



范霞,杨恒明,陈荣顺. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法、电子鼻和电子舌技术分析绿茶饮料的风味物质[J]. 南京农业大学学报,2023,46(5):960-974.

FAN Xia,YANG Hengming, CHEN Rongshun. Analysis of flavor substances in green tea beverages detected by HS-SPME/GC-MS coupled with electronic nose and electronic tongue technology[J]. Journal of Nanjing Agricultural University,2023,46(5):960-974.

基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法、电子鼻和电子舌技术分析绿茶饮料的风味物质

范霞¹,杨恒明²,陈荣顺^{2*}

(1.南京农业大学食品科学技术学院,江苏 南京 210095;2.南京农业大学理学院,江苏 南京 210095)

摘要:[目的]本文旨在分析绿茶饮料中的特征挥发性和非挥发性化合物,为绿茶饮料风味质量评价提供科学参考。**[方法]**利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪(headspace solid phase micro-extraction gas chromatography mass spectrometry,HS-SPME/GC-MS)和电子鼻技术,对12种绿茶饮料的挥发性风味物质进行测定,并结合电子舌和全自动氨基酸分析仪对绿茶饮料中的非挥发性成分进行比较。**[结果]**利用HS-SPME/GC-MS在12种绿茶饮料中共检测出135种香气物质,其中酯类40种,醇类21种,醛酮类27种,萜烯类31种,烃类8种,酚类4种,酸类1种,其他物质3种。共有的挥发性香气组分是柠檬烯、 α -松油醇和芳樟醇,根据气味活度值(odour activity value,OAV)确定芳樟醇是绿茶饮料的特征香气物质,挥发性物质种类和含量赋予绿茶饮料独特的风味。主成分分析(principal component analysis,PCA)结果表明电子鼻和电子舌可以区分12种绿茶饮料,第一主成分(PC1)与第二主成分(PC2)的贡献率之和分别达91.08%和92.58%。茶氨酸是绿茶饮料中含量最高的游离氨基酸,茶氨酸含量与绿茶饮料整体滋味呈显著正相关($P<0.05$)。**[结论]**不同种类绿茶饮料的气味和滋味特征存在差异,通过HS-SPME/GC-MS、电子鼻、电子舌和氨基酸分析技术相结合的手段,可以较好地分析12种绿茶饮料中的风味物质。

关键词:绿茶饮料;挥发性成分;滋味;顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪;主成分分析;氨基酸

中图分类号:TS201.2

文献标志码:A

文章编号:1000-2030(2023)05-0960-15

Analysis of flavor substances in green tea beverages detected by HS-SPME/GC-MS coupled with electronic nose and electronic tongue technology

FAN Xia¹,YANG Hengming²,CHEN Rongshun^{2*}

(1.College of Food Science and Technology,Nanjing Agricultural University,Nanjing 210095,China;

2.College of Sciences,Nanjing Agricultural University,Nanjing 210095,China)

Abstract:[Objectives] The aim of this article was to analyze the volatile and non-volatile compounds of green tea beverages, providing scientific reference for the flavor quality evaluation of green tea beverages. [Methods] Headspace solid phase micro-extraction gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) and electronic nose technology (E-nose) were used to study the volatile flavor substances of 12 green tea beverages. The differences in taste and amino acid content of green tea beverages were analyzed using electronic tongue (E-tongue) and automatic amino acid analyzer. [Results] A total of 135 aroma compounds, including 40 esters, 21 alcohols, 27 aldehydes and ketones, 31 terpenes, 8 hydrocarbons, 4 phenols, 1 acid, and 3 other substances were identified via HS-SPME/GC-MS in the 12 green tea beverages samples. Limonene, α -terpineol and linalool were found in all samples, and the characteristic aroma compound of green tea beverages was linalool, which was confirmed by odor activity value (OAV). The different types and contents of these volatile substances gave the green tea beverages a unique flavor. E-nose and E-tongue technology was found to be a good classifying tool for 12 green tea beverages, and the cumulative contribution rates of PC1 and PC2 were 91.08% and 92.58%, respectively. The highest content of amino acids in green tea beverages was theanine, and the concentration of theanine was significantly positively correlated with the overall taste ($P<0.05$). [Conclusions] Different odor and

收稿日期:2023-04-05

基金项目:中央高校基本科研业务费科技平台实验技术人才基金项目(KJSY201706)

作者简介:范霞,硕士,实验师,研究方向为食品科学。*通信作者:陈荣顺,副教授,研究方向为有机化学、食品化学,E-mail:rongshunchen@njau.edu.cn。

taste characteristics were observed in green tea beverage. The characterization of flavor frame in 12 green tea beverages was well analyzed and detected by HS-SPME-GC-MS coupled with electronic nose, electronic tongue, and amino acid analysis.

Keywords: green tea beverage; volatile flavor components; taste; headspace solid phase micro-extraction gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS); principal component analysis (PCA); amino acids

绿茶饮料是采用未经发酵的绿茶茶粉、萃取液、浓缩液为主要原料,经过加工而制成的多功能饮料,具有天然、健康、营养、保健、消暑解渴等功效^[1-2],已经成为最受消费者欢迎的饮品之一。绿茶饮料清香淡雅,有茶叶的独特风味,富含种类丰富多样的挥发性风味物质和人体所需的游离氨基酸^[3-4]。香气是决定绿茶饮料品质的重要因素之一^[5-6],绿茶饮料的香气成分种类繁多、组成复杂,主要包括醇类、酯类、醛酮类、萜类、酸类、酚类、烃类等化合物。游离氨基酸是一类重要的生物活性分子,可为身体和大脑的活动提供能量^[7]。绿茶饮料中丰富的游离氨基酸是滋味鲜爽、醇和的重要成分之一,是茶汤鲜味的主要来源^[8]。茶氨酸作为茶叶中特有的一种非蛋白游离氨基酸,呈鲜爽味,可改善茶饮料的风味,而且茶氨酸有多种功能活性,具有保护神经、降血压、抗肿瘤、调节免疫力等多种功效^[9-10]。

绿茶饮料在加工杀菌过程中,挥发性香气物质和非挥发性成分会发生复杂的化学变化,其成分含量和比例发生较大变化,不仅会失去绿茶天然的花香、果香味,还会形成不良口感^[11]。近年来,随着人们健康意识的不断增强,消费者对绿茶饮料的风味、口感、健康属性表现出更高的要求,如何提高绿茶饮料的品质尤为重要。HS-SPME/GC-MS是一种有效分析挥发性风味物质的检测技术,广泛应用于茶饮料领域研究^[12-13]。刘盼盼等^[14]利用GC-MS技术研究不同产地绿茶饮料香气特征,结果表明低糖型绿茶饮料的香气总量远高于无糖型。随着感官传感技术的发展,电子鼻和电子舌在食品检测领域被应用于大量研究^[15-16]。何阳春等^[17]基于自主研发的电子鼻系统较好地表征了不同茶饮料的香气特征,并对8种茶饮料进行快速、准确区分。吴进菊等^[18]采用电子舌技术对绿茶饮料滋味品质进行研究,结果显示绿茶饮料的味觉指标差异显著,其中,酸味、涩味、鲜味3种味觉的差异最大。

市售绿茶饮料品种多、质量参差不齐,茶饮料因其具有原茶特性而有别于一般饮料,多数生产厂家在进行产品质量控制时仅注重饮料的特征而忽略了对原茶叶特征的控制。目前,关于绿茶饮料香气成分和滋味评价的综合研究较少。本文以12种绿茶饮料为研究对象,首次采用HS-SPME/GC-MS结合电子鼻技术,对不同绿茶饮料的挥发性成分和含量进行分析,并利用电子舌和氨基酸分析仪综合比较12种绿茶饮料间的滋味差异。本研究通过建立绿茶饮料风味物质的分析方法,为优化绿茶饮料加工及其产品研发提供一定的理论依据,同时为消费者正确认识绿茶饮料品质提供基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

12种市售绿茶饮料均购于南京当地超市,选取5个具有代表性主要品牌,每个品牌选取其主流产品作为研究对象,样品名称见表1。绿茶饮料在灭菌、贮藏过程中易发生氧化、沉淀,为防止茶饮料氧化、变色,需要加入抗氧化剂。不同绿茶饮料中的食品添加剂使用情况差异不大,都添加一定量的抗氧化剂(*D*-异抗坏血酸钠、维生素C)、缓冲剂(柠檬酸钠)、护色剂(六偏磷酸钠)、食用香精、pH值调节剂(碳酸氢钠)等。茶饮料均使用500 mL的PET材料包装,11号绿茶饮料采用无菌冷罐装工艺,其余样品采用高温消毒密封罐装,11号和12号绿茶饮料保质期为9个月,其余绿茶饮料保质期均为12个月。

17种氨基酸混合标准品(浓度为 $0.1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$)、氨基酸分析仪缓冲液B1、B2、B3、B4、B5、茚三酮显色液均购于上海子起生物科技有限公司,茶氨酸标准品(纯度 $\geq 99\%$)、内标2-氯苯甲醛(纯度 $\text{GC}\geq 98\%$)购于Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。

GC-MS所用内标2-氯苯甲醛($80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)的配制方法:准确称取2-氯苯甲醛200 mg,置于250 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,得到浓度为 $800\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的储备液。准确移取该溶液5 mL于50 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度线,得到浓度为 $80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液作为HS-SPME-GC-MS分析的内标。

1.2 仪器与设备

GC 7890A-5975C MSD气质联用仪购于美国Agilent公司;手动SPME进样器50/30 μm DVB/CAR/PDMS购于美国Supelco公司;便携式电子鼻PEN3购于德国Airsense公司;L-8900全自动氨基酸分析仪

购于日本日立公司;电子舌购于日本 Insent SA402B;Avanti J-30I 高速冷冻离心机购于美国贝克曼公司。

表 1 不同种类绿茶饮料概况

Table 1 Profiles of different green tea beverages

序号 No.	样品类型 Sample type	生产日期 Production date	主要配料 Main ingredient
1	茉莉柚茶	2022-05-18	水、白砂糖、果葡糖浆、茉莉花茶茶叶、柚子浓缩汁、蜂蜜、绿茶浓缩液、食品添加剂(柠檬酸、D-异抗坏血酸钠、维生素 C、柠檬酸钠、六偏磷酸钠)、食用香精
2	冰橘绿茶	2022-03-13	水、白砂糖、果葡糖浆、绿茶茶叶、浓缩金橘汁、绿茶浓缩液、冰糖、食品添加剂(柠檬酸、D-异抗坏血酸钠、维生素 C、柠檬酸钠、六偏磷酸钠)、食用香精
3	茉莉清茶	2022-04-05	水、白砂糖、茉莉花茶茶叶、绿茶浓缩液、食品添加剂(D-异抗坏血酸钠、柠檬酸钠、DL-苹果酸、六偏磷酸钠、维生素 C、碳酸氢钠)、食用香精
4	茉莉果茶	2022-04-19	水、白砂糖、茉莉花茶茶叶、茉莉花茶萃取液、水蜜桃浓缩汁、食品添加剂(柠檬酸、D-异抗坏血酸钠、柠檬酸钠、六偏磷酸钠、维生素 C)、食用香精
5	茉莉蜜茶	2022-03-30	水、白砂糖、茉莉花茶茶叶、绿茶浓缩液、蜂蜜、食品添加剂(D-异抗坏血酸钠、柠檬酸钠、六偏磷酸钠、维生素 C、碳酸氢钠)、食用香精
6	青梅绿茶	2022-04-15	水、果葡糖浆、白砂糖、茉莉花茶茶叶、绿茶茶叶、青梅、梅子浓缩汁、绿茶浓缩液、食品添加剂(柠檬酸、柠檬酸钠、DL-苹果酸、维生素 C、六偏磷酸钠)、食用香精
7	茉莉绿茶	2022-05-19	水、果葡糖浆、白砂糖、茉莉花茶茶叶、绿茶茶叶、绿茶浓缩液、食品添加剂(柠檬酸钠、维生素 C、六偏磷酸钠、碳酸氢钠)、食用香精
8	冰橘绿茶	2022-03-18	水、果葡糖浆、白砂糖、绿茶茶叶、苹果浓缩汁、浓缩金橘汁、冰糖、食品添加剂(D-异抗坏血酸钠、柠檬酸钠、六偏磷酸钠、柠檬酸、蔗糖素)、食用香精
9	蜂蜜柚子茶	2022-05-27	水、果葡糖浆、白砂糖、白西柚浓缩汁、蜂蜜、绿茶粉、食品添加剂(D-异抗坏血酸钠、柠檬酸钠、DL-苹果酸、羧甲基纤维素钠、六偏磷酸钠、柠檬酸)、食用香精
10	青梅绿茶	2022-04-13	水、果葡糖浆、白砂糖、绿茶浓缩液、青梅浓缩汁、食品添加剂(柠檬酸、柠檬酸钠、DL-苹果酸、维生素 C、三聚磷酸钠、 β -环糊精、六偏磷酸钠、安赛蜜)、食用盐、食用香精
11	绿茶	2022-04-27	水、绿茶、维生素 C、碳酸氢钠
12	柚子绿茶	2022-05-11	水、果葡糖浆、浓缩柚子汁、绿茶、白砂糖、食品添加剂(D-异抗坏血酸钠、柠檬酸钠、柠檬酸)、食用香精

1.3 试验方法

1.3.1 绿茶饮料感官评价 感官评价参考《茶饮料:GB/T 21733—2008》,量取 50 mL 绿茶饮料于无色透明的容器中,在室温下由 10 名(5 男 5 女)经过感官训练的评定员对绿茶饮料的色泽、香气、滋味(苦度、涩度和回甘)进行评审。感官评定人员在评定 1 个样品后,要以清水漱口并间隔 10 min 后再评定下 1 个样品。采用 10 分制(0~<2 分:微弱;2~<4 分:较强;4~<6 分:强;6~<8 分:很强;8~10 分:极强)。

1.3.2 HS-SPME/GC-MS 法对绿茶饮料香气成分分析 准确量取 10 mL 绿茶饮料,放入 20 mL 的顶空瓶中,加入 2.00 g 氯化钠固体,加入 80 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 2-氯苯甲醛作为内标。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 20 min,使绿茶饮料香气充分挥发。将 250 $^{\circ}\text{C}$ 下预先老化 5 min 的固相微萃取头插入顶空瓶内样品上方,固定好 SPME 手柄,推出纤维头吸附 40 min 后取出,立即插入 GC-MS 仪器进样口,在 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解吸附 5 min。

气相色谱条件:色谱柱 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,先以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min;载气为 99.99%的高纯氦气,流量为 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;采用不分流模式进样。

质谱检测条件:电子轰击(EI)电离源,电子能量 70 eV,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;辅助加热温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

利用 NIST.08 质谱数据库并结合人工解析,选择匹配度不小于 80(最大值是 100)的峰对绿茶饮料的香气物质进行定性分析,采用 2-氯苯甲醛作为内标计算相对含量,每个样品重复 3 次,并通过空白试验,扣除空白中的香气物质。

根据气味活度值(odour activity value, OAV)确定主要风味化合物,计算公式为: $OAV_i = C_i/T_i$ 。式中: C_i 为成分 i 的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); T_i 为组分 i 的气味阈值($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.3.3 电子鼻对绿茶饮料主成分分析 准确量取 40 mL 绿茶饮料,置于 100 mL 烧杯中,用双层保鲜膜封口,在室温(25 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 下静置 30 min 后开始用电子鼻检测,每个样品重复 3 次。

电子鼻测定条件:传感器清洗时间为 60 s;传感器归零时间为 10 s;样品准备时间为 5 s;分析采样时间为 180 s,内部流量 200 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,进样流量 200 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 Origin 2018 分析软件对数据进行分析。

1.3.4 电子舌对绿茶饮料滋味分析 绿茶饮料样品不经过前处理,量取 80 mL 绿茶饮料用于电子舌测试,室温条件下每个样品重复测定 4 次。SA402B 电子舌系统由酸、苦、涩、鲜、咸 5 味传感器组成。

1.3.5 绿茶饮料游离氨基酸含量比较 量取 1 mL 绿茶饮料样品,用 0.5 mL $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磺基水杨酸沉淀蛋白,在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下离心 10 min。最后吸取上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜进样。每种绿茶饮料重复 3 次,取平均值。L-8900 全自动氨基酸分析仪测定条件:日立钠离子交换树脂 $4.6 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$;泵 1 流速 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,泵 2 流速 $0.35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积 $20 \mu\text{L}$;柱温 $57 \text{ }^{\circ}\text{C}$,反应温度 $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$;检测波长 570 和 440 nm。

1.4 数据统计分析

采用 SPSS 25.0 软件进行 Pearson's 相关性分析。采用 SAS v8 软件进行数据统计处理,显著性差异采用邓肯多重比较检验。采用 Origin 2018 软件对数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)。

2 结果与分析

2.1 绿茶饮料感官评价结果

12 种绿茶饮料样品的感官评价结果见图 1,不同绿茶饮料色泽、香气和滋味均不一样,但总体感官品质良好。色泽的变化是多酚类化合物发生氧化及其他因素综合作用的结果。11 号原味绿茶 100% 茶叶自然抽出,无香料添加,有浓郁的茶味,滋味得分最高,由于没添加抗氧化剂,11 号绿茶饮料的色泽欠亮。其余 11 种绿茶饮料均含食品添加剂,抗氧化能力较强,色泽均较明亮。3、4、5、7 号绿茶有明显的茉莉花香,茶味和花香味协调。1、9、12 号样品 2 种不同品牌的柚子绿茶饮料,柚子香气明显,略带茶味。2、8 号冰橘绿茶饮料均呈明显的柑橘香气,略带茶味。6、10 号青梅绿茶饮料茶香和果香协调,茶味和果味较协调。3、11 号样品苦味和涩味较明显,回甘得分较低。2、6、7、9、10、12 号样品回甘得分较高。3 和 11 号绿茶饮料整体滋味最高。

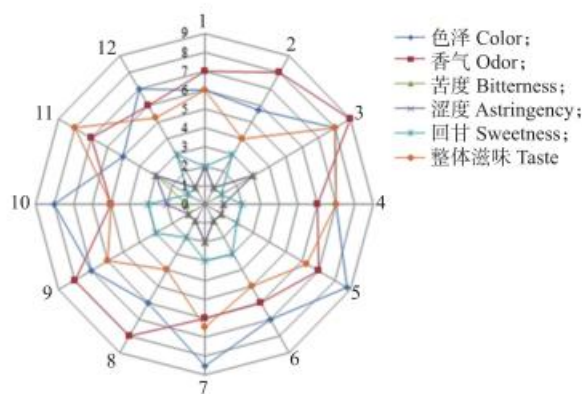


图 1 绿茶饮料感官评价结果

Fig. 1 Results of sensory evaluation of green tea beverage

1~12 为绿茶饮料编号。下同。1~12 indicate the number of green tea beverage. The same as follows.

2.2 HS-SPME/GC-MS 检测绿茶饮料中的风味物质

利用 HS-SPME/GC-MS 技术,在 12 种绿茶饮料共检测出 135 种香气物质,其中酯类 40 种,醇类 21 种,醛酮 27 种,萜烯类 31 种,烃类 8 种,酚类 4 种,酸类 1 种,其他物质 3 种。12 种绿茶饮料香气物质总量为 $124.30 \sim 1\,022.33 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,香气的组成比例有所差异,相对含量结果见表 2,6 号绿茶饮料的总离子流图见图 2。其中,11 号绿茶原味茶饮料检出的香气物质含量最低($124.30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。酯类物质主要呈现出综合的果香香气,3、4、5、6 号绿茶饮料酯类比例($33.58\% \sim 50.00\%$)较高。3 号样品中含量较高的香气物质有 2-氨基苯甲酸甲酯、丙酸苄酯。4 号样品中含量较高的香气物质有乙酸苄酯、乙酸辛酯、安息香酸苄酯。5 号样品中乙酸苄酯、乙酸薄荷酯是主要的挥发性物质。10 号样品中丁酸乙酯、异戊酸异戊酯、辛酸乙酯含量较高。1、2、8、9、11、12 号绿茶饮料萜烯类比例($29.18\% \sim 52.36\%$)较高,1、8、11 号样品中含量较高的香气物质是柠檬烯、 β -蒎烯。9 号绿茶饮料中蒎品烯、异松油烯含量较高,12 号绿茶饮料中柠檬烯、蒎品烯是主要的香气物质。萜烯类物质对绿茶饮料的香气有较大的贡献,如 α -蒎烯具有松木香气、杜松烯具有木香气。2 号绿茶饮料醇类比例(40.27%)较高,含量较高的香气物质有 4-萜烯醇、芳樟醇、香叶醇、 α -松油醇,其中香叶醇含量达 $49.70 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。香叶醇具有怡人的玫瑰花香,对绿茶香气的形成有重要作用^[19]。6、7 号绿茶饮料醛酮类比例($37.11\% \sim 52.36\%$)较高,醛类与绿茶饮料的清香、花香密切相关^[14],如壬醛具有玫瑰香、柑橘香,苯甲醛有杏仁香气。6、7 号绿茶饮料含量较高的香气物质有大马酮、 β -紫罗兰酮。此外,2 号和 8 号冰橘绿茶中较高含量的橙花乙酸酯使其具有花香气味、柑橘香韵。3、4、5 号茉莉茶中较高含量的乙酸苄酯等物质,赋予其浓郁的茉莉花香气。

表2 绿茶饮料挥发性风味物质及含量

Table 2 Volatile flavor compounds and its content of green tea beverages

 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4.73	丁酸乙酯 Butanoic acid, ethyl ester	8.21± 1.71 ^{de}	27.32± 3.11 ^b	1.96± 0.47 ^c	18.51± 5.02 ^{ac}	—	14.01± 4.49 ^{cd}	—	—	—	49.38± 8.28 ^a	—	14.18± 3.34 ^{cd}
2	13.09	正己酸乙酯 Hexanoic acid, ethyl ester	—	—	—	1.77± 0.47 ^b	—	8.69± 3.50 ^a	—	—	—	—	—	—
3	13.37	(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯 (E)-3-hexen-1-ol acetate	—	—	6.41± 0.91 ^d	43.49± 7.47 ^a	14.03± 1.09 ^c	28.66± 5.86 ^b	—	—	—	54.48± 42.88 ^a	—	—
4	13.88	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	—	—	—	27.68± 24.92 ^a	—	7.48± 7.39 ^b	—	—	—	—	—	—
5	15.28	己-2-烯酸乙酯 2-hexenoic acid, ethyl ester	—	—	—	—	—	—	—	—	1.40± 0.69	—	—	—
6	17.12	己酸烯丙酯 Hexanoic acid, 2-propenyl ester	—	—	—	—	—	9.34± 1.87 ^b	—	—	17.47± 2.03 ^a	—	—	—
7	17.62	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	5.45± 0.96 ^{bc}	—	7.36± 1.89 ^{bc}	27.74± 5.79 ^a	2.63± 0.57 ^c	9.53± 1.92 ^b	—	—	—	3.50± 0.75 ^c	—	—
8	18.32	异戊酸异戊酯 Isopentyl isopentanoate	—	—	—	—	—	6.51± 2.21 ^b	—	—	—	25.03± 6.92 ^a	—	—
9	21.17	乙酸苄酯 Benzyl acetate	14.85± 3.46 ^{cd}	—	21.62± 5.80 ^c	48.89± 8.49 ^a	33.64± 3.21 ^b	15.42± 4.67 ^{cd}	10.39± 2.58 ^d	—	—	—	1.08± 0.33 ^c	—
10	22.27	(Z)-丁酸-3-己烯酯 (Z)-butanoic acid 3-hexenyl ester	—	—	4.62± 1.61 ^a	—	6.32± 1.28 ^a	—	—	—	—	—	—	—
11	22.56	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	—	—	19.51± 3.88 ^a	—	11.47± 4.12 ^b	—	0.50± 0.23 ^c	—	—	—	0.68± 0.21 ^c	—
12	22.923	辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester	—	—	—	—	—	50.13± 8.91 ^a	1.18± 0.69 ^c	—	—	26.39± 10.61 ^b	2.54± 0.64 ^c	—
13	23.46	乙酸辛酯 Acetic acid, octyl ester	6.72± 1.51 ^c	3.42± 0.87 ^c	—	71.59± 10.49 ^a	—	—	—	33.09± 7.23 ^b	4.51± 0.92 ^c	—	—	—
14	24.36	丁酸芳樟醇 Butanoic acid, 1-ethenyl-1, 5-dimethyl-4-hexen-1-yl ester	—	—	—	—	0.82± 1.25	—	—	—	—	—	—	—
15	24.87	苯乙酸乙酯 Benzenecetic acid, ethyl ester	—	—	—	—	—	11.95± 6.23	—	—	—	—	—	—
16	25.72	丙酸苄酯 Propanoic acid, phenylmethyl ester	—	—	33.88± 8.47 ^b	6.92± 1.44 ^c	16.13± 3.06 ^c	57.95± 12.87 ^a	—	—	—	—	—	—
17	26.05	2-羟基苯甲酸乙酯 Ethyl salicylate	—	—	3.81± 0.51 ^b	—	6.02± 10.87 ^a	—	—	—	—	—	—	—
18	27.15	乙酸薄荷酯 Menthyl acetate	—	—	—	—	47.91± 11.25	—	—	—	—	—	—	—
19	29.12	2-氨基苯甲酸甲酯 Methyl anthranilate	10.57± 2.97 ^{cd}	—	42.97± 10.98 ^a	12.33± 2.01 ^{cd}	24.91± 6.98 ^b	17.54± 2.84 ^{bc}	9.24± 1.07 ^{cd}	9.09± 1.69 ^{cd}	3.05± 0.90 ^d	—	—	—
20	29.36	丁酸苄酯 Butanoic acid, phenylmethyl ester	—	—	3.04± 1.02 ^b	6.97± 1.67 ^a	—	—	—	—	—	3.07± 0.92 ^b	—	—
21	29.97	三醋酸甘油酯 Triacetin	9.12± 3.73 ^b	19.05± 4.06 ^b	—	—	—	—	—	30.51± 8.86 ^a	—	—	—	—
22	30.23	橙花乙酸酯 3, 7-dimethyl-, acetate, (Z)-6-octadien-1-ol	3.19± 1.03 ^{cd}	18.28± 4.89 ^a	5.25± 1.41 ^{cd}	5.56± 1.26 ^{cd}	2.02± 0.49 ^{cd}	—	0.59± 0.27 ^d	22.78± 6.06 ^a	12.29± 2.78 ^b	—	0.48± 0.24 ^d	6.98± 1.47 ^c
23	30.54	丁酸丁酯 Butanoic acid, butyl ester	—	—	—	—	2.16± 1.09 ^a	—	0.58± 0.25 ^b	—	—	—	—	—
24	30.97	肉桂酸甲酯 2-propenoic acid, 3- phenyl-, methyl ester	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.81± 4.65 ^a	0.46± 0.07 ^b	—
25	31.06	乙酸香叶酯 2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	—	—	1.28± 0.56 ^c	—	—	—	—	12.28± 3.76 ^a	6.73± 2.14 ^b	—	—	16.38± 3.12 ^a
26	31.62	癸酸乙酯 Decanoic acid, ethyl ester	—	—	—	—	—	—	—	1.40± 1.23	—	—	—	—
27	34.38	桂皮酸乙酯 (2E)-2-propenoic acid, 3-phenyl-, ethyl ester	—	—	1.04± 0.36 ^b	—	—	7.54± 3.08 ^b	—	—	—	23.43± 8.59 ^a	1.62± 0.46 ^b	1.41± 0.39 ^b

续表 2 Table 2 continued

 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
28	35.02	丙位癸内酯 γ-decanolactone	—	—	—	37.94± 14.16 ^a	1.33± 0.46 ^c	12.16± 5.71 ^b	—	—	—	5.03± 1.56 ^c	—	—
29	35.82	丁位癸内酯 5-decanolide	—	—	—	6.34± 10.26	—	—	—	—	—	—	—	—
30	35.86	对叔丁基苯乙酸甲酯 Methyl p-tert-butylphenylacetate	—	—	—	—	—	4.15± 2.36	—	—	—	—	—	—
31	36.98	二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	—	—	—	2.41± 0.71 ^a	—	1.21± 0.43 ^b	0.64± 0.38 ^b	—	—	—	—	—
32	37.09	水杨酸异戊酯 3-methylbutyl 2-hydroxybenzoate	—	—	—	—	—	—	3.33± 1.47 ^a	—	—	—	0.47± 0.36 ^b	—
33	38.53	苯甲酸叶醇酯 3-hexen-1-ol, benzoate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.43± 5.12 ^a	0.71± 0.36 ^b	—
34	38.84	苯甲酸己酯 Benzoic acid, hexyl ester	—	—	1.45± 0.78	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	40.06	丁位十一内酯 δ-undecalactone	—	—	—	20.40± 8.25	—	—	—	—	—	—	—	—
36	41.44	茉莉酸甲酯 Methyl jasmonate	—	—	—	—	1.44± 0.31	—	—	—	—	—	—	—
37	45.57	安息香酸苄酯 Benzyl benzoate	—	—	14.63± 3.62 ^b	73.95± 17.61 ^a	8.38± 2.85 ^b	7.51± 1.96 ^b	—	—	2.50± 0.62 ^b	4.13± 1.27 ^b	—	—
38	46.68	肉豆蔻酸乙酯 Tetradecanoic acid, ethyl ester	—	—	—	21.53± 5.63	—	—	—	—	—	—	—	—
39	49.17	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	33.04± 6.43 ^{abc}	15.58± 2.96 ^c	39.59± 11.25 ^{ab}	1.95± 1.45 ^f	25.64± 7.11 ^{cde}	40.41± 9.19 ^a	19.38± 6.93 ^{de}	26.71± 5.69 ^{bcd}	—	38.73± 7.82 ^{ab}	18.12± 3.94 ^{de}	29.63± 7.23 ^{abcd}
40	51.26	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.37± 0.87	—	—
41	6.61	叶醇 (Z)-3-hexen-1-ol	—	—	2.62± 0.92 ^a	—	1.17± 0.36 ^a	—	—	—	—	—	—	—
42	14.85	苯甲醇 Benzyl alcohol	—	—	6.57± 1.76 ^c	1.32± 0.31 ^d	7.23± 1.81 ^c	21.05± 4.06 ^b	—	—	—	37.74± 4.69 ^a	—	6.31± 2.29 ^c
43	16.63	1-辛醇 1-octanol	34.58± 7.79 ^b	48.56± 7.64 ^a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.65± 3.62 ^c
44	18.17	芳樟醇 Linalool	27.95± 5.59 ^{bcd}	39.66± 11.13 ^a	42.73± 8.61 ^a	21.70± 8.54 ^{cd}	32.38± 9.62 ^{abc}	6.29± 0.77 ^{ef}	17.28± 4.86 ^{de}	34.33± 17.79 ^{ab}	1.17± 0.91 ^f	3.52± 1.38 ^f	8.47± 1.96 ^{cd}	1.63± 0.59 ^f
45	18.99	月桂烯醇 7-octen-2-ol, 2-methyl-6-methylene-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.97± 1.29 ^b	—	17.60± 3.01 ^a
46	20.19	β-萜品醇 β-terpineol	11.70± 1.95 ^b	8.87± 2.37 ^c	—	—	—	—	—	14.47± 2.64 ^a	6.06± 0.83 ^d	1.73± 0.69 ^e	—	5.32± 1.02 ^d
47	21.71	4-萜烯醇 Terpinen-4-ol	24.56± 10.56 ^b	81.13± 18.77 ^a	—	9.57± 2.04 ^{bcd}	—	—	1.51± 0.44 ^d	18.38± 7.76 ^{bc}	2.84± 1.48 ^{cd}	—	—	3.09± 1.27 ^{cd}
48	21.77	薄荷醇 Menthol	—	—	—	—	3.20± 1.03 ^b	—	—	—	—	90.87± 19.32 ^a	—	—
49	21.95	1-壬醇 1-nonanol	3.88± 1.24 ^a	5.56± 1.67 ^a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	22.88	α-松油醇 α-terpineol	30.54± 3.97 ^{cd}	71.47± 18.98 ^a	19.17± 4.02 ^{de}	34.41± 8.15 ^c	15.20± 0.99 ^{ef}	29.77± 4.65 ^{cd}	17.32± 4.32 ^{de}	68.84± 7.60 ^a	47.43± 7.93 ^b	3.59± 1.44 ^{fg}	1.73± 0.62 ^e	25.03± 6.01 ^{cde}
51	23.01	γ-松油醇 γ-terpineol	—	—	—	—	—	—	0.22± 0.11 ^c	—	8.44± 1.24 ^b	—	—	15.02± 1.61 ^a
52	24.15	香茅醇 Citronellol	—	—	—	—	—	—	1.29± 0.27	—	—	—	—	—
53	24.22	橙花醇 Nerol	7.82± 1.74 ^b	4.84± 1.41 ^{cd}	6.77± 2.05 ^{bc}	10.95± 2.01 ^a	3.26± 0.22 ^d	4.04± 0.65 ^{cd}	—	3.01± 0.58 ^d	9.05± 3.11 ^{ab}	—	—	—
54	25.45	香叶醇 Geraniol	34.65± 9.11 ^b	49.70± 8.51 ^a	—	—	—	—	—	0.33± 0.12 ^d	19.38± 3.09 ^c	1.79± 0.45 ^d	14.92± 1.97 ^d	—
55	26.77	帕克醇 Parkeol	—	—	1.00± 0.69	—	—	—	—	—	—	—	—	—

续表 2 Table 2 continued

 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
56	37.71	榄香醇 Elemol	8.83± 2.41 ^b	5.25± 1.02 ^{bc}	—	—	—	—	—	34.33± 6.93 ^a	1.41± 0.31 ^c	—	—	5.86± 1.26 ^{bc}
57	38.29	橙花叔醇 Nerolidol	2.05± 0.41 ^c	1.42± 0.50 ^c	7.55± 1.72 ^b	8.68± 2.14 ^b	12.56± 1.02 ^b	9.51± 1.72 ^b	—	12.93± 2.18 ^b	8.02± 0.98 ^b	40.73± 8.01 ^a	0.82± 0.16 ^c	—
58	38.50	石竹醇 Caryophyllenyl alcohol	—	—	—	—	—	—	—	21.84± 6.14 ^a	—	—	—	17.36± 1.88 ^a
59	40.82	γ -桉叶醇 γ -eudesmol	4.40± 0.64 ^{cd}	6.16± 1.96 ^{cd}	—	—	—	4.08± 0.82 ^d	—	54.92± 4.57 ^a	3.86± 1.21 ^d	8.10± 1.23 ^c	—	15.52± 2.40 ^b
60	41.67	α -毕澄茄醇 α -cadinol	—	4.44± 0.48 ^b	—	—	—	—	—	29.69± 8.01 ^a	—	—	0.49± 0.21 ^b	—
61	42.76	α -甜没药醇 α -bisabolol	—	4.98± 0.92 ^b	—	—	—	7.98± 1.07 ^b	—	12.70± 0.98 ^b	—	29.82± 7.41 ^a	—	—
62	6.47	青叶醛 (<i>E</i>)-2-hexenal	—	—	—	24.74± 10.11	—	—	—	—	—	—	—	—
63	8.36	庚醛 Heptanal	2.99± 1.06 ^a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.35± 0.21 ^b	—
64	10.99	苯甲醛 Benzaldehyde	1.59± 0.28 ^d	—	9.17± 1.91 ^{bc}	5.55± 1.34 ^{cd}	11.74± 1.78 ^b	31.47± 5.68 ^a	10.45± 2.61 ^b	—	—	27.05± 5.36 ^a	7.37± 1.67 ^{bc}	1.56± 0.75 ^d
65	12.38	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	—	—	—	—	—	—	0.22± 0.08	—	—	—	—	—
66	13.19	辛醛 Octanal	15.85± 1.47 ^a	6.49± 0.48 ^b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.16± 1.94 ^b
67	15.02	水杨醛 Salicylaldehyde	—	—	—	—	—	—	1.27± 0.63	—	—	—	—	—
68	15.07	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.43± 0.17	—
69	18.26	壬醛 Nonanal	5.93± 1.30 ^a	—	—	—	—	—	—	—	7.75± 1.64 ^a	—	—	7.31± 1.83 ^a
70	20.51	胡薄荷酮 Pulegone	—	—	3.40± 0.54 ^b	8.76± 1.48 ^a	4.67± 0.67 ^b	—	—	—	—	—	—	—
71	22.06	3-甲基苯乙酮 3-methylacetophenone	—	—	—	—	—	—	0.35± 0.09 ^b	—	1.37± 0.44 ^b	5.43± 0.69 ^a	0.62± 0.24 ^b	5.08± 1.34 ^a
72	23.20	癸醛 Decanal	44.23± 6.01 ^b	16.16± 4.05 ^d	0.98± 0.24 ^c	—	—	—	1.04± 0.57 ^c	58.19± 4.92 ^a	23.29± 6.86 ^c	3.44± 0.68 ^c	1.34± 0.71 ^c	27.35± 4.95 ^c
73	23.69	β -环柠檬醛 β -cyclocitral	—	—	1.96± 0.35 ^a	—	—	2.75± 0.54 ^a	—	—	—	—	1.99± 0.69 ^a	—
74	24.69	枯茗醛 Cuminaldehyde	—	—	—	—	—	—	—	3.38± 0.63 ^a	—	1.18± 0.16 ^b	—	—
75	24.85	右旋香芹酮 D(+)-carvone	28.08± 4.02 ^b	14.28± 1.03 ^{cd}	—	18.81± 1.64 ^c	—	—	—	41.68± 7.53 ^a	8.14± 0.89 ^d	—	—	8.01± 1.50 ^d
76	26.16	紫苏醛 Perilla aldehyde	—	—	—	—	—	26.04± 5.97 ^b	—	—	8.03± 1.08 ^c	51.22± 9.27 ^a	—	—
77	26.17	4-(1-甲基乙烯基)-1-环己烯-1-甲醛 4-(1-methylethenyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	3.02± 0.61 ^c	4.94± 1.31 ^c	—	—	—	—	—	17.06± 1.96 ^a	—	—	—	9.12± 1.10 ^b
78	28.12	2,4-癸二烯醛 2,4-decadienal	—	—	—	—	—	—	—	10.34± 1.78	—	—	—	—
79	29.73	α -甲位突厥酮 Damascone	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.56± 1.45	—	—
80	31.05	大马酮 Damascenon	42.24± 4.09 ^c	47.35± 5.12 ^c	—	232.09± 29.52 ^a	54.33± 6.18 ^c	211.30± 9.87 ^a	87.05± 8.97 ^b	—	—	3.69± 0.44 ^d	0.67± 0.16 ^d	—
81	31.37	茉莉酮 Jasmone	19.59± 3.55 ^{bc}	44.91± 5.72 ^a	22.83± 3.62 ^b	10.46± 2.34 ^{de}	7.27± 0.94 ^e	14.72± 1.60 ^{cd}	—	—	—	11.80± 1.79 ^{de}	1.66± 0.48 ^f	—
82	32.83	α -紫罗兰酮 α -ionone	1.61± 0.29 ^{cd}	3.78± 0.43 ^b	2.04± 0.82 ^c	4.02± 0.92 ^b	—	6.14± 0.67 ^a	0.81± 0.23 ^d	—	—	—	0.92± 0.33 ^d	—

续表2 Table 2 continued

 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
83	33.88	香叶基丙酮 Geranyl acetone	—	—	—	3.47± 1.54 ^a	1.28± 0.24 ^b	—	—	—	—	—	1.20± 0.42 ^b	—
84	35.21	β -紫罗兰酮 β -ionone	2.35± 0.85 ^{de}	16.05± 2.97 ^c	18.41± 2.21 ^c	2.46± 0.28 ^{de}	23.74± 7.48 ^b	45.56± 5.45 ^a	4.19± 1.13 ^{de}	5.51± 0.49 ^{de}	—	4.47± 0.65 ^{de}	7.36± 0.62 ^d	1.36± 0.51 ^e
85	39.41	桃醛 γ -unsecalactone	—	—	—	19.16± 1.89 ^a	—	3.77± 0.35 ^b	—	—	—	5.31± 0.81 ^b	—	—
86	45.01	己基肉桂醛 2-(phenylmethylene)-octanal	—	—	25.85± 7.29 ^a	12.09± 2.02 ^b	16.19± 1.26 ^b	4.77± 0.54 ^c	—	—	—	—	—	15.37± 4.02 ^b
87	45.55	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	—	1.02± 0.30 ^b	—	—	—	—	0.94± 0.42 ^b	—	—	—	1.00± 0.13 ^b	2.30± 0.31 ^a
88	46.97	圆柚酮 Nootkatone	14.92± 3.37 ^a	0.84± 0.17 ^c	—	—	—	—	—	6.51± 1.67 ^b	1.80± 0.39 ^c	—	—	3.83± 0.87 ^{bc}
89	27.17	百里酚 Thymol	6.73± 0.85 ^b	1.53± 0.33 ^c	—	—	—	—	—	7.90± 1.67 ^{ab}	8.40± 1.84 ^{ab}	—	—	10.05± 1.95 ^a
90	27.55	香芹酚 Carvacrol	1.74± 0.28 ^b	1.12± 0.42 ^b	—	—	—	—	—	4.33± 0.72 ^a	4.93± 0.81 ^a	—	—	—
91	29.78	6-叔丁基间甲酚 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-phenol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.32± 0.09 ^b	—
92	29.862	丁香酚 Eugenol	—	—	10.32± 1.91 ^c	—	—	77.75± 12.43 ^a	3.58± 0.57 ^c	—	—	49.28± 11.03 ^b	—	—
93	10.42	樟脑 Camphene	2.33± 0.65 ^b	—	—	—	—	—	—	18.06± 4.95 ^a	3.12± 0.83 ^b	—	—	5.45± 0.67 ^b
94	12.53	β -蒎烯 β -pinene	44.31± 7.06 ^b	33.21± 3.09 ^c	5.70± 0.42 ^d	8.60± 0.98 ^d	6.23± 1.01 ^d	5.56± 1.45 ^d	2.65± 1.19 ^d	30.17± 4.06 ^c	9.46± 1.36 ^d	88.48± 11.64 ^a	0.90± 0.28 ^d	—
95	13.71	α -蒎烯 α -terpinene	16.83± 1.61 ^a	8.42± 1.32 ^b	—	—	—	—	0.83± 0.38 ^c	16.34± 1.81 ^a	9.71± 1.50 ^b	—	—	1.18± 0.47 ^c
96	14.34	<i>P</i> -伞花烃 <i>P</i> -cymene	—	—	—	—	—	—	6.03± 1.25	—	—	—	—	—
97	14.68	柠檬烯 Limonene	90.95± 5.59 ^c	61.98± 9.57 ^d	8.04± 1.37 ^e	35.55± 6.47 ^e	5.56± 0.46 ^e	25.30± 5.95 ^{ef}	19.73± 4.39 ^f	120.65± 12.60 ^b	96.61± 6.51 ^c	55.41± 5.82 ^d	25.80± 6.35 ^{ef}	142.99± 7.13 ^a
98	15.88	蒎烯 Terpinene	20.20± 3.08 ^{de}	59.59± 5.52 ^a	—	14.65± 1.47 ^{ef}	—	1.91± 0.67 ^g	3.32± 0.68 ^g	7.94± 1.20 ^{fg}	47.94± 8.18 ^b	25.06± 3.96 ^{cd}	3.66± 0.60 ^g	30.59± 6.55 ^c
99	17.29	异松油烯 Terpinolene	24.80± 5.65 ^b	47.57± 9.52 ^a	—	12.11± 1.99 ^c	—	6.27± 1.84 ^c	—	11.99± 1.65 ^c	49.81± 9.58 ^a	24.71± 4.59 ^b	8.50± 1.51 ^c	—
100	20.01	樟脑 Camphor	—	—	1.03± 0.33 ^b	—	3.62± 1.39 ^a	4.70± 0.42 ^a	—	—	—	—	—	—
101	22.95	2-蒎烯 2-bornene	3.45± 0.79 ^{ab}	3.99± 1.14 ^{ab}	—	2.80± 0.35 ^b	—	4.94± 1.18 ^a	—	—	—	3.13± 0.72 ^b	0.19± 0.07 ^c	—
102	26.68	茴香脑 Anethole	—	—	—	7.22± 0.80 ^b	—	8.84± 0.37 ^a	—	—	—	—	—	—
103	28.96	δ -榄香烯 δ -elemene	—	1.79± 0.32 ^b	—	—	—	—	—	4.84± 1.27 ^a	—	—	—	—
104	29.52	(+)-4-萜烯 (+)-4-carene	—	—	—	—	—	—	—	7.82± 1.68	—	—	—	—
105	31.36	β -榄香烯 β -elemene	—	—	—	—	—	—	—	6.28± 1.84 ^a	—	—	—	1.80± 0.54 ^b
106	31.90	石竹烯 Caryophyllene	—	—	—	—	—	—	—	11.19± 1.93 ^a	3.88± 0.77 ^b	—	—	—
107	33.14	反- α -香柑油烯 trans- α -bergamotene	—	0.87± 0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
108	33.82	丁香烯 Caryophyllene	—	—	—	—	—	—	—	9.73± 1.61 ^a	1.17± 0.34 ^b	—	—	—
109	34.04	金合欢烯 β -farnesene	—	—	4.96± 0.93 ^b	3.06± 0.59 ^c	—	1.55± 0.29 ^d	—	6.74± 1.40 ^a	1.92± 0.41 ^{cd}	1.50± 0.24 ^d	—	—
110	34.77	芹子烯 Selinene	—	—	—	—	—	—	—	16.51± 2.51 ^a	0.78± 0.13 ^b	—	—	—

续表2 Table 2 continued

 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

序号 No.	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
111	35.46	巴伦西亚橘烯 Valencene	2.90± 0.64 ^b	2.14± 0.75 ^b	—	—	—	—	—	23.09± 7.93 ^a	3.04± 0.70 ^b	—	—	1.31± 0.32 ^b
112	35.76	α -衣兰油烯 α -muurolene	2.71± 0.58 ^b	1.93± 0.71 ^b	—	—	—	—	—	14.53± 5.51 ^a	—	—	—	1.74± 0.48 ^b
113	36.12	β -甜没药烯 β -bisabolene	—	9.73± 1.72 ^a	5.26± 0.88 ^b	—	1.56± 0.35 ^c	1.61± 0.53 ^c	—	10.93± 2.59 ^a	—	—	—	—
114	36.68	δ -杜松烯 δ -cadinene	1.29± 0.36 ^b	4.19± 0.65 ^b	1.63± 0.38 ^b	—	1.53± 0.44 ^b	—	—	23.46± 3.34 ^a	—	—	—	—
115	37.24	β -愈创木烯 β -guaiane	—	—	—	—	—	—	—	3.06± 0.78	—	—	—	—
116	39.01	(+)-香橙烯 (+)-aromadendrene	1.19± 0.49 ^b	—	—	—	—	—	—	5.36± 0.76 ^a	—	—	—	—
117	39.68	β -瑟林烯 β -selinene	2.66± 0.48 ^b	—	—	—	—	—	—	12.37± 1.78 ^a	2.78± 0.73 ^b	—	—	—
118	40.08	α -姜黄烯 α -curcumene	—	—	—	—	—	1.50± 0.44 ^b	—	—	—	2.86± 0.36 ^a	—	—
119	40.59	α -古芸烯 α -gurjunene	—	0.99± 0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	40.96	δ -芹子烯 δ -selinene	—	—	—	1.33± 0.32	—	—	—	—	—	—	—	—
121	41.37	α -蒎烯 α -copaene	—	4.20± 1.02 ^b	2.41± 0.60 ^{bc}	—	—	—	—	13.17± 2.85 ^a	3.16± 0.74 ^b	0.44± 0.09 ^c	—	—
122	41.38	雪松烯 Cedrene	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.45± 0.78	—	—
123	42.07	香树烯 (-)-alloaromadendrene	—	—	—	—	—	—	—	5.17± 0.91	—	—	—	—
124	15.40	3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯 3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	1.63± 0.31 ^{cde}	2.20± 0.75 ^{cde}	3.15± 0.69 ^{cde}	4.95± 0.83 ^{bc}	0.76± 0.45 ^e	15.60± 1.73 ^a	1.46± 0.55 ^{de}	7.56± 0.89 ^b	7.58± 1.54 ^b	16.96± 5.38 ^a	0.90± 0.37 ^c	4.72± 1.46 ^{bcd}
125	19.39	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	—	2.72± 0.61 ^{bc}	—	1.45± 0.44 ^c	—	4.27± 0.84 ^{bc}	—	10.61± 3.31 ^a	2.03± 0.75 ^c	5.59± 1.53 ^b	—	9.28± 2.43 ^a
126	19.42	五甲基环戊二烯 Pentamethyl-1,3-cyclopentadiene	—	—	—	—	0.97± 0.65	—	—	—	—	—	—	—
127	27.88	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯 1,5,5-trimethyl-6-methylene-cyclohexene	—	—	—	—	—	—	—	6.50± 0.82 ^a	—	—	—	2.69± 0.76 ^b
128	29.72	(6E)-2,6-二甲基辛-2,6-二烯 2,6-dimethyl-2,6-octadiene	—	—	—	—	—	—	—	1.49± 0.52 ^a	0.88± 0.34 ^a	—	—	—
129	35.75	十五烷 Pentadecane	—	—	1.66± 0.45 ^b	—	1.01± 0.32 ^{bc}	—	0.41± 0.13 ^c	—	1.38± 0.49 ^b	2.36± 0.48 ^a	0.51± 0.22 ^c	—
130	40.69	1,2,3,4,4a,7-六氢化-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	3.26± 1.76 ^b	0.77± 0.24 ^b	1.54± 0.53 ^b	—	0.95± 0.29 ^b	—	—	20.24± 8.17 ^a	—	—	—	—
131	43.30	正十七烷 Heptadecane	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.18± 0.71 ^a	0.50± 0.19 ^b	—
132	30.84	正癸酸 <i>n</i> -decanoic acid	—	0.93± 0.67 ^b	—	—	—	—	—	—	2.01± 1.10 ^b	—	—	6.73± 1.83 ^a
133	14.74	二氢茚 Indane	—	2.29± 1.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
134	20.60	橙花醚 Neroloxide	—	—	—	—	—	—	1.96± 1.09	—	—	—	—	—
135	27.07	吲哚 Indole	—	—	0.31± 0.13 ^b	1.46± 0.64 ^a	—	2.37± 0.84 ^a	0.23± 0.04 ^b	—	—	—	—	—
总计 Total content			692.50± 50.58 ^d	824.51± 50.75 ^c	434.16± 69.61 ^f	954.59± 112.53 ^{ab}	421.24± 60.89 ^f	892.87± 77.65 ^{bc}	229.97± 30.51 ^e	1 022.33± 101.49 ^a	445.71± 12.00 ^{ef}	859.67± 19.96 ^{bc}	124.30± 21.96 ^b	547.11± 32.41 ^e

注:“—”表示未检测到或不存在;同行不同上标字母表示差异显著($P<0.05$)。“—” means that the substance is not been determined or does not exist; data in the same row with different letters are significantly different ($P<0.05$).

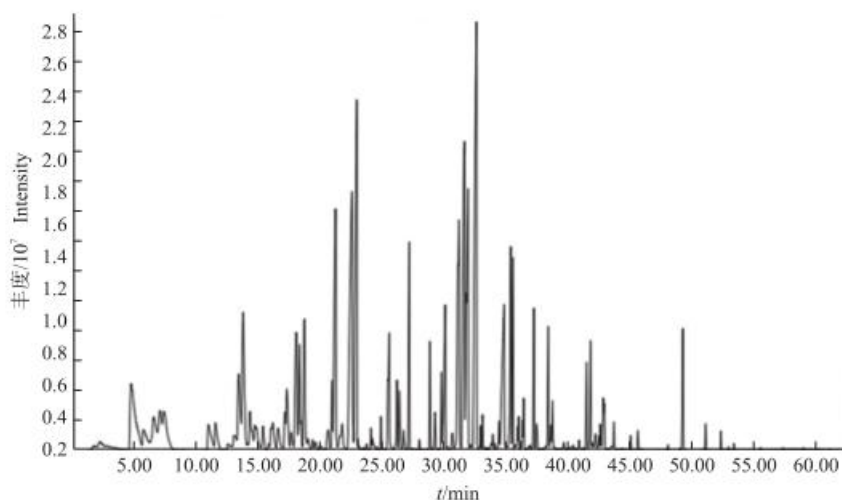


图2 绿茶饮料总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of green tea beverage

12种绿茶饮料共有的挥发性香气组分是 α -松油醇、柠檬烯和芳樟醇。 α -松油醇含量较高的是2号和8号冰橘绿茶饮料,分别为 71.47 和 $68.84 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,3号和5号绿茶饮料 α -松油醇含量较低,分别为 8.04 和 $5.56 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。12号柚子绿茶、8号冰橘绿茶、9号蜂蜜柚子茶和1号茉莉柚茶的柠檬烯含量较高,分别为 142.99 、 120.65 、 96.61 和 $90.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬烯呈柠檬、橙味,在感官评价中这4种绿茶饮料呈明显果香气味。芳樟醇在3号绿茶饮料含量最高,达 $42.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,9号样品芳樟醇含量最低,仅有 $1.17 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。芳樟醇香气柔和,具有花香、青香,是一种十分常见的香料^[20],较高的芳樟醇含量使绿茶饮料具有浓郁的绿茶清香,感官评价结果中3号茉莉清茶茶味浓郁,香气得分最高。 α -松油醇、柠檬烯和芳樟醇的香气阈值^[14]分别是 $1\ 000$ 、 10 和 $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬烯和芳樟醇有较低的阈值,从而对绿茶饮料的整体香气贡献较大。

芳樟醇、香叶醇和橙花醇互为异构体,在酶或热的催化下会发生异构化作用,芳樟醇在热催化作用下会生成橙花醇,继而异构化成香叶醇。1、2、8、9号绿茶饮料均检测出芳樟醇、香叶醇、橙花醇这3种醇类物质。醇类具有甜香、花香,是茶饮料的主体香气成分。与感官评价结果一致,1、2、8、9号绿茶饮料香气得分较高。大马酮是茶叶中的重要致香成分,能赋予茶叶花香和甜香型,4、6号绿茶饮料中大马酮含量分别高达 232.09 和 $211.30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。理论认为OAV大于1的物质才对整体香气呈现有贡献。大马酮的香气阈值^[14]是 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,4号和6号绿茶饮料中大马酮的OAV高于10,因此大马酮是4号和6号绿茶饮料的特征呈香物质。 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮有类似紫罗兰的花香、木香并略带果香^[21], β -紫罗兰酮属于甜香型香气成分,9号绿茶饮料未检测出这2种物质。仅在2、9和12号3种绿茶饮料中检测到了具有奶香味的癸酸,含量分别为 0.93 、 2.01 和 $6.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

特有的香气物质种类赋予不同绿茶饮料独特的风味。 α -古芸烯、反- α -香柑油烯、二氢茛是2号绿茶饮料特有的3种挥发性物质;苯甲酸己酯、帕克醇是3号绿茶饮料特有的酯类和醇类物质,感官评价中3号样品呈茉莉香气;4号绿茶饮料有5种特有物质,分别是丁位癸内酯、丁位十一内酯、肉豆蔻酸乙酯、 δ -芹子烯、青叶醛,这些酯类化合物使4号茉莉果茶在感官评价中呈现出一种综合的果香香气;茉莉酸甲酯、乙酸薄荷酯、五甲基环戊二烯、丁酸芳樟醇是5号绿茶饮料特有的4种香气物质;呈蜂蜜香气的苯乙酸乙酯、对叔丁基苯乙酸甲酯是6号绿茶饮料特有的酯类物质,酯类化合物具有水果香气,6号青梅绿茶在感官评价中具有明显的果香气;7号绿茶饮料特有物质有5种,包括香茅醇、橙花醚、6-甲基-5-庚烯-2-酮、水杨醛和P-伞花烃,其中香茅醇有似玫瑰特殊香气,水杨醛呈杏仁味;2,4-癸二烯醛、 β -愈创木烯、香树烯、癸酸乙酯是8号绿茶饮料特有香气物质;己-2-烯酸乙酯是9号绿茶饮料特有的酯类物质;棕榈酸甲酯、甲位突厥酮、雪松烯是10号绿茶饮料特有的3类挥发性组分,甲位突厥酮具有果香、青香、花香、木香等气味,这与感官评价结果一致,10号青梅绿茶有浓郁的果香气;苯乙醛是11号绿茶饮料特有的醛类物质,具有风信子、紫丁香气味,在感官评价中11号原味绿茶呈绿茶清香和淡淡的苦味。

12种绿茶饮料所检测出的香气物质种类(图3)也有差异,所有饮料香气组比较丰富协调。其中8号冰橘绿茶所检测出的香气物质种类最多(57种),7号茉莉绿茶检测出33种挥发性物质,种类相对最少。

不同组成和不同比例的香气物质,赋予了绿茶饮料独特的风味。绿茶饮料不同的香气来源途径一部分可能是来自于不同的原料,另一部分是不同的加工方式。绿茶饮料的香气成分极不稳定,在加工过程中易受温度的影响发生复杂的化学变化。绿茶饮料加工过程中也会产生一些新的香气成分,提高饮料的品质。绿茶饮料挥发性香气的差异,体现了不同品牌、不同口味饮料的特点。绿茶饮料的香气是由不同挥发性物质以不同浓度相互作用而呈现出的结果,有些挥发性化合物有较高的香气阈值或较低的含量使其在感官评价中不易被感知。感官评价具有一定的主观性,易受人感觉器官的敏锐度、经验丰富与否、健康状况、精神状态等因素的影响。

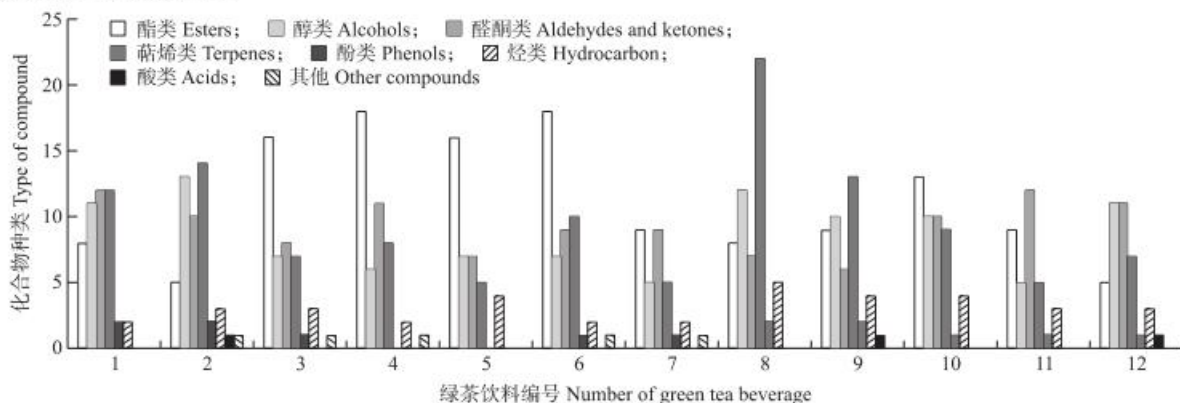


图3 绿茶饮料香气分类

Fig. 3 Aroma classification of green tea beverages

2.3 电子鼻对绿茶饮料的气味分析

利用电子鼻主成分分析法(principal component analysis, PCA)对12种绿茶饮料的气味进行分析。从图4可知:12种绿茶饮料香气在主成分PC1和PC2的贡献率分别是77.15%和13.93%,累计贡献率达91.08%,说明大量有效信息存在于第一主成分,这2个主成分能较好地反映绿茶饮料香气的整体信息;12种绿茶饮料之间完全没有重叠,说明电子鼻技术能将其区分开。在PCA图中,1、2、8和12号绿茶饮料之间距离较近,说明这4种绿茶饮料香气差异较小,其气味有一定的相似性。3、4、5和6号样品在PCA图中相互距离较近,这4种绿茶饮料同属于一个品牌,共有的挥发性气体成分有20种。来自3个品牌的绿茶饮料9、10、11号距离其他样品都较远,说明电子鼻能够有效识别不同品牌的绿茶饮料样本之间的挥发性气体差异。

线性判别分析法(linear discriminant analysis, LDA)是通过扩大差异更直观地表现样本类间距离和类内距离的方法^[22]。图5是不同种类绿茶饮料的LDA分析结果,判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为93.37%和4.58%,总贡献率达97.95%。12个样品相互间无重叠,LDA总体结果与PCA分析相似,说明运用电子鼻LDA技术可以对12种绿茶饮料进行区分。

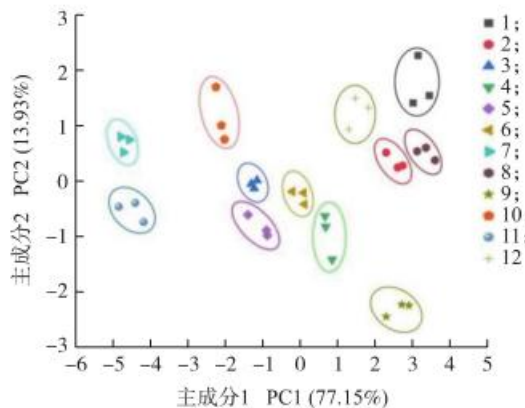


图4 不同种类绿茶饮料的电子鼻PCA分析

Fig. 4 E-nose data for PCA analysis of different kinds of green tea beverages

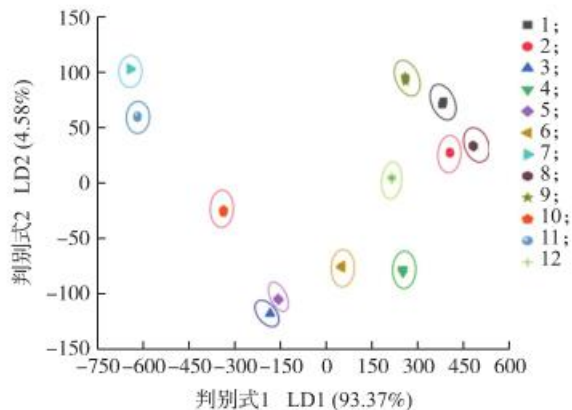


图5 不同种类绿茶饮料的电子鼻LDA分析

Fig. 5 LDA analysis of different kinds of green tea beverages

2.4 电子舌对绿茶饮料的滋味分析

利用电子舌可以评价不同绿茶饮料的滋味差异,雷达图能较直观地反映不同传感器对绿茶饮料滋味响应信号的强弱。从图6可知:3、5、7、11号绿茶饮料的酸味和鲜味与其他样品相比差异较大。其中,3号茉莉清茶酸味最小,2号冰橘绿茶酸味最大;7号茉莉绿茶苦味最重,2号冰橘绿茶苦味最小;3号茉莉清茶涩味最大、咸味最大,12号柚子绿茶涩味最小、咸味最小;10号青梅绿茶味觉丰富度最大,2号冰橘绿茶丰富度最小。利用电子舌技术可以很好地区分不同绿茶饮料的味觉差异。

利用 PCA 对 12 种绿茶饮料的滋味进行分析。从图 7 可知:12 种绿茶饮料在主成分 PC1 和 PC2 的贡献率分别是 80.85% 和 11.73%, 累计贡献率达 92.58%, 能较好地反映绿茶饮料滋味的原始信息。3 号茉莉清茶、5 号茉莉蜜茶、7 号茉莉绿茶距离较近;1 号茉莉柚茶、2 号冰橘绿茶、8 号冰橘绿茶、9 号蜂蜜柚子茶、12 号柚子绿茶距离较近。这说明这些绿茶饮料的味觉分析结果较相似。4 号茉莉果茶、6 号青梅绿茶、10 号青梅绿茶、11 号绿茶与其他 8 种绿茶饮料分布距离较远, 说明这 4 种绿茶的口味差别最明显。12 种绿茶饮料相互之间没有重叠, 说明电子舌技术能将其区分开。相比人工感官评价, 电子舌操作简单、分析快速、数据更加客观可靠。

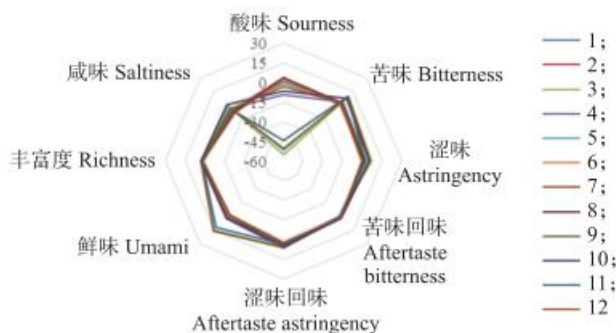


图6 绿茶饮料中滋味化合物的雷达指纹图谱

Fig. 6 Radar fingerprint chart of taste compounds in green tea beverages

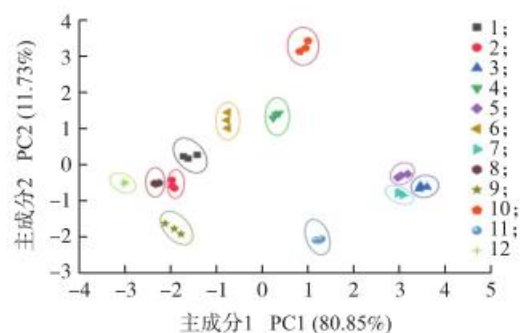


图7 不同种类绿茶饮料的电子舌 PCA 分析

Fig. 7 PCA analysis of electronic tongue in different kinds of green tea beverages

2.5 绿茶饮料的游离氨基酸含量比较

游离氨基酸对绿茶滋味起着十分重要的作用,可为人体提供一些必需氨基酸^[23]。采用全自动氨基酸分析仪对 12 种绿茶饮料中的 18 种游离氨基酸含量进行测定,游离氨基酸总含量范围为 19.09~50.01 mg·L⁻¹,各绿茶饮料游离氨基酸含量不同,测定结果见表 3。12 种绿茶饮料中含量最高的氨基酸均为茶氨酸,占氨基酸总量的 16.64%~27.85%。茶氨酸含量最高的是 5 号绿茶饮料,达 12.16 mg·L⁻¹,12 种绿茶饮料均未检出呈苦味的蛋氨酸。1、3、5、6、11、12 号绿茶饮料的氨基酸种类齐全,5 号茉莉蜜茶所测必需氨基酸和游离氨基酸总量最高,2 号样品中必需氨基酸占总氨基酸含量的比例最高,达 22.18%。12 号样品柚子绿茶的甜味氨基酸(Thr+Ser+Gly+Ala+Pro)含量显著高于其他样品($P<0.05$)。1、2、3、4、5、6、7、8、11 号这 9 种绿茶饮料含量较高的氨基酸是呈鲜味的谷氨酸,含量达 4.29~10.50 mg·L⁻¹,占游离氨基酸总量的 14.06%~22.79%。9、12 号绿茶饮料含量较高的氨基酸是呈甜味的脯氨酸,含量分别为 4.92 和 5.69 mg·L⁻¹。10 号绿茶饮料含量较高的氨基酸是呈甜味的甘氨酸,含量为 4.70 mg·L⁻¹。

表3 绿茶饮料中游离氨基酸含量比较

Table 3 Comparison of free amino acids (FAAs) in green tea beverages

游离氨基酸 Free amino acids		绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
茶氨酸 The	7.02±	5.74±	10.24±	6.18±	12.16±	7.64±	8.97±	5.47±	5.32±	5.31±	9.81±	8.63±	
	1.88 ^{bc}	1.90 ^c	1.63 ^{ab}	2.88 ^c	3.27 ^a	2.18 ^{bc}	1.24 ^{abc}	0.89 ^c	1.37 ^c	1.68 ^c	1.07 ^{ab}	1.05 ^{bc}	
天冬氨酸 Asp	4.64±	4.47±	6.82±	3.23±	7.87±	4.80±	5.21±	3.12±	1.72±	2.78±	5.91±	8.08±	
	0.25 ^c	0.40 ^c	0.36 ^b	0.22 ^f	0.42 ^a	0.16 ^{de}	0.15 ^d	0.18 ^{fg}	0.10 ^h	0.11 ^g	0.19 ^c	0.19 ^a	
谷氨酸 Glu	6.68±	4.90±	9.53±	5.24±	10.50±	6.60±	7.13±	4.29±	2.07±	4.39±	8.32±	5.02±	
	0.12 ^c	0.14 ^g	0.15 ^b	0.13 ^f	0.14 ^a	0.14 ^c	0.08 ^d	0.09 ^h	0.10 ⁱ	0.15 ^h	0.09 ^c	0.13 ^g	
苏氨酸 Thr [*]	2.01±	1.73±	1.60±	1.15±	1.58±	2.31±	1.31±	1.74±	0.87±	1.32±	0.87±	1.14±	
	0.20 ^b	0.09 ^c	0.05 ^c	0.09 ^c	0.05 ^c	0.13 ^a	0.06 ^d	0.04 ^c	0.02 ^f	0.04 ^d	0.06 ^f	0.04 ^c	

续表3 Table 3 continued

mg·L⁻¹

游离氨基酸 Free amino acids	绿茶饮料编号 The number of green tea beverages											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
丝氨酸 Ser	1.53± 0.08 ^c	1.52± 0.11 ^c	1.89± 0.08 ^b	1.01± 0.10 ^e	1.85± 0.08 ^b	1.33± 0.09 ^d	1.46± 0.11 ^{cd}	1.10± 0.10 ^e	0.59± 0.09 ^e	0.80± 0.08 ^f	1.75± 0.09 ^b	2.28± 0.08 ^a
甘氨酸 Gly	2.62± 0.09 ^b	0.24± 0.03 ^c	0.15± 0.03 ^{cdg}	0.73± 0.08 ^d	0.18± 0.02 ^{ef}	1.95± 0.12 ^c	0.08± 0.02 ^{gh}	0.07± 0.02 ^{gh}	0.04± 0.02 ^h	4.70± 0.07 ^a	0.08± 0.02 ^{gh}	0.23± 0.02 ^c
丙氨酸 Ala	0.85± 0.07 ^{ef}	1.43± 0.11 ^{bc}	1.54± 0.12 ^b	0.69± 0.07 ^{fg}	1.31± 0.08 ^c	1.04± 0.13 ^d	0.92± 0.12 ^{de}	0.66± 0.06 ^e	0.37± 0.06 ^h	0.73± 0.06 ^{fg}	0.77± 0.08 ^{efg}	1.73± 0.11 ^a
脯氨酸 Pro	3.67± 0.09 ^e	4.47± 0.12 ^e	3.90± 0.14 ^d	—	3.92± 0.13 ^d	4.34± 0.13 ^c	—	—	4.92± 0.16 ^b	—	3.86± 0.12 ^d	5.69± 0.08 ^a
缬氨酸 Val [*]	1.22± 0.12 ^{ab}	1.10± 0.17 ^{abc}	1.21± 0.13 ^{ab}	0.74± 0.07 ^e	1.28± 0.08 ^a	0.90± 0.16 ^{cde}	1.02± 0.11 ^{bc}	0.89± 0.08 ^{cde}	0.79± 0.12 ^{de}	0.69± 0.10 ^e	1.10± 0.09 ^{abc}	0.98± 0.16 ^{cd}
蛋氨酸 Met	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
异亮氨酸 Ile [*]	0.68± 0.07 ^a	0.44± 0.13 ^{bc}	0.63± 0.12 ^a	0.34± 0.08 ^c	0.63± 0.11 ^a	0.40± 0.10 ^{bc}	0.54± 0.08 ^{ab}	0.40± 0.09 ^{bc}	0.13± 0.04 ^d	0.28± 0.06 ^e	0.65± 0.08 ^a	0.39± 0.06 ^{bc}
亮氨酸 Leu [*]	0.67± 0.06 ^b	0.93± 0.17 ^a	0.61± 0.09 ^{bc}	0.32± 0.08 ^{de}	0.69± 0.14 ^b	0.44± 0.08 ^d	0.47± 0.10 ^{cd}	0.39± 0.12 ^{de}	—	0.24± 0.04 ^e	0.73± 0.10 ^b	0.41± 0.06 ^{de}
苯丙氨酸 Phe [*]	2.07± 0.08 ^c	2.30± 0.14 ^b	2.44± 0.07 ^{ab}	0.65± 0.03 ⁱ	2.50± 0.09 ^a	1.83± 0.09 ^d	1.61± 0.09 ^e	1.12± 0.08 ^e	0.80± 0.07 ^h	1.28± 0.08 ^f	2.00± 0.08 ^c	2.10± 0.12 ^c
组氨酸 His	0.24± 0.04 ^{abcd}	0.28± 0.06 ^{ab}	0.33± 0.09 ^a	0.14± 0.03 ^{def}	0.34± 0.11 ^a	0.34± 0.08 ^a	0.19± 0.03 ^{bcd}	0.11± 0.02 ^{ef}	0.08± 0.01 ^f	0.17± 0.01 ^{cdef}	0.25± 0.07 ^{abc}	0.23± 0.05 ^{abcd}
精氨酸 Arg	1.85± 0.11 ^e	2.89± 0.15 ^b	2.27± 0.14 ^c	0.92± 0.06 ^g	2.04± 0.11 ^d	1.42± 0.07 ^f	1.54± 0.08 ^f	0.91± 0.11 ^g	0.63± 0.07 ^h	0.72± 0.07 ^h	2.38± 0.09 ^c	3.93± 0.11 ^a
赖氨酸 Lys [*]	0.46± 0.03 ^{de}	1.24± 0.09 ^a	1.14± 0.08 ^{ab}	0.34± 0.06 ^{ef}	1.08± 0.09 ^b	0.81± 0.09 ^c	0.42± 0.08 ^e	0.25± 0.06 ^{fg}	0.14± 0.03 ^g	0.59± 0.11 ^d	0.73± 0.09 ^c	1.23± 0.07 ^a
半胱氨酸 Cys	0.56± 0.05 ^{abc}	—	0.62± 0.04 ^{ab}	0.49± 0.08 ^{cde}	0.65± 0.07 ^a	0.53± 0.07 ^{bcd}	0.60± 0.05 ^{ab}	0.45± 0.08 ^{cde}	—	0.41± 0.07 ^e	0.64± 0.07 ^a	0.43± 0.08 ^{de}
酪氨酸 Tyr	0.97± 0.10 ^{def}	1.18± 0.07 ^{bcd}	1.32± 0.14 ^{ab}	0.81± 0.11 ^{fg}	1.45± 0.15 ^a	1.12± 0.09 ^{bcd}	1.07± 0.14 ^{cde}	0.84± 0.12 ^{fg}	0.62± 0.09 ^g	0.90± 0.17 ^{ef}	1.30± 0.14 ^{abc}	1.08± 0.11 ^{cde}
氨基酸总量 Total amino acids	37.72± 1.93 ^{de}	34.86± 1.86 ^{ef}	46.22± 1.85 ^b	22.99± 3.56 ^g	50.02± 3.53 ^a	37.81± 2.44 ^{de}	32.55± 1.26 ^f	21.79± 0.71 ^{gh}	19.09± 1.48 ^h	25.31± 2.20 ^g	41.16± 1.08 ^{cd}	43.58± 0.64 ^{bc}
必需氨基酸总量 Total essential amino acids	7.10± 0.15 ^b	7.73± 0.41 ^a	7.63± 0.27 ^a	3.55± 0.27 ^e	7.75± 0.13 ^a	6.69± 0.14 ^c	5.37± 0.10 ^e	4.79± 0.29 ^f	2.73± 0.05 ^h	4.41± 0.41 ^f	6.07± 0.10 ^d	6.25± 0.04 ^d

注:“—”表示未检测到或不存在; * 表示必需氨基酸。同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。Note: “—” means that the substance is not been determined or does not exist; * means essential amino acid. Data in the same row with different lowercase are significantly different ($P<0.05$).

对绿茶饮料中游离氨基酸的含量与感官评分进行 Pearson's 相关性分析。如表4所示:茶氨酸含量与绿茶饮料整体滋味呈显著正相关;谷氨酸、异亮氨酸含量与绿茶饮料回甘呈显著负相关;谷氨酸、异亮氨酸、半胱氨酸含量与绿茶饮料苦度呈显著正相关。滋味特征是多种滋味物质综合作用的结果,它们之间有

表4 绿茶饮料游离氨基酸含量与感官评分相关性分析

Table 4 Correlation analysis between the contents of free amino acids and sensory scores in green tea beverages

游离氨基酸 Free amino acids	苦度 Bitterness	涩度 Astringency	回甘 Sweetness	整体滋味 Taste
茶氨酸 The	0.496	0.378	-0.479	0.590 [*]
天冬氨酸 Asp	0.339	0.221	-0.303	0.314
谷氨酸 Glu	0.578 [*]	0.494	-0.615 [*]	0.571
苏氨酸 Thr	-0.143	-0.183	0.088	-0.432
丝氨酸 Ser	0.400	0.255	-0.326	0.253
甘氨酸 Gly	-0.186	0.111	0.267	-0.244
丙氨酸 Ala	0.102	0.027	-0.029	-0.024
脯氨酸 Pro	-0.584	-0.584	0.705	-0.486
缬氨酸 Val	0.524	0.350	-0.479	0.304
异亮氨酸 Ile	0.688 [*]	0.571	-0.644 [*]	0.453
亮氨酸 Leu	0.356	0.183	-0.283	0.109
苯丙氨酸 Phe	0.399	0.321	-0.263	0.125
组氨酸 His	0.307	0.238	-0.249	0.185
精氨酸 Arg	0.225	0.101	-0.081	0.042
赖氨酸 Lys	0.117	0.085	-0.074	-0.007
半胱氨酸 Cys	0.665 [*]	0.488	-0.576	0.424
酪氨酸 Tyr	0.451	0.380	-0.423	0.320

Note: * $P<0.05$.

协同作用,也有抑制作用,而且与其味感阈值也有直接关系。通过相关性分析研究可以进一步明确游离氨基酸组分与滋味之间的关系,由于绿茶饮料氨基酸组成以及含量不同,感官呈味强度也不同。

3 讨论

本研究通过 HS-SPME/GC-MS 对绿茶饮料的挥发性香气成分进行分析,共鉴定出 135 种香气物质。12 种绿茶饮料共有的挥发性物质是 α -松油醇、柠檬烯和芳樟醇,根据 OAV 分析,绿茶饮料芳樟醇的 OAV 为 1.95~72.22,以 3 号茉莉清茶最高,因此可以确定芳樟醇对 12 种绿茶饮料的整体香气轮廓贡献均较大。刘盼盼等^[14]对不同产地绿茶饮料的香气成分研究发现了芳樟醇在 5 种不同类型的绿茶饮料中的气味活度值均较高,对整体香气贡献较大,本研究结果与之相一致。蔡贤坤等^[20]研究发现凉茶中含量最高的香气成分是芳樟醇。邸太妹等^[24]报道了 α -蒎烯、蒎品油烯、苯甲酸甲酯、3-萜烯、1-甲基萜、吡嗪为槐花绿茶特征性成分。不同产地或来源的茶饮料种类繁多,且样品中的挥发性风味成分组成复杂。

电子鼻可以有效区分 12 种绿茶饮料的风味特征。本研究中,2 和 8 号 2 个品牌的冰橘绿茶气味相似,结合 HS-SPME/GC-MS 分析结果可知,2、8 号绿茶饮料共有的挥发性物质有 21 种。9 号样品相对独立于其他样品,己-2-烯酸乙酯是 9 号蜂蜜柚子茶特有的香气成分。使用电子舌对不同绿茶饮料滋味品质进行差异性和 PCA 分析的结果表明,不同绿茶饮料之间滋味品质差异明显,因此电子舌能区分不同种类的绿茶饮料。其中,11 号原叶绿茶饮料在 PCA 图中距离其他样品较远,其滋味与其他绿茶饮料差别最明显,可能是由于其配料与其他样品差异显著,没有添加食用香精。关为等^[25]利用电子舌对 7 种绿茶饮料进行滋味检测,结果显示电子舌能够很好区分这 7 种绿茶饮料,主成分分析图中的区分指数高达 96。

12 种绿茶饮料中含量最高的氨基酸均为茶氨酸,茶氨酸是茶饮料滋味鲜爽、醇和的重要组成之一,可用于提升绿茶饮料的风味。叶青青等^[1]研究发现不同产地无糖绿茶饮料中茶氨酸是最主要的氨基酸组分,本研究结果与之相一致。3、5、11 号绿茶饮料的鲜味氨基酸(The+Asp+Glu)含量较高,这与电子舌所测的鲜味结果一致。茶氨酸含量与绿茶饮料的整体滋味呈显著正相关($P<0.05$),感官评价结果显示 3、5 号绿茶饮料整体滋味得分最高。

香气是决定绿茶饮料品质的重要因素之一,绿茶饮料中香气物质的分离鉴定,对于了解其风味化学组成、风味保持和增香都具有重大的实际意义。本试验通过 HS-SPME/GC-MS、电子鼻、电子舌和氨基酸分析技术研究不同绿茶饮料的香气成分和滋味物质,确定了绿茶饮料的主要风味成分,该研究结果将为绿茶饮料的开发提供参考,为绿茶饮料风味品质辨别提供一定的理论依据。

参考文献 References:

- [1] 叶青青,刘盼盼,汪芳,等.不同产地无糖绿茶饮料滋味特征差异分析[J].食品科学,2019,40(19):23-31.
Ye Q Q, Liu P P, Wang F, et al. Differences in taste characteristics of sugar-free green tea beverages from different producing areas[J]. Food Science, 2019, 40(19): 23-31 (in Chinese with English abstract).
- [2] 陈金华,王英姿,黄建安,等.市售茶饮料中主要功效成分分析[J].食品安全质量检测学报,2019,10(1):187-194.
Chen J H, Wang Y Z, Huang J A, et al. Analysis of main functional ingredients in tea beverage from market[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(1): 187-194 (in Chinese with English abstract).
- [3] 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.
Ma M J, Chang R, Luo L Y, et al. Changes in biochemical components and physical characteristics of fragrant green tea infusion during sterilization and storage[J]. Food Science, 2015, 36(6): 109-113 (in Chinese with English abstract).
- [4] 李洁,董昕阳,冯瑛,等.液体茶饮料品质研究进展及发展展望[J].中国茶叶加工,2018,30(2):23-27.
Li J, Dong X Y, Feng Y, et al. Research progress and development prospect of liquid tea beverage[J]. China Tea Processing, 2018, 30(2): 23-27 (in Chinese with English abstract).
- [5] 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.
Zhang J, Tang D S, Gong S Y, et al. Effect of baking on the aroma quality of green tea produced in summer and autumn[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2010, 10(6): 94-100 (in Chinese with English abstract).
- [6] 范霞,陈荣顺.SPME/GC-MS法结合电子鼻技术测定茶叶中的香气成分[J].质量安全与检验检测,2019,29(2):1-6,12.
Fan X, Chen R S. Determination of aromatic components in tea by SPME/GC-MS combined with electronic nose technology[J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2019, 29(2): 1-6, 12 (in Chinese with English abstract).
- [7] 杨卫,鲜殊,李大祥,等.邻苯二甲酸柱前衍生反相高效液相色谱法测定茶叶中17种游离氨基酸[J].茶叶科学,2011,31(3):211-217.
Yang W, Xian S, Li D X, et al. RP-HPLC determination of seventeen free amino acids in tea with O-phthalaldehyde precolumn derivation[J].

- Journal of Tea Science, 2011, 31(3): 211-217 (in Chinese with English abstract).
- [8] 陈然, 孟庆佳, 刘海新, 等. 不同种类茶叶游离氨基酸组分差异分析[J]. 食品科技, 2017, 42(6): 258-263.
Chen R, Meng Q J, Liu H X, et al. Variance analysis of free amino acid composition in different kinds of tea[J]. Food Science and Technology, 2017, 42(6): 258-263 (in Chinese with English abstract).
- [9] Qin O Y, Yang Y C, Wu J Z, et al. Measurement of total free amino acids content in black tea using electronic tongue technology coupled with chemometrics. [J]. LWT: Food Science and Technology, 2020, 118: 108768.
- [10] 王锡洪, 梁慧玲, 毛斌瑛, 等. 茶氨酸的开发利用现状与展望[J]. 中国茶叶, 2021, 43(3): 6-10.
Wang X H, Liang H L, Mao B Y, et al. The current situation and prospect of the utilization of theanine[J]. China Tea, 2021, 43(3): 6-10 (in Chinese with English abstract).
- [11] 王仲礼, 赵晓红. 茶饮料香气改善技术[J]. 江苏调味副食品, 2006, 23(3): 9-12.
Wang Z L, Zhao X H. Fragrance improvement of tea brewage[J]. Jiangsu Condiment and Subsidiary Food, 2006, 23(3): 9-12 (in Chinese with English abstract).
- [12] 刘盼盼, 许勇泉, 邹纯, 等. 不同茶类纯茶饮料灭菌贮藏过程中品质变化研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(1): 202-210.
Liu P P, Xu Y Q, Zou C, et al. Studies on the quality change of tea infusion beverages during sterilization and storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(1): 202-210 (in Chinese with English abstract).
- [13] Alasalvar C, Topal B, Serpen A, et al. Flavor characteristics of seven grades of black tea produced in Türkiye[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(25): 6323-6332.
- [14] 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.
Liu P P, Liu X H, Luo L X, 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).
- [15] 刘建华, 朱荣荣, 曾倩华, 等. 基于 SPME-GC-MS 和电子鼻分析臭氧-流态冰处理对大黄鱼风味的影响[J]. 食品科学技术学报, 2023, 41(1): 154-162.
Liu J H, Zhu R R, Zeng Q H, et al. Effects of ozone-ice slurry treatment on flavor of *Pseudosciaena crocea* based on SPME-GC-MS and electronic nose analysis[J]. Journal of Food Science and Technology, 2023, 41(1): 154-162 (in Chinese with English abstract).
- [16] 张靖, 周桑, 周志豪, 等. pH 对黑水虻蛋白美拉德产物风味特性的影响[J]. 生物加工过程, 2023, 21(3): 326-333.
Zhang J, Zhou S, Zhou Z H, et al. Effects of pH on flavor characteristics of Maillard products from black soldier fly[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2023, 21(3): 326-333 (in Chinese with English abstract).
- [17] 何阳春, 宋华良, 惠国华. 基于 SRSAnose 系统的茶饮料智能感官分析方法研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(8): 197-202.
He Y C, Song H L, Hui G H. Investigation of tea beverage intelligent sensory analysis method utilizing SRSAnose system[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(8): 197-202 (in Chinese with English abstract).
- [18] 吴进菊, 王越, 曾瑞萍, 等. 电子舌在绿茶饮料滋味品质评价中的应用研究[J]. 保鲜与加工, 2018, 18(4): 114-118.
Wu J J, Wang Y, Zeng R P, et al. Application of electronic tongue in the taste quality evaluation of green tea beverage[J]. Storage and Process, 2018, 18(4): 114-118 (in Chinese with English abstract).
- [19] Kang Suyoung, 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.
Kang S, Zhu Y, Zheng X Q, et al. Multivariate statistical analysis of volatile compounds in green teas from different harvesting seasons[J]. Food Science, 2018, 39(14): 268-275 (in Chinese with English abstract).
- [20] 蔡贤坤, 及晓东, 吴国琛. 三种品牌凉茶饮料挥发性组分的 SPME-GCMS 分析[J]. 食品工业, 2016, 37(2): 227-280.
Cai X K, Ji X D, Wu G C, et al. Analysis of three brands of herbal tea of the volatile components by SPME-GCMS[J]. The Food Industry, 2016, 37(2): 227-280 (in Chinese with English abstract).
- [21] 郑灿芬. 一款市售能量饮料的香气成分分析[J]. 饮料工业, 2019, 22(1): 12-16.
Zheng C F. Analysis of aroma components of a commercially available functional beverage[J]. Beverage Industry, 2019, 22(1): 12-16 (in Chinese with English abstract).
- [22] 陈慧敏, 李晓晗, 王漪, 等. 基于电子鼻分析评价提香工艺对红茶香气特征的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(18): 234-237, 242.
Chen H M, Li X H, Wang Y, et al. Effect of aroma-improving processing on black tea aroma characteristics based on electronic nose analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(18): 234-237, 242 (in Chinese with English abstract).
- [23] 贺习文, 高勤叶, 黄姣姣, 等. 离子交换色谱-茚三酮柱后衍生法同时测定绿茶饮料中 39 种游离氨基酸[J]. 饮料工业, 2020, 23(1): 35-40.
He X W, Gao Q Y, Huang J J, et al. Simultaneous determination of 39 free amino acids in green tea beverages by ion exchange chromatography with ninhydrin post-column derivatization[J]. Beverage Industry, 2020, 23(1): 35-40 (in Chinese with English abstract).
- [24] 邱太妹, 王漪, 杨绍兰, 等. 槐花绿茶窈制技术优化及其香气分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(18): 244-250, 305.
Di T M, Wang Y, Yang S L, et al. Scenting technology optimization and aroma analysis of flos sophorae green tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(18): 244-250, 305 (in Chinese with English abstract).
- [25] 关为, 田呈瑞, 陈卫军, 等. 电子舌在绿茶饮料区分辨中的应用[J]. 食品工业科技, 2012, 33(13): 56-59.
Guan W, Tian C R, Chen W J, et al. Application of electronic tongue on green tea beverage discrimination[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(13): 56-59 (in Chinese with English abstract).