

陈香六堡茶品质特征 及香气质量评价方法建立

温立香¹, 张 芬¹, 何梅珍², 黄寿辉¹, 彭靖茹¹, 林家威², 袁冬寅¹, 陈家献¹

(1. 广西壮族自治区亚热带作物研究所, 广西南宁 530001;

2. 广西壮族自治区梧州茶厂, 广西梧州 543002)

摘 要:为探究陈香型六堡茶品质特点, 对典型样本进行品质成分分析, 采用顶空-固相微萃取法(HS-SPME)结合GC-MS分析香气成分, 对26种共有芳香物质进行主成分分析, 以不同主成分特征值的方差贡献率为加权系数, 结合主成分线性回归方程构建陈香六堡茶的香气质量综合评价函数, 并利用所建函数计算样本得分排序进行香气质量评价。结果表明:陈香型六堡茶主要品质成分特征为:茶多酚含量 $13.05\% \pm 2.14\%$, 氨基酸含量 $1.80\% \pm 0.13\%$, 咖啡碱含量 $4.44\% \pm 0.36\%$, 水浸出物含量 $38.00\% \pm 2.81\%$;“陈香”的主要特征性芳香物质为 α -雪松醇、 β -芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、 α -萜品醇和 β -紫罗酮;对比感官与函数 $F = 52.962F_1 + 20.825F_2 + 15.348F_3 + 7.592F_4$ 的评价结果, 两种方法对香气的评价结果基本一致, 说明利用该综合评价函数来进行六堡茶香气的质量评价是可行的。

关键词:六堡茶, 品质特征, 香气, 质量评价

Quality Characteristics of Stale Flavor Liupao Teas and Establishment for Evaluation Method of Aroma Quality

WEN Lixiang¹, ZHANG Fen¹, HE Meizhen², HUANG Shouhui¹,

PENG Jingru¹, LIN Jiawei², YUAN Dongyin¹, CHEN Jiaxian¹

(1. Guangxi Subtropical Crops Research Institute, Nanning 530001, China;

2. Guangxi Wuzhou Tea Factory, Wuzhou 543002, China)

Abstract: In order to explore the quality characteristics of stale flavor liupao teas, the quality components of typical samples were analyzed and the aroma constituents were determined by HS-SPME/GC-MS. PCA was carried out on 26 common aromatic substances and constructed an aroma quality comprehensive evaluation function for stale flavor liupao teas with the principal component linear regression equation by using the variance contribution rates of various eigenvalues as weight coefficients. Moreover, established function was used to calculate the rank of sample scores for aroma quality evaluation. The results showed that the main quality components of stale flavor liupao tea were as follows: tea polyphenol content $13.05\% \pm 2.14\%$, amino acid content $1.80\% \pm 0.13\%$, caffeine content $4.44\% \pm 0.36\%$, water extract content $38.00\% \pm 2.81\%$. The characteristic aromatic compounds of “stale flavor” were α -cedrol, β -linalool, dihydro actinidiolide, α -terpineol and β -ionone. Compared the results of sensory and functional evaluation $F = 52.962F_1 + 20.825F_2 + 15.348F_3 + 7.592F_4$, the evaluation results of aroma by two methods were basically similar and this indicated that it was feasible to use the comprehensive evaluation function to evaluate the aroma quality of liupao teas.

Key words: liupao teas; quality characteristics; aroma; quality evaluation

中图分类号: TS272

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)02-0230-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020030104

引文格式: 温立香, 张芬, 何梅珍, 等. 陈香六堡茶品质特征及香气质量评价方法建立[J]. 食品工业科技, 2021, 42(2): 230-236.

WEN Lixiang, ZHANG Fen, HE Meizhen, et al. Quality Characteristics of Stale Flavor Liupao Teas and Establishment for Evaluation Method of Aroma Quality[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(2): 230-236. (in Chinese with English abstract) <http://www.spagykj.com>

收稿日期: 2020-03-10

作者简介: 温立香(1987-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 茶叶加工与品质评价, E-mail: 864655377@qq.com。

基金项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB16380191); 国家现代农业产业技术体系广西茶叶创新团队建设专项资金(nycytxgxcxt18-06); 广西农业科学院基本科研业务专项资助项目(桂农科 2020YT145)。

六堡茶是我国历史名茶,以“红、浓、陈、醇”的独特品质特点深受消费者喜爱^[1],2011年获得国家地理标志产品保护^[2],近年来国内外黑茶热销推动六堡茶消费需求快速上升,六堡茶成为黑茶市场上的后起之秀^[3],其外形条索紧结匀整,色泽黑褐光润,汤色红浓明亮,滋味醇和爽口,香气醇陈或有槟榔香、荷香、参香等香气,叶底红褐,受广大消费者喜欢^[4],且是“陈香”这一传统品质特征,已成为大部分消费者判断六堡茶好坏的标准,这类产品也是目前占六堡茶市场份额比例最大的一类。

虽然很多消费者知道有“陈香、陈味”才是好六堡茶,却不知到底何为六堡茶的“陈香、陈味”,甚至长时间以来很多消费者模糊的认为所有黑茶都一样,其实不同黑茶的品质特点及香气特征性组分是有差异的。研究表明, β -芳樟醇、癸醛、壬醛、水杨酸甲酯、3,4-二甲氧基甲苯等成分在云南黑茶熟普的陈香中起到重要作用^[5],而生普主要的香气成分为醇类、酮类和碳氢化合物^[6],因未完成充分的后发酵过程,其内部的一些香气物质与绿茶较为相似^[7];湖北黑茶青砖茶中的陈香、木香的主要呈香物质是 β -环柠檬醛、 β -紫罗酮、 β -二氢紫罗酮、己醛等^[8],而湖南茯砖茶的赋香物质可能为醇类、酮类、醛类、杂氧化合物等物质^[9]。近年来也有很多学者对六堡茶的香气开展了一些研究,主要检测手段包括气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)、气相色谱-嗅觉测量技术(GC-O)、全二维气相色谱/飞行时间质谱联用技术(GC $\times$ GC-TOFMS)^[10]及仿生仪器电子鼻^[11]等。陈文品^[12]从农家六堡茶样和精制六堡茶样中分别鉴定出74种和80种挥发性香气组分,黄林杰等^[13]分析六堡茶中的挥发性物质,共得到40种香气成分,穆兵等^[14]分析六堡茶香气成分,共鉴定出307种香气成分,得出结论有机酸类和酮类化合物对六堡茶香气品质具有重要影响。刘泽森等^[15]在槟榔香六堡茶中共鉴定出66种香气组分,推测具有陈香特征的呈香物质如 α -雪松醇、 β -雪松烯等含量要比普通六堡茶高。

香气是决定茶叶品质的主要因素之一^[16],目前六堡茶香气的研究主要集中在组分的检测及归类上,利用重要芳香组分对六堡茶呈香特征的深入挖掘及建立香气质量客观评价方法的较少。主成分分析方法能将多个变量简化为少数几个指标,并尽可能多地反映原始变量的信息,近年来也被逐渐引入到研究某类茶的特征性香气成分上,包括兰香型乌龙茶、绿茶^[17]、安溪铁观音^[18]、福建白茶^[19]、湖南绿茶^[20]等。本文以陈香型六堡茶为切入点,开展其主要品质成分及芳香物质特性研究,利用主成分分析法及综合评价函数法构建陈香型六堡茶香气质量评价模型,以期为消费者客观认识六堡茶、为完善六堡茶质量评价体系及加工技术研究等提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

六堡茶 具有“陈香”特征的样本,来源包括梧州茶厂、梧州中茶茶业有限公司、梧州茂圣茶业有限公司、梧州天誉茶业、圣源茶业、银泰茶业等生产厂

家及六堡茶加工合作社、农家茶,样本共计105个;福林酚、甲醇、茚三酮、浓硫酸、浓盐酸、碱式乙酸铅等 均为国产分析纯。

TRACE DSQ GC-MS 美国 Thermo 公司;UV-1800 型紫外可见分光光度计 上海美普达仪器有限公司;DGH-9008 型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司;Master S15 型纯水仪 上海和泰仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 目标样本的筛选方法 结合专业审评人员(具有高级评茶员职业资格以上)与六堡茶资深爱好茶客的评审结果筛选“陈香型六堡茶”目标样本,对搜集的105个样本进行筛选,筛选符合“有陈香、有陈味”要求的样本共计51个,全部样品进行理化检测,在感官审评结果中选取包括初显陈香(JF171835-1)、陈香明显(F190100-5、JF190100-3)、陈香高长(JF190100-1)、陈香浓郁(JF171835-2、JF171835-3)等香气浓郁程度不同的6个典型样本作为芳香物质分析样本。

1.2.2 感官审评方法 采用审评专用茶杯、茶碗,参照GB/T 23776《茶叶感官审评方法》^[21]中黑茶与紧压茶的审评方法要求进行,茶水比1:50,沸水冲泡2次,第一次冲泡时间2 min,对汤色、香气、滋味、叶底进行初次评价后进行第二次冲泡,冲泡时间5 min,再次对香气和滋味进行重点评价。

1.2.3 理化检测方法 水浸出物:参照GB/T 8305-2013《茶水浸出物测定》^[22];茶多酚:参照GB/T 8313-2018《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》^[23];咖啡碱:参照GB/T 8312-2013《茶咖啡碱测定》^[24];氨基酸:参照GB/T 8314-2013《茶游离氨基酸总量的测定》^[25]。

1.2.4 芳香物质检测及分析

1.2.4.1 检测方法 芳香物质组分测定(GC-MS)委托国家农业部茶叶质量监督检验测试中心进行,方法具体如下:

预处理条件:采用HS-SPME(顶空固相微萃取)法,将6.0 g茶样置于100 mL样品瓶中,加入30 mL 100℃蒸馏水在60℃恒温水浴中5 min,插入老化5 min的萃取头,顶空吸附50 min,直接插入GC-MS进样器中240℃解吸附5 min同时启动Thermo-DSQ收集数据。

色谱条件:气相色谱柱为DB-WAX毛细管柱(60 m $\times$ 0.25 μ m $\times$ 0.32 mm),载气为高纯氦气纯度99.999,柱流量1.5 mL/min,进样方式为手动无分流进样。程序升温50℃保持5 min,以2℃/min上升至170℃保持5 min,再以5℃/min上升至215℃保持5 min。

质谱条件:进样口240℃,离子源230℃。电子轰击源EI,电子能量70 eV,扫描质量范围为50~650 amu。

1.2.4.2 定性和定量方法 对获得的GC-MS图谱通过计算机检索与NIST质谱库提供的标准质谱图进行对照,使用已发表的质谱图鉴定芳香物质,相对百

分含量按峰面积归一化法计算,根据色谱图保留峰面积计算各种香气成分的相对百分含量。

1.3 数据处理

采用 SPSS 19.0 和 Excel 2007 软件进行数据处理与分析。

2 结果与分析

2.1 陈香型六堡茶主要品质成分特性分析

如图 1,对所筛选符合要求的 51 个陈香型六堡茶样进行茶多酚、氨基酸、咖啡碱、水浸出物等主要品质成分检测分析,探索陈香型六堡茶的内在理化品质特征。结果显示目前市场接受度比较好的陈香型六堡茶的茶多酚含量为 $13.05\% \pm 2.14\%$,氨基酸含量 $1.80\% \pm 0.13\%$,咖啡碱含量 $4.44\% \pm 0.36\%$,水浸出物含量 $38.00\% \pm 2.81\%$ 。

2.2 陈香型六堡茶芳香物质分析

2.2.1 芳香物质种类与含量 芳香物质组分结果如表 1 所示:陈香型六堡茶共检测出 68 种芳香化合物,包括 α -雪松醇、 β -芳樟醇、 α -蒎品醇、橄榄醇、香叶醇等醇类 13 种,苯甲醛、藏红花醛、正己醛等醛类 11 种,柠檬烯、 β -榄香烯、 α -法尼烯、 α -雪松烯、 β -雪松烯、 β -葑烯茄油烯等烯类 13 种, β -紫罗酮、 α -紫罗酮、香叶基丙酮、 β -二氢紫罗酮、3,5-辛二烯-2-酮等酮类 16 种,二氢猕猴桃内酯、水杨酸甲酯等酯类 4

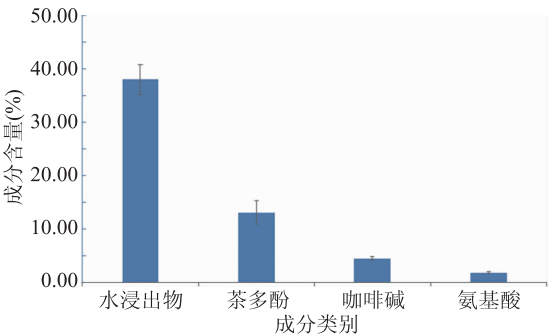


图 1 陈香型六堡茶主要品质特点

Fig.1 Main quality characteristics of stale flavor Liupao teas

种,1,2,3-三甲氧基苯等杂氧类化合物 6 种,萘及其他化合物 4 种。其中醇类物质含量最高,占比 $28.08\% \sim 43.97\%$,其次为酮类,占比 $20.28\% \sim 33.52\%$,然后是烯类、酯类、醛类,分别占到 $6.51\% \sim 14.61\%$ 、 $7.78\% \sim 14.23\%$ 和 $9.48\% \sim 11.76\%$,之后是杂氧化合物,占比 $1.09\% \sim 11.22\%$,不同样品跨度较大,最后是萘及其他化合物,分别为 $1.84\% \sim 4.47\%$ 和 $1.24\% \sim 2.51\%$ 。

从表 1 不同香气浓郁程度茶样的芳香化合物检测结果可看出:陈香初显的六堡茶样本(JF171835-1)烯、酯类两类物质较其他样本含量高,分别为 14.61%

表 1 陈香型六堡茶芳香物质成分及相对含量

Table 1 Fragrant components and relative contents of stale flavor Liupao teas

类别	化合物组分	相对含量(%)					
		JF190100-1	JF190100-3	JF190100-5	JF171835-1	JF171835-2	JF171835-3
醇类	α -雪松醇(α -Cedrol)	17.67	33.15	26.13	8.24	3.47	6.48
	β -芳樟醇(β -Linalool)	5.26	1.78	2.49	6.34	7.96	4.29
	α -蒎品醇(α -Terpineol)	3.88	3.73	5.34	1.76	2.64	5.39
	2-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)乙醇 (2-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl) ethanol)	1.61	0.75	1.72	-	-	-
	橄榄醇(Olivetol)	1.29	1.67	1.48	1.68	2.63	2.19
	橙花叔醇(Nerolidol)	1.12	1.70	1.69	-	-	-
	氧化芳樟醇 II(呋喃型)(Linalool OxideII(fr.1))	1.08	0.47	0.50	1.51	1.62	2.98
	香叶醇(trans-Geraniol)	0.99	0.71	0.85	2.63	2.88	2.06
	脱氢芳樟醇(Hotrienol)	-	-	-	2.16	3.44	1.67
	氧化芳樟醇 I(呋喃型)(Linalool Oxide I(fr.1))	-	-	-	1.58	1.68	1.92
	苯乙醇(Phenylethyl Alcohol)	-	-	-	1.02	0.95	0.83
	4-蒎烯醇(Terpinen-4-ol)	-	-	-	0.60	0.76	0.80
	1-辛烯-3-醇(Oct-1-en-3-ol)	-	-	-	0.56	0.62	0.40
醛类	合计	32.89	43.97	40.19	28.08	28.65	29.01
	苯甲醛(Benzaldehyde)	2.57	2.09	2.14	3.99	2.85	2.51
	藏红花醛(Safranal)	2.20	1.23	1.61	2.10	2.89	2.30
	癸醛(Decanal)	1.29	1.21	1.41	-	-	-
	β -环柠檬醛(β -Cyclocitral)	1.18	0.75	0.76	-	-	-
	反-2-反-4-庚二烯醛 (trans-2-trans-4-Heptadienal)	1.18	1.15	1.10	3.84	3.53	3.21
	反-2-辛烯醛(trans-2-Octenal)	1.06	0.88	0.86	0.71	0.94	0.78
	壬醛(Nonanal)	0.95	1.24	1.19	-	-	-
	正己醛(Hexanal)	0.69	0.52	0.51	0.41	0.59	0.48
	反-2-顺-6-壬二烯醛(trans,cis-2,6-Nonadienal)	0.57	0.42	0.46	-	-	-
	反-2-己烯醛(trans-2-Hexenal)	-	-	-	0.32	0.60	0.48
	2-庚烯醛(2-Hepten-1-al)	-	-	-	0.18	0.36	0.29
	合计	11.69	9.48	10.05	11.55	11.76	10.05

续表

类别	化合物组分	相对含量(%)					
		JF190100-1	JF190100-3	JF190100-5	JF171835-1	JF171835-2	JF171835-3
烯类	柠檬烯(Limonene)	2.31	1.90	1.75	2.42	3.11	1.23
	β -水芹烯(β -Phellandrene)	1.59	0.87	0.92	-	-	-
	α -法尼烯(α -Farnesene)	1.58	1.51	1.22	-	-	-
	卡达烯(Cadalene)	0.85	1.46	0.86	-	-	-
	β -杜松烯(β -Cadinene)	0.83	0.71	0.41	-	-	-
	β -榄香烯(β -Elemene)	0.80	0.99	0.82	2.38	1.13	0.98
	脱氢紫罗烯(Dehydro-ar-ionene)	0.61	0.55	0.53	-	-	-
	β -雪松烯(β -Cedrene)	-	-	-	2.85	0.83	0.79
	α -雪松烯(α -Cedrene)	-	-	-	2.72	0.59	0.72
	β -草澄茄油烯(β -Cubebene)	-	-	-	2.00	2.62	6.97
	花侧柏烯(Cuparene)	-	-	-	1.76	0.67	0.48
	苯乙烯(Styrene)	-	-	-	0.28	0.38	0.29
	月桂烯(β -Myrcene)	-	-	-	0.20	0.22	0.13
	合计	8.56	8.00	6.51	14.61	9.55	11.59
酮类	异薄荷酮(Isomenthone)	14.19	8.70	9.84	-	-	-
	β -紫罗酮(β -Ionone)	2.65	2.79	2.98	5.35	6.29	6.36
	香叶基丙酮(Geranyl acetone)	2.58	2.88	2.63	1.61	1.18	1.48
	α -紫罗酮(α -Ionone)	2.51	2.00	2.35	2.19	2.99	2.61
	β -二氢紫罗酮(Dihydro- β -ionone)	1.83	1.32	1.42	2.16	3.82	3.18
	3,4-脱氢- β -紫罗兰酮(3,4-Dehydro- β -ionone)	1.61	1.63	2.13	-	-	-
	5,6-环氧- β -紫罗酮(5,6-Epoxy- β -ionone)	1.48	1.52	1.45	-	-	-
	6,10,14-三甲基-十烷-2-酮 (6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone)	1.48	1.12	1.02	0.85	0.94	0.97
	脱氢- β -紫罗兰酮(Dehydro- β -ionone)	1.42	1.29	1.58	-	-	-
	3,5-辛二烯-2-酮(3,5-Octadien-2-one)	1.25	0.33	0.54	3.44	3.04	2.52
	6-甲基-5-庚烯-2-酮 (6-Methyl-5-heptene-2-one)	0.95	0.44	0.44	0.41	0.54	0.54
	反,反-3,5-辛二烯-2-酮 (trans,trans-3,5-Octadien-2-one)	0.84	0.80	0.77	1.33	0.58	0.65
	苯乙酮(Acetophenone)	0.72	0.63	0.59	-	-	-
	2,3-环氧- β -紫罗酮(2,3-Epoxy- β -ionone)	-	-	-	1.68	1.80	1.76
	2-十一酮(2-Undecanone)	-	-	-	0.92	0.82	0.74
	2,6,6-三甲基环己烷酮 (2,2,6-Trimethylcyclohexanone)	-	-	-	0.34	0.65	0.40
	合计	33.52	25.46	27.76	20.28	22.65	21.21
酯类	二氢猕猴桃内酯(dihydro actinidiolide)	4.55	4.18	5.89	2.40	2.58	3.71
	水杨酸甲酯(Salicylic acid, methyl ester)	2.17	2.86	3.90	10.57	8.95	7.93
	顺-己酸-3-己烯酯 (cis-Hexanoic Acid,3-hexenyl ester)	1.06	1.09	0.59	-	-	-
	己酸己酯(Hexanoic acid, hexyl ester)	-	-	-	1.26	1.40	0.89
	合计	7.78	8.13	10.38	14.23	12.93	12.53
	1,2-二甲氧基苯(1,2-Dimethoxybenzene)	1.17	0.68	0.87	-	-	-
杂氧 化合物	1,2,3-三甲氧基苯(1,2,3-Trimethoxybenzene)	0.86	0.41	0.79	0.64	0.56	1.29
	二甲氧苯亚甲基(Veratrol)	-	-	-	2.55	2.21	4.08
	1,2-二甲氧基-4-甲基苯 (1,2-Dimethoxy-4-methylbenzene)	-	-	-	1.35	0.86	0.84
	5-甲氧基-6,7-二甲基苯并呋喃 (5-Methoxy-6,7-dimethylbenzofuran)	-	-	-	0.68	1.54	0.94
	1,2,4-三甲氧基苯(1,2,4-Trimethoxybenzene)	-	-	-	0.35	2.62	4.07
	合计	2.03	1.09	1.67	5.57	7.79	11.22
	萘(Naphthalene)	1.15	1.85	1.38	3.13	4.47	2.98
萘	2-乙烯基萘(2-Ethenyl naphthalene)	0.70	0.78	0.70	-	-	-
	合计	1.84	2.63	2.09	3.13	4.47	2.98
其他	2-正戊基呋喃(2-Pentylfuran)	1.68	1.24	1.36	1.85	1.44	0.89
	顺-2-(2-戊烯基)呋喃(cis-2-(2-Pentenyl) furan)	-	-	-	0.66	0.73	0.53
	合计	1.68	1.24	1.36	2.51	2.17	1.42

表2 共有香气成分
Table 2 Common aroma components

变量名	对应的香气成分	变量名	对应的香气成分
X1	α -雪松醇(α -Cedrol)	X14	6,10,14-三甲基-十烷-2-酮 (6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone)
X2	β -芳樟醇(β -Linalool)	X15	橄榄醇(Olivetol)
X3	二氢猕猴桃内酯(dihydro actinidiolide)	X16	3,5-辛二烯-2-酮(3,5-Octadien-2-one)
X4	α -萜品醇(α -Terpineol)	X17	反-2-反-4-庚二烯醛(trans-2-trans-4-Heptadienal)
X5	β -紫罗酮(β -Ionone)	X18	萘(Naphthalene)
X6	香叶基丙酮(Geranyl acetone)	X19	氧化芳樟醇 II(呋喃型)(Linalool OxideII(fr.1))
X7	苯甲醛(Benzaldehyde)	X20	反-2-辛烯醛(trans-2-Octenal)
X8	α -紫罗酮(α -Ionone)	X21	香叶醇(trans-Geraniol)
X9	柠檬烯(Limonene)	X22	6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-Methyl-5-heptene-2-one)
X10	藏红花醛(Safranal)	X23	1,2,3-三甲氧基苯(1,2,3-Trimethoxybenzene)
X11	水杨酸甲酯(Salicylic acid, methyl ester)	X24	反,反-3,5-辛二烯-2-酮(trans,trans-3,5-Octadien-2-one)
X12	β -二氢紫罗酮(Dihydro- β -ionone)	X25	正己醛(Hexanal)
X13	2-正戊基呋喃(2-Pentylfuran)	X26	β -榄香烯(β -Elemene)

和 14.23%，其中 β -雪松烯、 α -雪松烯、柠檬烯和 β -榄香烯为其烯类主要构成物质，水杨酸甲酯为其酯类主要构成物质，且几个主要构成物质含量远高于陈香浓郁及陈香明显的样本；陈香明显至陈香高长茶样（JF190100-1、JF190100-3、JF190100-5）的醇、酮类总含量较高，平均值达到 39.02% 和 28.91%，此外 α -雪松醇、二氢猕猴桃内酯、异薄荷酮 3 种芳香化合物含量整体较其他茶样的高，其中二氢猕猴桃内酯含量约为陈香初显茶样的 2 倍， α -雪松醇含量最高达到陈香初显茶样的 4 倍，异薄荷酮在陈香初显茶样中未检出；感官审评陈香表现比较馥郁和浓郁的茶样（JF171835-2、JF171835-3）的杂氧化合物含量较高，均值达到 9.51%，陈香初显样本的为 5.57%，陈香明显至高长样本的均值为 1.60%，此外，陈香浓郁样本的 β -芳樟醇、橄榄醇、 β -紫罗酮和 β -二氢紫罗酮及 1,2,4-三甲氧基苯几种芳香化合物含量整体比其他样本较高。对比不同香气浓郁程度茶样的芳香化合物组分及含量，发现各种芳香化合物并不是随着陈香浓郁程度的增加而呈简单增加趋势，说明六堡茶呈香是多种芳香化合物综合作用的结果，另外可能也与芳香物质的香味阈值有关。

2.2.2 芳香物质组分主成分分析结果 茶叶香气是多种芳香物质综合呈现的感官效果，但不是所有芳香物质组分都对茶叶的香气品质起决定作用，一般只有少数几种物质能左右某类茶的香气，并且在缺失其中一种或者几种的条件下，将失去这类茶的香气特征，各香型茶叶均有其特征香气成分^[26]，此外，茶叶的整体香气不仅与其单种成分的香气强弱有关，也与各挥发性化合物之间的协同效应有关^[27-28]。为探索陈香型六堡茶即“陈香”的特征性香气成分，提取陈香型六堡茶所检测出的共有香气成分，如表 2 所示，得到 26 种共有芳香化合物，将这 26 种化合物作为变量（X1 到 X26）并进行主成分分析。

以 6 个典型“陈香”样本共有的 26 种香气物质含量构成 6×26 的矩阵，由 SPSS 19.0 软件分析，按照

剔除最小特征值的主成分对应的最大特征向量的原则，一次剔除一个变量，剩余的变量再进行主成分分析^[29]，经有限次剔除后，保留了 5 个变量 X1、X2、X3、X4 和 X5，这 5 个芳香化合物分别是 α -雪松醇、 β -芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、 α -萜品醇和 β -紫罗酮，包括醇类 3 个，酯类 1 个，酮类 1 个。 α -雪松醇具有温和的木香、 α -萜品醇具有木香带丁香的香味、 β -紫罗酮具有柏木、覆盆子香气，二氢猕猴桃内酯呈木香带花香的香气类型^[30-32]，芳樟醇具有似铃兰的清淡花香^[33]，由主要芳香化合物的呈香特性来看，六堡茶的“陈香”其实是以木香为主，夹杂着其他花香的一种复合香气。

表3 主成分特征根和贡献率
Table 3 Principal component characteristic roots and contribution rates

主成分	特征根 λ	方差贡献率	累计贡献率(%)
F1	13.770	52.962	52.962
F2	5.415	20.825	73.787
F3	3.991	15.348	89.135
F4	1.974	7.592	96.728
F5	0.851	3.272	100

将以上 5 个香气组分作为变量进行主成分分析，由表 3 主成分特征根和贡献率统计结果可知：按特征值由大到小顺序排列、计各主成分的贡献率和累计贡献率：第一主成分特征根 $\lambda_1 = 13.770$ ，它解释了总变异的 52.962%，第二主成分特征根 $\lambda_2 = 5.415$ ，解释了总变异的 20.825%，第三主成分特征根 $\lambda_3 = 3.991$ ，解释了总变异的 15.348%，第四主成分特征根 $\lambda_4 = 1.974$ ，解释了总变异的 7.592%，前 4 个主成分的特征根均大于 1，累计方差贡献率达 96.728%，即涵盖了大部分原始变量的信息，初步得出 α -雪松醇、 β -芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、 α -萜品醇和 β -紫罗酮这 5 个芳香化合物为陈香型六堡茶的主要特征香气物质。前 4 个主成分能够代表最初的 26 个指标来分析陈香型六堡茶的香气特征，故提取前 4 个主

成分来评价陈香型六堡茶香气是可行的,各主成分分别记作 F1、F2、F3、F4,对陈香型六堡茶的香气评价由原来的 26 种物质降为 4 个彼此不相关的主成分,达到了降维的目的。

表 4 主成分载荷矩阵图
Table 4 Principal component load matrix

香气成分	F1	F2	F3	F4
X1(α-雪松醇)	-0.922	-0.263	-0.048	-0.269
X2(β-芳樟醇)	0.825	0.215	0.508	0.098
X3(二氢猕猴桃内酯)	-0.876	0.164	-0.21	0.074
X4(α-萜品醇)	-0.53	0.44	-0.665	0.146
X5(β-紫罗酮)	0.946	0.141	-0.291	-0.016

由 SPSS 19.0 软件计算各变量在各主成分上的载荷值,载荷的相对值越大,说明该变量与该主成分的相关性越强,如表 4 所示:变量 X1、X2、X3、X5 与第一主成分 F1 相关性较强,载荷值分别为-0.922、0.825、-0.876、0.946。根据各变量在不同主成分上的载荷值和各主成分的特征根可计算各变量对应的主成分系数即特征向量(主成分系数=各自主成分载荷值/各自主成分特征根的算术平方根)^[29],得到前 5 个变量对应主成分的特征向量结果,如表 5。

表 5 前 5 个变量对应主成分的特征向量
Table 5 Eigenvectors of the first 5 variables corresponding to the principal components

香气成分	主成分			
	F1	F2	F3	F4
X1	-0.248	-0.071	-0.013	-0.072
X2	0.355	0.092	0.218	0.042
X3	-0.438	0.082	-0.105	0.037
X4	-0.377	0.313	-0.473	0.104
X5	1.025	0.153	-0.315	-0.017

结合表 3、表 5 可建立四个主成分的线性回归方程:第一主成分 $F1 = -0.248X1 + 0.355X2 - 0.438X3 - 0.377X4 + 1.025X5$,携带原变量信息的 52.962%;第二主成分 $F2 = -0.071X1 + 0.092X2 + 0.082X3 + 0.313X4 + 0.153X5$,携带原变量信息的 20.825%;第三主成分 $F3 = -0.013X1 + 0.218X2 - 0.105X3 - 0.473X4 - 0.315X5$,携带原变量信息的 15.348%;第四主成分 $F4 = -0.072X1 + 0.042X2 + 0.037X3 + 0.104X4 - 0.017X5$,携带原变量信息的 7.592%。

2.2.3 陈香六堡茶香气质量评价 以不同特征值的方差贡献率 $\beta_i(i = 1, 2 \cdots, k)$ 为加权系数,建立综合评价函数 $F = \beta_1F1 + \beta_2F2 + \cdots + \beta_kFk$ ^[18],本研究中建立的陈香型六堡茶香气综合评价函数为: $F = 52.962F1 + 20.825F2 + 15.348F3 + 7.592F4$ 。利用该函数计算各样本得分,然后对各个样本的香气质量进行评价。

如表 6 所示:对比由综合评价函数计算的得分与香气感官审评结果发现,茶样 JF171835-2、JF171835-3 排在第 1、2,感官审评陈香浓郁且持久,其次是茶样 JF190100-1,陈香高长,再次是茶样

JF190100-5、JF190100-3,陈香明显,最后是茶样和 JF171835-1,显陈香。对照感官审评结果与函数评价结果,两种评价结果基本一致。这一结果进一步说明,用于主成分分析的 5 个香气成分 α-雪松醇、β-芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、α-萜品醇和 β-紫罗酮为六堡茶“陈香”的主要特征香气物质,以此为基础建立的综合评价函数来评价六堡茶“陈香”的香气质量是可行的。

表 6 函数评价与感官审评评价结果对比
Table 6 Comparison of evaluation results of function evaluation and sensory evaluation

茶样	函数评价	排序	香气感官评分	香气感官评语
JF190100-1	-1.86	3	94	陈香高长
JF190100-3	-4.90	5	92	陈香明显
JF190100-5	-4.26	4	94	陈香明显
JF171835-1	-5.52	6	90	显陈香
JF171835-2	3.59	1	97	陈香浓郁,持久
JF171835-3	1.92	2	96	陈香浓郁,持久

3 结论

综合样本的分析结果,陈香六堡茶主要品质成分特征为:茶多酚含量 $13.05\% \pm 2.14\%$,氨基酸含量 $1.80\% \pm 0.13\%$,咖啡碱含量 $4.44\% \pm 0.36\%$,水浸出物含量 $38.00\% \pm 2.81\%$;采用 HS-SPME-GC-MS 共鉴定出 68 种挥发性物质组分,对 26 种共有芳香物质进行主成分分析,提取出 5 个陈香六堡茶的特征性芳香化合物,分别是 α-雪松醇、β-芳樟醇、二氢猕猴桃内酯、α-萜品醇和 β-紫罗酮,由特征性芳香化合物的呈香特性来看六堡茶的“陈香”其实是以木香为主,夹杂着其他花香的一种复合香气类型。

经分析前 4 个主成分的累计方差贡献率达 96.728%,涵盖了大部分原始变量的信息,建立了四个主成分的线性回归方程为 $F1 = -0.248X1 + 0.355X2 - 0.438X3 - 0.377X4 + 1.025X5$, $F2 = -0.071X1 + 0.092X2 + 0.082X3 + 0.313X4 + 0.153X5$, $F3 = -0.013X1 + 0.218X2 - 0.105X3 - 0.473X4 - 0.315X5$, $F4 = -0.072X1 + 0.042X2 + 0.037X3 + 0.104X4 - 0.017X5$;以不同主成分特征值的方差贡献率为加权系数,结合主成分线性回归方程构建了陈香六堡茶的香气质量综合评价函数 $F = 52.962F1 + 20.825F2 + 15.348F3 + 7.592F4$,对比感官审评与综合评价函数评价的结果,两种方法对香气的评价结果基本一致,说明利用该综合评价函数来进行六堡茶香气的质量评价是可行的。通过主成分分析建立相关的评价模型,为六堡茶香气质量的评价探索一种新的途径。同时,以后还可以针对不同香型六堡茶分别构建不同类型六堡茶的香气评价模型,在之后的研究中扩大样本量并结合不同芳香化合物的阈值,提高香气质量评价模型的准确性和实用性。

参考文献

[1]张芬,温立香,彭靖茹,等.广西六堡茶的研究进展[J].茶叶通讯,2018,45(3):16-19.

- [2]于翠平,闫允诚,吴健华,等.梧州市六堡茶产业发展对策与建议[J].茶叶,2018,44(3):162-166.
- [3]陈永斌.梧州市六堡茶产业发展分析[D].南宁:广西大学,2016.
- [4]苏悦娟,孔祥军.六堡茶的地理标志产品保护分析[J].安徽农业科学,2011,39(34):21388-21390.
- [5]吕海鹏,钟秋生,林智.陈香普洱茶的香气成分研究[J].茶叶科学,2009,29(3):219-224.
- [6]Lv S D, Wu Y S, Song Y Z, et al. Multivariate analysis based on GC-MS fingerprint and volatile composition for the quality evaluation of Pu-Erh green tea[J]. Food Anal. Methods, 2015, 8(2):321-333.
- [7]Lv H, Zhang Y, Lin Z, et al. Processing and chemical constituents of Pu-erh tea: A review[J]. Food Research International, 2013, 53(2):608-618.
- [8]刘盼盼,郑鹏程,龚自明,等.青砖茶的香气成分分析[J].食品科学,2017,38(8):164-170.
- [9]沈程文,邓岳朝,周跃斌,等.湖南茯砖茶品质特征及其香气组分研究[J].茶叶科学,2017,37(1):38-48.
- [10]施莉婷,江和源,张建勇,等.茶叶香气成分及其检测技术研究进展[J].食品工业科技,2018,39(12):347-351.
- [11]温立香,黎新荣,李建强,等.电子鼻在六堡茶陈化年份识别中的应用[J].南方农业学报,2017,48(7):1291-1296.
- [12]陈文品.六堡茶感官理化品质及挥发性香气分析研究[C]//中国茶叶科技创新与产业发展学术研讨会论文集.北京:中国茶叶学会,2009:321-327.
- [13]黄林杰,罗达龙,钟家良.六堡茶中槟榔香气主要成分的研究[J].农业与技术,2018,38(8):12-14.
- [14]穆兵,朱荫,马士成,等.六堡茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J].食品科学,2017,38(22):169-177.
- [15]刘泽森,邓庆森,何志强,等.槟榔香六堡茶的特征香气成分研究[J].农业研究与应用,2016(3):36-42.
- [16]温立香,张芬,何梅珍等.茶叶品质评价技术的研究现状[J].食品研究与开发,2018,39(15):197-204.
- [17]周天山,米晓玲,余有本,等.兰香型茶叶香气组分主成分分析[J].西北林学院学报,2016,31(1):254-259.
- [18]张雪波,肖世青,杜先锋,等.基于主成分分析法的安溪铁观音香气质量评价模型的构建[J].食品科学,2012(22):225-230.
- [19]张应根,陈林,陈泉宾,等.基于特征香气的白茶香气品质评价模型构建初探[J].茶叶学报,2017,58(4):149-156.
- [20]龚自明,王雪萍,高士伟,等.湖北绿茶香气组分的主成分分析[J].湖北农业科学,2013,52(23):5780-5783.
- [21]中国国家标准化管理委员会.GB/T 23776-2018 茶叶感官审评方法[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [22]中国国家标准化管理委员会.GB/T 8305-2013 茶水浸出物测定[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [23]中国国家标准化管理委员会.GB/T 8313-2018 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [24]中国国家标准化管理委员会.GB/T 8312-2013 茶咖啡碱测定[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [25]中国国家标准化管理委员会.GB/T 8314-2013 茶游离氨基酸总量的测定[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [26]王梦琪,朱荫,张悦,等.“清香”绿茶的挥发性成分及其关键香气成分分析[J].食品科学,2019,40(22):219-228.
- [27]Zhu J C, Chen F, Wang L Y, et al. Evaluation of the synergism among volatile compounds in Oolong tea infusion by odour threshold with sensory analysis and E-nose[J]. Food Chemistry, 2017, 221:1484-1490.
- [28]Vicente Ferreira. Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: A flavour chemistry view. Part 1: Intensity and detectability. A review[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2012, 27(2):124-140.
- [29]武松,潘发明.SPSS 统计分析大全[M].北京:清华大学出版社,2014:334-341.
- [30]张婷,倪辉,伍菱,等.康砖茶叶风味特征及挥发性成分分析[J].食品科学,2020,41(6):215-221.
- [31]钟秋生.普洱茶香气特征成分的研究[D].北京:中国农业科学院,2009.
- [32]Lv H P, Zhong Q S, Lin Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4):1074-1081.
- [33]汪厚银,李志,张剑,等.基于气质联用/气相色谱-嗅觉测定技术的西湖龙井茶特征香气成分分析[J].食品科学,2012,33(8):248-251.

AOAC International, 2003, 86(2):412-431.

- [20] Kaczyński P, Łozowicka B. One-step QuEChERS-based approach to extraction and cleanup in multiresidue analysis of sulfonylurea herbicides in cereals by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(1): 147-160.
- [21] 叶江雷, 金贵娥, 吴云辉, 等. QuEChERS法提取净化结合气-质联用快速检测茶叶中农药残留[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 265-271.
- [22] 李俊, 蔡滔, 杜楠, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定茶青中 28 种农药残留[J]. 农药学报, 2017, 19(3): 366-373.
- [23] 付晓芳, 林雁飞, 李晶, 等. 茶叶中氟虫腈残留量的检测[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 279-282.
- [24] 吴伟斌, 刘文超, 李泽艺, 等. 基于高光谱的茶叶含水量

- 检测模型建立与试验研究[J].河南农业大学学报,2018,52(5):818-824.
- [25] 兰铂,初侨,郝东宇,等.Sin-QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 同时检测茶叶中 10 种有机磷农药残留[J].质谱学报,2019,40(3):268-279.
- [26] Tyler T.Evaluation of EN15662:2008 Food of plant origin-Determination of Pesticide Residues in Food of Plant Origin, by an Automated QuEChERS Solution[R].EPRW,2014.
- [27] 张聪,周常义,江锋,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定动物性食品中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J].分析测试学报,2018,37(8):887-893.
- [28] 国家食品药品监督管理总局,国家卫生和计划生育委员会.GB 23200.13-2016 食品安全国家标准,茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定,液相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2017.