

基于稀土元素指纹分析判别安溪铁观音和 华安铁观音的研究

姚清华, 林虬, 颜孙安, 苏德森, 林香信, 方灵

(农业部农产品质量安全风险评估实验室(福州), 福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 福建省精密仪器农业测试重点实验室, 福建福州 350003)

摘要: 安溪县和华安县是地缘相邻的两大福建省铁观音产地。安溪铁观音和华安铁观音各有特色, 但不易区分及溯源。本研究为探讨基于稀土元素指纹对安溪铁观音和华安铁观音判别的有效性, 找寻具表征判别特定的稀土元素指标, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-MS)测定安溪县、华安县铁观音样品中的16种稀土元素(钪 Sc、钇 Y、镧 La、铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb 和镱 Lu)含量, 对数据进行独立样本 t 检验、主成分分析和 Wilk's λ 判别分析, 筛选出4个有效判别指标稀土元素 Y、Pr、Gd、Dy, 建立安溪铁观音和华安铁观音的判别模型, $Y_{(\text{安溪铁观音})}=37.363 Y+1.721 \text{ Pr}-84.449 \text{ Gd}+47.502 \text{ Dy}-3.187$ 、 $Y_{(\text{华安铁观音})}=61.613 Y+3.684 \text{ Pr}-195.506 \text{ Gd}+267.901 \text{ Dy}-9.938$, 产地检验判别率为 92.2%, 交叉检验判别率 92.2%。可见, 稀土元素指纹技术用于判定安溪铁观音和华安铁观音具有较强的可行性。

关键词: 铁观音; 稀土元素; ICP-MS; 判别分析; 分类

文章编号: 1673-9078(2017)4-295-299

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.4.045

Application of Heavy Rare Earth Elements as a Fingerprint in Discriminant Analysis of An'xi Tieguanyin Tea and Hua'an Tieguanyin Tea

YAO Qing-hua, LIN Qiu, YAN Sun-an, SU De-sen, LIN Xiang-xin, FANG Ling

(Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Fuzhou), Ministry of Agriculture, Institute of Quality Standards and Testing Technology, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fujian Key Laboratory of Precision Measurement of for Agriculture, Fuzhou 350003, China)

Abstract: An'xi county and Hua'an county are two adjacent major producing areas of Tieguanyin tea in Fujian province. An'xi Tieguanyin tea and Hua'an Tieguanyin tea have their own characteristics, and it is difficult to distinguish between them and trace the producing area. In order to examine the feasibility of using rare earth elements as a fingerprint to distinguish An'xi Tieguanyin tea and Hua'an Tieguanyin tea, the contents of 16 rare earth elements (scandium, yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, and lutetium) of two types of Tieguanyin tea samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The independent sample t test, principal component analysis and Wilk's λ discriminant analysis were performed on the collected data, four variables (yttrium, praseodymium, gadolinium, and dysprosium) for effective identification were screened out, and discriminant models for An'xi Tieguanyin tea and Hua'an Tieguanyin tea were established: $Y_{(\text{Anxi})}=37.363 Y+1.721 \text{ Pr}-84.449 \text{ Gd}+47.502 \text{ Dy}-3.187$, $Y_{(\text{Hua'an})}=61.613 Y+3.684 \text{ Pr}-195.506 \text{ Gd}+267.901 \text{ Dy}-9.938$, in which the differentiation rates for producing area validation and cross validation were both 92.2%. Therefore, it is feasible to distinguish An'xi Tieguanyin tea from Hua'an Tieguanyin tea by using heavy rare-earth elements as a fingerprint.

Key words: Tieguanyin; rare earth elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; discriminant analysis; classification

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 农业部茶叶质量安全风险评估项目(GJFP201600501-FZ); 福建省属公益类重点项目(2015R1025-2)

作者简介: 姚清华(1985-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事农产品营养与质量安全

通讯作者: 林虬(1963-), 男, 副研究员, 主要从事农产品营养与质量安全

茶叶是全球三大天然饮料之一,其中汉族传统名茶铁观音,属于青茶类,是中国十大名茶之一。铁观音富含茶多酚、维生素、咖啡碱和微量元素等与人体健康密切相关的营养成分^[1]。福建省是铁观音的主要产地,种植区域分布于闽南的安溪县和华安县等。两地铁观音因茶树树龄、地理环境及气候条件等因素的影响,品质各有特色,如安溪铁观音茶园海拔较高、地势陡峭、云雾缭绕、昼夜温差大、余量充沛、土壤腐殖质含量高,年分两季茶采制(春秋);而华安铁观音主要产于华安县仙都镇,海拔较低、气温暖和、生长周期短,一年可采五季茶,含上市早的“明前茶”和晚季节的“冬片茶”。但由于两县市相邻,茶叶外部特征相似,不易进行明确的区分及溯源,给市场管理和消费者造成一定的困扰。

植物体中矿质元素、营养成分与植物品种及生长环境关系密切。通过指纹分析营养成分或特征指标差异已成为判别农产品身份和产地的重要方法之一^[2-4],如杭白菊^[5]、葡萄酒^[6]、大米^[7]和洋葱^[8]。指纹分析技术在茶叶身份判别、产地溯源领域也得到广泛运用,如林昕^[2]和刘宏程等^[9]利用稀土元素建立了不同产地、不同类别普洱茶判别模型;Pilgrim等^[10]利用矿质元素组成特征差异对不同地区乌龙茶进行判别,正确率达97.6%。

稀土元素在自然界中丰度小、性质稳定,植物中稀土元素含量、分布与其生长环境(土壤、大气沉降和叶面肥)密切相关^[11],是理想的产地溯源指标。由于安溪县和华安县茶园土壤性质、管理模式、采摘周期具有明显差异,故通过稀土元素组成特征对两地铁观音进行判别具有较强的可行性。本文采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对安溪县和华安县铁观音样品中的16种稀土元素进行测定,利用主成分分析、判别分析等统计学方法,建立基于稀土元素含量及组成特征的的铁观音识别模型,对其产地进行有效鉴别。

1 材料与方 法



图1 铁观音取样点

Fig.1 Sampling sites of Tieguanyin tea

1.1 原料

铁观音样品来源于福建省安溪县和华安县,两县各51份样品,共102份,取样点分布于安溪县龙涓乡、祥华乡、桃舟乡、感德镇、西坪镇、虎邱镇、大坪乡、魁斗镇、湖头镇、剑斗镇、湖头镇,华安县仙都镇、良村乡、新圩镇、华丰镇,地理位置如图1示。

1.2 仪器与试剂

ICP-MS(XSERIES 2,美国热电公司),稀土元素标准品(中国计量科学研究院),其余试剂均购自国药集团化学有限公司。实验用水均为超纯水。

1.3 试验方法

参照国家标准GB/T 23199-2008《茶叶中稀土元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法》的要求进行样品准备与检测,测定了16种稀土元素,Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。采用国家一级茶叶标准物质GBW 10016进行分析方法的质量控制。每个样品及空白做3份实验以计算其平均值和相对标准偏差(RSD)。

1.4 数据处理方法

样品稀土氧化物总量及各稀土元素含量采用均值±标准差描述,用SPSS 17.0对数据进行独立样本t检验、主成分分析和典则判别分析(逐步判别法)。建立判别方程,并对所建立的判别方程进行自身验证和交叉验证分析,验证判别方程对初始分组的分类结果。

2 结果与讨论

2.1 不同产地铁观音稀土元素含量差异分析

通过对安溪县和华安县铁观音样品中稀土元素进行统计分析,t检验结果(表1)表明:两地铁观音稀土元素氧化物总含量差异极显著($p<0.01$),两县市铁观音样品稀土元素组成有各自特征(图2),华安县铁观音样品中16种稀土元素含量平均值均高于安溪县铁观音,差异水平达到极显著($p<0.01$)。部分稀土元素的标准差偏大,表明同一县市不同乡镇茶园铁观音稀土元素含量差异也比较大。如图1和图2示,两地铁观音稀土元素组成变化幅度大,两地铁观音稀土元素均以Ce含量最高,安溪铁观音稀土元素Eu、Tb、Ho、Er、Tm和Lu含量较低。华安铁观音样品稀土元素平均含量与安溪铁观音样品稀土元素平均含量比值

变化范围: 1.67~11, 其中华安溪铁观音中 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb 和 Lu 含量为安溪铁观音的 3 倍以上。有研究^[5]表明, 土壤特性影响植物矿质元素含量。因此, 推断铁观音样品稀土含量与华安县、安溪县两地茶园土壤密切相关。影响铁观音样品中稀土元素含量的其它因素可能还包括土壤水分条件、制茶工艺、栽培措施和采摘周期: 多数安溪铁观音茶园海拔较高、地势陡峭、云雾缭绕、昼夜温差大、雨量充沛、土壤腐殖质层厚、相对含水量高; 华安溪铁观音茶园海拔较低、气温暖和、生长周期短。安溪铁观音多为轻-中发酵的传统制茶工艺, 华安溪铁观音多为轻发酵。安溪县对农资具有严格的管理制度, 采取农药及肥料准入制度, 农药及肥料的质量安全有严格的保障, 安溪铁观音地理标志使用有严格的规定; 而华安县的农资管理全由市场自主决定, 管理制度尚待完善, 农药及肥料的质量无保障、茶叶溯源性差。上述因素直接影响铁观音茶树对稀土元素的吸收和积累, 造成两地铁观音样品稀土元素含量差异, 初步判定可用于铁观音原产地溯源。

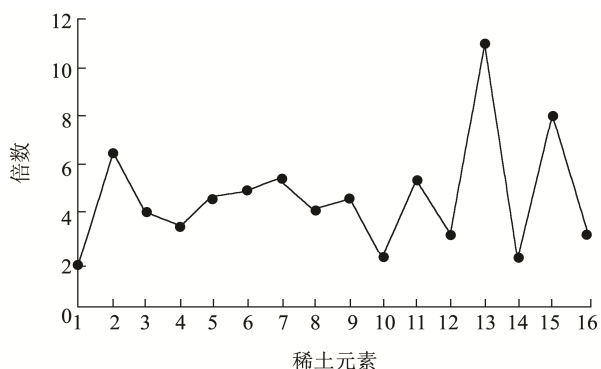


图2 华安溪铁观音/安溪铁观音稀土元素比值变化

Fig.2 The ratio of rare earth element between Hua'an tea sample and Anxi's

表1 不同产地铁观音稀土元素含量

Table 1 Rare earth element concentrations (μg/g) in An'xi and Hua'an Tieguanyin tea samples

稀土元素	安溪县	华安县
钪**	0.12±0.04	0.20±0.09
钇**	0.17±0.12	1.09±0.74
镧**	0.20±0.16	0.79±0.58
铈**	0.54±0.22	1.80±1.14
铈**	0.04±0.03	0.18±0.12
铈**	0.15±0.11	0.73±0.46
钐**	0.03±0.02	0.16±0.10
铈**	0.01±0.01	0.04±0.03
钇**	0.04±0.03	0.18±0.11
铈**	0.01±0.01	0.02±0.02

镱**	0.03±0.02	0.16±0.11
铈**	0.01±0.01	0.03±0.02
铈**	0.01±0.01	0.11±0.08
铈**	0.01±0.01	0.02±0.02
铈**	0.02±0.02	0.16±0.13
铈**	0.01±0.01	0.03±0.02

注: 表格中的数值用平均值±标准偏差表示, **表示极显著性差异 ($p < 0.01$)。

2.2 不同产地铁观音稀土元素的主成分分析

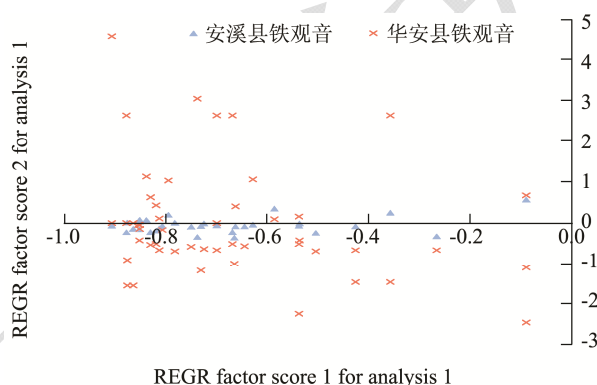


图3 第1、2主成分得分图

Fig.3 Scatter plot of PC1 and PC2

表2 前两个主成分中各变量的特征向量及累计方差贡献率

Table 2 The eigenvectors and cumulative contribution of variance of the first two principal components

稀土元素	主成分	
	1	2
钪*	0.510	-0.354
钇*	0.980	-0.086
镧*	0.834	0.514
铈*	0.661	0.635
铈*	0.940	0.306
铈*	0.962	0.249
钐*	0.990	0.074
铈*	0.951	0.034
钇*	0.985	0.109
铈*	0.991	-0.045
镱*	0.987	-0.130
钇*	0.981	-0.155
铈*	0.971	-0.184
铈*	0.955	-0.255
铈*	0.938	-0.310
铈*	0.937	-0.304
方差贡献率/%	84.660	8.159
累计贡献率	84.660	92.818

主成分分析是研究用综合指标或因素来代表众多指标或因素,不受主观因素影响,可最大限度保留原样本所含的原始信息,各主成分彼此相互独立,又能综合反映原样本的大部分信息。

对安溪县和华安县铁观音样品的 16 种稀土元素进行主成分分析,结果如表 2 示。前 2 个主成分的方差贡献率分别为 84.660%和 8.159%,方差累积贡献率为 92.818%,表明 2 个主成分能解释两地铁观音间 92.818%的差异性,较大程度上保留了原始数据所带有的信息。从主成分的特征向量可看出,第 1 主成分涵盖了 16 种稀土元素,基本可以表征所涉及的稀土元素信息。第 2 主成分对样本信息的综合反映能力较低。利用第 1、2 主成分的标准化合分值作 X 轴与 Y 轴,作样品分布图(图 3),结果表明,安溪铁观音和华安铁观音相距较远,已明显区分,其中安溪县铁观音样品分布比较集中,华安县铁观音样品分布相对离散,仅有少量样品信息重叠。分析认为,这可能与两县市部分地缘毗邻的茶园土壤性质相似有关,如华安县的重点产茶乡镇新圩镇、良村乡、仙都镇在地缘上与安溪县的龙涓乡、祥华乡相邻。

2.3 安溪铁观音和华安铁观音中稀土元素的判别分析

表 3 安溪铁观音和华安铁观音产地判别分析结果

Table 3 Classification with discriminant analysis of Tieguanyin samples from An'xi and Hua'an

		归属地	判属类别		正确分类
			安溪铁观音	华安铁观音	
回代	计数	安溪铁观音	51	0	94
		华安铁观音	8	43	
检验	比例/%	安溪铁观音	100.0	0	92.2
		华安铁观音	15.7	84.3	
交叉验证	计数	安溪铁观音	51	0	94
		华安铁观音	8	43	
	比例/%	安溪铁观音	100.0	0	92.2
		华安铁观音	15.7	84.3	

通过对安溪县铁观音样品和华安县铁观音样品中 16 种稀土元素指标的独立性 t 检验及主成分分析结果可以看出,利用稀土元素指纹分析技术对安溪铁观音和华安铁观音进行判别是可行的。Fisher 判别分析是一种有监督的特征提取,能有效融合样本的类别信息,按照分类能力提取特征,突出数据压缩能力。因此,为进一步了解稀土元素对两地铁观音判别的影响,利

用 Fisher 线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)对数据进行判别分析,按统计量 Wilk's λ 最小值原则选择变量,对变量进行逐步判别分析,筛选出判别能力强的变量,建立最优判别模型,并利用交叉验证法(留一法)对判别模型的可靠性进行验证。

通过对安溪县铁观音和华安县铁观音进行 Fisher,线性判别分析,筛选出贡献率大的 4 个有效判别指标 Y、Pr、Gd 和 Dy,建立安溪铁观音和华安铁观音的判别模型: $Y_{(安溪铁观音)}=37.363Y+1.721Pr-84.449Gd+47.502Dy-3.187$ 、 $Y_{(华安铁观音)}=61.613Y+3.684Pr-195.506Gd+267.901Dy-9.938$ 。对判别函数的统计学意义进行检验,两类之间判别效果的多元显著性检验结果 Wilk's $\lambda=0.394$, $p<0.0001$,表明判别函数的判别效果具有极显著的意义。利用模型对铁观音进行产地判别,51 个安溪铁观音样品都被正确判别,判别正确率 100%;8 个华安铁观音样品被错误预测到安溪铁观音组,判别正确率 84.3%;利用铁观音产地判别模型对样品进行判别,结合“留一法”对样品进行回代检验和交叉检验分析,产地检验判别率为 92.2%,交叉检验判别率 92.2%(表 3),实现对铁观音产地进行快速简便的分类。可见,利用 Y、Pr、Gd 和 Dy 4 种元素指标对安溪铁观音和华安铁观音的产地判别效果较好。

3 结论

基于多元素指纹技术的农产品产地鉴别研究已在多种农产品中得到广泛应用。稀土元素在自然界中丰度小、性质稳定,是理想的产地溯源指标。植物农产品中稀土元素主要来源于土壤、叶面肥,其含量与组成特征与栽培土壤、管理模式、采摘周期等密切相关。研究表明,安溪铁观音和华安铁观音中稀土含量与组成特征存在明显差异($p<0.01$),利用主成分分析和 Wilk's λ 判别分析,建立基于稀土元素 Y、Pr、Gd 和 Dy 的两地铁观音判别模型,产地检验判别率为 92.2%,交叉检验判别率 92.2%,实现快速简便的分类及产地溯源。可见,稀土元素指纹技术用于判定安溪铁观音和华安铁观音具有较强的可行性,是铁观音原产地溯源的有效指标。

参考文献

[1] 刘秋彬.论铁观音茶的养生保健功能[J].福建农业,2014, 5:78
LIU Qiu-bin. The health preservation and health functions of tieguanyin [J]. Agriculture of Fujian, 2014, 5: 78
[2] 林昕,黎其万,和丽忠,等.基于稀土元素指纹分析判别普洱

- 古树茶和台地茶的研究[J].现代食品科技,2013,29(12): 2921-2925
- LIN Xin, LI Qi-wan, HE Li-zhong, et al. Application of heavy rare element fingerprints in discrimination of pu'er old plant tea and tableland tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 2921-2893
- [3] P P Coetzee, F P Van Jaarsveld, F Vanhaecke. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting [J]. Food Chemistry, 2014, 164: 485-492
- [4] Coetzee P, Steffens F, Eiselen R, et al. Multi-element analysis of south african wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(13): 5060-5066
- [5] 张龙,曲爱丽,蒋晗,等.基于矿质元素检测的杭白菊原产地溯源技术研究[J].核农学报,2013,27(10):1553-1559
- ZHANG Long, QU Ai-li, JIANG Han, et al. Discriminant the geographical origin of hangzhou white chrysanthemum based on mineral elements [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, 27(10): 1553-1559
- [6] González A, Llorens A, Gervera M L, et al. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia [J]. Food Chemistry, 2009, 112: 26-34
- [7] Li Gang, Luis Nunes, Wang Yi-jie, et al. Profiling the ionome of rice and its use in discriminating geographical origins at the regional scale, China original research article [J]. Environment Sciences, 2013, 25(1): 144-154
- [8] Furia E, Naccarato A, Sindona G, et al. Multielement fingerprinting as a tool in origin authentication of PGI food products: Tropea red onion. J. Agriculture [J]. Food Chemistry, 2011, 59: 8450-8457
- [9] 刘宏程,林昕,和丽钟,等.基于稀土元素含量的普洱茶产地识别研究[J].茶叶科学,2014,34(5):451-457
- LIU Hong-cheng, LIN Xin, HE Li-zhong, et al. The discrimination of pu'er tea according to region of origin using the content of heavy rare-earth elements [J]. Journal of Tea Science, 2014, 34(5): 451-457
- [10] Pilgrim TS, Watling R, Grice K. 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
- [11] 傅海霞,郝伟,李焯.基于稀土元素判别茶叶原产地的研究进展[J].昆明学院学报,2015,37(6):49-51
- FU Hai-xia, HAO Wei, LI Ye. Research progress of distinguishing tea origin based on rare earth elements [J]. Journal of Kunming University, 2015, 37(6): 49-51