台灣農業研究 (J. Taiwan Agric. Res.) 72(2):127–149 (2023)
DOI:10.6156/JTAR.202306_72(2).0004

研究報告

利用化學計量分析區分農產品之來源──以茶葉與大蒜為例

林振男　彭宗仁[1]　王博軒　林毓雯[2]　劉滄棪[3,*]

摘要

林振男、彭宗仁、王博軒、林毓雯、劉滄棪。2023。利用化學計量分析區分農產品之來源──以茶葉與大蒜為例。台灣農業研究 72(2):127–149。

本試驗利用化學計量法區分茶葉與大蒜的地理來源。此化學計量分析係利用多變量分析方法，將微量元素含量及同位素組成數據進行統計處理，建立各產地之判別式，並據此估算以判別茶葉及大蒜產地來源。茶葉樣品來自台灣、中國、越南、泰國及印尼；大蒜樣品來自台灣、阿根廷、韓國、中國及越南。分析結果顯示，透過化學計量分析區分茶葉地理來源的整體判別率為 96%，個別地理區判別率最高可達 100%；大蒜試驗的整體判別率為 93%，個別地理區判別率最高可達 100%。除上述優異之判別成果外，有幾個研究經驗可作為後續相關研究之重要參考依據：(1) 微量元素是區分農作物產區地理來源的最重要因子；如果再加入同位素數據，則可提高識別率。(2) 減少參與化學計量分析之地區數目，可提升盲樣判釋的成功率。(3) 應儘量透過相關檢定，篩選出最有相關的自變數以優化判別式。

關鍵詞：化學計量分析、產源判別率、茶葉、大蒜。

前言

在全球化的現況下世界各地皆有頻繁進出口貿易活動。伴隨大眾對食安觀念的提升，消費者選擇購買產品時，價格不再是唯一的影響因素，產品的成分標示及產地來源也愈來愈受到重視 (Kelly *et al*. 2005; Hsu *et al*. 2008)。然因獲利因素，產品的原產地名稱可能被故意竄改。因此，確定各種農產品的原產國，以執行現有的進口法律與法規，並收取適當的關稅，為全球海關部門的職責。基於保護本土農業與消費者權益，具有判斷農產品原產地的能力，對於政府是否能有效實施相關進口法規 (如管理進口配額與特別貿易協定，執行貿易禁運以及徵收反傾銷或反補貼稅等) 甚為重要 (Smith 2005)。

過去 20 年有關追溯農作物來源之研究，多以植體之元素種類及含量特徵做為判定依據 (Macros *et al*. 1998; Fernández-Cáceres *et al*. 2001; Moreda-Piñeiro *et al*. 2001, 2003; Karak & Bhagat 2010)。這是因為植物體的元素多來自於土壤，而土壤的元素特徵主要與母質及施肥歷程有關。因此，經由植體吸收，一地區之土壤母質及環境條件特徵便反映在植體之特定元素含量上。例如，台灣東部由於土壤母質富集鎳及鉻，因此該區植體之鎳及鉻含量，高於台灣其他地區 (Liu *et al*. 2007)；非洲肯亞西部山區的牧草中銅與硒的含量與土壤中的濃度有高度關聯，分析牧草中的銅、硒含量，可分辨各類牧草來源 (Jumba *et al*. 1995)。因此，植物體中的元素含量特徵便可做為追溯農作物來源之依據。

此外，往昔研究顯示可透過分析農產品之氫、氧、碳及氮的穩定同位素組成 ($\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 及 $\delta^{15}N$) 以確定來源地區 (Rossmann

投稿日期：2022 年 7 月 4 日；接受日期：2023 年 1 月 17 日。
* 通訊作者：tsliu@tari.gov.tw
[1] 國立中興大學土壤環境科學系教授。台灣 台中市。
[2] 農委會農業試驗所農業化學組副研究員。台灣 台中市。
[3] 農委會農業試驗所農業化學組研究員兼組長。台灣 台中市。

2001; Kelly *et al*. 2005; Rodrigues *et al*. 2011; O'Brien 2015)。透過分析作物之 δ^2H 及 $\delta^{18}O$ 以作為地理起源依據的原理，在於水圈中 δ^2H 與 $\delta^{18}O$ 值在空間的變異，具有規律性且可被預測 (Yurtsever & Gat 1981)。簡言之，水圈中 δ^2H 與 $\delta^{18}O$ 值會隨低緯度、低海拔、沿海地區的較高值，向高緯度、山區、內陸地區降低。因作物生長主要利用附近區域水體，因此作物之 δ^2H 及 $\delta^{18}O$ 值與當地的流水，會有很高的相關性，進而作為反映農產品地理來源的判斷依據 (Keppler & Hamilton 2008; Peng *et al*. 2015)。由於各地的氣候環境不同，造成植物會有不同程度的光合作用效率，以致植體間會有不一樣的 $\delta^{13}C$ 值 (O'Leary 1988; Lajtha & Marshall 1994; Hansen *et al*. 2014)。例如生長於較乾旱高溫氣候區的植體，其 $\delta^{13}C$ 值較生長於濕潤較低溫氣候區的植體值還高。因此在不同地點種植的其他相似作物之間其 $\delta^{13}C$ 值的差異，有助於判斷農產品的地理來源。再者，作物從土壤中吸取無機氮，會將其轉為氨基酸。因此，作物的 $\delta^{15}N$ 值與氮源的 $\delta^{15}N$ 值會有很大關係。例如，有機肥料施肥的作物其 $\delta^{15}N$ 值變化範圍為 10–25‰。相比之下，通過合成無機肥料施肥的作物其 $\delta^{15}N$ 值接近大氣 N_2 (0‰)，約為 -5–5‰ (Girard & Hillaire-Marcel 1997; Bateman & Kelly 2007)。由於土壤的 $\delta^{15}N$ 與農民施肥習慣可能因地而異，因此在不同條件下生長的農作物其 $\delta^{15}N$ 可能因地而異，此些差異可能有助於判釋農產品地理來源 (West *et al*. 2009; Zhang *et al*. 2012)。

儘管如此，相較利用單一微量元素含量或同位素組成特徵來解析農產品來源，如果進一步透過化學計量分析 (chemometrics) 將更能達到區別農產品來源的目的 (Santato *et al*. 2012; Liu *et al*. 2014, 2018)。所謂化學計量分析係運用多變量分析方法 (multivariate statistical analysis) 將微量元素含量及同位素組成數據進行統計處理，以區別農產品來源的目的，此統計法主要是找出一群自變數 (元素濃度或同位素組成) 以解釋不同系統 (產地) 間之差異。

由於茶葉為台灣重要經濟作物，台灣製茶技術更是舉世聞名。然而，或聞部分業者進口低價且品質較差之外國茶葉，並偽以台灣產地之茶葉出售，枉顧消費者權益而牟取不當利益。另外，台灣在加入世界貿易組織 (World Trade Organization; WTO) 後，根據政府與 WTO 談判諮商結果，依規定開放大蒜進口，但未開放中國大蒜進口；中國大陸以外地區採關稅配額方式辦理進口。然市場常發生非開放區國家其大蒜來源，卻標示為有配額之國家而進入台灣，造成關稅損失及消費者權益受損。因此，本試驗將以茶葉與大蒜為試驗對象，利用微量元素含量及同位素組成數據，透過化學計量分析，以辨識非台灣產源之農產品。

材料與方法

供試樣品

本試驗供試之茶葉及大蒜樣品為行政院農業委員會農業試驗所於 2014–2018 年收集。茶葉樣品共 199 個，其中台灣樣品 100 個、越南 30 個、泰國 29 個、中國 30 個及印尼 10 個。大蒜樣品共 297 個，其中台灣樣品 213 個、中國 23 個、阿根廷 17 個、越南 27 個及韓國 17 個。此外，為評估本試驗所使用鑑別模式之可利用性，2 個購自馬祖市場的大蒜做為稽核樣品；其中的一個樣品 (標記 VM-C) 自稱來自中國，另一個 (VM-T) 來自台灣。VM-C 及 VM-T 過去也曾做為稽核標本用於主成分分析法之驗證 (Liu *et al*. 2018)。

大蒜及茶葉樣品取回實驗室後進行烘乾及研磨程序。將大蒜樣品蒜瓣分離並剝除大蒜外皮後，置於烘箱去除大蒜植體內的水分，溫度設定為 80℃，持續烘乾 1 wk。烘乾完成後，以鈦刀片植體研磨機，將樣品粉碎研磨成均勻粉末。茶葉樣品放在牛皮紙袋內，放入烘箱以 65℃烘乾 12 h，再利用瑪瑙研缽磨成細粉。研磨完成後的大蒜及茶葉粉末以棕色玻璃瓶存放，並置於防潮箱內保存，提供後續之同位素及微量元素分析用。

穩定同位素組成測定

樣品各穩定同位素組成測定是用先測定樣品的 $^2H/^1H$、$^{18}O/^{16}O$、$^{13}C/^{12}C$ 及 $^{15}N/^{14}N$ 同位素比值，而本試驗每一樣品之同位素比的測定均使用 Thermo Finnigan Delta V Plus 同位素比值

質譜儀 (Isotope Ratio Mass Spectrometry; IRMS) (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) 進行。該質譜儀以 Con Flo IV 界面連結，其作用在於引入及稀釋工作氣體。測定每個樣品的 $^{2}H/^{1}H$、$^{18}O/^{16}O$、$^{13}C/^{12}C$ 及 $^{15}N/^{14}N$ 後與相對應國際標準品之比值比較，以 δ 表示各同位素的組成，單位為千分比 (‰) (Brand *et al*. 2014)：

$$\delta^{i}E = \delta^{i/j}E = 1{,}000\ [(^{i/j}R_S - {}^{i/j}R_{STD}) / {}^{i/j}R_{STD}] \quad (1)$$

在式 (1) 中 $\delta^{i}E$ 是與氫、氧、碳或氮的各個元素相對應的同位素 δ 值，例如 $\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$ 或 $\delta^{34}S$。$^{i/j}R_S$ 代表樣品的同位素比 ($^{2}H/^{1}H$、$^{18}O/^{16}O$、$^{13}C/^{12}C$ 及 $^{15}N/^{14}N$)，而 $^{i/j}R_{STD}$ 是相對應元素的國際標準的同位素比。氫與氧同位素的國際標準品為 Vienna Standard Mean Ocean Water 2 (VSMOW2)；碳同位素為 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)；氮同位素則為大氣氮 (AIR)。

相關同位素比值的分析細節整理，包括分析時所使用已知 δ 值的標準品，可參閱 Peng *et al*. (2006)。簡言之，樣品粉末藉由元素分析儀 (Elemental Analyzer; EA) (Thermo Finnigan Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) 或高溫轉化元素分析儀 (Thermal Conversion/Elemental Analyzer; TC/EA) (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) 轉化為相關氣體後經由 Con Flo 界面進入 IRMS。

微量元素測定

植體微量元素之測定方法參考 Lin (2018)。先秤取大蒜或茶葉粉末 0.25 g 放置於消化瓶中，加入 5 mL 的濃硝酸及 0.5 mL 的過氧化氫之消化液，放入微波消化裝置中，加熱至 200℃，維持 10 min。再以 Whatman 42 號濾紙過濾，定量至 100 mL 保存待測。本試驗以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES) (HORIBA Jobin Yvon ULTIMA 2C, HORIBA, Kyoto, Japan) 測定鐵 (Fe)、錳 (Mn)、鋁 (Al) 磷 (P)、硫 (S)、鉀 (K)、鈣 (Ca) 及鎂 (Mg)，並以感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy; ICP-MS) (Agilent 7500 ICP-MS, Agilent, Santa Clara, CA, USA) 測定微量元素，包括硼 (B)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鎘 (Cd)、鉻 (Cr)、鎳 (Ni)、鉛 (Pb)、砷 (As)、鈦 (Ti)、釩 (V)、鈷 (Co)、鎵 (Ga)、鍺 (Ge)、銣 (Rb)、鍶 (Sr)、鋯 (Zr)、鉬 (Mo)、銀 (Ag)、銫 (Cs)、鋇 (Ba)、鈰 (Ce)、鎢 (W) 及硒 (Se)。

樣品分析同時以空白試驗及標準添加，確認樣品中有無基質干擾或所用的檢測方法是否適當。分析結果以 mg kg^{-1} 表示。至少每 10 個樣品執行 1 個重複樣品分析。若重複分析差異大於 5%，則重複樣品之分析。

化學計量分析

本試驗之化學計量分析乃利用多變量分析方法，將微量元素含量及同位素組成數據進行統計處理。多變量分析又稱為多元統計分析，用於探討多個變數之間的關聯。常用的多變量分析方式，有複迴歸分析 (multiple regression)、因素分析 (factor analysis; FA)、主成分分析 (principal components analysis; PCA)、對應分析 (correspondence analysis; COA) 及判別分析 (discriminant analysis; DA) 等 (Lu 2006)。本試驗先以 COA 及變異係數 (coefficient of variation; CV) 分析移除有可能干擾產地分析之元素變數。最後進行 DA 以建立判別函數 (discriminant function; DF)。

COA 的概念在顯現樣品與變數間的相互關係，幫助瞭解不同樣品與變數之間的關聯。但是 COA 並非敘述變數與樣品之間的因果關係，而僅只是統計學上的對應關係 (Lu 2006)。本試驗利用 COA 檢視元素變數與不同產地來源樣品間的關聯性，並篩選出可作為產地鑑別的重要元素。

CV 為一種相對差異統計量，用以比較單位不同或單位相同但資料差異甚大的資料分散情形，其定義為標準差除以平均值。本試驗利用自變數之 CV 值來瞭解各元素在同一產地、不同樣品間元素的變異程度。如 CV 值過大，表示該元素在同一產地的表現差異過大，不適合用來作為產地鑑別的依據。

DA 之特點為根據一群已分類明確的樣品作為經驗樣品，建立較佳的判別標準或稱判別函數 (DF)，DF 可用來執行分類的工作，當出現未知類別之待判樣品時，可用以判定樣品應歸類於哪一群體中 (Lu 2006)。DA 中利用至少 2 個或 2 個以上自變數產生線性組合，此線性組合需對所定義的群體有最佳的區分能力，而區分能力可透過改變每個變數之權重，使得組間變異達到最大。擁有最大區別能力的線性組合，即為 DA 所需的 DF，其通式如下：

$$DF_a = Z_1X_1 + Z_2X_2 + Z_3X_3 + \ldots\ldots + Z_nX_n + Const \quad (2)$$

其中 DF 為依變數，a 表示樣品產地；Z_n，對自變數 n 的分類權重；X_n，對依變數 DF_a 之第 n 個自變數 (即本試驗中被篩選出的同位素或元素)；Const，常數。

建立各產地之 DF 後，將各樣品之自變數觀測值代入各群所屬的判別函數 DF_a 中，計算樣品在 DF_a 中所得到的數值，在 DF_a 中得到最大值者，就將該樣品歸類於該判別函數所屬之類群 (產地)。依據 DF 對樣品之歸類與已知所屬類群 (產地) 比對，以獲得經 DA 處理的正確性。利用經 DA 被正確歸類的樣品個數除以該群樣品總個數即為判別率。判別率愈高表示該次 DA 處理的可信度愈高。

本試驗之多變量分析使用 2 種統計套裝軟體進行分析，一為 SPSS 14.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)；另一為 NCSS 12 (NCSS LLC., Kaysville, UT, USA)。使用這兩種套裝軟體之原因是想比較這兩種商業統計軟體之操作結果是否會有差異。此外，依據本團隊之前的研究經驗，進行多變量分析時，不同自變數 (元素) 數據種類的組合會影響農產品產地來源的判釋 (Tsai *et al*. 2021)。因此，本試驗實驗分析所得之數據的多變量分析，首先是單以茶葉 (或大蒜) 的元素濃度數據組進行，其後再以茶葉 (或大蒜) 的元素濃度數據加上同位素組成數據進行，俾以比較 2 種數據組合之產地鑑別成效差異。

模組驗證

本試驗以 VM-C 及 VM-T 二個大蒜稽核樣品用以驗證前述多變量分析法之適用性。驗證工作以 2 類數據組方式進行：(1) 將 VM-C 及 VM-T 二個樣品之自變數 (元素濃度、同位素組成) 共同與台灣、中國、阿根廷、越南及韓國共 297 個大蒜樣品之自變數做為數據組；(2) 將 VM-C 及 VM-T 二個樣品之自變數只與台灣及中國大蒜樣品之自變數做為數據組。此二類數據組再次進行如前述經 COA、CV 及多變量迴歸分析，並建立台灣及中國之 DF 判別式，再將 VM-C 及 VM-T 二個樣品之自變數，帶入新建立之台灣及中國之 DF 判別式。最後依據 VM-C 及 VM-T 在各產地判別函數 DF_a 中所得數值之高低，驗證 VM-C 及 VM-T 是否確實分屬中國及台灣產地之大蒜標本。

結果

穩定同位素分析

圖 1 為台灣、越南、泰國、中國及印尼各地茶葉 $\delta^{13}C-\delta^{18}O$ 及 $\delta^{13}C-\delta^{15}N$ 的同位素值分布比較圖。由圖 1A 顯示，所有樣品 $\delta^{18}O$ 值主要分布在 12–30‰ 間，而 $\delta^{13}C$ 值則分布在 -22 至 -30‰ 之間，$\delta^{15}N$ 值範圍為 0–10‰ (圖 1B)。

圖 2 為台灣、中國、阿根廷、越南及韓國各地大蒜 $\delta^{2}H-\delta^{18}O$ 及 $\delta^{13}C-\delta^{15}N$ 的同位素值分布比較圖。由圖 2A 顯示阿根廷的 $\delta^{2}H$ 值，明顯低於亞洲地區之值。然而亞洲國家之間，台灣大蒜 $\delta^{2}H-\delta^{18}O$ 值其分布則與中國、越南及韓國有明顯的分區差異。由圖 2B 之 $\delta^{13}C-\delta^{15}N$ 顯示，台灣與阿根廷大蒜的分布區似與其餘地區有區分，但有重疊區域。台灣大蒜的 $\delta^{15}N$ 值較其他國家偏高。

元素分析

本試驗各國茶葉及大蒜樣品之元素平均值及 CV 值，分列於表 1 及表 2；無論是茶葉或大蒜樣品，在所分析的元素組成中，幾乎沒有一種元素的濃度顯著高於其他地區/國家。雖然在茶葉試驗中，印尼茶葉的 Sr 及韓國大蒜的 Zr 平均濃度，較其他地區明顯偏高，但濃度分布範圍會與部分其他國家重疊。除此，任何 2 個區域其任何元素間的濃度差異程度，均低於 10 倍。

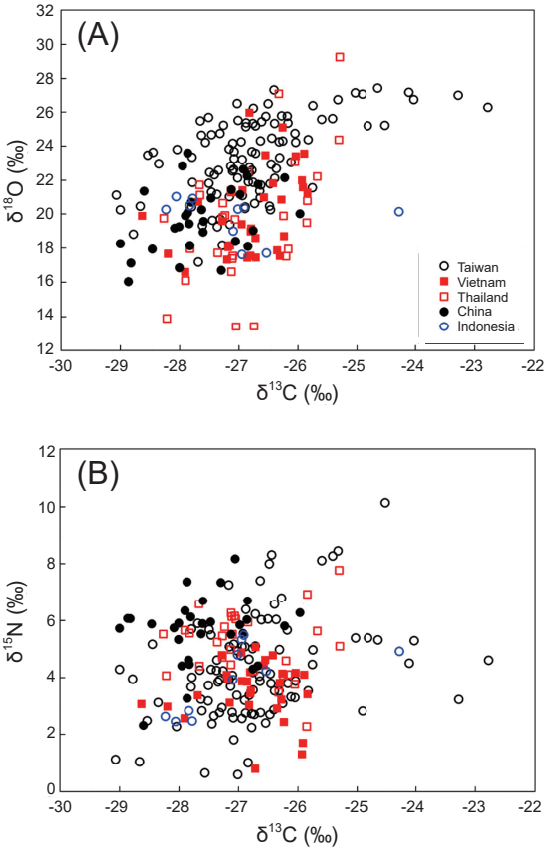


圖 1. 茶葉樣品之同位素散布圖。(A) $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{13}C$；(B) $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{13}C$。

Fig. 1. Scatter plots of (A) $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{13}C$ and (B) $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{13}C$ of tea samples.

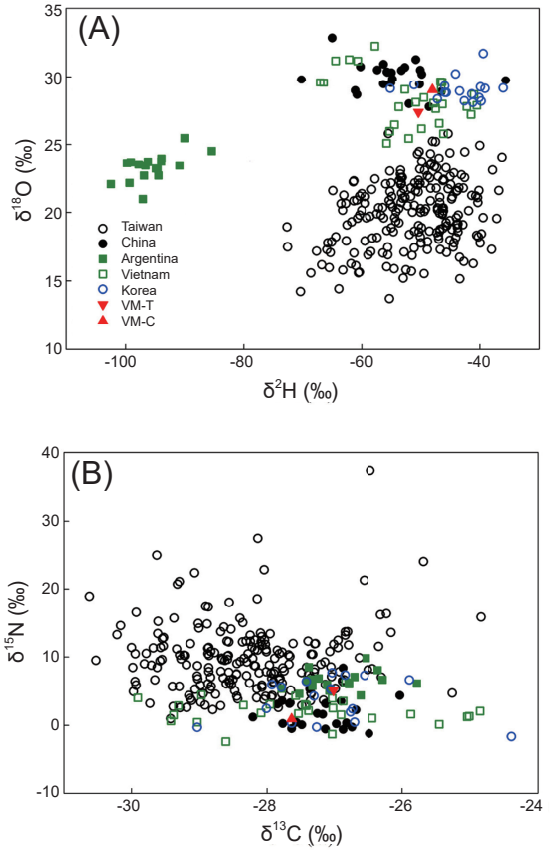


圖 2. 大蒜樣品之同位素散布圖。(A) $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{2}H$；(B) $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{13}C$。

Fig. 2. Scatter plots of (A) $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{2}H$ and (B) $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{13}C$ of garlic samples.

由上述元素濃度及同位素分析結果顯示，如同往昔文獻，並無單一茶葉或大蒜之元素濃度，可當作顯著指標以指出農產品來源地區 (Santato *et al*. 2012; Liu *et al*. 2014, 2018)。不同地區之環境條件必然不盡相同，因此植作體內之元素或同位素組成，應該會記錄這些環境條件不同所造成之差異。然而不同地區植作體內之元素或同位素組成差異並非明顯。可能的解釋是不同地區植作體內之元素或同位素組成差異，應是一群組成的成分顯示，組成內的成分會相互影響，單一成分難以顯示其間之差異。因此，利用元素或同位素組成去區分植作的地理來源，應使用 1 組元素成分來解釋差異，而非僅以單一元素予以解釋。

茶葉之化學計量分析

NCSS 分析

首先以 COA 找出產地與變數之間的關聯，並移除無相關變量。由於各元素單位為 mg kg^{-1}，無負值；而穩定同位素組成之單位為千分比 (‰)，大多都為負值。由於 COA 無法處理負值數據，在 COA 處理部分就未將各同位素組成予以列入。

經由 COA 處理產生的雙標圖 (biplot) 可將樣品與變數畫在同一座標軸上，以檢視各樣品與變數間關係。在圖 3 茶葉之雙標圖中，樣品產地以阿拉伯數字表示 (1 = 台灣、2 = 越南、3 = 泰國、4 = 中國、5 = 印尼)，而所輸入之 31 種元素 (變數) 則直接以元素代號標示。在

表 1. 茶葉之元素濃度。

Table 1. Elemental concentrations of tea samples.

Element	Taiwan (n^z = 100)	Vietnam (n = 30)	Thailand (n = 29)	China (n = 30)	Indonesia (n = 10)
B	13.3[y] (22)[x]	15.40 (18)	13.25 (24)	12.69 (16)	16.39 (26)
Cu	8.24 (47)	8.72 (14)	10.06 (16)	6.53 (33)	9.73 (28)
Zn	24.74 (24)	19.81 (18)	24.23 (19)	28.51 (18)	23.44 (12)
Cd	0.038 (44)	0.015 (67)	0.028 (43)	0.03 (40)	0.015 (24)
Cr	0.091 (104)	0.227 (104)	2.748 (92)	0.088 (77)	0.042 (97)
Ni	4.36 (33)	4.115 (35)	4.411 (44)	2.42 (26)	1.717 (62)
Pb	0.245 (44)	0.101 (45)	0.123 (139)	1.301 (70)	0.333 (91)
As	0.028 (50)	0.010 (84)	0.024 (61)	0.030 (45)	0.008 (83)
Ti	1.741 (36)	2.143 (76)	1.352 (43)	1.626 (34)	1.583 (35)
V	0.045 (60)	0.082 (54)	0.052 (60)	0.039 (45)	0.04 (46)
Co	0.259 (104)	0.119 (114)	0.323 (84)	0.160 (61)	0.087 (60)
Ga	0.613 (53)	0.322 (100)	0.900 (59)	0.188 (80)	0.306 (46)
Ge	0.147 (39)	0.159 (38)	0.100 (84)	0.112 (48)	0.099 (50)
Rb	16.261 (39)	26.778 (54)	63.62 (52)	29.84 (31)	39.63 (40)
Sr	9.618 (43)	9.116 (46)	11.69 (48)	15.12 (61)	23.81 (89)
Zr	0.012 (47)	0.028 (101)	0.044 (106)	0.094 (91)	0.053 (129)
Mo	0.019 (125)	0.006 (89)	0.013 (120)	0.025 (219)	0.011 (54)
Ag	0.001 (134)	0.0004 (105)	0.002 (264)	0.004 (88)	0.0005 (113)
Cs	0.061 (115)	0.362 (83)	0.689 (125)	0.166 (42)	0.676 (66)
Ba	6.838 (52)	4.490 (103)	14.18 (68)	2.533 (74)	4.350 (53)
Ce	0.082 (70)	0.085 (94)	0.147 (54)	0.261 (45)	0.056 (25)
W	0.004 (139)	0.001 (164)	0.0009 (174)	0.010 (68)	ND[w]
Se	0.029 (47)	0.095 (54)	0.085 (186)	0.133 (23)	0.044 (38)
P	3,803.8 (19)	3,119.3 (13)	3,250.8 (8)	3,487.1 (12)	3,176.7 (9)
S	2,651 (11)	2,325.4 (11)	2,262.7 (6)	2,639.7 (9)	2,456.7 (7)
K	16,255 (10)	16,433 (8)	15,974 (9)	16,408.8 (10)	1,7306 (9)
Ca	3,468 (17)	3,330.1 (12)	3,781.3 (21)	3,203.6 (16)	3,808.1 (12)
Mg	2,025 (14)	1,930.7 (16)	2,317.1 (13)	2,076.7 (11)	2,031.9 (13)
Fe	71.23 (29)	90.92 (26)	55.87 (21)	86.68 (24)	62.00 (17)
Mn	608.4 (30)	662.74 (53)	912.7 (41)	600.8 (39)	495.0 (35)
Al	486.82 (28)	546.1 (29)	564.9 (28)	637.5 (25)	489.3 (11)
$\delta^{18}O$	23.36 (10)	20.07 (12)	19.78 (18)	19.79 (10)	19.78 (6)
$\delta^{13}C$	-26.74 (-4)	-26.77 (-3)	-26.86 (-3)	-27.60 (-3)	-27.07 (-4)
$\delta^{15}N$	4.25 (42)	3.52 (29)	5.19 (22)	5.65 (21)	3.90 (31)

[z] Number of sample.
[y] Mean, unit in mg kg^{-1}.
[x] Coefficient of variation (CV), unit in %.
[w] Not detected.

表 2. 大蒜之元素濃度。

Table 2. Elemental concentrations of garlic samples.

Element	Argentina (n^z = 17)	China (n = 23)	Vietnam (n = 27)	Korea (n = 17)	Taiwan (n = 213)
B	10.3[y] (40)[x]	6.6 (33)	7.0 (23)	7.0 (14)	8.45 (55)
Cu	4.2 (14)	4.3 (20)	3.9 (33)	2.4 (30)	2.7 (40)
Zn	22.4 (25)	25.1 (36)	28.7 (37)	17.6 (28)	23.6 (54)
Cd	0.034 (46)	0.092 (117)	0.069 (46)	0.055 (28)	0.058 (108)
Cr	0.0142 (170)	0.0379 (423)	0.0078 (425)	0.0251 (309)	0.0411 (237)
Ni	0.13 (30)	0.4 (151)	0.31 (70)	0.19 (146)	0.5 (196)
Pb	ND[w]	4.686 (97)	0.0149 (117)	0.0009 (412)	0.036 (297)
As	0.103 (41)	0.030 (38)	0.02 (62)	0.007 (121)	0.05 (273)
Ti	0.45 (12)	0.48 (51)	0.53 (60)	1.54 (19)	1.285 (77)
V	0.0065 (46)	0.0095 (111)	0.0064 (142)	0.0074 (84)	0.005 (199)
Co	0.0055 (50)	0.0085 (42)	0.0047 (58)	0.007 (78)	0.005 (143)
Ga	0.046 (53)	0.113 (68)	0.070 (67)	0.075 (103)	0.063 (210)
Ge	0.02 (27)	0.006 (100)	0.02 (29)	0.025 (39)	0.034 (64)
Rb	3.4 (83)	4.6 (42)	4.5 (49)	2.7 (43)	1.541 (52)
Sr	5 (19)	3.6 (35)	2 (75)	1.5 (56)	7.927 (216)
Zr	0.0093 (101)	0.1290 (126)	0.0360 (45)	0.41 (15)	0.01 (126)
Mo	0.16 (45)	0.19 (67)	0.097 (51)	0.25 (78)	0.185 (83)
Ag	0.0010 (144)	0.0001 (208)	0.004 (98)	ND	0.004 (631)
Cs	0.0026 (136)	0.0071 (69)	0.0100 (67)	0.0016 (78)	0.001 (100)
Ba	0.5 (54)	0.537 (137)	0.7 (63)	1.1 (99)	0.755 (191)
Ce	0.006 (87)	ND	0.004 (132)	0.001 (88)	0.004 (189)
W	0.0004 (185)	0.0014 (222)	0.0007 (341)	0.003 (75)	0.002 (470)
Se	ND	0.0185 (133)	0.0821 (50)	0.07 (44)	0.048 (120)
P	4,397 (9)	4,315 (16)	4,507 (21)	3,996 (9)	4,137 (19)
S	7,146 (15)	8,702 (26)	7,343 (19)	6,195 (17)	7,212 (21)
K	18,811 (7)	15,614 (11)	15,447 (20)	13,350 (13)	13,148 (49)
Ca	427.3 (12)	498.0 (25)	426.74 (27)	275.8 (41)	1,238 (196)
Mg	768.1 (11)	877.3 (11)	660.9 (22)	685.8 (14)	641.8 (66)
Fe	15.41 (27)	25.56 (40)	35.15 (33)	24.20 (34)	16.4 (70)
Mn	8.00 (12)	10.07 (20)	10.48 (37)	6.96 (36)	6.7 (56)
Al	0.49 (93)	4.70 (151)	83.34 (170)	ND	0.650 (357)
δ^2H	-95.53 (-4)	-54.52 (-13)	-51.59 (-15)	-43.45 (-11)	-51.46 (-15)
$\delta^{18}O$	23.31 (4)	29.95 (4)	28.27 (7)	29.03 (3)	19.99 (12)
$\delta^{13}C$	-26.95 (-2)	-27.22 (-2)	-27.44 (-5)	-27.08 (-4)	-28.29 (-4)
$\delta^{15}N$	6.46 (21)	1.87 (124)	2.14 (84)	3.64 (86)	9.72 (50)

[z] Number of sample.
[y] Mean, unit in mg kg^{-1}.
[x] Coefficient of variation (CV), unit in %.
[w] Not detected.

圖 3 中顯示 Cr、Co、Ga、Rb、Mo、Cs 及 Ba 等 7 種元素偏離產地，表示這 7 種元素與產地間關聯低，先予以移除，故剩下 24 種元素。

由於單一方式處理，可能無法完整移除不相關之變數，因此續以剩下之 24 種元素的 CV 值來瞭解各元素在同一產地、不同樣品間元素的變異程度。CV 值愈高的變數代表其在相同樣品來源之差異程度愈大，在解釋產地的能力上並不可靠，因此不適合作為產地鑑別之依據。因為 Zr 在越南、泰國及印尼 3 個產地呈現高度變異性 (CV 值大於 100%) (表 1)，Ag 在台灣、越南、泰國及印尼 4 個產地呈現高度變異性，W 在台灣、越南、泰國及印尼 4 個產地呈現高度變異性，因此，此 3 元素也被視為與產地來源沒有關聯。

在去除上述 Cr、Co、Ga、Rb、Mo、Cs、Ba、Zr、Ag、W 等 10 種變數後，代表剩餘的 21 種元素為低變異性且與產地之間具有較強關聯性，因此本試驗將剩餘之 21 種變數進行判別分析並建立判別函數式。

首先透過逐步迴歸分析將篩選過後的 21 種變數對來自台灣、越南、泰國、中國及印尼共 199 個茶葉樣品之微量元素進行運算，篩選出對依變數有顯著影響的自變數組合。運算結果篩選出 B、Cu、Zn、Cd、Ni、Pb、As、V、Ge、Sr、Ce、Se、S、Mg、Fe 及 Mn 等 16 個變數，並由此 16 個變數建立 5 個具有區分台灣、越南、泰國、中國及印尼茶葉產地來源能力之典型判別函數。接著再對各典型判別函數中之各變數係數值，進行平均數相等性檢定，以得到最佳自變數組合結果。在得到最佳組合結果後，再進一步獲得判別函數之各自變數係數值 (表 3)。依據前述獲得之最適變數及其係數值，建立各茶葉產地來源的判別函數 (DF1N，不含同位素)。以台灣之 DF1N 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF1N_T = {} & 1.097B + 0.413Cu + 0.266Zn \\ & - 103.619Cd + 1.251Ni \\ & + 1.304Pb - 166.921As \\ & + 4.674V - 0.331Sr + \\ & 17.381Ce - 11.032Se \\ & + 0.038S + 0.017Mg + \\ & 0.059Fe - 0.001Mn - 79.308 \end{aligned} \quad (3)$$

其後，將每個茶葉樣品自變數之觀測值 (元素測值) 分別帶入台灣、越南、泰國、中國及印尼茶葉產地之 DF1N，檢視本試驗茶葉樣品之產地判別率 (表 4A)。結果顯示，在 100 個台灣茶葉樣品中，有 3 個遭到誤判為泰國樣品，2 個誤判為印尼樣品，判別率為 95%；30 個越南樣品中，有 2 個誤判為台灣樣品，1 個誤判為印尼樣品，判別率為 90%；29 個泰國樣品中，有 2 個誤判為台灣樣品，1 個誤判為印尼樣品，判別率為 89.7%；30 個中國樣品，則無誤判，判別率為 100%；10 個印尼樣品中，有 1 個誤判為越南樣品，1 個誤判為台灣樣品，判別率為 80%。DF1N 整體判別率為 93.5 %。

如果將上述在 COA 及 CV 處理後，所篩選出的 21 種元素，再加入 3 種穩定同位素 $\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 及 $\delta^{15}N$ 以進行 DA 分析處理，進而獲得各茶葉產地來源的判別函數 (DF2N，含同位素)。以台灣之 DF2N 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF2N_T = {} & 0.880B - 1.791Cu + 4.663Zn \\ & - 379.095Cd + 6.7481Ni \\ & - 2.335Pb + 1024.238As \\ & - 192.242V - 37.583Ge \\ & - 1.333Sr - 115.636Ce \\ & + 63.964Se + 0.055S + \\ & 0.071Mg - 0.519Fe - \\ & 0.014Mn + 16.894\,\delta^{18}O - \\ & 79.971\delta^{13}C + 6.697\,\delta^{15}N - \\ & 1{,}463.885 \end{aligned} \quad (4)$$

其餘越南、泰國、中國及印尼茶葉產地，如式 (4) 之 DF2N 其最佳自變數組合及各自變數係數值，列於表 3。

其後，將每個茶葉樣品自變數觀測值 (元素及同位素測值) 分別帶入台灣、越南、泰國、中國及印尼茶葉產地之 DF2N，結果顯示 (表 4b)，在 100 個台灣茶葉樣品中，有 1 個遭到誤判為越南樣品，2 個誤判為泰國樣品，1 個誤判為印尼樣品，判別率為 96%；30 個越南樣品中，有 3 個誤判為台灣樣品，1 個誤判為印尼樣品，判別率為 86.7%；29 個泰國樣品中，有 1 個誤判為印尼樣品，判別率為 96.6%；30 個中國樣品均無誤判，判別率為 100%；10 個印尼樣品中，有 1 個誤判為越南樣品，1 個

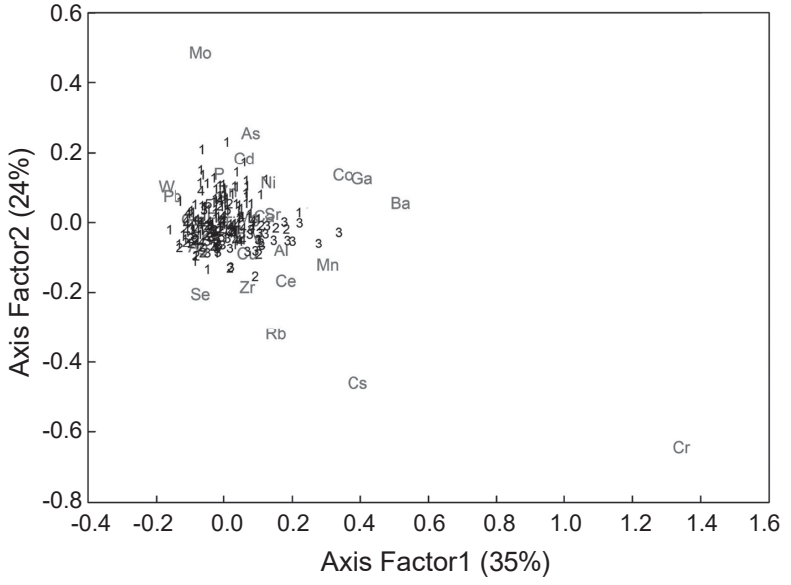


圖 3. 茶葉對應分析之雙標圖，顯示 Cr、Cs、Rb、Ba、Ga、Co 及 Mo 等 7 種元素與本試驗之各產地關聯較小。圖中阿拉伯數字代表產區 (1 = 台灣、2 = 越南、3 = 泰國、4 = 中國、5 = 印尼)，而各自變數直接以元素符號標示。

Fig. 3. Biplots of tea samples produced by correspondence analysis (COA), indicating that the 7 elements of Cr, Cs, Rb, Ba, Ga, Co and Mo have little relationship with geographic origins of this study. In the figure, each sample origins are denoted by Arabic numerals; 1 represents Taiwan; 2, Vietnam; 3, Thailand; 4, China; 5, Indonesia.

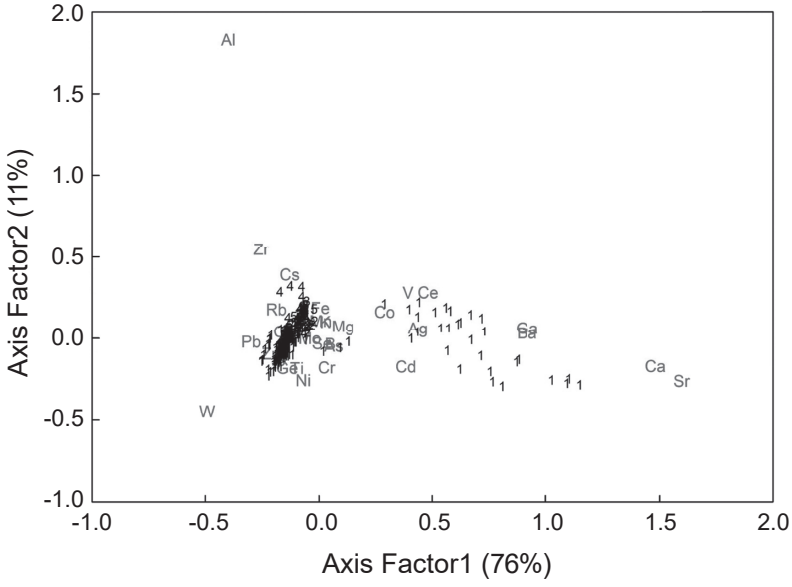


圖 4. 大蒜樣品對應分析之雙標圖，顯示 Al、Sr、Ca、W 及 Zr 等 5 種元素與本試驗之各產地關聯較小。圖中阿拉伯數字代表產區 (1 = 台灣、2 = 中國、3 = 阿根廷、4 = 越南、5 = 韓國)，而各變數直接以元素代號標示。

Fig. 4. Biplots of tea samples produced by COA, indicating that the 5 elements of Al, Sr, Ca, W and Zr have little relationship with geographic origins of this study. Sample origins are denoted by Arabic numerals; 1 represents Taiwan; 2, China; 3, Argentina; 4, Vietnam; 5, Korea. The respective independent variables are denoted by the corresponding elemental symbol.

表 3. 茶葉之判別函數。

Table 3. Discriminant function (DF) of tea sample of respective geographical origin.

DF[z]	B	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	As	V	Ti	Ga	Ge	Rb	Sr
$DF1N_T$	1.097	0.413	0.266	-103.6	1.251	1.304	-166.9	4.674	-[y]	-	-	-	-0.331
$DF1N_V$	1.349	0.345	0.114	-221.7	1.730	2.778	-352.7	68.194	-	-	-	-	-0.244
$DF1N_{Th}$	0.822	0.508	0.439	-146.4	0.920	0.874	-162.6	70.873	-	-	-	-	-0.209
$DF1N_C$	0.842	-0.078	0.508	-187.3	0.431	10.52	-263.6	-37.59	-	-	-	-	-0.248
$DF1N_I$	1.252	0.471	0.256	-231.0	0.250	4.096	-346.3	85.512	-	-	-	-	0.068
$DF2N_T$	0.880	-1.791	4.663	-379.1	6.748	-2.335	1024.2	-192.2	-	-	-37.58	-	-1.333
$DF2N_V$	1.186	-1.780	4.318	-486.3	6.986	-0.870	808.2	-112.2	-	-	-42.55	-	-1.172
$DF2N_{Th}$	0.692	-1.688	4.753	-424.3	6.345	-2.899	1046.2	-111.2	-	-	-42.94	-	-1.146
$DF2N_C$	0.753	-2.263	4.878	-470.2	5.827	6.562	983.3	-217.9	-	-	-64.68	-	-1.180
$DF2N_I$	1.095	-1.668	4.529	-495.2	5.519	0.258	840.1	-94.4	-	-	-57.29	-	-0.868
$DF1S_T$	1.094	-0.117	0.653	52.511	1.737	-1.845	13.092	-60.01	0.516	30.824	1.836	0.149	-0.309
$DF1S_V$	1.108	-0.231	0.533	-99.07	2.528	-0.240	-251.4	43.675	-0.266	8.382	11.700	0.243	-0.245
$DF1S_{Th}$	0.151	-0.065	0.750	-32.12	1.957	-2.111	-121.8	102.80	-3.591	-5.719	42.941	0.487	-0.363
$DF1S_C$	0.823	-0.591	0.915	-42.90	1.105	7.048	-114.2	-78.00	0.840	19.193	-20.39	0.197	-0.186
$DF1S_I$	1.051	-0.116	0.719	-89.45	1.030	0.620	-229.8	56.102	-0.084	8.807	-2.191	0.239	0.099
$DF2S_T$	-0.065	-2.475	4.982	-218.3	5.893	-0.681	1321.7	-435.0	-	55.884	-	0.237	-2.169
$DF2S_V$	0.031	-2.516	4.692	-353.3	6.581	0.652	1021.3	-314.2	-	32.686	-	0.317	-2.007
$DF2S_{Th}$	-0.836	-2.367	5.031	-294.0	6.324	-1.148	1244.4	-300.7	-	21.860	-	0.538	-2.198
$DF2S_C$	-0.299	-3.000	5.221	-331.2	5.519	8.235	1209.5	-437.4	-	39.535	-	0.284	-2.017
$DF2S_I$	-0.077	-2.477	4.939	-355.9	5.149	1.712	1054.4	-304.2	-	31.031	-	0.311	-1.688

表 3. 茶葉之判別函數。(續)

Table 3. Discriminant function (DF) of tea sample of respective geographical origin. (continued)

DF[z]	Ba	Ce	Se	S	Ca	Mg	Fe	Mn	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	Const
$DF1N_T$	-	17.381	-11.032	0.038	-	0.017	0.059	-0.001				-79.31
$DF1N_V$	-	15.966	3.894	0.036	-	0.017	0.100	0.001				-78.16
$DF1N_{Th}$	-	31.869	13.292	0.030	-	0.023	-0.053	0.004				-76.01
$DF1N_C$	-	54.737	25.285	0.037	-	0.020	0.100	0.002				-92.80
$DF1N_I$	-	13.309	-5.141	0.039	-	0.017	-0.033	-0.001				-80.49
$DF2N_T$	-	-115.64	63.964	0.055	-	0.071	-0.519	-0.014	16.894	-79.97	6.697	-1,463
$DF2N_V$	-	-110.97	75.688	0.053	-	0.068	-0.443	-0.012	15.754	-76.66	6.788	-1,343
$DF2N_{Th}$	-	-98.57	88.024	0.048	-	0.075	-0.610	-0.008	16.031	-79.01	7.400	-1,418
$DF2N_C$	-	-78.15	101.662	0.055	-	0.072	-0.430	-0.011	16.069	-80.43	8.035	-1,482
$DF2N_I$	-	-115.79	67.206	0.057	-	0.069	-0.562	-0.013	15.844	-77.93	6.950	-1,385
$DF1S_T$	-2.938	20.409	16.488	-	0.008	0.024	0.216	0.000				-65.59
$DF1S_V$	-1.668	20.220	30.107	-	0.010	0.023	0.217	0.002				-71.49
$DF1S_{Th}$	-0.254	30.493	45.600	-	0.010	0.028	0.009	0.007				-84.60
$DF1S_C$	-2.542	61.260	50.354	-	0.008	0.027	0.261	0.003				-84.94
$DF1S_I$	-1.865	18.745	21.948	-	0.010	0.024	0.119	0.001				-71.09
$DF2S_T$	-1.966	-178.1	108.79	-	0.029	-	-0.044	-	14.392	-77.41	8.566	-1,336
$DF2S_V$	-0.769	-168.7	117.85	-	0.031	-	-0.016	-	13.264	-74.13	8.465	-1,229
$DF2S_{Th}$	0.484	-166.7	136.83	-	0.032	-	-0.189	-	13.475	-76.82	9.553	-1,319
$DF2S_C$	-1.125	-135.8	142.83	-	0.031	-	-0.014	-	13.524	-77.48	9.830	-1,343
$DF2S_I$	-0.764	-173.5	111.08	-	0.032	-	-0.136	-	13.312	-75.05	8.609	-1,255

[z] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS. T, Taiwan; V, Vietnam; Th, Thailand; C, China; I, Indonesia.

[y] Not been selected by statistical process.

表 4. 使用表 3 中不同類別之判別函數 (A) DF1N、(B) DF2N、(C) DF1S 及 (D) DF2S 進行茶葉產地來源之判別結果。

Table 4. Discriminating results of tea samples by various types of discriminant function listed in Table 3. Using (A) discriminant function DF1N; (B) discriminant function DF2N; (C) discriminant function DF1S; and (D) discriminant function DF2S.[z]

(A)	Predicted					
Actual	Taiwan	Vietnam	Thailand	China	Indonesia	Sample size
Taiwan	95	0	3	0	2	100
Vietnam	2	27	0	0	1	30
Thailand	2	0	26	0	1	29
China	0	0	0	30	0	30
Indonesia	1	1	0	0	8	10
Discrimination rate	95% (95/100)	90% (27/30)	89.7% (26/29)	100% (30/30)	80% (8/10)	93.5% (186/199)

(B)	Predicted					
Actual	Taiwan	Vietnam	Thailand	China	Indonesia	Sample size
Taiwan	96	1	2	0	1	100
Vietnam	3	26	0	0	1	30
Thailand	0	0	28	0	1	29
China	0	0	0	30	0	30
Indonesia	1	1	0	0	8	10
Discrimination rate	96% (96/100)	86.7% (26/30)	96.6% (28/29)	100% (30/30)	80.0% (8/10)	94.5% (188/199)

(C)	Predicted					
Actual	Taiwan	Vietnam	Thailand	China	Indonesia	Sample size
Taiwan	100	0	0	0	0	100
Vietnam	0	28	1	0	1	30
Thailand	0	0	28	0	1	29
China	0	0	0	30	0	30
Indonesia	1	1	0	0	8	10
Discrimination rate	100% (100/100)	93.3% (28/30)	96.6% (28/29)	100% (30/30)	80.0% (8/10)	97.5% (194/199)

(D)	Predicted					
Actual	Taiwan	Vietnam	Thailand	China	Indonesia	Sample size
Taiwan	100	0	0	0	0	100
Vietnam	1	28	0	0	1	30
Thailand	0	0	29	0	0	29
China	0	0	0	30	0	30
Indonesia	0	1	0	0	9	10
Discrimination rate	100% (100/100)	93.3% (28/30)	100% (29/29)	100% (30/30)	90.0% (9/10)	98.5% (196/199)

[z] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS.

誤判為台灣樣品，判別率為 80%。DF2N 整體判別率為 94.5%。

SPSS 分析

如同上述之 NCSS 處理，首先以 COA 及 CV 之程序，以 SPSS 篩選出只含元素數據之各茶葉產地來源的判別函數 (DF1S)。以台灣之 DF1S 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF1S_T = {} & 1.094B - 0.117Cu + \\ & 0.653Zn + 52.511Cd + \\ & 1.737Ni - 1.845Pb + \\ & 13.092As + 0.516Ti - \\ & 60.005V + 30.824Ga \\ & + 1.836Ge + 0.149Rb \\ & - 0.309Sr - 2.938Ba + \\ & 20.409Ce + 16.488Se + \\ & 0.008Ca + 0.024Mg + \\ & 0.216Fe - 65.592 \end{aligned} \quad (5)$$

其餘越南、泰國、中國及印尼茶葉產地，如式 (5) 之 DF1S 的最佳自變數組合及各自變數的係數值，列於表 3。

其後，將每個茶葉樣品自變數之觀測值 (元素測值)，分別帶入上述各地區之 DF1S 判別式。結果顯示 (表 4C)，100 個台灣茶葉樣品之判別率為 100%；30 個越南樣品中有 2 個誤判，判別率為 93.3%；29 個泰國樣品中，有 1 個誤判為印尼樣品，判別率為 96.6%；30 個中國樣品之判別率為 100%；10 個印尼樣品有 2 個誤判，判別率為 80%。DF1S 整體判別率為 97.5%。

將上述在 COA 及 CV 處理後所篩選出的元素再加入 3 種穩定同位素 $\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 及 $\delta^{15}N$ 進行 DA 分析處理，可獲得各茶葉產地來源的判別函數 (DF2S)。以台灣之 DF2S 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF2S_T = {} & -0.065B - 2.475Cu + \\ & 4.982Zn - 218.319Cd \\ & + 5.893Ni - 0.681Pb + \\ & 1321.731As - 434.982V \\ & + 55.884Ga + 0.237Rb \\ & - 2.169Sr - 1.966Ba - \\ & 178.116Ce + 108.791Se + \\ & 0.029Ca - 0.044Fe + 14.392 \\ & \delta^{18}O - 77.413\delta^{13}C + 8.566 \\ & \delta^{15}N - 1336.081 \end{aligned} \quad (6)$$

其餘越南、泰國、中國及印尼茶葉產地，如式 (6) 之 DF2S 的最佳自變數組合及各自變數的係數值，列於表 3。

其後，將每個茶葉樣品自變數之觀測值 (元素及同位素測值) 分別帶入台灣、越南、泰國、中國及印尼茶葉產地之 DF2S 判別式，結果顯示 (表 4D)，100 個台灣茶葉樣品之判別率為 100%；30 個越南樣品中，有 2 個誤判，判別率為 93.3%；29 個泰國樣品判別率為 100%；30 個中國樣品之判別率為 100%；10 個印尼樣品，有 1 個誤判，判別率為 90%。DF2S 整體判別率為 98.5%。

大蒜之化學計量分析

大蒜之統計分析處理程序與上述茶葉相同，以 COA 及 CV 分析移除不適合之自變數變數，再以 DA 分析，以求得各大蒜產地來源的判別函數，並評估其適用性。

NCSS 分析

由大蒜 COA 分析結果顯示 (圖 4)，Al、W、Zr、Ca 及 Sr 等 5 種元素可被移除。由 CV 值分析顯示 Cd、Cr、Ni、Pb、As、V、Ga、Ag、Cs、Ba、Ce 及 Se 等 12 種變數，其 CV 值至少在 2 處產地大於 100% 而被移除。經由 COA 及 CV 處理後，將剩餘之 14 種變數，進行後續之 DA 統計處理後，獲得判別函數各自變數的係數值，建立各大蒜產地來源的判別函數 (DF1N，不含同位素)；以台灣之 DF1N 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF1N_T = {} & 0.217B + 0.983Cu + 1.716Ti \\ & - 87.616Co + 60.865Ge - \\ & 0.134Rb + 0.003S + 0.001K \\ & - 0.008Mg - 0.113Fe - \\ & 0.212Mn - 14.430 \end{aligned} \quad (7)$$

其餘中國、阿根廷、越南及韓國大蒜產地，如式 (7) 之 DF1N 的最佳自變數組合及各自變數的係數值，列於表 5。

將本試驗每個大蒜樣品自變數之元素測值，分別帶入上述各地區判別式獲得之判別率，如表 6A 所示。在台灣之 213 個樣品中，有 35 個樣品被誤判，判別率為 83.6%；23 個中國樣

表 5. 大蒜之判別函數。

Table 5. Discriminant function (DF) of garlic sample of respective geographical origin.

DF[z]	B	Cu	Zn	Cd	Ti	Co	Ge	Rb	Sr	Se	P
$DF1N_T$	0.217	0.983	-[y]	-	1.716	-87.616	60.865	-0.134	-	-	-
$DF1N_C$	-0.352	2.399	-	-	0.361	85.422	-114.0	2.113	-	-	-
$DF1N_A$	0.119	2.500	-	-	0.076	-81.404	-9.181	1.489	-	-	-
$DF1N_V$	-0.079	1.805	-	-	0.378	-137.68	-50.51	1.623	-	-	-
$DF1N_K$	-0.032	0.626	-	-	2.024	10.267	21.362	0.806	-	-	-
$DF2N_T$	-3.214	9.345	-0.600	-	7.207	1,756.5	-192.6	-3.368	-	-	0.010
$DF2N_C$	-4.131	10.410	-0.579	-	6.630	2,068.2	-471.0	-1.096	-	-	0.010
$DF2N_A$	-3.511	11.888	-0.796	-	5.612	1,682.3	-288.3	-1.298	-	-	0.014
$DF2N_V$	-3.737	9.648	-0.539	-	6.475	1,813.7	-380.1	-1.576	-	-	0.011
$DF2N_K$	-3.656	8.084	-0.548	-	8.034	1,966.1	-300.92	-2.404	-	-	0.010
$DF1S_T$	0.243	0.861	-	-	1.764	24.022	113.07	-0.223	-0.062	-	0.007
$DF1S_C$	-0.252	2.172	-	-	0.465	203.34	-81.36	2.034	0.068	-	0.005
$DF1S_A$	0.252	2.195	-	-	0.296	52.880	30.511	1.381	0.650	-	0.004
$DF1S_V$	-0.044	1.660	-	-	0.497	-29.62	3.826	1.522	0.361	-	0.006
$DF1S_K$	0.045	0.421	-	-	2.126	136.57	67.004	0.712	0.098	-	0.006
$DF2S_T$	-3.059	9.433	-0.568	-	7.500	1,727.67	-220.8	-3.517	1.650	-	-
$DF2S_C$	-4.011	10.478	-0.529	-	6.896	2,017.7	-509.2	-1.235	1.468	-	-
$DF2S_A$	-3.191	11.993	-0.756	-	6.057	1,671.6	-335.1	-1.523	2.334	-	-
$DF2S_V$	-3.673	9.755	-0.483	-	6.778	1,734.9	-414.9	-1.733	1.834	-	-
$DF2S_K$	-3.564	8.164	-0.498	-	8.301	1,906.7	-335.9	-2.543	1.538	-	-

表 5. 大蒜之判別函數。(續)

Table 5. Discriminant function (DF) of garlic sample of respective geographical origin. (continued)

DF[z]	S	K	Ca	Mg	Fe	Mn	δ^2H	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	Const
$DF1N_T$	0.003	0.001	-	-0.008	-0.113	-0.212					-14.43
$DF1N_C$	0.003	0.000	-	-0.002	-0.137	0.210					-23.31
$DF1N_A$	0.002	0.002	-	-0.015	-0.331	-0.596					-22.46
$DF1N_V$	0.002	0.001	-	-0.014	0.201	0.048					-19.49
$DF1N_K$	0.002	0.001	-	-0.008	0.045	-0.334					-11.33
$DF2N_T$	0.009	-0.004	-	-0.007	-0.342	0.808	-2.663	9.851	-44.31	1.067	-818.3
$DF2N_C$	0.010	-0.004	-	0.001	-0.333	1.403	-2.908	13.380	-43.77	0.228	-922.0
$DF2N_A$	0.010	-0.003	-	-0.024	-0.602	0.903	-4.091	11.379	-42.42	0.645	-927.4
$DF2N_V$	0.009	-0.004	-	-0.011	0.000	1.228	-2.791	12.641	-42.99	0.304	-869.7
$DF2N_K$	0.008	-0.004	-	-0.002	-0.161	0.794	-2.429	12.637	-42.93	0.409	-839.0
$DF1S_T$	0.001	0.000	0.000	-0.007	-0.204	0.109					-24.28
$DF1S_C$	0.002	0.000	-0.002	-0.001	-0.232	0.455					-31.63
$DF1S_A$	0.001	0.003	-0.007	-0.019	-0.369	-0.415					-36.75
$DF1S_V$	0.001	0.001	-0.003	-0.018	0.166	0.291					-30.54
$DF1S_K$	0.001	0.001	-0.002	-0.007	-0.047	-0.043					-21.78
$DF2S_T$	0.011	-0.002	-0.015	-0.022	-0.118	0.194	-2.574	8.961	-45.81	1.291	-824.0
$DF2S_C$	0.012	-0.002	-0.013	-0.013	-0.102	0.757	-2.772	12.575	-45.17	0.423	-921.3
$DF2S_A$	0.012	0.000	-0.022	-0.044	-0.324	0.020	-3.978	9.904	-44.74	0.968	-940.1
$DF2S_V$	0.011	-0.001	-0.015	-0.029	0.310	0.483	-2.636	11.843	-44.53	0.543	-870.9
$DF2S_K$	0.010	-0.002	-0.013	-0.017	0.090	0.142	-2.292	11.875	-44.32	0.612	-839.1

[z] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS. T, Taiwan; C, China; A, Argentina; V, Vietnam; K, Korea.

[y] Not been selected by statistical process.

表 6. 使用表 5 中不同類別之判別函數 (A) DF1N、(B) DF2N、(C) DF1S 及 (D) DF2S 進行大蒜產地來源之判別結果。

Table 6. Discriminating results of garlic samples by various types of discriminant function listed in Table 5. Using (A) discriminant function DF1N; (B) discriminant function DF2N; (C) discriminant function DF1S; and (D) discriminant function DF2S.[z]

(A)	Predicted					
Actual	Taiwan	China	Argentina	Vietnam	Korea	Sample size
Taiwan	178	2	8	1	24	213
China	0	21	0	1	1	23
Argentina	0	0	17	0	0	17
Vietnam	1	2	0	20	4	27
Korea	1	0	0	0	16	17
Discrimination rate	83.6% (178/213)	91.3% (21/23)	100% (17/17)	74.1% (20/27)	94.1% (16/17)	84.8% (252/297)

(B)	Predicted					
Actual	Taiwan	China	Argentina	Vietnam	Korea	Sample size
Taiwan	212	0	0	0	1	213
China	0	23	0	0	0	23
Argentina	0	0	17	0	0	17
Vietnam	0	1	0	25	1	27
Korea	0	0	0	0	17	17
Discrimination rate	99.5% (212/213)	100% (23/23)	100% (17/17)	92.6% (25/27)	100% (17/17)	99.0% (294/297)

(C)	Predicted					
Actual	Taiwan	China	Argentina	Vietnam	Korea	Sample size
Taiwan	188	1	4	2	18	213
China	0	21	0	1	1	23
Argentina	0	0	17	0	0	17
Vietnam	1	2	0	19	5	27
Korea	0	0	0	0	17	17
Discrimination rate	88.3% (188/213)	91.3% (21/23)	100% (17/17)	70.4% (19/27)	100% (17/17)	88.2% (262/297)

(D)	Predicted					
Actual	Taiwan	China	Argentina	Vietnam	Korea	Sample size
Taiwan	212	0	0	0	1	213
China	0	23	0	0	0	23
Argentina	0	0	17	0	0	17
Vietnam	0	2	0	24	1	27
Korea	0	0	0	1	16	17
Discrimination rate	99.5% (212/213)	100% (23/23)	100% (17/17)	88.9% (24/27)	94.1% (16/17)	98.3% (292/297)

[z] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS.

品中，有 2 個被誤判，判別率為 91.3%；17 個阿根廷樣品之判別率為 100%；27 個越南樣品中，有 7 個被誤判，判別率為 74.1%；17 個韓國樣品中，有 1 個被誤判，判別率為 94.1%。整體判別率為 84.8%。

如果將上述在 COA 及 CV 處理後所篩選出的 14 種元素，再加入 4 種穩定同位素 δ^2H、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 及 $\delta^{15}N$ 進行 DA 分析處理，獲得之產地來源的判別函數 (DF2N，含同位素)；以台灣之 DF2N 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF2N_T = {} & -3.214B + 9.345Cu - \\ & 0.600Zn + 7.207Ti + \\ & 1756.548Co - 192.619Ge \\ & - 3.368Rb + 0.010P + \\ & 0.009S - 0.004K - 0.007Mg \\ & - 0.342Fe + 0.808Mn - \\ & 2.663\delta^2H + 9.851\delta^{18}O - \\ & 44.310\delta^{13}C + 1.067\delta^{15}N - \\ & 818.265 \end{aligned} \quad (8)$$

其餘中國、阿根廷、越南及韓國大蒜產地，如式 (8) 之 DF2N 的最佳自變數組合及各自變數的係數值，列於表 5。

其後，再以每個大蒜樣品自變數之元素及同位素測值分別帶入上述各地區判別式，獲得之判別率如表 6B 所示。台灣之 213 個樣品中，有 1 個被誤判，判別率為 99.5%；23 個中國樣品之判別率為 100%；17 個阿根廷樣品之判別率為 100%；27 個越南樣品中，有 2 個被誤判，判別率為 92.6%；17 個韓國樣品皆被正確分類，判別率為 100%。DF2N 整體判別率為 99.0%。

SPSS 分析

首先以同樣 COA 及 CV 之處理程序，以 SPSS 篩選出只含元素數據之各大蒜產地來源的判別函數 (DF1S，不含同位素)。以台灣之 DF1S 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF1S_T = {} & 0.0243B + 0.861Cu + \\ & 1.764Ti + 24.022Co + \\ & 113.072Ge - 0.223Rb - \\ & 0.062Sr + 0.007P + 0.001S \\ & - 0.007Mg - 0.204Fe + \\ & 0.109Mn - 24.278 \end{aligned} \quad (9)$$

其餘中國、阿根廷、越南及韓國大蒜產地，如式 (9) 之 DF1S 的最佳自變數組合及各自變數的係數值，列於表 5。

其後，將每個大蒜樣品自變數之觀測值 (元素測值) 分別帶入上述各地區判別式，結果顯示 (表 6C)，台灣之 213 個樣品中有 25 個被誤判，判別率為 88.3%；23 個中國樣品中，有 2 個被誤判，判別率為 91.3%；17 個阿根廷樣品之判別率為 100%；27 個越南樣品有 8 個被誤判，判別率為 70.4%；17 個韓國樣品之判別率為 100%。DF1S 整體判別率為 88.2%。

進一步，將上述在 COA 及 CV 處理後所篩選出的元素再加入 4 種穩定同位素 δ^2H、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 及 $\delta^{15}N$ 進行 DA 分析處理，獲得大蒜各產地來源的判別函數 (DF2S，含同位素)。以台灣之 DF2S 為例，其展開式如下：

$$\begin{aligned} DF2S_T = {} & -3.059B + 9.433Cu - \\ & 0.568Zn + 7.500Ti + \\ & 1727.667Co - 220.789Ge \\ & - 3.517Rb + 1.650Sr + \\ & 0.011S - 0.002K - 0.015Ca \\ & - 0.022Mg - 0.118Fe + \\ & 0.194Mn - 2.574\delta^2H + \\ & 8.961\delta^{18}O - 45.813\delta^{13}C + \\ & 1.291\delta^{15}N - 824.012 \end{aligned} \quad (10)$$

其餘中國、阿根廷、越南及韓國大蒜產地，如式 (10) 之 DF2S 的最佳自變數組合及各自變數的係數值，列於表 5。

其後，將每個大蒜樣品自變數之觀測值 (元素及同位素測值) 分別帶入台灣、中國、阿根廷、越南及韓國茶葉產地之 DF2S。結果顯示 (表 6D)，台灣之 213 個樣品中有 1 個被誤判，判別率為 99.5%；23 個中國樣品之判別率為 100%；17 個阿根廷樣品之判別率為 100%；27 個越南樣品有 3 個被誤判，判別率為 88.9%；17 個韓國樣品有 1 個被誤判，判別率為 94.1%。DF2S 整體判別率為 98.3%。

模組驗證

如前述，本試驗之驗證以 2 種方式進行。結果顯示，第一種方式將 VM-C 及 VM-T 兩個大蒜稽核樣品之自變數，與台灣、中國、阿根

廷、越南及韓國共 297 個大蒜樣品之自變數，作為數據組藉由 NCSS 及 SPSS 所建立台灣、中國、阿根廷、越南及韓國大蒜產地各產地之 DF1N、DF2N、DF1S 及 DF2S 中的最佳自變數組合及各自變數的係數值分別與表 5 各產地所列之自變數組合及其係數值相同。其後，將 VM-C 及 VM-T 之自變數數值帶入各產地之 DF1N、DF2N、DF1S 及 DF2S 所獲得之數值，列於表 7A 及表 7B。由表 7A 之 DF1N 得分顯示 VM-C 被誤判為越南標本；由 DF2N (表 7A) 及 DF1S (表 7B) 得分顯示，VM-C 及 VM-T 皆分別被正確歸類為中國及台灣樣品；由 DF2S 得分顯示 (表 7B)，VM-T 被誤判為越南標本。整體而言此類數據組之稽核樣品判別率為 50%。

第二種方式將 VM-C 及 VM-T 稽核樣品之自變數只與台灣及中國大蒜樣品之自變數，作為數據組藉由 NCSS 及 SPSS 所建立台灣與中國產地之 DF1N、DF2N、DF1S 及 DF2S 中的最佳自變數組合及各自變數的係數值如表 8 所示。將 VM-C 及 VM-T 之自變數數值帶入由表 8 建立之台灣與中國產地的 DF1N、DF2N、DF1S 及 DF2S 所獲得之數值列於表 7C。由表 7C 顯示，VM-C 及 VM-T 在所有判別式中皆分別被正確歸類為中國及台灣樣品；此類數據組之稽核樣品判別率為 100%。

討論

判別率與元素組成之關聯

由茶葉判別式 DF1N 與 DF2N (表 3) 顯示，化學計量分析篩選出的相同之主要影響元素，

表 7. 大蒜稽核標本 VM-C 與 VM-T 之判別。(A) 使用表 5 中由 NCSS 建構之判別函數的判別結果；(B) 使用表 5 中由 SPSS 建構之判別函數的判別結果；(C) 使用表 8 中由 NCSS 及 SPSS 建構之台灣及中國判別函數的判別結果。表中粗體數字代表 VM-C 與 VM-T 間分別使用 DF1N、DF2N、DF1S 及 DF2S 所得到之較大值。

Table 7. Discernment of audit garlic of VM-C and VM-T. Discriminating results using discriminant functions based on (A) NCSS listed in Table 5; (B) SPSS listed in Table 5; and (C) NCSS and SPSS of Taiwan and China listed in Table 8. The bold numbers in the table represent the larger values derived by using DF1N, DF2N, DF1S, and DF2S, respectively, between VM-C and VM-T.

(A)	Discrimination function[z]									
Audit garlic	$DF1N_T$	$DF1N_C$	$DF1N_A$	$DF1N_V$	$DF1N_K$	$DF2N_T$	$DF2N_C$	$DF2N_A$	$DF2N_V$	$DF2N_K$
VM-T	**0.914023**	-0.00072	-0.2856	0.548294	-0.0833	**0.365895**	0.277421	0.038496	0.187559	0.13063
VM-C	0.706007	0.060179	-0.33947	**0.742966**	-0.0066	0.171817	**0.346697**	-0.08718	0.320313	0.248356

(B)	Discrimination function[z]									
Audit garlic	$DF1S_T$	$DF1S_C$	$DF1S_A$	$DF1S_V$	$DF1S_K$	$DF2S_T$	$DF2S_C$	$DF2S_A$	$DF2S_V$	$DF2S_K$
VM-T	**20.54987**	18.10877	11.56772	16.59643	17.73894	851.323	857.8406	822.3605	**858.0596**	857.3495
VM-C	13.85233	**16.36621**	5.025302	15.00309	15.47981	852.5964	**872.659**	816.0857	871.6245	872.3165

(C)	Discrimination function[y]							
Audit garlic	$DF1N_T$	$DF1N_C$	$DF2N_T$	$DF2N_C$	$DF1S_T$	$DF1S_C$	$DF2S_T$	$DF2S_C$
VM-T	**3.7730**	-7.3636	**91.3086**	85.4701	**3.0799**	-8.0568	**90.6155**	84.7770
VM-C	3.7107	**4.8570**	109.1413	**130.2735**	3.0176	**4.1639**	108.4482	**129.5804**

[z] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS. T, Taiwan; C, China; A, Argentina; V, Vietnam; K, Korea. Those discriminant functions are constructed by data of all five countries.

[y] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS. T, Taiwan; C, China. Those discriminant functions are constructed by data of Taiwan and China.

表 **8.** 針對 VM-C 與 VM-T 稽核標本所建立之台灣及中國的判別函數。

Table 8. Discriminant function (DF) of Taiwan and China for audit garlic of VM-C and VM-T.

DF[z]	B	Cu	Pb	Ti	Co	Ga	Ge	Rb	Cs	Mg	$\delta^{18}O$	$\delta^{15}N$	Const
$DF1N_T$	0.243	1.916	0.023	1.328	-[y]	-	43.953	1.068	-482.569	-			-5.805
$DF1N_C$	-0.125	3.731	2.016	0.026	-	-	-89.647	3.734	326.132	-			-21.810
$DF2N_T$	-0.070	1.021	-0.268	-	106.412	20.494	-73.938	0.237	267.977	0.010	4.972	-0.146	-53.238
$DF2N_C$	-0.859	2.634	1.488	-	426.382	35.565	-285.919	2.491	1,292.183	0.019	8.163	-0.933	-149.234
$DF1S_T$	0.243	1.916	0.023	1.328	-	-	43.953	1.068	-482.569	-			-6.498
$DF1S_C$	-0.125	3.731	2.016	0.026	-	-	-89.647	3.734	326.132	-			-22.503
$DF2S_T$	-0.070	1.021	-0.268	-	106.412	20.494	-73.938	0.237	267.977	0.010	4.972	-0.146	-53.931
$DF2S_C$	-0.859	2.634	1.488	-	426.382	35.565	-285.919	2.491	1,292.183	0.019	8.163	-0.933	-149.927

[z] DF1, isotopic data are not involved in statistical process; DF2, isotopic data are involved in statistical process. N, statistical process by NCSS; S, statistical process by SPSS. T, Taiwan; C, China.

[y] Not been selected by statistical process.

有 B、Cu、Zn、Cd、Ni、Pb、As、Sr、Ce、Se 及 Fe，除 Fe 為土壤風化特徵元素外，其餘為土壤之背景微量元素。根據 Tsai *et al*. (2021) 之研究，土壤微量元素及風化特徵元素 Fe、Al 及 Mn 是造成能以 PCA 處理達到區分出台灣茶葉及國外茶葉的主要原因，而肥料特徵元素如 Ca、K、Mg、P 及 S 等，則為 PCA 鑑別之干擾因子。一般而言，微量元素在植物中的含量少，且人為添加的機率低，故可真實地反映茶葉產地之土壤母質特徵。此外，風化程度較高之土壤其 Fe 與 Mn 氧化物含量高。可能因土壤風化程度相異，造成各地植體內 Fe 與 Mn 的含量變異大。再者，依據表 3 列出自變數元素的係數值顯示，屬土壤微量元素之係數值，遠大於風化特徵元素及肥料特徵元素之值。因此，由茶葉判別式 DF1N 與 DF2N 篩選出土壤背景元素為主要自變數之結果，可驗證 Tsai *et al*. (2021) 之研究結果。然而，不同母岩礦物及經歷不同程度的風化作用，都可能造成土壤具相同或相異之風化元素含量特徵，這或許也是在 DF1N 與 DF2N 判別式中，風化特徵元素之係數值不及於微量元素之係數值的原因。

另一方面，由大蒜判別式 DF1N 與 DF2N (表 5) 顯示，化學計量分析篩選出的相同之主要影響元素有 B、Cu、Ti、Co、Ge、Rb、Fe、S、K 及 Mg，與上述茶葉篩選出的元素最大差異，除土壤背景元素及風化特徵元素外，另有肥料特徵元素 S、K 及 Mg 被選入。一般而言，S 與 Mg 為肥料常見元素，由於各地農夫施肥習慣可能不同，因此植體內 S 與 Mg 的差異，可反映產地的不同。再者，如同茶葉一樣，依據表 5 列出自變數元素的係數值顯示，屬土壤微量元素之係數值，遠大於風化特徵元素及肥料特徵元素之值。此結果再次說明土壤微量元素在化學計量分析中，能被用來區別農作物產地差異的最主要因子。

同位素成分之影響

比較茶葉及大蒜判別函數式 DF1N 與 DF2N (表 3)、DF1S 與 DF2S (表 5) 之判別率顯示 (表 4 及表 6)，在 DA 分析中，如果以元素數據組加上 δ^2H、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 或 $\delta^{15}N$ 的同位素數據，較單用元素數據，能獲得更佳的判別率，同時

個別地理區判別率達 100% 的數目也有增加，尤以大蒜試驗較為明顯。

例如，在茶葉試驗方面，整體判別率可由單用元素之判別式 DF1N 及 DF1S 的 93.5% 與 97.5% 分別提升到使用元素加上同位素之 DF2N 及 DF2S 的 94.5% 與 98.5% (表 4)；在大蒜試驗方面，DF1N 及 DF1S 之整體判別率分別為 84.8% 及 88.2%，可分別提升到 DF2N 及 DF2S 的 99.0% 及 98.3% (表 6)。此顯示本試驗分析之 $\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$ 及 $\delta^{15}N$ 各穩定同位素組成，其環境背景之差異可作為解釋植作地理來源差異的原因。

然而，若直接以同位素數值之差異，作為區別茶業及大蒜產地的解析能力並不佳。例如，茶葉樣品均來自亞洲國家 (台灣、越南、泰國、中國及印尼)，由圖 1B 顯示，各地茶葉的 $\delta^{18}O$ 平均值差異似不明顯，且分布範圍均有重疊。會造成植體中 $\delta^{18}O$ 差異之原因，主要是受各栽種區其區域氣象水文差異所影響，並受植物吸收水分後，其體內同位素分化效應所影響 (Liu *et al*. 2018)。在大蒜試驗中發現，位於南美洲阿根廷大蒜的 $\delta^{2}H$ 值明顯異於任何亞洲國家 (台灣、越南、韓國及中國) 的樣品 (圖 2A)。顯然，$\delta^{2}H$ 值可用於區分洲際間的作物來源，這可能是由於當地的農灌水的 $\delta^{2}H$ 值存在明顯差異造成。然而在亞洲國家間，台灣大蒜樣品的 $\delta^{2}H$ 值與其他越南、韓國及中國樣品之值重疊，但台灣樣品之 $\delta^{18}O$ 值，明顯較其他亞洲國家為低。

另外，圖 1B 顯示各國家茶葉之 $\delta^{15}N$ 值均分布在 0–10‰ 間。一般而言，較高之 $\delta^{15}N$ 值與施用有機肥有關，而較低之 $\delta^{15}N$ 值則與施用化肥有關。在大蒜樣品方面，大多國家樣品之 $\delta^{15}N$ 值均分布在 0–10‰ 間，部分台灣大蒜之值在 10–30‰ 間，意味台灣大蒜栽種施用有機肥情況，較其他國家普遍。另一方面，植體之 $\delta^{13}C$ 值主要與光合作用效率有關 (O'Leary 1988; Farquhar *et al*. 1989)。茶業及大蒜樣品所表現出之 $\delta^{13}C$ 值，為一般典型 C3 植物之值。由圖 1B 及圖 2B 顯示，無論是茶葉及大蒜試驗，無法單由 $\delta^{13}C$ 值去區分產地差異。這表示區域性的栽種條件差異所造成光合作用效率的差異，並不足以判釋各產地間茶葉或大蒜 $\delta^{13}C$ 值的差異。

判別率與樣品數之關聯

判別率的高低似與樣品數有關。在茶葉試驗中 (表 4B)，台灣、越南、泰國及中國各國樣品數在 29 個以上，其判別率為 87–100%；印尼有樣品數 10 個，判別率為 80–90%。然而，此判別率與樣品數之正比關聯，在大蒜試驗方面並不明顯 (表 6)，台灣樣品數 213 個，判別率為 84–99%；阿根廷及韓國樣品數各為 17 個，判別率為 91–100%。因此，判別函數之適用性及判別率的高低與樣品數之關聯須有更進一步的試驗以釋明。

盲樣檢核

本試驗之 NCSS 及 SPSS 兩種統計軟體，都是以多變量分析法所建構而成，雖然在判別分析過程中所篩選出之自變數組合以及各自變數的係數值存在差異，導致判別函數也會不同 (表 3 及表 5)，但最終樣品判別成功率並無明顯差異 (表 4 及表 6)。值得一提的是進行 VM-C 及 VM-T 大蒜樣品之稽核驗證時，在僅選擇中國及台灣之樣品作為分析數據組時，NCSS 及 SPSS 二軟體產生之 2 相對應判別式的自變數種類及其係數值均相同；雖在常數項存有差異 (表 8)，但對稽核樣品判別率均為 100% (表 7C)。因此，NCSS 及 SPSS 二者都是可利用的化學計量分析軟體。

以台灣官方之稽核單位而言，最常面對的問題是 (1) 待測農產品是否為台灣出產？或 (2) 待測農產品其來源地區 (國家) 為何？對於問題 (1) 基本上現階段之化學計量分析技術，以 PCA (Liu *et al*. 2018; Tsai *et al*. 2021) 及本試驗之方法，均可達成。

對於問題 (2)，一般在自我研究中很難做到真正的盲測檢核。本試驗進行盲測檢核的作法，是把待測農產品之自變數帶入各國之判別式，得分最高的即為樣本的來源國。但前提是建立判別式之數據組內，必須有該待測農產品的來源國。但既然是盲測，我們又怎能知道待測農產品的來源國其數據是否被含括在內？以實務而言，任一國家之檢核單位，不可能獲得全世

界各國之標的農作物的元素及同位素數據。

本試驗以 VM-C 及 VM-T，其購自第三地馬祖市場內的 2 個已被告知產地來源的大蒜，作為判別函數的適用性檢驗的稽核樣品，此作法應屬類盲測檢核。如前述，如果把 VM-C 及 VM-T 帶入由台灣、中國、阿根廷、越南及韓國 5 地理區數據組所建立的判別式時，整體判別率僅 50% (表 7A 及 7B)。然而，如果是帶入只用中國及台灣作為分析數據組所建立的判別式時，整體判別率則達 100% (表 7C)。亦即，如果能把可能來源國的數目縮減至最低，則可提升盲樣判釋成功率。至於降低來源國數目能提高判釋成功率的原因，應是進行判別式中的自變數更具地理區分能力。換言之，自變數數量低，代表群組間差異非常明顯；反之，自變數多則代表群組間差異不明顯而不易分辨，因此需較多變數協助分類。以實務而言，在進行驗證工作時，儘量先減少參與化學計量分析之地區 (國家) 數目，其判釋成功率就會愈高。

綜合上述成果，本試驗透過化學計量分析區分茶葉及大蒜之地理來源的整體判別率為 93–96%，個別地理區判別率最高可達 100%。此外，本試驗也獲得幾個重要操作經驗，供後續相關研究參考：(1) 微量元素是區分農作物產區地理來源的最重要因子；如果再加入同位素數據，則可提高識別率；(2) 減少參與化學計量分析之地區數目，可提升判釋成功率；(3) 應儘量透過相關檢定，篩選出最有相關的自變數以優化判別式。

誌謝

作者非常感謝農委會苗栗區農業改良場呂秀英場長，在統計處理時提供諸多寶貴的知識及建議，同時也感謝詹婉君小姐協助文稿整理。本試驗由國立中興大學及行政院農業委員會農業試驗所提供經費，計畫編號 NCHU-TARI 10402、NCHU-TARI 10705。

引用文獻

Bateman, A. S. and S. D. Kelly. 2007. Fertilizer nitrogen isotope signatures. Isotopes Environ. Health Stud. 43:237–247. doi:10.1080/10256010701550732

Brand, W. A., T. B. Coplen, J. Vogl, M. Rosner, and T. Prohaska. 2014. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 86:425–467. doi:10.1515/pac-2013-1023

Farquhar, G. D., J. R. Ehleringer, and K. T. Hubick. 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 40:503–537. doi:10.1146/annurev.pp.40.060189.002443

Fernández-Cáceres, P. L., M. J. Martín, F. Pablos, and A. G. González. 2001. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. J. Agric. Food Chem. 49:4775–4779. doi:10.1021/jf0106143

Girard, P., and C. Hillaire-Marcel. 1997. Determining the source of nitrate pollution in the Niger discontinuous aquifers using the natural ratios. J. Hydrol. 199:239–251. doi:10.1016/S0022-1694(96)03318-5

Hansen, A. M. S., A. Fromberg, and H. L. Frandsen. 2014. Authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen. J. Agric. Food Chem. 62:10326–10331. doi:10.1021/jf503055k

Hsu, H. C., K. K. Hwu, T. C. Deng, Y. F. Yen, and S. J. Tsao. 2008. A study on genetic relationship among garlic clones with ISSR markers. J. Taiwa Soc. Hort. Sci. 54:265–273. (in Chinese with English abstract) doi:10.6964/JTSHS.200812.0265

Jumba, I. O., N. F. Suttle, E. A. Hunter, and S. O. Wandiga. 1995. Effects of soil origin and mineral composition and herbage species on the mineral composition of forages in the Mount Elgon region of Kenya. 2. Trace elements. Tropical. Grasslands 29:47–52.

Karak, T. and R. M. Baghat. 2010. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. Food Res. Int. 43:2234–2252. doi:10.1016/j.foodres.2010.08.010

Kelly, S., K. Heaton, and J. Hoogewerff. 2005. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends Food Sci. Tech. 16:555–567. doi:10.1016/j.tifs.2005.08.008

Keppler, F. and J. T. G. Hamilton. 2008. Tracing the geographical origin of early potato tubers using stable hydrogen isotope ratios of methoxyl groups. Isotopes Environ. Health Stud. 44:337–347. doi:10.1080/10256010802507383

Lajtha, K. and J. D. Marshall. 1994. Sources of variation in the stable isotopic composition of plants. p.1–21. *in*: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. (Lajtha, K. and R. H. Michener, eds.) Blackwell Scientific. Oxford, UK. 316 pp.

Lin, J. N. 2018. Use of chemical profiling and stable isotopes of hydrogen, carbon, oxygen and nitrogen to differentiate geographical origins of garlic. Master Thesis. Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung-Hsing University. Taichung, Taiwan. 67 pp. (in Chinese with English abstract)

Liu, H. C., C. F. You, C. Y. Chen, Y. C. Liu, and M. T. Chung. 2014. Geographic determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium. Food Chem. 142:439–445. doi:10.1016/j.foodchem.2013.07.082

Liu, T. S., H. Y. Guo, J. L. Chu, and S. Lian. 2007. Preliminary study on heavy metal characteristics in serpentinite-developed soil regions in eastern Taiwan. J. Taiwan Agric. Res. 56:65–78. (in Chinese with English abstract) doi:10.6156/JTAR/2007.05602.01

Liu, T. S., J. N. Lin, and T. R. Peng. 2018. Discrimination of geographical origin of Asian garlic using isotopic and chemical datasets under stepwise principal component analysis. J. Forensic Sci. 63:1366–1373. doi:10.1111/1556-4029.13731

Lu, H. Y. 2006. Applications of multivariate analysis in agricultural science. Crop Environ. Bioinform. 3:199–216. (in Chinese with English abstract) doi:10.30061/CEB.200609.0002

Marcos, A., A. Fisher, G. Rea, and S. J. Hill. 1998. Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. J. Anal. At. Spectrom. 13:521–525. doi:10.1039/a708658j

Moreda-Piñeiro, A., A. Marcos, A. Fisher, and S. J. Hill. 2001. Evaluation of the effect of data pre-treatment procedures on classical pattern recognition and principal components analysis: A case study for the geographical classification of tea. J. Environ. Monit. 3:352–360. doi:10.1039/b103658k

Moreda-Piñeiro, A., A. Fisher, and S. J. Hill. 2003. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. J. Food Compos. Anal. 16:195–211. doi:10.1016/S0889-1575(02)00163-1

O'Brien, D. M. 2015. Stable isotope ratios as biomarkers of diet for health research. Annu. Rev. Nutr. 35:565–594. doi:10.1146/annurev-nutr-071714-034511

O'Leary, M. H. 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. Bioscience. 38:328–336. doi:10.2307/1310735

Peng, T. R., T. S. Liu, and H. J. Lin. 2006. Application of stable isotopes in agriculture and environmental studies. J. Taiwan Agric. Res. 55:79–90. (in Chinese with English abstract) doi:10.6156/JTAR/2006.05502.01

Peng, T. R., W. J. Liang, T. S. Liu, Y. W. Lin, and W. J. Zhan. 2015. Assessing the authenticity of commercial deep-sea drinking water by chemical and isotopic approaches. Isotopes Environ. Health Stud. 51:322–331. doi:10.1080/10256016.2015.1016431

Rodrigues, C., M. Brunner, S. Steiman, G. J. Bowen, J. M. F. Nogueira, L. Gautz, T. Prohaska, and C. Máguas. 2011. Isotopes as tracers of the Hawaiian coffee-producing regions. J. Agric. Food Chem. 59:10239–10246. doi:10.1021/jf200788p

Rossmann, A. 2001. Determination of stable isotope ratios in food analysis. Food Rev. Int. 17:347–381. doi:10.1081/FRI-100104704

Santato, A., D. Bertoldi, M. Perini, F. Camin, and R. Larcher. 2012. Using elemental profiles and stable isotopes to trace the origin of green coffee beans on the global market. J. Mass Spectrom. 47:1132–1140. doi:10.1002/jms.3018

Smith, R. G. 2005. Determination of the country of origin of garlic (*Allium sativum*) using trace metal profiling. J. Agric. Food Chem. 53:4041–4045. doi:10.1021/jf040166+

Tsai, C. H., T. R. Peng, T. S. Liu, Y. W. Lin, and W. J. Zhan. 2021. Preliminary study of differentiating foreign tea from Taiwan tea by elemental characteristics. J. Taiwan Agric. Res. 70:231–242. (in Chinese with English abstract) doi:10.6156/JTAR.202112_70(4).0001

West, J. B., J. M. Hurley, and J. R. Ehleringer. 2009. Stable isotope ratios of marijuana. I. Carbon and nitrogen stable isotopes describe growth conditions. J. Forensic Sci. 54:84–89. doi:10.1111/j.1556-4029.2008.00909.x

Yurtsever, Y. and J. R. Gat. 1981. Atmospheric waters. p.103–142. *in*: Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. (Gat, J. R. and R. Gonfiantini, eds.) Tech. Rep. Ser. 210. International Atomic Energy Agency. Vienna, Austria. 339 pp.

Zhang, L., J. R. Pan, and C. Zhu. 2012. Determination of the geographical origin of Chinese teas based on stable carbon and nitrogen isotope ratios. J. Zhejiang Univ. Sci. B 13:824–830. doi:10.1631/jzus.B1200046

Apply Chemometrics Approach to Differentiate the Geographical Origin of Agricultural Products: Case Studies of Tea and Garlic

Jhen-Nan Lin, Tsung-Ren Peng[1], Po-Hsuan Wang, Yu-Wen Lin[2], and Tsang-Sen Liu[3,*]

Abstract

Lin, J. N., T. R. Peng, P. H. Wang, Y. W. Lin, and T. S. Liu. 2023. Apply chemometrics approach to differentiate the geographical origin of agricultural products: Case studies of tea and garlic. J. Taiwan Agric. Res. 72(2):127–149.

This experiment used chemometrics approach to discriminate the geographical origin of tea and garlic. The chemometrics, based on the multivariate analysis, statistically process the trace element concentration and isotopic composition data of agricultural samples studied to establish a discriminant function for each geographical origin. The discriminant function was used to estimate the geographical origin of the tea and garlic studied. The tea samples were taken from Taiwan, China, Vietnam, Thailand, and Indonesia, and the garlic samples were from Taiwan, Argentina, Korea, China, and Vietnam. The results show that the overall discrimination rate of this approach in differentiating the geographical origin of tea was about 96%, and the highest discrimination rate of individual geographical areas was 100%. For comparison, the corresponding discrimination rates of the garlic test were 93% and 100%, respectively. In addition to the excellent discriminant results, some research experiences can be important references for follow-up related research: (1) Trace elements are the most important factor while discriminating the geographical origin of crop production areas; if isotopic data are added, the discrimination rate can be elevated. (2) Minimizing the number of regions involved in the chemometric analysis can elevate the discrimination rate of the blind sample. (3) The most relevant independent variables should be screened out as far as possible to optimize the discriminant function.

Key words: Chemometrics, Discriminant rate of geographical origin, Tea, Garlic.

Received: July 4, 2022; Accepted: January 17, 2023.

* Corresponding author, e-mail: tsliu@tari.gov.tw

[1] Professor, Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University, Taichung City, Taiwan, ROC.

[2] Associate Research Fellow, Agricultural Chemistry Division, Taiwan Agricultural Research Institute, Taichung City, Taiwan, ROC.

[3] Research Fellow and Division Director, Agricultural Chemistry Division, Taiwan Agricultural Research Institute, Taichung City, Taiwan, ROC.