

大豆有机成分辅助矿物元素指纹特征产地溯源

鹿保鑫, 马楠, 王霞, 李超楠, 钱丽丽, 张东杰*
(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319)

摘要: 为提高矿物元素指纹图谱技术对大豆产地溯源的稳定性和准确性。采用电感耦合等离子体质谱仪测定黑龙江嫩江及北安共168份大豆及对应土壤样品中矿物元素含量并分别测定大豆中蛋白质、脂肪、可溶性总糖和灰分含量。结果表明, 采用步进式方法筛选出的10种特征指标建立的判别模型对训练集大豆产地的整体正确判别率为96.4%, 其中对黑龙江嫩江、北安大豆产地的正确判别率分别为98.1%、95%。回代检验对验证集大豆产地的整体正确判别率为98.2%, 其中对黑龙江嫩江、北安大豆产地的正确判别率分别为100%、96.7%。验证集中对黑龙江嫩江、北安大豆产地的整体正确判别率高于测试集两产地的正确判别率(98.2% > 96.4%), 说明这7种矿物元素和3种有机成分是大豆产地判别的主要特征指标, 携带了充分的产地判别信息。

关键词: 大豆; 矿物元素; 营养成分; 特征指标; 产地溯源

Geographical Traceability of Soybeans by Organic Composition Combined with Mineral Element Fingerprint

LU Baoxin, MA Nan, WANG Xia, LI Chaonan, QIAN Lili, ZHANG Dongjie*
(College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: This study aimed to improve the stability and accuracy of mineral element fingerprinting for the geographical traceability of soybean. In this experiment, the contents of mineral elements in 168 soybean samples and the corresponding soil samples from Nenjiang county and Bei'an county in Heilongjiang province were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The contents of protein, fat, total soluble sugar and ash were determined as well. The results showed that the discriminant model established based on 10 characteristic indicators (seven mineral elements plus three organic compounds) selected by the stepwise selection method has an overall accuracy rate of 96.4% for the training set. Besides, the discrimination accuracy for soybean samples from Nenjiang county and Bei'an county were 98.1% and 95%, respectively. The overall discrimination accuracy for the validation set was 98.2% in the back substitution test, and the discrimination accuracy for soybean samples from Nenjiang county and Bei'an county were 100% and 96.7%, respectively. The overall discrimination accuracy for the validation set were higher than the test set (98.2% > 96.4%) indicating that all ten characteristic indicators carry sufficient information about geographical traceability.

Keywords: soybean; mineral elements; nutrients; characteristic indexes; geographical traceability

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171009-033

中图分类号: TS202.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2019)04-0338-07

引文格式:

鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 大豆有机成分辅助矿物元素指纹特征产地溯源[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 338-344.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171009-033. <http://www.spkx.net.cn>

LU Baoxin, MA Nan, WANG Xia, et al. Geographical traceability of soybeans by organic composition combined with mineral element fingerprint[J]. Food Science, 2019, 40(4): 338-344. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171009-033. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 黑龙江省应用技术与开发计划重大项目(GA18B102); 黑龙江八一农垦大学校内培育课题重点项目(XA2016-04)

第一作者简介: 鹿保鑫(1972—)(ORCID: 0000-0001-5666-4453), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏工程及食品质量安全。E-mail: lubaoxin72@126.com

*通信作者简介: 张东杰(1966—)(ORCID: 0000-0003-3536-8422), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏工程及食品质量安全。E-mail: byndzjdj@126.com

黑龙江省是我国最大的大豆生产区^[1]。大豆, 中国古称菽, 又叫青仁乌豆、黄豆等^[2]。大豆籽粒中含各类矿物质元素, 并富含约20%的脂肪和40%的蛋白质, 是兼具经济和营养价值的优质高效作物^[3-4]。但是近年来以次充好、以假乱真等食品安全问题日益突出, 农产品的产地保护问题也越来越受到各国科研人员的高度关注^[5-7]。各国研究者对农产品产地溯源技术的研究进行了大胆尝试, 故已有了阶段性的进展, 对于农产品产地溯源技术可行性的研究日趋成熟。如Ariyama等^[8]利用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定洋葱中Na、Mg、Cs等14种元素的含量, 并结合线性判别分析建立模型, 结果表明日本、中国、美国等国家洋葱的整体分类正确率均在90%以上。Bontempo等^[9]采用ICP-MS测定了西红柿中矿物元素Li、Be、B等46种矿物元素的含量, 并利用线性判别分析特征成分进行了判别, 结果发现对意大利3个区域的西红柿的交叉验证正确率均在95%以上。Conde等^[10]将火焰原子吸收光谱和原子发射光谱相结合, 对葡萄酒中的K、Na、Rb等11种元素的含量进行测定, 结果发现Na、Mg、Fe等8种元素对西班牙5个不同地区葡萄酒产地溯源具有指导意义。此外, 国外研究者还利用矿物元素指纹图谱技术鉴别土豆^[11]、食用油^[12]、蜂蜜^[13]、茶叶^[14]、果汁^[15]等植物源农产品的产地溯源, 可见该技术在农产品产地溯源应用广泛。而有机成分分析技术在葡萄酒^[16]、橄榄油^[17]、蜂蜜^[18-19]、咖啡豆^[20]、绿茶^[21]和猕猴桃^[22]等植源性农产品产地溯源上也有相应的研究。但是研究学者们也认识到筛选溯源指标的适用性和稳定性受到多方面因素的影响, 因此进行产地溯源研究应对样本进行连续多年的采集, 为构建稳定和准确的产地判别模型而打下坚实的基础。本实验将结合筛选的与产地和土壤直接相关的营养和矿物元素作为特征指纹信息, 以2014—2016年随机采集的黑龙江嫩江和北安大豆主产区168份样本作为建模对象, 检验筛选溯源指标的有效性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

在2014—2016年随机采集来自于黑龙江省嫩江和北安大豆主产区的大豆样本共168份。具体采样情况详见表1。

浓硝酸(65%)、浓硫酸、氢氟酸、高氯酸、双氧水(均为优级纯), 盐酸(分析纯) 北京化学试剂研究所; 内标物(优级纯) 美国Agilent公司; 超纯水(电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 20°C) 国家

杂粮科学技术研究中心; 单元素国家标准溶液(1000 mg/L)、GBW10055生物成分分析标准物质-大豆国家标准物质采购中心; 多元标准溶液5183-4688、8500-6944、8500-6948及内标(Bi、Ge、In) 美国安捷伦公司。

表1 2014—2016年样本信息
Table 1 Information about soybean samples harvested during the year 2014—2016

产地	年份	样本数	品种	经度/E	纬度/N	平均气温/ $^\circ\text{C}$	年均降水量/mm	日照时间/h
黑龙江嫩江大豆主产区	2014	20	黑河56、北豆42、黑河43、北豆10、嫩奥1092、北豆34、黑河45、黑河34	$124^\circ44' \sim 126^\circ49'$	$48^\circ42' \sim 51^\circ00'$	2.6	621	2 832
	2015	32	有机黑河43、1092、黑河45、黑河43、克山1号、黑河56、黑河56、云禾666、华疆4号	$124^\circ45' \sim 126^\circ48'$	$48^\circ43' \sim 51^\circ01'$	2.7	634	2 854
	2016	26	黑河52、登科1号、北豆34、黑河56、有机黑河43、华疆4号、黑豆27	$124^\circ43' \sim 126^\circ48'$	$48^\circ41' \sim 51^\circ01'$	2.8	617	2 862
黑龙江北安大豆主产区	2014	30	北豆1号、华疆2号、黑河农科研6号、黑河35、711、北豆42、北豆28、克山一号、北豆14、黑河24、垦丰27、华疆4号	$125^\circ54' \sim 128^\circ34'$	$47^\circ62' \sim 49^\circ62'$	0.8	500	2 600
	2015	30	垦丰22、垦豆41、龙垦332、合农95、垦亚56、丰收25、北豆47、黑河43、北豆41、克山1号、黑河43、黑河7	$125^\circ55' \sim 128^\circ35'$	$47^\circ63' \sim 49^\circ61'$	0.9	512	2 576
	2016	30	黑河1号、北豆40、华江2号、北豆29、东农48	$125^\circ55' \sim 128^\circ37'$	$47^\circ62' \sim 49^\circ64'$	1.0	543	2 616

1.2 仪器与设备

BLF-YB2000型高速多功能粉碎机 深圳百利福工贸有限公司; DGG-9023A型电热恒温鼓风干燥箱 上海森信实验仪器有限公司; AL104型电子天平 美国梅特勒-托利多公司; iCAP6000系列电感耦合等离子体发射光谱仪 美国Thermo公司; Mars6型高通量密闭微波消解系统 美国CEM公司; Smart-N-15UV型超纯水设备 苏州江东精密仪器有限公司; 新诺DB-3电热板 盐城市创仕源电热设备有限公司。MARS高通量密闭微波消解仪 美国CEM公司。

1.3 方法

1.3.1 样品采集

在大豆成熟期采集黑龙江嫩江和北安地区的大豆样品, 准备镰刀、大豆编织网袋、样品标签、采样记录表等。根据代表性采样原则, 采用“S”型采样法, 依照不同保护范围及种植范围大小设置采样点, 每块地域随机设置9个重复点, 每个采样点沿植株底部割取大豆 4 m^2 左右, 且每个采样点大概采取1~2 kg大豆放入编织网袋中, 写好标签、编号挂好, 记录采样地点、经纬度、品种、采样时间和采样人等信息。采集大豆对应土样(采集的是根际土壤, 是土壤的耕作层, 且土壤深度是从表层到20 cm的土样), 编号。

1.3.2 样本预处理

选取无破损、无虫蚀饱满的大豆样品100 g作为分析样品。将大豆样品先用蒸馏水冲洗干净再用去离子水冲洗数次,放入60 ℃的烘箱中鼓风干燥8 h,再用BLF-YB2000型高速多功能粉碎机磨制得大豆全粉,过100目筛待测^[23]。每份土样自然晾干用土壤粉碎机粉碎后过100目筛待测。所有样本采用统一处理方式。

1.3.3 样本消解及元素含量测定

参考赵海燕等^[24]方法。准确称取0.200 0 g左右大豆全粉,置于消化管中,加入6 mL浓硝酸(65%,分析纯)和3 mL盐酸(37%,分析纯),放入MARS高通量密闭微波消解仪中,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,溶液经排酸后用超纯水洗涤样品,定容到100 mL,采用同样方法进行空白样品和大豆标准物样品消解。

参考龙加洪等^[25]方法。准确称取0.500 0 g左右土样于微波消解罐中,用少量水润湿后加入5 mL硝酸、3 mL氢氟酸、1 mL双氧水,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于电热板上驱赶白烟并蒸至呈黏稠状。取下稍冷后加入1 mL硝酸溶液溶解可溶性残渣,全量转移至50 mL容量瓶中冷却、定容、摇匀后待测。

用7500a ICP-MS测定大豆及土壤样品中Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Y、Mo、Ru、Rh、Rd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、Th和U共52种矿物元素的含量。用外标法进行定量分析,以美国Agilent公司的环境标样为标准样品,用内标元素In、Li、Y、Tb、Bi和Ge保证仪器的稳定性。当内标元素的相对标准偏差大于5%时,需要对样品重新测定,且每个样品重复测定3次。

1.3.4 样本营养元素含量测定

蛋白质含量测定:采用凯氏定氮法GB 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》^[26];粗脂肪含量测定:采用GB/T 5009.6—2003《食品中脂肪的测定》^[27];灰分含量测定:采用GB 5009.4—2010《食品中灰分的测定》残余法^[28];可溶性总糖含量测定:采用硫酸-苯酚法^[29-30]。

1.4 数据处理

用SPSS 19.0软件对数据进行方差分析、主成分分析、聚类分析和判别分析(逐步判别分析)。比较不同产地大豆中有机成分和矿物元素的差异显著性,建立大豆产地判别模型,鉴别大豆产地来源并验证产地判别效果。

2 结果与分析

2.1 土壤矿物元素含量对大豆籽粒矿物元素含量的影响

表2 大豆和土壤样品矿物元素含量的相关系数
Table 2 Pearson correlation coefficients between mineral elements in soybeans and soil

矿物元素	相关系数	矿物元素	相关系数
Na	0.11	Sb	0.00
Mg	-0.14	Te	-0.06
Al	-0.06	Cs	-0.12
P	-0.31	Ba	0.19
K	-0.13	La	-0.17
Ca	-0.89	Ce	-0.21
Sc	0.11	Pr	-0.16
V	0.25	Nd	-0.18
Cr	0.00	Sm	-0.18
Mn	-0.07	Eu	0.12
Fe	-0.15	Gd	0.22*
Co	-0.13	Tb	0.49**
Ni	-0.14	Dy	-0.13
Cu	-0.06	Ho	-0.25
Zn	-0.13	Er	-0.12
As	0.26*	Tm	0.04
Se	-0.26	Yb	0.05
Rb	-0.14	Lu	0.00
Sr	0.12	Hf	0.09
Y	0.01	Tr	-0.05
Mo	0.09	Pt	-0.13
Ru	0.30*	Au	0.01
Rh	-0.18	Tl	-0.12
Pd	0.13	Pb	-0.09
Ag	-0.06	Th	-0.21
Cd	0.09	U	-0.09

注:*.元素含量在样品间显著相关($P<0.05$);**.元素含量在样品间极显著相关($P<0.01$)。

由表2可知,As、Ru、Gd含量在大豆与土壤间呈显著正相关($P<0.05$),Tb含量在大豆与土壤间呈极显著正相关($P<0.01$),说明大豆籽粒中元素As、Ru、Gd、Tb含量随着表层土壤中相应元素含量的增加而增加,增加程度大小的顺序依次为:Tb>Ru>As>Gd。

2.2 不同产地大豆样本中矿物元素含量

由表3可知,连续3 a分析不同产地大豆样本中矿物元素的含量,经过方差分析和主成分分析并结合2.1节土壤矿物元素含量对大豆籽粒矿物元素含量的影响元素,得到与产地和土壤直接相关的23个特征指标,分别为Tb、Ir、Ti、Mg、K、V、Mn、Co、Cu、Rb、Sr、Pd、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Hf、As和Ru。

表 3 不同产地大豆样本中矿物元素含量
Table 3 Contents of mineral elements in soybean samples from different producing areas

指标	2014年度		2015年度		2016年度	
	嫩江	北安	嫩江	北安	嫩江	北安
Mg**	2.26±0.56 ^a	2.38±0.16 ^a	2.30±0.18 ^b	2.42±0.17 ^a	2.28±0.22 ^b	2.37±0.18 ^a
K**	18.18±4.35 ^a	18.85±0.84 ^a	18.16±1.14 ^b	19.07±0.93 ^a	18.16±1.45 ^b	18.68±0.87 ^a
V	7.31±3.08 ^a	7.62±4.76 ^a	14.71±13.03 ^a	9.40±4.38 ^b	11.22±6.02 ^a	7.21±3.98 ^b
Mn*	26.03±6.53 ^a	27.49±3.18 ^a	26.66±2.52 ^b	28.96±3.66 ^a	26.32±4.13 ^b	27.99±3.56 ^a
Co	75.22±25.22 ^a	110.83±67.65 ^a	85.71±29.73 ^a	98.16±53.56 ^a	79.54±21.35 ^a	99.44±54.46 ^a
Cu*	9.87±2.47 ^b	11.29±1.61 ^a	10.37±0.91 ^a	10.89±1.57 ^a	10.12±1.01 ^a	10.43±1.34 ^a
As	10.13±2.92 ^b	12.72±2.00 ^a	4.93±3.93 ^a	4.24±2.94 ^a	5.66±3.45 ^a	4.99±2.57 ^a
Rb*	11.45±3.54 ^b	15.02±4.55 ^a	13.19±2.63 ^a	14.17±4.05 ^a	12.54±2.32 ^a	14.98±4.54 ^a
Sr*	10.51±3.57 ^a	8.74±2.50 ^b	11.70±1.83 ^a	9.09±2.01 ^b	10.99±1.73 ^a	9.01±2.21 ^b
Ru	0.01±0.03 ^a	0.02±0.04 ^a	0.02±0.03 ^a	0.02±0.04 ^a	0.02±0.03 ^a	0.02±0.04 ^a
Pd	2.38±2.71 ^a	0.28±0.76 ^b	0.10±0.26 ^c	0.05±0.16 ^c	0.09±0.22	—
La	3.55±4.04 ^a	2.24±2.13 ^a	4.63±6.03 ^a	1.81±1.43 ^b	4.21±5.90 ^a	2.54±1.99 ^b
Pr	0.60±0.88 ^a	0.21±0.50 ^a	0.77±1.30 ^a	0.19±0.45 ^b	0.69±1.01 ^a	0.21±0.52 ^b
Nd	2.84±3.04 ^a	1.87±1.94 ^a	3.74±5.28 ^a	1.18±1.16 ^b	3.56±4.68 ^a	1.18±1.17 ^b
Sm	0.21±0.52 ^a	0.08±0.30 ^a	0.47±0.96 ^a	0.07±0.19 ^b	0.40±0.73 ^a	0.07±0.28 ^b
Eu	0.17±0.14 ^a	0.03±0.06 ^b	0.19±0.27 ^a	0.10±0.23 ^a	0.18±0.21 ^a	0.09±0.21 ^a
Gd	0.08±0.32 ^a	0.05±0.23 ^a	0.34±0.80 ^a	0.05±0.15 ^a	0.35±0.83 ^a	0.05±0.17 ^a
Tb	65.81±109.35 ^b	465.27±122.60 ^a	3.21±15.70 ^a	14.97±65.99 ^a	7.32±13.32 ^a	16.44±21.44 ^a
Dy	0.24±0.18 ^a	0.29±0.44 ^a	0.31±0.39 ^a	0.09±0.26 ^b	0.30±0.38 ^a	0.12±0.23 ^b
Er	0.06±0.08 ^a	0.02±0.10 ^a	0.33±0.29 ^a	0.21±0.24 ^a	0.28±0.25 ^a	0.18±0.21 ^a
Hf	24.03±20.20 ^a	4.43±5.37 ^b	0.99±1.28 ^a	0.93±1.23 ^a	1.21±1.32 ^a	1.43±1.98 ^a
Ir	0.91±0.70 ^a	0.10±0.20 ^b	0.82±0.37 ^a	0.79±0.34 ^a	0.90±0.47 ^a	0.66±0.29 ^a
Ti	0.92±0.61 ^b	1.63±1.01 ^a	0.42±0.31 ^b	1.52±1.29 ^a	0.52±0.40 ^b	1.60±1.13 ^a

注：*、**单位为mg/kg；**单位为g/kg；其余均为μg/kg。同年度同行不同字母表示差异显著（ $P<0.05$ ），表4同。—未检出。

2.3 不同产地大豆样本中营养成分含量

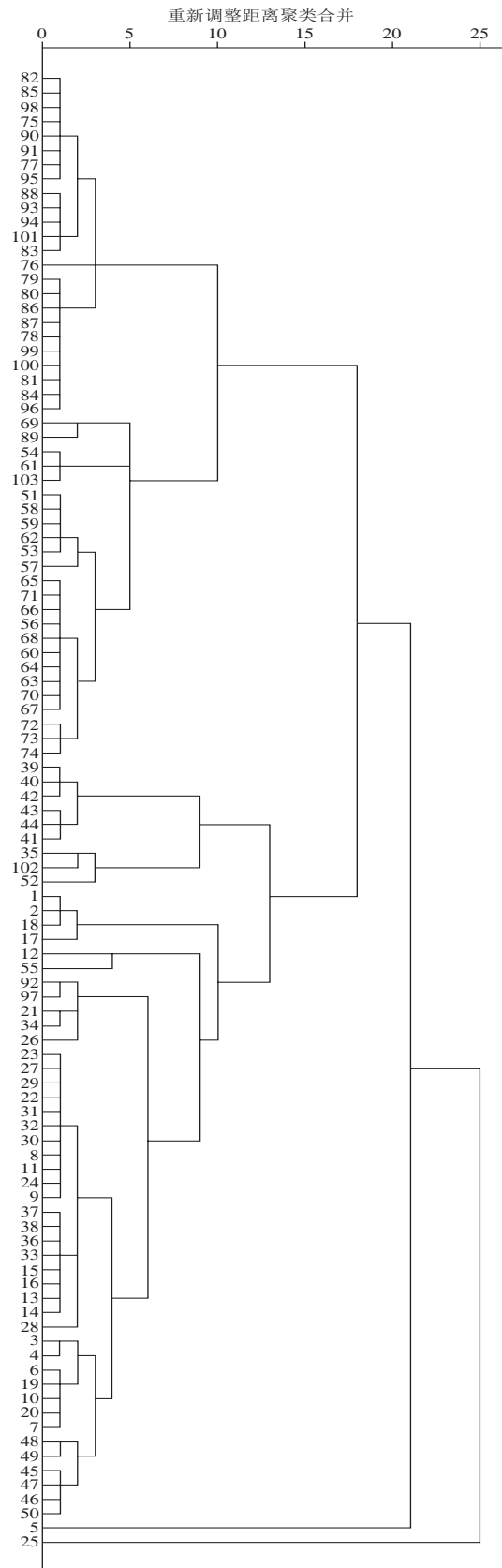
3 a联合起来分析不同产地大豆样本中营养元素的含量，经过方差分析和主成分分析得到与产地直接相关的3个指标：蛋白质、脂肪和可溶性总糖，结果如表4所示。

表 4 不同产地大豆品质差异分析
Table 4 Differential quality analysis of soybean samples from different producing regions

有机成分	2014年度		2015年度		2016年度	
	嫩江	北安	嫩江	北安	嫩江	北安
蛋白质质量分数/%	34.68±1.31 ^a	33.80±1.97 ^a	35.44±1.71 ^a	33.11±1.82 ^b	35.20±1.57 ^a	33.46±1.92 ^b
脂肪质量分数/%	19.00±0.65 ^a	18.87±1.14 ^a	18.61±0.91 ^a	18.53±1.10 ^a	17.48±3.50 ^b	18.70±1.12 ^a
可溶性总糖质量浓度/(μg/mL)	32.90±8.34 ^b	39.06±8.54 ^a	34.20±3.65 ^b	50.74±7.73 ^a	34.70±6.85 ^b	44.78±9.98 ^a

2.4 不同产地大豆样品有机成分辅助矿物元素含量的聚类分析

3 a联合起来分析不同产地大豆样本中矿物元素及有机成分的含量，采用系统聚类法（聚类方法-Ward联接法、度量标准-平方Euclidean距离、转换值-标准化Z得分），对黑龙江嫩江、北安168份大豆样品中的23个矿物元素（Tb、Ir、Ti、Mg、K、V、Mn、Co、Cu、Rb、Sr、Pd、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Hf、As、Ru）及3个有机成分（蛋白质、脂肪、可溶性总糖）含量进行聚类分析，结果见图1。



1~44为黑龙江嫩江样品；45~103为黑龙江北安样品。

图 1 使用Ward联接的树状图
Fig. 1 Ward dendrogram

由图1可知,当聚类标准(距离)不同时,聚类结果不同。从聚类距离为15处切断树状图时,样品被分为2大类:一类为黑龙江北安样品;另一类为黑龙江嫩江样品,其中含有11个黑龙江北安样品(45、46、47、48、49、50、52、55、92、97、102)归类错误,且黑龙江嫩江有2个样品(5、25)在两大类样品之外,分别单独聚为一类。因此黑龙江北安有近1/6的样品归类错误,黑龙江嫩江有1/11的样品归类错误。虽然聚类过程中有个别样品出现归类错误,但大多数大豆样品产地的区分取得了较好的效果。

2.5 不同产地大豆样品有机成分辅助矿物元素含量的判别分析

为验证筛选的产地特征指标的溯源效果,将与产地直接相关的元素Tb、Ir、Ti、Mg、K、V、Mn、Co、Cu、Rb、Sr、Pd、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Hf和与土壤直接相关的元素As、Ru、Gd、Tb,还有大豆中与产地直接相关的营养元素蛋白质、脂肪和可溶性总糖共26个溯源指标结合在一起建立Fisher判别模型。样品分成训练集和验证集,选择2/3的样本作为训练集建立模型,选择1/3的样本作为验证集,用于验证建立的溯源模型的准确性,见表5~7、图2、3。

表5 建立Fisher判别函数系数
Table 5 Fisher discriminant function coefficients

函数	产地	
	嫩江	北安
Mn (X_1)	0.000	0.001
As (X_2)	4.325	3.336
Sr (X_3)	-0.003	-0.003
La (X_4)	-2.986	-2.616
Nd (X_5)	0.755	0.356
Tb (X_6)	-0.167	-0.147
Hf (X_7)	0.808	0.645
蛋白质 (X_8)	57.184	54.750
脂肪 (X_9)	100.995	96.524
可溶性总糖 (X_{10})	0.445	0.614
常量	-1 975.548	-1 823.291

由表5可得到两产地的判别模型:

$$Y_1 = 0.000X_1 + 4.325X_2 - 0.003X_3 - 2.986X_4 + 0.755X_5 - 0.167X_6 + 0.808X_7 + 57.184X_8 + 100.995X_9 + 0.445X_{10} - 1\,975.548 \quad (1)$$

$$Y_2 = 0.001X_1 + 3.336X_2 - 0.003X_3 - 2.616X_4 + 0.356X_5 - 0.147X_6 + 0.645X_7 + 54.750X_8 + 96.524X_9 + 0.614X_{10} - 1\,823.291 \quad (2)$$

由表6可知,对训练集产地的整体正确判别率为96.4%;交叉验证结果显示,两个产地总体上已有93.8%的样品被正确识别,其中黑龙江嫩江有98.1%的样品被正确识别,黑龙江北安有90.0%的样品被正确识别。

表6 不同产地Fisher判别函数分类结果
Table 6 Classification of different geographical origins with Fisher discriminant function

项目		产地	预测组成员		合计	
			嫩江	北安		
训练集	初始 ^b	嫩江	51	1	52	
		北安	3	57	60	
		判别率/%	嫩江	98.1	1.9	100.0
		北安	5.0	95.0	100.0	
	交叉验证 ^{ac}	嫩江	51	1	52	
		北安	6	54	60	
		判别率/%	嫩江	98.1	1.9	100.0
		北安	10.0	90.0	100.0	

注: a.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; b.已对初始分组案例中的96.4%个进行了正确分类; c.已对交叉验证分组案例中的93.8%个进行了正确分类。

表7 验证不同产地Fisher判别函数分类结果
Table 7 Validation of Fisher discriminant function for classification of different geographical origins

项目		产地	预测组成员		合计
			嫩江	北安	
验证集	初始 ^b	嫩江	26	0	26
		北安	1	29	30
		嫩江	100.0	0	100.0
		北安	3.3	96.7	100.0
	交叉验证 ^{ac}	嫩江	25	1	26
		北安	3	27	30
		嫩江	96.2	3.8	100.0
		北安	10.0	90.0	100.0

注: a.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; b.已对初始分组案例中的98.2%个进行了正确分类; c.已对交叉验证分组案例中的92.9%个进行了正确分类。

由表7可知,对验证集产地的整体正确判别率为98.2%;交叉验证结果显示,两个产地总体上已有92.9%的样品被正确识别,其中黑龙江嫩江有96.2%的样品被正确识别,黑龙江北安有90.0%的样品被正确识别。

从判别结果可以看出,引入与产地、土壤相关的元素和引入与产地相关的大豆中的营养元素对验证集的产地判别效果好于训练集,原因可能是选择的验证集样本距离与组质心更接近。由图2可看出,黑龙江嫩江大豆中的营养与矿物元素的含量更接近其组心质,而黑龙江北安地区的大豆中的营养与矿物元素的含量相对黑龙江嫩江地区较分散,即黑龙江嫩江地区大豆的判别效果好于黑龙江北安地区,说明黑龙江嫩江大豆与黑龙江北安大豆特征指标差异较显著,模型判别效果正确率高。但对于黑龙江嫩江和黑龙江北安产地大豆随机采集3 a样本的交叉判别率仍没达到100%正确判别,这主要与两个产地土壤环境相近和种植品种相似有关,故今后要注意对两大豆主产地的土壤环境和种植品种方面进行详细的研究。

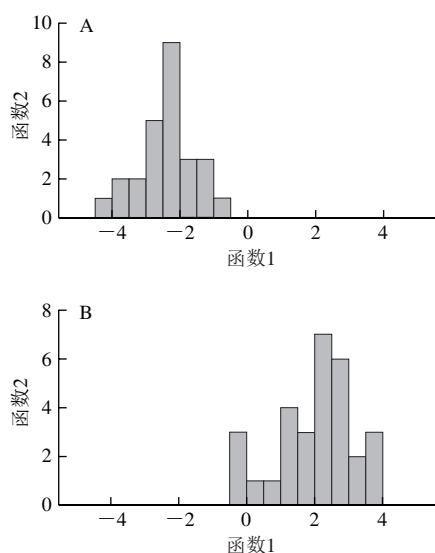


图2 黑龙江嫩江大豆(A)和黑龙江北安大豆(B)的典型判别函数图

Fig. 2 Typical discriminant function graphs for Nenjiang (A) and Bei'an (B) grown soybeans

3 结论

随机采集2014—2016年黑龙江嫩江和北安大豆主产区共168份样本,对筛选的与产地和土壤直接相关的元素以及大豆中与产地直接相关的特征营养元素进行验证。结果表明,采用步进式方法筛选出的10种特征指标建立的判别模型对训练集大豆产地的整体正确判别率为96.4%,其中对黑龙江嫩江、北安大豆产地的正确判别率分别为98.1%、95%;该模型的交叉验证结果显示,黑龙江嫩江和北安有93.8%的样品被正确识别,其中黑龙江嫩江有98.1%的样品被正确识别,黑龙江北安有90.0%的样品被正确识别。回代检验对验证集大豆产地的整体正确判别率为98.2%,其中对黑龙江嫩江、北安大豆产地的正确判别率分别为100%、96.7%;该模型的交叉验证结果显示,黑龙江嫩江和北安有92.9%的样品被正确识别,其中黑龙江嫩江有96.2%的样品被正确识别,黑龙江北安有90.0%的样品被正确识别。验证集中对黑龙江嫩江、北安大豆产地的正确判别率的判别结果略高于26种特征指标的判别结果,说明这7种矿物元素和3种有机成分是大豆产地判别的主要特征指标,携带了充分的产地判别信息。

参考文献:

[1] 辛秀珺,于凤瑶,周顺启,等. 黑龙江省近期审定大豆品种的聚类分析和主成分分析[J]. 浙江农业科学, 2010(4): 806-810. DOI:10.16178/j.issn.0528-9017.2010.04.034.

[2] 刘澜. 大豆的营养成分及其综合利用前景[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2014, 29(2): 175-178. DOI:10.14045/j.cnki.15-1220.2014.02.019.

[3] 王中江,江连洲,李杨,等. 大豆制品的营养成分及研究进展[J]. 中国食物与营养, 2010(4): 16-19. DOI:10.3969/j.issn.1006-9577.2010.04.005.

[4] 宋雯雯,秦培友,杨修仕,等. 中国大豆品质性状的地理分布[J]. 大豆科技, 2013(3): 5. DOI:10.3969/j.issn.1674-3547.2013.03.002.

[5] BOSONA T, GEBRESENBET 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.

[6] AUNG M M, CHANG Y S. Traceability in a food supply chain: safety and quality perspectives[J]. Food Control, 2014, 39(1): 172-184. DOI:10.1016/j.foodcont.2013.11.007.

[7] ACETO M, ROBOTTI E, ODDONE M, et al. A traceability study on the Moscato wine chain[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 1914-1922. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.11.019.

[8] ARIYAMA K, AOYAMA Y, MOCHIZUKI A, et al. Determination of the geographic origin of onions between three main production areas in Japan and other countries by mineral composition[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(2): 347-354. DOI:10.1021/jf062613m.

[9] BONTEMPO L, CAMIN F, MANZOCCO L, et al. Traceability along the production chain of Italian tomato products on the basis of stable isotopes and mineral composition[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(7): 899-909.

[10] CONDE J E, ESTEVEZ D, RODRIGUEZ BENCOMO J J, et al. Characterization of bottled wines from the Tenerife island (Spain) by the metal ion concentration[J]. Italian Journal of Food Science, 2002, 14(4): 375-387.

[11] LATORRE C H, GARCIA J B, MARTIN S G, et al. Chemometric classification of potatoes with protected designation of origin according to their producing area and variety[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2013, 61(35): 8444-8451. DOI:10.1021/jf402001s.

[12] LLORENT-MARTINEZ E J, ORTEGA-BARRALES P, FERNÁNDEZ-DE CÓRDOVA M L, et al. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain[J]. Food Chemistry, 2011, 127(3): 1257-1262. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.01.064.

[13] CHUDZINSKA M, BARALKIEWICZ D. Estimation of honey authenticity by multielements characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics[J]. Food & Chemical Toxicology: an International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2010, 48(1): 284-290. DOI:10.1016/j.fct.2009.10.011.

[14] PILGRIM T S, WATLING R J, GRICE K, et al. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples[J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 921-926. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.08.077.

[15] GARCIA RUIZ S, MOLDOVAN M, FORTUNATO G, et al. Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 590(1): 55-66. DOI:10.1016/j.aca.2007.03.016.

[16] SASS-KISS A, KISS J, HAVADI B, et al. Multivariate statistical analysis of botrytised wines of different origin[J]. Food Chemistry, 2008, 110(3): 742-750. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.02.059.

[17] LONGOBARDI F, VENTRELLA A, CASIELLO G, et al. Instrumental and multivariate statistical analyses for the characterisation of the geographical origin of Apulian virgin olive oils[J]. Food Chemistry, 2012, 133(2): 579-584. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.01.059.

- [18] CONSONNI R, CAGLIANI L R. Geographical characterization of polyfloral and acacia honeys by nuclear magnetic resonance and chemometrics[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(16): 6873-6880. DOI:10.1021/jf801332r.
- [19] CASTROVÁZQUEZ L, DÍAZMAROTO M C, TORRES C D, et al. Effect of geographical origin on the chemical and sensory characteristics of chestnut honeys[J]. Food Research International, 2010, 43(10): 2335-2340.
- [20] ALONSOSALCES R M, SERRA F, RENIERO F, et al. Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(10): 4224-4235.
- [21] 石明明, 唐欣, 李晓, 等. 陕西省不同产地绿茶中6种活性成分含量的比较[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 232-235. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201308050.
- [22] 马奕颜, 郭波莉, 魏益民, 等. 猕猴桃有机成分产地指纹特征及判别分析[J]. 中国农业科学, 2013, 46(18): 3864-3870. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2013.18.016.
- [23] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808045.
- [24] 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.
- [25] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 123-126. DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2013.01.025.
- [26] 国家食品药品监督管理总局. 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [27] 国家食品药品监督管理总局. 食品中脂肪的测定: GB/T 5009.6—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [28] 国家食品药品监督管理总局. 食品中灰分的测定: GB 5009.4—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [29] 周振, 周能. 苯酚-硫酸法测定仁东大蒜中的总糖[J]. 食品研究与开发, 2012(6): 137-142. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2012.06.039.
- [30] 杨哲萱, 周立红, 章顺楠, 等. 苯酚硫酸一步法测定白芍提取物中总糖含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013(18): 139-142.