

## 基于电子舌和代谢组学评价不同等级滇红茶汤非挥发性差异组分

谢佳灵<sup>1</sup>, 陈佳瑜<sup>1,2</sup>, 袁海波<sup>1</sup>, 王立磊<sup>1</sup>, 杨艳芹<sup>1\*</sup>, 江用文<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国农业科学院茶叶研究所 农业部茶树生物学与资源利用重点实验室 杭州 310008

<sup>2</sup>安徽农业大学茶树生物学与资源利用国家重点实验室 合肥 230036)

**摘要** 茶汤滋味是评价茶汤品质以及划分茶叶等级的重要因子之一。为了探明不同等级滇红工夫红茶茶汤差异的关键组分,本研究采用感官审评、电子舌和超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱技术,对不同等级滇红工夫红茶汤品质进行研究。结果表明:依据感官审评 12 个滇红茶汤可分为优质组、良好组、劣质组 3 组。电子舌分类结果与感官审评相一致,且电子舌对应不同滋味属性的传感器对 3 组茶汤的响应度各有不同。采用超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱技术对其进行代谢组学研究,共检出 116 个化合物,包括氨基酸及其衍生物类 26 个,儿茶素类及其聚合物类 15 个,酚酸类 16 个,核苷酸及其衍生物类 15 个,黄酮(醇)及其糖苷类 20 个,生物碱类 6 个,有机酸类 11 个,糖类 2 个以及其它类 5 个。利用正交偏最小二乘回归分析,3 组滇红茶汤得到良好区分( $R^2Y = 0.985, Q^2 = 0.902$ )。此外,基于  $VIP > 1.2$  和显著性  $P < 0.05$ ,共筛选出 7 个影响不同等级茶汤的关键差异性组分,即:精氨酸、没食子儿茶素、表儿茶素、尿酸、脱落酸、烟酸、腺苷-5'-二磷酸。研究结果为不同等级的滇红茶汤品质评价和质量控制提供一定的理论支撑。

**关键词** 电子舌; 代谢组学; 滇红茶汤; 非挥发性组分

**文章编号** 1009-7848(2024)06-0354-15 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.06.031

滇红工夫红茶,是我国第一个以大叶种为原料制成的红茶,以“性美、色艳、香高、味浓”著称,原产于云南省临沧市凤庆县。滋味是评价茶汤品质的重要因子之一,茶汤整体滋味特征主要由茶叶中的不同种类和含量差异的众多非挥发性物质共同构成,如氨基酸类、儿茶素及其聚合物类、黄酮(醇)及其糖苷类、核苷酸类、酚酸类、生物碱、脂质类等<sup>[1]</sup>。不同等级的滇红茶汤滋味各异,探究造成这些差异的关键组分对于滇红红茶品质调控具有重要的意义。

代谢组学是通过高通量检测和多元数据处理将信息系统性整合,是一种对小分子代谢产物进行定性、定量的分析方法,能更全面、准确地区分不同等级的滇红茶样<sup>[2]</sup>。目前用于检测茶叶滋味组分的代谢组学方法主要有液相色谱法<sup>[3]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[4]</sup>等方法。液相色谱法灵敏度较低、假阳性率高,难以定性。以液相色谱-串联质谱法

为代表的低分辨质谱法,灵敏度和精确性相比于液相色谱法更高,然而同样存在定性能力较差,对复杂基质的样品无法进行高通量多目标的准确分析等缺点。超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱(Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-exactive mass spectrometry, UHPLC-Q-Exactive/MS)作为最新的高分辨质谱技术,具有质量精度高,对前处理净化能力要求低,假阳性率低等优势。目前,UHPLC-Q-Exactive/MS 广泛应用于茶叶品质评价<sup>[5-6]</sup>、兽药残留检测<sup>[7-8]</sup>、农药残留检测<sup>[9-11]</sup>、食品真菌毒素筛查<sup>[12-13]</sup>等领域。

本研究收集不同品牌、不同季节的代表性滇红工夫茶,采用感官审评和电子舌对茶汤进行评级分类,采用 UHPLC-Q-Exactive/MS 技术分析不同等级滇红茶汤非挥发性组分,并结合多元统计分析寻找其滋味差异的关键组分,为后续滇红茶汤的品质控制提供一定的理论支撑。

收稿日期: 2023-06-28

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-ASTIP-TRICAAS); 国家茶叶产业技术体系红茶加工岗位项目(CARS-19)

第一作者: 谢佳灵,女,硕士生

通信作者: 杨艳芹 E-mail: yangyq@tricaas.com

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

从市场上收购一批产自云南省不同地区(临沧市、保山市、普洱市)和不同季节的滇红工夫茶

品茶,共计12个茶样,具体茶样信息见表1。

纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司;正构烷烃C7-C40混合标品,美国O2si公司;36.5%盐酸(分析纯),常州市旭宏化工有限公司;氯化钠,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;*L*-谷氨酸钠,北京索莱宝科技有限公司;甲酸(分析纯),美国Merck公司;乙腈(分析纯),美国Merck公司。涉及UHPLC-Q-Exactive/MS分析的儿茶素(C)、表儿茶素(EC)、没食子酸(GA)、表没食子儿茶素(EGC)、儿茶素没食子酸酯(CG)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、表阿夫儿茶精、表没食子儿茶素3-*O*-甲基没食子酸酯、3-羟基邻氨基苯甲酸、夏佛托昔等标准品,上海源叶生物科技有限公司;茶黄素(TF1)、茶黄素-3-没食子酸酯(TF2A)、茶黄素-3'-没食子酸酯(TF2B)、茶黄素-3,3'-双没食子酸(TF3)、茶氨酸、精氨酸、色氨酸、缬氨酸、苏氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、天冬氨酸、谷氨酰胺、赖氨酸等标准品,北京赛谱锐思科技有限公司;酪胺、芦丁、银锻苷、紫云英苷、木犀草苷、山奈酚-3-*O*-芸香糖苷、槲皮苷、异槲皮苷、金丝桃苷、百蕊草素I、牡荆素、杨梅素-3-*O*-半乳糖苷b、咖啡酸、绿原酸、3-*O*-对香豆酰奎宁酸、原儿茶酸,北京百灵威科技有限公司;1-没食子酸酰葡萄糖、胆碱、甜菜碱、可可碱、茶碱、咖啡碱、胞嘧啶、阿糖胞苷、腺苷、尿嘧啶、次黄嘌呤、鸟嘌呤、黄嘌呤、7-甲基黄嘌呤等标准品,上海麦克林生化科技股份有限公司;5-脱氧-5-甲硫腺苷、槲皮素7-*O*-葡萄糖苷、牡荆素-2-*O*-鼠李糖苷、牡荆素-4-*O*-葡萄糖苷等标准品,美国Sigma-Aldrich公司;谷氨酸、蛋氨酸、组氨酸、脯氨酸等标准品,上海金穗生物科技有限公司;反式-4-羟基肉桂酸,上海笛柏生物科技有限公司;茶没食子素,北京普西唐生物科技有限公司。

## 1.2 仪器与设备

ASTREE 电子舌及配置第6套传感器(传感器系统包括AHS、ANS、SCS、CTS、NMS、PKS、CPS 7根传感器和一个标准参比电极(Ag/AgCl)。其中,AHS、ANS、SCS、CTS、NMS 分别对酸、甜、苦、咸、鲜的呈味物质测定敏感,PKS、CPS 则为复合传感器),法国Alpha M.O.S公司;UHPLC-Q-Exactive/MS,美国赛默飞世尔科技有限公司;国家标准成

品茶审评杯碗,中国农业科学院茶叶研究所;电子天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;100 mL烧杯,重庆欣维尔玻璃有限公司。

## 1.3 试验方法

1.3.1 茶汤制备和审评方法 参考GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》,取3.0 g滇红茶茶样,按照茶水比(质量比)1:50注入沸水(150 mL)于审评杯中,加盖冲泡5 min后,按照冲泡顺序将茶汤过滤后置于相应审评碗中,冷却至室温得到待检测茶汤。由5位具有国家高级评茶员及以上等级职业资格的评茶员构成专家组,以百分制对滇红工夫茶汤滋味进行感官描述与评分定级。

1.3.2 电子舌数据采集方法 取制备好的待检测茶汤,经150目滤布过滤后转移到100 mL电子舌专用烧杯中。测样前对传感器进行活化、校准和诊断,确保传感器状态稳定。参考王银诚等<sup>[14]</sup>的检测方法,编辑序列时以“纯水-茶汤-纯水”的顺序,即确保每杯茶汤检测后及时清洗传感器,避免交叉污染。每杯茶汤循环测定7次,选取后3次稳定的测量数据进行分析。将传感器探头浸没茶汤进行检测,每个样本的数据采集时间为120 s,其中每秒采集1个数据点,选取110~120 s时间段内稳定响应信号的平均值作为输出值,由此可以获得一个7维的特征数据集表征茶汤的滋味品质。代表性样品的数据直观图见图1所示,传感器的响应近似呈一条平滑的直线,其中SCS传感器响应最高(介于3 689~3 767),CTS传感器响应最低(介于769~884)。

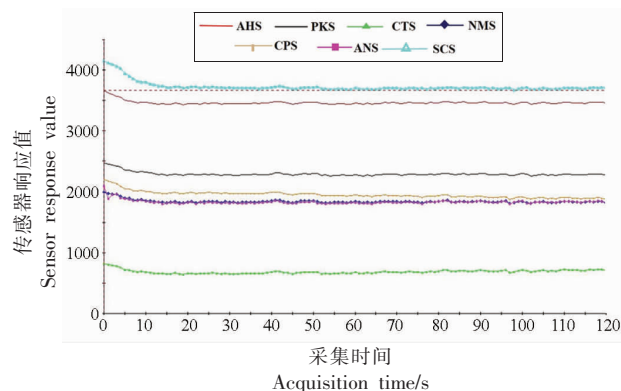


图1 电子舌检测样品的数据直观图

Fig.1 Data view of electronic tongue test samples

### 1.3.3 超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱技术分析方法

1.3.3.1 样品前处理 根据 1.3.1 节制得的茶汤样品,取 1.5 mL 置于离心管中离心(4 °C, 10 000 r/min)10 min 后取上清液过滤(0.22 μm 滤膜)。质量控制样(QC)主要来源于各滇红茶汤样品的混合(保持同一浓度),同时准备溶剂空白对照样(blank),所有待测样品制作完成后采用超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱技术分析,每个样本均设置 3 个平行试验。

1.3.3.2 色谱条件 超高效液相色谱条件:色谱柱采用 Waters Acquity HSS T3 柱(2.1 mm × 150 mm, 1.8 μm, U.S.A.);柱温 35 °C,进样体积 3 μL,流速 300 μL/min;流动相:A 相为甲酸水(体积分数 0.1%)溶液,B 相为甲酸乙腈(体积分数 0.1%)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。

1.3.3.3 四极杆静电场轨道阱质谱条件 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;鞘气体流速比率为 40;辅助气流速比率为 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 u;分辨率:70 000/15 000;碰撞能量采用归一化 NCE20,40,60。

### 1.4 数据处理

采用 Xcalibur 2.1.1 软件(美国 Thermo Fisher 公司)用于原始谱图的数据采集,Compound Discoverer 3.2 软件(美国 Thermo Fisher 公司)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 以保证测试数据的有效性和稳定性,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%的代谢物。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( $\leq 0.2$  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),京都基因和基因组百科全书 KEGG 数据库(www.kegg.jp/)等。经化合物鉴定及峰提取后将离子流图的总峰面积进行归一化处理,化合物表示为相对含量。

采用 SIMCA-P 14.1(Umetrics,瑞典)进行有监督的正交偏最小二乘回归分析(OPLS-DA)和载荷图的绘制。采用 SPSS 24(IBM,美国)进行单因素方差分析(ANOVA),用于筛选具有显著差异的化合物。采用 Origin 2021(Originlab,美国)绘制箱线图、饼图和柱状图。

## 2 结果与分析

### 2.1 茶汤审评结果

依据专家感官审评结果,有 4 个茶汤在滋味上表现为浓度、鲜爽度以及厚度协调,得分均在 90 分以上,评语多描述为甜醇回甘或醇爽;6 个茶汤在滋味感官上表现为苦涩,爽口度不足,然而整体较和谐,得分在 80~90 分;2 个茶汤表现滋味欠醇等缺陷,得分在 80 分以下。将 90 分以上的样品归属为优质组(A 组),80~90 分的样品归属良好组(B 组),80 分以下归为劣质组(C 组),感官审评结果见表 1。

### 2.2 基于电子舌技术的滇红茶汤分类评价

将上述 12 个滇红茶汤采用电子舌检测,结合 OPLS-DA 进行分析。OPLS-DA 是在偏最小二乘判别分析(PLS-DA)基础上发展的算法,相较于 PLS-DA 而言,将  $X$  变量中的系统变异分解为两部分,即同  $Y$  线性相关的部分和同  $Y$  正交。随着正交变异组分的增加,将提供更多的解释性和减少结果的误差。本研究中 OPLS-DA 其模型参数为  $R^2Y=0.651$ ,  $Q^2=0.567$ ,表明该模型有较好的解释能力和预测能力,得分图显示 3 组茶汤得到良好区分(图 2a)。经过 200 次置换检验, $Q^2 < 0$  表明模型结果可靠,不存在过拟合现象(图 2b)。结合载荷图发现 ANS-甜味传感器对优质 A 组茶汤有显著影响;SCS-苦味传感器和 AHS-酸味传感器对良好 B 组和劣质 C 组茶汤有显著影响(图 2c),推测黄酮醇类物质和有机酸类化合物与其它物质相互作用使得低等级茶汤苦涩和酸味更明显。一般来

表 1 滇红工夫茶样信息以及茶汤滋味感官审评结果

Table 1 The sample information of Dianhong tea and the sensory evaluation result of tea taste

编号	品牌	季节	产地	滋味评语	平均得分/分	等级
A1	凤牌	春	云南临沧	甜醇	92	A
A2	昌宁红(昌宁红茶业集团)	秋	云南临沧	浓爽带鲜	91	
A3	昌宁红(昌宁红茶业集团)	秋	云南保山	醇爽带鲜	93	
A4	凤合堂	春	云南普洱	醇爽,回甘	94	
B1	凤合堂	春	云南保山	浓略涩	86	B
B2	凤合堂	夏	云南保山	浓爽带涩	88	
B3	凤牌-婵娟微店	秋	云南德宏	醇较爽	88	
B4	黎堃茶业	春	云南昆明	尚醇,透熟	82	
B5	闻泉	春	云南临沧	醇尚爽	85	
B6	闻泉	春	云南临沧	尚爽,稍带粗	80	
C1	初摘茶研社	春	云南临沧	欠醇尚爽	77	C
C2	凤牌-婵娟微店	秋	云南临沧	欠醇	75	

注:A. 优质组;B. 良好组;C. 劣质组。

说等级越高的茶汤,鲜味和甜味越明显,而等级相对较差的茶汤苦涩味、收敛性以及酸味更突出。用电子舌测定不同等级的滇红茶汤,发现甜味传感器对优质 A 组的茶汤影响大,SCS-苦味传感器和

AHS-酸味传感器对良好 B 组、劣质 C 组茶汤影响大,该结果与人工感官审评结果一致,说明电子舌技术对不同等级滇红茶汤的分类有辅助作用。

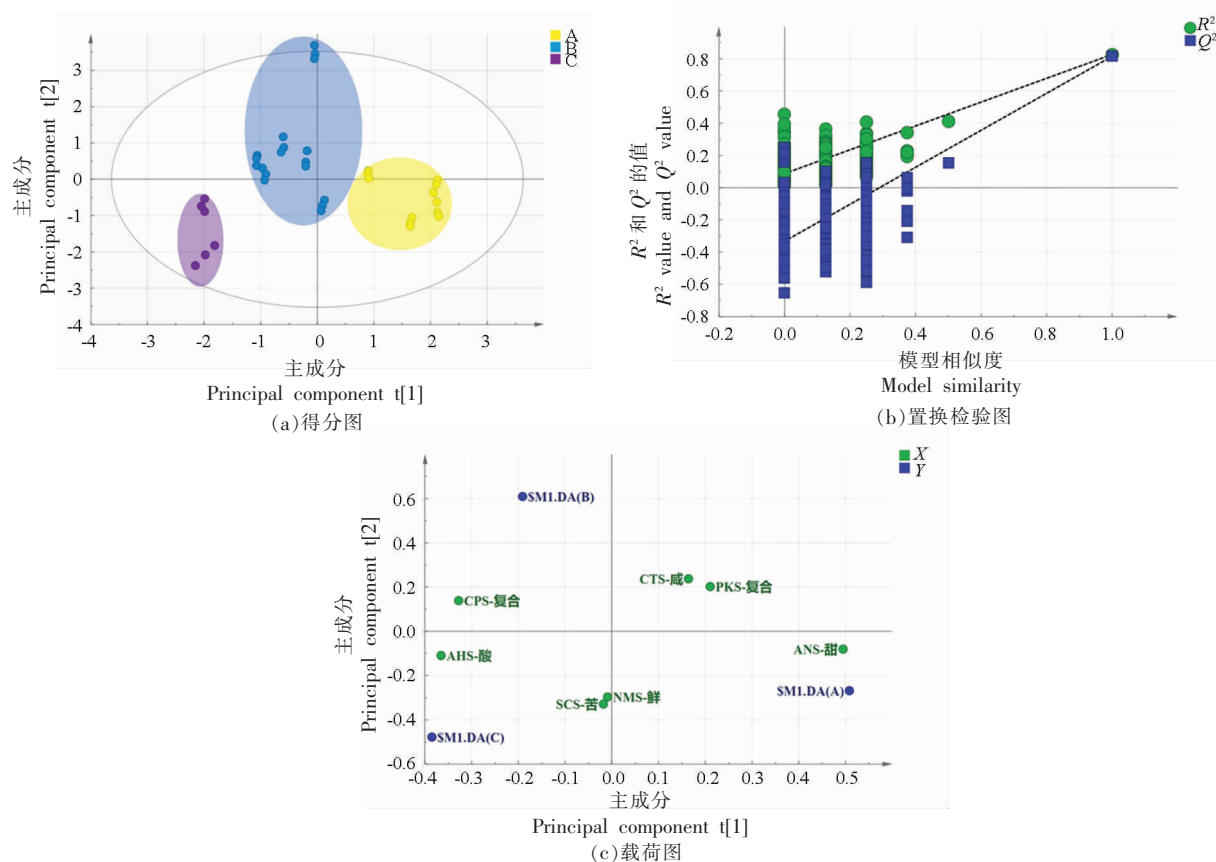


图 2 基于电子舌技术的不同等级红茶茶汤的 OPLS-DA 分析

Fig.2 OPLS-DA analysis of different grade tea infusion of black tea on electronic tongue



### 2.3 基于UHPLC-Q-Exactive/MS技术的代谢组学分析

采用UHPLC-Q-Exactive/MS技术检测,经峰提取和峰匹配后,在正、负离子模式下共得到3791个化合物特征离子。通过标准品校对,一级质谱和二级质谱的结构分析,共鉴定出116个代谢物(见表2),其中涵盖了氨基酸及其衍生物类26个(包括络氨酸、苯丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺等),儿茶素类及其聚合物类15个(包括3'-甲基化表没食子儿茶素没食子酸酯、没食子儿茶素、茶黄素(TF)等),酚酸类16个(包括肉桂酸、3-O-对香豆酰奎宁酸、水杨酸等),核苷酸及其衍生物类15个(包括尿嘧啶、次黄嘌呤、黄嘌呤),黄酮(醇)及其糖苷类20个(包括银锻苷、犀草素、槲皮素等),生物碱类6个(包括可可碱、茶碱、咖啡碱等),有机酸类11个(包括酒石酸、柠檬酸、乙酰丙酸等),糖类2个(包括氨基葡萄糖、D-半乳糖醛

酸)以及其它类5个(包括色醇、维生素C、脱氢抗坏血酸、芥子醇、鞣花酸等)。其中个数占比较高的分别是氨基酸及其衍生物类(22.4%)、黄酮(醇)及其糖苷类(17.2%)、酚酸类(13.8%)等,具体结果如图3所示。

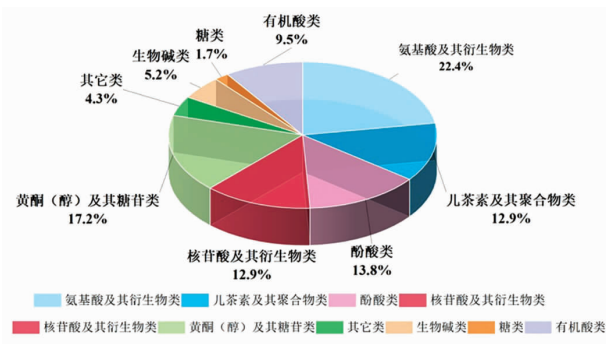


图3 滇红茶汤非挥发性成分类别

Fig.3 Categories of non-volatile components in Dianhong tea infusions

表2 116个化合物基本信息

Table 2 Basic information of 116 compounds

编号	化合物	精确质量数( <i>m/z</i> )	保留时间/min	离子模式	A组相对含量/%	B组相对含量/%	C组相对含量/%	VIP值	<i>P</i> 值
氨基酸及其衍生物									
1	胍丁胺	130.1219	1.27	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.932	0.255
2	酪氨酸	181.0740	3.62	M+H	0.39 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.42 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.734	0.727
3	γ-氨基丁酸	103.0638	1.46	M+H	0.08 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.10 ± 0.03 <sup>ab</sup>	0.12 ± 0.04 <sup>ab</sup>	0.863	0.087
4	脯氨酸	115.0636	1.61	M+H	1.14 ± 0.31 <sup>a</sup>	1.01 ± 0.20 <sup>a</sup>	1.04 ± 0.10 <sup>a</sup>	0.814	0.36
5	缬氨酸*	117.0792	2.00	M+H	0.63 ± 0.20 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.15 <sup>b</sup>	0.52 ± 0.07 <sup>ab</sup>	1.055	0.014
6	苏氨酸	119.0584	1.42	M+H	0.12 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.760	0.619
7	吡啶酸	129.0791	2.37	M+H	0.20 ± 0.08 <sup>b</sup>	0.22 ± 0.11 <sup>ab</sup>	0.30 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.998	0.108
8	亮氨酸**	131.0948	3.45	M+H	0.54 ± 0.16 <sup>a</sup>	0.41 ± 0.09 <sup>b</sup>	0.37 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.046	0.007
9	异亮氨酸	131.0948	3.72	M+H	0.59 ± 0.14 <sup>a</sup>	0.53 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.49 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.885	0.144
10	天冬酰胺**	132.0536	1.37	M+H	0.29 ± 0.16 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.07 <sup>b</sup>	0.13 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.088	0.003
11	天冬氨酸**	133.0375	1.39	M+H	0.17 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.21 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.139	0.003
12	酪胺**	137.0842	3.97	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.141	0.002
13	谷氨酰胺	146.0692	1.39	M+H	0.32 ± 0.16 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.12 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.740	0.883
14	赖氨酸	146.1056	1.24	M+H	0.06 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.823	0.634
15	谷氨酸	147.0532	1.45	M+H	0.73 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.68 ± 0.12 <sup>a</sup>	0.78 ± 0.12 <sup>a</sup>	1.018	0.204
16	蛋氨酸	149.0511	2.61	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.889	0.129
17	组氨酸	155.0695	1.35	M+H	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.879	0.131
18	左旋肉碱	161.1053	1.52	M+H	0.13 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.971	0.088
19	L-蛋氨酸亚砷	165.0459	1.48	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.852	0.351
20	苯丙氨酸*	165.0790	6.83	M+H	1.58 ± 0.34 <sup>a</sup>	1.36 ± 0.36 <sup>ab</sup>	1.12 ± 0.19 <sup>b</sup>	1.034	0.024
21	精氨酸**	174.1117	1.36	M+H	0.46 ± 0.27 <sup>b</sup>	0.53 ± 0.13 <sup>b</sup>	1.13 ± 0.64 <sup>a</sup>	1.508	0
22	N-乙酰-DL-色氨酸	246.1003	9.71	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.931	0.321
23	茶氨酸	174.0991	2.34	M-H	4.47 ± 0.63 <sup>a</sup>	4.59 ± 0.40 <sup>a</sup>	4.94 ± 0.48 <sup>a</sup>	0.960	0.179

(续表2)

编号	化合物	精确质量数( <i>m/z</i> )	保留时间/min	离子模式	A组相对含量/%	B组相对含量/%	C组相对含量/%	VIP值	<i>P</i> 值
24	色氨酸	204.0892	7.69	M-H	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.846	0.135
25	黄尿酸	205.0369	7.65	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.748	0.693
26	氧化型谷胱甘肽	612.1524	3.46	M-H	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.772	0.593
儿茶素及其聚合物类									
27	表阿夫儿茶精	274.0839	9.13	M+H	0.03 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.04 ± 0.02 <sup>ab</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.988	0.056
28	表阿夫儿茶精 3-没食子酸酯	426.0948	9.80	M+H	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.923	0.302
29	3''-甲基化表没食子儿茶素没食子酸酯 **	472.1000	9.30	M+H	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.180	0
30	原花青素 B2	578.1414	8.35	M+H	0.05 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.05 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.09 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.017	0.157
31	表儿茶素(EC)*	290.0788	8.62	M+H	0.31 ± 0.11 <sup>b</sup>	0.38 ± 0.31 <sup>b</sup>	0.73 ± 0.38 <sup>a</sup>	1.250	0.011
32	儿茶素(C)*	290.0789	8.27	M+H	0.09 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.10 ± 0.10 <sup>b</sup>	0.20 ± 0.12 <sup>a</sup>	1.151	0.048
33	没食子儿茶素(GC)**	306.0739	7.43	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.406	0.002
34	表没食子儿茶素(EGC)*	306.0739	7.94	M+H	0.03 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.06 ± 0.03 <sup>a</sup>	1.140	0.05
35	表儿茶素没食子酸酯(EGC)	442.0897	9.32	M+H	0.36 ± 0.20 <sup>b</sup>	0.34 ± 0.34 <sup>a</sup>	0.57 ± 0.35 <sup>a</sup>	0.949	0.293
36	表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)	458.0845	8.66	M+H	0.07 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.999	0.236
37	儿茶素没食子酸酯(CG)	442.0898	9.22	M-H	2.03 ± 0.84 <sup>a</sup>	1.88 ± 1.17 <sup>a</sup>	2.85 ± 1.20 <sup>a</sup>	1.033	0.175
38	茶黄素(TF)	564.1271	10.11	M-H	0.05 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.06 ± 0.03 <sup>ab</sup>	0.08 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.991	0.098
39	茶黄素-3-没食子酸酯(TF-3-G)	716.1382	10.23	M-H	0.07 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.800	0.691
40	茶黄素-3'-没食子酸酯(TF-3'-G)	716.1382	10.33	M-H	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.794	0.584
41	茶黄素-3,3'-双没食子酸酯(TF-3,3'-G)	868.1492	10.24	M-H	0.07 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.05 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.05 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.843	0.242
酚酸类									
42	肉桂酸	148.0525	9.13	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.941	0.104
43	5-氨基水杨酸 **	153.0427	2.74	M+H	0.11 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.197	0
44	2-羟基肉桂酸(邻香豆酸)*	164.0474	10.10	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.964	0.023
45	2,3,4-三羟基苯甲酸	170.0217	7.59	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.790	0.618
46	咖啡酸	180.0424	8.20	M+H	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.912	0.392
47	绿原酸	354.0948	8.20	M+H	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.018	0.219
48	没食子酸	170.0203	5.31	M-H	5.07 ± 1.73 <sup>a</sup>	4.03 ± 1.10 <sup>a</sup>	4.37 ± 0.93 <sup>a</sup>	0.916	0.124
49	1-没食子酸酰葡萄糖	332.0743	4.52	M-H	0.46 ± 0.17 <sup>a</sup>	0.36 ± 0.10 <sup>ab</sup>	0.32 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.951	0.052
50	3-O-对香豆酰奎宁酸 *	338.1000	8.03	M-H	0.16 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.19 ± 0.03 <sup>ab</sup>	0.20 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.994	0.026
51	茶没食子	344.0740	6.57	M-H	2.79 ± 1.15 <sup>a</sup>	2.26 ± 0.96 <sup>a</sup>	2.64 ± 1.10 <sup>a</sup>	0.852	0.387
52	二没食子酰基葡萄糖	484.0855	7.77	M-H	0.48 ± 0.31 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.25 <sup>a</sup>	0.36 ± 0.15 <sup>a</sup>	0.804	0.382
53	三没食子酰基葡萄糖	636.0965	8.45	M-H	0.29 ± 0.15 <sup>a</sup>	0.26 ± 0.24 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.12 <sup>a</sup>	0.727	0.825
54	水杨酸 *	138.0303	10.50	M-H	0.37 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.41 ± 0.06 <sup>ab</sup>	0.44 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.944	0.047
55	3-羟基邻氨基苯甲酸 **	153.0416	7.72	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.101	0.003
56	原儿茶酸 **	154.0257	7.45	M-H	0.15 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.04 ± 0.03 <sup>b</sup>	1.148	0.001
57	反式-4-羟基肉桂酸(对香豆酸)	164.0466	9.31	M-H	0.05 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.05 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.05 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.778	0.697

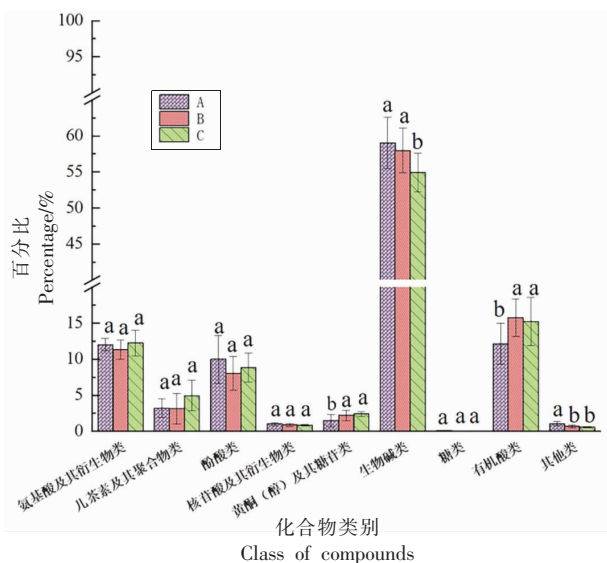
(续表 2)

编号	化合物	精确质量数( <i>m/z</i> )	保留时间/min	离子模式	A组相对含量/%	B组相对含量/%	C组相对含量/%	VIP值	<i>P</i> 值
核苷酸及其衍生物类									
58	胞嘧啶	111.0436	1.53	M+H	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.748	0.759
59	尿嘧啶 **	112.0276	2.57	M+H	0.02 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.047	0.01
60	次黄嘌呤 **	136.0387	2.92	M+H	0.02 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.174	0.002
61	鸟嘌呤 *	151.0495	2.58	M+H	0.06 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.163	0.039
62	黄嘌呤 **	152.0335	3.29	M+H	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.076	0.008
63	7-甲基黄嘌呤	166.0492	6.54	M+H	0.63 ± 0.19 <sup>a</sup>	0.54 ± 0.13 <sup>ab</sup>	0.47 ± 0.07 <sup>b</sup>	0.910	0.097
64	阿糖胞苷 *	243.0853	2.60	M+H	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.183	0.024
65	腺苷	267.0967	4.80	M+H	0.07 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.09 ± 0.04 <sup>ab</sup>	0.12 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.972	0.105
66	5-脱氧-5-甲硫腺苷	297.0896	7.62	M+H	0.08 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.766	0.771
67	3-甲基黄嘌呤	166.0481	6.69	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.852	0.541
68	尿酸 *	168.0275	2.67	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.250	0.017
69	5'-腺嘌呤核苷酸	347.0630	2.42	M-H	0.03 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.189	0.053
70	腺苷-5'-二磷酸 *	427.0298	1.65	M-H	0.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.03 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.258	0.027
71	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸	663.1096	2.65	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.764	0.573
72	5'-肌苷酸	348.0480	8.48	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.051	0.099
黄酮(醇)及其糖苷类									
73	柚皮素	272.0683	11.48	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.872	0.112
74	杨梅素-3- <i>O</i> -半乳糖苷	480.0900	8.82	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.140	0.056
75	银槲苷 **	594.1368	10.50	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.147	0.001
76	木犀草素 **	286.0476	10.66	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.124	0.001
77	槲皮素 **	302.0425	10.87	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.174	0.002
78	木犀草苷	448.1002	9.01	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.809	0.377
79	槲皮苷	448.1002	9.53	M+H	0.08 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.11 ± 0.02 <sup>ab</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.957	0.056
80	槲皮素 7- <i>O</i> -葡萄糖苷 *	464.0952	8.98	M+H	0.03 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.04 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.05 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.046	0.013
81	异槲皮苷 *	464.0952	9.21	M+H	0.10 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.13 ± 0.04 <sup>ab</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.022	0.037
82	牡荆素-4- <i>O</i> -葡萄糖苷	594.1581	8.77	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.890	0.14
83	山柰酚-3- <i>O</i> -芸香糖苷 **	594.1581	9.28	M+H	0.10 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.15 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.18 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.123	0.003
84	芦丁 *	610.1529	8.98	M+H	0.09 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.13 ± 0.04 <sup>ab</sup>	0.15 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.001	0.021
85	山柰酚	286.0478	11.47	M-H	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.934	0.067
86	杨梅素	318.0377	10.00	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.081	0.092
87	牡荆素	432.1059	9.00	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.901	0.112
88	紫云英苷	448.1005	9.34	M-H	0.06 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.859	0.176
89	金丝桃苷 *	464.0957	9.11	M-H	0.53 ± 0.32 <sup>b</sup>	0.74 ± 0.26 <sup>ab</sup>	0.89 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.015	0.022
90	夏佛托苷	564.1479	8.48	M-H	0.05 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.09 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.895	0.121
91	牡荆素-2- <i>O</i> -鼠李糖苷	578.1639	8.81	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.938	0.077
92	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖鼠李糖苷 *	594.1584	9.17	M-H	0.39 ± 0.28 <sup>b</sup>	0.65 ± 0.27 <sup>a</sup>	0.60 ± 0.18 <sup>ab</sup>	0.994	0.035
有机酸类									
93	烟酸 *	123.0322	1.90	M+H	0.07 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.225	0.006
94	γ-胍丁酸	145.0851	2.45	M+H	0.13 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.13 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.19 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.171	0.062
95	酒石酸	150.0153	1.48	M-H	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.030	0.059
96	柠檬酸 **	192.0256	2.72	M-H	1.32 ± 0.34 <sup>b</sup>	1.79 ± 0.35 <sup>a</sup>	1.82 ± 0.36 <sup>a</sup>	1.117	0.002

(续表2)

编号	化合物	精确质量数( <i>m/z</i> )	保留时间/min	离子模式	A组相对含量/%	B组相对含量/%	C组相对含量/%	VIP值	<i>P</i> 值
97	乙酰丙酸**	116.0461	5.85	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.071	0.005
98	琥珀酸	118.0252	3.30	M-H	0.09 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.790	0.471
99	苹果酸	134.0201	1.80	M-H	0.40 ± 0.21 <sup>a</sup>	0.57 ± 0.23 <sup>a</sup>	0.59 ± 0.23 <sup>a</sup>	0.899	0.112
100	3-羟基苯甲酸	138.0302	8.31	M-H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.877	0.343
101	莽草酸*	174.0518	1.91	M-H	0.13 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.19 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.03 <sup>ab</sup>	1.009	0.036
102	奎宁酸**	192.0619	1.52	M-H	9.95 ± 2.38 <sup>b</sup>	12.84 ± 1.98 <sup>a</sup>	12.28 ± 3.00 <sup>b</sup>	1.086	0.007
103	脱落酸**	264.1365	10.70	M-H	0.03 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.05 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.401	0
生物碱类									
104	胆碱*	103.1000	1.40	M+H	2.62 ± 0.40 <sup>b</sup>	3.10 ± 0.36 <sup>a</sup>	2.98 ± 0.17 <sup>a</sup>	1.125	0.003
105	甜菜碱	117.0792	1.48	M+H	2.37 ± 1.48 <sup>a</sup>	1.82 ± 0.46 <sup>a</sup>	2.37 ± 0.47 <sup>a</sup>	0.952	0.225
106	可可碱	180.0648	7.33	M+H	3.16 ± 0.92 <sup>a</sup>	3.27 ± 1.03 <sup>a</sup>	2.95 ± 0.36 <sup>a</sup>	0.776	0.766
107	茶碱	180.0648	7.46	M+H	0.20 ± 0.14 <sup>a</sup>	0.23 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.699	0.667
108	犬尿喹啉酸**	189.0428	8.02	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.085	0.003
109	咖啡碱*	194.0804	8.35	M+H	50.71 ± 3.15 <sup>a</sup>	49.57 ± 2.96 <sup>a</sup>	46.41 ± 2.80 <sup>b</sup>	1.129	0.025
糖类									
110	氨基葡萄糖*	179.0793	1.36	M+H	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>ab</sup>	1.073	0.021
111	<i>D</i> -半乳糖醛酸*	194.0419	1.38	M-H	0.05 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.980	0.041
其它类									
112	色醇*	161.0842	10.50	M+H	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.021	0.016
113	维生素C	176.0321	2.34	M+H	0.00 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.955	0.052
114	脱氢抗坏血酸	174.0155	1.83	M-H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.817	0.386
115	芥子醇	210.0521	9.07	M-H	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.865	0.36
116	鞣花酸**	302.0060	9.17	M-H	1.01 ± 0.32 <sup>a</sup>	0.65 ± 0.22 <sup>b</sup>	0.56 ± 0.12 <sup>b</sup>	1.170	0

注:1)表中所示数据为各组在优质A组、良好B组、劣质C组相对含量结果(平均值±标准偏差);2)表中不同字母代表差异显著( $P < 0.05$ ),其中\*表示 $P < 0.05$ ,\*\*表示 $P < 0.01$ 。



注:不同字母表示组间差异显著( $P < 0.05$ )。

图4 3组滇红工夫红茶中9大类物质的含量对比

Fig.4 Comparison of contents of 9 major substances in three groups of Dianhong black tea

对优质组(A组)、良好组(B组)和劣质组(C组)滇红茶汤的非挥发性组分峰面积进行归一化处理,生物碱类物质含量占比最高,其次是有机酸类物质、氨基酸衍生物和酚酸类,儿茶素及其聚合物、黄酮醇及其糖苷类物质、核苷酸及其衍生物和其它类物质含量较低,糖类物质含量最低。下面具体分析9大类物质对滇红工夫红茶滋味品质的影响。

2.3.1 黄酮醇及其糖苷类化合物 共检出20个黄酮醇及其糖苷化合物,A组黄酮醇及其糖苷化合物显著低于B组和C组( $P < 0.05$ )(图4)。黄酮醇苷主要以O-糖苷的形式存在,在C-3位置连接槲皮素、山奈酚、杨梅素<sup>[15]</sup>,而槲皮素糖苷、山奈酚糖苷和杨梅素糖苷是主要的黄酮醇类糖苷化合物,该类物质对发酵较轻的绿茶以及发酵较重的红茶滋味都有重要影响。槲皮素是含量较多的黄酮醇类化合物,与糖结合生成的槲皮苷类物质,对绿茶的汤色与滋味有重要影响<sup>[16]</sup>。Scharbert等<sup>[17-18]</sup>证明黄酮醇



苷类物质对红茶茶汤涩味有重要贡献,并发现黄酮类物质能增加咖啡碱在茶汤中的苦味,而黄酮醇苷本身并不呈苦味。在红茶加工过程中发酵工序会造成黄酮醇及其糖苷类物质含量下降,其中槲皮素及其槲皮苷类物质都随发酵程度的加深而减少<sup>[19-20]</sup>。本研究中槲皮素 7-O-葡萄糖苷、异槲皮苷、槲皮素、山奈酚-3-O-芸香糖苷、芦丁、金丝桃苷、银槲苷等重要化合物在 3 组化合物中差异显著( $P<0.05$ ),其中山奈酚-3-O-芸香糖苷在良好 B 组和劣质 C 组极显著( $P<0.01$ )高于优质 A 组。结合感官审评结果,优质 A 组茶汤滋味主要以醇爽为主,而良好 B 组和劣质 C 组的滋味大多表现为欠醇带涩,说明高含量的黄酮醇类对红茶滋味造成一定的负面影响,而低含量的黄酮醇类物质有助于提升红茶醇味和爽口感。

**2.3.2 氨基酸及其衍生物** 氨基酸是重要的呈味物质,其中游离氨基酸被认为是茶叶中重要的鲜味物质。氨基酸及其衍生物类在 3 组化合物中无显著差异( $P>0.05$ )(图 4)。从单个氨基酸组分来看,亮氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、酪胺等物质在 3 个组化合物中差异显著( $P<0.05$ ),其中天冬氨酸被认为是重要的鲜味氨基酸<sup>[21]</sup>,亮氨酸被认为对白茶的苦味有一定的贡献<sup>[22]</sup>。

**2.3.3 有机酸类物质** 有机酸占茶叶干物质总量 3%左右,既能通过影响茶汤的 pH 值与其它滋味(甜、苦、涩、鲜)形成交互作用<sup>[23]</sup>,又对茶汤整体滋味轮廓产生影响。红茶中,有机酸主要组分为草酸、丁二酸、柠檬酸、L-苹果酸、琥珀酸和乙酸<sup>[24]</sup>,红茶发酵程度越深,有机酸含量越高,其中柠檬酸、奎宁酸和 L-抗坏血酸是导致差异的主要原因<sup>[25]</sup>。本研究中,有机酸类物质在优质 A 组含量显著低于良好 B 组和劣质 C 组( $P<0.05$ ),该结果与电子舌酸味传感器偏向良好 B 组和劣质 C 组的结果相吻合。本研究还发现单个有机酸类如烟酸、柠檬酸、乙酰丙酸、莽草酸、奎宁酸、脱落酸在 3 组化合物中有显著差异( $P<0.05$ ),其中对滋味有影响的柠檬酸、奎宁酸等在优质 A 组和良好 B 组的含量低于劣质 C 组( $P<0.05$ ),而琥珀酸、苹果酸等物质则无显著差异( $P>0.05$ )。

**2.3.4 酚酸类** 本研究中酚酸类物质在 3 组化合物中无显著差异( $P>0.05$ ),其中含量较高的没食

子素(占茶叶干质量的 1%~2%)、没食子酸(占茶叶干质量的 0.5%~1.4%)、绿原酸(占茶叶干质量的 0.3%)主要呈现苦涩与酸涩<sup>[2]</sup>,并且浓度越高苦涩味越强<sup>[26]</sup>。值得一提的是,酚酸中最关键的呈味物质没食子酸具有酸味,浓度高时有苦涩感。本研究中 5-氨基水杨酸、3-羟基邻氨基苯甲酸、原儿茶酸等物质在优质 A 组显著高于良好 B 组和劣质 C 组( $P<0.05$ ),邻香豆酸、水杨酸、3-O-对香豆酰奎宁酸则表现为在劣质 C 组和良好 B 组显著高于优质 A 组( $P<0.05$ )。

**2.3.5 儿茶素及其聚合物类** 儿茶素是 2-苯基苯并吡喃的衍生物,属于多酚类的黄烷醇类物质,主要存在于发酵较轻的茶类。儿茶素其滋味属性主要包括涩味和苦味,茶汤苦涩味强度随儿茶素浓度的增加而增强<sup>[27]</sup>。本研究中,儿茶素及其聚合物总量在 3 组茶汤中无显著差异( $P>0.05$ ),3'-甲基化表没食子儿茶素没食子酸酯、表儿茶素(EC)、儿茶素(C)、没食子儿茶素(GC)、表没食子儿茶素(EGC)等物质 3 组间差异显著( $P<0.05$ ),且表现为在劣质 C 组的含量高于良好 B 组和优质 A 组,这些非酯型儿茶素的呈味特性主要以苦味为主,其含量过高时会对茶汤表现出负面影响。儿茶素聚合物类,如黄素类、茶红素类、聚酯型儿茶素在 3 组滇红茶汤中均无显著差异( $P>0.05$ )。

**2.3.6 生物碱类** 本研究中生物碱的含量远高于其它类化合物,且表现为劣质 C 组生物碱含量显著低于优质 A 组和良好 B 组( $P<0.05$ )。其中以咖啡碱为主要代表物质的含量占比近 50%,其味觉阈值为 500  $\mu\text{mol/L}$ ,是一种单纯的苦味物质。杨亚军<sup>[28]</sup>研究表明咖啡碱含量在 3.8%~4.5%范围,不仅可以降低茶汤的苦涩味,还能提高鲜爽度。

**2.3.7 核苷酸及其衍生物、糖类** 本研究中核苷酸类物质在 3 组间无显著差异( $P>0.05$ )。不同核苷酸的呈味物质存在差异,肌苷酸、鸟苷酸和腺苷酸及其衍生物主要呈鲜味。5'-核苷酸及其衍生物是另一类典型的鲜味物质,主要以 5'-肌苷酸(IMP)、5P-鸟苷酸(GMP)、5'-腺苷酸(AMP)为代表<sup>[29]</sup>。除了自身的呈鲜作用外,Yamaguchi 等<sup>[30]</sup>发现呈味核苷酸和以谷氨酸钠为代表的游离氨基酸间存在协同增鲜作用,即当核苷酸与氨基酸类物质混合使用时,会产生单种鲜味剂无法达到的鲜

味效果,使鲜味倍增。本研究中检出的糖类主要是氨基葡萄糖和 *D*-半乳糖醛酸,这两者糖类物质在 3 组中差异显著( $P<0.05$ )。由于糖类不是茶叶的特征物质,因此目前有关糖类对茶汤滋味的影响研究较少。

## 2.4 基于 OPLS-DA 分析不同等级滇红茶汤的关键差异组分

为了进一步考察不同等级茶汤的关键差异性组分,采用 OPLS-DA 对 A、B、C 3 组茶汤进行 OPLS-DA 分析,模型参数为  $R^2Y=0.985$ ,  $Q^2=0.902$ , 其具有良好的解释能力和预测能力。得分图显示 3 组茶汤被显著分开(图 5a),经 200 次置换,回归斜率大于 0,检验证明模型结果可靠,不存在过拟合现象(图 5b)。变量投影重要性(VIP)是基于偏最小二乘法基础上进行变量筛选的过程,用来判断单个自变量在解释因变量的重要性,若自变量对因变量的重要性越大,则 VIP 值越大。一般来说

VIP>1 的变量可认为是重要变量。根据 VIP>1 的条件筛选出 52 个代谢物对 3 个等级的茶汤分类起重要贡献,这些变量主要是氨基酸及其衍生物类、儿茶素及其聚合物类、有机酸类以及黄酮(醇)及其糖苷类(图 5c)。由载荷图可知这些 VIP>1 的物质大多分布在优质 A 组和劣质 C 组附近(图 5d),说明这些化合物对优质滇红茶汤和劣质滇红茶汤的鉴别起重要影响。

进一步基于双变量准则结合  $P<0.05$  和 VIP>1.2,共筛选 7 个化合物作为区分 3 个等级滇红茶的关键变量,分别是精氨酸、表儿茶素、没食子儿茶素、尿酸、烟酸、腺苷-5'-二磷酸、脱落酸。由图 6 可知,精氨酸、表儿茶素、没食子儿茶素、腺苷-5'-二磷酸相对含量表现为劣质 C 组茶汤显著高于优质 A 组和良好 B 组( $P<0.05$ )。而烟酸则表现为优质 A 组和良好 B 组显著高于劣质 C 组( $P<0.05$ )。精氨酸属于苦味氨基酸,当精氨酸浓度较

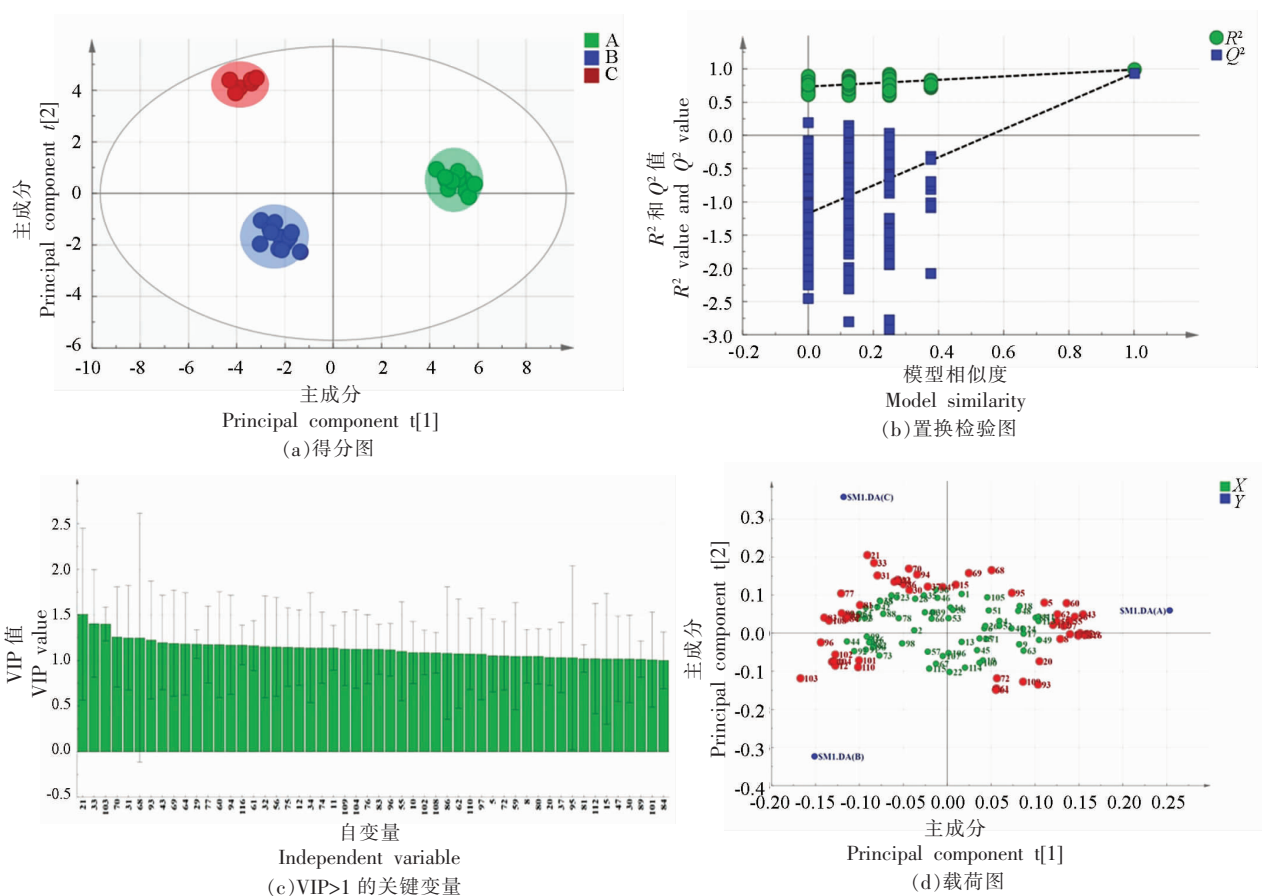
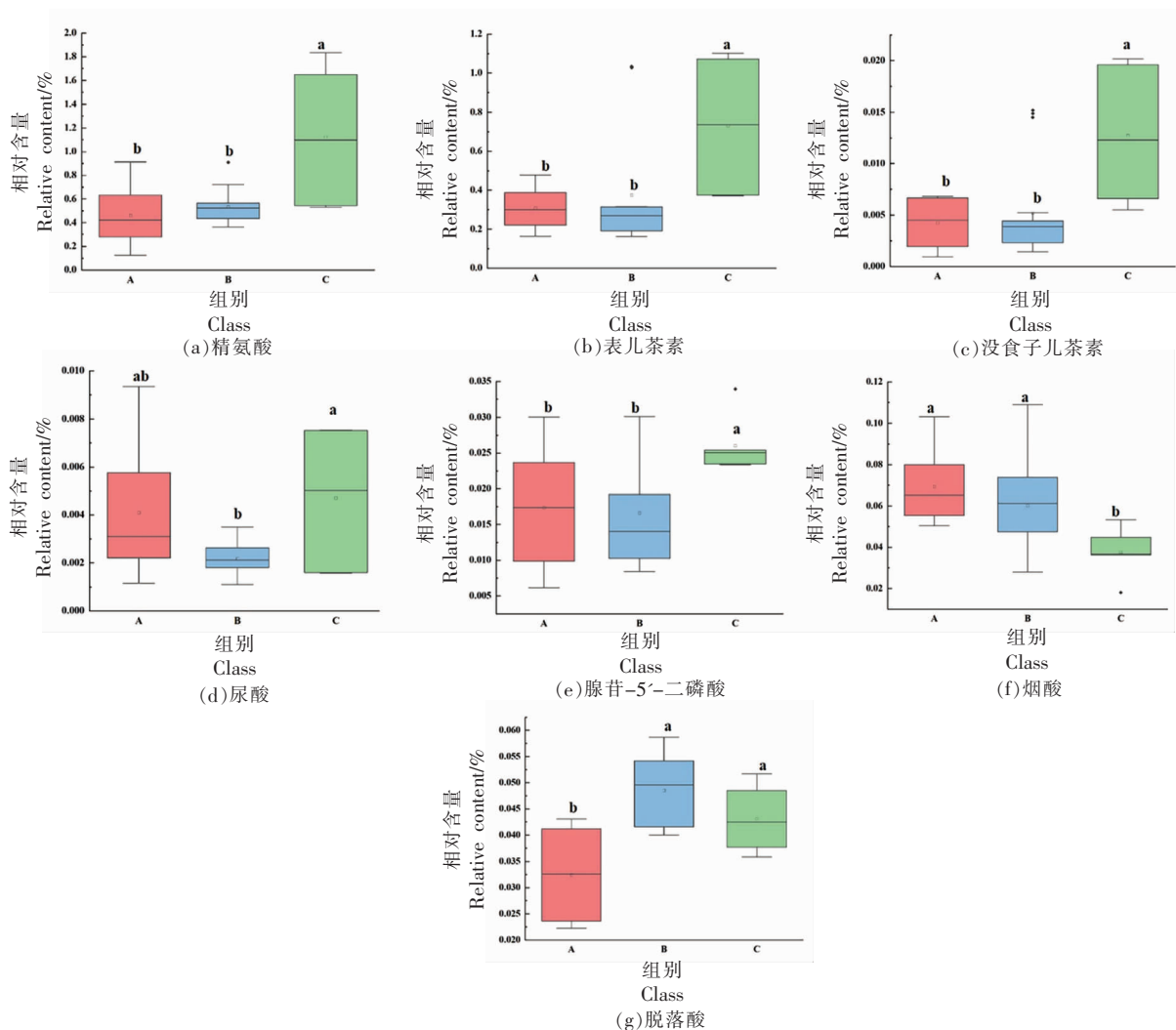


图 5 基于 UHPLC-Q-Exactive/MS 技术的不同等级滇红茶汤的 OPLS-DA 分析

Fig.5 OPLS-DA analysis of different grade tea infusion of Dianhong tea on UHPLC-Q-Exactive/MS

高,与其呈味阈值比值大于1时,可以认为精氨酸对整体滋味有贡献。也有研究表明精氨酸对海鲜产品的风味有重要影响,其可增加鱼肉呈味的复杂性并提高其鲜度<sup>[31]</sup>。没食子儿茶素和表儿茶素属于非酯型儿茶素,滋味较醇和,收敛性与苦涩味均弱于酯型儿茶素,而在一定条件下非酯型儿茶素能转变为酯型儿茶素对茶汤滋味产生负面影

响<sup>[32]</sup>。脱落酸和烟酸属于有机酸类,有机酸主要存在于红茶等发酵程度较高的茶类,若红茶以及黑茶发酵不当,茶汤极容易出现酸味,这与有机酸大量有重要联系。尿酸和腺苷-5'-二磷酸属于核苷酸及其衍生物类,核苷酸类衍生物中的ATP、AMP等物质与食品风味中的鲜味有重要联系<sup>[33]</sup>。



注:不同字母表示组间差异显著( $P < 0.05$ )。

图6 关键差异性组分在三组茶汤的对比图

Fig.6 Comparison diagram of key difference components in three groups of tea infusions

### 3 结论

通过专家感官审评将12个滇红茶汤按质量高低分为优质A组、良好B组和劣质C组。优质A组茶汤感官审评以甜醇为主,与电子舌的甜味传感器对优质A组茶汤影响大的结果一致;良好

B组与劣质C组感官审评以浓涩、欠醇为主,与电子舌的酸、苦传感器对良好B组和劣质C组影响大的结果一致。采用UHPLC-Q-Exactive/MS技术共检测到116个化合物,涵盖9个大类,以氨基酸衍生物类、黄酮醇及其糖苷类、酚酸类和有机酸类

为主,结合 OPLS-DA 分析实现 3 组茶汤的良好区分( $R^2Y=0.985$ ,  $Q^2=0.902$ )。基于双变量准则  $P<0.05$  和  $VIP>1.2$ , 共计筛选出 7 个化合物作为区分不同等级滇红红茶的重要组分。其中,精氨酸、表儿茶素、没食子儿茶素、腺苷-5'-二磷酸、尿酸在劣质 C 组茶汤中相对含量最高,脱落酸在良好 B 组相对含量最高,烟酸则在优质 A 组相对含量最高。综上,本研究利用电子舌结合感官审评实现不同产地和季节滇红红茶的等级区分,说明电子舌技术可作为人工感官审评的重要补充手段。在此技术上利用代谢组学技术从冗杂的信息中挖掘区分不同等级滇红红茶滋味差异的重要变量。不仅完善了对不同等级滇红茶汤品质控制的理论基础,还为后续的其他茶类滋味品质的差异表征提供新的研究思路。

### 参 考 文 献

- [1] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 8.  
WAN X C. Tea biochemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 8
- [2] 戴宇樵, 吕才有. 代谢组学技术在茶学中的应用研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(2): 24-28.  
DAI Y Q, LV C Y. Research progress of application of metabolomics technology in tea science [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2019, 47(2): 24-28.
- [3] 李思龙, 刘睿, 孙崧林, 等. 液相色谱法在茶叶残留农药检测中的应用[J]. 质量与安全检验检测, 2021, 31(1): 1-4  
LI S L, LIU R, SUN Y L, et al. Application of liquid chromatography in the testing of pesticide residues in tea [J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2021, 31(1): 1-4
- [4] 戴宇樵, 吕才有, 何鲁南, 等. 基于代谢组学的‘云抗 10 号’晒青茶加工过程代谢物变化[J]. 中国农业科学, 2020, 53(2): 357-370.  
DAI Y Q, LV C Y, HE L N, et al. Metabolic changes in the processing of yunkang 10 sun-dried green tea based on metabolomics[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(2): 357-370.
- [5] 宋占腾, 樊霞, 肖志明, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法测定鸡肉中 8 种喹啉类药物及其代谢产物[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(8): 3023-3033.  
SONG Z T, FAN X, XIAO Z M, et al. Determination of 8 kinds of quinoxalines and their metabolites in chicken meat by applying high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbit trap high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(8): 3023-3033.
- [6] 李云飞, 张薇, 高燕, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法测定动源性食品中 33 种兽药残留及质谱库的建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 629-635.  
LI Y F, ZHANG W, GAO Y, et al. Detection of veterinary drug residues in animal-derived foods by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry and establishment of mass library[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(2): 629-635.
- [7] 王如坤, 方爱琴, 赵海英, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法快速检测茶叶中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10): 3954-3959.  
WANG R K, FAGN A Q, ZHAO H Y, et al. Rapid determination of glyphosate, glufosinate-ammonium and their metabolite residues in tea by ultra performance liquid chromatography-quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(10): 3954-3959.
- [8] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定豆类杂粮中 53 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2437-2445.  
HAN M, HOU X, QIU S T, et al. Determination of 53 kinds of pesticide residues in coarse cereals by ultra performance liquid chromatography quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(8): 2437-2445.
- [9] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定蔬菜中的百草枯[J]. 分析测试学报, 2019, 38(9): 1126-1131.  
HAN M, HOU X, QIU S T, et al. Determination of paraquat in vegetables by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(9): 1126-1131.



- [10] 何卓霖, 穆蕾, 王涛, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速测定乳及乳制品中21种真菌毒素[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 302-310.
- HE Z L, MU L, WANG T, et al. Rapid determination of 21 mycotoxins in milk and dairy products by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 302-310.
- [11] 胡巧茹, 曹鹏, 丛中笑, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱对粮谷产品中20种真菌毒素的快速筛查和确证[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1241-1248.
- HU Q R, CAO P, CONG Z X, et al. Rapid screening and confirmation of 20 mycotoxins in grain products by ultrahigh performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(11): 1241-1248.
- [12] WANG H J, HUA J J, YU Q Y, et al. Widely targeted metabolomic analysis reveals dynamic changes in non-volatile and volatile metabolites during green tea processing - ScienceDirect [J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130131.
- [13] LI J, YAO Y F, WANG J Q, et al. Rutin,  $\gamma$ -aminobutyric acid, gallic acid, and caffeine negatively affect the sweet-mellow taste of congou black tea infusions[J]. Molecules, 2019, 24(23): 4221.
- [14] 王银诚, 袁海波, 李佳, 等. 基于不同冲泡条件宜红工夫茶滋味品质评价[J]. 食品工业科技, 2017, 38(12): 65-71, 76.
- WANG Y C, YUAN H B, LI J, et al. Evaluation of taste of Yichang Congou black tea based on different brewing conditions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(12): 65-71, 76.
- [15] ZHANG S X, JIANG X L, WU Y H, et al. Quantification of flavonol glycosides in *Camellia sinensis* by MRM mode of UPLC-QQQ-MS/MS[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2016, 1017/1018:10-17.
- [16] 刘阳, 陈根生, 许勇泉, 等. 冲泡过程中西湖龙井茶黄酮苷类浸出特性及滋味贡献分析[J]. 茶叶科学, 2015, 35(3): 217-224.
- LIU Y, CHEN G S, XU Y Q, et al. Extracting characteristics of flavone and flavonol glycosides in Xihulongjing tea under different brewing conditions and their contribution to tea taste[J]. Journal of Tea Science, 2015, 35(3): 217-224.
- [17] SCHARBERT S, HOFMANN T. Molecular definition of black tea taste by means of quantitative studies, taste reconstitution, and omission experiments [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2005, 53(13): 5377-5384.
- [18] SCHARBERT S, JEZUSSEK M, HOFMANN T. Evaluation of the taste contribution of theaflavins in black tea infusions using the taste activity concept [J]. European Food Research and Technology, 2004, 218(5): 442-447.
- [19] FANG Z T, SONG C J, XU H R, et al. Dynamic changes in flavonol glycosides during production of green, yellow, white, oolong and black teas from *Camellia sinensis* L. (cv. Fudingdabaicha)[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(2): 490-498.
- [20] 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.
- [21] TSENG Y H, LEE Y L, LI R C, et al. Non-volatile flavour components of *Ganoderma tsugae*[J]. Food Chemistry, 2005, 90(3): 409-415.
- [22] 张丹丹, 叶小辉, 赵峰, 等. 基于游离氨基酸组分的白茶滋味品质研究[J]. 福建农业学报, 2016, 31(5): 515-520.
- ZHANG D D, YE X H, ZHAO F, et al. Flavor and amino acids of brewed white teas [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2016, 31(5): 515-520.
- [23] 毛世红. 基于风味组学的工夫红茶品质分析与控制研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- MAO S H. Quality analysis and control of Congou black Tea based on sensomics[D]. Chongqing: Southwest University, 2018.
- [24] 周宇飞, 徐帅, 杨益欢, 等. 茶叶中有机酸对茶品质的影响及其检测方法研究进展[J]. 食品科技, 2021, 46(5): 254-259.
- ZHOU Y F, XU S, YANG Y H, et al. Research

- progress on the effect of organic acids on tea quality and their detection methods in tea[J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(5): 254–259.
- [25] 刘盼盼, 钟小玉, 许勇泉, 等. 茶叶中有机酸及其浸出特性研究[J]. *茶叶科学*, 2013, 33(5): 405–410.
- LIU P P, ZHONG X Y, XU Y Q, et al. Study on organic acids contents in tea leaves and its extracting characteristics[J]. *Journal of Tea Science*, 2013, 33(5): 405–410.
- [26] 谭和平, 邹燕, 叶善蓉, 等. 茶叶中的多酚类物质及其分析方法综述[J]. *中国测试技术*, 2008(4): 4–11.
- TAN H P, ZOU Y, YE S R, et al. Review of tea polyphenols analyses for tea[J]. *China Measurement & Testing technology*, 2008(4): 4–11.
- [27] NARUKAWA M, NOGA C, UENO Y, et al. Evaluation of the bitterness of green tea catechins by a cell-based assay with the human bitter taste receptor hTAS2R39[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2011, 405(4): 620–625.
- [28] 杨亚军. 茶树育种品质早期化学鉴定——II. 鲜叶的主要生化组分与绿茶品质的关系[J]. *茶叶科学*, 1991, 2: 127–131.
- YANG Y J. Chemical evaluation on tea quality during early-stage of breeding program -- II. Relationship Between the biochemical component content in the shoots and the quality of green tea[J]. *Journal of Tea Science*, 1991, 2: 127–131.
- [29] 杨欣怡, 宋军, 赵艳, 等. 网箱海养卵形鲳鲹肌肉中呈味物质分析评价[J]. *食品科学*, 2016, 37(8): 131–135.
- YANG X Y, SONG J, ZHAO Y, et al. Analysis and evaluation of flavor components in meat of sea cage-cultured trachinotus ovatus[J]. *Food Science*, 2016, 37(8): 131–135.
- [30] YAMAGUCHI S, YOSHIKAWA T, IKEDA S, et al. Measurement of the relative taste intensity of some L- $\alpha$ -amino acids and nucleotides[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 36(6): 846–849.
- [31] WANG Y, HUI T, ZHANG Y W, et al. Effects of frying conditions on the formation of heterocyclic amines and trans fatty acids in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*)[J]. *Food Chemistry*, 2015, 167: 251–257.
- [32] LIU Y J, GAO L P, LIU L, et al. Purification and characterization of a novel galloyltransferase involved in catechin galloylation in the tea plant (*Camellia sinensis*)[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2012, 287(53): 44406–44417.
- [33] ZHANG Z Y, ZHANG X Y, XIN G, et al. Umami taste and its association with energy status in harvested *Pleurotus geesteranus* stored at different temperatures[J]. *Food Chem*, 2019, 279: 179–186.

## Difference Evaluation of Non-volatile Components in Different Grades of Dianhong Tea Infusions Based on Electronic Tongue and Metabolomics

Xie Jialing<sup>1</sup>, Chen Jiayu<sup>1,2</sup>, Yuan Haibo<sup>1</sup>, Wang Lilei<sup>1</sup>, Yang Yanqin<sup>\*</sup>, Jiang Yongwen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Tea Biology and Resource Utilization, Ministry of Agriculture, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, Anhui Agricultural University, Hefei 230036

**Abstract** The taste of tea infusions is one of the important factors to evaluate the quality and classify the grade of tea. In order to explore the key components that cause the difference in different grades of Dianhong tea infusions, this study systematically studied the taste quality of different grades of Dianhong tea infusions by combining sensory evaluation, electronic tongue and ultra-performance liquid chromatography–quadrupole orbital trap mass spectrometry. The results showed that the taste attributes of 12 Dianhong infusions were divided into three groups (superior-quality group, good-quality group and poor-quality group) according to the sensory evaluation. The results of electronic tongue were consistent with the sensory evaluation. The response of electronic tongue sensors corresponding to different taste properties to the three groups of tea infusion was different. Further, the metabolomics were studied by ultra-performance liquid chromatography–quadrupole orbital trap mass spectrometry. A total of 116 compounds were detected, including 26 amino acids and

their derivatives, 15 catechins and their polymers, 16 phenolic acids, 15 nucleotides and their derivatives, 20 flavonoids (alcohols) and their glycosides, 6 alkaloids, 11 organic acids, 2 sugars and 5 other classes. In addition, three groups of Dianhong tea infusions were well distinguished by using orthogonal partial least squares regression analysis ( $R^2Y=0.985$ ,  $Q^2=0.902$ ). In addition, based on  $VIP>1.2$  and significance  $P<0.05$ , a total of 7 key differential components affecting different grades of tea infusions were screened out, specifically, arginine, gallatechin, epicatechin, uric acid, abscisic acid, niacin, adenosine-5'-diphosphate. The results provided theoretical support for quality evaluation and quality control of different grades of Dianhong tea infusions.

**Keywords** electronic tongue; metabolomics; Dianhong tea infusions; non-volatile components