

蒙顶黄芽主要成分含量及组分分析

速晓娟^{1,3}, 郑晓娟³, 杜晓^{1,2,*}, 边金霖^{1,3}, 李明月³, 李丹³

(1.四川农业大学 国家茶检中心(四川)研发中心, 四川 雅安 625014; 2.国家茶叶质量检验中心(四川筹), 四川 雅安 625014; 3.四川农业大学园艺学院, 四川 雅安 625014)

摘 要: 采用常规分析法、高效液相色谱法、火焰原子吸收分光光度法和气相色谱-质谱联用法相结合, 对蒙顶黄芽所含的主要成分、儿茶素组分、游离氨基酸组分、主要矿质元素组分和香气组分进行系统测定。结果表明: 蒙顶黄芽茶汤内物质含量丰富, 水浸出物总含量高达 $(42.73 \pm 1.22)\%$; 滋味浓醇, 咖啡碱含量为 $(4.98 \pm 0.34)\%$, 儿茶素总量为12.91%, 其中5种儿茶素组分表没食子儿茶素、儿茶素、表儿茶素、表儿茶素没食子酸酯和表没食子儿茶素没食子酸酯的含量分别为2.56%、0.08%、0.50%、3.10%和6.67%; 滋味高鲜、爽口, 游离氨基酸总量高达 $(4.55 \pm 0.88)\%$; 滋味回甜, 可溶性糖总含量高达 $(5.01 \pm 0.53)\%$; 汤色黄亮, 叶绿素的总含量及组分含量均较低, 总含量为 $(1.03 \pm 0.27) \text{ mg/g}$, 叶绿素a和叶绿素b分别为 $(0.74 \pm 0.20) \text{ mg/g}$ 和 $(0.29 \pm 0.07) \text{ mg/g}$, 茶黄素、茶红素和茶褐素含量分别为 $(0.12 \pm 0.04)\%$ 、 $(2.32 \pm 0.42)\%$ 和 $(2.75 \pm 0.56)\%$; 所测10种矿质元素组分, 常量元素K含量为16.16 g/kg、Mg为1.73 g/kg、Ca为0.55 g/kg, 微量元素以Mn、Na和Zn含量明显较高, 分别为368.80、190.00 mg/kg和88.80 mg/kg; 蒙顶黄芽中检测出香气组分69种, 以醇类化合物的种类和含量最高, 为22种(占挥发性物质总含量的31.69%)。比较各蒙顶黄芽试样的主要成分含量差异, 发现来源于不同企业的试样成分测定值差异较大, 这与目前蒙顶黄芽制作仅凭传统经验, 缺乏技术参数, 尚未采用现代工艺有关, 也与对黄茶品质化学、品质形成机理等研究不够系统有关。

关键词: 蒙顶黄芽; 黄茶; 成分含量; 组分; 检测分析

Analysis of Main Chemical Components of Mengding Yellow Bud

SU Xiao-juan^{1,3}, ZHENG Xiao-juan³, DU Xiao^{1,2,*}, BIAN Jin-lin^{1,3}, LI Ming-yue³, LI Dan³

(1. R&D Center, National Tea Inspection Center (Sichuan), Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China;
2. National Tea Quality Inspection Center (Sichuan), Ya'an 625014, China;
3. College of Horticulture, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: This study was conducted to determine the main chemical components, the composition of catechins and free amino acids, major mineral elements and flavor components of selected samples of Mengding yellow bud by combined use of conventional analysis, high performance liquid chromatograph (HPLC), flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that tea infusion of Mengding yellow bud contained abundant chemical substances with a total content as high as $(42.73 \pm 1.22)\%$. In addition, the tea infusion tasted mellow and refreshing, had a sweet aftertaste and was bright yellow in color. The content of caffeine was $(4.98 \pm 0.34)\%$, and the total catechin content was 12.91%, with epigallocatechin (EGC), catechin (C), epicatechin (EC), gallic acid gallate (GCG) and epigallocatechin gallate (EECG) accounting for 2.56%, 0.08%, 0.50%, 3.10% and 6.67%, respectively. The total amino acid content was $(4.55 \pm 0.88)\%$, and the total soluble sugar content was $(5.01 \pm 0.53)\%$. However, the total chlorophyll content was as low as $(1.03 \pm 0.27) \text{ mg/g}$ and the contents of both chlorophyll a and chlorophyll b were also low, only (0.74 ± 0.20) and $(0.29 \pm 0.07) \text{ mg/g}$, respectively. The relative contents of theaflavins (TFs), thearubigins (TRs) and theabrowns (TBs), the characteristic components of fermented tea, were $(0.12 \pm 0.04)\%$, $(2.32 \pm 0.42)\%$ and $(2.75 \pm 0.56)\%$, respectively. A total of 10 mineral elements were detected in the tea infusion, such as the macro-elements K (16.16 g/kg), Mg (1.73 g/kg) and Ca (0.55 g/kg) and the micro-elements Mn, Na and Zn, which were at significantly lower levels, 368.80, 190.00 and 88.80 mg/kg, respectively. A total of 69 kinds of aroma components were detected, with alcohols

收稿日期: 2013-10-08

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAD20B07)

作者简介: 速晓娟(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为茶叶加工与品质检验。E-mail: suxj2011@163.com

*通信作者: 杜晓(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为茶叶精深加工。E-mail: duxiao@vip.163.com

being the most predominant, including 22 compounds (together accounting for 31.69% of the total volatile compounds). The observed great differences in the measured contents of the major components between Mengding yellow bud samples from different manufacturers may result from the facts that the current production of Mengding yellow bud relies only on the traditional experience and lacks technical parameters and modern processing technology and that the chemistry and mechanism of quality formation of the tea have not yet been systematically researched.

Key words: Mengding yellow bud; yellow tea; components; content and composition; analysis

中图分类号: S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)12-0108-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201412021

蒙顶黄芽(Mengding yellow bud)是我国黄茶类代表性产品,为“轻发酵茶类”^[1]。黄茶是由绿茶演变而成^[1],其制作是于杀青、揉捻或初烘后,运用独特的“包闷”或“堆闷”工艺^[2],产生“闷黄”作用^[3],从而形成黄汤、黄叶的基本品质特征^[2]。蒙顶黄芽具有香气清甜、滋味鲜甜爽口、茶汤浅黄和叶底嫩黄的品质特征。目前,对黄茶品质形成机理研究尚不够系统深入,一般认为“闷黄”是在湿热条件下,儿茶素类及其他成分发生较轻程度氧化、缩合或水解^[3],引起“黄变”,并促进黄茶香味的形成。而对“闷黄”作用的机制有“酶促作用”^[4]、“湿热作用”^[3]和二者的协同作用等阐释;对黄茶“闷黄”过程的“湿热”条件,尚缺乏具体的技术参数;对黄茶品质尚缺乏深入的认识,如有的认为黄茶应干茶、汤色和叶底“三黄”,有的认为“黄汤黄叶”是指汤色和叶底“二黄”,实际上各地的黄茶色泽差异较大,应重视“闷黄”工艺及其作用所产生的实质性“香味”特征。产生上述问题是因为黄茶类只属于茶类划分意义上的六大茶类之一,而从产销量与市场范围来看,黄茶作为大的茶类尚有待时日。国内外对绿茶和红茶的研究较多^[5-8],而对黄茶则较少,可见开展黄茶研究很有必要。目前,主要黄茶产区开始重视对黄茶品种筛选与适制性^[9]、加工关键技术与品质形成机制^[10-11]、感官品质与冲泡方式^[12-13]和黄茶香气成分^[14]等方面的研究。

本实验主要针对蒙顶黄芽开展系统的研究。使用常规分析法和系统分析法,分别测定蒙顶黄芽的主要滋味成分和色素组分;使用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法,分离测定儿茶素(catechin, C)、表儿茶素(epicatechin, EC)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)、表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate, ECG)和表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)5种儿茶素组分的含量;使用火焰原子吸收分光法,检测10种矿质元素组分;使用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法,检测试样香气组分。通过分析试样所含主要成分含量及组分含量,探讨蒙顶黄芽品质特征与形成机制。这对确定其加工工艺参数、优化加工技术以及提高产品品

质等方面具有指导作用,同时也为四川黄茶类的发展提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄芽茶样原料:原料茶产于蒙顶山茶区,于2009—2012年早春(3月20日前后)采摘肥壮的嫩芽,茶树品种为无性系福鼎大白茶、福选9号和名山白毫,由四川雅安茶叶企业加工。

黄芽成品试样:用于常规成分测定的18个蒙顶黄芽试样中15个取自“蒙顶山杯”斗茶大赛参赛产品,另外3个取自“蒙山茶国家标准样”实物样品,各约50g;儿茶素、氨基酸组分含量和10种矿质元素测定所用试样均取自2010年制作的“蒙山茶国家标准样”实物样品,同时取绿芽茶作为对照试样。香气组分含量测定所用试样为2012年的蒙顶黄芽。

咖啡碱标样 美国Sigma公司;5种儿茶素组分标样和19种氨基酸组分标样 中国标准品研究中心;10种矿质元素标准品溶液 北京有色金属研究中心;甲醇、乙醚、三氟乙酸和乙晴等均为国产色谱纯;酒石酸钾钠、硫酸亚铁、茚三酮、香兰素、碱式醋酸铅、柠檬酸三钠和冰乙酸等均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

FA1004微量电子天平 上海分析仪器厂;AA6000火焰原子分光光度计 上海天美分析仪器公司;10~20 μL微量进样器 上海精密仪器厂;1100液相色谱仪 美国安捷伦仪器公司;L8900全自动氨基酸分析仪 日本日立公司;AA6300C石墨炉原子吸收分光光度计 日本岛津分析仪器公司;GTR16-2高速冷冻离心机 美国Sigma公司;Trace GC-PolarisQ MS配COMPAL三合一自动进样器 美国Thermo Finnigan公司。

1.3 方法

1.3.1 蒙顶黄芽加工工艺

将鲜芽放于摊放槽的细孔尼龙网上,厚约3~4 cm,间断吹风,摊放约12~18 h,使散去表面水分,叶质呈柔软状;用140~110℃的40型连续滚筒杀青机“杀

青”3~4 min; 出叶后待叶温降至55℃左右, “初包黄”用白布或原草纸按1包质量约0.8~1.6 kg包裹, 并放置在一起, 在制茶灶上保温约60~180 min, 每30 min开包翻动茶叶, 待叶温降至35℃左右, 叶色黄绿为适度; “复炒”锅温约75℃左右, 约3~4 min; “复包黄”50~60 min, 方式同“初包黄”, 叶温约50℃, 待叶色微黄为适度; “三炒”与“复炒”方法相似, 使其散失水分, 促进香味形成, 使出叶含水率约30%~35%; “堆黄”是将“三炒”叶趁热堆放5~10 cm, 并覆盖草纸保温, 堆放约24~36 h, 促进转色、除去苦涩味, 形成黄汤黄叶特征; “四炒”用扁茶机理条与压扁, 锅温60~70℃, 炒时约7~12 min, 出叶水分约12%~18%; 如黄变程度不够, 可再堆积10~48 h; “烘焙”以电热烘箱或远红外烘箱, 于40~45℃提香, 3~5 min翻茶1次, 待茶香显露, 含水率低于5%, 下烘、摊晾、包装。各制茶企业对黄茶黄变程度的掌握不同, 即在“初包黄”、“复包黄”和“堆黄”的具体时间有差异。

1.3.2 蒙顶黄芽基本工艺流程

鲜芽→摊放→杀青→初包黄→复炒→复包黄→三炒→堆黄→四炒→烘焙→摊晾→包装

1.3.3 常规成分测定法^[15]

水浸出物总量用全量法测定; 茶多酚总量用酒石酸亚铁比色法测定; 儿茶素总量用盐酸香草醛显色-比色法测定; 游离氨基酸总量用茚三酮显色法测定; 咖啡碱含量用紫外分光光度法测定; 可溶性糖总量用硫酸蒽酮显色法测定; 叶绿素总量及组分含量用乙醚萃取法测定。

1.3.4 组分含量测定法

1.3.4.1 茶色素组分含量测定法

采用系统分析法^[15]。

1.3.4.2 儿茶素组分测定法

采用HPLC法^[16]。

1.3.4.3 游离氨基酸组分测定法^[12]

称取磨碎(过40目筛)试样0.25 g(精确到0.000 1 g)置于150 mL三角瓶内, 加入100 mL沸蒸馏水, 于沸水浴中浸提45 min, 趁热过滤, 冷却至室温, 吸取滤液50 mL, 移入离心管内, 加盖称质量, 以4 000 r/min离心10 min, 上清液为待测液; 吸取待测液5 mL, 移入离心管内, 加入体积分数5%的三氟乙酸水溶液5 mL, 于4℃、7 000 r/min离心20 min, 用0.45 μm无机微孔滤膜精滤, 吸取精滤液20 μL进样, 色谱条件为4.6 mm×60 mm, 色谱柱(填充2622SC阳离子树脂), 检测波长分别为570、440 nm; 洗脱液流量0.4 mL/min, 反应液流量0.35 mL/min, 柱温57℃; 以相同条件分析测定19种氨基酸组分标样。

1.3.4.4 矿质元素含量测定法^[12]

试样前处理操作是称取磨细(过40目筛)试样0.5 g

(精确到0.000 1 g), 置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中, 加入HNO₃-HClO₄混合酸液25 mL, 盖上表面皿, 浸泡过夜, 再置于电热板上加热消解至无白烟产生, 澄清透明后, 结束消解, 冷却后用体积分数5%的硝酸溶液, 定容至50 mL容量瓶中, 并做试剂空白样。

Se元素测定用石墨炉原子吸收分光光度计。条件为: 原子化器高度8 mm, 负高压300 V, 总电流380 mA, 辅阴极电流40%, 载气流量400 mL/min, 屏蔽气流量900 mL/min, 还原剂1 g/100 mL硼氢化钾溶液。其他元素用空气乙炔火焰法, 条件为: 吸收波长324.7 nm, 灯电流10.0 mA, 光谱带宽0.7 nm, 高压207.00 V, 燃气流量2.2 L/min, 燃烧器高度7.0 mm。

矿质元素含量计算公式如下:

$$\text{样品中矿质元素的含量}(\text{mg/kg}) = \frac{C \times V \times F}{m}$$

式中: C 为样品溶液质量浓度/(mg/L); V 为样品溶液定容体积/L; F 为样品溶液稀释倍数; m 为样品干物质质量/kg。

1.3.4.5 香气组分的检测方法^[17]

香精油的制备: 称取样品50.00 g于圆底烧瓶中, 加入癸酸乙酯1 mL(1 μL/100 mL), 静置10~15 min, 再加入1 000 mL沸水, 采用水蒸气蒸馏同时萃取法, 用50 mL色谱纯乙醚溶剂提取1 h。提取液用无水硫酸钠干燥, 过滤后浓缩至0.2 mL待检测。

色谱条件: DB-5MS毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.22 μm); 程序升温: 40℃保持10 min, 以25℃/min升至220℃, 保持5 min, 以2.5℃/min升至250℃; 载气(He)流速1 mL/min, 进样量1 μL; 电离方式(electron ionization, EI), 电子能量70 eV, 扫描范围50~650 u。

定性分析: 经GC-MS分析得到的质谱数据, 通过计算机在NIST标准谱库进行初步检索, 参照文献[14,18-19]和质谱资料, 再结合香气成分相对保留时间等进行人工谱图解析, 确定香气物质的各个化学成分。

定量分析: 用各组分峰面积与内标物质峰面积相比较进行定量。

2 结果与分析

2.1 蒙顶黄芽主要成分含量

茶多酚是茶叶中的主要涩味物质, 茶叶中一般含量为18%~36%(干质量), 儿茶素是茶叶中多酚类物质的主体(约占70%~80%)^[20], 对茶叶色、香、味品质的形成均有重要作用。由表1可知, 蒙顶黄芽中茶多酚含量和儿茶素总含量分别为21.04%~31.27%、14.08%~19.73%, 不同茶样中的含量差异极显著($F_{\text{茶多酚}(17,18)} = 6.60^{**} > F_{0.01(17,18)} = 3.22$; $F_{\text{儿茶素}(17,18)} = 27.73^{**} > F_{0.01(17,18)} =$

3.22), 部分茶样的茶多酚和儿茶素含量已接近绿茶中的含量。氨基酸是茶叶主要滋味来源, 更是构成茶叶“鲜爽味”的重要成分, 茶叶中氨基酸含量一般为1.0%~4.0%^[20]。蒙顶黄芽游离氨基酸含量较高, 在3.35%~6.66%之间, 不同茶样中的含量差异极显著 ($F_{\text{氨基酸}(17,18)}=17.15^{**}>F_{0.01(17,18)}=3.22$)。可溶性糖是茶汤甜味的主要物质, 能削弱茶汤的苦涩味, 增进茶汤的甜醇度, 其与氨基酸等反应形成香气物质, 使茶香及茶味鲜甜回甘, 对调和茶汤滋味有重要作用^[21], 蒙顶黄芽有83%的试样中可溶性糖含量均在4.5%以上, 这与“闷黄”过程中其含量增加有关^[10]。咖啡碱是茶叶重要的滋味物质, 味微苦, 但可与茶多酚、氨基酸等成分络合成鲜爽类物质, 茶叶中含量一般为2%~4%^[20], 蒙顶黄芽有94%的茶样咖啡碱含量为大于4%, 咖啡碱含量较高可能与四川的气候特征和栽培的茶树品种有关。蒙顶黄芽水浸出物含量为40.48%~44.94%, 总体含量较高, 不同茶样中的含量差异极显著 ($F_{\text{水浸出物}(17,18)}=4.82^{**}>F_{0.01(17,18)}=3.22$)。较高的水浸出物含量和丰富的滋味物质使蒙顶黄芽滋味浓醇且耐冲泡。

结果表明, 来源于不同企业的蒙顶黄芽试样滋味成分含量差异极显著, 这与目前蒙顶黄芽制作仅凭传统经验, 缺乏技术参数, 尚未采用现代工艺有关。因为不同制茶企业在“初包黄”、“复包黄”和“堆黄”过程中的具体时间不同。

表1 蒙顶黄芽主要滋味成分含量

Table 1 Contents of main taste components in Mengding yellow bud

试样号	水浸出物含量	氨基酸含量	可溶性糖含量	咖啡碱含量	茶多酚含量	儿茶素含量
1	42.98±0.88	4.01±0.34	5.10±0.18	5.58±0.12	25.59±0.47	16.76±0.45
2	44.48±1.27	3.69±0.08	5.45±0.09	5.08±0.09	24.24±0.15	16.35±0.55
3	41.56±0.31	4.26±0.42	5.50±0.18	4.49±0.05	25.48±0.28	15.95±0.06
4	41.41±1.00	4.03±0.10	3.90±0.05	4.85±0.09	23.60±0.41	15.28±0.22
5	44.06±0.34	5.15±0.45	4.64±0.04	4.69±0.00	26.76±0.58	17.54±0.02
6	43.61±0.95	5.27±0.12	4.32±0.01	4.89±0.15	26.40±0.45	17.31±0.09
7	42.37±0.04	3.35±0.08	5.31±0.06	5.03±0.03	25.51±0.46	16.59±0.00
8	44.06±0.35	4.36±0.22	4.49±0.08	5.13±0.05	31.27±0.48	19.73±0.44
9	43.01±0.55	4.02±0.08	4.90±0.23	5.28±0.01	27.72±0.50	17.30±0.10
10	44.94±0.43	4.67±0.13	4.58±0.12	5.12±0.09	27.07±0.49	17.15±0.00
11	42.60±2.07	4.48±0.46	5.50±0.11	5.12±0.32	26.76±0.40	17.01±0.10
12	42.19±0.56	3.77±0.32	6.03±0.06	4.93±0.03	26.77±0.42	17.51±0.26
13	40.48±0.42	6.66±0.14	4.77±0.23	4.87±0.20	21.04±0.34	14.08±0.09
14	41.86±0.38	4.79±0.32	5.14±0.10	5.04±0.02	21.64±0.37	14.46±0.27
15	42.84±0.49	3.95±0.41	4.79±0.04	4.57±0.05	30.42±0.46	19.43±0.90
16	43.60±0.29	5.13±0.30	4.77±0.23	5.65±0.18	27.08±0.14	17.67±0.24
17	41.75±0.35	4.60±0.27	5.40±0.20	5.02±0.36	27.31±0.24	17.39±0.35
18	41.37±0.98	5.75±0.13	5.51±0.10	4.33±0.21	30.62±0.15	18.96±0.11
平均值	42.73±1.22	4.55±0.88	5.01±0.53	4.98±0.34	26.40±2.74	17.03±1.50

2.2 蒙顶黄芽主要色素组分含量

茶叶中的色素是构成其干茶色泽、汤色及叶底色泽的主要成分, 包括天然色素和加工过程中形成的色素^[22]。

蒙顶黄芽属于轻发酵茶类, 其主要色素成分除了叶绿素类之外, 还有在其加工过程中形成的茶黄素、茶红素和茶褐素^[20]。由表2可知, 蒙顶黄芽叶绿素总含量 (1.03 ± 0.27) mg/g、叶绿素a (0.74 ± 0.20) mg/g和叶绿素b (0.29 ± 0.07) mg/g的含量都较低, 比同种原料制得的绿芽茶含量分别低45.90%、48.25%和38.89%, 与茶树鲜叶中的叶绿素含量 (0.3%~0.8%^[20]) 相比显著下降。这是因为蒙顶黄芽经过特殊的“闷黄”工序, 叶绿素破坏程度较高, 被保留下来的叶绿素含量较少。

茶黄素、茶红素和茶褐素是色素物质, 但对滋味也有重要作用。茶黄素为鲜爽味、茶红素为浓甜味, 而茶褐素则使茶汤滋味淡薄, 三者的含量及配比在一定程度上影响着茶叶的品质, 同时也是蒙顶黄芽茶汤甜醇的物质基础^[12]。蒙顶黄芽的茶黄素、茶红素含量分别 (0.12 ± 0.04) %和 (2.32 ± 0.42) %, 茶褐素含量为 (2.75 ± 0.56) %。

蒙顶黄芽在特殊的“闷黄”过程中, 经湿热与微生物共同作用, 儿茶素氧化形成茶黄素、茶红素和茶褐素, 同时叶绿素大量减少, 从而形成“黄汤黄叶”的特征。

表2 蒙顶黄芽色素组分含量

Table 2 Contents of pigment components in Mengding yellow bud

试样号	叶绿素总量/ (mg/g)	叶绿素a含量/ (mg/g)	叶绿素b含量/ (mg/g)	叶绿素a含量/ 叶绿素b含量	茶黄素 含量/%	茶红素 含量/%	茶褐素含量/%
1	1.33±0.01	0.97±0.02	0.36±0.01	2.72±0.15	0.08±0.00	2.08±0.27	2.14±0.26
2	0.80±0.06	0.58±0.04	0.22±0.04	2.67±0.41	0.16±0.04	2.80±0.08	3.25±0.24
3	0.97±0.11	0.67±0.05	0.30±0.02	2.26±0.10	0.11±0.04	2.08±0.32	2.86±0.20
绿芽茶(对照)	1.91±0.01	1.43±0.01	0.48±0.01	2.95±0.05	—	—	—

注: —. 未检测出。下同。

2.3 蒙顶黄芽儿茶素组分含量

表3 蒙顶黄芽儿茶素组分含量

Table 3 Contents of catechin components in Mengding yellow bud

儿茶素组分	C含量	EC含量	EGC含量	ECG含量	EGCG含量	儿茶素总量
蒙顶黄芽	0.08	0.50	2.56	3.10	6.67	12.91
绿芽茶(对照)	0.09	0.46	3.14	3.38	7.05	14.12
银针茶 ^a	0.65	0.35	0.36	2.54	13.65	17.55

注: a. 引用数据, 引自文献[22]。下同。

由表3可知, 蒙顶黄芽儿茶素总含量 (12.91%) 比绿芽茶少1.21%, 酯型儿茶素含量少 (9.77%)。酯型儿茶素苦涩味和收敛性较强, 是构成涩味的主体^[21]。非酯型儿茶素含量适中 (3.14%), 其稍有涩味, 收敛性弱, 回味爽口^[21], 二者的含量及配比适当是蒙顶黄芽苦涩味低, 回味爽口的重要原因。除EC含量略高于绿芽茶外, 其他儿茶素组分均较低。这表明蒙顶黄芽在“闷黄”过程中, 部分儿茶素氧化、缩合或聚合生成茶黄素、茶红素等, 使儿茶素总量及组分均减少。与银针茶相比, 蒙顶黄芽的儿茶素总量较低, 且酯型儿茶素占儿茶素总量

的百分比较低为75.68%（银针茶为92.25%^[22]）。“闷黄”过程中儿茶素含量减少，伴随爽口味的茶黄素含量增加，苦涩味减弱，这是蒙顶黄芽形成甜醇不涩品质的重要原因。

2.4 蒙顶黄芽游离氨基酸组分含量

表4 蒙顶黄芽游离氨基酸组分含量
Table 4 Contents of free amino acids in Mengding yellow bud

氨基酸组分	mg/g		
	蒙顶黄芽	绿芽茶（对照）	银针茶 ^a
谷氨酸	4.37	4.86	3.29
天冬氨酸	4.21	4.13	2.60
精氨酸	1.54	2.26	0.22
丝氨酸	0.71	0.93	0.74
亮氨酸	0.53	0.50	0.20
赖氨酸	0.45	0.43	0.13
苏氨酸	0.41	0.47	微量
丙氨酸	0.41	0.53	0.28
缬氨酸	0.39	0.36	0.20
苯丙氨酸	0.37	0.35	0.08
色氨酸	0.37	0.37	—
脯氨酸	0.34	0.37	—
组氨酸	0.33	0.45	0.27
异亮氨酸	0.28	0.26	0.09
酪氨酸	0.26	0.28	—
半胱氨酸	0.09	0.14	—
甘氨酸	0.06	0.07	0.05
蛋氨酸	0.02	0.02	—
茶氨酸/%	1.98	2.37	2.14
氨基酸总量/%	3.53	4.10	—

游离氨基酸的含量、组成及配比是构成茶叶滋味的重要物质，对茶叶香气形成也有重要作用。由表4可知，蒙顶黄芽共有19种游离氨基酸组分被检测出。以茶氨酸含量最高（高达19.83 mg/g），含量在1.00 mg/g以上的还有谷氨酸、天冬氨酸和精氨酸。茶氨酸具有鲜爽味，谷氨酸带有甜味，天冬氨酸有微甜味和鲜味^[23]，使茶汤带鲜甜味。含量在0.50~1.00 mg/g只有丝氨酸和亮氨酸，而蛋氨酸、甘氨酸和半胱氨酸的含量在0.10 mg/g以下，其余氨基酸组分均在0.10~0.50 mg/g范围内。与银针茶相比，蒙顶黄芽的氨基酸组分更丰富且含量更多，除丝氨酸和茶氨酸含量稍低，其他氨基酸含量均高于银针茶；蒙顶黄芽游离氨基酸总量和组分含量比相同原料的绿芽茶略低。因为黄茶随着闷黄时间的延长，闷黄叶温度升高，氨基酸发生氧化、缩合和水解等反应的程度加强，闷黄后期氨基酸含量降低^[10]。

2.5 蒙顶黄芽主要矿物质元素含量

由表5可知，蒙顶黄芽中常量元素K含量最丰富，为16.16 g/kg；其次是Mg元素1.73 g/kg，Ca元素0.55 g/kg；蒙顶黄芽中的微量元素以Mn元素含量最高，为368.80 mg/kg，Zn、Fe、Ni和Cu的含量分别为88.80、87.60、27.00 mg/kg

和19.70 mg/kg，比绿芽茶分别高48.25%、24.26%、18.94%和15.20%。Se元素含量较少仅为0.06 mg/kg。微量元素虽含量较少，但对人体具有重要的药理作用和生理功能^[24]。

表5 蒙顶黄芽无机元素组分含量
Table 5 Contents of inorganic element components in Mengding yellow bud

指标	常量元素含量/ (g/kg)			微量元素含量/ (mg/kg)						
	K	Mg	Ca	Mn	Na	Zn	Fe	Ni	Cu	Se
蒙顶黄芽	16.16	1.73	0.55	368.80	190.00	88.80	87.60	27.00	19.70	0.06
绿芽茶（对照）	22.39	1.87	0.46	405.20	228.20	59.90	70.50	22.70	17.10	0.07

2.6 蒙顶黄芽主要香气组分

采用GC-MS联用技术检测了蒙顶黄芽的香气组分，其GC-MS图谱见图1，各组分相对含量见表6。由表6可知，蒙顶黄芽共检测出香气组分69种，以醇类的种数和含量最多，高达22种（占总挥发性物质的31.69%），显著高于其他种类的香气物质，主要有香叶醇、芳樟醇、枯贝醇、植醇、苯乙醇、苯甲醇、橙花醇等。其中香叶醇、 β -芳樟醇和枯贝醇的相对含量高达63.90%、45.37%和23.11%。香叶醇和橙花醇具有甜的花香、柑橘香和柠檬香等香气，芳樟醇具有百合花或玉兰花香，苯乙醇具有梔子香和清甜玫瑰香，苯甲醇具有甜香、花香、果香^[25]。此外蒙顶黄芽中还含有 α -紫罗兰醇（带梨果香、木香、花香、粉香、紫罗兰酮香）和薄荷醇（有清凉的薄荷香气），但含量均很少，仅占0.76%。酯类物质有10种，相对含量大于2%的有：己酸-（Z）-3-己烯酯、橙花醇丙酸酯、棕榈酸甲酯和棕榈酸乙酯。其中己酸-（Z）-3-己烯酯具有甜果香、清香和香膏等香气，棕榈酸乙酯有蜡香、香脂的香气^[25]。烯烃类和醛类均为8种、酮类5种、芳香化合物和烷烃类分别为4种和5种，其他含氮化合物一共仅有7种。以醇类和酯类为主的香气物质共同形成了蒙顶黄芽的清甜香气。蒙顶黄芽的香气物质组成和含量与文献[14]报道的黄茶香气物质组成略有差异，这与原料品种和加工工艺不一致有关。

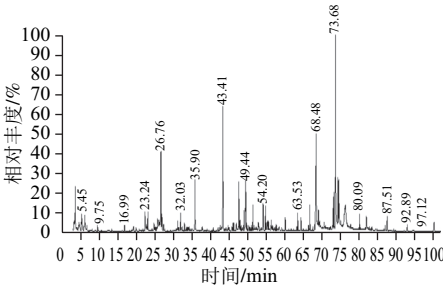


图1 蒙顶黄芽香气组分检测的GC-MS图谱
Fig.1 GC-MS patterns of aroma components in Mengding yellow bud

表6 蒙顶黄芽香气物质组分及含量
Table 6 Contents of aroma components in Mengding yellow bud

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	3.35	4-甲基-1-戊烯-3-醇	C ₈ H ₁₂ O	8.83
2	4.80	吡啶	C ₅ H ₅ N	2.51
3	5.35	1-庚炔-3-醇	C ₈ H ₁₂ O	2.84
4	5.45	3,5,5-三甲基-1-己烯	C ₉ H ₁₈	4.69
5	5.53	(Z)-2-戊烯-1-醇	C ₆ H ₁₀ O	3.71
6	6.32	2,4-二甲基-2-硝基戊烷	C ₇ H ₁₃ NO ₂	7.52
7	8.24	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	1.20
8	9.70	(Z)-3-己烯-1-醇	C ₈ H ₁₄ O	3.38
9	16.31	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	4.69
10	18.85	1-辛烯-3-醇	C ₉ H ₁₆ O	0.98
11	19.36	(E,E)-2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	1.53
12	19.40	2-戊基-呋喃	C ₉ H ₁₄ O	3.38
13	20.01	2-乙基-5-甲基-吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	1.64
14	20.86	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₈ H ₁₂ O	0.87
15	21.72	d-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	1.53
16	22.55	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	10.69
17	22.91	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	2.40
18	25.72	3,4-二甲基苯甲醇	C ₁₀ H ₁₂ O	2.84
19	26.75	β-芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	45.37
20	27.03	辛基-环氧乙烷	C ₁₀ H ₂₀ O	12.32
21	27.40	5-甲基-2-甲氧基-苯胺	C ₈ H ₁₁ NO	2.84
22	27.47	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	3.05
23	30.85	2,2,6-三甲基-6-乙炔基-2H-吡喃-3-醇	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.98
24	31.00	薄荷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.76
25	31.59	4-氨基-2,5-二甲基-苯酚	C ₈ H ₁₁ NO	1.64
26	32.04	α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O	10.14
27	32.52	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醚	C ₁₀ H ₁₆ O	1.85
28	32.77	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.98
29	33.12	[(1-甲基丙基) 肟]-环己烷	C ₁₀ H ₁₈ S	4.25
30	33.72	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醚	C ₁₀ H ₁₆ O	2.18
31	33.97	2-乙基-丁酸甘油酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₆	1.85
32	34.10	2,3-二氢-苯并呋喃	C ₈ H ₈ O	2.94
33	34.37	橙花醇	C ₁₅ H ₂₄ O	2.18
34	34.70	甲酸橙花叔酯	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	0.76
35	35.90	香叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	63.90
36	36.39	2-丁基-环己酮	C ₁₀ H ₁₈ O	0.65
37	37.56	2-甲基-萘	C ₁₁ H ₁₀	1.20
38	37.82	吡嗪	C ₄ H ₂ N ₂	2.29
39	38.42	1-甲基-萘	C ₁₁ H ₁₀	0.87
40	38.95	α-紫罗兰醇	C ₁₃ H ₂₂ O	0.76
41	42.66	(Z)-己酸-3-己烯酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	2.84
42	43.09	(E)-己酸-2-己烯酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	1.23
43	43.41	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	100
44	44.26	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.98
45	44.83	α-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	2.18
46	45.85	α-枯贝烯	C ₁₅ H ₂₄	2.51
47	46.16	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	4.25
48	46.37	(E)-β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	4.36
49	47.68	4-(2,6,6-三甲基环己-1,3-二烯基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	28.24
50	47.84	(+)-表-二倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	4.91
51	48.25	橙花醇丙酸酯	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	2.40
52	48.33	α-摩勒烯	C ₁₅ H ₂₄	3.05
53	48.66	二苯并呋喃	C ₁₆ H ₁₀ O	0.76
54	49.06	2,4-二叔丁基-苯酚	C ₁₈ H ₂₂ O	14.29
55	49.82	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	4.14
56	50.68	长叶烯醛	C ₁₅ H ₂₄ O	2.73

续表6

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
57	51.43	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇	C ₁₃ H ₂₆ O	15.38
58	52.02	4-(2,4,4-三甲基-环己-1,5-二烯基)-丁-3-烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.31
59	52.88	柏木醇	C ₁₃ H ₂₆ O	3.38
60	53.13	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	1.09
61	54.21	枯贝醇	C ₁₅ H ₃₀ O	23.11
62	55.04	杜松醇T	C ₁₅ H ₃₀ O	3.93
63	55.25	γ-亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	2.51
64	55.39	α-杜松醇	C ₁₅ H ₃₀ O	18.97
65	66.76	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	16.25
66	68.04	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	3.49
67	69.38	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4.25
68	70.58	香叶基香叶醇	C ₂₀ H ₃₄ O	3.71
69	73.72	植醇	C ₂₉ H ₅₈ O	116.03
70	80.07	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	11.34

3 讨论

蒙顶黄芽的内含成分含量丰富。水浸出物、茶多酚、可溶性糖、咖啡碱和游离氨基酸总量均较高,因而滋味浓醇、高鲜、爽口、回甜。水浸出物含量多少反映茶汤厚薄、滋味浓强程度^[26],其含量高表明茶叶的内含物质丰富。较高的水浸出物含量使蒙顶黄芽滋味浓、耐冲泡。蒙顶黄芽的氨基酸总量和组分比一般茶叶高,这与其原料为肥壮的芽头有关,因为游离氨基酸以芽叶最高,而“闷黄”过程中蛋白质水解成游离氨基酸也会提高氨基酸含量^[20];氨基酸和可溶性糖含量较高使蒙顶黄芽具有滋味高鲜回味的品质,因蒙顶山特殊的生态条件有利于含氮化合物的积累,故氨基酸和咖啡碱含量较高^[20]。儿茶素总量较低,且酯型儿茶素含量较少,这是蒙顶黄芽滋味甜醇的主要原因。但部分茶样中茶多酚含量较高,接近绿茶含量,表明其“闷黄”程度较轻,茶多酚氧化较少。不同企业试样间含量呈极显著差异,这与制茶企业在“初包黄”、“复包黄”和“堆黄”工艺的具体时间不同、对黄变程度的掌控存在较大的差异有关,也与目前人们对黄茶的认识不同、缺乏生产标准规范有关。

蒙顶黄芽主要组分含量适当。其氨基酸组分(19种)、矿物质组分(10种)和香气组分(69种)种类多含量较丰富。具有鲜味和甜味的天冬氨酸、谷氨酸以及呈鲜爽味的茶黄素和呈浓甜味的茶红素共同作用,使蒙顶黄芽滋味鲜甜;带花果香的苯甲醇、香叶醇、芳樟醇以及带清凉薄荷香的薄荷醇等香气组分,使蒙顶黄芽香气呈清甜香。蒙顶黄芽在“闷黄”的湿热作用下,叶绿素大量氧化降解,使茶叶绿色消失黄色显露。叶绿素a和叶绿素b含量均较低,分别为(0.74±0.20)%和(0.29±0.07)%。儿茶素随着“闷黄”时间延长,经氧化生成微发酵茶特征成分茶黄素(0.12±0.04)%和茶红素(2.32±0.42)%, (图2^[20])和茶褐素,使茶汤色泽偏

黄, 但茶褐素使叶底偏暗^[27]。蒙顶黄芽适量的茶黄素和茶红素含量及其比例, 以及低含量的叶绿素构成了蒙顶黄芽茶汤较黄亮的品质特点。

研究认为, 蒙顶黄芽的内含成分丰富, 并含有“微发酵茶”的特征成分, 这些特征成分可以表征蒙顶黄芽独特的品质风味特征。来源于不同企业的黄茶试样其内含成分测定值差异较大, 表明黄茶产品品质不稳定, 这与目前蒙顶黄芽制作仅凭传统经验、缺乏技术参数、尚未采用现代工艺有关, 也与对黄茶品质化学、品质形成机理等研究不够系统有关, 这些课题有待深入研究。

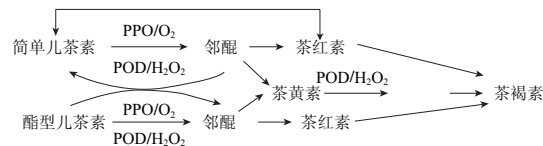


图2 儿茶素与茶色素转化关系图

Fig.2 Schematic representation of transformation from catechins to tea pigments

参考文献:

- [1] 陈宗懋. 中国茶经[M]. 上海: 上海文化出版社, 1991: 113-431.
- [2] 安徽农学院. 制茶学[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 1986: 20-22.
- [3] 中国茶学辞典编纂委员会. 中国茶学辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 204-205.
- [4] 陈椽. 制茶技术理论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 172-173.
- [5] BANCIROVA M. Black and green tea-how to make a perfect crime[J]. Journal of Forensic and Legal Medicine, 2013, 20(6): 635-639.
- [6] BAHAR B, PELVAN E, HASBAY I, et al. Decaffeinated black tea: process optimization and phenolic profiles[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013(82): 116-121.
- [7] SCOPARO C, SOUZA L, RATTMANN Y, et al. Polysaccharides from green and black teas and their protective effect against murine sepsis[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 780-785.
- [8] CARLONI P, TIANO L, PADELLA L, et al. Antioxidant activity of white, green and black tea obtained from the same tea cultivar[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 900-908.
- [9] 郑红发, 栗本文, 王淮, 等. 高档黄茶适制品种筛选研究[J]. 茶叶通讯, 2011, 38(4): 26-28.
- [10] 龚永新, 蔡烈伟, 蔡世文, 等. 闷堆对黄茶滋味影响的研究[J]. 茶叶科学, 2000, 20(2): 110-113.
- [11] 陈玲, 周跃斌, 王淮. 闷黄对黄茶品质的影响研究[J]. 茶叶通讯, 2012, 39(2): 8-13.
- [12] 郑晓娟. 蒙顶名茶品质化学研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2011: 51-56.
- [13] 卿钰. 蒙顶名茶品质的感官与化学定量评价研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2012: 38-42.
- [14] 刘晓慧, 张丽霞, 王日为, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 239-243.
- [15] 黄意欢. 茶学实验技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 114-136.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 8313—2008 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] 李春雷. 氟对茶树幼苗生理生化影响及其作用机制研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011: 24.
- [18] 刘学, 刘飞, 黄先智, 等. 桑叶绿茶香气成分的SPME-GC-MS分析[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 238-242.
- [19] TONTUL I, TORUN M, DINCER C, et al. Comparative study on volatile compounds in Turkish green tea powder: impact of tea clone, shading level and shooting period[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 744-750.
- [20] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2003: 173-297.
- [21] 陆松侯, 施兆鹏. 茶叶审评与检验[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2001: 55-58.
- [22] 陈椽. 中国名茶研究选集[M]. 合肥: 安徽省科学技术委员会, 1985: 217-223.
- [23] 段小华, 邓泽元, 朱筠, 杜仲种子脂肪酸及氨基酸分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 214-218.
- [24] 刘小芳, 薛长湖, 王玉明, 等. 两种海胆矿质元素的ICP-MS法测定分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 313-317.
- [25] 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 35-423.
- [26] 采文. 普洱茶渥堆发酵的化学成分变化[J]. 上海茶叶, 2007(3): 15-16.
- [27] OBANDA M, OWUOR P, MANGOKA R, et al. Changes in thearubigin fractions and theaflavin levels due to variations in processing conditions and their influence on black tea liquor brightness and total colour[J]. Food Chemistry, 2004, 85(2): 163-173.