

茶叶品种与产地识别技术研究进展

李清光¹, 李晓钟², 周惠明¹

(1.江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2.江南大学商学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 分析茶叶品种和产地识别技术的必要性, 介绍高效液相色谱指纹图谱、近红外光谱技术、多光谱图像纹理技术、荧光光谱技术和利用矿质元素分析方法在茶叶品种和产地识别中的应用, 并进行展望。

关键词: 茶叶; 品种; 产地; 识别技术

Research Progress of Identification Technologies for Tea Varieties and Geographical Origins

LI Qing-guang¹, LI Xiao-zhong², ZHOU Hui-ming¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. School of Business, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: It is necessary to develop identification technologies for tea varieties and geographic origins due to increased adulteration in tea products. In this paper, we review the applications of high performance liquid chromatography fingerprint, near infrared spectroscopy, multi-spectral image texture technology, fluorescence spectroscopy and trace element analysis for the identification of tea varieties and origins. Meanwhile, their future development trends are also proposed.

Key words: tea; variety; origin; identification technology

中图分类号: TS272.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)13-0341-04

茶叶起源于我国, 我国拥有悠久的茶文化和优秀的茶叶资源禀赋, 宜茶区域辽阔, 东起山东半岛, 西至藏东南的林芝察隅, 南到海南的五指山麓, 北临秦岭山脉^[1]。2008年茶园面积172万hm², 总产量达126万t, 生产面积和总产量均排名世界第一^[2], 拥有绿茶、红茶、乌龙茶等六大茶类^[3]。茶叶品质与原料的品种和产地尤为相关, 茶叶的品种与产地往往成为茶叶品质的代名词, 如“西湖龙井”、“安溪铁观音”等。而中国的茶叶市场在品质的有效鉴别方面存在不足, 信息不对称现象严重, 引发了代名词的滥用, 利用非原产地茶叶假冒原产地茶叶, 以假乱真的现象比较严重。这既损害了消费者的利益, 也严重影响了中国茶叶品牌的信誉, 更造成了我国茶叶的品种产地优势的减弱。为了护消费者以及茶叶生产者的利益, 实现对茶原产地的保护和监管, 茶叶市场迫切需要有效、准确的茶叶品质与产地识别方法, 这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。目前研究较多的识别技术有高效液相色谱指纹图谱法、光谱技术和利用矿质元素分析方法, 其原理和特点如表1所示。

表1 茶叶品种和产地识别方法的原理和特点

Table 1 Principles and characteristics of identification technologies for tea varieties and origins

识别方法	识别原理	特点
高效液相色谱指纹图谱法	利用测定茶叶中儿茶素、茶多酚等特征成分含量, 提取茶特征成分并与模式识别方法相结合判别茶叶品种和产地	整体重复性好
光谱技术	利用茶叶中化合物分子结构信息、外观纹理等进行种类和产地鉴别	可用于无损检测
利用矿质元素分析方法	利用茶叶中的Zn、Mn、Mg、Cu等微量元素含量分析结果结合模式识别方法区别茶叶的品种和产地	识别准确率高

1 高效液相色谱指纹图谱方法

高效液相色谱(HPLC)是目前用最广泛、最有效的分析技术之一, 具有分辨率高、分析速度快、重复性好、定量分析精确度高等优点, 并可用作实验室小量制备。指纹图谱是指物质经适当处理后, 在固定的实验条件下, 得到的能够标示其化学特征的谱图, 具有整体性和模糊性的特点, 广泛应用于环境检测、食品评价、中药质量控制等领域^[4]。目前, HPLC化学指纹图谱法

收稿日期: 2010-10-13

基金项目: 2010年江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CX10B_232Z); 江南大学博士研究生科学研究基金项目(JUDCF10010)

作者简介: 李清光(1982—), 男, 博士研究生, 研究方向为食品贸易与文化。E-mail: rainyb@sohu.com

主要通过测定茶叶中的自由氨基酸含量^[5]、儿茶素^[6]、咖啡因^[7-8]及黄酮(苷)类^[9-10]等化学成分含量,提取茶特征成分并与模式识别方法相结合判别茶叶品种和产地。

HPLC化学指纹图谱的识别技术与模型构建是茶叶判别中的关键步骤,也是目前学者关注较多的研究方向。Chen等^[7]和赵杰文等^[8]利用由HPLC测得的儿茶素和咖啡因的质量分数作为模式识别的输入,比较用线性判别分析(LDA)、K最邻近(KNN)和基于误差反向传播算法的人工神经网络(BP-ANN)3种模型判别高绿(浙江)、毛尖(福建)、云雾绿茶(黄山)、青峰(茅山)和炒青绿茶(镇江)5种不同品种和产地的绿茶,得出BP-ANN模型的评判模型最佳,模型训练回判率为98%,预测识别率为92%。王丽鸳等^[9]和成浩等^[10]研究利用针对茶多酚类、咖啡碱及黄酮(苷)类等茶特征成分含量变化的两个HPLC色谱数据的多元信息融合,对浙江省杭州市西湖区、绍兴市新昌县和丽水市3个产地生产的9个品种扁形茶和武夷岩市正岩茶、半岩茶(按产地将武夷岩茶分为“正岩茶”、“半岩茶”、“洲茶”)的肉桂、水仙2个品种分别进行了基于多元化学指纹图谱和逐步判别技术的分类识别研究,建立了不同原料品种、不同产地区域的分类判别模型,模型对训练集样本的判别准确率均达到100%,交叉验证准确率达到93%以上,对外部验证集样本的判别准确率达到85%左右。宁井铭等^[11]研究了晒青毛茶高效液相色谱指纹图谱的不同识别方法。运用相关系数、夹角余弦和重叠率3种方法分别计算指纹图谱的相似度,以数字化指纹图谱为基础,对云南省临沧市、普洱市和西双版纳州不同产地的晒青毛茶样品进行了系统聚类,得出3种方法均能准确地体现指纹图谱的相似程度,系统聚类和二维排序方法可以对3个产地的晒青毛茶进行大致区分,为毛茶的来源和产地的鉴别提供了一个量化的鉴定方法。

2 光谱技术

2.1 近红外光谱技术

近红外光谱(NIRS)是介于可见光谱区和中红外光谱区之间的电磁波,属于分子振动的倍频和合频吸收光谱,其中包含了大多数类型有机化合物的组成和分子结构的信息。近红外光谱技术具有快速、无需破坏样品、绿色无污染、成本低、可在线分析等特点,成为近几年迅速发展的一种快速检测技术。

周健等^[12]对不同原料品种(龙井43#与其他品种)制成的茶叶样本进行近红外光谱的采集,通过主成分分析(principal component analysis, PCA)后获得了20个主成分。利用逐步回归法筛选出8个主成分作为自变量,建立茶叶原料品种的Fisher识别函数对成品茶的原料品种进行识别分析。在定标集中的识别准确率达

到了96.8%,并且利用外部样本进行验证的识别准确率也达到了93.5%,建立了对成品茶的原料品种进行准确识别的方法。在对武夷岩茶的研究中,周健等^[13]采用近红外光谱技术,利用杠杆率校正(leverage correction)结合偏最小二乘法(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)的分析方法,进行了正岩茶与半岩茶的分类识别研究。Chen等^[14]和赵杰文等^[15-16]研究采用近红外光谱结合主成分-马氏距离模式识别方法鉴别了龙井、碧螺春、毛峰和铁观音4种中国名茶。得出在6500~5300cm⁻¹波数范围内的光谱,通过多元散射校正(MSC)预处理方法,用8个主成分建立的模型最好,模型对校正集样本和预测集样本的鉴别率分别达到98.75%和95%。李晓丽等^[17]应用可见-近红外光谱仪测定西湖龙井、浙江龙井、羊岩勾青、雪水云绿、庐山云雾5个品种茶叶的光谱曲线,用主成分分析法进行聚类分析并获得茶叶的可见-近红外光谱数据的主成分,再结合人工神经网络技术建立模型进行品种鉴别,建立了茶叶品种鉴别的3层BP人工神经网络模型,识别准确率达到100%。

2.2 多光谱图像纹理技术

多光谱图像技术已经应用在许多领域,纹理作为图像的一种特性,已经越来越多地被科研工作者作为一个重要的特征参数与计算机技术相结合用来进行食品质量识别^[18-20]。在茶叶种类和产地识别方面,李晓丽等^[21]提出一种基于多光谱图像纹理分析的快速识别羊岩勾青、庐山云雾、安吉白茶和西湖龙井不同品种绿茶的方法。使用3CCD光谱成像仪同时获得绿茶样本的红光、绿光和近红外3个通道的图像,采用灰度共生矩阵和纹理滤波相结合来提取图像纹理特征,通过非监督聚类分析不同品种绿茶的各个通道图像的纹理特征,优化和筛选后得到10个特征参数作为支持向量机模型的输入,建立的模式识别模型对于126个建模样本的识别正确率达到94.4%,对于未知64个预测样本的识别正确率达到93.8%。吴迪等^[22-23]利用多光谱图像纹理特征进行了铁观音、羊岩勾青、安吉白茶、庐山云雾、径山茶、碧螺春分类方法的研究,由MS3100-3CCD光谱成像仪获得近红外(N限)、红色(R)和绿色(G)的3个波段的图像。对原图像的NIR波段图像提取均方值,然后应用离散余弦变换算法,构造出8个带通和高通滤波器对NIR通道的图像进行滤波并提取均方差值,应用支持向量机技术,分别对原图像的NIR提取的均方差值和用8个滤波器滤过的图像提取的均方差值进行建模,得出经过8个滤波器处理图像的识别率为100%,而没有经过滤波处理的纹理图像识别率只有73.33%。

2.3 荧光光谱技术

荧光光谱技术具有速度快、取样量少、非破坏

性、灵敏度高、重现性好等优点,已经发展成为一种十分重要而且有效的光谱化学分析手段,在茶叶成分检测领域应用广泛^[24]。近年来,研究者将茶叶化学成分特征与品质属性相结合进行种类和产地鉴别。刘海龙等^[25]利用 FS920 荧光光谱仪测量得到国内生产的碧螺春、黄山毛峰等 26 个绿茶样品的三维荧光光谱矩阵(EEMs),建立了不同绿茶在特定范围内(激发波长为 300~550nm,发射波长为 310~750nm)的三维荧光光谱图和等高线光谱图,利用 3 因子平行因子模型分析了绿茶的三维荧光光谱数据,得到了绿茶中主要成分多酚、类黄酮类物质和叶绿素 a 的荧光分辨轮廓,并分析了不同样品在 3 因子上的投影得分图的特点,得出可以根据样品得分因子分布图聚集特点,来区分不同的绿茶。饶秀勤等^[26]根据不同产地的茶叶中金属含量的差异,利用 X 射线荧光技术结合模式识别技术进行了茶叶产地鉴别的研究,得出茶叶中的主要重金属元素对应的谱线集中在 3~13keV 波段,该波段是 X 射线荧光光谱分析技术进行茶叶产地鉴别的有效波段,采用主成分分析方法和马氏距离法进行茶叶产地鉴别时,选取前 4 个主成分即可。

3 利用矿质元素分析方法

茶叶中的微量元素与品种的生物特性和产地的土壤成分有关,因此可以利用茶叶中多种微量元素的分析结果结合模式识别方法区别茶叶的品种和产地,微量元素的测定方法多采用采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法,但选取的元素种类、分析方法与判别模型不断深入,如图 1 所示。

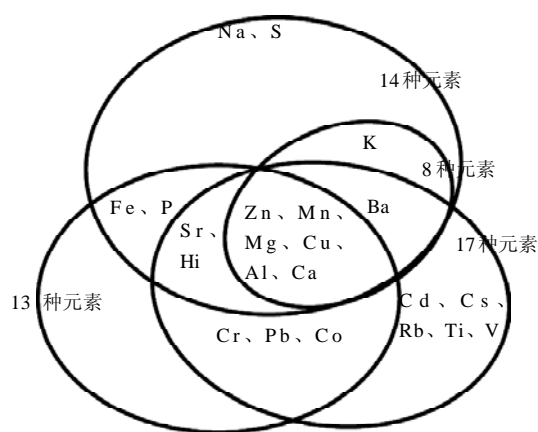


图 1 矿质元素选取种类

Fig.1 Varieties of selected mineral elements in ICP-AES determination

Herrador 等^[27]和陈念贻等^[28]均采用 ICP-AES 测定了乌龙茶、红茶和绿茶样品的 Zn、Mn、Mg、Cu、Al、

Ca、Ba、K 共 8 种微量元素的含量。判别数学模型的研究中, Herrador 等^[27]得出采用主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)作为解释方法,线性判别分析(LDA)和人工神经网络(artificial neural network, ANN)作为分类方法可以有效鉴别茶叶;陈念贻等^[28]得出支持向量机(support vector machine, SVM)算法结果优于 Fisher 分类法和 KNN 法,留一法交叉检验的正确率超过 95%。Moreda Pineiro 等^[29]采用 ICP-AES 法测定了来自亚洲和非洲等地的 85 个茶叶样本中的 Al、Ba、Ca、Cd、Co 等 17 种金属元素的含量,采用 PCA 和 CA 作为解释方法, LDA 和簇类独立软模式法(SIMCA)作为分类方法,得出在 5% 的显著水平上, LDA 对于亚洲茶种和非洲茶种分类的正确率分别可以达到 94.4% 和 100%。康海宁等^[30]使用 ICP-AES 法测定了不同产地、不同种类的 29 种茶叶中的 Mg、Al、P、Ca、Cr 等共 13 种元素的含量,经过标准化处理后,结合聚类分析和主成分分析,对来自江西、云南、广东和福建 4 个地区的茶叶进行了产地判别。McKenzie 等^[31]采用 ICP-AES 法测定白茶、绿茶、红茶、乌龙茶和普洱茶中的 Al、Ba、Ca、Cu、Fe 等 14 种元素含量,采用非参数分析,得出 LDA 和概率神经网络(probabilistic neural network, PNN)对茶叶的整体识别率分别为 81% 和 97%。

4 结 语

我国茶叶品种丰富,产地辽阔,但仪器介入茶叶有效识别仍处在起步阶段。目前的研究选取的样本数较小,同时缺乏定标集样本数对分析精度的影响;研究的对象多为成品茶叶,对于新采摘的茶叶尚无涉及;研究中用于建立模型的训练集样本和用于评价模型的检验集样本多取自同一批次的茶叶产品,所建立的分类判别模型较少进行外部检验。因此在进一步的研究中,应扩大茶叶样本数量和种类,确定建模最优的样本集数,建立权威、实用和针对性强的模型,最好与茶叶研究机构和生产厂商合作建立茶叶品质和产地的数据库,以促进我国茶叶市场实现流通标准化。

参考文献:

- [1] 姜含春. 中国茶叶地理标志保护与促销[J]. 中国茶叶加工, 2009(3): 7-9.
- [2] 陈东灵. 不完全信息下茶叶生产者的销售博弈分析[J]. 中国茶叶, 2009(9): 18-20.
- [3] 虞富莲. 名优茶与茶树品种[J]. 中国茶叶加工, 2009(4): 39-43.
- [4] 刘继平. 指纹图谱质控技术对实现中药现代化的作用和意义[J]. 陕西中医学院学报, 2006, 29(3): 61-64.
- [5] ALCÁZAR A, BALLESTEROS, JURADO J M, et al. Differentiation of green, white, black, oolong, and pu-erh teas according to their free amino acids content[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(15): 5960-5965.

- [6] FERNANDEZ P L, MARTIN M J, GONZALEZ A G, et al. HPLC determination of catechins and caffeine in differentiation of green, black and instant teas[J]. Analyst, 2000, 12(5): 421-425.
- [7] CHEN Quansheng, GUO Zhiming, ZHAO Jiewen. Identification of green tea's (*Camellia sinensis* (L.)) quality level according to measurement of main catechins and caffeine contents by HPLC and support vector classification pattern recognition[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 48(5): 1321-1325.
- [8] 赵杰文, 郭志明, 陈全胜, 等. 基于 HPLC 和模式识别的绿茶分类[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2010, 31(3): 249-253.
- [9] 王丽鸳, 成浩, 周健, 等. 基于多元化学指纹图谱的武夷岩茶身份判别研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(2): 83-88.
- [10] 成浩, 王丽鸳, 周健, 等. 基于化学指纹图谱的扁形茶产地判别分析研究[J]. 茶叶科学, 2008, 28(2): 83-88.
- [11] 宁井铭, 张正竹, 谷勋刚, 等. 基于高液相色谱的普洱晒青毛茶指纹图谱识别方法[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 243-248.
- [12] 周健, 成浩, 叶阳, 等. 基于近红外的 Fisher 分类法识别茶叶原料品种的研究[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1117-1120.
- [13] 周健, 成浩, 王丽鸳, 等. 基于杠杆率校正的 PLS-DA 法对正半岩武夷岩茶的识别研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(1): 34-40.
- [14] CHEN Quansheng, ZHAO Jiewen, FANG C H, et al. Feasibility study on identification of green, black and Oolong teas using near-infrared reflectance spectroscopy based on support vector machine (SVM)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 66(3): 568-574.
- [15] 赵杰文, 陈全胜, 张海东. 近红外光谱分析技术在茶叶鉴别中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(9): 1601-1604.
- [16] ZHAO Jiewen, CHEN Quansheng, HUANG Xingyi, et al. Qualitative identification of tea categories by near infrared spectroscopy and support vector machine[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41(4): 1198-1204.
- [17] 李晓丽, 何勇, 裴正军. 一种基于可见 - 近红外光谱快速鉴别茶叶品种的新方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 279-282.
- [18] ZHENG Chaixin, SUN Dawen, ZHENG Liyun. Recent applications of image texture for evaluation of food qualities[J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(3): 113-128.
- [19] DAN H, AZUMA T, KOHYAMA K. Characterization of spatiotemporal stress distribution during food fracture by image texture analysis methods[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81(2): 429-436.
- [20] BORAH S, HINES E L, BHUYAN M. Wavelet transform based image texture analysis for size estimation applied to the sorting of tea granules[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(2): 629-639.
- [21] 李晓丽, 何勇, 裴正军, 等. 基于多光谱图像的不同品种绿茶的纹理识别[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2008, 42(12): 2134-2138.
- [22] WU Di, YANG Haiqing, CHEN Xiaojing, et al. Application of image texture for the sorting of tea categories using multi-spectral imaging technique and support vector machine[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(4): 474-483.
- [23] 吴迪, 陈孝敬, 何勇. 基于离散余弦变换和支持向量机的多光谱纹理图像的茶叶分类研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1382-1385.
- [24] KATO M, GYOTEN Y, SAKAI-KATO K, et al. Rapid analysis of amino acids in Japanese green tea by microchip electrophoresis using plastic microchip and fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1013(2): 183-189.
- [25] 刘海龙, 吴希军, 田广军. 三维荧光光谱技术及平行因子分析法在绿茶分析及种类鉴别中的应用[J]. 中国激光, 2008, 35(5): 685-689.
- [26] 饶秀勤, 应义斌, 黄海波, 等. 基于 X 射线荧光技术的茶叶产地鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 837-839.
- [27] HERRADOR M A, GONZÁLEZ A G. Pattern recognition procedures for differentiation of Green, Black and Oolong teas according to their metal content from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Talanta, 2001, 53(6): 1249-1257.
- [28] 陈念贻, 陆文聪, 陈瑞兰, 等. 支持向量机 - 微量元素分析法判别乌龙茶、红茶与绿茶[J]. 计算机与应用化学, 2002, 9(6): 719-720.
- [29] MOREDA PINEIRO A, FISHER A, HILL S J. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2003, 16(2): 195-211.
- [30] 康海宁, 杨妙峰, 陈波, 等. 利用矿质元素的测定数据判别茶叶的产地和品种[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 22-26.
- [31] MCKENZIE J S, JURADO J M, PABLOS F D. Characterisation of tea leaves according to their total mineral content by means of probabilistic neural networks[J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 859-864.