

七种高香型乌龙茶香气成分的主成分分析^{*}

戴素贤¹ 谢赤军² 陈 栋³ 郑如钦³ 谢振伦¹

(1 华南农业大学农学系, 广州 510642; 2 广州市食品工业技术中心; 3 广东省农业厅)

摘要 用主成分分析法对 7 种高香型乌龙茶的主要香气成分进行了分析. 结果表明: 各香型茶皆有较为突出的赋香物质存在, 这些物质的不同组合, 形成了各自的香气特征. 文章中列出肉桂香茶、玉兰香茶、黄枝香茶、芝兰香茶各香气成分组合的表达式.

关键词 乌龙茶; 香气成分; 主成分分析

中图分类号 S 571.101

香气成分是决定乌龙茶品质优劣的极其重要因素. 在乌龙茶中已知的香气成分有 100 多种. 其中以萜烯醇类为中心构成了主要赋香成分, 它们的含量多寡, 极大地影响着乌龙茶的质量(商业部茶叶畜产局等, 1989). 一般认为, 这些物质包括芳樟醇及其氧化物、苯甲醇、苯乙醇、茉莉酮、茉莉内酯、橙花叔醇、香叶醇、吲哚、法呢烯等(张天福, 1990; 骆少君等, 1987; 竹尾忠一, 1984). 但目前就这些赋香物质的具体作用及如何量化, 能否量化, 报道不多. 因此, 本文拟以 GC MS 分析凤凰单枞 7 个名枞的主要赋香成分及含量, 用主成分分析法来阐述各赋香物质的变化规律.

1 材料与方法

茶叶分析材料取自潮州凤凰镇与饶平坪溪镇, 1997 年春茶.

香气萃取采用 SDE 法, 香气成分含量分析用 GC MS 法(戴素贤等, 1997). 不同香型茶香气主成分分析采用 SAS 程序提供的主成分分析法, 依次计算出协方差矩阵、协方差矩阵的特征根、特征向量、负荷量、中心化数据、主成分得分和标准化后主成分得分.

2 结果与分析

2.1 7 种高香型乌龙茶主要香气成分含量

据 GC MS 分析, 在 7 种高香型茶的香气挥发油中鉴定出的化合物有: 八仙过海茶 53 种、桂花香茶 44 种、黄枝香茶 42 种、玉兰香茶 40 种、肉桂香茶 42 种、芝兰香茶 40 种、蜜香茶(白叶单枞) 50 种. 现选取其中 24 种化合物作为主成分分析的变量, 进行统计分析, 结果列于表 1.

2.2 7 种高香型茶香气成分主成分分析

由表 1 计算各种化合物的协方差矩阵 S , 由 S 计算特征根和特征向量、负荷量. 表 2 列出了前 5 个特征根(由大到小)及相应每轴所占信息量和累计贡献率. 前 4 个特征根累计贡献率已达 95.96%.

1998-04-20 收稿 戴素贤, 女, 58 岁, 副教授

^{*} 广东省农业重点科技(9622042-04)资助项目

表 1 7 种高香型茶主要香气成分含量(%)¹⁾

化合物名称及编号	八仙过海	桂花香茶	黄枝香茶	玉兰香茶	肉桂香茶	芝兰香茶	蜜香型乌龙茶
1 芳樟醇及其氧化物	7.692	12.161	5.509	8.881	15.592	5.738	9.450
2 吡嗪	9.145	2.406	7.967	16.162	18.263	8.555	2.810
3 法呢醇	6.865	0.000	10.089	17.856	0.538	0.555	5.040
4 法呢烯	5.493	6.156	7.795	10.143	5.536	5.255	4.710
5 顺式茉莉酮	3.191	9.047	5.481	1.564	1.990	7.033	1.530
6 新植二烯	15.905	3.785	13.384	0.157	0.000	11.200	0.180
7 十六酸	2.984	1.315	2.045	0.417	0.577	2.525	1.570
8 磷酸三丁酯	2.733	1.644	2.812	2.198	1.470	3.903	2.340
9 柠檬烯	0.000	1.959	0.386	0.000	0.207	0.000	0.080
10 香叶烯	0.000	1.514	0.000	0.000	0.000	0.911	0.000
11 2,3-辛二酮	0.000	2.292	7.355	0.000	0.000	0.000	0.000
12 亚油酸甲酯	0.132	0.141	2.438	0.649	0.386	0.670	0.102
13 亚麻酸甲酯	0.754	0.247	3.051	1.132	0.872	0.816	0.236
14 香叶醇	0.947	1.661	1.464	2.014	2.529	1.258	2.830
15 橙花叔醇	0.996	0.000	0.644	0.147	32.454	2.116	0.850
16 苯乙醛	2.181	0.000	0.000	0.000	2.229	0.000	0.000
17 甲基茉莉酮酸酯	0.670	0.767	1.130	0.691	2.423	0.000	0.000
18 植醇	0.000	0.000	0.000	11.716	11.736	4.262	8.610
19 戊酸二甲基酐	3.306	1.500	0.000	0.000	7.442	10.274	1.913
20 己酸 3-己烯酯	0.246	0.471	1.239	0.452	0.828	0.000	0.420
21 β-紫罗兰酮	0.558	0.319	0.559	0.289	0.620	0.555	0.470
22 角鲨烯	2.485	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
23 丁子香酚	0.625	0.000	2.191	1.069	0.897	1.108	0.215
24 苯乙腈	2.026	1.071	0.433	0.650	0.706	0.000	0.158

1) 含量百分比采用各化合物峰面积百分比与定标物峰面积之比计算

表 2 特征根表

项目	1	2	3	4	5
特征根值	202.121 3	76.313 4	46.278 4	18.116 0	8.173 5
贡献率/%	56.58	21.36	12.95	5.07	2.29
累计贡献率/%	56.58	77.94	90.89	95.96	98.25

前 4 个特征根对应的特征向量及每一种化合物对前 4 个特征向量的负荷量见表 3.

(1)从表 3 可以看出引起香型变化的主要化合物. 对第一主成分贡献最大的是橙花叔醇, 负荷量为 11.672 7, 其次是吡嗪、植醇和芳樟醇及其氧化物, 负荷量分别为 4.171 8、3.676 0、2.822 7, 可以认为, 第一主成分基本代表是橙花叔醇、吡嗪、植醇、芳樟醇及其氧化物. 对第二主成分贡献最大的是法呢醇、植醇、吡嗪, 其负荷量分别为 5.746 0、3.319 6、2.513 6, 因而第二主成分代表了以法呢醇、植醇、吡嗪为组合的香气化合物. 对第三主成分贡献最大的新植二烯、吡嗪、法呢醇, 其负荷量分别为 4.649 1、3.521 4、2.300 6. 对第四主成分贡献最大的是戊酸二甲基酐、植醇, 负荷量分别 2.596 2、1.660 7.

表 3 不同香气化合物的前 4 个特征向量及负荷量

化合物 ¹⁾ 编号	第一主成分		第二主成分		第三主成分		第四主成分	
	特征向量	负荷量	特征向量	负荷量	特征向量	负荷量	特征向量	负荷量
1	0.198 6	2.822 7	-0.017 4	-0.152 0	-0.206 3	-1.403 4	-0.269 3	-1.146 1
2	0.293 4	4.171 8	0.287 7	2.513 6	0.478 0	3.521 4	0.187 6	0.798 3
3	-0.137 1	-1.949 7	0.656 6	5.746 0	0.338 2	2.300 6	-0.140 1	-0.596 1
4	-0.021 6	-0.307 0	0.170 2	1.487 0	0.084 2	0.572 7	-0.103 8	-0.441 8
5	-0.088 1	-1.253 2	-0.217 0	-1.895 3	-0.060 3	-0.410 4	-0.087 6	-0.372 8
6	-0.268 1	-3.812 0	-0.381 6	-3.333 4	0.683 4	4.6491	0.100 0	0.425 7
7	-0.039 7	-0.565 0	-0.064 5	-0.563 5	0.050 4	0.342 6	0.060 5	0.257 4
8	-0.030 0	-0.426 5	-0.202 7	-0.180 5	0.044 7	0.304 3	0.125 9	0.536 0
9	-0.008 4	-0.119 1	-0.028 6	-0.249 8	-0.052 0	-0.353 8	-0.096 2	-0.409 5
10	-0.010 8	-0.154 1	-0.036 4	-0.317 8	-0.043 1	-0.293 1	0.005 5	0.023 5
11	-0.072 4	-1.029 3	-0.040 9	-0.357 1	0.122 6	0.834 3	-0.439 5	-1.870 6
12	-0.014 2	-0.202 5	0.006 9	0.060 3	0.067 1	0.456 8	-0.069 3	-0.294 8
13	-0.012 3	-0.175 2	0.014 2	0.123 7	0.096 6	0.657 5	-0.087 4	-0.372 1
14	0.027 2	0.386 8	0.029 5	0.257 8	-0.059 5	-0.405 0	-0.017 3	-0.073 7
15	0.821 0	11.672 7	-0.222 8	-1.862 4	0.217 7	1.480 7	-0.257 6	-1.096 5
16	0.043 5	0.619 1	-0.031 4	-0.273 9	0.069 5	0.472 6	-0.014 9	-0.063 3
17	0.044 7	0.635 5	-0.004 6	-0.040 2	0.040 4	0.274 9	-0.100 8	-0.428 9
18	0.265 0	3.767 0	0.380 0	3.319 6	-0.168 9	-1.148 8	0.390 2	1.660 7
19	0.134 1	1.906 3	-0.242 4	-2.117 4	0.033 2	0.225 8	0.609 7	2.596 2
20	0.006 0	0.085 4	0.005 6	0.049 3	0.016 4	0.111 2	-0.076 2	-0.324 2
21	0.003 2	0.046 0	-0.008 2	-0.071 4	0.009 9	0.067 0	0.004 1	0.017 4
22	-0.016 2	-0.230 6	-0.020 9	-0.182 3	0.063 9	0.434 4	0.013 8	0.058 6
23	-0.003 3	-0.046 8	0.012 1	0.105 6	0.080 2	0.545 6	-0.018 2	-0.077 6
24	-0.004 9	-0.069 7	-0.009 9	-0.086 8	0.031 5	0.214 2	-0.049 9	-0.212 8

1) 化合物名称见表 1

(2)对第一主成分负献最小的为新植二烯和法呢醇, 负荷量分别为- 3.812 0、- 1.949 7. 对第二主成分贡献最小的为新植二烯、戊酸二甲基酞和顺式茉莉酮, 负荷量分别为- 3.333 4、- 2.114 7、- 1.895 3. 对第三主成分贡献最小的芳樟醇及其氧化物、植醇、负荷量分别为- 1.403 4、- 1.148 8. 对第三、四主成分贡献最小的为 2,3- 辛二酮、芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇, 负荷量分别为- 1.870 6、- 1.146 1、- 1.096 5.

负荷量小, 表明这些化合物含量低或在该茶中没有检出.

(3)用不同茶别的第一、第二、第三、第四主成分上的排序坐标如图 1.

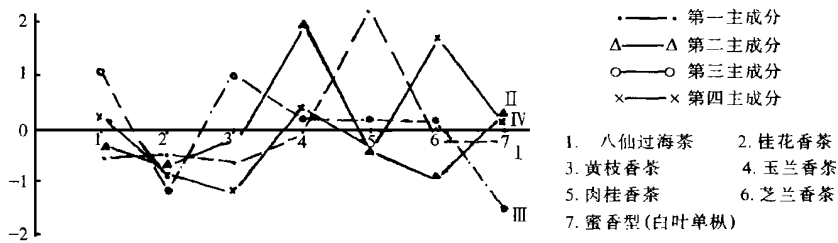


图 1 不同茶别的第一、第二、第三、第四主成分上的排序坐标图

(4)将各特征向量数据中心化和标准化后,各主成分得分如表 4.

表 4 标准化后主成分得分

样品	第一主成分	第二主成分	第三主成分	第四主成分
八仙过海茶	-0.556 9	-0.440 1	1.044 8	0.141 5
桂花香茶	-0.453 2	-0.734 3	-1.263 1	-0.992 4
黄枝香茶	-0.694 8	-0.062 5	1.074 2	-1.216 7
玉兰香茶	-0.051 5	2.070 7	0.153 2	0.312 6
肉桂香茶	2.211 2	-0.306 7	0.246 0	-0.308 8
芝兰香茶	-0.262 0	-0.872 8	0.168 5	1.803 9
蜜香型(白叶单枞)	-0.189 2	0.345 7	-1.427 7	0.259 8

第一主成分得分最高的为肉桂香茶,第二主成分得分最高的为玉兰香茶,第三主成分得分最高为黄枝香茶与八仙过海,第四主成分得分最高为芝兰香茶. 因此,可以说第一至第四主成分分别代表了肉桂香茶、玉兰香茶、黄枝香茶(八仙过海茶)、芝兰香茶. 根据表 2,这 4 个主成分(4 种茶)的表达式分别为:

$$\text{PRIN 1} = 0.198\ 6x_1 + 0.293\ 4x_2 - 0.137\ 1x_3 - 0.021\ 6x_4 - 0.088\ 1x_5 - 0.268\ 1x_6 - 0.039\ 7x_7 - 0.030\ 0x_8 - 0.008\ 4x_9 - 0.010\ 8x_{10} - 0.072\ 4x_{11} - 0.014\ 2x_{12} - 0.012\ 3x_{13} + 0.027\ 2x_{14} + 0.821\ 0x_{15} + 0.043\ 5x_{16} + 0.044\ 7x_{17} + 0.265\ 0x_{18} + 0.134\ 1x_{19} + 0.006\ 0x_{20} + 0.003\ 2x_{21} - 0.016\ 2x_{22} - 0.003\ 3x_{23} - 0.004\ 9x_{24}.$$

$$\text{PRIN 2} = -0.017\ 4x_1 + 0.287\ 7x_2 + 0.656\ 6x_3 + 0.170\ 2x_4 + 0.217\ 0x_5 - 0.381\ 6x_6 - 0.064\ 5x_7 - 0.020\ 7x_8 + 0.028\ 6x_9 - 0.036\ 4x_{10} - 0.040\ 9x_{11} + 0.006\ 9x_{12} + 0.041\ 2x_{13} + 0.029\ 5x_{14} - 0.222\ 8x_{15} - 0.031\ 4x_{16} - 0.004\ 6x_{17} + 0.380\ 0x_{18} - 0.242\ 4x_{19} + 0.005\ 6x_{20} - 0.008\ 2x_{21} - 0.020\ 9x_{22} + 0.012\ 1x_{23} - 0.009\ 9x_{24}.$$

$$\text{PRIN 3} = -0.206\ 3x_1 + 0.478\ 0x_2 + 0.338\ 2x_3 + 0.084\ 2x_4 - 0.060\ 3x_5 + 0.683\ 4x_6 + 0.050\ 4x_7 + 0.044\ 7x_8 - 0.052\ 0x_9 - 0.043\ 1x_{10} + 0.122\ 6x_{11} + 0.067\ 1x_{12} + 0.096\ 6x_{13} - 0.059\ 5x_{14} + 0.217\ 7x_{15} + 0.069\ 5x_{16} + 0.040\ 4x_{17} - 0.168\ 9x_{18} + 0.033\ 2x_{19} + 0.016\ 4x_{20} + 0.009\ 9x_{21} + 0.063\ 9x_{22} + 0.080\ 2x_{23} + 0.031\ 5x_{24}.$$

$$\text{PRIN 4} = -0.269\ 3x_1 + 0.187\ 6x_2 - 0.140\ 1x_3 - 1.103\ 8x_4 - 0.087\ 6x_5 + 0.100\ 0x_6 + 0.060\ 5x_7 + 0.125\ 9x_8 - 0.096\ 2x_9 + 0.005\ 5x_{10} - 0.439\ 5x_{11} - 0.069\ 3x_{12} - 0.087\ 4x_{13} - 0.017\ 3x_{14} - 0.257\ 6x_{15} - 0.014\ 9x_{16} - 0.100\ 8x_{17} + 0.390\ 2x_{18} + 0.609\ 7x_{19} - 0.076\ 2x_{20} + 0.004\ 1x_{21} + 0.013\ 8x_{22} - 0.018\ 2x_{23} - 0.049\ 9x_{24}.$$

3 讨论

3.1 通过主成分分析可以看到,各香型茶均有其固有的赋香成分. 肉桂香茶主要赋香成分是橙花叔醇、吡嗪、植醇、芳樟醇及其氧化物;玉兰香茶主要赋香成分为法呢醇、植醇、吡嗪;黄枝香茶的主要赋香是新植二烯、吡嗪、法呢醇;芝兰香茶主要成分为戊酸二甲基酯、植醇. 这些赋香成分的差异决定了其香型的差异. 肉桂香茶香气清高浓郁、甜长,滋味醇厚甘滑,耐冲泡,山

韵风格突出; 玉兰香茶香气清幽馥郁, 滋味浓醇鲜爽; 黄枝香茶香气浓郁持久, 具有天然的栀子花香, “特韵”明显, 滋味醇厚, 回甘力强。

3.2 本文尝试用主成分分析法研究茶叶香型变化, 可以找出引起香型变化的主要化合物, 亦可以找出不同茶别中香气化合物变化的趋向, 并进行模拟量化。笔者认为, 这一方法有其可取之处, 有助于理解各化合物对香气的贡献。但也仍然存在着一些缺点, 香气的构成中, 除了主要赋香物质外, 还包括了起协调作用的、起修饰作用的和起定香作用的化合物, 它们之中, 有些含量虽极其微小, 但作用巨大, 这些化合物如何能在主成分分析中一一得到表达, 还值得进一步研究。

致谢 中国科学院广州地球化学研究所李可昌先生协助 GC/MS 分析, 华南农业大学 97 级研究生谭志勇协助上机计算, 特此致谢!

参 考 文 献

张天福. 1990 福建乌龙茶. 福州: 福建科学出版社, 35

骆少君, 濮荷娟, 郭雯飞. 1987. 不同品种乌龙茶香气的特征及其与品质等级的相关性. 福建茶叶, (2): 11 ~ 20

竹尾忠一. 1984. 乌龙茶的香气及其特征. 程后坤译. 国外农学-茶叶, 16 ~ 22

商业部茶叶畜产局, 商业部茶叶加工研究所编. 1989. 茶叶品质理化分析. 上海: 上海科技出版社, 170 ~ 180

戴素贤, 谢赤军, 陈 栋, 等. 1991. 岭头单枞乌龙茶香气及化学组成特征. 茶叶科学, 17(2): 213 ~ 218

Principal Component Analysis on Aroma Constituents of Seven High-Aroma Pattern Oolong Teas

Dai Suxian¹ Xie Chijun² Chen Dong² Zheng Ruqin³ Xie Zhenlun¹

(1 Dept. of Agronomy, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642; 2 Guangzhou Food Industry Technology and Development Center; 3 Guangdong Agriculture Department)

Abstract The principal component analysis method was used to analyse the aroma constituents of 7 high - aroma pattern Oolong teas. The results showed that each aroma pattern of the Oolong tea has its own importing aromatic material. The aroma characteristic was different when the aroma composing matter changed. The aroma constituents expression patterns were listed for Rouguixiang tea, Yulanxiang tea, Huangzhixiang tea and Zhilanxiang tea.

Key words Oolong tea; aromatic constituents; principal component analysis

【责任编辑 张 砾】