

电感耦合等离子体质谱法同时检测贵州省芸豆中 13 种元素含量

韩世明¹, 李志^{1,2*}, 王月霞¹, 杨小艳¹

(1. 六盘水市师范学院生物科学与技术学院, 六盘水 553000; 2. 六盘水市口岸服务中心, 六盘水 553000)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时测定贵州芸豆主产地 28 份芸豆样品中 Na、Mg、P、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 13 种元素的定量分析方法。**方法** 采用主成分分析和聚类分析方法分析贵州芸豆中元素含量值, 标准化处理后进行综合评价。**结果** 13 种元素在相应的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.999, 检出限为 0.0259~1.0211 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用该方法对大米(GBW10010a)、小麦(GBW10011a)进行测定, 其测定值均在真实值范围内, 且相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均小于 7.0%。主成分分析结果显示前 5 个主成分的累计方差贡献率为 81.324%, 得出芸豆中的特征元素是 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb; 聚类分析将芸豆中 13 种元素分为三大类, 元素 P 聚为一类; Ca、Mg 聚为一类; Na、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 聚为一类, 这种聚类结果与芸豆生长过程的需要或外部环境作用相关。**结论** 该方法的检出限低、准确度高、稳定性和精密度高, 可以用于芸豆样品中元素的测定。

关键词: 芸豆; 电感耦合等离子体质谱法; 元素; 主成分分析; 聚类分析

Simultaneous determination of 13 kinds of elements in *Phaseolus vulgaris* in Guizhou Province by inductively coupled plasma mass spectrometry

HAN Shi-Ming¹, LI Zhi^{1,2*}, WANG Yue-Xia¹, YANG Xiao-Yan¹

(1. School of Biological Science and Technology, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, China;
2. Liupanshui Port Service Center, Liupanshui 553000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a quantitative analysis method for simultaneous determination of 13 kinds of elements including Na, Mg, P, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb in 28 *Phaseolus vulgaris* samples from Guizhou Province by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The element content values of *Phaseolus vulgaris* in Guizhou were analyzed by principal component analysis and clustering analysis, and comprehensive evaluation was conducted after standardized treatment. **Results** The linear relationships of the 13 kinds of elements were good within the corresponding mass concentrations, with correlation coefficients (r^2) greater than 0.999, and the limits of detection was 0.0259–1.0211 $\mu\text{g}/\text{kg}$. This method was applied to the determination of rice (GBW10010a) and wheat (GBW10011a), the measured values were within the true value ranges, and the relative

基金项目: 六盘水师范学院高层次人才科研启动基金项目(LPSSYKYJJ201601)、六盘水师范学院院级科技创新团队项目(LPSSYKJTD201602)

Fund: Supported by the Research Foundation for Advanced Talents of Liupanshui Normal University (LPSSYKYJJ201601), and the Science and Technology Innovation Team Project of Liupanshui Normal University (LPSSYKJTD201602)

*通信作者: 李志, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 1611458766@qq.com

*Corresponding author: LI Zhi, Master, Engineer, Liupanshui Port Service Center, Building 9, Zhongshan District Urban Complex, Liupanshui City, Guizhou Province, Liupanshui 553000, China. E-mail: 1611458766@qq.com

standard deviations (RSDs) were less than 7.0%. The results of principal component analysis showed that the cumulative variance contribution rate of the first 5 principal components was 81.324%, indicating that the characteristic elements in *Phaseolus vulgaris* were Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb; the 13 kinds of elements in *Phaseolus vulgaris* were divided into 3 categories by clustering analysis, and element P was grouped into one category, Ca and Mg were clustered into one class; Na, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb were clustered into one class, and the clustering result was related to the requirement of *Phaseolus vulgaris* growth process or the action of external environment. **Conclusion** This method has the advantages of low detection limit, good accuracy, high stability and precision, and can be used for the determination of elements in *Phaseolus vulgaris* samples.

KEY WORDS: *Phaseolus vulgaris*; inductively coupled plasma mass spectrometry; element; principal component analysis; cluster analysis

0 引言

芸豆(*Phaseolus vulgaris* L.)学名菜豆,俗称四季豆或四季豆,属豆科菜豆属的小杂粮作物^[1],16世纪末从南美洲引入我国栽培,并被广泛食用^[2]。因其营养价值较高,富含蛋白质、膳食纤维、矿物质及维生素等营养成分,同时富含皂苷类物质、花色苷等功能活性成分^[3],并且能调节人体免疫、防止心血管疾病、调节血糖^[4],对心脏病^[5]、动脉硬化^[6]、高血脂^[7]等患者有益,深受人们喜爱。贵州是我国主产芸豆的省份之一,其主要产于毕节、六盘水两地。芸豆外贸出口量大,种植面积也逐年扩大,是出口创汇的重要农副产品,在我国小杂粮对外贸易中,芸豆的出口占据第一位^[8]。芸豆的海外销售市场主要在发达国家和部分新兴工业化国家和地区,他们对食品安全要求很高,同时也制定了不少严格的食品安全标准和检验检疫条例,导致我国许多出口产品因达不到他们的“绿色标准”而经常被排挤在国际市场之外,严重影响我国芸豆出口。所以,采取对策,建立一种简单、快速、灵敏度高的方法对芸豆中元素含量开展分析研究至关重要,以便掌握芸豆污染状况,从而提升贵州芸豆出口竞争力,打破国外技术壁垒。

元素常用的测定方法有原子吸收光谱法^[9]、X射线荧光光谱法^[10]、原子荧光光度法^[11]、高效液相色谱法^[12]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[13]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[14]等方法。与传统元素的分析方法进行比较,ICP-MS法具有分析速度快、线性范围宽、灵敏度高、检出限低,可进行多种元素及同位素同时测定等优点^[15-16]。目前,国内外关于芸豆品质方面的研究主要集中于芸豆膳食纤维、脂肪、蛋白质、淀粉等营养素分析及芸豆蛋白和淀粉的理化特性^[17-19],且中国研究芸豆的产地多为陕西、黑龙江、吉林等地,而关于贵州产地芸豆主栽品种营养元素及重金属的研究尚未见报道^[20]。本研究拟选贵州产地的28份芸豆采用微波消解,应用电感耦合等离子体质谱法对贵州产地芸豆中13种元素进行检测分析,并通过主成分分析及聚类分析对其品质进

行评价,为芸豆质量控制及品质改良和各种加工提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

试样材料均为贵州芸豆主产地市售,28份芸豆分别采购于六盘水、毕节、贵阳等地:其中六盘水14份样品,编号1~14;贵阳5份样品,编号15~19;毕节9份样品,编号20~28;随机选取颗粒饱满无霉变的芸豆粉碎后装入洁净的盛样容器内备用。

硝酸(优级纯)、30%过氧化氢(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司);Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb多元素标准液(100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);Na、Mg、P、Ca单元素标准液(100 μg/mL)、¹⁸⁵Re、¹¹⁵In、¹⁰³Rh内标元素标准溶液(1000 μg/mL)(北京标准物质研究中心);Li、Co、U、Y、Ce质谱调谐液(10 μg/L,美国Agilent公司);大米(GBW10010a)、小麦(GBW10011a)国家标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

1.2 仪器与设备

iCAPRQ电感耦合等离子体质谱仪、GenPure Pro超纯水仪(电阻率为18.2 MΩ·cm)(美国Thermo Fisher Scientific公司);ETHOSLP高通量密闭微波消解仪(意大利Milestone公司);DS-360SE1智能石墨赶酸仪(广州格丹纳仪器有限公司);AY-220分析天平(日本岛津公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取芸豆粉末样品0.2 g(精确至0.001 g)置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入5 mL浓硝酸和2 mL过氧化氢,在设定条件下按表1程序进行消解,待消解完全,冷却、卸压后,将消解液于170 °C赶酸仪中赶酸至约1 mL,冷却后转移至25 mL容量瓶中,用1%的硝酸洗涤消解罐,并用洗涤液定容至刻度,得到样品待测溶液。以同样的方法制备空白对照和大米标准物质(GBW10010a)与小麦标准物质(GBW10011a)消解液。

表1 芸豆样品微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedures of *Phaseolus vulgaris* samples

步骤	功率 /kW	压力 /MPa	温度 /°C	升温时间 /min	保持时间 /min
1	1.5	5.5	25~110	10	0
2	1.5	5.5	110~160	5	5
3	1.5	5.5	160~200	10	20
4	冷却 20 min				

1.3.2 ICP-MS 工作条件

用调谐液对 ICP-MS 进行调谐,使其灵敏度、稳定性、背景、双电荷和氧化物等多项指标满足实验要求,具体参数见表 2。

表2 ICP-MS 工作参数

Table 2 ICP-MS working parameters

工作参数	设定值	工作参数	设定值
测量模式	标准模式	采样深度 /mm	6.8
射频功率/W	1200	重复次数	3
等离子体气流量 /(L/min)	8.0	雾化室温度 /°C	3
辅助气流量 /(L/min)	1.10	样品提升率 /(mL/min)	1.0
载气流量 /(L/min)	0.65	延迟时间/s	40
积分时间/s	0.1	碰撞气体	He

1.3.3 混合标准溶液的制备

标准溶液的配制:吸取适量的多元素标准液(Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb, 100 μg/L)用 2%的硝酸逐级稀释成 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0、30.0 μg/L 系列标准工作曲线溶液;吸取适量的单元素标准液(Na、Mg、P、Ca, 100 μg/mL)用 2%的硝酸逐级稀释成 0.0、2.0、5.0、10.0、20.0、30.0 μg/mL 系列标准工作曲线溶液。

内标溶液的配制:吸取适量的内标溶液(¹⁸⁵Re、¹¹⁵In、¹⁰³Rh, 1000 μg/mL)用 2%的硝酸逐级稀释成质量浓度为 5000 与 20 μg/L 的内标工作液,其中 5000 μg/L 作为单元素工作液的内标溶液;20 μg/L 作为多元素工作液的内标溶液。

1.3.4 标准曲线的绘制

将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,以待测元素的质量浓度为横坐标(X, μg/L),待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标(Y),绘制标准曲线。

1.4 数据处理

应用 Microsoft Excel 2016 及 SPSS 19.0 软件对实验室数据进行统计分析,因子分析采用主成分分析,聚类分析采用 Ward's method 分层聚类,样本之间的距离采用欧式距离平方,得出聚类树。

2 结果与分析

2.1 线性关系及方法检出限

根据各元素在芸豆样品中的不同含量选择合适质量浓度的混合标准溶液上机分析绘制元素校准曲线方程,见表 3。由表 3 可知,各元素在相应的质量浓度范围内线性关系良好,13 种元素的线性回归方程相关系数(r^2)均大于 0.999,通过对 11 次样品空白溶液测定值标准偏差的 3 倍计算各元素的检出限^[21-23],测定检出限为 0.0259~1.0211 μg/kg。

表3 元素线性方程、相关系数及检出限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients and limits of detection of elements

元素	线性回归方程	相关系数 (r^2)	线性范围 /(μg/L)	检出限 /(μg/kg)
Na	$Y=805.572X+6033.399$	0.9999	0.0~30000.0	0.1250
Mg	$Y=109.1428X+14.4453$	0.9998	0.0~30000.0	1.0211
P	$Y=196.8027X+3.37601$	0.9993	0.0~30000.0	0.0891
Ca	$Y=273.6343X+287.921$	0.9995	0.0~30000.0	0.1243
Cr	$Y=296.8288X+469.511$	0.9991	0.0~30.0	0.0365
Mn	$Y=495.3146X+2269.33$	0.9993	0.0~30.0	0.1229
Fe	$Y=706.6378X+162.258$	0.9992	0.0~30.0	0.0457
Cu	$Y=540.8212X+313.184$	0.9996	0.0~30.0	0.0785
Zn	$Y=390.9322X+194.875$	0.9994	0.0~30.0	0.1203
As	$Y=805.5762X+603.399$	0.9999	0.0~30.0	0.0259
Cd	$Y=962.7745X+463.3563$	0.9991	0.0~30.0	0.0787
Hg	$Y=495.3146X+229.3332$	0.9998	0.0~30.0	0.0653
Pb	$Y=596.8288X+4069.05$	0.9990	0.0~30.0	0.0771

2.2 方法验证

为验证方法的准确性,采用国家标准物质大米(GBW10010a)和小麦(GBW10011a)按照上述建立的方法平行测定 6 份,结果见表 4。标准物质测定的各元素值均在真实值范围内,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均小于 7.0%,表明该方法精密度及准确度良好,能满足实验要求。

2.3 芸豆中元素含量分析

采用 ICP-MS 对贵州主产地芸豆进行元素含量测定,结果见表 5。由表 5 可知,不同产地的 28 种芸豆中所含营

养元素 Na、Mg、P、Ca 含量非常丰富, 顺序为 $P > Mg > Ca > Na$, 其中 Na 含量为 289.25~645.54 mg/kg; Mg 含量为 1865.23~3451.25 mg/kg; P 含量为 3125.12~5642.89 mg/kg; Ca 含量为 856.66~2541.65 mg/kg。

有害重金属元素限量超标问题已经严重影响我省出口芸豆的质量安全, GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定豆类中重金属的限量指标, 其中 Cr 的最大限量为 1.0 mg/kg, Hg、Cd、Pb 的最大限量为 0.2 mg/kg, As 的最大限量为 0.5 mg/kg; 虽然 Cu 为人体必需元素, 但过量也有害, 《中国药典》2020 版规定 Cu 元素最大限量指标为 20.0 mg/kg^[24]; 由表 5 可知, 在不同产地的 28 份芸豆样品中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 虽有检出, 但均符合限量指标; 其中 Cr 有部分样品超过限量指标。

2.4 多元素统计分析

2.4.1 芸豆中元素的主成分分析

对贵州芸豆主产地的 28 份样品进行元素测定, 其测定值标准化后进行主成分分析, 其结果见表 6、载荷图见

图 1。由表 6 可知, 前 5 主成分特征值大于 1 累计贡献率达到 81.324%, 其中第 1 主成分、第 2 主成分、第 3 主成分、第 4 主成分、第 5 主成分的方差贡献率分别为 31.378%、19.807%、11.114%、10.447%、8.578%, 表明前 5 主成分在芸豆元素评价中起主导作用, 且能全面反映芸豆元素的主要信息。因此, 本研究提取前 5 个主成分来评判 13 种元素在 28 种芸豆中的分布。

第 1 主成分特征值为 5.993%, Cr、As、Hg、Pb、Mg 有较高的载荷值, 分别为 0.699、0.638、0.667、0.721、-0.530, 其中 Mg 在第 1 主成分中起负向作用, Cr、As、Hg、Pb 在第 1 主成分中起正向作用, 说明第 1 主成分大时, Cr、As、Hg 和 Pb 含量升高, 而 Mg 含量降低; 第 2 主成分特征值为 3.773%, Cr、Cu、Zn、Cd 有较高的载荷值, 分别为 0.385、0.935、0.804、-0.346, 其中 Cd 在第 2 主成分中起负向作用, Cr、Cu、Zn 在第 2 主成分中起正向作用; 由第 1 主成分和第 2 主成分的累计方差贡献率(51.185%)大于 50%, 可确定 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 是芸豆的特征元素。

表 4 国家标准物质大米(GBW10010a)和小麦(GBW10011a)测定结果($n=6$)
Table 4 Test results of national standard materials for rice (GBW10010a) and wheat (GBW10011a) ($n=6$)

元素	大米(GBW10010a)			小麦(GBW10011a)		
	测定值/(mg/kg)	RSDs/%	真实值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	RSDs/%	真实值/(mg/kg)
Na	11.6±1.2	4.25	11.8±1.6	35.0±2	2.45	37.0±5
Mg	0.0120±0.001	4.12	0.0130±0.001	0.0610±0.002	5.12	0.0620±0.004
P	0.0790±0.002	3.13	0.0780±0.003	0.179±0.008	2.15	0.180±0.01
Ca	0.00690±0.008	3.45	0.00700±0.01	0.0290±0.01	3.65	0.0300±0.002
Cr	0.0810±0.02	5.32	0.0800±0.019	0.0810±0.012	6.47	0.0900±0.03
Mn	11.2±0.5	3.11	11.1±0.7	10.1±0.1	5.12	10.4±0.4
Fe	3.80±0.2	2.35	4.00±0.8	24.0±1	6.45	25.0±2
Cu	2.90±0.1	4.25	3.00±0.2	2.80±0.1	6.10	3.00±0.3
Zn	13.3±0.99	4.95	13.3±1.2	12.0±1.0	2.01	12.3±1.5
As	0.0790±0.01	3.12	0.0800±0.01	0.0360±0.001	1.03	0.0400±0.01
Cd	51.0±2	5.07	53.0±4	19.0±1	3.22	21.0±3
Hg	4.10±0.2	5.12	4.20±0.6	1.40±0.2	6.21	1.60±0.5
Pb	0.0980±0.01	3.14	0.100±0.02	0.0700±0.01	2.45	0.0900±0.03

表 5 芸豆样品中元素含量(mg/kg)
Table 5 Elements content in *Phaseolus vulgaris* samples (mg/kg)

编号	Na	Mg	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
1	301.12	2311.12	4521.11	2102.11	1.20	28.22	75.24	4.10	17.2	0.043	0.010	0.011	0.03
2	289.25	3241.55	3896.14	1654.23	0.10	15.35	69.45	4.10	19.5	0.008	0.018	0.001	0.03
3	425.12	2134.25	4512.21	986.12	2.50	32.15	58.56	7.40	21.7	0.050	0.012	0.002	0.12
4	362.15	2345.14	4751.25	1124.25	0.30	45.25	54.26	4.50	23.2	0.018	0.021	0.001	0.05

表 5(续)

编号	Na	Mg	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
5	532.12	3421.51	4521.36	1245.26	0.40	36.21	85.45	3.70	18.0	0.022	0.011	0.001	0.04
6	382.44	1945.25	5347.44	2104.22	0.40	44.15	68.56	3.90	15.1	0.012	0.012	0.002	0.04
7	295.65	2013.59	4521.11	1989.65	0.11	23.44	81.26	10.8	30.2	0.018	0.004	0.002	0.03
8	562.45	1865.45	3451.12	2101.36	0.30	19.58	55.26	3.80	17.3	0.011	0.007	0.001	0.02
9	623.12	3241.12	3654.21	1021.65	0.20	35.45	75.45	4.10	18.8	0.013	0.007	0.001	0.07
10	345.21	2546.22	4651.22	2140.66	0.10	41.26	84.26	3.90	19.8	0.008	0.013	0.001	0.01
11	362.15	2456.11	3125.12	998.54	0.20	32.15	74.12	4.00	18.7	0.10	0.017	0.001	0.01
12	542.36	1996.62	4512.35	1032.69	0.10	26.25	65.25	4.50	20.3	0.009	0.053	0.001	0.02
13	456.39	1896.36	3241.12	965.26	0.10	18.26	87.45	3.90	18.0	0.004	0.008	0.001	0.05
14	552.94	2531.56	3365.12	2101.87	0.50	16.98	74.26	8.20	23.0	0.009	0.001	0.002	0.02
15	432.25	3012.54	4712.12	1200.21	0.41	21.56	69.12	3.70	16.1	0.006	0.013	0.001	0.01
16	532.69	2395.78	3451.22	856.66	0.50	31.24	77.54	4.30	18.92	0.052	0.013	0.019	0.14
17	325.64	1963.21	3621.25	2541.65	1.11	18.45	71.16	7.80	21.7	0.039	0.017	0.007	0.15
18	296.21	1865.23	4124.22	2001.39	1.25	21.02	76.32	4.10	20.4	0.035	0.011	0.017	0.16
19	345.11	2143.02	5213.25	1010.45	1.20	15.25	74.32	4.10	17.2	0.043	0.010	0.011	0.03
20	333.54	2012.36	5642.89	1223.44	0.11	21.02	89.23	4.10	19.5	0.008	0.018	0.001	0.03
21	384.25	1896.32	4512.22	2101.45	2.50	20.36	79.21	7.40	21.7	0.050	0.012	0.002	0.12
22	645.11	2451.06	3452.65	1049.45	0.30	23.14	69.74	4.50	23.2	0.018	0.021	0.001	0.05
23	556.47	2135.11	4521.62	2013.25	0.40	13.14	79.56	3.70	18.0	0.022	0.011	0.001	0.04
24	594.21	3120.23	3452.22	1098.25	0.40	19.54	89.25	3.90	15.1	0.012	0.012	0.002	0.04
25	645.54	3451.25	5412.36	1056.32	0.10	25.45	77.24	10.8	30.2	0.018	0.004	0.002	0.03
26	459.65	3102.66	4125.22	2104.25	0.30	32.01	83.26	3.80	17.3	0.011	0.007	0.001	0.02
27	568.12	1986.55	4512.33	1568.01	0.20	24.15	70.24	4.10	18.8	0.013	0.007	0.001	0.07
28	498.26	2121.23	4562.35	1234.25	0.11	19.88	66.98	3.90	19.8	0.008	0.013	0.001	0.01
平均	451.77	2414.37	4263.81	1522.39	0.552	25.75	74.36	5.04	19.95	0.024	0.013	0.003	0.051

表 6 主成分在芸豆中元素的因子载荷矩阵
Table 6 Factor loading matrix of the principal components in the elements in *Phaseolus vulgaris*

元素	主成分				
	1	2	3	4	5
Na	-0.466	-0.224	0.377	0.480	-0.251
Mg	-0.530	-0.182	0.0373	0.204	0.482
P	-0.163	0.183	-0.605	0.262	0.400
Ca	0.165	0.360	-0.047	-0.693	-0.175
Cr	0.699	0.385	-0.029	0.074	0.059
Mn	-0.010	-0.217	-0.392	0.218	0.649
Fe	-0.172	0.031	0.555	-0.394	0.361

表 6(续)

元素	主成分				
	1	2	3	4	5
Cu	-0.225	0.935	-0.007	0.200	-0.010
Zn	-0.325	0.804	-0.138	0.331	-0.014
As	0.638	0.174	0.100	0.340	0.265
Cd	0.091	-0.346	-0.551	0.334	-0.243
Hg	0.667	0.166	0.263	0.026	0.172
Pb	0.721	0.325	0.207	0.235	-0.017
特征值	5.993	3.773	2.556	1.463	1.201
贡献率/%	31.378	19.807	11.114	10.447	8.578
累计贡献率/%	31.378	51.185	62.299	72.746	81.324

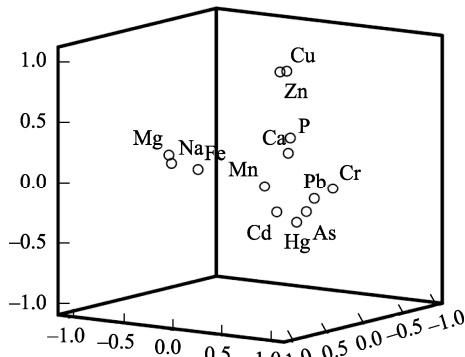


图 1 芸豆中元素主成分分析载荷图

Fig.1 Principal component analysis load diagram of elements in *Phaseolus vulgaris*

2.4.2 芸豆中元素的相关分析

采用 SPSS 19.0 软件对芸豆中各元素含量进行相关分析, 多样本两指标间相关系数绝对值越大, 则两指标之间的联系就越紧密^[25-26], 对芸豆中 13 种元素之间进行相关分析, 其各元素之间存在一定相关性, 少数元素之间存在显著与极显著相关。由表 7 相关矩阵分析显示可知, 芸豆中所含元素之间呈现极显著正相关($P < 0.01$)的元素有 3 对, 呈现极显著负相关($P < 0.01$)的元素有 1 对; 其所含元素之间呈现显著正相关与显著负相关($P < 0.05$)的元素分别有 2 对; 表明各元素间在芸豆生长过程中具有相互协调、促进吸收关系^[27], 其余元素之间多存在正相关趋势, 但均未达到显著水平。

表 7 芸豆中 13 种元素的相关分析

Table 7 Correlation analysis of 13 kinds of elements in *Phaseolus vulgaris*

元素	Na	Mg	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Na	1.000												
Mg	0.342**	1.000											
P	-0.255	-0.059	1.000										
Ca	-0.373	-0.277	0.014	1.000									
Cr	-0.294	-0.308	0.082	0.184**	1.000								
Mn	-0.063	0.188	0.192	-0.105	-0.099*	1.000							
Fe	-0.023	0.252	0.002	0.036	-0.160	-0.159	1.000						
Cu	-0.017	-0.008**	0.122	0.182	0.245	-0.140	-0.004	1.000					
Zn	0.016	0.006*	0.140	0.012**	0.002	-0.036	-0.075	0.861	1.000				
As	-0.289	-0.174	-0.209	-0.099	0.502	0.093	-0.064*	0.096	0.013	1.000			
Cd	-0.037	-0.175	0.064	-0.273	-0.097	0.099	-0.274	-0.252	-0.080	0.005	1.000		
Hg	-0.270	-0.220	-0.079	0.047	0.335	-0.084	0.069	-0.048	0.080	0.415	-0.080	1.000	
Pb	-0.130	-0.306	-0.187	0.112	0.620*	-0.032	-0.055	0.188	0.104	0.371	-0.045	0.593	1.000

注: *显著相关($P < 0.05$); **极显著相关($P < 0.01$)。

2.4.3 芸豆中元素的聚类分析

聚类分析就是根据样品品质特性的相似程度进行简化合并分组, 相似性最大的优先聚合在一起, 最终按照类别的综合性质多个样品聚合, 使其具有最大的组内相似性和最小的组间相似性的一种多元统计方法^[28-29]。本研究采用 SPSS 19.0 软件对不同产地芸豆中 13 种元素进行聚类分析, 由图 2 可知, 以欧氏距离平方为准则采用 Between-Groups Linkage 连接聚类, 当聚类距离为 5 时, 芸豆中 13 种元素被分为三大类, 元素 P 聚为一类; Ca、Mg 聚为一类; Na、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 聚为一类, 这种聚类结果与芸豆生长过程的需要或外部环境作用相关。

2.4.4 芸豆产地聚类分析

芸豆产地聚类分析如图 3 所示, 当聚类距离为 15 时, 贵州芸豆 28 个样品产地被分为 4 大类, 同一市辖区内的芸

豆样品并不能很好地聚集在一类, 这可能是芸豆中元素含量受贵州省气候特征及地形、地貌影响较大所致。

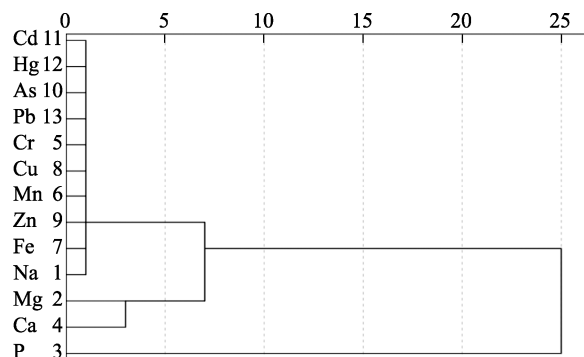


图 2 芸豆中元素的聚类分析树状图

Fig.2 Dendrogram of cluster analysis of elements in *Phaseolus vulgaris*

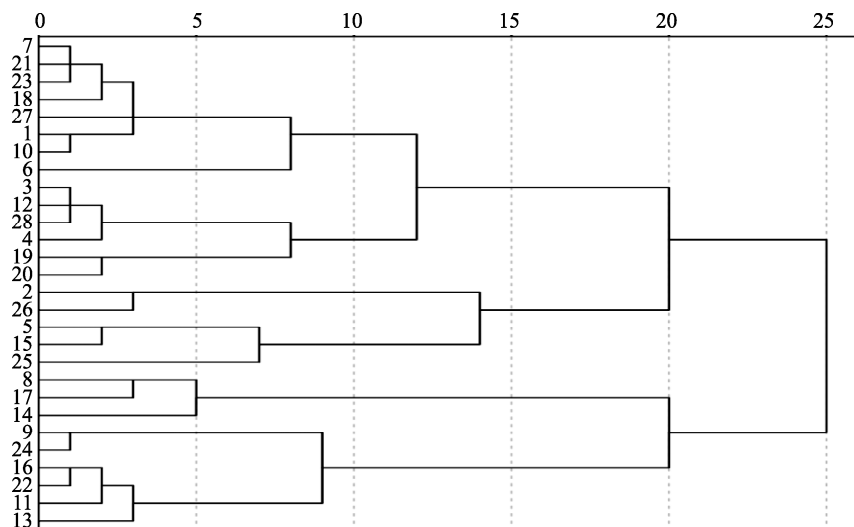


图 3 贵州芸豆主产地的聚类分析树状图

Fig.3 Cluster analysis dendrogram of the main producing areas of *Phaseolus vulgaris* in Guizhou

3 结论与讨论

本研究采用 ICP-MS 测定了贵州芸豆主产地 28 份样品中 13 种元素的含量, 采用该方法对标准物质大米 (GBW10010a) 和小麦 (GBW10011a) 进行测定, 其测定值均在真实值范围内, 且相对标准偏差均小于 7.0%, 方法检出限为 0.0259~1.0211 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 表明该方法准确、可靠, 适用于芸豆中元素的测定。引入主成分分析和聚类分析法对实验数据进行系统分析。结果表明, 不同产地芸豆样品中 13 种元素含量差异显著, 芸豆对矿质元素的吸收具有选择性, 其中 Na、Mg、P、Ca 含量较高, 这些矿质元素对人体免疫功能的维护、新陈代谢等生命活动起着重要作用; 有毒重金属元素能与人体内蛋白质及酶等发生强烈的相互作用, 导致蛋白质与酶失去活性, 也可能在人体内某些器官中积累, 造成慢性中毒, 贵州芸豆主产地 28 份样品中 As、Cd、Hg、Pb 等有毒重金属虽有检出, 但其检出结果均未超出 GB 2762—2017 中规定的限量标准。对芸豆中 13 种元素的主成分分析结果显示, 前 5 个主成分的累计贡献率达到 81.324%, 因第 1 主成分和第 2 主成分的累计方差贡献率 (51.185%) 大于 50%, 可确定 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 是芸豆的特征元素。元素相关性分析和聚类分析结果与主成分分析结果一致。芸豆经聚类分析后并没把同一市辖区样品聚集在一起, 这可能与芸豆生长过程与产地的自然环境和生产条件有关。

参考文献

- [1] 王何柱, 朱勇, 朱怡, 等. 基于主成分分析法的贵州芸豆品质评价[J]. 食品与机械, 2020, 36(3): 48-53.
WANG HZ, ZHU Y, ZHU Y, *et al.* Quality evaluation of Guizhou kidney beans based on principal component analysis [J]. Food Mach, 2020, 36(3):

48-53.

- [2] WILSON N, HUSSEIN S, ROBER M, *et al.* Selection for bean flyresistance and agronomic performance in selected common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) accessions [J]. Crop Prot, 2020, 15(5): 587-592.
- [3] RENHDSV M, Hollman motta romero exploring the structure-function relationship of great northern and navy bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein hydrolysates: A study on the effect of enzymatic hydrolysis [J]. Int J Biol Macromol, 2020, 162: 647-654.
- [4] NANCY G, SAJAD MZ, RAVINDER S, *et al.* Marker association study of yield attributing traits in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) [J]. Mol Biol Rep, 2020, 47: 789-797.
- [5] OLIVEIRA L, LIMA D, BAILONI M, *et al.* Physical characteristics, nutritional quality, and antioxidant potential of extrudates produced with polished rice and whole red bean flours [J]. Cere Chem J, 2020, 94(10): 1354-1365.
- [6] GONZAEZMON A, SOLANILLADUQ J, FLORESGALLE A, *et al.* Green bean, pea and mesquite whole pod flours nutritional and functional properties and their effect on sourdough bread [J]. Foods, 2021, 10(9): 368-376.
- [7] HUMMEL M, TALSMA EF, TALEON V, *et al.* Iron, zinc and phytic acid retention of biofortified, low phytic acid, and conventional bean varieties when preparing common household recipes [J]. Nutrients, 2020, 12(3): 869-878.
- [8] 刘淑婷, 王颖, 王志辉, 等. 紫花芸豆抗性淀粉对高血脂症大鼠肝脏及肠屏障损伤的修复作用[J]. 食品科学, 2020, 41(21): 106-112.
LIU ST, WANG Y, WANG ZH, *et al.* Repairing effect of purple kidney bean resistant starch on liver and intestinal barrier damage in hyperlipidemia rats [J]. Food Sci, 2020, 41(21): 106-112.
- [9] 徐汉龙, 蔡细平. 中国食用豆出口贸易现状及其增长的影响因素[J]. 贵州农业科学, 2016, 44(1): 191-194.
XU HL, CAI XP. The status quo of China's edible bean export trade and its growth factors [J]. Guizhou Agric Sci, 2016, 44(1): 191-194.
- [10] AFORTES M, PONSONBY O, KIRICHEK G, *et al.* On the crystal structures and phase transitions of hydrates in the binary dimethyl

- sulfoxide-water system [J]. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2020, 76(5): 564–572.
- [11] 翁史昱, 李清清, 严睿. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定奶粉中钼含量[J]. *包装与食品机械*, 2020, 38(4): 34–37.
WENG SY, LI QQ, YAN R. Determination of molybdenum content in milk powder by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Pack Food Mach*, 2020, 38(4): 34–37.
- [12] 张萍, 刘宏伟. 基于 ICP-MS/MS 技术测定食用植物油中 22 种微量元素[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(12): 250–257.
ZHANG P, LIU HW. Determination of 22 trace elements in edible vegetable oil based on ICP-MS/MS technology [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2019, 19(12): 250–257.
- [13] 吕亚宁, 宋伟, 沈贵兰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同时测定果汁饮品中砷、硒与铬元素的无机形态[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(9): 1087–1091.
LV YN, SONG W, SHEN GL, *et al.* Simultaneous determination of the inorganic forms of arsenic, selenium and chromium in fruit juice drinks by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(9): 1087–1091.
- [14] CHING C, KAISER B, ROBERTS S, *et al.* The relationship between parenteral nutrition and central line associated blood stream infection at a large academic medical center [J]. *J Am Acad Nutr Diet*, 2020, 120(10): 698–677.
- [15] SERAGLIO S, BERGAMO G, BRUGNEROTTO P, *et al.* Aliphatic organic acids as promising authenticity markers of bracinga honeydew honey [J]. *Food Chem*, 2020, 25(4): 358–364.
- [16] 吴池莹, 樊祥, 张润何, 等. 碱法消解-电感耦合等离子体质谱法测定果蔬中总溴[J]. *分析实验室*, 2020, 39(12): 1401–1404.
WU CY, FAN X, ZHANG RH, *et al.* Determination of total bromine in fruits and vegetables by alkaline digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Lab*, 2020, 39(12): 1401–1404.
- [17] 孙筱. 高强度超声对芸豆蛋白理化和功能特性的影响[J]. *粮食与油脂*, 2021, 34(2): 93–96.
SUN X. The effect of high-intensity ultrasound on the physicochemical and functional properties of kidney bean protein [J]. *J Cere Oils*, 2021, 34(2): 93–96.
- [18] 崔亚楠, 张晖, 王立, 等. 蛋白质、脂肪对豆类理化特性及体外消化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(2): 12–17.
CUI YN, ZHANG H, WANG L, *et al.* Effects of protein and fat on the physical and chemical properties and *in vitro* digestibility of beans [J]. *J Cere Oils Ass*, 2018, 33(2): 12–17.
- [19] MIAO WB, NING YY, HUANG HR, *et al.* Effect of dry heat modification and the addition of Chinese quince seed gum on the physicochemical properties and structure of tigernut tuber starch [J]. *Arab J Chem*, 2021, 14(11): 657–668.
- [20] TOOBADSA M, TAHIRA M, MARIUM S, *et al.* Characterization of hydroxypropylated-distarch phosphate barley starch and its impact on rheological and sensory properties of soup [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 144(15): 398–406.
- [21] 樊继鹏, 汪洋, 魏晓培, 等. ICP-MS 法测定饮用水中铅砷镉的不确定度评定的研究[J]. *包装与食品机械*, 2016, 34(3): 70–72.
FAN JP, WANG Y, WEI XP, *et al.* Study on the uncertainty evaluation of ICP-MS determination of lead, arsenic and cadmium in drinking water [J]. *Packag Food Mach*, 2016, 34(3): 70–72.
- [22] 严国, 梅光明, 常家琪, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析海蟹中的砷元素分布特征[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 332–339.
YAN G, MEI GM, CHANG JQ, *et al.* Analysis of the distribution characteristics of arsenic in sea crabs by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2019, 40(12): 332–339.
- [23] 周立华, 牟德华, 李艳. 7 种小浆果香气物质的 GC-MS 检测与主成分分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(2): 184–190.
ZHOU LH, MOU DH, LI Y. GC-MS detection and principal component analysis of 7 kinds of small berry aroma substances [J]. *Food Sci*, 2017, 38(2): 184–190.
- [24] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
National Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China* [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [25] 李秀霞, 马莹莹, 海涵, 等. 冻藏南美白对虾品质和水分分布的相关性分析[J]. *包装与食品机械*, 2019, 37(3): 1–4.
LI XX, MA YY, HAI H, *et al.* Correlation analysis of quality and moisture distribution of frozen storage of *Penaeus vannamei* [J]. *Pack Food Mach*, 2019, 37(3): 1–4.
- [26] 王桂梅, 邢宝龙. 芸豆品种主要农艺性状的主成分分析和聚类分析[J]. *种子*, 2021, 40(2): 76–79, 85.
WANG GM, XING BL. Principal component analysis and cluster analysis of main agronomic characters of kidney bean varieties [J]. *Seeds*, 2021, 40(2): 76–79, 85.
- [27] 余莉, 葛平珍, 王昭礼, 等. 籽粒型芸豆品种主要农艺性状的主成分分析和聚类分析[J]. *农业科技通讯*, 2019, (6): 143–149.
YU L, GE PZ, WANG ZL, *et al.* Principal component analysis and cluster analysis of main agronomic characters of grain type kidney bean varieties [J]. *Bull Agric Sci Technol*, 2019, (6): 143–149.
- [28] 钱丽丽, 李平惠, 杨义杰, 等. 不同产地芸豆中矿物元素的因子分析与聚类分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(14): 102–106.
QIAN LL, LI PH, YANG YJ, *et al.* Factor analysis and cluster analysis of mineral elements in kidney beans from different producing areas [J]. *Food Sci*, 2015, 36(14): 102–106.
- [29] BARRERAGVI JM, PONTSIMON DA, MORRIS JA, *et al.* Senescent sweetening in potato tubers is associated with a reduction in plastidial glucose-6-phosphate/phosphate translocator transcripts [J]. *Postharvet Biol Technol*, 2021, 11(25): 627–636.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



韩世明, 博士, 副教授, 主要研究方向为植物学。

E-mail: 94684382@qq.com



李志, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: 1611458766@qq.com