

# 基于电感耦合等离子体串联质谱法分析 矿物元素的江西茶叶产地溯源

徐芝亮, 章新泉\*

(江西省检验检测认证总院检测认证技术发展研究院, 南昌 330029)

**摘 要: 目的** 分析江西不同产区茶叶中矿物元素含量的差异, 并结合多元统计方法分析矿物元素指纹特征, 构建江西茶叶不同产地鉴别的判别模型。**方法** 采用电感耦合等离子体串联质谱法(inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)对采集于 3 个江西代表县的 150 个茶叶样品中的 15 种矿物元素进行测定, 获得其中的元素成分信息, 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)和判别分析(discriminant analysis, DA), 分析不同产地茶叶的特征元素变量, 筛选元素特征指纹。**结果** 江西不同产地的茶叶中的常量元素、微量元素和重金属含量差异较大, 可以成为指纹分析技术的有效产地溯源指标。主成分分析以提取特征值大于 1.0, 可以将 15 个矿物元素提取两个主成分, 总方差贡献率达 63.001%, 基本保留了原变量的大部分信息。以两个主成分为原始变量, 建立判别典型函数, 利用判别典型函数可以实现 3 个不同产地的 150 个茶叶的 99.3%正确判别。**结论** 矿物元素指纹图谱可以用于江西茶叶的产地溯源判别, 为今后江西各种知名茶叶品牌的原产地保护提供技术支撑。

**关键词:** 江西茶叶; 电感耦合等离子体串联质谱法; 矿物元素; 主成分分析; 判别分析; 产地溯源

## Geographical origin traceability of tea in Jiangxi Province based on inductively coupled plasma tandem mass spectrometry analysis of trace mineral elements

XU Zhi-Liang, ZHANG Xin-Quan\*

(Development Research Institute of Testing and Certification Technology, Jiangxi General Institute of Testing and Certification, Nanchang 330029, China)

**ABSTRACT: Objective** To analyze the difference of mineral element content in tea from different producing areas in Jiangxi Province, and construct discrimination model for the identification of tea from different producing areas in Jiangxi Province. **Methods** Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was used to analyze the content of 15 kinds of mineral elements in 150 tea samples collected from 3 different producing areas of Jiangxi Province to obtain the element composition information. Combined with the technology of principal component analysis (PCA) and discriminant analysis (DA), the characteristic element variables of tea from different regions of Jiangxi Province were analyzed to screen the characteristic fingerprint. **Results** The content of major elements, trace elements and heavy metals in tea from different areas of Jiangxi Province varied greatly, which could be used as an effective source-tracing index for fingerprint analysis. Two principal components selected from 15 mineral

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20161BB50047、20161BBF60099)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Jiangxi Province (20161BB50047, 20161BBF60099)

\*通信作者: 章新泉, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为分析检测技术。E-mail: 1833277641@qq.com

\*Corresponding author: ZHANG Xin-Quan, Master, Professor, Development Research Institute of Testing and Certification Technology, Jiangxi General Institute of Testing and Certification, No.171, Beijing Road, Nanchuang Country, Nanchuang 330029, China. E-mail: 1833277641@qq.com

elements explained 63.001% of variance. Two typical discriminant functions were established from 2 principal components. The discriminant functions established could be used to discriminate 150 tea samples from 3 different origins correctly by 99.3%. **Conclusion** The fingerprint of mineral elements in different producing areas can provide a new method for tracing the origin of Jiangxi tea, and provide the identification basis for the protection of the origin of Jiangxi famous tea brands in the future.

**KEY WORDS:** Jiangxi tea; inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry; mineral elements; principal component analysis; discriminant analysis; origin traceability

## 0 引言

江西茶叶自古就负有“唐载茶经、宋称绝品、明清入贡、中外驰名”和“茶盖中华、价甲天下”的美誉<sup>[1]</sup>。近年来,在江西省委省政府的扶持下,江西省已逐步形成了赣东北(婺源、浮梁、上饶等)、赣西北(修水、铜鼓、静安、庐山等)、赣中南(遂川、井冈山、上犹等)三大优势产区,其中狗牯脑茶、婺源绿茶、庐山云雾茶、浮梁茶、宁红茶等“四绿一红”五大江西地理标志产品的品牌效益得到明显提升<sup>[2]</sup>。近年来,制售假冒伪劣茶叶产品的现象屡禁不止,对江西茶叶进行产地溯源及品质鉴定,对于保护江西省茶叶地理标志产品、打击假冒伪劣产品、保护人民健康等有着重要意义<sup>[3]</sup>。

对于茶叶而言,依据茶叶的色、香、味来判别茶叶产地的传统方法,因容易受主观影响,其灵敏度和准确度越来越难以考量<sup>[3]</sup>。在茶叶生长过程中,矿质元素作为其自身无法合成的一类基本成分,只能由其从生长环境中的土壤、水、大气中摄取,所以茶叶内的矿物元素含量与其产地环境中的元素组成有着密切关系<sup>[4-5]</sup>。而不同产区因地质环境不同直接或间接影响土壤中的水、肥、气、热,从而导致土壤中的矿物质含量存在差异<sup>[6-7]</sup>,因此不同产地来源的茶叶中矿物元素的组成及含量也必然有所不同,这一规律为利用矿物元素的含量可作为茶叶产地溯源研究提供了极大的可能<sup>[8-9]</sup>。矿物元素指纹图谱技术可实现不同来源生物体中的矿物元素的组成和含量分析,利用聚类分析和判别分析等统计方法筛选出有效指标,通过建立判别模型和数据库,从而实现农产品的产地溯源<sup>[5]</sup>。目前,矿质元素指纹图谱技术已成功应用于鸭梨<sup>[10]</sup>、葛<sup>[11]</sup>、红枣<sup>[12]</sup>、大豆<sup>[13]</sup>、白术<sup>[14]</sup>、大米<sup>[15]</sup>、茎瘤芥<sup>[16]</sup>、葡萄干<sup>[17]</sup>、茶叶<sup>[18-19]</sup>、玉米<sup>[20]</sup>等农产品的产地溯源。为寻找一种简单便捷准确的方法对江西茶叶进行产地溯源,本研究尝试探索运用矿物元素指纹图谱技术对江西茶叶产品进行产地溯源研究。

电感耦合等离子体串联质谱法(inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)具有有效克服基体、试剂等带来的元素干扰的能力,成为测量矿质元素最准确的方法之一<sup>[21-24]</sup>。本研究收集江西3个产区的150批次茶叶,采用微波消解-ICP-MS/MS测定茶叶中的15种

矿物元素,并基于化学计量学中的主成分分析(principal component analysis, PCA)和判别分析(discriminant analysis, DA)<sup>[25-30]</sup>建立江西3个产区茶叶的判别模型,以期对江西茶叶的质量安全控制、产地溯源提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

鲜叶分别采自江西赣东北代表区域婺源(WY)县、赣西北代表区域庐山(LS)市、赣中南代表区域遂川(SC)县三大优势产区。

多元素混合标准储备液(100  $\mu\text{g/mL}$ , 国家有色金属及电子材料分析测试中心); ICP-MS/MS 储备调谐溶液(Ce、Co、Li、Mg、Tl、Y, 10  $\text{mg/L}$ ); ICP-MS/MS 储备混合内标溶液(Bi、Ge、In、Li、Lu、Rh、Sc、Tb, 10  $\text{mg/L}$ )(美国 Agilent 公司); 硝酸、双氧水(优级纯, 上海国药化学试剂有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 8800 三重串联电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Merck 公司); Mars 6 Classic 微波消解仪(美国 CEM 公司); VB 24PLUS 加热仪(美国 Lab Teach 公司); AX224ZH/E 万分之一电子天平(奥豪斯仪器有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品采集与前处理

三大优势产区各采集50个样品,共计150份样品,每份样品2 kg。每个县在不同地域内选择多个茶园,于适采期在茶园不同方位的茶树上采集鲜嫩茶叶。茶叶采收后马上运回实验室,用去离子水清洗干净后采用四分法取样,于60℃烘箱中烘4 h,碾碎,装入密封袋备用。

准确称取0.50 g(精确到0.1 mg)茶叶样品于聚四氟乙烯消解罐中,每隔5个样品称取一份平行样品,每隔10个样品做一个加标回收样品,加入5 mL 酸和1 mL 双氧水,盖上盖子浸泡过夜,第2 d在微波消解仪中100℃保持5 min,150℃保持5 min,180℃保持30 min进行消解,消解完后在150℃加热仪上赶酸至约1 mL,用水将样品转移定容到25 mL容量瓶中,待测。

1.3.2 样品测定

ICP-MS/MS 测定各矿物元素含量。参考徐志飞等<sup>[23]</sup>的方法,采用在线加内标的方法,选用 In、Rh、Sc 为内标元素。每个样品重复测定 3 次。

1.4 数据处理

运用 SPSS 26.0 软件对原始数据进行标准化。将原始数据减去该变量的平均数,然后除以该变量的标准差。以消除原始数据间的量纲影响,使数据更具可比性。采用 SPSS 26.0 软件对 3 个县的茶叶中的矿物元素进行主成分分析,并在主成分分析的基础上建立判别模型。

2 结果与分析

2.1 茶叶样品矿物元素的测定

本研究选取 3 个产地茶叶中矿物元素含量差异大的 15 种元素进行比较,见表 1。比较不同产地茶叶中矿物元素的含量发现,常量元素镁(Mg)、磷(P)、钙(Ca)、锰(Mn)、铁(Fe)、锌(Zn)等元素含量较高,其平均值分别达到 1714.70、3257.44、2322.19、730.01、65.50、29.47 μg/kg,其中庐山产地茶叶中的镁(Mg)平均含量最高,而婺源产地茶叶中磷(P)、钙(Ca)、锰(Mn)、铁(Fe)、锌(Zn)平均含量为最高。茶叶中微量元素钛(Ti)的含量在 3 县茶叶中差异很大,其中遂川县为最高,约是庐山的 7 倍、婺源的 3 倍;婺源县茶叶中铬(Cr)的含量约是遂川的 25 倍、庐山的 9 倍,以上元素含量差异性产地溯源模型的建立提供了数据基础。

表 1 3 个县的茶叶样品中 15 种矿物元素含量(n=50, μg/kg)  
Table 1 Content and composition of 15 kinds of mineral elements in tea samples from 3 counties (n=50, μg/kg)

| 元素                | 产地             |                |                |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|
|                   | 遂川             | 庐山             | 婺源             |
| <sup>24</sup> Mg  | 1585.58±362.51 | 1903.86±362.52 | 1654.65±347.77 |
| <sup>31</sup> P   | 3071.92±503.34 | 2671.10±503.34 | 4029.29±607.01 |
| <sup>40</sup> Ca  | 2128.25±460.70 | 2277.55±460.70 | 2560.76±380.11 |
| <sup>55</sup> Mn  | 563.83±91.39   | 693.07±91.38   | 933.11±103.67  |
| <sup>56</sup> Fe  | 56.92±11.75    | 64.52±11.75    | 75.05±6.63     |
| <sup>66</sup> Zn  | 24.48±6.76     | 27.94±6.76     | 35.99±4.39     |
| <sup>60</sup> Ni  | 4.92±0.87      | 7.21±0.87      | 6.45±0.86      |
| <sup>63</sup> Cu  | 10.542±3.05    | 11.99±3.054    | 13.93±2.83     |
| <sup>48</sup> Ti  | 4.13±0.81      | 0.66±0.82      | 1.58±0.26      |
| <sup>208</sup> Pb | 4.51±0.76      | 2.42±0.76      | 3.53±0.29      |
| <sup>52</sup> Cr  | 0.18±0.057     | 0.50±0.057     | 4.48±0.29      |
| <sup>59</sup> Co  | 0.27±0.058     | 0.60±0.058     | 0.37±0.085     |
| <sup>51</sup> V   | 0.036±0.013    | 0.053±0.013    | 0.073±0.017    |
| <sup>78</sup> Se  | 0.070±0.009    | 0.17±0.009     | 0.087±0.007    |
| <sup>111</sup> Cd | 0.47±0.088     | 0.44±0.088     | 0.14±0.033     |

注:表中数据为平均数±标准误差。

2.2 矿物元素含量相关性分析

为了明确不同矿物元素间的关系,采用 SPSS 26.0 对茶叶中的矿物元素间的皮尔逊相关性分析,结果见表 2。从结果中可以发现,茶叶中有诸多对元素呈现极度正相关(P<0.01),如 Mg 与 Ni、Co、Se 呈极度正相关,P 与 Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、V 呈极度正相关,Ca 与 Mn、Zn、Cr、V 呈极度正相关,Mn 与 Fe、Zn、Ni、Cu、Cr、V 呈极度正相关,Fe 与 Zn、Ni、Cu、Cr、V 呈极度正相关,Co 与 Se 呈极度正相关;在表中还可以看出,P 与 Co、Se、Cd 呈负极度相关,Mn 与 Cd 呈极度负相关,Ni 与 Ti、Pb 呈极度负相关,Fe 与 Cd、Ti、Pd 呈极度负相关,Pb 与 Co、Se 呈极度负相关,Cr 与 Cd、Se 呈极度负相关。在本研究的 15 种矿物元素中,有 7 种矿物元素与其他元素的极显著正相关比例超过 50%,有 9 种矿物元素与其他矿物元素极显著负相关比例超过 50%,这说明所选择的 15 种矿物元素间具有较强的相关性,这为提高产地判别率提供了保证<sup>[11]</sup>;也为后续采用逐步判别分析建立判别模型提供基础。

2.3 主成分分析

2.3.1 适应性检验

确定数据是否适合进行主成分分析的常用检验方法是利用巴特利特(Bartlett)球形度检验和 KMO (Kaiser-Meyer-Olkin)取样适合度检验来判断原始变量之间的相关性,即只有原始变量之间有重叠的信息,才能提取这几个变量之间的公因子进行主成分分析。由表 3 可知,KMO 取样适切性量数结果为 0.865,处于 0.8~0.9 之间,说明不同产地的茶叶中各指标之间的信息重叠程度较高,很符合做因子分析,能够进行主成分分析,巴特利特球形度检验的显著性为 0.000<0.05,球形假设被拒绝,也说明各变量之间的存在相关性可以进行主成分分析。

2.3.2 主成分方差贡献率

对茶叶中的矿物元素含量原始数据标准化后,利用 SPSS 26.0 软件采用 PCA 提取因子,进行因子分析,以提取特征值大于 1.0 的因子,结果见表 4,提取的两个主成分,解释 63.001%的总方差,它们代表了大部分各指标在不同产地的茶叶中的原始信息。碎石图(图 1)以特征值为纵轴,成分为横轴。前面陡峭的部分特征值大,包含的信息多,后面平坦的部分特征值小,包含的信息也小。由碎石图也可以直观的看出,成分 1 和 2 包含了大部分信息,主成分方差贡献率达 63.001%,因此可以将 PCA 的前两个主因子作为评价所采集的 150 份茶叶样品的综合变量,达到对溯源不同产地茶叶矿质元素含量指标的降维目的。

表 2 不同产地茶叶中矿物元素的相关性矩阵  
Table 2 Correlation matrix of mineral elements of tea from different geographical origins

| 变量                | <sup>24</sup> Mg | <sup>31</sup> P | <sup>40</sup> Ca | <sup>55</sup> Mn | <sup>56</sup> Fe | <sup>66</sup> Zn | <sup>60</sup> Ni | <sup>63</sup> Cu | <sup>48</sup> Ti | <sup>208</sup> Pb | <sup>52</sup> Cr | <sup>59</sup> Co | <sup>51</sup> V | <sup>78</sup> Se | <sup>111</sup> Cd |
|-------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| <sup>24</sup> Mg  | 1                |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>31</sup> P   | -0.050           | 1               |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>40</sup> Ca  | 0.043            | 0.167*          | 1                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>55</sup> Mn  | 0.056            | 0.497**         | 0.351**          | 1                |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>56</sup> Fe  | 0.123            | 0.388**         | 0.163*           | 0.562**          | 1                |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>66</sup> Zn  | 0.062            | 0.641**         | 0.293**          | 0.616**          | 0.509**          | 1                |                  |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>60</sup> Ni  | 0.338**          | 0.018           | 0.189*           | 0.389**          | 0.344**          | 0.341**          | 1                |                  |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>63</sup> Cu  | 0.123            | 0.362**         | 0.122            | 0.343**          | 0.358**          | 0.474**          | 0.289**          | 1                |                  |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>48</sup> Ti  | 0.310            | 0.018           | -0.115           | -0.421           | -0.399**         | -0.306**         | -0.674**         | -0.245**         | 1                |                   |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>208</sup> Pb | -0.422**         | 0.185*          | -0.052           | -0.197*          | -0.249**         | -0.144           | -0.602**         | -0.159           | 0.781**          | 1                 |                  |                  |                 |                  |                   |
| <sup>52</sup> Cr  | -0.087           | 0.648**         | 0.375**          | 0.812**          | 0.599**          | 0.661**          | 0.177*           | 0.387**          | -0.308**         | -0.029            | 1                |                  |                 |                  |                   |
| <sup>59</sup> Co  | 0.367**          | -0.317**        | 0.018            | 0.116            | 0.156            | 0.043            | 0.589**          | 0.117            | -0.758**         | -0.756**          | -0.132           | 1                |                 |                  |                   |
| <sup>51</sup> V   | 0.073            | 0.329**         | 0.300**          | 0.580**          | 0.575**          | 0.507**          | 0.341**          | 0.395**          | -0.449**         | -0.243            | 0.648**          | 0.121            | 1               |                  |                   |
| <sup>78</sup> Se  | 0.305**          | -0.395**        | -0.087           | 0.002            | 0.069            | -0.018           | 0.536**          | 0.076            | -0.684**         | -0.696**          | -0.263**         | 0.785**          | 0.062           | 1                |                   |
| <sup>111</sup> Cd | 0.094            | -0.577**        | -0.342**         | -0.752**         | -0.555**         | -0.596**         | -0.170*          | -0.303**         | 0.291**          | 0.060             | -0.913**         | 0.129            | -0.598**        | 0.229**          | 1                 |

注: \*显著相关( $P<0.05$ ); \*\*极显著相关( $P<0.01$ )。

表 3 KMO 和 Bartlett 检验结果  
Table 3 Results of KMO and Bartlett tests

| 项目          | 结果       |
|-------------|----------|
| KMO 取样适切性量数 | 0.865    |
| 近似卡方        | 1654.861 |
| 巴特利特球形度检验   | 自由度 105  |
| 显著性         | 0.000    |

表 4 主成分方差贡献率  
Table 4 Variance contribution rates of principal components

| 成分 | 初始特征值 |        |        | 提取载荷平方和 |        |        |
|----|-------|--------|--------|---------|--------|--------|
|    | 总计    | 方差/%   | 累积/%   | 总计      | 方差/%   | 累积/%   |
| 1  | 5.561 | 37.072 | 37.072 | 5.561   | 37.072 | 37.072 |
| 2  | 3.889 | 25.929 | 63.001 | 3.889   | 25.929 | 63.001 |

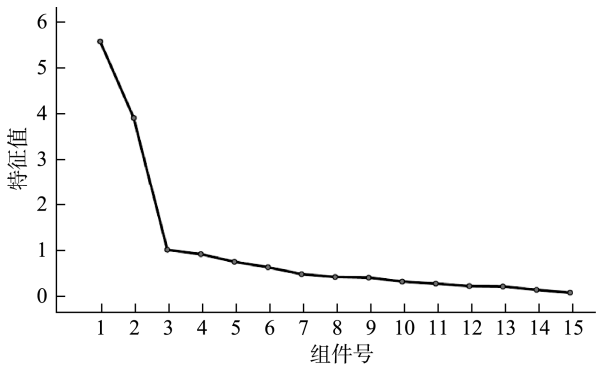


图 1 3 个县茶叶主成分碎石图  
Fig.1 Principal components map of tea in 3 counties

2.3.3 各个指标在每个主成分中的得分系数

利用 SPSS 26.0 软件对标准化后的数据进行主成分分析,以提取特征值大于 1.0 的因子,可以得到 2 个主成分,采用最大方差法对因子载荷矩阵旋转,得到 15 种矿物元素在 2 个主成分中的得分系数,结果见表 5。将茶叶样品的 15 个标准化后的数据分别记作  $X_1 \sim X_{15}$ , 2 个主成分分别记作  $Y_1$  和  $Y_2$ 。根据表 4 各个指标在每个主成分中的得分系数,得到 2 个主成分的数学模型分别为:

$$Y_1 = -0.015X_1 + 0.149X_2 + 0.081X_3 + 0.158X_4 + 0.129X_5 + 0.151X_6 + 0.040X_7 + 0.095X_8 - 0.044X_9 + 0.006X_{10} + 0.184X_{11} - 0.037X_{12} + 0.135X_{13} - 0.06X_{14} - 0.173X_{15};$$

$$Y_2 = 0.123X_1 - 0.100X_2 - 0.007X_3 + 0.013X_4 + 0.036X_5 - 0.002X_6 + 0.171X_7 + 0.028X_8 - 0.196X_9 - 0.212X_{10} - 0.052X_{11} + 0.224X_{12} + 0.033X_{13} + 0.219X_{14} + 0.047X_{15}。$$

2.3.4 主成分相关性分析

将矿物元素原始数据标准化后的结果带入上述数学模型,可以得到各个茶叶样品的  $Y_1$  和  $Y_2$  的主成分结果。以  $Y_1$  为 Y 轴、 $Y_2$  为 X 轴,将 150 个茶叶样品点分别标入二维坐标中,得到两个主成分的散点图,结果见图 2。从图 2 可以看出,二维散点图已将 150 个不同产地的茶叶聚分为 3 大类,其中遂川(SC)茶叶样品均聚集于散点图的左下方,

庐山茶叶样品均聚集于散点图的右下方,婺源茶叶样品均聚集于散点图的上方居中。因此,可以判断这 15 种矿物元素结合主成分分析可以有效地将不同产地的茶叶区分开。

表 5 各指标在每个主成分中的得分系数  
Table 5 Score coefficient of each index in each principal component

| 指标                     | 成分     |        |
|------------------------|--------|--------|
|                        | 1      | 2      |
| Zscore: Mg( $X_1$ )    | -0.015 | 0.123  |
| Zscore: P( $X_2$ )     | 0.149  | -0.100 |
| Zscore: Ca( $X_3$ )    | 0.081  | -0.007 |
| Zscore: Mn( $X_4$ )    | 0.158  | 0.013  |
| Zscore: Fe( $X_5$ )    | 0.129  | 0.036  |
| Zscore: Zn( $X_6$ )    | 0.151  | -0.002 |
| Zscore: Ni( $X_7$ )    | 0.040  | 0.171  |
| Zscore: Cu( $X_8$ )    | 0.095  | 0.028  |
| Zscore: Ti( $X_9$ )    | -0.044 | -0.196 |
| Zscore: Pb( $X_{10}$ ) | 0.006  | -0.212 |
| Zscore: Cr( $X_{11}$ ) | 0.184  | -0.052 |
| Zscore: Co( $X_{12}$ ) | -0.037 | 0.224  |
| Zscore: V( $X_{13}$ )  | 0.135  | 0.033  |
| Zscore: Se( $X_{14}$ ) | -0.060 | 0.219  |
| Zscore: Cd( $X_{15}$ ) | -0.173 | 0.047  |

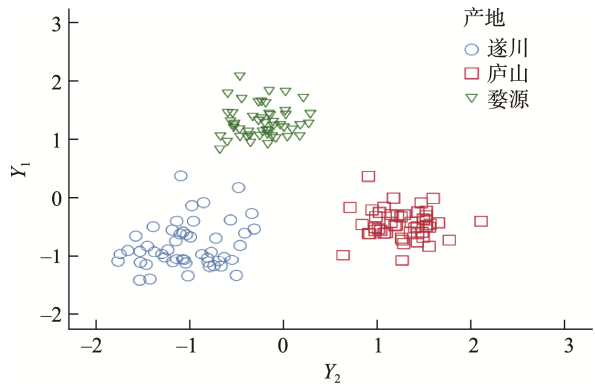


图 2 两种主成分的散点图  
Fig.2 Scatter plot of 2 kinds of principal components

2.4 判别分析

判别分析是在分类已经知晓的情况下,对已经确定分类对象的观测指标和所属类别来判断未知对象所属类别的一种统计方法。由于本研究所测定的矿物元素有 15 种,并且通过主成分分析已得知通过两个主成分可以将 150 个不同产地的茶叶进行准确的分类,因此本研究利用已知的两个主成分  $Y_1$  和  $Y_2$  建立判别模型,对未知产地茶叶进行产地溯源。

2.4.1 共线性诊断

为了确定能否利用主成分  $Y_1$ 、 $Y_2$  为原始变量, 进行判别分析, 首先需要通过对数据进行共线性诊断, 结果如表 6, 共线性统计 VIF 值  $1.000<5.00$ , 说明可以进行判别分析。

| 表 6 共线性诊断系数<br>Table 6 Coefficients of collinearity diagnostics |        |       |       |        |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 模型                                                              | 未标准化系数 |       | 标准化系数 |        | 共线性统计 |       |       |
|                                                                 | B      | 标准错误  | Beta  | T      | 显著性   | 容差    | VIF   |
| 1(常量)                                                           | 2.000  | 0.022 |       | 91.001 | 0.000 |       |       |
| $Y_1$                                                           | 0.727  | 0.022 | 0.888 | 32.983 | 0.000 | 1.000 | 1.000 |
| $Y_2$                                                           | 0.265  | 0.022 | 0.324 | 12.027 | 0.000 | 1.000 | 1.000 |

注: 方差膨胀因子(variance inflation factor, VIF)。

2.4.2 典型判别函数

以成分  $Y_1$ 、 $Y_2$  为原始变量, 用 SPSS 26.0 进行判别分析, 得到两个典型判别函数, 结果见表 7。根据两个判别函数和组质心所在坐标函数, 计算每个茶叶样品的坐标与质心的距离, 与哪个产地的质心最近, 该样品就是判定为来自哪个产地的, 结果见表 8, 3 个产地的质心相距较远, 这将有利 3 个产地样品的判别。利用函数 1 和函数 2 对组质心和样品做散点图, 结果见图 3, 从图中可以看出遂川样品主要分布在图下方, 婺源样品主要分布在图左上方, 庐山样品主要分布在图右上方, 互补重叠区别很明显。

| 表 7 标准化典型判别函数系数<br>Table 7 Function coefficients of standardized typical discriminant |        |       |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|--|
| 主成分                                                                                   | 函数系数   |       |  |
|                                                                                       | 1      | 2     |  |
| $Y_1$                                                                                 | 8.673  | 0.171 |  |
| $Y_2$                                                                                 | -1.026 | 1.433 |  |

注: 1 和 2 代表 2 种不同判别函数的标准化系数, 下同。

| 表 8 组质心处的函数系数<br>Table 8 Function coefficients of the centroid |        |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|--------|
| 产地                                                             | 函数系数   |        |
|                                                                | 1      | 2      |
| 遂川(SC)                                                         | -0.758 | -3.936 |
| 庐山(LS)                                                         | 4.317  | 1.400  |
| 婺源(WY)                                                         | -3.559 | 2.536  |

2.4.3 判别分类结果

将 3 个县的 150 个茶叶样品中的矿物元素标准化后的数据代入上述判别溯源模型, 对进行判别分类验证, 并进行交叉验证, 结果见表 9。从表中可知, 对 150 个茶叶样品产地的整体判别正确率为 99.3%, 遂川产地判别率为 98.0%, 其他两个产地都是 100.0%的判别率。在留一法交叉验证中, 3 个产地有 99.3%的样品被准确识别, 其

中遂川县识别率为 98.0%, 其他 2 个产地的准确识别率为 100.0%。

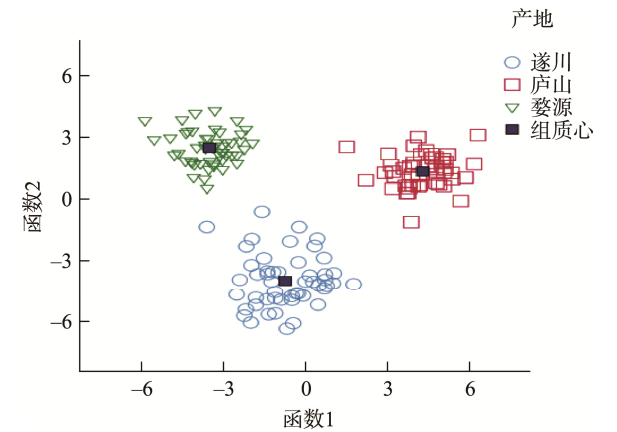


图 3 典型判别散点图  
Fig.3 Scatter plot of typical discriminant

| 表 9 判别分类结果<br>Table 9 Results of discriminant classification |       |         |     |     |     |
|--------------------------------------------------------------|-------|---------|-----|-----|-----|
| 产地                                                           |       | 预测组成员信息 |     |     | 总计  |
|                                                              |       | 遂川      | 庐山  | 婺源  |     |
| 原始 <sup>a</sup>                                              | 遂川    | 49      | 0   | 1   | 50  |
|                                                              | 计数/个  |         |     |     |     |
|                                                              | 庐山    | 0       | 50  | 0   | 50  |
|                                                              | 婺源    | 0       | 0   | 50  | 50  |
|                                                              | 遂川    | 98      | 0   | 2   | 100 |
|                                                              | 判别率/% |         |     |     |     |
| 交叉验证 <sup>bc</sup>                                           | 庐山    | 0       | 100 | 0   | 100 |
|                                                              | 婺源    | 0       | 0   | 100 | 100 |
|                                                              | 遂川    | 49      | 0   | 1   | 50  |
|                                                              | 计数/个  |         |     |     |     |
|                                                              | 庐山    | 0       | 50  | 1   | 50  |
|                                                              | 婺源    | 0       | 0   | 50  | 50  |
|                                                              | 遂川    | 98      | 0   | 2   | 100 |
|                                                              | 判别率/% |         |     |     |     |
|                                                              | 庐山    | 0       | 100 | 2   | 100 |
|                                                              | 婺源    | 0       | 0   | 100 | 100 |

注: a. 正确地对 99.3%个原始已分组个案进行了分类; b. 仅针对分析中的个案进行交叉验证, 在交叉验证中, 每个个案都由那些个案以外的所有个案派生的函数进行分类; c. 正确地对 99.3%个进行了交叉验证的已分组个案进行了分类。

2.5 判别分类结果验证

为了进一步验证能否使用上述判别函数进行产地正确溯源, 本研究重新测定了 5 个庐山(LS)的茶叶样品中的 15 种矿物元素, 并将这个 5 个样品假定为未知地产的样品。把 5 个验证样品矿物元素的测定结果标准化后, 将结果带入主成分分析数学模型, 可以得到每个样品的 2 个主成分结果。利用上述的判别函数模型进行样品产地溯源验证。由表 10 可知, 利用上述模型, 150 个茶叶样品的产地被 99.3%正确溯源; 表格的未分组个案的 5 个未知样品被

判定为来自产地庐山(LS), 判别结果正确。这说明此方法可以对未知样品进行准确的产地溯源, 可以成为一种有效判别原产地茶叶的手段。

表 10 判别分类验证结果  
Table 10 Results of discriminant classification test

| 产地 |        | 预测组成员信息    |            |            | 总计    |
|----|--------|------------|------------|------------|-------|
|    |        | 遂川<br>(SC) | 庐山<br>(LS) | 婺源<br>(WY) |       |
| 原始 | 计数/个   |            |            |            |       |
|    | 遂川(SC) | 49         | 0          | 1          | 50    |
|    | 庐山(LS) | 0          | 50         | 0          | 50    |
|    | 婺源(WY) | 0          | 0          | 50         | 50    |
|    | 未分组个案  | 0          | 5          | 0          | 5     |
|    | 比例/%   |            |            |            |       |
|    | 遂川(SC) | 100.0      | 0.0        | 0.0        | 100.0 |
|    | 庐山(LS) | 0.0        | 100.0      | 0.0        | 100.0 |
|    | 婺源(WY) | 0.0        | 0.0        | 100.0      | 100.0 |
|    | 未分组个案  | 0.0        | 100.0      | 0.0        | 100.0 |

3 结 论

本研究采用 ICP-MS/MS 测得 15 种矿物元素含量在江西 3 个不同产地茶中存在明显差异, 其中庐山产地茶叶中的镁(Mg)平均含量最高, 而婺源产地茶叶中磷(P)、钙(Ca)、锰(Mn)、铁(Fe)、锌(Zn)平均含量为最高; 微量元素钛(Ti)的含量在 3 县茶叶中差异很大, 其中遂川县为最高, 约是庐山的 7 倍、婺源的 3 倍, 这为进行进一步判别分析提供了数据支撑。通过逐步判别分析筛选出的 15 种矿物元素溯源指标建立的溯源判别模型对训练集茶叶的整体判别准确率为 99.3%, 交叉验证结果显示, 对茶叶产地的整体判别正确率 99.3%, 说明此方法能够完全准确的对江西 3 个产地茶叶进行产地溯源。因本研究只针对 3 个茶叶产地矿物质本底进行了研究, 未考虑茶叶加工过程矿物质的变化带来影响, 因此对市场上销售茶叶溯源还需进一步研究。但是本研究基于矿物元素指纹谱图技术所建立的产地溯源模型能够对江西茶叶进行快速、有效的产地溯源, 为今后江西各种知名茶叶品牌的原产地保护提供一种可能性。

参考文献

[1] 万颖文, 蔡赞东, 周爱娣. 江西省茶叶、中药材、热带作物生产机械化现状及措施[J]. 南方农机, 2021, 52(16): 41-43.  
WAN YW, CAI ZD, ZHOU AID. Current situation and measures of mechanization of tea, Chinese medicinal materials and tropical crops in Jiangxi Province [J]. Chin South Agric Mach, 2021, 52(16): 41-43.

[2] 刘芬, 王影. 江西茶叶产业的发展现状及对策[J]. 园艺与种苗, 2017, (4): 76-78.  
LIU F, WANG Y. Development status and countermeasures of Jiangxi tea industry [J]. Horticult Seed, 2017, (4): 76-78.

[3] 朱盼, 万欢, 姚敏. 指纹图谱技术在茶叶产地溯源中的应用[J]. 食品

安全质量检测学报, 2021, 7(12): 2520-2525.

ZHU P, WAN H, YAO J. Application of fingerprint analysis in tracing the geographical origin of tea [J]. J Food Saf Qual, 2021, 7(12): 2520-2525.

[4] CAMIN F, PANONE A, BONTEMPO L, *et al.* The use of IRMS, H NMR and chemical analysis to characterize Italian and imported Tunisian olive oils [J]. Food Chem, 2016, 196: 98-105.

[5] 夏立娅, 高巍, 李亚萍, 等. 基于多元分析法的冬枣产地鉴别方法[J]. 食品工业科技, 2016, 37(24): 49-52, 57.  
XIA LY, GAO W, LI YP, *et al.* Identification of *Ziziphus jujuba* origin by multi-element analysis [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(24): 49-52, 57.

[6] GONZALVEZ A, ARMENTA S, GUARDIA M. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with protected designation of origin [J]. Trends Anal Chem, 2009, 28(6): 829-834.

[7] SAKRAM G, MACHENER G, DHAKATE R, *et al.* Assessment of trace elements in soils around Zaheerabad Town, Medak District, Andhra Pradesh, India [J]. Environ Earth Sci, 2014, 73(8): 4511-4524.

[8] 蒋再强. 矿物元素指纹图谱分析技术对粮食产地溯源的研究进展[J]. 农产品加工, 2018, 5(3): 70-71, 75.  
JIANG ZQ. Research progress on traceability of grain origin produced by mineral element fingerprint analysis technology [J]. Farm Prod Process, 2018, 5(3): 70-71, 75.

[9] 齐婧, 李莹莹, 姜锐, 等. 矿物元素和稳定同位素在肉类食品产地溯源中的应用研究进展[J]. 肉类研究, 2019, 33(11): 62-72.  
QI J, LI YY, JIANG R, *et al.* Advances in the application of mineral elements and stable isotopes in geographical origin traceability of meat products [J]. Meat Res, 2019, 33(11): 62-72.

[10] 卢丽, 刘青, 丁博, 等. 元素含量分析应用于樱桃产地溯源[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 219-226.  
LU L, LIU Q, DING B, *et al.* Origin traceability of cherries by mineral element analysis [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(2): 219-226.

[11] 李丽梅, 李红艳, 郑振山, 等. 基于矿质元素分析的河北鸭梨产地溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(6): 2004-2011.  
LI LM, LI HY, ZHENG ZS, *et al.* Geographical origin traceability of Yali in Hebei province based on mineral element analysis [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(6): 2004-2011.

[12] 贺媛媛, 孙倩倩, 郭波莉, 等. 基于矿质元素指纹的粉葛产地溯源研究[J]. 核农学报, 2021, 35(7): 1565-1573.  
HE YY, SUN QQ, GUO BL, *et al.* Traceability of *Puerariae thomsonii* Radix (Fenge) geographical origin based on mineral element fingerprint [J]. J Nucl Agric Sci, 2021, 35(7): 1565-1573.

[13] 何伟忠, 赵多勇, 范盈盈, 等. 新疆红枣营养品质与稳定同位素及矿物元素特征产地溯源比较[J]. 核农学报, 2021, 35(5): 1099-1112.  
HE WZ, ZHAO DY, FAN YY, *et al.* Comparison of the nutrient quality stable isotope and multi-element characteristics of Xinjiang jujube for origin traceability [J]. J Nucl Agric Sci, 2021, 35(5): 1099-1112.

[14] 赖翰卿, 习佳林, 何伟忠, 等. 基于矿物元素指纹分析技术的中国北方大豆产地溯源研究[J]. 中国食物与营养, 2020, 26(7): 17-21.  
LAI HQ, XI JL, HE WZ, *et al.* Classification of soybean origin in northern China based on mineral element fingerprint analysis technology [J]. Food Nut Chin, 2020, 26(7): 17-21.

[15] 王小芝, 陈瑶, 吴海龙, 等. 基于元素指纹的白术产地溯源及其与土壤的相关性研究[J]. 化学学报, 2022, 80: 159-167.  
WANG XZ, CHEN Y, WU HL, *et al.* Study on the origin traceability of

- Atrectyodes macrocephala* Koidz. and its correlation with soil based on mineral elements [J]. *Acta Chim Sin*, 2022, 80: 159–167.
- [16] 石春红, 曹美萍, 胡桂霞. 基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地溯源[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 300–306.
- SHI CH, CAO MP, HU GX. Geographical origin traceability of Songjiang rice based on mineral elements fingerprints [J]. *Food Sci*, 2020, 41(16): 300–306.
- [17] 江波, 黄建华. 基于营养元素的茎瘤芥主成分分析和产地溯源[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(6): 46–51.
- JIANG B, HUANG JH. Principal component analysis and geographical origin traceability of tumorous stem mustard (*Brassica juncea* var. *tumida* Tsen et Lee) based on nutrient elements [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(6): 46–51.
- [18] MA GC, ZHANG YB, ZHANG JY, et al. Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Bihiochun as an example [J]. *Food Control*, 2016, 59: 714–720.
- [19] ZHANG J, YANG RD, LI YC, et al. Use of mineral multi-elemental analysis to authenticate geographical origin of different cultivars of tea in Guizhou, China [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(7): 3046–3055.
- [20] WANG F, ZHAO H, YU C, et al. Determination of the geographical origin of maize (*Zea mays* L.) using mineral element fingerprints [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(3): 1294–1300.
- [21] 王静静, 房芳, 周晓明, 等. 基于矿物元素含量的葡萄干产地溯源[J]. *新疆农业科学*, 2020, 57(1): 69–77.
- WANG JJ, FANG F, ZHOU XM, et al. Geographical source traceability of raisins based on mineral element contents [J]. *Xinjiang Agric Sci*, 2020, 57(1): 69–77.
- [22] 叶敏强, 张君, 任妍冰, 等. ICP-MS/MS 直接测定海水中 12 中痕量金属元素[J]. *环境监控与预警*, 2023, 15(1): 56–60.
- YE MQ, ZHANG J, REN YB, et al. Direct determination of 12 trace metal elements in seawater by ICP-MS/MS [J]. *Environ Monit Forewarn*, 2023, 15(1): 56–60.
- [23] 徐志飞, 吴宇伉, 周闰, 等. ICP-MS/MS 测定螺旋藻片中 21 中金属元素[J]. *预防医学情报杂志*, 2023, 39(4): 104–110.
- XU ZF, WU YK, ZHOU R, et al. Determination of 21 metal element in spirulina tablets by using ICP-MS/MS [J]. *J Prev Med Inf*, 2023, 39(4): 104–110.
- [24] 徐芝亮, 吴海燕. 氧气质量转移-ICP-MS/MS 测定食品中硒的含量[J]. *现代科学仪器*, 2016, 5(10): 59–66.
- XU ZL, WU HY. Determination of selenium in food by using O<sub>2</sub> as the reaction gas-triple quadrupole inductively coupled-plasma mass spectrometry [J]. *Mod Sci Instrum*, 2016, 5(10): 59–66.
- [25] 徐芝亮, 吴海燕, 张智怡, 等. ICP-MS/MS 直接测定高纯 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中超痕量的铈、砷、硅[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(4): 453–459.
- XU ZL, WU HY, ZHANG ZY, et al. Direct determination of thulium, arsenic, silicon in high purity Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by triple quadrupole inductively coupled-plasma mass spectrometry [J]. *J Mater Sci Technol*, 2016, 34(4): 453–459.
- [26] 吴海燕, 徐芝亮. 基于主成分分析和判别分析的广地龙产地溯源研究[J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(3): 34–45.
- WU HY, XU ZL. Provenance traceability of earthworm based on the principal component analysis and discriminant analysis [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2022, 42(3): 34–45.
- [27] 严圭, 李辉捷, 华之梦, 等. 基于主成分分析的芝麻品质综合评价[J]. *江西农业大学学报*, 2020, 42(6): 1139–1148.
- YAN G, LI HJ, HUA ZM, et al. Comprehensive evaluation of quality of sesame based on principal component analysis [J]. *Acta Agric Univ Jiangxiensis*, 2020, 42(6): 1139–1148.
- [28] 张孟琴, 徐路, 孙亚真, 等. 月季花瓣营养成分评价及主成分和聚类分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(2): 274–278.
- ZHANG MQ, XU L, SUN YZ, et al. The evaluation of nutrient component of rose petals and the principal component analysis from different varieties [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(2): 274–278.
- [29] 熊欣, 刘嘉飞, 蔡展帆, 等. 主成分分析技术对葡萄酒产地进行溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(16): 5477–5484.
- XIONG X, LIU JF, CAI ZF, et al. Trace of geographical origin of wine by principal component analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(16): 5477–5484.
- [30] 张腊腊, 韩明虎, 胡浩斌, 等. 基于主成分分析的苹果品质综合评价[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(3): 209–213.
- ZHANG LL, HAN MH, HU HB, et al. Comprehensive evaluation of apple quality based on principal component analysis [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2020, 48(3): 209–213.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

## 作者简介



徐芝亮, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为分析检测技术。  
E-mail: startly1986@163.com



章新泉, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为分析检测技术。  
E-mail: 1833277641@qq.com