

茶叶及其组份的红外光谱研究

赵晓辉 聂志矗 张连水 张荣香 李晓苇

(河北省光电信息材料重点实验室 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 采用光学方法针对四种茶叶及其四种主要组份在 $800\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 中红外“指纹”特征区域的光谱进行系统研究,采集了不同产地的碧螺春和铁观音以及决定茶叶品质的主要成份中咖啡因、谷氨酸和表儿茶素和花青素类物质的中红外光谱。通过建立模型对各特征光谱进行主成份拟合分析了茶叶品种、产地差异与各主要成份含量的关系。结果表明,不同茶叶之间的差异可表现在其主成份相对含量上;对于不同种类茶叶的碧螺春和铁观音,差异主要表现在茶叶有效成份的含量不同,前者中的各组份含量相对较低;对于不同产地的同种茶叶,差异主要表现在咖啡因和表儿茶素的相对含量不同,其中原产地茶叶中含量相对较高。此研究为利用光学方法对茶叶的种类和品质实现快速检测提供重要参考。

关键词 红外光谱; 主成份分析; 吸收光谱; 茶叶

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092902.0533

Study on Tea and its Principal Components by Infrared Spectroscopy

Zhao Xiaohui Nie Zhichu Zhang Lianshui Zhang Rongxiang Li Xiaowei

(Key laboratory of Photo-Electricity Information Materials of Hebei Province, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract It is important for tea trade of China to improve a method of rapid tea identification. Infrared spectroscopy is used to study the tea based on their “finger character” in the spectral region of $800\sim 3800\text{ cm}^{-1}$. Four kind of brand tea in China and its principal components have been studied, including Biluochun tea and Tieguanyin tea from different areas, caffeine, epicatechin, glutamic acid and anthocyanic. Contents of components in different kind of tea have been obtained by principal component model analysis from their middle infrared spectroscopy. The results show that the difference among these tea are revealed from the relative content of principal components. The distinguish between Biluochun tea and Tieguanyin tea exhibit the content of effective component, which the former has lower content. Meanwhile, the distinguish among the same kind of tea from different producing area mainly exhibit relative content of epicatechin and caffeine, which tea from original area has relatively higher content. These conclusion has verified the possibility of tea identification by spectral method and has great help for rapid tea identification.

Key words infrared spectroscopy; principal components analysis; absorption spectrum; tea

1 引 言

目前,国内外的茶叶市场由于鉴别体系不完善,特别是以假乱真、以次充好的现象严重。国内外茶叶品质评定一般采用感官和理化审评相结合的方法,前者因受人为因素和外界环境的干扰,存在识别结果的主观性强和一致性差等缺点,会影响到结果的客观性;后者虽然能够准确地鉴别茶叶,但是需要

对茶叶进行组份分离、提取等前期工作后才能进入实质分析过程,存在着实验分析周期长,手续繁琐等问题,对于现场或短时间要求结果的工作状况难以适应,使其不能应用到茶叶的快速识别上。因此研究快速、准确的鉴别方法对于我国茶叶行业的健康发展具有重要的现实意义。

现阶段,红外光谱法以其无污染、无损伤取样、

收稿日期: 2008-08-28; **收到修改稿日期**: 2008-10-15

基金项目: 科技部国家科技支撑计划(2006BAK02A17)和河北大学博士基金(Y2008-128)资助课题。

作者简介: 赵晓辉(1978-),男,博士,副教授,主要从事生物大分子间能量传递和光谱等方面的研究。

E-mail: xhzhao@hbu.edu.cn

实时性、使用方便等特点成为检测的首选^[1~3],在物质定性和定量分析中的应用较为普遍。目前,对快速识别茶叶种类及真伪的研究仍处于起步阶段,有大量文献报道了将近红外光谱法用于茶叶成分及品质测定的研究^[3~11]。从这些研究可以看出从茶叶光谱中提取并分析其组份,诸如茶多酚、氨基酸、咖啡碱等的特征信息对于茶叶品质的快速检测具有重要意义。本文主要针对茶叶的“指纹特征区”——中红外光谱区,分别采集了福建碧螺春、君山碧螺春、安溪铁观音和泉州铁观音四种茶叶以及四种代表性的组份单质——谷氨酸、表儿茶素、咖啡因和原花青素的傅里叶红外吸收光谱,通过分析它们的光谱特征,初步得到了不同种类、产地茶叶中主要组份单质含量的差异。

2 材料和方法

2.1 实验材料

所用的茶叶来自中国计量院,为方便比对选择碧螺春和铁观音两种中国名茶,并且每种茶叶分别选取了两种产地,即福建碧螺春一级、君山碧螺春一级、安溪铁观音一级和泉州铁观音一级;四种单质谷氨酸、表儿茶素、咖啡因和原花青素购自美国 Sigma 公司。

实验中为保证数据的可靠性,所有茶叶样品都采用同一种流程:将茶叶样品置于电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9003BS-III型,上海新苗医疗器械制造有限公司)在 40 °C 下干燥至恒重,放入粉碎机(RT-08型,北京环亚天元机械技术有限公司)中粉碎,然后用 160 目筛过滤,将所得试样与干燥的溴化钾粉末(光谱纯)按照 1:150 的质量比充分混合并研磨,最后将研磨好的混合物进行压片以备采集光谱。对于单质样品,直接将其与溴化钾粉末混合均匀后压片以备采集光谱。

2.2 光谱采集

实验所用中红外吸收光谱采集系统是傅里叶红外光谱仪(Thermo Nicolet 380, 美国 Thermo Electron 公司)。扫描范围:800~3800 cm^{-1} ;扫描次数:11 次;分辨率:4 cm^{-1} 。实验中每种样品采集 7 个样本进行测量,将它们的平均谱作为该样品的原始光谱。实验过程中保持室内的温度和湿度基本一致。

2.3 数据分析

由于茶叶是由多种单质组成的混合物,其光谱中包含多种单质的特征吸收峰,因此茶叶与组份单质的原始光谱之间的关系可表述为

$$A = \sum_{i=1}^n b_i * a_i,$$

式中 A 表示茶叶吸收光谱, a_i 表示各组份单质的吸收光谱, b_i 表示茶叶中各组份单质的相对含量。根据此表达式我们可利用各组份单质和茶叶的光谱拟合得到系数 b_i ,从而获得不同茶叶中各组份单质含量的差异,并利用求解根据拟合系数重组后的光谱与原光谱的相关系数来判断拟合结果的吻合程度。对不同茶叶中主要组分含量的横向比较,并没有对单质的吸收光谱进行归一处理,所得结果不代表各组份的绝对含量。由于只选用了茶叶众多成分中的四种进行拟合,不可能达到与茶叶光谱完全吻合的程度,设定相关系数不小于 0.95 的拟合为满足要求的结果。

实验所得光谱数据的分析基于 Matlab 7.1 和 Origin 7.0 数据处理平台完成。

3 结果和讨论

为了研究不同茶叶种类和产地中各组分含量的差异,我们选取了两种中国名茶碧螺春和铁观音,并且每种茶叶选取了两个产地的样本,其中碧螺春茶叶采集了君山碧螺春和福建碧螺春;铁观音茶叶采集了安溪铁观音和泉州铁观音。图 1 是采集的四种茶叶的中红外吸收光谱。从图上可以看出在 800~3800 cm^{-1} 波段范围内存在多个吸收峰,主要位于 3410 cm^{-1} 、2920 cm^{-1} 、1627 cm^{-1} 、1542 cm^{-1} 、1376 cm^{-1} 、1230 cm^{-1} 、1149 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} 处,它们的形状基本相似,只是在部分位置和吸收峰的强度上略有差异,铁观音的吸收峰强度相对都稍高于碧螺春。

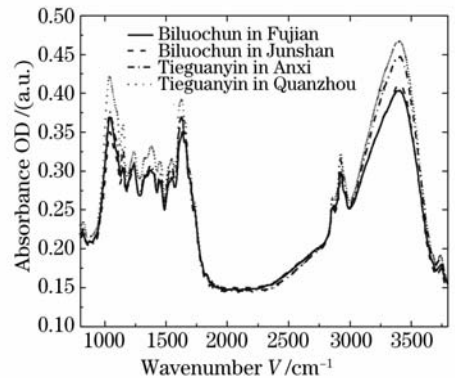


图 1 四种不同茶叶的红外吸收谱

Fig. 1 Infrared absorption spectrum of four kinds of tea

茶叶中含有机化学成分达 450 多种,无机矿物元素达 40 多种,但主要功能物质为氨基酸、茶多酚和咖啡碱,除此外还有占比重较多的花青素。因此

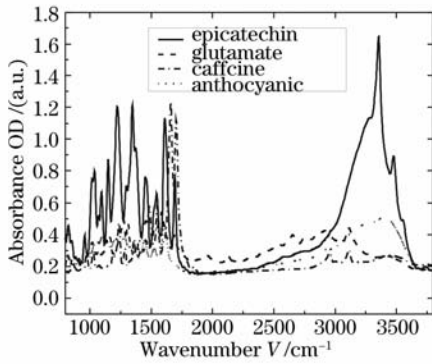


图 2 四种主要组份单质的红外吸收谱

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of four kinds of principal components

我们选取了与茶叶的品质联系较为紧密的以上四类物质中具有代表性的单质进行研究,分别采集了表儿茶素、谷氨酸、咖啡因和原花青素的红外吸收光谱(图 2 所示)。从光谱图上我们可以看出这些单质的吸收峰分别位于 3355 cm^{-1} 、 1691 cm^{-1} 、 1608 cm^{-1} 、 1542 cm^{-1} 、 1455 cm^{-1} 、 1344 cm^{-1} 、 1222 cm^{-1} 、 1149 cm^{-1} 、 1035 cm^{-1} ; 3430 cm^{-1} 、 3110 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} 、 2650 cm^{-1} 、 1691 cm^{-1} 、 1583 cm^{-1} 、 1309 cm^{-1} 、 1270 cm^{-1} 、 1162 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} ; 3420 cm^{-1} 、 3110 cm^{-1} 、 2954 cm^{-1} 、 1702 cm^{-1} 、

1658 cm^{-1} 、 1548 cm^{-1} 、 1482 cm^{-1} 、 1236 cm^{-1} 、 1025 cm^{-1} ; 3410 cm^{-1} 、 1608 cm^{-1} 、 1446 cm^{-1} 、 1230 cm^{-1} 、 1101 cm^{-1} 处。与茶叶的吸收光谱相比,一方面这些单质的吸收峰宽度更窄,个数更多;另一方面从峰位上来看,茶叶吸收光谱中所有的峰位基本都可以通过这四种主要组份的吸收峰组合来重现,而在茶叶光谱上所表现的较宽、较少的吸收峰可能正是由于不同单质相距较近的吸收峰叠加的结果。不同于其他研究小组^[12~14],我们采用 2.3 部分的方法直接将茶叶的光谱以四种单质的光谱为基谱进行线性组合拟合,得到了四种茶叶中各单质所占的相对含量以及按此系数进行光谱重组后与原光谱的相关系数(表 1)。

从表 1 可见,四种茶叶中谷氨酸的含量相同,主要差异在原花青素、表儿茶素和咖啡因的相对含量上,其中表儿茶素和咖啡因是决定茶叶色度、香气和滋味的重要成分,可能正是此内在差异造成茶叶种类和品质的差别。将两种不同的茶叶相比,铁观音比碧螺春中含有更多的原花青素和咖啡因,体现在茶叶光谱上的相应位置处具有更大的吸收强度。对于来自不同产地的同种茶叶,原产地君山碧螺春比福建碧螺春中原花青素的含量少,但是表儿茶素和咖啡因的含量却要更高一点;类似的,原产地安溪铁观音比泉州铁观音中表儿茶素和咖啡因的含量也稍高。

表 1 四种不同茶叶中各组份的相对含量拟合结果

Table 1 Fitting result of relative content in four kinds of tea

	Glutamic acid	Anthocyanic	Epicatechin	Caffeine	Correlation coefficient
Biluochun in Junshan	0.005	0.62	0.01	0.15	0.96
Biluochun in Fujian	0.005	0.74	0.005	0.145	0.95
Tieguanyin in Anxi	0.005	0.9	0.01	0.19	0.95
Tieguanyin in Quanzhou	0.005	0.9	0.005	0.175	0.96

综上可以推测,从组成茶叶各主要组份的含量方面来看,对于不同种类的茶叶之间差别主要是由于茶多酚、咖啡碱和花青素类物质的含量不同造成的;而对于不同产地的同种茶叶,它们之间的差别主要在于茶多酚、咖啡碱类物质的含量不同,一般而言,原产地茶叶的含量相对较高。

份的含量不同,前者中的各组份含量,尤其是原花青素和咖啡因含量相对较低;而对于不同产地的同种茶叶,差异主要表现在咖啡因和表儿茶素的相对含量不同,其中咖啡因在原产地茶叶中含量相对较高。这些结果为利用光谱方法实现茶叶的快速无损检测的研究提供了很好的开端。

4 结 论

利用四种茶叶及其主要组份单质的中红外光谱,经过线性重组的方法初步分析了造成茶叶品质差异的可能内在原因。结果发现,对于不同种类茶叶的碧螺春和铁观音,差异主要表现在茶叶有效成

参 考 文 献

- Li Qi, Dong Guofeng, Wang Qi. Object classification simulation for lidar passive-infrared imaging combination[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(10): 1347~1352
李琦,董国峰,王 骥. 用于激光成像雷达和被动红外成像复合的目标分类仿真[J]. *中国激光*, 2007, **34**(10): 1347~1352
- Zhao Jun, Pan Gongpei, Chen Xi. Experimental study on infrared attenuation factors of foam[J]. *Acta Optica Sinica*,

- 2007, **27**(10): 1883~1888
- 赵 军,潘功配,陈 昕. 泡沫红外消光影响因素的实验研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(10): 1883~1888
- 3 Li Ting, Li Li, Du Peng *et al.*. Study of ocular nonselective attention with fNIRI and ERP[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 531~535
- 李 婷,李 黎,杜 鹏等. 视觉非随意注意的近红外脑功能成像技术与事件相关脑电位检测技术研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(3): 531~535
- 4 Xia Xianming, Ding Ning. Determination of quantity components in green tea by near infrared reflectance spectroscopy [J]. *Analytica Chemistry*, 1991, **19**(8): 945~948
- 夏贤明,丁 宁. 用近红外光谱法检测绿茶中品质成分的研究[J]. 分析化学, 1991, **19**(8): 945~948
- 5 Schulz H, Engelhardt U H, Wegen A *et al.*. Application of NIRS to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substances in green tea leaves[J]. *J. Agricultural and Food Chemistry*, 1999, **47**(12): 5064~5067
- 6 Jiang Ying. Determination method of H₂O in the preparation of flower tea by Fourier transform near infrared spectroscopy[J]. *China Tea*, 2003, **25**(5): 24~25
- 蒋 迎. 傅里叶变换近红外光谱对花茶窰制过程的水分测定方法[J]. 中国茶叶, 2003, **25**(5): 24~25
- 7 Zhao Jiewen, Chen Quansheng, Zhang Haidong *et al.*. Study on the identification of tea using near infrared reflectance spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(9): 1601~1604
- 赵杰文,陈全胜,张海东等. 近红外光谱分析技术在茶叶鉴别中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(9): 1601~1604
- 8 Luypaert J, Zhang M H, Massart D L. Feasibility study for the use of near infrared spectroscopy in the qualitative and quantitative of green tea, *Camellia sinensis* [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **478**(2): 303~312
- 9 Gong Jiashun, Liu Peiyong, Liu Qinjin *et al.*. Determination of quality-related constituents of tea drink by near infrared spectroscopy[J]. *Food Science*, 2004, **25**(2): 135~138
- 龚加顺,刘佩琰,刘勤晋等. 茶饮料品质相关成分的近红外线光谱技术分析[J]. 食品科学, 2004, **25**(2): 135~138
- 10 Sun Yaoguo, Lin Min, Lü Jin *et al.*. Determination of the contents of free Amino acids, Caffeine and tea polyphenols in green tea by Fourier transform near infrared spectroscopy[J]. *Chin. J. Spectroscopy Laboratory*, 2004, **21**(5): 940~943
- 孙耀国,林 敏,吕 进等. 近红外光谱法测定绿茶中氨基酸、咖啡碱和茶多酚的含量[J]. 光谱实验室, 2004, **21**(5): 940~943
- 11 Xu Liheng, Lü Jin, Lin Min *et al.*. NIR spectroscopy analysis of 3 kinds of main components in tea as a rapid method of qualification of tea[J]. *PTCA (part B: Chem. Anal.)*, 2006, **42**(5): 334~336
- 徐立恒,吕 进,林 敏等. 茶叶中3类主要组分的近红外光谱分析作为茶叶质量的快速评定方法[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, **42**(5): 334~336
- 12 Chen Huacai, Lü Jin, Chen Xingdan *et al.*. Near infrared spectroscopic model for determining total catechins in tea polyphenol powder based on radical basis function network[J]. *Optics and Precision Engineer*, 2006, **14**(1): 58~62
- 陈华才,吕 进,陈星旦等. 基于径向基函数网络的茶多酚总儿茶素近红外光谱检测模型的研究[J]. 光学精密工程, 2006, **14**(1): 58~62
- 13 Chen Quansheng, Zhao Jiewen, Zhang Haidong *et al.*. Application of near infrared reflectance spectroscopy to the identification of tea using SIMCA pattern recognition method[J]. *Food Science*, 2006, **27**(4): 186~189
- 陈全胜,赵杰文,张海东等. SIMCA 模式识别方法在近红外光谱识别茶叶中的应用[J]. 食品科学, 2006, **27**(4): 186~189
- 14 Wang Yongmin. Application of Fourier transform infrared spectrometry to determination of tea[J]. *The Beverage Industry*, 2006, **9**(5): 29~31
- 王永明. 傅里叶变换近红外光谱分析技术在茶叶中的应用[J]. 饮料工业, 2006, **9**(5): 29~31