

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.04.012

文章编号:2095-6002(2019)04-0084-05

引用格式:王淑慧,曹学丽. 茶汤光谱指纹图谱判别分析及相似度评价在绿茶分级中的应用[J]. 食品科学技术学报,2019,37(4):84-88.



WANG Shuhui, CAO Xueli. Application of discriminant analysis and similarity evaluation of visible spectrum fingerprint in green tea grading[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019,37(4):84-88.

# 茶汤光谱指纹图谱判别分析及相似度评价 在绿茶分级中的应用

王淑慧, 曹学丽\*

(北京工商大学 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048)

**摘要:**采用色差仪对茶汤汤色进行400~700 nm连续波长扫描的方法,分别建立了7个等级信阳毛尖茶汤色光谱指纹图谱。基于各波长下的特征反射率与透射率比值,采用判别分析技术对不同等级信阳毛尖茶进行了很好的等级区别,判别正确率均大于90%;通过7种方法对不同等级茶汤光谱指纹图谱的相似度进行评价,发现各相似度计算方法均能不同程度反映茶叶等级间的差异大小,其中以新改良程度相似度法最佳。相似度评价方法与判别分析结果一致,且可实现对等级差异的量化分析,为绿茶品质评价和质量监控提供了一种客观可量化的方法。

**关键词:**信阳毛尖茶;汤色;光谱指纹图谱;判别分析;相似度评价

**中图分类号:** TS272.7; O657.3

**文献标志码:** A

绿茶是我国主要茶品之一,出口量占国际市场总额的80%以上。感官评审是目前茶叶品质评定的主要方法,但该方法对品茶师经验依赖性较强,易出现主观偏差,执行中也存在不规范、不严格等问题<sup>[1]</sup>,使得茶叶市场混乱。文章以我国十大名茶之一——信阳毛尖茶为对象,研究其品质科学评定方法和质量监测体系,对保护茶叶品牌具有重要意义。

目前,茶叶研究主要集中在滋味和香气上<sup>[2-4]</sup>,而茶叶品质色差分析始于20世纪70年代的日本。近年来,有研究者对茶汤颜色与其品质之间的相关性进行了探究<sup>[5-6]</sup>,但对同一品种、不同等级茶叶茶汤色差的研究还鲜有报道。在茶叶感官评审“五因子”中,汤色对茶叶感官评审的贡献率达10%<sup>[7]</sup>,因此,茶叶汤色的研究具有重要意义。指纹图谱技术主要应用于鉴别中药的真伪和质量控制等<sup>[8-10]</sup>,研究拟通过信阳毛尖茶汤色可见光谱指纹图谱建立其

与茶叶品质间的相关性,为绿茶品质评价和质量监控提供一种客观量化的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试茶样为2018年4~5月的信阳毛尖茶,均来自信阳市文新茶叶有限责任公司,包括优质信阳毛尖茶“道”系列4个等级多个批次的22个茶样,按等级从高到低依次为观道(5个批次)、悟道(5个批次)、修道(6个批次)和品道(6个批次);普通信阳毛尖茶“300”系列3个等级多个批次的19个茶样,按等级从高到低依次为330(2个批次)、320(7个批次)和310(10个批次)。所有样品直接来自文新茶叶有限责任公司冷藏仓库,用复合铝箔袋密封,低温运回实验室,于4℃冰箱中冷藏待用。

收稿日期:2018-12-29

基金项目:国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项项目(201310230)。

第一作者:王淑慧,女,硕士研究生,研究方向为生物分离分析技术。

\*通信作者:曹学丽,女,教授,博士,主要从事生物分离分析方面的研究。

## 1.2 实验仪器

CQX 3528 型色差仪, 美国 Hunterlab 公司; 150 mL 专业茶叶评审杯, 景德镇陶瓷。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 茶汤制备

茶汤的制备参照 GB/T 23776—2018<sup>[7]</sup> 冲泡绿茶的程序进行: 称量 3 g 绿茶样品于 150 mL 评审杯中, 倒入 150 mL 沸水, 盖上杯盖冲泡 4 min 后, 将茶汤滤出, 取一定量的茶汤过 0.45 μm 滤膜, 待茶汤的温度稍降低后, 进行色差分析。

### 1.3.2 汤色光谱指纹图谱建立方法

分别称取各批次信阳毛尖茶样品 3 份, 按照 1.3.1 方法制备茶汤, 冷却, 采用 Hunterlab 色差仪对茶汤进行 400 ~ 700 nm 扫描, 仪器自动生成以波长为横坐标, 以反射率与透射率比值 (R/T 值) 为纵坐标的光谱图。每个茶汤样品连续测量 20 次, 将所获得的同一等级、不同批次的汤色光谱图进行平均, 生成相应级别茶叶的汤色光谱对照指纹图谱。

### 1.3.3 判别分析法

分别以 2 个系列信阳毛尖茶为研究对象, 采用判别分析法进行等级判别。以各等级、各批次样品光谱图中 R/T 的最大值为参照, 计算相对 R/T 值。但由于实验采用的是连续可见光波长扫描, 无法直接进行相对 R/T 值计算, 为提高准确度, 选取 400、410、420、…、700 nm 等 31 个波长下的 R/T 值数据作为研究的特征值, 并进行相对 R/T 值计算。以相对 R/T 值作为原始数据, 采用 SPSS 20.0 软件进行判别分析, 建立判别方程和判别函数图, 并验证判别方程对初始分组的分类结果<sup>[11]</sup>。

### 1.3.4 相似度计算方法的选择

同种绿茶的分等定级属于小类水平上的区别, 且相比于绿茶在滋味、香气上的差异来说, 其茶汤的色泽更难区分。因此, 选择合适的相似度计算方法是体现差异的关键。参照文献<sup>[12-18]</sup>, 文章选择了 7 种相似度计算方法, 见式(1)至式(7)。

夹角余弦法<sup>[12]</sup>:

$$\cos \alpha = \frac{\sum_{i=1}^n a_i b_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n a_i^2 \sum_{i=1}^n b_i^2}}; \quad (1)$$

相关系数法<sup>[13]</sup>:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})(b_i - \bar{b})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2 \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2}}; \quad (2)$$

改进的 Nei 系数法<sup>[14]</sup>:

$$f = \frac{2n}{n_1 + n_2} - \frac{2}{n_1 + n_2} \sum \left| \frac{a_i - b_i}{a_i + b_i} \right|; \quad (3)$$

新模型负指数法<sup>[15]</sup>:

$$S = e^{-\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|a_i - b_i|}{b_i}}; \quad (4)$$

改良程度相似度法<sup>[16]</sup>:

$$Q' = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left| 1 - \frac{a_i}{b_i} \right|}{n}; \quad (5)$$

新改良程度相似度法<sup>[17]</sup>:

$$q' = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( 1 - \frac{a_i}{b_i} \right)^2}{n}}; \quad (6)$$

Manhattan 距离法<sup>[18]</sup>:

$$d(A, B) = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - b_i|}{n}. \quad (7)$$

式(1) ~ 式(7)中,  $a_i, b_i$ , 系统 A 或 B 的第  $i$  个特征要素的值;  $\bar{a}, \bar{b}$ , 系统 A 或 B 的所有特征要素数值的平均数;  $n_1, n_2$ , 系统 A 或 B 的总特征值数;  $n$  为系统 A、B 共有特征值数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 信阳毛尖茶汤色光谱指纹图谱的建立

分别建立了信阳毛尖茶“道”系列 4 个等级和“300”系列 3 个等级的茶汤可见光谱指纹图谱, 如图 1。由图 1 可知, 不同等级信阳毛尖茶汤色光谱指纹图谱曲线的变化趋势基本一致; 但在同一波长下, 茶叶等级越高, 相应的 R/T 值越大, 使其光谱指纹图谱能以一定的差距区分开。而 2 个系列茶叶间的指纹图谱差异较大, 这可能是由于优质茶“道”系列与普通茶“300”系列存在较大的品质差异。

观察优质茶“道”系列 4 个等级的光谱指纹图谱, 观道与悟道之间以及二者与修道和品道的指纹图谱差距较大, 而修道与品道的指纹图谱较为接近, 几乎重叠, 说明观道、悟道、修道等级之间的差异较大, 而修道与品道的等级差异较小。

观察普通茶“300”系列 3 个等级的光谱指纹图谱, 总体而言 3 个等级之间的差异较小。相对而言, 330 与 320 等级信阳毛尖茶指纹图谱更为接近, 几乎重叠, 而二者与 310 的指纹图谱差距相对较大, 说明 330 与 320 间的等级差异较小, 而与 310 之间的

等级差异较大。

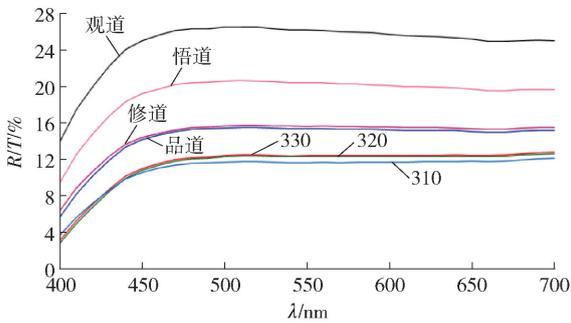


图1 信阳毛尖茶2个系列7个等级汤色光谱指纹图谱

Fig.1 Spectrum fingerprints of seven grades of two series of Xinyang Maojian tea infusion

## 2.2 信阳毛尖茶等级判别分析

以“道”系列22个样品和“300”系列19个样品(共41个样品)在31个波长下的相对R/T值为原始数据,采用SPSS 20.0建立典型判别函数,该方法可对初始分组样品的90.9%进行正确区分判别,分类结果如图2。由图2可知,优质茶“道”系列和普通茶“300”系列之间区分明显,差异显著。对于“道”系列4个等级样品,观道、悟道之间,以及二者与修道和品道之间有较明显的区分,但是修道和品道之间区分度较小,这与指纹图谱直观反映的结果一致。对于“300”系列3个等级样品,310与320、330之间区分明显,而320与330等级之间有部分重叠,这也与指纹图谱反映的结果一致。

表1 信阳毛尖茶“道”和“300”系列汤色光谱指纹图谱相似度计算

Tab.1 Similarity calculation of spectrum fingerprints for “Dao” and “300” series of Xinyang Maojian tea infusion

方法	相似度						
	观道	悟道	修道	品道	330	320	310
夹角余弦法	1.000	1.000	0.999	0.998	0.995	0.994	0.997
相关系数法	1.000	0.999	0.992	0.993	0.981	0.980	0.981
改进Nei系数法	1.000	0.869	0.737	0.724	0.617	0.610	0.600
新模型负指数相似度法	1.000	0.739	0.486	0.462	0.269	0.253	0.254
改良程度相似度法	1.000	0.698	0.279	0.227	-0.314	-0.374	-0.371
新改良程度相似度法	1.000	0.694	0.266	0.202	-0.445	-0.546	-0.431
距离系数法	0.000	5.591	10.097	10.422	13.298	13.458	13.832

对比表1中2个系列计算结果,“300”系列改良程度相似度法和新改良程度相似度法均出现负值,根据式(5)、式(6)可知,该负值是由于 $a_i$ 远大于 $b_i$ 。由此可知,“道”系列与“300”系列间的差异非常显著。分析表1中“道”系列4个等级的相似度值可知,观道、悟道之间,以及二者与修道和品道之间差异较大,修道与悟道间的差异较小。

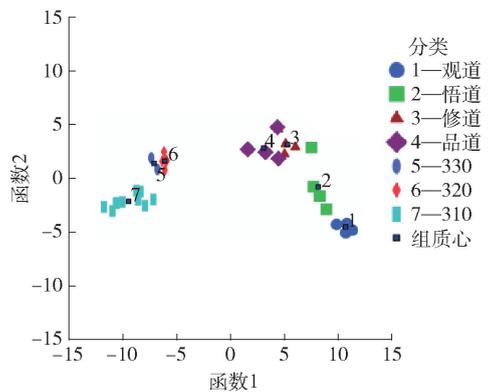


图2 信阳毛尖茶不同系列的判别分析

Fig.2 Discriminant analysis of different series of Xinyang Maojian tea

## 2.3 光谱指纹图谱相似度计算

以同一等级、不同批次样品在31个波长下的平均R/T值为原始数据,计算“道”和“300”系列7个等级间的光谱指纹图谱相似度。利用Excel软件的数据处理功能,以最高级别观道茶样指纹图谱为计算参照,得到的7种相似度计算结果如表1。由表1可知,除距离系数法外,前6种相似度算法对同品种不同等级茶叶的区分度从上到下依次提高,其中改良程度相似度法和新改良程度相似度法能更好地反映出不同等级信阳毛尖之间的差异。距离系数法则从另外一个角度反映了各等级与最高等级观道之间的差异,距离越大,差异越大。

对“300”系列3个等级的数据按相同的方法进行处理,以最高级别330指纹图谱为计算参照,结果见表2。由表2可知,“300”系列等级间差异较小,但采用光谱指纹图谱相似度算法仍能评价等级间的差异。330与320等级间的差异相对较小,而与310间的等级差异相对较大。

相似度评价结果均与判别分析结果及茶汤光谱

指纹图谱的直观反映一致,而相似度评价能一定程度上反映茶叶等级之间的量化差异。

表2 信阳毛尖茶“300”系列汤色光谱  
指纹图谱相似度计算

Tab.2 Similarity calculation of spectrum fingerprints for  
“300” series of Xinyang Maojian tea infusion

方法	相似度		
	330	320	310
夹角余弦法	1.000	1.000	1.000
相关系数法	1.000	1.000	1.000
改进 Nei 系数法	1.000	0.990	0.970
新模型负指数相似度法	1.000	0.980	0.941
改良程度相似度法	1.000	0.980	0.939
新改良程度相似度法	1.000	0.969	0.934
距离系数法	0.000	0.160	0.621

### 3 结 论

文章采用色差仪进行可见光连续扫描的方法,分别建立了信阳毛尖茶“道”系列和“300”系列7个等级茶叶汤色的光谱指纹图谱。由指纹图谱可知,茶叶等级越高,同一波长下其相应的 R/T 值越大;能看出同品种不同等级茶叶间存在差异,但无法对这种差异进行量化。基于31个波长下的 R/T 值,采用判别分析法对信阳毛尖茶2个系列7个等级的茶样进行分析。结果显示,该方法能够对同品种茶叶进行很好的等级区分,判别正确率均高于90%。同时,采用7种指纹图谱相似度计算方法对各等级茶叶汤色的可见光谱指纹图谱的相似度进行计算。结果显示,各相似度计算方法均能在一定程度上反映茶叶等级间的差异大小,其中以新改良程度相似度法最佳。且相似度评价结果与判别分析有较好的一致性,可对各等级间的差异进行量化。研究建立的汤色光谱指纹图谱相似度评价方法可为绿茶质量控制提供一种区别于感官评审的客观量化方法。

#### 参考文献:

[1] 曹学丽, 宋沙沙, 龙立梅. 绿茶品质及其评审方法的研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(1):47-52.  
CAO X L, SONG S S, LONG L M. Research process on quality assessment methods of green tea [J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 32(1):47-52.

[2] 王淑慧, 龙立梅, 宋沙沙, 等. 3种名优绿茶的特征滋味成分研究及种类判别[J]. 食品科学, 2016, 37

(2): 128-131.

WANG S H, LONG L M, SONG S S, et al. Analysis of characteristic flavor components and cultivar discrimination of three varieties of famous green tea [J]. Food Science, 2016, 37(2): 128-131.

- [3] 龙立梅, 宋沙沙, 李柰, 等. 3种名优绿茶特征香气成分的比较及种类判别分析[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 114-119.  
LONG L M, SONG S S, LI N, et al. Comparisons of characteristic aroma components and cultivar discriminant analysis of three varieties of famous green tea [J]. Food Science, 2015, 36(2): 114-119.
- [4] SENANAYAKE S P J N. Green tea extract: chemistry, antioxidant properties and food applications—a review [J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5: 1529-1541.
- [5] 陆建良, 梁月荣, 龚淑英, 等. 茶汤色差与茶叶感官品质相关性研究[J]. 茶叶科学, 2002, 22(1):57-61.  
LU J L, LIANG Y R, GONG S Y, et al. Studies on relationship between liquor chromaticity and organoleptic quality of tea [J]. Journal of Tea Science, 2002, 22(1):57-61.
- [6] LIANG Y R, LU J L, ZHANG L Y, et al. Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions [J]. Food Chemistry, 2003, 80(2):283-290.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 茶叶感官评审方法: GB/T 23776—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [8] 董文江. 指纹图谱技术结合化学计量学在某些食品和中药样品质量控制中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.  
DONG W J. Study on the quality control of some food and traditional Chinese medicine samples by the application of fingerprints and chemometrics [D]. Nanchang: Nanchang University, 2013.
- [9] 陈林伟, 秦昆明, 徐雪松, 等. 中药指纹图谱数据库的研究现状及展望[J]. 中草药, 2014, 45(21):3041-3047.  
CHEN L W, QIN K M, XU X S, et al. Research status and prospect of Chinese materia medica fingerprint database [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2014, 45(21):3041-3047.
- [10] QI S U, SHANG P P, ZHANG Y M, et al. HPLC fingerprint and LC-TOF-MS analysis on extract from roots of *Gentiana macrophylla* [J]. Chinese Herbal Medicines, 2012, 4(3):245-251.
- [11] FERNÁNDEZ P L, PABLOS F, MARTIN M J, et al. Study of catechin and xanthine tea profiles as geographi-

- cal tracers [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(7): 1833–1839.
- [12] 王龙星, 肖红斌, 梁鑫森, 等. 一种评价中药色谱指纹图谱相似性的新方法: 向量夹角法 [J]. *药学学报*, 2002, 37(9): 713–717.  
WANG L X, XIAO H B, LIANG X M, et al. Vectorial angle method for evaluating the similarity between two chromatographic fingerprints of Chinese herb [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2002, 37(9): 713–717.
- [13] RODGERS J L, NICEWANDER W A. Thirteen ways to look at the correlation coefficient [J]. *American Statistician*, 1988, 42(1): 59–66.
- [14] 孟庆华, 刘永锁, 王健松, 等. 色谱指纹图谱相似度的新算法及其应用 [J]. *中成药*, 2003, 25(1): 4–8.  
MENG Q H, LIU Y S, WANG J S, et al. A new algorithm and application of similarity between chromatographic fingerprints [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2003, 25(1): 4–8.
- [15] 谷瑞敏, 郭洽昕, 刘巍巍, 等. 中药色谱指纹图谱相似度评价新模型及其论证 [J]. *中成药*, 2009, 31(1): 1–4.  
GU R M, GUO Z X, LIU W W, et al. Study of a new method on similarity evaluation for chromatographic fingerprint as applied in traditional Chinese medicine [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2009, 31(1): 1–4.
- [16] 刘永锁, 孟庆华, 蒋淑敏, 等. 相似系统理论用于中药色谱指纹图谱的相似度评价 [J]. *色谱*, 2005, 23(2): 158–163.  
LIU Y S, MENG Q H, JIANG S M, et al. Similarity system theory to evaluate similarity of chromatographic fingerprints of traditional Chinese medicine [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2005, 23(2): 158–163.
- [17] 詹雪艳, 史新元, 展晓日, 等. 基于相似系统理论的相似度计算方法的改进 [J]. *分析化学*, 2010, 38(2): 253–257.  
ZHAN X Y, SHI X Y, ZHAN X R, et al. Improvements in similarity algorithms based on similarity system theory [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(2): 253–257.
- [18] 倪力军, 李鹏, 郑荣. 丹参提取物红外指纹图谱间相似度的定量分析 [J]. *中成药*, 2002, 24(2): 79–82.  
NI L J, LI P, ZHENG R. Quantitative analysis of similarity between IR spectrums of extracts of *Salvia miltiorrhiza* Bunge [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2002, 24(2): 79–82.

## Application of Discriminant Analysis and Similarity Evaluation of Visible Spectrum Fingerprint in Green Tea Grading

WANG Shuhui, CAO Xueli\*

(*Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*)

**Abstract:** The visible spectrum fingerprints of infusion color of seven grades of Xinyang Maojian tea were established by using the colorimeter to scan the tea infusion continuously under the wavelength of 400–700 nm. Based on the ratio of reflectance and transmittance under each wavelength, the method of discriminant analysis was used to differentiate grades of Xinyang Maojiao tea with the accuracy more than 90%. Seven methods were used for fingerprint similarity calculation which all can reflect the difference between grades of the tea to different extent, while the new improved extent similarity method was proved to be the best. The results of similarity calculation in grading of teas were consistent with that of discriminant analysis and the difference between grades can be quantified. This provides another objective and quantitative method for quality evaluation and quality control of green tea.

**Keywords:** Xinyang Maojian tea; color of tea infusion; spectrum fingerprint; discriminant analysis; similarity evaluation

(责任编辑:张逸群)