

张晓磊, 周汉琛, 刘亚芹, 等. 基于代谢组学分析低温烘焙对白化品种绿茶风味品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(17): 352–362. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024020200

ZHANG Xiaolei, ZHOU Hanchen, LIU Yaqin, et al. Metabolomics Analysis of Effects of Low-temperature Baking on the Flavor of Albino Green Tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(17): 352–362. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024020200

· 分析检测 ·

基于代谢组学分析低温烘焙对白化品种绿茶风味品质的影响

张晓磊, 周汉琛, 刘亚芹, 王 辉, 雷攀登*
(安徽省农业科学院茶叶研究所, 安徽黄山 245000)

摘要: 为探究烘焙提香对白化品种绿茶风味品质的影响, 本研究以‘白叶 1 号’绿茶为材料, 设置不同时间烘焙处理 (60 °C, 0、40、80、120 min), 通过超高效液相色谱-四极杆-静电轨道阱质谱仪 (UHPLC-Q-Exactive/MS)、气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 检测分析了不同处理下白叶 1 号绿茶代谢物的动态变化。结果显示, 60 °C 烘焙 40 min 有利于白叶 1 号绿茶品质的提升, 随着烘焙时间增加, 茶汤浓度和香气强度下降, 涩味凸显。总游离氨基酸和咖啡碱含量随着烘焙时间增加呈上升趋势 ($P<0.05$); 儿茶素组分除 GC、C、GCG 以外, 其余组分含量均随烘焙时间增加而先升后降。UHPLC-Q-Exactive/MS 共鉴定出 61 个类黄酮化合物, 其中 38 个具有组间显著性差异 ($P<0.05$)。利用偏最小二乘判别分析筛选出 7 个组间差异的关键化合物, 包含 5 个黄酮醇苷、木犀黄素以及原花青素 B4, 这些物质在烘焙 80 min 和 120 min 后明显下降。挥发性成分分析显示, 随着烘焙时间增加, 挥发性成分总量呈上升趋势。二甲基硫、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、庚醛、2-己烯醛、正壬醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物 II、香叶醇、 β -紫罗兰酮、雪松醇是影响白叶 1 号绿茶的关键香气成分 (ROAV>100)。香气特征贡献度 (Aroma character impact value, ACI) 分析显示, 烘焙 40 min 茶样中复杂气味总 ACI 最低, 愉悦香气总 ACI 最高, 而烘焙 120 min 茶样则相反。本研究结果为白化品种绿茶加工中烘焙提香的应用提供了理论依据。

关键词: 白化品种绿茶, 烘焙, 非挥发性成分, 挥发性成分, 超高效液相色谱-四极杆-静电轨道阱质谱

中图分类号: TS272

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)17-0352-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024020200

本文网刊:



Metabolomics Analysis of Effects of Low-temperature Baking on the Flavor of Albino Green Tea

ZHANG Xiaolei, ZHOU Hanchen, LIU Yaqin, WANG Hui, LEI Pandeng*

(Tea Research Institute, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Huangshan 245000, China)

Abstract: To investigate the effect of baking on the flavor of albino green tea, Baiye 1 green tea samples with different treatment (0, 40, 80, and 120 min at 60 °C) were conducted in the study. The dynamic changes of metabolites were detected and analyzed by UHPLC-Q-Exactive/MS and GC-MS. The result showed that green tea sample treated by 40 min at 60 °C exhibited a better quality than other green tea samples. The thickness of green tea infusions and the aroma intensity went a downtrend with the increase of baking time, while the intensity of astringency increased. The content of total free amino acids and caffeine increased remarkable with time up ($P<0.05$). Except for GC, C and GCG, the contents of catechins initially increased and then decreased during baking. A total of 61 nonvolatiles were identified in the study by UHPLC-Q-Exactive/MS, including 38 differential metabolites ($P<0.05$). Partial least squares discriminant analysis showed that there were 7 key metabolites ($VIP>1$, $P<0.05$, and $FC\geq 1.1$ or ≤ 0.9) among green tea samples. It contained 5 flavonoid

收稿日期: 2024-02-27

基金项目: 安徽省农业科学院青年英才计划项目 (QNYC-202119); 安徽省现代农业产业技术体系建设专项 (AHCYJSTX-11); 国家现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-19); 黄山市科技计划项目 (2021KN-09)。

作者简介: 张晓磊 (1994-), 男, 硕士, 研究实习员, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: 1729752026@qq.com。

* 通信作者: 雷攀登 (1983-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: lpteagle@126.com。

glycosides, strictinin, and proanthocyanidin B4, which declined significantly after baking for 80 min and 120 min. The volatiles analysis showed that the total volatiles concentration increased significantly with time up. In addition, dimethyl sulfide, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, heptanal, 2-hexenal, nonanal, benzaldehyde, 1-octene-3-ol, linalool, trans-linalool oxide (furanoid), geraniol, β -ionone, and cedrol were identified as the key aroma components of Baiye 1 green tea in the study, which had relative odor activity values above one hundred. Aroma character impact values analysis showed that tea samples baked for 40 min had the lowest ACI of complex odor and the highest ACI of pleasant aroma, while tea samples baked for 120 min showed the opposite. This study provides a theoretical basis for understanding the effect of baking on albino green tea.

Key words: albino green tea; baking; nonvolatiles; volatiles; UHPLC-Q-Exactive/MS

绿茶是我国生产和消费量最大的茶类,属不发酵茶,其加工过程主要包括摊放、杀青、揉捻、干燥等工序^[1]。通常认为,品质较好的绿茶香气呈清香、嫩栗香或者稍带花香^[2],滋味以鲜醇爽口、有收敛性为主,与茶叶中的化学成分密切相关^[3-4]。白化品种茶树作为我国特异种质资源,因其生长发育过程中特征代谢物的积累和调控区别于正常叶色品种,富含高浓度游离氨基酸,同时儿茶素和咖啡碱含量低,使其制成的绿茶滋味鲜醇、苦涩味低^[5-6]。目前对于白化品种绿茶的研究主要集中在茶树生长发育^[7-8]、遗传机理^[9]以及品质特征^[10]等方面。

烘焙提香是茶叶生产中常用的工艺,不仅能降低含水量,延长保质期,还能进一步提升茶叶品质^[11-12]。近年来,关于烘焙在乌龙茶和黄茶加工过程中的研究较多。例如,翁晶晶等^[13]研究表明,适度烘焙既能提升漳平水仙茶饼的滋味浓醇度和回甘,又能促进花香、甜香品质形成。Zhou 等^[14]以大叶黄茶为研究对象,发现高温烘焙后茶叶中表儿茶素和游离氨基酸含量显著下降,而异构化的儿茶素含量急剧上升。Jiang 等^[15]则综合比较了烘焙与无烘焙茶叶的滋味和化学成分差异,结果显示烘焙茶叶的苦涩味相对较低,茶叶中主要酯型儿茶素、生物碱及黄酮苷类物质含量均显著低于无烘焙茶叶。以上研究表明,烘焙对茶叶品质具有重要影响,不同烘焙程度茶叶中的化学成分也存在较大差异。白化品种茶树鲜叶原料一般较嫩、采摘期短且多用于名优绿茶的加工。目前,利用烘焙工艺稳定白化品种绿茶品质的研究还较少。有研究表明,在茶样含水量较低的情况下,高于 90 ℃ 的干燥温度易使得绿茶产生栗香品质^[16];低温烘焙更有助于绿茶清香、鲜醇品质的呈现^[17]。白化品种绿茶的主要特征品质为香气清香、滋味鲜醇。因此,为保持该类绿茶的特征品质,本研究采用低温(60 ℃)烘焙提香处理,通过感官审评、非挥发性及挥发性物质检测,对不同烘焙程度白叶 1 号绿茶中的化学成分进行解析,旨在为烘焙提香在白化品种绿茶加工中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茶鲜叶 选用‘白叶 1 号’茶树品种一芽一、二叶;游离氨基酸标准品、癸酸乙酯(99%) 美国

Sigma-Aldrich 公司;茶氨酸标准品 北京百灵威科技有限公司;咖啡碱标准品 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司;儿茶素单体、原花青素 B2、原花青素 B3、原花青素 B4、牡荆素、槲皮素、芦丁、槲皮素 3-O-葡萄糖苷、杨梅素、山柰酚 3-O-芸香苷、山柰酚 3-O-葡萄糖苷、 β -没食子酰葡萄糖、没食子酸、奎宁酸标准品 上海源叶生物科技有限公司。

JY-6CHZ-1 远红外提香机 福建佳友茶叶机械智能科技股份有限公司;S-433D 氨基酸分析仪 德国 Sykam 公司;Chromaster 高效液相色谱仪 日本日立公司;超高效液相色谱-四极杆-静电轨道阱质谱仪(UHPLC-Q-Exactive/MS) 美国赛默飞世尔科技公司;QP2020 气相色谱质谱联用仪(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 日本岛津公司;C₁₈ 色谱柱(2.1×100 mm, 1.9 μ m) 美国沃特世公司;Poroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱(3×150 mm, 2.7 μ m)、DB-5 MS 石英毛细管柱(30×0.25 mm×0.25 μ m) 美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 茶样制备 将采集的茶树鲜叶经摊放、杀青、理条、干燥工序制成干茶,并于提香机中(恒温 60 ℃)分别烘焙 0、40、80、120 min 制成试验样品。以烘焙 0 min 作为对照。每个处理重复 3 次。茶样分别标记为 CK、40、80、120 min。

1.2.2 茶叶感官审评 依据国家茶叶审评标准(GB/T 23776-2018),准确称取 3 g 茶叶,加入 150 mL 沸水,冲泡 4 min 后倒出茶汤,并由 3 位专业审评人员对茶汤香气、滋味及汤色进行评价。

1.2.3 游离氨基酸、儿茶素和咖啡碱含量测定 参考周汉琛等^[10]方法,准确称取 0.25 g 样品,加入 25 mL 沸水,100 ℃ 水浴浸提 20 min,每隔 10 min 振荡一次;浸提完毕后冷却,过滤,定容至 25 mL 容量瓶;将提取液分别稀释 10 倍和 6 倍,并用 0.45 μ m 滤膜过滤,用于游离氨基酸、儿茶素和咖啡碱含量分析。每个样品重复 3 次。

采用氨基酸分析仪测定游离氨基酸含量,检测条件:色谱柱为 LCAK07/Li,升温程序:42 ℃ 保持 25 min;随后以 1.5 ℃·min⁻¹ 上升至 74 ℃,保持 16 min。流动相:A 为 pH2.9 柠檬酸锂溶液,B 为 pH4.2 柠檬酸锂溶液,C 为 pH8.0 柠檬酸锂溶液。洗

脱泵流速为 $0.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $50 \mu\text{L}$ 。分离程序为 75 min。

采用高效液相色谱仪测定儿茶素和咖啡碱含量, 检测条件: 色谱柱为 C_{18} ($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $1.9 \mu\text{m}$), 柱温 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。流动相: A 为 2% 乙酸水溶液, B 为乙腈。洗脱程序: 0~3 min, 95% A、5% B; 3~5 min, 80% A、20% B; 5~18 min, 95% A、5% B。进样量为 $5 \mu\text{L}$ 。检测波长: 278 nm。

1.2.4 类黄酮化合物分析 参考 Zhuang 等^[18]方法, 准确称取 60 mg 样品, 加入 1.8 mL 80% 预冷甲醇, 经涡旋 15 s, 超声 3 min, 10000 r/min 离心 10 min 后取上清液。残渣重复上述步骤, 合并两次上清液, 摇匀, $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 上机。每个样品重复 3 次。

UHPLC-Q-Exactive/MS 分析条件参考文献^[18]中方法: 色谱柱为 Poroshell 120 SB- C_{18} column ($3 \times 150 \text{ mm}$, $2.7 \mu\text{m}$), 柱温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。流动相: A 为 0.4% 乙酸水溶液, B 为乙腈。洗脱程序: 0~10 min, 99.9% A、0.1% B; 22 min, 93% A、7% B; 25 min, 89% A、11% B; 30 min, 88% A、12% B; 31 min, 86% A、14% B; 43 min, 65% A、35% B; 45 min, 20% A、80% B; 47 min, 99.9% A、0.1% B。进样量为 $10 \mu\text{L}$ 。质谱扫描类型为 Full MS/dd- MS^2 ; 采用负离子扫描模式; 扫描时间为 0~34 min; 扫描范围为 70~900 m/z。使用 Thermo Xcalibur 4.1 软件和 TraceFinder 5.0 软件对得到的原始谱图进行峰提取和峰匹配。经过与标准品、一级质谱、二级质谱、保留时间及相关文献对比^[18], 定性化合物。参考周汉琛等^[19]方法, 通过杨梅素标准品 (10 mg/L) 峰面积与化合物峰面积之比进行定量。

1.2.5 挥发性化合物分析 采用顶空固相微萃取 (Headspace-solid phase microextraction, HS-SPME) 吸附香气成分^[20], 准确称取 0.5 g 样品于萃取瓶中, 加入 0.15 g 氯化钠和 5 mL 沸水, 立即用锡箔纸密封瓶口, $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 平衡 5 min 后, 将 SPME 萃取头 ($50/30 \mu\text{m}$, DVB/CAR/PDMS) 插入萃取瓶中, 在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴下顶空吸附 40 min。萃取完毕后, 将萃取头插入气相色谱仪中进行检测。每个样品重复 3 次。GC-MS 分析条件参考文献^[21]中方法, 检测条件: 色谱柱为 DB-5 MS 石英毛细管柱 ($30 \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。进样口温度为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温程序: $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min; 随后以 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min; 以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 以

$15 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min。载气为高纯氦气, 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。MS 工作条件: $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 离子源, 0.1 kV 电压; 扫描范围为 30~600 m/z。

参考杨沅思等^[22]方法, 通过正构烷烃标准物计算化合物保留指数, 并于 NIST 数据库 (NIST Chemistry WebBook) 中检索比对进行化合物定性。采用外标法定量, 通过将化合物峰面积代入癸酸乙酯标准曲线计算相对含量。

1.2.6 挥发性化合物 ROAV 和 ACI 计算 一般通过计算香气活度值 (Relative odor active value, ROAV) 和香气特征贡献度 (Aroma character impact value, ACI) 来评价某一挥发性物质对整体香气的贡献程度^[22]。通常认为, $\text{ROAV} > 1$ 的物质对整体香气具有贡献作用, $\text{ROAV} > 100$ 可视为关键香气成分^[23]; ACI 则用来描述各成分对整体香气的贡献程度^[24]。

化合物 ROAV 计算公式:

$$\text{ROAV} = \frac{C_i}{T_i}$$

化合物 ACI 计算公式:

$$\text{ACI}(\%) = \frac{C_i/T_i}{\sum_k C_k/T_k} \times 100 = \frac{O_i}{\sum_k O_k} \times 100$$

式中: C_i 表示化合物相对含量; T_i 表示化合物阈值; O_i 表示化合物 ROAV; k 表示挥发性化合物数量 (取值 1, 2, 3...)。

1.3 数据处理

使用 SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析 (ANOVA); 利用 SMICA 14.1 软件进行偏最小二乘判别分析 (Partial least squares discrimination analysis, PLS-DA); 热图绘制使用 TB tools 软件; GraphPad Prism 9 绘制柱形图和饼图。

2 结果与分析

2.1 感官品质分析

感官审评结果表明 (表 1), 烘焙 40 min 茶样在四组处理中综合得分最高, 无烘焙茶样 (CK) 其次, 烘焙 120 min 茶样得分最低。与 CK 相比, 烘焙 40 min 后茶样香气品质有所提升, 茶汤鲜醇、无苦涩感; 烘焙 80 min 后茶汤鲜度下降, 同时有涩味产生; 烘焙 120 min 后茶汤涩味加重, 汤色变暗, 香气强度减弱, 综合品质下降明显。由此得出, 烘焙处理对白叶 1 号绿茶风味影响较大。

2.2 不同烘焙程度绿茶主要品质成分分析

儿茶素、游离氨基酸和咖啡碱作为茶叶主要品

表 1 不同烘焙程度绿茶感官审评结果

Table 1 Sensory evaluation of green tea with different baking treatments

茶样	香气(分)	滋味(分)	汤色(分)	综合得分(分)
CK	较清高(94.0)	鲜爽, 回口稍涩(92.5)	嫩黄绿, 亮(95.0)	95.7
40 min	清高(95.0)	醇较鲜(93.0)	嫩黄绿, 亮(94.5)	96.1
80 min	尚清高(93.0)	较醇, 回口略涩(91.0)	嫩黄绿, 亮(94.0)	94.9
120 min	尚高(92.0)	尚醇, 稍涩(90.0)	嫩黄绿, 较亮(94.0)	94.4

表 2 不同烘焙程度绿茶主要品质成分含量

Table 2 Contents of main quality compounds of green tea with different baking treatments

化合物	含量(mg·g ⁻¹)			
	CK	40 min	80 min	120 min
没食子儿茶素GC	3.12±0.20 ^a	2.36±0.02 ^c	2.80±0.04 ^b	2.63±0.04 ^b
表没食子儿茶素EGC	16.95±0.54 ^{ab}	16.77±0.04 ^b	17.36±0.12 ^a	16.49±0.09 ^b
儿茶素C	0.87±0.05 ^c	0.99±0.04 ^b	1.08±0.05 ^a	1.07±0.02 ^a
表儿茶素EC	4.65±0.15 ^b	4.96±0.13 ^a	5.14±0.15 ^a	4.90±0.04 ^a
表没食子儿茶素没食子酸酯EGCG	58.00±0.51 ^b	58.87±0.37 ^a	58.62±0.22 ^{ab}	58.31±0.24 ^{ab}
没食子儿茶素没食子酸酯GCG	4.23±0.05 ^b	4.30±0.04 ^{ab}	4.39±0.03 ^a	4.38±0.09 ^a
表儿茶素没食子酸酯ECG	8.83±0.06 ^c	9.19±0.04 ^a	9.00±0.03 ^b	8.89±0.04 ^c
儿茶素没食子酸酯CG	0.48±0.02 ^b	0.45±0.01 ^b	0.51±0.01 ^a	0.51±0.01 ^a
儿茶素总量Total Catechin	97.13±0.56 ^b	97.88±0.22 ^b	98.9±0.12 ^a	97.2±0.49 ^b
天冬氨酸Asp	1.66±0.05 ^a	1.66±0.04 ^a	1.67±0.04 ^a	1.73±0.04 ^a
苏氨酸Thr	0.26±0.01 ^b	0.26±0.00 ^b	0.28±0.00 ^a	0.28±0.01 ^a
丝氨酸Ser	1.59±0.02 ^{ab}	1.54±0.02 ^b	1.63±0.01 ^{ab}	1.82±0.26 ^a
谷氨酸Glu	4.21±0.01 ^b	4.20±0.05 ^b	4.41±0.06 ^a	4.51±0.09 ^a
茶氨酸Theanine	56.85±0.26 ^b	56.74±0.68 ^b	58.65±0.67 ^a	58.58±0.41 ^a
脯氨酸Pro	0.08±0.03 ^a	0.09±0.01 ^a	0.08±0.01 ^a	0.10±0.01 ^a
甘氨酸Gly	0.24±0.01 ^a	0.24±0.00 ^a	0.24±0.00 ^a	0.24±0.01 ^a
丙氨酸Ala	0.60±0.00 ^b	0.59±0.01 ^b	0.63±0.01 ^a	0.63±0.01 ^a
缬氨酸Val	0.12±0.01 ^a	0.11±0.01 ^a	0.12±0.01 ^a	0.12±0.01 ^a
异亮氨酸Ile	0.08±0.01 ^a	0.07±0.01 ^{ab}	0.06±0.01 ^b	0.08±0.01 ^a
亮氨酸Leu	0.58±0.07 ^a	0.54±0.11 ^a	0.53±0.03 ^a	0.54±0.01 ^a
酪氨酸Tyr	0.08±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a	0.06±0.01 ^a	0.07±0.01 ^a
苯丙氨酸Phe	0.18±0.02 ^a	0.17±0.00 ^a	0.18±0.00 ^a	0.18±0.01 ^a
组氨酸His	0.17±0.01 ^{ab}	0.16±0.00 ^b	0.17±0.01 ^{ab}	0.18±0.01 ^a
赖氨酸Lys	0.18±0.01 ^a	0.18±0.01 ^a	0.18±0.00 ^a	0.19±0.02 ^a
精氨酸Arg	2.32±0.04 ^b	2.10±0.10 ^c	2.28±0.04 ^b	2.43±0.03 ^a
游离氨基酸总量Total aa	69.19±0.23 ^b	68.72±0.98 ^b	71.15±0.78 ^a	71.67±0.17 ^a
咖啡碱Caffeine	18.49±0.35 ^b	18.92±0.07 ^a	19.13±0.07 ^a	19.24±0.09 ^a

注: 同一化合物,不同时间下,不同字母表示具有显著性差异, $P<0.05$ 。

质成分,其含量变化对绿茶风味形成具有重要作用。本研究分析了 8 种儿茶素组分的含量差异(表 2),结果显示烘焙 80 min 茶样中儿茶素总量显著高于其他三组茶样($P<0.05$)。儿茶素各组分中,除 GC、C、GCG 以外,其余组分含量均随烘焙时间增加而先升后降。值得注意的是,C、GCG 含量随烘焙时间增加而显著上升($P<0.05$),这与前人研究结果相似^[25],即烘焙条件下部分儿茶素 C-2 位置易发生异构化,表型儿茶素转化为非表型儿茶素,使得 GCG、C 等含量增加。游离氨基酸含量总体随烘焙时间增加而上升。与 CK 相比,烘焙 40 min 后游离氨基酸总量无明显变化,而 80 min 后其含量显著增加($P<0.05$),可能是高温条件促使蛋白质水解导致^[26]。咖啡碱是环状结构性质较为稳定,受到非酶促作用影响较小^[27]。本研究中三组烘焙茶样中咖啡碱含量均显著($P<0.05$)高于 CK,并随着烘焙时间增加而上升。研究表明,热作用能够引起氨基和羰基化合物发生席夫碱缩合反应生成生物碱,导致咖啡碱含量增加^[28]。

通过 PLS-DA 对四组茶样中主要品质成分进行分析,PLS-DA 得分图($R^2X=0.929$, $R^2Y=0.956$)结果显示,不同烘焙处理茶样有明显的分散趋势(图 1A),其中 CK 与烘焙 40 min 处理分别集聚在 Y 轴右侧

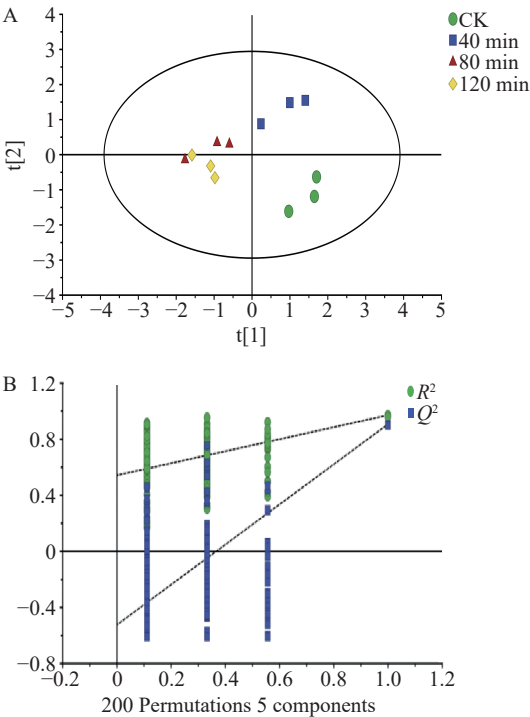


图 1 不同烘焙程度绿茶主要品质成分 PLS-DA 得分图(A)和置换检验图(B)

Fig.1 PLS-DA score plot (A) and cross-validation (B) of green tea with different baking treatments

第四、一象限;烘焙 80 min 与烘焙 120 min 处理集聚在 Y 轴左侧,且组间距离小,表明这两组茶样中的化合物水平相近。置换检验 200 次, Q^2 回归直线与 Y 轴交点小于 0,表明 PLS-DA 模型可靠,没有过度拟合(图 1B)。VIP 值表示单个变量在 PLS-DA 模型中对组间差异做出的贡献,从中筛选出 VIP>1 的关键化合物共 8 个,分别为茶氨酸、EGC、EGCG、

GC、咖啡碱、EC、EGC 和精氨酸。

2.3 不同烘焙程度绿茶类黄酮化合物分析

UHPLC-Q-Exactive/MS 分析,共鉴定出 61 种化合物,包括 20 种儿茶素二聚体、24 种黄酮/黄酮醇苷、5 种水解型单宁、10 种酚酸类及 2 种其他类化合物(表 3)。其中,有 38 种化合物具有显著性差异($P<0.05$)(图 2A)。

表 3 不同烘焙程度绿茶类黄酮化合物含量差异
Table 3 Content difference of flavonoids compounds of green tea with different baking treatments

编号	化合物	保留时间 (min)	质荷比	差异倍数			P值
				40 min/CK	80 min/CK	120 min/CK	
儿茶素二聚体 Dimeric catechins							
C1	原花青素B4 Proanthocyanidin B4*	22.14	577.1356	1.35	1.21	1.50	<0.01
C2	原花青素B3 Proanthocyanidin B3*	15.71	577.1359	0.98	0.89	1.05	<0.01
C3	原花青素B2 Proanthocyanidin B2*	25.93	577.1359	0.87	0.97	0.89	<0.01
C4	表儿茶素-没食子儿茶素EC-GC	10.99	593.1303	1.10	0.91	0.79	0.01
C5	表儿茶素-表没食子儿茶素没食子酸酯EC-EGCG	27.07	745.1406	1.04	1.06	1.06	0.79
C6	表儿茶素-表没食子儿茶素EC-EGC	16.35	593.1297	0.99	0.79	1.09	<0.01
C7	表儿茶素-表儿茶素没食子酸酯EC-ECG	33.40	729.1450	1.10	1.06	1.05	0.02
C8	儿茶素-没食子儿茶素C-GC	11.96	593.1295	1.27	1.00	1.04	<0.01
C9	儿茶素-表没食子儿茶素C-EGC	14.68	593.1296	1.12	1.03	1.02	<0.01
C10	儿茶素-表儿茶素没食子酸酯C-ECG	31.61	729.1448	0.93	1.04	1.04	<0.05
C11	(表)没食子儿茶素-(表)没食子儿茶素没食子酸酯(E)GC-(E)GCG	17.10	761.1359	1.05	1.09	0.94	<0.01
C12	(表)没食子儿茶素-(表)没食子儿茶素-5 (E)GC-(E)GC-5	13.70	609.1254	1.24	1.30	0.80	<0.01
C13	(表)没食子儿茶素-(表)没食子儿茶素-4 (E)GC-(E)GC-4	11.78	609.1245	1.02	1.01	0.95	0.03
C14	(表)没食子儿茶素-(表)没食子儿茶素-3 (E)GC-(E)GC-3	9.31	609.1250	1.16	0.90	1.50	<0.01
C15	(表)没食子儿茶素-(表)没食子儿茶素-2 (E)GC-(E)GC-2	8.06	609.1257	0.82	1.21	1.04	<0.01
C16	(表)没食子儿茶素-(表)儿茶素-4 (E)GC-(E)C-4	21.11	593.1305	0.88	0.71	0.78	<0.01
C17	(表)没食子儿茶素-(表)儿茶素-2 (E)GC-(E)C-2	13.19	593.1294	0.92	0.93	0.98	0.26
C18	茶黄素-3-没食子酸酯Theaflavin-3-gallate	42.56	715.1311	1.10	1.02	1.06	0.53
C19	茶黄素-3,3'-双没食子酸酯Theaflavin-3,3'-digallate	42.96	867.1402	1.30	1.19	1.19	0.21
C20	茶黄素-3'-没食子酸酯Theaflavin-3'-gallate	43.03	715.1311	1.19	1.13	1.08	0.12
黄酮/黄酮醇苷 Flavone/flavonl glycosides							
C21	牡荆素4"-O-葡萄糖苷Vitexin-4"-O-glucoside	35.72	593.1501	0.95	0.92	0.99	0.48
C22	牡荆素 Vitexin*	36.16	431.0971	1.08	1.33	1.25	<0.01
C23	牡荆素2-O-鼠李糖苷 Vitexin-2-O-rhamnoside	36.42	577.1558	0.83	0.88	0.82	<0.01
C24	异牡荆素 Isovitexin	36.54	431.0980	0.93	0.94	0.89	0.03
C25	芹菜素6-C-葡萄糖酰-8-C-阿拉伯糖苷 Apigenin-6-C-glucosyl-8-C-arabinoside	34.68	563.1400	0.91	0.75	0.89	<0.01
C26	芹菜素6-C-阿拉伯糖酰-8-C-葡萄糖苷 Apigenin-6-C-arabinosyl-8-C-glucoside	35.28	563.1399	0.72	0.89	0.59	<0.01
C27	芦丁 Rutin*	36.48	609.1454	0.99	0.92	1.00	<0.01
C28	槲皮素3-O-葡萄糖酰芸香苷 Quercetin-3-O-glucosylrutinoside	35.87	771.1972	0.99	0.90	0.89	<0.01
C29	槲皮素3-O-葡萄糖苷 Quercetin-3-O-glucoside*	36.97	463.0878	1.01	0.97	0.95	0.01
C30	槲皮素3-O-半乳糖酰芸香苷 Quercetin-3-O-galactosylrutinoside	35.38	771.1974	0.84	1.00	0.96	<0.05
C31	槲皮素3-O-半乳糖苷 Quercetin-3-O-galactoside	36.65	463.0878	1.05	0.94	0.90	<0.01
C32	槲皮素 Quercetin*	42.69	301.0350	1.16	1.13	1.08	<0.01
C33	杨梅素3-O-芸香苷 Myricetin-3-O-rutinoside	34.52	625.1401	1.00	1.02	0.93	0.10
C34	杨梅素3-O-葡萄糖苷 Myricetin-3-O-glucoside	34.37	479.0825	0.98	1.01	0.97	0.47
C35	杨梅素3-O-半乳糖酰芸香苷 Myricetin-3-O-galactosylrutinoside	33.80	787.1925	1.02	0.65	0.64	<0.01
C36	杨梅素3-O-半乳糖苷 Myricetin-3-O-galactoside	34.37	479.0822	0.89	0.93	0.89	<0.01
C37	杨梅素 Myricetin*	39.49	317.0298	1.05	1.16	1.08	<0.01
C38	山柰酚3-O-芸香苷 Kaempferol-3-O-rutinoside*	37.93	593.1512	0.98	0.95	0.89	<0.01
C39	山柰酚3-O-葡萄糖酰芸香苷 Kaempferol-3-O-glucosylrutinoside	37.21	755.2026	1.04	0.97	0.93	<0.01
C40	山柰酚3-O-葡萄糖苷 Kaempferol-3-O-glucoside*	38.46	447.0931	1.01	0.96	0.93	0.07
C41	山柰酚3-O-半乳糖酰芸香苷 Kaempferol-3-O-galactosylrutinoside	36.52	755.2025	1.01	0.93	0.91	0.15
C42	山柰酚3-O-半乳糖苷 Kaempferol-3-O-galactoside	37.90	447.0928	1.00	0.96	0.90	<0.01

续表 3

编号	化合物	保留时间 (min)	质荷比	差异倍数			P值
				40 min/CK	80 min/CK	120 min/CK	
C43	山柰酚3-O-二-对香豆酰己糖苷Kaempferol-3-O-di- <i>p</i> -coumaroylhexoside	45.79	739.1671	0.97	0.91	0.77	<0.01
C44	山柰酚Kaempferol	45.40	285.0404	1.13	1.10	1.01	<0.01
水解型单宁Hydrolyzable tannins							
C45	β -没食子酰葡萄糖 β -glucogallin*	5.46	331.0665	1.06	0.99	0.98	0.18
C46	三没食子酰葡萄糖Trigalloyl glucose	34.25	635.0880	1.03	0.98	0.94	0.15
C47	木麻黄素Strictinin	23.00	633.0735	0.88	0.81	0.85	<0.01
C48	没食子儿茶素葡萄糖苷Gallocatechin-glucoside	9.09	467.1188	1.03	1.05	1.02	0.73
C49	二没食子酰葡萄糖Digalloyl glucose	19.54	483.078	0.93	0.96	0.91	0.54
酚酸类Phenolic acid							
C50	<i>p</i> -对香豆酰奎宁酸异构体-2 <i>p</i> -coumaroylquinic acid isomeric compounds-2	31.43	337.093	1.00	0.92	0.93	0.45
C51	<i>p</i> -对香豆酰奎宁酸异构体-1 <i>p</i> -coumaroylquinic acid isomeric compounds-1	22.25	337.093	1.00	1.00	0.92	0.30
C52	没食子酸Gallic acid*	5.53	169.0129	1.04	1.09	1.06	0.25
C53	咖啡酰己糖苷Caffeic acid hexoside	1.90	341.1087	0.92	0.93	0.95	0.18
C54	顺-5- <i>p</i> -对香豆酰奎宁酸cis-5- <i>p</i> -coumaroylquinic acid	27.33	337.0925	1.08	1.03	1.04	0.29
C55	绿原酸Chlorogenic acid	17.46	353.0877	1.10	0.99	0.95	0.39
C56	4-咖啡酰奎宁酸4-caffeoylquinic acid	19.70	353.0881	0.89	1.06	0.90	0.16
C57	3- <i>p</i> -对香豆酰奎宁酸3- <i>p</i> -coumaroylquinic acid	14.41	337.0927	1.02	1.00	0.94	0.27
C58	3-O-没食子酰奎宁酸3-O-galloylquinic acid	6.71	343.0664	1.01	0.95	0.95	<0.01
C59	3-咖啡酰奎宁酸3-caffeoylquinic acid	11.74	353.0875	0.95	1.01	1.01	<0.05
其他Others							
C60	表阿夫儿茶精没食子酸酯Epiafzelechin gallate	38.73	425.0872	1.06	1.01	0.93	<0.01
C61	表阿夫儿茶精Epiafzelechin	33.32	273.0767	1.00	1.01	0.91	0.16

注: *化合物经标准品验证,其余化合物经过质荷比、碎片离子、保留时间等信息进行鉴定。

本研究共鉴定出 20 种儿茶素二聚体类化合物,其中有 15 种在不同处理茶样中含量具有显著性差异($P<0.05$)。儿茶素二聚体是由两个黄烷-3-醇类单体通过 C—C 键或 C—O—C 连接构成的聚合物^[29],与单体相比,儿茶素多聚体的涩味 $I_{\max}$ (最大强度)值更高,并与聚合物的链长成正相关^[30]。本研究中儿茶素二聚体类化合物的含量变化较为复杂,如原花青素 B4、EC-ECG、C-EGC、(E)GC-(E)GC-5 等在 CK 中含量较低,烘焙处理后含量显著上升,并且随着烘焙时间增加而呈现波动变化;而原花青素 B2、B3 以及(E)GC-(E)C-4 则在 CK 中含量较高,烘焙处理后含量先下降,之后呈现不同的变化趋势。研究表明,酸性和高温条件会导致儿茶素多聚体降解^[31],同时也会促进部分儿茶素单体进一步氧化缩合形成聚合物^[32]。本研究分析分析的儿茶素组分、表阿夫儿茶精以及表阿夫儿茶精没食子酸酯均属于黄烷-3-醇类化合物,参与儿茶素多聚体的形成,其含量的波动变化可能与自身的氧化以及多聚体的降解有一定的关联。

黄酮/黄酮醇苷是茶叶中重要的类黄酮化合物,其味觉阈值极低,尤其是芦丁(槲皮素 3-O-芸香苷)涩味阈值仅有 $0.00115\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,对茶汤涩味具有重要作用^[33]。同时,由于黄酮苷类物质水溶液呈黄绿色,因而对绿茶汤色方面也有重要影响^[34]。本研究中具有显著性差异的黄酮/黄酮醇苷共有 19 种,包括三种苷元(槲皮素、杨梅素、山柰酚)及其糖苷化合物。

图 2 结果显示,大部分黄酮(醇)苷在 CK 和烘焙 40 min 茶样中含量较高,随着烘焙时间增加而明显下降。此外,烘焙茶样中的黄酮苷元含量均显著高于 CK,这与前人研究结果相似^[25],即烘焙导致茶叶中黄酮醇苷水解从而释放出苷元。值得注意的是,本研究中芦丁含量在烘焙 120 min 后显著上升($P<0.05$),推测是感官审评中茶汤涩味加重的重要原因,其含量增加可能与槲皮素 3-O-葡萄糖酰芸香苷等多糖苷水解有关。研究表明,高温条件下黄酮三糖苷水解会产生黄酮双糖苷^[15]。

此外,木麻黄素含量在烘焙后显著下降($P<0.05$); 3-O-没食子酰奎宁酸含量则在烘焙 40 min 茶样中最高,并且随着烘焙时间增加而逐渐降低; 3-咖啡酰奎宁酸含量呈现随烘焙时间增加而先降后升,这些化合物均为具有羧基和羟基的芳香族化合物,对绿茶滋味品质也有一定的影响^[25-26]。

通过 PLS-DA 对四组茶样中类黄酮化合物进行分析,PLS-DA 得分图($R^2X=0.865$, $R^2Y=0.948$)结果显示,不同烘焙处理茶样有较好的区分,并集聚形成三组(图 2B)。其中,CK 单独集聚在 Y 轴右侧第四象限形成第一组;烘焙 40 min 处理集聚在 Y 轴右侧第一象限形成第二组;烘焙 80 min 与烘焙 120 min 处理集聚在 Y 轴左侧形成第三组。置换检验 200 次, Q^2 回归直线与 Y 轴交点小于 0,表明 PLS-DA 模型可靠,没有过度拟合(图 2C)。基于 $VIP>1$ 、 $P<0.05$ 、差异倍数(fold change, FC) ≥ 1.1 或 ≤ 0.9 ,

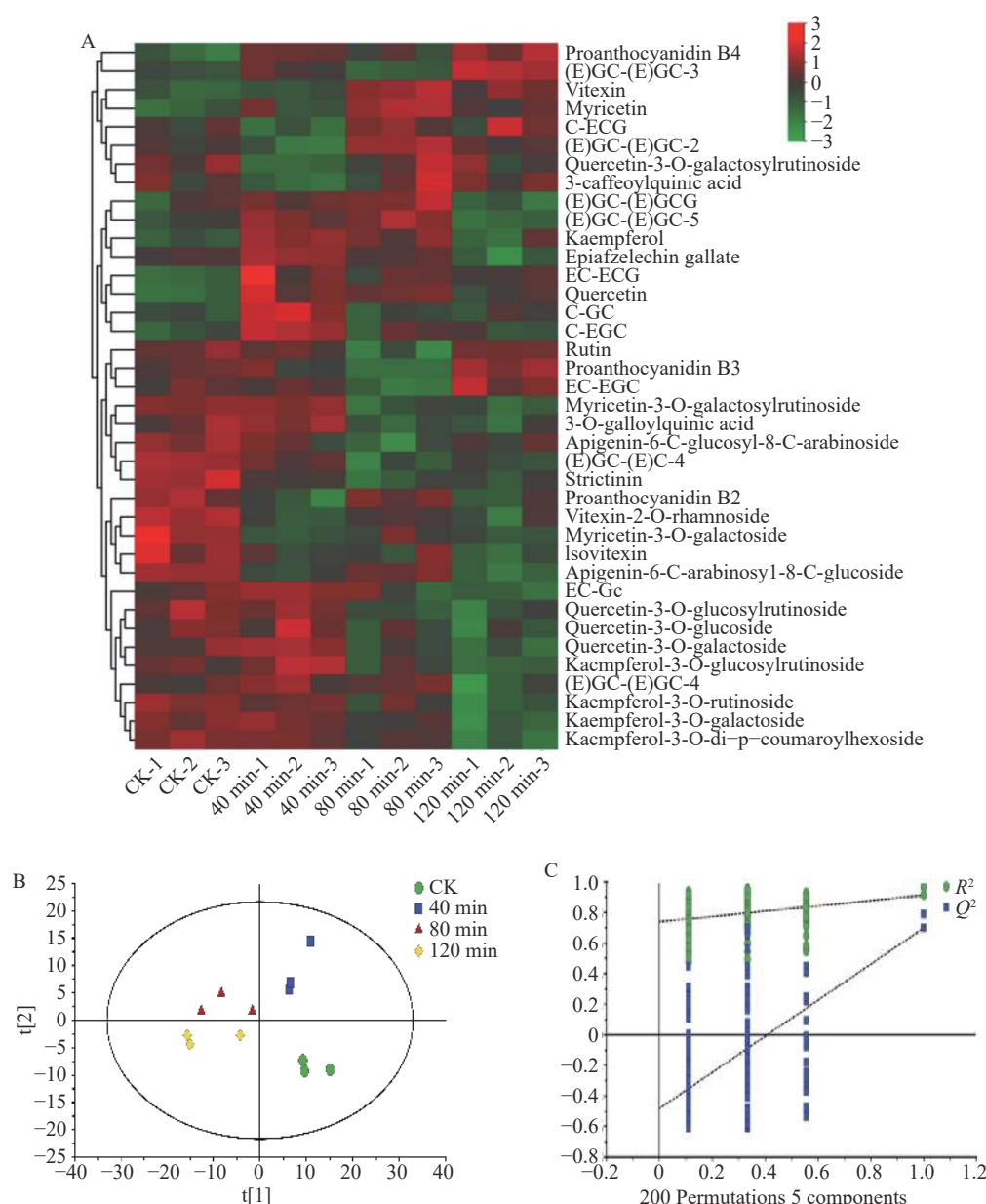


图2 不同烘焙程度绿茶差异化合物热图(A)、PLS-DA 得分图(B)和置换检验图(C)

Fig.2 Heatmap of differential compounds (A) and PLS-DA score plot (B) and cross-validation (C) of green tea with different baking treatments

注: 热图中数据已进行归一化处理, 红色表示化合物相对含量高于平均值, 绿色表示相对含量低于平均值。

共筛选出 7 个关键化合物, 分别为槲皮素 3-O-半乳糖酰芸香苷、槲皮素 3-O-半乳糖苷、杨梅素 3-O-半乳糖酰芸香苷、杨梅素 3-O-半乳糖苷、山柰酚 3-O-半乳糖苷、木麻黄素和原花青素 B4。这些物质含量总体表现为在 CK 和烘焙 40 min 处理中更高, 并且随着烘焙时间增加而显著下降 ($P < 0.05$)。上述这些关键化合物含量的差异对区分不同烘焙程度的白叶 1 号绿茶起到关键作用。

2.4 不同烘焙程度绿茶挥发性成分分析

利用 GC-MS 对不同烘焙程度白叶 1 号绿茶中挥发性成分进行检测分析, 共鉴定出 46 种挥发性物质, 包括 13 种醇类、12 种醛类、7 种酯类、6 种酮类、4 种烯类及 4 种其他类化合物(表 4)。各组茶样中挥发性成分均以醇类 ($26632.52 \pm 2000.92 \sim$

$34834.55 \pm 1316.94 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 醛 类 ($14229.83 \pm 562.86 \sim 18885.03 \pm 1153.62 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为主, 分别占总量的 41%~46% 和 21%~23%。从图 3 可看出, 与 CK 相比, 随着烘焙时间增加, 挥发性成分含量总体呈上升趋势, 烘焙 120 min 后各类成分含量及总量均显著增加 ($P < 0.05$)。值得注意的是, 随着烘焙时间增加, 醇类物质占比呈下降趋势, 而醛类和其他类物质则变化相反。研究表明, 热作用条件下茶叶中氨基酸易发生糖胺反应生成吡咯、吡嗪、醛类等挥发性化合物导致其含量增加^[35], 如异亮氨酸转化成 2-甲基丁醛^[16]; 亮氨酸转化成 3-甲基丁醛^[26]等。本研究中亮氨酸和异亮氨酸含量在烘焙前期有明显的下降趋势。Pearson 相关性分析结果显示, 亮氨酸与 3-甲基丁醛的含量变化具有负相关性 ($r = -0.302$), 推测是由

表 4 不同烘焙程度绿茶挥发性化合物含量
Table 4 Contents of volatile compounds of green tea with different baking treatments

编号	保留时间 (min)	化合物	CAS号	保留指数	含量(μg·kg ⁻¹)			
					CK	40 min	80 min	120 min
醇类(13)					30544.33±1695.94 ^b	26632.52±2000.92 ^c	27929.52±1261.17 ^{bc}	34834.55±1316.94 ^a
C1	8.31	1-戊醇	71-41-0	770.83	2355.07±111.98 ^b	2133.65±311.18 ^b	2109.82±50.67 ^b	2946.98±198.81 ^a
C2	13.06	反式-2-己烯醇	928-95-0	864.36	475.78±24.55 ^c	535.45±48.34 ^{bc}	555.36±8.91 ^b	732.19±38.14 ^a
C3	19.28	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	978.47	2787.52±394.80 ^a	1829.52±284.71 ^b	1748.41±67.12 ^b	2654.38±319.98 ^a
C4	22.34	苯甲醇	100-51-6	1023.32	363.31±10.70 ^{ab}	328.19±9.71 ^b	339.62±16.18 ^b	395.70±33.95 ^a
C5	24.49	反-2-辛烯-1-醇	18409-17-1	1061.20	531.47±5.46 ^a	301.16±85.89 ^b	270.62±17.72 ^b	450.31±70.12 ^a
C6	24.73	芳樟醇氧化物 I	5989-33-3	1065.51	2119.72±200.33 ^a	1593.44±147.08 ^b	1765.17±42.80 ^b	2269.66±50.86 ^a
C7	25.68	芳樟醇氧化物 II	34995-77-2	1082.36	769.07±48.33 ^b	645.35±66.20 ^c	819.20±48.04 ^b	955.10±40.66 ^a
C8	26.46	芳樟醇	78-70-6	1096.04	5019.22±194.79 ^b	4517.39±224.38 ^c	4973.73±309.75 ^{bc}	5999.91±268.95 ^a
C9	30.67	芳樟醇氧化物 III	39028-58-5	1163.00	563.00±58.84 ^a	427.30±44.71 ^b	494.11±42.20 ^{ab}	503.22±20.32 ^{ab}
C10	34.61	香叶醇	106-24-1	1235.63	13710.10±772.58 ^b	12653.89±759.34 ^b	13235.20±851.45 ^b	16094.50±382.90 ^a
C11	35.56	正癸醇	112-30-1	1262.79	108.14±15.40 ^c	200.37±19.61 ^a	149.48±8.25 ^b	150.67±21.96 ^b
C12	44.83	反式-橙花叔醇	40716-66-3	1555.32	1570.31±75.74 ^a	1320.59±118.57 ^c	1353.02±80.16 ^{bc}	1513.46±71.63 ^{ab}
C13	46.29	雪松醇	77-53-2	1613.11	171.62±9.95 ^a	146.21±30.15 ^{ab}	115.79±7.87 ^b	168.48±29.71 ^a
醛类(12)					14238.29±157.34 ^b	14229.83±562.86 ^b	15583.05±715.85 ^b	18885.03±1153.62 ^a
C14	3.51	异丁醛	78-84-2	542.41	99.40±19.54 ^a	38.82±11.03 ^b	90.10±20.70 ^a	97.08±26.25 ^a
C15	5.03	2-甲基丁醛	96-17-3	677.04	280.75±28.40 ^c	359.85±31.77 ^b	371.68±11.72 ^b	535.19±52.10 ^a
C16	5.82	3-甲基丁醛	590-86-3	697.23	2232.85±29.56 ^c	2606.07±208.43 ^b	2474.68±199.57 ^{bc}	3180.06±225.11 ^a
C17	9.72	正己醛	66-25-1	797.95	2172.43±29.38 ^b	2332.43±64.46 ^b	2337.38±48.55 ^b	3142.31±313.38 ^a
C18	12.48	2-己烯醛	505-57-7	853.93	2699.82±59.39 ^c	3032.40±115.86 ^b	3231.64±35.14 ^b	4311.06±177.98 ^a
C19	14.96	庚醛	111-71-7	898.47	2234.17±46.02 ^{ab}	1864.61±55.76 ^b	2329.45±367.30 ^a	2486.61±203.77 ^a
C20	18.20	苯甲醛	100-52-7	960.56	269.50±25.03 ^c	175.32±72.50 ^c	695.57±54.81 ^b	880.26±35.23 ^a
C21	20.55	正辛醛	124-13-0	999.21	547.29±5.05 ^a	390.39±18.23 ^c	432.31±29.21 ^{bc}	472.10±36.79 ^b
C22	26.73	正壬醛	124-19-6	1075.77	2729.67±196.21 ^a	2192.02±103.82 ^c	2357.90±103.55 ^{bc}	2530.39±147.77 ^{ab}
C23	32.45	癸醛	112-31-2	1173.73	375.09±40.89 ^{ab}	426.78±31.19 ^a	382.28±43.02 ^{ab}	317.43±22.53 ^b
C24	34.05	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	106-26-3	1219.51	364.99±27.37 ^b	351.71±28.87 ^b	515.94±63.14 ^a	556.39±50.99 ^a
C25	35.35	(E)-柠檬醛	141-27-5	1256.69	232.34±28.97 ^c	459.43±56.00 ^a	364.12±28.67 ^b	376.15±56.51 ^{ab}
酯类(7)					8439.52±333.11 ^{ab}	7616.27±638.83 ^b	9118.26±638.46 ^a	9651.68±794.40 ^a
C26	31.29	顺-3-己烯基丁酯	16491-36-4	1176.76	1769.34±80.96 ^{ab}	1569.28±151.62 ^b	1858.23±266.90 ^{ab}	2024.28±185.82 ^a
C27	31.66	水杨酸甲酯	119-36-8	1184.97	985.88±140.17 ^b	895.84±80.83 ^b	959.70±63.46 ^b	1218.12±49.24 ^a
C28	33.68	顺式-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	53398-85-9	1209.08	1016.60±20.84 ^b	1049.32±62.78 ^b	1299.34±65.12 ^a	1288.04±72.43 ^a
C29	37.49	香叶酸甲酯	1189-09-9	1302.69	216.59±25.46 ^{ab}	186.96±26.78 ^b	250.75±17.43 ^{ab}	280.41±55.24 ^a
C30	39.56	(Z)-己酸-3-己烯酯	31501-11-8	1372.97	3822.96±99.30 ^{ab}	3406.95±293.75 ^b	4120.47±211.52 ^a	4156.31±389.90 ^a
C31	39.68	Z,Z-3-己烯酸-3-己烯酯	61444-38-0	1377.20	115.90±8.59 ^b	127.05±10.14 ^{ab}	140.50±7.39 ^a	141.95±14.92 ^a
C32	39.82	己酸反-2-己烯酯	53398-86-0	1382.06	512.25±53.09 ^a	380.87±91.14 ^b	489.26±43.66 ^{ab}	542.57±59.71 ^a
酮类(6)					6710.34±328.29 ^b	6144.98±414.93 ^b	6865.51±380.80 ^{ab}	7520.57±397.77 ^a
C33	9.58	4-甲基-3-戊烯-2-酮	141-79-7	795.19	1284.03±61.32 ^c	1441.65±61.20 ^b	1568.81±9.82 ^b	2034.90±112.55 ^a
C34	19.53	2,3-辛二酮	585-25-1	982.46	2819.56±369.54 ^a	2623.25±280.16 ^a	3019.40±358.85 ^a	3126.60±306.52 ^a
C35	19.64	甲基庚烯酮	110-93-0	984.40	522.81±7.07 ^a	421.99±58.27 ^b	465.96±24.62 ^{ab}	455.33±39.53 ^{ab}
C36	28.79	3-壬烯-2-酮	14309-57-0	1121.49	745.93±100.81 ^a	683.55±55.33 ^a	800.47±49.17 ^a	810.24±73.62 ^a
C37	41.67	香叶基丙酮	3796-70-1	1437.86	1073.25±23.34 ^a	727.07±19.26 ^b	744.95±59.18 ^b	795.17±74.15 ^b
C38	42.65	β-紫罗兰酮	79-77-6	1475.60	264.75±43.25 ^a	247.46±35.62 ^a	265.91±12.77 ^a	298.33±48.87 ^a
烯类(4)					2231.10±85.39 ^b	2235.68±187.59 ^b	2428.53±243.15 ^b	3014.40±111.10 ^a
C39	14.34	苯乙烯	100-42-5	887.39	524.62±6.81 ^b	534.39±16.14 ^b	512.49±51.57 ^b	626.30±43.63 ^a
C40	19.83	月桂烯	123-35-3	987.48	622.44±55.52 ^b	581.53±83.61 ^b	702.96±141.75 ^{ab}	815.57±53.80 ^a
C41	23.21	罗勒烯	13877-91-3	1038.66	966.34±32.80 ^c	1022.33±80.65 ^{bc}	1114.23±116.11 ^b	1445.16±33.78 ^a
C42	41.86	(E)-β-金合欢烯	18794-84-8	1445.04	117.69±4.65 ^a	97.43±25.20 ^a	98.84±5.72 ^a	127.37±20.22 ^a
其他(4)					4658.88±292.41 ^c	5006.96±639.08 ^{bc}	5527.58±439.76 ^b	6973.16±51.23 ^a
C43	3.23	二甲基硫	75-18-3	524.69	2167.32±1.26 ^c	2653.32±372.82 ^{bc}	2886.31±362.32 ^b	4113.76±139.25 ^a
C44	23.01	茶吡咯	2167-14-8	1038.50	101.08±9.09 ^b	113.59±8.55 ^b	134.06±17 ^b	237.30±35.36 ^a
C45	36.33	吡嗪	120-72-9	1284.76	1983.62±280.68 ^a	1878.28±265.56 ^a	2083.08±198.21 ^a	2216.84±82.14 ^a
C46	43.36	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	1493.69	406.87±29.15 ^a	361.77±38.27 ^a	424.13±53.66 ^a	405.26±58.15 ^a
总量(46)					66822.46±2844.91 ^b	61866.23±4366.55 ^b	67452.44±3439.11 ^b	80879.40±2953.98 ^a

注: 同行不同小写字母表示样品间存在显著差异(P<0.05)。

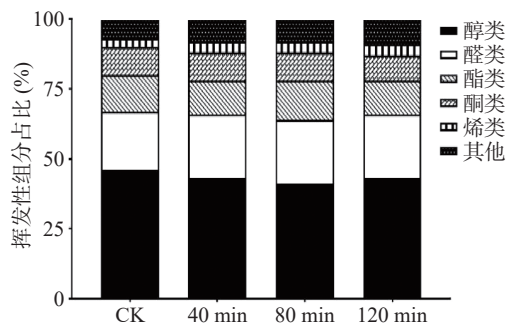


图3 不同烘焙程度绿茶中挥发性成分占比

Fig.3 Proportion of volatile component of green tea with different baking treatments

于加热烘焙使得该类化合物转化成挥发性物质,从而
影响含量变化。

茶叶的香气特征是由其挥发性成分的含量、比例、气味属性及阈值等多因子综合决定^[36]。本研究中筛选出的关键香气成分共 13 种(ROAV>100),涵盖的气味特征主要有花香、青气、焦糖味、木香、蘑菇味、脂肪味及坚果味等(表 5)。其中, β -紫罗兰酮、庚醛、3-甲基丁醛、二甲基硫 ROAV>1000,对整体香气呈现具有重要作用。研究表明, β -紫罗兰酮阈值低,有强烈的紫罗兰香,是绿茶的关键呈香物质^[37];3-甲基丁醛更易于在高温条件下形成,带有明显焦糖香,是红茶、乌龙茶的特征香气成分之一^[38-39];二甲基硫则具有独特的玉米风味,对高品质龙井茶的“新茶香”呈现具有重要贡献^[40]。为进一步比较各组茶样关键香气成分差异,将 11 种香气物质分成两类:第

表 5 不同烘焙程度绿茶中关键香气成分的 ROAV

Table 5 ROAV of key aroma compounds of green tea with different baking treatments

类别	化合物	气味属性	阈值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ROAV			
				CK	40 min	80 min	120 min
第一类	庚醛	脂肪味	0.58	3852.02	3214.85	4016.3	4287.26
	3-甲基丁醛	焦糖味、烘烤味	1.2	1860.71	2171.72	2062.23	2650.05
	雪松醇	木香、药味	0.5	343.25	292.43	231.58	336.96
	正壬醛	脂肪味、青气	8	341.21	274.00	294.74	316.30
	2-己烯醛	青气	30	89.99	101.08	107.72	143.70
	1-辛烯-3-醇	蘑菇味	25	111.50	73.18	69.94	106.18
	β -紫罗兰酮	紫罗兰、花香	0.007	37821.98	35352.1	37986.92	42618.73
第二类	二甲基硫	玉米、蜜糖味	1.1	1970.29	2412.11	2623.92	3739.78
	芳樟醇	花香	6	836.54	752.90	828.96	999.99
	香叶醇	玫瑰香	40	342.75	316.35	330.88	402.36
	苯甲醛	杏仁味	3	89.83	58.44	231.86	293.42
	芳樟醇氧化物 II	花香	6	128.18	107.56	136.53	159.18
	2-甲基丁醛	可可、坚果味	4.4	63.81	81.78	84.47	121.63

注: 气味属性来源自<https://www.flavornet.org>。

一类为具有青气、蘑菇味、脂肪味、木香、烘烤味等复杂气味的成分;第二类为具有谷香、坚果味、花香等愉悦香气的成分。通过计算两类香气成分总 ACI 发现(图 4),烘焙 40 min 茶样中复杂气味总 ACI 最低,愉悦香气总 ACI 最高,而烘焙 120 min 茶样则相反。这可能是感官审评中烘焙 40 min 茶样香气得分最高,烘焙 120 min 得分最低的重要原因。

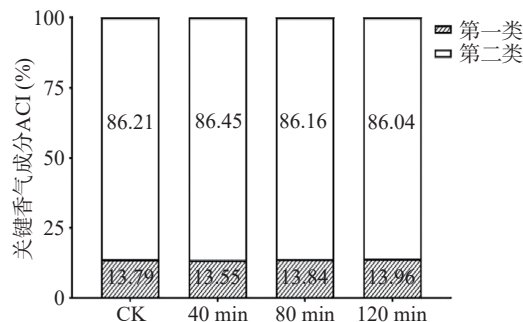


图4 不同烘焙程度绿茶中关键香气成分的 ACI

Fig.4 ACI of key aroma compounds of green tea with different baking treatments

3 结论

本研究以白叶 1 号绿茶为研究对象,在 60 °C 下分不同时间段(0、40、80、120 min)烘焙处理该绿茶样品。感官审评结果表明,不同烘焙时间的白叶 1 号绿茶风味品质存在明显差异;60 °C 烘焙 40 min 有利于白叶 1 号绿茶品质的提升,时间过长则会引起茶叶品质下降。滋味成分分析显示,长时间烘焙提香使得部分滋味物质含量下降(如黄酮醇苷、水解型单宁等),从而导致茶汤滋味厚度减弱,涩味凸显。此外,GC-MS 分析结果表明,具有青气、蘑菇味、脂肪味、木香、烘烤味等复杂气味物质含量占比随着烘焙时间增加而上升,导致香气强度减弱,造成绿茶香气品质下降。因此,白化品种绿茶在烘焙提香时建议采用低温短时的方式以获得较好的风味品质。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 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.
- [2] LIU N F, SHEN S S, HUANG L F, et al. Revelation of volatile contributions in green teas with different aroma types by GC-MS and GC-IMS[J]. Food Research International, 2023, 169: 112845.
- [3] FU Y Q, WANG J Q, CHEN J X, et al. Effect of baking on the flavor stability of green tea beverages[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127258.
- [4] XU Y Q, ZHANG Y N, CHEN J X, et al. Quantitative analyses of the bitterness and astringency of catechins from green tea[J]. Food Chemistry, 2018, 258: 16–24.
- [5] 徐玉婕, 戴晓晶, 吴纪忠, 等. 白化和黄化茶树品种绿茶游离

- 氨基酸、儿茶素类及咖啡碱差异分析[J]. 热带亚热带植物学报, 2023, 31(5): 643–652. [XU Y J, DAI X J, WU J Z, et al. Differences of free amino acids, catechins and caffeine between albino and etiolated tea varieties[J]. Journal of Tropical and Subtropical Botany, 2023, 31(5): 643–652.]
- [6] LI C F, MA J Q, HUANG D J, et al. Comprehensive dissection of metabolic changes in albino and green tea cultivars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(8): 2040–2048.
- [7] 薄佳慧, 张杨玲, 宫连瑾, 等. 多组学视角下白化茶树次生代谢产物的研究进展[J]. 分子植物育种, 2023, 21(6): 1884–1889.
- [BO J H, ZHANG Y L, GONG L J, et al. Research progress on secondary metabolites of albino tea from the perspective of multi-omics[J]. Molecular Plant Breeding, 2023, 21(6): 1884–1889.]
- [8] 娄艳华, 何卫中, 刘瑜, 等. 14 个黄化、白化变异茶树品种(系)综合性状评价与分析[J]. 茶叶, 2020, 46(2): 84–90. [LOU Y H, HE W Z, LIU Y, et al. Comprehensive assessment of quality traits of 14 etiolated and albino tea cultivars[J]. Journal of Tea, 2020, 46(2): 84–90.]
- [9] 王松琳, 马春雷, 黄丹娟, 等. 基于 SSR 标记的白化和黄化茶树品种遗传多样性分析及指纹图谱构建[J]. 茶叶科学, 2018, 38(1): 58–68. [WANG S L, MA C L, HUANG D J, et al. Analysis of genetic diversity and construction of DNA fingerprints of chlorophyll-deficient tea cultivars by SSR markers[J]. Journal of Tea Science, 2018, 38(1): 58–68.]
- [10] 周汉琛, 刘亚芹, 雷攀登. 不同白化期的‘黄山白茶’代谢物差异分析[J]. 热带亚热带植物学报, 2022, 30(2): 187–194. [ZHOU H C, LIU Y Q, LEI P D. Metabolites profiling of green tea processed from ‘Huangshanbaicha No.1’ cultivar at different albino stages[J]. Journal of Tropical and Subtropical Botany, 2022, 30(2): 187–194.]
- [11] 徐邢燕, 陈思, 俞晓敏, 等. 不同烘焙程度与等级武夷肉桂茶品质差异分析[J]. 食品科学, 2020, 41(13): 22–28. [XU X Y, CHEN S, YU X M, et al. Quality differences of different grades of Wuyi Rougui tea with different baking degrees[J]. Food Science, 2020, 41(13): 22–28.]
- [12] YE F, QIAO X Y, GUI A H, et al. Characterization of roasting time on sensory quality, color, taste, and nonvolatile compounds of Yuan An yellow tea[J]. Molecules, 2022, 27(13): 4119–4119.
- [13] 翁晶晶, 周承哲, 徐凯, 等. 烘焙温度对漳平水仙茶饼风味品质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 252–260. [WENG J J, ZHOU C Z, XU K, et al. Effect of baking temperature on flavor quality of Zhangping Shuixian tea cake[J]. Food Science, 2022, 43(20): 252–260.]
- [14] ZHOU J, WU Y, LONG P P, et al. LC-MS-based metabolomics reveals the chemical changes of polyphenols during high-temperature roasting of Large-Leaf yellow tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(19): 5405–5412.
- [15] JIANG Z D, HAN Z S, WEN M C, et al. Comprehensive comparison on the chemical metabolites and taste evaluation of tea after roasting using untargeted and pseudotargeted metabolomics[J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11(3): 606–617.
- [16] WANG B Y, QU F F, WANG P Q, et al. Characterization analysis of flavor compounds in green teas at different drying temperature[J]. LWT, 2022, 161: 113394.
- [17] LUO H Y, WANG Y, CHANG R, et al. Chemical composition and discrimination with volatile profiles of Yongchuan Xiuya green tea with different baking treatments[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2024, 39(4): 224–225.
- [18] ZHUANG J H, DAI X L, ZHU M Q, et al. Evaluation of astringent taste of green tea through mass spectrometry-based targeted metabolic profiling of polyphenols[J]. Food Chemistry, 2020, 305: 125507.
- [19] ZHOU H C, LIU Y Q, WU Q, et al. The manufacturing process provides green teas with differentiated nonvolatile profiles and influences the deterioration of flavor during storage at room temperature[J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101371.
- [20] HAN Z X, RANA M M, LIU G F, et al. Green tea flavour determinants and their changes over manufacturing processes[J]. Food Chemistry, 2016, 212(1): 739–748.
- [21] XU Y J, LIU Y Q, YANG J H, et al. Manufacturing process differences give Keemun black teas their distinctive aromas[J]. Food Chemistry: X, 2023, 19: 100865.
- [22] 杨沅思, 坤吉瑞, 代洪苇, 等. 晒青绿茶加工过程香气物质及其部分前体变化分析[J]. 食品科学, 2024, 45(1): 133–142. [YANG Y S, KUN J R, DAI H W, et al. Changes in the aroma compounds of sun-dried green tea and its partial precursor during processing[J]. Food Science, 2024, 45(1): 133–142.]
- [23] 李国萍, 李家锋, 朱海燕. 盈江大理茶种与凤庆大叶种芽茶香气差异分析[J]. 食品工业科技, 2024, 45(5): 281–291. [LI G P, LI J F, ZHU H Y. Analysis of aroma differences between Yingjiang *Camellia taliensis* and Fengqing large-leaved species bud tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(5): 281–291.]
- [24] YANG X G. Aroma constituents and alkylamides of red and green Huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 1689–1696.
- [25] 钟秋生, 彭佳堃, 戴伟东, 等. 基于 UHPLC-Q-Exactive/MS 的不同烘焙处理岩茶化学成分差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(20): 268–282. [ZHONG Q S, PENG J K, DAI W D, et al. Study on the chemical constituents of Rougui Rock Tea with different roasting degrees by UHPLC-Q-TOF/MS[J]. Food Science, 2023, 44(20): 268–282.]
- [26] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 20–21, 213–230. [WAN X C. Tea biochemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 20–21, 213–230.]
- [27] 杨伟丽, 肖文军, 邓克尼. 加工工艺对不同茶类主要生化成分的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2001(5): 384–386. [YANG W L, XIAO W J, DENG K N. Effects of processing technology of different teas on the main biochemistry component [J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2001(5): 384–386.]
- [28] 罗红玉, 王奕, 谷雨, 等. 干燥工艺对重庆沱茶及其毛茶风味品质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(22): 259–266. [LUO H Y, WANG Y, GU Y, et al. Effect of drying process on the flavor quality of Chongqing tuo tea and crude tea for making it[J]. Food Science, 2022, 43(22): 259–266.]
- [29] 张慧文, 张玉, 马超美. 原花青素的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 296–304. [ZHANG H W, ZHANG Y, MA C M. Progress in procyanidins research[J]. Food Science, 2015, 36(5): 296–304.]
- [30] HANNA P, KARLNE G, PASCAL S, et al. Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999, 79: 1123–1128.
- [31] KOHLER N, WRAY V, WINTERHALTER P. New approach for the synthesis and isolation of dimeric procyanidins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 5374–5385.
- [32] LIU F, TU Z, CHEN L, et al. Analysis of the metabolites in

green tea during the roasting process using non-targeted metabolomics[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 103(1): 213–220.

[33] 张英娜, 陈根生, 刘阳, 等. 烘青绿茶苦涩味及其滋味贡献物质分析[J]. *茶叶科学*, 2015, 35(4): 377–383. [ZHANG Y N, CHEN G S, LIU Y, et al. Analysis of the bitter and astringent taste of baked green tea and their chemical contributors[J]. *Journal of Tea Science*, 2015, 35(4): 377–383.]

[34] BAI W X, WANG C, WANG Y J, et al. Novel acylated flavonol tetraglycoside with inhibitory effect on lipid accumulation in 3T3-L1 cells from Lu'an guapian tea and quantification of flavonoid glycosides in six major processing types of tea[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(14): 2999–3005.

[35] LIU Z B, CHEN F C, SUN J Y, et al. Dynamic changes of volatile and phenolic components during the whole manufacturing process of Wuyi Rock tea[J]. *Food Chemistry*, 2022, 367: 130624.

[36] 张晓磊, 刘亚芹, 周汉琛, 等. 烘焙对祁门红茶香气品质的影响[J]. *中国茶叶加工*, 2023(3): 13–19. [ZHANG X L, LIU Y Q,

ZHOU H C, et al. Effect of baking on aroma quality of Keemun Black Tea[J]. *China Tea Processing*, 2023(3): 13–19.]

[37] 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.

[38] PANG X L, QIN Z H, ZHAO L, et al. Development of regression model to differentiate quality of black tea (Dianhong): Correlate aroma properties with instrumental data using multiple linear regression analysis[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2012, 47(11): 2372–2379.

[39] 王梦琪, 朱荫, 张悦, 等. 茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(23): 341–349. [WANG M Q, ZHU Y, ZHANG Y, et al. A review of recent research on key aroma compounds in tea[J]. *Food Science*, 2019, 40(23): 341–349.]

[40] 舒畅. 龙井茶特征香气成分分析与鉴定研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2016. [SHU C. Characterization of aroma-active components of Longjing Tea[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.]