

doi: 10.3788/lop47.043001

不同发酵茶叶的红外光谱特征

杨 群 王怡林

(楚雄师范学院物理与电子科学系, 云南 楚雄 675000)

摘要 采用傅里叶变换红外光谱法, 比较分析了不发酵茶、半发酵茶和全发酵茶红外特征谱的异同。结果显示, 3类茶叶的红外光谱比较相似, 但由于发酵程度不同, 3类茶中茶多酚类物质成分的含量不同, 因而具有各自不同的红外特征谱。研究表明, 茶叶的不同发酵程度与茶叶的红外特征谱中的 1037, 1147, 1324, 1520 和 1240 cm^{-1} 附近吸收峰的强度和峰形密切相关。探索了这两者之间的联系, 发现根据茶叶样品的红外光谱特征峰的不同吸光度和峰形, 可以区分茶叶的不同发酵程度。

关键词 茶叶鉴别; 不发酵茶; 半发酵茶; 全发酵茶; 傅里叶变换红外光谱

中图分类号 O657.3 OCIS 300.6340 070.4790 文献标识码 A

Detecting Different Teas by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Yang Qun Wang Yilin

(Department of Physics and Electronic Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong, Yunnan 675000, China)

Abstract Unzymic Biluochun tea, zymic Pu-er tea, and half-zymic Oolong tea, were distinguished by Fourier transform infrared spectroscopy. Although they're similar in infrared spectrum, the results still show differences in the characteristic peaks of infrared spectrum caused by difference between three kinds of teas of different zymic degree. The results show that zymic degrees of teas tie up with variety of absorbance band at about 1037, 1147, 1324, 1520 and 1240 cm^{-1} . According to the studies of the spectral peaks and absorbance rations, unzymic, half-zymic and zymic teas can be easily identified.

Key words identification of tea; unzymic tea; half-zymic tea; zymic tea; Fourier transform infrared spectroscopy

1 引言

绿茶、乌龙茶和普洱熟茶分别属于“不发酵”、“半发酵”和“全发酵”茶。绿茶的制作过程中, 经过“杀青”工序, 迅速使多酚氧化酶和过氧化酶等酶系失活, 有效地抑制了多酚类物质的氧化变化, 使得绿茶中的茶多酚类物质氧化最少, 从而绿茶中多酚总量与鲜叶中多酚总量几乎一致; 乌龙茶(又称青茶), 通过“做青”工序, 仅使茶叶轻微发酵又立即停止, 使部分茶多酚类物质发生氧化反应; 普洱熟茶则是在渥堆的过程中, 使茶多酚类物质在微生物作用下, 自动充分氧化而制成, 其发酵程度是 3 类茶中最高的^[1~3]。茶叶的发酵程度对不同品质茶类的形成以及相关功能的活性具有十分深刻的影响。由于在茶叶的发酵过程中, 茶多酚类物质氧化的产物结构十分复杂, 而这些复杂化合物的分离纯化以及结构鉴定工作, 是茶叶化学研究的不可回避的难点, 因而使用植物化学方法研究茶叶的发酵程度比较困难^[4]。红外光谱的产生源于物质分子的振动, 不同的物质分子具有不同的振动频率可形成不同的红外光谱图, 故红外光谱又被称为物质

收稿日期: 2009-08-06; 收到修改稿日期: 2009-10-22

作者简介: 杨 群(1946—), 女, 教授, 主要从事分子光谱的应用方面的研究。E-mail: ylyq5@yahoo.com.cn

分子的“指纹图谱”。根据被测样品红外光谱的特征峰进行对比分析,可以作为物质识别和比较的重要依据。傅里叶变换红外(FTIR)光谱法具有操作简单、快速灵敏、重复性好和成本低等优点,可作为常用的茶叶生物化学检验方法以外的一种定性、快速的检测技术。本文分析研究了10种茶叶样品,其中普洱熟茶4种、福建乌龙茶3种、普洱碧罗春茶3种,寻找茶叶的不同发酵程度在其红外特征谱中的反映,初步探索利用红外光谱简便、快速、有效地区别不同发酵茶的新方法。

2 实验和讨论

仪器设备: FT-IR Nexus670(NICOLFT), Omni 采样器, 扫描次数: 32次, 扫描范围: $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率: 4 cm^{-1} 。使用 KBr 压片法测定。4种普洱熟茶是2000~2003年生产的人工发酵茶, 3种乌龙茶是2007年的产品, 3种普洱碧罗春茶(1等、2等、3等)是2007年的产品。

2.1 3类不同发酵茶叶的红外特征谱

图1为4个全发酵茶样品(普洱熟茶)的FTIR光谱图。从图1可以看出, 4种熟茶在 $2000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内的主要吸收峰峰位相近, 在 1324 cm^{-1} 附近的吸收峰均为一小尖峰, 1147 cm^{-1} 附近的吸收峰则为一肩峰(1037 cm^{-1} 左侧), 在 $900\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区域内的吸收峰均很弱。4种熟茶特征谱的主要区别是, 存贮时间最长的样品在 $1650\sim 1037\text{ cm}^{-1}$ 区域内吸收峰的峰形变化非常显著, 其中 $1518, 1369, 1147$ 和 1037 cm^{-1} 吸收峰峰强衰减很厉害, 其他3个样品在该区域内的吸收峰峰形十分相似。从图1中还可以明显看出, 随着熟茶存贮时间的增加, 1037 cm^{-1} 吸收峰的吸收度逐渐变小, 这是由于普洱熟茶在贮存过程中, 具有微生物参与的后发酵过程所致。

图2为2007年生产的3种乌龙茶(半发酵茶)的FTIR图谱。3种乌龙茶是: a 九峰商务系列铁观音, b 安溪亿常春红心铁观音王茶, c 亿常春观音王茶。从图2可以看出, 3种半发酵茶的主要吸收峰的峰位、峰形比较相似。与全发酵茶特征谱不同的是, 3个半发酵茶的图谱在 1734 cm^{-1} 处均有一小吸收峰, 在 1324 cm^{-1} 处则为一宽肩峰。比较图1和图2, 还可以看出半发酵茶在 1037 cm^{-1} 吸收峰的相对强度, 比全发酵茶的均强。

图3为普洱碧罗春1等、2等和3等茶叶的红外光谱图, 分别用a, b, c来表示。普洱碧罗春茶为不发酵茶。从图3可以看出, 不同等级的不发酵茶主要吸收峰的峰位、峰形都比较相似。不发酵茶各特征峰, 与全发酵茶和半发酵茶相比, 具有两个明显差别: 一是普洱碧罗春茶的 1037 cm^{-1} 吸收峰高几乎与 1650 cm^{-1} 吸收峰相齐, 即 $A_{1037}\approx A_{1650}$; 二是在图3中 1368 cm^{-1} 附近吸收峰和 1238 cm^{-1} 附近吸收峰较图1和图2的对应吸收峰高。

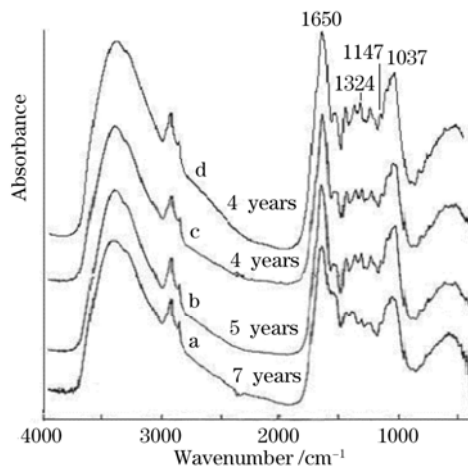


图1 不同生产年份的普洱熟茶的红外特征谱
Fig.1 FTIR spectra of zymic Pu-er teas at different years

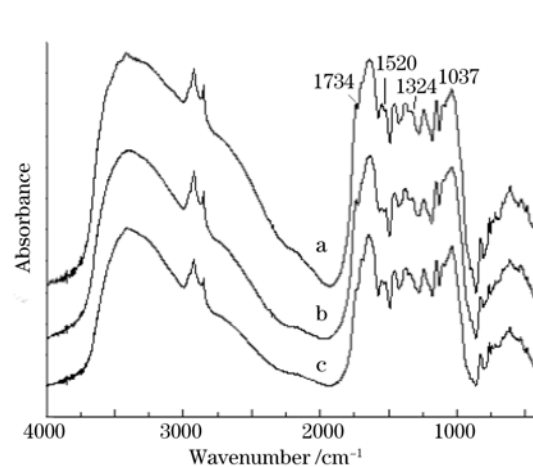


图2 3种乌龙茶的红外特征谱
Fig.2 FTIR spectra of three kinds of Oolong teas

2.2 3类不同发酵茶叶的红外光谱特征

由于每类茶叶具有某些共同的特征谱, 为了便于比较3类茶叶的特征谱的区别, 分别选取图1, 图2和图3中的图谱a作为三类茶叶的代表进行比较分析, 如图4所示。其中1a代表全发酵茶(普洱熟茶), 2a代表半发酵茶(乌龙茶), 3a代表不发酵茶(碧螺春茶)。比较3类茶叶红外特征谱, 它们的主要区别可以归结为4点。

1) 全发酵茶的 1037 cm^{-1} 附近吸收峰的相对强度最小, 不发酵茶的相对强度最大, 半发酵茶的居中。从图4可以明显看出, 1037 cm^{-1} 附近吸收峰相对于 1650 cm^{-1} 附近吸收峰的强度逐渐减小, 其中谱仪3a的 1037 cm^{-1} 附近吸收峰的相对强度最大, 谱线1a的相对强度最小, 谱线2a的则居中。3类茶叶的吸收度比值 A_{1037}/A_{1652} 的实验数据如表1所示。在图1~图3中的图谱a, b, c, d, 在表1中分别称为1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c和3a, 3b, 3c。

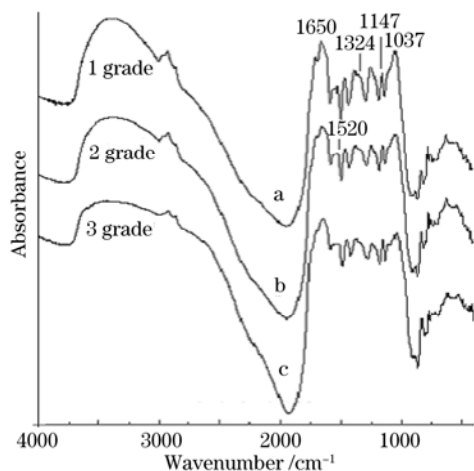


图3 普洱碧罗春不同等级茶叶的红外特征谱
Fig.3 FTIR spectra of unzyimic Biluochun teas at different grades

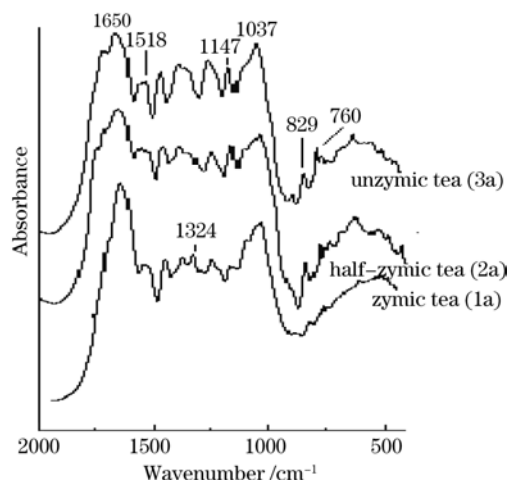


图4 不同发酵茶的红外特征谱
Fig.4 FTIR spectra of three kinds of teas

表1 不同程度发酵茶的比较

Table 1 Comparison of different zyimic teas

| Sample | 1a | 1b | 1c | 1d | 2a | 2b | 2c | 3a | 3b | 3c |
|---------------------|-------|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|
| A_{1037}/A_{1652} | 0.833 | 0.833 | 0.775 | 0.847 | 0.847 | 0.942 | 0.931 | 0.957 | 0.962 | 0.936 |
| Area | | 0.78~0.85 | | | | 0.87~0.94 | | | 0.94~0.96 | |

2) 由图4可知, 发酵茶1a的 1147 cm^{-1} 附近吸收峰最弱, 半发酵茶2a和不发酵茶3a的 1147 cm^{-1} 吸收峰均为强吸收。可见, 全发酵茶的 1147 cm^{-1} 附近吸收峰的强度最小, 不发酵茶的强度最大, 半发酵茶的居中。

3) 全发酵茶在 1324 cm^{-1} 附近为一尖峰, 而半发酵茶和不发酵茶则为一宽肩峰。

4) 全发酵茶在 829 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 附近峰很弱, 半发酵茶和不发酵茶的则比较强。

茶叶的发酵, 实质上是其中的茶多酚类物质的氧化。在发酵茶、半发酵茶和不发酵茶中, 多酚类物质的含量分别为低、中、高3种情形^[5]。茶叶的品质与所含茶多酚类物质的多少有关, 茶多酚类物质中的醇和酚等成分中的c-o基团的伸缩振动 ν_{c-o} 对 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰贡献有关^[6], 这意味着茶叶在 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的吸收峰的强度大小可以反映其中所含茶多酚类物质的多少。

从分析可知, 茶叶的发酵程度与 1037 cm^{-1} 附近相对吸收度 A_{1037}/A_{1652} 有关, 与 1147 cm^{-1} 附近吸收峰的强度和 1324 cm^{-1} 附近吸收峰的峰形密切相关。茶叶发酵越厉害, A_{1037}/A_{1652} 比值越小, 1147 cm^{-1} 吸收峰的强度越低, 而 1324 cm^{-1} 吸收峰则越强。

$900\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 表现为多糖特征谱^[5], 可见, 半发酵和不发酵茶的多糖特征谱强于发酵茶, 表明发酵茶

中的多糖成分较另两类茶少些。

发酵茶和半发酵茶红外光谱的区别主要有3点: 1) 半发酵茶 1147 cm^{-1} 附近吸收峰强于发酵茶; 2) 在 1324 cm^{-1} 吸收峰峰形不同, 全发酵茶为尖峰, 半发酵茶为一宽肩峰; 3) 在 $900\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 中, 半发酵茶的吸收强度大。

半发酵茶和不发酵茶红外光谱的区别主要有3点: 1) 1518 cm^{-1} 处吸收峰, 半发酵茶较弱; 2) A_{1037}/A_{1652} 吸收度的比值, 半发酵茶小于不发酵茶; 3) 1238 cm^{-1} 处吸收峰, 不发酵茶强于半发酵茶。

综上所述, 3类不同发酵程度的茶叶具有不同的红外光谱特征, 茶叶不同发酵程度的主要红外光谱特征可以归纳为:

- 1) 茶叶的发酵程度越高, 1037 cm^{-1} 附近吸收峰的相对强度越低, 吸收度比值 A_{1037}/A_{1652} 越小;
- 2) 茶叶的发酵程度越高, 1147 cm^{-1} 附近吸收峰的强度越低;
- 3) 发酵程度高的茶叶, 1324 cm^{-1} 附近吸收峰为一尖峰, 发酵程度不高的茶叶, 1324 cm^{-1} 附近吸收峰位为宽肩峰。

3 结 论

研究表明, 利用 FTIR 光谱技术可以对茶叶发酵程度的辨识和鉴别提供一种快捷、有效的定性方法。根据茶叶红外特征谱的峰位、峰形差异, 可以区分发酵茶、半发酵茶和不发酵茶。茶叶红外特征谱鉴别法与传统的植物化学方法研究茶叶的发酵方法相比, 不必准备和提取样品, 具有简便、快速、有效的特点。

致谢: 感谢南京师范大学分析测试中心姚杰为本文所做的测试工作。

参 考 文 献

- 1 Wan Xiaochun. Tea Biochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2005. 8
宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005. 8
- 2 Yang Hongjie. Yunan Puer-Tea[M]. Kunming: Yunnan Science & Technology Press, 2004
杨红杰. 云南普洱茶[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004
- 3 Li Daxiang, Fang Shihui, Yang Rongjun *et al.*. Effects of processing for green and black teas on the polyphenols in tea leaves[J]. *China Tea Processing*, 2005, (4): 23,24~29
李大祥, 方世辉, 杨荣俊 等. 绿茶、红茶加工工艺对茶鲜叶中多酚类物质的影响[J]. 中国茶叶加工, 2005, (4): 23,24~29
- 4 Lu Haipeng, Gu Jiping, Lin Zhi *et al.*. Advance in the study on the chemical composition and biological activity of Pu-er Tea[J]. *J. Tea Sci.*, 2007, 27(1): 8~18
吕海鹏, 谷纪平, 林 智 等. 普洱茶的化学成分及生物活性进展研究[J]. 茶叶科学, 2007, 27(1): 8~18
- 5 The technical training committee of teaching material of editor of Department of Agriculture. Pre-manufacturing Technique for Tea[M]. Beijing: China Agricultural Press, 1994
农业部技术培训教材编审委员会编. 茶叶初(精)制技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994
- 6 Zhou Jianping, Wang Lu, Zeng Rusheng. Structural Analysis of Organic Compounds[M]. Beijing: Science Press, 2005
邹建平, 王 璐, 曾润生. 有机化合物结构分析[M].北京: 科学出版社, 2005