

新会青柑茶与橘皮普洱茶的风味差异分析

江津津¹, 贾强¹, 谢佩桦¹, 董蕾¹, 陈烽华¹, 任芳²

(1. 广州城市职业学院食品科学与美食养生学院, 广东广州 510405)

(2. 海能科学仪器有限公司, 山东德州 251500)

摘要: 本文研究了广东新会青柑茶和橘皮普洱茶的风味差异, 采用高效液相色谱、气相离子迁移谱、固相微萃取-气质联用、感官量化描述分析以及色差分析对新会产3种青柑茶和橘皮普洱茶中的营养成分和风味进行分析。结果表明, 青柑茶的游离氨基酸的种类和含量均高于橘皮普洱, 胎柑cpt1的游离氨基酸总量最高(421.21 mg/100 g), 粒径约50 mm的青柑茶cpt3的茶氨酸和儿茶素含量最高, 分别为2.35 mg/100 g和5.30%。随着柑皮的成熟, 青柑茶的多糖含量逐渐增加, 升高到51.81 mg/g, 汤色渐深, 陈皮香气渐淡。橘皮普洱cpt4的多糖含量最高, 为57.03 mg/g。两种橘皮普洱有着相近和稳定的茶汤色泽和风味。通过相对气味活度值初步确定青柑茶的香气活性成分是柠檬烯、 γ -松油烯、蒎烯、2-甲胺基苯甲酸甲酯, 橘皮普洱茶的香气活性成分为碳氢化合物、松油醇和芳樟醇氧化物。 α -松油醇、柠檬烯、香芹酚、蒎烯、辛醛、癸醛、紫苏醛、香芹酮、月桂烯、松油烯、乙酸香叶酯和石竹烯被确定为青柑茶的关键特征挥发性化合物。

关键词: 青柑茶; 橘皮普洱茶; 固相微萃取; 气相离子迁移谱; 特征风味; 气味活度值

文章编号: 1673-9078(2021)08-266-274

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.8.0330

Analysis of the Flavour Difference between Xinhui Green Citrus Tea and Tangerine Peel Pu'er Tea

JIANG Jin-jin¹, JIA Qiang¹, XIE Pei-hua¹, DONG Lei¹, CHEN Feng-hua¹, RENG Fang²

(1. School of Food Science and Health Preserving, Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405, China)

(2. Hanon Instruments Co. Ltd., Dezhou 251500, China)

Abstract: In this paper, the flavor differences between Xinhui green citrus tea and tangerine peel Pu'er tea were studied. The nutritional components and flavor of three kinds of green citrus tea and tangerine peel Pu'er tea were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC), gas phase ion mobility spectroscopy (GC-IMS), solid phase microextraction (SPME)-gas chromatography mass spectrometry (GC-MS), sensory quantitative description analysis and color difference analysis. The results showed that the kinds and contents of free amino acids in green citrus tea were higher than those in tangerine peel Pu'er tea. The total content of free amino acids in green citrus tea cpt1 was the highest (421.21 mg / 100g), the contents of theanine and catechin in cpt3 were the highest when the particle size was about 50 mm, reaching 2.35 mg/100 g and 5.30% respectively. With the maturity of citrus peel, the polysaccharide content of green citrus tea increased gradually to 51.81 mg/g, the color of the soup deepened and the aroma of tangerine peel faded. The content of polysaccharide in tangerine peel Pu'er cpt4 was the highest, which was 57.03 mg/g. The two kinds of tangerine peel Pu'er had similar and stable tea color and flavor. The results showed that limonene, γ -terpinene, pinene and methyl 2-methylaminobenzoate were the aroma active components of green citrus tea and hydrocarbon, terpineol and linalool oxide were the aroma active components of tangerine peel Pu'er tea. α -terpineol, limonene, carvacrol, pinene, octanal, decanal, perillaldehyde, carvone, myrcene, terpinene, geranyl acetate and caryophyllene were identified as the key characteristic volatile compounds of green citrus tea.

引文格式:

江津津, 贾强, 谢佩桦, 等. 新会青柑茶与橘皮普洱茶的风味差异分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(8): 266-274

JIANG Jin-jin, JIA Qiang, XIE Pei-hua, et al. Analysis of the flavour difference between Xinhui green citrus tea and tangerine peel Pu'er tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8): 266-274

收稿日期: 2021-03-26

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2018A030313075); 广东省普通高校特色创新项目(2018GKTSX030); 广州城市职业学院校级科研团队项目(022100426)

作者简介: 江津津(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品风味科学

Key words: green citrus tea; tangerine peel Pu'er tea; solid phase microextraction; gas phase ion mobility spectrometry; characteristic flavor; odor activity value

青柑茶是用广东新会茶枝柑的未成熟柑果的柑皮和云南普洱为原料经特殊工艺加工而成,将柑果内里的果肉掏空,果皮清洗晒干,将云南出产的普洱熟散茶装入柑皮内再进行干燥,采用阳光生晒或低温烘培或烘晒结合的方式以最大程度保留柑的内涵物质及其活性,从而为其陈皮香气奠定基础,且兼有茶和陈皮的功效。由于生理未成熟的柑果果皮颜色为青绿色,故而称之为青柑,按柑果的粒径由小到大,分为胎柑、小青柑、青柑。不同生长期的茶枝柑制成的青柑茶,风味和功效都不同。胎柑属于新会茶枝柑的胎果,是自然掉落的幼果或果农为了柑的品质而梳理出的不超过桂圆大小的柑果经过干燥后制得,胎柑几乎无果肉也不加普洱但是含丰富的挥发油,可以入药也可以直接冲泡,中医认为有疏肝破气,消积化滞、消炎的功效。新会茶枝柑的柑皮是制作陈皮的正宗原料,新会陈皮根据采收加工时间可分为柑青皮(青皮)、微红皮(黄皮)和大红皮(红皮)。青皮通常指立秋至寒露这段时间采收的茶枝柑的果皮,色泽呈青褐色至青黑色,质硬皮薄,味辛苦、气芳香。有文献报道,青柑皮的油酮类化合物含量丰富,挥发性芳香精油较多,冲泡时香气显著且更为耐泡,属于柑普茶中特点鲜明,香气浓郁的品类^[1]。

新会青柑茶入肝胆经,可以健脾燥湿、疏肝润肺、消积化滞,也只有广东新会茶枝柑的柑皮和普洱制得的柑普茶才是陈皮普洱正品,至于其他各类柑皮、橘皮甚至橙皮则因产地不同而被统称为“橘皮”或者“杂果皮”,橘皮在药效上或各有所宜或功效较差。橘皮普洱指“橘皮”和普洱以与柑普茶相同的工艺加工而成的橘普茶。普洱茶有降血脂、降血糖、防癌、抗突变等功能,儿茶素、茶多糖、茶色素等是普洱茶中具有药理作用的主要成分^[2]。儿茶素具有延缓衰老、抗氧化、降血糖、抑菌抗病毒、抑制动脉粥样硬化等作用^[3]。茶褐素作为普洱茶中最主要的色素成分,含有多酚类、没食子酸、多糖、蛋白质、氨基酸等物质,是普洱茶品质组成的重要因素^[4,5]。青柑茶和橘皮普洱的原料种属不同,导致两类产品的营养成分和风味有较大差异,其风味的差异可以采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(HS-SPME-GC-MS)、顶空-气相离子迁移谱(HS-GC-IMS)来综合评价,结合感官量化描述分析(QDA)和相对气味活度值(ROVA值)进行研究^[6],也可以从游离氨基酸含量、茶色素、儿茶素、多糖等含量的差异进行探究^[7]。

柑普茶是近几年来受到大众追捧的网红产品,但市面上也有不少橘皮普洱产品。关于新会青柑茶的风味研究不多且片面,通过对青柑茶和橘皮普洱的营养成分和风味的差异研究,可以探究青柑茶品质的奥妙并为柑普茶的质量调控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

用于分析测试的新会青柑茶分别为广东新会区三江镇产的胎柑(cpt1)、小青柑(cpt2,颗粒直径约30 mm)和青柑(cpt3,颗粒直径约50 mm)(均由企业提供)。与和青柑茶相同的干燥工艺自制橘皮普洱,样品cpt4配料为同仁堂橘皮和熟普散茶(企业提供),样品cpt5配料为亳州橘皮和熟普散茶(企业提供)。色谱用标准品及试剂均购自中国计量科学研究院化学所(国家标准物质研究中心),其他试剂均为国产分析纯。

1.2 主要仪器设备

FlavourSpec®风味分析仪,德国Gas山东济南海能仪器股份有限公司;Agilent 7890N-5977气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;SYKAM S-433D型氨基酸分析仪,德国SYKAM公司;WFZ-26A紫外可见分光光度计,天津市拓普仪器有限公司;TG16台式高速离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;CU-600电热恒温水槽,上海精密仪器仪表有限公司;Waters高效液相色谱仪,沃特世科技(上海)有限公司;DU-20电热恒温油浴锅,上海精密仪器仪表有限公司;GM-1.0A真空泵,上海书培实验设备有限公司;DGG-9620A电热鼓风恒温箱,上海览浩仪器设备有限公司;XT-NS1全自动氮吹浓缩仪,上海新拓分析仪器科技有限公司;Vortex-Genie2T漩涡混合器,北京开源国创科技有限公司;3NH310便携式色差计,深圳3nh科技有限公司;JA1003电子分析天平,上海精密仪器仪表有限公司。

1.3 方法

1.3.1 儿茶素的检测

样品粉碎并充分混合均匀,称取1.00 g中加入100 mL的100 °C沸水,得到茶汤。根据Han等人的方法稍作改进^[8],从茶汤中提取儿茶素并进行定量分析,

数据采用单因素方差分析进行统计学分析 (t 检验, $p < 0.05$)。

1.3.2 茶氨酸与游离氨基酸的检测

将茶氨酸的标准储备溶液 (0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50 和 2.00 mL) 转移至 10 mL 容量瓶并定容摇匀, 形成已知浓度为 0.00、0.01、0.02、0.05、0.10、0.15 和 0.20 mg/mL 的标准工作溶液。在粉碎的茶样 1.00 g 中加入 100 mL 沸水, 100 °C 的电热油浴中 30 min, 趁热过滤, 冷却后定容至 100 mL, 通过 0.45 μ m 水相滤膜 (ϕ 13 mm \times 0.45 μ m, 上海计算技术研究所)。茶氨酸的检测依据国标 GB/T 23193-2017, 色谱条件: 使用 RP-C18 柱 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m) 的高效液相色谱仪 (2489 紫外/可见检测器); 检测波长为 210 nm。等效洗脱条件为: 三氟乙酸水溶液, pH 3.0, 流速 1 mL/min, 柱温 35 °C, 进样量 10 μ L, 以保留时间定性, 以茶氨酸标准曲线定量^[9]。从茶叶中提取游离氨基酸, 并根据 Das 等人的方法^[10]定量。色谱柱: LCA K07/Li; 流动相: 柠檬酸锂 A=pH 2.90; B=pH 4.20; C=pH 8.00, 流速: 洗脱泵 0.45 mL/min+衍生泵 0.25 mL/min; 检测: 570 nm+440 nm; 温度: 38 °C~74 °C 梯度升温。

1.3.3 多糖的检测

样品粉碎并充分混合均匀, 称取 1.00 g 加入 100 mL 的 100 °C 沸水, 得到茶汤。多糖从茶汤中提取后, 按高效液相色谱法检测总多糖含量^[11]。

1.3.4 茶色素的检测

茶黄素 (TF) 和茶红素 (TR) 的检测采用 Owour 法和 Huang 的方法^[12,13]。称取 3.00 g 茶, 放入 250 mL 烧瓶, 加入 125.00 mL 沸水, 沸水浴提取 10 min, 过滤冷却后取出 30.00 mL 放入分液漏斗, 然后放入 30.00 mL 乙酸乙酯, 振荡 5 min, 静置分层后取出 15.00 mL 乙酸乙酯, 放入 30 mL 分液漏斗, 加入 15 mL 2.5% NaHCO₃ 溶液, 强烈振荡 30 s。用 95% 乙醇定容于 25 mL 容量瓶中, 得溶液 a, 用紫外分光光度计在 380 nm 处以 95% 乙醇为参比, 测定溶液 a 吸光度 (ODa)。吸取乙酸乙酯萃取液 15 mL, 加入 2.5% NaHCO₃ 溶液 15 mL, 在 50 mL 分液漏斗中迅速强烈振荡 30 s, 静置分层后, 弃去 NaHCO₃ 水层。吸取乙酸乙酯上层液 4 mL, 放入 25 mL 容量瓶中, 用 95% 乙醇定容至刻度得 c 液 (TFs)。吸取第一次水层待用液 2 mL, 放入 25 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 饱和草酸溶液和 6 mL 水, 并用 95% 乙醇定容至刻度得 d 液 (TR_{SII}+TBs)。分别吸取 25 mL 供试液和 25 mL 正丁醇放入 100 mL 分液漏斗中, 振荡 3 min, 待分层后将水层 (下层) 放于 50 mL 三角瓶中, 取水层液 2 mL 于 25 mL 容量瓶中,

分别加 2 mL 饱和草酸溶液和 6 mL 蒸馏水, 再用 95% 乙醇定容至刻度, 得 b 溶液 (TBs)。用 1 cm 比色皿, 以 95% 乙醇作空白参比, 在 380 nm 波长处分别测定各溶液的吸光度 A。茶褐素 (TB) 的测定方法^[14]: 称取 5.00 g 样品, 加入 125 mL 沸水, 100 °C 水浴中提取 60 min。用脱脂棉过滤, 在 250 mL 容量瓶中冷却并定容。将 3 mL 提取液转移到试管中, 然后加入 9 mL 水并摇匀。采用系统分析法^[14]测定茶褐素的含量, 以蒸馏水为参比, 用色差计测定 ΔE^* 值, 表征茶褐素的浓度。每个样品平行测量三次。根据以下公式计算 TF、TB 和 TR 的含量:

$$\text{茶黄素}\% = A_c \times 2.25 / (m \times w) \times 100\%$$

$$\text{茶红素}\% = (2A_a + 2A_d - A_c - 2A_b) \times 7.06 / (m \times w) \times 100\%$$

$$\text{茶褐素}\% = 7.06 \times 2A_b / (m \times w) \times 100\%$$

式中, m 为试样质量 (g); w 为试样干物质含量 (%); A_a 为溶液 a 的吸光度; A_b 为溶液 b 的吸光度; A_c 为溶液 c 的吸光度; A_d 为溶液 d 的吸光度, 2.25 和 7.06 均为在同等操作条件下的换算系数。

1.3.5 感官量化描述 (QDA) 分析

按照评茶的国标方法, 称取 3.00 g 茶放入审茶杯, 冲入沸水约 150 mL, 加盖静置 5 min 后, 将茶汤倒入审茶碗, 供感官品评, 茶渣仍留于杯中供审查^[15]。参考岳翠男等的方法对青柑茶和橘皮普洱进行描述性定量分析 (QDA)^[16]。由 12 位气味判断正常的志愿者组成感官评价小组, 对评价员进行风味品评培训后开始测评, 每次评定独立进行, 环境一致, 评定员间无干扰。对样品的茶面、茶汤、叶底、柑香、苦涩味等做出评分, 分数由 0~5.00 给出, “0”代表差, “5.00”代表最好。按照差异分析评分 (ANOVA) 的方法, 对不同样品进行感官评定, 共进行 3 次品评。

1.3.6 顶空气相离子迁移谱 (HS-GC-IMS) 条件

样品粉碎并充分混合均匀, 称取 3.00 g, 加入 125 mL 沸水, 沸水浴提取 10 min 后, 称取 1.0 mL 茶汤于 20 mL 顶空进样瓶中, 孵化后上机检测。顶空孵化温度 80 °C、孵化时间 10 min, 孵化转速 500 r/min。载气为高纯氮气 ($\geq 99.999\%$), 色谱柱类型为 FS-SE-54-CB-1 (15 m) ID: 0.53 mm, 色谱柱温度 40 °C、色谱运行时间 50 min, 载气的流速梯度设置为 5.00 mL/min 保持 2 min, 在 10 min 内线性增至 50.00 mL/min, 在 10 min 内线性增至 150.00 mL/min 后保持 30 min。顶空进样针温度 85 °C、进样量 300 μ L^[17,18]。

1.3.7 顶空固相微萃取/气质联用分析 (HS-SPME-GC/MS)

准确称量粉碎样品 (1.00 g), 加入沸水 (料液比

为 1:6 g/mL) 在顶空瓶中冲泡密封。气相色谱入口使用 65 μm PDMS/DVB 固相微萃取头 (Supelco 有限公司, 宾夕法尼亚州, 美国) 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 5 min, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡 5 min, 吸收 30 min, 最后解吸 3.5 min^[19]。

GC/MS: 采用弹性石英毛细管柱 (HP-5 柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。进样温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气为高纯氦 (纯度>99.999%); 流速 1.0 mL/min, 初始柱 50 $^{\circ}\text{C}$, 保温 5 min, 然后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 125 $^{\circ}\text{C}$, 保温 3 min, 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 柱温 180 $^{\circ}\text{C}$, 保温 3 min, 最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$, 分流比为 50:1。离子源为 EI, 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量为 70 eV, 发射电流为 34.6 μA , 四极温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 传输界面温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 电子倍增电压为 350 V, 质量扫描范围为 35~400 u^[20]。

1.3.8 相对气味活度值 (ROAV 值) 的计算

相对气味活度值用于评价各物质对整体风味的贡献^[6]。定义对风味贡献最大的组分的 ROAV_{stan} 为 100, 其他挥发性化合物 ROAV_i 计算见下面公式:

$$\text{ROAV}_i \approx C_{ri} / C_{rs} \tan \times T_{stan} / T_i \times 100$$

式中: T_i 、 C_{ri} 分别为各组分相应的感觉阈值和相对含量; T_{stan} 、 C_{rs} 分别为对样品整体风味作出贡献最大组分的相对应的感觉阈值和相对含量。

1.4 数据统计

采用 SPSS 12.0 和 Excel 进行数据处理, 差异性分析 (ANOVA) 被用来检查各个不同结果的平均值间的显著性差异, 采用 6 个平行, 取 95% 置信度 ($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 儿茶素与多糖含量

样品中儿茶素和多糖的含量如图 1。儿茶素是茶多酚的主要成分, 是茶叶中的重要次生代谢产物, 也是决定茶叶品质和生理活性的主要功能成分之一^[21]。cpt3 的儿茶素含量最高, 为 5.30%, 其他样品的儿茶素含量多寡依次是 cpt4 (5.11%)、cpt5 (5.00%)、cpt2 (3.88%), Cpt1 中儿茶素含量为 0。何青元等人的研究认为茶多酚含量相对较高的茶样其感官品质均高于茶多酚含量相对较低的茶样; 咖啡碱含量和糖类物质含量对云南普洱茶的感官品质的影响不是主要因子, 但可以适度增进云南普洱茶的内质^[22]。从儿茶素相对含量的角度来看, 大暑 (8 月~9 月) 后采摘的柑制得的青柑茶 cpt3 和橘皮普洱茶中的儿茶素含量相差不大, 差异范围在 0.3%。小暑 (7 月初) 或之前采摘的

柑制得的青柑茶 cpt2 与橘皮普洱茶中的儿茶素含量相差较大, 与样品的普洱茶含量直接相关。图 1 显示多糖含量最高的是 cpt4 (57.03 mg/g), 其次是 cpt3 (51.81 mg/g)、cpt5 (37.75 mg/g)、cpt2 (33.95 mg/g) 和 cpt1 (6.64 mg/g)。cpt4 和 cpt5 是由橘皮 (橙红色的柑橘果皮) 制得, 成熟的柑橘果皮油腔大而饱满, 多糖含量最高。cpt1, cpt2 和 cpt3 使用的柑皮是未成熟的青皮, 青皮的多糖含量较低。胎柑 cpt1 中多糖含量最低, cpt1 是柑树的胎果, 大多数里面没有果肉, 摘取之后自然晒干制得。柑皮多糖和橘皮多糖均具有抗氧化活性^[23,24]。总多糖含表明, 每年寒露或者寒露后采摘加工的青柑茶多糖含量较高, 不同产地橘皮丝的多糖含量有显著差异。普洱茶中的茶多糖含量则会受到到发酵工艺及微生物的影响^[25]。

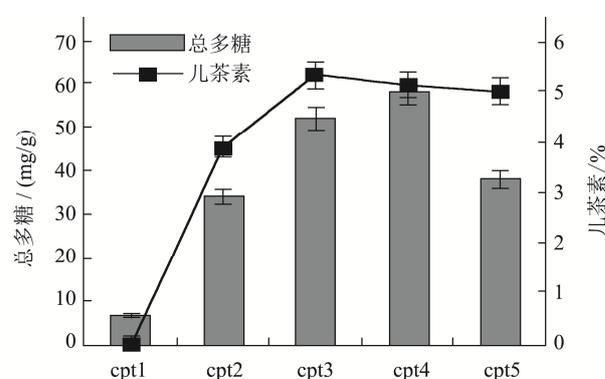


图 1 青柑茶和橘皮普洱的儿茶素和总多糖含量

Fig.1 Contents of catechins and total polysaccharides in green citrus tea and tangerine peel Pu'er tea

2.2 茶氨酸和游离氨基酸的分析

Cpt1、cpt2、cpt3、cpt4 和 cpt5 中的茶氨酸和游离氨基酸的含量见表 1。茶氨酸是茶叶中特有的游离氨基酸, 是谷氨酸 γ -乙酰胺, 有甜味。茶氨酸含量因茶的品种、部位而变化, 具有广泛的药理功效如抗肿瘤、脑神经保护、抗抑郁、增强免疫、改善认知、降血压、抗运动性疲劳等^[26]。本研究发现 cpt3 茶氨酸含量最高, 为 2.35 mg/100 g, 其余样品相差不大, 多寡排序依次为 cpt5、cpt4、cpt2 和 cpt1。cpt1 作为新会青柑茶的一种特殊类型, 虽不含茶氨酸, 但是其所含的游离氨基酸最为丰富, 有 19 种, 游离氨基酸总量是其他样品的 4.14~9.70 倍。Cpt2、cpt3、cpt4 和 cpt5 分别含有 10、11 和 6 种氨基酸。橘皮普洱 cpt5 中游离氨基酸总量最低, 但与另一个橘皮普洱样品 cpt4 相近, 青柑茶 cpt2 和 cpt3 的游离氨基酸总量相近。胎柑 cpt1 中游离氨基酸含量高、种类多的原因还需要进一步探究。

表 1 青柑茶和橘皮普洱中的游离氨基酸

Table 1 Content of free amino acids in Citrus Pu'er tea

游离氨基酸	含量/(mg/100 g)					阈值
	cpt1	cpt2	cpt3	cpt4	cpt5	
茶氨酸	-	1.22±0.03	2.35±0.01	1.29±0.02	1.39±0.02	
天冬氨酸	16.22±0.04	2.13±0.03	2.57±0.02	1.22±0.01	2.45±0.02	100
苏氨酸	6.01±0.03	-	-	-	-	
丝氨酸	14.21±0.04	2.07±0.02	1.89±0.02	-	-	
天冬酰胺	259.15±0.03	25.11±0.00	23.24±0.02	2.67±0.01	2.64±0.01	
谷氨酸	28.07±0.03	3.39±0.02	2.27±0.01	-	-	30
甘氨酸	1.23±0.01	-	-	-	-	130
丙氨酸	20.39±0.02	3.69±0.03	2.04±0.02	-	-	60
缬氨酸	5.78±0.02	-	-	-	-	40
γ-氨基丁酸	13.12±0.03	1.41±0.02	1.27±0.02	-	-	
尿素	6.68±0.02	55.04±0.03	54.12±0.03	39.75±0.03	33.25±0.02	
精氨酸	4.11±0.02	2.90±0.02	1.30±0.01	1.90±0.01	1.64±0.02	50
脯氨酸	24.31±0.03	4.68±0.03	2.29±0.02	3.31±0.03	2.07±0.02	300
赖氨酸	4.69±0.03	-	-	-	-	50
甲硫氨酸	-	-	-	-	-	30
异亮氨酸	3.01±0.02	-	-	-	-	90
亮氨酸	3.57±0.02	-	-	-	-	190
酪氨酸	2.89±0.03	-	-	-	-	91
苯丙氨酸	3.41±0.04	-	5.15±0.04	-	-	90
组氨酸	1.35±0.01	-	-	-	-	20
色氨酸	3.01±0.03	-	-	-	-	
总计	421.21±0.02	101.64±0.03	98.49±0.02	50.14±0.02	43.44±0.03	

注：“-”表示未检出。表 2 同。

表 2 青柑茶和橘皮普洱的茶色素比较

Table 2 Tea pigment of citrus Pu'er tea

类别	茶黄素(TF)/%	茶红素(TR)/%	茶褐素(TB)/%	(TF+TR)/TB /%	ΔE*
cpt1	-	-	-	-	7.47±0.01
cpt2	0.14±0.01	1.08±0.02	9.23±0.03	0.13	48.65±0.02
cpt3	0.21±0.03	1.33±0.01	10.50±0.02	0.15	53.71±0.01
cpt4	0.13±0.01	2.01±0.02	12.21±0.03	0.18	67.88±0.04
cpt5	0.22±0.02	1.17±0.02	9.49±0.03	0.15	40.99±0.02

2.3 茶色素分析

Cpt1、cpt2、cpt3、cpt4 和 cpt5 中的三种茶色素(茶黄素 TF、茶红素 TR 和茶褐素 TB)的含量各不相同,见表 2。由于 cpt1 不含普洱,因此不能检测到茶色素。用 (TF+TR)/TB 的数值表征茶汤的色泽^[27],橘皮普洱 cpt4 的色泽得分稍高,其次是 cpt3 和 cpt5, cpt1 的色泽得分最低。茶黄素是影响茶汤亮度的主要因素,茶色素引起茶汤呈棕色^[28]。茶褐素是儿茶素的最终氧化产物^[29],本研究中 TB 含量远高于 TF 和 TR,说明茶褐素是

影响青柑茶或者橘皮普洱茶汤色、汤质的决定性因素。ΔE*值表明茶色素的浓度与茶汤的总色差成正比。

2.4 青柑茶和橘皮普洱的 QDA 分析

五类样品的感官量化描述分析结果见图 2,胎柑 cpt1 的苦涩味和柑皮香味最为显著,茶汤色最浅,评分远不及其他样品。小青柑茶 cpt2 的风味与其他样品也有明显不同,表现为柑皮香和苦涩味更为强烈,茶汤和茶面的风味轮廓也与其他样品有很大差异。自制橘皮普洱 cpt4 和 cpt5 的 QDA 轮廓近似,苦涩味和叶

底的差异较为明显,柑香差异不大。青柑茶 cpt3 的 QDA 风味轮廓在几类样品中位置居中,综合来看有最好的风味呈现。

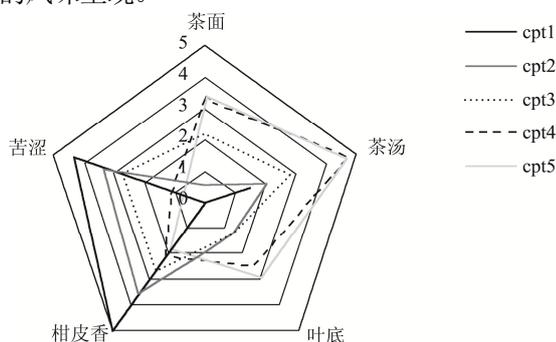


图2 青柑茶和橘皮普洱的量化描述感官分析

Fig.2 Quantitative description and sensory analysis of citrus Pu'er tea

2.5 HS-SPME-GC/MS 分析挥发性化合物

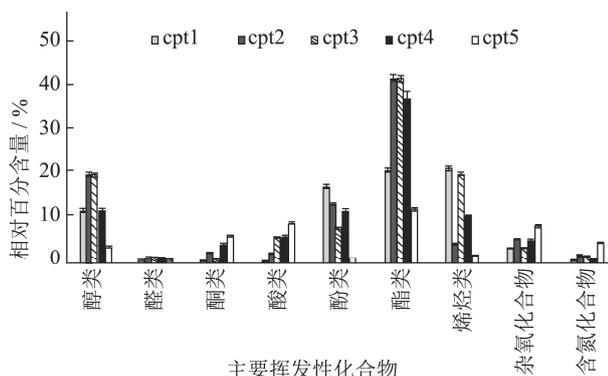


图3 青柑茶和橘皮普洱的挥发性化合物相对百分含量

Pu'er tea

为明确样品所含挥发性化合物的主要类别并显示特征,将各类化合物的百分含量合计后用柱状图显示,由图3可见,青柑茶和橘皮普洱的挥发性成分主要是酯类、烯炔类和醇类。五类样品共计含有碳氢化合物(141.48%)、酯类(155.97%)、醇类(59.44%)、酚类(52.58%)、杂氧化合物(26.99%)、酸类(24.09%)、酮类(15.41%)、醛类(5.34%)和含氮化合物(10.22%)。Cpt1 的主要挥发性成分为 2-甲胺基苯甲酸甲酯(18.56%)、1,3,8-薄荷醇(16.50%)、 γ -松油烯(15.39%)、百里酚(14.36%)。Cpt2 含有 2-甲胺基苯甲酸甲酯(40.41%)、蒎烯与柠檬烯(8.03%)。Cpt3 富含 2-甲胺基苯甲酸甲酯(38.63%)和柠檬烯与月桂烯(11.46%)。Cpt4 中含有 2-甲胺基苯甲酸酯(34.27%)、碳氢化合物(6.75%)、松油醇(6.26%)、芳樟醇氧化物(4.80%)。Cpt5 含有酯类化合物(20.05%)、碳氢化合物(7.09%)、松油醇(5.56%)和芳樟醇氧化物(4.50%)。初步确定青柑茶的主要香

气活性成分是柠檬烯、 γ -松油烯、蒎烯、2-甲胺基苯甲酸甲酯,橘皮普洱茶的香气活性成分为碳氢化合物、松油醇和芳樟醇氧化物。本研究结果与前人对普洱茶主要风味物质和柑橘皮香气成分的研究较为吻合^[30,31]。采用 ROAV 法进一步确认关键挥发性风味化合物,根据所测风味物质的相对含量和阈值,一般认为, $0.1 \leq ROAV \leq 1$ 的物质对整体风味起修饰作用; $ROAV \geq 1$ 的物质对整体风味起关键性作用^[32]。

2.6 青柑茶和橘皮普洱茶香气的 GC-IMS 分析

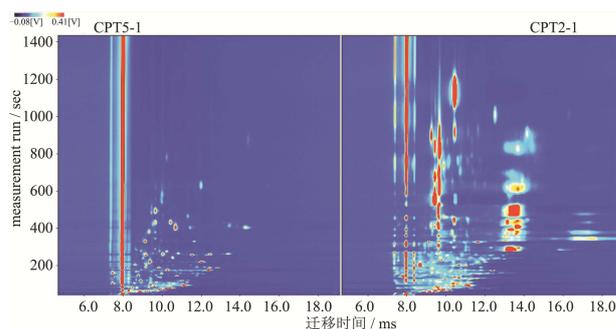


图4 小青柑茶 Cpt2 和橘皮普洱 cpt5 的气相离子迁移谱指纹图谱

and cpt5

橘皮普洱 cpt5 和新会小青柑茶 cpt2 的气相离子迁移指纹图谱比对如图4所示。两类样品的指纹图谱差异显著,小青柑茶 cpt2 中含有很多特征挥发性有机物,而这些挥发性物质在橘皮普柑茶中并不存在,这类化合物对青柑茶风味有主要贡献。橘皮普洱中含有的特征指纹峰在青柑茶中有变化,有些物质含量减少,如戊醛、己醛、环己酮等,有些物质含量逐渐增多,如 2-己烯-1-醇、苯甲醛等。从 GC-IMS 的定性分析结果来看, cpt2 含有最多特征香气物质,其次是 cpt1。Cpt2 和 cpt3 中含有共同的风味化合物:柠檬烯,蒎烯,香芹酚,月桂烯,松油烯,石竹烯等。这些挥发性化合物在普洱茶中不存在^[33],确定其为青柑果皮的特征风味化合物。GC-IMS 结合 HS-SMPE-GC/MS 分析结果以及 ROAV 分析结果(表3)表明: α -松油醇、柠檬烯、香芹酚、松蒎烯、辛醛、癸醛、紫苏醛、香芹酮、月桂烯、松油烯、乙酸香叶酯和石竹烯是青柑茶的关键特征挥发性化合物。柠檬烯、芳樟醇、蒎烯、松油醇、松油烯等是柑橘果皮的主要风味物质,也决定了柑普茶的风味。随着柑橘的生长,这类化合物的含量逐渐降低,所以自制橘皮普洱茶 cpt4 和 cpt5 中这类风味物质反而不存在,其机理有待进一步阐明。本研究中,GC-IMS 定性结果与 QDA 结果以及 GC/MS 分析结果有一致性,GC-IMS 技术能高效快速识别青柑茶和橘皮普洱的特征香气化合物并表征风味品质差异。

表 3 GC-IMS 定性的青柑茶关键挥发性化合物

Table 3 Volatile compounds identified by GC-IMS in green citrus Pu'er tea

化合物	CAS#	分子式	分子量	RI	保留时间/s	迁移时间/ms	OAV	ODT 阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
α -松油醇	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	154.30	1188.40	907.95	1.78	24	1200.00
苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	106.10	952.30	328.50	1.47	-	750.89
芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	154.30	1100.90	615.28	1.22	780538	0.22
柠檬烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆	136.20	1024.00	437.166	1.66	17967	34.00
香芹酚	C499752	C ₁₀ H ₁₄ O	150.20	1423.80	2586.88	1.28	5	2290.00
α -松萜烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆	136.20	921.70	287.56	1.21	22	14.00
β -松萜烯	C127913	C ₁₀ H ₁₆	136.20	979.00	360.87	1.21	35	140.00
辛醛	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.20	1007.50	406.28	1.82	8074	0.59
癸醛	C112312	C ₁₀ H ₂₀ O	156.26	697.10	106.32	1.42	3178	3.00
紫苏醛	C2111753	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	913.50	278.40	4.44	224	30.00
香芹酮	C6485401	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	866.30	231.63	1.23	1511	160.00
月桂烯	C123353	C ₁₀ H ₁₆	136.23	943.90	220.82	1.51	14253	1.20
松油烯	C99865	C ₁₀ H ₁₆	136.23	995.10	176.15	1.56	45	1000.00
乙酸香叶酯	C105873	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.29	1058.50	883.30	1.86	92	150.00
石竹烯	C87445	C ₁₅ H ₂₄	204.36	1095.50	606.18	1.21	74	64.00

3 结论

青柑茶的游离氨基酸种类和含量均高于自制橘皮普洱, 胎柑 cpt1 作为新会青柑茶的特殊类型, 其所含的游离氨基酸总量最高, 为 421.21 mg/100 g。粒径大小约 50 mm 的新会青柑茶 cpt3 的茶氨酸和儿茶素含量最高, 分别为 2.35 mg/100 g 和 5.30%, 表现出更高的生理活性和营养价值。样品的多糖含量则与柑皮的成熟程度及普洱的发酵工艺直接相关。随着青柑皮的成熟, 青柑茶的多糖含量呈现逐渐升高的规律, 升高到 51.81 mg/g, 感官 QDA 分析、茶色素和色差测定结果均表明随着青柑皮的成熟, 青柑茶茶汤的色泽逐渐变深但陈皮香气逐渐变淡, 茶褐素的含量逐渐增加。自制的橘皮普洱 cpt4 的多糖含量最高, 为 57.03 mg/g。两种橘皮普洱茶表现出相近的风味和稳定的偏黯红的茶汤色泽。GC-IMS 结合 HS-SPME-GC/MS 以及 ROAV 分析新会青柑茶和橘皮普洱的风味差异, 初步确定新会青柑茶的主要香气活性成分是柠檬烯、 γ -松油烯、萜烯、2-甲胺基苯甲酸甲酯, 正是由于这些香气化合物, 新会青柑茶才具有其独特的清新风味。橘皮普洱茶的香气活性成分为碳氢化合物、松油醇和芳樟醇氧化物。这些化合物同时也可以视为橘皮普洱特色风味的香气活性物质。本研究发现 α -松油醇、柠檬烯、香芹酚、松萜烯、辛醛、癸醛、紫苏醛、香芹酮、月桂烯、松油烯、乙酸-香叶酯和石竹烯是青柑茶的关键特征挥发性化合物。从营养和风味两方面综合考量, 青柑茶 cpt3 更具备柑普茶的典型特性, 值得推广。

参考文献

- [1] 程磊. 柑普, 靠谱[J]. 茶世界, 2016, 12: 66-69
CHENG Lei. Citrus Pu'er, reliable [J]. Tea World, 2016, 12: 66-69
- [2] 赵飞龙, 周红杰, 安文杰. 云南普洱茶保健功效的研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(2): 114-118
ZHAO Fei-long, ZHOU Hong-jie, AN Wen-jie. Study on the health functions of Pu'er tea [J]. Food Research and Development, 2005, 26(2): 114-118
- [3] 王玉春. 茶多酚的提取方法及应用研究进展[J]. 甘肃联合大学学报, 2008, 22(3): 51-55
WANG Yu-chun. Extraction and application of tea polyphenol [J]. Journal of Gansu Lianhe University (Natural Sciences), 2008, 22(3): 51-55
- [4] 龚加顺, 陈文品, 周红杰, 等. 云南普洱茶特征成分的功能与毒理学评价[J]. 茶业科学, 2007, 27(3): 201-210
GONG Jia-shun, CHEN Wen-pin, ZHOU Hong-jie. Evaluation on the function and toxicity of extraction of characteristic components in Yunnan Pu'erh tea [J]. Journal of Tea Science, 2007, 27(3): 201-210
- [5] Wang X Q, Zeng L T, Liao Y Y, et al. An alternative pathway for the formation of aromatic aroma compounds derived from l-phenylalanine via phenylpyruvic acid in tea (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) leaves [J]. Food Chemistry, 2019, 270(1): 17-24
- [6] Baner J R, Tudu B, Band Y H R, et al. A review on combined

- odor and taste sensor systems [J]. Journal of Food Engineering, 2016, 190: 10-21
- [7] 樊月,刘伟,徐芬,等.不同种类山东煎饼特征风味成分差异分析[J].食品科学,2020,41(12):173-179
- FAN Yue, LIU Wei, XU Fen, et al. Analysis on the differences of characteristic flavor components of different kinds of Shandong pancakes [J]. Food Science, 2020, 41(12): 173-179
- [8] Han Z X, Rana M M, Liu G F, et al. Green tea flavour determinants and their changes over manufacturing processes [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 739-748
- [9] GB/T 23193-2017,茶叶中茶氨酸的测定 高效液相色谱法 [S]
- GB/ T 23193-2017, Determination of Theanine in Tea by High Performance Liquid Chromatography [S]
- [10] Das P R, Kim Y, Hong S J, et al. Profiling of volatile and non-phenolic metabolites-amino acids, organic acids, and sugars of green tea extracts obtained by different extraction techniques [J]. Food Chemistry, 2019, 296: 69-77
- [11] Dai J, Wu Y, Chen S W, et al. Sugar compositional determination of polysaccharides from *Dunaliella salina* by modified RP-HPLC method of precolumn derivatization with 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(3): 629-635
- [12] Owour P O. Changes in theaflavin composition and as-tringency during black tea fermentation [J]. Food Chemistry, 1994, 51: 251-254
- [13] Roberts E A H, Smith R F. Spectrophotometric measurements of theaflavins and thearubigins in black tea liquors in assessments of quality of teas [J]. Analyst, 1961, 56(1019): 94-98
- [14] 易恋.普洱儿茶素与茶褐素的分离及功能研究[D].长沙:湖南农业大学,2010
- YI Lian. Separation and function of Puer catechin and theabrownin [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2010
- [15] 国家标准化管理委员会,国家质量监督检验检疫总局.评茶员国家职业标准[M].中国标准出版社,2018
- National Standardization Management Committee, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. National Professional Standards for Tea Reviewers [M]. China Standards Press, 2018
- [16] 岳翠男,秦丹丹,蔡海兰,等.QDA和GC-MS结合PLSR分析宁红茶中的风味物质[J].食品与发酵工业,2021,47(7): 225-231
- YUE Cui-nan, QIN Dan-dan, CAI Hai-lan, et al. Analysis of flavor compounds in Ning black tea by QDA and GC-MS combined with PLSR [J]. Food and Fermentation Industry, 2021, 47(7): 225-231
- [17] 汤酿,刘静宜,陈小爱,等.基于GC-MS和GC-IMS联用法分析不同采收期广佛手精油挥发性成分[J/OL].食品科学:1-15[2021-05-19].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20201120.1640.158.html>.
- TANG Niang, LIU Jing-yi, CHEN Xiao-ai, et al. Analysis of volatile components in essential oil of finger citron from guangdong province at different picking times by GC-MS and GC-IMS [J/OL]. Food Science, 2020: 1-15[2021-05-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20201120.1640.158.html>.
- [18] Natalia A M, Andrés M G, Natatividad J C, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace- gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Chemistry, 2008, 246: 65-73
- [19] Chen X H, Chen D J, Jiang H, et al. Aroma characterization of Hanzhong black tea (*Camellia sinensis*) using solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry and sensory analysis [J]. Food Chemistry, 2019, 274: 130-136
- [20] Li F W, Joo Y L, Jin O C J, et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds [J]. Food Chemistry, 2008, 109(1): 196-206
- [21] 胡金祥.白茶理化成分的分析与花色苷的结构鉴定[D].杭州:浙江大学,2020
- HU Jin-xiang. Analysis of physicochemical constituents and identification of anthocyanins in white tea [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020
- [22] 何青元,张亚萍,王平盛.云南普洱茶感官品质与内含成分关系研究[J].中国农学通报,2009,25(11):38-41
- HE Qing-yuan, ZHANG Ya-ping, WANG Ping-sheng. Study on the relationship between sensory quality and content components of Yunnan Pu'er tea [J]. Chinese Agricultural Bulletin, 2009, 25(11): 38-41
- [23] 甘伟发,周林,黄庆华,等.茶枝柑皮提取物中多糖的分子量分布及抗氧化活性[J].食品科学,2013,34(15):81-86
- GAN Wei-fa, ZHOU Lin, HUANG Qing-hua, et al. Molecular weight distribution and antioxidant activity of polysaccharide from *Citrus reticulata* chachi peel extract [J].

- Food Science, 2013, 34(15): 81-86
- [24] 谭莉,陈瑞战,金辰光,等.橘皮多糖微波提取工艺优化及分离纯化研究[J].食品科技,2017,42(3):214-218,222
TAN Li, CHEN Rui-zhan, JIN Chen-guang, et al. Optimization of microwave extraction process and separation and purification of polysaccharides from orange peel [J]. Food Science and Technology, 2017, 42(3): 214-218, 222
- [25] 吴恩凯,王秋萍,龚加顺,等.发酵方法对普洱茶茶褐素样品组成的影响[J].食品科学,2019,40(4):215-221
WU En-kai, WANG Qiu-ping, GONG Jia-shun, et al. Effects of fermentation methods on the composition of tea brownin in Pu'er tea [J]. Food Science, 2019, 40(4): 215-221
- [26] 阳衡,罗源,刘仲华,等.茶氨酸的体内代谢与功效机制[J].茶叶通讯,2017,44(3):3-9
YANG Heng, LUO Yuan, LIU Zhong-hua, et al. Metabolism *in vivo* and pharmacological mechanism of theanine [J]. Tea Communication, 2017, 44(3): 3-9
- [27] 向卓亚,夏陈,朱永清,等.贮藏时间对雅安藏茶中活性成分及其抗氧化活性的影响[J/OL].食品工业科技:1-9 [2021-05-19].<https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020080081>.
XIANG Zhuo-ya, XIA Chen, ZHU Yong-qing, et al. Effect of storage time on functional ingredient and antioxidant activity of Ya'an Tibetan tea [J/OL]. Food Industry Science and Technology: 1-9[2021-05-19]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020080081>.
- [28] Selena A, John R S. Pu-erh Tea [M]. Amsterdam, Elsevier Inc, 2013
- [29] 周红杰.云南普洱茶[M].云南:云南科技出版社,2004
ZHOU Hong-jie. Yunnan Pu'er tea [M]. Yunnan: Yunnan Science and Technology Press, 2004
- [30] 吕世懂,孟庆雄,徐咏全,等.普洱茶香气分析方法及香气活性物质研究进展[J].食品科学,2014,35(11):292-298
LYU Shi-dong, MENG Qing-xiong, XU Yong-quan, et al. Research progress on aroma analysis methods and aroma active substances of Pu'er tea [J]. Food Science, 2014, 35(11): 292-298
- [31] 段亮亮,商晋,张维敏,等.柑橘皮精油成分、抑菌作用及食品应用[J].现代食品,2019,5:1-4
DUAN Liang-liang, SHANG Jin, ZHANG Wei-min, et al. Composition, antibacterial effect and food application of essential oil of citrus peel [J]. Modern Food, 2019, 5: 1-4
- [32] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,29(7):370-374
LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. “ROAV” method: a new method for determining key odor compounds of Rugao ham [J]. Food Science, 2008, 29(7): 370-374
- [33] 黄建良,耿建兴.当代普洱茶[M].台北:盈记唐人工艺出版社,2004
HUANG Jian-liang, GENG Jian-xing. Contemporary Pu'er Tea [M]. Taipei: Yingji Tang Craft Press, 2004

(上接第 96 页)

- [19] 詹晶晶,潘虎,杨辉,等.微生物源单宁酶的研究进展[J].中国酿造,2020,39(12):15-9
ZHAN Jing-jing, PAN Hu, YANG Hui, et al. Research progress on the tannase from microorganisms [J]. China Brewing, 2020, 39(12): 15-19
- [20] 曹建兰,王广莉,王晓丹,等.黑曲霉 B0201 产单宁酶生物转化没食子酸工艺研究[J].中国酿造,2013,32(7):68-70,97
CAO Jian-lan, WANG Guang-li, WANG Xiao-dan, et al. Biotransformation of gallic acid process by tannase produced by *Aspergillus niger* B0201 [J]. China Brewing, 2013, 32(7): 68-70, 97