

基于果核壳的元素和稳定同位素比值测定及车厘子产地分析

侯建波^{1,2*}, 洪灯^{1,2}, 张明哲^{1,2}, 张晓峰^{1,2}, 谢文^{1,2}, 祝泽龙¹, 史颖珠¹, 张文华^{1,2}

(1. 浙江省检验检疫科学技术研究院, 浙江杭州 310016) (2. 杭州海关技术中心, 浙江杭州 310016)

摘要: 该研究应用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 元素分析-稳定同位素质谱仪 (EA-IRMS) 对车厘子果核壳中 37 种元素含量和氢、氧、碳、氮稳定同位素比值进行测定, 并应用于车厘子产地分析中。车厘子去果肉和果仁后, 将果核壳烘干并研磨成粉末, 微波消解后通过 ICP-MS 对元素含量进行测定, 果核壳粉末通过元素分析-稳定同位素质谱仪对氢、氧、碳、氮稳定同位素比值 ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$) 进行测定。应用上述方法对澳大利亚、美国、新西兰、智利和中国的车厘子样品进行元素含量和稳定同位素比值的测定, 并对检测结果进行方差分析、主成分分析、聚类分析和判别分析, 对车厘子产地的归属进行研究。研究结果表明基于车厘子果核壳的元素含量和稳定同位素比值综合分析, 可以对车厘子产地进行区分, 其中 Mn、Co、Rb、Sr、Ba 和 $\delta^2\text{H}$ 组合指标整体交叉检验判别准确率 92.1%。

关键词: 车厘子; 元素; 稳定同位素比值

文章编号: 1673-9078(2023)02-313-318

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.2.0327

Determination of Elements and Stable Isotope Ratios in Cherry Kernel

Shells and Analysis of the Geographical Origin of Cherries

HOU Jianbo^{1,2*}, HONG Deng^{1,2}, ZHANG Mingzhe^{1,2}, ZHANG Xiaofeng^{1,2}, XIE Wen^{1,2}, ZHU Zelong¹,
SHI Yingzhu¹, ZHANG Wenhua^{1,2}

(1. Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Hangzhou 310016, China)

(2. The Technic Center of Hangzhou Customs, Hangzhou 310016 China)

Abstract: Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS) were used to determine the contents of 37 elements and stable isotope ratios of hydrogen, oxygen, carbon, and nitrogen ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$, respectively) in the kernel shells of cherries and applied to identify their geographical origin. After removing the pulp and kernels of cherries, the kernel shells were dried and ground to a powder. After microwave digestion, the element contents of the kernel shell powder were determined using ICP-MS. Moreover, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$ of the kernel shell powder were determined using EA-IRMS. The elemental contents and stable isotope ratios of cherry samples from Australia, the United States of America, New Zealand, Chile, and China were evaluated. Multivariate analyses of elements, including analysis of variance, Duncan's multiple comparison, correlation analysis, principal component analysis, cluster analysis, and discriminant analysis, were performed using the relevant SPSS packages to attribute the geographical origin of the cherries. Combined indicators of Mn, Co, Rb, Sr, Ba, and $\delta^2\text{H}$ were the most effective in tracing cherries to their geographical origin, with an overall cross-validation accuracy of 92.1%.

Key words: cherries; elements; stable isotope ratios

引文格式:

侯建波,洪灯,张明哲,等.基于果核壳的元素和稳定同位素比值测定及车厘子产地分析[J].现代食品科技,2023,39(2):313-318

HOU Jianbo, HONG Deng, ZHANG Mingzhe, et al. Determination of elements and stable isotope ratios in cherry kernel shells and analysis of the geographical origin of cherries [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(2): 313-318

收稿日期: 2022-03-23

基金项目: 海关总署科研项目 (2020HK195); 浙江省重点研发计划项目 (2018C02041)

作者简介: 侯建波 (1983-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 食品质量安全和产地溯源研究, E-mail: xmuhib@163.com

车厘子因富含维生素和铁等营养元素, 果肉鲜美而多汁, 近些年被广大消费者所喜爱。最初的车厘子是指产于美国、智利等国的个大、皮厚的樱桃, 近些年, 我国山东、辽宁等地已有车厘子果树的引种和车厘子果实的销售, 国产车厘子的品味、质量与国外相当。但在销售环节, 进口车厘子和国产车厘子, 因产地不同, 品行相近却价格相差较远, 因此车厘子产地属性的判定对规范市场具有十分重要的意义。

对于食品的产地和可追溯性, 欧盟法律法规和我国食品安全法均有相关规定, 要求建立食品安全的溯源制度和体系^[1-4]。研究表明植物生长的大气、土壤、水源等环境信息与植物的根、茎、叶及其果实所含的元素和稳定同位素比值等参数密切相关^[1], 食品中元素含量和稳定同位素比值检测与分析成为其产地溯源鉴别十分重要的技术。目前两项技术组合的研究已成功应用于肉制品^[5-7]、葡萄酒^[8-10]、粮谷^[11-13]、茶叶^[14,15]、中药材^[16-18]、牛奶^[19-23]等产品的产地溯源研究中。已有人员通过测定车厘子果汁中元素含量^[24]、单分子蛋白或脂肪的稳定同位素比值^[25], 挥发性物质^[26]、拉曼光谱技术^[27]、非靶向检测^[28]等方法开展车厘子产地分析与归属工作。

本文建立了通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定车厘子果核壳中的锂(Li)、钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、钾(K)、钙(Ca)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、砷(As)、硒(Se)、铷(Rb)、锶(Sr)、钼(Mo)、钌(Ru)、镉(Cd)、铟(In)、锡(Sn)、锑(Sb)、铯(Cs)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铽(Re)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)总计37种元素含量, 通过元素分析-稳定同位素质谱仪(EA-IRMS)测定车厘子果核壳中氢、氧、碳、氮稳定同位素比值($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)的方法。并对澳大利亚、美国、新西兰、智利和中国所产车厘子样品的检测结果进行数据统计分析, 研究其在车厘子产地归属方面的可行性, 提出产地判别函数。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器设备

7900型电感耦合等离子体质谱仪, 美国Agilent公司; CEM MARS 6型微波消解仪, 美国CEM公司; Isoprime 100型稳定同位素质谱仪(氢和氧同位素测定)配Vario PYRO Cube型元素分析仪, 德国元素-

艾力蒙塔公司; Delta V Advantage型稳定同位素质谱仪(碳和氮同位素测定)配Flash 2000型元素分析仪, 赛默飞世尔科技公司; CPA225D型分析天平(精确至0.01 mg), Sartorius公司。

1.1.2 主要耗材和试剂

锡杯(9 mm×5 mm, 碳和氮同位素测定), 赛默飞世尔科技公司; 银杯(8 mm×5 mm, 氢和氧同位素测定), 德国元素-艾力蒙塔公司; 气体(纯度≥99.999%): 氮气、氦气和二氧化碳, 比欧西气体(苏州)有限公司; 氢气和一氧化碳, 上海化学工业区浦江特种气体有限公司; 氧气, 杭州德清成功气体有限公司。校准物质: 加拿大红松木粉(USGS54): $\delta^2\text{H}=-150.4.0\text{‰}\pm 1.1\text{‰}$ (VSMOW), $\delta^{18}\text{O}=17.79\text{‰}\pm 0.15\text{‰}$ (VSMOW); 南非红象牙木粉(USGS56): $\delta^2\text{H}=-44.0\text{‰}\pm 1.8\text{‰}$ (VSMOW), $\delta^{18}\text{O}=+27.23\text{‰}\pm 0.03\text{‰}$ (VSMOW)(美国地质勘探局); 咖啡因(IAEA-600): $\delta^{13}\text{C}=-27.771\text{‰}\pm 0.043\text{‰}$ (VPDB)(国际原子能机构); 甘氨酸(USGS65): $\delta^{13}\text{C}=-20.29\text{‰}\pm 0.04\text{‰}$ (VPDB-LSVEC), $\delta^{15}\text{N}=20.68\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$ (Air N₂); L-谷氨酸(USGS40): $\delta^{15}\text{N}=-4.52\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$ (Air N₂)。元素标准品(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸(≥65%, 优级纯)(德国Merck公司)。车厘子样品: 澳大利亚7个, 美国5个, 新西兰7个, 智利10个和中国9个。

1.1.3 仪器工作条件

电感耦合等离子体质谱仪参数: 射频功率(1 600 W), 采样深度(10.0 mm); 载气流量(氦气, 0.7 L/min), 辅助气流量(氦气, 0.35 L/min), 雾化室温度(2 ℃); 数据采集模式: 质谱图; 透镜电压: 提取透镜1(0 V), 提取透镜2(-195 V); Omega偏转电压(-80 V), Omega透镜电压(8.6 V); 碰撞池: 入口电压(-40 V), 出口电压(-60 V), 碰撞池气体流量(氦气, 5.0 mL/min); 八极杆偏转电压(-18.0 V), 样品引入时间(30 s), 蠕动泵速度(0.30 r/s), 稳定时间(35 s)。

元素分析仪参数(氢、氮稳定同位素比的测定): 氢气压力(1.72 Bar), 一氧化碳压力(0.90 Bar), 氦气压力(0.14 Bar); 加速电压: 氢气(4 184.67 V), 一氧化碳(4 492.39 V)。

元素分析仪参数(碳、氮稳定同位素比的测定): 载气(氦气, 200 mL/min), 参考气(二氧化碳, 90 mL/min), 氧化气(氧气, 180 mL/min), 氧化炉温度(960 ℃), 还原炉温度(640 ℃), 水阱温度(50 ℃)。

离子化方式: 离子源(EI源), 仪器连续测定精度: $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ (<0.06‰, $n=10$), $\delta^2\text{H}$ (<0.4‰, $n=10$)。各样品测定结果取平行测试的平均值, 每测

试5个样品插入一次标准物质检测。

稳定同位素比计算公式:

$$\delta (\text{‰}) = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000.$$

其中 R 为重同位素与轻同位素丰度比 ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), 相对标准: $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 为 VSMOW, $\delta^{13}\text{C}$ 为 V-PDB 和 VPDB-LSVEC, $\delta^{15}\text{N}$ 为空气中的氮气。

1.2 试验方法

1.2.1 元素含量的测定

车厘子样品去除果肉和果仁后, 将果核壳放入 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中 12 h , 烘干后研磨成均匀粉末, 称取 0.25 g 转移至微波消解罐, 加入 8 mL 硝酸, 微波消解后, 赶硝酸至剩余 2 mL , 加水定容至 25 mL , 混匀, ICP-MS 测定^[29]。

1.2.2 氢、氧稳定同位素比值的测定

取研磨均匀的车厘子果核壳粉末 0.5 mg 至银杯中, 密封, 与标准物质同时放入待测仪器室平衡 48 h 以上, 通过元素分析-稳定同位素质谱仪, 测定氢、氧稳定同位素比值。

1.2.3 碳、氮稳定同位素比值的测定

取研磨均匀的车厘子果核壳粉末 0.3 mg (氮稳定同位素比值测定 0.8 mg) 至锡杯中, 密封, 通过元素分析-稳定同位素质谱仪, 测定碳、氮稳定同位素比值。

1.3 数据分析

采用 SPSS 20.0 对测试数据进行统计分析 (单因素方差分析, Duncan 多重比较分析, 主成分分析, 聚类分析和判别函数分析)。

表 1 不同国家车厘子果核壳中元素和稳定同位素比值测定结果

Table 1 The results of multi-elemental concentrations and $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ in the stone of cherries from different country

参数	澳大利亚	美国	新西兰	智利	中国	P-值
Na/(mg/kg)	8.36±2.23 ^a	8.69±2.06 ^a	9.18±1.93 ^a	8.28±2.27 ^a	8.28±1.91 ^a	0.90
Mg/(mg/100g)	11.92±4.67 ^a	11.31±3.13 ^a	14.09±8.99 ^a	17.34±5.95 ^a	15.76±3.36 ^a	0.54
Al/(mg/kg)	1.34±0.60 ^a	1.74±0.36 ^{ab}	2.38±0.75 ^b	2.24±0.91 ^{ab}	1.52±0.74 ^{ab}	0.09
K/(g/100g)	10.51±2.19 ^a	10.10±2.60 ^a	13.16±2.54 ^b	17.88±3.55 ^c	5.21±1.78 ^d	0.00
Ca/(g/100g)	2.77±0.68 ^{ab}	3.00±0.27 ^{ab}	4.95±2.57 ^c	4.00±1.61 ^{bc}	2.33±0.26 ^a	0.01
Ti/(10 μg/kg)	5.79±3.60 ^{ab}	7.57±2.96 ^b	2.96±1.18 ^a	3.99±2.0 ^a	3.83±1.71 ^a	0.10
V/(μg/kg)	2.38±1.45 ^{ab}	1.85±0.78 ^a	4.74±2.34 ^b	3.30±0.93 ^{ab}	2.17±1.24 ^a	0.11
Cr/(100 μg/kg)	1.16±0.82 ^a	1.72±0.91 ^a	1.79±0.39 ^a	1.12±0.81 ^a	1.95±1.18 ^a	0.37
Mn/(mg/kg)	4.31±0.99 ^a	3.84±0.67 ^a	4.77±1.16 ^a	3.56±0.75 ^a	15.10±4.50 ^b	0.00
Fe/(mg/kg)	10.46±2.37 ^a	14.62±3.64 ^a	13.70±3.68 ^a	12.36±3.20 ^a	14.30±5.6 ^a	0.29
Co/(10 μg/kg)	0.91±0.32 ^a	0.50±0.36 ^b	0.99±0.34 ^a	0.42±0.11 ^b	1.49±0.57 ^c	0.00
Ni/(10 μg/kg)	6.80±1.15 ^a	3.44±0.89 ^b	6.45±1.43 ^{ac}	4.88±1.45 ^d	5.30±1.35 ^{cd}	0.00
Cu/(mg/kg)	3.42±0.43 ^{ab}	4.31±0.74 ^c	3.71±0.47 ^{ab}	4.08±0.69 ^{bc}	3.34±0.78 ^a	0.01
Zn/(mg/kg)	2.83±0.47 ^a	2.43±0.78 ^a	3.02±1.37 ^a	3.25±1.41 ^a	3.79±1.22 ^a	0.40
As/(10 μg/kg)	0.82±0.39 ^a	1.03±0.39 ^a	1.27±0.51 ^a	1.73±0.78 ^a	0.81±0.51 ^a	0.20
Se/(10 μg/kg)	5.02±2.80 ^a	6.46±3.38 ^a	9.31±4.44 ^a	5.29±3.45 ^a	5.74±3.67 ^a	0.73
Rb/(100 μg/kg)	5.36±1.43 ^a	2.39±0.79 ^b	3.76±0.77 ^{ab}	10.25±2.85 ^c	1.83±0.83 ^b	0.00
Sr/(mg/kg)	1.41±0.39 ^{ab}	1.79±0.42 ^b	3.12±0.80 ^c	1.90±0.33 ^b	0.98±0.29 ^a	0.00
Mo/(10 μg/kg)	3.87±1.62 ^a	4.49±1.29 ^a	5.88±2.85 ^a	3.24±2.02 ^a	0.69±0.47 ^a	0.24
Cd/(μg/kg)	1.08±0.44 ^a	1.70±1.30 ^a	1.63±1.23 ^a	1.51±1.08 ^a	1.11±0.84 ^a	0.66
Sn/(10 μg/kg)	3.29±0.27 ^a	3.44±1.04 ^a	3.30±0.39 ^a	3.37±0.58 ^a	3.42±0.46 ^a	0.98
Sb/(μg/kg)	2.98±1.05 ^a	3.26±1.23 ^a	2.24±0.71 ^a	2.71±0.91 ^a	2.78±0.94 ^a	0.63
Ba/(mg/kg)	1.02±0.23 ^a	0.98±0.27 ^a	0.87±0.18 ^a	0.51±0.16 ^b	0.26±0.11 ^c	0.00
Pb/(μg/kg)	12.45±3.74 ^{ab}	10.59±2.36 ^a	14.59±4.87 ^{ab}	12.61±3.70 ^{ab}	18.46±4.18 ^b	0.17
$\delta^2\text{H}/\text{‰}$	-74.27±2.67 ^a	-118.97±7.50 ^c	-87.52±4.71 ^b	-83.49±4.15 ^b	-87.69±4.49 ^b	0.00
$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	31.12±1.02 ^a	26.87±1.18 ^c	29.65±1.45 ^b	30.93±1.34 ^{ab}	26.95±1.10 ^c	0.00
$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	-26.64±0.92 ^{ab}	-27.04±1.41 ^{ab}	-27.73±0.76 ^a	-27.34±1.38 ^{ab}	-26.19±0.92 ^b	0.07

注: 表中的数值为平均值±标准差, 同一列不同字母表示存在显著性差异 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 车厘子果核壳中元素含量和稳定同位素

比值差异分析

研究表明,植物生长环境的元素信息与植物所携带的元素含量密切相关,稳定同位素比值中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 与生长水环境密切相关, $\delta^{13}\text{C}$ 反映植物的光合作用类型(C_3 或 C_4 植物等), $\delta^{15}\text{N}$ 与植物氮的代谢路径有关^[1,30]。

试验分别对车厘子果肉、果汁、果仁和果核壳进行测试分析,研究发现车厘子果肉由于含有大量的糖分无法彻底干燥,准确称量样品困难且易造成检测结果偏差,果汁中容易掺杂果肉,造成 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 检测平行性较差,无法获得准确的数据,果仁在烘干后获得的样本量较少,果核壳具有样本量大、粉末均匀、样品稳定等特点,因此最终采用车厘子果核壳开展元素含量与稳定同位素比值的测定,并对车厘子产地进行对比分析。

试验对澳大利亚、美国、新西兰、智利和中国的38个车厘子样品进行了37种元素(Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Mo、Ru、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Pr、Nd、Sm、Re、Tl、Pb和Bi)和4种稳定同位素比值($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)的检测。测定结果显示,有24种元素(Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba和Pb)和3种稳定同位素比值($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$)在车厘子果核壳中可以被检测。对上述结果进行方差分析和多重比较分析,结果如表1所示,澳大利亚、美国、新西兰、智利和中国的车厘子样品中,智利车厘子的K和Rb含量、中国车厘子的Mn含量明显高于其他产地,可能与不同地域的种植土壤成分有关;车厘子果核壳中氮的含量低,超出仪器检测线性范围,虽然增大取样量,现有实验条件下仍无法获得稳定准确的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,不同地域车厘子的光合作用类型无差别,因此 $\delta^{13}\text{C}$ 值也没有明显的差异。最终元素中有9种(K、Ca、Mn、Co、Ni、Cu、Rb、Sr和Ba)和稳定同位素比值中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 存在显著性差异($P<0.05$)。

2.2 车厘子果核壳中元素含量和稳定同位素

比值的主成分分析

主成分分析可以将样本中多个参数信息进行综合,

试验对不同国家之间车厘子果核壳中存在显著差异的11个参数(K、Ca、Mn、Co、Ni、Cu、Rb、Sr、Ba、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)进行主成分分析(R型:数据进行中心化和标准化处理)。其中第1主成分到第4主成分分别主要综合了K、Co、Rb和 $\delta^2\text{H}$ (PC1),Ni、Cu和 $\delta^{18}\text{O}$ (PC2),Mn和Ba(PC3),Ca和Sr(PC4)的信息,前4个主成分的方差累积贡献率78.22%。利用第1、第2和第3主成分(PC1、PC2和PC3)的标准化计算得分进行做图,如图1所示,可以对澳大利亚,美国,新西兰,智利和中国的车厘子进行一定的区分,其中澳大利亚和智利的车厘子归属存在一定交叉现象。

2.3 车厘子果核壳中元素含量和稳定同位素

比值的聚类分析

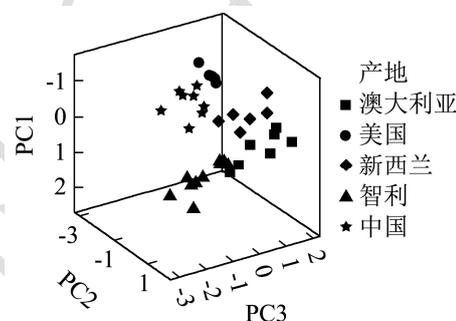


图1 PC1、PC2和PC3的得分散点图

Fig.1 Scatter plot of PC1, PC2 and PC3

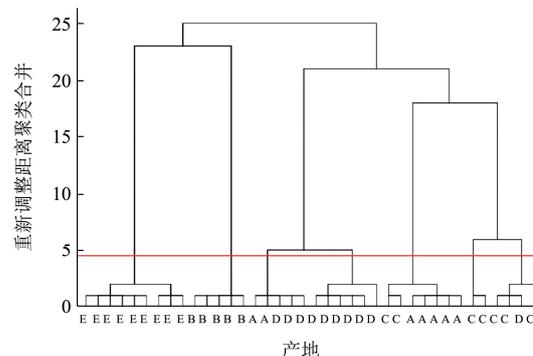


图2 不同产地车厘子的系统聚类树图

Fig.2 The Dendrogram of cluster analysis from different country

注: A 澳大利亚, B 美国, C 新西兰, D 智利, E 中国。

试验对元素含量和稳定同位素比值组合参数所得4个主成分进行标准化分析,对其得分进行聚类分析(分析方法:系统聚类,欧氏聚类距离,Ward聚类法),结果如图2所示,在聚类距离4.50处将树型图切割,所检测的车厘子样品被分为5类,第1类为中国车厘子样品,第2类为美国车厘子样品,第3类为智利车厘子样品(包括2个澳大利亚样品),第4类为澳大利

亚车厘子样品(包括2个新西兰样品),第5类为新西兰车厘子样品(包括1个智利样品)。因此通过元素含量和稳定同位素比值组合的主成分可以对不同产地的车厘子进行一定的分类。

2.4 车厘子产地的判别分析

试验对不同产地的车厘子果核壳中 K、Ca、Mn、Co、Ni、Cu、Rb、Sr、Ba、 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测定结果的多重差异分析、主成分分析和聚类分析结果表明,元素含量和稳定同位素比值组合参数可以对车厘子产地进行判别。为了进一步了解各指标对车厘子产地的判别情况,对9种元素含量和2种稳定同位素比值的测定指标进行逐步判别分析(分析方法:逐步判别法, Fisher 线性判别),筛选车厘子产地判别的有效变量并建立判别模型。在0.05显著水平下,筛选出 Mn、Co、Rb、Sr、Ba 和 $\delta^2\text{H}$ 总计6个指标参数引入模型,所建立的判别函数:

$$Y_{(\text{澳大利亚})} = -185.044 + 4.177 \text{ Mn} - 5.773 \text{ Co} + 0.248 \text{ Rb} + 5.761 \text{ Sr} + 3.935 \text{ Ba} - 4.586 \delta^2\text{H};$$

$$Y_{(\text{美国})} = -469.467 + 6.053 \text{ Mn} - 20.203 \text{ Co} - 1.736 \text{ Rb} + 12.548 \text{ Sr} - 17.171 \text{ Ba} - 7.743 \delta^2\text{H};$$

$$Y_{(\text{新西兰})} = -277.490 + 4.829 \text{ Mn} - 7.884 \text{ Co} - 1.164 \text{ Rb} + 18.949 \text{ Sr} - 17.518 \text{ Ba} - 5.679 \delta^2\text{H};$$

$$Y_{(\text{智利})} = -246.049 + 4.451 \text{ Mn} - 13.999 \text{ Co} + 1.653 \text{ Rb} + 11.061 \text{ Sr} - 21.685 \text{ Ba} - 5.415 \delta^2\text{H};$$

$$Y_{(\text{中国})} = -328.687 + 7.972 \text{ Mn} - 2.906 \text{ Co} - 1.312 \text{ Rb} + 9.055 \text{ Sr} - 30.025 \text{ Ba} - 6.153 \delta^2\text{H}.$$

对判别结果进行交叉检验,交叉检验判别正确率92.1%,其中澳大利亚和新西兰、智利各有一个样品出现误判。对自澳大利亚、美国、新西兰、智利和中国的车厘子盲样进行归属时,可将样品的测定结果分别代入上述判别函数, Y 值最大的地域为该样品对应的产地。

3 结论

本试验建立了电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),元素分析-稳定同位素质谱仪(EA-IRMS)测定车厘子果核壳中37种元素含量和氢、氧、碳、氮稳定同位素比值的方法。通过对澳大利亚、美国、新西兰、智利和中国五个区域38个车厘子果核壳进行相应元素含量和稳定同位素比值的测定,并对结果进行多元统计分析(方差分析、主成分分析、聚类分析和判别分析),研究结果表明 Mn、Co、Rb、Sr、Ba 和 $\delta^2\text{H}$ 的综合指标对试验车厘子产地的交叉检验整体判别正确率为92.1%,所得的判别函数方法可

作为车厘子产地判别分析的有效方法。

参考文献

- [1] Kelly S, Heaton K, Hoogewerff J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis [J]. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16: 555-567
- [2] Franke B M, Gremaud G, Hadorn R, et al. Geographic origin of meat-elements of an analytical approach to its authentication [J]. European Food Research and Technology, 2005, 221: 493-503
- [3] Schwägele F. Traceability from a European perspective [J]. Meat Science, 2005, 71: 164-173
- [4] 中华人民共和国食品安全法. [2019-01-07]. http://www.npc.gov.cn/npc/xinwen/2019-01/07/content_2070256.htm
- [5] Liu H Y, Qin Y C, Ma Q, et al. Discrimination the geographical origin of Yanchi Tan Lamb with different muscle sections by stable isotopic ratios and elemental profiles [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2021, 56: 2604-2611
- [6] Zhao Y, Tu T, Tang X Y, et al. Authentication of organic pork and identification of geographical origins of pork in four regions of China by combined analysis of stable isotopes and multi-elements [J]. Meat Science, 2020, 165(108129): 1-7
- [7] 郭波莉,孙淑敏,魏益民.羊肉产地指纹图谱溯源技术研究[M].1版.北京:科学出版社,2014
- [8] Su Y Y, Zhao Y, Cui K C, et al. Wine characterisation according to geographical origin using analysis of mineral elements and rainfall correlation of oxygen isotope values [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2022, 57: 552-565
- [9] Lisa L, Simona S, Alessandro U, et al. Tracing geographical origin of Lambrusco PDO wines using isotope ratios of oxygen, boron, strontium, lead and their elemental concentration [J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 807-814
- [10] Fumikazu A, Hideaki S, Sakura H, et al. Chemometric approaches for determining the geographical origin of Japanese Chardonnay wines using oxygen stable isotope and multi-element analyses [J]. Food Chemistry, 2022, 371(131113): 1-7
- [11] Li C, Dong H, Luo D H, et al. Recent developments in application of stable isotope and multi-element analysis on geographical origin traceability of cereal grains [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9: 1512-1519

- [12] Anja M O, Marijan N, Bojan B, et al. Stable isotope analysis of major bioelements, multi-element profiling, and discriminant analysis for geographical origins of organically grown potato [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 71: 17-24
- [13] 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应用的研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(13): 340-348
- [14] Liu W W, Chen Y, Liao R X, et al. Authentication of the geographical origin of Guizhou green tea using stable isotope and mineral element signatures combined with chemometric analysis [J]. *Food Control*, 2021, 125(107954): 1-9
- [15] 袁玉伟,张永志,付海燕,等. 茶叶中同位素与多元素特征及其原产地 PCA-LDA 判别研究[J]. *核农学报*, 2013, 27(1): 47-55
- [16] Li S J, Wang H, Jin L, et al. Validation and analysis of the geographical origin of *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels using multi-element and stable isotopes [J]. *Peer J*, 2021, 9(11928): 1-21
- [17] Fu H Y, Wei L N, Chen H Y, et al. Combining stable C, N, O, H, Sr isotope and multi-element with chemometrics for identifying the geographical origins and farming patterns of Huangjing herb [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 102(103972): 1-11
- [18] 杨健,吴浩,杨光,等. 基于稳定同位素比和元素分析技术的何首乌产地识别研究[J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(13): 2676-2681
- [19] 侯建波,张晓峰,洪灯,等. 牛奶中矿物元素和稳定同位素比的测定及在产地分析中的应用[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(12): 259-266
- [20] 侯建波,张晓峰,谢文,等. 一种基于多元素、多指标区分牛奶产地追溯鉴定方法: 中国, 201910952388.8[P]. 2019年10月09日, <http://cpquery.cnipa.gov.cn/>
- [21] Xu S Y, Zhao C M, Deng X J, et al. Determining the geographical origin of milk by multivariate analysis based on stable isotope ratios, elements and fatty acids [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13: 2537-2548
- [22] Wan L N, Lian J B, Gary G, et al. Multivariate statistical analysis of stable isotope signatures and element concentrations to differentiate the geographical origin of retail milk sold in Singapore [J]. *Food Control*, 2021, 123(107736): 1-6
- [23] Marijan N, Doris P, Nives O. Discrimination between Slovenian cow, goat and sheep milk and cheese according to geographical origin using a combination of elemental content and stable isotope data [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2016, 52: 16-23
- [24] 卢丽,刘青,丁博,等. 元素含量分析应用于樱桃产地溯源[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(2): 219-226
- [25] 金俊,郑方媛,周秀雯,等. 稳定同位素指纹分析在车厘子产地溯源中的应用[J]. *核农学报*, 2020, 34(8): 1722-1728
- [26] Longobardi F, Casiello G, Ventrella A, et al. Electronic nose and isotope ratio mass spectrometry in combination with chemometrics for the characterization of the geographical origin of Italian sweet cherries [J]. *Food Chemistry*, 2015, 170: 90-96
- [27] 卢诗扬,张雷蕾,潘家荣,等. 拉曼光谱结合 LSTM 长短期记忆网络的樱桃产地鉴别研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(4): 1177-1181
- [28] Longobardi F, Ventrella A, Bianco A. Non-targeted ¹H NMR fingerprinting and multivariate statistical analyses for the characterisation of the geographical origin of Italian sweet cherries [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141: 3028-3033
- [29] GB 5009.268-2016, 食品安全国家标准食品中多元素的测定[S]
- [30] James F C, Lesley A C. *Food Forensics Stable Isotopes as a Guide to Authenticity and Origin* [M]. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017: Chapter 3 Interpreting Stable isotope Rations in Plants and Plant-base Foods