# 云南普洱茶产地微量元素的指纹溯源

林昕，王丽，兰珊珊，魏茂琼，沙凌杰，尹本林，杜丽娟，刘宏程

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

**摘要：**通过普洱茶特征元素筛选，结合土壤微量元素因子，建立高效准确普洱茶产地溯源模型。采用等离子发射光谱质谱法测定来源于云南普洱茶三大产区（西双版纳、普洱和临沧）的种植土壤和茶叶成品中的 14 种微量元素（Mn、Fe、Li、Be、Ti、Co、Ni、Mo、Cu、Zn、Pb、Cr、Cd、As、Se）和 16 种稀土元素（La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Nd、Sc、Y）的含量，对其进行了方差分析、相关性分析、主成分分析和判别分析（逐步线性判别）。对不同产区的普洱茶微量元素和稀土元素分析，结合同种元素在土壤中的相关性，筛选出 La、Ce、Pr、Sm 和 Se 5 种元素作为判别普洱茶产地判别指标，对样品的初始正确识别率为：89.3%，交叉验证识别率为：89.3%。普洱茶中微量元素与稀土元素组成受到土壤的影响，在各自产地间形成各自的指纹特征，可以用于鉴别普洱茶的产地溯源。

**关键词：**普洱茶；微量元素；稀土元素；产地溯源；判别分析

**文章篇号：**1673-9078(2018)08-231-239 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.8.034

# The Application of Multi-Element Anlysis to Determine the Geographical Origin of Pu-erh Tea

**LIN Xin, WANG Li, LAN Shan-shan, WEI Mao-qiong, SHA Ling-jie, YIN Ben-lin, DU Li-juan, 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:** In order to establish prediction model for identifying the different regions of Pu-erh tea origin, it is demanded to determine the geographical origin of tea. Contents of fourteen trace elements (Mn, Fe, Li, Be, Ti, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, As, Se), and sixteen rare earth elements (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Nd、Sc, Y) in tea and soil samples from three major producing Pu-erh tea regions including Xi-shuangbanna, Pu-er and Lincan City, were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The multivariate statistical methods such as variation analysis, correlation analysis, principle component analysis (PCA) and discriminant analysis were used for data analysis. The research showed that the mineral element fingerprints had distinct geographical features. The method of PCA could be used to classify the geographical origin of tea from different origins but with a cross in the scatter plot. Furthermore, five key variables (La、Ce、Pr、Sm and Se) were identified by stepwise discriminant analysis to develop the discriminant models by which 94.6% correct classification and 89.3% cross validation were achieved. The trace elements and rare earth elements of Pu-erh tea are affected by soil, which can form their own fingerprint characteristics in their habitats and regions and can be used to identify the origin of Pu-erh tea.

**Key words:** Pu-erh tea; mineral elements; rare earth element; origin traceability; linear discriminant analysis

普洱茶是以云南地理标志保护范围内的大叶种晒青茶为原料，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。但普洱茶市场存在以次充好、以新充旧、假冒名牌和蒙骗顾客等多种问题，严重影响了普洱茶产业的健康发展。为了保障普洱茶品质，首先还得从普洱茶原料选配上入手，保证不同地域普洱茶原料的可追溯性[2]。“农产品溯源技术”[3]是建立于农产品生产、加工、贮运、销售和消费过程的信息记录和信息追溯体系，即从“农田到餐桌”的过程跟踪或从“餐桌到农田”的源头追溯技术，主要通过分析表征不同地域来源农产品的特异性指

收稿日期：2018-03-25

基金项目：农业部公益性（农业）行业专项（201203046）；云南省自然科学基金青年项目（2017FD203）；国家农产品质量安全风险评估计划（GJFP201700502）

作者简介：林昕（1984-），男，在读博士，助理研究员，研究方向：农产品检测与风险评估

通讯作者：刘宏程（1975-），男，博士，研究员，研究方向：农产品检测与风险评估

标，建立起能区分农产品产地来源的特征指纹图谱，从而对不同种类农产品进行产地溯源。目前普洱茶产地溯源技术主要是利用微量元素含量结合化学计量学工具判别，如吕海鹏等[3]基于 8 种含量存在显著差异元素对 4 个普洱茶产区的普洱茶进行了成功判别；刘宏程等[4]基于普洱茶 3 个产区中普洱茶生茶和普洱茶熟茶的稀土含量差异性，对不同产地的普洱生茶和普洱熟茶进行了识别；林昕等[5]基于古树普洱茶和台地普洱茶中稀土元素含量差异性，成功地区分了古树普洱茶和台地普洱茶，林昕等[6]基于 36 种微量元素的差异性，成功对三大主产区的普洱茶进行了识别。在上述研究中，都是通过微量元素进行溯源分析，缺乏结合土壤环境因子对判别模式的进一步验证。因此，本文通过测量不同地域的普洱茶及其茶园土壤中微量元素，为普洱茶的产地溯源、原产地保护以及判别等提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

普洱茶样品采集自云南省西双版纳州、普洱市和临沧市的种植生产一体化企业，茶叶样品分为 2 类，分别是普洱茶生茶（简称生茶）和普洱茶熟茶（简称熟茶），制茶原料为 2015 年春茶，加工时间为 2015 年，品质为一级。总计普洱茶样品 56 个，西双版纳州样品合计 16 个(其中普洱生茶 10 个，普洱熟茶 6 个)；普洱市样品合计 20 个（其中普洱生茶 12 个，普洱熟茶 8 个)；临沧市样品合计 20 个（普洱生茶 10 个，普洱熟茶 10 个)，共计普洱生茶 32 个，普洱熟茶 24 个，土壤样品共采集 24 个，土壤样品均来源普洱茶样品原料的种植茶园。详细采样信息见表 1。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 仪器与试剂

表 1 ICP-MS 仪器操作条件

**Table 1 Operating condition of ICP-MS**

| 仪器参数 | 数值 |
|---|---|
| 射频功率 | 1200 W |
| 透镜电压 | 6.8 kV |
| 模拟阶段电压 | -1950 V |
| 脉冲电压 | 1100 V |
| 等离子体气流量 | 15 L/min |
| 雾化气流量 | 0.68 L/min |
| 辅助气流量 | 1.2 L/min |
| 重复次数 | 3 |

电感耦合等离子体质谱仪 ELAN9000DRC-e 型，美国珀金埃尔默仪器公司；含有 Re、Rh、In 的混合内标液（50 μg/mL），含有 Ba、Be、Ce、Co、Li、Mg、Rh、U 的调谐液（10 μg/mL），购于美国珀金埃尔默仪器公司；浓硝酸、高氯酸(优级纯)，国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.2.2 样品前处理和检测方法

茶叶样品中微量元素和稀土元素的检测，参照国家标准 GB/T 30376-2013[7]《茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法》和国家标准 GB 5009.94-2012[8]《植物性食品中稀土元素的测定》的要求进行样品前处理及检测，总计测定了茶叶中 14 种微量元素（锰(Mn)、铁(Fe)、锌(Zn)、铜(Cu)、镍(Ni)、铅(Pb)、铬(Cr)、钴(Co)、锂(Li)、硒(Se)、镉(Cd)、钼(Mo)、砷(As)和铍(Be)）和 16 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)、镥(Lu)、钪(Sc)和钇(Y)）。

茶叶样品前处理：将样品粉碎后，精密称取 0.5000 g 于 50 mL 烧杯中，加入高氯酸 1 mL 和硝酸 10 mL，加盖并浸泡过夜后，在电热板上于 180 ℃消化 8 h 左右至试液呈无色透明，当烧杯内开始出现白烟时，取下冷却，然后加入 1 mL 硝酸复溶，用水定容至 25 mL，按仪器工作条件进行测定。同时做空白试验和平行试验。

土壤样品参考《土壤环境检测技术规范》(HJ/T 166-2004)[9]，参考辛文峰等人[10]和乐淑葵等人[11]的方法，采用湿法分解：将土壤粉碎后，精确称取 0.1000 g 于 50 mL 烧杯中，加入氢氟酸-高氯酸-硝酸（1:1:10），于电热板上加热溶解，转化为待测溶液，采用 ICP-MS 法分析目标元素的含量。

### 1.3 数据处理

所有元素值在统一浓度后(mg/kg)，进行均值和标准差分析；为消除元素含量间差异性，需对数据进行标准化预处理，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，经过标准化预处理的变量(每种元素)权重相同，均值都为 0，方差或标准偏差均为 1。

利用方差分析和 Duncan 多重比较分析茶叶样品和土壤中元素在地域间的组成差异；利用相关分析研究茶叶和土壤中元素的组成关系；利用 Fisher 线性判别分析（linear discrimination analysis，LDA）评估元素对茶叶产地溯源鉴别的有效性，并通过交叉验证法（留一法）对判别模型的可靠性进行验证。上述均通

过 IBMSPSSModeler14.1 软件实现。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同地区普洱茶微量元素和稀土元素含量差异分析

#### 2.1.1 普洱茶中微量元素含量差异分析

从表 2 中可知，普洱茶三大产区（西双版纳、普洱和临沧）熟茶中 14 种微量元素含量顺序为：Mn、Fe、Zn、Cu、Ni、Pb、Cr、Co、Li、Se、Cd、Mo、As 和 Be，统计分析表明：Mn、Fe、Zn、Pb、Co、Cd 和 As 7 种元素含量在不同产区之间不存在显著性差异，其他 7 种微量元素中，Cu、Sr 两种元素在三大普洱茶产区的熟茶中存在两两显著性差异；Li、Se、Mo 和 Be 四种元素在西双版纳和普洱产区不存在差异，而与临沧产区存在差异性，Sr、Ni 两种元素在三大普洱茶产区存在显著性差异。

普洱茶三大产区的生茶中 14 种微量元素含量顺序为：Mn、Fe、Zn、Cu、Ni、Pb、Cr、Co、Li、Se、Cd、Mo、As 和 Be，统计分析表明：Mn、Fe、Zn、Cu、Cr、Co、Se 和 Cd 8 种元素含量在三大产区之间不存在显著性差异；其他 7 种微量元素中，Sr 和 Be 两种元素在西双版纳和普洱产区不存在差异，而与临沧产区存在差异性；Li、Mo 和 As 三种元素在临沧和普洱产区不存在差异，而与西双版纳存产区在差异性；Ni 和 Pb 两种元素在三大普洱茶产区的生茶中存在两两显著性差异。

#### 2.1.2 普洱茶中稀土元素含量差异分析

从表 3 中可知，普洱茶三大产区的熟茶中 16 种稀土元素含量顺序为：Ce、La、Nd、Y、Sc、Pr、Gd、Sm、Dy、Yb、Er、Eu、Tb、Ho、Lu 和 Tm；统计分析表明：熟茶中的稀土元素含量在西双版纳和临沧两个产区之间存在显著性差异（$p$>0.05）。而除了 Ce、Er 和 Sc 三种稀土元素在普洱与西双版纳产区之间显著差异。在熟茶中稀土元素 Ce 含量最高，最低含量的稀土元素是 Lu 和 Tm。

普洱茶三大产区的生茶中 16 种稀土元素含量顺序为：Ce、La、Nd、Y、Sc、Pr、Gd、Sm、Dy、Yb、Er、Eu、Tb、Ho、Lu 和 Tm；统计分析表明：在生茶中轻稀土组元素（La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Eu）含量在西双版纳和临沧两个产区之间存在显著性差异（$p$>0.05），而西双版纳和普洱两个产区之间不存在显著性差异。

表 2 三大产区普洱茶中微量元素分析

**Table 2 Content of mineral elements in Pu-erh tea and Sun-dried green tea**

| 元素 | 普洱茶熟茶 | | | 普洱茶生茶 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 西双版纳 | 普洱 | 临沧 | 西双版纳 | 普洱 | 临沧 |
| Mn | 700.99±174.34$^{a}$ | 639.70±189.69$^{a}$ | 693.26±115.57$^{a}$ | 717.85±128.64$^{b}$ | 721.94±127.00$^{b}$ | 700.26±139.82$^{a}$ |
| Fe | 251.10±66.35$^{a}$ | 247.26±74.73$^{a}$ | 202.91±68.40$^{a}$ | 232.71±52.51$^{a}$ | 217.84±61.19$^{a}$ | 196.84±76.29$^{a}$ |
| Zn | 36.1±1.89$^{a}$ | 39.73±1.72$^{a}$ | 41.34±6.39$^{a}$ | 36.03±3.87$^{a}$ | 39.22±6.72$^{a}$ | 35.97±1.86$^{a}$ |
| Cu | 15.67±0.59$^{a}$ | 18.60±3.24$^{ab}$ | 17.29±1.52$^{b}$ | 15.91±2.15$^{a}$ | 15.92±1.45$^{a}$ | 14.78±1.02$^{a}$ |
| Ni | 5.02±0.43$^{a}$ | 8.14±0.75$^{b}$ | 6.21±0.37$^{c}$ | 4.63±0.85$^{a}$ | 6.25±2.38$^{ab}$ | 6.9±1.56$^{b}$ |
| Pb | 0.79±0.77$^{a}$ | 0.98±0.32$^{a}$ | 1.74±0.29$^{a}$ | 0.89±0.95$^{a}$ | 1.17±0.71$^{ab}$ | 1.80±0.77$^{b}$ |
| Cr | 0.60±0.62$^{a}$ | 1.37±0.72$^{ab}$ | 1.11±0.28$^{b}$ | 1.13±1.01$^{a}$ | 0.83±0.26$^{a}$ | 0.70±0.27$^{a}$ |
| Co | 0.20±0.08$^{a}$ | 0.18±0.04$^{a}$ | 0.17±0.08$^{a}$ | 0.18±0.09$^{a}$ | 0.21±0.09$^{a}$ | 0.19±0.12$^{a}$ |
| Li | 0.13±0.03$^{a}$ | 0.15±0.03$^{a}$ | 0.18±0.01$^{b}$ | 0.12±0.03$^{a}$ | 0.18±0.04$^{b}$ | 0.19±0.02$^{b}$ |
| Se | 0.08±0.01$^{a}$ | 0.09±0.03$^{a}$ | 0.12±0.02$^{b}$ | 0.09±0.02$^{ba}$ | 0.07±0.04$^{a}$ | 0.09±0.04$^{a}$ |
| Cd | 0.05±0.05$^{a}$ | 0.07±0.02$^{a}$ | 0.08±0.02$^{a}$ | 0.06±0.05$^{a}$ | 0.05±0.01$^{a}$ | 0.15±0.15$^{a}$ |
| Mo | 0.05±0.01$^{a}$ | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.01$^{b}$ | 0.06±0.02$^{b}$ | 0.03±0.01$^{a}$ | 0.03±0.02$^{a}$ |
| As | 0.09±0.006$^{a}$ | 0.08±0.03$^{a}$ | 0.10±0.07$^{a}$ | 0.06±0.005$^{a}$ | 0.12±0.12$^{b}$ | 0.11±0.02$^{b}$ |
| Be | 0.01±0.01$^{a}$ | 0.01±0.01$^{a}$ | 0.03±0.01$^{b}$ | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.01$^{b}$ |

注：同一行中标注相同字母的元素的检测值表示经 Duncan 检测后不同产区的普洱茶生茶和普洱茶熟茶之间不存在显著性差异（$p$>0.05）。

表 3 三大产区普洱茶中稀土元素含量分析

**Table 3 Content of the rare earth elements in Pu-erh tea and Sun-dried green tea**

| 元素 | 普洱茶熟茶 | | | 普洱茶生茶 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 西双版纳 | 普洱 | 临沧 | 西双版纳 | 普洱 | 临沧 |
| La | 0.18±0.13$^{a}$ | 0.25±0.15$^{a}$ | 0.57±0.11$^{b}$ | 0.22±0.08$^{a}$ | 0.15±0.06$^{b}$ | 0.26±0.06$^{b}$ |
| Ce | 0.21±0.06$^{a}$ | 0.37±0.19$^{b}$ | 0.84±0.15$^{c}$ | 0.27±0.09$^{a}$ | 0.25±0.12$^{a}$ | 0.44±0.11$^{b}$ |
| Pr | 0.03±0.02$^{a}$ | 0.05±0.03$^{a}$ | 0.11±0.02$^{b}$ | 0.04±0.01$^{a}$ | 0.03±0.01$^{a}$ | 0.05±0.01$^{b}$ |
| Nd | 0.11±0.05$^{a}$ | 0.17±0.10$^{a}$ | 0.39±0.08$^{b}$ | 0.13±0.05$^{a}$ | 0.11±0.04$^{a}$ | 0.20±0.04$^{b}$ |
| Sm | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.02$^{a}$ | 0.08±0.02$^{b}$ | 0.03±0.01$^{a}$ | 0.02±0.01$^{ab}$ | 0.04±0.01$^{b}$ |
| Eu | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.005$^{b}$ | 0.03±0.01$^{b}$ | 0.01±0.004$^{a}$ | 0.02±0.003$^{a}$ |
| Gd | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.04±0.02$^{a}$ | 0.08±0.02$^{b}$ | 0.03±0.01$^{a}$ | 0.03±0.01$^{ab}$ | 0.04±0.01$^{b}$ |
| Tb | 0.003±0.001$^{a}$ | 0.006±0.004$^{a}$ | 0.01±0.002$^{b}$ | 0.004±0.001$^{a}$ | 0.003±0.001$^{ab}$ | 0.005±0.001$^{b}$ |
| Dy | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.02$^{a}$ | 0.06±0.01$^{b}$ | 0.03±0.005$^{a}$ | 0.02±0.01$^{ab}$ | 0.03±0.01$^{b}$ |
| Ho | 0.003±0.002$^{a}$ | 0.006±0.003$^{a}$ | 0.01±0.002$^{b}$ | 0.005±0.001$^{a}$ | 0.003±0.001$^{b}$ | 0.005±0.002$^{ab}$ |
| Er | 0.01±0.007$^{a}$ | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.01$^{b}$ | 0.02±0.004$^{b}$ | 0.01±0.005$^{a}$ | 0.02±0.005$^{b}$ |
| Tm | 0.002±0.001$^{a}$ | 0.002±0.001$^{a}$ | 0.005±0.001$^{b}$ | 0.003±0.001$^{b}$ | 0.001±0.001$^{a}$ | 0.002±0.001$^{ab}$ |
| Yb | 0.01±0.01$^{a}$ | 0.02±0.01$^{a}$ | 0.03±0.007$^{b}$ | 0.02±0.005$^{b}$ | 0.009±0.006$^{a}$ | 0.01±0.005$^{b}$ |
| Lu | 0.002±0.002$^{a}$ | 0.003±0.002$^{a}$ | 0.005±0.001$^{b}$ | 0.003±0.001$^{b}$ | 0.002±0.001$^{a}$ | 0.002±0.001$^{ab}$ |
| Sc | 0.19±0.09$^{a}$ | 0.27±0.08$^{ab}$ | 0.33±0.06$^{b}$ | 0.23±0.06$^{a}$ | 0.25±0.06$^{a}$ | 0.27±0.07$^{a}$ |
| Y | 0.10±0.08$^{a}$ | 0.19±0.11$^{a}$ | 0.36±0.08$^{b}$ | 0.16±0.03$^{b}$ | 0.11±0.05$^{a}$ | 0.17±0.06$^{b}$ |

注：同一行中标注相同字母的元素的检测值表示经 Duncan 检测后普洱茶生茶和普洱茶熟茶在不同产区之间不存在显著性差异（$p$>0.05）。

## 2.2 茶园土壤中的微量元素和稀土元素含量差异分析

从表 4 中可知，普洱茶园土壤中 14 种微量元素含量顺序为：Fe、Mn、Cr、Zn、Cu、As、Li、Ni、Pb、Co、Be、Mo、Se 和 Cd。土壤中 Fe 和 Mn 元素的高含量，从侧面说明，茶树是喜欢酸性土壤，因为在酸性土壤能为茶树提供更高活性的 Fe 和 Mn 元素。经过统计分析，Cr、Cu、Li、Ni、Co、Be、Mo 和 Cd 八种元素含量在不同产区之间不存在显著性差异（$p$>0.05），Se 元素在三个茶叶产区的土壤之间存在显著性差异（$p$<0.05），Ni 元素在三个茶叶产区的土壤之间不存在显著性差异（$p$>0.05），Fe 元素在三个茶叶产区的土壤中则是两两存在差异性，Mn、Zn、As 和 Pb 四个元素在在西双版纳和普洱产区不存在差异，而与临沧产区存在差异性。从表 4 中可知，As 元素含量为 6.78~29.94 mg/kg，符合《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）[12]中一级标准要求（As≤40 mg/kg）；Pb 含量为 20.68~27.22 mg/kg，符合《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）中一级标准要求（Pb≤35 mg/kg）；Cd 含量为 0.07~0.11 mg/kg，符合《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）中一级标准要求（Cd≤0.20 mg/kg）；Cr 含量为 83.65~104.03 mg/kg，符合《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）中二级标准要求（Cr≤90 mg/kg）。从表 4 中可知，普洱茶园土壤中 16 种稀土元素含量顺序为：Ce、La、Nd、Sc、Y、Pr、Sm、Gd、Dy、Yb、Er、Eu、Tb、Ho、Lu 和 Tm；经过统计分析，Eu 和 Sc 两个元素在三个茶叶产区的土壤中则是两两存在差异性，其余 14 个元素则是在在西双版纳和普洱产区不存在差异，而与临沧产区存在差异性。

## 2.3 普洱茶产地溯源分析

基于普洱茶中微量元素作为普洱茶产地溯源指标，构建对云南省普洱茶三大产区（西双版纳、普洱和临沧）的样品进行产地判别模型，从而构建了一个 30×54 的数据矩阵，从而满足进行产地溯源的大数据集要求。利用 Fisher 函数、交叉检验和采取线性判别法进行普洱茶三大产区判别分析，结果见表 5。判别结果表明：对普洱茶产地的识别率是识别率 94.6%，交叉检验识别率 71.4%。说明：以普洱茶中 30 种微量元素为产地溯源指标，可以构建普洱茶产地识别模型，对普洱茶三产区的茶样进行产地溯源识别，但是由于元素指标太多，对普洱茶产地的识别造成了识别信息不集中，所以出现交叉检验识别率 71.4%，因此，需

要从 30 种微量元素中筛选出适宜作为产地溯源指标的特征地域性元素。

表 4 三大普洱茶产区土壤微量元素与稀土元素含量

**Table 4 Elemental concentrations in soil samples from three regions**

| 元素 | 临沧 | 普洱 | 西双版纳 |
|---|---|---|---|
| La | 17.77±7.77[a] | 27.64±5.46[b] | 31.84±12.04[b] |
| Ce | 42.83±20.34[a] | 94.82±11.19[b] | 89.09±24.07[b] |
| Pr | 4.31±1.82[a] | 6.66±1.11[b] | 7.46±2.81[b] |
| Nd | 16.13±6.42[a] | 24.81±3.84[b] | 27.88±10.27[b] |
| Sm | 3.20±1.13[a] | 4.87±0.62[b] | 5.36±1.99[b] |
| Eu | 0.63±0.22[a] | 0.72±0.14[ab] | 0.93±0.35[b] |
| Gd | 2.85±0.91[a] | 4.57±0.59[b] | 4.98±1.84[b] |
| Tb | 0.36±0.10[a] | 0.60±0.09[b] | 0.63±0.23[b] |
| Dy | 1.66±0.45[a] | 3.13±0.47[b] | 2.99±1.08[b] |
| Ho | 0.24±0.05[a] | 0.52±0.09[b] | 0.46±0.16[b] |
| Er | 0.66±0.17[a] | 1.51±0.28[b] | 1.30±0.46[b] |
| Tm | 0.08±0.02[a] | 0.20±0.04[b] | 0.17±0.06[b] |
| Yb | 0.47±0.14[a] | 1.27±0.23[b] | 1.04±0.38[b] |
| Lu | 0.06±0.02[a] | 0.18±0.03[b] | 0.15±0.05[b] |
| Sc | 9.34±4.74[a] | 12.19±1.56[ab] | 13.46±3.79[b] |
| Y | 6.46±1.05[a] | 14.17±3.19[b] | 12.20±4.80[b] |
| Fe | 3844.69±514.61[a] | 4192.86±354.55[ab] | 4533.92±346.80[a] |
| Mn | 755.48±320.56[b] | 653.69±41.35[a] | 637.38±44.50[a] |
| Cr | 83.65±29.49[a] | 91.19±17.05[a] | 104.03±16.21[a] |
| Zn | 60.89±12.57[b] | 74.96±24.35[a] | 72.56±12.24[a] |
| Cu | 29.20225[a] | 25.40±8.63[a] | 32.56±6.52[a] |
| As | 29.94±18.86[b] | 11.79±10.95[a] | 6.78±2.25[a] |
| Li | 26.71±6.33[a] | 24.58±3.36[a] | 25.49±6.33[a] |
| Ni | 24.93±8.30[a] | 36.45±12.68[a] | 29.20±10.64[a] |
| Pb | 20.68±9.51[a] | 27.22±4.17[b] | 24.24±2.69[b] |
| Co | 14.43±3.12[a] | 15.96±4.05[a] | 14.16±3.04[a] |
| Be | 10.45±5.08[a] | 10.71±3.97[a] | 11.12±3.28[a] |
| Mo | 2.75±0.59[a] | 3.12±1.04[a] | 3.14±0.85[a] |
| Se | 0.65±0.17[a] | 1.12±0.17[b] | 1.37±0.27[c] |
| Cd | 0.11±0.07[a] | 0.10±0.06[a] | 0.07±0.02[a] |

注：同一行中标注相同字母表示元素的检测值表示经 Duncan 检测后不同普洱茶产地土壤的元素含量不存在显著性差异（$p$>0.05）。

### 2.3.1 普洱茶产地溯源特征元素的筛选

主成分分析(Principal Components Analysis，简称 PCA)是将多指标简化为少量综合指标的一种统计分析方法，用少数变量尽可能多的反映原来变量的信息[13]，保证原信息损失小且变量数目尽可能少。设 $X=(X_1, X_2, \ldots, X_p)'$是 p 维随机向量，它的线性变化如下：

$$PC_1=a1'X=a_{11}X_1+a_{21}X_2+\ldots+a_{p1}X_p$$

$$PC_2=a2'X=a_{12}X_1+a_{22}X_2+\ldots+a_{p2}X_p$$

$$PC_p=ap'X=a_{1p}X_1+a_{2p}X_2+\ldots+a_{pp}X_p$$

采用新变量 PC1 来替代原来 p 个变量 X1，X2，…，Xp，PC1 应尽可能多的反映原变量信息，如果第一主成分不足以代表原变量的绝大部分信息，考虑引入第二主成分 PC2，依次类推。主成分分析的主要目的就是简化数据，因此在实际应用中不会取 p 个主成分，通常选用 m（m<p）个主成分。主成分个数 m 要依据各个主成分累计方差贡献率来最终判定。

$$\text{方差累计贡献率}=\sum_{k=1}^{m}\lambda k/\sum_{i=1}^{p}\lambda i$$

式中：$\lambda$ 为各个主成分对应的特征值；k 为选定的主成分数；i 为全部主成分数。通常累计贡献率献率达到 80%~90%时[14]，就可以用主成分代替原始变量做进一步的分析。

采用主成分分析对 30×54 的数据矩阵进行降维处理，选取特征值大于 1 的成分作为主成分，共提取了 6 个主成分，总计贡献率为 79.82%，以接近主成分贡献率 80%要求，可以视为达到了反映普洱茶产地原始数据信息的目的。前 6 个主分成分，PC1 贡献率为 50.72%，PC2 贡献率为 8.177%，PC3 贡献率为 7.11%，PC4 贡献率为 5.362%、PC5 贡献率为 4.251%和 PC6 的贡献率为 4.202%。

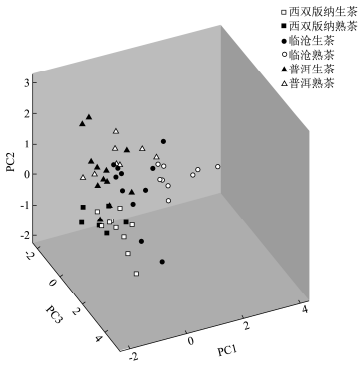



图 1 第 1、2、3 主成分得分图

**Fig.1 Scatter plot of PC1, PC2 and PC3**

以主成分 PC1、PC2 和 PC3 得分作 3D 图（图 1），可以直观看出普洱茶三大产区的普洱茶熟茶和生茶可以被标识出。相同产地的普洱熟茶和生茶聚居在一起，这说明可以从微量元素与稀土元素中筛选出用于溯源不同普洱茶产区的特征元素，用于构建普洱茶产地的溯源模型。从表 6 可以看出，PC1 主要由 16 种稀土元素（La、Ce、Nd、Sc、Y、Pr、Sm、Gd、Dy、Yb、Er、Eu、Tb、Ho、Lu 和 Tm）和 Se 元素构成，PC2 主要由 Li 和 Ni 元素构成，PC3 主要由 Zn、Fe、Cu 和 Mn 元素构成，共计 23 种元素可以作为普洱茶产地

溯源模型的特征矿质元素等待做进一步的筛查和分析。

表 5 不同地区普洱茶样品识别分析结果

**Table 5 Classification with discriminant analsis of Pu-erh tea samples from different regions**

| | | | 西双版纳 | 普洱 | 临沧 | 总数 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 初始检验 | 数目 | 西双版纳 | 15 | 1 | 0 | 16 |
| | | 普洱 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| | | 临沧 | 0 | 2 | 18 | 20 |
| | % | | 93.33 | 100.0 | 90.0 | 94.6 |
| 交叉验证 | 数目 | 西双版纳 | 12 | 4 | 0 | 16 |
| | | 普洱 | 2 | 15 | 3 | 20 |
| | | 临沧 | 0 | 7 | 13 | 20 |
| | % | | 75.0 | 75.0 | 65.0 | 71.4 |

表 6 普洱茶中元素的特征向量及累计方差贡献率

**Table 6 The eigenvenctors and cumulative contribution of Pu-erh tea elements of the principal components**

| | PC 1 | PC 2 | PC 3 | PC 4 | PC5 | PC6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Y | 0.987 | -0.042 | -0.008 | -0.068 | 0.006 | -0.047 |
| Gd | 0.984 | 0.01 | -0.068 | -0.026 | 0.023 | 0.01 |
| Dy | 0.984 | 0.011 | -0.004 | -0.095 | -0.022 | 0.011 |
| Pr | 0.984 | 0.014 | 0.017 | 0.017 | -0.044 | -0.002 |
| Nd | 0.984 | 0.029 | 0.015 | -0.03 | -0.034 | 0.018 |
| Sm | 0.982 | 0.059 | -0.011 | -0.009 | -0.047 | 0.016 |
| Er | 0.98 | -0.052 | 0.04 | -0.099 | -0.008 | -0.036 |
| Tb | 0.979 | 0.028 | -0.038 | -0.06 | 0.002 | 0.013 |
| Ho | 0.979 | -0.008 | 0.008 | -0.096 | 0.004 | -0.048 |
| La | 0.972 | -0.014 | 0.003 | 0.078 | -0.062 | -0.028 |
| Yb | 0.954 | -0.151 | 0.046 | -0.115 | 0.053 | -0.061 |
| Tm | 0.951 | -0.084 | 0.026 | -0.161 | 0.002 | -0.013 |
| Lu | 0.935 | -0.103 | 0.028 | -0.075 | 0.085 | -0.08 |
| Ce | 0.93 | 0.195 | 0.027 | 0.008 | 0.071 | 0.033 |
| Eu | 0.733 | -0.445 | -0.101 | 0.131 | -0.022 | -0.156 |
| Sc | 0.663 | 0.097 | -0.121 | 0.237 | 0.139 | -0.084 |
| Se | 0.636 | -0.144 | -0.046 | 0.156 | -0.116 | 0.145 |
| As | 0.106 | -0.013 | -0.286 | 0.032 | 0.712 | -0.079 |
| Li | 0.249 | 0.549 | -0.476 | 0.013 | -0.055 | -0.019 |
| Mo | -0.085 | -0.547 | 0.38 | 0.398 | -0.281 | 0.023 |
| Ni | -0.153 | 0.529 | -0.52 | 0.19 | -0.053 | 0.024 |
| Cd | 0.089 | 0.429 | 0.706 | 0.099 | 0.184 | 0.072 |
| Pb | 0.329 | 0.418 | 0.697 | 0.128 | 0.076 | 0.058 |
| Mn | -0.067 | -0.151 | 0.404 | 0.004 | 0.208 | -0.722 |
| Cr | 0.397 | -0.203 | -0.301 | 0.652 | 0.097 | -0.078 |
| Co | -0.094 | 0.062 | 0.228 | 0.409 | 0.637 | 0.07 |
| Cu | 0.072 | 0.3 | 0.562 | 0.297 | 0.036 | -0.112 |
| Be | 0.111 | 0.268 | 0.371 | 0.433 | -0.496 | 0.237 |
| Zn | 0.083 | 0.304 | 0.72 | 0.2 | -0.079 | -0.26 |

转下页

接上页

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | -0.056 | -0.293 | 0.579 | 0.18 | 0.064 | -0.351 |
| 方差贡献率/% | 50.720 | 8.177 | 7.110 | 5.362 | 4.251 | 4.202 |
| 累计贡献率/% | 50.720 | 58.897 | 66.006 | 71.369 | 75.620 | 79.822 |

### 2.3.2 普洱茶产地溯源特征元素的逐步判别分析

为了进一步了解 23 种元素中那些元素可以作为普洱茶产地溯源指标。对 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Nd、Ni、Cu、Zn、Se、Fe、Mn 和 Li 23 种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，建立判别模型。逐步判别分析（Stepwise Discriminant Analysis，SDA）是数理统计中一种比较成熟的方法。逐步判别结果表明：La、Ce、Pr、Sm 和 Se 5 种元素先后被引入到判别模型中，构成普洱茶三产区的产地判别模型：

Y 西双版纳=-42.43$X_{La}$-15.0$X_{Ce}$-50.36$X_{Pr}$-84.76$X_{Sm}$+84.96$X_{Se}$-28.95

Y 普洱=-57.46$X_{La}$+10.11$X_{Ce}$+94.1$X_{Pr}$-38.13$X_{Sm}$+86.98$X_{Se}$-8.68

Y 临沧=-48.75$X_{La}$+42.12 $X_{Ce}$-37.25 $X_{Pr}$-0.91$X_{Sm}$+78.82$X_{Se}$-18.29

利用此判别模型对样品分类，并结合“留一法”对样品进行回代检验和交叉检验分析，回代检验识别率 94.6%，交叉检验识别率 89.3%（表 7）。此结果与基于 30 种微量元素构建的普洱茶产地识别结果相比较，初始识别率相同，但是交叉检验识别率由 71.4%提高到了 89.3%，表明：可以将 La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Se 5 种元素作为普洱茶三大产区判别指标。这一结果说明：La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Se 5 种元素是区别不同产地普洱茶的特征元素。

表 7 不同地区普洱茶样品识别分析结果

**Table 7 Classification with discriminant analsis of Pu-erh tea samples from different regions**

| | | | 西双版纳 | 普洱 | 临沧 | 总数 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 初始检验 | 数目 | 西双版纳 | 15 | 1 | 0 | 16 |
| | | 普洱 | 0 | 20 | 0 | 20 |
| | | 临沧 | 0 | 2 | 18 | 20 |
| | % | | 93.33 | 100.0 | 90.0 | 94.6 |
| 交叉验证 | 数目 | 西双版纳 | 15 | 1 | 0 | 16 |
| | | 普洱 | 2 | 16 | 2 | 20 |
| | | 临沧 | 1 | 3 | 16 | 20 |
| | % | | 93.8 | 80.0 | 80.0 | 89.3 |

### 2.3.3 普洱茶和土壤中同种元素的相关性分析

为了进一步了解 La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Se 5 种元素能否是合适作为普洱茶产地溯源模型的特征元素。分别进行了对生茶与土壤、熟茶与土壤中元素含量进行 Pearson 相关分析，结果如表 8 所示。

La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Se 5 种元素都呈现正相关性，其中 Ce 元素则呈现了极显著相关性（$p$<0.01），结合主成分和逐步判别分析结果，表明这 5 种元素都适宜成为普洱茶产地溯源模型的特征元素，说明了土壤中矿质元素对普洱茶中矿质元素含量的影响，土壤都是茶叶中微量元素的主要来源，采用微量元素作为构建普洱茶产地溯源技术的基础是可行的。

表 8 三大产区普洱茶与土壤中微量元素含量相关分析

**Table 8 Pearson correlation coefficients between teas and soil samples from three regions**

| | 西双版纳 | | 普洱 | | 临沧 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 生茶与土壤 | 熟茶与土壤 | 生茶与土壤 | 熟茶与土壤 | 生茶与土壤 | 熟茶与土壤 |
| Fe | 0.54 | 0.34 | 0.12 | 0.11 | 0.49 | 0.10 |
| Mn | 0.07 | 0.18 | 0.10 | 0.18 | 0.21 | 0.15 |
| Cr | -0.05 | -0.20 | -0.84 | -0.73 | -0.33 | -0.87 |
| Zn | 0.34 | 0.16 | 0.53 | 0.14 | 0.41 | 0.32 |
| Cu | 0.02 | 0.48 | 0.15 | 0.50 | 0.12 | 0.28 |
| As | -0.19 | -0.77 | -0.58 | -0.54 | -0.14 | -0.32 |
| Li | 0.18 | 0.28 | 0.28 | 0.10 | 0.32 | 0.005 |
| Ni | 0.87 | 0.69 | 0.42 | 0.84 | 0.38 | 0.30 |
| Pb | -0.18 | -0.40 | -0.36 | -0.45 | -0.44 | -0.22 |
| Co | -0.04 | -0.02 | -0.11 | -0.05 | -0.66 | -0.27 |

转下页

接上页

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Be | -0.23 | 0.52 | -0.04 | 0.32 | -0.09 | 0.64 |
| Mo | -0.49 | -0.03 | -0.24 | -0.47 | -0.84 | -0.13 |
| Se | 0.20* | 0.10* | 0.16* | 0.21* | 0.36* | 0.05* |
| Cd | -0.07 | -0.29 | -0.77* | -0.52 | -0.38 | -0.46 |
| La | 0.56* | 0.63* | 0.54* | 0.66* | 0.29 | 0.72** |
| Ce | 0.52* | 0.93** | 0.58* | 0.88* | 0.23* | 0.32* |
| Pr | 0.26 | 0.66* | 0.52* | 0.65* | 0.27 | 0.61* |
| Sm | 0.41* | 0.70** | 0.44* | 0.59* | 0.12 | 0.46* |
| Eu | 0.71** | 0.71** | 0.30 | 0.37 | 0.31 | 0.53* |
| Gd | 0.22 | 0.65 | 0.59 | 0.76 | 0.05 | 0.47 |
| Tb | 0.19 | 0.48 | 0.59 | 0.80 | 0.13 | 0.33 |
| Dy | 0.39 | 0.58 | 0.43 | 0.83 | 0.15 | 0.18 |
| Ho | 0.41 | 0.57 | 0.37 | 0.87 | 0.07 | 0.24 |
| Er | 0.32 | 0.58 | 0.41 | 0.90 | 0.01 | 0.26 |
| Tm | 0.45 | 0.42 | 0.88* | 0.30 | 0.15 | 0.01 |
| Yb | 0.47 | 0.44 | 0.34 | 0.87 | 0.09 | 0.15 |
| Lu | 0.47 | 0.65 | 0.20 | 0.93 | 0.10 | 0.20 |
| Nd | 0.26 | 0.81 | 0.62 | 0.67 | 0.16 | 0.53 |
| Sc | 0.03 | 0.13 | 0.65 | 0.74 | 0.50 | 0.56 |
| Y | 0.22 | 0.53 | 0.36 | 0.83 | 0.17 | 0.40 |

注：*表示元素含量在样品间极显著相关（$p$<0.05）；**表示元素含量在样品间极显著相关（$p$<0.01）。

## 3 结论

3.1 植物体内的矿物元素与地域土壤中的矿物元素组成密切相关[15]。土壤中的矿物元素组成受土壤类型、成土母质、土壤 pH 值、气候以及降水等条件的影响，在不同地域间形成其特定的元素指纹特征。这种特征差异通过“土壤-植物”系统进入到植物体内，从而造成植物组织中的微量元素的组成差异。但不是所有微量元素都是适宜元素。

3.2 通过对普洱茶三大产区生熟茶中微量元素和稀土元素含量数据进行差异分析，普洱茶中矿物元素含量在小范围地域间存在差异。在运用 Fisher 函数、交叉检验的基础上，采取逐步判别法进行判别分析，达到了在小范围地域内准确溯源的目的，其初始正确判别率达到 94.6%，交叉检验正确识别率为 71.4%，说明可以通过普洱茶中的矿质元素含量差异对不同产地的普洱茶溯源。

3.3 通过对普洱茶中矿物元素含量的方差分析、主成分分析和逐步判别判别分析，得到 La、Ce、Pr、Sm 和 Se 5 种元素作为普洱茶溯源的表征指标候选元素，结合普洱茶产地土壤的相关性分析结果，确定 5 种元素可以作为溯源指标，其初始正确判别率达到 94.6%，交叉检验正确识别率为 89.3%。

## 参考文献


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

[2] 龚家顺,周红杰.云南普洱茶化学[M].昆明:云南科技出版社,2010
GONG Jia-shun, ZHOU Hong-jie. Yunnan Pu-erh tea chemistry [M]. Kunming: Yunnan Science & Technology Press, 2010

[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,2013,34(6):367-371
ZENG Chu-feng, ZHANG Li-fen, XU Juan-di, et al. Research progress in traceability technology about geographical origin of agricultural products [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(6): 367-371

[4] 吕海鹏,林智,张悦,等.普洱茶中主要矿质元素分析[J].茶叶科学,2013,33(5):411-419
LV Hai-peng, LIN Zhi, ZHANG Yue, et al. Study on the content of the major mineral elements in Pu-erh tea [J]. Journal of Tea Science, 2013, 33(5): 411-419

[5] 刘宏程,林昕,和丽忠,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

[6] 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): 2921-2926
LIN Xin, LI Qi-wan, HE Li-zhong, et al. Application of heavy rare earth element fingerprints in discrimination of Pu 'er old plant tea and tableland tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 2921-2926

[7] 林昕,沙岭杰,兰珊珊,等.在普洱茶产地溯源中化学计量学工具的应用研究[J].食品安全质量检测学报,2015,6(9): 3646-3653
LIN Xin, SHA Ling-jie, LAN Shan-shan, et al. Application of chemical metrology software of Pu-erh tea geographical origin traceability [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(9): 3646-3653

[8] GB/T 30376-2013,茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]
GB/T 30376-2013, Determination of iron, manganese, copper, zinc, calcium, magnesium, potassium, sodium, phosphorus, sulfur in tea-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [S]

[9] GB 5009.94-2012,植物性食品中稀土元素的测定[S]
GB 5009.94-2012, Determination of rare earth elements in tea-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [S]

[10] HJ/T 166-2004,土壤环境检测技术规范[S]
HJ/T 166-2004, Technical specification for soil environmental monitoring [S]

[11] 辛文锋,刘静,曹红斌,等.ICP-MS 法测定普洱茶中 15 种无机元素及应用[J].北京师范大学学报(自然科学版),2010,46(1):92-96
XIN Wen-feng, LIU Jing, CAO Hong-bin, et al. Determination and application of 15 inorganic elements in Pu-erh Tea by ICP-MS [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2010, 46(1): 92-96

[12] 乐淑葵,段永梅.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J].中国无机分析化学,2015,5(3):16-19
LE Shu-kui, DUAN Yong-mei. Determination of heavy metal elements in soil by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3): 16-19

[13] GB 15618-1995,土壤环境质量标准[S]
GB 15618- 1995, Environmental quality standard for soil [S]

[14] 公丽艳,孟宪军,刘乃侨,等.基于主成分与聚类分析的苹果加工品质评价[J].农业工程学报,2014,30(13):276-285
GONG Li-yan, MENG Xian-jun, LIU Nai-qiao, et al. Evaluation of apple quality based on principal component and hierarchical cluster analysis [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(13): 276-285

[15] 薛薇,陈欢歌.SPSSModeler 数据挖掘方法及应用[M].北京:电子工业出版社,2014
XUE Wei, CHEN Huan-ge. SPSS modeler data mining and applications [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2014

[16] 马奕颜,郭波莉,魏益民,等.植物源性食品原产地溯源技术研究进展[J].食品科学,2014,35(5):246-250
MA Yi-yan, GUO Bo-li, WEI Yi-min, et al. Overview of analytical approaches for tracing the geographical origins of plant-derived foods [J]. Food Science, 2014, 35(5): 246-250