

普洱熟茶化学成分与品质特性相关性分析
Correlation analysis between chemical composition and quality
characteristics of Puer ripe tea

白晓丽¹ 张建勇^{2,3,4} 江和源^{2,3,4} 李长文¹ 张晨霞¹

BAI Xiao-li¹ ZHANG Jian-yong^{2,3,4} JIANG He-yuan^{2,3,4} LI Chang-wen¹ ZHANG Chen-xia¹

(1. 云南天士力帝泊洱生物茶集团有限公司, 云南 普洱 665000; 2. 中国农业科学院茶叶研究所, 浙江 杭州 310008;
3. 农业部茶树生物学与资源利用重点实验室, 浙江 杭州 310008; 4. 浙江省茶叶加工工程实验室, 浙江 杭州 310008)

(1. Yunnan Tasly Deepure Biological Tea Group Co., Ltd, Puer, Yunnan 665000, China; 2. Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou, Zhejiang 310008, China; 3. Key Laboratory of Tea Plants Biology and Resources Utilization of Agriculture Ministry, Hangzhou, Zhejiang 310008, China; 4. Key Laboratory of Tea Processing Engineering of Zhejiang Province, Hangzhou, Zhejiang 310008, China)

摘要:以 50 个普洱熟茶为研究对象, 采用主成分分析和偏最小二乘回归分析法, 研究 11 个化学成分和感官审评结果间的相关性, 揭示影响品质特性的主要因子。结果表明, 水浸出物、总糖、茶多糖、茶多酚、氨基酸和茶色素与品质呈正相关; 水分、总灰分、pH 值、粗纤维和咖啡碱与品质呈负相关。
关键词:普洱熟茶; 化学成分; 品质特性; 主成分分析; 偏最小二乘回归分析

Abstract: The correlation between eleven chemical composition and sensory properties of fifty Puer ripe tea was studied. The data analyses with principal component analysis (PCA) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA). The results showed that quality characteristics were positively related with water extract, total sugar, tea polysaccharides, tea polyphenol, amino acid and tea pigment; negatively related with water content, total ash, pH, crude fiber and caffeine.

Keywords: Puer ripe tea; Chemical composition; Quality characteristics; PCA; PLS-DA

普洱茶是以地理标志保护范围内的云南大叶种晒青茶为原料, 采用特定加工工艺制成、具有独特品质特征的茶叶。普洱茶具有降脂减肥等多种保健功效^[1-2], 根据加工工艺的差异, 可以分为普洱生茶, 以及经过杀青、揉捻、后发酵和干燥等工序制成的普洱熟茶。后发酵是普洱熟茶加工的关键工序, 后发酵的实质是以微生物的活动为中心, 通过生化动力——胞外酶, 物化动力——微生物热与茶坯水分相结合,

以及微生物自身代谢的综合作用, 推动一系列复杂生化变化, 塑造了普洱熟茶独特的滋味品质^[3]。

目前, 有关普洱茶的香气品质成分分析^[4-6]、茶汤色泽变化与理化成分关系^[7]、茶汤滋味与茶叶主要成分关系^[8]等研究已取得了一定的进展, 然而有关普洱熟茶多变量化学成分与滋味、汤色品质特性的相关性分析仍多见理论综述, 鲜有基于大量检测数据的统计分析报告。本研究选择不同等级的 50 个普洱熟茶, 对水分、水浸出物、总灰分、总糖、茶多糖、茶多酚、氨基酸、茶色素、pH 值、粗纤维、咖啡碱共 11 个化学指标进行检测, 结合感官审评结果, 采用主成分分析法和偏最小二乘回归分析法对样品进行研究, 以期对普洱熟茶的品质评定和等级鉴定提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验样品

50 个普洱熟茶样品分别来自云南省普洱市澜沧、镇沅、景谷、勐腊、宁洱、墨江、江城等核心产区, 级别分布由特级至七级(参照 GB/T 22111—2008《地理标志产品 普洱茶》进行级别划分)。

1.1.2 试剂

无水葡萄糖、咖啡碱标准品: 中国食品药品检定研究院; 福林酚、碳酸钠、正丁醇、乙醇、草酸、萘酚、硫酸: 分析纯, 百灵威科技有限公司;

乙腈、甲醇、乙酸: 色谱纯, 德国 Merck 公司。

1.1.3 仪器

高效液相色谱仪: A1100 型, 安捷伦科技公司;
紫外可见分光光度计: UV2550 型, 岛津仪器公司。

作者简介:白晓丽, 女, 云南天士力帝泊洱生物茶集团有限公司高级工程师, 硕士。

通信作者:江和源(1974—), 男, 中国农业科学院茶叶研究所研究员, 博士生导师, 博士。E-mail: jianghy@tricaas.com

收稿日期:2017—03—14

1.2 试验方法

1.2.1 化学成分测定和感官审评

- (1) 水分:按照 GB/T 8304—2013 方法测定。
- (2) 水浸出物:按照 GB/T 8305—2013 方法测定。
- (3) 总灰分:按照 GB/T 8306—2013 方法测定。
- (4) 总糖、茶多糖:按照蒽酮硫酸法测定^[9]。
- (5) 茶多酚、咖啡碱:按照 GB/T 8313—2008 方法测定。
- (6) 游离氨基酸:按照 GB/T 8314—2013 方法测定。
- (7) 茶色素:按照分光光度法测定^[10]。
- (8) pH 值:pH 计测定。
- (9) 粗纤维:按照 GB/T 8310—2013 方法测定。
- (10) 感官审评:按照 GB/T 23776—2009 方法审评。

1.2.2 数据分析 采用 SPSS 17.0 进行主成分分析, SIMCA-P12.0 进行偏最小二乘判别分析。

2 结果与分析

2.1 化学成分测定和感官审评结果

一般水浸出物含量越高,茶的品质越好^[11]。由图 1 可知,化学成分中含量最高的是水浸出物,占比 18%~32%。此外,茶多酚占比 6%~17%,茶色素占比 7%~13%,粗纤维占比 9%~14%。

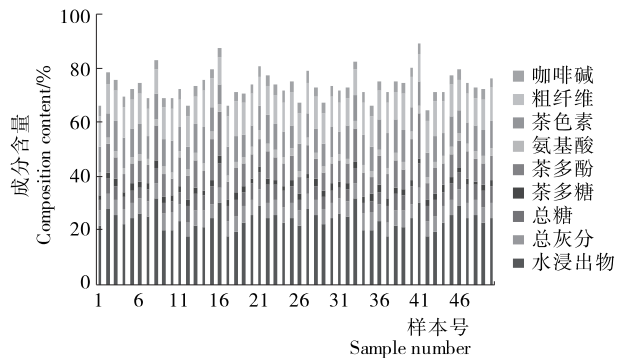


图 1 化学成分测定结果

Figure 1 The content of chemical composition

由图 2 可知,所有茶汤均为酸性,pH 值在 4.8~6.3,可能是渥堆发酵过程中微生物作用产生的胞外酶促使各物质之间的转化生成了酸性物质。

由图 3 可知,样品感官评分在 70~94 分,分布范围宽,

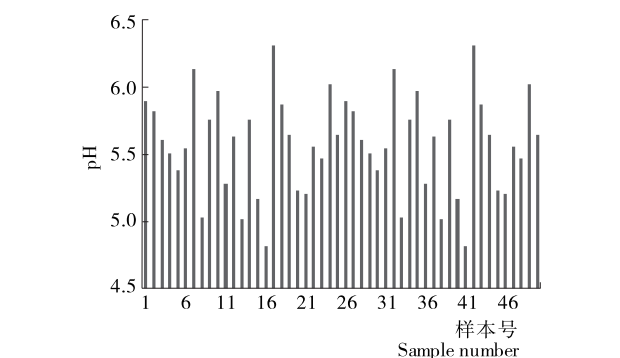


图 2 pH 值测定结果

Figure 2 The results of pH value

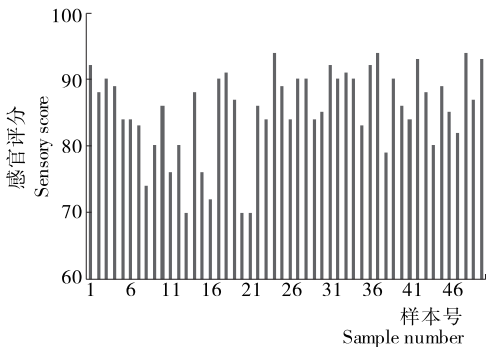


图 3 感官审评结果

Figure 3 The results of sensory evaluation

主要是由于茶叶等级不同,导致感官品质有较大差异。70~79 分的样品陈香纯正尚浓,滋味醇和回甘;80~89 分的样品陈香浓纯,滋味醇厚回甘;90~94 分的样品陈香浓厚,滋味浓醇回甘。

2.2 数据分析结果

2.2.1 主成分分析 由表 1 可知,5 个主成分(按顺序依次为苦味、鲜味、嫩度、甜味、汤色)反映了 85.6% 的内质信息,由此推导出普洱熟茶品质评价模型:

$$F = 0.405\ 47F_1 + 0.154\ 71F_2 + 0.107\ 25F_3 + 0.097\ 40F_4 + 0.091\ 58F_5。$$

(1)

表 1 主成分特征值与累计方差贡献率

Table 1 The eigenvalue and cumulative variance contribution rate of PCA

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	4.460	40.547	40.547
2	1.702	15.471	56.018
3	1.180	10.725	66.743
4	1.071	9.740	76.483
5	1.007	9.158	85.642

由表 2 可知,第 1 主成分主要综合了茶多酚和 pH 值 2 个因子的变量信息,得分系数分别为 0.203,0.190。茶多酚味苦,具有较强的刺激性,是茶汤苦涩味的呈味物质,也是茶叶的主要活性物质^[12],所以主成分 1 主要反映了苦味特点,因此定义为“苦味”因子方程:

$$F_1 = 0.19X_1 - 0.171X_2 + 0.084X_3 - 0.152X_4 - 0.037X_5 - 0.203X_6 - 0.128X_7 + 0.081X_8 + 0.19X_9 + 0.128X_{10} + 0.104X_{11}。$$

(2)

第 2 主成分主要综合了茶多糖和氨基酸 2 个因子的变量信息,得分系数分别为 0.458,0.426。氨基酸作为普洱茶发酵过程中的重要物质,在微生物的作用下,参与美拉德等生化反应影响发酵过程,普洱茶中的氨基酸主要以茶氨酸、丝氨酸和脯氨酸为主^[8],这些氨基酸对普洱茶品质的形成有着重要的作用,是茶汤滋味鲜爽的主要物质,并且也是茶叶香气的主要基质^[13],所以第 2 主成分主要反映了鲜味特点,因此定义为“鲜味”因子方程:

表 2 主成分得分系数矩阵

因素	主成分				
	1	2	3	4	5
水分(X ₁)	0.190	0.100	−0.049	0.282	−0.010
水浸出物(X ₂)	−0.171	−0.028	−0.199	−0.345	−0.098
总灰分(X ₃)	0.084	0.092	0.396	−0.665	0.071
总糖(X ₄)	−0.152	0.268	0.190	0.378	0.032
茶多糖(X ₅)	−0.037	−0.458	0.181	0.310	0.136
茶多酚(X ₆)	−0.203	0.027	0.098	0.097	0.057
氨基酸(X ₇)	−0.128	0.426	0.076	0.016	0.247
茶色素(X ₈)	0.081	−0.092	0.078	−0.034	0.874
pH 值(X ₉)	0.190	0.056	−0.011	0.033	−0.264
粗纤维(X ₁₀)	0.128	0.201	0.486	0.200	−0.093
咖啡碱(X ₁₁)	0.104	0.229	−0.567	0.044	0.228

$$F_2 = 0.1X_1 - 0.028X_2 + 0.092X_3 + 0.268X_4 - 0.458X_5 + 0.027X_6 + 0.426X_7 - 0.092X_8 + 0.056X_9 + 0.201X_{10} + 0.229X_{11}。$$
 (3)

第 3 主成分主要综合了咖啡碱、粗纤维和总灰分 3 个因子的变量信息,得分系数分别为 0.567,0.486,0.396。主要反映了嫩度特点,因此定义为“嫩度”因子方程:

$$F_3 = -0.049X_1 - 0.199X_2 + 0.396X_3 + 0.19X_4 + 0.181X_5 + 0.098X_6 + 0.076X_7 + 0.078X_8 - 0.011X_9 + 0.486X_{10} - 0.567X_{11}。$$
 (4)

第 4 主成分主要综合了总灰分、总糖和水浸出物 3 个因子的变量信息,得分系数分别为 0.665,0.378,0.345。普洱茶中可溶性糖含量较绿茶和红茶高,对苦涩味及刺激性具有良好的缓和作用^[14],主要反映了甜味特点,因此定义为“甜味”因子方程:

$$F_4 = 0.282X_1 - 0.345X_2 - 0.665X_3 + 0.378X_4 + 0.31X_5 + 0.097X_6 + 0.016X_7 - 0.034X_8 + 0.033X_9 + 0.2X_{10} + 0.044X_{11}。$$
 (5)

第 5 主成分主要综合了茶色素、氨基酸和茶多糖 3 个因子的变量信息,得分系数分别为 0.874,0.247,0.136。氨基酸与还原糖在发酵时进行美拉德反应及焦糖化作用是产生茶叶特殊香气及茶汤褐变原因之一^[15],因此茶色素对于第 5 主成分的高贡献值可能是美拉德反应的结果。茶色素是普洱茶中十分独特的品质成分,直接决定着普洱茶的品质。普洱茶汤的红褐色主要源于茶色素,因此定义为“汤色”因子方程:

$$F_5 = -0.01X_1 - 0.098X_2 + 0.071X_3 + 0.032X_4 + 0.136X_5 + 0.057X_6 + 0.247X_7 + 0.874X_8 - 0.264X_9 - 0.093X_{10} + 0.228X_{11}。$$
 (6)

2.2.2 偏最小二乘判别分析 刘彬球等^[16]利用主成分分析结合偏最小二乘回归分析对普洱生茶进行了分类,结果显示该方法可以稳定地分出三级茶,并具有较高的可信度,而目前此方法用于普洱熟茶的分析研究鲜有报道。本研究首先根据感官审评结果将样品分为三类:其中 A 类(70~79 分)

8 个茶样,B 类(80~89 分)25 个茶样,C 类(90~99 分)17 个茶样,再以 11 个化学成分为变量进行偏最小二乘判别分析。

由图 4 可知,不同感官审评结果的茶样出现明显的分离现象,且出现了 3 个聚集区域,表明通过偏最小二乘回归分析后所有样品被分为 3 个等级,与感官品评结果基本保持一致。

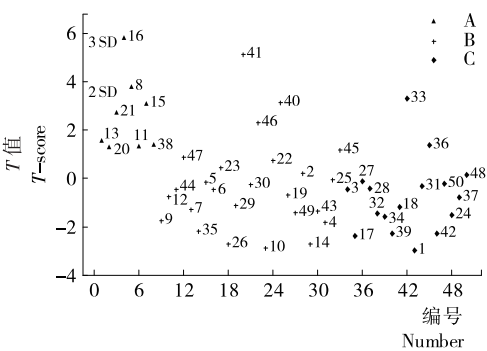


图 4 偏最小二乘判别分析结果
Figure 4 The results of PLS-DA

由图 5 可知,pH 值、茶多糖、水分、茶多酚和粗纤维 5 个化学成分的变量重要性因子值都大于 1,说明这 5 个成分对感官品质影响较大,可以作为普洱茶等级区分的重要指标。

由图 6 可知,水浸出物、总糖、茶多糖、茶多酚、氨基酸和茶色素 6 个化学成分含量与品质呈正相关,这 6 种化学成分

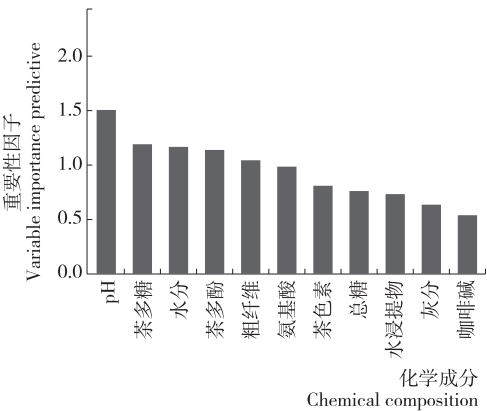


图 5 变量重要性因子

Figure 5 Variable important for the projection

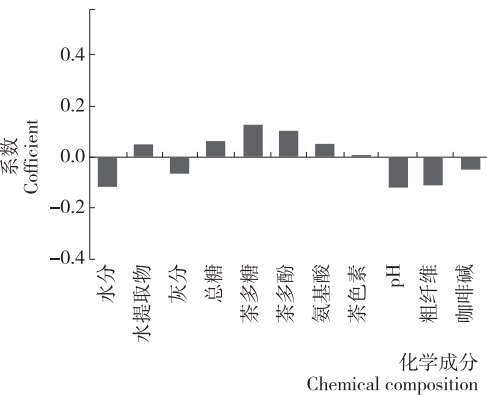


图 6 相关性分析结果

Figure 6 The results of correlation analysis

含量越高,茶品质越好;水分含量、总灰分、pH 值、粗纤维和咖啡碱 5 个化学成分含量与品质呈负相关,这 5 种化学成分含量越低,茶品质越好。

3 结论

本研究通过检测 50 个普洱熟茶样品中 11 个化学成分的含量,结合感官审评,利用主成分分析法找到 5 个主成分,建立了品质评价模型,描述了“苦味”“鲜味”“嫩度”“甜味”“汤色”因子;利用偏最小二乘法判别分析推导出水浸出物、总糖、茶多糖、茶多酚、氨基酸和茶色素与滋味品质呈正相关,水分、总灰分、pH 值、粗纤维和咖啡碱与滋味品质呈负相关。

本研究创新性地提出了普洱茶品质因子——“嫩度”,并初步揭示了该因子与总灰分、粗纤维和咖啡碱 3 个化学成分含量的相关性,但有关其形成机理、调控方法等仍有待深入研究。

参考文献

[1] HOU Yan, SHAO Wan-fang, XIAO Rong, et al. Pu-erh tea aqueous extracts lower atherosclerotic risk factors in a rat hyperlipidemia model[J]. *Experimental gerontology*, 2009, 44(6): 434-439.

[2] KUO Kuan-li, WENG Meng-shih, CHIANG Chun-te, et al. Comparative studies on the hypolipidemic and growth suppressive effects of oolong, black, pu-erh, and green tea leaves in rats[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(2): 480-489.

[3] 张灵枝,程楚镇,李烨,等. 普洱茶渥堆过程主要酶系活性变化研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(11): 1-4.

[4] XU Yong-quan, WANG Chao, LI Chang-wen, et al. Characterization of Aroma-Active Compounds of Pu-erh Tea by Headspace Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) and Simultaneous Dis-

tillation-Extraction (SDE) Coupled with GC-Olfactometry and GC-MS[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(5): 1 188-1 198.

[5] HE Chao-jun, GUO Xiang-meng, YANG Yu-min, et al. Characterization of the aromatic profile in “zijuan” and “pu-erh” green teas by headspace solid-phase microextraction coupled with GC-O and GC-MS[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(23): 4 727-4 735.

[6] DU Li-ping, LI Jian-xun, LI Wei, et al. Characterization of volatile compounds of pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Research International*, 2014, 57: 61-70.

[7] LU Hai-peng, ZHANG Ying-jun, LIN Zhi, et al. Processing and chemical constituents of Pu-erh tea: a review[J]. *Food Research International*, 2013, 53(2): 608-618.

[8] 吕海鹏,张悦,杨停,等. 普洱茶滋味品质化学成分分析[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(2): 178-183.

[9] 崔宏春,江和源,张建勇. 影响茶多糖含量测定的干扰因素分析[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(18): 8 305-8 307, 8 361.

[10] 阮宇成. 茶树生理及茶叶生化实验手册[M]. 北京: 农业出版社, 1983: 179-182.

[11] 何青元,张亚萍,王平盛. 云南普洱茶感官品质与内含成份关系研究[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(11): 38-41.

[12] 陈应娟,齐桂年,陈盛相,等. 四川黑茶加工过程中感官品质和化学成分的变化[J]. *食品科学*, 2012, 33(23): 55-59.

[13] 刘通讯,凌萌乐. 不同氨基酸对普洱熟茶呈味物质和香气成分的影响[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(9): 2 199-2 205.

[14] 禹超,叶素丹,邹新武,等. 不同黑茶理化成分研究[J]. *食品科技*, 2013, 38(5): 78-81.

[15] 刘霞林. 茶叶中糖类研究进展[J]. *福建茶叶*, 2004(3): 27-28.

[16] 刘彬球,陈孝权,吴晓刚,等. PCA 和 PLS-DA 用于晒青毛茶级别分类研究[J]. *茶叶科学*, 2015, 35(2): 179-184.

(上接第 34 页)

[20] QIN Hao, XU Peng, ZHOU Cun-liu, et al. Effects of l-Arginine on water holding capacity and texture of heat-induced gel of salt-soluble proteins from breast muscle[J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 2015, 63(2): 912-918.

[21] GOETZ J, KOEHLER P. Study of the thermal denaturation of selected proteins of whey and egg by low resolution NMR[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2005, 38(5): 501-512.

[22] CARONARO M, NUCARA A. Secondary structure of food proteins by Fourier transform spectroscopy in the mid-infrared region[J]. *Amino Acids*, 2010, 38(3): 679-690.

[23] PERISIC N, AFSETH N K, OFSTAD R, et al. Monitoring Protein Structural Changes and Hydration in Bovine Meat Tissue Due to Salt Substitutes by Fourier Transform Infrared (FTIR) Microspectroscopy[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59(18): 10 052-10 061.

[24] ANDREEVA A E, KARAMANCHEVA I R. Insight into the secondary structure of chloramphenicol acetyltransferase type I: Computer analysis and FT-IR spectroscopic characterization

of the protein structure[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 565-566(2): 177-182.

[25] BARTH A. Infrared spectroscopy of proteins[J]. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 2007, 1 767(9): 1073-1 101.

[26] PEREZMATEOS M, MONTERO P. Contribution of hydrocolloids to gelling properties of blue whiting muscle[J]. *European Food Research and Technology*, 2000, 210(6): 383-390.

[27] HAN Min-yi, WANG Peng, XU Xing-lian, et al. Low-field NMR study of heat-induced gelation of pork myofibrillar proteins and its relationship with microstructural characteristics [J]. *Food Research International*, 2014, 62: 1 175-1 182.

[28] MA Fei, CHEN Cong-gui, ZHENG Lei, et al. Effect of high pressure processing on the gel properties of salt-soluble meat protein containing CaCl₂ and κ-carrageenan[J]. *Meat Science*, 2013, 95(1): 22-26.

[29] BALANGE A, BENJAKUL S. Enhancement of gel strength of bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) surimi using oxidised phenolic compounds [J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(1): 61-70.