

刘文静, 韦航, 傅建炜, 等. 福建省 3 类陈年老茶主要成分含量分析[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(4): 170–175.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.04.028

福建省 3 类陈年老茶主要成分含量分析

刘文静^{1,2}, 韦航^{1,2}, 傅建炜^{1,2}, 黄彪^{1,2}, 黄财标³

(1. 福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 福建福州 350003;

2. 福建省农产品质量安全重点实验室, 福建福州 350003; 3. 福建省茶叶质量检测与技术推广中心, 福建福州 350003)

摘要:分析比较 5、10、15 年陈不同乌龙茶、红茶和白茶等老茶中儿茶素类化合物、咖啡碱、茶氨酸、茶黄素等成分的含量。检测发现, 5 年以上的陈年老茶中, 白茶中的茶多酚(儿茶素类化合物)含量总体最高, 其次为乌龙茶, 红茶最低; 咖啡碱、茶氨酸含量均表现为白茶最高, 红茶次之, 乌龙茶最低; 红茶中的茶黄素含量总体高于白茶、乌龙茶, 且储藏时间越长, 差异越明显。在同一种类的陈年老茶中, 一些主要化合物含量在不同品种间存在较大差异, 龙凤熟茶的没食子儿茶素没食子酸酯含量显著低于其他几种乌龙茶($P < 0.05$), 而没食子酸含量则明显较高($P < 0.05$); 白茶寿眉中的儿茶素、表没食子儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯和表儿茶素没食子酸酯等儿茶素类化合物, 以及咖啡碱和茶氨酸均明显高于牡丹和贡眉。茶叶中表儿茶素、表没食子酸酯儿茶素含量在 10 年陈的金佛与龙凤熟茶间差异不显著, 而 15 年陈的金佛显著高于龙凤熟茶($P < 0.05$); 儿茶素和表没食子酸酯儿茶素含量在 5 年陈的金佛与老纵水仙之间差异不明显, 而 10 年陈的金佛显著高于老纵水仙($P < 0.05$); 5 年陈的寿眉与牡丹中表儿茶素、没食子儿茶素没食子酸酯、表儿茶素没食子酸酯含量差异不显著, 但在 10 年陈、15 年陈的寿眉中, 这 3 种成分含量显著高于牡丹; 5 年陈和 10 年陈寿眉中的茶氨酸含量显著高于牡丹($P < 0.05$), 但 15 年陈的寿眉、牡丹中的茶氨酸含量差异不显著。比较分析结果可知, 虽然长时间储藏后, 茶叶中重要的化学成分含量均发生变化, 但是加工工艺不同仍是这 3 类陈年老茶中茶多酚、咖啡碱和茶氨酸等重要成分含量差别较大的主要原因; 随着存储时间的延长, 各个陈年老茶之间主要成分含量差异也发生了变化。

关键词:陈年老茶; 储藏; 品质; 儿茶素类化合物; 乌龙茶; 红茶; 白茶

中图分类号: TS272.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2022)04-0170-06

茶是一种对人体有生理调节作用的功能性饮品, 其功能成分包括茶多酚(儿茶素类化合物)、茶氨酸、咖啡碱、茶黄素和茶多糖等^[1]。在不同茶叶品类中, 这些功能成分的组成和含量不同, 从而使茶叶呈现各自特有的品质风味和生理功效。我国茶类根据加工方法和品质特征可以划分为绿茶、黄茶、黑茶、白茶、青茶(乌龙茶)和红茶六大类^[2], 它们的品质风味各具一格, 一方面是由于六大茶类对

鲜叶原料的品种和嫩度要求不尽相同, 更重要的是不同茶类的加工方法各异^[3-4]。六大茶类特有的品质特征是多种品质化学成分相互协调作用的综合表现, 各成分之间不同的感官阈值和呈色香味值及不同浓度配比使其呈现独特的色香味特征^[5]。构成茶味的特征物质主要有茶多酚、氨基酸、糖类、咖啡碱、果胶等, 其中以茶多酚、氨基酸和咖啡碱对茶叶品质的影响最大^[6]。

陈年老茶亦称年份茶, 是指存储一段时间后具有保健功能的茶叶。茶叶在陈化过程中, 其化学品质会发生变化, 部分大分子物质逐渐氧化、降解, 一些小分子物质会聚合或氧化, 各种色素物质和呈味物质产生重组, 从而表现出与新茶不同的感官品质^[7]。研究发现, 经长时间存储的茶叶中儿茶素^[8-9]、氨基酸^[10]和咖啡碱^[11]等有效成分, 无论是含量还是组成均会产生变化。因此, 研究不同陈年老茶之间茶多酚、氨基酸和咖啡碱等主要成分的差异, 对陈年老茶的品质分析具有一定意义。已有不

收稿日期: 2021-06-03

基金项目: 福建省公益类项目(编号: 2018R1018-5); 福建省农业科学院项目: 福建省“5511”协同创新工程项目(编号: XTCXGC2021020); 福建省科技经济融合服务平台(编号: FJKX2020-5); 福建省农业科学院创新团队项目(编号: CXTD2021011-1)。

作者简介: 刘文静(1982—), 女, 山东寿光人, 硕士, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全与检测技术研究。E-mail: 411935637@qq.com。

通信作者: 傅建炜, 博士, 研究员, 从事农产品质量安全技术研究。E-mail: jianwei_fu@hotmail.com。

少研究对不同茶叶中的主要成分进行比较分析^[12-15],但研究对象主要为新产茶叶,对存放 5 年以上的不同种类陈年老茶有效成分含量的比较分析未见报道。本研究以采购自福建省各茶叶店、超市及茶厂的陈年老茶为研究对象,综合前人对儿茶素、咖啡碱等茶叶中主要成分测定的结果,比较分析红茶、白茶和乌龙茶 3 个类型陈年老茶的儿茶素类化合物、咖啡碱、茶氨酸、茶黄素等成分的含量,以期对陈年老茶的品质分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

陈年老茶购自福建省各茶叶店、超市及茶厂。乌龙茶的 3 个 5 年陈的品种为老枳水仙、金佛和大红袍,3 个 10 年陈的品种为龙凤熟茶、老枳水仙和金佛,2 个 15 年陈的品种为龙凤熟茶和金佛。3 个储存年份的红茶均为功夫红茶。5 年陈、10 年陈白茶选择寿眉、牡丹和贡眉 3 个品种,15 年陈的 2 个品种为寿眉和牡丹。

采用的 15 种标准品如下:甲酸(色谱纯,美国 Waters 公司)、乙腈(色谱纯,美国 Fisher 公司)、甲醇(色谱纯,MERCK 公司);咖啡碱(caffeine,CAF)、儿茶素(catechin,C)、表儿茶素(epicatechin,EC)、表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate,ECG)、表没食子酸酯儿茶素(epigallocatechin,EGC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate,EGCG)、没食子儿茶素(gallocatechin,GC)、儿茶素没食子酸酯(catechin gallate,CG)、没食子酸(gallic acid)、茶氨酸(L-theanine,THE)、没食子儿茶素没食子酸酯(gallocatechin gallate,GCG)、茶黄素(theaflavin,TF)、茶黄素-3-单没食子酸酯(theaflavin-3-gallate,TF-3-G)、茶黄素-3'-单没食子酸酯类(theaflavin-3'-gallate,TF-3'-G)、茶黄素-3,3'-双没食子酸酯(theaflavin-3,3'-digallate,TFDG),均由斯坦福化工生产,纯度均不低于 99%。

1.2 仪器与设备

Waters H-Class 超高效液相色谱-串联四级杆质谱、电喷雾离子源、Waters e2695 型高效液相色谱仪、2998 二极管阵列检测器,购自美国 Waters 公司;Qirect-Q5 Milipore 超纯水设备,购自美国密理博公司;IKA 旋涡混合器,购自美国 IKA 公司。

试验时间:2019 年 9 月至 2020 年 11 月;试验地

点:福建省农产品质量安全重点实验室。

1.3 试验方法

1.3.1 液质方法 除茶黄素外的 11 种茶叶有效成分采用液质方法测定。具体步骤:精确称取 0.200 0 g 磨碎均匀的茶叶样品放入 15 mL 离心管中,加入 10.0 mL 70 ℃ 甲醇水溶液(体积分数为 70%),称质量。用玻璃棒充分搅拌均匀后,立即移入 70 ℃ 水浴中,每隔 5 min 进行 1 次振荡,提取 20 min 后,于 3 500 r/min 离心 10 min,上清液用流动相稀释 100 倍,过 0.22 μm 有机滤膜,待测。

液相分析条件:色谱柱为 ACQUITY HSS T3 柱(100.0 mm × 2.1 mm,粒径 1.7 μm),流速为 0.4 mL/min,柱温为 40 ℃,进样体积为 2 μL。流动相 A 是乙腈,B 是体积分数为 0.1% 的甲酸水溶液,流动相按如下梯度洗脱:0 ~ 5 min,10% ~ 90% A,5 ~ 6 min,90% A,6.1 ~ 8.0 min,10% A。

质谱分析条件:质谱分析的离子源为电喷雾正离子源(ESI+),扫描方式为正离子扫描,检测方式为多反应监测(MRM),离子源温度为 120 ℃,去溶剂气流量为 1 000 L/h,脱溶剂气温度为 500 ℃,锥孔气流为氮气,流速为 50 L/h,锥孔电压为 1.5 kV。

标准溶液的配制:分别精确称取咖啡碱、儿茶素等 11 种标准品各 10 mg,用甲醇定容至 10 mL,得到 11 种有效成分的标准品母液,质量浓度均为 1.0 mg/mL,避光置于 -20 ℃ 冰箱中保存,试验时取母液配制质量浓度为 10 μg/mL 的单标中间液,根据需要用甲醇配成合适质量浓度的混合标准工作溶液,用于制作标准工作曲线,现配现用。

1.3.2 液相方法 茶黄素的测定参考 GB/T 30483—2013《茶叶中茶黄素的测定 高效液相色谱法》。

1.3.3 数据分析 用 Excel 2007 对试验数据进行处理;用 SPSS 19.0 对试验数据进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 5 年陈的陈年老茶主要成分测定结果

从表 1 可见,在 5 年陈的陈年老茶中,3 个种类茶叶的儿茶素含量均表现为乌龙茶 > 白茶 > 红茶,且差异显著($P < 0.05$),其中含量最高的大红袍是功夫红茶的 7 倍;在同一种类茶叶中,儿茶素含量也有差异,乌龙茶中大红袍的儿茶素含量高于老枳水仙、金佛,差异达显著水平($P < 0.05$),而 3 个白茶品种中儿茶素含量相差不大。白茶贡眉的表儿茶素含

量最高(16.2 mg/kg),是功夫红茶(1.6 mg/kg)的 10 倍,同时也高于其余几类茶叶,与其他茶叶表儿茶素含量差异显著($P<0.05$)。白茶中的表儿茶素没食子酸酯含量显著高于乌龙茶和红茶,不同白茶品种间表儿茶素没食子酸酯含量有差异,表现为贡眉>牡丹>寿眉,贡眉与其他二者相比差异显著($P<0.05$);3 种乌龙茶及红茶中表儿茶素没食子酸酯含量较低,且差异不显著。功夫红茶中的表没食子酸酯儿茶素含量极低(2.4 mg/kg),远低于其余几种茶叶,寿眉中的表没食子酸酯儿茶素含量最高(53.0 mg/kg),与其余几种茶叶相比差异显著($P<0.05$)。白茶中的表没食子儿茶素没食子酸酯含量极高(250.9~405.0 mg/kg),不同品种间表现为寿眉>牡丹>贡眉,且差异显著($P<0.05$);乌龙茶次之(134.7~151.8 mg/kg),不同品种间相比差异不显著;红茶最低,仅为 15.6 mg/kg。乌龙茶中

的没食子儿茶素含量显著高于红茶、白茶($P<0.05$),表现为大红袍>金佛>老纵水仙;白茶的没食子儿茶素含量在不同品种间差异不大,而红茶最低。功夫红茶中没食子儿茶素没食子酸酯含量是几种茶叶中最低的(1.8 mg/kg),与乌龙茶、白茶间差异显著($P<0.05$)。在所检测茶叶样品中,除了贡眉的没食子酸含量较低外,其余几类之间的差异不显著。不同种类茶叶中的咖啡碱含量差异显著($P<0.05$),白茶最高(211.1~305.8 mg/kg),红茶次之(188.3 mg/kg),乌龙茶最低(124.0~138.0 mg/kg)。与咖啡碱相似的是,乌龙茶中的茶氨酸含量(1.2~2.3 mg/kg)远低于白茶(42.1~69.8 mg/kg)、红茶(26.7 mg/kg);不同品种乌龙茶中咖啡碱、茶氨酸含量的差异均不显著。红茶中的茶黄素含量最高,除了白茶贡眉与其相差不大外,其他茶叶中茶黄素含量与其相比均显著较低。

表 1 5 年陈茶叶样品中的主要化学成分含量

茶叶样品		含量(mg/kg)					
类别	品种	儿茶素	表儿茶素	表儿茶素没食子酸酯	表没食子酸酯儿茶素	表没食子儿茶素没食子酸酯	没食子儿茶素
乌龙茶	老枳水仙	6.3±2.6b	7.3±0.4bc	2.1±0.9c	27.7±7.6d	134.7±19.3d	12.6±3.3c
	金佛	6.1±1.3b	6.0±1.7c	1.8±0.4c	26.0±8.1d	141.0±27.8d	15.9±3.4b
	大红袍	7.7±1.9a	8.7±0.9b	3.3±4.8c	35.3±5.6c	151.8±15.7d	18.5±5.8a
红茶	功夫红茶	1.1±0.7d	1.6±1.1d	8.1±6.1c	2.4±0.7e	15.6±6.2e	0.8±0.2e
白茶	寿眉	3.8±1.0c	8.1±2.6bc	64.7±9.6b	53.0±7.7a	400.5±42.7a	5.6±1.4d
	牡丹	4.4±1.9c	9.2±2.0b	70.2±11.4b	30.4±7.0cd	309.0±58.4b	3.4±0.7dd
	贡眉	4.5±2.2c	16.2±7.8a	84.3±18.1a	43.8±22.9b	250.9±62.4c	4.6±2.4d

茶叶样品		含量(mg/kg)				
类别	品种	没食子儿茶素没食子酸酯	没食子酸	咖啡碱	茶氨酸	总茶黄素
乌龙茶	老枳水仙	16.6±3.0b	10.5±2.5a	138.0±12.8e	2.3±1.2d	0.6±0.2b
	金佛	18.3±5.7b	9.6±2.4a	124.0±11.7e	1.2±0.7d	0.6±0.2b
	大红袍	20.4±2.6ab	8.9±1.2ab	133.2±12.4e	1.8±1.6d	0.7±0.2b
红茶	功夫红茶	1.8±0.8c	9.8±2.5a	188.3±32.7d	26.7±13.6c	7.2±3.8a
白茶	寿眉	20.0±7.8ab	11.6±3.8a	305.8±23.5a	63.5±24.2a	2.9±1.6b
	牡丹	24.8±10.2a	10.9±7.6a	265.5±19.8b	42.1±10.4b	3.1±2.3b
	贡眉	17.8±6.5b	5.4±4.3b	211.1±27.0c	69.8±16.4a	7.0±3.5a

注:数据为 3 次重复的平均值,同一列数据的不同品种间标有不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),下表同。

2.2 10 年陈的陈年老茶主要成分测定结果

从表 2 可以看出,10 年陈的陈年老茶中,3 个种类茶叶的儿茶素含量总体表现为乌龙茶高于白茶、红茶;与 5 年陈茶叶不同的是,白茶中寿眉的儿茶素含量高于牡丹和贡眉,差异达显著水平($P<0.05$)。在 10 年陈的茶叶中,功夫红茶中的表儿茶素含量仍最低(0.7 mg/kg);3 种乌龙茶的表儿茶素含量均较

高;与 5 年陈的不同,10 年陈的白茶中表儿茶素含量最高的为寿眉,显著高于牡丹、贡眉($P<0.05$)。10 年陈的白茶中的表儿茶素没食子酸酯含量显著高于乌龙茶、红茶($P<0.05$),不同白茶品种间表儿茶素没食子酸酯含量有差异,含量最高的为寿眉,显著高于牡丹、贡眉($P<0.05$)。乌龙茶中的表没食子酸酯儿茶素含量总体相对较高,白茶寿眉的表

没食子酸酯儿茶素含量显著高于牡丹、贡眉 ($P < 0.05$),而后二者之间的差别较小;红茶中的表没食子酸酯儿茶素含量最低,仅为 1.5 mg/kg。比较 10 年陈茶样品中的表没食子儿茶素没食子酸酯含量可知,白茶中寿眉最高 (396.8 mg/kg),其次为牡丹 (193.1 mg/kg),贡眉 (119.1 mg/kg) 最低,3 种白茶两两之间差异均达显著水平 ($P < 0.05$);乌龙茶中龙凤熟茶的表没食子儿茶素没食子酸酯含量显著低于老纵水仙和金佛 ($P < 0.05$),后二者间差异不显著;红茶中的表没食子儿茶素没食子酸酯含量仍为最低,为 (11.1 mg/kg)。乌龙茶中的没食子儿茶素含量显著高于白茶、红茶 ($P < 0.05$),其中金佛最高,达 15.4 mg/kg;红茶、白茶中没食子儿茶素含量较低,且白茶品种之间差异不显著。乌龙茶中老纵水仙、金佛间的没食子儿茶素没食子酸酯含量相差不大,

但都显著高于龙凤熟茶 ($P < 0.05$);白茶中牡丹、贡眉的没食子儿茶素没食子酸酯含量均显著低于寿眉 ($P < 0.05$),与其他样品相比,红茶的没食子儿茶素没食子酸酯含量最低。乌龙茶中龙凤熟茶的没食子酸含量极高 (46.8 mg/kg),是同为乌龙茶的老纵水仙 (8.7 mg/kg)、金佛 (7.1 mg/kg) 的 5 倍以上,同时也显著高于其他茶叶样品。乌龙茶中的咖啡碱 (117.9 ~ 132.5 mg/kg) 和茶氨酸 (1.8 ~ 9.2 mg/kg) 含量较低,显著低于红茶和白茶 ($P < 0.05$);白茶中寿眉的咖啡碱、茶氨酸含量最高,分别为 348.2、45.3 mg/kg,牡丹次之,贡眉最低。10 年陈功夫红茶的茶黄素含量最高 (5.5 mg/kg),显著高于白茶、乌龙茶 ($P < 0.05$),乌龙茶的茶黄素含量则较低 (0.2 ~ 0.5 mg/kg)。

表 2 10 年陈茶叶样品中的主要化学成分含量

茶叶样品		含量 (mg/kg)					
类别	品种	儿茶素	表儿茶素	表儿茶素 没食子酸酯	表没食子 酸酯儿茶素	表没食子儿茶素 没食子酸酯	没食子儿茶素
乌龙茶	龙凤熟茶	4.0 ± 0.2b	8.2 ± 0.2a	1.6 ± 0.3c	33.2 ± 1.1ab	56.3 ± 4.4d	10.8 ± 0.2b
	老枳水仙	3.9 ± 0.4b	6.9 ± 0.9ab	1.2 ± 0.2c	30.5 ± 5.4b	149.7 ± 8.9bc	9.7 ± 0.6b
	金佛	5.8 ± 1.8a	9.0 ± 3.2a	4.5 ± 9.0c	41.2 ± 13.4a	183.4 ± 30.1b	15.4 ± 3.1a
红茶	功夫红茶	0.5 ± 0.2d	0.7 ± 0.2d	6.6 ± 1.0c	1.5 ± 0.4d	11.1 ± 3.3d	0.6 ± 0.1d
白茶	寿眉	3.3 ± 1.4b	7.9 ± 2.9a	60.2 ± 15.9a	41.3 ± 18.8a	396.8 ± 110.0a	2.2 ± 2.1d
	牡丹	1.9 ± 1.3c	5.0 ± 2.5bc	45.4 ± 14.5b	16.7 ± 8.7c	193.1 ± 79.1b	1.5 ± 0.8d
	贡眉	1.2 ± 0.5cd	4.1 ± 1.8c	44.3 ± 10.3b	9.0 ± 2.1cd	119.1 ± 27.5c	1.1 ± 0.3d

茶叶样品		含量 (mg/kg)				
类别	品种	没食子儿茶素 没食子酸酯	没食子酸	咖啡碱	茶氨酸	总茶黄素
乌龙茶	龙凤熟茶	7.2 ± 2.9c	46.8 ± 1.5a	132.5 ± 2.9d	9.2 ± 0.4c	0.2 ± 0.01c
	老枳水仙	20.1 ± 3.4b	8.7 ± 3.7de	132.4 ± 4.7d	3.0 ± 0.9e	0.4 ± 0.04c
	金佛	22.4 ± 4.1b	7.1 ± 3.7e	117.9 ± 10.5d	1.8 ± 0.7c	0.5 ± 0.1c
红茶	功夫红茶	1.1 ± 0.5d	12.7 ± 3.8cd	224.9 ± 25.5bc	26.0 ± 11.4b	5.5 ± 1.4a
白茶	寿眉	35.1 ± 12.0a	19.6 ± 6.3b	348.2 ± 44.4a	45.3 ± 12.8a	3.9 ± 2.1b
	牡丹	12.4 ± 7.4c	14.0 ± 2.3c	246.8 ± 21.2b	22.3 ± 11.0b	1.2 ± 0.2c
	贡眉	9.0 ± 5.1c	9.2 ± 3.3de	212.8 ± 31.7c	21.8 ± 15.7b	3.7 ± 1.5b

2.3 15 年陈的陈年老茶主要成分测定结果

从表 3 可以看出,15 年陈的陈年老茶中,同为乌龙茶的龙凤熟茶中儿茶素、表儿茶素、表没食子酸酯儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯、没食子儿茶素、没食子儿茶素没食子酸酯含量均低于金佛且差异显著 ($P < 0.05$),而没食子酸含量显著高于金佛;咖啡碱、茶氨酸和茶黄素含量两者差异不显著。功夫红茶中儿茶素、表儿茶素、表没食子酸酯儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯、没食子儿茶

素、没食子儿茶素没食子酸酯含量均最低,但茶氨酸和茶黄素含量则最高,其中茶黄素含量显著高于其他 15 年陈的茶叶 ($P < 0.05$)。金佛中儿茶素、表儿茶素、表没食子酸酯儿茶素、没食子儿茶素、没食子儿茶素没食子酸酯含量均为几种 15 年陈茶叶中最高的,除了没食子儿茶素没食子酸酯含量与寿眉间差异不显著外,其他成分之间的差异均达显著水平 ($P < 0.05$)。在 15 年陈白茶中,寿眉中的表儿茶素没食子酸酯、表没食子儿茶素没食子酸酯、咖啡

碱含量最高,且与其他茶叶相比差异显著($P < 0.05$)。与 5 年陈、10 年陈茶相似,乌龙茶中的咖啡

碱、茶氨酸含量均低于红茶和白茶;表儿茶素没食子酸酯含量同样低于红茶、白茶中的寿眉、牡丹。

表 3 15 年陈茶叶样品中主要化学成分含量

茶叶样品		含量(mg/kg)					
类别	品种	儿茶素	表儿茶素	表儿茶素没食子酸酯	表没食子酸酯儿茶素	表没食子儿茶素没食子酸酯	没食子儿茶素
乌龙茶	龙凤熟茶	1.9±1.0c	4.3±2.6c	0.7±0.2d	13.7±10.1c	29.5±11.1c	4.2±2.5b
	金佛	4.8±1.2a	8.3±1.5a	1.7±0.9d	44.4±11.3a	204.4±55.9b	12.4±3.2a
红茶	功夫红茶	0.8±0.4d	1.0±0.4d	12.0±4.2c	1.3±0.3d	16.0±5.1c	0.5±0.1c
白茶	寿眉	3.3±0.8b	5.8±1.1b	66.1±15.1a	21.2±4.1b	330.1±55.0a	3.9±0.6b
	牡丹	1.1±0.2d	3.4±0.5d	43.2±5.9b	12.1±1.9c	209.9±24.1b	1.4±0.1c

茶叶样品		含量(mg/kg)				
类别	品种	没食子儿茶素没食子酸酯	没食子酸	咖啡碱	茶氨酸	总茶黄素
乌龙茶	龙凤熟茶	3.2±1.4c	39.1±11.9a	136.0±9.3d	3.0±1.8c	0.2±0.01b
	金佛	25.8±3.8a	8.2±1.1d	110.0±15.5d	8.9±2.2bc	0.5±0.1b
红茶	功夫红茶	1.6±1.1c	15.3±4.7cd	205.2±30.9c	25.0±14.2a	8.5±3.1a
白茶	寿眉	22.5±8.1a	24.9±3.1b	339.7±49.5a	22.5±4.6ab	1.3±0.1b
	牡丹	13.7±2.7b	20.9±4.2bc	285.8±19.2b	11.7±1.1abc	1.3±0.7b

3 讨论与结论

茶多酚以儿茶素类为主,主要包括表儿茶素、表没食子儿茶素、表儿茶素没食子酸酯、表没食子儿茶素没食子酸酯等^[16],茶叶在加工时,多酚类儿茶素在热的作用下被氧化成邻醌,能与蛋白质中的巯基结合,氧化氨基酸、胡萝卜素等物质;在烘炒条件下,酯型儿茶素发生热分解和异构化热聚合反应;在萎凋时,鲜叶中酶的活性提高,氧化聚合儿茶素等多酚类化合物生成茶黄素与茶红素等有色物质^[17]。杨伟丽等研究加工工艺对不同茶类主要生化成分的影响发现,茶多酚含量依绿茶、黄茶、黑茶、白茶、青茶、红茶的顺序递减,认为茶多酚含量的变化规律既融合了不同茶类的品质特征和制法由简到繁的系统性,又符合中国茶类炮制发展的先后顺序,即为绿茶、黄茶、黑茶、白茶、青茶、红茶的顺序^[2]。本研究发现,在不同年份的陈年老茶中,白茶中的茶多酚(儿茶素类)含量总体最高,其次为乌龙茶,红茶最低,仍然符合上面所述不同种类茶叶茶多酚含量的变化规律。

本研究通过检测发现,5 年陈以上的陈年老茶中,咖啡碱、茶氨酸含量表现均为白茶最高,红茶次之,乌龙茶最低。与其他种类的茶相比,白茶的加工过程最简单,只需要长时间萎凋和干燥过程,没有任何使酶失活或发酵的步骤^[18-19]。加热、烘炒和

发酵等工艺可使氨基酸、果胶和糖脱水成为香气物质,还可通过美拉德反应形成糖胺类化合物,或是多种氨基酸被儿茶素的氧化产物邻醌氧化脱氨、脱羧而成为相应的芳香醛^[20-21]等,导致氨基酸含量在红茶和乌龙茶中明显减少。本研究还发现,在陈年老茶中,红茶中的茶黄素含量总体高于白茶、乌龙茶,且储藏时间越长,差异越明显。在红茶发酵过程中,多酚类物质发生氧化、聚合,形成茶黄素和茶红素等茶色素^[22-24],且这个变化在存储过程中可能仍在进行,因此其茶黄素含量相对较高。

综上所述,虽然经长时间储藏后,茶叶中重要的化学成分含量均发生了变化,但是加工工艺的不同仍是这 3 类陈年老茶中茶多酚、咖啡碱和茶氨酸等重要成分含量差别较大的主要原因。茶叶的不同加工过程造成不同茶叶的香气、味道、颜色和生物活性不同^[25-26],这种差异在茶叶长时间存储后仍然存在。

本研究经检测发现,在同一种类茶叶中,不同品种间一些主要化合物含量仍存在较大的差异,如龙凤熟茶没食子儿茶素没食子酸酯含量显著低于其他几种乌龙茶,而没食子酸含量则显著较高($P < 0.05$);白茶寿眉中的儿茶素、表没食子酸酯儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯和表儿茶素没食子酸酯等儿茶素类化合物,以及咖啡碱和茶氨酸的含量均显著高于牡丹和贡眉。茶叶品质化学成分极

为复杂,受生长地区、生长环境、加工工艺、加工环境等多方面的影响^[27],除了加工工艺,其他因素也可能使陈年老茶主要成分存在差异。随着存储时间的延长,不同陈年老茶之间主要化合物存在的差异发生变化。如茶叶中表儿茶素和表没食子酸酯儿茶素含量,10 年陈的金佛与龙凤熟茶差异不显著,而 15 年陈的金佛显著高于龙凤熟茶($P < 0.05$);儿茶素和表没食子酸酯儿茶素含量,5 年陈的金佛与老纵水仙之间差异不明显,而 10 年陈的金佛显著高于老纵水仙($P < 0.05$)。5 年陈的寿眉与牡丹中表儿茶素、没食子儿茶素没食子酸酯、表儿茶素没食子酸酯含量差异不显著,但 10 年陈和 15 年陈的寿眉中这 3 种成分含量显著高于牡丹;关于茶氨酸含量,5 年陈和 10 年陈的寿眉显著高于牡丹($P < 0.05$),但 15 年陈的寿眉和牡丹茶氨酸含量差异不显著。由此可见,随着存储时间的变化,各个陈年老茶之间主要成分含量差异也发生变化。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 杨伟丽,肖文军,邓克尼. 加工工艺对不同茶类主要生化成分的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2001,27(5):384-386.
- [3] 王丹,孙文静,刘淑贞,等. 不同杀青方式制备桑叶茶的体外抗氧化作用研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2015,40(10):94-99.
- [4] 彭代胜. 六大茶类主要化学成分及含量差异的分析[J]. 茶叶通报,1986(6):7-11.
- [5] 辛董董,李东霄,张浩. 不同茶类制茶过程中的化学变化[J]. 食品研究与开发,2020,41(2):216-224.
- [6] Wang W N, Zhang L, Wang S, et al. 8-C-N-ethyl-2-pyrrolidinone substituted flavan-3-ols as the marker compounds of Chinese dark teas formed in the post-fermentation process provide significant antioxidative activity[J]. Food Chemistry, 2014, 152: 539-545.
- [7] 湛滢,李适,刘仲华,等. 黑茶陈化机制研究进展[J]. 湖南农业科学,2016(12):118-122.
- [8] 宁井铭,张春泉,张正竹. 儿茶素和茶黄素在安茶加工、陈化过程中的变化[J]. 安徽农业大学学报,2016,43(2):165-169.
- [9] 曹艳妮,刘通讯. 不同储存时间普洱生茶和熟茶香气成分分析[J]. 食品工业,2011,32(10):64-67.
- [10] 侯智炜,许姗姗,曹琼,等. 青砖茶主要化学成分在储存及渥堆过程中代谢分析[J]. 安徽农业大学学报,2018,45(4):594-599.
- [11] 马燕,张冬莲,李家华,等. 市售普洱熟茶与绿茶、红茶咖啡碱质量分数的测定与比较[J]. 云南农业大学学报(自然科学版),2013,28(5):745-749.
- [12] 高海荣,黄振旭,李华敏. 16 种中国茶叶中茶多酚含量对比研究[J]. 食品研究与开发,2016,37(7):33-36.
- [13] 李张伟. 凤凰老枞茶与新枞茶主要品质成分比较分析[J]. 茶叶通讯,2019,46(2):201-207.
- [14] 浦绍柳,范承胜,伍岗,等. 云南不同茶区的名山古树茶品质比较研究[J]. 西南农业学报,2019,32(3):484-488.
- [15] Zhang L, Zeng Z D, Ye G Z, et al. Non-targeted metabolomics study for the analysis of chemical compositions in three types of tea by using gas chromatograph-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(8):804-816.
- [16] Smith T J. Green tea polyphenols in drug discovery: a success or failure[J]. Expert Opinion on Drug Discovery, 2011, 6(6):589-595.
- [17] 莫婷,张婉璐,李平. 茶叶加工中品质关键组分的变化与调控机制[J]. 中国食品学报,2011,11(9):176-180.
- [18] Dai W D, Xie D C, Lu M L, et al. Characterization of white tea metabolome: comparison against green and black tea by a nontargeted metabolomics approach[J]. Food Research International, 2017, 96:40-45.
- [19] Tan J F, Engelhardt U H, Lin Z, et al. Flavonoids, phenolic acids, alkaloids and theanine in different types of authentic Chinese white tea samples[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2016, 57: 8-15.
- [20] 朱旺升,倪德江. 加工工艺与名优绿茶香气形成的相关性研究进展[J]. 蚕桑茶叶通讯,2005(1):28-29.
- [21] Guo X Y, Song C K, Ho C T, et al. Contribution of L-theanine to the formation of 2,5-dimethylpyrazine, a key roasted peanutty flavor in Oolong tea during manufacturing processes[J]. Food Chemistry, 2018, 263:18-28.
- [22] Sang S M, Lambert J D, Ho C T, et al. The chemistry and biotransformation of tea constituents[J]. Pharmacological Research, 2011, 64(2):87-99.
- [23] Matsuo Y, Tanaka T, Kouno I. A new mechanism for oxidation of epigallocatechin and production of benzotropolone pigments[J]. Tetrahedron, 2006, 62(20):4774-4783.
- [24] Obanda M, Owuor P O, Mang'oka R. Changes in the chemical and sensory quality parameters of black tea due to variations of fermentation time and temperature[J]. Food Chemistry, 2001, 75(4):395-404.
- [25] Ma C Y, Li J X, Chen W, et al. Study of the aroma formation and transformation during the manufacturing process of oolong tea by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics[J]. Food Research International, 2018, 108:413-422.
- [26] Wang C, Lv S D, Wu Y S, et al. Study of aroma formation and transformation during the manufacturing process of Biluochun green tea in Yunnan province by HS-SPME and GC-MS[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(13):4492-4498.
- [27] Ye X H, Jin S, Wang D H, et al. Identification of the origin of white tea based on mineral element content[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(1):191-199.