

燕窝多元素的分布及溯源信息研究

Study on the distribution characteristics and traceability information of multi-elements in edible bird's nest

马雪婷^{1,2}张九凯²陈颖²梁金钟¹MA Xue-ting^{1,2}ZHANG Jiu-kai²CHEN Ying²LIANG Jin-zhong¹王楠²马秀丽²郭波莉³WANG Nan²MA Xiu-li²GUO Bo-li³

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176;

3. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193)

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin, Heilongjiang 150076, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

3. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

摘要:收集不同来源的燕窝 48 盏,采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)对不同来源燕窝中的 27 种元素进行了分析,发现燕窝中含有 5 种呈 Na>Ca>Mg>K>P 分布的常量元素、生物体必需微量元素(Fe、Cu、Zn、Mn、Mo、Co、Se、Cr)、3 种轻稀土(La、Ce、Nd)和 2 种重稀土(Tb 和 Lu)。燕窝的 27 种元素中,除 Pt 外均呈偏态分布且变异系数(COV)较大。基于 SPSS 20.0 的 *t*-检验、Mann-Whitney U 检验、个案排秩(Tukey 正态得分)及双因素方差分析技术,从燕窝的产地、采收方式及产地×采收方式交互作用等方面对变异原因进行分析,筛选出采收方式溯源特征显著的元素 B、Na、P、Ca、Mn、Cu、Sr、Mo、Ba、Nd 和产地溯源特征显著的元素 Mg、Al、Pt。研究证实了基于多元素分析和化学计量学模型的燕窝溯源研究的可行性。

关键词:燕窝;元素;分布特征;影响因素;溯源

Abstract: Forth-eight cup-shaped edible bird's nest (EBN) harvesting from natural cave and man-made house were collected from Malaysia and Indonesia to study the distribution characteristics and traceability of 27 elements in EBN. The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied for the de-

tection of multi-elements in EBN, and five macro-elements which distributed according to the rule of Na>Ca>Mg>K>P were found in EBN. Besides, in EBN, some essential trace elements (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co, Se, Cr), 3 light rare earth elements (LREE) and 2 heavy rare earth elements (HREE) also be detected. All of 27 elements in EBN is skewed distribution with bigger coefficient of variation (COV) except for Pt. The *t*-test, Mann-Whitney U, Rank Cases based on the Tukey formula and Double factor variance analysis was used to analyze the influence of geographical origin, harvesting method and their interactions on the distribution of multi-elements in EBN. B, Na, P, Ca, Mn, Cu, Sr, Mo, Ba and Nd were significantly relative with harvesting method of EBN, and Mg, Al and Pt were for geographical origin of EBN. This article not only verified the feasibility to trace the provenance of cup-shaped EBN, but also provided a reference for traceability research, Nutritional function development and quality grade assessment of EBN.

Keywords: edible bird's nest; elements; distribution characteristics; influencing factors; traceability

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(编号: 2016YFD0401104);国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:31501567)

作者简介:马雪婷,女,哈尔滨商业大学在读博士研究生。

通信作者:陈颖(1972—),女,中国检验检疫科学研究院研究员,博士。E-mail: chenyingcai@163.com

收稿日期:2018-09-14

商品燕窝(Edible bird's nest, EBN)本质上是雨燕科产燕窝的金丝燕(*Aerodramus* 属)舌下腺分泌的唾液固化后形成于燕屋或天然洞穴峭壁的一种高值动物源性滋补品^[1]。前人^{[2]54-60}研究发现,质量上乘的官燕燕盏是由爪哇金丝燕(*Aerodramus fuciphagus*)及其亚种淡腰金丝燕(*Aerodramus fuciphagus germani*)生产的,而且燕屋的开发利用极大地提高了官燕的产量,可以说目前市场上绝大多数的官燕都是采自人造燕屋的屋燕(House

EBN 或 Farmed EBN)。对于采自天然洞穴岩壁的洞燕来说,其物种来源不仅包括爪哇金丝燕还包括生产毛燕的大金丝燕(*Aerodramus maximus*)及其亚种(*Aerodramus maximus lowi*)和生产草燕的白腹金丝燕(*Collocalia esculenta*)^{[2]4-7[3-4]}。

燕窝自古就被冠上了滋补品的标签,其中表皮生长因子^[5]、唾液酸、人体必需氨基酸、矿物质元素、维生素 B₁、牛磺酸^[5]、糖蛋白等成分发现很好地诠释了燕窝诸多的生物功效,如促进表皮生长^[6]、滋阴养肺、化痰止咳、抗氧化^[7]、抗病毒^[8]、延缓衰老^[9]、保护软骨组织等^[10]。据统计^[11],2016 年中国大陆燕窝年消费量达 500 t,年销售额达 200 亿元人民币,且中国流通领域的燕窝几乎全部进口于燕窝最大的两个出口国:印度尼西亚和马来西亚。鉴于燕窝禽类制品的特殊性以及消费者对燕窝真实信息所享有的知情权,燕窝溯源技术研究的开展可以从根本上解决燕窝来源的鉴别问题,从而可以杜绝燕窝标签的不实宣传,同时为流通领域燕窝的召回提供技术支撑。针对燕窝中营养成分,有学者^[12-13]开展了燕窝中矿物质元素分析研究,并取得了一些进展。Marcone^[14]发现燕窝中含有 2.1% 的灰分并应用原子吸收技术在燕窝中发现了重要的营养元素 K、Ca、Mg、Fe,其中白燕窝含有较高的 Ca 而红燕窝含有较高的 Fe。随着电感耦合等离子体技术的出现,电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和 ICP-MS 先后被应用于燕窝中多种元素的分析,发现燕窝普遍含有较高含量的 K、Na、Ca、Mg 4 种常量元素和 Fe、Cu、Zn、Mn、Cr 等多种微量元素^[15-17]。赵斌等^[18]利用 ICP-MS 技术对燕窝中 20 种元素进行了聚类分析,发现这 20 种元素在红、白、黄燕窝之间的差异并不显著。Seow 等^[19]利用燕窝中的 K、Na、Ca、Mg 的分布情况实现了对 24 个马来半岛屋燕和 24 个洞燕(采自东马来和苏门答腊岛)100% 鉴别。然而,还未有利用多元素分布情况对燕窝产地及采收溯源信息进行系统、详实的研究报道。为此,本研究拟以马来西亚和印度尼西亚的屋燕和洞燕为研究对象,采用 ICP-MS 技术对燕盏中多种元素的分布进行分析,并结合燕窝产地、采收方式相关的背景信息对具有溯源特性的数据进行挖掘,以期筛选出对进口燕窝产地及采收方式溯源具有指导意义的变量,为实现基于元素分析和化学计量学模型的燕窝溯源及营养功能开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

本研究搜集了 24 个马来西亚燕盏和 24 个印度尼西亚燕盏,其中屋燕燕盏 34 个,洞燕燕盏 14 个(由中国城市农贸中心联合会燕窝市场专业委员会、中国检验检疫

科学研究院 HACCP 中心提供)。参照王凤云等^[3]报道的 DNA 条码方法对所有燕盏样品的物种来源进行了鉴定,物种来源均为爪哇金丝燕 *Aerodramus fuciphagus*。

硝酸:MOS 级,北京化学试剂研究所;

双氧水:分析纯,北京化学试剂研究所;

ICP-MS 内标样品(1 ng/L, part # 5183-4680);美国 Agilent 公司;

GBW(E)080684 大米粉成分分析标准物质:国家标准物质中心。

1.1.2 主要仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):7700 型,美国 Agilent 公司;

微波消解仪:MARS 5 型,美国 CEM 公司;

纯水机:Mill-Q 型,美国 Millipore 公司。

1.2 方法

1.2.1 样品消解 在样品消解前,每个样品取约 1 g 置于烘箱中(60 °C)烘至恒重(约 15 h),取出放凉置于干燥器中密封保存。参照 Zhang 等^[20]的消解方法,准确称取 0.25 g 样品于消解管中,加入 6 mL 硝酸浸泡 2 h 后,加入 2 mL 双氧水浸泡 0.5 h。在 1 600 W 功率下将微波消解仪以 15 °C/min 上升到 120 °C 并保持 2 min 后,以 8 °C/min 上升到 160 °C 并保持 5 min,再以 4 °C/min 上升到 180 °C 并保持 15 min。冷却 20 min 后,用去离子水将消解管中的样品转移至酸浸泡过的聚乙烯瓶中并定容至 100 mL,待分析。

1.2.2 元素分析方法 以⁷²Ge、¹¹⁵In 和²⁰⁹Bi 为内标,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)的在线内标法对不同来源燕窝中的 B、Na、Mg、Al、P、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Rb、Sr、Mo、Cs、Ba、La、Ce、Nd、Tb、Lu、Pt、Pb 27 种元素进行分析。采用外标法对 27 种元素进行定量,当内标元素的相对标准偏差>5% 时需要重新测定。同时以 GBW(E)080684 大米粉成分分析标准物质为参考标准物质对操作全过程进行质控。ICP-MS 参数:入射功率 1 280 W;冷却气流速 1.47 L/min;雾化室温度 2 °C;载气(氩气)流速和辅助气流速均为 1 L/min;采样深度 8 mm。

1.2.3 数据统计分析方法 利用 IBM SPSS Statistics Version 20 软件对数据进行频率分析、Shapiro-Wilk 检验、*t*-检验、Mann-Whitney U 检验、双因素方差分析、Pearson 相关分析和 Spearman 相关分析等统计分析。采用比率分析对各元素的中位居中变异系数(COV)进行计算,分母为设置的新变量 $K=1$ 。

2 结果与分析

2.1 燕窝中元素分布

首先利用 Shapiro-Wilk 检验对 27 种元素分布的正态性进行了分析,结果发现 Pt 元素在燕窝中呈正态分

布,其他元素呈偏态分布(表 1),因此分别以均值和中位数对 Pt 及其它 26 种元素的分布进行描述。由 27 种元素的含量可以看出,燕窝中富含 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al、P、Cu 等多种矿质元素,其中含量最高的前 5 个元素均为人体必需的大量元素且含量由高到低的顺序为 Na>Ca>Mg>K>P,通过比较发现这个规律与多数前人^[12-13,15,18]研究结果一致。根据这 5 个常量元素的 Pearson 相关分析发现,燕盏中 Ca 含量与 Na 含量极显著负相关(-0.742,双侧 P<0.01),同时 Ca 含量又与 Mg 含量极显著正相关(0.754,双侧 P<0.01),P 与其他 4 个元素均不相关。这就说明对于独立的燕盏个体来说,Ca 与 Na 的含量高低顺序可能会发生变化,这一规律在他人^[14,21-22]的研究中也是得到证实的,Ca 与 Mg 的含量高

低顺序不会改变。在燕窝中含有的生物体必需微量元素如 Fe、Cu、Zn、Mn、Mo、Co、Se、Cr 中,Fe 的含量通常最高。除此之外,在燕窝中还发现了 5 种稀土元素,其中 3 种痕量的轻稀土 La、Ce、Nd(<0.02 μg/g)和微量的重稀土 Tb、Lu(<2 μg/g)。利用 SPSS 20.0 对 27 种元素在不同来源燕窝中分布的中位居中变异系数(Coefficient of Variance,COV)进行了分析,Sr、Ce、Cr、Fe、La、Al、Ba、V、Pb 等元素在燕窝中的 COV 均>400%,其中 Sr 的最大达到了 2 142%,说明一些重要的因素可能对元素在不同来源燕盏样品间的分布造成了影响。

2.2 不同来源燕窝中多元素差异分布原因分析

2.2.1 产地 本研究仅对燕窝的 2 个主要产地印度尼西亚和马来西亚进行研究。根据 Shapiro-Wilk 检验和

表 1 燕窝中 27 种元素分布情况[†]

Table 1 The distribution profile of 27 elements in EBN

元素	含量/(μg·g ⁻¹)	最小值/(μg·g ⁻¹)	最大值/(μg·g ⁻¹)	中位居中 COV/%
Na	16 288(14 806,17 982)	1 387	19 488	35.8
Ca	7 371(7 041,8 270)	4 942	36 865	118.4
Mg	1 548(1 447,1 638)	1 200	2 246	14.8
K	196.3(99.96,292.6)	41.65	1 386	121.7
P	42.44(34.73,54.94)	21.91	225.9	86.9
Fe	22.32(13.19,63.05)	2.302	1 371	766.7
Al	8.669(3.672,16.03)	0.843 3	360.2	582.4
Cu	4.876(4.510,5.205)	3.757	7.002	11.3
Sr	4.093(3.048,11.43)	1.978	312.4	2 142.0
Tb	1.691(1.437,2.095)	0.838 3	2.983	29.3
Zn	1.381(1.087,2.176)	0.604 4	8.569	150.4
Lu	1.080(0.68 50,1.495)	0.016 0	2.272	49.6
Mn	1.077(0.534 4,1.755)	0.143 3	6.264	122.8
Ba	0.325 0(0.221 0,0.919 3)	0.070 6	12.93	542.4
Se	0.263 4(0.217 2,0.359 2)	0.130 8	0.604 2	44.8
Cr	0.203 4(0.084 4,0.486 9)	0.015 6	9.998	891.3
Rb	0.144 5(0.097 4,0.290 6)	0.044 0	1.595	175.0
Pb	0.067 9(0.039 1,0.121 3)	0.017 2	1.884	425.8
Cs	0.006 5(0.003 7,0.013 5)	0.001 7	0.046 1	131.6
V	0.028 7(0.016 6,0.088 0)	0.005 6	0.690 1	485.3
Mo	0.015 1(0.005 9,0.032 9)	0.002 4	0.157 2	249.1
Ce	0.011 0(0.005 6,0.021 9)	0.001 0	1.702	1 598.7
Co	0.007 8(0.003 5,0.017 5)	0.000 7	0.102 1	205.1
La	0.005 5(0.003 1,0.013 2)	0.001 1	0.300 8	585.0
Nd	0.005 0(0.002 5,0.012 3)	0.000 5	0.084 4	262.9
Pt	0.001 4±0.000 5	0.000 1	0.002 7	36.2
B	0.000 7(0.000 5,0.000 9)	0.000 2	0.002 3	42.6

[†] Pt 元素以平均值±标准差表示,其他的元素均以中位数(Q1,Q3)表示;数据取舍原则:≥1 000 的数据按照四舍五入原则保留整数部分,介于 1 与 1 000 之间的数据按照四舍五入原则取 4 位有效数字,<1 的数据保留小数点后 4 位。

Leneve 齐质性检验结果,不同产地燕窝中仅 Pt 呈正态分布且方差齐性,其他元素呈非正态分布,因此以产地为分组变量分别采用 t -检验和 Mann-Whitney U 检验对不同产地燕窝中 Pt 及其他 26 种元素的差异显著性进行分析。在燕窝产地间具有显著性差异的 9 个元素中,印度尼西亚燕窝中的 Al、V、Mo、Ba、Co 等元素显著高于马来西亚燕窝,而马来西亚燕窝中的 Mg、Pt、Ca、Lu 等元素则显著高于印度尼西亚燕窝(表 2)。根据 Spearman 相关分析结果,燕盏中 Pt、Al、Mg、Mo 等元素与产地的相关系数相对较高(≥ 0.4),说明这 4 种元素与产地的关联程度是相对紧密的。

2.2.2 采收方式 燕窝的采收方式包括从人造燕屋采摘和从天然洞穴采摘 2 种,采自燕屋称为屋燕,采自天然山洞的称为洞燕^[23]。根据 Shapiro-Wilk 检验和 Leneve 齐质性检验结果,屋燕和洞燕中仅 Pt 呈正态分布且方差齐性,其他元素呈非正态分布,因此以采收方式为分组变量分别采用 t -检验和 Mann-Whitney U 检验对不同产地燕窝中 Pt 及其他 26 种元素的差异显著性进行分析。结果显示,屋燕和洞燕中的 Rb、Cs、Tb 元素含量没有显著差

别,因此本研究挖掘了 24 种不同采收方式燕窝间具有显著差异的元素(表 3),其中:洞燕中的 B、Mg、Al、P、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Sr、Mo、Ba、La、Ce、Nd、Pb 等元素的含量显著高于屋燕;屋燕中的 Na、Cu、Se、Lu、Pt 等元素的含量则显著高于洞燕。天然山洞中可能含有较多的浸矿细菌如硫杆菌属细菌、氧化亚铁铁杆菌、氧化亚铁微螺杆菌等^[24],繁殖的过程中产生了酸等将天然山洞岩壁中的矿质元素浸提出来,金丝燕将燕窝筑在浸出元素的岩壁上,从而导致洞燕中含有多种含量较高的元素。Seow 等^[19]对比了屋燕与洞燕中 K、Ca、Na、Mg 的含量,在洞燕中发现较高含量的 Ca,在屋燕中也发现了较高含量的 Na,与本研究的结果一致。同时,本研究发现洞燕中的 3 个轻稀土元素 La、Ce、Nd 的含量也显著高于屋燕。这些轻稀土可能被森林植被富集或过度富集进入到爪哇金丝燕的食物链^[25],经由昆虫榕小蜂、飞蚁和蜉蝣等昆虫进入到爪哇金丝燕体内^[26]。

2.2.3 产地 $\times$ 采收方式交互作用 对于离散型数据,首先将除 Pt 外的其他 26 个元素按照 Tukey 法计算正态得分后进行排序,然后采用一般线性模型进行全因子分析

表 2 不同产地燕窝间显著性差异元素[†]

Table 2 Significant differences among EBN elements from different geographical origin

产地	Ca ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Mg ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Al ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	V ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Co ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
马来西亚	7 531(7 191,7 827)	1 603(1 523,1 841)	5 132(1 915,12 995)	20.6(13.3,48.4)	4.99(2.19,16.1)
印度尼西亚	7 223(5 805,13 405)	1 481(1 356,1 594)	14 160(6 133,21 038)	48.0(25.5,110)	8.39(5.18,19.1)

产地	Mo ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Ba ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Lu ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pt ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
马来西亚	7.45(4.31,26.4)	250(180,491)	1 149(948,1 399)	1.74 $\pm$ 0.40
印度尼西亚	26.5(10.3,49.8)	439(261,1 007)	944(581,1 614)	1.14 $\pm$ 0.45

[†] Pt 以“均值 $\pm$ 标准差”表示,其他的元素均以“中位数(四分位数间距)”表示;+ 表示 2 个产地燕窝中的该元素含量存在显著性差异($P<0.05$),* 表示 2 个产地燕窝中的该元素的含量存在极显著性差异($P<0.01$)。

表 3 不同采收方式燕窝间显著性差异元素[†]

Table 3 Significant differences among EBN from different harvesting location

采收方式	B ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Na ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Mg ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Al ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	P ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	K ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
屋燕	0.585(0.435,0.747)	16 886(16 108,18 178)	1 506 $\pm$ 152.3	5 335(2 338,13 538)	37.8(34.0,48.4)	155(77.7,249)
洞燕	0.922(0.745,1.06)	6 145(1 844,11 032)	1 771 $\pm$ 272.2	16 819(12 849,21 790)	47.6(43.9,75.4)	211(194,524)

采收方式	Ca ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	V ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cr ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Mn ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Fe ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Co ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
屋燕	7 213(6 350,7 614)	21.0(14.7,42.8)	124(59.6,369)	791(379,1 380)	18.3(11.0,52.7)	5.00(2.57,11.8)
洞燕	18 373(15 381,28 778)	154(129,309)	324(190,1 057)	1 834(1 404,2 829)	37.4(22.3,72.4)	15.5(8.35,29.6)

采收方式	Cu ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Zn ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Se ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Sr ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Mo ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Ba ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
屋燕	5 055(4 615,5 311)	1 241(1 016,1 476)	324(212,396)	3 427(2 869,4 223)	8.10(4.81,24.8)	250(180,374)
洞燕	4 533(4 210,4 927)	2 900(1 462,6 030)	244(221,265)	123 227(90 076,226 483)	32.9(26.3,54.2)	1 006(812,1 256)

采收方式	La ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Ce ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Nd ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Lu ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pt ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pb ⁺ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
屋燕	3.78(2.74,7.45)	7.34(4.92,14.4)	3.16(2.20,5.84)	1 128(891,1 608)	1.53 $\pm$ 0.48a	53.3(38.2,139)
洞燕	14.8(8.00,19.7)	21.9(13.6,36.3)	14.9(8.75,30.6)	695(353,1 284)	1.23 $\pm$ 0.56b	82.4(66.5,121)

[†] Pt 和 Mg 以“均值 $\pm$ 标准差”表示,其他的元素均以“中位数(四分位数间距)”表示;+ 表示 2 个产地燕窝中的该元素含量存在显著性差异($P<0.05$),* 表示 2 个产地燕窝中的该元素的含量存在极显著性差异($P<0.01$)。

对个案排序后的数据进行分析,分别对产地与采收方式 2 个主效应及二者的交互作用对不同来源燕窝中元素分布的影响因素进行探索。根据燕窝中元素分布的全因子分析结果(表 4),Se 和 Pb 的校正模型不显著,不能考察产地×采收方式交互作用对二者的影响。为了避免因多次比较造成一类错误概率的增加,在本研究中将显著性水平 0.05 除以因变量的数目 27 即为 0.001,也就是说只有 $P<0.001$ 才认为差异是显著的。在此水平下,燕窝中 B、Na、P、Ca、Mn、Cu、Sr、Mo、Ba、Nd 等 10 个元素只受采收方式主效应的影响,与产地无关,Seow 等^[19]与也认为 Ca 和 Na 与燕窝的采收方式密切相关;Mg、Al、Zn、Lu、Pt 等同时受产地和采收方式主效应的影响,但交互作用的影响不显著。对于受产地×采收方式交互作用显著影响的元素 K、V、Cr、Co、Cs、La、Ce 来说,除了 Cs 以外,其他 6

个元素同时还受采收方式主效应的显著影响,也就是说采收方式对这 6 个元素在燕窝中分布的影响在 2 个产地间是不同的。但是,燕窝中的 Fe、Rb、Tb 既不受主效应的显著影响又不受交互作用的显著影响。由判决系数可知,产地、采收方式以及二者的交互作用能够解释各自变异 40% 的只有 Sr、V、Ca、Na、Pt、Al、Mg 7 个元素,即其他元素至少有 60% 以上的变异是由其他因素造成的,可能包括金丝燕的食物来源、生存环境以及样品收集过程等因素。

3 结论

燕窝中含有丰富的矿质元素和痕量的稀土元素,且绝大多数元素呈偏态分布、变异系数较大。从产地和采收方式以及二者的交互作用等方面对不同来源燕窝中多

表 4 燕窝中元素分布的全因子分析
Table 4 Total factor analysis of element distribution in EBN

元素	校正模型			产地主效应		采收方式主效应		交互作用	
	F 值	P	判决系数 R^2	F 值	P	F 值	P	F 值	P
B	13.663	<0.01	0.311	1.867	0.175	38.562	<0.01	0.563	0.455
Na	34.500	<0.01	0.532	3.702	0.057	97.106	<0.01	7.270	<0.010
Mg	21.003	<0.01	0.409	28.705	<0.010	32.459	<0.01	3.396	0.069
Al	22.105	<0.01	0.422	16.265	<0.010	34.805	<0.01	3.347	0.071
P	6.034	<0.01	0.166	2.928	0.090	14.431	<0.01	1.540	0.218
K	8.712	<0.01	0.223	0.115	0.735	12.947	<0.01	11.178	<0.010
Ca	34.914	<0.01	0.535	8.141	<0.010	83.931	<0.01	3.710	0.057
V	37.180	<0.01	0.551	2.461	0.120	89.016	<0.01	10.832	<0.010
Cr	18.150	<0.01	0.374	1.321	0.253	20.563	<0.01	30.806	<0.010
Mn	13.398	<0.01	0.306	0.062	0.803	37.475	<0.01	1.651	0.202
Fe	5.383	<0.01	0.151	1.112	0.294	7.874	<0.01	3.767	0.055
Co	15.243	<0.01	0.334	0.405	0.526	24.636	<0.01	14.186	<0.010
Cu	6.778	<0.01	0.183	4.484	<0.050	14.165	<0.01	5.178	<0.050
Zn	18.256	<0.01	0.376	11.018	<0.010	38.491	<0.01	10.063	<0.010
Se	2.646	0.05	0.080	2.889	0.093	4.807	<0.05	0.772	0.382
Rb	3.451	<0.05	0.102	0.046	0.830	0.134	0.72	8.850	<0.010
Sr	41.967	<0.01	0.580	0.407	0.525	114.582	<0.01	6.659	<0.050
Mo	18.610	<0.01	0.380	7.102	<0.010	31.126	<0.01	6.915	<0.050
Cs	4.161	<0.01	0.121	0.570	0.452	0.526	0.47	11.448	<0.010
Ba	19.837	<0.01	0.395	5.811	<0.050	43.176	<0.01	3.593	0.061
La	16.451	<0.01	0.352	0.830	0.365	35.958	<0.01	11.964	<0.010
Ce	15.614	<0.01	0.340	0.003	0.953	27.736	<0.01	14.715	<0.010
Nd	18.373	<0.01	0.377	1.842	0.178	48.064	<0.01	5.913	<0.050
Tb	3.944	<0.05	0.115	0.001	0.974	0.083	0.77	9.611	<0.010
Lu	11.264	<0.01	0.271	13.324	<0.010	18.574	<0.01	9.763	<0.010
Pt	22.377	<0.01	0.425	54.208	<0.010	11.848	<0.01	3.392	0.069
Pb	1.111	0.35	0.035	0.291	0.591	2.724	0.10	0.641	0.425

元素差异分布的原因进行分析,筛选出马来西亚和印度尼西亚产的燕窝间具有显著差异的 Mg、Al、Pt 等元素,以及屋燕和洞燕间具有显著差异的 B、Na、P、Ca、Mn、Cu、Sr、Mo、Ba、Nd 等元素。由此可知,基于多元素分析的燕窝产地及采收方式溯源是可行的。为此,在后续的研究中,将利用化学计量学技术基于差异多元素构建燕窝产地及采收方式溯源模型,并收集更多的不同来源燕窝样品以检验模型的预测准确性,解决燕窝的溯源问题,为燕窝真伪鉴别技术体系的构建提供技术储备。

诚挚感谢中国城市农贸中心联合会燕窝市场专业委员会和中国检验检疫科学研究院 HACCP 中心的孙利副研究员在燕窝样品收集方面给予的莫大帮助。

参考文献

- [1] SHAH S W, AZIZ N A. Morphology of the lingual apparatus of the Swiftlet, *Aerodramus fuciphagus* (Aves, Apodiformes, Apodidae)[J]. *Journal of Microscopy and Ultrastructure*, 2014, 2(2): 100-103.
- [2] 林洁茹. 燕窝 DNA 基原鉴定及抗病毒作用研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2010.
- [3] 王凤云, 韩亮, 赖小平. 32 种不同产地与品种商品燕窝的 DNA 基原鉴定[J]. *世界科学技术: 中医药现代化*, 2015 (9): 1 876-1 882.
- [4] HOBBS J J. Problems in the harvest of edible birds' nests in Sarawak and Sabah, Malaysian Borneo[J]. *Biodiversity & Conservation*, 2004, 13(12): 2 209-2 226.
- [5] 张北山. 燕窝中三种含硫活性成分的提取和检测[D]. 济南: 山东师范大学, 2013: 19-24.
- [6] KONG Y C, KEUNG W M, T T Y, et al. Evidence that epidermal growth factor is present in swiftlet's (*Collocalia*) nest[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology B, Comparative Biochemistry*, 1987, 2(87): 221-226.
- [7] NURFATIN M H, SYARMILA I K E, NUR 'ALIAH D, et al. Effect of enzymatic hydrolysis on Angiotensin converting enzyme (ACE) inhibitory activity in swiftlet saliva[J]. *International Food Research Journal*, 2016, 23(1): 141-146.
- [8] GUO C T, TAKAHASHI T, BUKAWA W, et al. Edible bird's nest extract inhibits influenza virus infection [J]. *Antiviral Research*, 2006, 70(3): 140-146.
- [9] CHAN G K L, WONG Z C F, LAM K Y C, et al. Edible Bird's Nest, an Asian Health Food Supplement, Possesses Skin Lightening Activities; Identification of N-Acetylneuraminic Acid as Active Ingredient [J]. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, 2015, 5(4): 262-274.
- [10] CHUA K H, LEE T H, NAGANDRAN K, et al. Edible Bird's nest extract as a chondro-protective agent for human chondrocytes isolated from osteoarthritic knee: in vitro study[J]. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 2013, 13(1): 19-27.
- [11] 孙利, 蒋萍萍, 王欣, 等. 进口燕窝溯源系统的构建和应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(5): 1 894-1 898.
- [12] 曹妍, 徐杰, 高焱, 等. 白燕与血燕的营养成分分析和比较[J]. *食品工业科技*, 2011(10): 414-417.
- [13] QUEK M C, CHIN N L, YUSOF Y A, et al. Characterization of edible bird's nest of different production, species and geographical origins using nutritional composition, physico-chemical properties and antioxidant activities[J]. *Food Research International*, 2018, 109: 35-43.
- [14] MARCONE M F. Characterization of the edible bird's nest the "Caviar of the East"[J]. *Food Research International*, 2005, 38(10): 1 125-1 134.
- [15] SAENGKRAJANG W, MATAN N, MATAN N. Nutritional composition of the farmed edible bird's nest (*Collocalia fuciphaga*) in Thailand[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2013, 31(1): 41-45.
- [16] 郭秋兰, 孙艺, 宋美英. 电感耦合等离子体质谱法同时测定燕窝中 14 种元素含量[J]. *粮食流通技术*, 2016, 5(9): 103-106.
- [17] 由艳燕, 李兆杰, 徐杰, 等. 6 种市售燕窝营养成分分析[J]. *营养学报*, 2012, 34(4): 400-402.
- [18] 赵斌, 邓仙梅, 王玲娜, 等. ICP-MS 测定东南亚进口燕窝无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. *中药材*, 2015, 38 (4): 697-700.
- [19] SEOW E K, IBRAHIM B, MUHAMMAD S A, et al. Discrimination between cave and house-farmed edible bird's nest based on major mineral profiles[J]. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 2016, 39(2): 181-195.
- [20] ZHANG Xiao-wen, WEI Shuai, SUN Qian-qian, et al. Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 354-362.
- [21] JR N M, AZMAN O, WAN N W. Preliminary study of the nutritional content of malaysian edible bird's nest[J]. *Malaysian Journal of Nutrition*, 2010, 16(3): 389-396.
- [22] 简叶叶, 李庆旺, 黄灿灿, 等. 干燕窝与炖煮燕窝的营养成分分析与比较[J]. *福建轻纺*, 2016(3): 32-38.
- [23] 乌日罕, 陈颖, 吴亚君, 等. 燕窝真伪鉴别方法及国内外研究进展[J]. *检验检疫学刊*, 2007, 17(4): 60-62.
- [24] 张在海, 王淀佐, 邱冠周, 等. 细菌浸矿的细菌学原理[J]. *湿法冶金*, 2000, 19(3): 16-21.
- [25] KHAN A M, YUSOFF I, BAKAR N K A, et al. Accumulation, uptake and bioavailability of rare earth elements (REEs) in soil grown plants from ex-mining area in Perak, Malaysia[J]. *Applied Ecology & Environmental Research*, 2017, 15(3): 117-133.
- [26] LOURIE S A, TOMPKINS D M. The diets of Malaysian swiftlets[J]. *Ibis*, 2010, 142(4): 596-602.