

云南省不同制茶品种不同产区茶多酚含量分析

肖 涵, 杨婉秋, 缪德仁^{*}
(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要:使用福林酚法对云南产不同制茶品种和不同产区的 177 个茶叶样品中茶多酚含量进行测定, 统计分析茶叶制品与茶多酚含量的关系. 统计结果表明, 大样本量统计下, 云南茶产品多酚含量范围较广, 绿茶、红茶、普洱茶均值较高, 普洱熟茶均值较低, 各地区茶产品多酚含量基本类似. 版纳、临沧茶制品多酚含量较低, 与含量较高的德宏产区差异有统计学意义.

关键词:制茶品种; 不同产区; 茶多酚; 福林酚法

中图分类号:TS272.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2016)06-0043-04

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.06.010

Analysis on Tea Polyphenol Contents of Different Varieties from Different Production Areas in Yunnan

XIAO Han, YANG Wanqiu, MIAO Deren^{*}
(Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: Folin-Ciocalteu method was used to determine 177 tea samples, and the data was classified and statistical analyzed according to the different tea varieties and the different regions of Yunnan. Statistical results showed that Yunnan tea products had a wider range of polyphenols content; green tea, black tea, Pu'er raw tea showed higher mean value in polyphenols content while Pu'er ripe tea showed lower. Most Tea products from different regions are similar in polyphenol content. The polyphenol content in Dehong tea samples were remarkable higher than that in Xishuangbanna, Lincang tea samples ($P < 0.05$), which has statistically significant.

Key words: tea variety; different tea regions in Yunnan; tea polyphenols; Folin-Ciocalteu method

云南是我国重要的普洱茶生产基地和产茶大省, 是世界上野生茶树群落和古茶园保存面积最大、数量最多的省份. 云南省位于北纬 $21^{\circ}8'32'' \sim 29^{\circ}15'8''$ 和东经 $97^{\circ}31'39'' \sim 106^{\circ}11'47''$ 之间, 属热带边缘及南亚热带地区, 地处世界大叶种茶叶的“黄金种植地带”. 云南产茶区内有澜沧江、哀牢山等特殊地质地貌, 平均海拔为 300 ~ 3 400 m, 全境山地面积占 95% 以上, 土质为红壤和砖红壤, pH 值在 4 ~ 6 之间, 有机质丰富. 此外, 云南产茶区日照充足, 年平均气温 $17 \sim 23^{\circ}\text{C}$, 平均湿度 $> 80\%$, 年平均降雨量在 1 500 mm 左右. 这些独特的地理环境和生态环境, 特别适合茶树生长^[1]. 云南的野生茶中以大理茶种(*C. taliensis*)为主, 少数地区分布有滇缅茶种(*C. irrawadiensis*)和厚轴茶

种(*C. crassicolumna*). 云南茶树树龄长, 树冠大, 叶展面积大, 芽叶重(质量大), 茶多酚及茶氨酸含量较其他省市高, 内含物比率较好^[2-4], 口感鲜爽^[5].

茶多酚、咖啡碱、茶多糖、茶氨酸、碳水化合物和维生素^[6]是茶叶中的主要滋味和功效成分. 茶多酚也称茶单宁, 是茶树中多元酚混合物, 包括儿茶素(黄烷醇类)、黄酮和黄酮醇类、花青素和花白素类以及酚酸和缩酚酸类, 其中儿茶素类物质占多酚总量的 70% 以上.

茶多酚占茶叶干质量的 15% ~ 36%, 在水浸出物中所占的比重最大^[7], 是茶叶呈现出苦涩兼具鲜爽口感的主要滋味物质^[8-10], 且其含量与茶汤的回甘滋味强度显著相关^[11]. 故而茶多酚含量是国际通

收稿日期: 2016-10-29

作者简介: 肖涵(1981—), 女, 云南大理人, 副教授, 博士, 主要从事环境分析和食品分析方向的研究.

^{*} 通讯作者: 缪德仁(1969—), 男, 云南丽江人, 教授, 博士, 主要从事环境分析和食品分析方向的研究, E-mail: mdr31882@126.com.

行的茶叶质控指标(ISO TC34SC8N396),也列入我国绿茶推荐标准。

现有研究对云南省主产区大叶种茶多酚含量报道较多,但样本量较低,覆盖面较窄。为了解云南地区茶叶茶多酚的基本分布,研究采用国际、国内标准通用的 Folin 酚法^[12]对云南省所产 177 个茶叶样品含量(质量分数,下同)进行分析,其结论可为云南省茶叶行业、质控部门作为品控参考。

1 材料与方法

1.1 样品

2014 年 3 月~2014 年 12 月,通过市场采购的方式获得云南省所产绿茶 47 种(样品编号:G1~G47)、红茶 25 种(样品编号:B1~B25)、普洱生茶 67 种(样品编号:PE1~PE67)、普洱熟茶 38 种(样品编号:PU1~PU38)。

1.2 试剂

7.5% 碳酸钠(Na_2CO_3);10% 福林酚试剂(现配);没食子酸标准储备液(4 mg/mL);没食子酸工作液;甲醇溶液。

1.3 样品前处理

准确称取 0.200 g 研碎至 100 目的各试样于 15 mL 离心管中,加入在 70 °C 中水浴过的 70% 甲醇 5 mL,开盖超声 2 min,加盖于 70 °C 水浴振荡 10 min,提取后冷却至室温,3 500 r/min 转速下离心 10 min;残渣再用 70% 甲醇溶液提取 1 次,重复以上操作。

1.4 样品测定

1) 工作曲线与平行性. 用移液管分别移取蒸馏水 1.0 mL 及各没食子酸工作液于比色管中,加入 5.0 mL 的 10% 福林酚试剂,摇匀. 3~5 min 内,加入 4.0 mL 7.5% Na_2CO_3 溶液,加水定容至 25.0 mL,摇匀. 室温下放置 60 min. 测定吸光度($\lambda = 765 \text{ nm}$),并绘制标准曲线。

采用双盲法随机抽取 7 个茶样,对其进行平行实验($n=3$),计算其 *RSD*。

2) 移取第 1 次样品提取液绿茶 10 μL 、红茶 50 μL 、普洱生茶 30 μL 、普洱熟茶 50 μL 于 25 mL 比色管中,重复上述操作分别移入第 2 次提取液;每个比色管中分别加入 5.0 mL 的 10% 福林酚试剂,摇匀. 3~5 min 内,加入 4.0 mL 7.5% Na_2CO_3 溶液,加水定容至 25.0 mL,摇匀. 室温下放置 60 min。

测定吸光度($\lambda = 765 \text{ nm}$),并计算。

1.5 数据处理

采用 SPSS 23.0 进行数据统计,ANOVA 法进行方差分析. 平行性实验进行可疑值验证,茶样可疑值不排除。

2 结果与讨论

2.1 云南地区茶叶茶多酚质量分数概况及显著性差异分析

双盲法随机抽取 7 个茶叶样品进行平行实验,其 *RSD* 均值为 2.85 % ($n=7$)。对实验过程中标准曲线线性方程相关系数进行统计,其 R^2 均值为 (0.9991 ± 0.0217) ($n=6$),分析方法相关系数及 *RSD* 均满足国标要求,符合分析数据规定. 见表 1。

表 1 不同制茶品种茶叶茶多酚质量分数测定结果

类别	<i>n</i>	质量分数 范围/%	(平均值 \pm 标准差)/%	<i>RSD</i> /%
绿茶	47	3.21 ~ 32.38	17.58 ± 7.73	43.98
红茶	25	6.15 ~ 30.03	19.06 ± 7.69	40.32
普洱生茶	67	4.32 ~ 34.40	17.48 ± 5.71	32.69
普洱熟茶	38	3.93 ~ 23.76	13.03 ± 6.42	49.26
总计	177	3.20 ~ 34.40	16.81 ± 6.92	41.86

由表 1 可知,云南省所有茶叶茶多酚质量分数范围为 3.21%~34.40%,范围较广,说明本次样本茶多酚质量分数差异较高. 这主要是由于本次采样涉及地区多,环境差异性大;其次,是由于涉及品种多(绿茶、红茶、普洱生茶、普洱熟茶),加工方式(杀青、蒸青、晒青,堆渥、炒制)和条件多样导致的. 茶多酚均值为 $(16.81 \pm 6.92)\%$,略低于已有报道,这可能是由于本次普洱熟茶样品的贡献. 4 种茶类茶多酚质量分数范围极差顺序为:普洱生茶(30.08%)>绿茶(29.17%)>红茶(23.88%)>普洱熟茶(19.83%),两种未发酵茶极差明显高于发酵茶,这可能说明发酵过程对茶多酚的影响高于茶叶原料级别和产地、季节等因素的影响. 4 种茶类茶多酚均值为: $w(\text{红茶}) > w(\text{绿茶}) \approx w(\text{普洱生茶}) > w(\text{普洱熟茶})$. 红茶均值最高,这可能是由于茶企常选用 TP 含量较高的品种制备红茶以使产品生成更多的茶红素和茶黄素^[13-14];绿茶和普洱生茶的茶多酚质量分数较为接近,这可能说明后期发酵对于茶叶多酚质量分数影响高于前期杀青。

普洱熟茶的均值最低,与以往研究^[15-16]一致。

这是因为堆渥发酵过程中微生物所分泌的多酚氧化酶促进了茶多酚氧化聚合,生成茶汤品质特征相关的其他物质.

所有茶种变异系数都较高(>32%). 这可能是因为采样来自于不同地区,且受物种、芽叶数、季节、不同企业加工条件等多种因素影响. 较高的变异系数说明仍有必要对茶叶产品进行质量跟踪与监控. 各茶种茶多酚变异系数顺序为:普洱熟茶>绿茶>红茶>普洱生茶. 普洱熟茶的变异系数最高,这可能是因为其叶龄大小参差不齐导致的. 对绿茶、红茶和生茶而言,成品芽叶数是直观的感官和质控指标,所以茶企选材更为谨慎,导致其成品变异系数较低.

使用 ANOVA 检验对不同茶种的茶多酚质量分数进行显著性差异分析,其结果整理见表 2.

表 2 不同制茶品种茶多酚质量分数显著性差异分析结果

品种	红茶	普洱生茶	普洱熟茶
绿茶	0.997	1.000	0.039 *
红茶		0.988	0.022 *
普洱生茶			0.007 **

注: $P<0.05$ 表示差异有统计学意义,标记为*; $P<0.01$ 表示差异有显著统计学意义,标记为**.

由表 2 可知,普洱熟茶中的茶多酚质量分数与其他茶种差异均有显著统计学意义,这也从侧面佐证了普洱茶制作过程中堆渥发酵,特别是长时间堆渥发酵对茶多酚质量分数的影响. 绿茶、红茶、普洱生茶之间差异无统计学意义,这也与部分研究结果不同,其原因可能是由于大范围采样干扰因素较多导致的,进一步的研究将继续扩大样本量进行协方差分析以获得更精细的分类结论.

2.2 云南不同产区茶多酚质量分数概况及显著性差异分析结果

排除可疑个案,共计 174 个茶叶样品计入统计分析,结果见表 3.

表 3 不同产区茶叶茶多酚质量分数统计结果

类别	<i>n</i>	质量分数 范围/%	(平均值± 标准差)/%	<i>RSD</i> /%
普洱	53	4.16~32.38	17.68±7.14	40.38
临沧	38	4.48~34.40	15.57±6.69	43.00
版纳	32	4.97~24.65	14.79±5.90	39.92
德宏	9	6.49~28.96	21.34±6.65	31.17
保山	4	6.16~29.19	20.04±9.91	49.44
大理	15	6.73~26.58	17.04±5.95	34.95
红河	12	3.21~24.29	17.14±5.89	34.34
腾冲	11	5.01~30.03	18.63±8.78	47.13
总计	174	3.21~34.40	16.90±6.88	40.69

由表 3 可知,不同产区茶叶茶多酚质量分数范围普遍偏高,其极差顺序为:版纳(19.68%)<大理(19.85%)<红河(21.08%)<德宏(22.47%)<保山(23.03%)<腾冲(25.02%)<普洱(28.22%)<临沧(29.91%);其均值顺序为: w (版纳)< w (临沧)< w (大理) $\approx w$ (红河)< w (普洱)< w (腾冲)< w (保山)< w (德宏);变异系数为:德宏<红河<大理<版纳<普洱<临沧<腾冲<保山. 总体而言,版纳、大理所产茶叶茶多酚质量分数较低,但茶叶茶多酚质量分数较为均一;德宏所产茶叶茶多酚质量分数高,质量较为稳定;腾冲、普洱、临沧所产茶叶茶多酚质量分数较高,但茶多酚质量分数波动较大;保山地区由于样本例数较低,其统计结果有待更多样本佐证.

由于各产区茶园在气候条件,如光、温、水、土等诸多因子上的差异,使这些品种的形态特征和产量品质产生变化^[17-20]. 对不同产区茶多酚质量分数相关性处理结果见表 4.

表 4 不同产区茶多酚质量分数的相关性

品种	临沧	版纳	德宏	保山	大理	红河	腾冲
普洱	0.146	0.060	0.138	0.505	0.747	0.804	0.676
临沧		0.634	0.023 *	0.213	0.480	0.487	0.191
版纳			0.012 *	0.148	0.293	0.309	0.109
德宏				0.751	0.136	0.164	0.376
保山					0.434	0.461	0.722
大理						0.969	0.557
红河							0.602

注: $P<0.05$ 表示差异有统计学意义,标记为*; $P<0.01$ 表示差异有显著统计学意义,标记为**.

由表 4 可知,虽然 8 个产区茶叶茶多酚质量分数均值不同,但仅有临沧—德宏,版纳—德宏的茶叶产品差异有统计学意义. 值得注意的是,大理和红河两地的产品 $P=0.969$,说明在本次测定中,两地茶多酚质量分数较为接近. 茶多酚质量分数接近不一定说明其口感类似^[8,16],其具体差异有待进一步使用 HPLC 测定其内含物种类和质量分数,再进行分析.

3 结论

1)对云南省 177 个茶叶样品茶多酚质量分数进行了测定,其质量分数范围较大(3.20%~34.40%),均值为(16.81±6.92)%,略低于以往研究,*RSD* 较高(41.86%).

2)云南省茶叶茶多酚质量分数在不同制茶品

种中不同,其中普洱熟茶由于后期堆渥发酵,显著降低了茶多酚质量分数,与绿茶、红茶、普洱生茶差异均有显著统计学意义.堆渥发酵可能是茶多酚质量分数降低的主导因素.

3)云南省不同产区茶叶茶多酚质量分数略微不同,总体而言仅临沧—德宏,版纳—德宏的茶叶产品差异有统计学差异.

4)鉴于部分产区、部分茶种样本量较少,所测茶多酚是复杂混合物,其内含物的比例将极大地干扰成品口感,进一步研究将继续扩大样本量,并使用 HPLC 对其内含物进行定量测定以供分析.

[参考文献]

- [1] 杨崇仁,陈可可,张颖君.茶叶的分类与普洱茶的定义[J].茶叶科学技术,2006(2):37-38.
- [2] 曾敏.古树普洱生茶特征风味的化学基础研究[D].重庆:西南大学,2015.
- [3] 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(5):1874-1883.
- [4] 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):297-303.
- [5] 付秀娟.普洱茶发酵优势微生物、酶与主要功能物质关系的研究[D].天津:天津商业大学,2012.
- [6] 王伟,季晓晖,李秀峰,等.HPLC法同时测定茶叶中多酚、咖啡因和维生素[J].分析实验室,2014(12):1443-1446.
- [7] 宛晓春.茶叶生物化学[M].3版.北京:中国农业出版社,2003.
- [8] 王淑慧,龙立梅,宋沙沙,等.3种名优绿茶的特征滋味成分研究及种类判别[J].食品科学,2016,37(2):128-131.
- [9] NARUKAWA M, NOGA C, UENO Y, et al. Evaluation of the bitterness of green tea catechins by a cell-based assay with the human bitter taste receptor hTAS2R39 [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2011, 405(4):620-625.
- [10] 徐文平.四川绿茶苦涩味偏重成因分析及降低苦涩味技术研究[D].合肥:安徽农业大学,2010.
- [11] 许勇泉,刘栩,刘平,等.茶汤回甘滋味及其电子舌应用分析研究[C]//第十五届中国科协年会.科技创新与茶产业发展论坛论文集.杭州:中国茶叶学会,2013.
- [12] 中国国家标准化管理委员会.茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法:GB/T 8313—2008 [S].北京:中国标准出版社,2008.
- [13] 刘丽霞.茶叶中6种主要儿茶素的DAD-HPLC方法建立及应用[D].南京:南京理工大学,2013.
- [14] 杨亚军.品种间茶多酚含量差异及其与茶叶品质关系的探讨[J].中国茶叶,1989(5):8-10.
- [15] 陈磊,彭静静,滕建文,等.苍梧六堡茶与其他茶叶中酚酸的对比研究[J].食品研究与开发,2016,37(2):138-141.
- [16] 陈惠衡,施玲,刘芳.茶多酚测定结果与绿茶品质关系的研究[J].分析实验室,2007,26(s1):87-89.
- [17] 刘冬梅,张军锋,吕立哲.信阳毛尖茶不同产区茶鲜叶品质差异分析[J].河南农业科学,2016,45(2):35-39.
- [18] 鲁静,朱秋芳,刘江洪.茶树10 055品系不同叶位儿茶素含量差异[J].福建茶叶,2015(1):20-21.
- [19] 高菲菲.云南省茶叶主产区茶园土壤养分状况分析与评价[D].昆明:云南农业大学,2013.
- [20] 刘本英,孙雪梅,宋维希,等.云南西双版纳古茶树的地理分布、多样性及其利用[J].中国农学通报,2010,26(22):344-349.

