

基于矿物质元素指纹分析技术的浦城大米产地溯源研究

林 滢, 林 秀, 谢婷婷, 张青龄

(福建省粮油质量监测所, 福建 福州 350002)

摘要: 通过分析浦城大米、江西地区大米、湖北地区大米、湖南地区大米和福建地区(除浦城以外)大米中 25 种矿物质元素质量分数特征, 筛选出 14 种差异显著的矿物质元素, 并比较主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)对矿物质元素的降维效果, 发现经过 PCA 降维后的线性判别分析(LDA)结果优于 OPLS-DA, 进而建立了“差异分析+主成分分析+判别分析”的浦城大米产地溯源模型, 筛选出钒(V)、钴(Co)、砷(As)、铷(Rb)、银(Ag)、铯(Cs)等 6 种特征矿物质元素, 判别模型回代检验的整体正确判别率为 98.1%, 交叉检验的整体正确判别率为 97.1%。该模型能准确识别浦城大米, 为浦城大米的产地溯源和质量控制提供了参考。

关键词: 矿物质元素; 指纹分析技术; 产地溯源; 浦城大米

中图分类号: TS 213.3 文章编号: 1673-1689(2024)05-0091-10 DOI: 10.12441/spyswjs.20230318003

Study on Origin Traceability of Pucheng Rice Using Mineral Element Fingerprinting Analysis Technology

LIN Huang, LIN Xiu, XIE Tingting, ZHANG Qingling

(Institute of Grain and Oil Quality Supervision and Test of Fujian Province, Fuzhou 350002, China)

Abstract: By analyzing the mass fraction characteristics of 25 mineral elements in Pucheng rice, rice from Jiangxi region, rice from Hubei region, rice from Hunan region, and rice from other Fujian region, 14 mineral elements with significant differences were screened out. After dimension reduction of mineral elements by principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least-squares discriminant analysis (OPLS-DA), the results of linear discriminant analysis (LDA) after dimension reduction by PCA were found to be superior to OPLS-DA. Consequently, a Pucheng rice origin traceability model of “difference analysis + principal component analysis + discriminant analysis” was established, and six characteristic mineral elements, i.e., vanadium (V), cobalt (Co), arsenic (As), rubidium (Rb), silver (Ag), and cesium (Cs), were selected. The overall correct discrimination accuracy of the back-substitution test for the discriminant model was 98.1%, and the overall correct discrimination accuracy of the cross-validation was 97.1%. It can accurately identify Pucheng rice, providing a reference for the origin traceability and quality control of Pucheng rice.

Keywords: mineral element, fingerprinting analysis technology, origin traceability, Pucheng rice

收稿日期: 2023-03-18

修回日期: 2023-06-08

基金项目: 福建省科技计划项目(2022Y0060)。

作者简介: 林 滢(1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事粮食质量安全研究。E-mail: 83123722@qq.com

浦城大米(Pucheng rice)种植于全国产粮大县、全国商品粮基地县——福建省南平市浦城县,主要包括‘甬优6号’‘宜优99’‘花优63’‘两优培九’等优质籼米品种,其直链淀粉质量分数约为17%,蛋白质质量分数约为7.5%^[1-2],因其良好的品质和价值,2020年浦城大米地理标志证明商标被获批注册,这意味着浦城大米自身拥有独特的品牌影响力,而这种特质迎合了现代人们的物质需要,其市场价格要远高于普通大米产品。然而,浦城大米因没有得到有效保护,地理标志被滥用和冒用,导致市场中充斥着假冒伪劣的浦城大米地理标志产品。

食品溯源体系(food traceability system)是欧盟在食品安全事件频繁发生的背景下,逐步建立、健全起来的多学科、多部门联动的食品安全管理机制。食品产地溯源研究作为食品溯源体系的重要组成部分,主要通过分析食品中有机化学成分、矿物质元素等能表达产地特征信息的指标,实现食品真伪鉴定和产地追溯^[3]。目前食品产地溯源的研究热点主要集中于稳定性同位素^[4-10]、近红外光谱^[11-14]等技术,以及有机化学特征组分含量^[15-17]、脱氧核糖核酸(DNA)指纹^[18-21]、矿物质元素^[22-28]等。矿物质元素在农产品中的组成和含量与其生长环境紧密相关,不同环境中的矿物质元素组成和含量各不相同,并直接反映在农产品中^[29],同时矿物质元素在农产品中十分稳定,不会随着时间和空间改变而发生变化,是公认的能客观反映产地的标记物^[30-32]。

尽管矿物质元素指纹分析技术已经广泛应用于多种植物的产地溯源研究中,但在中国广泛种植的大米产地溯源研究中,矿物质元素指纹分析技术仅部分被加以应用。作为福建省地标农产品,关于浦城大米产地溯源鉴定的研究较少,浦城大米产地溯源对于优势品牌推广及企业生产具有重要现实意义。另外,福建省作为粮食销区,主要引进的江西省、湖南省、湖北省等主产区大米(籼米),易与市场上浦城大米混淆。因此,作者以浦城大米为研究对象,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析不同产区大米中矿物质元素的质量分数,结合统计分析和判别方法筛选,建立基于矿物质元素指纹分析技术的浦城大米产地溯源判别模型,为浦城大米产地溯源研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试剂 硝酸(优级纯):德国默克公司;多元素标准贮备液(10 mg/L),锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、铊(Tl)、钴(Co)的ICP-MS调谐液(10 µg/mL),锂(Li)、钪(Sc)、锗(Ge)、铑(Rh)、铟(In)、铽(Tb)、镨(Lu)、铋(Bi)的内标溶液(10 µg/mL):美国安捷伦公司。

1.1.2 仪器 Ultra Clear™ TWF超纯水机:德国西门子公司;Multiwave PRO微波反应系统:奥地利安东帕公司;ICP-MS 7900型电感耦合等离子体质谱仪:美国安捷伦公司。

1.2 方法与条件

1.2.1 大米样品采集 2022年6月—11月,采集福建省南平市浦城县被授予浦城大米地理标志使用企业的当年新生产浦城大米产品12份;选择在江西省(22份)、湖北省(26份)、湖南省(24份)和福建省(除浦城以外)的地区(21份)随机抽取市售大米(籼米)共93份。每份大米样品经充分混合后采集1 kg,标号密封送至实验室冷藏。

1.2.2 ICP-MS工作条件 使用调谐液优化ICP-MS工作参数。等离子体参数:RF功率1550 W,RF匹配电压1.8 V,采样深度10 mm,载气流量1.04 L/min,补偿/稀释气体流量0 L/min,可选气体体积分数0,动泵转速0.1 r/s,雾化室温度2℃。离子透镜参数:提取1透镜电压0 V,提取2透镜电压-250 V,Omega偏转电压-105 V,Omega透镜电压7.2 V,碰撞池入口电压-40 V,碰撞池出口电压-60 V,Deflect电压2 V,Plate Bias电压-60 V。

1.2.3 样品处理及测定 参照GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中方法,大米样品经粉碎并全部过40目筛后,称取0.3 g样品于微波消解罐中,加入3 mL硝酸,放置110℃电热板中预消解30 min;冷却后,置于微波反应系统中,消解程序如表1所示;消解结束,放气后置于110℃电热板中,赶酸120 min至1 mL左右溶液,用超纯水定容至25 mL,摇匀,制备成样品。同时通过试剂空白实验和制作国家标准物质糙米粉,用外标法进行定量分析,上机测定大米样品中锂(Li)、铍(Be)、钠(Na)、铝(Al)、钙(Ca)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓

(Ga)、砷(As)、硒(Se)、铷(Rb)、锶(Sr)、银(Ag)、镉(Cd)、铯(Cs)、钡(Ba)、铊(Tl)、铅(Pb)、铀(U)等共 25 种矿物质元素质量分数。使用内标元素 Li、Ge、In、Tb 和 Bi 保证仪器的稳定性。

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave digestion

序号	步骤	时间/min	功率/W
1	升温	10	700
2	保持	5	700
3	升温	10	1 400
4	保持	20	1 400
5	冷却	>30	0

1.2.4 实验数据处理与统计分析 原始数据经 Excel 2010 整理后,采用 SPSS 19.0 进行单因素方差分析(one way ANOVA)、独立样本 *t* 检验、主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA),采用 SIMCA 14.1 进行正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)。

2 结果与分析

2.1 不同地区大米中矿物质元素质量分数差异分析

对浦城大米、江西地区大米、湖北地区大米、湖南地区大米和福建地区(除浦城以外)大米中的 25

种矿物质元素质量分数进行单因素方差分析,如表 2 所示,其中在 5 个地区大米中有差异性 ($P<0.05$) 的矿物质元素有 Li、Na、Al、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cs、Ba、Pb, 矿物质元素 Be、Cu、Cd、Tl 和 U 的质量分数在各地区间不存在差异($P>0.05$),Tl 和 U 在 5 个地区大米中均未检出。在有差异性的矿物质元素中,浦城大米中的 Co、Zn、Rb、Ag、Cs 元素在 5 个地区大米中质量分数最高,Na、Al、V、Cr、Fe、Ga、As、Se 元素质量分数低于其他 4 个地区大米;江西地区大米中的 Al、V、Mn、Ni、Ga、As、Sr、Ba、Pb 元素较其他地区质量分数最高,Li 元素质量分数最低;湖北地区大米中的 Ca 元素质量分数最高,Ba 和 Pb 元素质量分数低于其他 4 个地区;湖南地区大米中的 Na、Cr、Fe 元素质量分数高,Co、Ni、Zn、Rb、Ag 元素质量分数低;福建地区(除浦城以外)大米中的 Li、Se 元素质量分数高,Ca、Mn、Sr、Cs 元素质量分数低。同时,由于矿物质元素在产地中分布并不均衡,导致一些矿物质元素的标准差较大,由此证明了不同地区大米中的矿物质元素组成和质量分数都表现出各个地区的特征和差异性^[33]。矿物质元素质量分数的差异证明了不同地区大米的差异性,说明利用矿物质元素对浦城大米进行产地溯源是可靠的。

表 2 不同地区大米中 25 种矿物质元素质量分数

Table 2 Mass fraction of 25 mineral elements in rice samples from different regions

元素	质量分数/(mg/kg)				
	浦城大米	江西地区大米	湖北地区大米	湖南地区大米	福建地区(除浦城以外)大米
Li	0.211 40±0.043 66 ^a	0.106 85±0.060 46 ^b	0.171 06±0.049 96 ^c	0.192 85±0.039 48 ^{ac}	0.212 87±0.037 76 ^a
Be	0.002 14±0.001 76 ^a	0.001 89±0.001 43 ^a	0.001 94±0.002 15 ^a	0.001 13±0.001 50 ^a	0.001 83±0.001 55 ^a
Na	4.960 92±0.442 88 ^a	7.857 79±5.965 82 ^b	5.888 90±0.717 02 ^{ad}	8.798 61±2.952 75 ^{bc}	7.436 29±2.797 38 ^{kl}
Al	0.445 73±0.263 85 ^a	8.201 60±5.968 29 ^b	3.040 52±3.488 97 ^{ac}	3.937 71±3.027 46 ^c	4.076 86±4.087 63 ^c
Ca	3.030 39±0.404 74 ^a	2.989 65±0.249 92 ^a	3.570 14±1.102 57 ^b	2.864 63±0.371 24 ^{ac}	2.839 81±0.445 20 ^a
V	0.000 03±0.000 05 ^a	0.001 40±0.000 89 ^b	0.001 20±0.000 81 ^{bc}	0.000 85±0.000 71 ^{cd}	0.000 48±0.000 54 ^{ad}
Cr	0.017 41±0.004 78 ^a	0.055 95±0.037 71 ^{ab}	0.046 99±0.049 72 ^{ab}	0.076 78±0.100 86 ^b	0.043 57±0.040 07 ^{ab}
Mn	8.610 18±1.331 70 ^{ac}	10.196 04±1.035 34 ^b	9.184 43±1.289 05 ^c	9.009 47±1.586 63 ^{ac}	8.418 90±0.938 26 ^a
Fe	1.473 76±0.308 23 ^a	3.497 46±1.358 87 ^{ab}	3.255 13±3.027 57 ^{ab}	5.197 01±6.073 20 ^b	2.937 06±2.225 90 ^{ac}
Co	0.010 00±0.003 63 ^a	0.008 45±0.001 40 ^b	0.007 14±0.001 65 ^c	0.006 52±0.001 51 ^{cd}	0.007 47±0.002 91 ^{bc}
Ni	0.201 48±0.073 32 ^a	0.426 59±0.101 92 ^b	0.346 66±0.157 66 ^c	0.197 20±0.067 38 ^a	0.228 38±0.082 35 ^a
Cu	2.506 38±0.642 21 ^a	2.484 79±0.217 19 ^a	2.362 76±0.275 65 ^a	2.350 53±0.329 83 ^a	2.349 77±0.393 50 ^a
Zn	14.155 25±0.775 37 ^a	13.000 21±0.875 22 ^b	12.500 97±1.042 20 ^b	12.456 10±2.028 66 ^b	12.684 50±1.693 24 ^b
Ga	0 ^a	0.001 22±0.001 42 ^b	0.000 14±0.000 44 ^a	0.000 12±0.000 34 ^a	0.000 06±0.000 17 ^a
As	0.078 77±0.006 92 ^a	0.166 51±0.043 00 ^b	0.122 22±0.031 64 ^{ab}	0.110 58±0.038 06 ^{ab}	0.115 00±0.032 46 ^{ab}
Se	0.029 25±0.011 29 ^a	0.055 46±0.054 91 ^{bc}	0.046 69±0.010 80 ^{ab}	0.060 79±0.016 12 ^{bc}	0.073 14±0.054 46 ^c

续表 2

元素	质量分数/(mg/kg)				
	浦城大米	江西地区大米	湖北地区大米	湖南地区大米	福建地区(除浦城以外)大米
Rb	4.825 87±2.860 25 ^a	2.274 68±1.015 49 ^b	2.410 09±0.998 70 ^b	2.268 02±1.197 71 ^b	2.347 72±1.151 37 ^b
Sr	0.132 63±0.034 77 ^{ab}	0.137 39±0.029 66 ^a	0.129 25±0.028 72 ^{ab}	0.132 95±0.031 42 ^{ab}	0.117 40±0.048 08 ^b
Ag	0.680 89±0.656 10 ^a	0.360 62±1.422 53 ^{ab}	0.237 95±0.298 62 ^{ab}	0.000 49±0.001 25 ^b	0.043 73±0.080 69 ^b
Cd	0.077 35±0.019 92 ^a	0.082 52±0.030 23 ^a	0.102 62±0.048 94 ^a	0.097 44±0.084 75 ^a	0.093 16±0.068 68 ^a
Cs	0.011 77±0.006 34 ^a	0.005 89±0.004 40 ^b	0.006 84±0.009 86 ^b	0.005 77±0.006 32 ^b	0.005 45±0.003 92 ^b
Ba	0.398 48±0.154 05 ^{ab}	0.446 90±0.251 09 ^a	0.333 43±0.090 95 ^b	0.348 95±0.106 74 ^b	0.382 55±0.190 75 ^{ab}
Tl	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
Pb	0.012 81±0.004 95 ^{ab}	0.035 27±0.076 43 ^a	0.011 75±0.005 76 ^b	0.013 74±0.004 03 ^b	0.016 23±0.015 78 ^{ab}
U	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a

注:表中数据为“平均值±标准差”;同行不同上标字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

2.2 浦城大米与非浦城大米中矿物质元素质量分数差异分析

5 个地区大米中矿物质元素质量分数差异性较为复杂,为了更加有利于浦城大米产地溯源,筛选出有效特征矿物质元素,以 23 种矿物质元素(除 Tl 和 U)作为研究对象,将江西、湖北、湖南、福建(除浦城以外)地区的大米样品综合归类成非浦城大米,一方面可综合各个产地样品间存在的个性特征,有利于提取主要矿物质元素,简化判别过程;另一方面可合并各个产地样品的共性特征,增强共性矿物质元素的差异,提高判别效果。对浦城大米和非浦城大米的 23 种矿物质元素质量分数进行单因素方差分析(见表 3),Li、Na、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、As、Se、Rb、Ag、Cs 等 14 种矿物质元素表现出差异($P<0.05$),其中,浦城大米中的 Li、Co、Zn、Rb、Ag、Cs 元素质量分数高于非浦城大米,Na、Al、V、Cr、Fe、Ni、As、Se 元素质量分数低于非浦城大米。研究表明^[34-35],矿物质元素在植物生长过程中无法自身合成,必须从土壤、水、大气等生长环境中吸收,所以植物中的矿物质元素含量与其产地环境密切相关,与产地环境中高背景值的矿物质元素呈正相关^[36]。浦城地区是锌、银老矿区^[37-38],土壤环境中 Zn、Ag 元素的背景值高,本研究中浦城大米 Zn、Ag 质量分数显著高于非浦城大米,证实了大米中的矿物质元素与产地的关系。另外,浦城大米中的重金属 As 质量分数显著低于非浦城大米,可减少人体对重金属 As 的富集,有效降低了无机 As 的中毒风险^[39]。

表 3 浦城大米与非浦城大米中 23 种矿物质元素质量分数和 VIP 值

Table 3 Mass fraction and VIP values of 23 mineral elements in Pucheng rice and non-Pucheng rice

元素	质量分数/(mg/kg)		VIP 值
	浦城大米	非浦城大米	
Li	0.211 40±0.043 66 ^a	0.170 93±0.061 00 ^b	0.98
Be	0.002 14±0.001 76 ^a	0.001 69±0.001 71 ^a	0.48
Na	4.960 92±0.442 88 ^a	7.452 60±3.653 17 ^b	0.76
Al	0.445 73±0.263 85 ^a	4.726 97±4.616 50 ^b	1.13
Ca	3.030 39±0.404 74 ^a	3.085 84±0.719 18 ^a	0.58
V	0.000 03±0.000 05 ^a	0.000 99±0.000 82 ^b	1.31
Cr	0.017 41±0.004 78 ^a	0.056 03±0.063 72 ^b	0.83
Mn	8.610 18±1.331 70 ^a	9.205 72±1.378 00 ^a	0.95
Fe	1.473 76±0.308 23 ^a	3.741 76±3.740 56 ^b	0.81
Co	0.010 00±0.003 63 ^a	0.007 36±0.002 02 ^b	1.30
Ni	0.201 48±0.073 32 ^a	0.300 29±0.141 81 ^b	1.03
Cu	2.506 38±0.642 21 ^a	2.385 53±0.308 85 ^a	0.93
Zn	14.155 25±0.775 37 ^a	12.648 94±1.472 36 ^b	1.26
Ga	0 ^a	0.000 38±0.000 88 ^a	0.91
As	0.078 77±0.006 92 ^a	0.128 06±0.042 04 ^b	1.38
Se	0.029 25±0.011 29 ^a	0.058 38±0.039 01 ^b	1.00
Rb	4.835 87±2.860 25 ^a	2.327 31±1.075 57 ^b	1.72
Sr	0.132 63±0.034 77 ^a	0.129 93±0.035 13 ^a	0.77
Ag	0.680 89±0.656 10 ^a	0.161 83±0.713 18 ^b	0.98
Cd	0.077 35±0.019 92 ^a	0.094 39±0.061 12 ^a	0.71
Cs	0.011 77±0.006 34 ^a	0.006 02±0.006 67 ^b	1.13
Ba	0.398 48±0.154 05 ^a	0.375 37±0.171 20 ^a	0.55
Pb	0.012 81±0.004 95 ^a	0.018 84±0.038 57 ^a	0.38

注:表中数据为“平均值±标准差”;同行不同上标字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

2.3 基于矿物质元素指纹分析技术的浦城大米产地溯源模型

将大米中矿物质元素通过 PCA 和 OPLS-DA 进行降维,并对提取出的矿物质元素进行多变量线性判别分析,通过比较两种降维方法选择优势组合,构建浦城大米的产地溯源判别模型。

2.3.1 PCA 对大米中矿物质元素降维 对 23 种大米中矿物质元素 (除 Ti 和 U) 质量分数进行 PCA, Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 检验值为 0.585, KMO > 0.500, 说明各元素之间的相关性显著,主成分分析具有意义。大米样品中矿物质元素质量分数的主成分分析见表 4, 通过对统计结果分析, 将特征值 > 1 的 8 个有效成分作为主成分, 第 1 主成分综合了

17.587% 的贡献率, 第 2~8 主成分的方差贡献率分别为 12.967%、9.374%、7.829%、7.592%、6.007%、5.399%、4.668%。同时, 前 6 个主成分的累积方差贡献率已经超过 60%, 说明可以将大米中矿物质元素质量分数的主要信息表达出来。根据主成分的载荷矩阵确定对前 6 个主成分影响最大的矿物质元素, 且筛选无显著差异的元素, 最终提取出 Na、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、As、Rb、Ag、Cs 等 12 种矿物质元素。根据前 3 个主成分的标准化得分绘制大米样品散点图 (见图 1), 由图可知, 浦城大米与非浦城大米虽然有各自的空间分布范围, 但是仍有部分样品相互重叠交叉, 还不能完全正确区分浦城大米与非浦城大米。

表 4 矿物质元素质量分数的主成分分析
Table 4 Principal component analysis of mass fraction of mineral elements

元素	主成分得分							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Li	-0.542	0.162	0.115	-0.141	0.156	0.052	0.418	-0.091
Be	0.044	0.260	-0.115	-0.302	-0.179	-0.199	-0.105	0.444
Na	0.163	-0.215	-0.046	0.049	-0.362	0.488	-0.216	-0.306
Al	0.500	-0.329	-0.037	0.147	-0.133	0.114	-0.336	-0.102
Ca	0.268	0.251	-0.087	-0.105	0.302	0.634	0.065	0.414
V	0.606	-0.404	-0.001	0.138	0.375	-0.070	-0.084	0.035
Cr	0.107	-0.553	0.674	0.098	0.327	-0.068	0.132	0.094
Mn	0.771	0.209	0.083	-0.304	0.150	-0.003	-0.078	-0.064
Fe	0.098	-0.527	0.567	0.056	0.516	-0.038	0.033	0.002
Co	0.427	0.390	0.089	-0.024	0.052	-0.313	0.269	-0.381
Ni	0.668	0.150	-0.161	-0.274	0.085	-0.217	-0.090	0.379
Cu	0.381	-0.003	-0.194	-0.657	0.007	0.065	0.328	-0.156
Zn	0.404	0.649	0.086	0.113	0.064	-0.225	0.055	-0.292
Ga	0.546	-0.371	-0.390	0.445	-0.070	-0.149	-0.059	-0.019
As	0.706	-0.037	0.003	-0.085	-0.061	-0.246	-0.101	0.018
Se	0.139	-0.305	-0.444	0.260	0.011	0.065	0.536	0.071
Rb	-0.010	0.723	0.197	0.453	0.144	-0.016	-0.131	0.014
Sr	0.542	0.020	0.154	0	-0.239	0.487	0.040	-0.177
Ag	0.270	-0.042	-0.493	0.514	0.046	-0.015	0.409	0.106
Cd	0.358	0.319	0.136	-0.063	0.319	0.361	0.186	-0.056
Cs	-0.015	0.617	0.058	0.457	0.221	0.139	-0.153	0.153
Ba	0.352	0.194	0.597	0.225	-0.500	-0.017	0.218	0.109
Pb	0.213	-0.091	0.474	0.065	-0.639	-0.020	0.279	0.306

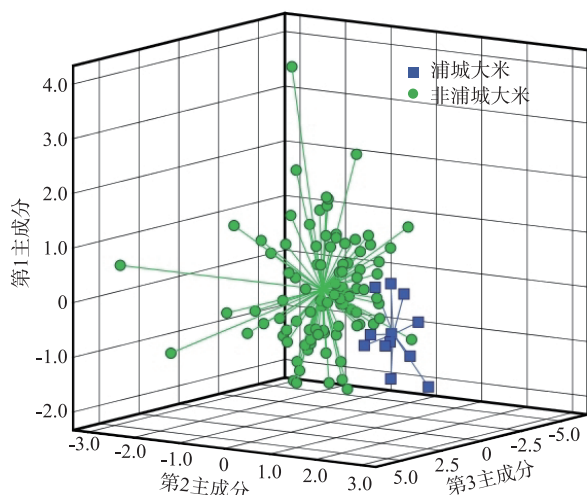


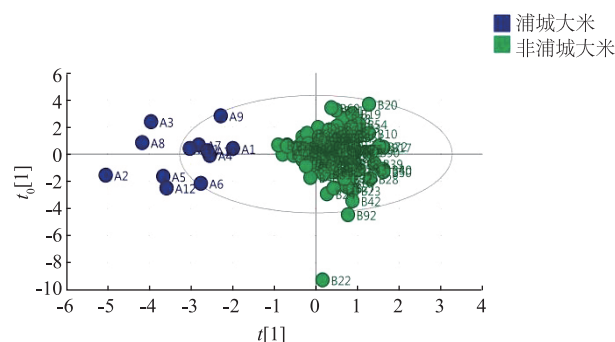
图1 前3个主成分标准化得分散点图

Fig. 1 Standardized score chart of the first three principal components

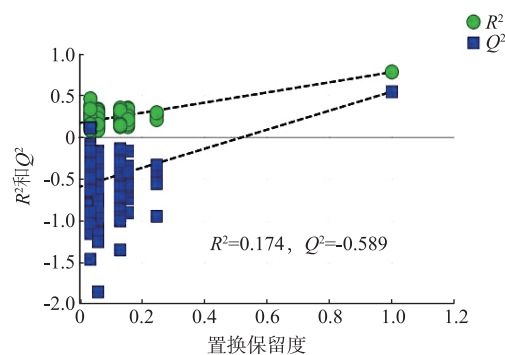
2.3.2 OPLS-DA 对大米中矿物质元素降维 同样以 23 种大米中矿物质元素质量分数作为因变量, 2 个分类大米作为自变量, 进行 OPLS-DA 降维, 结果见图 2。拟合指数 R^2 (因变量拟合指数 $R^2_y=0.779$, 自变量拟合指数 $R^2_x=0.511$) 和模型预测指数 Q^2 ($Q^2=0.548$) 都大于 0.500, 说明可以接受模型拟合的结果^[40], 浦城大米与非浦城大米可区分 (见图 2(a)), 但有 5 份浦城大米处于置信区间以外, 这可能是因为非浦城大米样本数多于浦城大米, 而样本量越多, 置信区间越窄^[41], 导致置信区间向非浦城大米偏移。通过置换检验 ($n=200$) 对模型进行验证, 如图 2 (b) 所示, 置换检验 $R^2=0.174$ ($R^2<0.5$)、 $Q^2=-0.589$ ($Q^2<0$), 说明该模型没有过拟合现象, 模型验证有效。23 种元素的 VIP (variable importance for the projection) 值见表 3, 当大米中矿物质元素 $VIP \geq 1$ 时说明对浦城大米判别结果具有统计学意义^[42], 因此, 提取出 $VIP \geq 1$, 同时满足差异显著 ($P<0.05$) 的矿物质元素 Rb、As、V、Co、Zn、Cs、Al、Ni、Se 等 9 种。

2.3.3 LDA 判别分析 以 PCA 降维提取出 Na、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、As、Rb、Ag、Cs 等 12 种差异显著的矿物质元素作为判别分析的自变量, 对大米样品进行多变量线性判别分析, V、Co、As、Rb、Ag、Cs 等 6 种矿物质元素先后被引入到判别模型函数中, 分别构建浦城大米与非浦城大米的产地溯源判别模型, 见式(1)和(2):

$$Y_{PC1} = -3111.757w_V + 2445.218w_{Co} - 5.609w_{As} + 3.186w_{Rb} + 2.436w_{Ag} - 199.035w_{Cs} - 20.005 \quad (1)$$



(a) OPLS-DA得分图



(b) 模型置换检验结果

图2 浦城大米与非浦城大米 OPLS-DA 样品得分图和模型置换检验结果

Fig. 2 OPLS-DA score chart and permutation test results of Pucheng rice and non-Pucheng rice

式中: Y_{PC1} 为浦城大米的 PCA 降维判别得分; w_V 、 w_{Co} 、 w_{As} 、 w_{Rb} 、 w_{Ag} 、 w_{Cs} 分别为大米样品中 V、Co、As、Rb、Ag、Cs 的质量分数, %。

$$Y_{NPC1} = -459.161w_V + 1150.106w_{Co} + 54.568w_{As} + 1.075w_{Rb} - 0.134w_{Ag} - 7.285w_{Cs} - 9.411 \quad (2)$$

式中: Y_{NPC1} 为非浦城大米的 PCA 降维判别得分; w_V 、 w_{Co} 、 w_{As} 、 w_{Rb} 、 w_{Ag} 、 w_{Cs} 分别为大米样品中 V、Co、As、Rb、Ag、Cs 的质量分数, %。

以 OPLS-DA 降维提取出 Rb、As、V、Co、Zn、Cs、Al、Ni、Se 等 9 种差异显著的矿物质元素作为判别分析的自变量, 对大米样品进行多变量线性判别分析, Rb、As、V、Co 等 4 种矿物质元素先后被引入到判别模型函数中, 分别构建浦城大米与非浦城大米的产地溯源判别模型, 见式(3)和(4):

$$Y_{PC2} = 2.560w_{Rb} + 5.513w_{As} - 2395.832w_V + 2257.105w_{Co} - 18.342 \quad (3)$$

式中: Y_{PC2} 为浦城大米的 OPLS-DA 降维判别得分; w_{Rb} 、 w_{As} 、 w_V 、 w_{Co} 分别表示大米样品中 Rb、As、V、Co 的质量分数, %。

$$Y_{NPC2}=1.059w_{Rb}+54.447w_{As}-490.522w_{V}+1\ 151.242w_{Co}-9.405 \quad (4)$$

式中: Y_{NPC2} 为非浦城大米的OPLS-DA 降维判别得分; w_{Rb} 、 w_{As} 、 w_{V} 、 w_{Co} 分别表示大米样品中 Rb、As、V、Co 的质量分数,%。

通过产地溯源判别模型对大米样品进行有效性检验,结果显示(见表 5 和表 6)两种降维方式的回代检验整体正确判别率分别为 98.1%和 95.2%,交叉检验的整体正确判别率分别为 97.1%和 95.2%,均大于 90.0%。其中,基于 PCA 降维的判别分析回代检验有 2 个非浦城大米样品误判,误判率为 1.9%,交叉检验有 3 个非浦城大米样品误判,误判率为 2.9%;基于 OPLS-DA 降维的判别分析回代检验和交叉检验均有 5 个非浦城大米样品误判,误判率为 4.8%。根据检验结果发现,基于 PCA 降维的判别分析结果要优于 OPLS-DA。

表 5 PCA 降维的 Fisher 判别分析检验结果

Table 5 Fisher general discriminant analysis results of PCA dimensionality reduction

方法	大米	预测组成员个数		整体正确判别率/%
		浦城大米	非浦城大米	
回代检验	浦城大米	12	0	98.1
	非浦城大米	2	91	
交叉检验	浦城大米	12	0	97.1
	非浦城大米	3	90	

表 6 OPLS-DA 降维的 Fisher 判别分析检验结果

Table 6 Fisher general discriminant analysis results of OPLS-DA dimensionality reduction

方法	大米	预测组成员个数		整体正确判别率/%
		浦城大米	非浦城大米	
回代检验	浦城大米	12	0	95.2
	非浦城大米	5	88	
交叉检验	浦城大米	12	0	95.2
	非浦城大米	5	88	

PCA 是利用降维思想将样品中多个相互关联的数值变量转换成少数几个互不相关的综合指标,从而达到分析降维的目的^[43-44],遵循的是“无监督”模式,只根据矿物质元素数据特征进行降维,不考虑大米的原始类别;OPLS-DA 则是遵循“有监督”的模式^[45],通过构建大米原始类别与矿物质元素的关系模型对数据降维。本研究中 OPLS-DA 降维效果好,但可能就是因为“有监督”的预测排除了有相关特征的矿物质元素,导致代表性不够,使得降维后的判别分析结果略差于 PCA。因此,构建“差异分析+主成分分析+判别分析”的浦城大米产地溯源模型,对浦城大米产地溯源判别具有实际应用价值。

3 结 语

通过分析浦城大米、江西地区大米、湖北地区大米、湖南地区大米和福建地区(除浦城以外)大米中 25 种矿物质元素质量分数特征,并将江西、湖北、湖南和福建(除浦城以外)地区的大米样品综合归类成非浦城大米,进一步筛选出 14 种差异显著的矿物质元素,其中浦城大米中 Li、Co、Zn、Rb、Ag 和 Cs 等 6 种矿物质元素质量分数高,非浦城大米中 Na、Al、V、Cr、Fe、Ni、As、Se 等 8 种矿物质元素质量分数高。运用 PCA 和 OPLS-DA 分别对大米中矿物质元素降维,通过 LDA 判别分析,发现 PCA 降维后的判别分析结果较好,进而筛选出 V、Co、As、Rb、Ag、Cs 等 6 种特征矿物质元素,构建了“差异分析+主成分分析+判别分析”的浦城大米产地溯源模型,回代检验和交叉检验的整体正确判别率均大于 97.0%,为浦城大米的产地溯源和质量甄别提供了基础数据。作者构建了基于矿物质元素指纹分析技术的浦城大米产地溯源模型,但研究中浦城大米地理标志产品样品数量偏少,可进一步采集今后年份的样品作为模型中浦城大米的数据支撑,对模型的准确性和稳定性进一步完善,为浦城大米地理标志的保护开拓了思路。

参考文献:

- [1] 邱建明,范和金.浦城县再生稻种植现状与发展对策[J].福建农业,2012(4):10-11.
QIU J M, FAN H J. Current situation and development countermeasures of ratooning rice planting in Pucheng county[J]. *Fujian Agriculture*, 2012(4):10-11. (in Chinese)
- [2] 何丽芳.浦城县优质稻米生产现状及发展对策[J].福建农业科技,2015,295(3):51-54.
HE L F. Present situation and development countermeasures of high quality rice production in Pucheng county[J]. *Fujian*

- Agricultural Science and Technology**, 2015, 295(3):51-54. (in Chinese)
- [3] 孙雨茜, 王宁, 杨晨晔, 等. 稳定同位素质谱在植源性食品真实性鉴定和产地溯源中的应用综述[J]. *江苏农业科学*, 2021, 49(14):26-32.
- SUN Y X, WANG N, YANG C Y, et al. Application of isotope-ratio mass spectrometry (IRMS) in authenticity identification and origin traceability of plant-derived food: a review[J]. **Jiangsu Agricultural Sciences**, 2021, 49(14):26-32. (in Chinese)
- [4] 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**, 2019, 99:1-10.
- [5] LIU Z, ZHANG Y Z, ZHANG Y, et al. Influence of leaf age, species and soil depth on the authenticity and geographical origin assignment of green tea[J]. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 2019, 33(7):625-634.
- [6] 胡玲, 周建立, 张益, 等. 基于稳定同位素比率 and 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 J L, 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. (in Chinese)
- [7] 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1):61-68.
- ZHANG Y M, LIU Z, FAN Y Y, et al. Analysis of stable isotopes and multi-element characteristics of watermelon and study on traceability technology of its origin[J]. **Journal of Nuclear Agricultural Sciences**, 2020, 34(Suppl. 1):61-68. (in Chinese)
- [8] PERINI M, PIANEZZE S, ZILLER L, et al. Stable isotope ratio analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry for geographical discrimination between Italian and foreign saffron[J]. **Journal of Mass Spectrometry**, 2020, 55(11):e4595.
- [9] 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 D Y, 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. (in Chinese)
- [10] 王默涵, 高铭, 李雅丽, 等. 基于稳定同位素和矿物元素的牛奶产地溯源技术[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3):284-290.
- WANG M H, GAO M, LI Y L, et al. Traceability technology of milk origin based on stable isotope and mineral elements[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2022, 43(3):284-290. (in Chinese)
- [11] SANS S, FERRÉ J, BOQUÉ R, et al. Estimating sensory properties with near-infrared spectroscopy: a tool for quality control and breeding of 'calcots' (*Allium cepa* L.)[J]. **Agronomy**, 2020, 10(6):828.
- [12] XIAO Q L, BAI X L, GAO P, et al. Application of convolutional neural network-based feature extraction and data fusion for geographical origin identification of *Radix astragali* by visible/short-wave near-infrared and near infrared hyperspectral imaging[J]. **Sensors**, 2020, 20(17):4940.
- [13] ARNDT M, RURIK M, DREES A, et al. Comparison of different sample preparation techniques for NIR screening and their influence on the geographical origin determination of almonds (*Prunus dulcis* MILL.)[J]. **Food Control**, 2020, 115:107302.
- [14] ELHAMDAOUI O, ORCHE A, CHEIKH A, et al. Assessment of a nondestructive method for rapid discrimination of Moroccan date palm varieties via mid-infrared spectroscopy combined with chemometric models[J]. **Journal of AOAC International**, 2021, 104(6):1710-1718.
- [15] GU C, CAO L Y, SU Q, et al. AFLP and HPLC fingerprints analysis of *Codonopsis* species from original areas and the same planting base[J]. **Journal of Chinese Medicinal Materials**, 2016, 39(8):1716-1722.
- [16] 韩晓珂, 梁朝锋, 秦亚东, 等. 葛根与粉葛 HPLC 特征图谱差异性研究[J]. *中药材*, 2020, 43(11):2724-2728.
- HAN X K, LIANG C F, QIN Y D, et al. Study on the differences of HPLC characteristic spectra between *Puerariae lobatae* Radix and *Puerariae thomsonii* Radix[J]. **Journal of Chinese Medicinal Materials**, 2020, 43(11):2724-2728. (in Chinese)
- [17] ZHANG Q, CHEN Y Y, MA L X, et al. Study on the fingerprints and quality evaluation of *Angelica sinensis* Radix by HPLC coupled with chemometrics based on traditional decoction process of ACPTCM[J]. **Dose-Response**, 2020, 18(3):1559325820951730.
- [18] 王菲菲, 刘杰, 何风艳, 等. 薄荷属 3 种植物及变种的性状鉴别、化学成分分析及 DNA 条形码研究比较[J]. *药学报*, 2019, 54(11):2083-2088.
- WANG F F, LIU J, HE F Y, et al. Comparative study for morphological identification, chemical component analysis, and DNA

- barcode determination of three plants and their varieties in genus *Mentha*[J]. **Acta Pharmaceutica Sinica**, 2019, 54(11):2083-2088. (in Chinese)
- [19] 安然,王春婷,董平,等. 液态食品中聚阳离子对外源 DNA 稳定性的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(10):1-7.
AN R, WANG C T, DONG P, et al. Influence of polycations on the stability of exogenous DNA in liquid food[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2019, 38(10):1-7. (in Chinese)
- [20] TIAN X R, LYU S X, TIAN H L, et al. Development of an accurate and reliable DNA method for botanical origin authentication of ginseng food products[J]. **Journal of Food Composition and Analysis**, 2020, 87:103419.
- [21] 王紫晔,王正亮,黄珏,等. 基于 DNA 条形码和矿物元素指纹的三文鱼物种鉴定和产地溯源技术[J]. 中国食品学报, 2021, 21(6):251-258.
WANG Z Y, WANG Z L, HUANG J, et al. Species identification and origin traceability of salmon based on DNA barcode and mineral element fingerprint[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2021, 21(6):251-258. (in Chinese)
- [22] HAN C, DONG S L, LI L, et al. The effect of the seasons on geographical traceability of salmonid based on multi-element analysis[J]. **Food Control**, 2020, 109:106893.
- [23] 石春红,曹美萍,胡桂霞. 基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地溯源[J]. 食品科学, 2020, 41(16):300-306.
SHI C H, CAO M P, HU G X. Geographical origin traceability of Songjiang rice based on mineral elements fingerprints[J]. **Food Science**, 2020, 41(16):300-306. (in Chinese)
- [24] 赖翰卿,习佳林,何伟忠,等. 基于矿物元素指纹分析技术的中国北方大豆产地溯源研究[J]. 中国食物与营养, 2020, 26(7):17-21.
LAI H Q, XI J L, HE W Z, et al. Classification of soybean origin in northern China based on mineral element fingerprint analysis technology[J]. **Food and Nutrition in China**, 2020, 26(7):17-21. (in Chinese)
- [25] LEE J E, HWANG J, CHOI E, et al. Rubidium analysis as a possible approach for discriminating between Korean and Chinese perilla seeds distributed in Korea[J]. **Food Chemistry**, 2020, 312:126067.
- [26] KURAS M J, ZIELINSKA-PISKLAK M, DUSZYNSKA J, et al. Determination of the elemental composition and antioxidant properties of dates(*Phoenix dactylifera*) originated from different regions[J]. **Journal of Food Science and Technology**, 2020, 57(8):2828-2839.
- [27] FORLEO T, ZAPPI A, MELUCCI D, et al. Inorganic elements in *Mytilus galloprovincialis* shells:geographic traceability by multivariate analysis of ICP-MS data[J]. **Molecules**, 2021, 26(9):2634.
- [28] 陈卉,成梦情,董转章,等. 不同产地中华绒螯蟹鉴定方法及其研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2021, 40(3):11-17.
CHEN H, CHENG M Q, DONG Z Z, et al. Identification methods and research progress on *Eriocheir sinensis* from different habitats[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2021, 40(3):11-17. (in Chinese)
- [29] SCHWÄGELE F. Traceability from a European perspective[J]. **Meat Science**, 2005, 71(1):164-173.
- [30] 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 C Y, HE S Y, DING H. Research progress of element and isotope identification technology for the origin and quality of tea[J]. **Chinese Journal of Ecology**, 2018, 37(5):1574-1583. (in Chinese)
- [31] BERTOLDI D, COSSIGNANI L, BLASI F, et al. Characterisation and geographical traceability of Italian goji berries[J]. **Food Chemistry**, 2019, 275:585-593.
- [32] BENNION M, MORRISON L, BROPHY D, et al. Trace element fingerprinting of blue mussel (*Mytilus edulis*) shells and soft tissues successfully reveals harvesting locations[J]. **The Science of the Total Environment**, 2019, 685:50-58.
- [33] 张玥,王朝辉,张亚婷,等. 基于主成分分析和判别分析的大米产地溯源[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(4):1-5.
ZHANG Y, WANG Z H, ZHANG Y T, et al. The provenance traceability of rice based on the principal component analysis and discriminant analysis[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, 2016, 31(4):1-5. (in Chinese)
- [34] CAMIN F, PAVONE A, BONTEMPO L, et al. The use of IRMS, ¹H NMR and chemical analysis to characterise Italian and imported Tunisian olive oils[J]. **Food Chemistry**, 2016, 196:98-105.
- [35] 马亚平,曹兵,王艳. 灵武长枣土壤养分与果实品质间的相关性分析[J]. 经济林研究, 2017, 35(4):105-111.
MA Y P, CAO B, WANG Y. Correlation analysis between soil nutrients and fruit quality in *Ziziphus jujuba* Lingwuchangzao[J]. **Nonwood Forest Research**, 2017, 35(4):105-111. (in Chinese)

- [36] SAKRAM G, MACHENDER G, DHAKATE R, et al. Assessment of trace elements in soils around Zaheerabad town, Medak district, Andhra Pradesh, India[J]. **Environmental Earth Sciences**, 2015, 73(8):4511-4524.
- [37] 李南生. 福建浦城双坑铅锌银矿区地质地球化学特征及找矿方向[J]. 福建地质, 2009, 28(3):205-212.
LI N S. On the geological and geochemical characteristics and the ore-finding target of the Shuangkeng lead-zinc-silver minefield in Pucheng county, Fujian province[J]. **Geology of Fujian**, 2009, 28(3):205-212. (in Chinese)
- [38] 周武勇. 福建浦城银坑矿区铅锌矿地质特征及找矿方向[J]. 福建地质, 2016, 35(2):132-138.
ZHOU W Y. On the geological characteristics and ore finding perspective of the Yinkeng lead zinc deposit in Pucheng county, Fujian province[J]. **Geology of Fujian**, 2016, 35(2):132-138. (in Chinese)
- [39] 秦周, 李依玲, 刘佳琳, 等. 我国居民经大米摄入无机砷的暴露水平及其健康风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(6):727-732.
QIN Z, LI Y L, LIU J L, et al. Exposure level and health risk assessment of inorganic arsenic in rice among Chinese residents[J]. **Chinese Journal of Food Hygiene**, 2021, 33(6):727-732. (in Chinese)
- [40] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与HS-SPME-GC-MS 技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(4):232-239.
SHAO S X, XU M T, LIN Y P, et al. Differential analysis of aroma components of Huangguanyin oolong tea from different geographical origins using electronic nose and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. **Food Science**, 2023, 44(4):232-239. (in Chinese)
- [41] 王德发. 统计学:第2版[M]. 上海:上海财经大学出版社, 2016.
- [42] 王小芝, 陈瑶, 吴海龙, 等. 基于元素指纹的白术产地溯源及其与土壤的相关性研究[J]. 化学学报, 2022, 80(2):159-167.
WANG X Z, CHEN Y, WU H L, et al. Study on the origin traceability of *Atractylodes macrocephala* Koidz. and its correlation with soil based on mineral elements[J]. **Acta Chimica Sinica**, 2022, 80(2):159-167. (in Chinese)
- [43] GUILLÉN-CASLA V, ROSALES-CONRADO N, LEÓN-GONZÁLEZ M E, et al. Principal component analysis (PCA) and multiple linear regression (MLR) statistical tools to evaluate the effect of E-beam irradiation on ready-to-eat food[J]. **Journal of Food Composition and Analysis**, 2011, 24(3):456-464.
- [44] NUR A T, CHE M Y B, RAJA M H R N, et al. Use of principal component analysis for differentiation of gelatine sources based on polypeptide molecular weights[J]. **Food Chemistry**, 2014, 151:286-292.
- [45] 胡圣英, 任红波, 张军, 等. 大米产地溯源方法研究进展[J]. 中国农学通报, 2020, 36(14):148-155.
HU S Y, REN H B, ZHANG J, et al. Traceability method of rice origin: research progress[J]. **Chinese Agricultural Science Bulletin**, 2020, 36(14):148-155. (in Chinese)

(责任编辑:许艳超)