

# 利用非线性化学指纹图谱技术鉴别评价茶饮料

赵 哲<sup>1</sup>, 张泰铭<sup>1,\*</sup>, 方宣启<sup>2</sup>, 向凤琴<sup>1</sup>, 乔君喜<sup>1</sup>, 朱 蓉<sup>1</sup>

(1.中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2.湖南省食品质量监督检验所, 湖南 长沙 410002)

**摘 要:** 通过向稳态体系“溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮”中加入不同的茶饮料, 获得来自不同产家、不同品种的茶饮料的非线性化学指纹图谱, 并对其进行相似度计算。非线性化学指纹图谱的直观信息、定量信息、相似度计算结果都能很好的将冰红茶从其他茶饮料中鉴别出来, 且振荡寿命与检测用量有很好的函数关系。通过比较不同掺水量的茶饮料的非线性化学指纹图谱的参数信息, 对茶饮料的质量进行评价。非线性化学指纹图谱技术可为茶饮料的鉴别和评价提供一种新的方法。

**关键词:** 茶饮料; 鉴别和评价; 化学振荡; 非线性化学指纹图谱

## Identification and Evaluation of Tea Beverages by Nonlinear Chemical Fingerprint Technology

ZHAO Zhe<sup>1</sup>, ZHANG Tai-ming<sup>1,\*</sup>, FANG Xuan-qi<sup>2</sup>, XIANG Feng-qin<sup>1</sup>, QIAO Jun-xi<sup>1</sup>, ZHU Rong<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Institute of Food Quality Supervision and Test of Hunan Province, Changsha 410002, China)

**Abstract:** Nonlinear chemical fingerprint based on chemical oscillatory reaction is a novel technology to analyze samples from the nonlinear chemical viewpoint. Different kinds of tea beverages from different manufacturers were added to the steady system sodium bromate-manganese sulphate-sulphuric acid-acetone to obtain their nonlinear chemical fingerprints, and the similarity was calculated. Uni-President ice black tea could be differentiated from other tea beverages by the intuitionistic information, quantitative information, and similarity calculation. And the function between oscillatory life and determining dosage was good. The quality of the tea beverage was evaluated by comparing the nonlinear chemical fingerprint parameter information of the ice black tea with different amounts of adulterated water. Therefore, nonlinear chemical fingerprint can provide a novel strategy to identify and evaluate tea beverages.

**Key words:** tea beverages; identification and evaluation; chemical oscillatory reaction; nonlinear chemical fingerprint  
中图分类号: TS275.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2011)16-0219-05

茶饮料成分复杂, 不仅含有蛋白质、氨基酸、糖、脂肪、丰富的维生素和矿物质, 还具有特殊的药用价值, 因其健康、天然、快捷、方便等饮用优点, 越来越受青睐。对茶饮料质量的控制也越来越受重视。高效液相色谱法<sup>[1]</sup>、毛细管电泳法<sup>[2]</sup>、茚三酮比色法<sup>[3]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[4]</sup>、离子交换色谱法、阴离子交换树脂法、紫外光吸收法、红外光度法、生理体液法<sup>[5]</sup>、荷移光度法<sup>[6]</sup>、近红外光谱技术(near-infrared spectroscopy, NIRS)<sup>[7]</sup>、荧光光谱检测技术<sup>[8]</sup>等方法侧重于逐一分离检测研究不同茶饮料中各成分的含量, 根据化学成分含量的不同确实可以用来区别不同的茶饮料。但是, 仅凭其中若干成分的分析指标来判定茶饮

料的真伪或评价其质量, 不仅缺乏科学严谨性, 而且往往为假冒伪劣产品进入市场提供可乘之机, 故鉴别评价茶饮料时应该对茶饮料的成分进行整体或综合的分析<sup>[9]</sup>。因此, 多频脉冲电子舌<sup>[10]</sup>、电子鼻<sup>[11]</sup>, 这种新颖的分析、识别和检测复杂饮料及食品的装置便应运而生, 其主要特点是操作简便、快速, 能在有色或混浊溶液中进行分析, 传感器针对性强, 但是其缺陷主要是电极必须修饰, 这样就有制作过程比较复杂, 电极的重现性差以及使用寿命短等问题。

化学振荡作为非线性化学领域里一种最常见现象, 国内外学者对其反应的机理<sup>[12-16]</sup>以及在单个成分分析检测中的应用等进行了广泛深入的研究, 近些年, 化学振

收稿日期: 2010-10-13

基金项目: 科技部政策引导类计划项目(2009GJD20033)

作者简介: 赵哲(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品鉴别评价、非线性化学。E-mail: 1985zhaozhe@163.com

\* 通信作者: 张泰铭(1951—), 男, 教授, 博士, 研究方向为电化学、非线性化学、色谱。E-mail: taimingzhang@163.com

荡体系被用来检测和鉴别组成极其复杂的中药。2007年张泰铭等<sup>[17-20]</sup>提出了“中药非线性化学指纹图谱”的概念,并对其形成的原理、特点、热力学和动力学条件、检测方法和应用等进行了系统的研究,发表了初步研究结果,强调了该指纹图谱中体现中药特征的不仅仅是振荡波形,其中振荡寿命、振荡周期、振荡曲线,以及非振荡的诱导曲线、停振曲线和诱导时间等等都是该指纹图谱中不可或缺的重要信息,而且有些是中药化学成分整体的定量信息。2010年,方宣启等<sup>[21]</sup>利用非线性化学指纹图谱的直观信息以及相似度计算很好地将甘草从其他中药中鉴别出来,并进行了质量评价。非线性化学指纹图谱技术具有的很好的特征性和重现性,无需预处理、简单、快速,在检测成分复杂的物质方面发挥着巨大的优势。

茶饮料也是组成相当复杂的物质,也能形成独有的非线性化学指纹图谱,采用非线性化学指纹图谱技术,结合相似度的计算,快速准确地对各种茶饮料进行鉴别。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

所用茶饮料样品均为长沙市购;浓硫酸、丙酮、溴酸钠、硫酸锰等试剂均为分析纯,将上述试剂置于37.0℃恒温槽中待用;实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 仪器与设备

MZ-1A型非线性电化学实验装置由中南大学研制、湖南省湘潭市仪器仪表成套制造有限公司生产。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 茶饮料非线性化学指纹图谱测定

##### 1.3.1.1 相同检测用量下茶饮料的非线性化学指纹图谱的测定

准确加入已配制好的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液、丙酮溶液、硫酸锰溶液、11mL待测茶饮料于反应器中,盖好带注射孔和电极的反应器盖。开启超级恒温仪调节反应器内温度为37.0℃,恒温、恒速搅拌,点击菜单采集数据,5min后,通过注射器迅速加入溴酸钠溶液,溶液中硫酸、丙酮、硫酸锰、溴酸钠的浓度分别为0.385、0.00769、0.0148、0.0369mol/L。至电位振荡消失后出现电位平衡曲线为止,重复3次。改变待测茶饮料的量,得到不同量的茶饮料的非线性化学指纹图谱。

##### 1.3.1.2 相同检测用量下不同含水量对非线性化学指纹图谱影响的测定

取不同含水量的同种茶饮料11mL,按1.3.1节进行实验。

#### 1.3.1.3 不同检测用量下各种茶饮料的定量信息的测定

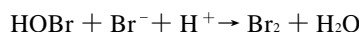
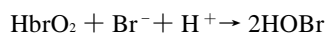
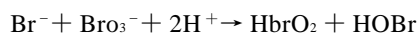
改变待测茶饮料的检测用量,测定不同检测用量下的非线性化学指纹图谱,体系中浓度仍与1.3.1节保持一致。

### 1.3.2 方法原理

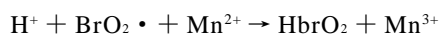
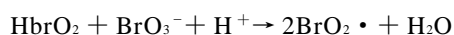
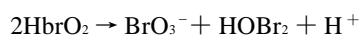
#### 1.3.2.1 “葡萄糖-溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮”振荡体系的机理

Field等<sup>[22]</sup>通过系统研究草酸-丙酮-硫酸铈铵-溴酸钠-硫酸体系的振荡反应,原春兰等<sup>[23]</sup>报道了“果酸-溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮”体系的振荡反应机理。类似的,溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮和葡萄糖产生的典型非线性化学振荡反应分为A、B、C 3个过程:

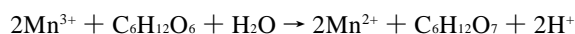
过程A:



过程B:



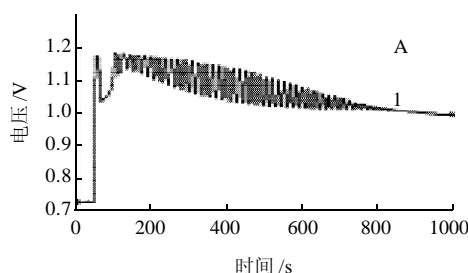
过程C:



当 $[\text{Br}^-]$ 足够大时, $\text{Br}^-$ 分别和 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{HBrO}_2$ 反应产生 $\text{HOBr}$ 和 $\text{Br}_2$ ,同时 $\text{Mn}^{2+}$ 被 $\text{HBrO}_2$ 氧化成 $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ 被葡萄糖还原产生 $\text{Mn}^{2+}$ ,而 $\text{Br}_2$ 和丙酮反应生成溴代丙酮和 $\text{Br}^-$ 。这一过程周而复始,直至丙酮和葡萄糖被消耗完为止。

#### 1.3.2.2 茶饮料非线性化学指纹图谱形成原理

根据1.3.2.1节葡萄糖-溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮振荡体系的机理可知,葡萄糖作为振荡底物起还原剂的作用,葡萄糖的非线性化学指纹图谱(图1A)。若此体系中没有葡萄糖,则体系会因缺少振荡底物不发生振荡反应(图1B)。本实验用茶饮料代替葡萄糖加入上述体系中,体系同样出现振荡现象,但是极不同于葡萄糖的非线性化学指纹图谱(图2)。



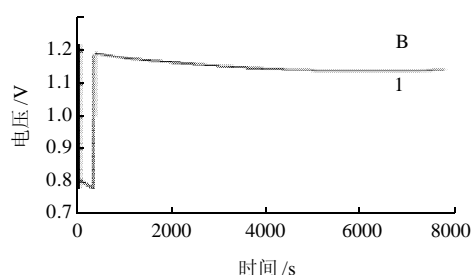


图1 葡萄糖-溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮体系(A)和溴酸钠-硫酸锰-硫酸-丙酮体系(B)

Fig.1 Nonlinear chemical fingerprints of glucose- $\text{BrO}_3^-$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -acetone system (A) and  $\text{BrO}_3^-$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -acetone system (B)

由1.3.2.1节可知,该反应包括7个基元反应,其中任何一个基元反应受到影响,其他都会跟着受到影响,所以,此体系是非常敏感的体系。即使是微小的不同,都可以通过该反应显现出来。而不同茶饮料往往含有上述不同的微量乃至宏量化学物质,有的像葡萄糖一样作为还原底物促使反应进行,有的则产生抑制,甚至发生中和、沉淀、自由基等反应,影响反应过程,使整个化学振荡反应发生变化,可获得形状及定量信息完全不同的 $E-t$ 曲线,即诱导曲线、振荡曲线、振荡波形及诱导时间、振荡周期、振荡幅度、振荡寿命等完全不同的 $E-t$ 曲线,即不同的非线性化学指纹图谱。

### 1.3.3 方法学考察

相似系统理论是用系统组成的要素及其特征来表述系统的相似度。非线性化学指纹图谱中的相似度是在某一参数信息确定时,以最低电位、最高电位、最高电位峰时间(即峰值时间)、诱导时间、起振电位、停振电位、停振时间、振荡周期、振荡寿命、最大振幅等的大小作为各相似要素的特征值,通过Matlab计算,来表征不同指纹图谱的整体相似程度<sup>[21]</sup>。

### 1.3.4 稳定性实验

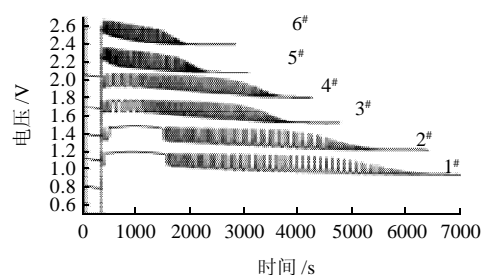
取康师傅冰红茶为供试品,分别在0、12、24h实验,检测指纹图谱,以3次实验的指纹图谱的参数的平均值为参照,每个图谱的整体相似度值分别为0.9987、0.9990、0.9992,结果表明,该供试品24h内稳定。

### 1.3.5 重复性实验

取康师傅冰红茶3份为供试品,平行测定3次,检测指纹图谱,考察该方法的重复性,以3次实验的指纹图谱的参数的平均值为参照,每个图谱的整体相似度值分别为0.9999、0.9995、0.9997,结果表明该方法具有良好的重复性,符合茶饮料等复杂样本指纹图谱的要求。

## 2 结果与分析

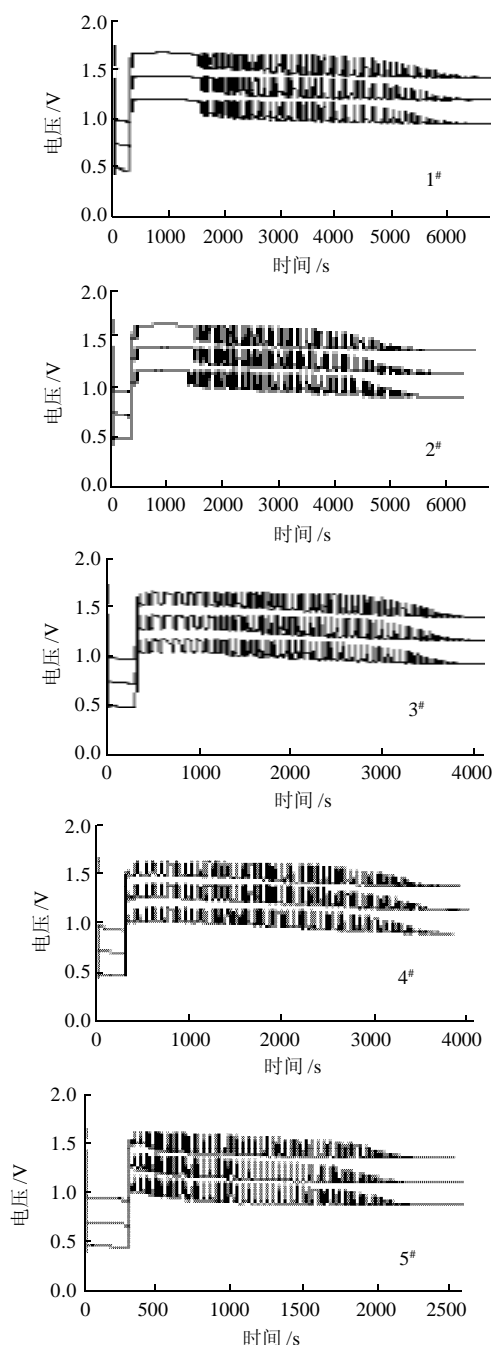
### 2.1 各种茶饮料的非线性化学指纹图谱的特征性及其重现性



1#~6#分别为康师傅绿茶、康师傅铁观音茶、康师傅乌龙茶、康师傅茉莉花茶、天喔冰红茶、统一冰红茶。检测用量11mL。下同。

图2 6种茶饮料的非线性化学指纹图谱

Fig.2 Nonlinear chemical fingerprints of six types of tea beverages



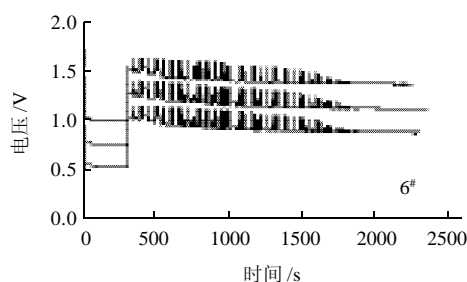


图3 6种茶饮料非线性化学指纹图谱的重现性

Fig.3 Reproducibility of the nonlinear chemical fingerprints of six types of tea beverages

不同的茶饮料具有不同的指纹图谱,有各自的特征性(图2),且重现性很好,见图3。利用这一性质,可以对不同的茶饮料进行鉴别。分别取康师傅绿茶、铁观音茶、茉莉花茶、乌龙茶、天喔冰红茶、统一冰红茶11mL,按1.3.1.1节方法进行实验,得到以上图谱3中的6条谱线,每种均平行测定3次,得到图3。由图2可以看出,不同的茶饮料——红茶、绿茶、乌龙茶、茉莉花茶、铁观音茶的非线性化学指纹图谱是不同的,且非线性化学指纹谱图形状差异较大;由图2中5号和6号样品可知,不同品牌的红茶——天喔冰红茶、统一冰红茶的非线性化学指纹图谱也不相同,但是形状差异较小,振荡寿命明显不同,统一冰红茶的振幅比天喔冰红茶略小。

对于非线性化学指纹图谱形状相差较大的,可以直接通过观察图谱得出结论,但是对于差异较小的,便需要根据相似度计算方法<sup>[21]</sup>,利用Matlab软件对其进行相似度计算来进一步确定。

表1 统一冰红茶与其他几种茶饮料的相似度

Table 1 Similarity of Uni-President ice black tea with other types of tea beverages

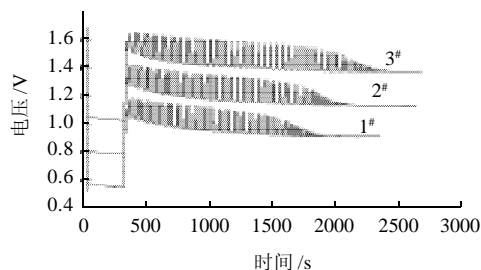
| 茶饮料 | 康师傅<br>绿茶 | 康师傅铁<br>观音茶 | 康师傅茉<br>莉花茶 | 康师傅<br>乌龙茶 | 天喔冰<br>红茶 | 统一冰<br>红茶 |
|-----|-----------|-------------|-------------|------------|-----------|-----------|
| 相似度 | 0.7093    | 0.7314      | 0.8008      | 0.8222     | 0.9078    | 0.9995    |

取不同批次的统一冰红茶11mL按1.3.1.1节方法进行实验,与图3中茶饮料的非线性化学指纹图谱的特征值进行相似度计算,见表1,结果表明:不同种茶饮料相似度小,相似度一般小于0.83;同种茶饮料相似度高,一般大于0.9,不同批次的同种茶饮料,相似度大于0.99。因此可以通过非线性化学指纹图谱及相似度计算,进行茶饮料的判断和鉴别。

## 2.2 掺杂了水的茶饮料的非线性化学指纹图谱

按1.3.1.2节方法进行实验,结果见图4。可以看出,水的含量越多,其振荡寿命越长。由此,可以判断是茶饮料中是否掺了水。如果有人企图向茶饮料中

掺水来谋取暴利,通过非线性化学指纹图谱可以简单快速的鉴别出来。



1#~3#分别是掺水0%、9.9%、18.2%的统一冰红茶样品。检测用量11mL。

图4 几种含量不同的统一冰红茶的非线性化学指纹图谱

Fig.4 Nonlinear chemical fingerprints of Uni-President ice black tea with different amounts of adulterated water

## 2.3 不同检测用量下统一冰红茶的非线性化学指纹图谱参数信息及变化规律

分别取6、7、8、9、10、11、12、13、14mL康师傅冰红茶,按1.3.1.3节进行实验,得到的定量信息如表2所示。可知,最大振幅、振荡周期、振荡寿命随着检测用量的增大而减小,而诱导时间却随着检测用量的增大而延长。

表2 康师傅冰红茶非线性化学指纹图谱的一些定量信息

Table 2 Quantitative information of the nonlinear chemical fingerprint of "Kangshifu" ice black tea

| 检测用量/mL | 诱导时间/s   | 最大振幅/V   | 振荡周期/s   | 振荡寿命/s    |
|---------|----------|----------|----------|-----------|
| 6       | 312.9093 | 0.206835 | 43.3968  | 2422.5222 |
| 7       | 318.6433 | 0.193176 | 34.30696 | 1929.6480 |
| 8       | 323.1720 | 0.173002 | 30.96016 | 1518.0160 |
| 9       | 333.7997 | 0.169781 | 26.41339 | 1260.7130 |
| 10      | 345.1805 | 0.142769 | 20.82289 | 1035.8420 |
| 11      | 405.8199 | 0.099928 | 19.492   | 773.9360  |
| 12      | 442.206  | 0.057773 | 14.73961 | 511.8306  |
| 13      | 454.7885 | 0.033316 | 11.91356 | 306.9743  |
| 14      | 466.4679 | 0.018283 | 11.69093 | 99.51101  |

经Matlab软件拟合,振荡寿命与检测用量有很好的函数关系,天喔冰红茶、统一冰红茶、康师傅茉莉花茶、康师傅绿茶、康师傅铁观音茶、康师傅乌龙茶的振荡寿命 $y/s$ 与检测用量 $x/mL$ 的关系分别为: $y = -1.585x^3 + 79.065x^2 - 1385.3x + 9830.7$ ;  $y = -8.2128x^3 + 265.73x^2 - 3033.3x + 13876$ ;  $y = -1.1346x^3 + 65.678x^2 - 1332.8x + 11587$ ;  $y = -0.29391x^3 + 36.072x^2 - 1212.5x + 15723$ ;  $y = -0.25842x^3 + 23.955x^2 - 793.23x + 11471$ ;  $y = -0.21622x^3 + 22.682x^2 - 703.3x + 8925.2$ 。

根据函数关系可推测不同检测用量时的振荡寿命;若是掺了水的已知样品,通过函数关系,根据振荡寿

命对应的检测用量,与实际用量相比较,可以测得含水量;若获得相同测试条件下某一未知茶饮料在某一检测用量下的非线性化学指纹图谱,除了结合已有的图谱以及相似度的计算进行判断是哪种茶饮料外,也可根据实验所得的振荡寿命及振荡寿命与检测用量的函数关系对未知茶试样的质量进行评价,振荡寿命长的,表明参与反应的活性成分含量相对较少。

### 3 结 论

非线性化学指纹图谱简单、快速、无需预处理,具有很好的特征性和重现性。不同的茶饮料的非线性化学指纹图谱直观形状差异显著,而同种不同产家生产的茶饮料指纹图谱(天喔冰红茶和统一冰红茶)整体形状大体相似,只是振荡寿命及振荡幅度有所差异。因此通过直观信息比较及相似度计算可鉴别不同的茶饮料,及掺了水的茶饮料。各种定量信息随检测用量的变化有一定的规律性,通过实验发现振荡寿命与检测用量成良好的函数关系,可根据其函数关系对茶饮料进行质量评价。将非线性化学指纹图谱的直观特征与整体相似度分析相结合,提供了一种能快速和准确鉴别茶饮料的全新方法。

关于非线性化学指纹图谱,不仅可以用来鉴别评价茶饮料,还可以鉴别其他如凉茶类饮料、酸奶、玉米汁、果珍等可以准确称取或量取的食品。下一步将更深入地研究其反应机理以及在其他领域如日化产品、农产品等方面的应用。

### 参考文献:

- [1] 朱小兰,陈波,罗旭彪,等. 高效液相色谱法测定茶叶中的茶氨酸[J]. 色谱, 2003, 21(3): 400-402.
- [2] 高小红,袁华. 茶氨酸的分析测试研究[J]. 氨基酸和生物资源, 2004, 26(2): 74-76.
- [3] 周国兰,刘晓霞,何萍,等. 茚三酮比色法测定茶叶中游离氨基酸总量方法的疑点研究[J]. 贵州茶叶, 2007(1): 24-25.
- [4] 侯冬岩,回瑞华,李铁纯,等. 黑茶挥发性化学成分的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 550-552.
- [5] 谭和平,陈丽,叶善蓉,等. 茶叶中氨基酸的测试方法概述[J]. 中国测试技术, 2007, 33(6): 1-4.
- [6] 刘晓庚. 荷移光度法测定茶及茶饮料中茶氨酸含量[J]. 食品科学, 2009, 30(12): 176-179.
- [7] 龚加顺,刘佩瑛,刘勤晋,等. 茶饮料品质相关成分的近红外光谱技术分析[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 135-140.
- [8] 刘海龙,吴希军. 荧光光谱检测技术在茶饮料成分分析中的应用[J]. 分析仪器, 2007(4): 36-38.
- [9] 郑颖,吴凤镔. 中药指纹图谱的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(1): 55-60.
- [10] 牛海霞. 基于多频脉冲电子舌的茶饮料区分辨识[J]. 食品工业科技, 2008, 29(6): 124-128.
- [11] 聂雪梅,刘仲明,张水华,等. 电子鼻及其在食品领域的应用[J]. 传感技术, 2004, 23(10): 1-3.
- [12] FIELD R T, KÖRÖS E, NOYES R M. Oscillation in chemical system. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system[J]. J Am Chem Soc, 1972, 94(25): 8649-8664.
- [13] FIELD R J, SCHNEIDER F W. Oscillating chemical reaction and nonlinear dynamics[J]. J Chem Educ, 1989, 66(3): 195-204.
- [14] TAYLOR A F. Mechanism and phenomenology of an oscillating chemical reaction[J]. Chaos, 2002, 27(4): 247-325.
- [15] PRJMAN J A, EPSTEIN I R, MCMANUS T J, et al. Convective effects on chemical waves. 2. Simple convection in the Iodate-Arsenous acid system[J]. J Phys Chem, 1991, 95(3): 1299-1306.
- [16] 张业中,安从俊,丁宗洲,等. 甲醛-乳酸-丙酮- $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{BrO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  振荡反应动力学分析研究[J]. 分析科学学报, 2004, 20(5): 468-470.
- [17] 张泰铭,梁逸曾,袁斌,等. 中药电化学指纹图谱的检测方法和条件因素[J]. 科学通报, 2007, 52(9): 1012-1120.
- [18] 张泰铭,梁逸曾,袁斌,等. 中药电化学指纹图谱的原理、特点和用途[J]. 科学通报, 2007, 52(13): 1513-1522.
- [19] ZHANG Taiming, LIANG Yizeng, YUAN Bin, et al. Determining method and conditional factors of electrochemical fingerprint of Chinese traditional medicine[J]. Chin Sci Bull, 2007, 52(16): 2190-2202.
- [20] ZHANG Taiming, LIANG Yizeng, YUAN Bin, et al. Principle, traits and functions of electrochemical fingerprint for distinguishing and evaluating Chinese traditional medicine[J]. Chin Sci Bull, 2007, 52(20): 2753-2765.
- [21] 方宣启,张泰铭,赵哲,等. 非线性化学指纹图谱技术在鉴别和评价甘草及其临床应用中的作用[J]. 科学通报, 2010, 55(17): 1661-11669.
- [22] FIELD R J, BOYD P M. Bromine-hydrolysis control in the cerium ion-bromate ion-oxalic acid-acetone Belousov-Zhabotinskii oscillator[J]. J Phys Chem, 1985, 89(17): 3704-3714.
- [23] 原春兰,李宗孝,冯贵颖. 果糖- $\text{BrO}_3^-$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -丙酮体系的振荡反应[J]. 西北农业大学学报, 1992, 20(3): 109-110.