

基于矿物元素指纹分析 中国地理标志猪肉的产地溯源

齐婧, 李莹莹, 姜锐, 刘如岩, 张晨, 汪澄, 郭文萍, 王守伟
(中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068)

摘要: 本研究初步探讨了矿物元素指纹分析对我国地理标志猪肉产地溯源的可行性。采用电感耦合等离子体质谱对四川巴山的青峪黑猪肉, 山东莱芜黑猪肉和北京黑六猪肉三种不同地域来源的地理标志猪肉中 33 种矿物元素含量进行测定。通过元素含量筛选, 排除猪肉样品中含量低于或接近检出限的元素, 筛选出 13 个元素进行研究。结合主成分分析、多重比较分析和判别分析对数据进行统计分析。其中 Na、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb、Sr 共 8 种元素在地域之间差异显著 ($p < 0.05$)。通过对比偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA)、基于正交信号校正的偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA)、支持向量机、朴素贝叶斯、决策树和神经网络六种分类模型, 得出 OPLS-DA 和决策树分类模型较适合基于矿物元素指纹分析的特色猪肉产地溯源。矿物元素指纹分析在我国地理标志猪肉产地溯源领域具有长远的应用前景。

关键词: 矿物元素; 猪肉; 产地溯源; 统计分析

文章编号: 1673-9078(2020)03-267-274

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.035

Origin Traceability of Chinese Geographical Indication-featured Pork Based on Mineral Element Fingerprints

QI Jing, LI Ying-ying, JIANG Rui, LIU Ru-yan, ZHANG Chen, WANG Cheng, GUO Wen-ping, WANG Shou-wei
(China Meat Research Center, Beijing 100068, China)

Abstract: The feasibility of tracing the origin of geographical indication-featured pork in China by analysis of mineral element fingerprints was investigated. The contents of 33 mineral elements in Qingyu Black Pork from Bashan in Sichuan, Laiwu Black Pork from Shandong and Heiliu pork from Beijing were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Through element content screening and after the exclusion of the elements with contents below or close to the detection limit, 13 elements in the pork samples were screened out for further investigations. Statistical analysis of data was carried out through combining principal component analysis, multiple comparative analysis and discriminant analysis. Among them, the contents of the eight elements, Na, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Rb and Sr, showed significant regional differences ($p < 0.05$). Based on the comparison among Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA), Orthogonal Signal Correction Based Partial Least Squares Discriminant Analysis (OPLS-DA), Support Vector Machine, Naive Bayesian, Decision Tree and Neural Network, OPLS-DA and decision tree classification models are more suitable for origin traceability of characteristic pork based on mineral element fingerprints. Mineral element fingerprint-based analysis has a long-term application prospect in origin traceability of geographical indication-featured pork in China.

Key words: trace elements; pork; origin traceability; statistical analysis

引文格式:

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

QI Jing, LI Ying-ying, JIANG Rui, et al. Origin traceability of chinese geographical indication-featured pork based on mineral element fingerprints [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 267-274

近年来, 特色地理标志农产品受到消费者的青睐。

收稿日期: 2019-07-09

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2017YFC1601704)

作者简介: 齐婧 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 王守伟 (1961-), 男, 教授级高级工程师, 研究方向: 食品科学

我国高端猪肉的推广具有地域性。目前市场上推广了许多地理标志猪肉, 比如北京黑六、莱芜猪、巴彦猪肉等。地域特色猪肉的产地保护, 是保障其品质的重要方法, 可使企业与消费者建立信赖关系。产地溯源是产地保护的重要手段。现在报道的产地溯源技术主

要有稳定同位素溯源技术^[1], 矿物元素指纹分析技术^[2], 近红外光谱技术^[3], 核磁技术^[4], 有机成分指纹分析^[5], DNA 技术等^[6-8]。

矿物元素分析被认为是食品产地溯源最为可靠的技术手段之一^[9]。生物体内的矿物元素组成受气候、环境、生物代谢类型等因素的影响。在不同地理生态环境下, 生物体中矿物元素含量存在差异。矿物元素含量与多元统计分析结合, 是实现矿物元素评估验证生物样品来源的重要手段。常采用的统计分析手段有方差分析、多重比较分析、主成分分析、聚类分析、判别分析等^[10-13]。

目前国内该类技术大多应用在植物源性农产品中, 比如水果蔬菜、谷物、茶叶等^[14-17]。在动物源性食品中的应用主要有羊肉^[18,19], 牛肉^[20,21], 鸡肉^[22,23]等。目前矿物元素指纹技术应用到猪肉产地溯源的研究较少。猪的饲养方式存在差异性和复杂性, 目前, 有研究探索饲养方式与猪肉中矿物元素含量之间的相关性^[24,25]。这些研究可以为猪肉的产地溯源提供一定依据。韩国的 Kim Kyong Su 在猪肉产地溯源方面研究较多^[26-28]。2017年, Kim Kyong Su 通过猪肉中多种矿物元素含量将韩国猪肉与进口的美国、德国、澳大利亚、荷兰、比利时的猪肉进行了区分, 判别率达到 97%。2018年, Kim Kyong Su 将矿物元素和碳氮同位素比率联用对韩国和非韩国的猪肉进行判别, 判别率达到了 100%。目前我国对猪肉的产地溯源研究较少。地理标志猪肉为保证其地域属性, 一般不存在异地调种、异地育肥的问题。因此地域信息的干扰少, 矿物元素指纹分析可作为其产地溯源的可靠技术手段。

本文主要针对具有特色地域标志的高品质猪肉开展研究。通过对四川巴山的青峪黑猪肉, 山东莱芜黑猪肉和北京黑六猪肉中 33 种矿物质元素含量进行统计分析, 初步探索矿物元素含量在中国地域特色猪肉产地溯源中应用的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试猪肉材料为四川青峪黑猪后腿肉 (n=10) (巴中市巴山牧业股份有限公司), 山东莱芜黑猪后腿肉 (n=6) (得利斯集团莱芜畜牧科技有限公司) 和北京黑六黑猪后腿肉 (n=10) (北京黑六牧业科技有限公司)。

浓硝酸 (优级纯)、30% 双氧水 (优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 33 种元素多元混标 (10

μg/mL), SCP SCIENCE; 去离子水 (电阻率 18.2 MΩ·cm, 20 °C), 费尔德 Field-X 纯水机; In、Ge、Rh、Re 单元素标准溶液 (1000 mg/L), Inorganic Ventures。

1.2 仪器与设备

TOPEX+智能型微波消解仪, 上海屹尧仪器科技发展有限公司; ICAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 赛默飞世尔科技。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

取新鲜猪后腿肉瘦肉部分, 切成小块, 放入绞肉机绞拌均匀。称取 0.5000 g 左右样品, 置于微波消解管中, 加入 6 mL 硝酸和 2 mL 双氧水, 按照微波消解程序进行消解。消解后得到澄清溶液, 赶酸后用超纯水定容至 15 mL, 待测, 高含量元素经稀释后测量。饲养用水, 取 5 mL 加 2 mL 硝酸, 按照微波消解程序进行消解, 赶酸后用超纯水定容至 15 mL 待测, 高含量元素经稀释后测量。每个样品称量 2 个平行试样。微波消解升温条件如表 1 所示。

表 1 微波消解条件

Table 1 Temperature programming of Microwave Digestion

步骤	温度/°C	保温时间/min
1	100	1
2	120	1
3	150	1
4	180	3
5	200	70

1.3.2 样品分析

测定样品中 Na、K、Mg、Ca、B、Ti、Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Rb、Li、Be、V、Cr、Ni、Mo、Ag、Cd、Sr、Sn、Sb、Ba、La、Ce、Pb、U、Tl、Bi 共 33 种元素含量。

用外标法进行定量分析, 用 10 μg/L Rh、Re、In、Ge 内标元素保证仪器的稳定性。ICP-MS 仪器条件如表 2 所示。

表 2 ICP-MS 仪器条件

Table 2 Instrument Conditions of ICP-MS

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1550 W	雾化器	同心雾化器
采样锥/截取锥	镍锥	测量模式	碰撞池
采集模式	跳峰	氦气流量	4.35 mL/min
重复次数	2	采样时间	0.1 s

表3 33种元素检出限

Table 3 Detection Limit of 33 elements

元素	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	元素	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	元素	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Li	1.43	Ni	9.89	Sb	1.05
Be	1.56	Cu	15.49	Ba	13.11
B	31.20	Zn	59.76	Tl	0.02
Al	441.29	As	1.50	Pb	6.54
Ca	213.22	Se	3.70	Bi	0.49
Ti	54.10	Rb	2.56	Na	273.50
V	0.34	Sr	8.09	Mg	37.01
Cr	28.97	Mo	6.48	K	283.82
Mn	3.94	Ag	2.89	La	0.18
Fe	607.96	Cd	0.20	Ce	0.51
Co	0.76	Sn	6.52	U	0.31

表4 不同产地猪肉中无机元素含量

Table 4 Elements concentration of pork from different origins

元素	指标	莱芜黑猪(n=6)	北京黑六(n=10)	青峪黑猪(n=10)
Na	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	391626.99 \pm 62681.30	325465.40 \pm 53746.20	495475.29 \pm 65374.78
	变异系数/%	16.01	16.51	13.19
K	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3326150.30 \pm 349337.55	3386812.47 \pm 273699.51	3133343.52 \pm 333941.65
	变异系数/%	10.50	8.08	10.66
Mg	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	218837.79 \pm 16813.66	223807.28 \pm 18522.51	204446.30 \pm 24147.72
	变异系数/%	7.68	8.28	11.81
Ca	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10894.84 \pm 1687.48	10826.97 \pm 475.21	11045.13 \pm 1850.81
	变异系数/%	15.49	4.39	16.76
Ti	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	127.54 \pm 23.28	113.21 \pm 10.39	123.60 \pm 37.72
	变异系数/%	18.25	9.18	30.52
Mn	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	118.91 \pm 33.70	89.79 \pm 20.35	111.95 \pm 28.58
	变异系数/%	28.34	22.66	25.53
Fe	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	17882.02 \pm 4103.41	10812.88 \pm 1777.03	19901.74 \pm 4626.49
	变异系数/%	22.95	16.43	23.25
Co	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3.55 \pm 1.29	1.30 \pm 0.56	2.31 \pm 0.64
	变异系数/%	36.34	43.08	27.71
Cu	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	990.32 \pm 148.26	800.42 \pm 158.08	1126.69 \pm 237.63
	变异系数/%	14.97	19.75	21.09
Zn	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	31481.00 \pm 3690.25	20660.03 \pm 4473.38	36067.27 \pm 3026.43
	变异系数/%	11.72	21.65	8.39
Se	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	117.44 \pm 10.33	96.55 \pm 12.45	275.82 \pm 33.14
	变异系数/%	8.80	12.89	12.02
Rb	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	6720.27 \pm 558.7	8847.45 \pm 484.53	8395.53 \pm 1248.01
	变异系数/%	8.31	5.48	14.87
Sr	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5256.76 \pm 444.46	6932.38 \pm 385.01	6569.57 \pm 981.44
	变异系数/%	8.46	5.55	14.94

注：表格中的数值用平均值 \pm 标准偏差表示。

1.4 数据处理

检出限的测定：在与分析实际样品完全相同的条件下，连续测量试剂空白 11 次，计算试剂空白观测值的标准偏差 S_b ，3 倍 S_b 除以标准曲线斜率 b ，即为方法检出浓度。按照称样量 0.5 g，定容体积 15 mL 计算得出方法检出限。应用安捷伦 Mass Profiler Professional 软件对数据进行方差分析和主成分分析以及支持向量机、决策树、朴素贝叶斯、神经网络的分类分析；用 Excel 对数据进行多重比较分析^[29]；用上海易算生物科技有限公司的悟空：快速查看与分析数据云平台对数据进行 PLS-DA 和 OPLS-DA 判别分析 (<https://www.omicsolution.org/wkomics/main>)。

2 结果与讨论

2.1 猪肉中元素含量分析

2.1.1 猪肉中各元素含量

ICP-MS 具有灵敏度高，可同时分析多种元素，分析耗时短等优点。ICP-MS 法目前成为多元素测定领域最先进，最准确的分析方法。肉类样品中无机元素含量最多的是钾，其次是钠，多价金属镁、钙、锌、铁的含量也较多，其他的金属含量较少。含量少的元素，有的低于或接近检出限，不适用于元素含量的测定和分析。因此本文分析了该测定方法各元素的检出限，以排除猪肉样品中含量低于或接近检出限的元素。各元素检出限见表 3。根据各元素检出限，筛选出 Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb、Sr、K、Na、Mg 共 13 个元素进行统计分析。以上 13 种元素含量见表 4。数据显示，猪肉样品中，K 含量最高，一般在 3000~3500 mg/kg，其次是 Na，含量在 300~500 mg/kg 之间，然后是镁，含量在 200~250 mg/kg 之间，Ca、Fe、Zn 含量为几十毫克每千克，Rb 和 Sr 含量为几毫克每千克，其他元素含量较低。每种元素含量的变异系数均不大，说明猪肉样品个体间矿物元素含量受干扰因素影响较小，样本的代表性相对合理。

2.1.2 猪肉样品中矿物元素的地域差异性分析

对 13 种元素含量数据进行方差分析，结果显示，样品中 Na、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb、Sr 共 8 种元素在地域之间差异显著 ($p < 0.05$)。LSD 法多重比较分析结果见表 5，其中 $LSD_{0.05}$ 表示显著水平为 0.05 时的最小显著差。计算两组平均数的差值 ($\bar{y}_a - \bar{y}_b$)，如其绝对值大于 $LSD_{0.05}$ 即表示在 0.05 水平上差异显著；反之，则在 0.05 水平上差异不显著。如果差异显著，两组平均数差值为正，则 a 组显著高于 b 组，反之，则

a 组显著低于 b 组。 $LSD_{0.05}$ 代表差异显著差值， $LSD_{0.01}$ 代表差异极显著差值。结果显示 (见表 5)，四川青峪猪肉中 Se 和 Na 含量显著高于其他两地猪肉。这主要是受地理条件的影响。从各养殖基地采集的饲养用水中元素含量结果显示 (结果见表 6)，四川青峪猪肉饲养用水中 Na 含量明显高于其他两地。从我国农业科学研究院发布的中国土壤硒元素含量分布图中可以看出，四川达州位于四川东部大巴山腹心地带，地处川渝鄂陕四省市结合部，土壤富硒。莱芜黑猪肉中 Co 含量显著高于其他两地猪肉，与饲养用水中 Co 元素含量结果显示一致。莱芜黑猪肉中 Rb 和 Sr 含量显著低于其他两地猪肉，北京黑六猪肉中 Zn 和 Fe 含量显著低于其他两地猪肉，这些结果可能与其他环境因素息息相关。

表 5 LSD 法多重比较分析结果表

Table 5 LSD method multiple comparison analysis results

项目	$LSD_{0.05}$	$LSD_{0.01}$	LW-HL	LW-QY	HL-QY
Na	75.75	102.80	66.16	-103.85	-170.01
Fe	4.56	6.19	7.07	-2.02	-9.09
Co	0.001	0.0014	0.0022	0.0012	-0.001
Cu	0.24	0.33	0.19	-0.14	-0.33
Zn	4.75	6.45	10.82	-4.59	-15.41
Se	0.03	0.04	0.02	-0.16	-0.18
Rb	1.10	1.49	-2.13	-1.68	0.45
Sr	0.87	1.18	-1.68	-1.31	0.36

注：表格中 LW 代表莱芜黑猪，HL 代表北京黑六黑猪，QY 代表四川青峪黑猪。

表 6 不同产地猪肉饲养用水中无机元素含量

Table 6 Elements concentration in feeding water of pork from different origins

元素	莱芜黑猪饲养用水($\mu\text{g/L}$)	北京黑六饲养用水($\mu\text{g/L}$)	青峪黑猪饲养用水($\mu\text{g/L}$)
Na	28412.25±376.53	5895.53±696.11	214606.58±6.47
Fe	/	/	/
Co	0.19±0.0021	/	/
Cu	/	/	/
Zn	/	/	/
Se	/	/	/
Rb	0.21±0.0064	/	0.33±0.02
Sr	585.92±16.15	119.78±1.24	240.08±3.06

注：表格中的数值用平均值±标准偏差表示，“/”未检出。

2.2 猪肉中元素含量的主成分分析

主成分分析通过降维的作用，利用少数的几个综合指标反映众多指标的信息，从而把样品中多元素信

息更直观的表现出来。通过主成分分析的结果也可以判断筛选的特征元素的差异情况。对在 2.1 中筛选出的,猪肉中具有地域间显著差异的 8 种元素进行主成分分析。结果表明(见图 1),前三个主成分的方差贡献率分别为 53.33%、26.11%、9.00%,累计方差贡献率达到 88.44%,能够达到充分反映原始数据信息的目的。从前三个主成分的 3D 得分图可以看出,利用第一主成分、第二主成分、第三主成分可以区分不同地区的猪肉样品。从主成分的特征向量(表 7)可以看出,其中第一主成分主要综合了样品中 Na、Fe、Co、Cu、Zn 和 Se 六种元素含量的信息。第二主成分主要综合了样品中 Rb 和 Sr 含量的信息。第三主成分主要综合 Na、Co、Cu 和 Se 元素含量的信息。

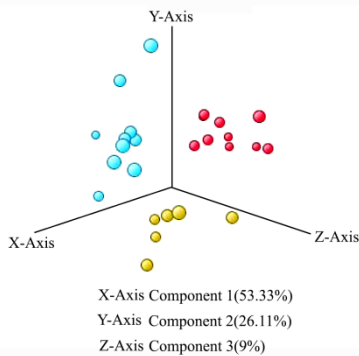


图 1 第一、第二和第三主成分标准化 3D 得分散点图

Fig.1 3D Score Scatter plot of first three principal components

PC1, PC2 and PC3

表 7 第一、第二和第三主成分的载荷

Table 7 Loading of first three principal components PC1, PC2,

PC3			
项目	PC1	PC2	PC3
Na	0.774	0.264	-0.356
Fe	0.932	-0.0504	0.192
Co	0.541	-0.448	0.449
Cu	0.812	0.269	0.393
Zn	0.968	0.0789	-0.0467
Se	0.725	0.389	-0.435
Rb	-0.261	0.938	0.197
Sr	-0.265	0.935	0.200

2.3 产地的不同分类模型分析

2.3.1 偏最小二乘法判别分析和基于正交信号校正的偏最小二乘判别分析

偏最小二乘法判别分析是一种用于判别分析的多变量统计分析方法。PLS-DA 和 OPLS-DA 对于小样本量和较少自变量的数据的分析具有一定的优势。图 2 中橘色区域 LW 代表莱芜黑猪,蓝色区域 HL 代表

北京黑六,灰色区域 QY 代表青峪黑猪。从图 2 中可以看出,橘色区域和灰色区域有重叠部分,且较为分散。采用留一法进行交叉验证,从交叉检验结果(见表 8)可以看出,虽然北京黑六和四川青峪黑猪的预测完全正确,但莱芜黑猪被错误预测到其他组中。与 PLS-DA 相比较,OPLS-DA 加了正交校正之后数据检出假阳性会降低,所以会更准确。图 3 中绿色区域 QY 代表青峪黑猪,红色区域 LW 代表莱芜黑猪,蓝色区域 HL 代表北京黑六。从 OPLS-DA 得分图中能明显看出三地猪肉样品被完全区分开。其中 R^2X 和 R^2Y 表示模型与实验观测值的相关性,即表示拟合程度的好坏, R^2 越接近 1 模型对样本的拟合能力越强,相关性越大。 Q^2Y 则为通过交叉验证计算得出,用以评价模型的预测能力,数值越接近 1 说明模型预测能力越好,通常情况下, R^2 、 Q^2Y 高于 0.5 较好,且两者差值越小代表预测结果与实际结果越接近。RMSEE 表示模型的计算值与样本真实值的偏离度。RMSEE 越小越好^[31]。评价模型优劣的统计量分比为 $R^2X=0.854$, $R^2Y=0.809$, $Q^2Y=0.771$, $RMSEE=0.208$ 。OPLS-DA 判别方法可以得到 100%的交叉验证准确率。综合看来模型并未过拟合,且有较好的预测能力。

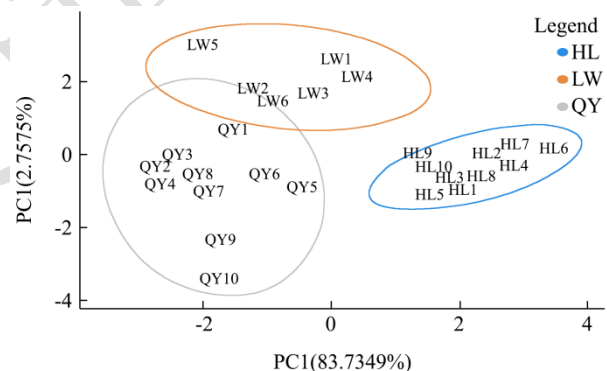


图 2 第一、第二主成分 PLS-DA 得分图

Fig.2 Score Scatter plot of first two principal components PC1 and PC2

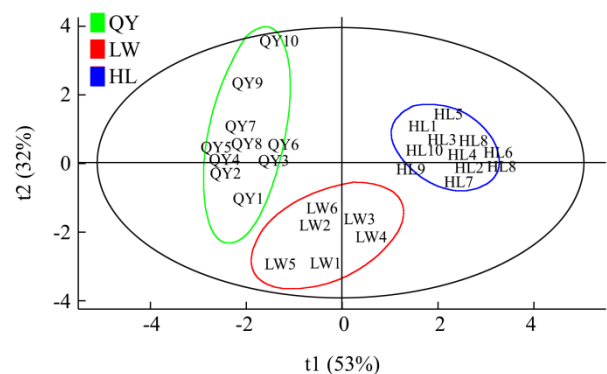


图 3 第一、第二主成分 OPLS-DA 得分图

Fig.3 Score Scatter plot of first two principal components PC1 and PC2

表8 PLS-DA 对不同产地猪肉判别结果表

Table 8 PLS-DA discriminant result table for pork from different producing areas

项目	(True)北京黑六	(True)莱芜黑猪	(True)青峪黑猪	Overall Accuracy/%
(Predicted)北京黑六	10	1	0	
(Predicted)莱芜黑猪	0	0	0	
(Predicted)青峪黑猪	0	5	10	
(Accuracy)正确率/%	100	0	100	76.92

表9 不同分类模型的交叉验证结果

Table 9 Accuracy of the prediction algorithm by cross-validation

项目	(True)北京黑六	(True)莱芜黑猪	(True)青峪黑猪	Overall Accuracy/%
支持向量机	(Predicted)北京黑六	10	0	0
	(Predicted)莱芜黑猪	0	6	0
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	10
	(Accuracy)正确率/%	100	100	100
决策树	(Predicted)北京黑六	8	1	0
	(Predicted)莱芜黑猪	2	5	0
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	10
	(Accuracy)正确率/%	80	83.33	100
朴素贝叶斯	(Predicted)北京黑六	10	0	1
	(Predicted)莱芜黑猪	0	6	1
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	8
	(Accuracy)正确率/%	100	100	80
神经网络	(Predicted)北京黑六	7	3	8
	(Predicted)莱芜黑猪	0	0	0
	(Predicted)青峪黑猪	3	3	2
	(Accuracy)正确率/%	70	0	20

表10 不同分类模型的外部测试集验证结果

Table 10 Accuracy of the prediction algorithm by External validation set

项目	(True)北京黑六	(True)莱芜黑猪	(True)青峪黑猪	
支持向量机	(Predicted)北京黑六	0	0	0
	(Predicted)莱芜黑猪	5	5	5
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	0
	(Accuracy)正确率/%	0	100	0
决策树	(Predicted)北京黑六	5	0	0
	(Predicted)莱芜黑猪	0	5	0
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	5
	(Accuracy)正确率/%	100	100	100
朴素贝叶斯	(Predicted)北京黑六	5	0	1
	(Predicted)莱芜黑猪	0	5	4
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	0
	(Accuracy)正确率/%	100	100	0
神经网络	(Predicted)北京黑六	5	5	5
	(Predicted)莱芜黑猪	0	0	0
	(Predicted)青峪黑猪	0	0	0
	(Accuracy)正确率/%	100	0	0

2.3.2 其他分类模型

我们还应用支持向量机 (Support Vector Machine)、决策树(Decision Tree)、朴素贝叶斯 (Naive Bayes) 和神经网络 (Neural Network) 四种分类方法, 建立预测模型, 考察其预测的准确率。采用留一法进行交叉验证, 测试算法准确性。其中支持向量机的交叉验证结果的准确率为 100%, 决策树的交叉验证准确率为 88.46%, 朴素贝叶斯的交叉验证准确率为 92.31%, 神经网络的交叉验证准确率最低。此外, 林昕等^[30]在研究化学计量学工具在基于矿物元素指纹分析的茶叶产地溯源中应用的结果也显示, 神经网络的验证准确率一般相较于决策树要低。通过外部验证数据验证模型的准确性。验证结果显示 (见表 10), 决策树分类模型能够将三个类别的样品全部准确归类。四种分类模型中, 决策树分类模型结果最优, 这也与林昕等^[30]的研究结果一致。

3 结论

3.1 通过对三种不同地域来源的地理标志猪肉中矿物元素含量的测定, 结合统计学分析, 筛选出有效地域判别元素指标, 初步确定了矿物元素指纹分析对我国猪肉产地溯源的可行性。根据肉类样品中某些矿物元素含量极低的特点, 通过检出限的测定, 筛选了一些含量极低的不适合做统计分析的元素指标。通过方差分析, 筛选出 Na、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb、Sr 共 8 种元素在三地猪肉之间差异显著。通过多重比较分析, 将各元素间差异与地理环境因素相互对应。为了进一步了解和验证利用矿物元素含量对特色地域猪肉进行产地溯源的可行性, 用 8 个具有地域显著差异的元素构建分类模型。判别分析是一种根据观察或测量到的若干变量值, 来判断研究对象如何分类的常用统计分析方法。我们选择了 PLS-DA, OPLS-DA, 支持向量机、决策树、朴素贝叶斯和神经网络六种分类方法。对比发现, OPLS-DA 和支持向量机交叉验证准确率达到 100%, 较适合应用于利用矿物元素指纹分析的特色猪肉产地溯源。通过结合矿物元素含量分析和化学计量学分析手段, 可实现三个不同地域来源的地理标志猪肉的产地溯源。

3.2 本研究通过对小样本和地理区分明显猪肉样本进行初步探索研究, 得到矿物元素指纹分析可较好的进行地域判别的效果。矿物元素指纹分析是一种有效的溯源技术, 能够反映环境地理因素差异, 该技术对我国猪肉进行产地溯源研究可靠性高, 在我国猪肉的产地溯源和特色地理标志性猪肉保护中具有广泛应用前景。

参考文献

- [1] Camin F, Boner M, Bontempo L, et al. Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases [J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 61: 176-187
- [2] 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,2017,23(5):9-13
LIU Mei-ling, GAO Ding-ling, YAN Xin-lei, et al. Application of mineral fingerprint in geographical origin tracing of animal-derived foods [J]. Food and Nutrition in China, 2017, 23(5): 9-13
- [3] 孙潇,史岩.近红外光谱技术对加工后鸡肉产地溯源的研究[J].现代食品科技,2015,6:315-321
SUN Xiao, SHI Yan. Determining the geographic origin of cooked chicken based on near-infrared spectroscopy [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 6: 315-321
- [4] Shintu L, Caldarelli S, Franke B M. Pre-selection of potential molecular markers for the geographic origin of dried beef by HR-MAS NMR spectroscopy [J]. Meat Science, 2007, 76(4): 700-707
- [5] 窦培,袁亚宏,郭静,等.基于多酚成分的猕猴桃产地溯源技术研究[J].现代食品科技,2015,12:387-393
DOU Pei, YUAN Ya-hong, GUO Jing, et al. Classification of kiwi fruits according to their geographical origin based on polyphenolic compound profile [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 12: 387-393
- [6] 宋君,雷绍荣,郭灵安,等.DNA 指纹技术在食品掺假、产地溯源检验中的应用[J].安徽农业科学,2012,40(6):3226-3228,3233
SONG Jun, LEI Shao-rong, GUO Ling-an, et al. Application of DNA fingerprint technique in identification of adulterate food and food traceability [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2012, 40(6): 3226-3228, 3233
- [7] Luyckx D M A M, Van Ruth S M. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products [J]. Food Chemistry, 2008, 107(2): 897-911
- [8] Monahan F J, Schmidt O, Moloney A P. Meat provenance: Authentication of geographical origin and dietary background of meat [J]. Meat Science, 2018, 144: 2-14
- [9] 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,2012,31(24):5073-5081
WEI Yi-min, GUO Bo-li, WEI Shuai, et al. The principle of food geographical origin traceability and authenticity technique [J]. Scientia Agricultural Sinica, 2012, 31(24):

- 5073-5081
- [10] 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 Zhen, LI Hong, YANG Yong, et al. The geographical origin traceability and variety cluster analysis of *Zanthoxylum* based on mineral element profile [J]. Food Science, 2019, 40(16): 213-219
- [11] 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
LU Bao-xin, MA Nan, WANG Xia, et al. Tracing the geographical origin of soybeans based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of mineral elements [J]. Food Science, 2018, 39(8): 288-294
- [12] 陈璐,谷晓红,张丙春,等.食品产地溯源技术研究进展[J].安徽农业科学,2015,43(36):109-111,198
CHEN Lu, GU Xiao-hong, ZHANG Bing-chun, et al. Research progress in methods for geographical origin traceability of food [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2015, 43(36): 109-111, 198
- [13] 张玥,王朝辉,张亚婷,等.基于主成分分析和判别分析的大米产地溯源[J].中国粮油学报,2016,31(4):1-5
ZHANG Yue, WANG Zhao-hui, ZHANG Ya-ting, et al. The provenance traceability of rice based on the principal component analysis and discriminant analysis [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(4): 1-5
- [14] 李向辉,李旭照,白玉胜,等.基于矿物元素指纹的山药产地溯源研究[J].河南科学,2018,36(5):712-716
LI Xiang-hui, LI Xu-zhao, BAI Yu-sheng, et al. Geographical origin discriminant of yam based on mineral element fingerprints [J]. Henan Science, 2018, 36(5): 712-716
- [15] 张高强,袁建,鞠兴荣,等.不同产地稻米中元素含量特征及其产地判别研究[J].食品工业科技,2017,38(14):61-70
ZHANG Gao-qiang, YUAN Jian, JU Xing-rong, et al. Study on the characteristics of elements content and the discrimination of the origin of rice in different producing areas [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(14): 61-70
- [16] 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 Ping-hui, QIAN Li-li, YANG Yi-jie, 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
- [17] 林昕,王丽,兰珊珊,等.云南普洱茶产地微量元素的指纹溯源[J].现代食品科技,2018,34(8):237-245
LIN Xin, WANG Li, LAN Shan-shan, et al. The application of multi-element analysis to determine the geographical origin of Pu-erh tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(8): 237-245
- [18] 孙淑敏.羊肉产地指纹图谱溯源技术研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2012
SUN Shu-min. Study on geographical origin traceability techniques of lamb meat based on fingerprint analysis [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2012
- [19] Sun S, Guo B, Wei Y, et al. Multi-element analysis for determining the geographical origin of mutton from different regions of China [J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 1151-1156
- [20] 郭波莉.牛肉产地同位素与矿物元素指纹溯源技术研究[D].北京:中国农业科学院,2007
GUO Bo-li. Technological study of isotope and mineral element fingerprint for cattle geographical origin traceability [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2007
- [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] Zhao Y, Zhang B, Guo B, et al. Combination of multi-element and stable isotope analysis improved the traceability of chicken from four provinces of China [J]. Cyta-journal of Food, 2016, 14(2): 163-168
- [23] 白婷,蔡浩洋,邓银华.基于微量元素指纹图谱对黑水凤尾鸡进行产地溯源的研究[J].中国测试,2018,44(9):57-62
BAI Ting, CAI Hao-yang, DENG Yin-hua, et al. Study on origin of HeiShui phoenix chicken based on trace element fingerprint [J]. China Measurement & Test, 2018, 44(9): 57-62
- [24] Zhao Y, Wang D, Yang S. Effect of organic and conventional rearing system on the mineral content of pork [J]. Meat Science, 2016, 118: 103-107
- [25] Dannenberger D, Nuernberg G, Nuernberg K, et al. The effects of gender, age and region on macro- and micronutrient contents and fatty acid profiles in the muscles of roe deer and wild boar in Mecklenburg-Western Pomerania (Germany) [J]. Meat Science, 2013, 94(1): 39-46