

文章编号: 0254 - 5357(2006)01 - 0022 - 05

利用矿质元素的测定数据判别茶叶的产地和品种

康海宁¹, 杨妙峰¹, 陈波¹, 韩超¹, 王凌², 王小如^{1,3*}

(1 厦门大学化学化工学院化学系现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2 中国海洋大学海洋环境学院, 山东 青岛 266003;

3 国家海洋局第一海洋研究所现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 应用微波消解处理样品, 电感耦合等离子体质谱法测定, 考察了不同产地、不同种类的 29 种茶叶中的 Mg Al P, Ca Cr Mn, Fe Co, Ni Cu, Zn Sr 和 Pb 共 13 种元素的含量。原始数据经过标准化处理后, 结合聚类分析和主成分分析, 对来自江西、云南、广东和福建四个地区的茶叶进行了产地判别。对不同种类的茶叶 (红茶、绿茶、乌龙茶、黑茶) 也进行了区分, 结果令人满意。茶叶中矿质元素的含量可做为茶叶产地判别的测量指标之一。

关键词: 茶叶; 电感耦合等离子体质谱法; 矿质元素; 聚类分析; 主成分分析

中图分类号: O657.63 O213.065 **文献标识码:** A

Trace Element Determination in Teas and Discrimination Analysis for Teas

KANG Hai ning¹, YANG Miao-feng¹, CHEN Bo¹, HAN Chao¹, WANG Ling², WANG Xiao-ni^{1,3*}

(1. Department of Chemistry College of Chemistry and Chemical Engineering Xiamen University Xiamen 361005 China; 2 College of Physical and Environmental Oceanography Ocean University of China Qingdao 266003 China; 3 Qingdao Key Lab of Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines The First Institute Oceanography, SOA Qingdao 266061, China)

Abstract The content of mineral elements in 29 tea samples from different areas (Jiangxi Yunnan Guangdong and Fujian), including green black oolong and dark tea were analyzed. Mg Al P, Ca Cr Mn, Fe Co, Ni Cu, Zn Sr, Pb were determined by ICP-MS after digesting by microwave digestion oven. Cluster analysis and principal component analysis (PCA) were applied to differentiate the tea varieties and their geographical origin. The classification performance was fair for these two methods. The content of the mineral elements in teas were good chemical descriptors for differentiating their geographical origins.

Key words tea; inductively coupled plasma mass spectrometry; mineral element; cluster analysis; principal component analysis

茶叶是全球三大天然饮料之一, 具有药理和保健功能。根据加工工艺的不同, 茶叶可以分为六大类: 绿茶、乌龙茶、红茶、白茶、黑茶、黄茶。长期以

来, 在农业科学、分析化学、生态环境及营养卫生学等方面, 均对茶叶进行了广泛的研究。茶叶中除含有茶多酚、咖啡碱、维生素等有机成分外, 还富含多

收稿日期: 2005 09 17; 修订日期: 2005 12 24

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (Q2004B02)

作者简介: 康海宁 (1983 -), 女, 江西遂川人, 硕士, 分析化学专业。Email: hnkang1105@sina.com

通讯作者: 王小如, 女, 教授, 博士生导师。Email: m2ep@fio.org.cn

种微量元素, 包括人体必需元素如锌、硒、锰等和有碍健康的元素如铅、砷、镉等, 这些元素与人体健康有着重要的关系。因此, 茶叶中微量元素的含量是研究茶叶的重要内容之一。准确测定茶叶中微量元素的含量对于评价茶叶质量及进一步了解茶叶的功效均有重要的意义^[1]。植物体中矿质元素的含量与它的生长环境密切相关, 如水、大气或土壤。植物主要从土壤中吸收矿质元素, 来源于不同产地的茶叶在矿质元素的含量上存在差异, 因此, 矿质元素的含量是区分茶叶产地的重要指标。另外, 不同类型的茶叶由于加工工艺不同, 其中的元素含量也会发生一定的变化。国外对于采用微量元素含量做为茶叶产地判别指标的研究工作已有报道^[2-5], 但国内还是鲜有报道。本文采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对来自不同产地、不同种类的 29 种茶叶中的 Mg、Al、P、Ca、Mn 等 13 种元素进行了同时测定, 并采用聚类分析、主成分分析这两种模式识别方法对茶叶的产地和种类进行了判别。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP ICP-MS 4500 电感耦合等离子体质谱仪 (美国安捷伦公司); MK-II 光纤压力自控密闭微波消解系统 (上海新仪微波化学科技有限公司); Milli-Q 50 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

HNO₃ (分析纯); 实验用水均为超纯水。

1.2 样品和标准物质

共选取了 29 个茶叶样品进行研究, 其中 7 个武夷岩茶样品由福建武夷山茶业基地提供, 其余茶叶样品均在茶叶直销店中购得。29 个样品包括 4 个绿茶、3 个黑茶、1 个红茶以及 21 个乌龙茶, 分别来自江西、云南、广东和福建。有关茶叶样品具体信息列于表 1。

本工作采用国家一级茶叶标准物质 GBW 07605 进行分析方法的质量控制。

1.3 样品的处理

准确称取 60 °C 烘干、碾碎 (粒度小于 0.25 mm, 过 60 目筛) 的茶叶样品 0.1500 g 于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL HNO₃, 预消解过夜, 次日于微波消解炉中消解 5 min (压力为 1.5 MPa), 冷却后取出, 消解后溶液澄清透明, 用超纯水定容至 50 mL 容量瓶中。每个样品及空白样品平行做 3 份实验以计算其平均值和相对标准偏差 (RSD)。

1.4 仪器工作参数

ICP-MS 仪器工作参数列于表 2。

表 1 茶叶样品^①

Table 1 Analyzed tea samples

样品编号	茶叶名称	产地	样品编号	茶叶名称	产地
1G	庐山云雾茶	江西九江	16O	铁观音	福建安溪祥华
2G	庐山云雾茶	江西九江	17O	铁观音	福建安溪祥华
3G	狗牯脑	江西遂川	18O	铁观音	福建安溪感德
4G	老仙茶精品	江西遂川	19O	铁观音	福建安溪感德
5D	二级普洱茶	云南昆明	20O	武夷岩茶	福建武夷山
6D	一级普洱茶	云南昆明	21O	武夷岩茶	福建武夷山
7D	特级普洱茶	云南昆明	22O	武夷岩茶	福建武夷山
8B	云南红碎茶	云南昆明	23O	武夷岩茶	福建武夷山
9O	铁观音	福建安溪西坪	24O	武夷岩茶	福建武夷山
10O	铁观音	福建安溪西坪	25O	武夷岩茶	福建武夷山
11O	铁观音	福建安溪西坪	26O	武夷岩茶	福建武夷山
12O	铁观音	福建安溪西坪	27O	凤凰单枞	广东潮州
13O	铁观音	福建安溪西坪	28O	凤凰单枞	广东潮州
14O	铁观音	福建安溪西坪	29O	凤凰单枞	广东潮州
15O	铁观音	福建安溪祥华			

① 编号后字母表示: G-绿茶; D-黑茶; B-红茶; O-乌龙茶。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 Operating parameters for ICP-MS

项目	参数	项目	参数
正向功率	1200W	样品提升速率	1.0 mL/min
采样深度	6.5 mm	分析模式	定量分析
等离子气流量 (Ar)	16.0 L/min	单位质量数采集点数	3
辅助气流量 (Ar)	1.00 L/min	数据采集模式	跳峰
载气流量 (Ar)	1.00 L/min	驻留时间	30 ms
采样锥孔径	1.0 mm	数据采集重复次数	3
截取锥孔径	0.8 mm	积分时间	0.100 s

1.5 茶叶标准物质的测定

选用国家一级茶叶标准物质 GBW 07605 进行分析方法的质量控制。准确称取茶叶标准物质 0.1500 g 三份, 按 1.3 节样品处理方法消解并定容, 用 ICP-MS 按表 2 条件测定 13 种元素, 三次测定的平均值与标准值的对照列于表 3。RSD 均 < 5%。茶叶标准物质中相应元素的实际测量值比标准参考值偏低, 这可能是因为混合标准溶液放置时间较长, 导致浓度发生变化。

表 3 茶叶标准物质 (GBW 07605) 的测定结果

Table 3 Determination results of mineral elements in the certified reference tea

元素	$w_B (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		RSD / %	元素	$w_B (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		RSD / %
	标准值	测定值			标准值	测定值	
Mg	1700±200	1593	1.7	Co	0.18±0.02	0.15	4.8
Al	(3000)	1837	1.4	Ni	4.6±0.5	4.4	2.2
P	2840±90	2411	1.0	Cu	17.3±1.8	16.8	1.4
Ca	4300±400	2470	0.8	Zn	26.3±2.0	20.5	1.3
Cr	0.80±0.03	0.68	3.2	Sr	15.2±0.7	13.1	1.4
Mn	1240±70	1207	1.2	Pb	4.4±0.3	3.1	0.1
Fe	264±15	301	1.1				

1.6 29 种茶叶中矿质元素含量的测定

将表 1 中所列的样品按 1.3 节的处理方法消解并定容后,用 ICP-MS 同时测定 13 种矿质元素

的含量,每个样品 3 次测定的平均结果列于表 4 三次测量的 RSD 均小于 6%。

表 4 茶叶中矿质元素的 ICP-MS 测定结果

Table 4 Determination results of mineral elements in the tea samples

样品 编号	$w_B (\mu g \cdot g^{-1})$												
	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
1G	2216	498	4691	2718	0.86	884	244	0.49	2.76	22.05	48.21	5.11	0.45
2G	2043	494	4922	2887	0.40	997	141	0.56	2.42	17.66	44.47	4.79	0.07
3G	2794	512	4946	2559	0.45	663	147	0.36	5.84	15.25	43.54	5.30	0.64
4G	3103	567	5204	2557	1.01	394	147	0.18	3.51	15.96	54.28	6.25	0.54
5D	3792	1697	4150	4917	3.80	754	478	0.28	8.22	20.42	39.42	17.72	1.01
6D	4158	1522	4707	5707	3.14	1067	497	0.36	9.70	23.35	54.44	18.27	0.49
7D	4242	1479	5099	5812	3.36	984	494	0.31	8.56	24.36	47.23	19.46	1.16
8B	3532	1646	3342	4854	6.25	806	345	0.23	7.27	30.05	32.75	16.69	2.92
90	1795	1430	2667	3860	0.66	1526	188	0.14	2.14	7.57	27.22	27.39	1.50
100	1985	1523	2366	3379	0.36	1526	171	0.29	2.32	7.90	11.59	19.79	0.99
110	1625	1298	2768	3739	0.27	822	199	0.12	2.91	6.08	12.94	26.59	1.01
120	1804	1667	2388	3445	0.29	1116	159	0.23	2.83	6.89	11.79	24.11	0.83
130	2268	1217	2563	4156	0.34	1771	176	0.38	2.19	8.48	11.11	20.61	1.49
140	2308	1099	2588	4064	0.21	1880	168	0.57	1.93	8.20	9.40	25.15	1.60
150	1831	1335	2526	3010	0.23	1324	153	0.20	1.73	6.37	11.42	11.71	1.22
160	1938	1571	2577	3431	0.60	2121	175	0.29	1.99	7.95	14.82	12.12	1.57
170	2535	1762	2714	5936	0.55	1975	245	0.24	3.67	8.01	10.29	22.33	3.02
180	1658	1209	2510	3464	0.57	973	171	0.14	2.09	6.43	10.99	12.79	1.29
190	2196	1449	2766	5416	0.84	1330	256	0.25	3.68	8.38	11.56	13.63	3.12
200	1929	1637	3514	3379	0.69	1030	160	0.77	1.50	9.29	35.63	9.49	1.20
210	1654	2337	2582	3693	0.67	1088	195	0.36	1.14	10.67	30.51	19.35	1.71
220	1481	2197	2578	3426	1.05	1082	216	0.62	1.11	12.16	29.62	18.97	0.39
230	1760	1731	2459	3158	0.43	1071	146	0.60	0.59	9.98	21.34	12.28	1.39
240	2113	2112	2876	4723	0.91	733	228	0.18	1.64	13.26	38.03	20.22	2.49
250	1675	3166	2733	3823	1.79	1548	476	1.02	1.22	13.07	35.82	16.62	0.88
260	2198	2023	2688	5806	0.69	761	226	0.29	1.38	13.26	47.66	22.39	0.43
270	1996	832	2732	3540	0.37	709	169	0.25	2.14	11.46	16.82	16.29	0.68
280	2135	648	2798	3348	0.61	485	138	0.32	2.17	12.05	41.06	9.70	0.39
290	1819	535	2800	2917	0.38	458	108	0.13	2.36	13.25	17.55	14.47	0.77

2 数据分析与讨论

2.1 数据预处理^[6]

由于本工作选取测量的元素包含一些常量元素和微量元素,如果直接进行模式识别分析,常量元素带来的影响将会比微量元素的大,因此,需要对测量数据进行标准化 (autoscaling) 预处理。标准化预处理是将数据阵中各元素减去该列元素的均值后再除以该列元素的标准偏差,变换公式^[6]为:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}$$

式中: x_{ij} 为样品 i 的变量 j 的值; \bar{x}_j 为变量 j (即第 j 列) 的平均值,而 s_j 为变量 j 的标准偏差。经过

标准化预处理的变量 (每一列元素) 权重相同, 均值都为 0 方差或标准偏差均为 1^[6]。原始测量数据经过处理后得到一个新的 29×13 的数据矩阵。

2.2 29 种茶叶的聚类分析

本文将聚类分析应用于区分 29 种茶叶的产地。用社会科学统计程序软件 (SPSS) 对 29 种茶叶进行系统聚类分析, 选择类间平均链锁法 (between-groups linkage), 欧式距离平方 (squared euclidean distance) 测量技术, 得到 29 种茶叶的聚类树状图示于图 1

由图 1 可看出, 当取临界值 $\lambda = 5$ 时, 茶叶样品分为四大类, 1、2、3、4 聚为一类, 这一类是江西的 4 个绿茶样品; 5、6、7、8 聚为一类, 这一类中包括了

云南的 3 个黑茶和一个红茶样品; 25 号样品为武夷岩茶大坪洲的一个样品, 单独为一类; 其余的样品聚为一类, 全部为乌龙茶样品。在这一类样品中又可以分出四小类: 9、10、11、12、13、14、15、16、18 是福建安溪的乌龙茶样品; 20、21、22、23、24、26 为武夷岩茶样品; 27、28、29 为广东凤凰单枞样品; 17、19 是分别来自福建安溪祥和感德的乌龙茶样品。聚类分析的结果表明, 根据茶叶中矿质元素的含量对茶叶进行分类, 首先在茶叶的种类上可将红茶、绿茶、黑茶、乌龙茶显著区分。来自福建和广东同为乌龙茶样品, 由于对土壤中元素的吸收以及在加工过程中元素的变化具有相似性, 因而聚为一类。同时, 对于茶叶产地的区分也取得了较好的效果, 可将来自江西、云南以及福建安溪、武夷、广东三个地区的乌龙茶成功区分。仅有少数样品出现归类错误, 有可能是样品自身来源的不确定性造成的。

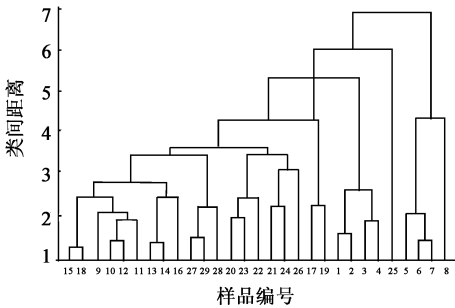


图 1 29 种茶叶的聚类树状图

Fig 1 Cluster dendrogram of twenty nine types of teas

2 3 主成分分析

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。本文运用了主成分分析法对 29 个茶叶样品进行了化学模式识别研究。

2 3 1 29 种茶叶的主成分分析

29 种茶叶的元素测量标准化预处理数据组成 29×13 的数据矩阵, 用 Matlab 软件进行主成分分析。选取前两个主成分绘制主成分二维谱图 (图 2), 从图中可以看出, 江西、云南和福建的茶叶可以显著区分, 仅有一个广东的凤凰单枞样品 (27 号) 与福建的乌龙茶样品 (20 号) 没有分开。从图中各点的分布来看, 江西的茶叶分布在 $PC_1 < 2$, $PC_2 > 2$ 的区域, 云南的茶叶分布在 $PC_1 > 4$, $PC_2 < 0$ 的区域, 广东和福建的茶叶分布在 $PC_1 < 1$ 的区域。从这 29 种茶叶的前两个主成分的载荷 (表 5) 可以看出, 这 13 种元素对 29 种茶叶的分类贡献都

较大。研究结果表明, 这 13 种元素可以做为茶叶产地区分的判别指标。

2 3 2 18 种福建乌龙茶的主成分分析

福建是乌龙茶的主要产区, 主要分为闽南和闽北两大产区, 闽南乌龙茶以安溪的铁观音为代表, 闽北的乌龙茶以武夷岩茶为代表。本工作选取了较多的福建乌龙茶做为实验样品, 分别来自福建的安溪和武夷, 用主成分分析对 18 个福建乌龙茶样品进行了产地判别。选取前两个主成分绘制主成分二维谱图 (图 3)。

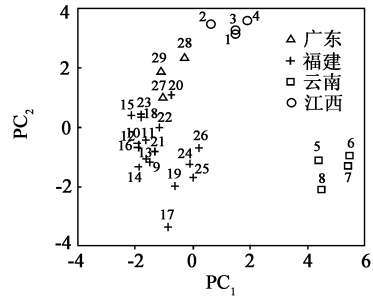


图 2 29 种不同产地茶叶的主成分分析散点图

Fig 2 Scatter plots of twenty nine tea samples from different areas

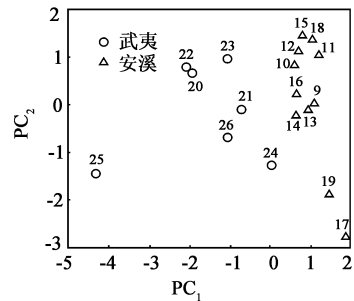


图 3 福建不同产地乌龙茶主成分分析散点图

Fig 3 Scatter plots of eighteen oolong tea samples from different areas of Fujian

从图 3 可知, 除了 24 号武夷岩茶样品外, 7 个武夷岩茶和 11 个安溪铁观音样品以 $PC_1 = 0$ 为界显著分开, 说明第一个主成分对于区分这两个产地的乌龙茶起了主要的作用, 安溪铁观音分布在 $PC_1 > 0$ 的区域, 武夷岩茶分布在 $PC_1 < 0$ 的区域。从第一个主成分的载荷 (表 5) 可以看出, 元素 Al Co Zn 对于区分这两个地区的乌龙茶样品贡献较大, 其贡献率均为负值; 11 个安溪铁观音样品的 Al Co、Zn 的平均含量为 $1415.0 \ 26.13 \ 01 \ \mu\text{g/g}$ 7 个武夷岩茶样品的 Al Co、Zn 的平均含量为 $2172.0 \ 55.34 \ 09 \ \mu\text{g/g}$ 武夷岩茶样品的这 3 种元素的含量均高于安溪铁观音样品, 与载荷中提供的信息一致。

表 5 前两个主成分载荷
Table 5 Loading of the first two PCs

元素	29种茶叶的主成分载荷		18种乌龙茶的主成分载荷	
	PC ₁	PC ₂	PC ₁	PC ₂
Mg	0.40097	-0.07113	0.10334	-0.20254
Al	-0.024546	-0.39326	-0.41396	-0.25226
P	0.33830	0.26897	-0.049513	-0.052815
Ca	0.19044	-0.42188	0.12306	-0.60655
Cr	0.36177	-0.18173	-0.13020	-0.10772
Mn	-0.16793	-0.32094	0.15172	-0.23558
Fe	0.33022	-0.26496	-0.23451	-0.32641
Co	-0.004364	0.031566	-0.63559	-0.089125
Ni	0.38665	-0.088102	0.16338	-0.10678
Cu	0.40161	0.065669	-0.18269	-0.13475
Zn	0.31970	0.22146	-0.35954	-0.13061
Sr	-0.074666	-0.42232	0.15338	-0.12757
Pb	-0.034503	-0.37850	0.29758	-0.52931

3 结语

由于植物中矿质元素与其种植环境（如土壤、水、大气）有密切联系，环境中矿质元素的含量与其在植物中累积的程度呈一定的相关性。因此，通过对植物体中微量元素的分析可以对其产地进行归属。本工作通过对来自不同产地的茶叶中 13 种矿质元素的定量测定，同时结合聚类分析和主成分分析，对 29 种茶叶的产地和种类进行了区分、判别。两种方法对茶叶的分类略有不同，结果均令人满意，其中，主成分分析的结果较为直观，分类效果

也优于聚类分析。研究表明，茶叶中的矿质元素含量可以做为茶叶产地的判别指标之一，可用于茶叶流通、销售过程的质量控制。

4 参考文献

- [1] 文君, 高舸. 茶叶中微量元素分析进展 [J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(3): 381-384.
- [2] 查世新, 朱江, 周毅华. 茶叶中微量元素的含量与地质背景的关系探讨 [J]. 茶业通报, 2002, 24(4): 28-29.
- [3] Marcos A, Fisher A, Rea G. Preliminary Study using Trace Element Concentrations and a Chemometrics Approach to Determine the Geographical Origin of Tea [J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, 13: 521-525.
- [4] Pedro L, Fernandez Caceres, Maria JM, artia, Fernando Pablos et al. Differentiation of Tea (Camellia Sinensis) Varieties and Their Geographical Origin according to Their Metal Content [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49: 4775-4779.
- [5] M Angeles Herrador, A Gustavo Gonzalez. Pattern Recognition Procedures for Differentiation of Green Black Oolong Tea according to Their Metal Content From Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *Talanta*, 2001, 53: 1249-1457.
- [6] 倪永年. 化学计量学在分析化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 232-234.

仪器信息网

仪器信息网“人才频道”全面改版

仪器信息网“人才频道”(Job.instrument.com.cn), 作为仪器行业专业的人才招聘栏目, 自 2003 年开通以来受到了仪器厂商、测试中心以及广大从业人员的密切关注。该栏目在为部分用人单位招聘到合适人才的同时, 也为众多求职者提供了诸多就业机会, 得到了厂商和用户的一致认可。为了能够给大家提供更为优质方便的服务, 本网经过一段时间的准备, 近期对该栏目进行了全面改版。改版后的人才频道, 将为更多的招聘单位和求职者提供更为全面细致的服务。我们相信在大家的共同努力下, 人才频道将真正成为仪器行业最受欢迎的人才交流平台!

“人才频道”目前提供的主要服务有:

VP 会员 (免费)

(1) 免费注册为本网个人会员 (VP 会员) 后, 可看到所有用人单位的招聘信息和联系方式。(2) 可上传详细简历, 并随时修改。(3) 上传简历后, 可进行在线应聘。(4) 可把感兴趣的职位添加到职位收藏夹。(5) 可定期收到符合自己要求的含有最新职位和用人单位信息的电子邮件。

招聘单位 (付费)

成为我们的“协议用户”后, 在招聘期间内, 可以享受以下服务: (1) 发布任意多次的招聘信息, 发布任意多个招聘职位。(2) 随时更新、更改招聘信息。(3) 任意查看仪器信息网简历库。(4) 可以根据具体要求搜索相应的人才。(5) 收藏满意的简历。(6) 发布的职位免费收录到电子版人才快讯。

如果您对该栏目有什么意见和建议, 欢迎随时与我们联系。

联系电话: 010-51654077-14 电子邮件: job@instrument.com.cn