

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.01.009

文章编号:2095-6002(2015)01-0049-06

引用格式:何晓叶,李建科,赵伟,等.化学指纹图谱技术在茶叶质量控制中的应用[J].食品科学技术学报,2015,33(1):49-54.



HE Xiaoye, LI Jianke, ZHAO Wei, et al. Application of chemical fingerprint technique in quality control of tea[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015,33(1):49-54.

化学指纹图谱技术在茶叶质量控制中的应用

何晓叶¹, 李建科^{1,*}, 赵伟¹, 刘润¹, 张琳¹, 孔祥虹²

(1. 陕西师范大学 食品工程与营养科学学院, 陕西 西安 710062;

2. 陕西出入境检验检疫局, 陕西 西安 710068)

摘要:化学指纹图谱是一种综合、可量化的质量控制手段,近年来在茶叶品质鉴定、真伪鉴别、品种和产地识别等方面的应用越来越广泛。对建立茶叶化学指纹图谱的主要研究技术和数据解析方法进行了综述,并指出其在应用上存在的问题以及今后的发展前景。

关键词:茶叶;化学指纹图谱技术;质量控制

中图分类号:TS207.7

文献标志码:A

我国是产茶大国,茶叶产地幅员辽阔且种类众多,茶叶的品质受品种、产地、加工方式等多种因素的影响,对其质量进行评估尤为重要。我国茶类的划分有多种方法,根据制作工艺和茶多酚氧化(发酵)程度的不同可分为六大类^[1],即绿茶(不发酵茶)、黄茶(微发酵茶)、白茶(轻度发酵茶)、青茶又叫乌龙茶(半发酵茶)、红茶(全发酵茶)和黑茶(后发酵茶)。茶叶的色、香、味等品质是其所含有效物质群协同、综合作用的结果。不同种类茶叶中所含有效物质的种类、数量以及各物质间的组成比例都有所不同,因而会形成不同的色泽、香气和滋味。茶叶品质成分繁多且复杂,任何单一品质的成分均不能反映茶叶品质的整体特征,因此,要对茶叶的质量进行控制,就必须系统地对茶叶的有效物质群整体予以控制^[2]。茶叶的质量主要涵盖三部分内容,即感官指标、理化指标和卫生指标。目前,我国国内及国际上应用的茶叶质量标准都主要侧重于保障茶叶品质的理化质量。对于茶叶品质的鉴定,主要是通过测定茶叶中几种化学特征成分(水浸出物、总灰分、水可溶性灰分、酸不溶性灰分、水溶性灰分碱度、

粗纤维和儿茶素)含量并结合茶师的感官审评来进行的,具有一定的局限性,尤其是对我国国家地理标志保护的原产地茶和各种名茶,说服力不足,不能全面而客观地反映茶叶的质量。化学指纹图谱技术是目前国际公认的中药或天然药物质量控制的有效手段,它通过一定的分析手段,得到标示其化学特征的谱图,是一种综合的、可量化的质量控制方法^[3]。因此,近年来有许多研究者借鉴了中药指纹图谱的分析方法,将光谱、色谱等技术与化学模式识别技术相结合,建立了不同种类、不同产地的茶叶的化学指纹图谱,为茶叶品质鉴定做出了可量化的评价,弥补了感官审评的不足,为茶叶质量控制和茶叶产业的发展起到了指导和推动的作用。本文对建立茶叶化学指纹图谱的主要研究技术和主要数据解析方法进行了综述。

1 主要研究技术

1.1 高效液相色谱

高效液相色谱(high performance liquid chroma-

收稿日期:2014-03-13

基金项目:国家质检总局公益性行业科研专项项目(201010040-2)。

作者简介:何晓叶,女,硕士研究生,研究方向为营养与食品卫生学;

*李建科,男,教授,博士生导师,博士,主要从事食品营养与安全方面的研究。通信作者。

tography, HPLC) 是目前建立茶叶化学指纹图谱中应用最广泛、最有效的分析技术之一, 具有分离效率高、分析速度快、稳定性和重现性好、流动相选择广、检测器种类多、色谱柱可反复使用等优点, 是一种评价茶叶真实性、稳定性和一致性的有效质量控制方法。HPLC 指纹图谱技术主要是基于不同品种、不同类别的茶叶中所含化学特征成分种类和含量的差异, 对茶叶种类进行鉴别。但茶叶中含有大量化学特征成分, 会因为加工工艺不同、叶片老嫩程度差异和产地环境的变化而产生差异, 需要筛选具有明显特征的化学组分用于茶叶的品种与产地的识别鉴定, 如儿茶素类、咖啡碱、黄酮(苷)类、茶氨酸等^[4]。

采用 HPLC 指纹图谱可以对不同产地的茶叶进行有效鉴别。Fernández 等^[5]利用反相高效液相色谱法(reversed phase high press liquid chromatography, RP-HPLC)测定绿茶、红茶和黑茶中儿茶酚、儿茶素、咖啡因、可可碱和茶碱等特征成分的含量, 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discrimination analysis, LDA)技术成功区分开了来自中国(红茶、绿茶、黑茶)、日本(绿茶)、印度(红茶)、斯里兰卡(红茶)和肯尼亚(红茶)的茶叶, 结果表明, 儿茶酚、没食子酸和茶碱等能够作为指示物很好地来区分不同地域的茶叶。王丽鸳等^[6]和成浩等^[7]用 HPLC 法对不同类别的扁形绿茶中的儿茶素和黄酮(苷)类物质进行测定, 构建了数字化、多元化学指纹图谱, 实现了对该类茶叶的品种和产地属性的鉴别。王丽鸳等^[8]还利用 HPLC 方法建立了儿茶素等 46 个特征指纹峰的多元化学指纹图谱, 成功区分出了不同原料品种、不同产地区域的武夷岩茶。利用 HPLC 指纹图谱还可对不同类别的茶叶进行鉴定。Chen 等^[9]和赵杰文等^[10]利用 HPLC 法测定茶叶中的儿茶素和咖啡因含量, 并结合模式识别技术对 5 个不同品种和产地的绿茶进行判别分析。Ma 等^[11]采用 HPLC 法结合相似度评价建立了 10 批次来自不同地区、不同收获季节的老鹰茶的数字化指纹图谱, 结果显示, 该化学指纹图谱可以特征性鉴别老鹰茶和其他植物茶。此外, HPLC 指纹图谱技术还可鉴别名茶的真伪。高俊^[12]用 HPLC 法测定了黄山毛峰茶中的儿茶素、咖啡碱和茶氨酸等成分, 结合聚类分析和 PCA 建立了黄山毛峰茶的数字化指纹图谱, 用其可明显鉴别黄山毛峰茶的真伪。在云南普洱茶方面, 宁井铭等^[13]采用 HPLC 指纹图谱技术, 结合不同的识别方法对不同产地的晒青毛茶进行了区分, 为普

洱毛茶的鉴别和质量控制提供了量化的依据。Zhang 等^[14]分别建立了普洱生茶(21 个共有峰)和普洱熟茶(24 个共有峰)的 HPLC 指纹图谱, 并证明该法可以用于普洱生茶和熟茶的质量评价和真伪鉴别。

针对茶叶的主要特征成分——茶多酚, 国内也有实验室对其进行 HPLC 指纹图谱的研究。何昱等^[15]以 33 批市售茶多酚提取物为对象, 以相对保留时间和相对峰面积为指标, 建立了茶多酚 HPLC 数字化色谱指纹谱, 并认为该指纹谱可作为茶多酚提取物的质量控制依据。赵恂等^[16]以大连理工大学提供的 10 批江西婺源茶多酚提取物为对象, 建立了茶多酚的 HPLC 指纹图谱检测方法, 确定了 11 个共有指纹峰, 并鉴定出其中 9 个峰所对应的化学成分(GC、EGC、C、CAF、EGCG、EC、GCG、ECG 和 CG), 且证明该方法可用于茶多酚中主要特征成分的定量测定和茶多酚的质量控制。Zhu 等^[17]建立了同时测定茶叶多种生物活性成分的 HPLC 和 HPLC-MS 分析方法, 通过该法建立的指纹图谱可对茶叶及其提取物中功能成分进行质量控制。

1.2 气相色谱及气质联用等色谱

气相色谱(gas chromatography, GC)具有分离效能高、分析速度快等优点, 所得色谱轮廓重现性好、分辨率较高, 稳定性较好, 特别适用于茶叶中具有挥发性成分的香气物质的指纹图谱研究。采用 GC-MS 联用技术, 可避免单独使用 GC 法的局限性, 更加灵敏且准确, 是指纹图谱研究的可靠分析手段。

Borse 等^[18]通过 GC-MS 法分析了印度不同地区所产红茶中 25 种挥发性香气成分, 并建立了其化学指纹图谱。研究结果显示, 不同产地的红茶所含挥发性特征成分及含量不同, 如 Annamalai 红茶中的正己醇含量最低, Kurti 红茶中含有二甲苯, 这些特征成分组成的差异有助于判断红茶产地来源。陈青等^[19]采用 GC-MS 技术对贵州 5 种名茶中的主要香气成分进行鉴定, 结果显示, 不同产地的茶叶品种其香气成分差异较显著。欧阳石光^[20]采用顶空固相微萃取/气质联用法(HS-SPME/GC-MS)萃取并分析茶样香气, 建立了婺源绿茶和武夷岩茶香气成分的 GC-MS 指纹图谱, 通过图谱中的共有指纹峰, 确定了婺源绿茶有 37 种特征香气成分, 其中相对含量列前三位的为戊醛、正己醛、顺-3-己烯醇, 武夷岩茶有 35 种特征香气成分, 其中相对含量列前三位的为 2-甲基丁醛、正己醛、氧化芳樟醇 I。同样, 采用 HS-SPME/GC-MS 联用法, 孔维婷^[21]对信阳毛尖茶的香气成分进行检测, 并构建了其 GC-MS 指纹图

谱,确定了35种信阳毛尖香气物质的基本组成成分;郭丽等^[22]采用HS-SPME/GC-MS联用法并结合主成分分析,建立了12个白茶样品香气成分的质量评价模型,且证明其可代替感官评价法对白茶的香气品质进行鉴定。由此可见,GC-MS指纹图谱技术可通过测定分析茶样的香气成分,来进行茶样的品质保真和地域判别。

裂解气相色谱(pyrolysis gas chromatography, PGC)是热裂解和气相色谱两种技术的结合,具有操作简便、样品无需化学前处理、提供信息量大等优点,可用于茶叶中不挥发性成分的测定。张铭光等^[23]采用热脱附-裂解色谱法对不同产地、不同制作工艺、不同存储时间以及不同存放地点的普洱茶建立色谱指纹图谱,并选用模糊聚类手段进行分析,为普洱茶的品质鉴定提供了科学的依据。

1.3 红外光谱

红外光谱(infrared spectrum, IR)是反映分子内各种键的振动和转动能级变化的吸收光谱,具有高度特征性,每一种化合物都有自己特征的红外光谱。近年来,有许多更加实用的新技术发展起来,其中近红外光谱(near infrared, NIR)技术因具有分析速度快、适用范围广、对样品无破坏性、绿色无污染、可实现在线分析等优点,成为最受瞩目的光谱分析技术之一。

周健等^[24]采用NIR技术对25个西湖龙井茶样品和69个浙江龙井茶进行检测,PCA分析结果显示,主成分1和2的累积贡献率达到94%,但是聚合度不好,很难对西湖龙井茶进行真伪识别;但结合偏最小二乘法(partial least square, PLS)构建的西湖龙井的量化模型(主成分数为15),对70份内部标定样品和24份外部验证样品的识别准确率均可达到100%,结论认为,该模型可对西湖龙井茶的真伪进行准确的鉴别。因此,采用NIR技术进行茶叶产地的溯源需要合适的判定模型和主成分数,否则结果具有不稳定性。He^[25]和周健^[26]还对西湖龙井等4类茶样采用两步法进行品种和产地的判别,为原产地茶的鉴别工作提供了新思路。Chen等^[27]运用NIR技术,结合多元统计方法对不同产区的烘青绿茶进行了产地鉴别,还利用NIR技术与支持向量机(support vector machine, SVM)模式识别相结合的方法成功建立了碧螺春茶真伪鉴别的模型^[28]。Zhao等^[29]运用NIRS技术与SVM结合,实现了三种不同种类茶叶的品质鉴别。周小芬等^[30]研究证明,应用NIR技术进行大佛龙井茶的品质评价是可行的。

此外,NIR技术也应用在茶鲜叶原料的质量检测及茶叶深加工产品的检测方面。王胜鹏等^[31]用NIR技术测定了茶鲜叶中的含水量、粗纤维总量和全氮量,并建立了相关性模型和质量系数方程,开发了一种基于NIR技术评价茶鲜叶原料的质量评价方法。Liu等^[32]采用V-NIR技术并结合化学计量法,对速溶奶茶进行了分类鉴别。

1.4 核磁共振波谱

核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance, NMR)反映组成该分子的具有磁性的原子核在强磁场及辐照频率作用下产生核磁共振时核的能级变化,是一种鉴定有机化合物结构的重要方法,可根据植物有效成分的特征共振峰完成对其“身份”的鉴别。

Gall等^[33]使用¹H NMR对191种绿茶的特征代谢产物进行分析,并结合PCA和CA判别出龙井茶与其他中国绿茶的差异,与其他中国绿茶相比,龙井茶中没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)、表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate, ECG)、没食子酸、咖啡碱、茶氨酸含量较高,EGC含量较低;此外,龙井茶中的可可碱、茶没食子素和一些含糖化合物可有助于其“身份”的鉴别。Lee等^[34]使用¹H NMR对韩国济州岛3个不同茶叶产区的茶叶进行分析,根据儿茶素、咖啡碱、氨基酸等特征成分含量的不同,结合几种模式识别技术正确区分了不同产区的茶叶。Tarachiwin等^[35]测定了茶叶提取物的¹H NMR谱,综合运用几种化学计量学方法处理¹H NMR数据,建立了一套对53种日本绿茶的评价体系,对优质与劣质绿茶进行了很好地识别。陈波等^[36]用¹H NMR法对35种不同地区不同种类的茶叶建立了指纹图谱,均采用主成分分析法进行分析,成功区分了不同种类的茶叶并且实现了铁观音茶产地的辨别。陆玮洁^[37]采用¹H NMR法建立了不同种类、不同产地的29份茶叶样品的指纹图谱,并采用序列分析法对其进行解析,从茶叶样品间的相似关系的差异对茶叶的种类进行了区分。由此可见,¹H NMR指纹图谱非常适用于茶叶品种鉴别和化学成分研究。

1.5 其他方法

茶叶的化学指纹图谱研究,除以上几种主要的方法外,还有薄层色谱法^[38]、毛细管区带电泳法^[39]、胶束电动色谱法^[40]、紫外光谱法^[41]、荧光光谱法^[42]、电感耦合等离子体发射光谱^[43]等。另外,高速逆流色谱法和超临界流体色谱法因其分离效果好、易操作等优点,近年来成功用于中草药的分离鉴

别上,但因种种原因还未在茶叶相关领域较好的得到应用,这些方法在茶叶质量控制研究中,尤其是指纹图谱分析领域有着广阔和良好的应用前景。

2 主要数据解析方法

基于以上各种方法对化学物质进行测定建立起来的指纹图谱,一般都非常复杂,可以得到海量、多维的原始数据,直观上无法进行有效分析。想要对这些图谱进行合适、充分的解析,必须依靠数学和计算机处理方法。目前,常用的指纹图谱数据解析方法主要有相似度评价、主成分分析、聚类分析以及人工神经网络法。

2.1 相似度评价

相似度评价(similarity evaluation, SE)属模糊信息分析法的一种,可以量化描述指纹图谱的相似性。相似度计算方法有欧氏距离法、相关系数法、夹角余弦法、指数相似系数法等,其中相关系数法与夹角余弦法为相似度评价中常用的方法。宁井铭等^[13]在利用 HPLC 指纹图谱技术对云南不同产区的晒青毛茶进行区分时就运用了相关系数、夹角余弦等方法对不同毛茶指纹图谱的相似度进行了评价,为云南晒青毛茶的产地识别提供了可量化的方法。

2.2 主成分分析

主成分分析(principle component analysis, PCA)是一种对多变量表示数据点集合寻找尽可能少的正交矢量表征数据信息特征的统计方法。它可将多指标转化为某几个综合指标,能够尽可能多的保留和概括指纹图谱样本的总体信息并能消除异常样本的影响。周健等^[44]在利用 NIR 技术对不同原料品种制成的茶叶样本的研究中,通过 PCA 及逐步回归法筛选出了 8 个主成分作为自变量,通过建立相应函数完成了对成品茶的原料品种的识别。

2.3 聚类分析

聚类分析(clustering analysis, CA)是根据样品或指标的特征,对其进行分类的一种多元统计分析技术^[12],在化学指纹图谱技术中应用广泛。常见的聚类分析方法有系统聚类法、灰色关联聚类法和模糊聚类法等。王丽鸳等^[45]在普洱茶的 HPLC 指纹图谱分类研究中,采用相似度评价、主成分分析和聚类分析法对云南晒青毛茶、青饼和普洱茶进行了判别分析,结果显示,青饼与晒青毛茶相似,在本质上属于绿茶,与普洱茶存在本质上的差异。

2.4 人工神经网络

人工神经网络(artificial neural network, ANN)

是目前新出现的一种信息处理方法,是一种应用类似于大脑神经突触联接的结构进行信息处理的数学模型,具有非线性、非凸性、非局限性、自组织、自适应、自学习能力等优点,可用于化学模式识别、指纹图谱的数据处理、分析组效关系等方面。其中的反向传播模式(back propagation, BP)是目前应用最为广泛的 ANN 模型。李晓丽等^[46]在采用 V-NIR(visible to near-infrared)技术快速鉴别茶叶品种的研究中,利用 PCA 和 ANN 法建立了西湖龙井等 5 种茶叶的 3 层反向传播人工神经网络(back-propagation artificial neural network, BP-ANN)模型,该模型对茶叶品种的识别率高达 100%。

3 问题与展望

综上所述,国内外研究人员对化学指纹图谱技术在茶叶的质量控制方面的应用研究已经取得一些成效。HPLC 指纹图谱技术可通过提取并测定茶叶中的儿茶素、咖啡碱、黄酮(苷)类、茶氨酸等特征性成分并结合模式识别方法,对茶叶的品种与产地进行识别鉴定;GC-MS 指纹图谱技术可用于建立茶叶香气的指纹图谱,来全面鉴定茶叶的香气成分及其相对含量;NIR 指纹图谱技术可根据不同茶叶主要成分在近红外区的光谱特征不同,来对茶叶进行定性定量分析,并可结合多种化学模式识别技术,实现茶叶的快速分类判定和真伪鉴别;NMR 指纹图谱技术可用于茶叶特征成分的分析,并应用这些特征成分进行茶叶“身份”的鉴别。

茶叶化学指纹图谱若要应用于生产实践,还存在许多问题亟待解决。如茶叶种类繁多,成分复杂且不稳定,茶叶来源、制茶工艺和贮存条件不同都会造成茶叶内在质量的变化;建立指纹图谱的技术多样多维,实验条件、仪器设备的不同也会产生不同的图谱,这给茶叶指纹图谱的建立带来困难;茶叶指纹图谱的解析方法的适用性和全面性还需要进一步研究等。虽然如此,茶叶化学指纹图谱因具有整体性和模糊性两大特点,且全面、可量化,在茶叶品质鉴定、真伪鉴别、品种及产地识别、加工工艺的过程控制以及茶叶功能性成分开发利用等方面都具有广阔的应用前景。随着现代化学分析技术和计算机信息处理技术的不断发展,茶叶化学指纹图谱将会推进我国茶叶产业质量控制的标准化进程。

参考文献:

- [1] 魏威. 绿茶化学成分及其抗氧化活性研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2010.
- [2] 郝志龙, 金心怡, 江丽萍, 等. 化学指纹图谱在茶叶品质鉴定与控制上的应用[J]. 亚热带农业研究, 2009, 5(1): 60–63.
- [3] 刘英, 吴曙光, 尹州, 等. 指纹图谱技术在茶叶研究上的应用[J]. 茶叶科学, 2013, 33(1): 13–20.
- [4] 袁玉伟, 胡桂仙, 邵圣枝, 等. 茶叶产地溯源与鉴别检测技术研究进展[J]. 核农学报, 2013, 27(4): 452–457.
- [5] Fernández P L, Pablos F, Martín M J, et al. Study of catechin and xanthine tea profiles as geographical tracers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(7): 1833–1839.
- [6] 王丽鸳, 成浩, 周健, 等. 绿茶数字化多元化学指纹图谱建立初探[J]. 茶叶科学, 2007, 27(4): 335–342.
- [7] 成浩, 王丽鸳, 周健, 等. 基于化学指纹图谱的扁形茶产地判别分析研究[J]. 茶叶科学, 2008, 28(2): 83–88.
- [8] 王丽鸳, 成浩, 周健, 等. 基于多元化学指纹图谱的武夷岩茶身份判别研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(2): 83–88.
- [9] Chen Quansheng, Guo Zhiming, Zhao Jiewen. Identification of green tea's (*Camellia sinensis* (L.)) quality level according to measurement of main catechins and caffeine contents by HPLC and support vector classification pattern recognition[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 48(5): 1321–1325.
- [10] 赵杰文, 郭志明, 陈全胜, 等. 基于 HPLC 和模式识别的绿茶分类[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2010, 31(3): 249–253.
- [11] Ma Taotao, Huang Cheng, Meng Xiaoming, et al. Fingerprint analysis of Hawk-tea by high-performance liquid chromatography[J]. Food Chemistry, 2011, 129: 551–556.
- [12] 高俊. 黄山毛峰茶指纹图谱的初步研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2008.
- [13] 宁井铭, 张正竹, 谷勋刚, 等. 基于高效液相色谱的普洱晒青毛茶指纹图谱识别方法[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 243–248.
- [14] Zhang Liang, Li Ning, Che Yanyun, et al. Development of the fingerprints of crude Pu-erh tea and ripened Pu-erh tea by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2011, 20(4): 352–359.
- [15] 何昱, 洪筱坤, 王智华. 33 批茶多酚高效液相色谱指纹图谱的质量控制研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(2): 139–142.
- [16] 赵恂, 杭太俊, 王玉, 等. 茶多酚的指纹图谱和主要成分的含量测定方法研究[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(3): 389–394.
- [17] Zhu Xiaolan, Chen Bo, Ma Ming, et al. Simultaneous analysis of theanine, chlorogenic acid, purine alkaloids and catechins in tea samples with the help of multi-dimension information of on-line high performance liquid chromatography/electrospray-mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2004, 34(3): 695–704.
- [18] Borse B B, Rao L J M, Nagalakshmi S, et al. Fingerprint of black teas from India: identification of the region-specific characteristics[J]. Food Chemistry, 2002, 79(4): 419–424.
- [19] 陈青, 李祝, 刘健. 贵州五种名茶的香气成分研究[J]. 食品工程, 2011(2): 24–28, 32.
- [20] 欧阳石光. 茶叶香气指纹图谱及特征识别的初步研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011.
- [21] 孔维婷. 信阳毛尖香气特征及其成分 GC-MS 指纹图谱的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [22] 郭丽, 蔡良绥, 林智, 等. 基于主成分分析法的白茶香气质量评价模型构建[J]. 热带作物学报, 2010, 31(9): 1606–1610.
- [23] 张铭光, 袁敏, 袁鹏, 等. 普洱茶热脱附裂解色谱指纹图谱研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2006(3): 96–101.
- [24] 周健, 成浩, 贺巍, 等. 基于近红外的 PLS 量化模型鉴定西湖龙井真伪的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1251–1254.
- [25] He Wei, Zhou Jian, Cheng Hao, et al. Validation of origins of tea samples using partial least squares analysis and Euclidean distance method with near-infrared spectroscopy data[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 86: 399–404.
- [26] 周健, 成浩, 曾建明, 等. 基于近红外的多相最小二乘模型组合分析实现茶叶原料品种鉴定与溯源的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2650–2653.
- [27] Chen Quansheng, Zhao Jiewen, Lin Hao. Study on discrimination of Roast green tea (*Camellia sinensis* L.) according to geographical origin by FT-NIR spectroscopy and supervised pattern recognition[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 72(4): 845–850.
- [28] 陈全胜, 赵杰文, 张海东, 等. 基于支持向量机的近红外光谱鉴别茶叶的真伪[J]. 光学学报, 2006, 26

- (6): 933–937.
- [29] Zhao Jiewen, Chen Quansheng, Huang Xingyi, et al. Qualitative identification of tea categories by near infrared spectroscopy and support vector machine[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41(4): 1198–1204.
- [30] 周小芬, 叶阳, 周竹定, 等. 基于近红外光谱法的大佛龙井茶品质评价研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 2971–2975.
- [31] 王胜鹏, 宛晓春, 林茂先, 等. 基于水分、全氮量和粗纤维含量的茶鲜叶原料质量近红外评价方法[J]. 茶叶科学, 2011, 31(1): 66–71.
- [32] Liu Fei, Ye Xujun, He Yong, et al. Application of visible-near infrared spectroscopy and chemometric calibrations for variety discrimination of instant milk teas[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93: 127–133.
- [33] Gall G L, Colquhoun I J, Defernez M. Metabolite profiling using ^1H NMR spectroscopy for quality assessment of green tea, *Camellia sinensis* (L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(4): 692–700.
- [34] Lee J E, Lee B J, Chung J O, et al. Geographical and climatic dependencies of green tea (*Camellia sinensis*) metabolites: A ^1H NMR-based metabolomics study[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(19): 10582–10589.
- [35] Tarachiwin L, Ute K, Kobayashi A, et al. ^1H NMR based metabolic profiling in the evaluation of Japanese green tea quality[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(23): 9330–9336.
- [36] 陈波, 张巍, 康海宁, 等. 茶叶的 ^1H NMR 指纹图谱研究[J]. 波普学杂志, 2006, 23(2): 169–180.
- [37] 陆玮洁. 茶叶 ^1H NMR 指纹图谱双指标序列分析及其叶表皮微形态特征的研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- [38] 丁阳, 刘仲华, 黄建安. 茶黄素类高效薄层色谱指纹图谱研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(6): 210–212.
- [39] Lee B L, Ong C N. Comparative analysis of tea catechins and theaflavins by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A, 2000(881): 439–447.
- [40] Ye Nengsheng, Zhang Liqin, Gu Xuexin. Classification of Maojian teas from different geographical origins by micellar electrokinetic chromatography and pattern recognition techniques[J]. Analysis Science, 2011, 27: 765–769.
- [41] 武晓英, 侯冬岩, 回瑞华. 黑茶中茶多糖含量的测定[J]. 鞍山师范学院学报, 2011, 13(2): 36–38.
- [42] 唐心亮, 吴希军, 李树军. 三维荧光光谱和主成分分析法在茶叶品质鉴别中的应用研究[J]. 河北科技大学学报, 2009, 30(4): 305–309.
- [43] McKenzie J S, Jurado J M, Pablos F D. Characterisation of tea leaves according to their total mineral content by means of probabilistic neural networks [J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 859–864.
- [44] 周健, 成浩, 叶阳, 等. 基于近红外的 Fisher 分类法识别茶叶原料品种的研究[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1117–1120.
- [45] 王丽鸳, 成浩, 周健, 等. 普洱茶的 HPLC 化学指纹图谱分类研究[J]. 浙江林业科技, 2009, 29(1): 25–30.
- [46] 李晓丽, 何勇, 裴正军. 一种基于可见–近红外光谱快速鉴别茶叶品种的新方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 279–282.

Application of Chemical Fingerprint Technique in Quality Control of Tea

HE Xiaoye¹, LI Jianke^{1,*}, ZHAO Wei¹, LIU Run¹, ZHANG Lin¹, KONG Xianghong²

(1. College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China)

Abstract: Chemical fingerprint is a comprehensive and quantifiable quality control method. In recent years, the chemical fingerprint technique was applied more and more in the identification of quality, authenticity, variety, and origin of tea. The main techniques and data analysis methods to establish the tea chemical fingerprint technique were reviewed in this paper. Meanwhile, the problems and development prospect of the application of chemical fingerprint in tea were pointed.

Key words: tea; chemical fingerprint technique; quality control

(责任编辑:李 宁)