邹启鑫, 李新宇, 陈泽历, 等. 基于矿质元素与稳定同位素联用的云南晒青茶产地溯源 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(17): 386−394. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080105
ZOU Qixin, LI Xinyu, CHEN Zeli, et al. Geographical Traceability of Yunnan Sun-dried Green Tea Based on the Combination of Mineral Elements and Stable Isotopes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(17): 386−394. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080105

· 分析检测 ·

基于矿质元素与稳定同位素联用的云南晒青茶产地溯源

邹启鑫[1,2], 李新宇[1], 陈泽历[1], 李　倩[1], 尹本林[1], 王雪峰[2], 刘兴勇[1,*], 邵金良[1,*]
（1.云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 云南昆明 650205;
2.云南农业大学食品科学技术学院, 云南昆明 650201）

摘　要: 为研究云南大叶种晒青茶与产地环境的稳定同位素和矿质元素相关性，采用元素分析同位素质谱联用仪（Elemental Analysis-Isotope Ratio Mass Spectrometry，EA-IRMS）和电感耦合等离子体质谱仪（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry，ICP-MS）对云南省宁洱县、梁河县、思茅区、景洪市四个产地 80 个茶叶样品的 24 种微量元素、14 种稀土元素和 5 种稳定同位素进行了分析测定。结合单因素方差分析（analysis of variance，ANOVA）、主成分分析（principle components analysis，PCA）、正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）、线性判别分析（linear discriminant analysis，LDA）等多元统计分析方法探讨不同产地大叶种晒青茶判别的可行性。结果表明，梁河县的茶叶矿质元素总量显著高于其他三地（P<0.05）。PCA 提取的 7 个主成分方差总贡献率为 80.831%，基于 OPLS-DA 建立的判别模型，能够对 4 个县（市/区）茶叶的产地进行较好的区分，同时筛选出变量重要性投影（variable importance for the projection，VIP）值大于 1 的 15 个特征差异指标（δ^2H、δ^{18}O、Rb、Al、Tl、Cs、δ^{34}S、Mn、Cu、Cd、Ga、Ba、Fe、As、Sr）并用于 Fisher 线性判别分析，构建的判别模型判别正确率为 100.0%，交叉验证率为 92.5%，基本实现了云南大叶种晒青茶的产地判别。本研究结果可通过矿质元素和稳定同位素对云南大叶种晒青茶产地溯源，为地理尺度更小的云南茶叶产地判别和地理标志产品保护提供研究思路。

关键词: 大叶种晒青茶, 矿质元素, 稳定同位素, 主成分分析, 判别分析, 产地溯源
中图分类号: S571.1　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)17−0386−09
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080105
本文网刊:

Geographical Traceability of Yunnan Sun-dried Green Tea Based on the Combination of Mineral Elements and Stable Isotopes

ZOU Qixin[1,2], LI Xinyu[1], CHEN Zeli[1], LI Qian[1], YIN Benlin[1], WANG Xuefeng[2], LIU Xingyong[1,*], SHAO Jinliang[1,*]
（1.Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650205, China;
2.Faculty of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China）

Abstract: To investigate the correlation between growing environment and stable isotopes and mineral elements in 80 Yunnan large-leaf sun-dried green tea samples (from 4 production areas: Ning'er County, Lianghe County, Simao District and Jinghong City, Yunnan Province), 24 trace elements, 14 rare earth elements and 5 stable isotopes were analyzed and determined by using Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA-IRMS) and Inductively Coupled Plasma

收稿日期: 2025−08−11
基金项目: 建设面向南亚东南亚科技创新中心专项（202403API40028）。
作者简介: 邹启鑫（2002−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 3094210866@qq.com。
*** 通信作者:** 刘兴勇（1985−）, 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: lxy@yaas.org.cn。
邵金良（1979−）, 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全与品质评价, E-mail: sjl@yaas.org.cn。

Mass Spectrometry (ICP-MS). To explore the feasibility of discriminating large-leaf sun-dried green tea from different geographical origins, multiple multivariate statistical methods were employed, including analysis of variance (ANOVA), principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and linear discriminant analysis (LDA). Tea from Lianghe County recorded a significantly higher total mineral element content compared to the other three regions (P<0.05). PCA extracted seven principal components with a total cumulative variance contribution rate of 80.831%. An OPLS-DA model provided effective differentiation of samples from the 4 different regions, from which 15 key variables with variable importance in projection (VIP) scores >1 were screened (δ^2H, δ^{18}O, Rb, Al, Tl, Cs, δ^{34}S, Mn, Cu, Cd, Ga, Ba, Fe, As, Sr). Subsequently, these markers were subjected to Fisher's LDA. This model achieved 100.0% correct discrimination and a 92.5% cross-validation rate, demonstrating its robust capability for origin traceability of Yunnan large-leaf sun-dried green tea. This study demonstrated the feasibility of tracing the geographical origin of Yunnan large-leaf sun-dried green tea through mineral element and stable isotope analysis. The findings provided a research foundation for origin discrimination at a more accurate geographical scale and for the protection of geographical indication products in Yunnan.

Key words: large-leaved sun-dried tea; mineral elements; stable isotope; principal component analysis; discriminant analysis; geographical origin traceability

茶原产于中国，如今已成为消费量仅次于水的全球性饮料[1]。云南凭借其独特的自然生态条件，已成为我国主要茶叶产区之一。云南大叶种晒青茶富含茶多酚、生物碱、茶色素及黄酮醇等多种生物活性成分[2]，具有抗炎[3]、抗氧化[4]、降血糖[5]、降血脂[6]及预防心血管疾病[7]等生理功效。该地区立体复杂的气候特征，包括温差、光照、水分和微域环境，是形成茶叶醇厚滋味、馥郁香气以及内含物质丰富且区域风味差异显著的关键自然因素[8]。云南大叶种茶叶的品质与风味与其生长的地域环境密切相关，茶树通过根系吸收土壤中的矿质元素并积累于叶片中，形成具有产地特异性的“元素指纹”，从而直接关联茶叶的地理来源及其核心价值。然而，当前市场上存在将非核心产区茶叶冒充地理标志产品的现象，部分经营者将劣质或异地茶叶伪装成云南普洱茶等知名品类销售，严重损害了云南大叶种茶的品牌信誉，也侵害了消费者与正规企业的合法权益。因此，开展针对云南大叶种茶的矿质元素产地溯源研究具有重要现实意义。通过精准识别不同产地茶叶中矿质元素的差异，构建稳定、可靠的产地判别模型，不仅有助于保护普洱茶等地理标志产品的特色，也对规范市场秩序、促进产业健康发展具有重要意义。

近年来，基于矿质元素与稳定同位素特征的产地溯源技术已成为保护地理标志农产品的重要手段[9−13]。矿质元素作为土壤-植物系统的天然标识物，其在茶叶中的积累模式可反映种植区的地球化学背景[13]，在茶叶生长和加工过程中具有较好的稳定性，并能提供多维度的元素组成信息[14]。稳定同位素作为“环境指纹”，与区域土壤、大气降水及水源等环境因素密切相关，且受人为干扰较小，有助于提升判别模型的准确性与稳定性[15]。矿质元素主要反映地质背景，同位素则更敏感于气候条件；二者结合可构建互补型溯源体系[16]。例如，邓诗意等[17]通过测定板栗的稳定同位素与矿物元素构建产地判别模型，对 10 个产地的板栗样本实现了 OPLS-DA 模型交叉验证判别率 100%。类似方法在蜂蜜[18]、陈皮[19]等初加工或未加工的地理标志农产品溯源中也取得了较高准确率。

晒青茶作为普洱茶的关键原料，其产地来源直接影响普洱茶的品质与市场价值。目前相关研究多基于挥发性风味物质[20]或香气成分分析[21]进行鉴别，然而茶叶的干燥工艺[22]、发酵条件[23]等因素会影响香气组成，因而存在一定局限性。相比之下，将矿质元素与稳定同位素相结合用于云南晒青茶产地溯源的研究仍较为缺乏。

梁河大叶种茶以清冽花香，彰显边缘产区的独特风采；思茅大叶种茶以醇和饱满，成就现代普洱的品质典范；宁洱大叶种茶以苦底回甘，承载古府茶韵的深厚底蕴；景洪大叶种茶以浓强霸气，奠定越陈越香的核心基石。为此，本研究基于地理-矿质元素对应原则，自北向南采集云南省这 4 个产区（梁河、思茅、宁洱、景洪）的大叶种晒青茶样品 80 份，测定其矿质元素含量与稳定同位素组成，共获取 43 项指标数据，结合主成分分析与判别分析等化学计量学方法筛选特征指标，构建产地判别模型。本研究不仅能为产地溯源提供科学依据，而且可对晒青茶的元素指纹图谱提供基础数据。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

茶叶样品　于 2022 年 4~7 月采集于云南省普洱市宁洱哈尼族彝族自治县（以下简称宁洱县）、云南省德宏傣族景颇族自治州梁河县（以下简称梁河县）、云南省普洱市思茅区（以下简称思茅区）、云南省西双版纳傣族自治州景洪市（以下简称景洪市）的大叶种茶鲜叶（一芽三叶或一芽四叶），每个产地 20 份，共计 80 份样品。新鲜茶叶统一经蒸汽杀青后，于自然光照下晒干备用。采样地点见表 1。Li、Be、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Pb、Sr、Tl、Ba、Y、Cs、Cd 的多元素标准溶液

表 1 样品采集地相关信息

Table 1 Related information of sample collection place

地区	经度	纬度
云南省普洱市宁洱哈尼族彝族自治县(以下简称宁洱县)	100°42′ E-101°37′ E	22°41′ N-23°36′ N
云南省德宏傣族景颇族自治州梁河县(以下简称梁河县)	98°06′ E-98°34′ E	24°31′ N-24°58′ N
云南省普洱市思茅区(以下简称思茅区)	100°58′ E-101°50′ E	22°27′ N-23°06′ N
云南省西双版纳傣族自治州傣族自治州景洪市(以下简称景洪市)	100°25′ E-101°31′ E	21°27′ N-22°36′ N

(100 μg·mL^{-1})(批号 GNM-M324760-2013), La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的多元素标准溶液(100 μg·mL^{-1})(批号 GNM-M160181-2013), 单元素标准溶液 Se(批号 GNM-SCS-011-2013)、Rb(批号 GNM-SRB-002-2013)、Mo(批号 GNM-SMO-002-2013)(均为 1000 μg·mL^{-1}) 均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

ICPMS/MS 8900 型电感耦合等离子体质谱仪 美国 Agilent 公司; Isotope cube 元素分析仪、Biovision 气体同位素质谱仪、PYRO-cube 元素分析仪 德国 Elementar 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 先将少量干燥样品磨碎, 过 100 目筛后置于烘箱中干燥, 冷却至室温后置于干燥器内保存, 待测。进行多元素检测前, 需将样品和标准物质一起在检测环境下平衡 72 h。

1.2.2 矿质元素测定 参照 LIU 等[24] 的方法并稍作修改。采用 ICP-MS 对待测液进行多元素含量的测定。精密称取样品 0.1 g, 置于密封高压消解管中。用几滴超纯水湿润后, 加 5 mL 硝酸, 浸泡 0.5 h 后, 加入 2 mL 过氧化氢, 待样品被酸液充分浸润后, 盖紧罐盖, 并将消解罐安装好, 放入电热恒温鼓风干燥箱中, 于 170 ℃ 下平衡 24 h 进行密闭消解。样品消解完成之后, 取出消解罐置于通风橱中降至室温。取出内罐, 用 2% 硝酸溶液将消解液转移至 50 mL 刻度容量瓶中定容, 摇匀, 静置, 溶液澄清后待测。

ICP-MS 条件: 高频等离子体发射功率 1550 W; 载气为高纯氩气; 同心雾化器; 载气流速 0.85 L·min^{-1}; 气补偿气流量 0.15 L·min^{-1}; 采样深度 9.5 mm; 蠕动泵 0.3 r·min^{-1}。

1.2.3 稳定同位素测定 参照 CHEN 等[25] 的方法并稍作修改。

δ^{13}C、δ^{15}N 和 δ^{34}S 测定: 称取 10.0 mg 样品用锡箔杯包好后放置于 Isotope cube 元素分析仪样品盘中, 样品中的碳元素、氮元素和硫元素转化为纯净的 CO_2、N_2 和 SO_2 气体后, 进入 Biovision 气体同位素质谱仪检测。元素分析具体条件: 燃烧管主要填料为 WO_3, 1150 ℃, 还原管填料为 Cu, 850 ℃, 高纯氦气(99.999%)作为载气。同位素质谱的主要条件: CO_2 阱电流 100 μA, N_2 阱电流 400 μA, SO_2 阱电流 600 μA。采用 CentrION 对 CO_2 气体进行稀释, 实现三种气体的同时测定。

δ^2H 和 δ^{18}O 测定: 称取 0.5 mg 样品放入 PYRO-cube 元素分析仪样品盘中, 样品中的氢元素和氧元素转化为纯净的 H_2 和 CO 气体后, 进入 Isoprime 100 气体同位素质谱仪进行检测。元素分析主要条件: 裂解管主要填料为碳玻璃, 1450 ℃, 高纯氦气(99.999%)作为载气。同位素质谱的主要条件: CO 阱电流 200 μA, H_2 阱电流 400 μA。采用稀释器对 CO 气体进行稀释, 实现两种气体的同时测定。

所述 δ^{13}C、δ^{15}N、δ^2H、δ^{18}O 和 δ^{34}S 稳定同位素比值计算公式为:

$$\delta E(‰) = (R_{样品}/R_{标准} - 1) \times 1000$$

式中, E 为目标元素同位素; R 样品为所测样品中重同位素与轻同位素丰度比(^{13}C/^{12}C、^{15}N/^{14}N、^{34}S/^{32}S、^{18}O/^{16}O 和^{2}H/^{1}H); R 标准为标准样品中重同位素与轻同位素丰度比。

1.3 数据处理

采用 SPSS29.0.1.0 对数据进行单因素方差、多重比较(事后比较、LSD 和邓肯、描述和方差齐性检验)和判别分析, 利用 SIMCA14.1.0 进行偏最小二乘判别分析, 用 OriginPro2024b 进行主成分分析和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 矿质元素

2.1.1 微量元素结果分析 不同产地大叶种晒青茶中微量元素含量见表 2。不同产地茶叶中的 24 种微量元素含量在各产地间具有显著差异性(P<0.05)。其中, 梁河县茶叶中微量元素的总含量最高, 景洪市和宁洱县次之, 思茅区最低; 梁河县茶叶中 11 种(Li、Be、Ti 等)微量元素含量显著高于其他 3 个产地, 且 Fe、Ni、Rb、Mo 含量相对较高(P<0.05); 宁洱县的 4 种(Al、Mn、As、Cd)微量元素含量较其他 3 个产地显著提高(P<0.05); Cu、Zn 和 Cs 含量在景洪市较高, 思茅区茶叶中微量元素的含量均较低。不同产地的大叶种晒青茶中微量元素的含量不同, 可能是受到各地区的土壤条件影响[26]。

2.1.2 稀土元素结果分析 不同产地大叶种晒青茶中的稀土元素含量见表 3, 结果表明: 4 个产地茶叶样品的稀土元素含量存在差异。梁河县茶叶中稀土元素的总含量最高, 宁洱县次之, 思茅区和景洪市产地的含量较低, 且梁河县茶叶的 14 种稀土元素含量

表 2　微量元素含量(mg·kg^{-1})

Table 2　Trace element content (mg·kg^{-1})

元素种类	宁洱县	梁河县	思茅区	景洪市
Li	0.082±0.001^{b}	0.169±0.001^{a}	0.040±0.004^{c}	0.064±0.003^{bc}
Be	0.004±0.000^{b}	0.010±0.000^{a}	未检出	0.005±0.000^{b}
Al	1.890±0.101^{a}	1.642±0.128^{b}	0.715±0.141^{c}	0.815±0.019^{c}
Ti	6.495±1.852^{c}	14.151±1.470^{a}	3.950±0.505^{d}	8.625±0.522^{b}
V	0.083±0.001^{ab}	0.111±0.005^{a}	0.072±0.031^{bc}	0.043±0.003^{c}
Cr	0.185±0.007^{c}	0.926±0.064^{a}	0.118±0.001^{c}	0.422±0.074^{b}
Mn	1.410±0.206^{a}	1.098±0.071^{b}	0.495±0.064^{c}	0.710±0.040^{c}
Fe	78.70±8.833^{b}	115.816±6.550^{a}	28.495±1.640^{c}	87.790±3.568^{b}
Co	0.312±0.001^{a}	0.334±0.079^{a}	0.081±0.001^{b}	0.117±0.001^{b}
Ni	4.920±0.207^{b}	107.954±5.924^{a}	4.090±0.138^{b}	7.590±0.728^{b}
Cu	12.495±2.173^{b}	13.093±2.473^{b}	11.985±1.674^{b}	15.570±1.277^{a}
Zn	26.385±2.233^{b}	30.383±3.944^{ab}	32.920±3.496^{a}	35.010±4.146^{a}
Ga	1.680±0.175^{a}	1.392±0.042^{a}	0.730±0.075^{b}	0.720±0.007^{b}
As	0.029±0.008^{a}	0.016±0.009^{b}	0.012±0.002^{bc}	0.005±0.001^{c}
Se	未检出	0.395±0.007^{a}	0.011±0.001^{b}	0.006±0.000^{b}
Rb	53.215±5.906^{c}	154.730±9.513^{a}	58.725±4.540^{c}	120.845±3.292^{b}
Sr	0.024±0.005^{a}	0.019±0.000^{a}	0.009±0.003^{b}	0.009±0.002^{b}
Y	0.300±0.006^{b}	0.470±0.043^{a}	0.029±0.002^{c}	0.079±0.009^{c}
Mo	未检出	122.992±10.281^{a}	35.520±1.049^{b}	未检出
Cd	0.056±0.004^{a}	0.029±0.006^{b}	0.026±0.001^{b}	0.025±0.003^{b}
Cs	0.578±0.009^{c}	1.127±0.074^{b}	0.315±0.024^{c}	1.627±0.030^{a}
Ba	30.605±3.889^{a}	25.803±2.275^{a}	12.565±2.931^{b}	14.840±3.183^{b}
Tl	0.054±0.003^{b}	0.134±0.000^{a}	0.029±0.001^{b}	0.172±0.015^{a}
Pb	0.096±0.003^{b}	0.202±0.002^{a}	0.021±0.002^{c}	0.031±0.008^{c}
总含量	219.63±10.282^{b}	593.009±14.729^{a}	190.953±9.565^{c}	295.12±8.671^{b}

注: 同一行数据后上标有不同小写字母者表示组间差异显著(P<0.05), 表3~表4同。

表 3　稀土元素含量(μg·kg^{-1})

Table 3　Rare earth element content (μg·kg^{-1})

元素种类	宁洱县	梁河县	思茅区	景洪市
La	189.425±8.817^{b}	671.390±15.657^{a}	81.695±5.603^{c}	78.940±5.295^{c}
Ce	332.850±14.490^{b}	710.786±24.382^{a}	148.68±7.037^{c}	151.260±7.399^{c}
Pr	46.455±2.780^{b}	119.864±7.972^{a}	14.970±2.183^{c}	13.710±1.767^{c}
Nd	189.925±9.883^{b}	461.613±20.958^{a}	61.105±1.926^{c}	56.145±4.085^{c}
Sm	48.005±1.456^{b}	93.454±6.762^{a}	10.985±0.803^{c}	1.975±0.004^{c}
Eu	12.520±3.850^{b}	17.958±2.002^{a}	3.140±0.252^{c}	2.160±0.109^{c}
Gd	55.005±6.941^{b}	73.081±3.546^{a}	13.235±2.619^{c}	13.775±2.469^{c}
Tb	8.325±0.709^{b}	14.368±3.504^{a}	1.765±0.795^{c}	0.550±0.006^{c}
Dy	51.850±7.284^{b}	80.934±7.644^{a}	10.880±1.515^{c}	17.095±1.842^{c}
Ho	11.105±1.749^{b}	18.621±3.702^{a}	2.105±0.021^{c}	3.715±0.451^{c}
Er	30.345±2.256^{b}	58.453±2.830^{a}	6.175±0.652^{c}	9.095±2.628^{c}
Tm	4.720±0.595^{b}	10.063±2.806^{a}	0.995±0.107^{c}	1.860±0.002^{c}
Yb	47.920±0.943^{b}	87.221±4.345^{a}	6.960±1.106^{c}	10.635±1.903^{c}
Lu	6.700±0.838^{b}	13.173±4.267^{a}	1.085±0.008^{c}	2.310±0.084^{c}
总含量	1035.150±26.082^{b}	2430.979±47.156^{a}	363.775±12.793^{c}	363.225±16.731^{c}

显著高于其他 3 个产地(P<0.05)。思茅区和景洪市两个产地茶叶样品中的稀土元素含量差异很小, 可能是由于两地在地理位置上相邻, 土壤中的矿质元素组成有一定相似性[27]。

2.2　稳定同位素比值分析

对 4 个产地大叶种晒青茶的稳定同位素比值进行分析, 如表 4 所示: 不同产地的 δ^{13}C 值在−27.01‰~−25.7‰, 思茅区茶叶中 δ^{13}C 值最高, 梁河县最低, 可

表 4　稳定同位素比值(‰)

Table 4　Stable isotope ratio (‰)

同位素种类	宁洱县	梁河县	思茅区	景洪市
δ^{13}C	−26.375±0.663^{b}	−27.010±0.828^{c}	−25.700±0.993^{a}	−26.310±0.442^{b}
δ^{15}N	3.505±0.585^{a}	2.355±0.832^{b}	3.290±0.795^{a}	3.255±0.398^{a}
δ^{2}H	−49.250±3.129^{c}	−45.570±3.437^{b}	−29.925±3.628^{a}	−68.570±3.673^{d}
δ^{18}O	21.870±0.296^{c}	22.910±0.757^{b}	23.450±0.325^{a}	18.355±0.296^{d}
δ^{34}S	7.815±0.118^{a}	4.485±0.811^{b}	7.235±0.286^{a}	7.530±0.310^{a}

能是受到不同气候和环境因子的影响。δ^{15}N 值为 2.355‰~3.505‰，宁洱县、思茅区和景洪市茶叶中的 δ^{15}N 值均显著高于梁河县（P<0.05），原因可能是 δ^{15}N 的组成差异受地理位置的影响。δ^{2}H 值为 −68.57‰~−29.925‰，δ^{18}O 值为 18.355‰~23.45‰，4 个产地茶叶中 δ^{2}H 值和 δ^{18}O 值均具有显著差异（P<0.05），其中，思茅区茶叶中 δ^{2}H 值和 δ^{18}O 值均高于其他 3 地，可能是受该地温和稳定、干湿分明、垂直差异显著气候的影响；δ^{34}S 值为 4.485‰~7.815‰，梁河县茶叶中 δ^{34}S 值显著低于其他产地（P<0.05），含量的差异主要由于不同产地间土壤母质的差异导致[28−29]。

2.3 多元统计分析

2.3.1 相关性分析 主成分分析的前提是假设原始数据变量之间具有较强的线性相关性，因此对测量质量分量之间的相关性进行了分析[30]。将 43 个云南大叶种晒青茶测定指标进行皮尔逊（Person）相关性热图分析，由于数据量较大，故将 P 值设置为 0.001 极显著范围。结果如图 1 所示，大多数稀土元素彼此呈正相关，而稳定同位素与大多数微量元素和部分稀土元素呈负相关，各质量因子间的相关性存在较多的重叠，需要进一步进行主成分分析。

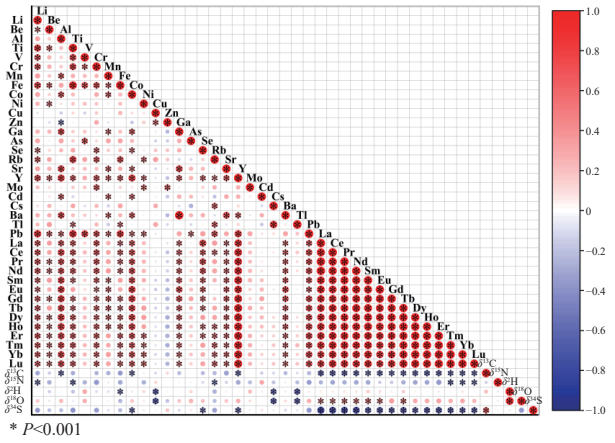


图 1 茶叶内含物质相关性分析热图

Fig.1 Heat map of correlation analysis of substances contained in tea

2.3.2 主成分分析 PCA 是通过对数据进行降维的方法，将多个变量转为少数几个综合变量的多元统计分析方法，作为一种无监督模式的判别方法[31]。为了判别造成不同产地云南大叶种晒青茶存在差异的元素指标，用 PCA 对茶叶样品测定的 43 个指标进行初步分析是否存在差异性。PCA 结果如表 5 所示，根据主成分累积方差贡献率不低于 80% 的原则，提取前 7 个主成分指标，前 7 个主成分方差累计贡献率为 80.831%，代表了 43 个指标大部分信息，反映 4 个产地云南大叶种晒青茶的元素差异。

根据表 5，利用前 2 个主成分做得分散点图（图 2），可以看出 4 个产地的茶叶在图中虽然在一定程度上实现了初步分类，但分离度较差，梁河县和宁

表 5 PCA 结果

Table 5 Results of PCA

元素	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	主成分5	主成分6	主成分7
Li	0.151	0.142	0.108	0.199	0.025	−0.173	−0.010
Be	0.102	0.136	−0.039	0.095	−0.141	0.092	0.136
Al	0.164	−0.162	−0.176	0.114	−0.037	0.092	−0.056
Ti	0.142	0.267	0.060	0.165	−0.015	−0.225	−0.001
V	0.080	0.100	0.241	0.409	−0.064	−0.172	−0.055
Cr	0.135	0.216	0.119	0.049	0.237	−0.040	0.039
Mn	0.105	−0.072	−0.115	0.263	0.141	0.057	−0.183
Fe	0.130	0.259	−0.054	0.258	0.019	−0.142	−0.121
Co	0.153	−0.114	−0.162	0.002	0.162	0.029	−0.138
Ni	0.077	0.11	0.201	−0.014	−0.042	0.444	−0.070
Cu	−0.015	0.225	−0.217	−0.050	0.348	0.097	−0.043
Zn	−0.045	0.164	0.147	0.015	0.505	0.194	0.144
Ga	0.126	−0.170	−0.217	0.197	0.036	−0.001	0.356
As	0.059	−0.087	0.062	0.387	−0.037	−0.104	−0.162
Se	0.114	0.016	0.019	−0.098	0.379	−0.167	0.207
Rb	0.096	0.350	0.067	−0.042	−0.033	0.029	−0.110
Sr	0.121	−0.125	−0.146	0.218	0.050	0.087	0.241
Y	0.218	−0.009	−0.019	0.014	−0.025	0.128	−0.048
Mo	0.060	0.101	0.250	−0.001	0.257	0.386	0.020
Cd	0.046	−0.166	−0.172	0.180	0.119	0.243	−0.340
Cs	0.024	0.292	−0.236	−0.104	−0.182	0.061	0.074
Ba	0.127	−0.145	−0.246	0.192	0.030	−0.004	0.363
Tl	0.034	0.308	−0.223	−0.054	−0.200	−0.040	0.145
Pb	0.172	0.132	0.148	0.217	−0.015	−0.050	−0.071
La	0.203	−0.002	0.036	−0.174	0.132	−0.155	0.110
Ce	0.212	−0.003	0.024	−0.116	0.010	−0.111	0.035
Pr	0.214	−0.024	0.026	−0.132	0.081	−0.110	0.087
Nd	0.215	−0.025	0.024	−0.116	0.078	−0.094	0.081
Sm	0.213	−0.081	0.023	−0.094	0.010	0.045	0.062
Eu	0.204	−0.143	−0.062	−0.079	0.067	−0.041	0.071
Gd	0.212	−0.098	−0.044	0.011	0.018	0.017	−0.049
Tb	0.219	−0.070	0.043	−0.061	−0.013	0.087	−0.058
Dy	0.220	−0.033	−0.031	−0.050	−0.085	0.090	−0.057
Ho	0.221	−0.017	−0.024	−0.062	−0.078	0.078	−0.075
Er	0.219	0.003	0.024	−0.090	−0.105	0.093	−0.065
Tm	0.214	0.029	0.014	−0.103	−0.139	0.087	0.000
Yb	0.212	0.002	0.028	−0.063	−0.152	0.152	−0.078
Lu	0.208	0.023	0.014	−0.094	−0.147	0.150	−0.058
δ^{13}C	−0.113	−0.012	0.161	0.110	−0.105	0.176	0.301
δ^{15}N	−0.074	−0.153	−0.174	−0.032	0.222	−0.100	−0.367
δ^{2}H	0.011	−0.238	0.415	0.016	−0.037	0.027	0.072
δ^{18}O	0.076	−0.271	0.354	−0.025	−0.033	−0.153	0.037
δ^{34}S	−0.134	−0.003	−0.049	0.282	−0.046	0.338	0.189
方差贡献率	43.879	11.257	7.176	6.548	68.860	3.988	3.261
累计贡献率	43.879	55.136	62.312	4.722	73.582	77.570	80.831

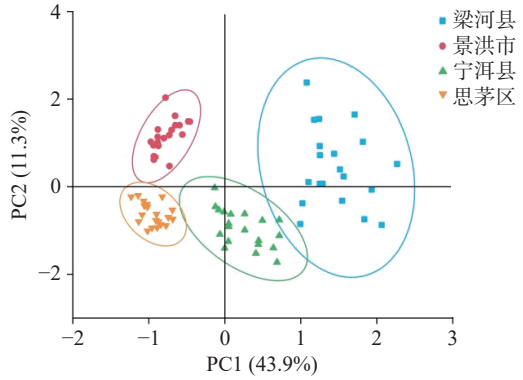


图 2 不同产地茶叶元素成分 PCA 得分图

Fig.2 PCA score chart of tea element components from different origins

洱县产地样品的组内较松散，干扰较多，聚集度低，分类效果不理想，需进一步使用有监督模式的判别模型优化分析。

2.3.3　正交偏最小二乘法分析　为了进一步明确造成云南 4 个产地大叶种晒青茶存在差异的物质，采用 OPLS-DA 进一步处理数据，分别对与因变量相关和正交的预测器变化进行建模。从得分图横坐标的方向可以看出组间的差异，从纵坐标上看出各组内的差异，两组数据在横坐标上距离越远，组间差异越大，在纵坐标上距离越远，组内差距越大[32]。由图 3A 可以看出不同产地样品差异明显，并且所有样本数均在 95% 的置信区间内没有明显异常值，说明试验样本数据都在正常值范围内。VIP 值是 OPLS-DA 模型筛选差异成分的主要指标之一，VIP 值越大代表该物质对于区分组间差异贡献越大，通常将 VIP 值>1 的指标作为判定差异的主要指标[33]。由图 3B 可以看出，VIP 值>1 的指标由大到小依次为 δ^2H、δ^{18}O、Rb、Al、Tl、Cs、δ^{34}S、Mn、Cu、Cd、Ga、Ba、Fe、As、Sr 这 15 个指标可作为导致 4 个产地云南大叶种晒青茶存在差异的主要标志性成分。为了探究 OPLS-DA 模型是否出现过拟合，需要对模型进行 200 次交叉置换检验[34]，结果如图 3C 所示，Q^2 与 Y 轴上的截距小于 0，说明没有出现过拟合，该模型的验证有效。

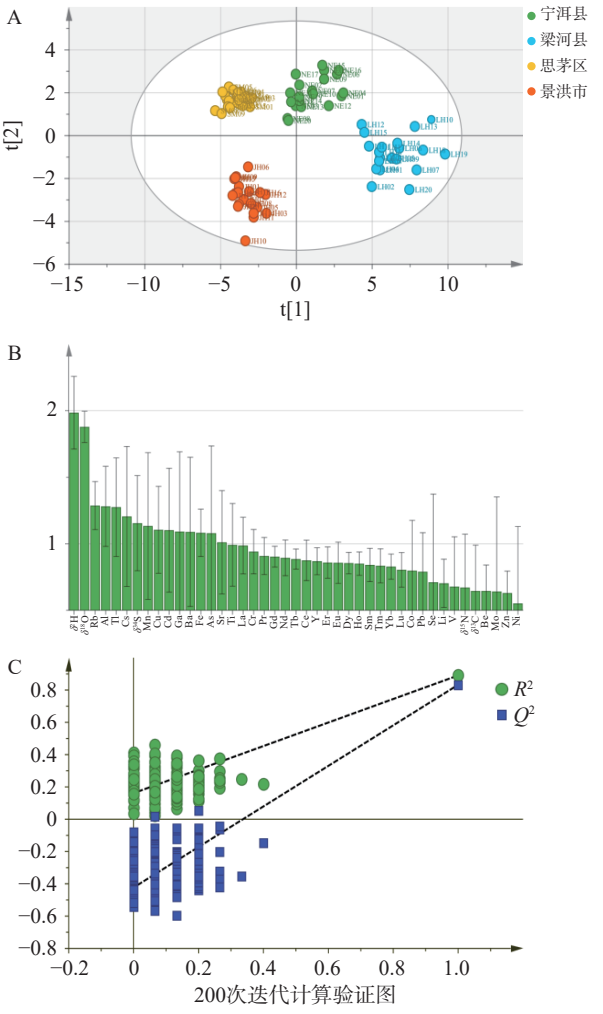


图 3　不同产地茶叶的 OPLS-DA 得分图(A)、VIP 图(B)与模型交叉验证结果(C)

Fig.3　OPLS-DA score (A), VIP plot (B) and model cross-validation results (C) of tea leaves from different origins

2.4　预测判别分析

2.4.1　支持向量机和 k-近邻算法预测　支持向量机(support vector machine, SVM)是一种经典的监督学习分类算法，核心目标是在高维特征空间中找到一条“最优分类超平面”，使超平面到两侧最近样本(即“支持向量”)的距离(间隔)最大化，从而实现对未知样本的精准分类[35]。k-最近邻法(k-nearest neighbors, k-NN)基于“相似的样本会聚集在同一区域”的直观假设——通过计算未知样本与已知样本的“距离相似性”，筛选出最接近的 k 个“邻居”，并以邻居的类别投票结果确定未知样本的类别，在小样本、低维数据或需快速验证的场景中应用广泛[36]。利用 SVM 和 k-NN 对 80 个茶叶样品进行预测分类，结果如表 6 所示，SVM 的分类正确率为 93.75%，k-NN 的分类正确率为 100%，模型预测的准确率均较高。相同模型预测下，Kanrar 等[37] 对来自 8 个地区的茶叶样本中 67 种元素进行分析，利用 OPLS-DA 模型实现了产地正确分类率 100%，SVM 模型的分类正确率分别为 99.4%。本研究中 SVM 模型的判别准确率为 93.75%，相较于上述结果略低，推测可能与部分采样区域地理位置相邻有关。

表 6　K-NN 和 SVM 预测结果

Table 6　K-NN and SVM prediction results

模型		宁洱县	梁河县	思茅区	景洪市	准确度(%)	总体精度(%)
SVM 预测	宁洱县	15	0	5	0	75	93.75
	梁河县	0	20	0	0	100	
	思茅区	0	0	20	0	100	
	景洪市	0	0	0	20	100	
K-NN 预测	宁洱县	20	0	0	0	100	100
	梁河县	0	20	0	0	100	
	思茅区	0	0	20	0	100	
	景洪市	0	0	0	20	100	

2.4.2　LDA 线性判别分析　线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)是一种判别样本所属类别的统计方法，其可利用样本间的相关性建立判别模型而对未知样本分类，还可利用交叉验证把除某一个样本之外的其余样本作为训练集，建立判别函数对该样本进行判别，从而检验判别模型的稳定性[38−39]。为了验证不同模型分析结果的一致性，并验证差异物质的判别效果，根据 OPLS-DA 中 VIP 值>1 的 15 个特征差异成分作为自变量，用 Fisher 函数建立云南大叶种晒青茶的产地判别模型。经分析后得到 3 个组质心函数(表 7)和 3 个判别函数方程，见公式(1)~(3)，其中 Y1~Y3 分别代表第 1~3 典型判别函数，X 代表筛选出的 15 种特征差异物。

$$Y1 = -34.597 - 0.115X_{Al} + 0.132X_{Mn} - 0.013X_{Fe} - 0.118X_{Cu} + 6.379X_{Ga} + 21.366X_{As} + 0.349X_{Sr} + 1.290X_{Cd} - 0.322X_{Ba} + 0.041X_{Tl} + 0.190X_{\delta^2H} + 2.087X_{\delta^{18}O} + 0.078X_{\delta^{34}S} - 0.139X_{Cs}$$

式（1）

$$Y2 = -13.171 + 1.872X_{Al} + 0.576X_{Mn} - 0.019X_{Fe} - 0.090X_{Cu} + 0.892X_{Ga} + 0.210X_{As} + 0.009X_{Rb} - 1.796X_{Sr} - 2.461X_{Cd} - 0.012X_{Ba} + 0.813X_{Tl} - 0.046X_{\delta^2H} + 0.367X_{\delta^{18}O} - 0.288X_{\delta^{34}S} + 0.175X_{Cs}$$

式（2）

$$Y3 = -8.676 + 1.394X_{Al} + 0.858X_{Mn} - 0.012X_{Fe} - 0.040X_{Cu} + 0.076X_{Ga} + 52.717X_{As} - 0.015X_{Rb} - 23.729X_{Sr} + 10.008X_{Cd} + 0.020X_{Ba} - 9.462X_{Tl} - 0.060X_{\delta^2H} + 0.041X_{\delta^{18}O} + 0.619X_{\delta^{34}S} + 0.725X_{Cs}$$

式（3）

特征值分析表明，第一判别函数的方差贡献率为 83.1%，第二判别函数的方差贡献率为 9.1%，第三判别函数的方差贡献率为 7.9%，三个函数累积方差贡献率为 100%。以第一判别函数和第二判别函数为横纵坐标，根据组质心函数（表 7）绘制散点图（图 4）。由图 4 可知，不同产地的大叶种晒青茶分离效果较好，景洪市和思茅区可以完全区分开，宁洱县和梁河县组质心距离较近，出现轻微重叠现象，与 OPLS-DA 结果一致。为验证模型的有效性，利用判别函数对 80 个样品进行判别分类，并结合“留一法”对模型进行回代检验和交叉验证。结果如表 8 所示，模型正确地对 100.0% 个原始已分组茶叶样品进行了分类，且交叉验证率大于 80%，其中 10% 宁洱县的茶叶被误判在了梁河县，20% 梁河县的茶叶被误判在了宁洱县。同样的，刘宏程等[40] 基于不同茶叶元素含量差异，建立了普洱茶的产地判别模型，其线性判别分析的回判与验证成功率均达到 100%。相比之下，本实验判别率相对较低，可能是部分样本来源地缘相近，导致土壤矿质元素组成相似，从而影响模型对产地的区分能力。

表 7 组质心函数

Table 7 Centroids function

产地	1	2	3
宁洱县	1.217	1.177	3.784
梁河县	2.549	3.319	−2.349
思茅区	8.260	−3.153	−0.783
景洪市	−12.026	−1.343	−0.652

注：1~3代表3种不同判别函数。

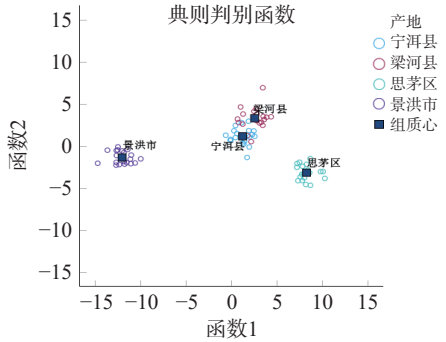


图 4 典型判别散点图

Fig.4 Typical discriminant scatter plot

表 8 判别分类结果

Table 8 Results of discriminant classification

地区			预测组成员				总计
			宁洱县	梁河县	思茅区	景洪市	
原始	计数(个)	宁洱县	20	0	0	0	20
		梁河县	0	20	0	0	20
		思茅区	0	0	20	0	20
		景洪市	0	0	0	20	20
	判别率(%)	宁洱县	100	0	0	0	100
		梁河县	0	100	0	0	100
		思茅区	0	0	100	0	100
		景洪市	0	0	0	100	100
交叉验证	计数(个)	宁洱县	18	2	0	0	20
		梁河县	4	16	0	0	20
		思茅区	0	0	20	0	20
		景洪市	0	0	0	20	20
	判别率(%)	宁洱县	90	10	0	0	100
		梁河县	20	80	0	0	100
		思茅区	0	0	100	0	100
		景洪市	0	0	0	100	100

3 结论

茶叶生长环境的气候、水质、土壤性质、微生物种群及加工方式等不同会导致不同产地茶叶中微量元素、稀土元素和稳定同位素的种类和含量差异。本实验用电感耦合等离子体串联质谱（ICP-MS/MS）测定了宁洱县、梁河县、思茅区、景洪市等 80 个茶叶样品中的 43 种元素，利用 SPSS 进行主成分和判别分析。实验发现 4 个产地茶叶中元素总量梁河县显著高于其他三地（$P<0.05$）最高，宁洱县次之，其余两地较少。利用 PCA 提取 7 个主成分的累计方差贡献率达到 80.831%，且筛选出 VIP 值>1 的 15 个特征差异指标（δ^2H、$\delta^{18}O$、Rb、Al、Tl、Cs、$\delta^{34}S$、Mn、Cu、Cd、Ga、Ba、Fe、As、Sr）用于 Fisher 线性判别分析，建立了 3 个典型判别函数，通过回代检验，完全可以实现对抽取的不同产地的茶叶进行 100% 正确判别，且交叉验证正确率大于 80%，不仅如此，SVM 的分类正确率为 93.75%，KNN 的分类正确率为 100%。研究表明，不同产地的多元素含量可为云南大叶种晒青茶的产地溯源提供一个新方法，为云南大叶种晒青茶的原产地保护提供参考和借鉴。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] ZHANG Junjie, WEI Xuehong, DAI Weidong, et al. Study of enrichment difference of 64 elements among white tea subtypes and tea leaves of different maturity using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Research International, 2019, 126: 108655.

[2] LUO Qiuyu, LI Qinmei, LI Jiayu, et al. Process optimization and quality components analysis of γ-aminobutyric acid pickled tea[J]. Foods, 2024, 13(14): 2287.

[3] MALONGANE F, MCGAW L J, OLAOKUN O O, et al. Anti-inflammatory, anti-diabetic, anti-oxidant and cytotoxicity assays of South African herbal teas and bush tea blends[J]. Foods, 2022, 11(15): 2233.

[4] 龚燕川, 董雪, 蔡光容, 等. 不同富硒地区茶叶水提物功能性成分及抗氧化活性分析[J]. 现代食品科技, 2025, 41(4): 266−274. [GONG Yanchuan, DONG Xue, CAI Guangrong, et al. Analysis of functional components and antioxidant activity of tea water extracts from different selenium-rich regions[J]. Modern Food Science & Technology, 2025, 41(4): 266−274.]

[5] 霍华珍, 蔡爱华, 郭春雨, 等. 不同品种毛茶水浸出物成分及抗氧化、降血糖活性研究[J]. 广西植物, 2023, 43(6): 1145−1154. [HUO Huazhen, CAI Aihua, GUO Chunyu, et al. Components, antioxidant and hypoglycemic activities of water extracts from different varieties of raw tea[J]. Guihaia, 2023, 43(6): 1145−1154.]

[6] 卢月, 胡永强, 夏雨弘, 等. 香灰菌发酵茶水提物对高血脂小鼠脂质代谢的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(15): 378−384. [LU Yue, HU Yongqiang, XIA Yuhong, et al. Effects of aqueous extracts from *Annulohypoxylon stygium* fermented tea on lipid metabolism in hypolipidemic mice[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(15): 378−384.]

[7] LANGE K W. Tea in cardiovascular health and disease: A critical appraisal of the evidence[J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11(3): 445−454.

[8] 李倩, 邵金良, 尹本林, 等. 不同加工方式的云南大叶种茶生物活性成分差异分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(18): 37−46. [LI Qian, SHAO Jinliang, YIN Benlin, et al. Difference analysis of bioactive components of Yunnan large-leaf tea by different processing technologies[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(18): 37−46.]

[9] 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, 2024, 15(9): 62−68. [XI Jialin, GUO Yang, LI An, et al. Traceability of the origin of *Prunus persica* based on multi-element and stable isotope techniques[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(9): 62−68.]

[10] XIA Yun, JIA Lijuan, ZHANG Kai, et al. Geographical origin traceability of *Procambarus clarkii* based on mineral elements and stable isotopes[J]. Foods, 2022, 11(19): 3060.

[11] 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. [ZHANG Zhongliang, SHU Yingge, HE Ji, et al. Study on the relationship between Guizhou famous tea and mineral elements in soil and their traceabilitys[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2022, 36(5): 957−966.]

[12] YANG Bin, JIANG Jie, ZHANG Huan, et al. Tea quality estimation based on multi-source information from leaf and soil using machine learning algorithm[J]. Food Chemistry: X, 2023, 20: 100975.

[13] 罗钦, 陈谢勇, 徐梦婷, 等. 不同海拔区间白茶化学元素特征分析及产地判别[J]. 核农学报, 2024, 38(3): 481−493. [LUO Qin, CHEN Xieyong, XU Mengting, et al. Characteristic analysis of chemical elements and identification of production regions of white tea from different altitudes intervals[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2024, 38(3): 481−493.]

[14] 王聪. 茶药间作模式下茶园环境、茶树光合生理及茶叶品质的特征研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2023. [WANG Cong. Characteristics of young tea garden environment, photosynthetic physiology of tea plant and tea quality under the mode of tea-medicinal plant intercropping[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2023.]

[15] 李梦怡, 陈坡, 王宏伟, 等. 基于碳、氮稳定同位素特征的国产绿茶产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(24): 132−138. [LI Mengyi, CHEN Po, WANG Hongwei, et al. 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.]

[16] BASKALI-BOUREGAA N, MILLIAND M L, MAUFFREY S, et al. Tea geographical origin explained by LIBS elemental profile combined to isotopic information[J]. Talanta, 2020, 211: 120674.

[17] 邓诗意, 殷萍, 张强, 等. 基于稳定同位素和矿物元素的板栗产地判别分析[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 351−359. [DENG Shiyi, YIN Ping, ZHANG Qiang, et al. Discrimination of the geographical origin of Chinese chestnut based on stable isotope and rare earth element fingerprint characteristics[J]. Food Science, 2023, 44(12): 351−359.]

[18] 禹洁, 周佳, 黄韡, 等. 基于稳定同位素与矿物元素的蜂蜜产地溯源判别模型的构建[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(18): 84−93. [YU Jie, ZHOU Jia, HUANG Wei, et al. Construction of honey origin traceability discriminant model based on stable isotopes and mineral elements[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(18): 84−93.]

[19] 胡翔宇, 郄梦洁, 赵姗姗, 等. 基于矿物元素和稳定同位素技术不同产地陈皮鉴别研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(20): 46−55. [HU Xiangyu, QIE Mengjie, ZHAO Shanshan, et al. Identification of Citri Reticulatae Pericarpium from different origin based on mineral elements and stable isotope technology[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(20): 46−55.]

[20] DU Lijuan, YE Yanping, SHAO Jinliang, et al. Characterization of primary aroma compounds in Pu-erh raw tea sourced from various regions using gas chromatography-mass spectrometry and headspace solid-phase microextraction[J]. Journal of Food Science, 2024, 89(12): 9198−9213.

[21] YUAN Haibo, CHEN Xiaoqiang, SHAO Yundong, et al. Quality evaluation of green and dark tea grade using electronic nose and multivariate statistical analysis[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(12): 3411−3417.

[22] WANG Zhixia, SU Dan, REN Hongtao, et al. Effect of different drying methods after fermentation on the aroma of Pu-erh tea (ripe tea)[J]. LWT, 2022, 171: 114129.

[23] CHEN Xiaomin, HU Yao, ZENG Zhen, et al. Flavor quality and lipid-lowering function of mixed fermented Pu-erh tea with various *Monascus* species[J]. Foods, 2025, 14(11): 1894.

[24] LIU Honglin, MENG Qing, ZHAO Xin, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)-based discrimination for the authentication of tea[J]. Food Control, 2021, 123: 107735.

［25］ CHEN Mingming, LIAO Qiuhong, QIAN Lili, et al. Effects of geographical origin and tree age on the stable isotopes and multi-elements of Pu-erh tea[J]. Foods, 2024, 13(3): 473.
［26］ 徐芝亮, 章新泉. 基于稀土元素含量江西茶叶产地特征分析与溯源判别[J]. 食品工业科技, 2023, 44(24): 240−246. ［XU Zhiliang, ZHANG Xinquan. Origin characteristics and traceability discrimination of Jiangxi tea based on rare earth element contents[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(24): 240−246.］
［27］ 夏魏, 刘志, 邵圣枝, 等. 茶叶与产地环境中稳定同位素和矿物元素特征及其相关性研究[J]. 核农学报, 2020, 34(3): 573−581. ［XIA Wei, LIU Zhi, SHAO Shengzhi, et al. Feature of stable isotope and mineral element composition from tea and its environment with correlation analysis[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(3): 573−581.］
［28］ XIA Wei, LI Chunlin, NIE Jing, et al. Stable isotope and photosynthetic response of tea grown under different temperature and light conditions[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130771.
［29］ 王宇童, 王磊, 包媛媛, 等. 基于多元分类判别方法对普洱生茶进行产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 293−302. ［WANG Yutong, WANG Lei, BAO Yuanyuan, et al. Origin traceability study of raw Pu-erh tea based on multivariate classification and discrimination method[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(3): 293−302.］
［30］ ZHOU De, HU Yunfei, HE Xi, et al. Quality analysis and characteristic difference identification of organic tea and conventional planting tea based on ICP, HPLC and machine algorithm[J]. Food Chemistry: X, 2025, 26: 102299.
［31］ 孙晓飞, 孙瑶, 杨爱馥, 等. 基于矿物质元素指纹特征的野米产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 19−24. ［SUN Xiaofei, SUN Yao, YANG Aifu, et al. Research on origin traceability of wild rice based on mineral element fingerprint characteristics[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 19−24.］
［32］ 张春花, 颜学行, 崔廷宏, 等. 4 种云南大叶种白茶主要化学成分及抗氧化活性差异分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(9): 234−242. ［ZHANG Chunhua, YAN Xuexing, CUI Tinghong, et al. Comparative analysis on chemical components and antioxidant activity for four different varieties of Yunnan large-leaf white tea[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(9): 234−242.］
［33］ 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. ［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.］
［34］ 刘亦鸣, 李春霖, 张卫星, 等. 不同种植方式大米中碳氮同位素比率与矿质元素特征及加工影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(4): 178−183. ［LIU Yiming, LI Chunlin, ZHANG Weixing, et al. Characteristics of carbon and nitrogen isotope ratios and mineral elements in rice under different cultivation and effects of processing[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(4): 178−183.］
［35］ PENG Chuanyi, REN Yinfeng, YE Zhihao, et al. A comparative UHPLC-Q/TOF-MS-based metabolomics approach coupled with machine learning algorithms to differentiate Keemun black teas from narrow-geographic origins[J]. Food Research International, 2022, 158: 111512.
［36］ REN Yinfeng, YE Zhihao, LIU Xiaoqian, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy-based metabolomics for the discrimination of Keemun black teas coupled with chemometrics[J]. LWT, 2023, 181: 114742.
［37］ KANRAR B, KUNDU S, KHAN P, et al. Elemental profiling for discrimination of geographical origin of tea (*Camellia sinensis*) in north-east region of India by ICP-MS coupled with chemometric techniques[J]. Food Chemistry Advances, 2022, 1: 100073.
［38］ 于寒冰, 郭阳, 李安, 等. 基于稳定同位素和元素技术的草莓产地溯源[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 162−168. ［YU Hanbing, GUO Yang, LI An, et al. Traceability of *Fragaria-ananassa* Duch. origin based on stable isotope and elemental technology[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 162−168.］
［39］ LIU Xiaohan, ZHAO Yan, MU Jian, et al. Determination of geographical origin of concentrated apple juice through analysis of stable isotopic and mineral elemental fingerprints: Preliminary results[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(9): 3795−3803.
［40］ 刘宏程, 林昕, 和丽忠, 等. 基于稀土元素含量的普洱茶产地识别研究[J]. 茶叶科学, 2014, 34(5): 451−457. ［LIU Hongcheng, LIN Xin, HE Lizhong, et al. The discrimination of Pu′er tea according to region of origin using the content of heavy rare-earth elements[J]. Journal of Tea Science, 2014, 34(5): 451−457.］