

## 基于非靶向代谢组学的春闰与铁观音乌龙茶品质研究

余文权, 李鑫磊, 钟秋生, 林郑和, 单睿阳, 陈志辉, 陈常颂\*

(福建省农业科学院茶叶研究所 福州 350012)

**摘要** 春闰(CG)是单株育种法育成的适制乌龙茶高香新品种。为探明春闰乌龙茶香气滋味特征品质及形成原理,以春闰和铁观音鲜叶为原料分别制成春闰乌龙茶和铁观音乌龙茶,采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF-MS)和超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱(UHPLC-Q-TOF-MS)非靶向代谢组学技术,分析春闰闽南乌龙茶挥发性与非挥发性代谢组分分布特点及其与铁观音乌龙茶的差异。结果表明:春闰乌龙茶挥发性香气组分整体与铁观音的接近,相对含量最高的组分为吲哚,占 10.34%,吲哚、橙花叔醇和茉莉内酯等重要挥发性组分显著高于铁观音乌龙茶。春闰乌龙茶非挥发性组分整体与铁观音乌龙茶差别较大,春闰乌龙茶 EC、ECG 和原儿茶素 BI 等儿茶素单体或二聚体显著低于铁观音乌龙茶,与儿茶素组分具有共同前体的黄酮醇或黄酮糖苷类物质、 $\gamma$ -氨基丁酸、谷氨酸和茶氨酸葡萄糖苷均显著高于铁观音乌龙茶,色氨酸相对含量显著低于铁观音乌龙茶,这可能与春闰乌龙茶中吲哚富集有关。这些共同构成春闰乌龙茶花香持久、茶汤醇爽的品质特征。

**关键词** 春闰; 乌龙茶; 代谢组学; 全二维气相色谱-飞行时间质谱; 超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱

**文章编号** 1009-7848(2022)05-0300-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.05.032

乌龙茶是我国独有的一种茶类,起源于福建,有闽北、闽南、广东及台湾四大产区。近年来乌龙茶产业得到迅猛发展,深受国内外消费者的喜爱。春闰[*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze]是从黄旦自然杂交后代中采用单株育种法育成的乌龙茶新品种(闽审茶 2015001),属灌木型,小叶类,晚生种。春闰生长势较强,持嫩性较强,产量较高,抗性强。制乌龙茶,有特殊香气且浓郁持久,味醇、汤中有香<sup>[1]</sup>,区试点连续 3 年品质高于对照黄旦<sup>[2]</sup>。代谢组学技术是一种高效多靶点地研究小分子物质及其动态变化的技术<sup>[3]</sup>。代谢组学技术可分为靶向技术与非靶向技术。近年来,靶向与非靶向代谢组学技术联合广泛应用于茶叶代谢物发现和动态变化研究<sup>[4-5]</sup>。目前,尚未有针对春闰品种制得的乌龙茶品质特点的代谢组学研究。铁观音是闽南乌龙茶的最重要品种,成茶具有香高、持久等特点。本文采用春闰与铁观音鲜叶为原料,按照闽南乌龙茶工艺分别制成春闰与铁观音乌龙茶成茶。采

用顶空固相微萃取结合全二维气相飞行时间质谱(HS-SPME/GC×GC-TOF-MS)和超高效液相串联四级杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术分析春闰乌龙茶与铁观音乌龙茶之间挥发性与非挥发性代谢物差异,探明春闰品种制作乌龙茶的成茶特征及其形成机理,为进一步指导乌龙茶生产提供理论依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料与试剂

春闰品种鲜叶(CGX)和铁观音品种鲜叶(TGYX)均于 2017 年 5 月采自福建省农业科学院茶叶研究所福安市社口镇茶园。液氮取样,冻干,待测。按照闽南乌龙茶工艺将上述茶树品种鲜叶分别制成春闰毛茶(CGM)和铁观音毛茶(TGYM),冻干、待测<sup>[6]</sup>,每个处理均取 3 份作为技术重复。

色谱级乙腈、甲醇和甲酸,德国 Merck 公司;无水乙醚,上海阿拉丁公司;表儿茶素没食子酸酯(ECG)、表儿茶素(EC)、没食子儿茶素(GC)、色氨酸、谷氨酸、异亮氨酸、伽马氨基丁酸( $\gamma$ -Aminobutyric acid, GABA)、亮氨酸、天门冬氨酸、苯丙氨酸、腺苷、山柰酚-3-O-半乳糖苷、山柰酚-3-O-芸香糖苷、槲皮素-3-O-葡萄糖苷和牡荆素,美国 Sigma 公司;去离子水,美国 Millipore 公司。

**收稿日期:** 2021-05-04

**基金项目:** 国家茶叶产业技术体系项目(CARS-19);福建省属公益类科研院所基本科研专项(2018R1012-6)

**作者简介:** 余文权(1972—),男,博士,教授级高级农艺师

**通信作者:** 陈常颂 E-mail: ccs6536597@163.com

## 1.2 试验仪器与设备

Pegasus 4D 全二维气相色谱-飞行时间质谱 (GC×GC), 美国 LECO 公司; Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)、Infinity 1290 超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱 (UHPLC-Q-TOF-MS)、C18 色谱柱 [Zorbax Eclipse Plus (150 mm×3.0 mm, 1.8 μm)], 美国 Agilent 公司; A11 多功能高速粉碎机, 德国 IKA 公司。

## 1.3 样品前处理

1.3.1 挥发性组分 2018 年 3~5 月, 在中国农业科学院茶叶研究所进行样品前处理。采用顶空固相微萃取法 (HS-SPME) 提取乌龙茶样品的香气成分。具体操作步骤: 精确称取 10 g 茶粉, 加入 15 μL 2 mg/mL 癸酸乙酯和 100 mL 沸蒸馏水于 450

r/min 条件下搅拌, 放入烘箱中 5 min, 接着吸附 40 min 后进行 GC×GC-TOF-MS 及 GC-MS 检测。每个样品做 3 个生物学重复。

1.3.2 非挥发性组分 采用多功能高速粉碎机对上述茶样进行粉碎。称取每个茶叶样品 0.3 g 于 50 mL 离心管中, 以 45 mL 100 °C 蒸馏水浸提 5 min, 每隔 1 min 对离心管上、下摇晃, 然后用高速离心机 (转速 8 000 r/min) 离心 10 min, 取 2 mL 上清液, 过 0.22 μm 滤膜, 基于 UHPLC-Q-TOF-MS 进行代谢组学分析。

## 1.4 分析条件

1.4.1 GC×GC-TOF-MS GC×GC 条件见表 1。质谱: EI; 电离能量: -70 eV; 质量扫描范围: 33~600 m/z; 离子源温度: 220 °C。

表 1 全二维色谱条件

Table 1 Experiment conditions of GC×GC

项目	分析条件
一维柱系统	DB-5MS (30 m×250 μm×0.25 μm)
二维柱系统	DB-17HT (1.9 m×100 μm×0.1 μm)
一维色谱升温程序	60 °C 保持 3.0 min, 以 4.0 °C/min 升至 280 °C, 保持 2.5 min
二维色谱升温程序	65 °C 保持 3.0 min, 以 4.0 °C/min 升至 280 °C, 保持 2.5 min (共 60.5 min)
进样口温度	280 °C
进样模式	不分流进样
载气	氦气
调制器温度	比一维柱温高 15 °C
调制周期	4.0 s, 热吹时间 0.8 s
传输线温度	70 °C

1.4.2 UHPLC-Q-TOF-MS 流动相 A 为 0.1% 甲酸-水, B 为甲醇; 进样量 2 μL。流速 0.4 mL/min。柱温 40 °C。采用梯度洗脱方式: 0~3.5 min, 使用 10% 流动相 B; 3.5~5.5 min, 使用 15% 流动相 B; 5.5~7 min, 使用 32% 流动相 B; 7~12 min, 使用 55% 流动相 B; 12~15.5 min, 使用 75% 流动相 B; 15.5~18 min, 使用 95% 流动相 B; 18~18.1 min, 使用 10% 流动相 B; 18.1~23 min, 使用 10% 流动相 B。质谱: 电喷雾离子化 (ESI), 扫描方式为正离子模式, 毛细管电压 3 500 V, 干燥气温度 300 °C, 流速 8 L/min, 雾化气压强 241 kPa, 鞘气温度 300 °C, 流速 11 L/min, 质谱扫描范围 100~1 000 m/z。

## 2 结果与分析

### 2.1 春闰和铁观音鲜叶及制成的闽南乌龙茶毛茶挥发性组分特征

茶叶中挥发性组分含量虽低, 但对茶叶品质影响大, 特别是乌龙茶。采用 HS-SPME-GC×GC-TOFMS 技术分析春闰和铁观音鲜叶以及制成的闽南乌龙茶毛茶的香气组分, 结合质谱数据库匹配、化合物保留时间、结构谱图及峰面积等方法共鉴定出 572 种挥发性代谢产物。对这些产物进行主成分分析, 如图 1 所示: 第 1 主成分为 53.9%, 第 2 主成分为 18.5%, 共计 72.4%, 包含样本的大部分挥发物信息。春闰和铁观音鲜叶及相应毛茶

在挥发性组分方面表现出良好的分离度,鲜叶样本均位于第1主成分负轴,毛茶样本均位于第1主成分正轴。

从主成分分析载荷图(图2)可以看出,根据坐标位置推测春闰鲜叶中代表性组分为香叶醇、芳樟醇、苯乙醇、 $\alpha$ -蒎烯等,铁观音鲜叶中的代表性组分为乙酸叶醇酯、水杨酸甲酯、反式芳樟醇氧化物等。春闰和铁观音毛茶中的挥发性组分整体较接近,代表性物质为十一烷、十烷、吡啶、 $\beta$ -罗勒烯、苯乙醛、6-甲基-5-庚烯-2-酮、橙花叔醇、茉莉内酯、脱氢芳樟醇、1-辛烯-3-醇、 $\alpha$ -法尼烯等。

## 2.2 春闰和铁观音鲜叶及其毛茶主要挥发性组分相对含量的差异

橙花叔醇、吡啶、法尼烯、 $\beta$ -罗勒烯、茉莉内酯、脱氢芳樟醇等为乌龙茶重要挥发性代谢产物,呈现特征花果香气<sup>[7-11]</sup>。图3显示春闰和铁观音鲜叶及其毛茶之间主要挥发性组分相对含量的差异。春闰鲜叶中相对含量最高的挥发物为香叶醇(9.28%),香叶醇和 $\alpha$ -蒎烯含量显著高于铁观音鲜叶。铁观音鲜叶中相对含量最高的挥发物为乙酸叶醇酯(10.47%),铁观音鲜叶反式芳樟醇氧化物、脱氢芳樟醇和乙酸叶醇酯显著高于春闰鲜叶。

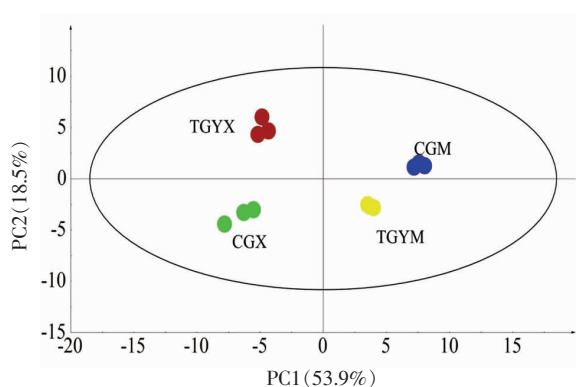


图1 春闰与铁观音挥发性组分主成分分析

Fig.1 Principle component analysis plots of Chungui and Tieguanyin volatiles

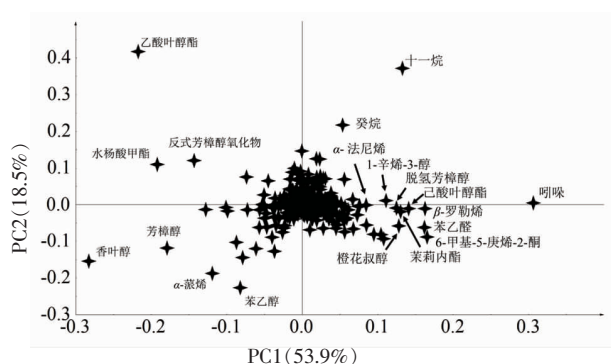
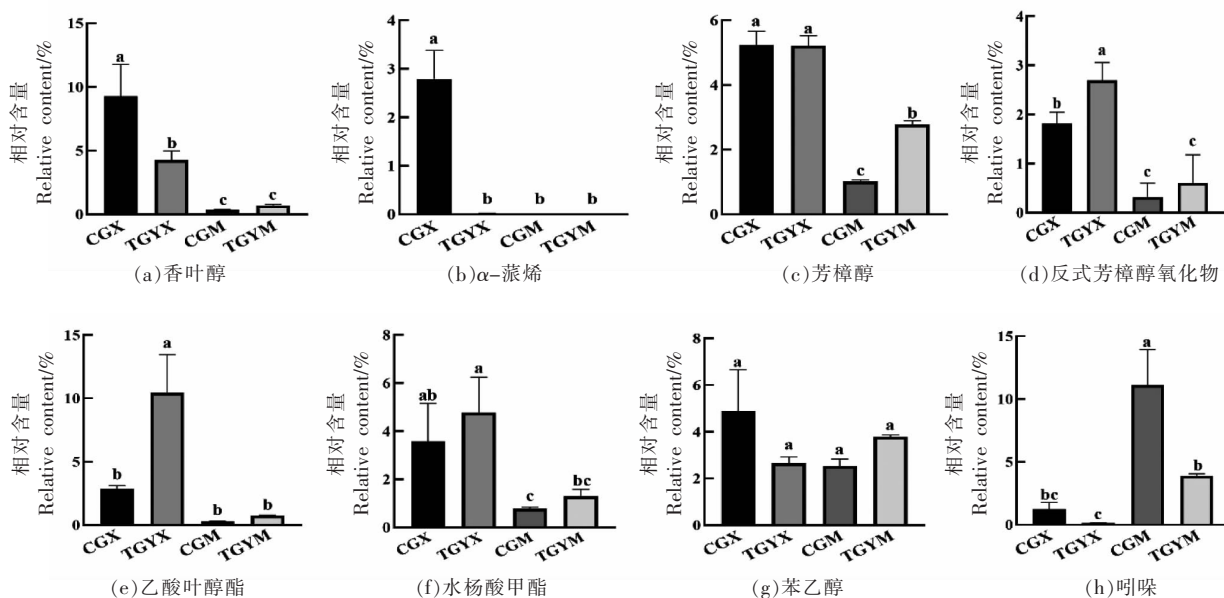
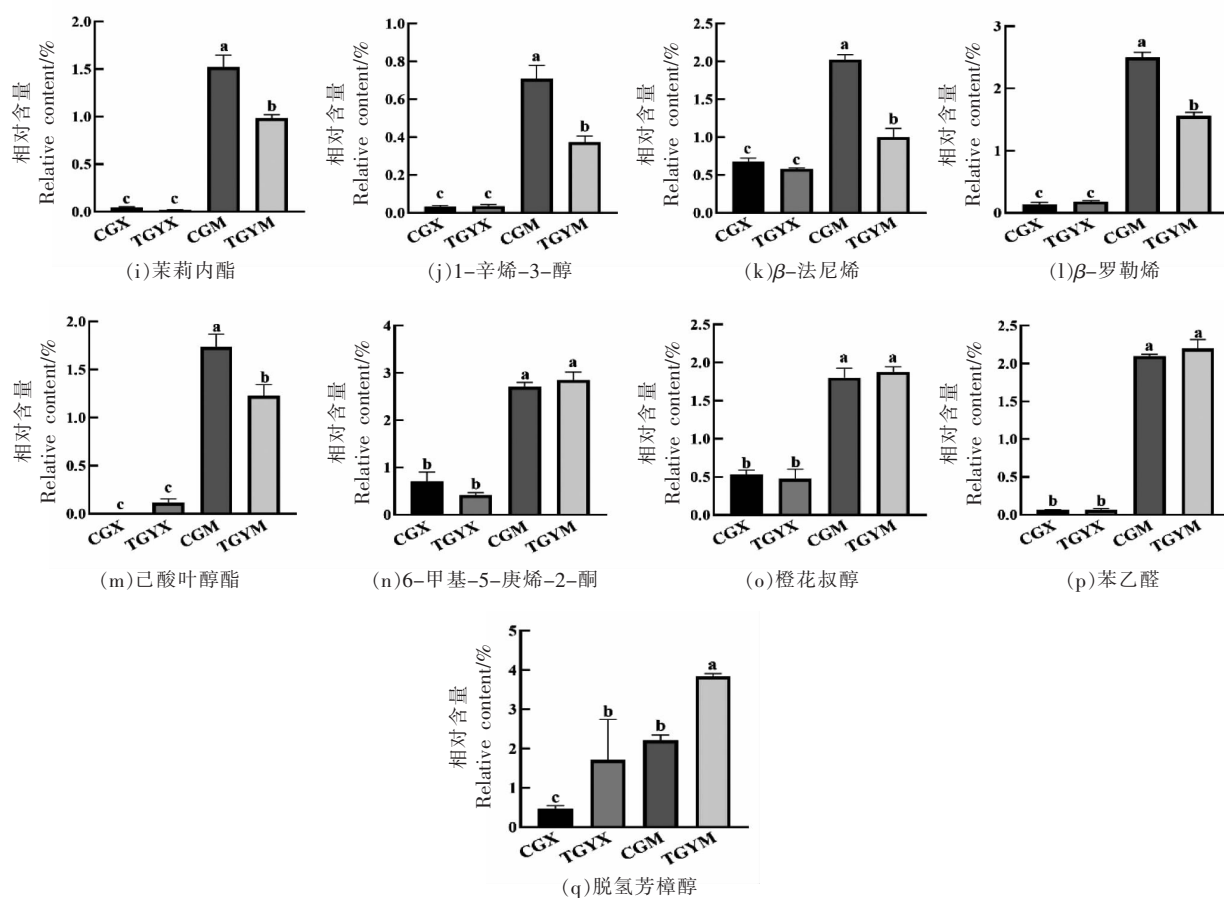


图2 春闰与铁观音挥发性组分载荷图

Fig.2 Loading plots of Chungui and Tieguanyin volatiles





注:图中小写字母不同表示样本之间具有显著差异( $P < 0.05$ )。

图 3 春闰和铁观音乌龙茶中主要挥发性组分差异

Fig.3 Differences of important volatile components in CG and TGY oolong tea

春闰毛茶中相对含量最高的化合物为吡嗪 (11.13%),吡嗪在一定浓度条件下表现为茉莉花香,吡嗪、茉莉内酯、1-辛烯-3-醇、 $\alpha$ -法尼烯、 $\beta$ -罗勒烯、己酸叶醇酯等显著高于铁观音毛茶。铁观音毛茶中相对含量最高的化合物为吡嗪 (3.89%)和脱氢芳樟醇(3.84%),仅脱氢芳樟醇相对含量显著高于春闰毛茶。春闰毛茶和铁观音毛茶中 6-甲基-5-庚烯-2-酮、橙花叔醇和苯甲醛含量无显著差异。

### 2.3 春闰和铁观音鲜叶及制成的闽南乌龙茶毛茶非挥发性组分特征

采用 UHPLC-QTOF-MS 技术测定春闰和铁观音鲜叶及制成的闽南乌龙茶毛茶非挥发性代谢组分,共获得 2 897 个化合物信号,对上述组分进行主成分分析。如图 4 所示,第 1 主成分为 25.9%,第 2 主成分为 23.1%,共计 49%,包含样本一半左

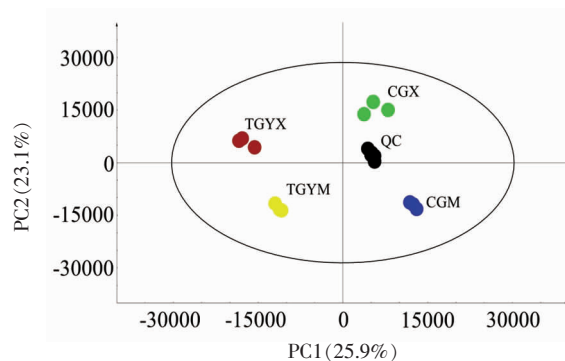


图 4 春闰与铁观音非挥发性组分主成分分析

Fig.4 Principle component analysis plots of Chungui and Tieguanyin non-volatiles

右的信息。样品间表现出良好的分离度,从第 1 主成分看,春闰鲜叶与毛茶均位于第 1 主成分正轴,铁观音鲜叶与毛茶均位于第 1 主成分负轴,说明第 1 主成分体现不同品种间的差异物质;从第 2

表2 春闰乌龙茶与铁观音乌龙茶非挥发性差异代谢物

Table 2 Differential non-volatile metabolites identified in CG oolong tea and TGY oolong tea

差异代谢物名称	保留时间/ min	质荷比 (检测)	质荷比 (理论)	分子质量偏差/ ppm
儿茶素与花青素类				
1 儿茶素 *	10.94	291.0868	291.0863	1.62
2 表儿茶素 *	11.86	291.0865	291.0863	0.58
3 表儿茶素没食子酸酯 *	12.17	443.0982	443.0973	1.96
4 表没食子儿茶素 *	10.79	307.0818	307.0813	1.53
5 没食子儿茶素 *	7.27	307.0818	307.0813	1.53
6 表儿茶素没食子酸酯 *	11.51	459.0931	459.0922	1.86
7 原花青素 B1*	10.64	579.1509	579.1497	2.02
8 原花青素 B3	9.80	579.1512	579.1497	2.49
黄酮醇糖苷类				
9 山柰酚-3-O-葡萄糖苷 *	13.71	449.1085	449.1079	1.23
10 山柰酚-3-O-半乳糖苷 *	13.59	449.1088	449.1079	1.94
11 山柰酚-3-O-葡萄糖基芸香糖苷	13.37	757.2209	757.2186	3.00
12 槲皮素-3-O-葡萄糖苷 *	13.17	465.1038	465.1028	2.09
13 槲皮素-3-O-葡萄糖基芸香糖苷	12.90	773.2153	773.2135	2.29
14 芹菜素-6-C-阿拉伯糖苷-8-C-葡萄糖苷	12.51	565.1567	565.1552	2.45
15 芹菜素-6-C-葡萄糖基-8-C-阿拉伯糖苷	12.35	565.1569	565.1552	2.95
氨基酸类				
16 $\gamma$ -氨基丁酸 *	1.79	104.0709	104.0706	2.88
17 谷氨酸 *	1.94	148.0597	148.0605	-5.61
18 茶氨酸 *	2.14	175.1080	175.1077	1.61
19 茶氨酸葡萄糖苷	2.68	337.1612	337.1606	1.68
20 缬氨酸	2.39	118.0864	118.0863	0.85
21 苯丙氨酸	6.59	166.0863	166.0863	-0.18
22 色氨酸 *	10.16	187.0709	187.0696	6.85
23 异亮氨酸 *	3.99	132.1021	132.1019	1.29
24 亮氨酸 *	3.67	132.1020	132.1019	0.53
25 脯氨酸 *	2.02	116.0708	116.0706	1.62
26 天冬氨酸 *	1.91	134.0446	134.0448	-1.72
27 苏氨酸 *	1.92	120.0648	120.0655	-5.73
酚酸类				
28 4-O-p-香豆酰奎宁酸	11.05	339.1080	339.1075	1.37
29 3-O-p-香豆酰奎宁酸	11.92	339.1075	339.1075	-0.09
香气前体				
30 芳樟醇樱草糖苷	16.15	487.1943	487.1940	0.62
其它				
31 麻黄素	10.43	652.1159	652.1147	1.74
32 茶没食子素	4.99	345.0822	345.0816	1.64
33 可可碱	8.94	181.0722	181.0720	1.05

注:\*表示经标准样品比对的物质。

主成分看,春闰与铁观音鲜叶位于第2主成分正轴,春闰与铁观音毛茶位于第2主成分负轴,说明第2主成分体现加工前、后的差异物质。对上述非挥发性代谢组分离子进行差异化合物筛选【 $P < 0.05$ 、变量投影重要性(VIP)  $> 1$ 、倍数变化(Fold Change)  $> 1.5$ 】和鉴定,共鉴定出33种差异代谢产物,见表2。儿茶素与儿茶素二聚体8种,黄酮醇或黄酮糖苷7种,游离氨基酸组分12种,酚酸2种,香气糖苷前体1种,其它3种。

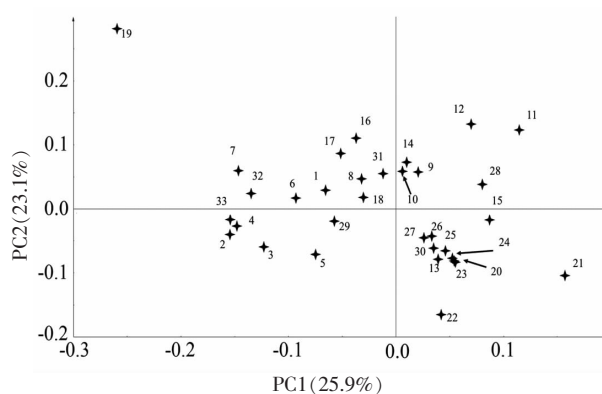
从图5主成分分析载荷图可看出,第1主成分上,正轴分布全部黄酮醇或黄酮糖苷类组分、缬氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、脯氨酸、天冬氨酸、苏氨酸、4-*O-p*-香豆酰奎宁酸和芳樟醇樱草糖苷等为春闰品种代表性组分;负轴分布全部儿茶素与儿茶素二聚体、 $\gamma$ -氨基丁酸、谷氨酸、茶氨酸、茶氨酸葡萄糖苷、3-*O-p*-香豆酰奎宁酸、麻黄素、茶没食子素和茶碱等,为铁观音品种代表性组分。

#### 2.4 春闰和铁观音鲜叶及其毛茶主要非挥发性组分相对含量差异分析

儿茶素是茶叶中最主要的次级代谢产物,占茶树鲜叶干重的12%~24%<sup>[12]</sup>。表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、ECG、表没食子儿茶素(EGC)和EC为茶叶中主要的儿茶素组分。图6显示,差异儿茶素组分为C、EC、ECG、EGC、GC和EGCG,二聚儿茶素组分为原矢车菊素B1和原矢车菊素B3。由于春闰品种鲜叶的EC、ECG和原矢车菊素B1相对含量均显著低于铁观音鲜叶,因此其毛茶儿茶素组分均明显低于铁观音品种。

黄酮或黄酮醇糖苷类物质与儿茶素组分含有相同的前体,包括槲皮素、山柰酚、杨梅素及其相应糖苷。黄酮或黄酮醇糖苷类物质占茶树鲜叶的总酚类物质最高达13%左右<sup>[14]</sup>。图6显示,差异黄酮或黄酮醇糖苷组分为山柰酚-3-*O*-葡萄糖苷、山柰酚-3-*O*-半乳糖苷、山柰酚-3-*O*-葡萄糖基芸香糖苷、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷、槲皮素-3-*O*-葡萄糖基芸香糖苷、芹菜素-6-阿拉伯糖-8-葡萄糖苷和芹菜素-6-葡萄糖-8-阿拉伯糖苷。黄酮或黄酮醇糖苷类物质无论在鲜叶还是毛茶中,春闰品种均明显高于铁观音品种。

茶叶中富含多种氨基酸,目前,从茶叶中共鉴



注:图中数字为表2中化合物序号。

图5 春闰与铁观音乌龙茶非挥发性组分载荷图

Fig.5 Loading plots of non-volatiles components of Chungui and Tieguanyin oolong tea

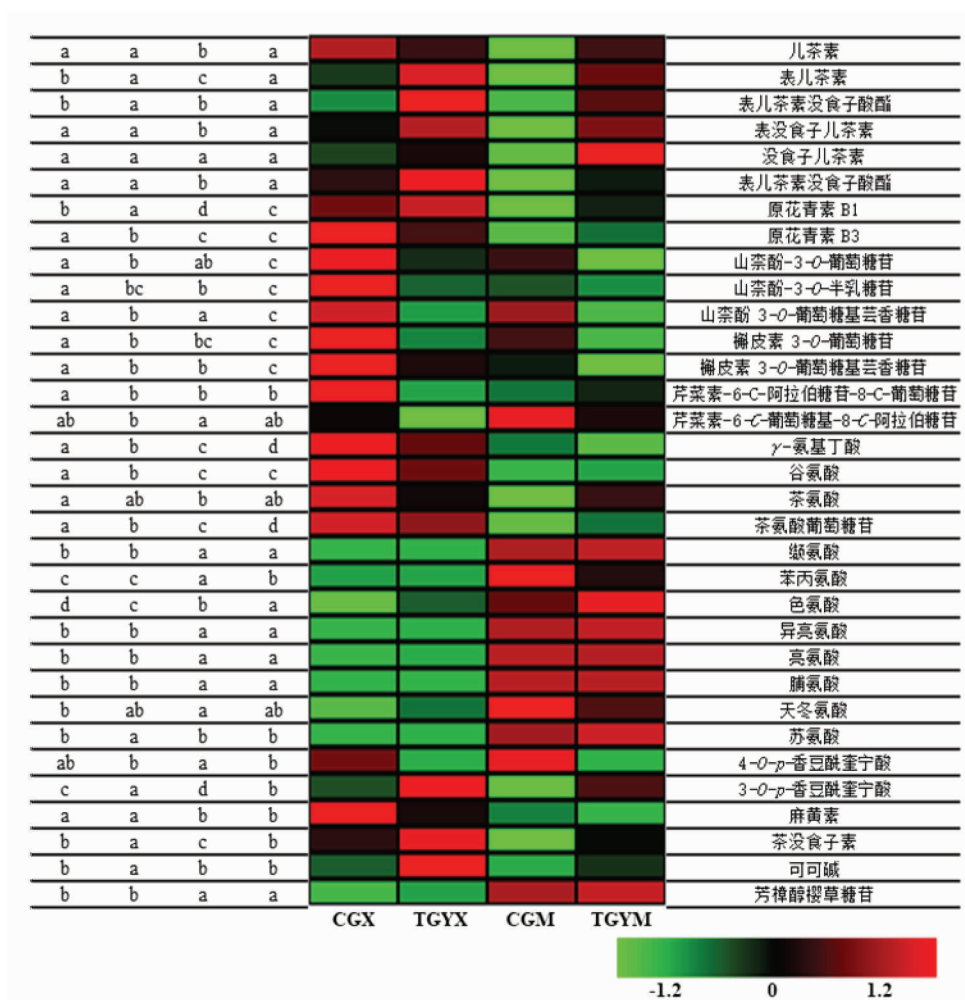
定出的氨基酸类型有26种,其中20种为蛋白质氨基酸,6种为非蛋白质氨基酸<sup>[13]</sup>。氨基酸组分是茶汤鲜甜滋味的来源和部分香气前体,图6显示,差异氨基酸组分为 $\gamma$ -氨基丁酸、谷氨酸、茶氨酸、茶氨酸葡萄糖苷、缬氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、脯氨酸、天冬氨酸和苏氨酸。春闰品种鲜叶中 $\gamma$ -氨基丁酸、谷氨酸和茶氨酸葡萄糖苷显著高于铁观音品种,仅色氨酸显著低于铁观音鲜叶。

酚酸是一类含有酚环的有机酸。图6显示,差异酚酸组分为3-*O-p*-香豆酰奎宁酸和4-*O-p*-香豆酰奎宁酸。春闰乌龙茶酚酸组分相对含量均显著低于铁观音乌龙茶。春闰品种鲜叶和毛茶中3-*O-p*-香豆酰奎宁酸显著低于铁观音品种,4-*O-p*-香豆酰奎宁酸显著高于铁观音品种。

图6显示,麻黄素和芳樟醇樱草糖苷在春闰与铁观音品种之间无显著差异,春闰品种鲜叶和毛茶的茶没食子素显著低于铁观音品种,茶碱在铁观音鲜叶中明显富集。

### 3 讨论

前人感官审评表明,用春闰品种制成的乌龙茶具有花香浓郁、持久的特点<sup>[1,6]</sup>。本研究发现,春闰乌龙茶挥发性香气组分整体与铁观音乌龙茶相近,且吲哚、橙花叔醇和茉莉内酯等乌龙茶特征性组分显著高于铁观音乌龙茶。吲哚是春闰乌龙茶相对含量最高的组分,由吲哚-3-磷酸甘油在色氨



注:代谢物相对含量均经过lg2均一化处理渐变颜色对应数值为-1.2~1.2,绿色相对含量低,红色高;小写字母分别对应热图中5个格子的显著性;图中小写字母不同表示样本之间具有显著差异( $P<0.05$ )。

图6 从春闰与铁观音乌龙茶中鉴定出的物质丰度热图

Fig.6 Heat map of components abundance identified from Chungui and Tieguanyin oolong tea

酸合成酶催化下形成,乌龙茶摇青工序引起色氨酸合成酶2的 $\beta$ 亚基显著表达,吲哚积累,吲哚会进一步转化为色氨酸与氧化吲哚<sup>[16]</sup>。本研究显示,吲哚的次级代谢物色氨酸含量显著低于铁观音品种,可能与春闰品种中控制吲哚转化为色氨酸相应酶类基因表达不高,引起吲哚大量积累有关,结果还需进一步验证。另外,橙花叔醇和茉莉内酯在机械力、低温等多种胁迫条件下高表达,由法呢基焦磷酸形成橙花叔醇<sup>[17]</sup>,茉莉内酯由 $\alpha$ -亚麻酸与亚油酸在茶树脂氧合酶1作用下转化而来<sup>[18]</sup>,因在春闰品种中,上述挥发性组分前体或相应基

因的高表达而积累,其机理有待探究。

春闰品种制成的乌龙茶具有滋味醇爽的特点<sup>[1]</sup>。本研究表明,与铁观音品种制成的乌龙茶相比,春闰品种鲜叶和毛茶中大部分儿茶素单体和二聚体低于铁观音品种,而黄酮醇或黄酮糖苷类物质明显富集,儿茶素组分与黄酮醇或黄酮糖苷类物质具有共同前体,因此,春闰品种中,前体可能更多地转化为黄酮醇或黄酮糖苷类物质,使儿茶素组分含量降低。儿茶素组分在茶汤中表现为苦味,黄酮醇或黄酮糖苷的涩味阈值较低<sup>[19]</sup>,表现为涩味,构成春闰品种的醇爽滋味。

## 参 考 文 献

- [1] 王秀萍, 钟秋生, 陈常颂, 等. 高香茶树新品种春闰的选育与品质鉴定[J]. 福建农业学报, 2017, 32(6): 593-601.  
WANG X P, ZHONG Q S, CHEN C S, et al. Breeding and characteristic of a new highly aromatic tea cultivar, Chungui[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2017, 32(6): 593-601.
- [2] 林郑和, 游小妹, 钟秋生, 等. 高香型茶树新品系初步筛选[J]. 福建农业学报, 2014, 29(3): 227-232.  
LIN Z H, YOU X M, ZHONG Q S, et al. Preliminary screening of new high aroma teas[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2014, 29(3): 227-232.
- [3] FIEHN O, KOPKA J, DÖRMANN P, et al. Erratum: Metabolite profiling for plant functional genomics[J]. Nature Biotechnology, 2000, 18: 1157-1161.
- [4] CHEN S, LIU H H, ZHAO X M, et al. Non-targeted metabolomics analysis reveals dynamic changes of volatile and non-volatile metabolites during oolong tea manufacture [J]. Food Research International, 2020, 128: 108778.
- [5] TAN J F, DAI W D, LU M L, et al. Study of the dynamic changes in the non-volatile chemical constituents of black tea during fermentation processing by a non-targeted metabolomics approach[J]. Food Research International, 2016, 79: 106-113.
- [6] 钟秋生, 朱荫, 林郑和, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱鉴定春闰乌龙茶香气成分[J]. 茶叶学报, 2020, 61(2): 45-65.  
ZHONG Q S, ZHU Y, LIN Z H, et al. Aromatics in Chungui oolong tea analyzed by comprehensive 2D gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry [J]. Acta Tea Sinica, 2020, 61(2): 45-65.
- [7] 陈寿松, 林宏政, 孙云, 等. 乌龙茶萜类物质及其代谢调控研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2016, 18(5): 72-80.  
CHEN S S, LIN H Z, SUN Y, et al. Research progress on terpenoids and metabolic regulation in oolong tea [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2016, 18(5): 72-80.
- [8] GUI J D, FU X M, ZHOU Y, et al. Does enzymatic hydrolysis of glycosidically bound volatile compounds really contribute to the formation of volatile compounds during the oolong tea manufacturing process? [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(31): 6905-6914.
- [9] 苗爱清, 吕海鹏, 孙世利, 等. 乌龙茶香气的 HS-SPME-GC-MS/GC-O 研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(S1): 583-587.  
MIAO A Q, LÜ H P, SUN S L, et al. Aroma components of oolong tea by HS-SPME-GC-MS and GC-O [J]. Journal of Tea Science, 2010, 30(S1): 583-587.
- [10] YANG Z Y, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599.
- [11] HASHIMOTO S, SAKOTA Y, HAYASHI S, et al. Perfume compositions containing dimethyloctarienol optical isomers: 2000192073 [P]. 2000-07-11 [2021-01-04].
- [12] SANG S, LAMBERT J D, HO C, et al. The chemistry and biotransformation of tea constituents [J]. Pharmacological Research, 2011, 64(2): 87-99.
- [13] YU Z M, YANG Z Y. Understanding different regulatory mechanisms of proteinaceous and non-proteinaceous amino acid formation in tea (*Camellia sinensis*) provides new insights into the safe and effective alteration of tea flavor and function [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2019, 60(5): 1-15.
- [14] ZHENG X Q, NIE Y, GAO Y, et al. Screening the cultivar and processing factors based on the flavonoid profiles of dry teas using principal component analysis [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 67: 29-37.
- [15] CUI J L, KATSUNO T, TOTSUKA K, et al. Characteristic fluctuations in glycosidically bound volatiles during tea processing and identification of their unstable derivatives [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(5): 1151-1157.
- [16] ZENG L T, ZHOU Y, GUI J D, et al. Formation of volatile tea constituent indole during the oolong tea manufacturing process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(24): 5011-5019.



- [17] ZHOU Y, ZENG L T, LIU X Y, et al. Formation of(*E*)-nerolidol in tea (*Camellia sinensis*) leaves exposed to multiple stresses during tea manufacturing [J]. Food Chemistry, 2017, 231: 78–86.
- [18] ZENG L T, ZHOU Y, FU X M, et al. Biosynthesis of jasmine lactone in tea (*Camellia sinensis*) leaves and its formation in response to multiple stresses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(15): 3899–3909.
- [19] 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.
- [20] 魏丽. 茶树中奎尼酸/莽草酸-羟肉桂酰基转移酶基因的克隆及功能研究[J]. 河南农业科学, 2016, 45(10): 35–39, 49.
- WEI L. Cloning and function analysis of hydroxycinnamoyl -CoA quinate/shikimate hydroxycinnamoyl transferase gene in *Camellia sinensis*[J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2016, 45(10): 35–39, 49.

### Studies on the Quality of Chungui and Tieguanyin Oolong Tea Based on Non-targeted Metabonomics

Yu Wenquan, Li Xinlei, Zhong Qiusheng, Lin Zhenghe, Shan Ruiyang, Chen Zhihui, Chen Changsong\*  
(Tea Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350012)

**Abstract** Chungui (CG) variety is a new oolong tea suitable variety bred by using single plant breeding method. To explore the characteristic aroma and taste quality of CG oolong tea, the HS-SPME coupled with GC×GC-TOF-MS and UHPLC-Q-TOF-MS non targeted metabonomics technique were used to investigate the volatile and non-volatile components of CG oolong tea and Tieguanyin (TGY) oolong tea. The results showed that the volatile aroma components were close to TGY oolong tea. Indole accounted for 10.34% of the total volatile components in CG oolong tea, and the important volatile components such as indoles, nerolidol and jasmine lactone were significantly higher than TGY oolong tea. CG non-volatile components were showed grate difference between TGY oolong tea. The monomer or dimer catechins such as EC, ECG and procyanidin B1 in CG oolong tea were significantly lower than that in TGY oolong tea. However, flavonols or flavonoid glycosides which share the same precursors with catechins,  $\gamma$ -aminobutyric acid, glutamate and theanine glycosidase were significantly higher than that of TGY oolong tea. The relative contents of tryptophan was significantly lower than TGY oolong tea, this may be related to indole concentration in spring best oolong tea. These metabolites constitute the characteristics of lasting flower fragrance and mellow tea soup of CG oolong tea.

**Keywords** CG; oolong tea; metabonomics; GC×GC-TOF-MS; UHPLC-Q-TOF-MS