DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251202009
引用格式: 王高红, 陈清敏, 成星, 等. 稳定同位素多技术联用在植物源农产品溯源中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(10): 76–87.
WANG GH, CHEN QM, CHENG X, *et al*. Research progress on stable isotope and multi-technology for traceability of plant-derived agricultural products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(10): 76–87. (in Chinese with English abstract).

稳定同位素多技术联用在植物源农产品溯源中的应用研究进展

王高红[1,2*], 陈清敏[1,2], 成　星[1,2], 张文硕[1,2], 贺凯凯[1,2]
(1. 陕西省地质调查实验中心, 西安　710065; 2. 陕西省地质调查院, 西安　710004)

摘　要: 随着社会发展和生活水平提升, 消费者对农产品质量与安全的要求不断提高。产地溯源作为农产品真伪鉴别的重要手段之一, 近年来受到广泛关注。稳定同位素分析因其具有所需样品量少、准确度高、普适性强以及不易受人为干扰的特点, 已被广泛用于各类农产品的产地溯源研究中。然而, 单一的稳定同位素分析有时不能达到理想的溯源准确度, 因此, 将稳定同位素与其他技术联用成为提升溯源准确度的重要发展方向。目前, 稳定同位素与多元素分析、有机成分分析等技术相结合, 已在粮食、水果、中药材等多种农产品的产地判别中取得良好应用。本文综述了近 5 年来稳定同位素分析与其他技术结合在植物源性农产品产地溯源中的应用研究进展, 总结了当前在实际应用中存在的问题, 并对其发展方向予以总结与展望, 旨在为实现更精准的农产品产地溯源提供参考。

关键词: 稳定同位素; 植物源农产品; 产地溯源; 多元素; 有机成分

Research progress on stable isotope and multi-technology for traceability of plant-derived agricultural products

WANG Gao-Hong[1,2*], CHEN Qing-Min[1,2], CHENG Xing[1,2],
ZHANG Wen-Shuo[1,2], HE Kai-Kai[1,2]
(1. *Shaanxi Institute of Geological Survey Experiment Center*, *Xi'an* 710065, *China*;
2. *Shaanxi Institute of Geological Survey*, *Xi'an* 710004, *China*)

ABSTRACT: With the social development and the improvement of living standards, consumers' requirements for the quality and safety of agricultural products have been continuously increasing. As one of the important means for identifying the authenticity of agricultural products, origin traceability has garnered widespread attention in recent years. Stable isotope analysis, characterized by its low sample requirement, high accuracy, strong applicability and resistance to human interference, has been widely employed in origin traceability research for various agricultural

收稿日期: 2025-12-02
基金项目: 陕西省公益性调查项目(202507); 陕西省重点研发计划项目(2024SF-YBXM-561)
第一作者/*通信作者: 王高红(1988—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为稳定同位素技术应用, 土壤、水污染物分析。E-mail: wghonghong@163.com

products. However, relying solely on stable isotope analysis sometimes fails to achieve the desired accuracy in traceability. Consequently, combining stable isotopes with other techniques has become a significant direction for improving traceability precision. Currently, the integration of stable isotopes with techniques such as multi-element analysis and organic component analysis has demonstrated effective application in origin discrimination for various agricultural products, including grains, fruits and medicinal herbs. This paper reviewed the research progress over the past 5 years regarding the combination of stable isotope analysis with other techniques in the origin traceability of plant-derived agricultural products. It summarized existing challenges in practical applications and offered insights into future development directions, aiming to provide a reference for achieving more accurate origin traceability of agricultural products.

KEY WORDS: stable isotopes; plant-derived agricultural products; geographical traceability; multi-element; organic components

0　引　言

近年来, 随着生活水平的提升, 人们对农产品产地的关注度逐渐提高。农产品原产地与其营养价值、口感、安全性等密切相关, 在一定程度上决定了农产品的品质和特色。我国设立了“国家地理标志”和“农产品地理标志”2 种地理标志认证保护体系对特定地区特色农产品进行保护, 目前已有 3000 余种农产品通过地理标志认证提升了产品的竞争力和品牌价值。然而, 目前地理标志产品保护体系尚不健全, 缺乏有效的产地溯源方法, 导致一些不法商家为了攫取更大的经济效益, 采用其他产地的劣质产品冒充地理标志产品, 侵犯了消费者的权益, 也在一定程度上破坏了地理标志产品的声誉和品牌形象。除此之外, 食品安全维护也亟须建立完善的农产品溯源体系, 确保农产品从生产到消费全过程来源可查、去向可追、责任可究。

稳定同位素是植物源性农产品的一种天然印记, 可反映农产品生长过程中与环境的交互作用, 能为农产品溯源提供一种科学的、独立的、稳定的身份信息[1]。稳定同位素分析具有所需样品量少、准确度高、普适性强以及不易受人为干扰的特点[2], 已应用于多种农产品产地溯源研究中。尽管稳定同位素技术在农产品产地溯源中拥有以上优势, 然而, 仅仅利用稳定同位素分析一种方法进行溯源有时不能达到满意的准确度, 这是由于在地理位置相近的产地, 植物生长的气候、环境具有一定相似性, 可能导致同位素组成高度相似, 难以区分。近年来, 将稳定同位素分析与多元素分析、有机成分分析等多种技术相结合进行产地溯源获得了较好的效果。本文综述了近 5 年来稳定同位素联合多元素分析、有机成分分析等方法中的一种或多种在植物源性农产品产地溯源中的研究进展, 以期为农产品产地溯源的深入研究提供参考与借鉴。

1　稳定同位素法

同位素是指具有相同质子数, 不同中子数的原子, 包括放射性同位素和稳定同位素两大类, 其中稳定同位素是指不发生或极不易发生放射性衰变的同位素, 其半衰期大于 10 年。应用稳定同位素进行产地溯源的基本原理是同位素分馏效应: 由于一种物质的不同同位素存在质量数的差异, 在物理、化学或生物过程中, 不同同位素在两种或两种以上物质(物相)之间会进行分配, 使得不同物质(物相)具有的同位素比值不同。具体到植物的生长过程, 则表现为由于不同地区植物生长的外部环境(包括大气、土壤、水、地形等)不同, 加之自身代谢的影响, 导致不同地区植物体内同位素比值不同。这种差异不受外源化学物质的影响, 并难以进行人为的改变, 因此可以作为植物的特征指纹, 用于鉴别不同产地的植物源性农产品。常用于农产品溯源的稳定同位素有 C、H、O、N、S、Pb 和 Sr。表 1 列出了以上几种元素的稳定同位素形式、丰度、主要溯源指标及主要影响因素。

植物中 $\delta^{13}C$ 值主要与光合代谢途径有关, 并受到生长地气候(温度、光照、降水、大气 CO_2 浓度等)与土壤环境(水分、酸碱性、营养成分等)的影响[3]。$\delta^{2}H$ 与 $\delta^{18}O$ 值与植物可利用水来源密切相关, 具有明显的温度效应、海拔效应、纬度效应、陆地效应、季节效应等, 并受到植物蒸腾作用、呼吸作用与光合作用的影响[4]。植物中 $\delta^{15}N$ 值与农业施肥密切相关, 施用有机肥的植物往往比施用化肥的植物具有更高的 $\delta^{15}N$ 值, 除此之外, 植物中 $\delta^{15}N$ 值也受到土壤类型、气候条件等因素的影响[5]。$\delta^{34}S$ 主要与地质环境、含 S 污染物排放及农业施肥有关, 大气污染的 S 源不同也会导致降水中 $\delta^{34}S$ 值不同, 从而导致土壤与植物中 $\delta^{34}S$ 的不同[6]。土壤中的 Pb 同位素一方面与地质结构和地质年龄有关, 另一方面与污染物排放有关, 降水也会携带大气污染 Pb 进行迁移, 从而影响植物中的 Pb 同位素组成[3]。在植物生长及代谢过程中, Sr 同位素不发生明显的分馏现象, 植物中 Sr 同位素主要与地质环境和岩石结构有关, 受到气候、季节等因素影响较小[7]。

表 1 农产品产地溯源常用同位素指标及影响因素

Table 1 Common stable isotope indicators for agricultural product origin traceability and their influencing factors

元素	稳定同位素形式及丰度/%	主要溯源指标	主要影响因素	参考文献
C	^{12}C: 98.891, ^{13}C: 1.109	δ^{13}C	光合代谢途径、气候、土壤环境等	[3]
H	^{1}H: 99.984, ^{2}H: 0.016	δ^{2}H	水分来源、温度、海拔、纬度、距海的远近等, 蒸腾作用、呼吸作用、光合作用等	[4]
O	^{16}O:99.759, ^{17}O: 0.037, ^{18}O: 0.204	δ^{18}O		
N	^{14}N: 99.634, ^{15}N: 0.366	δ^{15}N	农业施肥、土壤类型、气候等	[5]
S	^{32}S: 95.02, ^{33}S: 0.75, ^{34}S: 4.21, ^{35}S: 0.02	δ^{34}S	地质环境、含硫污染物排放、农业施肥等	[6]
Pb	^{204}Pb: 1.4, ^{206}Pb: 24.1, ^{207}Pb: 22.1, ^{208}Pb: 52.4	^{207}Pb/^{206}Pb, ^{208}Pb/^{207}Pb	地质结构、地质年龄、铅污染物排放等	[3]
Sr	^{84}Sr: 0.56, ^{86}Sr: 9.87, ^{87}Sr: 7.04, ^{88}Sr: 82.53	^{87}Sr/^{86}Sr	地质环境、岩石结构等	[7]

2 稳定同位素与多元素分析结合在植物源性农产品溯源中的应用

稳定同位素与多元素分析结合已被证明是一种高效、简便、可靠性强的方法, 广泛应用于植物源性农产品产地溯源中。产地溯源中用到的多元素有非金属元素和金属元素两类。非金属元素主要为 C、H、O、N、S, 一般与同位素分析所涉及的元素种类相同[8–9]; 金属元素则范围较广, 主要为植物生长所需的矿物元素, 也有一些稀土元素[10]。植物中各种元素的含量与土壤中对应元素的含量密切相关, 因此可反映植物特定的生长环境。稳定同位素与多元素分析相结合, 通过 2 种不同的维度对样品进行表征, 交叉印证, 可提高产地溯源的准确性[11]。

在研究中, 首先对植物中的目标同位素和多元素进行测定, 然后应用化学计量学方法对所得的实验数据进行处理分析, 从多维的数据中提取与产地相关的特征, 建立产地判别模型, 并对模型进行验证与评价, 最终利用所建立的模型对未知样品进行地理来源的精准判别[12]。

数据处理首先采用单因素方差分析(analysis of variance, ANOVA)和最小显著差异性(least significant difference, LSD)多重比较分析, 考察各个产地每种稳定同位素和元素的均值差异是否显著。一般情况下, 不同产区农产品中的部分稳定同位素和元素的均值会存在显著性差异, 然而, 仅仅通过某一种或几种单个稳定同位素比率或元素含量往往不足以完全区分多个产地的农产品样本, 因此, 需要进一步引入多变量统计方法, 构建分类判别模型[13]。

分析建模常用的方法有基于传统统计的方法和机器学习方法两类。基于传统统计的方法包括主成分分析(principal component analysis, PCA)、聚类分析(cluster analysis, CA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)、逐步判别分析(stepwise discriminant analysis, SWDA)、偏最小二乘法判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)、正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)等; 机器学习法包括支持向量机法(support vector machine, SVM)、K 最近邻法(K-nearest neighbor, KNN)、随机森林法(random forest, RF)、人工神经网络法(artificial neural network, ANN)、反向传播人工神经网络法(backpropagation artificial neural network, BP-ANN)、极致梯度提升树法(eXtreme gradient boosting decision tree, XGB)等[14]。不同的算法模型没有确定的优劣之分, 需针对具体的样本选择合适的建模方法[12]。

目前对农产品进行产地溯源的研究主要分为两类。一类针对没有划分特定优质产区的农产品, 研究对采集的所有不同产区的样品进行产地溯源, 这一类研究在表 2 中进行总结; 另一类针对有明确优质产区的农产品, 如经过地理标志保护认证的农产品, 研究仅判别农产品来自优质产区或非优质产区, 并不需要对非优质产区的农产品进行准确的产地溯源, 这一类研究在表 3 中进行总结。下面分别对稳定同位素与多元素分析结合在粮食作物农产品、水果农产品、中药材农产品、其他农产品产地溯源中的应用进行阐述。

2.1 稳定同位素与多元素分析结合在粮食作物农产品产地溯源中的应用

目前, 稳定同位素与多元素分析结合对粮食作物进行产地溯源的研究主要集中在大米、小麦、大豆和马铃薯等。ZHOU 等[17]以中国、巴西、美国、阿根廷 4 个国家的大豆为研究对象, 测定了样品中 5 种非金属元素同位素、3 种非金属元素和 23 种矿质元素的含量, 运用 PCA、LDA 和 BP-ANN 3 种方法建立产地溯源模型, 结果显示, PCA 模型对中国和阿根廷的样品区分度较低; LDA 和 BP-ANN 建立的模型溯源准确率均可达到 100%, 研究还对利用不同种类数据建立的 LDA 模型溯源准确率进行了比较, 仅利用同位素数据、仅利用非金属元素含量数据、仅利用矿质元素数据的产地溯源准确率分别为 85.3%、75.0%和 99.4%, 而利用同位素、非金属元素、矿质元素数据结合建立的 LDA 模型溯源准确度为 100%。张欣昕等[19]以内蒙古、黑龙江、新疆、四川和广东 5 个地区的马铃薯为研究对象,

测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$ 和 18 种矿质元素含量, 仅利用同位素数据和仅利用矿质元素数据建立的模型溯源准确率分别为 89.3%和 82.0%, 将同位素数据和矿质元素数据相结合建立的新模型溯源准确率达到 93.2%, 建模用到的 SWDA 将矿质元素变量由 18 减少到 8, 在实际产地判别中, 可以减少实验操作, 降低时间成本和经济成本。MONTI 等[43]以意大利、澳大利亚、美国、俄罗斯等 14 个国家的硬质小麦为研究对象, 测定了样品中 $\delta^{87}Sr$ 和 75 种元素含量, 采用分层方法构建分类模型, 用于区分意大利硬质小麦与其他国家硬质小麦。第一步以 66 个意大利样品 $\delta^{87}Sr$ 值的第 5 至 95 百分位区间为阈值范围, 将 $\delta^{87}Sr$ 值不在此范围内的样品直接判定为非意大利硬质小麦; 第二步通过主成分分析筛选变量, 建立 SVM 分类模型, 将 $\delta^{87}Sr$ 值在阈值范围内的样品数据代入模型进行二次判别, 模型对 25 个盲样判别准确率达 100%。由于 $\delta^{87}Sr$ 值受到环境因素影响较小, 因此, 同一地区产出的农产品 $\delta^{87}Sr$ 值不发生较大变化, 模型稳定性较强, 可以常年使用进行产地判别。综上所述, 同位素与多元素分析相结合能够有效提升粮食作物产地溯源的准确性。通过 SWDA 等方法筛选关键变量, 可在保证准确率的前提下减少检测指标, 降低成本、提高效率。此外, 采用单一指标与化学计量学相结合的分级判别策略, 有助于进一步提高产地判别的准确度和模型的稳定性。

2.2　稳定同位素与多元素分析结合在水果农产品产地溯源中的应用

稳定同位素与多元素分析结合已应用于葡萄、樱桃、大枣、甜瓜、榴莲等多种水果的产地溯源研究。ZENG 等[20]以上海嘉定、新疆吐鲁番、陕西杨凌 3 个地区的艾格丽葡萄为研究对象, 测定了 2017—2020 四年间采集的葡萄样品及葡萄园土壤中的 $\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 37 种矿质元素含量, 发现 $\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 及 21 种元素含量在葡萄果实与土壤之间存在线性关系, 矿物元素从土壤向葡萄果实的生物富集系数受经度、纬度、海拔、降水和平均温度的影响, 运用 PLS-DA 和 RF 分别建立产地溯源模型, 均能实现对不同产地及不同年份的葡萄和土壤样品的精确判别, 准确率达 100%。WANG 等[21]以辽宁、山东、河北、陕西、四川五省的甜樱桃为研究对象, 测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{87}Sr$ 和 8 种元素含量, 同时对土壤及灌溉水中相应指标也进行了测定, 得出樱桃中的 $\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 与其灌溉水呈显著强相关性, $\delta^{15}N$、$\delta^{87}Sr$、Fe、Zn、Se 元素含量与其栽培土壤呈显著强相关性, $\delta^{13}C$ 与当地的微气候相关, 运用 PLS-DA 和 LDA 分别建立产地溯源模型, PLS-DA 模型对河北和陕西樱桃的溯源准确度较低, 而 LDA 模型对 5 个省份的产地判别准确度均超过 90%。WANG 等[22]以新疆西北部、西南部、东南部、北部、南部的两种大枣(灰枣和骏枣)为研究对象, 测定了 2013—2018 年间采集的样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 21 种元素含量, 运用 OPLS-DA 建立产地溯源模型, 对于 2016 年的灰枣和骏枣判别准确率分别为 94.1%和 87.2%, 而对 2013—2018 年整个时间跨度的灰枣和骏枣判别准确率分别降至 77.3%和 76.3%, 尽管如此, 模型对于 2013—2018 年地理标志保护地区的灰枣和骏枣判别准确度分别为 85.7%和 89.1%, 均超过了 85%, 可为地理标志监管认证提供有效技术支撑。甜瓜等水果果肉普遍含水、含糖量高, 预处理干燥过程烦琐, 且干燥的样品容易吸湿返潮, 造成 $\delta^{2}H$ 和 $\delta^{18}O$ 测定偏差较大, 朱子文等[23]建立了一种基于甜瓜籽中同位素和矿质元素含量进行产地溯源的方法, 通过 LDA 建模实现了对新疆、广西、海南 3 个省份甜瓜的准确判别, 与前研究中[44]基于果肉中同位素和矿质元素含量的溯源方法相比, 前处理方法简单易行, 降低了时间和费用成本。综上所述, 农产品中稳定同位素比值及矿质元素含量多与其土壤、灌溉水等环境因子存在显著相关性, 可据此构建有效溯源模型, 相关规律研究有待进一步加强。随着时间跨度增大, 模型判别准确率可能下降, 需进一步提升模型稳定性。对于高含水量的水果前处理, 可进一步探索除果实外其他部位(如果皮、果核等)的前处理方法, 简化操作流程, 提高分析效率。

2.3　稳定同位素与多元素分析结合在中药材农产品产地溯源中的应用

稳定同位素与多元素分析结合已应用于枸杞、金银花、白术、决明子等多种中药材的产地溯源研究。开建荣等[13]以宁夏固原市、银川市、中宁县 3 个产地 5 个生育期和 5 个采摘茬次的枸杞为研究对象, 测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 57 种元素含量, 发现不同生育期枸杞 $\delta^{13}C$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 差异显著, 重稳定同位素随果实成熟而逐渐富集, 不同茬次枸杞 $\delta^{2}H$ 差异显著, 运用 PLS-DA 建立产地溯源模型, 判别准确率为 100%, 说明生育期和采摘茬次对稳定同位素和元素特征的影响尺度小于大地理尺度, 对产地溯源精度无重大影响。付海燕等[30]以安徽亳州、四川都江堰、重庆秀山等 6 个产地的白术为研究对象, 测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{34}S$ 和 41 种矿质元素(4 种常量元素、37 种痕量元素)含量, 基于不同变量运用 LDA 法建立产地溯源模型, 稳定同位素、矿质元素、常量矿质元素、痕量矿质元素、稳定同位素结合矿质元素、稳定同位素结合常量矿质元素、稳定同位素结合痕量矿质元素 7 种产地溯源模型的交叉验证准确率分别为 88.17%、98.67%、41.83%、99.33%、100%、91.83%、98.83%, 可见, 稳定同位素结合矿质元素的准确率最高。ZHANG 等[31]以浙江、安徽、吉林、福建 4 个产地的灵芝为研究对象, 测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 C、N 元素含量, 通过建立 PCA 模型, 可对灵芝发芽期、成长期、成熟期进行准确识别, 运用 OPLS-DA 建立产地溯源模型, 可对灵芝产地进行精确判别, 该模型对同产地异质样本太子参的识别

率达 100%。NIE 等[32]以中国、伊朗的藏红花为研究对象，测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 C、N 元素含量，运用 PLS-DA 法建立了两级产地溯源模型，第一级模型可对藏红花产自中国还是伊朗这个大地理范畴进行识别，准确率达 89.4%，第二级模型可对产自中国的藏红花进行更加具体的地域识别，准确率为 80.2%，对于道地产区西藏藏红花的识别准确率可达 100%。综上所述，中药材中稳定同位素比值及矿质元素含量与其生长成熟期存在一定相关性，可据此对其生长阶段进行准确识别，同时，不同生长期间的差异往往小于产地间的差异，因此不影响产地溯源精度。稳定同位素结合多种矿质元素可实现对中药材产地的精准判别，实际应用中可适当减少变量以提高分析效率，针对产地范围较广的药材，采用两级模型可先识别大地理范畴，再进一步细分道地产区，有效提升判别精度与模型实用性。

2.4 稳定同位素与多元素分析结合在其他农产品产地溯源中的应用

稳定同位素与多元素分析结合对其他农产品进行产地溯源的研究主要集中于咖啡、茶饮、烟叶等。TIAN 等[37]以哥伦比亚、巴西、中国等 6 个国家的咖啡豆为研究对象，分别测定了生咖啡豆、中度烘焙咖啡豆、深度烘焙咖啡豆中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 12 种矿质元素含量，发现在烘焙过程中，除氢同位素外，其他同位素没有发生明显的分馏现象，矿质元素含量随烘焙程度的加深基本呈现等比例提高，运用 RF 建立产地溯源模型，对生咖啡豆、烘焙咖啡豆或混合咖啡豆产地的判别准确率均达到 100%。CUI 等[39]以贵州、四川、云南 3 个产地的烟叶为研究对象，测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$^{84}Sr/^{86}Sr$、$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{88}Sr/^{86}Sr$、$^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 和 30 种元素含量，运用 OPLS-DA 建立了两级产地溯源模型，第一级模型可对烟叶出产的省份进行识别，准确率为 98.3%，第二级模型可对产自云南的烟叶进行更加具体市级尺度地域识别，准确率为 97.6%。LIU 等[41]以贵州、湖北、广东 3 个省份的绿茶为研究对象，测定了样品中 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$ 和 22 种矿质元素含量，运用 LDA 和 OPLS-DA 建立产地溯源模型，2 种模型的准确率均大于 97%，且对于优质产区贵州绿茶的判别准确率达 100%。综上所述，农产品热加工对大多数同位素无显著分馏影响，矿质元素含量基本随加热失重呈等比例升高，为加工后农产品的产地溯源提供了可行性。采用两级模型可分别实现省级和市级尺度的精准判别，显著提升模型的地域分辨能力与适用性。

表 2 稳定同位素-多元素分析在植物源性农产品产地溯源中的应用

Table 2 Application of stable isotope combined multi-element analysis in the origin traceability of plant-derived agricultural products

产品名称	产地及数量	检测指标	关键变量	数据分析方法	溯源准确率/%	参考文献
大米	日本(15)、中国北部(11)、中国南部(11)、巴基斯坦(7)、孟加拉国(20)、马来西亚(10)、泰国(10)、菲律宾(31)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{34}S$; 18 种元素	$\delta^{2}H$、$\delta^{13}C$、Ba、Al、Mg、$\delta^{34}S$、Pb、$\delta^{18}O$	PLS-DA	交叉验证: 85.0	[15]
				LDA	交叉验证: 90.9	
泰国茉莉香米	泰国益梭通府(7)、黎逸府(16)、素林府(5)	$\delta^{18}O$; 4 种元素	$\delta^{18}O$、Mn、Rb、Co、Mo	LDA	原始回代: 96.4 交叉验证: 92.9	[16]
大豆	中国(33)、巴西(90)、美国(6)、阿根廷(27)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{34}S$; 26 种元素	As、Cd、Se、%S、Fe、$\delta^{34}S$、$\delta^{15}N$、Ga、Cs、Sr	PCA、LDA、BP-ANN	训练集: 100 测试集: 100	[17]
大豆	阿根廷(19)、巴西(19)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 38 种元素	Cd、$\delta^{15}N$、As、Cs、Sc、Zn、$\delta^{18}O$、$\delta^{2}H$、Ni、Rb、Co、V、La、$\delta^{13}C$	OPLS-DA	交叉验证: 100	[18]
马铃薯	内蒙古(63)、黑龙江(9)、新疆(10)、四川(7)、广东(11)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$; 18 种元素	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、Na、Al、P、Mn、Co、Ni、Cu、Cd	PCA、LDA	原始回代: 94.7 交叉验证: 93.2	[19]
艾格丽葡萄	上海嘉定(5)、新疆吐鲁番(5)、陕西杨凌(20)	$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 37 种元素	K、Co、Mg、Cs、Dy、Yb、Sm、Gd、Fe、La、Ca、Y、Ce、Zn、Cu、Se、Sr、Pb、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、Li	PLS-DA	100	[20]
			K、Tb、Cs、$\delta^{2}H$、Co、Dy、Yb、Gd、Mg、Na	RF	100	
甜樱桃	辽宁(50)、山东(66)、河北(11)、陕西(11)、四川(15)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$^{87}Sr/^{86}Sr$; 8 种元素	Mg、Na、$\delta^{2}H$、Ca、$^{87}Sr/^{86}Sr$、Se、K、$\delta^{15}N$	PLS-DA	交叉验证: 88.2	[21]
				LDA	交叉验证: 96.1	
灰枣	新疆西北部(47)、西南部(35)、东南部(64)、北部(26)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 21 种元素	Na、Al、Ba、$\delta^{13}C$	OPLS-DA	交叉验证: 77.3	[22]
骏枣	新疆西北部(44)、西南部(54)、南部(26)		$\delta^{18}O$、$\delta^{15}N$		交叉验证: 76.3	
甜瓜	新疆(22)、广西(20)、海南(16)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 16 种元素	$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$、Sr、Na、As、Ba、K	LDA	交叉验证: 96.5	[23]

表 2(续)

产品名称	产地及数量	检测指标	关键变量	数据分析方法	溯源准确率/%	参考文献
甜瓜	新疆巴州(4)、吐鲁番(4)、哈密(4)、阿克苏(4)	δ^{87}Sr; 19 种元素	δ^{87}Sr、Ca、K、Na、V、Cr、Ni、As、Rb	PLS-DA	原始回代: 100, 交叉验证: 93.8	[24]
西瓜	新疆(20)、山东(20)、广西(14)、海南(19)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 16 种元素	δ^{15}N、δ^{13}C、δ^{2}H、Ni、As、Sr、Mo、Ca	LDA	94.5	[25]
桃	北京平谷(30)、河北顺平(30)、辽宁丹东(30)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 54 种元素	δ^{13}C、δ^{2}H、δ^{18}O、Mg、Al、K、Fe、Cu、Zn、Cd	SWDA	原始回代: 100 交叉验证: 100	[26]
蓝莓	贵州麻江、黄平、紫云, 共 104	δ^{87}Sr; 45 种元素	δ^{87}Sr、Ca、Mn、Th、Mg、Rb、P、Cr、Cs、Sb、Y	SWDA	原始回代: 95.8, 交叉验证 93.8	[27]
榴莲	马来西亚(24)、泰国(25)、柬埔寨(13)、越南(11)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O、δ^{34}S; 3 种元素	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O、δ^{34}S、%N、%C、%S	LDA	回代原始: 98.6, 交叉验证: 97.3	[28]
				ANN	训练集: 100 测试集: 94.4	
苹果	意大利诺恩谷(6)、南蒂罗尔(17)、瓦尔泰利纳(3)、其他(13)	δ^{2}H、δ^{18}O、^{87}Sr/^{86}Sr; 20 种元素	^{87}Sr/^{86}Sr、Rb、Fe、Ca/Sr、Sr、Cu	LDA	96	[29]
枸杞	宁夏固原市(10)、银川市(9)、中宁县(9)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 57 种元素	δ^{13}C、δ^{2}H、δ^{18}O、Mg、Ca、B、Ti、Cr、Fe、Ga、As、Zr、Rh、Sn、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Yb	PLS-DA	100	[13]
白术	安徽亳州(28)、四川都江堰(26)、重庆秀山(27)、湖南平江(27)、浙江新昌(30)、浙江天台(30)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O、δ^{34}S; 41 种元素	δ^{18}O、δ^{34}S、Li、Dy、Sm、Er	PCA、LDA	交叉验证: 100	[30]
灵芝	浙江(4)、安徽(6)、吉林(4)、福建(9)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 2 种元素	δ^{18}O、%N、δ^{2}H	PCA、OPLS-DA、PLS、FLDA	原始回代: 100 交叉验证: 95.7 外部验证: 100	[31]
藏红花	中国(81)、伊朗(93)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 2 种元素	δ^{13}C、%C	PCA、PLS-DA	训练集: 85.0 测试集: 89.4	[32]
金银花	北京(16)、天津(11)、河北(68)、山东(34)、河南(30)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{18}O; 22 种元素	Hg、K、Zn、Co、δ^{18}O、Ni、As、Mo、Ba、Cu、Cr	OPLS-DA、LDA	原始回代: 98.7, 交叉验证: 95.0	[33]
党参	甘肃渭源(30)、甘肃岷县(30)、甘肃文县(30)、四川九寨沟(30)、山西平顺(30)、湖北恩施(30)、重庆巫溪(30)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 42 种元素	Ga、Co、Ta、Sm、Nd、Ta、Sc、Fe、Pr、Gd、La	LDA	训练集: 98.81 测试集: 97.62	[34]
				RF	训练集: 100 测试集: 92.86	
				SVM	训练集: 100 测试集: 100	
				KNN	训练集: 64.29 测试集: 45.24	
当归	甘肃临夏(5)、甘南(7)、定西(13)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{18}O; 8 种元素	δ^{18}O、Zn/Mn、δ^{15}N、K、Ca/Al	PLS-DA	原始回代: 100 交叉验证: 84	[35]
				LDA	原始回代: 92 交叉验证: 80	
当归	甘肃(5)、云南(17)、四川(5)	δ^{13}C、δ^{15}N; 9 种元素	δ^{13}C、δ^{15}N、%N	SWDA	原始回代: 100 交叉验证: 94 外部验证: 100	[36]
咖啡豆	哥伦比亚(24)、尼加拉瓜(19)、巴拿马(20)、巴西(23)、中国(26)、卢旺达(19)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O; 12 种元素	Na、δ^{2}H、Al、Ni、Mn、Cr	RF	训练集: 100, 测试集: 100	[37]
咖啡豆	非洲(36)、南美洲(36)、中美洲(72)	δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O、δ^{34}S; 41 种元素	δ^{15}N、δ^{2}H、Rb、Cd、Ni、δ^{13}C、Cs、Sr、Ce、Li、δ^{18}O、Co、Ba、Se、Cu	XGB	训练集: 96.89, 验证集: 94.78, 测试集: 94.44	[38]

表 2(续)

产品名称	产地及数量	检测指标	关键变量	数据分析方法	溯源准确率/%	参考文献
烟叶	贵州(52)、四川(40)、云南(84)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$^{84}Sr/^{86}Sr$、$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{88}Sr/^{86}Sr$、$^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$; 30 种元素	$\delta^{13}C$、K、Cs、$^{208}Pb/^{206}Pb$、$^{88}Sr/^{86}Sr$、Cu、Cr、$\delta^{15}N$、As、Al、Rb、Mg、Sm、Sr、Cd	OPLS-DA	交叉验证: 98.3	[39]
烟叶	阿根廷(12)、巴西(10)、津巴布韦(17)、美国(6)、中国(28)	$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{208}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{206}Pb/^{204}Pb$; 6 种元素	$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{206}Pb/^{204}Pb$、Cu、Zn、Cr、Ni、Cd、Pb	SWDA	原始回代: 98.8, 交叉验证: 95.1	[40]
绿茶	贵州(69)、湖北(39)、广东(35)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 31 种元素	$\delta^{2}H$、K、V、Co、Cu、Zn、Ce	LDA	原始回代: 99.1, 交叉验证: 98.3, 外部验证: 100	[41]
				OPLS-DA	原始回代: 100, 交叉验证: 97.4, 外部验证: 100	
玛卡	云南(30)、新疆(30)、西藏(36)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 13 种元素	P、Na、Cu、Cd、As	PCA、SWDA	原始回代: 86.5, 交叉验证: 80.2	[42]

注: 对于文献中给出了正确率具体类别的, 按原文表述; 对于未给出的, 则仅列出数值。下同。

表 3 稳定同位素-多元素分析结合在植物源性农产品优质产区溯源中的应用

Table 3 Application of stable isotope combined multi-element analysis in the high-quality origin traceability of plant-derived agricultural products

产品名称	产地及数量	检测指标	关键变量	数据分析方法	优质产区	溯源准确率/%	参考文献
硬质小麦	意大利(66)、澳大利亚(3)、奥地利(2)、法国(4)、希腊(15)、斯洛文尼亚(1)、西班牙(2)、立陶宛(1)、美国(7)、加拿大(3)、墨西哥(4)、俄罗斯(12)、土耳其(15)、哈萨克斯坦(1)	$\delta^{87}Sr$; 75 种元素	$\delta^{87}Sr$、Al、Mn、Mo、P、S、Ti、Y、Zn	SVM	意大利	原始回代: 94.1 交叉验证: 84.3 盲样验证: 100	[43]
甜瓜	新疆阿尔泰(31)、博乐(13)、巴州(30)、天山南部地区(61)、准葛尔盆地南部地区(79)、哈密(25)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 17 种元素	Co、Cr、$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$、As	LDA	新疆哈密	91.9	[44]
牛油果	西班牙(49)、巴西(4)、智利(15)、哥伦比亚(9)、肯尼亚(4)、墨西哥(20)、秘鲁(26)、南非(4)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$、$\delta^{34}S$; 46 种元素	$\delta^{18}O$、$\delta^{2}H$、$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、Fe、Ca、Mn、Sr、Rb、Eu、Ba、Mg	PCA、PLS-DA	西班牙	98	[45]
决明子	浙江新昌(22)、河北内丘(24)、山东长清(22)、陕西商洛 (24)、四川通江(22)、安徽凤阳(22)、湖南常德(23)、广西玉林(22)、海南万宁(21)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 32 种元素	$\delta^{15}N$、$\delta^{13}C$、Ca、Mn、Y、Nd、Gd、Pr、La、Al、V、Li、As、Ba	PCA、ANN	浙江新昌	100	[46]
决明子	浙江新昌(23)、河北深州(22)、甘肃兰州(20)、山东曹县(22)、河南禹州(19)、四川江油(23)、安徽和县(24)、湖北当阳(23)、湖南岳阳(21)、广西隆安(19)、海南昌江(25)、越南河内(16)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 32 种元素	K、C、Mg、Al、Fe、Ba、$\delta^{2}H$	PCA、OPLS-DA	浙江新昌	100	[47]
					越南河内	99.6	
杭白菊	江苏盐城(29)、江苏如东(30)、浙江桐乡(29)、浙江金华(25)、湖北蒋场(38)、湖北黄潭(40)	$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$、$\delta^{18}O$; 44 种元素	Mg、Ni、$\delta^{13}C$、Mo、Cd	OPLS-DA	浙江桐乡	100	[48]

3　稳定同位素与有机成分分析结合在植物源性农产品溯源中的应用

植物源性农产品中各种有机成分的含量与其生长环境有密切关系, 主要体现在土壤、气候、地形等方面的影响。例如土壤中的 Zn、Fe、Cu 等微量元素是植物体内多种酶的组成成分, 直接参与次生代谢产物的合成[49]; 温度可直接影响植物体内酶的活性, 较大的昼夜温差有利于植物中多糖、皂苷等成分的积累[50]; 降水和湿度可影响植物的代谢途径, 水分胁迫可促进生物碱、萜类等次生代谢产物的积累[51]。海拔、坡度、坡向等地形因子直接影响温度、光照、水分等条件, 从而对植物有机成分合成产生影响[52]。总而言之, 植物有机成分的合成是土壤、气候、地形等环境因子综合作用的结果。

利用农产品中有机成分含量进行产地溯源的关键是筛选出独特或与环境条件密切相关的有机成分, 将稳定同位素与有机成分结合可提高产地溯源的准确度。张华威[53]以福建霞浦、山东荣成、山东长岛和辽宁大连 4 个产地的海带为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{15}N 和 16 种脂肪酸含量, 基于不同变量运用 LDA 建立产地溯源模型, 仅利用 2 种同位素数据和仅利用 16 种脂肪酸含量数据建立的模型溯源准确率分别为 70.0%和 95.8%, 而将同位素与脂肪酸含量数据结合建立的模型溯源准确率为 97.5%。研究还利用 PCA 中优化筛选出的 7 种脂肪酸和 1 种稳定同位素 δ^{15}N 建立了产地溯源模型, 准确率为 95.0%, 优化后的模型准确率略有下降, 但变量从之前的 18 种减少到 8 种, 降低了方法的成本, 提高了效率。ZHANG 等[54]以渤海湾、黄土高原、西北地区 3 个地理区域的红富士苹果为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{2}H、δ^{18}O 以及 4 种糖类、5 种有机酸含量, 运用 SWDA 建立 3 个产地的溯源模型, 准确率仅为 67.6%, 这是由于模型对于黄土高原和西北地区 2 个产地相互之间的误判率较高, 仅对 2 个优质产地渤海湾和黄土高原建立模型, 准确率达 82.2%。ZHI 等[55]以伊朗、西班牙、中国 5 省共 8 个地理区域的藏红花为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O、δ^{34}S 和 5 种有机功效成分含量, 运用 PLS-DA 建立产地溯源模型, 对于优质产区西班牙、伊朗、西藏的溯源准确率分别为 100%、98.46%、100%, 而对于河南和新疆的溯源准确率仅为 60%和 40%, 且大多被误判为伊朗, 这提示了在监管中要谨防把河南、新疆藏红花标为伊朗藏红花, 对伊朗、河南、新疆 3 个产地建立了第二级产地溯源模型, 溯源准确率分别为 96.9%、90.0%、80.0%, δ^{15}N、δ^{34}S、δ^{13}C、δ^{2}H、δ^{18}O 和番红花苦素为关键变量。植物的抗氧化活性往往与植物中多酚类、类红萝卜素类、维生素类等有机成分相关。LIANG 等[56]以新疆、甘肃、宁夏、河北、内蒙古 5 个省、自治区的亚麻籽为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{15}N、脂肪酸含量和脂肪酸谱, 并测定了样品的抗氧化活性, 运用 PCA 和 OPLS-DA 建立产地溯源模型, 准确率为 98.6%。综上所述, 稳定同位素与有机成分结合可显著提升产地溯源准确率, 通过筛选关键变量可降低成本、提高效率。针对相似产区易误判问题, 需建立二级模型或筛选特异性指标。有机成分与抗氧化活性等品质指标的关联研究, 为溯源与品质评价的融合提供了新思路。

4　稳定同位素与多种技术结合在植物源性农产品溯源中的应用

目前, 也有一些研究将稳定同位素与其他 2 种以上方法结合进行产地溯源。稳定同位素与多种方法的结合提供了更加全面产品信息, 通过不同维度的指标互补, 可提高溯源模型的稳健性和抗干扰性。姜浩琛[57]以天津、河南、山东 3 个省份的萝卜为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{15}N 2 种同位素比值, 18 种矿物元素含量, 以及可溶性糖、莱菔子素 2 种营养成分含量, 运用 PLS-DA 法建立产地溯源模型, 仅利用矿物元素建立的模型准确率为 86.44%, 而利用同位素、矿物元素、营养成分 3 维数据建立的模型准确率达 97.17%。JU 等[58]以新疆、宁夏 2 个产地 2020—2022 年 3 年采集的枸杞为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O 4 种同位素比值, 52 种元素含量, 以及糖类、氨基酸、有机酸、总黄酮等 24 种营养成分和生物活性物质, 针对 3 种样品分组运用 OPLS-DA 分别建立产地溯源模型(第 1 种以 2020 年样品为训练集, 2021 和 2022 年样品为测试集; 第 2 种以 2020 和 2021 年样品为训练集, 2022 年样品为测试集; 第 3 种以 3 年样品的三分之二为训练集, 其余样品为测试集)。3 种模型训练集的准确度均为 100%, 测试集的准确度介于 94.71%~98.28%, 研究表明, 采收年份对枸杞溯源准确率无影响。与针对少数几种成分的靶向分析相比, 非靶向代谢组学能够对测试样本的化学信息进行全面表征, 具有高分离效率和高灵敏度, 可作为地理溯源中同位素与多元素溯源方法的重要补充。YU 等[59]以四川、江西、云南等 7 个省份的生姜为研究对象, 测定了样品中 δ^{13}C、δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O、δ^{34}S 5 种同位素比值, 26 种元素含量, 并利用超高效液相色谱四极杆飞行时间-串联质谱仪进行了非靶向代谢组学分析, 通过 PLS-DA 筛选出 4 种同位素、13 种元素(包括 12 种矿质元素和 1 种生物元素)、143 种非靶向代谢物为关键变量, 分别运用 KNN、SVM、RF 3 种机器学习算法构建产地溯源模型, 仅利用同位素比值和元素含量数据, KNN、SVM、RF 3 种模型的准确度分别为 85%、96%、98%, 加入代谢组学数据, 3 种模型的准确度分别提高为 98%、100%、100%。马礼进等[60]以新疆 15 个县市主产区的甜瓜为研究对象, 测定了 δ^{13}C、

δ^{15}N、δ^{2}H、δ^{18}O 4 种同位素比值和 11 种矿物元素含量，并对样品进行了核磁共振氢谱分析，运用 OPLS-DA 法建立产地溯源模型，仅利用稳定同位素及多元素和仅利用核磁共振波谱建立的模型溯源准确率分别为 85.8%和 72.8%，而将同位素、多元素、核磁波谱 3 维数据结合建立的模型判别准确率达 95.8%，能够实现县市级小尺度地理空间的新疆甜瓜溯源。将稳定同位素与元素、营养成分、代谢组学、核磁波谱等多种分析相结合，能够从元素、分子及代谢物等多维度全面表征农产品信息。这种多技术融合策略通过指标互补，显著提升了模型的稳健性、抗干扰能力及小尺度地理空间的判别精度，即使面对年份变化等干扰因素仍能保持高准确率，为复杂体系下的精准溯源提供了更可靠的技术路径。

5 结束语

目前，已有多种植物源性农产品通过稳定同位素分析与多元素分析、有机成分分析等一种或两种方法的结合实现了一定范围的产地溯源，然而，在研究中还存在一些问题：(1)选择的同位素种类以轻元素居多，对于重元素研究较少。轻元素 C、N、H、O、S 属于生命元素，与生物地球化学循环密切相关，能快速响应气候变化和农业管理措施，但也正是由于其容易受到气候环境、种植方式的影响，轻元素同位素溯源模型稳定性不强。而 Pb、Sr 等重元素与地质背景直接相关，从土壤到植物的传递过程中无显著分馏，对气候变化、农业管理措施变化不敏感，因此重元素同位素溯源模型长期稳定性较强。但重元素在植物体内含量较低，测试难度较大，且所需的仪器较轻元素同位素测试仪器更为昂贵，普及率不高。(2)稳定同位素分析与其他方法结合使得用于模型构建的指标更多，然而对于指标的选择较为盲目。研究对各个产地的气候、地质背景、种植模式等资料掌握往往不够全面，对同位素分馏、元素吸收、有机成分积累的规律研究不够深入，难以快速选择区分度强的代表性指标，有时指标过于庞杂，导致构建的产地溯源模型较为复杂，没有在方法的有效性和实用性中找到平衡。(3)研究对于地理间隔较大的产地溯源准确度较高，对于地理间隔较近的产地，由于气候、土壤环境等较为相近，容易产生误判。(4)研究区域的广度和密度不足。大部分研究局限于少数几个地区，不能覆盖大范围的主产区；且有些研究样本数量过少，有可能导致代表性不足，溯源地域面积和所需样品数量之间的比例关系尚未有统一的标准，这也导致不同的研究数据兼容性差，难以实现有效的共享和综合利用。

针对以上问题，后续研究可从以下几个方面考虑：(1)加强对重元素同位素的研究，将重元素与轻元素同位素分析相结合，构建判别精准而又长期稳定的溯源模型。(2)加强研究区域气候环境、地质条件、栽培方式等资料的收集与分析，深入研究各方面环境因素和人为因素对同位素分馏、元素迁移及有机成分积累的影响规律，提高溯源方法与测试指标选择的针对性。如果预先选择了较多的指标进行模型构建，可通过化学计量学方法筛选关键变量，在对溯源准确度无较大影响的基础上，对模型进行合理简化，减少变量，建立兼具准确性与经济性的溯源方法。(3)对于产地的划分不局限于行政区域划分，尝试通过自然地理单元进行划分，同一自然地理单元具有相似的地质条件和气候条件，产出的农产品品质往往也相似。对于既有大地理尺度又有小地理尺度的研究可以采取分级溯源方法，如先采用同位素结合多元素分析对大地理尺度的产地进行溯源，再结合有机成分分析、代谢组学分析、核磁分析或光谱分析等方法对小地理尺度进行更加精准的溯源。(4)加强研究的顶层设计，开展大地理尺度的系统性研究，评估采样密度对溯源准确度的影响，制定相应的标准规范，增强不同研究间数据的可比性，在此基础上建立溯源数据库，促进数据的共享与利用。

参考文献

[1] 彭凯秀, 刘欢, 刘鸽, 等. 稳定同位素技术在动植物源食品溯源中的应用研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 338−345.
PENG KX, LIU H, LIU G, *et al*. Application and research progress of stable isotope technology in animal and plant food traceability [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(8): 338−345.

[2] 杨静洁, 郭波莉. 稳定同位素在植物源性农产品产地溯源研究进展[J]. 核农学报, 2020, 34(增刊): 110–119.
YANG JJ, GUO BL. Recent advanced in the application of stable isotope in the tracing the geographical origin of plant-derived [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(S): 110–119.

[3] 唐甜甜, 解新方, 任雪, 等. 稳定同位素技术在农产品产地溯源中的应用[J]. 食品工业科技, 2020, 41(8): 360–367.
TANG TT, XIE XF, REN X, *et al*. Application of stable isotope technology in tracing the geographical origin of agricultural products [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(8): 360–367.

[4] 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.
LIU WW, CHEN Y, YANG H, *et al*. Recent advances in the application of stable isotope and mineral element analysis in tracing the geographical origin of cereal grains [J]. Food Science, 2019, 40(13): 340–348.

[5] 李光德, 秦凤琴, 诸葛玉平, 等. 应用稳定同位素分析北京地区有机蔬菜和土壤氮素特征[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1602–1608.
LI GD, QIN FQ, ZHUGE YP, *et al*. Identification of nitrogen isotope for organic vegetables and soils in Beijing, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(8): 1602–1608.

[6] 庞荣丽, 王书言, 王瑞萍, 等. 同位素技术在水果及制品产地溯源中的

应用研究进展[J]. 果树学报, 2018, 35(6): 747–759.
PANG RL, WANG SY, WANG RP, *et al*. Advancement of applied studies of isotope technique in fruits and products geographical origin traceability [J]. Journal of Fruit Science, 2018, 35(6): 747–759.

[7] 王兵, 李心清, 杨放. 元素-锶同位素技术在农产品原产地溯源中的应用[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 391–396.
WANG B, LI XQ YANG F. Application of multi-element and strontium isotopes to trace the geographical origin of agricultural products-a review [J]. Earth and Environment, 2012, 40(3): 391–396.

[8] CHEN L, BONTEMPO L. Application of isotope ratio mass spectrometry (IRMS) in the geographical determination of selected herbs: A review [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2025, 183: 118107.

[9] 李梦怡, 陈坡, 王宏伟. 基于碳、氮稳定同位素特征的国产绿茶产地溯源研究, 2024, 15(24): 132–138.
LI MY, CHEN P, WANG HW. Study on the origin tracing of Chinese green tea based on the carbon and nitrogen stable isotope characteristics [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(24): 132–138.

[10] ZHANG T, LI S, WANG Y, *et al*. Research progress in the application of stable isotope and mineral element analysis in tracing the geographical origin of Chinese medicinal materials [J]. Food Science and Technology, 2022, 42: e08222.

[11] WANG Z, ERASMUS S, RUTH S. Preliminary study on tracing the origin and exploring the relations between growing conditions and isotopic and elemental fingerprints of organic and conventional *Cavendish bananas* (*Musa* spp.) [J]. Foods, 2021, 10: 1021.

[12] 陈坡, 曹进, 李梦怡. 食品产地溯源技术及结合化学计量学应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(22): 116–125.
CHEN P, CAO J, LI MY. Progress in traceability technology of food origin and its application in combination with chemometrics [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(22): 116–125.

[13] 开建荣, 张瑶, 吕毅, 等. 不同生育期和茬次枸杞同位素与元素特征及对溯源的影响[J]. 核农学报, 2024, 38(9): 1724–1733.
KAI JR, ZHANG Y, LV Y, *et al*. Study on the isotopic and elemental variances of wolfberry with different maturities and plucking times [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2024, 38(9): 1724–1733.

[14] LI C, KANG X, NIE J, *et al*. Recent advances in Chinese food authentication and origin verification using isotope ratio mass spectrometry [J].Food Chemistry, 2023, 398: 133896.

[15] LIU Z, WEI Y, HAO Y, *et al*. Multi-stable isotope and multi-element origin traceability of rice from the main producing regions in Asia: A long-term investigation during 2017–2020 [J]. Food Chemistry, 2023, 412: 135417.

[16] KONGSRI S, SRICHAROEN P, LIMCHOOWONG N, *et al*. Tracing the geographical origin of Thai Hom Mali rice in three contiguous provinces of Thailand using stable isotopic and elemental markers combined with multivariate analysis [J]. Foods, 2021, 10: 2349.

[17] ZHOU X, XIONG B, MA X, *et al*. Towards verifying the imported soybeans of China using stable isotope and elemental analysis coupled with chemometrics [J]. Foods, 2023, 12: 4227.

[18] 胡玲, 周建立, 张益, 等. 基于稳定同位素比率和矿质元素含量分析的进口大豆产地溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6000–6005.
HU L, ZHOU JL, ZHANG Y, *et al*. Origin traceability of imported soybeans (Glycine max) using stable isotope ratio and elemental analyses [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(17): 6000–6005.

[19] 张欣昕, 张福金, 刘广华, 等. 基于矿质元素和稳定同位素的马铃薯产地溯源技术[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 296–302.
ZHANG XX, ZHANG FJ, LIU GH, *et al*. Tracing the geographical origin of potato based on mineral elements and stable isotopes [J]. Food Science, 2020, 41(18): 296–302.

[20] ZENG G, HAO X, WANG H, *et al*. Effects of geographical origin, vintage, and soil on stable isotopes and mineral elements in Ecolly grape berries for traceability [J]. Food Chemistry, 2024, 435: 137646.

[21] WANG S, CHEN P, LIU Y, *et al*. Geographical origin traceability of sweet cherry (*Prunus avium* (L.) Moench) in China using stable isotope and multi-element analysis with multivariate modeling [J]. Food Chemistry: X, 2024, 23: 101477.

[22] WANG C, HE W, ZHAO D, *et al*. Modeling of stable isotope and multi-element compositions of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) for origin traceability of protected geographical indication (PGI) products in Xinjiang, China [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 92: 103577.

[23] 朱子文, 沈琦, 何伟忠, 等. 基于瓜籽稳定同位素与多元素分析的甜瓜产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(15): 199–208.
ZHU ZW, SHEN Q, HE WZ, *et al*. Origin traceability study of *Cucumis melo* L. based on stable isotope and multi-element analysis of seed [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(15): 199–208.

[24] 康露, 王贤, 赵多勇, 等. 新疆甜瓜锶同位素、矿质元素特征及产地溯源[J]. 食品与生物技术学报, 2021, 40(11): 70–76.
KANG L, WANG X, ZHAO DY, *et al*. Geographical origin trace of muskmelon in Xinjiang based on strontium isotope and mineral element characteristics [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2021, 40(11): 70–76.

[25] 张雁鸣, 刘志, 范盈盈, 等. 西瓜稳定同位素与多元素特征分析及其产地溯源技术研究[J]. 核农学报, 2020, 34(增刊): 61–68.
ZHANG YM, LIU Z, FAN YY, *et al*. Study on the stable isotope and multi-element analysis of watermelon and its origin traceability [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(S): 61–68.

[26] 习佳林, 郭阳, 李安, 等. 基于多元素和稳定同位素技术的桃产地溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 15(9): 62–68.
XI JL, GUO Y, LI AN, *et al*. Traceability of the origin of *Prunus persica* based on multi-element and stable isotope techniques [J]. Journal of Food

Safety and Quality, 2024, 15(9): 62–68.

[27] 李启航. 基于锶同位素和矿物元素的蓝莓产地溯源分析[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
LI QH. Traceability analysis of blueberry origin based on strontium isotopes and mineral elements [D]. Guiyang: Guizhou University, 2021.

[28] ZHOU X, WU H, PAN J, *et al*. Geographical traceability of south-east Asian durian: A chemometric study using stable isotopes and elemental compositions [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 101: 103940.

[29] AGUZZONI A, BASSI M, PIGNOTTI E, *et al*. Multi-chemical analysis combined with chemometrics to characterize PDO and PGI Italian apples [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101: 5106–5115.

[30] 付海燕, 海城英, 陈亨业, 等. 稳定同位素和元素指纹分析在白术产地溯源中的应用[J]. 核农学报, 2020, 34(增刊): 69–78.
FU HY, HAI CY, CHEN HY, *et al*. Study on the isotopic and elemental variances of wolfberry with different maturities and plucking times [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(Supplement): 69–78.

[31] ZHANG Y, JIANG K, CHEN S, *et al*. Quality control of *Ganoderma lucidum* by using C, H, O, and N stable isotopes and C and N contents for geographical traceability [J]. Frontiers in Plant Science, 2023, 14: 1234729.

[32] NIE J, YANG J, LIU C, *et al*. Stable isotope and elemental profiles determine geographical origin of saffron from China and Iran [J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134733.

[33] 魏静娜, 李安, 张强, 等. 基于稳定同位素与矿物元素指纹特征的金银花产地溯源研究[J]. 农产品质量与安全, 2023, 1: 73–80.
WEI JN, LI AN, ZHANG Q, *et al*. Traceability of the origin of *Lonicera japonica* Thunb. based on multi-element and stable isotope techniques [J]. Quality and Safety of Agricultural Products, 2023, 1: 73–80.

[34] BAI R, XIONG F, LUO Z, *et al*. Combining stable C, N, O, H isotope and multi-element with chemometrics for identifying the geographical origins of *Codonopsis pilosula* [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 123: 105560.

[35] LI S, WANG H, JIN L, *et al*. Validation and analysis of the geographical origin of *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels using multi-element and stable isotopes [J]. PeerJ, 2021, 9: e11928.

[36] 杨燕, 刘峰, 李晓波. 基于稳定同位素比率及微量元素含量差异的当归产地溯源分析[J]. 中药材, 2020, 43(11): 2650–2656.
YANG Y, LIU F, LI XB. Origin traceability analysis of *Angelicae sinensis* Radix based on stable isotope ratio and trace element content difference [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2020, 43(11): 2650–2656.

[37] TIAN L, GUO Y, ZHANG A, *et al*. Simultaneously verifying the original region of green and roasted coffee beans by stable isotopes and elements combined with random forest [J]. Journal of Food Quality, 2022, 1: 1308645.

[38] SIM J, MCGOVERIN C, OEY I, *et al*. Stable isotope and trace element analyses with non-linear machine-learning data analysis improved coffee origin classification and marker selection [J]. PeerJ, 2021, 9: e11928.

[39] CUI L, CHEN H, YUAN Y, *et al*. Tracing the geographical origin of tobacco at two spatial scales by stable isotope and element analyses with chemometrics [J]. Food Chemistry: X, 2023, 18: 100716.

[40] HONG L, WANG W, SU Y, *et al*. Identifying the geographical origin of tobacco leaf by strontium and lead isotopic with mineral elemental fingerprint [J]. International Journal of Chemical Engineering, 2022, 1: 5949770.

[41] LIU W, CHEN Y, LIAO R, *et al*. Authentication of the geographical origin of Guizhou green tea using stable isotope and mineral element signatures combined with chemometric analysis [J]. Food Control, 2021, 125: 107954.

[42] HE Y, SUN Q, ZHANG X, *et al*. Authentication of the geographical origin of Maca (*Lepidium meyenii Walp*.) at different regional scales using the stable isotope ratio and mineral elemental fingerprints [J]. Food Chemistry, 2020, 311: 126058.

[43] MONTI C, CAVANNA D, RODUSHKIN I, *et al*. Determining the geographical origin of durum wheat samples by combining strontium isotope ratio and multielemental analyses [J]. Cereal Chemistry, 2023, 100: 522–531.

[44] LI B, WANG C, LIU Z, *et al*. Geographical origin traceability of muskmelon from Xinjiang province using stable isotopes and multi-elements with chemometrics [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 106: 104320.

[45] MUÑOZ-REDONDO JM, SUN Q, ZHANG X, *et al*. Multi-element and stable isotopes characterization of commercial avocado fruit (*Persea americana* Mill) with origin authentication purposes [J]. Food Control, 2022, 137: 108975.

[46] 王游游, 康利平, 吕朝耕, 等. 基于稳定同位素和矿质元素的决明子产地特征与溯源判别研究[J]. 核农学报, 2020, 34(增刊): 28–36.
WANG YY, KANG LP, LYU CG, *et al*. Origin characteristics and traceability discrimination of *Cassiae* Semen based on stable isotope and mineral element [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(Supplement): 28–36.

[47] WANG Y, KANG L, ZHAO Y, *et al*. Stable isotope and multi-element profiling of *Cassiae* Semen tea combined with chemometrics for geographical discrimination [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 107: 104359.

[48] BAI X, CHEN H, LONG W, *et al*. Accurate traceability of stable C, H, O, N isotope ratios and multi-element analysis combined with chemometrics for chrysanthemi Flos 'Hangbaiju' from different origins [J]. Chemosensors, 2022, 10: 529.

[49] 马海珍. 锌、铁、铜及其复合胁迫对小麦种子萌发及幼苗生理生化特性的影响[D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.
MA HZ. Effects of Zn, Fe and Cu combination stresses on seed

germination, physiological and biochemical characteristics in wheat seedlings [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2014.

[50] 徐佳, 张照宇, 张泽修, 等. 多维指标和生态因子关联分析揭示不同产区三七药材质量的关键驱动因子[J]. 药学学报, 2025, 60(7): 2352−2366.
XU J, ZHANG ZY, ZHANG ZX, *et al*. Correlation analysis of multi-dimensional indicators and ecological factors reveals the key driving factors for the quality of *Panax notoginseng* in different origins [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2025, 60(7): 2352–2366.

[51] 安江红, 王力伟, 斯钦巴特尔, 等. 水分胁迫下燕麦萌发期转录组分析[J]. 西北农业学报, 2025, 34(6): 991–999.
AN JH, WANG LW, SIQIN B, *et al*. Correlation analysis of multi-dimensional indicators and ecological factors reveals the key driving factors for the quality of *Panax notoginseng* in different origins [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2025, 34(6): 991–999.

[52] 李金辉, 胡静, 金红喜, 等. 环境因子对不同种源黑果枸杞花青素积累的影响[J]. 干旱区研究, 2025. DOI:10.13866/j.azr.2025.08.15.
LI JH, HU J, JIN HX, *et al*. Effects of environmental factors on anthocyanin accumulation in *Lycium ruthenicum* Murr. from various provenances [J]. Arid Zone Research, 2025. DOI: 10.13866/j.azr.2025.08.15

[53] 张华威. 基于脂肪酸组成与稳定同位素比值的海带溯源技术研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2023.
ZHANG HW. Tracing technology of *Laminaria japonica* based on fatty acid composition and stable isotope ratio [D]. Yantai: Yantai University, 2023.

[54] ZHANG H, NIE J, TONG Z, *et al*. Determining the geographical origin of Fuji apple from China by multivariate analysis based on soluble sugars, organic acids, and stable isotopes [J]. Journal of Food Quality, 2022, 1: 5415257.

[55] LIU Z, GAO X, YANG J, *et al*. Quality evaluation and origin traceability of the imported and domestic saffron spice (*Crocus sativus* L.) products in China market using chemical composition and stable isotope analysis [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 118: 105202.

[56] LIANG K, ZHU H, ZHAO S, *et al*. Determining the geographical origin of flaxseed based on stable isotopes, fatty acids and antioxidant capacity [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102: 673–679.

[57] 姜浩琛. 基于稳定同位素比值和矿物元素含量的地标萝卜产地溯源技术研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2022.
JIANG HC. Tracking technology on radish locality based on stable isotope ratio and mineral element content [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2022.

[58] JU Y, LIU H, NIU S, *et al*. Optimizing geographical traceability models of Chinese *Lycium barbarum*: Investigating effects of region, cultivar, and harvest year on nutrients, bioactives, elements and stable isotope composition [J]. Food Chemistry, 2025, 467: 142286.

[59] YU D, GUO S, ZHANG X, *et al*. Combining stable isotope, multielement and untargeted metabolomics with chemometrics to discriminate the geographical origins of ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) [J]. Food Chemistry, 2023, 426: 136577.

[60] 马礼进, 沈琦, 何伟忠, 等. 基于多源多维数据融合分析的新疆甜瓜产地溯源研究[J]. 核农学报, 2024, 38(12): 2355–2365.
MA LJ, SHEN Q, HE WZ, *et al*. Origin traceability of muskmelon in Xinjiang based on fusion analysis of multi-source and multi-dimensional data [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2024, 38(12): 2355–2365.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)