

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.80862

基于矿物元素指纹分析技术的菠萝产地鉴别

柯坚灿 陈丽仪 董海 郑鸿涛 陈亚波

(中山市食品药品检验所, 广东 中山 528402)

摘要: [目的] 分析不同菠萝样本中矿物元素含量差异, 探究基于元素指纹分析的判别模型应用于地理标志产品神湾菠萝鉴别的可行性。[方法] 采用电感耦合等离子体质谱法测定 5 个菠萝样本中 28 种矿物元素含量, 结合主成分分析、偏最小二乘判别分析、Fisher 判别分析确定分类特征元素, 建立并评价不同产地菠萝以及同产地不同基地菠萝判别模型。[结果] 筛选出神湾镇芒冲村、徐闻镇愚公楼村、江川镇五合村 3 个不同产地菠萝鉴别的特征矿物元素 Ca、K、Mg、Mn。筛选出神湾镇芒冲、大排、磨刀 3 个不同种植基菠萝鉴别的特征矿物元素 Ca、K、Mg、Na、B。根据特征矿物元素建立的 Fisher 判别模型, 不同产地菠萝样品整体判别正确率均为 100%, 不同基地菠萝样品整体判别正确率为 95.9%。[结论] 基于矿物元素的多元统计分析方法可以实现不同产地或者不同基地菠萝样品的有效判别, 可用于菠萝的溯源。

关键词: 菠萝; 地理标志; 元素; 多元统计分析; 鉴别

Origin identification of pineapples based on mineral element fingerprint analysis technology

Ke Jiancan Chen Liyi Dong Hai Zheng Hongtao Chen Yabo

(Zhongshan Institute for Food and Drug Control, Zhongshan, Guangdong 528402, China)

Abstract: [Objective] To analyze the differences in mineral element contents among different pineapple samples and explore the feasibility of applying a discriminant model based on elemental fingerprint analysis to the identification of Shenwan pineapple, a geographical indication product. [Methods] Inductively coupled plasma mass spectrometry was employed to determine the contents of 28 mineral elements in 5 different pineapple samples. Combined with principal component analysis, partial least squares discriminant analysis, and Fisher discriminant analysis, the classification characteristic elements were identified. Discriminant models for pineapples from different producing areas and different bases within the same producing area were established and evaluated. [Results] The characteristic mineral elements (Ca, K, Mg, and Mn) for identifying pineapples from three different producing areas, namely Mangchong Village of Shenwan Town, Yugonglou Village of Xuwen Town, and Wuhe Village of Jiangchuan Town, are screened out. For pineapples from three different planting bases (Mangchong, Dapai, and Modao) in Shenwan Town, the characteristic mineral elements identified are Ca, K, Mg, Na, and B. The Fisher discriminant model established based on these characteristic mineral elements achieves an overall discrimination accuracy of 100% for pineapple samples from different producing areas and 95.9% for those from different bases. [Conclusion] The multivariate statistical analysis method based on mineral elements can effectively discriminate pineapple samples from different producing areas or different bases and can be applied to the traceability of pineapples.

Keywords: pineapple; geographical indication; element; multivariate statistical analysis; identification

神湾菠萝, 国家地理标志产品, 在广东省中山市神湾 金黄、清甜多汁、爽脆无渣、蜜味浓郁、无需泡盐水且果芯
镇现辖行政区域独特的环境条件下种植的菠萝, 其果肉 可食^[1]。因产量限制, 近年神湾菠萝平均售价高达 20 元/kg,

基金项目: 中山市社会公益科技研究项目 (编号: 2022B2018); 广东省市场监督管理局科技项目 (编号: 2025CS17)

通信作者: 郑鸿涛 (1978—), 男, 中山市食品药品检验所高级工程师, 学士。E-mail: 65130078@qq.com

收稿日期: 2025-09-17 **改回日期:** 2026-05-06

引用格式: 柯坚灿, 陈丽仪, 董海, 等. 基于矿物元素指纹分析技术的菠萝产地鉴别[J]. 食品与机械, 2026, 42(8): 70-78.

Citation: Ke Jiancan, Chen Liyi, Dong Hai, et al. Origin identification of pineapples based on mineral element fingerprint analysis technology[J]. Food & Machinery, 2026, 42(8): 70-78.

特等品售价超过 30 元/kg,其年产值超过亿元^[2-3]。在异地引种和经济利益的驱动下,同种异地种植的非地标神湾菠萝将陆续流入市场,其外观和口感可能高度相似于正宗地标神湾菠萝,加剧了市场混淆风险,在外形、颜色、口感或质地等感官鉴别失效的情况下,为确保地理标志产品的真实性和品牌价值,必须依赖科学检测手段,为国家地理标志产品神湾菠萝的保护提供技术支持,维护消费者权益,保障农户收入和区域产业可持续发展。

当前,产地溯源的技术主要有稳定同位素分析法^[4-5]、矿物元素分析法^[6-7]、光谱分析法^[8-9]、代谢组学^[10-11]等,其中矿物元素分析法具有检测成本低、样本稳定性强等优势,适用于食品、动植物产地溯源和品种鉴别,结合稳定同位素、代谢组学等技术,可构建多维溯源体系,成为食品溯源的可靠工具。例如 Yu 等^[12]采用电感耦合等离子体质谱法分析 25 种元素,结合化学计量学的多元图谱为鉴别滁菊的地理来源提供了一种有利的方法。马雪婷等^[13]对不同来源燕窝中的 27 种元素进行了分析,研究证实了基于多元分析和化学计量学模型的燕窝溯源研究的可行性。马梦斌等^[14]通过分析羊肉中钾、钠、锌等 17 种元素差异实现肉类产地溯源,可区分宁夏、

内蒙古等不同产地的滩羊肉,准确率超 90%。黄锐敏等^[15]分析测定了武夷岩茶 3 个主要产区中无机元素含量,通过 Fisher 线性判别分析,样本回代验证的正确判别率和交叉验证率均在 90.9% 以上,能实现对 3 种不同产区采集的茶青样品进行准确判别。

研究拟将常规分析判别技术运用于菠萝产品的溯源,探究基于矿物元素含量差异的多元统计分析方法在实现不同产地及同产地不同基地菠萝溯源方面的可行性。同时,提供一种基于元素含量和分析判别技术,用于区分不同产地菠萝及不同基地菠萝,旨在为神湾菠萝的鉴别和保护提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 样品采集

菠萝(样本信息详见表 1):分别于广东省中山市神湾镇忙冲村(编号为 SW1)、大排村(编号为 SW2)、磨刀村(编号为 SW3)、肇庆市封开县江川镇五合村(编号为 WH)、湛江市徐闻县曲界镇愚公楼村(编号为 YG)的菠萝种植基地采集样品。SW1、WH、YG 3 个样本用作不同产地菠萝溯源研究,为 A 组。SW1、SW2、SW3 3 个样本用作同产地不同基地菠萝溯源研究,为 B 组。

表 1 样本分类与信息表

Table 1 Sample classification and information table

样本编号	产地	名称	备注
SW1	中山市神湾镇芒冲村	神湾菠萝	同一产地,不同种植基地,“金山筋仔”或“金山种”
SW2	中山市神湾镇大排村		
SW3	中山市神湾镇磨刀村		
WH	肇庆市封开县江川镇五合村	江川菠萝	与上述样品为同种异地种植
YG	湛江市徐闻县曲界镇愚公楼村	徐闻菠萝	巴厘种

1.1.2 主要试剂

NCS141505 多元素(Al、Mn、Cu、Zn、Ba、Co、B、Fe、Ti)标准溶液、NCS187372 多元素(Ag、As、Be、Cr、Cd、Mo、Ni、Pb、Se、Sb、Sn、Tl、U、V)标准溶液、钍(Th)单元素标准溶液:100 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

汞(Hg)单元素标准溶液:1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

Na、K、Ca、Mg 混合标准溶液:1 000 mg/L,北京坛墨质检科技有限公司;

NCS141063 多元素(Li、Sr)标准溶液:100 mg/L,钢研纳克检测技术股份有限公司;

多元素(Bi、Ge、In、Sc、Tb、Y)混合标准内标溶液:10 mg/L,美国 Agilent 公司;

65% HNO₃:优级纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.1.3 主要仪器

电感耦合等离子体质谱仪:7900 型,美国 Agilent 公司;超级微波消解仪:LABTOP 型,北京莱伯泰科技仪器股份有限公司;

电子天平:SQP Quintix513-1CN 型,赛多利斯(上海)贸易有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理与消解 采摘的菠萝样品用自来水冲洗去果皮表面灰尘及杂质,人工去皮去眼后,果肉用自来水冲洗干净,再用纯水冲洗 2 遍,沥干果肉表面水分,用研磨机将菠萝果肉粉碎成匀浆,装至 50 mL 离心管,备用。称取约 2 g 试样(精确至 0.001 g)于微波消解管中,加入 3 mL 硝酸溶液($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1$),预消解后放入微波消解仪

进行消解,消解完成后用纯水定容至 25 mL,混匀备用。同时做空白试验。

1.2.2 标准溶液的配制

(1) 混合标准中间液:分别吸取 1 mL NCS187372 多元素标准溶液和钍单元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 3% 硝酸溶液定容,即得到 NCS187372 多元素和钍标准中间液(1 mg/L);吸取 100 μ L 汞单元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 3% 硝酸溶液定容,即得到汞标准中间液(1 mg/L)。

(2) 混合标准工作溶液:分别吸取 0, 5, 10, 50, 100, 500 μ L NCS187372 多元素和钍标准中间液, 0, 2, 10, 20, 100, 200 μ L 汞标准中间液, 0, 10, 20, 100, 200, 1 000 μ L NCS141505 多元素标准溶液, 0, 20, 400, 2 000, 4 000, 20 000 μ L Na、K、Ca、Mg 混合标准溶液, 0, 5, 10, 50, 100, 500 μ L NCS141063 多元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中,分别用 3% 硝酸溶液定容,即得到 28 种元素的混合标准工作溶液系列浓度,其中 Ag、As、Be、Cr、Cd、Mo、Ni、Pb、Se、Sb、Sn、Tl、U、V、Th 质量浓度为 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0 μ g/L; Hg 质量浓度为 0, 0.02, 0.10, 0.20, 1.00, 2.00 μ g/L; Al、Mn、Cu、Zn、Ba、Co、B、Fe、Ti 质量浓度为 0, 10, 20, 100, 200, 1 000 μ g/L; Na、K、Ca、Mg 质量浓度为 0, 2, 4, 20, 40, 200 mg/L; Li、Sr 质量浓度为 0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 5.00 mg/L。

1.2.3 内标溶液配制 取 5 mL 多元素混合标准内标溶液,加入 100 mL 容量瓶中,用 3% 硝酸溶液定容至刻度,稀释后 Bi、Ge、In、Sc、Tb、Y 质量浓度为 500 μ g/L。

1.2.4 仪器工作条件 射频功率 1 500 W;等离子体气体流量 15 L/min;载气流量 1 L/min;辅助气流量 1 L/min;氦气流量 4.3 mL/min;雾化室温度 2 $^{\circ}$ C;样品提升速率 0.3 r/s;雾化器为同心雾化器;采样锥/截取锥为镍锥;采样深度 8 mm;采集模式为跳峰;检测方式为自动;每峰测定点数 3;重复次数 3。电感耦合等离子体质谱仪测定元素采用 He 模式。

1.2.5 数据分析与处理 采用 Excel 软件按式(1)计算样品各元素的含量,OriginPro 2024 软件进行主成分分析(principal component analysis, PCA),SIMCA14.1 软件进行偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA),计算预测变量重要性投影(variable importance in projection, VIP),筛选出 VIP ≥ 1 的分类特征矿物元素,结合 SPSS 20 软件进行差异性分析和 Fisher 判别分析(fisher discriminant analysis, FDA),分别建立 SW1、WH、YG 3 个不同产地及 SW1、SW2、SW3 3 个同产地不同基地菠萝分类模型。

$$X = \frac{c \times V}{m \times F}, \quad (1)$$

式中:

X ——待测元素含量,mg/kg;

c ——试样溶液中待测元素的质量浓度, μ g/L 或 mg/L;

V ——试样定容体积,mL;

m ——试样称取质量,g;

F ——换算系数(c 单位为 μ g/L 时, $F=1\ 000$; c 单位为 mg/L 时, $F=1$)。

2 结果分析

2.1 方法学考察与含量测定

在上述的仪器测定条件下,采用在线内标法对 6 个浓度点的多元素混合标准工作溶液进行测定。以其质量浓度为横坐标(x),3 次测定的峰强度平均值为纵坐标(y),绘制 28 种元素的标准曲线。各元素的线性方程、相关系数、线性范围、检出限、精密度及加标回收率见表 2。结果显示,各元素的相关系数均在 0.999 5 以上,表明标准曲线线性关系良好。为评价方法的准确性,样品中加入标准溶液,测定元素的加标回收率,结果显示各个元素的加标回收率为 85%~110%,准确性良好。取加标样品溶液,连续进样 7 次,分别以各元素测定值计算 RSD,各元素的 RSD 均小于 3%,表明仪器的精密度良好。对 5 个菠萝样本中 28 种矿物元素含量进行测定,得到不同样本共同有检出的元素 15 个,分别是 B、Na、Mg、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Ba(见表 3)。

2.2 基于元素含量的主成分分析(PCA)

以 15 个共同有检出的元素为变量,进行主成分分析,将数据标准化处理,消除量纲的影响,并对数据进行 KMO 及 Bartlett 检验,分析数据是否适合进行主成分分析,检验结果表明,A 组的 KMO 值为 0.795,B 组的 KMO 值为 0.799,均大于 0.6,满足主成分分析的前提要求,且数据通过 Bartlett 球形度检验($P<0.05$),意味着数据可以且适合进行主成分分析。按照特征根 >1 的原则,A 组主成分分析提取出 4 个主成分,累积方差解释率为 71%,见图 1(a)。B 组主成分分析提取出 4 个主成分,累积方差解释率为 69%,见图 1(b)。A 组菠萝样品完全聚集为 3 个簇,95% 置信圈无交叉,认为 3 个不同产地的菠萝样品可以全部被正确分类,见图 2(a)。B 组菠萝样品也存在聚集成簇的现象,但样本间未能完全分离,分类存在交叉,导致部分样品不能正确分类,见图 2(b)。由于 PCA 分析是一种不依托分组信息的无监督分析方法,可呈现组内的重复性和组间的差异性,对于组间差异较大的样本,分类优势明显,对于组间差异不明显的样本,分类效果不佳。A 组为不同产区的菠萝样本,地理环境差异明显,组间差异大,PCA 分析可以满足分类要求。而 B 组为同一产区不同基地的样本,地理环境差异不大,组间差异较小,PCA 未能将不同基地的样本完全分类正确,为此,继续引入适合多样本分类的 PLS-DA 分析方法。

表 2 各元素线性方程、线性系数、线性范围、检出限、精密度、加标回收率

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges, detection limits, precision, and spiked recovery rates for each element

元素	回归方程	线性系数	线性范围	检出限/(mg·kg ⁻¹)	精密度(n=7)/%	加标回收率/%
¹¹ B	y=5.602×10 ¹ x+2.911×10 ²	0.999 8	0~1 000 μg/L	1.348	1.52	87
²³ Na	y=2.877×10 ⁶ x+2.593×10 ³	1.000 0	0~200 mg/L	0.001	0.79	110
²⁴ Mg	y=1.477×10 ⁶ x+1.047×10 ³	1.000 0	0~200 mg/L	0.001	0.77	102
²⁷ Al	y=5.448×10 ² x+1.359×10 ³	1.000 0	0~1 000 μg/L	0.592	1.11	87
³⁹ K	y=1.328×10 ⁶ x-9.720×10 ³	1.000 0	0~200 mg/L	0.007	0.46	87
⁴⁴ Ca	y=7.578×10 ⁴ x+4.956×10 ²	1.000 0	0~200 mg/L	0.003	0.71	99
⁴⁷ Ti	y=5.275×10 ² x-1.117	1.000 0	0~1 000 μg/L	0.122	0.56	97
⁵¹ V	y=1.943×10 ⁴ x+2.667×10	1.000 0	0~50 μg/L	0.003	0.88	97
⁵² Cr	y=2.353×10 ⁴ x+6.667×10	0.999 9	0~50 μg/L	0.002	0.57	96
⁵⁵ Mn	y=1.194×10 ⁴ x+7.701×10 ²	1.000 0	0~1 000 μg/L	0.080	0.41	88
⁵⁶ Fe	y=1.919×10 ⁴ x+3.963×10 ⁴	0.999 9	0~1 000 μg/L	0.045	0.28	90
⁵⁹ Co	y=4.057×10 ⁴ x+7.001×10	0.999 9	0~1 000 μg/L	0.009	0.37	96
⁶⁰ Ni	y=1.052×10 ⁴ x+1.067×10 ²	0.999 7	0~50 μg/L	0.028	0.30	106
⁶³ Cu	y=2.817×10 ⁴ x+1.961×10 ³	0.999 8	0~1 000 μg/L	0.041	0.43	88
⁶⁶ Zn	y=4.188×10 ³ x+2.754×10 ³	0.999 8	0~1 000 μg/L	0.104	0.36	95
⁷⁵ As	y=3.122×10 ³ x+3.778×10	0.999 9	0~50 μg/L	0.013	0.94	97
⁷⁸ Se	y=1.798×10 ² x-8.893	1.000 0	0~50 μg/L	0.147	3.00	93
⁸⁸ Sr	y=1.544×10 ⁷ x+7.545×10 ²	1.000 0	0~5 mg/L	0.000 03	0.64	94
⁹⁵ Mo	y=1.362×10 ⁴ x-1.747×10 ³	0.999 9	0~50 μg/L	0.005	2.68	89
¹⁰⁷ Ag	y=4.486×10 ⁴ x-3.333	0.999 7	0~50 μg/L	0.000 3	0.28	96
¹¹¹ Cd	y=6.423×10 ³ x+8.897	0.999 7	0~50 μg/L	0.003	0.51	104
¹¹⁸ Sn	y=1.369×10 ⁴ x+1.389×10 ²	1.000 0	0~50 μg/L	0.006	0.86	99
¹²¹ Sb	y=1.832×10 ⁴ x+1.889×10	0.999 9	0~50 μg/L	0.003	0.62	99
¹³⁷ Ba	y=6.234×10 ³ x+2.093×10 ³	0.999 9	0~1 000 μg/L	0.016	0.35	99
²⁰¹ Hg	y=5.809×10 ³ x+7.410	0.999 6	0~2 μg/L	0.004	1.90	86
²⁰⁸ Pb	y=1.115×10 ⁵ x+6.200×10 ³	0.999 7	0~50 μg/L	0.005	0.21	95
²³² Th	y=1.073×10 ⁵ x+1.335×10 ³	0.999 9	0~50 μg/L	0.003	1.00	95
²³⁸ U	y=1.091×10 ⁵ x+1.133×10 ²	0.999 7	0~50 μg/L	0.000 05	0.41	95

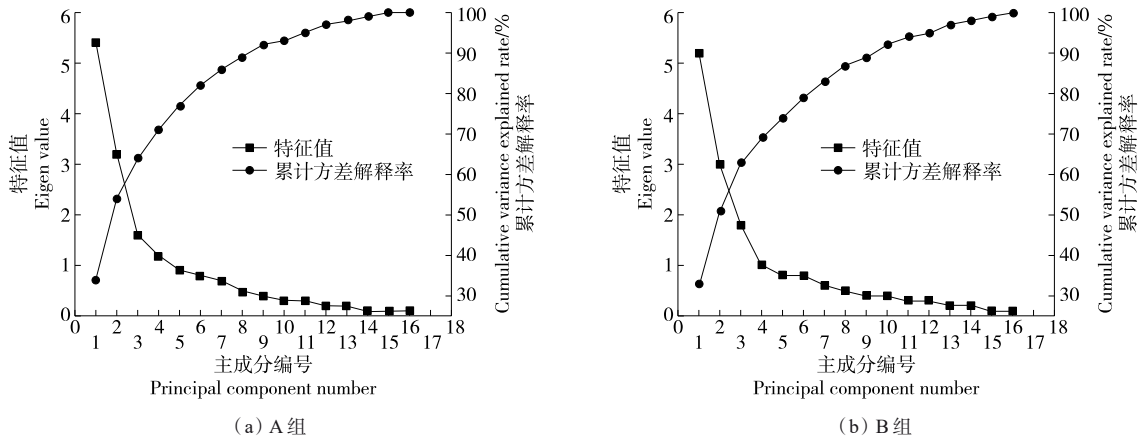


图 1 主成分特征值及累计方差解释率

Figure 1 Principal component eigenvalues and cumulative variance explained ratio

表 3 不同地区菠萝样品中元素的含量[†]

Table 3 Contents of elements in pineapple samples from different regions

样品	¹¹ B*	²³ Na*	²⁴ Mg*	²⁷ Al	³⁹ K*	⁴⁴ Ca*	⁴⁷ Ti*
SW1(<i>n</i> =94)	5.74±2.71	3.61±0.92	132±15	0.29±0.13	1 795±293	19.1±2.82	0.014±0.041
SW2(<i>n</i> =100)	3.50±1.23	6.56±2.23	144±17	0.76±0.28	1 853±392	57.6±22.3	0.028±0.010
SW3(<i>n</i> =99)	0.58±0.14	3.55±1.85	163±16	0.12±0.07	2 131±307	67.5±14.5	0.015±0.004
YG(<i>n</i> =60)	7.46±3.03	1.14±0.46	180±24	ND	1 234±224	82.7±19.0	0.014±0.005
WH(<i>n</i> =90)	9.05±2.42	1.93±1.37	140±16	0.29±0.13	2 478±785	66.2±14.6	0.015±0.004
样品	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn*	⁵⁶ Fe*	⁵⁹ Co*	⁶⁰ Ni*	⁶³ Cu*
SW1(<i>n</i> =94)	ND	ND	7.63±1.74	2.34±0.38	0.127±0.029	0.317±0.087	1.31±0.23
SW2(<i>n</i> =100)	ND	ND	5.57±1.93	2.38±0.66	0.090±0.048	0.324±0.078	1.02±0.49
SW3(<i>n</i> =99)	ND	ND	5.58±1.32	1.98±0.53	0.039±0.010	0.413±0.075	0.65±0.13
YG(<i>n</i> =60)	ND	ND	23.6±9.29	1.16±0.20	0.044±0.020	0.240±0.049	0.42±0.11
WH(<i>n</i> =90)	ND	ND	23.6±9.29	2.27±0.44	0.005±0.002	0.234±0.096	0.74±0.20
样品	⁶⁶ Zn*	⁷⁵ As*	⁷⁸ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd*
SW1(<i>n</i> =94)	1.17±0.15	0.023±0.015	ND	0.107±0.039	0.008±0.002	ND	0.002 4±0.000 4
SW2(<i>n</i> =100)	1.58±0.29	0.015±0.018	ND	0.143±0.069	0.007±0.005	ND	0.003 7±0.000 9
SW3(<i>n</i> =99)	1.30±0.15	0.005±0.009	ND	ND	ND	ND	0.004 0±0.000 8
YG(<i>n</i> =60)	0.78±0.12	0.002±0.001	ND	0.610±0.280	ND	ND	0.001 7±0.000 4
WH(<i>n</i> =90)	1.38±0.25	0.006±0.002	ND	0.126±0.078	0.009±0.008	ND	0.002 9±0.001 0
样品	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba*	²⁰¹ Hg	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U
SW1(<i>n</i> =94)	ND	ND	0.124±0.036	ND	ND	ND	ND
SW2(<i>n</i> =100)	ND	ND	0.108±0.086	ND	ND	ND	ND
SW3(<i>n</i> =99)	ND	ND	0.021±0.012	ND	ND	ND	ND
YG(<i>n</i> =60)	ND	ND	0.223±0.108	ND	ND	ND	ND
WH(<i>n</i> =90)	ND	ND	0.033±0.013	ND	ND	ND	ND

† *代表共同有检出的元素;ND代表未检出。

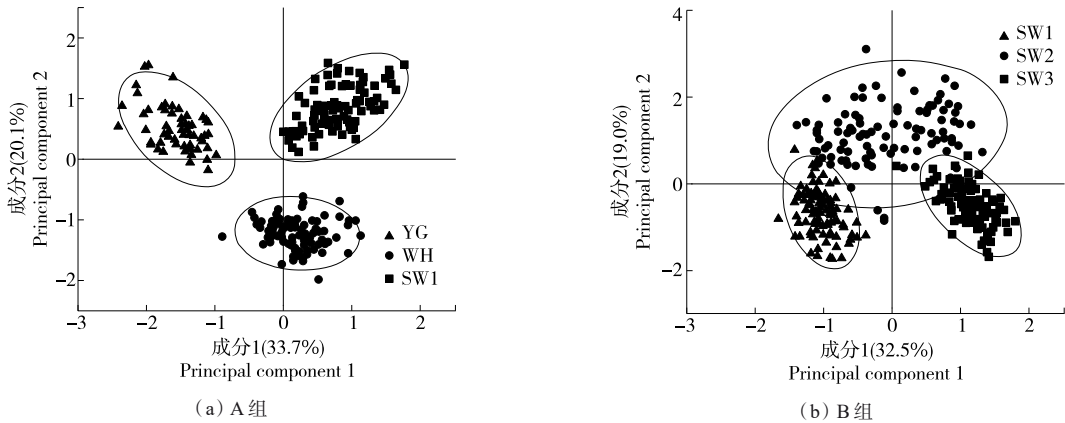


图 2 主成分得分图

Figure 2 Principal component score plot

2.3 基于元素含量的分类特征分析(PLS-DA)

以 15 种矿物元素含量作为自变量,A 组以不同产地作为因变量,B 组以同产地不同基地作为因变量,对 A、B 两组研究对象分别进行 PLS-DA 建模分析。A 组模型自变量拟合指数 $R^2x=0.997$,因变量拟合指数 $R^2y=0.869$,预测能力参数 $Q^2=0.862$ 。B 组模型自变量拟合指数

$R^2x=0.999$,因变量拟合指数 $R^2y=0.797$,预测能力参数 $Q^2=0.777$ 。A、B 两组研究对象 R^2 和 Q^2 均大于 0.5,说明各自模型稳定可靠,且预测能力较好。经过 200 次置换检验,模型 Q^2 回归线与横坐标相交,且截距小于零(见图 3),确认模型稳定可靠,不存在过度拟合,模型验证有效,认为基于矿物元素含量的 PLS-DA 模型可用于不同产地以

及同产地不同基地菠萝的鉴别分析。VIP值可用于衡量各种元素含量差异对样本分类判别的贡献率,根据 $P < 0.05$ 且 $VIP > 1$ 的标准,筛选出A组3个不同产地菠萝样本分类的特征元素为Ca、K、Mg、Mn,筛选出B组不同菠萝样本分类的特征元素为Ca、K、Mg、Na、B(见图4)。

2.4 基于分类特征元素的差异性分析

对A、B两组研究对象的分类特征元素分别进行差异性分析。所有样本的样本量均大于50,使用K-S检验对数据进行正态性考察,对数据的正态性检验结果表明,各组分类特征元素变量数据满足正态性特质或者基本可以接受为正态分布(峰度绝对值 < 10 并且偏度绝对值 < 3)。方差齐性检验结果表明,在0.05置信水平下,各组分类特征元素变量总体方差是显著不同的,故而选用非参数检验对A、B两组研究对象的分类特征元素进行差异性分析。非参数检验结果表明,A组样本间Ca、K、Mg、Mn 4个分类元素均呈现出极显著性差异($P < 0.01$),B组样本间Ca、K、Mg、Na、B 5个分类元素均呈现出极显著性差异($P < 0.01$)。

经过多重比较可知(见图5),A组(不同产地菠萝)样品

Ca、K、Mg、Mn 4个分类元素两两间均有着极显著性差异($P < 0.01$),B组(同产地不同基地)菠萝样品Ca、K、Mg、Na、B 5个分类元素两两间均有着极显著性差异($P < 0.01$)。

2.5 基于分类特征元素的Fisher判别分析(FDA)

根据PLS-DA模型筛选出来的特征分类矿物质元素建立FDA判别模型,A组以Ca、K、Mg、Mn 4个分类元素含量为自变量,B组以Ca、K、Mg、Na、B 5个分类元素含量为自变量,使用SPSS 20软件,分别对A、B两组菠萝样品进行Fisher判别分析。在判别分析前,对自变量是否存在严重多重共线性进行考察,经检验,A、B两组研究对象的VIF值均小于5,说明各组自变量之间没有严格多重共线性,适合进行Fisher判别分析。经过回代验证和交叉验证,A组Fisher判别模型的回代验证判别准确率为100%,交叉验证判别准确率为100%(见表4),说明模型能完全正确的对A组中SW1、YG、WH 3个不同产地的菠萝样品进行分类;B组Fisher判别模型的回代验证判别准确率为95.9%,交叉验证判别准确率为95.6%(见表5),说明模型能很好地对B组中SW1、SW2、SW3 3个不同基地的菠萝

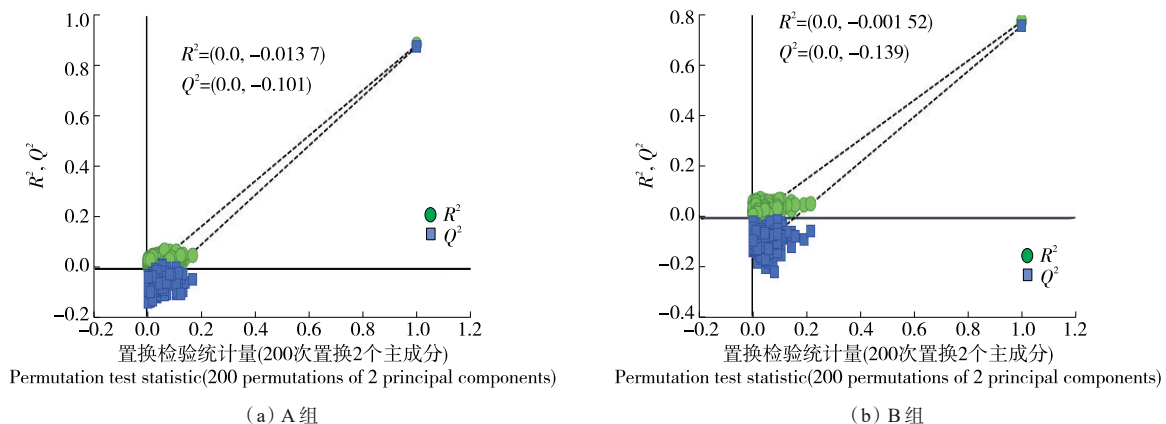


图3 PLS-DA交叉验证结果
Figure 3 PLS-DA cross-validation results

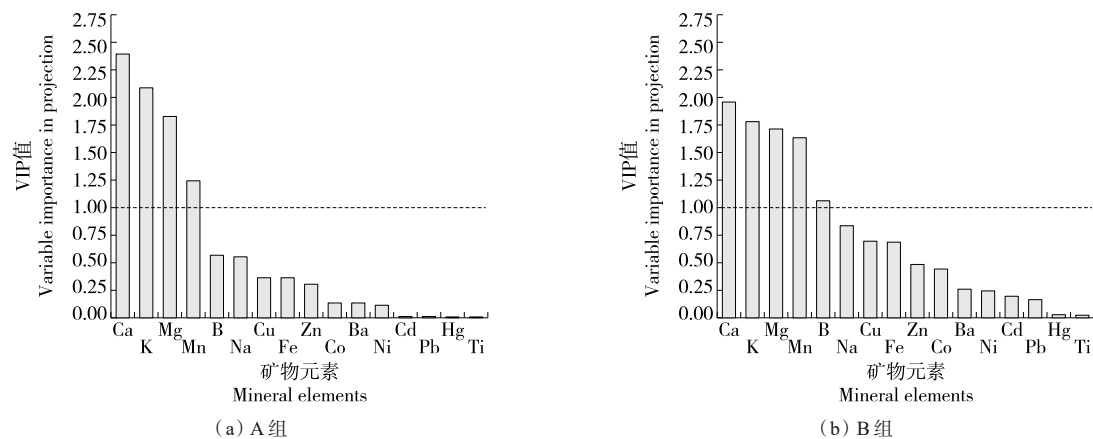


图4 矿物元素VIP值
Figure 4 VIP values of mineral elements

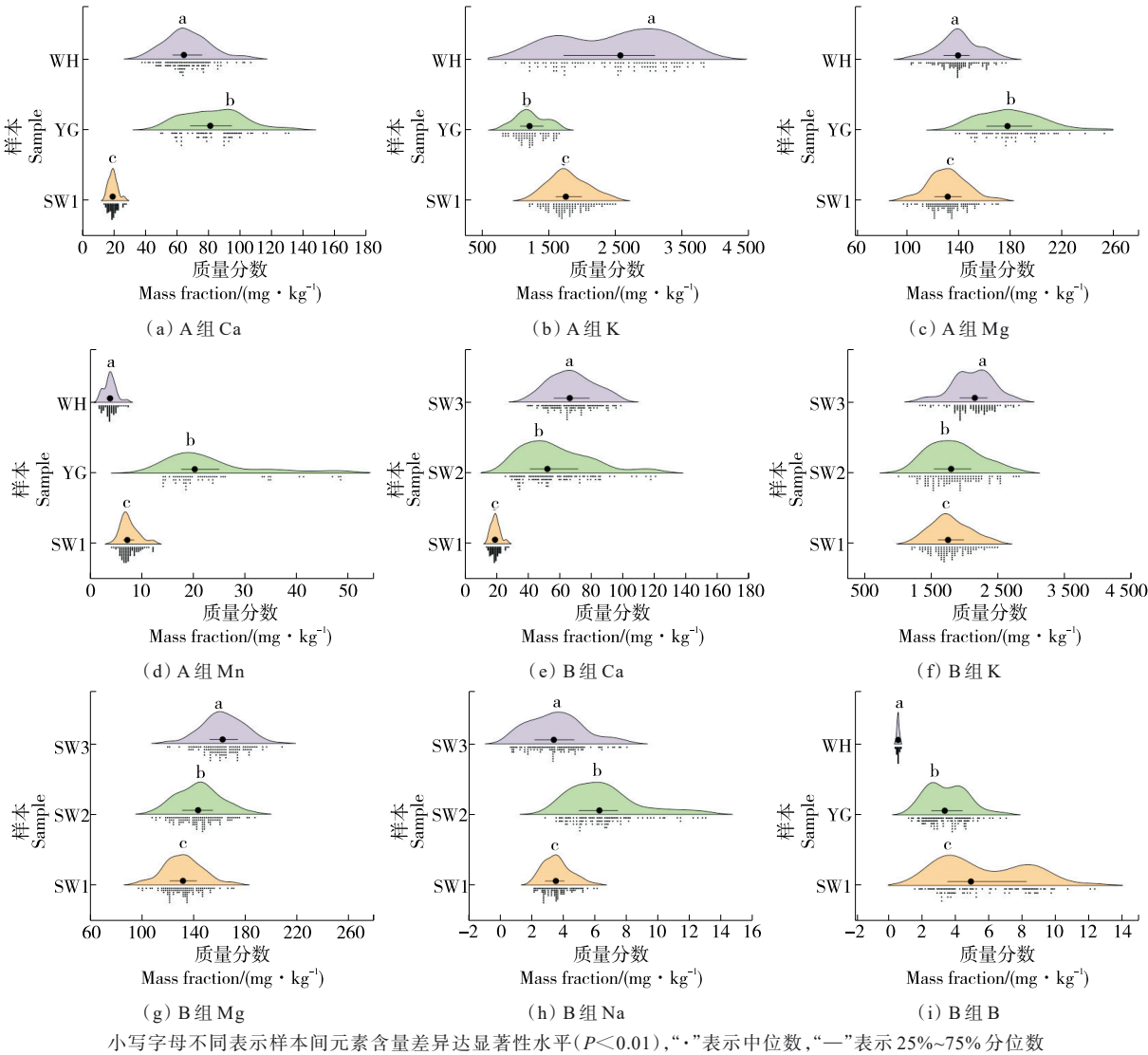


Figure 5 Raincloud plot of mass fractions of characteristic mineral elements for classification

样品进行分类,且模型分类的准确性和稳健性高。通过 Fisher判别分析,得到A、B组研究对象各自的贝叶斯分类函数系数(见表6~表7),根据分类函数系数,建立不同产地菠萝(A组)的判别函数:

$$A_{SW1}=0.038X_{Ca}+0.004X_K+0.377X_{Mg}+0.279X_{Mn}-31.132, \tag{2}$$
$$A_{YG}=0.343X_{Ca}+0.004X_K+0.488X_{Mg}+0.772X_{Mn}-70.947, \tag{3}$$

表4 A组菠萝样品的FDA结果
Table 4 FDA results of pineapple samples in group A

实际产地	回代检验				交叉检验			
	预测产地			整体	预测产地			整体
	SW1	YG	WH		SW1	YG	WH	
SW1	94	0	0	94	94	0	0	94
YG	0	60	0	60	0	60	0	60
WH	0	0	90	90	0	0	90	90
判别准确率/%	100	100	100	100	100	100	100	100

表5 B组菠萝样品的LDA结果
Table 5 LDA results of pineapple samples in group B

实际产地	回代检验				交叉检验			
	预测产地			整体	预测产地			整体
	SW1	SW2	SW3		SW1	SW2	SW3	
SW1	94	0	0	94	94	0	0	94
SW2	2	91	7	100	2	90	8	100
SW3	0	3	96	99	0	3	96	99
判别准确率/%	100.0	91.0	97.0	95.9	100.0	90.0	97.0	95.6

表6 A组分类函数系数

Table 6 Classification function coefficients for group A

来源	SW1	YG	WH
Ca	0.038	0.343	0.453
K	0.004	0.004	0.010
Mg	0.377	0.488	0.315
Mn	0.279	0.772	-0.176
常量	-31.132	-70.947	-50.273

$$A_{WH} = 0.453X_{Ca} + 0.010X_K + 0.315X_{Mg} - 0.176X_{Mn} - 50.273. \quad (4)$$

式中:

A_{SW1} 、 A_{YG} 、 A_{WH} ——SW1、YG、WH 3 个不同产地菠萝的判别得分;

X_{Ca} 、 X_K 、 X_{Mg} 、 X_{Mn} ——菠萝样品中 Ca、K、Mg、Mn 的质量分数, mg/kg。

将这 3 个产地的菠萝样品测得的 Ca、K、Mg、Mn 含量, 分别代入式(2)~式(4)的分类函数计算判别得分, 得到该模型分类效果图, 由图 6(a)可知, SW1 样品在 A_{SW1} 函数中得分最高, YG 样品在 A_{YG} 函数中得分最高, WH 样品在 A_{WH} 函数中得分最高, 整体判别准确率为 100%。对于以上产地的未分类样品, 可以根据得分大小判断样品所

表7 B组分类函数系数

Table 7 Classification function coefficients for group B

来源	SW1	SW2	SW3
Ca	-0.047	0.146	0.136
K	0.012	0.008	0.013
Mg	0.516	0.495	0.561
Na	-1.206	0.476	-1.130
B	2.983	2.125	1.298
常量	-51.619	-53.308	-63.462

属类别, 得分最大的即判为该类样品。

同理, 建立同产地不同基地菠萝(B组)的判别函数:

$$B_{SW1} = -0.047X_{Ca} + 0.012X_K + 0.516X_{Mg} - 1.206X_{Na} + 2.983X_B - 51.619, \quad (5)$$

$$B_{SW2} = 0.146X_{Ca} + 0.008X_K + 0.495X_{Mg} + 0.476X_{Na} + 2.125X_B - 53.308, \quad (6)$$

$$B_{SW3} = 0.136X_{Ca} + 0.013X_K + 0.561X_{Mg} - 1.130X_{Na} + 1.298X_B - 63.462. \quad (7)$$

式中:

B_{SW1} 、 B_{SW2} 、 B_{SW3} ——SW1、SW2、SW3 3 个同产地不同基地菠萝的判别得分;

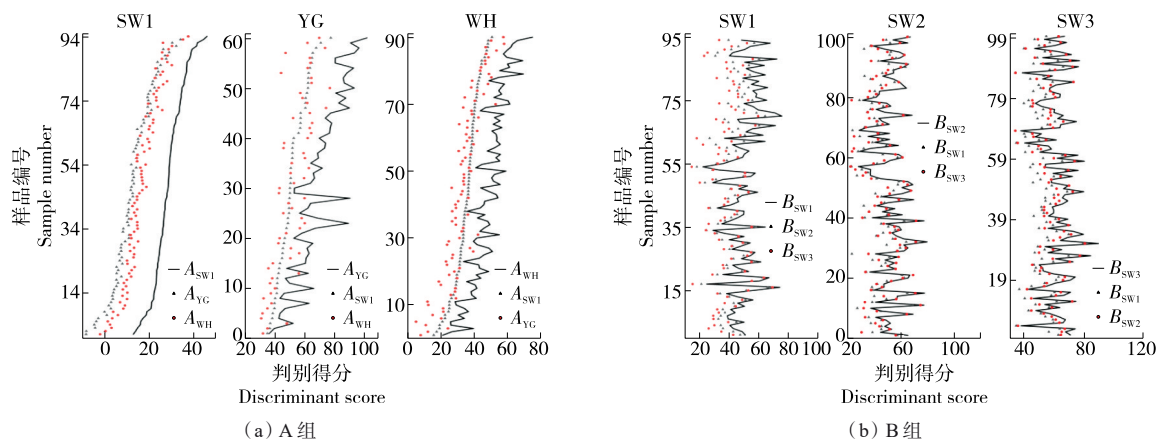


图6 判别函数得分图

Figure 6 Discriminant function score plot

X_{Ca} 、 X_K 、 X_{Mg} 、 X_{Na} 、 X_B ——菠萝样品测得 Ca、K、Mg、Na、B 的质量分数,mg/kg。

将这 3 个基地的菠萝样品测得的 Ca、K、Mg、Na、B 含量,分别代入式(5)~式(7)的分类函数计算判别得分,得到该模型分类效果见图 6(b),整体判别准确率为 95.9%。对于以上基地的未分类样品,可以根据得分大小判断样本所属类别,得分最大的即判为该类样品。

3 结论

该研究证实基于矿物元素的多元统计分析方法可以实现不同产地或者同产地不同基地菠萝的有效判别。通过 A、B 两组试验,先分析测定菠萝样品中 28 种矿物元素含量,结合 PLS-DA 分析提取特征分类元素,再用 Fisher 线性判别分析实现了不同菠萝快速简便的分类。筛选出 Ca、K、Mg、Mn,可以作为 SW1(神湾芒冲村)、YG(徐闻愚公楼村)、WH(江川五合村)3 个不同产地生长的菠萝鉴别的分类矿物元素,建立的 Fisher 线性判别模型,对不同产地菠萝整体判别正确率为 100%。筛选出 Ca、K、Mg、Na、B,可以作为神湾镇不同种植基地菠萝鉴别的分类矿物元素,建立的 Fisher 线性判别模型,对同产地不同基地菠萝整体判别正确率为 95.9%。

因土壤等因素空间分布不均,在后续的研究中,将进一步增加取样点和样本量优化分类模型,不断补充扩大数据库,以期提高模型的适用范围和判定准确率。由于菠萝产地数量多,未来需要采用更多产地的菠萝样本相关数据,对模型进行完善和补充,或者分别建立特定产地之间菠萝的分类模型。

参考文献

- [1] 叶飞雅. 广东名特优新农产品神湾菠萝的成长史[J]. 农产品市场周刊, 2018(45): 26-27.
Ye F Y. Growth history of Shenwan pineapple: a famous, special, high-quality and new agricultural product in Guangdong [J]. Agricultural Products Market, 2018(45): 26-27.
- [2] 李山, 樊哲. 神湾菠萝产业标准体系构建研究[J]. 中国标准化, 2025(4): 98-103.
Li S, Fan Z. Research on the construction of the standards system for the Shenwan pineapple industry[J]. China Standardization, 2025(4): 98-103.
- [3] 王帆, 方馨婷. 解码“菠萝经济”背后的融合发展路径[N]. 中山日报, 2024-08-09(3).
Wang F, Fang X P. Decoding the integrated development path behind the "pineapple economy"[N]. Zhongshan Daily, 2024-08-09(3).
- [4] Wu X X, Li L N, Peng T S, et al. Classification of crab-field rice and conventional rice based on multi-element, stable isotope, and non-targeted metabolome combined with chemometrics[J]. Foods, 2025, 14(11): 1 853.
- [5] 张建辉, 汪霞丽, 胡勇辉, 等. 同位素比值分析应用于 3 种茶叶的产地鉴别[J]. 食品与机械, 2017, 33(10): 74-77.
Zhang J H, Wang X L, Hu Y H, et al. Regional discrimination of three kinds of tea by isotope ratio analysis[J]. Food & Machinery, 2017, 33(10): 74-77.
- [6] Liu Y S, Guo Y P, Gong S, et al. Discrimination of curculigo orchoides rhizoma and curculigo glabrescens rhizoma using stable isotope and mineral element analyses coupled with chemometrics[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 12578.
- [7] 孙九磊, 童治军, 李萌, 等. 基于矿质元素指纹分析技术的烟叶产区判别[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 23-28.
Sun J Z, Tong Z J, Li M, et al. Producing area discrimination of tobacco leaves based on mineral element fingerprinting technology[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 23-28.
- [8] Chen F X, Yang T W, Li J Q, et al. Traceability of boletus edulis origin by multispectral analysis combined with mineral elements from different parts[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(12): 3 839-3 846.
- [9] 李楠, 杨春杰. 基于近红外光谱技术的小米产地溯源研究[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 97-101.
Li N, Yang C J. Geographic origin determination of millet based on near infrared spectroscopy technique[J]. Food & Machinery, 2020, 36(9): 97-101.
- [10] Sulaiman N, Sanny M, Yeoh C B, et al. Application of metabolomics and chemometrics for authentication of vegetable oils and adulteration detection: a review[J]. European Food Research and Technology, 2025, 251(10): 3 175-3 198.
- [11] Zhou R R, Wang Y K, Zhen L P, et al. Cultivar differentiation and origin tracing of panax quinquefolius using machine learning model-driven comparative metabolomics[J]. Foods (Basel, Switzerland), 2025, 14(8): 1 340.
- [12] Yu S J, Dou L Z, Xu R Z, et al. Integration of multielement profiles and chemometrics for geographical discrimination of Chuju, a cultivar of chrysanthemum morifolium ramat[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 139: 107088.
- [13] 马雪婷, 张九凯, 陈颖, 等. 燕窝多元素的分布及溯源信息研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 66-71.
Ma X T, Zhang J K, Chen Y, et al. Study on the distribution characteristics and traceability information of multi-elements in edible bird's nest[J]. Food & Machinery, 2019, 35(2): 66-71.
- [14] 马梦斌, 罗瑞明, 李亚蕾. 基于矿物元素指纹差异的不同产地滩羊肉判别[J]. 食品科学, 2020, 41(6): 316-321.
Ma M B, Luo R M, Li Y L. Discrimination of different geographical origins of Tan sheep meat based on mineral element fingerprints[J]. Food Science, 2020, 41(6): 316-321.
- [15] 黄锐敏, 李星, 何肖云, 等. 基于矿物元素指纹图谱技术的武夷岩茶产地溯源研究[J]. 福建农业科技, 2025, 56(6): 17-25.
Huang R M, Li X, He X Y, et al. Study on the origin traceability of Wuyi rock tea based on mineral element fingerprinting technology[J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 2025, 56(6): 17-25.