

基于傅里叶变换红外光谱的不同茶山古树 普洱茶鉴别研究

陈文静¹, 李亮星¹, 李明¹, 马彩凤¹, 段朝凤¹, 周红杰², 伍贤学^{1,2*}

(1. 玉溪师范学院化学生物与环境学院, 玉溪 653100; 2. 云南农业大学食品科学技术学院, 昆明 650201)

摘要: 目的 基于混合物红外光谱原理及方法, 对不同茶山普洱茶组成差异进行整体分析与评价, 探讨普洱茶“一山一味”说法的科学性。**方法** 选取易武、景迈等云南 12 座茶山的古树晒青茶, 采用透射法傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)采集其超微茶粉、水提取物及茶渣的红外光谱图, 并处理为标准化红外光谱和二阶导数红外光谱(second derivative infrared spectroscopy, SD-IR), 进一步通过相似度评价、光谱差异分析及特征峰相对强度比较, 对不同茶样的物质组成差异进行识别与评价。**结果** 12 种茶叶 FT-IR 谱间相关系数(R)高于 0.98, 均具有 3354、2925、1649、1517、1451、1239、1147、1039、764、611 cm^{-1} 等共有峰, 但 SD-IR 谱的 1649、1577、1568、1540、1532、1147、486 cm^{-1} 峰具有不同的强度或形状。景谷、易武、贺开茶粉 486 cm^{-1} 处峰强度相对较低, 其中景谷的最低, 约为攸乐茶的 75%。12 种茶叶的化学组成整体相似度很高, 景谷、易武、贺开茶样中咖啡因含量相对较低, 但与其他茶样的光谱差异亦不到 2%, 但据 SD-IR 谱 486 cm^{-1} 处峰相对强度可快速比较不同茶样中咖啡因相对含量, 不同茶山茶样间可利用 SD-IR 谱差异进行鉴别。**结论** 不同茶山茶样间或多或少的组成差异均可在红外光谱上体现, 红外光谱法适用于普洱茶组成差异整体识别与评价, 普洱茶“一山一味”说法具有一定的科学性。

关键词: 古树普洱茶; 傅里叶变换红外光谱法; 茶山; 鉴别; 咖啡因

Discrimination study of Pu-erh tea made from ancient trees from different tea mountains based on Fourier transform infrared spectroscopy

CHEN Wen-Jing¹, LI Liang-Xing¹, LI Ming¹, MA Cai-Feng¹, DUAN Chao-Feng¹,
ZHOU Hong-Jie², WU Xian-Xue^{1,2*}

(1. School of Chemistry, Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China; 2. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

ABSTRACT: Objective To analyze and evaluate the overall composition differences of tea samples from different ancient tea mountains based on the principle and method of mixture infrared spectroscopy, and explore the scientific nature of the statement "one mountain, one flavor" of Pu-erh tea. **Methods** The infrared spectra of the ultra-fine tea powders, water extracts and extraction residues from the sun-dried raw tea of ancient trees from 12 tea mountains in

基金项目: 国家自然科学基金项目(31560483)、云南省教育厅指导性项目(2017ZDX135)、云南省应用基础研究项目(2018FD090)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31560483), the Department of Education Guiding Project of Yunnan Province (2017ZDX135), and the Applied Basic Research Project of Yunnan Province (2018FD090),

*通信作者: 伍贤学, 硕士, 副教授, 主要研究方向为茶叶的红外光谱研究方法。E-mail: xxw@yxnu.edu.cn

*Corresponding author: WU Xian-Xue, Master, Associate Professor, Yuxi Normal University, No.134, Fenghuang Road, Hongta District, Yuxi 653100, China. E-mail: xxw@yxnu.edu.cn

Yunnan province, such as Yiwu and Jingmai were collected, and the infrared spectra were processed into standardized infrared spectra and second derivative infrared spectroscopy (SD-IR), furthermore, the similarity evaluation, spectral difference analysis and characteristic peak intensity analysis based on those spectra were carried out for the discrimination and evaluation of the substance composition differences among different tea samples. **Results** All spectral correlation coefficients (R) were over 0.98 and all 12 kinds of tea samples had common FT-IR peaks at 3354, 2925, 1649, 1517, 1451, 1239, 1147, 1039, 764, 611 cm^{-1} and so on, even so, SD-IR peaks including 1649, 1577, 1568, 1540, 1532, 1147 and 486 cm^{-1} had different absorption intensities or peak shapes. Tea samples from Jinggu, Yiwu and Hekai had relative low peak intensities at 486 cm^{-1} , that from Jinggu was the lowest, which was only about 75% to the tea from Youle. The overall chemical compositions of the 12 kinds of tea samples were very similar, the caffeine content in Jinggu, Yiwu and Hekai tea samples was relative lower than that of others, but the spectral differences with other tea samples were only less than 2%, but the relative content of caffeine in different tea samples could be conveniently compared based on the SD-IR peak intensity at 486 cm^{-1} , Tea samples from different tea mountains could be thoroughly discriminated according to SD-IR spectral differences. **Conclusion** More or less compositional differences among tea samples from different tea mountain can be appeared in their FT-IR spectra, FT-IR analytical method is suitable for the overall identification and evaluation of the composition differences of Pu-erh tea samples, to some extent, the statement of "one mountain, one flavor" about Pu-erh tea has a certain scientific nature.

KEY WORDS: Pu-erh tea made from ancient trees; Fourier transform infrared spectroscopy; tea mountain; discrimination; caffeine

0 引言

普洱茶是云南最重要的茶叶品类, 据加工工艺可分为普洱生茶和普洱熟茶, 据栽培方式可分为古树茶和生态茶(台地茶)。云南大叶种晒青茶是加工普洱茶的原料, 由茶鲜叶经摊晾、揉捻、日晒干燥而成^[1]。攸乐、革登、易武、莽枝、蛮砖、倚邦是久负盛名的“古六大茶山”^[2]。景迈、贺开、勐宋、勐库、景谷、布朗等也都是云南主要茶区的代表性古茶山。古树茶因资源稀缺、生态环境优越、风味独特等优势受到市场欢迎。“一山一味”“古树茶”“野生茶”等市场概念^[3]一直是普洱茶界的热点话题, 如何进行科学解读对于普洱茶产业的健康发展具有重要意义。

原产地是影响普洱茶品质的重要因素。为揭示产地因素对普洱茶风味品质的影响, 许多学者已对不同产地普洱茶的生化成分、品质特征、评价方法等进行了广泛研究。李友勇等^[4]对 35 份古树晒青茶研究发现, 总游离氨基酸、咖啡碱、总儿茶素和没食子酸的变异系数超 20%。官兴丽等^[5]的研究发现, 不同产地古树晒青茶水浸出物和茶多酚含量差异显著。蔡丽等^[6]研究发现, 老班章、老曼峨、新班章产普洱茶的高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)指纹图谱差异较大。梁名志等^[7]研究发现, 不同产地古树茶理化成分具有地域差异。杨明容等^[8]据感官审评结果认为, 不同产地古树茶香型各有特点, 但周斌等^[9]据气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass

spectrometry, GC-MS)研究结果认为, 不同产地古树茶挥发性成分大同小异。大量文献报道结果表明, 指标成分法较难阐释普洱茶“一山一味”说法科学与否。事实上, 不同产地来源普洱茶风味品质决定于茶多酚、咖啡因、茶氨酸等多种风味成分组成^[10-11], 普洱茶“一山一味”说法的科学性争议, 其本质在于化学组成差异的科学评价。

感官审评结合指标成分的仪器分析是现行的茶叶品质评价的通行方法。感官审评法具有主观性较强的方法学局限。依赖于 HPLC^[12-13]、GC-MS^[14]、电感耦合等离子质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[15]、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[16]等的茶叶指标成分仪器分析方法存在操作复杂、便利性不足等问题。此外, 有学者^[5,7]提出, 茶叶品质是其整体组分协同作用的结果, 不宜简单据某些指标成分来进行评价。孙素琴等^[17-19]的系列研究表明, 混合物红外光谱具有高度指纹性、信息完整性及可解析性。红外光谱法与化学计量学方法相结合在复杂混合物体系分析领域具有独到优势。近年来, 本课题组在茶叶红外光谱研究领域进行持续深入地探索并取得良好的阶段性成果^[20-21]。

故此, 本研究拟选取云南不同茶区著名茶山古树晒青茶为原料, 开展傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)研究, 探讨古树茶“一山一味”说法的科学性, 为普洱茶产地溯源及整体评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

溴化钾(光谱纯, 自贡市三力化工有限公司); 实验用

水为超纯水。

本研究所采用的 12 种茶样为古茶树春茶鲜叶加工成的云南大叶种晒青茶, 茶样信息见表 1, 所有茶样购买于云南省昆明市弘益大学堂。

表 1 茶样信息
Table 1 Tea samples information

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
茶山	攸乐	革登	倚邦	莽枝	蛮砖	易武	勐宋	贺开	布朗	景迈	景谷	勐库
茶区	版纳	版纳	版纳	版纳	版纳	版纳	版纳	版纳	版纳	普洱	普洱	临沧

1.2 仪器与设备

PE Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪(配 DTGS 检测器, 美国 Perkin-Elmer 公司); HY-12N 型压片机(英国 Specac 公司); FDV 型超微粉碎机(台湾弘荃机械企业有限公司); FA2104N 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司); L-420 型离心机(湖南湘仪科教仪器有限公司); KQ-500DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); VYJG-9420 鼓风干燥箱(杭州亿捷科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 茶样预处理及红外光谱采集

粉碎: 将茶样 60 °C 烘干 2 h 后筛分除尘剔杂, 用超微粉碎机粉碎至 250 目以上, 所得茶粉密封保存于干燥器, 以备红外光谱测试及制备茶叶水提取物用。

超声提取: 1 g 超微粉碎茶粉加 10 mL 蒸馏水, 于 60 °C 超声提取 10 min, 平行提取 3 次, 合并滤液。取滤液 1 mL 于培养皿在 60 °C 下挥发干燥得茶叶水提取物, 密封保存于干燥器备红外光谱测试用; 提取残渣在 60 °C 下烘干得茶渣样品, 密封保存于干燥器备红外光谱测试用。

红外光谱采集: 取 1~2 mg 样品与 100 mg 左右的溴化钾研磨均匀后置于压片机中, 于 10 t 压力保持 2 min, 取出样品片置于样品夹, 放入红外光谱仪样品仓测试; 每个样品平行测定 3 次。

1.3.2 仪器参数

扫描波数范围: 4000~400 cm⁻¹; 分辨率 4 cm⁻¹; 累计扫描 16 次; 扫描时自动扣除 H₂O 和 CO₂ 的干扰。

1.4 数据处理

红外光谱标准化处理: 原始红外光谱依次经吸光度转换、自动基线校正、归一化处理得标准红外光谱; 二阶导数红外光谱(second derivative-infrared spectroscopy, SD-IR)由标准红外光谱采用 Savitzky-Golay 多项式拟合(13 点平滑)处理得到。

光谱相似度评价: 对 12 个茶粉样进行了 FT-IR 谱相似度评价, 光谱相关系数(R)以夹角余弦值算法计算, 详见

公式(1)。

$$R_{ij} = R_{ji} = \frac{\sum_{k=1}^n w_k \cdot x_{ik} \cdot x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^n w_k \cdot x_{ik}^2 \sum_{k=1}^n w_k \cdot x_{jk}^2}} \quad (1)$$

其中, 每个红外光谱(光谱矩阵 x 的一行)被视为由 n 个可变坐标产生的 n 维空间中的向量, 2 个光谱之间的相似性由 2 个向量之间夹角的余弦定义; w_k 为扣除水蒸气和二氧化碳的吸收干扰的噪声权重因子。

吸收峰强度评价: 以峰高和峰面积 2 种方式对茶粉 SD-IR 谱 486 cm⁻¹ 峰进行了相对强度评价, 以比较不同茶样中咖啡因含量高低。

所有光谱分析均基于 3 次平行光谱的平均光谱进行。光谱标准化处理、相似度评价及吸收峰强度评价、光谱插图等光谱数据处理均基于红外光谱专业软件(Spectrum 10.6, 美国 Perkin-Elmer 公司)完成, 所有表格均采用 Office 办公软件制作。

2 结果与分析

2.1 不同茶山茶粉、水提取物及茶渣的红外光谱分析

不同产地茶粉、水提取物及茶渣的红外光谱重叠图见图 1。由图 1b 可知, 所有茶样都具有 3354、2925、2854、1649、1517、1451、1239、1147、1039、764、611 cm⁻¹ 等共有特征峰, 它们可能源于纤维素、蛋白质等茶叶基质组分, 也可能源于茶多酚、咖啡碱等功能成分, 主要特征峰归属见表 2。从图 1 可见, 水提取物在 3400~2400 cm⁻¹ 区间谱线(图 1c)和茶渣在 1400~1000 cm⁻¹ 区间谱线(图 1d)具有相对较高的离散性, 相对而言, 茶粉红外光谱间具有更高一致性(图 1b)。光谱离散虽然可能由实验操作误差引起, 但样品化学组成差异才是主要原因。比较 1750~1000 cm⁻¹ 区间的吸收峰强度发现, 12 个茶粉的 FT-IR 图谱中, 易武、景谷的相对最弱, 而贺开的相对最强。结合表 2 分析, 该光谱特征提示不同茶样中茶多酚、氨基酸等组分含量存在一定差异, 易武、景谷茶样中茶多酚、氨基酸等组分含量相对较低, 而贺开茶叶中则相对较高。

对比分析 3 类茶样谱线整体差异(图 1a)发现, 水提物

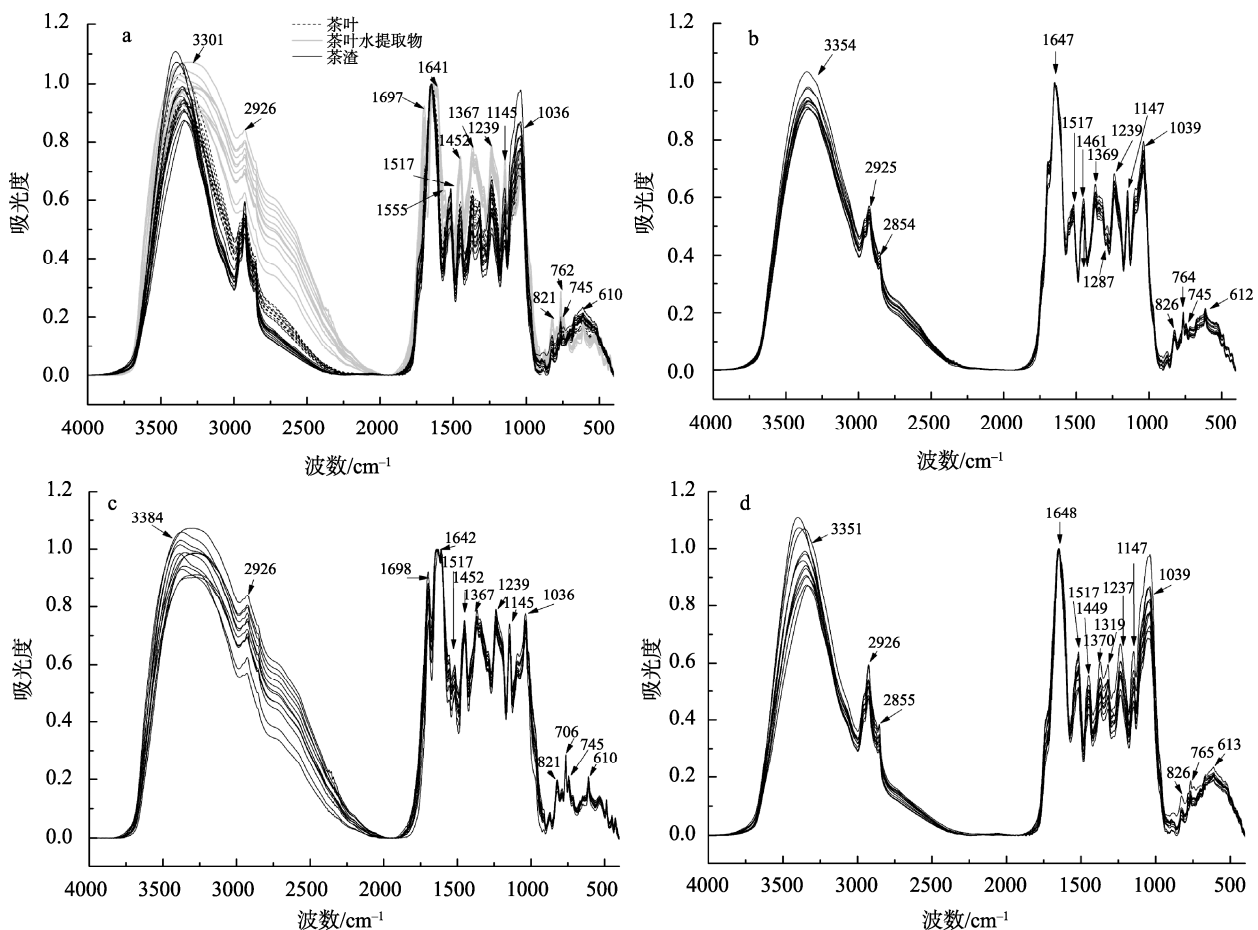
在 3300~2400、1500~1100 cm^{-1} 等区域吸收强于茶叶,而茶渣的表现则刚好相反。上述区域吸收峰主要由 -OH、-COOH、C=O、芳香环等官能团贡献(表 2),而这些基团正是茶叶中的茶多酚、氨基酸、有机酸、茶多糖等水溶性功

能成分的特征基团。该光谱差异客观反映了茶叶中茶多酚等水溶性组分富集于提取物、而在茶渣中相应减少的客观事实。该结果表明,茶样间的组成差异信息可以通过红外光谱直观反映。

表 2 云南古树大叶种晒青茶傅里叶变换红外光谱主要特征峰归属

Table 2 Assignment of the main characteristic peaks in the FT-IR spectra of large-leaf sun-dried raw tea from Yunnan ancient tree

序号	峰位/ cm^{-1}	主要归属	主要化合物
1	3354	O-H 伸缩	多糖、茶多酚
2	2925, 2854	CH_2 非对称伸缩	饱和烃基
3	1647	(N)C=O	氨基酸、咖啡因、酰胺 I 带
4	1517	Ar 骨架伸缩	茶多酚、黄酮类
5	1451	Ar-H、 CH_2 弯曲	茶多酚、烃基
6	1389	(O)CH 弯曲	多糖
7	1287	C-O	纤维素等多糖类
8	1239	(C=O)-O	咖啡因、茶多酚
9	1147, 1039	O-H 弯曲	茶多酚、多糖
10	826	C-H 面外弯曲	多糖、果胶
11	764	C-C 伸缩	茶多酚、多糖
12	612	N-H 面外弯曲	咖啡因、糖环



注: a 为不同产地茶叶的茶粉、水提取物及茶渣的傅里叶变换红外光谱重叠图; b 为茶粉的傅里叶变换红外光谱重叠图; c 为茶叶水提取物的傅里叶变换红外光谱重叠图; d 为茶渣的傅里叶变换红外光谱重叠图。

图 1 不同产地茶样的傅里叶变换红外光谱重叠图(4000~400 cm^{-1})

Fig.1 FT-IR stacked plots of tea samples from different origins (4000-400 cm^{-1})

2.2 不同茶山茶粉的红外光谱相似度评价

同类样品间的化学组成相似度可以通过红外光谱相关系数(R)进行量化评价, R 值越趋近于 1, 样品间化学组成情况就越相似。为找出不同茶样间的主要光谱差异波数区域, 选取攸乐茶样为参照, 在不同波数范围内对 12 种茶粉的 FT-IR 谱图进行相似度评价, 评价结果见表 3。

从表 3 可见, 12 个茶样在 6 个波数区域进行相似度评价所得的 72 个 R 值都大于 0.98, 这表明 12 个茶样的整体化学组成相似度较高。从表 3 还可发现, 小于 0.990 的 R 值有 14 个, 主要源于易武、贺开和景谷茶样光谱, 而革登、蛮砖茶样的 R 值均高于 0.995, 景迈、莽枝茶样也分别仅有 1、2 个 R 值略低于 0.995。光谱相似度差异表明不同茶山茶样间的化学组成具有不同的差异, 易武、贺开和景谷茶样与攸乐茶样差异相对较大, 而革登、莽枝、蛮砖等茶样与攸乐茶样则非常相似。就不同波数范围光谱相似度评价结果来看, 基于 1800~1300 cm^{-1} 的 R 平均值最低, 仅为 0.992, 这表明不同茶山的 12 个茶样的主要光谱差异集中于 1800~1300 cm^{-1} 的波数区域。

相似度评价结果表明, 易武、贺开和景谷茶样与攸乐等其他茶样化学组成差异相对较大, 而不同茶山茶样光谱间的主要差异存在于 1800~1300 cm^{-1} 这一波数区域。这为

下一步的光谱差异分析提供了基础。

2.3 不同茶山茶粉样的红外光谱鉴别

2.3.1 红外光谱分析

对标准化处理茶粉的红外光谱自动标记最强 10 个吸收峰(图 2), 发现 12 个茶样都具有 1648、1519、1450、1368、1238、1147、1038 cm^{-1} 7 个共有较强峰。此外, 攸乐、革登、莽枝、布朗茶样的 1693 cm^{-1} 峰, 易武、贺开茶样的 1287 cm^{-1} 峰, 倚邦、勐宋、景迈、景谷、勐库茶样的 611 cm^{-1} 峰也分别被标记出来。据本课题组前期研究结果, 1693、1287、611 cm^{-1} 峰分别主要归属于酯型儿茶素、纤维素和咖啡因^[20]。共有峰提示 12 种茶样间化学组成总体相似, 但差异峰则提示不同茶样某些组分相对含量可能存在一定的差异, 而这种特定成分的含量差异可能正是普洱茶“一山一味”说法的物质基础。

2.3.2 二阶导数红外光谱分析

吸收峰的位置、强度及形状是红外光谱分析三要素。SD-IR 谱可以提高光谱的表观分辨率(图 3), 比图 1 的 FT-IR 谱具有更好的光谱差异识别度。图 3a 的 SD-IR 谱除了 1469、1415、1240 cm^{-1} 等几处吸收特征比较一致外, 不同谱线之间存在着一定的峰位置、峰强度或峰形状差异。

表 3 12 种茶粉在不同波数范围内的傅里叶变换红外光谱相似度评价结果($n=3$)

Table 3 Similarity evaluation results in different wave number-ranges among FT-IR spectra from 12 kinds of different tea powder ($n=3$)

茶样	不同波数范围/ cm^{-1}					
	4000~400	4000~2500	1800~400	1800~1300	1800~1000	1000~400
攸乐	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
革登	0.997	0.999	0.997	0.996	0.997	0.996
倚邦	0.992	0.997	0.992	0.989*	0.992	0.993
莽枝	0.996	0.994	0.996	0.996	0.997	0.992
蛮砖	0.997	0.996	0.997	0.997	0.998	0.997
易武	0.985*	0.995	0.987*	0.984*	0.987*	0.987*
勐宋	0.994	0.998	0.994	0.990	0.994	0.994
贺开	0.989*	0.996	0.989*	0.987*	0.990	0.986*
布朗	0.994	0.996	0.995	0.993	0.995	0.995
景迈	0.995	0.995	0.996	0.995	0.996	0.993
景谷	0.987*	0.997	0.988*	0.982*	0.989*	0.990
勐库	0.995	0.998	0.995	0.993	0.995	0.994
R 平均	0.993	0.997	0.994	0.992	0.994	0.993

注: 所用光谱均为 3 次平行光谱的平均光谱; *表示 R 值为 $R < 0.990$ 的评价结果; 最后一行为同一光谱范围评价结果的平均值。

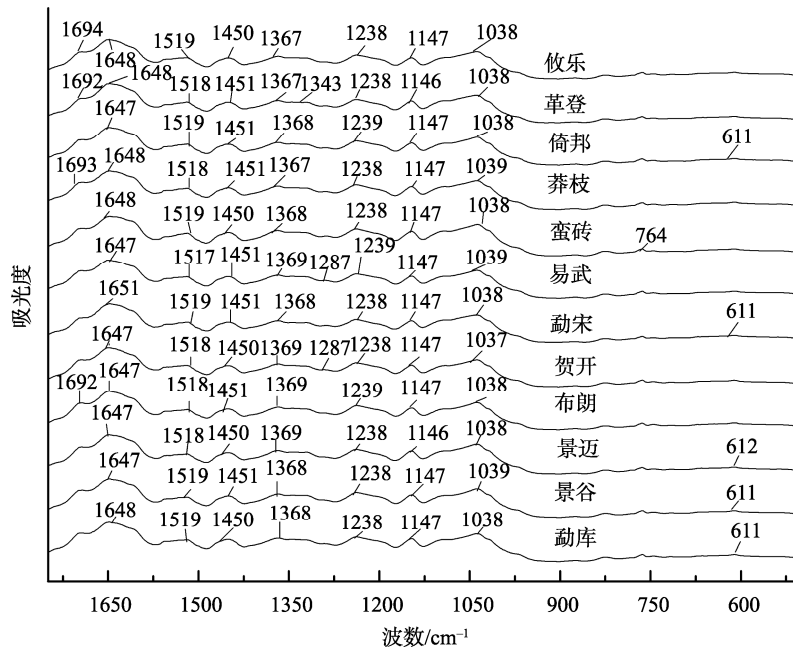
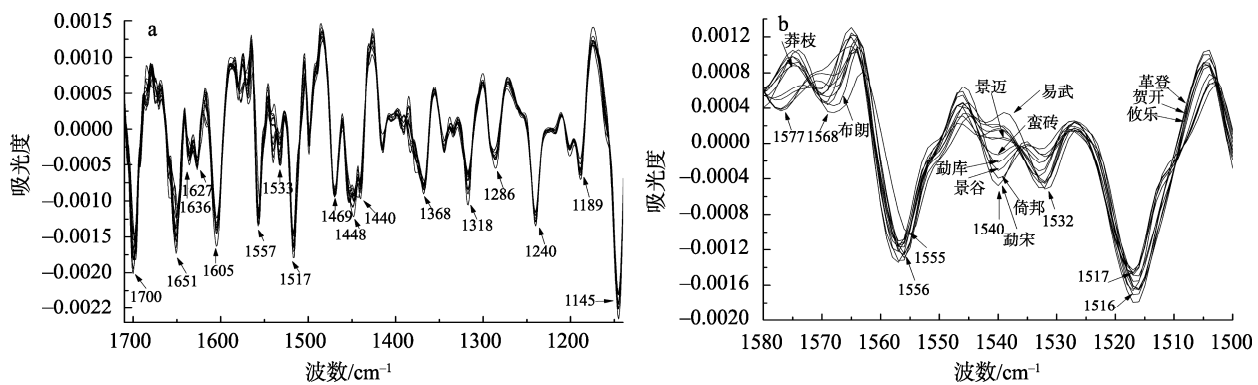


图2 不同茶山茶叶的傅里叶变换红外光谱分层排布图(1750~550 cm^{-1})

Fig.2 FT-IR offset layout diagram of tea samples from different tea mountains (1750-550 cm^{-1})



注: a: 1710~1140 cm^{-1} ; b: 1580~1500 cm^{-1} 。

图3 不同茶山茶粉样的二阶导数红外光谱及局部放大图

Fig.3 SD-IR spectra of tea powder samples from different tea mountains and local magnified

由图3b可知,不同茶山来源茶样SD-IR谱在1577、1568、1540、1532 cm^{-1} 等处吸收强度具有明显差异。主要表现为勐宋、倚邦、景谷、勐库、蛮砖5个茶样在1540 cm^{-1} 处存在吸收峰且强度依次减弱,其余7个茶样在此不存在明显吸收峰,但在1532 cm^{-1} 处呈现出不同强度的吸收。此外,勐宋、倚邦、景谷、勐库、蛮砖5条谱线在1510~1508 cm^{-1} 波数区域存在弱肩峰,但其他7条谱线则为平滑的曲线。须特别提出,本研究平行光谱结果和前期研究结果^[21]均表明,这些细微的光谱指纹特征差异并非源于实验误差,相反,正是不同茶样间化学组成细微差异的光谱化表现。利用这些指纹特征差异,可对12种茶样进行鉴别。受限于本文实验数据和缺乏文献参考,尚难对这些指纹特征差异的物质基础进行科学解释。但该结果表明,FT-IR技术在茶叶

这种高度相似的复杂样品组成差异的发现方面,具有其他分析技术不具备的显著优势。以FT-IR分析结果为导向,结合HPLC、质谱法(mass spectrometry, MS)、核磁共振谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)等其他分离分析技术,是值得尝试的同类复杂样品间化学组成差异的整体剖析策略。

2.3.3 咖啡因相对含量分析

咖啡碱和儿茶素的含量与茶叶的苦涩度密切相关^[22]。本课题组前期研究^[20]发现茶叶SD-IR谱486 cm^{-1} 处特征峰强度与茶样中咖啡因含量呈正相关,可根据该峰强度来比较不同茶样中咖啡因的相对含量,对12个茶粉样SD-IR谱的486 cm^{-1} 处峰面积和峰高进行计算,攸乐茶样的SD-IR谱在486 cm^{-1} 处具有相对最强吸收,故以攸乐茶样为参照,

其他茶样 486 cm^{-1} 峰与攸乐茶样相对强度计算结果见表 4。由表 4 中的相对峰面积或相对峰高均可发现, 革登、蛮砖、莽枝、勐宋等茶样咖啡因含量相对较高, 最接近攸乐茶样, 景谷茶样中含量最低, 易武、贺开茶样中咖啡因含量略高于景谷茶样。由此推测, 易武、景谷、贺开茶样中咖啡因含量偏低可能是它们与其他茶样表现出相当独特的光谱差异的重要原因。表 4 结果中, 除景迈茶样之外, 据 486 cm^{-1} 峰面积或峰高的咖啡因含量分析结果基本一致, 但景迈茶样 486 cm^{-1} 峰面积或峰高分别为 81.1% 和 94.4%, 两者并不一致, 其原因有待进一步研究。综上, 据 486 cm^{-1} 处峰强度可以快速比较不同茶样中咖啡因相对含量, 若借助于 HPLC 等其他参考方法, 则有望研究建立茶叶中咖啡因的红外光谱快速测定方法。

表 4 不同茶样中咖啡因相对含量($n=3$)
Table 4 Relative content of caffeine in different tea samples (486 cm^{-1} , $n=3$)

序号	茶样	峰面积值	相对峰面积/%	峰高值	相对峰高/%
1	攸乐	0.0044	100.0	0.00091	100.0
2	革登	0.0042	94.8	0.00087	95.8
3	倚邦	0.0037	84.6	0.00076	83.8
4	莽枝	0.0042	94.5	0.00091	99.8
5	蛮砖	0.0040	90.5	0.00082	90.2
6	易武	0.0035	79.8	0.00074	81.8
7	勐宋	0.0041	92.7	0.00084	93.0
8	贺开	0.0034	77.4	0.00074	81.3
9	布朗	0.0039	88.3	0.00083	90.8
10	景迈	0.0036	81.1	0.00086	94.4
11	景谷	0.0033	75.1	0.00068	75.2
12	勐库	0.0038	85.8	0.00078	86.3

注: 以攸乐茶样为参照, 其他茶样 486 cm^{-1} 峰与攸乐茶样相对强度。

3 结论与讨论

通过对云南 3 大普洱茶主产区 12 座茶山的古树大叶晒青茶系列茶样进行光谱相似度评价、红外光谱及二阶导数红外光谱差异分析等研究, 发现不同茶山茶样红外光谱间光谱相关系数(R)均高于 0.98, 具有 3354、2925、1649、1517、1451、1239、1147、1039、764、 611 cm^{-1} 等 FT-IR 共有峰, 但仍可能通过 SD-IR 谱在 1649、1577、1568、1540、1532、1147、 486 cm^{-1} 附近的吸收峰差异进行鉴别, 通过 SD-IR 谱 486 cm^{-1} 处峰面积或峰高相对强度快速比较不同茶山来源的样品间咖啡因含量, 发现景谷、易武、贺开 3

个茶样咖啡因含量较低, 与攸乐等其他 9 个茶样存在差异, 但红外光谱差异不到 2%。不同茶山的普洱茶产品往往呈现出或多或少的独特风味特征, 这种风味特征差异必然源于其风味物质的化学组成差异, 而茶样间的光谱差异正是茶样化学组成差异的直观呈现。本研究中 12 种茶样间的细微化学组成差异亦必然隐含于不到 2% 的红外光谱差异之间, 如何解析并利用这些细微的光谱差异对于全面、准确理解不同茶样的化学组成及风味品质尤为重要。综上, 普洱茶“一山一味”的说法有一定科学性。

混合物红外光谱的利用方式除了相似度评价、原始光谱及导数光谱解析、不同样品光谱差异分析、据特征峰强度判别相对含量之外, 还有层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)、主成分分析(principal component analysis, PCA)、多元校正定量分析、多元分辨掺伪鉴别等更加深入的分析或定量分析。本研究研究结果及相关文献^[18-19]表明, 混合物红外光谱分析方法在茶叶这种复杂样品间的物质差异剖析领域具有独到优势, 基于红外光谱差异分析导向的色谱、质谱、光谱联合分析方法在复杂样品剖析领域具有重要的研究价值及应用前景。

参考文献

- [1] 周红杰. 云南普洱茶[M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 2004.
ZHOU HJ. Yunnan Pu-erh tea [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2004.
- [2] 浦绍柳, 范承胜, 伍岗, 等. 云南不同茶区的名山古树茶品质比较研究[J]. 西南农业学报, 2019, 32(3): 484-488.
PU SL, FAN CS, WU G, *et al.* Comparative study on ancient tree tea quality of famous mountain in different tea areas in Yunnan [J]. Southwest China J Agric Sci, 2019, 32(3): 484-488.
- [3] 陈保, 罗正刚, 姜东华, 等. 基于化学成分的古树普洱茶原料产地鉴别研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, (13): 4314-4323.
CHEN B, LUO ZG, JIANG DH, *et al.* Study on the identification of the origin of ancient Pu'er tea raw materials based on chemical composition [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4314-4323.
- [4] 李友勇, 方成刚, 孙雪梅, 等. 滇南古树晒青茶品质化学成分特征研究[J]. 西南农业学报, 2014, 27(5): 1874-1883.
LI YY, FANG CG, SUN XM, *et al.* Study on characteristics of quality chemical components of sun-dried tea of ancient tea plants in south Yunnan [J]. Southwest China J Agric Sci, 2014, 27(5): 1874-1883.
- [5] 官兴丽, 肖海军, 梁俊涛, 等. 云南西双版纳 7 个产地大树茶(晒青毛茶)品质分析[J]. 中国农学通报, 2012, 28(28): 297-303.
GUAN XL, XIAO HJ, LIANG JT, *et al.* Analysis of quality of big plant tea (crude green tea) of seven areas in Xishuangbanna of Yunnan [J]. Chin Agric Sci Bull, 2012, 28(28): 297-303.
- [6] 蔡丽, 梁名志, 夏丽飞, 等. 地方品种“老班章”老树茶 HPLC 指纹图谱分析[J]. 湖南农业科学, 2014, (4): 10-11.
CAI L, LIANG MZ, XIA LF, *et al.* Analysis of fingerprint for local old-plant tea variety “Laobanzhang” by HPLC [J]. Hunan Agric Sci, 2014, (4): 10-11.
- [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, 21(4): 493-497.
LIANG MZ, XIA LF, ZHANG J, *et al.* Study on quality comparison of old plant tea and tableland tea [J]. *J Yunnan Agric Univ*, 2006, 21(4): 493-497.
- [8] 杨明容, 夏凯国, 张劲松, 等. 气质联用分析云南老树茶香气成分[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(24): 261-269.
YANG MR, XIA KG, ZHANG JS, *et al.* The analysis of aroma compositions in the old plant tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2012, 28(24): 261-269.
- [9] 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, (11): 54-60.
ZHOU B, REN HT, XIA KG, *et al.* Study on the aromatic constituents comparison of tableland tea and old plant tea of 9 area of Yunnan [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2010, (11): 54-60.
- [10] 陈玫, 夏丽飞, 梁名志, 等. 勐海古树茶与生态茶品质化学研究[J]. *福建茶叶*, 2012, (4): 12-15.
CHEN M, XIA LF, LIANG MZ, *et al.* Study on quality chemistry of Menghai ancient tree tea and ecological tea [J]. *Fujian Tea*, 2012, (4): 12-15.
- [11] 夏丽飞, 梁名志, 王丽, 等. 勐海晒青茶品质化学研究[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(16): 239-244.
XIA LF, LIANG MZ, WANG L, *et al.* Studying on the quality of Menghai's sunny dried tea [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2012, 28(16): 239-244.
- [12] ZHOU BX, MA CQ, WU TT, *et al.* Classification of raw Pu-erh teas with different storage time based on characteristic compounds and effect of storage environment [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2020, 133(6): 109914
- [13] LONG PP, WEN MC, GRANATO D, *et al.* Untargeted and targeted metabolomics reveal the chemical characteristic of Pu-erh tea (*Camellia assamica*) during pile-fermentation [J]. *Food Chem*, 2020, 311: 125895
- [14] 曾敏, 龚正礼. 基于主成分分析法构建云南古树普洱生茶香气质量评价模型[J]. *食品工业科技*, 2017, (15): 264-269.
ZENG M, GONG ZL. Modeling for aroma quality evaluation of Yunnan Pu-erh raw tea made from ancient trees based on principal component analysis [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2017, (15): 264-269.
- [15] 林昕, 黎其万, 和丽忠, 等. 基于稀土元素指纹分析判别普洱古树茶和台地茶的研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(12): 2921-2925.
LIN X, LI QW, HE LZ, *et al.* Application of heavy rare earth element fingerprints in discrimination of Pu 'er old plant tea and tableland tea [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2013, 29(12): 2921-2925.
- [16] ZHONG JY, CHEN N, HUANG SC, *et al.* Chemical profiling and discrimination of green tea and Pu-erh raw tea based on UPLC-Q-Orbitrap-MS/MS and chemometrics [J]. *Food Chem*, 2020, 326: 126760.
- [17] 孙素琴, 周群, 陶家洵. 红外光谱宏观指纹鉴定法与中药的质量控制[J]. *现代仪器*, 2009, (5): 10-15.
SUN SQ, ZHOU Q, TAO JX. Macro-fingerprint infrared spectroscopic identification method and the quality control of traditional Chinese medicines [J]. *Mod Instrum*, 2009, (5): 10-15.
- [18] 孙素琴, 周群, 陈建波. 红外光谱分析技术 (ATC 009) [M]. 北京: 中国质量与标准出版社, 2013.
SUN SQ, ZHOU Q, CHEN JB. Infrared spectral analysis technology (ATC 009) [M]. Beijing: China Quality and Standards Publishing, 2013.
- [19] 孙素琴, 周群, 陈建波. 复杂混合物的红外光谱学: 在食品和中药分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
SUN SQ, ZHOU Q, CHEN JB. Infrared spectroscopy for complex mixtures: Application in food and traditional chinese medicine [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [20] 张雪娟, 李亮星, 胡栋宝, 等. 普洱茶中咖啡因含量的红外光谱法快速判别[J]. *玉溪师范学院学报*, 2016, 32(12): 27-31.
ZHANG XJ, LI LX, HU DB, *et al.* Rapid determination of caffeine content in different Pu-erh tea with infrared spectroscopy [J]. *J Yuxi Norm Univ*, 2016, 32(12): 27-31.
- [21] 伍贤学, 李明, 李亮星, 等. 茶粉均质性的红外光谱相似度评价研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(5): 1417-1423.
WU XX, LI M, LI LX, *et al.* Study on the homogeneity of tea powder by infrared spectral similarity evaluation [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41(5): 1417-1423.
- [22] 李建美. 普洱古树生茶的红外光谱鉴别研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2020.
LI JM. Identification of Pu-erh old tree raw tea by ifrared spectroscopy [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2020.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



陈文静, 硕士, 讲师, 主要研究方向为光谱分析。

E-mail: chenwenjing@yxnu.edu.cn



伍贤学, 硕士, 副教授, 主要研究方向为茶叶红外光谱研究方法。

E-mail: xxw@yxnu.edu.cn