

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0335-03

不同产地信息茶叶的红外光谱分析

李 光 赵艳丽 张荣香 赵晓辉 李晓苇 张连水

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 通过规范化的标准检测,制备样品并获取样品的标准红外光谱,分别得到了几种中国名茶的标准红外光谱图。为了更全面地了解这些茶叶的整体地域特征,建立了红外光谱分析的平均偏离方法,对光谱图进行了的直观分析,而且还探讨了平均偏离大小与茶叶产地纬度的关系。研究表明,产地纬度相近的茶叶,平均偏离小;产地纬度相差大的茶叶,平均偏离大。因此茶区的海拔高度和纬度与茶叶的产地信息有着密切关系,平均偏离有可能成为分析茶叶产地信息的强有力的方法。

关键词 红外光谱; 平均偏离; 茶叶产地; 纬度

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0335

IR Spectra Information Analysis of Different Tea Producing Area

Li Guang Zhao Yanli Zhang Rongxiang Zhao Xiaohui Li Xiaowei Zhang Lianshui

(The college of Physical and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract By standards testing (the sample standardization and the measure standardization), the standard IR spectras of the china famous teas were obtained. In order to investigate the overall characteristics of tea producing area, a visual, simple method (average deviation) on the IR spectra to analyze the relation between the average deviation and the latitude of several typical standard teas is devised. The result shows that: the average deviation of the tea with similar latitude and altitude is very small; On the contrary, the average deviation is considerable. There are affinities between the altitude and latitude of the tea producing areas and the average deviation of their IR spectrum, the average deviation is possible to be a using method to analyze the information of the tea producing area.

Key words infra-red spectroscopy; average deviation; the tea producing area; latitude

1 引 言

茶与咖啡、可可齐名,是世界三大饮品之一^[1]。随着茶叶制品的产量和贸易量的不断增加,对茶叶的产地和质量分析提出了更高的要求。国内外茶叶品质、产地和质量鉴定多采用感官评定,感官评定的结果受人为因素和外界环境的干扰很大,影响到结果的客观性;化学方法虽然能够准确地鉴别茶叶,但是繁琐的步骤和昂贵的费用使它不能应用到茶叶的快速鉴定上^[2~4]。因此,快速准确地鉴别名优茶的品质、产地是当前茶叶行业面临的一项重要任务。

傅里叶变换红外光谱具有准确、简便、快速的特点^[1~7],为鉴别茶叶产地及质量控制提供了一种有效的手段。目前,对快速识别茶叶产地、种类及真伪的研究虽然处于起步阶段,但是已有大量文献报道

集中在近红外光谱法的探讨中,例如:利用偏最小二乘法(PLS)、基于径向基函数神经网络(RBFN)、主成分回归(PCR)等方法^[4~8]检测和分析茶叶中品质成分含量;利用模式识别中的判别分析法、马氏距离法、皮尔森关联等方法对被测样品的归属进行判别分析^[7~11]。

我们认为茶叶的生物特征(种属、细胞类别和成分等)是相似的,故其红外光谱极其相似,但由于生长的环境(温度、纬度、高度等因素)的差异导致红外光谱出现区别,这些区别可以用光谱曲线的差异来分析 and 表征。因此我们利用相似学中的曲线相似的分析方法——平均偏离方法分析不同茶叶红外光谱的平均偏离大小,并建立平均偏离大小与茶叶产地纬度的关系。

基金项目: 国家科技部(2006BAK02A17)和河北省自然科学基金专项(08B009)资助课题。

作者简介: 李 光(1971—),男,博士,副教授,主要从事生物光谱方面的研究。E-mail: lgbiophy@hotmail.com

2 材料和方法

2.1 原材料和产地纬度

西湖龙井(纬度 $30^{\circ}27''$)、洞庭碧螺春(纬度 $31^{\circ}2''$)、信阳毛尖(纬度 $31^{\circ}50''$)、苍南龙井(纬度 $27^{\circ}22''$)、黄山毛峰($30^{\circ}29''$)、君山银针($29^{\circ}37''$)、泉州铁观音($24^{\circ}9''$)、安溪铁观音($25^{\circ}06''$)、台湾乌龙($24^{\circ}07''$)、云南普洱($23^{\circ}87''$)。

2.2 实验仪器

ThermoNicolet380 傅里叶红外光谱仪, 附带 EZ OMNIC 软件, 美国 Thermo Electron 公司出品, 波数范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 11 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 检测器: DTGS, 实验环境温度 $16\sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度 $20\%\sim 80\%$ 。

压片机: 美国 Thermo Electron 公司出品, 随机附件。

电热恒温鼓风干燥箱: 上海新苗医疗器械制造有限公司 DHG-9003BS-III 型。

磨碎机: 北京环亚天元机械技术有限公司 RT-08 型。

2.3 样品制备

红外光谱的特征谱带的位置、强度和形状会随着测定的状态、制样方法而发生变化, 利用红外光谱进行分析研究工作时, 样品制备的好与坏、方法合适与否占有十分重要的地位。因此, 选择合适的制样条件, 对于提高测量精度具有重要意义。

将标准茶叶样品在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重, 放入粉碎机中粉碎, 过 160 目筛, 取 2 mg 试样与 300 mg 已干燥的溴化钾粉末混合研磨 10 min , 然后将研磨好的混合物压片留待测定。实验时, 保持室内的温度和湿度基本一致。

3 结果与分析

按相似学理论, 两条光谱或曲线相似与否与它们的绝对空间距离没有直接联系, 即无论它们是交叠还是有一定的空间距离, 在整体上都将有极大的相似度。两条相似的红外光谱图, 它们的区别可能只体现于某些特征峰上存在差距。对于生物样品的红外光谱, 由于特征峰的差别非常小, 利用常规的距离分析可能会造成用整条谱线的差距(一个大数值)来表征特征峰的差距(一个小数值)。因此, 能更好地表征相似度的是两条光谱或曲线整体上有大程度的偏离, 即把两条谱线的整体差距平均分配到光谱或曲线的各点上, 再将谱线的实际距离减去这个

平均距离, 得到两条谱线仅与特征峰的差距相关的数值, 即平均偏离。

相关性分析中着重讨论谱线数据间的相似程度, 即相关系数越大, 谱线越相似, 而平均偏离则重点突出两条谱线的偏离程度, 它能更好的表征两条谱线的区别, 且平均偏离越大, 相似度越小。平均偏离的数学表达式为

$$S = \sum_{i=1}^n |x_i - y_i|, \quad (1)$$

$$\delta = \sum_{i=1}^N \frac{||x_i - y_i| - S/N|}{N}, \quad (2)$$

式中 x_i 和 y_i 分别是两条光谱各点处的吸光度值, S 和 δ 分别是两光谱之间的整体偏离和平均偏离。平均偏离越小, 则越相似。

按上述方法对测量的红外光谱数据进行平均偏离分析。选取其中一种产地茶叶作为参照, 按产地的纬度高低进行分析。选取参照茶叶的方法是根据中国茶叶产地地域的分布特征, 选取的茶叶产地位于所有样本茶叶产地中间位置, 这样不会因为产地差异过大造成数据的失真。因为苍南龙井其产地纬度在 $27^{\circ}22''$, 位于福建茶区和江浙茶区中间, 故选取苍南龙井为参照。

如图 1 所示, 得到不同产地茶叶其平均偏离大小与产地纬度有很强的关系, 但是随茶叶参照的不同, 其平均偏离的大小也不同。在图 1 中, 参照茶叶为苍南龙井, 以此为界, 随纬度的减少(产地间距离的增加)平均偏离数据增加; 随纬度的增加(产地间距离的增加)平均偏离数据亦增加。因此我们认为产地间距离的大小与茶叶红外光谱的平均偏离有直接的关系, 产地纬度相近的茶叶, 平均偏离小; 产地纬度相差大的茶叶, 平均偏离大。西湖龙井与洞庭碧螺春产地的海拔、纬度均相近, 其平均偏离较小为

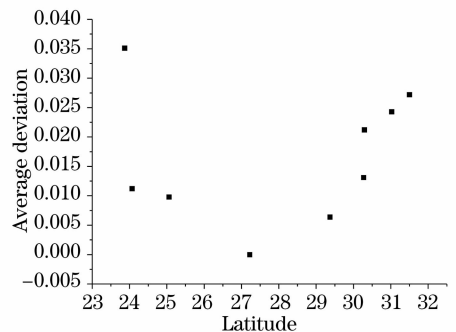


图 1 不同茶叶间的平均偏离与纬度的关系

Fig. 1 Relation between the average deviation and the latitude of different teas

0.0102。台湾与福建隔海相望,纬度接近,故台湾乌龙与安溪铁观音的平均偏离小为 0.0081。西湖龙井与云南普洱的产地不仅纬度相差大,而且海拔相差巨大,所以造成的平均偏离特别大为 0.0226。因此茶区的海拔高度和纬度与茶叶的产地信息有着密切关系,平均偏离有可能成为分析茶叶产地信息的强有力的方法。

参 考 文 献

- 1 Li Aigu, Hu Zixiang. *The Culling and Distinguish of Tea* [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 2003. 3~54
李爱国,胡子祥. 茶叶甄选与鉴别[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2003. 3~54
- 2 Zhang Yueling. Preliminary construction of NIR calibration model green tea qualities[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006. 15~34
张月玲. 绿茶品质相关成分的近红外定标模型的初步建立[D]. 杭州: 浙江大学, 2006. 15~34
- 3 Xia Xianming, Ding Ning. Determination of quality components in green tea by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Chin. J. Analytical 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
- 4 H Schulz, U H Engelhardt, A Wengent *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
- 5 Jiang Ying. The measure method of water during flower tea facture by FTIR[J]. *China Tea*, 2003, **25**(5): 24~25
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
- 6 J Luypaert, M H Zhang, D L Massart. Feasibility study for the using near infrared spectroscopy in the qualitative and quantitative of green tea[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **478**(2): 303~312
- 7 Gong Jiashun, Liu Peiying, Liu Qinjin *et al.*. Determination of quality-related constituents of tea drink by near-infrared spectroscopy[J]. *Food Science*, 2004, **25**(2): 135~140
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
- 8 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
- 9 Xu Liheng, Lü Jin, Lin Min *et al.*. NIR spectrometric analysis of 3 kinds of main components in teas a rapid method of qualification of tea[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis—Part B: Chemical Analysis*, 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
- 10 Chen Huacai, Lü Jin, Chen Xingdan *et al.*. Near infrared spectroscopic model for determinating total catechin in tea polyphenol powder based on radical basis function network[J]. *Optics and Precision Engineering*, 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
- 11 Lin Miao, Wu Pingping. *The Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy* [M]. Beijing: China Environment Science Press, 1991. 3~118
林 淼,吴平平. 实用付里叶变换红外光谱学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 3~118