

基于矿物元素指纹的黄金茶早春绿茶产地溯源

钟 妮 赵 熙 余鹏辉 黄 浩 黎 娜 郑红发

(湖南省农业科学院茶叶研究所, 湖南 长沙 410125)

摘要: [目的] 基于矿物元素指纹分析实现湖南主产区黄金茶早春绿茶的产地判别。[方法] 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对 138 份湖南不同产地黄金茶早春绿茶样品中的 48 种矿物元素进行定量检测, 结合主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)以及 Fisher 线性判别分析, 建立不同产地黄金茶的分类识别模型。[结果] PCA 得分投影图与 OPLS-DA 模型能够有效区分湖南各产区黄金茶早春绿茶; 通过 Fisher 线性判别分析将筛选出的 Ba、Al、B、Sm、K、Ga、Te、Rb、Co、Eu 10 种关键元素构建产地判别模型, 所构建的模型整体预测准确率 > 90%。[结论] 矿物元素指纹可有效应用于湖南主产区黄金茶的产地溯源。

关键词: 黄金茶; 早春绿茶; 电感耦合等离子体质谱; 矿物元素指纹; 产地溯源

Geographical origin discrimination of Huangjinchā early spring green tea by mineral element fingerprinting

ZHONG Ni ZHAO Xi YU Penghui HUANG Hao LI Na ZHENG Hongfa

(Tea Research Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China)

Abstract: [Objective] To realize the geographical discrimination of early spring green tea of Huangjinchā from major production areas in Hunan based on mineral element fingerprinting. [Methods] A total of 138 early spring green tea samples of Huangjinchā from different regions in Hunan were quantitatively analyzed for 48 mineral elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Classification models for different production areas were developed by integrating principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and Fisher's linear discriminant analysis. [Results] The PCA score plots and OPLS-DA models effectively distinguished Huangjinchā samples from various production areas in Hunan. A geographical discrimination model was constructed using Fisher's linear discriminant analysis based on 10 key elements (Ba, Al, B, Sm, K, Ga, Te, Rb, Co, Eu), achieving an overall prediction accuracy of over 90%. [Conclusion] Mineral element fingerprinting can be effectively applied to the origin traceability of Huangjinchā from major production areas in Hunan.

Keywords: Huangjinchā; early spring green tea; inductively coupled plasma mass spectrometry; mineral element fingerprinting; geographical origin discrimination

黄金茶作为湖南省五大特色茶树种质资源之一, 凭借其早春萌发特性、优异品质及广泛适制性, 已成为当地绿茶产业的核心品种, 其早春绿茶以“香、绿、鲜、醇”的独特风味备受市场青睐^[1-2]。随着“千亿湘茶”战略的推进, 黄金茶主产区从保靖扩展至吉首、古丈、花垣等湘西州多县市, 但不同产区的环境差异导致茶叶品质分化显

著^[3-4]。由于缺乏精准的产地鉴别手段, 市场上屡现非原产地茶叶以次充好现象, 严重损害了消费者权益与品牌公信力, 亟需开发科学可靠的溯源技术以保障产业可持续发展。

现有茶叶产地溯源技术主要依赖有机成分^[5-8]、光学图谱^[9-12]及元素指纹^[13-16]3 类方法。然而, 有机成分(如

基金项目: 国家现代农业产业技术体系(编号: CARS-19); 湖南省科技重大专项(编号: 2021NK1020); 中央基层农技推广体系改革与建设项目(编号: 202347)

通信作者: 郑红发(1975—), 男, 湖南省茶叶研究所研究员。E-mail: zhenghongfa111@163.com

收稿日期: 2025-01-20 **改回日期:** 2025-07-31

引用格式: 钟妮, 赵熙, 余鹏辉, 等. 基于矿物元素指纹的黄金茶早春绿茶产地溯源[J]. 食品与机械, 2025, 41(11): 28-34.

Citation: ZHONG Ni, ZHAO Xi, YU Penghui, et al. Geographical origin discrimination of Huangjinchā early spring green tea by mineral element fingerprinting[J]. Food & Machinery, 2025, 41(11): 28-34.

多酚、香气物质)易受品种特性^[17]、加工工艺^[18]与贮存条件^[19]干扰,光学图谱(近红外等)则存在模型泛化能力不足的缺陷^[10]。相比之下,矿物元素指纹因直接反映茶树生长环境的地质特征,且不受后期加工影响,成为最具稳定性的溯源指标^[15]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)作为一种高灵敏度、高精度的痕量元素分析技术,被广泛应用于矿物元素的定性与定量检测。尽管该技术已在多种茶类的溯源研究中取得了一定进展,例如碧螺春^[20]、贵州绿茶^[21]、福建白茶^[22]、云南普洱茶^[23]、安化黑茶^[24],但现有方法面临双重局限:①多聚焦大区域产区鉴别,对湘西州多县域间小地域尺度(<50 km)的地质微差异响应不足;②依赖单模型判别,难以克服元素间共线性导致的有效信息提取不充分问题。

试验拟针对黄金茶主产区地理邻近性导致的溯源难题,建立多维化学计量学框架:集成 ICP-MS 多元素同步检测技术筛选地理标识性元素,结合 PCA-OPLS-DA-Fisher 多级耦合模型优化特征变量并实现线性判别。该方法将突破单一模型局限性,实现黄金茶六大主产区(保靖、吉首、古丈、花垣、石门、长沙)的精准判别,提升小地域尺度判别准确率,为农产品地理标志保护提供可推广的技术路径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

收集湖南不同产地由保靖黄金茶1号茶树品种一芽一叶鲜叶制作的早春绿茶样品共计138个,其中保靖产区(BJ)55个,吉首产区(JS)28个,古丈产区(GZ)15个,花垣产区(HY)15个,石门产区(SM)15个,长沙产区(CS)15个。

1.1.2 试剂

硝酸:优级纯,中国医药集团有限公司;

48种元素混标溶液:中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 仪器与设备

ICP-MS:iCAP Q型,美国赛默飞公司;

压力消解罐:ChemTron DAB-2/3型,优莱博技术(北京)有限公司。

分析天平:ML204型,瑞士梅特勒—托利多公司。

1.3 方法

1.3.1 样品预处理 准确称取0.2 g干茶粉试样于消解罐,加入5 mL硝酸,浸泡过夜后,放入恒温干燥箱消解,80℃保持2 h,120℃保持2 h,升温至160℃保持4 h,冷却至室温后,加热赶酸至近干,将剩余消化液洗入25 mL容量瓶中,用1%硝酸定容,混匀备用。同时制作空白溶液。

1.3.2 矿物元素测定 参考杨纯等^[24]的方法。采用ICP-MS对6个不同产地的黄金茶样品中48种矿物元素进行定量检测,并对仪器参数进行优化:仪器功率1 550 W,等

离子体流量17 L/min,辅助气流量0.8 L/min,雾化气气体流量0.798 6 L/min,重复采集3次。

1.3.3 数据处理 采用SPSS 26.0软件进行方差分析、事后多重比较以及Fisher判别分析;采用SIMCA 14.1软件进行主成分分析(PCA)与正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA);采用GraphPad Prism 9以及迈维云平台作图。

2 结果与分析

2.1 元素特征分析

由表1可知,样品中各矿物元素含量差异显著,K、P、Ca、Mg、Mn、Fe等必需元素(参与茶树生理代谢且不可替代的常量、微量营养元素)呈现高富集特性,其中K元素含量最高,P元素次之;Be、V、Cr等其他非必需元素含量普遍<1 mg/kg;该元素分布模式与罗玉航等^[25]、杨纯等^[24]的研究一致,表明茶树对必需元素的吸收受种属遗传特性主导,而非必需元素的累积则与产地成土母质及耕作管理密切相关^[26-28]。非必需元素Al也呈现高富集特性,这与茶树对Al元素具有独特的富集和耐受机制相关^[29]。

通过单因素方差分析发现,样品中矿物元素的含量分布特征展现出显著的地域分异规律,筛选出44种具有产地标识潜力的元素($P<0.05$)。其中,保靖产区中B、Ba、Eu、Ho、Tm、Yb、Lu 7种元素,吉首产区中Na、Mg、P、Ca、Mo、Rh、Cd、Sn 8种元素,古丈产区中Mn、Ti 2种元素,花垣产区中Se、Sb 2种元素,石门产区中Al、Ti、V、Fe、Cu、Y、Te、Gd、Dy、Yb 10种元素,长沙产区中Cu、Cs、Pb 3种元素,其含量分别显著高于其他产区($P<0.05$);吉首产区中Be、V、Er、Pb 4种元素,古丈产区中Zn元素,花垣产区中Co、Sr、Pr、Ba 4种元素,石门产区中Mn、Co 2种元素,长沙产区中P、K、Ni 3种元素,其含量分别显著低于其他产区($P<0.05$)。这些元素含量的显著差异与各产区成土母质的矿物组成密切相关,例如,保靖产区以板页岩和砂岩为主,长沙产区以第四纪红土为主,其矿物组成差异直接影响了土壤中矿物元素的分布^[30-31]。此外,矿物元素地域分异规律,还受气候^[32]、地貌^[33]、人类活动^[34]等多因素影响。

2.2 PCA与OPLS-DA

为揭示湖南主产区黄金茶早春绿茶的地域分异规律,对138个样品中34个含量较高且呈极显著性的差异元素(平均含量>0.001 mg/kg, $P<0.01$)进行PCA分析。由表2可知,前11个主成分的累积方差贡献率达82.782%,表明所选元素能够有效表征样品的地理特征。高累积贡献率与多元素组合在降低维度干扰、增强判别精度方面的优势密切相关,说明通过PCA提取的主成分能够最大程度保留原始数据的空间异质性信息,这与食品溯源中化学计量学方法的优化策略一致^[35]。由图1可知,6个主产区的样品呈现明显的类别聚集趋势,其中保

表 1 湖南不同产区黄金茶早春绿茶矿物元素含量

Table 1 Content of mineral elements in Huangjinchai early spring green tea from different geographical origins in Hunan

元素	含量/(mg·kg ⁻¹)					
	BJ(<i>n</i> =50)	JS(<i>n</i> =28)	GZ(<i>n</i> =15)	HY(<i>n</i> =15)	SM(<i>n</i> =15)	CS(<i>n</i> =15)
Li	2.730±0.201 ^c	2.817±0.108 ^{ab}	2.754±0.051 ^{bc}	2.744±0.067 ^{bc}	2.756±0.108 ^{bc}	2.877±0.076 ^a
Be	0.667±0.085 ^a	0.612±0.055 ^b	0.661±0.009 ^a	0.675±0.020 ^a	0.669±0.031 ^a	0.658±0.030 ^a
B	6.549±3.870 ^a	4.148±1.116 ^b	3.115±0.216 ^{bc}	4.284±0.160 ^b	2.414±0.103 ^c	3.238±0.133 ^{bc}
Na	65.934±21.910 ^b	95.63±65.08 ^a	10.840±3.345 ^c	5.608±1.853 ^c	19.899±6.112 ^c	9.807±3.097 ^c
Mg	1 735.293±91.660 ^b	1 853.915±151.216 ^a	1 508.837±99.513 ^c	1 741.106±97.892 ^b	1 560.285±214.937 ^c	1 524.937±22.023 ^c
Al	111.698±20.746 ^d	123.541±20.043 ^c	111.069±13.512 ^b	122.781±23.769 ^c	181.252±10.414 ^a	111.069±13.512 ^d
P	5 369.928±313.328 ^b	5 711.065±172.815 ^a	4 447.060±383.492 ^{cd}	4 513.930±384.740 ^c	42 65.851±356.743 ^d	3 796.457±289.867 ^c
K	13 900.018±894.981 ^b	15 169.750±877.045 ^a	13 552.741±846.424 ^b	13 335.910±620.204 ^b	14 680.846±2 125.306 ^a	11 579.626±705.216 ^c
Ca	1 996.029±333.528 ^b	2 178.715±173.666 ^a	2 067.202±179.640 ^{ab}	1 577.249±179.172 ^c	1 582.453±288.478 ^c	1 526.602±184.597 ^c
Ti	2.407±0.575 ^b	2.188±0.601 ^b	2.451±0.345 ^b	2.151±0.283 ^b	4.093±1.807 ^a	2.245±0.295 ^b
V	0.574±0.162 ^d	0.460±0.029 ^e	0.744±0.087 ^b	0.596±0.176 ^{cd}	1.048±0.095 ^a	0.654±0.153 ^{bc}
Cr	0.550±0.187 ^b	0.701±1.599 ^{ab}	1.062±0.318 ^a	0.704±0.163 ^{ab}	0.712±0.132 ^{ab}	0.705±0.076 ^{ab}
Mn	508.087±222.097 ^b	614.501±104.505 ^b	653.445±192.437 ^a	471.947±101.354 ^b	301.114±136.105 ^c	344.242±141.307 ^c
Fe	143.397±41.201 ^{bc}	154.813±52.262 ^{ab}	128.273±21.602 ^c	143.326±46.578 ^{bc}	176.215±40.634 ^a	166.012±25.475 ^{ab}
Co	0.610±0.182 ^a	0.600±0.174 ^a	0.490±0.155 ^{bc}	0.378±0.202 ^c	0.365±0.152 ^c	0.564±0.148 ^{ab}
Ni	15.489±3.121 ^a	13.493±6.063 ^b	14.433±4.417 ^{ab}	13.075±3.012 ^b	13.488±3.698 ^b	7.429±2.041 ^c
Cu	11.616±1.287 ^b	9.848±0.543 ^d	10.726±0.541 ^c	10.699±0.907 ^{cd}	14.675±3.086 ^a	15.501±0.955 ^a
Zn	46.294±1.973 ^{cd}	47.443±2.937 ^{bc}	44.689±4.423 ^d	51.563±3.090 ^a	49.254±9.144 ^{ab}	51.659±1.971 ^a
Ga	0.055±0.014 ^{ab}	0.034±0.025 ^d	0.061±0.012 ^a	0.048±0.006 ^{bc}	0.047±0.011 ^{bc}	0.040±0.012 ^{cd}
As	0.042±0.031 ^{ab}	0.046±0.024 ^a	0.028±0.010 ^c	0.031±0.014 ^{bc}	0.027±0.012 ^c	0.021±0.003 ^c
Se	0.313±0.138 ^b	0.216±0.062 ^c	0.219±0.068 ^c	0.518±0.182 ^a	0.220±0.156 ^c	0.172±0.030 ^c
Rb	25.679±5.531 ^c	30.606±12.347 ^c	24.249±4.491 ^c	58.395±9.237 ^{ab}	51.945±15.037 ^b	62.523±22.550 ^a
Sr	3.815±1.029 ^a	3.930±1.306 ^a	3.048±0.389 ^b	1.490±0.113 ^c	3.434±1.379 ^{ab}	2.725±0.391 ^b
Y	0.045±0.021 ^b	0.034±0.017 ^c	0.036±0.009 ^{bc}	0.031±0.009 ^c	0.067±0.016 ^a	0.037±0.008 ^{bc}
Mo	0.679±0.153 ^b	0.889±0.601 ^a	0.621±0.150 ^b	0.745±0.161 ^{ab}	0.599±0.070 ^b	0.645±0.062 ^b
Rh	0.000±0.001 ^b	0.006±0.016 ^a	0.000±0.000 ^b	0.000±0.000 ^b	0.000±0.000 ^b	0.000±0.000 ^b
Cd	0.025±0.010 ^b	0.040±0.012 ^a	0.018±0.002 ^c	0.018±0.003 ^c	0.017±0.004 ^c	0.018±0.003 ^c
Sn	0.104±0.037 ^b	0.123±0.028 ^a	0.076±0.035 ^c	0.082±0.030 ^c	0.074±0.024 ^c	0.083±0.015 ^c
Sb	0.043±0.024 ^b	0.044±0.008 ^b	0.027±0.019 ^b	0.200±0.237 ^a	0.068±0.030 ^b	0.051±0.015 ^b
Te	0.012±0.008 ^a	0.003±0.007 ^b	0.002±0.002 ^b	0.004±0.004 ^b	0.013±0.006 ^a	0.003±0.001 ^b
Cs	0.047±0.014 ^d	0.022±0.005 ^c	0.031±0.007 ^c	0.133±0.010 ^b	0.112±0.052 ^c	0.204±0.045 ^a
La	0.057±0.021 ^{ab}	0.064±0.042 ^{ab}	0.063±0.011 ^{ab}	0.051±0.007 ^b	0.071±0.010 ^a	0.067±0.016 ^{ab}
Ce	0.117±0.038 ^a	0.128±0.086 ^a	0.109±0.012 ^a	0.131±0.031 ^a	0.141±0.014 ^a	0.111±0.025 ^a
Pr	0.011±0.006 ^{bc}	0.010±0.003 ^c	0.011±0.002 ^{bc}	0.009±0.002 ^c	0.015±0.002 ^a	0.013±0.004 ^{ab}
Ba	11.450±3.600 ^a	6.792±3.492 ^c	9.440±0.696 ^b	4.547±0.747 ^d	7.347±2.310 ^c	6.568±1.766 ^{cd}
Nd	0.041±0.021 ^{bc}	0.036±0.018 ^c	0.036±0.003 ^c	0.033±0.006 ^c	0.056±0.006 ^a	0.047±0.014 ^{ab}
Sm	0.009±0.005 ^a	0.003±0.004 ^c	0.007±0.002 ^b	0.006±0.002 ^b	0.010±0.002 ^a	0.007±0.002 ^b
Eu	0.006±0.004 ^a	0.005±0.004 ^{ab}	0.003±0.001 ^{bc}	0.002±0.001 ^c	0.004±0.001 ^{bc}	0.003±0.001 ^c
Gd	0.009±0.006 ^b	0.007±0.004 ^c	0.007±0.002 ^{bc}	0.007±0.002 ^c	0.012±0.002 ^a	0.007±0.002 ^{bc}
Tb	0.003±0.005 ^a	0.003±0.004 ^a	0.001±0.000 ^b	0.001±0.000 ^b	0.002±0.000 ^{ab}	0.001±0.000 ^b
Dy	0.006±0.005 ^a	0.004±0.002 ^b	0.004±0.001 ^b	0.004±0.001 ^b	0.008±0.002 ^a	0.004±0.001 ^b
Ho	0.003±0.004 ^a	0.001±0.000 ^b	0.001±0.000 ^b	0.001±0.000 ^b	0.002±0.001 ^{ab}	0.001±0.000 ^b
Er	0.014±0.003 ^a	0.008±0.005 ^b	0.012±0.002 ^a	0.012±0.001 ^a	0.014±0.002 ^a	0.012±0.002 ^a
Tm	0.002±0.002 ^a	0.001±0.001 ^b	0.000±0.000 ^c	0.000±0.000 ^{bc}	0.001±0.000 ^{bc}	0.000±0.000 ^c
Yb	0.004±0.004 ^a	0.002±0.001 ^b	0.002±0.001 ^b	0.002±0.001 ^b	0.004±0.002 ^a	0.002±0.001 ^b
Lu	0.002±0.002 ^a	0.002±0.001 ^a	0.000±0.000 ^b	0.000±0.000 ^b	0.001±0.001 ^b	0.000±0.000 ^b
Tl	0.009±0.005 ^d	0.015±0.003 ^b	0.020±0.011 ^a	0.012±0.007 ^{bcd}	0.010±0.006 ^{cd}	0.014±0.004 ^{bc}
Pb	0.221±0.078 ^c	0.113±0.036 ^d	0.263±0.016 ^b	0.265±0.021 ^b	0.308±0.049 ^a	0.324±0.028 ^a

† 同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

靖、吉首、古丈3地因地理位置相近,元素含量相似,导致部分投影重叠,这与Zhang等^[23]的研究结果一致,表明地理邻近产区的元素相似性可能与区域尺度内成土母质的同源性或风化过程的相似性有关。

表2 主成分方差贡献率

Table 2 Eigenvalues and contribution rates to variance of principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	7.498	22.720	22.720
2	4.534	13.739	36.459
3	2.840	8.605	45.064
4	2.297	6.961	52.025
5	2.238	6.782	58.807
6	1.714	5.195	64.002
7	1.538	4.662	68.663
8	1.482	4.492	73.155
9	1.110	3.363	76.519
10	1.062	3.217	79.736
11	1.005	3.047	82.782

为寻找更为有效的黄金茶产地识别方法,利用OPLS-DA对34个含量较高且呈极显著性的差异元素(平均含量 >0.001 mg/kg, $P<0.01$)进行判别分析。由图2可知,

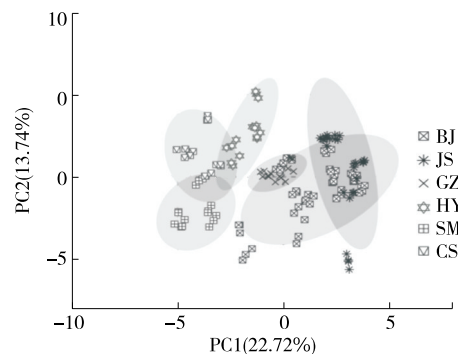
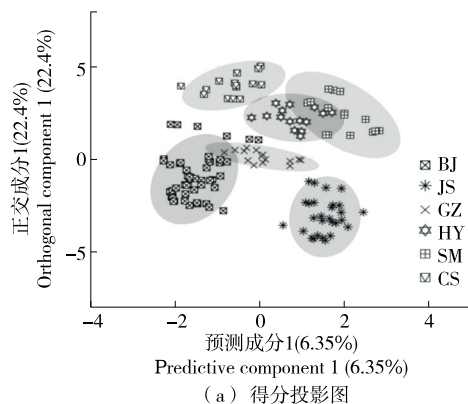


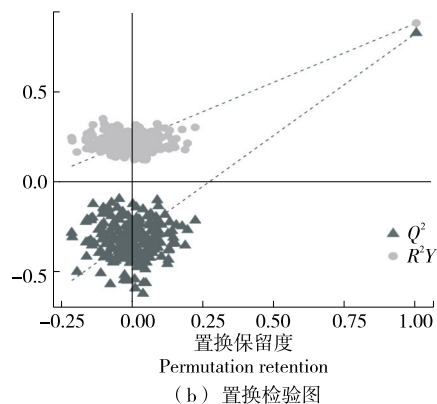
图1 黄金茶绿茶样品的PCA得分投影

Figure 1 PCA score plots of Huangjin green tea samples

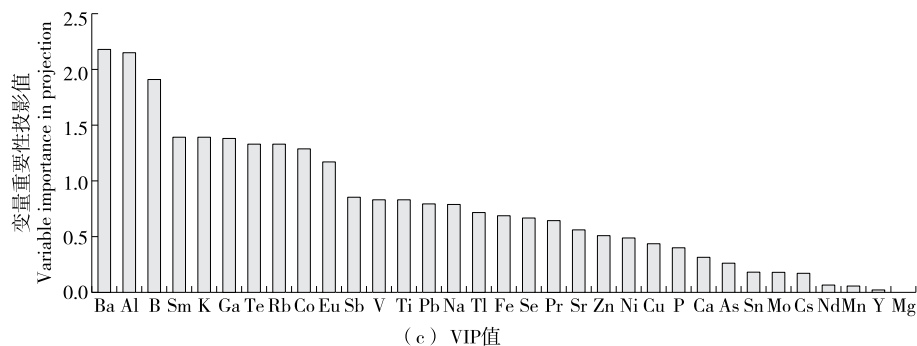
6组样本区分显著, R^2X 与 R^2Y 分别为0.641, 0.883。经过200次置换检验,模型预测指数 Q^2 为0.828; Q^2 回归线与纵轴的相交点 <0 ,表明模型构建良好。OPLS-DA通过最大化类别间协方差并过滤正交噪声,有效解决了高维数据中的多重共线性问题,这一优势在复杂基质食品的溯源研究中已被广泛验证^[36]。使用变量投影重要性因子(VIP)值 >1 进行差异元素筛选。VIP值 >1 的元素包括Ba、Al、B、Sm、K、Ga、Te、Rb、Co、Eu 10种,这些元素可被鉴定为湖南不同产区黄金茶早春绿茶标志差异性元素。多元素组合模式相较于单一元素具有更强的判别效力,这与食品地理溯源中“元素簇”协同作用的机理相呼应^[35-36]。



(a) 得分投影图



(b) 置换检验图



(c) VIP值

图2 黄金茶绿茶样品OPLS-DA分析

Figure 2 OPLS-DA of Huangjin green tea samples

2.3 Fisher线性判别

将 $P < 0.05$, $VIP > 1$ 的 10 种产地特征元素含量标准化数据进行 Fisher 线性判别,按照训练集和测试集样本比例 9:1 进行数据划分,建立判别模型:

类别 1(保靖产区):

$$Y_1 = -1.951 + 0.495X_{Ba} + 0.230X_B + 0.420X_{Sm} + 0.719X_{Te} - 0.355X_{Al} + 0.183X_{Ga} + 0.384X_K - 0.554X_{Rb} + 0.217X_{Co} + 0.079X_{Eu}, \quad (1)$$

类别 2(长沙产区):

$$Y_2 = -5.405 - 0.267X_{Ba} - 0.291X_B + 0.005X_{Sm} - 0.880X_{Te} - 0.528X_{Al} - 0.409X_{Ga} - 1.487X_K + 1.692X_{Rb} + 0.216X_{Co} - 0.620X_{Eu}, \quad (2)$$

类别 3(古丈产区):

$$Y_3 = -3.108 - 0.252X_{Ba} - 0.241X_B - 0.067X_{Sm} - 0.504X_{Te} + 0.353X_{Al} + 0.449X_{Ga} - 0.405X_K - 0.853X_{Rb} - 0.336X_{Co} - 0.148X_{Eu}, \quad (3)$$

类别 4(花垣产区):

$$Y_4 = -4.142 - 0.952X_{Ba} + 0.041X_B - 0.050X_{Sm} - 0.763X_{Te} - 0.511X_{Al} + 0.119X_{Ga} - 0.553X_K + 1.060X_{Rb} - 0.486X_{Co} - 0.536X_{Eu}, \quad (4)$$

类别 5(吉首产区):

$$Y_5 = -2.582 - 0.719X_{Ba} - 0.116X_B - 0.637X_{Sm} - 0.353X_{Te} - 0.116X_{Al} - 0.351X_{Ga} + 0.477X_K - 0.489X_{Rb} + 0.010X_{Co} + 0.634X_{Eu}, \quad (5)$$

类别 6(石门产区):

$$Y_6 = -4.596 + 0.807X_{Ba} + 0.073X_B - 0.124X_{Sm} + 0.499X_{Te} + 1.812X_{Al} + 0.150X_{Ga} + 0.375X_K + 0.724X_{Rb} - 0.249X_{Co} - 0.159X_{Eu}. \quad (6)$$

模型性能通过正确率、召回率和 F_1 -score 3 个指标进行评估。由表 3 可知,训练集(123 个样本)的整体预测正确率为 94.4%,各类别正确率均 $> 90\%$;整体召回率为 94.3%,其中 3 个类别的召回率达 100%; F_1 -score 值均 $> 90\%$ 。测试集(14 个样本)的整体正确率、召回率和 F_1 -score 均 $> 95\%$,除吉首产区外,其余产区预测准确率均达 100%。Fisher 线性判别作为一种经典的线性分类方法,有效提取了产地特征元素的关键信息,使得模型在训练集和测试集上均表现出较高的预测准确率。表明 Fisher 线性判别在处理多类别分类问题时具有良好的适用性和高效性,能够为黄金茶产地溯源提供可靠的依据^[37]。吉首产区准确率稍低,可能与该产区内部地区施用有机肥导致的土壤元素含量变异有关^[38]。施肥措施还可通过改变土壤—植物系统的元素迁移规律,显著影响茶叶矿物指纹特征的形成^[34]。因此,施肥等栽培措施对矿物元素含量的影响是多方面的,需要综合考虑其在土壤和植物中的相互作用。综上,训练集与测试集的模型拟合效果良好,表明基于 Ba、Al、B、Sm、K、Ga、Te、Rb、Co、Eu 10 种特征元素的判别模型对湖南主产区黄金茶产地溯源具有较高的适用性。

表 3 训练集与测试集预测准确率
Table 3 Training set and test set prediction accuracy

预测类别	训练集				测试集			
	样本/个	正确率/%	召回率/%	F_1 -score/%	样本/个	正确率/%	召回率/%	F_1 -score/%
保靖产区	45	91.8	100.0	95.7	4	100.0	100.0	100.0
长沙产区	13	100.0	100.0	100.0	2	100.0	100.0	100.0
古丈产区	13	91.7	84.6	88.0	2	100.0	100.0	100.0
花垣产区	13	100.0	84.6	91.7	2	100.0	100.0	100.0
吉首产区	26	92.0	88.5	90.2	2	66.7	100.0	80.0
石门产区	13	100.0	100.0	100.0	2	100.0	100.0	100.0
汇总	123	94.4	94.3	94.4	14	95.2	100.0	97.1

3 结论

采用 ICP-MS 对湖南 6 个黄金茶主产区的早春绿茶中 48 种矿物元素组分进行了精准测定,得到了不同产地黄金茶矿物元素指纹,筛选出 Li、Na、K 等 44 个显著地域差异的元素,其中湘西州内保靖、吉首、古丈 3 地因地理邻近性导致元素含量趋同。PCA 和 OPLS-DA 判别分析显示,各产区样品在特征空间中呈现显著聚类特征;基于 Fisher 线性判别构建的产地判别模型引入 Ba、Al、B、Sm、K、Ga、Te、Rb、Co、Eu 10 种特征元素,训练集与测试集整

体准确率分别达 94.4% 和 95.2%,证实矿物元素指纹在小尺度地理溯源中的技术优势。由于茶园施肥管理(如吉首产区因有机肥施用导致的元素变异)可能干扰元素指纹稳定性,后续需结合土壤—叶片元素迁移模型及多次样本验证,进一步提升模型的准确性。

参考文献

[1] 李赛君. 湖南地方特色茶树种质资源[M]. 北京: 中国农业出版社, 2019: 143.
LI S J. Local tea germplasm resources of Hunan[M]. Beijing:

- China Agriculture Press, 2019: 143.
- [2] ZHONG N, ZHAO X, YU P H, et al. Characterization of the sensory properties and quality components of Huangjin green tea based on molecular sensory-omics[J]. *Foods*, 2023, 12(17): 3 234.
- [3] 钟妮, 赵熙, 黄浩, 等. 黑茶产地溯源技术研究进展[J]. *茶叶通讯*, 2023, 50(1): 24-31.
- ZHONG N, ZHAO X, HUANG H, et al. Advances in origin traceability technology of dark tea[J]. *Journal of Tea Communication*, 2023, 50(1): 24-31.
- [4] 钟妮, 包小村, 黄建安. 关于大湘西地区“潇湘”茶公共品牌建设的战略思考[J]. *茶叶通讯*, 2016, 43(2): 55-57.
- ZHONG N, BAO X C, HUANG J A. Countermeasures and suggestions for establishing Xiaoxiang public tea brand strategy in the greater western Hunan area[J]. *Journal of Tea Communication*, 2016, 43(2): 55-57.
- [5] HE X Y, LI J K, ZHAO W, et al. Chemical fingerprint analysis for quality control and identification of Ziyang green tea by HPLC[J]. *Food Chemistry*, 2015, 171: 405-411.
- [6] 王贞红, 韩沅汐, 张立友, 等. 基于高效液相色谱指纹图谱结合化学计量学及机器学习的黑茶产地识别[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(18): 50-58.
- WANG Z H, HAN Y X, ZHANG L Y, et al. Identification of dark tea origin based on high performance liquid chromatography fingerprint combined with chemometrics and machine learning[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14 (18): 50-58.
- [7] 颜鸿飞, 彭争光, 李蓉娟, 等. GC-TOF MS结合化学计量学用于安化黑茶的识别[J]. *食品与机械*, 2017, 33(8): 34-37, 65.
- YAN H F, PENG Z G, LI R J, et al. Discrimination of Anhua dark tea by gas chromatography-time of flight mass spectrometry combined with chemometrics[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(8): 34-37, 65.
- [8] 罗钦, 毛方华, 陈谢勇, 等. 不同生境白牡丹茶叶香气特征分析及产地判别[J]. *中国农业科学*, 2024, 57(23): 4 774-4 799.
- LUO Q, MAO F H, CHEN X Y, et al. Analysis of aroma characteristics and origin discrimination of white peony tea in different origins[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2024, 57(23): 4 774-4 799.
- [9] MENG W J, XU X N, CHENG K K, et al. Geographical origin discrimination of oolong tea (*Tieguanyin*, *Camellia sinensis* (L.) O. kuntze) using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy and near-infrared spectroscopy[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(11): 3 508-3 522.
- [10] ZHUANG X G, SHI X S, WANG H F, et al. Rapid determination of green tea origins by near-infrared spectroscopy and multi-wavelength statistical discriminant analysis[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2019, 86(1): 76-82.
- [11] FIRMANI P, DE LUCA S, BUCCI R, et al. Near infrared (NIR) spectroscopy-based classification for the authentication of Darjeeling black tea[J]. *Food Control*, 2019, 100: 292-299.
- [12] 刘星, 范楷, 姚春霞, 等. 基于近红外光谱技术的普洱茶生熟茶判别及产地溯源[J]. *上海农业学报*, 2022, 38(2): 99-105.
- LIU X, FAN K, YAO C X, et al. Discrimination and geographic origin tracing of raw and ripe Pu'er tea based on near infrared spectroscopy[J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2022, 38(2): 99-105.
- [13] PENG C Y, ZHANG Y L, SONG W, et al. Using stable isotope signatures to delineate the geographic point-of-origin of Keemun black tea[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(5): 2 596-2 601.
- [14] LI L, WEN B, ZHANG X L, et al. Geographical origin traceability of tea based on multi-element spatial distribution and the relationship with soil in district scale[J]. *Food Control*, 2018, 90: 18-28.
- [15] 王宇童, 唐卿雁, 邵金良, 等. 基于稳定同位素与矿质元素的普洱生茶产地溯源研究[J]. *农产品质量与安全*, 2023(6): 43-50.
- WANG Y T, TANG Q Y, SHAO J L, et al. Study on the origin traceability of Pu-erh raw tea based on stable isotopes and mineral elements[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2023(6): 43-50.
- [16] 罗钦, 陈谢勇, 徐梦婷, 等. 不同海拔区间白茶化学元素特征分析及产地判别[J]. *核农学报*, 2024, 38(3): 481-493.
- LUO Q, CHEN X Y, XU M T, et al. Characteristic analysis of chemical elements and identification of production regions of white tea from different altitudes intervals[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2024, 38(3): 481-493.
- [17] 钟妮, 赵熙, 余鹏辉, 等. ‘汝城白毛茶’新品系制工夫红茶品质特征分析[J]. *茶叶通讯*, 2023, 50(3): 352-363.
- ZHONG N, ZHAO X, YU P H, et al. Analysis on the quality characteristics of congou black tea produced from new strains of Rucheng Baimaocha[J]. *Journal of Tea Communication*, 2023, 50(3): 352-363.
- [18] QU F F, ZHU X J, AI Z Y, et al. Effect of different drying methods on the sensory quality and chemical components of black tea[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 99: 112-118.
- [19] 宁井铭, 许姗姗, 侯智炜, 等. 贮存环境对普洱生茶主要化学成分变化的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(8): 218-224.
- NING J M, XU S S, HOU Z W, et al. Effects of storage environment on the main chemical components of raw Pu-erh tea[J]. *Food Science*, 2019, 40(8): 218-224.
- [20] MA G C, ZHANG Y B, ZHANG J Y, et al. Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: taking Dongting Biluochun as an example[J]. *Food Control*, 2016, 59: 714-720.
- [21] ZHANG J, YANG R, CHEN R, et al. Multielemental analysis associated with chemometric techniques for geographical origin discrimination of tea leaves (*Camellia sinensis*) in

- Guizhou Province, SW China[J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 3 013.
- [22] YE X H, JIN S, WANG D H, et al. Identification of the origin of white tea based on mineral element content[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(1): 191-199.
- [23] ZHANG J Y, MA G C, CHEN L Y, et al. Profiling elements in puerh tea from Yunnan Province, China[J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2017, 10(3): 155-164.
- [24] 杨纯, 颜鸿飞, 吕小园, 等. 元素指纹图谱用于安化黑茶的原产地判别[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 286-291.
- YANG C, YAN H F, LÜ X Y, et al. Geographical origin discrimination of Anhua dark tea by elemental fingerprint[J]. *Food Science*, 2020, 41(16): 286-291.
- [25] 罗玉航, 况晓宇, 周绍均, 等. 基于多元素分析的贵州绿茶产地鉴别研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(1): 20-28.
- LUO Y X, KUANG X Y, ZHOU S J, et al. Study on the origin identification of Guizhou province green tea based on multielement analysis[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(1): 20-28.
- [26] 林信生. 铁观音茶叶中稀土与重金属元素的含量及相关性分析[D]. 福州: 福建农林大学, 2018: 41.
- LIN X S. Investigation on the content and correlations of rare earth elements and heavy metals in Tieguanyi tea leave[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018: 41.
- [27] 刘宇, 程国霞, 赵迪, 等. 陕西省不同产地茶叶中 16 种稀土元素的区域分布及组成特征[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(11): 1 028-1 032.
- LIU Y, CHENG G X, ZHAO D, et al. Regional distribution and composition characteristics of 16 rare earth elements in tea from different producing areas in Shaanxi province[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)*, 2021, 57(11): 1 028-1 032.
- [28] 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 S S, et al. The application of multi-element analysis to determine the geographical origin of Pu-erh tea[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(8): 231-239.
- [29] 黄丹娟, 毛迎新, 陈勋, 等. 茶树富集铝的特点及耐铝机制研究进展[J]. *茶叶科学*, 2018, 38(2): 125-132.
- HUANG D J, MAO Y X, CHEN X, et al. Advances in aluminum accumulation and tolerance mechanisms in tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. *Journal of Tea Science*, 2018, 38(2): 125-132.
- [30] 翟橙, 周清, 张伟畅, 等. 湖南长沙地区第四纪红土发育的水稻土在中国土壤系统分类中的归属[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(3): 224-230.
- ZHAI C, ZHOU Q, ZHANG W C, et al. Classification of paddy soils derived from Quaternary red clay in Changsha area, Hunan Province within Chinese Soil Taxonomy System [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(3): 224-230.
- [31] 李斌, 张跃恒, 崔春兰, 等. 湖南省保靖地区龙马溪组页岩气地质特征与成藏模式研究[J]. *中国地质调查*, 2019, 6(1): 17-25.
- LI B, ZHANG Y H, CUI C L, et al. Shale gas geological characteristics and accumulation model of Longmaxi Formation in Baojing area of Hunan Province[J]. *Geological Survey of China*, 2019, 6(1): 17-25.
- [32] 王朝辉, 郑晖, 赵倩, 等. 柳河大米产地环境及其矿物元素分布特征的典范对应分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(6): 318-324.
- WANG Z H, ZHENG H, ZHAO Q, et al. Canonical correspondence analysis of growing environment and mineral distribution characteristics of Liuhe rice[J]. *Food Science*, 2019, 40(6): 318-324.
- [33] 陈庆华, 苏妮, 杨承帆, 等. 花岗闪长岩和玄武岩风化过程中的稀土元素分异[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2024, 43(4): 829-842.
- CHEN Q H, SU N, YANG C F, et al. Fractionation of rare earth elements in the weathering processes of granodiorite and basalt[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2024, 43(4): 829-842.
- [34] 姜迪, 谢惠春, 金兄莲, 等. 不同播种及施肥方式对青稞矿物质元素、叶绿素和活性酶含量的影响[J]. *作物杂志*, 2024(4): 269-276.
- JIANG D, XIE H C, JIN X L, et al. Effects of different sowing and fertilization methods on contents of mineral elements, chlorophyll and active enzymes of highland barley[J]. *Crops*, 2024(4): 269-276.
- [35] 张棚, 张希, 杨雪妍, 等. 基于微量元素分析的三七产地及其主侧根鉴别[J]. *浙江农业学报*, 2021, 33(7): 1 300-1 308.
- ZHANG P, ZHANG X, YANG X Y, et al. Discriminant analysis of origin of *Panax notoginseng* and its main roots and lateral roots based on trace element analysis[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2021, 33(7): 1 300-1 308.
- [36] 张瑞, 苟春林, 王智, 等. 基于多种矿物元素的精河枸杞与中宁枸杞产地鉴别[J]. *新疆农业科学*, 2022, 59(3): 674-682.
- ZHANG R, GOU C L, WANG Z, et al. Geographical origin discrimination of Jinghe wolfberry and Zhongning wolfberry based on multi mineral elements analysis[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2022, 59(3): 674-682.
- [37] 陈明明, 符丽雪, 李殿威, 等. 基于大米特征矿物元素产地鉴别建模方法比较研究[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(11): 253-260.
- CHEN M M, FU L X, LI D W, et al. Comparative study on modeling methods of rice origin identification based on characteristic mineral elements[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2022, 37(11): 253-260.
- [38] 季凌飞, 杨亦扬, 倪康, 等. 长期不同有机肥替代比例对茶园土壤养分动态的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2024, 30(3): 605-614.
- JI L F, YANG Y Y, NI K, et al. Effects of long-term different substitution rates of organic fertilizers on soil nutrient dynamics in tea plantations[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2024, 30(3): 605-614.