

# 臺灣二〇〇六年國際科學展覽會

科 別：生物化學

作 品 名 稱：電位式茶品發酵度探針

學校 / 作者：國立岡山高級農業工業職業學校 蔡宗諺  
國立臺南第二高級中學 張 銘

# 目錄

作者簡介·····	I
中文摘要·····	1
英文摘要·····	2
壹、前言·····	3
貳、研究方法·····	7
參、結果與討論·····	9
肆、結論與應用·····	12
伍、參考文獻·····	13

## 作者簡介

蔡宗諺，民國 78 年 1 月 5 日生，今年高二，就讀國立岡山農工的生物產業機電科。一年級在學校實習 氣/油壓、工程圖學，通過氣壓丙級檢定，二年級有電子實習和可程式控制實習，希望能多參與一些研習及各種活動和比賽，讓自己學到更多領域的知識，也希望能在機械類和自動控制有更多的學習，期望在這方面的知識有進一步的發展。



張峯銘，民國 78 年 4 月 8 日生，目前就讀於國立台南二中二年級。國中就讀管樂班吹奏豎笛，國一暑假曾至英國倫敦遊學 50 天，國二時參加成大地理科營。高一通過全民英檢初級，目前通過中級初試，複試寫作未獲通過。對於科學的研究頗有興趣，於高一時參加成大物理營及校內科展（作品名稱：電極法加熱殺滅螞蟻之探討），高二上學期參加校內「遠哲科學營競賽」，這些活動與研習讓我對科學領域之探究更具樂趣，同時也培養我面對挑戰的信心與創意。



# 電位式茶品發酵度探針

## 摘要

茶品的發酵程度對其香氣與口感有決定性的影響，然而業界卻缺乏相關的客觀指標與其有效的量測方法。茶品發酵的主要化學過程是其兒茶素的氧化與聚合，這些茶單寧將隨著發酵過程逐漸由還原態轉變成氧化態。所以，不同發酵程度的茶，其氧化態單寧與還原態單寧的比將有所不同。這個比值預料可由氧化還原電位間接地量測得知。

本研究使用白金絲與銀/氯化銀參考電極為電極對來量測此氧化還原電位。量具則使用具高輸入阻抗(大於十億歐姆)的 pH 電極用電位計以取得茶汁中微弱的氧化還原電位訊號，可於十秒內取得高再現性(相對標準差小於 3%)的電位訊號所得到的電位訊號與發酵程度呈高度的線性相關(相關係數大於 0.9)。

# Potentiometric Probe for the Fermentation Degree of Tea

## Abstract

Degree of fermentation is pivotal for the aroma and the aftertaste of tea, but an objective scale and efficient evaluating methods are demanded for the important quality factor. Oxidation along with the polymerization of catechins is known to be the major chemical process during tea fermentation; the tea tannins will gradually change from their reduced forms to their oxidized formats. As the consequence, the ratio of oxidized tannins to reduced tannins will differ with the extent of fermentation. The ratio can be measured simply by the redox potential.

In the present study, we used a platinum wire and an Ag/AgCl reference electrode as the electrode pair to measure the redox potential. A pH meter with high input impedance (over Giga ohm) served as our voltmeter for the weak voltage signals retrieved from tea infusions. The measurement was quick (less than 10 second) and with good reproducibility (CV<3%). Several kinds of fermented tea including *Bih-Luo-Chuen*, *Wen-Shan-Bau-Joong*, *Bair-Haur-Oolong* and black tea were measured, the redox potential was linearly correlated with the degrees of fermentation ( $r^2>0.9$ ).

# 壹、前言

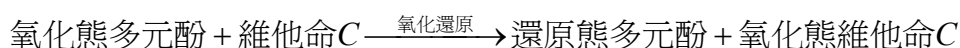
## 一、研究動機

據農委會的統計，台灣茶葉年產值約 38 億元，提供約 50,000 人的就業機會。台灣茶葉出口價格為進口的 6 倍，所以，「品質」是台灣加入 WTO 後，本土茶葉與進口茶葉的主要市場區隔。

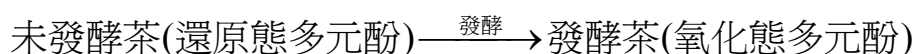
然而，茶品的品質卻一直以主觀的官能品評來決定，缺乏客觀的認定標準，容易造成市場的混亂，而降低本土茶葉競爭力。台灣茶以半發酵茶為主，發酵程度的控管應是茶品品管的第一步。所以，本研究的初期目標，就是開發出一實驗室外即可即時作發酵程度量測的「品質探針」系統，希望能推廣到各茶葉的產銷單位，以較客觀、嚴謹的方法確保台灣茶葉的永續發展。

## 二、使用氧化還原電位量測茶品發酵程度的想法

我們在喝紅茶前，常在茶裡擠入檸檬汁，這時會發現茶色變淡而澀味減輕了。這是因為檸檬汁中的維他命 C 將顏色較深的氧化態多元酚還原成顏色較淺而澀味較淡的還原態，是一種如下式的氧化還原反應：



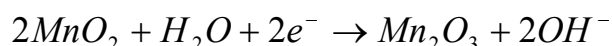
製茶時的發酵過程也有氧化反應的發生，所以全發酵茶的紅茶茶色較深而輕度發酵茶的包種茶茶色較淺。



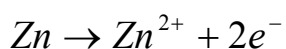
茶的發酵程度對茶的品管而言非常重要，但是業界並沒有一個明確的發酵程度指標，目前我們只能以茶色及風味概略地推測茶品的發酵程度，因此客觀性不夠。

然而由上式可知，從氧化態多元酚與還原態多元酚含量的比例可以量化發酵程度，所以利用某種氧化還原的量測方式或許可以找出相關，且方便量測的參數。

乾電池的電壓來源即是氧化還原反應所衍生的驅動力，我們稱之為電動勢。一般的圓筒型乾電池，其中心的正極(陰極)為碳棒，碳棒表面發生了如下的還原反應：



圓筒型乾電池的內裡為負極的鋅片，發生了如下的氧化反應：



上述的氧化還原對產生了一般電池的 1.5 伏特的驅動力。我們知道電池使用久了電動勢會持續下降，這是因為內部的化學物種逐漸消耗的緣故。所以，我們或許可以以電壓量測的方式測得「茶發酵時還原態多元酚的消耗情形」。

### 三、氧化還原電位量測系統與原理

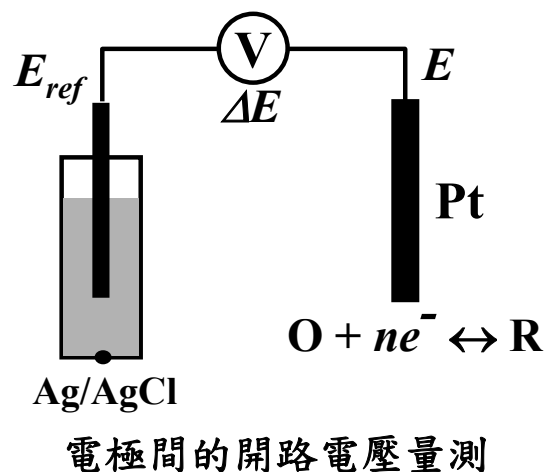
使用三用電表直接量測茶湯與清水的中氧化還原物種所引起的起電力，發現電壓量測值的再現性非常低。請教台大生物產業機電工程學系的生物感測研究室，得知量測系統需要作如下的改進措施：

1. 使用輸入阻抗較大的量具，避免量測時壓降所產生的誤差。
2. 使用可提供標準電位的電極，使量測值可供外界參考。
3. 使用鈍性金屬作反應電極，使實驗重複性提高。
4. 避免茶湯中溶氧、維他命 C、溫度等環境的干擾。

他們建議我們採取下列策略以增加量測的準確性：

1. 使用高輸入阻抗的 pH 電極用電位計。
2. 使用 Ag/AgCl 電極以提供標準電位。
3. 使用白金電極作反應電極。
4. 試圖找出不易受干擾而再現性佳的量測條件。

希望能組成如圖一所示的量測系統，即時反應茶品的發酵或氧化程度。



圖一、氧化還原電位量測系統示意圖

我們概略知道電池內部的氧化還原物種含量與其電壓有關，但是並不知道其間的量化關係。從大學化學教科書中[1]，查得氧化還原電位與化學物種有如下式的關係：

$$\Delta E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} = E^{o'} + 2.3 \times \frac{RT}{nF} \log \frac{[O]}{[R]}$$

式中：

$\Delta E$ ：所量測到的電壓

$E^{o'}$ ：實驗條件下的正規電位(formal potential)

$R$ ：氣體常數( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$ ：絕對溫度、 $n$  為電子轉移數

$F$ ：法拉弟常數( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )

$[O]$ ：氧化物濃度

$[R]$ ：還原物濃度

上式即為 Nernst equation (能斯特方程式)。

所以，所量測的電位或許可能成為茶品發酵程度的一個非常容易取得的參數。

#### 四、研究的構想與預期成果

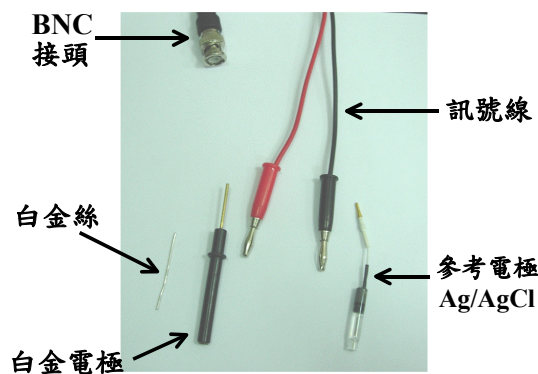


首先我們將使用熟知的氧化還原物種，以驗證量測系統的準確性。再實際使用家裡的茶品，找出一套再現性高的實驗步驟。按照此實驗步驟量測不同茶品，將所得資料作統計分析，以找出與發酵程度等品質的相關性。

## 貳、研究方法

### 一、實驗裝置

白金絲(直徑 1 mm × 4 cm)與 Ag/AgCl 參考電極(BAS 公司，美國)為台大生物產業機電工程學系生物感測實驗室所提供。pH 電極用電位計(SP-701，上泰，台灣)則借自國立岡山農工。BNC 連接線購自電子材料行，實驗裝置如圖二所示。



圖二、電位量測用電極等元件

### 二、標準氧化還原物種溶液的調製

分別將標準氧化物種的赤血鹽( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，Mw 329.25) 0.66g 與黃血鹽( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，Mw 422.39) 0.8448g 溶於磷酸緩衝液使成 0.2 M 溶液。上述的 0.1 M 磷酸緩衝液乃將 6.8 g 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Mw 136.09) 溶於約 300 ml 的去離子水使成 pH 約 4.6 的溶液，再溶入 1 g 的氫氧化鈉 (Mw 40.0) 並加去離子水使成 500 ml，此時的 pH 約 pH 6.8，是上述實驗室的常用標準緩衝液。

### 三、氧化還原電位量測

使用 BNC 連接線，將紅與黑色鱷魚夾分別夾住白金電極與 Ag/AgCl 參考電極後，插入茶湯，並將氧化還原電位由 pH 電極用電位計後方的 BNC 輸入端子輸入如圖三所示，紀錄穩定後的電壓讀值。



pH電極用電位計的BNC電壓輸入端子

圖三、pH 電極用電位計傳輸埠

### 四、茶葉樣品處理

準備 11 種發酵程度不同的茶葉，其發酵程度等資料由台大園藝系陳又人老師提供。於茶杯中先後放入 3 g 茶葉與 100 ml 的 RO(逆滲透)水，30 分鐘後倒出茶湯，利用量測所得電壓的差異，比對不同茶品發酵程度，以期求得兩者間之相關性。標準的紅茶與綠茶茶葉為立頓 (Lipton)公司的產品。

## 參、結果與討論

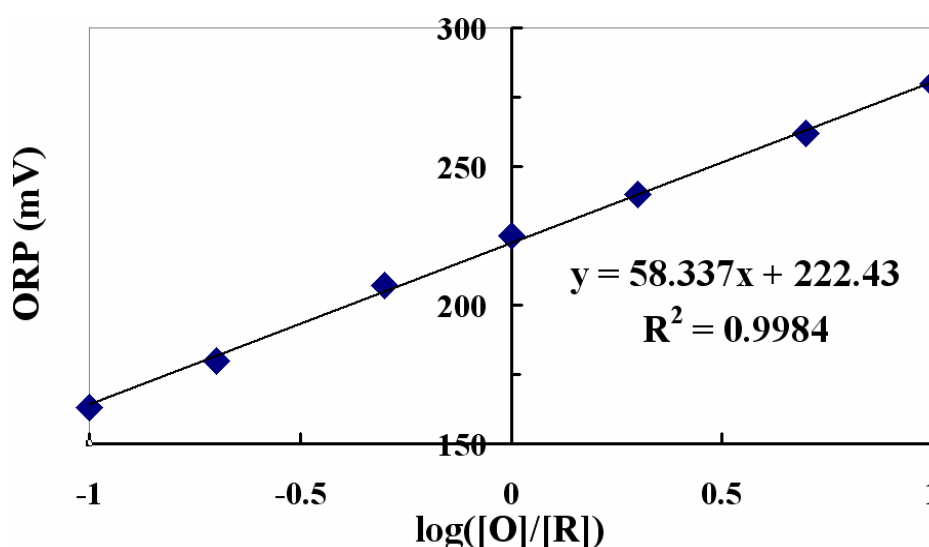
### 一、標準氧化還原物種溶液的電位探討

以磷酸緩衝液將標準氧化物種溶液稀釋成 20mM 的赤/黃血鹽溶液各 50mL，再如表一所示製備 7 種氧化還原物種比例之樣品溶液。

表一、不同[O]/[R]比例溶液調製作業一覽

[O]/[R] 氧化/還原物濃度比例	20mM 赤血鹽 (Fe <sup>3+</sup> )	20mM 黃血鹽(Fe <sup>2+</sup> )
0.1	1mL	10mL
0.2	2mL	10mL
0.5	5mL	10mL
1	5mL	5mL
2	10mL	5mL
5	10mL	2mL
10	10mL	1mL

所得到的氧化還原電壓讀值與氧化/還原物濃度比例的關係如圖四所示。



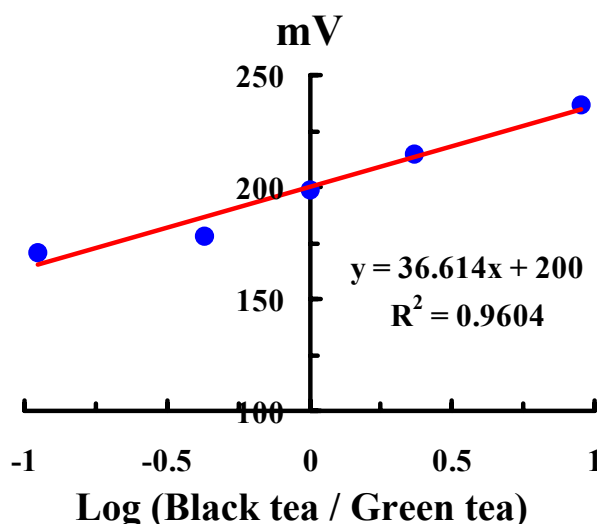
圖四、室溫(22.9°C)下氧化還原電壓(ORP) 與氧化還原物種摩耳數比的對數值呈線性關係。

將室溫代入能斯特方程式，可得理論斜率應為

$$Slope = 2.3 \times \frac{RT}{nF} = 2.3 \times \frac{8.314 \times 296}{1 \times 96500} \approx 0.0587 \text{ V} \approx 58.7 \text{ mV}$$

由此可知本系統能非常準確地量測出溶液的氧化還原電位。

接著，使用目前銷售量最大的立頓紅茶與綠茶，把其萃取液當成「標準氧化態與還原態單寧」作與圖一類似的測試，則得到如下結果。

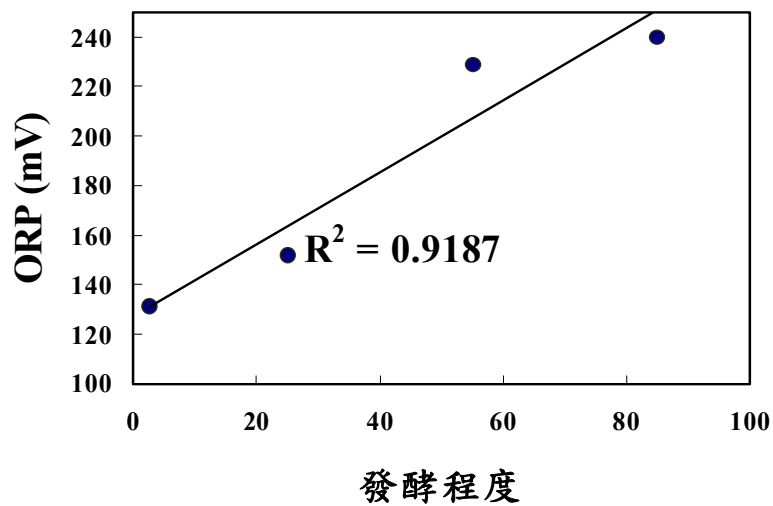


圖五、不同紅茶/綠茶混合比下的電位響應

結果顯示茶的發酵確實伴隨氧化還原反應，而其較理論值低的斜率意味著茶單寧的氧化還原反應可能涉及多電子轉移，且立頓紅茶與綠茶亦不可能視為 100% 發酵與為發酵茶品。然而，我們可以利用此線性極高的檢量線推測茶品的發酵程度。

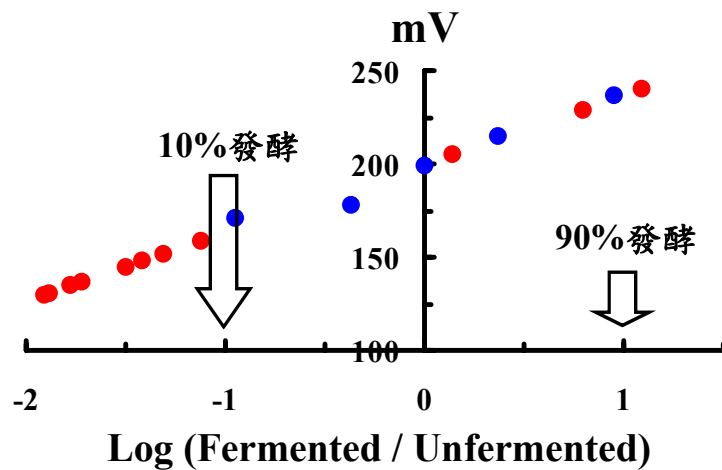
## 二、茶品測試結果

以上述信賴性極高的氧化還原電位量測系統測試 2.4 節中所準備的 4 種不同發酵程度的茶品溶出液，所得到的電壓讀值分別是碧螺春 131 mV、文山包種 152 mV、白毫烏龍 229 mV、紅茶 240 mV。使用線性迴歸，得知電壓讀值與發酵程度的相關係數高達 0.9 以上如圖六所示。上述茶品的發酵程度資訊由台大園藝系陳又人老師提供。



圖六、發酵程度與氧化還原電位的比較

雖然所得結果與陳又人老師所提供的發酵程度資料極為相關，然測試樣品略顯不足。我們進一步取得茶改場等相關單位的協助，系統地測試多樣樣品。



圖七、茶品發酵程度的推測

所得到的發酵程度資訊與茶改場專家的判定極為吻合。將來則計畫取得茶改場等相關單位的協助，系統地測試多樣樣品，並與這些茶品中單寧酸、胺基酸、維生素 C 等分析結果作統計分析，看看是否有明確的相關性。

## 肆、結論與應用

上述實驗證實了前言的基本假設：「茶品發酵伴隨氧化還原反應，而其發酵程度可由氧化還原電位推測之」。而由於系統的電壓參數能提供信賴度極高的茶品發酵度資訊，預料本探針系統將可以為國內產值龐大但市場混亂的茶品產業，提供一迅速、可靠的品管技術，並提升台灣農業加入 WTO 後的茶品競爭力。

## 伍、參考文獻

- 一、 行政院農業委員會茶葉改良場，製茶技術，台灣，行政院農業委員會茶葉改良場，2001。
- 二、 阮逸明，台灣的茶葉 1，台灣，稻田出版公司，2001。
- 三、 阮逸明，台灣的茶葉 2，台灣，稻田出版公司，2001。
- 四、 Atkins, P. W. The elements of Physical Chemistry. Oxford. 1996.



## 評語

此研究以氧化還原電位差異，測量氧化態單寧與還原態單寧之比值，根據這些數據推測藥品發酵程度，此研究須再努力考慮實驗控制組的測定，同時應考慮茶品出產時間因素。