

# 基于矿质元素的古树普洱茶原料特征研究

陈保<sup>\*</sup>, 姜东华, 罗正刚, 车涛, 谭文涵

(国家普洱茶产品质量监督检验中心, 普洱 665000)

**摘要:** 目的 基于矿质元素鉴别古树普洱茶原料的产地。方法 测定不同产地不同季节古树普洱茶原料中矿质元素, 并对数据进行了单因素分析、主成分分析、系统聚类分析、Fisher判别分析。结果 不同产区的古树普洱茶原料矿质元素: 普洱茶区锌、钠、钙、铬含量较高, 版纳茶区的锰、铜、钾含量较高, 临沧茶区的铁、氟、稀土总量较高; 不同产地古树普洱茶原料铁、钙存在极显著差异。春季古树普洱茶原料的铁、锰、锌、钾、钠、钙、镁、稀土总量较高, 秋季古树普洱茶原料的铜、铬、氟含量较高, 不同季节古树普洱茶原料铁、铜、钾、钠、钙、铬含量存在极显著差异。运用主成分分析可以很好地区分不同季节的古树普洱茶原料, 但是不能很好区分不同产地的古树普洱茶原料; 采用系统聚类分析方法不能区分不同产地古树普洱茶原料; 采用 Fisher 判别分析方法可以较好地区分不同产地的普洱茶原料, 总判别正确率为 86.7%。结论 茶叶中的矿质元素可以用于区分不同季节不同产地的古树普洱茶原料。

**关键词:** 古树普洱茶; 矿质元素; 不同季节; 不同产地; 特征

## Study on the characteristic of ancient Pu'er tea raw materials based on mineral elements

CHEN Bao<sup>\*</sup>, JIANG Dong-Hua, LUO Zheng-Gang, CHE Tao, TAN Wen-Han

(National Center for Pu'er Tea Product Quality Supervision and Inspection, Pu'er 665000, China)

**ABSTRACT: Objective** To identify the origin of ancient Pu'er tea raw materials based on mineral elements. **Methods** The mineral elements in ancient Pu'er tea raw materials from different habitats and different seasons were determined, and the data were analyzed by single factor analysis, principal component analysis, systematic cluster analysis and Fisher discriminant analysis. **Results** Mineral elements of ancient tree Pu'er tea raw materials in different production areas were as follow: the content of zinc, sodium, calcium and chromium in Pu'er tea area was relatively high, the content of manganese, copper and potassium in Banna tea area was relatively high, and the total amount of iron, fluorine and rare earth in Lincang tea area was relatively high. There were significant differences in iron and calcium in the raw materials of ancient Pu'er tea from different producing areas. The total content of iron, manganese, zinc, potassium, sodium, calcium, magnesium and rare earth in the raw materials of ancient tree Pu'er tea was relatively high in spring, while the content of copper, chromium and fluorine in the raw materials of ancient tree Pu'er tea was relatively high in autumn. The content of iron, copper, potassium, sodium, calcium and chromium in the raw materials of ancient tree Pu'er tea was significantly different in different seasons. Principal component analysis

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2017QK134)

**Fund:** Supported by Science and Technology Program of the State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2017QK134)

\*通讯作者: 陈保, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为茶叶分析测试。E-mail: chenbao8493@163.com

**Corresponding author:** CHEN Bao, Master, Senior Engineer, National Center for Pu'er Tea Product Quality Supervision and Inspection, Yongping Road, Simao District, Pu'er 665000, China. E-mail: chenbao8493@163.com

could be used to distinguish the raw materials of ancient tree Pu'er tea in different seasons, but it cannot distinguish the raw materials of ancient tree Pu'er tea in different producing areas. The system cluster analysis method couldn't distinguish the raw materials of ancient Pu'er tea from different producing areas. Fisher discriminant analysis method could be used to distinguish Pu'er tea raw materials from different producing areas, and the total discriminant accuracy rate was 86.7%. **Conclusion** The mineral elements in tea can be used to distinguish the ancient Pu'er tea raw materials from different seasons and different origins.

**KEY WORDS:** ancient Pu'er tea raw; mineral elements; different seasons; different origins; characteristic

## 1 引言

茶叶中富含多种矿质元素, 不仅对茶树生长发育具有重要作用, 对人体健康也具有重要作用。古茶树是指生长百年以上的茶树, 云南是世界上野生茶树群落和古茶园保存面积最大、古树茶和野生茶树保存数量最多的省份<sup>[1,2]</sup>。普洱茶是云南特有的历史名茶, 是以地理标志保护范围内的云南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<sup>[3]</sup>。古树普洱茶原料是用古茶树鲜叶制成的晒青茶, 古树普洱茶因生态、量稀、口感丰富饱满, 深受消费者青睐<sup>[4]</sup>。

化学计量学作为现代仪器分析数据处理的关键方法, 因子分析、主成分分析、聚类分析、判别分析等已应用到茶叶质量评价、茶叶种类、产地鉴别等<sup>[5-9]</sup>, 矿质元素以茶叶生长地的土壤、水、大气等为载体, 通过茶树根系吸收, 参与茶树新陈代谢及各项生命活动, 茶叶的矿质元素含量受茶树品种、加工原料叶片老嫩程度及土壤环境因素影响, 不同产区茶叶中的矿质元素有显著差异, 前人进行了大量关于利用矿质元素进行茶叶产地溯源的研究<sup>[10-14]</sup>。林昕等<sup>[15]</sup>

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 94.6%, 交叉验证识别率为 89.3%。目前对不同季节不同产地的古树普洱茶原料利用矿质元素差异性进行研究较少。本研究分析了不同产地不同季节的古树普洱茶原料的矿质元素, 运用主成分分析法、判别分析法分析不同产地不同季节古树普洱茶原料矿质元素的差异, 旨在为古树普洱茶原料矿质元素研究提供一定的数据参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 原料

采集云南省普洱市、临沧市、西双版纳州 3 个普洱茶主产区生长或栽培百年以上古茶树普洱茶原料(晒青毛茶), 加工工艺为鲜叶→摊放→杀青→揉捻→解块→日光干燥。每个地区选择 5 个采样地点, 每个地点分别采集春季和秋季样品, 原料采摘标准为 1 芽 3 叶, 茶样的加工由确定一名制茶工程师, 统一加工制作, 确保茶叶的加工方法一致, 样本详情见表 1。

表 1 不同产地古树普洱茶原料样本信息  
Table 1 Sample information of ancient Pu'er tea raw materials from different origins

编号	地区	地点	经度	纬度	海拔
1	普洱茶区	澜沧邦崴	99°56'	23°07'	2080 m
2		墨江景星	101°39'	23°64'	1310 m
3		思茅茨竹林	100°30'	22°43'	1430 m
4		澜沧景迈	100°01'	22°09'	1593 m
5		宁洱困鹿山	101°08'	23°20'	1670 m
6	版纳茶区	易武落水洞	101°25'	22°04'	1394 m
7		易武莽枝	101°21'	22°09'	1393 m
8		易武麻黑	101°48'	22°02'	1246 m
9		勐海贺开	100°50'	21°82'	1528 m
10		勐海老曼峨	100°41'	21°66'	1302 m
11	临沧茶区	勐库冰岛	99°90'	23°76'	1660 m
12		勐库坝糯	99°94'	23°67'	1802 m
13		勐库大雪山	99°84'	23°71'	1688 m
14		勐库邦木	99°96'	23°63'	1595 m
15		勐库小户赛	99°82'	23°67'	1621 m

## 2.2 仪器与试剂

CEM 微波快速消解仪(美国 CEM 公司); Nexion 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司); BHW-091-20 精确控温电热消解器(上海博通化学科技有限公司); Millipore 型超纯水仪(美国 Millipore 公司); PXJ-1C+智能离子活度(成都世纪方舟科技有限公司); AL204 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

铁、锰、铜、锌、铬、钾、钠、钙、镁、氟、稀土标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸、盐酸、高氯酸(优级纯, 汕头市西陇化工有限公司)。

## 2.3 实验方法

元素的测定采用 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[16]</sup>; 氟离子测定采用 NY/T 838-2004《茶叶中氟含量测定方法 氟离子选择电极法》<sup>[17]</sup>; 稀土元素的测定采用 GB 5009.94-2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》<sup>[18]</sup>。

## 2.4 数据处理

采用 SPSS 22.0 统计软件对数据进行单因素分析、因子分析、主成分分析和 Fisher 判别分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 单因素方差分析

由表 2 可知, 古树普洱茶原料中 11 种矿质元素含量从大到小依次为钾 > 钙 > 镁 > 锰 > 铁 > 氟 > 钠 > 锌 > 铜 > 稀土总量 > 铬。春季古树普洱茶原料矿质元素铁、锰、锌、

钾、钠、钙、镁、稀土总量高于秋季古树普洱茶原料, 秋季古树普洱茶原料矿质元素铜、铬、氟含量高于春季古树普洱茶原料。普洱茶区古树普洱茶原料矿质元素锌、钠、钙、铬含量较高, 版纳茶区古树普洱茶原料锰、铜、钾含量较高, 临沧茶区古树普洱茶原料矿质元素铁、氟、稀土总量较高。

由表 3 可知, 不同产地古树普洱茶原料铁、铬存在极显著差异( $P < 0.001$ ), 不同季节古树普洱茶原料矿质元素铁、铜、钾、钠、钙、铬含量存在极显著差异( $P < 0.001$ ), 氟含量存在显著差异( $P < 0.05$ )。

### 3.2 主成分分析

对不同产地不同季节古树普洱茶原料矿质元素含量进行主成分分析, 根据因子贡献率的结果(表 4), 前 5 个主成分的特征值之和占总特征值的 81.72%, 选前 5 个主成分对不同产地不同季节普洱茶原料的矿质元素进行分析。

对不同季节普洱茶原料矿质元素 PC1 和 PC2 做二维散点图(图 1), 矿质元素含量可以很好地区分不同季节的古树普洱茶样品; 对不同产地普洱茶原料化学成分 PC1、PC2、PC3 做三维散点图(图 2), 矿质元素含量不能很好地区分 3 个产地的古树普洱茶原料。

各主成分特征向量表示该主成分对该因子所能反应的程度, 数值的绝对值越大, 对该因子反应程度越高, 由表 5 可知,  $F_1$  主要反应矿质元素钾、钠、钙、铜的含量,  $F_2$  主要反应矿质元素锰、镁、稀土总量、氟的含量,  $F_3$  主要反应矿质元素锌、铬、锰、铁的含量,  $F_4$  主要反应矿质元素锌、铜、氟、稀土总量,  $F_5$  主要反应矿质元素铁、镁、铜、钾的含量。其函数表达式如下:

表 2 古树普洱茶原料矿质元素含量  
Table 2 Contents of mineral elements in ancient Pu'er tea raw materials

项目	普洱茶区		版纳茶区		临沧茶区	
	春季	秋季	春季	秋季	春季	秋季
铁-Fe/(mg/kg)	79.2±16.9	68.0±13.8	79.8±15.3	65.0±11.4	119.0±20.2	79.1±13.0
锰-Mn/(mg/kg)	701±364	558±308	1045±397	711±315	637±505	385±247
铜-Cu/(mg/kg)	12.4±0.7	15.8±0.6	14.9±2.3	17.4±0.5	13.9±1.1	16.4±1.3
锌-Zn/(mg/kg)	36.5±5.7	32.5±0.8	30.7±4.6	30.1±2.2	31.9±3.7	30.6±3.4
钾-K/(g/kg)	22.1±1.1	17.7±1.2	23.0±2.0	17.1±0.3	21.6±1.3	16.6±1.2
钠-Na/(mg/kg)	45.4±14.6	34.8±11.1	39.7±7.4	22.3±2.6	38.4±4.3	27.4±1.0
钙-Ca/(g/kg)	4.28±0.97	3.25±0.67	3.98±0.70	2.96±0.35	3.95±0.34	3.23±0.58
镁-Mg/(g/kg)	2.18±0.14	2.14±0.14	2.30±0.41	2.09±0.16	2.32±0.27	2.19±0.30
铬-Cr/(mg/kg)	0.23±0.2	0.63±0.27	0.17±0.24	0.42±0.25	0.16±0.12	0.56±0.12
氟-F /(mg/kg)	48.8±12.6	53.4±6.9	60.2±19.6	72.9±15.5	63.9±10.8	100.7±14.7
稀土总量/(mg/kg)	0.67±0.21	0.57±0.21	0.96±0.51	0.64±0.29	1.01±0.30	0.83±0.11

表3 不同产地不同季节古树普洱茶原料矿质元素差异性  
Table 3 Differences in mineral elements of Pu'er tea raw materials from different origins and seasons

项目	不同产地		不同季节	
	F	P	F	P
铁-Fe	5.814	0.008	8.859	0.006
锰-M	2.564	0.096	3.146	0.087
铜-Cu	2.795	0.079	27.911	0.000
锌-Zn	3.327	0.051	1.829	0.187
钾-K	0.299	0.744	111.775	0.000
钠-Na	2.061	0.147	16.156	0.000
钙-Ca	0.362	0.700	17.306	0.000
镁-Mg	0.358	0.703	2.102	0.158
铬-Cr	7.716	0.002	21.981	0.000
氟-F	2.411	0.109	6.247	0.019
稀土总量	0.605	0.533	3.223	0.083

表4 解释的总方差  
Table 4 Total variance of interpretation

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	3.872	35.20	35.20
2	1.933	17.57	52.77
3	1.421	12.92	65.69
4	0.995	9.05	74.74
5	0.768	6.98	81.72

$$F_1=0.26X_1+0.08X_2-0.41X_3+0.19X_4+\dots-0.31X_9-0.24X_{10}+0.26X_{11},$$

$$F_2=0.09X_1-0.38X_2+0.00X_3-0.10X_4+\dots+0.19X_9+0.32X_{10}+0.33X_{11},$$

$$F_3=0.23X_1+0.25X_2+0.09X_3-0.35X_4+\dots-0.28X_9+0.12X_{10}+0.21X_{11},$$

$$F_4=0.07X_1+0.14X_2+0.24X_3+0.32X_4+\dots+0.06X_9+0.21X_{10}+0.19X_{11},$$

$$F_5=0.38X_1-0.04X_2-0.12X_3+0.08X_4+\dots+0.09X_9+0.00X_{10}-0.09X_{11}.$$

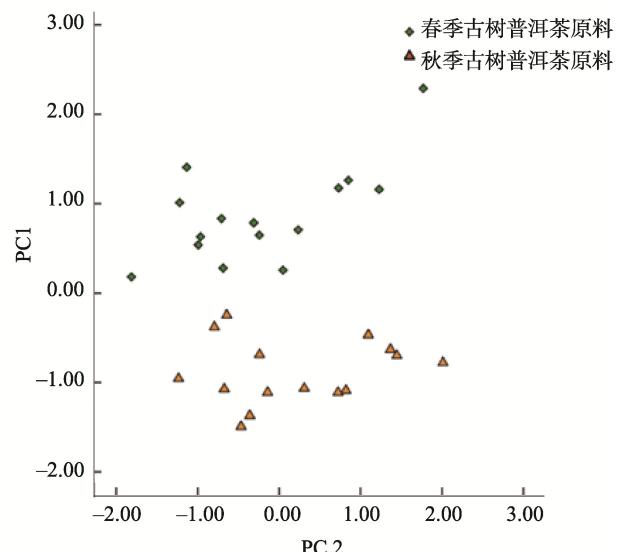


图1 主成分得分二维图  
Fig.1 Two-dimensional graph of principal component scores

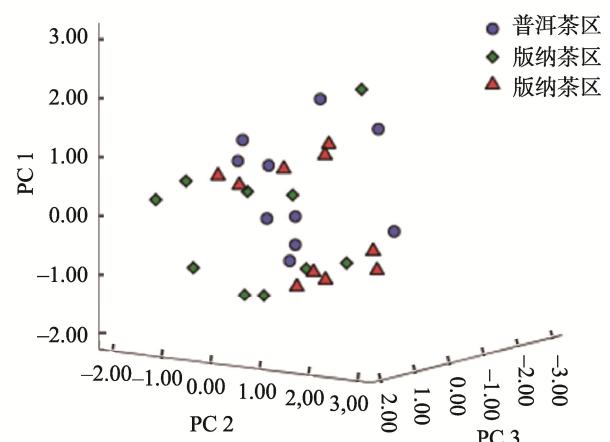


图2 主成分得分三维图  
Fig.2 Three-dimensional graph of principal component scores

表5 各主成分的特征向量  
Table 5 Characteristic eigenvector of each principal component

指标	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
铁-Fe( $X_1$ )	0.26	0.09	0.23	0.07	0.38
锰-Mn( $X_2$ )	0.08	-0.38	0.25	0.14	-0.04
铜-Cu( $X_3$ )	-0.41	0.00	0.09	0.24	-0.12
锌-Zn( $X_4$ )	0.19	-0.10	-0.35	0.32	0.08
钾-K( $X_5$ )	0.47	-0.14	0.07	0.08	-0.12
钠-Na( $X_6$ )	0.43	-0.07	-0.21	0.12	-0.05
钙-Ca( $X_7$ )	0.42	0.18	-0.05	-0.08	0.05
镁-Mg( $X_8$ )	0.30	0.33	-0.04	-0.08	-0.17
铬-Cr( $X_9$ )	-0.31	0.19	-0.28	0.06	0.09
氟-F( $X_{10}$ )	-0.24	0.32	0.12	0.21	0.00
稀土总量( $X_{11}$ )	0.26	0.33	0.21	0.19	-0.09

根据不同主成分特征值的方差贡献率得出, 建立不同季节不同产区古树普洱茶原料矿质元素综合评价模型  $F$  的表达式为:  $F=0.3520*F_1+0.1757*F_2+0.1292*F_3+0.0905*F_4+0.0698*F_5$ 。根据评价模型计算各样本的得分, 然后进行排序, 结果见表 6。春季古树普洱茶原料矿质元素综合得分排名前 5 的依次是勐海贺开、勐库冰岛、勐库小户赛、澜沧邦崴、勐库坝糯, 秋季古树普洱茶原料矿质

元素综合得分排名前 5 的依次是: 勐海贺开、勐库冰岛、澜沧邦崴、勐库小户赛、宁洱困鹿山。

### 3.3 系统聚类分析

以欧氏距离(euclidean distance)采用离差平方和法(Ward 法)对不同产地春季古树普洱茶原料矿质元素进行聚类分析, 由图 3、图 4 可知, 系统聚类分析不能很好地区分不同产地的古树普洱茶原料。

表 6 综合得分及排序  
Table 6 Comprehensive score and ranking

季节	产区	产地	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$	$F$	排序
春季	普洱茶区	澜沧邦崴	2.69	0.90	-1.10	0.07	2.69	1.02	4
		墨江景星	1.14	-1.04	-0.64	-0.87	1.14	0.04	13
		思茅茨竹林	2.16	-1.29	-0.32	0.44	2.16	0.52	8
		澜沧景迈	1.76	-0.74	0.37	-0.88	1.76	0.47	9
		宁洱困鹿山	3.00	-1.18	-2.00	0.69	3.00	0.65	7
	版纳茶区	易武落水洞	0.38	-1.91	1.01	0.61	0.38	-0.01	15
		易武莽枝	0.60	-0.73	0.18	-0.81	0.60	0.03	14
		易武麻黑	1.34	-1.03	1.28	-0.54	1.34	0.39	11
		勐海贺开	4.88	1.88	0.32	0.29	4.88	2.02	1
		勐海老曼峨	0.56	0.05	-0.03	0.79	0.56	0.24	12
秋季	临沧茶区	勐库冰岛	2.46	1.30	0.56	-0.86	2.46	1.11	2
		勐库坝糯	1.68	-0.34	1.27	0.77	1.68	0.82	5
		勐库大雪山	1.37	-0.24	-0.16	0.02	1.37	0.43	10
		勐库邦木	1.51	0.24	1.40	0.23	1.51	0.78	6
		勐库小户赛	2.50	0.79	-0.10	-0.05	2.50	1.06	3
	普洱茶区	澜沧邦崴	-1.00	1.16	-1.18	-0.17	-1.00	-0.31	3'
		墨江景星	-2.29	-0.70	-0.77	-0.35	-2.29	-1.05	14'
		思茅茨竹林	-0.80	-0.84	-1.04	0.46	-0.80	-0.56	7'
		澜沧景迈	-1.48	-0.25	-0.41	-0.49	-1.48	-0.67	9'
		宁洱困鹿山	-0.53	-0.68	-0.22	-0.22	-0.53	-0.33	5'
	版纳茶区	易武落水洞	-2.04	-1.31	0.81	-0.20	-2.04	-0.88	11'
		易武莽枝	-3.19	-0.50	0.06	-0.52	-3.19	-1.27	15'
		易武麻黑	-2.92	-0.39	0.62	0.25	-2.92	-1.00	13'
		勐海贺开	-1.48	1.52	0.30	0.21	-1.48	-0.20	1'
		勐海老曼峨	-2.37	-0.15	-0.55	0.09	-2.37	-0.94	12'
	临沧茶区	勐库冰岛	-1.65	2.11	0.24	-0.36	-1.65	-0.23	2'
		勐库坝糯	-2.31	0.86	0.08	1.23	-2.31	-0.52	6'
		勐库大雪山	-2.27	0.32	-0.21	0.25	-2.27	-0.74	10'
		勐库邦木	-2.36	0.75	0.63	0.34	-2.36	-0.56	8'
		勐库小户赛	-1.35	1.44	-0.40	-0.42	-1.35	-0.31	4'

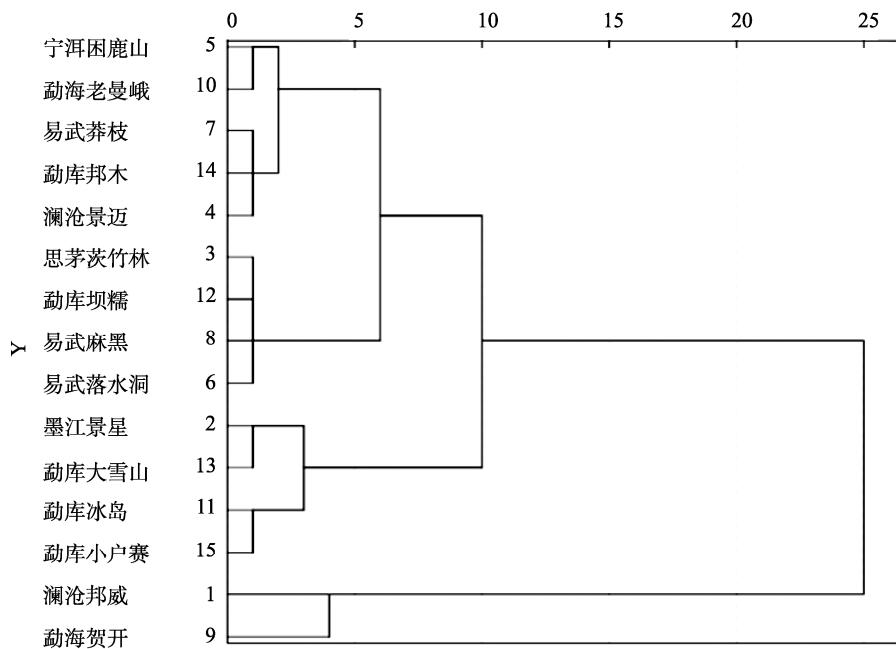


图3 春季古树普洱茶原料矿质元素聚类分析树形图

Fig.3 Cluster analysis tree diagram of mineral elements in ancient Pu'er tea raw materials in spring

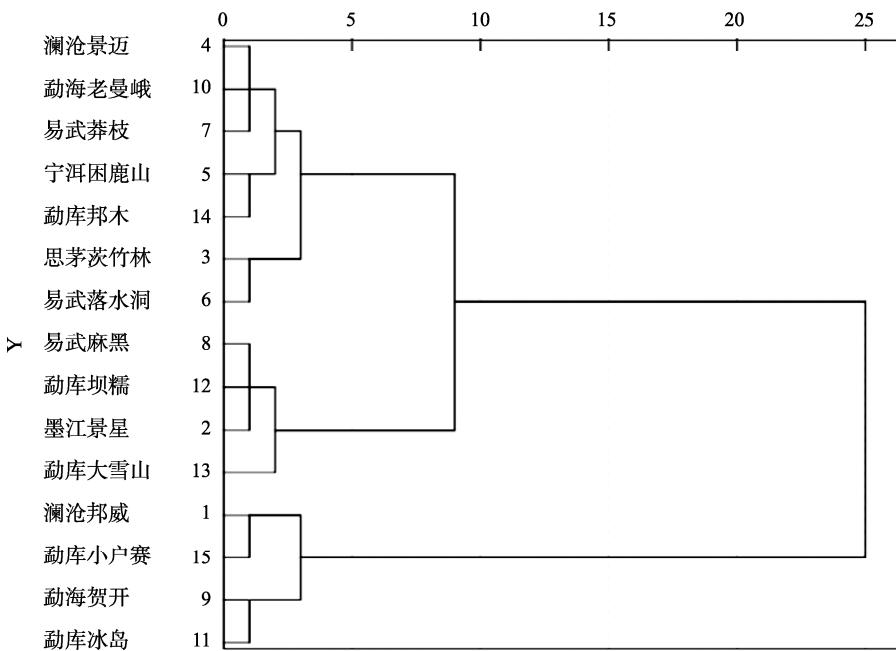


图4 秋季古树普洱茶原料矿质元素聚类分析树形图

Fig.4 Cluster analysis tree diagram of mineral elements in ancient Pu'er tea raw materials in autumn

图3为春季古树普洱茶原料矿质元素聚类分析树形图，当距离小于5时，样品被聚为4类，当距离小于10时，样品被聚为3类。第1类为：勐海贺开、澜沧邦威；第2类为：勐库小户赛、勐库冰岛、勐库大雪山、墨江景星；第3类为：易武落水洞、易武麻黑、勐库坝糯、思茅茨竹林、澜沧景迈、勐库邦木、易武莽枝、勐海老曼峨、宁洱困鹿山。

图4为秋季古树普洱茶原料矿质元素聚类分析树形图，当距离小5时，样品被聚为3类。第1类为：勐库冰岛、勐海贺开、勐库小户赛、澜沧邦威；第2类为：勐库大雪山、墨江景星、勐库坝糯、易武麻黑；第3类为：易武落水洞、思茅茨竹林、勐库邦木、宁洱困鹿山、易武莽枝、勐海老曼峨、澜沧景迈。

### 3.4 判别分析

对不同产地的古树普洱茶原料矿质元素进行 Fisher 判别分析, 得到典型判别函数, 建立不同产地的判别函数模型, 并对不同产地古树普洱茶原料进行交叉检验。

$$Y(\text{普洱茶区})=7.44X_1+0.058X_2-45.1X_3+4.18X_4+100.5X_5+9.30X_6+0.221X_7+0.751X_8-866X_9+412X_{10}-2585;$$

$$Y(\text{版纳茶区})=7.41X_1+0.060X_2-43.5X_3+3.72X_4+101.0X_5+9.15X_6+0.221X_7+0.754X_8-864X_9+412X_{10}-2606;$$

$$Y(\text{临沧茶区})=7.54X_1+0.055X_2-44.5X_3+3.84X_4+100.5X_5+9.24X_6+0.219X_7+0.751X_8-865X_9+415X_{10}-2584;$$

将某一样本的矿质元素数据代入上述公式, 会得出这个样本的 3 个产地得分, 得分最高的产地, 则是该样本的判别产地结果, 将不同产地古树普洱茶原料的 30 个样本数据, 带入到以上的公式中进行判别计算, 普洱茶区、版纳茶区和临沧茶区古树普洱茶原料的正确判别率分别为 80%、90%、90%, 整体正确判别率为 86.7%, 其中有普洱茶区的澜沧景迈的春季和秋季古树普洱茶原料被误判为版纳茶区, 版纳茶区的勐海贺开秋季古树普洱茶原料被误判为临沧茶区, 临沧茶区勐库邦木春季古树普洱茶原料被误判为版纳茶区。前 2 个函数的贡献率分别为 50.8%、49.2%, 根据其计算出的判别得分, 作古树普洱茶原料的典型判别得分图, 由图 5 可知, 古树普洱茶原料被明显分为 3 个产区, 说明矿质元素可以鉴别不同产地的古树普洱茶原料。

表 7 判别分析结果  
Table 7 Discriminant analysis results

实际产地	预测产地		
	普洱茶区	版纳茶区	临沧茶区
普洱茶区	8	0	0
版纳茶区	2	9	1
临沧茶区	0	1	9
判别准确率	80%	90%	90%

### 4 结论与讨论

普洱茶区古树普洱茶原料锌、钠、钙、铬含量最高, 版纳茶区锰、铜、钾含量最高, 临沧茶区铁、氟、稀土总量最高; 不同产地古树普洱茶原料铁、钙存在极显著差异( $P < 0.001$ )。春季古树普洱茶原料铁、锰、锌、钾、钠、钙、镁、稀土总量高于秋季, 秋季古树普洱茶原料矿质元素铜、铬、氟含量高于春季; 不同季节古树普洱茶原料铁、铜、钾、钠、钙、铬含量存在极显著差异( $P < 0.001$ )。

对不同产地不同季节的古树普洱茶原料 11 个矿质元素进行主成分分析, 找到了 5 个主成分包含了样品 81.72% 的信息, PCA 二维散点图可以很好地区分不同季节的古树普洱茶样品; PCA 三维散点图不能很好地区分 3 个产地的

古树普洱茶原料。根据矿质元素综合评价模型, 计算不同样本的矿质元素综合得分, 勐海贺开和勐库冰岛的春季和秋季古树普洱茶原料均排在前两位。

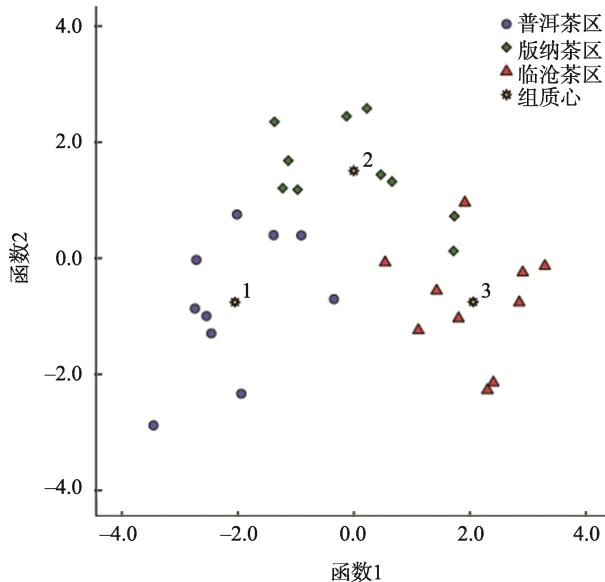


图 5 典型判别函数图形  
Fig.5 Typical discriminant function graph

系统聚类分析不能很好地区分不同产地的古树普洱茶原料。通过对古树普洱茶原料矿质元素进行 Fisher 判别分析, 普洱茶区、版纳茶区和临沧茶区古树普洱茶原料的正确判别率分别为 80%、90%、90%, 整体正确判别率为 87.6%, 可以较好区分不同产地的古树普洱茶原料。

古茶树是指生长或栽培百年以上的茶树, 其生长过程中一般不喷施农药化肥, 不同产地不同季节古树普洱茶原料矿质元素含量存在差异, 主要与其生长的土壤环境和气候条件相关。不同产地的古树普洱茶原料 2 个矿质元素存在极显著差异, 不同季节古树普洱茶原料在 6 个矿质元素含量存在极显著差异, 说明季节对古茶树矿质元素的影响较大。吕海鹏等<sup>[19]</sup>研究表明: 矿质元素 Ca、Fe、Al、K、Mg、S、Ni 和 Co 的含量水平在 4 个不同产地的普洱茶样品之间有显著差异( $P < 0.05$ ), 与本研究结果“不同产地古树普洱茶原料铁、钙存在极显著差异( $P < 0.001$ )”存在差异。茶叶对矿质元素的吸收除了与土壤中的矿质元素总量相关外, 还与灌溉、施肥、土壤理化特性、降水量、元素的存在形态以及茶树对矿质元素的选择吸收有关<sup>[20]</sup>; 同时不同茶叶对各矿质元素的富集能力存在差异<sup>[21]</sup>, 茶叶加工方式造成 K、P、Ca、Zn、Ni 等有益元素的缺失。

### 参考文献

- [1] 虞富莲. 中国古茶树[M]. 昆明: 云南出版集团云南科技出版社, 2016.  
Yu FL. Ancient Chinese tea tree [M]. Kunming: Yunnan publishing group

- Yunnan Science and Technology Publishing House, 2016.
- [2] 黄炳生. 云南省古茶树资源概况[M]. 昆明: 云南出版集团云南美术出版社, 2016.
- Huang BS. Overview of ancient tea tree resources in Yunnan province [M]. Kunming: Yunnan Publishing Group Yunnan Fine Arts Publishing House, 2016.
- [3] 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].
- [4] 赵甜甜, 刘顺航, 贾黎晖, 等. 台地晒青茶与古树晒青茶滋味品质及主要呈味物质含量的对比研究[J]. 云南科技管理, 2018, 4: 39-41.  
Zhao TT, Liu SH, Jia LH, et al. Study on taste quality and main flavor substances content of tableland sun-cured green tea and ancient tree sun-cured green tea [J]. Yunnan Sci Technol Manag, 2018, 4: 39-41.
- [5] 吕海鹏, 张悦, 杨停, 等. 不同产地普洱茶主要化学成分含量的差异性[J]. 食品工业科技, 2016, 37(8): 59-68.  
Lv HP, Zhang Y, Yang T, et al. Comparative study on the content levels of the major chemical constituents of Pu-erh tea among different producing areas [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(8): 59-68.
- [6] 陈义. 基于化学成分含量评判信阳红茶质量等级方法研究[J]. 安徽农业大学学报, 2015, 42(1): 22-26.  
Chen Y. The quality evaluation of Xinyang black tea based on the chemical compositions [J]. J Anhui Agric Univ, 2015, 42(1): 22-26.
- [7] Xu W, Song Q, Li D, et al. Discrimination of the production season of Chinese green tea by chemical analysis in combination with supervised pattern recognition [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(28): 7064-7070.
- [8] Alcázar A, Ballesteros O, Jurado JM, et al. Differentiation of green, white, black, Oolong, and Pu-erh teas according to their free amino acids content [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(15): 5960-5965.
- [9] 石伊凡, 吴连成, 石元值. 基于生化成分与矿质元素的龙井茶产地溯源研究[J]. 浙江农业科学, 2017, 58(9): 1541-1545.  
Shi YF, Wu LC, Shi YZ. Traceability of longjing tea origin based on biochemical components and mineral elements [J]. Zhejiang Agric Sci, 2017, 58(9): 1541-1545.
- [10] Zhao H, Zhang S, Zhang Z, et al. Relationship between multi-element composition in tea leaves and in provenances soils for geographical traceability [J]. Food Control, 2017, 76: 82-87.
- [11] 林晰, 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 X, Sha LJ, Lan SS, et al. Application of chemical metrology software of Pu'er tea geographical origin traceability [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(9): 3646-3653.
- [12] Pilgrim TS, Watling RJ, Grice K, et al. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples [J]. Food Chem, 2010, 118: 921-926.
- [13] 陈波, 颜治, 赵旭, 等. 元素含量分析应用于十种中国名茶的产地鉴别[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2016, 38(1): 61-66.  
Chen Bo, Yan Zhi, Zhao Xu, et al. Regional discrimination of 10 kinds of Chinese famous tea by multi-element analysis [J]. Nat Sci J Xiangtan Univ, 2016, 38(1): 61-66.
- [14] 唐偲雨. 重庆地区茶叶矿质元素分析及产地特性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.  
Tang SY. Research on the mineral elements analysis and origin characteristics of tea from Chongqing area [D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [15] 林昕, 王丽, 兰珊珊, 等. 云南普洱茶产地微量元素的指纹溯源[J]. 现代食品科技, 2018, 34(8): 231-239.  
Lin X, Wang L, Lan SS, et al. The Application of multi-element analysis to determine the geographical origin of Pu'er tea [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(8): 231-239.
- [16] GB 5009.268-2016. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].  
GB 5009.268-2016. National food safety standards-Determination of multiple elements in food [S].
- [17] NY/T 838-2004 茶叶中氟含量测定方法 氟离子选择电极法[S].  
NY/T 838-2004 Test method of fluorine in tea-Electrode method for selection of fluorine ion [S].
- [18] GB 5009.94-2012 食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定[S].  
GB 5009.94-2012 National food safety standards-Determination of rare earth elements in plant food [S].
- [19] 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 HP, Lin Z, Zhang Y, et al. Study on the content of the major mineral elements in Pu'er tea [J]. J Tea Sci, 2013, 33(5): 411-419.
- [20] 童成英, 何守阳, 丁虎. 茶叶产地与品质的元素、同位素鉴别技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1574-1583.  
Tong CY, He SY, Ding H. Research progress of element and isotope identification technology for the origin and quality of tea [J]. Chin J Ecol, 2018, 37(5): 1574-1583.
- [21] 时鹏涛, 秦玉燕, 陆仲烟, 等. 不同茶树品种中9种矿质元素的含量及富集特性[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(10): 144-147.  
Shi PT, Qin YY, Lu ZY, et al. Contents and enrichment characteristics of 9 mineral elements in different tea varieties [J]. Jiangsu Agric Sci, 2019, 47(10): 144-147.

(责任编辑: 王欣)

### 作者简介



陈保, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为茶叶分析测试。

E-mail: chenbao8493@163.com