

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0366-05

# 茶叶红外光谱的阵列相关系数特性分析

张荣香 张世红 李 光 赵晓辉 张连水

(河北省光电信息材料重点实验室 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

**摘要** 研究了红外光谱在茶叶品质鉴别中的应用。利用傅里叶红外光谱仪测得了特级铁观音、特级龙井和生饼普洱三种典型茶叶的标准红外光谱图,通过谱图的直观分析发现各种茶叶的红外吸收均可以分为几个大的区域,并且茶叶的主体成份相似导致谱图具有一定的相似性,因此直观上很难将各谱图区分。为了强调特征部分的比对,更好地显示出不同种类茶叶之间的差异,借助数学方法和计算机程序对这几种茶叶谱图的多波段阵列相关性进行了分析,发现在指纹区内的  $1130\sim 1570\text{ cm}^{-1}$  波数范围中几种茶叶的相关系数比整体波数范围以及其他能有效表征茶叶成份特征的波数范围内小,即所反映的此范围内的指纹信息更明显,更容易判断结构特征的细微变化,利用此波数范围可以对三种茶叶进行区分和判别。

**关键词** 光谱学; 相关系数; 红外光谱; 茶叶; 鉴别

中图分类号 O433 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0366

## The Characteristic Analysis of Correlation Coefficient Array for Infrared Spectra of Tea

Zhang Rongxiang Zhang Shihong Li Guang Zhao Xiaohui Zhang Lianshui

(Key Laboratory of Photo-Electricity Information Materials of Hebei Province, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

**Abstract** The application of infrared spectral on quality identification of tea is studied. The standard infrared spectra of special grade tieguanyin, special grade Longjing and fresh Pu'er typical tea are respectively measured by Fourier transform infrared spectrometer. By the visual analysis on the infrared spectra it is found that the infrared absorptions of several kinds of tea can all be divided to several big areas, furthermore the spectra are similar induced by the similar of primary contents of tea. So it is difficult to visual distinguish the different spectra. In order to emphasize the contrast of character parts, better display the discrepancy of different kinds of tea, in virtue of mathematical method and computer program the array relativity of spectra is analyzed. The results show that the correlation coefficients of several kinds of tea in the region of wavenumber  $1130\sim 1570\text{ cm}^{-1}$  which belongs to the fingerprint region are smaller than the whole and other regions of wavenumber that can effectively sign the component character of tea, that is the reflected fingerprint information in this region is more obvious, the small change of structure character is more easily judged. The three kinds of tea can be distinguished by this region of wavenumber.

**Key words** spectroscopy; correlation coefficient; infrared spectral; tea; identification

## 1 引 言

茶叶是当今世界消费量最大的饮料之一,它和咖啡、可可并称世界三大无酒精饮料<sup>[1]</sup>。作为一种日常饮料,其营养、保健和药用价值历史悠久,具有重要的经济和社会价值。中国是茶叶的故乡,盛产许多品种的茶叶。目前中国的茶叶市场相对混乱,

快速鉴别茶叶的真伪、掺杂对于维护中国茶叶品牌,提高茶叶品质有着直接的现实意义。

传统的茶叶识别方法是感官评定法和化学方法。其中,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识别茶叶,但是按照茶叶国家检测标准测

**基金项目:** 国家科技支撑计划课题子课题(2006BAK02A17)和河北大学博士后基金资助课题。

**作者简介:** 张荣香(1981—),女,讲师,主要从事光与物质相互作用等方面的研究。E-mail: zrx@hbu.edu.cn

定影响茶叶品质的各个化学成份的含量,操作繁琐,而且所需时间较长<sup>[2]</sup>。故繁琐的步骤和昂贵的费用使它不能应用到茶叶的快速识别上。长期从事茶叶科学研究的陈宗懋院士指出:“加入 WTO 后,茶叶市场开放度不断提高,我国茶叶要增强竞争力,必须依靠科技创新,提高茶叶科技含量。”

红外光谱的“指纹”特性使其在多种物质的品质分析和质量控制中扮演着重要角色<sup>[3~6]</sup>。茶叶是一个复杂的混合体系,所含化合物的响应信号相互叠加,使得其红外光谱具有难以解析的复杂性。但不同品种的茶叶、不同产地、不同加工工艺和贮存条件,导致茶叶产品在化学组成及含量、各组分的相互配比之间存在差异<sup>[7]</sup>,其红外光谱就具有细微的特征性。借助这种差异,结合数学和计算机方法就可以实现茶叶品质的快速识别。由于中红外光谱区的基频振动是红外光谱中吸收最强的振动,所以该区最适于进行红外光谱的定性和定量分析。习惯上把中红外光谱法简称为红外光谱法。20 世纪 90 年代后期以来,相继出现了将红外光谱法与数学分析方法有机地结合应用于中药鉴定的若干报道,其系列成果令人信服地向世人展示<sup>[4~6, 8]</sup>。茶叶与药材虽然同属于植物样品,具有相似的情形,但是红外光谱法在前者应用中的研究报道较少。

本工作分析了三种不同种类茶叶的红外光谱在不同波数范围内的相关系数,得到了反映其相关性的最佳波数范围,为建立一种茶叶快速鉴别的新技术打下了基础。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

样品制备的简易流程如图 1 所示,将标准茶叶样品在 40 ℃ 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(此操作在红外灯下进行),然

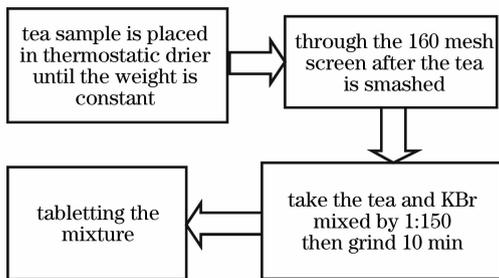


图 1 样品制备的简易流程

Fig. 1 Simple flow of sample preparation

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。

实验中所用电热恒温鼓风干燥箱为上海新苗医疗器械制造有限公司生产的 DHG-9003BS-III 型;磨碎机为北京环亚天元机械技术有限公司生产的 RT-08 型;压片机为美国 Thermo Electron 公司出品。

### 2.2 标准红外光谱获取

实验中所用红外光谱仪为美国 Thermo Electron 公司出品的 ThermoNicolet380 傅里叶红外光谱仪(FTIR),附带 EZ OMNIC 软件,波数范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数:11 次,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,检测器:DTGS,实验环境温度为 16~27 ℃,湿度:20%~80%。将压好的片置于红外光谱仪的测定窗口固定位置,按照设定的仪器条件,在 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内扫描。通过 DTGS 检测器检测样品的吸收强度,绘制出相应的样品的红外光谱图。

为了减弱以至于消除各种非目标因素对光谱信息的影响,我们针对待定的光谱测量和样品体系,对测量的光谱进行了平滑、有选择性的基线校正和归一化预处理。

图 2 所示是获取样品标准红外光谱的简易流程。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定上述压片的红外光谱,每个样品重复 10 次,对每次获取的红外光谱依次进行上述预处理。样本均值是总体数学期望的有效估计量,由统计学原理可知光谱数据通过均值处理,可以消除系统误差,实现提高评价所得的检测精度<sup>[9]</sup>。因此,我们要求出这些经预处理后的红外光谱的均值曲线,并将其作为该样品的标准红外光谱。若这些经处理后的红外光谱中存在

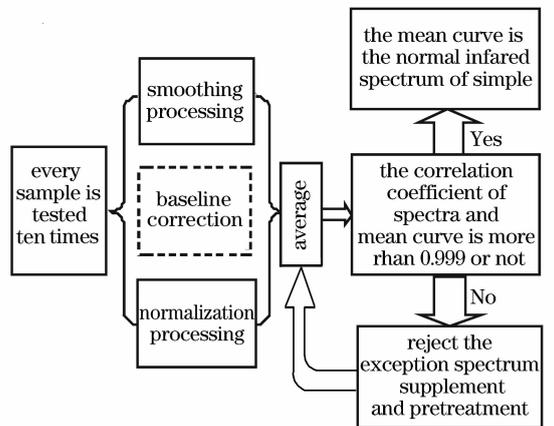


图 2 获取样品标准红外光谱的简易流程

Fig. 2 Simple flow for obtaining standard infrared (IR) spectroscopy of sample

与均值曲线偏离较大的光谱(其与均值曲线的相关系数低于 0.999),则应将其剔除并及时补测,然后对补测的光谱同样进行预处理,再重新求出这些红外光谱的均值曲线,直至每条光谱与均值曲线的相关系数均达到 0.999 以上,这时所得到的均值曲线即为样品的标准红外光谱。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同种类茶叶的标准红外光谱

图 3 所示是特级铁观音、特级龙井和生饼普洱茶的标准红外光谱。由图可见,虽然三种茶叶种类不同,但主体成份相似使得它们的标准红外光谱的峰形、峰位及强度彼此相似,在  $3388\text{ cm}^{-1}$ 、 $2924\text{ cm}^{-1}$ 、 $1643\text{ cm}^{-1}$ 、 $1527\text{ cm}^{-1}$ 、 $1447\text{ cm}^{-1}$ 、 $1358\text{ cm}^{-1}$ 、 $1233\text{ cm}^{-1}$ 、 $1154\text{ cm}^{-1}$ 、 $1047\text{ cm}^{-1}$  和  $540\text{ cm}^{-1}$  波数附近都有明显波峰,且各图谱峰形相似。因此,直观上很难将各图谱区分,无法对这三种茶叶进行有效的判定,需要借助其它方法对这三种茶叶的图谱进行进一步分析。

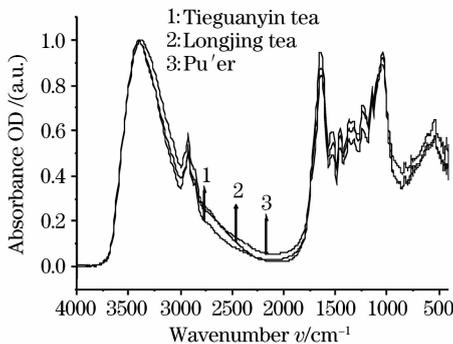


图 3 三种茶叶的标准红外光谱

Fig. 3 Standard IR spectroscopy of three kinds of tea

#### 3.2 不同种类茶叶标准红外光谱的阵列相关性

##### 3.2.1 相关性分析方法

茶叶不仅是一个复杂的混合物体系,而且数量之大,品种之多,所含各化合物吸收强度的叠加,使得其谱图具有难以解析的复杂性,又因大多数茶叶的主体成分相似,均含有茶多酚和氨基酸等物质,因此谱图又具有一定的相似性。如何区分这些相似而又复杂的谱图,是方法学研究中一个关键的技术难点。采取相关性分析,用数值来表征光谱的差别。

模式识别根据“物以类聚”的原则,可将性质、特征或变量相似的样本聚为一类。样本相似性的大小可用相关系数来表示<sup>[10]</sup>。设两样本 A、B 分别由红外光谱的  $n$  个吸光度构成,即  $A = A(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ ,  $B = B(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n)$ ,则它们的相关系数定

义为:

$$R_{A,B} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)(y_i - y_0)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2 \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2}}$$

式中  $x_0$  和  $y_0$  分别为 A、B 两样本中吸光度的平均值,  $R_{A,B}$  越接近于 1,则越相似,越接近于 0,则相异性越大。

利用 MATLAB 编程快速求解不同茶叶红外光谱之间的相关系数,借助其可以判别两红外光谱的相似程度,进而可以鉴别茶叶的真伪和种类。

##### 3.2.2 整个波数范围内的阵列相关性分析

不同茶叶的生长环境、采摘时间及制作工艺等不同,所含有有机化合物种类及相对含量也有所不同,这些会反映在茶叶红外光谱某些特征峰的形状和强度差异上。但是,如前所述茶叶光谱具有难以解析的复杂性并且各图谱整体轮廓相似,直观上难于快速区分。在利用相关性进行红外光谱比对时,若全部考虑,则可能会因引进了较多的不可比数据而降低了相似系数的差异,为了强调特征部分的比对,更好地显示出不同等级之间的差异,需要采用多波段的阵列相关系数比对法<sup>[11]</sup>。

如图 4 所示,本文将  $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$  的整个中红外光谱区分为三段,第一段是  $400 \sim 850\text{ cm}^{-1}$ ,第二段是  $850 \sim 1760\text{ cm}^{-1}$ ,第三段是  $1760 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。这种波数范围划分方法主要是依据图 4 中不同波数区域内各样品的光谱差异大小而划定的。在第一段和第三段范围内,由光谱的直观分析可知各样品光谱的整体轮廓相似,而在第二段范围内,各光谱间存在一定差异。这种区域划分方法,能够更好地突出在特定波数范围内光谱之间的区别。

通过相关性分析,可以得到不同种类茶叶的红

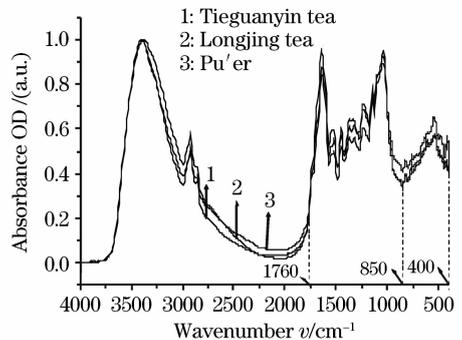


图 4 三种茶叶的标准红外光谱分区图

Fig. 4 Divisional plots of standard IR spectroscopy of three kinds of tea

外光谱在不同波数范围内的相关系数,结果如表 1 所示。

表 1 不同波数范围内的相关系数

Table 1 Correlation coefficients in the different regions of wavenumber

(a) 波数范围: 400~4000  $\text{cm}^{-1}$

(a) Region of wavenumber: 400~4000  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9926	0.9913
Tieguanyin	0.9926	1.0000	0.9958
Pu'er	0.9913	0.9958	1.0000

(b) 波数范围: 400~850  $\text{cm}^{-1}$

(b) Region of wavenumber: 400~850  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9884	0.9542
Tieguanyin	0.9884	1.0000	0.9614
Pu'er	0.9542	0.9614	1.0000

(c) 波数范围: 850~1760  $\text{cm}^{-1}$

(c) Region of wavenumber: 850~1760  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9744	0.9704
Tieguanyin	0.9744	1.0000	0.9936
Pu'er	0.9704	0.9936	1.0000

(d) 波数范围: 1760~4000  $\text{cm}^{-1}$

(d) Region of wavenumber: 1760~4000  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9935	0.9955
Tieguanyin	0.9935	1.0000	0.9979
Pu'er	0.9955	0.9979	1.0000

由表 1 可以看出,在不同波数范围内不同种类茶叶的相关系数是有差别的,相关系数越小,说明茶叶的光谱差异越大,即茶叶种类的区别越明显。表 1 说明 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  全波数范围和 1760~4000  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的相关系数较大,不适宜分析不同种类茶叶间的相关性。400~850  $\text{cm}^{-1}$  和 850~1760  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的相关系数较小,但是由图 4 所示光谱图可知,在 400~850  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内,不同种类茶叶的红外光谱谱图比较简单而且基本一样,相关系数小可能是由于基线的不同造成的。此波数范围小而且波形简单,包含的茶叶成份信息少,不适宜用来表征茶叶的特征,没必要校正基线。所以不能用此波数范围内的相关性来判别茶叶。因此能反映三种茶叶相关性的最适宜的波数范围是 850~1760  $\text{cm}^{-1}$ ,其绝大部分属于红外光谱的指纹区。在红外光谱中,波数范围在 400~1500  $\text{cm}^{-1}$  的光谱区常被称为指纹区,指纹区的红外吸收光谱很复杂,能反映分子结

构的细微变化。每一种有机化合物在该区谱带的位置、强度和形状均不相同,如人的指纹一样,可用于认证有机化合物。此外,该区还有一些特征吸收峰,有助于鉴定官能团。

### 3.2.3 850~1760 $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的阵列相关性分析

由前可知,在上述几个波数范围内能反映三种茶叶相关性的最适宜的波数范围是 850~1760  $\text{cm}^{-1}$ 。为了能进一步更精确地找到反映三种茶叶相关性的最佳的波数范围,我们需要对其进一步地划分,如图 5 所示我们把它划分为三段,第一段是 850~1130  $\text{cm}^{-1}$ ,第二段是 1130~1570  $\text{cm}^{-1}$ ,第三段是 1570~1760  $\text{cm}^{-1}$  通过相关性分析,可以得到不同种类茶叶的红外光谱在上述三个波数范围内的相关系数,结果如表 2 所示。

表 2 850~1760  $\text{cm}^{-1}$  内不同波数范围内的相关系数

Table 2 Correlation coefficients in the different regions of wavenumber in 850~1760  $\text{cm}^{-1}$

(a) 波数范围: 850~1130  $\text{cm}^{-1}$

(a) Region of wavenumber: 850~1130  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9992	0.9986
Tieguanyin	0.9992	1.0000	0.9988
Pu'er	0.9986	0.9988	1.0000

(b) 波数范围: 1130~1570  $\text{cm}^{-1}$

(b) Region of wavenumber: 1130~1570  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9496	0.9508
Tieguanyin	0.9496	1.0000	0.9796
Pu'er	0.9508	0.9796	1.0000

(c) 波数范围: 1570~1760  $\text{cm}^{-1}$

(c) Region of wavenumber: 1570~1760  $\text{cm}^{-1}$

	Longjing	Tieguanyin	Pu'er
Longjing	1.0000	0.9926	0.9959
Tieguanyin	0.9926	1.0000	0.9974
Pu'er	0.9959	0.9974	1.0000

由表 2 可知,在 1130~1570  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内,特级龙井与特级铁观音,生饼普洱的相关系数分别为 0.9496,0.9508;特级铁观音与生饼普洱的相关系数为 0.9796,均小于其它波数范围的相关系数,而且也小于表 1 所示的 850~1760  $\text{cm}^{-1}$  整个波数范围内的相关系数。而相关系数越小,说明茶叶的光谱差异越大,即茶叶种类的区别越明显。所以 1130~1570  $\text{cm}^{-1}$  波数范围所反映的指纹信息更明显,更容易判断结构特征的细微变化,是反映三种茶

叶相关性的最佳波数范围。

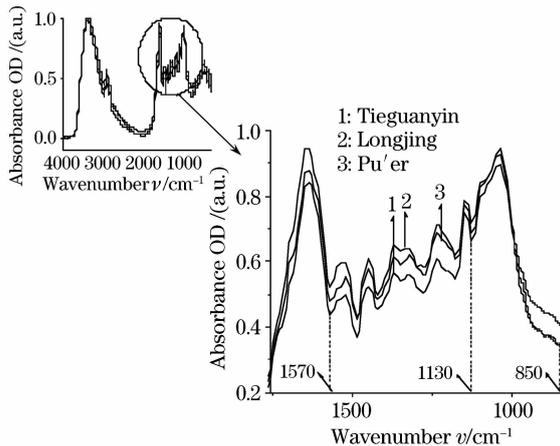


图5 三种茶叶在850~1760  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围的标准红外光谱分区图

Fig. 5 Divisional plots of standard IR spectroscopy of three kinds of tea in the region of 850~1760  $\text{cm}^{-1}$

## 4 结 论

利用红外光谱技术及相关性分析方法对三种名优茶的检测及鉴别进行了基础性及其可行性研究。利用傅里叶红外光谱仪检测了特级铁观音、特级龙井和生饼普洱茶的标准红外光谱图。通过对光谱图的直观分析发现由于茶叶主体成分相似使得三种茶叶的标准红外光谱的峰形、峰位及强度彼此相似。在3388  $\text{cm}^{-1}$ 、2924  $\text{cm}^{-1}$ 、1643  $\text{cm}^{-1}$ 、1527  $\text{cm}^{-1}$ 、1447  $\text{cm}^{-1}$ 、1358  $\text{cm}^{-1}$ 、1233  $\text{cm}^{-1}$ 、1154  $\text{cm}^{-1}$ 、1047  $\text{cm}^{-1}$ 和540  $\text{cm}^{-1}$ 波数附近都有明显波峰,且各图谱峰形相似。因此,直观上很难将各图谱区分,无法对这三种茶叶进行有效的判定。进一步借助数学和计算机方法对这三种茶叶图谱在不同波数范围内的相关性进行了分析。结果表明在红外光谱指纹区内的1130~1570  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围中三种茶叶间的相关系数比其它能有效表征茶叶成份特征的波数范围内小,即所反映的此范围内的光谱图差别大,更容易判断结构特征的细微变化,因此此波数范围是鉴别三种茶叶的最佳波数范围。该检测方法样品前期处理简单、取样量少、对环境无污染并且可以实现快速检测,而且利用数学和计算机分析方法可以对所获取的光谱图进行快速准确地鉴别和区分。研究结果为红外光谱法在茶叶领域中的拓展及快速准确鉴别茶叶提供了一种新思路。

## 参 考 文 献

- Li Aiguo, Hu Zixiang, Pang Binfei *et al.*. *Selection and Identification of Tea* [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 2003. 1~12  
李爱国,胡子祥,庞彬妃等. 茶叶甄选与鉴别[M]. 成都:四川科学技术出版社, 2003. 1~12
- Zhang Yueling. Preliminary construction of NIR calibration model for green tea qualities[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2006. 18~20  
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]. 浙江:浙江大学, 2006. 18~20
- Guo Liyan, Liu Gang, Song Dingshan *et al.*. FT-IR study of the mushrooms *auricularia auricular*, *boletus aereus* and *tremella fuciformis*[J]. *J. Yunnan Normal University*, 2005, **25**(3): 48~50  
郭丽艳,刘刚,宋鼎珊等. 黑木耳、银耳、黑牛肝菌的红外光谱研究[J]. 云南师范大学学报, 2005, **25**(3): 48~50
- Tang Yanfeng, Zhang Zhuoyong, Fan Guoqiang. Identification of rhubarb samples based on IR spectra by using takagi-sugeno Fuzzy systems[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(4): 521~524  
汤彦丰,张卓勇,范国强. 红外光谱与高木-关野系统结合鉴别大黄的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(4): 521~524
- Liu Shuhua, Zhang Xuegong, Zhou Qun *et al.*. Use of FTIR and pattern recognition to determine geographical origins of Chinese medical herbs[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(6): 878~881  
刘沐华,张学工,周群等. 模式识别和红外光谱法相结合鉴别中药材产地[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(6): 878~881
- Liu Yangqing, Zhang Xiaowei, Wang Shuang *et al.*. Study of infrared spectroscopic analysis of Chinese traditional medicines *liuweidihuangwan* [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(2): 275~278  
刘养清,张晓敏,王爽等. 中成药六味地黄丸的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(2): 275~278
- Feng Yu, Gu Xiaohong, Tang Jian *et al.*. Discrimination of tea varieties by mid-infrared spectroscopy combined with pattern recognition [J]. *J. Food Science and Biotechnology*, 2007, **26**(2): 7~11  
冯宇,顾小红,汤坚等. 中红外光谱与模式识别相结合鉴别茶叶种类[J]. 食品与生物技术学报, 2007, **26**(2): 7~11
- Sun Suqing. The fast recognition of Chinese medicine by infrared spectrum "Fingerprint"[J]. *Scientific Chinese*, 2003, **7**: 41~43  
孙素琴. 红外光谱"指纹"快速识别中药[J]. 科学中国人, 2003, **7**: 41~43
- Ou Junhao, Wang Jiasheng, Xu Yiping *et al.*. *Applied Probability and Statistics* [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1999. 98~113, 220~223, 309~327  
欧俊豪,王家生,徐漪萍等. 应用概率统计[M]. 天津:天津大学出版社, 1999. 98~113, 220~223, 309~327
- Liu Shushen, Yi Zhongsheng. *Basic Chemometrics* [M]. Beijing: Science Press, 1999. 130~134  
刘树深,易忠胜. 基础化学计量学[M]. 北京:科学出版社, 1999. 130~134
- Xu Yongqun, Zhu Jian, Qin Zhu *et al.*. Design and test of program for comparing FTIR spectra of Chinese herbs by array of correlation coefficient[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2002, **19**(3): 223~226  
徐永群,诸建,秦竹等. 中药材红外光谱阵列相关系数比对程序的设计与检验[J]. 计算机与应用化学, 2002, **19**(3): 223~226