

基于稀土元素含量江西茶叶产地特征分析与溯源判别

徐芝亮, 章新泉

Origin Characteristics and Traceability Discrimination of Jiangxi Tea based on Rare Earth Element Contents

XU Zhiliang and ZHANG Xinquan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023010159>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

火棘不同组织中稀土元素含量的测定

Determination of the Contents of Rare Earth Elements in Different Tissues of *Pyracantha fortuneana*

食品工业科技. 2019, 40(4): 257-260,265 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.04.042>

不同产地黑果枸杞中主要矿质元素含量比较及主成分分析

Comparison and Principal Component Analysis of Main Mineral Elements in *Lycium ruthenicum* Murray from Different Habitats

食品工业科技. 2021, 42(11): 233-239 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070308>

基于近红外光谱的鸡蛋产地溯源

The Origin of Eggs Based on Near Infrared Spectroscopy

食品工业科技. 2020, 41(22): 227-231 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020020107>

电感耦合等离子体质谱法测定鲜奶、酸奶和奶粉中稀土元素

Determination of Rare Earth Elements in Fresh Milk, Yogurt and Milk Powder by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(11): 279-286 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.043>

电感耦合等离子体质谱法测定枸杞中16种稀土元素

Determination of Sixteen Rare Elements in *Lycium barbarum* L. by Microwave Digestion Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(10): 250-253 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.10.041>

基于主成分分析法的茶叶多糖提取工艺优化

Optimization of Extraction Process of Tea Polysaccharide based on Principal Component Analysis

食品工业科技. 2018, 39(17): 206-211,287 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.17.034>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

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, 44(24): 240–246. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010159

XU Zhiliang, ZHANG Xinquan. Origin Characteristics and Traceability Discrimination of Jiangxi Tea based on Rare Earth Element Contents[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(24): 240–246. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010159

· 分析检测 ·

基于稀土元素含量江西茶叶产地特征 分析与溯源判别

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, 江西南昌 330000)

摘要: 为了解江西茶叶中稀土元素的残留状况, 减少稀土污染, 提高茶叶品质。研究建立江西茶叶产地判别技术, 为保护地理标志产品、追溯原产地来源提供理论依据。本研究采集江西省遂川县、庐山县和婺源县共 3 个产地的 138 批次茶叶样品, 利用电感耦合等离子串联质谱仪法 (ICP-MS/MS) 测定茶叶中 15 种稀土元素含量, 并对数据进行主成分分析和判别分析, 建立产地判别模型。结果表明, 3 个产地 138 批次茶叶的稀土氧化物总量在 $0.44\sim 1.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 均未超出国家标准 GB 2762-2012 限量。经过主成分分析, 从 15 种稀土元素可提取 3 个主成分, 代表了总指标 90.66% 的信息; 利用判别典型函数分析, 回代检验 100% 正确判别, 交叉检验的正确判别率为 99.3%。此方法证明稀土元素技术可用于江西茶叶的产地溯源, 为今后江西各种知名茶叶品牌的原产地保护提供鉴定基础。

关键词: 茶叶, 稀土元素, 主成分分析, 判别分析, 产地溯源

中图分类号: S571.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)24-0240-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010159



本文网刊:

Origin Characteristics and Traceability Discrimination of Jiangxi Tea based on Rare Earth Element Contents

XU Zhiliang, ZHANG Xinquan*

(Development Research Institute of Testing and Certification Technology, Jiangxi General Institute of Testing and Certification, Nanchang 330000, China)

Abstract: To investigate the rare earth elements residues in teas from Jiangxi Province in order to provide suggestions on reducing rare earth elements (REEs) contamination, and to improve the quality of tea. A method for geographical origin discrimination of tea from Jiangxi Province was established to provide technical support for the protection of geographical indication products and for tracing the geographic origin of agricultural products. One hundred and thirty-eight samples of tea were collected from three producing areas: The counties of Suichuan, Lushan and Wuyuan in this study. Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was used to determine the contents of 15 rare earth elements in tea. Principal component analysis (PCA) and fisher linear discriminant analysis (FLD) were applied to differentiate the tea geographical origin. The results showed that the total amount of rare earth oxides in the teas were $0.44\sim 1.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and did not exceed the national limit standard of rare earth elements in tea (GB 2762-2012). After principal component analysis, three principal components were extracted from 15 rare earth elements (REEs), representing 90.66% of the total index information. Fisher discriminant analysis showed that the correct discriminant rates of back generation test and cross test were 100% and 99.3%. It is proved that rare earth elements (REEs) tracing technology can be used in tea origin discrimination and provide the identification basis for the protection of the origin of Jiangxi famous tea brands in the future.

收稿日期: 2023-02-01

基金项目: 江西省重点研发计划项目 (20161BBE50047, 20161BBF60099)。

作者简介: 徐芝亮 (1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 测试方法研究, E-mail: 1833277641@qq.com。

* 通信作者: 章新泉 (1965-), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 研究方向: 分析测试研究, E-mail: startly1986@163.com。

Key words: tea; rare earth element; principal component analysis; discriminant analysis; origin traceability

作为稀土大省,江西茶叶中的稀土含量,引起人们的广泛关注。茶叶在江西种植历史悠久,形成了遂川狗牯脑茶、婺源绿茶、庐山云雾茶、浮梁茶、宁红茶等“四绿一红”5 个重点品牌。到 2022 年,全省茶园面积稳定在 180 万亩左右,茶叶总产量到 15 万吨以上,总产值突破 150 亿元^[1]。适量的稀土含量能对作物具有增加产量、增强抗逆性和抗病性的作用^[2-3],在临床上具有消炎杀菌、抗肿瘤、抗动脉硬化等药效^[4-6]。但过量的稀土积蓄,会引起大脑损伤,诱发骨质疏松^[7-8],引起血液成分变化等多种中毒现象^[9-10]。因此,国家标准(GB 2762-2005)《食品中污染物限量》对各类食品中稀土含量做了严格的规定,其中茶叶中稀土氧化物的含量 $\leq 2.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对江西茶叶中的稀土含量进行调查研究,摸清茶叶中稀土含量是否超标,以消除人们对江西茶叶稀土超标的担忧有着重要意义。

茶叶中的稀土元素主要来源于茶园土壤、肥料和大气沉降等,且叶片生长周期越长,积累的稀土也越多^[9]。茶叶因种类和产区等的不同,稀土元素含量及种类也会不尽相同,因此常被广泛运用在六堡茶^[11]、大米^[12]、茶叶^[13-15]、扁形茶^[16]、大桃^[17]、紫菜^[18]、绿茶^[19-20]等产品的产地溯源中。江西茶叶历来备受人们青睐,在茶叶市场上,常常出现以普通茶叶假冒名牌茶叶的情况,特别是以非原产地茶叶假冒原产地茶叶的情况,严重影响了江西名牌茶叶的信誉,因此需要研发产地溯源与鉴别的方法以保护江西茶叶产地品牌。通过对原产地产品中多种元素含量进行测定,形成特异指纹图谱,并运用主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)等方法对不同产地的产品进行判别分析,对地龙^[21]、葡萄酒^[22-23]、樱桃^[24]、半夏^[25]、大米^[26]、咖啡^[27]、桃^[28]、人参^[29]、金枪鱼^[30]、苹果^[31]等产品都能较好的进行产地溯源。而对江西茶叶中稀土元素含量特征调查并运用稀土元素特异性指纹图谱进行产地溯源研究较少。

本研究采用微波消解-电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)法测定了采自遂川、庐山、婺源县茶叶中的 15 种稀土元素,并采用 SPSS 统计软件进行主成分分析法和判别分析法建立产地溯源模型,以期为江西茶叶的质量安全控制和产地判别提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验样品 采集江西赣东北代表婺源县,赣西北代表庐山县,赣中南代表遂川县三大优势产区的茶叶样品 138 份样品,其中婺源县(46 个),庐山县(50 个)遂川县(42 个);验证样品 3 份采集遂川县茶叶和 3 份市场购买的安吉白茶;稀土元素混合溶液标准物质(BWB 2462-2016)100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 北京北

方伟业计量技术研究院;调谐溶液: ICP-MS/MS 储备调谐溶液(Ce、Co、Li、Mg、Tl、Y)10 mg/L 、ICP-MS/MS 储备混合内标溶液(Bi、Ge、In、Li、Lu、Rh、Sc、Tb)10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 美国安捷伦有限公司;硝酸、双氧水 优级纯,上海国药化学试剂有限公司。

Agilent 8800 三重串联电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS/MS)配置 x 型透镜系统 美国安捷伦有限公司; Milli-Q 超纯水系统 美国 Milli 公司; CEM (Mars 6 Classic)微波消解仪 美国 CEM 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 将实验样品与验证样品于 60 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30 min 进行消解,消解完后在 150 $^{\circ}\text{C}$ 消解炉上赶酸至约 1 mL,用水将样品转移定容到 25 mL 容量瓶中,待测。

1.2.2 仪器参数 通过前期预实验优化,获得了以下参数(表 1),用于测定,并根据反应池选择的反应气体,相应的选择同一质量数模式(SQ)或者是双质量数模式(MS/MS)。

1.2.3 REE 含量测量 用 1% 稀硝酸将稀土混合标准准备液(100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,含 15 种稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)逐级稀释为 1.0、2.0、4.0、8.0、16.0 $\mu\text{g/L}$,按照表 1 设定电感耦合等离子体串联质谱仪(ICP-MS/MS)的仪器参数,在 He 碰撞模式下测定 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y;在加氧模式下测定 Eu、Gd、Tb,通过采集空白溶液(1% HNO_3)和标准溶液系列,内标通过内标管在线引入质谱仪,由仪器自动绘制标准曲线。

表 1 ICP-MS/MS 参数				
Table 1 Parameters of ICP-MS/MS for each gas mode				
参数	He	O ₂ mass shift	H ₂ on mass	NH ₃ mass shift
测量模式	SQ	MS/MS	MS/MS	MS/MS
RF功率	—	1550	1550	—
采样深度	—	8	8	—
载气	—	0.7	0.7	—
进样方式	自动进样,溶液提升速率: 0.4 r/s; 溶液提升时间: 30 s, 溶液稳定速率: 0.1 r/s, 溶液稳定时间: 40 s, 内标元素 In、Rh、Sc通过T型三通管在线引入,雾化器: MicroMist; 雾化室温度: 2 $^{\circ}\text{C}$			
MS/MS	扫描方式: 跳峰, 测量点/峰: 3点, 扫描质量数: 28Si、56Fe、169Tm			
H ₂ (mL/min)	—	—	2	—
O ₂ (mL/min)	—	2	—	—

1.3 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。并且采用 SPSS 26.0 软件对 3 个县的茶叶中的稀土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 样品稀土元素的测定结果分析

通过实验得到 15 种稀土元素测定标准曲线,相关系数都大于 0.999;通过加标回收验证,得到样品加标回收率为 98.85%~104.18%,相对标准偏差(RSD)为 0.12%~2.65%,说明此实验方法完全满足实验要求。138 个茶叶样品的测定结果如表 1 所示,结果

表明,3 个产地的茶叶稀土氧化物的总量在 0.44~1.57 mg·kg⁻¹,均未超出国家标准 GB 2762-2012。遂川县茶叶样品总稀土含量为 3 县最高,达 1.31 mg·kg⁻¹,其中以 La、Y、Dy 为主,占 92.05%,轻稀土元素(LREE)与重稀土元素(HREE)各占一半;庐山县茶叶样品中稀土以重稀土元素(HREE)为主,占 95.58%,包括 Y 66.02%、Tm 12.68%、Dy 6.48%、Er 6.38%;婺源县茶叶样品中稀土以重稀土元素(HREE)为主,占 95.27%,包括 Y 62.13%、Tm 11.53%、Dy 8.44%、Er 6.31%,其中轻稀土元素(LREE)Eu 占总稀土含量的 6.63% 为 3 县最高。

2.2 主成分分析

以表 2 中 15 种稀土元素原始数据为自变量,将不同产地的茶叶的检测结果进行主成分分析。

表 2 3 个县的茶叶样品中 15 种稀土元素含量和组成比例

Table 2 Content and composition pf 15 rare earth elements in tea samples from three counties

元素	遂川(SC)		庐山(LS)		婺源(WY)	
	含量(μg·kg ⁻¹)	比例(%)	含量(μg·kg ⁻¹)	比例(%)	含量(μg·kg ⁻¹)	比例(%)
La	652.23±37.58	51.30	1.01±0.25	0.24	0.63±0.08	0.16
Ce	2.59±0.49	0.20	0.96±0.18	0.23	1.47±0.28	0.38
Pr	0.31±0.07	0.02	0.15±0.04	0.04	0.09±0.02	0.02
Nd	1.17±0.19	0.09	0.56±0.08	0.13	0.36±0.06	0.09
Sm	0.18±0.06	0.01	0.13±0.04	0.03	0.09±0.03	0.02
Eu	0.06±0.02	0.00	15.57±2.13	3.65	25.69±2.26	6.63
ΣLREE	656.55±37.82	51.64	18.4±2.19	4.32	18.34±2.22	4.73
Gd	0.50±0.09	0.04	0.14±0.03	0.03	0.06±0.02	0.02
Tb	0.15±0.08	0.01	0.02±0.01	0.00	0.02±0.01	0.01
Dy	55.45±4.46	4.36	27.4±3.46	6.43	32.7±3.98	8.44
Ho	11.5±1.19	0.90	3.76±0.72	0.88	4.55±0.46	1.17
Er	34.16±2.67	2.69	27.19±4.84	6.38	24.44±2.79	6.31
Tm	4.80±0.89	0.38	54.02±7.45	12.68	44.67±4.02	11.53
Yb	32.96±4.3	2.59	6.53±0.77	1.53	13.37±1.73	3.45
Lu	12.75±1.39	1.00	7.81±0.63	1.83	8.61±0.29	2.22
Y	462.66±37.39	36.39	281.23±21.91	66.02	240.81±20.02	62.13
ΣHREE	614.94±39.00	48.36	408.11±27.24	95.58	369.24±21.25	95.27
	1271.59±38.55		426.51±26.15		387.58±20.65	
ΣREE	(1525.91±46.26)	100	(511.81±31.38)	100	(465.10±24.78)	100
ΣLREE/ΣHREE	1.07	—	0.045	—	0.050	—

注:表中数据为平均数±标准误差;ΣLREE表示轻稀土总和;ΣHREE表示重稀土总和;ΣREE表示稀土总含量;括号内的数据为稀土氧化物总量。

2.2.1 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巴特利特(Bartlett)球形度检验和(kaiser-Meyer-Olkin)KMO 取样适合度检验,用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表 3 KMO 和巴特利特检验结果

Table 3 Results of KMO and Bartlett tests

项目	结果
KMO取样适切性量数	0.956
近似卡方	3760.968
巴特利特球形度检验	自由度 105
显著性	0.000

0.956>0.5,可以看出不同产地的茶叶中各指标之间的信息重叠程度较高,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。

2.2.2 主成分方差贡献率 本研究以 138 个茶叶中 15 种稀土元素含量构建 138×15 的矩阵,原来的 15 个指标变量,通过正交变化产生了 15 个新变量,每个新变量可以解释的原始变量的总方差比例不同,但是所有解释的比例之和为 100%。

利用 SPSS 软件进行主成分分析,以提取特征值>0.5,得到结果如表 4 所示,提取了 3 个主成分,解释 90.662% 的总方差,它们代表了大部分指标在不同产地的茶叶中的原始信息。

表 4 主成分方差贡献率

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	12.123	80.822	80.822	12.123	80.822	80.822
2	0.942	6.279	87.102	0.942	6.279	87.102
3	0.534	3.560	90.662	0.534	3.560	90.662

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, 包含的信息小。由图 1 碎石图也可以直观的看出, 成分 1、2 和 3 包含了大部分信息, 从 4 开始进入平台。

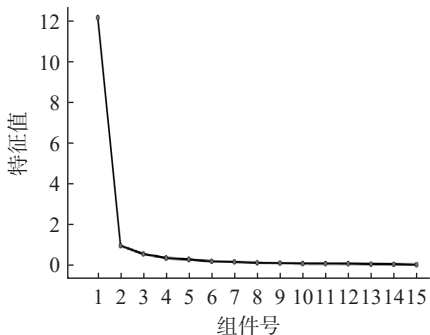


图 1 3 个县茶叶主成分碎石图

Fig.1 Scree plot of tea principal component analysis in three counties

2.2.3 各个指标在每个主成分中的得分系数 利用 SPSS 软件进行主成分分析, 以提取特征值>0.5, 可以得到 3 个主成分, 15 种稀土在 3 个主成分中的得分系数也不同, 可以从表 5 中明显得出, 第一个主成分主要是由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Y 原始指标变量组成, 第二个主成分主要是由 Pr、Nd、Sm、Tm 原始指标变量组成, 第三个主成分主要是由 Er 原始指标变量组成。

表 5 主成分与原始指标变量的相关系数

Table 5 Correlation coefficients between principal components and original index variables

指标	成分		
	1	2	3
La(X ₁)	0.992	-0.051	0.006
Ce(X ₂)	0.867	-0.278	-0.124
Pr(X ₃)	0.882	0.339	0.001
Nd(X ₄)	0.932	0.269	-0.024
Sm(X ₅)	0.629	0.659	-0.292
Eu(X ₆)	-0.964	0.058	-0.002
Gd(X ₇)	0.945	0.098	0.052
Tb(X ₈)	0.829	-0.055	-0.126
Dy(X ₉)	0.93	-0.204	-0.038
Ho(X ₁₀)	0.967	-0.094	-0.017
Er(X ₁₁)	0.725	0.172	0.633
Tm(X ₁₂)	-0.943	0.216	0.047
Yb(X ₁₃)	0.934	-0.255	-0.039
Lu(X ₁₄)	0.92	-0.16	-0.048
Y(X ₁₅)	0.95	0.086	0.081

将茶叶样品的 15 个原始指标分别记作 X₁~X₁₅, 3 个主成分分别记作 F₁~F₃。根据表 5 各个指标在每个主成分中的得分系数, 得到 3 个主成分的数学模型分别为:

$$F_1=0.082X_1+0.072X_2+0.073X_3+0.077X_4+0.052X_5-0.08X_6+0.078X_7+0.068X_8+0.077X_9+0.08X_{10}+0.06X_{11}-0.078X_{12}+0.077X_{13}+0.076X_{14}+0.078X_{15};$$

$$F_2=-0.055X_1-0.295X_2+0.36X_3+0.286X_4+0.699X_5+0.062X_6+0.104X_7-0.058X_8-0.217X_9-0.1X_{10}+0.182X_{11}+0.229X_{12}-0.271X_{13}-0.17X_{14}+0.091X_{15};$$

$$F_3=0.012X_1-0.232X_2+0.002X_3-0.046X_4-0.546X_5-0.003X_6+0.097X_7-0.236X_8-0.071X_9-0.031X_{10}+1.185X_{11}+0.087X_{12}-0.073X_{13}-0.089X_{14}+0.151X_{15}。$$

将原始指标标准化后的结果带入上述数学模型, 可以得到每个样品的 3 个主成分结果, 结果见表 6。

表 6 各指标在每个主成分中的得分系数

指标	成分		
	F1	F2	F3
La(X ₁)	0.082	-0.055	0.012
Ce(X ₂)	0.072	-0.295	-0.232
Pr(X ₃)	0.073	0.36	0.002
Nd(X ₄)	0.077	0.286	-0.046
Sm(X ₅)	0.052	0.699	-0.546
Eu(X ₆)	-0.08	0.062	-0.003
Gd(X ₇)	0.078	0.104	0.097
Tb(X ₈)	0.068	-0.058	-0.236
Dy(X ₉)	0.077	-0.217	-0.071
Ho(X ₁₀)	0.08	-0.1	-0.031
Er(X ₁₁)	0.06	0.182	1.185
Tm(X ₁₂)	-0.078	0.229	0.087
Yb(X ₁₃)	0.077	-0.271	-0.073
Lu(X ₁₄)	0.076	-0.17	-0.089
Y(X ₁₅)	0.078	0.091	0.151

2.2.4 主成分相关性分析 3 个主成分方差贡献率为 90.662%, 以 F₁、F₂、F₃ 为 X、Y、Z 坐标, 建立每个样品的三维图, 结果见图 2。

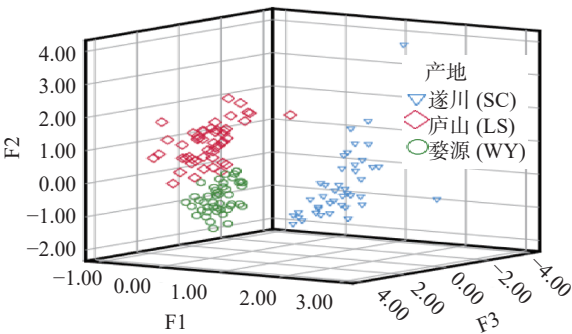


图 2 3 种主成分三维分布图

Fig.2 3D distribution figure of 3 principal components

由图 2 可知,同一产地的茶叶样品存在很好的聚合性,不同产地的茶叶样品之间能够完全分开;同时看出,遂川茶叶主成分 F3 离其他两个产地较远,说明 Er 成为区别遂川茶叶和其他两个产地的主要原始指标;庐山、婺源两个产地的主成分 F2 相差较远,说明第 Pr、Nd、Sm、Tm 成为区别两地主要原始指标。

2.3 判别分析

2.3.1 共线性诊断 为了确定能否利用主成分 F1、F2、F3 为原始变量,进行判别分析,首先需要对对数数据进行共线性诊断,结果如表 7,共线性统计 VIF 值 $1.00 < 5.00$,说明可以进行判别分析。

表 7 共线性诊断结果
Table 7 Result 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)	2.029	0.027		74.739	0.000		
F1	-0.679	0.027	-0.849	-24.964	0.000	1.000	1.000
F2	-0.26	0.027	-0.324	-9.527	0.000	1.000	1.000
F3	-0.113	0.027	-0.142	-4.161	0.000	1.000	1.000

注:因变量:产地。

2.3.2 典型判别函数 以主成分 F1、F2、F3 为原始变量,用 SPSS 26.0 进行判别分析,得到 2 个典型判别函数,结果见表 8。

表 8 典型判别函数系数
Table 8 Function coefficients of typical discriminant

主成分	函数系数	
	1	2
F1	8.673	0.171
F2	-1.026	1.433
F3	0.014	0.480
(常量)	0.000	0.000

注:1~2代表2种不同判别函数,未标准化系数。

根据 2 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,见表 9 和图 3,可知庐山样本集中在散点图的左上方,婺源样本集中在散点图的右上方,而庐山样本集中在其他两地中下方;从图中可以明显看出三地样本被很好的分离。

表 9 组质心处的函数系数
Table 9 Function coefficients of the centroid

产地	函数系数	
	1	2
遂川(SC)	13.058	0.134
庐山(LS)	-6.481	1.257
婺源(WY)	-4.877	-1.488

注:1~2代表2种不同判别函数。

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。

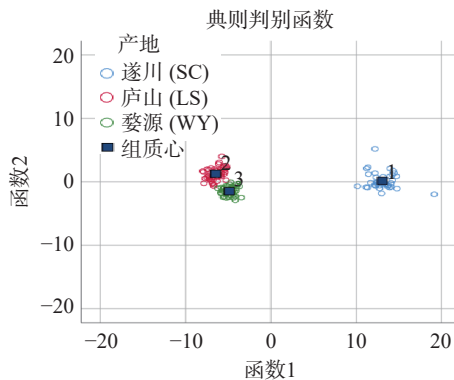


图 3 典型判别散点图

Fig.3 Scatter plot of typical discriminant

2.3.3 判别分类结果 利用判别函数对 138 个样品进行判别分类,并进行回代检验和交叉验证。结果见表 10,回代检验正确判别率为 100%,交叉检验判别率为 99.3%,除庐山样本的交叉验证为 98%,其他产地的回代检验和交叉验证判别率均是 100%。

表 10 判别分类结果
Table 10 Results of discriminant classification

方法	产地	预测组成员信息			正确判别率(%)
		遂川(SC)	庐山(LS)	婺源(WY)	
回代检验	遂川(n=42)	42	0	0	100
	庐山(n=50)	0	50	0	
	婺源(n=46)	0	0	46	
	正确判别率(%)	100	100	100	
交叉验证	遂川(SC)	42	0	0	99.3
	庐山(LS)	0	49	1	
	婺源(WY)	0	0	46	
	正确判别率(%)	100	98	100	

2.4 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 3 个遂川(SC)的茶叶样品和 3 个市场购买的安吉白茶,并将这个 6 个样品假定为未知地产的样品。把 6 个验证样品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 3 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 11 可知,利用上述模型,138 个茶叶样品的产地被全部

表 11 判别分类验证结果

Table 11 Results of discriminant classification test

方法	产地	预测组成员信息				正确判别率(%)
		遂川(SC)	庐山(LS)	婺源(WY)	未分组个案	
回代检验	遂川(n=42)	42	0	0		100
	庐山(n=50)	0	50	0		
	婺源(n=46)	0	0	46		
	未分组个案(n=6)	3	0	0	3	
	正确判别率(%)	100	100	100	100	

100% 正确溯源; 表格的未分组个案的 6 个未知样品前 3 个被判定为来自产地遂川(SC), 后 3 个被判定为未分组, 判别结果正确。

3 结论

茶叶生长环境的气候、水质、土壤性质、微生物种群及加工方式等不同会导致不同产地茶叶中稀土元素的种类和含量差异。本实验用电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)测定了 138 个来自婺源县(46 个)庐山县(50 个)婺源县(42 个)的茶叶中的 15 种稀土元素, 并利用 SPSS 26.0 进行主成分和判别分析。实验发现 3 个产地茶叶中稀土氧化物的总量在 $0.44\sim 1.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均未超出国家标准 GB 2762-2012 的限量; 茶叶中总稀土含量: 遂川县>庐山县>婺源县。利用主成分分析, 以提取特征值 >0.5 , 共提取 3 个主成分, 累计方差贡献率达到 90.66%, 建立 2 个典型判别函数, 通过回代检验, 完全可以实现对抽取的不同产地的茶叶进行 100% 正确判别, 交叉验证正确率为 99.3%。研究表明, 不同产地的稀土元素含量可为江西茶叶的产地溯源提供一个新方法, 为今后江西各种知名茶叶品牌的原产地保护提供鉴定基础。

参考文献

- [1] 邱水文. 关于我省加快油茶产业发展情况的报告[R]. 南昌: 江西省人民政府, 2020. <https://jxrd.jxnews.com.cn/system/2020/12/14/019129706.shtml>. [QIU S W. Report on accelerating the development of Camellia oleifera industry in our province[R]. Nanchang: The Government of the People's Republic of China of province, 2020. <https://jxrd.jxnews.com.cn/system/2020/12/14/019129706.shtml>.]
- [2] 王波, 任向东, 李秀龙, 等. “常乐”稀土微肥对糯玉米冠层光合特性及产量的影响[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(4): 488-495. [WANG B, REN X D, LI X L, et al. Effects of “Chang Le” micronutrient fertilizer of rare earths on photosynthetic characteristics of canopy and yield of waxy maize[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012, 30(4): 488-495.]
- [3] PANG X, LI D C, PENG A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and environmental behavior in soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2001, 1(2): 124-135.
- [4] HU Z Y, RICHTER H, SPAROVEK G, et al. Physical logical and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2007, 27(1): 186-198.
- [5] 曹正志, 吴焦贵, 邓汝温. 稀土化合物的药理学作用[J]. 化学通报, 1986(11): 28-39. [CAO Z Z, WU J G, DENG R W. Pharmacological effects of rare earth compounds[J]. *Chemistry Bulletin*, 1986(11): 28-35.]
- [6] 倪瑾, 孟祥顺, 蔡建明, 等. Schiff 碱稀土金属配合物对辐射导致肿瘤细胞 DNA 损伤及修复的影响[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2000, 20(1): 46-55. [NI J, MENG X S, CAI J M, et al. Effects of rare earth complexes with Schiff base on radiation-induced DNA damage and repair of tumor cells[J]. *Chinese Journal of Radiology*, 2000, 20(1): 46-55.]
- [7] 陈祖义. 稀土元素的脑部积累性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 农业生态环境, 2005, 21(4): 72-81. [CHEN Z Y. Accumulation and toxicity of rare earth elements in brain and their potential on health[J]. *Rural Eco-Environment*, 2005, 21(4): 72-81.]
- [8] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素的骨蓄积性、毒性及对人群健康的潜在危害[J]. 生态与农业环境学报, 2008, 24(1): 88-96. [CHEN Z Y, ZHU X D. Accumulation of rare earth elements in bone and its toxicity and potential hazard to health[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(1): 88-96.]
- [9] 冯嘉, 张辉, 朱为方, 等. 稀土高背景区稀土生物学效应研究 I 轻稀土区人群血液生化指标[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(4): 356-367. [FENG J, ZHANG H, ZHU W F, et al. Bio-effect of rare earths in re-high background region I. Some blood biochemical indices from population resided in light REE district[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2000, 18(4): 356-367.]
- [10] KOWALCZYK E, GIVELET L, AMLUND H, et al. Risk assessment of rare earth elements, antimony, barium, boron, lithium, tellurium, thallium and vanadium in teas[J]. *EFSA Journal*, 2022, 20: 2004-2011.
- [11] 马婉君, 马士成, 章剑扬, 等. 六堡茶中稀土元素及矿物质含量特征分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(7): 2343-2348. [MA W J, MA S C, ZHANG J Y, et al. Content characteristics analysis of the rare earth elements and mineral elements in Liupao tea[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(7): 2343-2348.]
- [12] LAGAD R A, SINGH S K, RAI V K. Rare earth elements and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ isotopic characterization of Indian Basmati rice as potential tool for its geographical authenticity[J]. *Food Chemistry*, 2017, 217: 254-265.
- [13] GUO W, WANG R, WANG W X, et al. Rapid determination of toxic and rare-earth elements in teas by particle nebulization-ICP/MS[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 91: 2357-2369.
- [14] WANG H B, CHEN X T, YE J H, et al. Analysis of the absorption and accumulation characteristics of rare earth elements in Chinese tea[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100: 3360-3369.
- [15] 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 X Y, NI K, et al. The origin of flat tea based on the fingerprints of rare earth elements[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2016, 57(7): 1118-1124.]
- [16] 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, LÜ J, HUANG R M, et al. Research progress on the traceability of tea origin in china based on the fingerprint analysis technology of rare earth elements[J]. *Fujian Agricultural Science and Technology*, 2022, 53(7): 67-74.]
- [17] 李安, 陈秋生, 赵杰, 等. 基于稳定同位素与稀土元素指纹特征的大桃产地判别分析[J]. 食品科学, 2020, 42(6): 322-328. [LI A, CHEN Q S, ZHAO J, et al. Discrimination of the geographical origin of peach based on stable isotope and rare earth element fingerprint characteristics[J]. *Food Science*, 2020, 42(6): 322-328.]
- [18] 刘春娥, 林烘, 宋雁, 等. 基于稀土元素指纹分析技术的紫菜产地溯源[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10): 57-61. [LIU C E, LIN H, SONG Y, et al. Geographical origin traceability of laver based on rare earth element fingerprints[J]. *Science and Technology of food Industry*, 2016, 37(10): 57-61.]
- [19] MA G C, ZHANG Y B, ZHANG J Y, et al. Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Bilu-

ochun as an example[J]. *Food Control*, 2016, 59: 714–720.

[20] ZHAO H Y, YANG Q G. The suitability of rare earth elements for geographical traceability of tea leaves[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(14): 6509–6514.

[21] 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): 387–392. [WU H Y, XU Z L. Provenance traceability of earthworm based on the principal component analysis and discriminant analysis[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2022, 42(3): 387–392.]

[22] 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]. *食品药品安全质量检测学报*, 2020, 16(8): 5477–5484.

[XIONG X, LIU J F, CAI Z F, et al. Trace of geographical origin of wine by principal component analysis[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 16(8): 5477–5484.]

[23] 李彩虹, 开建荣, 王彩艳, 等. 基于矿物元素技术的品种、产区葡萄酒的判别分析[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(12): 281–287. [LI C H, KAI J R, WANG C Y, et al. Discriminant analysis of wine variety and origin based on the content of mineral elements[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(12): 281–287.]

[24] 周艳超, 薛坤, 葛海燕, 等. 基于主成分与聚类分析的樱桃番茄品质综合评价[J]. *浙江农业学报*, 2021, 33(12): 2320–2329.

[ZHOU Y C, XUE K, GE H Y, et al. Comprehensive evaluation of cherry tomato quality based on principal component analysis and cluster analysis[J]. *Acta Agriculture Zhejiangensis*, 2021, 33(12): 2320–2329.]

[25] GUO C C, ZHANG Y F, WU D Y, et al. Principal component analysis to assess the changes of yield and quality in *Pinellia ternata* at different stages after brassinolide treatments[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(23): 15375–15382.

[26] RATNAM T, KUMAR B, RAO L, et al. Principal component analysis of yield and quality traits in Zinc rich landraces of rice[J]. *Electronic Journal of Plant Breeding*, 2022, 13(4): 1162–1169.

[27] 潘丙珍, 庞世琦, 陈秀明, 等. 基于主成分分析和判别分析的咖啡掺假鉴别方法研究[J]. *食品科技*, 2022, 47(11): 267–272.

[PAN B Z, PANG S Q, CHEN X M, et al. Study of the identification method of coffee adulteration based on principal component analysis and discriminant analysis[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(11): 267–272.]

[28] 张春岭, 刘慧, 刘杰超, 等. 基于主成分分析与聚类分析的中、早熟桃品种制汁品质评价[J]. *食品科学*, 2019, 40(17): 141–149. [ZHANG C L, LIU H, LIU J C, et al. Evaluation of juice quality of mid-early ripening peach varieties based on principal component analysis and cluster analysis[J]. *Food Science*, 2019, 40(17): 141–149.]

[29] TIAN L X, LI J H, ZHANG L, et al. Discrimination of five species of *Panax* genus and their geographical origin using electronic tongue combined with chemometrics[J]. *World Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2021, 7(1): 104–110.

[30] BINASHIKHBUBKR K, NAIM D. Stock identification of *Kawakawa Euthynnus affinis* (Cantor, 1849) from Peninsular Malaysia using discriminant analysis[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2022, 956(1): 215–202.

[31] 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 L L, HAN M H, HU H B, et al. Comprehensive evaluation of apple quality based on principal component analysis[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(3): 209–213.]