

不同冷冻和摇青工艺的红茶品质比较分析

夏益民^{1,2}, 王近近^{1*}, 袁海波¹

(1. 中国农业科学院茶叶研究所, 浙江杭州 310008)

(2. 浙江省遂昌县农业农村局茶叶技术推广站, 浙江丽水 323300)

摘要: 该研究以传统加工的红茶为对照, 分析了萎凋前冷冻处理及该处理与萎凋后一次、两次、三次摇青组合处理等新工艺对茶叶品质形成的影响, 明确了最佳的工艺处理条件。结果表明, 与对照相比, 新工艺均可显著增加茶叶没食子酸、茶多酚、茶黄素、黄酮苷等含量 ($P<0.05$), 同时, 冷冻处理会显著降低可溶性糖含量 ($P<0.05$) (下降 10.73%), 冷冻和摇青组合处理可显著降低茶褐素含量 ($P<0.05$) (平均下降 6.77%); 与冷冻处理相比, 冷冻和摇青组合工艺处理可显著降低茶多酚含量 ($P<0.05$) (平均下降 3.55%), 并显著增加茶黄素含量 ($P<0.05$) (平均增加 18.06%)。各处理中以冷冻和两次摇青组合工艺处理的茶叶同时具有相对较高的氨基酸、茶黄素、顺-己酸-3-己烯酯, 以及相对较低的没食子酸、儿茶素、黄酮苷、茶褐素、3-辛烯-2-酮, 所制红茶呈现橙黄明亮、甜香、甜醇等色香味兼具的品质, 感官总分为 91.30, 分别较对照和冷冻处理高出了 2.40、2.60 分。综上可知, 冷冻和两次摇青的组合处理为最佳新工艺。

关键词: 萎凋; 冷冻; 摇青; 红茶

文章编号: 1673-9078(2023)02-280-289

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.2.0261

Comparison on the Quality of Black Tea Prepared by Different Freezing and Shaking Processes

XIA Yimin^{1,2}, WANG Jinjin^{1*}, YUAN Haibo¹

(1. Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

(2. Tea Technology Extension Station of the Agricultural Bureau of Suichang, Lishui 323300, China)

Abstract: In this study, the effects of the freezing treatment prior to withering and the combination of freezing treatment with one, two and three times shaking after withering on the formation of black tea quality were analyzed, and the optimal process conditions were determined. The results showed that the new process could significantly increase the contents of gallic acid, polyphenols, theaflavins and flavonoid glycosides in tea ($P<0.05$), meanwhile, the freezing treatment could significantly reduce the soluble sugar content ($P<0.05$) (decreased by 10.73%), and the combination of freezing and shaking could significantly reduce the theabrownine content ($P<0.05$) with an average decrease of 6.77%. Compared with the freezing treatment, the combination of freezing and shaking significantly reduced the content of tea polyphenols ($P<0.05$) with an average decrease of 3.55%, whilst increased significantly the theaflavin content ($P<0.05$) with an average increase of 18.06%. Among all the treatments, the combination of freezing and twice shaking led to relatively high contents of amino acids, theaflavins and cis-caproate-3-hexen ester, and relatively low contents of gallic acid, catechins, flavonoid glycosides, theabrownins and 3-octen-2-one. In the resulting black tea had a bright orange yellow, sweet aroma, mellow quality, with its total sensory score being 91.30, which was 2.40 and 2.60 points higher than the score of the control and the tea subjected to the freezing treatment, respectively. In conclusion, the combination of freezing and twice shaking was the best new process.

引文格式:

夏益民,王近近,袁海波.不同冷冻和摇青工艺的红茶品质比较分析[J].现代食品科技,2023,39(2):280-289

XIA Yimin, WANG Jinjin, YUAN Haibo. Comparison on the quality of black tea prepared by different freezing and shaking processes [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(2): 280-289

收稿日期: 2022-03-10

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程专项 (CAAS-ASTIP-TRICAAS); 国家茶叶产业技术体系红茶加工岗位 (CARS-19); 遂昌县校企合作项目 (2020)

作者简介: 夏益民 (1966-), 男, 高级农艺师, 研究方向: 茶叶生产加工技术推广, E-mail: 1332924433@qq.com

通讯作者: 王近近 (1989-), 女, 硕士研究生, 助理研究员, 研究方向: 茶叶加工技术与工艺, E-mail: jinjinwangtkzc@tricaas.com

Key words: withering; freezing; shaking; black tea

茶是世界上除水之外最受欢迎的饮料,其中红茶由于其红汤红叶的独特风味和儿茶素、茶黄素、黄酮苷等内含物的抗糖、抗氧化、抗炎的营养价值,成为世界上消费量最大的茶类^[1-3]。红茶为全发酵茶,经鲜叶采摘、萎凋、揉捻、发酵、干燥等工序加工而成。其中萎凋是影响茶叶色、香、味等品质形成的基础工序和关键步骤。萎凋是将采下的鲜叶进行摊放散失水分的工艺过程,伴随着叶片逐渐萎缩、变软的同时增加细胞膜的通透性,叶内各种氧化酶类和水解酶类的活性提高,发生一系列化学变化,为揉捻、发酵阶段红茶品质的形成奠定良好的物质基础^[4,5]。

目前传统的萎凋方法主要有室内自然萎凋、萎凋槽萎凋、日光萎凋等^[6],存在费时费力等缺点。红茶整个制茶过程时间较长,制茶过程中容易出现茶叶汤色、滋味品质不佳等情况^[7]。随着我国茶产业的蓬勃发展,红茶萎凋技术不断创新用于改善、提升茶叶品质,如人工光照萎凋^[8]、富氧萎凋^[9]、冷冻萎凋^[10]等。其中冷冻萎凋可通过提高细胞膜渗透性促进茶叶发酵底物和酶的混合,提高茶叶的外形、汤色、滋味品质^[10,11],同时冷冻会抑制多酚氧化酶和 β -葡萄糖苷酶的活性而降低香气品质^[12],可见冷冻处理对茶叶内质的影响有利有弊。摇青是乌龙茶加工的重要工序,其通过摩擦损伤叶缘细胞,激发酶的活性,促进多酚类的酶促氧化^[13],近年来有研究将摇青工艺与红茶传统加工相结合用于优化茶叶品质。张静等^[14]研究结果显示摇青工艺的红茶较传统红茶的茶黄素、茶红素等均有提高,石渝凤等^[15]研究认为摇青可丰富红茶香气组分,段礼平等^[16]研究表明通过在红茶传统工艺中加入摇青工艺可获得花果香浓郁、橙黄明亮、浓醇甘甜等品质优异的红茶。另外,虞昕磊等^[17]研究认为,在萎凋中采用日光萎凋和摇青技术结合可以明显改进夏秋红茶口感苦涩、香气差的缺点,但不同摇青次数对茶叶中的呈味成分和鲜叶的糖苷类香气前体物质的水解酶活性影响不同。自浩研究结果显示^[18]摇青三次有利于红茶品质的形成,雷攀登等^[19]研究表明轻做青即一次摇青茶叶品质更佳。由以上可知,冷冻和摇青处理可在一定程度影响茶叶品质,但现有研究多集中于单一技术的创新,冷冻和摇青组合处理对红茶品质形成的影响鲜有研究,同时受看茶做茶、因地制宜的影响,关于红茶摇青参数的研究尚未形成统一。

基于此,本研究采用萎凋前冷冻,萎凋后摇青的方法探索萎凋新工艺对茶叶品质的影响,并通过设置不同的摇青次数分析冷冻和不同次数摇青组合工艺下

的茶叶品质差异。即以传统加工及冷冻、冷冻和一次摇青组合、冷冻和两次摇青组合、冷冻和三次摇青组合等五种不同处理的红茶为研究对象,通过测定茶多酚、氨基酸、咖啡碱、儿茶素组分、黄酮苷组分、香气组分等内含成分的含量,并结合感官审评,探究冷冻、摇青工艺对红茶品质形成的影响,以期红茶品质提升提供新技术和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶鲜叶 2021 年 4 月下旬采摘于浙江遂昌,品种为丽早香,采摘标准为一芽二、三叶。

碳酸钠、茚三酮、氯化锡、福林酚等,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甲醇、乙腈、乙酸,均为色谱纯,购于德国默克公司;标准品,购于美国 Sigma 公司。

1.2 仪器与设备

YJY-20M 型号连续摊青萎凋机,余姚市姚江源茶叶茶机有限公司;6CR-55 型茶叶揉捻机,浙江上洋机械有限公司;6CJK-40 茶叶解块机,浙江绿峰机械有限公司;6CHZ-7B 型茶叶烘焙提香机,福建佳友机械有限公司;YJY-20F 多层红茶发酵机,余姚市姚江源茶叶茶机有限公司;XJQ13MBG 箱式冷凝机组,安徽美乐柯制冷空调设备有限公司;YS-6CRQT-90 型茶叶摇青机,福建安溪跃晟茶叶机械有限公司。

MA-150C 红外水分测定仪,德国赛多利斯公司;UV-2800 分光光度计,上海诚丽生物科技有限公司;XMTD-204 电加热恒温水浴锅,上海谷宁仪器有限公司;JGZX-9246MBE 风热鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;Waters1525 型高效液相仪,美国 Waters 公司;7890B-7000C 气质联用仪,美国安捷伦公司。

1.3 实验方法

1.3.1 加工工艺

将采摘的鲜叶按照以下工序进行加工:

萎凋(采用萎凋槽萎凋方式,摊叶厚度 10~15 cm,设定热风温度 28~30 ℃,通风 1 h,停止 10 min,至含水率为 55%~60%)→揉捻(空揉 10 min→轻揉 15 min→重揉 15 min→轻揉 10 min→空揉 10 min)→解块→发酵(采用发酵机作业,设定温度 28 ℃,相对湿度 95%,发酵 3 h)→毛火(110 ℃,

叶厚 2 cm, 至含水率 20%~30%)→摊凉 (30 min)→足火 (设定温度 65 ℃、厚度 3~5 cm, 耗时 4 h)

所制茶叶为对照样 (CK)。在传统工艺及前期预实验的基础上, 进行以下新工艺处理:

处理 1: 采摘的鲜叶于-5 ℃冷库冷冻处理 10 h, 然后按照 CK 的工序进行加工;

处理 2: 在处理 1 的萎凋工序后增加一次摇青处理 (32 r/min, 3 min; 静置 30 min), 其余工序同处理 1;

处理 3: 在处理 1 的萎凋工序后增加两次摇青处理 (32 r/min, 3 min; 静置 30 min), 其余工序同处理 1;

处理 4: 在处理 1 的萎凋工序后增加三次摇青处理 (32 r/min, 3 min; 静置 30 min), 其余工序同处理 1。

1.3.2 生化成分的测定

氨基酸的测定参照茚三酮比色法 (GB/T 8314-2013); 咖啡碱的测定参照茶咖啡碱的检测方法 (GB/T 8312-2013); 茶多酚和儿茶素的测定参照茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法 (GB/T 8313-2018); 茶黄素组分的测定参照高效液相色谱法^[20]; 黄酮苷组分的测定参照高效液相色谱法^[21]; 香气组分的测定参照气相色谱-质谱法^[22]。茶色素的测定参照系统分析法^[23]。品质相关综合评价计算指标计算如下:

$$10TFRB = \frac{10TFS+TRs}{TBs} \tag{1}$$

$$CI = \frac{100TFS}{TRs+TBs} \tag{2}$$

$$TDE = \frac{TF}{6.4} + \frac{2.22(TF3G + TF3'G)}{6.4} + TFDG \tag{3}$$

式中:

10TFRB——茶色素综合指标^[24];

TFS——总茶黄素质量分数, %;

TRs——茶红素质量分数, %;

TBs——茶褐素质量分数, %;

CI——汤色指数^[24];

TDE——茶黄素综合指标^[25];

TF3G——茶黄素-3-没食子酸酯含量, %;

TF3'G——茶黄素-3'-没食子酸酯含量, %;

TFDG——茶黄素-3,3'-双没食子酸酯含量, %。

1.3.3 感官审评

由高级评茶员组成的 5 人审评小组参照 GB/T 23776-2018 中茶叶的审评方法进行评审。

1.3.4 数据处理

所有数据的检测均重复 3 次, 每次试验结果以 3 次重复的平均值表示, 采用 Excel 处理数据, 计算标准偏差。数据图片采用 Origin 8.0 软件绘制。数据差异显著性分析采用 SPSS 22.0 软件分析 (Tukey 法, $P<0.05$)。采用 SIMCA-P 13.0 软件进行 PLS-DA 分析。

2 结果与分析

2.1 冷冻和摇青处理对红茶感官品质的影响

表 1 不同冷冻和摇青处理红茶的感官品质

Table 1 Sensory quality of black tea different freezing and shaking treatments

处理	外形		汤色		香气		滋味		叶底		总分
	评语	分值	评语	分值	评语	分值	评语	分值	评语	分值	
CK	较紧结弯曲, 乌润, 较匀净	89	橙黄, 尚亮	89	带甜香	90	尚甜醇, 略带青	88.5	红尚匀齐, 有梗	87	88.90
处理 1	较紧结弯曲, 乌润, 匀净	90	橙黄, 明亮	90	纯正	88	尚甜醇, 略带青	88	红尚匀齐, 有梗	88	88.70
处理 2	较紧结弯曲, 乌润, 匀净	92.5	橙黄, 尚亮	89	甜香	91	尚甜醇	89	红尚匀齐, 有梗	88	90.28
处理 3	较紧结弯曲, 乌润, 匀净	92	橙黄, 明亮	91	甜香浓郁	92	甜醇	91	红尚匀齐, 有梗	89	91.30
处理 4	较紧结弯曲, 乌润, 较匀净	91	橙黄, 明亮	92	甜香, 稍带花香	91	甜醇	90.5	红尚匀齐, 有梗	89	90.75

冷冻和摇青处理对红茶感官品质的影响如表 1 所示。外形品质上, 处理 1-处理 4 的分值均大于 CK, 且以处理 2 的分值较高, 其次为处理 3。汤色品质上, 各处理均为橙黄, 处理 1-处理 4 的分值均高于 CK, 且以处理 4 的分值最高, 其次为处理 3, 分别较对照增加了 3.00 分、2.00 分。香气品质上, 处理 1 较 CK

有所下降, 由带甜香转变为纯正, 这与赖兆祥等^[11]研究结果中冷冻会降低茶叶香气品质的结果类似; 处理 2-处理 4 的分值高于 CK, 随着摇青次数的增加, 香气由甜香转变为甜香浓郁, 甚至带花香, 其中处理 3 的香气品质最佳, 分值较对照增加了 2.00 分。滋味品质上, 处理 1 较 CK 略有下降, 但滋味属性同为尚甜醇,

略带青;处理 2-处理 4 的分值均高于 CK,随着摇青次数的增加,滋味品质先增后降,其中处理 3 较对照增加了 2.50 分。叶底品质上,处理 1-处理 4 的分值均大于 CK。综合感官品质上,处理 1 的分值略小于 CK,处理 2-处理 4 的分值均大于 CK、处理 1,且以处理 3 和处理 4 较高,较 CK、处理 1 增加了两分左右。综上所述可知,冷冻处理可提高茶叶的外形、汤色、叶底等品质,但不利于香气、滋味品质的形成,与已有研究结果中冷冻可提高红茶滋味品质的结果不同^[10,11],可能与不同研究所用冷冻温度及茶叶品种的差异有关;在冷冻的基础上增加摇青处理之后感官分属性的品质均会上升,整体上以冷冻和两次摇青处理的组合工艺所制茶叶的品质略优。

2.2 冷冻和摇青对红茶非挥发性成分的影响

2.2.1 冷冻和摇青对氨基酸、酚氨比、可溶性糖、咖啡碱等值的影响

冷冻和摇青处理对氨基酸、酚氨比、咖啡碱、可溶性糖的影响如图 1 所示。

氨基酸是影响茶汤鲜爽度的主要品质成分。由图 1 可知,CK 和处理 4 均与处理 2 差异显著($P<0.05$),其余处理间差异较小($P>0.05$),可见鲜叶在萎凋前经过冷冻处理其氨基酸含量略有降低,但变化不显著;经过冷冻处理的鲜叶再次进行摇青处理后,氨基酸含量会随着摇青次数的增加而增加,且三次摇青的氨基酸含量较一次摇青显著高出 5.66% ($P<0.05$),其中冷冻后加上一次摇青氨基酸含量较对照有所下降,这可能是由于受冷冻影响水解酶活性降低以及氨基酸用于参与了香气品质的形成,而后增加摇青次数促进了蛋白质水解代谢和氨基酸的生物合成,使得氨基酸含量又有所增加,Xue 等^[26]研究结果也表明摇青可提高红茶氨基酸的含量。由以上可知,单独的冷冻处理对氨基酸的影响较小,冷冻和一次摇青的组合处理会降低氨基酸含量,但通过适度的增加摇青次数可促进氨基酸的积累。

酚氨比为多酚类物质含量与氨基酸含量的比值,其与茶汤滋味的协调度密切相关。由图 1 可知,处理 1-处理 4 的酚氨比显著高于 CK ($P<0.05$),而处理 1-处理 4 间差异不显著 ($P>0.05$),即经过冷冻和摇青处理可增大酚氨比,增加茶汤滋味的强度,但摇青次数对其影响较小,这与李秀峰等^[27]研究中摇青时间对陕西乌龙茶的酚氨比影响不显著的结果类似。

可溶性糖是茶汤中的主要甜味物质,由图 1 可知,处理 1、处理 3、处理 4 的可溶性糖含量显著低于 CK、

处理 2 ($P<0.05$),即经过冷冻处理的可溶性糖含量会降低,在冷冻后增加摇青处理可再次增加其含量,但摇青次数过多,含量反而降低,其中三次摇青相比一次摇青降低了 11.36%。侯炳豪等^[28]研究也表明鲜叶在萎凋前冷冻可溶性糖含量下降,这可能是由于经过冷冻处理的茶叶中的水解酶在低温的作用下活性下降,导致大分子物质水解成小分子物质数量的减少;结合已有的研究可知^[29,30],摇青过程糖类物质的变化主要来自于分解和消耗,经过一次摇青处理后纤维素酶的活性相对提高,以淀粉和多糖的分解作用为主,从而使得可溶性糖含量相对增加,增加摇青次数后,机械损伤作用的增加,使得呼吸作用增强,可溶性糖作为呼吸作用的重要底物参与香气的形成,糖类物质的消耗大于分解,从而呈现出可溶性糖含量的下降。

咖啡碱是茶叶中的苦味物质。由图 1 可知,处理 3、处理 4 咖啡碱含量显著高于 CK,其余处理间差异较小。即冷冻处理和摇青次数对茶叶咖啡碱含量影响较小,这与张雁飞等^[31]、高进忠等^[32]研究结果一致;但冷冻后进行两次或三次的摇青较对照可增加咖啡碱的含量,其中三次摇青相比对照增加了 10.23%,这与王尔茂等^[33]研究结果显示机械重做青使咖啡碱含量增加的结果类似,这可能与多次摇青,使咖啡碱从与多酚类物质、氨基酸等缔合的复合物中释放,以及摇青促进细胞内核酸分解从而为咖啡碱合成提供先质等有关。可见,不同处理对茶叶内含成分的影响有差异。茶汤的滋味是由各呈味物质相互协调综合体现的结果,冷冻和摇青对茶叶品质的影响需结合更多的品质成分系统分析。

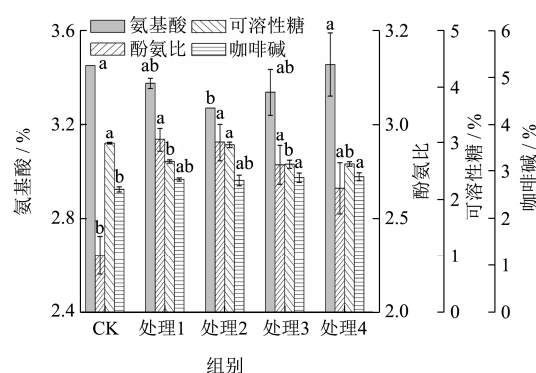


图 1 不同冷冻和摇青处理红茶氨基酸、酚氨比、可溶性糖、咖啡碱等值的变化

Fig.1 Changes of values of amino acids, phenol-ammoniacal ratio, soluble sugar and caffeine of black tea with different freezing and shaking treatments

注: 字母“abc”表示不同处理间的差异显著性 ($P<0.05$)。下同。

2.2.2 冷冻和摇青对没食子酸、茶多酚、儿茶素组分等值的影响

没食子酸(GA)在茶叶中为酸涩味觉属性的呈味成分。茶多酚是影响茶汤滋味浓醇度和收敛性的重要物质,儿茶素是多酚类物质的主体成分,由简单儿茶素C、EC、GC、EGC及酯型儿茶素CG、ECG、GCG、EGCG等组成。本研究检测到的儿茶素主要有:GC、C、EGCG、EC、GCG、ECG、CG。由表2和图2可知,对照的GA含量显著低于其他处理($P<0.05$),即冷冻和摇青处理可促进GA的含量积累,其中冷冻加与三次摇青的组合工艺处理较对照增加了21.95%;不同处理间,GCG、ECG差异较小;与对照相比,冷冻和摇青处理可增加GC、C、EGCG、CG、TETC、TSC的含量,降低EC的含量;随摇青次数的增加,GC含量增加,C、EC、TSC等含量先降后增,EGCG、CG、TETC等含量下降;冷冻处理可显著增加茶多酚及总儿茶素含量,增加幅度分别为20.80%、10.71%;增加摇青处理后,茶多酚及儿茶素含量下降,但仍高于对照处理,且摇青次数间差异较小($P>0.05$);冷冻处理对TETC/TSC影响较小,在冷冻的基础上进行

三次摇青之后,TETC/TSC显著降低($P<0.05$)。

由以上可知,冷冻和摇青处理可增加茶叶GA和多酚类物质的含量,并改变儿茶素单体的组成比例。这是由于冷冻处理在提高细胞破损率的同时,也会抑制多酚氧化酶活性^[12],从而相对增加茶叶中茶多酚和儿茶素的保留率,这与Muthumani等^[10]研究结果一致;摇青前期,受冷冻影响茶叶内含物质GA、GC、C、EGCG、CG、TETC、TSC等含量增加,EC则在多酚氧化酶的催化下逐渐向茶黄素形成方向转变;随着摇青次数的增加,脂质过氧化作用的加剧使得细胞质膜的通透性逐渐增加^[34],释放的酶与儿茶素接触的机会增加,内含物质酶促反应逐渐剧烈,C、EC、TSC、EGCG、CG、TETC等含量下降,同时由于酯型儿茶素异构化使得C、EC、TSC等含量在摇青三次时有所增加;经过冷冻和三次摇青时酯型儿茶素异构化作用大于简单儿茶素的氧化聚合反应,TETC/TSC的值相对下降。茶叶内茶多酚含量及儿茶素组分比例的合理构成是获得浓爽且不苦涩优质茶汤的基础,冷冻和摇青可增加茶叶内含物的含量,且摇青处理可进一步促进多酚类物质的转化,从而在增强茶汤浓爽度的同时,提高茶叶的汤色品质等。

表2 不同冷冻和摇青处理红茶没食子酸、儿茶素组分等含量的变化(%)

Table 2 Changes of gallic acid, catechins component contents of black tea with different freezing and shaking treatments (%)

处理	GA	GC	C	EGCG	EC	GCG	ECG	CG	TETC	TSC
CK	0.14±0.00 ^b	0.27±0.00 ^c	0.07±0.00 ^c	0.22±0.01 ^c	0.08±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.13±0.00 ^a	0.05±0.00 ^d	0.52±0.00 ^c	0.42±0.00 ^c
处理1	0.16±0.00 ^a	0.29±0.01 ^b	0.08±0.00 ^a	0.28±0.00 ^a	0.07±0.00 ^{ab}	0.12±0.01 ^a	0.13±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a	0.60±0.01 ^a	0.44±0.01 ^{ab}
处理2	0.16±0.00 ^a	0.30±0.01 ^b	0.07±0.00 ^{bc}	0.28±0.01 ^a	0.07±0.00 ^{ab}	0.12±0.00 ^a	0.13±0.00 ^a	0.06±0.00 ^b	0.58±0.02 ^{ab}	0.44±0.01 ^{bc}
处理3	0.16±0.01 ^a	0.31±0.01 ^a	0.07±0.00 ^{bc}	0.25±0.00 ^b	0.06±0.02 ^c	0.12±0.01 ^a	0.13±0.00 ^a	0.06±0.00 ^{bc}	0.55±0.02 ^b	0.43±0.01 ^{bc}
处理4	0.17±0.01 ^a	0.33±0.01 ^a	0.08±0.00 ^{ab}	0.25±0.00 ^b	0.06±0.00 ^c	0.12±0.00 ^a	0.13±0.00 ^a	0.05±0.00 ^c	0.56±0.01 ^b	0.46±0.01 ^a

注:GA为没食子酸,GC为没食子儿茶素,C为儿茶素,EGCG为表没食子儿茶素没食子酸酯,EC为表儿茶素,GCG为没食子儿茶素没食子酸,ECG为表儿茶素没食子酸酯,CG为儿茶素没食子酸酯,TSC为总简单儿茶素,TETC为总酯型儿茶素,TETC/TSC为酯型儿茶素与简单儿茶素的比值。字母“abc”表示不同处理间的差异显著性($P<0.05$)。下同。

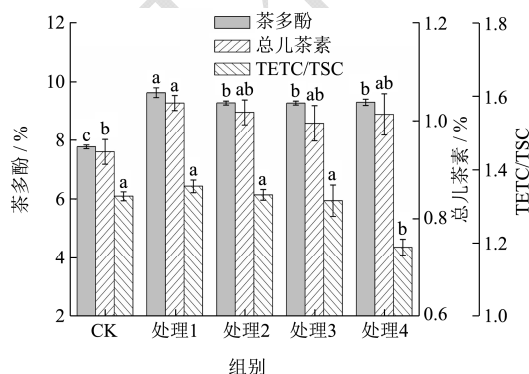


图2 不同冷冻和摇青处理红茶茶多酚、总儿茶素、酯型与简单儿茶素的比等值的变化

Fig.2 Changes of values of tea polyphenols, total catechins, ratio of ester type to simple catechin of black tea with different freezing and shaking treatments

2.2.3 冷冻和摇青对茶黄素组分、茶红素、茶褐素等值的影响

茶黄素(TFs)、茶红素(TRs)和茶褐素(TBs)是多酚类物质经酶促、湿热反应形成的氧化聚合产物,影响红茶的色泽、滋味品质,其中茶黄素是红茶滋味鲜爽度和强度的重要成分,茶红素决定茶汤的色泽艳度,且影响滋味强度和收敛性,茶褐素会使汤色变暗、滋味无收敛性。茶黄素由TF、TF3G、TF3'G、TFDG等四种单体组成。由表3可知,与CK相比,处理1-处理4显著增加了茶黄素组分及总茶黄素含量($P<0.05$),其中处理1的TFT、TFs相比对照分别已增加29.19%、24.80%;处理1-处理4间TRs含量差异不显著($P>0.05$),但均显著高于CK($P<0.05$),平均值较CK高出了27.96%;处理1的TBs含量相比

CK 略有下降, 处理 2-处理 4 的 TBs 含量均显著低于 CK, 平均值较 CK 降低了 6.92%。可见, 冷冻和摇青处理能促进与茶叶品质正相关的 TFs、TRs 的生成, 并降低引起茶汤发暗的 TBs 含量, 这与袁弟顺^[35]、张静^[14]等研究表明冷冻处理可增加红茶的茶黄素、茶红素含量的结果一致。结合 2.2.2 的结果可知, 冷冻和摇青通过增加细胞的破碎率, 促使多酚类化合物与多酚氧化酶发生酶促氧化反应, 导致多酚类物质含量减少, 茶黄素、茶红素等氧化产物含量增加, 且可抑制茶黄素、茶红素进一步的氧化聚合, 从而提高茶叶的滋味和汤色品质。

TDE 为评价茶黄素 4 个组分综合滋味贡献能力的指标, 10TFRB 为茶色素综合指标, CI 为汤色指数,

表 3 不同冷冻和摇青处理红茶茶黄素组分、茶红素、茶褐素等含量的变化 (%)

Table 3 Changes of theaflavins components, thearubigins, and theabrownins contents of black tea with different freezing and shaking treatments (%)

处理	TF	TF3G	TF3'G	TFDG	TFT	TFs	TRs	TBs
CK	0.07±0.00 ^d	0.18±0.00 ^d	0.07±0.00 ^e	0.33±0.01 ^d	0.65±0.01 ^d	0.19±0.00 ^d	2.94±0.04 ^b	5.56±0.05 ^a
处理 1	0.08±0.00 ^c	0.25±0.00 ^b	0.09±0.00 ^d	0.43±0.01 ^c	0.84±0.01 ^c	0.24±0.00 ^c	3.73±0.08 ^a	5.50±0.03 ^{ab}
处理 2	0.08±0.00 ^c	0.23±0.01 ^c	0.10±0.00 ^c	0.44±0.01 ^c	0.86±0.01 ^c	0.27±0.01 ^b	3.82±0.02 ^a	5.39±0.02 ^b
处理 3	0.09±0.00 ^b	0.24±0.01 ^{bc}	0.12±0.00 ^b	0.48±0.01 ^b	0.94±0.02 ^b	0.28±0.01 ^{ab}	3.72±0.13 ^a	5.13±0.07 ^c
处理 4	0.11±0.00 ^a	0.27±0.00 ^a	0.17±0.01 ^a	0.58±0.00 ^a	1.14±0.01 ^a	0.30±0.01 ^a	3.81±0.04 ^a	5.03±0.03 ^c

注: TF 为茶黄素, TF3G 为茶黄素-3-没食子酸酯, TF3'G 为茶黄素-3'-没食子酸酯, TFDG 为茶黄素-3,3'-双没食子酸酯, TFT 为 4 种茶黄素组分之和, TFs 为总茶黄素, TRs 为茶红素, TBs 为茶褐素。

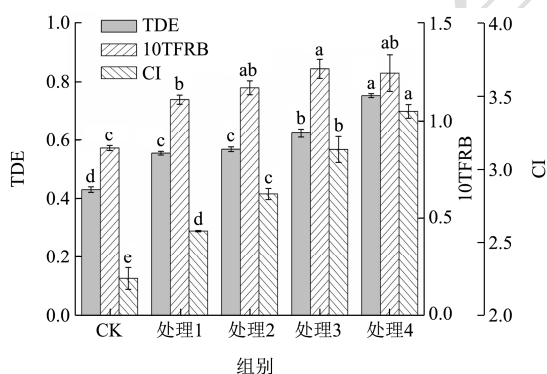


图 3 不同冷冻和摇青处理红茶品质综合评价指标的变化

Fig.3 Changes of quality comprehensive evaluation indexes of black tea with different freezing and shaking treatments

2.2.4 冷冻和摇青对黄酮苷组分的影响

茶叶中的黄酮苷类化合物是茶汤中的主要涩味贡献物质^[36]。由表 4 可知, 除 Que-Glc-Gen 组分外, 处理 1-处理 4 的其余 7 个黄酮苷组分和总量均显著高于 CK ($P<0.05$); 处理 1 与处理 2、处理 3 之间的 Que-Glc-Gen 含量差异显著 ($P<0.05$), 其余处理间差异较小; 处理 2-处理 4 间的 Myr-Gal、Rutin、Kae-Rut 等含量差异较小, 而 Vit-Glc、Vit-Rha、Que-Glc、Kae-Glc 等组分含量由小到大的顺序均为: 处理 3、处

理 4、处理 2, 且处理 3 和处理 4 间差异不显著 ($P>0.05$); 黄酮苷组分中含量较高的 Que-Glc 在处理 3 中的含量较对照增加了 15.44%, 但较处理 1 降低了 3.24%; 处理 1-处理 4 中, 处理 3 的 FLVs 含量显著最低 ($P<0.05$), 较对照增加了 12.50%, 但较处理 1 降低了 5.96%。可见, 冷冻和摇青处理使得结合态的黄酮苷水解, 造成游离态的黄酮苷组分含量升高, 这与叶飞等^[37]研究结果显示摇青可增加茶叶的黄酮类物质含量的结果一致; 同时随着摇青次数的增加, 黄酮苷组分在酶和氧化性物质作用下的降解使得黄酮苷含量呈动态变化, 其中以冷冻加两次摇青处理的黄酮苷含量相对较低, 其相比对照增加了茶汤内含物含量, 相比其他处理减轻了茶叶的涩味。结合 2.2.1~2.2.3 可知, 与对照相比, 冷冻处理、冷冻和摇青组合工艺处理均可增加茶多酚、酚氨比、儿茶素组分及总量、茶黄素组分及总量、GA、TRs、TDE、10TFRB、CI、黄酮苷组分及总量等值, 同时降低 TBs 含量; 与冷冻处理相比, 冷冻和不同次数摇青的组合工艺处理可显著降低茶多酚含量、增加茶黄素含量 ($P<0.05$), 且以冷冻和两次摇青组合工艺处理的茶叶同时具有相对高的氨基酸、酚氨比、茶黄素、茶色素综合指标 10TFRB、

均可有效代表茶色素在叶内的贡献表征。冷冻和摇青对红茶品质综合评价指标的影响如图 3 所示。处理 1-处理 4 的 TED、10TFRB、CI 等值均显著高于 CK ($P<0.05$); 处理 1 和处理 2 间的 TDE、10TFRB 等值均差异不显著 ($P>0.05$), 处理 2-处理 4 间的 10TFRB 差异不显著 ($P>0.05$), 其余处理间的综合评价指标均差异显著 ($P<0.05$); 摇青次数越多, TDE、CI 值越高; 冷冻和两次摇青的组合工艺处理 TED、10TFRB、CI 分别较对照增加了 45.16%、47.38%、39.40%, 较冷冻处理分别增加了 12.53%、14.03%、21.64%。

综上可知, 冷冻和摇青处理均可提高滋味和汤色物质在茶叶中的含量, 对茶叶品质改善具有积极作用, 以冷冻和两次、三次摇青的组合工艺处理相对较佳。

茶黄素综合指标 TDE、汤色指数 CI, 以及相对低的茶多酚、没食子酸、儿茶素、黄酮苷、TBs, 相对有利于茶叶优质品质的形成, 该结果与感官结果一致。

表 4 不同冷冻和摇青处理红茶黄酮苷组分的变化 (%)

Table 4 Changes of flavonoid glycosides contents of black tea with different freezing and shaking treatments (%)									
处理	Que-Glc-Gen	Myr-Gal	Vit-Glc	Vit-Rha	Rutin	Que-Glc	Kae-rut	Kae-Glc	Flvs
CK	0.03±0.00 ^{ab}	0.05±0.00 ^b	0.11±0.00 ^d	0.18±0.00 ^b	0.16±0.00 ^b	0.26±0.00 ^c	0.07±0.00 ^b	0.03±0.00 ^c	0.88±0.01 ^d
处理 1	0.03±0.00 ^a	0.06±0.01 ^a	0.14±0.01 ^a	0.19±0.00 ^a	0.19±0.01 ^a	0.31±0.00 ^{ab}	0.09±0.01 ^a	0.04±0.00 ^{ab}	1.06±0.00 ^a
处理 2	0.03±0.00 ^b	0.06±0.00 ^a	0.14±0.01 ^{ab}	0.19±0.00 ^a	0.19±0.01 ^a	0.31±0.01 ^a	0.08±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	1.04±0.00 ^a
处理 3	0.03±0.00 ^{ab}	0.06±0.00 ^a	0.12±0.00 ^c	0.18±0.00 ^b	0.18±0.00 ^a	0.30±0.00 ^b	0.08±0.00 ^a	0.04±0.00 ^b	0.99±0.01 ^c
处理 4	0.03±0.00 ^b	0.06±0.00 ^a	0.13±0.01 ^{bc}	0.18±0.00 ^b	0.19±0.01 ^a	0.31±0.00 ^{ab}	0.08±0.01 ^a	0.04±0.00 ^{ab}	1.02±0.00 ^b

注: Que-Glc-Gen 为槲皮素-3-O-β-D-龙胆双糖苷, Myr-Gal 为杨梅素-3-O-半乳糖苷, Vit-Glc 为牡荆素葡萄糖苷, Vit-Rha 为牡荆素鼠李糖苷, Rutin 为芦丁, Que-Glc 为槲皮素-3-O-葡萄糖苷, Kea-Rut 为山柰酚-3-O-芸香糖苷, Kea-Glc 为山柰酚-3-O-葡萄糖苷, FLVs 为总黄酮苷。

2.2.5 冷冻和摇青处理的红茶非挥发性成分的多元统计分析

为进一步分析冷冻和摇青对红茶品质影响的差异性, 基于 2.2.1~2.2.4 中红茶的 38 个非挥发性品质指标, 运用偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 分析了冷冻和摇青与红茶品质成分间的关系。由图 4a 的 PLS-DA 模型得分图可知, 不同处理的茶叶可分为对照、处理 1-处理 2、处理 3、处理 4 共四类, 其中对照位于图的右侧, 处理 1-处理 4 位于图的左侧。采用交叉验证法对模型进行验证, 共筛选出了 3 个主成分, 模型对自变量拟合指数 $R^2X(\text{cum})=0.827$, 说明 3 个主成分解释 82.7% 的 X 变量; 对因变量的拟合指数 $R^2Y(\text{cum})=0.941$, 说明 3 个主成分解释 94.1% Y 变量; 模型预测指数 $Q^2(\text{cum})=0.855$, 说明模型对不同类别茶叶品质的预测能力为 85.5%, 表明该模型较稳定。同时对该模型进行了 200 次的交叉验证, $R^2=(0.0, 0.233)$, $Q^2=(0.0, -0.421)$, 说明该模型未过拟合, 具有可靠性。通过层次聚类 (HCA) Ward's 方法对 15 组样本进行聚类分析发现, 3 左右的水平距离上样本可聚类为对照、处理 1-处理 2、处理 3、处理 4 共四类, 20 的水平距离上样本可聚类为对照、处理 1-处理 4 两类, 结果与 PLS-DA 的结果一致 (图 4b)。由以上可知, 经过冷冻和摇青工艺处理的茶叶品质与传统工艺所制茶叶品质具有明显差异性; 且冷冻处理与冷冻和一次摇青组合工艺处理的茶叶的内含物质的差异性较小, 两种处理工艺可视为同一类; 经过冷冻萎凋的茶叶可通过增加两次、三次摇青次数形成区别于其他处理的茶叶品质。

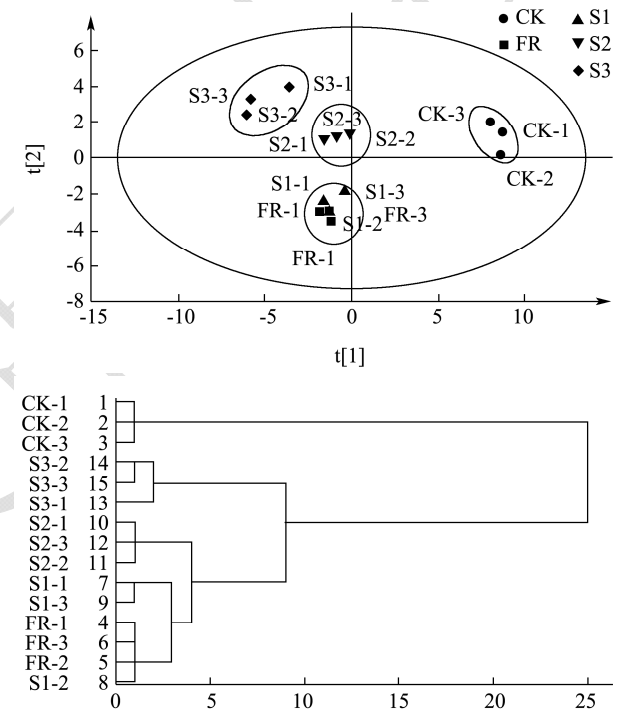


图 4 不同冷冻和摇青处理红茶品质指标的 PLS-DA 模型得分图 (a) 和 HCA 图 (b)

Fig.4 PLS-DA model score scatter plot (a) and HCA plot (b) for black tea quality indexes with different freezing and shaking treatments

注: CK、FR、S1、S2、S3、S4 分别代表对照、处理 1、处理 2、处理 3、处理 4。

2.3 冷冻和摇青处理对红茶挥发性成分的影响

不同处理所制红茶含有相同的 40 种香气成分,

醇类物质含量的降低可能与在制品含水率的降低制约了酶活性的上升,且多酚氧化酶强活性可抑制 β -葡萄糖苷酶活性^[45]有关。可见,在冷冻的基础上增加摇青处理,在促进物质转化的同时,可通过提高细胞膜透性,促进香气物质的形成,提高茶叶的综合品质。

3 结论

本研究以一芽二、三叶的丽早香为原料进行红茶的加工,通过在红茶传统萎凋工序前增加冷冻处理,在萎凋工序增加摇青处理,探究了冷冻、冷冻和不同摇青次数组合工艺对红茶品质形成的影响。结果表明,鲜叶萎凋前进行冷冻处理,可显著增加所制成品茶的没食子酸、儿茶素、茶多酚、茶黄素、茶红素、黄酮苷、酚氨比、茶色素综合指标 10TFRB、茶黄素综合指标 TDE、汤色指数 CI 等值 ($P<0.05$),同时可显著降低可溶性糖含量 ($P<0.05$);在感官品质上表现为提高了茶叶的外形、汤色、叶底等品质,但不利于香气、滋味品质的形成。在冷冻的基础上对萎凋的鲜叶再次进行不同次数的摇青处理后发现,与对照相比,摇青可显著增加没食子酸、酯型儿茶素、茶多酚、茶黄素、黄酮苷、酚氨比、茶色素综合指标 10TFRB、茶黄素综合指标 TDE、汤色指数 CI 等值 ($P<0.05$),同时显著降低茶褐素含量 ($P<0.05$);与单独的冷冻处理相比,冷冻和不同次数摇青的组合工艺处理均可显著降低茶多酚含量 ($P<0.05$),降幅为 3.52%~3.78%,并显著增加茶黄素含量 ($P<0.05$),增幅为 12.50%~21.43%。各处理中以冷冻和两次摇青组合工艺处理的茶叶同时具有相对高的氨基酸、酚氨比、茶黄素、茶色素综合指标 10TFRB、茶黄素综合指标 TDE、汤色指数 CI、顺-己酸-3-己烯酯、香叶醇等,以及相对低的茶多酚、没食子酸、儿茶素、黄酮苷、茶褐素、3-辛烯-2-酮、水杨酸甲酯,在保证了茶叶汤色红亮度、滋味醇厚度、香气甜香度的同时,降低了苦涩味物质、暗色物质、青草气物质等品质负相关物质的含量,具有较佳的品质物质基础,从而形成了具有橙黄明亮、甜香、甜醇等色香味兼具的优质红茶,综合感官评分为 91.30 分,分别较对照和冷冻处理高出了 2.40、2.60 分,即冷冻和两次摇青组合工艺为较佳的处理条件。该研究为红茶的品质提升及红茶新工艺加工提供了理论指导。

参考文献

[1] Qu F F, Zeng W C, Tong X, et al. The new insight into the influence of fermentation temperature on quality and bioactivities of black tea-science direct [J]. LWT, 2020, 117:

108646-108646

- [2] Bhattacharya S, Gachhui R, Sil P C. Effect of Kombucha, a fermented black tea in attenuating oxidative stress mediated tissue damage in alloxan induced diabetic rats [J]. Food & Chemical Toxicology, 2013, 60(10): 328-340
- [3] Gossiau A, Zachariah E, Li S, et al. Anti-diabetic effects of a theaflavin-enriched black tea extract in the obese ZDF rat model [J]. Journal of Food Bioactives, 2018, 3: 151-160
- [4] 夏涛.制茶学第三版[M].北京:中国农业出版社,2019
- [5] Wang Y, Liu Y, Cui Q, et al. Monitoring the withering condition of leaves during black tea processing via the fusion of electronic eye (E-eye), colorimetric sensing array (CSA), and micro-near-infrared spectroscopy (NIRS) - Sciencedirect [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 300: 110534
- [6] Tomlins K I, Mashigaidze, A. Influence of withering, including leaf handling, on the manufacturing and quality of black teas [J]. Food Chemistry, 1997, 60(4): 573-580
- [7] 江用文,袁海波,滑金杰.中国茶叶加工 40 年[J].中国茶叶, 2019,41(8):1-5
- [8] 陈济斌,金心怡,郝志龙,等.节能日光萎凋设施及其对白茶萎凋效果研究[J].农业工程学报,2012,28(19):171-177
- [9] Chen L, Liu F, Yang Y F, et al. Oxygen-enriched fermentation improves the taste of black tea by reducing the bitter and astringent metabolites [J]. Food Research International, 2021, 148: 110613
- [10] Muthumani T, Senthil Kumar R S. Studies on freeze-withering in black tea manufacturing [J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 103-106
- [11] 赖兆祥,苗爱清,庞式,等.不同萎凋工艺加工英红九号红茶品质研究[J].江西农业学报,2011,23(10):131-132
- [12] 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].浙江农业大学学报,1997,23(1):1-6
- [13] Lin S Y, Lo L C, Chen I Z, et al. Effect of shaking process on correlations between catechins and volatiles in oolong tea [J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2016, 24(3): 500-507
- [14] 张静,徐仲溪.摇青工艺在工夫红茶加工过程中的应用研究[J].湖南农业科学,2013,5:30-31
- [15] 石渝凤,邸太妹,杨绍兰,等.花香型红茶加工过程中香气成分变化分析[J].食品科学,2018,39(8),167-175
- [16] 段礼平.摇青工艺对工夫红茶品质影响初探[J].南方农业, 2016,10(10):85-88
- [17] 虞昕磊,姚燕妮,朱雯,等.夏秋鲜叶加工红茶的萎凋技术研究[J].湖北农业科学,2015,54(2):424-427
- [18] 自浩.高香红茶萎凋工艺及其品质形成机理研究[D].无锡:江南大学,2015:36-41

- [19] 雷攀登,周汉琛,吴琼,等.做青工艺对夏季祁门红茶品质形成影响[J].食品工业科技,2017,38(8):108-117
- [20] 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
- [21] 刘阳,陈根生,许勇泉,等.冲泡过程中西湖龙井茶黄酮苷类浸出特性及滋味贡献分析[J].茶叶科学,2015,35(3):217-224
- [22] 夏益民,王近近,袁海波.后发酵工艺对夏秋红茶品质形成的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(13):180-189
- [23] Roberts E A H, Smith R F. Spectrophotometric measurements of theaflavins and thearubigins in black tea liquors in assessments of quality in teas [J]. Analyst, 1961, 86(10): 94-98
- [24] 滑金杰,王华杰,王近近,等.采用 PLS-DA 分析毛火方式对工夫红茶品质的影响[J].农业工程学报,2020,36(8):260-270
- [25] Owuor P O, McDowell I. Changes in theaflavin composition and astringency during black tea fermentation [J]. Food Chemistry, 1994, 51(3): 251-254
- [26] Xue J J, Liu P P, Guo G Y, et al. Profiling of dynamic changes in non-volatile metabolites of shaken black tea during the manufacturing process using targeted and non-targeted metabolomics analysis [J]. LWT - Food Science and Technology, 2022, 156: 113010
- [27] 李秀峰,李云,李佼,等.陕西乌龙茶工艺优化试验及品质分析[J].茶叶通讯,2015,42(2):22-28
- [28] 侯炳豪,陈佳豪,黄浩,等.冷冻处理对茶鲜叶与萎凋叶细胞破损率及红茶茶黄素含量影响研究[J].茶叶通讯,2020,47(3):421-426
- [29] 黄福平,陈伟,陈荣冰,等.乌龙茶做青过程中可溶性糖含量的变化[J].中国茶叶,2002,24(6):13-15
- [30] 占杨.闽南乌龙茶连续化生产线及其关键工艺优化试验研究[D].福州:福建农林大学,2014:47-49
- [31] 张雁飞,李立祥,张小福,等.冷冻对红茶品质的影响[J].茶叶科学,2013,33(4):370-376
- [32] 高进忠,王未名,张文哲,等.不同摇青次数对铁观音品质的影响研究[J].福建茶叶,2021,43(8):16-19
- [33] 王尔茂,阮志燕,孙颖,等.轻重做青对凤凰单枞乌龙茶呈香物质的影响[J].食品与机械,2009,25(3):23-26
- [34] 吴颖,戴永峰,张凌云.做青工艺对乌龙茶品质影响研究进展[J].广东茶业,2013,5:8-11
- [35] 袁弟顺,林丽明,金心怡,等.冰冻对工夫红茶发酵及水浸出物泡出速率的影响[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2004,30(5):437-439
- [36] Bai W X, Wang C, Wang Y J, et al. Novel acylated flavonoltetraglycoside with inhibitory effect on lipid accumulation in 3T3-L1 cells from lu'anguapian tea and quantification of flavonoid glycosides in six major processing types of tea [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2017, 65(14): 2999-3005
- [37] 叶飞,郑鹏程,高士伟,等.“三青”工艺改善夏秋绿茶品质的研究[J].湖南农业科学,2010,23:113-116
- [38] 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,2010,30:583-587
- [39] 陈娇娇.茶叶挥发性成分定量方法建立与六大茶类香气骨架成分确定[D].杭州:浙江农林大学,2020
- [40] Ho C T, Zheng X, Li S. Tea aroma formation [J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27
- [41] Wang L F, Lee J Y, Chung J O, et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds [J]. Food Chemistry, 2008, 109(1): 196-206
- [42] Wang Y, Zheng P C, Liu P P, et al. Novel insight into the role of withering process in characteristic flavor formation of teas using transcriptome analysis and metabolite profiling [J]. Food Chemistry, 2019, 272: 313-322
- [43] 刘飞,王云,张厅,等.红茶加工过程香气变化研究进展[J].茶叶科学,2018,38(1):9-19
- [44] 黄建琴,王文杰,丁勇,等.冷冻萎凋对工夫红茶品质的影响[J].中国茶叶,2005,27(2):18-19
- [45] 张秀云,方世辉,夏涛.乌龙茶萎凋做青中 β -葡萄糖苷酶活性变化研究[J].安徽农业大学学报,2000,27(2):164-166