

近红外光谱(NIRS)技术在茶叶品质保真中的应用前景

张正竹, 廖步岩, 阎守和, 宛晓春

(安徽农业大学茶叶生物化学与生物技术教育部、农业部重点实验室, 安徽合肥 230036)

摘要:从研究茶叶品质保真技术的必要性入手, 讨论了茶叶感官审评方法和现有指纹认证技术的局限性。在分析近红外光谱分析技术原理及其特点的基础上, 提出了利用近红外光谱技术应用于茶叶品质保真的可行性。

关键词:近红外光谱, 茶叶, 品质, 保真

Application prospect of near infrared spectroscopic techniques on the fidelity evaluation of tea quality

ZHANG Zheng-zhu, LIAO Bu-yan, YAN Shou-he, WAN Xiao-chun

(Key Laboratory of Tea Biochemistry & Biotechnology, Ministry of Education and Ministry of Agriculture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: It is necessary to develop techniques for the fidelity evaluation of tea quality. This paper discussed the shortages of the sense evaluation and the fingerprint identification techniques for tea quality fidelity evaluation. Based on the advantages of the principles and characteristics of near infrared spectroscopic (NIRS) techniques, the application prospect of NIRS techniques on the fidelity evaluation of tea quality was also discussed.

Key words: near infrared spectroscope; tea; quality; fidelity

中图分类号: TS272.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)09-0349-04

茶叶品质与原料的品种和产地关系密切, 特定品种的茶树在特定的环境和气候条件下, 才能够产出相应的茶叶原料, 配合独特的加工工艺才能形成相应的茶叶品质属性。一种茶叶一旦成名, 就不可避免会遭到仿冒, 这是品牌名茶遇到的共同问题。荣膺全国十大名茶的黄山毛峰和西湖龙井就是典型。早在上个世纪八十年代, 安徽各地及周边茶叶产区都声称自己的产品为“黄山毛峰”, 只顾利用品牌谋取利益, 不注重茶叶的品质属性, 最终导致“黄山毛峰”成为质量不高的大宗绿茶的代名词。西湖龙井的原产地在浙江西湖龙井村附近, 因为龙井茶有名, 不仅浙江各地都生产龙井, 周边省份也竞相效仿, 造成了全国生产“龙井茶”的局面。因此, 推广使用茶叶原产地保护标志是保护名茶品牌, 开发茶叶品质保真技术方法, 维护名茶生产企业知识产权, 规范茶叶市场竞争的有效措施。

1 品质保真技术是茶叶品牌保护的必然要求

中国原产地域产品保护制度, 是一项与国际接轨的知识产权保护制度。对于我国地域性名茶产区及生产者而言, 这项制度的建立和实施不仅可以依法维权, 打击假冒行为, 而且可以提高茶叶产品的无形资产价值。原产地保护标志是国际法通用的标志, 它也是一种品牌, 但它是共用品牌, 经过一定的审查和批准程序, 具备原产地保护属性的企业和产品均可使用。这就带来了一个崭新的课题, 如何界定地域性名茶的品质属性。

茶叶的品质属性从感官上可包括茶叶的色泽、香气、滋味和外形四大品质因子, 这些品质因子的形成归因于茶叶中复杂的内含物组成(挥发物、茶多酚及其氧化产物、咖啡碱、氨基酸等)、原料的品种和产地、原料采摘时间及采摘标准、加工工艺和储运措施等。

随着茶叶科学的发展和科技的进步, 人们通过茶树无性繁殖技术可以很方便地在不同茶区快速建立起相同品种的茶园; 采用相应的茶园管理措施、控制采摘标准可以获得与名茶相似的加工原料; 引进名茶加工工艺可以加工出外形色泽相似的仿冒名茶。因此, 名茶原料标准和产地的界定面临巨大挑战。从茶叶产品的包装、外形和色泽上已经无法判

收稿日期: 2008-11-26

作者简介: 张正竹(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶生物化学与生物技术。

基金项目: 安徽省优秀青年基金(08040106804); 农业部 948 项目(2006-Z16)。

定名茶的原产地属性,只有找出茶叶品质中的专一属性才能为实施茶叶原产地域产品保护制度提供依据。茶叶品质保真技术就是发掘茶叶品质属性中专有特征的技术。

2 感官审评作为茶叶品质属性评价方法的局限性

当前,国内外茶叶品质属性评价仍依赖专家的感官审评,即通过专业人员的视觉、嗅觉、味觉、触觉,结合专业知识和经验对茶叶的品质属性进行评定。然而,茶叶感官评价的准确度是建立在专业评茶人员的业务素质及感官的灵敏度上,而人的感官灵敏度又易受主观及外界客观因素的干扰。现有的应用机器视觉技术、电子鼻舌传感技术等仪器辅助感官审评方法相比于前者,更为复杂、费时,很难在短时间内普及,而且还需进一步解决一些技术难题,如传感器的灵敏度和选择性、合适的数据分析方法等等,都有待进一步研究和完善。因此,要找出茶叶品质中的专一属性,使名茶的生产 and 流通有严格一致的、可以界定的标准,借助现代仪器分析技术手段进行科学计量、综合评判是茶叶品质属性评价的必然趋势。

3 现有指纹认证技术的局限性

指纹是对人类而言最理想的生物学鉴定手段之一,指纹认证是全世界获得认证的最古老的生物识别认证系统。近代指纹分析的应用范围已经从犯罪学扩大到医学、药学及其他科学领域,特别是在用于物种鉴别和中药成分的品质评价上。生物样品的DNA指纹图谱分析由于目的不同,既强调个体的唯一性,也侧重于整个物种的唯一性。指纹图谱根据测定时所采用的分析手段不同可分为生物指纹图谱和化学指纹图谱。生物指纹图谱包括DNA指纹图谱、基因组学指纹图谱和蛋白组学指纹图谱;化学指纹图谱又可以分为光谱指纹图谱(如IR、UV、AAS、AES等)、色谱指纹图谱(如TLC、GC、HPLC、CE等)、波谱指纹图谱(如MS、NMR等)以及采用多种现代分析仪器联用得到的多维多息特征谱。

茶叶随品种、栽培环境、采摘时间和标准、加工和贮运方式的不同,其内含物成分的变化具有一定的规律可循。如热带地区种植的大叶种茶树叶片中茶多酚含量远远高于亚热带中小叶种;大叶种茶树精油中芳樟醇含量较高,而中小叶种则香叶醇含量较高;夏秋茶酯型儿茶素高于春茶;茶多酚氧化物含量随发酵程度加深和存放时间延长而增加等等,而单纯对茶叶中某一种或一类物质进行分析很难达到分类界定的目的。对茶叶品质属性评价来说,上述方法都不同程度地存在局限性。DNA指纹图谱分析技术显然只适用于生物样品,而不适于加工后的茶叶产品;化学指纹图谱技术(包括现有的光谱指纹图谱、色谱指纹图谱、波谱指纹图谱以及仪器联用等)一般均要求对分析样品进行不同要求的前处理,一种分析方法往往只适合对茶叶内含物中某一类物质进行分析,而且操作方法和步骤繁琐。若要对茶叶中的重要化学成分全部都进行有效分离、定性和定

量分析,目前还难以做到。因此,对大量不同属性的茶叶样品从植物化学角度,全面相似的基础上进行分类界定,就需要一种能快速、灵敏、较全面的表征其内在化学信息的分析方法。

4 近红外光谱技术的特点

近红外光谱(NIRS)是介于可见光谱区和中红外光谱区之间的电磁波。根据美国材料检测协会(ASTM)定义是指波长在780~2526nm(12820~2959 cm^{-1})的电磁波。习惯上NIRS又可划分为短近红外波段(SW-NIR)和长近红外波段(LW-NIR)两部分,波长范围分别为780~1100nm和1100~2526nm^[1]。自上世纪80年代以来,近红外光谱技术以其在相对准确分析的基础上,兼有快速、简便等优点而迅速发展成为一种新兴的分析与研究手段。NIRS的简便、快速特点主要在于所分析的样品不需要进行任何预处理。整个的水果、鸡蛋、全粒的小麦、玉米,装在有玻璃窗的样品盒中的茶叶都可以直接用于收集其近红外光谱曲线,每条这样的曲线从1100~2526nm,每2nm给出一个光谱吸收值。这些数据便是NIRS法分析的基础。NIRS技术,其准确性来自对分析样品的物质结构的探测,因为不同的物质有不同的结构,也就是说组成物质的化学本质不同,因而它们给出的光谱吸收峰有不同的位置,而吸收峰的强弱又和这种结构物质的含量多少成比例。

NIRS分析技术在不少行业中,特别是饮料及食品行业中得到广泛普及推广,甚至直接应用于生产流水线或者大田收获时的监测和管理^[2-6]。近年来,NIRS分析技术的优越性及其在茶叶中的应用进展已有大量综述^[7-11],涉及的内容主要包括茶叶内含物的定量分析,如茶叶含水率^[13-18]、茶多酚^[13,19-27]、咖啡碱^[22,27-29]、茶多糖^[24]、氨基酸^[14-15,22,27]、总氮量^[27,30]等;对茶叶品质的综合评价^[31-36]、茶叶种类的识别^[37-41]及真假茶鉴别^[42],甚至是大宗出口茶价格预测^[33,43]等等。对茶叶种类的识别及真假茶鉴别研究,虽然目前的研究结果仅限于少量和典型特征样本的分析判断,但已经为将NIRS分析技术应用于茶叶品质保真提供了有益的尝试。

5 NIRS技术应用于茶叶品质保真的可行性

NIRS主要是由于分子振动时非谐性分子振动从基态向高能级跃迁时产生的,其记录的是分子中单个化学键的基频振动的倍频和合频信息。在近红外光谱区产生吸收的主要是有机化合物中的含氢基团,包括C-H(甲基,亚甲基,甲氧基,羧基,芳基等),N-H(伯胺,仲胺,叔胺和胺盐),O-H和S-H等,这几乎覆盖了有机物中所有含氢基团的信息,蕴涵着极为丰富的分子结构和组成状态等信息。

茶叶近红外光谱的图谱特征应是其内在在化学品质的反映。无论品种的亲缘关系、原料产地、采摘标准、加工工艺或贮运措施等是否相同,其NIR图谱都带有许多相似信息,表现在原谱甚至一、二阶光谱都有一定的相似性。其原因在于:虽然茶叶内含成分有差异,但产生NIR光谱吸收的基团都是C-H、N-H和O-H,这些基团的周围环境发生变化时,会导致峰

位的变化,但变化幅度并不大;决定 NIR 光谱峰位和峰强度的是样品中大量存在的成分,这些成分也都存在于不同的茶叶样品中,特征成分在样品中占的比重较小,吸收峰常常会被掩盖;在 NIRS 谱图中,各个谱区内部包含了多种组分的信息,而同一组分的信息又分布在多个谱区,不同组分虽然在某个谱区可能重叠,但在全光谱范围内却不可能完全相同。尽管一个样本可以产生成千上万个数据点,但利用诸如小波包变换^[44]、离散余弦变换^[45]的压缩功能解析茶叶近红外光谱数据,既消除了数据间的共线性,又降低了维数,从而得到主要信息,使数据量成倍减少。借助数学方法解析全光谱信息,建立能充分反映全谱区光谱特征与茶叶品质专有属性关系的数学模型,找出被众多错综复杂的共性所掩盖着的专属特征,就有可能定性或定量地描述不同样品谱图间的相似程度,从而对样品客观地分型划类,这是 NIRS 技术可以用于评判茶叶品质专有属性的原因所在。

因此,未来基于 NIRS 分析技术的茶叶品质保真技术,就是利用 NIRS 分析技术简便、快捷、不需要对所分析的样品进行预处理等特点,通过海量提取茶叶近红外光谱信息,借助化学计量学方法建立起能充分反映全谱区近红外光谱特征与测量茶叶样品属性关系的数学模型,找出被众多错综复杂的共性所掩盖着的专属特征,定量地描述不同茶叶样品谱图间的相似程度,从而评判茶叶品质属性的一种新的无损检测技术。利用这一技术,可以对茶叶品质属性客观地分型划类,进而建立评判标准,能够为名茶叶原产地保护提供技术支撑。

参考文献

- [1] 陆婉珍.现代近红外光谱分析技术(第二版)[M].北京:中国石化出版社,2007,2.
- [2] Meurens M, Shou - he Yan. Application of Vibrational Spectroscopy in Brewing, in "Handbook of Vibrational Spectroscopy" [M]. Eds by J M Chalmers, P R Griffiths, John Wiley Sons Ltd(London, UK), 2002, 5:3363-3671.
- [3] Albanell E, Caceres P, Caja G, et al. Determination of fat, protein and total solids in ovine milk by Near - Infrared Spectroscopy [J]. Journal of AOAC International, 1999, 82: 753-758.
- [4] Hermida M, Gonzalez J M, Sanchez M, et al. Moisture, Solids - Non - Fat and fat analysis in butter by Infrared Spectroscopy [J]. International Dairy Journal, 2001, 11: 93-98.
- [5] Burks C S, Dowell F E, Xie F. Measuring fig quality using Near - Infrared Spectroscopy [J]. Journal of Stored Products Research, 2000, 36: 289-296.
- [6] 王家俊. FT-NIR 光谱分析技术测定烟草中总氮、总糖和烟碱[J]. 光谱实验室, 2003, 20(2): 181-184.
- [7] 周健, 成浩, 王丽鸳. 近红外技术在茶叶上的研究进展[J]. 茶叶科学, 2008, 28(4): 294-300.
- [8] 胡茶根, 赵虹霞, 边文亮. 近红外技术在茶叶快速无损检测方面的研究与应用[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 638-641.
- [9] 韩立苹, 须海荣, 倪君. 近红外光谱技术及其在茶叶上应用研究[J]. 茶叶, 2007, 33(1): 4-7.
- [11] 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.
- [12] 钱晓军. 傅里叶变换近红外光谱分析技术在茶叶中的应用[J]. 中国茶叶, 1999, 21(6): 17-18.
- [13] 林新, 牛智有, 马爱丽. 不同近红外光谱仪在绿茶水分检测应用中的比较研究[J]. 现代科学仪器, 2008(3): 29-31.
- [14] 刘辉军, 林敏, 施秧, 等. 遗传算法在绿茶茶叶近红外光谱分析中波长选择的应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(3): 249-251.
- [15] 刘辉军, 吕进, 林敏, 等. 基于遗传算法的波长选择方法在绿茶近红外光谱分析模型中的应用[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 679-681, 685.
- [16] 罗文文, 张月玲, 龚淑英, 等. 绿茶水分和茶多酚总量近红外分析定标模型的建立与应用[J]. 茶叶, 2007, 33(2): 67-70.
- [17] 刘辉军, 吕进, 林敏, 等. 基于 RBF 网络和 NIRS 的绿茶水分含量分析模型[J]. 中国计量学院学报, 2005, 16(3): 188-190.
- [18] 蒋迎. 傅里叶变换近红外光谱对花茶窈制过程的水分测定方法[J]. 中国茶叶, 2003, 25(5): 24-25.
- [19] 蒋受军, 刘丽娜, 朱斌, 等. 近红外光谱法测定注射用丹参(冻干)中丹参素、原儿茶醛及总酚含量的初步研究[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(7): 1094-1098.
- [20] 林新, 牛智有, 马爱丽. 绿茶茶多酚含量近红外光谱快速无损检测方法研究[J]. 中国茶叶, 2008(2): 23-25.
- [21] 刘辉军, 吕进, 张维刚, 等. 茶叶中茶多酚含量的近红外光谱检测模型研究[J]. 红外技术, 2007, 29(7): 429-432.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 罗一帆, 郭振飞, 朱振宇. 近红外光谱测定茶叶中茶多酚和茶多糖的人工神经网络模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1230-1233.
- [25] 芦永军, 陈华才, 吕进, 等. 茶多酚中总儿茶素的近红外光谱分析[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 835-837.
- [26] 陈华才, 吕进, 俸春红, 等. 近红外光谱法测定茶多酚中总儿茶素含量[J]. 中国计量学院学报, 2005, 16(1): 17-20.
- [27] 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.
- [28] 芦永军, 陈华才, 吕进. 茶多酚中咖啡因的近红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1243-1245.
- [29] 丁宁, 夏贤明. 绿茶咖啡碱的近红外测定[J]. 中国茶叶, 1989(2): 18-19.
- [30] 俊藤正, 张耀宏. 粗茶总氮量的近红外分析法[J]. 红外, 1991(3): 34-36.
- [31] 陈全胜, 赵杰文, 蔡健荣. 基于近红外光谱和机器视觉的多信息融合技术评判茶叶品质[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 5-10.
- [32] 林新, 牛智有, 宗力. 近红外光谱法在茶叶品质检测中的

应用[J].中国茶叶,2007,29(5):18-19,33.

[33] 阎守和.应用近红外光谱法(NIRS)评估茶的品质及其商品价[J].上海茶叶,2005(4):20-22.

[34] 阎守和.评价茶品质的近红外光谱(NIRS)法[J].上海茶叶,2005(3):19-21.

[35] 龚加顺,刘佩瑛,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):135-140.

[36] 马池忠,杜玉红,董西文,等.近红外光谱分析和人工神经网络技术在茶叶感官品质评定中的应用[J].中国标准化,2000(7):47-48.

[37] 林新,牛智有.基于近红外光谱茶叶种类的快速识别[J].华中农业大学学报,2008,27(2):326-330.

[38] 蔡健荣,吕强,张海东,等.利用近红外光谱技术识别不同类别的茶叶[J].安徽农业科学,2007,35(14):4083-4084.

[39] 李晓丽,何勇,袁正军.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.

[40] 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.

[41] 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.

[42] 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.

[43] Shou-he Yan. Review: Evaluation of the composition and sensory properties of tea using near infrared spectroscopy and principal component analysis [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2005, 13(6): 313-325.

[44] 吕进,林敏,庄松林.基于正交小波包的茶叶近红外光谱特性分析[J].光谱学与光谱分析,2005,25(11):1790-1792.

[45] 林敏,吕进,徐立恒,等.茶叶近红外光谱数据的离散余弦变换压缩方法[J].中国计量学院学报,2003,14(4):268-270.

(上接第311页)

水稀释配制成浓度为0.5、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,经0.22 μm 滤膜过滤后进液相色谱分析,所得色谱峰的浓度和对应的峰面积绘制标准工作曲线。

1.3.2 样品处理 称取1g经粉碎的饼干样品,用10mL甲醇浸提10min,超声波处理10min,上清液收集到25mL容量瓶中,残渣用甲醇超声波提取2次,合并提取液用蒸馏水定容至50mL。吸取上清液3mL经0.22 μm 滤膜过滤,取20 μL 进样用于高效液相色谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 色谱条件

实验测得富马酸二甲酯的特征吸收波长为216nm。分别对甲醇-水按不同比例(35:65、45:55、55:45、75:25)进行了实验,结果表明,55%甲醇-水体系效果好。标准曲线色谱图如图1所示。

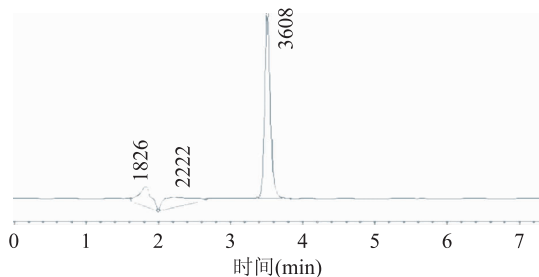


图1 富马酸二甲酯标准液的高效液相色谱图

2.2 线性范围与检出限

将浓度为1mg/mL的富马酸二甲酯标准储备液用超纯水稀释为浓度为1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,在确定的色谱条件下进行检测分析,以峰面积对浓度绘制标准工作曲线。结果表明,在富马酸二甲酯浓度为1.0~15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,峰面积与浓度呈良好的线性关系,线性回归方程为: $y = 144.96x + 1.848$,线性相关因子为0.9995。以3倍信噪比所相当的含量值为方法最低检出限,本方法的最低检出浓度为10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.3 精密度和加标回收率

取同一标准溶液,重复进样6次,进行精密度测定实验,RSD为0.7%,精密度较高。

将加标量不同的样品应用本方法进行回收率实验,该方法的回收率为97.0%~101.3%,回收率较高。该方法的变异系数(RSD)为1.2%~2.6%。

表1 回收率测定结果(n=3)

添加量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率 (%)	RSD(%)
5.00	4.85	97.0	2.6
10.00	10.13	101.3	1.5
15.00	14.73	98.2	1.2

3 结论

本文采用高效液相色谱法检测饼干中的富马酸二甲酯,线性范围为1.0~15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,最低检出浓度为10 $\mu\text{g}/\text{L}$,RSD为1.2%~2.6%,精密度较高;回收率为97.0%~101.3%,方法准确可靠,可用于面制品中的富马酸二甲酯的检测和识别。

参考文献

- [1] 张杨,陈伟强.薄层法检测富马酸二甲酯方法探讨[J].中国卫生杂志,2001,11(6):722.
- [2] 胡冬生.气相色谱法测定食品中富马酸二甲酯[J].食品科学,2001,23(3):113-115.
- [3] 顾秀英,鲍忠远,许荣年,等.毛细管气相色谱法测定食品中富马酸二甲酯[J].食品科技,2006(9):248-249.
- [4] 林海淋,林海丹.毛细管气相色谱法测定饲料中富马酸二甲酯[J].广东化工,1999(2):88.
- [5] 金良正,胡浩军.高脂糕点中富马酸二甲酯的气相色谱测定[J].中国卫生检验杂志,2006,16(10):1209.
- [6] 何小青,罗关中,蓝勇波,等.高效液相色谱法测定食品中富马酸二甲酯[J].光谱实验室,2004,21(4):701-704.
- [7] 谢雨淇,郑卫平,岳振峰,等.焙烤食品中糖精钠、富马酸二甲酯、苯甲酸和山梨酸的高效液相色谱法测定[J].分析测试学报,2003,22(3):94-96.