

基于稀土元素指纹分析判别普洱古树茶和台地茶的研究

林昕, 黎其万, 和丽忠, 兰珊珊, 林涛, 刘宏程

(农业部农产品质量安全风险评估实验室(昆明), 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 云南昆明 650223)

摘要: 普洱茶根据不同来源分为古树茶和台地茶。古树茶被认为是一种有别于台地茶的茶, 具有特殊的香气和品质。本研究为探讨基于稀土元素指纹对普洱茶不同来源判别的有效性, 找寻表征判别特性的元素指标, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-MS)测定云南省西双版纳州代表性普洱茶古树茶和台地茶中的 15 种稀土元素 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Er、Tm、Yb、Lu 和 Sc) 含量, 对数据进行方差分析、主成分分析和判别分析, 筛选出 4 个有效判别指标 La、Ce、Eu 和 Sc, 分别建立普洱茶古树茶和台地茶的判别模型, 产地检验判别率为 94.4%, 交叉检验判别率 83.3%; 身份判别检验率为 100%, 交叉检验判别率 91.65%。利用不同来源的普洱茶稀土含量差异, 结合稀土元素指纹技术判别普洱古树茶和台地茶的分类方法是可行性的。

关键词: 普洱茶; 古树茶; 台地茶; ICP-MS; 稀土元素; 分类; 判别分析

文章编号: 1673-9078(2013)12-2921-2925

Application of Heavy Rare Earth Element Fingerprints in Discrimination of Pu 'er Old Plant Tea and Tableland Tea

LIN Xin, LI Qi-wan, HE Li-zhong, LAN Shan-shan, LIN Tao, LIU Hong-cheng

(Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Kunming), Ministry of Agriculture, Institute of Quality Standards and Testing Technology, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650223, China)

Abstract: Pu 'er teas are divided into old plant tea and tableland tea according to their origins. Old plant tea has a unique aroma and quality distinctive from tableland tea. The preliminary investigation was carried out to examine the feasibility of rare earth elements in identifying old plant tea and tableland tea. The samples of the two kinds of teas were selected from Xishuangbanna state of Yunan province, and the contents of 15 rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Tm, Yb, Lu and Sc) from these Pu 'er teas were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The analysis of variance (ANOVA), principal component analysis (PCA) and discriminant analysis (DA) showed that the discrimination models were established by four key variables (La, Ce, Eu and Sc), in which 100% classification validation for both teas and 88.9% cross validation for plant tea and 94.4% for tableland tea. It is feasible to classification of old plant tea and tableland tea by using pattern recognition technique combining with heavy rare-earth element fingerprints.

Key words: Pu 'er tea; old plant tea; tableland tea; ICP-MS; heavy rare earth; classification; discrimination analysis

普洱茶是以云南地理标志保护范围内的大叶种的晒青茶为原料, 并在地理标志保护范围内采用特定的加工工艺制成, 具有独特品质特征的茶叶^[1]。素以“降血脂、降血糖、减肥”等独特功效享誉海内外。知名的普洱茶如老班章、千家寨等都是由树龄达百年以上的古树茶加工而成, 属于高端茶。低端普洱茶的原料多来源于台地茶园, 台地茶园是人工选育品种, 通常

收稿日期: 2013-07-25

基金项目: 公益性(农业)行业专项(S212103046)

作者简介: 林昕, 男, 硕士, 实习研究员, 主要从事农产品品质与安全研究

通讯作者: 刘宏程, 男, 博士, 研究员, 主要从事农产品品质与安全研究

连片种植和产量高, 需要人为施肥、打药等特点^[2], 如图 1。由于普洱茶特殊的加工工艺, 从外部特征上很难区分普洱古树茶和台地茶, 市场上普遍存在台地茶冒充古树茶, 极大地损害了消费者的利益。严重损害消费者利益, 不利于产业的发展。

利用矿物元素指纹分析技术进行食品身份判别研究现已成为一种判别食品身份和产地的重要方法^[3-5], 如咖啡^[6]、南瓜种子油^[7]和大米^[8]。而在茶叶产地鉴别中也得到了广泛运用, 如: 康海宁等^[9]成功利用矿质元素的测定数据对江西、云南、广东和福建 4 个地区茶叶的产地和品种进行了判别; 李清光等^[10]通过

ICP-MS 测定茶叶中 16 种矿质元素建立了四川、浙江、福建、安徽和广东 5 个地区产地判别模型, 正确率达到了 91.67%。龚自明等^[11]对湖北四大产茶区茶叶中 9 种矿质元素测定, 基于 K、Ca、Mg、Mn、Fe 和 Mo 5 种元素建立了判别模型, 正确率为 100%。Pilgrim 等^[12]基于矿质元素对亚洲不同地区的乌龙茶进行判别, 正确率为 97.6%。



图 1 古树普洱茶和台地茶

Fig.1 Pu'er old plant tea and tableland tea

因此, 利用茶树对矿质元素富集的差异性, 通过数据挖掘, 建立高识别率的茶叶种类和产地识别模型, 进行茶叶的茶叶种类和产地识别是可行的。稀土元素是周期表中 IIIB 族钪和镧系元素的总称, 在植物体内相对稳定。宁蓬勃等^[13]人对云南不同地区普洱茶中的稀土元素含量进行了研究, 结果表明: 不同地区云南普洱茶中的稀土元素含量存在差异。而这种差异为基于矿质元素判别茶叶种类和产地提供了可能。由于古树普洱茶和台地普洱茶的生长存在环境差异性, 该差异性可作为产地溯源的技术手段, 结合主成分分析、判别分析等数学统计分析, 建立基于稀土元素含量判别茶叶分类的识别模型, 从技术手段对古树茶和台地茶的种类与产地进行有效鉴别。

1 材料与方法

1.1 原料

茶样鲜叶原料以 1 芽 2 叶为主, 来源于云南省普洱茶主产区西双版纳州的南糯山多依寨、南糯山石头新寨和勐海县竹林寨 3 个地点的台地茶 (21 个) 和古树茶样品 (18 个), 采集时间 2013 年 4 月。采集到鲜叶, 微波炉杀青, 恒温烘 4 h 至足干。

1.2 仪器与试剂

ELAN9000DRC-e 型电感耦合等离子体质谱 (美国珀金埃尔默仪器公司)。浓硝酸、高氯酸为优级纯 (国药集团化学试剂有限公司)。标准品为镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm) 单元素标准溶液 (中国计量科学研究院), 浓度为 1 mg/mL。

1.3 样品检测方法

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及检测, 测定了其中 15 种稀土元素, 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)、镱 (Lu)、钪 (Sc) 和钇 (Y)。

1.4 数据处理方法

用 SPSS 18.0 软件对数据进行方差分析 (Duncan 多重比较分析)、主成分分析和判别分析 (逐步判别分析)。

2 结果与讨论

2.1 古树茶和台地茶中的稀土元素含量差异分析

通过对样品中 15 种稀土元素多重比较分析, 结果 (表 1) 表明: 同一地点的大树茶和台地茶中稀土元素含量存在差异, 南糯山多依寨采样点的茶叶中除了稀土元素 Dy 是古树茶大于台地茶外, 茶叶中其他 14 种稀土元素含量都是台地茶大于古树茶, 其中稀土元素 Ce、Sc 的含量存在显著差异; 可能是同一区域, 南糯山石头新寨采样点古树茶和台地茶的稀土元素差异规律与南糯山多依寨相同, 其中稀土元素 Ce、Eu、Sc 存在显著差异; 勐海县竹林寨采样点古树茶和台地茶的稀土元素含量与前 2 个采样点不同, 其中古树茶中 La、Nd、Dy、Tm 4 种元素含量大于台地茶, 其他 11 种元素含量是古树茶小于台地茶, 其中稀土元素 Ce 在勐海县竹林寨的大树茶和台地茶中存在显著差异。

多重比较的结果表明了不同地点间古树茶和台地茶对于稀土元素的富集存在差异, 大致有两个现象, 1) 不同采样点间的茶叶, 无论是古树茶还是台地茶, 稀土元素都存在显著差异。如 La 元素, 南糯山多依寨古树茶和台地茶中的 La 含量与南糯山石头新寨古树茶和台地茶中的 La 含量存在显著差异。2) 而某些稀土元素只是在古树茶中存在显著差异, 而在台地茶中不存在显著差异, 如 Pr 元素, 南糯山多依寨古树茶 Pr 含量与南糯山石头新寨古树茶 Pr 含量存在显著差

异。此外,某些稀土元素的标准偏差偏大,说明这些元素在同组茶叶中存在显著差异。

表1 古树茶和台地茶中的稀土元素含量 (ng/g)

Table 1 The element concentrations (ng/g) in the tea samples between old plant tea and tableland tea

稀土元素	南糯山多依寨		南糯山石头新寨		勐海县竹林寨	
	古树茶	台地茶	古树茶	台地茶	古树茶	台地茶
La	114.52±46.42 ^a	122.42±26.05 ^a	176.12±22.37 ^b	180.55±46.01 ^b	163.51±15.36 ^{ab}	161.26±6.47 ^{ab}
Ce	185.72±36.49 ^b	253.12±30.34 ^c	162.28±24.80 ^{ab}	249.78±37.05 ^c	139.40±19.81 ^a	188.49±26.70 ^b
Pr	17.38±6.89 ^a	19.45±4.30 ^{ab}	25.79±5.67 ^b	27.57±7.50 ^b	22.70±2.10 ^{ab}	22.58±1.91 ^{ab}
Nd	68.89±23.06 ^a	77.38±18.47 ^{ab}	100.97±18.96 ^b	103.07±18.72 ^b	90.05±8.35 ^{ab}	87.20±6.14 ^{ab}
Sm	8.84±3.82 ^a	11.63±3.41 ^{ab}	13.90±4.45 ^b	15.22±2.37 ^b	11.91±0.48 ^{ab}	12.08±1.26 ^{ab}
Eu	9.50±3.70 ^a	13.57±1.53 ^a	14.39±2.22 ^a	22.45±6.55 ^b	10.83±0.94 ^a	12.04±1.35 ^a
Gd	34.00±4.32 ^{ab}	35.53±3.60 ^a	40.05±5.23 ^b	41.72±3.30 ^c	36.52±1.80 ^{abc}	36.72±0.70 ^{abc}
Tb	7.35±0.73 ^a	7.310±0.57 ^a	8.30±0.97 ^b	8.24±0.38 ^{ab}	7.58±0.36 ^{ab}	7.61±0.09 ^{ab}
Dy	4.34±2.74 ^a	4.21±2.26 ^a	8.64±5.32 ^b	7.82±0.79 ^{ab}	4.47±0.46 ^a	4.20±0.72 ^a
Y	95.51±29.40 ^a	107.10±21.98 ^{abc}	134.78±41.09 ^{bc}	142.95±14.22 ^c	101.52±8.38 ^{ab}	116.45±4.56 ^{abc}
Er	15.47±2.70 ^a	26.13±7.93 ^{ab}	20.03±3.69 ^b	24.69±3.04 ^{ab}	17.68±3.45 ^{ab}	26.52±3.91 ^a
Tm	1.24±0.28 ^a	1.48±0.33 ^{ab}	2.02±0.76 ^b	1.69±0.18 ^{ab}	1.53±0.02 ^{ab}	1.33±0.12 ^a
Yb	9.72±2.28 ^a	10.45±3.21 ^a	15.23±5.34 ^b	13.20±1.45 ^{ab}	10.08±0.91 ^a	9.62±0.45 ^a
Lu	1.59±0.30 ^a	1.96±0.31 ^{ab}	2.55±0.99 ^b	2.58±0.18 ^b	1.80±0.24 ^a	1.98±0.17 ^{ab}
Sc	305.08±18.98 ^a	370.92±52.37 ^b	247.01±16.39 ^a	385.98±74.62 ^b	278.82±52.20 ^{ab}	396.16±37.10 ^b

注:表格中的数值用平均值±标准偏差表示,不同小写字母表示显著性差异 (P<0.05)。

2.2 古树茶和台地茶中稀土元素的主成分分析

表2 前3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 three principal components

稀土元素	主成分		
	1	2	3
La	0.881	-0.062	-0.355
Ce	0.309	0.792	-0.196
Pr	0.923	-0.033	-0.328
Nd	0.939	-0.076	-0.253
Sm	0.917	0.045	-0.178
Eu	0.776	0.365	-0.374
Gd	0.972	0.030	-0.084
Tb	0.911	-0.152	0.081
Dy	0.885	-0.257	0.221
Y	0.980	0.026	0.048
Er	0.254	0.776	0.375
Tm	0.822	-0.174	0.420
Yb	0.788	-0.166	0.513
Lu	0.915	0.052	0.329
Sc	-0.080	0.876	0.192
方差贡献率%	65.134	15.291	8.653
累计贡献率%	65.134	80.425	89.078

主成分分析是通过适当的数学变换,最大限度地保留原样本集所含原始信息,使新变量成为原变量的线性组合,并寻求主成分来研究样本的一种方法。可以简洁直观表达样本集所含的信息。目前,已在农产品溯源技术中广泛运用。

对样品中的 15 种元素进行主成分分析,结果表明:前三个主成分的累积方差贡献率为 89.078%。从主成分的特征向量中可以看出,第 1 主成分包含了 12 种元素,分别是: La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Tm、Yb 和 Lu; 第 2 主成分包含了 3 种元素,分别是: Ce、Er 和 Sc; 第 3 主成分对各元素信息的综合能力反映均较低,如表 2 所示。

利用第 1、2 主成分的标准化得分作图(图 2)。从图中可以看出,样品中古树茶样品和台地茶样品已被正确区分开。但不同产地的古树茶样品彼此间存在有交叉现象,但是大部分都正确分开了;而台地茶样品在图中分布结果也类似。且图中样品的分布区域与元素含量差异分析的规律一致。通过第 1、2 主成分主成分分析,将本次测定中的 15 种元素所含的信息通过综合的方式更直观地表现出来,使得古树茶和台地茶被简单、直观地区别开来。

2.3 古树茶和台地茶中稀土元素的判别分析

通过对古树茶样品和台地茶样品中 15 种稀土元

素指标的方差分析、主成分分析结果中可以看出,利用稀土元素指纹分析技术对大树茶和台地茶进行判别是可行的。为进一步了解 15 种稀土元素对古树茶台地茶判别的影响,利用 Fisher 线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA) 对数据进行判别分析,建立判别模型。同时通过交叉验证法 (留一法) 对判别模型的可靠性进行验证。

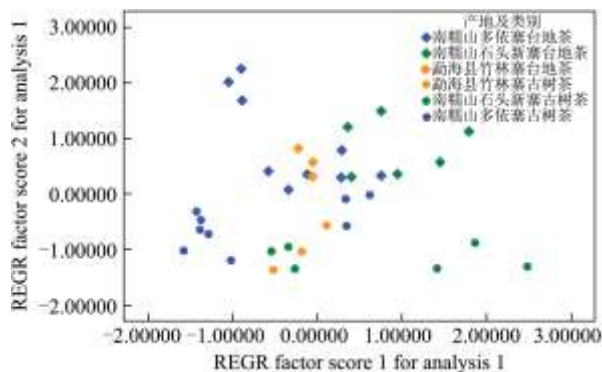


图2 第1、2主成分得分图

Fig.2 Scatter plot of PC1, PC2

通过对 15 种稀土元素进行逐步判别分析,筛选出对地域判别有效的变量,剔除不必要的干扰变量,建立包含 La、Ce、Eu 和 Sc 4 种元素的判别模型。

茶叶产地判别模型如下:

$$Y_{(南糯山多依寨台地茶)} = -0.009 La + 0.242Ce + 0.227 Eu + 0.195 Sc - 70.774$$

$$Y_{(南糯山多依寨古树茶)} = 0.113 La + 0.176 Ce - 0.72Eu + 0.159Sc$$

$$-45.519$$

$$Y_{(南糯山石头新寨台地茶)} = -0.064La + 0.102Ce + 2.649 Eu + 0.239Sc - 84.657$$

$$Y_{(南糯山石头新寨古树茶)} = 0.185La + 0.07Ce - 0.31Eu + 0.152Sc - 40.284$$

$$Y_{(勐海县竹林寨台地茶)} = 0.204 La + 0.121Ce - 0.719Eu + 0.22 Sc - 68.779$$

$$Y_{(勐海县竹林寨古树茶)} = 0.254La + 0.065Ce - 1.123Eu + 0.161 Sc - 43.496$$

利用茶叶产地判别模型对样品归类,并结合“留一法”对样品进行回代检验和交叉检验分析,回代检验判别率为94.4%,交叉检验判别率为83.3% (表3)。

以前 2 个判别函数的得分作图 (图 3)。由图 3 可见,南糯山多依寨的古树茶被错判为台地茶样品,而其他古树茶和台地茶分布于不同的空间,说明基于茶叶中稀土元素含量差异对古树茶和台地茶身份的产地的判别效果良好,是一种用于判别古树茶和台地茶身份和产地的有效方法。

基于 La、Ce、Eu 和 Sc 4 种元素建立茶叶身份判别模型如下:

$$Y_{(台地茶)} = 0.189 La + 0.186Ce - 0.773 Eu + 0.202 Sc - 69.11$$

$$Y_{(古树茶)} = 0.211 La + 0.151Ce - 1.165 Eu + 0.152 Sc - 43.44$$

回代检验判别率为100%,交叉检验判别率为91.65% (表4)。

表3 古树茶和台地茶身份产地判别分析结果

Table 3 Classification with discriminant analysis of puer tea samples from different regions

		判属类别						合计
		ND	SD	MD	MG	SG	NG	
回代 检验 计数	ND	8			1			9
	SD		6					6
	MD			3				3
	MG					3		3
	SG						6	6
	NG				1			8
			88.9%	100.0%	100%	100.0%	100.0%	88.9%
交叉 验证 计数	ND	8			1			9
	SD	2	4					6
	MD				2			1
	MG					2	1	3
	SG						6	6
	NG				1			8
			88.9%	66.7%	66.7%	66.7%	33.3%	88.9%

注: ND-南糯山多依寨台地茶; SD-南糯山石头新寨台地茶; MD-勐海县竹林寨台地茶; MG-勐海县竹林寨古树茶; SG-南糯山石头新寨古树茶; NG-南糯山多依寨古树茶。

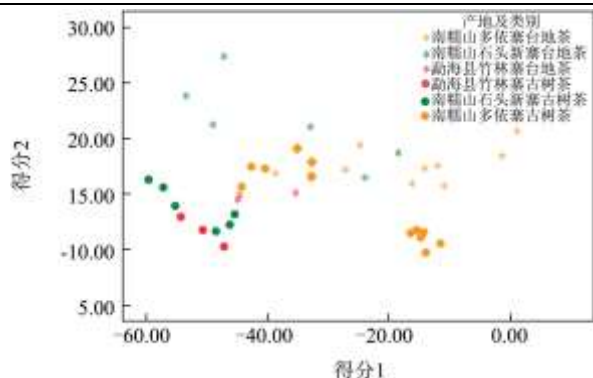


图3 古树茶和台地茶样品的前2个判别函数得分图

Fig.3 Scatter plot of discriminant scores from function 1, 2

表4 古树茶和台地茶身份判别分析结果

Table 4 Classification with discriminant analysis of Pu'er tea samples from different identities

		判属类别		合计
		台地茶	古树茶	
回代 检验	计数	台地茶	18	18
		古树茶	18	18
		100%	100%	100%
交叉 验证	计数	台地茶	17	18
		古树茶	2	18
		94.4%	88.9%	91.65%

3 结论

3.1 目前利用农产品中矿质元素组成的差异性进行农村品身份和产地的追溯已广泛应用于谷物、茶叶、葡萄酒等产品中。但是矿质元素组成不是一成不变的，地域中的矿质元素组成除了受到土壤类型、成土母质、气候和降水条件等自然因素影响外，还受诸如施肥、农药、环境污染等人为因素的影响，利用常量矿质元素组成差异对农产品身份和产地判别容易出现误判。因此基于超痕量稀土元素进行农产品身份和产地判别可以降低误判率。因为稀土元在自然界中丰度小，性质稳定，是产地溯源的理想元素。

3.2 研究表明，古树普洱茶和台地茶中稀土元素含量存在差异，某些元素如：La、Ce、Eu 和 Sc 元素存在显著差异，通过主成分分析和判别分析，检验判别率为 94.4%，交叉检验判别率为 83.3%，检验判别率为 100%，交叉检验判别率为 91.65%。

3.3 因此，基于稀土元素含量差异性判别普洱茶古树茶和台地茶产地和身份的方法是可行的，但研究范围较窄，可扩大采样范围和采样量，并通过连续多年的收集样品分析，建立普洱茶的稀土元素数据库，提供标准化的判别模式。

参考文献

[1] 《地理标志产品普洱茶》(GB/T 22111-2008) [S]
Product of geographical indication- Pu 'er tea (GB/T 22111-2008) [S]

[2] 陈继伟,梁名志,王立波,等.古茶园与台地茶园鲜叶常量成分及成茶品质比较研究[J].中国农学通报,2011,27(4):339-344
Chen Jiwei, Liang Mingzhi, Wang Libo, et al. Comparison of Old Plant Tea and Tableland Tea on Convention Components of Fresh Leaf and Tea Quality [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(4): 339-344

[3] 曾楚锋,张丽芬,徐娟娣,等.农产品产地溯源技术研究进展[J].食品工业科技,2013,6:367-371
Zeng Chufeng, Zhang Lifen, Xu Juandi, et al. Research progress in traceability technology about geographical origin of agricultural products [J]. Science and Technology of Food industry, 2013, 6: 367-371

[4] 张龙.植源性农产品溯源以及鉴别技术研究[D].浙江大学, 2012
Zhang long. The trace and authentication technologies on plant derived agricultural products [D]. Zhejiang University, 2012

[5] 魏益民,郭波莉,魏帅,等.食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J].中国农业科学,2012,24: 5073-5081
Wei Yimin, Guo Boli, Wei Shuai, et al. Research Pathway and the Application Principle of Food Tracing Technology [J].Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 24:5073-5081

[6] Jenna L, Valentin R. John Watling. Provenance establishment of coffee using solution ICP-MS and ICP-AES [J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 98-104

[7] Donata Bandoniene, Daniela Zettl, Thomas Meisel, et al. Suitability of elemental fingerprinting for assessing the geographic origin of pumpkin (Cucurbita pepo var. styriaca) seed oil [J]. Food Chemistry, 2013, 136: 1533-1542

[8] 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]. Environmental Sciences, 2013, 25(1): 144-154

[9] 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
Kang Haining, Yang Miaofeng, Chen Bo, et al. Trace element determination in teas and discrimination analysis for teas [J] Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(1): 22-26

[10] 李清光,李晓钟,钟芳.基于矿质元素含量和支持向量机的茶叶鉴别分析[J].江苏大学学报(自然科学版),2011,32(6): 636-641
Li Qingguan, Li Xiaozhong, Zhong fang. Identification of tea

- based on mineral content and support vector machines [J] Jiangsu University (Natural Science Edition), 2011, 32(6): 636-641
- [11] 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,2012,4:429-433
Gong Zi ming, Wang Xue ping, GAO Shi wei, et al. Determination of Geographical Origin of Green Teas Using Mineral Element Content [J]. Sichuan Agricultural University, 2012, 4: 429-433
- [12] 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
- [13] Ning Pengbo, Gong Chunmei, Zhang Yanming, et al. La, Ce, Pr, Nd and Sm concentrations in Pu'er tea of Yunnan, China [J]. Rare Earths, 2010, 28(4): 636-640

现代食品科技