

FTIR 法对储存年限不同的 两种普洱绿茶的研究^①

谢直虎^② 杨群

(云南省楚雄师范学院物理与电子科学系 2004 级 云南省楚雄市鹿城南路 461 号 675000)

摘要 首次采用傅里叶变换红外光谱法, 直接、快速、准确地测定两种普洱绿茶的红外光谱, 并对它们特征谱的异同作对比分析后做出解释。研究表明: 镇沅县五一普洱茶厂生产的同属晒青的两种普洱绿茶, 由于储存年限的不同, 使得每个样品都有自己独特的红外光谱, 两者红外吸收光谱的峰位相同, 但峰形和相对强度都有一些差别。最明显的峰形差别是出现在 1518.0cm^{-1} 处, 储存时间较短的吸收峰比储存时间较长的吸收峰更尖锐; 最明显的相对强度 I_{1653}/I_{1518} , I_{1040}/I_{1147} , I_{1040}/I_{825} 都是储存时间较短的比储存时间较长的强。该研究为普洱绿茶储存年限的鉴别和有效储存提供了一定的科学依据。

关键词 普洱绿茶, 傅里叶变换红外光谱, 储存年限。

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2008)05-0909-05

1 前言

茶是世界上最受人们欢迎的饮料之一。我国是茶的故乡, 种茶、饮茶起源于我国^[1]。而普洱茶又是中国众多茶树种类中最宝贵的种植资源之一^[2], 主要以普洱、西双版纳、临沧即澜沧江中下游地段生长的乔木型大叶茶种为主。近年来, 市场上对普洱茶的价格和品质众说纷纭, 大力开展普洱茶的研究, 可以对我省茶文化和茶马古道的精神发扬光大; 同时也是实现普洱茶的生产现代化和质量标准化的基础, 且有利于持续保持普洱地区经济增长, 走向世界。

据有关资料, 人们对普洱茶的文化、成分、历史、药用价值、健康等的研究很多, 20 世纪 70 年代日本还将近红外光谱分析技术应用于茶叶多种组分的定量分析上, 庞涛涛、杜黎明、苑戎还利用红外光谱法直接快速的鉴别过 11 种苦丁茶^[3]。但是, 利用傅里叶红外光谱法来研究储存年限不同的普洱茶并对其进行分析且做出解释还不多见。本文对普洱当地的两种普洱绿茶做了光谱分析, 它们是由同一厂家生产的、同属晒青加工方式的、同一品牌的茶叶, 只是储存年限不同而已。

2 实验部分

2.1 样品简介

(1) 样品 1 为镇沅县五一普洱茶厂提供产于 2007 年的五一普洱茶七子饼, 属晒青绿茶; 样品 2 为镇沅县五一普洱茶厂提供产于 2005 年的五一普洱茶七子饼, 属晒青绿茶。(照片如图 1、图 2 所示)

从两个样品照片对比可以看出: 样品 1 外形紧结完整, 叶端卷曲, 白毫显露, 色泽苍绿带霜;

① 本课题为云南省楚雄彝族自治州科技计划项目

② 联系人, 电话: (0878) 3100720; E-mail: yangqun@cxte.edu.cn

作者简介: 谢直虎(1985—), 男, 云南省普洱市人, 楚雄师院 04 级本科生。指导教师: 扬群教授。

收稿日期: 2008-03-31; 接受日期: 2008-04-22

样品2 外形扁曲, 乌黑带黄。



图 1 样品 1 照片



图 2 样品 2 照片

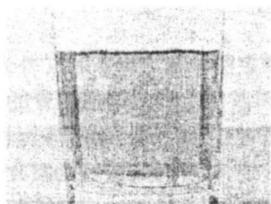


图 3 样品 1 汤色图

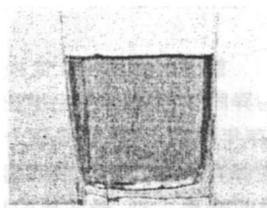


图 4 样品 2 汤色图

(2) 分别将样品 1、样品 2 放入有盖的玻璃茶杯, 开水冲泡 5min(1g 茶: 250mL 水), 先揭盖闻香后, 再看汤色、尝滋味、看叶底, 获得汤色照片如图 3、图 4 所示。

2.2 仪器及实验条件

美国伯乐公司 FTS-40 型傅里叶变换红外光谱仪, 光谱范围 $4000-400\text{cm}^{-1}$; 分辨率: 4cm^{-1} , 扫描次数 16 次; 实验条件保持室内干燥。

2.3 样品制备

采用固体制样方法中的压片法。分别取干燥的样品 1, 样品 2, 研成粉末后, 再与 KBr 按 1:20 ($w:w$) 的比例研匀后直接压片供测定。

3 结果与讨论

3.1 镇沅县五一普洱茶厂提供产于 2007 年样品 1 的红外光谱分析

由图 5 可明显看出, 样品 1 特征性最强的吸收峰是出现在 $2000-600\text{cm}^{-1}$ 范围内的 9 个主要吸

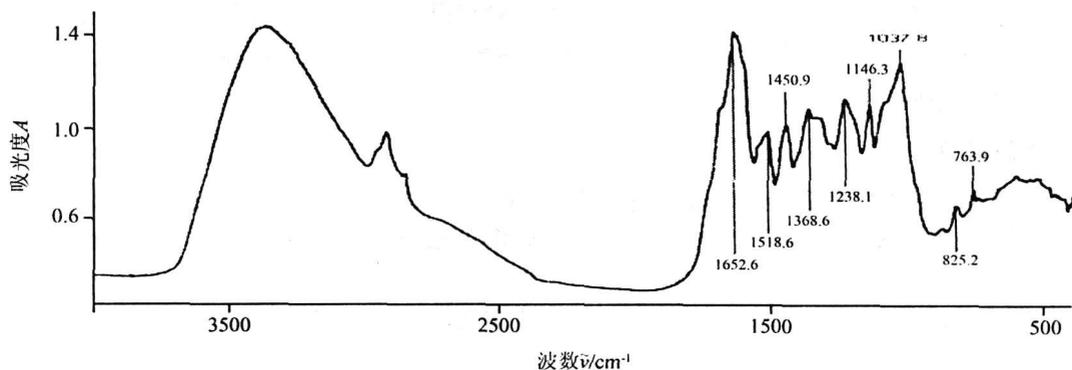


图 5 样品 1 的傅里叶红外光谱图

收峰。经分析: 1146.3cm^{-1} 处的峰是由 $\nu-\text{C}-\text{O}$ 引起的, 因为茶叶中含有酚类、醇类、酸类、酯类等。酚、醇、羧酸、酯类都在 $1000-1300\text{cm}^{-1}$ 范围内有 $\nu-\text{C}-\text{O}$ 吸收; 1518.6cm^{-1} 处的峰是由于茶叶内具有

”结构的 δ_{NH} 与 $\nu_{\text{C-N}}$ 酰胺 II 带引起的, 游离态在 $1550-1510\text{cm}^{-1}$, 缔合态在 $1570-1515\text{cm}^{-1}$ ^[5]; 825.2cm^{-1} 处的峰是由于芳环质子的面外弯曲振动 $\delta_{\text{C-H}}$ 和伯胺的 δ_{NH} 引起的, 范围在 $900-650\text{cm}^{-1}$ ^[5]。

由此可知, 镇沅县五一普洱茶厂提供产于 2007 年样品 1 的红外特征谱, 是分布在 $2000-600\text{cm}^{-1}$ 范围内的 9 个吸收峰, 按吸收峰的强弱排序为: 1652.6 、 1037.8 、 1238.1 、 1368.6 和 1325.2 、 1146.3 、 1450.9 、 1518.6 、 763.9 、 825.2cm^{-1} 。其中, 1146.3cm^{-1} 处的峰强而尖锐, 是由 $\nu_{\text{C-O}}$ 引起的; 1518.6 和 825.2cm^{-1} 处的峰也很强和尖锐, 分别由 δ_{NH} 与 $\nu_{\text{C-N}}$ 、 $\delta_{\text{C-H}}$ 和 δ_{NH} 引起。

3.2 镇沅县五一普洱茶厂提供产于 2005 年样品 2 的红外光谱分析

由图 6 可明显看出, 样品 2 特征性最强的吸收峰是出现在 $2000-600\text{cm}^{-1}$ 范围内的 9 个吸收峰。其中, 1147.2cm^{-1} 处的峰是由 $\nu_{\text{C-O}}$ 引起的, 因为茶叶中含有酚类、醇类、酸类、酯类等。酚、醇、羧酸、酯类都在 $1000-1300\text{cm}^{-1}$ 范围内有 $\nu_{\text{C-O}}$ 吸收; 1518.5cm^{-1} 处的峰是由于茶叶内具有 ”结构的 δ_{NH} 与 $\nu_{\text{C-N}}$ 酰胺 II 带引起的, 游离态在 $1550-1510\text{cm}^{-1}$, 缔合态在 $1570-1515\text{cm}^{-1}$; 825.2cm^{-1} 处的峰是由于芳环质子的面外弯曲振动 $\nu_{\text{C-H}}$ 和伯胺的 δ_{NH} 引起的, 范围在 $900-650\text{cm}^{-1}$ 。

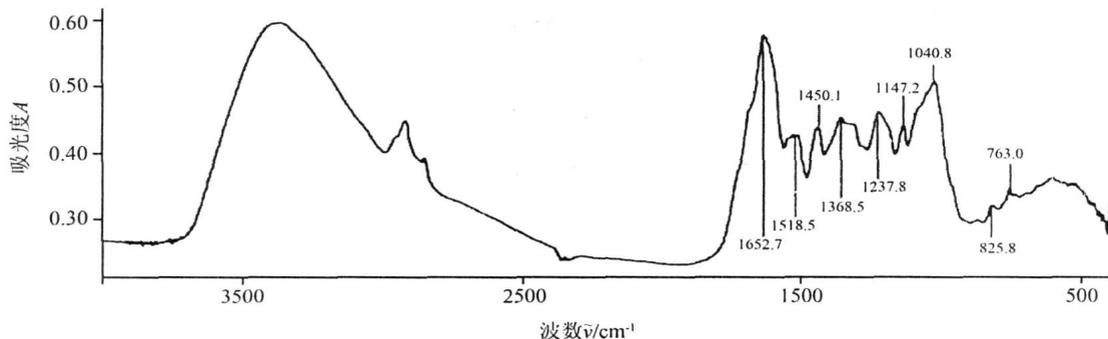


图 6 样品 2 的傅里叶红外光谱图

由此可知, 样品 2 的红外特征谱是分布在 $2000-600\text{cm}^{-1}$ 范围内的 9 个吸收峰, 按吸收峰的强弱排序为: 1652.7 、 1040.8 、 1237.8 、 1368.5 和 1325.0 、 1147.2 、 1450.1 、 1518.5 、 763.0 、 825.8cm^{-1} 。其中, 1147.2cm^{-1} 处的吸收峰是由 $\nu_{\text{C-O}}$ 引起的; 1518.5 和 825.8cm^{-1} 处的吸收峰分别由 δ_{NH} 与 $\nu_{\text{C-N}}$ 、 $\nu_{\text{C-H}}$ 和 δ_{NH} 引起。

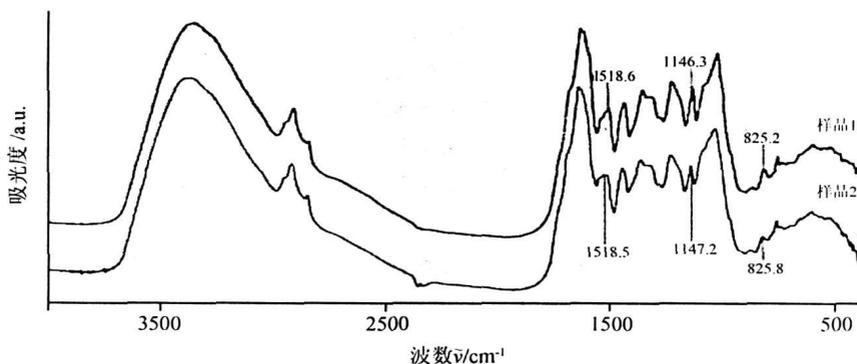


图 7 样品 1 和样品 2 的红外光谱图

3.3 样品 1、样品 2 的红外光谱比较分析

储存年限不同的两种普洱茶红外图谱如图 7 所示,两者虽然峰位相同,但两图谱明显有 3 处不同,首先,产于 2007 年的样品 1 在 1518.0cm^{-1} 处出现的是一尖峰,而产于 2005 年的样品 2 在此处却是一宽而钝的峰;另外,在 1518.0 、 1147.0 和 825.8cm^{-1} 处,产于 2007 年的样品 1 和 2005 年样品 2 的相对强度存在着明显的差异。具体比较如表 1 所示。

通过表 1 的对比分析,可以得出产于 2007 年样品 1 在 1518.0cm^{-1} 处的相对强度 I_{1653}/I_{1518} , 在 1147.0cm^{-1} 处的相对强度 I_{1040}/I_{1147} , 在 825.0cm^{-1} 处的相对强度 I_{1040}/I_{825} 都大于产于 2005 年样品 2 的。因为茶叶具有很强的吸湿性和容易感染异味的特点^[6]。在热作用下,多酚化合物加速自动氧化,其氧化产物是橙黄色或棕红色,使之变黄^[7]。随着时间的推移,异味和水分的寢室,茶叶的组成物质、含量、比例发生了一系列的化学变化,从而使它们的红外光谱具有相同的峰位、不同的相对强度和峰形。

表 1 样品 1 和样品 2 的相对强度差别较大的三处对比

样品	I_{1653}/I_{1518}	I_{1040}/I_{1147}	I_{1040}/I_{825}
样品 1	1.4369	1.1656	1.9479
样品 2	1.3439	1.1443	1.5661

以上分析表明:同一品种、同一厂家生产、只是储存年限不同的两种普洱茶均有自己独特的红外光谱。明显有 3 处不同,首先,产于 2007 年样品 1 的吸收峰在 1518.5cm^{-1} 处出现的是一尖峰,相对强度 I_{1653}/I_{1518} 为 1.4369,而产于 2005 年样品 2 的在此处却是一尖峰,相对强度为 1.3439,表明 2007 年样品 1 的酰胺 II 带的 δ_{NH} 与 $\nu_{\text{C-N}}$ 振动强于 2005 年样品 2 的,组成物质的该含量是样品 1 大于样品 2;另外,在 1147.0cm^{-1} 处,样品 1 的吸收峰强于样品 2 的,表明样品 1 的 $\nu_{\text{C-O}}$ 振动强于样品 2 的,组成物质的该含量是样品 1 大于样品 2;还有,在 825.0cm^{-1} 处,样品 1 的吸收峰远强于样品 1 的,表明 2007 年样品 1 的芳环质子的面外弯曲振动 $\nu_{\text{C-H}}$ 和伯胺的 δ_{NH} 振动强于 2005 年样品 2 的,组成物质的该含量是样品 1 大于样品 2。

4 结论

茶叶的物质组成比较复杂,通过两种储存年限不同样品的测试和比较分析,可以直接、快速、准确的看出它们的异同。结果表明:两者峰位相同,即所含基本物质相同;但峰形和相对强度明显存在着三处差异。

(1) 在 1518.0cm^{-1} 处,产于 2007 年的样品 1 的峰形比产于 2005 年的样品 2 的峰形更尖锐,相对强度 I_{1653}/I_{1518} 是样品 1 大于样品 2,表明 2007 年样品 1 的酰胺 II 带的 δ_{NH} 与 $\nu_{\text{C-N}}$ 振动强于 2005 年样品 2 的,组成物质的该含量是样品 1 大于样品 2。

(2) 在 1147.0cm^{-1} 处,两者出现的都是单峰,但相对强度 I_{1040}/I_{1147} 是样品 1 大于样品 2,表明样品 1 的 $\nu_{\text{C-O}}$ 振动强于样品 2 的,组成物质的该含量是样品 1 大于样品 2。

(3) 在 825.0cm^{-1} 处,两者出现的也是单峰,但相对强度 I_{1040}/I_{825} 是样品 1 大于样品 2,表明 2007 年样品 1 的芳环质子的面外弯曲振动 $\nu_{\text{C-H}}$ 和伯胺的 NH 振动强于 2005 年样品 2 的,组成物质的该含量是样品 1 大于样品 2。

我们可以根据普洱茶指纹吸收谱的差别,并通过分析区别这两个样品,以达到鉴别储存年限不同的两种普洱茶的目的。为今后普洱茶的鉴别和有效储存提供一定的光谱依据。

参考文献

[1] 陆羽著,李勇,李艳华著.茶经[M].北京:华夏出版社,2006.1-3.

- [2] 胡皓明等编. 普洱茶[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005. 7—102.
- [3] 庞涛涛, 杜黎明, 苑戎. 红外光谱法直接鉴别苦丁茶的研究[J]. 分析科学学报, 2007, 23(2): 213—215.
- [4] 朱淮武编. 有机分子波谱结构分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 29—58.
- [5] 常建华, 董绮功编著. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 93—94.
- [6] 张忠良, 毛先颀编. 中国世界茶文化[M]. 北京: 时事出版社, 2006. 102—107.
- [7] 农业部工人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. 53—68.

Study on Two Kinds of Pu-Erh Green Tea with Different Storage Years by FTIR

XIE Zhi-Hu YANG Qun

(Physics and Electronic Science Department, Chuxiong Teachers College, Chuxiong, Yunnan 675000, P.R. China)

Abstract It is to adopt FTIR spectra to test the spectra of pu-erh green tea with a direct, swift and precise method and explain the difference between their spectra figures by analyzing, due to different storage time, the two samples have their own particular spectra with the same kurtosis, but there are some differences between kurtosis and comparative degree. Comparing the spectra of tea with longer storage years with that with shorter storage years, we can find that differences are in their absorbed peak at 1518cm^{-1} and relative intensity at I_{1653}/I_{1518} , I_{1040}/I_{1147} , I_{1040}/I_{825} the absorbed peak of the form is sharper, and it's relative intensity is strong than those of the later this study presents the certain scientific basis for identifying the storage years of pu-erh green tea and storing efficiently.

Key words Pu-Erh Green Tea, FTIR Spectra, Time of Storage.

这真是令人啼笑皆非——重大发明创造被视为“旧货”!

欢迎作者将被退稿佳作, 再投本刊

在 20 世纪的科技成就中, 激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼 (见《邮票上的科学家——佼佼者之路》中之 M4) 研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文, 理由是: 这是微波激射物理学方面的文章, 对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着, 梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志, 这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来, 梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训, 本刊收到的论文, 即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突, 只要是言之有理, 也给予发表。因为“仁者见之谓之仁, 智者见之谓之智”(《周易·系辞上》), 不同人从不同角度看问题, 难免不同。我们欢迎作者将被退稿佳作, 再投本刊。

光谱实验室编辑部