

基于多元统计分析方法的广东罗坑红茶香气品质研究

王秋霜, 吴华玲, 姜晓辉, 操君喜, 陈栋, 方华春

(广东省农业科学院饮用植物研究所/茶叶研究中心, 广东省茶树资源创新利用重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 为了研究广东罗坑红茶香气物质并确定其主要成分, 本研究采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气质联用技术(GC-MS)对罗坑不同地域的芦溪野生红茶、花蕉岩野生红茶、上坑野生红茶、上斜野生红茶、奖公茶红茶、瑶寨玉兰红茶和半山园茶红茶的香气组成进行了鉴定和统计分析。结果表明, 在罗坑红茶中共鉴定出 66 种香气化合物, 主要包含醛类、醇类、酯类、酮类和烷烃类等; 醇类和酯类是主导香气物质种类。SPSS 软件从 66 种香气化合物中提取了 6 个主成分, 其中前 5 个主成分的累积贡献率达 97.80%, 能够反应出罗坑红茶的香气特征。聚类分析的结果表明, 可以将 7 个不同地域的罗坑红茶香气类型分为两类: 一类具有显著的杏仁香特征, 另一类具有红茶典型的甜香特征。多元统计分析研究为红茶的香气质量评价提供了一种新的方法。

关键词: 红茶; 香气; 主成分分析; 聚类分析

文章编号: 1673-9078(2016)2-309-316

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.045

Multivariate Statistical Analysis of the Aroma Qualities of Black Tea from Luokeng Guangdong

WANG Qiu-shuang, WU Hua-ling, JIANG Xiao-hui, CAO Jun-xi, CHEN Dong, FANG Hua-chun

(Drinkable Plants Institute/Tea Research Center Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Tea Plant Resources Innovation & Utilization, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To detect the volatile aroma components in the black teas from Luokeng Guangdong and determine the main aroma components, headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used. The aromatic compounds in teas that were produced in different areas of Luokeng, including Luxi wild black tea, Huajiaoyan wild black tea, Shangkeng wild black tea, Shangxie wild black tea, Jiangong wild black tea, Yulan black tea, and Banshanyuan black tea were determined. A total of 66 aroma compounds were identified in Luokeng Guangdong wild black tea, including alcohols, esters, aldehydes, ketones, hydrocarbons, and others. Alcohols and esters were the dominant aroma substances. From the 66 aroma compounds, 6 principal components were extracted using an SPSS software program, and the total contribution of the first five principal components was 97.8%; thus these components reflected the aroma characteristics of Luokeng black tea. The results of a cluster analysis showed that the seven black tea samples from different regions of Luokeng could be divided into two clusters: one cluster with an obvious almond aroma character, and another cluster with the typical sweet aroma of black tea. This study, based on multivariate statistical analysis, provides a new method for the evaluation of black tea aroma quality.

Key words: black tea; aroma; principal component analysis; cluster analysis

茶叶香气品质是评价茶叶质量优劣的重要指标

收稿日期: 2015-05-18

基金项目: 现代农业产业技术体系专项资金(CARS-23); 国家星火计划项目(2011GA780012); 广东省科技计划项目(粤科规财字[2014]208号); 英德市科技计划项目(英经信字[2014]65号)

作者简介: 王秋霜(1978-), 女, 博士, 副研究员, 从事茶叶质量与安全研究

通讯作者: 陈栋(1961-), 男, 博士, 研究员, 从事茶树育种工作; 方华春(1967-), 男, 副研究员, 从事茶树育种相关工作

之一, 也是消费的重要导向之一^[1~2]。红茶因其独特的花香、甜香、蜜糖香而受到大众的追捧, 成为国际茶叶市场的主销茶类^[4]。红茶的特征香气是由芳樟醇、橙花醇、壬醛、水杨酸甲酯、紫罗酮等多种香气物质有共同贡献的^[3]。目前, 研究领域已经发现的香气物质七百多种, 其呈香特征及香气阈值各有不同; 茶叶香气成分复杂多样、互相作用给香气研究带来了难度^[1], 如何在数百种香气物质中找到主要香气成分并客观评价茶叶的香气品质是茶叶香气研究领域面临的重

要课题。

目前,主成分分析法已在多种蔬菜、作物和茶叶、水果等香气质量研究中得以应用^[5-9]。在茶叶上的应用主要包括:早期评价广东乌龙茶香气的主要成分^[10],白茶香气质量评价模型的构建^[11];云南工夫红茶香气质量评价^[12]等等。任洪涛等^[12]从云南红茶中抽取了4个主要香气成分,第1主成分是具有青香特征的物质;第2主成分是具有花木香特征物质;第3主成分是具有青甜香特征的香气物质;第4主成分是青香和花香类物质。该研究认为可以通过主成分分析和聚类分析将云南红茶进行分类和分级。茶叶香气物质是一组复杂、庞大的数据群,通过主成分分析可将主要成分抽取出来,结合香气物质的呈香特征综合判断茶叶的主要香气物质。研究人员在广东省韶关市罗坑省级自然

保护区发现了野生茶树,并采集了七个不同山头的茶树鲜叶加工红茶,制得的红茶香气独特。本研究拟采用主成分分析和聚类分析对罗坑野生红茶香气开展研究,以期对广东罗坑野生红茶香气品质进行综合质量评价。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验样品均来自广东韶关罗坑镇,详细信息见表1所示。茶树鲜叶采摘后按照红茶的制作方法生产红茶,即:

茶树鲜叶→萎凋→揉捻→发酵→干燥→成品茶

表1 实验的红茶样品

Table 1 Black tea samples examined in this study

编号	样品名称	嫩度	类别	品种	产地	生产时间
1	芦溪野生红茶		野生型			
2	花蕉岩野生红茶		野生型			
3	上坑野生红茶		野生型			
4	上斜野生红茶	1芽1叶到2叶初展	野生型	群体种	广东韶关曲江罗坑	2012年4月
5	奖公茶红茶		野生型			
6	瑶寨玉兰红茶		栽培型			
7	半山园茶红茶		栽培型			

1.2 仪器设备

TRACE DSQ 气质联用仪(美国 Thermo Finnigan); HHS 型恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司医疗设备厂); SPME 萃取柄(手柄)和 DVB/CAR/PDMS-50/30um 萃取头(美国 Supleco 公司); BS110s 电子分析天平(德国 Sartorius 仪器公司); ZMQS5001 型 Millipore 纯水仪(美国)。

1.3 实验方法^[3]

采用顶空固相微萃取(HS-SPME)方法对茶叶香气物质进行吸附提取。具体参照文献3的方法,提取结束后采用 GC-MS 进行分析。

GC 条件:采用 HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm ID×0.25 μm 膜厚);进样口温度为 230 °C;升温程序参考文献1和3的方法^[1,3];进样后于 230 °C 解吸 5 min。MS 条件:电离方式为 EI;离子源温度为 230 °C;电子能量为 70 eV;扫描范围:50~650 amu;载气为高纯 He(纯度>99.999%),流速 1 mL/min,不分流;电子倍增管电压为 1800 V,总离子流强度为 100 mA。

1.4 定性与定量方法

利用谱库和文献描述对得到的质谱图进行串连检索,以各香气组分的峰面积占总面积之比值表示组分相对含量。定性分析:在随机 Xcalibur 工作站 NIST 标准谱库上检索匹配,并结合红茶香气相关文献报道、各香气成分的相对保留时间等进行最后的定性。香气数据结果以三次处理的平均值计。

1.5 数据分析方法

考察广东罗坑野生红茶香气的 66 项指标,采用 SPSS20.0 软件进行数据分析,由红茶样品的香气物质含量构成主成分分析的相关矩阵,进行主成分分析,获得相关矩阵的特征根及其贡献率,确定提取主成分的数量。根据特征向量确定主成分的线性关系表达式;进而明确样品的主成分得分;然后再采用系统聚类法中的组内联接法对 7 个样本进行聚类。

2 结果与分析

2.1 广东罗坑红茶香气种类及含量

广东罗坑野生与栽培型红茶各种香气组分相对含量 (x1、x2、x3.....x66) 如表 2 所示。研究共鉴定出 66 种挥发性芳香族化合物, 其中醇类化合物 12 种、醛类化合物 15 种、酯类化合物 10 种、烯类化合物 5 种、烷烃类化合物 7 种、酮类化合物 6 种、酸类化合物 1 种, 其他化合物 10 种。含量最高的 7 种化合物分别为香叶醇、苯甲醛、 β -芳樟醇、水杨酸甲酯、

苯乙醛、脱氢芳樟醇、 β -紫罗酮, 它们占香气总量的 75% 以上。这些检出的香气物质都是茶叶中典型的香气物质^[12], 也在前期的红茶香气研究中得到类似结果^[3]。值得注意的是, 表 2 中芦溪和花蕉岩野生红茶香气中苯甲醛含量显著高于其他罗坑红茶 (42.14% 和 50.68%), 也显著高于国内名优红茶^[3]。苯甲醛是杏仁香特征的主要体现^[13]。

表 2 广东野生红茶部分香气物质组成及含量 (单位: %)

Table 2 Aroma composition and content in wild black tea samples from Guangdong

名称/含量	香气代码	1	2	3	4	5	6	7
庚醛	X1	0.04	0.07	0.07	0.06	0.01	0.02	0.01
2-庚烯醛	X2	0.01	-	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02
苯甲醛	X3	42.14	50.68	4.70	19.64	5.30	5.11	3.92
1-辛烯-3-醇	X4	0.17	0.08	0.03	0.04	0.17	0.31	0.23
辛醛	X5	0.04	0.06	0.12	0.14	0.06	0.01	0.04
反-2-反-4-庚二烯醛	X6	1.04	1.48	1.45	1.74	0.66	0.61	1.02
2-乙基己醇	X7	-	-	-	-	0.31	0.19	0.14
苯乙醛	X8	3.67	2.6	5.57	6.09	8.18	6.21	6.37
反-2-辛烯醛	X9	0.33	0.26	0.42	0.48	0.39	0.57	0.44
β -芳樟醇	X10	7.43	4.79	20.25	8.56	11.5	13.15	14.05
脱氢芳樟醇	X11	3.55	2.48	3.31	4.3	6.53	7.51	4.58
2-壬烯醛	X12	0.59	0.51	0.61	0.67	0.51	0.72	0.46
顺- β -萜品醇	X13	0.42	0.32	-	0.01	0.08	0.03	0.09
反-丁酸-3-己烯酯	X14	0.06	-	0.07	0.05	0.33	0.11	0.25
茶	X15	0.13	0.11	0.15	0.22	0.32	0.28	0.43
水杨酸甲酯	X16	7.37	3.8	10.00	8.94	13.14	7.55	14.45
α -萜品醇	X17	0.04	0.01	0.02	0.10	1.05	0.95	0.85
藏红花醛	X18	0.18	0.13	0.20	0.27	0.16	0.14	0.42
癸醛	X19	0.40	0.37	0.65	0.69	0.46	0.66	0.71
β -环柠檬醛	X20	0.94	0.79	1.39	1.49	1.14	1.03	1.16
顺-3-己烯异戊酸酯	X21	0.06	0.09	0.03	0.09	0.24	0.60	0.39
3,7-二甲基-2,6-二辛烯醛	X22	0.60	0.45	0.79	0.51	0.51	0.50	0.36
香叶醇	X23	17.44	16.27	31.09	23.27	29.38	33.04	29.32
反-2-癸烯醛	X24	0.26	0.37	0.42	0.73	0.23	0.39	0.51
顺-柠檬醛	X25	1.31	1.08	1.77	1.39	1.71	1.72	1.12
4-乙基愈创木酚	X26	0.20	0.19	0.22	0.29	0.05	-	0.01
香芹酚	X27	-	0.01	-	0.07	0.08	0.09	0.14
吡嗪	X28	0.09	0.04	0.07	0.13	0.13	0.10	0.09
反-2,4-癸二烯醛	X29	0.13	0.25	0.21	0.36	0.07	0.09	0.12
1-甲基茶	X30	0.19	0.12	0.27	0.49	0.37	0.26	0.20
2,6-二甲氧基苯酚	X31	0.01	0.03	0.11	0.08	0.08	0.08	0.10
丁子香酚	X32	0.01	0.01	0.02	0.02	0.11	0.04	0.06
乙酸橙花酯	X33	0.21	0.17	0.38	0.66	0.62	0.32	0.32
顺-己酸-3-己烯酯	X34	0.28	0.23	0.24	0.3	0.44	0.79	0.62

转下页

接上页

反-2-己烯己酸酯	X35	0.20	0.14	0.19	0.29	0.39	0.48	0.48
十四烷	X36	0.46	0.59	0.55	0.94	0.49	0.5	0.46
6,10-二甲基-十一烷-2-酮	X37	0.03	0.05	0.05	0.09	0.1	0.05	0.03
β -愈创烯	X38	0.12	0.13	0.14	0.26	0.14	0.11	0.13
α -紫罗酮	X39	1.15	1.44	1.76	2.07	1.51	0.88	0.84
β -丁香烯	X40	0.04	0.02	0.03	0.06	0.03	0.08	0.04
1,6-二甲基萜	X41	0.04	0.03	0.05	0.06	0.09	0.07	0.06
β -雪松烯	X42	0.05	0.05	0.07	0.06	0.04	0.04	0.07
β -紫罗醇	X43	0.09	0.09	0.12	0.17	0.11	0.18	0.15
反-香叶基丙酮	X44	0.67	0.85	0.94	1.09	1.02	1.37	1.11
2,6-二叔丁基苯醌	X45	0.10	0.14	0.18	0.18	0.1	0.08	0.12
β -紫罗酮	X46	2.97	3.53	4.35	4.6	3.67	3.08	3.88
2,3-环氧- β -紫罗酮	X47	0.33	0.44	0.25	0.51	0.23	0.2	0.26
2,6,10-三甲基十四烷	X48	0.2	0.27	0.31	0.46	0.24	0.32	0.34
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	X49	0.45	0.48	0.62	0.69	0.62	0.57	0.76
δ -杜松烯	X50	0.21	0.27	0.37	0.47	0.55	1.80	0.61
L-菖薄烯	X51	0.14	0.13	0.24	0.26	0.33	1.30	0.32
二氢猕猴桃内酯	X52	0.26	0.38	0.43	0.42	0.23	0.19	0.20
反-橙花叔醇	X53	0.57	0.53	0.89	1.16	1.99	1.49	2.21
2,6,10-三甲基十四烷	X54	0.06	0.10	0.10	0.15	0.06	0.06	0.07
十六烷	X55	0.50	0.56	0.60	1	0.61	0.46	0.48
α -雪松醇	X56	0.58	0.39	1.26	0.79	0.79	0.58	0.84
茉莉酮酸甲酯	X57	0.01	-	-	0.03	0.08	0.15	0.04
杜松醇	X58	0.21	0.23	0.27	0.39	0.31	0.80	0.37
十七烷	X59	0.13	0.14	0.21	0.25	0.25	0.23	0.19
2,6,10-三甲基十四烷	X60	0.16	0.21	0.23	0.28	0.16	0.12	0.15
十八烷	X61	0.12	0.14	0.15	0.22	0.15	0.15	0.2
6,10,14-三甲基-十烷-2-酮	X62	0.10	0.13	0.11	0.15	0.14	0.10	0.10
邻苯二甲酸二丁酯	X63	0.27	0.26	0.29	0.36	0.42	0.46	0.48
2-甲基十五酸甲酯	X64	0.21	0.19	0.22	0.28	0.33	0.29	0.48
植醇	X65	-	-	-	0.02	0.04	0.04	0.03
十六酸	X66	0.25	0.23	0.28	0.37	0.43	0.58	1.53

分类合计								
醛类		51.68	59.10	18.40	34.27	19.40	17.80	16.68
醇类		30.50	25.19	57.24	38.81	52.26	58.27	52.86
酯类		8.93	5.26	11.85	11.42	16.22	10.94	17.71
碳氢类		2.55	2.87	3.47	5.18	3.83	5.78	3.75
酚类		0.67	0.72	0.97	1.15	0.94	0.78	1.07
酮类		5.35	6.58	7.64	8.69	6.77	5.76	6.34
杂环类		0.09	0.04	0.07	0.13	0.13	0.10	0.09
酸类		0.25	0.23	0.28	0.37	0.43	0.58	1.53

注：“-”表示未检出。

广东罗坑红茶感官审评结果如表3所示。可以看出，芦溪和花蕉岩野生红茶具有明显的杏仁香特征，

评分最高，与GC-MS的检测结果一致。这种杏仁香特征可能与挥发性精油中苯甲醛含量有关，有研究

表明, 苯甲醛也是杏仁中主要的香气物质^[13]。

2.2 广东罗坑野生红茶主成分分析和聚类分

析结果

表3 罗坑红茶样品感官审评结果

Table 3 Sensory evaluation of Luokeng black tea samples

编号	名称	香气	香气评分
1	芦溪野生红茶	杏仁香悠长持久	95
2	花蕉岩野生红茶	杏仁香浓郁持久	95
3	上坑野生红茶	红芒果香, 香味丰富	93
4	上斜野生红茶	甜香浓郁, 持久	94
5	奖公茶红茶	甜香较清长	91
6	瑶寨玉兰红茶	甜花香持久	92
7	半山园茶红茶	甜香浓郁持久	93

2.2.1 主导香气物质种类

以7个样本的8类香气物质的相对总量为变量,

表5 香气物质种类主成分的特征向量

Table 5 Eigenvectors of the principal components of aroma substances

成份	醛类	醇类	酯类	碳氢类	酚类	酮类	杂环类	酸类
1	-0.92	0.83	0.88	0.63	0.80	0.36	0.67	0.59
2	0.22	-0.28	-0.29	0.28	0.42	0.86	0.29	-0.55
3	0.15	-0.26	0.24	-0.56	0.42	0.29	-0.28	0.42

2.2.2 主导香气物质成分

以7个样本66种香气成分的相对含量为变量进行主成分分析, 相关矩阵的特征值和特征向量如表6、7所示。由表6可知, 前5个主成分的累积贡献率达97.80%, 表明提取的这5个主成分可以解释出这66个香气成分总信息的97.80%, 基本包含了原指标所具有的信息。由表2和表3可知, 第一主成分主要反映信息为反-2-己烯己酸酯、邻苯二甲酸二丁酯、 α -萜品醇、植醇、顺-己酸-3-己烯酯、脱氢芳樟醇, 其中反-2-己烯己酸酯的特征向量分值最大(0.97); 其次是邻苯二甲酸二丁酯, 其特征向量分值为0.96。第一主成分表达了以上述香气物质为代表的具有芳香气味、花草香香味类化合物。第二主成分主要反映信息为 β -紫罗酮、 β -环柠檬醛、 β -愈创烯等为代表的香气物质, 其中 β -紫罗酮的特征向量分值最大(0.93), 其次是 β -环柠檬醛(特征向量分值为0.93)。因此, 第二主成分表达了以这两种物质为代表的具有木香和果香的香气化合物。第三主成分主要反映信息为2-壬烯醛、 β -丁香烯、L-菖薄烯, 以顺-2-壬烯醛的特征向量分值最大(0.84)。因此, 第三主成分表达了以2-壬烯醛、 β -丁香烯为代表的具有清瓜香、木香香气的化合物。

利用SPSS20.0软件进行主成分分析, 相关矩阵的特征值如表4所示, 特征向量如表5所示。由表4可知, 前3个香气种类主成分的累计方差贡献率达85.43%, 基本包含了主导的香气物质种类信息。可以看出, 第1主成分方差贡献率最高为53.47%, 主要综合了酯类和醇类的含量信息。第2主成分代表了酮类含量信息, 第3主成分代表了酚类含量信息。由此可见, 罗坑红茶香气的主导物质主要为醇类和酯类化合物。

表4 香气物质种类主成分的特征值

Table 4 Eigenvalues of the principal components of aroma substances

主成分	特征值	方差贡献率%	累计方差贡献率%
1	4.28	53.47	53.47
2	1.58	19.76	73.24
3	0.98	12.19	85.43
4	0.66	8.25	93.67
5	0.50	6.22	99.90
6	0.01	0.11	100

第四主成分主要反映信息为2-庚烯醛、 β -雪松烯、癸醛、 β -芳樟醇, 以2-庚烯醛的特征向量分值最大(0.67), 第四主成分表达了以上述香气物质为代表具有花香、木香特征的化合物。第五主成分主要反映信息为2,3-环氧- β -紫罗酮(特征向量分值最大, 0.54)、反-2-癸烯醛为代表的具有禽肉香味的化合物。这五个主成分能够反映出罗坑红茶样品的主要香气特征。

表6 香气主成分分析的特征值

Table 6 Eigenvalues from the principal component analysis of aroma components

主成分	特征值	方差贡献率%	累计方差贡献率%
1	27.20	41.21	41.21
2	17.87	27.08	68.29
3	7.16	10.85	79.15
4	6.22	9.43	88.58
5	6.10	9.23	97.80
6	1.45	2.20	100

根据表7, 得到五个主成分的线性组合表达式:

$$F1 = -0.88X1 + 0.41X2 + \dots + 0.93X65 + 0.64X66; \quad (1)$$

$$F2 = 0.28X1 + 0.27X2 + \dots + 0.12X65 + 0.03X66; \quad (2)$$

$$F3 = 0.18X1 - 0.19X2 + \dots + 0.14X65 - 0.60X66; \quad (3)$$

$$F4 = -0.25X1 + 0.67X2 + \dots - 0.29X65 + 0.23X66; \quad (4)$$

$$F5 = -0.10X1 - 0.51X2 + \dots + 0.12X65 + 0.43X66; \quad (5)$$

根据各个主成分的方差贡献率得到加权主成分得分表达式, 即:

$$F = 0.41F1 + 0.27F2 + 0.11F3 + 0.09F4 + 0.09F5 \quad (6)$$

将各个香气组分含量代入上述五个主成分表达式(方程 1-5)中, 得到该批红茶样品的主成分得分(表 8)。

表 7 香气主成分的特征向量

Table 7 Eigenvectors from the principal component analysis of aroma components

香气代码	1	2	3	4	5	香气代码	1	2	3	4	5
X1	-0.88	0.28	0.18	0.25	-0.10	X34	0.92	-0.17	0.16	0.22	0.23
X2	0.41	0.27	-0.19	0.67	-0.51	X35	0.97	0.06	-0.03	0.01	0.21
X3	-0.80	-0.43	0.15	-0.16	0.36	X36	-0.35	0.80	0.34	-0.13	0.32
X4	0.79	-0.54	0.13	0.11	0.22	X37	0.12	0.56	0.30	-0.72	-0.19
X5	-0.49	0.84	-0.07	-0.06	-0.21	X38	-0.24	0.87	0.15	-0.24	0.27
X6	-0.77	0.57	-0.09	0.16	0.20	X39	-0.54	0.73	0.15	-0.30	-0.26
X7	0.84	-0.16	-0.01	-0.46	-0.17	X40	0.53	0.21	0.64	0.32	0.26
X8	0.79	0.44	-0.08	-0.30	-0.29	X41	0.82	0.27	0.08	-0.43	-0.26
X9	0.72	0.44	0.37	0.36	0.01	X42	-0.23	0.49	-0.65	0.52	0.04
X10	0.42	0.31	-0.27	0.51	-0.63	X43	0.62	0.54	0.33	0.34	0.31
X11	0.89	-0.02	0.40	-0.18	-0.10	X44	0.79	0.33	0.33	0.21	0.17
X12	0.06	0.28	0.84	0.36	-0.12	X45	-0.58	0.75	-0.19	0.18	-0.08
X13	-0.56	-0.74	-0.07	-0.17	0.23	X46	-0.17	0.93	-0.28	0.02	-0.07
X14	0.75	-0.02	-0.44	-0.46	-0.18	X47	-0.71	0.38	0.14	-0.21	0.54
X15	0.87	0.15	-0.39	-0.10	0.24	X48	0.11	0.87	0.14	0.22	0.40
X16	0.65	0.31	-0.62	-0.16	-0.19	X49	0.53	0.70	-0.44	0.07	0.16
X17	0.95	-0.14	-0.04	-0.24	0.01	X50	0.75	-0.09	0.56	0.31	0.08
X18	0.28	0.39	-0.69	0.22	0.43	X51	0.70	-0.12	0.61	0.33	0.02
X19	0.51	0.67	-0.07	0.52	0.10	X52	-0.78	0.56	0.07	0.10	-0.16
X20	0.13	0.93	-0.09	0.11	-0.25	X53	0.89	0.19	-0.36	-0.21	0.09
X21	0.89	-0.21	0.22	0.20	0.25	X54	-0.51	0.80	0.14	0.03	0.24
X22	-0.38	0.16	0.14	0.29	-0.83	X55	-0.30	0.86	0.21	-0.31	0.15
X23	0.81	-0.30	-0.02	0.27	-0.41	X56	0.12	0.58	-0.40	0.29	-0.63
X24	-0.06	0.82	0.03	0.28	0.50	X57	0.85	-0.12	0.52	-0.04	0.02
X25	0.39	0.22	0.41	0.03	-0.80	X58	0.71	0.04	0.59	0.33	0.16
X26	-0.87	0.43	0.13	0.00	-0.05	X59	0.59	0.70	0.25	-0.22	-0.23
X27	0.84	0.22	-0.21	-0.08	0.44	X60	-0.66	0.75	0.02	-0.06	0.02
X28	0.53	0.47	0.19	-0.48	-0.03	X61	0.25	0.81	-0.20	0.02	0.49
X29	-0.66	0.66	0.15	0.07	0.31	X62	-0.26	0.57	0.18	-0.71	0.08
X30	0.21	0.82	0.28	-0.37	-0.12	X63	0.96	0.15	-0.08	-0.02	0.23
X31	0.56	0.64	-0.25	0.27	-0.28	X64	0.75	0.17	-0.54	-0.03	0.33
X32	0.73	0.01	-0.26	-0.58	-0.22	X65	0.93	0.12	0.14	-0.29	0.12
X33	0.30	0.77	0.10	-0.51	-0.18	X66	0.64	0.03	-0.60	0.23	0.43

由表 8 可知, 第一主成分值最高的是瑶寨玉兰红茶, 其次是半山园茶红茶, 说明 7 个样品中瑶寨玉兰红茶和半山园茶红茶具有第一主成分的性质是最强的, 即这两种茶具有的芳香气味、薄荷味和丁香味比其他茶类的更加浓郁; 第二主成分值最高的是上斜野

生红茶, 说明上斜野生红茶比其他六种红茶具有更显著的木香-果香特征; 第三主成分值最高的是瑶寨玉兰红茶, 说明青香、黄瓜香等香气特征在瑶寨玉兰红茶中最明显; 第四主成分值最高的是上坑野生红茶, 说明该红茶的木花香气味相对其他六种茶类更为突出;

第五主成分值最高的是芦溪野生红茶,说明果香、肉香味在芦溪野生红茶中最显著。

表 8 红茶样品主成分得分

Table 8 Principal component scores for black tea samples

	芦溪野生红茶	花焦岩野生红茶	上坑野生红茶	上斜野生红茶	奖公野生红茶	瑶寨玉兰红茶	半山园茶红茶
F1	-4.15	-6.64	-2.87	-2.34	4.25	6.74	5.00
F2	-4.95	-3.19	2.79	7.77	-0.34	-2.13	0.05
F3	0.11	0.27	-1.16	1.73	-0.54	4.17	-4.58
F4	-0.07	-0.63	2.82	-0.95	-4.67	2.12	1.37
F5	4.36	-3.77	-0.85	1.35	-0.59	-0.62	0.10
F	-4.69	-13.95	0.73	7.56	-1.88	10.28	1.96

2.2.3 聚类分析结果

根据 2.2.2 中方程 6 公式、利用平均联接(组内)法对罗坑红茶样品的五个主成分得分进行聚类分析。聚类的树状图如图 1 所示:

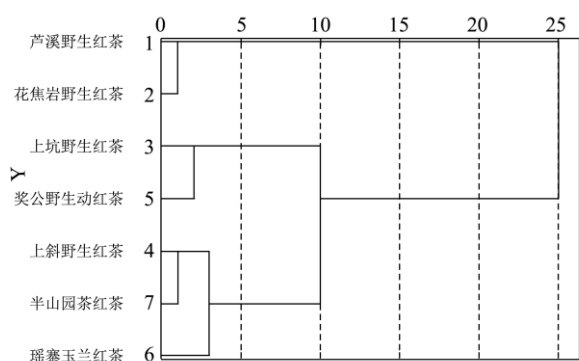


图 1 罗坑红茶组内聚类分析树状图

Fig.1 Dendrogram of clustering analysis within the Luokeng black tea group

由树状图(图 1)结合红茶样品的香气感官审评结论(表 3)可以把 7 个样品分成两大类:第一大类为芦溪野生红茶和花焦岩野生红茶,从感官审评的结果来看它们都具有显著的杏仁香特征,而芳香气味、花、木香等特征较弱;第二类为剩余的五个样品,它们具有红茶典型的花、果、甜香等特征,与第一类相比都不具有杏仁香特征。聚类的结果说明,通过香气主成分的聚类分析,可以将不同香气特征的红茶样品进行分类,进而反映出不同红茶样品的香气风格。一般来说,茶叶的感官审评容易受到主观因素的影响,导致审评分数差异较大;而目前对茶叶香气成分的研究过多注重数据的比较,缺乏综合的统计分析^[2]。而本研究通过聚类分析可以将不同香气类型的红茶样品进行分类,为类似相关研究提供了良好的、可操作的分析依据。

3 结论

3.1 从广东罗坑红茶中检测出 66 种香气物质, 主要包含醛类、醇类、酯类、酮类和烷烃类等。香气种类

的主成分分析结果表明,酯类和醇类是主导香气物质。香气物质的 SPSS 分析结果表明,从 66 种香气物质中提取了 6 个主成分,其中前 5 个主成分的累积贡献率达 97.80%,能够反应出罗坑红茶的香气特征。聚类分析的结果表明,可以将 7 个不同地域的罗坑红茶香气类型分为两类:一类具有显著的杏仁香特征,另一类则具有红茶典型的木甜花香特征。聚类分析的结果与感官审评的结果一致。

3.2 综上所述,主成分分析法能对广东罗坑红茶香气进行综合评价,科学、客观地找出罗坑红茶香气的主要化合物,综合判断样品的香气特征。聚类分析则可以将不同呈香特征的样品进行分类。因此,多元统计分析可以作为茶叶香气质量评价的一种新方法。

参考文献

[1] 叶国注,江用文,尹军峰,等.绿茶香气 HS-SPME 提取方法研究[J].中国茶叶,2009,10:16-19
YE Guo-zhu, JIANG Yong-wen, YIN Jun-feng, et al. Research on extraction method of green tea aroma [J]. China Tea, 2009, 10:16-19

[2] 任洪涛,周斌,秦太峰,等.基于多元统计分析的云南红茶香气质量评价[J].现代食品科技,2013,29(12):3006-3014
REN Hong-tao, ZHOU Bin, QIN Tai-feng, et al. Aroma quality evaluation of Yunnan black tea by multiple statistics analysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 3006-3014

[3] 王秋霜,陈栋,许勇泉,等.中国名优红茶香气成分的比较研究[J].中国食品学报,2013,13(1): 195-200
WANG Qiu-shuang, CHEN Dong, XU Yong-quan, et al. Study on the aroma components in Chinese famous black tea [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(1): 195-200

[4] 陈栋,卓敏.半个世纪以来中国红茶生产和贸易的演变与发展策略思考[J].中国茶叶,2009,1:4-6
CHEN Dong, ZHUO Min. Think of the changing and

- developing strategy of Chinese black tea production and trade [J]. *China Tea*, 2009, 1: 4-6
- [5] Gosetti F, Chiuminatto U, Mazzucco E, et al. Ultra-high-performance liquid chromatography/tandem high-resolution mass spectrometry analysis of sixteen red beverages containing carminic acid: Identification of degradation products by using principal component analysis/discriminant analysis [J]. *Food Chemistry*, 2015, 167(15): 454-462
- [6] FU Y, Toyoda K, Ihara I. Application of ATR-FTIR spectroscopy and principal component analysis in characterization of 15-acetyldeoxynivalenol in corn oil [J]. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*, 2014, 7(4):163-168
- [7] Cheng H, Chen J, Li X, et al. Differentiation of the volatile profiles of Chinese bayberry cultivars during storage by HS-SPME-GC/MS combined with principal component analysis [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2015, 100(2): 59-72
- [8] Finnegan E, O'Beirne D. Characterising and tracking deterioration patterns of fresh-cut fruit using principal component analysis Part I [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2015, 100(2): 73-80
- [9] Gao Q, Yu L, Chen L, et al. Data discriminant analysis of aroma characteristics of tobacco based on DHS-GC/MS volatile data [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2012, 29(3): 309-312
- [10] 戴素贤,谢赤军,陈栋,等.七种高香型乌龙茶香气成分的主成分分析[J].*华南农业大学学报*,1999, 20(1):113-117
DAI Su-xian, XIE Chi-jun, CHEN Dong, et al. Principal component analysis on aroma constituents of seven high-aroma pattern oolong teas [J]. *Journal of South China Agricultural University*, 1999, 20(1): 113-117
- [11] 郭丽,蔡良绥,林智,等.基于主成分分析法的白茶香气质量评价模型构建[J].*热带作物学报*,2010, 31(9):1606-1610
GUO Li, CAI Liangsui, LIN Zhi, et al. Modeling of aroma quality evaluation in white tea based on principal component analysis [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2010, 31(9): 1606-1610
- [12] Yang Z, Baldermann S, Watanabe N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. *Food Research International*, 2013, 53(2): 585-599
- [13] Lu X, Lee J, Zhang G, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almond (*Prunus dulcis*) [J]. *Food Chemistry*, 2014, 151(15): 31-39