

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241219001

引用格式: 班振, 许凯柔. 基于超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法对六堡茶中化学成分进行快速鉴定[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 264–271.

BAN Z, XU KR. Rapid identification of the components in Liubao tea based on ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 264–271. (in Chinese with English abstract).

基于超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法对六堡茶中化学成分进行快速鉴定

班 振, 许凯柔*

(百色市食品药品检验所, 百色 540001)

摘 要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法 (ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap) 与多种数据解析方式对六堡茶化学成分进行快速鉴定。**方法** 采用 Thermo Scientific Hypersil GOLD AQ (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm) 色谱柱, 在流动相 A: 0.1% 甲酸-水; 流动相 B: 0.1% 甲酸-乙腈中进行梯度洗脱; 以电喷雾离子源搭配静电场轨道阱检测器正负离子模式对六堡茶中的化学成分进行检测。根据一级高分辨率质谱精确质荷比数据、二级高分辨率质谱碎片离子、Thermo Scientific mzCloud 网络数据库、Thermo Scientific 中药成分高分辨质谱数据库以及相关文献报道, 对化学成分进行鉴定。**结果** 对六堡茶化学成分进行快速分析, 共鉴定出 36 种, 包括 3 种氨基酸, 3 种酚, 16 种黄酮, 1 种木质素, 4 种生物碱, 1 种萜, 2 种香豆素, 4 种有机酸, 其他 2 种。**结论** 本研究应用 UPLC-Q-Orbitrap 结合数据库对六堡茶进行成分分析, 可为进一步研究六堡茶的功效、风味物质基础提供了科学依据。

关键词: 六堡茶; 快速鉴定; 超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法

Rapid identification of the components in Liubao tea based on ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry

BAN Zhen, XU Kai-Rou*

(Baise Institutes for Food and Drug Control, Baise 540001, China)

ABSTRACT: Objective To establish ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap) and use various data analysis methods to quickly identify the chemical composition of Liubao tea. **Methods** A Thermo Scientific Hypersil GOLD aQ (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm) column was used with 0.1% formic acid-acetonitrile solution (A) and 0.1% formic acid-water solution (B) as the mobile phase in a gradient elution mode. Detection of chemical components in Liubao tea by positive and negative

收稿日期: 2024-12-19

第一作者: 班振(1984—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品药品检验检测。E-mail: 50692074@qq.com

*通信作者: 许凯柔(1986—), 女, 主管药师, 主要研究方向为药品微生物检验检测。E-mail: 445113926@qq.com

ion mode of electrostatic spray ion source combined with electrostatic field orbital trap detector. Based on accurate mass to charge ratio data from primary high-resolution mass spectrometry, fragment ions from secondary high-resolution mass spectrometry, Thermo Scientific mzCloud network database, Thermo Scientific high-resolution mass spectrometry database for traditional Chinese medicine components, and relevant literature reports, identify the chemical components. **Results** Rapid analysis was conducted on the chemical components of Liubao tea, and a total of 36 kinds of compounds were identified, included 3 kinds of amino acid compounds, 3 kinds of phenolic compounds, 16 kinds of flavonoids, 1 kinds of lignin compound, 4 kinds of alkaloids, 1 kinds of terpenoid compound, 2 kinds of coumarins, 4 kinds of organic acid compounds, and 2 kinds of other compounds. **Conclusion** This study apply UPLC-Q-Orbitrap database to analyze the composition of Liubao tea, which can provide scientific basis for further study on the efficacy and flavor substance basis of Liubao tea.

KEY WORDS: Liubao tea; rapid identification; ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry

0 引 言

六堡茶,因原产于梧州市苍梧县六堡镇而得名^[1],作为一种传统的黑茶,其历史可追溯超过1500年,以其“红、浓、陈、醇”的特点而著称^[2-3]。六堡茶属于后发酵茶,与其他5大茶类不同,细菌与真菌在黑茶生产、陈化和存放过程中持续存在生理活动^[4-5],使六堡茶“越陈越好”,因而六堡茶有“耐于久藏,且越陈越香”之说^[6],而实质上,不同六堡茶茶香是茶叶中各类香气成分和浓度组合而形成的特有香型,市面上六堡茶有:槟榔香、陈香、药香、蜜香、参香、枣香、菌香等16种香型^[7]。传统上常用于消渴降暑、除腻去积、调整肠胃^[8]等,现代研究证实其具有良好的有降血糖、抗氧化、抗高血脂、缓解糖尿病等功效^[9-12]。

近些年来,在当地政府的指导,以及在茶农、茶厂、茶商的共同努力下,六堡茶各方面都得到长足发展,传统加工工艺被列入国家级非物质文化遗产名录^[13-14];茶园面积、产量和产值都逐年攀升^[15-17];也发布实施DB 45/T479—2014《六堡茶加工技术规程》、GB/T 32719.4—2016《黑茶第4部分:六堡茶》、DBS 45/057—2018《六堡茶(传统工艺)》等标准,进一步规范了六堡茶加工工艺标准^[18-19]。六堡茶发展至今也碰到困境与瓶颈,潘凤等^[20]对六堡茶面临的成本不断攀升,产品安全问题,推广力度不足等,提出六堡茶产业要不断创新和探索,积极应对挑战和不足,提高知名度;池云凤^[21]通过深入分析总资产周转率、净利润率、总资产收益率和净资产收益率这4个关键财务指标下滑的原因,提出茶企实行品牌年轻化战略部署的必要性和可行性,并建议推出与鲜花结合的花风味调配茶;吴燕^[22]分别发明了山楂六堡茶、灵芝六堡茶^[23]、补钙六堡茶^[24]、姜糖六堡茶^[25]则是对六堡茶多样化的有力补充。

相对于功效研究与产品研发,六堡茶在产品质量控制方面的研究也颇为深入,如:对六堡茶香气成分^[26-29]的研究,对其他化学物质^[30-31]的研究,对有毒有害物质^[32-34]

的研究,对元素^[35-37]的研究均有较多报道,但以超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole electrostatic field orbital trap mass spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap)对六堡茶的研究却鲜有报道,这对花风味调配茶、水果风味茶、保健功能茶的研发尤其不利,这些风味已经改变了的产品,其风味物质与原茶相比,风味成分已经发生了较大变化,需要对其品质进行质量控制。本研究拟运用UPLC-Q-Orbitrap技术,对六堡茶中主要的化学成分进行快速分析,期望为其他风味六堡茶开拓风味物质快速分析的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、材料与试剂

U3000超高压液相色谱仪、Q-Exactive四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪(美国Thermo Fisher Scientific有限公司);PS-50T型超声波清洗器(深圳市洁康洗净有限公司);BP211D电子分析天平(感量0.01 mg,德国赛多利斯仪器公司);IQ 7000超纯水仪(德国默克Milli-Q公司);DFT-100A 100克手提式高速粉碎机(温岭市林大机械有限公司)。

六堡茶产地为梧州。

甲醇、乙腈(色谱级,美国Thermo Fisher Scientific有限公司);甲酸(色谱级,国药集团有限公司);水为自制超纯水,符合GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水。

1.2 方 法

1.2.1 六堡茶供试品的制备

取六堡茶适量,以粉碎机粉碎成细粉。取样品细粉2.0 g,精密称定,置三角锥形瓶中,精密加入20 mL甲醇,称定重量,超声提取(300 W, 60 KHz) 30 min;放冷至室温,补足重量,取10 mL提取液,6000 r/min离心5 min,取上清液,过0.22 μm 微孔滤膜,待测。

1.2.2 色谱条件

色谱柱: Thermo Scientific Hypersil GOLD AQ (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm); 柱温: 40 °C; 流动相 A: 0.1%甲酸-水; 流动相 B: 0.1%甲酸-乙腈。梯度洗脱程序见表 1。

1.2.3 质谱条件

主要质谱参数见表 2。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.0	0.4	95	5
2.0	0.4	95	5
42.0	0.4	5	95
46.9	0.4	5	95
47.0	0.4	95	5
50.0	0.4	95	5

表 2 Orbitrap 的质谱参数
Table 2 MS parameters of Orbitrap

质谱参数		质谱参数	
鞘气	45 arb	离子传输管温度	320 °C
辅助气	15 arb	辅助气加热温度	350 °C
反吹气	0 arb	喷雾电压	3.5(KV+)/3.2(KV-)
扫描模式	Full MS+ ddms2(Top3)	分辨率	MS1 70000 FWHM, MS2 17500 FWHM
扫描范围	<i>m/z</i> 100–1500 Da	循环次数	3
四极杆隔离窗口	1.5 Da	动态排除时间	8 s

表 3 六堡茶基于 UPLC-Q-Orbitrap 技术分析的鉴定结果
Table 3 Identification results of Liubao tea based on UPLC-Q-Orbitrap technology

序号	保留时间/min	分子式	理论质荷比(<i>m/z</i>)	实际质荷比(<i>m/z</i>)	质荷比偏差(ppm)	二级碎片质荷比(<i>m/z</i>)	鉴定结果	成分类别	检测模式
1	0.67	C ₆ H ₈ O ₇	191.01973	191.02020	-2.46	111.00919, 87.00898	柠檬酸	有机酸类	M-H
2	0.73	C ₇ H ₁₀ O ₅	173.04555	173.04556	-0.058	93.03468, 137.02484	莽草酸	有机酸类	M-H
3	0.75	C ₅ H ₅ N ₅ O	152.05669	152.05667	0.132	110.03503, 135.03012	鸟嘌呤	生物碱类	M+H
4	0.77	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃	173.09317	173.09328	-0.635	99.05665, 128.03568	L-茶氨酸	氨基酸类	M-H
5	0.85	C ₉ H ₁₁ NO ₃	182.08117	182.08110	0.384	136.0755, 123.04402	L-酪氨酸	氨基酸类	M+H
6	0.88	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	284.09895	284.09851	1.549	110.03532, 152.05637	鸟苷	生物碱类	M+H
7	0.88	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	268.10403	268.10349	2.014	136.06151, 85.02862	腺苷	生物碱类	M+H
8	1.02	C ₇ H ₆ O ₅	169.01425	169.01477	-0.3077	107.01414 125.02475	没食子酸	有机酸类	M-H
9	1.29	C ₉ H ₁₁ NO ₂	166.08626	166.08589	2.228	120.08068, 149.05949	L-苯丙氨酸	氨基酸类	M+H
10	1.42	C ₉ H ₁₇ NO ₅ 0.5Ca	220.11795	220.11790	0.227	184.09657, 90.05527	泛酸钙	其他类	M+H
11	1.55	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	307.08123	307.08096	0.879	139.03862 163.03856	没食子儿茶素	黄酮类	M+H
12	1.66	C ₇ H ₆ O ₄	153.01933	153.01968	-2.287	81.03471, 109.02965 91.01914	原儿茶酸	酚类	M-H
13	2.05	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.08781	353.08865	-2.379	179.03575, 191.05701	1-咖啡酰奎宁酸	有机酸类	M-H
14	3.24	C ₇ H ₆ O ₃	139.03897	139.03899	-0.144	93.03395, 111.0442	原儿茶醛	酚类	M+H
15	4.86	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	291.08631	291.08569	2.13	139.03871, 123.04398	表儿茶素	黄酮类	M+H
16	5.79	C ₉ H ₆ O ₄	177.01933	177.01949	-0.904	121.0298, 149.02484	瑞香素	香豆素类	M-H
17	5.87	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	195.08765	195.08737	1.435	110.07136, 138.06595	咖啡因	生物碱类	M+H
18	6.40	C ₉ H ₈ O ₃	163.04007	163.04019	-0.736	119.05054, 93.03467	对羟基肉桂酸	木质类	M-H
19	6.84	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	595.16575	595.16516	0.991	379.07999, 457.11243	维采宁 II	黄酮类	M+H
20	6.90	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	459.09219	459.09149	1.525	139.03862, 289.07629	表没食子儿茶素	黄酮类	M+H
			457.07763	457.07904	-3.085	169.01476, 305.06801	没食子酸酯	黄酮类	M-H
21	6.93	C ₉ H ₆ O ₃	163.03897	163.03859	2.331	119.04888, 107.04921	7-羟基香豆素	香豆素类	M+H

1.3 数据处理

通过 TraceFinder4.1 软件中的中药成分高分辨质谱数据库 (Thermo Scientific OTCML) 及 Compound Discoverer3.0 软件筛查网络数据库 (Thermo Scientific mzCloud) 与样品的保留时间、同位素情况、主要二级离子、二级质谱图相识别度比对及相关文献报道等多种方式, 综合判断分析^[38], 确定检出成分。

2 结果与分析

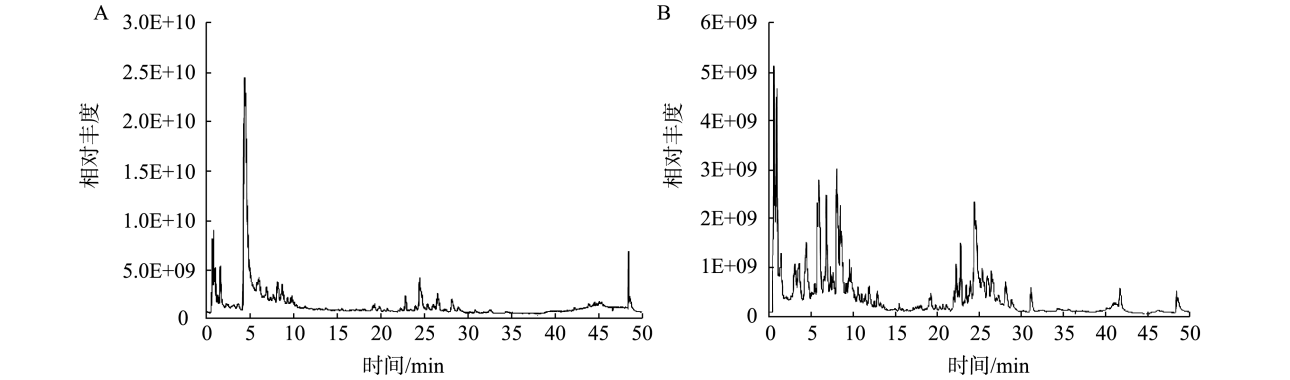
通过 UPLC-Q-Orbitrap 技术分析, 六堡茶鉴定出 9 类共 36 种化学成分, 3 种氨基酸类, 3 种酚类, 16 种黄酮类, 1 种木质素类, 4 种生物碱类, 1 种萜类, 2 种香豆素类, 4 种有机酸类, 其他 2 种; 有 3 种是通过监测模式(正负离子)能同时检测到的化学成分。各类化学成分归属见表 3, 总离子流图(正负离子图)见图 1。

2.1 氨基酸类成分的鉴定

本研究鉴定出氨基酸 3 种, 以 L-苯丙氨酸为例: 测定值[M+H]⁺ *m/z* 166.08589 拟合化学式 C₉H₁₁NO₂, 理论值 166.08626, 偏差 2.228 ppm。高分辨二级离子谱图中, *m/z* 120.08068 为母离子失去一分子-H₂O 和-CO 后所生成的离子碎片, *m/z* 149.05949 为母离子失去一分子-NH₃ 后所生成的离子碎片, 而 *m/z* 103.05439 为 *m/z* 149.05949 失去一分子-H₂O 和-CO 后生成的离子碎片, 根据二级离子特征, 及 OTCML 数据库筛选, 可推断该成分为 L-苯丙氨酸。L-苯丙氨酸的高分辨二级离子质谱图见图 2。

表 3(续)

序号	保留时间/min	分子式	理论质荷比	实际质荷比	质荷比偏差	二级碎片质荷比	鉴定结果	成分类别	检测模式
22	8.30	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	595.16575	595.16455	2.016	313.07022, 433.11185	牡荆素-4"-O-葡萄糖苷	黄酮类	M+H
23	8.75	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	433.11292	433.11209	1.916	163.03859, 313.07025	异牡荆素	黄酮类	M+H
			431.09837	431.09967	-3.016	239.0713, 311.0574			M-H
24	8.78	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	579.17083	579.17004	1.364	313.07053, 283.05981	牡荆素鼠李糖苷	黄酮类	M+H
25	8.89	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.0882	463.08969	-3.218	300.02866, 271.02597	异槲皮苷	黄酮类	M-H
26	9.22	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593.15119	593.15344	-3.793	284.03363, 327.0524	百蕊草素 I	黄酮类	M-H
27	9.48	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₉	739.2091	739.21277	-4.965	285.04129, 593.15381	罗汉果黄素	黄酮类	M-H
28	9.58	C ₉ H ₁₆ O ₄	187.09758	187.09787	-1.55	125.09748, 97.06612	壬二酸	其他类	M-H
29	9.69	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	595.16575	595.16516	0.991	287.05435, 85.02883	茨菲醇-3-O-芸香糖苷	黄酮类	M+H
30	9.82	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	581.18648	581.18457	3.286	273.07443, 153.01768	芸香柚皮苷	黄酮类	M+H
31	9.97	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	317.03029	317.03131	-3.217	178.99937, 151.00418	杨梅素	黄酮类	M-H
			319.04484	319.04401	2.602	273.03879, 153.01787			M+H
32	11.29	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	263.12888	263.12949	-2.318	163.07701, 219.14011	脱落酸	萜类	M-H
33	12.61	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	303.04993	303.04913	2.64	153.01787, 165.01807	槲皮素	黄酮类	M+H
34	12.93	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	287.05501	287.05411	3.135	153.01775, 135.04388	木犀草素	黄酮类	M+H
35	14.04	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	329.06668	329.06647	0.638	271.02518, 199.03929	棕矢车菊素	黄酮类	M-H
36	18.23	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	293.17583	293.17609	-0.887	177.09253, 236.1058	6-姜酚	酚类	M-H



注: A. 正离子模式下; B. 负离子模式下。

图 1 总离子流图

Fig.1 Chromatograms of total ion current

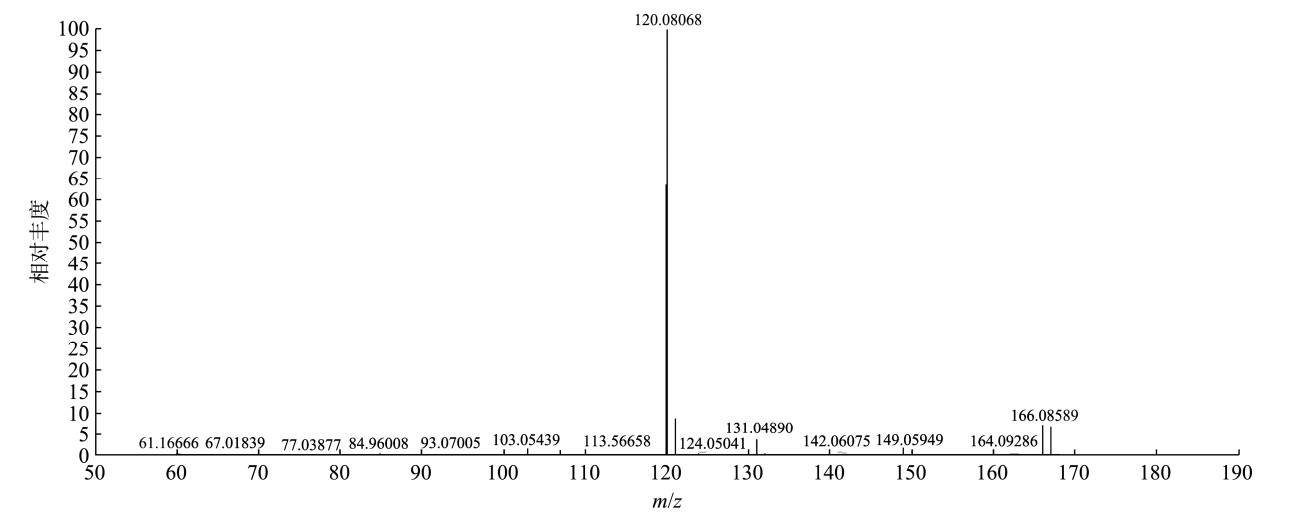


图 2 L-苯丙氨酸的高分辨二级离子质谱图

Fig.2 High resolution secondary mass spectrometry image of L-phenylalanine

2.2 酚类成分的鉴定

本研究鉴定出酚类 3 种, 以原儿茶酸为例: 测定值 $[M-H]^-$ m/z 153.01968, 拟合化学式 $C_7H_6O_4$, 理论值 153.01933, 偏差 -2.287 ppm。高分辨二级离子谱图中, m/z 109.02965 为母离子失去 $-CO_2$ 后生成的离子碎片; m/z 91.01904 为 m/z 109.02965 打开苯环并失去一分子 $-H_2O$ 后生成的离子碎片根据二级离子特征, 及 OTCML 数据库筛选, 可推断该成分为原儿茶酸。原儿茶酸的高分辨二级离子质谱图见图 3。

2.3 黄酮类成分的鉴定

本研究鉴定出黄酮类 16 种, 以异牡荊素为例: 测定值 $[M+H]^+$ 433.11209, 拟合化学式 $C_{21}H_{20}O_{10}$, 理论值

433.11292, 偏差 1.916 ppm。高分辨二级离子质谱图中, m/z 287.05432 为母离子失去一个 $-C_9H_6O_2$ 后生成的离子碎片; m/z 397.09098 为母离子失去两个 $-H_2O$ 后生成的离子碎片; m/z 303.04953 为 m/z 397.09098 更进一步失去 $-C_6H_6O$ 后生成的离子碎片; m/z 163.03859 为母离子失去的 $[C_9H_7O_3]^+$ 产生的离子碎片; 根据二级离子特征, 及 OTCML 数据库筛选, 可推断该成分为异牡荊素。异牡荊素的高分辨二级离子质谱图见图 4。

2.4 香豆素类成分的鉴定

本研究鉴定出香豆素类 2 种, 以 7-羟基香豆素为例: 测定值 $[M+H]^+$ m/z 163.03894, 拟合化学式 $C_9H_6O_3$, 理论值 163.03897, 偏差 0.184 ppm。高分辨二级离子质谱图中, m/z 147.04376 为母离子失去一个 $-O$ 后生成的离子碎片;

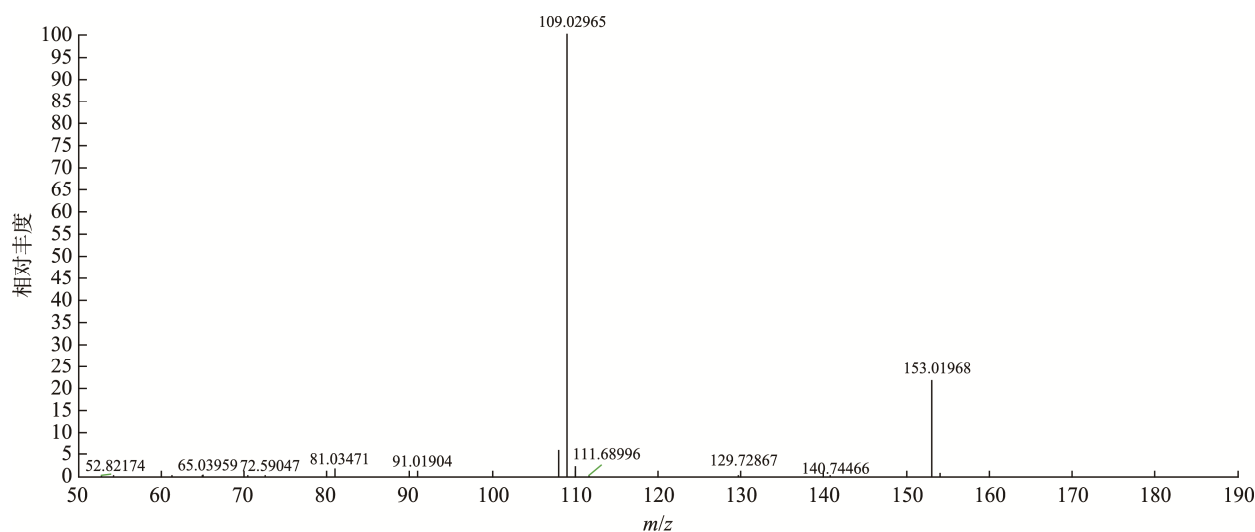


图 3 原儿茶酸的高分辨二级离子质谱图

Fig.3 High resolution secondary mass spectrometry image of protocatechuic acid

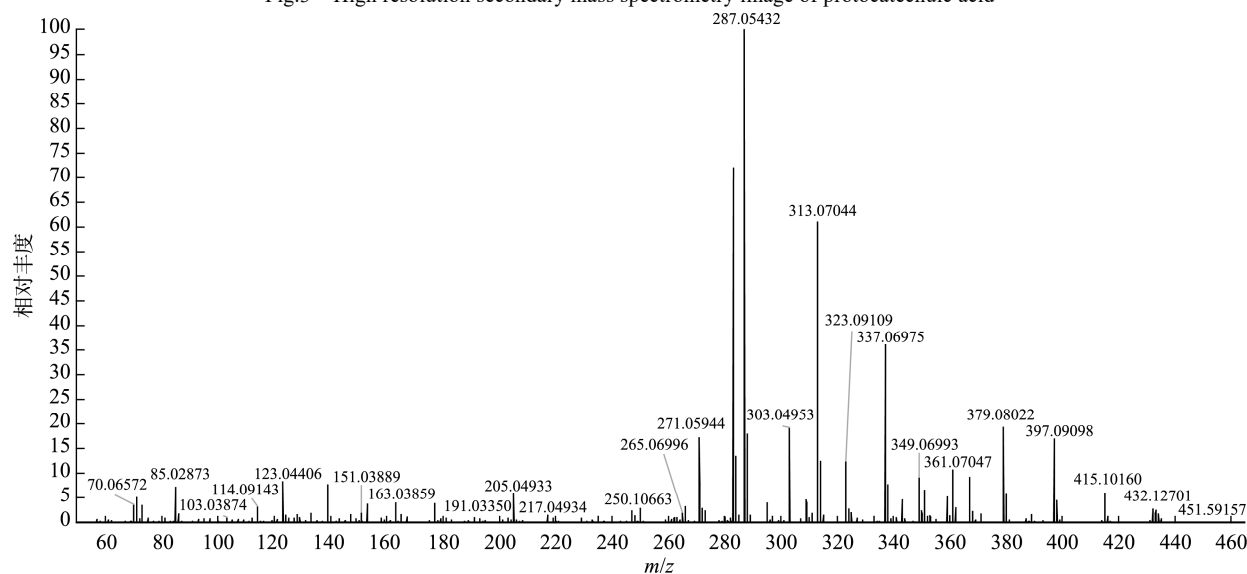


图 4 异牡荊素的高分辨二级离子质谱图

Fig.4 High resolution secondary mass spectrometry image of vitexin

m/z 135.04379 为母离子失去一个-CO 后生成的离子碎片, m/z 107.04921 为 m/z 135.04379 失去一个-CO 后生成的离子碎片; 根据二级离子特征, 及 OTCML 数据库筛选, 可推断该成分为 7-羟基香豆素。7-羟基香豆素的高分辨二级离子质谱图见图 5。

2.5 有机酸类成分的鉴定

本试验鉴定出有机酸类 4 种, 以没食子酸为例: 测定

值 $[M-H]^-$ m/z 169.01477, 拟合化学式 $C_7H_6O_5$, 理论值 169.01425, 偏差 -3.077 ppm。高分辨二级离子质谱图中, m/z 125.02476 为母离子失去一个-CO₂ 后生成的离子碎片; m/z 123.00962 为 m/z 125.02476 失去 2 个-H 离子形成双键后生成的离子碎片。 m/z 150.97131 为母离子失去一个-OH 后生成的离子碎片; 根据二级离子特征, 及 OTCML 数据库筛选, 可推断该成分为没食子酸。没食子酸的高分辨二级离子质谱图见图 6。

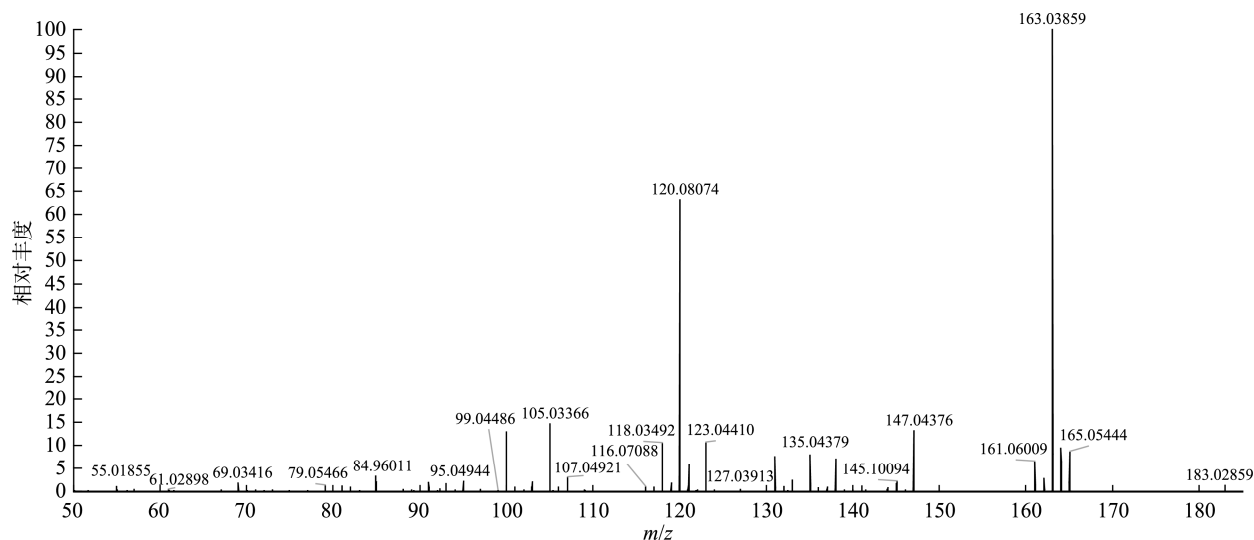


图 5 7-羟基香豆素的高分辨二级离子质谱图

Fig.5 High resolution secondary mass spectrometry image of 7-hydroxycoumarin

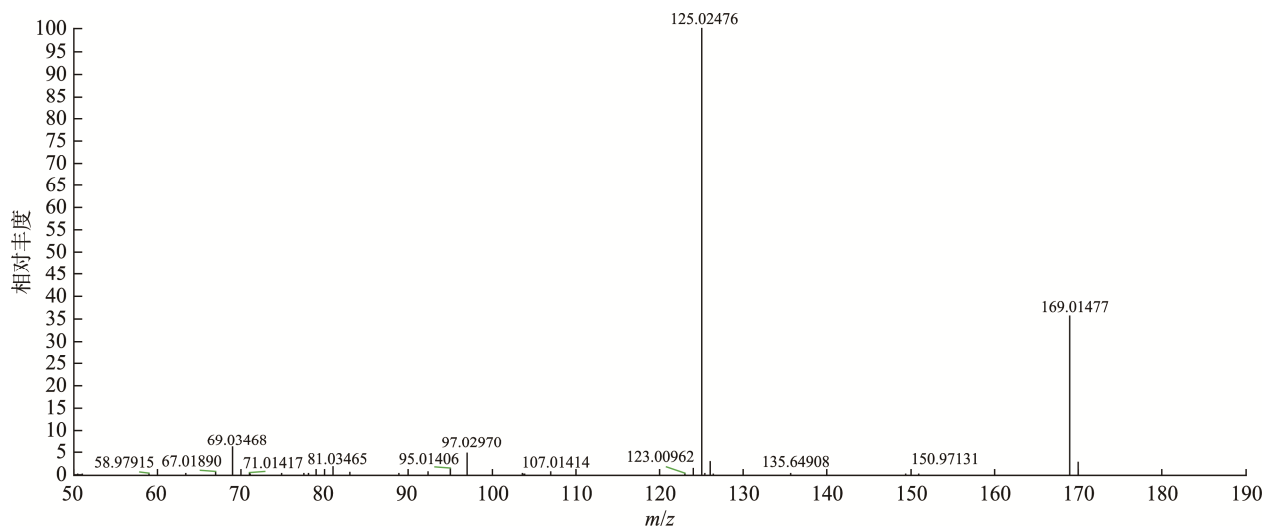


图 6 没食子酸的高分辨二级离子质谱图

Fig.6 High resolution secondary mass spectrometry image of gallic acid

3 结 论

本研究采用 UPLC-Q-Orbitrap 技术, 通过高分辨质谱二级离子碎片信息、网络数据库(Thermo Scientific mzCloud)、中药成分高分辨质谱数据库(Thermo Scientific

OTCML), 及相关文献报道^[39-40], 对六堡茶化学成分进行快速分析, 共鉴定出 36 种, 包括 3 种氨基酸类, 3 种酚类, 16 种黄酮类, 1 种木质素类, 4 种生物碱类, 1 种萜类, 2 种香豆素类, 4 种有机酸类, 其他 2 种。本研究可为六堡茶的工艺控制, 产品质量, 等级评定等提供参考。

在化学成分鉴定上,该方法过程简单、快速,可同时获得正负离子两种扫描模式的高分辨一级和二级质谱图^[39-40],一级离子质谱图具有较高的质量精度,其质荷比偏差均小于 ± 5 ppm,根据测得质量数和二级碎片离子特征,拟合出各离子碎片的分子式,为进一步鉴定化合物成分及其成分的结构解析提供支持。

参考文献

- [1] 黄刚骅,张均伟,谢加仕,等.影响六堡茶品质形成的微生物研究现状[J].茶叶通讯,2023,51(2):154-159.
HUANG GH, ZHANG JW, XIE JS, *et al.* The current research status of microorganisms affecting the quality formation of Liubao tea [J]. Tea Newsletter, 2023, 51(2): 154-159.
- [2] 冯茂林,徐平,龚淑英.六堡茶品质形成研究进展[J].茶叶,2024,50(2):71-76.
FENG ML, XU P, GONG SY. Research progress in quality formation of Liubao tea [J]. Tea, 2024, 50(2): 71-76.
- [3] 许皓,欧行畅,欧阳建.六堡茶香气与滋味成分及评价方法研究进展[J].现代食品科技,2025,41(1):1-13.
XU H, OU XC, OUYANG J, *et al.* Research progress of aroma and taste components and evaluation method of Liupao tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 1-13.
- [4] MAO Y, WEI B, TENG J, *et al.* Analyses of fungal community by Illumina MiSeq platforms and characterization of *Eurotium* species on Liupao tea, a distinctive post-fermented tea from China [J]. Food Research International, 2017, 99(Pt 1): 641-649.
- [5] 吴新惠.六堡茶真菌固态发酵优势菌株的筛选[J].食品科学,2024,45(6):64-71.
WU XH. Screening of dominant single fungi for solid-state fermentation of Liubao tea [J]. Food Science, 2024, 45(6): 64-71.
- [6] 黄紫衡,陈欢,黄丽,等.六堡茶渥堆过程中可培养微生物的分离与鉴定[J].食品科学,2022,43(16):177-185.
HUANG ZH, CHEN H, HUANG L, *et al.* Isolation and identification of cultivable microorganisms during the process of Liubao Chawodui [J]. Food Science, 2022, 43(16): 177-185.
- [7] 梁剑锋,李亚,王华,等.基于高通量测序的两种香型六堡茶微生物多样性及其特征分析[J].食品安全质量检测学报,2021,12(24):9565-9573.
LIANG JF, LI Y, WANG H, *et al.* Analysis of microbial diversity and characteristics of 2 aroma types of Liubao tea based on high throughput sequencing [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(24): 9565-9573.
- [8] 刘芬,谢思玲,刘振云,等.六堡茶水提物对小鼠腹泻及肠道菌群的影响[J].食品安全质量检测学报,2021,12(23):9165-9170.
LIU F, XIE SL, LIU ZY, *et al.* Effects of Liupao tea water extract on diarrhea and intestinal flora of mice [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(23): 9165-9170.
- [9] MAO Y, WEI B, TENG J, *et al.* Polysaccharides from Chinese Liupao dark tea and their protective effect against hyperlipidemia [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2018, 53: 599-607.
- [10] HUANG SY, CHEN H, TENG JW, *et al.* Antihyperlipidemic effect and increased antioxidant enzyme levels of aqueous extracts from Liupao tea and green tea *in vivo* [J]. Journal of Food Science, 2022, 87: 4203-4220.
- [11] DING Q, ZHANG B, ZHENG W, *et al.* Liupao tea extract alleviates diabetes mellitus and modulates gut microbiota in rats induced by streptozotocin and high-fat, high-sugar diet [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2019, 118: 109262.
- [12] 龚受基.六堡茶和茉莉花改善胰岛素抵抗功效及机制研究[D].长沙:湖南农业大学,2012.
GONG SJ. Research on the effect and mechanism of improving insulin resistance with Liubao tea and jasmine flower [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2012.
- [13] 莫晓蕾,许晓明.广西六堡茶非遗化的资本转化研究[J].广西职业技术学院学报,2024,17(5):50-55.
MO XL, XU XM. Research on capital conversion of intangible cultural heritage of Liubao tea in Guangxi [J]. Journal of Guangxi Vocational and Technical College, 2024, 17(5): 50-55.
- [14] 邓倩,何新华,庞月兰,等.六堡茶加工技术研究进展[J].南方园艺,2023,34(1):67-73.
DENG Q, HE XH, PANG YL, *et al.* Research progress on processing technology of Liubao tea [J]. Southern Horticulture, 2023, 34(1): 67-73.
- [15] 林少烽,邱瑞瑾,吴平,等.梧州六堡茶出口历史、现状及发展建议[J].中国茶叶,2024,46(7):62-69.
LIN SF, QIU RJ, WU P, *et al.* The history, current situation, and suggestions of Wuzhou Liupao tea export [J]. China Tea, 2024, 46(7): 62-69.
- [16] 韦丽杰,赵政博.梧州六堡茶特色产业发展的制约因素和发展对策[J].农村经济与科技,2024,35(21):95-99.
WEI LJ, ZHAO ZB. The restrictive factors and development countermeasures of Wuzhou Liubao tea characteristic industry development [J]. Rural Economy and Technology, 2024, 35(21): 95-99.
- [17] 李星亚.大健康理念下六堡茶多元价值分析[J].南宁职业技术学院学报,2022,30(2):52-55.
LI XY. Analysis of the multiple value of Liubao tea under the concept of big health [J]. Journal of Nanning Vocational and Technical College, 2022, 30(2): 52-55.
- [18] 吴平.六堡茶产业发展与标准化进展[J].茶叶,2017,43(3):134-145.
WU P. Development and standardization progress of Liubao tea industry [J]. Tea, 2017, 43(3): 134-145.
- [19] 彭庆中.六堡茶传统工艺演变略考[J].广西职业技术学院学报,2019,12(3):26-31,78.
PENG QZ. A brief study on the evolution of traditional craftsmanship of Liubao tea [J]. Journal of Guangxi Vocational and Technical College, 2019, 12(3): 26-31, 78.
- [20] 潘凤,黎深莲,任熙喆,等.基于乡村振兴背景下广西梧州休闲农业发展路径研究——以六堡茶为例[J].山西农经,2024,21:153-155.
PAN F, LI SL, REN XZ, *et al.* Research on the development path of leisure agriculture in wuzhou, guangxi under the background of rural revitalization-Taking Liubao tea as an example [J]. Shanxi Agricultural Economics, 2024, 21: 153-155.
- [21] 池云凤.关于梧州六堡茶品牌的市场调查与策略分析[J].中国茶叶,2025,47(1):43-49.
CHI YF. In-depth market survey and strategic evaluation of the Wuzhou Liubao tea brand [J]. China Tea, 2025, 47(1): 43-49.
- [22] 吴燕.山楂六堡茶的制备方法:广西壮族自治区, CN112205495A[P].

- 广西壮族自治区: CN112205495A, 2021-01-12.
- WU Y. Preparation Method of Hawthorn Liubao Tea: Guangxi Zhuang Autonomous Region, CN112205495A [P]. 2021-01-12.
- [23] 滕美芸. 一种灵芝六堡茶的加工方法: 广西壮族自治区, CN109393074A [P]. 广西壮族自治区: CN109393074A, 2019-03-01.
- TENG MY. A processing method for Lingzhi Liubao tea: Guangxi Zhuang Autonomous Region, CN109393074A [P]. 2019-03-01.
- [24] 李亘. 一种补钙六堡茶及其生产工艺: 广西壮族自治区, CN111567643A [P]. 2020-08-25.
- LI G. A Calcium Supplementing Liubao Tea and Its Production Process: Guangxi Zhuang Autonomous Region, CN111567643A [P]. 2020-08-25.
- [25] 张均伟. 姜糖六堡茶及其制备方法: 广西壮族自治区, CN109329505A [P]. 2019-02-15.
- ZHANG JW. Jiangtang Liubao Tea and Its Preparation Method: Guangxi Zhuang Autonomous Region, CN109329505A [P]. 2019-02-15.
- [26] ZHU Y, LV HP, DAI WD, *et al.* Separation of aroma components in Xihu Longjing tea using simultaneous distillation extraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 164: 146–154.
- [27] FENG XY, YANG SY, PAN YN, *et al.* Yellow tea: More than turning green leaves to yellow [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2024, 64(22): 7836–7853.
- [28] ZHENG XX, HU TF, XIE H, *et al.* Characterization of the key odor-active compounds in different aroma types of Fu brick tea using HS-SPME/GC-MSO combined with sensory-directed flavor analysis [J]. Food Chemistry, 2023, 426: 136527.
- [29] WANG HF, TENG JW, HUANG L, *et al.* Determination of the variations in the metabolic profile and sensory quality of Liupao tea during fermentation through UHPLC-HR-MS metabolomics [J]. Food Chemistry, 2023, 404(15): 134773.
- [30] 孙仪征, 王慧琴, 李贝贝. 六堡砖茶多糖制备及其免疫调节活性[J]. 食品工业科技, 2024, 45(14): 327–334.
- SUN YZ, WANG HQ, LI BB. Preparation of polysaccharides from Liubao brick tea and its immunomodulatory activity [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(14): 327–334.
- [31] 张强, 王麒华, 罗小莉, 等. 不同发酵年份香型六堡茶的茶多酚含量及其抗氧化活性[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(16): 67–72.
- ZHANG Q, WANG QH, LUO XL, *et al.* Tea polyphenol content and antioxidant activity of Liubao tea from different fermentation years and aromatic [J]. Food Research and Development, 2024, 45(16): 67–72.
- [32] IQBAL S. Mycotoxins in food, recent development in food analysis and future challenges: A review [J]. Current Opinion in Food Science, 2021, 42: 237–247.
- [33] 文俊萍, 蒋德莉, 谭月媚, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定六堡茶中52种农药残留[J]. 食品安全导刊, 2024, 1: 108–112, 116.
- WEN JP, JIANG DL, TAN YM, *et al.* Determination of 52 pesticide residues in Liupao tea by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Food Safety, 2024, 1: 108–112, 116.
- [34] 莫紫梅, 王海波, 袁光蔚, 等. 六堡茶中多种真菌毒素测定前处理方法的优化[J]. 中国食品添加剂, 2023, 2: 255–267.
- MO ZM, WANG HB, YUAN GW, *et al.* Optimization of pretreatment method for determination of mycotoxins in Liupao tea [J]. China Food Additives, 2023, 2: 255–267.
- [35] 彭赞文, 张立杰, 程道品, 等. 广西梧州六堡茶产区土壤硒含量及其与茶叶中硒的相关性分析[J]. 茶叶通讯, 2021, 48(3): 430–434.
- PENG ZW, ZHANG LJ, CHENG DP, *et al.* Correlation analysis of selenium content in soil and tea in Liubao tea producing area of Wuzhou, Guangxi [J]. Journal of Tea Communication, 2021, 48(3): 430–434.
- [36] 马婉君, 马士成, 章剑扬, 等. 六堡茶中稀土元素及矿质元素含量特征分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(7): 2343–2348.
- MA WJ, MA SC, ZHANG JY, *et al.* Content characteristics analysis of the rare earth elements and mineral elements in Liupao tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(7): 2343–2348.
- [37] 黄殿贵, 罗艳, 谢涛, 等. 微波消解-ICP-MS法同时测定广西六堡茶中16种元素[J]. 食品工业, 2021, 42(6): 480–484.
- HUANG DG, LUO Y, XIE T *et al.* Simultaneous determination of 16 kinds of elements in Liubao tea by ICP-MS with microwave digestion [J]. Food Industry, 2021, 42(6): 480–484.
- [38] 韦环, 刘珈玲, 廖强. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查及测定蜂蜜中20种植物源毒性成分[J]. 食品工业科技, 2021, 42(17): 285–293.
- WEI H, LIU JL, LIAO Q. Rapid screening and determination of 20 plant-derived toxins in honey by UPLC-Q-exactive quadrupole-electrostatic field trap high resolution mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(17): 285–293.
- [39] 陆雨顺, 赵洋, 王泽帅, 等. 超高效液相色谱-串联四极杆-静电场轨道阱-线性离子阱质谱法测定中药中7种杂环胺类物质[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1427–1434.
- LU YS, ZHAO Y, WANG ZS, *et al.* Determination of seven heterocyclic aromatic amines in Chinese medicine by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap linear ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(4): 1427–1434.
- [40] 李红洲, 国果, 李博岩, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间-高分辨质谱法分析6种李果实中的代谢物差异性[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(11): 63–73.
- LI HZ, GUO G, LI BY, *et al.* Analysis of differences of metabolites in 6 kinds of plum fruit by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(11): 63–73.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)