

基于矿物元素指纹分析地理标志 的品牌腐乳产地溯源*

赵四标, 张加稳, 王 灿, 陈 娴, 刁玉华**

(昆明市食品药品检验所 食品检验中心, 云南 昆明 650034)

[摘 要] 腐乳作为云贵川地区独具特色的发酵食品之一, 因风味独特、食用方便、营养物质丰富, 深受当地人喜爱。然而, 近年来腐乳在流通过程中, 品牌较多、工艺水平差异大、质量参差不齐等食品安全问题日益突出。因此, 有必要对腐乳中含有元素的含量进行研究分析, 为腐乳的产地研判、真伪鉴别提供技术支持。目前, 矿质元素指纹分析技术已经成为一种重要的产地溯源手段, 主要被应用于食用农产品等领域, 但是基于矿物元素的腐乳产地溯源和鉴别报道较少。本文通过对腐乳样品中矿物元素含量和组成进行分析, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法分别测定云南省楚雄州牟定县、昆明市石林县、贵州省贵阳市3个主产区31个腐乳样品中不同矿物元素含量, 并以此为数据基础, 运用 Fisher 函数, 采用逐步判别法进行判别分析。通过对腐乳中矿物元素含量的方差分析、主成分分析、判别分析进行矿物元素特征指标确认, 结合 Ward 聚类方法计算欧式距离, 采用最短距离法得到树状图。结果表明: 微波消解-电感耦合等离子体质谱法的线性关系、相关系数好, 检出限、定量限低, 可准确检测腐乳中24种元素含量。通过判别分析结果验证, Co、Cu、Cd、Hg、Sr、Sn 6种元素对牟定腐乳的正确判别率为96.7%, 判别结果良好。腐乳加工工艺成熟, 具有地域特色, 影响因素较小, 数据准确、结果可信度高、可行性强, 该方法可以作为腐乳的产地溯源和质量控制的有效指标, 为产地溯源、特色地理标志食品保护、真伪鉴别提供参考。

[关键词] 腐乳; 产地溯源; 矿物元素; 主成分分析; 判别分析

[中图分类号] TS214.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2023)06-0070-09

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2023.06.010

腐乳在我国有悠久的历史^[1], 具有储存时间长、风味独特、食用方便、营养物质丰富等优点^[2]。这种发酵食品, 以其低廉的价格、美味的口感而被广泛选用^[3], 一直深受消费者的青睐。尤其是油腐乳, 它以细腻的口感和香甜的滋味^[4], 成为云贵川地区独具特色的发酵食品, 深受当地人民的欢迎。牟定腐乳作为省级地理标志产品^[5], 在云南辖区内知名度高, 受众面广, 但在流通过程中, 品牌较多、工艺水平差异大、质量参差不齐等食品安全问题日益突出^[6-8], 引起消费者和相关部门关注。

越来越多科研工作者通过产地溯源、产地保护、元素指纹鉴定等技术手段参与到地理标志产品和食品安全保护中。随着矿物元素指纹分析技术的发展, 它已经成为一种重要的产地溯源手段, 被广泛应用于各种农产品的生产之中。从马铃薯^[9]、食用油^[10]、葡萄酒^[11]、蜂蜜^[12]、茶叶^[13]、大米^[14-16]、大豆^[17]、咖啡^[18]、苦荞^[19]等植物性农产品, 到包括羊肉^[20]、牛肉^[21]、猪肉^[22]在内的动物性农产品, 都可以通过这种方式进行溯源, 上述研究结果显示, 基于矿物元素的分析技术在产地溯源、元素指纹鉴定等领域, 具有科学性、准确性和普遍性, 可以有效地帮助企业实现溯源目标。现有关于腐乳的研究主要

* [收稿日期] 2023-04-13

[作者简介] 赵四标, 男, 云南大理人, 昆明市食品药品检验所工程师, 硕士, 研究方向为食品质量安全检测分析。

** [通信作者] 刁玉华, 男, 河南商丘人, 昆明市食品药品检验所高级工程师, 硕士, 研究方向为食品质量安全检测分析, E-mail: 359915492@qq.com.

[基金项目] 云南省市场监督管理局科技计划项目(2022YSJK12, 2022YSJK18); 昆明市科技计划项目(2023-1-NS-012)。

集中在安全性^[23]、微生物种群^[24,25]、风味物质^[26,27]、营养成分^[28]及制作工艺^[29,30]等方面, 而关于矿物元素指纹分析应用于腐乳产地溯源尚未见相关报道。

本研究拟以不同产区不同品牌的 31 个腐乳样品为实验材料, 通过矿物元素含量分析讨论, 开展腐乳产地判别研究, 建立适合于腐乳中矿物元素指纹分析的方法, 为地理标志产品牟定腐乳开展产地判别、品牌鉴定及产地溯源保护提供一定的参考与依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

ICP 分析用 26 种元素标准溶液, 使用 Bi、Ge、In、Li、Lu、Rh、Sc、Tb 多元素标准溶液 (内标液) (标液元素质量浓度分别为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 标液介质为 15% (V/V) HCl, 5% (V/V) HNO₃, 2% (V/V) HF); 国家标准样品汞单元元素标准溶液 (以上标液来源于国家有色金属分析测试中心, 浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 标液介质为 1 mol/L HNO₃, 唯一标识: 211002-7); 硝酸 (优级纯、川东化工); 过氧化氢; 待测样品腐乳; 超纯水 (18.2 M Ω ·cm)。

1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体质谱仪 (厂家: 赛默飞, 型号: ICP-MS iCAP Q)、微波消解仪 (厂家: 安东帕, 型号 Multiwave PRO、聚四氟乙烯消解罐 41 支)、分析天平 (梅特勒、型号 AL104, 感量为 0.000 1 g)、自动控温恒温电热板 (BHW-09A45)、超纯水机 (赛多利斯 ariumbagtank 50)、高纯氩气 (纯度 > 99.999%)、高纯氮气 (纯度 > 99.999%)。

1.3 方法

1.3.1 样品采集

随机采集 3 个产地, 14 个品牌的市售腐乳产品, 共计 31 个样品, 采样相关信息见表 1。将随机采集的腐乳样品调制均匀待用。

表 1 样品信息表

产区	样本量/个	样品品牌
贵阳市	2	老干妈红油腐乳
昆明市石林县	2	彝乡油腐乳
	2	锦园牌腐乳
楚雄州牟定县	5	云香嫂油腐乳
	2	天台天和油腐乳
	2	徐记传统牌油腐乳
	2	“龙润婆”牌牟定油腐乳
	2	“彝乡妹”牌牟定油腐乳
	2	天台羊泉油腐乳
	2	牟定天台人油腐乳
	2	牟定天台福泉油腐乳
	2	喜鹊窝油腐乳
	2	牟定腐乳
	2	王致和油腐乳

1.3.2 样品分析

为了准确地检测腐乳样品中各种矿物元素含量, 按照现行国标 GB 5009.268—2016^[31]开展实验。称取 0.300 g 腐乳样品置于消解罐中, 加入 7 mL 浓硝酸后放置过夜, 之后按照 GB 5009.268—2016 第一法的升温方式进行消化处理, 以确保消解完全。消解完成后, 使用控温电热板 80 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸 1.5 h, 纯水定容至 50 mL, 待测。使用经调谐后, 各元素灵敏度、氧化物、双电荷各参数条件符合的电感耦合等离子质谱仪测定样品中 Na、K、Ca、Mg、Zn、Fe、Cu、Mn、Ni、Ti、V、Cr、Cd、As、Se、Sr、Tl、Pb、Mo、Co、Sn、Sb、Ba、Hg 24 种元素的含量, 用外标法进行定量, 通过三通在线添加内标进行校正。电感耦合等离

子体质谱仪的工作条件参照 GB 5009.268—2016 附录 B 仪器参考条件 B.1。检测过程中实时监测内标回收率在 90%~110% 之间,偏差高于 $\pm 10\%$ 时,重新测定,单个腐乳样品采用连续重复测定 3 次后取平均值进行定值。

1.4 数据处理

使用 Excel 2019 与 SPSS 19 两种不同的数据处理软件,解析出不同的分析结果,包括方差分析、主成分分析、判别解析以及聚类分析。

2 结果与分析

2.1 方法学考察结果

对不同元素的线性方程、相关系数、相关标准偏差、检出限和定量限进行考察,见表 2,结果显示:各种元素的标准工作曲线的线性关系好,相关系数 R^2 均大于等于 0.999 5,检出限和定量限都很低,该检测方法科学、准确、可行,能够准确测定腐乳中 24 种元素含量。

表 2 各元素的线性回归方程及相关参数

元素	线性方程	相关系数	相对标准偏差/%	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Na	$y = 623.56x + 17\,939.20$	0.999 8	0.028 8	0.086 4	0.259 0
Mg	$y = 266.59x + 2\,280.70$	0.999 9	0.021 9	0.065 7	0.197 0
K	$y = 193.21x + 11\,428.20$	1.000 0	0.737 0	2.210 0	6.630 0
Ca	$y = 54.66x + 359.03$	0.999 9	0.584 0	1.750 8	5.250 0
Ti	$y = 1\,244.05x + 265.20$	1.000 0	0.011 7	0.035 1	0.105 2
V	$y = 5\,046.83x + 54.46$	0.999 9	0.004 1	0.012 3	0.036 9
Cr	$y = 7\,937.22x + 2\,004.60$	0.999 9	0.021 2	0.063 3	0.189 4
Mn	$y = 3\,817.83x + 951.13$	0.999 9	0.016 8	0.050 5	1.515 0
Fe	$y = 175.13x + 1\,457.30$	0.999 6	0.026 8	0.080 5	0.241 8
Co	$y = 15\,892.60x + 775.30$	0.999 9	0.000 9	0.002 6	0.007 8
Ni	$y = 41\,214.52x + 761.34$	1.000 0	0.005 0	0.015 1	0.453 1
Cu	$y = 11\,150.11x + 1\,929.30$	0.999 8	0.008 1	0.024 4	0.073 2
Zn	$y = 1\,832.28x + 4\,535.20$	0.999 7	0.015 1	0.045 2	0.135 6
As	$y = 847.24x + 43.67$	1.000 0	0.006 3	0.018 9	0.056 7
Se	$y = 35.90x + 13.69$	1.000 0	0.009 63	0.028 9	0.086 7
Sr	$y = 4\,360.41x + 906.80$	0.999 9	0.004 0	0.012 2	0.036 3
Mo	$y = 7\,861.60x + 304.20$	0.999 7	0.002 7	0.008 2	0.024 6
Cd	$y = 4\,883.41x + 15.21$	1.000 0	0.002 1	0.006 3	0.018 9
Sn	$y = 8\,554.81x + 1\,554.90$	0.999 5	0.017 3	0.051 1	0.153 3
Sb	$y = 8\,868.69 + 1\,478.90$	0.999 6	0.012 3	0.036 9	0.110 7
Ba	$y = 3\,316.97x + 9\,092.30$	0.999 6	0.007 1	0.021 3	0.063 9
Hg	$y = 1\,075.81x + 10.59$	0.999 8	0.000 7	0.002 1	0.009 3
Tl	$y = 96\,695.03x + 743.48$	0.999 9	0.000 8	0.002 4	0.007 2
Pb	$y = 41\,168.70x + 9\,476.00$	0.999 5	0.009 6	0.028 7	0.086 1

2.2 不同产地腐乳中矿物元素含量差异分析

不同产地腐乳中无机元素含量对比见表 3,该表中均值是指同一产地中同一元素的含量平均值,先通过平均值算出标准差,再通过均值、标准差计算得到表 4 中的平方和、均方、 F 值和 P 值。 P 值是一个关键指标,根据表 3、表 4 的数据可以看出,24 种矿物元素中,有 11 种元素 (Na、V、Cr、Mn、Fe、Zn、As、Se、Sn、Ba、Tl) 的 P 值超过了 0.05,这意味着它们之间的差异并不显著,而另外 13 种元素的 P 值则低于 0.05,这意味着它们之间的差异显著,由此可见:腐乳中部分元素的含量会因地域不同而有显著差异。

表 3 不同产地腐乳中无机元素的含量对比

mg/kg

元素	楚雄州牟定县($n=25$)		昆明市石林县($n=4$)		贵州省贵阳市($n=2$)	
	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差
Na	677 883. 380 2	24 940. 831 3	700 061. 354 5	39 485. 793 6	643 137. 090 7	10 165. 132 4
Mg	333. 638 7	46. 016 2	456. 343 7	104. 832 6	288. 490 5	9. 588 8
K	2 717. 050 3	452. 701 8	3 780. 841 7	755. 373 4	983. 280 4	129. 233 9
Ca	32. 849 0	5. 214 2	49. 554 3	12. 333 3	51. 732 3	6. 471 9
Ti	0. 797 3	0. 190 0	1. 030 1	0. 161 2	0. 636 7	0. 104 8
V	0. 016 2	0. 007 9	0. 017 4	0. 004 3	-	-
Cr	0. 048 4	0. 039 6	0. 015 3	0. 021 3	0. 057 8	0. 060 7
Mn	5. 414 5	1. 308 2	5. 857 4	1. 630 1	7. 278 3	0. 366 5
Fe	28. 258 2	9. 611 1	30. 090 3	7. 807 4	17. 566 6	5. 325 4
Co	0. 027 9	0. 008 3	0. 024 3	0. 004 7	0. 008 1	0. 009 2
Ni	0. 606 5	0. 282 1	0. 879 5	0. 176 4	0. 254 3	0. 027 0
Cu	3. 796 5	0. 951 9	3. 904 2	0. 813 7	1. 407 4	0. 009 4
Zn	7. 902 1	2. 871 6	9. 348 0	6. 124 5	7. 824 2	0. 651 7
As	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-
Sr	1. 050 2	0. 535 4	1. 863 3	1. 269 5	2. 535 7	0. 345 2
Mo	0. 253 1	0. 255 3	0. 496 2	0. 241 4	-	-
Cd	0. 018 2	0. 007 4	0. 008 9	0. 003 6	0. 004 8	0. 002 8
Sn	0. 075 2	0. 089 6	0. 032 7	0. 025 8	0. 182 4	0. 069 6
Sb	-	-	0. 024 1	0. 012 3	0. 033 6	0. 010 4
Ba	0. 821 0	0. 508 1	1. 387 5	0. 353 4	0. 889 3	0. 160 9
Hg	0. 003 2	0. 000 8	0. 001 4	0. 000 9	0. 000 8	0. 001 1
Tl	-	-	-	-	-	-
Pb	0. 226 8	0. 148 1	-	-	-	-

注:表中“-”表示该元素未检出,经检测所有元素浓度均在食品相关标准规定的安全范围内。

表 4 不同产地腐乳中无机元素的含量方差分析结果统计

元素	平方和	均方	F 值	P 值
Na	24 701 985 569. 64	2 185 072 187. 94	3. 01	0. 07
Mg	145 132. 37	29 566. 20	9. 63	0
K	17 370 451. 13	5 259 260. 29	21. 49	0
Ca	2 654. 46	738. 26	17. 55	0
Ti	2 654. 46	0. 13	3. 60	0. 04
V	1. 25	0	2. 69	0. 09
Cr	0. 05	0	1. 31	0. 29
Mn	57. 67	3. 38	1. 86	0. 17
Fe	2 756. 37	117. 84	1. 31	0. 29
Co	0	0	5. 67	0. 01
Ni	2. 62	0. 27	3. 64	0. 04
Cu	39. 02	7. 20	8. 19	0
Zn	326. 30	3. 68	0. 32	0. 73
As	0. 01	0	0. 79	0. 46
Se	0. 42	0. 01	0. 62	0. 54
Sr	17. 92	2. 90	6. 72	0
Mo	17. 92	0. 22	3. 36	0. 05

续表 4

元素	平方和	均方	F 值	P 值
Cd	0	0	5.33	0.01
Sn	0.24	0.02	2.04	0.15
Sb	0.05	0.02	4.38	0.02
Ba	7.98	0.55	2.25	0.12
Hg	0	0	11.28	0
Tl	0	0	0.93	0.41
Pb	0.98	0.21	10.74	0

2.3 矿物元素含量主成分分析

主成分分析是指应用矿物元素含量数据基础上计算得到的初始特征值、提取平方和载入结果等参数,找出数据群体中主要影响因子,用数据群体中的少数关键性、特征参数、重要指标或单个因素可以用来代表数据群体中的其余众多指标或因素,从而将问题简化的一种多元统计分析方法^[32,33]。采集 31 个腐乳样品中矿物元素的主成分分析如表 5 所示,提取汇总数据中初始特征值大于 1 的成分作为基础数据进行成分分析研究,得到前 8 个主成分贡献率分别为 17.439%、16.532%、15.377%、8.732%、6.941%、5.899%、5.681%、4.351% (表 5),筛选出的 8 个主成分的累积贡献率达到了 80.957%,它们能够完整地展示、重现、描述各种来源的腐乳样本的各种元素的含量及其构成,从而更好地把握其本质特征。

通过对矿物元素的主成分分析,可发现了表 6 中的前 8 个主要因子,对这些因子进行了特征向量划分,以便更清晰地识别出其中的关键元素,目的在于能够更准确地分析出这些元素。

表 5 腐乳样品中矿物元素含量的主成分分析

成分	初始特征值			成分	初始特征值		
	特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%		特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
1	4.185 49	17.439 5	17.439 5	13	0.371 46	1.547 7	94.585 8
2	3.967 89	16.532 9	33.972 4	14	0.268 72	1.119 7	95.705 5
3	3.690 57	15.377 4	49.349 8	15	0.251 85	1.049 4	96.754 9
4	2.095 73	8.732 2	58.082 0	16	0.215 95	0.899 8	97.654 8
5	1.666 03	6.941 7	65.023 8	17	0.204 69	0.852 8	98.507 6
6	1.415 91	5.899 6	70.923 5	18	0.099 64	0.415 1	98.922 8
7	1.363 61	5.681 7	76.605 2	19	0.084 16	0.350 6	99.273 5
8	1.044 46	4.351 9	80.957 1	20	0.080 77	0.336 5	99.610 1
9	0.969 99	4.041 6	84.998 8	21	0.054 85	0.228 5	99.838 6
10	0.912 08	3.800 3	88.799 2	22	0.020 81	0.086 7	99.925 4
11	0.543 03	2.262 6	91.0618	23	0.011 91	0.049 6	99.975 0
12	0.474 29	1.976 2	93.038 1	24	0.005 98	0.024 9	100

表 6 腐乳样品中 24 种矿物元素的主成分贡献率分析

%

矿物元素	主成分贡献率							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	0.423 16	0.181 61	0.273 38	0.131 72	0.075 54	-0.558 44	-0.187 79	-0.350 78
Mg	0.230 50	0.889 30	0.148 97	0.051 95	-0.127 28	0.069 13	-0.032 21	0.219 19
K	0.485 79	0.697 40	0.134 52	-0.294 36	0.004 63	0.024 29	-0.019 02	0.241 99
Ca	-0.429 23	0.752 85	0.008 48	0.296 26	-0.193 08	-0.004 54	-0.102 29	-0.149 54
Ti	-0.048 62	0.220 09	0.868 35	-0.045 54	0.300 32	-0.004 86	-0.011 84	-0.161 84
V	0.200 67	-0.232 06	0.841 40	-0.156 47	0.187 28	0.005 63	-0.077 01	-0.031 12
Cr	-0.008 74	-0.378 58	0.408 42	0.462 86	-0.162 69	0.074 78	-0.020 76	0.542 23

续表 6

%

矿物元素	主成分贡献率							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Mn	0.016 25	0.418 95	0.149 85	0.654 07	-0.371 41	0.245 94	0.267 68	-0.119 96
Fe	0.142 83	-0.201 62	0.796 10	-0.185 41	-0.097 70	-0.102 19	-0.219 52	0.061 58
Co	0.745 74	0.270 16	-0.197 05	0.051 33	0.132 31	0.236 60	0.004 04	0.025 97
Ni	0.232 61	0.290 62	0.527 38	-0.301 78	-0.249 15	0.398 16	0.056 28	-0.303 21
Cu	0.645 99	0.132 19	0.205 95	-0.342 16	-0.319 77	0.000 36	0.167 94	0.006 84
Zn	0.334 23	0.142 82	0.081 64	0.446 34	-0.262 03	-0.577 37	0.090 98	0.046 06
As	0.389 28	0.171 91	-0.245 23	-0.046 4	-0.132 03	0.407 82	0.222 55	-0.075 44
Se	-0.093 14	0.369 98	0.307 17	0.229 84	0.759 80	0.091 39	0.154 27	0.024 00
Sr	-0.613 68	0.480 90	0.006 93	0.294 95	0.218 19	0.239 30	-0.192 14	-0.146 42
Mo	0.385 90	0.601 18	-0.244 76	0.020 02	0.340 73	-0.140 79	-0.093 51	0.436 19
Cd	0.703 05	-0.083 28	-0.089 91	0.298 50	0.246 49	-0.110 80	0.338 77	-0.295 48
Sn	-0.567 64	-0.168 82	0.168 84	0.076 03	0.134 25	-0.048 56	0.676 02	0.050 89
Sb	-0.316 52	0.447 94	-0.127 22	-0.283 64	-0.325 85	-0.368 08	0.293 47	-0.033 77
Ba	-0.296 12	0.072 26	0.746 46	0.268 84	-0.218 00	-0.027 26	0.114 17	0.136 21
Hg	0.663 81	-0.332 41	-0.134 22	0.315 65	0.161 97	-0.003 47	0.235 59	-0.027 01
Tl	-0.185 77	0.107 92	0.164 16	-0.501 06	0.125 56	-0.093 51	0.552 22	0.156 18
Pb	0.406 29	-0.557 70	0.234 39	0.218 03	-0.155 36	0.250 63	0.008 09	0.074 84

注: 正值和负值分别表示贡献率高于和低于总体均值。

通过分析矿物元素的主成分, 可以从表 5 中获取信息. 按照张新昕^[9]、鹿保鑫^[34]的方法, 一一挑选出腐乳样品中的各种元素. 将第 1 个、第 2 个因子的载荷值分开, 并将它们的绝对值分布在图 1、图 2 上 (原数据见表 6), 以便更好地理解它们的特性. 这些因子的载荷值有助于更准确地识别出各种元素, 从而更好地分析出腐乳的组成成分. 随着载荷值的增加, 元素的方差贡献也会增加, 从而使得分析结果更加准确. 根据图 1, Co、Cu、Cd、Hg、Sr、Sn、K、Na、Ca、Pb 的载荷值均超过了 0.40, 表明这 10 个元素的载荷值相对更高, 能够更好地反映第 1 个主成分的特征. K、Ca、Sr、Pb 4 个重要的金属元素的载荷值绝对值不仅在第 1 主成分载荷值超过 0.40, 且在第 2 个主成分因子中介于 0.48~0.75 之间, 值较大, 4 个元素也能够准确地揭示出第 2 个主要组成部分的含量. 结合第 1、2 主成分因子的载荷值绝对值含量, Co、Cu、Cd、Hg、Sr、Sn、K、Na、Ca、Pb 这 10 个元素不仅能提供有价值的区域性信息, 而且还能提供有效的腐乳产地追踪依据.

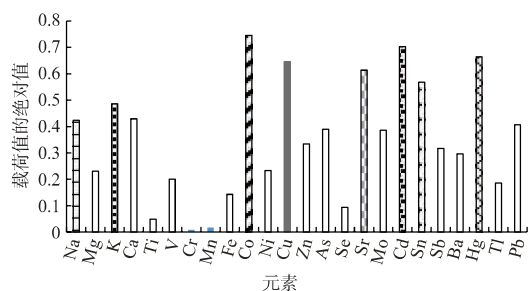


图 1 第 1 主成分因子载荷值的绝对值

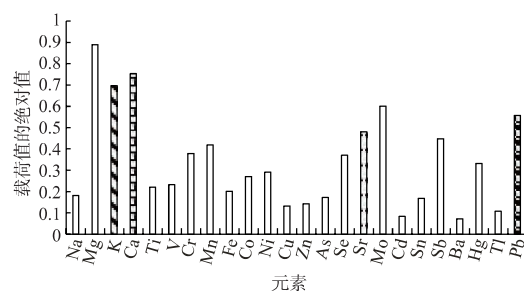


图 2 第 2 主成分因子载荷值的绝对值

2.4 不同产地腐乳矿物元素含量判别分析

2.4.1 不同产地腐乳矿物元素含量的判别和分类分析

通过对不同产地腐乳样品中 24 种矿物元素含量分析, 可以准确识别云南省楚雄州牟定县、昆明市石林县、贵州省贵阳市三大主要食品产区的腐乳, 利用 Fisher 函数、交叉检验, 采取逐步判别法进行判别分析^[15,33], 分析结果表明: 楚雄牟定、昆明石林、贵阳判别正确率分别为 100%、100%、96%, 利用 24 种矿物元素之间的含量差异, 可以将贵州省和云南省楚雄州两大生产区进行区分, 以此实现昆明市石林县、

楚雄州牟定县原产地的溯源,能够满足腐乳产品的溯源要求。

在产地判别应用中,如果同时测定24种矿物元素含量,对仪器设备、标准物质、试剂耗材等消耗较大,检测周期长,经济成本较高。为了更有效地识别产地,可使用SPSS软件的识别功能,筛选出有效的矿物元素。在确保识别准确性的前提下,可采用逐步识别的方法来追踪不同地区的腐乳样品的产地。经过分析,发现6种元素被纳入了判别模型,它们分别是Co、Cu、Cd、Hg、Sr和Sn。经过回代检验,这些元素的正确判别率达到了93.5%,可以满足实际工作需求。根据这些元素的特性,建立了一个线性判别函数,具体系数参见表7。

表7 判别式分类函数系数

变量/常量	系数值		
	贵州贵阳(Y ₁)	昆明石林(Y ₂)	楚雄牟定(Y ₃)
Co(X ₁)	119.701	506.158	468.615
Cu(X ₂)	0.141	64.296	73.382
Cd(X ₃)	-34.091	-191.749	-74.165
Hg(X ₄)	914.822	1883.577	3805.017
Sr(X ₅)	10.555	-31.022	-61.496
Sn(X ₆)	20.478	389.902	211.460
常量	-1.983	-10.549	-13.672

2.4.2 验证判别分析结果

为验证主成分分析的可靠性,采集楚雄牟定腐乳6份,贵阳腐乳2份,并将3个产区的31个腐乳样品的矿物元素数据以及用于判定的8份腐乳样品作为分组变量进行结果判别。通过判别6个矿物元素指标、6个判别组样品均判别准确,昆明石林、楚雄牟定2个产地样品存在错判率,交叉检验的错判率为3.3%小于10%,错判率较小,可以实现对腐乳产地判别的实际应用价值,证明6种矿物元素Co、Cu、Cd、Hg、Sr、Sn,对贵州贵阳和云南省内腐乳,以及楚雄牟定和昆明市石林生产的腐乳都具有有效的判别能力,可以很好地把楚雄牟定腐乳区分出来。

2.5 基于矿物元素含量的聚类分析

使用SPSS 19.0软件,将不同产地的31个参试腐乳样品(包含14个腐乳品牌)中24种元素进行聚类分析,采用Ward聚类方法计算欧式距离,用最短距离法得到树状图^[9],结果如图3所示。以最小分类级别为分割线,所有样品可以分为6类,其中牟定与贵阳产地腐乳元素含量的欧式距离较远,被完全分离,其矿物元素组成差异较大,牟定与石林样品存在交叉现象,同时也发现牟定样品也被划分为5类,石林不同地区在矿物元素的组成上存在较大差异,证明了矿物元素的组成也可应用于石林不同品牌腐乳的品牌鉴别、产地区分。

3 结论

通过对腐乳样品中矿物元素含量和组成进行分析,说明不同产地腐乳中不同矿物元素组成和含量均存在显著差异。使用Fisher函数和逐步判别分析法,可以准确地识别出腐乳中矿物元素含量,再通过对腐乳中矿物元素含量的方差分析、主成分分析、判别分析进行矿物元素特征指标确认,结合Ward聚类分析计算欧

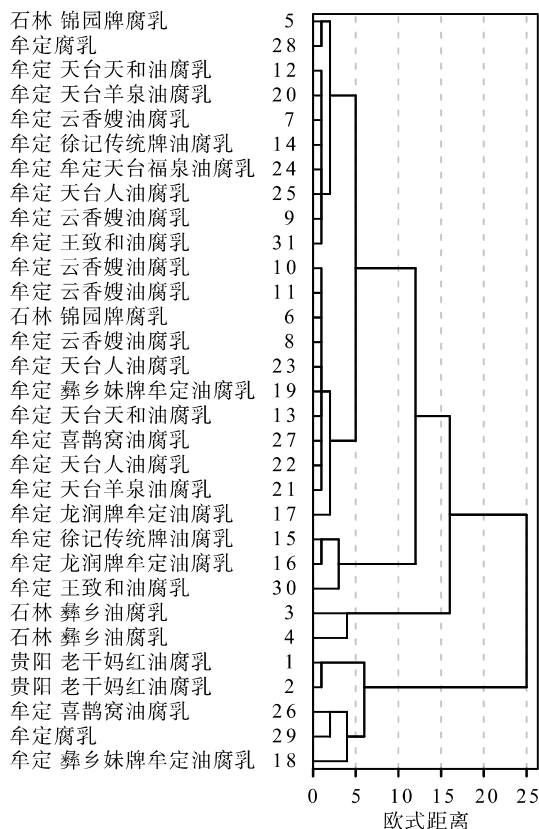


图3 不同腐乳产地的矿物元素聚类分析

式距离, 并使用最短距离法生成树状图. 通过判别分析结果的验证, 结果表明:

96.7% 的样本中含有 Co、Cu、Cd、Hg、Sr 和 Sn 这 6 种重要的金属元素, 判别结果良好, 可以作为楚雄州牟定县腐乳产地区分、品牌溯源的关键指标. 本研究利用微波消解进行样品前处理, 结合电感耦合等离子体质谱法同时测定腐乳中的 24 种矿物元素, 由于腐乳加工工艺成熟, 具有地域特色, 影响因素较小, 数据准确、结果可信度高、可行性强, 故该技术可以作为腐乳的产地溯源和质量控制的有效指标, 实现对腐乳的产地溯源、质量控制、特色地理标志食品的保护、真伪鉴别等目的.

[参考文献]

- [1] 王瑞芝. 说中国腐乳 [J]. 中国调味品, 2006, 36 (1): 43-56.
- [2] 杜鹏, 包媛媛, 杨明, 等. 结合云南牟定腐乳探究传统发酵豆制品腐乳的研究现状 [J]. 食品工业, 2019, 40 (11): 242-247.
- [3] 李理, 罗立新, 梁世中. 腐乳的研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2002, 28 (10): 70-74.
- [4] 魏冠棉, 张军伟. 油腐乳发酵过程中的品质分析 [J]. 食品科学, 2019, 40 (14): 138-143.
- [5] 云南省质量技术监督局. 地理标志产品牟定腐乳: DB 53/T 713—2015 [S]. 云南: 云南省地方标准出版社, 2015: 6.
- [6] BOSONA T, GEBRESENBET G. Food traceability as an integral part of logistics management in food and agricultural supply chain [J]. Food Control, 2013, 33 (1): 32-48.
- [7] AUNG M M, CHANG Y S. Traceability in a food supply chain: safety and quality perspectives [J]. Food Control, 2014, 39 (1): 172-184.
- [8] ACETO M, ROBOTTI E, ODDONE M, et al. A traceability study on the Moscato wine chain [J]. Food Chemistry, 2013, 138 (2/3): 1914-1922.
- [9] 张欣昕, 张福金, 刘广华, 等. 基于矿质元素和稳定同位素的马铃薯产地溯源技术 [J]. 食品科学, 2020, 41 (18): 296-302.
- [10] LLORENT-MARTÍNEZ E, ORTEGA-BARRALES P, CÓRDOVA M F D, et al. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain [J]. Food Chemistry, 2011, 127 (3): 1257-1262.
- [11] 吴浩, 靳保辉, 陈波, 等. 葡萄酒产地溯源技术研究进展 [J]. 食品科学, 2014, 35 (21): 306-314.
- [12] CHUDZINSKA M, BARALKIEWICZ D. Estimation of honey authenticity by multielements characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics [J]. Food & Chemical Toxicology, 2010, 48 (1): 284-290.
- [13] PILGRIM T S, WATLING R J, GRICE K. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples [J]. Food Chemistry, 2010, 118 (4): 921-926.
- [14] GONZALVEZ A, GUARDIA S A D L. Geographical traceability of "Arròs de Valencia" rice grain based on mineral element composition [J]. Food Chemistry, 2011, 126 (3): 1254-1260.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 虞晓凡, 蒋高明. 中国大豆主要矿质元素含量特征与分析评价 [J]. 山东农业科学, 2015, 47 (1): 21-25.
- [18] ANDERSON K A, SMITH B W. Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50 (7): 2068-2075.
- [19] 张强, 李艳琴. 基于矿质元素的苦荞产地判别研究 [J]. 中国农业科学, 2011, 44 (22): 4653-4659.
- [20] SUN S M, GUO B L, WEI Y M, et al. Multi-element analysis for determining the geographical origin of mutton from different regions of China [J]. Food Chemistry, 2011, 124 (3): 1151-1156.
- [21] HAO L Z, YANG X, HUANG Y Y, et al. Using mineral element to authenticate the geographical origin of yak meat [J]. Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi, 2019, 25 (1): 93-98.
- [22] ZHAO Y, WANG D H, YANG S M. Effect of organic and conventional rearing system on the mineral content of pork [J]. Meat Science, 2016, 118: 103-107.

- [23] 杨熙, 颜婷婷, 殷丽君, 等. 腐乳中生物胺的产生及其控制研究进展 [J]. 中国酿造, 2021, 40 (10): 1-6.
- [24] 阙云飞, 杨昌彪, 朱平, 等. 腐乳发酵过程中微生物种群结构研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13 (5): 1582-1587.
- [25] 石黎琳, 牟方婷, 李安, 等. 基于高通量测序技术分析腐乳自然发酵过程微生物多样性 [J]. 中国酿造, 2021, 40 (2): 144-149.
- [26] 樊艳. SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析腐乳中的主体风味物质 [J]. 食品工业科技, 2021, 42 (8): 227-234.
- [27] 樊艳, 李浩丽, 郝怡宇. 基于电子舌与 SPME-GC-MS 技术检测腐乳风味物质 [J]. 食品科学, 2020, 41 (10): 222-229.
- [28] 解春芝, 曾海英, 宋杰, 等. 不同种类腐乳游离脂肪酸组成分析及营养评价 [J]. 中国酿造, 2018, 37 (2): 39-44.
- [29] 张智鑫, 汤娇娇, 王远亮, 等. 腐乳制作过程品质影响因素研究进展 [J]. 农产品加工, 2022 (3): 58-63.
- [30] 胡旺, 陈梦娟, 尹含靓, 等. 利用 IlluminaMiseq 测序技术分析浏阳霉豆腐制作过程中微生物变化 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47 (24): 265-270.
- [31] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理局. 食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 12.
- [32] 张鹏. 基于主成分分析的综合评价研究 [D]. 南京: 南京理工大学硕士学位论文, 2004.
- [33] 王力宾. 多元统计分析: 模型、案例及 SPSS 应用 [M]. 北京: 经济科学出版社, 2010: 200-204.
- [34] 鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 基于电感耦合等离子体质谱仪分析矿物元素含量的大豆产地溯源 [J]. 食品科学, 2018, 39 (8): 288-294.

Geographical Origin Traceability of Sufu with Various Brands Based on Fingerprint Analysis of Mineral Elements for Geographical Indication

ZHAO Sibiao, ZHANG Jiawen, WANG Can, CHEN Xian, DIAO Yuhua

(Food Inspection Center, Kunming Institute for Food and Drug Control, Kunming, Yunnan, China 650034)

Abstract: As a unique fermented food in Yunnan, Guizhou and Sichuan, sufu is welcomed by local people because of its unique flavor, convenient edibility and rich nutrients. However, in recent years, in the circulation process of sufu, food safety issues such as various brands, large differences in technology levels, and uneven quality have become increasingly prominent. Therefore, it is necessary to study and analyze the content of elements in sufu, so as to provide technical support for the research and judgment of sufu origin and authenticity identification. Research shows that mineral element fingerprint analysis technology has become an important means of authenticity, which is currently mainly used in food agricultural products and other fields, but there are few reports on the origin traceability and identification of sufu based on mineral elements. This paper analyzes the content and composition of mineral elements in sufu samples, and uses microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry to determine the content of different mineral elements in 31 sufu samples from three main production areas, namely, Mouding county of Chuxiong prefecture, Shilin county, Kunming city, and Guiyang city, Guizhou province. Based on the data, Fisher function is used to carry out discriminant analysis with stepwise discriminant method. Through variance analysis of mineral element content in sufu principal component analysis and discriminant analysis are used to confirm mineral element characteristic indicators, and Ward clustering method is used to calculate Euclidean distance. The shortest distance method is used to obtain a tree graph. The results showed that microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry had good linear relationship and correlation coefficient, low detection limit, and could accurately detect 24 elements in sufu. According to the results of discriminant analysis, the correct discriminant rate of six elements (Co, Cu, Cd, Hg, Sr, Sn) for Moudingsufu was 96.7%, and the discriminant result was good. The processing technology of sufu is mature, with regional characteristics, small influencing factors, accurate data, high reliability of results, and strong feasibility. This method can be used as an effective indicator for the origin traceability and quality control of sufu, providing a reference for the origin traceability, protection of special geographical indication food, and authenticity identification.

Key words: sufu; geographical origin traceability; mineral element; principal component analysis; discriminant analysis

(责任编辑: 陈伟超)