

郭书凝, 左浩明, 邵陈禹, 等. 不同品种夏秋鲜叶混合加工工夫红茶品质差异性分析 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(15): 49–58. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100269

GUO Shuning, ZUO Haoming, SHAO Chenyu, et al. Analysis of Quality Differences in Congou Black Tea Processed from Mixed Summer and Autumn Fresh Leaves of Different Varieties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(15): 49–58. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100269

·特邀主编专栏—咖啡、可可、茶等特色饮料作物加工（客座主编：董文江、许勇泉、付才力）·

不同品种夏秋鲜叶混合加工工夫红茶品质 差异性分析

郭书凝^{1,2}, 左浩明^{1,2}, 邵陈禹^{1,2}, 石悦^{1,2}, 王聪^{1,2}, 沈程文^{1,2,*}

(1. 湖南农业大学茶学教育部重点实验室, 湖南长沙 410128;

2. 国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南长沙 410128)

摘要: 本研究选取湖南省内广泛推广的槠叶齐、湘妃翠、福鼎大白茶三个品种按照单一品种、两两混合(1:1)、三品种混合(1:1:1)的方式, 以传统工夫红茶加工工艺加工成 7 个工夫红茶样来探究通过不同品种鲜叶混合的方式提升夏秋季红茶品质。通过感官审评、理化成分检测、 β -葡萄糖苷酶(β -Glucosidase, β -GC)活性检测、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)、香气活度值(Odor activity value, OAV)和正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)来综合分析茶叶品质成分变化。结果表明, 鲜叶混合后的茶样香气、滋味有所改善, 水浸出物、黄酮、多酚类物质含量增加, 其中, 三个品种混合后花蜜香持久, 可溶性糖含量也增多, 感官审评评分最高; 鲜叶混合茶样 β -GC 活性的峰值延后出现, 可能有利于一些具有愉悦花果香的香气物质的释放。7 个红茶样本中鉴定出 13 个关键差异香气化合物, 包括正己酸、苯乙醛、芳樟醇氧化物、壬醛等, 主要呈花香、果香、花果香、木香、奶香属性。综上所述, 本研究发现通过鲜叶混合能够在一定程度上提升夏秋季红茶的香气和滋味, 这为今后粗老鲜叶利用和红茶实际生产应用中的品质控制提供了一定的理论依据。

关键词: 鲜叶混合, 夏秋茶, 工夫红茶, 气相色谱-质谱联用(GC-MS), β -葡萄糖苷酶, 香气活度值(OAV)

中图分类号: TS272.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)15-0049-10

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100269



Analysis of Quality Differences in Congou Black Tea Processed from Mixed Summer and Autumn Fresh Leaves of Different Varieties

GUO Shuning^{1,2}, ZUO Haoming^{1,2}, SHAO Chenyu^{1,2}, SHI Yue^{1,2}, WANG Cong^{1,2}, SHEN Chengwen^{1,2,*}

(1. The Key Laboratory of Tea Science, Ministry of Education, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. National Engineering Research Center for the Utilization of Plant Functional Ingredients, Changsha 410128, China)

Abstract: This study selected and processed three widely promoted tea varieties in Hunan Province—Zhuyeqi, Xiangfeicui, and Fuding Dabaicha—into seven congou black tea samples using traditional congou black tea processing techniques. The processing was conducted in three ways: single variety, a mixture of two varieties (1:1), and a blend of all three varieties (1:1:1). The aim was to explore how different combinations of fresh leaves from various tea varieties could enhance the

收稿日期: 2024-10-23

基金项目: 郴州国家可持续发展议程创新示范区建设专项(2022SFQ48); 国家重点研发计划项目(2022YFD1600801); 湖南省现代农业产业技术体系项目(HARS-10)资助。

作者简介: 郭书凝(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶品质化学与加工工程, E-mail: gsn@stu.hunau.edu.cn。

* 通信作者: 沈程文(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶品质化学与加工工程, E-mail: shencw@hunau.edu.cn。

quality of black tea during the summer and autumn seasons. The tea samples were comprehensively analyzed through sensory evaluation, physicochemical component detection, β -glucosidase (β -GC) activity testing, headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), odor activity value (OAV), and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) to assess changes in tea quality components. The results indicated that the aroma and taste of the tea samples improved after mixing fresh leaves with increased levels of water-soluble substances, flavonoids, and polyphenols. Notably, when all three varieties were mixed, the tea exhibited a lasting floral honey aroma and an increased soluble sugar content, receiving the highest sensory evaluation scores. The peak of β -GC activity in the mixed fresh-leaf tea samples was delayed, which might be beneficial for releasing certain aroma compounds with pleasant floral and fruity scents. Thirteen essential differential aroma compounds were identified in the seven black tea samples, including hexanoic acid, benzaldehyde, linalool oxide, nonanal, etc., characterized by floral, fruity, floral and fruity, woody, and creamy attributes. In summary, the study found that mixing fresh leaves could enhance the aroma and taste of summer and autumn black tea to a certain extent, providing a theoretical basis for the practical application of utilizing coarse and mature fresh leaves and controlling the quality of black tea in future production.

Key words: fresh leaf mixed; summer and autumn tea; congou black tea; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); β -glucosidase (β -GC); odor activity value (OAV)

茶叶品质的形成取决于茶树品种、鲜叶原料(嫩度、采收季节等)和加工工艺^[1]。季节不同、茶树品种不同所产茶鲜叶的挥发性物质^[2]和非挥发性物质在组成和比例上都可能存在一定差异^[3],从而形成不同茶的品质特征。夏秋茶鲜叶占茶树全年总产量的55%~60%^[4],但相对春茶香气粗老淡薄、滋味苦涩,造成夏秋茶资源利用率低^[5]。

β -葡萄糖苷酶在茶叶加工中起着重要作用,尤其对茶叶香气形成有着其他酶无法代替的意义^[6]。 β -葡萄糖苷酶能促进茶叶中香气前体物质(如单萜烯醇的前体物)的生成,以及促进糖苷类的水解形成芳香醇类和萜烯醇类的化合物(如芳樟醇、橙花叔醇、苯甲醇、香叶醇和水杨酸甲酯等),增强红茶的果香、花香^[7-8],从而形成红茶的特征香气^[9]。研究表明,糖苷结合挥发物水解是茶叶加工过程中香气变化的主要原因^[10];潘一斌^[11]对花果香型的新工艺工夫红茶进行探究,结果表明可以通过维持 β -葡萄糖苷酶的活性来增强红茶的香气。

香气约占茶叶干物质总量的0.01%~0.05%,是衡量茶叶品质的一个重要指标^[3]。红茶香气受茶树品种、栽培环境、采摘季节、加工工艺等的影响^[12]。湄叶齐、湘妃翠、福鼎大白茶均为国家级良种,三个品种在湖南省内推广范围广、种植面积均较大。黄怀生等^[13]研究表明,湄叶齐春茶通过传统红茶加工工艺制备成的工夫红茶,外形上显金毫,优势特征明显;银霞等^[14]将湄叶齐作为组成湖南红茶实物标准样的主要品种之一。曹挥华等^[15]研究表明福鼎大白加工红茶主要呈现嫩甜香、滋味醇厚的特点。张静^[16]的研究中,湘妃翠通过增加做青工艺加工而成的红茶略带花香,但不持久。目前,不同品种夏秋鲜叶混合加工红茶与茶叶品质差异的相关研究鲜见报道。本研究将三个在湖南省内具有一定代表性的品种混合,以期改善夏秋红茶的香气、滋味,形成具有一定特色风味品质的红茶,旨在利用三个品种的良种优势,通过感官审评、生理生化指标,并进一步通过

酶活试验、采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分析香气成分,发现混合加工过程中香气及重要代谢物变化,以期在一定程度上改善夏秋茶品质,改良成品红茶拼配提质效应,提高夏秋茶利用率和经济效益。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

癸酸乙酯标准品(99%) 阿拉丁生化科技股份有限公司(上海);浓硫酸 优级纯,株洲市星空化玻有限责任公司;福林酚、水合茛三酮 北京酷来搏科技有限公司;甲醇、碳酸钠、磷酸、氯化亚锡等 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纯水 华润怡宝饮料(控股)有限公司;CheKine™ β -葡萄糖苷酶(β -GC)活性检测试剂盒(微量法) 亚科因生物技术有限公司。

Alpha 1-4/LSC Plus 冷冻干燥机 德国 Christ 公司;MS204TS/00 型电子分析天平 美国 Metler Toledo 公司;DSY-2-8 水浴锅 常州国华有限公司;UV-2600 型紫外可见分光光度计 岛津仪器(苏州)有限公司;GC-MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司;65 μ m 手动 SPME 进样器 美国 Supelco 公司;50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头 美国 Supelco 公司;20 mL 顶空瓶 德国 CNW 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 茶样制作 2023 年 6 月 12 日采摘的茶树品种为湄叶齐、湘妃翠、福鼎大白茶一芽二、三叶鲜叶,采自湖南省长沙市望城区云游茶业有限公司茶园,按图 1 所示流程和技术参数要求制作,样品编号:Z(湄叶齐)、X(湘妃翠)、F(福鼎大白茶)、Z+X(湄叶齐与湘妃翠 1:1 混合)、Z+F(湄叶齐与福鼎大白茶 1:1 混合)、X+F(湘妃翠与福鼎大白茶 1:1 混合)、Z+X+F(湄叶齐、湘妃翠、福鼎大白茶 1:1:1 混合)。

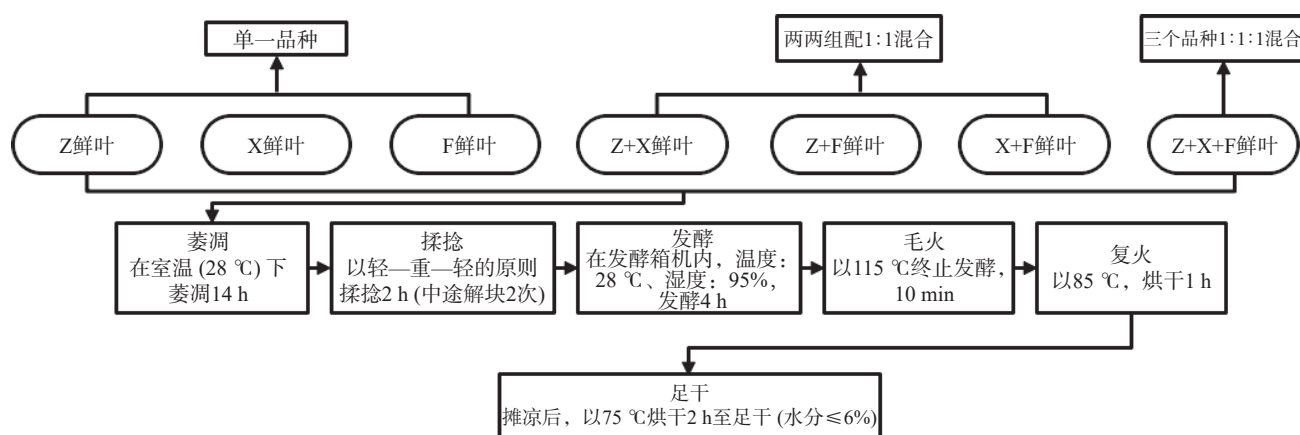


图 1 茶样制备流程图

Fig.1 Flow chart of tea sample preparation

1.2.2 感官品质审评 由 5 名(3 女 2 男, 年龄在 25~55 岁之间, 审评经验 5~30 年)湖南农业大学茶学专家及评茶员参照 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》中红茶的审评方法, 对 7 份供试样进行感官审评^[17]。

1.2.3 理化成分测定 水分参照 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》进行; 水浸出物按 GB/T 8305-2013《茶 水浸出物测定》全量法测定; 游离氨基酸按 GB/T 8314-2013《茶 游离氨基酸总量的测定》茚三酮比色法测定; 茶多酚按 GB/T 8313-2018《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》测定; 可溶性糖采用蒽酮比色法测定^[18]; 黄酮类化合物的检测参照三氯化铝比色法^[19]。

1.2.4 β -葡萄糖苷酶活性测定 样品前处理: 按 β -葡萄糖苷酶(β -GC)活性检测试剂盒的一般方法提取粗酶。称取 0.2 g 叶片组织, 加入液氮研磨; 加入 1 mL 提取液冰冻匀浆; 在 4 °C 条件下 15000 r/min 离心 20 min, 取上清液, 置于冰上待测。酶活性测定: 采用 CheKine™ β -葡萄糖苷酶(β -GC)活性检测试剂盒(微量法), 检测鲜叶的 β -葡萄糖苷酶活性。

1.2.5 香气成分测定

1.2.5.1 样品前处理 称取粉碎的茶叶样品各 2.0 g 放入 20 mL 顶空瓶中, 再加入 10 μ L 癸酸乙酯(8.64 mg/L), 使用聚四氟乙烯盖密封, 于 80 °C 恒温水浴锅中平衡 10 min, 将固相微萃取头插入顶空瓶并推出纤维头, 吸附 50 min, 解析 5 min^[20]。

1.2.5.2 GC-MS 条件 GC 条件: 色谱柱: DB-5MS (0.25 μ m $\times$ 60.0 m $\times$ 0.25 mm), 柱温箱温度 60 °C, 不分流进样, 进样量 1 μ L/min, 进样温度 250 °C, 样品流速 1.96 mL/min; 升温程序: 60 °C 保留 5 min, 3 °C/min, 升温至 140 °C, 保留 5 min, 10 °C/min 升温至 260 °C 保留 5 min; 载气为高纯度 He(>99.999%)。MS 条件: 温度 230 °C, 色谱接口温度 220 °C, 电子轰击离子源, 质荷比范围: 45~500 m/z。

1.2.6 挥发性成分的定性与定量 将 GC-MS 分析得到的质谱数据在 NIST11.L 标准谱库中检索, 结合

保留时间和标准质谱图分别对各个峰加以确认, 以质谱匹配度大于 80% 作为物质鉴定标准。各色谱峰面积与总峰面积比值的面积归一, 计算求得各香气组分的相对含量^[21]。

采用内标法定量, 各组分含量按照公式(1)计算。

$$W_i = \frac{S_i \times M_{is}}{S_{is}} \quad \text{式 (1)}$$

式中: W_i 为每个挥发性成分的含量, μ g/kg; S_i 为挥发性成分的峰面积; M_{is} 为内标癸酸乙酯的含量, μ g/kg; S_{is} 为内标癸酸乙酯的峰面积。

1.2.7 OAV 分析 采用香气活度值(Odor activity value, OAV)分析确定对样品总体风味贡献最大的组分, 分析 7 种红茶茶样的关键香气成分, OAV 是指挥发性成分的绝对浓度(C)与其感觉阈值(T)的比值, 按照公式(2)计算^[22]。

$$OAV = \frac{C}{T} \quad \text{式 (2)}$$

1.3 数据处理

使用 SPSS27.0 软件进行单因素(ANOVA)方差分析; SIMCA 14.1 软件进行正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA), 计算预测变量重要性投影(Variable importance in projection, VIP), 以 $P < 0.05$, $VIP \geq 1$ 为条件筛选差异香气成分; 运用 Graphpad Pism 9.5 软件和联川生物云平台绘图。

2 结果与分析

2.1 感官品质分析

审评结果见表 1。楮叶齐、福鼎大白茶加工的红茶香气为甜香型, 湘妃翠有花香, X+F 的红茶呈花蜜香, Z+X+F 的红茶呈持久的花蜜香。单一品种茶样中, X 茶样综合得分最高, 从外形来看, X 茶样的条索较细、金毫较多, 而 Z 茶样和 F 茶样在鲜叶混合后加工的茶样滋味评分变高。感官审评结果表明, 鲜叶混合后, 外形与叶底的匀度稍有下降, 但汤色、香气、滋味提升明显, 整体风格更趋向于均衡, 其中 Z+X+F 茶样花蜜香持久, 在感官审评中得分最高。

表1 不同茶树品种原料拼配对加工红茶感官品质的影响

Table 1 Effect of raw materials combination of different tea varieties on sensory quality of processed black tea

序号	名称	外形		汤色		香气		滋味		叶底		综合评分
		评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	
1	Z	条索紧结, 色泽尚润, 有毫	89.0	红明亮	90.0	甜香	90.0	醇厚甜爽	89.0	红匀较亮	90.0	89.45
2	X	条索紧细, 色泽尚润, 显金毫	92.0	红明亮	91.0	甜香带花香	91.0	有花味	90.5	红匀亮	92.0	91.00
3	F	条索紧细, 色泽乌润, 显毫	91.0	红明亮	91.5	甜香	89.0	甜爽	88.5	红匀较亮	90.0	89.70
4	Z+X	条索紧细, 色泽乌润, 有毫	90.5	红明亮	91.0	甜香	90.5	甜爽, 有花味	91.0	红匀尚亮	89.0	90.55
5	Z+F	条索紧结, 色泽乌润, 有毫	89.0	红亮	89.0	甜香	90.0	甜爽, 有花味	92.0	红匀尚亮	89.5	90.30
6	X+F	条索紧结, 色泽乌润, 有毫	88.5	红明亮	92.0	花蜜香	92.0	甜爽	90.0	红匀尚亮	88.0	90.13
7	Z+X+F	条索紧结, 色泽乌润, 显毫	90.0	红明亮	93.0	花蜜香持久	93.0	甜爽回甘, 有花味	92.5	红匀亮	91.0	91.90

2.2 理化成分分析

2.2.1 三个品种鲜叶内含成分分析 Qin等^[23]研究发现不同茶树品种内含物质不同, 是对茶叶滋味和香气质量影响最大的因素, 本研究所选取的三个不同茶树品种鲜叶在内含成分上也存在一定差异, 图2结果表明, F鲜叶的水浸出物含量显著高于Z和X鲜叶($P<0.05$); F鲜叶的游离氨基酸含量显著高于Z鲜叶($P<0.05$); F鲜叶的黄酮和可溶性糖含量极显著高于其余两个品种($P<0.01$); 茶多酚含量、酚氨比在三个品种鲜叶中不具有显著性差异。

2.2.2 三个品种混合加工工夫红茶内含成分分析 茶多酚、氨基酸、可溶性糖等物质是形成茶叶滋味品质的基础^[24]。为了揭示鲜叶混合对红茶滋味的影响, 本研究测定了7个红茶样的主要生化成分, 图3结果表明, 两两混合加工的茶样, 水浸出物较Z和X均明显提升; 黄酮含量较X均显著提升($P<0.05$); Z与

X、F混合的茶多酚含量较Z单一品种均显著增加($P<0.05$)。三者混合加工茶样(Z+X+F), 水浸出物、茶多酚含量及酚氨比均较Z单一品种显著提升($P<0.05$); 黄酮含量较X单一品种显著提升($P<0.05$); 可溶性糖含量较F单一品种显著提升($P<0.05$)。鲜叶混合加工的红茶在水浸出物、黄酮、多酚类物质均有一定程度上的增多, 而三个品种混合的红茶, 可溶性糖含量也有所增加, 研究表明可溶性糖可增加甜味, 同时削减红茶中苦涩感^[25]。综合以上分析表明, 混合鲜叶所制红茶可能更加甜醇, 但茶汤滋味不是一种或几种物质决定的, 而是各种滋味物质间复杂相互作用的综合结果^[26]。

2.3 β -GC 活性动态分析

吕连梅^[27]用 β -葡萄糖苷酶处理不同品种的茶汤, 研究表明香气释放总量、醇系香气总量都有不同程度的提高; ÇELİK等^[28]在红茶汤中加入 β -葡萄糖

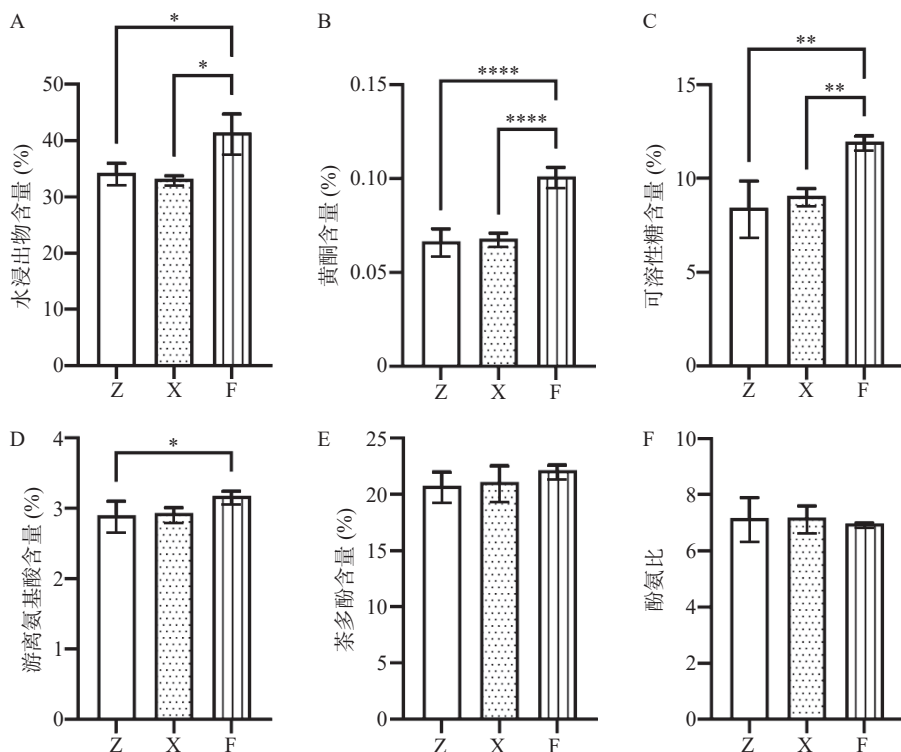


图2 不同茶树品种鲜叶主要理化成分含量结果

Fig.2 Content of main physical and chemical components in raw materials of different tea varieties

注: *表示 $P<0.05$; **表示 $P<0.01$; ****表示 $P<0.0001$ 。

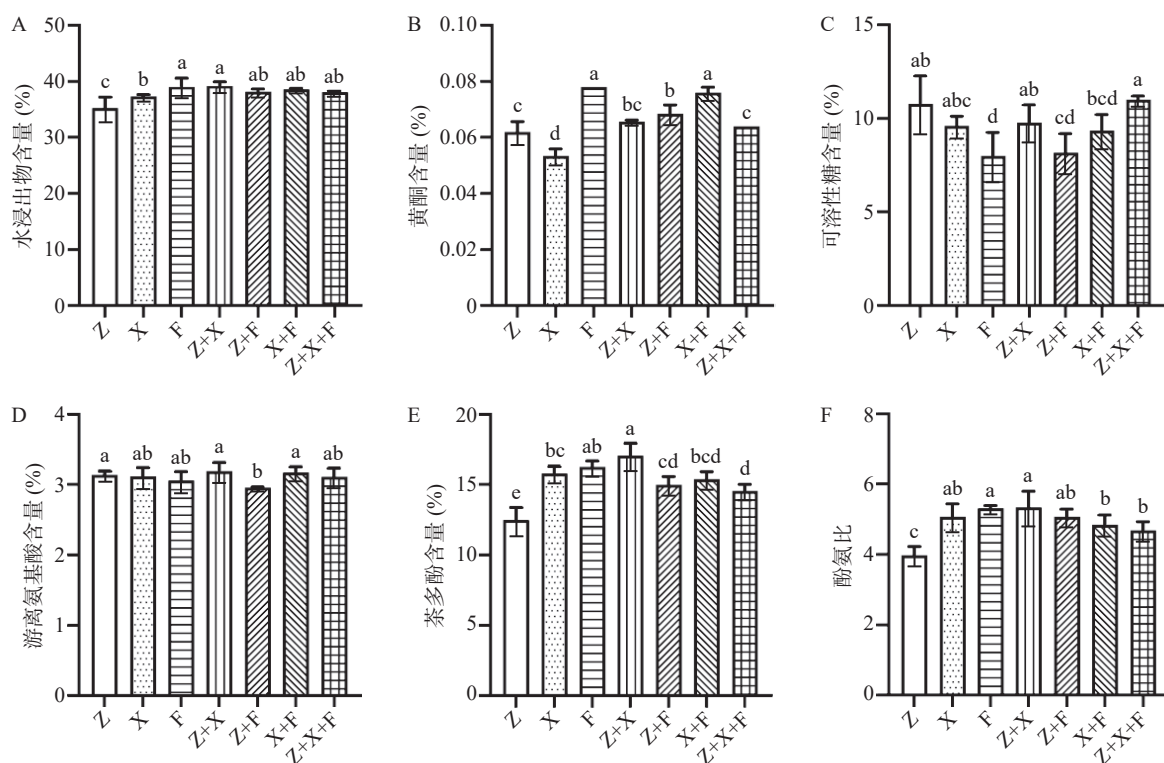


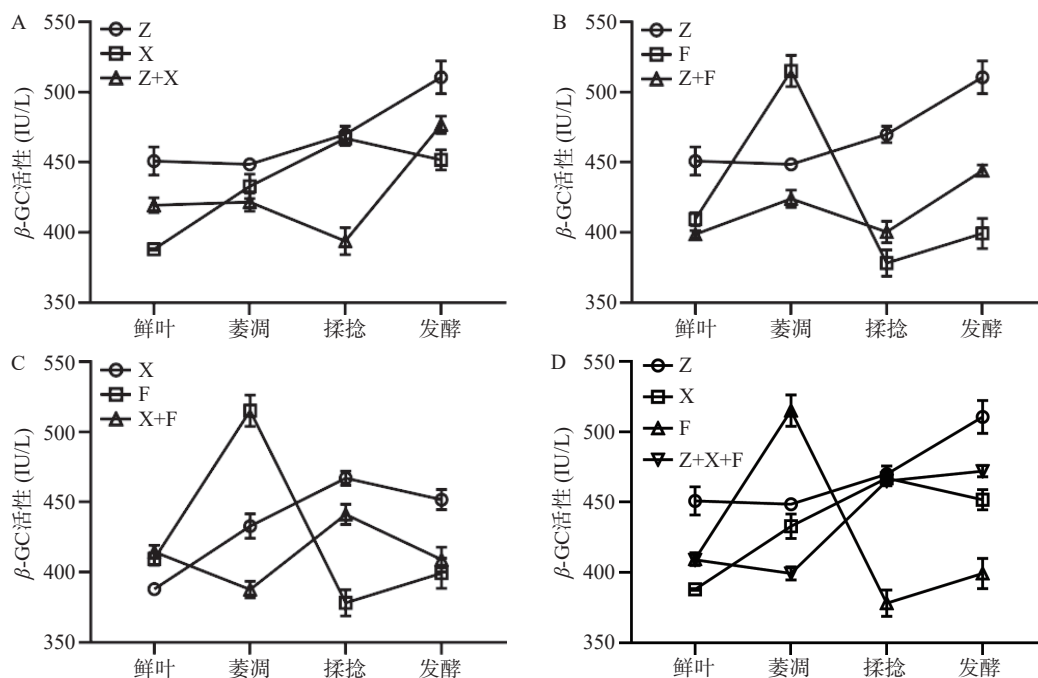
图3 不同茶树品种原料拼配加工红茶主要理化成分含量

Fig.3 Content of main physical and chemical components in raw materials combination of different tea varieties of processed black tea

注: 图中小写字母(a~e)不同表示组间差异显著($P<0.05$)。

苷酶能使芳樟醇和香叶醇风味物质的浓度分别提高10%和18.5%,说明单一品种鲜叶加工红茶时,存在 β -葡萄糖苷酶和底物浓度“不匹配”现象,而 β -葡萄糖苷酶与香气的形成相关。如图4所示,三个品种中,Z鲜叶的 β -GC活性最高,X最低;Z的 β -GC活性随萎凋时间的延长而略有下降,随后酶活性呈上升

趋势,发酵结束时达到最高。X的 β -GC活性在萎凋和揉捻阶段均呈上升趋势;揉捻结束时达到最高;发酵过程中,酶活性呈持续下降趋势。Z与X混合后, β -GC活性的变化趋势与两者单一品种均不一致,萎凋过程中酶活性略有升高;随着揉捻时间的延长酶活性降低,揉捻结束时降至最低,随后随着发酵而逐步

图4 不同茶树品种原料拼配加工红茶过程中 β -GC的变化趋势Fig.4 Trends of β -GC in the process of blending and processing in raw materials combination of different tea varieties of processed black tea

升高,发酵结束时升至最高。随着萎凋时间的增加,F的 β -GC活性逐渐增强;揉捻结束后活性迅速降低;发酵过程中酶活性持续而缓慢的上升。F与Z混合后, β -GC活性与F的变化趋势相似(增-减-增),但增减更趋于平缓,且酶活性峰值出现在发酵结束后。而F与X混合后, β -GC活性与F的变化趋势则完全相反(减-增-减),低值点为萎凋阶段,峰值处于揉捻阶段。三个品种混合后(Z+X+F), β -GC活性先缓慢降低,揉捻阶段迅速升高,开始发酵后又缓慢增高。结果表明,除X与F混合,其他三个经过鲜叶混合后加工而成的红茶茶样的 β -GC活性的峰值,均出现在发酵阶段。

2.4 香气分析

2.4.1 不同茶树品种鲜叶混合加工红茶差异挥发性成分分析 根据与现有文献中挥发性物质呈香属性比对,图5结果表明,Z与X混合后加工的红茶共检测到112种挥发性物质,较单一品种新增22种,其中包括具有花果香的苯乙醛,具有花香的十五烷醇,具有坚果香的苯乙腈、2-十三烷酮和具有木质香的 α -毕橙茄醇等;Z与F混合后加工的红茶共检测到117种挥发性物质,较单一品种新增23种,其中包括具有果香的反-2-己烯酸,具有木质香的反式- β -金合欢烯和具有强烈丁香气味的丁香酚等;X与F混合后加工的红茶共检测到118种挥发性物质,较单一品种新增15种,其中包括具有果香的反-2-己烯酸,具有坚果香的2-十三烷酮,具有类似奶酪气味的正壬酸和具有花果香的十四酸乙酯;而Z、X、F混合后加工的红茶共检测到109种挥发性物质,较单一品种新增12种,其中包括具有果香的反-2-己烯酸和具有薄荷香味的1-十九烷醇。鲜叶混合后,均有单一品种红茶中没有的花香、果香、木质香等香气物质被检出,与刘嵩彬等^[29]的研究结果类似。具有果香属

性的反-2-,顺-6-壬二烯醛在楮叶齐与福鼎大白茶单一品种加工的红茶中未检出,而在混合原料的4个茶样中的贡献度较高,类似情况也存在于具有花果香属性的苯乙醛中,这可能与鲜叶混合后, β -GC活性的变化趋势有关。 β -GC有利于一些具有愉悦花果香的香气物质的释放^[30],而鲜叶混合后的红茶茶样均出现 β -GC活性峰值延后出现的现象。项丽慧等^[31]通过补充黄光提高在萎凋后期 β -GC活性, β -GC活性的峰值延后出现,最终使得红茶呈现甜花香,这与本研究结果基本吻合。

2.4.2 不同茶树品种鲜叶混合加工红茶香气成分特征分析 为研究不同茶树品种鲜叶混合加工红茶的香气特征,利用HS-SPME与GC-MS联用的方法对7个样品的香气化合物成分及相对含量进行分析鉴定。由图6A可知,共检测到218种挥发性物质,其中醇类37种、醛类27种、酮类17种、酯类28种、酸类9种、烃类90种、杂环类5种和其他5种。汤海昆等^[32]对晒红茶香气进行检测,测定结果以醇类最高,其次是醛类和酯类,可能与挥发性成分的测定条件以及茶树品种、加工工艺的差异有关。

通过对挥发性香气物质进行归类与分析(图6B),7个茶样在挥发性成分和含量上差异较大,挥发物总量由高到低依次为Z+F(272069.24 $\mu\text{g/kg}$)、X+F(262282.85 $\mu\text{g/kg}$)、Z+X+F(233021.78 $\mu\text{g/kg}$)、X(222545.59 $\mu\text{g/kg}$)、F(221155.65 $\mu\text{g/kg}$)、Z+X(209332.03 $\mu\text{g/kg}$)和Z(199797.69 $\mu\text{g/kg}$),香气总量在不同品种混合加工红茶茶样间差异较大。除Z与X混合其挥发物总量仅高于Z加工而成的红茶,其余三个混合茶样,经过鲜叶混合后,挥发物总量均有明显提升。混合茶样在醛类、酮类、酸类物质含量上增加明显,这三类物质更多呈现花香、果香、甜香等令人愉悦的香气属性^[33],故鲜叶混合可能使红茶香气

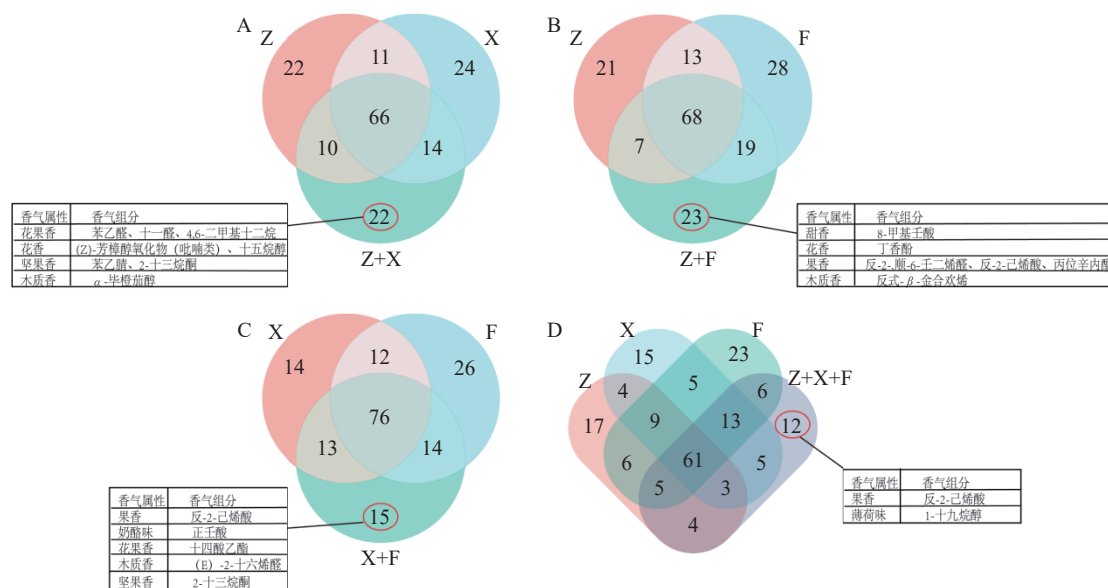


图5 不同茶树品种原料拼配加工红茶挥发性物质韦恩图

Fig.5 Volatile substances Venn diagram in raw materials combination of different tea varieties of processed black tea

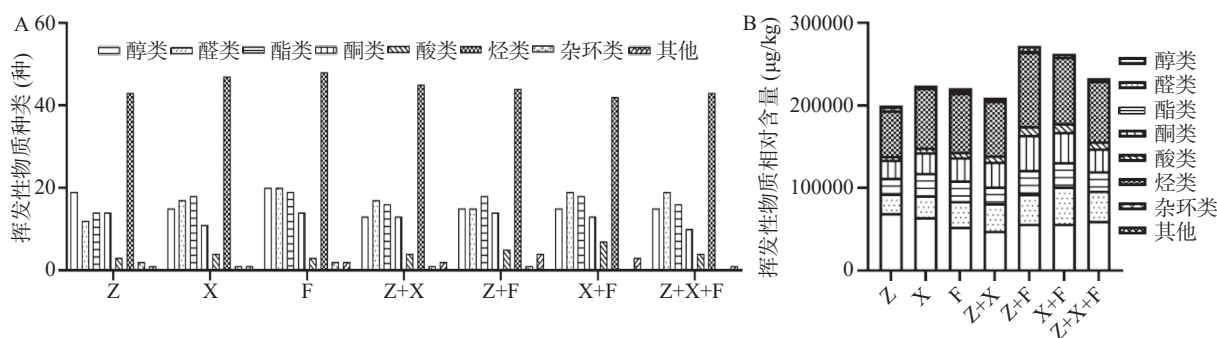


图 6 不同品种混合加工的红茶挥发性成分的种类数量(A)与相对含量(B)

Fig.6 Types, quantities (A) and relative contents (B) of volatile components in raw materials combination of different tea varieties of processed black tea

更馥郁, 并有更为明显的花果香, 这与感官审评结果基本相符。

以 219 个香气组分作为因变量, 不同混合方式作为自变量, 通过 OPLS-DA(图 7A), 可以实现单一品种、两两混合、三品种混合加工红茶样品有效区分。本次分析中的自变量拟合指数(R^2X)为 0.576, 因变量拟合指数(R^2Y)为 0.988, 模型预测指数(Q^2)为 0.57, R^2 和 Q^2 超过 0.5 表示模型拟合结果可接受^[34], 具有较强的预测能力, 体现了单一品种和混合品种制成的红茶的差异性, 表明不同茶树品种鲜叶混合对红茶品质存在显著影响。经过 200 次置换检验, 如图 7B 所示, Q^2 回归线与纵轴的相交点小于 0, 说明

模型验证有效, 认为该结果可用于鉴别分析。

2.4.3 OAV 评价 茶叶众多的香气成分中, 仅有一部分起主导作用, 香气的呈现是由各挥发性成分的阈值与其在体系中的浓度共同决定的^[35]。挥发性成分在样品中含量的高低不能直接作为判断该物质对整体香气贡献程度的依据, 通常通过计算 OAV 值来评价单个香气组分对茶叶整体香气的贡献度^[36]。当化合物的 $OAV \geq 1$ 时, 可以认为该物质对茶样整体香气起重要作用, 为关键香气化合物; 当 $1 > OAV > 0.1$ 时, 定义为修饰性风味成分, 对总体风味有修饰作用。

如表 2 所示, 不同品种混合加工的 7 个红茶茶

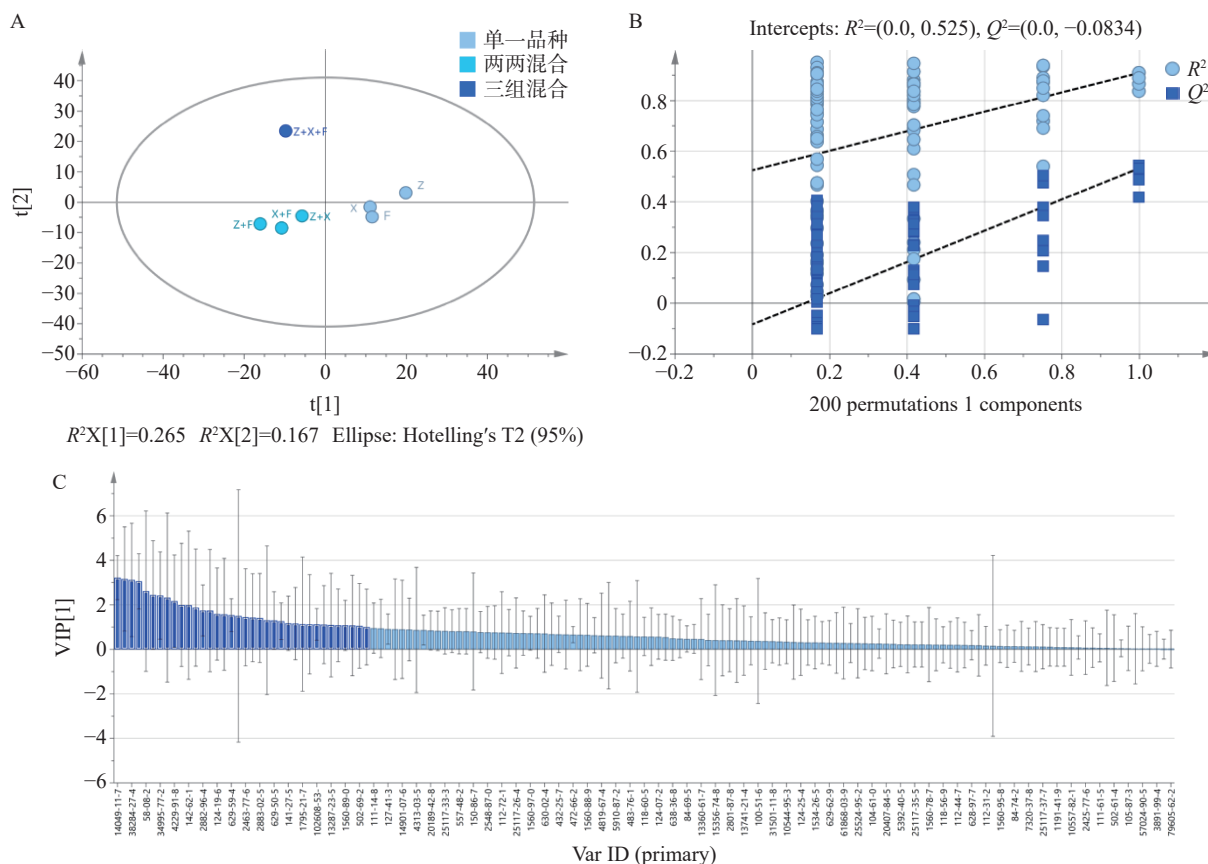


图 7 不同品种混合加工的红茶的 OPLS-DA(A)、模型交叉验证结果(B)与 VIP 图(C)

Fig.7 OPLS-DA (A), permutation test of OPLS-DA model (B) and VIP chart (C) in raw materials combination of different tea varieties of processed black tea

表 2 不同茶树品种原料拼配的加工红茶 OAV 评价

Table 2 OAV evaluation of raw materials combination of different tea varieties of processed black tea

序号	香气组分	阈值 ($\mu\text{g/kg}$)	Z	X	F	Z+X	Z+F	X+F	Z+X+F	感官描述
1	正己酸	420	9.17	—	14.28	2.01	3.19	3.16	—	乳酪、奶油味
2	苯乙醛	4	—	—	1280.94	1238.34	1371.76	1750.31	1672.46	风信子、水果的甜香气
3	芳樟醇氧化物 I	100	42.28	40.05	17.77	—	—	—	—	有强烈的木香、花香香气
4	3,5-辛二烯-2-酮	0.15	17300.95	10547.85	8623.24	27796.48	30135.19	49609.50	46040.46	/
5	(E)-呋喃芳樟醇 氧化物	320	4.55	5.78	—	9.56	9.60	10.78	11.96	有强烈的木香、花香
6	壬醛	1	6985.15	5048.33	5649.38	6406.24	7091.88	7974.15	6940.44	花香、柑橘香
7	2,2,6-三甲基-6-乙基 四氢吡喃-3-醇	50	57.74	57.95	—	60.85	128.05	65.90	156.57	/
8	芳樟醇氧化物 (反式吡喃型)	6	716.38	684.88	388.69	—	—	—	—	花香
9	反式-2-癸烯醛	5	318.02	258.64	299.33	323.13	384.87	746.79	320.42	橙子香
10	2-十一烯醛	5	—	229.23	357.44	421.39	356.39	539.92	235.80	玫瑰、柑橘香
11	正十四烷	1000	6.44	6.45	6.25	7.57	7.27	6.91	7.08	/
12	2,4-二叔丁基酚	500	2.44	3.71	4.06	2.45	8.54	5.31	—	/
13	咖啡因	2000	2.15	1.93	2.53	3.87	5.61	3.36	1.93	/
14	苯甲醇	2.54	2081.78	—	789.60	387.21	1291.74	1630.62	1165.42	茉莉、橙花香
15	芳樟醇	6	1593.02	1400.62	1304.82	1333.92	1014.19	1768.98	1362.99	百合、橙花、紫丁花等花香
16	苯乙醇	0.015	1148382.42	1518529.13	460494.11	1148143.98	839909.79	1012821.78	1143641.71	玫瑰花香
17	苯甲醛	3	1570.03	1323.90	1397.63	1438.23	1913.75	1102.48	1602.45	苦杏仁味、坚果香
18	反-2,顺-6-壬二烯醛	0.0018	—	327457.00	—	285898.81	342008.80	290275.70	221759.25	紫罗兰叶香、黄瓜香、 蜜瓜香
19	反式-2-壬烯醛	0.08	16392.47	13668.92	14531.12	17337.58	12514.18	22011.23	11008.46	/
20	乙酸苄酯	2	—	64.87	—	—	—	—	—	茉莉花、水果香
21	反-2-辛烯醛	3	325.64	454.88	398.09	548.42	423.65	598.92	383.51	水果香气
22	2-正戊基呋喃	6	—	173.33	—	—	—	—	—	水果香气
23	d-柠檬烯	10	—	86.99	—	—	—	—	—	新鲜橙子香
24	水杨酸甲酯	16	248.98	511.17	228.74	271.72	229.20	330.62	255.79	冬青味
25	正癸醛	0.1	12158.21	12371.35	16437.22	8839.76	13511.30	21626.36	13495.02	强烈的柑橘皮香
26	β -环柠檬醛	5	217.89	255.37	191.31	238.76	270.21	316.42	236.48	果香、花香
27	橙花醇	290	1.26	2.62	1.26	1.53	1.65	3.09	2.04	玫瑰香、苹果香
28	香叶醇	1	6322.30	5080.98	6084.18	5196.33	6269.33	6681.62	5699.07	嫩叶清香
29	柠檬醛	0.5	—	—	1944.63	—	—	1515.56	—	浓郁柠檬香
30	正壬酸	1.6	—	—	—	—	—	633.74	—	清香、脂香、甜香
31	2-十一酮	6.2	125.44	140.69	—	—	—	145.00	—	甜香、桃子
32	壬酸乙酯	377	2.75	2.44	1.11	1.73	1.42	2.83	1.05	强烈的葡萄香、玫瑰香
33	十一醛	0.03	—	—	17843.63	19953.11	—	—	19568.20	甜橙、玫瑰花香
34	丁香酚	6	—	—	—	—	68.59	—	—	强烈的丁香味
35	乙酸香叶酯	9	—	97.64	—	—	—	108.02	—	玫瑰、香柠檬、薰衣草香
36	己酸叶醇酯	16	30.20	11.54	44.41	24.67	43.12	40.09	39.50	强烈的弥散性水果香
37	十四酸乙酯	180	—	—	—	—	—	6.01	—	椰子、鸢尾香
38	己酸异戊酯	320	—	—	2.89	—	3.36	—	3.29	苹果、菠萝香
39	1-十四烯	60	—	4.33	—	—	—	—	—	/
40	十二醛	0.14	—	3810.05	4279.91	—	—	5359.52	3356.03	脂肪、松叶油、橙油香
41	十四烷醛	14	—	32.80	42.80	—	—	53.90	—	柑橘、鸢尾香
42	紫罗兰酮	0.4	1856.34	2733.13	2197.75	2478.06	3131.94	3958.52	3369.20	花香、木香、果香
43	6,10-二甲基-5,9-十一 双烯-2-酮	60	50.02	61.03	54.25	54.95	67.79	61.05	63.75	新鲜玫瑰叶花香、果香
44	β -紫罗兰酮	0.007	619513.65	916205.49	879088.35	849129.87	999377.95	865578.83	850211.55	紫罗兰香
45	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂 二环[4.1.0]庚-1-基]-3- 丁烯-2-酮	1000	1.80	2.48	2.67	2.73	3.48	2.84	3.09	/
46	正癸醇	100	4.39	—	—	—	—	—	—	玫瑰、橙花香
47	2-十三烷酮	20	—	—	—	33.49	—	31.37	—	蜡香、乳品、椰子香,带坚 果和药草味

续表 2

序号	香气组分	阈值 ($\mu\text{g/kg}$)	Z	X	F	Z+X	Z+F	X+F	Z+X+F	感官描述
48	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	1000	—	—	—	—	—	—	2.78	/
49	反式-橙花叔醇	0.25	30526.42	45809.25	42630.86	39700.88	47950.12	32774.33	38802.04	青香、玫瑰、百合香
50	香茅醇	100	2.98	—	—	—	—	—	—	玫瑰香
51	植物醇	640	—	0.75	3.41	1.12	3.34	3.32	1.06	芳香气味
52	槐香醇	0.07	—	—	2528.89	—	—	—	—	清香的花香

注: 前13种为筛选出的13种差异挥发性代谢物; “—”表示未检出。

样中共筛选出 52 种关键香气化合物,Z、X、F、Z+X、Z+F、X+F 和 Z+X+F 中分别有 32、38、36、33、33、39 种和 33 种关键香气活性化合物。通过 OAV 贡献值分析,具有紫罗兰香的 β -紫罗兰酮和玫瑰花香的苯乙醇在 7 个红茶茶样中均位于前两位,对 7 个红茶茶样香气品质起着重要作用。

2.4.4 特征差异化合物分析 基于 OPLS-DA 判别模型(图 7C),结合香气组分 OAV 值进行重要差异代谢物筛选,筛选标准为: $VIP>1$; $P<0.05$; OAV 值 ≥ 1 。不同品种鲜叶混合加工的 7 个红茶茶样中共筛选到 13 种差异挥发性代谢物(表 2),分别是花香属性的芳樟醇氧化物(反式吡喃型),果香属性的反式-2-癸烯醛,花果香属性的苯乙醛、壬醛、2-十一烯醛,花香、木香属性的芳樟醇氧化物 I、(E)-呋喃芳樟醇氧化物,奶香属性的正己酸,以及未有记载或没有明显气味的 3,5-辛二烯-2-酮、正十四烷和咖啡因等。综上,鲜叶混合前后的红茶香气存在花香、果香、花果香等几种香气类型上的明显差异,这与感官审评结果基本符合。

3 结论

本研究选择楮叶齐、湘妃翠、福鼎大白茶 3 个茶树品种,按照单一品种、两两混合(1:1)、三品种混合(1:1:1)的方式,以传统工夫红茶加工工艺加工成 7 个工夫红茶样。综合实验结果表明,鲜叶混合后加工的红茶滋味有明显改善,可能与其水浸出物、黄酮、多酚类物质增多有关;其香气更为馥郁,香型更趋向于令人愉悦的花香、果香,可能与醛类、酮类、酸类物质总量增加以及呈现花果香的香气组分新增(苯乙醛、反-2-己烯酸等)相关。

由于不同地区、不同品种茶树鲜叶性状、萌芽时间等可能受到其他因素的影响,还需进一步增加实验样本并深入剖析其品质差异的内在原因。在后续的研究中,可着重关注揉捻到发酵阶段 β -GC 以及其他相关酶活性的变化趋势,以及在工夫红茶加工过程中挥发性与非挥发性物质的变化,将进一步结合电子鼻、电子舌、气相色谱离子迁移谱等技术,为本研究在实际生产中的应用进一步提供理论和实验依据。

参考文献

[1] 王文杰, 黄建琴, 徐奕鼎, 等. 红绿茶搭配工艺对配合茶品质的影响[J]. 中国茶叶加工, 2010(1): 30–33. [WANG W J, HUANG J Q, XU Y D, et al. The impact of black and green tea blending techniques on the quality of combined tea[J]. Chinese Tea Processing, 2010(1): 30–33.]

[2] WANG P, GU M, SHAO S, et al. Changes in non-volatile and volatile metabolites associated with heterosis in tea plants (*Camellia sinensis*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(9): 3067–3078.

[3] LIU H, XU Y, WU J, et al. GC-IMS and olfactometry analysis on the tea aroma of Yingde black teas harvested in different seasons[J]. Food Research International, 2021, 150: 110784.

[4] 杜翠. 基于超临界 CO_2 萃取技术提高夏秋茶品质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2024. [DU C. Study on improving the quality of summer and autumn tea through supercritical CO_2 extraction technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2024.]

[5] SUYOUNG K, 朱荫, 郑新强, 等. 不同季节绿茶香气成分的判别与聚类分析[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 268–275. [SUYOUNG K, ZHU Y, ZHENG X Q, et al. Discrimination and cluster analysis of aroma components of green tea in different seasons[J]. Food Science, 2018, 39(14): 268–275.]

[6] 冯彩丽, 姚恩琪, 滕秋, 等. 昭平茶叶加工过程中酶活性对茶叶品质的影响研究[J]. 中国食品工业, 2024(5): 110–112. [FENG C L, YAO E Q, TENG Q, et al. Research on the impact of enzyme activity during tea processing in Zhaoping on tea quality[J]. China Food Industry, 2024(5): 110–112.]

[7] SUPRIYADI S, NARESWARI A R, FITRIANI A, et al. Enhancement of black tea aroma by adding the β -glucosidase enzyme during fermentation on black tea processing[J]. International Journal of Food Science, 2021, 2021: 1–9.

[8] MÓL P C G, JÚNIOR J C Q, VERÍSSIMO L A A, et al. β -Glucosidase: An overview on immobilization and some aspects of structure, function, applications and cost[J]. Process Biochemistry, 2023, 130: 26–39.

[9] ZENG L, WATANABE N, YANG Z. Understanding the biosyntheses and stress response mechanisms of aroma compounds in tea (*Camellia sinensis*) to safely and effectively improve tea aroma[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2019, 59(14): 2321–2334.

[10] WANG D, KURASAWA E, YAMAGUCHI Y, et al. Analysis of glycosidically bound aroma precursors in tea leaves. 2. Changes in glycoside contents and glycosidase activities in tea leaves during the black tea manufacturing process[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(4): 1900–1903.

[11] 潘一斌. 花果香型工夫红茶香气特征及关键工艺研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014. [PAN Y B. Studies on the aroma characteristic and the key technology of congou black tea with flowery-fruity flavor [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University,

ty, 2024.]

[12] 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(自然科学版), 2008(8): 62-66. [LIAO S J, TONG H R. Studies on the fatty acid and glycoside aroma precursors of different tea varieties[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2008(8): 62-66.]

[13] 黄怀生, 粟本文, 钟兴刚, 等. 湖南3种特色资源(品种)工夫红茶品质比较分析[J]. 茶叶通讯, 2016, 43(4): 9-15. [HUANG H S, SU B W, ZHONG X G, et al. A comparative analysis of the quality of time black tea with several special resources (varieties) in hunan[J]. Journal of Tea Communication, 2016, 43(4): 9-15.]

[14] 银霞, 童彤, 肖扬波, 等. 湖南红茶实物标准样制作及品质分析[J]. 茶叶科学, 2022, 42(6): 875-885. [YIN X, TONG T, XIAO Y B, et al. Preparation and quality analysis of standard samples of hunan black tea[J]. Journal of Tea Science, 2022, 42(6): 875-885.]

[15] 曹挥华, 江新风, 李琛, 等. 茶树鲜叶色泽和化学成分与红茶适制性的关系[J]. 现代食品科技, 2024, 40(6): 149-157. [CAO H H, JIANG X F, LI C, et al. The relationship between the color and chemical composition of fresh tea leaves and their suitability for making black tea[J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(6): 149-157.]

[16] 张静. 高香型工夫红茶创新工艺技术初步研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013. [ZHANG J. Preliminary studies on process innovation high aroma of black tea[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2013.]

[17] 崔俪丹, 张湘琳, 项希, 等. 微波初干工艺对红茶品质的影响[J]. 茶叶科学, 2021, 41(3): 406-418. [CUI L D, ZHANG X L, XIANG X, et al. The effect of initial microwave drying on black tea quality[J]. Journal of Tea Science, 2021, 41(3): 406-418.]

[18] SHAO C, DENG Z, LIU J, et al. Effects of preharvest shading on dynamic changes in metabolites, gene expression, and enzyme activity of three tea types during processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(45): 14544-14558.

[19] 郝志龙, 蔡银笔, 金心怡, 等. 不同造型工艺对闽南乌龙茶品质的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 105-109. [HAO Z L, CAI Y B, JIN X Y, et al. Effect of modeling methods on the quality of southern Fujian oolong tea[J]. Food Science, 2012, 33(6): 105-109.]

[20] LI Q, LI Y, LUO Y, et al. Characterization of the key aroma compounds and microorganisms during the manufacturing process of Fu brick tea[J]. LWT, 2020, 127: 109355.

[21] LÜ H P, ZHONG Q S, LIN Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1074-1081.

[22] XIAO Y, HUANG Y, CHEN Y, et al. Discrimination and characterization of the volatile profiles of five Fu brick teas from different manufacturing regions by using HS-SPME/GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 1788-1807.

[23] QIN X, ZHOU J, HE C, et al. Non-targeted metabolomics characterization of flavor formation of Lichuan black tea processed from different cultivars in Enshi[J]. Food Chemistry: X, 2023, 19: 100809.

[24] LI Y, RAN W, HE C, et al. Effects of different tea tree varieties on the color, aroma, and taste of Chinese Enshi green tea[J]. Food Chemistry: X, 2022, 14: 100289.

[25] 李奕奕, 冉鸣. 探秘红茶中的化学奥秘[J]. 化学教育(中英文), 2024, 45(16): 1-10. [LI Y Y, RAN M. Exploring the chemical mysteries in black tea[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2024, 45(16): 1-10.]

[26] 黄怡雯, 安会敏, 陈圆, 等. 基于两种窈制工艺的茉莉绿片特征风味表征[J/OL]. 食品与发酵工业, 1-13[2024-11-27]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040751>. [HUANG Y W, AN H M, CHEN Y, et al. Characteristic flavor of Jasmine Lvpian Cha scented with two processes[J/OL]. Food and Fermentation Industries, 1-13[2024-11-27]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040751>.]

[27] 吕连梅. 固定化酶技术改善绿茶饮料香气品质的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. [LÜ L M. Study on the catalysis of immobilized enzymes on green tea drink to improve aroma quality[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.]

[28] ÇELİK A, DINÇER A, AYDEMİR T. Characterization of β -glucosidase immobilized on chitosan-multiwalled carbon nanotubes (MWCNTS) and their application on tea extracts for aroma enhancement[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 406-414.

[29] 刘嵩彬, 项希, 李兰兰, 等. 不同茶树品种鲜叶原料组配对加工红茶的品质影响[J]. 茶叶通讯, 2021, 48(2): 259-265. [LIU S B, XIANG X, LI L L, et al. Effect of raw material combination of fresh leaves of different tea varieties on the quality of processed black tea[J]. Journal of Tea Communication, 2021, 48(2): 259-265.]

[30] 欧伊伶. 橘叶齐夏秋乌龙茶加工工艺及香味品质形成机理研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2019. [OU Y L. Study on the processing technology and quality formation mechanism of Zhuyeqi summer oolong tea[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2019.]

[31] 项丽慧, 林馥茗, 孙威江, 等. LED黄光对工夫红茶萎凋过程香气相关酶基因表达及活性影响[J]. 茶叶科学, 2015, 35(6): 559-566. [XIANG L H, LIN F M, SUN W J, et al. Effects of LED yellow light on the expression levels of aroma related genes and the enzyme activity in withering process of congou black tea[J]. Journal of Tea Science, 2015, 35(6): 559-566.]

[32] 汤海昆, 杨方慧, 张艳梅, 等. 基于HS-SPME-GC-MS分析不同茶树品种晒红茶的香气成分[J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 260-268. [TANG H K, YANG F H, ZHANG Y M, et al. Analysis of the aroma composition of sun-dried black tea samples processed by different varieties based on HS-SPME-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(7): 260-268.]

[33] 颜廷宇, 林洁鑫, 朱建新, 等. 电子鼻和GC-MS结合化学计量学应用于高香红茶与传统工夫红茶香气特征的研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 252-261. [YAN Y Y, LIN J X, ZHU J X, et al. Analysis of E-nose and GC-MS combined with chemometrics applied to the aroma characteristics of high aroma black tea and traditional congou black tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(18): 252-261.]

[34] YUN J, CUI C, ZHANG S, et al. Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130033.

[35] 邵淑贤, 王淑燕, 王丽, 等. 基于ATD-GC-MS技术的不同品种白牡丹茶香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 261-268. [SHAO S X, WANG S Y, WANG L, et al. Analysis of aroma components of different cultivars of white peony tea based on ATD-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 261-268.]

[36] 金磊, 练学燕, 杨植溢, 等. 基于HS-SPME-GC-MS分析不同茶树品种川红工夫红茶香气差异[J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 268-277. [JIN L, LIAN X Y, YANG Z Y, et al. Differences in aroma of chuanhong congou black tea of different tea plant varieties based on HS-SPME-GC-MS analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 268-277.]