

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241231001

引用格式: 张佳琳, 常巧英, 祝永祥, 等. 多元素分析结合化学计量学方法鉴别富平山羊乳[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 40-49.

ZHANG JL, CHANG QY, ZHU YX, *et al.* Identification of Fuping goat milk by multi-element analysis combined with chemometrics [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 40-49. (in Chinese with English abstract).

多元素分析结合化学计量学方法鉴别富平山羊乳

张佳琳^{1,2}, 常巧英^{1,2}, 祝永祥¹, 张紫娟^{1,2*}

[1. 中国质量检验检疫科学研究院农产品安全研究中心, 北京 100176;

2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食品真实性鉴别), 北京 100176]

摘要: 目的 采用微波消解与电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)法结合化学计量学方法实现富平山羊乳的产地鉴别。**方法** 从陕西省内的宝鸡市、汉中市、咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭南市、西安市、延安市7个地区共采集70个羊乳样品, 冻干成乳粉, 经消解后, 采用ICP-MS对消解液进行检测, 通过主成分分析(principal component analysis, PCA)与正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discrimination analysis, OPLS-DA)对不同产地羊乳进行区分。**结果** 对7个产地的羊乳粉中42种元素进行检测, K、Ca、Fe、Zn、Si、Na的含量较高, 其次是B、Ti、Mg、Al、Cu、Ba, 其他元素含量相对较低, 尤其是Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb、Lu、Ho、Y等稀土元素含量甚微。按距离将7个产地分为I(宝鸡市、汉中市、渭南市、延安市)、II(咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭南市、西安市)两组, 分别采用OPLS-DA模型分析, 准确率分别为95.12%、87.80%, 其中渭南市富平县判别准确率均为100%。对于组I, Ba、Mn、Si、Zn、Se、Na、B元素含量差异为产地区分的主要因素, 对于组II, Se、B、Ni元素对产地区分贡献较大。地理距离是影响羊乳产地鉴别的重要因素。将6个渭南市富平县羊乳样品数据分别导入组I、组II模型进行验证, 判别准确率均为100%。**结论** 本研究建立的多元素分析结合化学计量学方法可实现小尺度(50 km以上)范围内富平山羊乳的快速、准确识别。

关键词: 山羊乳; 多元素分析; 化学计量学; 正交偏最小二乘判别分析法; 电感耦合等离子体质谱法; 产地鉴别

Identification of Fuping goat milk by multi-element analysis combined with chemometrics

ZHANG Jia-Lin^{1,2}, CHANG Qiao-Ying^{1,2}, ZHU Yong-Xiang¹, ZHANG Zi-Juan^{1,2*}

(1. Agro-product Safety Research Center, Chinese Academy of Quality and Inspection & Testing, Beijing 100176, China;

2. Key Laboratory of Food Authenticity Identification, State Administration for Market Regulation, Beijing 100176, China)

ABSTRACT: Objective To achieve the geographical discrimination of Fuping goat milk using microwave digestion combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and chemometric methods.

收稿日期: 2024-12-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1104702)

第一作者: 张佳琳(1997—), 女, 助理实验员, 主要研究方向为食品安全和食品真实性检测。E-mail: zjl_0729@163.com

*通信作者: 张紫娟(1974—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全和食品真实性检测。E-mail: zhang_zijuan@163.com

Methods A total of 70 goat milk samples were collected from 7 regions in Shaanxi Province, including Baoji, Hanzhong, Jingyang County and Qian County (both in Xianyang), Weinan, Xi'an and Yan'an. They were lyophilized to milk powder, and after microwave digestion, the digested solution was analyzed using ICP-MS. Principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discrimination analysis (OPLS-DA) were employed to discriminate goat milk from different origins. **Results** A total of 42 kinds of elements in the milk powder from 7 different origins were detected. The concentrations of K, Ca, Fe, Zn, Si and Na were relatively high, followed by B, Ti, Mg, Al, Cu and Ba, while other elements were found in lower concentrations, particularly the rare earth elements such as Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Ho and Y, which were present in negligible amounts. The 7 origins were divided into two groups based on distance: Group I (Baoji; Hanzhong; Weinan; Yan'an) and Group II (Jingyang County, Qian County of Xianyang; Weinan; Xi'an). OPLS-DA model was applied to both groups, with accuracy rates of 95.12% and 87.80%, respectively. Among them, the accuracy of samples from Fuping County-Weinan City was 100%. In Group I, the content differences of Ba, Mn, Si, Zn, Se, Na and B were the primary factors for origin discrimination. While in Group II, Se, B and Ni elements contributed significantly to the origin discrimination. Geographical distance was the most important factor to distinguish goat milk from different origins. While the data of 6 goat milk samples from Fuping County-Weinan City were imported into both Group I and Group II models for validation, the discrimination accuracy was 100% for both groups. **Conclusion** The established multi-element analysis combined with chemometrics could achieve rapid and accurate identification of Fuping goat milk from small-scale regions (>50 km).

KEY WORDS: goat milk; multiple elements analysis; chemometrics; orthogonal partial least squares discriminant analysis; inductively coupled plasma-mass spectrometry; geographical origin identification

0 引言

羊乳具有“补寒冷虚, 润心肺, 治消渴; 疗虚劳, 益精气, 补肺、肾气和小肠气”等功效, 是世界上第三大乳源^[1]。《本草纲目》《食疗本草》《千金方》等典籍均有对羊乳的介绍^[2]。山羊乳营养成分更接近于人乳^[3], 其有望作为乳糖的替代来源, 应用于婴儿配方奶粉中^[4]。我国的羊乳产地主要集中在陕西、山东、云南和河南等地, 其中陕西省的羊乳产业规模和影响力最大, 被誉为世界三大羊奶产地之一。陕西省渭南市富平县位于关中平原地区, 气候温和, 优越的地理条件和气候条件适宜奶山羊的饲养, 产出的羊乳品质佳, 价值高^[5], 富平羊乳粉已成为地理标志产品^[6]。不同产地山羊乳因地域、环境等的差异, 其元素组成及含量有所不同。不法商家为牟取利益, 虚假宣传、谎报产地, 严重侵犯了消费者的合法权益, 也对富平羊乳的声誉产生一定影响。

元素分析常用的技术有电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法、有机元素分析法等, 其中 ICP-MS 具有灵敏度高、选择性高的优点, 且可以实现多种元素同时分析, 近年来, 随着分析技术的发展, 微波消解结合 ICP-MS 已成为一种有效的样品前处理和元素分

析手段, 广泛应用于食品^[7-10]、环境^[11-14]、生物样品^[15-17]等领域。该技术快速、高效、灵敏度高, 能够准确测定样品中的微量元素和痕量元素^[18]。由于地貌不同、气候不同, 各地区具有独特的元素组成, 地理因素的差别导致在不同地区养殖、种植的动植物体内多种元素含量有所区别, 因此, 多元素分析技术成为农食产品产地鉴别的主要手段之一。目前, ICP-MS 技术在乳品方面的研究主要集中在无机元素含量的检测^[19-21], 化学计量学方法的应用, 如主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA)、随机森林(random forest, RF)、支持向量机(support vector machine, SVM)等, 为复杂数据的解析提供了强有力的工具, 使基于元素指纹的产地鉴别成为可能, 并得到了较好的应用^[22-27]。但在乳品方面, 化学计量学结合元素分析仍大多用于不同类型乳间鉴别等^[28-30], 而对小地域范围内同种类型乳的鉴别非常少见。

本研究旨在建立一种微波消解结合 ICP-MS 和化学计量学方法的鉴别模型, 以实现山羊乳在小尺度地域范围内, 特别是富平羊乳的准确鉴别。通过分析不同产地羊乳中的元素组成及含量, 结合化学计量学方法进行分析, 揭示不同产地山羊乳中元素特征的差异, 为富平山羊乳的地域鉴别提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

70 个羊乳样品于 2024 年 5 月在陕西省宝鸡市(B)、汉中市(H)、咸阳市泾阳县(J)、咸阳市乾县(Q)、渭南市(W)、西安市(X)、延安市(Y) 7 个地区采集(地理位置见图 1), 各产地 10 个样品。样品采集后立即冷冻, 冷链运输, 分装后 -18°C 保存。

硝酸(HNO_3)(电子级 G3, 国药集团化学试剂有限公司); 多元素标准溶液[银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、钙(Ca)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、钠(Na)、镍(Ni)、铅(Pb)、铈(Sb)、硒(Se)、钛(Ti)、铊(Tl)、钒(V)、锌(Zn)质量浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 钾(K)质量浓度为 $1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 硅(Si)质量浓度为 $50\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 加拿大 SCP Science 公司]; 稀土元素+钷元素混合标准溶液[钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铪(Hf)质量浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$]; 铑标准溶液(Rh, 质量浓度 $1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$)(中国钢研纳克检测技术股份有限公司); 乳粉标准物质(GBW10115、GBW10116, 国家标准物质资源共享平台)。

1.2 仪器与设备

NexION 350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); UltraWAVE ECR 微波消解系统(意大利 Milestone 公司); BS210S 型电子天平(精度 $0.1\ \text{mg}$, 德国 Sartorius 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司);

Cell 4-1 真空冷冻干燥系统(北京立德泰科技有限公司); AI-206 型温度控制器(厦门宇电自动化科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

多元素标准溶液与稀土元素混合标准溶液分别用 $1\% \text{HNO}_3$ ($V:V$, 下同)逐级稀释, 配制质量浓度为 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 10.0 、 40.0 、 $200.0\ \text{ng}/\text{mL}$ 的标准曲线用工作溶液。

Rh 标准溶液用 $1\% (V:V) \text{HNO}_3$ 稀释至 $1\ \text{ng}/\text{mL}$, 作为内标溶液。

1.3.2 样品前处理

冷冻的羊乳样品于真空冷冻干燥机中冻干成乳粉, 4°C 密封保存。精确称取 $50.0\ \text{mg}$ 乳粉于消解管中, 加入 $2\ \text{mL} \text{HNO}_3$, 置于微波消解系统内, 密闭加压 $40\ \text{bar}$, 按下列程序进行消解: 初始, 室温; $10\ \text{min}$, 220°C ; $20\ \text{min}$, 240°C , 保持 $15\ \text{min}$; $35\ \text{min}$, 开始降温。消解完全后, 将消解管置于温控器上 150°C 赶酸约 $1\ \text{h}$, 至消解液剩余约 $200\ \mu\text{L}$ 。冷却至室温后, 用适量纯水洗涤消解管 3 次, 合并液体并定容至 $10\ \text{mL}$, 摇匀。对照样品按相同方法制备, 空白样品除不加乳粉外按相同方法制备。

1.3.3 ICP-MS 测定条件

ICP 射频功率 $1600\ \text{W}$, 石英旋流喷雾室, 同心石英雾化器, 雾化器气体流量 $0.95\ \text{L}/\text{min}$, 辅助气流量 $1.2\ \text{L}/\text{min}$, 等离子体气流量 $18\ \text{L}/\text{min}$, 质量过滤器为四极杆, 检测器为脉冲/模拟双检测器, 数据采集重复 3 次, 采用自动进样器, 进样时间 $75\ \text{s}$ 。



图 1 羊乳样品采集地点图

Fig.1 Collection locations of goat milk samples

内标溶液经蠕动泵实时进样。样品溶液中元素测定值超出标准曲线范围后, 需用 1% HNO₃ 稀释至线性范围内, 再重新测定。检测时每两个产地的样品间插入一个空白溶液以避免对结果产生干扰。

1.4 数据处理

仪器根据建立的标准曲线自动计算出各待测元素的质量浓度, 将其代入下列公式(1)计算出羊乳粉中各元素含量。

$$C_i = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: C_i 为样品中 i 元素的含量, mg/kg; ρ 为样品中待测元素质量浓度, ng/mL; ρ_0 为空白对照中待测元素质量浓度, ng/mL; V 为样品消化液定容体积, mL; f 为稀释倍数; m 为样品质量, g; 1000 为换算系数。

将整理好的样品数据导入 SIMCA 软件采用 PCA 和 OPLS-DA 模型进行分析。

2 结果与分析

2.1 元素含量分析

将陕西省宝鸡市、汉中市、咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭南市、西安市、延安市 7 个地区的羊乳粉元素含量进行汇总, 羊乳粉中各元素含量存在差异。总体来看, K、

Ca、Fe、Zn、Si、Na 的含量较高, 均大于 10 mg/kg, 其次是 B、Ti、Mg、Al、Cu、Ba, 含量在 1~10 mg/kg 之间, 其他元素含量相对较低, 尤其是 Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb、Lu、Ho、Y 等稀土元素含量甚微。渭南市 Fe、Co、Pb 平均含量均较高, 而 As 元素含量最大值为 0.018 mg/kg, 低于其他 6 个地区的最大值。

2.2 PCA 分析

将计算出的所有羊乳的元素含量数据进行 PCA 分析, 得分图如图 2 所示, 可以发现只有汉中市样品得到有效区分, 渭南市和宝鸡市的样品相对其他地区样品较为集中, 而地图中显示 7 个地区中只有汉中市地理位置相对偏西南方向, 因此可能由于地理位置不同, 导致水源、饲草等元素含量存在差异, 进而影响羊乳中元素含量。

2.3 OPLS-DA 分析

2.3.1 7 个产地羊乳鉴别

采用 OPLS-DA 模型分析 7 个产地羊乳 42 个元素, R^2X 、 R^2Y 、 Q^2 见表 1, 得分图见图 3A, 与 PCA 模型基本一样, 只能将汉中市样品区分开来。图 3B 为变量投影重要性分析值(variable importance in projection, VIP)图, 红色代表 VIP 值大于 1 的变量, 共 13 个, 分别为 Se、Ti、B、Ba、Mn、Zn、Cd、Si、Na、Cu、Ag、K、Pb, 其中 Se、Ti 的 VIP 值大于 1.5, 说明二者对此模型的贡献能力相对更大,

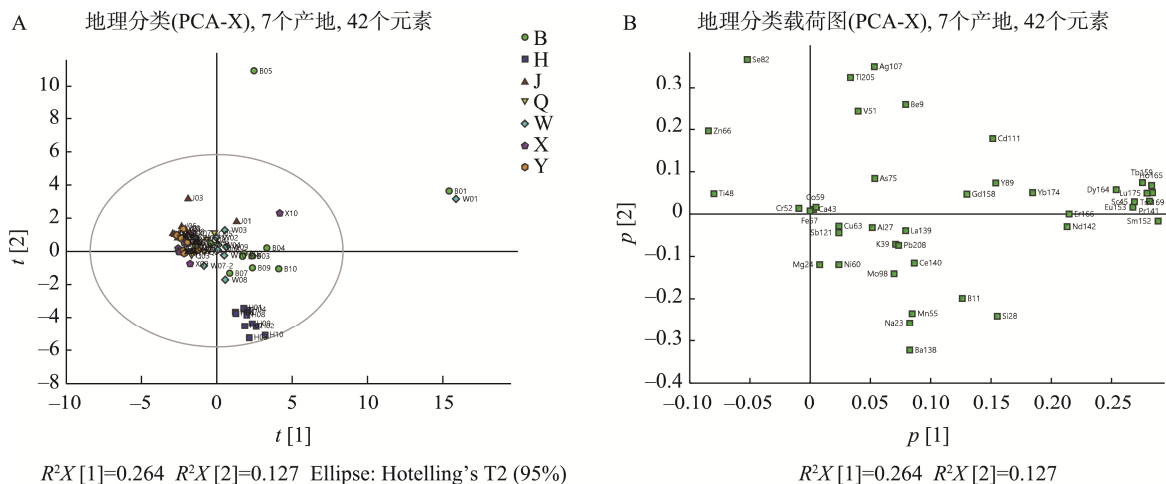


图 2 PCA 模型对 7 个产地山羊乳区分的得分图(A)和载荷图(B)
Fig.2 Score (A) and loading (B) plots of goat milk from 7 origins in PCA model

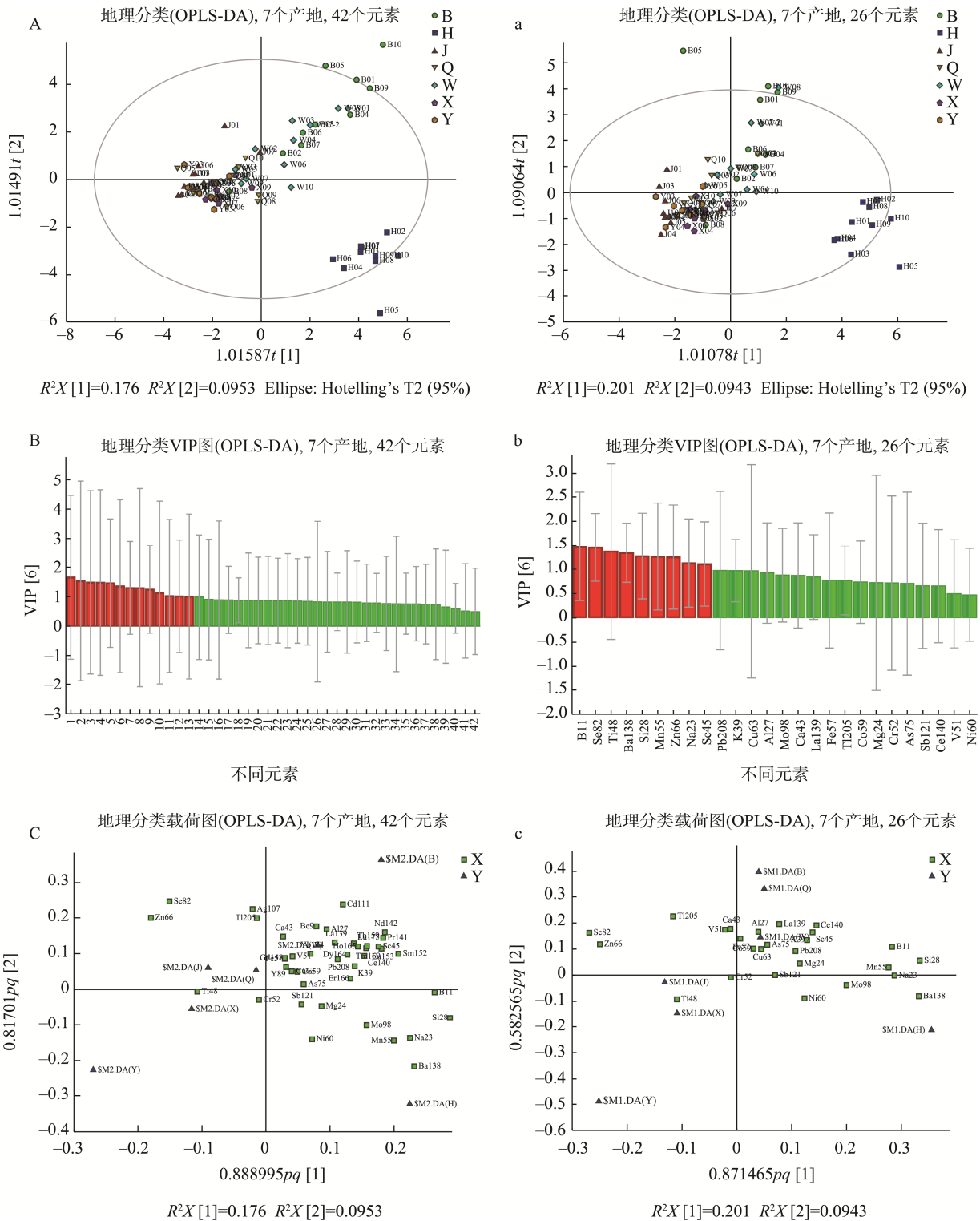
表 1 各 OPLS-DA 模型的 R^2X 、 R^2Y 及 Q^2
Table 1 R^2X , R^2Y and Q^2 for different OPLS-DA models

分类	所有样品		组 I		组 II	
	42	26	42	26	42	26
R^2X	0.682	0.555	0.642	0.384	0.422	0.381
R^2Y	0.49	0.441	0.725	0.646	0.518	0.567
Q^2	0.22	0.253	0.431	0.44	0.273	0.361

注: 42 表示 42 个元素时的结果; 26 表示 26 个元素时的结果。

根据元素含量的平均值, 发现汉中市样品与其他 6 个地区相比 Se 和 Ti 含量均最低, 这可能是得以区分的原因之一。图 3C 为载荷图, 结果显示 Si、B、Ba、Na、Mn、Zn、Se、Ti 等对产地区分作出的贡献较大。

进一步降低数据维度, 删除羊乳中不含或含量极低的 Ag、Be、Cd、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb、Lu、Ho、Y 共 16 个元素, 对剩余的 26 个元素同样采用 OPLS-DA 模型分析, R^2X 、 R^2Y 、 Q^2 见表 1, 与降



注: A、B、C 代表 42 种元素分析结果; a、b、c 代表 26 种元素分析结果; VIP 图中红色代表 VIP 值大于 1, 绿色代表 VIP 值小于 1; B 中 1~42 分别为 Se82、Ti48、B11、Ba138、Mn55、Zn66、Cd111、Si28、Na23、Cu63、Ag107、K39、Pb208、Mo98、Be9、Ca43、Sc45、Lu175、Al27、Pr141、Eu153、Sm152、Nd142、Fe57、As75、Cr52、Co59、Tm169、Mg24、La139、Er166、Dy164、Y89、Tl205、Ho165、Sb121、Gd158、Tb159、Yb174、Ce140、Ni60、V51。

图 3 OPLS-DA 模型对 7 个产地山羊乳区分的得分图(A、a)VIP 图(B、b)和载荷图(C、c)
Fig.3 Score (A, a), VIP (B, b) and loading (C, c) plots of goat milk from 7 origins in OPLS-DA model

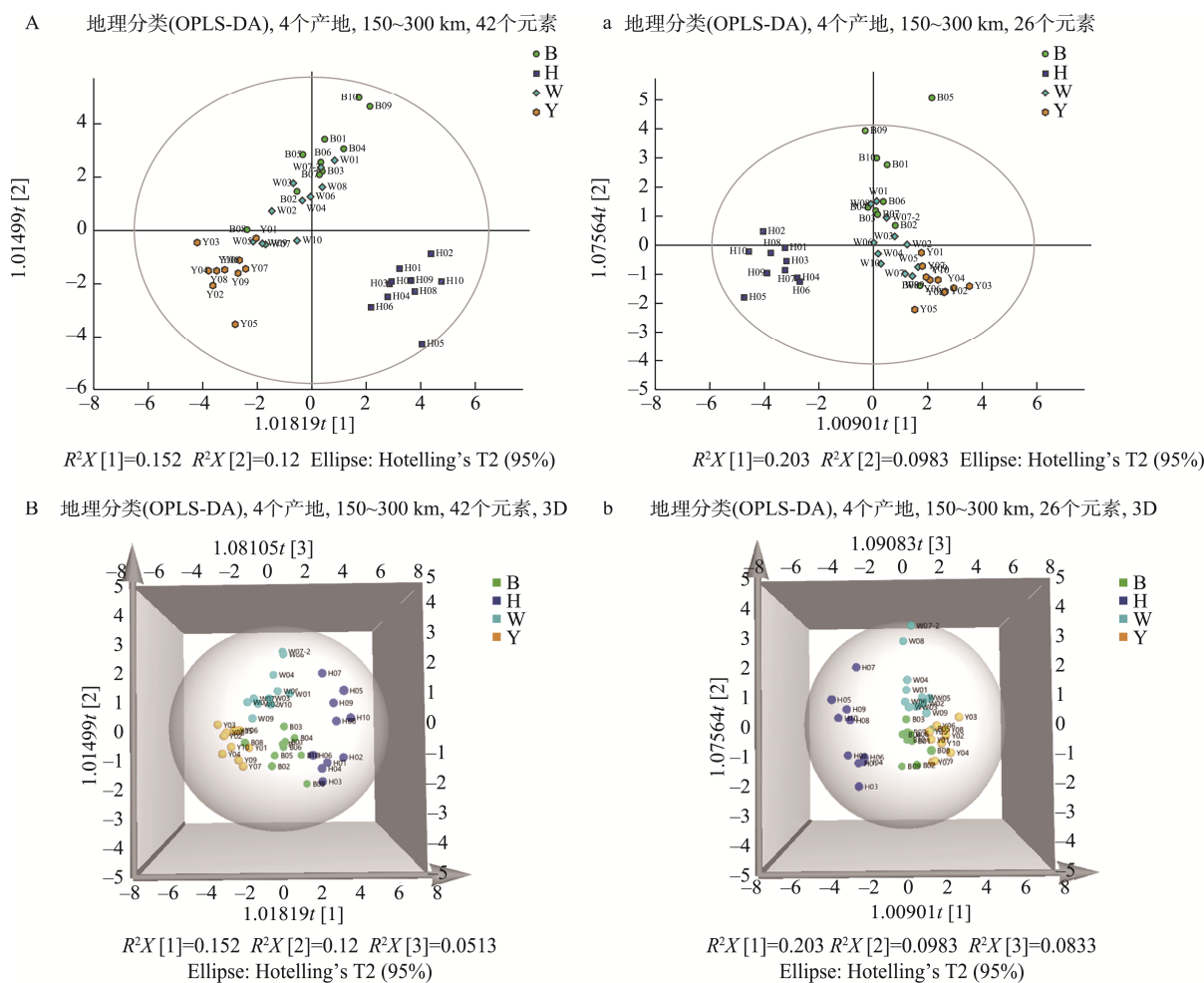
维前结果相差不大, 图 3a 为得分图, 发现依然只能将汉中市样品单独区分开。图 3b 的 VIP 图中显示, VIP 值大于 1 的变量有 9 个, 分别为 B、Se、Ti、Ba、Si、Mn、Zn、Na、Sc, 与图 3c 的载荷图结果基本一致。与数据降维前相比, 对羊乳产地区分结果无有效改善。

样品按照相距渭南市富平县的距离, 将 7 个地区羊乳按距离分为组 I (150~300 km, 宝鸡市、汉中市、渭南市、延安市) 和组 II (40~100 km, 咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭南市、西安市) 两组, 分别采用 OPLS-DA 模型分析。

2.3.2 组 I 羊乳产地鉴别

将组 I 中 4 个产地(宝鸡市、汉中市、渭南市、延安市) 所有 42 个羊乳元素数据采用 OPLS-DA 模型分析, R^2X 、 R^2Y 、 Q^2 见表 1, 2D 和 3D 得分图分别见图 4A 和图 4B, 发现 2D 图可将汉中市和延安市样品明显区分, 渭南市与宝

鸡市样品有部分交叉, 而 3D 图区分效果好, 结果更直观。图 4C 为 VIP 图, 有 11 个变量 VIP 值大于 1, 按 VIP 值从大到小分别为 Ba、Mn、Si、Zn、Se、Na、B、Cd、Cu、Ag、K, 其中 Ba、Mn、Si、Zn、Se 的 VIP 值大于 1.5, 而载荷图(图 4D)中显示 Ba、Si、B、Na、Mn、Zn、Se 对产地区分贡献较大, 这与 VIP 值大于 1 中前 7 个变量一致, 说明 Ba、Mn、Si、Zn、Se、Na、B 这 7 种元素对宝鸡市、汉中市、渭南市、延安市这 4 个产地的羊乳区分做出了重要贡献。渭南市与宝鸡市样品的 Ba 元素平均含量相近, 分别为 0.793 mg/kg 和 0.759 mg/kg, 可能由此导致 2D 得分图中两地存在交叉现象, 汉中市与延安市样品的 Ba、Mn、Se、B 元素平均含量相差较大, 因此两地区区分较明显, 而 Si 元素在 4 个产地中的平均含量相差较大, 由高到低分别为汉中市 60.780 mg/kg、宝鸡市 40.430 mg/kg、渭南市 33.765 mg/kg、



注: A、B、C、D 代表 42 种元素分析结果; a、b、c、d 代表 26 种元素分析结果; VIP 图中红色代表 VIP 值大于 1, 绿色代表 VIP 值小于 1; 图 5 同。C 中 1~42 分别为 Ba138、Mn55、Si28、Zn66、Se82、Na23、B11、Cd111、Cu63、Ag107、K39、Mo98、Y89、Yb174、Be9、Pb208、Al27、Nd142、Dy164、Sc45、Pr141、Sm152、Er166、Lu175、La139、Ca43、Eu153、Sb121、Co59、Tl205、Gd158、Fe57、Tm169、Mg24、Cr52、Ho165、Tb159、Ce140、As75、Ni60、Ti48、V51。

图 4 OPLS-DA 模型对组 I 羊乳区分的 2D 得分图(A、a)、3D 得分图(B、b)、VIP 图(C、c)和载荷图(D、d)
 Fig.4 2D score (A, a), 3D score (B, b), VIP (C, c) and loading (D, d) plots of group I goat milk in OPLS-DA model

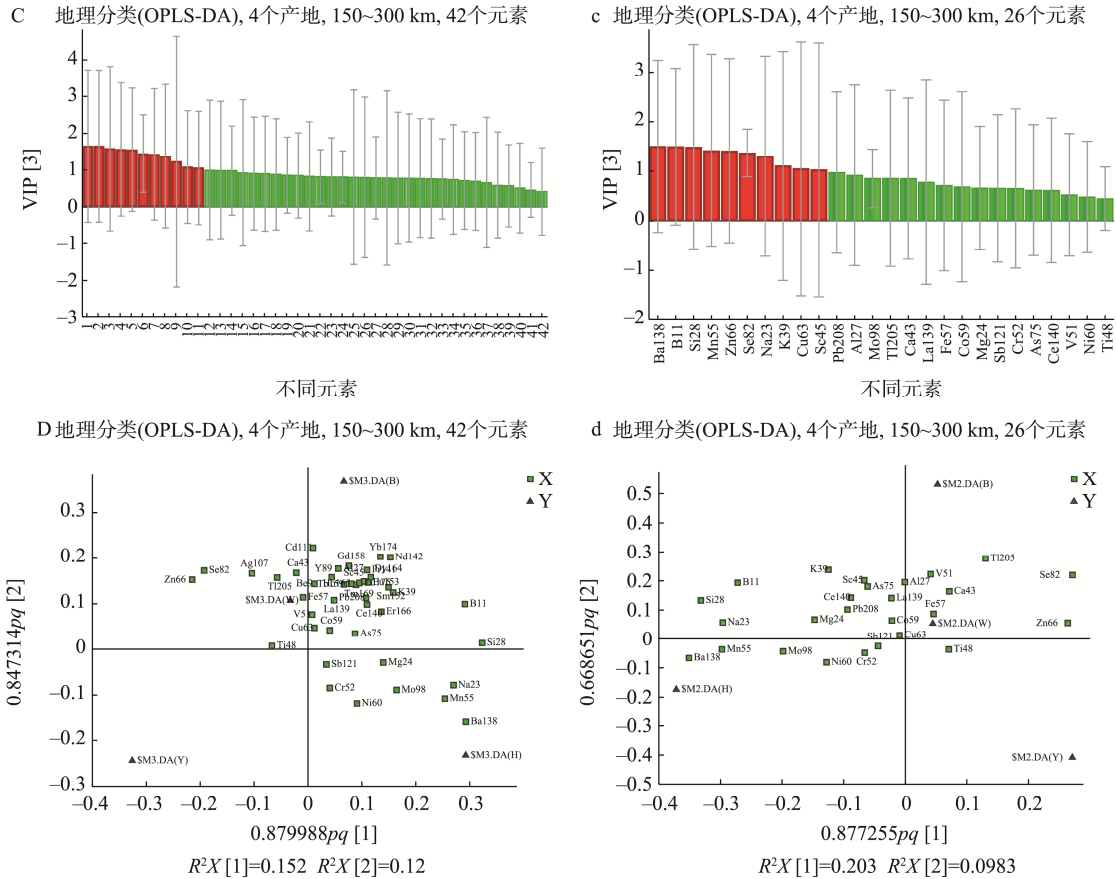


图 4(续) OPLS-DA 模型对组 I 羊乳区分的 2D 得分图(A、a)、3D 得分图(B、b)、VIP 图(C、c)和载荷图(D、d)
Fig.4 2D score (A, a), 3D score (B, b), VIP (C, c) and loading (D, d) plots of group I goat milk in OPLS-DA model

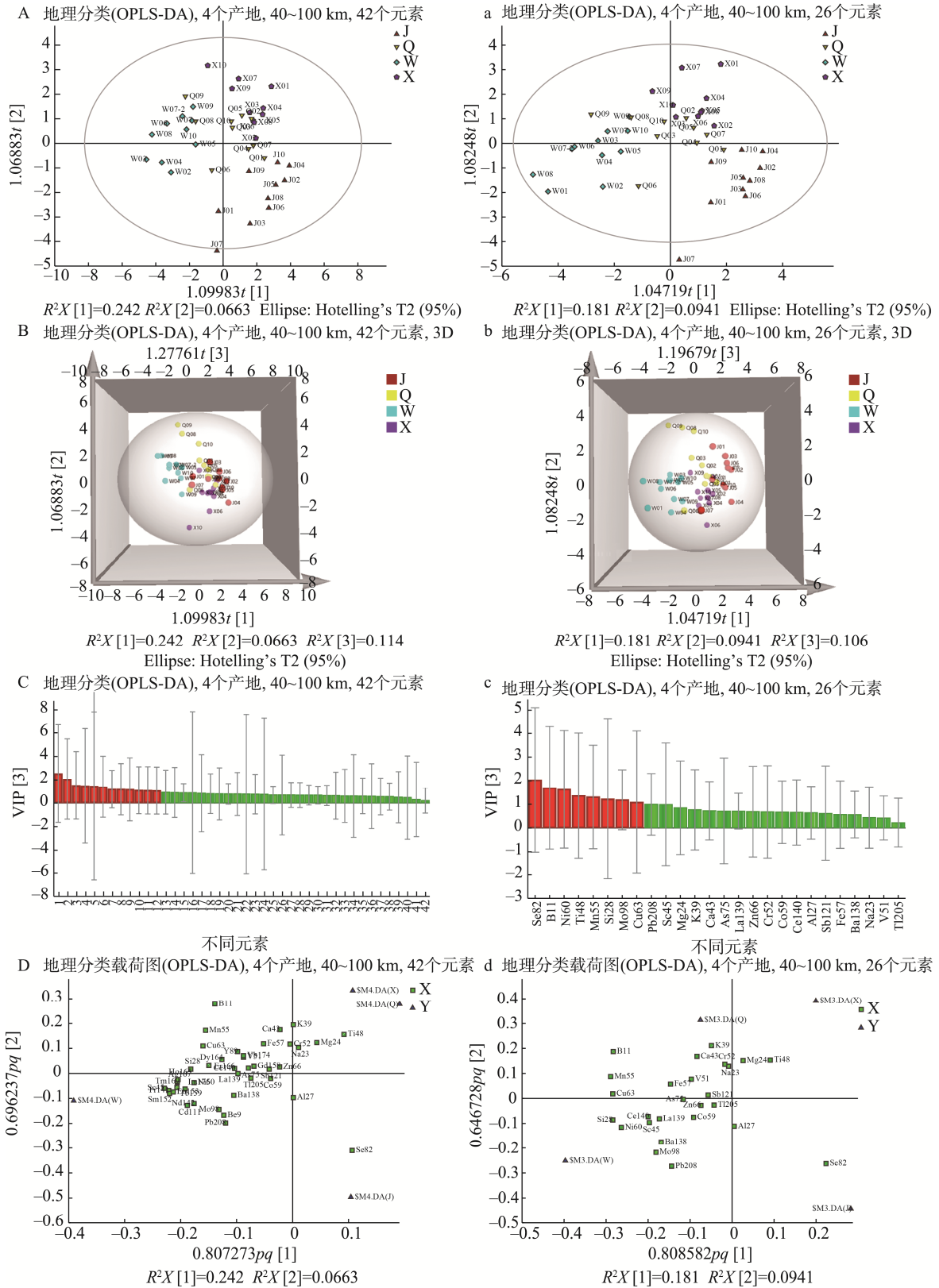
延安市 18.340 mg/kg, 这可能是 4 个产地得以区分的主要因素。此模型的判别准确率为 95.12%, 其中渭南市的准确率为 100%, 在相对较远距离的模型中渭南市富平县羊乳判别准确率高。

将降维后的 26 个羊乳元素数据采用 OPLS-DA 模型分析, R^2X 、 R^2Y 、 Q^2 如表 1 所示, 图 4a 和图 4b 分别为 2D 和 3D 得分图, 结果与 46 个元素时基本一致。VIP 图(图 4c)显示 VIP 值大于 1 的变量有 10 个, 从大到小分别为 Ba、B、Si、Mn、Zn、Se、Na、K、Cu、Sc, 其中 Ba 元素的 VIP 值大于 1.5, 此外 4 个产地羊乳中 K (66.335~72.635 mg/kg)、Cu (1.101~1.476 mg/kg) 元素平均含量基本一致, 而 Sc 含量均较低(<0.100 mg/kg), 因此 3 种元素虽 VIP 值略大于 1, 但对产地贡献较小。载荷图(图 4d)显示 Ba、Si、B、Na、Mn、Zn、Se 对产地区分贡献较大, 与 VIP 值大于 1 的变量一致(K、Cu、Sc 除外), 因此, 影响宝鸡市、汉中市、渭南市、延安市羊乳产地区分的主要因素为 Ba、Mn、Si、Zn、Se、Na、B 这 7 种元素, 此模型的判别准确率为 95.12%, 其中渭南市的准确率为 100%, 与降低维度前结果一致。

2.3.3 组 II 羊乳产地鉴别

将组 II 中 4 个产地(咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭

南市、西安市)所有 42 个羊乳元素数据采用 OPLS-DA 模型分析, R^2X 、 R^2Y 和 Q^2 结果见表 1, 2D 和 3D 得分图分别见图 5A 和图 5B, 发现渭南市样品可相对较好的被区分开, 且渭南市与咸阳市泾阳县样品区分更加明显。图 5C 为 VIP 图, 有 12 个变量 VIP 值大于 1, 按 VIP 值从大到小分别为 Se、B、Ni、Mn、Ti、Cd、Mo、Cu、Si、Pb、Ag、Be, 其中 Se 和 B 元素的 VIP 值大于 2, Ni 元素的 VIP 值大于 1.5, 说明 Se、B、Ni 对模型贡献较大。渭南市样品 Se 元素平均含量最低(0.173 mg/kg)、B 元素平均含量最高(6.942 mg/kg), 咸阳市泾阳县样品 Se 元素平均含量最高(0.258 mg/kg)、B 元素平均含量最低(5.566 mg/kg), 故两地区分明显, 此外, 对于 Ni 元素, 渭南市样品平均含量最高, 为 0.499 mg/kg, 而咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、西安市平均含量水平相当, 为 0.313~0.364 mg/kg, 故渭南市样品可完全区分。载荷图(图 5D)中显示对产地贡献较大的元素除与 VIP 值大于 1 的元素基本一致, 还有 Sm、Pr、Eu、Tb、Ho、Tm、Nd、Lu、Dy、Er 等稀土元素及 Sc 元素含量非常低(<0.100 mg/kg), 因此认为对产地贡献不大。此模型的判别准确率为 87.80%, 但对于渭南市来说准确率为 100%, 说明此模型对渭南市富平县羊乳判别准确率较高。



注: C 中 1~42 分别为 Se82、B11、Ni60、Mn55、Ti48、Cd111、Mo98、Cu63、Si28、Pb208、Ag107、Be9、K39、Sc45、Nd142、Mg24、Ca43、Al27、Cr52、Eu153、Pr141、As75、Sm152、Zn66、Co59、Er166、Tm169、Lu175、Tb159、Ho165、La139、Gd158、Dy164、Fe57、Ce140、Y89、Sb121、Ba138、V51、Na23、Yb174、Tl205。

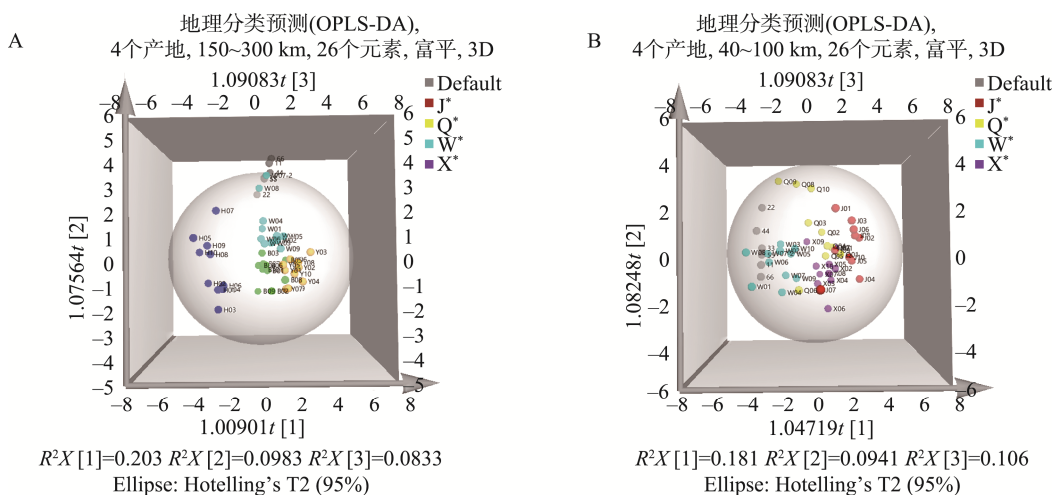
图 5 OPLS-DA 模型对组 II 羊乳区分的 2D 得分图(A、a)、3D 得分图(B、b)、VIP 图(C、c)和载荷图(D、d)
Fig.5 2D score (A, a), 3D score (B, b), VIP (C, c) and loading (D, d) plots of group II goat milk in OPLS-DA model

将降维后的 26 个羊乳元素数据采用 OPLS-DA 模型分析, R^2X 、 R^2Y 、 Q^2 见表 1, 图 5a 和图 5b 分别为 2D 和 3D 得分图, 结果与 46 个元素时基本一致。VIP 图(图 5c)显示 VIP 值大于 1 的变量有 8 个, 从大到小分别为 Se、B、Ni、Ti、Mn、Si、Mo、Cu, 其中 Se、B、Ni 元素的 VIP 值大于 1.5, 说明其对模型贡献相对更大。载荷图(图 5d)中距离原点较远的变量除与 VIP 值大于 1 一致的变量外, 还包括 Ce、Sc 等, 4 个产地羊乳中 Ce、Sc 元素平均含量均较低 (<0.100 mg/kg), 故对产地区分贡献较大的元素为 Se、B、Ni, 此模型的判别准确率为 87.80%, 而渭南市的准确率为

100%, 与数据降维前模型结果一致。

2.4 实际样品验证

为了验证构建模型的判别能力, 6 个渭南市富平县山羊乳样品按照 1.3 进行处理, 将数据分别导入组 I 和组 II 的 OPLS-DA 模型中, 结果见图 6。元素为 26 种时, 组 I 3D 得分图(图 6A)和组 II 3D 得分图(图 6B)显示预测样品均能很好的归属于正确组内, 验证准确率为 100%, 说明建立的模型可有效实现渭南市富平县山羊乳小尺度地域的精准鉴别。



注: 灰色(Default)代表预测样品; A. 组 I OPLS-DA 模型 3D 得分图; B. 组 II OPLS-DA 模型 3D 得分图。

图 6 羊乳样品预测结果

Fig.6 Prediction results of goat milk samples

3 讨论与结论

本研究采用微波消解与电感耦合等离子体质谱法, 对宝鸡市、汉中市、咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭南市、西安市、延安市 7 个产地羊乳中 42 种元素进行检测, 结果显示, 羊乳中 K、Ca、Fe、Zn、Si、Na 的含量较高 (>10 mg/kg), 其次是 B、Ti、Mg、Al、Cu、Ba (1~10 mg/kg), 其他元素含量相对较低。7 个产地羊乳分别采用 PCA 与 OPLS-DA 模型分析, 只能将汉中市样品区分开, 汉中市与其他 6 个地区的地理位置明显不同, 导致汉中市羊乳中 Se 和 Ti 等元素含量与其他地区存在差异。

按距离将产地分为组 I (150~300 km, 宝鸡市、汉中市、渭南市、延安市)、组 II (40~100 km, 咸阳市泾阳县、咸阳市乾县、渭南市、西安市)两组, 分别采用 OPLS-DA 模型分析, 两模型准确率分别为 95.12%、87.80%。其中, 组 I 羊乳得以区分的主要因素为 Ba、Mn、Si、Zn、Se、Na、B 元素含量差异, 组 II 羊乳得以区分的主要因素为 Se、B、Ni 元素含量差异, 由于地理位置和环境条件不同, 导致饲草、水源等元素种类及含量存在差异, 由此进一步引起不同产地羊乳样品中元素成分及含量的差异, 从而实现产地

的区分。渭南市富平县羊乳在组 I 和组 II 两模型中的判别准确率均为 100%, 该地区羊乳中某些元素含量(Se、B、Ni 等)与其他地区存在差异, 可实现准确判别。

对比之前相关的报道^[31-32], 本研究建立的多元素分析结合化学计量学方法, 可实现小尺度(50 km 以上)范围内对富平山羊乳的准确识别, 这对保护地理标志产品、维护消费者权益以及实现小尺度地域上的产地溯源具有重要意义。

参考文献

- [1] 赵梦雅, 张维, 赵学军, 等. 基于中医古籍的羊乳功用研究[J]. 中国中医基础医学杂志, 2019, 25(9): 1295-1298.
ZHAO MY, ZHANG W, ZHAO XJ, *et al.* Literature research of goat milk in ancient books of traditional Chinese medicine [J]. Journal of Basic Chinese Medicine, 2019, 25(9): 1295-1298.
- [2] 孙颖, 赵宇曦, 孟金凤, 等. 基于文献计量的羊乳研究进展[J]. 中国乳品工业, 2024, 52(5): 42-50.
SUN Y, ZHAO YX, MENG JF, *et al.* Research progress of goat/sheep milk based on literature and patent measurement [J]. China Dairy Industry, 2024, 52(5): 42-50.
- [3] 潘琪浩, 仁青措姆, 高腾云, 等. 羊奶的营养价值、生物学功能及应用[J]. 动物营养学报, 2023, 35(12): 7584-7594.
PAN QH, RENQING CM, GAO TY, *et al.* Nutritional value, biological

- functions and application of goat and sheep milk [J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2023, 35(12): 7584–7594.
- [4] VAN-LEEUEWEN SS, TE-POELE EM, CHATZIOANNOU AC, *et al.* Goat milk oligosaccharides: Their diversity, quantity, and functional properties in comparison to human milk oligosaccharides [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(47): 13469–13485.
- [5] 郭晓盼. 富平县奶山羊产业发展状况及技术研究分析[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
- GUO XP. Research and analysis on the development and technology of dairy goats and in Fuping [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2015.
- [6] 原国家质量监督检验检疫总局. 质检总局关于批准对龙山矿泉水等 44 个产品实施地理标志产品保护的公告(2016 年第 112 号) [EB/OL]. (2016-11-04) [2024-12-29]. <http://www.12365315.cn/gggs/2016-11/11/89141.html>
- The Former General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Announcement of the general administration of quality supervision, inspection and quarantine on approving the implementation of geographical indication product protection for 44 products including longshan mineral water (No.112 of 2016) [EB/OL]. (2016-11-04) [2024-12-29]. <http://www.12365315.cn/gggs/2016-11/11/89141.html>
- [7] ZEINER M, FIEDLER H, JURANOVIĆ CI, *et al.* Preliminary study of pepper types based on multielement content combined with chemometrics [J]. *Foods*, 2023, 12(16): 3132.
- [8] NASR EG, EPOVA EN, DEDIEGO A, *et al.* Trace elements analysis of tunisian and european extra virgin olive oils by ICP-MS and chemometrics for geographical discrimination [J]. *Foods*, 2021, 11(1): 82.
- [9] VOICA C, IORDACHE AM, IONETE RE. Multielemental characterisation of honey using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) fused with chemometrics [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 55(7): e4512.
- [10] MAZARAKIOTI EC, ZOTOS A, THOMATOU AA, *et al.* Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), a useful tool in authenticity of agricultural products' and foods' origin [J]. *Foods*, 2022, 11(22): 3705.
- [11] FELDMANN J, HANSEN HR, KARLSSON TM, *et al.* ICP-MS as a contributing tool to nontarget screening (NTS) analysis for environmental monitoring [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(29): 12755–12762.
- [12] GONZALEZ VEGAR, LOCKWOOD TE, XU X, *et al.* Analysis of Ti- and Pb-based particles in the aqueous environment of melbourne (Australia) via single particle ICP-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414: 5671–5681.
- [13] CAIRNS WRL, BUTLER OT, CAVOURA O, *et al.* Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Advance online publication. [2024-12-11]. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4JA90056A>
- [14] BAI Q, LI Q, LIU J. Determination of the particle number concentration, size distribution, and species of dominant silver-containing nanoparticles in soils by single-particle ICP-MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(16): 6425–6434.
- [15] LAUR N, KINSCHERF R, POMYTKIN K, *et al.* ICP-MS trace element analysis in serum and whole blood [J]. *PLoS One*, 2020, 15(5): e0233357.
- [16] ZHANG G, ZHANG F, LIU W, *et al.* A simple, rapid method for simultaneous determination of multiple elements in serum by using an ICP-MS equipped with collision cell [J]. *BMC Chemistry*, 2023, 17: 34.
- [17] LIU Y, YANG Y, XIA YY, *et al.* An evaluation of different digestion methods for the quantitation of inorganic elements in human hair using ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2022, 57: 42468.
- [18] NGUYEN QT, NGUYEN TT, LE VN, *et al.* Towards a standardized approach for the geographical traceability of plant foods using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and principal component analysis (PCA) [J]. *Foods*, 2023, 12(9): 1848.
- [19] 许文琪, 赵华楠, 刘华, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定婴幼儿配方奶粉中 9 种元素[J]. *中国乳品工业*, 2024, 52(2): 59–64.
- XU WQ, ZHAO HN, LIU H, *et al.* Determination of nine elements in infant formula milk powdered by ICP-MS with microwave digestion [J]. *China Dairy Industry*, 2024, 52(2): 59–64.
- [20] SILALAH EM, LIOE HN, FARIDAH DN. Heavy metals Cd, Hg, and Pb in fresh milk from dairy farms in South Jakarta analyzed by ICP-MS [J]. *Tropical Animal Science Journal*, 2023, 46(4): 502–508.
- [21] ZHOU X, QU X, ZHAO S, *et al.* Analysis of 22 elements in milk, feed, and water of dairy cow, goat, and buffalo from different regions of China [J]. *Biological Trace Element Research*, 2017, 176(1): 120–129.
- [22] SIM KS, KIM H, HUR SH, *et al.* Geographical origin discriminatory analysis of onions: Chemometrics methods applied to ICP-OES and ICP-MS analysis [J]. *Food Research International*, 2024, 175: 113676.
- [23] KIM H, SIM KS, HUR SH, *et al.* Chemometrics identification of geographical origin of garlic in Korea using elements concentrations data obtained by ICP-OES and ICP-MS [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 136: 106731.
- [24] WOLDETSADIK D, SIMS DB, GARNER MC, *et al.* United states grown and imported rice on sale in las vegas: Metal(loid)s composition and geographic origin discrimination [J]. *Biological Trace Element Research*, 2024, 202(8): 3829–3839.
- [25] GAO F, HAO X, ZENG G, *et al.* Identification of the geographical origin of ecolly (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 105:104248.
- [26] ZENG W, XIONG Q, LIN T, *et al.* Elemental fingerprinting based on ICP-MS/OES and machine learning: Sample digestion-free and standard-free strategy for geographical origin identification of Chinese liquor [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 207: 112024.
- [27] LUCCAS FS, FERNANDES EADN, MAZOLA YT, *et al.* Optimization of sample preparation of Brazilian honeys for TQ-ICP-MS analysis [J]. *Talanta Open*, 2022, 5: 100117.
- [28] CHEN L, LI X, LI Z, *et al.* Analysis of 17 elements in cow, goat, buffalo, yak, and camel milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2020, 10: 6736–6742.
- [29] MARQUÈS M, CORREIG E, CAPDEVILA E, *et al.* Essential and non-essential trace elements in milks and plant-based drinks [J]. *Biological Trace Element Research*, 2022, 200: 4524–4533.
- [30] SOUZA SO, SANTOS VS, SANTOS ES, *et al.* Evaluation of the mineral content in milk and yogurt types using chemometric tools [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 143: 1–8.
- [31] LIU H, ZHAO Q, GUO X, *et al.* Application of isotopic and elemental fingerprints in identifying the geographical origin of goat milk in China [J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 448–454.
- [32] XIE L, ZHAO S, ROGERS KM, *et al.* A case of milk traceability in small-scale districts-Inner Mongolia of China by nutritional and geographical parameters [J]. *Food Chemistry*, 2020, 316: 126332.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)