

不同采摘时间黄金芽绿茶风味化学成分及感官品质分析

周泱好¹, 杜玖宏², 郭欢¹, 肖月³, 吴艳萍¹, 钟凯¹, 高鸿^{1*}

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川成都 610065) (2. 成都华悦烁生物科技有限公司, 四川成都 610041)
(3. 四川大学华西公共卫生学院 (华西第四医院), 四川成都 610041)

摘要: 采摘时间对黄金芽绿茶品质至关重要。该研究综合感官审评、理化分析、抗氧化测定及非靶代谢组学方法, 揭示了采摘时间对黄金芽绿茶风味及品质的影响。H-1 (3月9日采) 整体品质更优 (87.71分), 带有特征花香和清香; H-2 (3月15日采) 具有独特的花果香味; H-3 (4月6日采) 含有更丰富的多酚 (183.38 mg/g)、黄酮 (181.51 mg/g)、嘌呤生物碱 (37.65 mg/g) 和苦味氨基酸 (7 926.62 $\mu\text{g/g}$), 呈现出明显的涩味、涩味回味和苦味回味, 且体外抗氧化能力最强; H-4 (5月6日采) 具有高含量的总游离氨基酸 (53 274.52 $\mu\text{g/g}$)、茶氨酸 (29 336.40 $\mu\text{g/g}$) 和甜味氨基酸 (2 690.12 $\mu\text{g/g}$), 在甜味和鲜味上表现突出, 且与 H-3 均具有清新、柑橘、脂肪和甜味等复杂的风味特征。非靶代谢组学分析表明, 采摘时间间隔的长短显著影响了差异代谢物的数量。综上, 采摘时间通过调控黄金芽绿茶挥发及非挥发性内含物, 塑造其独特的风味轮廓及感官品质。该研究为黄金芽绿茶资源开发利用及采摘管理提供了科学依据, 有助于指导生产及提升茶叶品质。

关键词: 黄金芽绿茶; 采摘时间; 风味特征; 代谢物; 感官品质

文章编号: 1673-9078(2025)07-294-308

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.7.1169

A Comparative Study on Flavor Compound Profiles and Sensory Attributes of Huangjinya Green Tea Harvested at Different Times

ZHOU Yangyu¹, DU Jiuhong², GUO Huan¹, XIAO Yue³, WU Yanping¹, ZHONG Kai¹, GAO Hong^{1*}

(1.College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)
(2.Chengdu Huayue Shuo Biological Technology Co. Ltd., Chengdu 610041, China)
(3.West China School of Public Health and West China Fourth Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: The harvest time significantly impacts the quality of Huangjinya green tea. This study, adopting sensory evaluation, physicochemical analysis, antioxidant capacity assays, and untargeted metabolomics methods, delves into the effects of the harvest time on the flavor compounds and sensory attributes of Huangjinya green tea. H-1, harvested on March 9th, stands out for its superior quality (a score of 87.71 points) and is characterized by a refreshing and floral aroma. H-2,

引文格式:

周泱好,杜玖宏,郭欢,等.不同采摘时间黄金芽绿茶风味化学成分及感官品质分析[J].现代食品科技,2025,41(7): 294-308.

ZHOU Yangyu, DU Jiuhong, GUO Huan, et al. A comparative study on flavor compound profiles and sensory attributes of Huangjinya green tea harvested at different times [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(7): 294-308.

收稿日期: 2024-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32072321); 四川省重点领域研发计划项目 (22FNCLY0003)

作者简介: 周泱好 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学与营养健康, E-mail: zhouyangyu@stu.scu.edu.cn

通讯作者: 高鸿 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: gao523@hotmail.com

harvested on March 15th, exhibits a unique floral and fruity fragrance. Conversely, H-3, harvested on April 6th, features pronounced astringency and a astringent and bitter aftertaste of astringency, and aftertaste of bitterness, which is attributable to its highrich contents of polyphenols (183.38 mg/g), flavonoids (181.51 mg/g), purine alkaloids (37.65 mg/g), and bitter amino acids (7 926.62 $\mu\text{g/g}$). In addition, H-3, alongside demonstrates the strongest *in vitro* antioxidant capacity. Meanwhile, H-4, harvestedcollected on May 6th, boasts exceptional sweetness and freshness due to high levels of total free amino acids (53 274.52 $\mu\text{g/g}$), theanine (29 336.40 $\mu\text{g/g}$), and sweet amino acids (2 690.12 $\mu\text{g/g}$). Similar to H-3, H-4 possesses a complex flavor profile comprising refreshing, citric, fatty, and sweet attributes, sharing complex flavor characteristics like freshness, citrus, fat, and sweetness with H-3. Untargeted metabolomics analysis highlights that the lengthduration of the harvestpicking interval significantly influences the number of differential metabolites. Essentially, the precise timing of harvest intricately molds the unique flavor profile and sensory attributesquality of Huangjinya green tea by modulating its internal volatile and non-volatile compound contents. This groundbreaking research not only deepens our understanding of Huangjinya green tea but also lays a robust scientific foundation for its resource development, utilization, and optimal harvestpicking time management. The findings provide insight intoBy guiding production practices and enhancing tea quality improvement, it significantly contributes to the pursuit of excellence within the tea industry.

Key words: Huangjinya green tea; harvest time; flavor profile; metabolites; sensory attributes

茶叶, 作为全球经济作物的重要组成部分, 以其生物活性成分如茶多酚、儿茶素、氨基酸与咖啡碱, 以及其独特的香气与显著的保健功效, 在全球范围内享有盛誉, 名列世界三大无酒精饮品之一^[1,2]。依据加工工艺与发酵程度的不同, 茶叶可分为六大类: 绿茶、白茶、黄茶、乌龙茶、红茶与黑茶。绿茶作为六大茶类之首, 其全球产量约占茶叶总产量的 20%^[3]。影响绿茶品质的因素众多, 其中采摘时间被认为是关键因素之一^[1,4-7]。春季采摘的茶叶因香气浓郁而备受市场青睐^[8]。研究表明, 不同采摘时间的绿茶在代谢物组成上存在显著差异。因此, 深入探究不同采摘时间绿茶样品中代谢物的差异情况, 对于茶叶资源的深度开发与利用大有裨益^[1]。

绿茶资源多种多样, 其中黄金芽 (*Camellia sinensis* cv. Huangjinya) 作为一种珍稀的白化茶品种, 以其独特的光敏性著称, 与传统绿茶品种截然不同。黄金芽茶叶不仅具备鲜明的黄色外观, 还因其高氨基酸含量而拥有独特的鲜爽口感, 因此在中国各地得到了广泛栽培^[9]。尽管已有研究关注了不同光照条件和温度对黄金芽茶的代谢产物 (类黄酮、叶绿素、类胡萝卜素和氨基酸) 以及叶片颜色等生理指标的影响^[10-12], 但关于采摘时间如何影响黄金芽绿茶品质的研究却相对较少^[6]。特别是在同一季节内, 不同采摘时间对黄金芽绿茶品质的具体影响, 目前的研究仍然存在空白, 需要进一步的深入探讨。

该研究综合运用感官审评、风味成分分析及抗

氧化活性测定等多种手段, 系统探讨了采摘时间对黄金芽绿茶风味化学组成及感官品质的具体影响。研究结果不仅揭示了采摘时间如何塑造黄金芽绿茶的品质特征, 还深化了对这种新型茶树资源品质特性的认识, 为黄金芽茶的推广应用以及科学合理管控茶叶采摘时间提供了可靠的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄金芽绿茶 (*Camellia sinensis* cv. Huangjinya) 样品由四川凤岭茶业有限责任公司提供, 茶园位于四川省泸州市纳溪区护国镇 (经度为 105.3666389° (N), 纬度为 28.58636997° (E)), 黄金芽绿茶样品 H-1、H-2、H-3 和 H-4 分别于 2023 年 3 月 9 日、2023 年 3 月 15 日、2023 年 4 月 6 日和 2023 年 5 月 6 日采摘, 采摘标准为一芽一叶初展到一芽一二叶。加工工艺流程为: 鲜叶 - 摊放 - 杀青 - 揉捻 - 理条做形 - 干燥。鲜叶采摘后, 首先进行摊放, 置于可调节温湿度的房间内, 摊放厚度为 3~8 cm, 持续时间为 4~6 h。随后, 采用微波光波杀青机进行杀青处理。紧接着是揉捻步骤, 利用揉捻机以轻揉方式进行, 时长约 1 h。进入理条做形阶段, 先使用理条机在高温下进行理条, 温度控制在 300 °C, 约持续 15 min; 随后转为低温定型, 温度降至 80 °C, 时间控制在 20~30 min 之间。最后进入干燥环节, 利用远红外干燥机进行操作。首先, 利用余温进行

低温长时间烘焙,时长约 1 h,使水分含量降至约 80%;随后进行高温短时提香,通过梯度升温法将温度提升至 120 °C,最终确保茶叶含水量降至 7% 以下。

色谱(HPLC)级没食子酸(GA)、儿茶素(C)、表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)、咖啡碱和茶碱,均采购自成都曼思特生物科技有限公司。表没食子儿茶素(EGC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)和可可碱,购自阿拉丁(上海)生化科技有限公司。气相色谱(GC)级正构烷烃混合物(C₇~C₃₀)、癸酸乙酯,以及 DPPH 和 ABTS,均购自美国 Sigma-Aldrich 公司。氨基酸混合标准溶液(包含 18 种氨基酸),购自德国 Membrapure GmbH 公司,L-茶氨酸(Thea),由上海金穗生物科技有限公司提供。磺基水杨酸、甲醇、乙腈和甲酸,购自成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

SBL-10TD 控温超声波清洗机,宁波新芝公司;1736R 高速冷冻离心机,丹麦 LaboGene 公司;Spectra MAX-190 酶标仪,美国 Molecular Devices 公司;Thermo Ultimate 3000 高效液相色谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海秋佐科技公司;A300 氨基酸自动分析仪,德国 MembraPure GmbH 公司;QP2010 SE 气相色谱质谱仪,日本 Shimadzu 公司;Thermo UHPLC-Q Exactive 超高液相色谱仪,美国 Thermo Fisher 公司。

1.3 感官审评

14 名经过专业培训的感官评估员(包括 5 名男性和 9 名女性,年龄介于 20 至 35 岁之间)依据国家标准 GB/T 23776-2018,对茶叶进行了感官审评。首先将 100 g 茶样置于白板上评估外观,随后取 3 g 茶样加入 150 mL 沸水冲泡 4 min。并根据 100 分制对茶叶的外形、汤色、香气、滋味和叶底四个方面进行感官属性的综合评价与打分。每位评估员针对每个茶样,在不同时间段内独立完成了三次评估。最终的总感官评分依据以下公式计算得出:茶叶审评总得分=外形得分×25%+汤色得分×10%+香气得分×25%+滋味得分×30%+叶底得分×10%。在评估茶叶的滋味属性强度时,参考了 Li 等^[13]的方法,采用 10 分制评分标准(其中 0 分表示无或几乎不

可感知的强度,3 分表示较弱的强度,5 分表示中等强度,7 分表示高强度,10 分则表示极高强度)进行打分。

1.4 茶叶样品化学成分分析

1.4.1 总酚、总黄酮和碳水化合物含量测定

总酚含量的测定采用 Folin-Ciocalteu 法,并以没食子酸(GA)作为标准参照^[14],通过标准曲线计算样品中的总酚含量,结果以 mg/g(没食子酸/茶粉)表示。总黄酮含量的分析采用经过改进的三氯化铝比色法,其结果以芦丁当量形式表示^[15],即通过标准曲线计算样品中总黄酮含量,结果以 mg/g(芦丁/茶粉)表示。总碳水化合物含量的测定采用苯酚-硫酸法,结果以葡萄糖当量表示^[16],即通过标准曲线计算样品中水溶性碳水化合物含量,结果以 mg/g(葡萄糖/茶粉)表示。

1.4.2 没食子酸、儿茶素和嘌呤生物碱的HPLC分析

对于没食子酸、儿茶素类(C、EC、ECG、EGC、EGCG)及嘌呤生物碱(咖啡碱、茶碱和可可碱)含量的测定,参照了先前报道的方法并进行了适当的调整^[17]。高效液相色谱仪型号为 Thermo Ultimate 3000 HPLC,色谱柱为 Inertsil ODS-4 色谱柱(4.6 mm×250 mm×5 μm),在 30 °C 下运行。流动相由 0.1% 甲酸(A相)和乙腈(B相)组成,采用梯度洗脱模式:0 至 23 min 内 B 相比比例从 5% 升至 25%,23 min 至 25 min 内 B 相比比例保持 25% 不变,25 min 至 29 min 内 B 相比比例快速增加至 100%,而 29 min 至 37 min 内 B 相比比例维持在 100%。配制包含以上 9 种标准物质的混合梯度标准品溶液,采用外标法计算样品中各物质含量。

1.4.3 游离氨基酸测定

茶叶样品中游离氨基酸的测定参考前人文献^[18],利用 A300 自动氨基酸分析仪(MembraPure GmbH,德国)进行。氨基酸含量通过游离氨基酸混标溶液外标法定量测定,结果以每克茶叶干重中含有的微克数(μg/g)表示。

1.4.4 挥发性成分的HS-SPME/GC-MS分析

采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME/GC-MS)进行挥发性化合物分析。气相色谱仪型号为日本岛津 GCMS-QP2010 SE,色谱柱为 HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。

进样口温度为 240 °C，解析时间为 5 min，柱温箱温度时间程序具体为：初始温度设为 40 °C，保持 3 min；随后以 3 °C/min 的速率升温至 85 °C，并维持 3 min；再以 3 °C/min 的速率升至 160 °C；最后以 10 °C/min 的速率快速升温至 240 °C，并保持 5 min。同时，从气相色谱仪到质谱仪的接口温度以及离子源的温度分别保持在 280 °C 和 230 °C。挥发性化合物的鉴定是通过将其保留指数 (RI) 与 NIST 20 数据库中的数据进行比对来实现的。所有检测到的化合物均以内标 (癸酸乙酯) 为基准对所有物质进行峰面积半定量分析。关于挥发性成分的香气描述，主要参考了在线 Flavornet 网站 (<http://www.flavornet.org/flavornet.html>) 及相关参考文献^[19-23]中的信息。

1.5 体外抗氧化能力测定

采用 DPPH 和 ABTS 自由基清除率评估茶叶样品的体外抗氧化活性，其中维生素 C (Vc) 作为阳性对照，以衡量抗氧化能力的强弱。具体的测定方法是在参考已有文献报告^[24]的基础上，略作调整后进行的。

1.6 非靶代谢组学分析

1.6.1 样品制备与提取

精确称取 100 mg 茶叶样品置于 2 mL 离心管中，并加入直径为 6 mm 的研磨珠。随后，向其中加入 400 μ L 含有内标 (0.02 mg/mL L-2- 氯苯丙氨酸) 的提取液 (甲醇:水=4:1, *V/V*)。接着，使用冷冻组织研磨机在 -10 °C、50 Hz 的条件下处理样品 6 min，随后在 5 °C 和 40 kHz 的条件下进行低温超声波萃取 30 min。处理后的样品在 -20 °C 下保存 30 min，然后在 4 °C、13 000 g 的条件下离心 15 min。离心后，将上清液转移到进样瓶中，准备进行 LC-MS/MS 分析。此外，还收集了等体积 (各 20 μ L) 的所有样品上清液进行混合，作为质量控制 (QC) 样品。

1.6.2 色谱和质谱分析条件

超高液相色谱仪型号为 Thermo UHPLC-Q Exactive 系统，色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μ m) 和 ACQUITY UPLC BEH Amide 色谱柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μ m)。对于 C18 色谱柱，流动相 A 为含 0.1% 甲酸的 2%

乙腈水溶液，流动相 B 为含 0.1% 甲酸的乙腈。两根色谱柱的温度均设定为 40 °C，进样量为 3 μ L。样品通过电喷雾电离，并以正离子和负离子扫描模式收集质谱信号。最佳质谱条件如下：扫描范围设定为 70~1 050 *m/z*，鞘气流量为 50 arb，辅助气体流量为 13 arb，加热器温度设置为 450 °C，毛细管温度设置为 320 °C，离子喷雾电压在负离子模式下为 -3 000 V，在正离子模式下为 3 500 V，S-Lens 射频电平设为 40，MS/MS 的归一化碰撞能量在 20~40~60 V 之间循环变化。全 MS 分辨率设定为 70 000，而 MS/MS 分辨率设定为 17 500。

1.7 数据分析

结果以平均数 $\pm$ 标准差 ($n=3$) 表示，统计分析采用 SPSS 27.0 软件进行。通过单因素方差分析结合邓肯多重比较检验来评估各组间的差异。柱状图和饼图通过 GraphPad Prism 8 软件绘制。雷达图则使用 Origin 软件 (2024 版) 进行绘制。偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 运用 SIMCA-P 软件 (版本 14.1) 进行。热图采用 R 语言 (版本 4.3.0) 中的 pheatmap 软件包绘制。非靶向代谢分析数据通过美吉云平台 (<https://cloud.majorbio.com>) 的免费在线服务进行处理。多组分差异火山图使用“迈维”云平台 (<https://cloud.metware.cn/>) 进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同采摘时间黄金芽绿茶的感官审评分析

感官审评是评估茶叶品质的重要手段，通过人的感官系统对茶叶的外形、内质进行细致审评，可以确定茶叶的各项品质特征^[25]。依据国家标准 (GB/T 23776-2018) 对四种茶叶样品进行品质因子的评分，并在 Li 等^[13]的方法基础上略作调整，对茶叶样品的滋味属性强度进行了评分。不同采摘时间的黄金芽绿茶样品见图 1a 所示，从左至右依次为 H-1、H-2、H-3 和 H-4。其品质因子的评分结果见图 1b 和表 1 所示，其中 H-1 总分最高，H-4 最低，且总分呈现出 H-1 (87.71 分) $>$ H-2 (86.88 分) $>$ H-3 (84.30 分) $>$ H-4 (83.84 分) 的趋势，表明随着采摘时间的推迟，总分逐渐下降。特别地，H-1 (90.33 分) 和 H-2 (89.92 分) 茶叶样品在外形得分上显著高于 H-4 (83.08 分) ($P < 0.05$)。

表 1 不同采摘时间黄金芽绿茶品质因子评分结果
Table 1 Quality factor scores of Hunagjinya green tea at different picking times

样品	外形		汤色		香气		滋味		叶底		总分
	评分	品质特征	评分	品质特征	评分	品质特征	评分	品质特征	评分	品质特征	
H-1	90.33 ± 7.58 ^a	油润、齐	87.67 ± 6.08 ^a	黄绿明亮	88.44 ± 6.41 ^a	清香、鲜爽	85.33 ± 8.03 ^a	甘鲜、浓尚醇	86.56 ± 8.71 ^a	嫩匀多芽、尚匀齐	87.71 ± 8.17 ^a
H-2	89.92 ± 4.72 ^a	较油润、匀整	85.73 ± 7.04 ^a	黄绿明亮	89.92 ± 6.11 ^a	嫩香、鲜嫩	82.00 ± 5.38 ^a	青涩、尚醇厚	87.42 ± 6.44 ^a	嫩匀有芽、柔嫩	86.88 ± 8.01 ^a
H-3	85.33 ± 5.18 ^{ab}	较嫩、净度较好	85.42 ± 4.46 ^a	黄绿明亮	86.92 ± 4.94 ^a	尚高爽、清高	81.08 ± 3.09 ^a	涩、尚醇	83.67 ± 4.44 ^a	嫩匀有芽、尚匀齐	84.30 ± 7.76 ^a
H-4	83.08 ± 8.03 ^b	嫩度稍低、净度较好	84.75 ± 5.69 ^a	黄绿明亮	84.50 ± 8.35 ^a	尚高爽、清鲜	84.17 ± 5.29 ^a	甘甜、清爽	82.17 ± 7.88 ^a	尚嫩、硬	83.84 ± 7.89 ^a

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

表 2 不同采摘时间黄金芽绿茶滋味属性强度评分结果
Table 2 Results of the intensity scores of the taste attributes of Huangjinya green tea at different picking times

样品	酸味	苦味	苦味回味	涩味	涩味回味	鲜味	丰富性	甜味	咸味
H-1	2.91 ± 3.36 ^a	6.27 ± 2.28 ^a	4.82 ± 2.44 ^a	4.27 ± 1.79 ^a	4.27 ± 1.62 ^a	4.09 ± 2.59 ^a	4.64 ± 2.46 ^a	2.09 ± 2.07 ^a	1.18 ± 2.14 ^a
H-2	2.83 ± 3.33 ^a	5.69 ± 2.25 ^a	4.83 ± 2.48 ^a	5.00 ± 2.31 ^a	4.50 ± 2.78 ^a	4.69 ± 1.97 ^a	3.58 ± 1.93 ^a	2.08 ± 2.4 ^a	0.92 ± 1.56 ^a
H-3	2.50 ± 2.35 ^a	6.12 ± 1.89 ^a	5.29 ± 2.20 ^a	5.31 ± 2.46 ^a	4.75 ± 2.77 ^a	4.54 ± 2.26 ^a	4.00 ± 1.95 ^a	2.08 ± 2.9 ^a	1.00 ± 1.28 ^a
H-4	2.75 ± 2.49 ^a	6.23 ± 2.71 ^a	4.50 ± 2.58 ^a	4.85 ± 2.19 ^a	3.83 ± 2.41 ^a	5.00 ± 1.91 ^a	4.58 ± 1.51 ^a	3.38 ± 3.23 ^a	0.75 ± 1.14 ^a

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

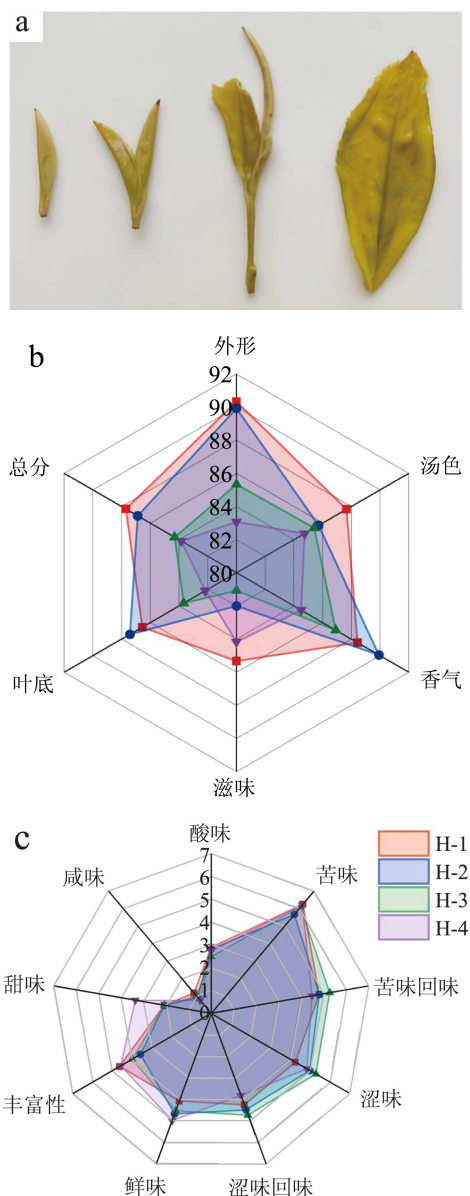


图1 不同采摘时间黄金芽绿茶的感官审评分析

Fig.1 Sensory evaluation analysis of Huangjinya green tea at different picking times

注:(a) 不同采摘时间黄金芽绿茶的外形(从左到右依次对应样品 H-1、H-2、H-3 和 H-4);(b) 品质因子评分;(c) 滋味属性强度评分。

为了更深入地了解四种茶叶样品在滋味属性强度上的差异,对不同采摘时间的黄金芽绿茶样品的酸味、苦味、苦味回味、涩味、涩味回味、鲜味、丰富性、甜味及咸味进行了详细评分(见图1c和表2)。结果显示,H-3样品在涩味、涩味回味和苦味回味上强度最大(5.31、4.75和5.29分),而H-4样品在甜味和鲜味强度方面表现最为突出(3.38和5.00分)。这表明,不同采摘时间的黄金芽绿茶在品质因子及滋味强度特性上均存在显著差异。研究

指出,茶汤的口感与其内含物质紧密相关^[26],因此,不同采摘时间黄金芽绿茶在滋味属性上的差异很可能是由于其内含物成分及含量的不同所致。

2.2 不同采摘时间黄金芽绿茶挥发性物质的比较分析

挥发性化合物是构成茶叶香气的重要组成部分,对茶叶的感官品质起着关键作用^[19]。图2揭示了不同采摘时间下黄金芽绿茶样品中挥发性风味物质的含量及其分布情况。从图2a和2b可以看出,在众多挥发性风味物质中,醛类(10%~20%)、醇类(18%~46%)以及不饱和碳氢化合物(20%~38%)占据了主要比例。其中醛类物质的含量在样品H-1(1.26 mg/kg)中显著高于样品H-2(0.99 mg/kg)($P<0.05$),但是在相对含量方面,样品H-1在四个样品中最低(10.02%);醇类物质不管是绝对还是相对含量,样品H-1(5.80 mg/kg, 45.77%)均显著高于($P<0.05$)其他三种样品,这主要是由于样品H-1采摘时间最早,形态上仍保持单芽状态(如图1a所示),相对更为鲜嫩。研究表明, C_6 和 C_9 的挥发性醇类物质是茶叶散发清香气味的关键因素^[19],且醇类物质含量的高低与清香气味呈正相关^[20],结合在样品H-1中所检测到的所有挥发性醇类物质中,含量最高的物质为芳樟醇(3 148.87 $\mu\text{g/kg}$)、香叶醇(1 379.45 $\mu\text{g/kg}$)和芳樟醇氧化物(517.48 $\mu\text{g/kg}$)的结果,通过检索风味数据库结合Li等^[20]报道的芳樟醇和芳樟醇氧化物具有特征花香和清香可知,样品H-1可能具有更突出的花香和清香;和饱和碳氢化合物相比,不饱和碳氢化合物通常能赋予茶叶香味,特别是在木香和果香方面起着至关重要的作用^[21]。在四种样品中,样品H-3中不饱和碳氢化合物的相对含量最大(37.55%)(如图2b和2d所示),表示其可能具有更为浓郁的木香和果香。

图2c的堆积柱状图进一步显示,H-1样品的总挥发性风味物质含量最高(12.66 mg/kg)。随着采摘时间的推迟,总挥发性风味物质的含量总体呈下降趋势,仅样品H-4有轻微上升。这一趋势在Mi等^[6]的研究中也有所体现,该研究中三种茶叶的总挥发性风味物质的相对含量均呈现从春季到夏季、秋季,逐渐下降的趋势。其各组分占比的结果见图2d所示,其中H-1样品中醇类物质占比最大(45.77%),这再次印证了样品H-1因其较高含量的醇类物质所具有的花香和清香是其显著特征,也是

其区别于其他采摘时间样品的独特之处。此外，随着采摘时间的延长，酮类物质占比逐渐上升，醛类物质占比由 10% 增至 20%，这与 Mi 等^[6]报道的酮类物质在秋季绿茶中占比最大（21.49%），醛类物质在夏季绿茶中占比最大具有相似之处；醇类物质占比下降，从 46% 减少到 18%；酯类物质整体下降，从 14% 降至 8%；而不饱和碳氢化合物则呈现先升后降的趋势。茶叶的香气正是由这些不同含量的芳香物质在嗅觉神经上的综合作用所形成的^[6]。醛类赋予的清新、柑橘、脂肪和甜味^[22]，醇类的花香和清香^[19,20]，以及酯类的甜美、花香和果香^[23]，共同塑造了不同采摘时间黄金芽绿茶的独特风味。因此，H-1 的花香和清香、H-2 的花果香、H-3 和 H-4 的清新、柑橘、脂肪及甜味，各自成为了它们区别于其他采摘时间样品的标志性风味。

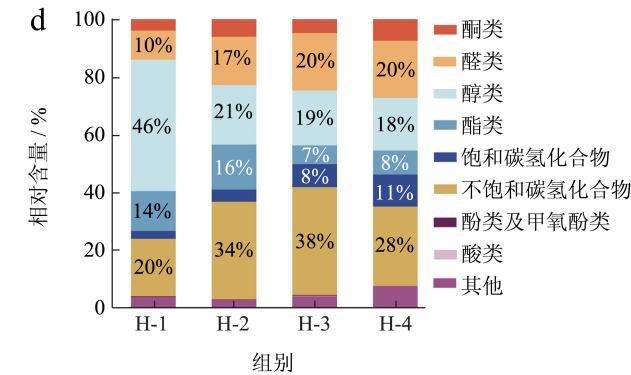
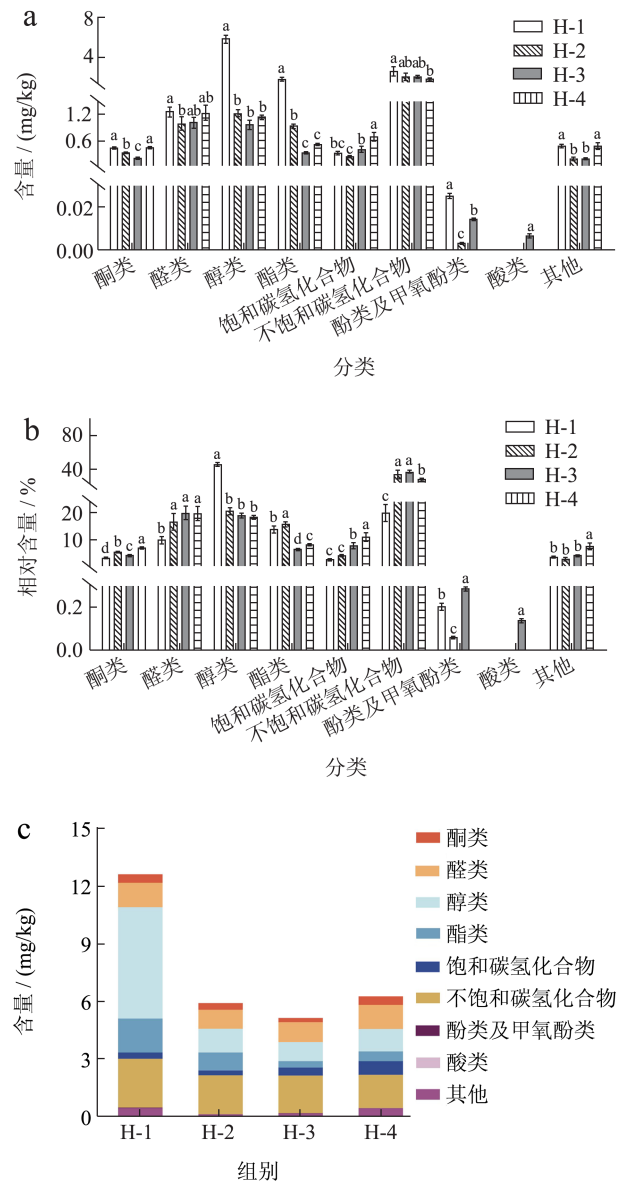


图 2 不同采摘时间黄金芽绿茶中挥发性物质的含量
Fig.2 Content of volatile compounds in Huangjinya green tea at different picking times

注：(a、b) 不同类型挥发性物质的总含量和相应的相对含量；(c、d) 不同采摘时间黄金芽绿茶挥发性物质的总含量和相对含量。组间小写字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.3 不同采摘时间黄金芽绿茶的基础理化比较分析

2.3.1 总酚、总黄酮和碳水化合物含量分析

如图 3 所示，不同采摘时间的黄金芽绿茶中总酚、总黄酮及总碳水化合物的含量分布各有特点。总酚与总黄酮含量在四种样品中表现出相似的变化趋势，即样品 H-3 的总酚和总黄酮含量均为最高（183.38、181.51 mg/g），且均显著高于 ($P < 0.05$) 其他三种样品。具体而言，总酚的含量在样品 H-3 中显著高于样品 H-2（176.72 mg/g）($P < 0.05$)，同时 H-2 又显著高于 H-1（152.79 mg/g）和 H-4（157.40 mg/g）($P < 0.05$)；在总黄酮含量方面，样品 H-3 显著高于 H-2（165.07 mg/g）和 H-4（162.84 mg/g）($P < 0.05$)，又显著高于 H-1（136.62 mg/g）($P < 0.05$)。鉴于茶叶中多酚和黄酮类物质含量与茶汤苦涩味密切相关^[27]，以及样品 H-3 的高含量特征，结合图 1c 和表 2 的数据支撑，可以得出以下结论，样品 H-3 具有更强的苦涩味。

图 3c 揭示了总碳水化合物含量在不同采摘时间黄金芽绿茶中的变化。样品 H-2 的总碳水化合物含量最高（51.56 mg/g），且显著高于样品 H-1（41.36 mg/g）($P < 0.05$)，同时 H-1 又显著高于 H-3（36.47 mg/g）和 H-4（35.57 mg/g）($P < 0.05$)。然而，对比图 1c 和表 2 中关于甜味强度的结果，可以发现样品 H-4 的甜味最为突出，这与总碳水化合物含量的变化趋势并不吻合，表明黄金芽绿茶的茶汤甜味并非主要由碳水化合物所贡献。

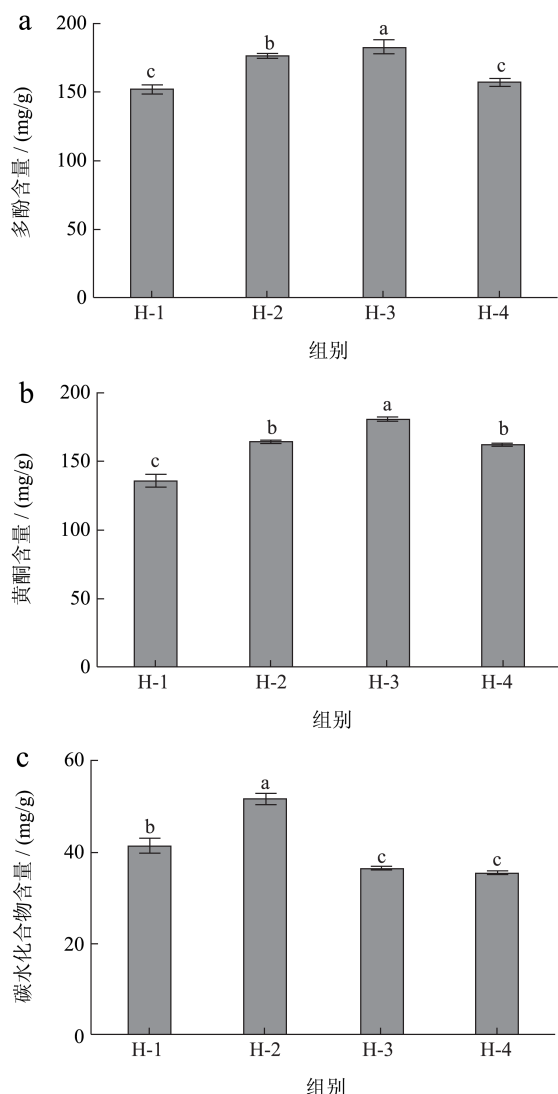


图3 不同采摘时间黄金芽绿茶的总酚、总黄酮和碳水化合物含量

Fig.3 Phenols, flavonoids, and carbohydrates contents of Huangjinya green tea at different picking times

注: 组间小写字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。图4同。

2.3.2 没食子酸、儿茶素和嘌呤生物碱含量分析

茶多酚作为绿茶中特有的化学成分, 带有涩味的同时还具备显著的保健功效, 其中儿茶素类物质占据了茶多酚总量的70%~80%^[27]。不同采摘时间黄金芽绿茶中没食子酸及儿茶素类物质的含量见图4a~4g所示。特别地, 儿茶素(C)在样品H-3中的含量最为丰富(3.72 mg/g), 显著高于样品H-4(2.75 mg/g) ($P < 0.05$), H-4又显著高于H-2(1.83 mg/g) ($P < 0.05$), 而H-1中的含量则为最低(1.21 mg/g)。茶叶中的其他儿茶素可进一步细分为非酯型(EGC和EC)和酯型(EGCG和ECG)两大类。非酯型儿茶素EGC和EC的含量随采摘时间的推移而逐渐上升, 至样品H-4时达到顶

峰(36.04、15.65 mg/g), 而最早采摘的样品H-1含量最低(5.52、3.01 mg/g)。酯型儿茶素EGCG和ECG则展现出先增后减的趋势, 其含量在样品H-3中最为突出(45.02、15.10 mg/g), 显著高于其他各组 ($P < 0.05$), 且样品H-1的含量依旧最低(20.93、6.69 mg/g)。此外, 没食子酸(Gallic acid)在最早采摘的样品H-1中含量最高(1.43 mg/g), 随后随采摘时间的延长而逐渐降低, 这一变化规律与He等^[3]在探究不同采摘季节绿茶中没食子酸含量时所得出的结果相吻合。在He等^[3]的研究中, 春季采摘的绿茶没食子酸含量最高(4.65 $\mu\text{g/L}$), 随着采摘时间的延长, 夏季达到最低(2.65 $\mu\text{g/L}$), 在秋季时有轻微升高的趋势(3.03 $\mu\text{g/L}$)。总儿茶素(Catechins)的含量变化与酯型儿茶素相似, 均表现为先上升后下降的趋势, 均在样品H-3中达到峰值(109.88 mg/g), 这与图3a和3b中总酚、总黄酮的变化趋势也相吻合, 因此茶叶中这些成分含量的变化能在一定程度上反映茶汤的苦涩味程度。

另一方面, 嘌呤生物碱, 包括可可碱、茶碱和咖啡碱, 是茶叶中的主要风味成分。咖啡碱作为最主要的嘌呤生物碱, 已被证实与茶叶的苦味紧密相关^[27,28], 其含量的增加可能是苦味增强的原因之一^[29]。如图4h所示, 黄金芽绿茶样品H-3(29.40 mg/g)中的咖啡碱含量显著高于其他三组 ($P < 0.05$), 可可碱和总嘌呤生物碱也呈现出相同的趋势。结合图1c和表2的数据, 可以推断样品H-3较强的苦味回味可能与其高含量的可可碱和咖啡碱有关。相比之下, 茶碱在四种样品中的含量均较低, 但相对而言样品H-2(0.93 mg/g)中的茶碱含量显著高于其他三种样品 ($P < 0.05$)。

2.3.3 游离氨基酸含量分析

氨基酸是茶叶中的重要成分, 直接影响茶叶的品质^[30]。在不同时间采集的黄金芽绿茶样品中, 成功鉴别出20种氨基酸, 具体如图5及表3所示。根据滋味特性将这20种氨基酸进行了分类^[31,32], 如图5a和5b所示, 鲜味氨基酸在绝对和相对含量上均占据主导地位(16 909.23~43 340.43 $\mu\text{g/g}$, 74.34%~83.12%), 紧随其后的是苦味氨基酸(2 153.78~7 926.62 $\mu\text{g/g}$, 10.59%~16.75%)。在黄金芽绿茶样品H-4中, 鲜味氨基酸的含量(43 340.43 $\mu\text{g/g}$)显著高于其他采摘时间的样品 ($P < 0.05$), 这类氨基酸包括天冬氨酸(Asp)、天冬酰胺(Asn)、谷氨酸(Glu)和茶氨酸(Thea), 其中Thea占比最高, 占绿茶氨基酸总量的50%至70%, 对提升健康效益、增强鲜爽口感

及减轻茶汤苦涩味有着重要作用^[30]。图 5c 堆积柱状图的结果进一步表明, 样品 H-4 的总氨基酸含量最高 (53 274.52 $\mu\text{g/g}$), 且结合表 3 可知, Thea 在样品 H-4 中的含量 (29 336.4 $\mu\text{g/g}$) 显著高于其他三种样品 ($P<0.05$), 其含量为 H-1 (13 833 $\mu\text{g/g}$) 和 H-2 (12 503.64 $\mu\text{g/g}$) 的两倍以上。这些数据表明样品 H-4 可能具有更突出的鲜味, 这一结论在图 1c 和表 2 中也得到了验证。至于苦味氨基酸, 无论是在绝对含量还是相对含量上, 如图 1c 和表 2 所示, 样

品 H-3 的含量 (7 926.62 $\mu\text{g/g}$, 16.75%) 均显著高于其他三种样品 ($P<0.05$), 显示出更强的苦味回味、涩味和涩味回味。而在甜味氨基酸方面, 尽管样品 H-3 和 H-4 的总碳水化合物含量较低 (36.47、35.57 mg/g) (如图 3c 所示), 但样品 H-4 在甜味氨基酸的含量 (2 690.12 $\mu\text{g/g}$) 上显著高于其他三种样品 ($P<0.05$), 结合图 1c 和表 2 中呈现的样品 H-4 具有更强的甜味的结果, 表明在该黄金芽绿茶中, 甜味氨基酸对甜味的贡献超过了总碳水化合物的影响。

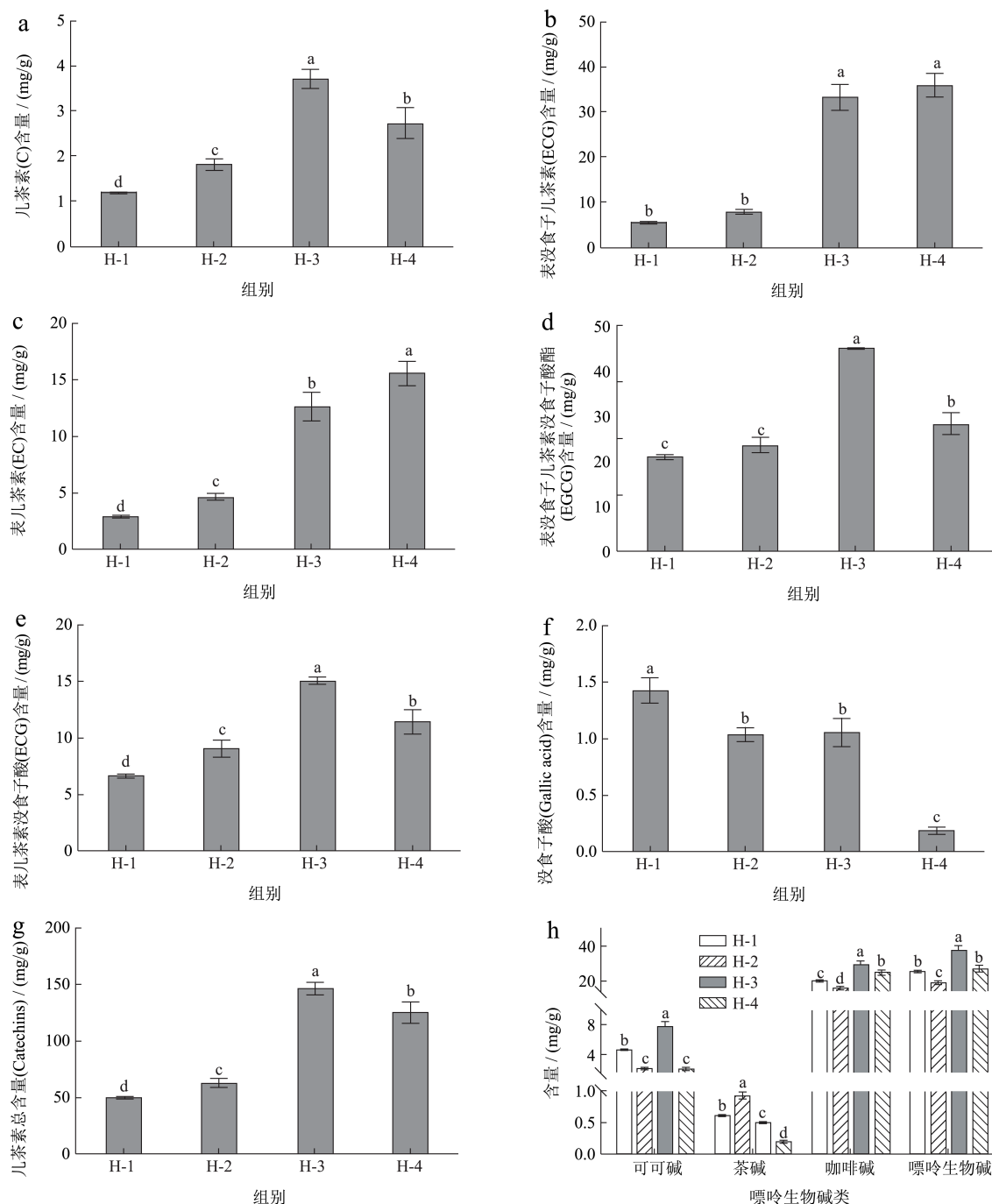


图 4 不同采摘时间黄金芽绿茶的没食子酸、儿茶素和嘌呤生物碱含量

Fig.4 Gallic acid, catechin and purine alkaloid contents of Huangjinya green tea at different picking times

注: 组间小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

表 3 不同采摘时间黄金芽绿茶的氨基酸含量 (μg/g)

Table 3 Contents of amino acids in Huangjinya green tea at different picking times (μg/g)							
No.	缩写	中文名称	风味分类	H-1	H-2	H-3	H-4
1	Asp	天冬氨酸	鲜味	2 175.53 ± 202.28 ^b	1 190.01 ± 35.48 ^c	2 284.75 ± 23.29 ^b	3 907.83 ± 75.62 ^a
2	Asn	天冬酰胺	鲜味	2 234.29 ± 174.92 ^a	577.14 ± 3.72 ^d	1 522.82 ± 22.15 ^c	1 986.17 ± 50.39 ^b
3	Glu	谷氨酸	鲜味	7 827.98 ± 518.68 ^a	2 638.44 ± 55.52 ^c	5 155.06 ± 45.46 ^b	8 110.02 ± 26.13 ^a
4	Thea	茶氨酸	鲜味	13 833.00 ± 1202.34 ^c	12 503.64 ± 212.28 ^d	26 874.30 ± 182.70 ^b	29 336.40 ± 121.80 ^a
5	Thr	苏氨酸	甜味	692.14 ± 8.93 ^b	278.80 ± 11.14 ^d	853.13 ± 2.54 ^a	551.54 ± 5.50 ^c
6	Ser	丝氨酸	甜味	1 133.66 ± 36.80 ^b	366.46 ± 14.25 ^d	878.65 ± 35.66 ^c	1 321.42 ± 32.35 ^a
7	Gly	甘氨酸	甜味	92.43 ± 19.43 ^{ab}	32.13 ± 2.37 ^c	103.42 ± 11.15 ^a	79.92 ± 2.96 ^b
8	Ala	丙氨酸	甜味	784.13 ± 51.82 ^a	317.14 ± 34.21 ^c	651.76 ± 23.50 ^b	737.24 ± 33.27 ^a
9	Val	缬氨酸	苦味	408.07 ± 38.70 ^a	194.59 ± 11.92 ^b	381.39 ± 19.71 ^a	242.00 ± 36.43 ^b
10	Ile	异亮氨酸	苦味	291.25 ± 28.90 ^a	180.06 ± 7.31 ^b	314.83 ± 12.23 ^a	147.25 ± 1.49 ^c
11	Leu	亮氨酸	苦味	604.18 ± 66.59 ^a	117.58 ± 3.51 ^c	554.62 ± 5.06 ^a	320.00 ± 1.17 ^b
12	Tyr	酪氨酸	苦味	240.65 ± 31.28 ^c	116.75 ± 23.11 ^d	804.13 ± 8.07 ^a	463.94 ± 28.79 ^b
13	Phe	苯丙氨酸	苦味	496.30 ± 57.54 ^b	128.47 ± 6.04 ^d	714.02 ± 5.03 ^a	329.70 ± 10.28 ^c
14	Trp	色氨酸	苦味	171.48 ± 25.08 ^a	129.96 ± 41.66 ^{ab}	112.84 ± 6.26 ^b	115.70 ± 23.96 ^b
15	Lys	赖氨酸	苦味	416.45 ± 23.29 ^{ab}	97.30 ± 13.14 ^c	474.20 ± 63.13 ^a	369.49 ± 59.59 ^b
16	Arg	精氨酸	苦味	2 658.49 ± 304.50 ^b	1 189.08 ± 7.51 ^c	4 570.60 ± 60.44 ^a	4 674.00 ± 74.74 ^a
17	GABA	γ-氨基丁酸	涩味	92.09 ± 6.03 ^b	—	143.60 ± 21.15 ^a	122.76 ± 12.51 ^a
18	His	组氨酸	无味	267.50 ± 37.51 ^a	54.17 ± 2.02 ^b	311.85 ± 44.80 ^a	238.53 ± 67.67 ^a
19	Pro	脯氨酸	无味	389.28 ± 84.78 ^a	169.30 ± 13.50 ^b	184.27 ± 3.67 ^b	71.06 ± 12.93 ^c
20	(Cys)2	半胱氨酸	无味	262.44 ± 39.07 ^b	61.86 ± 6.97 ^c	432.80 ± 58.20 ^a	149.54 ± 84.50 ^c
总含量				35 071.32 ± 2544.62 ^c	20 342.87 ± 285.60 ^d	47 323.02 ± 161.13 ^b	53 274.52 ± 18.07 ^a

注：所有数据以平均数 ± 标准差表示 (n=3)；每列内不同小写字母表示显著差异 (P<0.05)。H-1, H-2, H-3 和 H-4：不同采摘时间的黄金芽绿茶；—，没有检测到。

表 4 不同采摘时间黄金芽绿茶的总酚和总游离氨基酸占干重的相对含量以及酚/氨比

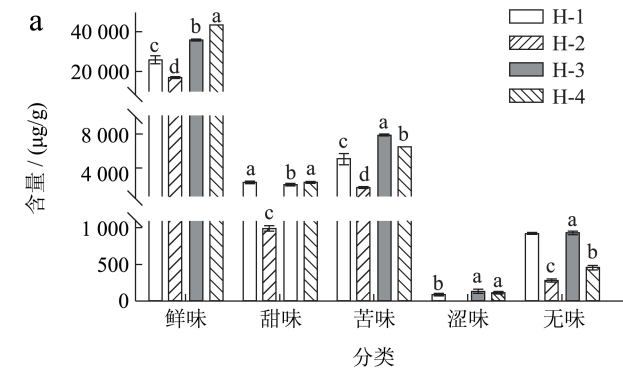
Table 4 Percentage of total phenols and total free amino acids and ratio of total polyphenols to amino acids of Huangjinya green tea at different picking times

样品名称	H-1	H-2	H-3	H-4
总酚含量占干重的相对含量/%	15.28 ± 0.31 ^c	17.67 ± 0.17 ^b	18.34 ± 0.54 ^a	15.74 ± 0.26 ^c
总游离氨基酸含量占干重的相对含量/%	3.51 ± 0.26 ^c	2.03 ± 0.03 ^d	4.73 ± 0.02 ^b	5.33 ± 0.00 ^a
酚 / 氨比	4.37 ± 0.36 ^b	8.69 ± 0.15 ^a	3.88 ± 0.12 ^c	2.95 ± 0.05 ^d

注：所有数据以平均数 ± 标准差表示 (n=3)；每列内不同小写字母表示显著差异 (P<0.05)。H-1, H-2, H-3 和 H-4：不同采摘时间的黄金芽绿茶。

酚 / 氨比作为衡量绿茶品质的重要指标之一，能够反映绿茶苦涩味的强弱^[1]。从表 4 可以看出，酚 / 氨比在不同采摘时间的黄金芽绿茶样品中呈现 H-2 (8.69)>H-1 (4.37)>H-3 (3.88)>H-4 (2.95) (P<0.05) 的变化趋势，表明样品 H-2 的苦涩味可能最为强烈，而样品 H-4 的苦涩味可能相对最弱。结合表 2，样品 H-2 的苦味回味、涩味和涩味回味强度仅次于 H-1，位列第二，而样品 H-4 的苦味回味和涩味回味均为最低。酚 / 氨比与感官审评中滋味属性强度的差异，可能源于茶汤中

苦涩味成分的多样性及各成分阈值的不同。



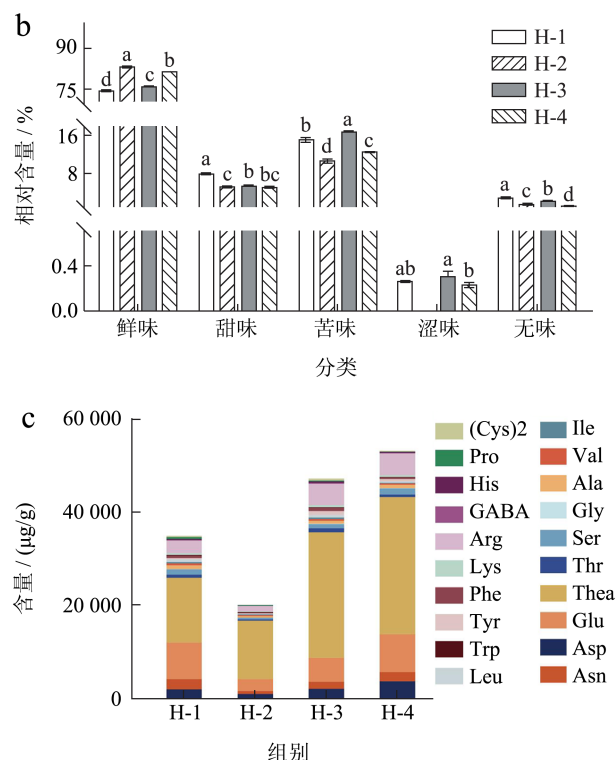


图5 不同采摘时间黄金芽绿茶的氨基酸含量

Fig.5 Content of amino acid in Hunagjinya green tea at different picking times

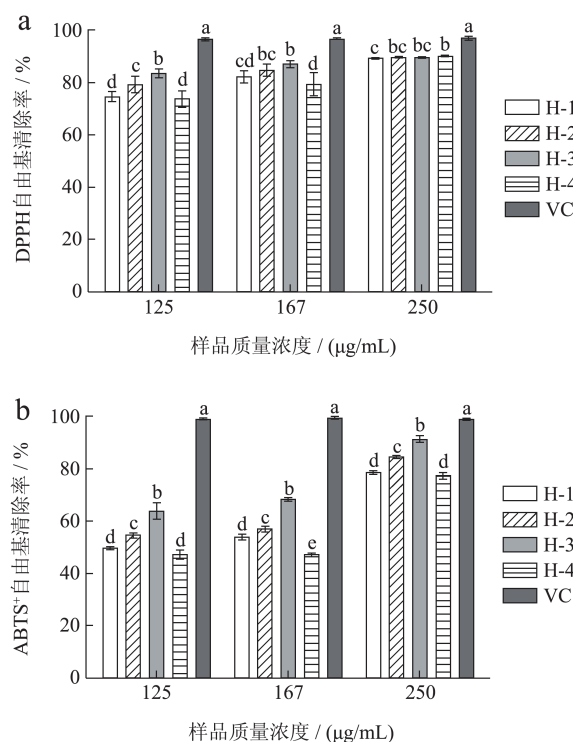
注: (a、b) 不同采摘时间黄金芽绿茶中不同滋味氨基酸的总含量和比例; (c) 游离氨基酸的含量。组间小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

2.4 不同采摘时间黄金芽绿茶的体外抗氧化能力比较分析

众所周知, 茶叶是获取天然抗氧化剂的良好膳食来源, 这主要得益于其富含的茶多酚化合物^[6]。如图6所示, 通过评估样品对DPPH和ABTS⁺自由基的清除能力, 来探究不同采摘时间黄金芽绿茶的体外抗氧化能力。在DPPH自由基清除能力实验中(图6a), 结果显示, 在较低质量浓度(125 μg/mL)下, 样品H-3(83.59%)的清除能力显著高于其他三种样品($P<0.05$); 中质量浓度(167 μg/mL)时, H-3(87.10%)显著优于样品H-1(82.15%)和H-4(79.46%) ($P<0.05$); 然而, 在较高质量浓度(250 μg/mL)下, 四种样品的清除能力趋于一致, 这可能是由于高质量浓度下各样品的DPPH自由基清除能力均已达到较高水平, 组间差异不明显。在所有测试质量浓度下, 所有茶叶样品的DPPH自由基清除能力均显著低于同质量浓度的阳性对照维生素C(Vc) ($P<0.05$)。

ABTS⁺自由基清除能力(图6b)结果表明, 三

个质量浓度水平下, 四种茶叶样品均展现出相似的显著差异模式: $H-3>H-2>H-1>H-4$ ($P<0.05$)。类似的, 所有茶叶样品在三个质量浓度下的ABTS⁺自由基清除能力均显著低于同质量浓度的Vc ($P<0.05$)。因此, 可知在四种茶叶样品中, 样品H-3的DPPH和ABTS⁺自由基清除能力均为最强。结合图3a和3b中总酚和总黄酮的测定结果, 样品H-3的总酚和总黄酮含量均显著高于其他三种样品 ($P<0.05$), 这进一步证实了多酚和黄酮类物质是茶叶中主要的抗氧化活性成分。

图6 不同采摘时间黄金芽绿茶在不同质量浓度下的DPPH自由基和ABTS⁺自由基清除率Fig.6 DPPH radical and ABTS⁺ radical scavenging rates of Huangjinya green tea at different picking times under different concentrations

注: (a) DPPH自由基清除率(%); (b) ABTS⁺自由基清除率(%). 组间小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

2.5 不同采摘时间黄金芽绿茶的非靶代谢组学分析

2.5.1 整体代谢物谱分析

对不同采摘时间的黄金芽绿茶样品进行非靶向代谢组学分析, 将检测到的代谢物通过热图(图7a)和PLS-DA分析(图7b)进行可视化分析。热图和PLS-DA分析清晰地揭示了H-1、H-2、H-3和H-4这四个不同采摘时间点的样品之间存在明显

的代谢物差异。热图直观显示了四个样品间整体代谢物分布的巨大差异，而 PLS-DA 分析图则进一步确认了这四个样品在代谢物层面上的明显区分，彼此间距离较远，表明它们含有能够作为鉴别不同采摘时间黄金芽绿茶代谢标志物的显著差异代谢物。

接下来，对所有检测到的代谢物在 HMDB 数据库中进行了详尽的注释和分类。在 superclass 层级（图 7c）上，脂质和类脂质分子占据了主导地位，共有 543 种，占比达到 28.9%。进一步细化到 class 层级（图 7d），这些脂质和类脂质分子可细分为多个子类：异戊烯醇脂类最为丰富，共有 279 种，占比 51.4%；紧随其后的是脂肪酰类，共计 171 种，占比 31.5%；类固醇及其衍生物占 13.8%，共计 75 种；甘油磷脂、甘油糖脂和糖脂类则分别有 7 种（1.3%）、6 种（1.1%）和 3 种（0.6%）；此外，还有 2 种属于鞘脂类，占比 0.4%。

2.5.2 差异代谢物分析

为了进一步研究采摘时间对黄金芽绿茶代谢物的影响，基于 OPLS-DA 方法，以 $P < 0.05$ ， $VIP > 1$ 和 $|\text{Log}_2\text{FC}| > 0$ 为筛选标准，对四个不同采摘时间的黄金芽绿茶样品进行了差异代谢物分析。结果显示，六个比较组（H-2 vs H-1、H-3 vs H-1、H-4 vs H-1、H-3 vs H-2、H-4 vs H-2、H-4 vs H-3）共筛选出 1 882 个差异表达代谢物，其上下调情况

通过图 8a 中的多组差异火山图直观显示。特别地，H-4 vs H-1 比较组中差异代谢物数量最多，这与其最长的采摘时间间隔相对应；而 H-2 vs H-1 比较组中差异代谢物数量最少，时间间隔也最短，这表明采摘时间的长短对代谢物谱有显著影响。在这些差异代谢物中，鼠尾草素在 H-4 vs H-1 比较组中显著上调，而 D-丙氨酰丙氨酸则在 H-4 vs H-3 中显著下调。此外，还有 33 种代谢物为六个比较组中共有的差异代谢物，可被视为标志性代谢物，包括 8 种萜类、6 种黄酮类、4 种甾体及其衍生物、3 种碳水化合物及其衍生物、2 种木脂素类及其衍生物、2 种脂类、1 种香豆素类及其衍生物、1 种有机酸及其衍生物、1 种酚酸类及其衍生物、1 种醌类和 4 种其他。在 H-2 vs H-1、H-3 vs H-1、H-4 vs H-1、H-3 vs H-2、H-4 vs H-2 和 H-4 vs H-3 比较组中，分别有 89、29、22、74、35 和 101 种独有的差异代谢物，如图 8b 所示。进一步分析这些标志性差异代谢物的丰度，发现四个样品中丰度最高的代谢物 L-组氨酸、6"-O-咖啡酰紫云英苷和飞燕草素葡萄糖苷在四个样品中的丰度变化各有特点，依次为：H-2 > H-3 > H-4 > H-1、H-4 > H-3 > H-2 > H-1 和 H-1 > H-2 > H-3 > H-4。其中，6"-O-咖啡酰紫云英苷的丰度随采摘时间延长而增加，飞燕草素葡萄糖苷则相反，而 L-组氨酸在样品 H-2 中含量最高。

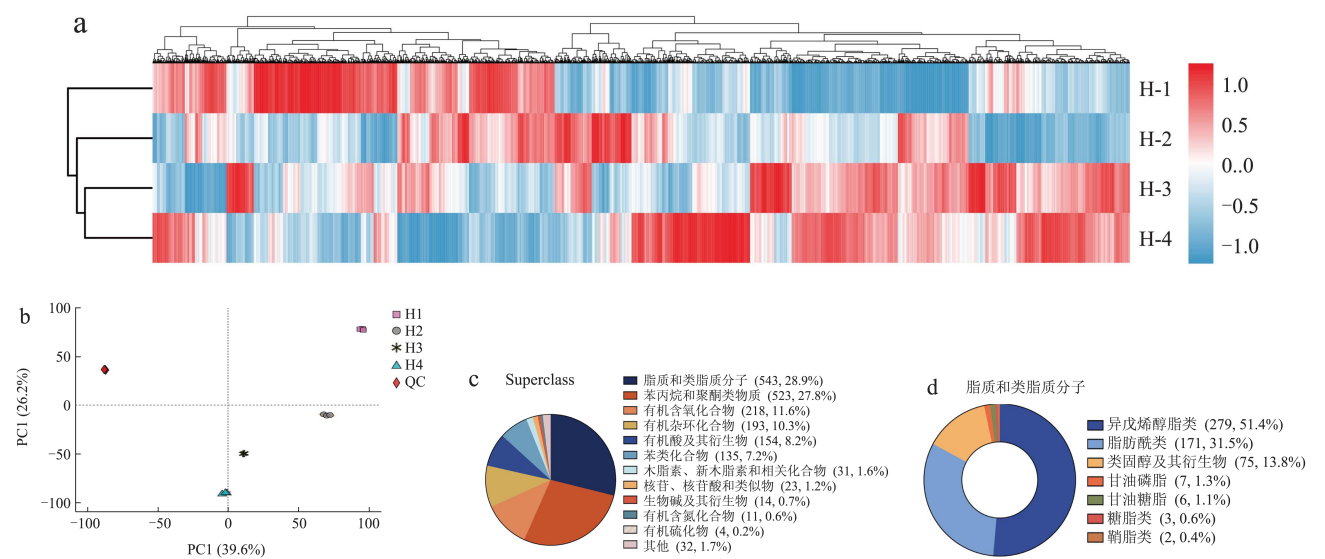
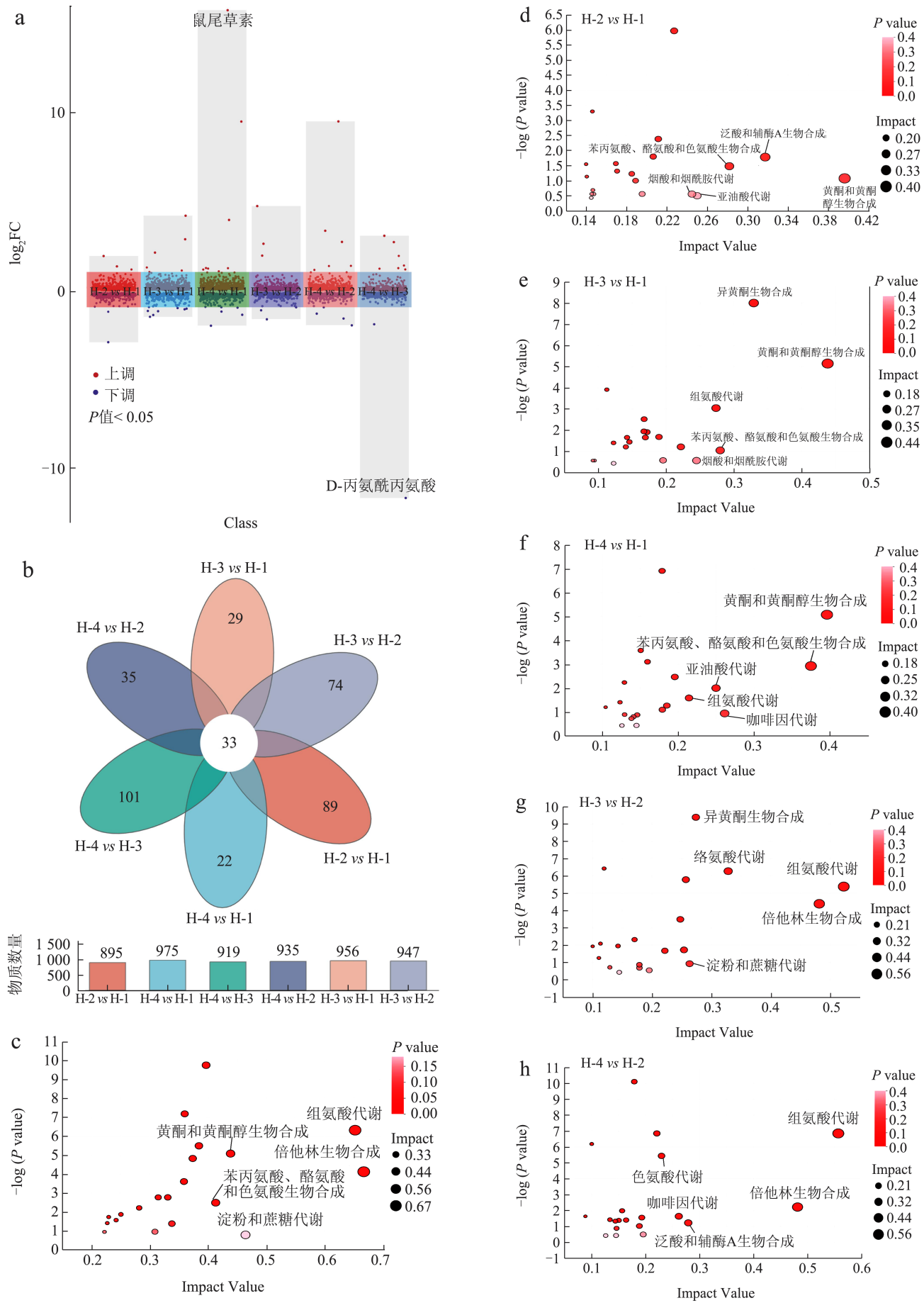


图 7 不同采摘时间黄金芽绿茶中代谢物的超高效液相色谱 – 质谱 / 质谱 (UHPLC-MS/MS) 分析

Fig.7 UHPLC-MS/MS analysis of metabolites in Huangjinya green tea at different picking times

注：(a) 热图显示不同采摘时间所有检测到的代谢物的相对丰度；(b) 对检测到的代谢物进行 PLS-DA 分析，以显示不同采摘时间黄金芽绿茶的组别分离情况；(c) 检测到的代谢物在 superclass 水平上的分类；(d) 脂质和类脂质分子在 class 水平上的分类。



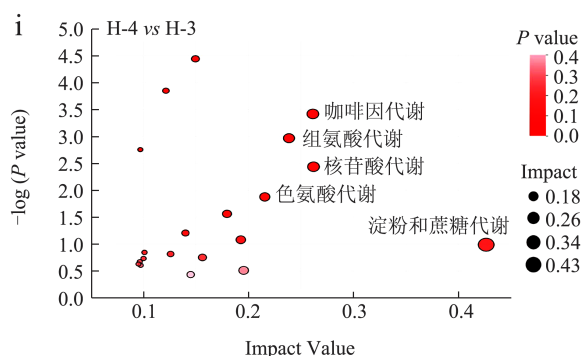


图 8 不同采摘时间黄金芽绿茶的差异代谢物概况

Fig.8 Overview of differential metabolites between Huangjinya green tea at different picking times

注：(a) 多组份差异火山图，描述了不同采摘时间黄金芽绿茶比较组（H-2 vs H-1, H-3 vs H-1, H-4 vs H-1, H-3 vs H-2, H-4 vs H-2, H-4 vs H-3）之间具有统计学意义的差异代谢物的数量，以 $|\log_2FC| > 0$, P 值 < 0.05 , VIP 值 > 1.0 为标准进行筛选；(b) 不同比较组中差异代谢物的维恩分析；(c) 所有样本差异代谢物类的 KEGG 富集分析；(d-i) 不同比较组间差异代谢物的 KEGG 富集分析。

最后，通过 KEGG 通路富集分析（图 8c~i），揭示了这些差异代谢物主要涉及的代谢途径。所有差异代谢物前五条显著富集的通路包括倍他林生物合成、组氨酸代谢、淀粉和蔗糖代谢、黄酮和黄酮醇生物合成以及苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸生物合成。值得注意的是，酪氨酸代谢在 H-3 和 H-2 比较组中表现出独特的富集特征，而核苷酸代谢则在 H-4 和 H-3 比较组中独特富集。

3 结论

该研究深入分析了采摘时间对黄金芽绿茶风味化学成分及感官品质的影响，以期阐明其对黄金芽绿茶品质的综合影响。感官审评显示，品质因子总分随采摘时间提前而增高，遵循 H-1 $>$ H-2 $>$ H-3 $>$ H-4 的趋势。滋味评分中，H-3 在涩味、涩味回味和苦味回味方面强度最大，H-4 在甜味和鲜味上表现最为突出。茶汤风味与内含物质紧密相关，H-3 的高总酚、总黄酮、总儿茶素及酯型儿茶素含量与其强烈的苦涩味相关联；高含量的可可碱、咖啡碱、总嘌呤生物碱及苦味氨基酸则可解释其显著的苦味回味；H-4 的高总游离氨基酸、茶氨酸及甜味氨基酸则对应其突出的鲜味和甜味。挥发性风味物质的不同组成及占比，形成了各样品独特的风味，如 H-1 的花香和清香、H-2 的花果香以及 H-3 和 H-4 的清新、

柑橘、脂肪和甜味等特征。H-3 因高含量的总酚和总黄酮展现出最强的抗氧化能力。基于 $P < 0.05$, $VIP > 1$ 和 $|\log_2FC| > 0$ 的标准筛选的差异代谢物表明，采摘时间对代谢物谱有显著影响，且时间间隔最长的 H-4 vs H-1 比较组中差异代谢物数量最多。最显著上调和下调的差异代谢物分别为鼠尾草素和 D-丙氨酰丙氨酸。在 33 种标志性代谢物中，L-组氨酸、6"-O-咖啡酰紫云英苷和飞燕草素葡萄糖苷丰度最高。KEGG 通路富集分析确定了倍他林生物合成、组氨酸代谢、淀粉和蔗糖代谢、黄酮和黄酮醇生物合成以及苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸生物合成等为差异代谢物共同显著富集的代谢途径。综上所述，采摘时间可有效调控黄金芽绿茶的挥发及非挥发性内含物质，塑造其独特的风味轮廓及感官品质。

参考文献

- [1] FU Z, CHEN L, ZHOU S, et al. Analysis of differences in the accumulation of tea compounds under various processing techniques, geographical origins, and harvesting seasons [J]. Food Chemistry, 2024, 430: 137000.
- [2] DENG S, CAO Q Q, ZHU Y, et al. Effects of natural spring water on the sensory attributes and physicochemical properties of tea infusions [J]. Food Chemistry, 2023, 419: 136079.
- [3] HE G, HOU X, HAN M, et al. Discrimination and polyphenol compositions of green teas with seasonal variations based on UPLC-QTOF/MS combined with chemometrics [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 105: 104267.
- [4] MARIA D F C S, KATLIN S R, LIVIA M D, et al. ^1H HR-MAS NMR chemical profile and chemometric analysis as a tool for quality control of different cultivars of green tea (*Camellia sinensis*) [J]. Food Chemistry, 2023, 408: 135016.
- [5] XIAO H, YONG J, XIE Y, et al. The molecular mechanisms of quality difference for Alpine Qingming green tea and Guyu green tea by integrating multi-omics [J]. Frontiers in Nutrition, 2023, 9: 1079325.
- [6] MI S, HAN S, WANG M, et al. Comprehensive analysis of the effect of etiolated tea cultivars and harvest seasons on volatile compounds and *in vitro* antioxidant capacity in steamed green teas [J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101279.
- [7] WANG M, YANG J, LI J, et al. Effects of temperature and light on quality-related metabolites in tea [*Camellia sinensis* (L.) Kuntze] leaves [J]. Food Research International, 2022, 161: 111882.
- [8] ZHANG X H, CUI H N, ZHENG J J, et al. Discrimination of the harvesting season of green tea by alcohol/salt-based aqueous two-phase systems combined with chemometric analysis [J]. Food Research International, 2023, 163: 112278.

- [9] TIAN Y, WANG H, SUN P, et al. Response of leaf color and the expression of photoreceptor genes of *Camellia sinensis* cv. Huangjinya to different light quality conditions [J]. *Scientia Horticulturae*, 2019, 251: 225-232.
- [10] TAMILSELVI E, ANBURAJ J, HARIPRIYA D, et al. Influence of shading intensity on chlorophyll, carotenoid and metabolites biosynthesis to improve the quality of green tea: A review [J]. *Energy Nexus*, 2023, 12: 100241.
- [11] LIU D, WEI K, ZHANG C, et al. The potential effects of chlorophyll-deficient mutation and tree_age on the accumulation of amino acid components in tea plants [J]. *Food Chemistry*, 2023, 411: 135527.
- [12] FAN Y G, ZHAO X X, WANG H Y, et al. Effects of light intensity on metabolism of light-harvesting pigment and photosynthetic system in *Camellia sinensis* L. cultivar 'Huangjinya' [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2019, 166: 103796.
- [13] LI Q, JIN Y, JIANG R, et al. Dynamic changes in the metabolite profile and taste characteristics of Fu brick tea during the manufacturing process [J]. *Food Chemistry*, 2021, 344: 128576.
- [14] VELIOGLU Y S, MAZZA G, GAO L, et al. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(10): 4113-4117.
- [15] ORDONEZ A, GOMEZ J, VATTUONE M, et al. Antioxidant activities of *Sechium edule* (Jacq.) Swartz extracts [J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(3): 452-458.
- [16] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350-356.
- [17] VAISHALI S, ASHU G, SRIGURUPURAM D R, et al. A simple and convenient method for analysis of tea biochemicals by reverse phase HPLC [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2005, 18(6): 583-594.
- [18] ZHU Y, LUO Y, WANG P, et al. Simultaneous determination of free amino acids in Pu-erh tea and their changes during fermentation [J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 643-649.
- [19] ZHENG X Q, LI Q S, XIANG L P, et al. Recent Advances in Volatiles of Teas [J]. *Molecules*, 2016, 21(3): 338.
- [20] LI J, HAN S, MEI X, et al. Changes in profiles of volatile compounds and prediction of the storage year of organic green tea during the long-term storage [J]. *Food Chemistry*, 2024, 437: 137831.
- [21] AN T, SHEN S, ZU Z, et al. Changes in the volatile compounds and characteristic aroma during liquid-state fermentation of instant dark tea by *Eurotium cristatum* [J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135462.
- [22] DAI Q, JIANG Y, LIU S, et al. The impacts of brewing in glass tumblers and thermos vacuum mugs on the aromas of green tea (*Camellia sinensis*) [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(10): 4632-4647.
- [23] SHI Y, ZHU Y, MA W, et al. Characterisation of the volatile compounds profile of Chinese pan-fried green tea in comparison with baked green tea, steamed green tea, and sun-dried green tea using approaches of molecular sensory science [J]. *Current Research in Food Science*, 2022, 5: 1098-1107.
- [24] BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER M E, BERSET C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 1995, 28(1): 25-30.
- [25] 王娟,肖巧梅,张晓宇,等.不同等级普洱熟茶的代谢物差异分析[J].现代食品科技,2022,38(11):122-131.
- [26] CHEN L, YIN S, DONG S, et al. A new insight into the key matrix components for aftertaste in *Ampelopsis grossedentata* (vine tea) infusion: From the intensity and duration of taste profiles using non-targeted metabolomics and molecular simulation [J]. *Food Chemistry*, 2024, 450: 139236.
- [27] ZHANG L, CAO Q Q, GRANATO D, et al. Association between chemistry and taste of tea: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 101: 139-149.
- [28] SUSANA S, MAFALDA S S, IGNACIO G, et al. Human bitter taste receptors are activated by different classes of polyphenols [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(33): 8814-8823.
- [29] XIAO Y, ZHONG K, BAI J R, et al. The biochemical characteristics of a novel fermented loose tea by *Eurotium cristatum* (MF800948) and its hypolipidemic activity in a zebrafish model [J]. *LWT*, 2020, 117: 108629.
- [30] LIU C, LI J, LI H, et al. Differences in the quality of black tea (*Camellia sinensis* var. Yinghong No. 9) in different seasons and the underlying factors [J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 20: 100998.
- [31] YANG C, HU Z Y, LU M L, et al. Application of metabolomics profiling in the analysis of metabolites and taste quality in different subtypes of white tea [J]. *Food Research International*, 2018, 106: 909-919.
- [32] NINA R, ANDREAS D, THOMAS H. Activity-guided identification of (*S*)-malic acid 1-*O*-D-glucopyranoside (morelid) and γ -aminobutyric acid as contributors to umami taste and mouth-drying oral sensation of morel mushrooms (*Morchelia deliciosa* Fr.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(10): 4149-4156.