

基于电感耦合等离子体质谱法对不同产地小米矿物元素的差异性分析

潘少香, 孟晓萌, 刘雪梅, 郑晓冬, 谭梦男, 宋 焱, 吴茂玉, 闫新焕*

(中华全国供销合作总社济南果品研究院, 济南 250014)

摘要: **目的** 探究不同产地品种来源小米矿质元素含量差异并分析其原因。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对小米(陕西、山西、内蒙古、河北、山东、东北产区)6大主产区不同品种样品的K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Cu、Zn、Mn、Se、B、Ti、Co、Sr、Mo 15种矿物元素进行检测,同时采用主成分分析法(principal component analysis, PCA)和聚类分析法对不同产地小米矿质元素含量的差异进行分析。**结果** 不同产地品种小米元素含量差异显著($P<0.05$), Se、Sr、Al 3种元素含量差异最为明显,变异系数最高,Zn、Cu、K 3种元素的变异系数最小。主成分分析结果表明,前2个主成分方差贡献率为63.9%,K、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、B、Mo、Al、Se、Sr、Ti是不同品种及产地来源小米的特征差异元素。**结论** 品种对小米元素分布造成的影响有限,地域环境因素是造成小米元素分布差异的主要因素。

关键词: 小米; 电感耦合等离子体质谱法; 矿物元素; 主成分分析; 聚类分析

Analysis of the difference of mineral elements of millet from different regions based on inductively coupled plasma mass spectrometry

PAN Shao-Xiang, MENG Xiao-Meng, LIU Xue-Mei, ZHENG Xiao-Dong, TAN Meng-Nan,
SONG Ye, WU Mao-Yu, YAN Xin-Huan*

(Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply & Marketing Co-operatives, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: Objective To explore the differences of mineral elements content in millet from different producing areas and analyze the reasons for the differences. **Methods** The 15 kinds of mineral elements (K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Se, B, Ti, Co, Sr, Mo) content of millet samples from 6 major producing areas (Shaanxi, Shanxi, Inner Mongolia, Hebei, Shandong and northeast China) was detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). At the same time, the principal component analysis (PCA) and cluster analysis method were used to analyze the differences of mineral element content in millets from different regions. **Results** The element content in millets from different regions was significantly different ($P<0.05$). The content of Se, Sr and Al was the most obvious, and the variation coefficient was the highest, while Zn, Cu and K had the least variation coefficient. The results of principal component analysis showed that the variance contribution rate of the first two principal

基金项目: 泉城产业领军人才创新项目(2018012)

Fund: Supported by the Jinan Industry Leader Talent Innovation Program (2018012)

*通信作者: 闫新焕, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量安全与控制。E-mail: 845009870@qq.com

*Corresponding author: YAN Xin-Huan, Master, Associate Professor, Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply & Marketing Co-operatives, Jinan 250014, China. E-mail: 845009870@qq.com

components was 63.9%, and K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, B, Mo, Al, Se, Sr and Ti were the characteristic difference elements in millets from different regions. **Conclusion** Cultivars has limited influence on millet element contents, and regional environmental factors are the main factors that caused the difference in the distribution of millet element contents.

KEY WORDS: millet; inductively coupled plasma mass spectrometry; trace elements; principal component analysis; clustering analysis

0 引 言

谷子, 一年生草本作物, 是我国种植面积最大的杂粮作物之一, 去壳后称为小米。据联合国世界粮农组织估计, 我国谷子的种植面积占世界谷子播种面积的 90%以上, 中国谷子主要分布在黄淮以北地区的河南、河北、山东、内蒙、东北、陕西、甘肃等几个省区, 其中以山东、河北、内蒙、山西的种植面积较大^[1-2]。小米富含碳水化合物、蛋白质、脂肪、维生素、矿质元素及膳食纤维^[3-8], 因营养丰富且各种成分相对均衡是近年兴起的世界性杂粮主要作物, 具有营养保健功能^[9-14]。目前, 国内外对小米的研究主要集中于育种、营养特性、食味品质、功用功效等方面^[15-20], 对于小米矿质元素方面的研究较少。植物中矿质元素的含量和其生长的环境密切相关, 不同地域土壤中矿质元素含量不同, 因此不同地域来源的植物中矿质元素的含量也存在差异^[21-24]。随着小米的营养价值逐渐被重视, 其产业发展需要对不同品种、不同地区小米营养成分进行更具体的研究。

因此本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定了 6 个主产区及不同品种小米的 Na、K、Mg、Ca、Fe、Zn 等 15 种常量和微量矿质元素, 结合相关性分析、主成分分析和聚类分析对不同品种、不同产地小米中矿物元素进行分析评价, 探讨其相似性和差异性, 为优化小米矿质营养、品种选育和小米产品加工提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

小米样品均由原产地购买, 来自陕西、山西、内蒙古、

河北、山东、东北产区 6 大主产区, 每个产区选择 2~3 个主要栽培区域的主栽品种, 每个品种取 3 份样品, 共计 15 个产地 45 份样品。样品具体信息见表 1。

硝酸、高氯酸(优级纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

KS-1053 破壁料理机(广州祈合公司); WX-8000 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); ICAP 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); Milli-Q 超纯水系统(德国默克密理博有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 微波消解条件

取可食部分匀浆均匀, 称取 0.3 g 样品, 于微波消解内罐中, 加入 5 mL 硝酸, 摇匀, 放入微波消解仪中, 按微波消解程序进行消解(见表 2)。消解完成后, 将消解罐转移至电热板上赶酸, 赶酸至近干, 加水溶解并转移至 25 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

1.3.2 仪器工作参数

ICP-MS 法仪器工作参数为: 功率 1550 W, 冷却气流量 14.0 L/min, 雾化气流量 1.0 L/min, 辅助气流量 0.8 L/min, 样品提升量 4.0 L/min, 采样深度 7.8 mm, 重复采样 3 次。

1.4 数据分析

采用 SPSS 25.0 进行皮尔逊相关性分析。

采用 SPSS 25.0 主成分分析法, 将数据标准化处理后, 作因子分析, 得到主成分的方差贡献表, 根据软件给出的成分矩阵表, 求出不同变量相应的主成分特征向量, 特征向量和标准化数据的乘积即为变量的主成分负荷量, 则不同样品的主成分得分可得^[25]。

表 1 不同产地小米样品来源信息
Table 1 Origin information of millet samples from different regions

品种	产地	品种	产地
广灵	山西省大同市广灵县	乾安黄	吉林省乾安
晋谷 21 号	山西晋城泽州县鲁村	8311	河北省张家口
沁州黄	山西沁县	笨谷子	河北省邯郸市
黄金苗	内蒙古自治区赤峰市	红谷	河北省承德
大金苗	内蒙古自治区赤峰市	黄金苗	辽宁省朝阳市
山地	陕西省延安	龙山小米	山东章丘
小香米	陕西省榆林市	黄小米	山东莒县
龙谷	黑龙江大庆市	/	/

采用 SPSS 25.0 聚类分析法, 将数据标准化处理后, 采用系统聚类分析中沃德法进行聚类, 可得不同类型样品的聚类谱系图。

表 2 微波消解程序
Table 2 Microwave digestion programs

步骤	温度/°C	压力/atm	时间/min	功率/W
1	120	15	2	1000
2	170	20	5	1000
3	190	25	10	1000

2 结果分析

2.1 不同产地主栽小米元素含量差异分析

利用 ICP-MS 对不同小米主产地主栽小米品种中 K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Cu、Zn、Mn、Se、B、Ti、Co、Sr、Mo 15 种矿质元素进行检测分析, 不同产地和品种小米元素含量及显著性分析结果见表 3。由表 3 可知, 不同产地小米的不同元素含量差异明显($P<0.05$), 15 种元素按变异系数由大到小排序分别为 Se、Sr、Al、Na、Ti、Mo、Co、B、Mn、Mg、Fe、Ca、K、Cu、Zn。这与文献研究结果略有差异, 差异元素主要为 K 元素, 崔纪菡等^[21]研究表明不同产地品种来源小米中 K、Na、I、Cr 和 Se 含量的变异性大, 而 Cu、P、Ca、Zn、Mg 和 Mn 变异性小。从变异系数数值可知, Se、Sr、Al 3 种元素的含量差异最为显著($P<0.05$), 分别为 84.7%、60.5%、54.2%, 山东章丘地区的小米 Se 元素含量最高为 0.0724 mg/kg, 陕西榆林地区小米 Sr 元素含量最高为 1.79 mg/kg, 山西沁县地区的小米 Al 元素含量最高为 7.32 mg/kg。除 Se、Sr、Al 3 种元素外, 其他元素的变异系数均在 40%以下, 其中 Zn、Cu、K 3 种元素的变异系数最小, 分别为 14.8%、18.4%、19.2%, 均在 20%以下。

内蒙古赤峰地区黄金苗和大金苗 2 个品种样品由相邻地块采集, 2 个品种样品间 K、Ca、Mg、Cu、Mn、B、Ti、Sr、Mo 9 种元素含量差异显著($P<0.05$), Na、Al、Fe、Zn、Se、Co 6 种元素含量差异不显著($P>0.05$)。品种间元素差异研究结果与张艾英等^[26]研究结果基本一致, 文献采用晋谷 47 号与长农 35 号同产地 2 个品种进行元素差异比较, 结果表明, 2 个品种 Zn、Na、Fe、Se 含量相当, K、Ca、Mg、Cu 含量与品种有关。由实验结果推测, 2 个样品间元素的差异是由品种决定的, 这说明品种自身特性是造成小米矿物元素含量差异的因素之一, 不同品种间吸收转化规律的差异造成了样品部分元素含量的差异, K、Ca、Mg、Cu、Mn、B、Ti、Sr、Mo 9 种元素是小米品种间差异的主要特征元素。

内蒙古赤峰地区黄金苗样品与辽宁省朝阳地区采集的样品为同一品种, 均为黄金苗样品。两样品间 K、Na、Mg、Cu、B、Sr、Mo 7 种元素含量差异显著($P<0.05$), Ca、Al、Fe、Zn、Mn、Se、Ti、Co 8 种元素差异不显著($P>0.05$)。由实验结果推测, K、Na、Mg、Cu、B、Sr、Mo 7 种元素

含量差异是由地域因素引起的。崔纪菡^[21]研究表明小米种植地区间的 K、Ca、Zn 和 Se 含量差异达到了极显著水平($P<0.01$), Mg、Na 和 Mn 含量差异达到了显著水平($P<0.05$), Cu 含量差异不显著($P>0.05$), K、Na、Mg 元素研究结果与本研究一致, Cu 元素结果有差异, 这可能是由于所选品种间的差异造成的。研究结果表明产地环境是造成小米矿物元素含量差异的因素之一, 这主要是由于小米中的矿质元素的积累与当地土壤肥力条件和施肥方式密切相关, 同时受到气候条件及栽培管理等因素的影响^[22-23]。

2.2 小米矿质元素间相关性分析

对不同产地品种小米的 15 种元素进行皮尔逊相关性分析, 结果见表 4。由表 4 可知, K、Mg、Fe、Cu、Mn、B、Mo 元素彼此间呈显著正相关($P<0.05$), Ca 元素与 Cu、Mn、Ti 元素极显著正相关($P<0.01$), Se 元素与 Mo 元素呈显著正相关($P<0.05$)。由皮尔逊相关性分析结果可知, 除 Al、Co、Sr 等部分元素外, 其他元素基本为正相关关系, 且 K、Mg、Fe、Cu、Mn、B、Mo 部分元素间呈极显著正相关($P<0.01$)。由此可知, 小米矿物元素之间可能存在某种程度的依赖关系, 其含量相互促进或拮抗, 且其交互关系主要以协同作用为主, 部分表现为拮抗作用。

2.3 主成分分析

由小米矿物元素间皮尔逊相关性分析结果可知, 不同产地品种来源的小米样品矿物元素之间存在相关性, 可以进行降维因子分析。采用 SPSS 25.0 软件对小米矿质元素含量进行主成分分析, 从表 5 因子分析总解释方差中可知, 前 4 个主成分的累积方差贡献率达 81.671%, 能够代替矿物元素来评价不同产地品种来源小米的差异。由表 6 可知第一主成分代表的是元素为 K、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、B、Mo, 方差贡献率达 46.4%, 由皮尔逊相关性结果可知, 第一主成分代表的元素均呈正相关; 第二主成分代表的是 Al、Se、Sr、Ti, 除 Ti 元素外, 其他 3 种元素均为小米 15 种元素中变异系数较大的元素, 方差贡献率为 17.5%; 第三主成分代表的是 Na、Co, 方差贡献率为 10.7%。总方差的 63.9% 来源于第一和第二主成分, 因此 K、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、B、Mo、Al、Se、Sr、Ti 是造成不同产地品种来源小米差异的特征元素。以小米样品第一主成分和第二主成分得分做主成分分析散点图(见图 1)。从主成分分析散点图中可以看出, 6 个主产区小米样品除陕西产区和山西产区样品有明显交叉外, 内蒙古产区、东北产区、河北产区、山东产区的样品基本上可以区别开, 说明小米矿物元素有一定的地域差异性。陕西和山西产区样品有所交叉, 这可能是因为两产区同处黄土高原, 气候、土壤等产地环境差异性较小。由散点图可知同产区内小米样品仍具有一定的扩散度, 这可能是由小米的品种差异造成的。综合主成分分析结果可知, 地域因素是造成小米矿质元素差异的主要原因。

表 3 不同产地主栽小米无机元素含量
Table 3 Content of inorganic elements in millet grown in different regions

产地	品种	元素含量/(mg/kg)														
		K	Ca	Na	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Se	B	Ti	Co	Sr	Mo
山东章丘	龙山小米	3300± 59 ^a	144± 4 ^d	10.2± 0.5 ^{cde}	1460± 19 ^a	1.32± 0.05 ^e	43.5± 0.5 ^b	5.44± 0.06 ^{cd}	38.3± 1.1 ^a	6.97± 0.04 ^c	0.0724± 0.0011 ^a	0.825± 0.009 ^{ab}	0.119± 0.023 ^{bc}	0.0571± 0.0016 ^b	0.419± 0.018 ^{gh}	0.398± 0.012 ^a
山东莒县	黄小米	3046± 38 ^b	146± 3 ^d	12.3± 0.2 ^{bc}	1278± 3 ^{bc}	1.33± 0.02 ^e	38.6± 0.4 ^{bcd}	4.64± 0.06 ^c	30.6± 0.2 ^c	4.66± 0.10 ^f	0.0589± 0.0004 ^b	0.527± 0.003 ^f	0.107± 0.002 ^{bc}	0.0461± 0.0008 ^c	0.341± 0.010 ^{hi}	0.369± 0.008 ^b
山西大同	广灵	3132± 132 ^{ab}	191± 2 ^b	13.9± 0.2 ^b	1477± 59 ^a	6.20± 0.7 ^{ab}	49.7± 0.3 ^a	6.57± 0.04 ^a	38.4± 0.2 ^a	6.88± 0.07 ^c	0.0160± 0.0008 ^d	0.774± 0.065 ^{abcd}	0.160± 0.002 ^{bc}	0.0541± 0.0005 ^b	0.661± 0.005 ^d	0.251± 0.005 ^f
山西晋城	晋谷 21 号	3069± 115 ^{ab}	240± 6 ^a	12.7± 1.3 ^{bc}	1222± 1 ^c	6.23± 0.09 ^{ab}	35.6± 0.9 ^{cde}	5.78± 0.23 ^{bc}	33.3± 1.4 ^b	7.08± 0.05 ^c	0.0491± 0.0113 ^b	0.898± 0.018 ^a	0.199± 0.009 ^{abc}	0.0391± 0.0023 ^{ef}	0.929± 0.021 ^c	0.275± 0.006 ^d
山西沁县	沁州黄	2373± 28 ^d	178± 3 ^{bc}	9.49± 0.32 ^{cde}	1031± 6 ^d	7.32± 1.65 ^a	40.4± 0.3 ^{bc}	5.48± 0.10 ^{cd}	30.0± 0.5 ^{cd}	6.94± 0.03 ^c	0.0140± 0.0032 ^d	0.457± 0.039 ^{fg}	0.203± 0.044 ^{ab}	0.0372± 0.0007 ^f	1.47± 0.03 ^b	0.271± 0.006 ^{de}
河北承德	红谷	2997± 58 ^b	147± 5 ^d	6.24± 0.79 ^f	1205± 27 ^c	2.43± 0.50 ^{de}	29.4± 1.4 ^g	4.35± 0.35 ^{ef}	30.7± 0.8 ^c	6.15± 0.16 ^d	0.00360± 0.00025 ^e	0.744± 0.022 ^{bcd}	0.103± 0.007 ^{bc}	0.0208± 0.0008 ^g	0.508± 0.018 ^{ef}	0.237± 0.006 ^f
河北邯郸	笨谷子	2650± 182 ^c	145± 10 ^d	7.46± 0.36 ^{ef}	1200± 90 ^c	3.27± 0.63 ^{cde}	35.1± 2.8 ^{de}	5.17± 0.09 ^d	29.1± 0.2 ^{cde}	6.17± 0.29 ^d	0.0136± 0.0012 ^d	0.695± 0.005 ^{cd}	0.110± 0.004 ^{bc}	0.0572± 0.0015 ^b	0.470± 0.065 ^{efg}	0.210± 0.014 ^g
河北张家口	8311	2080± 14 ^{ef}	143± 1 ^d	6.44± 0.30 ^f	754± 2 ^{ef}	1.67± 0.39 ^{de}	32.8± 3.7 ^{ef}	4.55± 0.04 ^c	33.1± 0.3 ^b	4.68± 0.03 ^f	0.0164± 0.0009 ^d	0.558± 0.077 ^{ef}	0.0951± 0.0026 ^{bc}	0.0417± 0.0002 ^{de}	0.943± 0.011 ^c	0.163± 0.006 ^b
陕西延安	山地	2926± 3 ^b	204± 1 ^b	11.7± 0.5 ^{bcd}	1337± 7 ^b	7.03± 0.16 ^{ab}	40.8± 1.7 ^b	5.40± 0.06 ^{cd}	27.4± 0.2 ^{ef}	7.99± 0.06 ^b	0.0147± 0.0007 ^d	0.745± 0.003 ^{bcd}	0.189± 0.020 ^{abc}	0.0393± 0.0007 ^{ef}	0.892± 0.004 ^c	0.275± 0.003 ^d
陕西榆林	小香米	3084± 161 ^{ab}	189± 11 ^b	11.6± 1.7 ^{bcd}	1491± 67 ^a	2.24± 0.26 ^{de}	35.7± 1.3 ^{cde}	6.09± 0.04 ^b	34.7± 0.7 ^b	9.36± 0.34 ^a	0.0170± 0.0004 ^d	0.787± 0.010 ^{abc}	0.123± 0.003 ^{bc}	0.0443± 0.0008 ^{cd}	1.79± 0.11 ^a	0.335± 0.011 ^c
内蒙古赤峰	黄金苗	2274± 49 ^{de}	142± 4 ^d	12.6± 2.4 ^{bc}	974± 24 ^d	4.83± 1.50 ^{bc}	26.5± 1.3 ^{gh}	4.68± 0.22 ^c	28.2± 0.9 ^{def}	5.02± 0.15 ^{ef}	0.0130± 0.0018 ^{de}	0.660± 0.043 ^{de}	0.130± 0.004 ^{bc}	0.0545± 0.0023 ^b	0.656± 0.013 ^d	0.254± 0.008 ^{ef}
内蒙古赤峰	大金苗	1814± 47 ^g	108± 3 ^{ef}	10.1± 0.7 ^{cde}	669± 18 ^f	3.86± 1.07 ^{cd}	24.0± 1.6 ^{hi}	3.82± 0.10 ^g	29.1± 0.5 ^{cde}	3.65± 0.09 ^g	0.00860± 0.00140 ^{de}	0.385± 0.062 ^g	0.230± 0.057 ^a	0.0557± 0.0005 ^b	0.272± 0.010 ⁱ	0.126± 0.004 ⁱ
黑龙江大庆	龙谷	2055± 6 ^{efg}	129± 1 ^{de}	12.5± 0.8 ^{bc}	827± 6 ^c	4.96± 0.55 ^{bc}	24.1± 0.8 ^{hi}	4.12± 0.13 ^g	27.2± 0.6 ^f	5.26± 0.06 ^c	0.0178± 0.0009 ^d	0.466± 0.019 ^{fg}	0.102± 0.004 ^{bc}	0.0875± 0.0020 ^a	0.444± 0.002 ^{efgh}	0.215± 0.004 ^g
吉林乾安	乾安黄	2297± 17 ^{de}	94.6± 0.5 ^f	21.9± 0.9 ^a	768± 4 ^{ef}	2.45± 0.03 ^{de}	21.0± 1.1 ⁱ	3.33± 0.07 ⁱ	21.2± 0.4 ^g	3.58± 0.07 ^g	0.0301± 0.0016 ^c	0.665± 0.043 ^{cde}	0.0686± 0.0029 ^c	0.0371± 0.0009 ^f	0.528± 0.010 ^e	0.120± 0.004 ⁱ
辽宁朝阳	黄金苗	1978± 2 ^{fg}	159± 35 ^{cd}	5.65± 0.13 ^f	797± 4 ^e	2.74± 0.86 ^{cde}	24.6± 2.4 ^{ghi}	4.08± 0.05 ^g	27.4± 0.2 ^f	4.95± 0.11 ^{ef}	0.0112± 0.0003 ^{de}	0.192± 0.074 ^b	0.134± 0.045 ^{bc}	0.0542± 0.0004 ^b	0.382± 0.010 ^{gh}	0.163± 0.005 ^b
变异系数		19.2	23.9	36.6	26.1	54.2	25.0	18.4	14.8	27.1	84.7	30.6	34.1	30.7	60.5	33.7

注: 同列中不同小写字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著。

表 4 矿物元素间皮尔逊相关性分析
Table 4 Pearson correlation analysis of mineral elements

	K	Ca	Na	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Se	B	Ti	Co	Sr	Mo
K	1														
Ca	0.503	1													
Na	0.290	0.248	1												
Mg	0.946**	0.539*	0.302	1											
Al	-0.040	0.578*	0.416	0.064	1										
Fe	0.733**	0.560*	0.211	0.805**	0.251	1									
Cu	0.682**	0.758**	0.306	0.814**	0.394	0.865**	1								
Zn	0.641*	0.430	0.077	0.690**	-0.065	0.761**	0.784**	1							
Mn	0.648**	0.725**	0.148	0.783**	0.325	0.631*	0.833**	0.562*	1						
Se	0.510	0.070	0.307	0.356	-0.322	0.339	0.143	0.346	0.008	1					
B	0.743**	0.396	0.417	0.657**	0.092	0.425	0.529*	0.447	0.505	0.302	1				
Ti	0.165	0.752**	0.276	0.253	0.796**	0.417	0.545*	0.222	0.482	-0.082	0.132	1			
Co	-0.329	-0.292	0.288	-0.177	0.057	-0.144	-0.070	0	-0.162	0.065	-0.290	-0.124	1		
Sr	0.130	0.523*	0.102	0.243	0.302	0.269	0.524*	0.24	0.663**	-0.227	0.203	0.400	-0.323	1	
Mo	0.741**	0.324	0.357	0.775**	-0.058	0.628*	0.578*	0.618*	0.566*	0.607*	0.408	0.272	0.008	0.192	1

注: *和**分别表示在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 水平上显著相关。

表 5 因子分析初始解对原有变量总体描述
Table 5 Factor analysis initial solution for a general description of the original variables

成分	总方差解释					
	初始特征值			提取载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%
1	6.965	46.431	46.431	6.965	46.431	46.431
2	2.620	17.470	63.900	2.620	17.470	63.900
3	1.597	10.650	74.550	1.597	10.650	74.550
4	1.068	7.121	81.671	1.068	7.121	81.671
5	0.792	5.277	86.948			
6	0.656	4.375	91.323			
7	0.426	2.837	94.160			
8	0.336	2.24	96.400			
9	0.255	1.702	98.102			
10	0.170	1.134	99.236			
11	0.054	0.358	99.594			
12	0.033	0.222	99.816			
13	0.021	0.139	99.955			
14	0.007	0.045	100			
15	2.04 ^c -16	1.36 ^c -15	100			

表 6 成分载荷系数矩阵
Table 6 Component load coefficient matrix

元素	成分			
	1	2	3	4
K	0.852	-0.406	-0.112	-0.213
Ca	0.767	0.457	-0.037	-0.084
Na	0.382	0.026	0.741	-0.389
Mg	0.908	-0.274	-0.064	-0.001
Al	0.320	0.798	0.395	-0.114
Fe	0.857	-0.095	-0.002	0.231
Cu	0.935	0.148	0.004	0.223
Zn	0.752	-0.278	-0.087	0.413
Mn	0.854	0.218	-0.197	0.134
Se	0.336	-0.686	0.302	-0.134
B	0.668	-0.213	-0.043	-0.514
Ti	0.541	0.659	0.222	0.002
Co	-0.210	-0.100	0.738	0.515
Sr	0.473	0.508	-0.335	0.035
Mo	0.744	-0.402	0.167	0.106

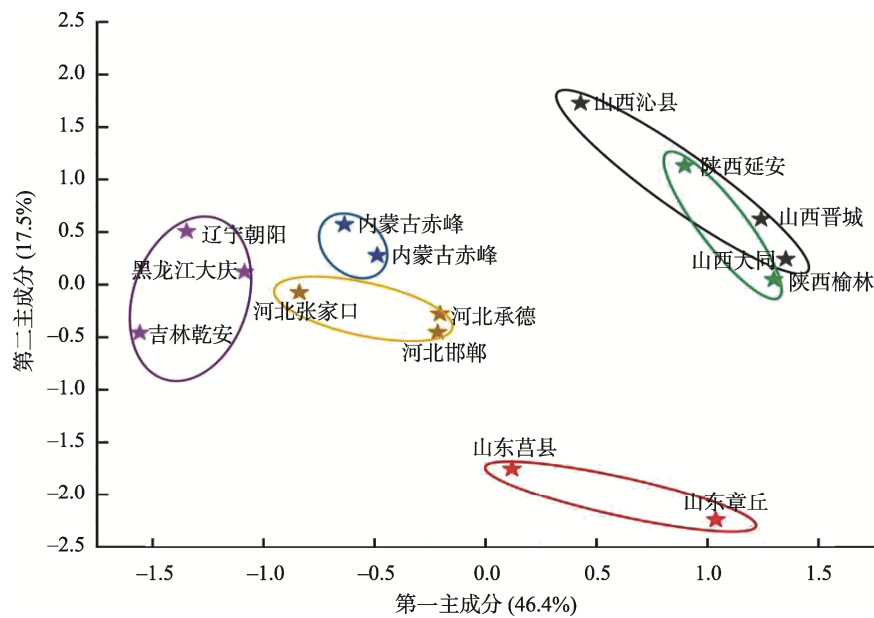


图 1 不同品种、不同产地样品矿物元素主成分分析图

Fig.1 Main component analysis of mineral elements in samples from different varieties and different producing areas

2.4 聚类分析

对不同产地品种来源的小米样品进行系统聚类分析, 得到聚类树状图如图 2, 从图 2 中可知, 根据产地品种来源不同, 小米样品被分成不同的类别。从聚类距离为 13 处分

割聚类图, 将样品分为 5 类, 东北地区 and 内蒙古地区小米样品分为一类; 河北地区样品分为一类; 山东地区样品分为一类; 除陕西榆林外, 陕西和山西地区小米样品分为一类。从聚类距离为 15 处分割聚类图, 将样品分为 3 类, 东

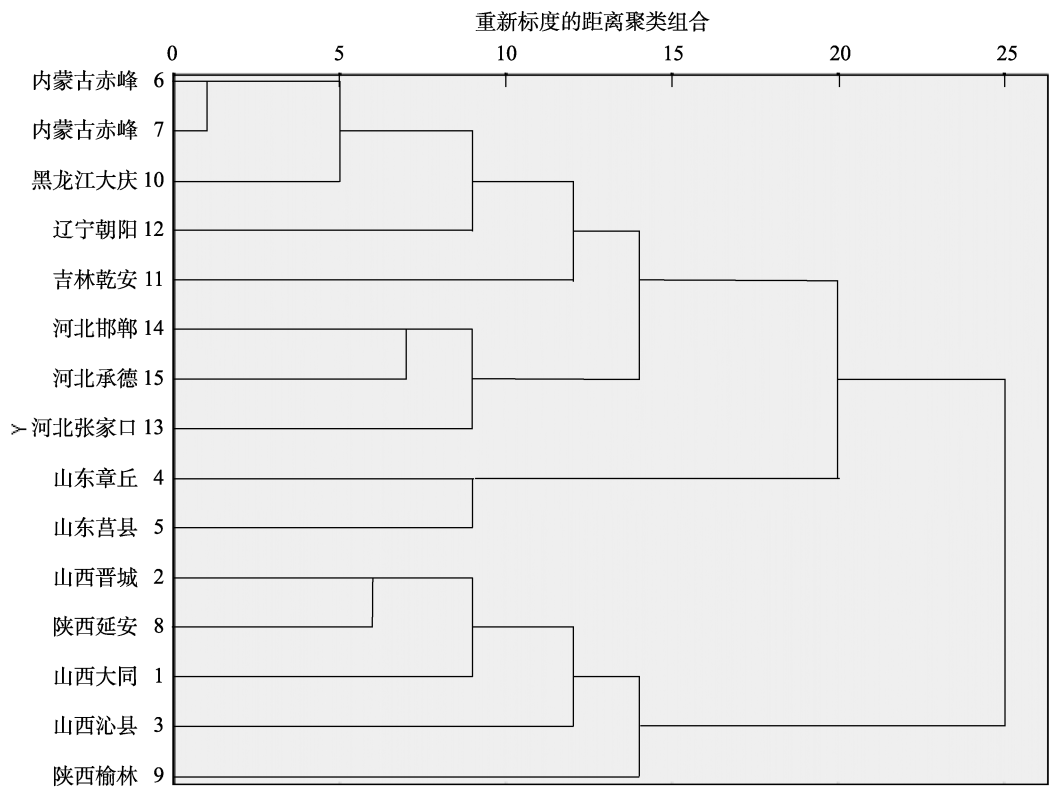


图 2 不同产地品种小米样品聚类图

Fig.2 Clustering diagram of millet samples from different producing areas

北地区、内蒙古地区和河北地区分为一类; 山东地区分为一类; 陕西和山西地区分为一类。从聚类分析结果看, 小米样品的分类与主成分分析相似, 具有明显的地域特征, 但分类结果更加明确, 山东产区小米与其他产区小米元素分布差异显著, 陕西和山西产区小米元素分布相似与其他产区差异明显, 东北产区、河北产区和内蒙古产区小米元素分布相似, 这与主成分分析结果基本一致。目前的研究普遍认为, 作物籽粒中的矿质元素含量主要受生态环境和遗传因素的影响^[27-29], 本研究结果表明品种对小米元素分布造成的影响有限, 地域环境因素是造成小米元素分布差异的主要因素。

3 结论与讨论

不同产地品种小米元素含量差异显著, Se、Sr、Al 3 种元素含量差异最为明显, 变异系数最高, Zn、Cu、K 3 种元素的变异系数最小。同产地不同品种间样品元素具有一定的差异性, 这是由品种自身的吸收和富集差异性造成的。同品种不同产地间样品元素也具有一定的差异性, 这种差异性是由产地环境引起的, 土壤类型、土壤 pH、气候以及降水等条件均能影响土壤中矿物元素的含量特征, 不同地区的土壤中元素含量不同^[30]。

对采集的不同产地品种来源小米样品进行相关性分析、主成分分析和聚类分析。主成分分析结果表明前 2 个主成分达 63.9%, K、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、B、Mo、Al、Se、Sr、Ti 是造成不同产地品种来源小米差异的特征元素。通过主成分分析和聚类分析, 山东产区小米样品能与其他产区样品明显分开, 陕西和山西产区小米样品元素分布相似, 东北产区、内蒙古产区和河北产区小米样品的元素分布相似。品种和地域环境是造成小米元素分布差异的原因, 但品种对小米元素分布造成的影响有限, 地域环境因素是造成小米元素分布差异的主要因素。

参考文献

- [1] 郝志锋. 小米的价值及种植技术研究[J]. 科技与创新, 2014, (9): 159-161.
- [2] 周文超. 我国不同地区特色品种小米淀粉理化性质的研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2013.
- [3] ZHOU WC. Properties analysis of different varieties millet from different regions [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2013.
- [4] WAFULAULA WN, KORIR NK, OJULONG HF, *et al.* Protein, calcium, zinc, and iron contents of finger millet grain response to varietal differences and phosphorus application in Kenya [J]. *Agronomy*, 2018, 8(2): 24.
- [5] HASSAN ZM, SEBOLA NA, MABELEBELE M. The nutritional use of millet grain for food and feed: A review [J]. *Agric Food Secur*, 2021, 10(1): 16.
- [6] YOUSAF L, HOU D, LIAQAT H, *et al.* Millet: A review of its nutritional and functional changes during processing [J]. *Food Res Int*, 2021, (142): 110197.
- [7] RENGANATHAN VG, VANNIARAJAN C, KARTHIKEYAN A, *et al.* Barnyard millet for food and nutritional security: Current status and future research direction [J]. *Front Genet*, 2020, (11): 500.
- [8] 薛月原, 李鹏, 林勤保. 小米的化学成分及物理性质的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(3): 199-203.
- [9] XUE YY, LI P, LIN QB. Research evolution on chemical component and physical character of foxtail millet [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2008, 23(3): 199-203.
- [10] 吴立根, 屈凌波. 谷子的营养功能特性与加工研究进展[J]. 食品研究与开发, 2018, (15): 191-196.
- [11] WU LG, QU LB. A review on the resource and processing of the millet [J]. *Food Res Dev*, 2018, (15): 191-196.
- [12] 李暮男, 兰凤英. 小米的营养保健功能及产品开发[J]. 农业工程, 2017, 7(2): 84-90.
- [13] LI MN, LAN FY. Nutritional health function and product development of millet [J]. *Agric Eng*, 2017, 7(2): 84-90.
- [14] 范冬雪, 李静洁, 杨金芹, 等. 热处理对小米蛋白体外消化率的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(2): 56-61.
- [15] FAN DX, LI JJ, YANG JQ, *et al.* Effects of heat treatments on the *in vitro* digestibility of millet protein [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2016, 16(2): 56-61.
- [16] SACHDEV N, GOOMER S, SINGH LR. Foxtail millet: A potential crop to meet future demand scenario for alternative sustainable proteins [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(3): 831-842.
- [17] WANG H, LI D, WAN C, *et al.* Improving the functionality of Proso millet protein and its potential as a functional food ingredient by applying nitrogen fertiliser [J]. *Foods*, 2021, 10(6): 1332.
- [18] NITHIYANANTHAM S, KALAISELVI P, MAHOMOODALLY MF, *et al.* Nutritional and functional roles of millets: A review [J]. *J Food Biochem*, 2019, 43(7): 12859.
- [19] SUMAN V, SARITA S, NEHAA T. Comparative study on nutritional and sensory quality of barnyard and foxtail millet food products with traditional rice products [J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(8): 5147-5155.
- [20] 张竹青, 杨雅俊, 李万红. 糙小米与小米营养价值及食味品质的比较研究[J]. 粮食与食品工业, 2014, (2): 22-23.
- [21] ZHANG ZQ, YANG YJ, LI WH. Comparative study on nutritional value and eating quality of coarse millet and millet [J]. *Cere Food Ind*, 2014, (2): 22-23.
- [22] 王海滨, 夏建新. 小米的营养成分及产品研究开发进展[J]. 粮食科技与经济, 2010, (4): 36-38.
- [23] WANG HB, XIA JX. Progress in the research and development of nutrition components and products of millet [J]. *Grain Sci Technol Econ*, 2010, (4): 36-38.
- [24] 韦露露, 秦礼康, 文安燕, 等. 基于主成分分析的不同品种小米品质评价[J]. 食品工业科技, 2019, 40(9): 49-56.
- [25] WEI LL, QIN LK, WEN ANY, *et al.* Quality evaluation of different varieties millet based on principal components analysis [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(9): 49-56.
- [26] 王瑞, 李齐霞, 祁丽婷, 等. 不同产地谷子籽粒营养品质与食味品质的比较研究[J]. 中国农学通报, 2020, 36(3): 154-157.

- WANG R, LI QX, QI LT, *et al.* Comparative study on nutritional quality and tasting quality of millet grains from different producing areas [J]. *Chin Sci Bull*, 2020, 36(3): 154–157.
- [19] 郑楠楠, 蔡文涛, 王春玲, 等. 不同品种谷子营养成分及功能活性成分差异化分析[J]. *粮油食品科技*, 2018, 26(2): 34–39.
- ZHENG NN, QI WT, WANG CL, *et al.* Comparative analysis of nutritional and functional components in different kinds of millet [J]. *Sci Technol Cere Oils Foods*, 2018, 26(2): 34–39.
- [20] 李星, 王海寰, 沈群. 不同品种小米品质特性研究[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(7): 248–254.
- LI X, WANG HH, SHEN Q. Studies on the quality characteristics of different varieties of millet [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2017, 17(7): 248–254.
- [21] 崔纪嵩, 赵宇, 刘猛, 等. 不同品种小米矿质元素含量差异分析[J]. *中国农业科技导报*, 2017, 19(8): 84–91.
- CUI JH, ZHAO Y, LIU M, *et al.* Mineral chemical analysis of different foxtail millet (*Setaria italic* L. Beauv) cultivars [J]. *J Agric Sci Technol*, 2017, 19(8): 84–91.
- [22] JUHAIMI FA, ŞİMŞEK Ş, GHAFOOR K, *et al.* Effect of varieties on bioactive properties and mineral contents of some sorghum, millet and lupin seeds [J]. *J Oleo Sci*, 2019, 68(11): 1063–1071.
- [23] 俄胜哲, 袁继超, 姚凤娟, 等. 攀西及相邻地区稻米中矿质元素含量的变异分析[J]. *四川农业大学学报*, 2004, (4): 313–317.
- E SZ, YUAN JC, YAO FJ, *et al.* Analysis of mineral elements content variation in rice in Panxi and adjacent regions [J]. *J Sichuan Agric Univ*, 2004, 22(4): 313–317.
- [24] 张勇, 王德森, 张艳, 等. 北方冬麦区小麦品种籽粒主要矿物质元素含量分布及其相关性分析[J]. *中国农业科学*, 2007, 40(9): 1871–1876.
- ZHANG Y, WANG DS, ZHANG Y, *et al.* Variation of major mineral elements concentration and their relationships in grain of Chinese wheat [J]. *Sci Agric Sin*, 2007, 40(9): 1871–1876.
- [25] 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.
- WANG LB. Multivariate statistical analysis: Models, cases and SPSS applications [M]. Beijing: Economic Science Press, 2010.
- [26] 张艾英, 郭仁虎, 刁现民, 等. 不同气候和土壤对小米品质的影响[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(18): 3218–3231.
- ZHANG AIY, GUO RH, DIAO XM, *et al.* Effects of different types of climate and soil on foxtail millet quality [J]. *Sci Agric Sin*, 2019, 52(18): 3218–3231.
- [27] 刘晓东, 张爱霞, 王桂荣, 等. 品种与地域因素对谷子中 Fe、Zn、Mg 和 Se 元素含量影响的研究[J]. *河北农业科学*, 2011, 15(10): 7–10.
- LIU XD, ZHANG AIX, WANG GR, *et al.* Study on effects of varieties and regions factors on contents of Fe, Zn, Mg and Se in millet [J]. *J Hebei Agric Sci*, 2011, 15(10): 7–10.
- [28] BUUULE B, GLASERR B, ZLLER L, *et al.* Geochemical characterization and origin of southeastern and eastern European Loesses (Serbia, Romania, Ukraine) [J]. *Quat Sci Rev*, 2008, 27(9): 1058–1075.
- [29] 鲁璐, 季英苗, 李莉蓉, 等. 不同地区、不同品种(系)小麦锌、铁和硒含量分析[J]. *应用与环境生物学报*, 2010, 16(5): 646–649.
- LU L, JI YM, LI LR, *et al.* Analysis of Fe, Zn and Se contents in different wheat cultivars (Lines) planted in different areas [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2010, 16(5): 646–649.
- [30] 张学林, 梅四伟, 郭天财, 等. 遗传和环境因素对不同冬小麦品种品质性状的影响[J]. *麦类作物学报*, 2010, 30(2): 249–253.
- ZHANG XL, MEI SW, GUO TC, *et al.* Effects of genotype and environment on winter wheat qualities [J]. *J Triticeae Crops*, 2010, 30(2): 249–253.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介

潘少香, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量安全与控制。
E-mail: panshaoxiang@126.com

闫新焕, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量安全与控制。
E-mail: 845009870@qq.com