

基于近红外光谱的茶叶高氯酸盐污染水平研究

杨青¹, 张雅静¹, 郑丹^{2,3}, 张仙^{2,3}, 陶明芳^{2,3}, 夏珍珍^{2,3*}

(1. 宜昌市农产品质量安全监督检测站, 宜昌 443000; 2. 湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 武汉 430064; 3. 农产品营养品质与安全湖北省重点实验室, 武汉 430064)

摘要: **目的** 建立一种基于近红外光谱(near-infrared spectroscopy, NIR)分析技术的快速定量茶叶中高氯酸盐污染水平的预测模型。**方法** 采集不同产地、不同品种的91份茶叶干样, 通过傅里叶变换NIR扫描获得样品的近红外漫反射光谱, 使用超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶样品中的高氯酸盐含量, 以参考限量0.75 mg/kg为标准将样品分为两类; 利用偏最小二乘分析(partial least squares, PLS)建立高氯酸盐含量范围的预测模型, 同时使用一阶导(1st)、连续小波变换(continuous wavelet transform, CWT)、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变换(standard normal variate, SNV)等光谱预处理技术和竞争性自适应重加权(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)采样波长筛选技术对判别模型进行优化, 最后通过预测集样品对模型进行验证。**结果** 使用原始光谱建立的模型能够初步实现对高氯酸盐含量范围的预测, 而使用光谱预处理扣除光谱中的背景信息, 结合MSC和CARS方法共同处理后, 模型的预测准确度显著改善, 误判样品下降至3个, 预测正确率提高至88.5%。**结论** 本方法表明NIR技术可以为茶叶中高氯酸盐污染水平分析提供一种快速分析的新策略, 对茶叶产业高质量发展具有重要的实际意义。

关键词: 近红外光谱; 茶叶; 高氯酸盐; 偏最小二乘判别分析; 竞争性自适应重加权算法

Research on perchlorate contamination levels in tea based on near-infrared spectroscopy

YANG Qing¹, ZHANG Ya-Jing¹, ZHENG Dan^{2,3}, ZHANG Xian^{2,3},
TAO Ming-Fang^{2,3}, XIA Zhen-Zhen^{2,3*}

(1. Yichang Agricultural Product Quality and Safety Supervision and Inspection Station, Yichang 443000, China; 2. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China; 3. Hubei Key Laboratory of Nutritional Quality and Safety of Agro-products, Wuhan 430064, China)

ABSTRACT: Objective To develop a prediction model for the rapid quantification of perchlorate contamination levels in tea based on near-infrared spectroscopy (NIR) analysis technique. **Methods** Ninety-one dry tea samples from different origin and varieties were collected and obtained their near-infrared diffuse reflectance spectra by Fourier transform NIR scanning. The content of perchlorate in tea samples was determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Samples were divided into two categories with reference limit of

基金项目: 国家自然科学基金项目(22004030)、国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP20220207)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (22004030), and the National Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment (GJFP20220207)

*通信作者: 夏珍珍, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。E-mail: xzz20051313@163.com

*Corresponding author: XIA Zhen-Zhen, Ph.D, Associate Professor, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Hubei Academy of Agricultural Sciences, No.3, Yaoyuan Street, Hongshan District, Wuhan 430064, China. E-mail: xzz20051313@163.com

0.75 mg/kg. The partial least squares (PLS) technique was used to establish a prediction model for perchlorate content ranges. Spectral preprocessing techniques such as first derivative (1st), continuous wavelet transform (CWT), multiplicative scatter correction (MSC), standard normal variate (SNV), and wavelength selection technique competitive adaptive reweighted sampling (CARS) were used to optimize the discriminant model, and the model was validated using prediction set samples. **Results** The model built using the original spectra could initially predict the perchlorate content range, while the prediction accuracy of the model was significantly improved by using the spectral pre-processing to deduct the background information in the spectra and combining the MSC and CARS methods together, and the misclassified samples were reduced to three and the prediction accuracy was improved to 88.5%. **Conclusion** The study indicates that NIR technology can be used as a new method for analyzing perchlorate contamination levels in tea, which has important practical significance for the high-quality development of the tea industry.

KEY WORDS: near-infrared spectroscopy; tea; perchlorate; partial least squares-discriminant analysis; competitive adaptive reweighted sampling

0 引言

茶是广泛饮用的植物饮料之一,其产业是关乎人民美好生活的重要民生产业,对巩固和拓展脱贫攻坚成果、推动乡村产业振兴、弘扬中华优秀传统文化具有重要意义。近年来,我国茶产业快速发展,产量和消费总量居世界首位,但是随着部分地区的无序扩张,茶叶质量安全问题有所突出^[1-4]。茶叶的质量安全问题主要集中在化学农药残留^[5]、重金属^[6]、氟化物超标^[7]等方面,但随着工业的发展,茶叶中持久性新污染物问题也逐渐引起大家的关注^[8-10]。

高氯酸盐是一种新型持久性污染物,极易溶于水,易通过水体扩散到环境,经生物链富集后进入人体,干扰人体内碘的代谢和吸收,从而导致甲状腺功能异常、免疫系统异常、神经毒性、肝功能异常等健康问题^[11-13]。此外,在怀孕和哺乳期妇女中,摄入过量的高氯酸盐可能会对胎儿和婴儿的健康产生影响^[14]。由于高氯酸盐对健康的潜在危害,许多国家已经采取措施来监管其使用和排放。2015年欧盟食物链及动物健康常务委员会发布了欧盟内部成员之间贸易的高氯酸盐限量《关于食品中高氯酸盐的最大残留限量》,干燥茶叶中高氯酸盐的参考限量为0.75 mg/kg。我国是茶叶生产、消费和出口大国,为了评估我国茶叶中高氯酸盐含量水平,及时应对贸易问题,开发茶叶中高氯酸盐含量的测定方法具有重要的意义。目前,高氯酸盐的含量测定主要用离子色谱质谱法、液相色谱质谱法等^[15-17]。但这些测定方法需要对样品进行提取,不仅需要消耗提取溶剂,而且花费大量的时间成本,尤其是在针对大批量样品的检测时无法及时反馈数据结果。因此建立茶叶中高氯酸盐的快速筛查方法具有重要的意义。

近红外光谱(near-infrared spectroscopy, NIR)中包含丰富的样品物质信息,且近红外分析技术具有无损、快速等优点,在农业食品、工业等领域有广泛的应用^[18-21]。采用光谱数据以及相关化学值进行建模,能够快速实现对未知

样品化学值的预测。近红外区域覆盖约12800~4000 cm^{-1} (0.780~2.5 mm)范围的吸收,涉及氢原子的振动具有较大的非谐性,对应C-H、O-H和N-H振动的组合的吸收带。高氯酸盐是四面体型的高氯酸根离子 ClO_4^- 与金属离子结合的盐类形式,其本身并无X-H类型在近红外区域吸收敏感的化学结构,但是有文献^[22]利用NIR技术研究电解液中高氯酸盐的结构形式,通过高氯酸盐与氢键的结合对NIR范围内的扰动分析电解水中高氯酸盐的含量和结合形式研究。也有文献报道^[23],NIR技术可以用于重金属以及植物营养物质等的分析^[24],虽然重金属和植物营养元素在近红外区域不吸收,但由于与光谱活性成分的共变异引起光谱性质的差异,例如,它们可以与有机物复合,与NIR范围中容易检测到的氢氧化物、硫化物、碳酸盐或氧化物结合,或者与粘土矿物吸附,从而提供了一种针对无NIR吸收性质物质的检测策略。

因此,本研究拟建立茶叶中高氯酸盐含量的快速筛查方法,并通过使用光谱预处理技术扣除光谱中的干扰信息,同时利用波长筛选技术选择特定波长对模型进行优化,以期提高模型的预测效果。本研究探究了NIR技术在茶叶质量安全检测的可行性,可以为茶叶中高氯酸盐污染水平分析提供一种新方法,对茶叶产业高质量发展具有重要的实际意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲酸(色谱纯,美国J.T.Baker公司); 甲酸铵(色谱纯)、乙腈(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司); 高氯酸盐标准品(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、0.22 μm 亲水的聚四氟乙烯针头过滤器(上海安普实验科技有限公司); 120~400目石墨化碳黑(graphitized carbon black ball, GCB)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Antaris II 型傅里叶变换近红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司); AB SCIEX Triple Quad™ 4500 超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪(美国 AB Sciex 公司); TDL-5C 台式大容量离心机(上海安亭科学仪器厂); Milli-Q 超纯水处理仪(美国 Millipore 公司); MS3 型涡旋仪(德国 IKA 公司); ME-2002E102 型电子天平(精度 0.01 g, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司); SeQuant@ ZIC-HILIC 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 3.5 μm)(德国 Merck 公司); Matlab R2017b 软件(美国 The Math Works 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品来源及光谱的获取

分别采集咸宁(30 份)、信阳(31 份)、恩施(30 份)等不同产地和不同种类的茶叶样品, 所有茶叶样品购于当地的基地和市场。在烘箱 40℃ 烘干至恒重, 通过粉碎机研磨成粉末, 过 100 目筛后, 4℃ 干燥冷藏保存。将样品倒入与仪器配套的旋转杯中充分压实后采集光谱, 每条光谱扫描 64 次取平均作为最终光谱。

1.3.2 茶叶样品中高氯酸盐的含量

提取: 称取 2 g 茶叶样品用乙腈和水体积比 1:1 的混合提取液提取, 加入提取液 20 mL, 以 3000 r/min 涡旋提取 10 min, 以 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液 1 mL 加入含有 200 mg GCB 的离心管中, 涡旋 2 min, 以 15000 r/min 离心 5 min, 经 0.22 μm 的亲水聚四氟乙烯过滤头过滤, 采用超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶样品中高氯酸盐的含量^[25]。

色谱条件: 色谱柱为默克 SeQuant@ ZIC-HILIC (150 mm×2.1 mm, 3.5 μm); 流动相 A 为含 0.1% 甲酸的 50 mmol/L 甲酸铵水溶液, B 为乙腈。洗脱梯度为 0~2 min, 97% A; 2~3 min, 97% A 线性降到 50% A; 3~6 min, 50% A; 6.01 min, 50% A 升到 97% A; 6.01~10 min, 97% A; 流速 0.3 mL/min; 柱温 40℃; 样品室温度: 20℃; 进样体积: 1 μL。

质谱条件: 电喷雾离子源, 多反应监测负离子扫描模式, 离子化电压为-4500 V, 离子源温度 550℃, 气帘气 40 psi, 喷雾气 60 psi, 辅助加热气 60 psi, 碰撞气: Medium。

定量: 以去离子水逐级稀释高氯酸钠至中间标准液(1 mg/L)。以空白样品提取液(即乙腈:水体积比 1:1 的混合提取液)配制 0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 和 500.0 μg/L 高氯酸盐标准溶液。采用超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪按照上述的液相色谱条件对高氯酸盐标准溶液进行液相色谱分析, 以高氯酸盐质量浓度为横坐标(C , μg/L), 相应的峰面积(A)为纵坐标, 绘制二次式标准曲线, 标准曲线方程为: $A = -1488.21C^2 + 347629.71C + 5643633.4$, 其中 A 为高氯酸盐峰面积, C 为高氯酸盐质量浓度。根据标准曲线方程校正 91 个茶叶样品中的高氯酸盐含量。具体含量分布如图 1, 茶叶中高氯酸盐含量分布在 0.29~1.79 mg/kg, 平均含量为 0.53 mg/kg。

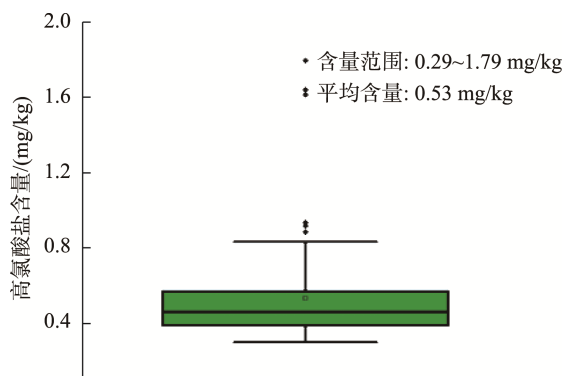


图 1 茶叶中高氯酸盐含量分布

Fig.1 Distribution of perchlorate content in tea

1.3.3 数据处理与模型建立

由于茶叶样品的状态造成获得的 NIR 光谱信息存在一些噪声、基线漂移、背景干扰等问题, 需要对光谱进行一定的预处理, 提高模型的效果。运用的预处理方法有求一阶导(1st)、连续小波变换(continuous wavelet transform, CWT)、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变换(standard normal variate, SNV)等^[26]。由于 NIR 的谱峰宽、特征吸收不明显, 存在大量的冗余信息, 需进行必要的变量筛选, 挑选出特征变量进行建模。竞争自适应重加权采样(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)是由 LI 等^[27]提出的一种变量筛选方法, 借助蒙特卡洛模型采样, 通过变量逐次递减进行建模迭代确定变量个数, 已经广泛应用于近红外数据的有效变量选择^[28], 本研究采用了该方法进行特征光谱信息的筛选。

偏最小二乘回归(partial least squares, PLS)是一种广泛应用的建模方法^[29], 基于 PLS 建立了 2 种不同高氯酸盐浓度范围的预测模型, 以高氯酸盐的限量 0.75 mg/kg 为标准, 将茶叶样品分为两类, 一类是高氯酸盐含量大于等于 0.75 mg/kg, 表明该类样品为超标样品, 记作阳性样品(positive samples); 另一类则为含量小于 0.75 mg/kg 的茶叶样品, 表明该类样品为未超标样品, 记作阴性样品(negative samples), 通过 PLS 建立基于 NIR 的高氯酸盐含量范围的预测模型。为了得到最优的模型, 优化最佳因子数, 通过模型预测的正确率来评价茶叶中高氯酸盐的模型预测效果。

2 结果与分析

2.1 近红外光谱预处理

在 10000~4000 cm^{-1} 的全谱范围内收集的不同产地的茶叶样品的原始光谱如图 2 所示。图 2 中不同茶叶的原始光谱趋势相似, 谱峰主要集中在 4200~4400 cm^{-1} , 4500~4900 cm^{-1} , 5000~5260 cm^{-1} , 5600~6100 cm^{-1} , 6500~7100 cm^{-1} , 8100~8700 cm^{-1} , 这些谱峰有的较宽, 且

发生了一定的漂移。谱峰提供了样品的化学结构信息,但是这些结构信息很难从视觉上分辨,需要借助化学计量学方法进行处理。

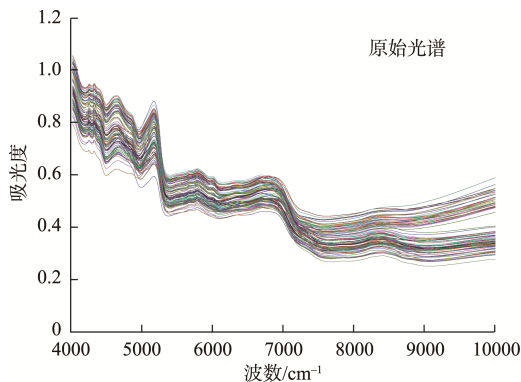


图 2 不同产地茶叶的 NIR
Fig.2 NIR of tea from different origin

为了消除样品的噪声、基线漂移和背景干扰,分别采用 1st、CWT、MSC 和 SNV 4 种光谱预处理方法对光谱进行处理,处理后的光谱如图 3 所示。通过 CWT 和 1st 这 2 种方法处理后的样品光谱,光谱漂移和谱峰宽度降低,通过 MSC 和 SNV 方法处理后的光谱谱峰漂移也得到一定的改善。

采用随机算法以 2:1 的比例将茶叶样品分为校正集和预测集两组,其中校正集样品 60 个,用于建立预测模型,预测集样品 31 个,用于验证模型的好坏。以 PLS 建立茶叶中高氯酸盐含量范围的判别模型。判别模型的结果分别用真阴性率(true negative rate)、假阴性率(false negative rate)、

真阳性率(true positive rate)、假阳性率(false positive rate)来评价。即将直接预测高氯酸盐含量值转化为预测样品的所属类别,即大于等于 0.75 mg/kg 范围的样品为一类,含量范围小于 0.75 mg/kg 为一类样品,预测的结果和超高效液相色谱-串联质谱法的结果对比即是以超高效液相色谱-串联质谱法测定结果判定为标准,预测的结果与其对比,结果一致则表示预测法的结果与超高效液相色谱-串联质谱法的结果为正确,通过统计预测正确的样品数量和所有样品数量,计算出预测的正确率,预测正确率表格见表 1。

分别比较原始光谱和经过光谱预处理的光谱建立的模型的预测正确率列于表 1。从表 1 中结果可以看出,应用预处理后的茶叶 NIR 建立的模型预测的真阴性率从 0.9167 提高到 0.95 以上,除 MSC 方法外其余处理的真阳性率明显提高,达到 0.62 以上,假阴性率有所下降,由 0.0833 降至 0.0476 以下,假阳性率由 0.4286 降至 0.2857。因此,运用光谱预处理可以提高判别模型的正确率。对比 1st、CWT、MSC 和 SNV 4 种光谱预处理方法,预测模型正确率相近。

表 1 不同处理方法下判别模型预测的正确率
Table 1 Accuracy rates of model prediction under different treatment methods

预处理方法	真阴性率	假阴性率	真阳性率	假阳性率
原始光谱	0.9167	0.0833	0.5714	0.4286
1st	0.9565	0.0435	0.6250	0.3750
CWT	0.9565	0.0435	0.6250	0.3750
MSC	0.9524	0.0476	0.5000	0.5000
SNV	0.9583	0.0417	0.7143	0.2857

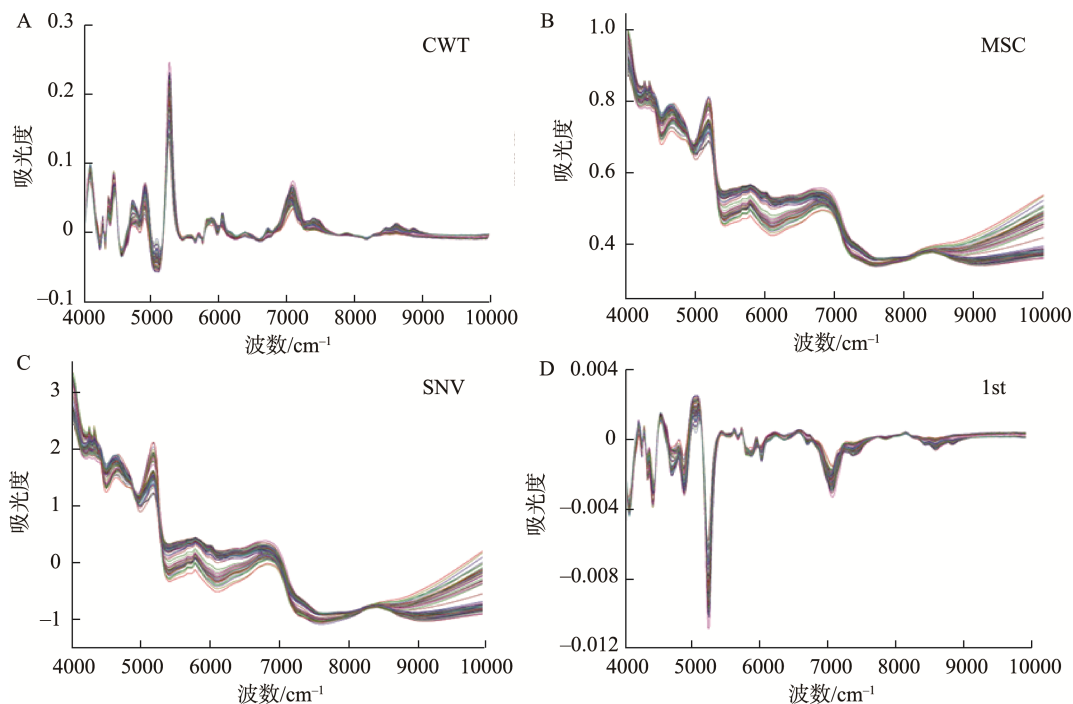


图 3 不同产地茶叶的预处理 NIR
Fig.3 Pre-processed NIR of tea from different origin

2.2 波长选择

为降低数据冗余度, 提高模型预测效果, 选择经典的 CARS 方法进行变量筛选, 从表 2 中可知, 不经过预处理直接进行 CARS 变量选择后的判别模型的真阴性率和真阳性率较原始数据分别由 0.9167 下降至 0.8148 和 0.5714 下降至 0.2500。预测的假阴性率和假阳性率分别由 0.0833 升高到 0.1852 和 0.4286 升高至 0.7500。对比结果可知原始光谱不经任何预处理直接进行变量筛选并没有提高模型效果, 反而使得模型预测效果降低。通过 CARS 所选择的波段如图 4 所示, 图 4 看出所选择的波数有 30 个, 极大地减少了原有数据的冗余度, 主要分布有 4046 cm^{-1} 、 $4288\sim 4300\text{ cm}^{-1}$ 、 4705 cm^{-1} 、 $4871\sim 4883\text{ cm}^{-1}$ 、 $5010\sim 5052\text{ cm}^{-1}$ 、 $5130\sim 5145\text{ cm}^{-1}$ 、 $5284\sim 5292\text{ cm}^{-1}$ 、 $5935\sim 5947\text{ cm}^{-1}$ 、 6803 cm^{-1} 、 6946 cm^{-1} 、 $8604\sim 8608\text{ cm}^{-1}$ 、 9106 cm^{-1} 。这些 NIR 区是以与 X-H 相关的主官能团的伸缩和弯曲模式或组合模式的倍频振动^[30], 其中 4300 cm^{-1} 之前主要为 CH 和 CO 伸缩振动的组合频, $4550\sim 5550\text{ cm}^{-1}$ 主要是 OH 伸缩振动和 OH 弯曲振动的组合频, 6803 cm^{-1} 、 6946 cm^{-1} 为分子内键合的羟基吸收峰, 6946 cm^{-1} 为碳水化合物中游离羟基的吸收峰, $8604\sim 8608\text{ cm}^{-1}$ 为羰基的吸收峰。

表 2 不同变量选择方法下判别模型预测的正确率
Table 2 Accuracy rates of model prediction under different variable selection methods

方法	真阴性率	假阴性率	真阳性率	假阳性率
原始光谱	0.9167	0.0833	0.5714	0.4286
原始光谱 +CARS	0.8148	0.1852	0.2500	0.7500
1st+CARS	0.9167	0.0833	0.5714	0.4286
CWT+CARS	0.9200	0.0800	0.6667	0.3333
MSC+CARS	0.9231	0.0769	0.8000	0.2000
SNV+CARS	0.9583	0.0400	0.7143	0.2857

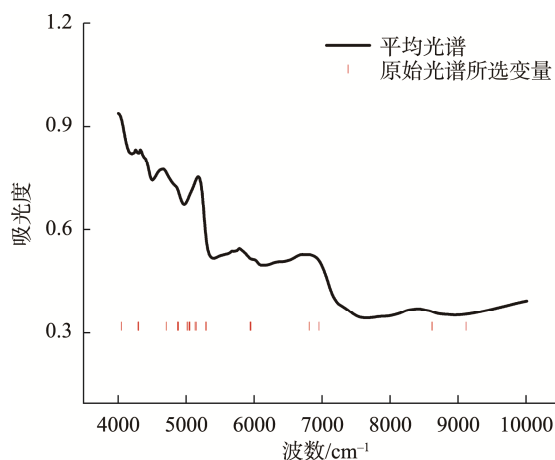


图 4 原始 NIR 光谱通过 CARS 方法所选波段

Fig.4 Selected variables of raw near infrared reflectance spectra by CARS method

通过不同预处理方法处理过后的数据与 CARS 结合所选择的波段如图 5 所示。不同预处理方法处理的光谱所出的波数各有不同, 1st 处理后选择的波数为 117 个、MSC 和 SNV 选择的波数为 60 个、CWT 选择的波数为 103 个。比较所选波数发现, 所选波数分布范围与原始光谱选出来的波数范围有比较大的相似处, 主要集中在 $4000\sim 4300$ 、 $4700\sim 5200$ 、 6000 、 6800 cm^{-1} 处附近, 8500 cm^{-1} 之后所选波数差异较大。探究光谱预处理和变量筛选两种方法结合对模型预测效果的影响, 对比结果两种方法结合较原始数据对判别模型的预测效果相比有明显改善, 尤其是在真阳性率上有了明显的提高。经过 MSC 和 CARS 方法处理后的判别模型预测的真阳性率效果提高至 0.8000, 能对真阳性样品起到一个很好的预测。虽然真阴性率相比原始数据只提高 0.0064, 但是 0.9231 的真阴性率已经能够很好地满足实际样品中的阴性样品的预测准确度。综合考察, MSC 结合 CARS 方法能满足茶叶样品中高氯酸盐合格判别。

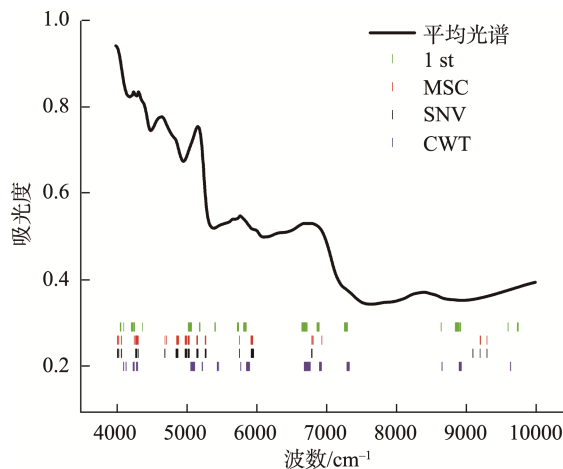


图 5 不同预处理 NIR 所选变量

Fig.5 Different pre-processed NIR selected variables

MSC 结合 CARS 选出的波数有 4300 cm^{-1} 附近和 $5931\sim 5971\text{ cm}^{-1}$ 波段峰主要反映的是样品中 C-H 的伸缩和弯曲的组合频率, $4872\sim 5288\text{ cm}^{-1}$ 主要是 N-H 的弯曲和伸缩组合频振动峰, 6940 cm^{-1} 主要是酚类羟基的一倍频峰, 茶叶中含有水分和丰富的氨基酸和茶多酚, 这些都有丰富的 -OH 和 C-H 键能够跟高氯酸盐产生协同效果, 引起光谱的不同, 从而对高氯酸盐含量进行定量。

2.3 模型验证

为了直观说明优化后模型的预测能力, 预测集中茶叶样品合格与否预测效果如图 6 所示。原始数据 31 个样品中预测正确 26 个样品, 误判 5 个样品, 预测正确率为 83.9%。经过 MSC 预处理后预测正确率有所下降, 误判样品增加至 6 个, 预测正确率下降至 80.6%。结合 MSC 和 CARS 方法共同处理后, 模型的预测正确率显著改善, 误

判样品下降至 3 个, 预测正确率提高至 88.5%, 能够很好地满足实际茶叶样品中高氯酸盐的合格判别。

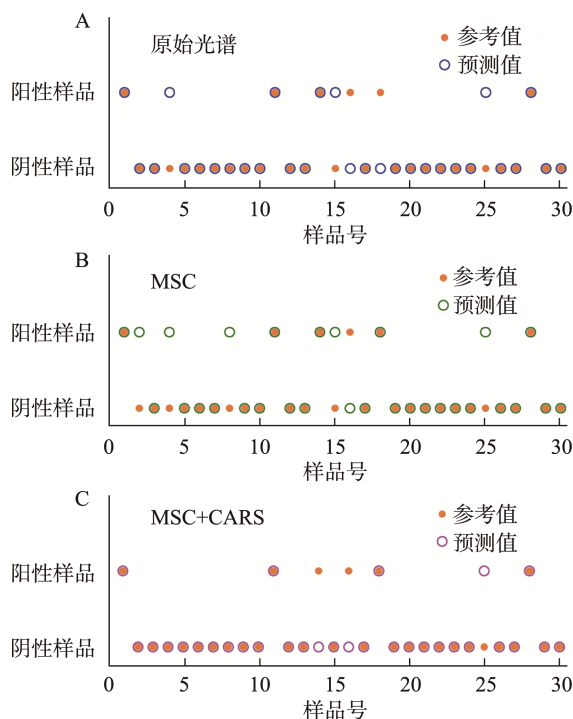


图 6 优化后 PLS 模型的预测结果

Fig.6 Prediction results of optimized PLS model

3 结 论

本研究提出了一种基于 NIR 结合化学计量学方法快速判别茶叶中高氯酸盐含量范围的方法。通过 PLS 方法建立了茶叶中高氯酸盐含量范围的判别模型, 考察了 1st、CWT、MSC、SNV 等不同光谱预处理方法和 CARS 的变量选择方法的预测效果。比较发现, MSC 和 CARS 相结合的方法建立的 PLS 模型具有最好的预测效果。使用 MSC 结合 CARS 的 PLS 优化模型最终的预测真阴性率是 0.9231。结果表明, 本方法基于 NIR 光谱法无提取过程, 直接对茶叶固体样品进行分析, 不消耗溶剂, 具有快速、绿色环保等优点, 所建立的预测模型能够满足筛查大批量茶叶样品中高氯酸盐含量是否超出限量值要求的需求。

参考文献

- [1] 陈宗懋. 茶叶质量安全和茶产业的绿色发展[J]. 科技导报, 2021, 39(19): 1.
CHEN ZM. Tea quality and safety and green development of tea industry [J]. Sci Technol Rev, 2021, 39(19): 1.
- [2] YU XL, SUN DW, HE Y. Emerging techniques for determining the quality and safety of tea products: A review [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2020, 19(5): 2613–2638.
- [3] 汪庆华, 刘新. 浅谈我国茶叶质量安全现状及应对措施[J]. 茶叶, 2006,

32(2): 66–69.

WANG QH, LIU X. Discussion on the present status and corresponding measurement of China tea sage and quality [J]. J Tea, 2006, 32(2): 66–69.

- [4] 刘新, 张颖彬, 潘蓉, 等. 我国茶叶加工过程的质量安全问题及对策[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(2): 16–19.
LIU X, ZHANG YB, PAN R, *et al.* Safety issues during tea-processing in China and their countermeasures [J]. J Food Sci Technol, 2014, 32(2): 16–19.
- [5] 殷雪琰, 王洁琼, 王国庆, 等. 茶叶中农药残留检测及膳食摄入风险评估[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(10): 2393–2399.
YIN XY, WANG JQ, WANG GQ, *et al.* Determination of pesticide residues in tea and its risk assessment of dietary intake [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2022, 63(10): 2393–2399.
- [6] LIN XH, SUN DW. Recent developments in vibrational spectroscopic techniques for tea quality and safety analyses [J]. Trends Food Sci Technol, 2023, 856(2): 159140.
- [7] 朱珺语, 春晓妮, 倪德江, 等. 青砖茶原料采收方式与嫩度对茶叶氟含量及品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(10): 206–212.
ZHU JY, CHUN XY, NI DJ, *et al.* Effects of different harvesting methods and tenderness of fresh leaf on fluorine content and quality of Qingzhuana tea [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(10): 206–212.
- [8] 徐清, 戴明, 刘文菁, 等. GC-MS/MS法测定茶叶中 68 种持久性有机污染物[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 361–369.
XU Q, DAI M, LIU WJ, *et al.* Determination of 68 persistent organic pollutants in tea by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2022, 43(20): 361–369.
- [9] YU YP, QUAN XY, WAQNG HJ, *et al.* Assessing the health risk of hyperuricemia in participants with persistent organic pollutants exposure—a systematic review and meta-analysis [J]. Ecotox Environ Saf, 2013, 251: 114525.
- [10] DU M, LI XX, CAI DS, *et al.* In-silico study of reducing human health risk of POP residues' direct (from tea) or indirect exposure (from tea garden soil): Improved rhizosphere microbial degradation, toxicity control, and mechanism analysis [J]. Ecotox Environ Saf, 2022, 242: 113910.
- [11] ZHANG WT, LU QY, LI YX, *et al.* Occurrence and exposure assessment of chlorate and perchlorate in food and drinking water from Fujian, China [J]. Food Control, 2023, 153: 109903.
- [12] 于佳, 唐玄乐, 宋建平, 等. 高氯酸盐的急性毒性和遗传毒性研究[J]. 毒理学杂志, 2007, 21(4): 267–269.
YU J, TANG XY, SONG JP, *et al.* Perchlorate in the acute toxicity and genetic toxicity studies [J]. J Toxicol August, 2007, 21(4): 267–269.
- [13] HU JP, XIAN YP, WU YL, *et al.* Perchlorate occurrence in foodstuffs and water: Analytical methods and techniques for removal from water—A review [J]. Food Chem, 2021, 360: 130146.
- [14] 蔡亚岐, 史亚利, 张萍, 等. 高氯酸盐的环境污染问题[J]. 化学进展, 2006, 11: 1554–1564.
CAI YQ, SHI YL, ZHANG P, *et al.* Perchlorate related environmental problems [J]. Prog Chem, 2006, 11: 1554–1564.
- [15] ZHANG H, FENG XQ, LIU D, *et al.* A HILIC LC-MS/MS method for the determination of perchlorate and chlorate in coffee samples [J]. Microchim J, 2022, 181: 107822.
- [16] 宋正规, 张书芬, 周子森, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同时测定茶叶中高氯酸盐和氯酸盐[J]. 茶叶科学, 2017, 37(6): 597–604.

- SONG ZG, ZHANG SF, ZHOU ZY, *et al.* Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in tea by ultra-peryethylene liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Tea Sci*, 2017, 37(6): 597–604.
- [17] 刘小芳, 方从容, 刘慧, 等. 离子色谱-串联质谱法检测茶叶中的高氯酸盐[J]. *色谱*, 2016, 34(10): 986–988.
- LIU XF, FANG CR, LIU H, *et al.* Determination of perchlorates in tea by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(10): 986–988.
- [18] 王胜鹏, 高士伟, 滕靖, 等. 近红外光谱技术在茶叶中的研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2021, 40(5): 226–232.
- WANG SP, GAO SW, TENG J, *et al.* Progress of using near infrared spectroscopy in tea [J]. *J Huazhong Agric Univ*, 2021, 40(5): 226–232.
- [19] SHENG XF, ZAN HZ, JIANG YW, *et al.* Data fusion strategy for rapid prediction of moisture content during drying of black tea based on micro-NIR spectroscopy and machine vision [J]. *Optik*, 2023, 276: 170645.
- [20] 周健, 成浩, 曾建明, 等. 基于近红外的多相偏最小二乘模型组合分析实现茶叶原料品种鉴定与溯源的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(10): 2650–2653.
- ZHOU J, CHENG H, ZENG JM, *et al.* Study on identification and traceability of tea material cultivar by combined analysis of multi-partial least squares models based on near infrared spectroscopy [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2010, 30(10): 2650–2653.
- [21] 李春霖. 基于化学计量学和近红外光谱技术的龙井茶感官及化学品质评价研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- LI CL. Sensory and chemical quality evaluation of Longjing tea using chemometrics and near-infrared spectroscopy technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [22] DAVIDIAN AG, KUDREV AG, MYUND LA, *et al.* Detection of hydrate forms of lithium and sodium perchlorates in aqueous solutions using near infrared spectroscopy [J]. *J Near Infrared Spectrosc*, 2014, 22: 121–128.
- [23] NAIBO G, RAMON R, PESINI G, *et al.* Near-infrared spectroscopy to estimate the chemical element concentration in soils and sediments in a rural catchment [J]. *Catena*, 2022. DOI: 10.1016/j.catena.2022.106145
- [24] 刘雪梅. 近红外漫反射光谱检测土壤有机质和速效 N 的研究[J]. *中国农机化学报*, 2013, 34(2): 202–206.
- LIU XM. Near infrared diffuse reflectance spectra detection of soil organic matter and available N [J]. *J Chin Agric Mech*, 2013, 34(2): 202–206.
- [25] 彭西甜, 夏珍珍, 胡西洲, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的高氯酸盐[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(2): 275–279.
- PENG XT, XIA ZZ, HU XZ, *et al.* Determination of perchlorate in tea by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with dispersive solid phase extraction [J]. *J Anal Sci*, 2020, 36(2): 275–279.
- [26] ASMUND R, FRANS B, SOREN BE. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2009, 28(10): 1201–1222.
- [27] LI HD, LIANG YZ, XU QS, *et al.* Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 648(1): 77–84.
- [28] YAOK S, SUN J, CHEN C, *et al.* Visualization research of egg freshness based on hyperspectral imaging and binary competitive adaptive reweighted sampling [J]. *Infrared Phys Technol*, 2022, 127: 104414.
- [29] WOLD S, SJOSTROM M, ERIKSSON L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics [J]. *ChemomIntell Lab Syst*, 2001, 58(2): 109–130.
- [30] WORKMAN J, WEYER L. Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy, 2nd Edition [M]. New York: Taylor & Francis, 2012.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



杨 青, 高级农艺师, 主要研究方向为土壤肥料与农产品质量安全。

E-mail: 503331591@qq.com



夏珍珍, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。

E-mail: xzz20051313@163.com