新疆甜瓜锶同位素、矿质元素特征及产地溯源

康 露[1,2]，王 贤[1]，赵多勇[1]，刘河疆[*1]

（1. 新疆农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所/农业农村部 农产品质量安全风险评估实验室（乌鲁木齐）/新疆农产品质量安全重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830091；2. 农业农村部 西北绿洲农业环境重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830091）

摘要：建立甜瓜产地判别模型，为甜瓜原产地溯源提供理论依据。采集新疆哈密、吐鲁番、巴州和阿克苏的甜瓜样品，采用热电离质谱仪和电感耦合等离子体质谱仪测定锶同位素 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 和多种矿质元素含量，结合化学计量学主成分分析和判别分析建立产地判别模型，对新疆不同产地甜瓜进行判别分析。多重比较结果表明，哈密甜瓜铝、铁和铷的含量显著高于吐鲁番、巴州和阿克苏等地；巴州甜瓜钙和钠的含量显著高于吐鲁番、哈密和阿克苏等地。巴州和阿克苏甜瓜 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 显著高于哈密和吐鲁番。选取 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 和 8 种矿质元素（钙、钾、钠、钒、铬、镍、砷和铷）建立的判别模型，4 个产地甜瓜回代检验、留一交叉验证的整体判别率分别为 100%、93.8%。利用 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 和多种矿质元素结合化学计量学方法对新疆不同产地甜瓜判别可行。

关键词：甜瓜；锶同位素；矿质元素；产地溯源

中图分类号：O 657.63　**文章编号**：1673-1689(2021)11-0070-07　**DOI**：10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.11.009

Geographical Origin Trace of Muskmelon in Xinjiang Based on Strontium Isotope and Mineral Element Characteristics

KANG Lu[1,2]，*WANG Xian*[1]，*ZHAO Duoyong*[1]，*LIU Hejiang*[*1]

（1. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products/Key Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products (Urumqi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Key Laboratory of Agro-Products Quality and Safety of Xinjiang, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091,China; 2. Key Laboratory of Northwest Oasis Agriculture Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Urumqi 830091,China）

Abstract: A discriminant model of muskmelon origin was established to provide theoretical basis for geographical origin trace of muskmelon. In this study, the contents of strontium isotopes $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ and various mineral elements of melon species in melon samples collected from Hami, Turpan, Bazhou and Aksu of Xinjiang were determined by thermoelectric ionization mass spectrometer and inductively coupled plasma mass spectrometer. The discriminant analysis model was established in combination with principal components and discriminant analysis in stoichiometry to conduct discriminant analysis on melon from different producing areas in Xinjiang. Multiple

收稿日期：2020-08-26

基金项目：国家自然科学基金项目（31960504）；农业农村部西北绿洲农业环境重点实验室开放课题项目（NYBXBLZ-201805）；新疆维吾尔自治区天山雪松计划项目（2018XS15）；新疆农业科学院农业科技创新平台能力提升建设专项（XNYPT003）。

作者简介：康 露（1987—），男，副研究员，主要从事农产品安全研究。E-mail：96208zx@163.com

***通信作者**：刘河疆（1981—），男，正高级实验师，主要从事色谱分析、农药残留检测与食品安全研究。E-mail：12631499@qq.com

comparison results showed that Al, Fe and Rb contents of Hami melon were significantly higher than those of Turpan, Bazhou and Aksu. The contents of Ca and Na in melon in Bazhou were significantly higher than those in Turpan, Hami and Aksu. The $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ of melon in Bazhou and Aksu significantly higher than $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ of melon in Hami and Turpan. The discriminant model was established based on $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ and 8 mineral elements, including Ca, K, Na, V, Cr, Ni, As and Rb. The overall discriminative rates of back-substitution and leave-one-out cross-validation of four-ground melon were 100% and 93.8%, respectively. It could be feasible to discriminate muskmelon from different producing areas in Xinjiang by $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ and various mineral elements combined with stoichiometry.

Keywords: muskmelon, strontium isotope, mineral elements, origin traceability

在食品可追溯性分析领域，稳定同位素是一项较新的技术[1]。农产品的“指纹”与农产品的种植环境、栽培管理措施等密切相关，是品质形成和产地判别分析的主要依据之一[2-4]。He 等对于来自中国不同地区的玛咖，其判别精度的排序为：矿物元素（80.2%）等同于稳定同位素与矿物元素结合（80.2%），高于稳定同位素（71.9%）。K、B、Mn、Fe、Mo、Cd 和 As 被认为是鉴别中国不同地区玛咖的主要鉴别指标[5]。

矿质元素、同位素和有机成分等可作为农产品产地溯源的有效方法之一[6-7]。由于仪器设备和分析测试方法地不断改进，$m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$不断地应用于产地溯源研究，在食用农产品的真实性鉴别中发挥了一定作用[8]。通过电感耦合等离子体质谱仪测定茶叶中多元素，经过一系列数学模型判定，能区分不同产地的茶叶样品[9]。由 Sr 及 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$组成特征可判别不同产地的枣样品[10]。在农产品生长过程中，稳定的 Sr 不进行分馏，$m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$是判别动物源和植物源性农产品的有效指标之一，特别是在气候条件类似，其他同位素差异较小，起到重要的判别作用[11]。

作者运用热电离质谱仪（ISOPROBE-T）、电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）分别测定甜瓜 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$和矿质元素含量，运用主成分分析、Fisher 判别分析建立甜瓜的产地判别模型，以期为新疆甜瓜产地判别分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

新疆地区不同产地甜瓜的信息如表 1 所示，甜瓜的品种和经纬度范围见下表。

表 1　不同甜瓜产地样品信息

Table 1　Information of different melon origin samples

序号	地点	品种	经纬度范围
1	巴州地区(4)	黄翠仙、宝沙全、西州蜜	42°02′45.04″—42°03′50.47″ 86°21′ 52.35″—86°37′19.43″
2	吐鲁番地区(4)	西州蜜 17 号、25 号	42°47′41.10″—42°51′19.37″ 89°20′41.42″—89°42′32.09″
3	哈密地区(4)	黄流星、西州蜜 25 号	42°34′12.90″—42°36′52.98″ 93°21′56.50″—93°27′46.80″
4	阿克苏地区(4)	永甜 5 号、超早丰、早黄蜜	41°24′19.46″—41°35′19.18″ 82°35′55.79″″—82°59′2.87″

注：地点（）内的数字表示样品数量。

1.2 样品前处理

采集的甜瓜样品用自来水和去离子水冲洗后，晾干，甜瓜样品按四分法取样，取可食部分匀浆，-18 ℃冷冻保存，备用。

1.3 仪器参数

ICP-MS 的仪器参数设置参照文献[10]进行，采样锥、截取锥、分离锥分别为 1.1、0.88、1.0 mm。射频功率为 1 600 W，Ar 流量为 15 L/min，He 流量为 5 mL/min，采样深度为 6.5 mm，进样流量为 0.1 mL/min。

1.4 矿质元素含量的测定

取 10 mg/L 的多元素混标，加 5%体积分数

HNO_3，配制成 0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、1 μg/mL 的混标，用于测定 V、Mn、Cu、Zn、Rb、Sr 等多种矿质元素的标准曲线。取 100 mg/L 的多元素混合标准溶液，加质量分数 5%的 HNO_3 配制成 0、0.5、1、2、5、10、20 μg/mL 的混标，用于测定 Na，K，Mg，Fe 和 Ca 元素的标准曲线。

1.5 锶同位素的测定

称取 0.1 g 左右样品于低压密闭溶样罐中，加铷锶稀释剂，用 HF+HNO_3+$HClO_4$ 溶解 24 h，蒸干，加入 6 mol/L HCl 转为氯化物蒸干。用 0.5 mol/L HCl 溶解，离心，上清液加入阳离子交换柱，用 1.75 mol/L HCl 淋洗 Rb，用 2.5 mol/L HCl 淋洗 Sr，蒸干，采用ISOPROBE-T 热电离质谱测定，多法拉第接收器进行采集。$m(^{86}Sr):m(^{88}Sr)$=0.119 4 为质量分馏校正，标准值：NBS987 为 0.710 250±7，空白：Rb 2×10^{-10} g，Sr 2×10^{-10} g。

1.6 数据统计与分析

运用 SPSS 26.0 软件对 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 和多种矿质元素含量进行差异显著性检验和判别分析。

2 结果与分析

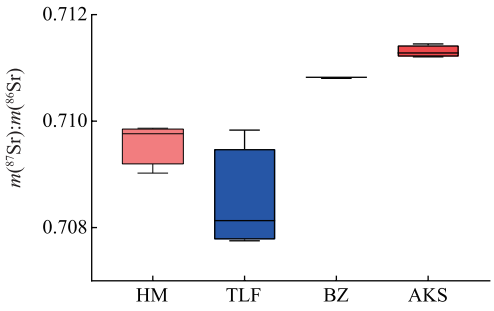
2.1 锶含量及其同位素特征

甜瓜中稳定同位素比值受地域、海拔、降水等外界环境因素影响，使不同地域甜瓜锶同位素丰度发生变化，因此在前期研究中锶同位素成为判别产地的主要指标之一。甜瓜 Sr 含量及 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 如表 2、图 1 所示，由此可知，新疆哈密、吐鲁番、巴州和阿克苏 4 个区域的甜瓜 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 存在差异，其中巴州、阿克苏的甜瓜 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 显著高于哈密、吐鲁番地区，巴州、阿克苏甜瓜产地的 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 数值变化幅度较哈密、吐鲁番地区的高。不同地区甜瓜 Sr 含量有所不同，巴州、阿克苏和吐鲁番地区的 Sr 含量显著高于哈密地区。

表 2 新疆地区不同产地甜瓜 Sr 及 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 的统计结果

Table 2 Statistical results of Sr and $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ in melon from different regions in Xinjiang

产地	Sr 质量分数/(mg/kg)	$m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$
哈密(n=4)	6.25±1.34 ^{b}	0.709 6±0.000 4 ^{b}
吐鲁番(n=4)	10.33±2.40 ^{a}	0.708 5±0.001 0 ^{c}
巴州(n=4)	9.55±1.46 ^{a}	0.710 8±0.000 0 ^{a}
阿克苏(n=4)	10.14±1.21 ^{a}	0.711 3±0.000 1 ^{a}



HM、TLF、BZ、AKS 分别表示哈密、吐鲁番、巴州、阿克苏。

图 1 新疆地区不同产地甜瓜 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 箱型图

Fig. 1 Box diagram of $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ in melon from different origins in Xinjiang

图 2、图 3、图 4 分别是 $1:m(Sr)$、$m(K+Na):m(Sr)$、$m(Mg):m(Sr)$ 与 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 区分新疆地区不同甜瓜产地。结合 $1:m(Sr)$、$m(K+Na):m(Sr)$、$m(Mg):m(Sr)$ 与 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 均可区分新疆地区不同甜瓜产地，说明在判别产地时，仅依靠某种单项技术手段很难进行有效鉴别，需要结合多种技术手段联合判别。$m(K+Na):m(Sr)$ 与 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 判别甜瓜产地时，哈密、吐鲁番地区的部分样本存在重叠，说明甜瓜中 K、Na 含量容易受到施肥等管理方式影响。因此，在选择判别的指标时应尽量避免甜瓜种植过程施用量过大的元素，从而减少人为措施带来干扰。

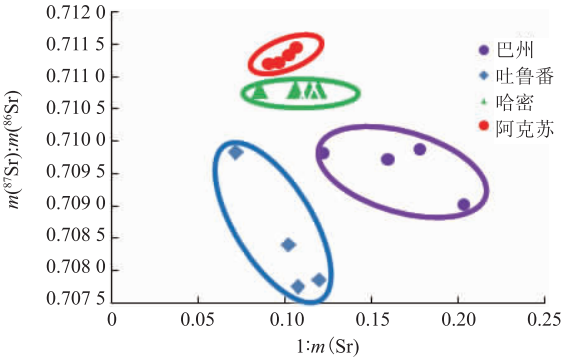


图 2 Sr 含量及 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ 区分新疆地区不同甜瓜产地

Fig. 2 Content of Sr and $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ distinguish different melon origins in Xinjiang

2.2 矿质元素含量特征及主成分分析

新疆地区不同产地甜瓜矿物元素含量如表 3 所示。哈密、吐鲁番、巴州和阿克苏的 19 种矿质元素含量存在差异，其中 Al、Ca、Fe、K、Na、Co、Ni、As、Rb、Mo、Pb 和 Ba 12 种矿质元素含量差异显著，而 Al、Ca、Fe、K、Na 和 Rb 6 种矿质元素的质量浓度大

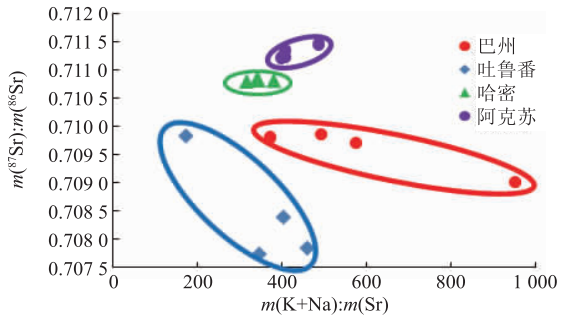


图 3 m(K+Na):m(Sr)及 m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)区分新疆地区不同甜瓜产地

Fig. 3 m(K+Na):m(Sr) and m(^{87}Sr):m(^{86}Sr) distinguish different melon originins Xinjiang

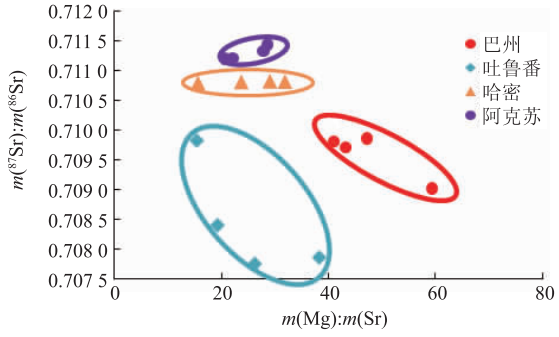


图 4 m(Mg):m(Sr)及 m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)区分新疆地区不同甜瓜产地

Fig. 4 m(Mg):m(Sr) and m(^{87}Sr):m(^{86}Sr) distinguish different melon origins in Xinjiang

于 1 mg/kg。哈密地区甜瓜 Al、Fe 和 Rb 的含量显著高于吐鲁番、巴州和阿克苏等地;巴州地区甜瓜 Ca、Na 的含量显著高于吐鲁番、哈密和阿克苏等地;阿克苏地区甜瓜的 K 元素含量显著高于吐鲁番、哈密和巴州等地。

新疆地区不同产地甜瓜 m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)和矿物元素的相关性如表 4 所示。Al 和 Cu、Mg、Ba 呈极显著正相关;Cu 和 Mn、Co 呈极显著正相关;Mn 和 Ca、Zn 呈极显著正相关;Ba 和 V、Rb 呈极显著正相关;Pb 和 As 呈极显著正相关;Mo 和 Ni 呈极显著正相关;As 和 Cr 呈极显著负相关。m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)与 Al、Mn 呈显著负相关;Sr 与 Al、Fe、Mn 呈显著负相关。

采用主成分分析筛选判别产地的关键指标。首先对不同产地甜瓜的 m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)及 20 种矿质元素数据进行标准化,删除数据中为 0 的变量,获得包含 420 个数据信息的数据集。m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)及矿质元素前 6 个主成分的方差贡献率和累计贡献率如表 5 所示,矿质元素选取特征值高于 1 和方差累计贡献率大于 80%以上的几个主成分进行降维,前 6 个主成分的方差累计贡献率为 85.0%,PC1、PC2、PC3、PC4、PC5 和 PC6 的方差贡献率分别为 22.4%、19.8%、18.5%、10.0%、7.8%、6.5%,能有效地对 m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)及 20 种矿质元素进行降维,获得 126 个载荷系数信息。

表 3 新疆地区不同产地甜瓜矿物元素的含量

Table 3 Content of mineral elements in melon from different regions in Xinjiang

元素	质量分数/(mg/kg)			
	哈密(n=4)	吐鲁番(n=4)	巴州(n=4)	阿克苏(n=4)
Al	2.93±1.54^{a}	2.22±1.61^{ab}	1.06±0.46^{b}	1.00±0.62^{b}
Ca	199.0±39.2^{b}	285.3±77.6^{a}	288.2±85.7^{a}	218.6±32.4^{ab}
Cu	0.40±0.13^{a}	0.59±0.46^{a}	0.38±0.13^{a}	0.46±0.02^{a}
Fe	4.78±0.96^{a}	3.08±1.40^{b}	4.21±1.01^{ab}	3.26±0.80^{b}
K	3258.3±771.6^{b}	3149.9±643.1^{b}	2829.1±366.6^{b}	4072.7±193.2^{a}
Mg	290.5±44.1^{a}	241.0±68.1^{a}	231.5±41.3^{a}	248.7±22.4^{a}
Mn	0.61±0.23^{a}	1.19±0.70^{a}	0.97±0.47^{a}	0.59±0.13^{a}
Na	267.4±103.5^{b}	197.8±35.9^{b}	448.2±251.2^{a}	234.3±56.9^{b}
Zn	1.09±0.43^{a}	1.46±0.66^{a}	1.50±0.41^{a}	1.44±0.26^{a}
V	0.026±0.016^{a}	0.020±0.010^{a}	0.019±0.014^{a}	0.019±0.006^{a}
Cr	0.026±0.023^{a}	0.030±0.014^{a}	0.034±0.012^{a}	0.048±0.010^{a}
Co	0.000±0.000^{b}	0.014±0.011^{a}	0.008±0.005^{a}	0.010±0.000^{a}
Ni	0.106±0.099^{b}	0.005±0.011^{c}	0.008±0.015^{c}	0.279±0.084^{a}
As	0.034±0.026^{a}	0.021±0.021^{ab}	0.029±0.010^{ab}	0.009±0.008^{b}
Se	0.016±0.024^{a}	0.024±0.025^{a}	0.005±0.005^{a}	0.011±0.004^{a}

续表 3

元素	质量分数/(mg/kg)			
	哈密(n=4)	吐鲁番(n=4)	巴州(n=4)	阿克苏(n=4)
Rb	3.97±2.02 a	2.75±1.93 ab	1.63±0.43 b	1.99±1.44 b
Mo	0.049±0.031 b	0.039±0.016 b	0.052±0.016 b	0.196±0.177 a
Pb	0.019±0.008 a	0.007±0.008 b	0.006±0.011 b	0.002±0.001 b
Ba	0.368±0.307 a	0.138±0.021 b	0.071±0.021 b	0.119±0.042 b

表 4　新疆地区不同产地甜瓜 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$和矿物元素的相关性

Table 4　Correlation between $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ and mineral elements in melon from different regions in Xinjiang

元素	$m_{^{87}Sr}/m_{^{86}Sr}$	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
Al	−0.597*									
Ca	−0.278	0.056								
Cu	−0.467	0.627**	0.453							
Fe	−0.074	0.341	0.208	0.107						
K	0.077	0.153	−0.223	0.288	−0.117					
Mg	−0.187	0.674**	0.183	0.493	0.448	0.009				
Mn	−0.536*	0.274	0.883**	0.638**	0.255	−0.150	0.257			
Na	0.261	−0.208	0.156	−0.415	−0.015	−0.289	−0.010	0.029		
Zn	−0.170	0.279	0.546*	0.598*	0.075	0.346	0.170	0.675**	−0.038	
V	−0.192	0.511*	−0.402	0.123	0.141	0.298	0.244	−0.239	0.185	−0.098
Cr	0.287	0.165	−0.121	0.307	−0.016	0.177	0.132	−0.061	0.037	0.061
Co	−0.112	0.139	0.531*	0.730**	−0.288	0.242	0.222	0.587*	−0.208	0.614*
Ni	0.477	0.069	−0.363	0.016	0.039	0.617*	0.236	−0.390	−0.163	0.015
As	−0.200	−0.140	−0.099	−0.309	0.122	−0.102	−0.204	−0.002	0.153	−0.053
Se	−0.339	−0.233	−0.212	−0.288	−0.206	0.032	−0.292	−0.044	−0.182	−0.070
Rb	−0.365	0.485	−0.046	0.406	0.349	−0.203	0.526*	0.105	−0.260	−0.134
Sr	0.276	−0.498*	−0.092	−0.192	−0.622*	−0.145	−0.569*	−0.198	0.043	−0.212
Mo	0.366	−0.071	−0.244	0.056	0.096	0.363	−0.060	−0.145	−0.239	0.011
Pb	−0.339	0.267	−0.471	−0.220	0.226	0.123	0.012	−0.289	0.027	−0.316
Ba	−0.190	0.624**	−0.396	0.098	0.366	−0.070	0.605*	−0.280	−0.084	−0.290
元素	V	Cr	Co	Ni	As	Se	Rb	Sr	Mo	Pb
Cr	0.407									
Co	−0.211	0.304								
Ni	0.189	0.569*	0.106							
As	0.000	−0.662**	−0.336	−0.528*						
Se	−0.097	−0.503*	−0.141	−0.203	0.582*					
Rb	0.220	0.093	−0.089	−0.111	−0.203	−0.088				
Sr	−0.078	0.398	0.214	0.029	−0.456	−0.090	−0.310			
Mo	−0.060	0.577*	0.248	0.711**	−0.363	−0.125	−0.179	0.185		
Pb	0.521*	−0.330	−0.548*	−0.189	0.704**	0.387	0.093	−0.442	−0.207	
Ba	0.646**	0.239	−0.318	0.228	−0.245	−0.126	0.656**	−0.264	−0.077	0.258

注:“*”和“**”分别代表相关性呈显著水平(P<0.05)和极显著水平(P<0.01)。

表 5 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$及矿质元素前 6 个主成分的方差贡献率和累计贡献率

Table 5 Variance and cumulative contribution rates of $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$ and the first 6 principal components of mineral elements

主成分	方差贡献率/%	累计贡献率/%
PC1	22.4	22.4
PC2	19.8	42.2
PC3	18.5	60.7
PC4	10.0	70.7
PC5	7.8	78.5
PC6	6.5	85.0

2.3 基于费希尔判别分析的甜瓜产地判别模型

应用费希尔判别分析函数对新疆不同甜瓜产地样品进行判别分析,通过共线性诊断分析,选取方差膨胀系数(VIF)<5 的变量作为自变量,不同甜瓜产地作为分组变量,建立新疆不同甜瓜产地判别模型如下:

Y_1=11 207.790m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)+0.014m(Ca)+0.011m(K)+0.016m(Na)−372.551m(V)+168.955m(Cr)+32.672m(Ni)+152.889m(As)+2.783m(Rb)−8 015.109

Y_2=1 523.356m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)+0.017m(Ca)+0.000m(K)−0.001m(Na)+33.923m(V)+108.424m(Cr)−25.406m(Ni)−10.455m(As)−0.0697m(Rb)−1 087.090

图 5 为判定函数 1 和判定函数 2 区分哈密、吐鲁番、巴州、阿克苏产地甜瓜的散点图。通过威尔克 Lambda 分析,假设显著性水平 α=0.05,判别函数 1 和判别函数 2 对分类结果达到显著水平,其判别结果可接受。判别函数 1 的方差百分比为 97.0%,相关性为 0.999;判别函数 2 的方差百分比为 2.6%,相关性为 0.958;选取判别函数 1 作为主要判别函数对新疆不同甜瓜产地判别的主要依据。根据不同甜瓜产地,划分为哈密、吐鲁番、巴州和阿克苏 4 类。选取 $m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$、m(Ca)、m(K)、m(Na)、m(V)、m(Cr)、m(Ni)、m(As)和 m(Rb)等 9 个指标可以明显判别出甜瓜产地,这说明威尔克 Lambda 判别分析有效。

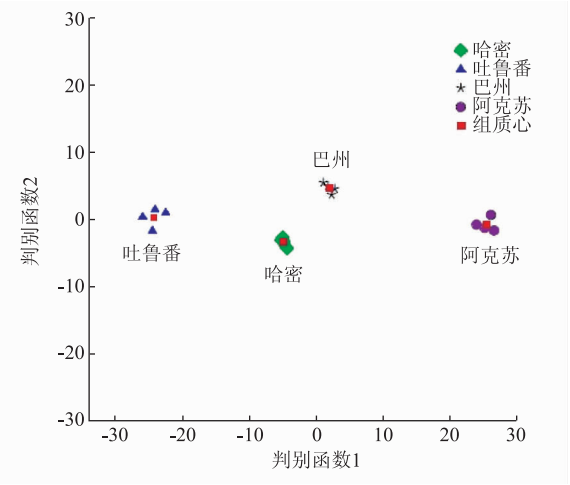


图 5 判定函数区分甜瓜产地得分散点图

Fig. 5 Scatter diagram of the determination function to distinguish the origins of melon

新疆不同产地甜瓜的判别分析结果如表 6 所示。根据判别模型对哈密、吐鲁番、巴州和阿克苏 4 个产地的甜瓜样品进行分类,利用回代检验和留一交叉验证对判别模型进行检验。哈密、吐鲁番、巴州和阿克苏 4 个区域的甜瓜样品回代检验的整体判别率均为 100%;而留一交叉验证的判别率有所降低,其中吐鲁番的判别率为 75%,吐鲁番产地的甜瓜有一个样品被误判为巴州地区,而其余三地的判别率为 100%,整体正确判别率为 93.8%。

表 6 新疆不同产地甜瓜的判别分析结果

Table 6 Discriminant analysis of melon from different origins in Xinjiang

方法	产地	预测组				整体正确判别率/%
		哈密	吐鲁番	巴州	阿克苏	
回代检验[a]	哈密(n=4)	4	0	0	0	100
	吐鲁番(n=4)	0	4	0	0	
	巴州(n=4)	0	0	4	0	
	阿克苏(n=4)	0	0	0	4	
交叉验证[b]	哈密(n=4)	4	0	0	0	93.8
	吐鲁番(n=4)	0	3	1	0	
	巴州(n=4)	0	0	4	0	
	阿克苏(n=4)	0	0	0	4	

注:a 正确地对 100%原始分组个案进行了分类;b 正确地对 93.8%原始分组个案进行了分类。

3 讨 论

结合稳定同位素和矿质元素或仅采用矿质元素初始验证的正确率均高于95%,稳定同位素与矿质元素的结合进行产地判别分析更具潜力[12]。稳定同位素和多元素溯源法的总正确率分别为95.7%、100%,交叉验证率分别为91.5%、97.9%。稳定同位素和矿物元素均可作为骨原料地理来源的良好指标[13],应用PLS-DA对同位素数据可进行地理位置的判别[14]。童成英等[15]对茶叶中多矿质元素、稀土元素、稳定同位素技术判别茶叶产地的方法指出,不同的判别技术方法存在着一定的优缺点。除矿质元素和同位素作为溯源的指标外,还有花青素、红外光谱技术等指标和技术手段用来鉴别产地。穆晶晶等[16]对不同地区徐紫薯6号花青素总含量进行分析,表明花青素总含量和组成与地域关系很大,能作为判别徐紫薯6号的产地。孙晓明等[17]运用近红外光谱对水蜜桃产地进行判别分析。

在构建判别模型时,所选用的样本数量越多,该模型也越有说服力,为确保判别模型的准确判别率,今后还需要继续增加样品数量,来不断修正判别模型的各项系数。

4 结 语

采用热电离质谱仪和电感耦合等离子体质谱仪测定甜瓜$m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$和多种矿质元素含量,结合化学计量学主成分和判别分析建立模型,对新疆不同产地甜瓜进行判别分析。选取$m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$和8种矿质元素(钙、钾、钠、钒、铬、镍、砷和铷)建立的判别模型,4个产地甜瓜回代检验、留一交叉验证的整体判别率分别为100%、93.8%。利用$m(^{87}Sr):m(^{86}Sr)$和多种矿质元素结合化学计量学方法对新疆不同产地甜瓜判别可行。

参考文献:

[1] ZHAO S,ZHAO Y. Application and preparation progress of stable isotope reference materials in traceability of agricultural products[J]. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**,2020(1):1-12.
[2] WANG Z,ERASMUS S W,DEKKER P,et al. Linking growing conditions to stable isotope ratios and elemental compositions of Costa Rican bananas[J]. **Food Research International**,2020,129(3):1-15.
[3] 胡桂仙,邵圣枝,张永志,等. 杨梅中稳定同位素和多元素特征在其产地溯源中的应用[J]. 核农学报,2017,31(12):2450-2459.
[4] 赵鉴,苏彦平,刘洪波,等. 不同/相同水系中华绒螯蟹元素"指纹"的产地差异性[J]. 核农学报,2014,28(7):1253-1260.
[5] 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(5):1-8.
[6] 项洋,柴沙驼,郝力壮,等. 化学方法在农产品产地溯源中的研究进展[J]. 食品工业科技,2015,36(20):371-376.
[7] 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.
[8] BALCAEN L,MOENS L,VANHAECKE F. Detremination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes-a review[J]. **Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy**,2010,65(9):769-786.
[9] 王洁,伊晓云,倪康,等. 基于稀土元素指纹的扁形茶产地判别分析[J]. 浙江农业科学,2016,57(7):1118-1124.
[10] 康露,朱靖蓉,赵多勇,等. 锶同位素溯源若羌灰枣产地的可行性研究[J]. 新疆农业科学,2017,54(6):1066-1075.
[11] 王黎明,吴浩,林光辉. 稳定同位素技术在中药产地溯源方面的应用研究进展[J]. 同位素,2015,28(4):225-232.
[12] 骆仁军,姜涛,陈修报,等. 基于稳定同位素和矿质元素的中华绒螯蟹产地鉴别潜力评价[J]. 食品科学,2020,41(2):298-305.
[13] JIANG D,DU L,GUO Y,et al. Potential use of stable isotope and multi-element analyses for regional geographical traceability of bone raw materials for gelatin production[J]. **Food Analytical Methods**,2020,13(3):762-769.
[14] NIE J,SHAO S,XIA W,et al. Stable isotopes verify geographical origin of yak meat from Qinghai-Tibet plateau[J]. **Meat Science**,2020,165(7):108-113.
[15] 童成英,何守阳,丁虎. 茶叶产地与品质的元素、同位素鉴别技术研究进展[J]. 生态学杂志,2018,37(5):1574-1583.
[16] 穆晶晶,朱成雷,徐静雯,等. 不同产地徐紫薯6号花青素成分差异分析[J]. 食品工业科技,2020,41(22):221-226.
[17] 孙晓明,陈小龙,余向阳,等. 基于近红外光谱分析技术的水蜜桃产地溯源[J]. 江苏农业学报,2020,36(2):507-512.