

李富荣, 刘雯雯, 文典, 等. 基于矿质元素指纹分析的陈皮产地溯源研究 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 295-302. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090119

LI Furong, LIU Wenwen, WEN Dian, et al. Study on Origin Tracing of Dried Tangerine Peel Using Mineral Element Fingerprints[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(11): 295-302. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090119

· 分析检测 ·

基于矿质元素指纹分析的陈皮产地溯源研究

李富荣^{1,2}, 刘雯雯^{1,2}, 文典^{1,2}, 徐爱平^{1,2}, 李蕾³, 陈永坚³, 陈楚国^{1,2}, 王旭^{1,2,*}

(1. 广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所, 广东广州 510640;

2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(广州), 广东广州 510640;

3. 广东农科监测科技有限公司, 广东广州 510640)

摘要:通过分析不同产地陈皮中矿质元素含量的差异, 结合多元统计分析, 筛选基于矿质元素指纹分析技术的有效产地溯源指标, 构建陈皮不同产地鉴别的判别模型。该研究采集了广东、福建、重庆 3 个不同产地的 206 份陈皮样品, 利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定了 32 种矿质元素含量, 结合方差分析、主成分分析和线性判别分析、正交-偏最小二乘法判别分析方法建立了陈皮产地判别模型。结果表明, 陈皮样品的 32 种矿质元素中有 26 种元素含量在广东与其他两个产地间存在显著差异, 而其中 11 种元素在 3 个不同产地间存在显著差异。经过主成分分析, 从 32 种矿质元素可提取出 4 个主成分, 代表了总指标 70.0% 的信息。基于主成分分析, 陈皮样品可根据其来源进行初步聚类。其中前 2 个主成分的主要变量为 Dy、Sm、Gd、Pr、Nd、Y、La、Fe、Be、V、Ce、Sc、Co、P、Mo、As、Pb、B 这 18 种元素。通过线性判别分析确定了 K、P、Ca、Co、Cu、Mn、Mo、V、Ni、B、Li、Pb、As、Sr、Ti、Th、Gd、Sc、Nd、Pr、Y 这 21 种矿质元素为陈皮的有效溯源指标, 基于正交-偏最小二乘法判别分析方法建立的判别模型确定了 Sc、B、Y、Co、Nd、La、Pr、Be、Gd、Dy、Sm、Mo、Fe 这 13 种元素的重要性。2 种判别分析方法构建的判别模型的交叉验证和外部样品验证的整体正确判别率均达到 100%, 基本实现了陈皮的产地判别, 研究证明矿质元素指纹分析技术可用于陈皮的产地溯源判别。

关键词: 矿质元素, 陈皮, 产地溯源, 农产品, 判别分析

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)11-0295-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090119



本文网刊:

Study on Origin Tracing of Dried Tangerine Peel Using Mineral Element Fingerprints

LI Furong^{1,2}, LIU Wenwen^{1,2}, WEN Dian^{1,2}, XU Aiping^{1,2}, LI Lei³, CHEN Yongjian³,
CHEN Chuguo^{1,2}, WANG Xu^{1,2,*}

(1. Institute of Quality Standard and Monitoring Technology for Agro-products of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-product (Guangzhou), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Agricultural Monitoring Technology Co., Ltd., Guangzhou 510640, China)

Abstract: By analyzing the differences of mineral element contents in dried tangerine peel from different producing areas, combined with multivariate statistical analysis, the effective origin traceability indexes based on mineral element fingerprint analysis technology were selected to construct its discrimination model of different origin identification. In this study, 206 dried tangerine peel samples were collected from three different producing areas as Guangdong, Fujian and Chongqing. The

收稿日期: 2021-09-09

基金项目: 广西创新驱动发展专项(桂科 AA20161002-1); 国家自然科学基金(31800432); 广州市基础研究计划(202102080370); 广东省农业科学院“十四五”农业优势产业学科团队建设项目(202133TD); 2022 年广州市农业农村局项目(KY-202132)。

作者简介: 李富荣(1984-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品产地环境质量评价, E-mail: lif0314@163.com。

* 通信作者: 王旭(1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: wangxuguangzhou@126.com。

contents of 32 mineral elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES). Combined with analysis of variance, principal component analysis, linear discriminant analysis and orthogonal partial least squares discriminant analysis, a discriminant model of dried tangerine peel producing area was established. The results showed that 26 of the 32 mineral elements in the dried tangerine peel samples had significant differences between Guangdong and other two producing areas, and 11 of them had significant differences between the three different regions. After principal component analysis, four principal components could be extracted from the 32 mineral elements, representing 70.0% of the total index. Based on the principal component analysis, the dried tangerine peel samples could be preliminarily clustered according to their different origin. The main variables of the first two principal components were Dy, Sm, Gd, Pr, Nd, Y, La, Fe, Be, V, Ce, Sc, Co, P, Mo, As, Pb and B. Through linear discriminant analysis, 21 mineral elements K, P, Ca, Co, Cu, Mn, Mo, V, Ni, B, Li, Pb, As, Sr, Ti, Th, Gd, Sc, Nd, Pr and Y were determined as effective traceability indexes of the dried tangerine peel. Additionally, based on the discriminant model established by orthogonal partial least squares discriminant analysis, the importance of 13 elements Sc, B, Y, Co, Nd, La, Pr, Be, Gd, Dy, Sm, Mo and Fe were determined. For the discrimination models established by the two above-mentioned discrimination analysis methods, their overall correct discrimination rates of cross validation and external sample validation were both 100%, which basically achieved the origin discrimination of dried tangerine peel. The research suggested that the mineral element fingerprint analysis technology can be used for the origin traceability discrimination of dried tangerine peel.

Key words: mineral element; dried tangerine peel; origin traceability; agricultural product; discriminant analysis

陈皮为芸香科柑橘属植物橘(*Citrus reticulata* Blanco)及其栽培变种的成熟果皮,经特定方法干燥并陈放后制成^[1-2]。陈皮作为我国著名的传统中药,在广东、福建、四川、重庆、浙江等地均有大规模的生产,可分为广陈皮、闽陈皮、川陈皮等,其中以广陈皮的质量最优最为出名,而广陈皮的主产区为广东新会^[3]。陈皮中富含黄酮类物质、挥发油类、柠檬苦素类、生物碱类、果胶多糖等多种生物活性成分,在理气健脾、和胃止呕、燥湿化痰等方面具有良好的疗效,是不可多得的药食同源佳品^[4-6]。陈皮因产地不同而功效存在极大的差异,其中广陈皮因其独特的柑橘品种、气候、水土及传统制作工艺使其优于其他品种陈皮,而独具道地药材的特色,为“十大广药”之一,具有很高的市场价值^[7-9]。而目前市场上存在较多以普通陈皮冒充广陈皮销售的情况,使消费者权益受到损害。因此,研究能将广陈皮与来自其他产地的陈皮进行鉴别区分的有效方法从而实现陈皮的产地溯源非常必要^[10-11]。

为对不同产地来源的陈皮进行有效鉴定和区分,目前从陈皮有机代谢成分的角度开展了较多研究,包括对挥发油^[2,10]、总黄酮和多糖等^[6],并利用高效液相色谱(HPLC)指纹图谱技术进行广陈皮与普通陈皮中挥发性物质成分的对比分析^[7,9],为陈皮的产地溯源提供了较好的参考依据。但是,受加工、贮藏过程中的影响,一些可用于产地溯源和确证的成分极易受到损失,会造成利用该技术进行陈皮产地溯源时出现有效信息丢失和溯源效果不佳等问题^[12]。而陈皮作为植物源食品,其植物生长过程所需要的矿物质养分主要是从其产地土壤中吸取,所以某一产区的陈皮中矿物质元素含量与其产地土壤的矿物质元素含量存在极强的相关性,植物矿物质元素的含量和种类可以作为一个重要的溯源指标^[13-14]。而基于此理论的矿

质元素指纹分析技术具有高灵敏度和分析速度快等优点,能有效避免基于有机成分的指纹溯源技术带来的上述弊端。在植物生长过程中,矿物质元素作为植物自身无法合成的一类基本组成成分,通常是由植物从生长环境中的土壤、水、大气中摄取而进入植物体内参与各项生命活动,所以不同植物体内的矿物质元素含量与其产地环境中的元素组成密切相关^[15-16]。而不同地域的矿物质元素组成和含量存在一定差异,因此不同产地来源的植物体内矿物质元素组成特征也会有所不同^[17],这一规律为利用植物矿物质元素分析用于农产品产地溯源研究提供了极大的可能^[18-19]。矿物质元素指纹分析技术成为了各种植物源性和动物源性食品产地判别的有效方法,已被广泛用于谷物^[20]、豆类^[21]、茶叶^[22]、葡萄酒^[23]、肉鸡^[24]、蜂蜜^[25]等的产地溯源。近年来,矿物质元素指纹分析用于中药材的产地溯源方面得到了广泛应用,对准确判别其原产地和道地药材提供了很好的技术支撑^[26-29],但有关陈皮的相关研究尚未有报道。

本研究针对广东和福建、重庆三个不同产地的陈皮样品,利用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS),同时测定陈皮中的多种常量、微量元素及稀土元素,开展不同产地陈皮矿物质元素指纹分析,并筛选出具有显著差异的元素作为其产地鉴别指标,结合化学计量学进行陈皮产地区分。该研究成果可为陈皮产地溯源提供科学方法和理论依据,对提高陈皮的整体质量和市场监管水平具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

陈皮 于 2019~2020 年间收集三个不同产地的

陈皮样品共计 206 份, 其中产自广东(新会)的样品 105 份, 福建样品 52 份, 重庆样品 49 份; 元素测定标准溶液为多元素混合标样 Muti-element Solution 1 和 Muti-element Solution 2 美国 SPEX Certi Perp 公司; 内标溶液: $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Rh 溶液 美国 Agilent 公司; 高纯硝酸、高氯酸 德国赛默飞世尔公司; 水为经 Millipore Milli-Q 水处理系统处理后的去离子水。

ICAP 6300 Duo 电感耦合等离子体发射光谱仪 美国 Thermo Scientific; Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪 美国 Agilent 公司; DigiBlock ED54 石墨消解仪 美国 LabTech 公司; Millipore Mill-Q 水纯化系统 美国 Millipore 公司; TLE104 万分之一电子天平 瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 所有陈皮样品置于烘箱中 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 h 左右, 使样品粉碎时不粘壁, 然后经充分研磨后过 60 目筛备用。

1.2.2 矿质元素含量测定

1.2.2.1 矿质元素测定类别 对陈皮中的 32 种矿质元素进行测定, 包括大量元素钾(K)、磷(P), 中量元素钙(Ca)、镁(Mg), 人体必需微量元素铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、锰(Mn)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo), 人体可能必需微量元素钒(V)、镍(Ni)、硼(B), 其他微量元素锂(Li)、铍(Be)、铅(Pb)、砷(As)、锶(Sr)、钛(Ti)、锑(Sb)、钍(Th)、铀(U), 稀土元素镝(Dy)、钆(Gd)、钪(Sc)、镧(La)、铈(Nd)、镨(Pr)、钇(Y)、铈(Ce)和铀(Y)。

1.2.2.2 矿质元素检测方法 元素含量检测是依据《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》(GB 5009.268-2016)、《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》(GB 5009.94-2012)和《植物性食品中稀土元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(NY/T 1938-2010)等标准, 并适当加以调整改进。

1.2.2.3 矿质元素检测过程 称取待测陈皮样品约 0.2 g (精确至 0.001 g), 置于干净的聚四氟乙烯消解管中, 加入 8 mL 浓硝酸+高氯酸混酸(4:1), 加盖后冷消化 4~8 h, 然后置于石墨消解仪中开始升温消解^[30]。设置三阶升温程序为: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.5 h — $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h — $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.0 h , 至消化液清亮无色并伴有白烟即判定为消化的终点, 即可关闭电源停止加热, 10 min 后开盖沿管壁加入 8 mL 2% 硝酸, 加盖后利用余温回流 0.5 h 。消解完全后将消解管取出冷却至室温, 随后将消化液转移至 25 mL 比色管中, 用 2% 硝酸分三次冲洗消解管内壁, 将洗液并入比色管, 最后定容至混匀, 同时做空白对照。再分别用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)待测。

1.2.2.4 仪器参数设置条件 等离子体气流量为

$15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 载气流量 $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 氦气流量 $4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 雾化室温度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 样品提升速率 $0.3\text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$ 。ICP-AES 参数设置为: 射频功率 1.150 kw , 等离子氦气流量 $22\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 辅助气流量 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 冷却气流量 $18\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 泵速 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样速率 $2.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样延迟 15 s , 清洗时间 10 s , 读数时间 30 s , 采用垂直观测方式。

1.2.2.5 检测过程质量控制 元素标准曲线配制溶液采用混合标样 Muti-element solution 1(稀土元素) $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 Muti-element solution 2(常规元素) $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中, K、P、Ca、Mg 这 4 种元素用 ICP-AES 测定, 采用标准曲线法定量, 其加标回收率为 $93.5\%\sim 105.2\%$, 检出限低于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 其他元素均用 ICP-MS 测定, 其加标回收率为 $86.3\%\sim 112.5\%$, 微量元素检出限低于 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 稀土元素检出限($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别为 Sc 0.6 、Y 0.3 、La 0.4 、Ce 0.3 、Pr 0.2 、Nd 0.2 、Sm 0.2 、Gd 0.1 、Dy 0.08 。

1.3 数据处理

实验数据的预处理采用 Excel 2010 进行分析。将 206 份样品按比例(80:20)划分为训练集(166 份样品, 包括广东样品 81 份, 福建样品 45 份, 重庆样品 40 份)和测试集(40 个样品, 包括广东样品 24 份, 福建样品 7 份, 重庆样品 9 份)。其中, 训练集用作差异性分析和建立模型, 测试集用作验证模型的有效性。采用 SPSS 25.0 软件对独立样品进行方差分析和非参数检验, 以 $P<0.05$ 置信水平下评估不同产地陈皮样品之间元素组成差异的显著性。采用 SPSS 25.0 进行线性判别分析(Linear discriminant analysis, LDA), 并用 SIMCA 14.1 进行主成分分析(Principal component analysis, PCA)和正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal partial least-squares discrimination analysis, OPLS-DA)^[31]。在 LDA 和 OPLS-DA 之前, 将数据进行标准化处理, 以平衡元素含量的差异。

2 结果与分析

2.1 陈皮矿质元素含量差异及组成特征

通过对 166 份陈皮样品中 32 种矿质元素的含量进行多重比较分析, 结果发现(表 1), 除大量元素 P、中量元素 Ca、微量元素 Cr、Ni、Li 和稀土元素 Sc 以外, 其他 26 种元素含量在广东与另外两个产地之间的差异显著($P<0.05$)。而微量元素 Co、B、Be、Sb, 以及稀土元素 Gd、La、Nd、Pr、Sm、Ce、Y 等 11 种元素在广东省、重庆和福建省三个不同产地陈皮中存在显著的差异($P<0.05$)。其中, B 和 Sb 元素含量在三个产地中的大小顺序为重庆>福建>广东; 而其他 9 个元素含量的大小顺序为福建>重庆>广东。这 11 种元素在广东产地的含量均为最低, 另外两个产地的含量是其 1.4~18.1 倍, Be 和 Sb 两种元素在各产地之间相差最大。通常来说, 土壤中矿质元素的种类和丰度具有地理性质特异性, 而

土壤矿质元素特性直接影响植物矿质元素含量^[15-17]。近年来,利用不同产地来源的植物中矿质元素组成的差异性进行区域特色农产品或道地药材的产地溯源已被证明有广泛的应用价值^[32-33]。硼是植物所必需的微量元素,我国土壤硼含量有由北向南,由西向东逐渐降低的趋势,广东、福建土壤是全硼和有效态硼都偏低的典型区域,重庆作为我国西部内陆地区,硼含量相对丰富^[34],与本研究不同产地陈皮中 B 含量规律一致。稀土元素长期以来并不被认为是植物生长的必需元素,但这些元素很容易从土壤转移到植物体中^[35],稀土元素可作为植物产地鉴别的有效指标^[22]。福建稀土资源丰富,储量位居全国第三位,使得三个不同产地陈皮中福建陈皮稀土元素含量往往较其他产地陈皮含量更高。

表 1 不同产地陈皮中矿质元素含量(mg·kg⁻¹)
Table 1 Contents of mineral elements in tangerine peel from different producing areas (mg·kg⁻¹)

元素	广东	福建	重庆
K	11775.1±2338.0 ^a	7875.5±2567.8 ^b	6631.2±1222.1 ^b
P	776.6±136.2 ^a	781.5±81.7 ^a	586.0±84.5 ^b
Ca	5533.1±1455.4 ^a	5565.2±412.1 ^a	5819.2±1608.7 ^a
Mg	706.2±171.6 ^b	786.5±75.8 ^a	847.6±165.3 ^a
Fe	20.3±10.0 ^b	57.8±10.1 ^a	79.5±47.0 ^a
Cu	2.979±2.605 ^a	1.307±0.211 ^b	1.997±0.386 ^b
Zn	3.114±1.294 ^b	4.171±0.908 ^a	4.789±2.269 ^a
Mn	4.318±2.187 ^b	11.739±2.393 ^a	12.000±7.541 ^a
Cr	0.931±0.979 ^{ab}	0.873±0.389 ^b	1.370±1.211 ^a
Mo	0.008±0.010 ^b	0.025±0.007 ^a	0.036±0.015 ^a
Co	0.027±0.019 ^c	0.149±0.048 ^a	0.048±0.033 ^b
B	8.217±1.860 ^c	11.57±2.269 ^b	23.302±3.456 ^a
V	0.033±0.017 ^b	0.089±0.016 ^a	0.140±0.103 ^a
Ni	0.725±0.497 ^a	0.611±0.171 ^a	0.585±0.279 ^a
Sr	9.623±4.227 ^b	20.576±4.717 ^a	24.088±10.619 ^a
Ti	1.034±1.220 ^b	2.609±1.038 ^a	2.999±1.878 ^a
Pb	0.078±0.060 ^b	0.160±0.037 ^a	0.353±0.293 ^a
As	0.019±0.040 ^b	0.055±0.017 ^a	0.131±0.176 ^a
Li	0.099±0.143 ^b	0.040±0.020 ^b	0.187±0.109 ^a
Be	0.001±0.002 ^c	0.014±0.006 ^a	0.005±0.004 ^b
Sb	0.001±0.001 ^c	0.004±0.002 ^b	0.012±0.017 ^a
Th	0.002±0.006 ^b	0.007±0.003 ^a	0.013±0.012 ^a
U	0.001±0.002 ^b	0.003±0.001 ^a	0.005±0.004 ^a
Dy	0.002±0.002 ^b	0.011±0.002 ^a	0.008±0.004 ^a
Gd	0.004±0.004 ^c	0.017±0.004 ^a	0.012±0.005 ^b
Sc	0.269±0.047 ^a	0.26±0.038 ^a	0.013±0.009 ^b
La	0.089±0.051 ^c	0.293±0.056 ^a	0.167±0.060 ^b
Nd	0.038±0.023 ^c	0.13±0.023 ^a	0.074±0.031 ^b
Pr	0.009±0.006 ^c	0.035±0.006 ^a	0.022±0.009 ^b
Sm	0.004±0.003 ^c	0.017±0.003 ^a	0.012±0.006 ^b
Ce	0.159±0.114 ^c	0.309±0.043 ^a	0.235±0.109 ^b
Y	0.031±0.019 ^c	0.118±0.025 ^a	0.056±0.022 ^b

注:同行不同字母表示差异显著(P<0.05)。

2.2 陈皮矿质元素含量的主成分分析

主成分分析(PCA)是通过原始变量的少数几个线性组合来解释原始变量的绝大部分信息,并寻求主成分来研究样本的一种方法,是通过综合的方式把样

品中多种元素的信息直观地表达出来,目前在农产品溯源技术中被广泛运用^[36]。将 PCA 应用于三个不同产地陈皮中 32 种元素的分析数据后,发现前 4 个主成分的累积方差贡献率为 70.0%(表 2)。

表 2 主成分分析特征值及方差贡献率
Table 2 Principal component analysis eigenvalue and variance contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率(%)	累计方差贡献率(%)
1	13.6	42.6	42.6
2	4.53	14.2	56.8
3	2.42	7.6	64.4
4	1.8	5.6	70.0

在 PCA 得分图中,不同形状的点指示不同产地来源的陈皮样品(图 1)。基于 PCA,陈皮样品可根据其来源进行初步聚类。主成分 1 能将广东陈皮与产自福建、重庆的陈皮区分开,而主成分 2 能将福建陈皮和重庆陈皮进一步区分开。分析各主成分的主要变量对分类的贡献,变量绝对值越大,对某一成分的贡献越大,由图 2 可见,其中第 1 主成分的主要变量包括 Dy、Sm、Gd、Pr、Nd、Y、La、Fe、Be、V、Ce,主成分载荷图表明稀土元素含量对第 1 主成分的贡献最大,进一步证实稀土元素作为陈皮产地溯源有效判别指标的可行性^[37];第 2 主成分的主要变量包括 Sc、Co、P、Y、La、Be、Nd、Mo、As、Pb、B 等元素,而稀土元素 Sc、微量元素 B、Co 和大量元素 P 对第 2 主成分的贡献最大。

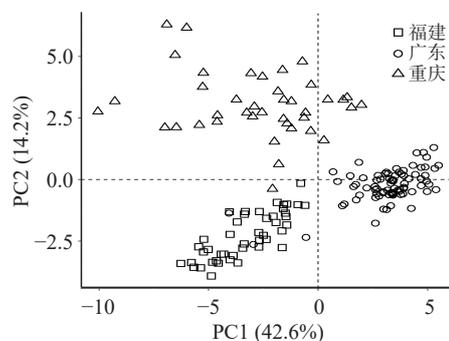


图 1 第 1、2 主成分分析的各陈皮产地得分图
Fig.1 Score plot of the first and two principal component for each producing area of dried tangerine peel

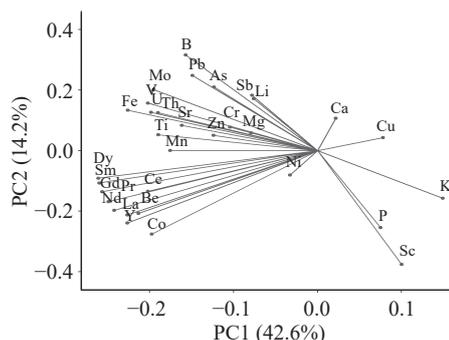


图 2 陈皮中各元素前两个主成分载荷图
Fig.2 Loading plot of the first two principal components of each element in dried tangerine peel

2.3 陈皮矿质元素含量的判别分析

植物体内的矿质元素含量通常取决于其生长环境,因此不同产区同一植物之间在矿质元素含量方面存在着一定差异^[38]。上述矿质元素含量的差异揭示了不同产地的陈皮确实存在差异,但不足以对陈皮产地进行准确判别,为了实现对不同产地陈皮的产地溯源判别,分别采用线性判别分析(LDA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)方法对来自 3 个不同产地的陈皮样本进行判别分析。

2.3.1 LDA 判别分析 为进一步验证陈皮中各矿质元素含量指标对其产地判别结果的影响,采用 LDA 判别分析方法对陈皮样品进行多变量判别分析,以本研究涉及的 32 种矿质元素作为判别分析的自变量,从中选出对陈皮产地判别有效的变量,建立判别模型。为验证模型的有效性,采用“留一法”对模型进行原始和交叉验证分析,采用测试集对模型进行外部验证^[23]。对测试集样本进行逐步判别分析的结果显示,有 21 种对陈皮产地判别显著的元素(包括 K、P、Ca、Co、Cu、Mn、Mo、V、Ni、B、Li、Pb、As、Sr、Ti、Th、Gd、Sc、Nd、Pr、Y)被引入到判别模型中,并提取模型前 2 个典则判别函数。根据 Wilks' Lambda 检验结果进一步证实,在 $\alpha=0.05$ 的显著性水平下,2 个函数对分类效果均为显著(图 3)。

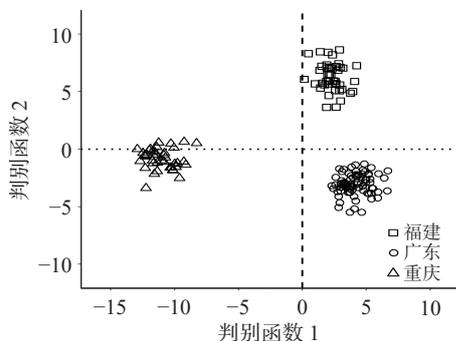


图 3 不同产地陈皮的 LDA 得分图
Fig.3 Score plot of dried tangerine peel from different producing areas by LDA

LDA 得分图(图 3)显示,重庆陈皮通过函数 1(粗虚线)与广东和福建陈皮样本明显区分开,广东陈皮样本通过函数 2(细虚线)与福建样本明显区分开,来自三个不同产地的陈皮样品形成了三个独立的紧密簇。该判别模型显示出良好的预测能力,在原始分类、交叉验证和外部验证中,分类准确率均为 100%(表 3)。该判别分析结果表明了 K、P、Ca、Co、Cu、Mn、Mo、V、Ni、B、Li、Pb、As、Sr、Ti、Th、Gd、Sc、Nd、Pr、Y 这 21 种元素对不同产地陈皮样品具有有效的鉴别力。

2.3.2 OPLS-DA 判别分析 对 3 个不同产地陈皮样本中的 32 种矿质元素含量进行 OPLS-DA 分析,利用该方法来区分各产地间元素轮廓的总体差异,并构建判别模型。在 OPLS-DA 模型中, $R^2Y(\text{cum})$ 代

表 3 基于选定变量的三个产地陈皮样品产地溯源判别分析结果及外部样品验证

Table 3 Origin traceability discriminant analysis results and external sample verification of tangerine peel samples from three origins based on selected variables

原组	预测组			分类准确率(%)	
	广东	福建	重庆		
原始	广东	81	0	0	100.0
	福建	0	45	0	100.0
	重庆	0	0	40	100.0
	总计				100.0
交叉验证	广东	81	0	0	100.0
	福建	0	45	0	100.0
	重庆	0	0	40	100.0
	总计				100.0
外部验证	广东	24	0	0	100.0
	福建	0	7	0	100.0
	重庆	0	0	9	100.0
	总计				100.0

表在 Y 轴方向上主成分 1、2 对变量的解释能力, $Q^2(\text{cum})$ 表示模型对分组的预测能力^[39-40]。分析结果显示, $R^2Y(\text{cum})$ 和 $Q^2(\text{cum})$ 分别为 0.919 和 0.902,接近 1,说明该 OPLS-DA 模型中 2 个主成分能有效解释 3 个陈皮产区之间的差异,且具有较好的预测性能。

由 OPLS-DA 得分图(图 4)可见,3 个不同产地的陈皮样本群体形成了明显的聚集。其中,横坐标作为第 1 主成分得分,将广东的陈皮样本与福建、重庆的样本明显地区分开来;纵坐标为第 2 主成分得分,可以进一步将福建样本与重庆样本区分开。通过 VIP 值筛选重要分类变量,其中 VIP 值大于 1 的有 Sc、B、Y、Co、Nd、La、Pr、Be、Gd、Dy、Sm、Mo、Fe 这 13 种元素,其中包括 5 种微量元素和 8 种稀土元素。再利用构建的模型对 3 个不同产地的陈皮样品进行原产地判别,结果发现,在交叉验证和外部验证中,分类准确率均达到了 100%。由于不同产地土壤和植物的矿质元素组成除了受土壤类型、成土母质、降水、气候等自然因素影响外,还受施肥、农药使用、人类活动排放等人为因素影响,可能会对利用

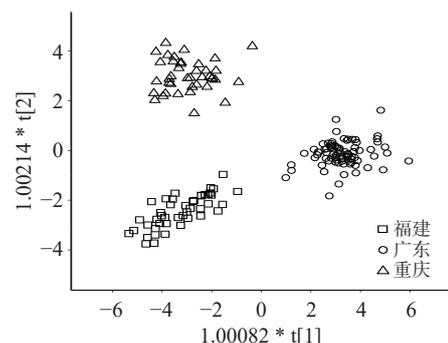


图 4 OPLS-DA 模型第 1、2 主成分得分图
Fig.4 Score plot of first and second components in OPLS-DA

常量矿质元素作为农产品产地溯源判别指标造成误判的风险。而稀土元素在自然界中丰度小,性质稳定,相对而言是利用无机元素指纹分析技术进行农产品产地溯源更为理想的指标^[41]。

3 结论

本研究通过分析广东、福建、重庆三个不同产地陈皮的矿质元素组成特征,明确了26种矿质元素含量在广东与另外两个产地之间存在显著差异,其中Co、B、Be、Sb、Gd、La、Nd、Pr、Sm、Ce、Y等11种元素在三个产地之间存在显著差异。PCA结果明确了基于矿质元素含量可实现不同产地陈皮样品的初步分类,Dy、Sm、Gd、Pr、Nd、Y、La、Fe、Be、V、Ce、Sc、Co、P、Mo、As、Pb、B这18种矿质元素含量是关键的陈皮产地区分指标。LDA结果确定了K、P、Ca、Co、Cu、Mn、Mo、V、Ni、B、Li、Pb、As、Sr、Ti、Th、Gd、Sc、Nd、Pr、Y这21种矿质元素含量为陈皮产地的有效判别指标。且该LDA模型的回代检验和交叉检验的整体正确判别率均达到100%。基于OPLS-DA建立的判别模型的整体正确判别率也为100%,并确认了Sc、B、Y、Co、Nd、La、Pr、Be、Gd、Dy、Sm、Mo、Fe等矿质元素含量在陈皮产地判别中发挥了重要作用。结合以上分析,利用矿质元素的指纹分析技术结合多元统计分析方法对陈皮的产地判别有效可行,B、Be、Co、Fe、Mo和部分稀土元素(如Ce、Dy、Gd、La、Nd、Pr、Sc、Sm、Y)有望作为陈皮产地溯源的重要指标。总的来说,该研究为下一步分析环境因素(土壤、水、肥料等)对陈皮矿质元素指纹信息的影响提供了基础数据;而上述判别模型的建立可用于陈皮原产地识别,对广东新会陈皮地理标志产品及其消费者合法权益的保护提供了有效的技术支撑。

参考文献

[1] FU M, XU Y, CHEN Y, et al. Evaluation of bioactive flavonoids and antioxidant activity in *Pericarpium Citri Reticulatae* (*Citrus reticulata* 'Chachi') during storage[J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 649-656.

[2] 崔佳韵, 梁建芬. 不同年份新会陈皮挥发油的抗氧化活性评价[J]. *食品科技*, 2019, 44(1): 103-107. [CUI J Y, LIANG J F. Antioxidant capacities of essential oils in Xinhui *Pericarpium Citri Reticulatae* at different storage period[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(1): 103-107.]

[3] ZHANG H J, CUI J F, TIAN G F, et al. Efficiency of four different dietary preparation methods in extracting functional compounds from dried tangerine peel[J]. *Food Chemistry*, 2019, 289: 340-350.

[4] CHEN X, TAIT A R, KITTS D D. Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities[J]. *Food Chemistry*, 2017, 218: 15-21.

[5] 赵秀玲. 陈皮生理活性成分研究进展[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(12): 376-381. [ZHAO X L. Research progress in physiologically active compounds of *Pericarpium Citri Reticu-*

latae[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(12): 376-381.]

[6] 郑国栋, 罗美霞, 罗琥捷, 等. 不同品种来源陈皮总黄酮和多糖含量测定及分析比较研究[J]. *中南药学*, 2018, 16(5): 679-683. [ZHENG G D, LUO M X, LUO H J, et al. Content determination and comparison of total flavonoids and polysaccharide in *Citri Reticulatae Pericarpium* from different cultivars[J]. *Central South Pharmacy*, 2018, 16(5): 679-683.]

[7] 杨洋, 蒋林, 郑国栋, 等. 道地药材广陈皮的HPLC指纹图谱研究[J]. *中药材*, 2011, 34(2): 191-195. [YANG Y, JIANG L, ZHEN G D, et al. HPLC fingerprint of *Pericarpium Citri Reticulatae* from Guangdong Province[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2011, 34(2): 191-195.]

[8] 龚丽, 龙成树, 刘清化, 等. 广陈皮热泵干燥工艺参数优化研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(17): 220-228. [GONG L, LONG C S, LIU Q H, et al. Optimization of heat pump drying technology parameters of *Pericarpium Citri Reticulatae*[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(17): 220-228.]

[9] 徐展翅, 马换换, 李伟, 等. 广陈皮与普通陈皮的HPLC指纹图谱对比分析[J]. *广州中医药大学学报*, 2018, 35(4): 721-726. [XU Z C, MA H H, LI W, et al. Analysis of HPLC fingerprint of *Pericarpium Citri Reticulatae* from *Citrus reticulata* Blanco 'Chachi' and other cultivated varieties of *Citrus reticulata* Blanco[J]. *Journal of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine*, 2018, 35(4): 721-726.]

[10] 周欣, 黄庆华, 莫云燕, 等. GC/MS对不同年份新会陈皮挥发油的分析[J]. *中药材*, 2009, 32(1): 24-26. [ZHOU X, HUANG Q H, MO Y Y, et al. Analysis on the volatile oil of Xinhui *Pericarpium Citri Reticulatae* in different years by GC/MS[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2009, 32(1): 24-26.]

[11] 巢颖欣, 刘梦诗, 杨秀娟, 等. 薄层色谱法快速鉴别广陈皮与陈皮[J]. *中成药*, 2021, 43(7): 1937-1940. [CHAO Y X, LIU M S, YANG X J, et al. Rapid identification of *Pericarpium Citri Reticulatae* from *Citrus reticulata* Blanco 'Chachi' and other cultivated varieties of *Citrus reticulata* Blanco by thin-layer chromatography (TLC)[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2021, 43(7): 1937-1940.]

[12] 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 origin traceability technology of characteristic agricultural products[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(14): 4849-4855.]

[13] BERTOLDI D, COSSIGNANI L, BLASI F, et al. Characterisation and geographical traceability of Italian goji berries[J]. *Food Chem*, 2019, 275: 585-593.

[14] 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]. *Sci Total Environ*, 2019, 685: 50-58.

[15] CAMIN F, PAVONE A, BONTEMPO L, et al. The use of IRMS, ¹H NMR and chemical analysis to characterize Italian and imported Tunisian olive oils[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 98-105.

- [16] 夏立姪,高巍,李亚平,等.基于多元素分析的冬枣产地鉴别方法[J].食品工业科技,2016,37(24):49-52,57. [XIA L Y, GAO W, LI Y P, et al. Identification of *Ziziphus jujuba* origin by multi-element analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(24): 49-52,57.]
- [17] 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, 2014, 73(8): 4511-4524.
- [18] 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,2018,5(3):70-71,75. [JIANG Z Q. Research progress on traceability of grain origin produced by mineral element fingerprint analysis technology[J]. Farm Products Processing, 2018, 5(3): 70-71,75.]
- [19] 齐婧,李莹莹,姜锐,等.矿物元素和稳定同位素在肉类食品产地溯源中的应用研究进展[J].肉类研究,2019,33(11):67-72. [QI J, LI Y Y, JIANG R, et al. Advances in the application of mineral elements and stable isotopes in geographical origin traceability of meat products[J]. Meat Research, 2019, 33(11): 67-72.]
- [20] 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. Recent advances in the application of stable isotope and mineral element analysis in tracing the geographical origin of cereal grains[J]. Food Science, 2019, 40(13): 340-348.]
- [21] 鹿保鑫,张东杰.基于矿物元素指纹图谱的黑龙江黄豆产地溯源[J].农业工程学报,2017,33(21):216-221. [LU B X, ZHANG D J. Origin traceability of Heilongjiang soybean using fingerprint of mineral elements[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(21): 216-221.]
- [22] YE X H, JIN S, WANG D H, et al. Identification of the origin of white tea based on mineral element content[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(1): 191-199.
- [23] 赵芳,林立,孙翔宇,等.基于稀土元素指纹分析识别葡萄酒原产地[J].现代食品科技,2015,31(2):261-267. [ZHAO F, LIN L, SUN X Y, et al. Identification of wine of origins using rare earth element fingerprinting[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 261-267.]
- [24] 白婷,蔡浩洋,邓银华,等.基于微量元素指纹图谱对黑水凤尾鸡进行产地溯源的研究[J].中国测试,2018,44(9):57-62,74. [BAI T, CAI H Y, DENG Y H, et al. Study on origin of Heishui Phoenix chicken based on trace element fingerprint[J]. China Measurement & Test, 2018, 44(9): 57-62,74.]
- [25] SQUADRONE S, BRIZIO P, STELLA C, et al. Trace elements and rare earth elements in honeys from the Balkans, Kazakhstan, Italy, South America, and Tanzania[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(1): 12646-12657.
- [26] ZHANG S, WEI Y, WEI S, et al. Authentication of Zhongning wolfberry with geographical indication by mineral profile[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2017, 52(2): 457-463.
- [27] 廖婉,高天慧,林美斯,等.姜黄属中药重金属元素与道地性的相关性研究[J].中草药,2018,49(12):2833-2839. [LIAO W, GAO T H, LIN M S, et al. Correlation between heavy metal elements in *Curcuma* herbs and their genuineness[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(12): 2833-2839.]
- [28] HE Y, SUN Q, ZHANG X, et al. Authentication of the geographical origin of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) at different regional scales using the stable isotope ratio and mineral elemental fingerprints[J]. Food Chemistry, 2020, 311: 126058.
- [29] 王亚盟,郭家平,刘洁,等.不同产地黑果枸杞中主要矿质元素含量比较及主成分分析[J].食品工业科技,2021,42(11):233-239. [WANG Y M, GUO J P, LIU J, et al. Comparison and principal component analysis of main mineral elements in *Lycium ruthenicum* murray from different habitats[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 233-239.]
- [30] 李蕾,苏园,陈楚国,等.微敞开体系快速石墨消解-原子荧光法测定食品及土壤中的硒[J].环境化学,2020,39(4):1098-1104. [LI L, SU Y, CHEN C G, et al. Fast determination of selenium in food and soils by micro-open graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1098-1104.]
- [31] 杨健,吴浩,杨光,等.基于稳定同位素比和元素分析技术的何首乌产地识别研究[J].中国中药杂志,2018,43(13):2676-2681. [YANG J, WU H, YANG G, et al. Geographical origin discriminant of Polygoni Multiflori Radix based on stable isotope ratios and elemental analysis[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 43(13): 2676-2681.]
- [32] 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. [MA N, LU B X, LIU X J, et al. Technology of mineral elements fingerprint and its application in origin traceability of agricultural production[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2016, 9: 296-298.]
- [33] 夏魏,刘志,邵圣枝,等.茶叶与产地环境中稳定同位素和矿物元素特征及其相关性研究[J].核农学报,2020,34(3):573-581. [XIA W, LIU Z, SHAO S Z, et al. Feature of stable isotope and mineral element composition from tea and its environment with correlation analysis[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(3): 573-581.]
- [34] 刘铮,朱其清,唐丽华,等.我国缺乏微量元素的土壤及其区域分布[J].土壤学报,1982,19(3):209-223. [LIU Z, ZHU Q Q, TANG L H, et al. Geographical distribution of trace elements deficient soils in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 1982, 19(3): 209-223.]
- [35] 贺媛媛,孙倩倩,郭波莉,等.基于矿质元素指纹的粉葛产地溯源研究[J].核农学报,2021,35(7):1565-1573. [HE Y Y, SUN Q Q, GUO B L, et al. Traceability of *Puerariae thomsonii* radix (Fenge) geographical origin based on mineral element fingerprint[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(7): 1565-1573.]
- [36] LIU W W, CHEN Y, LIAO R X, et al. Authentication of the geographical origin of Guizhou green tea using stable isotope and mineral element signatures combined with chemometric analysis[J]. Food Control, 2021, 125: 107954.
- [37] 李安,陈秋生,赵杰,等.基于稳定同位素与稀土元素指纹

- 特征的大桃产地判别分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(6): 322-328. [LI A, CHEN Q S, ZHAO J, et al. Discriminations of the geographical origin of peach based on stable isotope and rare earth element fingerprint characteristics[J]. *Food Science*, 2020, 41(6): 322-328.]
- [38] ZHANG T W, WANG Q, LI J R, et al. Study on the origin traceability of Tibet highland barley (*Hordeum vulgare* L.) based on its nutrients and mineral elements[J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128928.
- [39] WORLEY B, POWERS R. Multivariate analysis in metabolomics[J]. *Current Metabolomics*, 2012, 1(1): 92-107.
- [40] 开建荣, 石欣, 李彩虹, 等. 基于矿物元素技术的中宁不同产区枸杞的判别分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021: 1-12 [2021-06-30]. doi:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.027625. [KAI J R, SHI X, LI C H, et al. Discriminant analysis of *Lycium barbarum* from different areas in Zhongning based on mineral element technique[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021: 1-12 [2021-06-30]. doi:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.027625.]
- [41] 林昕, 黎其万, 和丽忠, 等. 基于稀土元素指纹分析判别普洱古树茶和台地茶的研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 9(12): 2921-2925, 2893. [LIN X, LI Q F, HE L Z, et al. Application of heavy rare earth element fingerprints in discrimination of pu'er old plant tea and tableland tea[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 9(12): 2921-2925, 2893.]