张晓磊, 周汉琛, 刘亚芹, 等. 杀青温度对芽型黄山毛峰茶风味品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(16): 12−21. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025110161

ZHANG Xiaolei, ZHOU Hanchen, LIU Yaqin, et al. Influence of Fixation Temperature on the Flavor Quality of Bud-type Huangshan Maofeng Tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(16): 12−21. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025110161

·特邀主编专栏—茶饮品全产业链生产关键技术研究与应用（客座主编: 尹军峰、张建勇、许勇泉、崔宏春）·

杀青温度对芽型黄山毛峰茶风味品质的影响

张晓磊, 周汉琛, 刘亚芹, 王　辉, 徐玉婕, 杨霁虹, 韩梦雪, 雷攀登*

（安徽省农业科学院茶叶研究所, 安徽黄山 245000）

摘　要: 为优化早期芽型黄山毛峰茶杀青温度，本研究以滚筒杀青为例，设置 4 组杀青温度 GT1（350 ℃）、GT2（390 ℃）、GT3（430 ℃）及 GT4（450 ℃）。通过感官评价、代谢组学技术及多元统计分析，系统解析了 4 组绿茶的品质特征与代谢谱差异。感官审评结果表明，GT2 得分最高，呈现滋味鲜醇爽口、清香高扬的品质特征，GT1 次之；GT3 与 GT4 滋味鲜爽度明显下降，香气偏栗香和豆香。滋味成分结果显示，GT2 与 GT1 中游离氨基酸总量显著高于 GT3 与 GT4，尤其是茶氨酸含量在 GT2 与 GT1 中较高；非表型儿茶素、黄酮-C-糖苷类及酚酸等与苦涩味相关的成分在 GT3 与 GT4 中较高。挥发性成分结果显示，呈花果香、甜香风味的香气成分在 GT2 与 GT1 中富集，该类成分总香气特征影响值（aroma character impact value，ACI）在二者中分别达 50.87%、51.04%，显著高于 GT3（47.29%）与 GT4（43.06%）；多元统计分析表明，二甲基硫醚、香叶醇、顺茉莉酮、己醛及 2-甲基丁醛是 4 组绿茶样品香气差异的关键成分。本研究结果为芽型黄山毛峰茶杀青优化提供了理论基础。

关键词: 杀青温度, 黄山毛峰茶, 风味品质, 代谢组学, 质谱

中图分类号: TS272.5　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)16−0012−10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025110161　　本文网刊:

Influence of Fixation Temperature on the Flavor Quality of Bud-type Huangshan Maofeng Tea

ZHANG Xiaolei, ZHOU Hanchen, LIU Yaqin, WANG Hui, XU Yujie, YANG Jihong, HAN Mengxue, LEI Pandeng*

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

Abstract: To optimize the fixation temperature for early bud-type Huangshan maofeng tea, this study employed a drum-rolling fixation machine and established four fixation temperature treatments: GT1 (350 ℃), GT2 (390 ℃), GT3 (430 ℃), and GT4 (450 ℃). Sensory evaluation, metabolomics analysis, and multivariate statistical methods were subsequently integrated to systematically investigate the flavor characteristics as well as metabolic profile differences among the four green tea groups. Sensory results revealed that GT2 had the highest sensory score, with an umami and mellow taste and a fresh and high aroma. The GT1 green tea also exhibited good quality but inferior to that of GT2. In contrast, GT3 and GT4 showed a chestnut- and bean-like aroma, and a noticeable decline in taste freshness and briskness. The taste components analysis demonstrated that the total free amino acid content was significantly higher in GT2 and GT1 compared to GT3 and GT4, especially theanine. Conversely, non-epicatechins, flavone-C-glycosides, and phenolic acids, which were associated with bitterness and astringency, were more abundant in GT3 and GT4. Volatile compound profiling indicated that floral, fruity, and sweet aromatic components were more abundant in GT2 and GT1, contributing to higher aroma characteristic impact values: 50.87% and 51.04%, higher than those of GT3 (47.29%) and GT4 (43.06%). Multivariate statistical analysis

收稿日期: 2025−11−14

基金项目: 国家茶叶产业技术体系（CARS-19）; 安徽省现代农业产业技术体系建设专项（AHCYJSTX-11）。

作者简介: 张晓磊（1994−）, 男, 硕士, 助理研究员, 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, 研究员, 研究方向: 茶叶加工与品质化学, E-mail: lpteagle@126.com。

further identified dimethyl sulfide, geraniol, cis-jasmone, hexanal, and 2-methylbutyraldehyde as key differential components among the four tea groups. These findings provide a scientific basis for optimizing the fixation process in bud-type Huangshan maofeng tea production.

Key words: fixation temperature; Huangshan maofeng tea; flavor quality; metabolomics; mass spectrometry

绿茶为非发酵茶类, 其工艺主要包括杀青、揉捻及干燥。其中, 杀青环节是绿茶品质保证的核心工序[1−2], 主要是利用高温高湿快速钝化多酚氧化酶(PPO)和过氧化物酶(POD)等酶活性, 在抑制酶促褐变、固定叶色, 以及特征香气、滋味塑造等方面发挥决定性作用。

黄山毛峰茶主产于安徽省黄山市, 为我国传统名茶, 具有清香(或嫩香)持久、鲜醇爽口的品质特征。该绿茶类在 3 月初即开始采摘, 一般早期采摘时, 茶树嫩梢肥壮, 呈现单芽型或者单芽初展。近年来, 为控制干茶外形, 黄山毛峰茶早期芽型嫩梢材料存在杀青温度低或杀青时间缩短等现状。目前已有研究表明, 合适的杀青温度能显著降低茶叶中表型儿茶素和茶黄素类成分含量, 有效减弱茶汤苦味程度[3], 且可增加香叶醇、苯乙醇等花香风味成分的占比, 赋予绿茶高香品质[4]。杀青温度过高会使得游离氨基酸含量下降, 从而不利于茶汤鲜爽味呈现[5]。即杀青过程中的热力学效应通过调控氨基酸代谢、儿茶素异构化以及挥发性化合物的合成等关键途径, 进而影响绿茶风味品质的形成。杀青叶质量的好坏更是决定绿茶品质的关键因素[6]。

本研究以黄山地区选育的'皖茶 4 号'茶树品种为材料, 该品种发芽早且芽型均一, 有利于减弱嫩梢生长发育状态不一致导致的误差。采用滚筒杀青工艺设置 4 组不同的杀青温度, 通过感官评价、主要品质成分定量分析及非靶向代谢组学技术, 同时结合多元统计分析方法, 系统解析杀青温度对早期芽型黄山毛峰茶风味品质的影响, 以期为后续黄山毛峰茶不同时期、不同嫩度材料的加工优化提供理论参考。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

黄山毛峰鲜叶　供试茶树品种为国家级茶树良种'皖茶 4 号', 采摘单芽初展或一芽一叶作为原料; 游离氨基酸标准品　德国 Sykam 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、茶黄素、茶黄素-3-没食子酸酯、茶黄素-3'-没食子酸酯、茶黄素-3,3'-双没食子酸酯、没食子酸标准品　上海源叶生物科技有限公司; 原花青素 B1、原花青素 B2、原花青素 B4、槲皮素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、芦丁、山柰酚、山柰酚-3-O-葡萄糖苷、山柰酚-3-O-芸香糖苷、β-葡萄糖苷、奎宁酸等标准品　上海麦克林生化科技股份有限公司; β-紫罗兰酮、芳樟醇、正辛醇、香叶醇、顺茉莉酮、香叶基丙酮、苯甲醛、庚醛、正辛醛、苯乙醛、癸醛、正壬醛、(E)-β-罗勒烯、癸酸乙酯等挥发性化合物标准品　上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 正构烷烃(C_5~C_{22})　美国 Sigma-Aldrich 公司; 所有标准品纯度>90%。

S-433D 氨基酸自动分析仪　德国 Sykam 公司; Chromaster 高效液相色谱仪　日本日立公司; Ultimate 3000 超高效液相色谱系统　美国戴安公司; Q-Exactive 高分辨质谱仪　美国赛默飞世尔科技公司; QP2020NX 气相色谱质谱联用仪　日本岛津公司; Poroshell 120 SB-C_{18} 色谱柱(3 mm×150 mm, 2.7 μm)、DB-5 MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)　美国安捷伦公司; SPME 纤维头(50/30 μm, DVB/CAR/PDMS)及萃取手柄　美国 Supelco 公司; 6CST-40 滚筒杀青机　浙江上洋机械有限公司; 6CHM-901 电热式烘干机　浙江春江茶叶机械有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　样品制备　约 50 kg 茶树鲜叶经室内自然摊放约 10 h, 混匀后随机分成 4 份, 每份约 12.5 kg 并分别进行滚筒杀青处理。

具体工艺流程: GT1, 采用 350 ℃ 滚筒杀青, 杀青叶含水率为 61.78%±1.27%; GT2, 采用 390 ℃ 滚筒杀青, 杀青叶含水率为 58.14%±0.73%; GT3, 采用 430 ℃ 滚筒杀青, 杀青叶含水率为 53.86%±1.24%; GT4, 采用 450 ℃ 滚筒杀青, 杀青叶含水率为 49.53%±0.94%。鲜叶杀青结束后, 自然摊晾 1~2 h, 随后进行 100 ℃ 初烘 5 min, 80 ℃ 复烘至足干, 最终制成干茶样品。上述样品制备过程中, 滚筒转速均为 32 r/min, 投叶量约为 0.6 kg/min。

1.2.2　感官评价　由 5 位专业审评人员组成审评小组, 依据 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》对 4 组绿茶样品进行感官评价。具体方法: 称取 3.0 g 绿茶样于审评杯中, 注入 150 mL 沸水, 冲泡 4 min 后将茶汤倒入审评碗中, 审评人员依次对 4 组绿茶样品进行评价打分。

综合得分=外形得分×25%+滋味得分×30%+香气得分×25%+汤色得分×10%+叶底得分×10%。

1.2.3　游离氨基酸、儿茶素及咖啡碱测定　准确称取 0.25 g 磨碎的绿茶样于锥形瓶中, 加入 25 mL 沸水, 100 ℃ 水浴浸提 20 min, 浸提完毕后, 立即冷却, 过滤, 定容至 25 mL 容量瓶。将提取液分别稀释 10 倍与 6 倍, 用于游离氨基酸、儿茶素及咖啡碱含量分析, 每个样品重复 4 次。采用氨基酸分析仪测定样品中游离氨基酸成分, 高效液相色谱仪测定儿茶素成分与咖啡碱。分析条件同文献 [7] 一致。

1.2.4　多酚类物质测定　参考文献 [8] 的方法采用

UHPLC-Q-Exactive/MS 分析样品中多酚类物质。准确称取 0.06 g 磨碎的绿茶样，加入 1.8 mL 预冷的 80% 甲醇溶液，涡旋 10 s，超声 3 min 后，10000 r/min 离心 10 min，取上清液。重复 2 次，合并上清液，待上机分析。每个样品重复 5 次。色谱条件：色谱柱为 Poroshell 120 SB-C_{18}，柱温 30 ℃。流动相 A：0.4% 乙酸水溶液，流动相 B：乙腈。流速为 0.5 mL/min，进样体积为 10 μL。洗脱程序：0~10 min，99.9% A 与 0.1% B；22 min，93% A 与 7% B；25 min，89% A 与 11% B；30 min，88% A 与 12% B；31 min，86% A 与 14% B；43 min，65% A 与 35% B；45 min，20% A 与 80% B；47 min，99.9% A 与 0.1% B。采用负离子扫描模式，扫描范围 m/z 70~900。

通过一级质谱、二级质谱、保留时间及已有标准品等信息进行化合物定性。分别用表儿茶素（0.20 mg/L）、原花青素 B2（30 mg/L）、槲皮素（5 mg/L）、山柰酚-3-O-葡萄糖苷（5 mg/L）、山柰酚-3-O-芸香糖苷（10 mg/L）、对香豆酸（25 mg/L）、β-葡萄糖苷（25 mg/L）及奎宁酸（25 mg/L）标准品峰面积与目标化合物峰面积之比定量儿茶素类、二聚体、黄酮醇、黄酮单糖苷、黄酮多糖苷、酚酸、可水解单宁及有机酸。

1.2.5 挥发性物质测定 准确称取 0.20 g 磨碎的绿茶样于萃取瓶中，加入 0.15 g NaCl 和 5 mL 沸水，立刻用锡箔纸密封瓶口，60 ℃ 水浴平衡 5 min 后，插入 SPME 萃取头顶空吸附 40 min。吸附完毕后，将萃取头插入气相色谱质谱联用仪（GC-MS）进行解吸附。每个样品重复 4 次。GC-MS 条件：色谱柱为 DB-5 MS 石英毛细管柱。进样口温度为 250 ℃，载气为高纯氦气，流速为 1 mL/min，分流比 5∶1。升温程序：40 ℃ 保持 5 min；以 3 ℃/min 上升至 110 ℃，保持 3 min；以 5 ℃/min 上升至 200 ℃，保持 1 min；以 15 ℃/min 上升至 260 ℃，保持 3 min。扫描范围 m/z 30~600。

根据正构烷烃计算各挥发性化合物的保留指数（retention index，RI），与 NIST 库中已发表数据进行比对，并结合质谱信息及已有标准品综合定性。在定量方面，采用外标定量法：即对具有标准品的化合物，将其峰面积代入相应标准曲线计算含量；对缺少标准品的化合物，则参照癸酸乙酯标准曲线进行定量。化合物保留指数计算公式如下：

$$RI=100n+\frac{100\times(T_x-T_n)}{T_{n+1}-T_n}$$

式中：T_x 为化合物保留时间；n 为碳原子数；T_n 为碳原子数为 n 的正构烷烃保留时间；T_{n+1} 为碳原子数为 n+1 的正构烷烃保留时间。

1.2.6 挥发性化合物 OAV 与 ACI 计算 参考文献 [9] 中方法计算挥发性物质气味活性值（odor active value，OAV）和香气特征影响值（aroma character impact value，ACI）。根据目标化合物的含量与其在水中的检测阈值之比计算 OAV；目标化合物的 OAV 与挥发性物质的总 OAV 之比计算 ACI。

1.3 数据处理

使用 Thermo Xcalibur 4.1 和 TraceFinder 5.0 软件对 UHPLC-Q-Exactive/MS 原始谱图进行峰提取和峰匹配分析；SMICA 14.1 软件进行偏最小二乘判别分析（partial least squares discrimination analysis，PLS-DA），原始数据均经 pareto scaling 归一化处理；使用 SPSS 20.0 软件中 Duncan 法对数据进行差异分析；TB tools 软件绘制热图；GraphPad Prsim 9 软件绘制柱形图。

2 结果与分析

2.1 感官品质分析

感官审评结果如表 1 所示，4 组不同杀青温度的黄山毛峰茶品质存在明显差异。综合得分由高到低依次为：GT2>GT1>GT3>GT4。

外形方面，GT2 与 GT1 干茶色泽翠绿鲜活，润度较高；随着杀青温度增加，干茶色泽逐渐转向嫩绿至黄绿，且叶片边缘爆点明显增多。内质方面，GT2 的滋味、香气品质得分均最高，具有鲜醇爽口、清香高扬的品质特征；GT1 得分次之，滋味鲜醇、鲜爽度稍弱，且香气强度略低于 GT2；GT3 滋味趋于醇厚、鲜度下降，香气类型由清香转为栗香；GT4 茶汤的醇厚度与鲜度均显著下降，香气呈现豆香、高火特征，与传统黄山毛峰茶风味品质差异较大，因此得分最低。汤色方面，GT2 茶汤浅绿明亮，得分最高；GT1 亮度稍差，得分次之。叶底方面，GT1、GT2 与 GT3 表现出嫩黄绿匀亮的特征，GT4 叶底偏黄、亮度较差，得分最低。

表 1 不同杀青温度处理绿茶的感官审评结果

Table 1 Sensory evaluation results of green tea with different fixation temperature treatments

样品	外形（25%）		滋味（30%）		香气（25%）		汤色（10%）		叶底（10%）		综合得分
	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
GT1	翠绿较鲜活	92.50±0.61^a	鲜醇	92.00±0.61^a	清香	93.00±0.61^b	浅绿较亮	92.50±0.35^a	嫩黄绿，较匀亮	92.00±0.35^b	92.43±0.44^b
GT2	翠绿鲜活	93.00±0.61^a	鲜醇爽口	93.00±1.46^a	清香高扬	94.00±0.79^a	浅绿明亮	93.00±0.35^a	嫩黄绿，匀亮	94.00±0.79^a	93.35±0.57^a
GT3	嫩绿鲜活，稍有爆点	91.00±0.61^b	醇厚	90.50±0.35^b	栗香	92.00±0.61^c	浅黄绿较亮	91.00±0.79^b	嫩黄绿，匀亮	93.50±0.61^a	91.35±0.33^c
GT4	黄绿，多爆点，稍有焦片	88.00±0.71^c	较醇厚，稍有火味	88.00±0.35^c	豆香，火功足	89.00±0.79^d	浅黄绿	89.50±0.35^c	偏黄，较匀，欠亮	89.00±0.61^c	88.50±0.20^d

注：同列不同字母表示样品间存在显著差异（P<0.05）。

2.2　主要滋味成分分析

本研究利用氨基酸分析仪、液相色谱对绿茶中的主要滋味成分进行了分析，即 16 种游离氨基酸、8 种儿茶素和咖啡碱（表 2）。结果显示，GT1 与 GT2 中游离氨基酸总量分别为 68.27±1.44 和 67.94±2.04 mg/g，显著高于 GT3（64.68±1.01 mg/g）与 GT4（65.10±1.72 mg/g）（P<0.05）。尤其是，对茶汤鲜爽味具有重要贡献的茶氨酸在 GT1 与 GT2 中含量较高，推测是二者滋味鲜醇的主要原因。研究表明，在杀青温度较低时期，蛋白质水解会促使氨基酸的积累，而随着杀青温度升高又会导致部分氨基酸氧化降解[1]，这可能是 4 组绿茶中氨基酸含量差异的原因。

表 2　不同杀青温度处理绿茶中主要滋味成分含量
Table 2　Content of main taste compounds of green tea with different fixation temperature treatments

化合物	含量（mg/g）			
	GT1	GT2	GT3	GT4
天冬氨酸Asp	1.86±0.03^{ab}	1.83±0.05^{b}	1.83±0.02^{b}	1.90±0.05^{a}
谷氨酸Glu	2.76±0.09^{c}	3.00±0.09^{a}	2.94±0.05^{ab}	2.84±0.10^{bc}
茶氨酸Theanine	57.03±1.32^{a}	56.63±1.97^{a}	53.36±0.72^{b}	53.54±1.63^{b}
苏氨酸Thr	0.49±0.01^{a}	0.50±0.01^{a}	0.50±0.01^{a}	0.49±0.01^{a}
丝氨酸Ser	0.40±0.01^{b}	0.40±0.00^{b}	0.42±0.01^{a}	0.41±0.01^{ab}
甘氨酸Gly	0.16±0.01^{a}	0.16±0.00^{ab}	0.15±0.00^{c}	0.16±0.00^{bc}
丙氨酸Ala	0.13±0.01^{a}	0.12±0.00^{b}	0.11±0.00^{b}	0.10±0.00^{c}
脯氨酸Pro	0.37±0.02^{ab}	0.39±0.03^{a}	0.38±0.01^{a}	0.34±0.02^{b}
缬氨酸Val	0.51±0.02^{bc}	0.54±0.02^{a}	0.54±0.02^{ab}	0.51±0.01^{c}
异亮氨酸Ile	0.36±0.01^{a}	0.34±0.05^{a}	0.42±0.14^{a}	0.40±0.12^{a}
亮氨酸Leu	0.53±0.04^{a}	0.52±0.03^{a}	0.46±0.04^{ab}	0.43±0.07^{b}
酪氨酸Tyr	0.39±0.06^{b}	0.39±0.08^{b}	0.36±0.05^{b}	0.57±0.07^{a}
苯丙氨酸Phe	1.10±0.21^{a}	1.05±0.03^{a}	1.12±0.17^{a}	1.14±0.10^{a}
组氨酸His	0.25±0.01^{b}	0.24±0.00^{b}	0.25±0.01^{b}	0.36±0.12^{a}
赖氨酸Lys	0.78±0.09^{a}	0.77±0.04^{a}	0.85±0.15^{a}	0.73±0.12^{a}
精氨酸Arg	1.14±0.09^{ab}	1.06±0.11^{bc}	0.99±0.03^{c}	1.19±0.06^{a}
游离氨基酸总量	68.27±1.44^{a}	67.94±2.04^{a}	64.68±1.01^{b}	65.10±1.72^{b}
没食子儿茶素GC	2.09±0.08^{b}	2.13±0.08^{b}	2.51±0.13^{a}	2.62±0.17^{a}
表没食子儿茶素EGC	13.61±0.31^{bc}	14.17±0.21^{ab}	14.73±0.32^{a}	13.16±0.58^{c}
儿茶素C	6.37±0.14^{b}	6.27±0.25^{b}	6.88±0.30^{a}	6.34±0.44^{b}
表没食子儿茶素没食子酸酯EGCG	67.25±1.32^{a}	66.39±2.64^{a}	68.03±1.08^{a}	67.68±1.58^{a}
表儿茶素EC	4.88±0.08^{b}	5.32±0.27^{ab}	5.75±0.30^{a}	5.14±0.63^{ab}
没食子儿茶素没食子酸酯GCG	5.48±0.34^{c}	5.76±0.44^{bc}	6.12±0.36^{ab}	6.41±0.11^{a}
表儿茶素没食子酸酯ECG	14.51±0.56^{a}	13.68±0.82^{a}	14.05±0.39^{a}	13.89±0.60^{a}
儿茶素没食子酸酯CG	0.81±0.03^{c}	0.85±0.06^{bc}	0.87±0.03^{ab}	0.91±0.02^{a}
儿茶素总量	114.98±1.99^{a}	114.57±4.48^{a}	118.94±1.43^{a}	116.16±1.58^{a}
表型儿茶素/非表型儿茶素	6.81±0.17^{a}	6.63±0.10^{a}	6.26±0.14^{b}	6.14±0.19^{b}
咖啡碱	28.08±0.61^{a}	27.93±1.01^{a}	28.35±0.72^{a}	28.15±1.15^{a}

注：同行不同字母表示样品间存在显著差异（P<0.05），表4同。

儿茶素作为主要的多酚类物质，是茶汤苦涩、富有收敛性的重要成分。儿茶素含量高会导致绿茶苦涩味较重，而含量过低则会造成茶汤浓度不够，滋味淡薄[10]。如表 2 所示，GT1 与 GT2 中儿茶素总量较其他两组略低，但无显著差异。EGCG、EGC 及 ECG 等表型儿茶素，在杀青过程中易发生差向异构化形成非表型儿茶素 GCG、GC、CG，且温度越高异构化反应越剧烈[11]。本研究中表型与非表儿茶素的比值呈现随杀青温度升高而下降的趋势，也验证了异构化反应与杀青温度之间存在重要关联。龙井绿茶研究表明，提高杀青温度会促使龙井成品茶中非表型儿茶素含量增加，从而导致涩味加重[3]。这可能是 GT3 与 GT4 两组绿茶涩味较高的原因。

咖啡碱是绿茶中主要的呈苦物质，具有较高的滋味贡献度（dove over threshold，Dot）[12]。如表 2 所示，4 组绿茶中咖啡碱含量无明显差异，表明本研究中茶汤苦味可能受其他化合物调控。呈味物质在茶汤中并非呈单一滋味属性，还存在复杂的互作关系，如黄酮苷类可显著增强咖啡碱的苦味感知[13]。因此，本研究采用 UHPLC-Q-Exactive/MS 进一步分析不同杀青温度绿茶中非挥发性代谢物差异。

2.3　基于 UHPLC-Q-Exactive/MS 的非挥发性代谢物分析

通过 UHPLC-Q-Exactive/MS 分析，共鉴定出 61 种非挥发性代谢物，包括 16 种儿茶素及二聚体、23 种黄酮及黄酮醇苷、9 种可水解单宁、9 种酚酸及 4 种有机酸（表 3）。其中，49 种化合物组间差异显著（P<0.05）。

2.3.1　儿茶素及二聚体　本研究共鉴定出 16 种儿茶素及其二聚体，其中 13 种成分含量在不同绿茶中存在显著差异（P<0.05）（图 1）。儿茶素二聚体主要是由黄烷-3-醇类单体通过 C-C 键或 C-O-C 连接形成[14]。本研究中，聚酯型儿茶素 B、EC-EGCG 在 GT3 与 GT4 中含量较高；聚酯型儿茶素 C、原花青素 B4 及 C-ECG 在 GT2 与 GT4 中含量较高；表阿夫儿茶精和表阿夫儿茶精没食子酸酯在 GT3 与 GT4 中的含量要高于 GT1 与 GT2。值得注意的是，4 种主要茶黄素类 TF、TF-3-G、TF-3,3'-DG、TF-3'-G 在 GT1 中的含量显著高于其他茶样（P<0.05）。作为儿茶素类重要酶促氧化产物，茶黄素的合成主要受多酚氧化酶和过氧化酶调控[15]。本研究中，GT1 杀青处理温度低于其他处理，推测其鲜叶中的氧化酶未被快速抑制，从而促进了儿茶素类物质的氧化和茶黄素类物质的生成，比如 GT1 与 GT2 样品中的儿茶素总量略低于 GT3 与 GT4。

2.3.2　黄酮及黄酮醇苷　黄酮类化合物作为茶叶中重要的多酚类物质，多含有羟基、共轭双键等不稳定基团，经糖基化的黄酮苷类对热作用尤为敏感[16]。该类化合物具有极低的味觉阈值（0.00115~19.8 μmol/L），是绿茶苦涩味的重要呈味因子[12]。本研究中 GT3 与 GT4 中黄酮类物质总量分别为 3.53±0.06 mg/g 和 3.55±0.04 mg/g，高于 GT1（3.48±0.05 mg/g）与 GT2（3.31±0.07 mg/g），可能是导致后

表 3 不同杀青温度处理绿茶中鉴定出的化合物

Table 3 Compounds identified in green tea with different fixation temperature treatments

保留时间(min)	化合物	质荷比	分子式	*P*值
	儿茶素/儿茶素二聚体Catechins/dimeric catechins(16种)			
32.59	表阿夫儿茶精Epiafzelechin	273.0767	$C_{15}H_{14}O_5$	<0.01
38.51	表阿夫儿茶精没食子酸酯Epiafzelechin gallate	425.0872	$C_{22}H_{18}O_9$	<0.01
10.99	聚酯型儿茶素C Theasinensins C	609.1245	$C_{30}H_{26}O_{14}$	<0.01
15.92	聚酯型儿茶素B Theasinensins B	761.1346	$C_{37}H_{30}O_{18}$	<0.01
20.59	原花青素B4 Proanthocyanidin B4*	577.1343	$C_{30}H_{26}O_{12}$	<0.01
24.72	原花青素B2 Proanthocyanidin B2*	577.1346	$C_{30}H_{26}O_{12}$	<0.01
25.76	表儿茶素-表没食子儿茶素没食子酸酯异构体EC-EGCG isomer	745.1403	$C_{37}H_{30}O_{17}$	<0.01
28.48	表儿茶素-表没食子儿茶素没食子酸酯EC-EGCG	745.1403	$C_{37}H_{30}O_{17}$	<0.05
30.38	儿茶素-表儿茶素没食子酸酯C-ECG	729.1453	$C_{37}H_{30}O_{16}$	<0.05
32.52	表儿茶素-表儿茶素没食子酸酯EC-ECG	729.1453	$C_{37}H_{30}O_{16}$	0.186
38.39	儿茶素-表儿茶素没食子酸酯异构体C-ECG isomer	729.1453	$C_{37}H_{30}O_{16}$	0.517
36.72	原花青素B1异构体Proanthocyanidin B1 isomer	577.1343	$C_{30}H_{26}O_{12}$	0.070
41.80	茶黄素TF*	563.1198	$C_{29}H_{24}O_{12}$	<0.01
42.52	茶黄素-3-没食子酸酯TF-3-G*	715.1302	$C_{36}H_{28}O_{16}$	<0.01
42.92	茶黄素-3,3'-双没食子酸酯TF-3,3'-DG*	867.1396	$C_{43}H_{32}O_{20}$	<0.01
42.95	茶黄素-3'-没食子酸酯TF-3'-G*	715.1301	$C_{36}H_{28}O_{16}$	<0.05
	黄酮及黄酮醇苷Flavone and flavonol glycosides(23种)			
39.33	杨梅素Myricetin	317.0298	$C_{15}H_{10}O_8$	<0.01
40.00	槲皮素Quercetin*	301.0349	$C_{15}H_{10}O_7$	<0.01
42.58	槲皮素异构体Quercetin isomer	301.0349	$C_{15}H_{10}O_7$	<0.01
45.44	山柰酚Kaempferol*	285.0404	$C_{15}H_{10}O_6$	<0.01
34.02	杨梅素-3-O-半乳糖苷Myricetin-3-O-galactoside	479.0822	$C_{21}H_{20}O_{13}$	<0.01
34.39	杨梅素-3-O-葡萄糖苷Myricetin-3-O-glucoside*	479.0825	$C_{21}H_{20}O_{13}$	<0.01
36.47	槲皮素-3-O-半乳糖苷Quercetin-3-O-galactoside	463.0878	$C_{21}H_{20}O_{12}$	0.131
36.80	槲皮素-3-O-葡萄糖苷Quercetin-3-O-glucoside	463.0878	$C_{21}H_{20}O_{12}$	<0.05
37.79	山柰酚-3-O-半乳糖苷Kaempferol-3-O-galactoside	447.0928	$C_{21}H_{20}O_{11}$	<0.01
38.36	山柰酚-3-O-葡萄糖苷Kaempferol-3-O-glucoside*	447.0931	$C_{21}H_{20}O_{11}$	<0.01
40.14	牡荆素异构体Vitexin isomer	431.0977	$C_{21}H_{20}O_{10}$	0.190
31.14	芹菜素-6,8-C-二葡萄糖苷6,8-C-Diglucosylapigenin	593.1505	$C_{21}H_{20}O_{10}$	<0.01
33.45	杨梅素-3-O-半乳糖酰芸香糖苷Myricetin-3-O-galactosylrutinoside	787.1919	$C_{33}H_{40}O_{22}$	0.283
34.22	杨梅素-3-O-芸香糖苷Myricetin-3-O-rutinoside	625.1404	$C_{27}H_{30}O_{17}$	<0.05
34.52	芹菜素-6-C-葡萄糖酰-8-C-阿拉伯糖苷Apigenin-6-C-glucosyl-8-C-arabinoside	563.1400	$C_{26}H_{28}O_{14}$	<0.01
35.20	槲皮素-3-O-半乳糖酰芸香糖苷Quercetin-3-O-galactosylrutinoside	771.1979	$C_{33}H_{40}O_{21}$	<0.05
35.73	槲皮素-3-O-葡萄糖酰芸香糖苷Quercetin-3-O-glucosylrutinoside	771.1984	$C_{33}H_{40}O_{21}$	<0.01
36.33	牡荆素-2-O-鼠李糖苷Rhamnosylvitexin	577.1566	$C_{27}H_{30}O_{14}$	<0.01
36.35	芦丁Rutin*	609.1454	$C_{27}H_{30}O_{16}$	<0.05
36.39	山柰酚-3-O-半乳糖酰芸香糖苷Kaempferol-3-O-galactosylrutinoside	755.2025	$C_{33}H_{40}O_{20}$	<0.01
37.13	山柰酚-3-O-葡萄糖酰芸香糖苷Kaempferol-3-O-glucosylrutinoside	755.2026	$C_{33}H_{40}O_{20}$	<0.01
37.86	山柰酚-3-O-芸香糖苷Kaempferol-3-O-rutinoside*	593.1506	$C_{27}H_{30}O_{15}$	0.101
46.42	山柰酚-3-O-二-对香豆酰己糖苷Kaempferol-3-O-di-p-coumaroylhexoside	739.1660	$C_{39}H_{32}O_{15}$	<0.01
	可水解单宁Hydrolyzable tannins(9种)			
4.96	*β*-葡萄糖苷异构体1 *β*-Glucogallin isomer 1	331.0665	$C_{13}H_{16}O_{10}$	<0.01
5.75	*β*-葡萄糖苷*β*-Glucogallin*	331.0665	$C_{13}H_{16}O_{10}$	<0.01
6.82	*β*-葡萄糖苷异构体2 *β*-Glucogallin isomer 2	331.0665	$C_{13}H_{16}O_{10}$	<0.01
8.49	没食子儿茶素葡萄糖苷Gallocatechin-glucoside	467.1188	$C_{21}H_{24}O_{12}$	0.065
13.20	二没食子酰葡萄糖异构体1 Digalloyl glucose isomer 1	483.0771	$C_{20}H_{20}O_{14}$	<0.01
15.29	二没食子酰葡萄糖异构体2 Digalloyl glucose isomer 2	483.0776	$C_{20}H_{20}O_{14}$	<0.01
18.11	二没食子酰葡萄糖Digalloyl glucose	483.0771	$C_{20}H_{20}O_{14}$	<0.01
22.09	木麻黄素Strictinin	633.0728	$C_{27}H_{22}O_{18}$	0.170
33.88	三没食子酰葡萄糖Trigalloyl glucose	635.0880	$C_{27}H_{24}O_{18}$	<0.01
	酚酸Phenolic acid(9种)			
1.48	咖啡酰己糖苷Caffeic acid hexoside	341.1083	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.211

续表 3

保留时间(min)	化合物	质荷比	分子式	*P*值
5.08	没食子酸GA*	169.0129	$C_7H_6O_5$	<0.01
6.34	3-O-没食子酰奎宁酸3-O-Galloylquinic acid	343.0664	$C_{14}H_{16}O_{10}$	<0.01
11.31	4-咖啡酰奎宁酸异构体4-Caffeoylquinic acid isomer	353.0881	$C_{16}H_{18}O_9$	0.335
14.43	反式-4-p-对香豆酰奎宁酸Trans-4-p-coumaroylquinic acid	337.0925	$C_{16}H_{18}O_8$	<0.01
16.94	绿原酸Chlorogenic acid	353.0877	$C_{16}H_{18}O_9$	<0.01
18.81	4-咖啡酰奎宁酸4-Caffeoylquinic acid	353.0881	$C_{16}H_{18}O_9$	<0.01
21.05	反式-5-p-对香豆酰奎宁酸Trans-5-p-coumaroylquinic acid	337.0928	$C_{16}H_{18}O_8$	<0.01
26.77	顺式-5-p-对香豆酰奎宁酸Cis-5-p-coumaroylquinic acid	337.0925	$C_{16}H_{18}O_8$	<0.01
	有机酸Qrganic acid(4种)			
1.46	奎宁酸D-(-)-quinic acid*	191.0548	$C_7H_{12}O_6$	<0.01
1.54	柠檬酸Citric acid	191.0184	$C_6H_8O_7$	<0.01
2.22	柠檬酸异构体Citric acid isomer	191.0184	$C_6H_8O_7$	0.092
2.63	异柠檬酸Isocitric acid	191.0186	$C_6H_8O_7$	<0.01

注：*表示化合物经标准品验证；*P*<0.05表示样品间存在显著差异。

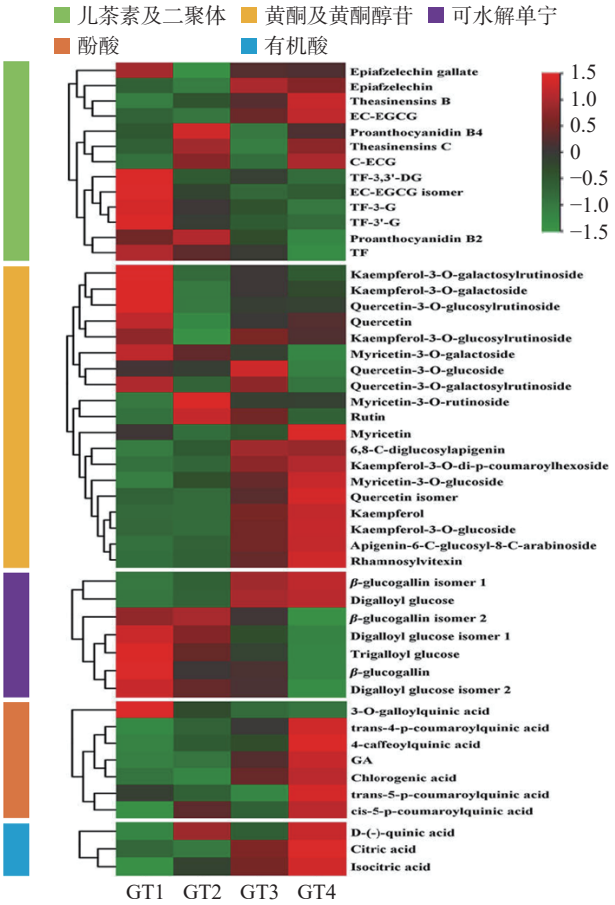


图 1　不同杀青温度处理绿茶中非挥发性代谢物差异热图

Fig.1　Translation of heatmap of non-volatile metabolite differences in green tea processed at different fixing temperatures

两组绿茶涩味较重的原因之一。进一步分析发现，GT3 与 GT4 中黄酮醇(如山柰酚、杨梅素)含量总体呈现较高的含量，表明高温条件可有效促进黄酮苷类物质降解，释放出游离苷元。与此同时，黄酮-C-糖苷类物质如芹菜素-6,8-C-二葡萄糖苷、芹菜素-6-C-葡萄糖酰-8-C-阿拉伯糖苷及牡荆素-2-O-鼠李糖苷的含量呈现随杀青温度增加而上升的趋势，这与 PENG 等[17] 发现芹菜素与葡萄糖热作用下聚合的现象相吻合。此外，叶青青等[18] 通过感官组学表明，牡荆素-2-O-鼠李糖苷含量与绿茶饮料的涩味程度呈极显著正相关。

2.3.3　酚酸及其衍生物　酚酸是一类具有羟基与羧基的芳香族化合物，其对绿茶苦涩味的直接贡献较小，但能与其他呈味物质相互作用影响茶汤滋味特征。例如绿原酸、没食子酸可协同增强 EGCG 苦涩程度，且浓度越高协同效应越强[19]。反式-4-p-对香豆酰奎宁酸、反式-5-p-对香豆酰奎宁酸及顺式-5-p-对香豆酰奎宁酸也已被多项研究鉴定为关键涩味活性物质[20−21]。本研究中，有 7 种酚酸化合物在不同样品间呈现显著差异(*P*<0.05)。除 3-O-没食子酰奎宁酸以外，其余 6 种均在 GT4 样品中富集。此外，GT3 中同样具有较高含量的绿原酸与没食子酸，显著(*P*<0.05)高于 GT1 与 GT2。

本研究还鉴定出 7 个具有显著差异的可水解单宁，包括 3 种没食子酰化的葡萄糖类及它们的异构体。该类化合物可作为绿茶品质分级的潜在标记物，对绿茶滋味特征同样具有重要作用[22]。其中，二没食子酰葡萄糖、*β*-葡萄糖苷异构体 1 在 GT3 与 GT4 中的含量较高，其余 5 种化合物含量则在 GT1 与 GT2 中更高，呈现出随杀青温度增加而下降的趋势。该结果可能归因于高温有效促进了酚酸类糖苷分解，释放出葡萄糖和游离酚酸[10]。奎宁酸、柠檬酸及异柠檬酸属于有机酸，与茶汤酸味涩味程度具有较强的相关性[23−24]。本研究中 3 种有机酸均在 GT4 中含量较高。

2.4　挥发性成分分析

2.4.1　基于 GC-MS 的挥发性成分分析　通过气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对 4 组绿茶中挥发性成分进行分析，共鉴定出 43 种化合物，包括 20 种醇类、10 种醛类、4 种酮类、4 种酯类、2 种烃类及含硫、含氮、酚类化合物各 1 种(表 4)。本研究中，茶吡咯仅在 GT3 与 GT4 中检测出，该化合物对茶叶焙火过程中形成的高火香、烘烤香具有重要作用[25]。

表 4 不同杀青温度处理绿茶中挥发性化合物含量

Table 4 Contents of volatile compounds of green tea with different fixation temperature treatments

保留时间（min）	化合物	CAS	气味描述	RI[a]	RI[b]	鉴定方式	质量浓度（μg/L）			
							GT1	GT2	GT3	GT4
	醇类（20种）						730.41±22.80[b]	807.24±18.75[a]	587.47±33.39[c]	596.25±41.98[c]
6.473	正戊醇*	71-41-0	香脂	763	764	MS/RI/STD	52.47±2.84[b]	63.45±1.31[a]	46.04±1.16[c]	47.79±2.87[c]
10.223	顺-3-己烯醇*	928-96-1	青草气	852	853	MS/RI/STD	15.34±1.32[a]	15.33±0.84[a]	12.42±0.60[b]	12.17±1.05[b]
10.971	正己醇	111-27-3	花香	867	867	MS/RI	1.99±0.20[b]	2.36±0.10[a]	1.90±0.13[b]	2.06±0.11[b]
16.741	1-辛烯-3-醇*	3391-86-4	蘑菇	978	979	MS/RI/STD	2.04±0.17[c]	3.26±0.13[a]	2.29±0.22[c]	2.65±0.31[b]
17.233	桃金娘烷醇	51152-12-6	/	987	/	MS	3.71±0.34[c]	4.59±0.21[a]	3.99±0.31[bc]	4.34±0.19[ab]
19.293	2-乙基己醇	104-76-7	玫瑰	1024	1026	MS/RI	1.84±0.15[c]	2.09±0.12[b]	1.83±0.09[c]	2.42±0.12[a]
19.453	苯甲醇*	100-51-6	甜香、花香	1028	1030	MS/RI/STD	224.25±14.51[b]	249.75±3.80[a]	200.49±15.01[c]	204.33±19.38[bc]
21.527	芳樟醇氧化物Ⅰ	34995-77-2	花香	1064	1065	MS/RI	2.64±0.15[a]	2.71±0.11[a]	1.99±0.18[b]	2.04±0.15[b]
21.638	正辛醇*	111-87-5	苦杏仁、焦味	1066	1068	MS/RI/STD	5.17±0.24[c]	7.13±0.24[a]	5.93±0.36[b]	6.91±0.27[a]
22.550	芳樟醇氧化物Ⅱ	5989-33-3	花香	1083	1080	MS/RI	4.15±0.26[b]	4.89±0.33[a]	3.49±0.37[c]	3.19±0.11[c]
23.363	芳樟醇*	78-70-6	花香	1097	1099	MS/RI/STD	13.65±0.94[ab]	14.99±0.56[a]	14.30±1.77[a]	12.51±0.59[b]
23.568	二氢芳樟醇	29957-43-5	/	1101	1106	MS/RI	1.30±0.09[d]	1.64±0.06[c]	2.77±0.18[b]	4.25±0.12[a]
23.928	苯乙醇*	60-12-8	玫瑰、蜂蜜	1107	1109	MS/RI/STD	121.49±7.63[ab]	132.92±2.86[a]	109.22±6.09[c]	114.93±11.23[bc]
27.327	芳樟醇氧化物Ⅲ	39028-58-5	木香、中药	1167	1173	MS/RI	0.98±0.02[a]	0.96±0.09[a]	0.98±0.03[a]	1.00±0.05[a]
27.547	正壬醇	143-08-8	脂肪、青味	1171	1172	MS/RI	1.08±0.04[ab]	1.11±0.05[a]	1.02±0.05[b]	1.01±0.05[b]
27.596	芳樟醇氧化物Ⅳ	14009-71-3	柑橘	1172	1175	MS/RI	1.84±0.08[a]	1.95±0.12[a]	1.93±0.21[a]	1.78±0.16[a]
28.667	α-松油醇	98-55-5	茴香、薄荷	1191	1190	MS/RI	1.83±0.08[a]	1.83±0.08[a]	1.56±0.10[b]	1.55±0.06[b]
30.274	橙花醇*	106-25-2	甜香	1222	1226	MS/RI/STD	1.56±0.11[b]	1.78±0.11[a]	1.29±0.10[c]	1.25±0.11[c]
31.735	香叶醇*	106-24-1	玫瑰	1251	1254	MS/RI/STD	272.10±6.25[b]	293.46±20.04[a]	173.03±8.43[c]	169.05±10.17[c]
43.903	雪松醇	77-53-2	木香	1610	1608	MS/RI	0.99±0.03[b]	1.01±0.02[b]	0.99±0.02[b]	1.05±0.01[a]
	醛类（10种）						205.53±11.05[c]	244.96±5.95[a]	224.63±5.65[b]	240.11±18.45[ab]
3.731	2-甲基丁醛*	96-17-3	可可、麦芽	648	646	MS/RI/STD	21.06±1.76[c]	23.22±0.98[bc]	24.52±1.42[b]	39.57±2.85[a]
4.288	戊醛*	110-62-3	杏仁、麦芽	696	698	MS/RI/STD	20.05±3.61[b]	25.82±3.67[a]	19.04±0.95[b]	20.63±3.89[b]
7.647	己醛*	66-25-1	青气、脂肪	798	800	MS/RI/STD	83.19±4.3[b]	99.48±5.79[a]	83.63±5.24[b]	74.03±6.95[c]
12.537	庚醛*	111-71-7	柑橘、脂肪	899	901	MS/RI/STD	24.45±0.99[b]	29.28±1.23[a]	27.88±0.50[a]	28.32±1.38[a]
15.612	苯甲醛*	100-52-7	杏仁、焦糖	957	958	MS/RI/STD	4.13±0.22[b]	5.36±0.53[a]	4.50±0.63[b]	4.86±0.40[ab]
17.917	正辛醛*	124-13-0	柠檬、青味	1000	1001	MS/RI/STD	1.49±0.08[a]	1.49±0.03[a]	1.54±0.06[a]	1.54±0.03[a]
19.937	苯乙醛*	122-78-1	甜香、蜂蜜	1036	1039	MS/RI/STD	30.96±3.30[c]	39.42±0.72[b]	41.93±2.12[b]	48.28±5.73[a]
23.637	正壬醛*	124-19-6	柑橘、青味	1102	1102	MS/RI/STD	14.98±1.18[c]	16.78±0.79[b]	17.44±0.84[ab]	18.35±0.49[a]
29.337	癸醛	112-31-2	橙皮、牛油	1203	1207	MS/RI	3.68±0.63[a]	2.47±0.31[b]	2.93±0.56[ab]	3.30±0.38[a]
32.539	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	141-27-5	柠檬、薄荷	1266	1270	MS/RI	1.53±0.10[a]	1.64±0.06[a]	1.23±0.10[b]	1.24±0.05[b]
	酮类（4种）						68.74±2.29[b]	84.33±4.99[a]	75.18±6.68[ab]	74.97±7.81[ab]
17.000	2,3-辛二酮	585-25-1	/	983	987	MS/RI	3.90±0.23[c]	5.19±0.25[ab]	4.86±0.33[b]	5.48±0.44[a]
37.561	顺茉莉酮*	488-10-8	茉莉花香	1389	1391	MS/RI/STD	62.00±1.95[b]	75.68±4.57[a]	66.99±6.12[b]	66.04±6.81[b]
39.366	香叶基丙酮	689-67-8	果香	1445	1456	MS/RI	1.39±0.06[b]	1.50±0.12[b]	1.79±0.09[a]	1.87±0.28[a]
40.309	β-紫罗兰酮*	79-77-6	紫罗兰、花香	1477	1480	MS/RI/STD	1.44±0.08[b]	1.96±0.10[a]	1.55±0.38[ab]	1.59±0.37[ab]
	酯类（4种）						25.08±0.82[b]	27.18±0.55[a]	22.18±1.22[c]	24.64±0.40[b]
26.866	乙酸苯甲酯	140-11-4	清新	1159	1162	MS/RI	4.79±0.41[a]	4.62±0.22[a]	2.06±0.18[b]	2.13±0.13[b]
28.461	水杨酸甲酯*	119-36-8	薄荷、冬青油	1187	1190	MS/RI/STD	17.49±0.48[b]	20.02±0.37[a]	18.03±1.06[b]	20.32±0.26[a]
34.984	香叶酸甲酯	1189-09-9	果香	1320	1322	MS/RI	1.06±0.04[c]	1.19±0.07[b]	1.22±0.05[ab]	1.28±0.03[a]
37.111	乙酸橙花酯	141-12-8	果香	1377	1381	MS/RI	1.74±0.04[a]	1.35±0.06[b]	0.87±0.02[c]	0.91±0.01[c]
	烃类（2种）						2.01±0.98[b]	2.26±0.11[a]	2.04±0.18[b]	2.37±0.15[a]
19.700	(E)-β-罗勒烯	3779-61-1	甜香、药草	1032	1032	MS/RI	1.14±0.03[b]	1.23±0.06[a]	1.17±0.05[ab]	1.20±0.04[ab]
20.227	罗勒烯*	13877-91-3	花香	1041	1037	MS/RI/STD	0.87±0.07[b]	1.03±0.07[ab]	0.87±0.17[b]	1.16±0.11[a]
	其他类（3种）						702.25±54.94[c]	854.83±88.34[ab]	760.73±57.58[bc]	904.39±69.49[a]
2.380	二甲基硫醚*	75-18-3	熟玉米	498	515	MS/RI/STD	700.48±54.93[c]	852.88±88.37[ab]	758.02±57.6[bc]	901.59±69.47[a]
20.143	茶吡咯	2167-14-8	烘烤味	1040	1039	MS/RI	–	–	0.91±0.04[b]	1.15±0.08[a]
41.109	2,4-二叔丁基酚	96-76-4	药香	1503	1502	MS/RI	1.78±0.14[b]	1.94±0.05[a]	1.79±0.04[b]	1.65±0.10[b]
	挥发性成分总量						1734.02±33.73[c]	2020.80±66.36[a]	1672.22±51.10[c]	1842.74±105.17[b]

注：*表示化合物经标准品进行绝对定量，其余化合物采用癸酸乙酯标准曲线进行定量分析；RI[a]表示根据正构烷烃计算得出的保留指数，RI[b]表示NIST库中相似色谱分析条件下的保留指数；鉴定方式中MS、RI、STD分别为质谱信息、保留时间、标准品；“–”表示未检出；气味描述源于https://www.flavornet.org。

挥发性成分定量分析显示，GT2 中挥发性物质总量高达 2020.80±66.36 μg/L，显著高于其他三组（P<0.05）；GT4 次之，总量为 1842.74±105.17 μg/L。其中，二甲基硫醚（700.48±54.93~901.59±69.47 μg/L）、香叶醇（169.05±10.17~293.46±20.04 μg/L）、苯甲醇（200.49±15.01~249.75±3.80 μg/L）及苯乙醇（109.22±6.09~132.92±2.86 μg/L）在 4 组绿茶中呈现出较高的含量，占挥发性物质总量的 74.19%~76.02%。这些化合物所呈现的花香、甜香及独特的玉米风味，已被多项研究证实为绿茶的重要香气组分[26-28]。进一步分析发现，GT1 与 GT2 中带有花果香、甜香、清鲜等愉悦风味的挥发性成分含量及占比均显著高于 GT3 与 GT4（P<0.05）；而带有焦味、烘烤香味的挥发性成分则呈现完全相反的趋势（图 2(A)~图 2(B)）。这些特征性风味物质的含量、气味类型及占比差异，可能是构成不同杀青程度绿茶香气特征的重要因素。

2.4.2　差异化合物分析　采用偏最小二乘判别分析（PLS-DA）对鉴定出的 43 种挥发性成分进行分析。图 2(C)结果显示（R^2X=0.991，R^2Y=0.989，Q^2=0.889），4 组不同杀青程度绿茶可分成 3 类：GT1 单独聚集于第一象限；GT2 聚集于第四象限；GT3 与 GT4 则在第二、三象限分布且距离较近，表明后两组挥发性代谢谱具有相似性。图 2(D)表明模型可靠且无过度拟合。基于以上算法，筛选出 10 种组间差异的标志物（VIP>1 且 P<0.05），包括二甲基硫醚、2-甲基丁醛、正戊醇、己醛、庚醛、苯甲醇、苯乙醛、苯乙醇、香叶醇、顺茉莉酮。

通常认为 OAV>1 表示化合物对整体香气具有贡献作用，ACI 则表示该化合物对整体香气的贡献程度。如表 5 所示，共鉴定出 16 种 OAV>1 的化合物，气味属性涵盖花香、果香、甜香、青气、木香、焦味、谷物及蘑菇味等。其中，二甲基硫醚（OAV：636.80~819.63）、香叶醇（OAV：153.68~266.78）、顺茉莉酮（OAV：238.45~291.06）及 β-紫罗兰酮（OAV：206.43~279.71）是本研究中 4 组绿茶特征香气的主要呈香物质。二甲基硫醚具有独特的熟玉米甜味，已被多项研究鉴定为绿茶新茶香、清香的关键化合物[26,29]；具有典型花香特征的香叶醇、顺茉莉酮及 β-紫罗兰酮，其较高的呈香活性对绿茶清香、栗香及花香呈现同样具有重要贡献[30-32]。ACI 分析显示，GT1 与 GT2 组中花香、果香及甜香味化合物总 ACI 分别为 51.04%、50.87%，明显高于 GT3 与 GT4（47.29%、43.06%）。2-甲基丁醛是美拉德反应的特征产物[25]，其 ACI 总体呈现随杀青温度增加而上升。这表明热处理强度的提升促进了美拉德反应，导致焦香味物质的积累，进而影响绿茶整体香气轮廓。

基于以上分析，最终筛选出 5 种组间差异的关键呈香活性物质（VIP>1、OAV>1 且 ACI>1%），包括二甲基硫醚、香叶醇、顺茉莉酮、己醛及 2-甲基丁醛。除了具有麦芽风味的 2-甲基丁醛，其余化合物均在 GT2 中富集，推测是该绿茶呈现清香高扬的重要原因。己醛本身呈现典型的青气特征，但通过与其他挥发性成分协同作用，已被证实对绿茶清香品质的形成具有重要贡献[33]。

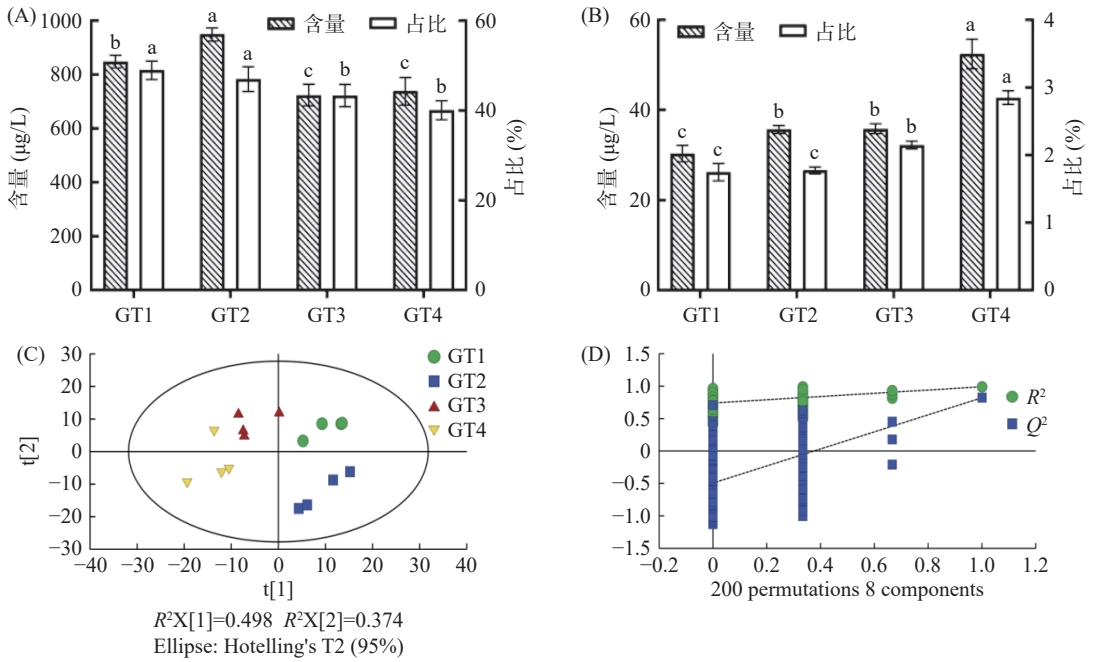


图 2　不同杀青温度处理绿茶中挥发性成分分析

Fig.2　Analysis of volatile compounds of green tea with different fixation temperature treatments

注：(A)具有花果香、甜香的挥发性成分含量及占比；(B)具有烘烤香味的挥发性成分含量及占比；(C)PLS-DA 得分图；(D)置换检验。

表 5 4 组绿茶中 OAV>1 的化合物

Table 5 Compounds with OAV>1 in four green tea samples

化合物	气味阈值(μg/L)	气味描述	OAV				ACI(%)			
			GT1	GT2	GT3	GT4	GT1	GT2	GT3	GT4
二甲基硫醚	1.1	熟玉米	636.80	775.35	689.11	819.63	44.62	44.94	48.20	52.11
香叶醇	1.1	玫瑰	247.36	266.78	157.30	153.68	17.33	15.46	11.00	9.77
顺茉莉酮	0.26	茉莉花香	238.45	291.06	257.65	253.99	16.71	16.87	18.02	16.15
β-紫罗兰酮	0.007	紫罗兰、花香	206.43	279.71	220.79	226.79	14.47	16.21	15.44	14.42
己醛	2.4	青气、脂肪	34.66	41.45	34.85	30.84	2.43	2.40	2.44	1.96
2-甲基丁醛	1	可可、麦芽	21.06	23.22	24.52	39.57	1.48	1.35	1.71	2.52
正壬醛	1.1	柑橘、青味	13.62	15.26	15.85	16.68	0.95	0.88	1.11	1.06
庚醛	2.8	柑橘、脂肪	8.73	10.46	9.96	10.12	0.61	0.61	0.70	0.64
芳樟醇	2.7	花香、薰衣草	5.06	5.55	5.29	4.63	0.35	0.32	0.37	0.29
苯乙醛	6.3	甜香、蜂蜜	4.91	6.26	6.66	7.66	0.34	0.36	0.47	0.49
正辛醛	0.587	柠檬、青味	2.53	2.53	2.62	2.63	0.18	0.15	0.18	0.17
雪松醇	0.5	木香	1.98	2.02	1.98	2.10	0.14	0.12	0.14	0.13
戊醛	12	杏仁、麦芽	1.67	2.15	1.59	1.72	0.12	0.12	0.11	0.11
1-辛烯-3-醇	1.5	蘑菇	1.36	2.17	1.53	1.76	0.10	0.13	0.11	0.11
癸醛	3	橙皮、牛油	1.23	<1	<1	1.10	0.09	-	-	0.07
顺-3-己烯醇	13	青草气	1.18	1.18	<1	<1	0.08	0.07	-	-

注: 挥发性化合物气味阈值来源于*Odour Thresholds*。

3 结论

本研究系统分析了 4 组不同杀青温度的芽型黄山毛峰茶的品质特征及代谢谱差异。结果显示，390 ℃ 滚筒杀青后叶片含水率为 58.14% 的绿茶品质最优。较低的杀青温度(350 ℃)可保持黄山毛峰茶清香品质的形成，但促进了儿茶素物质的氧化反应，生成了较多的茶黄素物质，不利于茶汤的滋味品质。随着杀青温度增加，杀青叶含水率降低，绿茶外形色泽由翠绿鲜活逐渐转为嫩绿、黄绿，润度明显下降；香气品质由清香逐渐转为栗香、豆香，且滋味鲜醇度减弱，苦涩味增强，即降低了黄山毛峰茶品质特征。非挥发性代谢物分析显示，适度的杀青温度使得游离氨基酸物质含量较高，而较高的杀青温度则促进了苦涩味成分的积累，比如非表型儿茶素、黄酮-C-糖苷、酚酸及有机酸。挥发性代谢物分析显示，适度的杀青温度同样能有效增加花果香、甜香风味的化合物含量及占比，而杀青温度过高会促进美拉德反应产物生成，如茶吡咯、2-甲基丁醛。本研究结果为早期、芽型黄山毛峰茶的优质生产提供了理论参考。

© The Author(s) 2026. 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] OUYANG W, NING J M, ZHU X Z, et al. UPLC-ESI-MS/MS analysis revealed the dynamic changes and conversion mechanism of non-volatile metabolites during green tea fixation[J]. LWT, 2024, 198: 116010.

[2] 刘跃云, 黄立, 赵先明. 不同杀青处理对条形“宜宾早茶”品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2022, 50(7): 176−180. [LIU Y Y, HUANG L, ZHAO X M, et al. Effect of different fixing treatments on the quality of long-shape Yibin early tea[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2022, 50(7): 176−180.]

[3] SHAN X J, DENG Y L, NIU LC, et al. The influence of fixation temperature on Longjing tea taste profile and the underlying non-volatile metabolites changes unraveled by combined analyses of metabolomics and E-tongue[J]. LWT, 2024, 191: 115560.

[4] 汪蓓, 舒娜, 陆安霞, 等. 不同杀青温度对绿茶香型形成的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(4): 197−203. [WANG B, SHU N, LU A X, et al. Aroma formation of green tea effected by different pan-fire temperature[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(4): 197−203.]

[5] WANG X, HE C X, CUI L Y, et al. Effects of different expansion temperatures on the non-volatile qualities of tea stems[J]. Foods, 2024, 13(3): 398.

[6] 夏涛. 制茶学(第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2014: 47−53. [XIA T. Tea processing (third edition)[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2014: 47−53.]

[7] 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. [ZHANG X L, ZHOU H C, LIU Y Q, 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.]

[8] 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.

[9] 刘亚芹, 王辉, 朱林, 等. 茶树品种对祁门红茶挥发性代谢谱及关键呈香物质的影响[J]. 食品科学, 2025, 46(8): 211−220. [LIU Y Q, WANG H, ZHU L, et al. Effect of tea cultivars on the volatile metabolite profile and key odorants of keemun black tea[J]. Food Science, 2025, 46(8): 211−220.]

[10] XUE J J, LIU P P, FENG L, et al. Insights into the effects of fixation methods on the sensory quality of straight-shaped green tea and dynamic changes of key taste metabolites by widely targeted

metabolomic analysis[J]. Food Chemistry: X, 2023, 20: 100943.
[11] FAN F, SHI M, NIE Y, et al. Differential behaviors of tea catechins under thermal processing: Formation of non-enzymatic oligomers[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 347−354.
[12] 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.]
[13] SCHARBERT S, HOFMANN T. Molecular definition of black tea taste by means of quantitative studies, taste reconstitution, and omission experiments[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(13): 5377−5384.
[14] 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.]
[15] 宛晓春. 茶叶生物化学(第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 173−179. [WAN X C. Tea biochemistry (third edition)[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 173−179.]
[16] LIU F, WANG Y, CORKE H, et al. Dynamic changes in flavonoids content during congou black tea processing[J]. LWT, 2022, 170.
[17] PENG J K, DAI W D, LU M L, et al. New insights into the influences of baking and storage on the nonvolatile compounds in oolong tea: A nontargeted and targeted metabolomics study[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131872.
[18] 叶青青, 刘盼盼, 汪芳, 等. 不同产地无糖绿茶饮料滋味特征差异分析[J]. 食品科学, 2019, 40(19): 23−31. [YE Q Q, LIU P P, WANG F, et al. Differences in taste characteristics of sugar-free green tea beverages from different producing areas[J]. Food Science, 2019, 40(19): 23−31.]
[19] CHEN Y H, ZHANG Y H, CHEN G S, et al. Effects of phenolic acids and quercetin-3-O-rutinoside on the bitterness and astringency of green tea infusion[J]. npj Science of Food, 2022, 6(1): 8.
[20] WEN M C, HAN Z S, CUI Y Q, et al. Identification of 4-O-p-coumaroylquinic acid as astringent compound of keemun black tea by efficient integrated approaches of mass spectrometry, turbidity analysis and sensory evaluation[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130803.
[21] HUANG A, JIANG Z D, TAO M, et al. Targeted and nontargeted metabolomics analysis for determining the effect of storage time on the metabolites and taste quality of keemun black tea[J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129950.
[22] HAN Z S, WEN M C, ZHANG H W, et al. LC-MS based metabolomics and sensory evaluation reveal the critical compounds of different grades of Huangshan maofeng green tea[J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131796−131796.
[23] 祁丹丹, 戴伟东, 谭俊峰, 等. 杀青方式对夏季绿茶化学成分及滋味品质的影响[J]. 茶叶科学, 2016, 36(1): 18−26. [QI D D, DAI W D, TAN J F, et al. Study on the effects of the fixation methods on the chemical components and taste quality of summer green tea[J]. Journal of Tea Science, 2016, 36(1): 18−26.]
[24] SHAN X J, YU Q Y, CHEN L, et al. Analyzing the influence of withering degree on the dynamic changes in non-volatile metabolites and sensory quality of Longjing green tea by non-targeted metabolomics[J]. Frontiers in Nutrition, 2023, 10: 1104926.
[25] WANG Y, DUAN Y, SONG H. Dynamic changes in Qidan aroma during roasting: Characterization of aroma compounds and their kinetic fitting[J]. Foods, 2024, 13(11): 1611.
[26] 舒畅. 龙井茶特征香气成分分析及鉴定研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016. [SHU C. Characteristic of aroma-active components of Longjing tea[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.]
[27] XIA D Z, ZHANG J X, XIONG Z C, et al. Effects of different fixation methods on the aroma quality of Anjibai tea[J]. LWT, 2024, 204: 116430.
[28] NIU X J, AO C, YU J Z, et al. GC-MS combined with proteomic analysis of volatile compounds and formation mechanisms in green teas with different aroma types[J]. Foods(Basel, Switzerland), 2024, 13(12): 1848.
[29] 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. [YIN P, WANG J J, WANG Z H, et al. Progress research of the characteristic aroma for the green tea[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(18): 7324−7332.]
[30] 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. [WANG M Q, ZHU Y, ZHANG Y, et al. Analysis of volatile composition and key aroma compounds of green teas with fresh scent flavor[J]. Food Science, 2019, 40(22): 219−228.]
[31] 王华杰, 滑金杰, 余勤艳, 等. 基于 IRAE-HS-SPME/GC-MS 分析杀青方式对绿茶栗香形成的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 209−217. [WANG H J, HUA J J, YU Q Y, et al. Effects of fixation methods on the formation of the chestnut-like aroma of green tea analyzed by infrared-assisted extraction coupled to headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2021, 42(14): 209−217.]
[32] 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.]
[33] KUN J R, YANG Y S, SUN J, et al. Characterization of potential aroma compounds in five aroma types of green tea using the sensomics approach[J]. LWT, 2025, 215: 117177.