

指纹图谱技术在茶叶产地溯源中的应用

朱盼¹, 万欢², 姚敬¹, 龙朝阳¹, 黄伟雄¹, 吴永宁^{3*}

(1. 广东省疾病预防控制中心, 广州 511430; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642;
3. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要: 茶叶是我国特色地理标志产品, 具有深厚文化底蕴和区域资源优势。茶叶产地溯源及其品质鉴定, 对于保护我国地理标志产品、打击假冒伪劣产品、促进茶叶进出口贸易、保护居民健康等具有重要意义。本文介绍了基于组学研究策略的矿质元素指纹图谱、稀土元素指纹图谱、稳定同位素指纹图谱、化学指纹图谱等技术在国内外茶叶产地溯源中的应用, 分析了各方法的优势及不足; 重点指出基于多源数据融合的指纹图谱技术可极大弥补单一指标在茶叶产地溯源中的局限性、有效提升产品识别的正确率, 以期维护良好的贸易秩序及提高产品竞争力。

关键词: 产地溯源; 指纹图谱; 茶叶; 多源数据融合

Application of fingerprint analysis in tracing the geographical origin of tea

ZHU Pan¹, WAN Huan², YAO Jing¹, LONG Chao-Yang¹, HUANG Wei-Xiong¹, WU Yong-Ning^{3*}

(1. Guangdong Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 511430, China; 2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
3. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

ABSTRACT: Tea is one of the landmark agricultural products in China, which has profound cultural background and regional resource advantages. Tea origin traceability and quality identification were of great significance for protecting geographical indication products, cracking down on fake and shoddy products, promoting tea import and export trade, and protecting residents' health. This paper introduced the applications of fingerprint strategies such as multi-elements fingerprint, rare earth elements fingerprint, stable isotopes fingerprint, and chemical fingerprint based on omits strategy in the origin traceability of tea, analyzed the advantages and disadvantages of each method, and pointed out that the fingerprint technology based on multi-source data fusion strategy could greatly make up for the limitations of single indicator, and effectively improve the accuracy of product identification, aiming to maintain a good trade order and improve the competitiveness of products.

KEY WORDS: origin traceability; fingerprint; tea; data fusion strategy

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2020A1515010655)、广东省医学科研基金项目(A2017035)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of Guangdong Province (2020A1515010655), and Guangdong Provincial Medical Research Foundation (A2017035)

*通信作者: 吴永宁, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: wuyongning@cfsa.net.cn

*Corresponding author: WU Yong-Ning, Ph.D, Professor, China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China. E-mail: wuyongning@cfsa.net.cn

0 引言

我国是茶叶生产、加工、出口的第一大国,茶叶资源丰富种类多样,是我国特色地理标志产品。近年来,一些制售假冒伪劣茶叶产品的现象屡禁不止,茶叶产地溯源及其品质鉴定,对于保护我国地理标志产品、打击假冒伪劣产品、促进茶叶进出口贸易、保护居民健康等具有重要意义^[1]。

对于茶叶而言,传统判别茶叶产地的方法依据其色、香、味,但这种辨别方法容易受到主观因素的影响,灵敏度和准确度难以考量。近年来,随着组学技术的不断发展和完善,组学技术已成为茶叶溯源性研究中不可或缺的工具。基于组学研究策略,通过先进仪器分析表征不同地域信息茶叶的特异性指标,并采用化学计量学分析手段建立能区分茶叶来源的特征指纹图谱,从而实现不同茶叶产地区分的茶叶产地溯源技术^[2],是近年来茶叶产地溯源发展的新方向。

指纹图谱指在固定的实验条件下将待测物经适当处理后得到能标识其化学特征的谱图,具有整体性、可量化的特点^[3];指纹图谱技术^[4]是以各种色谱、质谱技术为依托的一种质量控制模式,它可以在化学测量数据的基础上,从大量的数据中最大限度的提取信息,从而识别、挖掘出样品中隐含的化学物质信息。茶叶中的矿物质元素、重金属元素、稀土元素、稳定同位素、化学物质等均可从不同角度表征茶叶的特征产地信息,通过仪器分析获得不同产地茶叶的指纹图谱,再结合化学计量学分析手段,辅以统计模型如主成分分析(principal components analysis, PCA)、偏最小二乘法-判别分析(partial least squares-discriminate analysis, PLS-DA)、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,作为表征茶叶产地信息的特征因子,从而实现茶叶的产地溯源及鉴别分析。

本文综述了近年来国内外利用矿质元素指纹图谱、稀土元素指纹图谱、稳定同位素指纹图谱、化学指纹图谱、多源数据融合指纹图谱等指纹图谱溯源技术实现茶叶产地溯源的研究,并展望了该技术的未来发展,以期为保障我国名优茶品质安全、维护茶叶进出口贸易公平公正提供科学方法与借鉴。

1 单一指纹图谱

1.1 矿质元素指纹图谱

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,茶叶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,是较早被应用于茶叶产地溯源和品质鉴定的指标之一。茶叶中常见的矿质元素主要分为3大类,常量元素包括Al、Ca、K、Mg、Mn、Na、P、S等,微量元素包括B、Ba、Cr、Cu、Fe、Mo、Ni、Rb、Sr、Ti、Zn,微量元素包括Ag、As、Be、Bi、Cd、Co、Cs、Ce、Hg、In、Li等^[5-6]。

研究表明,茶叶中的矿物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^[7],通过检测茶叶中的矿质元素,并辅以多元统计模型筛选出具有显著性差异的特征元素,可作为茶叶原产地溯源的有效依据。近年来,通过电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对茶叶中多种元素进行定量分析,获得元素指纹图谱,再结合化学计量学统计模型(PCA、PLS、LDA、SDA、CA、ANOVA、BP-ANN等),可以有效实现国内外茶叶种类区分及其产地溯源^[8-11],部分模型的判别率甚至可高达100%,交叉判别验证率可高达98%^[12]。矿质元素指纹图谱作为一种有效的鉴定技术,能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,但其在某些方面具有明显缺陷,主要体现在茶叶种植、生产、加工过程中因施肥、热加工等操作易导致元素原始值的改变,且统计模型的选择对数据最终判别率也存在着不同程度的影响^[1]。目前,我国利用矿质元素指纹图谱技术进行茶叶产地溯源仍处于初始阶段,很难建立具有广泛代表性的特征因子数据库。扩大样品采集量和采集区域,实现多元统计模型的耦合,建立完善以名优茶产品为主的溯源和品质鉴定体系,是当前亟待解决的难题。

1.2 稀土元素指纹图谱

稀土元素是周期系IIIB族镧系元素以及钪(²¹Sc)和钇(³⁹Y)共19种元素的统称,在自然界中密切共生。稀土元素具有丰度小、植物吸收量极少且在植物体内相对稳定的优点,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,可作为茶产品产地溯源及品质鉴定的有力依据。

不同产地茶叶稀土元素组成以及分布模式会有所差异,形成茶叶的稀土元素指纹。利用稀土元素作为判别指标进行茶叶产地判别及其溯源的研究已日益为人们所关注。研究发现陕西南部地区茶叶中稀土元素会随地域变化表现出不同分布特征,稀土元素可作为陕南茶叶产地判别的重要指标^[13]。不同省份和地区茶叶稀土元素组成和分布模式存在显著差异,采用OPLS-DA、FLDA、决策树C5.0和BP-ANN等4种判别法进行产区判别,所构建的模型正

确判别率均在92%以上^[14]。由此可见,稀土元素作为衡量茶叶质量和区别茶叶原产地的有效指标,为茶叶产地溯源及品质鉴定提供了光明的前景。相对于矿质元素,稀土元素具有检测指标少、操作性强、指导性强等优点,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茶叶产地溯源的唯一指标,耗费成本较高且难以精准辨别茶叶来源。因此,研究稀土元素在茶叶“种植-生长-加工”过程中的迁移特征,建立普适性强、精密度高的溯源指纹图谱,并结合茶叶生长地质背景及加工差异,建立完整的指纹图谱溯源数据库,对提高最终判别率、提取地域因子、保护茶叶市场等具有深远意义。

1.3 稳定同位素指纹图谱

稳定同位素特征与地理因素密切相关,且受人为活动影响小,具有一定的稳定性^[15],是茶叶产地溯源中的一个重要指标,通常采用同位素比值质谱(isotope ratio mass spectrometry, IRMS)技术获得。通过建立¹³C、¹⁵N、H、¹⁸O、⁸⁷Sr等稳定同位素指纹图谱,监测茶叶品质优劣,实现茶叶产地溯源逐渐成为茶叶质量安全监测的焦点,受到诸多专家学者的广泛关注。研究表明,茶叶中碳稳定同位素比率具有C3植物的典型特征,不同产地的茶叶中稳定同位素比率 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 各异,利用稳定同位素指纹图谱对区分不同地区的茶叶具有理想效果^[16-19];基于不同产区扁形茶的稳定同位素(C、N、H、O)比率特异性结合化学计量学工具可以有效对扁形茶进行溯源,其预测准确度可达92%以上^[14];采用不同的烘干方式,西湖龙井茶中稳定同位素比值($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)特征依然可以作为一种可靠、有效和稳定的参数指标用于茶叶产地溯源研究^[20]。大量研究结果证实,作为一种新的示踪技术,稳定同位素指纹图谱技术具有灵敏度高、操作程序简便、辨别率高等优点,不失为一种理想的茶叶溯源方法。与此同时,由于受分析时间较长、耗费成本较高、受环境影响较大等因素限制,同位素指纹图谱技术在实际成品茶产地溯源中的应用相对较少,且相较于国外,我国的稳定同位素溯源技术还相对滞后。

1.4 化学指纹图谱

化学指纹图谱主要借助多种化学分析检测手段,获得与检测样品相关的波谱数据,结合化学计量法,得到表征样品特征信息的指纹图谱^[21]。目前常用的提取化学指纹图谱的检测技术主要包括色谱法、近红外/中红外光谱法和非靶向质谱检测法等。高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)分离效果佳、稳定性好、检测精密度高,对样品的热稳定性与挥发性无要求,被用于茶叶中黄酮类、儿茶素类等化合物的检测,结合化学计量法,获得样品的特征图谱及样品间的差异^[22-25]。液相色谱-质谱

联用法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)能够测定化合物准确分子量,适用于复杂体系的分离分析和植物的结构鉴定,通过测定不同茶叶中茶多酚、咖啡碱等主要化学成分,结合化学计量学手段实现茶叶品种和产地的辨别^[26-27]。气相色谱法(gas chromatography, GC)、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)等技术适用于极性小、易挥发或半挥发性物质的检测,茶香气指纹图谱可用于区别名优茶香气类型、明确特征香气组分和其他挥发性成分,被广泛应用于茶叶的产地溯源和等级分类^[28-30]。红外检测技术是基于不同有机物官能团对红外光波段具有不同吸收,从而获得物质结构和含量信息的技术,每个样品拥有其独一无二的特征光谱波段^[31],可根据特征吸收峰的波数位置和吸收值,实现对茶叶的无损检测、茶叶分类和产地溯源^[32]。基于质谱的靶向质谱检测技术和非靶向质谱检测技术(即代谢指纹图谱技术)在检测样品中的未知成分方面具有优势^[33],该技术可实现对茶叶的高通量代谢非靶向分析,为茶叶高效率、高精度地等级判别、产地溯源、质量评价提供一种科学手段,但对于特定组分的定量分析仍需进一步确证^[34]。多种化学指纹图谱检测技术目前已在茶叶溯源地区分、不同茶类和等级区分、茶树品种区分、茶叶陈新区分、数字化感官评价体系建立等方面有了良好研究进展,但相关技术仍需进一步深入和完善^[21]。

2 多源数据融合指纹图谱

单一指纹图谱技术已被广泛应用于茶叶产区判别及产地溯源,但其获得的化学信息有限,难以代表产地溯源的全部信息,易导致产地识别率低^[35],具有一定的局限性。数据融合是一种将不同来源数据进行融合的策略,增加样品被检测化学信息,弥补单一仪器分析方法上的不足,增加分类模型的稳健性。基于多源数据融合策略结合化学计量学分析,在产地溯源方面表现出模型性能好、对产品识别正确率高等优点,近年来被应用于食品溯源研究^[36]。

近年来,不同地域的C、N、H、O、Sr等同位素与多矿质/重金属元素相结合建立“元素-同位素”指纹图谱,不仅能直观地表现茶叶原产地信息,具有普适性强、鉴别精度高等优点,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已得到广泛应用^[37-41]。研究发现多元素组合和同位素特征的数据融合分析,能极大补充单一指纹图谱数据在茶叶可追溯性研究中的不足^[42-43],根据获取的特征信息可建立不同地区茶叶地理保护标志区域样品的判别方法^[44],体现出蓬勃的发展前景。稀土元素指纹和矿质元素指纹数据融合后可极大提高判别精度,对地域相近的茶叶样品亦能达到理想的判别效果,最终检验判别率可高达90%以上^[45]。通过融合色谱技术(HPLC和GC-MS)获

得祁门红茶样品的主要非挥发性化合物与挥发性化合物数据进行化学计量学分析,全面探索不同产地条件下祁门红茶的品质与次级代谢产物之间的关系,明确了不同产区的品质特征,可实现祁门红茶的产地溯源和产品质量控制,其整体判别率高达96.6%^[46-47]。此外,利用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)和近红外光谱(near infrared spectrum, NIR)的数据进行融合较单独的NMR和NIR的数据更能实现对不同地区茶叶样品的产地溯源鉴别^[48]。结合NIR、MS、代谢组学技术对样品进行多方面的分析和数据信息的获取,进而可实现对普洱茶的种类、年份和不同产地的鉴别^[49]。由此可见,多源数据融合在茶叶产地溯源研究方面表现出极大的发展潜力和前景。

3 展 望

基于组学研究策略的茶叶产地溯源技术已得到广泛应用,在今后的相关研究中需进一步明确的是,选择矿质元素指纹图谱、稀土元素指纹图谱、稳定同位素指纹图谱、化学指纹图谱中的任何单一指标,对茶叶产地溯源均具有一定的局限性。基于多源数据融合的指纹图谱技术可增加样品被检化学信息,有效提升产品识别正确率,在茶叶产地溯源研究方面表现出极大的发展潜力和前景。此外,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(如加工方式、人类活动、环境污染迁移)对茶叶原产地信息影响的指标,辨识茶叶中的污染物,发掘茶叶中的健康有益因子,建立和完善以地理标志茶叶为主的质量监测与溯源体系,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。

参考文献

- 童成英,何守阳,丁虎.茶叶产地与品质的元素、同位素鉴别技术研究进展[J].生态学杂志,2018,37(5):1574-1583.
TONG CY, HE SY, DING H. Research progress of element and isotope identification technology for the origin and quality of tea [J]. J Chem Ecol, 2018, 37(5): 1574-1583.
- 钱丽丽,于果,池晓星,等.农产品产地溯源技术研究进展[J].食品工业,2018,39(1):246-249.
QIAN LL, YU G, CHI XX, et al. Research progress of origin traceability of agricultural products [J]. Food Ind, 2018, 39(1): 246-249.
- TUCKER RM, MATTES RD. Influences of repeated tasting on nonesterified fatty acid taste [J]. Chem Senses, 2013, 38: 325-332.
- ZHANG L, LI YY. Development of the fingerprints of crude pu-erh tea and ripened Pu-erh tea by high-performance liquid chromatography [J]. J Chin Pharm Sci, 2011, 20(4): 352-359.
- KARAK T, BHAGAT RM. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review [J]. Food Res Int, 2010, 43: 2234-2252.
- WELNA M, SZYMCZYCHA MA, POHL P, et al. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods [J]. Food Res Int, 2013, 53: 922-930.
- ZHAO H, ZHANG S, ZHANG Z, et al. Relationship between multi-element composition in tea leaves and in provenance soils for geographical traceability [J]. Food Control, 2017, 76: 82-87.
- SZYMCZYCHA MA, WELNA M, POHL P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods [J]. Trend Anal Chem, 2012, 35: 165-181.
- ALTNTG E, ALTUNDAG H, TUZEN M, et al. Determination of multi element levels in leaves and herbal teas from Turkey by ICP-OES [J]. Bull Chem Soc Ethiopia, 2014, 28: 9-16.
- 王洁,石元值,张群峰,等.基于矿物元素指纹的龙井茶产地溯源[J].核农学报,2017,(3):547-558.
WANG J, SHI YZ, ZHANG QF, et al. Geographical origin discriminant of longjing tea based on mineral element fingerprints [J]. J Nucl Agric Sci, 2017(3): 547-558.
- 张明露,黄聪薇,黎礼科,等.贵州铜仁梵净山地区绿茶的产地溯源[EB/OL].食品科学,2020,http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201015.1115.012.html
ZHANG ML, HUANG CW, LI LK, et al. Origin traceability of green tea from guizhou tongren fanjing mountains area [EB/OL]. Food Sci, 2020, http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201015.1115.012.html
- 杨纯,颜鸿飞,吕小园,等.元素指纹图谱用于安化黑茶的原产地判别[J].食品科学,2020,41(16):286-291.
YANG C, YAN HF, LV XY, et al. Geographical origin discrimination of anhua dark tea by elemental fingerprint [J]. Food Sci, 2020, 41(16): 286-291.
- 聂刚,梁灵,李忠宏,等.陕南茶叶稀土元素产地特征研究[J].中国稀土学报,2014,32(6):758-763.
NIE G, LIANG L, LI ZH, et al. Origin characteristics of rare earth elements in tea in south shaanxi province [J]. J Chin Soc Rare Earths, 2014, 32(6): 758-763.
- 王浩.基于稳定同位素比率与矿质元素指纹的扁形茶产地溯源技术研究[D].北京:中国农业科学院,2016.
WANG H. The study of geographical tracing of flattern-shaped tea based of stable isotope ratios and mineral element fingerprints [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- KELLY SD, LEES M. Using stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS) in food authentication and traceability [J]. Food Authen Trac, 2003, 3: 156-183.
- ZHU Y, NARUKAWA T, INAGAKI K, et al. Development of a certified reference material (NMIJ CRM 7505-a) for the determination of trace elements in tea leaves [J]. Anal Sci, 2011, 27: 1149-1155.
- CENGIZ MF, TURAN O, OZDEMIR D, et al. Geographical origin of imported and domestic teas (*Camellia sinensis*) from Turkey as determined by stable isotope signatures [J]. Int J Food Prop, 2017, 20: 1094-2942.
- 王洁,石元值,张群峰,等.基于稳定同位素比率差异的西湖龙井茶产地溯源分析[J].同位素,2016,29(3):129-139.
WANG J, SHI YZ, ZHANG QF, et al. Geographical tracing of the west lake longjing tea based on the stable isotope ratios [J]. J Isotop, 2016, 29(3): 129-139.
- NI K, WANG J, ZHANG Q, et al. Multi-element composition and isotopic signatures for the geographical origin discrimination of green tea in China: A case study of Xihu Longjing [J]. J Food Compos Anal, 2018, 67: 104-109.

- [20] 刘志, 张永志, 周铁锋, 等. 不同烘干方式对茶叶中稳定同位素特征及其产地溯源的影响[J]. 核农学报, 2018, 32(7): 1408–1416.
LIU Z, ZHANG YZ, ZHOU TF, *et al.* Effects of different drying techniques on stable isotopic characteristics and traceability of tea [J]. J Nucl Agric Sci, 2018, 32(7): 1408–1416.
- [21] 郭小媛, 董俊杰, 叶影, 等. 化学指纹图谱检测技术在茶叶领域的应用[J]. 茶叶, 2020, 46(1): 4–10.
GUO XY, DONG JJ, YE Y, *et al.* Application of fingerprint detection technology into tea science research [J]. J Tea, 2020, 46(1): 4–10
- [22] ZHENG XQ, NIE Y, GAO Y, *et al.* Screening the cultivar and processing factors based on the flavonoid profiles of dry teas using principal component analysis [J]. J Food Compos Anal, 2018, 67: 29–37.
- [23] SHARMA A, KAUR R, BARI SS, *et al.* Chemometric assisted BR–HPLC for fingerprinting of Indian orthodox black tea [J]. Anal Methods, 2014, 6(7): 2189–2196.
- [24] 王丽, 林昕, 邵金良, 等. 不同茶类的高效液相色谱特征指纹图谱研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3586–3592.
WANG L, LIN X, SHAO JL, *et al.* Study on the characteristic fingerprints of different varieties tea by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3586–3592.
- [25] 张玲玲, 孔娟, 李小芬, 等. 不同品种茶叶指纹图谱的建立及其相似度评价[J]. 食品工业科技, 2020, 41(8): 242–249.
ZHANG LL, KONG J, LI XF, *et al.* Establishment and similarity evaluation of fingerprint of different varieties of tea [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(8): 242–249.
- [26] ZHAO Y, CHEN P, LIN LZ, *et al.* Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS [J]. Food Chem, 2011, 126(3): 1269–1277.
- [27] MORIKAWA T, NINOMIYA K, MIYAKE S, *et al.* Flavonol glycosides with lipid accumulation inhibitory activity and simultaneous quantitative analysis of 15 polyphenols and caffeine in the flower buds of camellia senensis from different regions by LCMS [J]. Food Chem, 2013, 140(1): 353–36.
- [28] 王旭. 福建铁观音指纹图谱的构建及其应用[D]. 厦门: 华侨大学, 2018.
WANG X. Construction and application of fujian tieguanyin fingerprint [D]. Xiamen: Huaqiao University, 2018.
- [29] 龙立梅, 宋莎莎, 曹学丽. 基于香气成分气相色谱–质谱指纹图谱的判别分析和相似度评价用于绿茶等级差异研究[J]. 色谱, 2019, 37(3): 325–330.
LONG LM, SONG SS, CAO XL. Discriminant analysis and similarity evaluation of gas chromatography–mass spectrometry fingerprints of aroma componets in green tea grading [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(3): 325–330.
- [30] 陈维, 曾斌, 苗爱清, 等. 基于化学计量学分析堆青时间对白茶香气的影晌[J]. 现代食品科技, 2018, 34(5): 242–250.
CHEN W, ZENG B, MIAO AQ, *et al.* Effect of pile-up processing duration on the white tea aroma analyzed by chemometrics approaches [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(5): 242–250.
- [31] HE W, ZHOU J, CHENG H, *et al.* Validation of origins of tea samples using partial least squares analysis and euclidean distance method with near-infrared spectroscopy data [J]. Spectrochim Acta A, 2011, 86: 399–404.
- [32] 韩丽瑶, 李梁, 张一帆, 等. 不同产地绿茶红外指纹图谱分析[J]. 茶叶通讯, 2019, 46(3): 329–334.
HAN LY, LI L, ZHANG YF, *et al.* Analysis of the FTIR fingerprinting of green teas from different producing areas [J]. J Tea Com, 2019, 46(3): 329–334.
- [33] XIN ZQ, REN DB, ZHANG XJ, *et al.* Chromatographic fingerprints combined with chemometric methods reveal the chemical features of authentic radix polygalae [J]. J AOAC Int, 2017, 200(1): 30–37.
- [34] 王磊, 董燕婕, 范丽霞, 等. 食品质量安全非靶向筛查技术研究进展[J]. 山东农业科学, 2019, 51(10): 167–172.
WANG L, DONG YJ, FAN LX, *et al.* Research development of non-targeted screening techniques for food quality safety [J]. Shandong Agric Sci, 2019, 51(10): 167–172.
- [35] 李政, 赵燕, 郝梦洁, 等. 植源性农产品产地溯源技术研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2020, 1: 61–67.
LI Z, ZHAO Y, QIE MJ, *et al.* Research progress on the origin traceability technology of plant-derived agro-products [J]. Qual Saf Agro-prod, 2020, 1: 61–67.
- [36] WEN YS, NI W, QIN XJ, *et al.* Steroidal saponins with cytotoxic activity from the rhizomes of paris polyphylla var. Yunnanensis [J]. Phytochem Lett, 2015, 12: 31–34.
- [37] PILGRIM TS, WATLING RJ, GRICE K, *et al.* Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples [J]. Food Chem, 2010, 118: 921–926.
- [38] CHANG CT, YOU CF, AGGARWAL SK, *et al.* Boron and strontium isotope ratios and major/trace elements concentrations in tea leaves at four major tea growing gardens in Taiwan [J]. Environ Geochem Health, 2016, 38: 737–748.
- [39] LIU Z, YUAN YW, ZHANG YZ, *et al.* Geographical traceability of Chinese green tea using stable isotope and multielement chemometrics [J]. Rapid Commun Mass Sp, 2019, 33(8): 778–788.
- [40] LIU Z, ZHANG Y, ZHANG Y, *et al.* Influence of leaf age, species and soil depth on the authenticity and geographical origin assignment of green tea [J]. Rapid Commun Mass Sp, 2019, 33(7): 625–634.
- [41] LIU Z, ZHANG YZ, ZHOU TF, *et al.* Effects of different drying techniques on stable isotopic characteristics and traceability of tea [J]. J Nuc Agric Sci, 2018, 32(7): 1408–1416.
- [42] NI K, WANG J, ZHANG Q, *et al.* Multi-element composition and isotopic signatures for the geographical origin discrimination of green tea in China: A case study of Xihu Longjing [J]. J Food Compos Anal, 2018, 67: 104–109.
- [43] WANG L, WEI K, CHENG H, *et al.* Geographic tracing of Xihu Longjing tea using high performance liquid chromatograph [J]. Food Chem, 2014, 146(1): 98–103.
- [44] LOU YX, FU XS, YU XP, *et al.* Stable isotope ratio and elemental profile combined with support vector machine for provenance discrimination of oolong tea (Wuyi-Rock Tea) [J]. J Anal Methods Chem, 2017, 14: 1–8.
- [45] 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, 11(5): 451–457.
LIU HC, LIN X, HE LZ, *et al.* The discrimination of Pu'er tea according to region of origin using the content of heavy rare-earth elements [J]. J Tea Sci, 2014, 11(5): 451–457.
- [46] FANG SM, NING JM, HUANG WJ, *et al.* Identification of geographical

origin of Keemun black Tea based on its volatile composition coupled with multivariate statistical analyses [J]. *J Sci Food Agric*, 2019, (9): 4344-4352.

- [47] 方仕茂. 基于化学成分结合化学计量学方法的祁门红茶产地溯源[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019.

FANG SM. Geographical tracing of Keemun black tea depend on chemical components coupled with chemometrics analysis [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2019.

- [48] MENG W, XU X, CHENG KK, *et al.* Geographical origin discrimination of oolong tea (Tieguanyin, *Cemellia sinensis* (L.) O. Kuntze) using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy and near-infrared spectroscopy [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(11): 1-15.

- [49] WANG T, LI X, YANG H, *et al.* Mass spectrometry-based metabolomics and chemometric analysis of Pu'erh teas of various origins [J]. *Food Chem*, 2018, 268: 271-278.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



朱 盼, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品安全与风险评估。

E-mail: 529134125@qq.com



吴永宁, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: wuyongning@cfsa.net.cn