气质联用技术解析全生晒柑普茶特征香气

肖遂[1]，俞乐安[2]，赖惠清[3]，成晨[2]，梁大华[3]，黄亚辉[2]

（1.华南农业大学林学与风景园林学院，广东广州 510642）（2.华南农业大学园艺学院，广东广州 510642）

（3.广州市云鼎柑普茶业有限公司，广东广州 510627）

摘要：全生晒柑普茶是将普洱生茶作为填料与柑皮结合，经过全生晒干燥工艺而制成的柑普茶。为阐明其在全生晒过程中香气品质的形成规律，本文采用同时蒸馏萃取-气质联用技术从普洱生茶、柑皮、柑普茶、柑普茶内茶和柑普茶外皮中分别鉴定出60种、97种、116种、78种和75种香气成分，占它们挥发性物质总量的96.39%、97.07%、91.47%、93.13%和97.53%。经分析表明，柑普茶不仅保留了普洱生茶与柑皮的主要香气成分如柠檬烯、2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯、萜品烯、芳樟醇、蒎烯、月桂烯等，柑普茶还形成了一组特征香气成分，它们一部分来自相对含量明显高于普洱生茶和柑皮的物质，如4-松油醇、(Z)-香苇醇、(+)-香芹酮、百里香酚、4-异丙基-3-甲基苯酚等，另一部分来自全生晒自然陈化过程新生成的物质，如4-萜烯醇、松香芹酮、胡椒酮、香芹烯酮、对甲氧基苯乙酮、异戊酸香叶酯、r-衣兰油烯、N-乙基吡咯等。以上香气成分共同构成全生晒柑普茶独有的香气品质，同时也为其生理功效提供重要的物质基础。

关键词：柑普茶；气质联用；特征香气成分

文章篇号：1673-9078(2019)11-242-253 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.11.034

Analysis of Specific Aroma Components in Citrus Pu-erh Tea by GC-MS

XIAO Sui[1], YU Le-an[2], LAI Hui-qing[3], CHENG Chen[2], LIANG Da-hua[3], HUANG Ya-hui[2]

(1.College of Forestry and Lanscape Architecture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2.College of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(3.Guangzhou Yunding Citrus Pu-Erh Tea Industry Co. Ltd., Guangzhou 510647, China)

Abscract: The citrus pu-erh tea dried by sunlight was prepared from raw pu-erh tea and mandarin peel. A total of 60, 97, 116, 78 and 75 aromatic components were identified from raw pu-erh tea, mandarin peel, citrus pu-erh tea, the interior of citrus pu-erh tea and the surface of citrus pu-erh tea by the simultaneous distillation extraction and GC-MS, which were accounted for 96.39%, 97.07%, 91.47%, 93.13%, and 97.53% of the total volatile substances, respectively. According to the analysis results, some new specific aroma components were formed during the citrus pu-erh tea processing, while the main aromatic components of raw pu-erh tea and mandarin peel, such as limonene, methyl 2-(methylamino)benzoate, g-terpinene, linalool, (+)-alpha-pinene and myrcene were remained. Among the key aroma components, one part was the compounds with a significantly higher relative content than raw pu-erh tea and mandarin peel, such as 4-terpinol, (-)-trans-Carveol, Cumene, (+) – carvone and 3-methyl-4-(1-methylethyl)-pheno, and another part was the compounds generated substances during process, such as 4-carvomenthenol, pinocarvone, piperitone, carvenone, p-acetanisole, geranyl isovalerate, isodurene, r-muurolene and N-ethylpyrrole. Therefore, the above aromatic components together formed the unique aromatic quality of citrus pu-erh tea, and were also responsible for the potential pharmacological activity.

Key words: citrus pu-erh tea; gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS); specific aroma components

柑普茶融合了柑皮的果香和普洱茶的茶香，不仅滋味独特且兼具两者的功效，如理气、化痰、健脾消滞、降血脂、降血压、抗氧化等[1,2]，因此深受消费者喜爱。柑普茶之柑，实为柑果之皮，又名柑皮、橘皮，是著名中药，味辛甜、气芳香，挥发油和橙皮苷是其主要有效成分；柑普茶之茶，实为普洱茶，分为普洱熟茶和普洱生茶两种类型，熟茶是晒青毛茶经过后发酵加工形成的散茶或紧压茶，滋味醇滑、陈香浓郁，如今市面上的柑普茶大多数为普洱熟茶；生茶则是将晒青毛茶在一定的贮藏条件下长期存放，经长时间缓慢自然陈化制成，滋味醇厚回甘、香气馥郁持久，本文取材普洱生茶与柑皮制成的柑普茶，其滋味鲜醇、果香浓郁，另具一番风味。

全生晒柑普茶是将普洱生茶作为填料与柑皮结

收稿日期：2019-07-02

基金项目：广东省科技攻关项目（2016A020208012）

作者简介：肖遂（1984-），女，讲师，研究方向：天然药物化学

通讯作者：黄亚辉（1969-），男，博士，教授，研究方向：茶学

合，经过全生晒干燥工艺而制成的柑普茶，其加工工序包括采摘、清洗鲜果表面、开盖、掏出果肉、清洗果壳、倒置晾干、装填普洱茶、干燥、包装等，其中干燥工序在散失水分的同时有利于茶叶与柑皮滋味和香气的融合转化，对柑普茶的品质形成具有重要意义。市面上的柑普茶均采用热风干燥工艺，尽管它具有效率高、生产成本低、无异味等优点，但柑皮在热风干燥下由于快速干燥，生化成分未能充分转化，不具备陈皮的品质特征；全生晒干燥工艺是将柑普茶均匀平铺于晾晒架上，在适宜温度和湿度下于阳光直射处自然暴晒，直至水分含量达到一定标准，全生晒能保持柑普茶色泽褐绿匀润，果形圆整、盖口平齐、汤色橙黄透亮，滋味鲜醇回甘，木香与果香融合协调。

由于柑普茶品质形成的关键因素即普洱茶和柑皮的品质，以及二者混合后的干燥工艺，因此将普洱生茶作为填料与柑皮结合，再经过全生晒干燥工艺制成的柑普茶将具有独特的风味品质和香气特征。本文以这种全生晒柑普茶为研究对象，采用同时蒸馏萃取-气质联用法结合自动解卷积技术对其香气成分进行全面解析，为阐明柑普茶在全生晒自然陈化过程中香气品质的形成变化规律提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品信息见表1；二氯甲烷、无水硫酸钠、氯化钠均为分析纯试剂，购于国药集团化学试剂有限公司。

表1 样品信息表

Table 1 Sample information sheet

样品代号	样品名称	样品描述
S1	普洱生茶	云南普洱生茶
S2	柑皮	广东新会柑皮
S3	柑普茶	由 S1 和 S2 制成的柑普茶
S4	柑普茶内茶	由 S3 剥出的内茶
S5	柑普茶外皮	由 S3 剥出的外皮

1.2 仪器与设备

美国Agilent公司7890B-5977B气相色谱-质谱联用仪，配有自动进样器，MassHunter数据处理软件，NIST14质谱数据库；同时蒸馏萃取装置、旋转蒸发仪均购于郑州长城科工贸有限公司；数控超声波购于昆山市超声仪器有限公司；分析天平、分液漏斗、圆底烧瓶、三角瓶、烧杯、容量瓶等均购于上海泰坦科技股份有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

采用同时蒸馏萃取法提取样品香气成分：取粉碎样品25 g置于1000 mL圆底烧瓶中，加入350 mL饱和氯化钠溶液，装于同时蒸馏萃取仪左端，电炉加热保持微沸；装置右端250 mL圆底烧瓶中加入60 mL二氯甲烷，置于60 ℃的水浴中；同时蒸馏萃取2 h后，取装置右端提取液浓缩至1 mL，进行GC-MS分析。

1.3.2 GC-MS分析条件

色谱条件：色谱柱DB-5（30 m×0.25 m×0.32 μm）；载气（99.999% He）；流速1.0 mL/min；进样口温度250 ℃；分流比50:1；进样量1 μL；起始温度50 ℃，保持5 min，以1 ℃/min升至100 ℃，保持3 min，再以10 ℃/min升至280 ℃，保持5 min；

质谱条件：EI离子源；气质接口温度280 ℃；离子源温度230 ℃；四级杆温度150 ℃；电子倍增器电压1894 V；电子能量70 eV；质量扫描范围*m/z* 40~600 u。

1.3.3 数据处理

采用1.3.1方法对样品进行香气成分提取后，按照1.3.2分析条件进行GC-MS测定，采用MassHunter数据处理软件质谱解卷积鉴定方法、通过NIST14谱库检索系统进行数据分析，并对扣除背景干扰后所得的谱图进行人工核对和补充检索，采用面积归一化法计算各组分的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 供试样品香气成分组成与含量

本文对表1中样品的香气成分进行同时蒸馏萃取并进行GC-MS分析，经由化学工作站MassHunter数据处理，按峰面积归一化法确定了各组分相对含量，定性定量分析结果列于表2。由表2可知，共鉴定出挥发性香气成分151个，其中醛类12，醇类20，酮类15，酯类11，醚类4个，烯烃类47个，烷烃类11个，芳香烃类6个，杂环类3个，酚类9个，氮氧化合物类8个，酸类5个。在普洱生茶（S1）中鉴定出60个香气成分，占该样品挥发性成分总量的96.39%，其中相对含量大于1%的物质由高到低分别是柠檬烯（53.88%）、萜品烯（15.3%）、芥酸酰胺（7.53%）、芳樟醇（3.18%）、Isopiperitenol（2.38%）；2-（甲氨基）-苯甲酸甲酯（1.88%）、月桂烯（1.15%）、a-松油醇(1.1%）、和萜品油烯（1.12%）；在柑皮（S2）中鉴定出97个香气

成分，占该样品挥发性成分总量的97.07%，其中相对含量大于1%的物质由高到低分别是柠檬烯（47.39%）、萜品烯（16.82%）、2-（甲氨基）-苯甲酸甲酯（5.83%）、芥酸酰胺（1.85%）、月桂烯（1.57%）、萜品油烯（1.52%）、α-松油醇（1.44%）、trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol（1.41%）、异戊烯醇（1.39%）、(-)-4-萜品醇（1.32%）、α-蒎烯（1.09%）、β-蒎烯（1.06%）、左旋-(α)-蒎烯（1.01%）和左旋-(β)-蒎烯（1.01%）；在柑普茶（S3）中鉴定出116个香气成分，占该样品挥发性成分总量的91.47%，其中相对含量大于1%的物质由高到低分别是柠檬烯（30.3%）、trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol（9.81%）、萜品烯（8.36%）、2-Cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,trans-（5.49%）、2-（甲氨基）-苯甲酸甲酯（4.99%）、4-松油醇（2.92%）、(Z)-香苇醇（2.51%）、芥酸酰胺（1.85%）、枯烯（1.64%）、(+)-香芹酮（1.56%）、2,4-二甲基苯乙烯（1.47%）、百里香酚（1.41%）p-薄荷-1,3,8-三烯（1.13%）和4-异丙基-3-甲基苯酚（1.09%）；在柑普茶内茶（S4）中鉴定出78个香气成分，占该样品挥发性成分总量的93.13%，其中相对含量大于1% 的物质由高到低分别是trans-p-mentha-1(7), 8-dien-2-ol（13.12%）、2-（甲氨基）-苯甲酸甲酯（11.09%）、柠檬烯（11.05%）、α-甜橙醛（5.58%）、叶绿醇（4.26%）、2-Cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,trans-（3.07%）、(Z)-香苇醇（2.48%）、香芹酚（2.26%）、p-百里香酚（2.19%）、萜品烯（1.93%）、百里香酚（1.75%）、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮（1.77%）、二十烷（1.71%）、Isopiperitenol（1.64%）、4-松油醇（1.59%）、α-法尼烯（1.43%）、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸脂（1.35%）、(+)-香芹酮（1.31%）10,10-Dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo [7.2.0]undecan-5.beta.-ol（1.22%）、棕榈酸（1.16%）、6,9-Octadecadienoic acid methyl ester（1.04%）和氧化石竹烯（1.03%）；在柑普茶外皮（S5）中鉴定出75个香气成分，占该样品挥发性成分总量的97.53%，其中相对含量大于1% 的物质由高到低分别是柠檬烯（22.76%）、trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol（17.1%）、2-Cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,trans-(7.14%)、萜品烯（5.94%）、2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯（5.16%）、4-松油醇（3.75%）、Isopiperitenol（3.39%）、(Z)-香苇醇（3.29%）、(-)-cis-Isopiperitenol（2.81%）、百里香酚（2.08%）、p-薄荷-1,3,8-三烯（1.46%）、二十烷（1.36%）、(-)-4-萜品醇（1.32%）、(+)-香芹酮（1.32%）、oleanitrile（1.26%）、枯烯（1.24%）和香芹酚（1.24%）。

表 2 供试样品香气成分鉴定结果

Table 2 Volatile components and relative contents detected in tested samples

香气成分类别	化合物名称	相对含量/%				
		S1	S2	S3	S4	S5
醛类	正己醛	0.06	-	0.06	0.02	-
	苯甲醛	0.04	-	0.05	0.08	0.01
	苯乙醛	0.09	0.02	0.09	0.07	0.07
	癸醛	0.03	0.6	0.15	0.06	0.28
	紫苏醛	0.06	0.23	0.31	-	0.3
	糖醛/呋喃甲醛	-	0.13	-	-	0.23
	反式-2-己烯醛/青叶醛	-	0.02	-	-	-
	香茅醛	-	0.25	-	-	-
	香橙醛/柠檬醛	-	0.01	-	-	-
	肉豆蔻醛	-	0.03	-	0.31	-
	a-甜橙醛	0.04	0.02	0.08	5.58	0.53
	3-Cyclohexene-1-acetaldehyde,a,4-dimethyl-	-	0.02	0.02	-	0.07
醇类	异戊烯醇	-	1.39	0.07	0.02	0.91
	顺-a,a-5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	0.17	0.02	0.08	-	-
	正辛醇	-	-	0.12	-	-
	芳樟醇	3.18	0.95	0.91	0.78	0.37
	4-松油醇	0.25	0.73	2.92	1.59	3.75

转下页

接上页

	(S)-(+)-小蠢二烯醇	-	-	0.05	-	-
	（Z）-香苇醇	0.53	0.4	2.51	2.48	3.29
	L-香芹醇	0.33	0.19	0.77	0.64	0.68
	香叶醇	0.46	0.03	0.12	0.2	0.03
	a-榄香醇	-	0.02	0.04	0.3	-
	d-橙花叔醇/苦橙花醇	0.06	-	0.02	0.12	-
	异植物醇	0.01	-	0.01	-	-
	叶绿醇	0.12	-	0.23	4.26	-
	异蒲勒醇	-	0.08	-	-	-
	(-)-4-萜品醇	0.33	1.32	0.95	1	1.32
	a-松油醇	1.1	1.44	-	-	-
	顺式-辣薄荷醇	-	0.01	-	-	-
	香茅醇	-	0.14	-	-	-
	4-萜烯醇	-	-	0.7	-	-
	香叶基香叶醇	-	-	-	0.73	-
酮类	3-甲基-3-环己烯酮	-	-	0.02	-	0.02
	松香芹酮	-	-	0.16	-	-
	对甲基苯乙酮	-	0.04	0.16	0.12	-
	二氢黄蒿萜酮	0.04	0.12	0.39	-	-
	右旋香芹酮	0.19	0.23	1.56	1.31	1.32
	异莳萝薄荷酮	-	-	0.02	0.01	-
	胡椒酮	-	-	0.08	-	-
	香芹烯酮	-	-	0.05	0.04	0.05
	对甲氧基苯乙酮	-	-	0.01	0.03	0.02
	a-紫罗酮	0.02	-	0.01	0.03	0.01
	香叶烯丙酮	-	-	0.01	0.03	0.01
	beta-紫罗兰酮	0.08	-	0.06	0.21	-
	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.06	-	0.09	1.77	0.2
	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	-	0.12	-	-	-
	4-Isopropenylcyclohexanone	-	-	0.32	0.21	0.13
酯类	顺-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯	-	-	0.01	-	-
	乙酸橙花酯/橙花乙酸酯	-	0.1	0.02	0.05	0.03
	2-(甲氨基)苯甲酸甲酯	1.88	5.83	4.99	11.09	5.16
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	-	-	0.04	1.35	0.13
	棕榈酸甲酯	0.04	0.02	0.07	5.1	0.16
	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯/塑化剂	0.47	0.22	0.31	0.59	0.47
	癸酸甲酯	-	0.02	-	-	-
	氨茴酸甲酯	0.03	0.02	0.06	-	0.06
	月桂酸甲酯	-	0.02	-	-	-
	1,5,7-Octatrien-3-ol,2,6-dimethyl	-	-	0.85	0.39	0.76
	异戊酸香叶酯	-	-	0.03	-	-

转下页

接上页

醚类	玫瑰醚	-	0.05	-	-	-
	左旋玫瑰醚	-	0.01	-	-	-
	百里酚甲醚	-	0.08	-	-	-
	2,3,6-三甲基-茴香醚	-	0.01	-	-	-
烯烃类	苯并环丁烯	0.04	0.01	0.02	-	-
	侧柏烯	0.08	-	0.05	0.02	-
	蒎烯	0.76	1.09	0.47	0.27	0.83
	异杜烯	-	-	0.12	-	-
	左旋-B-蒎烯	0.45	1.01	0.46	0.1	0.28
	月桂烯	1.15	1.57	0.68	0.27	0.43
	p-薄荷-1,3,8-三烯	-	0.16	1.64	0.7	1.24
	松油烯	0.19	0.26	0.1	0.03	0.07
	萜品油烯 / 异松油烯	1.12	1.52	-	-	-
	右旋萜二烯/(+)-(R)-柠檬烯	53.88	47.39	30.3	11.05	22.76
	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	0.08	0.02	0.09	-	-
	萜品烯/海茴香烯	15.3	16.82	8.36	1.93	5.94
	2,4-二甲基苯乙烯	-	-	1.47	0.58	0.98
	p-薄荷-1,3,8-三烯	-	0.27	1.13	0.53	1.46
	p-薄荷-1,5,8-三烯	-	0.19	0.19	0.07	-
	2-methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one	-	-	0.15	-	-
	3-Cyclohexene-1-acetaldehyde,a,4-dimethyl-	-	0.02	0.02	-	0.07
	a-荜澄茄油烯	-	0.05	0.03	0.06	0.04
	2,6-Octadiene,2,6-dimethyl-	-	0.11	0.03	0.06	0.04
	胡椒烯/a-蒎烯	0.06	0.16	0.09	0.1	-
	3,4-二甲氧基苯乙烯	-	-	0.01	-	0.07
	吉玛烯/大根香叶烯	-	0.02	0.01	-	-
	1-石竹烯	0.06	0.70	0.17	0.11	0.27
	r-衣兰油烯	-	-	0.01	-	0.01
	蛇麻烯/a-石竹烯	0.01	0.08	0.03	-	0.05
	(-)-a-蛇麻烯/芹子烯	0.03	0.14	0.12	0.41	0.17
	a-法尼烯	0.13	0.63	0.15	1.43	0.28
	d-荜澄茄烯/d-杜松烯	-	0.16	0.09	0.67	0.15
	氧化石竹烯	-	0.06	0.03	1.03	0.44
	二十二碳烯	-	0.02	0.04	-	-
	1-二十碳烯	-	-	0.01	-	-
	二十四烯	0.07	-	0.06	-	-
	左旋-a-蒎烯	-	1.01	0.51	-	-
	B-蒎烯	0.37	1.06	0.60	0.17	0.46
	罗勒烯	-	0.05	-	-	-
	波斯菊萜	-	0.20	-	-	-
	双环吉玛烯	-	0.01	-	-	-

转下页

接上页

	B-榄香烯	-	0.04	0.02	0.02	0.03
	苹澄茄油烯	-	0.02	-	-	-
	别香橙烯	-	0.01	-	-	-
	a-愈创木烯	-	0.01	-	-	-
	（+）-b-蛇麻烯	-	0.03	-	-	-
	1-二十六碳烯	-	0.26	0.05	-	-
	Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	-	-	0.04	-	-
	水合桧烯	-	-	0.85	0.54	0.76
	2-Cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, trans-	0.25	0.73	5.49	3.07	7.14
	10,10-Dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo [7.2.0]undecan-5.beta.-ol	0.08	-	0.16	1.22	-
烷烃类	十五烷	-	-	0.01	-	-
	十七烷	-	-	0.04	-	-
	十八烷	0.03	-	0.02	0.24	0.19
	二十烷	0.02	0.03	0.03	1.71	1.36
	二十三烷	-	-	0.01	-	-
	二十五烷	-	-	0.08	0.5	0.1
	1-碘代十八烷/硬脂基碘	0.06	-	0.03	-	-
	正三十四烷	-	-	0.02	-	-
	1，5-二甲基-6-亚甲基螺[2,4]庚烷	-	0.01	-	-	-
	十四烷	-	0.01	-	-	-
	癸基-环戊烷	-	0.04	0.06	-	0.05
芳香烃类	蒽/绿油脑	0.01	-	0.01	-	0.05
	Bicyclosesquiphellandrene	-	0.02	-	-	-
	1,2,3,4-四氢-6-甲基-1-亚甲基-4-异丙基萘	-	0.01	0.02	-	-
	1-Naphthalenol,1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,6 -dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1S,4S,4aR,8aS)-	-	0.01	-	-	-
	(1aR)-1aβ,2,3,3a,4,5,6,7bβ-Octahydro-1,1,3aβ, 7-tetramethyl-1H-cyclopropa[a]naphthalene	-	0.03	-	-	-
	2,2’,5,5’-四甲基联苯基	-	-	-	0.19	-
杂环类	N-乙基吡咯	-	-	0.13	0.04	0.03
	4,8-二甲基喹啉	-	-	0.01	-	-
	N-(2-三氟甲基苯)-3-吡啶甲酰胺肟	-	-	0.03	0.12	0.03
酚类	百里香酚/ 麝香草酚	0.28	0.24	1.41	1.75	2.08
	香芹酚	0.36	0.63	0.82	2.26	1.24
	p-百里香酚	0.32	0.35	0.45	2.19	0.64
	4-异丙基-3-甲基苯酚	-	0.35	1.09	-	1.5
	对乙烯基愈疮木酚	-	0.11	0.05	-	0.21
	2,2’-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	-	-	0.02	-	0.09
	Isopiperitenol	2.38	0.44	0.18	1.64	3.39
	(-)-cis-Isopiperitenol	0.08	0.17	0.48	-	2.81
	4-氨基邻甲酚	-	-	0.02	0.05	-

转下页

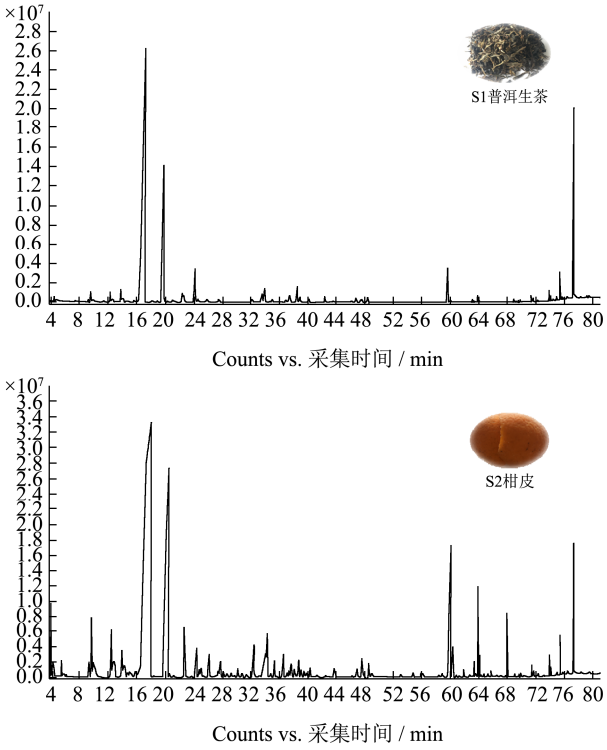
接上页

	十六碳酰胺/棕榈酰胺	0.05	0.03	0.08	0.57	-
	油酸酰胺	0.39	0.21	0.25	0.57	0.37
	硬脂酰胺	-	-	0.13	0.45	-
氮氧	芥酸酰胺	7.53	1.85	2.43	-	-
化合物类	N-甲基苯胺	-	0.05	-	-	-
	十六腈	0.03	0.04	0.02	0.1	0.24
	trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	0.93	1.41	9.81	13.12	17.1
	oleanitrile	0.14	0.13	0.19	-	1.26
	癸酸	-	-	0.04	0.1	0.02
	棕榈酸/十六酸	-	-	0.07	1.16	0.43
酸类	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-, 1-acetate	-	0.07	-	-	-
	6,9-Octadecadienoic acid methyl ester	-	-	-	1.04	-
	Tridecanoicacid, 12-methyl-, methyl ester	-	-	-	0.22	-
	合计	96.39	97.07	91.47	93.66	97.53

注："-"表示未检出。

2.2 普洱生茶、柑皮、柑普茶香气特征对比

本研究的柑普茶（S3）是将普洱生茶（S1）填入新鲜的柑皮（S2）经过全生晒自然陈化而制成。由表2的香气成分数据和图1所示的GC-MS总离子流图可知，在普洱生茶中鉴定香气成分总数为60个，柑皮中鉴定香气成分总数为97个，而柑普茶中鉴定香气成分总数为116个，从香气成分的丰富程度上柑普茶明显高于普洱生茶和柑皮；香气成分的组成比例在三个样品之间也存在显著差异，普洱生茶和柑皮的烯烃类物质分别占到香气成分总量的74.11%和75.89%，而柑普茶的烯烃类物质占香气成分总量的53.85%，该比例较前两者显著降低，普洱生茶含量较高的还有醇类（6.54%）和氮氧化合物类（9.07%），柑皮含量较高的还有醇类（6.72%）和酯类（6.23%），而柑普茶含量较高的香气成分类别比前两者更为丰富，包括氮氧化合物类（12.91%）、醇类（9.5%）、酯类（6.38%）和酚类（4.52%）；普洱生茶、柑皮和柑普茶的香气组成比例如图2所示：3个样品含量最高的均为烯烃类，其中柠檬烯在普洱生茶和柑皮中相对含量分别为53.88%和47.39%，在柑普茶中柠檬烯相对含量显著降低，占香气成分总量的30.3%，萜品烯在普洱生茶和柑皮中相对含量分别为15.3%和16.82%，在柑普茶中萜品烯相对含量降低至8.36%；而醇类、酚类、酮类、氮氧化合物类香气成分在柑普茶中相对含量明显高于普洱生茶和柑皮，其中醇类成分在柑普茶中相对含量为9.5%，在普洱生茶和柑皮中相对含量分别为6.54%和6.72%，酚类成分在柑普茶中相对含量为4.52%，在普洱生茶和柑皮中相对含量分别为3.42%和2.29%，酮类成分在柑普茶中含量为2.94%，在普洱生茶和柑皮中相对含量分别为0.39%和0.51%，氮氧化合物类成分在柑普茶中相对含量为12.91%，在普洱生茶和柑皮中相对含量分别为9.07%和3.72%，杂环类香气成分是柑普茶经全生晒自然陈化过程新生成的一类物质，在普洱生茶和柑皮中均未检出。从整体上来说，柑普茶各类香气成分的组成比例相比普洱生茶和柑皮更加丰富和均衡，这一优势对于柑普茶最终香气特征的形成尤为重要。



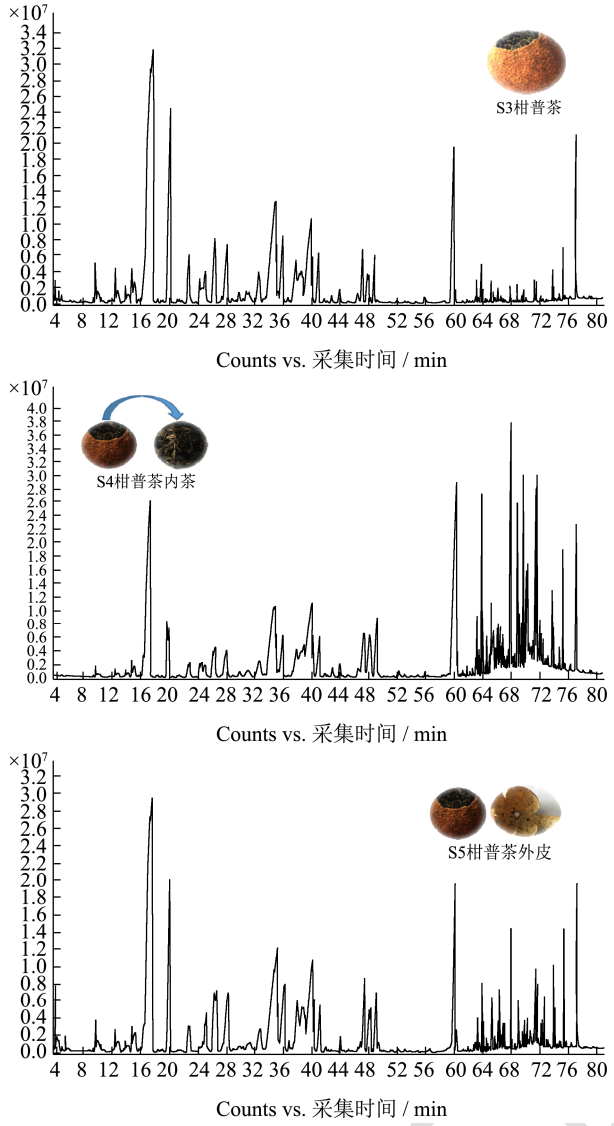


图 1 普洱生茶、柑皮、柑普茶、柑普茶内茶、柑普茶外皮香气成分的 GC-MS 总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile compounds in raw pu-erh tea, mandarin peel, citrus pu-erh tea, the tea from citrus pu-erh tea and the mandarin peel from citrus pu-erh tea

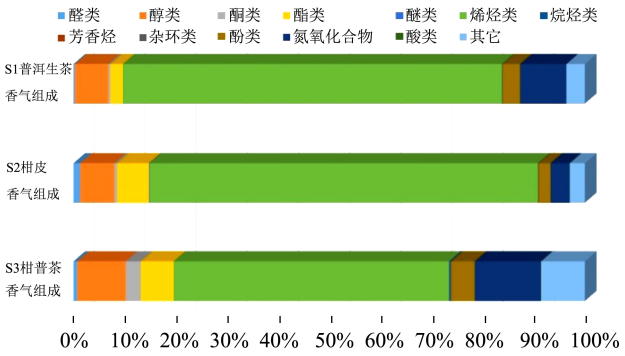


图 2 普洱生茶、柑皮和柑普茶的香气组成比例图

Fig.2 The composition of volatile compounds in raw pu-erh tea, mandarin peel and citrus pu-erh tea

2.3 柑普茶香气成分来源分析

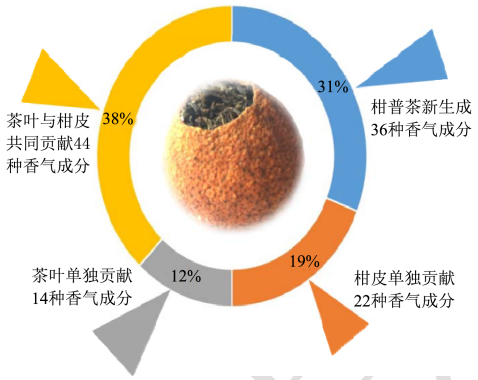


图 3 柑普茶香气成分来源分析图

Fig.3 The source of volatile compounds in citrus pu-erh tea

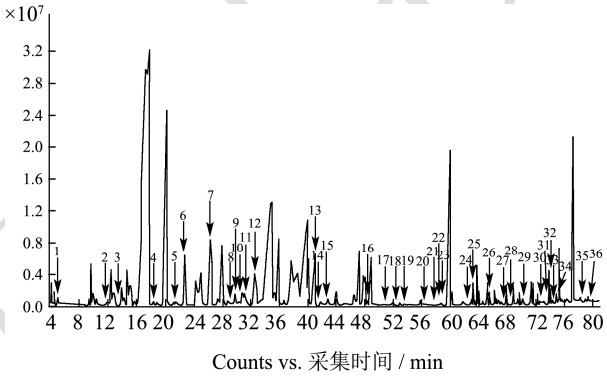


图 4 柑普茶新生成香气成分

Fig.4 The new volatile compounds in citrus pu-erh tea

注：1：N-乙基吡咯；2：异杜烯；3：3-甲基-3-环己烯酮；4：4-氨基邻甲酚；5：正辛醇；6：2,4-二甲基苯乙烯；7：2-methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one；8:(S)-(+)-小蠹二烯醇；9：4-Isopropenylcyclohexanone；10：松香芹酮；11：1,5,7-Octatrien-3-ol,2,6-dimethyl；12：4-萜烯醇；13：异莳萝薄荷酮；14：胡椒酮；15：香芹烯酮；16：Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(3-methyl-1,3-butadienyl)-；17：水杨酸甲酯；18：顺-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯；19：对甲氧基苯乙酮；20：3,4-二甲氧基苯乙烯；21：香叶烯丙酮；22：异戊酸香叶酯；23：癸酸；24：r-衣兰油烯；25：十五烷；26：2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯；27：十七烷；28：4,8-二甲基喹啉；29：棕榈酸；30：二十三烷；31：1-二十碳烯；32：硬脂酰胺；33：2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)；34：二十五烷；35：N-(2-三氟甲基苯)-3-吡啶甲酰胺肟；36：正三十四烷。

通过分析柑普茶香气成分来源，我们发现其中有 44 个香气成分由普洱生茶和柑皮共同贡献，占香气成分总量的 37%，有 22 个香气成分由柑皮单独贡献，占香气成分总量的 19%，有 14 个香气成分由普洱生茶单独贡献，占香气成分总量的 12%，另外新生成 36 个香气成分，占香气成分总量的 31%，结果见图 3。

柑普茶新生成的 36 个香气成分标识于柑普茶 GC-MS 总离子流图（图 4）中，包括 3 个醇类成分：正辛醇、(S)-(+)-小蠹二烯醇、4-萜烯醇；8 个酮类成分：3-甲基-3-环己烯酮、松香芹酮、异莳萝薄荷酮、胡椒酮、香芹烯酮、对甲氧基苯乙酮、香叶烯丙酮、4-Isopropenylcyclohexanone；4 个酯类成分：顺-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯、1,5,7-Octatrien-3-ol,2,6-dimethyl、异戊酸香叶酯；8 个烯烃类成分：异杜烯、2,4-二甲基苯乙烯、2-methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one、3,4-二甲氧基苯乙烯、r-衣兰油烯、1-二十碳烯、Cyclopropane,1,1-dimethyl-2-(3-methyl-1,3-butadienyl)-、水合桧烯；5 个烷烃类成分：十五烷、十七烷、二十三烷、二十五烷、正三十四烷；3 个杂环类成分：N-乙基吡咯、4,8-二甲基喹啉、N-(2-三氟甲基苯)-3-吡啶甲酰胺肟；2 个酚类成分：2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4-氨基邻甲酚；1 个氮氧化合物类成分：硬脂酰胺；2 个酸类成分：癸酸、棕榈酸。

上述成分在普洱生茶和柑皮样品中均未检出，推测它们是在全生晒自然陈化过程中逐步转化形成的，其中杂环类香气成分和大部分酮类香气成分为新增物质，其它类新增的香气成分中含量较高的有正辛醇（0.12%）、4-萜烯醇（0.7%）、1,5,7-Octatrien-3-ol,2,6-dimethyl（0.85%）、异杜烯（0.12%）、2,4-二甲基苯乙烯（1.47%）、-methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one（0.15%）、N-乙基吡咯（0.13%）和硬脂酰胺（0.13%）。由此可见，全生晒干燥工艺不仅保留普洱生茶和柑皮主要香气物质，还能在陈化过程中为柑普茶新增一些特有香气物质，这些物质赋予柑普茶丰富的花香（如松香芹酮）、甜香（如异戊酸香叶酯）、木香（如异莳萝薄荷酮）、果香（如对甲氧基苯乙酮）、醇香（如 r-衣兰油烯）、泥土香（如 4-萜烯醇）等，它们对柑普茶香气特征和生理功效的最终形成均具有一定的贡献[3-8]。

2.4 普洱生茶、柑普茶内茶、柑普茶香气成分对比

为进一步分析全生晒自然陈化过程对柑普茶香气特征形成的影响，一方面将柑普茶内茶剥出与普洱生茶香气成分进行对比分析，另一方面将柑普茶与普洱生茶的香气成分进行对比分析，考察原料普洱生茶填入柑皮经全生晒自然陈化过程后香气成分发生了哪些变化。

由图 5 和表 2 香气成分数据可知，从柑普茶内茶中鉴定出香气成分数量明显高于普洱生茶，前者鉴定出 78 个香气成分，后者鉴定出 60 个香气成分，柑普茶内茶中的肉豆蔻醛、异戊烯醇、a-榄香醇、对甲基苯乙酮、橙花乙酸酯、枯烯、p-薄荷-1,3,8-三烯、p-薄荷-1,5,8-三烯、a-荜澄茄油烯、2,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-、d-荜澄茄烯、氧化石竹烯和 β-榄香烯是原料普洱生茶填入柑皮后，在全生晒自然陈化过程中吸收的部分柑皮香气成分，另外还有全生晒自然陈化过程中新生成的香气成分，如对甲基苯乙酮、香芹烯酮、硬脂酰胺、2,4-二甲基苯乙烯、二十五烷。

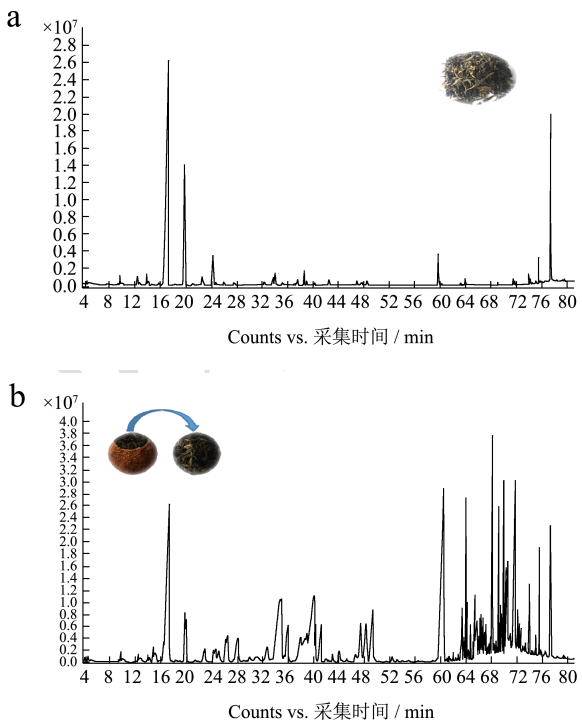


图 5 普洱生茶与柑普茶内茶香气成分 GC-MS 总离子流图

Fig.5 Total ion chromatogram of volatile compounds in raw pu-erh tea and the tea from citrus pu-erh tea

注：a：普洱生茶 60 种香气成分；b：柑普茶内茶 78 种香气成分。

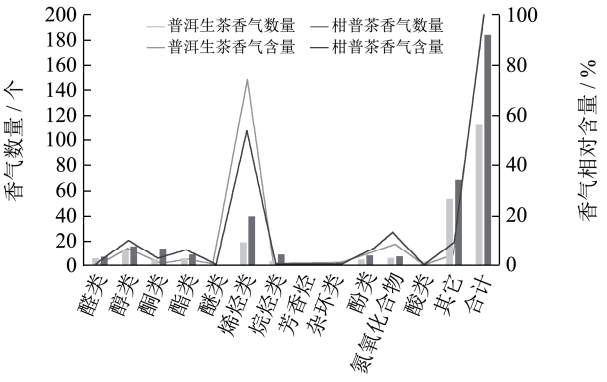


图 6 普洱生茶与柑普茶香气成分对比图

Fig.6 The comparison of volatile compounds between raw pu-erh tea and citrus pu-erh tea

由图 6 和表 2 香气成分数据可知，柑普茶的香气成分数量（116 个）显著高于普洱生茶的香气成分数量（60 个），将所鉴定的香气成分分为醛类、醇类、酮类、酯类、醚类、烯烃类、烷烃类、芳香烃类、杂环类、酚类、氮氧化合物类、酸类和其它类，柑普茶的香气成分数量在上述 13 个香气成分类别中均高于普洱生茶，尤其是醇类、烯烃类、烷烃类、酚类和氮氧化合物类，柑普茶香气成分在数量上具有显著优势，其香气特征更加明显，香气层次更加丰富；柑普茶香气成分的相对含量除了烯烃类，在其它 12 个香气成分类别中均高于普洱生茶，尤其是醇类、酮类和氮氧化合物类，柑普茶香气成分的相对含量和组成比例较普洱生茶更加均衡，这一优势对于柑普茶香气特征的形成具有重要意义。

3 结论

3.1 本研究柑普茶是将普洱生茶作为填料与柑皮结合经过全生晒干燥工艺而制得，柑普茶的主要香气成分来源于普洱生茶和柑皮，其中柠檬烯、2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯、萜品烯、芳樟醇、(-)-4-萜品醇、蒎烯、月桂烯、芥酸酰胺、trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol 等在普洱生茶、柑皮和柑普茶中均属于相对含量较高的香气成分，它们为柑普茶保留了大部分普洱生茶和柑皮原有的香气特征和生理功效。其中柠檬烯具有特异的柠檬香气，临床上常用于镇咳、祛痰、抑菌、利胆、溶石、促进消化液分泌和排除肠内积气等[9-11]；2-(甲氨基)-苯甲酸甲酯具有橙花及葡萄香气，常用于食品香精的制作，其香味持久且柔和；萜品烯具有似柑橘和柠檬的香气，主要用于配制柠檬和薄荷精油；芳樟醇具有铃兰香气，常用于香料的制作，对于硫化物的除臭能力极强，医药领域用于抗龋齿、杀虫、抗菌、镇静、防霉变等[12-14]；蒎烯具有松节油的气味，是香料、除臭剂、润滑剂、增塑剂的常用原料，其对青霉菌表现出很强的抑制作用，是天然保鲜剂的重要物质；月桂烯具有令人愉快的清淡香脂气味，常作为除臭剂和香料制作的原料，现代药学表明该物质还具有麻醉和镇静的效果[15,16]。

3.2 柑普茶还有一组相对含量大于 1%的香气成分，它们在普洱生茶和柑皮中相对含量较低或者未检出，这些成分也是构成柑普茶特征香气的重要物质，包括 4-松油醇、(Z)-香茅醇、枯烯、(+)-香芹酮、2,4-二甲基苯乙烯、百里香酚、p-薄荷-1,3,8-三烯和 4-异丙基-3-甲基苯酚。其中 4-松油醇具有松木和丁香的香气，特别是紫丁香的芳香和甜味，用于高级香料的原料和制药业[17]；(Z)-香茅醇是菊科植物艾蒿的重要挥发性成分，具有较强的平喘活性[18,19]；(+)-香芹酮具有特殊的留兰香味，常用于牙膏，硬糖，口香糖和各种饮料的制作，药理研究表明该成分对于抗狂躁情绪有明显的缓解作用[20,21]；百里香酚具有令人愉快的芳香气味，其杀菌作用极强，常用于口腔粘膜和咽喉的杀菌和龋齿腔防腐，加上能促进气管纤毛运动，有利于气管粘液分泌，还用于治疗气管炎和百日咳等疾病[22]；4-异丙基-3-甲基苯酚是百里香酚的同分异构体，具有较强的防腐杀菌作用，常用于抑制细菌或真菌引起的皮肤病，口腔消毒和肛门消毒[23]。

3.3 柑普茶在全生晒自然陈化过程中还新生成一组香气成分，它们对柑普茶独特香气特征的形成具有重要贡献。其中松香芹酮为迷迭香叶片和花瓣释放的挥发性有机物的主要成分，也是大叶桉主要香气成分之一，大叶桉香油可以用于预防流行性感冒、流行性脑脊髓膜炎，治上呼吸道感染，咽喉炎，支气管炎，肺炎，急、慢性肾盂肾炎，肠炎，痢疾等[24-26]；胡椒酮为胡椒、花椒、薄荷挥发油主要成分之一，具有类似樟脑和薄荷的香气，对绿脓杆菌的抑菌效果极佳[27]；对甲氧基苯乙酮具有浓郁的山楂香气，是含羞草、山楂等的主要香气成分；r-衣兰油烯是桂叶挥发性香气成分，呈醇香味；N-乙基吡咯是兰花香型茶叶的特征香气成分之一；棕榈酸是仙鹤草最重要的挥发性成分，具有抑制肝癌细胞增殖、促进肝癌细胞凋亡的抗肿瘤活性[28]；4-萜烯醇具有胡椒香和较淡的泥土香，是山姜属药物的重要挥发油成分，对寒性胃黏膜损伤具有较好的保护作用[29]；香芹烯酮带有特异香气，对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌有明显抑制作用，还具有平喘、镇咳、抗真菌和利胆作用[30]；异戊酸香叶酯是柠檬桉油中的重要挥发性物质，具有强烈的苹果和菠萝果香兼具玫瑰香，是重要的香料原料[31]；异莳萝薄荷酮具有清凉的薄荷香气，可用于缓解风疹瘙痒[32]。

3.4 由此可知，全生晒自然陈化过程不仅有利于柑皮风味和外形的完好保存，更能使普洱生茶与柑皮的香气成分得以缓慢融合和转变，最终形成了柑普茶独特的香气特征。经过全生晒自然陈化的柑普茶既保留了普洱生茶与柑皮的主要香气成分，还能形成其独有的香气特征，包括相对含量明显高于普洱生茶与柑皮的一组香气成分以及在全生晒干燥过程中新生成的一组香气成分，它们不仅为柑普茶提供独特的香味品质，同时也为柑普茶的药理功效提供重要的物质基础。本文对全生晒柑普茶的香气成分进行了全面解析，将为它的进一步开发和利用提供理论依据。

参考文献

[1] 郑敏,林丽静,黄晓兵,等.超声处理对柑普茶挥发性成分的影响[J].现代食品科技,2017,9:256-262
ZHENG Min, LIN Li-jing, HUANG Xiao-bing, et al. Effect of ultrasonic treatment on the volatile components of Gan-pu tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 9: 256-262

[2] 方崇业,王宣军,盛军,等.普洱茶科学研究的几个新进展[J].普洱,2017,9:38-43
FANG Cong-ye, WANG Xuan-jun, SHENG Jun, et al. Several new developments in the scientific research of Pu-erh tea [J]. Pu-erh Tea, 2017, 9: 38-43

[3] Vukovic N, Sukdolak S, Solujic S, et al. Antimicrobial activity of the essential oil obtained from roots and chemical composition of the volatile constituents from the roots, stems, and leaves of\r, ballota nigra\r, from serbia [J]. Journal of Medicinal Food, 2009, 12(2): 435-441

[4] É Szöke, Máday E, Gershenzon J, et al. Terpenoids in genetically transformed cultures of chamomile [J]. Chromatographia, 2004, 60(1): 269-272

[5] Shahat E A, Bakr R O, Eldahshan O A, et al. Chemical composition and biological activities of the essential oil from leaves and flowers of *Pulicaria incisa* sub. candolleana (family asteraceae) [J]. Chemistry & Biodiversity, 2017, 14(4)

[6] Koudou J, Louis-Cleacute, Obame M, et al. Volatile constituents and antioxidant activity of *Aucoumea klaineana* Pierre essential oil [J]. African Journal of Pharmacy & Pharmacology, 2009(3): 323-326

[7] Chimnoi N, Reuk-Ngam N, Chuysinuan P, et al. Characterization of essential oil from *Ocimum gratissimum* leaves: Antibacterial and mode of action against selected gastroenteritis pathogens [J]. Microbial Pathogenesis, 2018, 118: 290-300

[8] Pourtaqi N, Imenshahidi M, Razavi B M, et al. Effect of linalool on the acquisition and reinstatement of morphine-induced conditioned place preference in mice [J]. Avicenna Journal of Phytomedicine, 2017, 7(3): 242-249

[9] 李晓颖,曹翠玲,武军凯,等.顶空气相色谱-质谱联用法分析两种玉兰花挥发性成分[J].食品科学技术学报,2017,35(5): 53-60
LI Xiao-ying, CAO Cui-ling, WU Jun-kai, et al. Analysis on volatile components of two kinds of *Magnolia* flowers by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 35(5): 53-60

[10] Chubukov V, Mingardon F, Schackwitz W, et al. Acute limonene toxicity in Escherichia coli is caused by limonene-hydroperoxide and alleviated by a point mutation in alkyl hydroperoxidase (AhpC) [J]. Appl Environ Microbiol, 2015, 81(14): 4690-4696

[11] AT Rufino, M Ribeiro,C Sousa, et al. Evaluation of the anti-inflammatory, anti-catabolic and pro-anabolic effects of E-caryophyllene, myrcene and limonene in a cell model of osteoarthritis [J]. European Journal of Pharmacology, 2015, 750: 141-150

[12] 朱梅芳,唐宇,郑琴,等.不同提取方式对连翘、荆芥、薄荷挥发油成分及抗菌活性的影响[J].中草药,2018,49(12):2845-2854
ZHU Mei-fang, TANG Yu, ZHENG Qin, et al. Effects of different extraction methods on composition and antibacterial activity of volatile oil from Forsythiae *Fructus,* Schinzonepetae *Herba,* and Menthae Haplocalycis *Herba* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49 (12): 2845-2854

[13] Sato K, Krist S, Buchbauer G J F. Antimicrobial effect of vapours of geraniol, (R)-(-)-linalool, terpineol, *γ*-terpinene and 1,8-cineole on airborne microbes using an airwasher [J]. Flavour & Fragrance Journal, 2010, 22 (5): 435-437

[14] Herman A, Tambor K, Herman A. et al. Linalool affects the antimicrobial efficacy of essential oils [J]. Current Microbiology, 2016, 72(2): 165-172

[15] 王晓林,王建刚,钟方丽,等.刺玫果挥发性成分的顶空固相微萃取-气质联用分析[J].食品科学,2013,34(6):223-226
WANG Xiao-lin, WANG Jian-gang, ZHONG Fang-li, et al. Analysis of volatile compounds in *Rosa davurica* Pall. fruits by head space solid phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Science, 2013, 34(6): 223-226

[16] Mirghaed A T, Ghelichpour M, Hoseini S M. et al. Myrcene and linalool as new anesthetic and sedative agents in common carp, *Cyprinus carpio*-comparison with eugenol [J]. Aquaculture, 2016, 464: 165-170

[17] Tighe S, Gao Y Y, Tseng S C. Terpinen-4-ol is the most active ingredient of tea tree oil to kill demodex mites [J]. Translational Vision Science & Technology, 2013, 2(7): 1-8

[18] Ringer K L, Davis E M, Rodney C, et al. Monoterpene metabolism. Cloning, expression, and characterization of (-)-isopiperitenol/(-)-carveol dehydrogenase of peppermint and spearmint [J]. Plant Physiology, 2005, 137 (3): 863-872

[19] Kili mer. Essential oil composition of aerial parts of two anthriscusr pers. species from turkey [J]. Journal of Essential

Oil Bearing Plants, 2017, 20(2): 591-596

[20] Nogoceke F P, Barcaro I M R, Sousa D P D, et al. Antimanic-like effects of (R)-(-)-carvone and (S)-(+)-carvone in mice [J]. Neuroscience Letters, 2016, 619: 43-48

[21] Chan Y W, Siow K S, Ng P Y, et al. Plasma polymerized carvone as an antibacterial and biocompatible coating.[J]. Materials Science & Engineering C, 2016, 68: 861-871

[22] Xu J Z, F Ji B P, Pei R S, et al. The antibacterial mechanism of carvacrol and thymol against *Escherichia coli* [J]. Letters in Applied Microbiology, 2010, 47 (3): 174-179

[23] 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 Xiao-Jun, WANG Jie, DENG Yu-jie, et al. Characteristic aroma composition analysis of raw pu'er tea with different storage time [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42 (12): 194-202

[24] 蒋冬月,陈雅静,李永红,等.迷迭香释放挥发性有机物的成分和变化规律研究[J].西南林业大学学报,2018,38(1):140-150
JIANG Dong-yue, CHEN Ya-jing, LI Yong-hong, et al. Components and variations of volatile organic compounds released from *Rosmarinus officinalis* [J]. Journal of Southwest Forestry University, 2018, 38(1): 140-150

[25] Lee B H, Nam T G, Park W J, et al. Antioxidative and neuroprotective effects of volatile components in essential oils from *Chrysanthemum indicum* Linné flowers [J]. Food Science & Biotechnology, 2015, 24(2): 717-723

[26] Chandra M, Prakash O, Kumar R, et al. *β*-selinene-rich essential oils from the parts of callicarpa macrophylla and their antioxidant and pharmacological activities [J]. Medicines, 2017, 4(3): 52

[27] Atsushi Y, Tomoya Y, Rie T, et al. Isolation and identification of precocenes and piperitone from essential oils as specific inhibitors of trichothecene production by *Fusarium graminearum* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57 (3): 846

[28] Palakurthi S S, Flückiger R, Aktas H, et al. Inhibition of translation initiation mediates the anticancer effect of the n-3 polyunsaturated fatty acid eicosapentaenoic acid [J]. Cancer Research, 2000, 60 (11): 2919

[29] 刘磊,秦华珍,王晓倩,等.10味山姜属药物挥发油成分的气相-质谱联用分析[J].广西植物,2012,32(4):561-566
LIU Lei, QIN Hua-zheng, WANG Xiao-qian, et al. Analysis of essential oil from 10 species of drugs of *Alpinia of Ficinarum* by GC/MS [J]. Plants of Guangxi, 2012, 32(4): 561-566

[30] Bader A, Flamini G, Cioni P L, et al. Essential oil composition of *Achillea santolin*a L. and *Achillea biebersteinii* A. collected in Jordan [J]. Flavour & Fragrance Journal ,2010, 18 (1): 36-38

[31] Couladis, M Tsortanidou, V Francisco-Ortega J, et al. Composition of the essential oils of *Argyranthemum* species growing in the canary islands [J]. Flavour & Fragrance Journal, 2001, 16 (2):103-106

[32] Ragasa C Y, Po-Wei T, Galvez C T, et al. New carvotanacetone derivatives from *Sphaeranthus africanus* [J]. Planta Medica, 2010, 76(2): 146-151

（上接第 119 页）

[10] Li C, Huang Q, Fu X, et al. Characterization, antioxidant and immunomodulatory activities of polysaccharides from *Prunella vulgaris* L. [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 75: 298-305

[11] Wang L, Zhang B, Xiao J, et al. Physicochemical, functional, and biological properties of water-soluble polysaccharides from *Rosa roxburghii* tratt fruit [J]. Food Chemistry, 2018, 249: 127-135

[12] Hammi K M, Jdey A, Abdelly C, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of antioxidant compounds from *Tunisian Zizyphus* lotus fruits using response surface methodology [J]. Food Chemistry, 2015, 184: 80-89

[13] Ye H, Zhou C, Li W, et al. Structural elucidation of polysaccharide fractions from brown seaweed *Sargassum Pallidum* [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2): 659-664

[14] Cao C, Huang Q, Zhang B, et al. Physicochemical characterization and *in vitro* hypoglycemic activities of polysaccharides from *Sargassum Pallidum* by microwave-assisted aqueous two-phase extraction [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109: 357-368

[15] Deng Y, Lin-Shiau S, Shyur L, et al. Pu-erh tea polysaccharides decrease blood sugar by inhibition of *α*-glucosidase activity *in vitro* and in mice [J]. Food & Function, 2015, 6: 1539-1546

[16] Wang P C, Zhao S, Yang B Y, et al. Anti-diabetic polysaccharides from natural sources: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 148: 86-97