

# 基于近红外光谱技术与模式识别的乌龙茶产地溯源

林兆祥 詹伟强 刘思琪 樊 焱

(中南民族大学 电子信息工程学院 激光光谱应用实验室 武汉 430074)

**摘 要** 利用近红外光谱分析技术检测了来自福建省安溪西坪镇、华安县仙都镇和永定县高头乡 3 个产地的 9 个茶叶样品。结果表明:不同地域的茶叶样品间茶多酚、茶多糖、部分氨基酸等成分的吸收光谱存在着微小的差异,通过光谱降维的方法进行模式识别,其聚类分析结果与茶叶的产地完全吻合。该结果可为乌龙茶的产地溯源技术发展提供技术支持。

**关键词** 近红外光谱(NIR);乌龙茶;产地溯源;模式识别

中图分类号 O433.5+1; TP23 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2018)01-0090-03

## The Geographical Origin Analysis Based on NIR and Pattern Recognition Technology to Oolong Tea

Lin Zhaoxiang, Zhan Weiqiang, Liu Siqi, Fan Yi

(Laser Spectroscopy Application Laboratory, College of Electronic Information Engineering, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract** In this paper, the main components of 9 tea samples from three places of Anxi, Huaan and Yongding were analyzed by near infrared spectra. The results showed that there were little differences in the spectra of components such as tea polyphenol, tea polysaccharide, amino acid and etc in the tea samples. After pattern recognition by reducing spectra dimension, it was completely consistent between the results of clustering analysis and the geographical origin of those samples. The research can provide a reference for the development of Oolong tea origin traceability technology.

**Keywords** near infrared spectroscopy (NIR); Oolong tea; geographical origin; pattern recognition

乌龙茶属于半发酵茶,是我国著名的茶类之一,主要品种包括了铁观音、大红袍和凤凰单枞等。乌龙茶的品质差异较大,产地的差异是一个重要原因,如不同产地铁观音因口感和营养成分存在差异,其价格甚至可以相差 100 倍。目前,尚无快速、便捷、客观的乌龙茶产地溯源的检测方法,更缺乏专用检测设备,仅凭评茶员的感官品评判断乌龙茶产地,存在较大的主观性<sup>[1,2]</sup>。

近年来,食品的产地溯源技术随着检测手段的丰富和分析方法的发展,取得了许多成果<sup>[3,4]</sup>,如 Portarena S 等运用稳定同位素分析技术(IRMS)实现意大利橄榄油的产地溯源<sup>[5]</sup>;王洁等运用稳定同位素分析技术(IRMS)实现扁形茶的产地溯源<sup>[6]</sup>;Martin A E 等通过电感耦合等离子发射光谱(ICP-MS)和电感耦合等离子体质谱(ICP-AES)联用实现了澳大利亚

葡萄酒的产地溯源<sup>[7]</sup>;刘沐华等利用近红外光谱分析技术(NIR)实现不同产地中草药白芷和丹参的产地溯源<sup>[8]</sup>。虽然现有的产地溯源技术探测手段多种多样,但是其技术基础通常依靠检测样品中特定成分(矿物元素含量、同位素比率或专属有机物)的差异来分析其产地信息。

这些产地溯源方法中,以检测同位素或矿物元素差异为基础的分析方法通常用于检测产地距离跨度远的样品,对于产地比较集中的样品不太适用。乌龙茶产地主要分布于我国的福建、广东和台湾,相同品种乌龙茶大多集中分布在相邻的几个县市,如铁观音主要产自安溪县及其附近县市,经纬度差异小,土壤成分和气候差异不明显,所以 IRMS、ICP-MS 以及 ICP-AES 等检测技术都不适用于乌龙茶的产地溯源研究。由于近红外光谱分析能精确检测有机物含氮价

收稿日期 2017-03-16

作者简介 林兆祥(1971-)男,教授,研究方向:激光光谱学, E-mail:lin\_zhaox@126.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(41574747, 81303284)

键的振动信息,可以判别特定营养成分的微小差异,本文尝试运用近红外光谱技术结合模式识别方法,以产地相毗邻的铁观音为样品,开展乌龙茶产地溯源研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

选用福建省安溪县西坪镇(XP)、华安县仙都镇(XD)、永定县高头乡(GT)三地的铁观音茶叶作为样品,采自树龄相似、同季采摘、正炒加工<sup>[9]</sup>,毛茶经过精拣后分别随机采样 250g,每个产地分别取 3 个样品,标记为西坪:XP-1 2 3;仙都:XD-1 2 3;高头:GT-1 2 3。样品产地信息如表 1 所示。

表 1 铁观音样品产地信息

Tab.1 The origins of the Tieguanyin tea samples

产地信息项目	西坪 (XP-1 2 3)	仙都 (XD-1 2 3)	高头 (GT-1 2 3)
经度/(°)	E117.9±0.1	E117.6±0.1	E116.9±0.1
纬度/(°)	N25.0±0.1	N25.0±0.1	N24.6±0.1
海拔/(m)	400~800	100~400	400~600
土壤	红壤为主	赤红、黄红壤	黄壤

### 1.2 方法

样品经 270W 的红外灯照射至恒重,用美的公司 MJ-BL25B1 粉碎机粉碎 5min,保证粉碎后各样品颗粒系分布曲线相似,样品粉末过 200 目筛,筛出样品粉末 50g;按四分法随机取样 5g;压片机压成 10 个均匀薄片。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda750 S 型(UV/Vis/NIR)光谱仪进行测量,测量波长范围为 1000~2500nm,光谱分辨率为 2nm,扫描次数为 32 次。每个样品分别做 10 次透射近红外光谱测量,所得光谱求平均,待用。

### 1.3 数据处理

将上述原始光谱数据导入 Matlab2014b 软件中,结合 MathWork 公司提供的函数库编程,依次实现光谱预处理、主成分分析和聚类分析。

其中光谱预处理方法在常规红外光谱预处理的方法<sup>[10]</sup>上做了适当的调整和改进,首先对原始光谱数据进行了小波分析平滑处理,平滑窗口大小为 11 时,有效的降低仪器设备产生的随机噪声,提高信噪比;其次对光谱一阶求导,消除基线漂移和背景噪声,增强光谱的细节信息;最后进行矢量归一化处理,消除样片尺寸及颗粒大小的随机误差影响。主成分分析根据实验样品的光谱特征,选择合适波段为特征向量  $\alpha = (I_1, I_2, \dots, I_n)^T$  将所有样品的特征向量构成矩阵  $A = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ ,计算特征波段的协方差矩

阵  $\sum x$ ,求  $\sum x$  的本征值及对应的本征向量;将本征向量构造成变换矩阵  $\Phi$ ;利用  $\Phi$  对特征向量进行正交变换,得到特征向量的主成分信息  $B = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n)$ 。 $\beta = (I_1, I_2, \dots, I_n)^T$  为输出光谱,求得  $\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^9 I_{ij}^2$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) 为主成分信息的前  $k$  项的解释方差<sup>[11]</sup>。以主成分的前 2 项数值(主成分得分)进行产地的聚类分析,聚类方法采用离差最小平方和算法。

## 2 结果与分析

图 1 是不同产地铁观音样品的原始光谱,从 1000~2500nm 吸光值呈上升趋势,在 1400~1900nm 附近光谱变化较大,光谱呈阶梯状上升。根据茶叶中含氢基团(—OH、—CH、—NH、—SH、—PH 等)的振动、弯曲和伸缩信息,1000~1340nm 主要表现为二级倍频区,光谱信号较弱;1340~1820nm 为一级倍频区,光谱信号较强;1820~2500nm 为合频谱区,光谱信号相比于 1000~1820nm 都来得强<sup>[12]</sup>。从图 1 中可以看出,各谱线之间都存在着不同程度的基线漂移现象,因此在光谱数据处理需要首先剔除其影响。光谱在 2500nm 附近存在比较强烈的抖动,其主要原因是检测设备在此附近产生较大的仪器噪声,因此在光谱分析中应避免选择此处作为分析。

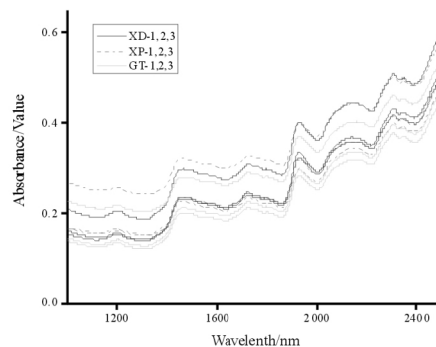


图 1 不同产地乌龙茶样品的原始近红外光谱图

Fig.1 Near infrared spectra of Oolong tea from different geographical origins

对原始光谱进行数据预处理,然后进行一阶求导和矢量归一化,结果如图 2 所示。从图中可以看出,经过预处理后,光谱数据确实有效的消除了基线漂移、随机噪声等因素的影响,各谱线之间的相关性很高(>99.4%),仅在某些波段(如 1500nm、2160nm 附近等)不同样品的光谱斜率存在微小差异,反映出不同产地铁观音样品中含氢化合物的差异,这些微小的差异可以作为乌龙茶产地溯源的特征信息。

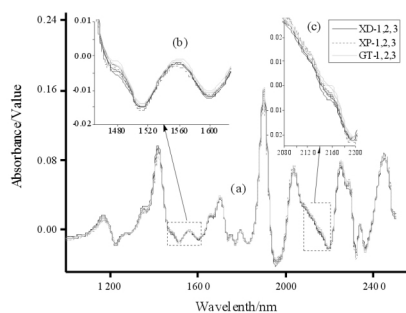


图 2 经过样品预处理后的乌龙茶样品近红外光谱图

Fig. 2 Near-infrared spectra (data processed) of Oolong Tea samples from different areas

为了有效地提取不同产地样品的特征差异,排除水分子 O—H 键在 2200nm 附近的影响,排除仪器噪声在 2300~2500nm 之间的影响,选择光谱差异较为显著的 1450~1626nm 和 2150~2198nm 波段数据分别进行主成分分析。前 5 个维度的累计解释方差都大于 98%。其中 1450~1626nm 的第一主成分方差为 89.3%,第二主成分方差为 8.7%;2150~2198nm 的第一主成分方差为 83.4%,第二主成分方差为 7.4%。两个波段的前两个主成分都包含了大部分的光谱差异信息。

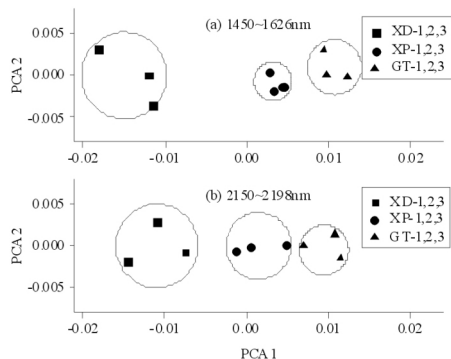


图 3 不同产地乌龙茶样品第 1 和第 2 主成分得分分布图

Fig.3 Score plots of 1st and 2nd principal component for spectra of Oolong tea from different geographical origins

1450~1626nm 主成分分析的第一主成分和第二主成分分布如图 3(a) 所示,西坪镇、仙都镇和高头乡 3 个产地的样品分别形成较为独立的分布区域,具有良好的区分性。对主成分分析结果进行聚类分析,在 0.01~0.015 之间实现了 3 个产地的准确聚类。2150~2198nm 主成分分析的第一主成分和第二主成分分布如图 3(b) 所示,西坪镇、仙都镇和高头乡 3 个产地的样品分别形成较为独立的分布区域,具有良好的区分性。对主成分分析结果进行聚类分析,在 0.01~0.018 之间实现了 3 个产地的准确聚类,说明了主成分分析对不同产地乌龙茶样品具有很好的聚类效果。

### 3 结论

根据不同产地铁观音样品近红外光谱实验数据表明,不同产地近红外原始吸收光谱差异不明显。选择表征茶多酚、多糖价键的波段进行主成分分析,其主成分分布具有很好的产地差异性。对主成分分析后的光谱进行聚类分析,能够准确地实现不同样品的产地聚类。研究表明,近红外光谱技术与模式识别技术相结合能有效地实现乌龙茶的产地溯源,加上近红外光谱技术快速、无损的检测特点,相关的算法和数据处理手段可以直接应用于乌龙茶产地溯源专用设备的开发。本文的研究方法还可以用于其它茶叶或植物食品的产地溯源技术的研发。

#### 参考文献

- [1] 高蕙文,杨春芳. 茶叶感官检验工作中遇到的问题与建议[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(4): 1292-1295.
- [2] 中华全国供销合作总社. GB/T 30766-2014 茶叶分类[S]. 北京: 中国标准出版社,2014.
- [3] 魏益民,郭波莉,魏帅,等. 食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J]. 中国农业科学,2012,45(24): 5073-5081.
- [4] 袁玉伟,胡桂仙,邵圣枝,等. 茶叶产地溯源与鉴别检测技术研究进展[J]. 核农学报,2013,27(4): 0452-0457.
- [5] Portarena S, Gavrichkova O, Laureri M, et al. Authentication and traceability of Italian extra-virgin olive oils by means of stable isotopes techniques [J]. Food chemistry, 2014, 164: 12-16.
- [6] 王洁,石元值,张群峰,等. 基于稳定同位素比率差异的西湖龙井茶产地溯源分析[J]. 同位素,2016,29(3): 129-139.
- [7] Martin A E, WATLING R J, LEE G S. The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines [J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 1081-1089.
- [8] 刘沐华,张学工,周群,等. 近红外漫反射光谱法和模式识别技术鉴别中药材产地[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 629-632.
- [9] 海帆,谢文哲,罗炎秀,等. 安溪铁观音:一棵伟大植物的传奇[J]. 北京:世界图书出版公司,2010.
- [10] 占茉莉,李勇,魏益民,等. 应用 FT-IR 光谱指纹分析和模式识别技术溯源茶叶产地的研究[J]. 核农学报, 2008, 22(6): 829-833.
- [11] 陈雨时. 高光谱数据降维及压缩技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2014.
- [12] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005.

(责任编辑 颜昌学)