

茶葉礦物元素分析圖譜 在產區判別之研究

許明晃¹⁾ 陳俊良²⁾ 黃文達³⁾ 陳國任⁴⁾ 楊棋明⁵⁾

關鍵詞：茶葉；礦物元素；主成分分析；集群分析；產區

Key words：Tea；Mineral element；Principle component analysis；Cluster analysis；Geographical origin

摘 要

本研究之目的在探討利用礦物元素指紋圖譜技術在茶葉產區判別之可行性。本研究材料採集自越南保祿、大叻、木舟與台灣楊梅產區之青心烏龍與金萱等茶葉，以原子吸收光譜儀進行鉀(K)、鈣(Ca)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鋁(Al)、鋅(Zn)、銅(Cu)、鉛(Pb)、鎘(Cd)與砷(As)等 11 種礦物元素含量測定。茶葉礦物元素含量以鉀最高，平均含量達 17,315 mg kg⁻¹，鈣、鎂、錳平均含量依次為 5,045、1,966 及 1,612 mg kg⁻¹，含量最少的為砷元素，平均含量 138 μg kg⁻¹。以主成分分析之第一及第二主成分進行集群分析，可將茶葉樣品區分成越南及台灣兩大集群。顯示礦物元素指紋圖譜可呈現產區特性，在茶葉產區輔助判別上具有實用的潛力。

1) 中央研究院生物多樣性研究中心博士後研究

2) 行政院農委會茶業改良場助理研究員

3) 國立台灣大學農藝學系講師

4) 行政院農委會茶業改良場研究員暨國立台灣大學農藝學系副教授

5) 中央研究院生物多樣性研究中心副研究員暨國立台灣大學農藝學系副教授（通訊作者）

Abstract

A preliminary study to classify tea by geographical origin using element contents was made. Twelve tea samples from Taiwan and Vietnam were digested using nitric acid. The digests were then analyzed for their mineral element contents using atomic absorption spectrometry for K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Zn, Cu, Pb, Cd and As. Potassium, with an average content of 17,315 mg kg⁻¹ was the element with major content. Calcium, magnesium, and manganese had average contents of 5,045, 1,966 and 1,612 mg kg⁻¹, respectively. The average content of arsenic was 138 µg kg⁻¹ with minor content. Pattern recognition methods such as principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) were applied to differentiate the tea types. The results of the chemometrics indicated that a distinction between Taiwan and Vietnam teas could be made.

前言

台灣加入世界貿易組織 (WTO) 後，國際貿易市場逐漸開放，各國之間的農產品貿易愈趨頻繁，衝擊國內農產品之產銷。在激烈的競爭中，擁有特色的商品，往往能在市場中獲得消費者的青睞，並且擁有較高的售價及利益。因此，市場上就會出現冒用名稱或以低價商品混雜出售的現象，致使原商品的獲益以及消費者的權益受損。為避免投機商人以國外低價之農產品混充國內高價位者販售，維護具特色商品之收益及消費者的權益，近年來已建立以科學方式輔助鑑定品種或產區之多種判別技術。鑑定程序首先由專家以外觀、氣味等可用感官特性作為初步判別，再以 DNA 指紋圖譜辨識品種。若為相同品種時，則進一步以礦物元素含量分析圖譜來鑑別。遇疑似人為添加元素時，則採用穩定性同位素指紋圖譜作輔助判別。

作物中的各種礦物元素含量，如鈣

(Ca)、鎂(Mg)、鋅(Zn)、錳(Mn)、鋁(Al)、銦(Sr)、鋇(Ba)及硼(Br)等，可因各產區生長的环境，如土壤、氣候、栽培方式、及品種等的不同而有差異，且由於交感會形成獨特的礦物元素含量圖譜。利用礦物元素含量圖譜判別作物產區，在國外已經行之有年，這些研究包括了蜂蜜 (Latorre *et al.*, 2000)、葡萄酒 (Martin *et al.*, 1988; Baxter *et al.*, 1997)、咖啡 (Martin *et al.*, 1998; Wieser *et al.*, 2001; Anderson and Smith, 2002)、柑橘類 (Mouly *et al.*, 1999; Simpkins *et al.*, 2000)、稻米 (Yasui and Shindoh, 2000; Kelly *et al.*, 2002) 和青蔥 (Ariyama *et al.*, 2004) 等農產品。在茶葉方面，礦物元素指紋圖譜亦提供了產區判別的相關訊息 (Marcos *et al.*, 1998; Fernández-Cáceres *et al.*, 2001; Moreda-Piñeiro *et al.*, 2003)。

隨著台灣加入 WTO，台灣茶葉面臨了進口茶葉的強力競爭，來自東南亞各國如

越南、印尼及泰國等地進口的廉價台式烏龍茶(半球型包種茶)，對台灣茶葉產銷勢將造成衝擊。為了區別茶葉產地，本研究之目的為評估利用礦物元素指紋圖譜技術在產區判別之可行性。

內之不同品種及年份之半球型包種，發酵度約 25% 之冬茶製品(表 1)。樣品進行一連串去梗、烘乾、研磨與分樣等步驟後，進行樣本消化的程序，每個茶葉樣品四重複。本研究的樣品消化方式係採用濕式灰化法(Das *et al.*, 2004)。為避免在消化過程中逸失砷(As)，不可讓溶液顏色變深，當二氧化氮紅棕色煙霧消失時，停止加熱並冷卻後，再加入 3 mL 之濃硝酸繼續消化，直至白煙發生，且水樣呈無色或淡黃色時表示已消化完全，停止加熱。

材料與方法

茶葉樣品前處理與分解

蒐集自越南保祿、大叻與木舟等地以及台灣楊梅行政院農業委員會茶業改良場

表 1 茶葉樣品產地、品種及年份

Table 1 The geographical origin, variety and year of tea samples

編號	產區	品種	年份
1	木舟，越南	四季春	2008
2	大叻，越南	青心烏龍	2008
3	木舟，越南	台茶 13 號	2008
4	木舟，越南	青心烏龍	2008
5	木舟，越南	台茶 12 號	2008
6	大叻，越南	青心烏龍	2007
7	大叻，越南	台茶 12 號	2007
8	保祿，越南	四季春	2007
9	楊梅，台灣	青心大冇	2008
10	楊梅，台灣	四季春	2008
11	楊梅，台灣	青心烏龍	2008
12	楊梅，台灣	台茶 12 號	2008

礦物元素分析

礦物元素含量分析採用原子吸收光譜儀(atomic absorption spectrometry, Z-2300,

Hitachi, Japan)，另外接自動化連續流動式氫化物產生裝置(automatic hydride formation system, HFS-3)，分析之元素包括鉀(K)、鈣(Ca)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鐵(Fe)、

鋁(Al)、鋅(Zn)、銅(Cu)、鉛(Pb)、鎘(Cd)及砷(As)等元素。

資料分析

礦物元素含量資料進行主成分分析 (principle component analysis, PCA)，並以集群分析 (cluster analysis) 將不同產區之茶葉樣品進行分群。主成分分析及集群分析之計算，採用 SAS 套裝軟體 (SAS Institute, 1999)。

結果與討論

近年來越南分別從中國及台灣引進烏龍茶品種，如四季春、青心烏龍、青心大冇、台茶 12 號及台茶 13 號等，生產綠茶與台式烏龍茶（半球型包種茶）等。目前生產台式烏龍茶主要在林同省的保祿市 (Bao Loc) 及大叻市 (Da Lat)，以及山羅省的木舟縣 (Moc Chau) 等地方。林同省的保祿市及大叻市約位於越南中南部。氣候分為雨季 (5~10 月) 和旱季 (11~4 月)，年平均溫度約 20°C，日夜溫差大。紅壤或黃壤土，土層深厚，缺有機質，保水及保肥差。保祿市海拔高度約 800~1,000 公尺，大叻市海拔高度約 1,500~1,650 公尺。山羅省木舟縣約位於越南西北部，一年四季分明，類似台灣氣候。年平均溫度約 20°C，日夜溫差大，冬季低溫在 10°C 以下，有下霜危害。海拔高度約 1,000 公尺。黃壤土，土層深厚，缺有機質，保水及保肥差，水源豐富。

台灣行政院農業委員會茶業改良場位

於北部桃園縣楊梅鎮 (Yang Mei)，職司台灣茶業之試驗研究、產製銷技術改進、以及推廣教育等事宜。該場海拔高度約 180~240 公尺，土壤主要為紅土。年平均溫度在 21 至 23°C 之間，夏季之月平均溫度約 28°C，冬季之月平均溫度約 14°C。年雨量約 1,800 至 2,300 mm，大致上夏季多於冬季，而日降雨量方面則是冬季多於夏季。

蒐集自越南等地的八個茶葉樣品及台灣楊梅茶業改良場內的四個茶葉樣品，其所測定之各礦物元素含量如表 2 所示。其中砷元素以 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 為單位，其餘礦物元素以 mg kg^{-1} 為單位。在所測定之礦物元素中，以鉀含量最高，平均含量達 17,315 mg kg^{-1} ，鈣、鎂、錳平均含量依次為 5,045、1,966 及 1,612 mg kg^{-1} ，鐵、鋁平均含量分別為 152、149 mg kg^{-1} ，含量較少的礦物元素如鋅、銅、鉛、鎘平均含量依次為 23.5、15.8、4.3 及 0.76 mg kg^{-1} ，含量最少的為砷元素，平均含量 138 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。由表 2 的結果發現，越南及台灣的茶葉樣品中有數種元素含量間有差異。其中台灣茶葉中的砷、錳、鈣、鋁等礦物元素含量明顯高於越南茶葉，而鉀、鎂、銅、鋅等礦物元素含量則低於越南茶葉。為達到更有效的判別不同產區，各礦物元素含量資料進行主成分分析。主成分分析是將一大組有相關的變數轉換成新的獨立變數（主成分），使得原變數的變異大都集中於少數主成分上，通常為二或三個主成分。選取少數變異大的新變數，以精簡太多而複雜的原變數，並進一步進行各項統計分析。

表 2 不同產地茶葉礦物元素含量

Table 2 The element contents in tea samples

Sample no.	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Zn	Cu	Pb	Cd	As
	----- mg kg ⁻¹ -----										
	----- µg kg ⁻¹ -----										
1	17174	4899	2137	780	145.4	75.8	46.6	17.1	4.1	0.44	12.5
2	19262	4813	2508	1302	182.2	32.8	30.9	22.9	4.1	6.41	19.6
3	18511	3475	1832	1082	96.5	53.3	18.2	16.9	3.9	0.45	24.8
4	17467	2930	2219	1745	89.8	43.5	22.6	21.4	4.0	0.82	1.8
5	19663	3251	2168	752	101.1	39.6	18.9	18.4	4.2	3.04	81.6
6	17655	4340	2504	1308	167.9	56.3	31.5	19.2	4.1	1.11	69.3
7	18075	4031	1767	762	145.4	41.6	27.9	18.3	4.4	0.45	33.6
8	26365	3389	2217	800	122.7	52.5	24.6	18.3	4.4	0.46	37.1
9	13313	6421	1660	2118	170.5	432.4	13.7	7.5	4.7	0.43	758.9
10	13052	9107	1325	4083	280.4	348.6	16.4	9.6	4.6	0.81	243.7
11	11784	9002	2547	1983	191.3	299.5	18.9	11.0	4.6	0.43	205.7
12	15454	4881	702	2629	128.0	299.3	12.4	8.9	4.6	0.76	167.1

十二個茶葉樣品的各礦物元素含量之主成分分析結果如表 3 所示，由十一個礦物元素含量轉換成十一個主成分（PC1~PC11），其特徵值即為各主成分之變異數，所佔之百分比即該主成分對總變異的貢獻。第一主成分與第二主成分佔所有變異之比例分別為 58.19 及 14.81%，已佔總變異的累積達 73.00%（表 3）。表 4 為第一及第二主成分與礦物元素含量之相關係數，可看出各礦物元素含量對主成分的影響力。第一主成分佔總變異的比例達 58.19%，其中的鉀、鈣、錳、鋁、銅、鉛及砷等礦物元素貢獻主要的變異量，第二

主成分佔總變異的比例為 14.81%，其中鐵含量對第二主成分的影響較大（表 4）。以第一主成分及第二主成分繪製分布圖，可以將十二個茶葉樣品分成兩個主要群組，可明顯的區別出越南及台灣的茶葉產區（圖 1）。集群分析亦顯示了相似的區分結果，以第一主成分及第二主成分進行集群分析的樹枝圖如圖 2 所示，來自越南的八個茶葉樣品被分為同一集群，而來至台灣的四個茶葉樣品則被歸為另一個集群。以上的研究結果顯示分類效果非常良好，茶葉的礦物元素組成能明顯地分類出其原始產地。

表 3 茶葉礦物元素含量之主成分分析

Table 3 Principle component analysis for element contents in tea samples

	特徵值	百分比	累積特徵值	佔總變異的 累積百分比
PC1	6.401	58.19	6.401	58.19
PC2	1.629	14.81	8.029	73.00
PC3	0.906	8.23	8.935	81.23
PC4	0.755	6.87	9.690	88.10
PC5	0.533	4.85	10.223	92.95
PC6	0.390	3.54	10.613	96.49
PC7	0.218	1.98	10.831	98.47
PC8	0.086	0.78	10.917	99.25
PC9	0.073	0.66	10.990	99.91
PC10	0.009	0.08	10.998	99.99
PC11	0.002	0.01	11.000	100.00

表 4 第一及第二主成分與茶葉礦物元素含量之相關係數

Table 4 Correlation coefficients of element contents and two principle components

	PC1	PC2
K	-0.767**	-0.250
Ca	0.825**	0.501
Mg	-0.583*	0.541
Mn	0.841**	0.144
Fe	0.649*	0.675*
Al	0.980**	-0.032
Zn	-0.608*	0.464
Cu	-0.945**	0.219
Pb	0.851**	-0.075
Cd	-0.348	0.514
As	0.771**	-0.111

*,** Significant at the 0.05 and 0.01 probability level, respectively

本研究蒐集台灣及越南等地不同品種之台式烏龍茶製品進行礦物元素分析，並以主成分分析及集群分析，成功地將十二個茶葉樣品分群為台灣及越南兩大產區。在已知產區樣品之礦物元素含量圖譜建立產區分類特性後，可以進一步地將未知產區之樣品以判別分析 (discriminate analysis) 進行產區判別 (Marcos *et al.*, 1998 ; Fernández-Cáceres *et al.*, 2001 ; Moreda-Piñeiro *et al.*, 2003) ，達到實用的目的。

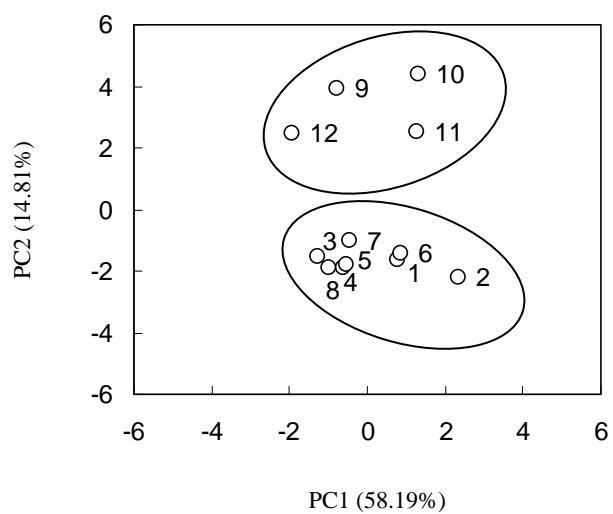


圖 1 不同產區茶葉利用前兩個主成分所繪製的分布圖。

Fig. 1 Scatter plot to two principle components for tea samples.

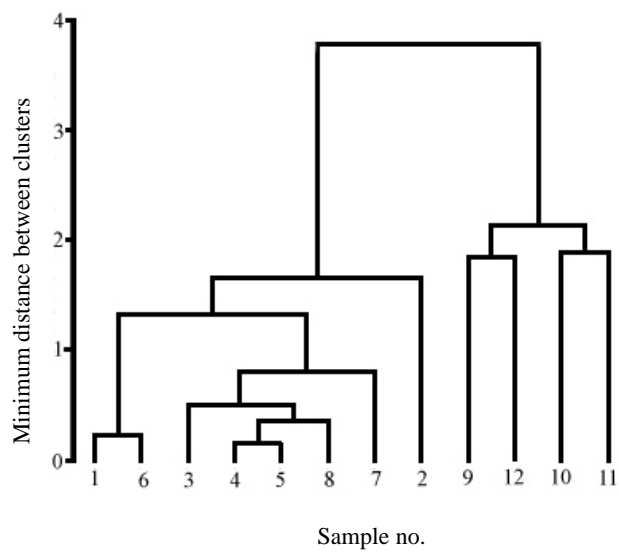


圖 2 不同產區茶葉以集群分析之樹形圖。

Fig. 2 Dendrogram of cluster analysis for tea samples.

本研究結果初步證實，利用茶葉中之礦物元素含量圖譜可作為輔助判別國內、外產區之依據。在建立此輔助判別分類技術初期，必須先蒐集各國內、外目標產區大量的樣品，以儀器分析取得樣品之礦物元素含量，建立資料庫作為日後以統計分析方法輔助判別產區之依據。將來若能將

此技術與觀念應用至台灣原產之農產品，可以保障並且提升台灣原產農產品之市場價值。期望未來能建立屬於我國之產區輔助判別技術，以維護農產品產區標示制度，保障我國農民與消費者權益，並以此為基礎，發展我國農產品特色，提升國際競爭力。

引用文獻

1. Anderson, K. A. and B. W. Smith. 2002. *J. Agric Food Chem.* 50: 2068-2075.
2. Ariyama, K. *et al.* 2004. *Anal. Sci.* 20: 871-877.
3. Baxter, M. J. *et al.* 1997. *Food Chem.* 60: 443-450.
4. Das, H. K. *et al.* 2004. *Environ. Int.* 30: 383-387.
5. Fernández-Cáceres P. L. *et al.* 2001. *J. Agric Food Chem.* 49: 4775-4779.
6. Guerrero, M. I. *et al.* 1997. *Talanta* 45: 379-386.
7. Kelly, S. *et al.* 2002. *Eur. Food Res. Technol.* 214: 72-78.
8. Latorre, M. J. *et al.* 2000. *Analyst* 125: 307-312.
9. Marcos, A. *et al.* 1998. *J. Anal. At. Spectrom.* 13: 521-525.
10. Martin, G. J. *et al.* 1988. *J. Agric. Food Chem.* 36: 316-322.
11. Martin, M. J. *et al.* 1998. *Analytica Chimica Acta* 358: 177-183.
12. Moreda-Piñeiro, A. *et al.* 2001. *J. Environ. Monit.* 3: 352-360.
13. Mouly, P. P. *et al.* 1999. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4038-4045.
14. SAS Institute, Inc. 1999. *SAS/STAT User's guide.* Release 9.1.3 Ed. SAS Institute, Inc. Cary, NC, USA.
15. Simpkins, W. A. *et al.* 2000. *Food Chemistry* 71: 423-433.
16. Wieser, M. E. *et al.* 2001. *Appl. Geochem.* 16: 317-322.
17. Yasui, A. and K. Shindoh. 2000. *Bunseki Kagaku* 49: 405-410.