

基于多元分类判别方法对普洱生茶 进行产地溯源研究

王宇童^{1,2}, 王 磊^{1,2}, 包媛媛², 邵金良¹, 林 奇², 杜丽娟^{1*}

(1. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 昆明 650223;

2. 云南省农业大学食品科学技术学院, 昆明 650500)

摘 要: **目的** 探究多元分类判别方法对普洱茶产地溯源的有效性 with 可行性。**方法** 基于云南 5 个产地的 60 份普洱茶生茶样本, 利用 5 种有机成分以及 36 种矿物元素的含量, 结合主成分分析、判别分析和多层感知器分析等多元分类方法构建普洱茶产地溯源模型。**结果** 普洱茶(生茶)中总计 33 项指标具有与产地的显著相关性。不同产地的普洱茶样本在主成分上有差异, 但分类的准确性较低。通过判别分析得到了普洱茶产地溯源的判别函数和组质心函数, 该样本溯源正确率高于 98%。通过多层感知器分析, 该方法的分类正确率最高, 生茶样本的训练集和测试集分类正确率分别为 100.0%和 95.5%。**结论** 普洱茶中有机成分与矿物元素受环境因素影响, 在各自产地间形成各自的指纹特征, 多维组合可用于建立普洱茶产地溯源模型, 为普洱茶产地追溯提供一定的方法支持。

关键词: 矿物元素; 指纹图谱技术; 普洱茶; 产地溯源

Origin traceability study of raw Pu-erh tea based on multivariate classification and discrimination method

WANG Yu-Tong^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, BAO Yuan-Yuan², SHAO Jin-Liang¹, LIN Qi², DU Li-Juan^{1*}

(1. Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650223, China; 2. Faculty of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: Objective To explore the validity and feasibility of multivariate classification and discrimination methods for tracing the origin of Pu'er tea. **Methods** Based on 60 raw tea samples from 5 production areas in Yunnan, a multivariate classification method, including principal component analysis, discriminant analysis and multilayer perceptron analysis, was used to construct a traceability model for the origin of Pu-erh tea using the content of 5 kinds of organic components and 36 kinds of mineral elements. **Results** The results showed that a total of 33 indicators in Pu-erh tea (raw tea) were significantly correlated with their origins. The samples of Pu-erh tea from different origins differed in terms of principal components, but the accuracy of classification was low. The discriminant function and group mass center function for the origin traceability of Pu-erh tea were obtained through discriminant analysis, and the correct traceability rate of this sample was higher than 98%. The method had the highest classification accuracy through multi-layer perceptron analysis, with 100.0% and 95.5% classification accuracy for the training and testing sets of raw tea samples, respectively. **Conclusion** Organic components and

基金项目: 云南省重大科技专项(202202AE090029)

Fund: Supported by the Yunnan Key Science and Technology Project (202202AE090029)

*通信作者: 杜丽娟, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全及营养品质分析研究。E-mail: 36violet@163.com

*Corresponding author: DU Li-Juan, Master, Associate Professor, Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650223, China. E-mail: 36violet@163.com

mineral elements in Pu-erh tea are influenced by environmental factors and form their own fingerprint characteristics among their respective origins, therefore, the multi-dimensional combination can be used to build a traceability model for the origin of Pu-erh tea, so as to provide some methodological support for tracing the origin of Pu-erh tea.

KEY WORDS: mineral elements; fingerprinting technique; Pu-erh tea; origin traceability

0 引言

茶叶是世界 3 大饮料之一,普洱茶是 6 大类茶叶中的黑茶^[1],是云南的地理标志产品。普洱茶是以云南大叶种晒青毛茶为原料,在地理标志保护下,采用特殊加工工艺制成^[2],具有独特的味道和香味,茶外形条索匀整,茶汤红浓明亮,味道醇厚回甘,口感滑润,拥有独特的陈香^[3]和多重保健功效^[4],深受消费者青睐,在世界范围内广受好评^[5]。不同产地的普洱茶因为自然环境差异和栽培方式的不同,其营养成分存在一定差异,产品品质在不同产地间也存在差异^[6]。某些不法商家出于对利益的追求,采用产地造假、台地茶冒充古树茶以及谎报普洱茶年份等方式来冒充优质普洱茶进行售卖^[7],严重损害了普洱茶品牌的声誉,阻碍了普洱茶产业的健康发展^[8],因此开展普洱茶的产地溯源研究十分重要。普洱生茶是云南普洱茶产业的两大基石之一,普洱生茶是由晒青茶在适宜环境中自然陈放,获得产品品质的变化,目前越来越多的人喜欢喝普洱生茶,普洱生茶一部分直接进入终端消费,还有一部分进入陈化收藏市场,普洱生茶的收藏和专业陈化加工市场也在逐渐发展壮大^[9]。

普洱茶中的营养成分主要包括蛋白质、氨基酸、碳水化合物、茶多酚、咖啡碱和茶色素等^[8],具有抗癌^[10]、抗氧化^[11]、抗高血压^[12]和降血脂^[13]等多种功效。前期研究表明,有机成分常用来溯源食品产地,熊岑等^[14]的研究表明氨基酸、有机酸的含量差异是区分山西陈醋的关键指标;李亚南等^[15]根据挥发性组分对 4 个产地的花椒进行溯源,正确率达 100%;ALMEIDA 等^[16]的研究发现类黄酮、黄酮醇等有机成分是区分不同品种苹果的关键。由于有机成分对各种因素都很敏感,如加工方法、储存条件、保质期等,分类规律不是很明确,用有机成分差异来溯源深加工食品的产地比较困难^[17]。所以常将有机成分差异作为辅助来进行分析。

矿质元素是普洱茶中必不可少的物质,茶叶中的矿质元素会对人体健康产生影响^[18],并且矿质元素有助于进行产地的鉴别^[19]。土壤中矿质元素分布与母质、降水情况和地表水经流有着较为密切的关系^[20],植物不断从生存环境(水、空气、土壤)中累积各种矿质元素,因此不同地区的植物中不同矿质元素含量间存在较大差异。此外,不同矿质元素间还存在普遍的拮抗或协同作用^[21]。夏魏等^[22]研究表明茶叶中的矿质元素含量与茶叶产地的地域环境和气候有关。GIACOMO 等^[23]通过电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测

定了来自意大利 6 个地区的马铃薯,筛选出 10 种矿质元素,利用线性判别分析对其进行产地溯源,溯源正确率达到 90%以上。COETZEE 等^[24]测定了葡萄酒样品中的 40 多种元素,通过分析各个元素在地区之间的不同,成功辨别葡萄酒样品的产地。李平惠等^[25]利用矿质元素指纹图谱技术对芸豆进行了产地溯源,正确率为 94.4%。说明采用矿质元素对普洱茶进行产地溯源是科学的、可行的,辅以有机成分可以更有效的提高判别正确率。云南省不同茶树种植区的地域环境、气候均存在差异,对该省茶叶中矿质元素进行检测,有助于对普洱茶进行区域判别,且目前鲜少关于此方面的研究。

鉴于此,本研究测定了云南省 5 个产地的 60 份普洱茶生茶样本中 5 种有机成分以及 36 种矿物元素的含量,结合方差分析、主成分分析、判别分析和多层感知器分析等构建普洱茶产地溯源模型,分析不同产地普洱茶中有有机成分和矿物元素的差异,对普洱茶进行产地溯源具有实际意义,同时为云南高原特色农产品地理标志产品地域特性提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 实验样品

以云南省 5 个普洱茶的产区为溯源产地,共采集 60 份普洱茶生茶茶样(表 1)。采集的普洱茶样品均为年份 1 年以下的台地茶,且所有样品普洱茶原料均为单一产地,没有多产地原料复配情况,每份普洱茶样品重量均在 500 g 以上。

表 1 采集地相关信息和样品数
Table 1 Information about the collection sites and numbers of samples

采集地	经度/°	纬度/°	样品数
西双版纳傣族自治州勐海县	100.45	21.95	10
临沧市凤庆县	99.92	24.58	8
大理白族自治州南涧彝族自治县	100.51	25.04	16
普洱市思茅区	100.97	22.78	10
文山壮族苗族自治州麻栗坡县	104.70	23.12	16

1.1.2 实验试剂

乙酸钠、乙酸、柠檬酸钠、高氯酸、盐酸、碳酸钠、碱式乙酸铅、硫酸、碳酸氢钠、草酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇、正丁醇、乙酸乙酯、95%乙醇、福

林酚(色谱纯,美国 Merck 公司);没食子酸(分析纯,天津市光复精细化工研究所);十二水磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、水合茚三酮(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);咖啡碱标准溶液、茶氨酸标准溶液(纯度>98%,国家标准物质中心);硝酸(优级纯,苏州晶瑞化学股份有限公司);GBW10015 生物成分分析标准物质-菠菜、GBW10052 生物成分分析标准物质-绿茶(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);调谐液(1 $\mu\text{g/L}$ 含有 Ba, Bi, Ce, Co, In, Li, U, 介质为 2%硝酸和 0.5%盐酸,美国赛默飞世尔科技公司);多元标准溶液 1 (GBW-E-083899NCS141015, 100 mg/L , 介质为 10%硝酸,用超纯水稀释至 10 mg/L 作为母液备用,使用时用 1%硝酸稀释为所需浓度,钢研纳克检测技术股份有限公司);多元标准溶液 2 (CL10-105HGY1, 10 mg/L , 介质为 5%硝酸,用超纯水稀释至 1 mg/L 作为母液备用,使用时用 1%硝酸稀释为所需浓度,美国 Perkin Elmer Pure Plus 公司);多元标准溶液 3 (S180918013, 1 g/mL , 介质为 5%硝酸,用超纯水稀释至 100 mg/L 作为母液备用,使用时用 1%硝酸稀释为所需浓度,加拿大 Seignior Chemical Products 公司);ICP-MS 用 9 种内标元素混合溶液标准物质(NIMRM5307, 10 mg/L , 使用时 1%硝酸稀释为 50 $\mu\text{g/L}$ 备用,中国计量科学研究院);氟单元素标准溶液(GSB 04-1771-2004, 1000 mg/L , 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.1.3 实验仪器

BSA224S-CW 电子分析天平[精度 0.1 mg , 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];FE20 精密酸度计(精度 ± 0.01 , 上海梅特勒-托利多有限公司);SH05-3T 磁力搅拌器(上海梅颖仪器仪表制造有限公司);KQ-300E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);HWS26 电热恒温水浴锅、DHG-9203A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司);SHA-BA 水浴恒温振荡器(江苏科析仪器有限公司);SPECORD210Plus 紫外可见分光光度计(德国耶拿分析仪器股份公司);CENTRA R200 纯水系统(英国威立雅水处理技术有限公司);TGL-10B 高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂);ES1000 涡旋仪(杭州瑞诚仪器有限公司);Ultimate3000-IAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);I-TOUCH 石墨炉消解仪(美国莱伯泰科公司);E3X 分液器(Multipette 公司);OPTIMA8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司)。

1.2 有机成分测定

1.2.1 样品前处理

将采集到的普洱茶样品用粉碎机粉碎均匀,放入密封袋,密封避光保存。

1.2.2 总茶多酚含量的测定

普洱茶中总茶多酚含量测定参照 GB/T 8313—2018《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》。

1.2.3 茶红素含量的测定

普洱茶茶红素含量的测定参照胡圆圆等^[26]的紫外光谱测定方法。

1.2.4 茶褐素含量的测定

普洱茶茶褐素含量的测定参照胡圆圆等^[26]的紫外光谱测定方法。

1.2.5 游离氨基酸总量的测定

普洱茶中游离氨基酸总量含量的测定参照 GB/T 8314—2013《茶 游离氨基酸总量的测定的检测方法》。

1.2.6 咖啡碱含量的测定

普洱茶中咖啡碱含量测定参照 GB/T 8312—2013《茶、咖啡碱测定的检测方法》。

1.3 矿物元素测定

1.3.1 样品消解

本研究采用硝酸结合高氯酸来对普洱茶样品进行消解,消解过程如下:取 0.3 g (精确至 0.001 g)普洱茶样品于聚四氟乙烯消解管中,后加入硝酸 10 mL ,高氯酸 1 mL ,加盖浸泡过夜后放置于石墨炉消解仪中,按设定程序进行消解。结束消解后,观察消解样品溶液状态,消解好的样品溶液呈现无色透明或略带黄色状,溶液体积约 0.5~1.0 mL 。然后向消解管中加入 0.65 mL 硝酸(1:1, V:V),倒入容量瓶中;使用超纯水分次清洗消解管 3 次,合并溶液并入容量瓶中,定容至 25 mL 。每份样品重复 3 次平行和一组空白对照。

1.3.2 痕量元素的测定

采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。工作条件:分析模式为碰撞反应池;蠕动泵清洗时间和提升时间分别为 20 s 和 30 s ;射频功率 1500 W ;等离子体气流量、载气流量、辅助气流量、氦气流量分别为 15、0.68、1.2 L/min 和 4.5 mL/min ;采样深度 9.0 mm ,采样模式为 Spectrum;重复采集数据 3 次。

1.3.3 矿质元素的测定

采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。工作条件:观测方式为钾、钠、钙、镁采用垂直观测,其他元素水平观测;功率 1150 W ;等离子体流量、辅助气流量和雾化气流量分别为 15、0.5 和 0.65 L/min ;分析泵速 50 r/min ;重复采集数据 3 次。

1.3.4 氟化物含量的测定

普洱茶中氟化物含量测定参照 GB/T 5009.18—2003《食品中氟的测定方法》。

1.4 数据处理

数据为 3 次重复实验结果,采用 SPSS 26.0 统计分析软件进行单因素分析、方差分析、相关性分析;作图采用 Origin 2022。

2 结果与分析

2.1 有机成分结果分析

5 个产地生茶的茶多酚、茶红素、茶褐素、游离氨基

酸总量、咖啡碱含量如表 2。结果表明, 5 个产地生茶的茶多酚、茶红素、茶褐素和游离氨基酸的含量呈现出显著差异($P<0.05$)。其中西双版纳产地的生茶茶多酚含量均值为 22.64%, 显著低于临沧、大理、普洱、文山 4 个产地生茶中的茶红素含量, 文山产地的生茶茶红素含量均值为 2.82%, 远低于西双版纳、临沧、大理、普洱 4 个产地生茶中的茶红素含量; 文山产地生茶茶褐素含量均值为 2.02% 低于西双版纳、临沧、大理、普洱 4 个产地生茶中的茶褐素含量; 大理产地和临沧产地的生茶游离氨基酸总量均值分别为 4.22% 和 4.65%, 显著高于西双版纳、普洱、文山 3 个产地生茶中的游离氨基酸总量。5 个产地之间生茶的咖啡碱含量相近。因此, 不同产地的生茶在有机成分上存在差异, 品质上也存在差异, 并且这种差异与产地相关。因此对普洱茶进行产地溯源研究十分重要。

2.2 矿质元素结果分析

2.2.1 常量元素结果分析

如图表 3 所示, 比较各产区茶样中 5 种常量元素(Ca、K、Mg、P、Na), 其中除了 Ca 元素产地没有显著差异外, 其余 4 种元素均有显著差异性($P<0.05$)。普洱产地生茶 K 元素含量均值为 13770.18 mg/kg, 低于西双版纳、临沧、大理、文山 4 个产地。文山产地生茶的 Mg 元素含量均值为 1869.53 mg/kg 显著低于西双版纳、临沧、大理、普

洱 4 个产地。大理产地生茶的 P、Na 含量均值为 4671.43、308.93 mg/kg 高于西双版纳、临沧、普洱、文山 4 个产地。说明矿物元素含量的不同携带了一定的产地信息。

2.2.2 微量元素结果分析

如图表 4 所示, 比较各产地茶样中的微量元素(Cr、Se、Mo、Sn、Cu、Fe、Ni、Si、Zn、F、Ba、As、Kr、Cd、Al、B、Sr、Pb)的平均含量, 其中 Se、Si、Cd 不具备显著差异性($P>0.05$), 其余 13 种微量元素(Cr、Sn、Cu、Fe、Ni、Zn、F、Ba、As、Kr、Al、B、Sr、Pb)均具有显著差异性($P<0.05$)。其中西双版纳产地的生茶中 Cr、Sn、Cu、Ni、F 含量都显著高于其余 4 个产地; Pb 元素含量显著低于其余 4 个产地; 文山产地生茶的 Cr 和 F 含量显著低于西双版纳、临沧、大理、普洱 4 个产地。这是由于普洱茶中的 Al、Cu、Fe、Zn 等元素参与茶叶中酶和叶绿素的形成与转化, 影响茶叶的生命活动^[27]。

2.3 稀土元素结果分析

如图表 5 所示, 比较各产地茶样中 13 种稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu), 稀土元素含量与产地均具备显著差异($P<0.05$)。由于茶叶中的稀土元素主要来源于茶园土壤、肥料和大气沉降等^[28], 且有研究表明茶叶对稀土元素有较强的富集作用^[29-30]。结合研究数据表明稀土元素的差异与不同产地相关。

表 2 不同产地生茶有机成分含量(%)
Table 2 Organic component content of raw tea from different producing areas (%)

元素	平均值	西双版纳	临沧	大理	普洱	文山
茶多酚	27.49±4.46	22.64±4.14 ^{Bb}	27.2±1.96 ^{Aa}	27.44±3.58 ^{Aa}	29.61±4.22 ^{Aa}	29.39±4.49 ^{Aa}
茶红素	3.91±1.02	4.79±0.23 ^{Aa}	4.52±0.69 ^{Aab}	4.11±0.85 ^{Ab}	3.98±0.91 ^{Ab}	2.82±0.77 ^{Bc}
茶褐素	2.25±0.34	2.49±0.13 ^{Aa}	2.25±0.23 ^{ABab}	2.20±0.26 ^{ABb}	2.48±0.43 ^{Aa}	2.02±0.34 ^{Bb}
游离氨基酸	3.68±0.85	3.66±0.34 ^{BCb}	4.65±0.42 ^{Aa}	4.22±0.63 ^{ABa}	2.86±0.5 ^{Dc}	3.19±0.8 ^{CDbc}
咖啡碱	3.01±0.37	3.10±0.35 ^{Aab}	3.21±0.14 ^{Aa}	3.04±0.33 ^{Aab}	3.06±0.23 ^{Aab}	2.79±0.48 ^{Ab}

注: 用 Duncan 法进行多重比较。标有不同大写字母者表示组间差异极显著($P<0.01$); 标有不同小写字母者表示组间差异显著($P<0.05$), 下同。

表 3 不同产地生茶常量元素含量(mg/kg)
Table 3 Raw tea macro nutrient content of different origins (mg/kg)

元素	平均值	西双版纳	临沧	大理	普洱	文山
Ca	3978.09±739.59	4220.84±293.53 ^{Aa}	3786.85±228.18 ^{Aa}	4233.37±471.92 ^{Aa}	3754.46±314.95 ^{Aa}	3806.5±1265.02 ^{Aa}
K	16977.99±2724.35	19728.09±836.14 ^{Aa}	15442.05±2900.37 ^{Bb}	19482.5±1102.89 ^{Aa}	13770.18±1079.29 ^{Cc}	15527.51±915.44 ^{Bb}
Mg	2280.53±307.97	2499.48±105.07 ^{Aa}	2372.01±246.04 ^{ABab}	2505.56±83.51 ^{Aa}	2285.92±203.71 ^{Bb}	1869.53±188.9 ^{Cc}
P	4053.66±533.32	3923.74±266.46 ^{Bc}	4333.72±423.34 ^{Ab}	4671.43±196.48 ^{Aa}	3623.02±248.66 ^{Bd}	3646.21±394.92 ^{Bd}
Na	287.81±23.02	268.41±30.01 ^{Cc}	295.5±14.02 ^{ABab}	308.93±18.70 ^{Aa}	274.66±12.29 ^{BCc}	283.19±10.74 ^{BCbc}

表 4 不同产地生茶微量元素含量(mg/kg)
Table 4 Raw tea trace element of different origins(mg/kg)

元素	平均值	西双版纳	临沧	大理	普洱	文山
Cr	0.67±0.27	1.095±0.114 ^{Aa}	0.583±0.161 ^{BCc}	0.755±0.113 ^{Bb}	0.547±0.211 ^{Ccd}	0.440±0.171 ^{Cd}
Se	0.032±0.018	0.036±0.012 ^{Aa}	0.024±0.015 ^{Aa}	0.039±0.019 ^{Aa}	0.023±0.028 ^{Aa}	0.032±0.01 ^{Aa}
Mo	0.039±0.018	0.043±0.009 ^{Aa}	0.027±0.009 ^{Ab}	0.034±0.013 ^{Ab}	0.043±0.032 ^{Aa}	0.046±0.016 ^{Aa}
Sn	0.152±0.055	0.212±0.047 ^{Aa}	0.139±0.033 ^{Bb}	0.127±0.015 ^{Bb}	0.148±0.014 ^{Bb}	0.147±0.081 ^{Bb}
Cu	17.847±6.131	23.867±4.056 ^{Aa}	10.553±1.984 ^{Bb}	13.882±3.302 ^{Bb}	20.529±5.685 ^{Aa}	20.022±5.169 ^{Aa}
Fe	365.675±60.586	374.008±36.081 ^{Bb}	340.513±15.468 ^{BCbc}	432.879±62.86 ^{Aa}	314.08±27.977 ^{Cc}	338.091±36.56 ^{BCbc}
Ni	1.584±0.427	1.921±0.226 ^{Aa}	1.267±0.110 ^{Cb}	1.664±0.537 ^{ABCa}	1.764±0.191 ^{ABa}	1.340±0.386 ^{BCb}
Si	135.198±21.86	136.808±28.285 ^{Aa}	138.224±14.802 ^{Aa}	138.677±12.819 ^{Aa}	140.972±11.898 ^{Aa}	125.592±30.131 ^{Aa}
Zn	42.527±8.637	44.511±11.139 ^{ABb}	52.595±8.142 ^{Aa}	41.283±3.69 ^{BCb}	34.313±1.803 ^{Cc}	42.632±8.316 ^{BCb}
F	69.463±20.736	93.826±22.956 ^{Aa}	69.814±6.593 ^{Bb}	65.267±10.522 ^{Bb}	68.433±23.789 ^{Bb}	58.900±19.241 ^{Bb}
Ba	13.241±3.799	17.239±1.187 ^{Aa}	13.584±2.732 ^{ABbc}	11.092±2.024 ^{Bcd}	10.741±4.819 ^{Bd}	14.283±3.665 ^{ABb}
As	0.076±0.047	0.083±0.02 ^{ABab}	0.107±0.072 ^{Aa}	0.091±0.057 ^{ABab}	0.060±0.031 ^{ABb}	0.051±0.021 ^{Bb}
Kr	0.004±0.002	0.006±0.001 ^{Aa}	0.004±0.001 ^{Bb}	0.004±0.001 ^{Bb}	0.004±0.001 ^{Bb}	0.001±0.001 ^{Cc}
Cd	0.033±0.042	0.026±0.007 ^{Aa}	0.021±0.010 ^{Aa}	0.026±0.006 ^{Aa}	0.029±0.023 ^{Aa}	0.053±0.077 ^{Aa}
Al	525.9±132.216	628.773±78.769 ^{Aa}	575.463±132.931 ^{ABab}	473.013±77.654 ^{Bb}	491.948±106.519 ^{ABb}	510.928±177.752 ^{ABb}
B	14.836±3.483	17.024±3.203 ^{Aa}	13.746±5.348 ^{ABbc}	12.747±1.551 ^{Bc}	16.311±2.629 ^{ABab}	15.181±3.407 ^{ABabc}
Sr	44.968±18.527	65.947±5.100 ^{Aa}	60.618±17.095 ^{ABa}	50.999±9.019 ^{Bb}	30.397±12.533 ^{Cc}	27.109±8.83 ^{Cc}
Pb	2.822±1.675	0.081±0.036 ^{Cc}	4.065±0.201 ^{Aa}	3.678±0.618 ^{Aa}	3.870±0.242 ^{Aa}	2.403±1.749 ^{Bb}

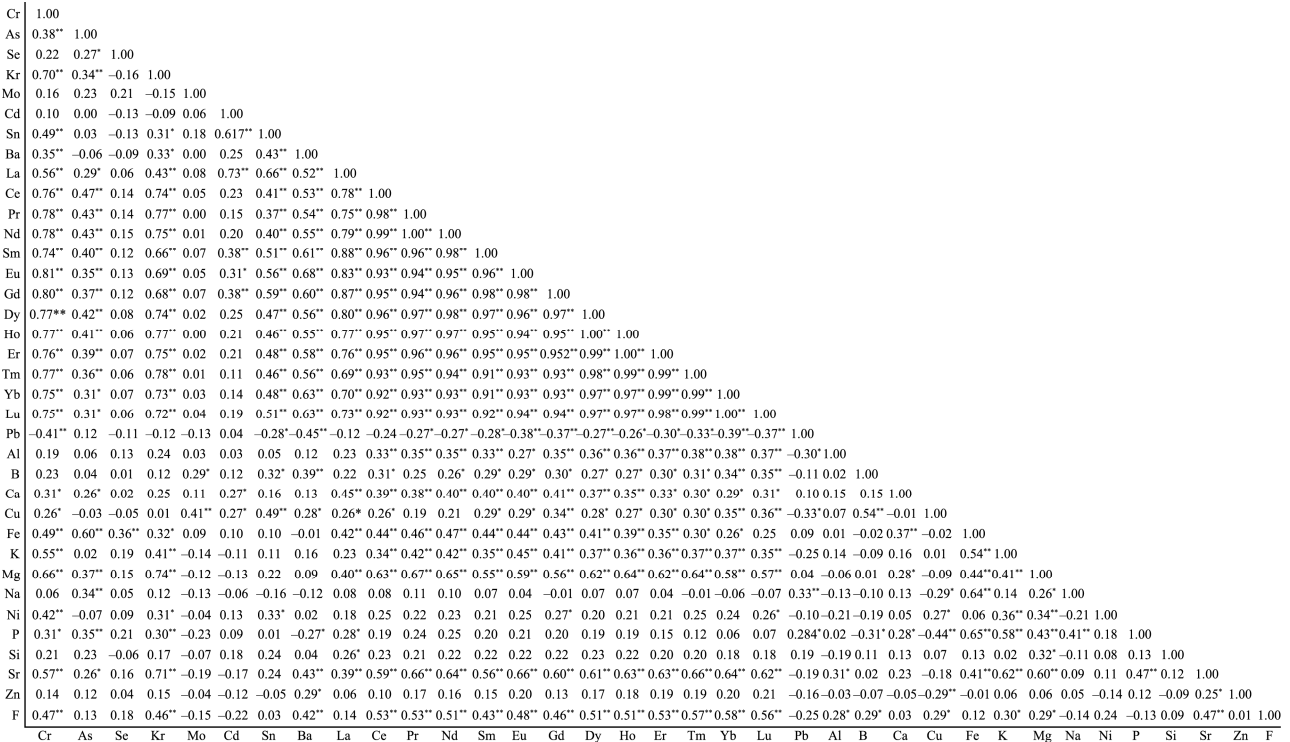
表 5 不同产地生茶稀土元素含量(mg/kg)
Table 5 Raw tea rare earth element of different origins (mg/kg)

元素	平均值	西双版纳	临沧	大理	普洱	文山
La	0.228±0.181	0.348±0.055 ^{Aa}	0.217±0.126 ^{Aab}	0.250±0.067 ^{Aab}	0.155±0.135 ^{Ab}	0.183±0.297 ^{Ab}
Ce	0.305±0.174	0.515±0.093 ^{Aa}	0.299±0.172 ^{BCb}	0.334±0.086 ^{Bb}	0.279±0.191 ^{BCbc}	0.165±0.138 ^{Cc}
Pr	0.040±0.024	0.070±0.010 ^{Aa}	0.041±0.024 ^{Bb}	0.045±0.012 ^{Bb}	0.032±0.026 ^{BCbc}	0.019±0.016 ^{Cc}
Nd	0.151±0.089	0.262±0.037 ^{Aa}	0.154±0.088 ^{BCb}	0.171±0.043 ^{Bb}	0.120±0.095 ^{BCbc}	0.080±0.069 ^{Cc}
Sm	0.031±0.017	0.051±0.007 ^{Aa}	0.030±0.017 ^{Bb}	0.032±0.008 ^{Bb}	0.024±0.018 ^{Bb}	0.022±0.018 ^{Bb}
Eu	0.013±0.006	0.021±0.002 ^{Aa}	0.012±0.005 ^{Bbc}	0.013±0.002 ^{Bb}	0.009±0.005 ^{Bc}	0.009±0.005 ^{Bc}
Gd	0.055±0.035	0.106±0.016 ^{Aa}	0.050±0.028 ^{Bb}	0.057±0.013 ^{Bb}	0.038±0.027 ^{Bb}	0.034±0.036 ^{Bb}
Dy	0.031±0.016	0.053±0.009 ^{Aa}	0.034±0.017 ^{Bb}	0.032±0.007 ^{BCb}	0.025±0.016 ^{BCbc}	0.019±0.013 ^{Cc}
Ho	0.006±0.003	0.010±0.002 ^{Aa}	0.007±0.003 ^{Bb}	0.006±0.001 ^{Bb}	0.005±0.003 ^{BCbc}	0.003±0.002 ^{Cc}
Er	0.017±0.009	0.030±0.005 ^{Aa}	0.019±0.009 ^{Bb}	0.017±0.003 ^{BCb}	0.014±0.009 ^{BCbc}	0.010±0.007 ^{Cc}
Tm	0.002±0.001	0.005±0.001 ^{Aa}	0.003±0.001 ^{Bb}	0.002±0.000 ^{Bb}	0.002±0.001 ^{BCb}	0.001±0.001 ^{Cc}
Yb	0.016±0.009	0.031±0.006 ^{Aa}	0.018±0.009 ^{Bb}	0.014±0.003 ^{BCbc}	0.013±0.009 ^{BCbc}	0.009±0.006 ^{Cc}
Lu	0.003±0.002	0.005±0.001 ^{Aa}	0.003±0.001 ^{Bb}	0.002±0.000 ^{BCbc}	0.002±0.001 ^{BCbc}	0.002±0.001 ^{Cc}

2.4 元素相关性分析

对普洱茶中 36 种矿质元素进行 Pearson 相关性分析(图 1), 结果表明生茶中总共 357 对元素间呈现相关性, 其中 337 对元素间呈现显著正相关, 20 对元素间呈显著负相关。13 种稀土元素相互之间呈现极显著正相关关系($P<0.01$)。Cr 元素与 26 种元素之间具有正相关关系, 与 Pb 元素具有显著

负相关, 表明了普洱茶生长的过程中 Cr 元素与其他元素之间的相互促进或者拮抗关系。Se 元素只与 As、Fe 存在正相关或显著正相关; Sn 与 Ni、Cu、B 存在正相关或显著正相关; Si 元素只与 Mg、La 存在正相关; 表明在普洱茶生长的过程中这 3 种元素与其他元素协同关系较弱, 含量的差异主要由于不同产地间土壤母质的差异导致。



注: *表示相关性显著($P<0.05$); **表示相关性极显著($P<0.01$)。

图 1 不同产地普洱茶生茶中 36 种元素之间的相关性热图

Fig.1 Heat map of the correlation between 36 kinds of elements in raw Pu-erh tea of different origins

2.5 普洱生茶产地溯源分析

2.5.1 主成分分析

将生茶在不同产地含量存在显著差异的 37 项指标进行主成分分析,用 Origin 2022 进行主成分载荷图和得分图的绘制。如图 2,前 7 个主要成分累计方差贡献率为 83.17%。从主成分的特征向量中可以看出,PC1 主要综合

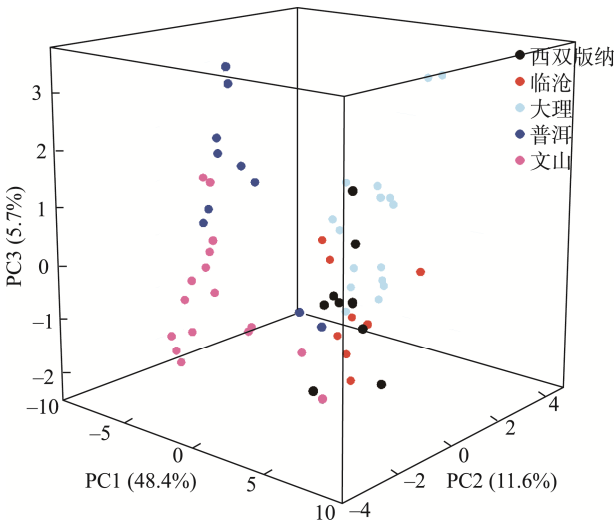


图 2 基于 PCA 前 3 个 PCs 构建的生茶样品散点图

Fig.2 Scatter plot of raw tea samples constructed based on the first three PCs of PCA

了 Ho、Dy、Er、Nd、Pr、Tm、Eu、Gd、Yb、Lu、Ce、Sm、Cr、Kr、Sr、Mg、F、Ba、茶红素和茶多酚这 20 项指标的 含量信息;PC2 主要综合了 P、Cu、游离氨基酸、B、Na、Fe、这 6 项指标的 含量信息;PC3 主要综合了茶褐素、Zn 这 2 项指标的 含量信息;PC4 主成分对各项指标信息的综合能力均较低。主成分因子载荷图(图 3)可以更直观地表示每个指标与主成分之间的关系;以 PC1、PC2、PC3 的得分作 3D 图,可看出,5 个产地的普洱茶样品分离效果并不是很好,西双版纳和临沧两地样品离散程度较大,同时与其他产地样品聚集现象较为严重。大理、普洱、文山三地生茶相对比较聚集,与其他产地样品有轻微重叠现象。这表明,使用 PCA 构建的模型不能有效区分这 5 个产地的样本,但能够利用特征元素追溯小区域产地^[29]。

2.5.2 判别分析

对生茶的指标数据选取主成分分析中前 3 个特征值大于 1.0 的主成分信息,将其综合的 27 项指标(Ho、Dy、Er、Nd、Pr、Tm、Eu、Gd、Yb、Lu、Ce、Sm、Cr、Kr、Sr、Mg、F、Ba、茶红素、茶褐素、P、Cu、游离氨基酸、B、Na、Fe、Zn)作为变量,采用判别分析建立溯源模型。经 SPSS 判别分析后,生茶样本得到 5 个组质心函数(表 6)和 4 个判别方程式(1)~(4)。

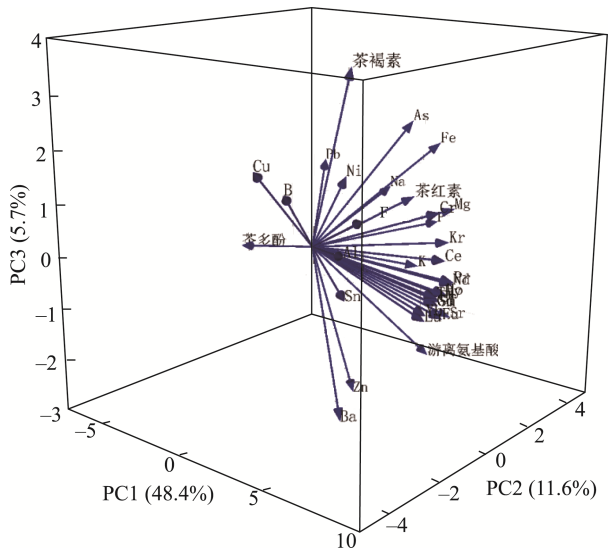


图 3 生茶主成分载荷图
Fig.3 Load diagram of principal components of raw tea

$$Y_1=4.761X_{Cr}+78.846X_{Nd}-800.998X_{Sm}+186.720X_{Gd}-379.086X_{Er}+6300.203X_{Tm}+850.892X_{Yb}-7598.841X_{Lu}-0.077X_{Cu}-0.009X_{Fe}+0.007X_{Mg}+0.005X_P+0.007X_{Sr}+0.255X_{茶褐素}+0.405X_{游离氨基酸}-38.433$$

(1)

$$Y_2=-6.698X_{Cr}+21.366X_{Nd}-23.943X_{Sm}-155.8821X_{Gd}+1074.465X_{Er}-765.642X_{Tm}-1132.932X_{Yb}+2718.941X_{Lu}-0.108X_{Cu}+0.007X_{Fe}+0.003X_{Mg}+0.001X_P+-0.026X_{Sr}+1.434X_{茶褐素}+1.118X_{游离氨基酸}-14.057$$

(2)

$$Y_3=4.027X_{Cr}+69.565X_{Nd}-401.456X_{Sm}+20.384X_{Gd}+574.650X_{Er}-12616.632X_{Tm}+1596.181X_{Yb}-2093.362X_{Lu}+0.025X_{Cu}+0.026X_{Fe}-0.002X_{Mg}+0.000008X_P-0.046X_{Sr}-2.740X_{茶褐素}+1.208X_{游离氨基酸}-2.366$$

(3)

$$Y_4=-1.668X_{Cr}+32.124X_{Nd}-62.533X_{Sm}+46.569X_{Gd}-356.522X_{Er}+2067.985X_{Tm}+10.148X_{Yb}-2155.392X_{Lu}+0.126X_{Cu}-0.004X_{Fe}+0.003X_{Mg}+0.001X_P-0.044X_{Sr}+0.419X_{茶褐素}-0.582X_{游离氨基酸}-2.366$$

(4)

表 6 生茶组质心函数 Table 6 Centroid function of raw tea groups				
组质心处的函数				
普洱 茶产地	1	2	3	4
西双版纳	8.706	-7.074	-0.241	-0.425
临沧	3.113	4.397	-2.261	-2.332
大理	6.465	3.064	2.114	0.769
普洱	-3.272	0.440	-3.602	1.678
文山	-11.418	-1.116	1.419	-0.386

以第一判别函数和第二判别函数为横纵坐标, 根据生茶组质心函数绘制散点图(如图 4)。由图 4 可得 5 个产地的生茶样本分离效果较好。西双版纳样品没有与其他产地存在重叠交叉现象, 但是样品分布与西双版纳、文山产地相比较为分散。临沧和大理产地的生茶样本聚集情况较好,

但部分生茶样本存在重叠交叉现象。原因是茶叶中元素的富集与大气条件、降雨成分、土壤理化性质等有关^[31-32], 尤其是土壤性质对茶叶中元素富集的影响较大^[33]。临沧样品均来自临沧凤庆县, 大理样品均来着大理南涧黎族自治县, 两县虽不属同一地级市, 但在地理位置上相邻。因此生茶所携带的产地信息可能相近, 组质心距离相近, 因此出现了样本重叠交叉的现象。文山和普洱的样品聚集性很好, 且并没有与其他产地存在重叠交叉现象。

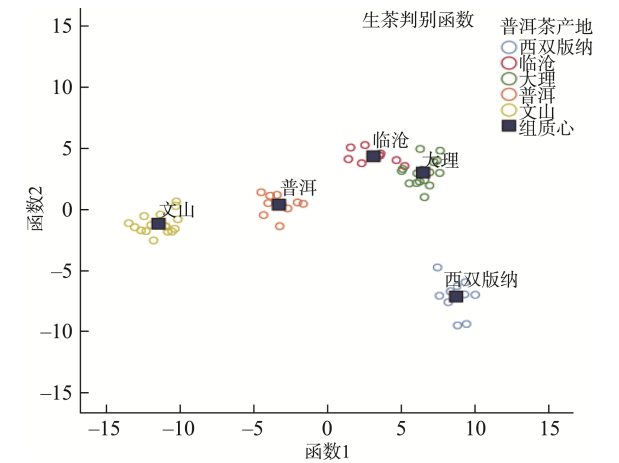


图 4 生茶分类散点图
Fig.4 Scatter diagram of raw tea classification

选用主成分降维后的 27 项指标建立的生茶判别模型, 回判验证和交叉验证结果如表 7。从初始分类结果分析, 5 个产地生茶样品的整体判别正确率为 98.3%。回判验证与交叉验证正确率之和为 198.3%。

2.5.3 普洱生茶产地的多层感受器分析

基于生茶主成分分析中前 3 个特征值大于 1.0 的主成分信息, Ho、Dy、Er、Nd、Pr、Tm、Eu、Gd、Yb、Lu、Ce、Sm、Cr、Kr、Sr、Mg、氟化物、Ba、茶红素、茶褐素、P、Cu、游离氨基酸、B、Na、Fe、Zn 共 27 项指标采用多层感知器对 5 个产地的普洱生茶进行产地溯源建模, 结果如表 8。

由表 8 可详细知晓各个产地的生茶的分类情况, 训练集与测试集正确率总和为 195.5%, 训练集的分类正确率为 100.0%, 测试集分类正确率为 95.5%。其中测试集中 22 个样品, 普洱产地的一个样品误判为文山产地, 西双版纳产地的分类正确率为 75.0%, 其余样品的分类正确率为 100.0%。

3 结 论

通过对普洱茶样品中 5 种有机成分和 35 种矿质元素进行分析, 其中 33 个指标与产地有显著相关性, 结果证明不同产地的普洱茶的有机成分和矿质元素间存在显著差异, 且不同产地的普洱茶营养品质间也存在差异, 矿质元素指

纹图谱技术结合多元统计学判别方法进行普洱茶产地溯源鉴别是可行的。根据分类正确率结果进行分析,多层感知器效果最好,判别分析次之,主成分分析较差。将 3 种分类方法有效结合,利用有机成分与矿质元素,能够有效建立普洱茶产地溯源模型,为普洱茶溯源提供了一定的理论依据。

本研究收集的样品仅有云南省的 5 个不同产地,不足以代表云南省的所有普洱茶。若能收集更多的普洱茶样品,实验的结果将更加准确和完善。普洱茶的矿物质来源主要来自于土壤,若能对相关土壤的矿质元素进行分析,也可以提供地理上的可追溯性信息。

表 7 生茶判别分析检验
Table 7 Discriminant analysis tests of raw tea

普洱茶产地		预测组成员信息					
		西双版纳	临沧	大理	普洱	文山	总计
原始 ^a	西双版纳	10	0	0	0	0	10
	临沧	0	8	0	0	0	8
	大理	0	0	16	0	0	16
	普洱	0	0	0	10	0	10
	文山	0	0	0	0	16	16
	西双版纳	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	临沧	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	大理	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0
	普洱	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
	文山	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0
交叉验证 ^{b,c}	西双版纳	10	0	0	0	0	10
	临沧	0	8	0	0	0	8
	大理	0	1	15	0	0	16
	普洱	0	0	0	10	0	10
	文山	0	0	0	0	16	16
	西双版纳	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	临沧	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	大理	0.0	6.3	93.8	0.0	0.0	100.0
	普洱	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
	文山	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0

注:^a表示正确地对 100.0%个原始已分组个案进行了分类。^b表示仅针对分析中的个案进行交叉验证。在交叉验证中,每个个案都由那些从该个案以外的所有个案派生的函数进行分类。^c表示正确地对 98.3%个进行了交叉验证的已分组个案进行了分类。

表 8 多层感知器分析生茶分类正确率
Table 8 Classification accuracy of raw tea under multi-layer perceptron

样本	实测	分类预测					正确百分比/%
		西双版纳	临沧	大理	普洱	文山	
训练	西双版纳	6	0	0	0	0	100.0
	临沧	0	6	0	0	0	100.0
	大理	0	0	8	0	0	100.0
	普洱	0	0	0	6	0	100.0
	文山	0	0	0	0	12	100.0
	总体百分比/%	15.8	15.8	21.1	15.8	31.6	100.0
检验	西双版纳	4	0	0	0	0	100.0
	临沧	0	2	0	0	0	100.0
	大理	0	0	8	0	0	100.0
	普洱	0	0	0	3	1	75.0
	文山	0	0	0	0	4	100.0
	总体百分比/%	18.2	9.1	36.4	13.6	22.7	95.5

参考文献

- [1] LIU Z, YUAN YW, ZHANG YZ, *et al.* Geographical traceability of Chinese green tea using stable isotope and multi-element chemometrics [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2019, 33: 778–788.
- [2] 吕海鹏, 钟秋生, 施江, 等. 普洱茶挥发性成分指纹图谱研究[J]. *茶叶科学*, 2014, 34(1): 71–78.
- LV HP, ZHONG QS, SHI J, *et al.* Fingerprinting study on volatile components of Pu'er tea [J]. *Tea Sci*, 2014, 34(1): 71–78.
- [3] 康凌宇. 国家级非遗保护项目普洱茶: 每一片茶叶都有它的来历[J]. *中国食品工业*, 2021, (23): 32–35.
- KANG LY. National-level non-heritage protection project of Pu'er tea: Every tea leaf has its origin [J]. *Food Ind*, 2021, (23): 32–35.
- [4] 刘学艳, 何鲁南, 吕才有. 普洱茶国内外研究进展及展望[J]. *中国茶叶*, 2020, 42(9): 1–7.
- LIU XY, HE LN, LV CY. Domestic and foreign research progress and prospects of Pu-erh tea [J]. *China Tea*, 2020, 42(9): 1–7.
- [5] 闫磊. 云南地区普洱茶文化特征探讨[J]. *云南农业科技*, 2022, (2): 59–61.
- YAN L. Exploring the cultural characteristics of Pu'er tea in Yunnan [J]. *Yunnan Agric Sci Technol*, 2022, (2): 59–61.
- [6] 张慧. 不同产地普洱茶主要成分含量分析[J]. *云南农业*, 2017, (11): 49–51.
- ZHANG H. Analysis of the content of major components of Pu-erh tea from different origins [J]. *Yunnan Agric*, 2017, (11): 49–51.
- [7] 宋兹鹏. 普洱茶: 引领普洱茶行业高质量发展[J]. *中国商界*, 2021, (Z1): 76–81.
- SONG ZP. Pucha investment: Leading the high-quality development of the Pu-erh tea industry [J]. *Bus China*, 2021, (Z1): 76–81.
- [8] 高慢慢, 张林奇, 王晓蕊, 等. 不同品牌和年份普洱茶的主要品质成分比较研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(16): 16–22.
- GAO MM, ZHANG LQ, WANG XR, *et al.* A comparative study on the main quality components of different brands and vintages of Pu-erh tea [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(16): 16–22.
- [9] 陈文品. 普洱茶和普洱熟茶绝不是米和饭的关系[J]. *普洱*, 2017, (8): 32–35.
- CHEN WP. The relation between unferment Pu-Er tea and Ferment Pu-Er tea is not the relation between rice and cooked rice [J]. *Pu'er*, 2017, (8): 32–35.
- [10] ZHAO LJ, JIA ST, TANG WR, *et al.* Pu-erh tea inhibits tumor cell growth by down-regulating mutant [J]. *IJMS*, 2011, 12(11): 7581–7593.
- [11] VU HT, SONG FV, TIAN KV, *et al.* Systematic characterization of the structure and radical scavenging potency of Pu'Er tea polyphenol theaflavin [J]. *Org Biomol Chem*, 2019, 17: 9942–9950.
- [12] SU JJ, WANG XQ, SONG WJ, *et al.* Reducing oxidative stress and hepatoprotective effect of water extracts from Pu-erh tea on rats with high-fat diet [J]. *Food Sci Human Wellness*, 2016, 5(4): 199–206.
- [13] LV HP, ZHU Y, TAN JF, *et al.* Bioactive compounds from Pu-erh tea with therapy for hyperlipidaemia [J]. *J Funct Foods*, 2015, 19: 194–203.
- [14] 熊岑, 苏志义, 郑彦婕, 等. 基于多化学组分的模式识别法在地理标志食醋真伪鉴别中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(10): 156–162.
- XIONG C, SU ZY, ZHENG YJ, *et al.* Application of pattern recognition method based on multiple chemical components in the identification of authenticity of geographical indication vinegar [J]. *Food Ferment Ind*, 2016, 42(10): 156–162.
- [15] 李亚南, 崔传坚, 陈江琳, 等. 基于挥发性风味物质的花椒产地溯源技术研究[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(2): 293–303.
- LI YN, CUI CJ, CHEN JL, *et al.* Research on the origin traceability of pepper based on volatile flavor substances [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(2): 293–303.
- [16] ALMEIDA DPE, GIAO MS, PINTADO M, *et al.* Bioactive phytochemicals in apple cultivars from the Portuguese protected geographical indication “Macade alcobaca”: Basis for market segmentation [J]. *Int J Food Prop*, 2017, 20(10): 2206–2214.
- [17] 邱彦超. 绿豆产地溯源指纹信息筛选、融合与判别研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2021.
- QIU YC. Research on the screening, fusion and discrimination of fingerprint information of mung bean origin traceability [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural Reclamation University, 2021.
- [18] MA Y, WANG X, HUANG C, *et al.* Use of mineral element profiling coupled with chemometric analysis to distinguish *Zanthoxylum bungeanum* cultivars and health risks of potentially toxic elements in pericarps [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 102(5): 1821–1831.
- [19] XIE M, VON-BOHLEN A, KLOCKENKAMPER R, *et al.* Multielement analysis of Chinese tea (*Camellia sinensis*) by total-reflection X-ray fluorescence [Z]. 2018.
- [20] 张晓霞, 李占斌, 李鹏, 等. 黄土高原林地土壤微量元素分布和迁移特征[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2011, 19(S1): 161–169.
- ZHANG XX, LI ZB, LI P, *et al.* Distribution and migration characteristics of trace elements in forest soils on the Loess Plateau [J]. *J Appl Basic Eng Sci*, 2011, 19(S1): 161–169.
- [21] 宋安军. 镉污染条件下叶面喷施水杨酸、镁、谷氨酸对水稻镉等元素积累的影响[D]. 雅安: 四川农业大学, 2015.
- SONG ANJ. Effects of foliar sprays of salicylic acid, magnesium and glutamic acid on the accumulation of cadmium and other elements in rice under cadmium contaminated conditions [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2015.
- [22] 夏魏, 刘志, 邵圣枝, 等. 茶叶与产地环境中稳定同位素和矿物元素特征及其相关性研究[J]. *核农学报*, 2020, 34(3): 573–581.
- XIA W, LIU Z, SHAO SZ, *et al.* Characterization of stable isotopes and mineral elements in tea leaves and their environment of origin and their correlation [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, 34(3): 573–581.
- [23] GIACOMO FD, SIGNORE AD, GIACCION M. Determining the geographic origin of potatoes using mineral and trace element content [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 55(3): 860–866.
- [24] COETZEE PP, STEFFENS FE, EISELEN RJ, *et al.* Multi-element

- analysis of south African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 53(13): 4060–5066.
- [25] 李平惠, 钱丽丽, 杨义杰, 等. 基于矿物元素指纹图谱技术的芸豆产地溯源研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(6): 134–139.
- LI PH, QIAN LL, YANG YJ, *et al*. Study on the origin traceability of kidney beans based on mineral element fingerprinting technology [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2016, 31(6): 134–139.
- [26] 胡圆圆, 杨云忠, 王萍, 等. 普洱茶及茶粉中茶褐素含量测定的研究[J]. *食品安全导刊*, 2021, (30): 46–48.
- HU YY, YANG YZ, WANG P, *et al*. Determination of the content of tea fucoxanthin in Pu-erh tea and tea powder [J]. *China Food Saf Magaz*, 2021, (30): 46–48.
- [27] 于明月. 茶叶中的微量元素与人体健康[J]. *世界元素医学*, 2017, 17(3): 47–48.
- YU MY. Trace elements in tea and human health [J]. *World Elemental Med*, 2017, 17(3): 47–48.
- [28] 林虬, 姚清华, 苏德森, 等. 福建省主要茶类稀土含量区域分布及组成特征[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(10): 190–196.
- LIN Q, YAO QH, SU DS, *et al*. Regional distribution and composition characteristics of rare earth content of the main tea types in Fujian Province [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2016, 16(10): 190–196.
- [29] 章剑扬, 王国庆, 陈利燕, 等. 茶叶中稀土研究进展[J]. *广州化工*, 2015, 43(21): 13–15.
- ZHANG JY, WANG GQ, CHEN LY, *et al*. Review of rare earth elements in tea [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, 43(21): 13–15.
- [30] 张明露, 黄聪薇, 黎礼科, 等. 贵州铜仁梵净山地区绿茶的产地溯源[J]. *食品科学*, 2021, 42(8): 299–304.
- ZHANG ML, HUANG CW, LI LK, *et al*. Origin tracing of green tea in the Fanjingshan region of Tongren, Guizhou [J]. *Food Sci*, 2021, 42(8): 299–304.
- [31] JIN CW, ZHENG SJ, HE YF, *et al*. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(8): 1151–1159.
- [32] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 茶园土壤重金属空间分异及风险评价[J]. *森林与环境学报*, 2016, 36(2): 209–215.
- YE HM, LI GP, ZHENG MZ, *et al*. Spatial differentiation and risk assessment of heavy metals in tea plantation soils [J]. *J Forest Environ*, 2016, 36(2): 209–215.
- [33] 李灵, 张洪江, 张玉, 等. 岩茶种类和种植年限对茶园土壤中微量元素含量分异特征的影响[J]. *扬州大学学报*, 2010, 31(2): 53–58.
- LI L, ZHANG HJ, ZHANG Y, *et al*. Influence of rock tea species and planting years on the variation characteristics of soil content of trace elements in tea plantations [J]. *J Yangzhou Univ*, 2010, 31(2): 53–58.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介

王宇童, 硕士, 主要研究方向为食品加工与安全。

E-mail: 17520099915@163.com

杜丽娟, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全及营养品质分析研究。

E-mail: 36violet@163.com