

基于 UHPLC-Q-Exact ive-MS 分析不同香型信阳毛尖茶中的非挥发性成分

尹鹏^{1,2}, 孔亚帅¹, 潘蓉³, 诸力³, 王晓^{1,4}, 陈义¹, 孙慕芳¹, 曹璐^{5*}, 郭桂义^{1*}

(1. 信阳农林学院茶学院, 河南豫南茶树资源综合开发重点实验室, 河南信阳 464000) (2. 湖南农业大学园艺学院, 教育部茶学重点实验室, 湖南长沙 410128) (3. 中国农业科学院茶叶研究所, 浙江杭州 310008) (4. 信阳市文新茶叶有限责任公司, 河南信阳 464000) (5. 光山县大苏山茶产业服务中心, 河南信阳 465450)

摘要: 采用超高效液相色谱-四极杆轨道阱质谱 (Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Q-Exactive-Mass Spectrometry, UHPLC-Q-Exactive-MS) 技术分析清香、兰花香和嫩玉米香型信阳毛尖茶中非挥发性化学成分的差异。从不同香型信阳毛尖茶中共鉴定得到 177 个化合物, 其中有 24 个差异化合物, 包括 11 个黄酮类、7 个氨基酸及其衍生物、2 个糖类及其衍生物和 4 个其他类化合物。清香型和嫩玉米香型之间有 7 个差异化合物, 其中 5 个为黄酮类化合物; 清香型和兰花香型之间有 9 个差异化合物, 其中 6 个是 L 型氨基酸及其衍生物。KEGG 代谢通路分析表明, 不同香型信阳毛尖茶之间的非挥发性差异代谢物的合成和代谢主要与丙氨酸、天冬氨酸和谷氨酸代谢途径和黄酮类化合物的生物合成途径密切相关。L-缬氨酸、L-异亮氨酸和 L-亮氨酸在不同香型信阳毛尖茶之间的差异对其香气的形成有重要贡献。了解不同香型信阳毛尖茶中非挥发性化合物的差异, 对提升信阳毛尖茶的精准加工技术具有重要指导意义。

关键词: 信阳毛尖茶; 非挥发性成分; 香型; 差异化合物

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.11.1049

Analysis of Non-volatile Cmpounds among XinYang MaoJian Tea with Different Aroma Types Based on UHPLC-Q-Exactive-MS

YIN Peng^{1,2}, KONG Yashuai¹, PAN Rong³, ZHU Li³, WANG Xiao^{1,4}, CHEN Yi¹, SUN Mufang¹, CAO Lu^{5*}, GUO Guiyi^{1*}

(1.College of Tea Science, Xinyang Agriculture and Forestry University, Henan Key Laboratory of Tea Plant Comprehensive Utilization in South Henan, Xinyang 464000, China) (2.College of Horticulture, Hunan Agricultural University, Key Laboratory of Tea Science of Ministry of Education, Changsha 410128, China) (3.Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China) (4.Xinyang Wenxin Tea Co., Ltd, Xinyang 464000, China) (5.Dasushan Tea Industry Service Center of Guangshan County, Xinyang 465450, China)

Abstract: The differential non-volatile compounds among Xinyang Maojian tea (XYMJ) with refreshing, orchid-like and tender corn-like aroma were identified by ultra-high performance liquid chromatography-Q-Exactive-mass spectrometry (UHPLC-Q-Exactive-MS). A total of 177 chemical compounds were identified in the XYMJ teas with different aroma types, 24 of which were found to show significantly different among the XYMJ tea samples, including 11 flavonoids, 7 amino acids and their derivatives, 2 sugars and their derivatives, and 4 other kinds. There were 7 differential compounds between the refreshing and tender corn-like XYMJ teas, 5 of which were the flavonoids. There were 9 differential compounds between the refreshing and orchid-like XYMJ teas, 6 of which were the L-amino acids and their derivatives. KEGG metabolic pathway enrichment analysis showed that the differential compounds were significantly enriched in the pathways of alanine, tyrosine

收稿日期: 2024-07-21; 修回日期: 2024-10-10; 接受日期: 2024-10-11

基金项目: 河南省科技攻关项目 (252102110082, 212102110115); 信阳农林学院青年骨干教师培养项目 (2025); 信阳市科技攻关项目 (20230031); 国家重点研发计划重点专项 (2021YFD1601103)

作者简介: 尹鹏 (1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 茶叶品质化学与质量安全, E-mail: 52greentea@sina.com

通讯作者: 郭桂义 (1963-), 男, 本科, 教授, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: ggy6363@aliyun.com; 共同通讯作者: 曹璐 (1970-), 男, 本科, 高级农艺师, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: jjs_cao@126.com

and tryptophan biosynthesis, and flavonoids biosynthesis. *L*-valine, *L*-isoleucine and *L*-leucine were found to show significantly different among the XYMJ teas with different aroma types, which contributed importantly to the XYMJ tea aroma formation. Understanding the differences of non-volatile compounds among the XYMJ teas with different aroma types had important implications for promoting the precious processing technology of XYMJ teas.

Keywords: Xinyang Maojian tea; non-volatile compounds; aroma type; differential compounds

绿茶是我国生产量和消费量最大茶类, 具有清汤绿叶的品质特征, 其感官品质由外形、汤色、香气、滋味和叶底综合评定, 其中滋味和香气是决定茶叶风味的重要因子。绿茶茶汤的滋味主要由非挥发性次级代谢产物决定, 黄酮醇-*O*-糖苷、酯型儿茶素等是茶汤中主要的涩味物质, 咖啡碱和非酯型儿茶素可以增强茶汤的苦味, 茶氨酸、琥珀酸、没食子酸和没食子素有利于茶汤呈现鲜爽味^[1]。绿茶中已分析鉴定的挥发性化合物有 260 余种, 其中绝大部分是在加工过程中形成的, 它们主要影响绿茶香气及其香型的形成^[2]。嫩香、清香、栗香等是绿茶的特征性香气, 等级越高的绿茶其香气越持久^[3], 不同香型绿茶的挥发性成分和呈香成分已取得了重要进展^[4-6]。目前, 不同香型绿茶中非挥发性成分的差异分析鲜有报道。王梦琪等^[7]采用超高效液相色谱-串联质谱 (Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, UHPLC-MS/MS) 技术对清香和栗香绿茶中的非挥发性成分进行了差异分析, 结果表明隐绿原酸和 *L*-蛋氨酸在清香型绿茶中含量较高, α -亚麻酸、棕榈油酸、山奈酚-3-*O*-芸香糖苷等在栗香型绿茶中含量丰富, 且这些化合物对绿茶香气成分的生成可能存在重要影响。嫩香、清香和栗香型襄阳绿茶中茶多酚、非酯型儿茶素和儿茶素总量存在差异, 不同香型襄阳绿茶中特征挥发性组分有所不同^[8]。

信阳毛尖茶的品质特征为“细圆紧直多白毫, 香高味浓汤色绿”, 茶树品种^[9,10]、海拔^[9]、采制季(时)节^[11,12]、产地^[13,14]、等级^[15]、加工方式^[9]等均会对信阳毛尖茶的品质成分及其风味产生影响。非靶向代谢组学研究表明 54 个非挥发性代谢产物在群体种、信阳 10 号、福鼎大白和薮北种制作的信阳毛尖茶中存在差异, 27 个非挥发性代谢产物与海拔密切相关, 主要包括表没食子儿茶素没食子酸酯 (Epigallocatechin gallate, EGCG)、表儿茶素没食子酸酯 (Epicatechin gallate, ECG)、茶氨酸等^[9]。Zhang 等^[11]以没食子儿茶素 (Gallocatechin, GC)、可可碱、EGCG、没食子儿茶素没食子酸酯 (Gallocatechin gallate, GCG) 和 ECG 为特征性变量构建的 OPLS-DA 模型可以明显区分信阳毛尖春茶和秋茶。非靶向代谢组学研究表明, 氨基酸、儿茶素类化合物、脂质、有机酸等非挥发性化合物的转化是形成信阳毛尖茶风味和品质的关键, 其中部分氨基酸、脂质等是茶叶香气成分形成的前体物质^[16]。目前, 市场上信阳毛尖茶的香型主要有清香、栗香、嫩香、花香等, 缺陷香型为粗、闷、烟^[17]。清香是信阳毛尖茶的基础香型, 兰花香和嫩玉米香是特征香型。清香和栗香型绿茶中的非挥发性成分的差异分析已有文献报道^[7]。本实验采用超高效液相色谱-四极杆轨道阱质谱 (Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Q-Exactive-Mass Spectrometry, UHPLC-Q-Exactive-MS) 技术分析清香、兰花香和嫩玉米香型信阳毛尖茶中的非挥发性化合物差异, 以期全面了解信阳毛尖茶的风味化学物质基础提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品: 信阳毛尖茶由信阳市文新茶叶有限责任公司和信阳厚德茶业有限公司提供, 茶树品种为信阳群体种, 鲜叶原料为一芽一叶。

试剂: 色谱纯甲醇、甲酸和乙腈, 德国 Meker 公司。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱-四极杆轨道阱质谱: 配有电喷雾离子源 (Electro-Spray Ionization, ESI) 及 Xcalibur2.1.1 和 Compound Discoverer 3.2 数据处理系统, 美国 Thermo Fisher 公司; 1-16K 高速冷冻离心机, 德国 Sigma 公司; Vortex 1 涡旋振荡器, 德国 IKA 公司; KQ2200 超声波清洗机, 昆山市超声仪器有限公司; ME204 分析天平, 梅特勒托利多科技(中国)有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品感官评价

由 5 位具有高级评茶员和评茶师证书且经验丰富的工作人员组成感官审评小组, 依据国家标准《GB/T 23776-2018 茶叶感官审评方法》中的绿茶审评方法, 对信阳毛尖茶样品的外形、汤色、香气、滋味和叶底进行感官审评, 总分(100 分)=外形×25%+汤色×10%+香气×25%+滋味×30%+叶底×10%。

1.3.2 样品前处理

将信阳毛尖茶样品经冷冻干燥处理后再进行研磨(60 Hz, 1 min), 称取 100 mg 样品粉末到 10 mL 离心管中, 加入 5 mL 提取液(甲醇:水, 体积比 3:1), 混匀仪 4 °C 过夜, 取上清液 1.5 mL 置于离心管中离心(4 °C, 10 000 r/min) 10 min 后取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤。质量控制样(QC)取各个样品混合得到(保持同一浓度), 同时准备溶剂空白对照样, 所有待测样品制作完成后供 UHPLC-Q-Exactive-MS 分析。每个样本均设置 3 个平行试验。

1.3.3 超高效液相色谱条件

UltiMateTM 3000 超高效液相系统, 色谱柱采用 Waters Acquity HSS T3 柱(2.1 mm×150 mm, 1.8 μm), 柱温为 35 °C, 进样体积为 3 μL, 流速为 300 μL/min; 流动相: A 相为甲酸水(0.1%, *V/V*)溶液, B 相为甲酸乙腈(0.1%, *V/V*)溶液。梯度洗脱曲线如下: 0 min 时, 2% B 相; 3.0 min 时, 2% B 相; 15.0 min 时, 100% B 相; 17.0 min 时, 100% B 相; 17.5 min, 2% B 相; 20.0 min, 2% B 相。

1.3.4 四极杆轨道阱质谱条件

高分辨四极杆静电场轨道阱质谱仪(Q-Exactive), 采取电喷雾 ESI (+/-) 电离方式, 分别进行正离子模式和负离子模式扫描分析; 正、负离子模式毛细管(离子源)电压均设置为 3.5 kV; 离子传输管温度为 320 °C; 辅助气温度为 400 °C; 鞘气体流速比率 40; 辅助气流速比率 10; 扫描模式为 Full MS/dd-MS² (TopN) 模式; 扫描范围为质荷比 *m/z* 60~900 Da; 分辨率: 70 000/15 000; 碰撞能量采用归一化 NCE20、40、60。

1.3.5 数据处理

Xcalibur 2.1.1 软件用于原始谱图的数据采集, Compound Discoverer 3.2 软件进行原始数据加工处理。利用溶剂空白样本消除背景噪音干扰, 样本运行全过程采用质控样本 QC(每间隔 6 个样品运行一针 QC)以保证测试数据有效性和稳定性, 最终筛选保留所有 QC 样本中均覆盖且相对标准偏差(RSD)小于 30%的化合物。筛选条件包括精确分子质量偏差($\leq 5 \times 10^{-6}$)、保留时间校正(≤ 0.2 min)、峰响应强度($\geq 200\ 000$)、背景信噪比(SN>3)等。化合物鉴定通过标准品本地数据库匹配, 同时结合线上数据库比对, 其中包括如人类代谢组学数据库 HMDB 5.0 (www.hmdb.ca), mzCloud 进阶质谱数据库 (www.mzcloud.org), MetaboAnalyst 5.0 (<https://www.metaboanalyst.ca>) 和京都基因和基因组百科全书 KEGG 数据库(www.kegg.jp/)等。利用 ClusterApp 平台上的 PCoA 以及 R 语言 vegan 包的 HCA 进行可视化分析, 同时使用 PERMANOVA 检验试验样品分组的可靠性(R^2 和 P 值, R^2 代表该因素对分组的解释程度, P 是对统计学意义的评估)。

2 结果与讨论

2.1 信阳毛尖茶样品感官审评

感官审评小组对初筛后的信阳毛尖茶样品的评审结果见表 1, XYMJ-1、XYMJ-4 和 XYMJ-6 在香气上略有缺陷, 即分别呈现出青气、烟气和闷气, 其感官审评综合得分显著低于($P<0.05$) XYMJ-2、XYMJ-3 和 XYMJ-5; 虽然它们的外形、汤色、滋味和叶底均符合信阳毛尖茶的感官品质要求, 但很难被消费者所接受。XYMJ-2 清香持久, 是信阳毛尖茶的基础香型。XYMJ-3 和 XYMJ-5 分别呈现为特殊的兰花香和嫩玉米香, 在整个春季生产期间较为少见, 更受消费者喜爱。就滋味因子得分而言, XYMJ-2 和 XYMJ-3 显著高于($P<0.05$) 其他信阳毛尖茶样品; 香气因子得分方面, XYMJ-3>XYMJ-2>XYMJ-5>XYMJ-1>XYMJ-4>XYMJ-6。XYMJ-3 的综合得分最高且显著高于($P<0.05$) 其他信阳毛尖茶样品。XYMJ-2、XYMJ-3 和 XYMJ-5 的综合品质不仅符合消费者的需求, 而且其经济效益更高, 故被选择为试验研究对象, 它们的外形、汤色和叶底如图 1 所示。

表 1 信阳毛尖茶感官审评
Table 1 Sensory evaluation of Xinyang Maojian green teas

样品	外形 (25%)	汤色 (10%)	香气 (25%)	滋味 (30%)	叶底 (10%)	得分
XYMJ-1	紧细、稍弯、有白毫、绿润	黄绿亮	清香带青气	较醇厚	芽叶柔软、有芽、绿亮	87.38±0.57 ^d
	88.70±0.84 ^d	88.40±0.82 ^c	88.30±1.48 ^d	85.40±0.42 ^c	86.70±0.84 ^c	
XYMJ-2	细圆紧、稍弯、多白毫、嫩绿较润	绿较亮	清香持久	较鲜醇、有回甘	芽叶柔软、多芽、绿亮	92.90±0.43 ^b
	91.60±0.82 ^b	92.00±0.35 ^b	93.30±1.2 ^b	94.30±0.84 ^a	91.80±1.04 ^a	
XYMJ-3	细圆紧、较直、多白毫、嫩绿较润	嫩绿亮	兰花香	鲜醇	芽叶柔软、多芽、绿较亮	93.97±0.50 ^a
	94.10±0.65 ^a	94.70±0.67 ^a	95.30±0.97 ^a	93.40±0.65 ^a	91.30±0.67 ^{ab}	
XYMJ-4	细圆紧、有白毫、绿亮较润	绿亮	栗香、有烟气	醇较厚	芽叶柔软、有芽、绿较亮	86.49±0.54 ^e
	89.00±1.00 ^{cd}	85.70±1.3 ^d	85.10±0.74 ^e	86.20±1.04 ^c	85.30±1.20 ^d	
XYMJ-5	细圆紧、较直、白毫显、嫩绿较润	绿尚亮	嫩玉米香	醇厚较鲜	芽头柔嫩、绿较亮	90.80±0.80 ^c
	89.90±1.24 ^c	89.10±1.14 ^c	91.50±1.00 ^c	91.60±0.65 ^b	90.60±0.65 ^b	
XYMJ-6	细圆较紧、稍弯、有白毫、绿润	黄绿	清香有闷气	较醇厚	芽叶柔软、有芽、绿较亮	84.44±0.40 ^f
	85.50±0.50 ^c	83.80±0.76 ^c	83.90±0.89 ^c	84.20±0.91 ^d	84.50±1.12 ^d	

注：表中数据以平均数±标准差表示 (n=3)；每列内不同小写字母表示显著差异 (P<0.05)。

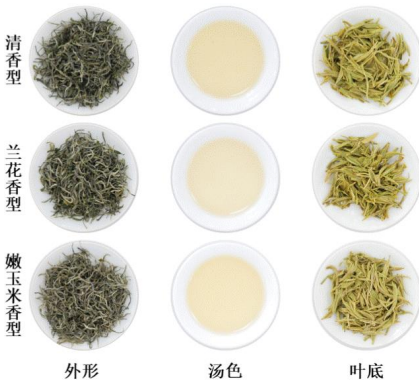


图 1 信阳毛尖茶的外形、汤色和叶底
Fig.1 Appearance, infusion color and infused leaf of Xinyang Maojian teas

2.2 多元统计分析

在正离子模式和负离子模式下共检测并比对数据库共鉴定得到 177 种代谢物，为更好地了解不同香型信阳毛尖茶之间非挥发性代谢物的差异，基于 R 语言 vegan 包和 factoextra 包中的 Bray-Curtis 算法计算样本间的距离并分别进行主坐标分析 (Principal Coordinate Analysis, PCoA) 和层级聚类分析 (Hierarchical Cluster Analysis, HCA)，同时使用置换多元方差分析 (Permutational Multivariate Analysis of Variance, PERMANOVA) 检验样本分组的可靠性。如图 2a 所示，PCoA1 (48.36%) 和 PCoA2 (20.05%) 分别表示第一和第二主坐标的得分，不同香型信阳毛尖茶之间差异极显著 ($R^2=0.87$, $P<0.01$ ；前者表示不同香型对分组的解释程度，后者是对统计学意义的评估)。不同香型信阳毛尖茶的聚类分析结果见图 2b，清香型、兰花香型和嫩玉米香型信阳毛尖茶各自聚为一类，表明不同香型信阳毛尖茶之间的非挥发性成分存在差异。清香型和嫩玉米香型在距离上较为接近，表明两者之间在非挥发性成分的组成和含量上也比较相似，且与两者感官审评的香气、滋味和综合得分的统计分析结果也相对一致。

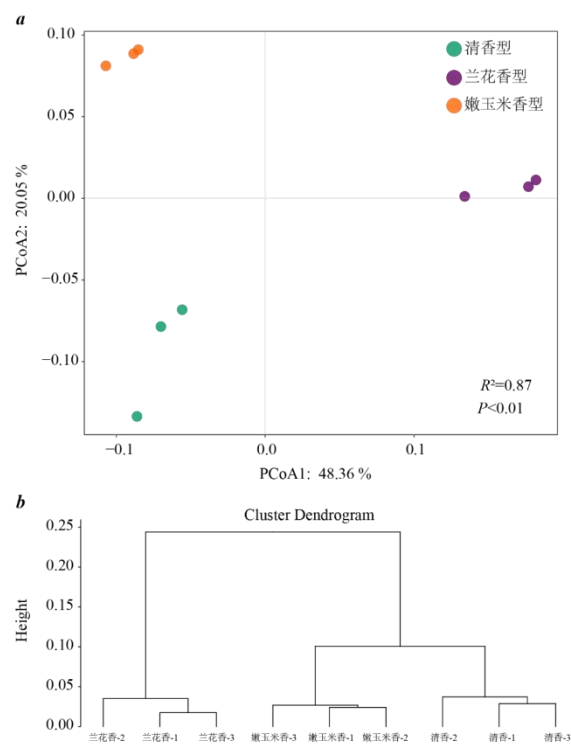


图 2 不同香型信阳毛尖茶的非挥发物代谢轮廓主坐标分析 (a) 和层级聚类分析 (b)

Fig.2 Principal coordinate analysis (a) and hierarchical clustering analysis (b) of Xinyang Maojian teas with different aroma types

2.3 不同香型信阳毛尖茶非挥发性成分差异分析

2.3.1 非挥发性成分分析

数据经 Xcalibur 2.1.1 和 Compound Discoverer 3.2 软件分析，与自建数据库进行比对鉴定，依据 FC 值（Fold Change）大于 2 或小于 0.5 且 P 值小于 0.05，不同香型信阳毛尖茶之间筛选并鉴定出 24 个差异化合物。根据它们结构上的差异，包括 11 个黄酮类、7 个氨基酸及其衍生物、2 个糖类及其衍生物和 4 个其他类化合物，这些差异代谢物在不同香型信阳毛尖茶中的相对含量如图 3a 所示。不同香型信阳毛尖茶两两之间差异化合物的个数如图 3b 所示，兰花香型和嫩玉米香型之间有 21 个差异化合物，主要包括 3-*O*-(4-*O*-甲基没食子酸酯)(4"-*O*-甲基化-ECG)、异牡荆素-7-*O*-葡萄糖苷、木犀草素-6-*C*-葡萄糖苷等 9 个黄酮类化合物，*L*-缬氨酸（苦味）、*L*-赖氨酸（苦味）、*L*-异亮氨酸（苦味）等 7 个氨基酸及其衍生物。与兰花香型的鲜醇滋味相比，嫩玉米香型中高含量的苦味氨基酸可能是其滋味醇厚的原因之一。清香型和嫩玉米香型之间有 7 个差异化合物，其中 5 个为黄酮类化合物，包括 4"-*O*-甲基化-ECG、二氢白杨素、二氢山柰酚、木犀草素和茶黄素-3-没食子酸酯。清香型和兰花香型之间有 9 个差异化合物，其中 6 个是 *L* 型氨基酸及其衍生物。除 *L*-异亮氨酸外，兰花香型信阳毛尖茶中的 *L*-缬氨酸、*L*-赖氨酸、*L*-天冬酰胺（酸/甜味）、*L*-亮氨酸（苦味）、*L*-谷氨酰胺（甜味）和 *L*-谷胱甘肽显著低于清香型和嫩玉米香型，但清香型和嫩玉米香型之间并无显著差异。兰花香型信阳毛尖茶中的蔗糖含量最高，且与清香型和嫩玉米香型信阳毛尖茶均存在显著差异。

KEGG 代谢通路分析有助于了解代谢途径中次生代谢物的功能信息，将筛选得到的 24 个差异代谢物进行 KEGG 代谢通路富集分析^[18,19]。不同香型信阳毛尖茶差异化合物的富集分析结果如图 3c 所示，从 KEGG 数据库中，鉴定出涵盖 19 种代谢物的 22 条相关途径，其中富集程度较大且具有显著性（ $P<0.05$ ）的 5 条代谢途径包括次级代谢物的生物合成途径，丙氨酸、天冬氨酸和谷氨酸代谢途径，半乳糖代谢途径，黄酮类化合物的生物合成途径，抗坏血酸和醛酸代谢途径以及半乳糖代谢途径。KEGG 代谢通路分析表明，不同香型信阳毛尖茶之间的非挥发性差异代谢物的合成和代谢主要与这 5 条途径相关，且这些途径中的代谢物大多与茶叶的品质密切相关，这可能是不同香型信阳毛尖茶品质存在差异的原因。

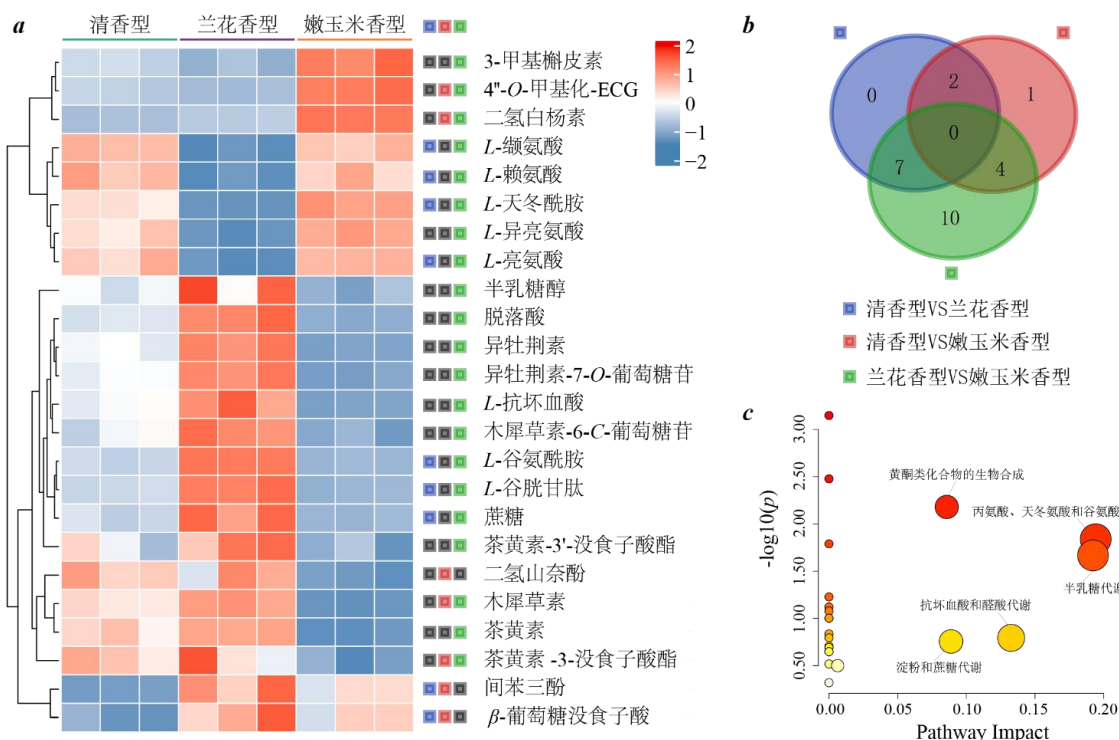


图 3 不同香型信阳毛尖茶非挥发性差异代谢物热图 (a)、韦恩图 (b) 和 KEGG 代谢通路富集图 (c)

Fig.3 Heatmap (a), Venn diagram (b) and KEGG enrichment map (c) of differential non-volatile compounds among the Xinyang Maojian teas with different aroma types

注：图 3a、b 蓝色方块代表清香型和兰花香型信阳毛尖茶间的差异代谢物，红色方块代表清香型和嫩玉米香型信阳毛尖茶间的差异代谢物，绿色方块代表兰花香型和嫩玉米香型信阳毛尖茶间的差异代谢物，灰色方块代表不属于此组间差异代谢物；图 3c 中每个气泡代表一个代谢通路，气泡所在横坐标和气泡大小表示该通路在拓扑分析中的影响因子大小；气泡所在纵坐标和气泡颜色表示富集分析的 P 值（取负自然对数，即 $\log_{10}(p)$ ），颜色越深 P 值越小，富集程度越显著。

2.3.2 不同香型信阳毛尖茶中与香气品质形成有关的非挥发性成分

绿茶中香气成分的形成途径主要有 4 条：（1）类胡萝卜素通过酶促和非酶促氧化降解生成 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、 β -大马士酮、 β -环柠檬醛等；（2）脂类氧化降解生成 C_6 – C_{10} 脂肪族醛、环氧烯醛、顺-茉莉酮、顺-茉莉酸甲酯等；（3）糖苷类化合物水解生成芳樟醇、香叶醇、苯乙醇、水杨酸甲酯等；（4）通过美拉德反应生成吡嗪类、吡咯类、*Strecker* 降解醛等^[20]。绿茶中香气前体物质的组成、含量和比例对绿茶香气品质和香型的形成有重要影响。茶叶中的氨基酸与其滋味和香气密切相关，氨基酸在茶叶加工过程中参与香气的形成。如图 4 所示，*L*-缬氨酸、*L*-异亮氨酸和 *L*-亮氨酸可经过转氨和脱羧反应生成相应的 *Strecker* 降解醛，即 2-甲基丙醛、2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛^[21]。基于分子感官组学技术的研究表明，具有麦芽香味的 2-甲基丙醛、2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛是径山茶^[22]、龙井茶^[23]、六安瓜片^[24]、信阳毛尖等绿茶的关键呈香成分，对绿茶香气品质的形成有重要贡献。在径山茶加工过程中，2-甲基丙醛、2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛的含量在摊放阶段显著增加，而在后续的杀青、初烘和成品茶中呈减少趋势，但成品茶中它们的含量高于鲜叶^[22]。茶叶中的 2-甲基丙醛、2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛的可能来自母体氨基酸（*L*-缬氨酸、*L*-异亮氨酸和 *L*-亮氨酸）与 α -二羰基化合物的反应^[25]，也可能由摊放阶段的酶促反应催化而形成^[26]，但需要进一步验证。龙井茶经热水冲泡后，2-甲基丙醛、2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛在茶汤中的含量分别增加了 200%、480%和 310%^[23]。食品或茶叶中的相应的中间体经热水诱导或 Amadori 重排后产物的水解均有可能释放更多的 *Strecker* 降解醛^[26,27]。另外，在茶叶中，由氧化多酚类物质和氨基酸反应形成的 3-恶唑啉也被认为是 *Strecker* 降解醛潜在的前体物质^[25]。蔗糖对茶树鲜叶和茶叶香气成分的形成也存在影响。在绿茶加工的干燥阶段，外源添加茶氨酸或蔗糖可以改善绿茶栗香风味，其中添加茶氨酸/干茶（5% *m/m*）可以显著提高绿茶栗香品质^[28]。转录组学和代谢组学研究表明，对试管茶树苗外源喷施蔗糖后可以促进茶多酚的转运并改变茶

树鲜叶的香气成分^[29]。

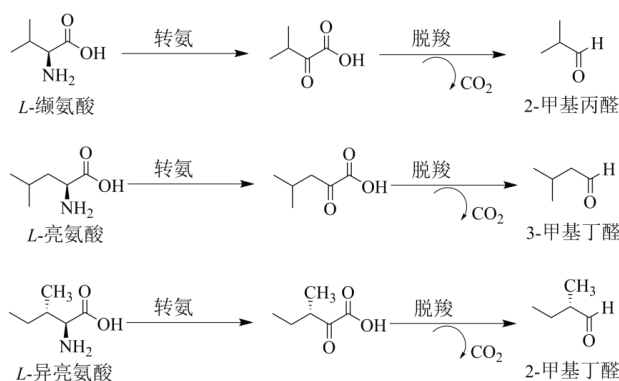


图4 *Strecker* 降解醛形成途径

Fig.4 Formation pathways of *Strecker* aldehydes

3 结论

本研究考察3种不同香型信阳毛尖茶中非挥发性化学成分的差异,共鉴定得到177个化合物,其中有24个差异化合物,包括11个黄酮类、7个氨基酸及其衍生物、2个糖类及其衍生物和4个其他类化合物。清香型和嫩玉米香型之间有7个差异化合物,其中5个为黄酮类化合物;清香型和兰花香型之间有9个差异化合物,其中6个是L型氨基酸及其衍生物。多元分析结果表明,清香型、兰花香型和嫩玉米香型信阳毛尖茶可以被明显区分开来。研究发现,L-缬氨酸、L-亮氨酸、L-异亮氨酸和蔗糖4种非挥发性化合物对信阳毛尖茶香气和香型的形成有重要影响。L-缬氨酸、L-异亮氨酸和L-亮氨酸在兰花香型和嫩玉米香型信阳毛尖茶之间存在差异,L-缬氨酸和L-亮氨酸在清香型和兰花香型之间也存在差异。L-缬氨酸、L-亮氨酸和L-异亮氨酸可经过转氨和脱羧反应分别生成2-甲基丙醛、3-甲基丁醛和2-甲基丁醛,这些具有麦芽香味的*Strecker*降解醛是影响绿茶香气品质的关键呈香成分。了解不同香型信阳毛尖茶中非挥发性化合物的差异,对提升信阳毛尖茶的精准加工技术具有重要指导意义。

参考文献

- [1] ZHANG L, CAO Q Q, GRANATO D, et al. Association between chemistry and taste of tea: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 101: 139-149.
- [2] 宛晓春,夏涛.茶树次生代谢[M].北京:科学出版社,2015.
- [3] 尹鹏,王晶晶,王子浩,等.绿茶特征性香气研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(18):7324-7332.
- [4] ZHU Y, LV H P, SHAO C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas [J]. Food Research International, 2018, 108: 74-82.
- [5] 王梦琪,朱荫,张悦,等.“清香”绿茶的挥发性成分及其关键香气成分分析[J].食品科学,2019,40(22):219-228.
- [6] FENG Z H, LI M, LI Y F, et al. Characterization of the orchid-like aroma contributors in selected premium tea leaves [J]. Food Research International, 2020, 129: 108841.
- [7] 王梦琪,朱荫,张悦,等.“清香”与“栗香”绿茶中非挥发性化学成分的差异分析[J].食品科学,2021,42(14):151-158.
- [8] 郑琳,刘盼盼,龚自明,等.不同香型襄阳绿茶主要化学成分的差异分析[J].食品工业科技,2021,42(4):252-258.
- [9] WANG H J, CAO X L, YUAN Z F, et al. Untargeted metabolomics coupled with chemometrics approach for Xinyang Maojian green tea with cultivar, elevation and processing variations [J]. Food Chemistry, 2021, 352: 129359.
- [10] 尹鹏,刘盼盼,刘威,等.信阳群体种与2个特色茶树品种信阳毛尖茶香气成分分析[J].食品科技,2017,42(5):62-67.
- [11] ZHANG X H, LIU R J, ZHENG J J, et al. Authentication of the production season of Xinyang Maojian green tea using two-dimensional fingerprints coupled with chemometric multivariate calibration and pattern recognition analysis[J]. LWT, 2023, 176: 114556.
- [12] YIN P, KONG Y S, LIU P P, et al. Temporal variation of the non-volatile compounds and key odorants in Xinyang Maojian green teas during the spring and autumn seasons [J]. Agronomy, 2022, 12(5): 1085.
- [13] WANG Z H, MA B S, MA C Q, et al. Region identification of Xinyang Maojian tea using UHPLC-Q-TOF/MS - based metabolomics

- coupled with multivariate statistical analyses [J]. Journal of Food Science, 2021, 86(5): 1681-1691.
- [14] 张洁,陈思敏,任小盈,等.22 种不同来源信阳毛尖茶的分类比较[J]. 食品工业科技,2021,42(23):34-40.
- [15] 刘洋,余天星,李明玺,等.基于近红外光谱技术的信阳毛尖品质判别研究[J].现代食品科技,2018,34(8):225-230+51.
- [16] 孔亚帅,陈凌芝,成恩,等.基于非靶向代谢组学的信阳毛尖茶加工过程非挥发物代谢轮廓分析[J].食品科学,2024,45(5):102-110.
- [17] 陈娇娇,鲁成银,王国庆,等.基于香气成分的信阳毛尖香型分类研究[J].食品安全质量检测学报,2019,10(15):4926-4936.
- [18] PANG Z Q, CHONG J, ZHOU G Y, et al. MetaboAnalyst 5.0: narrowing the gap between raw spectra and functional insights [J]. Nucleic acids Research, 2021, 49(W1): W388-W396.
- [19] KANEHISA M, GOTO S. KEGG: kyoto encyclopedia of genes and genomes[J]. Nucleic acids research, 2000, 28(1): 27-30.
- [20] YIN P, KONG Y S, LIU P P, et al. A critical review of key odorants in green tea: Identification and biochemical formation pathway [J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 129: 221-232.
- [21] HO C T, ZHENG X, LI S M. Tea aroma formation [J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27.
- [22] FLAIG M, QI S, WEI G D, et al. Characterization of the key odorants in a high-grade Chinese green tea beverage (*Camellia sinensis*; *Jingshan cha*) by means of the sensomics approach and elucidation of odorant changes in tea leaves caused by the tea manufacturing process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(18): 5168-5179.
- [23] FLAIG M, QI S, WEI G D, et al. Characterisation of the key aroma compounds in a Longjing green tea infusion (*Camellia sinensis*) by the sensomics approach and their quantitative changes during processing of the tea leaves [J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(12): 2411-2425.
- [24] YU J Y, HO C T, LIN Z, et al. Sensomics-assisted characterization of key flowery aroma compounds in *Lu'an Guapian* green tea infusion (*Camellia sinensis*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(15): 6120-6132.
- [25] SCHUH C, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea: quantitative differences between tea leaves and infusion [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(3): 916-924.
- [26] BUHR K, PAMMER C, SCHIEBERLE P. Influence of water on the generation of Strecker aldehydes from dry processed foods [J]. European Food Research and Technology, 2010, 230(3): 375-381.
- [27] CREMER D R, VOLLENBROEKER M, EICHNER K. Investigation of the formation of Strecker aldehydes from the reaction of Amadori rearrangement products with α -amino acids in low moisture model systems [J]. European Food Research and Technology, 2000, 211(6): 400-403.
- [28] ZHANG M M, YANG Y Q, YUAN H B, et al. Contribution of addition theanine/sucrose on the formation of chestnut-like aroma of green tea [J]. LWT, 2020, 129: 109512.
- [29] QIAN Y M, ZHANG S X, YAO S B, et al. Effects of vitro sucrose on quality components of tea plants (*Camellia sinensis*) based on transcriptomic and metabolic analysis [J]. BMC Plant Biology, 2018, 18: 121.