

武夷岩茶加工过程代谢轮廓的动态变化规律

陈 林, 宋振硕, 项丽慧, 张应根, 陈 键
(福建省农业科学院茶叶研究所, 福建 福州 350013)

摘 要: 为揭示茶叶生化成分在武夷岩茶加工过程中的变化规律, 本实验比较了‘肉桂’‘水仙’‘大红袍’3个主栽乌龙茶品种和名丛‘白鸡冠’武夷岩茶的风味品质特征。同时, 应用超高效液相色谱-飞行时间质谱和顶空固相微萃取-气相色谱-单四极杆质谱, 对各品种在不同制作工序中的供试茶样进行非靶向代谢物检测和可视化化学计量分析。结果表明, 鲜叶原料(茶树品种)的理化特性为武夷岩茶风味品质形成提供了重要先决条件。加工过程中的做青和烘焙工序对差异代谢物数量和丰度的变化发挥着主导驱动作用。*L*-赖氨酸、*L*-色氨酸、吲哚和茉莉酸甲酯等多种植物抗逆响应成分参与了做青过程代谢物的介导调控。做青工序显著促进了诸如木蝴蝶素、芹菜素及*L*-色氨酸等苦味成分的积累, 同时大幅度提升了*L*-苏氨酸、*N*-乙酰-*D*-氨基葡萄糖与*L*-岩藻糖等甜味组分的含量。在此过程生成的一系列挥发性化合物, 包括(*Z*)-3-己烯-1-醇、(*E*)-橙花叔醇、苯乙醛、茉莉内酯、茉莉酸甲酯和吲哚等, 共同赋予了做青叶花香、果香并兼具青香等香气特质。高温烘焙显著改变了茶叶内部多种滋味成分的含量, 并促使环己醇、苯乙醛、苯乙酸和吲哚等多种香气成分大量散失。研究结果可为阐明武夷岩茶风味品质形成和工艺调控机制提供参考依据。

关键词: 武夷岩茶; 代谢物; 做青; 烘焙; 风味品质

Dynamic Changes in Metabolite Profiles during the Processing of Wuyi Rock Tea

CHEN Lin, SONG Zhenshuo, XIANG Lihui, ZHANG Yinggen, CHEN Jian
(Tea Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China)

Abstract: To investigate the changes in biochemical components during the processing of Wuyi rock tea, this study compared the flavor characteristics of Wuyi rock tea made from three major oolong tea varieties (‘Rougui’, ‘Shuixian’ and ‘Dahongpao’) and a major variety of Wuyi rock tea (‘Baijiuguan’). Moreover, the metabolite composition of tea samples at different production stages was analyzed by non-targeted metabolomics based on ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS) and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-single quadrupole mass spectrometry (HS-SPME-GC-SQMS) combined with chemometric analysis. The results indicated that the physicochemical properties of the raw materials (tea varieties) played a crucial role in the formation of the flavor of Wuyi rock tea. The tumbling and roasting stages during tea processing significantly drove the variations in the number and abundance of differential metabolites. *L*-Lysine, *L*-tryptophan, indole, and methyl jasmonate, involved in plant stress responses, played a mediatory role in regulating the metabolites during the tumbling process. This stage significantly promoted the accumulation of bitter compounds such as chrysin, apigenin, and *L*-tryptophan, while markedly increasing the levels of sweet components such as *L*-threonine, *N*-acetyl-*D*-glucosamine, and *L*-fucose. A series of volatile compounds that contributed to the floral, fruity and green aroma characteristics of the tumbled samples were generated during this process, including (*Z*)-3-hexen-1-ol, (*E*)-nerolidol, phenylacetaldehyde, jasmine lactone, methyl jasmonate, and indole. High-temperature roasting significantly altered the contents of various taste components in tea samples, while causing a significant loss of aroma components such as cyclohexanol, phenylacetaldehyde, phenylacetic acid, and indole. These findings offer valuable insights into the mechanism behind the formation of the flavor of Wuyi rock tea and its processing control.

Keywords: Wuyi rock tea; metabolites; tumbling; roasting; flavor quality

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20250406-039

中图分类号: TS272; S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2025)18-0190-10

收稿日期: 2025-04-06

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2023J01197); 福建省属公益类科研院所专项(2022R1029001);

中央引导地方科技发展专项(2023L3026)

第一作者简介: 陈林(1975—)(ORCID: 0000-0002-4208-421X), 男, 研究员, 博士, 研究方向为茶叶加工、茶叶生物化学及综合利用。E-mail: chenlin_xy@163.com

引文格式:

陈林, 宋振硕, 项丽慧, 等. 武夷岩茶加工过程代谢轮廓的动态变化规律[J]. 食品科学, 2025, 46(18): 190-199.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20250406-039. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Lin, SONG Zhenshuo, XIANG Lihui, et al. Dynamic changes in metabolite profiles during the processing of Wuyi rock tea[J]. Food Science, 2025, 46(18): 190-199. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20250406-039. <http://www.spkx.net.cn>

武夷岩茶产于福建武夷山一带, 为闽北代表性乌龙茶类, 其香气馥郁悠长、滋味醇厚回甘, 因具有特殊“岩韵”而深受国内外消费者青睐。武夷岩茶的加工制作主要包括采摘、萎凋、做青、杀青、揉捻、烘焙等工序, 其依据采制茶树品种可划分为‘大红袍’‘肉桂’‘水仙’‘名枞’和‘奇种’等产品类别^[1]。Liu Zhibin等^[2]分析了武夷岩茶‘肉桂’在整个生产过程中挥发性成分和酚类成分的动态变化, 结果表明挥发性成分在烘焙过程中发生最显著变化, 且赋予武夷岩茶木质、花香和坚果香味的醛、酮和杂环化合物主要在烘焙过程中形成; 挥发性成分和酚类成分在萎凋过程中变化较小, 黄烷醇类在做青期间转化为多种高度异质化的氧化产物, 而黄酮醇、酚酸和嘌呤生物碱在加工过程中保持稳定。Guo Xiangyang等^[3-4]研究了武夷岩茶‘水仙’加工过程中挥发性化合物及气味特征的变化, 结果表明醇类、烯炔类和酯类是加工过程中形成的主要挥发性物质; 强烈的烘烤味、花香和适度的木质味是岩茶的主要风味特征, 且2-乙基-3,5-二甲基吡嗪是武夷岩茶烘烤味的关键香气成分。在非挥发性成分方面, 除没食子酸、没食子儿茶素没食子酸酯和没食子儿茶素含量显著增加外, L-茶氨酸、总糖、氨基酸以及部分儿茶素的含量变化显著, 而咖啡因的含量相对稳定。Ye Jianghua等^[5]探讨了加工对武夷岩茶‘水仙’香气强度和气味特征的影响, 结果发现加工有利于挥发性化合物的积累, 尤其是萜类和酯类; 萎凋后续工序中迅速增加的香叶醇和橙花叔醇为武夷岩茶‘水仙’花果香特征的关键赋香成分。此外, 王芳等^[6]研究发现在武夷岩茶‘大红袍’初制加工(尤其是做青)过程中大幅增加的橙花叔醇、 α -法呢烯、呋喃和多种己(烯)酯类成分可能是其主要特征性香气成分。

鉴于茶树品种资源的遗传差异, 乌龙茶鲜叶原料的物理形态和生化组成具有较为明显的种性特征^[7], 由其加工制作的武夷岩茶常呈现出与茶树品种特性紧密相关的特定风味。Yue Chuan等^[8]收集并分析了16个代表性乌龙茶品种制成的武夷岩茶, 结果显示武夷岩茶中挥发性化合物类型主要为杂环化合物、醛类、醇类、酯类、萜类和酮类, 其风味特征取决于茶树品种挥发物组成的特异性。‘白鸡冠’芽叶黄白, 为武夷“四大名丛”之一, 其加工制成的武夷岩茶香气细腻幽长、滋味清醇甘鲜, 但各道工序对其风味品质和化学组成的影响鲜见报道^[9]。

为充分利用鲜叶原料(茶树品种)的理化特性, “看青做青”“看天做青”为武夷岩茶加工不可或缺的重要原则, 即在加工过程中应根据鲜叶原料和天气情况, 灵活调整制作工艺, 以达到最佳的武夷岩茶品质。为排除鲜叶原料的异质性干扰, 有效揭示茶叶生化成分在武夷岩茶加工过程中的共性变化规律, 本实验比较3个主栽乌龙茶品种(‘肉桂’‘水仙’‘大红袍’)和名丛‘白鸡冠’武夷岩茶的风味品质特征, 并对其在各道制作工序中的供试茶样进行非挥发性和挥发性代谢物的非靶向检测和可视化化学计量分析, 以期阐明武夷岩茶风味品质形成和工艺调控机制提供参考依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

鲜叶原料均采自福建省农业科学院茶叶研究所试验基地(北纬27°13'57", 东经119°34'31")各茶树品种春季第1轮新梢(5月2日~5月9日)。茶树品种: ‘肉桂’‘水仙’‘大红袍’和‘白鸡冠’; 采摘标准: 中小开面二至四叶。甲醇、乙腈、醋酸铵、氨水(色谱级) 德国CNW Technologies GmbH公司; L-2-羧基丙氨酸(纯度 $\geq 98\%$) 上海恒柏生物科技有限公司; C₇~C₃₀正构烷烃 美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

KF-35GW/35356格力空调 珠海格力电器股份有限公司; CH150D转轮式除湿机 广州市森井贸易有限公司; AOTE-JS06A超声波加湿机 广州市傲特电子科技有限公司; ROBO60T工业电热风机 上海固途工业品销售有限公司; S520-EX温湿度记录仪 深圳市华图测控系统有限公司; JY-6CWL-90摇青机、JY-6CST-90B杀青机 福建佳友茶叶机械智能科技股份有限公司; 6CR-45型茶叶揉捻机 浙江春江茶叶机械股份有限公司; 6CH-6型手拉式茶叶烘干机 福建安溪职业中专学校校办厂; 6CH-18茶叶烘焙箱 福建安溪兴民茶叶机械厂; TripleTOF 6600质谱仪 美国AB Sciex公司; ACQUITY UPLC BEH Amide色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μ m) 美国Waters公司; 1290 Infinity II超高效液相色谱系统、7890A/5975C气相色谱-质谱联用仪、石英毛细管柱HP-5 MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) 美国

Agilent公司; 手动固相微萃取装置、65 μm PDMS/DVB 固相微萃取头 美国Supelco公司; A11basic分析用研磨机 德国IKA公司; BSA124S-CW天平 德国Sartorius公司; 明澈D24 UV纯水仪 德国Merck公司; JXFSTPRP-24研磨仪 上海净信科技有限公司; Heraeus Fresco17离心机 美国Thermo Fisher Scientific公司; PS-60AL超声仪 深圳市雷德邦电子有限公司。

1.3 方法

1.3.1 茶样制备

取各供试茶树品种鲜叶20~25 kg, 分别按武夷岩茶传统工艺进行加工制作。主要工艺流程包括萎凋(晒青和摊晾)→做青(摇青↔晾青, 反复4次)→杀青→揉捻→烘干(初烘、摊晾和复烘)→拣剔→烘焙等工序。其中做青环境温度为22~25 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为74.2%~80.7%; 110 $^{\circ}\text{C}$ 初烘0.5 h, 90 $^{\circ}\text{C}$ 复烘1.5 h, 125 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙3 h。具体做青方式与其他毛茶初制工艺参数由同一专业制茶人员参照《武夷岩茶传统制作技艺》^[10]进行全局掌控。杀青前在制品(鲜叶、萎凋叶、做青叶等)采用微波/热风固样, 杀青后在制品(杀青叶和揉捻叶)则直接通过热风进行固样^[11]。全部供试茶样均按四分法取样并粉碎后(过40目筛), 于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏备用。各茶样来源及编码见表1。

表1 样品来源及编码
Table 1 Sample sources and codes

样品分组	‘肉桂’	‘水仙’	‘大红袍’	‘白鸡冠’
S0: 中小开面二至四叶(鲜叶)	RG0	SX0	DHP0	BJG0
S1: 一摇前在制品(萎凋叶)	RG1	SX1	DHP1	BJG1
S2: 二摇前在制品	RG2	SX2	DHP2	BJG2
S3: 三摇前在制品	RG3	SX3	DHP3	BJG3
S4: 四摇前在制品	RG4	SX4	DHP4	BJG4
S5: 杀青前在制品(做青叶)	RG5	SX5	DHP5	BJG5
S6: 揉捻前在制品(杀青叶)	RG6	SX6	DHP6	BJG6
S7: 烘干前在制品(揉捻叶)	RG7	SX7	DHP7	BJG7
S8: 毛茶	RG8	SX8	DHP8	BJG8
S9: 毛净茶	RG9	SX9	DHP9	BJG9
S10: 成品茶	RG10	SX10	DHP10	BJG10

1.3.2 茶样感官审评

称取茶样5.0 g, 置于110 mL倒钟形评茶杯中, 快速注满沸水, 由5位专业人员组成品质评定小组, 参照GB/T 14487—2017《茶叶感官审评术语》^[12]和GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》^[13]中的“乌龙茶(盖碗审评法)”, 采用评语法分别对‘肉桂’‘水仙’‘大红袍’和‘白鸡冠’的毛净茶和成品茶进行感官审评。

1.3.3 茶样代谢物检测

非挥发性代谢物: 1) 提取与检测: 称取50 mg粉碎茶样, 加入1 000 μL 提取液($V(\text{甲醇}):V(\text{乙腈}):V(\text{水})=2:2:1$, 含内标L-2-氯苯丙氨酸10 $\mu\text{g/mL}$), 涡旋混匀30 s; 加入瓷珠, 45 Hz研磨处理4 min, 超声

5 min(冰水浴); 按前述再次将样品重复研磨和超声3次, 而后于-20 $^{\circ}\text{C}$ 静置1 h; 将样品4 $^{\circ}\text{C}$ 、12 000 r/min离心15 min; 取500 μL 上清液于EP管中, 并在真空浓缩器中干燥提取物; 向干燥后的代谢物加入200 μL 提取液($V(\text{乙腈}):V(\text{水})=1:1$)复溶; 涡旋30 s, 超声10 min(冰水浴); 将样品4 $^{\circ}\text{C}$ 、12 000 r/min离心15 min, 取60 μL 上清液于2 mL进样瓶(取各供试样品10 μL 上清液混合, 作为待测质控样品), 参考文献[14]采用1290 Infinity II超高效液相色谱系统和TripleTOF 6600质谱仪进行检测分析(进样量1 μL ; 电离模式: 电喷雾离子源正离子模式)。2) 定性和定量: 使用ProteoWizard (Version: 3.0)^[15]软件将质谱原始数据转换成mzXML格式, 再使用R语言软件包(简称R包)XCMS (Version 4.0.2)软件进行保留时间校正、峰识别、峰提取、峰积分、峰对齐等, minfrac设为0.5, cutoff设为0.6。同时使用R包CAMERA (Version 1.58.0)软件和自建二级质谱数据库进行物质峰鉴定, 并保留质控样品中峰面积相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) $\leq 20\%$ 的化合物。

挥发性代谢物: 1) 提取与检测: 称取5.0 g粉碎茶样(取各供试茶样5.0 g混合, 作为待测质控样品), 倒入60 mL棕色顶空萃取瓶内, 采用本色聚四氟乙烯/硅胶隔垫瓶盖密封瓶口。萃取瓶置于60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴10 min后, 插入65 μm PDMS/DVB固相微萃取头, 顶空吸附30 min后, 拔出萃取头并立即插入7890A/5975C气相色谱-质谱联用仪进样口中进行热解吸(5.0 min), 同时启动仪器并按预设的仪器参数进行数据采集^[16]。萃取头首次使用时, 在进样口老化30 min(进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$, 分流比30:1, 载气流速0.5 mL/min), 其后每次萃取前预先老化10 min; 萃取头老化结束后, 毛细管柱于250 $^{\circ}\text{C}$ 恒温老化25 min, 载气流速1.5 mL/min。2) 定性和定量: 采用AMDIS (Version: 2.73)软件对MSD ChemStation E.02.02化学工作站中采集的供试茶样数据文件进行质谱解卷积和化合物鉴定(最小匹配因子 ≥ 60 、保留指数偏差 ± 15)。检索谱库: NIST 2020谱库和自建茶叶香气成分谱库^[17]。剔除萃取头和毛细管固定相流失等原因产生的目标杂峰, 并保留质控样品中峰面积RSD $\leq 30\%$ 的化合物。

1.4 数据统计分析

使用R包mixOmics (Version 6.24.0)和FactoMineR (Version 2.11)将数据按给定的设计矩阵进行分解和多级主成分分析。应用Excel 2016软件计算不同分组茶样代谢物(风味物质)差异显著性(配对样本 t 检验)和变化倍数(fold change, FC), 并利用R包Mfuzz (Version 2.64.0)进行模糊C均值聚类分析(fuzzy C-means clustering analysis, FCMCA)。运用在线平台数据分析

工具OmicShare Tools (<https://www.omicshare.com/>) 进行主要差异代谢物京都基因与基因组百科全书 (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes, KEGG) 富集分析, 随后通过Cytoscape (Version 3.10.1) 软件绘制KEGG富集通路。采用TBtools-II软件绘制各组茶样差异代谢物数量、做青过程差异代谢物丰度与主要差异风味物质FC热图^[18]。

2 结果与分析

2.1 不同茶树品种武夷岩茶的感官品质

茶树品种、自然环境、生长树龄、制茶工艺和贮藏年份等多种因素协同塑造了武夷岩茶独特的风味品质。从表2可以看出, 各武夷岩茶供试样品 (毛净茶与成品茶) 在外形和内质方面具有明显的茶树品种特性区分。

‘肉桂’外形 (尚) 紧结、桂皮香显; ‘水仙’条索壮结、滋味浓醇; ‘大红袍’紧结显暗、清香尚浓; ‘白鸡冠’呈黄褐或红褐、带清糯香或浓糯香。毛净茶经烘焙后, 茶条收紧显褐, 汤色变深、橙黄清亮, 滋味浓醇略厚, 叶底欠展、带蛙皮小点。由此可见, 茶树品种与高火烘焙均为影响本实验武夷岩茶风味品质的重要因素, 且所制成品茶样符合GB/T 18745—2006《地理标志产品 武夷岩茶》^[1]对武夷岩茶产品感官品质的基本要求。

表 2 不同茶树品种武夷岩茶感官品质

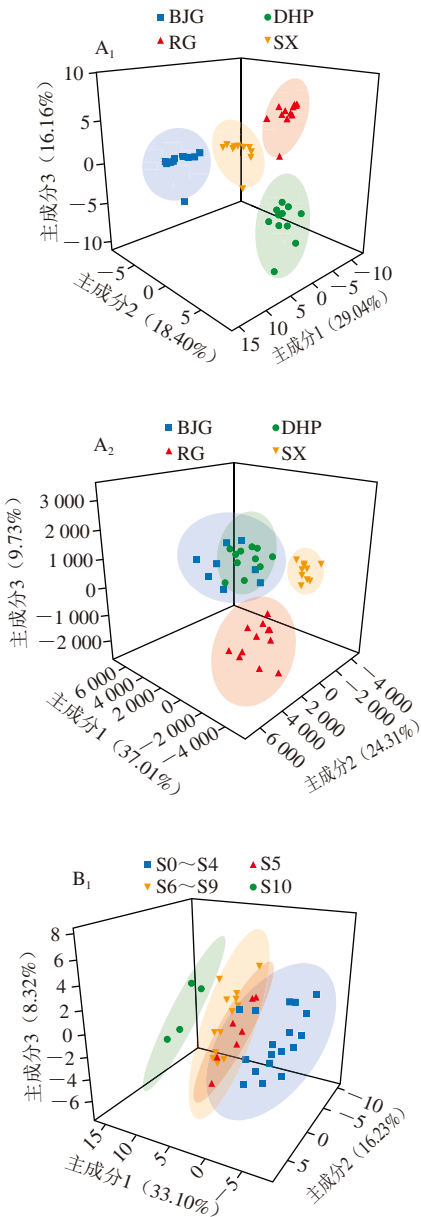
Table 2 Sensory evaluation of Wuyi rock tea produced from different tea cultivars

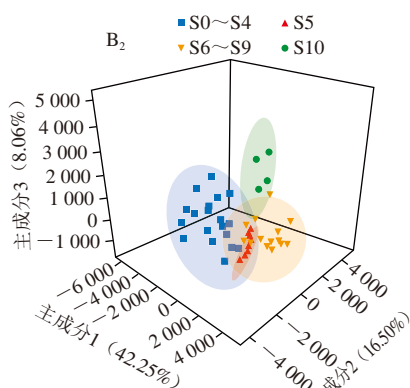
样品	外形	汤色	香气	滋味	叶底
‘肉桂’ (毛净茶)	尚紧结、砂绿较明、较匀整、洁净	深黄绿、清亮	清香尚浓郁、品种特征显	尚醇爽、品种特征尚显	黄绿光亮、匀齐、红边显
‘肉桂’ (成品茶)	紧结、红褐 (微黄)、匀整、洁净	橙黄略深、清亮	浓郁、桂皮香显	醇厚鲜爽、品种特征显	欠软亮、尚黄绿、略欠展、带蛙皮小点
‘水仙’ (毛净茶)	壮结、砂绿、尚匀整、洁净	黄绿、尚明亮	清香、品种特征尚显	醇爽、品种特征尚显	尚软亮、黄绿、略有红边
‘水仙’ (成品茶)	壮结、红褐、匀整、洁净	橙黄略浅、清亮	尚浓郁、品种特征显	浓醇、品种特征显	欠软亮、稍暗绿、欠舒展、带蛙皮小点
‘大红袍’ (毛净茶)	紧结、砂绿稍暗、较匀整、洁净	深黄绿、明亮	清香	醇爽	尚软亮、黄暗显绿、有红边、较匀齐
‘大红袍’ (成品茶)	紧结、暗褐、匀整、洁净	橙黄、清亮	尚浓郁	尚浓醇	欠软亮、稍暗绿、有红边、略欠展、较匀齐、带蛙皮小点
‘白鸡冠’ (毛净茶)	紧实、黄褐带绿、较匀整、洁净	浅橙黄、明亮	清糯花香、品种特征显	尚醇厚、微涩、品种特征尚显	黄亮、匀齐、红边显
‘白鸡冠’ (成品茶)	紧实、红褐、匀整、洁净	橙红、清亮	浓糯香、品种特征尚显	尚浓厚、微涩、品种特征显	深黄、红边显、尚欠软亮、匀齐欠展

2.2 武夷岩茶加工过程中代谢物组成的模式识别

采用超高效液相色谱-飞行时间质谱和顶空固相微萃取-气相色谱-单四极杆质谱从供试茶样分别检出2 530种非挥发性代谢物和138种挥发性代谢物。基于各茶样代谢物丰度的主成分分析结果表明, 同一鲜叶原料 (茶树品种) 供试茶样的非挥发性代谢物组成模式在前3个主成分构成的三维空间具有明显的类群区分; 挥发性代谢物

组成模式按茶树品种亦有较好的类群聚集, 且‘大红袍’与‘白鸡冠’品种茶样具有更为相近的挥发性代谢物组成模式 (图1A)。由此表明, 供试茶样的代谢物组成与其鲜叶原料 (茶树品种) 密切相关。为排除因鲜叶原料 (茶树品种) 理化特性引起供试茶样代谢物组成的模式差异, 采用多级主成分分析结果表明, 不同鲜叶原料 (茶树品种) 的非挥发性代谢物与挥发性代谢物在武夷岩茶加工过程中呈现出较为相似的样品分组定向发展趋势, 即除S10表现出远离其他茶样分组外, S0~S4与S6~S9可划分为2个相差明显的茶样类群, 且S5与S6~S9有更为相近的空间分布 (图1B)。综上, 武夷岩茶毛茶代谢物组成与其做青后期的工艺技术调控紧密相关, 且烘焙工序将大幅改变各品种茶样代谢物组成的模式特征。





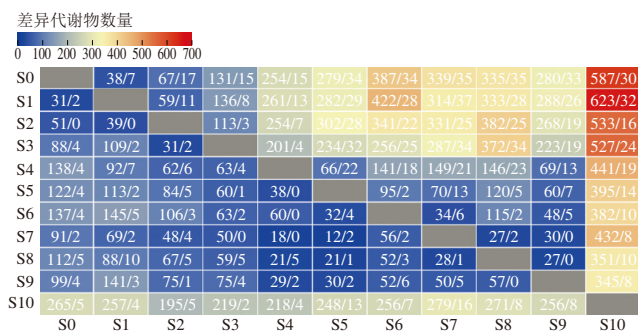
代谢物丰度采用Pareto标度化预处理。A、B.分别为主成分分析得分图、多级主成分分析得分图；下标1、2.分别为非挥发性代谢物、挥发性代谢物。RG. ‘肉桂’；SX. ‘水仙’；DHP. ‘大红袍’；BJG. ‘白鸡冠’；样品分组同表1；下同。

图1 武夷岩茶加工过程中代谢轮廓的多级主成分分析图

Fig. 1 Multilevel principal component analysis plots of metabolite profiles during the processing of Wuyi rock tea

2.3 武夷岩茶加工过程中代谢物丰度的动态变化

各茶树品种供试茶样代谢物基于工艺流程（样品分组）的比较分析结果表明，在武夷岩茶加工过程的酶促反应阶段（S0~S5），S1 vs S0、S2 vs S1、S3 vs S2、S4 vs S3、S5 vs S4中丰度显著增加的差异代谢物多于显著减少的差异代谢物，且有22种挥发性代谢物丰度在S5 vs S4中显著增加。做青叶经杀青后（S6 vs S5）有97种代谢物显著增加，36种代谢物显著减少。随后在非酶促反应阶段（S6~S10），S7 vs S6、S8 vs S7、S9 vs S8中丰度显著增加的非挥发性差异代谢物均少于显著减少的非挥发性差异代谢物；毛净茶与毛茶（S9 vs S8）的挥发性代谢物无显著差异，但大量代谢物在毛净茶烘焙后（S10 vs S9）发生了显著的变化。此外，在S1 vs S0、S5 vs S1、S9 vs S5和S10 vs S9中显著增加的代谢物分别为45、311、67种和353种，显著减少的代谢物分别为33、115、32种和264种（图2）。由此可见，烘焙和做青是影响武夷岩茶加工过程差异代谢物数量的关键工序。

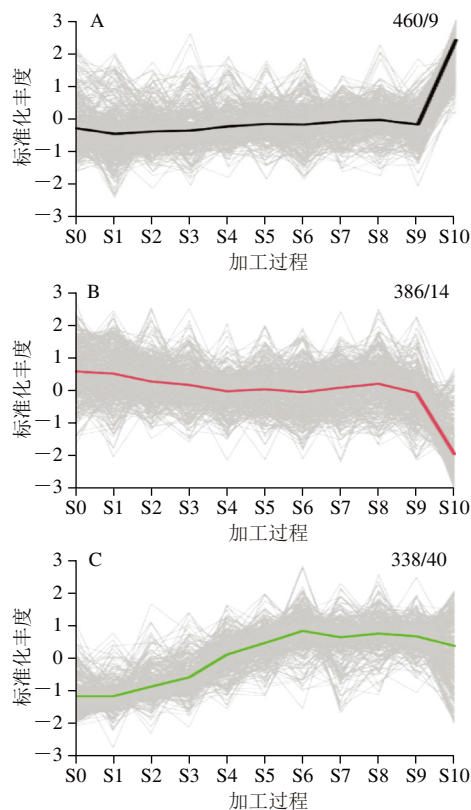


空白对角线下方为左侧分组中丰度显著高于其他分组的非挥发性/挥发性代谢物数量（ $P < 0.05$ ）；上方为显著低于其他分组的非挥发性/挥发性代谢物数量（ $P < 0.05$ ）。

图2 武夷岩茶加工过程中差异代谢物数量的动态变化

Fig. 2 Variations in the number of differential metabolites during the processing of Wuyi rock tea

为直观呈现差异代谢物在武夷岩茶加工过程的丰度变化，选取S0~S10相邻各组样品显著差异代谢物（1247种）进行模糊聚类分析，结果显示其中1184种非挥发性和63种挥发性代谢物的丰度变化趋势可划分为3个簇（图3）。簇1和簇2中的代谢物丰度从鲜叶（S0）到毛净茶（S9）阶段相对稳定，表明萎凋、做青、杀青、揉捻、烘干等前期工序对其影响较为有限；在毛净茶（S9）→成品茶（S10）过程中发生较大幅度的变化，可见高温烘焙引发了剧烈的物质转化，其将深刻影响武夷岩茶的最终风味品质。簇3的代谢物丰度自萎凋叶（S1）至杀青叶（S6）阶段持续递增，随后总体略有下降。这一变化可能源于萎凋和做青过程中相关代谢途径的激活；而杀青工序通过高温钝化酶活性抑制了代谢反应并有助于某些代谢物的增加，其后在揉捻、烘干等制作工序中则因物理作用或热化反应导致部分代谢物降解或转化^[19]。



A.簇1；B.簇2；C.簇3。

各代谢物簇右上角为非挥发性/挥发性代谢物数量。

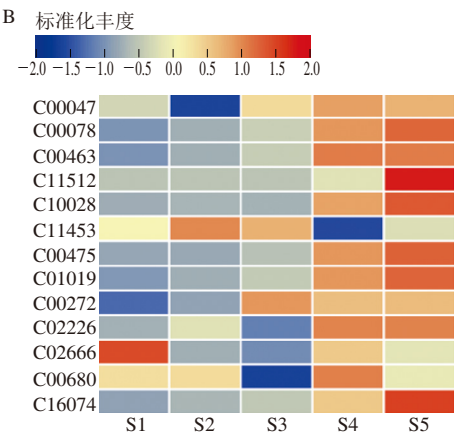
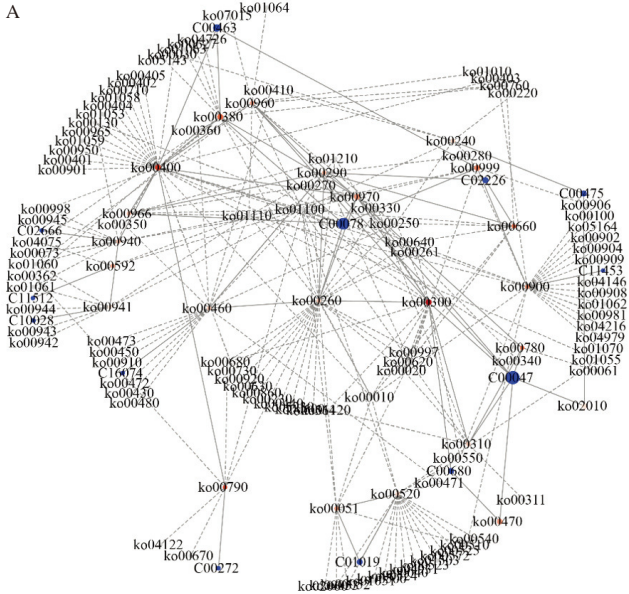
图3 武夷岩茶加工过程中差异代谢物丰度变化趋势

Fig. 3 Trends in the abundance of differential metabolites during the processing of Wuyi rock tea

2.4 武夷岩茶做青过程主要差异代谢物富集分析

为探明武夷岩茶做青过程的生化代谢特征，以配对样本 t 检验显著性和FC（ $P < 0.05$ 和 $|\log_2 FC| > 0.5$ ）为筛选条件，可从S1~S5相邻各组样品中筛选出142种非挥发

性和19种挥发性主要差异代谢物。KEGG富集分析结果显示,这些差异代谢物主要富集于ko00300(赖氨酸的生物合成)、ko00400(苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸的生物合成)和ko00790(叶酸生物合成)等23条通路,其中包含C00047(*L*-赖氨酸)、C00078(*L*-色氨酸)、C00463(吡啶)、C11512(茉莉酸甲酯)、C10028(木樨草素)和C11453(2-*C*-甲基-*D*-赤藓糖醇-2,4-环二磷酸)等13种代谢物(图4)。 *L*-赖氨酸由天冬氨酸代谢途径产生,其可通过糖精氨酸分解途径参与植物应激反应^[20]。 *L*-色氨酸是吡啶的重要生物合成前体,摇青机械损伤将显著增加茶色氨酸合成酶 β 亚基2(*Camellia sinensis* tryptophan synthase beta chain 2, CsTSB2)的表达水平和吡啶含量,从而对乌龙茶香气有显著影响^[21-22]。Ye Meng等^[23]研究发现吡啶在茶树中可启动涉及钙(Ca^{2+})信号、促分裂原活化蛋白激酶信号和茉莉酸生物合成的早期防御基因表达,引发茉莉酸和防御相关次级代谢产物的产生,从而增强植物的防御和抗性。在乌龙茶采摘和做青过程中引发的机械损伤可促进茉莉酸生物合成相关基因的表达和茉莉酸的累积^[24]。Zhou Ying等^[25]研究显示在机械损伤的恢复阶段,低温有助于茶叶保持较高的茉莉酸水平;茶茉莉酸响应转录因子(*Camellia sinensis* jasmonic acid-responsive transcription factor CsMYC2a, CsMYC2a)可通过调节CsTSB2的表达水平,从而影响吡啶的生物合成。此外,茉莉酸甲酯亦是一种重要的植物信号传导激素,其有助于乌龙茶兰花香品质的形成^[26-27]。Feng Yingying等^[28]研究表明机械损伤和低温胁迫能够显著诱导采摘后茉莉酸羧基甲基转移酶的表达和茉莉酸甲酯的积累。由此可见,武夷岩茶做青工序可诱导产生*L*-赖氨酸、*L*-色氨酸、吡啶和茉莉酸甲酯等多种植物抗逆响应成分,且其与做青过程代谢物丰度的增减变化密切相关。

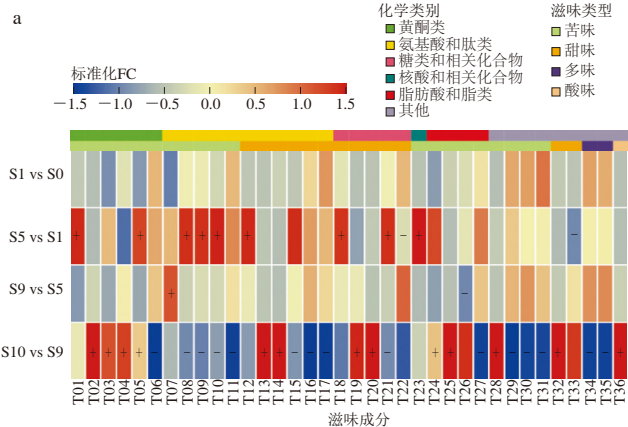


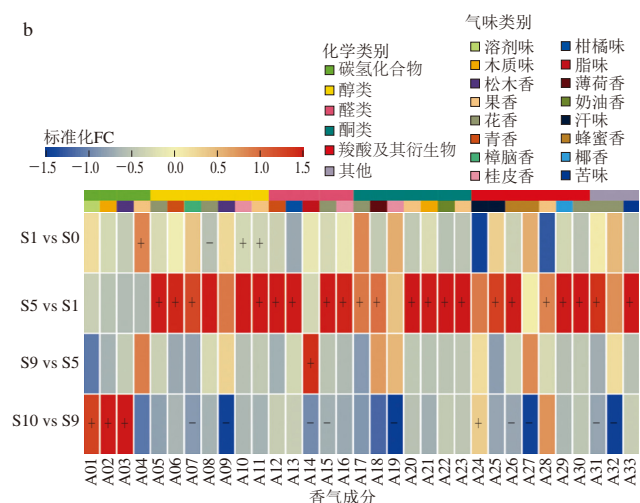
C00047. *L*-赖氨酸; C00078. *L*-酪氨酸; C00463.吡啶; C11512.茉莉酸甲酯; C10028.木樨草素; C11453. 2-*C*-甲基-*D*-赤藓糖醇-2,4-环二磷酸; C00475.胞嘧啶核苷; C01019. *L*-岩藻糖; C00272.四氢生物蝶呤; C02226. 2-甲基马来酸酯; C02666.松柏醛; C00680. 2,6-二氢基庚二酸酯; C16074.苯乙腈。A.主要差异代谢物的KEGG富集通路关系网络(红色节点表示KEGG富集通路,节点大小表示富集到该通路的代谢物数量多少,从浅到深的渐变颜色表示 $-\lg P$ 从低到高的变化;蓝色节点表示代谢物,节点大小表示富集到的通路数量多少;灰色节点表示从KEGG连接数据库中补充的相邻通路。实线表示通路间或通路间与代谢物之间有连接关系,虚线表示连接补充的通路间与富集通路的连接); B.主要差异代谢物热图(热图中各代谢物丰度为4个乌龙茶品种代谢物丰度均值)。

图4 武夷岩茶做青过程中主要差异代谢物的KEGG富集通路
Fig. 4 KEGG enrichment pathways of major differential metabolites during the tumbling process of Wuyi rock tea

2.5 武夷岩茶加工过程风味物质成分的动态变化

鲜叶样品组(S0)中有1 107种非挥发性和51种挥发性代谢物在武夷岩茶加工过程中无显著变化,这些约占检出代谢物数量43.40%的工艺响应“惰性成分”为武夷岩茶风味品质形成提供了必要的生化物质基础。与此同时,在S1 vs S0、S5 vs S1、S9 vs S5和S10 vs S9中共有620种非挥发性和44种挥发性主要差异代谢物($P < 0.05$ 和 $|\log_2 \text{FC}| > 0.5$)。





a. 滋味物质变化; b. 气味物质变化。T01. 木蝴蝶素; T02. 大豆苷元; T03. 染料木素; T04. 柚皮素-7-*O*-葡萄糖苷; T05. 芹菜素; T06. 松柏苷; T07. *L*-苯丙氨酸 (5.8); T08. *L*-色氨酸 (4.0); T09. *L*-亮氨酸 (1.2); T10. *L*-酪氨酸 (0.5); T11. 缬氨酰丙氨酸; T12. *L*-苏氨酸 (4.0); T13. *DL*-去氧缬氨酸; T14. 苯丙氨酰天冬氨酸; T15. *L*-脯氨酸 (2.6); T16. 羟脯氨酸; T17. 缬氨酰苯丙氨酸; T18. *N*-乙酰-*D*-氨基葡萄糖; T19. 棉子糖; T20. 3- α -甘露双糖; T21. *L*-岩藻糖; T22. *D*-甘露糖; T23. 次黄嘌呤; T24. 1-棕榈酰甘油; T25. 甘油单亚油酸酯; T26. (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸; T27. α -亚麻酸; T28. 氨苯砒; T29. 泛酸盐; T30. 恩诺沙星; T31. β -间苯二酚; T32. 邻氨基苯甲酸; T33. *L*-吡咯谷氨酸; T34. *L*-蛋氨酸 (0.08); T35. 3-苯基丙酸; T36. 己二酸; A01. 乙苯; A02. 罗汉柏烯; A03. (+)-4-萜烯; A04. α -法呢醇 (1.0×10^7); A05. 1-己醇 (590); A06. (Z)-3-己烯-1-醇 (3.9); A07. 环己醇; A08. *L*- α -松油醇 (4.08); A09. 松油醇; A10. 反式(-)-氧化芳樟醇 (吡喃型) (3.0×10^3); A11. (*E*)-橙花叔醇 (10); A12. 己醛 (2.4); A13. 辛醛 (3.4); A14. (Z)-4-庚烯醛 (8.7×10^{-3}); A15. 苯乙醛 (4); A16. 4-异丙基苯甲醛; A17. β -紫罗兰酮 (0.021); A18. 香芹酮 (130); A19. 姜酮 (1.0×10^8); A20. 顺式-茉莉酮 (0.26); A21. 5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2(4*H*)-苯并呋喃酮; A22. γ -己内酯 (1.6×10^3); A23. 茉莉酸甲酯 (70); A24. 戊酸 (940); A25. 山梨酸; A26. 苯乙酸 (68); A27. 3-苯基丙酸; A28. 乙基-3-羟基丁酸酯; A29. 丁内酯 (2.0×10^4); A30. 茉莉内酯 (5.0×10^7); A31. 吡啶 (11); A32. 3-甲基吡啶 (0.13); A33. 苜蓿素。参考ChemTastesDB^[29]和FlavorDB2 (<https://cosylab.iitd.edu.in/flavordb2/>) 数据库对各代谢物进行风味特征注释; 代谢物名称之后的括号内数值分别为滋味阈值 (单位为mmol/L) 和气味阈值 (单位为 $\mu\text{g/kg}$)^[30-31]。+、- 代谢物显著增加; - 代谢物显著减少。

图5 武夷岩茶加工过程中主要差异风味物质的动态变化

Fig. 5 Dynamic changes of the major differential flavor compounds during the processing of Wuyi rock tea

通过其中已鉴定化合物的风味特征注释结果可以看出, 相对萎凋 (S1 vs S0) 过程和做青后继工序 (S9 vs S5), 茶叶风味物质在做青 (S5 vs S1) 和烘焙 (S10 vs S9) 过程中发生了更为明显的丰度增减变化 (图5)。在做青过程中有6种苦味成分 (木蝴蝶素、芹菜素、*L*-色氨酸、*L*-亮氨酸、*L*-酪氨酸和次黄嘌呤) 和3种甜味成分 (*L*-苏氨酸、*N*-乙酰-*D*-氨基葡萄糖和*L*-岩藻糖) 显著增加, 2种甜味成分 (*D*-甘露糖和*L*-吡咯谷

氨酸) 显著减少; 在烘焙过程中有7种苦味成分 (大豆苷元、染料木素、柚皮素-7-*O*-葡萄糖苷、芹菜素、1-棕榈酰甘油、甘油单亚油酸酯和氨苯砒)、5种甜味成分 (*DL*-去氧缬氨酸、苯丙氨酰天冬氨酸、棉子糖、3- α -甘露双糖和邻氨基苯甲酸) 和1种酸味成分 (己二酸) 显著增加, 9种苦味成分 (松柏苷、*L*-色氨酸、*L*-亮氨酸、*L*-酪氨酸、缬氨酰丙氨酸、 α -亚麻酸、泛酸盐、恩诺沙星和 β -间苯二酚)、4种甜味成分 (*L*-脯氨酸、羟脯氨酸、缬氨酰苯丙氨酸和*L*-岩藻糖) 和2种多味成分 (*L*-蛋氨酸和3-苯基丙酸) 显著减少。此外, 5种花香成分 (1-己醇、苯乙醛、 β -紫罗兰酮、茉莉内酯和吡啶)、4种果香成分 ((*E*)-橙花叔醇、顺式-茉莉酮、茉莉酸甲酯和乙基-3-羟基丁酸酯)、2种青香成分 ((Z)-3-己烯-1-醇和己醛) 及10种具有其他风味特征的香气成分在做青过程中均有显著增加; 除4种香气成分 (乙苯、罗汉柏烯、(+)-4-萜烯和戊酸) 显著增加外, 在做青过程中显著增加的4种香气成分 (环己醇、苯乙醛、苯乙酸和吡啶) 及5种具有其他风味特征的香气成分在烘焙过程中均显著减少。由此可见, 做青和烘焙工序对武夷岩茶风味品质的形成具有重要工艺调控作用。

3 讨论

3.1 武夷岩茶风味品质具有明显的鲜叶原料依赖性特征
不同茶树品种鲜叶原料的内含物组成、酶系活性等均存在显著差异^[32], 这些差异将直接影响其加工茶类的风味品质特征。Gao Ting等^[33]对7个茶叶品种幼嫩芽梢的代谢物进行检测分析, 结果显示适合制作乌龙茶的‘铁观音’和‘福建水仙’的儿茶素含量较高, ‘金萱’中的酚酸、黄酮、萜类和鞣质含量高于其他品种; ‘龙井43’等绿茶品种中的游离脂肪酸含量较高, 其中适合制作白茶的‘福鼎大白’富含氨基酸、亚麻酸和糖类。‘铁观音’中的庚醛和丁香酚为其特征性挥发物, ‘金萱’中的(*E*)- β -罗勒烯、香叶醇和水杨酸甲酯含量显著增加, ‘福建水仙’中的茉莉酮内酯和二氢茉莉酮内酯等酯类含量最为丰富, 而‘龙井43’等绿茶品种中的(*E*)-3-己烯醇、苯乙醇、苯乙醛和 β -紫罗兰酮含量较高^[34]。此外, Chen Si等^[35]分析了同一武夷岩茶生产区域内的‘大红袍’等14个乌龙茶品种 (5年生) 完全开展第二片叶的代谢物谱, 结果表明不同茶树品种的黄烷-3-醇、原花青素、黄酮醇苷等49种主要代谢物存在明显差异, 其中儿茶素、槲皮素和山柰酚糖苷是区分茶树品种的关键代谢物。Fu Zhijun等^[7]从‘大红袍’等22个乌龙茶品种幼嫩芽梢中共鉴定出140种挥发性化合物, 其中(*E*)-3-己烯基乙酸酯、香叶醇、芳樟醇和水杨酸甲酯等61种常见挥发性化合物在所有茶树品种中均存在, 但不同茶树品种

鲜叶中挥发性化合物的总数和相对含量存在差异,其中‘大红袍’酯类含量显著高于其他品种,而‘肉桂’则有极高的芳樟醇含量。从本实验可以看出,虽然各道制茶工序对‘肉桂’等4个乌龙茶品种代谢物组成模式有着不同程度的影响,但同一鲜叶原料(茶树品种)供试茶样具有明显的类群区分。此外,各毛净茶和成品茶的感官品质亦表现出较为明显的茶树品种特性区分。由此可见,武夷岩茶风味品质的形成与鲜叶原料持有的理化特性紧密相关。

3.2 做青工序促进了武夷岩茶花果香型品质特征的形成

“做青”是乌龙茶特有制作工序,其间通过“摇青”和“晾青”相互交替对茶叶造成机械损伤和失水胁迫,从而激活与花果香形成相关的基因表达,诱导内源酶反应,减少不利的青草味,增加花果香^[36-37]。萎凋是做青的前置工序,采用不同程度的日光萎凋将影响武夷岩茶风味品质的形成^[38]。但从本实验可以看出茶叶大部分主要差异代谢物(尤其是滋味成分)在此过程并无显著变化,但茶鲜叶经萎凋后降低了叶细胞机械性能^[2],其将有助于做青过程的酶促发酵。Chen Si等^[39]通过对‘铁观音’加工过程代谢物动态变化进行分析,发现做青是代谢物转化的关键工序,并促进了吲哚、茉莉内酯、(E)-橙花叔醇、 α -法尼烯、沉香醇、苯乙醇和苯乙醛等乌龙茶特征香气成分的形成。为探明乌龙茶做青过程中香气成分的形成机制,Gui Jiadong等^[40]研究发现在乌龙茶做青过程中的 β -葡萄糖苷酶和 β -樱草糖苷酶未被激活,主要的 β -葡萄糖苷和 β -樱草糖苷没有显著减少。细胞壁在做青后期仍保持完整,大多数糖苷位于液泡中,不会与位于细胞壁中的主要水解酶接触,由此推测糖苷酶解在乌龙茶香气形成中不起主要作用。本实验‘肉桂’等4个茶树品种鲜叶在做青过程中显著增加的主要差异香气成分包括4种醇类、4种醛类、6种酮类、5种羧酸及其衍生物、2种含氮化物,按其生物合成来源可分为萜类、苯基丙烷/苯类、脂肪酸衍生物、氨基酸衍生物等^[41],由此表明武夷岩茶做青过程中挥发性成分的产生具有多种代谢途径。吲哚、茉莉内酯和(E)-橙花叔醇是乌龙茶的特征性挥发性物质,其含量在摇青过程中会因相关基因表达上调而增加^[21,42-45]。除了吲哚和苯甲醛之外,本实验做青阶段大量生成茉莉内酯、茉莉酸甲酯、橙花叔醇等7种具有花果香气的化合物,在烘焙过程中并未显示出显著减少趋势。因此,通过结合香气活性值与感官评价分析,有望进一步揭示这些花果香成分对武夷岩茶特定风味品质的量化贡献。

3.3 烘焙工序将大幅改变武夷岩茶产品的最终风味品质

烘焙工序在调控武夷岩茶感官品质和特有“火功香”中扮演着重要角色。在高温烘焙过程中,茶叶内含成分发生一系列复杂的化学反应,其包括但不限于水

分的蒸发、苦涩味的减少以及芳香物质的转化等^[46-50]。根据烘焙温度和时间,武夷岩茶可分为轻火、中火和高(足)火3个烘焙等级^[51]。Liu Xiaobo等^[52]探讨了不同烘焙程度对‘水仙’等4个茶树品种非挥发性和挥发性成分的影响,结果显示不同烘焙程度武夷岩茶的儿茶素和氨基酸含量均有减少,且“酚氨比”随着烘焙程度的增加而明显增高。中火烘焙降低了苦味和涩味,形成了独特的柔和风味,而足火烘焙降低了茶汤的鲜爽口感,并降低了儿茶素和茶氨酸含量。1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲基-茶、1,1,5-三甲基-1,2-二氢化茶、对二甲苯等6种化合物被鉴定为武夷岩茶烘焙程度的区分性标记物。Peng Yifei等^[53]对低火烘焙和中火烘焙的武夷岩茶(‘肉桂’)进行了非靶向代谢组学分析,结果表明中火烘焙导致茶氨酸和部分黄酮醇糖苷减少,同时促进了N-乙基-2-吡咯烷酮取代的黄酮醇、黄酮醇苷元和黄酮C-糖苷等其他风味化合物的累积。同时,中火烘焙促进了多种杂环化合物(如吡嗪)、醛类(如(Z)-4-庚烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛)和特有美拉德产物(糠甲基醚)的形成。从本实验可以看出,‘肉桂’等4个茶树品种武夷岩茶加工过程中主要差异滋味成分(尤其是苦味和甜味成分)在烘焙工序发生较大幅度的增减变化,且有显著减少的主要差异香气成分种类明显多于增加的香气成分种类,进而使各品种武夷岩茶毛净茶与成品茶呈现出迥然不同的感官品质特征。尽管如此,本实验各供试茶样除具木质味的长叶烯、带松木香的(+)-4-松烯等香气成分在烘焙工序有显著增加外,并未产生与高温烘焙高度相关的烘烤香成分。该现象是否与烘焙参数(温度与时间)、挥发物提取和检测方法等因素有关,仍待进一步研究和验证。

4 结 论

武夷岩茶风味品质的形成受到茶树品种、产地环境和制茶工艺等诸多因素的影响。相对制茶工艺,鲜叶原料(茶树品种)的理化特性为武夷岩茶风味品质形成提供了更为重要的先决条件。加工过程中的做青和烘焙工序对差异代谢物数量和丰度的增减变化发挥着主导驱动作用。L-赖氨酸、L-色氨酸、吲哚和茉莉酸甲酯等多种植物抗逆响应成分参与了做青过程代谢物的介导调控。做青工序显著促进了诸如木蝴蝶素、芹菜素及L-色氨酸等苦味成分的积累,同时大幅度提升了L-苏氨酸、N-乙酰-D-氨基葡萄糖与L-岩藻糖等甜味组分的含量。在此过程生成的一系列挥发性化合物,包括(Z)-3-己烯-1-醇、(E)-橙花叔醇、苯乙醛、茉莉内酯、茉莉酸甲酯和吲哚等,共同赋予了做青叶花香、果香并兼带青香等香气特质。高温烘焙显著改变了茶叶内部多种滋味成分的含量,同时促使环己醇、苯乙醛、苯乙酸和吲哚等多种香

气成分大量散失。因此,选用特定的鲜叶原料(茶树品种),并改进和优化做青和烘焙工序的关键技术参数,将成为实现武夷岩茶特定风味品质目标控制的主要途径。武夷岩茶的风味品质是其生化组成与比例的综合反映。在武夷岩茶加工过程中,鲜叶原料中存在较大数量丰度未发生显著变化的代谢物,如何通过分子感官组学^[31,54-55]系统探索这些工艺响应“惰性成分”与差异代谢物的呈味特征和协同作用,对于充分发掘武夷岩茶品质潜能和促进制茶工艺的创新发展具有深远意义。

参考文献:

- [1] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 地理标志产品 武夷岩茶: GB/T 18745—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] LIU Z B, CHEN F C, SUN J Y, et al. Dynamic changes of volatile and phenolic components during the whole manufacturing process of Wuyi rock tea (Rougui)[J]. Food Chemistry, 2022, 367: 130624. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130624.
- [3] GUO X Y, HO C T, WAN X C, et al. Changes of volatile compounds and odor profiles in Wuyi rock tea during processing[J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128230. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128230.
- [4] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Qualitative and quantitative changes of nonvolatile compounds and taste profiles in Wuyi rock tea during the manufacturing processes[J]. Journal of Food Bioactives, 2021, 14: 81-93. DOI:10.31665/jfb.2021.14270.
- [5] YE J H, WANG Y H, LIN S X, et al. Effect of processing on aroma intensity and odor characteristic of Shuixian (*Camellia sinensis*) tea[J]. Food Chemistry, 2023, 17: 100616. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.100616.
- [6] 王芳, 张见明, 李博, 等. 武夷大红袍初制过程中香型与香气成分的变化规律[J]. 茶叶科学, 2019, 39(4): 455-463. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2019.04.011.
- [7] FU Z J, HAO S X, ZHOU J Y, et al. Profiling volatile compounds in fresh leaves of 22 major oolong tea germplasm cultivated in Fujian of China[J]. Scientia Horticulturae, 2024, 327: 112849. DOI:10.1016/j.scienta.2024.112849.
- [8] YUE C, CAO H L, ZHANG S R, et al. Aroma characteristics of Wuyi rock tea prepared from 16 different tea plant varieties[J]. Food Chemistry: X, 2023, 17: 100586. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.100586.
- [9] 林燕萍, 龙乐, 张见明, 等. 不同火功处理的武夷岩茶“白鸡冠”品质差异探究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(17): 90-95. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2020.17.014.
- [10] 占仕权, 周启富, 刘仕章, 等. 武夷岩茶传统制作技艺[J]. 中国茶叶, 2023, 45(5): 28-36. DOI:10.3969/j.issn.1000-3150.2023.05.006.
- [11] 项丽慧, 林清霞, 王丽丽, 等. 不同固样方法对茶鲜叶主要品质成分的影响[J]. 福建农业学报, 2018, 33(5): 525-529. DOI:10.19303/j.issn.1008-0384.2018.05.015.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评术语: GB/T 14487—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [14] XUE T, XIONG Y J, SHI J, et al. UHPLC-MS-based metabolomic approach for the quality evaluation of *Pinellia ternata* tubers grown in shaded environments[J]. Journal of Natural Medicines, 2021, 75(4): 1050-1057. DOI:10.1007/s11418-021-01550-w.
- [15] HOLMAN J D, TABB D L, MALLICK P. Employing ProteoWizard to convert raw mass spectrometry data[J]. Current Protocols in Bioinformatics, 2014, 46(1): 13.24.1-13.24.9. DOI:10.1002/0471250953.bi1324s46.
- [16] 项丽慧, 宋振硕, 张应根, 等. 茶鲜叶萎凋过程中摊青工艺对白茶品质的影响[J]. 农业工程学报, 2023, 39(7): 266-274. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.202211049.
- [17] 陈林, 余文权, 张应根, 等. 基于SDE和HS-SPME/GC-MS的乌龙茶香组成特征分析[J]. 茶叶科学, 2019, 39(6): 692-704. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2019.06.008.
- [18] CHEN C J, WU Y, LI J W, et al. TBtools-II: a “one for all, all for one” bioinformatics platform for biological big-data mining[J]. Molecular Plant, 2023, 16(11): 1733-1742. DOI:10.1016/j.molp.2023.09.010.
- [19] WANG Z, ZHU A F, ZAREEF M, et al. Formation and dynamic evolution of aroma, taste, and color in spring oolong tea: insights from the entire processing procedure[J]. Food Chemistry, 2025, 486: 144593. DOI:10.1016/j.foodchem.2025.144593.
- [20] YANG Q Q, ZHAO D S, LIU Q Q. Connections between amino acid metabolisms in plants: lysine as an example[J]. Frontiers in Plant Science, 2020, 11: 928. DOI:10.3389/fpls.2020.00928.
- [21] 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. DOI:10.1021/acs.jafc.6b01742.
- [22] YANG J, ZHOU X C, WU S H, et al. Involvement of DNA methylation in regulating the accumulation of the aroma compound indole in tea (*Camellia sinensis*) leaves during postharvest processing[J]. Food Research International, 2021, 142: 110183. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110183.
- [23] YE M, LIU M M, ERB M, et al. Indole primes defence signalling and increases herbivore resistance in tea plants[J]. Plant, Cell & Environment, 2021, 44(4): 1165-1177. DOI:10.1111/pce.13897.
- [24] ZENG L T, WANG X W, LIAO Y Y, et al. Formation of and changes in phytohormone levels in response to stress during the manufacturing process of oolong tea (*Camellia sinensis*)[J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 157: 110974. DOI:10.1016/j.postharvbio.2019.110974.
- [25] ZHOU Y, ZENG L T, HOU X L, et al. Low temperature synergistically promotes wounding-induced indole accumulation by inducer of CBF expression-mediated alterations of jasmonic acid signaling in *Camellia sinensis*[J]. Journal of Experimental Botany, 2020, 71(6): 2172-2185. DOI:10.1093/jxb/erz570.
- [26] YU X X, ZHANG W J, ZHANG Y, et al. The roles of methyl jasmonate to stress in plants[J]. Functional Plant Biology, 2019, 46(3): 197-212. DOI:10.1071/FP18106.
- [27] FENG Z H, LI Y F, ZHANG P, et al. Formation and isomerization of (Z)-methyl epijasmone, the key contributor of the orchid-like aroma, during tea processing[J]. Food Research International, 2023, 172: 113186. DOI:10.1016/j.foodres.2023.113186.
- [28] FENG Y Y, WANG J M, ZHAO Y F, et al. Biosynthesis of orchid-like volatile methyl jasmonate in tea (*Camellia sinensis*) leaves in response to multiple stresses during the shaking process of oolong tea[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 143: 111184. DOI:10.1016/j.lwt.2021.111184.
- [29] ROJAS C, BALLABIO D, SARMIENTO K P, et al. ChemTastesDB: a curated database of molecular tastants[J]. Food Chemistry: Molecular Sciences, 2022, 4: 100090. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.100090.
- [30] 宋焕禄. 食品风味化学与分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2021.
- [31] YU J Y, ZHANG K Y, WANG Y J, et al. Flavor perception and health benefits of tea[J]. Advances in Food and Nutrition Research, 2023, 106: 129-218. DOI:10.1016/bs.afnr.2023.03.001.

- [32] CHEN D, SUN Z, GAO J J, et al. Metabolomics combined with proteomics provides a novel interpretation of the compound differences among Chinese tea cultivars (*Camellia sinensis* var. *sinensis*) with different manufacturing suitabilities[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 131976. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131976.
- [33] GAO T, HOU B H, SHAO S X, et al. Differential metabolites and their transcriptional regulation in seven major tea cultivars (*Camellia sinensis*) in China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2023, 22(11): 3346-3363. DOI:10.1016/j.jia.2023.02.009.
- [34] GAO T, SHAO S X, HOU B H, et al. Characteristic volatile components and transcriptional regulation of seven major tea cultivars (*Camellia sinensis*) in China[J]. Beverage Plant Research, 2023, 3(1): 17. DOI:10.48130/bpr-2023-0017
- [35] CHEN S, LI M H, ZHENG G Y, et al. Metabolite profiling of 14 Wuyi rock tea cultivars using UPLC-QTOF MS and UPLC-QqQ MS combined with chemometrics[J]. Molecules, 2018, 23(2): 104. DOI:10.3390/molecules23020104.
- [36] ZENG L, JIN S, XU Y Q, et al. Exogenous stimulation-induced biosynthesis of volatile compounds: aroma formation of oolong tea at postharvest stage[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2024, 64(1): 76-86. DOI:10.1080/10408398.2022.2104213.
- [37] ZENG L T, ZHOU X C, SU X G, et al. Chinese oolong tea: an aromatic beverage produced under multiple stresses[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 106: 242-253. DOI:10.1016/j.tifs.2020.10.001.
- [38] ZHANG Q, JIA X L, CHEN M H, et al. Effect of different degrees of withering on gene expression and metabolite content of Wuyi rock tea leaves[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 189: 115462. DOI:10.1016/j.lwt.2023.115462.
- [39] 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. DOI:10.1016/j.foodres.2019.108778.
- [40] 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. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02741.
- [41] SHAO C Y, ZHANG C Y, LV Z D, et al. Pre- and post-harvest exposure to stress influence quality-related metabolites in fresh tea leaves (*Camellia sinensis*)[J]. Scientia Horticulturae, 2021, 281: 109984. DOI:10.1016/j.scienta.2021.109984.
- [42] WU S H, GU D C, CHEN Y Z, et al. Variations in oolong tea key characteristic floral aroma compound contents among tea (*Camellia sinensis*) germplasms exposed to postharvest stress[J]. Postharvest Biology and Technology, 2023, 197: 112201. DOI:10.1016/j.postharvbio.2022.112201.
- [43] 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. DOI:10.1021/acs.jafc.8b00515.
- [44] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.03.122.
- [45] LIU G F, LIU J J, HE Z R, et al. Implementation of CsLIS/NES in linalool biosynthesis involves transcript splicing regulation in *Camellia sinensis*[J]. Plant, Cell & Environment, 2018, 41(1): 176-186. DOI:10.1111/pce.13080.
- [46] JIANG Z D, HAN Z S, WEN M C, et al. Comprehensive comparison on the chemical metabolites and taste evaluation of tea after roasting using untargeted and pseudotargeted metabolomics[J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11(3): 606-617. DOI:10.1016/j.fshw.2021.12.017.
- [47] SU W Y, NI L, CHEN Y Z, et al. Multidimensional exploration of the bitterness amelioration effect of roasting on Wuyi rock tea[J]. Food Chemistry, 2024, 437: 137954. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.137954.
- [48] ZHAN S J, LIU Z B, SU W Y, et al. Role of roasting in the formation of characteristic aroma of Wuyi rock tea[J]. Food Control, 2023, 147: 109614. DOI:10.1016/j.foodcont.2023.109614.
- [49] DUAN Y, YU M G, RAZA J, et al. Effect of roasting time on aroma quality of Shuixian Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*)[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 135: 106662. DOI:10.1016/j.jfca.2024.106662.
- [50] WANG B S, YU M G, TANG Y, et al. Characterization of odor-active compounds in Dahongpao Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*) by sensory-directed flavor analysis[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 123: 105612. DOI:10.1016/j.jfca.2023.105612.
- [51] FENG X X, WANG H L, YU Y S, et al. Exploration of the flavor diversity of oolong teas: a comprehensive analysis using metabolomics, quantification techniques, and sensory evaluation[J]. Food Research International, 2024, 195: 114868. DOI:10.1016/j.foodres.2024.114868.
- [52] LIU X B, LIU Y W, LI P, et al. Chemical characterization of Wuyi rock tea with different roasting degrees and their discrimination based on volatile profiles[J]. RSC Advances, 2021, 11(20): 12074-12085. DOI:10.1039/d0ra09703a.
- [53] PENG Y F, DU Z H, WANG X X, et al. From heat to flavor: unlocking new chemical signatures to discriminate Wuyi rock tea under light and moderate roasting[J]. Food Chemistry, 2024, 431: 137148. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.137148.
- [54] WANG J, LI M R, WANG H, et al. Decoding the specific roasty aroma Wuyi rock tea (*Camellia sinensis*: Dahongpao) by the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(34): 10571-10583. DOI:10.1021/acs.jafc.2c02249.
- [55] WANG D L, LIU Z B, LAN X Y, et al. Unveiling the aromatic intricacies of Wuyi rock tea: a comparative study on sensory attributes and odor-active compounds of Rougui and Shuixian varieties[J]. Food Chemistry, 2024, 435: 137470. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.137470.