基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地溯源

石春红，曹美萍，胡桂霞*
（上海市松江食品药品检验所，上海 201600）

摘要：松江大米是国家地理标志保护产品，溯源技术是其品牌保护的重要手段。采用电感耦合等离子体质谱技术（ICP-MS）分析 180 件松江大米与非松江大米样本中 40 种矿物元素含量，并结合多元统计方法（方差分析、相关性分析、因子分析和判别分析）分析矿物元素指纹特征，建立判别模型以溯源大米样品的松江与非松江产地。结果表明，大米样本的矿物元素含量在松江与非松江地域间具有显著性差异，元素之间具有显著相关性，因而将筛选后 16 种元素降维至 5 个公因子，公因子得分散点图能够明确判别大米产地；以筛选后的 B、Na、Fe、Co、Ni、Zn、As 和 Se 共 8 种矿物元素指标建立的溯源模型对训练集大米产地的整体判别正确率为 93.0%，灵敏度为 95.2%，特异性为 86.8%，交叉检验判别正确率为 84.2%～92.3%。验证集样本验证已建立的溯源模型准确度，发现松江与非松江大米产地整体判别正确率为 92.1%，灵敏度为 96.0%，特异性为 84.6%。该模型对训练集与验证集的判别统计学参数基本一致，证明该溯源模型具有优异的判别正确率、灵敏度、特异性和溯源稳定性，因此在判别松江大米与非松江大米的产地上具有切实可行性。结果表明，大米样本的矿物元素含量在松江与非松江地域间具有显著性差异。

关键词： 松江大米；矿物元素指纹；判别分析；产地溯源

Geographical Traceability of Songjiang Rice By Mineral Elements Fingerprints[1]

SHI Chunhong, CAO Meiping, HU Guixia*
(Songjiang Food and Drug Control Center of Shanghai, Shanghai, 201600, China)

Abstract: Rices from Songjiang are subjected to protected geographic indication (PGI) according to Chinese legislation. Forty trace mineral elements have been determined and analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in data set of rice samples with two geographical origins: Songjiang and Non-Songjiang. The discrimination model for classifying rice samples with Songjiang PGI and Non-Songjiang based on metal fingerprints has been developed. The obtained data were analyzed by variance analysis (ANOVA), principal component analysis and discriminant analysis. The results showed that the samples have different mineral profiles when they have been produced in different geographical origins . Discriminant model based on eight characteristic mineral elements for B, Na, Fe, Co, Ni, Zn, As and Se was constructed by the linear discriminant analysis , which achieved adequate classification rate(92-96%) for Songjiang samples against other origins . The discrimination model has overall correct of 93.0% for training set. Besides, the discrimination accuracy was 95.2% (sensitivity) for Songjiang PGI rices and 86.8% (specificity) for Non-Songjiang rices. The cross validation accuracy of discrimination were 84.2%～92.3% in training set,respectively. The overall discrimination accuracy for validation set was 84.6%～92.1% in back substitution test. The overal discrimination accuracy for validation set were closed with the test set proving that all eight metal indicators carry sufficient information of geographical traceability .The model constructed for Songjiang rices against Non-Songjiang rices achieved adequate

基金项目：上海市食品药品监督管理局专项课题：基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地产地溯源研究（项目编号：KT-201807310183）。

第一作者简介：石春红（1969—）（ORCID:0000-0002-0412-8701），女，高级工程师，硕士，研究方向为食品检验质量控制及管理, Email: shichunhong@smda.sh.cn
*通信作者简介：胡桂霞（1985—）（ORCID: 0000-0002-4164-3120），女，硕士，中级检验师，研究方向为食品检验质量与安全。Email：xia19860302@163.com

classfication accuracy, good sensitivities and acceptable specifities for detecting the fraud in the Songjiang PGI label.

Key words: Songjiang rice; mineral elements; characteristic indicators; geographical traceability
中图分类号：TS202.1　　文献标志码：A
DOI：10.7506/spkx1002-6630-20190827-284

松江大米是上海市松江区传统特产，以米粒饱满，晶莹半透明、米饭柔软有弹性、食味清香略甜、表面油光而著称，在上海地区具有较高的知名度和市场竞争力，于 2014 年获得中国国家地理标志保护，在 2018 年中国绿博会上获金奖[1]。但是近年来以假乱真、掺假勾兑等食品安全问题日益突出，地理标志产品屡被侵权[2]。因此，农产品的产地溯源研究受到科研人员的广泛关注[3]，经过科研工作者们不断的尝试，对溯源技术的可行性研究也逐渐成熟，Luykx[4]、魏益民[5]等从质谱、光谱、分离技术和其他技术四个方面对溯源技术方法的优缺点和实际应用的情况进行了比较分析。

矿物元素指纹图谱技术是最为常用的溯源技术之一，马楠[6]、蒋再强[7]等对该技术的优越性和局限性进行了综合分析，并对其在农产品产地溯源中的广泛应用情况进行了介绍。某些区域具有特定的元素“指纹”，虽然它可能受各种因素如施肥、浇灌、耕地的气候条件、往年耕种作物等影响，但是，基于矿物元素指纹图谱技术对产地溯源的关键是寻找与产地环境关系密切的元素，了解食品中矿物元素分布与产地迁移的变化规律。有研究表明，食品中的矿物元素含量受产地环境和人类活动两方面的影响。已有文献报道[8-11]，能够通过分析比较大米与产地土壤中矿物元素含量来加以交叉验证判别产地。也有研究表明，总体上产地对农产品中矿物元素的影响大于品种、气候条件、人为因素带来的影响，通过选择合理的元素，可建立稳定的产地鉴别模型，Latorre 等[12]利用 Li, Na, K 等 10 种矿物元素指纹图谱技术判别欧盟地理标志产品西班牙加利西亚土豆和非加利西亚土豆的产地，判别正确率在 93%以上；Potortì 等[13]利用 ICP-MS 分析意大利地理标志产品墨西拿英特多纳托柠檬和土耳其柠檬果浆中的 K, Ca, Mg 等 32 种矿物元素特征，经典型判别分析模型的产地判别准确度为 100%；赵海燕等[14]研究证明了矿物元素分析技术能够用于小麦的产地判别。国内外有多篇文献报道通过比较分析不同产地大米中矿物元素含量而加以交叉验证判别，如 Yasui 等[15]分析 50 个大米样品中 Rb、Mo 等 13 种矿物元素含量，结合主成分分析，成功判别大米产地；Kelly 等[16]分析了产地为美国、欧洲、巴基斯坦和印度的大米样品中的 Gd、Mg 等矿物元素含量结合 C^{13} 和 O^{18} 含量，发现欧洲大米中 Mg 含量较高，而印度和巴基斯坦大米中 O^{18} 含量相对较低；GONZáLVEZ　等[17]分析来自西班牙、日本、巴西和印度的 107 件训练集大米样品中 Al、As 等 32 种元素含量，对 46 件测试集样本的判别正确率为 91.30%；Kaoru 等[18]比较分析了日本、泰国、美国、中国大米中 Al、Fe 等矿物元素含量，交叉验证的判别正确率为 97%；Cheajesadagul 等[19]分析了泰国茉莉香米与法国、印度等 5 种国外大米样品中 Mg、Co 等 21 种矿物元素含量，交叉验证准确度为 100%。国内关于大米的产地溯源研究尚处于起步阶段，并未形成系统溯源数据库。如宋雪健等[20]利用 ICP-MS 检测黑龙江省三个主产区的大米样品中 43 种矿物元素的含量，发现三个主产区的大米样品的矿物元素含量具有各自的特征。郑晖[21]和王朝晖等[22]分析了吉林省柳河大米中矿物元素含量，通过典范对应分析筛选出柳河大米的 Mg、Ca、Na、Mn、Zn 5 种代表性溯源指标。张玥[23]利用 Cd、Pb、Cr 等 11 种矿物元素指纹图谱技术，对吉林省地理标志性大米产地进行精准溯源，产地判别分析的正确率为 93.3%, 交叉检验的正确率为 90.0%。赵倩[24]对国家地理标志梅河大米的产地溯源进行研究，发现矿物元素 Zn、Pb、Fe、Mg、Cu 可作为梅河大米产地确证指标。

现有的文献表明矿物元素指纹特征可以作为表征大米产地信息的溯源指标，但是国内研究较多的是省内尤其是吉林、黑龙江省内部的大米产地溯源，缺乏其他不同地域大米的特征矿物元素数据库，因而对农产品尤其是国家地理标志产品的品牌保护缺少溯源技术支撑。本研究填补松江大米的溯源研究空白，以 180 份松江大米和非松江大米为研究样本，通过测定大米中 40 种矿物元素含量，结合方差分析、因子分析和判别分析等方法，建立判别模型，对大米的松江与非松江产地进行溯源，以期为建立国家地理标志大米的产地溯源体系提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

在 2018 年 9 月-12 月随机采集来自松江六个行政区域内的大米样本 129 份，采集非松江大米 51 份，非松江大米的产地包括：20 件崇明（在上海市大米生产中具有较高的知名度和生产量）、12 件金山（与松江地理位置最为接近）、10 件江苏省（与上海市接壤）和 9 件东北（市场大米购买率较高）。

浓硝酸（电子级 65%） 江苏晶锐化学股份有限公司；过氧化氢（30～32%，微量金属＜1μg/L）上海安谱实验科技股份有限公司；超纯水（电阻率＞18.2MΩ·cm，20℃） 法国默克密理博；稀土元素混合储备液（GSB 04-1789-2004）、硼标准储备液（GSB 04-1716-2004）、铼标准储备液（GSB04-1745-2004 ） 国家有色金属及电子材料分析测试中心；汞（Hg）标准储备液 美国 SIGMA-ALDRICH 公司；多元素混合储备液 5183-4688、8500-6940 以及内标（Ge、Bi、In、Rh、Sc ）美国安捷伦公司。

仪器与设备

多功能粉碎机 九阳；Agilent 8800 型电感耦合等离子体质谱仪 美国安捷伦公司 ；Mars 微波消解仪 美国 CEM 公司；Mili-Q 型纯水机 美国密理博公司；MS1003TS/02 型精密电子天平 瑞士 Mettler Toledo。

方法

1. 1. 1 样品处理

选取无霉变、颗粒饱满的大米样品200g作为分析样品。将大米样品用高速粉碎机磨成大米全粉，所有样品用统一处理和储藏方式。

样品前处理和仪器参数参考国家标准[25,26]与文献方法[27,28]，准确称取0.3～0.5g样品，置于消解罐中，加入5mL硝酸（65%，电子级）和2mL过氧化强（金属离子本底＜1μg/L），放入MARS高通量密闭微波消解仪，采用程序升温法进行微波消解。消解后得到澄清透明的溶液，经过赶酸后用超纯水转移样品，定容至50mL，混匀备用，采用同样方法做空白试样和大米标准物质的消解。

1.2.2 样品矿物元素含量测定

用Agilent 8800型ICP-MS测定大米样品中40种矿物元素含量，经过方法学验证[29,30]，用外标法定量分析，取一定量的单标或混合标准储备液，用硝酸溶液（5+95）逐级稀释为以下4套标准溶液浓度。以内标元素Sc、Ge、In、Rh、Re、Bi和Tb保证仪器的稳定性，当内标元素的相对标准偏差大于5%或者信号漂移超出80～120%时，需要对样品重新测定，且每个样品重复测定3次。

4 套标准溶液：A:钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb）为 0.05-20.0ug/L；B:汞（Hg）为 0.10-3.0ug/L、硼（B）为 0.05-500ug/L；C：钾（K）、镁（Mg）、钠（Na）、钙（Ca）、锌（Zn）、锰（Mn）、铜（Cu）为 5-500ug/L；D:铁（Fe）、钡（Ba）、锂（Li）、锶（Sr）、镉（Cd）、铅（Pb）、硒(Se)、镍(Ni)、钒(V)、铬(Cr)、砷(As)、铊(Tl)、铍(Be)、铀(U)、银(Ag)、钴(Co)、铯(Cs)、镓(Ga）为 0.5-100ug/L。取一定量的内标溶液或混合内标储备液，用硝酸溶液（5+95）稀释成浓度为 1.00mg/L 的混合内标溶液。

1.3 数据处理

用 IBM SPSS Statistics 20.0 软件对数据进行方差分析、因子分析和判别分析。比较松江与非松江产地中大米元素含量差异是否显著 ，建立因子得分散点图和判别模型，鉴别大米产地来源并验证判别模型的判别效果。

2 结果与分析

2.1　不同产地大米样本中矿物元素含量

以 40 种元素作为分析指标，对两产地的大米样品进行方差分析，结果表明：Li、B、Be、Na、K、Ca、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Y、Cd、Hg 和 Tl 共 18 种元素含量在松江与非松江之间具有显著性差异（P 值＜0.05，默认 95%置信水平），能够利用矿物元素指纹图谱建立产地溯源模型。

有些矿物元素的变异系数较大，如 Li、Be、V、Cr、Ga、Y、Cd、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Tl、Hg、Pb、U 共 24 种元素在同一产区内部的变异系数大于 100%，表明这些元素在同一产区内部的含量波动较大，产地代表性较差，筛除这些元素以提高产地判别的准确度。选择其余产地代表性相对较好的 16 种元素（B、Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cs 和 Ba）参与后续分析，其中包含了在松江与非松江产地之间含量差异显著的 10 种元素 B、Na、K、Ca、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se。

表 1　大米的 40 种矿物元素含量(μg·kg-1)

Table 1 40 mineral element contents of rice in different regions(μg·kg-1)

		松江				非松江			
序号	元素	均值	±	标准差	变异系数%	均值	±	标准差	变异系数%
1	Li*	6.929	±	27.682	399.48	0.500	±	3.572	714.14
2	Be*	1.181	±	2.420	204.97	0.219	±	0.373	169.80
3	B*	566.054	±	170.976	30.20	467.834	±	148.031	31.64
4	Na*	7648.011	±	2308.909	30.19	11945.487	±	6025.102	50.44
5	Mg	212330.217	±	56962.153	26.83	219433.691	±	62905.366	28.67
6	K*	828006.8857	±	164380.578	19.85	927736.550	±	164420.868	17.72
7	Ca*	71690.203	±	13730.397	19.16	79570.402	±	11220.501	14.11
8	V*	0.173	±	0.348	201.86	0.475	±	1.003	211.26
9	Cr*	6.721	±	6.109	90.89	24.135	±	33.591	139.18
10	Mn	7411.164	±	1819.363	24.55	7685.531	±	1953.463	25.42
11	Fe*	1863.505	±	539.908	28.97	2383.693	±	1181.053	49.55
12	Co*	2.452	±	1.058	43.13	2.815	±	0.889	31.60
13	Ni	117.176	±	83.238	71.04	129.606	±	87.148	67.24
14	Cu*	2712.481	±	1265.211	46.64	2412.142	±	729.866	30.26
15	Zn*	16550.611	±	5230.246	31.60	12427.597	±	2055.725	16.54
16	Ga	0.124	±	0.172	139.04	0.125	±	0.203	162.42
17	As*	118.384	±	45.530	38.46	86.975	±	26.230	30.16
18	Se*	13.993	±	6.971	49.82	18.398	±	9.843	53.50
19	Sr	62.859	±	43.365	68.99	53.514	±	25.781	48.17
20	Y*	0.017	±	0.067	386.64	0.064	±	0.161	249.93
21	Ag	0.526	±	0.548	104.12	0.398	±	0.447	112.32
22	Cd*	21.510	±	16.114	74.91	13.546	±	20.858	153.98
23	Cs	1.112	±	0.716	64.33	1.217	±	0.566	46.51
24	Ba	57.244	±	20.737	36.23	54.475	±	47.789	87.73
25	La	0.108	±	0.213	197.81	0.117	±	0.303	259.98
26	Ce	0.119	±	0.306	256.85	0.202	±	0.586	290.38
27	Pr	0.010	±	0.030	288.23	0.026	±	0.072	281.21
28	Nd	0.046	±	0.110	242.02	0.092	±	0.251	271.88
29	Sm	0.007	±	0.021	287.75	0.018	±	0.049	274.94
30	Eu	0.003	±	0.005	176.23	0.005	±	0.013	255.72
31	Gd	0.006	±	0.018	307.24	0.017	±	0.045	259.27
32	Dy	0.006	±	0.015	269.18	0.018	±	0.048	266.97
33	Ho	0.001	±	0.003	243.36	0.003	±	0.007	271.18
34	Er	0.003	±	0.010	345.18	0.007	±	0.016	240.97
35	Tm	0.001	±	0.002	179.23	0.002	±	0.003	206.39

36	Yb	0.009 ± 0.014	155.58	0.007 ± 0.014	189.52
37	Hg*	2.509 ± 2.021	80.54	1.295 ± 1.850	142.91
38	Tl*	0.023 ± 0.036	154.46	0.040 ± 0.042	105.92
39	Pb	22.063 ± 98.659	447.17	38.504 ± 139.894	363.32
40	U	0.002 ± 0.017	729.78	0.007 ± 0.026	352.71

注：*表示该元素在组间有显著性差异(p<0.05)

2.2　不同产地大米样本中元素含量的相关性分析

皮尔逊相关性分析结果见表2，大米中有诸多元素呈现显著相关（p＜0.05）。相关系数绝对值越大，相关性越强。正相关揭示这些元素具有协同促进彼此吸收的关系，同时说明大米在富集以上矿物元素时具有协同作用；负相关表示这些矿物元素之间具有拮抗彼此吸收的关系；大米矿物元素含量与土壤、气候、元素在植物体内分布等因素有关，虽然相关元素含量受多种因素影响，但是其变化可能存在一定的内在规律，可能具有较好的产地溯源潜力。相关性结果说明每个元素指标可能都在某些程度上反映了大米的产地信息，并且指标之间具有一定的相关性，因此，可以采用降维的方式简化产地溯源指标，提高产地判别的效率。

表 2　大米中矿物元素的皮尔逊相关性矩阵

Table 2　Pearson correlation coefficients between mineral elements in rice

	B	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cs	Ba
B	1.000															
Na	0.160*	1.000														
Mg	0.422**	0.227**	1.000													
K	0.047	0.197**	0.398**	1.000												
Ca	0.329**	0.248**	0.511**	0.283**	1.000											
Mn	0.254**	0.072	0.441**	0.252**	0.547**	1.000										
Fe	0.238**	0.153*	0.676**	0.265**	0.549**	0.196**	1.000									
Co	0.367**	0.272**	0.172*	-0.060	0.466**	0.400**	0.197**	1.000								
Ni	0.321**	0.061	0.048	-0.137	0.249**	0.230**	0.089	0.556**	1.000							
Cu	0.440**	0.110	0.162*	0.051	0.368**	0.413**	0.088	0.393**	0.434**	1.000						
Zn	0.594**	-0.013	0.253**	-0.156*	0.330**	0.445**	0.053	0.594**	0.522**	0.545**	1.000					
As	0.511**	0.081	0.199**	-0.139	0.215**	0.336**	-0.054	0.593**	0.380**	0.374**	0.815**	1.000				
Se	0.183*	0.095	0.070	0.055	0.281**	0.440**	-0.005	0.358**	0.193**	0.285**	0.191*	0.244**	1.000			
Sr	0.242**	0.124	0.123	-0.063	0.352**	0.304**	0.062	0.289**	0.097	0.238**	0.397**	0.394**	0.122	1.000		
Cs	-0.040	-0.090	0.010	0.098	0.325**	0.257**	0.029	0.232**	0.220**	0.184*	0.128	0.062	0.161*	0.006	1.000	
Ba	0.126	-0.100	0.219**	0.064	0.307**	0.449**	0.131	0.238**	0.126	0.224**	.261**	0.060	0.105	0.251**	0.227**	1.000

注：*表示 在 0.05 水平（双侧）上显著相关，**表示 在 0.01 水平（双侧）上显著相关

2.3 不同产地大米样本中元素含量的因子分析

因子分析经过线性转换和舍弃一小部分信息，以相互独立的少数公因子取代多维变量，利用简化后的新指标（公因子）进行判别分析。

采用大米中矿物元素含量进行因子分析的结果见表 3。选取特征值大于 1 的主成分作为公因子，提取 5 个有效公因子。各个公因子的累计方差贡献率%分别为 30.981%、14.053%、9.235%、7.225%、6.558%，且累计方差贡献率为 68.052%，能够表征大米中矿物元素的大部分信息，降低原始数据的复杂性。

根据因子分析的结果，将前3个公因子得分做3D散点图（图1），可以直观判别松江和非松江大米产地，但有部分重叠，原因可能前3个公因子的累计方差贡献率只有54.269%，代表原始信息比例不高。因子分析虽然可以简化溯源指标并对产地直观判别，但是有方法的局限性，判别准确度不高。

表3 矿物元素含量的因子分析结果

Table 3 The factor analysis results of Mineral elements content

	初始特征值			提取平方和载入			旋转平方和载入		
公因子	特征值	方差贡献率 %	累积总方差 %	特征值	方差贡献率 %	累积总方差 %	特征值	方差贡献率 %	累积总方差 %
1	4.957	30.981	30.981	4.957	30.981	30.981	3.66	22.877	22.877
2	2.249	14.053	45.034	2.249	14.053	45.034	2.502	15.64	38.518
3	1.478	9.235	54.269	1.478	9.235	54.269	1.804	11.275	49.793
4	1.156	7.225	61.494	1.156	7.225	61.494	1.587	9.92	59.713
5	1.049	6.558	68.052	1.049	6.558	68.052	1.334	8.339	68.052

将所提取的公因子按照最大方差法进行旋转处理，前3个公因子的特征元素对公因子的贡献按照载荷值从大到小排列（表4）。载荷值大小反映了原始变量在因子上的重要程度，绝对值的大小决定归入的公因子，绝对值越大代表该元素对公因子的影响越大。第1公因子主要综合元素Zn、As、Ni、Co、B、Cu；第2公因子主要综合元素Fe、Mg、K、Ca，第3公因子综合元素Sr、Ba、Mn，将前3个主成分作为主要分析因子，进行特征向量划分做特征向量雷达图（图1），可以更加明确的看出前3个公因子的特征元素。

表4 16个矿物元素指标的主要公因子贡献载荷值

Table 4 The main component values of 16 mineral indicators

矿物元素	主要公因子				
	1	2	3	4	5
Zn	0.873	0.04	0.313	0.012	-0.096
As	0.807	-0.079	0.262	-0.137	0.099
Ni	0.722	0.011	-0.204	0.39	0.004
Co	0.708	0.095	0.115	0.269	0.301
B	0.678	0.343	0.101	-0.211	0.03
Cu	0.583	0.105	0.195	0.256	0.141
Fe	0.083	0.866	-0.067	0.031	-0.052
Mg	0.172	0.857	0.184	-0.096	0.037
Ca	0.281	0.606	0.322	0.316	0.248
K	-0.3	0.551	0.097	0.129	0.328
Sr	0.303	-0.006	0.687	-0.248	0.115

Ba	0.069	0.193	0.640	0.338	-0.274
Mn	0.26	0.297	0.627	0.353	0.22
Cs	0.075	0.042	0.067	0.8	-0.03
Na	0.105	0.247	-0.13	-0.212	0.75
Se	0.196	-0.108	0.295	0.349	0.575

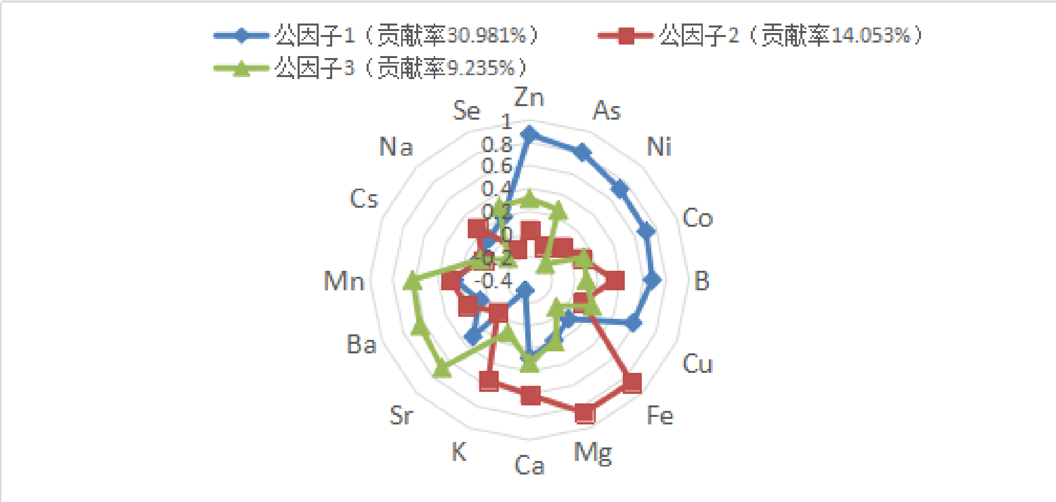

图1 前3个公因子特征向量雷达图

Fig.1 Feature vectors of the first principal components of the radar map

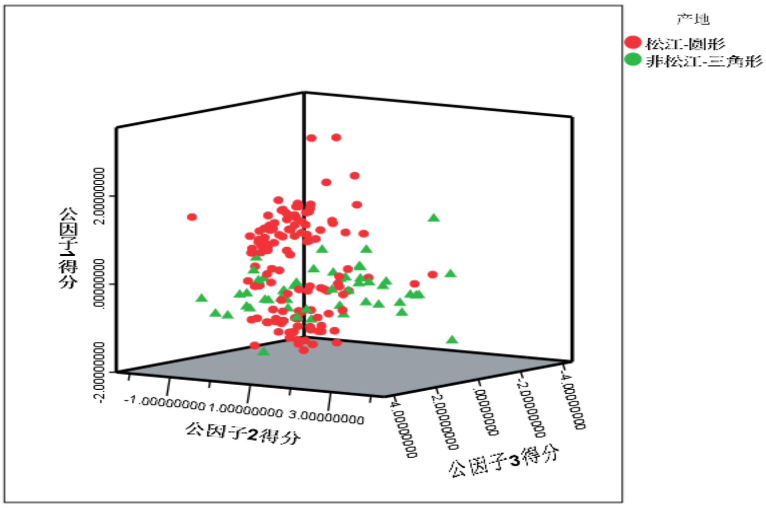

图 2 不同产地的大米矿物元素含量在前 3 个公因子得分的三维散点

Fig.2 3D Scatter chart of the first 3 principal factors scores

2.4 不同产地大米中矿物元素含量的逐步判别分析

180件大米样本二分为训练集和测试集，2/3的样本作为训练集用于建立判别模型，1/3的样本作为验证集，用于验证该溯源模型对未知产地的样本进行预测时的准确度。评估松江与非松江产地的二元判别模型的统计学参数包括灵敏度、特异性和判别正确率。判别模型的灵敏度是判别正确的松江大米个数占松江大米个数的比例，计算方式是判别为松江大米的个数/松江大米的个数*100%；判别模型的特异性为判别正确的非松江大米个数占非松江大米个数的比例，计算方式是判别正确的非松江大米个数/非松江大米个数*100%；判别正确率为判别正确的大米个数占所有大米个数的比例，计算方式是（判别正确的松江大米个数+判别正确的非松江大米个数）/所有大米个数*100%。逐步判

别分析的结果见表5～表7、图3～图4。

由表5可得到松江大米和非松江大米的Fisher线性判别模型：

模型（1）：

$$Y_1 = 5.19X_1 + 0.426X_2 + 2.315X_3 - 728.92X_4 - 10.496X_5 + 0.645X_6 - 1.779X_7 + 98.535X_8 - 10.257$$

模型（2）：

$$Y_2 = -5.634X_1 + 1.113X_2 + 3.874X_3 - 919.447X_4 + 1.081X_5 + 0.229X_6 - 29.417X_7 + 280.812X_8 - 14.441$$

训练集样本矿物元素含量代入上述判别溯源模型，分别以Y_1和Y_2的得分做散点图（图3），可比较明确的判别松江与非松江大米的产地。由表6可知，对训练集产地的整体判别正确率为93.0%，灵敏度为95.2%，特异性为86.8%。留一法交叉验证结果显示两产地已有92.3%的样品被正确识别，其中松江有95.2%的样品被准确识别（灵敏度），非松江有84.6%的样品被准确识别（特异性）。

表5　松江与非松江大米产地的大米中矿物元素 Fisher 判别函数系数

Table 5　Discrimination function coefficients of mineral elements in rice of two different regions

矿物元素	二分法产地	
	松江	非松江
B（X_1）	5.190	-5.634
Na（X_2）	0.426	1.113
Fe（X_3）	2.315	3.874
Co（X_4）	-728.920	919.447
Ni（X_5）	-10.496	1.081
Zn（X_6）	0.645	0.229
As（X_7）	-1.779	-29.417
Se（X_8）	98.535	280.812
(常量)	-10.257	-14.441

表6　不同产地 Fisher 判别函数分类结果

Table 6　Discrimination results of mineral elements in rice of two different regions

			产地	预测组成员		合计
				松江	非松江	
训练集	初始[a]	计数/个	松江	99	5	104
			非松江	5	33	38
		判别率/%	松江	95.2	4.8	100.0
			非松江	13.2	86.8	100.0
	交叉验证[b,c]	计数/个	松江	99	5	104
			非松江	6	32	38
		判别率/%	松江	95.2	4.8	100.0
			非松江	15.8	84.2	100.0

注：a.已对初始分组案例中的 93.0% 的样品进行了正确分类。b.仅对分析中的案例进行交叉验证。 在交叉验证中，每个案例都是按照从该案例以外的所有其他案例派生的函数来分类的。c.已对交叉验证分组案例中的 92.3% 的样品进行了正确分类。

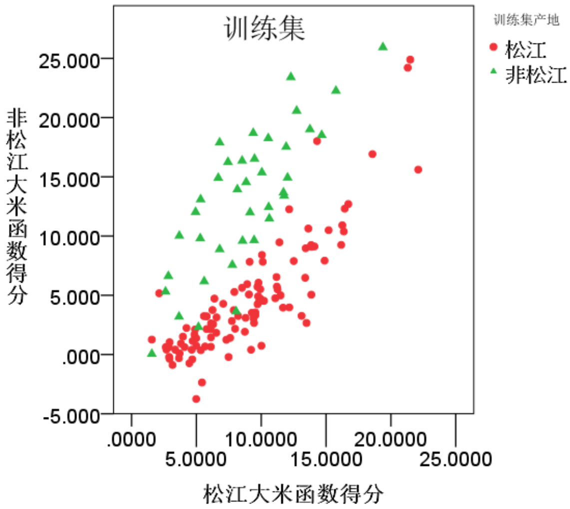

图 3. 训练集样品的矿物元素含量判别函数得分散点图

Fig.3　Scatter chart of discriminant function scores based on mineral elements of training set

由表7可知，用建立的判别模型对验证集进行判别的整体正确率为92.1%，松江大米有96.0%样品被正确识别（灵敏度），非松江大米有84.6%（特异性）的样品被正确识别，判别效果与训练集基本一致，说明该判别模型具有较好的稳定性。

表 7. 验证集矿物元素含量代入判别模型的分类结果

Table 7 Validation of Fisher discriminant function for classification of two different geographical origins

序号	松江得分	非松江得分	实际产地	判别产地	序号	松江得分	非松江得分	实际产地	判别产地
1	10.788	6.898	松江	松江	20	10.625	11.517	非松江	非松江
2	12.910	6.549	松江	松江	21	10.621	8.949	**非松江**	**松江**
3	11.117	6.543	松江	松江	22	12.864	18.255	非松江	非松江
4	5.841	6.123	**松江**	**非松江**	23	16.486	27.033	非松江	非松江
5	8.878	2.468	松江	松江	24	7.757	19.652	非松江	非松江
6	10.592	10.255	松江	松江	25	3.817	7.248	非松江	非松江
7	12.930	2.808	松江	松江	26	9.997	8.211	**非松江**	**松江**
8	9.207	6.381	松江	松江	27	5.236	2.978	松江	松江
9	8.816	5.266	松江	松江	28	4.180	0.267	松江	松江
10	13.965	6.281	松江	松江	29	6.247	1.763	松江	松江
11	10.458	2.285	松江	松江	30	4.637	0.734	松江	松江
12	16.853	12.126	松江	松江	31	4.867	-0.689	松江	松江
13	9.067	2.188	松江	松江	32	10.842	7.355	松江	松江
14	10.184	6.777	松江	松江	33	8.729	5.873	松江	松江
15	14.150	7.404	松江	松江	34	6.545	10.374	非松江	非松江
16	10.794	6.383	松江	松江	35	20.685	42.125	非松江	非松江
17	13.971	8.503	松江	松江	36	5.308	9.983	非松江	非松江
18	12.960	8.609	松江	松江	37	7.252	12.827	非松江	非松江
19	12.060	12.927	非松江	非松江	38	3.555	10.392	非松江	非松江

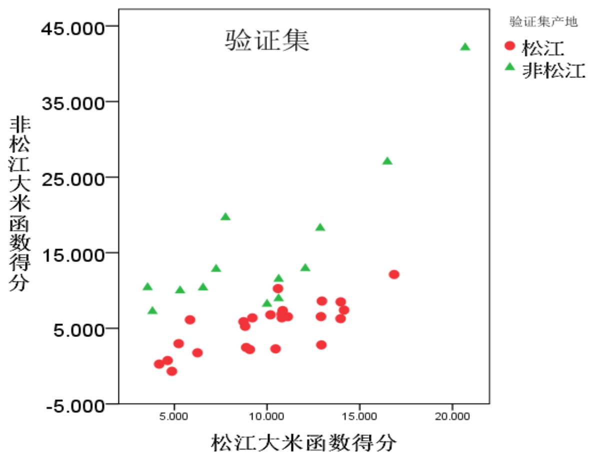

图4. 验证集样品的判别函数得分散点图

Fig.4　Scatter chart of discriminant function scores based on mineral elements of validation set

从上述判别结果看，B、Na、Fe、Co、Ni、Zn、As 和 Se 这 8 个矿物元素指标建立的溯源模型对松江与非松江大米产地具有有效的判别力，根据这 8 种矿物元素含量区分松江与非松江大米的产地具有切实可行性。

3　结论

通过对采集的 180 份 2018 年国家地理标志产品松江大米和非松江大米中矿物元素含量进行统计分析，以对松江与非松江大米的产地进行准确溯源。结果表明，采用逐步判别分析筛选出的 8 种矿物元素溯源指标建立的溯源判别模型对训练集大米产地的整体判别准确率为 93.0%，对松江大米判别的灵敏度为 95.2%，特异性为 86.8%；该模型的交叉验证结果显示，对大米产地的整体判别正确率为 92.3%，灵敏度为 95.2%，特异性为 84.6%。该模型对验证集大米的整体判别正确率为 92.1%，松江大米有 96.0%样品被正确识别，非松江大米有 84.6%的样品被正确识别。该模型对训练集和验证集的判别统计学参数（正确率、灵敏度和特异性）非常接近，说明该 8 种矿物元素指标建立的溯源模型在判别大米产地中具有较好的稳定性。本研究基于矿物元素指纹图谱技术建立的产地溯源模型具有较高的判别正确率、灵敏度、特异性和溯源稳定性，因此在大米的松江与非松江产地溯源中具有切实可行性,为特色品牌保护和国家地理标志产品的矿物元素溯源体系建立提供参考。

参考文献：

[1] 松江大米在中国绿博会上获金奖[J]. 上海农村经济, 2019(01): 47.

[2] 陈海波: 地理标志产品屡被侵犯之忧[N], 光明日报, 2017.

[3] TECHANE B, GIRMA G. Food traceability as an integral part of logistics management in food and agricultural supply chain[J]. Food Control, 2013, 33(1): 32-48. DOI:10.1016/j.foodcont.2013.02.004.

[4] LUYKX D M A M, RUTH S M V. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products[J]. Food Chemistry, 2008, 107(2): 897-911. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.09.038.

[5] 魏益民, 郭波莉, 魏帅, 等. 食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5073-5081. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2012.24.013.

[6] 马楠, 鹿保鑫, 刘雪娇, 等. 矿物元素指纹图谱技术及其在农产品产地溯源中的应用[J]. 现代农业科技, 2016(9): 296-298. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2016.09.176.

[7] 蒋再强. 矿物元素指纹图谱分析技术对粮食产地溯源的研究进展[J]. 农产品加工（上半月）, 2018(3): 70-71,75. DOI:10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2018.03.021.

[8] SHEN S, XIA L, XIONG N, et al. Determination of the geographic origin of rice by element fingerprints and correlation analyses with the soil of origin[J]. Analytical Methods, 2013, 5(21): 6177-6185. DOI:10.1039/c3ay40700d.

[9] 曾亚文, 汪禄祥, 杜娟, 等. ICP-AES 法检测云南稻精米和糙米与土壤矿质元素间的关联性[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1413-1417. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1413-05.

[10] 曾亚文, 汪禄祥, 普晓英, 等. ICP-AES 检测云南稻核心种质矿质元素含量的地带性特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 001691-1695. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1691-05.

[11] 黄淑贞. 湖南香稻产地土壤特性与稻米品质的关系[J]. 湖南农业科学, 1990(4): 37-40. [12] HERRERO LATORRE C, BARCIELA GARCIA J, GARCIA MARTIN S, et al. Chemometric classification of potatoes with protected designation of origin according to their producing area and variety[J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(35): 8444-51. DOI:10.1021/jf402001s.

[13] POTORTì A G, DI BELLA G, MOTTESE A F, et al. Traceability of Protected Geographical Indication (PGI) Interdonato lemon pulps by chemometric analysis of the mineral composition[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 69: 122-128. DOI:10.1016/j.jfca.2018.03.001.

[14] 赵海燕, 郭波莉, 张波, 等. 小麦产地矿物元素指纹溯源技术研究[J]. 中国农业科学, 2010, 43(18): 3817-3823. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2010.18.016.

[15] YASUI A, SHINDOH K. Analytical Chemistry for Environmental and Human Health. Determination of the geographic origin of brown-rice with trace-element composition[J]. BUNSEKI KAGAKU, 2000, 49(6): 405-410. DOI:10.2116/bunsekikagaku.49.405.

[16] KELLY S, BAXTER M, CHAPMAN S, et al. The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice[J]. European Food Research & Technology, 2002, 214(1): 72-78. DOI:10.1007/s002170100400.

[17] GONZáLVEZ A, GUARDIA S A D L. Geographical traceability of “Arròs de Valencia” rice grain based on mineral element composition[J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 1254-1260. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.11.032.

[18] KAORU A, MIYUKI S, AKIRA K. Determination of the geographic origin of rice by chemometrics with strontium and lead isotope ratios and multielement concentrations[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(7): 1628-1634. DOI:10.1021/jf204296p.

[19] CHEAJESADAGUL P, ARNAUDGUILHEM C, SHIOWATANA J, et al. Discrimination of geographical origin of rice based on multi-element fingerprinting by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3504-3509. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.06.060.

[20] 宋雪健, 冷侯喜, 张爱武, 等. 黑龙江省不同产地大米中矿物元素含量分析与比较[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2016, 28(3): 66-70. DOI:10.3969/j.issn.1002-2090.2016.03.014.

[21] 郑晖. 基于矿物元素指纹分析技术对柳河大米产地确证的研究[D]. 吉林农业大学, 2018.

[22] 王朝辉, 郑晖, 赵倩, 等. 柳河大米产地环境及其矿物元素分布特征的典范对应分析[J]. 食品科学, 2019, 40(06): 318-324. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171218-227.

[23] 张玥. 吉林省大米产地溯源分析的研究[D]. 吉林农业大学, 2015.

[24] 赵倩. 应用矿物元素技术对梅河大米产地确证的研究[D]. 吉林农业大学, 2018.

[25] 中华人民共和国卫生部. 植物性食品中稀土元素的测定：GB 5009.94-2012[S]. 北京：中国标准出版社, 2012.

[26] 国家食品药品监督管理局. 食品中多元素的测定：GB 5009.268-2016[S]. 北京：中国标准出版社, 2016.

[27] 张高强, 袁建, 贾继荣, 等. 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定大米中 27 种元素的含量[J]. 粮食与饲料工业, 2016, 12(11): 14-17. DOI:10.7633/j.issn.1003-6202.2016.11.004.

[28] 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(08): 288-294. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808045.

[29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 合格评定　化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417-2017[S]. 北京：中国标准出版社, 2017.

[30] 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求：GB/T 32465-2015[S]. 北京：中华人民共和国国家质量监督检疫总局, 2015.