

外源 β -胡萝卜素对茶提取物提香作用的研究

龙丹¹, 刘晓辉^{1*}, 罗龙新¹, 吴函殷²

(1. 深圳市深宝技术中心有限公司, 深圳 510115; 2. 婺源县聚芳永茶业有限公司, 婺源 333200)

摘要: **目的** 研究茶叶浸提阶段添加外源 β -胡萝卜素对茶提取物的香气提升效果。**方法** 在绿茶、红茶、乌龙茶浸提阶段, 添加一定量的外源 β -胡萝卜素, 利用热氧化或复合氧化2种方式促进其降解释香, 运用顶空固相微萃取接气质联用(head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)的方法, 检测茶提取物的香气总量和组分。**结果** 外源 β -胡萝卜素在茶叶浸提热氧化作用或复合氧化作用下均能有效降解, 有利于绿茶、红茶、乌龙茶提取物香气总量的提高。另外, 复合氧化作用能促进茶提取物中醛类香气物质的大量生成。**结论** β -胡萝卜素有望作为天然风味调节剂, 用于茶提取物及茶饮料的香气提升。

关键词: β -胡萝卜素; 茶提取物; 香气提升

Aroma enhancement of exogenous β -carotene in tea extracts

LONG Dan¹, LIU Xiao-Hui^{1*}, LUO Long-Xin¹, WU Han-Yin²

(1. Shenzhen Shenbao Technology Center Co., Ltd., Shenzhen 510115, China; 2. Wuyuan Jufangyong Tea Industrial Co., Ltd., Wuyuan 333200, China)

ABSTRACT: Objective To study the aroma enhancement of exogenous β -carotene in tea extracts. **Methods** β -carotene was separately added at the leaching stage of green tea, black tea and Oolong tea, and released volatile aroma through the thermal oxidation or composite oxidation. The total volume and components of volatile aroma in tea extracts were detected by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). **Results** Exogenous β -carotene could effectively degrade and promote the total aroma of green tea extracts, black tea extracts and oolong tea extracts through the thermal oxidation or composite oxidation. In addition, aldehyde type aroma were generated observably by composite oxidation. **Conclusion** β -carotene is prospectively applied for aroma enhancement in tea extracts and tea beverage as a natural flavour enhancer.

KEY WORDS: β -carotene; tea extracts; aroma enhancement

1 引言

β -胡萝卜素是一种广泛存在于植物体内的具有共轭多烯结构的脂溶性天然色素物质(见图1)。 β -胡萝卜素中

含有异戊二烯类的特殊结构, 在光、热、氧化、酶、微生物等诱导因素的作用下极不稳定^[1], 会不同程度地降解为具有香气特征的降异戊二烯化合物, 包括紫罗兰酮、环柠檬醛、二氢猕猴桃内酯、氧化异佛尔酮、2,2,6-三甲基环己

基金项目: 深圳市创业资助项目(CYZZ20170327145804274)

Fund: Supported by Entrepreneurship Foundation of Shenzhen (CYZZ20170327145804274)

*通讯作者: 刘晓辉, 高级工程师, 主要研究方向为茶饮料加工与风味品质化学。E-mail: liuxiaohui@sbsy.com.cn

*Corresponding author: LIU Xiao-Hui, Senior Engineer, Research and Development Center of Shenbao Industrial Co., Ltd, No.24, Jinyuan Road, Longgang District, Shenzhen 518115, China. E-mail: liuxiaohui@sbsy.com.cn

酮等具有愉悦花香气味的物质(表 1^[2,3])。茶树是一种 β -胡萝卜素含量较高的植物^[4], 早有研究表明, 茶叶中的 β -胡萝卜素能在红茶发酵期间, 部分转化为 β -紫罗兰酮以及次级降解产物二氢海葵内酯、茶螺烯酮等, 这些微量的类胡萝卜素降解产物有利于红茶香型的形成, 对香气品质的贡献尤为显著^[5-7]。另有研究称, 在红茶加工过程中, 外源添加 β -胡萝卜素同样有助于红茶香气形成^[8]。

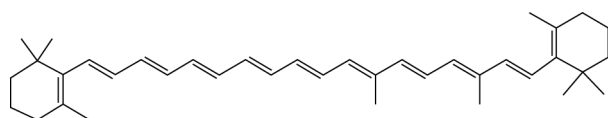


图 1 β -胡萝卜素的结构
Fig. 1 The structure of β -carotene

目前, β -胡萝卜素已作为重要的外源增香物质应用于烟草^[9]、果酒^[10]、面包^[2]等领域以提升产品的香气浓度或改善香气类型。在茶叶领域, 大量文献表明茶叶中 β -胡萝卜素含量和茶叶品质呈正相关性^[11], 研究添加外源 β -胡萝卜素对茶提取物感官品质的促进作用, 以及在茶提取物中的降解产物种类与含量, 有利于进一步开发具有特色香型的茶制品。本文选取绿茶、红茶、乌龙茶为原料, 在茶叶浸提阶段添加外源 β -胡萝卜素, 在热氧化或复合氧化作用下, 得到相应的茶提取物, 并通过检测香气总量和组分, 进一步明确外源 β -胡萝卜素在茶提取物中的释香和增香效果, 为茶提取物品质提升及 β -胡萝卜素的深度利用提供参考。

表 1 β -胡萝卜素氧化降解的主要产物及其香气特征
Table 1 Major oxidative degradation products of β -carotene and their aroma characteristics.

降解产物	结构式	香气特征
α -紫罗兰酮		有酷似紫罗兰花香气, 还有木香气息, 并伴有果香香韵
β -紫罗兰酮		有紫罗兰花香气, 但木香韵更为突出
β -环柠檬醛		有强烈的青香香气, 柑橘和马鞭草香气
甲基庚烯酮		具有水果香气和新鲜清香香气
2,2,6-三甲基环己酮		有水果和青草样香气, 并有木香香韵
二氢猕猴桃内酯		具有爆玉米、巧克力、坚果类、烘焙淀粉类食品的特征, 烘烤香气突出, 香气厚实
香叶基丙酮		具有花香、醛香、果香、青香
巨豆三烯酮		具有烟草香和辛香底韵
异佛尔酮		轻微香烟气味
氧化异佛尔酮		烘烤坚果香、咖啡香、肉香

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与amp;试剂

手动 SPME 进样器、50/30 μm 二甲基苯/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); SHZ-B 水浴恒温振荡器(上海博讯实验有限公司医疗设备厂); HH-4 数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司); Abbemat300 折光仪(奥地利安东帕中国有限公司)。

炒青绿茶(陕西鹏翔茶业股份有限公司); 清香乌龙茶(广西横县丰华茶厂); 工夫红茶(云南昆明南香茶业有限公司); 水溶型 β -胡萝卜素粉末(佛山市禾大生物科技有限公司); 30% H_2O_2 (分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 一水柠檬酸(食品级, 广州硕维食品技术有限公司)。

2.2 试验方法

2.2.1 香气成分检测方法

(1) 顶空固相微萃取(head space-solid phase micro extraction, HS-SPME)方法

折光仪检测各处理组茶汤的原始 brix 值, 并将茶汤统一稀释至 brix=0.5%, 取 30 mL 稀释后茶汤于 60 mL 顶空瓶中, 加入 6 g NaCl, 加入已知浓度的癸酸乙酯为内标辅助定量分析。用带聚四氟乙烯垫底盖子密封瓶口, 立即放入 50 $^\circ\text{C}$ 水浴锅中平衡 10 min, 然后将装有 50/30 μm 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, 立即插入气相色谱仪进样口解吸附 3 min, 同时启动仪器收集数据。

(2) 气相色谱(gas chromatography, GC)条件

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

(3) 质谱(mass spectrometry, MS)条件

电子电离源为电子能量 70 eV; 质量扫描范围 50~450 u; 离子源温度 230 $^\circ\text{C}$; 四级杆温度 150 $^\circ\text{C}$; 质谱传输线温度 280 $^\circ\text{C}$ 。

2.2.2 香气审评方法

折光仪检测各处理组茶汤的原始 brix 值, 并将茶汤统一稀释至 brix=0.3%, 感官审评稀释后茶汤香气。

2.2.3 β -胡萝卜素热氧化及复合氧化处理

将 β -胡萝卜素粉末配制成 0.5%(m:m) β -胡萝卜素水溶液, 根据处理方式不同分为热氧化组“T1”、复合氧化组“T2”、复合氧化组“T3”3 组。热氧化组“T1”处理为: β -胡萝卜素溶液在 70 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下处理 2 h; 复合氧化组

“T2”处理为: 向 β -胡萝卜素溶液中添加 10 mL 30% H_2O_2 溶液后, 在 70 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下处理 2 h; 复合氧化组“T3”的处理为: 向 β -胡萝卜素溶液中添加 10 mL 30% H_2O_2 溶液后, 在 70 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下处理 5 h。待处理时间结束后, 按“2.2.1 香气成分检测方法”, 对每个处理组的香气总量及组分进行检测。

2.2.4 β -胡萝卜素添至茶提取物

绿茶处理组: 取 20 g 绿茶茶叶, 用 300 g 70 $^\circ\text{C}$ 纯水溶解 0.1 g β -胡萝卜素粉末并冲泡茶叶, 加入 5 mL 30% H_2O_2 , 充分搅拌均匀后置于 70 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下浸提 1 h, 记为复合氧化组“GT2”, 同条件下不添加 H_2O_2 的处理记为热氧化组“GT1”, 同条件下不添加 H_2O_2 和 β -胡萝卜素的处理记为对照组“GCK”。待上述 3 组处理结束后, 按“2.2.1 香气成分检测方法”对每个处理的香气总量及组分进行检测, 并按“2.2.2 感官审评方法”, 对每个处理组茶汤进行感官审评。

乌龙茶处理组: 取 20 g 乌龙茶茶叶, 用 300 g 70 $^\circ\text{C}$ 纯水溶解 0.1 g β -胡萝卜素粉末并冲泡茶叶, 加入 10 mL 30% H_2O_2 , 充分搅拌均匀后置于 70 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下浸提 2.5 h, 记为复合氧化组“OT2”, 同条件下不添加 H_2O_2 的处理记为热氧化组“OT1”, 同条件下不添加 H_2O_2 和 β -胡萝卜素的处理记为对照组“OCK”。待上述 3 组处理结束后, 按“2.2.1 香气成分检测方法”对每个处理的香气总量及组分进行检测, 并按“2.2.2 感官审评方法”, 对每个处理组茶汤进行感官审评。

红茶处理组: 取 20 g 红茶茶叶, 用 300 g 70 $^\circ\text{C}$ 纯水溶解 0.2 g β -胡萝卜素粉末并冲泡茶叶, 加入 10 mL 30% H_2O_2 , 充分搅拌均匀后置于 70 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下浸提 3.5 h, 记为复合氧化组“BT2”, 同条件下不添加 H_2O_2 的处理记为热氧化组“BT1”, 同条件下不添加 H_2O_2 和 β -胡萝卜素的处理记为对照组“BCK”。待上述 3 组处理结束后, 按“2.2.1 香气成分检测方法”对每个处理的香气总量及组分进行检测, 并按“2.2.2 感官审评方法”, 对每个处理组茶汤进行感官审评。

3 结果与分析

3.1 β -胡萝卜素热氧化及化学氧化释香效果

β -胡萝卜素氧化降解产物如图 2 所示。由图 2 可知, β -胡萝卜素无论是在热氧化(“T1”组)还是复合氧化(“T2”和“T3”组)条件下, 均能有效降解并释放呈香的裂解产物。在“T2”和“T3”组中, β -胡萝卜素溶液在双氧水的化学氧化和热氧化双重作用下, 溶液色泽由鲜艳的“橙红色”变为“浅橙色”, 生成 β -紫罗兰酮, β -紫罗兰酮继续氧化生成次级氧化产物——二氢猕猴桃内酯。随着复合氧化时间由 2 h(“T2”组)延长至 5 h(“T3”组), β -紫罗兰酮、 β -环柠檬醛、2,2,6-三甲基环己酮、异佛尔酮、二氢猕猴桃内酯等主要降解产物呈明显的递增趋势。

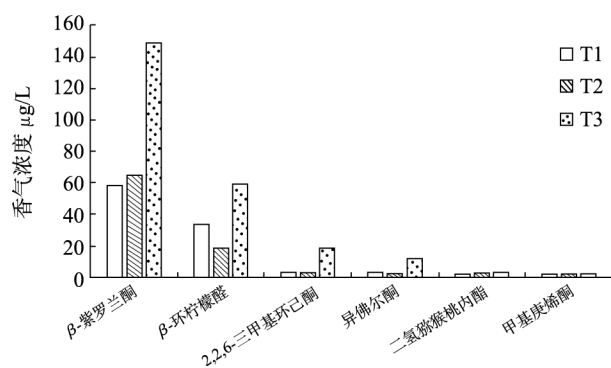


图 2 β -胡萝卜素氧化降解产物
Fig. 2 Oxidative degradation products of β -carotene

3.2 β -胡萝卜素对绿茶提取物香气提升作用

从绿茶提取物的总量来看(表 2), “GT1”组香气物质总量对比“GCK”组增加 4.19%, “GT2”组在“GT1”热氧化的基础上添加 H_2O_2 进行复合氧化, 香气总量对比对照组增加 42.13%, 在“GT1”组基础上提高 36.42%。

从香气组分来看(表 2), “GCK”组主要香气物质依次

为酮类、醇类、醛类, 在感官审评中以清香为主。在“GT1”组中, 醇类和酯类物质快速增长, 对比“GCK”组增长率分别为 40.00%和 47.46%, 醇类香气物质跃升为第一大类香气物质。其中, 绿茶特征香气成分芳樟醇提升 16.43%, α -萜品醇提升至 22.02%。另外新增 α -雪松醇和庚醇两种香气组分, 在感官审评中香型综合表现为清香、花香。在“GT2”组的复合氧化方式下, 醛类香气物质大幅度增长成为首类香气物质, 其次是酯类、烯类, 对比“GCK”组增长率分别为 156.35%、110.17%、28.89%。醛类中 β -环柠檬醛、苯甲醛、苯乙醛、癸醛均呈倍数式增长, 新增 3-甲基丁醛、己醛、庚醛、十一醛等脂肪族醛类, 降解产物种类更加丰富且相对含量增多, 在感官审评中香型表现为清香、花香及熟果香。

分析 β -胡萝卜素的降解产物含量变化可知(如图 3), 热氧化方式下的“GT1”组中, 呈清香的 β -环柠檬醛(增长率 54.17%)、异佛尔酮(增长率 27.78%)以及呈花香的 β -紫罗兰酮(增长率 26.56%)等降解产物增长较显著; 在“GT2”组中, H_2O_2 的催化作用进一步促进上述降解产物的增长, 其中异佛尔酮、2,2,6-三甲基环己酮、 β -环柠檬醛增长幅度较大, 对比“GT1”组分别增长 65.22%、54.55%、27.93%。

表 2 绿茶提取物中挥发性香气组分和总量
Table 2 The total volume and components of volatile aroma in green tea extracts

香气物质种类	GCK		GT1		GT2	
	含量($\mu\text{g/L}$)	含量($\mu\text{g/L}$)	vs GCK(%)	含量($\mu\text{g/L}$)	vs GCK(%)	vs GT1(%)
醇类	2.95	4.13	40.00	3.1	5.08	-24.94
芳樟醇	1.42	1.65	16.43	1.97	38.56	19.25
香叶醇	0.73	0.78	6.23	-	-	-
α -萜品醇	0.18	0.22	22.02	-	-	-
橙花醇	-	-	-	0.76	+	+
顺-3-己烯-1-醇	-	-	-	0.11	+	+
α -雪松醇	-	1.37	+	-	-	-
庚醇	-	0.11	+	-	-	-
醛类	2.52	2.57	1.98	6.46	156.35	151.36
β -环柠檬醛	0.72	1.11	53.10	1.42	96.46	28.32
苯甲醛	0.57	0.66	16.51	2.50	342.37	279.69
癸醛	0.13	0.19	42.22	0.41	209.68	117.75
苯乙醛	0.12	0.11	-7.06	0.45	282.51	311.57
烯类	0.45	0.31	-31.11	0.58	28.89	87.10
酮类	3.22	3.11	-3.42	3.92	21.74	26.05
酯类	0.59	0.87	47.46	1.24	110.17	42.53
总量	16.71	17.41	4.19	23.75	42.13	36.42

注: “vs GCK(%)”表示与 GCK 相比增加或减少的百分比; “vs GT1(%)”表示与 GT1 相比增加或减少的百分比; “-”表示此类该物质含量低于检测限; “+”表示新增物质。

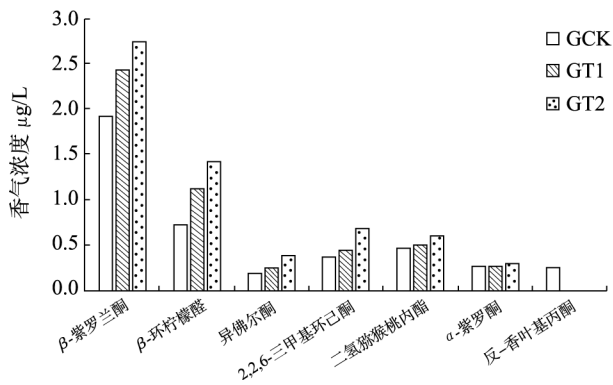


图 3 绿茶提取物中 β-胡萝卜素的降解产物

Fig. 3 Degradation products of β-carotene in green tea extract

3.3 β-胡萝卜素对乌龙茶提取物香气提升作用

由表 3 可知,“OT1”组和“OT2”组乌龙茶提取物中挥发性香气物质总量对比“OCK”组分别增加 13.19%和 12.94%,

2 种氧化方式下香气物质总量的增量基本持平。

从乌龙茶提取物的香气组分变化来看(表 3),“OCK”组主要香气物质类别依次为醇类、醛类、烯类,在感官审评中香型表现为清香为主,透花果香。在“OT1”组中,β-胡萝卜素热氧化产物的大量生成促使酮类、酯类、醛类物质快速增长,增长率分别为 101.09%、45.36%、33.49%,酮类物质成为继醇类、醛类之后的第三大类主要香气物质。其中清香型乌龙茶的特征香气物质 β-紫罗兰酮增长 58.62%,同时新增呈茉莉花香的顺-茉莉酮,在感官审评中香型表现为花果香显。在“OT2”组复合氧化方式下,醛类物质含量呈倍数增长(增长率为 135.72%),这一增长趋势与本文绿茶“GT2”组实验结果相一致。另外,“OT2”组中一些清香型乌龙茶特征性香气物质含量变化幅度较大,如呈花木香及水果百合香的橙花醇对比“OCK”组提高近 82 倍,而呈清香的烯类及部分醇类香气物质(如橙花叔醇、苯乙醇、香叶醇、雪松醇)种类有所减少,在感官审评中香型表现为清香减弱,花果香浓郁。

表 3 乌龙茶提取物中挥发性香气组分和总量

Table 3 The total volume and component of volatile aroma in Oolong tea extracts

香气物质种类	OCK		OT1		OT2	
	含量(μg/L)	含量(μg/L)	vs OCK(%)	含量(μg/L)	vs OCK(%)	vs OT1(%)
醇类	463.97	560.71	20.85	449.17	-3.19	-19.89
芳樟醇及氧化物	199.33	311.14	56.09	185.13	-7.13	-40.50
橙花叔醇	213.23	167.13	-21.62	-	-	-
α-萜品醇	21.23	35.79	68.62	23.72	11.76	-33.72
苯乙醇	11.97	20.51	71.31	-	-	-
香叶醇	11.26	17.45	54.92	-	-	-
雪松醇	4.08	4.65	13.85	-	-	-
橙花醇	2.87	4.03	40.26	240.32	8262.73	5862.14
醛类	61.20	81.70	33.49	144.27	135.72	76.58
苯乙醛	24.99	27.27	9.12	35.84	43.43	31.44
己醛	15.27	20.08	31.52	34.81	128.00	73.36
苯甲醛	9.88	15.09	52.76	55.34	460.09	266.64
癸醛	5.70	3.71	-35.05	2.64	-53.71	-28.72
β-环柠檬醛	5.36	11.99	123.67	11.74	119.00	-2.09
庚醛	-	3.57	+	3.90	+	9.25
烯类	27.08	21.11	-22.05	-	-	-
酮类	25.24	50.75	101.09	36.00	42.63	-29.07
顺-茉莉酮	-	4.34	+	-	-	-
酯类	16.18	23.52	45.36	8.66	-46.46	-63.17
乙酸苯乙酯	-	2.26	+	-	-	-
吡啶	8.79	10.26	14.4	7.97	-10.2	-22.4
总量	674.93	763.96	13.19	762.28	12.94	-0.22

注:“vs OCK(%)”表示与 OCK 相比增加或减少的百分比;“vs OT1(%)”表示与 OT1 相比增加或减少的百分比;“-”表示此类该物质含量低于检测限;“+”表示新增物质。

由图 4 可知,“OT1”组中 β -胡萝卜素降解产物含量和种类较“OCK”组均有所增加,其中呈清香的 β -环柠檬醛和呈果香的 2,2,6-三甲基环己酮增长 1.2 倍,呈轻微香烟的异佛尔酮以及呈花香的 β -紫罗兰酮的增长率分别为 83.01% 和 58.62%,与此同时新增次级氧化产物——二氢猕猴桃内酯(β -紫罗兰酮的降解产物)。在“OT2”组中, β -紫罗兰酮和异佛尔酮在 H_2O_2 的催化作用下进一步增加,2,2,6-三甲基环己酮和 β -环柠檬醛较“OT1”组有所减少,未检测出二氢猕猴桃内酯。

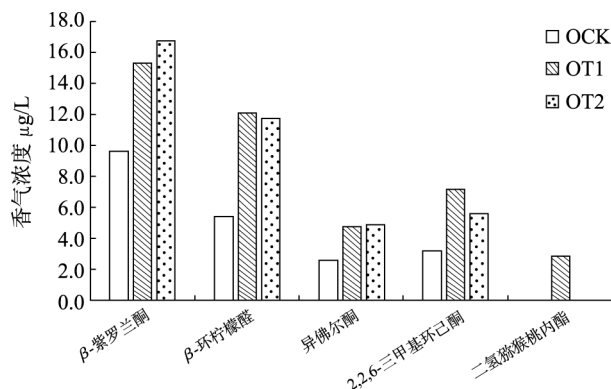


图 4 乌龙茶提取物中 β -胡萝卜素的降解产物

Fig. 4 Degradation products of β -carotene in Oolong tea extract

3.4 β -胡萝卜素对红茶提取物香气提升作用

由表 4 可知,“BT1”组的红茶香气总量对比“BCK”组增长 75.53%, 高于“BT2”组(增长率 34.8%)。从红茶香气种类及组分来看,“BCK”组的主要香气物质类别依次为醇类、醛类和烯类,在感官审评中香型表现为甜香,透花果香。“BT1”组中的醛类、酯类、醇类香气物质增长显著,增长率依次为 278.47%、195.88%、57.27%,是红茶香气总量增长的主要成因,同时新增苯甲醛、苯乙醛等物质进一步丰富了红茶原有香气组成,在感官审评中香型综合表现为花果香浓郁。在“BT2”组中, H_2O_2 处理进一步加速醛类物质(6.27 倍)和酯类物质(2 倍)的释放,醛类物质依然是复合氧化方式下增长最快的物质,与此同时醇类(-49.9%)、烯类(-5.47%)相对减少,“BT2”组在感官审评中香型表现为甜香及果香浓郁。

由图 5 可知,“BT1”组中的 β -胡萝卜素在热氧化条件下,能有效降解释放 β -紫罗兰酮(新增物质), β -紫罗兰酮具有典型的紫罗兰香味和木质香味且感官阈值(0.2 $\mu\text{g/L}$)较低^[12],在滇红、祁红、正山小种、金骏眉等我国传统名优红茶中均被检出^[13],是构成红茶香气骨架的基础性物质之一。在“BT2”组中, β -胡萝卜素在复合氧化条件下降解所得的 β -紫罗兰酮进一步提高,与此同时,对比“BCK”组和“BT1”组

表 4 红茶提取物中挥发性香气组分和总量
Table 4 The total volume and components of volatile aroma in black tea extracts

香气物质种类	BCK		BT1		BT2	
	含量($\mu\text{g/L}$)	含量($\mu\text{g/L}$)	vs BCK(%)	含量($\mu\text{g/L}$)	vs BCK(%)	vs BT1(%)
醇类	206.41	324.61	57.27	162.59	-21.23	-49.91
芳樟醇及其氧化产物	128.61	226.67	76.24	127.84	-0.60	-43.60
α -萜品醇	13.26	28.45	114.56	10.24	-22.74	-63.99
苯乙醇	7.39	12.82	73.57	6.39	-13.48	-50.15
雪松醇	5.45	8.19	50.41	10.15	86.46	23.97
橙花醇	2.54	15.84	523.63	-	-	-
醛类	17.59	66.58	278.47	127.83	626.67	92.00
糠醛	12.45	20.17	61.92	-	-	-
己醛	3.43	7.14	107.91	33.58	877.87	370.34
癸醛	1.70	3.19	87.30	2.67	57.09	-16.13
苯乙醛	-	26.68	+	29.21	+	9.49
苯甲醛	-	9.40	+	47.68	+	407.03
壬醛	-	-	-	9.77	+	+
β -环柠檬醛	-	-	-	4.92	+	+
烯类	14.22	14.80	4.09	13.99	-1.63	-5.50
酯类	10.10	29.87	195.88	30.33	200.40	1.53
总量	248.31	435.86	75.53	334.73	34.80	-23.20

注:“vs BCK(%)”表示与 BCK 相比增加或减少的百分比;“vs BT1(%)”表示与 BT1 相比增加或减少的百分比;“-”表示此类该物质含量低于检测限;“+”表示新增物质。

新增降解产物 β -环柠檬醛。 β -环柠檬醛和 β -紫罗兰均是构成国外(斯里兰卡、肯尼亚、印尼及印度等)多种优质高香红碎茶的主体香气成分之一^[14], 其含量的增长有利于改善和提高红茶的香气品质。

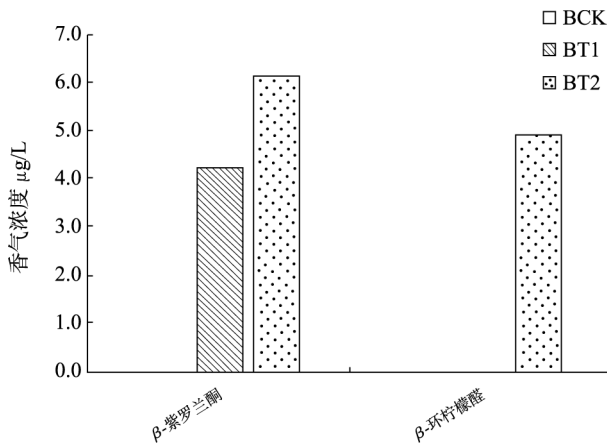


图 5 红茶提取物中 β -胡萝卜素的降解产物

Fig. 5 Degradation products of β -carotene in black tea extract

4 结 论

本研究发现, 在绿茶、红茶、乌龙茶的浸提环节添加外源 β -胡萝卜素, 在受热氧化及复合氧化下, 均能有效提高其提取物的香气总量。其中, 绿茶提取物在复合氧化方式下香气提升效果更明显, 而红茶提取物在热氧化方式下香气提升效果更明显, 乌龙茶提取物在 2 种氧化作用下香气总量提升效果持平。其次, 本文对 2 种氧化方式下茶叶香气物质类型及组分的分析表明, 不同的催化条件下所得茶提取物的主要芳香物质类型存在差异。其中, 复合氧化方式能有效促进醛类香气物质的大量生成, 这一结论在绿茶、红茶、乌龙茶三大类茶提取物中均得以验证, 而热氧化方式在上述三类茶提取物中促进生成的物质则各不相同, 在绿茶提取物表现为促进酯类、醇类香气物质的生成, 在乌龙茶提取物表现为促进酮类、醛类、醇类香气物质的生成, 而在红茶提取物表现为促进醛类、酯类、醇类香气物质的生成。再者, 本文对氧化条件与 β -胡萝卜素氧化产物的分析发现, β -胡萝卜素在复合氧化条件下降解产生的 β -紫罗兰酮(呈花香)含量高于热氧化条件, 且这一规律在三类茶提取物中均得以体现。与此同时, 香气感官审评结果表明, 复合氧化方式较热氧化方式更有利于茶叶香型由清香向花果香转变, 特别是在绿茶和乌龙茶提取物中这一规律较为凸显。相关研究表明, β -胡萝卜素分子在不同氧化条件下发生裂解的位置不同则产物不同, 在复合氧化中 H_2O_2 的催化作用下会加剧 $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ 键断裂, 促进 β -紫罗兰酮的释放^[15]。此外, β -胡萝卜素在 $\text{C}_6\text{-C}_7$, $\text{C}_7\text{-C}_8$, $\text{C}_8\text{-C}_9$, $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ 等处均有可能发生键的断裂^[16], 通常生成含 9、10、11、13 个

碳原子的物质, 如紫罗兰酮系列、香叶基丙酮、甲基庚烯酮、二氢猕猴桃内酯等。因此, 2 种氧化方式下香气物质的差异性可能与双键断裂的部位相关, 具体的氧化裂解机理有待进一步研究证实。

综上, 外源 β -胡萝卜素在茶叶浸提热氧化作用或复合氧化作用下均能有效降解, 生成大量芳香物质, 有利于提高茶提取物的香气总量以及丰富香气物质种类构成。此外, β -胡萝卜素具有一定的抗氧化效果且来源广泛^[17], 有望作为天然风味调节剂, 用于茶提取物及茶饮料的香气提升。

参考文献

- [1] 许春平, 王铮, 郑坚强, 等. 类胡萝卜素降解方式的研究综述[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2012, 27(4): 56-59.
Xu CP, Wang Z, Zheng JQ, et al. Review of research on degradation pattern of carotenoid [J]. J Zhengzhou Univ Light Ind: Nat Sci Ed, 2012, 27(4): 56-59.
- [2] 刘晓庚. 类胡萝卜素的氧化降解及其对面粉品质的影响[J]. 食品科学, 2010, (19): 457-460.
Liu XG. Effect of oxidative degradation products from carotenoids on flour quality [J]. Food Sci, 2010, (19): 457-460.
- [3] Hamid H, Kupan S, Yusoff MM. Dihydroactinidiolide from thermal degradation of β -carotene [J]. Inter J Food Prop, 2016, 5: 674-680.
- [4] 王新超, 杨亚军, 陈亮, 等. 天然胡萝卜素开发利用状况和设想[J]. 广西植物, 2006, 26(3): 334-337.
Wang XC, Yang YJ, Chen L, et al. The exploitation and utilization of natural carotenes in plants [J]. Guihaia, 2006, 26(3): 334-337.
- [5] Kato M. Studies on the savor of black tea: Metabolic regulation of aroma formation of black tea used β -carotene and sporobolomyces odoros [J]. Fac Domes Sci Otuma Womens Univ Bulletin, 1977, 13: 75-76.
- [6] Sanderson GW, Co H, Gonzalez JG. Biochemistry of tea fermentation: the role of carotenes in black tea aroma formation [J]. J Food Sci, 1971, 36(2): 231-236.
- [7] Ravichandran R. Carotenoid composition, distribution and degradation to flavour volatiles during black tea manufacture and the effect of carotenoid supplementation on tea quality and aroma [J]. Food Chem, 2002, 78(1): 23-28.
- [8] Omori M, Ikeya R, Obata Y. Effect β -carotene in methyl isobutylketone soluble fraction on the color components in black tea infusion [J]. Fac Domes Sci Otuma Womens Univ Bulletin, 1978, 14: 27-34.
- [9] 陶陶, 来苗, 姬小明, 等. 烤烟类胡萝卜素及其降解产物与香气特性的关系研究[J]. 西南农业学报, 2016, 29(2): 294-297.
Tao T, Lai M, Ji XM, et al. Relationship of carotenoid and its degradation products with aroma characteristics of flue-cured tobacco [J]. Southwest China J Agric Sci, 2016, 29(2): 294-297.
- [10] 王琦, 张惠玲, 周广志. 采用 HS-GC-MS 法对枸杞汁发酵前后香气成分的比较分析[J]. 酿酒科技, 2015, (8): 101-104.
Wang Q, Zhang HL, Zhou GZ, et al. Comparative analysis of aroma compounds in *Lycium chinense* juice and in *Lycium chinense* wine by HS-GC-MS [J]. Liq-Mak Sci Technol, 2015, (8): 101-104.
- [11] Ho CT, Zheng X, Li S. Tea aroma formation [J]. Food Sci Human Well,

- 2015, 4(1): 9–27.
- [12] Christian S, Peter S. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea: quantitative differences between tea leaves and infusion [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(3): 916–24.
- [13] 廉明, 吕世懂, 吴远双, 等. 我国 4 种红茶的挥发性成分分析[J]. *热带亚热带植物学报*, 2015, (3): 301–309.
Lian M, Lv SD, Wu YS, *et al.* Analysis of volatile compounds of four kinds of black tea from China [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2015, (3): 301–309.
- [14] 李真, 刘政权, 刘紫燕, 等. 国外红碎茶的香气特征[J]. *安徽农业大学学报*, 2015, 42(5): 692–699.
Li Z, Liu ZQ, Liu ZY, *et al.* Aroma characteristics of the broken black tea abroad [J]. *J Agric Univ Anhui*, 2015, 42(5): 692–699.
- [15] 杨志忠, 韦凤杰, 程向红, 等. 不同降解方法下 β -胡萝卜素降解产物的分析[J]. *农学学报*, 2011, 01(11): 13–17.
Yang ZZ, Wei FJ, Cheng XH, *et al.* Analysis of β -carotene degradation products with different degradation ways [J]. *J Agric*, 2011, 01(11): 13–17.
- [16] 李志芬. β -胡萝卜素的降解工艺及机理研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
Li ZZ. Studies on the degradation technology of β -carotene and the mechanism of degradation [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [17] 钮亭亭, 孙茜萍, 吴涛. 酵母生产类胡萝卜素的研究进展[J]. *发酵科技通讯*, 2017, 46(1):50–53.
Liu TT, Sun QP, Wu T. The research development of carotenoids production by yeast [J]. *Bull Ferment Sci Technol*, 2017, 46(1): 50–53.

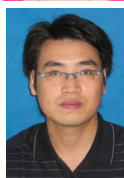
(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



龙 丹, 硕士, 研发工程师, 主要研究方向为高品质茶叶提取物开发及茶叶风味物质检测。

E-mail: 598361446@qq.com



刘晓辉, 高级工程师, 主要研究方向为茶饮料加工与风味品质化学。

E-mail: liuxiaohui@sbsy.com.cn