

湘式柑普茶——湘柑茶主要化学成分及挥发性成分分析

Analysis of the main chemical and volatile components of
Xianggan tea, Xiang-style Ganpu tea

李 想^{1,2,3,4} 付复华^{1,2,3,4} 潘兆平^{2,3,4} 王 琛^{1,2,3,4} 何 双^{2,3,4}

LI Xiang^{1,2,3,4} FU Fu-hua^{1,2,3,4} PAN Zhao-ping^{2,3,4} WANG Chen^{1,2,3,4} HE Shuang^{2,3,4}

(1. 湖南大学隆平分院, 湖南 长沙 410125; 2. 湖南省农业科学院农产品加工研究所, 湖南 长沙 410125; 3. 果蔬贮藏加工与质量安全湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410125; 4. 湖南省果蔬加工与质量安全国际科技创新合作基地, 湖南 长沙 410125)

(1. Longping Branch of Hunan University, Changsha, Hunan 410125, China; 2. Research Institute of Agricultural Products Processing, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China; 3. Hunan Provincial Key Laboratory of Fruit and Vegetable Storage, Processing and Quality Safety, Changsha, Hunan 410125, China; 4. Hunan Fruit and Vegetable Processing and Quality Safety International Technology Innovation Cooperation Base, Changsha, Hunan 410125, China)

摘要:目的: 湘柑茶是借鉴柑普茶的制法, 采用湖南安化黑茶——天尖茶与岳阳金盆柚的柑皮制备而成的, 旨在探明湘柑茶的品质。方法: 对比分析了天尖茶、柑皮及湘柑茶的主要化学成分、矿质元素含量以及挥发性成分。结果: 天尖茶、柑皮、湘柑茶的水分含量均 $<20\%$, 有利于贮藏。粗多糖、总黄酮、总酚含量高低顺序为天尖茶 $>$ 湘柑茶 $>$ 柑皮。天尖茶、柑皮、湘柑茶均含丰富的矿质元素, 含量较高的有 K、Ca、Mg、Mn。天尖茶、柑皮、湘柑茶中分别检出 61, 68, 69 种香气成分, 其关键香气化合物为 18~22 种, 天尖茶与柑皮制备成湘柑茶后检出了 14 种新的挥发性物质。结论: 湘柑茶结合了天尖茶和柑皮的香气与营养功效, 并产生了新的挥发性成分, 是具有湖南地域特色的新式茶饮。

关键词: 湘柑茶; 柑普茶; 黑茶; 柑皮; 主要化学成分; 矿质元素; 挥发性成分; 营养功效

Abstract: **Objective:** Xianggan tea, was made from Hunan Anhua dark tea, i. e. Tianjian tea and the mandarin peel of Yueyang Jinpen pomelo, based on the preparation method of Ganpu tea, and

基金项目: 湖南省重点领域研发计划 (编号: 2019NK2041); 湖南省农业科技创新基金项目 (编号: 2020CX47, 2020CX50)

作者简介: 李想, 女, 湖南大学在读硕士研究生。

通信作者: 付复华 (1978—), 男, 湖南大学研究员, 硕士生导师, 硕士。E-mail: fhfu686@163.com

收稿日期: 2021-06-01

this contributed to ascertaining the quality of Xianggan tea. **Methods:** The main chemical components, mineral element content and volatile components were analyzed in the Tianjian tea, mandarin peel and Xianggan tea. **Results:** The moisture content of Tianjian tea, mandarin peel, and Xianggan tea were all less than 20%, and made them easy for storage. The content of crude polysaccharides, total flavonoids, and total phenols was in the order of Tianjian tea $>$ Xianggan tea $>$ mandarin peel. Tianjian tea, mandarin peel, and Xianggan tea are rich in mineral elements, and the higher contents are K, Ca, Mg, and Mn. The 61 kinds of aroma components were detected in Tianjian tea, 68 kinds in mandarin peel, 69 kinds in Xianggan tea, and the key aroma compounds of three samples were 18~22 kinds. Moreover, the 14 kinds of new volatile substances were detected in the Xianggan tea, prepared from Tianjian tea and mandarin peel. **Conclusion:** The Xianggan tea, a new type of tea, shows the Hunan regional characteristics because of the combination of the aroma and the nutritional effects of Tianjian tea and mandarin peel, with the formation of new volatile components.

Keywords: Xianggan tea; Ganpu tea; dark tea; mandarin peel; main chemical components; mineral elements; aroma components; nutritional effects

普洱熟茶是一种以云南大叶种晒青茶为原料的后发酵茶, 主要活性成分为茶多酚、茶多糖以及茶色素等物质^[1]。柑皮系将新鲜柑橘内果肉掏空制成, 含有多种功

能成分(类黄酮、柠檬苦素、生物碱和精油等),具有杀菌抑菌以及抗氧化的作用^[2-3]。将柑皮干燥后贮藏,即为陈皮(*Pericarpium Citri Reticulatae*),陈皮作为药食两用的中药材,具有理气健脾、燥湿化痰等功效^[4]。柑普茶是将新会柑的果肉挖空,晒干,再将熟普洱茶填入其内,并经低温烘焙(或生晒、半生晒)、包装、陈化等工艺制成的复合型茶饮。由于柑普茶既有普洱的醇厚又有新会柑特有的果香味与陈香味,近年来深受消费者青睐。

安化黑茶与熟普茶同属后发酵陈茶类,其中的呈味物质生物碱、茶多酚、糖等在酶促反应与湿热作用下^[5],其内源成分发生氧化、缩合、降解等一系列反应,生成了更复杂的有利于黑茶品质的物质^[6],具有抗氧化、降血脂、抗菌消炎、预防肿瘤等药理功效^[7-8]。安化黑茶种类分为“三砖三尖一卷”,其中,天尖茶作为品质最好的黑茶而最具代表性。同时,湖南是柑橘种植大省,柑橘品种资源丰富。为了进一步提升湖南大宗农产品加工水平,提高黑茶与柑皮附加值,借鉴柑普茶的制作方法,选择采用湖南安化天尖茶与湖南湘地特色柑橘——金盆柚(*Citrus junos* Sieb. ex Tanaka'yuzu')的柑皮制成一种“湘式”柑普茶^[9],称之为“湘柑茶”。湘柑茶滋味独特,茶性温和甘醇,老少皆宜。目前对“湘柑茶”这一新型茶的研究较少,戚贺亭等^[9]研究了不同成熟度的柑皮对湘柑茶品质的影响,而湘柑茶的营养功能与挥发性成分的研究尚未见报道。

主要化学成分和挥发性成分等是研究产品功效的基础,而挥发性成分作为风味评价的重要指标^[10-11],对湘柑茶的功效评价有着重要作用。研究拟分析天尖茶、金盆柚的柑皮以及湘柑茶的主要化学成分、营养物质和挥发性成分,探讨湘柑茶在制作过程中主要成分的变化及营养与功效,为湘柑茶的贮藏和开发利用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

金盆柚:选择果皮未着色、生理未成熟、果实直径4.5~5.0 cm的金盆柚,湖南省岳阳县惠泰云有限公司;

天尖茶:黑茶,湖南省黑美人茶业股份有限公司;

没食子酸、芦丁标准品:成都曼思特生物科技有限公司;

福林酚:合肥博美生物科技有限公司;

乙醇、苯酚、碳酸钠、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠、葡萄糖、硫酸、环己酮、氯化钠、甲醇:分析纯,国药集团化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

高效离心机:Avanti J-26 XP型,美国贝克曼库尔特有限公司;

紫外—可见分光光度计:T6新世纪型,北京普析通

用仪器有限责任公司;

电感耦合等离子体质谱仪:7700 X型,美国 Agilent 公司;

气相色谱质谱仪(NIST08 谱库):6890N-5973 型,美国安捷伦公司;

二乙烯基苯/聚二甲基硅氧烷萃取头:DVB/PDMS, 50/30 μm , 65 μm ,德国默克公司。

1.3 试验方法

1.3.1 湘柑茶制备

清洗金盆柚→顶部开口→取肉→洗皮→晾干→填茶→杀青→干燥→成品包装^[12]

操作要点:

(1) 晾干:日晒至柑皮表面无水珠。

(2) 填茶:将天尖茶填入柑皮 4/5,天尖茶含水量<10%。

(3) 杀青:85 $^{\circ}\text{C}$ 杀青 30 min。

(4) 干燥:白天日晒,夜晚 45 $^{\circ}\text{C}$ 轻烘,持续 7 d。

1.3.2 样品制备 分别将安化天尖茶、金盆柚柑皮、湘柑茶经液氮急速冷冻后再机械粉碎,过 45 目筛,真空包装后于 4 $^{\circ}\text{C}$ 贮藏待测。

1.3.3 指标测定

(1) 水分含量:按 GB/T 8304—2013 执行。

(2) 总酚含量:按 GB/T 8313—2018 执行。

(3) 总黄酮含量:参照 SZDB/Z 349—2019。

(4) 粗多糖含量:参照 SN/T 4260—2015。

(5) 矿质元素:采用电感耦合等离子体质谱法^[13]。

1.3.4 挥发性物质分析

(1) HS-GC-MS 检测条件:参照文献^[9]稍作修改。取 3.00 g 样品移入 20 mL 顶空进样瓶中,加入 6 mL 饱和氯化钠溶液和 20 μL 的内标物环己酮(0.189 4 g/mL,乙醇稀释)后,立即用聚四氟乙烯隔垫密封,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 5 min,顶空萃取 30 min,插入老化好的萃取头,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 的气相色谱进样器中无分裂解吸 5.5 min。

(2) 质谱条件:电子轰击离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 275 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;母离子 m/z 285;激活电压 1.5 V;质量扫描范围 m/z 35~550。

通过质谱与标准 NIST 08 文库的保留指数比较,采用内标法计算挥发性化合物含量^[14]。

1.4 数据统计

采用 IBM SPSS Statistics 23 软件对数据进行 ANOVA 方差分析($P<0.05$ 表示有统计学差异),采用 Origin 2021 软件作图;所有试验平行 3 次,结果以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 主要化学成分

2.1.1 水分含量 由图 1 可知,天尖茶、柑皮和湘柑茶的

水分含量均 $<20\%$ ，有利于贮藏。对于后发酵的天尖茶来说，水分含量过低会影响其微生物含量，从而降低后发酵的效果；对于柑皮来说，烘干过程中失水过多会导致其营养成分流失；湘柑茶水分过高则易长霉菌。湘柑茶含水量为 $(8.23\pm0.03)\%$ ，符合 DBS 44/010—2018 中的要求 $(<13\%)$ 。

2.1.2 粗多糖、总黄酮和总酚 由图 2 可知，粗多糖、总黄酮和总酚含量均为天尖茶 $>$ 湘柑茶 $>$ 柑皮。天尖茶、柑皮、湘柑茶的粗多糖含量依次为 (2.12 ± 0.01) ， (1.56 ± 0.10) ， (2.00 ± 0.09) g/100 g。3 个样品之间的总黄酮、总酚含量均有较大差别 $(P<0.05)$ 。经混合后，湘柑茶的粗多糖、总黄酮和总酚含量均因稀释效应而降低，虽低于天尖茶，却高于柑皮。湘柑茶不仅结合了天尖茶和柑皮的功效，还含有较高的植物多糖、黄酮和酚类化合物，具有抗氧化、降血糖血脂、调节免疫功能、抑制炎症以及保护心脏等作用^[15-17]。

2.2 矿质元素

由表 1 可知，常量元素 K、Na 含量为天尖茶 $>$ 湘柑茶 $>$ 柑皮；Ca、Mg 含量为柑皮 $>$ 湘柑茶 $>$ 天尖茶。湘柑茶中 K、Na 含量受天尖茶影响，柑皮对湘柑茶 Ca、Mg 含

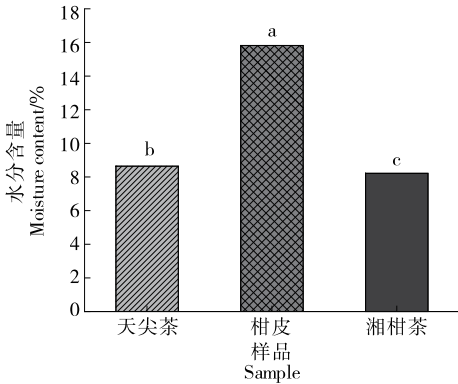
量影响起重要作用。3 种样品中均含 K 最多，说明湘柑茶可能使心脏和血管健康茁壮，维持人体体液恒定的 pH^[18-19]。Ca 是人体不可缺少的元素，含 Ca 较多的湘柑茶有预防血钙水平下降、骨质疏松和骨质增生的作用^[20-21]。

3 种样品中微量元素含量均为 $Mn>Fe>Zn>Cu$ ；湘柑茶各微量元素含量均低于天尖茶，高于柑皮。Mn、Fe、Zn、Cu 形成的酶有促进生长发育的作用，如果缺乏则会引起生长发育的停滞，说明湘柑茶可能增快发育、提高新陈代谢^[22]。天尖茶、黑茶和湘柑茶中有害元素 Hg 和 Cd 均未在样品中检出，Pb 含量均 <3.5 mg/kg，符合 DBS 44/010—2018 标准。

综上，湘柑茶结合了天尖茶和柑皮的矿质元素，有利于补充人体所需的营养元素，对人体健康和保健起重要作用。

2.3 挥发性成分

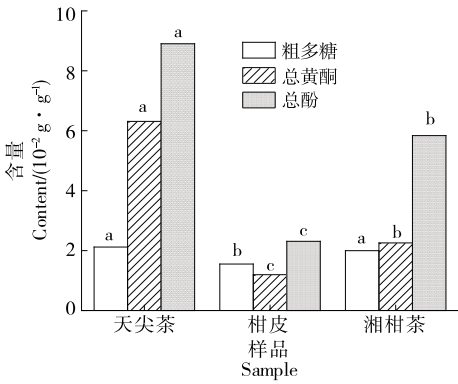
2.3.1 挥发性成分的解析 由表 2 可知，天尖茶、柑皮、湘柑茶中分别检出 61, 68, 69 种挥发性成分；而含量为天尖茶 $>$ 柑皮 $>$ 湘柑茶。3 种样品中均是烯类占比最多，其次是醇类(见图 3)。



字母不同表示差异显著 $(P<0.05)$

图 1 天尖茶、柑皮、湘柑茶水分含量

Figure 1 Themoisture content of Tianjian tea, Mandarin peel, Xianggan tea



不同样品同指标字母不同表示差异显著 $(P<0.05)$

图 2 粗多糖、总黄酮和总酚含量

Figure 2 Crude polysaccharides, total flavonoids and total phenol content

表 1 天尖茶、柑皮、湘柑茶矿质元素含量[†]

Table 1 Contents of mineral elements in Tianjian tea, Mandarin peel, Xianggan tea mg/kg

样品	钾	钠	钙	镁	铁	锌
天尖茶	20 576.73 $\pm$ 2.31 ^b	41.30 $\pm$ 0.86 ^a	994.59 $\pm$ 8.76 ^c	190.90 $\pm$ 8.63 ^c	641.09 $\pm$ 5.66 ^a	50.29 $\pm$ 2.10 ^a
柑皮	17 325.95 $\pm$ 20.20 ^c	12.80 $\pm$ 1.62 ^b	1 898.95 $\pm$ 2.28 ^a	2 658.35 $\pm$ 37.10 ^a	35.98 $\pm$ 0.98 ^c	16.63 $\pm$ 0.57 ^c
湘柑茶	20 757.09 $\pm$ 52.05 ^a	38.43 $\pm$ 1.67 ^a	1 188.86 $\pm$ 13.58 ^b	2 017.76 $\pm$ 17.85 ^b	612.78 $\pm$ 8.83 ^b	38.71 $\pm$ 2.84 ^b
样品	铜	锰	铅	汞	镉	
天尖茶	28.97 $\pm$ 0.36 ^a	1 439.25 $\pm$ 25.83 ^a	2.23 $\pm$ 0.17 ^a	—	—	
柑皮	4.02 $\pm$ 0.06 ^c	53.75 $\pm$ 1.15 ^c	0.13 $\pm$ 0.01 ^b	—	—	
湘柑茶	22.73 $\pm$ 1.39 ^b	962.32 $\pm$ 22.71 ^b	1.94 $\pm$ 0.10 ^a	—	—	

[†] 字母不同表示差异显著 $(P<0.05)$ ；“—”表示未检出。

表 2 天尖茶、柑皮、湘柑茶挥发性成分含量[†]
Table 2 Tianjian tea, Mandarin peel, Xianggan tea volatile ingredient content μg/g

种类	名称	天尖茶	柑皮	湘柑茶
醇类	环丁醇	5.15±0.29	—	—
	芳樟醇	214.96±6.19 ^b	223.13±4.06 ^a	142.75±5.58 ^c
	4-萜烯醇	24.84±1.68	—	—
	α-松油醇	15.78±1.16 ^b	22.40±1.68 ^a	11.49±3.13 ^b
	桉油烯醇	27.75±2.99 ^a	28.27±1.95 ^a	2.88±2.57 ^b
	α-毕澄茄醇	7.67±0.62 ^b	20.88±0.64 ^a	8.63±0.47 ^b
	2,3-丁二醇	2.26±0.14	—	—
	(一)-4-萜品醇	—	21.41±1.13 ^a	11.97±1.72 ^b
	金合欢醇	—	1.96±0.05	—
	榄香醇	—	7.02±0.82	—
	橙花叔醇	—	6.32±0.25	—
	β-桉叶醇	—	8.67±0.54 ^a	3.45±0.09 ^b
	顺式,顺式-4,6-辛二烯醇	—	—	1.38±0.08
	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	—	—	3.72±0.26
	(一)-芦丁烯醇	—	—	13.73±0.40
	绿花白千层醇	—	—	5.95±0.07
	右旋香芹酮	6.08±0.53 ^a	4.58±0.39 ^b	3.35±0.19 ^c
醛酮类	丙二醛乙缩醛	4.47±0.13 ^a	2.85±0.27 ^a	—
	2-异丙基-5-甲基-3-环己烯-1-酮	4.64±0.04	—	—
	7-叔丁基-A-四氢萘酮	8.12±0.15 ^a	6.31±0.11 ^a	—
	4-氧-β-大马士酮	9.60±0.19	—	—
	正癸醛	—	5.90±0.13 ^a	3.99±0.06 ^b
	3 甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	—	4.87±0.07 ^a	3.98±0.16 ^a
	1,5,6,7-四氢-4-吡啶酮	—	—	6.20±0.10
	百里酚	41.51±1.17 ^c	162.50±3.36 ^a	67.10±1.65 ^b
酚类	4-乙基-2-甲氧基苯酚	10.66±1.02 ^a	—	2.91±0.43 ^b
	4-甲基愈创木酚	17.21±0.27 ^a	—	4.37±0.13 ^b
	二氢丁香酚	5.19±0.18	—	—
	3-叔丁基苯酚	10.89±0.23	—	—
	3,4-二乙基苯酚	—	3.66±0.12 ^a	2.41±0.04 ^a
烷类	1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)-环己烷	12.57±0.04 ^a	—	7.52±0.12 ^b
	1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-(1-甲基亚乙基)-环己烷	15.57±0.15 ^a	11.52±0.26 ^b	—
	1,3-二甲基-5-(丙烯-1-基)金刚烷	—	6.59±0.14	—
	环己烷,戊基	—	—	2.43±0.07
	(S)-(一)-α-蒎烯	73.61±5.98 ^a	12.80±1.10 ^b	5.73±0.55 ^c
烯类	β-芹烯	15.84±1.60 ^b	33.10±2.84 ^a	2.09±0.03 ^c
	β-月桂烯	93.84±7.49 ^a	29.41±3.48 ^c	64.08±6.97 ^b
	α-水芹烯	47.47±2.69 ^a	18.92±1.32 ^c	43.42±5.75 ^b
	(+)-4-碳烯	15.86±0.15 ^a	8.18±0.40 ^b	—
	3,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚-2-烯	7.08±0.70 ^a	—	6.86±0.05 ^a
	D-柠檬烯	5 297.46±26.73 ^a	1 918.05±29.97 ^c	2 668.61±34.24 ^b

续表 2

种类	名称	天尖茶	柑皮	湘柑茶
烯类	罗勒烯	17.78±0.62 ^a	—	12.85±0.24 ^b
	γ -松油烯	941.03±6.05 ^a	301.43±7.32 ^c	476.41±12.44 ^b
	萜品油烯	66.43±4.40 ^a	13.57±0.53 ^c	52.90±1.37 ^b
	(3 <i>E</i> ,5 <i>E</i>)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	4.86±0.59	—	—
	1,5,5-三甲基-6-亚甲基-环己烯	113.49±5.69 ^b	115.98±11.20 ^a	6.14±0.26 ^c
	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-(—)-2-异丙烯基-1-乙烯基-对薄荷基-3-烯	202.54±4.12 ^a	150.44±2.50 ^b	108.40±15.09 ^c
	(—)- α -萜澄茄油烯	35.27±5.87 ^c	85.70±5.77 ^a	69.02±4.38 ^b
	异喇叭茶烯	116.82±9.94 ^a	20.45±3.67 ^b	14.89±0.78 ^c
	(—)- α -蒎烯	132.32±18.53	—	—
	(1 <i>E</i> ,6 <i>E</i> ,8 <i>S</i>)-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环十二碳烯	15.54±4.46 ^a	7.06±2.57 ^b	—
	β -榄香烯	185.69±9.35 ^a	142.63±19.38 ^b	99.44±4.80 ^c
	β -石竹烯	501.12±33.89 ^a	269.86±25.23 ^b	206.88±13.77 ^c
	γ -马来烯	84.77±8.27 ^a	50.05±4.85 ^b	35.56±3.26 ^c
	γ -榄香烯	463.76±23.54 ^a	198.26±11.50 ^c	218.18±3.81 ^b
	(+)-香橙烯	662.56±22.97 ^a	467.03±17.32 ^b	315.02±25.97 ^c
	香树烯	52.69±3.15 ^a	43.64±4.67 ^b	27.12±2.60 ^c
	α -律草烯	119.73±11.86 ^a	—	50.72±2.59 ^b
	反式- β -金合欢烯	141.94±40.42 ^a	560.55±34.93 ^b	455.40±15.69 ^c
	(+)-喇叭烯	351.62±18.26 ^a	249.14±15.67 ^b	178.32±25.92 ^c
	(—)- α -柏木烯	31.89±3.77 ^a	17.02±2.69 ^c	21.61±1.84 ^b
	α -法尼烯	23.32±1.66 ^a	9.55±0.52 ^c	12.66±3.67 ^b
	巴伦西亚橘烯	53.36±5.92	—	—
	马兜铃烯	7.53±0.66 ^a	5.42±0.18 ^b	5.29±1.42 ^b
	α -姜黄烯	39.02±1.15 ^a	17.46±1.56 ^b	11.04±0.79 ^c
	β -马来烯	180.72±16.55 ^a	93.20±12.28 ^b	70.58±14.20 ^c
	(—)- α -古芸烯	70.11±24.83 ^a	25.01±2.58 ^c	34.83±1.20 ^b
	α -茂丁烯	111.41±2.64 ^b	115.77±28.25 ^a	76.46±13.55 ^c
	<i>B</i> -倍半水芹烯	49.42±2.15 ^a	34.02±3.15 ^b	25.04±1.76 ^c
	1,4-卡丁二烯	100.33±25.24 ^a	23.91±0.19 ^b	21.68±1.50 ^c
	γ -丁二烯	167.98±7.69 ^a	—	43.36±3.45 ^b
	愈创奥	6.24±1.07 ^a	3.82±1.40 ^b	2.26±0.88 ^c
	(+)-苜蓿烯	116.20±8.94 ^a	85.60±4.08 ^b	67.34±12.85 ^c
	(—)- α -松香烯	61.58±10.44	—	—
	(—)- β -蒎烯	—	11.45±0.35 ^b	16.83±1.26 ^a
	松油烯	—	11.87±0.76	—
	(<i>Z</i>)- β -罗勒烯	—	11.12±2.28 ^a	1.42±0.90 ^b
	别罗勒烯	—	1.70±0.06 ^a	2.10±0.20 ^a
	1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯	—	1.64±0.15	—
	3,3,7,11-四甲基-三环[6.3.0.0(2,4)]十一碳-8-烯	—	23.95±1.07 ^a	18.53±4.40 ^b
	(<i>E</i> , <i>E</i>)1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环十二碳烯	—	219.92±8.67	—
	(+)- α -长叶蒎烯	—	30.17±3.37 ^a	26.40±3.85 ^b
	(+)- β -柏木烯	—	40.83±5.23	—
	顺-菖蒲烯	—	34.42±6.69 ^a	22.51±4.17 ^b

续表 2

种类	名称	天尖茶	柑皮	湘柑茶
烯类	α -丁二烯	—	46.95±8.29	—
	佛术烯	—	2.94±0.13 ^a	3.89±0.22 ^a
	β -律草烯	—	15.35±0.34	—
	长叶烯	—	2.20±0.73	—
	(<i>Z,Z</i>)- α -法呢烯	—	4.71±0.74	—
	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]-1-癸烯	—	9.36±0.59	—
	1,5,9,9-四甲基-(异豆基烯-1)(-)-三环[6.2.1.0(4,11)]十一-5-烯	—	1.87±0.08	—
	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-烯	—	—	10.82±2.27
	α -蒎烯	—	12.80±1.19 ^a	10.69±1.41 ^b
	3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯	—	—	4.47±0.15
	β -蒎烯	—	—	1.36±0.99
	α -头孢烯	—	—	15.78±2.37
	(<i>R</i>)-2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯环庚烯	—	—	19.89±2.21
	(+)- <i>d</i> -卡丁烯	—	—	165.91±15.49
	α -卡拉可恩	—	—	28.52±0.65
	6-壬酸甲酯	—	—	2.13±0.31
	2-异丙基-5-甲基茴香醚	9.64±2.02 ^a	6.14±1.74 ^b	1.27±0.64 ^c
其他				

† 字母不同表示差异显著($P<0.05$),“—”表示未检出。

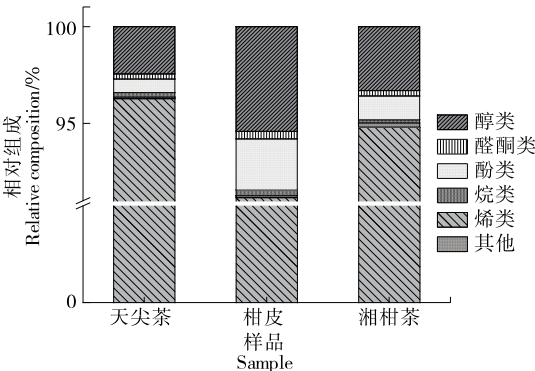


图 3 基于 HS-SPME-GC-MS 数据的天尖茶、柑皮、湘柑茶挥发性成分相对组成

Figure 3 The volatile components of Tianjian tea, Mandarin peel, Xianggan tea based on HS-SPME-GC-MS data are relatively composed

天尖茶、柑皮、湘柑茶中共检出 16 种醇类物质,其中天尖茶 7 种,柑皮 9 种,湘柑茶 10 种。3 种样品中均含芳樟醇、 α -松油醇、桉油烯醇、 α -毕橙茄醇。芳樟醇由不饱和脂肪酸氧化的醛还原得到,是香气最浓郁的醇类,具有铃兰花香和木香香调^[9]。天尖茶中的环丁醇、4-萜烯醇、2,3-丁二醇和柑皮中的金合欢醇、榄香醇、橙花叔醇在湘柑茶中均未检出,可能是天尖茶与柑皮混合后的稀释效应使其含量低于检出限。天尖茶与柑皮中均未检测到顺式,顺式-4,6-辛二烯醇、*S*-(*Z*)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二

烷三烯-3-醇、(-)-芦丁烯醇、绿花白千层醇在湘柑茶中被检出,可能是湘柑茶在制备过程中各种物质的相互作用和反应形成了新的物质。

3 种样品中共检测出 6 种酮类和 2 种醛类,醛酮类总量为天尖茶>柑皮>湘柑茶。这与戚贺亭^[9]的结果研究相似,可能是柑皮未成熟,湘柑茶醛酮类的种类与含量相对偏低。呈香菜味的右旋香芹酮作为由柠檬烯氧化生成的异味酮,在所有样品中均有检出。在制成的果茶样品中,丙二醛乙缩醛、2-异丙基-3-环己烯-1-酮、7-叔丁基-A-四氢萘酮、4-氧- β -大马士酮消失,新生成了 1,5,6,7-四氢-4-吡啶酮。

有百里香油似的辛香和草香香气的百里酚在 3 种样品中均有检出,且在柑皮中含量最多,为柑皮的特征酚类物质。天尖茶中检出 5 种酚类,柑皮仅检出 2 种,湘柑茶检出 4 种。天尖茶中的二氢丁香酚和 3-叔丁基苯酚在湘柑茶中均未检出。

烯类在 3 种样品中所占的比例和含量最多,对样品的风味起到重要影响作用。3 种样品中共检出 65 种烯类物质,其中天尖茶 40 种、柑皮 50 种、湘柑茶 49 种。在湘柑茶的制作过程中有 16 种烯消失,7 种新烯生成。烯类含量最高的 3 种为 *D*-柠檬烯、 γ -松油烯和反式- β -金合欢烯,均在天尖茶、柑皮、湘柑茶中存在。天尖茶与柑皮所含的烯含量均高于湘柑茶;别罗勒烯、佛术烯均在湘柑茶样品中有所增加。(S)-(-)- α -蒎烯、(-)- β -蒎烯和 α -蒎

烯互为同分异构体,湘柑茶中(一)- β -蒎烯的增加和新生成的 α -蒎烯,可能是由于茶叶中的(S)-(-)- α -蒎烯因为热处理导致了官能团异构。

综上,天尖茶与柑皮复合而成的湘柑茶的醇类、烯类、醛酮类、酚类等均高于二者,形成了既有黑茶的醇厚又有柑橘果香的独特湘柑茶香。

2.3.2 关键香气化合物 由表 3 可知,天尖茶的挥发性成分中 OAV 值 >1 的有 18 种,其中醇类 4 种,醛酮类 1 种,酚类 4 种,烯类 9 种;柑皮中 OAV 值 >1 的有 22 种,其中醇类 6 种,醛酮类 3 种,酚类 1 种,烯类 12 种;湘柑茶中 OAV 值 >1 的有 21 种,其中醇类 3 种,

醛酮类 3 种,酚类 3 种,烯类 12 种。其中醇类中具有花香、柠檬香和木香的芳樟醇由于 OAV 值较高,因此对 3 种样品的香气贡献最大。 α -松油醇的 OAV 值较芳樟醇低,但是也在天尖茶、柑皮和湘柑茶的海桐花香香气中起重要作用。醛酮类和酚类中 OAV 值 >1 的仅有几种,也对样品的香气有较大影响,如带辛甜、柑橘味果香的正癸醛,使柑皮和湘柑茶有不同于天尖茶的果味。烯类化合物由于 OAV 值 >1 的种类最多,因此烯类对样品的香气具有突出贡献。如,具有柠檬香味的 D-柠檬烯、甜橘味和香脂气的 β -月桂烯和丁香香气的 β -石竹烯由于 OAV 值均 $>1\ 000$,其具有最高的香气贡献率。通过天尖茶与柑

表 3 天尖茶、柑皮、湘柑茶关键香气化合物 OAV 值[†]
Table 3 OAV value of the key aroma compounds of Tianjian tea, Mandarin peel, Xianggan tea

种类	称名	阈值 ^a / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	OAV ^b			香气特征
			天尖茶	柑皮	湘柑茶	
醇类	环丁醇	4.60	1.12	—	—	/
	芳樟醇	0.000 22	977 109.68	1 014 227.27	648 863.64	花香、柠檬香气并有木香香调
	4-萜烯醇	1.20	20.70	—	—	胡椒香气
	α -松油醇	1.20	13.15	18.67	9.58	海桐花香
	(一)-4-萜品醇	3.00	—	7.14	3.99	/
	金合欢醇	1.00	—	1.96	—	花香香气
	槐香醇	0.10	—	70.20	—	/
	橙花叔醇	2.25	—	2.81	—	玫瑰香气
醛酮类	右旋香芹酮	0.16	38.00	28.63	20.94	香菜、薄荷油和葛缕子香气
	正癸醛	0.003	—	1 966.67	1 330.00	辛甜、柑橘味果香
	胡椒酮	0.68	—	7.16	5.85	樟脑香气
酚类	百里酚	1.70	24.42	95.59	39.47	百里草、麝香草的气味
	对乙基愈创木酚	0.089 25	119.44	—	32.61	丁香香气并有辛辣味
	对甲基愈创木酚	0.021	819.52	—	208.10	丁香味、香草味、烟熏气息
	3-叔丁基苯酚	0.08	136.13	—	—	/
	(S)-(-)- α -蒎烯	0.10	736.10	128.00	57.30	松木、针叶及树脂似的气息
烯类	β -芹菜烯	0.036	440.00	919.44	58.06	柑橘香气
	β -月桂烯	0.0012	78 200.00	24 508.33	53 400.00	甜橘味和香脂气
	α -水芹烯	0.04	1 186.75	473.00	1 085.50	柑橘香气
	D-柠檬烯	0.034	155 807.65	56 413.24	78 488.53	柠檬香味
	γ -松油烯	1.00	941.03	301.43	476.41	柑橘、柠檬香气
	萜品油烯	0.20	332.15	67.85	264.50	柑橘香气
	β -石竹烯	0.064	7 830.00	4 216.56	3 232.50	丁香香气
	α -律草烯	0.16	748.31	—	317.00	啤酒花香气
	(一)- β -蒎烯	4.16	—	2.75	4.05	松木和树脂香气
	松油烯	0.08	—	148.38	—	松木树脂似的气息
	(Z)- β -罗勒烯	0.034	—	327.06	41.76	草香气息
	α -蒎烯	0.014	—	914.29	763.57	松木、针叶及树脂似的气息

[†] a. 化合物在水中的阈值参见文献[23];b. OAV 为化合物在湘柑茶中的浓度与在水中的阈值的比值;“—”表示未检出;“/”表示未查到。

皮的结合,湘柑茶中具有松木、针叶及树脂似的气息的 α -蒎烯略有减少,表明天尖茶与柑皮制备而成的湘柑茶较之各自的单独样品而言挥发性物质种类更多、香味更醇厚优雅。

3 结论

对湘柑茶这一“湘式”柑普茶以及天尖茶和柑皮进行了主要化学成分、营养物质和挥发性成分分析。结果表明,湘柑茶的水分含量符合新会柑皮含茶制品标准。天尖茶与柑皮的结合使湘柑茶中粗多糖、总黄酮和总酚含量较天尖茶低而高于柑皮。湘柑茶矿质元素含量受天尖茶与柑皮影响显著($P < 0.05$)。挥发性成分中,湘柑茶香气成分种类高于天尖茶和柑皮,可能是加工过程中各种物质相互作用和反应形成了新物质;湘柑茶的关键香气化合物有 21 种,对湘柑茶的香气起重要作用。综上,湘柑茶中含有丰富的活性成分和功能物质,并且含有大量人体所需的矿质元素,是一种有益于身体健康的保健茶。后续将对湘柑茶贮藏期间的成分变化与加速陈化方面进行进一步的研究与分析。

参考文献

- [1] 易娟, 刘森. 普洱茶抗肥胖作用及其相关机制研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(5): 227-230, 236.
YI Juan, LIU Miao. Research progress on the anti-obesity effects of Pu'er tea and its related mechanisms[J]. Food & Machinery, 2020, 36(5): 227-230, 236.
- [2] 余祥英, 陈晓纯, 李玉婷, 等. 陈皮挥发油组成分析及其单体的抗氧化性研究[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(9): 245-252.
YU Xiang-ying, CHEN Xiao-chun, LI Yu-ting, et al. Composition analysis of volatile oil from tangerine peel and study on its monomer antioxidant activity[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(9): 245-252.
- [3] LIU Na, LI Xia, ZHAO Ping, et al. A review of chemical constituents and health-promoting effects of citrus peels[J]. Food Chemistry, 2021(6): 130585.
- [4] 杨放晴, 何丽英, 杨丹, 等. 不同陈化时间广陈皮表面细菌和真菌多样性变化分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(15): 267-275.
YANG Fang-qing, HE Li-ying, YANG Dan, et al. Analysis on the diversity of bacteria and fungi on the surface of tangerine peel at different aging time[J]. Food and Fermentation Industry, 2021, 47(15): 267-275.
- [5] 郑淑娟, 盛耀, 欧小群, 等. 渥堆黑茶香气和主要功效研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(20): 366-370, 376.
ZHENG Shu-juan, SHENG Yao, OU Xiao-qun, et al. Research progress on the aroma and main effects of Odui dark tea[J]. Food Industry Science and Technology, 2016, 37(20): 366-370, 376.
- [6] 雷雨. 我国不同类别黑茶品质差异的研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010: 17-38.
LEI Yu. Research on the quality difference of different types of dark tea in my country[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2010: 17-38.
- [7] ZHAO Cai-ning, TANG Guo-yi, CAO Shi-yu, et al. Phenolic profiles and antioxidant activities of 30 tea infusions from green, black, oolong, white, yellow and dark teas[J]. Antioxidants, 2019, 8(7): 215.
- [8] ZOU Yao, QI Gui-nian, XU Tian, et al. Optimal extraction parameters of Theabrownin from Sichuan dark tea[J]. African Journal of Traditional Complementary & Alternative Medicines, 2016, 13(3): 191.
- [9] 戚贺亭, 潘兆平, 李想, 等. 金盆柚不同成熟度对湘柑茶品质的影响[J/OL]. 食品与发酵工业. (2021-03-22)[2021-07-23]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026339>.
QI He-ting, PAN Zhao-ping, LI Xiang, et al. The effect of different maturity of Jinpen pomelo on the quality of Xianggan tea[J/OL]. Food and Fermentation Industry. (2021-03-22)[2021-07-23]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026339>.
- [10] 赵杨, 程力, 杜庭, 等. 基于 HS-SPME/GC/MS 的姜花不同部位挥发性成分分析[J]. 食品与机械, 2020, 36(3): 43-47.
ZHAO Yang, CHENG Li, DU Ting, et al. Analysis of volatile components in different parts of ginger flower based on HS-SPME/GC/MS[J]. Food & Machinery, 2020, 36(3): 43-47.
- [11] 郑敏, 黄晓兵, 彭政, 等. 柑普茶挥发性成分分析[J]. 热带作物学报, 2017, 38(4): 758-762.
ZHENG Min, HUANG Xiao-bing, PENG Zheng, et al. Analysis of volatile components of citrus pu-tea [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2017, 38(4): 758-762.
- [12] QI He-ting, DING Sheng-hua, PAN Zhao-ping, et al. Characteristic volatile fingerprints and odor activity values in different citrus-tea by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Molecules, 2020, 25(24): 1-25.
- [13] 张先彩, 张春华, 黄晓兰, 等. ICP-MS 法测定英德红茶中的 45 种元素[J]. 食品与机械, 2018, 34(2): 62-66, 96.
ZHANG Xian-cai, ZHANG Chun-hua, HUANG Xiao-lan, et al. Determination of 45 elements in Yingde black tea by ICP-MS[J]. Food & Machinery, 2018, 34(2): 62-66, 96.
- [14] REN Jing-nan, TAI Ya-nan, DONG Man, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits[J]. Food Chemistry, 2015, 185: 25-32.
- [15] 庄泽龙, 李厚标, 郑梅珍, 等. 关于陈香型铁观音中茶多糖及茶多酚含量随年份变化的探索[J]. 食品安全导刊, 2021(8): 70-73.
ZHUANG Ze-long, LI Hou-biao, ZHENG Mei-zhen, et al. Exploration on the changes of tea polysaccharides and tea polyphenols content in old-flavored Tieguanyin with years [J]. Food Safety Guide, 2021(8): 70-73.
- [16] 余祥英, 陈晓纯, 李玉婷, 等. 不同产地和不同贮藏年限陈皮的化学成分研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 3 809-3 817.
YU Xiang-ying, CHEN Xiao-chun, LI Yu-ting, et al. Research progress on chemical constituents of tangerine peels from different origins and different storage years[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2020, 11(12): 3 809-3 817.

(下转第 62 页)

- [9] 邱世婷, 王艳, 韩梅, 等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法测定土壤中 10 种酰胺类除草剂残留量[J]. 中国测试, 2019, 45(4): 63-67.
- QIU Shi-ting, WANG Yan, HAN Mei, et al. Determination of ten amide herbicide residues in soil by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. China Measurement & Test, 2019, 45(4): 63-67.
- [10] 张海超, 艾连峰, 马育松, 等. 整体柱固相萃取—液相色谱—串联质谱法在线分析大米中 15 种酰胺类除草剂残留量[J]. 色谱, 2018, 36(10): 991-998.
- ZHANG Hai-chao, AI Lian-feng, MA Yu-song, et al. Determination of 15 amide herbicides in rice using monolith column for on-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 991-998.
- [11] 邓永丽, 李福敏, 邵林, 等. QuEChERS-气相色谱—质谱法测定大米中的 10 种酰胺类除草剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(17): 4 706-4 710.
- DENG Yong-li, LI Fu-min, SHAO Lin, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of amide herbicide residues in rice by QuEChERS with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(17): 4 706-4 710.
- [12] 程水连, 何建国, 黄静等. 气相色谱—串联质谱法同时测定黑茶中 9 种农药残留[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 88-91.
- CHENG Shui-lian, HE Jian-guo, HUANG Jing, et al. Simultaneously determination of nine kinds of pesticide residues in dark tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. Food & Machinery, 2018, 34(9): 88-91.
- [13] QU Zhi-peng, BAI Xiu-zhi, ZHANG Ting, et al. Ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction for the simultaneous determination of five amide herbicides in fish samples by gas chromatography with electron capture detection[J]. Journal of Separation Science, 2017, 40(5): 1 142-1 149.
- [14] 马琳, 陈建波, 赵莉, 等. 固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法同时测定果蔬中 6 种酰胺类农药的残留量[J]. 色谱, 2015, 33(10): 1 019-1 025.
- MA Lin, CHEN Jian-bo, ZHAO Li, et al. Determination of six amide pesticide residues in vegetables and fruits by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(10): 1 019-1 025.
- [15] 于徊萍, 张盼盼, 潘仲乐, 等. 固相萃取净化—超高效液相色谱—串联质谱法同时测定大豆中 18 种酰胺类除草剂残留[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2 581-2 584.
- YU Huai-ping, ZHANG Pan-pan, PAN Zhong-le, et al. Determination of 18 amides herbicides residual in soybean by Solid phase extraction-Ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrum[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2 581-2 584.
- [16] 栗有志, 冯峰, 刘翠平, 等. QuEChERS-液相色谱—串联质谱法测定植物源食品中氟噻草胺和乙酰甲草胺残留[J]. 分析试验室, 2017(1): 81-86.
- SU You-zhi, FENG Feng, LIU Cui-ping, et al. Determination of flufenacet and diethatyl ethyl in vegetative foods by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017(1): 81-86.
- [17] 李莎, 曾习文, 易守福, 等. QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法同时测定枸杞中 46 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 244-249.
- LI Sha, ZENG Xi-wen, YI Shou-fu, et al. Simultaneous determination of 46 pesticide residues in Lycium barbarum by QuEChERS method combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(10): 244-249.
- [18] SOUSA F A, COSTA A I G, QUEIROZ M E L R, et al. Influence of pH and matrix components in the chromatographic response of pesticides[J]. Chromatographia, 2013, 76: 67-73.
- (上接第 23 页)
- [17] ZHENG Yu-ying, ZENG Xuan, CHEN Ting-ting, et al. Chemical profile, antioxidative, and gut microbiota modulatory properties of ganpu tea: A derivative of pu-erh tea[J]. Nutrients, 2020, 12(1): 224.
- [18] 楼钰航, 徐红艳, 夏新秀, 等. 不同来源多肽—矿物质螯合物活性研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(11): 211-216.
- LOU Yu-hang, XU Hong-yan, XIA Xin-xiu, et al. Research progress on the activity of peptide-mineral chelates from different sources[J]. Food & Machinery, 2020, 36(11): 211-216.
- [19] TANADET P, DANIEL Q, PHILLOPS J. From bench to biomolecular simulation: Phospholipid modulation of potassium channels[J]. Journal of Molecular Biology, 2021, 433(17): 167105.
- [20] GUIDUCCI L, MAFFEI S, SABATINO L, et al. Significance of the ionized calcium measurement to assess calcium status in osteopenic/osteoporosis postmenopausal outpatients[J]. Gynecological Endocrinology, 2017, 33(5): 383-388.
- [21] 康志娇, 赵志友, 袁河, 等. 原子吸收分光光度计测定槟榔中钙元素含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 107-110.
- KANG Zhi-jiao, ZHAO Zhi-you, YUAN He, et al. Evaluation of uncertainty in determination of calcium in betel nut by atomic absorption spectrophotometer[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 107-110.
- [22] FARIAS P M, MARCELINO G, SANTANA L F, et al. Minerals in pregnancy and their impact on child growth and development[J]. Molecules, 2020, 25(23): 5 630.
- [23] GEMERT L V. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. The Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2011: 242-432.