

超声波加速陈化对湘柑茶品质的影响

李 想^{1,2,3,4}, 潘兆平¹, 付复华^{1,2,3,4*}, 刘承鑫⁵, 王 琛^{1,2,3,4}, 何 双¹

¹湖南省农业科学院农产品加工研究所 长沙 410125

²湖南大学隆平分院 长沙 410125

³果蔬贮藏加工与质量安全湖南省重点实验室 长沙 410125

⁴洞庭实验室 长沙 410125

⁵桂林理工大学化学与生物工程学院 广西桂林 541000)

摘要 湘柑茶是一种利用湖南岳阳金盆柚和普洱茶制成的新式柑普茶,有“陈久者良”之说,而自然陈化的湘柑茶周期长、品质不稳定。本课题通过正交试验设计研究加速陈化的最优超声条件,结合主成分分析研究最优超声条件对湘柑茶主要化学成分、挥发性成分以及感官评价的影响。结果表明:1)湘柑茶超声陈化最优条件为超声功率 70 W、超声时间 55 min、超声温度 30 ℃;2)超声处理后湘柑茶的总黄酮与橙皮苷呈增加趋势,其中总黄酮含量增加了 22.63%,橙皮苷增加了 11.11%,而总多酚增加不显著;在超声前、后的湘柑茶中检出 53 种挥发性成分,*D*-柠檬烯、反式- β -金合欢烯、 γ -松油烯在二者之间均有较高含量;在超声陈化过程中,有 14 种香气成分消失,14 种物质生成, α -松油醇、3-甲基-4-异丙基苯酚、(*Z*)- β -罗勒烯等主要陈化风味增加,邻甲氨基苯甲酸甲酯、*D*-柠檬烯等含量下降;超声处理的湘柑茶香气、汤色、滋味、接受度均优于未处理的;3)主成分分析结果显示:共提取到 6 个主成分,第一主成分贡献率为 73.17%,前 3 个主成分的特征值均大于 1,累计方差贡献率达 95.85%,超声处理后影响湘柑茶品质的主要成分与陈化相关成分相一致,说明超声处理具有加速陈化作用,且能进一步提升湘柑茶品质。

关键词 湘柑茶; 超声; 关键化学成分; 挥发性成分; 主成分分析

文章编号 1009-7848(2023)06-0175-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.06.019

柑普茶是将陈皮与云南普洱熟茶结合,在普洱茶基础上经过挖果、填茶、干燥等工艺制作而成一种微生物发酵茶^[1]。它兼具水果和普洱茶的优点,不仅具有陈皮的香醇口感和柚类特有果香,还具有普洱茶消炎杀菌、减肥降脂等功效^[2-3],深受消费者喜爱。湖南是柑橘种植大省,为了提高湖南柑橘资源与茶资源的综合利用能力,戚贺亭等^[4]和 Qi 等^[5]研究了湖南 19 种柑橘的理化指标和加工适应性,最后选择加工特性总分最高的金盆柚与云南普洱茶制成一种“湘式”柑普茶-湘柑茶。

无论是普洱茶还是陈皮,均有“愈陈愈好”“越陈越香”“陈久者良”之说^[6-7],因此只有贮藏超过 3 年的湘柑茶才被视为合格。湘柑茶的自然陈化

周期长,可能导致资金流转不通、资源占用多且成本增加的问题。研究加速陈化可以缩短产品周期,降低成本,减少浪费,提高资源利用度。目前加速陈化的方法有物理法、化学法和生物法。其中物理法,如超声催陈、超高压催陈、辐照催陈和微波催陈等^[8],具有简便、稳定、清洁、高效、经济等优点而被广泛使用。

超声波的作用与声空化有关,包括气泡的生成和内爆破裂,引发极高的温度和压力,诱导某些化学反应并加快其反应速率^[9-12]。超声波在物理法加速陈化中,由于方便快捷、安全高等优点而应用较多。Ma 等^[13]利用超声波技术处理镇江醋,发现超声处理的变化与自然陈化相似。超声波加速陈化对柑普茶陈化过程有较好的促进作用,如郑敏^[14]以橙皮苷为研究对象,发现超声波处理能增加其含量,达到加速陈化的目的。将超声波加速陈化应用在湘柑茶中,还未见报道。本课题研究超声加速陈化湘柑茶的最佳工艺,以及加速陈化对湘柑茶的主要化学成分与挥发性物质的影响。

收稿日期: 2022-06-20

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

第一作者: 李想,女,硕士生

通信作者: 付复华 E-mail: fhfu686@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

金盆柚: (Citrus junos Sieb. ex Tanaka 'yuzu') 选择果皮未着色、生理未成熟、果实直径 4~4.5 cm 的金盆柚, 湖南省岳阳县惠泰云有限公司。

普洱熟茶: 润元昌勐海茶厂。

没食子酸、芦丁、橙皮苷(均为标准品), 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、碳酸钠、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠、环己酮、氯化钠、甲醇(均为分析纯), 国药集团化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

Avanti J-26 XP 型高效离心机, 美国贝克曼库尔特有限公司; KQ-700DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; T6 新世纪型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; Acquity 超高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司; 6890N-5973 型气相色谱质谱仪 (NIST08 谱库), 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 方法

1.3.1 湘柑茶的制备及样品处理 湘柑茶制备工艺流程^[6]: 金盆柚清洗→顶部开口→取肉→洗皮→晾干→填茶→杀青→干燥→成品包装。

操作要点: 1) 晾干: 日晒至柑皮表面无水珠; 2) 填茶: 普洱茶填入柑皮五分之四, 普洱茶含水量 < 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。

样品处理: 将湘柑茶除去包装, 用真空包装袋抽真空包装, 后进行超声处理, 超声介质为水。处理好的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。

1.3.2 超声加速陈化优化试验 总黄酮作为陈皮和普洱茶中含量最高、最稳定的重要活性成分, 含量会随着贮藏时间的延长而增加, 可为湘柑茶“陈久者良”的说法提供科学理论依据^[15-16], 因此本试验以总黄酮含量作为陈化衡量指标。

1.3.2.1 单因素实验 分别设置不同的超声功率、超声时间、超声介质温度, 各因素固定值为超声功率 70 W, 超声时间 35 min, 超声介质为水(40

表 1 OFAT 单因素实验水平表

Table 1 Factors and levels used

in OFAT experiments	
单因素	水平
超声功率/W	40, 50, 60, 70, 80, 90, 100
超声时间/min	35, 45, 55, 65, 75, 85
超声温度/ $^{\circ}\text{C}$	20, 30, 40, 50, 60

$^{\circ}\text{C}$)。保持 2 个因素不变, 每次改变 1 个因素, 测定总黄酮的含量。

1.3.2.2 正交试验 在单因素实验结果的基础上, 以总黄酮含量为评价指标, 选择 A 超声功率、B 超声时间、C 超声温度 3 个因素进行三因素三水平的 $L_9(3^3)$ 正交试验设计, 以确定最佳超声条件组合。

1.3.3 指标测定

1.3.3.1 主要化学成分的测定 总酚的测定参照《中华人民共和国国家标准 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》(GB/T 8313-2018);

总黄酮的测定参照《食品中的总黄酮测定 分光光度法》(SZDB/Z 349-2019);

橙皮苷的测定采用 UPLC 法^[4], UPLC 条件: Waters Acquity UPLC BEH Ci 键合色谱柱 (180 mm \times 2.1 mm \times 1.7 μm); 流动相: 甲醇 (流动相 A), 水 (流动相 B); 洗脱条件: 采用梯度洗脱, 0~3 min, 40%~45% 流动相 A; 3~7 min, 45%~40% 流动相 A; 7~50 min, 40% 流动相 A。流速 0.15 mL/min; 进样量 2 μL ; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 检测波长 283 nm; 橙皮苷标准曲线方程为: $y = 13283x + 8021.7$, $R^2 = 0.9999$ 。

1.3.3.2 挥发性成分测定

1) HS-GC-MS 检测条件 参照文献^[17]。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 (0.1894 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^[18] 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^[9]。

1.3.3.3 感官评价 沸水醒茶 10 s 后倒掉,按茶/水:1 g/50 mL 的比例用煮茶器煮茶 20 min 后进行

感官评价。组成 20 人评定小组(男女各 10 人),对汤色(20 分),香气(30 分),滋味(30 分)和接受度(20 分)进行评定^[4],具体评价标准见表 2。

表 2 湘柑茶感官评价标准

Table 2 Sensory evaluation criteria of Xianggan teas

项目	品评标准	分值
汤色	红浓、橙红,明亮	13~20
	橙黄色、黄色,尚明亮	7~13
	欠亮或浑浊	0~6
香气	柑橘香、茶香交融浓郁,优雅协调,无杂气味	21~30
	柑橘香、茶香协调较良好,无杂气味	10~20
	香气不足,或有不悦人杂味	0~9
滋味	醇厚,细腻滋润,回味良好	21~30
	较醇厚,较细腻滋润,回味一般	10~20
	粗糙干涩,回味差	0~9
接受度	口感良好,可接受	13~20
	口感一般,勉强接受	7~13
	口感差,不可接受	0~6

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 \pm 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 超声条件优化

2.1.1 超声功率的筛选 超声功率对湘柑茶总黄酮的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着超声功率的增加,总黄酮的含量呈先增加后减少的趋势,当超声功率为 70 W 时,总黄酮达到了最高为(3.945 \pm

0.073)g/100 g。其原因可能是超声功率的增加会使样品中的酚类物质转化为黄酮类物质,而超声功率过高,加剧产生的空化效应导致了黄酮类物质的环链键断开,造成黄酮类物质的损失分解^[20-22]。因此,最适超声功率为 70 W。

2.1.2 超声时间的筛选 超声时间对湘柑茶总黄酮含量的影响如图 2 所示,随着超声时间的增加,总黄酮的含量呈增加趋势,并在 65 min 时总黄酮的含量最高,之后随着时间的增加样品总黄酮含量降低。超声作用时间过长,会使样品中的黄酮结构遭到破坏,影响黄酮稳定性。因此,选择的超声时间为 65 min。

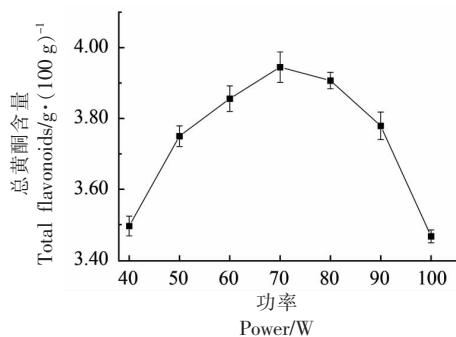


图 1 超声功率对总黄酮的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic power on total flavonoids

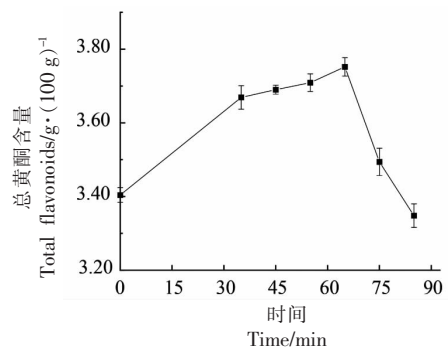


图 2 超声时间对总黄酮的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic time on total flavonoids

2.1.3 初始温度的筛选 试验分别在 20,30,40,50,60 ℃条件下进行,由图 3 可知,湘柑茶在初始超声温度为 30 ℃时总黄酮的含量最高,大于 30 ℃温度下样品总黄酮的量开始降低,可能是过高的温度会使黄酮结构破坏分解,因此试验中选择超声初始温度为 30 ℃。

2.1.4 正交试验结果 在单因素试验的基础上,以总黄酮的含量为指标,选择超声功率(A)、超声时间(B)、超声温度(C)为考察因素进行三因素三水平的正交试验,试验设计及结果见表 3,方差分析结果见表 4。

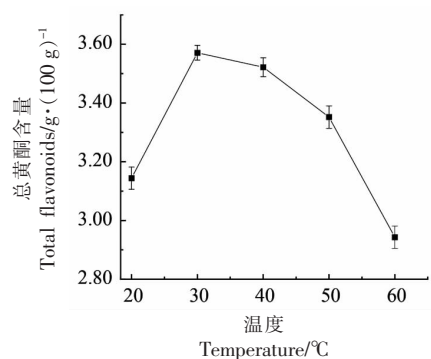


图 3 超声温度对总黄酮的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic temperature on total flavonoids

表 3 超声加速陈化条件优化正交试验设计与结果

Table 3 Design and results of optimizing orthogonal test of ultrasonic acceleration of aging conditions

试验号	A(超声功率/W)	B(超声时间/min)	C(超声温度/°C)	总黄酮含量/g·(100g) ⁻¹
1	80	75	20	2.038 ± 0.01
2	60	65	40	2.288 ± 0.15
3	80	55	40	2.262 ± 0.08
4	60	75	30	3.173 ± 0.01
5	70	75	40	2.167 ± 0.02
6	80	65	30	3.362 ± 0.06
7	70	65	20	1.690 ± 0.12
8	70	55	30	3.516 ± 0.03
9	60	55	20	1.602 ± 0.09
k_1	2.354	2.460	1.777	
k_2	2.458	2.447	3.350	
k_3	2.554	2.459	2.239	
R	0.200	0.013	1.574	

表 4 正交试验结果方差分析

Table 4 ANOVA analysis of orthogonal test results

变异来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
修正模型	3.418	6	0.664	11.726	0.081	
超声功率	0.060	2	0.030	0.528	0.654	
超声时间	0.000	2	0.000	0.003	0.997	
超声温度	3.925	2	1.963	34.647	0.028	*
误差	0.113	2	0.057			

注:“*”表示对结果影响显著($P < 0.05$)。

由表 3 可知,8 号试验组合($A_2B_1C_2$)总黄酮含量最高,为 $(3.516 \pm 0.03)g/100g$,根据极差分析可知,影响总黄酮含量的因素主次顺序为 $C > A > B$,即超声温度>超声功率>超声时间;最优超声加速陈化工艺组合为 $A_2B_1C_2$,即超声功率为 70 W、超声时间 55 min、超声温度 30 ℃。由表 4 可知,超声温度对总黄酮含量影响显著($P < 0.05$),方差分析

结果与极差分析结果一致。在最优条件下进行 3 次平行验证试验,总黄酮含量平均为 $(4.011 \pm 0.10)g/100g$,高于试验组。因此,确认最优超声加速陈化工艺组合为 $A_2B_1C_2$,即超声功率为 70 W、超声时间 55 min、超声温度 30 ℃。

2.2 主要化学成分研究

在最优超声条件下对湘柑茶进行加速陈化试

验,得到主要化学成分含量如图 4 所示。由图可见超声处理的湘柑茶总多酚含量仅仅增加了 4.48%,其结果与龚淑英等^[23]在常温下贮藏,初始含水量为 7%贮藏 45 d、含水量 12%贮藏 90 d 的普洱茶总多酚含量增加量相似。他们认为总多酚在贮藏过程中含量较稳定、变化不明显,但在普洱茶在贮藏初期中,多酚含量有一个缓慢上升的过程。经过超声处理的湘柑茶中总黄酮和橙皮苷均有显著性增加($P<0.05$),其中总黄酮含量增加了 22.63%,橙皮苷增加了 11.11%,与刘素娟^[24]研究变化趋势相似,随着贮藏时间的增加,陈皮的总黄酮和橙皮苷均呈增加趋势,在刘的研究中,陈皮贮藏 12 个月时,总黄酮含量增加了 25%左右、橙皮苷含量增加了约 9%。结果表明,超声处理能加速湘柑茶陈化,本试验加速效果与普通陈化 1 年左右相当。

2.3 挥发性成分

挥发性成分是湘柑茶陈化品质的一个重要标准。试验对比了未经处理和最优超声加速陈化条件处理的湘柑茶香气成分的变化。结果表明,未处理和超声的湘柑茶中均有 53 种挥发性成分,*D*-柠檬烯、反式- β -金合欢烯、 γ -松油烯在二者之间均有较高含量,超声之后的湘柑茶中 *D*-柠檬烯含量降低,反式- β -金合欢烯和 γ -松油烯含量则有所增加。在超声陈化过程中,发现有 14 种香气成分消失,14 种物质生成。新生成了 4-萜烯醇、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-二氢衍生物-双环 [3.1.0]己烷、1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯和 11 种烯类,消失的挥发性成分有邻甲氨基苯甲酸甲酯、邻-异丙基苯、1-甲基-3-[(1-甲基亚乙基)环丙基]-苯和 11 种烯类。

α -松油醇是具有海桐花香的醇类,经过超声处理,其含量显著增加($P<0.05$),与鲍晓华^[25]发现其在普洱茶贮藏过程中含量会上升结果一致,对湘柑茶的陈香有较好的协调作用,新生成的萜烯醇类-4-萜烯醇则能调和湘柑茶陈香风味^[26]。3-甲基-4-异丙基苯酚在超声处理下也呈增加趋势,与研究报道的酚类香气在贮藏中会增加相一致^[27],有利于湘柑茶陈香风味的形成。醚类物质在超声作用下略微降低,烷类物质有一种新物质的生成;邻甲氨基苯甲酸甲酯为柑皮特有的精油成分,

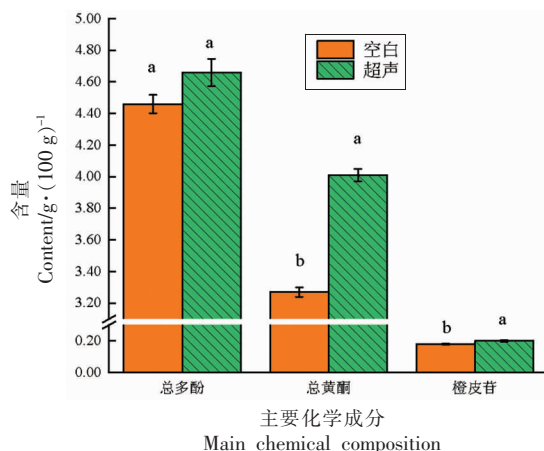


图 4 不同处理湘柑茶主要化学成分的变化

Fig.4 Changes of main chemical components of Xianggan tea in different treatments

随着贮藏时间的延长,湘柑茶中柑皮油包层的精油油会逐渐减少至消失,超声后的湘柑茶邻甲氨基苯甲酸甲酯消失符合这一规律^[28]。

烯类成分中,柠檬烯是碳氢化合物中最为丰富的香气成分,呈刺激性柠檬味,由表 5 可知,经过超声处理的湘柑茶 *D*-柠檬烯降低,可使湘柑茶香味更香醇优雅,与易伦朝等^[29]研究结果相似,无论是自然陈化还是人工陈化,*D*-柠檬烯均呈降低趋势;在超声处理下湘柑茶新生成了(+)-3-萜烯,有研究表明贮藏 1 年的普洱茶中 (+)3-萜烯含量较高,不同品种普洱茶中 (+)3-萜烯在第 3 年后含量均会降低^[25],表明超声处理有一定的陈化效果。在超声处理下新生成的(*Z*)- β -罗勒烯、 α -愈创木烯均为湘柑茶陈化香气中的代表性物质^[25,30]。1,2,3-甲氧基苯是普洱茶中陈香含量最丰富的香气成分,对陈香味起重要作用^[31-32],在试验中其含量增加,说明超声处理有利于湘柑茶产生陈香香气。

综上所述,超声处理有加速陈化的效果,可使湘柑茶风味更接近自然陈化,香味更醇厚优雅。

2.4 感官评价

对于湘柑茶来说,陈化是其向着香、醇、浓、甘方向转变的重要步骤,陈化可使茶滋味更加醇和温润、汤亮香高。本试验对超声加速陈化处理的湘柑茶的汤色、香气、滋味和接受度进行评定,发现经过超声处理的湘柑茶与未处理的在感官特征中存在一定差异,其中,经过超声处理的湘柑茶各特

表5 不同处理湘柑茶挥发性成分的变化

Table 5 Changes of volatile components of Xianggan tea in different treatments

分类	中文名称	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
		未处理	超声
醇类	α -松油醇	29.28 \pm 0.55 ^b	47.64 \pm 2.38 ^a
	4-萜烯醇	—	22.8 \pm 2.79
酚类	3-甲基-4-异丙基苯酚	156.66 \pm 19.47 ^b	199.64 \pm 10.48 ^a
醚类	反式茴香醚	30.07 \pm 2.95 ^a	26.37 \pm 5.71 ^b
烷类	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-二氢衍生物-双环[3.1.0]己烷	—	8.9 \pm 1.40
	1,3,3-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	72.35 \pm 3.82 ^b	79.08 \pm 9.59 ^a
酯类	邻氨基苯甲酸甲酯	35.29 \pm 4.50	—
烯类	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-烯	11.45 \pm 1.89	—
	(+)- α -蒎烯	50.32 \pm 5.65 ^a	39.74 \pm 4.56 ^b
	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-烯	74.97 \pm 13.21 ^a	74.80 \pm 1.08 ^a
	(-)- β -蒎烯	26.57 \pm 5.79	—
	β -蒎烯	—	25.41 \pm 4.06
	β -月桂烯	—	98.69 \pm 6.73
	β -芹烯	51.48 \pm 8.98	—
	α -水芹烯	96.66 \pm 6.52 ^a	76.44 \pm 13.52 ^b
	D-柠檬烯	5 808.15 \pm 706.13 ^a	5 476.74 \pm 441.01 ^b
	γ -松油烯	609.7 \pm 47.38 ^b	864.98 \pm 79.51 ^a
	(Z)- β -罗勒烯	—	27.72 \pm 0.61
	萜品油烯	82.24 \pm 6.24 ^b	91.05 \pm 4.58 ^a
	对甲- α -甲基苯乙烯	58.4 \pm 2.59 ^a	48.76 \pm 6.57 ^b
	(+)-3-萜烯	—	133.1 \pm 15.48
	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	46.32 \pm 6.32	—
	1,5,5-三甲基-6-亚甲基-环己烯	65.52 \pm 7.71 ^b	141.85 \pm 16.49 ^a
	(1S,2R)-(-)-2-异丙基-1-乙烯基-对薄荷基-3-烯	130.41 \pm 12.98 ^b	203.16 \pm 28.49 ^a
	(-)- α -萜澄茄油烯	116.02 \pm 6.76 ^b	165.29 \pm 6.65 ^a
	异喇叭茶烯	136.09 \pm 10.25 ^b	164.87 \pm 7.49 ^a
	β -榄香烯	140.87 \pm 15.48 ^b	199.64 \pm 8.76 ^a
	3,3,7,11-四甲基-三环[6.3.0.0(2,4)]十一碳-8-烯	31.11 \pm 5.57 ^b	35.18 \pm 0.89 ^a
	(+)- α -长叶蒎烯	—	77.22 \pm 8.27
	(-)- α -古芸烯	58.02 \pm 4.74 ^a	42.65 \pm 2.62 ^b
	β -马来烯	119.96 \pm 15.1 ^b	142.12 \pm 10.51 ^a
	香树烯	24.69 \pm 2.96 ^b	33.34 \pm 3.49 ^a
	β -石竹烯	320.78 \pm 22.86 ^b	452.77 \pm 41.03 ^a
	γ -马来烯	56.08 \pm 5.51 ^b	62.94 \pm 5.53 ^a
	(E,E)-1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环十二碳烯	207.39 \pm 7.09 ^b	362.67 \pm 32.01 ^a
	(-)- α -松香烯	52.39 \pm 1.19	—
	(+)-香橙烯	490.6 \pm 16.97 ^b	576.14 \pm 49.24 ^a
	α -头孢烯	26.36 \pm 0.98 ^b	34.05 \pm 3.58 ^a
	(+)-苜蓿烯	—	138.86 \pm 8.61
	新异长叶烯	115.02 \pm 2.51	—
(-)-罗汉柏烯	48.21 \pm 7.12	—	
反式- β -金合欢烯	797.81 \pm 84.26 ^b	1 271.37 \pm 66.96 ^a	
γ -丁二烯	95.44 \pm 4.93 ^a	95.29 \pm 7.75 ^a	
(R)-2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯环庚烯	30.41 \pm 5.18	—	

(续表 5)

分类	中文名称	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
		未处理	超声
	α -姜黄烯	31.81 \pm 2.79 ^a	29.19 \pm 3.54 ^a
	(+)-喇叭烯	245.00 \pm 13.00 ^b	290.05 \pm 16.01 ^a
	γ -榄香烯	80.08 \pm 1.99 ^b	227.15 \pm 45.49 ^a
	(-)- α -柏木烯	39.92 \pm 3.35	-
	α -紫杉烯	89.31 \pm 5.54 ^b	120.22 \pm 8.86 ^a
	α -愈创木烯	-	25.68 \pm 1.31
	A-布藜烯	14.06 \pm 0.14	-
	α -法尼烯	11.71 \pm 1.41 ^b	19.77 \pm 2.51 ^a
	(1 α ,4 α ,8 α)- α -茂烯	112.71 \pm 3.34 ^b	156.98 \pm 7.94 ^a
	(+)-d-卡丁烯	311.83 \pm 21.1 ^b	384.67 \pm 31.94 ^a
	顺-莒蒲烯	63.96 \pm 1.63 ^a	53.65 \pm 4.00 ^b
	B-倍半水芹烯	28.46 \pm 2.00 ^b	70.26 \pm 1.98 ^a
	3,7(11)-硒二烯	-	79.86 \pm 6.14
	佛术烯	-	11.11 \pm 0.19
	1,4-卡丁二烯	29.37 \pm 1.33 ^b	161.94 \pm 7.48 ^a
	8,9-脱氢-新异长叶烯	94.35 \pm 13 ^b	141.12 \pm 20.15 ^a
	Cadina-1(10),6,8-三烯	10.67 \pm 1.91	-
	8,9-脱氢-环异长叶烯	-	16.11 \pm 0.71
	γ -卡地烯	-	32.99 \pm 3.15
其它	1,2,3-三甲氧基苯	16.79 \pm 0.92 ^b	19.6 \pm 0.87 ^a
	邻-异丙基苯	91.23 \pm 13.42	-
	1-甲基-3-[(1-甲基亚乙基)环丙基]-苯	69.59 \pm 12.02	-
	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	-	97.37 \pm 3.10

注:不同字母的值有显著性差异($P < 0.05$);“-”表示未检出。

表 6 不同处理湘柑茶主要气味活性化合物的 OAV 值

Table 6 OAV values of main odorant active compounds in Xianggan tea in different treatments

种类	名称	阈值 ^a $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	OAV ^b		香气特征
			未处理	超声	
醇类	α -松油醇	1 200	24.40	39.70	海桐花香
	4-萜烯醇	1 200	-	19.00	胡椒香气
醚类	反式茴香醚	0.057	527 459.36	462 706.27	/
酯类	邻甲氧基苯甲酸甲酯	349	101.12	-	/
烯类	(+)- α -蒎烯	2.20	22 874.03	18 064.76	松木、针叶和树脂型香气
	(-)- β -蒎烯	4 160	6.39	-	松木和树脂香气
	β -蒎烯	140	-	181.47	松木和树脂香气
	β -月桂烯	1.20	-	82 243.93	甜橘味和香脂气
	β -芹烯	36	1 429.95	-	/
	α -水芹烯	40	2 416.44	1 911.04	柑橘香气
	D-柠檬烯	34	170 827.95	161 080.48	柠檬香味
	γ -松油烯	1 000	609.70	864.98	柑橘、柠檬香气
	(Z)- β -罗勒烯	34	-	815.16	草香气息
	萜品油烯	200	411.20	455.27	柑橘香气
	对甲- α -甲基苯乙烯	0.085	687 074.31	573 594.77	/
	(+)-3-萜烯	0.044	-	3 024 896.16	松木香气

(续表 6)

种类	名称	阈值 ^a μg·kg ⁻¹	OAV ^b		香气特征
			未处理	超声	
其它	(+)-α-长叶萜烯	0.92	-	83 933.29 /	
	β-石竹烯	64	5 012.26	7 074.51	丁香香气
	邻-异丙基苯	0.005	-	18 245 599.76 /	
	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	0.00501	-	19 434 661.28 /	

注:a:化合物在水中的阈值参见文献[33];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。

征分值均高于未处理的,汤色、香气、滋味和接受度的变异系数依次为 1.06%, 1.96%, 4.96% 和 4.35%, 这说明对感官评价差异影响最大的是滋味和接受度。从表 7 的分值中可以看出,超声处理的湘柑茶柑橘香、茶香比未超声处理的更浓郁协调;超声产生的茶多酚氧化产物、降解产物和衍生物等使湘柑茶汤色更深、更明亮通透;湘柑茶在贮藏一段时间后,感官表现为苦涩味减少,滑顺、浓

醇感增加,可能是茶黄素减少使样品的带刺激性涩味减少,符合湘柑茶超声后在滋味上较未超声处理的更醇厚、细腻的结果^[25];因此,超声处理的湘柑茶在接受度上优于未处理的。

综上所述,超声处理后的湘柑茶感官品质优于未超声处理的,因此超声处理不仅可以加速陈化,还可以提高品质。

表 7 不同处理湘柑茶感官评价表

Table 7 Sensory evaluation table of Xianggan tea with different treatments

样品名	汤色	香气	滋味	接受度	总分
未处理	15.00 ± 1.79	19.09 ± 4.61	19.27 ± 5.18	13.18 ± 3.52	66.55 ± 12.32
超声	15.45 ± 1.92	20.18 ± 5.95	22.18 ± 4.75	14.91 ± 1.76	72.73 ± 9.86
平均值	15.23	19.64	20.73	14.05	15.23
标准差	0.16	0.39	1.03	0.61	0.16
变异系数/%	1.06	1.96	4.96	4.35	1.06

注:所有值都是 3 次测定的平均值±标准差。同一指标不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.5 主成分分析

主成分分析 (Principal component analysis, PCA)^[34]是将湘柑茶的主要化学成分、感官评价和 20 种关键香气化合物(OAV>1,表 6)共 27 个指标进行分析,得到图 5。PCA 分析结果共提取到 6 个主成分,第 1 个主成分贡献率为 73.17%,第 2 个主成分贡献率为 16.07%,前 3 个主成分的特征值均大于 1,累计方差贡献率达到了 95.85%。由图 5 可知,未超声处理的湘柑茶位于第二、三象限,超声处理的则位于第一、四象限,不同处理的湘柑茶样品可以得到很好的区分,说明其综合品质具有显著差异。在双重信息图中,*D*-柠檬烯、反式茴香醚、(+)-α-萜烯等烯类香气物质与未处理的湘柑茶具有一致性。香气、总多酚和一部分烯类、醇类等成分构成了超声加速陈化后湘柑茶的重要指标。

综上所述,超声处理后影响湘柑茶品质的主要成分与陈化相关成分相一致,说明超声处理具有加速陈化作用,且能进一步提升湘柑茶品质。

3 结论

对“湘柑茶”这一湘式柑普茶进行超声加速陈化试验,同时结合主成分分析研究最优超声条件处理后的湘柑茶主要化学成分、挥发性成分以及感官评价的变化。结果表明,湘柑茶超声陈化最优条件为超声功率 70 W、超声时间 55 min、超声温度 30 ℃;超声处理后湘柑茶的总黄酮与橙皮苷含量显著增加,符合陈化规律,与前人研究相比,达到了 1 年左右的陈化效果;在超声陈化过程中,有 14 种香气成分消失,14 种物质生成,α-松油醇、3-甲基-4-异丙基苯酚、(*Z*)-β-罗勒烯等主要陈化风味增加,邻甲氨基苯甲酸甲酯、*D*-柠檬烯等新鲜湘

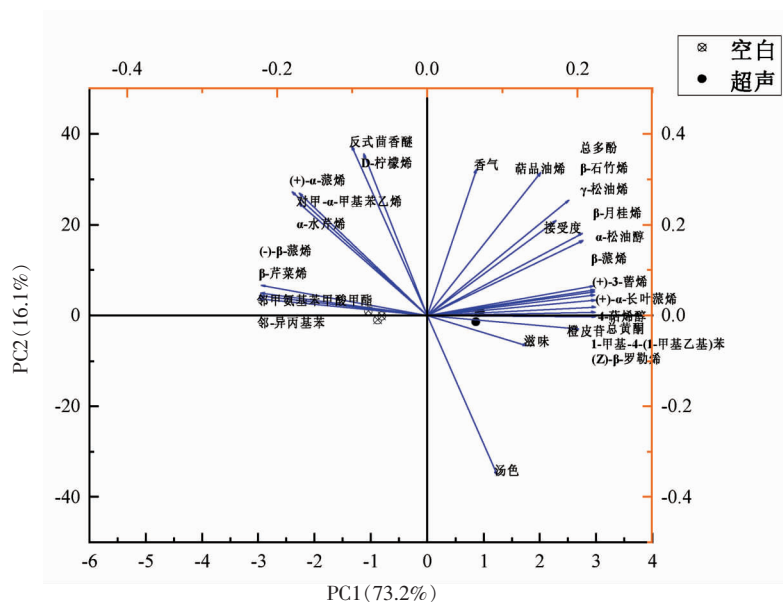


图 5 主成分分析双重信息图

Fig.5 Dual infographic of principal component analysis

柑茶特有风味含量下降;超声处理的湘柑茶香气、汤色、滋味、接受度均优于未处理的,且较未超声处理湘柑茶的汤色更深、滋味更醇厚、优雅细腻;主成分分析结果显示共提取到 6 个主成分,前 3 个主成分的特征值均大于 1,累计方差贡献率达到了 95.85%,超声处理后影响湘柑茶品质的主要成分与陈化相关成分相一致。由此可知,超声处理具有加速陈化作用,且能进一步提升湘柑茶品质。

参 考 文 献

- [1] ZHENG, ZENG, CHEN, 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.
- [2] 林长欣. 普洱茶中的风味成分及微生物在贮藏过程中的变化[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
LIN C X. The changes of flavor components and microorganisms in Pu'er tea during storage [D]. Guangzhou: Jinan University, 2010.
- [3] 张晓云, 赵艳, 钱晔, 等. 高压脉冲电场对普洱茶香气和陈化时间的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(9): 43-49.
ZHANG X Y, ZHAO Y, QIAN Y, et al. Effect of high voltage pulsed electric field on aroma and aging time of unfermented Pu'er tea[J]. *Food Science*, 2020, 41(9): 43-49.
- [4] 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]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(16): 103-116.
QI H T, PAN Z P, LI X, et al. The effect of different maturity of Jinpen pomelo on the quality of Xiangkan tea[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2021, 47(16): 103-116.
- [5] QI H T, DING S H, PAN Z P, 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): 6027-6027.
- [6] 郑国栋, 蒋林, 杨雪, 等. 不同贮藏年限广陈皮黄酮类成分的变化规律研究[J]. *中成药*, 2010, 32(6): 977-980.
ZHENG G D, JIANG L, YANG X, et al. Study on the change rule of flavonoids in different storage years of dried tangerine peel [J]. *Chinese Patent Medicine*, 2010, 32(6): 977-980.
- [7] 郭爽爽. 贮藏年限对泾阳茯砖茶品质及其保健功效的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
GUO S S. The effect of storage years on the quality and health effects of Jingyang Fuzhuan tea[D]. Yangling: Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, 2018.

- [8] 黄文韬. 温度、超声波、微波对食醋陈化的影响[D]. 太原: 山西农业大学, 2013.
HUANG W T. The effects of temperature, ultrasound and microwave on vinegar aging[D]. Taiyuan: Shanxi Agricultural University, 2013.
- [9] WANG Z B, LI T T, LIU F Y, et al. Effects of ultrasonic treatment on the maturation of Zhenjiang vinegar[J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2017, 39(5): 272-280.
- [10] 胡筱, 潘浪, 朱平平, 等. 超声波改性对葵花粕膳食纤维性质与结构的影响[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(11): 88-99.
HU X, PAN L, ZHU P P, et al. The effect of ultrasonic modification on the properties and structure of sunflower meal dietary fiber[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(11): 88-99.
- [11] ZHANG Q A, SHEN Y, FAN X H, et al. Free radical generation induced by ultrasound in red wine and model wine: An EPR spin-trapping study[J]. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 2015, 27(5): 96-101.
- [12] 刘洋, 黄菲, 李巍巍, 等. 荔枝多糖的超声-微波提取工艺优化及其免疫调节作用[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(4): 184-190.
LIU Y, HUANG F, LI W W, et al. Ultrasonic-microwave extraction process optimization of litchi polysaccharides and its immunomodulatory effect[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(4): 184-190.
- [13] MA X K, LI T T, HE Y, et al. Preliminary study on ultrasonic ageing zhenjiang vinegar mechanism based on maillard simulation system[J]. *Journal of Food Quality*, 2020, 10(2020): 357-363.
- [14] 郑敏. 柑普茶主要化学成分分析及制备工艺研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
ZHENG M. Analysis of the main chemical components of citrus tea and research on its preparation technology[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [15] 刘丽娜, 徐玉娟, 肖更生, 等. 不同年份陈皮黄酮成分分析及抗氧化活性评价[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(3): 623-629.
LIU L N, XU Y J, XIAO G S, et al. Analysis of flavonoids from tangerine peel in different years and evaluation of antioxidant activity[J]. *Southern Journal of Agricultural Sciences*, 2020, 51(3): 623-629.
- [16] 林林, 林子夏, 莫云燕, 等. 不同年份新会陈皮总黄酮及橙皮苷含量动态分析[J]. *时珍国医国药*, 2008, 19(6): 1432-1433.
LIN L, LIN Z X, MO Y Y, et al. Dynamic analysis of total flavonoids and hesperidin content in Xinhui tangerine peel in different years[J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica*, 2008, 19(6): 1432-1433.
- [17] 李想, 付复华, 潘兆平, 等. 湘式柑普茶——湘柑茶主要化学成分及挥发性成分分析[J]. *食品与机械*, 2021, 37(8): 16-23, 62.
LI X, FU F H, PAN Z P, et al. Xiang-style citrus tea—Analysis of the main chemical and volatile components of Xiangkan tea[J]. *Food and Machinery*, 2021, 37(8): 16-23, 62.
- [18] 郭向阳. 6种食用芳香植物挥发性成分的GC-MS/GC-O分析[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(18): 299-307.
GUO X Y. Analysis of volatile compositions in six edible fragrant plants by GC-MS/GC-O technology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(18): 299-307.
- [19] REN J, TAI Y, DONG M, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits[J]. *Food Chemistry*, 2015, 185(15): 25-32.
- [20] 吕海鹏, 王梦琪, 张悦, 等. 普洱茶后发酵过程中多酚类成分生物转化的研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(23): 306-312.
LV H P, WANG M Q, ZHANG Y, et al. Research progress on the biotransformation of polyphenols in the post-fermentation process of Pu'er tea[J]. *Food Science*, 2018, 39(23): 306-312.
- [21] 裴文清, 吕泸楠, 王靖宇, 等. 木瓜皮多酚和黄酮提取工艺优化及酪氨酸酶与胰脂肪酶抑制活性研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(1): 188-195.
PEI W Q, LU L N, WANG J Y, et al. Extraction process optimization of papaya peel polyphenols and flavonoids and study on tyrosinase and pancreatic lipase inhibitory activities[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2022, 43(1): 188-195.
- [22] 刘存芳, 魏玲玲, 吴睿, 等. 野菊茎叶根黄酮的超声波提取及生物活性研究[J]. *中华中医药学刊*, 2022, 40(7): 198-203.
LIU C F, WEI L L, WU R, et al. Ultrasonic ex-

- traction and biological activity of flavonoids from the stems and leaves of wild chrysanthemum[J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine, 2022, 40(7): 198–203.
- [23] 龚淑英, 周树红. 普洱茶贮藏过程中主要化学成分含量及感官品质变化的研究[J]. 茶叶科学, 2002, 22(1): 51–56.
GONG S Y, ZHOU S H. Study on the main chemical component content and sensory quality changes of Pu'er tea during storage[J]. Tea Science, 2002, 22(1): 51–56.
- [24] 刘素娟. 陈皮陈化过程“环境因子-真菌-药效物质基础”相关性研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2018.
LIU S J. Research on the correlation between "environmental factors-fungi-medicinal material basis" in the aging process of tangerine peel[D]. Chengdu: Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, 2018.
- [25] 鲍晓华. 普洱茶贮藏年限的品质变化及种类差异研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
BAO X H. Study on the quality change and species difference of Pu'er tea storage period[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.
- [26] 陈保, 满红平, 姜东华, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析普洱茶渥堆发酵过程中的香气成分变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2191–2198.
CHEN B, MAN H P, JIANG D H, et al. Analysis of aroma component changes in Pu'er tea during fermentation by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2017, 8(6): 2191–2198.
- [27] 张峻松, 张常记, 郑峰洋, 等. 超高压处理对普洱生茶香味成分的影响研究[J]. 茶叶科学, 2008, 28(4): 267–272.
ZHANG J S, ZHANG C J, ZHENG F Y, et al. The effect of ultra-high pressure treatment on the aroma components of raw Pu'er tea[J]. Tea Science, 2008, 28(4): 267–272.
- [28] 廖素娟. 陈皮多糖的分离纯化、结构表征及其清除自由基活性研究[D]. 广州: 广东药学院, 2009.
LIAO S M. Separation, purification, structure characterization and free radical scavenging activity of tangerine peel polysaccharide[D]. Guangzhou: Guangdong College of Pharmacy, 2009.
- [29] 易伦朝, 谢培山, 梁逸曾, 等. GC/MS和HPLC对陈皮“陈久者良”的验证[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(21): 14–16.
YI L C, XIE P S, LIANG Y Z, et al. Verification of 'Chen Jiu Zhe Liang' by GC/MS and HPLC[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2005, 40(21): 14–16.
- [30] 田小军, 王杰, 邓宇杰, 等. 不同贮藏时间普洱生茶的特征性香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(12): 194–202.
TIAN X J, WANG J, DENG Y J, et al. Analysis of characteristic aroma components of raw Pu'er tea at different storage times[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(12): 194–202.
- [31] 吕海鹏, 钟秋生, 林智. 陈香普洱茶的香气成分研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(3): 219–224.
LV H P, ZHONG Q S, LIN Z. Study on the aroma components of Chenxiang Pu'er tea[J]. Tea Science, 2009, 29(3): 219–224.
- [32] WANG T, LI X L, YANG H C, et al. Mass spectrometry-based metabolomics and chemometric analysis of Pu-erh teas of various origins[J]. Food Chemistry, 2018, 268(1): 271–278.
- [33] GEMERT L V. Odour thresholds. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. The Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2011.
- [34] BI S, SUN S C, LAO F, et al. Gas chromatography-mass spectrometry combined with multivariate data analysis as a tool for differentiating between processed orange juice samples on the basis of their volatile markers[J]. Food Chemistry, 2020, 311(1): 125913.

Effect of Ultrasonic Accelerated Aging on the Quality of Xianggan Tea

Li Xiang^{1,2,3,4}, Pan Zhaoping¹, Fu Fuhua^{1,2,3,4*}, Liu Chengxin⁵, Wang Chen^{1,2,3,4}, He Shuang¹

¹Research Institute of Agricultural Products Processing, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125

²Longping Branch of Hunan University, Changsha 410125

³Hunan Provincial Key Laboratory of Fruit and Vegetable Storage, Processing and Quality Safety, Changsha 410125

⁴Dongting Laboratory, Changsha 410125

⁵College of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, Guangxi)

Abstract Xianggan tea is a new type of Ganpu tea made from Hunan Yueyang Jinpen pomelo and Pu'er tea, there is a saying that 'the longer the storage time, the better the quality'. However, the naturally aged Xianggan tea has a long cycle and unstable quality. This study designed the optimal ultrasonic accelerated aging conditions through orthogonal experiments, and combined with principal component analysis to study the changes in the main chemical components, volatile components and sensory evaluation of Xianggan tea treated with optimal ultrasonic conditions. The results showed that: 1) The optimal conditions for ultrasonic aging of Xianggan tea were ultrasonic power 70 W, ultrasonic time 55 min, and ultrasonic temperature 30 °C; 2) After ultrasonic treatment, the total flavonoids and hesperidin in Xianggan tea showed an increasing trend, with a total flavonoid content increase of 22.63% and hesperidin increase of 11.11%, while the total polyphenols increase was not significant; There are 53 kinds of volatile components in the untreated and ultrasonicated Xianggan tea, with the highest content being *D*-limonene, trans- β -Farnesene and γ -Terpinene. During the ultrasonic aging process, 14 kinds of aroma components disappear and 14 kinds of substances are formed. The main aged flavors of α -terpineol, 3-methyl-4-isopropylphenol, (*Z*)- β -ocimene, etc. increase, while the content of methyl o-methylaminobenzoate and *D*-limonene decrease. The aroma, soup color, taste, and acceptance of Xianggan tea treated with ultrasound are better than those without treatment; 3) The results of principal component analysis show that six principal components are extracted, and the contribution rate of the first principal component is 73.17%. The eigenvalues of the first three principal components are all greater than 1, and the cumulative variance contributes the rate reached 95.85%, the main components that affect the quality of Xianggan tea after ultrasonic treatment are the same as those related to aging, indicating that ultrasonic treatment can accelerate the aging of Xianggan tea and can further improve the quality of Xiang citrus tea.

Keywords Xianggan tea; ultrasound; key chemical components; volatile components; principal component analysis (PCA)