

基于主成分分析法 构建云南古树普洱茶香气质量评价模型

曾敏^{1,2}, 龚正礼²

(1. 广西职业技术学院农业与环境工程技术系, 广西南宁 530226;

2. 西南大学, 重庆北碚 400715)

摘要: 为了提高古树茶香气质量评价的客观性和科学性, 利用顶空固相微萃取(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)结合气相色谱-质谱法(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS), 从云南的13个古树普洱茶样品中分离鉴定出94种挥发性香气组分, 通过主成分分析鉴定出主要的特征香气成分, 分别是: 芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇、香叶醇、 β -紫罗酮、香叶基丙酮、(Z)-2-癸烯醛、 β -环柠檬醛、壬醛、己酸-反-2-己烯酯和水杨酸甲酯。另外, 利用主成分分析法, 基于综合评价函数 $F = \beta_1 F_1 + \beta_2 F_2 + \dots + \beta_k F_k$ 构建了古树普洱茶香气质量的评价模型, 以不同特征值的方差贡献率 β_i ($i = 1, 2, \dots, k$) 为加权系数, 用所建立的模型计算各样本得分并排序来评价各个茶样的香气质量。通过感官评价法进一步对模型评价结果进行了检验, 结果显示两种方法具有很好的一致性, 表明所建立的质量评价模型是可行的。

关键词: 古树, 普洱茶, 香气, 质量评价模型, 主成分分析

Modeling for aroma quality evaluation of Yunnan Pu-erh raw tea made from ancient trees based on principal component analysis

ZENG Min^{1,2}, GONG Zheng-li²

(1. Department of Agriculture and Environmental Engineering,
Guangxi Vocational & Technical College, Nanning 530226, China;
2. Southwest University, Beibei 400715, China)

Abstract: This study aimed to enhance the objectivity and scientificity of the aroma quality evaluation of Pu-erh raw tea made from ancient trees of Yunnan. A total of 94 volatile compounds were separated and identified from 13 tea samples by SPME and GC-MS. In addition, major characteristic aromatic components were identified by principal component analysis (PCA), which were Linalool and its oxides, Nerolidol, Geraniol, β -Ionone, Geranyl Acetone, (Z)-2-Decenal, beta-Cyclocitral, Nonanal, (E)-2-hexenyl ester Hexanoic acid, and Menthyl Salicylate. In addition, a PCA model for the aroma quality evaluation of Pu-erh raw tea made from ancient trees was constructed based on the comprehensive evaluation function: $F = \beta_1 F_1 + \beta_2 F_2 + \dots + \beta_k F_k$, which used the variance contribution rates of various eigenvalues β_i ($i = 1, 2, \dots, k$) as weight coefficients. The model was used to calculate and rank aroma quality score of each tea sample for aroma quality evaluation. The evaluation results were in good agreement with those obtained from sensory evaluation, which indicated that it was feasible to use this model to evaluate the aroma quality of pu-erh raw tea made from ancient trees.

Key words: ancient trees; Pu-erh raw tea; aroma; model of quality evaluation; principal component analysis (PCA)

中图分类号: TS275.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)15-0264-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.15.049

中国的古茶树资源主要集中在云南省,《云南省古茶树保护条例》中指出“古茶树是指分布于天然林中的野生古茶树及其群落、半驯化的人工栽培的野生茶树和人工栽培的百年以上的古茶园(林)”,其特点为树型高大、分布零星散乱、生态环境优越、病虫害少^[1-2]。古树普洱茶是指以古茶树为原料来源,按照国家标准^[3](GB/T 22111-2008 地理标志产品

普洱茶)在特定范围内以特定工艺制成的茶叶。现有少量的研究和市场报告表明,与台地茶园相比,古茶园茶鲜叶中茶多酚、氨基酸、水浸出物等滋味组分含量显著较高,整体物质基础较优;与台地茶相比,古茶园鲜叶所制成的茶品质滋味协调、香高持久,感官品质评分较高,市场价格较高^[4-7]。而目前对古树普洱茶的评价主要停留在感官审评方面,受人为

收稿日期:2016-12-29

作者简介:曾敏(1990-),女,硕士,主要从事茶叶化学与综合利用、茶文化方向的研究与教学工作,E-mail:zengke0507@sina.cn。

等主观因素影响,具有一定片面性。

主成分分析法是一种数据简化分析技术,它通过分析和描述变量之间的关系,对原始指标进行降维、整合,通过对其相互关系的研究,在保留原始指标信息的前提下,以互不相关的少数几个综合指标(主成分)来反映原始指标所提供的信息,这种方法能将那些含量较少,但对整体影响较大的变量考虑进去,在分析挥发性物质含量与香气描述语等数据处理中可以得到较好的结果^[8-9]。鉴于此,本研究结合顶空固相微萃取(SPME)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪对13个古树普洱茶样品的挥发性香气化合物进行分离鉴定,利用主成分分析法构建香气质量评价模型,通过对茶样香气组分进行客观的统计分析,以期找到一种比传统感官审评更为客观的评价方法,为古树茶的质量评价与市场的健康发展提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

古树普洱茶 13个样品均由云南春明茶叶有限公司提供,其中7个产自临沧地区,6个产自西双版纳地区,均为2014年春季生产,鲜叶嫩度与加工工艺等参数均相同,编号为G1、G2……G13。

氯化钠(分析纯) 成都市科龙化工试剂厂。

GCMS-QP2010S气相质谱联用仪 日本Shimadzu公司;50/30 DVB/Car/PDMS萃取头 美国Supelco公司;手动固相微萃取(SPME)进样器 美国Supelco公司;FA2004A电子天平 上海精天电子仪器有限公司;超纯水发生器 美国密理博MiLLi-Qbiocel;HH-6数显恒温水浴锅 江苏省金坛市富华仪器有限公司;15 mL萃取瓶 重庆滴水实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 香气成分萃取方法 称取磨碎茶样1.00 g,加入0.50 g NaCl(加入NaCl能显著降低溶剂对分析的干扰,同时提高了对低极性组分的分析灵敏度)^[10],充分混合后加入煮沸的去离子水5 mL,迅速加盖密封置于70℃水浴锅中平衡10 min,将萃取头插入萃取瓶中顶空萃取,时间为50 min,到时间后取出萃取头,插入气相色谱进样口250℃下解析5 min,进行GC-MS分析。

1.2.2 GC-MS检测条件 GC条件:DB-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序:40℃保持2 min,以5℃/min升至85℃保持2 min,以2℃/min升至110℃,以4℃/min升至160℃保持1 min,以10℃/min升至230℃保持5 min;载气(He)流速1.0 mL/min;压力50.5 kPa;进样方式:不分流进样。MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230℃;接口温度230℃;质量扫描范围:m/z 40~400。

1.2.3 挥发性香气组分定性和定量方法 各组分质谱经计算机谱库(NIST 05、NIST 05s)检索、参考文献^[11-13]辅助定性。运用峰面积归一法求得相对含量,各含量为三次测定的平均值。

1.2.4 感官审评方法 结合国家标准中茶叶感官审评方法^[14]和文献方法^[15]对13个普洱生茶样品进行密码审评。主要操作方法:称取已在样品盘中混匀的茶样3.0 g,置于150 mL的标准审评杯中,采取2次冲泡法。首先注入沸水至杯满,加盖浸泡2 min,将茶样沥入审评碗中,评价其香气。随后将冲泡后的茶渣进行第二次冲泡,浸泡2 min,沥出茶汤后审评。比较两次冲泡的差异,并以第二次冲泡的香气标准为各茶样的香气品质评分,以总分10分计。实验由5名具有评茶资格的审评员(3男2女)进行密码审评,其评分均值为各样品的感官评价得分。

1.3 数据处理方法

以不同茶样香气组分的相对含量为变量构建主成分分析的相关矩阵,利用SPSS统计分析软件进行主成分分析。再根据不同主分量的线性组合与贡献率之积的和来排序,进行香气质量评价。具体步骤如下:

(1)以不同古树茶样品(G1~G13)香气物质的相对含量构成主成分分析的相关矩阵,编辑好数据后将待分析的所有数据定义成数据矩阵块。

(2)定义样本量为n,每样本p个指标。当前面k(k<p)个主分量的累积方差贡献率大于85%时,选取前k个因子 F_1, F_2, \dots, F_k 为第1,2,……,k个主成分。这k个主成分基本保留了原来因子 x_1, x_2, \dots, x_p 的信息。 F_1, F_2, \dots, F_k 表示为:

$$F_1 = a_{11}x_1 + a_{21}x_2 + \dots + a_{p1}x_p$$

$$F_2 = a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{p2}x_p$$

……

$$F_k = a_{1k}x_1 + a_{2k}x_2 + \dots + a_{pk}x_p$$

在该模型中, a_{ij} 为特征向量(因子载荷),即第i个变量在第j个主因子上的负荷,或者称为第i个变量在第j个主因子上的权重系数,它反映出第i个变量在第j个主因子上的相对重要性。

(3)以不同主分量特征值的方差贡献率 $\beta(i=1, 2, \dots, k)$ 为加权系数,利用综合评价函数 $F = \beta_1F_1 + \beta_2F_2 + \dots + \beta_kF_k$ 建立各样本得分,然后根据得分对各个茶样的香气质量进行排序评价。

2 结果与分析

2.1 香气组分分析

13个古树茶样品共鉴定出94种挥发性香气化合物,其化合物名称及在茶样中相对含量范围见表1。94种香气化合物中,醇类物质20种,含量为44.62%~61.54%,以芳樟醇及其氧化物、1-辛烯-3-醇、 α -萜品醇和香叶醇为代表;醛类24种,含量为11.20%~22.50%,以壬醛、正己醛、辛醛、(E)-2-癸烯醛和庚醛为代表;酮类15种,含量为4.37%~16.33%,以六氢假紫罗酮、 β -紫罗酮、香叶基丙酮和顺茉莉酮为代表;酯类15种,含量为2.68%~5.45%,以水杨酸甲酯和二氢猕猴桃内酯为代表;碳氢类14种,含量为2.45%~8.77%,以柠檬烯、异松油烯和茶螺烷为代表;其他类6种,含量为0.55%~4.34%,以二甲硫、2-戊基呋喃和萘为代表。

13个茶样中,共有的香气化合物主要有:芳樟醇

表1 13个茶样中香气组分及其相对含量范围

Table 1 The aroma components and the range of content of 13 tea samples

化学名称	相对含量范围 (%)	化学名称	相对含量范围 (%)
醇类(20种)		醛类(24种)	
环丁醇	0.00~0.13	2-甲基丁醛	0.00~0.53
戊醇	0.00~3.13	戊醛	0.00~0.65
顺-3-己烯醇	0.00~0.62	正己醛	0.67~2.87
1-辛烯-3-醇	6.49~13.99	反-2-己烯醛	0.00~0.70
α -芳樟醇	0.00~0.32	庚醛	0.00~2.36
芳樟醇氧化物 II	1.41~5.01	(Z)-2-庚烯醛	0.28~2.35
氧化芳樟醇	0.00~6.22	苯甲醛	0.34~1.36
芳樟醇氧化物 I	2.53~8.22	苯乙醛	0.00~1.31
芳樟醇	10.50~36.51	辛醛/羊脂醛	0.90~1.79
2,6-二甲基环己醇	0.00~1.44	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.00~1.04
3,4-二甲基环己醇	0.00~0.98	1-乙基-1-氢吡咯-2-甲醛	0.00~0.85
氧化橙花醇	0.00~0.12	甜瓜醛	0.00~0.32
氧化芳樟醇(吡喃)	0.78~4.38	反-2-辛烯醛	0.00~1.03
4-松油醇	0.00~2.30	壬醛	3.50~10.05
α -萜品醇	1.57~3.32	α -环柠檬醛	0.00~0.21
二氢香芹醇	0.00~0.31	反-2-壬烯醛	0.00~2.25
香叶醇	0.00~6.79	癸醛	0.31~1.24
橙花叔醇	0.17~0.69	β -环柠檬醛	0.59~1.72
α -杜松醇	0.00~0.63	β -柠檬醛	0.00~0.51
植醇	0.25~1.56	β -环高柠檬醛	0.00~0.25
酮类(15种)		(E)-2-癸烯醛	0.00~1.42
1-戊烯-3-酮	0.00~0.24	香茅醛	0.00~0.65
2-庚酮	0.00~0.21	(Z)-2-癸烯醛	0.00~2.07
2,2,6-三甲基环己酮	0.61~1.89	十一醛	0.00~0.17
3-辛烯-2-酮	0.17~0.79	酯类(15种)	
α -异佛尔酮	0.00~0.85	2-丙烯酸丁酯	0.00~0.35
3,5-辛二烯-2-酮	0.00~0.41	己酸乙酯	0.00~0.80
(R,S)-5-乙基-6-甲基-3E-庚烯-2-酮	0.08~0.34	(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯	0.00~0.43
2,5-己二酮	0.00~0.26	水杨酸甲酯	0.56~3.30
2-十一酮	0.00~0.10	异戊氧基乙酸乙酯	0.26~0.70
顺茉莉酮	0.11~2.34	2-甲基丁酸叶醇酯	0.00~0.14
六氢假紫罗酮	0.61~5.06	苯甲酸-顺-3-己烯酯	0.00~0.15
α -紫罗酮	0.20~0.92	己酸己酯	0.00~0.12
香叶基丙酮	0.47~1.87	顺-3-己烯己酸酯	0.06~0.39
β -紫罗酮	0.87~3.41	己酸-反-2-己烯酯	0.00~0.03
β -5,6-环氧紫罗酮	0.25~1.50	苯甲酸叶醇酯	0.00~0.17
碳氢类(14种)		二氢猕猴桃内酯	0.31~1.58
柠檬烯	0.56~1.87	甲酸香草酯	0.00~0.08
罗勒烯	0.00~0.65	棕榈酸甲酯	0.00~1.17
γ -松油烯	0.00~0.52	亚油酸甲酯	0.00~0.85
异松油烯	0.00~1.00	其他类(6种)	
月桂烯	0.00~0.07	二甲硫	0.00~1.70
冰片烯	0.00~0.25	异戊酸	0.00~0.12
石竹烯	0.00~0.41	2-戊基呋喃	0.00~2.92
α -金合欢烯	0.00~0.49	樟脑	0.00~0.85
环辛烷	0.00~4.65	萘	0.00~2.38
茶螺烷	0.00~1.78	棕榈酸	0.32~1.21
3-甲基十三烷	0.00~0.02		
十二烷	0.00~0.91		
十五烷	0.00~0.52		
2,3,5,8-四甲基癸烷	0.02~0.47		

及其氧化物、1-辛烯-3-醇、壬醛、 α -萜品醇、水杨酸甲酯、六氢假紫罗酮、正己醛、辛醛、 β -紫罗酮、 β -环柠檬醛等。

2.2 主成分分析

13个样品中分离鉴定出的94种香气组分构成了 13×94 的矩阵,表明13个样本,94个变量。利用SPSS统计分析软件对其进行主成分分析,按照剔除最小特征值的主成分中对应的最大特征向量的变量的原则^[16-17],一次剔除一个变量,然后对剩余变量进行主成分分析。结合目前国内外关于普洱茶香气成分的研究报道^[13,15,18-23],对变量经过有限次剔除,保留了53个变量,得到一个新的 13×53 的矩阵,对变量重新编号为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{53}$ 。

对筛选出的53种挥发性香气组分进行主成分分析,提取出6个主成分,累积贡献率达到90.43%,说明这6个主成分基本包含了全部变量具有的信息,解释了古树普洱生茶挥发性香气变异的90.43%。各主成分的特征值和解释总变异的百分比见表2,53个香气物质在6个主成分中的特征向量见表3。

由表3可知,对主成分1影响较大的物质有 β -紫罗酮、六氢假紫罗酮、香茅醛、 β -5,6-环氧紫罗酮、2-十一酮、香叶基丙酮、 α -异佛尔酮、芳樟醇等。其中 β -紫罗酮表现为暖持久的木香^[23],芳樟醇和香茅醛表现为花木香^[12,24]。即主成分1主要反映了

表2 特征值与方差贡献率
Table 2 Eigenvalues and explained variance of 6 principal components

主成分	特征值	贡献率(%)	累积贡献率(%)
F1	13.85	26.13	26.13
F2	11.74	22.16	48.29
F3	8.12	15.32	63.60
F4	5.41	10.21	73.82
F5	4.42	8.35	82.17
F6	4.38	8.26	90.43

茶样的花木香。

对主成分2影响较大的物质有甜瓜醛、3,4-二甲基环己醇、(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯、己酸-反-2-己烯酯、2,5-己二酮、环丁醇、3,5-辛二烯-2-酮、 β -环柠檬醛、苯甲酸叶醇酯、(Z)-2-癸烯醛。其中甜瓜醛、 β -环柠檬醛和(Z)-2-癸烯醛表现为清爽的果香;己酸-反-2-己烯酯、环丁醇和苯甲酸叶醇酯表现为清香^[11,25]。即主成分2主要反映了清香和清爽的果香,以清香为主。

对主成分3影响较大的物质有反-2-壬烯醛、二氢香芹醇、3-甲基十三烷、氧化芳樟醇、芳樟醇。其中二氢香芹醇具有花香,芳樟醇及其氧化物具有花木香,反-2-壬烯醛具有果香^[25-26]。即主成分3主要反映了茶样的花果香。

对主成分4影响较大的物质有橙花叔醇、水杨

表3 六个主成分的特征向量

Table 3 Eigenvectors of six principal components

变量	代表成分	F1	F2	F3	F4	F5	F6
x_1	环丁醇	-0.112	0.230	0.116	-0.101	0.028	0.059
x_2	1-辛烯-3-醇	-0.052	-0.023	-0.255	-0.182	0.061	0.035
x_3	苯乙醛	-0.142	0.142	0.093	-0.146	-0.011	-0.144
x_4	己酸乙酯	0.151	0.033	-0.203	-0.038	0.043	0.179
x_5	α -芳樟醇	-0.025	-0.010	-0.004	0.233	0.388	0.024
x_6	柠檬烯	0.143	-0.035	-0.240	-0.162	0.046	0.074
x_7	3-辛烯-2-酮	-0.159	0.129	-0.115	-0.213	-0.008	-0.008
x_8	甜瓜醛	-0.129	0.238	0.063	-0.003	-0.066	0.093
x_9	α -异佛尔酮	0.211	0.097	0.067	0.132	-0.101	-0.118
x_{10}	反-2-辛烯醛	-0.184	0.039	-0.130	-0.068	0.135	-0.206
x_{11}	芳樟醇氧化物 II	-0.182	0.056	-0.042	0.068	-0.041	-0.267
x_{12}	环辛烷	-0.070	0.190	0.000	-0.045	0.244	0.188
x_{13}	氧化芳樟醇	-0.091	0.030	0.223	-0.183	-0.032	0.178
x_{14}	芳樟醇氧化物 I	-0.182	0.017	-0.020	0.175	-0.023	-0.143
x_{15}	3,5-辛二烯-2-酮	0.119	0.229	0.140	0.000	-0.023	-0.047
x_{16}	芳樟醇	0.155	-0.055	0.201	-0.037	0.111	-0.120
x_{17}	壬醛	-0.048	-0.157	-0.126	-0.252	-0.093	0.019
x_{18}	2,6-二甲基环己醇	0.163	0.180	0.115	0.072	0.056	-0.074
x_{19}	3,4-二甲基环己醇	-0.112	0.230	0.116	-0.101	0.028	0.059
x_{20}	(R,S)-5-乙基-6-甲基-3E-庚烯-2-酮	0.193	0.151	-0.040	-0.088	-0.024	0.112
x_{21}	氧化橙花醇	-0.140	0.189	0.089	-0.086	-0.051	-0.027
x_{22}	反-2-壬烯醛	-0.022	-0.118	0.236	0.026	-0.094	0.260
x_{23}	萘	0.061	0.023	-0.190	-0.201	0.081	0.264
x_{24}	(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯	-0.112	0.230	0.116	-0.101	0.028	0.059

续表

变量	代表成分	F1	F2	F3	F4	F5	F6
x_{25}	水杨酸甲酯	-0.128	0.062	0.010	0.283	0.107	-0.107
x_{26}	α -萜品醇	0.059	-0.097	0.143	-0.166	0.106	-0.258
x_{27}	β -环柠檬醛	0.172	0.177	-0.091	-0.065	-0.095	-0.086
x_{28}	异戊氧基乙酸乙酯	0.093	0.221	0.020	-0.136	0.003	0.047
x_{29}	2-甲基丁酸叶醇酯	-0.068	0.134	-0.151	0.180	0.100	0.252
x_{30}	2,5-己二酮	-0.112	0.230	0.116	-0.101	0.028	0.059
x_{31}	二氢香芹醇	-0.004	-0.136	0.235	0.024	-0.093	0.251
x_{32}	香叶醇	-0.088	0.081	-0.120	0.279	-0.183	0.057
x_{33}	香茅醛	0.227	0.102	0.081	0.076	-0.049	-0.101
x_{34}	苯甲酸-顺-3-己烯酯	-0.067	0.078	0.040	0.184	0.382	0.045
x_{35}	3-甲基十三烷	0.000	-0.127	0.229	0.014	-0.086	0.274
x_{36}	(Z)-2-癸烯醛	-0.164	0.174	-0.099	0.064	-0.114	0.040
x_{37}	己酸己酯	0.178	0.068	-0.119	-0.102	0.018	0.172
x_{38}	顺-3-己烯己酸酯	-0.050	0.033	-0.291	0.100	-0.141	0.100
x_{39}	己酸-反-2-己烯酯	-0.112	0.230	0.116	-0.101	0.028	0.059
x_{40}	2-十一酮	0.209	0.061	-0.085	-0.007	0.180	0.105
x_{41}	顺茉莉酮	-0.115	0.111	-0.177	0.128	-0.221	0.121
x_{42}	六氢假紫罗酮	0.245	0.067	0.013	0.027	-0.028	-0.049
x_{43}	α -紫罗酮	0.196	0.175	0.007	0.106	-0.048	-0.051
x_{44}	苯甲酸叶醇酯	-0.114	0.170	-0.052	0.171	-0.210	0.120
x_{45}	香叶基丙酮	0.203	0.137	-0.090	-0.040	-0.027	0.014
x_{46}	β -紫罗酮	0.246	0.104	-0.026	0.044	-0.026	-0.022
x_{47}	β -5,6-环氧紫罗酮	0.222	0.141	0.020	0.060	-0.094	-0.035
x_{48}	十一醛	-0.029	0.129	0.023	0.186	0.287	0.023
x_{49}	二氢猕猴桃内酯	0.160	0.156	0.036	0.142	-0.154	-0.045
x_{50}	橙花叔醇	-0.026	-0.107	-0.088	0.298	-0.150	0.172
x_{51}	十五烷	0.086	-0.067	0.209	0.184	0.159	0.137
x_{52}	十二烷	0.020	-0.103	0.249	-0.019	-0.086	0.246
x_{53}	棕榈酸	0.045	-0.034	-0.154	-0.006	0.354	0.144

酸甲酯、香叶醇、 α -芳樟醇,其中橙花叔醇、香叶醇具有甜花香,水杨酸甲酯具有薄荷油精油气味^[27]。即主成分4主要反映了茶样的甜花香。

根据主成分分析可初步得出古树茶样的特征挥发性香气物质为:芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇、香叶醇、 β -紫罗酮、香叶基丙酮、(Z)-2-癸烯醛、 β -环柠檬醛、壬醛、己酸-反-2-己烯酯和水杨酸甲酯。

2.3 以主成分分析构建古树普洱生茶香气质量评价模型

根据表8中各主成分的特征向量可以建立主成分方程:

$$F1 = -0.112x_1 - 0.052x_2 - 0.142x_3 + 0.151x_4 \dots + 0.020x_{52} + 0.045x_{53} \quad \text{式(1)}$$

$$F2 = 0.230x_1 - 0.023x_2 + 0.142x_3 + 0.033x_4 \dots - 0.103x_{52} - 0.034x_{53} \quad \text{式(2)}$$

$$F3 = 0.116x_1 - 0.255x_2 + 0.093x_3 - 0.203x_4 \dots + 0.249x_{52} - 0.154x_{53} \quad \text{式(3)}$$

$$F4 = -0.101x_1 - 0.182x_2 - 0.146x_3 - 0.038x_4 \dots - 0.029x_{52} - 0.006x_{53} \quad \text{式(4)}$$

$$F5 = 0.028x_1 + 0.061x_2 - 0.011x_3 + 0.043x_4 \dots$$

$$-0.086x_{52} + 0.354x_{53} \quad \text{式(5)}$$

$$F6 = 0.059x_1 + 0.035x_2 - 0.144x_3 + 0.179x_4 \dots + 0.246x_{52} + 0.144x_{53} \quad \text{式(6)}$$

6个主成分的累积方差贡献率达90.43%,可知利用这6个主成分进行古树普洱茶的香气质量评价是具有代表性并且可行的。以不同特征值的方差贡献率 $\beta(i=1,2,\dots,k)$ 为加权系数,利用综合评价函数 $F = \beta_1F_1 + \beta_2F_2 + \dots + \beta_kF_k$ 建立综合评价模型:

$$F = 0.2613F_1 + 0.2216F_2 + 0.1532F_3 + 0.1021F_4 + 0.0835F_5 + 0.0826F_6 \quad \text{式(7)}$$

将式(1)~式(7)合并,可得到一个关于香气成分含量的标准化数据的评价模型:

$$F = 0.0364x_1 - 0.0682x_2 - 0.0190x_3 + 0.0302x_4 \dots + 0.0317x_{52} + 0.0216x_{53} \quad \text{式(8)}$$

根据综合香气质量评价模型(式(8))算出13个古树茶样在6个主成分的分值并按综合分值排序,如表4所示。

由表4可知,比较模型评价和感官审评的评分,结果表明所建立的评价模型与感官审评具有较好的一致性。可见,本研究基于主成分分析构建的古树普洱茶香气质量评价模型有适用性。

表4 13个古树普洱茶香气质量评价表

Table 4 Comprehensive aroma evaluation results of 13 Pu-erh tea samples from ancient trees

编号	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F	排序	感官评分	感官评分排序
G1	0.88	-0.58	-0.42	-0.58	-0.16	-0.45	-0.07	6	8.30 ± 0.10	6
G2	3.01	0.65	-4.87	-2.84	0.72	3.65	0.26	4	8.70 ± 0.10	4
G3	-0.33	-2.03	0.12	-1.45	0.13	-1.45	-0.77	10	7.43 ± 0.12	11
G4	-2.02	-0.97	0.52	-1.97	-0.33	-1.97	-1.05	12	7.35 ± 0.09	12
G5	0.98	-1.51	-1.93	-1.96	1.26	0.65	-0.42	7	8.17 ± 0.06	7
G6	-2.70	1.78	-3.63	4.70	-3.80	1.44	-0.58	8	7.98 ± 0.03	8
G7	-0.70	-1.60	-1.46	-0.31	-0.96	-1.01	-0.95	11	7.70 ± 0.10	10
G8	10.48	3.98	2.18	1.37	-0.73	-1.47	3.91	1	9.40 ± 0.20	1
G9	-1.15	-0.41	-0.12	4.20	5.71	0.34	0.52	3	9.13 ± 0.15	2
G10	-5.14	8.98	3.13	-1.82	0.41	0.86	1.04	2	8.87 ± 0.12	3
G11	-1.21	-2.02	1.00	1.07	-0.61	-2.11	-0.73	9	7.85 ± 0.05	9
G12	-2.11	-1.29	-0.71	-0.69	-0.37	-2.46	-1.25	13	7.22 ± 0.08	13
G13	0.00	-4.98	6.18	0.26	-1.27	4.00	0.09	5	8.50 ± 0.17	5

3 结论与讨论

利用 SPME/GC-MS 共鉴定出 94 种挥发性香气化合物,其主成分分析结果表明,古树普洱生茶的特征挥发性香气物质为:芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇、香叶醇、 β -紫罗酮、香叶基丙酮、(Z)-2-癸烯醛、 β -环柠檬醛、壬醛、己酸-反-2-己烯酯和水杨酸甲酯。

基于主成分分析构建了古树普洱生茶的关于香气成分含量的标准化数据评价模型: $F = 0.0364x_1 - 0.0682x_2 - 0.0190x_3 + 0.0302x_4 \dots + 0.0317x_{52} + 0.0216x_{53}$,并用该模型对 13 个古树茶样品进行评价,评价结果与传统感官审评结果具有较好的一致性。可见该模型对古树茶香气质量的评价具适用性和可行性,且比传统感官审评更客观。

主成分分析法可以将复杂的信息简单化,通过分析建立相关的评价模型,为古树茶香气质量的评价探索了一种新的较为客观的途径。但是,由于古树茶的品质与产地、气候、土壤、加工工艺等因素有很大关系,诸多因素制约着本研究香气评价模型的普适性,未来需深入研究,进一步补充扩大实验样品辐射产区、增加样品数量,以此来增强该评价模型的实用性和精确性。

参考文献

[1] 杨光武.云县古茶树资源保护与开发利用探讨[J].中国茶叶,2013(08):4-6.
 [2] 何露,闵庆文,袁正.澜沧江中下游古茶树资源、价值及农业文化遗产特征[J].资源科学,2011(06):1060-1065.
 [3] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 22111-2008 地理标志产品 普洱茶[S].北京:中国标准出版社,2008.
 [4] 潘志伟.云南古茶树、古茶园法律保护机制研究[D].昆明:昆明理工大学,2008.
 [5] 罗朝光.品鉴古茶[J].中国茶叶,2010(03):41-42.
 [6] 陈继伟,梁名志,王立波,等.古茶园与台地茶园鲜叶常量成分及成茶品质比较研究[J].中国农学通报,2011(04):339-344.

[7] 梁名志,夏丽飞,张俊,等.老树茶与台地茶品质比较研究[J].云南农业大学学报,2006(04):493-497.
 [8] 刘震.SPSS 统计分析与应用[M].北京:电子工业出版社,2011.
 [9] Guo, Wu W, Massart D L, et al. Feature selection in principal component analysis of analytical data [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2002, 61 (1/2): 123-132.
 [10] 范远景,王林,董万领,等.SPME-GC/MS 法测定红茶及红茶粉中的挥发性[J].现代食品科技,2012(09):1231-1235.
 [11] 罗发美,詹家芬,罗正刚,等.SPME-GC-MS 分析普洱茶的挥发性成分[J].林产化学与工业,2010(05):95-98.
 [12] 杨明容,马燕,杨四润,等.气质联用分析云南老树茶香气成分[J].中国农学通报,2012(24):261-269
 [13] 刘玲.普洱茶特征风味成分分析[D].重庆:西南大学,2010.
 [14] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 23776-2009 茶叶感官审评方法[S].北京:中国标准出版社,2009.
 [15] 鲍晓华.普洱茶贮藏年限的品质变化及种类差异研究[D].武汉:华中农业大学,2010.
 [16] 王炜,赵利飞,林命遇,等.一种优化地震前兆观测点布设的方法[J].地震,2006(04):22-28.
 [17] 高惠璇.实用统计方法与 SAS 系统[M].北京:北京大学出版社,2001.
 [18] 洪涛,黄遵锡,李俊俊,等.普洱熟茶和生茶香气成分的提取和测定分析[J].茶叶科学,2010,30(5):12-18.
 [19] Jab B, Jfdap T, Rcb C. Comparison of catechins and aromas among different green teas using HPLC/SPME-GC [J]. Food Research International, 1998, 31(10):729-736.
 [20] 周斌,任洪涛,夏凯国,等.云南 9 个产地台地茶与老树茶香气成分对比[J].中国农学通报,2010,26(11):54-60.
 [21] 张灵枝,陈维信,王登良,等.不同干燥方式对普洱茶香气的影响研究[J].茶叶科学,2007,27(1):71-75.
 [22] 吕海鹏,钟秋生,王力,等.普洱茶加工过程中香气成分的变化规律研究[J].茶叶科学,2009,29(2):95-101.
 [23] 曹艳妮,刘通讯.不同储存时间普洱生茶和熟茶香气成

(下转第 279 页)

films containing stem extract of Ginja cherry.[J].Journal of the Science of Food and Agriculture,2014,94(10):2097-2103.

[14]杜小琴,何靖柳,秦文,等.甜樱桃果实采后病原菌的分离鉴定及植物精油抑菌效果研究[J].食品工业科技,2015(20):339-343.

[15]戚蓉迪,颜伟强,岳玲,等.电子束辐照对进口甜樱桃保鲜效果的影响[J].核农学报,2014,28(5):839-844.

[16]姚瑞祺,马兆瑞.不同贮藏方式对大樱桃保鲜效果的研究[J].保鲜与加工,2014(6):13-16.

[17]Calderon-oliver M,Escelona-buendia H B,Medine-campos O N, et al.Optimization of the antioxidant and antimicrobial response of the combined effect of nisin and avocado byproducts [J].LWT-Food Science and Technology,2016(65):46-52.

[18]罗婵.Nisin、柠檬酸及双乙酸钠在鲜切生菜清洗过程中的应用研究[D].雅安:四川农业大学,2014.

[19]陈晨,文忠,何煜波,等.Nisin 和柠檬酸对纯培养及鲜切黄瓜中单增李斯特菌的杀菌效果[J].食品工业科技,2014,35(5):273-276.

[20]陈晨,胡文忠,何煜波,等.Nisin 和柠檬酸对鲜切皇冠梨储藏期间单增李斯特菌生长的影响[J].食品工业科技,2014,35(22):326-329.

[21]杨霞,王大平.天然生物保鲜剂 Nisin 不同处理对鲜切莲藕的保鲜效果[J].贵州农业科学,2012,40(12):178-180.

[22]Chen C, Wen-zhong Hu, Yu-bo He, et al.Effect of Nisin and citric acid on the fate of *Listeria monocytogenes* on fresh-cut crown pears during storage [J]. Science & Technology of Food Industry,2014,35(22):326-329.

[23]罗婵,陈安均,崔慧玲,等.肠炎沙门氏菌在鲜切果蔬中的动态生长变化[J].食品与发酵工业,2013,39(7):24-29.

[24]Liu H, Pei H, Han Z, et al.The antimicrobial effects and synergistic antibacterial mechanism of the combination of ϵ -Polylysine and nisin against *Bacillus subtilis*[J].Food Control, 2015(47):444-450.

[25]李增利.Nisin 抗菌作用机制及抑菌效力[J].食品科技,2004(10):59-62.

[26]隋莎莎,李志文,张平,等.纳他霉素结合柠檬酸处理对葡萄采后灰霉菌的抑制活性[J].食品科学,2013,34(24):299-303.

[27]赵美美,于新.V_C 及柠檬酸对南五味子提取物抑制鸡蛋腐败菌的增效作用[J].中国食品学报,2012,12(9):152-157.

[28]张百刚,高华.Nisin 抑菌作用的研究[J].中国乳品工业,2008,36(10):26-28.

(上接第 269 页)

分分析[J].食品工业,2011(10):64-67.

[24]Wang, L F, Lee, J Y, Chung J O, et al.Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds[J].Food Chemistry, 2008(109):196-206.

[25]林杰.茶叶香气的图谱分析及在茶叶品质真实性鉴定中

的应用[D].杭州:浙江大学,2013.

[26]兰欣,汪东风,张莉,等.HS-SPME 法结合 GC-MS 分析崂山绿茶的香气成分[J].食品与机械,2012(05):96-101.

[27]刘晓慧,张丽霞,王日为,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J].食品科学,2010(16):239-243.