真空冷冻干燥对速溶乌龙茶粉香味特征的影响

李红[1]，倪辉[1,2,3]，姜泽东[1,2,3]，杨远帆[1,2,3]，李利君[1,2,3]，杜希萍[1,2,3]，肖安风[1,2,3]，陈峰[1,4]，黄高凌[1,2,3]
（1.集美大学食品与生物工程学院，福建厦门 361021）（2.福建省食品微生物与酶工程重点实验室，福建厦门 361021）（3.厦门市食品与生物工程技术研究中心，福建厦门 3610212）（4.美国克莱姆森大学食品科学、营养与包装科学系，美国南卡罗琳娜州 29634）

摘要：为研究真空冷冻干燥对速溶茶粉香味特征及挥发性成分的影响，采用顶空固相微萃取技术（HS-SPME）结合气相色谱-质谱联用仪（GC-MS），分析乌龙茶浓缩液及其真空冷冻干燥粉的挥发性成分。GC-MS 分析结果显示，共鉴定出 74 种成分，其中浓缩液的主要成分为吲哚、2-乙基呋喃、*p*-伞花烃，而冻干粉的主要成分为吲哚、正己醛、芳樟醇。聚类分析发现，浓缩液经真空冷冻干燥后 2-乙基呋喃等 9 种成分消失，而新增正己醛等 23 种挥发性成分。此外，2-庚酮和 E-*β*-罗勒烯经真空冷冻干燥后含量降低，而 E-橙花叔醇等 7 种成分的含量则升高。香气值（OAV）分析表明，浓缩液主要的香气成分是 E-2-壬烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛，冻干粉主要香气成分是 1-辛烯-3-醇、芳樟醇和正己醛。该研究结果说明真空冷冻干燥对速溶乌龙茶粉浓缩液的挥发性成分和香味特征有一定影响，为速溶乌龙茶粉的生产提供理论参考。

关键词：速溶乌龙茶粉；真空冷冻干燥；气质联用；挥发性成分

文章篇号：1673-9078(2016)8-309-316 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.8.047

Effect of Vacuum Freeze-drying on the Aroma Characteristics of Instant Tea Powder

LI Hong[1], NI Hui[1,2,3], JIANG Ze-dong[1,2,3], YANG Yuan-fan[1,2,3], LI Li-jun[1,2,3], DU Xi-ping[1,2,3], XIAO An-feng[1,2,3], CHEN Feng[1,4], HUANG Gao-ling[1,2,3]

(1.College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China) (2.Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, China) (3.Research Center of Food Biotechnology of Xiamen city, Xiamen 361021, China) (4.Department of Food, Nutrition and Package Science, Clemson University, South Carolina 29634, United States)

Abstract: In order to investigate the effect of vacuum freeze-drying on the aroma characteristics and volatile matter of instant tea powder, headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the volatile components in concentrated Oolong tea extract and its tea powder prepared by vacuum freeze-drying. GC-MS analysis showed that 74 volatile components were identified, with the main volatile compounds in concentrated Oolong tea extract being indole, 2-ethyl-furan, and *para*-cymene, and the main volatile compounds in the vacuum freeze-dried Oolong tea powder being indole, hexanal, and linalool. Cluster analysis showed that nine volatile compounds, including 2-ethyl-furan, disappeared, while 23 new volatile compounds, including hexanal, were generated after vacuum freeze-drying. Additionally, the concentrations of 2-heptanone and (*E*)-*β*-ocimene decreased during vacuum freeze-drying, while the concentrations of (*E*)-nerolidol and six other compounds increased simultaneously. The result of odor-activity values showed that (*E*)-2-nonenal and (*E*,*E*)-2,4-decadienal were the main odor-active contributors of the concentrated tea extract. As for the freeze-dried tea powder, the main odor-active compounds were 1-octen-3-ol, linalool, and *n*-hexanal. These results indicated the significant effects of vacuum freeze-drying on the volatile components and aroma characteristics of concentrated Oolong tea extract and provided a theoretical reference for the production of instant tea powder.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; instant Oolong tea powder; vacuum freeze-drying; volatile components

收稿日期：2015-07-17

基金项目：厦门市科技项目（201412300001）；集美大学科研创新团队基金(2010A006)

作者简介：李红（1990-），女，硕士在读；通讯作者：黄高凌（1966-），女，副教授，研究方向:食品化学

茶是世界上继水之后的第二大软饮料，深受各国人民喜爱。茶叶加工在过去的100年中经历了许多演变，从散茶、混合茶，到包装茶和袋装茶，再到现在的速溶茶、即饮茶、风味茶等[1]。

速溶茶粉是用水浸提茶叶的可溶性成分后制备形成的粉状提取物，具有携带方便、容易保存及应用等特点，是茶叶深加工领域的重要产品[2]。相关研究表明，茶叶的挥发性成分主要有碳氢化合物类、酯类、醛类、醇类、酸类和酚类等，这些成分都容易受到加工条件的影响。干燥是速溶茶粉加工的重要环节，常用的干燥方式主要有喷雾干燥、真空冷冻干燥、真空低温连续干燥、微波真空干燥和高压电场干燥等[3]。林宏政[4]等对比了制茶工艺中低温真空干燥、传统热风干燥、真空冷冻干燥对清香型铁观音品质的影响，发现真空冷冻干燥后茶业的香气物质种类最多。叶乃兴等[5]发现真空冷冻干燥制得的清香型乌龙茶中芳樟醇、香橙烯、*β*-石竹烯、异戊酸苯乙酯、*β*-杜松烯、橙花叔醇和法呢醇的含量均高于冷冻茶和烘干茶。这些研究表明，速溶茶粉在浸提、浓缩、灭菌、干燥等工序中的加热和真空等会对其挥发性成分产生影响。

在前期研究中发现，喷雾干燥制备乌龙茶粉的挥发性成分主要为芳樟醇、E-*β*-罗勒烯和芳樟醇氧化物[6]。目前，多数研究针对速溶茶粉的生产工艺、苦涩味和冷溶性[7~9]，对速溶乌龙茶粉的挥发性成分还没有系统性研究。因此，本文采用顶空固相微萃取技术（HS-SPME）结合气相色谱质谱联用技术（GC-MS），分析乌龙茶浓缩液及冷冻干燥后茶粉的挥发性成分，明确真空冷冻干燥对速溶乌龙茶浓缩液挥发性成分的影响，为速溶乌龙茶粉的生产提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

速溶乌龙茶粉浓缩液（以下简称浓缩液）为粉碎的清香型铁观音茶叶经热水浸提、离心、过滤、真空浓缩后得到的，由福建省大闽食品有限公司提供；真空冷冻干燥速溶乌龙茶粉（以下简称冻干粉）是由上述浓缩液经真空冷冻干燥制得的。

正构烷烃标准品(C_8-C_{20})购于美国 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis，MO，USA)；41种标准品（2-乙基呋喃、苯乙醛、E-2-壬烯醛、辛醛、E-2-戊烯醛、苯甲醛、癸醛、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、E-2,4-癸二烯醛、E-2-己烯醛、正己醛、柠檬醛、壬醛、芳樟醇、*α*-萜品醇、橙花醇、橙花叔醇、正己醇、二氢芳樟醇、1-庚醇、1-辛烯-3-醇、Z-己酸-3-己烯酯、己酸己酯、辛酸乙酯、乙酸苯乙酯、橙花醇乙酸酯、乙酸香叶酯、癸酸乙酯、己酸叶醇酯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、Z-茉莉酮、香叶基丙酮、2-庚酮、*β*-月桂烯、柠檬烯、E-*β*-罗勒烯、柏木脑、吲哚、*p*-伞花烃、苯乙腈）购于美国 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis，MO，USA)或英国 Alfa Aesar 公司（Heysham，Lancashire，U.K.），内标环己酮购于美国 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis，MO，USA)，其它试剂均购于国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

手动 SPME 进样器，购于美国 Supelco 公司（Bellefonte，PA，USA）；50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头购于美国 Supelco 公司（Bellefonte，PA，USA）；QP-2010 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）购于日本岛津公司；Rtx-5MS（60 m×0.32 mm×0.25 μm）色谱柱购于日本岛津公司；Free zone 6 plus 真空冷冻干燥机购于美国 LABCONCO 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 真空冷冻干燥速溶乌龙茶粉的制备

取 100 mL 的浓缩液于 500 mL 的烧杯中，-20 ℃预冷冻 12 h，取出烧杯并迅速转移至真空冷冻干燥机，冷阱温度-70 ℃，冻干 24 h，所得固体粉末即为冻干粉。

1.3.2 挥发性组分的萃取

取 30 mL 的浓缩液或者将 3 g 茶粉溶于 30 mL 水中，分别转移到 50 mL 顶空瓶中，旋上盖子，振荡，然后置于 60 ℃水浴平衡 5 min，SPME 吸附 40 min 后进行 GC-MS 分析。

1.3.3 GC-MS 分析条件

色谱条件设置：进样口温度 230 ℃，SPME 热解吸时间为 3 min，载气为高纯氦气（纯度 99.999%），柱流量 3 mL/min，进样方式为不分流进样，色谱柱为 RTX-5MS（60 m×0.32 mm×0.25 μm）色谱柱。采用程序升温方法，初始温度 50 ℃保持 2 min，然后以 2 ℃/min 升温至 120 ℃，在 120 ℃保持 0 min 后，再以 5 ℃/min 升温至 200 ℃，在 200 ℃保持 1 min。

质谱条件设置：离子源温度 220 ℃，电离方式 EI，电离能量 0.80 kV，接口温度 250 ℃，扫描方式是 Scan 方式，扫描质量范围 35~500 amu。定量分析时扫描方式设为 SIM 模式。

1.3.4 挥发性成分的定性分析

41 种成分通过与标准品比对保留指数和离子碎片定性，其余成分通过谱库（NIST08、NIST08s、

FFNSC1.3）相似度检索、特征峰分析和参考保留指数定性。

1.3.5 挥发性成分的定量分析

2-乙基呋喃、苯乙醛等41种成分采用标准曲线法（SIM模式，内标物为环己酮）进行定量，其余33种成分通过计算与环己酮的峰面积比进行定量。

1.3.6 香气值分析

对各个挥发性组分进行定量分析，再根据下式计算香气值。香气值（OAV）=嗅感物质浓度/阈值，成分阈值由相关文献[21~28]得到。

1.3.7 数据处理

数据统计分析采用Excel和SPSS 19.0软件(IBM公司，美国）分析，聚类分析采用组间距离，度量标准用余弦度量相似性，并绘制聚类分析树状图。

2 结果与讨论

2.1 浓缩液和冻干粉挥发性成分鉴定

浓缩液和冻干粉经GC-MS分析得到总离子流色谱图(图1)，GC-MS分析共发现74种挥发性成分(表1)，其中41种成分的鉴定结合标准品对照、质谱数据库检索和参考保留指数[6,14~19]，其余33种成分通过谱库相似度检索、特征峰分析和参考保留指数定性。

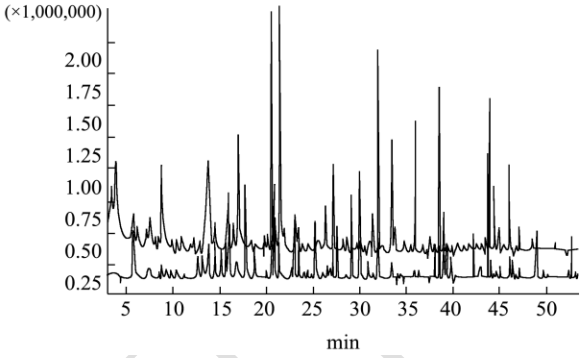


图1 浓缩液（上）和冻干粉(下)挥发性成分的的GC-MS分析总离子流图

Fig.1 TIC of volatile components in concentrated Oolong tea extract (top) and vacuum freeze-dried Oolong tea powder (bottom)

2.2 浓缩液和冻干粉挥发性成分的定量分析

为了准确分析挥发性成分变化，将41种标准品利用内标法进行标准曲线绘制，对浓缩液和冻干粉中挥发性组分进行定量分析。结果表明（表1），浓缩液经真空冷冻干燥后损失了2-甲基呋喃（沸点60~63.5 ℃）、3-甲基丁醛（沸点90 ℃）、2-乙基呋喃（沸点92~93 ℃）、E-2-戊烯醛（沸点115~125 ℃）、N-乙基吡咯（沸点129 ℃）、2-甲基丁酸（沸点176~177 ℃）和E-2-己烯醛（沸点146~149 ℃）等7种低沸点化合物，可能是高真空导致体系沸点降低，造成低沸点成分挥发损失。而Krokida等[10]研究也认为越容易挥发的化合物在冻干物料中的保留值就越小。

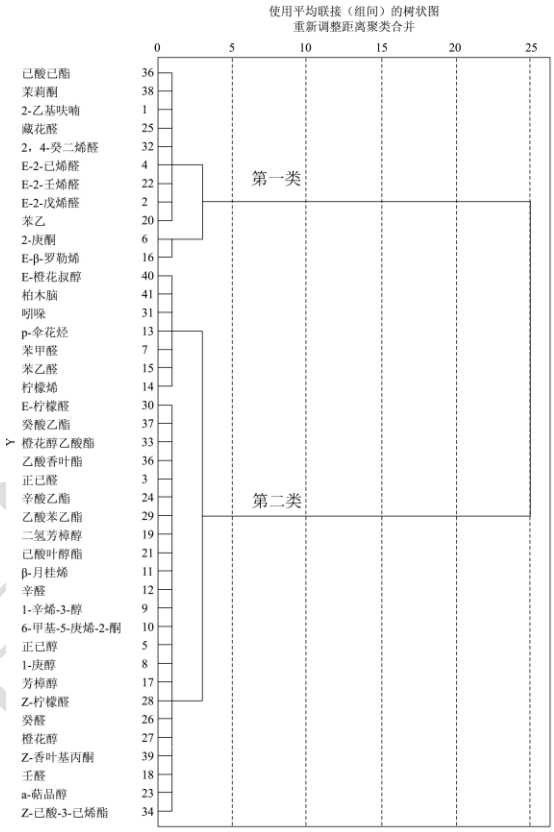


图2 浓缩液和冻干粉挥发性成分的聚类分析图

Fig.2 Dendrogram obtained by cluster analysis of the volatile components in concentrated Oolong tea extract and vacuum freeze-dried Oolong tea powder based on Table 2

浓缩液中主要的挥发性成分是吲哚、2-乙基呋喃、*p*-伞花烃，冻干粉中主要的挥发性成分是吲哚、正己醛、芳樟醇（表1）。Lin等[11]分析了5种乌龙茶的挥发性成分，发现乌龙茶中主要的挥发性成分是*α*-法尼烯、橙花叔醇、吲哚，主要挥发性成分差异的原因可能与速溶茶粉加工中经历了热水浸提、真空浓缩等工艺操作有关。此外，靳巧丽等[6]研究发现，喷雾干燥速溶乌龙茶粉的主要的挥发性成分是芳樟醇、E-*β*-罗勒烯和芳樟醇氧化物。

为更直观的分析乌龙茶浓缩液及其真空冷冻干燥茶粉的挥发性成分变化，将浓缩液和冻干粉的挥发性成分进行聚类分析，将结果中组间距离小于10的组分划分为一类。结果显示，可将所有成分分为两类(图2)，第一类是只在浓缩液中存在或在浓缩液中含量更高，其中2-庚酮和E-*β*-罗勒烯在浓缩液中含量更高，

而 2-乙基呋喃、藏花醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、E-2-己烯醛、E-2-壬烯醛、E-2-戊烯醛、己酸己酯、茉莉酮和苯乙腈是只在浓缩液中检出。Krokida 等[10]同样发现，沸点低的化合物在冻干物料中保留程度较小。第二类为冻干粉中含量更高或只在冻干粉中检测到的成分，其中 E-橙花叔醇、柏木脑、吲哚、*p*-伞花烃、苯甲醛、苯乙醛和柠檬烯在冻干粉中含量高于浓缩液；而正己醛、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛（E-柠檬醛）、辛醛、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛（Z-柠檬醛）、癸醛、壬醛、二氢芳樟醇、1-辛烯-3-醇、正己醇、1-庚醇、芳樟醇、橙花醇、*α*-萜品醇、癸酸乙酯、橙花醇乙酸酯、乙酸香叶酯、辛酸乙酯、乙酸苯乙酯、己酸叶醇酯、Z-己酸-3-己烯酯、*β*-月桂烯、6-甲基-5-庚烯-2-酮和 Z-香叶基丙酮是浓缩液经真空冷冻干燥后新增的成分。研究表明，醇类大多以糖苷的形式存在于茶鲜叶中，加工过程中发生化学反应或在相关内源酶的作用下释放出挥发性醇类物质[12]。Cho 等人[13]研究认为，茶叶加工过程中的各种处理，都会诱导产生单萜类和 C_6 化合物类挥发性成分。因此，冻干粉中新增 1-辛烯-3-醇等多种醇类物质可能是因为长时间的冷冻（真空冷冻干燥 24 h），导致糖苷类物质分解释放出挥发性醇类物质。

表 1 浓缩液和冻干粉的挥发性成分鉴定和含量测定表

Table 1 Identification and quantification of the volatile components in concentrated Oolong tea extract and vacuum freeze-dried Oolong tea powder

序号	中文名称	RI[a]	RI[b]	鉴定依据[c]	标准曲线回归方程[d]	R^2	挥发性成分含量[e]	
							浓缩液	冻干粉
1	2-甲基呋喃	-	-	MS	-	-	0.3±0.0	nd
2	3-甲基丁醛	-	-	MS	-	-	7.3±0.6	nd
3	2-乙基呋喃	-	-	Std MS	Y=42.523X-0.122	0.994	53.4±5.7	nd
4	E-2-戊烯醛	-	748	Std MSP[14]	Y=7.033X-0.018	0.985	33.4±0.1	nd
5	正己醛	802	802	Std MSP[14]	Y=10.029X+0.027	0.991	nd	225.5±112.1
6	N-乙基吡咯	815	812	MSP[15]	-	-	3.5±0.4	nd
7	2-甲基丁酸	847	-	MS	-	-	2.5±0.2	nd
8	E-2-己烯醛	848	853	Std MSP[16]	Y=12.820X+0.003	0.997	3.3±0.9	nd
9	Z-3-己烯醇	852	851	MSP[16]	-	-	nd	2.9±0.3
10	正己醇	865	866	Std MSP[15]	Y=5.149X+0.009	0.999	nd	11.1±1.9
11	2-庚酮	890	898	Std MSP[14]	Y=41.183X+0.094	0.990	37.4±1.7	18.8±2.5
12	庚醛	902	908	MSP[14]	-	-	nd	8.0±0.9
13	苯甲醛	958	966	Std MSP[14]	Y=29.955X-0.019	0.993	10.1±0.1	25.7±1.1
14	1-庚醇	968	973	Std MSP[14]	Y=20.295X+0.008	1.000	nd	51.2±7.5
15	1-辛烯-3-醇	978	983	Std MSP[14]	Y=49.874X+0.027	0.999	nd	41.1±6.3
16	6-甲基-5-庚烯-2-酮	987	987	Std MSP[14]	Y=39.710X+0.134	0.982	nd	90.3±3.8
17	*β*-月桂烯	990	990	Std MSP[14]	Y=287.906X-0.452	0.999	nd	8.5±5.4
18	辛醛	1003	1008	Std MSP[14]	Y=67.600X+0.033	0.996	nd	12.4±4.8
19	E-2-(2-戊烯基)呋喃	1004	1005	MSP[6]	-	-	6.8±0.4	nd
20	*p*-伞花烃	1025	1028	Std MSP[14]	Y=520.248X-1.927	0.990	47.0±2.1	107.4±31.8
21	2-乙基己醇	1028		MS	-	-	nd	26.3±3.1
22	柠檬烯	1029	1029	Std MSP[15]	Y=316.926X-1.143	0.993	2.3±0.5	6.7±4.0
23	苯甲醇	1033	1037	MSP[17]	-	-	5.5±0.7	0.4±0.0
24	3-辛烯-2-酮	1038	1042	MSP[14]	-	-	nd	9.4±0.5
25	苯乙醛	1042	1049	Std MSP[14]	Y=14.497X-0.048	0.997	39.6±2.7	102.4±3.0
26	E-*β*-罗勒烯	1047	1048	Std MSP[14]	Y=268.783X-0.687	0.997	1.2±0.0	0.3±0.3
27	*γ*-己内酯	1055	1057	MSP[14]	-	-	4.0±0.8	nd
28	丁酸异戊酯	1056	1056	MSP[18]	-	-	nd	40.5±0.8

转下页

接上页

29	苯乙酮	1067	1070	MSP[14]	-	-	0.6±0.1	nd
30	E-2-辛烯-1-醇	1069	-	MS	-	-	nd	1.6±0.0
31	辛醇	1071	1066	MSP[16]	-	-	nd	11.7±8.8
32	3,5-辛二烯-2-酮	1095	1097	MSP[14]	-	-	1.2±0.1	nd
33	芳樟醇	1101	1104	Std MSP[14]	Y=57.460X+0.003	0.994	3.5±0.3	144.9±12.0
34	壬醛	1105	1107	Std MSP[14]	Y=148.935X-0.019	0.997	1.8±0.1	14.4±1.9
35	苯乙醇	1112	1118	MSP[6]	-	-	nd	15.1±0.7
36	二氢芳樟醇	1133	1137	Std MSP[6]	Y=208.860X+0.252	0.999	nd	7.2±0.7
37	苯乙腈	1140	1144	Std MSP[14]	Y=18.561X-0.015	0.994	20.7±0.7	nd
38	己酸叶醇酯	1144	-	Std MS	Y=565.061X-0.021	0.995	nd	13.1±4.2
39	香茅醛	1153	-	MS	-	-	nd	3.0±0.1
40	橙花醇氧化物	1156	1153	MSP[17]	-	-	0.3±0.0	nd
41	E-2-壬烯醛	1160	1165	Std MSP[14]	Y=94.713X-0.045	0.994	6.4±0.0	nd
42	1-壬醇	1172	1175	MSP[14]	-	-	nd	9.6±1.1
43	1,3,5,8-十一碳四烯	1188	1189	MSP[14]	-	-	1.8±3.1	nd
44	*α*-萜品醇	1190	1195	Std MSP[6]	Y=71.581X-0.068	0.999	0.8±0.1	4.1±0.5
45	辛酸乙酯	1199	1199	Std MSP[6]	Y=337.644X-0.233	0.994	nd	2.6±0.3
46	藏花醛	1200	1204	Std MSP[14]	Y=59.084X-0.004	0.999	4.7±0.3	nd
47	癸醛	1206	1208	Std MSP[14]	Y=11.584X-0.053	0.993	6.7±0.4	101.5±14.1
48	*β*-环柠檬醛	1219	1223	MSP[14]	-	-	nd	1.9±0.0
49	橙花醇	1229	1227	Std MSP[17]	Y=60.714X-0.038	0.991	8.4±0.0	76.8±1.9
50	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	1241	1242	Std MSP[14]	Y=83.452X-0.014	0.995	2.2±0.1	52.4±4.8
51	L-香芹酮	1243	1250	MSP[14]	-	-	nd	15.7±1.4
52	乙酸苯乙酯	1258	1257	Std MSP[14]	Y=113.954X-0.007	0.994	nd	1.7±0.3
53	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	1272	1273	Std MSP[14]	Y=129.113X-0.025	0.995	nd	59.2±3.6
54	吲哚	1293	1295	Std MSP[14]	Y=6.802X-0.020	0.972	221.2±15.8	461.1±5.8
55	十一醛	1308	1311	MSP[14]	-	-	nd	1.2±0.1
56	(E,E)-2,4-癸二烯醛	1318	1323	Std MSP[14]	Y=103.604X-0.020	0.991	2.5±0.0	nd
57	橙花醇乙酸酯	1370	1367	Std MSP[6]	Y=270.447X-0.062	1.000	nd	1.7±0.4
58	Z-己酸-3-己烯酯	1385	1380	Std MSP[16]	Y=1110.940X-0.102	0.990	1.2±0.0	5.3±0.2
59	乙酸香叶酯	1387	1386	Std MSP[6]	Y=383.288X-0.080	1.000	nd	1.2±0.1
60	大马士酮	1388	1384	MSP[14]	-	-	1.1±0.1	nd
61	己酸己酯	1390	1388	Std MSP[14]	Y=1065.127X-0.085	0.994	1.1±0.0	nd
62	癸酸乙酯	1398	1397	Std MSP[6]	Y=977.815X-2.453	0.983	nd	4.9±0.8
63	Z-茉莉酮	1400	1396	Std MSP[14]	Y=30.976X-0.001	0.993	0.7±0.0	nd
64	十二醛	1411	1411	MSP[16]	-	-	nd	0.7±0.1
65	Z-香叶基丙酮	1457	1457	Std MSP[6]	Y=405.970X-0.018	0.991	0.7±0.0	6.5±1.0
66	Z-茉莉内酯	1495	1497	MSP[14]	-	-	24.2±29.8	7.1±0.7
67	*α*-法尼烯	1511	1505	MSP[14]	-	-	nd	0.6±0.0
68	*δ*-杜松烯	1529	1524	MSP[19]	-	-	1.0±0.1	nd
69	二氢猕猴桃内酯	1535	1539	MSP[14]	-	-	2.5±0.0	nd

转下页

接上页

70	白菖考烯	1549	1546	MSP[14]	-	-	1.1±0.0	nd
71	E-橙花叔醇	1567	1564	Std MSP[14]	Y=125.203X-0.513	0.994	10.0±0.2	21.4±0.3
72	柏木脑	1608	1620	Std MSP[14]	Y=141.552X-0.387	0.997	1.2±0.0	2.6±0.2
73	肉豆蔻醛	1615	1614	MSP[16]	-	-	0.3±0.0	nd
74	茉莉酮酸甲酯	1655	1645	MSP[14]	-	-	0.7±0.1	nd

注：RI[a]为使用 Rtx-5MS 色谱柱的保留指数；RI[b]是文献中参考保留指数；[c]鉴定依据，Std 为标准品对照，MS 为谱库检索，P[n]表示参考保留指数来自第 n 篇参考文献；[d]标准曲线回归方程，“-”表示用内标的峰面积比定量；[e]挥发性成分含量，nd 表示未检出，单位（μg/L）表示每升浓缩液中所含挥发性成分的质量，冻干粉样品是冻干粉换算成浓缩液后计算。

表 2 浓缩液和冻干粉中挥发性成分的香气值

Table 2 Odor-activity values (OAV) of the volatile components in concentrated Oolong tea extract and vacuum freeze-dried Oolong tea powder

分类	香气成分	中文名称	阈值/(μg/L)	香气活性值（OAV）		气味描述
				浓缩液	冻干粉	
醛类	(E)-2-Pentenal	E-2-戊烯醛	1500[a]	0.02	-	甜香，草香
	Hexanal	正己醛	10[f]	-	22.55	清香，草香
	(E)- 2-Hexenal	2-己烯醛	17[a]	0.19	-	草香
	Benzaldehyde	苯甲醛	800[c]	0.01	0.03	芳香，甜味，杏仁气味
	n-Octanal	辛醛	30[d]	-	0.41	橘皮味，辣味，脂味
	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	6.3[f]	6.29	16.25	蜜香
	Nonanal	壬醛	1[b]	1.80	14.40	玫瑰香
	(E)-2-Nonenal	E-2-壬烯醛	0.4[f]	16.00	-	清香
	Decanal	癸醛	20[c]	0.34	5.08	甜香，果香
	(E,E)- 2,4-Decadienal	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.16[f]	15.63	-	柑橘香
醇类	1-Heptanol	1-庚醇	200[c]	-	0.26	
	Linalool	芳樟醇	6[a]	0.58	24.15	花香
	1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	1[a]	-	41.10	蘑菇味
	α-Terpineol	*α*-萜品醇	330[a]	<0.01	0.01	甜香
	Nerol	橙花醇	300[a]	0.03	0.26	花香
	(E)-Nerolidol	E-橙花叔醇	15[a]	0.67	1.43	花香，草香
	1-Hexanol	正己醇	92-97[e]	-	0.12	清香，草香
酮类	6-Methyl-5-hepten-2-one	6-甲基-5-庚烯-2-酮	50[a]	-	1.81	柑橘香，陈香，草味
	2-Heptanone	2-庚酮	140[a]	0.27	0.13	果香
	(Z)-Geranylacetone	Z-香叶基丙酮	60[a]	0.01	0.11	花香，淡木香
烯烃类	(E)-*β*-Ocimene	E-*β*-罗勒烯	60[b]	0.02	<0.01	草香，花香
	β-Myrcene	*β*-月桂烯	15[d]	-	0.57	花香，果香
	Limonene	柠檬烯	10[g]	0.23	0.67	柠檬香，草香
其它	Indole	吲哚	140[h]	1.58	3.29	花香
	Geranyl acetate	乙酸香叶酯	150[b]	-	<0.01	花香
	para-Cymene	*p*-伞花烃	11.4[b]	4.12	9.4	柑橘香

注：阈值数据由参考文献得到，a 来自文献[21]，b 来自文献[22]，c 来自文献[23]，d 来自文献[24]，e 来自文献[25]，f 来自文献[26]，g 来自参考文献[27]，h 来自参考文献[28]。

2.3 浓缩液和冻干粉挥发性成分的香气值（OAV）分析

香气物质的香气值不仅与物质的浓度有关，还与该物质的阈值有关。通常情况下香气值越高表示该组分对整体香气的贡献越大[20]。为分析浓缩液和冻干粉中的主要香气贡献成分，将已定量的成分进行香气值计算（表 2）。结果表明，各成分的香气值可分为 5 类，分别为醇类、醛类、酮类、烯烃类和其它。其中醛类成分是浓缩液中主要的香气物质，占总香气值的 84%；醇类和醛类是冻干粉中主要香气成分，分别占总香气值的 41%和 47%。浓缩液中主要的香气贡献物质是 E-2-壬烯醛和(E,E)-2，4-癸二烯醛，其中 E-2-壬烯醛呈现青草清香，(E,E)-2，4-癸二烯醛具有类似柑橘的香味。冻干粉中的主要香气贡献物质是 1-辛烯-3-醇、芳樟醇和正己醛，其中 1-辛烯-3-醇具有蘑菇味，正己醛具有青草香和绿叶青味，芳樟醇呈现令人愉悦的花香味。

3 结论

采用 HS-SPME/GC-MS 方法从速溶乌龙茶浓缩液和真空冷冻干燥速溶乌龙茶粉中共鉴定 74 种挥发性成分。浓缩液中主要的挥发性成分是吲哚、2-乙基呋喃、*p*-伞花烃，冻干粉中主要的挥发性成分是吲哚、正己醛、芳樟醇。聚类结果表明，浓缩液经真空冷冻干燥以后损失了 2-乙基呋喃等 9 种成分，增加了正己醛等 23 种成分。此外，2-庚酮和 E-*β*-罗勒烯经过真空冷冻干燥以后含量降低，而 E-橙花叔醇、柏木脑、吲哚、*p*-伞花烃、苯甲醛、苯乙醛和柠檬烯的含量则有所上升。香气值分析（OAV）表明，浓缩液主要的香气成分是 E-2-壬烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛，冻干粉主要香气成分是 1-辛烯-3-醇、芳樟醇和正己醛。

参考文献

[1] Sinija V, Mishra H, Bal S. Process technology for production of soluble tea powder [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(3): 276-283

[2] 邹锋扬,金心怡,王淑凤,等.速溶茶粉产品的研究进展[J].饮料工业,2012,15(3):7-12
ZOU Feng-yang, JIN Xin-yi, WANG Shu-feng, et al. The research progress of instant tea [J]. The Beverage Industry, 2012, 15(3): 7-12

[3] 岳鹏翔,谢鑫陟,高学玲.速溶茶提制技术研究进展及发展趋势[C]//经济发展方式转变与自主创新-第十二届中国科学技术协会年会(第二卷).中国福建福州,2010
YUE Peng-xiang, XIE Xin-zhi, GAO Xue-ling. The research progress and development tendency on extraction and preparation techniques of instant tea [C]// The Transformation of Economic Development Patterns and Independent Innovation-the 12th Annual Meeting of China Association for Science and Technology (Volume 2). Fuzhou, Fujian, China, 2010

[4] 林宏政.低温真空干燥技术及其对清香型铁观音品质影响研究[D].福州:福建农林大学,2013
LIN Hong-zheng. Studies on low-temperature vacuum drying technology and its effect on the quality of fen-flavor tieguanyin tea [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013

[5] 叶乃兴,杨如兴,杨广,等.真空冷冻干燥对乌龙茶香气品质的影响[J].茶叶科学,2006,26(3):181-185
YE Nai-xing, YANG Ru- xing, YANG Guang, et al. Effects of vacuum freezing dry on the aroma quality of Oolong tea [J]. Journal of Tea Science, 2006, 26(3):181-185

[6] 靳巧丽,姜泽东,倪辉,等.速溶乌龙茶粉挥发性成分的分析[J].现代食品科技,2015,7(7):372-379
JIN Qiao-li, JIANG Ze-dong, NI Hui, et al. Analyses of the volatiles in instant Oolong tea powder [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 7(7): 372-379

[7] Someswararao C, Srivastav P. A novel technology for production of instant tea powder from the existing black tea manufacturing process [J]. Innovative Food Science& Emerging Technologies, 2012, 16: 143-147

[8] Ye D, Zhang L, Sun S, et al. Production of high-aroma instant tea powder using various novel technologies [J]. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37(3): 273-284

[9] 朱旗,任春梅,陈庆余.再谈茶饮料“冷后浑”的形成与处理[C]//经济发展方式转变与自主创新-第十二届中国科学技术协会年会,中国福建福州,2010
ZHU Qi, REN Chun-mei, CHEN Qing-yu. Discuss the formation and treatment of cold cream of tea drinking [C]// The Transformation of Economic Development Patterns and Independent Innovation - the 12th Annual Meeting of China Association for Science and Technology. Fuzhou, Fujian, China, 2010

[10] Krokinda M, Philippopulos C.Volatility of apples during air and freeze drying [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 73 (2): 135-141

[11] Lin J, Zhang P, Pan Z, et al. Discrimination of oolong tea (Camellia sinensis) varieties based on feature extraction and selection from aromatic profiles analysed by HS-SPME/GC-MS [J]. Food Chemistry, 2013, 141 (1): 259-265

[12] Wang D, Yoshimura T, Kubota K, et al. Analysis of

glycosidically bound aroma precursors in tea leaves. 1. Qualitative and quantitative analyses of glycosides with aglycons as aroma compounds [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48 (11): 5411-5418

[13] Cho J Y, Shimizu M I. Chemical profiling and gene expression profiling during the manufacturing process of Taiwan oolong tea “Oriental Beauty” [J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 2007, 71(6): 1476-1486

[14] Zhang L, Zeng Z, Zhao C, et al. A comparative study of volatile components in green, oolong and black teas by using comprehensive two-dimensional gas chromatography -time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1313: 245-252

[15] 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

[16] Wang Y, Yang C, Li S, et al. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS [J]. Food Chemistry, 2009, 116(1): 356-364

[17] Pripdeevech P, Machan T. Fingerprint of volatile flavour constituents and antioxidant activities of teas from Thailand [J]. Food Chemistry, 2011, 125(2): 797-802

[18] Fan W, Qian M C. Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Olfactometry Dilution Analysis of Young and Aged Chinese “Yanghe Daqu” Liquors [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20): 7931-7938

[19] Tschiggerl C, Bucar F. Influence of saponin plants on the volatile fraction of thyme in herbal teas [J]. Fitoterapia, 2011, 82 (6): 903-910

[20] 庞雪莉,胡小松,廖小军,等.FD-GC-O和OAV方法鉴定哈密瓜香气活性成分研究[J].中国食品学报,2012,12(6):174-182 PANG Xue-li, HU Xiao-song, LIAO Xiao-jun, et al. Study on evaluation methods of odor-active compounds in Hami melon: frequency detection-gas chromatography -olfactometry method and odor activity value analysis [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(6): 174-182

[21] Joshi R, Gulati A. Fractionation and identification of minor and aroma-active constituents in Kangra orthodox black tea [J]. Food Chemistry, 2015, 167: 290-298

[22] Narbona E, Garc A-Garc A E, V Zquez-Ara Jo L, et al. Volatile composition of functional a la Piedra’ turron with propolis [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(3): 569-577

[23] S bastien P, Renaud B, Fr D Ric D, et al. Aromatic composition and potent odorants of the “specialty coffee” brew “Bourbon Pointu” correlated to its three trade classications [J]. Food Research International, 2014, 61: 264-271

[24] Du X, Finn C E, Qian M C. Volatile composition and odour-activity value of thornless ‘Black Diamond’ and ‘Marion’ blackberries [J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1127-1134

[25] Yang Z, Baldermann S, Watanabe N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599

[26] 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

[27] Lorjaroenphon Y, Cadwallader K R. Identification of character-impact odorants in a cola-flavored carbonated beverage by quantitative analysis and omission studies of aroma reconstitution models [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63: 776-786

[28] Qin P, Ma T, Wu L, et al. Identification of tartary buckwheat tea aroma compounds with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(6): S401-S40