

# 有机成分与元素分析相结合鉴别6种中国名茶

陈波, 靳保辉, 颜治, 涂小珂, 王丙涛, 赵琼晖, 王宏菊, 谢丽琪

(深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 深圳市食品安全检测技术研发重点实验室, 广东 深圳 518067)

**摘要:** 利用有机成分与元素分析相结合, 建立6种中国名茶的鉴别方法。通过原产地购买67份不同产地的茶叶, 包括绿茶(杭州龙井、苏州碧螺春、黄山毛峰、庐山云雾)和乌龙茶(武夷岩茶、安溪铁观音), 利用电感耦合等离子体-原子发射光谱测定茶叶中K、Ca、Mg、Al、Mn、Fe、Zn、Rb、Ti 9种元素, 利用电感耦合等离子体-质谱法测定Pb、As、Cd、Cr、V、Ni、Co、Cu、Sr、Cs、Ba、Se 12种元素, 利用超高效液相色谱测定茶叶中10种有机成分。通过偏最小二乘变量筛选法分别建立6种中国名茶的元素判别模型和有机成分判别模型, 并设定已知茶叶样本的确证及未知茶叶样本的溯源流程。实际样品检测结果表明, 6种中国名茶分类效果较好, 通过2种模型交叉验证可有效减少结果误判。

**关键词:** 茶; 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 电感耦合等离子体-质谱法; 超高效液相色谱法; 产地鉴别; 交叉验证

## Discrimination of 6 Kinds of Chinese Tea by Combination of Organic Components and Multielement Analysis

CHEN Bo, JIN Bao-hui, YAN Zhi, TU Xiao-ke, WANG Bing-tao, ZHAO Qiong-hui, WANG Hong-ju, XIE Li-qi

(Shenzhen Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety,

Food Inspection Center of Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518067, China)

**Abstract:** A discrimination method for 6 kinds of Chinese famous tea by combination of organic components and multielement analysis was established. Totally 67 different tea samples from their places of origin were collected, including green tea (Huangshan Maofeng, West Lake Longjing, Biluochun and Lushan Fragrant) and oolong tea (Wuyi Rock Tea, Ti Kuan Yin). The concentrations of 9 elements (K, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Zn, Rb and Ti) were determined by ICP-AES, 12 elements (Pb, As, Cd, Cr, V, Ni, Co, Cu, Sr, Cs, Ba and Se) by ICP-MS, and 10 organic compounds by UPLC. Partial least squares variable selection method was applied in the establishment of the discrimination models for elements and organic components, and a tracing procedure was set up for the confirmation of the known and unknown tea samples. The analysis of real samples showed that the 6 kinds of Chinese famous tea were well discriminated and misjudgment was reduced effectively by cross validation of the two models.

**Key words:** tea; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES); inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); ultra high performance liquid chromatography (UPLC); discrimination; cross-validation

中图分类号: O657.33

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 18-0119-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201418024

茶叶是我国重要的经济作物, 但目前我国市场上茶叶商品质量混乱, 产地信息不明, 以假充真、以次充好的现象普遍存在。因此, 研究不同产地茶叶之间的差异, 发展茶叶的真实属性表征技术对于茶叶的质量控制, 保护原产地域产品和消费者权益, 市场的规范运作, 帮助我国茶叶走向国际市场都具有积极意义<sup>[1]</sup>。

传统的茶叶识别方法是感官评定法和化学方法。感官评定的结果受人为主观因素和外界环境的干扰很大, 影响到结果的客观性。因此, 通过现代分析仪器寻求茶叶鉴

别方法的研究一直是茶叶研究的热点, 如核磁共振<sup>[2]</sup>、近红外光谱<sup>[1,3-5]</sup>、高效液相色谱<sup>[6-7]</sup>、电感耦合等离子体-质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[8-10]</sup>、电感耦合等离子体-原子发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)<sup>[11-13]</sup>、稳定同位素质谱<sup>[9,14]</sup>、离子色谱<sup>[15]</sup>、气相色谱-质谱<sup>[16-17]</sup>、电子鼻技术<sup>[18-19]</sup>及激光诱导荧光<sup>[20]</sup>等。现代分析技术的一个共同特点就是对每一个样品测量所得到的分析结果都是多参量数据, 对多参量数据进行分析, 仅用肉眼判断或简

收稿日期: 2013-12-16

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2013IK180)

作者简介: 陈波(1981—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为食品安全检测。E-mail: 15207783@qq.com

单的数据比较来处理是难以奏效的。因此,通常使用模式识别方法来分析数据,以便最大限度提取信息。常见的模式识别方法包括主成分分析<sup>[2,10,17,21]</sup>、聚类分析<sup>[1-2,21]</sup>、偏最小二乘法<sup>[4]</sup>、人工神经网络<sup>[5]</sup>及多元线性回归<sup>[22]</sup>等。

常见的茶叶溯源研究是将检测获得数据利用一种或几种不同的模式识别方法进行建模分析。然而,还没有见到将多种模型结合起来实现判别的研究报道。因此,本研究分别利用ICP-MS与ICP-AES测定茶叶中的21种元素含量,利用超高效液相色谱(ultra high performance liquid chromatography, UPLC)法测定茶叶中10种有机成分,将元素成分与茶叶有机成分结合在一起,利用偏最小二乘变量筛选法分别建立6种中国名茶的元素判别模型和有机成分判别模型,将2个模型进行交叉验证,降低了误判率,取得很好的区分效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

67份茶叶包括绿茶(杭州龙井12份、苏州碧螺春10份、黄山毛峰15份、庐山云雾15份)和乌龙茶(武夷岩茶7份、安溪铁观音8份)均在原产地购买,茶叶样品经高速粉碎机粉碎后室温保存。

甲醇(色谱纯)、硝酸(质量分数65%,优级纯)德国Merck公司;过氧化氢(质量分数30%,优级纯)天津市科密欧化学试剂有限公司;三氟乙酸 美国Sigma公司;超纯水 美国Millipore公司。

标准品:元素标准储备液(1 000 mg/L,使用体积分数5%硝酸(以浓硝酸为基准)稀释至适当质量浓度)国家标准物质中心;咖啡因(cafeine, CAFF) 中国食品药品检定研究院;没食子儿茶素(gallocatechin, GC)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)、表儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, ECG)、表儿茶素(epicatechin, EC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin-3-gallate, EGCG) 日本和光纯药工业株式会社;没食子酸(gallic acid, GA) 美国Alfa Aesar公司;没食子儿茶素没食子酸酯(gallocatechin gallate, GCG)、儿茶素(catechin, C)、茶叶碱(theophylline, THEO) 美国Sigma公司。

### 1.2 仪器与设备

710-ES电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 美国瓦里安公司;XSERIES 2电感耦合等离子体-质谱仪 美国热电公司;ACQUITY超高效液相色谱仪(二极管阵列检测器) 美国Waters公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品前处理

##### 1.3.1.1 元素分析

称取0.5 g左右试样(精确至0.001 g)于微波消解罐中,加2 mL水润湿样品,加5 mL硝酸,静置反应2 h左右,加1 mL过氧化氢,盖好消解罐放入微波消解仪中,根据仪器条件设定最优程序进行消解。冷却后转移定容至25 mL,待测。若样液元素质量浓度过高,可适当稀释或适当减少取样量。同时做试剂空白实验。

#### 1.3.1.2 有机成分分析

参照涂小珂等<sup>[23]</sup>所建立的方法进行操作。准确称取0.25 g茶叶样品于50 mL离心管中,加入25 mL 90 °C热水,于90 °C水浴中振荡提取25 min后,取上清液5 mL置于50 mL容量瓶中,用二次水定容后,0.45 μm微孔滤膜过滤待测。

#### 1.3.2 仪器条件

ICP-MS测量参数:射频功率1 400 W;驻留时间10 ms;测量通道3;扫描次数120次;泵速30 r/min;冷却气流量14 L/min;辅助气流量0.9 L/min;雾化气流量0.88 L/min;其他仪器条件按仪器调谐最佳状态时设置。

ICP-AES测定参数:功率1.20 kW;等离子气流量15.0 L/min;辅助气流量1.50 L/min;雾化气压力220 kPa;读数时间5 s;泵速15 r/min。各元素参考分析谱线波长如下:K 769.897、Fe 234.350、Al 237.312、Zn 206.200、Ca 315.887、Mn 259.372、Mg 279.800、Rb 780.026、Ti 336.122 nm。

UPLC分析条件,参照涂小珂等<sup>[23]</sup>所建色谱方法。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测结果

#### 2.1.1 元素检测

表1 茶叶中21种元素检测结果  
Table 1 Analytical results for 21 elements in teas

| 元素 | mg/kg    |          |          |          |
|----|----------|----------|----------|----------|
|    | 最小值      | 最大值      | 平均值      | 中位值      |
| Ni | 1.58     | 12.42    | 7.66     | 8.40     |
| Cu | 5.68     | 26.33    | 12.5     | 12.2     |
| Sr | 3.34     | 39.84    | 10.2     | 8.91     |
| Ba | 2.65     | 45.91    | 14.5     | 12.9     |
| Pb | 0.141    | 2.447    | 0.992    | 0.895    |
| Mn | 169.1    | 2 594.5  | 1 042.3  | 980.6    |
| Al | 172.9    | 1 894.7  | 499.8    | 344.8    |
| Fe | 53.8     | 533.2    | 165.3    | 131.7    |
| Mg | 1 061.1  | 2 834.6  | 1 820.3  | 1 835.1  |
| Rb | 18.4     | 232.9    | 70.3     | 61.2     |
| Ti | 0.749    | 19.8     | 4.81     | 4.00     |
| Zn | 18.8     | 78.0     | 44.3     | 45.9     |
| Ca | 2 268.1  | 6 004.6  | 3 373.4  | 3 204.1  |
| K  | 11 281.9 | 20 443.8 | 16 472.0 | 16 978.1 |
| Se | 0.022    | 0.156    | 0.068    | 0.061    |
| V  | 0.044    | 0.836    | 0.206    | 0.184    |
| Cr | 0.084    | 2.52     | 0.742    | 0.639    |
| As | 0.013    | 0.282    | 0.095    | 0.086    |
| Cd | 0.015    | 0.076    | 0.040    | 0.038    |
| Cs | 0.053    | 1.52     | 0.262    | 0.134    |
| Co | 0.088    | 1.29     | 0.393    | 0.389    |

采用ICP-AES测定所有茶叶样本中K、Ca、Mg、Al、Mn、Fe、Zn、Rb、Ti 9种元素,采用ICP-MS测定所有茶叶样本Pb、As、Cd、Cr、V、Ni、Co、Cu、Sr、Cs、Ba、Se 12种元素,共计21种元素。结果显示,不同元素之间含量相差很大,K含量很高,都在10 000 mg/kg以上。Mg、Ca含量在1 000~6 100 mg/kg之间,Mn、Al、Fe、Rb、Zn等金属含量稍低,在18~2 600 mg/kg之间,其他元素含量更低,最低的As只有0.013 mg/kg。要从如此大量的数据中分析出各来源茶叶的特征信息,仅靠肉眼显然无法实现。

### 2.1.2 有机成分检测

利用UPLC测定67份茶叶中GA、GC、THEO、CAFF、C、EC、EGC、EGCG、GCG、ECG 10种有机成分。结果表明,CAFF与EGCG的含量最高,在300~2 600 mg/kg之间;其余有机成分含量相对低,为十几到几百mg/kg,其中GA的含量最低,平均含量为53.6 mg/kg。与元素检测结果相同,要想仅靠肉眼从这么多有机成分的数据中找出规律,十分困难。

表2 茶叶中10种有机成分检测结果  
Table 2 Analytical results for 10 organic components in teas

| 有机成分 | 最小值   | 最大值     | 平均值     | 中位值     |
|------|-------|---------|---------|---------|
| GA   | 14.7  | 118.7   | 53.6    | 53.3    |
| GC   | 32.1  | 320.0   | 85.4    | 80.0    |
| THEO | 20.0  | 360.5   | 135.9   | 140.2   |
| EGC  | 53.3  | 640.3   | 247.0   | 213.3   |
| C    | 41.3  | 240.1   | 113.1   | 105.5   |
| CAFF | 346.7 | 1 320.0 | 566.7   | 520.0   |
| EGCG | 560.2 | 2 560.9 | 1 242.2 | 1 160.0 |
| EC   | 80.5  | 266.7   | 166.2   | 173.1   |
| GCG  | 60.3  | 346.7   | 156.6   | 133.3   |
| ECG  | 120.0 | 640.4   | 258.6   | 253.8   |

## 2.2 偏最小二乘法(partial least squares, PLS)分析

在处理自变量数很大的实际问题时,PLS得到的模型由于回归系数个数很多而不够简单。如果能根据PLS建模过程中的一些信息,找到一种删除冗余变量或影响不显著的变量的判据,在保证不损失模型的预报稳定性情况下简化模型,将对分析和处理实际问题有很大的意义。本实验采用厦门大学朱尔一研制的偏最小二乘变量筛选法<sup>[24-25]</sup>建立模型,实现很高的判别准确率。变量筛选主要通过误差方程计算出每删除特定变量引起的误差变化的大小来选择变量,重新建立预报模型。方法在删除那些对所研究问题影响不大的变量的同时,保证模型的总误差值的生长最小。

$$\Delta E_i = b_i^2 / I_i^T R (T^T T)^{-1} R^T I_i$$

式中:  $\Delta E_i$ 表示删除第*i*个变量时,模型总误差的增加值,通过不断删除 $\Delta E(i)$ 值为最小的变量达到变量筛选优化的效果; $b_i$ 为线性模型第*i*个变量的回归系数矢

量; $I_i$ 为第*i*个分量为1,其余分量为0的一种特殊矢量; $T$ 为正交矩阵;矩阵 $(T^T T)^{-1}$ 为对角矩阵; $R$ 是PLS正交分解得到的矩阵。

### 2.2.1 不同产地茶叶元素判别模型分析

本实验一共测定67份茶叶中的21种元素。以67个样本的21种元素含量组成(67×21)的自变量矩阵 $X$ ,以6个产地构成目标变量矩阵 $Y$ ,其中矩阵 $Y$ 有6列矢量,第1列矢量 $y_1$ 对应铁观音,如果样本为铁观音,则取1,否则取0。以此类推;第2列矢量 $y_2$ 对应武夷岩茶,第3列矢量 $y_3$ 对应黄山毛峰,第4列矢量 $y_4$ 对应西湖龙井,第5列矢量 $y_5$ 对应庐山云雾,第6列矢量 $y_6$ 对应碧螺春。用PLS直接对21个元素变量数据进行处理,根据 $Y$ 的信息分别对变量矩阵 $X$ 作正交分解,并采用使预测残差平方和(predicted residual sum of squares, PRESS)值最低或接近最低的隐变量个数建立回归模型,得到对应于 $y_1$ 、 $y_2$ 、 $y_3$ 、 $y_4$ 、 $y_5$ 、 $y_6$ 模型PRESS值为最低值时的隐变量数分别为8、8、9、6、7、5,最终所得模型的交叉检验相关系数(cross-validation correlation coefficient, CR)<sup>[24]</sup>分别为0.878、0.922、0.883、0.837、0.958、0.760。CR值越接近1则说明模型效果越理想,通常CR值大于0.9时就可以得到十分理想的区分效果。直接PLS分析结果中除武夷岩茶与庐山云雾茶CR值大于0.9,其余4种茶的CR值均小于0.9,碧螺春的CR值则小于0.8,因此所建模型分类效果还不能令人满意。

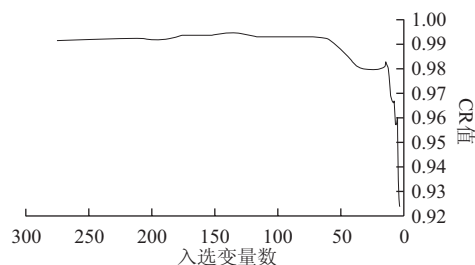


图1 PLS筛选过程中模型CR值随入选变量数变化关系图( $y_5$ )

Fig.1 Relationship between model CR and the number of variables in the model ( $y_5$ )

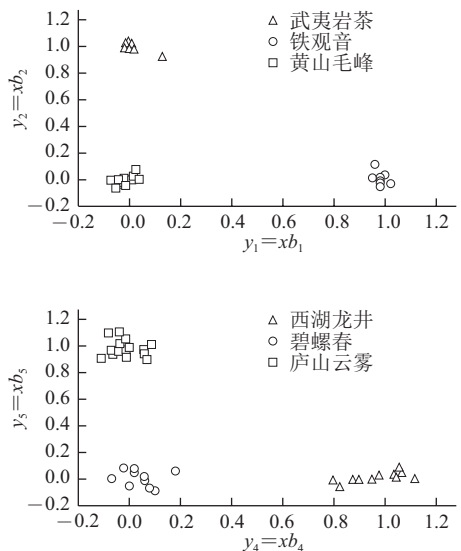
对上述21个元素进行变量扩维,将各元素含量相除,引入各元素间的非线性项,这样自变量 $X$ 矩阵中变量个数从21个增加至274个, $Y$ 矩阵不变,对 $X$ 与 $Y$ 矩阵进行PLS正交分解,采用一般PLS方法建模,所得CR值分别为0.994、0.993、0.988、0.979、0.991、0.954,说明变量扩维后模型的可靠性比扩维前显著提高。再用PLS变量筛选方法对扩维后的大量数据进行处理,据删除冗余变量或影响不显著的变量,使模型得到简化,并在该过程中不损失模型的预报稳定性。以庐山云雾为例,目标变量 $y_5$ 筛选过程中入选自变量数与模型CR值的关系见图1。PLS模型信息见表3,CR值较变量筛选前几乎没有变化。从表3可见,对判别影响最大的参数,即模型系数绝对值

最大的5个参数均为元素比值,如对铁观音判别影响最大的参数为Cd/Mg比值,其次是Se/Mn、As/Ca、Co/Mg和Co/Fe,对武夷岩茶判别影响最大的是Cd/Mg比值,对黄山毛峰判别影响最大的是Ba/Ca比值,对西湖龙井判别影响最大的是Co/Ca比值,对庐山云雾判别影响最大的是Cd/Mg比值,对碧螺春判别影响最大的是Co/Mn比值。

表3 茶叶元素模型基本参数表  
Table 3 Basic parameters of element model for teas

| 目标变量                 | 铁观音   | 武夷岩茶    | 黄山毛峰   | 西湖龙井   | 庐山云雾   | 碧螺春    |       |         |       |        |       |        |
|----------------------|-------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|-------|--------|-------|--------|
| CR值                  | 0.987 | 0.986   | 0.984  | 0.974  | 0.990  | 0.956  |       |         |       |        |       |        |
| 变量数                  | 28    | 27      | 25     | 29     | 31     | 27     |       |         |       |        |       |        |
| 隐变量                  | 10    | 15      | 10     | 11     | 12     | 8      |       |         |       |        |       |        |
| 常数项                  | 0.227 | -0.062  | -0.526 | 2.051  | -0.564 | -0.267 |       |         |       |        |       |        |
| 对判别影响最大的5个变量及其对应模型系数 | Cd/Mg | -10.835 | Cd/Al  | -1.464 | Co/Al  | -67.10 | As/Mn | -690.1  | Cd/Mg | -6.168 | Pb/Mg | -157.8 |
|                      | Se/Mn | -1.132  | V/Ca   | -1.453 | Se/Cu  | -17.87 | As/Al | -232.8  | Cd/Al | -437.8 | Co/Al | -151.3 |
|                      | Co/Mg | -161.7  | Sr/K   | 375.0  | V/Zn   | -12.98 | Pb/Mg | 308.3   | Cd/Fe | 300.0  | Se/Rb | -129.7 |
|                      | Co/Fe | -35.66  | Cd/K   | 9.947  | Cs/Al  | 36.54  | V/Ca  | 355.1   | Se/Mn | 1.131  | Cd/Rb | 384.6  |
|                      | As/Ca | 259.14  | Cd/Mg  | 13.669 | Ba/Ca  | 99.58  | Co/Ca | 1.740.1 | Cd/Mn | 2.310  | Co/Mn | 849.3  |

分别采用矢量模型 $y_1$ 、 $y_2$ 和 $y_4$ 、 $y_5$ 的拟合值作图,如图2所示,铁观音、武夷岩茶、黄山毛峰、碧螺春、西湖龙井和庐山云雾均显示出很好的分类效果。通常,对于产地模型 $y_i$ 计算出来的该产地样本点估计值大于0.5,则判断正确,否则判错,同时模型计算出来的其他产地样本的估计值小于0.5,则判断正确,否则判错,通过样本总数和判别正确数来计算全部样品实际判别的准确率<sup>[25-26]</sup>。本实验的元素PLS模型几乎所有茶叶对应的模型计算结果均在0.8~1.2之间,实际判别准确率为100%。



$y_1$  铁观音矢量模型拟合值;  $y_2$  武夷岩茶矢量模型拟合值;  $y_4$  西湖龙井矢量模型拟合值;  $y_5$  庐山云雾矢量模型拟合值;  $x$  相应矢量模型的变量;  $b$  变量的模型系数。

图2 PLS模式识别分类图

Fig.2 PLS-based classification models for 6 kinds of tea

2.2.2 有机成分判别模型

有机成分判别模型的建立与元素判别模型的建立相似,将10种有机成分含量两两相除,引入各有机成分间的非线性项,这样自变量 $X$ 矩阵中变量个数从10个增加至90个,对 $X$ 与 $Y$ 进行PLS正交分解,采用PLS方法建模并进行变量筛选,PLS模型参数见表4。有机成分建立判别模型的总体效果较好,但不及元素判别模型,其中西湖龙井和碧螺春的相关系数CR值小于0.9。从PLS模型系数可知,GCG含量对于铁观音判别的影响最大,对武夷岩茶判别影响最大的是CAFF含量,对黄山毛峰和西湖龙井判别影响最大是GC含量,庐山云雾判别影响最大是EC和GA含量,碧螺春判别影响最大是C的含量。

表4 茶叶有机成分判别模型基本参数表  
Table 4 Basic parameters of organic component model for teas

| 目标变量                             | 铁观音          | 武夷岩茶  | 黄山毛峰    | 西湖龙井   | 庐山云雾   | 碧螺春   |              |       |      |       |               |       |
|----------------------------------|--------------|-------|---------|--------|--------|-------|--------------|-------|------|-------|---------------|-------|
| CR值                              | 0.95         | 0.982 | 0.901   | 0.851  | 0.935  | 0.821 |              |       |      |       |               |       |
| 变量数                              | 28           | 30    | 41      | 30     | 30     | 32    |              |       |      |       |               |       |
| 常数项                              | 0.763        | -0.85 | -0.175  | -4.739 | -0.898 | 4.876 |              |       |      |       |               |       |
| 对判别影响最大的<br>5个变量<br>及其对应<br>模型系数 | C/EGCG       | -5.01 | CAFF    | -6.38  | GC     | -44.5 | CAFF         | -15.6 | EC   | -62.0 | C             | -30.1 |
|                                  | EGCG         | -1.70 | EC/EGCG | 2.58   | GCG    | -37.9 | ECG/<br>EGCG | 10.7  | GC   | -41.1 | ECG/<br>CAFF  | -2.89 |
|                                  | GCG/<br>EGCG | -1.53 | C/EGCG  | 3.09   | THEO   | -7.83 | GCG          | 33.1  | CAFF | 13.7  | THEO/<br>CAFF | -2.15 |
|                                  | C/CAFF       | 1.83  | EGCG    | 3.23   | C/EGCG | 8.09  | EC           | 41.2  | C    | 33.7  | GA/CAFF       | 3.70  |
|                                  | GCG          | 11.2  | THEO    | 3.24   | C      | 40.6  | GC           | 71.4  | GA   | 61.9  | THEO/<br>EGCG | 5.14  |

2.3 模型交叉验证

本实验一共建立2个模型:元素判别模型和有机成分判别模型。根据茶叶判别的需求分别采用2种流程进行分析,如图3所示,将2个判别模型结合在一起判定,取得很好的结果,减少了溯源分析的误判率。对于在模型范围内的已知茶叶样本类别的确证,只需要采用元素判别模型进行分析,若计算结果为0.8~1.2间,则可确证。若是针对未知茶叶样品进行溯源分析,单独使用元素判别模型可能会导致误判,此时需结合有机成分判别模型,只有2个模型均判别为某类茶叶时才可确认溯源结果,这可有效减少误判率。

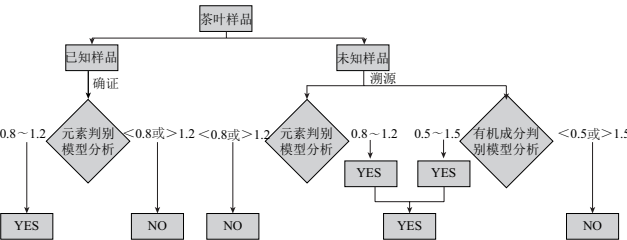


图3 茶叶判别流程图

Fig.3 Flow chart for the discrimination of 6 kinds of tea

为进一步验证茶叶分类模型的有效性,本实验还搜集了16份茶叶样品,测定了21种元素含量以及10种有

机成分含量。这16份茶叶样品,有8份属于茶叶数据库范围内的品种,8种茶叶在所建立的谱库之外。对这16种茶叶样品按图3采用2种不同的判别方式来实现判别。结果表明,8种谱库内的茶叶样品通过元素判别模型准确确证归属,8种谱库外茶叶样品使用元素判别模型分析,大部分无误判,但其中有一云南普洱茶判别显示为黄山毛峰,经过有机成分判别模型分析,该普洱茶在黄山毛峰的计算值为-1 288.47(表5),显然并非黄山毛峰。普洱茶属于全发酵茶,且越陈越好,茶多酚在发酵及存放过程中损失严重,然而黄山毛峰属于绿茶,茶多酚含量较高,因此通过有机成分判别模型能够有效的避免误判。

表5 普洱茶样品的元素判别模型及有机成分判别模型分析结果  
Table 5 Analytical results from the element model and organic component model against an Pu'er tea sample

| 样品   | 元素判别模型计算结果 | 有机成分判别结果  |
|------|------------|-----------|
| 铁观音  | -0.26      | 16.46     |
| 武夷岩茶 | 0.05       | -2 021.90 |
| 黄山毛峰 | 0.88       | -1 288.47 |
| 西湖龙井 | -0.15      | -155.45   |
| 庐山云雾 | 0.41       | -6.62     |
| 碧螺春  | 0.45       | 2 742.89  |

### 3 结 论

不同产地的茶叶在21种元素含量和10种有机成分含量上存在明显差异。利用PLS变量筛选法,通过变量扩维,引入变量两两相除项,同时通过变量筛选删除了一些冗余变量和影响不显著的变量,实现了很好的分类效果。所建立的6种中国名茶的元素判别模型和有机成分判别模型能够实现不同茶叶的区分。设定了已知茶叶样本的确证及未知茶叶样本的溯源流程,通过实际样品的验证,本实验显示出很好的分类效果,同时有效减少了误判率。

### 参考文献:

- [1] 陈波, 靳保辉, 梁宏, 等. 近红外光谱技术与聚类分析鉴别中国名茶[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2901-2905.
- [2] 陈波, 张巍, 康海宁, 等. 茶叶的<sup>1</sup>H NMR指纹图谱研究[J]. 波谱学杂志, 2006, 23(2): 169-180.
- [3] 张龙, 潘家荣, 朱诚, 等. 基于近红外光谱的不同发酵类型茶叶判别[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 149-152.
- [4] 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.
- [5] 宁井铭, 宛晓春, 张正竹, 等. 近红外光谱技术结合人工神经网络判别普洱茶发酵程度[J]. 农业工程学报, 2013, 29(11): 255-260.
- [6] 石明明, 唐欣, 李晓, 等. 陕西省不同产地绿茶中6种活性成分含量的比较[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 232-235.
- [7] LI Yuanwang, KANG Wei, HAO Cheng, et al. Geographical tracing of Xihu Longjing tea using high performance liquid chromatography[J]. Food Chemistry, 2014, 146(1): 98-103.
- [8] 康海宁, 杨妙峰, 陈波, 等. 利用矿质元素的测定数据判别茶叶的产地和品种[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 22-26.
- [9] TAMARA S P, JOHN R W, KLITI G. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples[J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 921-926.
- [10] 袁玉伟, 张永志, 付海燕. 茶叶中同位素与多元特征及其原产地PCA-LDA判别研究[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 47-55.
- [11] PEDRO L F C, MARIA J M, FERNANDO P, et al. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(10): 4775-4779.
- [12] ANGELES M H, GUSTAVO A G. Pattern recognition procedures for differentiation of Green, Black and Oolong teas according to their metal content from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Talanta, 2001, 53(6): 1249-1257.
- [13] 龚自明, 王雪萍, 高士伟, 等. 矿物元素分析判别绿茶产地来源研究[J]. 四川农业大学学报, 2012, 30(4): 429-433.
- [14] RUPALI A L, DEVANATHAN A, AMZAD H L, et al. Isotope signature study of the tea samples produced at four different regions in India[J]. Analytical Methods, 2013, 5(6): 1604-1611.
- [15] 余卫娟, 张杰, 殷月芬, 等. 离子色谱法测定茶叶中无机阴离子及其用于茶叶的分类[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(3): 272-279.
- [16] LIN Jie, ZHANG Pan, PAN Zhiqiang, et al. Discrimination of oolong tea (*Camellia sinensis*) varieties based on feature extraction and selection from aromatic profiles analysed by HS-SPME/GC-MS[J]. Food Chemistry, 2013, 144(1): 259-265.
- [17] 张雪波, 肖世青, 杜先锋, 等. 基于主成分分析法的安溪铁观音香气质量评价模型的构建[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 225-230.
- [18] 史波林, 赵镭, 支瑞聪, 等. 应用电子鼻判别西湖龙井茶香气品质[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 302-306.
- [19] 张红梅, 田辉, 何玉静, 等. 茶叶中茶多酚含量电子鼻技术检测模型研究[J]. 河南农业大学学报, 2012, 46(3): 302-306.
- [20] LIANG Mei, PATRIC L, MIKKEL B, et al. Tea classification and quality assessment using laser-induced fluorescence and chemometric evaluation[J]. Applied Optics, 2012, 51(7): 803-811.
- [21] 张瑞莲, 袁海波, 尹军峰, 等. 主成分分析与聚类分析在茶饮料汤色稳定性评价中的应用[J]. 茶叶科学, 2010, 30(4): 287-294.
- [22] 马燕红, 张生万, 李美萍, 等. 清香型白酒酒龄鉴别的方法研究[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 184-189.
- [23] 涂小珂, 梁宏, 吴凤琪, 等. 超高效液相色谱法同时测定茶叶中儿茶素、酚酸及生物碱[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(16): 3167-3169.
- [24] 朱尔一, 林燕. 利用偏最小二乘法的一种变量筛选法[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(6): 741-745.
- [25] 朱尔一, 林燕, 庄赞勇. 偏最小二乘变量筛选法在毒品来源分析中的应用[J]. 分析化学, 2007, 35(7): 973-977.
- [26] 王丙涛, 陈波, 涂小珂, 等. 葡萄酒中元素分布与其原产地关系的分类模型[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 61-64.