

李善家, 崔莉娟, 苏培玺, 等. 特色农产品兰州百合产地溯源及确证 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(16): 329–337. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110287

LI Shanjia, CUI Lijuan, SU Peixi, et al. Geographical Origin Traceability and Origin Confirmation of Specialty Agricultural Product Lanzhou Lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*)[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(16): 329–337. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110287

· 分析检测 ·

# 特色农产品兰州百合产地溯源及确证

李善家<sup>1,2,\*</sup>, 崔莉娟<sup>1</sup>, 苏培玺<sup>2</sup>, 王 辉<sup>1</sup>, 王福祥<sup>1</sup>, 王子濠<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730050;

2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃兰州 730000)

**摘要:** 产地与兰州百合 (*Lilium davidii* var. *unicolor*) 质量和营养品质密切相关, 其溯源确证有利于实施产地保护、特色产品保真及产业可持续发展。本研究利用同位素比率质谱 (Isotope ratio mass spectrometry, IRMS) 和电感耦合等离子体质谱 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 测定兰州百合 4 个主产区样品的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  等 3 种稳定同位素比率和 K、Mg、Ca、Na、B、Fe、Zn、Al、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd、Se、As、Pb 等 16 种矿质元素含量, 结合主成分分析 (Principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘法判别分析 (Orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA) 和线性判别分析 (Linear discriminant analysis, LDA) 对不同产区兰州百合构建分类模型, 验证判别溯源确证。结果显示:  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 在产地间存在显著差异 ( $P < 0.05$ ); PCA 分析提取 5 个主成分, 累计方差贡献率 84.36%; LDA 原始判别正确率 100%, 留一法交叉验证 (Leave-one-out cross validation, LOO-CV) 判别正确率为 88.89%; OPLS-DA 模型正确判别率为 100%, 分类效果最佳。本研究表明, 基于兰州百合稳定同位素和矿质元素含量构建的多元统计分类模型可有效区分不同产区兰州百合, 促进其追溯制度的建立和完善, 对兰州百合的产地保护与质量控制具有重要意义。

**关键词:** 兰州百合, 产地溯源, 稳定同位素, 矿质元素, 验证判别

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)16-0329-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110287



本文网刊:

## Geographical Origin Traceability and Origin Confirmation of Specialty Agricultural Product Lanzhou Lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*)

LI Shanjia<sup>1,2,\*</sup>, CUI Lijuan<sup>1</sup>, SU Peixi<sup>2</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, WANG Fuxiang<sup>1</sup>, WANG Zihao<sup>1</sup>

(1. School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Northwest Institute of Eco-Environmental Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The place of production is closely related to the quality, safety and nutritional quality of Lanzhou lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*), and its geographical origin traceability and origin confirmation is beneficial to the implementation of the protection of the place of production, the fidelity of characteristic products and the sustainable development of the industry. In this study, isotope ratio mass spectrometry (IRMS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to determine the ratios of 3 stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) and the content of 16 mineral elements (K, Mg, Ca, Na, B, Fe, Zn, Al, Mn, Cu, Mo, Cr, Cd, Se, As, Pb) in samples from the four main producing areas of Lanzhou lily. Combining principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA) and linear discriminant analysis (linear discriminant analysis, LDA), the classification model of Lanzhou lily from different producing areas was constructed to verify the geographical origin traceability and origin confirmation. The results of the study showed that:  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , K, Mg, Na, B, Fe, Mn, Cu, Mo, Cr, Cd were significantly different among the production

收稿日期: 2021-11-24

基金项目: 兰州市科技发展计划项目 (2017-4-94); 甘肃省重点研发计划项目 (21YF5FA082)。

\* 通信作者: 李善家 (1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 植物逆境生理生态及资源开发利用, E-mail: lishanjia@lut.edu.cn。

areas ( $P < 0.05$ ). 5 principal components were extracted by PCA analysis, and the cumulative variance contribution rate was 84.36%. LDA original discrimination accuracy rate was 100%, leave-one-out cross validation (LOO-CV) discrimination accuracy rate was 88.89%. OPLS-DA model correct discrimination rate was 100%, of which the classification effect was optimal. This study would show that a multivariate statistical classification model based on the stable isotope and mineral element contents of Lanzhou lily could effectively distinguish lily from different production areas, and promote the establishment and improvement of its traceability system, and would be of great significance to the protection and quality control of Lanzhou lily's production area.

**Key words:** Lanzhou lily; geographical origin traceability; stable isotopes; mineral elements; verification and discrimination

农产品产地溯源主要是检测其化学成分和生物组成,如红外光谱溯源技术和高效液相色谱溯源技术,然而用于产地溯源的化学成分受产品成熟度、加工方式、储藏条件影响造成损失,导致有效信息丢失,影响产地判别的准确性<sup>[1]</sup>;拉曼光谱溯源技术引用新物质对被测体造成某种程度的污染而导致一定的误差;DNA 指纹图谱和 SSRs 标记技术因操作难度大、耗费成本高而限制其普及,且 DNA 是物种的特有属性,不会因环境的变化而改变,在地理溯源中有限制<sup>[2]</sup>。基于同位素自然分馏效应的稳定同位素溯源技术,因机体内碳、氮、氧等同位素组成受气候、环境、代谢类型等因素影响,其丰度呈现显著的地域特征,是追溯农产品地理来源和确证的有力工具<sup>[3-4]</sup>。矿质元素技术因农产品矿质元素含量受土壤类型、水、气候、人类活动等影响存在差异性和独特性,其特征性矿质元素可以作为农产品重要的产地溯源指标<sup>[5]</sup>。

兰州百合(*LiLum davidi* var *unicdor*)是百合科(Liliaceae)百合属(*Lilium*)多年生草本植物,属于“川百合”变种,以其食用性闻名,是国家地理标志农产品。栽培种植区域主要集中在兰州市七里河区、西固区、榆中县及周边临洮县等地。兰州百合色泽洁白如玉、肉质肥厚细腻、纤维少、味微甜;食疗具有止咳平喘、改善睡眠、预防老年痴呆等功效<sup>[6]</sup>;药用具有清热解毒、滋阴润肺、清心安神之功效,其鳞茎含有多糖、黄酮类、多酚类等生物活性物质,具有抗氧化、抗肿瘤、增强免疫等功能<sup>[7-8]</sup>。市场上兰州百合具有较高的经济价值,有不法商家产地造假、以次充好,致使质量安全问题频发,对消费者权益造成一定的威胁。稳定同位素和矿质元素指纹技术联合已被应用于豆类<sup>[9]</sup>、水稻<sup>[10]</sup>、茶叶<sup>[11]</sup>等的产地溯源,对准确判别其原产地提供了技术支撑,但有关兰州市百合产地溯源的相关研究尚未见报道。利用稳定同位素和矿质元素指纹技术联合研究兰州百合的地域和来源差异,借助生态化学计量学与数理统计学的方法筛选产地溯源典型有效指标,建立和评价判别模型和数据库,实现百合溯源与确证,对地理标志产品兰州百合的品牌保护和产业发展具有重要意义和应用价值。

本研究针对兰州百合核心主产区的 18 个供试样本,利用稳定同位素和矿质元素指纹技术联合开展

兰州百合的溯源研究,同位素比率质谱(Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS)测定  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  等 3 种稳定同位素比率,电感耦合等离子体质谱(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定 K、Mg、Ca、Na、B、Fe、Zn、Al、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd、Se、As、Pb 等 16 种矿质元素含量;结合主成分分析(Principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘法分析(Orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA)和线性判别分析(Linear discriminant analysis, LDA),对不同产区兰州百合构建分类模型,验证判别溯源确证;以期为主产区兰州百合质量控制、产地溯源、食品安全等方面提供科学理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

兰州百合(*LiLum davidi* var *unicdor*) 于 2018 年 10 月收获季节采集于核心主产区兰州市七里河区黄峪镇、西果园镇、中铺镇和阿甘镇等,共收集 18 个不同地理来源的样本,并使用手持全球定位系统记录每个采样点的经度、纬度和海拔,国家环境信息中心获取并计算得到年均气温、年降水量和相对湿度见表 1。

253 Plus 型气体稳定同位素质谱仪、Delta Plus XP 型稳定同位素质谱计、Flash EA 型元素分析仪、Element XR 型电感耦合等离子体质谱仪 美国赛默飞世尔公司;微波消解仪器 美国 CEM 公司;Millipore 超纯水系统 美国密理博公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 百合样品置于恒温烘干箱 70 °C 烘干至恒重,植物粉碎机粉碎样品,经充分研磨后过 100 目筛,收集备用。

1.2.2 稳定同位素  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  测定 称取 5 mg 百合粉末装入锡囊。使用同位素比率质谱仪和元素分析仪(Flash EA)进行  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  的分析。样品经自动进样器进入元素分析仪(Flash EA),高温燃烧产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$ ,在工作载气氮气的载带下流经吸附柱分离纯化后进入同位素比率质谱仪测定  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$ 。分析条件:吹扫气流 180 mL/min,氧化炉温度 1020 °C,还原炉温度 680 °C,载气流速 90~100 mL/min。IAEA-600:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -27.77\% \pm 0.2\%$ ,

表 1 兰州百合主产区采样点环境信息

Table 1 Environmental information of sampling sites in the main producing area of Lanzhou lily

样本	地点	东经(°)	北纬(°)	海拔(m)	年均气温(°C)	年降水量(mm)	相对湿度(%)
S1	黄峪镇	104.15	36.03	1990	8.67	512.60	42.72
S2	黄峪镇	104.14	36.67	2200	8.03	401.47	33.46
S3	黄峪镇	103.69	36.00	2013	9.34	530.42	44.20
S4	黄峪镇	104.14	36.02	2050	8.67	512.60	42.72
S5	黄峪镇	104.13	36.01	2134	8.67	512.60	42.72
S6	西果园镇	103.72	35.94	2100	7.45	504.06	42.01
S7	西果园镇	104.30	36.55	2022	9.69	389.78	32.48
S8	西果园镇	105.30	37.55	2022	11.76	244.42	20.37
S9	西果园镇	103.68	35.94	2477	5.46	524.57	43.71
S10	西果园镇	104.31	36.54	2139	9.28	379.50	31.63
S11	中铺镇	103.69	35.90	2600	6.62	566.30	47.19
S12	中铺镇	103.69	35.90	2720	6.62	566.30	47.19
S13	中铺镇	103.69	35.90	2650	6.62	566.30	47.19
S14	阿甘镇	103.80	35.91	2349	7.94	485.42	40.45
S15	阿甘镇	103.82	35.88	2461	5.33	577.32	48.11
S16	阿甘镇	103.83	35.91	2141	7.94	485.42	40.45
S17	阿甘镇	103.80	35.91	2215	7.94	485.42	40.45
S18	阿甘镇	103.81	35.90	2211	7.94	485.42	40.45

USGS24:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -16.09\% \pm 0.2\%$ ; IAEA-N-2:  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 20.30\% \pm 0.2\%$ , IAEA-NO-3:  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 4.70\% \pm 0.2\%$  为标样对仪器进行校正。样品一式三份进行分析, 并取其平均值。

1.2.3 稳定同位素  $\delta^{18}\text{O}$  测定 称取 1 mg 样品装入银囊, 用同位素比率质谱仪和元素分析仪(Flash EA)对  $\delta^{18}\text{O}$  进行分析。样品中氧元素在高温裂解炉中裂解释放后与玻璃碳瞬间反应生成 CO, 被高纯氮气携带经过色谱柱进入同位素比率质谱仪测定  $\delta^{18}\text{O}$ 。分析条件: 炉温 1380 °C, 载气流速 150 mL/min, 吹扫气流 200 mL/min, 色谱柱温 50 °C。IAEA-601:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 23.14\% \pm 0.2\%$  和 IAEA-CH-6:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 36.40\% \pm 0.2\%$  为标样对仪器进行校正。样品一式三份进行分析, 并取其平均值。

1.2.4 矿质元素含量测定 称量 0.10 g 百合样品放入聚四氟乙烯消解容器中, 依次加入 5 mL 60% 硝酸和 1 mL 30% 过氧化氢进行消解。消化后的溶液在电热仪 180 °C 条件下去除多余酸溶液至 1 mL, 超纯水定容至 10 mL, 即为待测元素供试溶液。由电感耦合等离子体质谱仪测定 16 种矿质元素(K、Mg、Ca、Na、B、Fe、Zn、Al、Mn、Cu、Mo、Cr、As、Se、Cd、Pb)含量。分析条件: 射频功率 1550 W, 雾化室温度 2 °C, 采样深度 10 mm, 等离子体流量 15 L/min, 载气流量 1.0 L/min, 辅助器流量 0.45 L/min, 采集点数 3 次, 重复次数 3 次。

### 1.3 数据处理

农产品产地溯源主要分析表征不同地域来源农产品的特异性指标。PCA、OPLS-DA 和 LDA 等多元数理统计分析技术可以有效实现多个地域特征指标的综合分析, 建立起能够区分农产品产地来源的特

征指纹图谱。PCA 是对原有数据降维, 揭示数据群的主要影响因子, 并对具有代表性的主成分数据进行可视化的多元统计分析方法<sup>[12-13]</sup>。OPLS-DA 是一种适用于样本量小和自变量较少的有监督的判别方法, 可以解决多变量共线性问题, 排除干扰数据, 提高模型的解释性和预测的可靠性<sup>[14]</sup>。R<sup>2</sup> 和 Q<sup>2</sup> 用来评价 OPLS-DA 模型的拟合程度和预测能力, R<sup>2</sup> 和 Q<sup>2</sup> 均 > 0.5 时, 模型有较好的预测性<sup>[15]</sup>。变量投影重要度 (Variable importance for the projection, VIP) 是 OPLS-DA 模型中评价变量重要性常用参数, VIP 值可以量化每个变量对分类的贡献, VIP 越大 (VIP > 1), 对地域判别的差异性越显著<sup>[16]</sup>。LDA 也是一种有监督的线性降维分析方法, 其通过低维向量空间中最大化类间距离和最小化类内距离, 保证不同类中的变量尽可能分离<sup>[17]</sup>。采用 SPSS 20.0 统计分析软件进行单因素方差分析 (One-Way ANOVA) 和 LDA 分析, SIMCA-P 14.1 软件进行 PCA 和 OPLS-DA 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 兰州百合稳定同位素和矿质元素含量的变异特征和地区差异

黄峪镇、西果园镇、中铺镇和阿甘镇 4 个产区兰州百合的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  等 3 种稳定同位素和 K、Mg、Ca、Na、B、Fe、Zn、Al、Mn、Cu、Mo、Cr、As、Se、Cd、Pb 等 16 种矿质元素数据的平均值、极大值、极小值、标准误、标准差、变异系数等基本统计见表 2,  $\delta^{13}\text{C}$  值变幅为  $-25.22\% \sim -24.13\%$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  值变幅为  $-3.06\% \sim 6.48\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值变幅为  $26.00\% \sim 30.47\%$ 。矿质元素含量变幅为  $0.36 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{Pb}) \sim 13.55 \text{g}/\text{kg}(\text{K})$ , 其中 K 元素含量介于  $4.78 \sim 13.55 \text{g}/\text{kg}$  之间, Pb 元素含量介于  $0.36 \sim 24.74 \mu\text{g}/\text{kg}$  之间。通常认为变异系数  $\leq 0.1$  为弱变异,  $0.1 \sim 1$  之间为中等变异, 变异系

表2 兰州百合稳定同位素和矿质元素含量的变异特征

Table 2 Variation characteristics of stable isotope and mineral element contents of Lanzhou lily

	平均值	极大值	极小值	标准误	标准差	变异系数
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	-24.62	-24.13	-25.22	0.07	0.30	-0.01
$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	0.76	6.48	-3.06	0.55	2.33	3.07
$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	28.94	30.47	26.00	0.30	1.29	0.04
K(g/kg)	7.99	13.55	4.78	0.63	2.67	0.33
Mg(mg/kg)	313.09	490.69	192.99	22.72	96.39	0.31
Ca(mg/kg)	101.57	179.83	41.25	9.18	38.95	0.38
Na(mg/kg)	43.67	128.16	17.64	6.55	27.77	0.64
B(mg/kg)	14.30	19.41	10.72	0.62	2.63	0.18
Fe(mg/kg)	6.07	11.51	2.55	0.51	2.16	0.36
Zn(mg/kg)	4.04	5.26	3.32	0.16	0.69	0.17
Al(mg/kg)	2.40	5.46	0.28	0.33	1.42	0.59
Mn(mg/kg)	1.69	2.09	1.28	0.05	0.21	0.12
Cu(mg/kg)	1.05	1.40	0.54	0.06	0.25	0.24
Mo( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	60.15	235.45	6.31	12.48	52.97	0.88
Se( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	35.35	44.26	20.39	2.21	9.40	0.27
Cr( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	39.36	122.34	6.48	7.80	33.09	0.84
Cd( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	35.17	57.73	13.37	3.05	12.94	0.37
As( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	10.17	19.80	3.73	0.98	4.15	0.41
Pb( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	9.27	24.74	0.36	1.80	7.63	0.82

数  $\geq 1$  为强变异, 稳定同位素  $\delta^{15}\text{N}$  变异系数为 3.07, 属于强变异; 所测的 16 种矿质元素变异系数介于 0.12~0.88 之间, 属于中等变异强度, 其中 Mo 元素的变异系数最大, 为 0.88。4 个产区元素含量的平均值和标准误差及多重比较如表 3 所示, 单因素方差分析结果显示  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 差异显著 ( $P < 0.05$ ), Duncan 多重比较表明, 黄峪镇和阿甘镇的样本  $\delta^{13}\text{C}$  差异不显著 ( $P > 0.05$ ),

但均显著 ( $P < 0.05$ ) 高于西果园镇,  $\delta^{15}\text{N}$  在黄峪镇、西果园镇和阿甘镇 3 个产地间差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 但显著 ( $P < 0.05$ ) 高于中铺镇; B 在西果园镇、阿甘镇、中铺镇 3 个产地间均差异显著 ( $P < 0.05$ ), 且西果园镇  $>$  阿甘镇  $>$  中铺镇, 黄峪镇 Cu、Cd 显著 ( $P < 0.05$ ) 高于西果园镇, 西果园镇 K、Mg、Fe、Mn 显著 ( $P < 0.05$ ) 高于中铺镇, 中铺镇 Cu、Mo、Cd 显著 ( $P < 0.05$ ) 高于西果园镇, 阿甘镇 Na、Mn、Cr 显著 ( $P < 0.05$ ) 高于中

表3 主产区稳定同位素和矿质元素含量特征

Table 3 Characteristics of stable isotope and mineral element contents in main producing areas

	黄峪镇	西果园镇	中铺镇	阿甘镇
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	-24.41±0.07 <sup>a</sup>	-24.90±0.05 <sup>b</sup>	-24.74±0.04 <sup>ab</sup>	-24.48±0.06 <sup>a</sup>
$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	2.47±0.77 <sup>a</sup>	1.02±0.08 <sup>a</sup>	-2.49±0.15 <sup>b</sup>	0.74±0.17 <sup>a</sup>
$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	27.91±0.39 <sup>a</sup>	29.18±0.30 <sup>a</sup>	29.48±0.16 <sup>a</sup>	29.39±0.18 <sup>a</sup>
K(g/kg)	7.61±0.33 <sup>ab</sup>	10.24±0.49 <sup>a</sup>	5.72±0.20 <sup>b</sup>	7.47±0.85 <sup>ab</sup>
Mg(mg/kg)	288.90±14.52 <sup>ab</sup>	392.01±21.84 <sup>a</sup>	218.90±5.30 <sup>b</sup>	314.88±25.47 <sup>ab</sup>
Ca(mg/kg)	95.70±13.85 <sup>a</sup>	104.01±5.44 <sup>a</sup>	73.34±1.29 <sup>a</sup>	121.96±8.43 <sup>a</sup>
Na(mg/kg)	23.69±1.29 <sup>b</sup>	37.27±1.25 <sup>b</sup>	38.60±3.11 <sup>b</sup>	73.09±9.07 <sup>a</sup>
B(mg/kg)	12.53±0.05 <sup>bc</sup>	17.31±0.38 <sup>a</sup>	11.55±0.32 <sup>c</sup>	14.72±0.51 <sup>b</sup>
Fe(mg/kg)	5.14±0.46 <sup>ab</sup>	7.69±0.61 <sup>a</sup>	3.93±0.14 <sup>b</sup>	6.64±0.23 <sup>ab</sup>
Zn(mg/kg)	4.27±0.19 <sup>a</sup>	3.54±0.03 <sup>a</sup>	4.10±0.24 <sup>a</sup>	4.25±0.15 <sup>a</sup>
Al(mg/kg)	2.27±0.25 <sup>a</sup>	2.51±0.59 <sup>a</sup>	1.65±0.16 <sup>c</sup>	2.88±0.12 <sup>a</sup>
Mn(mg/kg)	1.62±0.04 <sup>ab</sup>	1.85±0.04 <sup>a</sup>	1.45±0.04 <sup>b</sup>	1.74±0.04 <sup>a</sup>
Cu(mg/kg)	1.26±0.01 <sup>a</sup>	0.75±0.05 <sup>b</sup>	1.15±0.06 <sup>a</sup>	1.07±0.03 <sup>a</sup>
Mo( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	66.35±1.16 <sup>ab</sup>	28.67±5.40 <sup>b</sup>	115.12±27.11 <sup>a</sup>	52.46±7.94 <sup>ab</sup>
Se( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	34.88±1.90 <sup>a</sup>	41.52±0.55 <sup>a</sup>	35.58±3.11 <sup>a</sup>	29.50±2.66 <sup>a</sup>
Cr( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	17.45±3.51 <sup>b</sup>	38.26±1.77 <sup>ab</sup>	23.18±3.62 <sup>b</sup>	72.07±10.86 <sup>a</sup>
Cd( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	22.39±1.53 <sup>c</sup>	48.45±2.17 <sup>a</sup>	39.95±1.25 <sup>ab</sup>	31.80±2.52 <sup>bc</sup>
As( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	8.43±0.20 <sup>a</sup>	9.66±0.21 <sup>a</sup>	8.14±1.67 <sup>a</sup>	13.65±1.16 <sup>a</sup>
Pb( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	5.17±1.30 <sup>a</sup>	14.54±2.22 <sup>a</sup>	11.20±2.25 <sup>a</sup>	6.93±0.99 <sup>a</sup>

注: 样品含量数字用“平均值±标准误差”方式表示, 不同小写字母表示不同产地间相同元素的显著差异 ( $P < 0.05$ )。

铺镇。

### 2.2 兰州百合主产区产地溯源的 PCA 分析

对兰州百合  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 进行 PCA 分析。如表 4 所示, 基于特征值>1 原则的前 5 个主成分方差贡献率分别为 36.88%、16.51%、11.06%、10.38%、9.54%, 总方差贡献率 84.36%, 即前 5 个主成分因子模型解释了 84.36% 的原数据, 代表原始变量 84.36% 的信息。利用 PCA 前两个主成分因子得分作 X 轴、Y 轴绘制得分图, 图 1a 所示, 兰州百合分为 4 类, 其中黄峪镇和中铺镇集中在第一主成分的正象限, 西果园镇集中在第一主成分的负象限, 阿甘镇数据间距离较大, 聚类效果低于其它 3 个产区。选择前两个主成分因子载荷值绘制载荷图, 图 1b 所示, 第一轴 K、Mg、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cd 载荷值较高, 第二轴  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Cd、K、Mg、Cu 载荷值较高。 $\delta^{13}\text{C}$ 、Cu、Mo 与第一主成分显著 ( $P<0.05$ ) 正相关,  $\delta^{15}\text{N}$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cr、Cd 与第一主成分显著 ( $P<0.05$ ) 负相关; 结果表明, 兰州百合稳定同位素和矿质元素作为其产地识别指标可行,  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 等变量可作为 PCA 分析重要因子。

表 4 兰州百合稳定同位素和矿质元素含量的主成分分析  
Table 4 Principal component analysis of stable isotope and mineral element contents of Lanzhou lily

	主成分				
	1	2	3	4	5
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	0.11	-0.56	0.01	0.23	-0.32
$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	-0.12	-0.53	0.05	-0.24	0.30
K(mg/kg)	-0.39	-0.24	-0.30	0.21	0.02
Mg(mg/kg)	-0.40	-0.24	-0.17	0.25	-0.03
Na(mg/kg)	-0.09	0.07	0.73	0.19	-0.38
B(mg/kg)	-0.39	0.10	-0.15	-0.26	-0.06
Fe(mg/kg)	-0.31	-0.01	0.04	-0.41	-0.02
Mn(mg/kg)	-0.27	-0.01	0.37	-0.49	0.12
Cu(mg/kg)	0.34	-0.29	-0.11	-0.36	-0.17
Mo( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.31	0.15	-0.34	-0.31	-0.28
Cr( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	-0.18	-0.10	-0.08	-0.18	-0.71
Cd( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	-0.29	0.39	-0.24	0.10	-0.18
方差贡献率(%)	36.88	16.51	11.06	10.38	9.54
累计贡献率(%)	36.88	53.38	64.44	74.82	84.36

### 2.3 主产区兰州百合产地溯源的 OPLS-DA 判别分析

为排除干扰信息, 进一步寻找兰州百合产区产生差异的主要标志物, 进行 OPLS-DA 判别分析, 以  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 为变量, 构建的模型稳定可靠, 其中  $R^2\text{X}=0.63$ ,  $R^2\text{Y}=0.80$ ,  $Q^2=0.59$ ,  $>0.5$ 。OPLS-DA 前两个主成分因子得分图见图 2a, 兰州百合样本各自聚为一类, 明显区分为 4 类, 各部分间相互分离, 表明 4 个主产区兰州百合在 OPLS-DA 模型中分类效果较好。VIP 值见图 2b, 以  $\text{VIP}>1$  为标准, 得到 5 个差异标志物,

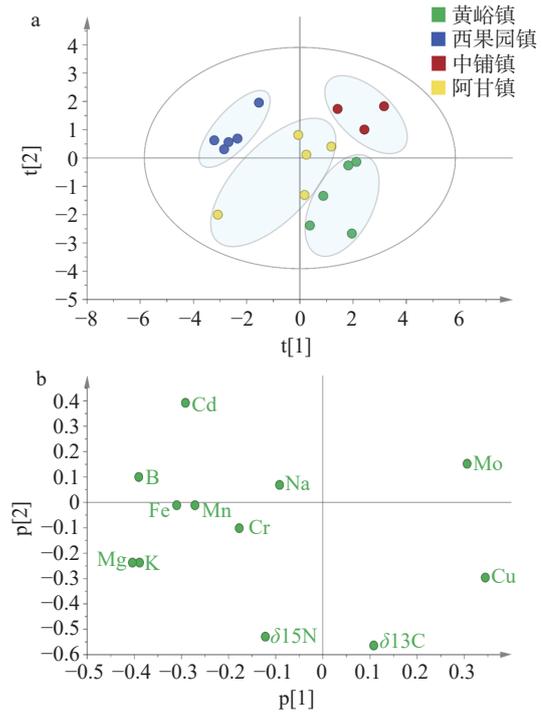


图 1 PCA 前两个主成分因子得分图(a)和载荷图(b)  
Fig.1 Score plot (a) and load plot (b) of PCA along the two principal components axes

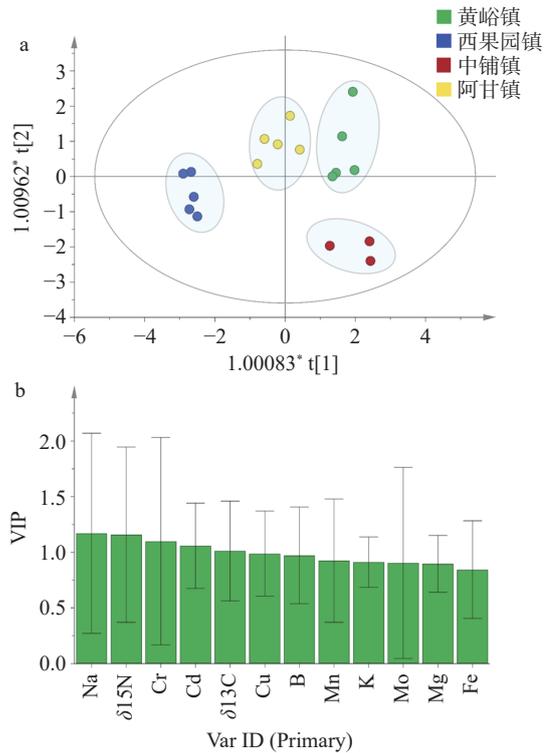


图 2 OPLS-DA 前两个主成分因子得分图(a)和 VIP 图(b)  
Fig.2 Score plot (a) and VIP plot (b) of OPLS-DA along the two principal components axes

即 Na、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Cr、Cd、 $\delta^{13}\text{C}$ 。说明 Na、 $\delta^{15}\text{N}$ 、Cr、Cd、 $\delta^{13}\text{C}$  对区分不同产区百合的贡献较大, 对构建模型的解释性和兰州百合的产地判别具有重要意义。对兰州百合样本进行内部验证, 采用七折交叉验证和留一法交叉验证对其验证见表 5, 两种验证方法下 4 个

主产区判别正确率均为 100%, 说明 OPLS-DA 模型适用兰州百合产地判别。

表 5 OPLS-DA 对兰州百合 4 个主产区产地溯源的验证判别

Table 5 Verification and discriminant of OPLS-DA for geographical origin traceability of the four main producing areas of Lanzhou lily

验证方法	预测组成员				数量	正确率(%)
	黄峪镇	西果园镇	中铺镇	阿甘镇		
七折交叉验证	黄峪镇	5	0	0	5	100
	西果园镇	0	5	0	5	100
	中铺镇	0	0	3	3	100
	阿甘镇	0	0	0	5	100
	总和	5	5	3	5	18
留一法交叉验证	黄峪镇	5	0	0	5	100
	西果园镇	0	5	0	5	100
	中铺镇	0	0	3	3	100
	阿甘镇	0	0	0	5	100
	总和	5	5	3	5	18

### 2.4 兰州百合主产区产地溯源 LDA 判别分析

LDA 分析筛选确定  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、Na、B、Cu、Cd、Cr 作为重要变量构建模型, 根据 Wilks 'lambda 值共拟合 3 个判别函数,  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  分别解释了总方差的 60.8%、30.0%、9.2%。典型相关系数分别为: 1.36、1.99、0.19, 基于  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、Na、B、Cu、Cd、Cr 建立的兰州百合判别函数如下:

$$F_1 = -0.56\delta^{13}C + 0.19\delta^{15}N + 0.99Na + 1.38B - 0.77Cu - 0.82Cd + 0.95Cr$$

$$F_2 = 0.42\delta^{13}C - 0.20\delta^{15}N + 1.07Na + 0.05B + 0.54Cu - 0.80Cd + 0.91Cr$$

$$F_3 = -0.24\delta^{13}C - 0.71\delta^{15}N + 0.34Na - 0.40B + 0.24Cu + 0.65Cd + 0.31Cr$$

通过绘制  $F_1$  和  $F_2$  检查判别空间中百合样品地理来源之间的距离, 对其进行分类, 如图 3 所示, 4 个产区兰州百合样品可以区分, 但黄峪镇和中铺镇距离较近。将  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、Na、B、Cu、Cd、Cr 作为判别指标, 采用留一法交叉验证法对 LDA 模型进行验证, 结果见表 6, 对已知 18 份样本的原始判别正确率为 100%, 留一法交叉验证正确率为 88.89%, 因此,  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、Na、B、Cu、Cd、Cr 作为 4 个产区的判别指标对其进行产地确证可行。4 个产区的 Fisher 线性判别式函数如下:

$$X(\text{黄峪镇}) = 3.11\delta^{13}C + 0.60\delta^{15}N - 4.66Na - 6.99B + 3.83Cu + 2.52Cd - 4.23Cr - 8.67$$

$$X(\text{西果园镇}) = -3.89\delta^{13}C + 1.70\delta^{15}N - 0.11Na + 7.62B - 6.64Cu - 0.50Cd + 0.34Cr - 11.40$$

$$X(\text{中铺镇}) = 1.91\delta^{13}C - 2.99\delta^{15}N - 5.64Na - 11.94B + 5.42Cu + 8.70Cd - 5.09Cr - 13.83$$

$$X(\text{阿甘镇}) = -0.37\delta^{13}C - 0.50\delta^{15}N + 8.15Na + 6.56B - 0.45Cu - 6.98Cd + 7.01Cr - 10.48$$

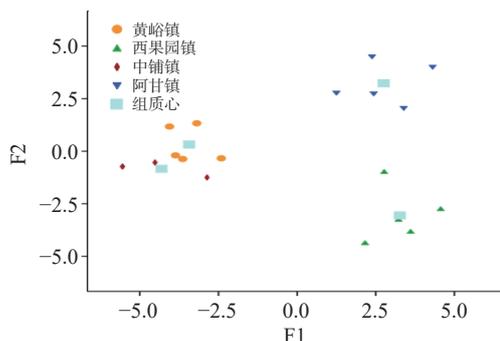


图 3 基于 LDA 前两个主成分构建的兰州百合样品散点图  
Fig.3 Scatter plot of Lanzhou lily samples based on the first two principal components of LDA

表 6 LDA 对兰州百合 4 个主产区产地溯源的验证判别  
Table 6 Verification and discriminant of LDA for geographical origin traceability of the four main producing areas of Lanzhou lily

验证方法	预测组成员				总数	正确率(%)	
	黄峪镇	西果园镇	中铺镇	阿甘镇			
原始	黄峪镇	5	0	0	5	100	
	西果园镇	0	5	0	5	100	
	中铺镇	0	0	3	3	100	
	阿甘镇	0	0	0	5	100	
	总和	5	5	3	5	18	100
留一法交叉验证	黄峪镇	4	0	1	5	80	
	西果园镇	0	4	0	1	5	80
	中铺镇	0	0	3	0	3	100
	阿甘镇	0	0	0	5	5	100
	总和	5	5	3	5	18	88.89

### 3 讨论

近年来, 特色农产品、地理标志农产品备受关注, 农产品品牌已经成为进入国内外市场的“流通名片”, 在农业转型收益、农民增收等方面发挥重要作用。兰州百合极具兰州地方特色, 是公认的品质优良的蔬菜和药材, 于 2004 年被列为地理标志产品。产地是兰州百合形成的一个重要原因。盲目引种、扩繁栽培可能导致其质量下降, 生产销售等环节存在的以次充好、品质优劣层次不齐, 增加了兰州百合安全事故发生的风险, 不仅影响了兰州百合在国内外的市场需求和出口, 而且威胁到消费者对于兰州百合安全食用的安全性。因此, 加强从“农田到餐桌”的跟踪系统或从“餐桌到农田”的源头可追溯系统成为其质量保证的关键, 且迫切需要建立兰州百合一种有效的可追溯方法。稳定同位素和矿物质元素作为植物的天然“指纹”而成为其产地溯源确证的重要技术。植物生长代谢直接与环境进行物质、能量交换, 体内的碳、氮、氧稳定同位素在物理、化学和生物化学过程中受土壤、气候、地形等因素影响发生自然分馏, 导致同位素比值变化, 使不同来源植物的同位素存在自然差异, 进而反映所处环境<sup>[18-19]</sup>。植物的  $\delta^{13}C$  值与光合作用途径密切相关, 根据碳光合作用途径将其分

为  $C_3$  植物、 $C_4$  植物和 CAM 植物;  $C_3$  植物  $\delta^{13}C$  值介于  $-35\text{‰}$ ~ $-20\text{‰}$ ,  $C_4$  植物  $\delta^{13}C$  值介于  $-17\text{‰}$ ~ $-9\text{‰}$ , CAM 植物  $\delta^{13}C$  值介于  $-22\text{‰}$ ~ $-10\text{‰}$ <sup>[20-21]</sup>。植物  $\delta^{13}C$  值还受温度、土壤水分、湿度、光照、 $CO_2$  浓度等因素的影响<sup>[22]</sup>, 具有地理特征。因此根据  $\delta^{13}C$  值的差异, 可进行农产品的产地溯源。兰州百合  $\delta^{13}C$  值在  $-25.82\text{‰}$ ~ $-24.05\text{‰}$  之间, 属于  $C_3$  植物, 其  $\delta^{13}C$  属于弱变异, 原因是植物代谢活动对  $\delta^{13}C$  的影响大于环境因子。植物  $\delta^{18}O$  因水循环过程中扩散、蒸发、蒸腾等发生变化<sup>[23]</sup>, 而农产品氧同位素主要来自灌溉水和产地降水<sup>[24-25]</sup>。兰州百合  $\delta^{18}O$  无差异, 可能其产地间灌溉水和降水量相差不大。植物中  $\delta^{15}N$  值因气候、品种、肥料、土壤、降水量、温度等因素共同作用造成其  $\delta^{15}N$  值差异较大<sup>[26]</sup>; 另外, 氮同位素分馏效应还受到农业生产的影响, 农产品中  $^{15}N/^{14}N$  的比值与其地区农业生产有关, 其中农业施肥影响最大<sup>[27-28]</sup>。不同产地兰州百合  $\delta^{15}N$  差异较大, 黄峪镇  $\delta^{15}N$  最高, 可能在栽培过程中施用了绿色有机肥; 而西果园镇和阿甘镇的  $\delta^{15}N$  也显著高于中铺镇, 可能与产地间施肥活动有关。

植物体内的矿质元素特征主要与其生长地域土壤中的矿质元素组成、土壤基质状况、施肥密切相关<sup>[29-30]</sup>; 还与生长环境中的灌溉水、大气、气候、植物种类等因素有关<sup>[31]</sup>。农产品矿质元素是从土壤中吸收的无机元素离子, 环境中矿质元素在其体内不断积累, 造成不同地域来源农产品体内矿质元素含量有较大差异<sup>[32]</sup>。因此可以通过分析农产品矿质元素的组成差异, 为其产地溯源提供独特的标识。本研究中, 供试样本产地多以黄绵土、栗钙土和灰钙土为主, 土壤质地以中壤土和轻壤土为主, 由于土壤类型不同, 土壤中所含的矿质元素不同, 造成兰州百合生长过程中富集矿质元素存在差异, 其次, 产地间受人类施肥活动的影响, 其吸收利用的矿质元素含量存在差异。在所测矿质元素含量中, K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 差异显著 ( $P < 0.05$ )。虽然矿质元素含量在兰州百合产地判别方面存在显著差异, 但需要结合多元统计学分析方法、综合分析多种因素才能更加准确的进行产地溯源, 得到更理想的结果<sup>[33-34]</sup>。

鹿保鑫等<sup>[35]</sup> 基于 30 种矿质元素含量对黑龙江北安市及黑河市嫩江县 42 份大豆产地溯源, 并用模型确定 Na、K、Mn、Rb、Ba 和 Au 是区分两大产区的特征指标, 判别正确率为 100%。王洁等<sup>[36]</sup> 追溯山东、四川、浙江、贵州扁茶, 测定其同位素比率, 并借助化学计量学工具探索稳定同位素溯源茶叶潜力, 其模型预测准确度达到 92%。张欣昕等<sup>[37]</sup> 分析了基于稳定同位素和矿质元素含量对内蒙古、黑龙江、新疆、四川和广东的马铃薯进行产地判别, 结果表明,  $\delta^{13}C$  和  $\delta^{15}N$  建立的产地判别模型判别正确率为 82.0%, 筛选出 8 种矿质元素建立的产地判别模型正确判别率为 89.3%; 在稳定同位素和矿质元素的综合指标

下, 不同产地的整体判别正确率 94.7%, 交叉验证判别正确率 93.2%, 均比稳定同位素和矿质元素独立判别正确率高, 说明稳定同位素和矿物元素指标组合是马铃薯产地溯源的有效方法。本研究测定了测定兰州百合 4 个主产区(阿甘镇、黄峪镇、西果园镇、中铺镇)3 种稳定同位素和 16 种矿质元素含量并分析产地间特征及差异, 结合 PCA、OPLS-DA 和 LDA 分析, 追溯兰州百合地理来源, 确定  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、Na、Cr、Cd 是区分兰州百合地理来源的重要变量, 有监督的分类模型 OPLS-DA 判别效果优于 LDA, 正确率为 100%。结果证明稳定同位素比率和矿物元素指纹联合是追溯兰州百合产地的有效指纹技术。

## 4 结论

本研究利用 IRMS 和 ICP-MS 测定兰州百合 3 种稳定同位素  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、 $\delta^{18}O$  和 16 种矿质元素 (K、Mg、Ca、Na、B、Fe、Zn、Al、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd、Se、As、Pb) 含量并分析产地间特征及差异, 并结合 PCA、OPLS-DA、LDA 模型进行溯源验证。结果表明:  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、K、Mg、Na、B、Fe、Mn、Cu、Mo、Cr、Cd 在产地间存在显著差异 ( $P < 0.05$ ); 基于差异显著 ( $P < 0.05$ ) 的稳定同位素和矿质元素含量的 PCA 分析和 OPLS-DA 判别分析表明  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、Na、Cd、Cr 在兰州百合产地溯源确证中发挥重要作用。OPLS-DA 和 LDA 模型判别正确率均为 100%, 但 LDA 的 LOO-CV 判别正确率为 88.89%, OPLS-DA 优于 LDA, 为 100%, 产地溯源判别验证效果最佳。由此可见, 稳定同位素和矿质元素含量结合多元统计分析可有效实现兰州百合产地区域的正确区分。其中, LDA 和 OPLS-DA 模型均能够对黄峪镇、西果园镇、阿甘镇和中铺镇样品 100% 准确识别。因此, 可进一步扩展研究区域, 结合分类模型筛选贡献率较大的指标构建新的模型, 实现兰州百合精细判别, 为兰州百合产地溯源、质量安全可追溯体系的建立完善和开发应用提供一定的理论依据。

## 参考文献

- [1] MENG J, LIU Z, GOU C L, et al. Geographical origin of Chinese wolfberry (gouqi) determined by carbon isotope analysis of specific volatile compounds[J]. *Journal of Chromatography*, 2018, 1105(15): 104-112.
- [2] 卢诗扬, 张雷蕾, 潘家荣, 等特色农产品产地溯源技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(14): 4849-4855. [LU S Y, ZHANG L L, PAN J R, et al. Research progress on traceability technology of characteristic agricultural products origin[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(14): 4849-4855.]
- [3] ALTIERI S, SAIANO K, BIONDI M, et al. Traceability of 'Mozzarella di Bufala Campana' production chain by means of carbon, nitrogen and oxygen stable isotope ratios[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(3): 995-1003.
- [4] ZHAO Y, ZHANG B, CHEN G, et al. Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-product authenticity and traceability[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(15): 300-305.

- [5] QI J, LI Y Y, ZHANG C, et al. Geographic origin discrimination of pork from different Chinese regions using mineral elements analysis assisted by machine learning techniques[J]. *Food Chemistry*, 2021, 337(11): 127779.
- [6] 刘秀菊, 李扬. 兰州百合与药用百合生药鉴定比较[J]. *西部中医药*, 2016, 29(7): 34-37. [LIU X J, LI Y. Comparison of identification of Lanzhou lily and medicinal lily crude drugs[J]. *Western Journal of Chinese Medicine*, 2016, 29(7): 34-37.]
- [7] 罗林明, 裴刚, 覃丽, 等. 中药百合化学成分及药理作用研究进展[J]. *中药新药与临床药理*, 2017, 28(6): 824-837. [LUO L M, PEI G, QIN L, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of traditional Chinese medicine lily[J]. *Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology*, 2017, 28(6): 824-837.]
- [8] LI W M, WANG Y J, WEI H L, et al. Structural characterization of Lanzhou lily (*Lilium davidii* var. *unicolor*) polysaccharides and determination of their associated antioxidant activity[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(15): 5603-5613.
- [9] 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): 6. [HU L, ZHOU J L, ZHANG Y, et al. Origin traceability of imported soybean based on stable isotope ratio and mineral element content analysis[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(17): 6.]
- [10] CHUNG I M, KIM J K, LEE K J, et al. Geographic authentication of Asian rice (*Oryza sativa* L.) using multi-elemental and stable isotopic data combined with multivariate analysis[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240(1): 840-849.
- [11] LIU H, ZENG Y, ZHAO X, et al. Chemometric authentication of Pu'er teas in terms of multielement stable isotope ratios analysis by EA-IRMS and ICP-MS[J]. 2020, 28(2): 6.
- [12] ABDI H, WILLIAM L J. Principal component analysis[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Statistics*, 2010, 2(4): 433-459.
- [13] RICHTER B, GURK S, WAGNER D, et al. Food Authentication: Multi-elemental analysis of white asparagus for provenance discrimination[J]. *Food Chemistry*, 2019, 286(15): 475-482.
- [14] 王振宇, 杨斯月, 吕维, 等. 利用3种不同化学计量学方法分析枸杞子抗氧化部位的谱效关系[J]. *中国中药杂志*, 2021, 46(13): 3377-3387. [WANG Z Y, YANG S Y, LV W, et al. Analysis of spectrum-effect relationship of antioxidant parts of *Lycium barbarum* using three different chemometric methods[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2021, 46(13): 3377-3387.]
- [15] SILVA G, CANUTO K M, VASCONCELOS RIBEIRO P R, et al. Chemical profiling of guarana seeds (*Paullinia cupana*) from different geographical origins using UPLC-QTOF-MS combined with chemometrics[J]. *Food Research International*, 2017, 102(9): 700-709.
- [16] NI K, WANG J, ZHANG Q F, 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]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 67(8): 104-109.
- [17] XU M, WANG J, ZHU L. Tea quality evaluation by applying E-nose combined with chemometrics method[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 58(4): 1549-1561.
- [18] 赵姗姗, 谢立娜, 郝梦洁, 等. 稳定同位素技术在牛奶及奶制品溯源应用中的研究进展[J]. *同位素*, 2020, 33(5): 263-272. [ZHAO S S, XIE L N, QIE M J, et al. Research progress of stable isotope technology in traceability of milk and dairy products[J]. *Journal of Isotopes*, 2020, 33(5): 263-272.]
- [19] 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 T T, XIE X F, REN X, et al. Application of stable isotope technology in the origin traceability of agricultural products[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(8): 360-367.]
- [20] 袁红朝, 李春勇, 简燕, 等. 稳定同位素分析技术在农田生态系统土壤碳循环中的应用[J]. *同位素*, 2014, 27(3): 170-178. [YUAN H C, LI C Y, JIAN Y, et al. Application of stable isotope analysis technology in soil carbon cycle of farmland ecosystem[J]. *Journal of Isotopes*, 2014, 27(3): 170-178.]
- [21] LAO M R, VII A, MENDOZA N, et al. Stable carbon isotope ratio analysis of Philippine honeys for the determination of adulteration with C<sub>4</sub> sugars[J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 22(14): 1443-1455.
- [22] 樊金娟, 宁静, 孟宪菁, 等. C<sub>3</sub>植物叶片稳定碳同位素对温度、湿度的响应及其在水分利用中的研究进展[J]. *土壤通报*, 2012, 43(6): 1502-1507. [FAN J J, NING J, MENG X J, et al. Responses of C<sub>3</sub> plant leaf stable carbon isotopes to temperature and humidity and research progress in water utilization[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(6): 1502-1507.]
- [23] 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 W W, CHEN Y, YANG H, et al. Research progress in the application of stable isotope and mineral element analysis in the origin traceability of cereals[J]. *Food Science*, 2019, 40(13): 340-348.]
- [24] CARTER J F, CHESSON L A. Food forensics: Stable isotopes as a guide to authenticity and origin[M]. Boca Raton: CRC Press, 2017: 303-332.
- [25] AVAUX M, ROTHFUSS Y, VANDERBORGHT J, et al. Isotopic composition of plant water sources[J]. *Nature*, 2016, 536(7617): E1.
- [26] 刘贤赵, 张勇, 宿庆, 等. 中国北方农牧交错带草本植物 $\delta^{15}\text{N}$ 梯度变化及其对环境信息的指示[J]. *中国科学院大学学报*, 2018, 35(6): 749-760. [LIU X Z, ZHANG Y, SU Q, et al. The  $\delta^{15}\text{N}$  gradient of herbaceous plants in the agro-pastoral ecotone of northern China and their indications for environmental information[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 35(6): 749-760.]
- [27] 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 R L, WANG S Y, WANG R P, et al. Application research progress of isotope technology in the origin traceability of fruits and products[J]. *Journal of Fruit Science*, 2018, 35(6): 747-759.]
- [28] YUAN Y W, HU G X, ZHAO M, et al. Variations in the nat-

- ural  $\delta^{15}\text{N}$  abundance of *Brassica chinensis* grown in uncultivated soil affected by different nitrogen fertilizers.[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(47): 11386–11392.
- [ 29 ] LUO R J, JING T, CHEN X B, et al. Determination of geographic origin of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using integrated stable isotope and multi-element analyses[J]. *Food Chemistry*, 2019, 274(15): 1–7.
- [ 30 ] LIU Z, ZHANG W X, ZHANG Y Z, et al. Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and Southeast Asia using chemometric models[J]. *Food Control*, 2018, 99(5): 1–10.
- [ 31 ] 马奕颜, 郭波莉, 魏益民, 等. 植物源性食品原产地溯源技术研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(5): 246–250. [ MA Y Y, GUO B L, WEI Y M, et al. Research progress on the origin traceability technology of plant-derived food[J]. *Food Science*, 2014, 35(5): 246–250. ]
- [ 32 ] ANTONIADIS V, LEVIZOU E, SHEENA S M. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation-A review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 171(8): 621–645.
- [ 33 ] CHUNG I M, KIM J K, HAN J G, et al. Potential geo-discriminative tools to trace the origins of the dried slices of shiitake (*Lentinula edodes*) using stable isotope ratios and OPLS-DA[J]. *Food Chemistry*, 2019, 295(15): 505–513.
- [ 34 ] CHEN T J, CHEN G, YANG S M, et al. Recent developments in the application of nuclear technology in agro-food quality and safety control in China[J]. *Food Control*, 2017, 72(2): 306–312.
- [ 35 ] 鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 基于电感耦合等离子体质谱仪分析矿物元素含量的大豆产地溯源[J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 288–294. [ LU B X, MA N, WANG X, et al. Traceability to the origin of soybean based on inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of mineral element content[J]. *Food Science*, 2018, 39(8): 288–294. ]
- [ 36 ] 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 Y Z, ZHANG Q F, et al. Traceability analysis of west lake longjing tea producing area based on difference of stable isotope ratios[J]. *Journal of Isotopes*, 2016, 29(3): 129–139. ]
- [ 37 ] 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 X X, ZHANG F J, LIU G H, et al. Potato origin traceability technology based on mineral elements and stable isotope[J]. *Food Science*, 2020, 41(18): 296–302. ]