

基于多元统计分析的云南红茶香气质量评价

任洪涛¹, 周斌¹, 秦太峰¹, 夏凯国¹, 方林江²

(1. 云南省香料研究开发中心, 云南昆明 650051) (2. 临沧市茶叶科学研究所, 云南临沧 677000)

摘要: 为综合评价云南红茶香气质量, 采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取30个云南工夫红茶样品中的香气物质并用GC/MS分析其香气成分, 测定了主要香气成分的相对含量, 并进行了感官审评。以16个主要香气成分的相对含量为指标, 应用多元线性回归分析、主成分和聚类分析对样品进行综合质量评价研究。结果表明, 云南工夫红茶的品质与正己醛、青叶醛、苯乙醛、芳樟醇氧化物、芳樟醇、香叶醇、 β -紫罗酮的含量密切相关, 相关方程为: $Y=88.027+0.53X_1-0.596X_2-0.239X_3+0.246X_4+0.12X_5-0.052X_6-5.615X_7$, 复相关系数 $R^2=0.902$ 。通过对16个主要香气成分的主成分分析, 表明4个主成分的方差累计贡献率达到77.156%, 基本能够反映云南红茶的香气特征。通过聚类分析, 可以将不同来源的云南工夫红茶进行分类, 证明该方法可作为云南红茶分类分级的有效方法。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: 云南红茶; 香气成分; 多元线性回归分析; 主成分分析; 聚类分析

文章编号: 1673-9078(2013)12-3006-3013

Aroma Quality Evaluation of Yunnan Black Tea by Multiple Statistics Analysis

REN Hong-tao¹, ZHOU Bin¹, QIN Tai-feng¹, XIA Kai-guo¹, FANG Lin-jiang²

(1. Yunnan Flavor & Fragrance Research & Development Center, Kunming 650051, China)

(2. Tea Research Institute of Science, Lincang 677000, China)

Abstract: To compare and evaluate the aroma quality of Yunnan black tea, the aroma compounds of 30 Yunnan black tea samples were extracted by simultaneous distillation extraction (SDE), the main constituents contents were determined by GC-MS and analyzed by sensory evaluation. Taking the contents of 16 main aroma components as the indices, the quality of samples was assessed by multiple linear regression analysis, principal component analysis and cluster analysis methods. Results showed that the quality of black tea was closely related with the contents of hexanal, (E)-2-hexanal, phenylacetaldehyde, linalool oxide, linalool, geraniol and β -ionone. The correlation equation was as: $Y=88.027+0.53X_1-0.596X_2-0.239X_3+0.246X_4+0.12X_5-0.052X_6-5.615X_7$, $R^2=0.902$. The principal component analysis showed that four of main components contributed 77.156% to the aroma quality of Yunnan black tea. The cluster analysis was useful for the classification of Yunnan black tea. The multiple linear regression analysis provides a new method for evaluating aroma quality of black tea.

Key words: Yunnan black tea; aroma constituents; multiple linear regression analysis; principal component analysis; cluster analysis

云南大叶种茶叶, 叶质柔软肥厚, 多酚类化合物含量较高, 制成的滇红茶品质优良, 芽叶肥壮, 金毫显露, 汤色红艳, 滋味浓烈, 香气馥郁^[1-2]。竹尾忠一研究了云南、广西、广东、安徽和福建等省所产红茶的香气差异, 结果表明, 滇红所富有的高锐花香与其精油中的沉香醇、香叶醇和沉香醇氧化物含量高有关^[3]。

茶叶香气是衡量茶叶品质的重要因子之一。红茶制造过程中芳香物质的变化十分复杂, 香气成分从不到100种增加到400多种, 在众多的香气组分中, 真正

决定香气的大约在20种左右^[4]。红茶的香气成分种类较多, 包括碳氢化合物、醇类、酮类、酸类、醛类、酯类、内酯类、酚类、过氧化物类、含硫化合物类、吡啶类、吡嗪类等^[5]。

对于红茶香气成分与香气品质的关系研究, Owuor (1986) 通过比较世界主要红茶的香气组分发现, 己醛、1-戊烯-3-醇、顺-3-己烯醛、反-2-己烯醛、顺-2-戊烯醇、顺-3-己烯醇、反-2-己烯醇、戊醇、正己醇、(E, E)-2,4-庚二烯醛等, 对红茶香气特征很重要, 但浓度过高会产生不良香气, 以其作为第一组化合物, 而苯甲醛、苯乙醛、苯甲醇、芳樟醇及氧化物、水杨酸甲酯、香叶醇及 β -紫罗酮等能给红茶带来花香, 并作为第二组化合物。Owuor风味指数FI (Flavor Index) 等于第

收稿日期: 2013-08-07

基金项目: 云南省应用基础研究基金项目(2010ZC086)

作者简介: 任洪涛(1974-), 男, 副研究员, 天然香料的研究与开发

二组化合物与第一组化合物的比值(峰面积), FI值可以反映茶叶的香型, 一般情况下FI值高, 香型也较好^[6-8]。实践表明, Owuor指数作为一个定性的尺度来衡量红茶香气, 有一定的实用价值^[9]。而Wickremasinghe等(1973)和Yamanishi等(1978)假定保留时间比芳樟醇短的化合物对红茶香气有害, 芳樟醇及其保留时间比它长的化合物对红茶香气品质有利, 而将气相色谱中芳樟醇前洗脱的化合物峰面积与芳樟醇及其以后洗脱出的化合物的峰面积比作为指标, 称为Wickremasinghe-Yamanishi ratio。认为该比值愈小, 香气品质愈好。Baruah等(1986)和Mahanta等(1988)则将萜烯类色谱峰面积总和与非萜烯类化合物的峰面积总和之比称为Mahanta ratio, 这一设定认为萜烯类化合物对红茶香气有利, 而非萜烯类化合物不利^[10]。

本研究以云南大叶种工夫红茶作为研究对象。采用同时蒸馏萃取法(SDE)富集其香气物质并使用

GC/MS进行香气成分分析, 通过对红茶样品的感官审评, 利用多元线性回归分析找出云南红茶品质与香气成分的关系, 并运用主成分分析和聚类分析对不同来源的云南红茶进行香气综合质量评价研究。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

主要试剂: 二氯甲烷(AR); 无水硫酸钠(AR)。

主要仪器: 美国安捷伦科技公司气质联用仪(HP6890GC/HP5973MS); SDE同时蒸馏萃取设备; 瑞士布琪有限公司BUCHI R-3旋转蒸发仪。

1.2 试验材料

供试材料为临沧市茶叶科学研究所提供的云南大叶种工夫红茶, 见表1。

表1 云南红茶样品来源

Table 1 Source of the Yunnan black tea samples

编号	级别	来源	编号	级别	来源
1	滇红工夫精制(三级)	西双版纳大渡岗茶厂	16	滇红工夫精制(三级)	永德县兰庭茶厂
2	滇红工夫精制(特级)	云南临沧凤庆茶厂	17	滇红工夫精制(特级)	云南滇红集团
3	滇红工夫精制(一级)	云南临沧凤庆茶厂	18	滇红工夫精制(一级)	云南滇红集团
4	滇红工夫精制(五级)	云南临沧凤庆茶厂	19	滇红工夫精制(三级)	云南滇红集团
5	滇红工夫精制(一级)	云南双江勐库茶叶有限公司	20	滇红工夫精制(五级)	云南滇红集团
6	滇红工夫精制(特级)	云南双江勐库茶叶有限公司	21	滇红工夫毛茶(特级)	云南滇红集团
7	滇红工夫精制(金芽)	云南双江勐库茶叶有限公司	22	滇红工夫毛茶(一级)	云南滇红集团
8	滇红工夫精制(一级)	云南戎氏永德茶叶有限公司	23	滇红工夫毛茶(二级)	云南滇红集团
9	滇红工夫精制(二级)	云南戎氏永德茶叶有限公司	24	滇红工夫毛茶(三级)	云南滇红集团
10	滇红工夫精制(一级)	云南凤庆香竹箐茶厂	25	滇红工夫毛茶(四级)	云南滇红集团
11	滇红工夫精制(三级)	云南凤庆香竹箐茶厂	26	滇红工夫毛茶(五级)	云南滇红集团
12	滇红工夫毛茶(二级)	永德县紫玉茶厂	27	滇红工夫毛茶(六级)	云南滇红集团
13	滇红工夫毛茶(三级)	永德县紫玉茶厂	28	滇红工夫精制(一级)	云南勐库丰华茶厂
14	滇红工夫精制(特级)	永德县兰庭茶厂	29	滇红工夫精制(三级)	云南勐库丰华茶厂
15	滇红工夫精制(一级)	永德县兰庭茶厂	30	滇红工夫精制(特级)	勐海七彩云南茶厂

1.3 挥发油提取方法

准确称取云南大叶种工夫红茶样100.0 g, 将供试茶样置于同时蒸馏萃取设备内, 用二氯甲烷50 mL提取3 h^[11]。萃取液用无水硫酸钠干燥、过滤, 萃取液在温度30 °C、真空度0.06 MPa的条件下用旋转蒸发器挥发干溶剂, 即得到挥发油。

1.4 GC-MS 分析

用二氯甲烷将挥发油溶解至1.00 mL, 用气质联用仪进行检测。

1.5 GC-MS 分析条件

气相毛细管柱为: HP-5MS 60 m×0.32 mm×0.25 μm 弹性石英毛细管柱; 载气: 氦气; 进样口温度: 260 °C; 柱流速1.2 mL/min, 进样量1 μL; 分流比: 20:1; 升温程序: 起始温度40 °C(保持2 min), 按2 °C/min升到180 °C, 按5 °C/min升温到210 °C, 保持10 min; 离子源: EI; 气质接口温度: 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 四级杆温度: 150 °C; 电子倍增器电压: 1894 V; 电子能量: 70 eV; 扫描方式: 全扫描模式; 扫描范围: 50~500 amu。

1.6 定性和定量方法

供试茶样香气成分根据 GC-MS 分析得到的各色谱峰,通过计算机谱库检索(05版 Wiley 和 NIST 库),结合相对保留时间,查阅有关文献数据进行定性,并根据香气成分的峰面积值相对定量。

1.7 工夫红茶的感官审评

审评时取茶样3.0 g,茶水比为1:50,放入审评杯中,沸水冲泡,静置5 min,将茶汤滤至审评碗中,保留叶渣于审评杯中,按热嗅香气,看汤色,温嗅香气,再品滋味,冷嗅香气,再审评叶底的顺序逐项审评。按照茶叶外形的条索、整碎、净度、色泽,茶叶内质的

汤色、香气、滋味、叶底,根据品质特性给予相应的评分,评分采用百分制,其中外形占25%,汤色占10%,香气占25%,滋味占30%,叶底占10%^[12-13]。

1.8 数据分析

利用SPSS 19.0进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 云南工夫红茶主要香气成分相对含量

云南红茶主要香气成分相对含量及感官审评结果见表2。

表2 云南红茶主要香气成分相对含量及感官审评结果 (%)

Table 2 Contents of main aroma compositions and sensory evaluation of Yunnan black tea

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
正己醛	2.58	1.05	8.14	3.89	6.07	5.35	1.40	9.13	6.00	4.70
糠醛	1.01	1.32	1.86	1.45	2.51	2.18	1.31	2.65	2.29	1.55
青叶醛	5.51	3.53	11.25	6.15	10.09	9.62	2.99	14.28	12.08	7.69
3-己烯-1-醇	2.95	3.59	4.44	4.31	5.01	3.64	5.23	2.12	2.19	1.36
苯甲醛	1.91	0.98	0.84	0.98	1.81	1.59	0.78	1.20	1.21	1.33
(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.07	0.22	1.98	1.27	1.92	1.49	1.22	1.94	2.16	1.03
苯甲醇	3.00	2.43	2.44	4.02	4.65	4.24	1.89	3.67	4.15	3.06
苯乙醛	15.23	6.92	7.35	11.89	13.22	14.31	14.83	9.07	11.83	13.98
芳樟醇氧化物 I (顺式呋喃)	1.83	3.06	2.08	2.84	2.23	2.55	2.62	2.31	1.89	2.44
芳樟醇氧化物 II (反式呋喃)	5.46	7.22	6.47	7.68	4.33	5.00	5.57	5.26	4.22	6.92
芳樟醇	11.44	23.42	12.72	10.59	7.47	8.72	16.68	10.59	8.29	13.27
苯乙醇	7.11	3.81	2.55	4.9	3.39	3.96	12.46	2.80	3.37	3.44
芳樟醇氧化物 III (顺式吡喃)	0.69	1.26	1.09	1.48	1.33	1.39	1.03	1.13	1.26	1.07
芳樟醇氧化物 IV (反式吡喃)	3.90	8.20	5.24	6.42	5.69	5.94	3.62	4.96	5.91	5.84
水杨酸甲酯	0.86	1.71	0.90	1.04	1.10	1.30	1.36	0.99	1.06	0.81
α -松油醇	1.23	3.62	2.86	1.81	1.58	1.70	0.56	1.88	1.61	1.51
香叶醇	1.80	8.32	6.65	5.25	2.45	2.80	3.43	2.67	2.30	4.79
β -紫罗酮	0.66	0.33	0.72	0.57	0.57	0.71	0.20	0.58	0.64	0.14
二氢猕猴桃内酯	0.53	1.03	0.81	0.53	0.64	0.90	0.29	0.44	0.81	0.69
芳樟醇氧化物*	4.22	13.30	11.04	8.16	5.24	6.11	4.48	5.57	5.36	7.13
感官审评得分(100分制)	81.0	88.0	84.0	82.0	80.0	81.0	86.0	83.0	81.0	86.0
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	5.30	5.71	3.35	1.87	2.44	1.88	9.66	9.46	8.03	10.04
	1.09	2.46	2.15	1.07	1.07	0.72	2.56	2.79	1.99	2.60
	7.75	7.95	8.44	4.20	4.85	4.33	11.41	11.66	12.60	16.30
	1.24	4.19	2.98	2.48	3.06	2.45	2.99	3.70	2.94	4.20
	1.42	1.2	1.15	0.90	0.88	0.83	0.58	0.67	1.45	1.09
	1.42	0.25	0.96	0.62	0.37	0.64	1.11	1.04	0.78	1.16
	5.02	2.67	2.30	2.92	2.65	2.47	2.00	2.48	2.20	2.67

转下页

接上页

14.48	17.64	12.12	15.57	14.52	14.03	6.36	7.63	14.20	9.57
2.18	2.45	2.22	3.42	3.75	3.47	2.56	2.57	3.00	2.46
6.85	7.88	5.67	6.54	7.29	7.24	8.04	7.81	8.46	7.37
10.08	15.79	17.26	17.26	19.42	18.58	18.12	17.29	12.69	10.43
4.52	3.56	3.77	7.69	6.85	6.93	2.25	2.79	3.00	3.75
1.22	1.03	0.74	1.06	0.94	0.93	1.36	1.30	1.27	1.19
6.06	5.76	4.50	4.51	4.25	4.38	6.95	6.77	6.02	5.79
0.63	0.68	1.59	1.98	1.92	1.81	0.95	0.90	1.03	0.96
1.90	2.93	2.02	1.26	1.46	1.45	2.86	2.68	2.17	1.87
5.54	2.31	2.69	9.46	9.09	10.50	9.22	8.14	5.73	5.55
0.36	0.25	0.19	0.22	0.16	0.38	0.37	0.34	0.94	0.87
0.56	0.57	0.83	0.20	0.24	0.22	0.85	0.57	0.82	0.78
8.36	6.06	5.73	11.14	10.95	12.55	13.30	11.73	9.66	9.07
85.0	82.0	84.0	86.0	87.0	85.0	89.0	87.0	81.0	79.0
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
8.97	7.93	11.05	12.19	10.57	7.50	7.16	0.80	2.90	0.12
4.10	3.00	3.15	3.19	2.96	2.14	1.89	1.38	1.15	0.28
13.15	11.15	15.11	17.94	15.09	12.99	11.4	5.33	4.66	1.93
2.17	1.51	1.16	2.07	3.06	3.18	3.37	0.68	5.61	1.31
0.55	0.69	0.51	0.47	0.59	0.74	0.82	1.39	1.13	0.99
0.64	0.42	0.83	1.03	1.17	1.03	0.93	1.27	0.12	1.62
1.06	1.48	1.77	2.41	2.93	2.60	2.62	5.06	2.42	1.86
7.63	9.46	7.13	5.90	8.70	9.20	10.86	12.04	10.64	8.97
3.08	3.34	2.36	1.90	2.34	2.71	3.21	3.02	2.43	3.40
7.74	9.25	6.86	5.86	7.17	9.10	10.51	5.23	4.61	9.67
18.25	12.68	14.56	11.11	10.66	12.39	13.04	22.95	21.93	30.67
1.64	2.33	2.04	2.34	2.53	2.60	2.96	6.41	4.99	2.89
1.46	1.60	1.37	1.25	1.33	1.28	1.41	0.75	0.45	1.36
7.61	9.03	7.10	6.09	5.84	6.24	6.85	3.10	2.11	9.47
1.30	1.26	0.97	0.71	0.70	0.75	0.79	2.95	1.98	3.04
1.98	2.30	1.86	1.37	1.82	2.47	2.16	1.68	1.47	2.66
4.65	5.53	7.99	8.05	6.00	5.96	4.63	7.25	6.61	4.57
0.36	0.4	0.55	0.55	0.52	0.59	0.54	0.28	0.30	0.42
0.89	0.53	1.03	0.92	0.71	0.76	0.62	0.54	0.22	0.96
7.88	8.76	11.43	10.89	9.05	9.78	7.95	9.75	8.60	23.90
85.0	84.0	84.0	83.0	82.0	81.0	81.0	86.0	87.0	92.0

注：*芳樟醇氧化物（I、II、III、IV）。

由表2可以看出，30个云南工夫红茶样品的主要香气成分的相对含量不尽相同，样品的来源和级别见表1。一般来说，相同来源的茶样，其感官品质的得分随着级别的降低而降低。但对于不同来源的茶样，品质的得分不能完全反映级别的变化。有些级别较低的茶样，其感官品质的得分反而较高，说明不同生产工艺对红茶品质的影响较大。而香气成分相对含量较高的化合物有芳樟醇及其氧化物、苯乙醛、苯乙醇、青叶

醛、香叶醇和正己醛。

2.2 云南工夫红茶主要香气成分与品质的相关性研究

对30个样品的分析结果进行描述统计分析，标准差和方差数值较大的成分有正己醛、青叶醛、苯乙醛、芳樟醇氧化物、芳樟醇和香叶醇，表明这些成分在整

个香气成分中的变化范围较大,对红茶香气的变化起主要作用。结果见表3。

表3 茶叶样品的描述统计

Table 3 Descriptive statistics of Yunnan black tea

	N	极小值	极大值	均值	标准差	方差
正己醛	30	0.12	12.19	5.8413	3.47270	12.060
糠醛	30	0.28	4.10	1.9957	0.87370	0.763
青叶醛	30	1.93	17.94	9.3810	4.36304	19.036
3-己烯-1-醇	30	0.68	5.61	2.9730	1.27399	1.623
苯甲醛	30	0.47	1.91	1.0227	0.37736	0.142
(E,E)-2,4-庚二烯醛	30	0.07	2.16	1.0237	0.56067	0.314
苯甲醇	30	1.06	5.06	2.8380	1.00672	1.013
苯乙醛	30	5.90	17.64	11.1760	3.24437	10.526
芳樟醇氧化物	30	4.22	23.90	9.2383	3.79783	14.424
芳樟醇	30	7.47	30.67	14.9450	5.25451	27.610
苯乙醇	30	1.64	12.46	4.1210	2.28100	5.203
水杨酸甲酯	30	0.63	3.04	1.2677	0.61824	0.382
α-松油醇	30	0.56	3.62	1.9577	0.63124	0.398
香叶醇	30	1.80	10.50	5.6643	2.45061	6.005
β-紫罗酮	30	0.14	0.94	0.4570	0.20728	0.043
二氢猕猴桃内酯	30	0.20	1.03	0.6497	0.24607	0.061
评分	30	79.00	92.00	84.0667	2.99348	8.961

利用 SPSS19.0 进行数据分析,得到云南红茶感官审评得分与主要香气成分的相关系数。通过相关系数的数值进行相关性分析,可以找到与红茶品质相关性

较强的香气成分。结果见表4。

从表4的结果可以看出,云南工夫红茶的品质与芳樟醇氧化物、芳樟醇、苯乙醇、水杨酸甲酯、α-松油醇、香叶醇的含量呈正相关,其中与芳樟醇氧化物、芳樟醇、水杨酸甲酯、香叶醇显著相关。而与正己醛、糠醛、青叶醛、3-己烯-1-醇、苯甲醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、苯甲醇、苯乙醛、β-紫罗酮、二氢猕猴桃内酯的含量则呈负相关,其中与正己醛、青叶醛、β-紫罗酮显著相关。

2.3 不同云南工夫红茶主要香气成分与品质的关系

对不同品质云南工夫红茶的感官评分(Y)与正己醛(X₁)、青叶醛(X₂)、苯乙醛(X₃)、芳樟醇氧化物(X₄)、芳樟醇(X₅)、香叶醇(X₆)、β-紫罗酮(X₇)的相对含量,利用SPSS进行多元线性回归分析,可以得到回归方程: Y=88.027+0.53X₁-0.596X₂-0.239X₃+0.246X₄+0.12X₅-0.052X₆-5.615X₇,其中显著水平p(Sig.)<0.05,说明该回归方程达到显著水平,回归关系具有统计学意义。复相关系数R²=0.902,说明该回归方程的效果比较理想。结果见表5。得到的回归方程可以把云南工夫红茶的品质与挥发性香气成分的含量之间的关系量化,在评价某种云南工夫红茶时,可以检测其主要挥发性香气成分的含量,代入此回归方程,就可以得到它的品质得分,从而可大致推断出它的品质,在一定程度上可以实现云南工夫红茶审评的科学化。

表4 云南红茶感官评分与主要香气成分的相关性分析

Table 4 Correlation analysis to the contents of main aroma compositions and sensory evaluation of Yunnan black tea

化合物	正己醛	糠醛	青叶醛	3-己烯-1-醇	苯甲醛	(E,E)-2,4-庚二烯醛	苯甲醇	苯乙醛
Pearson 相关性	-0.418	-0.385	-0.549	-0.243	-0.327	-0.170	-0.317	-0.223
化合物	芳樟醇氧化物	芳樟醇	苯乙醇	水杨酸甲酯	α-松油醇	香叶醇	β-紫罗酮	二氢猕猴桃内酯
Pearson 相关性	0.672	0.845	0.151	0.608	0.224	0.478	-0.660	-0.085

表5 多元线性回归分析模型

Table 5 Multivariate linear regression model

模型汇总									
模型	R	R 方	调整 R 方	标准估计的误差	更改统计量				
					R 方更改	F 更改	df1	df2	Sig.F 更改
1	0.950a	0.902	0.871	1.07658	0.902	28.887	7	22	0.000
a. 预测变量: (常量), β-紫罗酮, 芳樟醇氧化物, 正己醛, 芳樟醇, 苯乙醛, 青叶醛, 香叶醇									
Anovab									
模型	平方和		df	均方	F	Sig.			
回归	234.368		7	33.481	28.887	0.000 ^a			

转下页

接上页

1	残差	25.499	22	1.159
	总计	259.867	29	

a. 预测变量: (常量), β -紫罗酮, 芳樟醇氧化物, 正己醛, 芳樟醇, 苯乙醛, 青叶醛, 香叶醇。b. 因变量: 评分

模型	非标准化系数		标准系数		t	Sig.	B 的 95.0% 置信区间	
	B	标准误差	试用版				下限	上限
(常量)	88.027	2.842			30.975	0.000	82.134	93.921
正己醛	0.530	0.233	0.615		2.272	0.033	0.046	1.014
青叶醛	-0.596	0.194	-0.869		-3.067	0.006	-0.999	-0.193
苯乙醛	-0.239	0.103	-0.259		-2.316	0.030	-0.452	-0.025
芳樟醇氧化物	0.246	0.104	0.312		2.358	0.028	0.030	0.461
芳樟醇	0.120	0.089	0.211		1.356	0.189	-0.064	0.304
香叶醇	-0.052	0.109	-0.043		-0.480	0.636	-0.278	0.173
β -紫罗酮	-5.615	1.509	-0.389		-3.722	0.001	-8.744	-2.486

a. 因变量: 评分

2.4 主成分分析

以30个红茶样本的16种主要香气物质含量构成30×16的矩阵, 利用SPSS 19.0软件进行主成分分析, 相关矩阵的特征值如表6所示, 特征向量如表7所示。由表6可以看出, 第1主成分方差贡献率为33.758%, 青叶醛、正己醛的贡献率最大, 对应的特征向量为0.944、0.943, 青叶醛、正己醛具有强烈的青香, 所以第1主成分主要反映红茶香气中的青香; 第2主成分方差贡献率为24.065%, 芳樟醇氧化物、芳樟醇的贡献率最大, 对应的特征向量为0.844、0.777, 芳樟醇氧化物、芳樟醇具有强烈的木香和花香, 所以第2主成分主要反映红茶香气中的花木香; 第3主成分方差贡献率为11.738%, (E,E)-2,4-庚二烯醛、二氢猕猴桃内酯、苯甲醇的贡献率最大, 对应的特征向量为0.563、0.485、0.482; (E,E)-2,4-庚二烯醛、二氢猕猴桃内酯、苯甲醇具有青香和甜香, 所以第3主成分主要反映红茶香气中的青甜香; 第4主成分方差贡献率为7.594%, 3-己烯-1-醇、 α -松油醇的贡献率最大, 对应的特征向量为0.611、0.519; 3-己烯-1-醇具有强烈新鲜的青叶香气, α -松油醇具有强烈紫丁香的香气, 所以第4主成分主要反映红茶香气中的青香和花香; 4个主成分方差累计贡献率达到77.156%, 根据主成分分析碎石图, 说明前4个主成分可基本反映总体情况。根据特征向量, 可得到主成分线性组合表达式为: $F=0.3376F_1+0.2407F_2+0.1174F_3+0.0759F_4$

$$(F_1=0.943X_1+0.846X_2+0.944X_3-0.079X_4-0.341X_5+0.305X_6-0.181X_7-0.64X_8-0.081X_9-0.527X_{10}-0.805X_{11}-0.668X_{12}+0.347X_{13}-0.089X_{14}+0.565X_{15}+0.649X_{16}; F_2=-0.026X_1$$

$$-0.031X_2-0.12X_3-0.28X_4-0.678X_5-0.308X_6-0.627X_7-0.591X_8+0.844X_9+0.777X_{10}-0.247X_{11}+0.448X_{12}+0.512X_{13}+0.674X_{14}-0.324X_{15}+0.241X_{16}; F_3=-0.223X_1-0.276X_2-0.121X_3-0.324X_4+0.472X_5+0.563X_6+0.482X_7-0.069X_8+0.35X_9+0.118X_{10}-0.308X_{11}+0.333X_{12}+0.348X_{13}-0.258X_{14}+0.302X_{15}+0.458X_{16}; F_4=-0.132X_1-0.032X_2-0.181X_3+0.611X_4+0.223X_5-0.355X_6-0.31X_7+0.073X_8-0.084X_9+0.127X_{10}-0.121X_{11}-0.141X_{12}+0.519X_{13}-0.357X_{14}+0.111X_{15}+0.215X_{16})$$

表6 主成分分析的特征值

Table 6 The eigenvalues by principal component analysis

成份	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差的%	累积%	合计	方差的%	累积%
1	5.401	33.758	33.758	5.401	33.758	33.758
2	3.850	24.065	57.823	3.850	24.065	57.823
3	1.878	11.738	69.562	1.878	11.738	69.562
4	1.215	7.594	77.156	1.215	7.594	77.156
5	0.963	6.016	83.171	0.963	6.016	83.171
6	0.741	4.633	87.804	0.741	4.633	87.804
7	0.659	4.120	91.925	0.659	4.120	91.925
8	0.396	2.473	94.397	0.396	2.473	94.397
9	0.293	1.833	96.230	0.293	1.833	96.230
10	0.186	1.163	97.393	0.186	1.163	97.393
11	0.159	0.996	98.390			
12	0.098	0.613	99.002			
13	0.080	0.500	99.502			
14	0.050	0.310	99.812			
15	0.023	0.142	99.954			
16	0.007	0.046	100.000			

按上述函数计算出综合主成分分值并排序, 可得

到30个红茶样本质量综合评价值, 结果见表8。由表8可以看出, 按函数计算出的30个红茶样本质量综合评价值与感官审评得分结果之间存在一定程度的差异, 原因在于感官审评是按照茶叶外形的条索、整碎、净

度、色泽, 茶叶内质的汤色、香气、滋味、叶底, 根据品质特性给予相应的评分, 仅依靠香气成分的主成分分析则不能全面反映红茶样本质量, 所以还需要对其它影响因素进行分析研究。

表7 主成分分析的特征向量

Table 7 The eigenvectors by principal component analysis

	成份									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
正己醛(X ₁)	0.943	-0.026	-0.223	-0.132	0.041	0.065	-0.006	0.031	-0.099	0.043
糠醛(X ₂)	0.846	-0.031	-0.276	-0.032	-0.241	-0.214	-0.052	0.231	-0.005	0.157
青叶醛(X ₃)	0.944	-0.120	-0.121	-0.181	0.001	0.025	0.081	0.102	-0.054	0.044
3-己烯-1-醇(X ₄)	-0.079	-0.280	-0.324	0.611	0.581	-0.192	-0.147	0.139	0.030	0.083
苯甲醛(X ₅)	-0.341	-0.678	0.472	0.223	-0.141	0.189	0.096	0.187	-0.006	-0.022
(E,E)-2,4-庚二烯醛(X ₆)	0.305	-0.308	0.563	-0.355	0.333	-0.405	-0.183	-0.183	-0.097	0.068
苯甲醇(X ₇)	-0.181	-0.627	0.482	-0.310	0.076	0.175	-0.365	0.195	0.123	0.004
苯乙醛(X ₈)	-0.640	-0.591	-0.069	0.073	-0.195	0.206	0.050	-0.146	-0.162	0.313
芳樟醇氧化物(X ₉)	-0.081	0.844	0.350	-0.084	0.224	0.116	0.102	-0.123	-0.129	0.075
芳樟醇(X ₁₀)	-0.527	0.777	0.118	0.127	-0.083	-0.171	0.030	0.117	-0.042	0.016
苯乙醇(X ₁₁)	-0.805	-0.247	-0.308	-0.121	0.196	-0.124	0.130	-0.114	0.195	0.047
水杨酸甲酯(X ₁₂)	-0.668	0.448	0.333	-0.141	0.002	-0.231	0.170	0.337	-0.073	0.079
α -松油醇(X ₁₃)	0.347	0.512	0.348	0.519	-0.030	0.199	-0.361	-0.054	-0.072	0.018
香叶醇(X ₁₄)	-0.089	0.674	-0.258	-0.357	0.309	0.414	-0.119	0.105	0.148	0.112
β -紫罗酮(X ₁₅)	0.565	-0.324	0.302	0.111	0.411	0.224	0.470	0.060	-0.051	-0.029
二氢猕猴桃内酯(X ₁₆)	0.649	0.241	0.485	0.215	-0.171	-0.094	0.165	-0.106	0.370	0.140

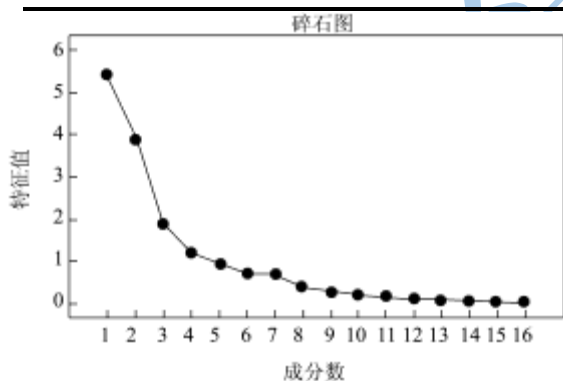


图1 各成分特征值碎石图

Fig.1 Scree plot of the eigenvalues

2.5 聚类分析

以30个红茶样本的16种主要香气物质含量为指标, 采用平方欧氏距离(Euclidean distance)为度量准则, 以组间联结法(between-group linkage)为组群合并准则, 用SPSS19.0统计软件对不同云南红茶的质量指标进行系统聚类分析。分析结果见图2, 当阈值为5时, 除7和30号样品外, 其余28个样品被聚为三组。从图2看出, 不同厂家生产的红茶可以很好地聚为一类。这说明, 通过香气风味成分的聚类分析,

可以基本反映不同生产厂家红茶的香气风格特征。如果仅依靠感官评定识别, 具有一定的主观性, 目前对于茶叶香气成分的研究多偏重于对于分析数据的简单比较上, 而缺乏对其检测数据进行综合的多元统计分析。本试验结果表明, 通过对云南红茶香气风味成分的聚类分析, 可以基本反映不同来源红茶样品的风格特征, 因此风味成分的聚类分析可以用于不同生产厂家红茶香气的表征和识别。

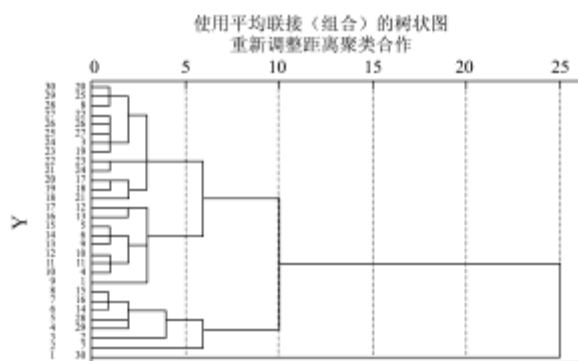


图2 云南红茶样品的聚类分析树状图

Fig.2 Dendrogram of multivariate comprehensive cluster analysis of Yunnan black tea

表8 样品主成分得分和综合得分

Table 8 The principal component score and comprehensive score of Yunnan black tea

编号	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F	评价结果排序	感官评分
1	-14.35	-0.95	0.20	1.31	-4.95	29	81.0
2	-16.24	29.01	5.62	1.59	2.28	15	88.0
3	5.77	14.97	1.82	-1.58	5.64	7	84.0
4	-7.98	6.09	1.53	-0.49	-1.09	22	82.0
5	0.89	-3.08	0.81	-0.31	-0.37	18	80.0
6	-2.15	-0.75	1.41	-0.65	-0.79	20	81.0
7	-24.79	4.12	-2.12	1.86	-7.49	30	86.0
8	9.96	3.66	0.64	-2.90	4.10	11	83.0
9	3.77	-0.40	1.55	-2.33	1.18	16	81.0
10	-7.00	7.09	1.81	-1.43	-0.55	19	86.0
11	-6.40	4.22	2.61	-2.96	-1.06	21	85.0
12	-8.28	4.58	0.39	2.74	-1.44	24	82.0
13	-8.11	9.33	1.91	1.19	-0.18	17	84.0
14	-21.84	15.68	1.47	-1.92	-3.57	28	86.0
15	-20.39	17.89	1.46	-1.03	-2.48	27	87.0
16	-20.91	20.00	2.11	-2.04	-2.15	26	85.0
17	5.38	24.65	1.77	-2.82	7.74	3	89.0
18	4.61	20.33	0.88	-2.23	6.38	5	87.0
19	1.91	9.00	0.64	-1.55	2.77	14	81.0
20	11.36	7.97	-1.07	-2.86	5.41	8	79.0
21	7.71	16.96	0.05	-1.37	6.59	4	85.0
22	4.76	12.96	0.20	-2.21	4.58	10	84.0
23	12.48	18.85	0.20	-4.89	8.40	2	84.0
24	18.48	14.95	-1.23	-6.06	9.23	1	83.0
25	12.53	9.81	-0.78	-3.71	6.22	6	82.0
26	5.84	12.25	0.88	-2.09	4.86	9	81.0
27	2.04	9.21	0.53	-1.00	2.89	13	81.0
28	-21.38	19.07	5.74	-2.19	-2.12	25	86.0
29	-17.29	18.27	1.41	2.06	-1.12	23	87.0
30	-24.93	40.94	13.34	1.26	3.10	12	92.0

3 结论

3.1 利用多元线性回归分析得到的回归方程可以把云南工夫红茶的品质与挥发性香气成分的含量之间的关系量化,在一定程度上可以实现红茶审评的科学化。

3.2 目前茶叶感官审评主要包括茶叶的色、香、味和形,要真正实现茶叶审评的科学化,就必须对样品的化学成分做全面系统的分析研究。如茶叶中的多酚类物质是形成红茶品质最重要的物质,多酚类物质在红茶的加工过程中产生了复杂的变化,包括儿茶素、茶

多酚以及茶黄素、茶红素和茶褐素等。另外,糖类物质、蛋白质、氨基酸、叶绿素等化学成分也是影响红茶品质的重要物质,通过分析各化学成分在红茶中的含量与品质的关系,找到相关性较强的影响因素,为红茶审评的科学化和标准化提供参考数据。

3.3 通过对云南红茶主要挥发性香气成分的主成分分析,提取的前4个主成分可以用来解释云南红茶香气品质。其中,第1主成分代表云南红茶香气中的青香,第2主成分代表云南红茶香气中的花木香,第3主成分代表云南红茶香气中的青甜香,第4主成分主要代表红茶香气中的青香和花香,4个主成分方差累计贡献率达到77.156%,可基本反映云南红茶香气的总体情况。运用聚类分析对云南红茶主要挥发性香气成分进行分析评价,可用于对不同生产厂家红茶香气的表征和识别。

3.4 在茶叶香气质量评价中,利用多元统计分析,可以将复杂的信息简单化,通过建立相关的评价模型,获得量化的评价指标,开辟了一种客观评价茶叶香气品质的新方法。

参考文献

- [1] 邹锡兰,谈佳隆.云南滇红:世界红茶第一车间[J].中国经济周刊,2007,7:45-46
- [2] ZOU Xi-lan, TAN Jia-long. Yunnan black tea: World tea the first workshop [J]. China economic weekly, 2007, 7: 45-46
- [3] 冯绍裘.“滇红”史略[J].中国茶叶,1981,6:2-3
- [4] FENG Shao-qi. Brief history of Yunnan black tea [J]. Journal of china tea, 1981, 6: 2-3
- [5] Takeo T. Characteristics of the aroma constituents found in native china black teas [J]. Agric.Biol.Chem., 1983, 47(6): 1377-1379
- [6] Pandey S. Flavour-The queen of the characters III [J].The Assam Review and The New, 1994, 83(11): 9-11
- [7] 宛晓春.茶叶生物化学[M].北京:中国农业出版社,2008
- [8] WAN Xiao-chun. Tea Biochemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2008
- [9] Mahanta P K, Baruah S, Owuor P O, et al. Flavour volatiles of Assam black teas manufactured from different plucking standards and orthodox teas manufactured from different altitudes of Darjeeling. [J] J. Sci. Food Agric., 1988, 45: 317-324
- [10] Owuor P O, Othieno C O, Takeo T. Effects of maceration method on the chemical composition and quality of black tea. [J] J. Sci. Food Agric, 1989, 49: 87-94
- [11] Owuor P O, Orchard J E, Robinson J M, et al. Variations in the chemical composition of clonal black tea due to delayed

- withering[J]. J. Sci. Food Agric., 1990, 52: 55-61
- [9] 赵和涛. 茶园施肥与Owuor香气指数关系[J]. 茶叶, 1997, 2: 28-32
ZHAO He-tao. The relationship between Owuor flavor index and tea garden fertilization [J]. Journal of Tea, 1997, 2: 28-32
- [10] R S Singhal, P K Kulkarni, D V Reg. Handbook of indices of food quality and authenticity [M]. India: Woodhead Publishing Limited, 1997
- [11] 周斌, 任洪涛, 秦太峰, 等. 不同提取方法在滇红香气成分分析中的对比研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 850-855
ZHOU Bin, REN Hong-tao, QIN Tia-feng, et al. A study of the aromatic constituents of Yunnan black tea by different extraction methods [J]. Modern food science and technology, 2011, 27(7): 850-855
- [12] 沈培和, 张育松, 陈洪德, 等. 茶叶审评指南[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1998
SHEN Pei-he, ZHANG Yu-song, CHEN Hong-de, et al. Tea Evaluation Handbook [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1998
- [13] GB/T 23776-2009, 茶叶感官审评方法[S]
GB/T 23776-2009, Methodology of sensory evaluation of tea[S]