

王春波, 吕辉, 韦玲冬, 等. 贵定云雾茶本地种和引进种次生代谢产物差异分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(14): 1–7. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020110282a

WANG Chunbo, LYU Hui, WEI Lingdong, et al. Analysis on Secondary Metabolites Difference of Guiding Yunwu Tea between Native and Introduced Varieties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(14): 1–7. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020110282a

· 未来食品 ·

# 贵定云雾茶本地种和引进种次生代谢产物差异分析

王春波, 吕辉, 韦玲冬, 郭治友  
(黔南民族师范学院生物科学与农学院, 贵州都匀 558000)

**摘要:**为了研究贵定云雾茶本地种和引进种次生代谢产物差异, 基于超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱 (ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-QTOF-MS) 对贵定云雾茶本地种和引进种的次生代谢产物进行了定性、定量分析。结果鉴定出 361 种代谢物。采用主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal least squares discriminant analysis, OPLS-DA) 筛选出 14 种显著差异代谢物, 包括 4 种黄酮醇类物质、4 种酚酸类物质、3 种黄酮糖苷类物质、2 种儿茶素和 1 种原花青素 B1。通路富集分析显示这些差异代谢物主要分布于苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸代谢途径 (phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis)、黄酮和黄酮醇代谢途径 (flavone and flavonol biosynthesis) 以及类黄酮代谢途径中 (flavonoid biosynthesis)。此外, 儿茶素和原花青素 B1 在云雾茶本地种中含量较高, 而黄酮醇和黄酮糖苷类物质在引进种中含量较高, 这表明云雾茶本地种更适合绿茶的加工, 而引进种更适合白茶的加工。

**关键词:** 贵定云雾茶, 超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱 (UPLC-QTOF-MS), 代谢差异, 茶叶加工

中图分类号: Q941.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2021)14-0001-07

DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2020110282a](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020110282a)

## Analysis on Secondary Metabolites Difference of Guiding Yunwu Tea between Native and Introduced Varieties

WANG Chunbo, LYU Hui, WEI Lingdong, GUO Zhiyou

(College of Biological Sciences and Agriculture, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China)

**Abstract:** In order to study the secondary metabolites difference of Guiding Yunwu tea between introduced and native varieties, ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS) was used to qualitative and quantitative analyze the secondary metabolites between native and introduced varieties of Guiding Yunwu tea. A total of 361 metabolites were identified. Furthermore, 14 significantly different metabolites were obtained by principal component analysis (PCA) and orthogonal least squares discrimination analysis (OPLS-DA) methods, including four flavonols, four phenolic acids, three flavonoid glycosides, two catechins and one procyanidin. Pathway enrichment analysis showed that these differential metabolites were mainly distributed in phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis, flavone and flavonol biosynthesis, and flavonoid biosynthesis pathways. In addition, the content of catechins and procyanidin B1 was higher in the native samples, while the content of flavonols and flavone glycosides were higher in the introduced samples. The results indicated that the native variety would be more suitable for green tea processing, and the introduced variety would be more suitable for white tea processing.

**Key words:** Guiding Yunwu tea; ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS); metabolic difference; tea manufacture

收稿日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31660056); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2020]211); 贵州省科技计划项目 (黔科合平台人 [2020]QNSYXM02)。

作者简介: 王春波 (1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 植物代谢组学, Email: [wchunb@mail2.sysu.edu.cn](mailto:wchunb@mail2.sysu.edu.cn)。

茶(*Camellia sinensis*(L.)O. Ktze)是世界上仅次于水的第二受欢迎的饮料,茶树作为一种重要的经济作物,已在 50 多个国家和地区被广泛种植<sup>[1]</sup>。茶的质量主要通过香气、风味和外观等感官特性来评估,受多种因素的影响,包括遗传背景、生长环境、收获季节、叶片分选、加工和贮藏等<sup>[2]</sup>。此外,茶中含有大量可溶性物质,例如儿茶素、咖啡因、茶氨酸、多酚、有机酸和维生素等,这些物质含量的多少直接影响茶叶的质量<sup>[3]</sup>。根据加工方式的不同,茶叶可分为绿茶、白茶、红茶、黑茶、黄茶和乌龙茶等不同类型<sup>[4]</sup>。已有报道表明,不同类型茶叶之间代谢物含量差异较大<sup>[5]</sup>。基于此,研究不同茶树品种叶片中代谢物含量的差异就显得尤为重要。

代谢组学是系统生物学的一种研究方法,它能够对生物样本中所有低分子量代谢产物进行定性和定量分析,并鉴定出具有重要生物学意义的组间显著差异代谢物,阐明这些差异物的生理过程和代谢机制<sup>[6]</sup>。目前,代谢组学技术已被广泛运用到茶产业的各个环节,更加全面地了解茶叶从栽培到加工过程中内含物质的变化规律,揭示茶叶风味形成的原因,从而提高茶叶品质和健全茶叶安全性保障<sup>[7~9]</sup>。

贵定云雾茶是世界名茶,已多次获得国际大奖<sup>[10]</sup>。云雾野生茶树主要分布在贵定县南面云雾镇的云雾山中,海拔高度 1300 多米。茶树叶色鲜绿,叶芽壮实肥大,形状秀丽,茸毛较多,内部含有物质丰富,是优良的育种原料<sup>[11]</sup>。近些年来,随着市场需求的变化,云雾茶也引进了小叶种,这就导致云雾茶在生产过程中出现加工混乱、品质参不齐等现象。鉴于此,本文利用代谢组学研究贵定云雾茶本地种和引进种之间的代谢差异,结果可为云雾茶的加工工艺改良、滋味品质提升和功能性成分富集等方面提供依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与仪器

贵定云雾茶本地种(中叶种,宽椭圆形叶片,小乔木)、云雾茶引进种(小叶种,窄椭圆形叶片,灌木)茶树样品于 2020 年 4 月采自贵定县云雾镇茶场(26°34'48" N, 107°13'52" E),每个品种随机挑选 9 株茶树并采集新鲜叶片样品,共 18 个样品;乙腈、氨水、甲醇、醋酸铵 色谱纯,德国 Merck 公司。

BSA124S-CW 型天平 德国赛多利斯科学仪器有限公司;D24 UV 纯水仪 德国 Merck Millipore 公司;JXFSTPRP-24 型研磨仪 上海净信科技有限公司;Agilent 1290 超高效液相色谱仪 美国安捷伦公司;TripleTOF 4600 型四极杆串联飞行时间高分辨质谱仪 美国 AB SCIEX 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 将茶树叶片置于研钵中加入液氮捣碎,接着用料理机打成粗粉,然后放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥 24 h,最后用组织研磨机研磨成细

粉。每个茶树称取研磨后的粉末状叶片样品 50 mg 左右,加入 500 μL 甲醇(含 5 μg/mL L-2-氯-苯丙氨酸作为内标),匀浆破碎 2 min。超声功率为 250 W,60 °C 下提取 15 min。4 °C, 13000 r/min 离心 15 min, 取 200 μL 上清进样。每个茶树品种设置 9 个平行样品。此外,取等量的 18 份待测样品进行混合,作为质控样品。

1.2.2 色谱条件 色谱柱为 XSelect ® HSS T3(2.5 μm, 100 mm×2.1 mm)。流动相 A: 水溶液(0.1% 甲酸),流动相 B: 乙腈溶液(0.1% 甲酸)。流速: 0.35 mL/min, 柱温: 25 °C, 进样量: 2.0 μL。优化的色谱梯度为: 0~2 min, 5%B; 2~10 min, 5%~95%; 10~15 min, 95%; 15~18 min, 95%~5%;

1.2.3 质谱条件 质谱以正、负离子两种模式运行。优化的参数如下:毛细管电压: 正离子模式为 4 kV, 负离子模式为 3.5 kV; 扫描范围 70~1000 m/z; 扫描速率 7 Hz; 毛细管温度 320 °C; 鞘气流速 45 PSI; 辅助气流速 15 PSI。

### 1.3 数据处理

本研究利用 XCMS 软件和 METLIN 数据库对代谢物进行定性分析,首先将原始数据通过安捷伦 Masshunter Qualitative Analysis 分析软件转换为通用格式(mz.data)。然后基于 R 语言 XCMS 程序对数据进行基线过滤、峰识别、积分、保留时间校正、峰对齐和归一化处理,得到一个数据矩阵。接着将矩阵导入到 SIMCA-P 软件用于代谢物的定量分析和后续的主成分分析(principal component analysis, PCA)以及正交偏最小二乘判别分析(orthogonal least squares discriminant analysis, OPLS-DA),以检测代谢差异物<sup>[12]</sup>。应用 MetaboAnalyst 软件和 Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes(KEGG)数据库进行代谢通路分析<sup>[13]</sup>。最后根据差异代谢物含量的不同利用 MeV 4.9 软件进行热图分析<sup>[14]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 UPLC-QTOF-MS 鉴定结果

本研究基于 UPLC-QTOF-MS 技术分析了贵定云雾茶本地种和引进种的代谢差异,结果同时与一级 m/z 和碎片离子(二级)m/z 数据库匹配到的代谢物正离子模式下为 147 个(本地种 147 个,引进种 144 个),负离子模式下为 361 个(本地种和引进种各 361 个)。鉴于在负离子模式下可以检测到更多的峰,并且在后续的多元统计分析中负离子模式下的模型参数更可靠和更具有预测性,所以本文的后续数据分析都采用负离子模式下采集到的数据。图 1 即为本地种和引进种样品在质谱 ESI 条件模式下扫描的基峰图。从图 1 中可以看出本地种样品在 0.3~0.96 min、2.45~4.08 min 和 7.94~10.95 min 时物质相对丰度较高,而引进种样品在 0.3~0.91 min、2.53~4.34 min 和 7.95~10.93 min 时物质相对丰度较

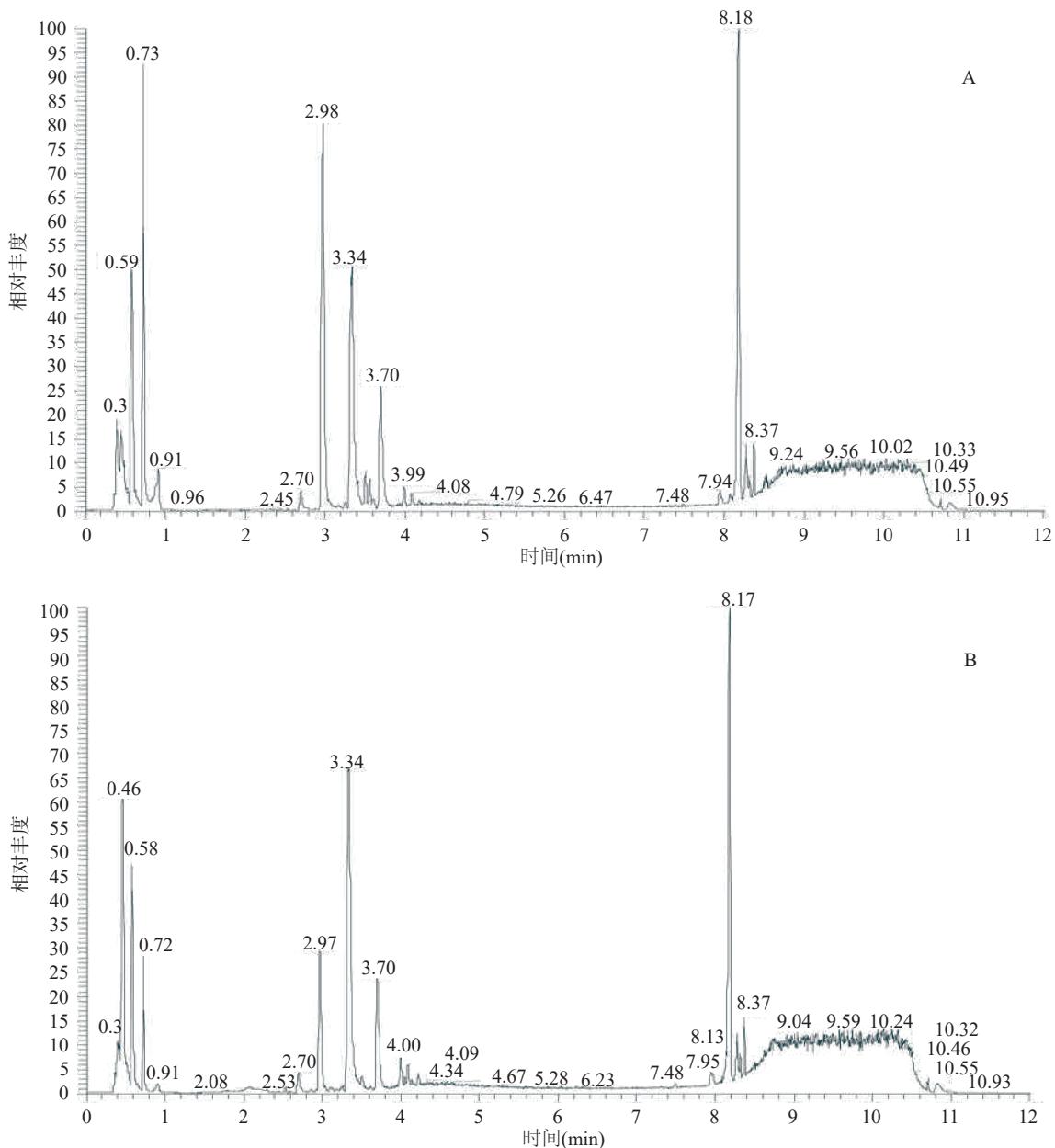


图 1 样品负离子模式下基峰图

Fig.1 Base peak map of samples in negative mode

注: A: 本地种; B: 引进种。

高, 这表明不同品种茶树样品在负离子模式下的出峰数量和相对丰度存在一定的差异。

## 2.2 多元统计分析

将负离子模式下收集到的数据进行 PCA 和 OPLS-DA 分析, 结果表明本地种和引进种样品呈现出明显的分离趋势(图 2)。在 PCA 得分图中, 主成分 1 和 2 的贡献值分别为 61.4% 和 23.8%, 样品累计贡献值超过 85%, 说明代表性较好。另外, 主成分分析也可以反映物质丰度的分布情况, 越相似的样品距离越近, 反之则越远。主成分分析中, 本地种样品主要分布在主成分 1 的负轴位置, 而引进种样品主要分布在主成分 1 的正轴位置, 并且不同品种间的样本距离较远, 这表明云雾茶本地种和引进种代谢物差异较大。OPLS-DA 得分图中, 各品种的样本划分

明确, 没有分散, 模型验证后参数值  $R^2X$  为 88.5%,  $R^2Y$  为 92.4%,  $Q^2$  为 87.1%, 值均接近 1, 说明负离子模式下具有较好的预测性和可靠性。

## 2.3 差异代谢物和代谢通路分析

OPLS-DA 载荷图可以直观地显示不同品种样本间的差异代谢物, 其中的各点代表不同的代谢物, 距离坐标原点越远越分散的为显著差异代谢物。本研究对鉴定到的 361 个代谢物进行差异性筛选, 标准为  $VIP \geq 1$ 、 $P < 0.05$  和  $FC \geq 2$  或  $FC \leq -2$ 。其中  $FC$  (fold change) 代表样本间代谢物的差异倍数, 即代谢物在本地种和引进种中含量的比值。结果共筛选到 14 个显著差异代谢物, OPLS-DA 载荷图见图 3, 其中包括 4 种黄酮醇类物质(1~4 号)、4 种酚酸类物质(5~8 号)、3 种黄酮糖苷类物质(9~11 号)、2 种儿茶

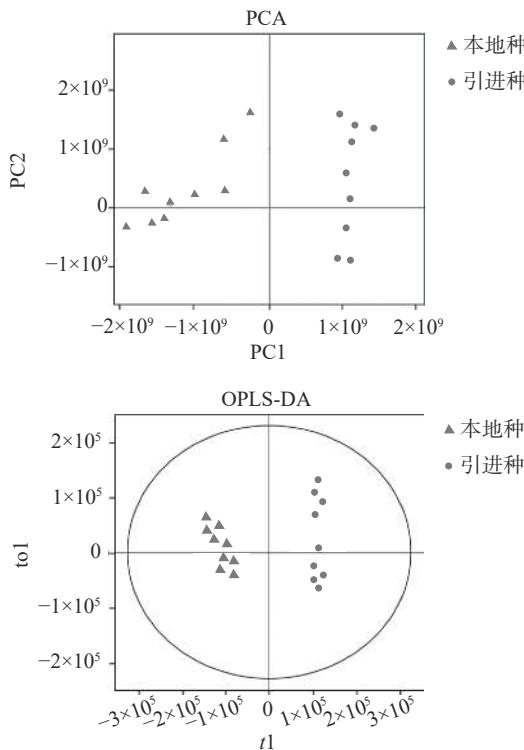


图 2 主成分分析和正交偏最小二乘判别分析

Fig.2 Principal component analysis and orthogonal least squares discriminant analysis

素(12~13 号)和 1 种原花青素 B1(14 号)(表 1), 均为茶树常见的次生代谢产物, 其中儿茶素是茶汤苦味的主要来源, 黄酮醇和黄酮糖苷类物质对于涩味贡献较大, 这些物质含量的多少直接决定茶叶的品质。

根据 14 种差异代谢物的相对丰度进行了热图分析(图 4)。结果显示儿茶素和原花青素 B1 在云雾茶本地种中含量较高, 而黄酮醇和黄酮糖苷类物质在引进种中含量较高。

另外, 利用 KEGG 数据库对 14 个差异代谢物

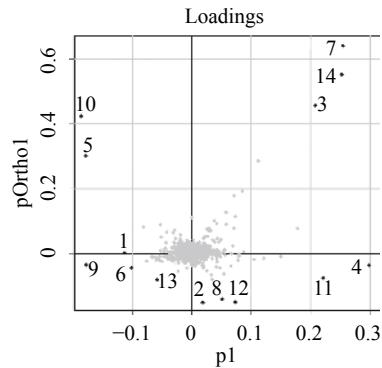


图 3 正交偏最小二乘判别分析载荷图

Fig.3 Loading plot of orthogonal least squares discriminant analysis

注: 代谢物编号对应表 1。

进行代谢通路分析(图 5, 图 6)。结果显示这些差异代谢物主要集中分布于苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸代谢途径 (phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis)、类黄酮代谢途径 (flavonoid biosynthesis) 以及黄酮和黄酮醇代谢途径中 (flavone and flavonol biosynthesis)。它们属于茶叶代谢的主要途径, 直接影响着决定茶叶品质关键物质的积累。首先, 4 种酚酸类差异代谢物集中在苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸代谢途径中(图 5), 这些物质含量的变化关系到苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸的积累, 间接影响茶叶的鲜味。其余 10 种差异代谢物分布于类黄酮代谢途径以及黄酮和黄酮醇代谢途径中(图 6), 这两个途径是类黄酮化合物合成的关键途径。类黄酮化合物主要包括黄酮醇、黄酮、儿茶素(黄烷-3-醇)、花青素和原花青素等, 在茶树中其含量约占鲜叶干重的 30%, 远高于其它物种<sup>[15]</sup>。在茶叶加工过程中, 这些化合物含量的差异是制作不同茶类的依据。如

表 1 不同云雾茶树品种的差异代谢物  
Table 1 Differential metabolites between two varieties

编号	代谢物	名称	分子式	保留时间(min)	质荷比(m/z)	VIP值	倍数值 $\log_2(FC)$
1	Myriletin	杨梅素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	3.47	319.04439	6.25	3.61
2	Dihydroquercetin	二氢槲皮素	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	3.59	303.05066	1.85	1.29
3	Quercetin	槲皮素	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	4.15	301.04953	9.47	4.27
4	Kaempferol	山奈酚	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	4.27	287.05467	3.81	8.36
5	Quinic acid	奎尼酸	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0.46	191.05578	21.92	-1.91
6	Phenylpyruvic acid	苯丙酮酸	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0.95	163.03995	2.26	-4.24
7	Caffeoyl quinic acid	咖啡酰奎宁酸	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	2.67	353.08747	2.01	2.07
8	Hydroxybenzoic acid	羟基苯甲酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3.33	137.02380	1.36	1.98
9	Quercetin-3-O-hexosyl(1-2)-deoxyhexosyl-7-O-hexoside	槲皮素-己糖苷	C <sub>41</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	3.41	771.19808	12.44	5.63
10	Kaempferol-3-Rhamnoside-7-Rhamnoside	山奈酚-鼠李糖苷	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub>	3.50	755.20307	10.39	2.06
11	Kaempferol-3-Galactoside-6-Rhamnoside-3-Rhamnoside	山奈酚-半乳糖苷-鼠李糖苷	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> O <sub>19</sub>	3.61	739.20836	5.53	-8.03
12	Epigallocatechin	表没食子儿茶素	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	10.72	305.06639	1.87	1.91
13	Epicatechin	表儿茶素	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	3.32	289.07144	25.45	2.41
14	Procyanidin B1	原花青素B1	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	3.18	577.13455	3.14	-1.68

注: 表中 $\log_2(FC)$ 表示对代谢物在本地种和引进种中含量的倍数值求 $\log_2$ 的对数。

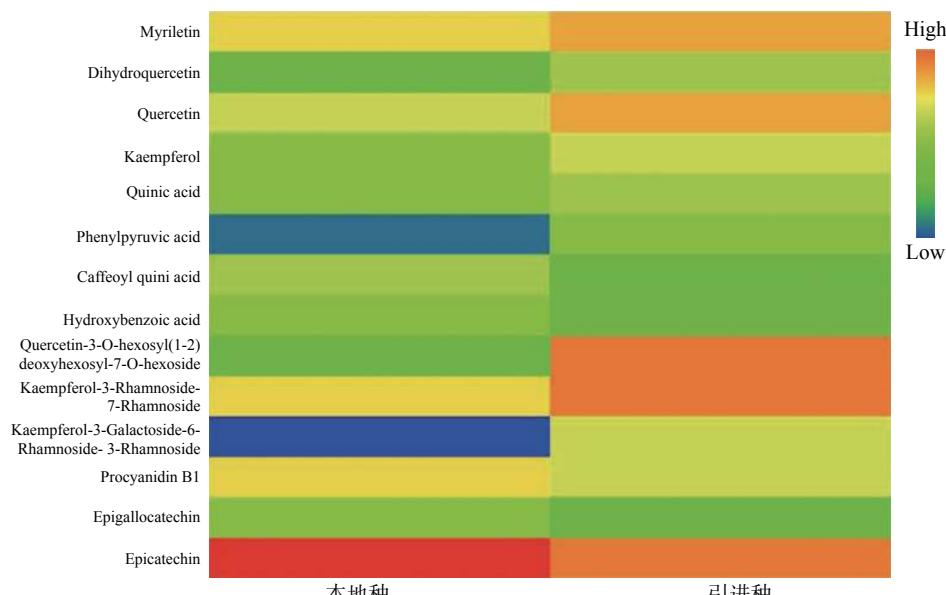


图 4 差异代谢物热图

Fig.4 Heat map of differential metabolites between two varieties

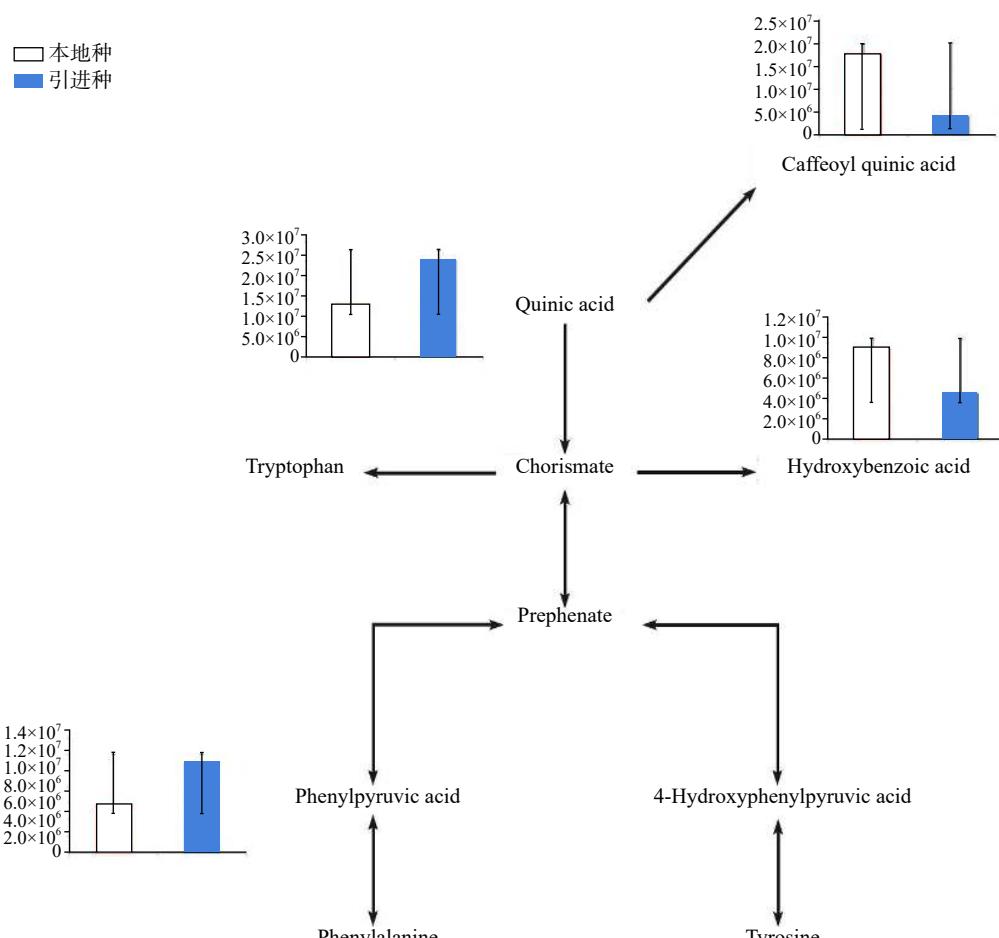


图 5 苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸代谢途径

Fig.5 Phenylalanine, tyrosine and tryptophan biosynthesis

注: 加粗的为差异代谢物, 柱状图代表物质相对丰度; 图 6 同。

Gai 等<sup>[16]</sup>利用代谢组学技术研究不同茶树品种代谢差异时发现 QN3 品种植类黄酮生物合成途径比较活跃, 特别是儿茶素组分的含量明显高于其它品种, 基于此认为 QN3 品种植是绿茶加工的良好原料。Li 等<sup>[17]</sup>

分析了适合绿茶和黑茶加工的不同茶树品种的代谢特点, 其中氨基酸和类黄酮类物质差异较大, 研究结果为不同茶树品种的加工提供参考依据。此外, Zeng 等<sup>[18]</sup>研究不同时期白茶叶片代谢组学时检测

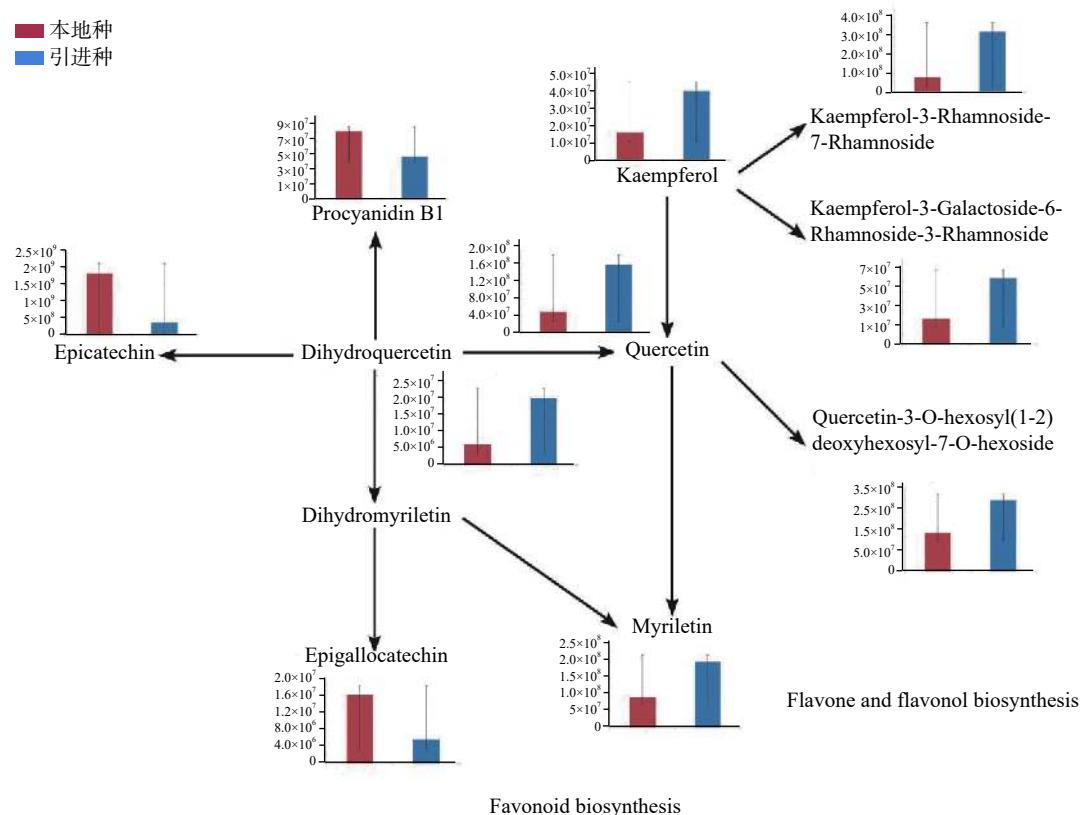


图 6 黄酮和黄酮醇代谢途径以及类黄酮代谢途径

Fig.6 Flavone and flavonol biosynthesis, and flavonoid biosynthesis

到很多差异代谢物都分布在黄酮和黄酮醇代谢途径中,尤其在叶片复绿期间黄酮醇和黄酮糖苷类物质含量增加显著。同样,已有报道表明较高含量的黄酮醇和黄酮糖苷类物质是白茶区别与其它类型茶叶的标志<sup>[15]</sup>。

云雾茶本地种生长在贵定云雾山中,这里海拔高,昼夜温差大,雨量充沛,云雾多,湿度较大。这些生态条件有利于含氮化合物和芳香类物质的积累,而涩味较重的黄酮醇和黄酮糖苷类物质含量则较低<sup>[19]</sup>。另外,茶叶中儿茶素、原花青素 B1、黄酮醇和黄酮糖苷类物质在代谢途径中存在共同前体(图 6),黄酮醇和黄酮糖苷组分合成的减少会相对的增加儿茶素和原花青素 B1 的积累。这些物质含量的差异对于茶叶加工至关重要。已有研究表明白茶与绿茶之间代谢物含量分布存在较大差异,儿茶素组分含量白茶低于绿茶,而黄酮醇和黄酮糖苷类则相反<sup>[20]</sup>。这是因为绿茶加工过程中高温杀青作用使多酚氧化酶等酶类活性钝化后儿茶素得以保留<sup>[21-22]</sup>,同时高温作用也会引起黄酮醇或黄酮糖苷类物质分解而导致含量降低<sup>[23-24]</sup>;而白茶全程萎凋的工艺特点使得叶片物理结构保持完整,酶活性未受破坏导致儿茶素组分较大幅度降低,非酯型儿茶素尤为明显,但是没有高温作用黄酮醇或黄酮糖苷类物质在白茶中得以保留<sup>[15,25]</sup>。花青素组分与儿茶素组分规律类似,大部分花青素组分在白茶中明显低于绿茶,因为花青素萎凋过程中含量会降低<sup>[26]</sup>。在本研究中,原花青素 B1 和

2 种非酯型儿茶素在云雾茶本地种中要高于引进种,而 3 种黄酮醇和 4 种黄酮糖苷物质在引进种中要高于本地种。鉴于此得出,云雾茶本地种更适合绿茶的加工,而引进种更适合白茶的加工。

### 3 结论

本文利用 UPLC-QTOF-MS 技术并结合多元统计方法分析了贵定云雾茶本地种和引进种之间的代谢差异,结果由于正离子模型参数不可靠且没有预测性,只在负离子模型下鉴定出 14 个显著差异代谢物。这些差异代谢物主要分布于苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸代谢途径、类黄酮代谢途径以及黄酮和黄酮醇代谢途径中。另外,不同茶树品种中差异代谢物含量变化分析表明云雾茶本地种更适合绿茶的加工,而引进种更适合白茶的加工,但这些差异代谢物含量变化的具体生理过程和机制还有待后续深入的研究。综上所述,本研究结果可为云雾茶的加工方法和良种选育提供理论依据。

### 参考文献

- [1] Guo X, Long P, Meng Q, et al. An emerging strategy for evaluating the grades of Keemun black tea by combinatory liquid chromatography-Orbitrap mass spectrometry-based untargeted metabolomics and inhibition effects on alpha-glucosidase and alpha-amylase [J]. *Food Chemistry*, 2018, 246: 74-81.
- [2] 王叶. 不同生境茶叶产量与品质形成的光合生理生态机制 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2018.
- [3] 赖全康. 气候变化对茶叶生长及品质的影响分析 [J]. 南方

- 农业, 2019, 13(9): 155–156.
- [ 4 ] Ji H G, Lee Y R, Lee M S, et al. Metabolic phenotyping of various tea (*Camellia sinensis* L.) cultivars and understanding of their intrinsic metabolism[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233(3): 321–330.
- [ 5 ] Dai W D, Xie D C, Lu M L, et al. Characterization of white tea metabolome: Comparison against green and black tea by a nontargeted metabolomics approach[J]. *Food Research International*, 2017, 96: 40–45.
- [ 6 ] 许国旺. 代谢组学-方法和应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 6.
- [ 7 ] Wei D, Qi D D, Yang T, et al. Non-targeted analysis using ultra performance liquid chromatography-quadruple time-of-flight mass spectrometry uncovers the effects of harvest season on the metabolites and taste quality of tea (*Camellia sinensis* L. )[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63: 9869–9878.
- [ 8 ] Hyung W R, Heung J Y, Ju H A, et al. Comparison of secondary metabolite changes in *Camellia sinensis* leaves depending on the growth stage[J]. *Food Control*, 2017, 73(8): 916–921.
- [ 9 ] Guillarme D, Casetta C, Bicchi C, et al. High throughput qualitative analysis of polyphenols in tea samples by ultra-high pressure liquid chromatography coupled to UV and mass spectrometry detectors[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(44): 6882–6890.
- [ 10 ] 王莹, 李岩, 王姝, 等. 低温胁迫下贵州云雾贡茶生长调节剂的变化[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(8): 99–102.
- [ 11 ] 肖正广. 贵定云雾贡茶的发展历史和文化渊源 [J]. *茶叶*, 2018, 44(4): 206–208.
- [ 12 ] Dai W, Yin P, Chen P, et al. Study of urinary steroid hormone disorders: Difference between hepatocellular carcinoma in early stage and cirrhosis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406: 4325–4335.
- [ 13 ] Dai W D, Wei C, Kong H W, et al. Effect of the traditional Chinese medicine tongxinluo on endothelial dysfunction rats studied by using urinary metabolomics based on liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2011, 56: 86–92.
- [ 14 ] Xia J, Sinelnikov I V, Han B, et al. MetaboAnalyst 3.0-making metabolomics more meaningful[J]. *Nucleic Acids Research*, 2015, 43: W251–W257.
- [ 15 ] 李鑫磊, 俞晓敏, 林军, 等. 基于非靶向代谢组学的白茶与绿茶、乌龙茶和红茶代谢产物特征比较 [J]. *食品科学*, 2020, 41(12): 197–203.
- [ 16 ] Gai Z G, Wang Y, Jang J, et al. The quality evaluation of tea (*Camellia sinensis*) varieties based on the metabolomics[J]. *Hortscience*, 2019, 54: 409–415.
- [ 17 ] Li J, Wang J Q, Yao Y F, et al. Phytochemical comparison of different tea (*Camellia sinensis*) cultivars and its association with sensory quality of finished tea[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 117: 108595.
- [ 18 ] Zeng C Z, Lin H Y, Liu Z X, et al. Analysis of young shoots of ‘Anji Baicha’ (*Camellia sinensis*) at three developmental stages using nontargeted LC-MS-based metabolomics[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(7): 1746–1757.
- [ 19 ] Lee J F, Lee B J, Chung J O, et al. Metabolomic unveiling of a diverse range of green tea (*Camellia sinensis*) metabolites dependent on geography[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 452–459.
- [ 20 ] Carloni P, Tiano L, Padella L, et al. Antioxidant activity of white, green and black tea obtained from the same tea cultivar[J]. *Food Research International*, 2013, 53: 900–908.
- [ 21 ] 陶湘辉, 陈常颂, 林郑和, 等. 茶叶 EGCG 在不同茶类加工过程的变化初探 [J]. 茶叶科学技术, 2010, 26(3): 27–30.
- [ 22 ] 王丽, 叶乃兴, 郑德勇, 等. 加工工艺对白茶、乌龙茶、红茶生化成分及抗氧化活性的影响 [J]. *福建茶叶*, 2016, 38(4): 4–7.
- [ 23 ] 李朋亮. 基于修饰代谢组学的绿茶中糖苷类品质成分研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
- [ 24 ] Fraser K, Lane G A, Otter D E, et al. Non-targeted analysis by LC-MS of major metabolite changes during the oolong tea manufacturing in New Zealand[J]. *Food Chemistry*, 2014, 151: 394–403.
- [ 25 ] Li X, Liu G J, Zhang W, et al. Novel flavoalkaloids from white tea with inhibitory activity against the formation of advanced glycation end products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66: 4621–4629.
- [ 26 ] 尹军峰, 闵航, 许勇泉, 等. 摊放环境对名优绿茶鲜叶茶多酚及儿茶素组成的影响 [J]. *茶叶科学*, 2008, 28(1): 22–27.