

大米产地溯源和真实性研究进展

白扬^{1,2}, 谭丽芹³, 赵姗姗¹, 郝梦洁¹, 郭军², 王倩^{1,2}, 赵燕^{1*}

(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所农产品质量安全重点实验室, 北京 100081; 2. 内蒙古农业大学食品科学与工程学院, 内蒙古呼和浩特 010018; 3. 长皋农业技术推广站, 辽宁北票 122100)

摘要 对大米进行产地溯源和真实性研究可以保护地区特色大米, 保证大米的安全和品质, 并在安全事件发生时有效召回。阐述了光谱技术、稳定同位素技术、挥发性物质分析、矿物元素分析技术、DNA 技术、代谢组学分析在大米产地溯源和真实性研究中的应用进展, 并探讨了每种技术的优缺点。**关键词** 大米; 产地溯源; 真实性; 分析技术; 应用进展

中图分类号 TS 213.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)18-0022-08

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.18.006



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research Progress on Origin Tracing and Authenticity of Rice**BAI Yang^{1,2}, TAN Li-qin³, ZHAO Shan-shan¹ et al** (1. Institute of Quality Standard & Testing Technology for Agro-Products, Key Laboratory of Agro-product Quality and Safety, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081; 2. College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot, Inner Mongolia 010018; 3. Changgao Agriculture Technology Popularizing Station, Beipiao, Liaoning 122100)**Abstract** The research on origin tracing and authenticity of rice can help to protect localized special products, ensure security and quality, and effectively recall products in cases of food security accidents like epidemics. This paper summarized the application of spectroscopic technology, stable isotope techniques, volatile compounds analysis, multi-element analysis, DNA technology and metabolomics analysis in rice origin tracing and authenticity research. Besides, the paper focused on the progress of each technique in the research and discussed the advantages and disadvantages.**Key words** Rice; Origin tracing; Authenticity; Analytic technique; Application progress

大米是一种重要的谷类作物^[1]。大米的产地溯源和真实性研究是关系到人类安全和全球经济的重大问题, 主要的分析方法包括光谱技术、稳定同位素技术、挥发性物质分析、矿物元素分析技术、DNA 技术、代谢组学分析等^[2]。目前, 对大米进行产地溯源和真实性研究已成为国内外研究热点, 需要更准确和实用的方法来检测大米, 以确保大米的安全和品质^[3]。笔者综述了近 20 年来光谱技术、稳定同位素技术、挥发性物质分析、矿物元素分析技术、DNA 技术、代谢组学分析在大米产地溯源和真实性研究中的应用。此外, 还讨论了每种技术应用于大米产地溯源和真实性研究的优缺点, 以便为大米溯源技术未来发展提供理论支持。

1 研究现状

近年来, 国内外开展了关于溯源大米方面的研究, 1997—2005 年有关大米产地溯源与真实性研究较少, 人们对大米食用安全的意识较弱, 对大米的产地溯源与真实性研究也较少。2006 年以来, 大米产地溯源与真实性研究逐渐增多, 其中 2012—2015 年大米产地溯源与真实性研究增长最多。这一时期大米质量安全事件频发, 各国陆续建立了农产品管理法规, 用法律明确大米的追溯制度^[4]。人们对大米食用安全的意识逐年提高, 越来越多的研究者进行大米产地溯源与真实性的研究(图 1)。

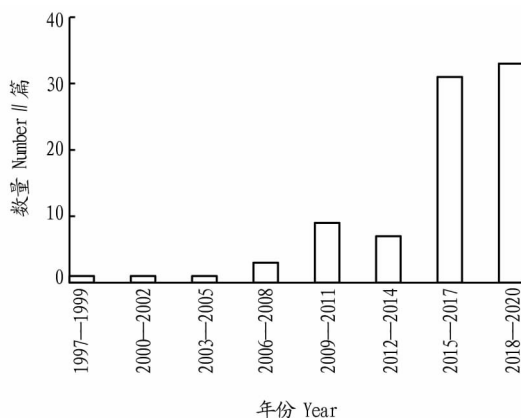


图 1 1997—2020 年大米产地溯源与真实性研究文章的变化

Fig.1 Changes in the number of articles published in research on origin and authenticity of rice during 1997—2020

6 种溯源技术在大米产地溯源与真实性研究中的应用现状如图 2 所示。光谱技术作为一种快速无损的分析方法, 在大米产地溯源与真实性研究中的比例为 34%, 具有广泛的应用前景^[5]。稳定同位素技术对于空间远的产地判别结果准确, 在大米产地溯源与真实性研究中的比例为 19%。稳定同位素检测设备与使用成本高, 导致该技术的应用受到一定限制^[6]。挥发性物质分析在大米产地溯源与真实性研究中的比例为 18%, 相信随着传感器技术的进步, 在大米产地溯源与真实性研究中的比例将会增加^[7]。矿物元素含量和分布与大米产地环境密切相关, 矿物元素分析技术被认为是产地判别的有效标记物, 在大米产地溯源与真实性研究中的比例为 15%^[8]。与其他溯源技术相比, DNA 技术和代谢组学分

基金项目 国家重点研发计划项目“主要食品全产业链品质质量控制关键技术开发研究”(2016YFD0401205-5)。**作者简介** 白扬(1995-), 女, 内蒙古乌兰察布人, 硕士研究生, 研究方向: 农产品溯源技术。* 通信作者, 副研究员, 博士, 从事农产品质量安全溯源技术研究。**收稿日期** 2020-12-23

析在大米产地溯源与真实性研究中的比例最小,分别占 7%。DNA 技术利用不同品种大米的遗传物质不同,主要应用于不同品种大米的鉴别^[9]。代谢组学分析可作为表征地域信息的特征因子,通过化学计量学方法分析判定其原产地^[10]。

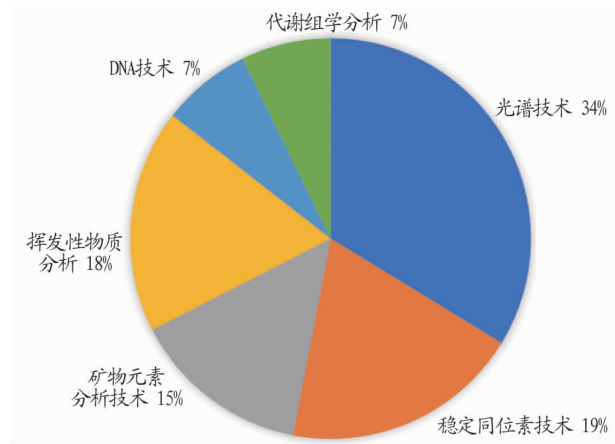


图 2 6 种分析技术在大米产地溯源与真实性研究中的应用

Fig.2 Application status of six traceability techniques in origin traceability and authenticity of rice

关于大米产地溯源与真实性研究的文章发表在 50 多种期刊上,大部分为英文期刊,少数为中文期刊。在大米产地溯源与真实性研究中排名前 5 的期刊分别是 *Food Chemistry*、《中国粮油学报》《食品科学》《农产品加工》、*Journal of Cereal Science*(图 3)。

2 分析技术在大米产地溯源与真实性研究中的应用进展

2.1 光谱技术在大米产地溯源和真实性研究中的应用进展

目前,近红外光谱技术、高光谱成像技术和拉曼光谱技术在大米的产地溯源与真实性研究中均有一定的应用,其中近红外光谱技术包括近红外高光谱成像技术、近红外漫反射和漫反射傅立叶变换近红外技术^[11-12]。不同产地或不同品种的大米受气候、环境、地质等因素的影响,其化学成分的组成和结构存在一定差异,从而形成不同红外特征吸收峰,与已知或标准样品的光谱图进行比较可鉴定大米的产地和真实性^[13]。高光谱成像技术是一种光谱技术与图像技术相结合的综合检测技术。拉曼光谱技术是根据大米的分子振动频率来识别不同产地和品种的大米^[14]。光谱技术应用于溯源大米的产地,鉴别不同品种的大米和鉴定有机大米(表 1)。

在应用光谱技术溯源大米的产地方面,已经证明近红外光谱技术、高光谱成像技术和拉曼光谱技术可以对不同国家或同一国家的不同地区大米进行准确判别。Kim 等^[15]对来自韩国、美国、澳大利亚和中国的大米利用近红外光谱仪进行扫描,所得光谱结合偏最小二乘回归法(modified partial least square, MPLS)建立模型,结果表明,模型识别准确率达到 100%。Mo 等^[16]通过对来自韩国和中国大米样品 400~1 000 nm 波段的高光谱进行一阶导数、二阶导数、最大归一化或基线预处理,建立偏最小二乘判别分析(partial least squares discrimination analysis, PLS-DA)模型,结果表明,高光谱图像的像素维数为 3.0 mm×3.0 mm 时,识别精度最高,模

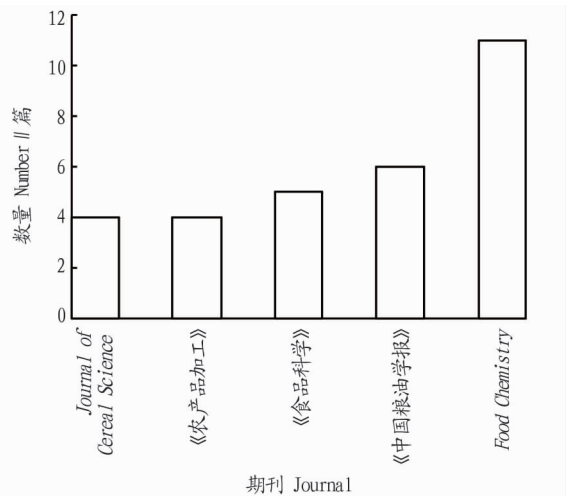


图 3 在大米产地溯源与真实性研究中排名前 5 的期刊

Fig.3 Top five periodicals in research on origin and authenticity of rice

型的识别精度达到 99.99% 以上。Li 等^[17]采集了来自安徽、吉林、江西、宁夏、江苏大米样品的拉曼光谱数据,并利用主成分分析(principal components analysis, PCA)、K-均值聚类(K-Means clustering, KMC)、层次聚类(hierarchical clustering, HC)和支持向量机(support vector machine, SVM)对大米样品进行产地判别,结果表明,不同方法对 5 个产地的分类准确率最高为 100%。

关于光谱技术溯源大米的真实性研究主要分为 2 方面:鉴别大米的不同品种和鉴定有机大米。不同品种的大米品质性状存在差异,因此鉴别不同品种的大米也至关重要。Zhang 等^[18]采集转基因大米和中华 11 号大米的近红外反射光谱数据,并建立 PLS-DA 模型,结果表明,在 4 000~10 000 cm^{-1} 模型的正确分类率均达 100%。拉曼光谱技术也能够鉴别不同品种大米,Zhu 等^[19]利用拉曼光谱技术结合 PCA、HC、PLS-DA 方法建立品种鉴别模型,结果显示,不同品种的大米鉴别准确率为 100%。近红外光谱技术可以快速、准确地鉴定有机大米,Xiao 等^[20]利用近红外光谱技术在波长 12 000~4 000 cm^{-1} 区分有机大米和普通大米,采用 MPLS 建模,结果表明,偏最小二乘回归模型的确定系数为 0.843 0,交叉验证标准误差为 0.199 2,交叉验证均方根误差为 0.198 2,模型预测率为 87.5%。

近红外光谱技术作为一种绿色的分析技术,具有快速、简便、精确、无损和无污染等优点,但是该技术也存在一定的缺陷,灵敏度低,对微量物质不敏感,不能用于痕量分析^[21-22]。高光谱成像技术作为一种新型无损的检测技术,具有光谱分辨率高等优势,但高光谱成像仪价格昂贵,大量的原始图片数据使得高光谱成像技术很难广泛进行在线和实时应用^[23]。拉曼光谱技术所需样品量少,检测时间短,但在应用时最大的问题就是荧光背景的干扰,拉曼测试中经常伴有严重的荧光效应,拉曼谱峰会产生严重的重叠现象,加大数据分析的难度,甚至会掩盖所需的拉曼峰,且拉曼散射面积小,传统的拉曼检测信号较弱,不利于后续信息的提取和分析^[24]。

表1 光谱技术应用于大米产地溯源和真实性研究总结

Table 1 Summary of application of spectroscopic technology in origin traceability and authenticity of rice

研究内容 Research content	技术 Technology	波长/波数 Wavelength/ wave number	产地/品种 Regions/ breeds	方法 Methods	年份 Year	文献 Literature
产地溯源 Region traceability	近红外	400~2 500 nm	韩国、美国、澳大利亚、中国	MPLS	2003	[15]
产地溯源 Region traceability	近红外	4 000~1 000 cm ⁻¹	响水、天津、湖南	PCA、聚类分析、Fisher 判别	2013	[25]
产地溯源 Region traceability	近红外	10 000~4 000 cm ⁻¹	江苏、辽宁、湖北、黑龙江	PCA、LDA	2017	[26]
产地溯源 Region traceability	近红外	950~1 650 nm	五常、佳木斯、齐齐哈尔、双鸭山、牡丹江	PLS-DA	2017	[27]
产地溯源 Region traceability	近红外	950~1 650 nm	五常、佳木斯、齐齐哈尔、双鸭山、牡丹江	Fisher 判别	2017	[28]
产地溯源 Region traceability	近红外	12 000~4 000 cm ⁻¹	建三江、五常、响水	PLS	2017	[29]
产地溯源 Region traceability	近红外	12 000~4 000 cm ⁻¹	建三江、非建三江地区	PLS	2017	[30]
产地溯源 Region traceability	近红外高光谱成像	400~1 000 nm	韩国、中国	PLS-DA	2017	[16]
产地溯源 Region traceability	近红外漫反射	—	五常、佳木斯、齐齐哈尔	DA	2017	[31]
产地溯源 Region traceability	近红外漫反射	12 000~4 000 cm ⁻¹	五常、建三江、查哈阳	聚类分析	2018	[32]
产地溯源 Region traceability	傅里叶变换近红外	12 000~4 000 cm ⁻¹	五常、建三江、查哈阳、响水、方正	聚类分析	2018	[33]
产地溯源 Region traceability	近红外	4 000~12 500 cm ⁻¹	东北、非东北	PLS-DA	2019	[34]
产地溯源 Region traceability	拉曼	1 700~390 cm ⁻¹	韩国、中国	PCA、LDA	2012	[35]
产地溯源 Region traceability	拉曼	200~1 600 cm ⁻¹	湖南、江苏、黑龙江	PCA、PLS-DA	2016	[36]
产地溯源 Region traceability	拉曼	1 500~300 cm ⁻¹	合肥、吉林、南昌、石嘴山、苏州	PCA、KMC、HC、SVM	2018	[17]
品种 Breed	近红外漫反射	350~2 500 nm	泰国香米、夜郎贡米、珍珠米、泰国糯米	PCA	2009	[37]
品种 Breed	近红外反射	4 000~10 000 cm ⁻¹	野生型大米中华 11 号、转基因大米	PCA、PLS-DA	2015	[18]
品种 Breed	傅里叶变换近红外	13 000~3 500 cm ⁻¹	印度大米	聚类分析	2018	[38]
品种 Breed	近红外	12 000~4 000 cm ⁻¹	东北糙米、湖南糙米、东北米、籼米、芙蓉米、泰香米、晚米、贡米、京生缘香米、柬埔寨香米、软香米	PCA	2018	[39]
品种 Breed	近红外漫反射	900~1 700 nm	柬埔寨茉莉米、泰国米、肉桂软米	PCA、PLS-DA、SVM	2019	[40]
品种 Breed	拉曼	550~1 650 cm ⁻¹	东北大米、清远大米、糯米	PCA、LDA	2015	[41]
品种 Breed	拉曼	100~3 900 cm ⁻¹	粳米、籼米、糯米	PCA、HC、PLS-DA	2018	[19]
有机大米 Organic rice	近红外	12 000~4 000 cm ⁻¹	黑龙江省	PCA、PLS	2019	[20]

注:LDA表示线性判别分析;PLS表示偏最小二乘回归分析法;DA表示判别分析

Note:LDA represents linear discriminant analysis;PLS represents partial least-squares regression analysis;DA represents discriminant analysis

2.2 稳定同位素技术在大米产地溯源和真实性研究中的应用进展

稳定性同位素是物质的一种自然属性,能够携带环境因子的信息^[42]。不同来源的大米受位置、气候等因素的影响,稳定同位素比值表现出不同的组成特征,因此通过稳定同位素比值的差异可以溯源大米^[43]。在大米产地溯源和真实性研究中,通常涉及的同位素有碳、氮、氧、氢、硫、锶和铅,在进行产地溯源和真实性研究中多种同位素指标相结合可得到更好的效果。目前,利用稳定同位素技术对大米的产地溯源和真实性研究取得了许多成果,研究内容主要是溯源大米的产地和鉴定有机大米,汇总见表2。

在稳定同位素技术溯源大米的产地方面,目前已经对日本、美国、澳大利亚、泰国、越南、中国、印度、柬埔寨、韩国、菲律宾、马来西亚和巴基斯坦等国家的大米进行了产地溯源研究,证明利用稳定同位素技术可以对不同国家或同一国家内部不同地区的大米进行准确判别。Korenaga等^[44]研究了日本、美国、澳大利亚的大米,基于大米样品的稳定同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)的PCA图显示,日本、澳大利亚和美国大米样品明显不同,3国没有任何一对相交。Wang等^[45]采集中国(黑龙江、吉林、江苏、浙江、湖南和贵州)、泰国、马来西亚、菲律宾和巴基斯坦大米样本测定其 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{207/206}\text{Pb}$ 和 $^{208/207}\text{Pb}$ 值,采用PCA和判别分析(discriminant analysis,

DA)对不同地理特征的样品进行了指标组的筛选和建立,结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 组合对不同国家大米的正确识别率为78.43%,对中国内部省份的正确识别率超过85%。稳定同位素技术也可以结合矿物元素对大米的产地进行判别。Liu等^[46]利用7个同位素指标($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87/86}\text{Sr}$ 、 $^{207/206}\text{Pb}$ 和 $^{208/207}\text{Pb}$)与25个矿物质元素指标(Na、Ca、Fe、Zn、Rb、Ag和Cd等)结合对中国和东南亚的大米进行线性判别(linear discriminant analysis, LDA)分析,结果表明,2种技术对中国不同产地大米的判别率高于90.0%,东南亚大米的判别率高于85.0%。

关于稳定同位素技术溯源大米的真实性研究主要是鉴定有机大米。鉴别有机大米的需求日益增长,稳定同位素比值分析被认为是一种有效的方法,特别是 $\delta^{15}\text{N}$ 值是一个非常适合有机大米认证的标记,因为有机大米是在不使用合成肥料的情况下生产的,通常有机大米的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高于非有机大米^[47]。Lee等^[48]测定17份有机大米和13份相邻有机稻田种植的普通大米样品 $\delta^{15}\text{N}$ 值,采用logistic方法进行判别分析,结果表明,有机大米、普通大米 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在显著差异,有机大米的正确分类率为83.3%。Chung等^[49]研究韩国有机大米、普通大米和无农药大米的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值,PLS-DA和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares

discrimination analysis, OPLS-DA) 图显示, 有机大米、普通大米和无农药大米可以清楚分离, 并且 LDA 模型对 3 种大米进行了高度准确地区分, 训练集为 100%, 测试集为 93.1%。

稳定同位素技术前处理简单, 所需样品量少, 检测精度高, 分析速度快, 是用于大米产地溯源和真实性研究的有效

技术^[50-51]。但稳定同位素技术仍有一定的局限性, 邻近区域的稳定同位素自然丰度相接近, 利用测定稳定同位素技术对邻近区域样品鉴别时往往会有一定的困难, 并且稳定同位素分馏效应受地理、气候、饲料、饲养方式、自身代谢、生长季节等因素的影响^[52]。

表 2 稳定同位素技术应用于大米产地溯源和真实性研究总结

Table 2 Summary of application of stable isotope techniques in origin traceability and authenticity of rice

研究内容 Research content	指标 Indicators	产地 Regions	方法 Methods	年份 Year	文献 Literature
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氢、氧	日本、美国、澳大利亚、泰国、越南、中国	PCA	2010	[44]
产地溯源 Region traceability	碳、氮	黑龙江、山东、江苏、广东	ANOVA	2015	[53]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氢、氧、多元素	黑龙江、江苏、辽宁	PCA、LDA	2015	[54]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氢、氧	富锦、五常	ANOVA	2016	[55]
产地溯源 Region traceability	锶、稀土元素	印度	相关分析、配对 t 检验	2017	[56]
产地溯源 Region traceability	碳	五常、五常周边地区	ANOVA	2017	[57]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氧、硫、多元素	柬埔寨、中国、日本、韩国、菲律宾、泰国	ANOVA、PCA、OPLS-DA	2018	[58]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氧、多元素	泰国	ANOVA、LDA	2018	[59]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氢、氧、锶、铅、多元素	中国、泰国、马来西亚	ANOVA、PCA、LDA	2019	[46]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氧	泰国	PCA	2019	[60]
产地溯源 Region traceability	碳、氮	黑龙江、辽宁、江苏、河南、湖南、海南	Q 型系统聚类	2019	[61]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、多元素	马来西亚	PCA、LDA	2020	[62]
产地溯源 Region traceability	碳、氮、氧、铅	中国、泰国、马来西亚、菲律宾、巴基斯坦	PCA、LDA	2020	[45]
有机大米 Organic rice	氮	韩国	Logistic 判别分析	2010	[48]
有机大米 Organic rice	碳、氮	韩国	HC、PCA、PLS-DA、OPLS-DA、相关分析	2019	[49]

注: ANOVA 表示方差分析

Note: ANOVA represents analysis of variance

2.3 挥发性物质分析在大米产地溯源和真实性研究中的应用进展 不同品种或地区的大米在外部环境条件、生物来源和加工条件的影响下会有其独特的挥发性成分, 这使得挥发性物质分析成为溯源大米的有用工具^[63]。目前, 测定大米中挥发性物质的常用方法有液相色谱-质谱联用仪 (liquid chromatograph-mass spectrometer, LC-MS)、气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、固相微萃取-质谱联用仪 (solid phase micro extraction-mass spectrometry, SPME-MS)、固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪 (solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪 (headspace-solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 和电子鼻^[2]。挥发性物质分析应用于追溯大米的研究内容主要是鉴别不同品种的大米和溯源大米的产地, 汇总见表 3。

挥发性物质分析在鉴别大米的品种方面, Yang 等^[64]利用 GC-MS 鉴别优质大米、糯米和黑米, 分别对应检测出 21、21 和 23 种挥发性物质, 己醛是优质大米和糯米的主要挥发性物质, 而糯米比优质大米的己醛气味活性值高 16 倍, 结果发现, 6 种挥发性物质 (2-乙酰基-1-吡咯啉、愈创木酚、己醛、(戊)-2-壬烯醛、辛醛和庚醛) 可以用于鉴别优质大米、糯米和黑米。刘敏等^[65]采用 SPME-GC-MS 测定不同品种 (大粒溪香、大粒香、金麻黏大米和帅优 63) 大米的挥发性物质, 采用 PCA 分析后提取了前 2 个主成分, 各品种大米累计

贡献率均为 100%, 4 种大米的烷烃类相对含量有差异, 分别为 58.56%、37.26%、47.27% 和 61.65%。基于 GC-MS 结合电子鼻技术可以更准确地鉴别大米的品种。崔琳琳等^[66]利用 SPME-GC-MS 结合电子鼻技术鉴别稻花香米、天津小站米、射阳大米、越光米、京山桥米、丝苗米、油黏米和泰国茉莉香米, 结果表明, 8 种大米可以用 PCA 方法区分开, 第 1 主成分和第 2 主成分的累计方差贡献率为 94.08%。

在溯源大米的产地方面, Han 等^[67]利用质谱电子鼻鉴别来自韩国和日本的大米, 样品进行浓缩后利用得到的离子片段数据进行判别函数分析 (discriminant function analysis, DFA), DFA 图结果显示韩国大米和日本大米可以成功区分开。Lim 等^[68]利用 HS-SPME-GC-MS 测定来自韩国和中国大米样品的挥发性物质, 结果表明, PLS-DA 模型对韩国和中国大米的正确分类率为 98.5%, 并发现了 12 个可以区分韩国和中国大米样品的生物标志物。邱彦超等^[69]利用 PEN3 便携式电子鼻系统对来自查哈阳、五常和建三江的大米样品进行了检测, 结果显示, 不同产地的大米样品所得出的气味指纹图谱不同, LDA 模型对 3 个地区大米的鉴别率均为 100%。

基于质谱的挥发性物质分析能够在较短时间内对比较复杂的混合物进行分离, 并快速对物质进行分析, 分辨率和检测灵敏度高, 但质谱仪器价格昂贵^[70]; 基于电子鼻的挥发性物质分析不需要对样品进行预处理, 成本低, 能快速预测样本之间的差异程度, 但电子鼻技术仍处于发展阶段, 硬件

结构和识别算法与仿生特性还存在差距,传感器阵列对环境要求高,但尚未达到广泛应用的标准^[71]。

表3 挥发性物质应用于大米产地溯源和真实性研究总结

Table 3 Summary of application of volatile compounds analysis in origin traceability and authenticity of rice

研究内容 Research content	产地/品种 Regions/ breeds	检测方法 Detection methods	分析方法 Analytical methods	年份 Year	文献 Literature
品种 Breed	香米、非香米	SPME-MS	PCA	2007	[72]
品种 Breed	优质大米、糯米、黑米	GC-MS, GC-嗅觉测量法	HC, PCA	2010	[64]
品种 Breed	香米、非香米	SPME-GC-MS	—	2011	[73]
品种 Breed	孝感大米、随州大米	电子鼻	PCA, DFA	2013	[74]
品种 Breed	五常粳米、五常糯米	HS-SPME-GC-MS	—	2016	[75]
品种 Breed	大粒溪香、大粒香、金麻黏大米、帅优63	SPME-GC-MS	PCA	2017	[65]
品种 Breed	稻花香米、天津小站米、射阳大米、越光米、京山桥米、丝苗米、油黏米、泰国茉莉香米	SPME-GC-MS、电子鼻	PCA	2018	[66]
产地溯源 Region traceability	五常、建三江、查哈阳	电子鼻	PCA, LDA	2014	[76]
产地溯源 Region traceability	韩国、日本	质谱电子鼻	DFA	2016	[67]
产地溯源 Region traceability	韩国、中国	HS-SPME-GC-MS	HC, PLS-DA	2018	[68]
产地溯源 Region traceability	五常、建三江、查哈阳	电子鼻	PCA, LDA	2018	[69]
产地溯源 Region traceability	五常、建三江、查哈阳	电子鼻	PCA, LDA	2019	[77]
产地溯源 Region traceability	巴西	LC-MS	ANOVA, PCA, PLS-DA	2019	[78]

2.4 矿物元素分析技术在大米产地溯源中的应用进展

矿物元素分析技术是一种重要的溯源方法。地域环境中的土壤、水、食物以及空气中矿物元素组成及含量都有其各自的特征,不同来源大米的矿物元素含量与当地环境中的矿物元素有较强的相关性,因此大米中的矿质元素可以反映出区域的特殊性^[79]。研究内容主要是溯源大米的产地见表4。

矿物元素分析技术已经被证明可以溯源不同国家的大米, Cheajesadagul 等^[80]分析了泰国、法国、印度、意大利、日本和巴基斯坦大米中的21种矿物元素含量,结合DA筛选溯源指标和区分不同国家的大米,结果显示, B、Mg、Co、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs 和 Ba 含量是大米产地溯源的重要指标,并且DA模型对不同国家大米样品的产地判别准确率为100%。Chung 等^[81]测定了来自菲律宾、中国、韩国大米的25种矿物元素,结果显示,PCA和PLS-DA分析图中3个国家的大米样品可以明确区分,并发现了11种矿物元素(Cu、Ag、Zn、Cr、Ca、Ba、Cd、Bi、K、Pb 和 In)对区分不同国家大米的地理来源有显著贡献。此外,矿物元素分析技术还可以溯源同一国家不同地区的大米,石春红等^[82]分析了松江、崇明、金

山、江苏、东北的大米中40种元素含量,结合ANOVA、相关性分析、因子分析和DA等计量学方法区分大米产地,结果显示,矿物元素(B、Na、Fe、Co、Ni、Zn、As 和 Se)建立的溯源模型对大米产地的整体判别正确率为93.0%。品种会影响矿物元素分析技术溯源大米产地的准确性,在研究中应排除受品种影响较大的矿物元素。王朝辉等^[83]利用原子吸收分光光度法检测120份来自吉林省松原市、德惠市、梅河口市的3种大米样品中11种矿物元素的含量,ANOVA、雷达分析和LDA的结果表明,元素Cd、Cr、Fe、K、Mg、Zn、Pb在大米品种与产地间均存在相对较大的差异,4个地区相同品种大米的产地判别分析正确率为100%,不同品种大米的产地判别分析正确率为90%。

矿物元素分析技术具有灵敏度高、检出限低等优点。在进行溯源研究时,可以多个元素综合分析,并筛选与大米产地溯源密切相关且稳定的元素^[84]。但矿物元素的影响因素较多,在现实研究中控制唯一变量较难,另外矿物元素分析前处理复杂,对样本的处理要求比其他技术高。

表4 矿物元素分析技术应用于大米产地溯源研究总结

Table 4 Summary of the application of multi-element analysis in origin traceability and authenticity of rice

研究内容 Research content	产地 Regions	方法 Methods	时间 Time	文献 Literature
产地溯源 Region traceability	泰国、法国、印度、意大利、日本、巴基斯坦	PCA, DA	2013	[80]
产地溯源 Region traceability	菲律宾、中国、韩国	PCA, PLS-DA	2015	[81]
产地溯源 Region traceability	五常	PCA, Fisher 判别、人工神经网络	2016	[85]
产地溯源 Region traceability	五常、建三江、查哈阳	ANOVA, 频数分析、相关分析	2016	[86]
产地溯源 Region traceability	吉林省松原	PCA, KMC, DA	2016	[87]
产地溯源 Region traceability	松原、梅河口、德惠	ANOVA、雷达分析、DA	2017	[83]
产地溯源 Region traceability	盘锦、射阳、五常	ANOVA、PCA、LDA	2018	[88]
产地溯源 Region traceability	巴西	PCA	2019	[89]
产地溯源 Region traceability	五常、建三江、查哈阳	ANOVA, Fisher 判别	2019	[90]
产地溯源 Region traceability	松江、崇明、金山、江苏、东北	ANOVA, PCA、相关分析、DA	2019	[82]
产地溯源 Region traceability	黑龙江省	ANOVA, DA	2019	[91]
产地溯源 Region traceability	巴西	ANOVA	2020	[92]

2.5 DNA 技术在大米真实性研究中的应用进展 目前,有关研究报道都证实了DNA技术溯源的可行性^[93],不同品种大米的DNA序列有差异,借助分子标记可以实现溯源,应用于大米品种鉴别的标记技术包括微卫星(simple sequence re-

peats, SSR)及单核苷酸多态性(single nucleotide polymorphism, SNP)。SSR属于第2代分子标记技术,是由2~6个核苷酸的重复片段构成^[94]。SNP是第3代分子标记,是指由于单个碱基的改变导致基因组水平上DNA序列的不同^[95]。

基于聚合酶链式反应 (polymerase chain reaction, PCR) 的分子标记方法也应用于溯源大米, 它一种用于放大扩增特定 DNA 片段的分子生物学技术^[96]。

基于 SSR 标记鉴别不同品种的大米方面, Sun 等^[97] 利用 20 个 SSR 标记对韩国不同品种大米进行了分析, 结果发现 7 个 (RM204, RM257, RM21, RM224, RM249, RM253 和 RM264) 区分大米品种的关键标记, 7 个标记对不同品种大米的正确分类率达到了 94%。Kim 等^[98] 利用等位基因频率和 20 个简单重复序列 SSR 标记对 243 种韩国大米进行分析, 结果显示, 共检测到 268 个等位基因, 筛选出 7 个 SSR 标记对韩国不同品种大米的正确分类率为 100%。此外, 基于 PCR 鉴别不同品种的大米方面, Minh 等^[99] 基于 PCR 分子标记, 采用 2 对特异性引物对香米和非香米进行鉴定, 结果显示, 利用简单的 PCR 技术可以快速鉴别香米和非香米, 特异的 RM1 标记可以对香米品种进行鉴定。SNP 标记结合 PCR 可以鉴别不同品种的大米。Kajiwara 等^[100] 利用 SNP 标记结合 PCR 和基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱对日本不同品种的大米进行快速 (不到 1 h) 鉴别, 从基因组数据库中获得序列数据, 并通过限制性内切酶或尿酸嘧 DNA 糖基化酶酶切鉴定出可用于区分大米品种的 SNP, 根据 SNP 周围的序列设计 PCR 引物, 对碱变性后获得的单链 DNA 进行分析, 利用该方法成功地对大米品种进行鉴定。

DNA 序列稳定, 易于保存, 易于取材, 对于追溯建库等具有独特的优势, 解决了物理标签法标签易丢失的问题。但这项技术在实际应用过程中许多问题并未得到解决, 如采集样本库时工作量大, 产品经历的环节多, 对有效分子标记的选择受技术和成本的限制等^[101]。

2.6 代谢组学分析在大米产地溯源和真实性研究中的应用进展 代谢组学分析是系统生物学的重要分支, 在大米产地溯源和真实性研究中展现了良好的应用潜力^[102]。研究内容主要是溯源大米的产地和鉴别有机大米。

关于代谢组学分析溯源大米的产地方面, 核磁共振是常用的分析平台。Chae 等^[103] 利用二维核磁共振波谱对韩国中东部、中西部、中部、东南部收集的 3 种受欢迎的大米中 19 种代谢物进行了鉴定, 结果表明, PCA 图能有效地将韩国不同地区的大米分开。Huo 等^[104] 基于氢核磁共振波谱分析了来自中国 9 个不同省份 (广西、黑龙江、湖南、海南、辽宁、宁夏、新疆、云南和浙江) 大米的代谢物, 结果表明, 来自不同地理位置的大米样品之间有明显的分离, 训练集和测试集的样本正确分类率为 100%。此外, 质谱也是常用的分析平台。Lim 等^[105] 利用 GC-MS 和 LC-MS 分别对韩国和中国大米的代谢产物进行了评价, 确定了 75% 异丙醇在 100 °C 加热结合 LC-MS 的提取方法优于其他提取方法, 并发现韩国和中国大米中溶血磷脂的浓度有显著差异, 是地理区分的新标记。

关于代谢组学分析鉴别有机大米方面, Xiao 等^[106] 利用 LC-MS 研究来自黑龙江省 20 份有机大米和 20 份普通大米的代谢物, 应用 PCA、PLS-DA、HC 和 OPLS-DA 筛选出 30 个鉴别组分, 其中 8 个次级代谢产物可作为有机大米和普通大

米鉴别的潜在生物标志物。

代谢组学分析是一种可靠、准确、有效的鉴定方法, 可以检测未知的化学物质, 获取大量的代谢物信息, 对挖掘可能的溯源和真实性的标记物具有很高的价值^[107]。但是正是由于数据量庞大, 依赖于已有的物质数据库如何对差异物进行定性, 如何获得有用的信息或者标志性的代谢物有一定难度^[108]。

3 结论

对大米进行产地溯源和真实性研究意义重大, 可使监管者管理大米有据可依, 生产者加工大米有踪可寻, 消费者食用大米有源可查。目前, 光谱技术、稳定同位素技术、挥发性物质分析、矿物元素分析技术、DNA 技术、代谢组学分析能够在大米产地溯源和真实性研究中作为参考。在今后的研究中, 还需进一步完善每种技术的缺点, 相信随着技术的不断发展, 目前的问题会逐步得到解决。在实际应用过程中, 可以根据每种技术的优缺点, 多种技术相结合, 提高大米溯源的准确性, 为大米的起源分类和品质评价提供技术支撑, 防止大米非法交易, 确保消费者获得优质大米。

参考文献

- [1] 李平, 万超, 王维薇. 中国大米进出口形势及预测分析[J]. 农业经济, 2017(11): 116-119.
- [2] 胡圣英, 任红波, 张军, 等. 大米产地溯源方法研究进展[J]. 中国农学通报, 2020, 36(14): 148-155.
- [3] 姚佳, 靳航, 贾健斌. 粮食可追溯体系的研究进展[J]. 食品科技, 2014, 39(10): 2-6.
- [4] 陈娉婷, 罗治情, 官波, 等. 国内外农产品追溯体系发展现状与启示[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(20): 15-20.
- [5] 田容才, 卢俊玮. 光谱技术在水稻品种鉴别中的应用[J]. 粮食科技与经济, 2019, 44(7): 73-76.
- [6] 张莹, 王杰, 杨娟, 等. 稳定同位素技术在农产品产地判别应用研究进展[J]. 南方农业, 2019, 13(34): 33-35.
- [7] 马媛媛, 陈婧, 毛启培, 等. SPME-GC/MS 测定食品挥发性香气成分的研究进展[J]. 现代预防医学, 2020, 47(22): 4164-4167.
- [8] 刘雯雯, 陈岩, 杨慧, 等. 稳定同位素及矿物元素分析在谷物产地溯源中的应用的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 340-348.
- [9] 赵海燕, 郭波莉, 魏益民. 谷物原产地溯源技术研究进展[J]. 核农学报, 2011, 25(4): 768-772.
- [10] UAWISSETWATHANA U, KAROONUTHAISIRI N. Metabolomics for rice quality and traceability: Feasibility and future aspects[J]. Current opinion in food science, 2019, 28: 58-66.
- [11] 郝莉花, 张平. 近红外光谱技术在食品产地溯源中的应用研究进展[J]. 农产品加工, 2016(24): 54-57.
- [12] ELLIS D I, BREWSTER V L, DUNN W B, et al. Fingerprinting food: Current technologies for the detection of food adulteration and contamination[J]. Chemical society reviews, 2012, 41(17): 5706-5727.
- [13] 宋雪健, 钱丽丽, 张东杰, 等. 近红外光谱技术在食品溯源中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(12): 197-200.
- [14] PANKIN D, KOLESNIKOV I, VASILEVA A, et al. Raman fingerprints for unambiguous identification of organotin compounds[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2018, 204: 158-163.
- [15] KIM S S, RHYU M R, KIM J M, et al. Authentication of rice using near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Cereal chemistry, 2003, 80(3): 346-349.
- [16] MO C, LIM J, KWON S W, et al. Hyperspectral imaging and partial least square discriminant analysis for geographical origin discrimination of white rice[J]. Journal of biosystems engineering, 2017, 42(4): 293-300.
- [17] LI F, WANG J H, XU L, et al. Rapid screening of cadmium in rice and identification of geographical origins by spectral method[J]. International journal of environmental research and public health, 2018, 15(2): 1-12.
- [18] ZHANG L, WANG S S, DING Y F, et al. Discrimination of transgenic rice based on near infrared reflectance spectroscopy and partial least squares regression discriminant analysis[J]. Rice science, 2015, 22(5): 245-249.
- [19] ZHU L, SUN J, WU G C, et al. Identification of rice varieties and determi-

- nation of their geographical origin in China using Raman spectroscopy [J]. *Journal of cereal science*, 2018, 82: 175-182.
- [20] XIAO R, LIU L, ZHANG D J, et al. Discrimination of organic and conventional rice by chemometric analysis of NIR spectra: A pilot study [J]. *Journal of food measurement and characterization*, 2019, 13(1): 238-249.
- [21] 王卿, 姜红. 农业和食品分析领域近红外光谱检测技术的应用研究 [J]. *轻工科技*, 2020, 36(12): 78-79.
- [22] ARNDT M, RURIK M, DRES A, et al. Food authentication: Determination of the geographical origin of almonds (*Prunus dulcis* Mill.) via near-infrared spectroscopy [J/OL]. *Microchemical journal*, 2021, 160 [2020-07-25]. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105702>.
- [23] 王平. 高光谱成像技术在食品安全检测与控制中的应用 [J]. *现代食品*, 2020(12): 226-228.
- [24] 时君. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用 [J]. *检验检疫学报*, 2020, 30(2): 143-144.
- [25] 夏立娅, 申世刚, 刘峰颖, 等. 基于近红外光谱和模式识别技术鉴别大米产地的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(1): 102-105.
- [26] 李勇, 严焯倩, 龙玲, 等. 化学计量学模式识别方法结合近红外光谱用于大米产地溯源分析 [J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(21): 193-195.
- [27] 钱丽丽, 冷候喜, 宋雪健, 等. 基于 PLS-DA 判别法对黑龙江大米产地溯源的研究 [J]. *食品工业*, 2017, 38(1): 171-174.
- [28] 钱丽丽, 冷候喜, 张爱武, 等. 基于 Fisher 判别法对黑龙江大米产地溯源 [J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(5): 203-207.
- [29] 钱丽丽, 宋雪健, 张东杰, 等. 基于近红外光谱技术的黑龙江地理标志大米产地溯源研究 [J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(10): 185-190, 196.
- [30] 宋雪健, 钱丽丽, 于金池, 等. 基于近红外光谱技术对建三江大米快速检测分析研究 [J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(14): 138-143.
- [31] 宋雪健, 钱丽丽, 周义, 等. 近红外漫反射光谱技术对水稻产地溯源的研究 [J]. *农产品加工*, 2017(9): 13-15, 2.
- [32] 钱丽丽, 宋雪健, 张东杰, 等. 基于近红外光谱技术对多年际建三江、五常大米产地溯源 [J]. *食品科学*, 2018, 39(16): 321-327.
- [33] 钱丽丽, 宋雪健, 张东杰, 等. 基于傅里叶变换近红外光谱法鉴别五常大米 [J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 231-236.
- [34] 高彤, 吴静珠, 林琰, 等. 基于 NIR 和 PLS-DA 法的东北大米产地快速溯源方法研究 [J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(7): 114-117, 124.
- [35] HWANG J, KANG S, LEE K, et al. Enhanced Raman spectroscopic discrimination of the geographical origins of rice samples via transmission spectral collection through packed grains [J]. *Talanta*, 2012, 101: 488-494.
- [36] 孙娟, 张晖, 王立, 等. 基于拉曼光谱的大米快速分类判别方法 [J]. *食品与机械*, 2016, 32(1): 41-45.
- [37] LIANG L, LIU Z X, YANG M H, et al. Discrimination of variety and authenticity for rice based on visual/near infrared reflection spectra [J]. *Journal of infrared and millimeter waves*, 2009, 28(5): 353-356.
- [38] SRIVASTAVA S, MISHRA G, MISHRA H N. Identification and differentiation of insect infested rice grains varieties with FTNIR spectroscopy and hierarchical cluster analysis [J]. *Food chemistry*, 2018, 268: 402-410.
- [39] 李跑, 吴红艳, 李尚科, 等. 近红外光谱技术结合化学计量方法用于大米的快速分析 [J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(19): 117-124.
- [40] HAO Y, GENG P, WU W H, et al. Identification of rice varieties and transgenic characteristics based on near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and chemometrics [J]. *Molecules*, 2019, 24: 1-11.
- [41] 黄嘉荣, 伍博迪, 詹求强. 基于拉曼光谱和化学计量学方法判别大米分类的研究 [J]. *激光生物学报*, 2015, 24(3): 237-241.
- [42] ZHAO S S, ZHAO Y. Application and preparation progress of stable isotope reference materials in traceability of agricultural products [J]. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2020, 50: 1-12.
- [43] 张政权, 黄冬梅, 孟宪菁, 等. 同位素比率质谱法在农产品产地溯源中的研究进展 [J]. *农产品质量与安全*, 2019(2): 13-19.
- [44] KORENAGA T, MUSASHI M, NAKASHITA R, et al. Statistical analysis of rice samples for compositions of multiple light elements (H, C, N, and O) and their stable isotopes [J]. *Analytical sciences*, 2010, 26(8): 873-878.
- [45] WANG J S, CHEN T J, ZHANG W X, et al. Tracing the geographical origin of rice by stable isotopic analyses combined with chemometrics [J]. *Food chemistry*, 2020, 313: 1-6.
- [46] LIU Z, ZHANG W X, ZHANG Y Z, et al. Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and Southeast Asia using chemometric models [J]. *Food control*, 2019, 99: 1-10.
- [47] LAURSEN K H, MIHAILOVA A, KELLY S D, et al. Is it really organic? - multi-isotopic analysis as a tool to discriminate between organic and conventional plants [J]. *Food chemistry*, 2013, 141(3): 2812-2820.
- [48] LEE H W, LEE S M. Studies on discrimination between organic rice and non-organic rice using natural abundance of stable isotope nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) [J]. *Korea journal of organic agriculture*, 2010, 18(2): 257-269.
- [49] CHUNG I M, KIM J K, AN Y J, et al. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analyses of fatty acids and amino acids for discrimination of organic, pesticide-free, and conventional rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Food chemistry*, 2019, 283: 305-314.
- [50] 赵哲, 王嘉瑜, 伍子豪, 等. 稳定同位素在农产品溯源中的研究进展 [J]. *现代农业科技*, 2019(10): 213-217.
- [51] ZHAO Y, ZHANG B, CHEN G, et al. Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-product authenticity and traceability [J]. *Food chemistry*, 2014, 145: 300-305.
- [52] 赵燕, 吕军, 杨耀明. 稳定同位素技术在农产品溯源领域的研究进展与应用 [J]. *农产品质量与安全*, 2015(6): 35-40.
- [53] WU Y L, LUO D H, DONG H, et al. Geographical origin of cereal grains based on element analyser-stable isotope ratio mass spectrometry (EA-SIRMS) [J]. *Food chemistry*, 2015, 174: 553-557.
- [54] 邵圣枝, 陈元林, 张永志, 等. 稻米中同位素与多元素特征及其产地溯源 PCA-LDA 判别 [J]. *核农学报*, 2015, 29(1): 119-127.
- [55] CHEN T J, ZHAO Y, ZHANG W X, et al. Variation of the light stable isotopes in the superior and inferior grains of rice (*Oryza sativa* L.) with different geographical origins [J]. *Food chemistry*, 2016, 209: 95-98.
- [56] LAGAD R A, SINGH S K, RAI V K. Rare earth elements and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic characterization of Indian Basmati rice as potential tool for its geographical authenticity [J]. *Food chemistry*, 2017, 217: 254-265.
- [57] 张协光, 樊楚, 熊岑, 等. 元素分析-同位素比率质谱法测定大米中碳同位素比值 [J]. *食品工业*, 2017, 38(3): 269-272.
- [58] CHUNG I M, KIM J K, LEE K J, et al. Geographic authentication of Asian rice (*Oryza sativa* L.) using multi-elemental and stable isotopic data combined with multivariate analysis [J]. *Food chemistry*, 2018, 240: 840-849.
- [59] KUKUSAMUDE C, KONGSRI S. Elemental and isotopic profiling of Thai jasmine rice (Khao Dawk Mali 105) for discrimination of geographical origins in Thung Kula Rong Hai area, Thailand [J]. *Food control*, 2018, 91: 357-364.
- [60] SRINUTRAKUL W, PERMNAMTIP V, BUSAMONGKOL A. Stable isotopic fingerprint of Sangyod rice [J]. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 2019, 322(3): 1777-1782.
- [61] 公维民, 马丽娜, 王飞, 等. 我国大米碳氮稳定同位素比率特征及溯源应用 [J]. *农产品质量与安全*, 2019(4): 9-12, 40.
- [62] SALIM N A A, MOSTAPA R, OTHMAN Z, et al. Geographical identification of *Oryza sativa* "MR 220CL" from Peninsular Malaysia using elemental and isotopic profiling [J]. *Food control*, 2020, 110: 1-7.
- [63] LYTOU A E, PANAGOUE E Z, NYCHAS G J E. Volatilomics for food quality and authentication [J]. *Current opinion in food science*, 2019, 28: 88-95.
- [64] YANG D S, LEE K S, KAYS S J. Characterization and discrimination of premium-quality, waxy, and black-pigmented rice based on odor-active compounds [J]. *Journal of the science of food and agriculture*, 2010, 90(15): 2595-2601.
- [65] 刘敏, 王健健, 刘芳宏, 等. 基于 SPME-GC-MS 对不同品种大米挥发性物质分析 [J]. *中国酿造*, 2017, 36(6): 170-174.
- [66] 崔琳琳, 赵桑, 周一鸣, 等. 基于 GC-MS 和电子鼻技术的大米挥发性风味成分分析 [J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(12): 134-141.
- [67] HAN H J, LEE S H, MOON J Y, et al. Discrimination of the cultivar, growing region, and geographical origin of rice (*Oryza sativa*) using a mass spectrometer-based electronic nose [J]. *Food science and biotechnology*, 2016, 25(3): 695-700.
- [68] LIM D K, MO C, LEE D K, et al. Non-destructive profiling of volatile organic compounds using HS-SPME/GC-MS and its application for the geographical discrimination of white rice [J]. *Journal of food and drug analysis*, 2018, 26(1): 260-267.
- [69] 邱彦超, 赵玉川, 陈欢, 等. 基于大米挥发性成分的产地溯源研究 [J]. *农产品加工*, 2018(2): 40-43.
- [70] CAJKA T, HAJSLOVA J. Volatile compounds in food authenticity and traceability testing [M]// JELEN H. *Food flavors: Chemical, sensory and technological properties*. Boca Raton, FL: CRC, 2011: 355-412.
- [71] DI ROSA A R, LEONE F, CHELI F, et al. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment-A review [J]. *Journal of food engineering*, 2017, 210: 62-75.
- [72] LAGUERRE M, MESTRES C, DAVRIEUX F, et al. Rapid discrimination of scented rice by solid-phase microextraction, mass spectrometry, and multivariate analysis used as a mass sensor [J]. *Journal of agricultural and*

- food chemistry, 2007, 55(4):1077-1083.
- [73] BRYANT R J, MCCLUNG A M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS[J]. Food chemistry, 2011, 124(2):501-513.
- [74] 胡志全, 王海洋, 刘友明. 电子鼻识别大米挥发性物质的应用性研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(7):93-98.
- [75] 黄亚伟, 徐晋, 王若兰, 等. HS-SPME/GC-MS 对五常大米中挥发性成分分析[J]. 食品工业, 2016, 37(4):266-269.
- [76] 钱丽丽, 乔治, 左锋, 等. 基于电子鼻技术的地理标志大米产地溯源研究[J]. 农产品加工, 2014(24):38-41.
- [77] 钱丽丽, 章采东, 李殿威, 等. 基于挥发成分的大米蒸煮前后产地溯源研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2019, 31(2):40-45.
- [78] DITTMEN C L, HOFFMANN J F, CHAVES F C, et al. Discrimination of genotype and geographical origin of black rice grown in Brazil by LC-MS analysis of phenolics[J]. Food chemistry, 2019, 288:297-305.
- [79] 李政, 赵燕, 郗梦洁, 等. 植源性农产品产地溯源技术研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2020(1):61-67, 84.
- [80] CHEAJESADAGUL P, ARNAUDGUILHEM C, SHIOWATANA 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.
- [81] CHUNG I M, KIM J K, LEE J K, et al. Discrimination of geographical origin of rice (*Oryza sativa* L.) by multielement analysis using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy and multivariate analysis[J]. Journal of cereal science, 2015, 65:252-259.
- [82] 石春红, 曹美萍, 胡桂霞. 基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地溯源[J]. 食品科学, 2020, 41(16):300-306.
- [83] 王朝辉, 张亚婷, 闵伟红, 等. 水稻品种对大米产地溯源判别正确性的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2017, 39(1):113-119.
- [84] 钱丽丽, 于果, 迟晓星, 等. 农产品产地溯源技术研究进展[J]. 食品工业, 2018, 39(1):246-249.
- [85] 黎永乐, 郑彦婕, 汤璐, 等. 基于无机元素分析对地理标志五常大米鉴别技术的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3):834-837.
- [86] 宋雪健, 冷侯喜, 张爱武, 等. 黑龙江省不同产地大米中矿物元素含量分析与比较[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2016, 28(3):66-70, 128.
- [87] 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.
- [88] DU M J, FANG Y, SHEN F, et al. Multiangle discrimination of geographical origin of rice based on analysis of mineral elements and characteristic volatile components[J]. International journal of food science and technology, 2018, 53(9):2088-2096.
- [89] LANGE C N, MONTEIRO L R, FREIRE B M, et al. Mineral profile exploratory analysis for rice grains traceability[J]. Food chemistry, 2019, 300:1-10.
- [90] QIAN L L, ZHANG C D, ZUO F, et al. Effects of fertilizers and pesticides on the mineral elements used for the geographical origin traceability of rice[J]. Journal of food composition and analysis, 2019, 83:1-7.
- [91] QIAN L L, ZUO F, ZHANG C D, et al. Geographical origin traceability of rice: A study on the effect of processing precision on index elements[J]. Food science and technology research, 2019, 25(5):619-624.
- [92] SEGURA F R, FRANCO D F, DA SILVA J J C, et al. Variations in total As and As species in rice indicate the need for crop-tracking[J]. Journal of food composition and analysis, 2020, 86:1-6.
- [93] 马慧莹, 余冰雪, 李妍, 等. 食品溯源技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(5):277-284.
- [94] 吴子温, 路运才. SSR 标记在玉米研究中的应用研究进展[J]. 安徽农学通报, 2020, 26(Z1):13-15, 48.
- [95] 毛慧慧, 罗光华. 常见单核苷酸多态性分析方法的原理和应用简析[J]. 临床检验杂志, 2016, 34(11):858-860.
- [96] 陈钢. PCR 技术在食品检测中的应用分析[J]. 食品安全导刊, 2020(33):144.
- [97] SUN M M, SONG B H, WOO S H, et al. Genetic diversity and discrimination of recently distributed Korean cultivars by SSR markers[J]. Korean journal of breeding science, 2009, 41(2):115-125.
- [98] KIM M S, SONG J Y, KANG K K, et al. Discrimination of Korean rice varieties as revealed by DNA profiling and its relationship with genetic diversity[J]. Journal of plant biotechnology, 2017, 44(3):243-263.
- [99] MINH H K Q, RAKSHIT S K. Use of specific PCR-based molecular markers for discrimination, rapid analysis of purity and identification of six fragrant rice varieties[J]. International journal of food science and technology, 2009, 44(10):1959-1965.
- [100] KAJIWARA H, YAMAGUCHI M, SATO H, et al. Discrimination among rice varieties based on rapid detection of single nucleotide polymorphisms by a newly developed method, mass spectrometric cleaved amplified polymorphic sequence (MS-CAPS) analysis[J]. Plant omics, 2012, 5(3):231-237.
- [101] 庞博文, 王勤志, 王俊涛, 等. 基于 DNA 检测的肉制品鉴别技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(8):333-340, 346.
- [102] 陈羽红, 张东杰, 张桂芳, 等. 代谢组学技术在食品产地溯源中的研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2016(7):16-19, 28.
- [103] CHAE Y K, KIM S H. Discrimination of rice products by geographical origins and cultivars by two-dimensional NMR spectroscopy[J]. Bulletin of the Korean chemical society, 2016, 37(10):1612-1617.
- [104] HUO Y Q, KAMAL G M, WANG J, et al. ¹H NMR-based metabolomics for discrimination of rice from different geographical origins of China[J]. Journal of cereal science, 2017, 76:243-252.
- [105] LIM D K, LONG N P, MO C, et al. Optimized mass spectrometry-based metabolite extraction and analysis for the geographical discrimination of white rice (*Oryza sativa* L.): A method comparison study[J]. Journal of AOAC international, 2018, 101(2):498-506.
- [106] XIAO R, MA Y, ZHANG D J, et al. Discrimination of conventional and organic rice using untargeted LC-MS-based metabolomics[J]. Journal of cereal science, 2018, 82:73-81.
- [107] 王娟强, 李莹莹, 李石磊, 等. 基于质谱的代谢组学技术在肉类科学中的应用[J]. 食品科学, 2020, 41(23):293-302.
- [108] CUBERO-LEON E, PEÑALVER R, MAQUET A. Review on metabolomics for food authentication[J]. Food research international, 2014, 60:95-107.

(上接第 21 页)

- [41] MARROU H, WERY J, DUFOUR L, et al. Productivity and radiation use efficiency of lettuces grown in the partial shade of photovoltaic panels[J]. European journal of agronomy, 2013, 44:54-66.
- [42] HARINARAYANA T, VASAVI K S V. Solar energy generation using agriculture cultivated lands[J]. Smart grid & renewable energy, 2014, 5(2):31-42.
- [43] CHRISTINE R. Agrovoltaic Systems-The energy transition in agriculture[J]. GAIA-Ecological perspectives for science and society, 2016, 25(4):242-246.
- [44] MAJUMDAR D, PASQUALETTI M J. Dual use of agricultural land: Introducing 'agrovoltaics' in phoenix metropolitan statistical area, USA[J]. Landscape and urban planning, 2018, 170:150-168.
- [45] PRINGLE A M, HANDLER R M, PEARCE J M. Aquavoltaics: Synergies for dual use of water area for solar photovoltaic electricity generation and aquaculture[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2017, 80:572-584.
- [46] DINESH H, PEARCE J M. The potential of agrivoltaic systems[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2016, 54:299-308.
- [47] WETTSTEIN S, MUIR K, SCHARFY D, et al. The environmental mitigation potential of photovoltaic-powered irrigation in the production of South African Maize[J]. Sustainability, 2017, 9(10):1-20.
- [48] AMADUCCI S, YIN X Y, COLAUZZI M. Agrivoltaic systems to optimise land use for electric energy production[J]. Applied energy, 2018, 220:545-561.
- [49] MALU P R, SHARMA U S, PEARCE J M. Agrivoltaic potential on grape farms in India[J]. Sustainable energy technologies and assessments, 2017, 23:104-110.
- [50] LEON A, ISHIHARA K N. Assessment of new functional units for agrivoltaic systems[J]. Journal of environmental management, 2018, 226:493-498.
- [51] RAVI S, MACKNICK J, LOBELL D, et al. Colocation opportunities for large solar infrastructures and agriculture in drylands[J]. Applied energy, 2016, 165:383-392.
- [52] 彭梅牙. 新余市大力发展光伏农业[J]. 南方农机, 2012, 43(2):4-6.
- [53] 简火仔. 光伏农业带来光明未来[J]. 江西农业, 2013(5):18.
- [54] 阮晓东. 光伏农业:绿色新路[J]. 新经济导刊, 2014(3):30-33.
- [55] 刘文科. 快速发展的光伏农业[J]. 中国农村科技, 2014(8):54-55.
- [56] 房玉双, 铁生年. 光伏农业发展中存在的问题及对策建议[J]. 甘肃农业科技, 2015(5):61-63.
- [57] 蒋高中, 徐跑, 刘辉芬, 等. 光伏产业的发展现状及其在农业中的应用[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(20):60-62.
- [58] 柴帆. 现代产业链下的农业光伏新模式[J]. 中国农村科技, 2016(9):64-67.