

基于多元素分析的贵州绿茶产地鉴别研究

罗玉航^{1,2}, 况晓宇^{1,2}, 周绍均^{1,2}, 袁付明^{1,2}, 刘桂岚^{1,2}, 阁世媚^{1,2*}

[1. 遵义市产品质量检验检测院食品农产品检验部, 遵义 563000;
2. 国家茶及茶制品质量检验检测中心(贵州), 遵义 563000]

摘 要: 目的 探究以多元素统计对贵州不同产地绿茶判别分析的有效性和可行性, 筛选产地间差异性元素。**方法** 采用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对贵州 4 个产地 63 个绿茶样品中 47 种元素进行定量分析, 结合正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)建立贵州绿茶的产地判别模型。**结果** 4 个产地的绿茶中元素含量有明显的差异; K、P、Ca、Mg、Mn、Al 和 Fe 元素含量规律相同, 说明 4 个产地的茶叶对土壤中部分高含量元素的富集能力具有一致性; 4 个产地的污染物 Pb、Cu、Cd、As 和 Cr 的含量均低于茶叶相关标准的限量要求。基于元素含量建立的 6 组 OPLS-DA 分析模型可以有效区分产地, 其中黔西南州与铜仁市模型(QXN-TR)参数最优, 该模型用 50.3%的变量可解释 93.8%的组间差异, 模型预测能力也能达到 89.7%; 6 组模型中共筛选出 20 种差异性元素, 在 6 组产地判别模型中未找到共有元素; 稀土元素在 4 个产地的判别上贡献有限。**结论** 综合结果表明, 以多元素分析和统计学模型针对贵州不同产地的绿茶样本进行判别分析是可行的, 整体区分效果良好; 不同产地的绿茶间元素含量的差异不同; 为贵州绿茶产地区分提供了思路和研究基础。

关键词: 绿茶; 微量元素; 产地判别; 差异性元素; 正交偏最小二乘法判别分析

Study on the origin identification of Guizhou Province green tea based on multielement analysis

LUO Yu-Hang^{1,2}, KUANG Xiao-Yu^{1,2}, ZHOU Shao-Jun^{1,2},
YUAN Fu-Ming^{1,2}, LIU Gui-Lan^{1,2}, GE Shi-Mei^{1,2*}

[1. Food and Agricultural Product Inspection Department, Zunyi Product Quality Inspection and Testing Institute, Zunyi 563000, China. 2. National Tea and Tea Products Quality Inspection and Testing Center (Guizhou), Zunyi 563000, China]

ABSTRACT: Objective To explore the validity and feasibility of multi-element statistics for discriminant analysis of green tea from different origins in Guizhou Province, and screen the differentiating elements among origins. **Methods** The quantitative analysis of 47 kinds of elements in 63 green tea samples collected from 4 tea-producing counties in Guizhou Province were determined by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The orthogonal partial least squares discriminant

基金项目: 遵义市科技计划项目[遵市科合 HZ 字(2023)4 号]

Fund: Supported by the Zunyi Science and Technology Program Project [Zunshi Kehe HZ Zi (2023) No.4]

*通信作者: 阁世媚, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农产品质量安全及检验检测。E-mail: 252291933@qq.com

*Corresponding author: GE Shi-Mei, Master, Engineer, Food and Agricultural Product Inspection Department, Zunyi Product Quality Inspection and Testing Institute, Zunyi 563000, China. E-mail: 252291933@qq.com

analysis (OPLS-DA) were used to develop classification models for the tea samples from different geographic origins. **Results** The results indicated that there were obvious differences in the elemental content of green tea from 4 origins. The elemental content of K, P, Ca, Mg, Mn, Al and Fe were in the same pattern, which indicated that the tea from 4 origins had the consistency in the enrichment ability of some macronutrients in the soil, and the content of the pollutants Pb, Cu, Cd, As and Cr in 4 origins were lower than the limit requirements of the relevant standards for tea. The 6 groups of OPLS-DA analytical models based on elemental content could effectively distinguish the origins, among which the QXN-TR model had the best parameters, which could explain 93.8% of the inter-group differences with 50.3% of the variables, and the model predictive ability could also reach 89.7%. A total of 20 differential elements were screened in 6 groups of models, and no common elements were found in the 6 groups of origin-discriminating models. The contribution of rare earth elements in the discrimination of 4 origins was limited. **Conclusion** The overall results suggest that the combination of multielement analysis and statistic model can trace the geographical origins of green tea samples from different regions in Guizhou Province is feasible, and the overall differentiation effect is good. The differences in elemental content among green teas of different origins are different. It provides ideas and research basis for the differentiation of green tea origins in Guizhou Province.

KEY WORDS: green tea; trace elements; origin discrimination; differentiating element; orthogonal partial least squares discriminant analysis

0 引 言

贵州绿茶因占据独特的地理位置(低纬度和高海拔)、优良的生态环境(工业污染少、水质和土壤质量良好)及具特色的气候条件(寡日多雾、夏无酷暑和雨水充沛),其汤色明亮、口感香醇、品质优良、绿色健康且富含 Zn、Se、Sr 等多种人体必需的微量元素,在国内外茶叶市场中享有一定美誉^[1-2]。贵州绿茶主要有遵义市湄潭县、遵义市凤岗县、都匀市和黔西南州晴隆县等产地,市场中贵产绿茶品牌众多^[3](湄潭翠芽、凤岗锌硒茶、都匀毛尖和贵隆翠芽等),不同产地的绿茶在品质和价格方面存在一定的差异,出现品质参差不齐、冒用和滥用品牌等现象,仅凭感官品评难以进行产地判别,导致茶叶行业的相关人员和消费者利益无法得到保障^[4-5]。因此,亟需找到一种可靠的方法来判别绿茶的产地,以保护当地的品牌及保障消费者的权益。

茶树的种植土壤条件和产地特征有所不同,结合茶树品种和茶龄对矿质元素的富集能力不同,导致各产地生产的茶叶中的元素含量存在一定的差异^[6-7]。基于采用矿质元素的指纹分析广泛应用于茶叶产地溯源方面,也是目前食品溯源中最可靠的方法之一^[8-9]。GUO 等^[10]采用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-OES)多元素分析和化学计量多变量方法,有效地区分了环马茶的产地;张明露等^[11]以绿茶样品中 31 种微量元素构建正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)模型有

效区分了 4 个邻近产地的茶叶样品;王洁等^[12]运用 4 种判别方法对龙井茶进行产区判别,结果表明 OPLS-DA 模型预测准确率最高,认为逐步线性判别分析和 OPLS-DA 模型较适合龙井茶产地溯源。产地溯源不仅可以区分茶叶的产地,还可探寻不同地域间的差异性元素^[9,13];NI 等^[14]以多元素和同位素比率综合分析,有效地区分西湖龙井,并认为 Mg、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $^{18}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ 是从其他扁平形状的绿茶样品中分离西湖龙井的主要预测因子;马婉君等^[15]以稀土元素构建主成分分析(principal component analysis, PCA)模型,有效地区分了原料茶和成品茶,结合变量重要性投影(variable importance in the projection, VIP)大于 1 为条件筛选出原料茶和成品茶之间有 10 个差异性元素;李永迪等^[16]基于 OPLS-DA 模型以 VIP 值大于 1 为筛选条件,识别了茯砖茶和千两茶中 9 种差异性品质成分。现有茶叶产地的判别研究中,大多是针对产地鉴别进行探究,在存在多产地的情况下构建的 OPLS-DA 模型缺乏针对性,差异性元素筛选及其组别之间的关系探究比较欠缺。

鉴于以上原因及研究基础,本研究采用 ICP-OES 和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定绿茶中 47 种元素,结合多元数据统计分析针对以遵义产地收集为主的绿茶进行产地判别。OPLS-DA 模型以主成分相同的 1+1+0 参数构建两两产地为一组的产地判别模型,以多元变量统计分析结合单变量分析筛选各产地间的特征元素,以期对贵州绿茶的产地鉴别提供一定的参考依据,为今后贵州各产地绿茶的品质控制提供基础支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2023 年 1~6 月份收集来自贵州省黔南州(QN)、黔西南州(QXN)、铜仁市(TR)和遵义市(ZY)的绿茶样品共 63 个,其中 QN 11 个、QXN 12 个、TR 11 个和 ZY 29 个。茶叶样品粉碎过 60 目筛,密封备用。

硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);稀土多元素混合标准溶液(GNM-M163711-2013)、多元素混合标准溶液(GNM-M330198-2013)(国家有色金属及电子材料分析测试中心);银单元素标准溶液(GBW08610)、钠单元素标准溶液[GBW(E)080127](中国计量科学研究院)。

1.2 仪器与设备

iCAP-Q ICP-MS 仪(美国赛默飞世尔科技公司);Optima 8000 ICP-OES 仪(珀金埃尔默股份有限公司);MARS X-Press 型微波消解仪(美国 CEM 公司);BHW-09C 赶酸器(成都英泰尔科技有限公司);明澈-D 24UV 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

取 0.5 g 茶叶样品,置于微波消解内罐中,加入 8.0 mL 硝酸,置于 120℃加热器进行预消解 0.5 h,取出冷却。冷却后旋紧罐盖,置于微波消解仪中进行消解,消解程序为 5 min 升温至 120℃保持 6 min,5 min 升温至 150℃保持 10 min,5 min 升温至 190℃保持 30 min,冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放在加热器中于 140℃赶酸 60 min,用水定容至 25 mL,混匀备用,同时做空白实验。每个样品做 3 个平行。

1.3.2 矿质元素检测方法

元素含量检测是依据 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》、GB 5009.94—2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》和 NY/T 1938—2010《植物性食品中稀土元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》等标准,并适当加以调整改进。不同仪器测定的元素具体见表 1。

表 1 不同仪器测定的元素
Table 1 Elemental indicators determined by different instruments

仪器	测定元素
ICP-MS	Li、Be、Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、As、 ⁷⁷ Se、 ⁸² Se、Rb、Sr、Y、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Tl、Pb
ICP-OES	Na、Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Zn

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 进行数据计算和统计,IBM SPSS Statistics 26.0 进行不同产地元素含量的显著性分析,SIMCA 14.1 软件进行 OPLS-DA。

2 结果与分析

2.1 不同产地绿茶中矿质元素的特征分析

2.1.1 不同产地绿茶中微量元素的特征分析

表 2 为贵州 4 个主产地绿茶中 31 种元素的平均含量、标准偏差及各产地元素含量间的显著性分析结果。结果显示 4 个主产地茶叶元素含量的差异较大,但在高含量的元素中呈现含量顺序一致的规律,为 K、P、Ca、Mg、Mn、Al 和 Fe,平均含量分为 20377、6540、2835、1872、855、376 和 134 mg/kg。其中 Ca、Mg、Mn、Fe、Zn、Cu、Ni 和 Cd 的含量顺序与时鹏涛等^[7]探究不同品种茶叶中含量的排序一致,说明不同产地、不同品种的茶叶对土壤中部分高含量元素的富集能力具有一致性,然而其他微量元素的富集则存在差异,可能是因为部分矿质元素间存在相互协同或者拮抗的关系^[11,17]。

贵州不同产地的绿茶中污染物 Pb、Cu、Cd、As 和 Cr 的元素含量范围分别为 0.210~0.399、12.5~17.8、0.0198~0.0479、0.0551~0.0629 和 0.300~0.605 mg/kg,均低于茶叶相关标准的限量要求,与张明露等^[11]研究结果相符:GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中对茶叶 Pb 的限量为≤5.0 mg/kg;NY/T 288—2018《绿色食品 茶叶》中 Cu 的限量为≤30.0 mg/kg;NY 659—2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》中 Cd 限量为≤1.0 mg/kg、As 限量为≤2.0 mg/kg 和 Cr 限量为≤5.0 mg/kg。

采用 SPSS Statistics 26.0 软件对 4 个产地中元素变量是否具有显著性差异进行分析,统计学表明:Al、Fe、Pb、V、Ga、As、Se、Ag、Sb 和 Ba 元素含量在各产地间无显著性差异($P>0.05$);QN 和 QXN 两产地间有 Ca、Mn、Zn、Ti、Co、Ni、Cu 和 Sr 8 种元素含量间存在显著性差异($P<0.05$),QN 和 TR 两产地间有 Mg、P、K、Li、Be、Co、Ni、Rb、Cd、Sn 和 Mo 11 种元素含量间存在显著性差异($P<0.05$),QN 和 ZY 两产地间有 Mg、K、Mn、Li、Be、Cr、Co、Rb、和 Cd 9 种元素含量间存在显著性差异($P<0.05$),QXN 和 TR 两产地间有 Na、Mg、Ca、Be、Ti、Cu、Sr、Mo、Cd 和 Sn 10 种元素含量间存在显著性差异($P<0.05$),QXN 和 ZY 的绿茶样品中 Mg、Be、Cr、Ni、Cu、Sr 和 Cd 7 种元素含量间存在显著性差异($P<0.05$),ZY 和 TR 的绿茶样品中 Na、Ni、Sn 和 Mo 4 种元素含量间存在显著性差异($P<0.05$)。在元素含量间存在显著差异性的两组中 QN 和 TR 元素最多有 11 种,而 ZY 和 TR 间最少,仅有 4 种元素含量间存在显著性差异。

表 2 贵州不同产地绿茶中的元素含量(mg/kg)
Table 2 Elemental content in green tea from different producing areas in Guizhou Province (mg/kg)

元素	均值	QN	QXN	TR	ZY
Na	55.5±13.0	51.4±4.2 ^{ab}	61.3±14.0 ^a	42.0±7.0 ^b	59.7±12.0 ^a
Mg	1872±203	2071±126 ^a	2113±163 ^a	1775±134 ^b	732±66 ^b
Al	376±211	396±200 ^a	360±117 ^a	295±87 ^a	407±269 ^a
P	6540±1058	6058±725 ^b	6928±762 ^{ab}	7148±541 ^a	6331±1270 ^{ab}
K	20377±1661	21698±1111 ^a	20578±1720 ^{ab}	19934±1523 ^b	19960±1650 ^b
Ca	2835±737	2532±537 ^b	3201±773 ^a	2383±571 ^b	2970±746 ^{ab}
Mn	855±323	597±292 ^b	1013±409 ^a	731±257 ^{ab}	935±249 ^a
Fe	134±50	134±50 ^a	149±102 ^a	129±70 ^a	143±62 ^a
Zn	49.6±9.8	42.6±6.3 ^b	52.7±6.6 ^a	51.5±6.1 ^{ab}	50.3±12.0 ^{ab}
Li	5.81±3.00	3.34±0.54 ^b	5.15±0.56 ^{ab}	6.81±0.55 ^a	6.63±4.10 ^a
Be	0.00554±0.00310	0.00323±0.00290 ^b	0.00286±0.00170 ^b	0.00785±0.00280 ^a	0.00665±0.00250 ^a
Tl	0.0217±0.0280	0.0149±0.0069 ^b	0.0409±0.0610 ^a	0.0154±0.0043 ^{ab}	0.0187±0.0051 ^{ab}
Pb	0.324±0.280	0.311±0.340 ^a	0.210±0.160 ^a	0.263±0.086 ^a	0.399±0.340 ^a
Ti	4.14±1.60	3.68±1.52 ^{ab}	5.12±1.60 ^a	3.10±0.55 ^b	4.31±1.80 ^{ab}
V	0.0933±0.0630	0.0810±0.1000 ^a	0.1020±0.0600 ^a	0.0800±0.0270 ^a	0.0996±0.0550 ^a
Cr	0.473±0.230	0.377±0.190 ^b	0.300±0.110 ^b	0.411±0.090 ^{ab}	0.605±0.260 ^a
Co	0.425±0.200	0.218±0.120 ^b	0.456±0.300 ^a	0.473±0.150 ^a	0.473±0.150 ^a
Ni	10.9±4.2	8.8±2.4 ^c	13.7±4.2 ^a	13.1±5.3 ^a	9.7±3.3 ^{bc}
Cu	13.8±3.0	12.5±2.0 ^b	17.8±3.6 ^a	13.4±1.4 ^b	12.7±2.2 ^b
Ga	0.0375±0.0230	0.0310±0.0440 ^a	0.0320±0.0150 ^a	0.0376±0.0130 ^a	0.0422±0.0160 ^a
As	0.0606±0.0300	0.0601±0.0340 ^a	0.0607±0.0250 ^a	0.0551±0.0190 ^a	0.0629±0.0340 ^a
⁷⁷ Se	0.221±0.160	0.199±0.200 ^a	0.276±0.120 ^a	0.156±0.077 ^a	0.232±0.170 ^a
⁸² Se	0.122±0.078	0.105±0.085 ^a	0.148±0.056 ^a	0.0963±0.050 ^a	0.127±0.090 ^a
Rb	37.2±12.0	47.5±13.0 ^a	39.9±18.0 ^{ab}	35.2±5.6 ^b	32.8±7.2 ^b
Sr	5.00±3.20	4.70±3.60 ^b	8.21±3.80 ^a	4.35±1.80 ^b	4.04±2.40 ^b
Mo	0.0197±0.0120	0.0199±0.0110 ^b	0.0113±0.0060 ^b	0.0340±0.0100 ^a	0.0178±0.0110 ^b
Ag	0.00525±0.02500	0.00181±0.00070 ^a	0.00260±0.00130 ^a	0.02060±0.06000 ^a	0.00182±0.00073 ^a
Cd	0.0385±0.0190	0.0271±0.0092 ^b	0.0198±0.0058 ^b	0.0457±0.0160 ^a	0.0479±0.0190 ^a
Sn	0.112±0.020	0.119±0.010 ^a	0.112±0.014 ^a	0.0900±0.026 ^b	0.118±0.018 ^a
Sb	0.0175±0.0088	0.0214±0.0120 ^a	0.0151±0.0067 ^a	0.0176±0.0039 ^a	0.0170±0.0095 ^a
Ba	10.1±5.1	10.5±8.0 ^a	11.6±5.4 ^a	11.8±4.3 ^a	8.74±3.6 ^a

注: 同行中不同地区绿茶的元素检测值标注不同字母表示差异性显著($P<0.05$)。

2.1.2 不同产地绿茶中稀土元素的特征分析

稀土元素的性质稳定, 不仅有助于茶树生长, 还可提高茶叶产量, 是茶树生长和增产中不可或缺的元素^[18]。同时, 有研究者^[8,19]认为茶叶对土壤中稀土元素的富集能力强, 且因地域、茶树种类和种植管理等条件不同, 不同地域产出的茶叶中稀土含量存在一定差异, 是茶叶产地溯源中理想元素。稀土元素可分为轻稀土元素、重稀土元素和 Sc 元素, 轻稀土元素有 La、Pr、Ce、Sm、Nd 和 Eu, 重稀土元素有 Gd、Tb、Yb、Dy、Lu、Ho、Er、Tm 和 Y 组成^[20]。

从表 3 中可知, 各产地的绿茶样品中稀土元素的含量排序未出现一致性规律, 这与张明露等^[11]和王雪萍等^[21]探究的

规律不同, 可能是由于绿茶产地、品种和环境等因素不同^[15]。4 个不同产地的绿茶中稀土元素总量在 0.282~0.475 mg/kg 之间, 属于贵州绿茶中正常含量水平^[22]。统计学表明, 4 个产地的绿茶中稀土元素除 Sc 元素外其他元素含量间不存在显著性差异($P>0.05$), 说明 4 个产地间的样本中稀土元素含量差异较小。绿茶中稀土元素的含量以轻稀土元素为主, 含量占比在 68.5%~69.7%之间, 结合图 1 可知, 各产地绿茶稀土元素总含量与轻稀土元素含量高低顺序一致, 为 ZY>TR>QXN>QN。各产地绿茶中重稀土元素含量占比在 15.1%~27.2%之间, Sc 元素的含量占比在 4.21%~16.2%之间, 相比轻稀土元素含量占比各产地间的差异较大。

表 3 贵州不同产地绿茶中的稀土元素含量(mg/kg)
Table 3 Rare earth elements content in green tea from different producing areas in Guizhou Province (mg/kg)

元素	QN	QXN	TR	ZY
La	0.0460±0.0710 ^a	0.0614±0.0350 ^a	0.0765±0.0370 ^a	0.0813±0.0520 ^a
Ce	0.0958±0.1700 ^a	0.0863±0.0500 ^a	0.1370±0.0710 ^a	0.1600±0.0730 ^a
Pr	0.00889±0.01300 ^a	0.01130±0.00520 ^a	0.01140±0.00540 ^a	0.01490±0.01100 ^a
Nd	0.0336±0.0470 ^a	0.0462±0.0210 ^a	0.0411±0.0200 ^a	0.0563±0.0410 ^a
Sm	0.00679±0.00890 ^a	0.00954±0.00370 ^a	0.00787±0.00370 ^a	0.01080±0.00790 ^a
Eu	0.00548±0.00460 ^a	0.00661±0.00180 ^a	0.00729±0.00190 ^a	0.00594±0.00290 ^a
Y	0.03270±0.03100 ^a	0.05550±0.02500 ^a	0.03680±0.01300 ^a	0.05000±0.03100 ^a
Gd	0.00788±0.01000 ^a	0.01170±0.00450 ^a	0.00958±0.00440 ^a	0.01280±0.00840 ^a
Tb	0.000998±0.001200 ^a	0.001470±0.000560 ^a	0.001210±0.000510 ^a	0.001610±0.001200 ^a
Dy	0.00534±0.00570 ^a	0.00790±0.00320 ^a	0.00577±0.00250 ^a	0.00812±0.00560 ^a
Ho	0.000970±0.001000 ^a	0.001480±0.000640 ^a	0.001130±0.000430 ^a	0.001520±0.001100 ^a
Er	0.00379±0.00320 ^a	0.00490±0.00200 ^a	0.00395±0.00140 ^a	0.00490±0.00310 ^a
Tm	0.000365±0.000380 ^a	0.000559±0.000280 ^a	0.000457±0.000230 ^a	0.000553±0.000400 ^a
Yb	0.00243±0.00240 ^a	0.00385±0.00190 ^a	0.00266±0.00110 ^a	0.00361±0.00260 ^a
Lu	0.000375±0.000350 ^a	0.000595±0.000310 ^a	0.000438±0.000240 ^a	0.000495±0.000390 ^a
Sc	0.0306±0.0310 ^b	0.0136±0.0140 ^b	0.0663±0.0160 ^a	0.0620±0.0190 ^a
稀土元素总量	0.282±0.025	0.323±0.027	0.409±0.038	0.475±0.043

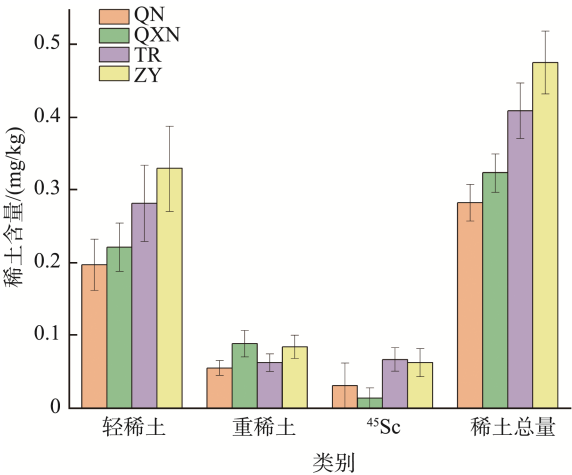


图1 贵州不同产地绿茶中各类稀土元素的含量
Fig.1 Rare earth elements content in green tea from different producing areas in Guizhou Province

2.2 不同产地绿茶中 OPLS-DA 模型和模型评价

OPLS-DA 是一种有监督的判别方法, 相较 PLS-DA 去除了无关联的“噪音”变量, 更有利于模型的解释性和组间差异的区分^[23]。为了更好地判别贵州绿茶的产地, 找寻差异性元素, 以两两产地为一组用相同的两个主成分进行 OPLS-DA 模型的构建, 具体模型结果参数见表 4, 相应模型详见图 2, 并利用置换检验(Permutation test)和 CV-ANOVA 功能来验证模型的稳定性。

由表 4 结果可知, 6 组的 $R^2Y(cum)$ 和 $Q^2(cum)$ 值均大于 0.5, 说明 6 组的模型均在可接受范围内^[13], 结合表 4 中模型参数可知, 6 组 OPLS-DA 模型中 QXN-TR(d)模型参数最优, $R^2X=0.503$, $R^2Y=0.938$, $Q^2=0.897$, 表明该模型 50.3% 的变量可解释 93.8% 的组间差异, 模型预测能力也能达到 89.7%。QXN-ZY(e)模型次之, 可用 47.3% 的变量解释 89.6% 的组间差异, 模型预测能力达到 85.1%。

为了预防模型存在过拟合现象, 采用 200 次的 Permutation test 进行验证, 6 组的 Permutation test 中 R^2 小于 0.5, Q^2 小于 0, 结果详见图 3, 说明 6 组 OPLS-DA 模型不存在过拟合现象, 模型稳定有效, 结合表 4 中 CV-ANOVA 的 P 均小于 0.05, 表明模型具有统计学意义^[13,24]。

由图 2 可以看出 6 组 OPLS-DA 模型中的样本存在明显的聚类, 但产地间也存在样本交叉的情况, 说明不同产地的样品中有样品存在产地误判的情况, 从表 5 中数据可知, 在 QN-QXN(a)和 QN-ZY(c)的两组模型中, 存在 QN 样本建模误判的情况, 说明 QN 样本中相较 QXN 和 ZY 样本存在组内差异大于组间差异的情况, 从而导致误判。TR-ZY(f)的模型中也存在 TR 的一个样品出现误判, 但 6 组模型的综合参数优良, 表明采用绿茶的元素含量来建模进行产地判别是可行有效的。有研究者^[11]认为可能是产地具有相同的地质条件和种植管理方法造成茶叶中元素含量相近, 在后续的探究中需进一步结合样本的当地种植环境和种植条件等因素进行综合考虑。

表 4 OPLS-DA 模型参数
Table 4 Parameters of the OPLS-DA model

分组	主成分数	样本数	R^2X/cum	R^2Y/cum	Q^2/cum	$P(\text{CV-ANOVA})$
QN-QXN(a)	1+1+0	23	0.598	0.884	0.777	1.08e-005
QN-TR(b)	1+1+0	22	0.622	0.909	0.707	0.00021
QN-ZY(c)	1+1+0	40	0.652	0.737	0.591	1.81e-006
QXN-TR(d)	1+1+0	23	0.503	0.938	0.897	2.09e-008
QXN-ZY(e)	1+1+0	41	0.473	0.896	0.851	2.93e-014
TR-ZY(f)	1+1+0	40	0.579	0.670	0.514	3.27e-005

注: CV-ANOVA 为交叉验证(cross validation- anova)。

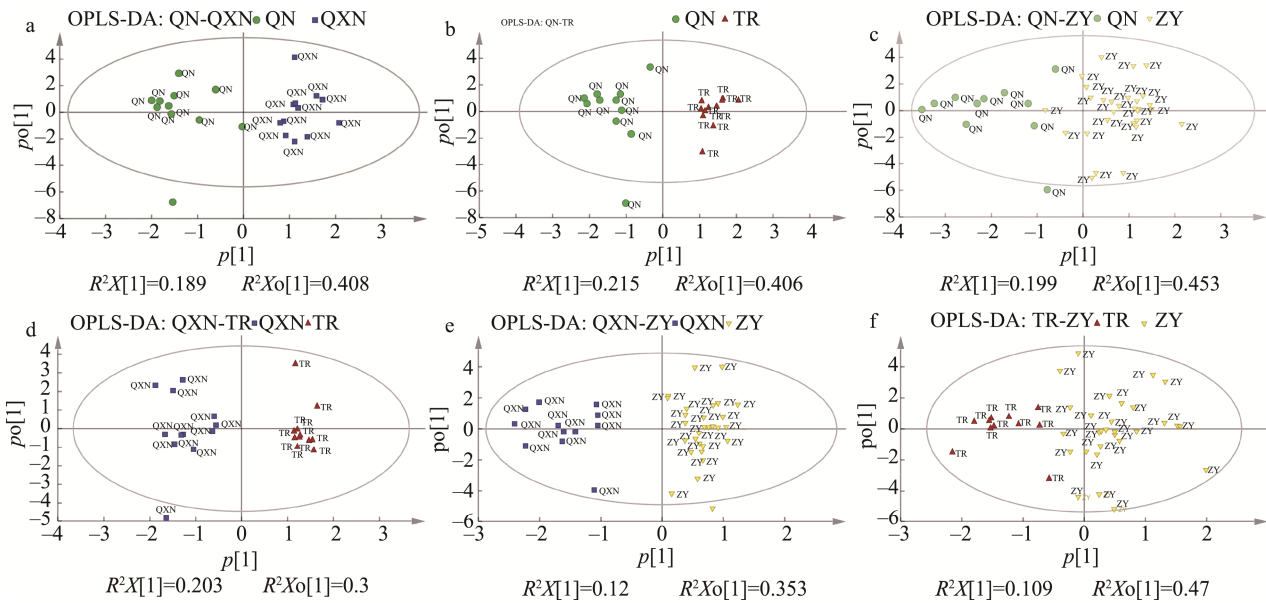


图 2 前 2 个主成分 OPLS-DA 得分图
Fig.2 Score plot of OPLS-DA along the two principle components axes

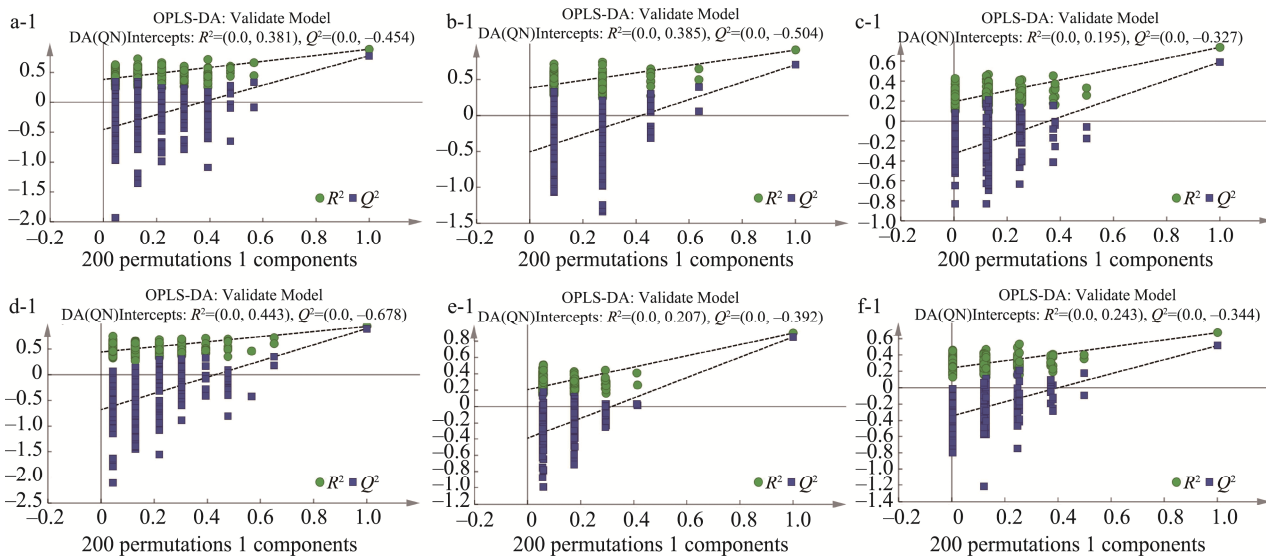


图 3 OPLS-DA 模型的 Permutation test 验证图
Fig.3 Permutation test validation plot of the OPLS-DA model

表 5 OPLS-DA 模型误判分类表
Table 5 Misclassification classification table of OPLS-DA model

分组	产地	样本数	QN	QXN	TR	ZY	准确率/%
QN-QXN(a)	QN	11	10	1	-	-	90.91
	QXN	12	0	12	-	-	100.00
QN-TR(b)	QN	11	11	-	0	-	100.00
	TR	11	0	-	11	-	100.00
QN-ZY(c)	QN	11	9	-	-	2	81.82
	ZY	29	0	-	-	29	100.00
QXN-TR(d)	QXN	12	-	12	0	-	100.00
	TR	11	-	0	11	-	100.00
QXN-ZY(e)	QXN	12	-	12	-	0	100.00
	ZY	29	-	0	-	29	100.00
TR-ZY(f)	TR	11	-	-	10	1	90.91
	ZY	29	-	-	0	29	100.00

注: -表示未有此项。

2.3 不同产地绿茶中差异性元素分析

常用于筛选差异性物质的方法有 3 种, 多元变量(VIP 值)^[15,25]和单变量(*P* 值)结合、载荷图中的 *P* 值和 S-plot 图^[16,26]。为了筛选的差异性物质更具有代表性, 采用综合的多元变量和单变量分析结合, 结果见表 6。

由表 6 可知, QN 和 QXN 两产地绿茶样本间的差异性元素有 Li、Mn、Co、Ni、Cu、Sr 和 Mo 7 种元素; QN 和 TR 产地间的差异性元素有 Li、Be、Sc、Co、Ni、Mo 和 Cd 7 种元素; QN 和 ZY 产地间的差异性元素有 Be、Sc、Cr、Mn、Co 和 Cd 6 种元素; QXN 和 TR 产地间的差异性元素有 Li、Be、Na、Sc、Ti、⁷⁷Se、⁸²Se、Sr、Mo 和 Cd 10

种元素; QXN 和 ZY 产地间的差异性元素 Be、Mg、Sc、Cr、Cu、Sr、Ag、Cd 和 Ce 9 种元素; TR 和 ZY 两产地间的差异性元素有 Na、P、Ca、Ti、Cr、Mn 和 Mo 7 种元素。在 QN 的 3 组模型中, Co 为共有的差异性元素; QXN 的 3 组中 Sr 为共有的差异性元素; TR 的 3 组中 Mo 为共有的差异性元素; ZY 的 3 组中 Cr 为共有的差异性元素。在 4 个产地的组别间都找到了一个差异性元素。筛选的差异性元素中主要以微量元素为主, 仅有 Sc 和 Ce 两种稀土元素, 其中 Sc 在多组判别中贡献显著, 与稀土元素的显著性差异结果相符, 说明稀土元素在对 4 个产地判别上的贡献有限, 还需结合其他微量元素进行分析。

表 6 贵州不同产地绿茶中的差异性元素
Table 6 Differential elements in green tea from different producing areas in Guizhou Province

分组	<i>P</i> <0.05	VIP>1	差异性元素
QN-QXN	Li、Na、P、Ca、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Mo、Cd	Li、Mn、Co、Ni、Cu、 ⁷⁷ Se、 ⁸² Se、Sr、Y、Mo、Sb、La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Pb	Li、Mn、Co、Ni、Cu、Sr、Mo
QN-TR	Li、Be、Na、Mg、P、K、Sc、Co、Ni、Zn、Rb、Mo、Cd、Sn	Li、Be、Sc、Co、Ni、Ga、Mo、Ag、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb	Li、Be、Sc、Co、Ni、Mo、Cd
QN-ZY	Li、Be、Na、Mg、K、Sc、Cr、Mn、Co、Rb、Cd	Be、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ga、Y、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Ho、Dy、Tm、Yb	Be、Sc、Cr、Mn、Co、Cd
QXN-TR	Li、Be、Na、Mg、Ca、Sc、Ti、Cu、 ⁷⁷ Se、 ⁸² Se、Sr、Y、Mo、Cd、Sn	Li、Be、Na、Sc、Ti、 ⁷⁷ Se、 ⁸² Se、Sr、Mo、Cd、Ce、Pb	Li、Be、Na、Sc、Ti、 ⁷⁷ Se、 ⁸² Se、Sr、Mo、Cd
QXN-ZY	Be、Mg、Sc、Cr、Ni、Cu、Sr、Ag、Cd、Ce	Be、Mg、Sc、Cr、Cu、Sr、Mo、Ag、Cd、Ce、Lu、Pb、	Be、Mg、Sc、Cr、Cu、Sr、Ag、Cd、Ce
TR-ZY	Na、P、Ca、Ti、Cr、Mn、Ni、Mo、Sn、Ba	Li、Na、Al、P、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Mo、Ag、Ba、Eu	Na、P、Ca、Ti、Cr、Mn、Mo

3 结论与讨论

茶叶是具有明显地域性的产品,产地不同,茶叶中矿质元素^[4]、稀土元素^[8,27]、茶氨酸^[28]等营养成分的含量则不同,以元素含量间的差异进行产地判别区分是茶叶中的研究热点。本研究通过探究4个产地绿茶样本中矿质元素的含量发现,各产地间因不同的地域、种植环境和制茶工艺等条件,绿茶中部分元素的含量差异较大^[29-30],如:K含量范围在19934~21698 mg/kg之间,Fe含量范围在129~149 mg/kg之间,Mo含量范围在0.0113~0.0340 mg/kg之间。统计学结果表明4个产地间元素含量间存在一定的显著性差异,具有统计学意义。稀土元素的含量分析中表明,各产地绿茶的稀土含量属于正常含量水平,除Sc元素外其他元素含量间不存在显著性差异,说明贵州这几大产地的绿茶样本间稀土元素含量差异较小。

基于多元素构建的OPLS-DA模型结果表明6个组中产地样本间区分明显,模型稳定可靠,QXN-TR和QXN-ZY模型参数最优,模型预测能力能达到85%以上。初步采用VIP值和P值结合筛选贵州绿茶样本不同产地间的差异性元素,从检测的47种元素中共筛选出20种差异性元素(Li、Be、Na、Mg、P、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、⁷⁷Se、⁸²Se、Sr、Mo、Ag、Cd和Ce),在6组产地判别模型中未找到共有元素,说明不同产地的绿茶间元素含量的差异不同。在筛选的差异性元素中Be、Sc、Mo、Cd出现4次,Li、Cr、Mn、Co、Sr出现3次,Na、Ti、Ni、Cu出现2次,其余元素出现1次,表明Be、Sc、Mo、Cd对贵州绿茶产地判别的贡献大。夏魏等^[31]研究表明茶叶与栽培土壤中相应矿物元素相关性较大元素有Cd、Li、Co、Sr、Mo,包含于本研究筛选的特征元素中,说明各产地间特征元素之间存在一定的共性,在后期的探究中进一步结合当地土壤中矿质元素含量进行综合分析是必要的。综上差异性元素的共有性分析,研究者们^[11-12]以多产地构建的模型来筛选产地间的差异性元素存在不可解释性,相较之下采用两两为一组构建模型筛选差异性元素更为科学。另外,本研究中除遵义产地外其余产地的样本量存在不足,在后续的研究中需增加样本量,逐步完善模型。

参考文献

- [1] 谢勋. 黔产优质绿茶香气成分分析[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
XIE X. Analysis of the aroma composition of high-quality green tea from Guizhou Province [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [2] KANG SUYOUNG, 朱茵, 郑新强, 等. 不同季节绿茶香气成分的判别与聚类分析[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 268-275.
KANG SY, ZHU Y, ZHENG XQ, *et al.* Multivariate statistical analysis of volatile compounds in green teas from different harvesting seasons [J]. Food Sci, 2018, 39(14): 268-275.
- [3] 张忠梁, 舒英格, 何季, 等. 贵州名优茶与产地土壤矿质元素相关性及其溯源影响的研究[J]. 核农学报, 2022, 36(5): 957-964.
ZHANG ZL, SHU YG, HE J, *et al.* Study on the relationship between Guizhou famous tea and mineral elements in soil and their traceability [J]. J Nucl Agric Sci, 2022, 36(5): 957-964.
- [4] 王宇童, 王磊, 包媛媛, 等. 基于多元判别方法对普洱生茶进行产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 293-302.
WANG YT, WANG L, BAO YY, *et al.* Origin traceability study of raw Pu-erh tea based on multivariate classification and discrimination method [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(3): 293-302.
- [5] 钟妮, 赵熙, 黄浩, 等. 黑茶产地溯源技术研究进展[J]. 茶叶通讯, 2023, 50(1): 24-31.
ZHONG N, ZHAO X, HUANG H, *et al.* Advances in origin traceability technology of dark tea [J]. J Tea Commun, 2023, 50(1): 24-31.
- [6] 刘春林, 张建, 彭益书, 等. 贵州雷山茶区土壤-茶叶重金属含量特征及饮茶风险评估[J]. 浙江农业学报, 2020, 32(6): 1049-1059.
LIU CL, ZHANG J, PENG YS, *et al.* Content and health risks assessment of heavy metals in soil and tea in Leishan, Guizhou Province [J]. Acta Agric Zhejiang, 2020, 32(6): 1049-1059.
- [7] 时鹏涛, 秦玉燕, 陆仲烟, 等. 不同茶树品种中9种矿质元素的含量及富集特性[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(10): 144-146.
SHI PT, QIN YY, LU ZY, *et al.* Content and enrichment characteristics of nine mineral elements in different tea tree varieties [J]. Jiangsu Agric Sci, 2019, 47(10): 144-146.
- [8] 徐芝亮, 章新泉. 基于稀土元素含量江西茶叶产地特征分析与溯源判别[J]. 食品工业科技, 2023. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010159
XU ZL, ZHANG XQ. Origin characteristics and traceability discrimination of Jiangxi tea based on rare earth element content [J]. Sci Technol Food Ind, 2023. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010159
- [9] 杨纯, 颜鸿飞, 吕小园, 等. 元素指纹图谱用于安化黑茶的原产地判别[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 286-291.
YANG C, YAN HF, LV XY, *et al.* Geographical origin discrimination of Anhua dark tea by elemental fingerprint [J]. Food Sci, 2020, 41(16): 286-291.
- [10] GUO N, WU Q, SHI C, *et al.* Geographical discrimination of *Cyclocarya paliurus* tea for origin traceability based on multielement analysis by ICP-OES and chemometrics multivariate [J]. Chin Herb Med, 2023, 15(1): 63-68.
- [11] 张明露, 黄聪薇, 黎礼科, 等. 贵州铜仁梵净山地区绿茶的产地溯源[J]. 食品科学, 2021, 42(8): 299-304.
ZHANG ML, HUANG CW, LI LK, *et al.* Geographical origin traceability of green tea from Fanjing Mountain Area, Tongren, Guizhou [J]. Food Sci, 2021, 42(8): 299-304.
- [12] 王洁, 石元值, 张群峰, 等. 基于矿物元素指纹的龙井茶产地溯源[J]. 核农学报, 2017, 31(3): 547-558.
WANG J, SHI YZ, ZHANG QF, *et al.* Geographical origin discrimination of Longjing tea based on mineral element fingerprint [J]. J Nucl Agric Sci, 2017, 31(3): 547-558.
- [13] 张爱琴, 郭斌, 柳利龙, 等. 基于ICP-MS的甘肃不同产地小米矿物元素含量特征及判别分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 301-310.
ZHANG AIQ, GUO B, LIU LL, *et al.* Characteristics of mineral elements content and discriminant analysis of Foxtail Millet from different producing areas in Gansu Province based on ICP-MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2023, 44(7): 301-310.

- [14] NI K, WANG J, ZHANG Q, *et al.* Multi-element composition and isotopic signatures for the geographical origin discrimination of green tea in China: A case study of Xihu Longjing [J]. *J Food Compos Anal*, 2018, 67: 104–109.
- [15] 马婉君, 马士成, 章剑扬, 等. 六堡茶中稀土元素及矿质元素含量特征分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 7(13): 2343–2348.
- MA WJ, MA SC, ZHANG JY, *et al.* Content characteristics analysis of the rare earth elements and mineral elements in Liupao tea [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 7(13): 2343–2348.
- [16] 李永迪, 张贻杨, 彭忠, 等. 基于正交偏最小二乘判别分析法分析茯砖茶和千两茶差异性品质成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(11): 4382–4387.
- LI YD, ZHANG YY, PENG Z, *et al.* The difference of quality components of Fuzhuan tea and Qian-liang tea based on the orthogonal partial least squares discriminant analysis model [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(11): 4382–4387.
- [17] BAPPADITYA K, SANGEETA K, PATHIK K. Elemental profiling of North-east Indian tea (*Camellia sinensis*) by ICP-MS and assessment of associated health risk [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2022. DOI: 10.1007/s12011-022-03457-3.
- [18] 汪东风, 王常红. 稀土在茶树上应用研究进展[J]. *稀土*, 1996, 17(4): 46–50.
- WANG DF, WANG CH. Research progress on the application of rare earth in tea tree [J]. *Chin Rare Earths*, 1996, 17(4): 46–50.
- [19] 王洁, 伊晓云, 倪康, 等. 基于稀土元素指纹的扁形茶产地判别分析[J]. *浙江农业科学*, 2016, 57(7): 1118–1124.
- WANG J, YI XY, NI K, *et al.* Discriminant analysis of flat tea origin based on rare earth element fingerprint [J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2016, 57(7): 1118–1124.
- [20] 章剑扬, 王国庆, 陈利燕, 等. 茶叶中稀土研究进展[J]. *广州化工*, 2015, 43(21): 13–15.
- ZHANG JY, WANG GQ, CHEN LY, *et al.* Research progress on rare earths in tea [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, 43(21): 13–15.
- [21] 王雪萍, 龚子明. 不同品种茶鲜叶稀土含量研究[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(9): 59–164.
- WANG XP, GONG ZM. Study on rare earth content of fresh leaves of different varieties of tea [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(9): 59–164.
- [22] 向丽萍, 王奥, 罗砚文, 等. 贵州绿茶中的稀土元素含量特征[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(1): 197–199.
- XIANG LP, WANG AO, LUO YW, *et al.* Characterization of rare earth elements in Guizhou green tea [J]. *Hubei Agric Sci*, 2014, 53(1): 197–199.
- [23] MOLTENI C, CAZZANIGA G, CONDORELLI D, *et al.* Successful application of OPLS-DA for the discrimination of wild-type and mutated cells in acute lymphoblastic leukemia [J]. *Qsar Comb Sci*, 2010, 28(8): 822–828.
- [24] 李武峰, 邱丽霞, 关家伟, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OPLS-DA 模型探究不同嫩度驴肉的关键挥发性物质成分差异[J]. *畜牧兽医学报*, 2022, 53(12): 4258–4270.
- LI WF, QIU LX, GUAN JW, *et al.* Exploring the differences of key volatile compound in Donkey meat with different tender ness based on HS-SPME-GC-MS and OPLS-DA models [J]. *Acta Vet Zootech Sin*, 2022, 53(12): 4258–4270.
- [25] HADRÉVI J, BJÖRKLUND M, KOSEK E, *et al.* Systemic differences in serum metabolome: A cross sectional comparison of women with localised and widespread pain and controls [J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 15925.
- [26] HUANG ZZ, CHEN YJ, HANG W, *et al.* Holistic metabonomic profiling of urine affords potential early diagnosis for bladder and kidney cancers [J]. *Metabolomics*, 2013, 9(1): 119–129.
- [27] 罗钦, 吕军, 黄锐敏, 等. 基于稀土元素指纹分析技术溯源我国茶叶产地的研究进展[J]. *福建农业科技*, 2022, 53(7): 67–74.
- LUO Q, LV J, HUANG RM, *et al.* Research progress on the traceability of tea origin in China based on the fingerprint analysis technology of rare earth elements [J]. *Fujian Agric Sci Technol*, 2022, 53(7): 67–74.
- [28] 王雪萍, 高士伟, 郑鹏程, 等. 不同产区绿茶氨基酸及矿物元素分析评价[J]. *食品工业*, 2020, 41(2): 322–325.
- WANG XP, GAO SW, ZHENG PC, *et al.* Analysis and evaluation of amino acid and mineral elements for green tea in different production areas [J]. *Food Ind*, 2020, 41(2): 322–325.
- [29] 颜秋晓, 王道平, 李相楹, 等. 黔北茶叶矿质元素与生化品质含量特征分析[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(1): 39–46.
- YAN QX, WANG DP, LI XY, *et al.* Analysis of mineral elements and biochemical quality characteristics of tea in Northern Guizhou Province [J]. *Food Res Dev*, 2022, 43(1): 39–46.
- [30] 陈欣, 姜东华, 罗正刚, 等. 基于矿质元素的古树普洱茶原料特征研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4324–4331.
- CHEN X, JIANG DH, LUO ZG, *et al.* Study on the characteristic of ancient Pu'er tea raw materials based on mineral elements [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(13): 4324–4331.
- [31] 夏魏, 刘志, 邵圣枝, 等. 茶叶与产地环境中稳定同位素和矿物元素特征及其相关性研究[J]. *核农学报*, 2020, 35(3): 573–581.
- XIA W, LIU Z, SHAO SZ, *et al.* Feature of stable isotope and mineral element composition from tea and its environment with correlation analysis [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 35(3): 573–581.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介

罗玉航, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品农产品检验检测。

E-mail: lyhsilenthill@163.com

阎世媚, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农产品质量安全及检验检测。

E-mail: 252291933@qq.com