

# 山东邹城邾国故城西岗墓地一号战国墓 茶叶遗存分析\*

路国权<sup>1</sup> 蒋建荣<sup>2</sup> 王青<sup>1</sup> 魏书亚<sup>2</sup>

(1. 山东大学历史文化学院; 2. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院)

**关键词:** 邾国故城遗址, 战国早期, 原始瓷器, 茶

**摘要:** 本研究采用红外光谱 (FTIR)、气相色谱质谱 (GC-MS)、热辅助水解甲基化裂解气相色谱质谱 (THM-Py-GC-MS) 对山东邹城邾国故城西岗墓地一号战国墓出土原始瓷碗中残留茶叶样品进行检测分析, 证实为煮 (泡) 之后留下的茶渣, 将茶文化起源的实物证据向前推了 300 多年, 提前到战国早期偏早阶段。这是目前世界上首次发现的煮 (泡) 过的茶叶残渣, 为研究茶的早期起源、利用、传播, 及其在地域文化交流中的作用、万里茶路研究和“申遗”等问题提供了新材料。

**KEYWORDS:** Capital city of the Zhu state, Early Warring States, Proto-porcelain, Tea

**ABSTRACT:** A teacup containing residue that was potentially related to tea leaves has been found in an Early Warring States Cemetery in Zouchen, Shandong. The identification of the residue is important for understanding the origin of tea and tea drinking culture in ancient China. Scientific investigations of the residue were carried out by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GC-MS) and thermally assisted hydrolysis - methylation Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry (THM-Py-GC-MS) techniques. Modern tea and modern tea residue were also used as reference samples. The infrared spectra of the archaeological sample has been found to be similar to the modern tea residue reference sample. The Biomarker compound of tea - caffeine - was also detected in the archaeological residue and the reference samples by THM-Py-GC-MS analysis. Through GC-MS analysis, several compounds were found both in the archeological sample and the modern tea residue reference samples. The analysis results revealed that the residue in the cup belongs to the remain of tea leaves after they were being soaked, which serve as supportive evidence of the tea-drinking activity during the Warring States period. This might be considered the earliest evidence of tea drinking activity in the world.

中国是最早发现、栽培、加工、食用茶的国家, 茶文化源远流长, 有着丰富的文献记载和悠久的历史底蕴。但是文献中关于茶的起源时间记载不一, 说法较多。目前经过考古发掘出土和科学检测确定的年代最古老的茶叶出自西汉景帝阳陵<sup>[1]</sup>, 距今有2100多年的历史, 被认证为最古老的茶叶, 于2016年获得吉尼斯世界纪录认证, 为我国茶文化起源找

到了较早的实物证据。但是这些茶叶遗存的用途 (饮料、食物、药用等) 尚不明确, 而对于茶叶用途的研究正是窥探我国茶文化发展的关键。近日在山东邹城邾国故城遗址西岗墓地战国早期一号墓 (下文简称西岗M1)<sup>[2]</sup>新发现茶叶的炭化残留物, 为解决这一问题提供了珍贵的实物资料。

茶叶样品出自西岗M1器物箱西端放置的

\* 本研究得到国家社科基金青年项目“春秋时期考古学文化时空框架的反思与重构研究” (编号: 20CKG007) 和山东大学“青年交叉学科群体项目” (编号: 2020QNQT018) 的共同资助。

原始瓷碗M1:7中(图一),出土时倒扣在地,口朝下,底朝上,提取瓷碗时碗体与内部填充的土样分离开来,土样保存较好,结构紧实,顶部暴露出残留的茎叶状植物(图二),怀疑可能为茶叶遗存,遂将瓷碗原状扣合后整体提取至实验室观察。利用镊子小心地将其从土壤颗粒中挑出,通过显微观察,该样品呈黑色条状,朽烂严重,已完全炭化,外观形貌受到严重破坏,且其强度较弱,通过形态学鉴定植物种属的研究方法难以适用(图三)。样品出土自原始瓷碗M1:7底部,不排除为古人冲泡之后留下的茶渣,所以我们首先选取适量现代茶叶,经过多次冲泡,然后自然晾干,将泡前茶叶、泡后茶渣以及挑出的茶叶样品放置于玛瑙研钵中分别轻轻研磨均匀备用。主要采用生物标记物分析为主、光谱分析为辅的方法进行检测分析。

茶叶在埋藏发酵过程中,茶多酚类物质氧化产物结构十分复杂,这些复杂化合物的分离纯化及其结构鉴定工作是茶叶化学研究中的难点。傅里叶红外光谱(FTIR)、气相色谱质谱(GC-MS)以及热裂解气相色谱质谱(Py-GC-MS)分析技术均为检测有机物的常用分析技术。傅里叶红外光谱主要用于结构分析,通过FTIR可以判断出被测物质中含有的有机物的结构,从而鉴定有机物的种类;气相色谱质谱、热裂解气相色谱质谱是成分分析,可对被测有机物中的各组分及其含量做出准确测量。检测实验中我们主要利用FTIR检测有机物的类型



M1 器物箱西端(东—西)

图一 西岗 M1:7 原始瓷碗及出土位置

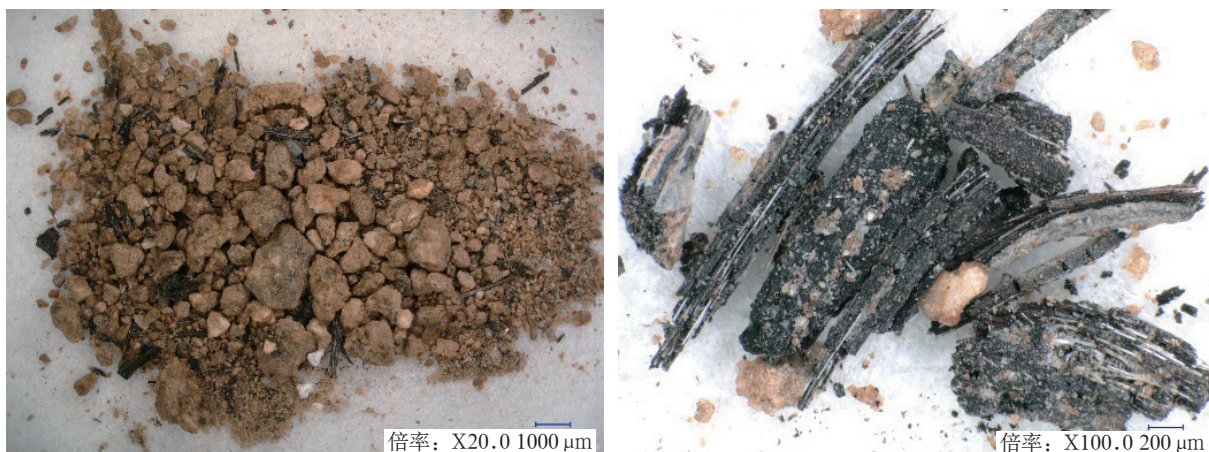
并结合GC-MS、Py-GC-MS进一步判断有机成分。许多植物都有其特定的生物标记物,对于茶叶的鉴定,咖啡因和茶氨酸是其两个明确的生物标记物,可以采用热辅助水解甲基化裂解气相色谱质谱(THM-Py-GC-MS)分析鉴定样品中的咖啡因,茶氨酸则采用气相色谱质谱进行分析鉴定。

首先进行傅里叶红外光谱分析(图四)。



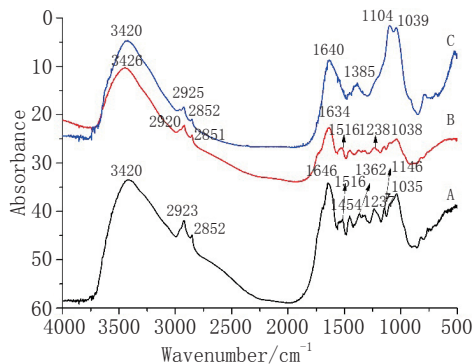
图二 西岗 M1:7 内茶叶样品出土情况





图三 西岗 M1 茶叶样品显微照片

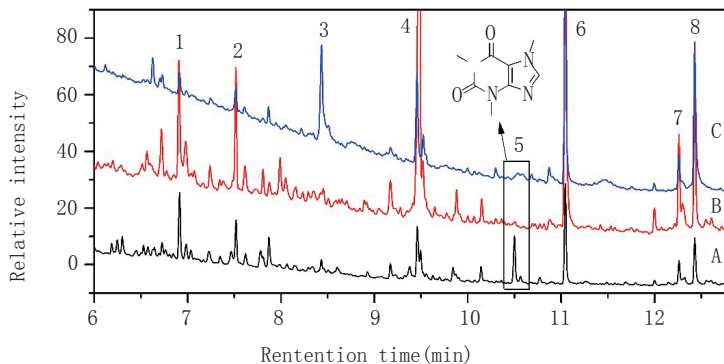
以泡前茶叶的红外光谱为例，对于800-3800  $\text{cm}^{-1}$ 波段的茶叶样品吸收光谱，主要由两个大的包络组成：800-2000  $\text{cm}^{-1}$ 和2500-3750  $\text{cm}^{-1}$ 。在波数为3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ 范围内出现明显的吸收峰，主要为O-H的伸缩振动，其可作为判断醇、酚、酸的重要依据，这一波段出现吸收主要由空气中的水和茶叶中茶多酚、咖啡碱等化合物中含有羟基中O-H的伸缩振动；3000-2700  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰主要是饱和的C-H伸缩振动吸收；2852  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收峰是饱和的 $\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动峰；1646  $\text{cm}^{-1}$ 是糖类、黄酮类的C=C的伸缩振动吸收；1550-1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为茶叶中芳香族的 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动；1454  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为饱和碳上C-H的变形振动吸收；1385-1350  $\text{cm}^{-1}$ 为脂肪族中的 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动；1237  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为酰胺中C-O伸缩振动吸收；在1146  $\text{cm}^{-1}$ 和1035  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为C-O-C反对称伸缩振动和O-H的面内变形振动<sup>[3,4]</sup>。



图四 三个样品的红外光谱图  
A. 泡前茶叶 B. 泡后茶渣 C. 西岗 M1 样品

从图四可以看出三个样品的光谱图整体轮廓近乎相同，吸收峰峰形十分相似，主要吸收峰峰位相近，推测考古样品很有可能为古代的茶叶。其中泡后茶渣相比泡前茶叶有一些弱峰吸收峰的峰强衰减较厉害，甚至逐渐消失，而这些弱峰在考古样品中也基本未出现。由于茶叶经过加热泡制后，大部分单质成分被泡出，而茶叶光谱是由茶叶本身所含单质组份的吸收光谱线性组合而成<sup>[5]</sup>，当部分组份被析出后，由这些组份造成的红外吸收消失，从而导致所剩物质即茶渣的红外吸收光谱与泡前茶叶红外吸收光谱之间的差异；加之考古样品会不断受到所处理藏环境中各种因素的影响，如温湿度、微生物等，造成考古样品与现代标样之间的细微区别。

其次进行热辅助水解甲基化裂解气相色谱质谱分析。我们将三类样品（泡前茶叶，泡后茶渣，考古出土茶叶样品，大约50  $\mu\text{g}$ ）分



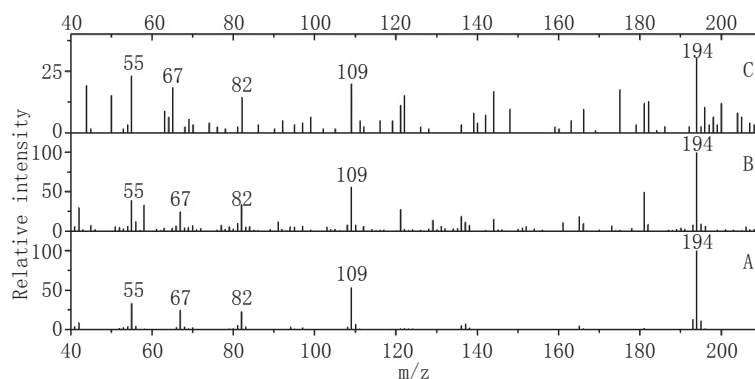
图五 三类样品的 TIC 色谱图  
A. 泡前茶叶 B. 泡后茶渣 C. 西岗 M1 样品

别置于样品杯中，加入3 μl质量分数为25%的四甲基氢氧化氨溶液（TMAH），之后将样品杯放进自动进样器，启动热裂解仪与气相色谱质谱仪，样品在550℃下裂解，裂解后的产物进入气相色谱质谱中分析。

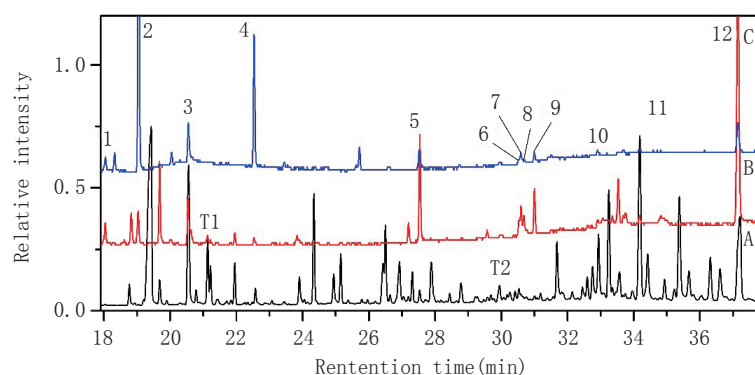
通过比较考古出土茶叶样品和现代茶叶标样（泡前茶叶、泡后茶渣）中主要色谱峰的保留时间与质谱（图五），发现色谱峰1-8同时存在于三类样品中，其中峰5（10.5min）为咖啡因（caffeine），其裂解后的特征离子主要有（m/z）：194、109、82、67、55（图六）。咖啡因易溶于水，茶叶在经过多次浸泡后会将其中的大部分咖啡因浸出，所以从图六可以看出泡后茶渣中咖啡因的含量明显低于泡前茶叶中的咖啡因，也进一步证明考古出土茶碗中的茶叶为古人煮（泡）过之后留下的茶渣。

然后，进行气相色谱质谱分析。我们取少量样品研磨成粉末，放入装有超纯水的玻璃

瓶中，并在水浴锅中煮沸，之后60℃下超声30 min，3000转离心10 min，分层后将上层液体转移至采样瓶中，用氮吹仪60℃氮气流中蒸发干燥，之后加入乙腈与硅烷化试剂MTBSTFA



图六 三类样品中咖啡因（caffeine）（图五峰5）的质谱图  
A. 泡前茶叶 B. 泡后茶渣 C. 西岗 M1 样品



图七 现代茶叶（泡前茶叶、泡后茶渣）和西岗 M1 样品 GC-MS 谱图  
A. 泡前茶叶 B. 泡后茶渣 C. 西岗 M1 样品

表一 三类样品同一保留时间处特征离子

峰号	RT(min)	特征离子		化合物
		泡前茶叶	泡后茶渣与西岗 M1 样品出土样品	
1	18.04	115、173、178、270、371、386	115、147、173、259、386	—
2	19.04	147、189、221、263、355	147、189、221、263、355	Boric acid, 3TMS derivative
3	20.54	211、269、383、425	211、269、383、425	Phosphoric acid, tris(tert-butyl dimethylsilyl) ester
4	22.56	147、303、376、404	147、221、263、337	—
5	27.53	117、129、313、359	117、131、313	Palmitic Acid, TBDMS derivative
6	30.54	—	129、337	Linoelaidic acid, tert.-butyldimethylsilyl ester
7	30.59	129、339、371	129、339、381	Petroselinic acid, TBDMS derivative
8	30.68	—	129、339	alpha.-Linolenic acid, TBDMS derivative
9	31.00	117、131、195、341	117、129、341	Stearic acid, TBDMS derivative
10	32.92	117、147、301、315	117、143、237、252、359	—
11	34.15	115、301、315、447	185、241、256、359	—
12	37.14	238、323、397、439、495	238、323、397、439、495	—

(1:1) 在110℃下衍生30min。之后转移至GC-MS专用瓶中进行GC-MS分析。实验中为保证数据的可靠性以及结果的可信度,所有样品均采用同一种流程以及同样的样品量。

泡前茶叶中的茶氨酸经MTBSTFA衍生,通过GC-MS分析,产生2个衍生峰,分别为图七中的峰T1、T2,而泡后茶渣只在与峰T1相同保留时间(21.13 min)处产生一个很小的衍生峰,西岗M1出土茶叶样品未检测到茶氨酸衍生峰,但由表一可以看出泡后茶渣和考古出土样品在同一保留时间处产生了相同的分子离子峰和碎片峰(峰1-12),即具有相同的质谱特征。

茶氨酸是茶叶中主要的游离氨基酸,茶汤的主要呈味物质之一,大量存在于茶树的新梢芽叶、嫩叶及幼根中,占茶叶干重的0.5%~3.0%,占茶叶氨基酸总量的50%~60%<sup>[6]</sup>,且极易溶于水,茶汤中浸出率达到80%以上。研究表明茶氨酸在茶叶中的含量与茶的品种、部位以及发酵程度有关,其含量随发酵程度会不断减少,这主要是因为发酵过程真菌会分解大量氨基酸包括茶氨酸,导致含量最低,因此也就不难理解本实验泡后茶渣以及西岗M1出土样品中茶氨酸含量如此之少甚至没有<sup>[7,8]</sup>。

综合以上红外光谱、气相色谱质谱、热辅助水解甲基化裂解气相色谱质谱分析结果,可以确定西岗M1:7原始瓷碗中的茶叶样品为古人煮(泡)过之后留下的茶渣。这是目前世界上首次发现的煮(泡)过的茶叶残渣,将茶文化起源的实物证据向前推了至少300年,提前到战

国早期偏早阶段(公元前453~前410年)。

我国历史上著名的茶叶产地多集中在长江以南各省的山区,尤其是长江下游东南江浙地区。邾国故城西岗墓地一号战国墓出土的茶叶有可能来自长江以南越国地区。如果将其与盛放茶叶的原始瓷碗的来源一起考虑,这种可能性将进一步提高:包括盛放茶叶的原始瓷碗在内,该墓出土原始瓷器8件、印纹硬陶器8件,可能都来自浙江北部东苕溪流域越国的窑址。邾国故城西岗墓地一号战国墓茶叶遗存的发现和确认,为研究茶的早期起源、利用、传播和在地域文化交流中的作用,以及万里茶路研究和“申遗”等问题,提供了新材料和新信息。

- 
- [1] Lu H, Zhang J, Yang Y, et al. Earliest tea as evidence for one branch of the Silk Road across the Tibetan Plateau[J]. *Scientific Reports*, 2016(1).
- [2] 山东大学历史文化学院考古系, 邹城市文物局. 山东邹城市邾国故城西岗墓地一号战国墓[J]. *考古*, 2020(9).
- [3] 杨群, 王怡林. 不同发酵茶叶的红外光谱特征[J]. *激光与光电子学进展*, 2010(4).
- [4] 万萍. 红外光谱结合模式识别对不同茶类的鉴别[M]. 合肥: 安徽农业大学出版社, 2018.
- [5] 赵晓辉, 等. 茶叶及其组份的红外光谱研究[J]. *光学学报*, 2009(2).
- [6] 林伟东, 等. 茶叶中茶氨酸的研究与利用[J]. *食品研究与开发*, 2016(20).
- [7] 张健, 等. 不同茶叶中茶氨酸含量的测定比较[J]. *食品科学*, 2008(4).
- [8] 赵璇, 等. 高效液相色谱法测定汉中茶叶中茶氨酸含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015(12).

(责任编辑 张鹏程)