

SDE-GC-MS 结合 GC-O 分析速溶滇红茶的挥发性风味物质

徐玉雪¹, 李婷¹, 李利君^{1,2}, 陈艳红^{1,2}, 胡阳^{1,2}, 姜泽东^{1,2}, 杨远帆^{1,2}, 倪辉^{1,2}, 黄高凌^{1,2}

(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, 厦门市食品生物工程技术研究中心, 福建厦门 361021)

摘要: 本文运用感官检验、同时蒸馏萃取(simultaneous distillation-extraction, SDE)结合气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、气相色谱-嗅闻仪(gas chromatography-olfactometry, GC-O)对速溶滇红茶样品的挥发性香气成分进行分析。感官检验结果表明该速溶红茶的主要风味轮廓为花香,此外还有一定的甜香和青草香。GC-MS 结果共鉴定出 27 种挥发性成分,包括醛类 2 种,醇类 11 种,酮类 4 种,酯类 4 种和其它类 6 种。通过定量结果分析,发现其主要的挥发性成分为苯甲醇(3.38 $\mu\text{g/g}$)、芳樟醇(3.52 $\mu\text{g/g}$)、薄荷醇(18.00 $\mu\text{g/g}$)、4-氧代异佛尔酮(3.53 $\mu\text{g/g}$)、二氢猕猴桃内酯(80.26 $\mu\text{g/g}$)、棕榈酸(20.60 $\mu\text{g/g}$)和 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚(3.68 $\mu\text{g/g}$)。GC-O 与 OVA 分析结果显示苯乙醛、苯甲醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇、香叶醇和吲哚是速溶滇红茶香气轮廓的主要贡献成分。该结果为深入研究速溶红茶及其它速溶茶的风味提供了理论依据。

关键词: 速溶滇红茶; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联用仪; 气相色谱-嗅闻仪; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2019)11-277-284

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.11.038

An analysis of Volatile Components in the Instant Dianhong Tea by SDE-GC-MS and GC-O

XU Yu-xue¹, LI Ting¹, LI Li-jun^{1,2}, CHEN Yan-hong^{1,2}, HU Yang^{1,2}, JIANG Ze-dong^{1,2}, YANG Yuan-fan^{1,2}, NI Hui^{1,2}, HUANG Gao-ling^{1,2}

(1. College of Food and Biology Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

(2. Fujian Provincial key lab of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Jimei University, Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this paper, the volatile components were analyzed using sensory evaluation, simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and GC-olfactometry (GC-O) in the instant Dianhong tea. Sensory evaluation showed that floral was the main flavor profile of the instant Dianhong tea, and there is also a certain sweetness and grass aroma. In addition, 27 volatiles, including 2 aldehydes, 11 alcohols, 4 ketones, 4 esters and 6 others were identified using GC-MS. The quantitative analysis showed that the main volatile substances were benzyl alcohol (3.38 $\mu\text{g/g}$), linalool (3.52 $\mu\text{g/g}$), menthol (18.00 $\mu\text{g/g}$), 4-oxoisophorone (3.53 $\mu\text{g/g}$), dihydroactinidiolide (80.26 $\mu\text{g/g}$), hexadecanoic acid (20.60 $\mu\text{g/g}$) and 4-vinyl-guaiacol (20.60 $\mu\text{g/g}$), respectively. The GC-O and OVA analysis indicated that phenylacetaldehyde, phenylcarbinol, linalool oxide I, linalool geraniol and indole were the main aroma-active substances. The experiment provided theoretical basis for the flavor study of the instant black tea and other instant tea.

Key words: instant dianhong tea; simultaneous distillation-extraction (SDE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); gas chromatography-olfactometry (GC-O); volatile components

速溶茶是由制成的成品茶浸提、固液分离、浓缩、喷雾干燥/冷冻干燥而制成的提取物,其保持了茶叶主要

收稿日期: 2019-06-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31871765); 福建省自然科学基金项目(2017J01581)

作者简介: 徐玉雪(1996-),女,硕士在读,研究方向: 食品科学

通讯作者: 黄高凌(1966-),女,副教授,研究方向: 食品科学

要的活性成分,具有抗氧化、防止衰老、抗癌、降压、降脂等多种功效^[1,2]。随着人们生活节奏的加快,速溶茶以其饮用方便、易于储藏和运输等优点成为当下国际上十分受欢迎的一种茶叶加工产品^[3]。目前,我国主要的速溶茶种类包括速溶绿茶、速溶红茶、速溶乌龙茶等。香气是影响茶叶品质的关键因素之一^[4],研究速溶茶的香气特征对认知和改善速溶茶香气具有重

要意义。国内外学者对速溶茶的制备工艺优化进行了大量研究,且相关研究发现喷雾干燥制得的速溶红茶在香气方面劣于冷冻干燥和微波冷冻干燥^[5],但目前对速溶茶粉的香气特征研究尚较少。

目前常见的香气提取方法有:减压蒸馏萃取法(vacuum distillation extraction, VDE)、水蒸气蒸馏法、顶空分析法(headspace analysis, HAS)、同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation extraction, SDE)、固相微萃取法(solid phase micro extraction, SPME)等。其中,同时蒸馏萃取(SDE)是一种提取、分离和富集试样中挥发性、半挥发性成分的有效方法,其特点是水蒸气蒸馏与溶剂萃取二合一,从而减少了试验步骤,缩短了分析时间,对中、高沸点的挥发性成分萃取率高,得到的样品可直接分析^[6]。周斌等人^[7]研究滇红不同香气提取方法结果表明,同时蒸馏萃取法提取的香气成分种类及数量要远远的高于丙酮提取法、石油醚提法。SDE法提取速溶茶的香气成分与速溶茶饮用时挥发的香气成分相符。

检测茶叶产品香气成分的仪器有全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱仪(comprehensive two dimensional gas chromatography/high resolution time of flight mass spectrometry, GC×GC/HR-TOFMS)、气相色谱-质谱连用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)、气相色谱-氢离子火焰检测(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)等,其中,GC-MS分析具有操作时间短、样品用量少,操作快速、分离能力高、鉴定准确度高等优点^[8]。气相色谱-嗅闻仪(gas chromatography-olfactometry, GC-O)将GC的分离能力与人类鼻子的灵敏性结合起来,可对色谱柱流出物的风味嗅闻,使研究者能够对特定香气成分在某一浓度的风味活性、风味活性持续时间及其强度、香型等进行分析^[9]。因此,在香气成分鉴定时,常故采用GC-MS结合GC-O确定主要香气贡献成分。

滇红茶是云南红茶的总称,是我国第一个以大叶种为原料制成的红茶,在国际上享有极高的声誉,在国内红茶市场中占有重要地位,仅凤庆一个产区2017年滇红茶产值就达到191638万元^[10]。近年,越来越多的滇红茶被加工成速溶滇红茶,但是速溶滇红茶的风味特征尚不明确。针对以上研究现状,综合运用同时蒸馏萃取结合气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和气相色谱-嗅闻仪(GC-O)等现代技术,分析速溶滇红茶的挥发性香气成分以及风味轮廓,为客观评价速溶滇红红茶粉的品质提供实验依据,并为改善速溶滇红茶的品质提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

速溶滇红茶购于福建大闽食品有限公司,生产时间是2016年9月。速溶滇红茶的加工采用逆流萃取、超滤、反渗透浓缩、冷冻干燥相结合的方法。

1.2 试剂及标样

色谱纯正己烷,瑞典欧森巴克化学公司;正构烷烃标准品(C8-20)、苯乙醛(95%)、薄荷醇(98%)、芳樟醇氧化物(97%)、芳樟醇(98%)、二氢猕猴桃内酯(98%)、苯乙腈(99%)、吡啶(99%)、 α -萘品醇(98%)、藏花醛(>88%)、香叶醇(99%)、1-乙基吡咯(97%),美国Sigma-Aldrich公司;苯甲醇(99%)、2,4-二丁基-苯酚(99%)、2-己酮(98%)、苯甲酸苄酯(99%)、邻苯二甲酸二异丁酯(99%)、(Z)- β -紫罗酮(96%)、苯乙醇(99.5%)、雪松醇(>99%)、4-氧代异佛尔酮(97%),英国Alfa Aesar公司;内标环己酮($\geq 99.5\%$),美国Sigma-Aldrich公司。

1.3 仪器与设备

同时蒸馏萃取(SDE)装置购于郑州鑫瑞化验厂;BC-318A 海尔冰柜购于青岛海尔特种电冰柜有限公司;BS223S 电子分析天平购于赛多利斯科学仪器厂;QP-2010 Plus 气相色谱质谱串联仪、Rtx-5MS(60 mm×0.32 mm×0.25 μm) 色谱柱均购于日本岛津公司;OP275 嗅闻仪购于日本GL Science 公司。

1.4 同时蒸馏萃取法制备速溶滇红茶样品

称取30 g速溶滇红茶于500 mL烧瓶中,并加入300 mL蒸馏水,另一个250 mL烧瓶中加入100 mL正己烷,蒸馏萃取1.5 h后收集萃取液,经无水硫酸钠脱水后旋转蒸发浓缩至1.5 mL,并置于-4 $^{\circ}\text{C}$ 保存待用。内标环己酮浓度为1 mg/mL,体积为10 μL ,加到990 μL SDE浓缩样品中。

1.5 速溶滇红茶样品的感官评价

根据相关文献^[11]和ISO 8589,对速溶滇红茶样品进行感官评价。先配制一系列具有不同香气物质和强度的标准溶液,让10名培训合格的评价员分别嗅闻气味,其中最低浓度标准溶液的香气强度为1分,中间浓度标准溶液的香气强度为4分,最高浓度标准溶液的香气强度为9分(表1)。评价员每次嗅闻时吸取10 μL 样品至闻香条,经60 s后进行评价。

表 1 标准溶液的气味特征与强度

Table 1 Standard solutions of odour characteristics and intensity training (µg/L)

标准品	气味特征	强度为 1 分的浓度	强度为 4 分的浓度	强度为 9 分的浓度
顺-3-己烯醇	青草香	70	280	630
β -紫罗酮	花香	0.2	0.8	1.8
芳樟醇氧化物	甜香	200	800	1800
1-乙基吡咯	烘烤香	200	800	1800
雪松醇	陈旧香	50	200	450

1.6 速溶滇红茶样品挥发性成分的 GC-MS 分析

1.6.1 色谱条件

色谱柱: Rtx-5MS 石英毛细柱 (60 m×0.32 mm×0.25 µm); 升温程序: 50 °C 保持 5 min, 以 3 °C/min 升温至 200 °C, 保持 1 min; 载气 (He) 流速 3 mL/min, 进样量 1 µL, 分流比: 10:1。

1.6.2 质谱条件

电子轰击离子源: 电子能量 70 eV; 传输线温度 250 °C; 离子源温度 200 °C; 扫描范围 35~500 m/z。

1.6.3 定性分析

19 种成分通过标准品比对精确定性, 其余成分利用谱库 (NIST08、NIST08s、FFNSC1.3) 进行相似度检索及特征峰分析, 并参考相关文献报道的保留指数进行综合定性。

1.6.4 定量分析

有标准品的成分通过标准曲线定量, 其余无标准品的成分通过内标环己酮定量。

1.7 速溶滇红茶样品挥发性成分的 GC-O 及香气强度值分析

参照 Feng^[12]的方法, 采用香气萃取稀释法 (aroma extraction dilution analysis, AEDA) 对速溶滇红茶样品的挥发性香气物质进行分析。用正己烷将速溶滇红茶样品逐级稀释, 分别稀释 4⁰、4¹、4² 倍, 稀释后的样品进样 1 µL, 由 3 名经过培训的感官评价员依次嗅闻, 通过人工方式记录嗅闻过程中所闻到的气味特点及强度和相应的稀释倍数 (flavor dilution factor, FD 值)。每个稀释倍数的样品由感官评价员分析 3 次。

香气强度值 (OAVs) 的计算公式: 香气强度值 (OAVs) = 嗅感物质浓度/阈值。其中 OAVs ≥ 1 的化合物可定义为气味活性物质。

1.8 数据统计分析

通过 Microsoft Office Excel 2010 软件进行实验数据分析, 并绘制雷达图。

2 结果与讨论

2.1 速溶滇红茶样品的感官评价

速溶滇红茶的感官评价结果如图 (图 1) 所示。从图中可以看出, 速溶滇红茶样品主要呈现花香, 其次是甜香和青草香以及轻微的烘烤香和陈旧香, 这说明速溶滇红茶的主要香气轮廓为花香, 还含有一定的甜香和青草香。陈佳等的研究表明桂红 2 号红茶主要表现为甜香和花香^[13]; 李晓静等也发现坦洋工夫红茶呈现的花香馥郁持久^[14]。因此, 本研究测定的速溶滇红茶的香气轮廓与相关学者测定的其他红茶风味轮廓的基本一致。

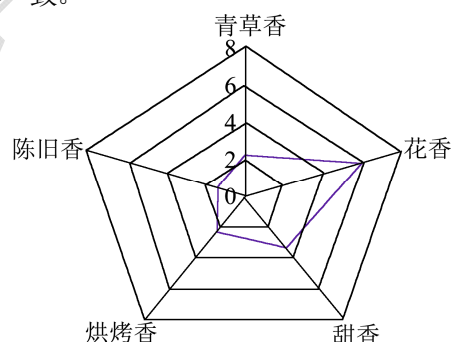


图 1 速溶滇红茶感官评价结果

Fig.1 Sensory evaluation of the instant Dianhong tea

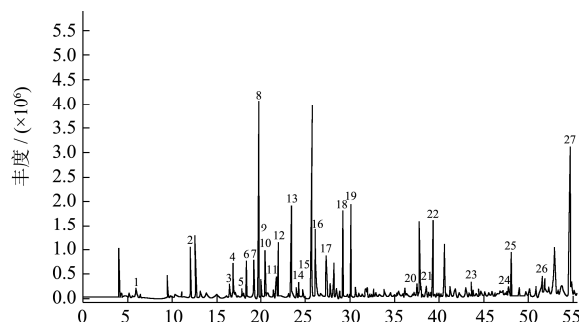


图 2 速溶滇红茶样品挥发性物质的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram (TIC) of the volatiles in the instant Dianhong tea

2.2 速溶滇红茶样品的挥发性物质定性分析

对速溶滇红茶样品的挥发性物质进行 GC-MS 分析, 得到其总离子流图 (图 2)。其中部分化合物由于含量少, 无法确定其化学结构, 部分为色谱柱成分流失产生的杂峰, 将这些成分扣除后, 依据相似度检索、特征离子碎片分析和标准品比对以及参考相关文献结合数据库检索信息共鉴定出 27 种挥发性物质 (表 2), 包括醛类 2 种, 醇类 11 种, 酮类 4 种, 酯类 4 种和其它类 6 种。由此可知速溶滇红茶样品中的主要挥发性物质主要以醇类、酮类以及酯类为主, 这与相关学者

对红茶挥发性成分的研究结果相一致^[15]。刘聪等人^[16]研究发现滇红茶的挥发性成分有 58 种, 比本研究测定的速溶滇红茶的风味成分多; 进一步对比发现, 速溶滇红茶的苯甲醛、 β -环柠檬醛、 α -紫罗兰酮、香叶基丙酮和水杨酸甲酯等挥发性成分消失。范远景等研究发现祁门红茶粉与祁门红茶相比, 水杨酸甲酯、紫罗兰酮、苯甲醇、芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、苯甲酸苄酯等物质含量都降低^[17]。与本研究结果具有相似性。出现该现象的原因主要如相关研究表明, 在速溶茶粉提取过程中, 香气成分由于挥发、氧化等原因而大量损失。

表 2 速溶滇红茶样品中挥发性物质的鉴定结果

Table 2 Identification of the volatiles of the instant Dianhong tea

序号	保留时间/min	名称	保留指数 ^a	保留指数 ^b	特征离子碎片	鉴定依据
1	5.69	2-己酮	-	-	43 58 57	MS, Std, R
2	13.17	3-己烯-2-酮	972	977	43 98	MS, R ^[18]
3	16.41	苯甲醇	1037	1037	108 79 107	MS, Std, R
4	16.84	苯乙醛	1045	1045	91 92 120	MS, Std, R
5	17.82	2-乙酰吡咯	1064	1065	80 95 67	MS, R
6	18.32	芳樟醇氧化物 I	1074	1074	59 94 43	MS, Std, R
7	19.13	芳樟醇氧化物 II	1090	1088	59 43 94	MS, Std, R
8	19.73	芳樟醇	1102	1101	71 41 93	MS, Std, R
9	19.95	脱氢芳樟醇	1107	1104	71 82 152	MS, R
10	20.41	苯乙醇	1116	1116	91 92 122	MS, Std, R
11	21.69	苯乙腈	1142	1143	117 90 116	MS, Std, R
12	21.92	4-氧代异佛尔酮	1146	1147	68 96 102	MS, Std, R
13	23.37	薄荷醇	1176	1178	71 81 95	MS, Std, R
14	24.25	α -蒎品醇	1193	1195	59 93 121	MS, Std, R
15	24.71	藏花醛	1203	1203	107 91 121	MS, Std, R
16	26.09	橙花醇	1232	1232	69 41 93	MS, Std, R
17	27.32	香叶醇	1259	1259	69 41 68	MS, Std, R
18	29.20	吡嗪	1299	1300	117 90 89	MS, Std, R
19	30.05	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	1318	1313	150 43	MS, R ^[19]
20	37.47	反式- β -紫罗兰酮	1491	1490	177 43 41	MS, Std, R
21	38.53	2,4-二丁基-苯酚	1518	1513	191 57 206	MS, Std, R
22	39.35	二氢猕猴桃内酯	1538	1538	111 43 137	MS, Std, R
23	43.80	茉莉酸甲酯	1655	1655	224 43	MS, R
24	47.81	十四烷酸	1765	1765	43 228	MS, R
25	48.07	苯甲酸苄酯	1773	1775	105 91 77	MS, Std, R
26	51.57	邻苯二甲酸二异丁酯	1875	1860	99 57 41	MS, Std, R ^[19]
27	54.63	棕榈酸	-	-	73 256	MS, R

注: 保留指数为 Rtx-SMS 色谱柱结果, 保留指数^a是本研究计算得到的数值, 保留指数^b是文献报道的数值; MS 是质谱库检索结果为鉴定依据, Std 是标准品比对为鉴定依据, R[n]表示第 n 篇参考文献, 剩余未标记的 R 表示参考保留指数来源于该网站 (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)。

表3 速溶滇红茶样品中挥发性物质的标准曲线及浓度

Table 3 Calibration curves and concentrations of volatiles of the instant Dianhong tea

类别	序号	名称	标准曲线回归方程	范围/($\mu\text{g/g}$)	R^2	校正因子	浓度/($\mu\text{g/g}$)	
醛类	1	苯乙醛	$Y=1.39737X-0.05430$	0.025-5	0.9995	0.719	0.89 ± 0.04	
	2	藏花醛	$Y=2.02835X-0.25929$	0.025-5	0.9991	0.504	0.09 ± 0.00	
醇类	3	苯甲醇	$Y=0.19632X-0.43109$	0.025-5	0.9970	0.541	3.38 ± 0.21	
	4	芳樟醇氧化物 I	$Y=4.30922X-0.07267$	0.025-5	0.9997	0.233	0.48 ± 0.00	
	5	芳樟醇氧化物 II	$Y=2.84204X-0.06826$	0.025-5	0.9997	0.354	0.36 ± 0.00	
	6	芳樟醇	$Y=2.29175X-0.17466$	0.025-5	0.9996	0.719	3.52 ± 0.07	
	7	脱氢芳樟醇	c	-	-	-	0.57 ± 0.01	
	8	苯乙醇	$Y=7.61778X-0.53450$	0.025-5	0.9995	0.132	0.31 ± 0.03	
	9	薄荷醇	$Y=0.24437X-0.01346$	5-35	0.9996	4.122	18.00 ± 0.56	
	10	α -萜品醇	$Y=1.24692X-0.07854$	0.025-5	0.9994	0.808	0.47 ± 0.01	
	11	橙花醇	c	-	-	-	1.75 ± 0.04	
	12	香叶醇	$Y=1.66627X-0.18129$	0.025-5	0.9994	0.603	1.37 ± 0.01	
	13	2,4-二甲基-苯酚	$Y=17.5470X+0.15020$	0.025-5	0.9998	0.057	0.01 ± 0.01	
	酮类	14	2-己酮	$Y=0.24039X-0.26212$	0.025-5	0.9990	0.264	1.26 ± 0.18
		15	3-己烯-2-酮	c	-	-	-	0.12 ± 0.02
16		4-氧代异佛尔酮	$Y=0.56877X-0.02251$	0.025-5	0.9996	1.759	3.53 ± 0.05	
17		反式- β -紫罗酮	$Y=7.78433X-0.12726$	0.025-5	0.9995	0.129	0.09 ± 0.03	
酯类	18	二氢猕猴桃内酯	$Y=0.04390X-0.07338$	20-500	0.9969	2.210	80.26 ± 2.09	
	19	茉莉酸甲酯	c	-	-	-	0.24 ± 0.01	
	20	苯甲酸苄酯	$Y=1.65998X-0.11396$	0.025-5	0.9997	0.600	1.19 ± 0.02	
	21	邻苯二甲酸二异丁酯	$Y=9.02393X-0.40556$	0.025-5	0.9995	0.107	0.15 ± 0.10	
	22	十四烷酸	c	-	-	-	0.43 ± 0.04	
其它	23	棕榈酸	c	-	-	-	20.60 ± 1.56	
	24	2-乙酰吡咯	c	-	-	-	0.24 ± 0.01	
	25	苯乙腈	$Y=4.68795X-0.28181$	0.025-5	0.9998	0.215	0.23 ± 0.08	
	26	吲哚	$Y=4.59138X-0.47327$	0.025-5	0.9994	0.221	0.82 ± 0.02	
	27	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	c	-	-	-	3.68 ± 0.07	

注: c 为缺少标准品用内标法定量物质, Y =待测物峰面积/环己酮峰面积, X =待测物浓度/环己酮浓度, 校正因子 $CF=(\text{待测组分浓度}\times\text{内标物峰面积})/(\text{内标物浓度}\times\text{待测组分峰面积})$, 使用校正因子对信号加以校正, 校正后的峰面积可定量地代表物质的含量。

2.3 速溶滇红茶样品的挥发性物质定量分析

速溶滇红茶样品中挥发性物质定量分析结果如表 3。在速溶滇红茶样品中, 醛类主要挥发性成分为苯乙醛 ($0.89 \mu\text{g/g}$); 醇类主要挥发性成分为苯甲醇 ($3.38 \mu\text{g/g}$)、芳樟醇 ($3.52 \mu\text{g/g}$)、薄荷醇 ($18.00 \mu\text{g/g}$); 酮类主要的挥发性成分为 4-氧代异佛尔酮 ($3.53 \mu\text{g/g}$)、酯类主要的挥发性成分为二氢猕猴桃内酯 ($80.26 \mu\text{g/g}$); 其它类中主要的挥发性成分为棕榈酸 ($20.60 \mu\text{g/g}$) 和 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚 ($3.68 \mu\text{g/g}$)。范远景等研究报道的祁门红茶中含量较高的物质为苯甲醇 (2.47%)、芳樟醇 (5.21%)、芳樟醇氧化物 (5.83%)、二氢猕猴桃内酯 (0.98%) 等^[17]。刘聪等研究发现滇

红茶中含量较高的物质有芳樟醇氧化物 I (4.58%)、芳樟醇氧化物 II (8.00%)、芳樟醇 (9.83%) 苯乙醇 (1.45%)、 β -紫罗酮 (5.63%) 二氢猕猴桃内酯 (3.84%) 等^[16]。对比发现, 本研究发现速溶滇红茶的主要挥发性成分是苯乙醛、苯甲醇、芳樟醇、薄荷醇、二氢猕猴桃内酯等, 与相关研究报道的滇红茶相似。同时, 通过对比定量分析方法发现, 相关文献中报道的香气物质都是通过峰面积归一法进行定量分析, 而本研究大部分成分是通过标准曲线进行定量, 结果更准确。

2.4 速溶滇红茶样品的 GC-O 及香气强度值分析

为进一步确定速溶滇红茶样品中的主要挥发性香气物质,将样品进行 GC-O 分析,结果如表 4 所示。由表 4 可知,速溶滇红茶样品中共检测到 17 种香气物质 (FD 值 ≥ 1),包括 2 种醛类、9 种醇类、2 种酮类、1 种酯类和 3 种其它类,其中 4 种香气物质 (FD 值 ≥ 16) 对其风味轮廓有较大贡献,分别为苯乙醛 (青草香)、芳樟醇氧化物 I (甜香)、芳樟醇 (花香) 和吲哚 (花香),其次是对其风味轮廓有一定贡献的香气物质 (FD 值 ≥ 4),苯甲醇 (甜香,烘烤香)、芳樟醇氧化物 II (甜香)、脱氢芳樟醇 (花香)、苯乙醇 (花香)、薄荷醇 (青草香)、反式- β -紫罗酮 (花香)、苯乙腈 (青草香,甜香)。其中对花香有贡献的物质有 5 种,对甜香有贡献的物质有 4 种,对青草香有贡献的物质有 3 种,对烘烤香有贡献的物质有 1 种。参考相关文献已报道的阈值并结合 GC-MS 检测结果计算各挥发性成分的 OAVs,如表 5 所示,速溶滇红茶样品香气 OAVs ≥ 4 的主要成分有苯乙醛 (OAV=222.5)、苯甲醇 (OAV=1330.71)、芳樟醇 (OAV=1330.71)、香叶醇 (OAV=18266.67)、反式- β -紫罗酮 (OAV=900) 等,其中对花香有贡献的物质有 6 种,分别是芳樟醇 (OAV=1330.71)、香叶醇 (OAV=18266.67)、脱氢芳樟醇 (OAV=5.18)、橙花醇 (OAV=6.03)、吲哚 (OAV=5.86)、反式- β -紫罗酮 (OAV=900),对甜香有贡献的物质有 3 种,分别是苯甲醇 (OAV=1330.71)、

芳樟醇氧化物 I (OAV=80)、芳樟醇氧化物 II (OAV=60),对青草香有贡献的物质有 2 种,分别是薄荷醇 (OAV=19.57)、苯乙醛 (OAV=222.5)。综合 GC-O 与 OVA 结果表明苯乙醛、苯甲醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇、香叶醇和吲哚是速溶滇红茶样品的主要挥发性香气物质,其含量、FD 值以及 OAV 都相对较高,是形成该速溶红茶香气轮廓的主要成分。其中,芳樟醇、吲哚、苯乙醇、香叶醇、脱氢芳樟醇和反式- β -紫罗酮是花香的主要贡献成分;苯甲醇、芳樟醇氧化物 I 和芳樟醇氧化物 II 是甜香的主要贡献成分;薄荷醇和苯乙醛是青草香的主要贡献成分。

葛晓杰等发现在两种香型 (花香型和甜香型)“红茶”中,对呈香起主要贡献作用的活性成分是芳樟醇氧化物、芳樟醇、香叶醇、苯甲醇,其相对含量均大于 5%;此外,苯乙醛和苯乙醇,其相对含量也大于 1%^[20]。Joshi 等研究指出红茶中的苯乙醛表现为青草香,吲哚表现为强烈的花香^[21]。另外,相关研究还表明,芳樟醇及其氧化物以其独特的花香味构成了祁门红茶的特征性香气及较高的 FD 值^[22-25]。通过对比发现,本研究与相关研究报道的不同红茶和速溶红茶粉的主要香气贡献成分大致相同,主要为苯乙醛、苯甲醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇、香叶醇和吲哚等,这也解释了本研究的速溶滇红茶与滇红及其他红茶产品的整体香气轮廓相似,都呈现浓郁的花香。

表 4 速溶滇红茶样品中挥发性香气成分 GC-O 分析

Table 4 GC-O analysis of odour components of the instant Dianhong tea

类别	序号	名称	香味描述	FD 值
醛类	1	苯乙醛	青草香	16
	2	藏花醛	青草香	1
醇类	3	苯甲醇	甜香, 烘烤香	4
	4	芳樟醇氧化物 I	甜香	16
	5	芳樟醇氧化物 II	甜香	4
	6	芳樟醇	花香	16
	7	脱氢芳樟醇	花香	4
	8	苯乙醇	花香	4
	9	薄荷醇	青草香	4
	10	α -萜品醇	陈旧香	1
	11	2,4-二丁基-苯酚	青草香	1
酮类	12	2-己酮	水果香, 花香	1
	13	反式- β -紫罗酮	花香	4
酯类	14	邻苯二甲酸二异丁酯	陈旧香	1
其它	15	2-乙酰吡咯	烘烤香	1
	16	苯乙腈	青草香, 甜香	4
	17	吲哚	花香	16

表5 速溶滇红茶样品中挥发性成分的香气强度值

Table 5 Odor-activity values (OAVs) of volatiles of the instant Dianhong tea

序号	名称	阈值/($\mu\text{g/L}$)	香气值 OAVs	香味描述
1	2-己酮	NA	-	水果香, 花香
2	苯甲醇	2.54	1330.71 \pm 82.68	甜香, 烘烤香
3	苯乙醛	4	222.5 \pm 10	青草香
4	2-乙酰吡咯	170000	0.0014 \pm 0.000059	烘烤香
5	芳樟醇氧化物 I	6	80 \pm 0	甜香
6	芳樟醇氧化物 II	6	60 \pm 0	甜香
7	芳樟醇	6	586.67 \pm 11.67	花香
8	脱氢芳樟醇	110	5.18 \pm 0.09	花香
9	苯乙醇	750	0.41 \pm 0.04	花香
10	薄荷醇	920	19.57 \pm 0.61	青草香
11	α -萜品醇	330	1.42 \pm 0.03	陈旧香
12	藏花醛	NA	-	青草香
13	橙花醇	290	6.03 \pm 0.014	花香
14	香叶醇	0.075	18266.67 \pm 133.33	花香
15	吲哚	140	5.86 \pm 0.14	花香
16	反式- β -紫罗酮	0.1	900 \pm 300	花香
17	2,4-二丁基-苯酚	NA	-	青草香
18	二氢猕猴桃内酯	NA	-	花香
19	邻苯二甲酸二异丁酯	NA	-	陈旧香

注: 阈值参考的是在水中的阈值, NA 表示没有搜索到的阈值, 阈值由查阅相关文献^[26-28]得到。

3 结论

通过感官评价发现速溶滇红茶的主要风味轮廓为花香, 还含有一定的甜香和青草香。通过 GC-MS 分析, 在速溶滇红茶中共鉴定出 27 种挥发性物质, 包括醛类 2 种, 醇类 11 种, 酮类 4 种, 酯类 4 种和其它类 6 种, 其主要挥发性成分为苯甲醇、芳樟醇、薄荷醇、4-氧代异佛尔酮、二氢猕猴桃内酯、棕榈酸和 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚。结合 GC-O 与 OAV 分析发现, 速溶滇红茶主要风味贡献成分为苯乙醛、苯甲醇、芳樟醇氧化物 I、芳樟醇、香叶醇和吲哚。速溶滇红茶与滇红茶相比, 挥发性成分减少, 整体香气轮廓相似, 主要为花香。该结果为研究速溶红茶的香气特点奠定了理论基础。为客观评价速溶红茶粉的品质与改善速溶红茶加工工艺和提升产品品质提供理论依据。

参考文献

[1] 黄杰荣, 林玲, 鲁静, 等. 铁观音茶副产品和速溶茶对小鼠糖尿病形成中血糖和血脂的调节作用[J]. 福建茶叶, 2017, 39(6): 9-10
HUANG Jie-rong, LIN Ling, LU Jing, et al. Effects of Tieguanyin tea by-products and instant tea on the regulation

of blood glucose and blood lipid in diabetic mice [J]. Fujian Tea, 2017, 39(6): 9-10
[2] 卢恒谦. 冠突散囊菌液态发酵制备速溶黑茶及其功能研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016
LU Heng-qian. Study on preparation and function of instant dark tea by liquid fermentation of capsulococcus coryzae [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016
[3] 郑玉玺. 提高速溶红茶品质的技术研究[J]. 广州城市职业学院学报, 2010, 4(4): 64-66
ZHENG Yu-xi. Technical research on improving the quality of instant black tea [J]. Journal of Guangzhou City Vocational College, 2010, 4(4): 64-66
[4] 施莉婷, 江和源, 张建勇, 等. 茶叶香气成分及其检测技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(12): 347-351
SHI Li-ting, JANG He-yuan, ZHANG Jian-yong, et al. Research progress of tea aroma components and their detection technology [J]. Food Industry Science and Technology, 2018, 39(12): 347-351
[5] 王文成, 吴士彬, 吴小婷, 等. 不同干燥方式对速溶红茶的感官评价影响[J]. 漳州职业技术学院学报, 2017, 19(3): 56-59.
WANG Wen-cheng, WU Shi-bin, WU Xiao-ting, et al. Effects of different drying methods on sensory evaluation of

- instant black tea [J]. Journal of Zhangzhou Vocational and Technical College, 2017, 19(3): 56-59
- [6] 李桂花,何巧红,杨君.一种提取复杂物质中易挥发组分的有效方法-同时蒸馏萃取及其应用[J].理化检验(化学分册),2009,45(4):491-496
LI Gui-hua, HE Qiao-hong, YANG Jun. An effective method for extracting volatile components from complex substances-simultaneous distillation and extraction and its application [J]. Physical and Chemical Testing (Chemistry), 2009, 45(04): 491-496
- [7] 周斌,任洪涛,秦太峰,等.不同提取方法在滇红香气成分分析中的对比研究[J].现代食品科技,2011,27(7):850-855
ZHOU Bin, REN Hong-tao, QIN Tai-feng, et al. Comparative study of different extraction methods in the analysis of aroma components of Dianhong [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(7): 850-855
- [8] 孙静.气相色谱-质谱联用技术研究进展及前处理方法综述[J].当代化工研究,2017,9:4-5
SUN Jing. Research progress and pretreatment methods of gas chromatography-mass spectrometry [J]. Contemporary Chemical Research, 2017, 9: 4-5
- [9] 叶国注,何群仙,李楚芳,等.GC-O 检测技术应用研究进展[J].食品与发酵工业,2010,36(4):154-160
YE Guo-zhu, HE Qun-xian, LI Chu-fang, et al. Research progress on application of GC-O detection technology [J]. Food and Fermentation Industry, 2010, 36(4): 154-160
- [10] 张成仁.滇红工夫茶的品质特征及加工技术[J].中国茶叶加工,2018,4:58-62
ZHANG Cheng-ren. Quality characteristics and processing technology of Dianhong Gongfu tea [J]. China Tea Processing, 2018, 4: 58-62
- [11] Nguyen H, Campi E M, Jackson W R, et al. Effect of oxidative deterioration on flavour and aroma components of lemon oil [J]. Food Chemistry, 2008, 112(2): 388-393
- [12] FENG Y, CAI Y, FU X, et al. Comparison of aroma-active compounds in broiler broth and native chicken broth by aroma extract dilution analysis (AEDA), odor activity value (OAV) and omission experiment [J]. Food Chemistry, 2018, 265: 274-280
- [13] 陈佳,邱勇娟,赖兆荣,等.茶树新品系桂红 2 号红茶香气成分分析[J].中国热带农业,2018,5:68-72
CHEN Jia, QIU Yong-juan, LAI Zhao-rong, et al. Analysis of aroma components of new tea tree Guihong No. 2 black tea [J]. China Rropical Agriculture, 2018, 5: 68-72
- [14] 李晓静,游芳宁,李磊磊,等.不同工艺不同品种坦洋工夫红茶品质的比较[J].食品工业科技,2018,39(19):27-33,39
LI Xiao-jing, YOU Fang-ning, LI Lei-lei, et al. Quality comparison of different varieties of Tanyangou black tea with different processes [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(19): 27-33, 39
- [15] 王秋霜,乔小燕,操君喜,等.广东单丛茶树品种红茶香气成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2015,36(4):114-118
WANG Qiu-shuang, QIAO Xiao-yan, CAO Jun-xi, et al. GC-MS Analysis of aroma components of black tea of Guangdong dancong tea variety [J]. Food Science, 2015, 36(4): 114-118
- [16] 刘聪,张文杰,严亮,等.顶空固相微萃取结合 GC/MS 分析玫瑰香型滇红茶香气成分[J].食品科技,2017,42(8):300-305
LIU Cong, ZHANG Wen-jie, YAN Liang, et al. Headspace solid phase microextraction combined with GC/MS analysis of aroma components of rose-scented Yunnan red tea [J]. Food Science and Technology, 2017, 42(8): 300-305
- [17] 范远景,王林,董万领,等. SPME-GC/MS 法测定红茶及红茶粉中的挥发性[J].现代食品科技,2012,28(9):1231-1235
FAN Yuan-jing, WANG Lin, DONG Wan-ling, et al. Determination of volatilities in black tea and black tea powder by SPME-GC/MS method [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(9): 1231-1235
- [18] Pripdeevech P, Machan T. Fingerprint of volatile flavour constituents and antioxidant activities of teas from Thailand [J]. Food Chemistry, 2011, 125(2): 797-802
- [19] 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
- [20] 葛晓杰,苏祝成,狄德荣,等.基于顶空固相微萃取/气质联用的红茶特征香型呈香活性成分研究[J].食品工业科技,2016,37(23):304-310
GE Xiao-jie, SU Zhu-cheng, DI De-rong, et al. Study on aroma active components of black tea characteristic flavor based on headspace solid phase microextraction/GC-MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(23): 304-310
- [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