

茶叶产地与品质的元素、同位素鉴别技术研究进展

童成英^{1,2} 何守阳¹ 丁 虎^{2*}

(¹贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025; ²中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘 要 茶叶是我国特色地标性农产品之一, 具有深厚的文化底蕴和区域资源优势, 其产地溯源与品质鉴别具有重要意义。本文系统介绍了多矿质元素、稀土元素、稳定同位素等地球化学手段在国内外茶叶产地溯源和品质鉴别中的研究进展, 并分析了这些方法的优势和不足。今后的相关研究应该进一步明确元素及同位素在“土壤-茶鲜叶-成品茶”中的迁移转化规律, 辨识多因素如加工方式、人类活动及污染物等在茶叶“种植-生长-加工”过程中对其原产地信息及品质的影响, 结合传统鉴别技术及大数据方法并综合比较多种统计模型, 以期系统地建立和完善主要茶产地及名优茶产品的元素-同位素指纹图谱。这对茶树生长和生态环境改良及优势品种的选择, 保护名优茶产品优势, 树立正确的产品意识, 建立良好的贸易秩序具有深远的意义。

关键词 地球化学; 多矿质元素; 稀土元素; 稳定同位素; 产地溯源

Research progress of element and isotope identification technology for the origin and quality of tea. TONG Cheng-ying^{1,2}, HE Shou-yang¹, DING Hu^{2*} (¹Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: Tea is one of the landmark agricultural products in China, which has profound cultural background and regional resource advantages. The origin tracing and quality identification of tea are of great significance. Here, we systematically reviewed the research progress of geochemical methods such as multi-elements, rare earth elements and stable isotopes in the origin tracing and quality identification of tea, and analyzed the advantages and disadvantages of these methods. The future research should clarify the migration and transformation of elements and isotopes in “soil-tea fresh leaf-made tea”, and identify the roles of various factors such as processing methods, human activities and pollutants in “planting-growing-processing” in affecting the originality information and quality of tea. At the same time, such progresses should be combined with the traditional identification technology and large data method. It is necessary to comprehensively compare various statistical models to establish and improve the element-isotope fingerprints of the main tea producing areas and famous tea products. All these efforts have far-reaching influences on improving tea plantation and ecological environment, selecting superior tea varieties, protecting the advantages of famous tea products, setting up correct product awareness, and establishing a good trade order.

Key words: geochemistry; multi-elements; rare earth element; stable isotope; origin tracing.

贵州省社会发展科技攻关计划项目(黔科合SY字[2013]3118号)资助。

收稿日期: 2017-08-23 接受日期: 2018-01-30

* 通讯作者 E-mail: hu.ding@hotmail.com

“农产品溯源技术”是建立于农产品生产、加工、贮运、销售和消费过程的信息记录和信息追溯体系,即从“农田到餐桌”的过程跟踪或从“餐桌到农田”的源头追溯技术,主要通过分析表征不同地域来源农产品的特异性指标,建立起能区分农产品产地来源的特征指纹图谱,从而对不同种类农产品进行产地溯源(曾楚锋等,2013)。农产品溯源技术不仅是建立农产品质量安全追溯制度的重要组成部分,也是保障农产品质量安全的有效手段,它有利于保护农产品产地,保护地方特色产品,打击假冒产品,确保公平竞争,增强生产者积极性,保护消费者合法权益,并在农产品安全出现问题时能有效召回产品。由于我国农产品市场准入制度和溯源体系的不完善,使得原产地保护产品和名优农产品以假乱真、以次充好现象严重。为保护地方特色产品,消除国际贸易壁垒,在国内发展快速准确的农产品产地溯源技术意义十分重大。

由于各产地的环境,如地质、气候、栽培方式等不同,使利用化学计量学方法和同位素技术获得农产品独特的元素-同位素指纹图谱,从而达到农产品溯源的目的成为可能(Kelly *et al.*, 2005)。特别是同位素指纹,其与生物的生长环境密切相关,且不随化学添加剂的改变而改变,它能为食品产地溯源提供一种科学的、独立的、不可改变的,以及随整个食品链流动的身份鉴定信息。利用农产品元素-同位素指纹,不但可以直接判断产品的来源地,也可以作为一种监督、检查手段,确证货物是从认证的有机土地上生产出来的,确定标签上的声明和可追溯文档的真实性。相关应用如苹果酒(Rodríguezcastrillón *et al.*, 2012)、橙汁(Heumann *et al.*, 1988; Rossmann, 2014)、大米(Yaeko *et al.*, 2008)、蜂蜜(Antje *et al.*, 2010)、肉制品(Swanson *et al.*, 1983; Boner *et al.*, 2004)、有机产品真假鉴别(Ammann *et al.*, 2014)等。茶叶是世界三大传统饮料之一,是我国的重要经济作物,其作为我国重要的特色农产品,具有悠久的历史和文化底蕴,我国绿茶出口至80多个国家和地区,规模占全球首位,仅在贵州省就达到接近1万 hm^2 ,茶产业已经成为贵州省的特色支柱产业之一。早在2001年,国家质检总局正式对杭州地区的西湖“龙井茶”实施地域产品保护,而国家工商总局和农业部门等部门也采取不同的管理模式对地理标志保护产品进行管理(钱和等,2009)。

随着贸易的发展和市场竞争的加剧,假冒茶叶

产品,以次充好的现象频繁发生,而传统鉴别方法例如通过传统的看色、闻香、品味、观形等表征鉴别茶叶已无法准确判别茶叶品种及优劣,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严重侵害。由于茶叶具有重要的健康和经济价值,欧盟等茶叶进口国对于茶叶产品卫生安全方面的要求越来越高,国内部分茶叶出口受到限制,故迫切需要一系列能够对高品质茶叶进行有效溯源跟踪的科学技术手段,以保证茶产业的长足发展。目前常见的茶叶产地溯源方法包括:稳定同位素和多矿质元素指纹图谱(王洁等,2016a, 2016b)、近红外光谱扫描技术(赵杰文等,2006)、色谱分析与化学指纹图谱构建技术(成浩等,2008)、X射线荧光检测技术(饶秀勤等,2009)、电子鼻及电子舌结合感官分析判别方法(Kovács *et al.*, 2010)等,近年来也有利用大数据及二维码结合物理标签的鉴别方法(王宇,2016),与其他农产品类似,茶叶中的“元素-同位素”组成能客观反映其生长环境的生态、地质、气候及耕作方式等信息,在茶叶原产地追溯中具有得天独厚的优势。

本文对近年来国内外利用茶叶中多矿质元素、稀土元素、稳定同位素比率差异等地球化学手段进行茶叶产地溯源的研究进行了系统总结,以期快速准确地鉴别茶叶产地,保证名优茶产品的真实性,为规范贸易秩序及保证茶产品的质量安全提供科学方法与借鉴。

1 多矿质元素鉴别

矿质元素是被较早用于植源性农产品产地溯源和品质鉴定的指标之一,茶叶中常见的矿质元素按含量的高低分为大量元素、微量元素和痕量元素3类,大量元素包括Al、Ca、K、Mg、Mn、Na、P、S等,常见的微量元素包括B、Ba、Cr、Cu、Fe、Mo、Ni、Rb、Sr、Ti、Zn,痕量元素有Ag、As、Be、Bi、Cd、Co、Cs、Ce、Hg、In、Li等(Karak *et al.*, 2010; Welna *et al.*, 2013)。矿质元素以茶叶生长地的土壤、水、大气等为载体,通过茶树根系吸收进入体内,参与新陈代谢及各项生命活动。植物中矿物元素的组成及含量与其种植地的地域特征等息息相关,如Ca的含量因石灰石下层土壤类型呈现出不同的分布(Cartwright *et al.*, 1984),Rb的浓度与其生长环境中成土母质的形态相关(Sakram *et al.*, 2015),而当地土质及砧木类型会影响植物中K的形态差异等(Haas, 1948),这些

变化规律为基于多矿质元素手段的茶叶产地溯源提供了客观依据。通过综合分析,筛选出具有显著差异的微量元素作为鉴别因子以识别茶叶原产地,对名优茶产品的原著保护及品质鉴定,具有举足轻重的意义。

矿质元素是用来反映植物、土壤、岩石三者间迁移转化规律的“名片”,茶叶中的矿质元素组成继承了其生长地的元素分布特征,茶树能富集环境中的污染物及其他有毒有害物质并在茶鲜叶生长过程中累积传递,且鲜叶中的污染物浓度与其产地所受污染程度呈正相关,如 Mn、Cd 等重金属元素含量较高的茶叶种植地,该地区的茶树中普遍富集 Mn、Cd 等重金属元素(周玉蝉等,2008),通过检测茶叶中某些元素含量特点,以达到追溯产地污染,改良茶叶品质的目的。某些矿质元素如 K、Ca、P、S、Zn、Cu、Ni、Hg、Cd、Pb 等常被用作评价茶叶品质优劣的重要指标,而名优茶相对普通茶中矿质元素含量较丰富,其中 K、Ca、P、S、Mg、Mn、Fe、Al 等元素具有良好的健康价值,其含量越高,名优茶品质越好,而有害元素如 Cu、Hg、Cd、Pb 等则对茶叶品质不利。因此,可借助仪器检测茶叶中的矿质元素含量,监测影响茶叶品质的有害元素如 Mn、Al、Ca、Ba、As、Pb、Cd 等,以改良茶树生长地环境及优选种植方式,提高茶叶品质。受茶树品种,加工原料叶片幼嫩程度及土壤环境等因素影响,不同地区茶叶中的矿质元素含量具有显著差异,这为利用多矿质元素追溯茶叶原产地提供了有力依据,相关研究表明,矿质元素指纹图谱技术能良好表现出来自四川不同地区 13 种名茶样品中 18 种矿质元素的分布特征(王云等,1993)。目前已有的利用多矿质元素进行茶叶产地溯源的研究见表 1,可以看出,已有的研究主要集中在以贵州省(罗婷等,2008)、四川省(李丽华等,2013)、云南省(吕海鹏等,2013)等为主的西南茶区,江南茶区以浙江、福建及安徽地区为主,南部地区茶叶采集范围集中在广州省(康海宁等,2006)。涉及的多矿质元素主要有:Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Al、Zn、Ni、Sr、Co 等,这些元素对不同产地茶叶的区分效果显著,如 P、K、Ba、Mn、Cu 等元素能显著区分云南大叶种,龙井 43 号及早白尖 6 号等 8 种不同茶叶(李春华等,2009)。茶叶中的矿质元素分布能良好表现其种植地的元素特征,“茶叶-土壤”系统中 Na、Mg、Ca、Ni、Rb、Sr、Pb 等元素均表现出良好的相关性(Zhao *et al.*, 2017),通过检测茶叶中的矿质元素,并辅以统

计模型如主成分分析(principal components analysis, PCA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)、逐步判别分析(stepwise discriminant analysis, SDA)、聚类分析(cluster analysis, CA)、方差分析(analysis of variance, ANOVA)、神经网络法(back propagation artificial neural networks, BP-ANN)等筛选出具有显著性差异的特征元素,可作为追溯茶叶原产地的有效依据(Kara *et al.*, 2009; 龚自明等, 2012)。Matsuura 等(2001)采集来自印度大吉岭等地的红茶鲜叶并测定茶样中的 20 种元素,最终使得不同地区的茶样得以良好区分;Fernández 等(2001)基于 Al、Ba、Ca 等 12 种矿质元素能识别来自亚非两洲的绿茶、黑茶样品;McKenzie 等(2010)建立 LDA 及 BP-ANN 模型对中国不同种类茶叶样品区分度分别为 81%、97%,识别率较高,日本和波兰也有相关研究利用多元统计模型结合多矿质元素判别不同茶产地并取得理想成效,证明了茶叶呈现的元素指纹图谱与土壤中的元素分布规律密切相关(Szymczycha *et al.*, 2012; Altıntug *et al.*, 2014)。

矿质元素指纹图谱作为一种有效的鉴别技术,能够直接反映茶叶种植地信息,具有成本相对经济、可操作性强等优点,但随着研究的不断深入,这种鉴别方法出现了明显缺陷,主要体现在茶叶“种植-生产-加工”过程中,如微生物肥、矿质元素肥、叶面肥等肥料种类及喷施数量,包括茶园管理方式等多重因素造成的茶叶中微量元素原始值改变,茶叶加工方式造成 K、P、Ca、Zn、Ni 等有益元素的缺失,种植地差异导致不同茶产地元素信息不同,故仅选择一组或固定几组元素作为判别因子建立的统计模型,其最终精确率有待验证。同时,统计模型的选择对数据最终判别率也存在不同程度的影响,如 Fernández 等(2001)选择 PCA、LDA、BP-ANN 3 种模型鉴别来自亚非两洲不同国家的茶叶样品,PCA 判别率最低,为 93.5%,BP-ANN 模型鉴别率最高,为 95.6%;McKenzie 等(2010)检测来自不同产地的白茶、绿茶、乌龙茶中 14 种矿质元素含量,LDA 和 BP-ANN 模型整体判别性能分别为 81%和 97%,LDA 和 BP-ANN 模型的差异性同时体现在对西班牙不同茶叶的判别率中,正确率分别为 92.5%和 95%(Herrador *et al.*, 2001),这些例证说明研究选取的统计模型不同,最终得到的判别准确率也有所差异。现如今,我国利用矿质元素图谱进行茶产地溯源仍处于初始阶段,受技术路线不成熟,样品指标不

表 1 以矿质元素为依据的茶叶产地溯源方法

Table 1 Identification of tea from different regions based on mineral elements

样品	样品来源	检测指标	分析仪器	统计模型	判别效果	作者
13 种名优茶	四川省	K、P、S、Ca、Mg 等 18 种矿质元素	FAAS	ANOVA	区分度良好	王云等,1993
云南大叶种龙井 43 等	云南省	P、K、Ba、Mn、Cu 等 17 种矿质元素	FAAS	DMRT	区分度良好	李春华等,2009
35 份茶样	湖北省四大茶区	K、Ca、Mg、Mn 等 9 种矿质元素	ICP-MS	PCA SDA	最终判别率达到 100%	龚自明等,2012
红茶鲜叶	印度	Ca、Na、Co、Ni、Rb、Cs、Tl 等 40 种矿质元素	ICP-AES ICP-MS		区分度良好	Matsuura <i>et al.</i> , 2001
81 个鲜叶	中国	K、P、S、Ca、Mg 等 20 种矿质元素	ICP-MS	ANOVA PCA	区分度良好	Zhao <i>et al.</i> , 2017
绿茶、黑茶鲜叶	亚洲和非洲	Al、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg 等 12 种矿质元素	ICP-AES	PCA LDA BP-ANN	ANN 区分度最高 达到 97.8%	Fernández <i>et al.</i> , 2001
绿茶、白茶、乌龙茶	中国	Al、Ba、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn 等 14 种矿质元素	ICP-AES	LDA BP-ANN	LDA 和 ANN 判别率 分别为 81%、97%	McKenzie <i>et al.</i> , 2010
18 种不同茶鲜叶	日本	Al、Ba、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni 等 16 种矿质元素	ICP-OES	-	区分度良好	Altıntug <i>et al.</i> , 2014
绿茶、艾哈迈德茶等	波兰	Al、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Ni 等 16 种矿质元素	ICP-OES FAAS	PCA LDA	最终判别率为 90%	Szymczycha <i>et al.</i> , 2012
普洱茶 晒青毛茶	云南省	Al、Zn、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn 等 17 种矿质元素	ICP-OES	ANOVA	能区分不同茶样	吕海鹏等,2013
绿茶、黑茶、红茶、 乌龙茶	江西、云南、广 东、福建省	Al、Ca、Cr、P、Mg、Mn 等 11 种矿质元素	ICP-MS	PCA CA	区分度理想	康海宁等,2006
绿茶	安徽、浙江、四 川、江西省	Mg、Al、Ca、Mg、Fe、Cu 等 11 种矿质元素	MPT-AES	PCA CA	挑选出 Mg、Al、 Ca、Mg、Fe、Cu 等 9 种判别因子	李丽华等,2013
绿茶、红茶、乌龙茶	西班牙	Mn、Zn、Ca、Mg、Al、Cu、 Ba、K 等 8 种矿质元素	ICP-AES	LDA BP-ANN	LDA 达 90% ~ 95%, BP-ANN 为 95% 以上	Herrador <i>et al.</i> , 2001
绿茶	浙江、安徽、贵 州、四川省	K、Ca、Mg、Fe、Zn、Cu 等 9 种矿质元素	ICP-AES	PCA CA	挑选出 Mn、Mg、 K、Ca、Al 作为判 别因子	罗婷等,2008

明确, 采样区域广且地质背景类别多样化等因素限制, 很难建立具有广泛代表性的特征因子数据库。故考虑多种因素对茶叶原产地及品质的影响, 扩大样品采集量和采样区域, 实现多元统计模型的耦合, 以期建立及完善以名优茶产品为主的溯源和品质鉴定体系, 为保护我国特色茶产品提供更加客观的依据, 是目前亟待解决的难题。

2 稀土元素鉴别

稀土元素是周期系 III B 族镧系元素(原子序号为 51-71) 以及钪(^{21}Sc) 和钇(^{39}Y) 共 17 种元素的统称, 其原子结构相似, 离子半径相近, 在自然界中密切共生。稀土元素对农作物产量, 生长发育和品质等方面具有举足轻重的影响: 如浓度适量的稀土元素可与农作物体内生长素、生物酶等蛋白质大分子配体产生作用, 使农作物抗逆性增强, 但超过一定剂量则对植物生长产生不良影响(韩文炎等, 2004)。随着茶叶生产技术和市场经济的不断发展, 稀土的

广泛使用使茶叶产量广泛提升, 茶叶中稀土元素含量的合格性也成为社会关注热点, 国家标准 GB 2762—2005《食品中污染物限量》对茶叶的稀土元素限量指标为 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (汪东风等, 1999)。茶叶中稀土元素含量低于该限量指标, 说明该茶汤中的稀土指标不会对人体健康造成负面影响。茶叶中稀土元素的主要来源包括叶面肥的喷施、土壤吸收等, 对于同一茶园中树龄、种类、生长条件相同的茶树品种, 人为喷施的稀土肥对茶叶中稀土元素含量有显著影响, 喷施的稀土肥中稀土元素浓度高, 则茶叶中对应的稀土元素含量高(林荣溪等, 2010)。土壤是茶叶中稀土元素的主要来源之一, 茶叶中稀土元素的组成与其生长地的地化特性密切相关, 即茶鲜叶中稀土元素含量与生长土壤中稀土元素含量呈正相关关系(Wei *et al.*, 2001)。稀土元素在土壤中以氧化物或含氧酸盐的形式存在, 具有丰度小, 植物吸收量极少且在植物体内相对稳定等优点, 结合不同地域的成土母质、气候及土壤类型的差异导致茶

叶中的稀土元素信息产生特征差异,可作为茶产品产地鉴定的有力依据,为判别名优茶产品真伪及品牌保护提供参考价值。

利用稀土元素含量差异追溯茶叶原产地及监控茶叶质量安全,国内外已有相关研究。由表2可知,茶叶中主要稀土元素包含了镧系元素如La、Ce、Nd、Pr和Y等,以富集轻稀土元素为主,如La、Ce、Nd等。稀土元素作为茶产地鉴别中的有效判定因子,通过测试茶叶及土壤中的稀土元素结合PCA等统计模型,能快速区分山东、浙江、贵州及四川四省的扁形茶(王洁等,2016a,2016b)。茶叶与土壤中稀土元素含量分布息息相关,两者之间无明显的化学分异现象,表明茶叶中稀土元素特征可追溯到其生长的土壤背景,为稀土元素溯源提供了有力依据(汪东风等,1999)。茶叶中轻重稀土元素之间产生的分馏作用使两者含量分布存在显著差异,茶叶以富集轻稀土元素为主,选择La、Ce、Pr、Nd等轻稀土元素作为鉴定因子,结合LDA、SDA、ANOVA等化学计量学统计模型能成功区分云南不同地区的茶叶样品(宁蓬勃等,2010;刘宏程等,2014);聂刚等(2014)的研究筛选出轻稀土元素作为区分陕南茶叶样品的判别因子,并说明了“茶叶-土壤”系统中稀土元素的

继承性。受加工工艺、施加元素肥料等因素影响,仅以稀土元素作为鉴别的唯一指标具有明显的局限性,对于来自不同地区同一品种的生茶和熟茶的混合样品,混合样品的模型区分度低于单一样品模型,最终判别率,因此需要结合其他指标进行综合分析(刘宏程等,2014),如选择稀土元素与Zn、Cu、Co等其他矿质元素,结合多元统计模型耦合处理数据能弥补以稀土元素作为单一鉴别因子的缺陷,提高最终判别精度(林昕等,2013)。稀土元素指纹结合多矿质元素对地域相近的茶叶样品具有理想的判别效果,结合主成分分析等多种统计方法最终检验判别率可达到90%以上(冉登培,2014)。利用稀土元素结合多种统计分析模型,能更精确快速地鉴别名优茶产地,为促进茶产业的健康发展和保护名优茶产地提供可靠的技术保障。

稀土元素作为衡量茶叶质量安全和别茶叶原产地的有效指标,为茶叶溯源及品质鉴定提供了光明的前景。相对于多矿质元素,稀土元素具有检测指标少,操作性强,在指导茶叶生产及评价茶叶的健康效益方面指导性较强等优点。然而稀土元素在茶叶中的分配模式易受土壤、季节、肥料喷施方式以及加工工艺等多种因素影响,故应针对土壤、茶鲜叶和成品

表2 以稀土元素为依据的茶叶产地溯源

Table 2 Origin of tea based on rare earth elements

样品	样品来源	检测指标	分析仪器	统计模型	判别效果	来源
茶鲜叶	安徽省	La、Ce、Nd、Pr等15种稀土元素	ICP-MS	-	选取5种具有显著差异的元素作为鉴定因子	汪东风等,1999
普洱生茶和熟茶	云南省西双版纳州、普洱市、临沧市	16种矿质元素	ICP-MS	PCA SDA	回判和验证成功率均为100%	刘宏程等,2014
古树茶 台地茶	云南省西双版纳州	La、Ce、Nd、Pr、Sm等15种稀土元素	ICP-MS	ANOVA PCA	产地检验判别率94.4%、身份判别检验率100%	林昕等,2013
扁形茶	山东、浙江、贵州、四川省	La、Ce、Nd、Pr、Sm等15种稀土元素	ICP-MS	OPLSDA-LDA PCA-LDA LDA BP-ANN	最终判别率为87.90%、80.80%、92.93%和95.05%	王洁等,2016a,2016b
福鼎大白茶	贵州省遵义、铜仁、安顺、黔南地区	稀土元素及Cu、Zn、Cr、Co、Ni等矿质元素	ICP-MS	PCA LDA	贵州不同地区的茶叶中稀土元素含量有显著差异	冉登培,2014
茶鲜叶蒸青样品	重庆地区	Y、Pr等15种稀土元素及32种矿质元素	ICP-AES ICP-MS	PCA LDA	重庆地区不同茶样得到明显区分	唐德雨等,2013
绿茶、红茶、乌龙茶	中国、亚洲、非洲等11个其他国家	Nd、Ni、Ti、V、Zn等27种矿质元素	ICP-AES ICP-MS	PCA LDA	判别达到理想效果	Aksuner <i>et al.</i> , 2012
茶鲜叶	陕南12个茶叶主要县区	包括镧系元素等17种稀土元素	ICP-MS	PCA LDA	达到良好的判别效果	聂刚等,2014
普洱茶	云南省西双版纳、普洱、临沧、普洱、保山5个地区	镧系元素中15种稀土元素	ICP-AES	-	5个地区的茶叶中稀土含量有显著性差异	宁蓬勃等,2010

茶三者中稀土元素的分布规律进行更深入的探讨。作为茶叶中含量较少的元素,稀土元素对样品前处理和测试方法要求更为严格,仅选择稀土元素作为追溯茶叶原产地的唯一指标,耗费成本较高且难以精确辨别茶叶来源。因此,应充分考察多因素导致茶叶中稀土元素分布模式的变化,研究稀土元素在茶叶“种植-生长-加工”过程中的迁移特征,改良化学分析方法,并提高分析精度,以建立普适性强、精确度高的溯源图谱。同时,结合不同产地茶叶生长地质背景及生产加工方式等差异性,作为茶产地溯源基础,建立完整的数据库,对提高最终判别率、提取具有显著性差异的地域因子,对茶叶市场的保护具有深远意义。

3 稳定同位素鉴别

稳定同位素指纹鉴别技术在农产品产地鉴别中具有举足轻重的地位,近年来也受到诸多专家学者的广泛关注。不同地区农产品中同位素组成具有一定的地域特征,而海拔、土壤、水源、地形、大气成分等因素影响同位素的分馏效应,导致不同地域生物体内同位素比率存在差异,同位素组成能反映生物生长环境信息及其对环境变化的适应特性,主要体现为同位素自然丰度的差异(Schmidt *et al.*, 2005)。农产品溯源技术中常用的稳定同位素有: ^{13}C 、 ^{15}N 、 D 、 ^{18}O 、 ^{87}Sr 等,近年来也有利用Pb、Cd等同位素标记植物体内污染物以达到追溯植物来源及控制污染改良品质的目的。不同植物中同位素比率对应不同,植物体内碳同位素比受光代谢类型、自身种类、生长环境和人类活动影响,如温度、降水、大气中 CO_2 浓度与植物体内 $\delta^{13}\text{C}$ 呈负相关关系(Chikaraishi *et al.*, 2004),且 $\delta^{13}\text{C}$ 分布呈现出较强的纬度效应, $\delta^{13}\text{C}$ 可沿食物链使不同植物的碳同位素差异继续传递,为农产品产地鉴别提供有力依据(Simpkins, 2000)。对植物而言, $\delta^{15}\text{N}$ 的变化能够追溯农产品种植过程中有机肥料的施用状况,可为判别作物是否为有机农产品提供合理依据,如施加有机肥可使农作物体内 $\delta^{15}\text{N}$ 明显增高,而化肥则对 $\delta^{15}\text{N}$ 有明显贫化作用; $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 随水循环过程中的蒸发和压缩作用发生规律性变化,呈现出显著的纬度效应、陆地效应、季节效应和高程效应。即在低纬度向高纬度过渡的过程中,由于温度降低使得农作物细胞中的液态水发生凝结,使之比率降低,同时当海拔呈现出由低变高的趋势时,植物体内重同位素发生的

贫化效应也会导致 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 降低,具有清晰的地理特征(Crombie *et al.*, 1991);常用于农产品溯源的稳定重同位素如锶同位素,不同地区的成土母质类型和存在年份解释了植物体内 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的差异,海陆距离也是导致动植物体内的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值不同的重要因素。锶同位素相较于其他轻同位素如碳、氧、氢同位素体现的显著优势在于,稳定的锶同位素在植物代谢和生长过程中不发生明显的分馏作用, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值受气候、季节等外界环境因素影响小,其含量的变化只与不同锶的来源有关,故锶同位素在农产品溯源中可取得理想的鉴别效果(Rummel *et al.*, 2010)。相对于其他常用稳定同位素,Pb和Cd等同位素作为新的地球化学示踪剂,主要用于土壤和沉积物重金属污染源的追溯,其优点在于研究对象中铅同位素的组成特征只与污染源中铅同位素的分布有关,而与其迁移行为和转化轨迹无关,同样,除冷凝和蒸发过程外,不同地区研究对象中的镉同位素在自然界中的迁移不会引起较大的分馏现象(Hu *et al.*, 2009)。虽然利用Pb和Cd等重金属同位素溯源茶产地的研究较少,但可通过分析主要茶产地中重金属同位素组成特征,为示踪茶产地污染及改良茶区环境污染状况提供有力依据。

基于稳定同位素差异对茶叶等农产品进行鉴定,通过建立 ^{13}C 、 ^{15}N 、 D 、 ^{18}O 、 ^{87}Sr 等稳定同位素指纹图谱,监测茶叶品质优劣,识别茶叶产地来源逐渐成为食品质量安全监测焦点。 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 等能良好表征茶树与其生长土壤间的关系,借助化学计量工具建立的稳定同位素指纹图谱,能够对不同产地的茶叶进行良好区分(Zhu *et al.*, 2011; 王洁等, 2016a, 2016b)(表3)。茶叶中碳稳定同位素比率具有C3植物的典型特征,不同产地的茶叶中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 各异,利用稳定同位素质谱法区分不同地区的茶叶具有理想效果。袁玉伟等(2013)建立PCA-LDA模型分析来自福建、山东、浙江三省茶样品中的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$,最终判别率达99%;Cengiz等(2017)测量不同国家成品茶样中的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 成功区分出茶叶原产地。不同地域的碳、氮、氢、氧稳定同位素比率数值范围不同,结合多矿质元素含量变化建立的“元素-同位素”指纹图谱具有良好的判别效果,Pilgrim等(2010)对来自亚洲不同地区的茶样中的微量元素和稳定同位素比率进行线性判别分析,模型最终判别准确率达97.6%;Han(2014)经分析发现不同产地的茶中

表 3 以稳定同位素比率差异为依据的茶叶产地追溯

Table 3 Traceability of tea based on the difference of stable isotope ratio

样品	样品来源	检测指标	分析仪器	统计模型	判别效果	来源
西湖龙井茶、非西湖扁形茶	山东、四川、浙江、贵州省	$\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $^{204}\text{Pb}/^{203}\text{Pb}$ 、 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	IRMS	FLDA Decision tree C5.0 ANN	神经网络法判别率高达 91.35%	王洁等, 2016a, 2016b
茶叶成品	福建、山东、浙江省	$\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 27 种矿质元素	IRMS ICP-AES	PCA LDA	最终判别率为 99%	袁玉伟等 2013
成品茶	亚洲不同国家	$\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 ^{208}Pb 等和 27 种矿质元素	IRMS ICP-MS	PCA LDA	最终判别率达到 97.6%	Pilgrim <i>et al.</i> , 2010
茶鲜叶	印度不同国家	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$	ICP-AES MC-ICPMS	PCA	区分度良好	Lagad <i>et al.</i> , 2013
茶鲜叶	中国、日本	$\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$	EA-IRMS ICP-MS	PCA LDA HCA	区分度良好	Han 2014
茶鲜叶	日本静冈县	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{136}\text{Ba}/^{137}\text{Ba}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 等同位素比率, Mg、Al、Fe 等矿质元素及所有镧系元素	ICP-OES ICP-MS HR-ICPMS ID-ICPMS FAAS	-	精确度达到 98% 以上	Zhu <i>et al.</i> 2011
茶鲜叶	中国台湾 4 个不同地区	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$ 和 16 种矿质元素	ICP-OES MC-ICPMS	PCA CA	3 个地区的茶叶样品明显聚类	Chang <i>et al.</i> , 2016
成品茶	黑海地区不同地域共 16 个样品及中国等 5 个国家的 8 个样品	$\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$	IRMS	PCA HCA	最终判别率为 100%	Cengiz <i>et al.</i> , 2017
龙井绿茶	浙江西湖地区	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe 等	ICP-AES ICP-MS	PCA CA	不同产地的茶叶区分效果显著	占茉莉 2008
茶鲜叶	浙江省西湖地区	Pb、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/(^{206}\text{Pb}+^{207}\text{Pb})$	MC-ICPMS	-	不同地区的茶叶中的铅污染同源, 主要来自大气沉降	郦逸根等 2008
茶鲜叶	浙江省西湖地区	Pb、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/(^{206}\text{Pb}+^{207}\text{Pb})$	MC-ICPMS	-	茶叶中的铅主要来源于大气沉降, 燃煤尾气为主要贡献者	Lu <i>et al.</i> 2011

$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 及矿质元素分布特征不同, 最终成功区分出中日两国茶叶样品。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 结合 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值对不同地区的茶叶样品具有良好的分辨效果, 利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 结合印度不同地区茶样 ^{13}C 分布特点, 可成功区分印度茶产地 (Lagad *et al.*, 2013); 岩石和沉积物中 B 和 Sr 的同位素可作为农作物溯源的示踪剂, 通过测定并分析 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 δB 和微量元素的变化规律建立 PCA 模型, 能成功区分来自台湾不同地区的茶叶, 茶叶中元素-同位素组成与土壤中 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及矿质元素的分布情况高度吻合, 表明“茶叶-土壤”系统中矿质元素和同位素迁移转化具有极显著的相关性 (Chang *et al.* 2016)。基于铅同位素的地球化学特征很难受系统环境的影响而发生分馏的优点, 铅同位素可用于追溯茶叶原产地及鉴别茶叶品质。不同地区的铅同位素组成特征各异, 建立铅污染源对茶叶铅贡献率的数学模型可区分不同产区的茶叶 (占茉莉, 2008)。研究表明, 通过比较龙井茶及大气降尘、土

壤、燃煤飞灰、汽车尾气等中的 Pb 同位素特征, 发现西湖地区龙井茶的铅污染主要归因于大气沉降, 而与茶叶种植地的地质背景无关 (郦逸根等 2008; Lu *et al.* 2011)。总之, C、N、H、O、Sr 等同位素及 Pb、Cd 等重金属同位素不仅能直观地表现茶叶原产地信息, 同时作为污染物示踪的新手段, 在茶叶产地溯源和品质鉴别方面体现出蓬勃发展的前景。

稳定同位素质谱法作为一种新的示踪技术, 具有灵敏度高、操作程序简便、能准确辨别被追踪物质来源等优点, 不失为一种理想的茶叶溯源方法。与此同时, 同位素分析方法也存在部分缺陷有待改进: 如分析时间较长, 耗费成本较高; 茶叶中碳、氮同位素含量易受生物过程及其他环境因素的影响, 如 $\delta^{15}\text{N}$ 会因气候及使用密度而波动; 氢、氧同位素在鲜叶样品测试中应用较多但鲜有应用于成品茶产地信息研究; 现阶段同位素分析方法仅限于 C、N、H、O、Sr 等同位素, Li、B、Mg、Zn、Pb、Cd 等理论上不易分馏的非传统稳定同位素的应用有待进一步开发和推

广,尤其是Pb、Cd等重金属同位素,除了能够指示产地,对人类活动引起的重金属污染也具有良好的示踪作用,为名优茶产地的环境污染防治及名优茶产品的品质保障提供了有力依据(Yang *et al.*, 2010)。研究C、N、S等同位素在茶叶种植、生长及加工过程中的变化规律,重视多种同位素技术在实际生产中的开发与推广,加强Pb、Cd等重金属同位素在名优茶产地污染示踪的应用,采用同位素与多矿质元素及稀土元素等多种指标相结合的鉴别方法,结合传统色味判别及二维码、物理标签等大数据手段,提高模型鉴定精度,这对建立完整的“元素-同位素”茶叶溯源体系及保护名优茶产品的品牌效应具有不可忽视的意义。

4 展 望

随着茶叶贸易经济化和全球化的发展,社会各界和消费者对茶叶尤其是名优茶的产地和品种真实性逐渐重视,而茶叶作为我国特色农产品,出口比例日益增加,具有不可或缺的经济效益。因此,加强对茶叶产地溯源及品质鉴定的基础信息研究,着重开发区分多因素对茶叶原产地信息影响的指标,辨识茶叶中的污染物及其他人类活动的影响以改良茶叶品质,建立并不断完善以名优茶为主的茶叶质量监测与追溯体系,以维护良好的贸易秩序及提高产品竞争力,是我国茶叶市场发展的必然选择。综上所述,基于地球化学手段的多矿质元素、稀土元素及稳定同位素等鉴别手段能较好地区分不同产地的茶叶,“元素-同位素”指纹图谱能直接反映茶叶及其原产地的地球化学特征,相对于其他鉴别手段,具有普适性强,鉴别精度高等优点,同时也存在一些不足,今后的相关研究应重视如下问题:

首先,了解多因素对茶叶原产地信息及品质的影响,是准确筛选判别因子及鉴定茶叶品质的前提,即加强矿质元素、稀土元素及同位素在“土壤-茶鲜叶-成品茶”3种体系间的地球化学行为的研究,明确元素-同位素在茶叶生长、种植和生产过程中的赋存、迁移转换规律。通过分析不同茶产区茶叶中的元素、同位素组成特征,分析或利用已有的土壤背景数据,分析和建立不同茶产区茶叶中元素-同位素的地域特征因子;研究施加肥料、喷洒农药等茶园管理模式对茶叶中元素及同位素组成特征的影响,探讨利用这些指标区分茶叶品质(如有机茶和非有机茶等)的可靠性;加强茶叶加工方式对茶叶中有益

元素(如K、P、Ca、Zn、Ni等)流失的影响方面的研究,特别是加强重金属同位素(如Pb、Cd、Cu、Zn等同位素)在示踪茶产地土壤污染及茶叶品质方面的应用等;选择多种化学计量学统计方法,对比不同的统计模型,做好茶叶产地溯源及品质鉴定的前期准备工作。

其次,建立及完善各主要茶产区茶叶“元素-同位素”特征数据库,在茶叶产地溯源和品质鉴定的应用上具有不可忽视的重要意义。在今后研究中,应在明确多因素对茶叶原产地信息影响的基础上增设样本采集范围,扩大采样数量;筛选和扩充具有地域代表性的鉴别因子,建立和完善能高效快捷地区分茶叶产地的鉴别模型;多矿质元素作为能直接反映茶叶原产地特征的有效指标,具有易操作及成本相对经济等优点,同时也应考虑茶叶“种植-生长-加工”等过程导致的多矿质元素变化;稀土元素与同位素相对于多矿质元素,对研究的前处理方式和测试手段有更为严格的要求,且成本相对较高,但在反映茶叶原产地信息上客观性更强,尤其是同位素,利用同位素技术可以有效示踪茶叶中被追溯物质如Pb、Cd等重金属来源,这些都为建立及完善各主要茶产地茶叶的“元素-同位素”数据库提供了有力依据。在今后的相关研究中需要进一步明确的是,无论是选择多矿质元素、稀土元素及稳定同位素中的任何单一指标,其对茶叶品质及其原产地鉴别均有一定的局限性,故可考虑多矿质元素、稀土元素及稳定同位素等手段联用或采用地球化学手段与传统识别方法结合以达到产地追溯及品质鉴定的目的,如结合茶叶色、香等感官识别方式、数字追踪系统、二维码及物理指纹等大数据分析方式,建立并对比多种统计模型,提高模型判别率,并充分考虑鉴别时间和经济成本,获得快捷、准确、经济的茶叶原产地追溯及品质鉴定方法。

参考文献

- 成浩,王丽鸳,周健,等. 2008. 基于化学指纹图谱的绿茶原料品种判别分析. 中国农业科学, 41(8): 2413-2418.
- 龚自明,王雪萍. 2012. 矿物元素分析判别绿茶产地来源研究. 四川农业大学学报, 30(4): 429-433.
- 韩文炎. 2004. 稀土元素对茶树新梢过氧化物酶活性的影响. 中国茶叶, (6): 41-41.
- 康海宁,杨妙峰,陈波,等. 2006. 利用矿质元素的测定数据判别茶叶的产地和品种. 岩矿测试, 25(1): 22-26.
- 李春华,王云. 2009. 不同品种茶树矿质元素含量研究. 农

- 业科学与技术: 英文版, **10**(1): 105-107.
- 李丽华, 张金生, 韦琳骥, 等. 2013. 基于矿质元素含量的多元统计方法进行绿茶鉴别. 辽宁石油化工大学学报, **33**(3): 12-15.
- 酃逸根, 路远发. 2008. 西湖茶园茶叶铅污染铅同位素示踪. 物探与化探, **32**(2): 180-185.
- 林 昕, 黎其万, 和丽忠, 等. 2013. 基于稀土元素指纹分析判别普洱古树茶和台地茶的研究. 现代食品科技, **29**(12): 2921-2925.
- 林荣溪, 陈 磊. 2010. 福建乌龙茶稀土来源初探. 中国茶叶, **32**(11): 10-11.
- 刘宏程, 林 昕, 和丽忠, 等. 2014. 基于稀土元素含量的普洱茶产地识别研究. 茶叶科学, **11**(5): 451-457.
- 罗 婷, 赵 镭, 胡小松, 等. 2008. 绿茶矿质元素特征分析及产地判别研究. 食品科学, **29**(11): 494-497.
- 吕海鹏, 林 智, 张 悦, 等. 2013. 普洱茶中主要矿质元素分析. 茶叶科学, (5): 411-419.
- 聂 刚, 梁 灵, 李忠宏, 等. 2014. 陕南茶叶稀土元素产地特征研究. 中国稀土学报, **32**(6): 758-763.
- 宁蓬勃, 龚春梅, 张彦明, 等. 2010. 应用 ICP-AES 法研究云南普洱茶稀土含量. 光谱学与光谱分析, **30**(10): 2830-2833.
- 钱 和, 宁 炜. 2009. 茶叶溯源技术研究进展. 现代农业科技, (14): 23-25.
- 冉登培. 2014. 贵州地区茶叶微量元素分析及稀土影响因素探究(硕士学位论文). 重庆: 西南大学.
- 饶秀勤, 应义斌, 黄海波, 等. 2009. 基于 X 射线荧光技术的茶叶产地鉴别方法研究. 光谱学与光谱分析, **29**(3): 837-839.
- 唐德雨, 刘 毅, 王 晶, 等. 2013. 重庆地区茶叶矿质元素分析及产地特性研究. 食品科学, **34**(2): 227.
- 汪东风, 叶 盛. 1999. 茶叶中稀土元素的组成及存在状态. 茶叶科学, **19**(1): 41-46.
- 王 洁, 石元值, 张群峰, 等. 2016a. 基于稳定同位素比率差异的西湖龙井茶产地溯源分析. 同位素, **29**(3): 129-139.
- 王 洁, 伊晓云, 倪 康, 等. 2016b. 基于稀土元素指纹的扁形茶产地判别分析. 浙江农业科学, **57**(7): 1118-1124.
- 王 宇. 2016. 基于大数据分析的茶叶质量评估. 福建茶叶, **38**(5): 232-233.
- 王 云, 马 骥. 1993. 四川名茶矿质元素含量研究. 食品科学, **21**(12): 1286-1288.
- 袁玉伟, 张永志, 付海燕, 等. 2013. 茶叶中同位素与多元素特征及其原产地 PCA-LDA 判别研究. 核农学报, **27**(1): 47-55.
- 曾楚锋, 张丽芬, 徐娟娣, 等. 2013. 农产品产地溯源技术研究进展. 食品工业科技, **34**(6): 367-371.
- 占茉莉. 2008. 茶叶产地及铅污染溯源技术研究(硕士学位论文). 江苏无锡: 江南大学.
- 赵杰文, 陈全胜, 张海东, 等. 2006. 近红外光谱分析技术在茶叶鉴别中的应用研究. 光谱学与光谱分析, **26**(9): 1601-1604.
- 周玉婵, 李明顺, 等. 2008. 广西两茶园土壤-茶叶-茶汤系统重金属污染及其转移特征. 农业环境科学学报, **27**(6): 2151-2157.
- Aksuner N, Henden E, Aker Z, et al. 2012. Determination of essential and non-essential elements in various tea leaves and tea infusions consumed in Turkey. *Food Additives & Contaminants, Part B, Surveillance*, **5**: 126-132.
- Altıntug E, Altundag H, Tuzen M, et al. 2014. Determination of multi element levels in leaves and herbal teas from Turkey by ICP-OES. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **28**: 9-16.
- Ammann MG, Mendonça OJ, Merlo NI, et al. 2014. Stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) from North West Argentina: Paleodietary implications. *Open Journal of Archaeometry*, **2**: 6-10.
- Antje S, Stefanie C, Claus S, et al. 2010. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food Chemistry*, **121**: 770-777.
- Boner M, Förstel H. 2004. Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**: 301-310.
- Cartwright B, Zarcinas BA, Mayfield AH, et al. 1984. Toxic concentrations of boron in a red-brown earth at Gladstone, South Australia. *Australian Journal of Soil Research*, **22**: 261-272.
- Cengiz MF, Turan O, Ozdemir D, et al. 2017. Geographical origin of imported and domestic teas (*Camellia sinensis*) from Turkey as determined by stable isotope signatures. *International Journal of Food Properties*, **20**: 1094-2942.
- Chang CT, You CF, Aggarwal SK, et al. 2016. Boron and strontium isotope ratios and major/trace elements concentrations in tea leaves at four major tea growing gardens in Taiwan. *Environmental Geochemistry and Health*, **38**: 737-748.
- Chikaraishi YH, Naraoka, Poulson SR, et al. 2004. Hydrogen and carbon isotopic fractionations of lipid biosynthesis among terrestrial (C3, C4 and CAM) and aquatic plants. *Phytochemistry*, **65**: 1369.
- Crombie L, Morgan DO, Smith EH, et al. 1991. An isotopic study (^2H and ^{18}O) of the enzymic conversion of linoleic acid into colneleic acid with carbon chain fracture: The origin of shorter chain aldehydes. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, **22**: 567-575.
- Fernández PL, Martin MJ, Pablos F, et al. 2001. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**: 4775-4779.
- Haas AR. 1948. Effect of the rootstock on the composition of citrus trees and fruit. *Plant Physiology*, **23**: 309.
- Han Q. 2014. Stable Isotope and Element Characteristic Analyses of Tea (*Camellia sinensis*) and Application to Origin Traceability (PhD thesis). Tokyo: Tokyo University.
- Heaton K, Kelly SD, Hoogewerf J, et al. 2008. Verifying the geographical origin of beef: The application of multi-element isotope and trace element analysis. *Food Chemistry*, **107**: 506-515.

- Herrador MA, González AG. 2001. Pattern recognition procedures for differentiation of Green, Black and Oolong teas according to their metal content from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, **53**: 1249–1257.
- Heumann KG, Neubauer J. 1988. Nitrate trace determination in fruit-juices by isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie*, **329**: 795–796.
- Hu X, Ding Z. 2009. Lead/cadmium contamination and lead isotopic ratios in vegetables grown in peri-urban and mining/smelting contaminated sites in Nanjing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **82**: 80–84.
- Kara D. 2009. Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis. *Food Chemistry*, **114**: 347–354.
- Karak T, Bhagat RM. 2010. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. *Food Research International*, **43**: 2234–2252.
- Kelly S, Heaton K, Hoogewerf J, et al. 2005. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology*, **16**: 555–567.
- Kovács Z, Dalmadi I, Lukács L, et al. 2010. Geographical origin identification of pure Sri Lanka tea infusions with electronic nose, electronic tongue and sensory profile analysis. *Journal of Chemometrics*, **24**: 121–130.
- Lagad RA, Alamelu D, Laskar AH, et al. 2013. Isotope signature study of the tea samples produced at four different regions in India. *Analytical Methods*, **5**: 1604.
- Lu Y, Yang H, Ma L, et al. 2011. Application of Pb isotopic tracing technique to constraining the source of Pb in the West Lake Longjing tea. *Chinese Journal of Geochemistry*, **30**: 554–562.
- Matsuura H, Hokura A, Katsuki F, et al. 2001. Multielement determination and speciation of major-to-trace elements in black tea leaves by ICP-AES and ICP-MS with the aid of size exclusion chromatography. *Analytical Sciences*, **17**: 391–398.
- McKenzie JS, Jurado JM, Pablos FD, et al. 2010. Characterisation of tea leaves according to their total mineral content by means of probabilistic neural networks. *Food Chemistry*, **123**: 859–864.
- Pilgrim TS, Watling RJ, Grice K, et al. 2010. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples. *Food Chemistry*, **118**: 921–926.
- Rodríguezcastrillón JÁ, García Ruiz S, Moldovan M, et al. 2012. Multiple linear regression and on-line ion exchange chromatography for alternative Rb-Sr and Nd-Sm MC-ICP-MS isotopic measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **27**: 611–618.
- Rossmann A. 2014. Multi element stable isotope analyses of orange juice, plant, soil and soil extracts from Mexico for production origin investigations. *Fruit Processing*, **25**: 182–188.
- Rummel S, Hoelzl S, Horn PA, et al. 2010. The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices. *Food Chemistry*, **118**: 890–900.
- Sakram G, Machender G, Dhakate R, et al. 2015. Assessment of trace elements in soils around Zaheerabad Town, Medak District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Earth Sciences*, **73**: 4511–4524.
- Schmidt O, Quilter JM, Bahar B, et al. 2005. Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, **91**: 545–549.
- Simpkins WA, Patel G, Harrison M, et al. 2000. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices. *Food Chemistry*, **70**: 385–390.
- Swanson CA, Reamer DC, Veillon C, et al. 1983. Intrinsic labeling of chicken products with a stable isotope of selenium (^{76}Se). *Journal of Nutrition*, **113**: 793–799.
- Szymczycha MA, Welna M, Pohl P. 2012. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods. *Trends in Analytical Chemistry*, **35**: 165–181.
- Wei Z, Yin MX, Zhang F, et al. 2001. Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in south-Jiangxi region (southern China). *Environmental Pollution*, **114**: 345–355.
- Welna M, Szymczycha MA, Pohl P, et al. 2013. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods. *Food Research International*, **53**: 922–930.
- Yaeko S, Yoshito C, Nanakoo O, et al. 2008. Geographical origin of polished rice based on multiple element and stable isotope analyses. *Food Chemistry*, **109**: 470.
- Yang Y, Li S, Bi X, et al. 2010. Lead, Zn, and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers. *Journal of Soils and Sediments*, **10**: 1527–1539.
- Zhao H, Zhang S, Zhang Z, et al. 2017. Relationship between multi-element composition in tea leaves and in provenance soils for geographical traceability. *Food Control*, **76**: 82–87.
- Zhu Y, Narukawa T, Inagaki K, et al. 2011. Development of a certified reference material (NMIJ CRM 7505-a) for the determination of trace elements in tea leaves. *Analytical Sciences*, **27**: 1149–1155.

作者简介 童成英,女,1994年生,硕士研究生,主要从事环境地球化学方面的研究。E-mail: Tone1214910327@163.com
责任编辑 魏中青