

# 基于矿质元素分析的河北鸭梨产地溯源

李丽梅, 李红艳, 郑振山, 张嘉坤, 钱 训\*, 陈勇达, 张少军

(河北省农林科学院生物技术与食品科学研究所, 石家庄 050051)

**摘 要:** **目的** 建立一种基于电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)的河北鸭梨产地溯源模型。**方法** 对鸭梨中 40 种矿质元素(Ag、As、Al、Au、Ba、Cr、Cd、Ce、Co、Cs、Dy、Er、Eu、Gd、Ge、Ho、Lu、Li、La、Mo、Ni、Nd、Pb、Pd、Pt、Pr、Rb、Sc、Sn、Sb、Sm、Sr、Tm、Tl、Tb、Ti、V、W、Yb、Y)进行分析。通过方差分析、相关性分析、聚类分析和判别分析等数据统计方法, 确定不同产地鸭梨中元素的差异性, 建立了依据 Ba、Ge、Ni、Pb、Pd、Ti 6 种元素的溯源模型。**结果** 通过建立的模型可以成功地对鸭梨产地进行判别, 判别正确率达到 97%。**结论** 本研究建立的基于矿质元素分析溯源模型能够对河北鸭梨进行快速、有效的产地溯源, 为产品打假提供了强有力的技术支撑。**关键词:** 鸭梨; 矿质元素; 产地溯源; 电感耦合等离子体质谱法

## Geographical origin traceability of Yali in Hebei Province based on mineral element analysis

LI Li-Mei, LI Hong-Yan, ZHENG Zhen-Shan, ZHANG Jia-Kun, QIAN Xun\*,  
CHEN Yong-Da, ZHANG Shao-Jun

(Institute of Biotechnology and Food Science, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a geographical origin traceability model to trace the origin of Hebei Province Yali based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Forty kinds of mineral elements, including Ag, As, Al, Au, Ba, Cr, Cd, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Ho, Lu, Li, La, Mo, Ni, Nd, Pb, Pd, Pt, Pr, Rb, Sc, Sn, Sb, Sm, Sr, Tm, Tl, Tb, Ti, V, W, Yb and Y in Yali were analyzed. The variance analysis, correlation analysis, cluster analysis and discriminant analysis were adopted to determine the differences of elements in Yali from different areas, and the geographical origin traceability model was established based on the content of Ba, Ge, Ni, Pb, Pd and Ti. **Results** The established model in this study could successfully discriminate the producing area of Yali, and the discriminant accuracy reached 97%. **Conclusion** The traceability model based on mineral elements established in this study can quickly and effectively trace the origin of Hebei Province Yali, which provides strong technical support for the product anti-counterfeiting.

**KEY WORDS:** Yali; mineral element; geographical origin traceability; inductively coupled plasma mass spectrometry

基金项目: 河北省科技计划项目(20547501D)、河北省农林科学院现代农业科技创新工程课题项目(2020-1-7-3)

**Fund:** Supported by the Science and Technology Program of Hebei (20547501D), and the Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences Agriculture Science and Technology Innovation Project (2020-1-7-3)

\*通信作者: 钱训, 副研究员, 主要研究方向为农药分析和农产品质量安全。E-mail: xunqian196805@sina.com

\*Corresponding author: QIAN Xun, Associate Professor, Institute of Biotechnology and Food Science, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, No.598, Heping West Road, Xinhua District, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: xunqian196805@sina.com

## 0 引言

鸭梨是河北省特色果品。在2020年农业农村部、财政部组织确定的优势特色产业集群中,河北鸭梨产业集群上榜。河北是梨的原产地,优良的种质资源和得天独厚的地理气候条件,造就了河北鸭梨独特的优良品质,“泊头鸭梨”“晋州鸭梨”被批准为“国家地理标志保护产品”,“辛集鸭梨”地理标志商标成功在国家商标局注册。这些具有地域特点的特色农产品,相对于一般农产品来说,无论是在形态还是品质上都有很大优势,使其具有良好的经济效益。另一方面,在经济利益的驱使下,部分无良商家产地造假,以劣质农产品代替特色农产品,伤害当地果农、经销商户的利益。而通过产地溯源可以有效地保护特色农产品、避免假冒伪劣,对特色农产品的产地具有重大的经济应用价值和现实意义。

农产品产地溯源主要是通过分析表征不同地域来源农产品特征性指标,并以此特征指标来实现溯源。目前主要采用质谱、光谱和分子生物学等技术对不同产地的农产品进行产地溯源<sup>[1]</sup>。矿物元素指纹图谱技术是最为常用的溯源技术之一。已有学者通过矿物元素指纹图谱技术成功地对土豆<sup>[2]</sup>、柠檬<sup>[3]</sup>、蓝色贻贝<sup>[4]</sup>、猪肉<sup>[5]</sup>、葡萄酒<sup>[6]</sup>、茶叶<sup>[7-8]</sup>、玉米<sup>[9]</sup>、葡萄干<sup>[10]</sup>、樱桃<sup>[11]</sup>等进行了产地判别。但目前少有关于梨的产地溯源研究,王世成等<sup>[12]</sup>、王成等<sup>[13]</sup>分别探讨各类技术在南果梨、库尔勒香梨产地溯源研究的可行性,并对其产地溯源进行了展望,尚未开展相关方面的研究。基于此,本研究以河北特色农产品鸭梨为对象,采用电离耦合等离子体质谱技术(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对所含的40种矿质元素进行方差分析、相关性分析、聚类分析和判别分析,以确定不同产地鸭梨中元素的差异性,建立溯源模型,以期通过建立的模型实现鸭梨的产地溯源,保护河北特色鸭梨、避免假冒伪劣、保障鸭梨产业链中的各方利益,有利于河北鸭梨产业的健康持续发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

鸭梨于适采期分别采自河北省的邯郸魏县、晋州、辛集、赵县、深州、泊头、肃宁和固安,共8个鸭梨产地。赵县、固安、肃宁各采集20个样品,魏县、晋州、辛集、深州、泊头各采集30个样品,共210份样品,每份样品10 kg。每个县在不同地域内选择多个果园,在每棵果树的不同部位采摘果实。果实采收后马上运回实验室,用去离子水清洗干净后采用四分法取样,匀浆后-80℃冷冻备用。

HNO<sub>3</sub>(分析纯,德国Merck公司);43种元素(Ag、As、Al、Au、Ba、Cr、Cd、Ce、Co、Cs、Dy、Er、Eu、Gd、Ge、Ho、In、Lu、Li、La、Mo、Ni、Nd、Pb、Pd、Pt、Pr、Rb、Re、Rh、Sc、Sn、Sb、Sm、Sr、Tm、Tl、Tb、Ti、V、W、Yb、Y)的标准溶液(1000 μg/mL,国家钢铁材

料测试中心钢铁研究总院)。

### 1.2 仪器与设备

APL-MD40H 微波消解仪(四川奥普乐公司);iCAP-Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司);HGA-100 直接进样测汞仪(北京海光仪器有限公司);Milli-Q 超纯水仪(美国Millipore公司);101-1A型电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品前处理

样品前处理方法和仪器参数参考GB 5009.94—2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》和GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》。称取样品5 g(精确到0.001 g),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,溶液经赶酸后用超纯水(>18.2 MΩ·cm)少量多次洗出样品,定容到25 mL。同时做空白试验。

取切分后的样品匀浆用于汞的测定。

#### 1.3.2 测定

采用电感耦合等离子体质谱法测定各元素含量。参考石春红等<sup>[14]</sup>的方法,采用外标法定量,采用内标法保证仪器的稳定性,选用In、Rh、Re为内标元素。每个样品重复测定3次。称取0.05 g(精确到0.0001 g)样品采用直接进样测汞仪测定Hg的含量。

### 1.4 数据处理

采用IBM SPSS 23.0软件对数据进行统计分析,包括方差分析、Pearson相关分析、聚类分析和判别分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同产地鸭梨所含元素的方差分析

选取8个产地鸭梨中元素含量高、地区间差异大的13种元素进行比较,见表1。

不同产地鸭梨的Al和Cr含量差异很大,最高值分别是最低值的198和133.9倍;Ba、Ti、Ni的含量最高值分别是最低值的6.3、3.6和18.1倍。魏县鸭梨Ce、La、Pr、Sm、Ge、Ti含量均最高,而肃宁最低,前者分别是后者的17.8、19.3、14.9和17.5倍。固安鸭梨的Ba、Ni含量最高,肃宁最低,前者分别是后者的6.3和18.1倍。可知不同产地鸭梨的元素含量存在较大的差异性。有研究表明不同地域猪肉<sup>[5]</sup>、玉米<sup>[9]</sup>、大米<sup>[14]</sup>、粉葛<sup>[15]</sup>、牛奶<sup>[16]</sup>的元素含量均具有显著差异( $P<0.05$ ),与本研究结果相似,这些差异性为开展产地溯源提供了数据支撑。

### 2.2 不同产地鸭梨所含元素的相关性分析

为了明晰不同元素间的关系,以元素含量为变量做了皮尔逊相关性分析(表2仅列出与后续建模有关的元素与其他40种元素间的相关系数)。

表1 不同产地鸭梨的部分元素含量比较( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )  
Table 1 Comparison of part of element content in Yali from different areas ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )

产地	魏县	深州	辛集	晋州	赵县	固安	肃宁	泊头
Al	795±218 <sup>b</sup>	408±95 <sup>c</sup>	394±405 <sup>c</sup>	949±199 <sup>ab</sup>	75±75 <sup>c</sup>	1188±30 <sup>a</sup>	66±93 <sup>c</sup>	6±13 <sup>c</sup>
Ba	125.311±20.147 <sup>b</sup>	44.488±13.653 <sup>c</sup>	50.119±22.686 <sup>c</sup>	130.815±60.874 <sup>b</sup>	97.440±1.643 <sup>bc</sup>	249.862±11.674 <sup>a</sup>	39.761±13.609 <sup>c</sup>	55.227±29.156 <sup>c</sup>
Cr	1.319±1.876 <sup>c</sup>	0.428±0.011 <sup>c</sup>	36.419±16.352 <sup>b</sup>	12.877±11.891 <sup>c</sup>	45.207±0.199 <sup>ab</sup>	9.464±4.566 <sup>c</sup>	45.974±0.856 <sup>ab</sup>	57.311±17.874 <sup>a</sup>
Ce	18.167±0.744 <sup>a</sup>	12.573±0.605 <sup>b</sup>	6.659±5.446 <sup>c</sup>	15.471±2.010 <sup>b</sup>	1.600±0.599 <sup>d</sup>	15.802±0.315 <sup>b</sup>	1.023±0.071 <sup>d</sup>	1.780±1.270 <sup>d</sup>
Ge	2.332±0.075 <sup>a</sup>	1.655±0.048 <sup>b</sup>	0.953±0.748 <sup>c</sup>	2.017±0.246 <sup>ab</sup>	0.208±0.047 <sup>d</sup>	1.901±0.080 <sup>ab</sup>	0.166±0.017 <sup>d</sup>	0.236±0.149 <sup>d</sup>
La	8.155±0.229 <sup>a</sup>	5.241±0.107 <sup>b</sup>	2.882±2.456 <sup>c</sup>	6.625±0.889 <sup>ab</sup>	0.595±0.254 <sup>d</sup>	6.502±0.078 <sup>ab</sup>	0.422±0.033 <sup>d</sup>	0.718±0.510 <sup>d</sup>
Ni	13.700±6.678 <sup>c</sup>	26.444±13.934 <sup>c</sup>	100.100±61.109 <sup>b</sup>	199.196±25.367 <sup>a</sup>	18.799±2.122 <sup>c</sup>	205.208±0.925 <sup>a</sup>	11.367±2.090 <sup>c</sup>	26.746±10.819 <sup>c</sup>
Pb	10.500±0.853 <sup>a</sup>	9.752±0.866 <sup>ab</sup>	7.867±1.894 <sup>bc</sup>	11.050±1.635 <sup>a</sup>	7.749±0.092 <sup>bc</sup>	11.733±0.502 <sup>a</sup>	11.031±1.658 <sup>a</sup>	5.951±0.759 <sup>c</sup>
Pd	0.230±0.032 <sup>bc</sup>	0.250±0.040 <sup>bc</sup>	0.187±0.074 <sup>c</sup>	0.367±0.166 <sup>ab</sup>	0.237±0.041 <sup>bc</sup>	0.480±0.001 <sup>a</sup>	0.099±0.015 <sup>c</sup>	0.189±0.108 <sup>c</sup>
Pr	1.713±0.078 <sup>a</sup>	1.224±0.049 <sup>b</sup>	0.637±0.510 <sup>c</sup>	1.450±0.152 <sup>ab</sup>	0.134±0.053 <sup>d</sup>	1.402±0.013 <sup>ab</sup>	0.115±0.006 <sup>d</sup>	0.170±0.108 <sup>d</sup>
Sm	0.927±0.036 <sup>a</sup>	0.640±0.002 <sup>b</sup>	0.333±0.281 <sup>c</sup>	0.767±0.096 <sup>ab</sup>	0.083±0.035 <sup>d</sup>	0.790±0.007 <sup>ab</sup>	0.053±0.011 <sup>d</sup>	0.085±0.054 <sup>d</sup>
Ti	331.687±22.413 <sup>a</sup>	210.522±10.145 <sup>b</sup>	211.990±68.394 <sup>b</sup>	286.797±29.759 <sup>a</sup>	149.461±8.502 <sup>c</sup>	304.149±12.776 <sup>a</sup>	92.855±3.146 <sup>c</sup>	124.424±16.844 <sup>c</sup>

注: 同行上标不同小写字母表示在 0.05 水平上有显著差异( $P<0.05$ )。

表 2 不同产地鸭梨所含部分元素的皮尔逊相关系数  
 Table 2 Pearson correlation coefficients between some elements in Yali from different producing areas

元素	Ba	Ge	Ni	Pb	Pd	Ti
Ag	-0.170	-0.545**	-0.294	-0.118	-0.168	-0.398*
As	-0.136	-0.424**	-0.525**	-0.194	-0.335	-0.329
Al	0.698**	0.877**	0.770**	0.663**	0.619**	0.856**
Au	0.043	0.135	-0.295	-0.120	-0.096	0.116
Ba	1.000	0.658**	0.478**	0.524**	0.824**	0.802**
Cr	-0.501**	-0.670**	-0.404*	-0.530**	-0.453**	-0.552**
Cd	0.334	0.632**	0.533**	0.421*	0.445**	0.476**
Ce	0.712**	0.989**	0.609**	0.646**	0.578**	0.880**
Co	0.190	0.478**	0.516**	0.190	0.366*	0.531**
Cs	0.173	0.123	0.251	-0.101	0.450**	0.242
Dy	0.757**	0.948**	0.646**	0.661**	0.655**	0.853**
Er	0.782**	0.908**	0.613**	0.627**	0.678**	0.861**
Eu	0.834**	0.937**	0.559**	0.619**	0.657**	0.936**
Gd	0.683**	0.958**	0.542**	0.598**	0.567**	0.844**
Ge	0.658**	1.000	0.636**	0.648**	0.558**	0.879**
Ho	0.800**	0.871**	0.625**	0.591**	0.765**	0.830**
Lu	0.612**	0.781**	0.299	0.371*	0.387*	0.782**
Li	0.200	0.357*	-0.077	-0.004	0.192	0.270
La	0.715**	0.986**	0.573**	0.629**	0.566**	0.898**
Mo	0.183	0.055	0.691**	0.030	0.274	0.206
Ni	0.478**	0.636**	1.000	0.486**	0.593**	0.614**
Nd	0.623**	0.848**	0.621**	0.547**	0.568**	0.720**
Pb	0.524**	0.648**	0.486**	1.000	0.389*	0.478**
Pd	0.824**	0.558**	0.593**	0.389*	1.000	0.682**
Pt	0.479**	0.686**	0.808**	0.580**	0.512**	0.671**
Pr	0.694**	0.988**	0.595**	0.621**	0.577**	0.879**
Rb	0.190	0.217	0.556**	0.014	0.438**	0.325
Sc	-0.032	0.151	-0.467**	-0.148	-0.161	0.076
Sn	0.304	0.472**	0.363*	0.597**	0.256	0.396*
Sb	-0.536**	-0.739**	-0.445**	-0.574**	-0.493**	-0.591**
Sm	0.719**	0.985**	0.587**	0.630**	0.583**	0.895**
Sr	0.798**	0.384*	0.397*	0.221	0.942**	0.582**
Tm	0.706**	0.559**	0.407*	0.372*	0.710**	0.652**
Tl	0.227	0.010	0.015	-0.142	0.422*	0.148
Tb	0.706**	0.969**	0.616**	0.607**	0.607**	0.878**
Ti	0.802**	0.879**	0.614**	0.478**	0.682**	1.000
V	0.331	0.399*	0.336	0.158	0.177	0.514**
W	0.485**	0.572**	0.428*	0.466**	0.395*	0.583**
Yb	0.806**	0.862**	0.543**	0.586**	0.644**	0.875**
Y	0.701**	0.981**	0.612**	0.657**	0.600**	0.881**

注: \*\*表示具有极显著相关性, \*表示具有显著相关性。

由相关性分析得知,元素 Au 与其他元素相关性最小,仅与 3 种元素相关,其中与 Mo 呈极显著负相关,与 Lu、Sc 呈极显著正相关。Tl 与 4 种元素相关,与 Pd 呈显著正相关,与 Cs、Rb、Sr 呈极显著正相关。Cs 与 5 种元素相关,与 Co 呈显著正相关,与 Pd、Rb、Sr、Tl 呈极显著正相关。Mo 与 7 种元素相关,与 Au、Sc 呈极显著负相关,与 Al、Co 呈显著正相关,与 Ni、Pt、Rb 呈极显著正相关。Sc 与 7 种元素相关,与 Ag、Rb 呈显著负相关,与 Mo、Ni 呈极显著负相关,与 Au、Lu、Li 呈极显著正相关。Rb 与 8 种元素相关,与 Sc 呈显著负相关,与 Co、Cs、Mo、Ni、Pd、Sr、Tl 呈极显著正相关。其他元素均与多个元素相关。Pr 的相关元素最多,为 34 种,其中与 25 种元素呈极显著正相关;Ce、Ge、La、Sm、Y 均与 33 种元素相关,且分别与其中的 24、26、24、25 和 26 种元素呈极显著正相关;Al、Dy、Eu、Ni、Tb 均与 32 种元素相关,且分别与其中的 25、25、26、24、25 种元素呈极显著正相关;Er、Gd、Pd、Ti 均与 31 种元素相关,且分别与其中的 25 种、26、24、27 种元素呈极显著正相关;Ho、Pt、Yb 均与 30 种元素相关,且分别与其中的 25 种元素呈极显著正相关。其他元素的相关元素依次为 Nd (29 种),Cr 和 Lu,均为 28 种;Sb (27 种);Ba 和 Cd、Pb,均为 26 种;Co、Sr 和 W 均为 25 种;Tm (23 种);Ag (22 种);Sn (21 种)。而 As、Li 和 V 的相关元素相对较少,分别为 14、16 和 15 种。稀土元素和其他元素的相关性较强,除 Sc 仅与 7 种元素相关,其他均与 28~34 种元素相关,且呈极显著正相关,其中除 Tm 的相关元素为 23 种,不足 30 种以外,其他元素的相关元素均大于 30 种。

大米中的元素之间具有显著相关性<sup>[14]</sup>,花椒中有诸多对元素呈显著正相关<sup>[17]</sup>( $P < 0.05$ )与本研究结果类似。

在本研究的 40 种元素中,有 24 种元素与其他元素的极显著正相关比例超过 50%,仅 2 种元素与其他元素的极显著负相关比例超过 50%,说明元素间正相关性较强,可以通过降维简化产地溯源指标,提高产地判别效率<sup>[14]</sup>,这为后续采用逐步判别分析法建立模型提供了依据。

### 2.3 基于元素对不同产地鸭梨的聚类分析

聚类分析是根据研究对象的特征,按照一定的标准对其分类的一种分析方法。不同产地环境所蕴含的信息不同,使同一种产品如粉葛、大米等表现出具有各自地域特点的独特元素指纹图谱<sup>[14-15]</sup>。在本研究中,按照元素含量和种类对鸭梨进行聚类。首先将不同产地的各元素含量进行标准化处理,然后按照平方距离进行聚类分析,结果见图 1。当临界值取 9 时,将鸭梨按照产地分为魏县、深州、晋州、固安和辛集、赵县、肃宁、泊头两大类。当临界值取 5 时,发现晋州和固安为一类,赵县和肃宁为一类,河北省著名的鸭梨产地魏县、深州、辛集、泊头各为一类,说明其在元素方面具有特殊标识性。晋州、辛集和赵县 3 地

虽然地理位置较近,但并没有聚为一类,说明其在元素方面具有差异性,这为鸭梨的产地溯源提供了科学依据。

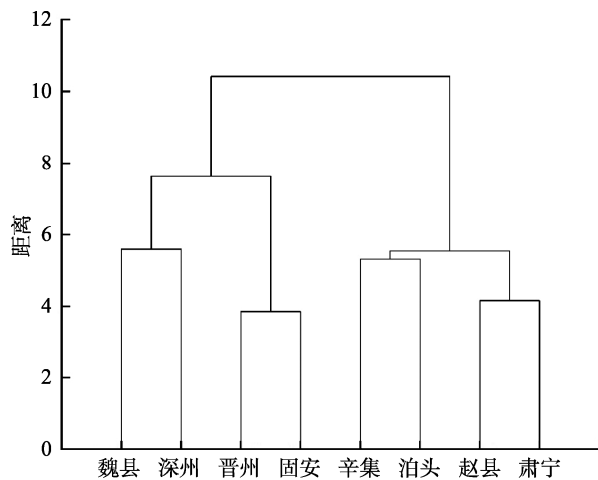


图 1 不同产地河北鸭梨的聚类分析图

Fig.1 Cluster analysis diagram of Hebei Province Yali from different areas

### 2.4 基于元素的判别分析建立鸭梨的产地溯源模型和产地判别

判别分析是在分类数目已知的情况下,根据已经确定分类对象的观测指标和所属类别来判断未知对象所属类别的一种统计学方法。由于本研究所测定的元素多达 40 种,且通过相关分析已得知多种元素间具有显著相关性,故采用逐步判别分析法,把判别能力强的元素引入判别式,同时剔除判别能力最差的元素,最终在判别式中只保留了判别能力强的元素。将所有的鸭梨样本分为训练集合和测试集合,其中 2/3 的样本作为训练集合用于建立溯源判别模型,1/3 的样本作为验证集合,用于验证该判别模型对未知样本进行产地判别时的准确度。以 40 种矿物元素作为分析指标,利用 Fisher 函数、交叉检验,采取逐步判别法对采集到的鸭梨样本进行产地判别,结果见表 3。

由表 3 可知,利用逐步判别分析法成功地将河北省鸭梨进行产地区分,实现了原产地的判别,判别正确率达到 95.1%。根据 Fisher 判别函数系数,得到判别不同产地的 8 个函数,分别为:

$$Y_{\text{魏县}} = -0.018X_1 + 178.856X_2 - 3.040X_3 + 9.519X_4 - 111.494X_5 + 0.892X_6 - 373.800$$

$$Y_{\text{深州}} = -0.329X_1 + 107.589X_2 - 1.894X_3 + 9.532X_4 + 38.155X_5 + 0.528X_6 - 165.563$$

$$Y_{\text{辛集}} = -0.129X_1 - 61.159X_2 + 0.095X_3 + 9.662X_4 - 35.304X_5 + 0.520X_6 - 64.306$$

$$Y_{\text{晋州}} = -0.057X_1 - 63.697X_2 + 0.329X_3 + 8.918X_4 - 29.893X_5 + 0.414X_6 - 70.025$$

$$Y_{\text{赵县}} = -0.008X_1 - 49.701X_2 - 0.197X_3 + 11.084X_4 - 64.351X_5 + 0.534X_6 - 69.859$$

表 3 不同产地鸭梨 Fisher 判别函数分类结果  
Table 3 Results of Fisher discriminant function classification of Yali from different areas

	产地	预测组成员信息								总计	
		魏县	深州	辛集	晋州	赵县	固安	肃宁	泊头		
初始 <sup>1</sup>	魏县	20	0	0	0	0	0	0	0	20	
	深州	0	20	0	0	0	0	0	0	20	
	辛集	0	0	20	0	0	0	0	0	20	
	晋州	0	0	0	18	0	2	0	0	20	
	赵县	0	0	0	0	13	0	1	0	14	
	固安	0	0	0	2	0	12	0	0	14	
	肃宁	0	0	0	0	2	0	12	0	14	
	泊头	0	0	0	0	0	0	0	20	20	
	判别率/%	魏县	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
		深州	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
		辛集	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	100.0
		晋州	0.0	0.0	0.0	90.0	0.0	10.0	0.0	0.0	100.0
		赵县	0.0	0.0	0.0	0.0	92.9	0.0	7.1	0.0	100.0
		固安	0.0	0.0	0.0	14.3	0.0	85.7	0.0	0.0	100.0
		肃宁	0.0	0.0	0.0	0.0	14.3	0.0	85.7	0.0	100.0
		泊头	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0
	交叉验证 <sup>23</sup>	魏县	20	0	0	0	0	0	0	0	20
		深州	0	20	0	0	0	0	0	0	20
		辛集	0	0	20	0	0	0	0	0	20
晋州		0	0	0	18	0	2	0	0	20	
赵县		0	0	0	0	13	0	1	0	14	
固安		0	0	0	3	0	11	0	0	14	
肃宁		0	0	0	0	3	0	11	0	14	
泊头		0	0	0	0	0	0	0	20	20	
判别率/%		魏县	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
		深州	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
		辛集	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	100.0
		晋州	0.0	0.0	0.0	90.0	0.0	10.0	0.0	0.0	100.0
		赵县	0.0	0.0	0.0	0.0	92.9	0.0	7.1	0.0	100.0
		固安	0.0	0.0	0.0	21.4	0.0	78.6	0.0	0.0	100.0
		肃宁	0.0	0.0	0.0	0.0	21.4	0.0	78.6	0.0	100.0
		泊头	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0

注: 1. 已对初始分组案例中 95.1% 的样品进行正确分类; 2. 仅对分析中的案例进行交叉验证。在交叉验证中, 每个案例均按照从该案例以外的所有其他案例派生的函数分类; 3. 已对交叉验证分组案例中 93.7% 的样品进行正确分类。

$$Y_{\text{固安}} = 0.291X_1 - 91.321X_2 + 0.589X_3 + 8.889X_4 - 129.963X_5 + 0.441X_6 - 100.164$$

$$Y_{\text{肃宁}} = -0.101X_1 - 57.961X_2 - 0.244X_3 + 15.890X_4 - 53.858X_5 + 0.539X_6 - 110.312$$

$$Y_{\text{泊头}} = -0.093X_1 - 43.267X_2 - 0.073X_3 + 8.616X_4 - 22.767X_5 + 0.406X_6 - 42.201$$

Ba、Ge、Ni、Pb、Pd、Ti 6 种元素进入上述函数。不同产地鸭梨所含的 As、Cs、Sn、Tl 无显著差异, 未能进入函数。而 Ag 和 Au、Pt 元素的含量不足 1 μg/kg, 且产地

间差异不太明显, 其中 Ag 含量与函数中的 Ge 呈极显著正相关, Pt 含量与函数中的 Ge、Ni、Ti、Pb、Pd 均呈极显著正相关, 未能进入函数; Al、Cr、Rb、Cr、Rb、Sb、Co、Mo、W、Cd、Li、Sn、V、Sc 因为与函数中的全部或部分元素相关, 不同产地间差异较小而未能参与建模。Sr 含量除固安鸭梨较高外, 其他产地的含量则无显著差异, 未能参与建模。而进入函数的元素则因与其他元素具有显著或极显著的相关性, 可以在一定程度上代表这些元素。由此

体现了逐步判别分析法的科学性,起到降维、简化判别过程,提高效率的作用。

利用已建立的产地溯源模型对测试集中的鸭梨样本进行产地判别,结果见表 4。根据已建立的产地溯源模型对河北鸭梨的产地判别平均正确率达到 97%,说明本研究建立的溯源模型能够根据 Ba、Ge、Ni、Pb、Pd、Ti 6 种元素的含量对河北鸭梨进行有效的产地判别。

表 4 基于溯源判别模型对河北鸭梨的产地判别结果  
Table 4 Discrimination results of Yali in Hebei Province based on traceability discrimination model

产地	样品数量	判别正确数量	判别错误数量	判别正确率/%
魏县	10	10	0	100
深州	10	10	0	100
辛集	10	10	0	100
晋州	10	10	0	100
赵县	6	6	0	100
固安	6	5	1	83
肃宁	6	5	1	83
泊头	10	10	0	100

### 3 结论与讨论

本研究通过对采集自河北省 8 个产地的 210 个鸭梨样品进行元素分析,发现不同产地鸭梨的元素含量存在较大的差异,这些差异为开展产地溯源提供了数据支撑。进一步通过皮尔逊相关分析发现元素间具有一定的相关性,故可通用降维的方式简化产地溯源指标,提高判别效率<sup>[14]</sup>,同时为后续采用逐步判别分析法建立模型提供了依据。

由于 Na、K、Fe、Mn、Zn、Ca、Mg、Cu 元素的含量容易受到施肥和农药的影响,故本研究未选用这几种元素参与建模,因此溯源模型中的元素和其他研究有所不同<sup>[10,18-23]</sup>。本研究所建立的模型中除 Pb 外,其他 Ba、Ge、Ni、Pd、Ti 5 种元素相对受外界影响较小,其作为产地溯源依据更可靠。其中 Ba、Ni、Ti、Pb 出现在多种农产品的溯源判别模型中<sup>[11,14,24-28]</sup>,可以作为溯源研究的重要元素。在本研究中稀土元素含量很低,且与其他元素呈显著相关性,未能参与溯源建模,与 NI 等<sup>[29]</sup>和李安等<sup>[30]</sup>的研究结果不同,可能与不同作物对稀土元素的吸收能力不同有关。

固安和肃宁的鸭梨各有 1 个被分别判别产地是晋州和赵县(表 4)。由聚类分析结果(图 1)可知,固安和晋州、赵县和肃宁分别为一类,推测判别错误的原因可能与此有关。此两地的样品出现误判可能与测试样本量不够大有关。未来可以通过增加样品数量来进一步验证模型判别的正确率。

通过本研究采用逐步判别分析法建立了产地溯源模

型。基于此模型可以根据鸭梨样品中的 Ba、Ge、Ni、Pb、Pd、Ti 6 种元素含量实现产地溯源,正确率达到 97%。依据本研究建立的溯源模型能够对河北鸭梨进行快速、有效的产地溯源,为保护特色农产品提供了强有力的技术支撑。

### 参考文献

- 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 SY, ZHANG LL, PAN JR, *et al.* Research progress on origin traceability technology of characteristic agricultural products [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(14): 4849-4855.
- LATORRE CH, GARCÍA JB, MARTÍN SG, *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): 8444-8451.
- BELLA GD, MOTTESE A F, BUA GD, *et al.* Traceability of protected geographical indication (PGI) Interdonato lemon pulps by chemometric analysis of the mineral composition [J]. J Food Compos Anal, 2018, 69: 122-128.
- 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.
- 齐婧,李莹莹,姜锐,等. 基于矿物元素指纹分析中国地理标志猪肉的产地溯源[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 267-274, 55.  
QI J, LI YY, JIANG R, *et al.* Origin traceability of Chinese geographical indication-featured pork based on mineral element fingerprints [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(3): 267-274, 55.
- BRONZI B, BRILLI C, BEONE GM, *et al.* Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition [J]. Food Chem, 2020, 315: 126248.1-126248.8.
- MA GC, ZHANG YB, ZHANG JY, *et al.* Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Biluochun as an example [J]. Food Control, 2016, 59: 714-720.
- ZHANG J, YANG RD, LI YC, *et al.* Use of mineral multi-elemental analysis to authenticate geographical origin of different cultivars of tea in Guizhou, China [J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(7): 3046-3055.
- WANG F, ZHAO H, YU C, *et al.* Determination of the geographical origin of maize (*Zea mays* L.) using mineral element fingerprints [J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(3): 1294-1300.
- 王静静,房芳,周晓明,等. 基于矿物元素含量的葡萄干产地溯源[J]. 新疆农业科学, 2020, 57(1): 69-77.  
WANG JJ, FANG F, ZHOU XM, *et al.* Geographical source traceability of raisins based on mineral element contents [J]. Xinjiang Agric Sci, 2020, 57(1): 69-77.
- 卢丽,刘青,丁博,等. 元素含量分析应用于樱桃产地溯源[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 219-226.  
LU L, LIU Q, DING B, *et al.* Origin traceability of cherries by mineral element analysis [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(2): 219-226.
- 王世成,李国琛,王颜红,等. 果品产地溯源技术研究进展及其在南果梨产地溯源的应用展望[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9):

- 3289-3294.  
WANG SC, LI GC, WANG YH, *et al.* Research progress on origin traceability technology of fruits and application prospects of origin traceability of Nanguo pear [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(9): 3289-3294.
- [13] 王成, 赵多勇, 杨莲, 等. 新疆库尔勒香梨指纹图谱研究现状与进展[J]. *新疆农业科学*, 2013, 50(9): 1759-1764.  
WANG C, ZHAO DY, YANG L, *et al.* Research status of fingerprint of Xinjiang Korla fragrant pear [J]. *Xinjiang Agric Sci*, 2013, 50(9): 1759-1764.
- [14] 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 CH, CAO MP, HU GX. Geographical origin traceability of Songjiang rice based on mineral elements fingerprints [J]. *Food Sci*, 2020, 41(16): 300-306.
- [15] 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 YY, SUN QQ, GUO BL, *et al.* Traceability of *Puerariae thomsonii* Radix (Fenge) geographical origin based on mineral element fingerprint [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2021, 35(7): 1565-1573.
- [16] GRIBOFF J, BARONI MV, HORACEK M, *et al.* Multi-elemental+isotopic fingerprint enables linking soil, water, forage and milk composition, assessing the geographical origin of Argentinean milk [J]. *Food Chem*, 2019, 283: 549-558.
- [17] 吴振, 李红, 杨勇, 等. 基于无机元素的花椒产地溯源和品种聚类分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(16): 213-219.  
WU Z, LI H, YANG Y, *et al.* Geographical origin traceability and varietal classification of *Zanthoxylum* based on mineral profile [J]. *Food Sci*, 2019, 40(16): 213-219.
- [18] 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 HQ, XI JL, HE WZ, *et al.* Classification of soybean origin in northern China based on mineral element fingerprint analysis technology [J]. *Food Nutr China*, 2020, 26(7): 17-21.
- [19] 马雪婷, 张九凯, 陈颖, 等. 燕窝多元素的分布及溯源信息研究[J]. *食品与机械*, 2019, 35(2): 66-71.  
MA XT, ZHANG JK, CHEN Y, *et al.* Study on the distribution characteristics and traceability information of multi-elements in edible bird's nest [J]. *Food Mach*, 2019, 35(2): 66-71.
- [20] 熊欣, 刘嘉飞, 蔡展帆, 等. 主成分分析技术对葡萄酒产地进行溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(16): 5477-5484.  
XIONG X, LIU JF, CAI ZF, *et al.* Trace of geographical origin of wine by principal component analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(16): 5477-5484.
- [21] 李瑞琴, 白滨, 于安芬, 等. 基于矿物元素指纹分析的药食兼用百合产地溯源[J]. *中国食物与营养*, 2019, 25(12): 15-18.  
LI RQ, BAI B, YU ANF, *et al.* Traceability of origin of medicine and edible Lily based on fingerprint analysis on mineral elements [J]. *Food Nutr China*, 2019, 25(12): 15-18.
- [22] HIDALGO MJ, FECHNER DC, MARCHEVSKY EJ, *et al.* Determining the geographical origin of *Sechium edule* fruits by multielement analysis and advanced chemometric techniques [J]. *Food Chem*, 2016, 210: 228-234.
- [23] 何伟忠, 赵多勇, 范盈盈, 等. 新疆红枣营养品质与稳定同位素及矿物元素特征产地溯源比较[J]. *核农学报*, 2021, 35(5): 1099-1112.  
HE WZ, ZHAO DY, FAN YY, *et al.* Comparison of the nutrient quality, stable isotope and multi-element characteristics of Xinjiang jujube for origin traceability [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2021, 35(5): 1099-1112.
- [24] 张欣昕, 张福金, 刘广华, 等. 基于矿质元素和稳定同位素的马铃薯产地溯源技术[J]. *食品科学*, 2020, 41(18): 296-302.  
ZHANG XX, ZHANG FJ, LIU GH, *et al.* Tracing the geographical origin of potato based on mineral elements and stable isotopes [J]. *Food Sci*, 2020, 41(18): 296-302.
- [25] 聂晶, 张永志, 赵明, 等. 山东茶叶轻稳定同位素和矿物元素特征与产地识别化学计量学分析[J]. *核农学报*, 2019, 33(11): 2237-2245.  
NIE J, ZHANG YZ, ZHAO M, *et al.* Light stable isotope and mineral element characteristics and geographical discriminate analysis with chemometrics of Shandong tea [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2019, 33(11): 2237-2245.
- [26] LUO R, JIANG T, CHEN X, *et al.* Determination of geographic origin of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using integrated stable isotope and multi-element analyses [J]. *Food Chem*, 2019, 274: 1-7.
- [27] 黄小龙, 何小青, 张念, 等. ICP-MS 法测定多种微量元素用于地理标志产品苹果的鉴定[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 171-173.  
HUANG XL, HE XQ, ZHANG N, *et al.* ICP-MS analysis of trace elements in apples for identification of geographical origin [J]. *Food Sci*, 2010, 31(8): 171-173.
- [28] 开建荣, 李彩虹, 赵丹青, 等. 宁夏不同地区、不同品种枸杞中元素含量差异分析[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(7): 257-264.  
KAI JR, LI CH, ZHAO DQ, *et al.* Analysis of mineral elements in wolfberry (*Lycium barbarum*) from different regions and varieties [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(7): 257-264.
- [29] NI Z, YU Q, LIU Y, *et al.* Identification of geographical origin of honeysuckle (*Lonicera japonica* Thunb) by discriminant analysis using rare earth elements [J]. *Anal Lett*, 2016, 49(14): 2312-2321.
- [30] 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 AN, CHEN QS, ZHAO J, *et al.* Discriminations of the geographical origin of peach based on stable isotope and rare earth element fingerprint characteristics [J]. *Food Sci*, 2020, 41(6): 322-328.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

## 作者简介



李丽梅, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: lilimeizhang@163.com



钱 训, 副研究员, 主要研究方向为农药分析和农产品质量安全。

E-mail: xunqian196805@sina.com