

元素指纹在茶叶产地溯源中的应用及其影响因素研究进展

李彦龙¹, 钱丽丽¹, 陈明明¹, 宋妍¹, 刘毅², 王永生³, 刘宏艳^{2,*}

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 中国农业科学院都市农业研究所, 四川 成都 610213;

3. 内蒙古赤峰市宁城县天义镇人民政府, 内蒙古 赤峰 024200)

摘要: 茶叶产地溯源是保障茶叶品质和安全的重要手段, 目前我国茶叶产地溯源系统处于快速发展建设阶段, 茶叶产地造假和产品假冒伪劣现象屡见不鲜, 而元素指纹技术的应用为茶叶产地溯源提供了新的解决思路。本文综述了元素指纹在茶叶产地溯源中的应用进展及其影响因素, 介绍了近10年稳定同位素和矿物元素指纹图谱在国内外茶叶产地溯源中的应用进展, 探讨了产地环境、茶树品种(类)以及加工制作工艺对茶叶元素指纹的影响, 并对茶叶产地溯源技术的未来研究方向提出了展望, 旨在为实现更精准的茶叶产地溯源提供参考。

关键词: 茶叶; 稳定同位素; 矿物元素; 元素指纹图谱; 产地溯源

Research Progress on the Application of Elemental Fingerprinting in Tea Origin Traceability and the Influencing Factors Thereof

LI Yanlong¹, QIAN Lili¹, CHEN Mingming¹, SONG Yan¹, LIU Yi², WANG Yongsheng³, LIU Hongyan^{2,*}

(1. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China;

2. Institute of Urban Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610213, China;

3. Inner Mongolia Chifeng City Ningcheng County Tianyi Town People's Government, Chifeng 024200, China)

Abstract: Tea origin traceability is an important means to ensure the quality and safety of tea. Currently, China's tea traceability system is under rapid development. Incidents of tea origin and product counterfeiting are not uncommon. Fortunately, the application of elemental fingerprinting technology provides a new solution for tracing the origin of tea. This article summarizes the progress on elemental fingerprinting in tracing the origin of tea and influencing factors thereof, introduces the domestic and international progress that has been made over the past decade in the application of stable isotopes and mineral elemental fingerprinting in tea origin tracing, discusses the impacts of geographical environment, tea tree varieties and processing techniques on tea elemental fingerprints, and proposes future research directions for tea traceability technology, aiming to provide references for achieving more accurate traceability of tea origin.

Keywords: tea; stable isotopes; mineral elements; elemental fingerprinting; origin traceability

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240424-222

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 24-0293-09

引文格式:

李彦龙, 钱丽丽, 陈明明, 等. 元素指纹在茶叶产地溯源中的应用及其影响因素研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(24): 293-301. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240424-222. <http://www.spkx.net.cn>

LI Yanlong, QIAN Lili, CHEN Mingming, et al. Research progress on the application of elemental fingerprinting in tea origin traceability and the influencing factors thereof[J]. Food Science, 2024, 45(24): 293-301. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240424-222. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2024-04-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(32202169); 四川省自然科学基金项目(2024NSFSC0358)

第一作者简介: 李彦龙(2000—)(ORCID: 0000-0007-1254-0695), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全风险评估科学与技术。E-mail: a99008191@163.com

*通信作者简介: 刘宏艳(1989—)(ORCID: 0000-0001-7392-2100), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为食品产地溯源技术。E-mail: liuhongyan01@caas.cn

茶叶作为世界三大传统饮料之一，在我国不仅是重要的经济作物，更是具有悠久历史和深厚文化底蕴的特色农产品。中国以其丰富的茶叶品种和辽阔的产茶地区而跻身为世界第一大产茶国^[1]，同时也是第二大茶叶出口国，茶叶作为重要贸易品项，在对外贸易中占有显著地位。然而，茶产业的发展也伴随着一系列问题。其中，产地造假和假冒伪劣一直以来都是阻碍茶产业发展的痛点。随着茶叶市场的快速发展，茶产品的知名度和品牌效应迅速提升，一些非原产地茶叶产品以次充好、伪造标识标签等现象频发，篡改茶叶信息的行为屡禁不止，导致市场混乱、茶叶品牌信用降低，对茶产品的公平交易、品牌保护和消费者权益造成了严重侵害。为了解决这一问题，人们开始对茶叶进行分类和产地鉴别，其中传统的鉴别方法，如通过看色、闻香、品味、观形等，已经无法准确判别茶叶的品种和优劣。随着仪器技术、分析技术以及基于数学和化学计量学方法软件的发展，人们开始采用精密仪器和化学计量学的方法对茶叶品质进行分析，通过测定不同茶叶的化学成分，结合各类数据统计方法，实现对茶类的分类及产地溯源。当前，茶叶溯源技术主要包括四大类：光谱技术、质谱技术、分离技术和其他技术^[2]。这些技术各有优缺点，例如，质谱技术可以提供高精度的数据。此外，一些具备速度快、成本低、样品制备简单、操作便捷特点的技术，如高光谱^[3]、原子荧光光谱^[4]以及电子舌^[5-6]、电子鼻^[7]等传感器技术近年来得到了更广泛的应用。这些技术的不断发展为茶叶溯源提供了更为全面和可行的解决方案。

稳定同位素比率和矿物元素含量是目前用于产地溯源较多的元素指纹。其中，稳定同位素溯源技术已被应用于谷物^[8-9]、酒类^[10-11]、水果^[12-13]、蜂蜜^[14-15]、茶叶^[16-17]、

奶乳制品^[18-19]、肉制品^[20-21]等的产地溯源，而矿物元素溯源技术也已广泛用于葡萄酒^[22]、蜂蜜^[23]、橄榄油^[24]、茶叶^[25]、咖啡^[26]和果汁^[27]等的产地溯源。本文将深入探讨元素指纹在茶叶产地溯源中的应用情况，系统总结其在揭示茶叶地理来源、品质与安全等方面的研究进展。同时剖析影响元素指纹的因素，从产地、品种及加工过程等多个维度展开分析，旨在为茶叶产业提供科学依据，以期推动我国茶产地溯源技术的发展与应用。

1 茶叶产地溯源技术应用进展

稳定同位素和矿物元素分析技术已经在绿茶、红茶等茶叶的产地溯源中得到应用，可为消费者提供更加可靠和准确的信息，确保茶叶的品质和安全。这些技术可以通过分析茶叶中的同位素和元素组成从而区分不同国家和不同省份产地的茶叶。通过测定茶叶中的稳定同位素比率和矿物元素含量，可以建立特定产地茶叶的指纹图谱，实现茶叶产地的准确鉴别。

稳定同位素指纹是生物体的自然属性，茶叶的同位素比率与地理位置、土壤类型和气候条件等因素密切相关，其中碳（ $\delta^{13}\text{C}$ ）、氮（ $\delta^{15}\text{N}$ ）、氢（ $\delta^2\text{H}$ ）等同位素比率可以反映土壤、水源等环境信息^[28-29]，进而进行茶叶产地鉴别。矿物元素在植物源性食品中一直是重要的检测指标，茶叶的矿物元素主要来源于土壤、水源和施肥等，茶叶的生长环境直接影响其矿物元素含量，不同产地的茶叶矿物元素含量存在显著差异^[30]，通过分析不同产地茶叶中矿物元素的含量，可以为茶叶的地理溯源提供重要的科学依据。目前，基于稳定同位素和矿物元素的元素指纹分析技术已被应用于各类茶叶的产地溯源（表1）。

表1 茶叶产地溯源技术应用进展
Table 1 Progress in the application of tea origin traceability technology

元素指纹	产地	品种(类)	检测技术	主要结果	参考文献
稳定同位素	福建、湖南、湖北和广东	铁观音	IRMS	通过分析45个茶叶样品中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比率可有效区分茶叶产地。OPLS-DA和SLDA判别准确率分别为96.08%和100.00%	[34]
	福建、广西、贵州和江西	武夷岩茶	IRMS	通过分析132个茶叶样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 比率可有效区分武夷岩茶产地。SVM筛选出特征元素 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ ；判别准确率为97.73%	[35]
	贵州(东直、贵池和祁门)	红茶	IRMS	通过分析72个茶叶样品中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 比率可有效区分贵州地区茶叶产地。 $\delta^{15}\text{N}$ 在3个地区差异高度显著($P<0.001$)；KNN判别准确率为91.60%	[36]
	贵州(遵义、都匀、安顺、毕节、黔西南和黔东南)	贵州地区茶	IRMS	通过分析82个茶叶样品中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 比率可有效区分不同贵州地区茶叶产地。 $\delta^2\text{H}$ 在不同地区差异显著($P<0.05$)；LDA判别准确率为93.90%	[37]
	山东(崂山、胶南、日照和临沂-泰安等)	绿茶	EA-IRMS	通过分析137个茶叶样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比率可有效区分不同山东地区茶叶产地。沿海地区 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值高于沿海内陆地区；崂山产地 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其他产地差异显著	[38]
	浙江(西湖龙井产区、周边地区)和中国其他地区	绿茶	EA-IRMS	通过分析623个茶叶样品中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比率可有效区分我国绿茶主要产地； $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 在3个产地间存在显著差异($P<0.05$)；RF模型判别准确率为97.90%	[39]
	福建、广西、贵州和江西	武夷岩茶	ICP-MS	通过分析132个茶叶样品中Ti、Cr、Co等矿物元素含量可有效区分武夷岩茶产地。SVM可筛选出特征元素Cs、Cu、Ca和Rb；判别准确率为97.73%	[35]
矿物元素	中国、印度、斯里兰卡和中国台湾	红茶等	ICP-MS	通过分析72个茶叶样品中 ^{87}Rb 、 ^{86}Sr 、 ^{89}Y 、 ^{93}Nb 、 ^{111}Cd 、 ^{133}Ba 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{151}Eu 、 ^{203}Tl 、 ^{208}Pb 和 ^{209}Bi 用于产地判别；判别准确率为97.60%	[36]
	浙江(西湖龙井产区、周边地区)和中国其他地区	绿茶	ICP-MS	通过分析82个茶叶样品中 ^{85}Rb 、 ^{24}Mg 、 ^{39}K 等矿物元素含量可有效区分我国绿茶主要产地。 ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{40}Ca 、 ^{51}V 、 ^{56}Fe 、 ^{65}Cu 、 ^{138}Ba 和 ^{208}Pb 元素的平均含量在3个地区差异显著($P<0.05$)；RF模型判别准确率为97.90%	[37]
	贵州(遵义、都匀、安顺、毕节、黔西南和黔东南)	贵州地区茶	ICP-MS	通过分析623个茶叶样品中Pb、Zn、Cd等矿物元素含量可有效区分不同贵州地区茶叶产地。Pb、Zn、Cd、As、Ni、Co、Mn、Cr、Mg和Ca在不同地区存在显著差异($P<0.05$)；PCA判别准确率为93.90%	[39]

续表1

元素指纹	产地	品种(类)	检测技术	主要结果	参考文献
	贵州地区(东直、贵池和祁门)	红茶	ICP-MS	通过分析104个茶叶样品中K、Ca、Mg等矿物元素含量,可有效区分不同贵州地区茶叶产地;3个地区祁门红茶中21种矿质元素含量差异显著($P<0.05$);LDA和SVM判别准确率均为100.00%	[50]
	贵州(黔东、黔南和黔北)	福鼎大白等	AAS等	通过分析66个茶叶样品中Fe、Ca、Mg等矿物元素含量可有效区分不同贵州地区茶叶产地。黔东地区福鼎种和云大种Mn、Cu、Zn、Ti元素含量差异极显著($P<0.01$);黔北地区福鼎种和黔湄种Mn、Ca、Ti、Zn元素含量差异极显著($P<0.01$);黔南地区茶叶中除Cu、Zn外的10种矿质元素含量在不同品种间均无显著差异	[51]
	贵州地区(安顺、雷山和涪潭风冈)	绿茶等	ICP-MS、ICP-AES	通过分析459个茶叶样品中As、Ba、Bi等矿物元素含量可有效区分不同贵州地区茶叶产地;3个产区差异显著($P<0.05$);LDA和OPLS-DA准确率分别为98.90%和100.00%	[52]

注: IRMS.同位素比率质谱(isotope ratio mass spectrometry); OPLS-DA.正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis); SLDA.逐步线性判别分析(stepwise linear discriminant analysis); SVM.支持向量机(support vector machine); KNN. K近邻算法(K-nearest neighbors); PCA.主成分分析(principal component analysis); EA.元素分析仪(elemental analyzer); ICP-MS.电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry); LDA.线性判别分析(linear discriminant analysis); ICP-AES.电感耦合等离子体原子发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer); RF.随机森林(random forest); AAS.原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy)。

1.1 稳定同位素溯源技术

稳定同位素是一种非放射性原子,携带一个或两个额外的中子,但其化学性质与元素相同,存在于生物体中的同位素不仅受先天生化途径的影响,还受外部环境的影响,植物与其外部环境之间的持续相互作用导致植物组织内某些元素形成了“重”和“轻”同位素的独特比例,常见的轻同位素包括H、O、C和N等,而重金属同位素则主要包括Sr、Pb、Zn、Mg、Cd、Sn、Rb和Mo等。稳定同位素产地溯源技术的应用基于同位素分馏原理。同位素分馏是指在自然界中,不同同位素因其物理、化学性质的微小差异,在物质转化过程中被分离或富集的现象^[31-32]。由于茶树体内元素的同位素受大气成分、水源、土壤等因素影响产生分馏效应,进而导致丰度差异,这些由生物与自然环境互作影响的同位素比率的差异成为茶叶的天然印迹,能间接反映出茶树生长的地理信息^[33]。茶叶的稳定同位素组成受到生长环境的影响,不同地区茶叶中的碳、氢、氮等同位素比率会有所不同。因此,可以通过分析茶叶样品中的同位素比率推断其产地。

IRMS及其衍生技术,如液相色谱-同位素比率质谱(liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry, LC-IRMS)和气相色谱-燃烧-同位素比率质谱(gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry, GC-C-IRMS),在食品产地溯源领域扮演着至关重要的角色。这些技术通过精确测量食品中的稳定同位素比率,如碳、氮、氢和氧同位素,揭示食品的地理来源、气候条件、土壤类型等信息,以此反映食品在生长、加工和储存过程中的细微变化。在实际应用中,LC-IRMS和GC-C-IRMS分别利用LC和GC的高效分离能力,对食品中的氨基酸、糖类、脂肪酸等有机化合物进行分离。随后,这些化合物被转化为气体形式,如CO₂和N₂,并通过IRMS进行同位素比率的精确测量。这一过程不仅能够提供关于食品来源的直接证据,还能揭示食品在不同生产环节中的同位素特征变化,如水分摄入和代谢过程等。通过建立和比对食品的同位

素指纹数据库,确保消费者能够购买到真实、安全和高品质的食品。

Zhou Peng等^[34]测定了不同产地(福建、湖南、湖北、广东)的‘铁观音’茶叶中稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$)比率。结果显示, $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值在不同产地样品中存在显著差异($P<0.05$);结合OPLS-DA和SLDA对不同产地‘铁观音’茶进行判别分析,准确率达96.08%和100.00%。Lou Yunxiao等^[35]利用IRMS和ICP-MS技术测定了不同产地(福建、广西、贵州和江西)‘武夷岩茶’样品中的4种轻稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)比率和14种矿物元素(Ti、Cr、Co等)含量,并结合SVM进行判别分析。结果显示,SVM可筛选出 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、Cs、Cu、Ca和Rb特征元素进行判别,准确度达97.73%。Peng Chuanyi等^[36]利用IRMS技术测定了祁门及其周边地区(东至县、贵池县和祁门县)红茶样品中的2种稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$)比率,结果显示, $\delta^{15}\text{N}$ 在3个地区存在高度显著差异($P<0.001$);结合KNN对祁门及其周边地区进行判别分析,准确率达到91.60%。张体翠^[37]利用IRMS和ICP-MS技术测定了贵州地区(遵义、都匀、安顺、毕节、黔西南和黔东南)茶叶样品中的2种稳定同位素($\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$)比率和12种矿物元素(Mg、Ca、Pb等)含量,结果显示, $\delta^2\text{H}$ 以及Pb、Zn、Cd、As、Ni、Co、Mn、Cr、Mg和Ca含量在不同地区存在显著差异($P<0.05$);PCA结果表明,遵义、都匀和安顺地区茶叶样品之间存在一定的区分度,但毕节、黔西南和黔东南茶叶样品出现严重混淆;结合LDA和OPLS-DA,成功筛选出Ca、Zn、Mn、Cr、Pb和As为有效判别变量,其中LDA准确率达93.90%。聂晶等^[38]利用EA-IRMS和ICP-MS测定了山东地区(青岛崂山和胶南、日照、临沂-泰安等)绿茶样品中的3种轻稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)比率和22种矿物元素(Al、Fe、Ca等)含量。结果显示,不同地区样品间 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较小,沿海地区样品 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值高于沿海内陆地区,且 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈线性相关;崂山产地样品 $\delta^{15}\text{N}$ 值与其他产地样品呈显著差异。崂山地区

茶叶中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、Cd、Be、K、Co和Ni含量与其他地区差异较为显著；日照地区茶叶中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、Cu、Ca、Ga、Cd、Zn、Ba和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 含量与其他地区差异较为显著。结合偏最小二乘判别分析（partial least squares discriminant analysis, PLS-DA）法对崂山、日照地区茶叶与其他地区茶叶进行分析，崂山茶叶模型中崂山茶叶准确度为89.70%；其他产地茶叶的准确度为100.00%，总体准确度达到97.80%；日照茶叶模型中，日照茶叶准确度为92.60%，其他产地茶叶的准确度为100.00%，总体准确度达到96.40%。Deng Xunfei等^[39]利用EA-IRMS和ICP-MS技术测定了我国绿茶主产区（浙江‘西湖龙井’产区、浙江周边地区、中国其他地区）茶叶样品中的4种稳定同位素（ $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ ）比率和18种矿物元素（ ^{85}Rb 、 ^{24}Mg 、 ^{39}K 等）含量，结果显示， $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 在浙江‘西湖龙井’产区、浙江周边地区、中国其他地区间存在显著差异（ $P<0.05$ ）； ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{40}Ca 、 ^{51}V 、 ^{56}Fe 、 ^{65}Cu 、 ^{138}Ba 和 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 元素的平均含量在浙江‘西湖龙井’产区、浙江周边地区和中国其他地区差异显著（ $P<0.05$ ）；结合RF模型进行判别分析，准确率达到97.90%，对‘西湖龙井’的判别准确率可达97.60%。综上所述，通过测定茶叶样品中稳定同位素比率可以进行茶叶产地溯源。此外，还可以通过分析咖啡因^[40-41]、氨基酸^[42-43]、挥发性物质^[44]等单体中的稳定同位素进行产地溯源。

1.2 矿物元素溯源技术

矿物元素是指植物生长所需要的一类无机元素，通常以无机形式存在于土壤和水中。它们包括了植物所需的一些微量元素和大量元素，如N、P、K、Mg、Ca、Fe、Zn、Cu等。矿物元素对植物的生长发育有着重要的影响，它们是植物体内各种生物化学反应和代谢过程的组成部分，参与着植物的营养吸收、光合作用、细胞分裂、蛋白质合成等关键生理过程。矿物元素指纹图谱技术是通过对样品中矿物元素组成和含量进行判别分析，并结合统计学方法对数据进行处理，最终建立了用于鉴别和溯源的指纹图谱。它可以用于食品、农产品、药材等领域的质量控制和产地鉴别^[45]，如大豆^[46]、橄榄油^[47]和大米^[48]等。茶叶在生长过程中会吸收土壤中的矿物质，茶树的根系会吸收土壤中的水和养分，包括各种矿物元素（K、Mg、Ca、Zn、Fe、Mn、Cu等），这些矿物元素含量受到土壤、气候、水质等因素的影响，由于土壤矿物质成分的不同，不同产地茶叶中的矿物元素含量也会有所差异，因此，矿物元素可作为茶叶产地的鉴别和溯源的重要依据。

ICP在食品产地溯源中扮演着关键角色，其3种主要分析方法（ICP-MS、电感耦合等离子体-光发射光谱（inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES）和ICP-AES）在茶叶产地鉴定中应用比较成熟^[49]，这几种技术虽然原理相似，但各有特点。ICP-MS通过检测样品中元素的离子质量-电荷比，提供极高的灵敏度和精确度，适合分析低浓度的重金属和稀有元素，揭示食品的产地环境和潜在污染。ICP-OES和ICP-AES则利用等离子体激发原子发射特定波长的光，通过分析这些光谱线的波长和强度确定元素的种类和浓度，它们能够同时分析多种元素，具有良好的灵敏度和准确性，适用于分析食品中的微量元素组成，验证地理标志产品，以及监测食品安全。这些技术共同为食品产地溯源提供了强大的分析工具，共同确保食品的真实性、安全性和质量。

Ren Yinfeng等^[50]利用ICP-MS技术测定了‘祁门红茶’核心产区（祁门县）和传统产区（东至县和贵池县）的红茶样品中27种矿物元素（K、Ca、Mg等）含量。结果显示，3个地区‘祁门红茶’中21种矿质元素含量差异显著（ $P<0.05$ ）；Ga、Se、Fe、Al、Na、B的含量差异不显著（ $P>0.05$ ）；结合LDA和SVM进行判别分析，准确率皆为100.00%，结合OPLS-DA进行分析，准确率达82.00%以上。张忠梁等^[51]利用AAS等方法测定了贵州地区（黔东、黔南和黔北）茶叶样品中12种矿物元素（Fe、Ca、Mg等）含量。结果显示，黔东地区‘福鼎种’茶叶中Mn、Cu、Zn元素含量显著大于‘云大种’茶叶（ $P<0.01$ ），而Ti元素含量显著小于‘云大种’（ $P<0.01$ ）；黔北‘福鼎种’茶叶中Mn、Ca、Ti元素含量均极显著大于黔湄种（ $P<0.01$ ），Zn元素含量极显著小于黔湄种（ $P<0.01$ ）；黔南地区茶叶中除Cu、Zn外的10种矿质元素含量在不同品种间均无显著差异（ $P>0.05$ ）。张建^[52]利用ICP-AES、ICP-MS技术测定了贵州地区（安顺、雷山和湄潭凤冈）茶叶中28种矿物元素（As、Ba、Bi等）含量，结果显示，3个主产区间存在显著差异（ $P<0.05$ ），结合LDA和OPLS-DA进行判别分析，准确率分别达到98.90%和100.00%。综上所述，通过测定茶叶样品中矿物元素含量进行茶叶产地溯源可行。

通过以上学者近年来的研究证明，基于稳定同位素与矿物元素溯源技术结合不同化学计量学分类判别在茶产地溯源研究中具有广泛的应用前景。但该技术还可能受到很多因素的影响。例如产地环境、品种以及加工制作过程等（表2）。

表 2 茶叶产地溯源技术的影响因素研究
Table 2 Recent research on the factors influencing tea origin traceability technology

影响因素	元素指纹	产地	品种(类)	检测技术	主要结果	参考文献
产地环境	矿物元素	贵州	绿茶	ICP-MS、ICP-OES	测定了63个茶叶样品中47种矿物元素(K、P、Ca等)含量。OPLS-DA筛选出Li、Be、Na、Mg、P、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、 ⁷⁷ Se、 ⁸² Se、Sr、Mo、Ag、Cd和Ce 20种差异性元素; 判别准确率达到89.70%	[54]
		江苏	江苏地区茶	ICP-MS、ICP-OES	测定了66个采样点采集的茶叶样品中11种矿物元素(Zn、Ni、Fe等)含量。Zn、Ni、Cr、Al和Hg在3个产区差异显著($P<0.05$); SDA构建的三大茶区之间以及宁镇扬茶区之内的模型判别回代检验的准确率达100.00%, 交叉验证的准确率达93.90%	[55]
	稳定同位素和矿物元素	云南	普洱生茶	IRMS、ICP-MS	测定了30个茶叶样品中32种矿物元素(Cu、Fe、Mn等)含量。MLP筛选出10种差异性元素(Cu、Fe、Mn、Ca、Mg、Zn、Al、S、Kr和Ce); 判别准确率达到90.00%	[56]
品种(类)	矿物元素	青岛市、合肥市和杭州市	安吉白、乌牛早和龙井43号	ICP-MS	测定了81个茶叶样品中16种矿物元素(Na、Mg、Al等)含量。不同地区茶叶中除Se外, 其他元素含量差异显著($P<0.05$); 不同品种中Mg、Al、V、Cu、Cs、Ba、Pb、U的含量存在差异显著($P<0.05$)	[59]
		中国	白茶、绿茶、红茶、乌龙茶和普洱茶	ICP-OES	测定了135个茶叶样品中14种矿物元素(Al、Ba、Ca等)含量。普洱茶中Na、Mg、Zn、Ca、Fe和S含量与其他4个品种有差异。红茶中Mg和Zn含量与白茶、乌龙茶和普洱茶存在差异。红茶中K含量与绿茶存在差异	[60]
	稳定同位素	云南(南糯山多依寨、石头新寨和勐海县竹林寨)	普洱茶	ICP-MS	测定了39个茶叶样品中15种稀土元素(La、Ce、Pr等)含量。多依寨两种茶的Ce和Sc元素含量差异显著; 石头新寨两种茶的Ce、Eu和Sc元素含量差异显著; 竹林寨两种茶的Ce元素含量差异显著	[61]
加工制作	稳定同位素	山东和重庆	绿茶	EA-IRMS	测定了5种烘干方式(烘箱直接杀青烘干、微波杀青扁形机烘干、微波杀青烘箱烘干、扁形机杀青直接烘干和扁形机杀青摊晾烘干)下的75个茶叶样品中4种稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)比率, $\delta^2\text{H}$ 变化显著	[63]
		西藏	红茶	IRMS	测定了不同加工过程(原叶、萎凋后、揉捻后、发酵后和干燥后, 每个阶段采集20份)的茶叶样品中4种稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)比率。原叶和干燥后 $\delta^{13}\text{C}$ 差异显著; 原叶、萎凋后、发酵后 $\delta^{15}\text{N}$ 差异显著; 不同加工过程 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 均有显著差异	[64]
	矿物元素	云南	普洱茶	ICP-MS	测定了渥堆发酵(过程中、发酵后)的19个茶叶样品中69种矿物元素(Ag、Al、As等)含量。36种元素在渥堆发酵后显著富集; Ti、Cs、Nb、Eu、Zr、Tl、Cr、Co、Dy、Y和Si元素富集倍数为1.55~2.02	[65]

注: SDA.逐步判别分析(stepwise discriminant analysis); MLP.多层感知器(multi-layer perceptron)。

2 茶叶影响因素

茶叶的产地是决定其品质和特色的首要因素之一, 不同的地理环境, 包括土壤、气候和海拔, 都会对茶树生长和茶叶的化学成分产生显著影响。例如, 同一品种的茶树在高山和平原地区生长的茶叶, 其香气和口感可能存在显著差异。产地信息通过元素指纹技术可以有效地用于茶叶的地理溯源, 帮助消费者更好地了解茶叶的来源和品质。茶树的品种是影响茶叶品质的另一个重要因素, 不同品种的茶树具有各自独特的化学成分和风味特征。通过分析茶叶中的元素指纹, 可以揭示茶树品种与元素含量的关系, 进而进行茶叶产地鉴别。茶叶的加工制作对茶叶的最终品质产生直接影响。不同的制茶工艺和环节可能导致茶叶中元素含量的变化, 例如不同加工方式(烘箱烘干法与微波杀青法)制得的甜茶原料中 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在差异^[53]。通过元素指纹技术, 可以追踪茶叶在加工制作过程中的元素动态变化, 为制茶工艺的优化提供科学依据, 确保茶叶保持其原产地的特色。

2.1 产地环境

由于生长环境的差异, 不同产地的茶叶展现出独特的元素指纹图谱。这些图谱反映了茶叶在不同地理条件下吸收和积累的元素特征。通过精确分析这些元素的种类和含量, 能够对比不同产地茶叶的元素组成, 进而实现产地溯源。

罗玉航等^[54]利用ICP-OES和ICP-MS技术测定了贵州4个产地(黔南州、黔西南州、铜仁市和遵义市)绿茶样品中47种矿物元素(K、P、Ca等)含量。结合

OPLS-DA筛选出20种差异性元素(Li、Be、Na、Mg、P、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、⁷⁷Se、⁸²Se、Sr、Mo、Ag、Cd和Ce), 判别准确率达到89.70%; 王瑶^[55]利用ICP-MS和ICP-OES技术测定了江苏3个产地(宁镇扬茶区、环太湖茶区和连云港茶区)茶园土壤和茶树叶片中11种矿质元素(Zn、Ni、Fe等), 结合多元逻辑回归分析(multinomial logistic regression analysis, MLRA)法进行分析。结果显示Zn、Ni、Cr、Al和Hg在不同茶区间有显著差异($P<0.05$); 土壤中Zn、Fe、Al与其他多种元素之间呈显著相关, 茶叶中Al、Pb、Mn与其他多种元素之间呈显著相关, Cr、Al和Hg元素在茶叶与其对应土壤中显著相关。贝叶斯判别函数(Bayesian discriminant function, BDF)构建的连云港茶区和宁镇扬茶区预测模型的回代检验准确率达87.70%, 交叉验证的准确率达78.90%; SDA对三大茶区之间以及宁镇扬茶区之内茶叶的判别回代检验的准确率达100.00%, 交叉验证的准确率达93.90%。王宇童等^[56]利用IRMS和ICP-MS技术测定了云南4个产地(双江自治县、临翔区、澜沧自治县、勐海县和勐腊县)‘普洱’生茶样品和土壤中3种稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$)比率、生茶样品中32种矿物元素(Ca、K、Mg等)含量。结果显示, Ca、Mg、S元素差异显著($P<0.05$); 矿物元素除Mo、K、P、Na外, 其余差异显著($P<0.05$); 结合OPLS-DA进行判别分析, 准确率达90.00%。茶叶样本中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与土壤中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间存在极显著的负相关, 与土壤中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在显著的正相关。茶叶样本中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与土壤中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值具有极显著的

正相关,与土壤中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈显著负相关。这种差异的原因可能源于茶树的氮主要来自土壤中根部吸收的营养,不同来源的氮同位素组成会直接影响茶叶中氮同位素的变化。

以上学者近年来的研究表明,产地环境是茶叶产地溯源研究中的重要因素。结合稳定同位素与矿物元素溯源技术,可以更准确地确定茶叶的产地信息,为保障茶叶质量和进行溯源提供科学依据。

2.2 品种(类)

茶叶的品种及品类(绿茶、白茶、黄茶、红茶、乌龙茶和黑茶)是影响茶叶特性的关键因素之一,不同品种的茶树对生长环境的适应性不同,在特定的气候条件、土壤类型或海拔下,不同品种的茶叶表现出不同的稳定同位素比率和矿物元素含量特征^[57-58]。

Zhao Haiyan等^[59]利用ICP-MS技术测定了青岛市、合肥市和杭州市的3个品种(‘安吉白’‘乌牛早’和‘龙井43号’)鲜茶叶中16种矿物元素(Na、Mg、Al等)含量,结果显示,不同地区茶叶中除Se外,其他元素含量存在显著差异($P<0.05$);不同品种中Mg、Al、V、Cu、Cs、Ba、Pb、U的含量存在显著差异($P<0.05$)。McKenzie等^[60]利用ICP-OES技术测定了5个品类(白茶、绿茶、红茶、乌龙茶和‘普洱’茶)中14种矿物元素(Al、Ba、Ca等)的含量。结果显示,‘普洱’茶中Na、Mg、Zn、Ca、Fe和S含量与其他4个品种有差异。红茶中Mg和Zn含量与白茶、乌龙茶和‘普洱茶’存在差异。红茶和绿茶之间,K含量存在显著差异。林昕等^[61]利用ICP-MS技术分析云南省‘普洱’茶主产区(南糯山多依寨、南糯山石头新寨和勐海县竹林寨)3个产地的‘普洱古树茶’和‘台地茶’两个品种中15种稀土元素(La、Ce、Pr等)含量。结果显示,南糯山多依寨‘古树茶’和‘台地茶’的Ce和Sc元素含量差异显著;南糯山石头新寨‘古树茶’和‘台地茶’的Ce、Eu和Sc元素含量差异显著;勐海县竹林寨的‘古树茶’和‘台地茶’的Ce元素含量差异显著。结合LDA进行判别分析,检验判别率达100.00%,交叉检验判别率达91.65%。

通过以上学者研究表明,品种(类)对茶叶产地溯源研究的影响是不可忽视的重要因素之一。在茶叶产地溯源研究中,除了考虑产地环境因素外,还需要考虑茶叶的品种、品类因素。综合分析产地环境、茶叶品种以及茶叶中的元素指纹,可以更全面地确定茶叶的产地信息,提高产地溯源的准确性和可靠性。

2.3 加工制作

加工制作是影响茶叶品质和特征的关键环节,对茶叶产地溯源具有重要影响。不同地区的茶叶可能在杀青、揉捻、烘焙等环节上有不同的处理方式,这些加工工艺的差异会影响茶叶的元素指纹^[62]。

刘志等^[63]利用EA-IRMS技术测定了5种方式烘干(烘箱直接杀青烘干、微波杀青扁形机烘干、微波杀青烘箱烘干、扁形机杀青直接烘干和扁形机杀青摊晾烘干)的山东和重庆产区‘西湖龙井’茶中4种稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)比率。结果显示,不同烘干方式会对‘西湖龙井’茶叶中稳定同位素比率产生影响,其中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化极为微小, $\delta^2\text{H}$ 变化相对明显;结合LDA进行分析,准确率达90.00%以上。张豫青等^[64]利用IRMS技术测定了不同加工过程(原叶、萎凋后、揉捻后、发酵后和干燥后)的‘易贡红茶’中稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)比率。结果显示,萎凋后、揉捻后和发酵后的 $\delta^{13}\text{C}$ 无显著差异,其余加工过程间比较均有差异; $\delta^{15}\text{N}$ 比率在揉捻和干燥过程无显著差异,其余加工过程均有差异;不同加工过程下 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 均有显著差异。Zhu Jiayi等^[65]利用ICP-MS技术测定了在渥堆发酵(发酵过程中和发酵前后)的‘普洱’茶中69种矿物元素(Ag、Al、As等)含量。结果显示,在渥堆发酵过程中,40种元素(Al、Eu和Sm等)在渥堆发酵过程中存在显著差异($P<0.05$),其中,Ti、Cs、Nb、Eu、Zr、Tl、Cr、Co、Dy、Y和Si富集最显著;36种元素(Ag、As和Bi等)在渥堆发酵前后有显著差异($P<0.05$),其中Ag、As、Bi、Na、Ta含量呈下降趋势。

通过以上学者近年来的研究可知,加工制作(例如不同烘干方式、加工过程、发酵前后等)对茶叶产地溯源研究的影响是需要重视和探讨的重要因素之一。在茶叶产地溯源研究中,加工制作过程可能会掩盖或改变茶叶原本的产地特征,因此需要对不同加工方法下的茶叶进行分析,以确定加工制作对茶叶产地特征的影响程度,并采取相应措施提高产地溯源的准确性和可靠性。

3 结 语

近年来,学者们利用稳定同位素和矿物元素指纹分析技术,结合多元统计分析方法,如OPLS-DA、SVM、KNN、LDA和RF模型等,可实现不同国家、地区间茶叶的产地溯源。与此同时,学者们还对产地、品种和加工制作等因素进行了深入研究,揭示了各因素或交互作用对茶叶元素溯源指纹的影响。其中,茶叶的产地环境、品种(类)和加工制作是影响茶叶元素溯源指纹的三大关键因素。产地环境,包括土壤、气候和海拔,这些因素直接影响茶树的生长和茶叶的化学成分,从而在不同地理环境下形成独特的“元素指纹”;品种差异则导致不同茶树对元素指纹具有独特的累积和富集能力,从而产生元素指纹的差异;而加工制作过程中发酵和烘干等不同工艺环节可能导致剧烈的化学反应和物质变化,影响其元素指纹特征。综上所述,产地环境、品种(类)和加工制作是茶叶产地溯源研究中的重要因素。这些研究揭示

了产地环境、品种和加工制作对茶叶元素指纹的影响,筛选出受产地因素影响最大、其他因素影响较小的溯源指标建立判别模型,为更精准判别茶叶产地提供了科学依据,也为茶叶品质认证和市场监管提供了技术支撑(图1)。随着技术的不断进步和分析方法的持续优化,未来元素指纹应用于茶叶产地溯源的精确度有望进一步提升,应用范围有望得到进一步扩展。

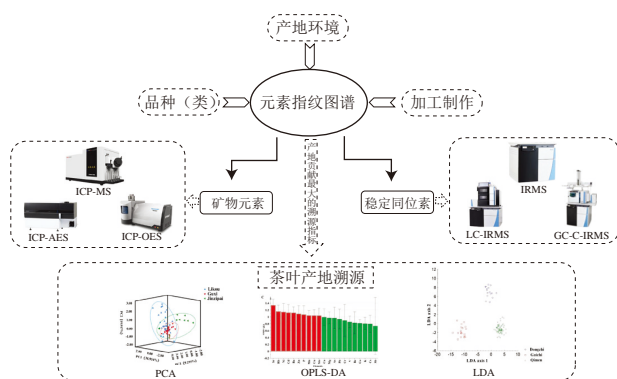


图1 茶叶元素指纹的影响因素及其产地溯源应用^[50]

Fig. 1 Factors influencing elemental fingerprinting of tea and its application in geographical origin traceability^[50]

茶叶产地溯源是保障茶叶品质、促进茶叶产业发展的重要手段之一。稳定同位素和矿物元素分析作为两种常用的茶叶产地溯源方法,在研究和实践中取得了显著的进展。通过分析茶叶中的元素指纹,可以准确判断茶叶的产地和生长环境,为消费者提供更加可靠的产品信息,促进茶叶产业的可持续发展。然而,当前茶叶产地溯源研究还存在一些问题和挑战。首先,茶叶产地溯源技术需要进一步完善和标准化,以提高分析的准确性和可重复性;其次,茶叶产地溯源的影响因素较多,包括土壤、气候、品种和加工制作等,需要深入研究其相互关系和作用机制;此外,茶叶产地溯源技术在实际应用中还存在一定的成本和技术门槛,需要进一步降低成本并简化操作流程,以推动其在茶叶产业中的广泛应用。随着科学技术的不断发展和茶叶产业的不断壮大,茶叶产地溯源技术将会迎来更加广阔的发展空间。

未来的研究可以从以下几个方面展开:1)深入挖掘茶叶中受产地影响较大、受其他因素较小的元素指纹特征,建立判别模型,以提高茶叶产地溯源的准确性和可靠性;2)鉴于目前市场上茶叶拼配现象频发,研究茶叶拼配对元素指纹的影响具有重要的产业意义;3)结合大数据和人工智能技术,建立茶叶产地溯源的模型和算法,实现茶叶产地的自动识别和监测;4)加强国际合作与交流,推动茶叶产地溯源技术的国际标准化和通用化,促进全球茶叶产业的健康发展。预计在不久的将来,茶叶产地溯源技术将成为茶叶产业发展的重要支撑,为茶叶消费者提供更加安全、可靠的茶叶产品。

参考文献:

- [1] 李宗洙. 我国茶产业贸易发展研究: 模式、问题及对策建议[J]. 商业经济研究, 2021(24): 186-189. DOI:10.3969/j.issn.1002-5863.2021.24.048.
- [2] GONZAGA L S, CAPONE D L, BASTIAN S E P, et al. Sensory typicity of regional Australian Cabernet Sauvignon wines according to expert evaluations and descriptive analysis[J]. Food Research International, 2020, 138: 109760. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109760.
- [3] 殷文俊, 茹晨雷, 郑洁, 等. 基于高光谱成像技术融合光谱和图像特征鉴别不同产地的甘草[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(4): 923-930. DOI:10.19540/j.cnki.cjcm.20201120.103.
- [4] 吴志华, 张斯益. 原子荧光光谱法检测食用鱼中汞、砷含量[J]. 食品安全导刊, 2024(6): 47-49; 53. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2024.06.019.
- [5] 张寅, 王保卫, 陈志敏. 电子舌技术在普洱茶年份鉴别中的应用[J]. 浙江农业科学, 2023, 64(11): 2756-2759. DOI:10.16178/j.issn.0528-9017.20221130.
- [6] 段迪, 黄永, 熊景贤, 等. 电子舌技术在橄榄油检测中应用研究进展[J]. 中国油脂, 2021, 46(1): 146-152. DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.2021.01.029.
- [7] 梅桂林, 陈娜, 姚洁, 等. 基于电子鼻、电子舌技术的白术药材等级鉴别研究[J]. 广州化工, 2020, 48(21): 76-78; 84. DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2020.21.027.
- [8] LIU Z, ZHANG W X, ZHANG Y Z, et al. Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and Southeast Asia using chemometric models[J]. Food Control, 2019, 99: 1-10. DOI:10.1016/j.foodcont.2018.12.011.
- [9] 刘雯雯, 陈岩, 杨慧, 等. 稳定同位素及矿物元素分析在谷物产地溯源中应用的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 340-348. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180813-125.
- [10] DUTRA S V, ADAMI L, MARCON A R, et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 401(5): 1571-1576. DOI:10.1007/s00216-011-5181-2.
- [11] RACO B, DOTSICA E, POUTOUKIS D, et al. O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 588-594. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.043.
- [12] DEHELEAN A, CRISTEA G, FEHER I, et al. Differentiation of Transylvanian fruit distillates using supervised statistical tools based on isotopic and elemental fingerprint[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(3): 1454-1463. DOI:10.1002/jsfa.12241.
- [13] 李跃红, 陈露, 赵阳, 等. 基于ICP-MS对红心猕猴桃矿物质元素的测定及主成分分析[J]. 中国口岸科学技术, 2021, 3(1): 12-18. DOI:10.3969/j.issn.1002-4689.2021.01.002.
- [14] BONINI A, TAMAÑO G, FARIÑA L, et al. Improving honey identification: stable isotope ratios variability of mono and polyfloral honeys from the Citrus growing area of Salto/Concordia and from Uruguayan coastal areas[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 129: 106132. DOI:10.1016/j.jfca.2024.106132.
- [15] KALASHNIKOVA D A, SIMONOVA G V. Stable isotope ratios (H, C, O) of honey samples from different regions of Russia[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2022, 77(12): 1612-1620. DOI:10.1134/S1061934822120061.

- [16] LIU Z, YUAN Y W, ZHANG Y Z, et al. Geographical traceability of Chinese green tea using stable isotope and multi-element chemometrics[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33(8): 778-788. DOI:10.1002/rcm.8405.
- [17] 郭祖闯, 李春霖, 徐扬, 等. 浙江省不同地理尺度有机茶稳定同位素特征差异分析[J]. 核农学报, 2024, 38(1): 76-83. DOI:10.11869/j.issn.1000-8551.2024.01.0076.
- [18] PERINI M, THOMAS F, ORTIZ A I C, et al. Stable isotope ratio analysis of lactose as a possible potential geographical tracer of milk[J]. Food Control, 2022, 139: 109051. DOI:10.1016/j.foodcont.2022.109051.
- [19] ZHAO S S, ZHAO Y, ROGERS K M, et al. Application of multi-element (C, N, H, O) stable isotope ratio analysis for the traceability of milk samples from China[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125826. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125826.
- [20] BONTEMPO L, PERINI M, PIANEZZE S, et al. Characterization of beef coming from different European countries through stable isotope (H, C, N, and S) ratio analysis[J]. Molecules, 2023, 28(6): 2856. DOI:10.3390/molecules28062856.
- [21] 刘鑫. 基于稳定同位素和矿物元素特征的藏猪肉产地溯源研究[D]. 林芝: 西藏农牧学院, 2023. DOI:10.27979/d.cnki.gadce.2023.000099.
- [22] 马海燕, 王立杉, 温昊松, 等. 矿质元素与稳定同位素结合的葡萄酒产地鉴别研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2023(6): 61-69. DOI:10.13414/j.cnki.zwpp.2023.06.009.
- [23] 梁馨文, 李强强, 王凯, 等. 蜂蜜溯源特征标记物研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(15): 343-348. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201815049.
- [24] 马玉华, 唐方东, 刘佳煜, 等. 稳定同位素比技术用于橄榄油的掺假鉴定[J]. 质谱学报, 2021, 42(2): 189-196. DOI:10.7538/zpxb.2020.0042.
- [25] 李梁, 李春霖, 王贞红, 等. 西藏茶叶稳定同位素特征与区域差异及环境因子关系分析[J]. 核农学报, 2022, 36(9): 1797-1804. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2022.09.1797.
- [26] 田玲, 周海超, 张昂, 等. 咖啡豆产地溯源研究进展[J]. 现代食品科技, 2022, 38(7): 327-337. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.7.0948.
- [27] 蒋越, 李安, 靳欣欣, 等. 基于氢氧稳定同位素的桃果汁掺水鉴别[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 63-66; 210. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2020.09.010.
- [28] 朱盼, 万欢, 姚敬, 等. 指纹图谱技术在茶叶产地溯源中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(7): 2520-2525. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.07.003.
- [29] 李春霖, 汪秋红, 聂晶, 等. 我国有机茶稳定同位素特征与 $\delta^{15}\text{N}$ 标识相关性研究[J]. 核农学报, 2021, 35(9): 2056-2064. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2021.09.2056.
- [30] 骆凌寒, 何赞, 曾粤鑫, 等. 基于稀土元素指纹的贵州茶叶产地溯源研究[J]. 福建茶叶, 2023, 45(10): 25-27. DOI:10.3969/j.issn.1005-2291.2023.10.009.
- [31] 李继荣, 刘鑫, 王君, 等. 牦牛乳制品加工过程中稳定碳、氮同位素分馏效应[J]. 中国农业科学, 2023, 56(10): 1982-1993. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2019.24.013.
- [32] 丁长伟, 张伟, 马雪, 等. 植物体中的碳稳定同位素分馏影响因素及在食品真实性鉴别中的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(13): 5438-5443. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.13.050.
- [33] 张伟, 丁长伟, 马雪, 等. 氢、氧稳定同位素在植源性食品真实性鉴别中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 5031-5038. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.12.047.
- [34] ZHOU P, LI Z Y, OUYANG L Q, et al. A multi-element stable isotope approach coupled with chemometrics for the determination of Tieguanyin tea geographical origin and harvest season[J]. Analytical Methods, 2019, 11(3): 346-352. DOI:10.1039/C8AY02191K.
- [35] LOU Y X, FU X S, YU X P, et al. Stable isotope ratio and elemental profile combined with support vector machine for provenance discrimination of oolong tea (Wuyi-rock tea)[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2017, 2017: 5454231. DOI:10.1155/2017/5454231.
- [36] 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): 2596-2601. DOI:10.1002/jsfa.9475.
- [37] 张体翠. 基于多元素和生化组分含量特征的贵州茶叶产地溯源研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2023. DOI:10.27048/d.cnki.ggzsu.2023.001466.
- [38] 聂晶, 张永志, 赵明, 等. 山东茶叶轻稳定同位素和矿物元素特征与产地识别化学计量学分析[J]. 核农学报, 2019, 33(11): 2237-2245. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2019.11.2237.
- [39] DENG X F, LIU Z, ZHAN Y, et al. Predictive geographical authentication of green tea with protected designation of origin using a random forest model[J]. Food Control, 2020, 107: 106807. DOI:10.1016/j.foodcont.2019.106807.
- [40] 丁博, 王志元, 陈文锐, 等. 液相色谱-稳定同位素质谱联用鉴定咖啡饮料中咖啡因天然来源[J]. 分析化学, 2018, 46(11): 1802-1807. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.171101.
- [41] 刘洪林, 张凯, 黎娇, 等. 基于咖啡碱和氨基酸中碳氮稳定同位素比率的茶叶地理溯源[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 352-360. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211224-280.
- [42] 孙乐水, 朱震宇, 王颖, 等. 秦岭地区高等植物叶片游离氨基酸碳稳定同位素分析[J]. 陕西科技大学学报, 2024, 42(1): 95-102; 124. DOI:10.19481/j.cnki.issn2096-398x.2024.01.003.
- [43] 刘洪林, 曾艺涛, 童华荣, 等. 基于咖啡碱和氨基酸中碳氮稳定同位素比率的不同年份普洱生茶真实性认证[J]. 食品工业科技, 2023, 44(5): 1-9. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022040201.
- [44] 张雪枫, 李杰, 陈彦彤, 等. 不同品种葡萄中58种挥发性物质的稳定同位素内标GC-MS SIM法分析[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 262-269. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220823-267.
- [45] 王静娴. 基于稳定同位素和矿质元素指纹的蜂蜜产地鉴别研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2023. DOI:10.27257/d.cnki.gnxhc.2023.000470.
- [46] 崔东升. 基于矿物元素和脂肪酸指纹特征的中国北方大豆产地确证研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2021. DOI:10.27163/d.cnki.gjlnu.2021.000331.
- [47] 魏哲文, 李晓岩, 姚伟琴, 等. 基于矿物元素指纹的进口橄榄油产地溯源[J]. 中国口岸科学技术, 2023, 5(11): 55-62. DOI:10.3969/j.issn.1002-4689.2023.11.010.
- [48] 崔晨, 王朝辉. 基于矿物元素与同位素联合分析的吉林大米产地判别的研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(6): 36-40; 44. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2022.06.009.
- [49] 张玮玮, 蒋俊平, 李浩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(3): 605-613. DOI:10.3969/j.issn.1000-6524.2021.03.014.
- [50] REN Y F, FENG C, YE Z H, et al. Keemun black tea: tracing its narrow-geographic origins using comprehensive elemental fingerprinting and chemometrics[J]. Food Control, 2022, 133: 108614. DOI:10.1016/j.foodcont.2021.108614.

- [51] 张忠梁, 舒英格, 何季, 等. 贵州名优茶与产地土壤矿质元素相关性及其溯源影响的研究[J]. 核农学报, 2022, 36(5): 957-966. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2022.05.0957.
- [52] 张建. 贵州茶叶主产区环境地球化学特征与产地来源示踪研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020. DOI:10.27047/d.cnki.ggudu.2020.000830.
- [53] 刘宏艳, 麦颖晖, 刘毅, 等. 加工方式对木姜叶柯甜茶速溶粉稳定同位素指纹的影响[J]. 核农学报, 2020, 34(增刊1): 21-27.
- [54] 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. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2024.01.008.
- [55] 王瑶. 基于矿质元素的茶叶地理溯源技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2021. DOI:10.27244/d.cnki.gnjnu.2021.000761.
- [56] 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茶产地溯源研究[J]. 农产品质量与安全, 2023(6): 43-50. DOI:10.3969/j.issn.1674-8255.2023.06.008.
- [57] 周东晓, 彭渤, 王勤, 等. 扬子地台西缘下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(1): 59-71. DOI:10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.119.
- [58] 刘思佳, 吴榕榕, 刘岚君, 等. 梵净山翠峰茶产地岩-土系统元素迁移富集特征分析[J]. 地质与勘探, 2020, 56(5): 942-954. DOI:10.12134/j.dzykt.2020.05.005.
- [59] ZHAO H Y, YU C D, LI M. Effects of geographical origin, variety, season and their interactions on minerals in tea for traceability[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 63: 15-20. DOI:10.1016/j.jfca.2017.07.030.
- [60] MCKENZIE J S, JURADO J M, DE PABLOS F. Characterisation of tea leaves according to their total mineral content by means of probabilistic neural networks[J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 859-864. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.05.007.
- [61] 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): 2921-2925; 2893. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2013.12.029.
- [62] 邵圣枝, 聂晶, 刘志, 等. 茶叶加工与样品制备对同位素分馏和测定的影响[J]. 核农学报, 2020, 34(1): 78-84. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2020.01.0078.
- [63] 刘志, 张永志, 周铁锋, 等. 不同烘干方式对茶叶中稳定同位素特征及其产地溯源的影响[J]. 核农学报, 2018, 32(7): 1408-1416. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2018.07.1408.
- [64] 张豫青, 李思敏, 池福敏, 等. 红茶加工过程中稳定同位素变化研究[J]. 现代食品, 2021, 27(7): 217-220. DOI:10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2021.07.060.
- [65] ZHU J Y, CHEN L, CHEN Y, et al. Effect of geographical origins and pile-fermentation on the multi-element profiles of ripen Pu-erh tea revealed by comprehensive elemental fingerprinting[J]. Food Control, 2023, 154: 109978. DOI:10.1016/j.foodcont.2023.109978.