

基于多元素含量的统计学方法鉴别 我国不同产地核桃

任传义¹, 程军勇², 陈振超¹, 倪张林¹, 汤富彬^{1*}

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 国家林业局经济林产品质量检验检测中心(杭州), 浙江 杭州 311400;
2. 湖北省林业科学研究院, 湖北 武汉 430079)

摘要: [目的] 对我国不同产地核桃进行鉴别, 为核桃的原产地保护提供一定的基础数据和理论依据。 [方法] 应用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定全国8个核桃主产省128份核桃样品中35种元素含量, 结合单因素方差分析、主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA), 建立判别模型, 对核桃产地进行鉴别。 [结果] 表明: 核桃中主要微量营养元素为Fe、Zn、Cu和Ni等, 重金属(Pb、Cd和As)及稀土元素含量较低; 单因素方差分析结果表明, 不同地区核桃样品中元素组成差异显著($P < 0.05$); 主成分分析表明, 不同地区核桃样品中的特征元素为稀土元素以及Co、Fe、Rb、Zn、Tl、Cu、Cd、Ba、Sm、Sc、Mo和Ti等元素; 应用线性判别分析建立了不同产地核桃判别模型, 8个省份核桃整体判别正确率为99.2%, 同时, 应用线性判别分析建立了核桃地理标志产品与非地理标志产品判别模型, 6种核桃地理标志与非地理标志产品整体判别正确率为95.7%。 [结论] 通过测定核桃中多种元素含量, 结合主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)等方法, 可对不同产地核桃进行鉴别。

关键词: 核桃; 多元素; 主成分分析; 判别分析; 产地鉴别

中图分类号: S664.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-1498(2017)05-0779-09

Identification of Walnut from Different Regions of China by Statistical Methods Based on the Determination of Multi-element Contents

REN Chuan-yi¹, CHENG Jun-yong², CHEN Zhen-chao¹, NI Zhang-lin¹, TANG Fu-bin¹

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Quality Testing Center for Non-Wood Forest Products of State Forestry Administration (Hangzhou), Hangzhou 311400, Zhejiang, China; 2. Hubei Academy of Forestry, Wuhan 430079, Hubei, China)

Abstract: [Objective] To identify the walnut from major producing provinces in China and provide some basic data and theoretical basis for the protection of geographical indication. [Method] The contents of 35 elements in 128 walnut samples from eight major producing provinces of China were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the discriminant model was established by one-way analysis of variance, principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) to identify walnut from different areas. [Result] It was found that the contents of Fe, Zn, Cu and Ni were the most abundant nutrient elements in walnut, and the contents of heavy metal (Pb, Cd and As) and rare earth elements were in relatively low level. One-way analysis of variance indicated that there were significant differences in the elemental composition of walnut samples from different regions ($P < 0.05$). The PCA showed that Fe, Ti, Rb, B, Ba, Cu, Zn, Ba, Mo, Al, Pb and rare earth elements were inferred to be the characteristic elements of walnut samples from different regions, and these elements could ex-

收稿日期: 2017-01-03

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(CAFYBB2017SZ002)

作者简介: 任传义(1991—), 男, 山东济宁人, 在读硕士研究生, 研究方向为林产品质量安全检测。

* 通讯作者: 汤富彬, 男, 研究员, 研究方向为林产品质量安全检测。 E-mail: tfb22@163.com

plain 64.33% of the total variance. LDA was applied to construct the classification model of walnuts according to their geographical origins, and the accuracy was as high as 99.2%. LDA was also applied to construct the model of identifying the walnut with geographical indication from that without geographical indication, the accuracy was 95.7%. [**Conclusion**] Through the determination of multi-element contents in walnut combined with principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA), the walnut from different regions can be identified successfully.

Keywords: walnut; multi-element; principal component analysis; linear discriminant analysis; geographical origin discriminant

随着世界经济和国际贸易的发展,农产品产地和品牌效应在贸易竞争中占有重要地位^[1]。基于独特的气候和土质等原因,国内许多核桃(*Juglans regia* L.)主产区已获得地理标志产品保护,核桃品质与价格相对于其它地方品种有其独特优势,地理标志产品的特定质量、声誉或其它特征也主要归因于其地理来源,如山西左权核桃、云南泡核桃(*J. sigillata* Dode)^[2-3]。近年来,我国核桃良种选育工作也硕果累累,随着种质资源交流的频繁进行和核桃良种的相互引种^[4],实现了我国不同地区核桃良种化栽培生产,也导致各主产区核桃外观差异越来越小;但是,我国新兴的核桃产区品牌化能力较弱,现有的核桃销售主要还是农户自产自销或转卖给批发商,产品质量缺乏稳定的保障^[5-6]。

不同地域土壤中元素的组成和含量受地质、水和土壤环境因素的影响存在一定差异^[7],因此,不同地域生长的农产品有其各自的元素指纹特征^[8]。元素指纹分析技术具有分析速度快、分析成本低、判别率高等特点,元素指纹分析与多种统计学方法的结合运用是目前农产品产地鉴别的最有效的方法之一^[9-11]。Kafaoglu等^[12]测定了不同种类坚果和种子中17种元素,应用多种统计学方法对不同种类坚果和种子进行分类和判别,结果表明,判别分析方法对样品分组预测正确率较高。Linde等^[13]测定了来自南非67份白酒及葡萄酒样品中的26种元素,通过分析得出8种元素为产地鉴别的有效元素,通过主成分分析及线性判别分析能完全区分4个地区的白酒及葡萄酒样品。

有关我国不同产地核桃样品鉴别的研究尚无报道,因此,开展核桃产地鉴别研究对进一步加强核桃良种选育和保护,促进核桃产业品牌化具有重要意义。本文以我国核桃主产区128份核桃样品为研究材料,通过测定核桃中多种元素含量,结合主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)等方法,建立判别模

型,对核桃产地进行鉴别,为核桃地理标志产品的原产地保护提供一定的理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

不同省份的128个核桃样品采集于2015年9—10月,包括河北、山东、河南、甘肃、陕西、新疆、四川和云南8个省份。样品采样点依据各省核桃主产区分布设置,详细采样信息见表1。将采集的核桃放置在阴凉处风干,待青皮自然脱落,手工破壳后,取核桃仁放置烘箱60℃条件下使其干燥均匀,粉碎备用。

1.2 仪器与标准物质

Milli-Q型纯水仪(Millipore公司, Bedford, 美国),实验用水为Milli-Q型纯水仪产生的超纯水; Mars 6型微波消解仪(CEM公司, Matthews, 美国); NexIon 300D电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(PerkinElmer公司, Shelton, 美国)。

硝酸(Trace metal grade, Fisher公司, 加拿大); 过氧化氢(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司, 上海); $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Ti、Tl、V、Zn共19种元素标准储备液(o2si公司, 美国); $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀土元素标准储备液(Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、Yb)(PerkinElmer公司, 美国); $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Li、Be、Mg、Fe、In、Ce、Pb、U)质谱调谐液(PerkinElmer公司, 美国); 豆角成分分析标准物质(GBW10021, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 北京)。

1.3 测定方法

1.3.1 样品前处理 准确称取核桃样品0.25 g(精确到0.000 1 g)于聚四氟乙烯消解罐中,加入6 mL HNO_3 及3 mL H_2O_2 ,旋紧盖子,放入微波消解仪中。采用程序升温法进行消解,具体操作参数为:10 min

表1 核桃样品的产地来源信息

Table 1 Detail region information of walnut samples

样品来源 Sample sources	地区 Region	种植类型 Planting type	地理标志产品认证 GI/NGI	样本量 Sample size
河北 Hebei	石家庄 Shijiazhuang	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	6
	邯郸市 Handan	种植基地 Planting base	否 NGI	5
	唐山市 Tangshan	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	5
山东 Shandong	济南市 Jinan	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	4
	泰安市 Taian	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	6
	临沂市 Linyi	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	8
河南 He'nan	卢氏县 Lushi	种植基地 Planting base	卢氏核桃 GI	9
	济源市 Jiyuan	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	9
甘肃 Gansu	陇南市 Longnan	种植基地 Planting base	成县核桃 GI	12
	天水市 Tianshui	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	6
陕西 Shanxi	西安 Xi'an	种植基地 Planting base	否 NGI	4
	商洛 Shangluo	种植基地 Planting base	否 NGI	8
	铜川 Tongchuan	种植基地 Planting base	否 NGI	5
新疆 Xinjiang	阿克苏 Akesu	种植基地 Planting base	阿克苏核桃 GI	15
四川 Sichuan	甘孜 Ganzi	种植基地 Planting base	否 NGI	6
	广安市 Guangan	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	4
	南充市 Nanchong	农户果园 Farmer orchard	否 NGI	5
云南 Yunnan	楚雄 Chuxiong	种植基地 Planting base	大姚核桃 GI	6
	保山市 Baoshan	种植基地 Planting base	昌宁核桃 GI	5

注:GI代表地理标志产品,NGI代表非地理标志产品。

Note: GIs an abbreviation for Geographical indication, NGIs an abbreviation for Non-geographical indication.

内升至130℃,并在此条件下保持10 min;5 min内从130℃升至200℃并保持40 min。冷却后取出,缓慢打开消解罐盖排气,将消解罐放入赶酸仪,设定180℃赶酸至近干。消解罐取出冷却,将消化液转移至15 mL聚四氟乙烯试管中,用超纯水少量多次洗涤消解罐,洗液合并定容至10 mL,混匀备用。以同样方法制备试剂空白和豆角标准物质(GBW10021)。

1.3.2 测定方法 测定样品前通过质谱调谐液调整仪器达到测定要求,使氧化物形成 $CeO/Ce < 1\%$,双电荷化合物形成 $Ce^{++}/Ce^{+} < 3\%$,仪器设定详细参数见表2。测定Eu时,元素受BaO干扰较严重^[14],采用校正方程进行校准:

$$^{151}Eu = [151] - [(Ba(135)O)/Ba(135)] \times [135]$$

式中: $[(Ba(135)O)/Ba(135)]$ 为氧化物比; $[151]$ 、 $[135]$ 分别为质量数151和135处的质谱的信号强度。采用外部校准法进行定量分析,用2%硝酸溶液配制混合标准溶液,其中Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Ti、Tl、V、Zn元素浓度梯度为0.20、0.50、1.00、5.00、20.0、100.0 $\mu g \cdot L^{-1}$,Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、Yb元素浓度梯度为0.020、0.050、0.100、0.500、2.00、10.00 $\mu g \cdot L^{-1}$ 。针对超过线性

范围的Cu、Fe等元素,用1%硝酸(v/v)稀释20倍,进行上机测试。

试验采用标准物质豆角(GBW10021)对方法准确度进行验证,待测元素测定值在推荐值范围内,能满足实验要求。

表2 ICP-MS仪器运行参数

Table 2 Operation parameters of ICP-MS

参数 Parameters	数值 Setting parameters
射频功率 RF power	1 400 W
载气流量 Nebulizer (carrier gas) flow rate	0.95 L · min ⁻¹
冷却气流量 Coolant gas flow	15 L · min ⁻¹
扫描次数 Sweeps	20
重复次数 Number of replicates	3
扫描方式 Scanning mode	Peak hopping
同位素选择 Isotopes of selected	²⁷ Al、 ⁷⁵ As、 ¹⁰ B、 ¹³⁵ Ba、 ¹¹¹ Cd、 ⁵⁹ Co、 ⁵³ Cr、 ⁶³ Cu、 ⁵⁷ Fe、 ⁹⁸ Mo、 ⁶⁰ Ni、 ²⁰⁸ Pb、 ⁸⁵ Rb、 ⁸² Se、 ⁸⁸ Sr、 ⁴⁷ Ti、 ²⁰⁵ Tl、 ⁵¹ V、 ⁶⁶ Zn、 ¹³⁹ La、 ¹⁴⁰ Ce、 ¹⁴² Nd、 ¹⁴⁴ Pr、 ¹⁵² Sm、 ¹⁵³ Eu、 ¹⁵⁸ Gd、 ¹⁵⁹ Tb、 ¹⁶⁴ Dy、 ¹⁶⁵ Ho、 ¹⁶⁶ Er、 ¹⁶⁹ Tm、 ¹⁷⁴ Yb、 ¹⁷⁵ Lu、 ⁴⁵ Sc and ⁸⁹ Y
校正方程 Calibration equation	$^{151}Eu = [151] - [(Ba(135)O)/Ba(135)] \times [135]$

1.4 数据分析

试验数据采用SPSS18.0软件进行单因素方差

分析、主成分分析和线性判别分析。

2 结果与分析

2.1 不同地区核桃样品多种元素含量分析

采用 ICP-MS 对 8 个省 128 份核桃样品进行测定,得到 35 种元素的含量(表 3)。为了解不同地域核桃样品中元素组成的差异,筛选与地域相关的元素指标,对不同省份核桃中 35 种元素含量进行单因素方差分析。结果(表 3)表明:Al、Fe、Ti、Co、Ni、Cu、Sr、Mo、Ba、B、As、V、Tl、Pb、La、Y、Sc、Nd、Sm、Eu 等元素含量在不同产地核桃间差异显著($P < 0.05$)。

表 3 不同地区核桃中 35 种元素含量

Table 3 35 elements concentration in walnuts of different areas

元素 Element	单位 Unit	河北 Hebei	山东 Shandong	河南 He'nan	甘肃 Gansu	陕西 Shanxi	新疆 Xinjiang	四川 Sichuan	云南 Yunnan	平均值 Average
Al		2.2 ± 0.9 ^b	3.8 ± 1.6 ^b	2.6 ± 1.8 ^b	23.9 ± 36.7 ^a	14.1 ± 3.4 ^a	14.8 ± 4.8 ^a	2.7 ± 2.4 ^b	3.1 ± 1.0 ^b	8.7 ± 15.8
Fe		123.3 ± 23.2 ^d	171.0 ± 10.6 ^c	195.4 ± 25.1 ^b	214.3 ± 39.7 ^a	21.0 ± 9.3 ^f	30.8 ± 10.0 ^f	49.6 ± 23.8 ^e	61.8 ± 9.5 ^e	114.7 ± 77.4
Ti		23.2 ± 4.3 ^d	28.1 ± 3.6 ^c	29.6 ± 4.8 ^{bc}	35.0 ± 2.9 ^a	27.9 ± 5.1 ^c	29.6 ± 3.8 ^{bc}	32.3 ± 3.2 ^{ab}	31.8 ± 1.4 ^b	29.7 ± 5.0
Ni		1.6 ± 1.30 ^c	1.3 ± 0.45 ^c	2.1 ± 0.83 ^{bc}	2.2 ± 0.48 ^{bc}	2.6 ± 1.50 ^b	2.1 ± 1.30 ^{bc}	1.9 ± 1.10 ^{bc}	5.4 ± 2.20 ^a	2.3 ± 1.50
Cu		19.2 ± 4.4 ^d	24.2 ± 4.0 ^{bc}	28.5 ± 3.6 ^a	27.8 ± 5.6 ^{ab}	21.2 ± 7.2 ^{cd}	20.1 ± 6.2 ^d	27.2 ± 4.3 ^{ab}	25.2 ± 3.8 ^{ab}	24.2 ± 6.0
Zn		51.0 ± 7.4 ^a	43.4 ± 7.3 ^{bc}	46.1 ± 7.9 ^{ab}	50.6 ± 13.5 ^a	37.3 ± 9.5 ^c	38.0 ± 9.6 ^c	42.6 ± 12.4 ^{bc}	40.7 ± 4.2 ^{bc}	44.0 ± 10.5
Rb	mg ·	9.8 ± 5.4 ^a	10.8 ± 3.0 ^a	12.0 ± 3.8 ^a	13.9 ± 9.5 ^a	10.9 ± 5.6 ^a	4.0 ± 2.7 ^b	12.0 ± 6.7 ^a	10.7 ± 4.5 ^a	10.6 ± 6.1
Sr	kg ⁻¹	5.1 ± 1.8 ^{bcd}	3.3 ± 1.2 ^d	5.7 ± 3.8 ^{bcd}	6.9 ± 4.4 ^b	3.8 ± 1.1 ^{cd}	17.6 ± 7.6 ^a	5.2 ± 2.9 ^{bcd}	6.7 ± 2.9 ^{bc}	6.7 ± 5.7
Ba		2.8 ± 1.30 ^{cd}	1.6 ± 0.81 ^d	3.3 ± 0.92 ^{cd}	4.8 ± 5.80 ^{bc}	2.3 ± 0.62 ^{cd}	1.7 ± 0.65 ^d	6.8 ± 5.30 ^{ab}	7.7 ± 5.50 ^a	3.7 ± 3.80
B		14.9 ± 3.3 ^c	19.2 ± 3.9 ^{bc}	21.1 ± 2.5 ^b	26.6 ± 3.4 ^a	17.7 ± 3.5 ^{cd}	16.6 ± 2.8 ^{bc}	20.2 ± 4.0 ^b	28.4 ± 2.5 ^a	20.4 ± 5.3
Co		0.16 ± 0.14 ^{ab}	0.18 ± 0.07 ^a	0.14 ± 0.05 ^{abcd}	0.12 ± 0.07 ^{abcd}	0.09 ± 0.04 ^d	0.10 ± 0.05 ^{cd}	0.10 ± 0.06 ^{cd}	0.15 ± 0.06 ^{abc}	0.13 ± 0.08
Se		0.22 ± 0.37 ^a	0.06 ± 0.02 ^b	0.07 ± 0.04 ^b	0.02 ± 0.01 ^b	0.03 ± 0.02 ^b	0.07 ± 0.04 ^b	0.04 ± 0.03 ^b	0.03 ± 0.01 ^b	0.07 ± 0.14
Mo		0.24 ± 0.11 ^{de}	0.26 ± 0.09 ^{de}	0.42 ± 0.07 ^{bc}	0.60 ± 0.26 ^a	0.33 ± 0.23 ^{cd}	0.46 ± 0.14 ^b	0.36 ± 0.20 ^{bcd}	0.18 ± 0.05 ^e	0.37 ± 0.20
Cr		0.19 ± 0.05 ^a	0.12 ± 0.06 ^b	0.21 ± 0.07 ^a	0.18 ± 0.05 ^a	0.18 ± 0.10 ^a	0.11 ± 0.02 ^b	0.19 ± 0.06 ^a	0.10 ± 0.01 ^b	0.16 ± 0.07
As		16.3 ± 8.8 ^{bc}	11.4 ± 6.6 ^{bc}	21.2 ± 12.0 ^b	12.7 ± 7.0 ^{bc}	14.0 ± 10.8 ^{bc}	63.2 ± 37.0 ^a	19.9 ± 12.3 ^{bc}	7.6 ± 1.4 ^c	21.0 ± 22.5
V		1.5 ± 0.8 ^b	3.4 ± 3.5 ^b	4.3 ± 1.0 ^{ab}	4.9 ± 1.6 ^{ab}	2.9 ± 4.1 ^b	8.1 ± 14.8 ^a	4.9 ± 1.3 ^{ab}	2.6 ± 0.5 ^b	4.1 ± 5.8
Cd		1.6 ± 2.1 ^{ab}	1.1 ± 1.1 ^{bc}	2.1 ± 1.4 ^a	1.0 ± 0.3 ^{bc}	1.6 ± 0.9 ^{ab}	0.8 ± 0.2 ^{bc}	1.2 ± 0.6 ^{bc}	0.7 ± 0.1 ^c	1.3 ± 1.1
Tl		5.7 ± 5.9 ^a	3.8 ± 3.0 ^{abc}	4.4 ± 2.1 ^{ab}	1.8 ± 1.8 ^{cd}	3.7 ± 4.2 ^{abc}	0.1 ± 0.7 ^d	1.9 ± 2.8 ^{bcd}	0.6 ± 2.2 ^d	2.9 ± 3.6
Pb		3.1 ± 2.7 ^{bc}	2.8 ± 1.5 ^c	4.6 ± 1.9 ^{bc}	14.3 ± 12.0 ^a	2.1 ± 1.1 ^c	8.3 ± 11.7 ^b	15.3 ± 7.7 ^a	5.1 ± 2.8 ^{bc}	7.0 ± 8.3
Y		1.0 ± 0.5 ^d	0.9 ± 0.5 ^d	1.3 ± 0.5 ^{cd}	1.6 ± 0.6 ^{cd}	1.2 ± 0.2 ^{cd}	2.9 ± 3.4 ^b	2.4 ± 2.9 ^{bc}	4.9 ± 1.4 ^a	1.9 ± 2.0
Ce		0.6 ± 0.3 ^b	0.5 ± 0.2 ^b	0.6 ± 0.2 ^b	1.9 ± 0.9 ^{ab}	0.3 ± 0.1 ^b	3.7 ± 8.0 ^a	1.5 ± 0.8 ^{ab}	1.9 ± 0.9 ^{ab}	1.3 ± 3.0
Sc		7.0 ± 2.5 ^f	8.8 ± 3.6 ^{ef}	10.5 ± 3.4 ^{de}	11.3 ± 2.9 ^{cd}	15.3 ± 3.5 ^b	19.4 ± 2.5 ^a	16.8 ± 1.8 ^b	13.1 ± 1.1 ^c	12.6 ± 4.8
Sm		1.4 ± 0.7 ^d	0.7 ± 0.4 ^d	2.2 ± 0.7 ^{cd}	3.6 ± 4.0 ^{bc}	1.7 ± 0.5 ^d	1.7 ± 1.2 ^d	5.2 ± 4.0 ^{ab}	6.0 ± 3.9 ^a	2.6 ± 2.9
Eu		0.9 ± 0.4 ^d	0.5 ± 0.3 ^d	1.4 ± 0.5 ^{cd}	2.4 ± 2.9 ^{bc}	1.2 ± 0.3 ^{cd}	1.0 ± 0.5 ^d	3.5 ± 2.7 ^{ab}	4.0 ± 2.8 ^a	1.7 ± 1.9
La	μg · kg ⁻¹	0.28 ± 0.21 ^c	0.19 ± 0.13 ^c	0.25 ± 0.06 ^c	0.87 ± 0.66 ^{bc}	0.17 ± 0.08 ^c	1.40 ± 3.00 ^{ab}	0.77 ± 0.61 ^{bc}	1.70 ± 0.71 ^a	0.66 ± 1.20
Pr		0.29 ± 0.45 ^a	0.25 ± 0.24 ^a	0.29 ± 0.18 ^a	0.54 ± 0.76 ^a	0.20 ± 0.09 ^a	0.56 ± 0.82 ^a	0.37 ± 0.14 ^a	0.52 ± 0.14 ^a	0.37 ± 0.47
Nd		0.22 ± 0.11 ^b	0.17 ± 0.09 ^b	0.27 ± 0.07 ^b	0.63 ± 0.40 ^{ab}	0.13 ± 0.04 ^b	1.30 ± 2.90 ^a	0.62 ± 0.43 ^{ab}	0.93 ± 0.37 ^{ab}	0.51 ± 1.08
Gd		0.055 ± 0.036 ^c	0.038 ± 0.026 ^c	0.054 ± 0.013 ^c	0.124 ± 0.064 ^{bc}	0.039 ± 0.015 ^c	0.280 ± 0.590 ^{ab}	0.170 ± 0.191 ^{bc}	0.400 ± 0.140 ^a	0.131 ± 0.247
Tb		0.006 ± 0.005 ^c	0.004 ± 0.005 ^c	0.005 ± 0.003 ^c	0.016 ± 0.008 ^{bc}	0.004 ± 0.003 ^c	0.041 ± 0.093 ^{ab}	0.023 ± 0.034 ^{bc}	0.062 ± 0.025 ^a	0.018 ± 0.039
Dy		0.035 ± 0.028 ^c	0.026 ± 0.022 ^c	0.035 ± 0.016 ^c	0.087 ± 0.044 ^{bc}	0.022 ± 0.014 ^c	0.231 ± 0.511 ^{ab}	0.140 ± 0.223 ^{bc}	0.341 ± 0.152 ^a	0.102 ± 0.220
Ho		0.006 ± 0.005 ^c	0.004 ± 0.005 ^c	0.006 ± 0.004 ^c	0.017 ± 0.008 ^{bc}	0.005 ± 0.004 ^c	0.046 ± 0.103 ^{ab}	0.026 ± 0.045 ^{bc}	0.061 ± 0.028 ^a	0.019 ± 0.044
Er		0.019 ± 0.011 ^c	0.014 ± 0.013 ^c	0.022 ± 0.012 ^c	0.049 ± 0.024 ^{bc}	0.014 ± 0.007 ^c	0.130 ± 0.290 ^{ab}	0.076 ± 0.123 ^{bc}	0.156 ± 0.074 ^a	0.055 ± 0.121
Tm		0.001 ± 0.001 ^b	0.001 ± 0.002 ^b	0.002 ± 0.002 ^b	0.006 ± 0.003 ^{ab}	0.001 ± 0.002 ^b	0.017 ± 0.039 ^a	0.008 ± 0.01 ^{ab}	0.016 ± 0.009 ^a	0.006 ± 0.015
Yb		0.015 ± 0.007 ^b	0.011 ± 0.012 ^b	0.018 ± 0.009 ^b	0.042 ± 0.022 ^{ab}	0.011 ± 0.005 ^b	0.11 ± 0.24 ^a	0.059 ± 0.083 ^{ab}	0.088 ± 0.045 ^a	0.041 ± 0.096
Lu		0.001 ± 0.001 ^{bc}	0.001 ± 0.002 ^c	0.002 ± 0.002 ^{bc}	0.005 ± 0.003 ^{abc}	0.001 ± 0.002 ^b	0.016 ± 0.037 ^a	0.008 ± 0.013 ^{abc}	0.012 ± 0.006 ^{ab}	0.005 ± 0.015

注:表中同一行数据标注的不同字母表示该元素含量在不同地区之间存在显著性差异($P < 0.05$)。

Note: The same line of data in the table is marked with different letters, indicating that the content of the elements varies significantly among different regions ($P < 0.05$).

2.2 不同地区核桃中多元素的主成分分析

为了将不同产地核桃中 35 种元素代表的大量信息压缩为少数的主成分,了解不同元素在空间的分布情况以及不同地区核桃样品中的特征元素,对 8 个产地 128 个核桃样品中 35 种元素进行主成分分析,选择特征值大于 1 的成分为主成分,得到 8 个主成分,累积变量达到 80.5%,其中,第 1 主成分、第 2 主成分代表了 49.3% 的变量,第 3 主成分、第 4 主成分代表了 14.9% 的变量,核桃中 35 种元素前 4 个主

成分载荷值见图 1。在第 1 主成分中, Y、Ce、Tb、Tm、La、Lu、Gd、Yb、Dy 等稀土元素有较高的载荷值;在第 2 主成分中, Co、Fe、Rb、Zn、Tl、Cu 和 Cd 等元素有较高的载荷值;在第 3 主成分中, Ba、Sm、Eu 等元素有较高的载荷值;在第 4 主成分中, Mo、Ti 等元素有较高的载荷值。前 4 个主成分包含了解释的总方差的 64.2% 的贡献率,故可认为不同地区核桃样品中的特征元素为稀土元素以及 Co、Fe、Rb、Zn、Tl、Cu、Cd、Ba、Sm、Sc、Mo 和 Ti 等元素。

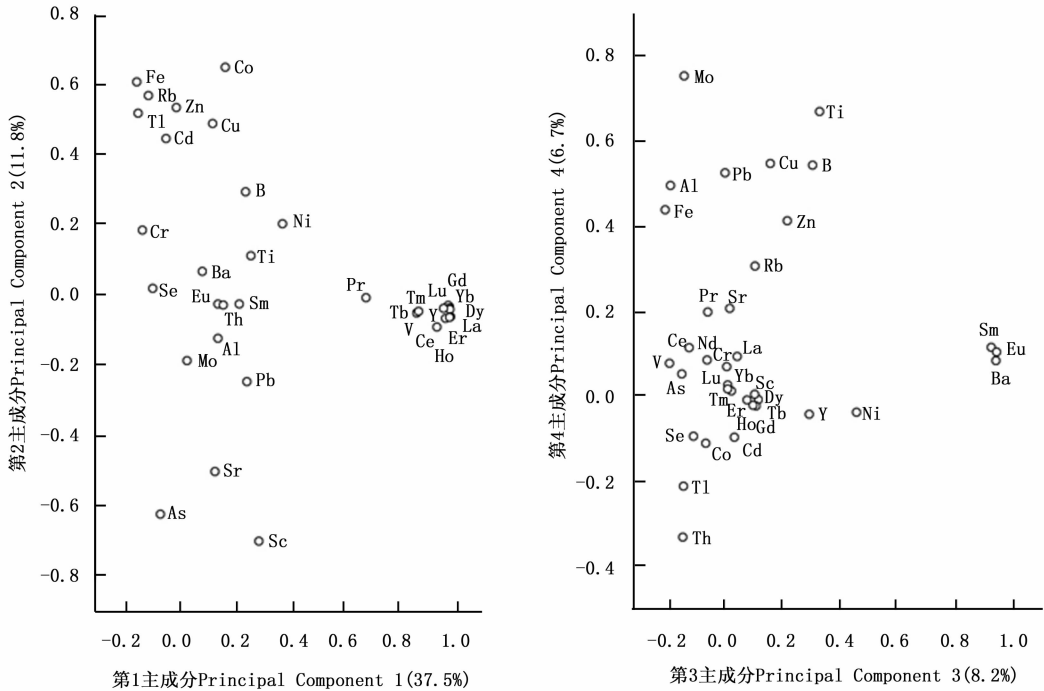


图 1 核桃中 35 种元素前 4 个主成分载荷值

Fig. 1 Loading plot of the first 4 principal components of 35 elements in walnuts

2.3 不同产地核桃的线性判别分析

主成分分析结果表明:多元素包含的信息能够反映出元素分布与不同产区核桃之间的关系,以核桃中多元素为变量对不同产地核桃进行鉴别是可行的。因此,应用线性判别分析(LDA),选择以上 35 种元素为变量建立 8 个产地核桃判别模型。通过逐步判别分析,筛选出 Al、Fe、As、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Pb、Cr、B、Ce、Sc、Nd、Eu、Tb、Yb 和 La 共 18 种元素为鉴别不同地区核桃原产地的有效指标。

从核桃样品的第 1 判别函数和第 2 判别函数得分(图 2)可以看出:同一省份样品得分坐标距离较近,不同省份距离较远。表 4 为 LDA 判别模型对 8 个不同地区核桃的分类和交叉验证结果,该模型交叉验证方式采用留一法验证,即只使用原始样本中

的 1 个样本当作验证样本,而剩余样本用来建立模型,这个步骤一直持续到每个样本都被当作 1 次验证样本。从表 4 核桃初始分类结果可以看出:河北、甘肃、陕西、新疆、四川和云南各省样品判别正确率均为 100%,仅河南的 1 个样品被误判为山东产地。从表 4 核桃交叉验证结果可以看出:河北、陕西各省样品交叉验证判别正确率均为 100%,其它各省样品出现少量误判,整体交叉验证判别正确率为 90.6%。因此,采用多元素线性判别分析对不同产地核桃进行鉴别效果较好。

2.4 核桃地理标志与非地理标志产品线性判别分析

为进一步研究线性判别分析对核桃地理标志与非地理标志产品鉴别效果,本研究选择了河南卢氏

核桃(HN-LS)、河南非地理标志产品(HN-NGI)、甘肃成县核桃(GS-CX)、甘肃非地理标志产品(GS-NGI)、云南大姚核桃(YN-DY)、云南昌宁核桃(YN-CN)等知名地理标志产品以及非地理标志产品共47个样品,选择以上35种元素为变量建立不同产地核桃地理标志与非地理标志产品判别模型。通过逐步判别分析,筛选出Fe、As、Ti、Se、B、Sc、Th共7种元素为不同地区地理标志与非地理标志核桃鉴别的有效指标。

如图3所示,从核桃样品的第1判别函数和第2判别函数得分可以看出:河南卢氏核桃与河南非地理标志产品得分坐标距离较远,云南大姚核桃与云南昌宁核桃样品得分坐标距离较近,甘肃成县核桃与甘肃非地理标志产品之间难以区分。表5给出了LDA判别模型对不同地区核桃地理标志与非地理标志产品的分类和交叉验证结果。从初始分类结果可以看出:河南卢氏核桃与非地理标志产品区分明显,判别率达到100%;甘肃成县核桃1个样品被误判为非地理标志产品;云南昌宁核桃1个样品被误判为云南大姚核桃,初始分组案例中的95.7%个样品得到了正确分类。从表5交叉验证结果可以看出:河南卢氏核桃、河南非地理标志产品、云南大姚核桃样品交叉验证判别正确率均为100%,云南昌宁核桃交

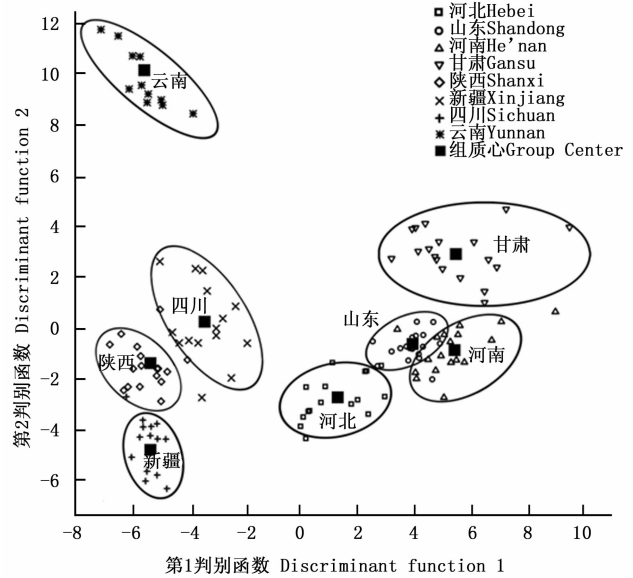


图2 核桃样品的第1判别函数和第2判别函数得分
Fig.2 Scatter plots of walnuts sample scores of discriminant function 1 and discriminant function 2

叉验证分组案例中也有80.0%得到了正确分类,但甘肃成县核桃与甘肃非地理标志产品分组不理想,判别正确率只有16.7%~66.7%,整体交叉验证判别正确率为78.7%。

表4 不同地区核桃线性判别分类结果

Table 4 LDA classification results of walnuts from different areas

项目 Item	样品产地 Sample sources	分类结果 Classification results							合计 Total
		预测组成员 Groups							
		河北 Hebei	山东 Shandong	河南 He'nan	甘肃 Gansu	陕西 Shanxi	新疆 Xinjiang	四川 Sichuan	
初始分类 Original classification	河北 Hebei	16	0	0	0	0	0	0	16
	山东 Shandong	0	18	0	0	0	0	0	18
	河南 He'nan	0	1	17	0	0	0	0	18
	甘肃 Gansu	0	0	0	18	0	0	0	18
	陕西 Shanxi	0	0	0	0	17	0	0	17
	新疆 Xinjiang	0	0	0	0	0	15	0	15
	四川 Sichuan	0	0	0	0	0	0	15	15
	云南 Yunnan	0	0	0	0	0	0	0	11
	判别率 Classification rate/%	100.0	100.0	94.4	100.0	100.0	100.0	100.0	99.2
交叉验证 Cross validation	河北 Hebei	16	0	0	0	0	0	0	16
	山东 Shandong	1	14	3	0	0	0	0	18
	河南 He'nan	0	1	16	1	0	0	0	18
	甘肃 Gansu	0	0	0	16	0	0	2	18
	陕西 Shanxi	0	0	0	0	17	0	0	17
	新疆 Xinjiang	0	0	0	0	1	14	0	15
	四川 Sichuan	0	0	0	0	1	0	13	15
	云南 Yunnan	0	0	0	0	0	0	1	10
	判别率 Classification rate/%	100.0	77.8	88.9	88.9	100.0	93.3	86.7	90.6

3 讨论

核桃中一些营养成分及微、痕量矿质元素对人体健康起到非常关键的作用。通过与其它果树坚果中元素含量相比,核桃中 Fe 的含量约为澳洲坚果 (*Macadamia ternifolia* F. Muell.)、棕榈坚果 (*Orbignya speciosa* Mart.)、腰果 (*Anacardium occidentale* Linn)、巴西坚果 (*Bertholletia excels* H. B. K.) 的 1.82~6.37 倍, Zn 的含量约为澳洲坚果、棕榈坚果的 1.76~5.30 倍^[15-17]; Yin 等^[16]对采自北京市大型超市的多种坚果研究结果显示, Zn、Cu 元素含量低于本实验测定结果的平均值,而 Rb、Sr 和 Mo 含量与本实验结果相似。Pb、Cd、As 作为有毒金属元素也受到人们广泛关注^[18-19],测定结果显示,核桃样品中 Pb、Cd 和 As 含量分别为 7.0、1.3 和 21.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均未超过食品安全国家标准限量值^[20]。核桃中重金属元素及稀土元素含量较低, Mo、Co、Se 等元

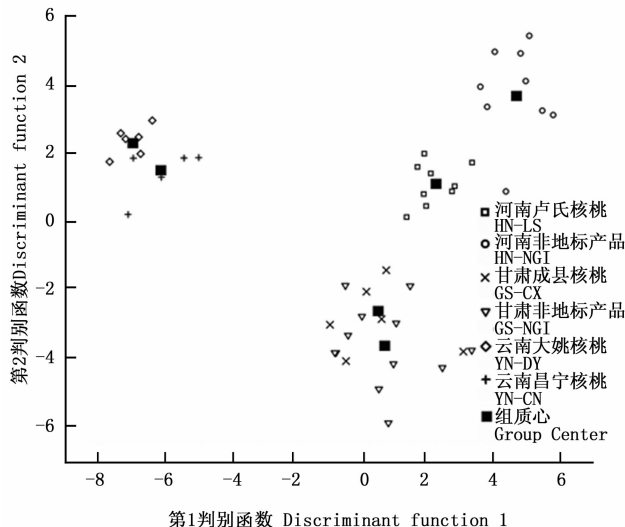


图3 核桃地理标志/非地理标志产品的第1判别函数和第2判别函数得分

Fig.3 Scatter plots of geographical/non-geographical indication walnuts scores of discriminant function 1 and discriminant function 2

表5 不同地区核桃地理标志/非地理标志产品线性判别分类结果

Table 5 LDA classification results of geographical/non-geographical indication walnuts from different areas

项目 Item	样品产地 Sample sources	分类结果 Classification results						合计 Total
		预测组成员 Groups						
		HN-LS	HN-NGI	GS-CX	GS-NGI	YN-DY	YN-CN	
初始分类 Original classification	HN-LS	9	0	0	0	0	0	9
	HN-NGI	0	9	0	0	0	0	9
	GS-CX	0	0	5	1	0	0	6
	GS-NGI	0	0	0	12	0	0	12
	YN-DY	0	0	0	0	6	0	6
	YN-CN	0	0	0	0	1	4	5
	判别率 Classification rate/%	100.0	100.0	83.3	100.0	100.0	80.0	95.7
交叉验证 Cross validation	HN-LS	9	0	0	0	0	0	9
	HN-NGI	0	9	0	0	0	0	9
	GS-CX	0	0	1	5	0	0	6
	GS-NGI	0	0	4	8	0	0	12
	YN-DY	0	0	0	0	6	0	6
	YN-CN	0	0	0	0	1	4	5
	判别率 Classification rate/%	100.0	100.0	16.7	66.7	100.0	80.0	78.7

注:河南卢氏核桃(HN-LS)、河南非地理标志产品(HN-NGI)、甘肃成县核桃(GS-CX)、甘肃非地理标志产品(GS-NGI)、云南大姚核桃(YN-DY)、云南昌宁核桃(YN-CN)。

Note: Henan Lushi walnut (HN-LS), Henan non-geographical indication walnut (HN-NGI), Gansu Chengxian walnut (GS-CX), Gansu non-geographical indication walnut (GS-NGI), Yunnan Dayao walnut (YN-DY), Yunnan Changning walnut (YN-CN).

素平均含量低于 1.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,甚至 La、Y、Ce 等元素平均含量低于 0.01 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本实验测定的 16 种稀土元素中含量最高的为 Sc、Sm、Y、Eu、Ce 和 La 等,其平均含量分别为 12.6、2.6、1.9、1.7、1.3 和 0.66 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中 La 和 Ce 约为蔬菜或主要食物中各种稀土元素平均含量的 2.36%~5.57%^[21],这也对核桃中痕量及超痕量元素的测定以及样品前处

理方法、测定仪器条件提出了更高的要求。

目前,有很多研究针对不同产地核桃果壳特性及脂肪酸等成分组成的分析比较,王中奎等^[22]对新疆、西藏和黑龙江的不同品种核桃进行对比发现,不同产地的核桃果形指数、果壳厚度等差异显著,即使是同一地区的不同居群的核桃仁中各类氨基酸及氨基酸组成差异较大^[23-24]。郝常艳等^[25]针对不同产

地主要品种核桃中总蛋白、总糖和脂肪酸含量进行了测定,结果表明,不同产地主要品种核桃中总蛋白、总糖含量差异不显著,油酸含量差异明显,但引起这种差异是来源于品种或产地尚不明确。王金星等^[26]利用西藏地区海拔落差大,形成许多独特的区域小气候的特征,对不同核桃实生农家类型以及天然居群研究发现,这种差异可能由于不同地区核桃生长与环境相互作用以及其本身基因的遗传变异共同作用的结果。因此,不同产地核桃中多种元素的差异也可能来源于不同地区的光照、湿度、土壤条件以及品种差异等因素。

通过对 128 个核桃样品中 35 种元素进行主成分分析,得到不同产地核桃样品中的特征元素为稀土元素以及 Co、Fe、Rb、Zn、Tl、Cu、Cd、Ba、Sm、Sc、Mo 和 Ti 元素。其中,稀土元素贡献率占到第 1 主成分的 71.1%,Co、Fe、Rb、Zn、Tl、Cu 和 Cd 元素的贡献率占到第 2 主成分的 45.2%。通过逐步判别分析筛选出的 18 种元素为核桃产地鉴别的有效元素,其中包括 Ce、Sc、Nd、Eu、Tb、Yb 和 La 7 种稀土元素。由此可见,稀土元素在核桃产地鉴别时起到重要作用。

线性判别分析结果表明,8 个省份核桃整体判别正确率为 99.2%,3 个省份 6 种核桃地理标志与非地理标志产品整体判别正确率为 95.7%。从 8 个省份核桃样品的第 1 判别函数和第 2 判别函数得分可以直观地看出,河北、甘肃、新疆、陕西、四川、云南等省份核桃样品区分较好;山东、河南省核桃样品区分时,容易出现误判,这可能是因为山东、河南、河北 3 个省接壤,种植土壤和气候条件的性质相似,导致元素含量水平接近。本研究选择了河南省、甘肃省和云南省知名地理标志产品以及 3 个省其它地区非地理标志产品进行判别分析,从 47 个核桃样品的第 1 判别函数和第 2 判别函数得分可以直观地看出,河南省卢氏核桃与河南非地理标志产品区分明显,但甘肃省、云南省地理标志产品与非地理标志产品第 1 判别函数和第 2 判别函数得分接近,容易出现误判。近年来,随着核桃种植业的不断发展,核桃产区也进行了一系列品种改良工作,核桃良种的相互引种^[4]也使得许多核桃产区品质与产量大幅提升,因此,在同一地区具有一定生产规模的地理标志产品与初步发展的非地理标志产品的品质具有一定的相似性,这也可能是造成甘肃成县核桃与甘肃非地标产品分组判别正确率低的重要原因之一。

4 结 论

应用 ICP-MS 测定了全国 8 个核桃主产省 128 份核桃样品中 35 种元素含量,对元素含量进行单因素方差分析、主成分分析 (PCA) 和线性判别分析 (LDA)。比较发现,不同地区核桃样品中元素组成存在显著性差异 ($P < 0.05$)。PCA 可以简化核桃中多元素信息,能够反映出原始变量的主要信息,并筛选出其特征元素;应用 LDA 分别建立了不同产地核桃判别模型和核桃地理标志与非地理标志产品判别模型,整体判别正确率分别为 99.2% 和 95.7%;但核桃地理标志产品与非地理标志产品判别模型进行交叉验证时,甘肃成县核桃与甘肃非地理标志产品判别正确率较低,仅为 16.7%~66.7%,可能是由于同一地区地理标志产品与非地理标志产品的品种通过相互引种,以及相似的种植土壤和气候条件,使得该地区核桃品质具有一定的相似性。

核桃中许多成分存在的差异可能由于不同地区核桃生长与环境相互作用以及其本身基因的遗传变异共同作用的结果,本研究仅基于元素含量的统计学差异分析仍然存在一些不足。研究表明,通过筛选出多种元素作为不同省份核桃产地鉴别指标时,具有很高的正确率,但是对于地理位置较近区域的核桃产地鉴别并不理想。同时,由于核桃地理标志产品的认证目前主要基于其外观、蛋白质、脂肪等指标,因此,在进一步的研究中应基于多元素指标并结合脂肪酸组分、氨基酸组分等有机指标进行综合分析,以提高核桃产地鉴别的准确性与客观性。

参 考 文 献:

- [1] 刘冬. 中国与海合会货物贸易的发展现状、问题及其应对[J]. 阿拉伯世界研究, 2012(1): 91-107.
- [2] 王仕哲. “大姚核桃”获批国家地理标志保护产品[J]. 云南农业, 2015(11): 54.
- [3] 谷悦. 左权绵核桃太行山中的“宝藏”[J]. 中国食品, 2014(18): 112-113.
- [4] 冯连芬, 吕芳德, 张亚萍, 等. 我国核桃育种及其栽培技术研究进展[J]. 经济林研究, 2006, 24(2): 69-73.
- [5] 刘文娟, 杨秀兰, 郑尚义. 甘肃省天水市核桃生产现状及产业发展对策[J]. 中国果树, 2010(3): 68-70.
- [6] 李娅, 韩长志. 云南省三台乡核桃产业发展现状及对策分析[J]. 北方园艺, 2013(15): 193-197.
- [7] 史长义, 梁萌, 冯斌. 中国水系沉积物 39 种元素系列背景值[J]. 地球科学, 2016, 41(2): 234-251.
- [8] 唐德雨. 重庆地区茶叶矿质元素分析及产地特性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.

- [9] Hu S, Xue J, Lin Y, *et al.* Determination of rare earth elements in navel oranges from different geographical regions of China by inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47(8): 1400 – 1408.
- [10] Catarino S, Trancoso IM, Madeira M, *et al.* Rare earths data for geographical origin assignment of wine: a Portuguese case study [C]. Porto, Portugal; World Congress of Vine and Wine, 2011: 223 – 246.
- [11] Martins P, Madeira M, Monteiro F, *et al.* Determination of the strontium isotope ratio in soil-wine system for geographical assignment of wine [C]. Izmir, Turkey; World Congress of Vine and Wine, 2012: 21 – 29.
- [12] Kafaoglu B, Fisher A, Hill S, *et al.* Chemometric evaluation of trace metal concentrations in some nuts and seeds [J]. *Food additives & contaminants Part A*, 2014, 31(9): 1529 – 1538.
- [13] Linde G V D, Fischer J L, Coetzee P P. Multi-element analysis of South African wines and their provenance soils by ICP-MS and their classification according to geographical origin using multivariate statistics [J]. *South African Journal for Enology & Viticulture*, 2010, 31(2): 143 – 153.
- [14] 中华人民共和国卫生部. 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 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [15] Naozuka J, Carvalho V E, Nascimento A N, *et al.* Elemental analysis of nuts and seeds by axially viewed ICP OES [J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(4): 1667 – 1672.
- [16] Yin L L, Tian Q, Shao X Z, *et al.* Determination of trace elements in edible nuts in the Beijing market by ICP-M [J]. *Biomedical and environmental sciences : BES*, 2015, 28(6): 449 – 454.
- [17] 柳 颢, 倪书邦, 贺熙勇, 等. 澳洲坚果果仁中4种关键微量元素的FAAS法测定 [J]. *中国农学通报*, 2014, 30(1): 153 – 156.
- [18] Chi X, Zhang G, Yang Y, *et al.* Essential trace and toxic element levels in Tibetan yak's milk collected from Qinghai, China [J]. *Spectroscopy Letters*, 2016, 49(7): 477 – 481.
- [19] Çelik U, Oehlhenschläger J. High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets [J]. *Food Control*, 2007, 18(3): 258 – 261.
- [20] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2012 食品安全国家标准食品中污染物限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [21] Jiang DG, Yang J, Zhang S, *et al.* A survey of 16 rare Earth elements in the major foods in China [J]. *Biomedical and environmental sciences : BES*, 2012, 25(3): 267 – 271.
- [22] 王中奎, 王 超, 关法春. 不同产地核桃坚果的综合性状评价 [J]. *食品科学*, 2013, 34(15): 100 – 103.
- [23] 张建华, 黎其万, 杨晓洪, 等. 大姚核桃的主要营养成分分析 [J]. *西南农业学报*, 2008, 21(4): 1048 – 1053.
- [24] 王 滑, 潘 刚, 马庆国, 等. 西藏不同居群核桃核仁中脂肪酸成分的含量变化 [J]. *经济林研究*, 2015, 33(3): 126 – 129.
- [25] 郝常艳, 杜美丽, 刘 坚, 等. 不同产地主要品种核桃仁组分检测与分析 [J]. *山西农业科学*, 2014, 42(2): 143 – 146.
- [26] 王金星, 潘 刚, 王 滑, 等. 西藏核桃叶片和坚果表型多样性及其相关关系研究 [J]. *林业科学研究*, 2012, 25(2): 236 – 240.

(责任编辑:金立新)