

稻米中矿物质元素的检测及其在产地溯源中的应用研究进展

杨 辰¹, 黄建立², 林 滢², 付凤富^{1*}

(1. 福州大学化学学院和食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福州 350108;

2. 福建省粮油质量监测所, 福州 350108)

摘 要: 稻米是我国的主要粮食之一, 稻米的安全和品质越来越受到人们的关注。稻米中的矿物质元素特征不但关系到稻米的消费安全, 同时也和稻米的品质密切相关。稻米中的矿物质元素特征和稻米的品质受到某些地理因素包括气候和土壤等的影响, 因此各地的稻米具有不同的矿物质元素特征和地理标志特色。稻米中矿物质元素的分析检测以及其特征分析对于稻米的品质和产地溯源具有重要意义。近十多年来, 有关稻米中矿物质元素的分析检测以及基于矿物质元素特征的稻米产地溯源技术得到越来越多的关注, 在方法学上取得了显著的进步。本文主要针对近十多年来有关稻米粮食中主要矿物质元素的分析检测方法和基于矿物质元素的产地溯源方法的研究进展进行概述, 以为食品检测机构或食品安全研究或评估人员提供方法学上的参考。

关键词: 矿物质元素; 稻米; 产地溯源; 金属元素; 元素分析

Research progress on the detection of mineral elements in rice and the elements-based identification of rice geographical origin

YANG Chen¹, HUANG Jian-Li², LIN Huang², FU Feng-Fu^{1*}

(1. Key Laboratory for Analytical Science of Food Safety and Biology of Ministry of Education, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Grain and Oil Quality Monitoring Institute, Fuzhou 350108, China)

ABSTRACT: Rice is one of the main grains in China, and thus, the safety and quality of rice has attracted increasing attention. The distribution characteristics of mineral elements in rice not only affect the consumption safety but also affect the quality of rice. In fact, the distribution characteristics of mineral elements in rice and the quality of rice are all influenced by certain geographical factors including climate, soil and so on. Therefore, rice samples from different regions have different distribution characteristics of mineral elements and different geographical indication characteristics. The detection and the stoichiometric analysis of mineral elements in rice are of great significance for tracing the geographical origin of rice and ensuring the quality of rice. In the past decade, the detection of mineral elements in rice and the origin tracing technology based on mineral element have received increasing attention, and notable progress has been made in the methodology. This paper summarized the progress on the detection of main mineral elements in rice and on the methods of tracing geographical origin of rice based on mineral elements over the past decade, in order to provide

基金项目: 福建省科技厅引导性(重点)项目(2022Y0060)

Fund: Supported by the Fujian Provincial Department of Science and Technology (2022Y0060)

***通信作者:** 付凤富, 博士, 教授, 主要研究方向为环境和食品分析化学、环境污染和食品安全。E-mail: fengfu@fzu.edu.cn

***Corresponding author:** FU Feng-Fu, Ph.D, Professor, College of Chemistry, Fuzhou University, Xue-yuan Road 2, University Town, Fuzhou 350108, China. E-mail: fengfu@fzu.edu.cn

methodological reference for food testing institutions or food safety researchers or evaluators.

KEY WORDS: mineral elements; rice; geographical origin traceability; metal elements; elemental analysis

0 引言

大米是全球消费量最大的谷物之一,而亚洲地区包括我国、印度和越南等是全球稻米的主要消费和生产者^[1]。随着人们生活水平的不断提高,世界各国包括我国的消费者们越来越注重稻米的安全和稻米的内在品质特性^[2]。由于农产品包括稻米的品质特性受到地理因素如气候、土壤等的影响,因此各地的稻米具有不同的地理标志特色和内在品质特性^[3]。在 2002 年,盘锦大米获得我国粮油类第一种国家地理标志产品^[3],自此以后越来越多的原产地大米被认定为国家地理标志产品。国家地理标志产品的品牌效应使得稻米的地理因素越来越重要,同时也使得冒充地理标志稻米的现象更为普遍,因此对稻米的产地溯源和判别技术研究具有重要意义。

许多研究表明,稻米中的矿物质元素组成不但受到遗传因子的影响,同时也受到包括土壤组分、作物管理和季节变化等环境因素的影响,因此稻米中的元素组成以及元素同位素比有可能反映了稻米的地理标志特色,可用于追踪稻米的原产地^[4-5]。利用稻米中的矿物质元素组成对稻米的产地进行溯源包括稻米样品的采集与预处理、矿物质元素含量的准确测定、数据的筛选与化学计量学产地溯源模型的建立和验证等步骤(图 1)。本文对近 10 多年来有关稻米中矿物质元素的分析测定以及其在稻米产地溯源中的应用研究进展进行了简要的归纳、评述,以期对稻米的产地溯源和国家地理标志稻米产品的保护提供参考和帮助。

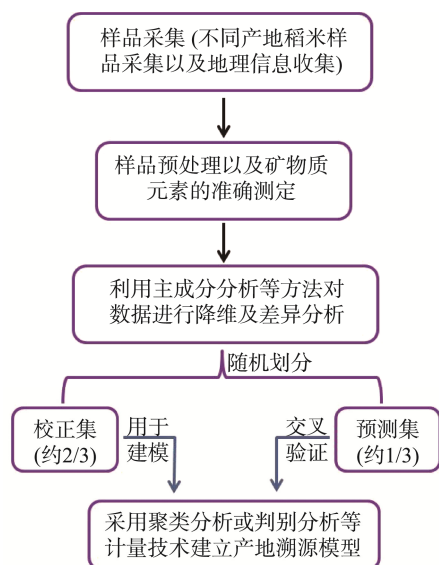


图 1 基于矿物质元素大米产地溯源流程图

Fig.1 Flowchart for tracing geographical origin of rice based on mineral elements

1 稻米中矿物质元素的分析测定

1.1 稻米样品的预处理

稻米不但含有丰富的锌(Zn)、镁(Mg)、铁(Fe)、钙(Ca)和硒(Se)等人体必需元素,同时也含有对人体有害的毒性元素包括砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)等^[6-7]。因此,稻米中矿物质元素的分析检测不但关系到稻米的品质和消费者的健康、也是基于矿物质元素对稻米进行产地溯源的基础,已经引起越来越多的关注^[8-9]。通常,稻米等食品中矿物质元素的分析检测包括两个步骤:样品的预处理和矿物质元素的定量检测。样品预处理主要是去除稻米中的有机质以释放出矿物质元素^[10],然后利用可靠的定量检测技术包括原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等对释放出的矿物质元素进行定量测定^[11]。

样品的预处理对于稻米的矿物质元素分析十分重要,会对稻米中矿物质元素的分析结果产生巨大影响。在选择样品处理方法时,不但要考虑到稻米中拟测定的目标元素的含量、拟采取的检测技术,同时还必须考虑到消解效率和重现性、时间和试剂消耗等。在稻米样品预处理过程中,通常使用碳残留量(residual carbon content, RCC)(定义为:消解后样品中碳含量占消解前样品碳含量的比例)来评价样品的消解效果。一般认为当 RCC 小于 12%~13%时,基质对矿物质元素分析的影响可以忽略^[12]。目前,用于稻米中矿物质元素检测的主要样品预处理方法包括:(1)干灰化法(dry ashing)。干灰化法主要是利用高温对稻米的有机质进行降解,使之转化为二氧化碳和水。在干灰化过程中,人们通常将少量(小于 1 g)粉末样品放入坩埚,然后放入马弗炉在 450~550℃之间进行灰化。高温灰化后得到的灰烬利用稀硝酸进行溶解后用于矿物质元素的检测。干灰化法具有高效和快速等优点,但是一些易挥发元素比如 Se、As、Sb 和 Cd 等有可能在灰化过程中产生损失,进而影响其测定结果的准确度^[10,13]。为了抑制待测元素的损失,通常需要在样品中加入一些氧化剂用于稳定待测元素。(2)湿法消解。湿法消解主要是利用混合酸溶液、通过电热板直接加热或微波加热(微波消解)对稻米样品进行消解。相比于电热板直接加热,微波加热湿法消解(微波消解)更加高效、消解时间更短、酸的使用体积更少,因此试剂空白更低。湿法消解稻米样品通常使用硝酸或硝酸-盐酸混合溶液。湿法

消解特别是微波加热湿法消解的消解温度较低, 因此不会造成易挥发元素的损失^[8,12,14-15]。(3)超声波辅助或微波辅助提取方法。超声波辅助或微波辅助提取主要是利用超声波或微波可以使溶剂快速地进入固体物质中, 将稻米中目标矿物质元素尽可能完全地溶于溶剂之中, 得到目标元素提取液。利用超声波辅助或微波辅助提取方法提取稻米中的矿物质元素, 一般使用低浓度的酸/碱或低浓度的酸/碱与络合剂(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)等或酶(蛋白酶等)的混合溶液作为提取溶剂^[15-19]。相比于干灰化法和湿法消解, 超声波辅助或微波辅助提取方法具有成本低、安全、易于后续测定和环境友好等优点。但是, 测定目标元素不同需要采取不同的提取条件和提取溶剂, 且提取效率较低、通常需要使用较多的提取溶剂、并经过多次提取才能把待测元素完全提取出来。因此, 超声波辅助或微波辅助提取方法通常被用于稻米中特定元素比如 Se 和 As 等的形态分析^[16-19]。

1.2 矿物质元素分析技术

用于稻米中矿物质元素高灵敏定量分析的主要技术包括: (1)原子吸收光谱法。常用的原子吸收光谱法包括火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)、电热原子化原子吸收光谱法(electro-thermal atomization atomic absorption spectrometry, ETAAS)和氢化物原子吸收法。FAAS 灵敏度较低, 通常用于测定 $\mu\text{g/g}$ 级别的一些常规元素包括 Mn、Zn、Fe、Ca、Mg、Cd、Ni 和 Fe 等, 对于原子化温度较高的元素包括 Al 和稀土等元素无法进行灵敏的测定。ETAAS 的灵敏度虽然相对较高, 但是稳定性较差^[10,20]。氢化物原子吸收主要用于易形成挥发性氢化物的元素包括 As、Hg、Sn 和 Se 等元素的检测, 检测灵敏度相对较高, 但是操作较麻烦且稳定性较差^[21]。另外, 原子吸收技术在测定时需要根据测定元素更换对应的空心阴极灯, 因此测定效率较低, 无法同时对多元素进行高通量分析。(2)电感耦合等离子体发射光谱法。ICP-AES 目前是各种食品中微量元素测定最常用的光谱技术之一, 具有高通量、高灵敏度和干扰小等特点。ICP-AES 可以同时检测多种(2~70 种)元素, 大部分元素的检测限达到 $\mu\text{g/g}$ 级别、一些元素甚至达到 ng/g 级别^[10,22]。ICP-AES 样品导入的方式除了常用的雾化器雾化以外, 还有专门用于砷、硒和锑等元素的氢化物方式以及用于固体样品的激光烧蚀方式等^[10]。目前, ICP-AES 技术已经被广泛用于稻米中矿物质元素的检测^[12,23]。(3)电感耦合等离子体质谱法。ICP-MS 是现阶段各种食品中痕量和超痕量元素测定最常用的技术, 具有高通量、超高灵敏度、高稳定性、高准确度和低干扰等显著优点。ICP-MS 可被用于同时测定元素周期表中 70 多个元素, 且大部分元素的检测限达到亚 ng/mL 级别甚至更低, 灵敏度远高于 ICP-AES 和 AAS 技术^[10,24]。ICP-MS

不仅灵敏度高, 而且稳定性好, 对大部分元素重复测定的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)一般小于 2%, 因此也可用于元素的同位素分析。虽然在 ICP-MS 分析检测中可能存在轻微的多原子离子和多价态离子的干扰, 但是目前所使用的 ICP-MS 仪器通常都装配有碰撞反应池, 可以消除多原子离子和多价态离子的干扰^[24]。目前, ICP-MS 已经被大量应用于稻米中痕量和超痕量矿物质元素的分析检测^[25-26]。

2 稻米产地的矿物质元素溯源技术

2.1 基于多种矿物质元素组成化学计量稻米产地溯源方法

正如上文所述, 稻米中的矿物质元素组成同时受到水稻品种和环境因素包括土壤组分、作物管理和季节变化等条件的影响, 反映了稻米的品种和产地特征, 因此可用于追踪认定稻米的产地以及判别地理标志稻米的真假^[4-5]。利用稻米中矿物质元素组成作为变量因子进行稻米产地或品种溯源, 首先必须对稻米以及其产地土壤中的主要矿物质元素包括人体必需元素和有害元素进行准确测定, 然后利用各种化学计量统计方法包括主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘法(partial least square, PLS)对所测定的数据进行统计分析或降维分析, 再结合各种分类模型包括聚类分析(cluster analysis, CA)、判别分析(discriminant analysis, DA)、支持向量机(support vector machines, SVM)、随机森林(random forests, RF)和神经网络(neural networks)等对所检测的矿物质元素的统计分析数据进行挖掘处理, 进而建立稻米品种和产地的溯源模型(图 1)^[27-32]。所有上述化学计量统计方法和分类模型中, 最常用的是 PCA 结合 CA 或 PCA 结合 DA 模式^[29,30,33-35]。PCA 是一种高效的简化数据集的分析技术, 利用 PCA 对所测定的稻米中的各矿物质元素含量进行统计处理, 可以有效地减少数据集的维数、获得重要的反映不同产地或品种的主成分指标。然后利用 CA 或 DA 对主成分指标进行分类分析, 即可获得稻米的矿物质元素溯源模型。比如, SHEN 等^[34]测定了我国 4 个不同省份稻米中的 15 个矿物质元素、利用 PCA 结合 CA 计量模式建立了稻米产地矿物质元素溯源模型, 交叉验证准确率达 93.8%。相比较于 CA 分类模型, DA 可以去除 PCA 统计分析所获得的结果中的不必要变量、进而筛选出对溯源判别有效的变量, 因此不但简化了产地矿物质元素溯源模型而且提高交叉验证准确率。比如, CHEAJESADAGUL 等^[29]利用高分辨 ICP-MS 对 31 份来自泰国不同区域籼米和 5 份来自法国、印度、意大利、日本和巴基斯坦的籼米样品中的矿物质元素进行的精准检测, 选取 21 种元素的含量作为化学指示因子、采用 PCA 结合 DA 技术对数据进行统计分析,

根据 21 种元素的 PCA 和 DA 统计分析结果结合雷达图(radar plot), 成功建立了籼米的产地指纹图谱、并成功地识别了泰国不同区域生产的籼米, 交叉验证准确率>95%。

PLS 结合 DA 也被广泛用于稻米的产地溯源, PLS 集多元线性回归、PCA 和典型相关性为一体, 可以在建模的同时对数据进行简化处理、并在平面图上对多维数据进行直接观察, 十分灵活。CHUNG 等^[33]对来自韩国水原、中国上海和菲律宾三地的糙米中的 15 个矿物质元素进行了测定, 并利用 PLS-DA 建立了糙米的产地溯源模型、成功区分了三地的糙米。在上述方法的基础上, 一些更为复杂的化学计量方法被演化并用于建立稻米的矿物质元素产地溯源模型^[28,36-38]。比如, MAIONE 等^[28]利用 ICP-MS 对产自巴西两个不同地方的稻米样品中的 20 个元素包括 Cu、Zn、Mg、B、P、Mo、As、Pb、Cd、Mn、Se、Co、Cr、Ba、Rb、Fe、K、Ca、La 和 Ce 进行了精准检测, 并利用 SVM、RF 和神经网络模型这 3 种分类技术对 20 个元素的测定结果进行分类计算分析, 同时利用 F-score 技术对各元素在产地溯源中的相对重要性进行计算分析。他们的计算结果表明 Cd、Rb、Mg 和 K 这 4 种元素是与产地预测最相关的组分。利用上述 20 个元素作为输入变量的 SVM、RF 和神经网络预测模型在 10 倍交叉验证中的预测准确度都达到 90%以上。利用矿物质元素组成对稻米产地进行溯源可能受到气候条件的影响, 为了降低气候条件差异的影响, CHEN 等^[38]对我国建三江、武昌和查哈阳三地 2018—2020 年间的 350 份稻米样品中的矿物质元素进行了分析测定, 并利用矿物质元素指纹图谱对稻米产地进行溯源, 发现基于矿物质元素指纹图谱的稻米产地溯源技术的准确度和稻米样品的采集时间以及采集质量密切相关。基于单一年度(2019)稻米样品的矿物质元素含量所建立的指纹图谱对稻米产地溯源的准确度较低(约 88%), 而基于多年度(2018—2020)稻米样品的矿物质元素含量所建立的指纹图谱对稻米产地溯源的准确度明显更高(约 97%)^[38]。

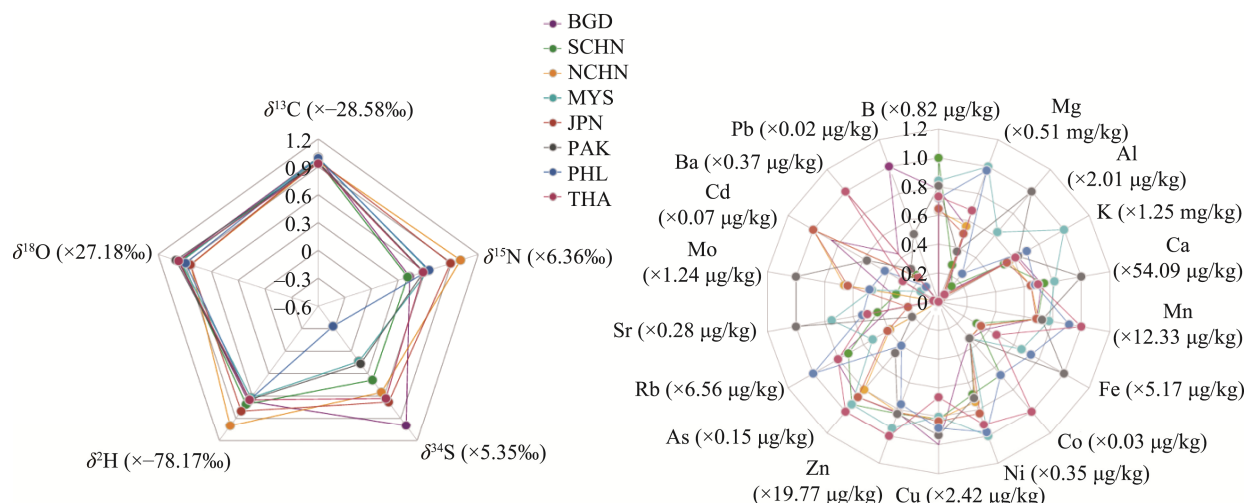
正如上文所述, 稻米中的矿物质元素组成同时受到水稻品种和土壤环境的影响。有研究表明稻米中的某些元素以及其不同形态的含量和产地的相关性更强, 而某些元素的含量和稻米的品种的相关性似乎更强^[18,36,39]。比如, 已有研究表明稻米中的总砷、无机砷(iAs)和二甲基砷更能反映产地特征, 而 Zn、Cr、Ni 和 K 的总含量似乎受到稻米的种类影响更大一些^[18,39]。因此, 一些基于稻米中不同形态砷(总砷和无机砷)和其他多种矿物质元素的稻米溯源方法被建立, 用于对大米产地进行溯源、准确度增加了约 2.3%^[18,36]。而一些研究者则通过测定大米中的 C、Ca、Fe、Mg、N 和 Na 含量, 并以这些元素的含量作为输入变量, 结合 SVM 分类模型建立了稻米种类的识别模型、准确率达到 96%^[31]。事实上, 稻米中的矿物质元素的含量同时受到作物栽种管理包括施肥和农药使用的影响, 因此利用稻米

中的矿物质元素含量作为变量因子对水稻产地和种类进行溯源时必须考虑施肥和农药使用的影响^[37]。QIAN 等^[37]以龙粳 31 水稻为对象, 利用田间试验结合 ICP-MS 对 30 多种矿物质元素(Na、Mg、Al、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Se、Rh、Eu、Tl、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、La、Pr、Nd、Sm、Dy、Pt、Pb 和 U)进行精确测定, 研究发现稻米中的 Fe、Co、Ni、Se、Rh、Eu、Pr、Tl 和 Pt 元素含量变化明显受到肥料使用的影响, 而稻米中的 Al、Co 和 Ni 元素含量变化明显受到农药使用的影响, 因此利用稻米中的矿物质元素含量作为变量因子对水稻产地进行溯源时最好根据施肥和农药使用的具体情况排出部分上述元素。它们的研究结果表明, 排除受肥料和农药使用影响较大的矿物质元素后, 利用稻米中的矿物质元素含量作为变量因子结合费舍尔判别模型(Fisher discrimination)对稻米产地进行溯源时的交叉验证准确率可达到 97.8%, 明显高于没有去除受肥料和农药使用影响较大的矿物质元素时的交叉验证准确率(89.3%)^[37]。

从已有的研究结果可知, 单纯利用稻米的矿物质元素组成作为变量因子进行产地溯源时, 元素的选择至关重要, 并不是选取的元素数量越多越好。在元素选择时, 不但要考量水稻的品种和区域土壤的矿物质元素分布特征, 而且还要考虑到施肥和农药使用的影响、排除受肥料和农药使用影响较大的矿物质元素, 这样才能获得更好的准确度。

2.2 基于同位素-多种矿物质元素组成化学计量稻米产地溯源方法

作为一种传统的示踪技术, 同位素特别是稳定同位素分析近年来也被尝试用于稻米的产地溯源。一些研究表明, 稻米中的碳同位素比($\delta^{13}\text{C}$)受到植物成长的温度和光照条件的影响; 而稻米中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的值受到植物成长时的降雨、温度、纬度和相关气候和环境条件的影响^[40]。近年来, 同位素特别是稳定同位素分析结合化学计量计算在稻米产地溯源中的应用越来越得到关注^[40-44]。但是, 由于植物中稳定同位素的分馏同时受到种植时间和各种气候条件的影响^[29,40], 因此单一利用同位素分析数据对大米的产地进行溯源时存在明显的不足。基于上述原因, 许多研究者开发了基于同位素分析和矿物质元素分析的联合产地溯源技术, 以期同时利用稻米中矿物质元素和同位素比与水稻生长环境地理条件的关联, 实现对稻米产地更准确的溯源^[45-47]。例如, LIU 等^[48]测定了来自亚洲 7 个国家的 8 个不同产地共 115 批大米样品中的 5 种稳定同位素比($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$)和 18 种元素(B、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Mo、Cd、Ba 和 Pb)含量(图 2), 并选择 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、Ba、Al、Mg、 $\delta^{34}\text{S}$ 、Pb 和 $\delta^{18}\text{O}$ 作为最重要的变量因子, 利用 PLS-DA 和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)模型对数据进行



注: BGD: 孟加拉国; SCHN: 中国南方; NCHN: 中国北方; MYS: 马来西亚; JPN: 日本; PAK: 巴基斯坦; PHL: 菲律宾; THA: 泰国。

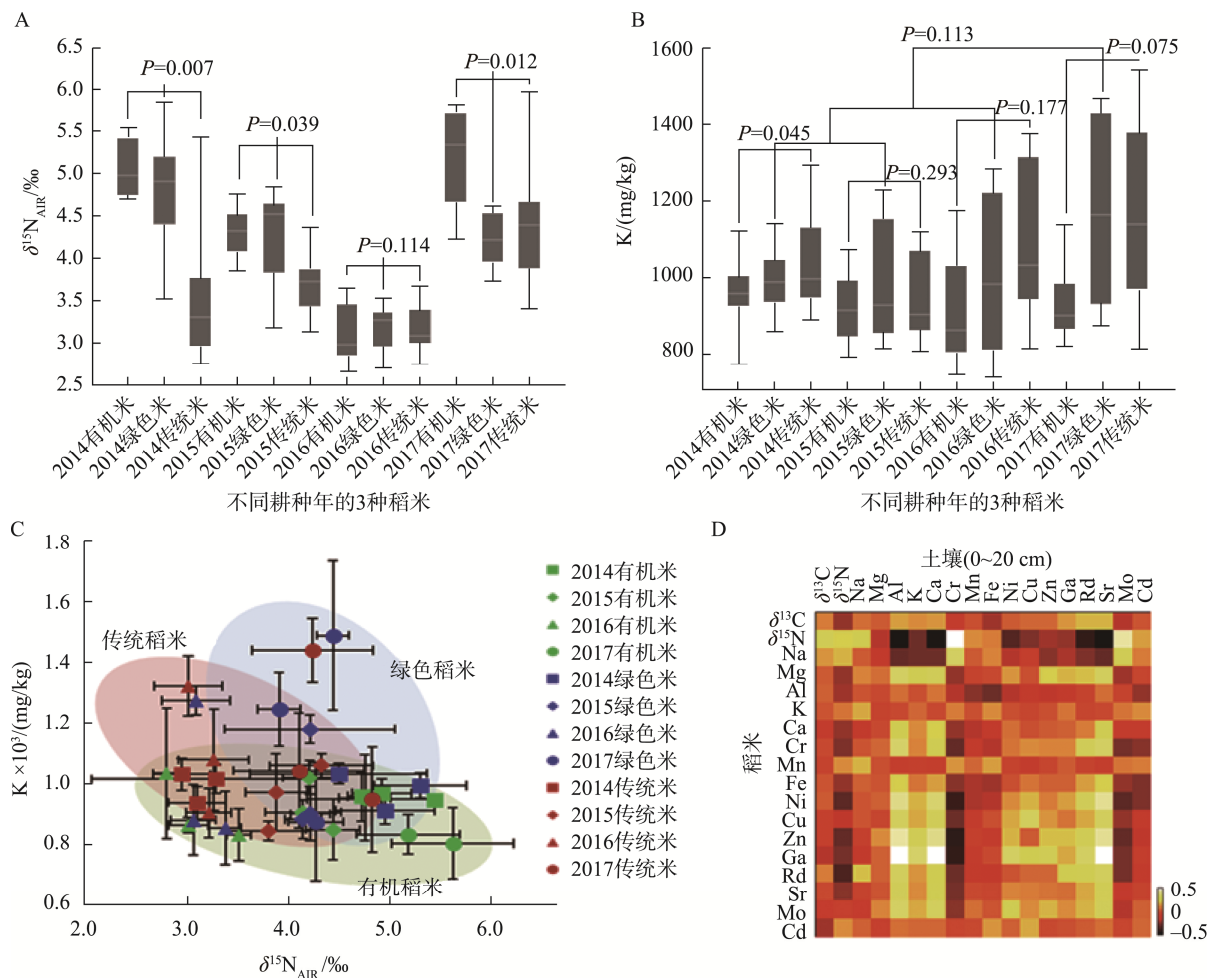
图 2 亚洲 8 个不同产地 115 批大米 5 种稳定同位素比和 18 种元素分析结果(平均值)雷达图^[48]

Fig.2 Radar plots of the mean values of 5 kinds of stable isotopes and 18 kinds of elemental contents in 115 batches of rice from 8 producing areas in Asia^[48]

统计处理以实现稻米产地的识别,交叉验证的准确率分别达到 85.0%和 90.9%。他们认为同位素和多种矿物质元素分析的结合可能更有助于确保原产地的真实性。利用同位素和矿物质元素联合产地溯源技术时,和产地关联密切的变量因子似乎随地域和水稻品种的不同而变化。KUKUSAMUDE 等^[49]利用稳定同位素比和 6 种矿物质元素组成结合 LDA 模型对产自泰国 Thung Kula Rong-Hai 平原内部和外部的茉莉香米进行产地认定,发现 $\delta^{15}\text{N}$ 、Br、K 和 Rb 是区别产地的关键因子,基于稳定同位素比和 6 种矿物质元素组成的 LDA 模型的交叉验证准确率达到 94.6%,区分 Thung Kula Rong-Hai 平原内部和外部茉莉香米的准确率 98.2%。KUKUSAMUDE 等^[50]同时利用 3 个稳定同位素比($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)和 9 个元素(As、Mg、Cl、Al、Br、Mn、K、Rb 和 Zn)组成作为变量因子、结合 LDA 模型对产自泰国 Thung Kula Rong-Hai 平原不同省份的泰国香米进行产地认定,交叉验证准确率只有 75.5%。

近年来,随着消费水平的提高,有机稻米受到消费者的青睐。因此,对有机稻米进行识别鉴定也得到了关注。一些基于稳定同位素比和矿物质元素组成的联合产地溯源技术也被尝试用于区分识别有机稻米、绿色稻米和传统稻米^[51-52]。比如, YUAN 等^[51]通过田间种植试验分析测定了有机稻米、绿色稻米和传统稻米中的 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 26 个元素组成,并利用 PCA 和 LDA 分析模型对数据进行统计处理用于区分鉴定有机稻米、绿色稻米和传统稻米,发现有机稻米比绿色稻米和传统稻米更缺乏 ^{13}C 、而更加富含 ^{15}N 。LIU 等^[52]通过长达 4 年的田间种植试验,测定了 108 份有机稻米、绿色稻米和传统稻米以及相关土壤样品中的稳定同位素比($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)和 27 种元素(Na、K、Ca、

Fe、Zn 等)组分的长期变化,以考察气候变化对有机稻米、绿色稻米和传统稻米鉴定准确度的影响。结果表明,稻米中 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显受到水稻种类的影响,而 $\delta^{15}\text{N}$ 值是识别同一耕种年中有机稻米的有效指示因子;但是单纯根据 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 变量因子,无法准确区分识别绿色稻米和传统稻米;多元素组分特别是 K 和 Ca 变量因子的引入可以大大提高识别绿色稻米和传统稻米的准确度;基于 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和多元素组分的 PLS-DA 模型可以准确地区分认定所有 4 个耕种年中的有机稻米(图 3)^[52]。相比于 H、C、O 和 N 等元素的稳定同位素比,稻米中的矿物质元素同位素包括 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 Pb 同位素(^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb)比的变化受气候条件和水稻品种的影响更小,似乎更能反映水稻生长土壤的特征。因此,一些基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 或 Pb 同位素变化和多元素组分的化学计量稻米产地溯源方法也被开发、并尝试用于稻米产地的溯源^[53-54]。比如, LAGAD 等^[53]测定了印度不同区域生产的粳稻(*Oryza sativa*)中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比和 10 个稀土元素,发现稻米中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比和水稻土壤中硅酸盐、碳酸盐部分的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比密切相关,基于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和稀土元素组分的化学计量溯源方法可以很好地用于粳稻的产地溯源。ARIYAMA 等^[54]测定了来自日本、美国、中国和泰国的 350 份稻米样品中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、Pb 同位素(^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb)比和多种矿物质元素(Al、Fe、Co、Ni、Cu、Rb、Sr 和 Ba)含量,证明了基于上述 3 种不同变量因子的 PCA 和 LDA 模型可成功用于对不同国家生产的稻米进行产地溯源,10 倍交叉验证准确率可到 97%。基于同位素比和多元素组成双变量因子的各种化学计量模型为稻米产地的溯源提供了更加可靠的方法。



注: A 是 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化图; B 是 K 含量变化图; C 是 $\delta^{15}\text{N}$ 值与 K 含量变化关系图; D 是稻米和产地土壤间的稳定同位素比和多元素组分相关图。

图 3 不同耕种年(2014—2017)的有机稻米、绿色稻米和传统稻米的 $\delta^{15}\text{N}$ 和矿物质元素分析结果^[52]

Fig.3 Analytical results of $\delta^{15}\text{N}$ and mineral elements in organic, green and conventional rice samples collected during 2014–2017^[52]

3 结束语

我国是稻米的生产和消费大国, 稻米的安全和品质受到人们越来越多的关注。我国已有多种获得国家地理标志产品的稻米和有机稻米在销售, 品牌效应和高品质使得稻米的地理因素越来越重要。为了有效防止假冒产品、保证稻米产品的品质, 对稻米的产地溯源技术研究越来越受到重视。稻米中的矿物质元素组成关系到稻米的品质, 同时反映了水稻生长土壤的特征。因此, 准确测定稻米中的各种矿物质元素含量, 结合各种化学计量模型的分类计算, 可实现对稻米产地的有效溯源。特别是, 基于同位素比和多种矿物质元素含量两种变量因子的化学计量模型, 不但可以实现对稻米产地的溯源, 还可能对有机稻米、绿色稻米和传统稻米进行区分鉴定, 可有效保护稻米市场健康有序的发展。本综述的主要目的是为食品检测机构或食品安全研究人员在维护稻米品质、品牌和消费安全方面提供方

法学上的参考和帮助, 所以对稻米中矿物质元素测定方法的归纳主要集中在目前普遍使用的仪器分析方法上; 对稻米产地溯源技术的归纳也主要集中在基于稻米矿物质元素的化学计量学方法上, 对单纯的稳定同位素产地溯源技术没有进行归纳。希望本文可为稻米的产地溯源和国家地理标志稻米产品的保护提供参考和帮助。

参考文献

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). The future of food and agriculture: Trends and challenges (2017) [Z].
 - [2] ARISSETO-BRAGOTTO AP, FELTES MMC, BLOCK JM. Food quality and safety progress in the Brazilian food and beverage industry: Chemical hazards [J]. Food Qual Saf, 2017, 1: 117–129.
 - [3] 邵圣枝, 陈元林, 张永志, 等. 稻米中同位素与多元素特征及其产地溯源 PCA-LDA 判别[J]. 核农学报, 2015, 29: 119–127.
- SHAO SZ, CHEN YL, ZHANG YZ, *et al.* Determination of the geographic origin of rice by PCA-LDA based on the stable isotopes and

- multi-elements concentrations [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2015, 29: 119–127.
- [4] KUMARATHILAKA P, SENEWEERA S, BUNDSCHUH J, *et al.* Arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) is influenced by environment and genetic factors [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 642: 485–496.
- [5] TULI R, CHAKRABARTY D, TRIVEDI P, *et al.* Recent advances in arsenic accumulation and metabolism in rice [J]. *Mol Breed*, 2010, 26: 307–323.
- [6] KORMOKER T, PROSHAD R, ISLAM MS, *et al.* Presence of toxic metals in rice with human health hazards in Tangail district of Bangladesh [J]. *Int J Environ Health Res*, 2020. DOI: 10.1080/09603123.2020.1724271
- [7] 殷萍, 陈秋生, 张强, 等. 天津市主要栽种水稻品种对镉的累积差异研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(8): 2393–2400.
- YIN P, CHEN QS, ZHANG Q, *et al.* Study on the differences in the accumulated characteristics of cadmium in mainly planted rice in Tianjin [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(8): 2393–2400.
- [8] TATAHMENTAN M, NYACHOTI S, OKWORI OF, *et al.* Elemental composition of rice and lentils from various countries: A probabilistic risk assessment of multiple life stages [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 115: 104852.
- [9] WADOOD SA, BOLI G, ZHANG XW, *et al.* Recent development in the application of analytical techniques for the traceability and authenticity of food of plant origin [J]. *Microchem J*, 2020, 152: 104295.
- [10] IBOURKI M, HALLOUCH O, DEVKOTA K, *et al.* Elemental analysis in food: An overview [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 120: 105330.
- [11] YANG S, JIANG S, HU K, *et al.* Investigation of dispersive solid-phase extraction combined with slurry sampling thermo-spray flame furnace atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium [J]. *Microchem J*, 2020, 154: 104542.
- [12] SILVA IJS, LAJORANTE AF, PAIM APS, *et al.* Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP-OES [J]. *Food Chem*, 2020, 319: 126435.
- [13] SOARES S, MORAES LMB, ROCHA FRP, *et al.* Sample preparation and spectrometric methods for elemental analysis of milk and dairy products—a review [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 115: 104942.
- [14] SARKAR MIU, SHAHRIAR S, NAIDU R, *et al.* Concentrations of potentially toxic and essential trace elements in marketed rice of Bangladesh: Exposure and health risks [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 117: 105109.
- [15] OLIVEIRA A, BACCAN N, CADORE S. Evaluation of metal ions in rice samples: Extraction and direct determination by ICP-OES [J]. *J Braz Chem Soc*, 2012, 23: 838–845.
- [16] BATISTA BL, SOUZA JMO, SOUZA SSD, *et al.* Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption [J]. *J Hazard Material*, 2011, 191: 342–348.
- [17] BARNET LS, POZEBON D, DRESSLER VL, *et al.* Method validation for As speciation in rice using LC-ICP-MS and the inorganic arsenic limit for Brazilian rice [J]. *J Food Compos Anal*, 2021, 99: 103849.
- [18] SOMMELLA A, DEACON C, NORTON G, *et al.* Total arsenic, inorganic arsenic, and other elements concentrations in Italian rice grain varies with origin and type [J]. *Environ Pollut*, 2013, 181: 38–43.
- [19] ZHAO YQ, ZHENG JP, YANG MW, *et al.* Speciation analysis of selenium in rice samples by using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2011, 84: 983–988.
- [20] FERREIRA SLC, BEZERRA MA, SANTOS AS, *et al.* Atomic absorption spectrometry—a multi element technique [J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2018, 100: 1–6.
- [21] COSTA BEDS, COELHO NMM. Selective determination of As(III) and total inorganic arsenic in rice sample using in-situ μ -sorbent formation solid phase extraction and FI-HG AAS [J]. *J Food Compos Anal*, 2021, 95: 103686.
- [22] KHAN SR, SHARMA B, CHAWLA PA, *et al.* Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): A powerful analytical technique for elemental analysis [J]. *Food Anal Method*, 2022, 15: 666–688.
- [23] GONZÁLVEZ A, ARMENTA S, DELA GM. Geographical traceability of “Arròs de Valencia” rice grain based on mineral element composition [J]. *Food Chem*, 2011, 126: 1254–1260.
- [24] ZHU Y, ARIGA T, NAKANO K, *et al.* Trends and advances in inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS/QMS) with reaction cell [J]. *Atom Spectrosc*, 2021, 42: 299–309.
- [25] TARANTINO TB, BARBOSA IS, CLIMA D, *et al.* Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for multi-element determination in rice by ICP OES and ICP-MS [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10: 1007–1015.
- [26] CHUNG IM, KIM JK, LEE KJ, *et al.* Geographic authentication of Asian rice (*Oryza sativa* L.) using multi-elemental and stable isotopic data combined with multivariate analysis [J]. *Food Chem*, 2018, 240: 840–849.
- [27] HU LQ, ZHANG Y, JU Y, *et al.* Rapid identification of rice geographical origin and adulteration by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy combined with chemometrics based on fluorescence probe [J]. *Food Control*, 2023, 146: 109547.
- [28] MAIONE C, BATISTA BL, CAMPIGLIA AD, *et al.* Classification of geographic origin of rice by data mining and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Comput Electron Agric*, 2016, 121: 101–107.
- [29] 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 Chem*, 2013, 141: 3504–3509.
- [30] LANGE CN, MONTEIRO LR, FREIRE BM, *et al.* Mineral profile exploratory analysis for rice grains traceability [J]. *Food Chem*, 2019, 300: 125145.
- [31] PÉREZ-RODRÍGUEZ M, DIRCHWOLF PM, SILVA TV, *et al.* Fast spark discharge-laser-induced breakdown spectroscopy method for rice botanic origin determination [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127051.
- [32] QUINN B, MCCARRON P, HONG Y, *et al.* Elementomics combined with DD-SIMCA and K-NN to identify the geographical origin of rice samples from China, India, and Vietnam [J]. *Food Chem*, 2022, 386: 132738.
- [33] CHUNG IM, KIM JK, LEE JK, *et al.* Discrimination of geographical origin of rice (*Oryza sativa* L.) by multi-element analysis using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy and multivariate analysis [J]. *J Cere Sci*, 2015, 65: 252–259.
- [34] SHEN SG, XIA LY, XIONG N, *et al.* Determination of the geographic origin of rice by element fingerprints and correlation analyses with the soil of origin [J]. *Anal Method*, 2013, 5: 6177–6185.
- [35] LIU YY, ZHAO SY, GAO X, *et al.* Combined laser-induced breakdown spectroscopy and hyperspectral imaging with machine learning for the classification and identification of rice geographical origin [J]. *RSC Adv*,

- 2022, 12: 34520–34530.
- [36] BARNET LS, YAMASHITA GH, ANZANELLO MJ, *et al.* Determination of the most informative chemical elements for discrimination of rice samples according to the producing region [J]. Food Chem, 2023, 402: 134208.
- [37] QIAN LL, ZHANG CD, ZUO F, *et al.* Effects of fertilizers and pesticides on the mineral elements used for the geographical origin traceability of rice [J]. J Food Compos Anal, 2019, 83: 103276.
- [38] CHEN MM, FU LX, LI DW, *et al.* Mineral element fingerprints verified the geographical origin of years and quantities of rice [J]. J Food Compos Anal, 2022, 114: 104803.
- [39] ZHAO FJ, ZHU YG, MEHARG AA. Methylated arsenic species in rice: Geographical variation, origin, and uptake mechanisms [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47: 3957–3966.
- [40] SHENG ML, ZHANG WX, NIE J, *et al.* Predicting isoscapes based on an environmental similarity model for the geographical origin of Chinese rice [J]. Food Chem, 2022, 397: 133744.
- [41] CHEN TJ, ZHAO Y, ZHANG WX, *et al.* Variation of the light stable isotopes in the superior and inferior grains of rice (*Oryza sativa* L.) with different geographical origins [J]. Food Chem, 2016, 209: 95–98.
- [42] WANG JS, CHEN TJ, ZHANG WX, *et al.* Tracing the geographical origin of rice by stable isotopic analyses combined with chemometrics [J]. Food Chem, 2020, 313: 126093.
- [43] SONG BY, RYU JS, SHIN HS, *et al.* Determination of the source of bioavailable Sr using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracers: A case study of hot pepper and rice [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62: 9232–9238.
- [44] LIU X, BAI B, ROGERS KM, *et al.* Determining the geographical origin and cultivation methods of Shanghai special rice using NIR and IRMS [J]. Food Chem, 2022, 394: 133425.
- [45] CHUNG IM, KIM JK, LEE KJ, *et al.* Geographic authentication of Asian rice (*Oryza sativa* L.) using multi-elemental and stable isotopic data combined with multivariate analysis [J]. Food Chem, 2018, 240: 840–849.
- [46] SALIM NAA, MOSTAPA R, OTHMAN Z, *et al.* Geographical identification of *Oryza sativa* “MR 220CL” from Peninsular Malaysia using elemental and isotopic profiling [J]. Food Control, 2020, 110: 106967.
- [47] LI CL, NIE J, ZHANG YZ, *et al.* Geographical origin modeling of Chinese rice using stable isotopes and trace elements [J]. Food Control, 2022, 138: 108997.
- [48] LIU Z, WEI Y, HAO YD, *et al.* Multi-stable isotope and multi-element origin traceability of rice from the main producing regions in Asia: A long-term investigation during 2017–2020 [J]. Food Chem, 2023, 412: 135417.
- [49] KUKUSAMUDE C, PURIPUNYAVANICH V, KONGSRI S. Combination of light stable isotopic and elemental signatures in Thai Hom Mali rice with chemometric analysis [J]. Food Chem: X, 2023, 17: 100613.
- [50] KUKUSAMUDE C, KONGSRI S. Elemental and isotopic profiling of Thai jasmine rice (Khao Dawk Mali105) for discrimination of geographical origins in Thung Kula Rong Haiarea, Thailand [J]. Food Control, 2018, 91: 357–364.
- [51] YUAN YW, ZHANG WX, ZHANG YZ, *et al.* Differentiating organically farmed rice from conventional and green rice harvested from an experimental field trial using stable isotopes and multi-element chemometrics [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66: 2607–2615.
- [52] LIU Z, YUAN YW, XIE TZ, *et al.* Long-term agricultural effects on the authentication accuracy of organic, green, and conventional rice using isotopic and elemental chemometric analyses [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68: 1213–1225.
- [53] LAGAD RA, SINGH SK, RAI VK. Rare earth elements and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic characterization of Indian Basmati rice as potential tool for its geographical authenticity [J]. Food Chem, 2017, 217: 254–265.
- [54] ARIYAMA K, SHINOZAKI M, KAWASAKI A. Determination of the geographic origin of rice by chemometrics with strontium and lead isotope ratios and multi-element concentrations [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60: 1628–1634.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



杨 辰, 硕士研究生, 主要研究方向为环境和食品分析化学, 元素形态分析。
E-mail: yc371323@163.com



付凤富, 博士, 教授, 主要研究方向为环境和食品分析化学、环境污染和食品安全。
E-mail: fengfu@fzu.edu.cn