明高温对红茶香气具有强烈挥发性, 特别是低沸点香气成分[23], 所以红茶干燥毛火需高温短时, 足火需低温慢烘, 才能使发酵叶的香气成分有效保留, 提高红茶的香气品质。因此, 在实际生产中, 在控温控湿条件下, 通过适当延长萎凋时间、缩短发酵时间及毛火干燥与足火干燥时间, 有利于红茶香气品质的提高。

基金项目

国家重点研发计划“茶食品绿色加工核心技术与产品创制”(2017YFD0400803); 长沙市科技计划重大专项“现代茶制品绿色低碳加工关键技术创新与产品开发”(kq1703003)。

参考文献 (References)

- [1] 吕连梅, 董尚武. 茶叶香气的研究进展[J]. 茶叶, 2002, 28(4): 181-184.
- [2] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 4.
- [3] Takeo, T. (1983) Characteristics of the Aroma Constitution Found in Native China Black Teas. *Agricultural and Biological Chemistry*, **47**, 1377-1379.
- [4] Takeo, T. (1981) Production of Linalool and Geraniol by Hydrolytic Breakdown of Bound Forms in Disrupted Tea Shoots. *Phytochemistry*, **120**, 2145-2147. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(81\)80103-3](https://doi.org/10.1016/0031-9422(81)80103-3)

- [5] 竹尾忠一. 乌龙茶和红茶香气的食品化学研究[J]. 茶业试验场研究报告, 1985, 9(20): 175-180.
- [6] Aissaka, H., Kosuge, M. and Yamanishi, T. (1978) Comparison of the Flavours of Chinese “Keemun” Black Tea and Ceylon Black Tea. *Agricultural and Biological Chemistry*, **42**, 2157-2159.
- [7] 王华夫, 游小清. 祁门红茶单萜烯醇形态转变的研究[J]. 中国茶叶, 1996, 8(6): 22-23.
- [8] 王秋霜, 陈栋. 广东红茶香气成分的比较研究[J]. 茶叶科学, 2012, 4(1): 9-16.
- [9] Wickremashinghe, R.L., *et al.* (1973) Molecular Basis of Alcoholic Aroma Formation in Oolong Tea. *CHINATEA*, **4**, 75-79.
- [10] Owuor, P.O., 覃洪斌. 揉捻方法对红茶化学组分与品质的影响[J]. 热带作物译丛, 1991, 17(2): 21-24.
- [11] 夏涛, 童启庆. 红茶芳香物质的前体及其转化的途径[J]. 中国茶叶加工, 1996, 6(2): 32-33.
- [12] 邹勋, 孟涛, 江立健, 吴润平, 钱国明. 冷冻工艺对红茶部分品质的影响[J]. 福建茶叶, 2017, 39(12): 7-8.
- [13] 徐元骏, 何靓, 贾玲燕, 吴媛媛, 屠幼英. 不同地区及特殊品种红茶香气的差异性[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2015, 41(3): 323-330.
- [14] 任洪涛, 周斌, 夏凯国, 秦太峰, 张劲松. 不同级别云南工夫红茶香气成分比较分析[J]. 南方农业学报, 2012, 43(4): 489-492.
- [15] 朱旗, 施兆鹏, 任春梅. 绿茶香气不同提取方法的研究[J]. 茶叶科学, 2001, 21(1): 38-43.
- [16] 中国供销合作社杭州茶叶研究所. GB/T 8304-2002 茶水分测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [17] 廖书娟, 童华荣. 不同茶树品种脂肪酸和糖苷类香气前体分析[J]. 西南大学学报, 2008, 30(8): 62-66.
- [18] 原利男, 久保田悦郎, 严峻. 茶的氨基酸与糖的加热反应的香气成分[J]. 茶叶科学技术, 1983(1): 47-48.
- [19] 舒庆龄, 赵和涛. 祁门红茶香气成分的初步研究[J]. 植物学报, 1991, 33(3): 226-231.
- [20] 汪开华, 陈贞纯, 屠幼英. 发酵程度对红茶品质的影响[J]. 茶叶, 2012, 2(3): 168-171.
- [21] Hatanaka, A., Kajiwara, T. and Sekiya, J. (1976) Molecular Basis of Alcoholic Aroma Formation in Oolong Tea. *Phytochemistry*, **15**, 1125-1126.
- [22] Yano, M., Okada, K., *et al.* (1990) Studies on the Precursors of Monoterpene Alcohol in Tea Leaves. *Agricultural and Biological Chemistry*, **54**, 1023-1028.
- [23] 宛晓春. 不同干燥温度和方式对绿茶香气组分和特征影响的研究[J]. 无锡轻工业学院学报, 2001, 2(3): 132-135.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2166-613X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjfn@hanspub.org