

基于矿物元素指纹图谱的黑龙江黄豆产地溯源

鹿保鑫, 张东杰^{*}

(黑龙江八一农垦大学食品学院, 大庆 163319)

摘要: 该研究探讨了矿物元素指纹分析技术对黑龙江黄豆产地溯源的可行性, 筛选出判别黑龙江黄豆产地溯源的有效指标。利用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定来自齐齐哈尔和北安2个地域50份黄豆样品中52种矿物元素的含量, 并对数据进行了方差分析、主成分分析和判别分析。研究表明, 46种矿物元素含量在地域间存在显著差异, 通过逐步判别分析筛选出8项元素指标建立黄豆产地判别模型, 所建立的模型对黄豆产地整体交叉检验判别率为95.7%。As、Ru、Gd含量在黄豆与土壤间呈显著正相关($P<0.05$), Tb含量在黄豆与土壤间呈极显著正相关($P<0.01$), 由4种元素建立的判别模型对产地判别准确。因此, 上述元素是黄豆矿物元素产地鉴别较可靠的指纹信息指标。

关键词: 农产品; 矿物质; 土壤; 黄豆; 产地溯源; 指纹图谱

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.21.026

中图分类号: S565.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2017)-21-0216-06

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. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.21.026 <http://www.tcsae.org>

Lu Baoxin, Zhang Dongjie. Origin traceability of Heilongjiang soybean using fingerprint of mineral elements[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(21): 216-221. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.21.026 <http://www.tcsae.org>

0 引言

世界各个国家的人民自古以来就广泛食用和种植豆类作物, 豆类中各种营养成分对人类的生命健康极为有益, 是重要的粮食和经济作物^[1]。黄豆具有较高的营养价值, 其富含的蛋白质、微量元素和碳水化合物等成分可以减少人体脂肪含量, 具有增强免疫力的作用^[2]。当今的药理研究表明微量元素与人的生理活动、延缓衰老、生长发育等有着密切的关系^[3]。而中国是黄豆的生产大国, 在长期的气候环境和特定地理位置下形成许多地理标志产品(如齐齐哈尔地区的黄豆和北安地区的黄豆), 具有特定的地理特征和产品品质, 因此要对黄豆原产地进行监管与保护。建立黄豆产地溯源技术可为具有地理标志的黄豆产品的安全提供技术支撑, 为增强国内加工企业市场综合竞争力及品种选择、原料地源确定提供理论依据^[4]。黄豆中的矿物元素含量与栽培土壤地质、浇灌条件、环境变化等因素有关, 而食品加工不会对矿物元素产生显著影响^[5], 贮藏稳定性相对较高, 并且矿物元素分析技术的样品的前处理较简单, 检测速度快, 检测成本低于其他检测方式, 对于产地地源的判别准确度较高, 因此是一类快速高效的溯源分析技术^[6-9]。借助 ICP-MS 测

试技术结合支持向量机、随机森林等数据精炼技术, 矿物元素指纹分析技术已经广泛的应用于蜂蜜^[10]、茶叶^[11-14]、大麦^[12]、羊肉^[15]、黄豆^[16]、胡萝卜^[17]、大米^[18-19]、橄榄油^[20]、牛肉^[21]、水产品^[22]等的产地溯源。尽管矿物元素指纹分析技术已经广泛地应用于多种作物的产地溯源研究中, 但在中国广泛种植的黄豆产地溯源研究中, 矿物元素指纹分析技术仅部分被加以应用研究^[16]。作为地标性农作物, 黑龙江优质黄豆地缘鉴定研究尚属空白, 黑龙江优质黄豆产地鉴别对于优势品种推广及企业应用具有重要现实意义。因此本研究拟以矿物元素指纹分析技术对黑龙江黄豆产地进行溯源研究。

土壤是黄豆赖以生存的基础, 黄豆要从土壤中不断地吸收水分、养分, 以完成自身的代谢过程, 并生成和积累所需的有效成分。因此土壤质地、理化性质及所含矿质元素的优劣直接影响黄豆的生长发育及质量。已有研究发现矿物元素指纹分析技术受地域因素影响显著^[23-24], 因此, 系统判别土壤矿物元素组成对黄豆矿物元素指纹信息的影响机制, 对黑龙江黄豆产地进行溯源研究具有重要的科学意义。

在国内矿物元素溯源方法还属于初步研究阶段, 目前尚未建立不同地域黄豆的特征矿物元素数据库或提供系统矿物元素溯源方法研究理论依据, 影响溯源指标的因素很复杂, 本研究在黑龙江省内黄豆矿物元素含量在地域间存在显著差异的研究基础上, 重点研究黄豆特征矿物元素溯源指纹的稳定成因, 从本质上认识不同地域黄豆矿物元素组成特征及形成规律, 解析矿物元素指标稳定机制及成因, 为基于矿物元素的黄豆产地溯源提供新的理论依据, 从而推动黄豆产地溯源体系的创新研究。

收稿日期: 2017-04-30 修订日期: 2017-08-25

基金项目: 黑龙江省高等学校科技创新团队建设计划项目(2014TD006); 黑龙江省应用技术与开发计划项目(GA14B104); 黑龙江八一农垦大学校内培育课题资助计划重点项目(XA2016-04)

作者简介: 鹿保鑫, 教授, 研究方向为农产品加工与安全。

Email: lubaoxin72@126.com

*通信作者: 张东杰, 教授, 研究方向为农产品加工与安全。

Email: byndzj@126.com.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究采集了 2015 年黑龙江省齐齐哈尔市黄豆产区 1-8 场和北安黄豆产区 10 个农场的黄豆样品共计 50 份。其中齐齐哈尔 20 份，北安 30 份。具体采样情况见表 1。

表 1 黄豆和土壤地域来源

Table 1 Geographical origins of soybean and soil samples

农场 Farm	土壤样本数 Number of soil samples	黄豆样本数 Number of soybean samples
齐齐哈尔一场	2	3
齐齐哈尔二场	2	2
齐齐哈尔三场	5	3
齐齐哈尔四场	4	2
齐齐哈尔五场	2	2
齐齐哈尔六场	5	2
齐齐哈尔七场	2	2
齐齐哈尔八场	5	4
北安龙门农场	3	3
北安锦河农场	3	3
北安龙镇农场	3	3
北安二龙山农场	3	3
北安赵光农场	3	3
北安红星农场	3	3
北安格球山农场	3	3
北安尾山农场	3	3
北安逊克农场	3	3
北安引龙河农场	3	3

1.2 主要仪器设备

MARS 高通量密闭微波消解仪 (CEM 公司); 1093 旋风磨 (丹麦 Foss Tecator 公司); 7500a ICP-MS (美国 Agilent 公司); JJ-1 精密增力电动搅拌器 (常州丹瑞实验仪器设备有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 黄豆采样及样品预处理

在齐齐哈尔、北安主产农场采集黄豆样品, 采样量为 1 kg, 筛选完整、颗粒饱满的黄豆, 用蒸馏水及去离子水清洗待测样品 3~5 次, 60 °C 烘干处理 8 h, 脱水样品碾磨成粉后过 100 目筛, 用于后续研究。

1.3.2 黄豆产区土壤样品采样及样品预处理

黑龙江省齐齐哈尔市及北安市主产农场选择黄豆种植面积大的区域进行样品采集。以收割黄豆的地点中心作为土壤样品采样点采集土壤。去除土样中的杂质, 风干碾磨后过 100 目筛备用。

1.3.3 黄豆矿物质元素含量测定

黄豆样品消解方法及土壤样品消解方法参考赵海燕等^[25]的微波消解工艺进行操作, 以外标法利用 7500a ICP-MS 对黄豆样品中的 Na、Mg、Al、K、Ca、Sc 等 52 种矿物元素含量进行分析, 具体分析参考李平惠等^[26]的方法。

1.4 数据处理方法

以独立样品 T 检验法进行方差分析, 基于逐步判别分析法进行判别分析, 上述 2 种数据分析处理及主成分分析、聚类分析均借助 SPSS 20.0 软件完成。

2 结果与分析

2.1 黄豆及土样矿物元素含量

通过对齐齐哈尔和北安 2 个地域不同产区黄豆和土壤样品的矿物元素含量进行 T 检验可知, 黄豆和土壤样品 Na、Al、K、Ca、Sc、V 等 46 种元素含量在地域间均存在显著性差异 ($P < 0.05$) (表 2, 表 3), 说明可以利用矿物元素建立黄豆地域来源的判别分析模型。

表 2 不同地域黄豆中的较大量矿物元素含量

Table 2 Mineral element content of soybean in different regions

元素 Element	齐齐哈尔市黄豆样品 Soybean sample from Qiqihar	北安市黄豆样品 Soybean samples from Bei'an	齐齐哈尔市土壤样品 Soil samples from Qiqihar	北安市土壤样品 Soil samples from Bei'an
K	18 176.48±4 279.29b	18 851.97±832.77a	16.66±1.18B	23 978.43±13 412.39A
Ca	1 937.10±524.90a	1 912.55±293.54b	3.78±1.64B	1 033.84±296.35A
Fe	67.87±16.85b	70.10±6.20a	27.93±1.43B	75.97±9.17A
Zn	34.36±8.50b	38.46±3.13a	56.60±3.71A	11.30±1.90B
Mn	26.06±6.43b	27.52±3.15a	669.50±90.17A	0.24±0.57B
Ni	13.81±4.32b	16.24±3.61a	13.64±18.88B	589.13±93.58A
Al	12.41±10.57b	35.67±34.92a	26 810.39±13 560.57A	3.50±1.63B
Sr	10.51±3.53a	8.74±2.46b	99.03±41.96A	61.53±10.67B
Na	10.25±4.65a	71.34±353.72b	9.67±0.97B	9.87±1.22A
Cu	9.87±2.44b	11.29±1.62a	20.67±1.45B	27.03±2.42A
Ba	6.00±2.42a	5.26±2.06b	458.84±99.79A	1.19±0.63B
Lu	0.34±0.10a	0.17±0.09b	0B	0.44±0.38A
Mo	0.24±122.988b	0.41±0.52a	1.13±0.16B	9.82±0.85A
Cr	0.14±0.31a	0.11±0.37b	85.94±24.11A	4.26±2.36B

注: 不同小写字母表示黄豆样品中矿物质元素间存在显著性差异 ($P < 0.05$); 不同大写字母表示土壤样品中矿物质元素间存在显著性差异 ($P < 0.05$)。下同。
Note: Different lowercase letters indicate significant differences in mineral elements between soybean samples ($P < 0.05$). Different capital letters indicate significant differences in mineral elements between soil samples ($P < 0.05$). The same below.

2.2 不同地域黄豆矿物元素含量主成分分析

对在地域间存在显著差异的 46 种矿物元素进行主成分分析, 结果如表 4 所示。合理优化主成分数对于识别模型建立具有重要意义, 主成分数选取少难以充分描述

会降低模型的预测精度, 而过多选取主成分会发生过拟合的情况, 因此为合理的主成分数选择应是建立在累计可信度增幅较低的情况下筛选少量核心主成分^[27-30]。基于此, 结合表 4 结果可知前 8 个主成分特征值均大于 1,

特征值分别为 8.74、6.76、5.82、3.53、2.09、2.01、1.98、1.81，累积方差贡献率是 72.42%。由此可知，72.42% 的总方差可以由上述 8 个潜在因子解释，综合了黄豆品质指标的主要信息，可有效解释变量差异，故提取此 8 个主成分可以清楚概况原始变量。

表 3 不同地域黄豆中的微量矿物元素含量
Table 3 Content of trace mineral element of soybean in different regions

元素 Element	齐齐哈尔市 黄豆样品 Soybean samples from Qiqihar ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	北安市 黄豆样品 Soybean samples from Bei'an ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	齐齐哈尔市 土壤样品 Soil samples from Qiqihar ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	北安市 土壤样品 Soil samples from Bei'an ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Co	73.33±24.82b	110.08±68.92a	13.34±1.49A	84.73±34.14B
Tb	65.95±106.80b	465.18±126.94a	3.52±1.07B	400.03±101.20A
Th	58.97±124.47a	34.97±99.68b	5.90±3.78A	0.81±0.62B
Sc	43.58±191.68a	5.41±29.52b	0.15±0.35B	15.01±1.06A
Se	43.27±15.83b	58.41±12.49a	0.68±0.43B	22.36±3.60A
Cs	31.17±16.76b	39.37±21.56a	3.84±1.50A	0B
Cd	24.68±10.88b	31.95±15.76a	0.08±0.01B	6.23±5.54A
Hf	24.35±20.30a	4.45±5.39b	3.87±0.31A	1.86±1.59B
Pb	12.34±4.35b	13.55±6.57a	23.39±1.47A	0.12±0.09B
As	10.10±3.02b	12.76±2.35a	11.37±1.54A	4.38±12.36B
Au	9.51±5.09a	4.92±8.16b	0B	0.31±0.25A
V	7.25±3.14b	7.59±4.56a	80.01±3.32A	4.45±2.42B
La	3.62±4.16a	2.25±2.14b	13.86±12.56A	0B
Nd	2.89±3.01a	1.88±2.01b	12.92±11.19A	3.03±4.17B
Pd	2.33±2.55a	0.28±0.77b	0B	39.98±22.81A
Ce	1.99±7.11a	0.99±5.38b	29.70±26.77A	0.14±0.01B
Ag	1.62±1.26a	1.04±0.93b	0.14±0.01B	92.85±41.37A
Ti	0.92±0.61b	1.66±1.01a	0.60±0.03B	0.92±0.73A
Ir	0.92±0.71a	0.10±0.19b	0B	5.00±0.64A
Te	0.86±1.88a	0.21±0.47b	0.03±0.02B	0.99±0.18A
Pt	0.82±0.43b	0.87±0.60a	0B	1.53±1.25A
U	0.63±1.20a	0.35±0.88b	2.72±0.25A	0.00±0.02B
Pr	0.62±0.90a	0.23±0.52b	3.37±0.30A	0.10±0.03B
Dy	0.24±0.18b	0.29±0.44a	1.80±1.39B	10.56±10.41A
Sm	0.21±0.53a	0.07±0.25b	2.47±2.09A	0B
Eu	0.17±0.14a	0.03±0.06b	0.53±0.43A	0.03±0.02B
Yb	0.10±0.10a	0.05±0.10b	1.02±0.66B	2.02±1.81A
Gd	0.08±0.30a	0.05±0.23b	2.21±1.80B	3.34±1.49A
Er	0.06±0.08a	0.02±0.11b	1.05±0.78B	2.63±2.48A
Tm	0.02±0.04a	0.00±0.01b	0.14±0.78B	10.17±9.49A
Ru	0.01±0.03b	0.02±0.04a	0B	0.49±0.40A
Ho	0.00±0.01b	0.01±0.03a	0.36±0.27B	23.11±21.49A

由主成分抽提各矿物元素结果分析得知，矿物元素 Ca、V、Fe、As、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Pb 在第一主成分上载荷较大，即与第一主成分的相关程度较高；K、Mn、Ni、Cu、Zn、Se、Ba、Tb 在第二主成分上载荷较大，即与第二主成分的相关程度较高；Pd、Lu、Hf、Ir、Au 在第三主成分上载荷

较大，即相关程度较高；Ag、Cd、Te、Tm、Ti、Th、U 在第四主成分上载荷较大，即与第四主成分相关系数较高；Al、Cs 在第五主成分上载荷较大，其中 Cs 在第五主成分上的载荷绝对值较大，即负相关程度较高；Sc 在第六主成分上载荷较大，即与第六主成分相关程度较高；Pt 在第八主成分上载荷较大，即与第八主成分相关系数较高。

表 4 主成分信息统计

主成分数 Number of principal components	特征值 Eigenvalues	方差贡献率 Variance contribution rate/%	累计贡献率 Cumulative contribution rate/%
1	8.74	19.58	19.58
2	6.76	15.24	34.82
3	5.82	12.47	47.29
4	3.53	7.95	55.24
5	2.09	4.64	59.88
6	2.01	4.51	64.39
7	1.98	4.34	68.73
8	1.81	3.69	72.42

2.3 不同地域黄豆中矿物元素含量的判别分析

为进一步了解各元素含量指标对黄豆产地的判别效果，利用逐步判别分析筛选重要的变量，为了选择那些对产地有足够的鉴别力的变量因素，本研究考虑从抽提出的前八主成分中选取最具有判别能力的因子，根据 0.05 水平下的显著性检验原则通过检验把判别能力最强的一个变量引入判别函数采用动态调节变量的方法，逐步剔除前八主成分归纳的判别能力低矿物质元素，最终建立判别模型，并验证模型的有效性。具体判别模型如下

$$Y_{\text{北安}} = 1.124 \times 10^{-5} \text{Al} + 1.380 \text{V} - 0.173 \text{Ag} + 0.099 \text{Cd} + 0.002 \text{Ba} + 0.019 \text{Tb} + 3.441 \text{Pt} + 0.401 \text{Au} - 17.469$$

$$Y_{\text{齐齐哈尔}} = +2.888 \text{V} + 2.305 \text{Ag} + 0.342 \text{Cd} + 0.003 \text{Ba} - 0.014 \text{Tb} - 0.383 \text{Pt} + 1.065 \text{Au} - 33.410$$

由表 5 可知，该模型的交叉验证结果显示，齐齐哈尔和北安地区的整体判别的正确率为 95.7%，其中齐齐哈尔有 96.2% 的样品被正确识别，北安有 95.2% 的样品被正确识别。该模型的交叉检验错判率为 4.3%，低于 10%，具有实际应用意义^[30]，由此可知，矿物元素对黄豆产地溯源具有应用价值。证明矿物元素 Al、V、Ag、Cd、Ba、Tb、Pt、和 Au 对齐齐哈尔和北安黄豆样品具有有效的判别力。

表 5 黄豆中矿物元素判别分析分类结果

Table 5 Classification result of discriminant analysis of mineral element in soybean

地域 Region	样品数 Sample numbers	预测结果 Predicted result		正确率 Correct rate/%
		齐齐哈尔	北安	
齐齐哈尔	26	25	1	96.2
北安	21	1	20	95.2

2.4 土壤矿物元素对黄豆矿物元素的影响

植物中矿物元素获取与土壤因素关系显著，因此本部分研究重点考虑土壤对植物体内矿物元素组成的影响规律，通过筛选黄豆籽粒中与土壤相关的主要矿物元素，可优化提高基于矿物元素分析的产地溯源技术稳定性及准确性。结合表 2 及表 3 可知，不同地域来源的黄豆和土壤有其各自的矿物元素组成特征。为了进一步说明土壤矿物元素对黄豆矿物元素的影响，提高矿物元素对解黄豆产地来源的鉴别效果，分别对黄豆及土壤中矿物元素含量进行 Pearson 相关分析，结果如表 6 所示。由此可知，As、Ru、Gd 含量在黄豆与土壤间呈显著正相关 ($P<0.05$)，Tb 含量在黄豆与土壤间呈极显著正相关 ($P<0.01$)，说明黄豆籽粒中元素 As、Ru、Gd、Tb 含量与土壤中相应元素含量呈正相关，相关程度从大到小依次为：Tb>Ru>As>Gd。通过研究发现在 52 种矿物质元素中仅有 4 种矿物质元素含量在黄豆及土壤样品间存在显著相关性，这可能是因为基因型等因素也会影响黄豆矿物元素组成。

表 6 黄豆和土壤样品矿物元素含量的相关系数

Table 6 Pearson correlation coefficients of mineral element content between soy and soil samples

矿物元素 Mineral elements	相关系数 Correlation coefficient
As	0.26*
Ru	0.30*
Gd	0.22*
Tb	0.49**

注：“*”、“**”分别表示元素含量在样品间显著相关、极显著相关 ($P<0.05$ 、 $P<0.01$)

Note: “*” and “**” mean the element content between different samples is significantly correlated at the level of $P<0.05$ and $P<0.01$, respectively.

2.5 不同地域黄豆中与土壤密切相关的矿物元素含量主成分分析

为了确定黄豆中与土壤密切相关的矿物元素对所有元素的总结概况性，并为探讨土壤矿物质元素对黄豆产地判别的影响，以此建立判别模型，鉴于此本研究对采集黄豆样品中与土壤密切相关的矿物质元素进行主成分分析，通过主成分分析确定主成分 1 (47.25%) 主要综合了矿物质元素 As、Tb 的信息；主成分 2 (24.01%) 主要综合了矿物质元素 Ru 的信息；主成分 3 (17.96%) 主要代表了矿物质元素 Gd 的信息。利用黄豆与土壤密切相关的元素的主成分得分作图 (图 1) 可知，不同地域的样品间虽然有交叉，但大多数可被较好地区分。

2.6 黄豆与土壤密切相关的矿物元素含量的判别分析

通过上述主成分分析及相关性可知，与土壤密切相关的矿物质元素携带着不同地域黄豆样品特征信息，可以用于鉴别黄豆的产地。因此，通过判别分析可为解析黄豆矿物元素指纹信息成因提供理论依据。在 $P<0.05$ 显著水平下，将以上 4 项矿物元素指标引入到判别模型中，样本被随机分为 2 组，57 个样本作为训练集，建立模型如下所示

$$Y_{\text{北安}} = 0.009As + 4.36Ru - 5.8 \times 10^{-5}Gd + 0.011Tb - 73.50$$

$$Y_{\text{齐齐哈尔}} = 0.01As + 4.25Ru + 0.001Gd + 0.008Tb - 74.512$$

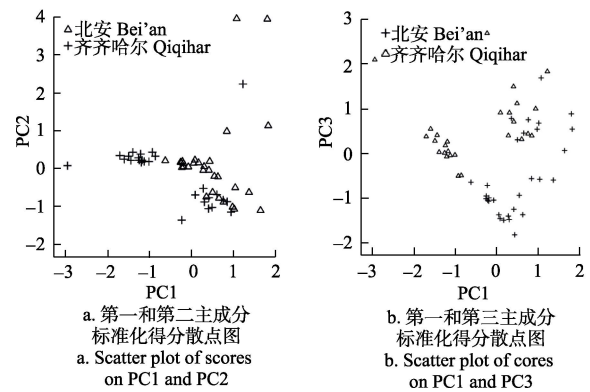


图 1 主成分得分散点图

Fig.1 Scatter plot of principle component scores

由表 7 可知，利用此模型判别测试集样品，57 组样品中仅有 1 组齐齐哈尔样品被错判，因此整体判别率为 98.2%，对于齐齐哈尔及北安样品的正确判别率分别为 96.2%、100%，表明基于上述 4 种矿物元素构建的判别分析模型对黄豆产地具有理想的判别效果。

表 7 黄豆与土壤中密切相关矿物元素判别分析分类结果

Table 7 Classification result of discriminant analysis of mineral element closely related between soybean and soil samples

地域 Region	样品数 Sample numbers	预测结果 Predicted result		正确率 Correct rate/%
		齐齐哈尔	北安	
齐齐哈尔	26	25	1	96.2
北安	21	0	21	100

3 结论

本研究分析了黑龙江大豆主产区齐齐哈尔及北安地区黄豆的矿物元素组成特征，明确了不同地域黄豆中 46 种存在差异的矿物元素，通过主成分分析及判别分析实现了对黄豆产地的溯源分析，确定了矿物元素 Al、V、Ag、Cd、Ba、Tb、Pt 和 Au 8 项有效指标，对黄豆产地的判别正确率高达 95.7%，该结果为进一步分析地域因素对黄豆矿物元素指纹信息的影响提供了前提条件。

土壤是黄豆中矿物元素的主要来源，对黄豆产地矿物元素指纹信息的形成具有重要作用。通过研究发现 As、Ru、Gd 含量在黄豆与土壤间呈显著正相关 ($P<0.05$)，Tb 含量在黄豆与土壤间呈极显著正相关 ($P<0.01$)，基于主成分分析及判别分析可以确定上述元素是黄豆矿物元素产地鉴别较为可靠的指纹信息指标。

[参 考 文 献]

[1] 沈丹萍. 不同产地大豆中矿质元素及异黄酮含量分析[D]. 苏州大学, 2014.
Shen Danping. Analysis of Mineral Elements and Isoflavones in Soybean from Different Producing Areas[D]. Suzhou University, 2014. (in Chinese with English abstract)

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 化学试剂柠檬酸: GB 9855-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of People's Republic of China. Chemical

- Reagents Citric Acid: GB 9855-2008[S]. Bei Jing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [3] 赵玉英, 孙福祥, 张良, 等. ICP-AES 法对玉米和大麦中元素含量的比较研究[J]. 内蒙古民族大学学报: 自然科学版, 2015(3): 199-201
Zhao Yuying, Sun Fuxiang, Zhang Liang, et al. ICP-AES Comparative study on the content of elements in corn and barley by the method of comparative analysis of elements in corn and barley[J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities: Natural Sciences, 2015(3): 199-201. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李平惠, 钱丽丽, 杨义杰, 等. 基于矿物元素指纹图谱技术的芸豆产地溯源研究[J]. 中国粮油学报, 2016(6): 134-139.
Li Pinghui, Qian Lili, Yang Yijie, et al. Kidney bean origin traceability of mineral elements based on Fingerprint Technology[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016(6): 134-139. (in Chinese with English abstract)
- [5] 魏益民, 郭波莉, 魏帅, 等. 食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5073-5081.
Wei Yimin, Guo Boli, Wei Shuai, et al. Study on the technology of tracing and confirming food origin and its application [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012, 45(24): 5073-5081. (in Chinese with English abstract)
- [6] Eleraky A W, Rambeck W. Study on performance enhancing effect of rare earth elements as alternatives to antibiotic feed additives for Japanese Quails[J]. Journal of American Science, 2011, 7(12): 211-215.
- [7] 才让卓玛, 赵云涛, 章超桦, 等. 基于无机元素分析的香港牡蛎产地溯源技术初探[J]. 广东海洋大学学报, 2015(3): 94-99
Cai Rangzhuoma, Zhao Yuantao, Zhang Chaohua, et al. Origin tracing technology of Hongkong oyster based on inorganic element analysis[J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2015(3): 94-99. (in Chinese with English abstract)
- [8] 钱丽丽, 李平惠, 杨义杰, 等. 不同产地芸豆中矿物元素的因子分析与聚类分析[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 102-106.
Qian Lili, Li Pinghui, Yang Yijie, et al. Factor analysis and cluster analysis of mineral elements in different habitats in beans[J]. Food Science, 2015, 36(14): 102-106. (in Chinese with English abstract)
- [9] Rodushkin I, Ruth T, Åsa Huhtasaari. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 378(1/3): 191-200.
- [10] Batista B L, Silva L R S D, Rocha B A, et al. Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 209-215.
- [11] Pilgrima T S, Watling R J, Grice K. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples[J]. Food Chemistry, 2010, 118: 921-926.
- [12] Husted S, Mikkelsen B F, Jensen J, et al. Elemental fingerprint analysis of barley (*Hordeum vulgare*) using inductively coupled plasma mass spectrometry, isotope-ratio mass spectrometry, and multivariate statistics[J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378: 171-182.
- [13] Moreda Piñeiro A, Fisher A, Hill S J. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2003, 16(2): 195-211.
- [14] 龚自明, 王雪萍, 高士伟, 等. 矿物元素分析判别绿茶产地来源研究[J]. 四川农业大学学报, 2012, 30(4): 429-433.
Gong Zining, Wang Xueping, Gao Shiwei, et al. Study on the origin of green tea by discriminant analysis of mineral elements[J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2012, 30(4): 429-433. (in Chinese with English abstract)
- [15] 孙淑敏, 郭波莉, 魏益民, 等. 基于矿物元素指纹的羊肉产地溯源技术[J]. 农业工程学报, 2012, 28(17): 237-243.
Sun Shumin, Guo Boli, Wei Yimin, et al. Origin tracing technology of mutton based on mineral element fingerprints [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(17): 237-243. (in Chinese with English abstract)
- [16] 万婕, 刘成梅, 刘伟, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法分析不同产地大豆中的矿物元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2010 (2): 543-545.
Wan Jie, Liu Chengmei, Liu Wei, et al. Analysis of Mineral Element Content in Soybean from Different Producing Areas by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010(2): 543-545. (in Chinese with English abstract)
- [17] Bong Y S, Song B Y, Gautam M K, et al. Discrimination of the geographic origin of cabbages[J]. Food Control, 2013, 30(2): 626-630.
- [18] Cheajesadagul P, Arnaudguilhem C, Shiwatana J, et al. Discrimination of geographical origin of rice based on multi-element fingerprinting by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3504-3509.
- [19] Shen S, Xia L, Xiong N, et al. Determination of the geographic origin of rice by element fingerprints and correlation analyses with the soil of origin[J]. Analytical Methods, 2013, 5(21): 6177-6185.
- [20] 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.
- [21] Zhao Y, Zhang B, Chen G, et al. Tracing the Geographic Origin of Beef in China on the Basis of the Combination of Stable Isotopes and Multielement Analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(29): 7055-7060
- [22] 郭小溪, 刘源, 许长华, 等. 水产品产地溯源技术研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 294-298.
- [23] Badia Melis R, Mishra P, Ruiz García L. Food traceability: New trends and recent advances. A review[J]. Food Control, 2015, 57: 393-401.
- [24] Costas Rodríguez M, Lavilla I, Bendicho C. Classification of cultivated mussels from Galicia (northwest Spain) with European Protected Designation of Origin using trace element fingerprint and chemometric analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 664(2): 121-128.
- [25] 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.

- Zhao Haiyan, Guo Boli, Zhang Bo, et al. Study on Fingerprint Traceability of Mineral Elements in Wheat Producing Area[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(18): 3817–3823. (in Chinese with English abstract)
- [26] 李平惠, 钱丽丽, 杨义杰, 等. 基于矿物元素指纹图谱技术的芸豆产地溯源研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(6): 134–139
- Li Pinghui, Qian Lili, Yang Yijie, et al. Trace research on the origin of kidney bean based on mineral element fingerprints technique[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2016, 31(6):134–139. (in Chinese with English abstract)
- [27] 公丽艳, 孟宪军, 刘乃侨, 等. 基于主成分与聚类分析的苹果加工品质评价[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(13): 276–285.
- Gong Liyan, Meng Xianjun, Liu Naiqiao, et al. Evaluation of apple quality based on principal component and hierarchical cluster analysis[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(13): 276–285. (in Chinese with English abstract)
- [28] Pilgrim T S, Watling R J, Grice K. 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.
- [29] Hague T, Petroczi A, Andrews P L, et al. Determination of metal ion content of beverages and estimation of target hazard quotients: a comparative study[J]. *Chemistry Central Journal*, 2008, 2(25): 9530–9537.
- [30] 刘美玲, 高玳玲, 闫鑫磊, 等. 矿物质指纹技术在动物性食品产地溯源中的应用[J]. *中国食物与营养*, 2017(5): 9–13.
- Liu Meiling, Gao Dingling, Yan Xinlei, et al. Application of Mineral Fingerprint Technology in Traceability of Animal Food Origin[J]. *Food and Nutrition in China*, 2017(5): 9–13. (in Chinese with English abstract)

Origin traceability of Heilongjiang soybean using fingerprint of mineral elements

Lu Baoxin, Zhang Dongjie*

(College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: China is a major production country of soybeans. A number of geographical indication products (such as soybeans in the Qiqihar region and soybeans in the Bei'an area) have been formed in long-term climate environments and specific geographical locations. The establishment of source traceability technology for the soybean production with geographical indication provides a strong technical support to improve the reputation of production enterprises and market competitiveness. Identification of the information to be recorded is the most important requirement for developing an effective traceability system. The feasibility analysis with mineral composition fingerprint technique for geographical origin traceability of Heilongjiang soybean and the screening of effective indicators to determine origin place of Heilongjiang soybean were performed in this research. The contents of 52 mineral elements including Na, Mg, Al, and K in 50 soybean samples from Qiqihar and Bei'an were measured using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and then variance analysis (VA), principal component analysis (PCA) and discriminant analysis (DA) were performed with the data. The contents of 46 mineral elements of the soybeans significantly differed among regions, which suggested that these mineral components could be used for origin traceability of Heilongjiang soybean. Based on the scree plot and the contribution rate of variance, 8 principal components were extracted by the PCA to establish the origin discrimination model using the DA. The overall criterion rate of crossing examination of the model was 95.7%, which confirmed that the models could accurately discriminate the origin place of soybean. The contents of Al, V, Ag, Cd, Ba, Tb, Pt and Au showed effective judgment on soybean samples from Qiqihar and Bei'an. In order to further explain the relation between mineral element contents in soil and those in soybean, Pearson correlation analysis was carried out. The contents of As, Ru and Gd in soybean were positively related with those in soil, while the content of Tb in soybean was highly positively related with that in soil. The discriminant model formed by 4 mineral elements was proved to discriminate the sources of the whole samples correctly. The correct discrimination rates of the models for Qiqihar and Bei'an were 96.2% and 100% respectively. Therefore, the mineral element fingerprint technology is feasible to determine the origin place of soybean.

Keywords: agricultural products; minerals; soils; soybean; origin traceability; fingerprint