

不同产地绿茶饮料香气特征及差异分析

刘盼盼¹, 刘晓辉^{2*}, 罗龙新¹, 龙 丹², 何群仙¹

(1. 深圳市深宝实业股份有限公司, 广东 深圳 518040; 2. 深圳市深宝华城科技有限公司, 广东 深圳 518115)

摘 要: 利用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用法并结合相关性与气味活度值分析研究了不同产地绿茶饮料挥发性风味成分物质含量及构成差异。结果表明: 低糖型绿茶饮料的香气总量要远高于无糖型, 且不同产地绿茶饮料主要香气物质组成不同, 主要共性成分是芳樟醇和柠檬烯; 其中中国大陆饮料中含量较高的有酯类、酮类和烯类, 日本饮料以醇类、烯类和醛类为主, 中国台湾饮料中醇类、酯类的含量较高, 而烯类含量很低。其中有10个香气组分与香气评分相关性较高, 主要是反-氧化芳樟醇(0.93**)与花香呈显著正相关, 顺-3-己烯醇(0.90*)和 β -环柠檬醛(0.92**)与清香呈显著正相关, β -紫罗酮(-0.92**)与果香呈显著负相关, β -大马烯酮(0.95**)与甜香呈显著正相关, 1-乙基吡咯(0.87*)与烘焙香呈显著正相关; 6个气味活度值较高的组分分别是 β -大马烯酮、 β -紫罗酮、芳樟醇、大马酮、癸醛和柠檬烯, 它们对整体香气贡献较大。

关键词: 绿茶饮料; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气味活度值

Comparative Analysis of Aroma Characteristics of Green Tea Beverages from Different Regions

LIU Panpan¹, LIU Xiaohui^{2*}, LUO Longxin¹, LONG Dan², HE Qunxian¹

(1. Shenzhen Shenbao Industrial Co. Ltd., Shenzhen 518040, China;

2. Shenzhen Shenbao Huacheng Tech. Co. Ltd., Shenzhen 518115, China)

Abstract: Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) has been successfully applied to analyze and compare volatile flavor compounds of green tea beverages from different regions by the combined use of correlation analysis and odor active value (OAV). The results showed that the total aroma content of low-sugar green tea beverage were much greater than that of free-sugar tea beverage. Although the main aroma components of green tea beverages from different regions were different, common ingredients, including linalool and limonene, still existed; the contents of esters, ketones and alkenes in green tea beverage from mainland China were higher while the contents of alcohols, alkenes and aldehydes in green tea beverage from Japan were higher; and the contents of esters and alcohols in green tea beverage from Taiwan, China were higher, while the content of alkene was much lower than that in mainland China and Japan. Ten volatile compounds were highly correlated with aroma attributes, such as (*E*)-linalool oxide (0.93**), which was found to be significantly and positively correlated with floral aroma, (*Z*)-3-hexenol (0.90*) and β -cyclocitral (0.92**), which were found significantly positively correlated with green flavor, β -ionone (-0.92**), which was found to be significantly negatively correlated with fruity aroma, β -damascenone (0.95**) was found to be significantly and positively correlated with sweet aroma, and 1-ethylpyrrole, which was found to be significantly and positively correlated with roast. There were six major components contributing mostly to the whole aroma, including β -damascenone, β -ionone, linalool, damascone, decanal and limonene.

Key words: green tea beverage; volatile components; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); odor active value (OAV)
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602026

中图分类号: TS272; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 02-0147-06

引文格式:

刘盼盼, 刘晓辉, 罗龙新, 等. 不同产地绿茶饮料香气特征及差异分析[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 147-152. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602026. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Panpan, LIU Xiaohui, LUO Longxin, et al. Comparative analysis of aroma characteristics of green tea beverages from different regions[J]. Food Science, 2016, 37(2): 147-152. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602026. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-04-24

基金项目: 深圳市战略新兴产业发展专项 (CXZZ20120612142335998)

作者简介: 刘盼盼 (1988—), 男, 助理工程师, 硕士, 研究方向为茶叶深加工。E-mail: liupan19880618@163.com

*通信作者: 刘晓辉 (1983—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为茶叶品质化学。E-mail: liuxiaohui@sbsy.com.cn

茶饮料是当前市场上增长最快、最具潜力的饮料之一,其中东南亚是国际上最大的生产与消费地区,尤其是中国大陆、日本及中国台湾地区。据尼尔森调查报告显示,2014年我国茶饮料产量为1 600万 t,产值1 000多亿。茶饮料迅速崛起与发展,茶本身所具有的优点是吸引消费者的重要原因,然而茶饮料生产长期以来受困于三大技术难题,即:货架期的混浊沉淀、风味的恶化淡薄和汤色褐变^[1-3]。同时茶饮料经过多年两位数的增长,以风味茶为主要特征的行业的增长势头明显放缓,拥有纯正风味、接近现泡的纯茶饮料将会成为下一轮竞争的热点,这势必对茶原料及饮料加工提出更高的要求,即如何满足茶饮料的原料要求及加工过程中风味的变化与保持。香气是决定茶饮料品质的重要因子之一^[4],明确茶饮料中香气物质成分及变化规律是风味调控与保持的基础。当前的研究大多集中在茶叶及其加工过程中香气的变化,还少有对饮料的风味特征进行研究,特别是中国大陆茶饮料与日本、中国台湾的差异与差距分析。Masuda等^[5]研究表明绿茶饮料灭菌后风味的变化与芳樟醇和香叶醇密切相关。Kumazawa等^[6]发现红茶饮料中3-甲基丁醛、甲硫基丙醛、 β -大马烯酮、二甲基三硫醚和2-甲氧基-4-乙烯基苯酚等对热处理过程中风味变化贡献最大。相比其他茶饮料,绿茶饮料风味在加工过程中更容易发生变化。Wang Lifei等^[7]通过感官模式图研究了灭菌及不同杀菌温度中绿茶饮料风味的变化趋势。

本研究通过收集中国大陆、日本和中国台湾地区主要市场的绿茶饮料,采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)法,结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析技术研究不同产地来源绿茶饮料的香气成分和含量的差别,并结合感官品质和香气化学成分的相关性、关键香气成分的气味活度值(odour activity value, OAV)进行综合分析,以期明确绿茶饮料的主要呈香物质,探究不同产地绿茶饮料间风味的差异性,为国内开发“好喝、美味”茶饮料及改善茶饮料香气提供品质保障及理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

不同产地分别选择3~4个有代表性主要品牌,每个品牌3个主流产品,每个产品3瓶(罐),如表1所示。

表1 不同产地绿茶饮料概况
Table 1 Profiles of green tea beverages from different regions

产地	主要品牌	主要类型	产品类型
中国大陆	C1、C2、C3	低糖调味茶,无糖茶饮料	低糖调味茶,无糖茶饮料
中国台湾	T1、T2、T3	低糖调味茶,无糖茶饮料	低糖调味茶,无糖茶饮料
日本	J1、J2、J3、J4	无糖纯茶饮料	无糖纯茶饮料

C₆~C₂₀正构烷烃混标、癸酸乙酯(纯度99%)、己醛(纯度≥97%)、丁酸乙酯(纯度≥98%)、2,3-二甲基吡嗪(纯度99%)、苯乙酸乙酯(纯度≥98%) 美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

手动SPME进样器、50/30 μ m二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)萃取头 美国Supelco公司; 7890B-5977A GC-MS联用仪 美国Agilent科技有限公司; HH-4数显恒温水浴锅 常州国华电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 茶饮料香气感官分析描述

在绿茶饮料评价之前,小组成员要经过筛选并对不同气味物质训练。不同感官属性的风味描述及参照标准见表2。10分制^[8],0为最弱,10为最强,每次评价随机重复3次。

表2 绿茶饮料感官属性的风味描述及参照物

Table 2 Flavor attributes with definitions and reference materials used for sensory evaluation of green tea beverage

感官属性	风味描述	参照物
花香	花的香气	10 ⁻⁴ g/L 芳樟醇
清香	青草、青苹果味	10 ⁻³ g/L 己醛
果香	成熟水果,如桃、杏	10 ⁻³ g/L 丁酸乙酯
甜香	蜂蜜、成熟蜜桃	10 ⁻³ g/L 苯乙酸乙酯
烘焙香	焙烤谷物	10 ⁻² g/L 2,3-二甲基吡嗪

1.3.2 HS-SPME方法

取30 mL茶饮料于60 mL顶空瓶中,加入6 g NaCl,加入一定量的内标癸酸乙酯,用带聚四氟乙烯垫底盖子密闭瓶口,立即放入50 $^{\circ}$ C的水浴锅中平衡10 min,然后将装有50/30 μ m DVB/CAR/PDM萃取头的SPME手持器通过瓶盖的橡皮垫插入到顶空瓶中,推出纤维头,吸附40 min后,取出SPME手持器并立即插入GC仪的进样口中,解吸附3 min,同时启动仪器收集数据。

1.3.3 GC-MS联用分析

GC条件: HB-5MS弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样口温度240 $^{\circ}$ C; 载气为高纯氦气; 流速1.0 mL/min。升温程序: 50 $^{\circ}$ C保持5 min,以3 $^{\circ}$ C/min升至180 $^{\circ}$ C保持2 min,然后以10 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C保持3 min。

MS条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 质量扫描范围50~450 u; 离子源温度230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度150 $^{\circ}$ C; 质谱传输线温度280 $^{\circ}$ C。

1.3.4 物质鉴定

利用NIST 11.L谱库对得到的MS图进行串连检索和人工解析。查对有关质谱资料,对基峰、质核比和相对

峰度等方面进行分析,结合保留时间和质谱分别对各峰加以确认。采用内标法定量,得到各组分的含量。

1.3.5 挥发性成分的定量和OAV计算

以癸酸乙酯作为内标物,每个香气组分的质量浓度按公式(1)计算:

$$C_i = C_{is} \times A_i / A_{is} \quad (1)$$

式中: C_i 为某个组分的质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$); C_{is} 为内标的质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$); A_i 为某个组分的色谱峰面积; A_{is} 为内标的色谱峰面积。

OAV为某化合物质量浓度与该物质嗅觉阈值的比值,按公式(2)计算:

$$\text{OAV}_i = C_i / T_i \quad (2)$$

式中: C_i 为某个组分的质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$); T_i 为该组分的气味阈值/ ($\mu\text{g/L}$)。

2 结果与分析

2.1 绿茶饮料基本情况

本实验收集的中国大陆绿茶饮料以低糖调味茶为主,原料主要是绿茶茶叶、茶粉及茶浓缩液;日本绿茶饮料都是纯茶饮料,原料主要是绿茶茶叶、茶抽提物、抹茶;中国台湾饮料以无糖为主,原料以绿茶茶叶、茶萃取物为主;分析发现日本和中国台湾的茶饮料原料大多经焙火处理,有研究表明这对提高饮料的风味和稳定性是有必要的^[9]。

另对色泽、香气与滋味等感官品质分析也表明,中国大陆饮料香气和滋味差,茶味不足,色泽深暗,熟汤味重;日本绿茶滋味醇厚、汤色明亮,香气以清香和焙火为主;中国台湾也有日式风格的纯茶饮料出现,但整体风味及汤色与日本绿茶仍有一定差距,另外中国大陆和中国台湾地区含糖型调味茶饮料中均有香料添加,香精味较重且风味协调性差。

2.2 绿茶饮料香气感官品质分析

由图1可知,不同产地绿茶饮料的5个主要的风味属性(花香、清香、果香、甜香和烘焙香)强度有明显差异。国内绿茶饮料风味以甜香和花香为主,甜香为日本的3.8倍,中国台湾的1.5倍;中国台湾绿茶饮料以花香和果香为主,花香为日本的1.5倍,中国大陆的1.3倍;日本饮料以清香、烘焙香或果香为主,其中烘焙香是中国大陆茶饮料的3.9倍,中国台湾的1.5倍。这主要与原料来源及焙火加工有关,中国大陆饮料的主要原料是炒青绿茶,而日本饮料的原料主要是蒸青,且多经烘焙处理,这是其风味差异的关键。

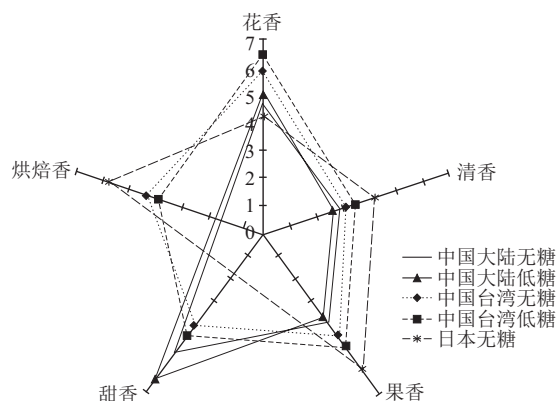


图1 不同产地绿茶饮料香气感官评分

Fig.1 Sensory scores of green tea beverage aroma

2.3 绿茶饮料香气总量与比例分析

采用HS-SPME-GC-MS对不同产地的绿茶饮料的挥发物成分进行分析鉴定,共得到38个主要的挥发物成分,总量为2.77~32.10 $\mu\text{g/L}$,其中一个中国大陆无糖型绿茶饮料的总离子流色谱图见图2。不同产地茶饮料的主要香气成分明显不同,最主要的共性成分有芳樟醇、柠檬烯等(表3)。其中中国大陆饮料的3个主要挥发性成分是柠檬烯、芳樟醇和水杨酸甲酯;中国台湾的为芳樟醇、乙酸苯甲酯和橙花叔醇,而日本的为芳樟醇、柠檬烯和苯甲醛。

同时比较发现:低糖型绿茶饮料的香气总量、醇类及醛类等总量都明显高于无糖型(表3),香气的组成比例也有差异,由图3可知,中国大陆、中国台湾的绿茶饮料醇类(47.85%~58.82%)、酯类(18.16%~30.32%)的比例均较高,而差别主要在其他成分,中国大陆饮料中酯类(24.23%~26.86%)、酮类(12.02%~12.46%)和烯类(26.25%~28.15%)的比例较高,而中国台湾饮料烯类(4.03%~5.72%)比例较低;此外日本饮料以醇类(31.05%)、烯类(24.55%)和醛类(21.66%)为主,其中醛类分别为中国大陆和中国台湾饮料的1.9倍和2.7倍,醛类与绿茶饮料的清香和花香密切相关,也是日本饮料的特征香型,其成分含量的保持是饮料原料筛选及加工过程中关注的重点。

另外日本茶饮料一般无香精添加,而国内和中国台湾的绿茶饮料大都有不同程度的添加,这个从香气组成比例上也有一定程度的反映,一是表现为高含量,中国大陆和中国台湾低糖型绿茶饮料中香气总含量分别为32.10 $\mu\text{g/L}$ 和23.94 $\mu\text{g/L}$,而相应地区无糖茶饮料中含量仅为9.84 $\mu\text{g/L}$ 和5.89 $\mu\text{g/L}$;有添加的香气还表现为单一种类组分不成比例的大幅增加,如中国大陆和中国台湾低糖型绿茶饮料香气成分中醇类比例高达50%以上;而无添加的日本茶饮料中香气组成比例相对协调,至少含有2个以上比例相近的组分,其中醇类、烯类和醛类的比

例为3:2:2, 香气组成比较丰富和协调。不同构成与比例的香气组分, 赋予了茶饮料独特的风味。

表3 绿茶饮料中挥发性成分的含量
Table 3 The contents of volatile components in green tea beverage

物质	鉴定方法	RI	μg/L					
			中国大陆		中国台湾		日本	
			无糖型	低糖型	无糖型	低糖型	无糖型	
醇类								
顺-3-己烯醇 (Z)-3-hexenol	MS, RIL	858 ^[10-11]	0.11 ^c	0.24 ^b	0.07 ^c	0.34 ^c	0.08 ^c	
顺-氧化芳樟醇 (Z)-linalool oxide	MS, RIL	1 070 ^[10]	0.31 ^b	0.70 ^c	0.11 ^c	0.39 ^b	ND	
反-氧化芳樟醇 (E)-linalool oxide	MS, RIL	1 088 ^[10]	0.01 ^c	0.51 ^a	0.15 ^b	0.49 ^b	ND	
芳樟醇 linalool	MS, RIL	1 101 ^[12-13]	1.29 ^c	3.70 ^b	1.89 ^c	7.49 ^b	0.48 ^d	
脱氢芳樟醇 hotrienol	MS, RIL	1 103 ^[14]	0.04 ^b	0.13 ^a	0.02 ^b	0.17 ^a	0.11 ^a	
苯乙醇 phenylethyl alcohol	MS, RIL	1 118 ^[10]	0.21 ^a	0.14 ^b	0.03 ^c	tr	ND	
α -萜品醇 α -terpineol	MS, RIL	1 192 ^[12-13]	0.04 ^b	0.16 ^c	0.09 ^a	0.12 ^a	0.03 ^b	
橙花醇 nerol	MS, RIL	1 233 ^[11-12]	0.10 ^a	tr	0.02 ^b	0.06 ^a	0.01 ^b	
香叶醇 geraniol	MS, RIL	1 276 ^[11]	0.09 ^b	0.39 ^a	0.04 ^c	0.06 ^c	0.02 ^c	
橙花叔醇 nerolidol	MS, RIL	1 563 ^[12]	0.12 ^c	0.40 ^b	0.37 ^b	4.82 ^a	0.05 ^c	
α -雪松醇 α -cedrol	MS	1 616	0.02 ^c	0.23 ^a	0.01 ^c	0.13 ^b	0.08 ^b	
总量			2.34 ^c	6.60 ^b	2.80 ^c	14.07 ^a	0.86 ^d	
醛类								
苯甲醛 benzaldehyde	MS, RIL	964 ^[11,14]	0.35 ^c	1.93 ^a	0.30 ^c	1.25 ^b	0.24 ^c	
辛醛 octanal	MS, RIL	1 004 ^[11]	0.20 ^b	0.75 ^c	tr	0.14 ^b	0.03 ^c	
苯乙醛 benzeneacetaldehyde	MS, RIL	1 044 ^[11,13]	0.01 ^b	tr	tr	0.04 ^a	0.04 ^a	
壬醛 nonanal	MS, RIL	1 106 ^[11,15]	0.12 ^b	1.35 ^a	0.03 ^d	0.12 ^b	0.07 ^c	
藏红花醛 safranal	MS, RIL	1 202 ^[12]	0.02 ^c	0.06 ^c	0.03 ^a	0.09 ^a	0.04 ^a	
癸醛 decanal	MS, RIL	1 207 ^[11-12]	0.02 ^b	0.43 ^a	0.02 ^b	0.10 ^b	0.06 ^b	
β -环柠檬醛 β -cyclocitral	MS, RIL	1 223 ^[12]	0.05 ^b	0.04 ^b	0.06 ^b	0.31 ^a	0.12 ^b	
总量			0.77 ^c	4.56 ^c	0.44 ^c	2.05 ^b	0.60 ^c	
酯类								
水杨酸甲酯 methyl salicylate	MS, RIL	1 194 ^[15]	2.42 ^b	6.38 ^a	0.10 ^d	0.50 ^c	0.08 ^d	
乙酸苯甲酯 benzyl acetate	MS, RIL	1 162 ^[16]	0.22 ^c	0.78 ^b	1.07 ^b	2.21 ^a	ND	
己酸顺-3-己烯酯 caproic acidhexenylester	MS, RIL	1 381 ^[15]	0.01 ^c	0.62 ^b	0.62 ^b	1.63 ^a	ND	
总量			2.65 ^c	7.78 ^a	1.79 ^c	4.34 ^b	0.08 ^d	
烯类								
α -蒎烯 α -pinene	MS, RIL	939 ^[11]	0.05 ^a	0.01 ^b	0.02 ^b	0.05 ^a	0.05 ^a	
柠檬烯 limonene	MS, RIL	1 030 ^[11,13]	2.00 ^b	5.74 ^c	0.27 ^d	0.78 ^c	0.54 ^c	
γ -萜品烯 γ -terpinene	MS, RIL	1 066 ^[11,13]	0.61 ^b	2.01 ^a	0.01 ^c	ND	ND	
α -雪松烯 α -cedrene	MS, RIL	1 411 ^[12,15]	0.05 ^b	0.08 ^a	0.04 ^b	0.14 ^a	0.09 ^a	
δ -杜松烯 δ -cadinene	MS, RIL	1 521 ^[15]	0.07 ^b	0.60 ^a	ND	tr	ND	
总量			2.78 ^b	8.44 ^a	0.34 ^c	0.97 ^c	0.68 ^c	
酮类								
6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-heptene-2-one	MS, RIL	986 ^[10]	0.01 ^c	0.58 ^a	0.03 ^c	0.15 ^b	0.06 ^c	
β -大马烯酮 β -damascenone	MS, RIL	1 378 ^[14]	0.01 ^c	0.03 ^a	0.01 ^a	0.01 ^a	ND	
大马酮 damascene	MS, RIL	1 386 ^[17]	0.39 ^b	1.35 ^c	0.01 ^d	0.09 ^c	ND	
α -紫罗酮 α -ionone	MS, RIL	1 422 ^[11-12]	0.06 ^b	0.11 ^a	0.03 ^b	0.13 ^a	0.04 ^b	
反-香叶基丙酮 (E)-geranylacetone	MS, RIL	1 449 ^[15]	0.01 ^b	0.15 ^a	0.02 ^b	0.15 ^a	0.04 ^b	
β -紫罗酮 β -ionone	MS, RIL	1 482 ^[15]	0.70 ^b	1.76 ^c	0.25 ^c	0.92 ^b	0.08 ^d	
总量			1.18 ^b	3.98 ^a	0.35 ^c	1.45 ^b	0.22 ^c	
芳香烃类								
萘 naphthalene	MS, RIL	1 187 ^[16]	0.01 ^b	0.15 ^a	0.01 ^b	0.05 ^b	0.02 ^b	
2-甲基萘 2-methylnaphthalene	MS, RIL	1 298 ^[12]	0.08 ^b	0.52 ^a	tr	ND	ND	
总量			0.09 ^b	0.67 ^a	0.01 ^b	0.05 ^b	0.02 ^b	
杂环化合物								
1-乙基吡咯 1-ethylpyrrole	MS, RIL	820 ^[13]	ND	0.01 ^c	0.06 ^b	0.23 ^a	0.13 ^b	
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine	MS, RIL	1 083 ^[18]	0.01 ^c	0.03 ^b	0.04 ^b	0.05 ^b	0.13 ^b	
吲哚 indole	MS, RIL	1 295 ^[15]	0.02 ^b	tr	0.04 ^b	0.06 ^a	0.04 ^b	
总量			0.03 ^c	0.04 ^c	0.14 ^b	0.34 ^a	0.30 ^a	
酸类								
棕榈酸 palmitic acid	MS	1 951	tr	0.03 ^b	0.02 ^b	0.09 ^b	0.01 ^b	
总量			9.84 ^c	32.10 ^a	5.89 ^d	23.94 ^b	2.77 ^c	

注: 保留指数 (retention index, RI); 保留指数鉴定 (retention index appraisal, RIL); ND:未检出; tr:相对含量小于0.01; 表中数据为平均值, 通过Duncan多重比较检验, 同行肩标不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

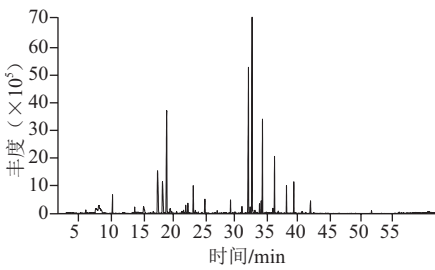


图2 采用GC-MS分析绿茶饮料香气物质的总离子流图
Fig.2 Typical TIC chromatogram of the volatile compounds in a green tea beverage sample

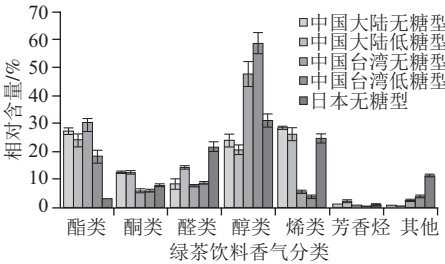


图3 不同产地绿茶饮料香气分类比例的比较
Fig.3 Comparisons of ratio of aroma patterns of green tea beverages from different regions

2.4 绿茶饮料香气成分与评分相关性分析

表4 绿茶饮料主要挥发性成分与感官评分的相关性分析
Table 4 Correlation analysis between the main volatile components of green tea beverage and sensory aroma scores

编号	物质	花香	清香	果香	甜香	烘焙香
1	1-乙基吡咯	-0.71	0.75	0.82*	-0.93**	0.87*
2	顺-3-己烯醇	-0.65	0.90*	0.25	-0.76	0.41
12	反-氧化芳樟醇	0.93**	-0.33	-0.09	0.39	-0.19
13	芳樟醇	0.81*	0.14	0.13	0.04	0.24
17	乙酸苯甲酯	0.88*	-0.07	-0.12	0.30	-0.03
21	藏红花醛	-0.76	0.90*	0.61	-0.93**	0.72
23	β -环柠檬醛	-0.72	0.92**	0.45	-0.88*	0.58
28	β -大马烯酮	0.75	-0.75	-0.75	0.95**	-0.79
30	大马酮	0.05	-0.78	-0.74	0.79	-0.89*
34	β -紫罗酮	0.23	-0.69	-0.92**	0.89*	-0.90*

注: *.差异显著 ($P<0.05$); **.差异极显著 ($P<0.01$)。

对绿茶饮料的38个挥发性成分占香气总量的比例与其感官评分进行Pearson's线性相关分析, 结果发现有10个香气组分与香气评分相关性较高。如表4所示, 反-氧化芳樟醇 (0.93**)、芳樟醇 (0.81*) 和乙酸苯甲酯 (0.88*) 与花香呈显著正相关; 顺-3-己烯醇 (0.90*)、藏红花醛 (0.90*) 和 β -环柠檬醛 (0.92**) 与清香呈显著正相关; 1-乙基吡咯 (0.82*) 与果香呈显著正相关, β -紫罗酮 (-0.92**) 与果香呈显著负相关; β -大马烯酮 (0.95**) 和 β -紫罗酮 (0.89*) 与甜香呈显著正相关, 而1-乙基吡咯 (-0.93**)、藏红花醛 (-0.93**) 和 β -环柠檬醛 (-0.88*) 与甜香呈显著负相关; 1-乙

基吡咯 (0.87*) 与烘焙香呈显著正相关, β -紫罗酮 (-0.90*) 和大马酮 (-0.89*) 与烘焙香呈显著负相关。通过相关性分析研究表明, 可以进一步明确主要香气组分与特定香型之间的关系, 并更清晰的明确不同产地绿茶饮料间香气的差异。

2.5 绿茶饮料中主要香气组分的OAV分析

表 5 绿茶饮料的主要气味活性化合物的阈值及OAV
Table 5 Threshold and OAV of predominant odorants in green tea beverages from different regions

物质	气味阈值/ ($\mu\text{g/L}$)	OAV					香气描述
		中国大 陆无糖	中国大 陆低糖	中国台 湾无糖	中国台 湾低糖	日本 无糖	
β -大马烯酮	0.004 ^[20]	2.83	8.45	1.67	6.67	0.00	苹果、玫瑰、蜂蜜
β -紫罗酮	0.2 ^[20]	1.80	9.50	1.20	4.20	0.41	紫罗兰花香、海藻、木香
芳樟醇	0.6 ^[20]	2.57	6.39	3.32	12.60	0.80	花香、薰衣草
大马酮	1.5 ^[21]	0.29	0.89	0.01	0.05	0.00	果香、花香
癸醛	0.1 ^[21]	0.61	3.41	0.23	0.93	0.59	脂肪、肥皂
柠檬烯	10 ^[21]	0.06	0.59	0.02	0.09	0.05	柠檬、橙

绿茶饮料中香气组分OAV的计算是基于文献中已有的阈值, 如表5所示, 得到6个OAV相对较高的组分, 主要是 β -大马烯酮、 β -紫罗酮、芳樟醇、大马酮、癸醛和柠檬烯, 由于它们有较低的阈值或较高的含量, 从而对整体香气轮廓贡献较大。低糖绿茶饮料中 β -大马烯酮、 β -紫罗酮和芳樟醇的OAV接近或高于10, 明显高于无糖型。其中中国大陆绿茶饮料中 β -大马烯酮和 β -紫罗酮的值高于中国台湾和日本, 芳樟醇的OAV以中国台湾茶饮料最高。这3个组分风味以花香为主, 与中国大陆和中国台湾茶饮料感官描述花香强度一致。理论认为只有OAV大于1的物质才对整体香气呈现有贡献, 而有报道认为大马酮等OAV接近1的组分, 可能的协同效应对整个风味会有贡献, 因此低OAV的组分也值得深入探讨^[19]。虽然OAV没有考虑香气成分之间的协作和抑制作用, 但是它仍然是目前较为客观的香气评价方法。

3 结论与讨论

本研究发现不同产地绿茶饮料的风味有明显差异, 中国大陆绿茶饮料风味以甜香和花香为主, 伴有熟汤味; 中国台湾绿茶饮料风味以花香和果香为主; 日本绿茶饮料则以清香、烘焙香或果香为主, 茶香明显, 这与其原料构成及焙火工艺等有关。不同来源绿茶饮料中共检测到38个主要的挥发性成分, 主要成分差异显著, 共性成分主要有芳樟醇和柠檬烯; 其中中国大陆、中国台湾的绿茶饮料均含有较高的醇类、酯类, 而主要差别是中国大陆饮料中酯类、酮类和烯类的含量较高, 而中国台湾烯类含量较低; 日本绿茶饮料中醇类、烯类和醛类等的含量较高且比例相当。相关性研究发现: 绿茶饮料有10个香气组分与香气评分相关性较高, 主要是反-氧

化芳樟醇、芳樟醇、乙酸苯甲酯、顺-3-己烯醇、藏红花香、 β -环柠檬醛、1-乙基吡咯、 β -紫罗酮、大马酮和 β -大马烯酮, 它们在不同产地绿茶饮料中含量差异显著且对绿茶饮料的香气分属性贡献不同, 这对茶饮料风味差异起重要作用。6个OAV较高的组分为 β -大马烯酮、 β -紫罗酮、芳樟醇、大马酮、癸醛和柠檬烯, 由于它们有较低的阈值或较高的含量, 从而对整体香气轮廓贡献较大。

中国大陆绿茶饮料中含有乙酸苯甲酯, 其风味以花香、果香和甜香为主^[12,22-23], 而日本绿茶饮料中未检出该成分, 这与国内绿茶饮料的原料中可能混合部分茉莉花茶使用有关。顺-3-己烯醇是绿茶中重要的香气组分^[24], 对茶叶的清香贡献较大^[20], 在茶饮料加工过程中很容易受热损失, 其含量对风味至关重要。在日本茶饮料中检测出较高比例的吡咯和吡嗪类化合物, 它们通常对烘焙香、坚果香等风味贡献很大^[25], 也有研究表明这些物质是美拉德高温反应的产物^[26]。大马酮类化合物是茶叶中的重要致香成分, 它们赋予茶叶花香和甜香型的香气^[27], 但由于香气阈值很低, 在加工及贮藏过程的微小变化会对茶汤的整个风味轮廓有重大影响^[28-29]。Kinoshit等^[30]证实了绿茶茶汤加热过程中大马烯酮的增加是由于糖苷类前体物质的水解, 这些致香成分对茶饮料的香型贡献很大, 对它们的研究有利于比较不同绿茶饮料的风味特征差异。对红茶香气的研究也发现, 芳樟醇、香叶醇、 β -大马烯酮等18个组分的OAV较高, 可反映红茶茶汤的香气风味^[20], 与本研究结果有一致性。不同产地或来源绿茶饮料种类繁多, 且样品中的挥发性风味成分组成复杂, 但是 β -大马烯酮、 β -紫罗酮、芳樟醇、顺-3-己烯醇、癸醛、水杨酸甲酯、苯甲醛和柠檬烯等香气组分是绿茶饮料的特征呈香物质, 通过检测这些关键成分的组成及含量的多少可以反映绿茶饮料的品质风味。同时通过明确茶饮料中这些关键挥发性成分及其变化规律也将为茶饮料的研发、品质的改善提供理论基础和现实指导。

参考文献:

- [1] XU Y Q, CHEN G S, WANG Q S, et al. Irreversible sediment formation in green tea infusions[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(3): C298-C302.
- [2] 马梦君, 常睿, 罗理勇, 等. 花香绿茶饮料的生化成分变化及物性特征[J]. 食品科学, 2015, 36(6): 109-113. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201506020.
- [3] 张瑞莲, 尹军峰, 袁海波, 等. 基于主成分分析法研究茶叶加工工艺对茶饮料汤色稳定性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(13): 82-87.
- [4] 刘盼盼. 主要水质因子对清香型绿茶茶汤呈香特性及其稳定性影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [5] MASYDA H, KUMAZAWA K. The change in the flavor of green and black tea drinks by the retorting process[J]. Caffeinated Beverages: Health Benefits, Physiological Effects, and Chemistry, 2000, 754: 337-346.

- [6] KUMAZAWA K, MASUDA H. Change in the flavor of black tea drink during heat processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(7): 3304-3309.
- [7] WANG L F, SUNG S O, BAIK J H, et al. Aroma changes in green tea beverage during processing and storage[J]. Nutraceutical Beverages: Chemistry, Nurition, and Health Effects, 2004, 871: 162-188.
- [8] ALASALVAR C, TOPAL B, SERPEN A, et al. Flavor characteristics of seven grades of black tea produced in Turkey[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(25): 6323-6332.
- [9] 张俊, 唐德松, 龚淑英, 等. 烘焙处理对夏秋绿茶香气品质的影响[J]. 中国食品学报, 2010, 10(6): 94-100.
- [10] 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.
- [11] GOODNER K L. Practical retention index models of OV-101, DB-1, DB-5, and DB-Wax for flavor and fragrance compounds[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(6): 951-958.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] LEE S, PARK M K, KIM K H, et al. Effect of supercritical carbon dioxide decaffeination on volatile components of green teas[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(Suppl 7): 497-502.
- [15] LIN J, DAI Y, GUO Y N, et al. Volatile profile analysis and quality prediction of Longjing tea (*Camellia sinensis*) by HS-SPME/GC-MS[J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2012, 13(12): 972-980.
- [16] 申明月, 刘玲玲, 聂少平, 等. 顶空-气相色谱-四极杆质谱结合保留指数法测定普洱茶香气成分[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 103-106. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201406021.
- [17] JAVIDNIA K, MIRI R, SOLTANI M, et al. Constituents of the essential oil of *Marrubium astracanicum* Jacq. from Iran[J]. Journal of Essential Oil Research, 2007, 19(6): 559-561.
- [18] JELEŇ H, MAJCHER M, GINJA A, et al. Determination of compounds responsible for tempeh aroma[J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 459-465.
- [19] ITO Y, KUBOTA K. Sensory evaluation of the synergism among odorants present in concentrations below their odor threshold in a Chinese jasmine green tea infusion[J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2005, 49: 61-68.
- [20] SCHUH C, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea: quantitative differences between tea leaves and infusion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(3): 916-924.
- [21] LEFFINGWELL J C, LEFFINGWELL D. GRAS flavor chemicals-detection thresholds[J]. Perfumer Flavorist, 1991, 16(1): 2-19.
- [22] LIN J, CHEN Y, ZHANG P, et al. A novel quality evaluation index and strategies to identify scenting quality of jasmine tea based on headspace volatiles analysis[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(2): 331-340.
- [23] 叶乃兴, 杨广, 郑乃辉, 等. 湿睿工艺及配花量对茉莉花茶香气成分的影响[J]. 茶叶科学, 2006(1): 65-71.
- [24] KATSUNO T, KASUGA H, KUSANO Y, et al. Characterisation of odorant compounds and their biochemical formation in green tea with a low temperature storage process[J]. Food Chemistry, 2014, 148: 388-395.
- [25] LEE J, CHAMBERS D H, CHAMBERS E, et al. Volatile aroma compounds in various brewed green teas[J]. Molecules, 2013, 18(8): 10024-10041.
- [26] LEE S E, CHUNG H, KIM Y S. Effects of enzymatic modification of wheat protein on the formation of pyrazines and other volatile components in the Maillard reaction[J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1248-1254.
- [27] BABA R, KUMAZAWA K. Characterization of the potent odorants contributing to the characteristic aroma of Chinese green tea infusions by aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(33): 8308-8313.
- [28] YANG Z, BALDERMANN S, WATANABE N. Formation of damascenone and its related compounds from carotenoids in tea[J]. Tea in Health and Disease Prevention, 2013: 375-386.
- [29] KUMAZAWA K, MASUDA H. Change in the flavor of black tea drink during heat processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(7): 3304-3309.
- [30] KINOSHITA T, HIRATA S, YANG Z, et al. Formation of damascenone derived from glycosidically bound precursors in green tea infusions[J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 601-606.