

宁夏不同地区和品种枸杞中元素含量差异分析¹

开建荣¹, 李彩虹¹, 赵丹青², 王彩艳^{1*}

1. (宁夏农产品质量标准与检测技术研究所, 宁夏 银川 750002)

2. (宁夏农林科学院, 宁夏 银川 750002)

摘要 【目的】探讨宁夏不同产地、不同品种枸杞中无机元素含量的差异, 筛选可表征宁夏枸杞的有效指标。【方法】在宁夏固原、中卫、中宁和银川 4 个地区采集宁杞 1 号、宁杞 5 号、宁杞 7 号和宁杞 9 号 4 个品种枸杞样品, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定枸杞样品中的 Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、La、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、Rb、Sc、Se、Sr、Th、Ti、Fe、Zn、P、Ca 和 Pb 26 种元素含量, 对其进行方差分析和主成分分析。【结果】宁夏不同品种枸杞中元素含量不存在显著性差异; 但宁夏不同产地枸杞样品中元素含量有其各自的特征, 宁夏不同种植地区枸杞中的 Al、As、Ba、Co、Cu、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Rb、Sc、Sr、Ti、Th、Fe 和 Ca 的含量差异达到了极显著水平; 且枸杞中 26 种元素之间存在一定的相关性和依存关系, 对枸杞中 26 种元素进行主成分分析, 可筛选出 Ni、Li、Al、As、Mo、P、Th、Zn、Pb、Hg、Ba 作为枸杞的特征元素。【结论】元素分析技术可作为枸杞产地溯源的有效手段。

关键词 枸杞; 元素; 电感耦合等离子体质谱法; 产地; 溯源

Element Chemical Analysis of Difference Region and cultivar *Lycium barbarum* in Ningxia

KAI Jianrong¹, LI Cai-hong¹, Zhao Dan-qing², WANG Cai-yan^{1*}

1.(Ningxia Research Institute of Quality Standards and Testing Technology of Agricultural Products, Yinchuan, Ningxia 750002)

2.(Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan, Ningxia 750002)

ABSTRACT 【Objective】To explore the difference of the content of inorganic elements in different varieties of *Lycium barbarum* and different production areas of ningxia. 【Methods】Four varieties of *Lycium barbarum*, Ningqi 1, Ningqi 5, Ningqi 7 and Ningqi 9, were collected from Guyuan, Zhongwei, Zhongning and Yinchuan, Ningxia. Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Rb, Sc, Se, Sr, Th, Ti, Fe, Zn, P, Ca and Pb in *Lycium barbarum* samples was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).【Results】There was no significant difference in the contents of mineral elements in different varieties of *Lycium barbarum* in Ningxia. However, the contents of mineral elements in *Lycium barbarum* samples from different producing areas in Ningxia have their own characteristics, and the contents of Al, As, Ba, Co, Cu, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Rb, Sc, Sr, Ti, Th, Fe and Ca in *Lycium barbarum* in different

¹第一作者简介: 开建荣 (1988-), 女, 硕士研究生, 助理研究员, E-mail:kaijianrong6688@163.com.

*通讯作者: 王彩艳 (1975-), 副研究员, E-mail:37648836@qq.com.

基金项目: 基于离子组学的不同产地枸杞子差异性研究 (NKYJ-18-23); 基于 GIS 的枸杞产区土壤和枸杞矿质元素空间分布及质量评价研究 (DWHZC-2017003); 枸杞中抗氧化活性物质的提取及日化产品中的应用研究 (DW-X-2018015); 宁夏枸杞园土壤重金属铅、铬形态分布特征及安全状况评价研究 (NZ16119)。

收稿日期: 2019-10-09, 改回日期: 2019-11-22

planting areas in Ningxia have reached a very significant level, and there is a certain correlation and dependence among 26 kinds of mineral elements in *Lycium barbarum*. Principal component analysis of 26 mineral elements in *Lycium barbarum* can be screened Ni, Li, Al, As, Mo, P, Th, Zn, Pb, Hg, Ba were selected as the characteristic mineral element of *Lycium barbarum*. 【Conclusion】 Mineral element analysis technique can be used as an effective means to trace the origin of *Lycium barbarum*.

Key words wolfberry; elements; ICP-MS; Geographical origin; Traceability

宁夏枸杞是唯一载入《2010 年版中国药典》的品种。据报道, 世界上枸杞的品种约有 80 种, 其中, 南美洲南部约 30 种, 北美洲南部和南美洲南部各有 20 种左右, 欧亚大陆约有 10 种, 中国有 7 个种和 3 个变种^[1-3], 我国枸杞的几大产区的绝大多数栽培品种均引自宁夏枸杞 (*L. barbarum*) 系列品种^[4-5]。截止 2018 年, 我国已有 13 个省区种植, 枸杞是我国西部特色优势产业, 已成为西部地区生态治理、劳动力就业、脱贫致富的支柱产业, 其产量、消费量和出口量均居世界首位。宁夏枸杞种植面积及产量占到全国的 40% 左右, 我区选育出多用途枸杞新品系 50 个, 而“宁杞 5 号”和“宁杞 7 号”对枸杞产业的发展具有重要的支撑作用。枸杞果实含有多糖、黄酮类化合物、甜菜碱、类胡萝卜素等多种功能营养成分^[6], 具有增强免疫力抗衰老、抗肿瘤、抗疲劳、调节血脂、降血糖、降血压等多重功效^[7-14], 枸杞在我国保健行业和医药行业发挥着重要作用。目前, 枸杞中功能成分的研究主要集中在多糖、甜菜碱等有机成分, 或者不同产区枸杞中功能营养成分的研究^[13-14,15]。

随着枸杞地理标志保护产品越来越多, 假冒产品标识、以次充好的现象也时有发生, 对其市场公平贸易、品牌保护和消费者权益造成严重侵害。目前, 国内外开展了不同的检测方法研究来验证原产地保护产品的真实性, 如 Coetzee 等^[16]通过对葡萄酒中 40 种元素进行筛选分析发现, Li、B、Mg、Al、Si、Cl、Sc、Mn、Ni、Ga、Se、Rb、Sr、Nb、Ba、La、W、Ti、U 20 种元素存在地区差异, 最终筛选出 Al、Mn、Rb、Ba、W、Ti 作为产地溯源的指标; Jaroslava 等^[17]也发现 Al、Ba、Ca、Co、K、Li、Mg、Mn、Mo、Rb、Sr、V 及 Sr/Ba、Sr/Ga、Sr/Mg 对葡萄酒地域的判别效果比较好; 王浩等^[18]研究发现通过分析葡萄酒中 C、N 稳定同位素以及元素含量, 可以实现对有机和非有机葡萄酒的精确区分; 也有^[19-21]研究表明元素指纹技术很好的判别茶叶的产地来源。目前, 产地溯源研究主要集中在葡萄酒^[16-18]、茶叶^[19-21]、谷物^[22-24]、蜂蜜^[25-26]等。

枸杞中含有丰富的无机元素, 这些无机元素能够反映枸杞生长的土壤环境、元素的种类和含量差异, 具有一定地理标志特征, 在枸杞产地溯源中应用较多。近年来, 我国也开始关注枸杞原产地保护和鉴别, 并开展相关研究^[27-28]。我区作为枸杞种植大省, 为了避免越来越多的外来枸杞品牌对宁夏枸杞的冲击, 枸杞产地溯源研究势在必行。但是农产品的品种不同是否会影响产地溯源结果, 同时小区域内不同地域差异会不会通过农产品反映出来。因此, 本试验以宁夏主要种植的枸杞品种(宁杞 1 号、宁杞 5 号、宁杞 7 号和宁杞 9 号)和不同种植区域(固原市、中卫市、中宁县和银川市)枸杞为研究对象, 检测分析枸杞中 26 种(Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、La、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、Rb、Sc、Se、Sr、Th、Ti、Fe、Zn、P、Ca 和 Pb) 较为稳定的元素含量, 阐明不同品种枸杞及不同产地枸杞中元素的含量差异, 研究结果以期为枸杞产地溯源提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试的 4 个品种, 分别为宁杞 1 号(n=8)、宁杞 5 号(n=4)、宁杞 7 号(n=8)和宁杞 9 号(n=6), 枸杞材料均来源于宁夏固原(n=8)、中卫(n=8)、中宁(n=10)及银川(n=8)的枸杞基地。于 2018 年 7 月采集鲜果, 自然晒干, 在 50℃烘箱中烘干, 烘干后的枸杞样品进行充分研磨, 过 100

目筛后，放置在-20℃冰箱中保存备用。

1.2 仪器与试剂

Mars6 Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司)，内置双光路温度控制系统和全罐异常压力监控系统；梅特勒-托利多电子天平；ELAN DRC-e 型 ICP-MS 仪(美国 Perkin Elmer 公司)；Milli Plus 2150 超纯水处理器(美国 MILLIPORE 公司)。

多元素混合标准溶液购自美国 Perkin Elmer 公司，浓度为 10mg/L，Hg 元素标准溶液，购自中国计量科学研究院，浓度为 1000mg/L。硝酸(德国默克)为优级纯；水为去离子水。

1.3 试验方法

枸杞中元素测定参考 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[29]，称取 0.5g(精确到 0.0001g)枸杞样品，加入 10mL 硝酸，浸泡过夜，使用微波消解法进行样品前处理，用 ICP-MS 测定枸杞样品中元素含量。仪器的具体工作参数如下：

微波消解仪参数设置：选择温度控制，5min 爬升至 120℃，保持 10 min；5min 爬升至 150℃，保持 20min；5min 爬升至 180℃，保持 30 min 进行消解，消解完毕后冷却，冷却后置于赶酸仪上 120℃赶酸 2 h，然后冷却至室温，用超纯水洗至 50 mL 刻度试管中，并用超纯水定容，摇匀；同时做试剂空白。

ICP-MS 工作前进行仪器调谐，调节灵敏度、氧化性、双电荷、分辨率要达到一定要求后才可以测定样品，仪器的具体工作参数为：发生器功率：1 300 W；雾化器流量：0.95 L/min；等离子炬冷却气流量：17.0 L/min；辅助器流量：1.20 L/min；检测器模拟阶电压：-2 350；离子透镜电压：6.00W。

1.4 数据分析

用 SPSS 17.0 统计学软件对数据进行方差分析、Duncan 多重比较分析、主成分分析。

2 结果与分析

2.1 枸杞中 26 种元素含量

统计了枸杞中 26 种元素含量(表 1)，结果表明：枸杞中元素含量的存在明显差异，P、Mg、Ca、Al、Fe 的含量较高，其平均含量分别达到 2 528、1182、578、182.5 和 56.1mg/kg，其次是 Zn、Mn、B、Sr、Cu、Rb、Ti、Li、Ba、Ni，这 15 种元素含量均大于 1mg/kg，Mo 和 Pb 的含量介于 0.1~1.0mg/kg，而 As、Cd、Co、La、Sc、Se、Th、Hg 的含量为 μg/kg 级。2015 版《中华人民共和国药典》对 Pb、Hg、As、Cu、Cd 的含量做出明确的限定。从表 1 可以看出，虽然试验中枸杞样品中重金属的含量均低于国标对枸杞中对重金属限量的要求，但还存在一定的差别，因此应当重视对重金属含量的监控，特别是施用杀虫剂、肥料等环节中重视重金属物质的管控，避免引起重金属残留和超标^[30]。

2.2 4 个地区枸杞中元素含量

受地质、水和土壤环境因素的影响，不同地域土壤中矿物元素的组成和含量存在差异，导致在不同地域生长的生物体有其各自的矿物元素指纹特征^[31]。对宁夏 4 个地区 26 种元素进行方差分析，具体数据见表 2。结果表明 4 个地区枸杞样品中的 Al、As、Ba、Co、Cu、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Rb、Sc、Sr、Ti、Th、Fe 和 Ca 在地域之间存在着极显著差异($P<0.01$)，Se、Li 和 B 含量存在着显著差异($P<0.05$)，Cd、Cr、Hg、Zn、P 和 Pb 含量差异不显著，多重比较分析的结果显示不同地域枸杞样品中的元素含量有其各自的特征。中卫枸杞中 Al、B、Co、Cr、La、Mn、Mo、Sc、Se、Sr、Ti、Fe 和 Ca 含量普遍较高；固原枸杞中 Rb、Ni、Pb、Zn、Ba、Cu、Li 和 Mg 含量较高；银川枸杞样品中的 Cd 含量较高；而中宁地区枸杞中的 Al、As、B、Ba、Cr、La、Li、Mg、Mn、Sc、Se、Sr、Ti、Fe、Zn、Ca 和 Pb 的含量

均低于其他地区，多元素的含量差异表明多元素分析对枸杞产地溯源是可行的。刘毅等^[32]研究发现，宁夏中卫和宁夏中宁枸杞中的 Zn、Mn、Cu、Fe 含量接近，Fe 可以作为判断枸杞品质和道地性的指标；张莉等^[27]采用 ICP-MS 测定了宁夏、甘肃、新疆的 122 份枸杞样品中的 K、Mg、Fe、Ca、Zn、Cu、Mn、Al、Sr、Rb、Mo、Tb、Cd、Co、V、As、Cs、Pr、Dy 和 Gd 元素，结果表明除了 K 元素，其他元素在不同地域间均有显著性差异；史秀红等^[33]

通过 AAS，测定了宁夏、河北、山东、内蒙古、青海等地枸杞中的 K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Cr，并进行聚类分析和主成分分析，发现宁夏产地的枸杞与其他产地有明显不同。

2.3 不同品种枸杞中元素含量

对 4 个地区采集的 4 个品种枸杞中 26 种元素进行方差分析及多重比较（见表 3），结果显示 7 号枸杞与 9 号枸杞中的 B 元素、1 号枸杞与 5 号枸杞中的 Li 元素、5 号枸杞与 1 和 9 号枸杞中的 Co 元素、7 号枸杞与 5 号枸杞中的 La 存在显著性差异（ $P<0.05$ ），而其他元素在不同品种枸杞中不存在显著差异。因此，产地溯源研究中可不考虑枸杞品种的影响。

2.4 26 种元素含量间的相关性分析

对枸杞样品中的 26 种元素含量进行 Pearson 相关性分析，结果见表 4。显著性分析发现，枸杞中有诸多对元素呈极显著正相关（ $P<0.01$ ），如 Rb 和 Cu、Ni 呈正相关关系，Ca 和 Al、As、B、Ba、Co、Cr、La、Li、Mg、Mn、Sc、Sr、P 呈正相关关系，表明这些元素间具有相互协同、促进吸收的关系，同时说明枸杞在富集这些元素时具有较强的协同作用，但其差异与枸杞品种、栽培环境等因素相关；负相关表明该对元素间具有相互拮抗的关系，枸杞中具有负相关关系的元素较少，如 Ni 和 Cd、Cd 和 Rb、Cu 和 Cd、Th 和 Ni 具有显著负相关关系（ $P<0.05$ ）；Hg、Rb 与其他元素的相关性较差，说明 Hg、Rb 元素差异可能主要源于环境土壤差异；且 Rb 与 Al、B、Cd、Co、Cr、Hg、La、Mo、Th、Fe 10 元素呈负相关关系，这可能与元素性质有关。由此可知，枸杞中 26 种元素之间存在一定的相关性和依存关系，而元素间的相关性是枸杞吸收和转运元素的交互作用的综合反映，也是土壤中元素间相互作用的综合反映。不同产地枸杞的无机元素存在较大差异，与其产地的土壤、气候等因素息息相关，但在枸杞的生长过程中这些元素之间是如何相互影响的仍有待进一步研究。

表 1 枸杞中 26 种元素含量

Table 1 Content of mineral elements in *L. barbarum*

指标	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Li	Mg	Mn	Mo	Ni	Rb	Sc	Se	Sr	Ti	Th	Fe	Zn	P	Ca	Pb
最大值(mg/kg)	475.5	0.052	13.1	3.256	0.083	0.264	1.26	13.7	0.0054	0.0980	3.09	1493	23.9	1.058	2.53	20.50	0.0400	0.0473	16.7	6.23	0.030	102.0	34.9	3080	913	0.149
最小值(mg/kg)	50.0	0.004	7.8	0.303	0.014	0.023	0.56	3.2	0.0008	0.010	0.62	701	5.4	0.0	0.21	1.32	0.0072	0.0179	2.8	1.41	0.006	25.7	11.2	1815	212	0.044
平均值(mg/kg)	182.5	0.021	9.7	1.07	0.031	0.092	0.86	7.8	0.0021	0.042	1.4	1182	10.8	0.25	1.02	5.2	0.023	0.031	8.2	3.3	0.015	56.1	17.5	2528	578	0.11
标准差%	112.2	0.011	1.4	0.7	0.017	0.069	0.19	2.7	0.0012	0.024	0.58	280	5.3	0.22	0.64	5.6	0.0094	0.0056	4.5	1.2	0.011	25.8	6.7	416	220	0.083

表 2 4 地区枸杞中 26 种元素含量(mg/kg)及方差分析

Table 2 Variance analysis of mineral element content in *L. barbarum* in four regions

地区	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Li	Mg	Mn
中卫	294±56aA	0.027±0.005aA	10.8±1.6aA	0.88±0.29bcA	0.030±0.006abA	0.16±0.092aA	0.95±0.18aA	10.0±1.9aA	0.0029±0.0012aA	0.068±0.019aA	1.76±0.70aA	1132±300aA	15.9±6.1aA
中宁	65.5±14cB	0.0074±0.002bB	8.4±0.62bB	0.51±0.23cB	0.022±0.006bA	0.043±0.001b	0.78±0.18aA	6.9±1.2bAB	0.0016±0.0003aA	0.016±0.007cC	1.03±0.31bA	834±139bB	5.9±0.7cB
银川	195±18bAB	0.024±0.012aA	9.8±0.91abAB	1.35±0.51abA	0.043±0.025aA	0.062±0.025b	0.86±0.23aA	5.5±2.4bB	0.0020±0.0015aA	0.046±0.019bA	1.25±0.45abA	1266±186aA	9.3±2.7bcAB
固原	136±112bcB	0.023±0.007aA	9.8±1.4abAB	1.70±1.0aA	0.023±0.007bA	0.10±0.021bA	0.85±0.10aA	10.2±1.5aA	0.0018±0.0010aA	0.033±0.009bcB	1.83±0.41aA	1273±99aA	12.2±3.7abAB
	Mo	Ni	Rb	Sc	Se	Sr	Ti	Th	Fe	Zn	P	Ca	Pb
中卫	0.50±0.26aA	1.54±0.61aA	2.85±1.6bB	0.030±0.007aA	0.036±0.008aA	12.8±3.3aA	4.1±0.5aA	0.0099±0.002bB	86.6±18aA	17.5±5.2aA	2696±521aA	713±158aA	0.10±0.02abA
中宁	0.14±0.04bB	0.64±0.17bB	3.88±1.1bB	0.009±0.002bB	0.029±0.004bA	3.8±0.6cC	1.9±0.5bB	0.0069±0.001bB	39.0±18bB	15.4±5.3aA	2264±452aA	282±83bB	0.048±0.004bA
银川	0.18±0.13bB	0.48±0.17bB	2.45±0.6bB	0.025±0.006aA	0.029±0.002bA	6.8±4.3bcBC	3.9±1.2aA	0.028±0.01aA	47.4±11bB	16.3±7.7aA	2637±308aA	646±194aA	0.13±0.07aA
固原	0.12±0.05bB	1.75±0.15aA	17.0±4.0aA	0.026±0.003aA	0.031±0.002abA	9.5±1.1abAB	2.8±0.4bAB	0.0090±0.002bB	42.0±5.7bB	20.0±3.6aA	2414±156aA	651±29aA	0.15±0.13aA

注：同列中不同小写字母和大写字母分别表示在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 水平上差异显著。

Note: Different small and large letters in the same column indicate significant difference at $P<0.05$ and $P<0.01$ levels, respectively.

表 3 不同品种中 26 种元素含量(mg/kg)及方差分析

Table 3 Variance analysis of mineral element content in four species of *L. barbarum*

品种	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Li	Mg	Mn
1 号	242.2±70a	0.035±0.012a	10.7±2.0ab	0.70±0.40a	0.086±0.07a	0.059±0.04b	0.67±0.24a	8.30±2.8a	0.0026±0.0009a	0.058±0.036ab	0.90±0.48b	1337±144a	10.2±3.8a
5 号	270.3±152a	0.033±0.018a	10.4±0.32ab	1.27±0.65a	0.027±0.02a	0.119±0.05a	0.91±0.13a	7.53±2.6a	0.0029±0.0017a	0.032±0.014b	1.81±0.31a	1349±140a	11.1±3.2a
7 号	244.9±88a	0.040±0.020a	8.6±0.63b	0.80±0.37a	0.031±0.007a	0.091±0.02ab	0.62±0.18a	7.43±1.7a	0.0029±0.0015a	0.084±0.040a	1.20±0.33ab	1200±196a	9.8±1.9ba
9 号	338.3±123a	0.041±0.020a	12.4±4.4a	1.11±0.58a	0.038±0.02a	0.067±0.02b	0.79±0.28a	5.20±2.7a	0.0018±0.0008a	0.043±0.021ab	1.31±0.52ab	1273±258a	10.3±1.5a
	Mo	Ni	Rb	Sc	Se	Sr	Ti	Th	Fe	Zn	P	Ca	Pb
1 号	0.22±0.09a	0.82±0.40a	5.85±5.0a	0.039±0.012a	0.036±0.019a	5.64±4.0a	6.5±2.0a	0.019±0.015a	61.5±20a	15.3±3.3a	2315±268a	910±240a	0.21±0.13a
5 号	0.28±0.18a	0.74±0.33a	5.43±5.7a	0.030±0.009a	0.027±0.003a	11.1±5.0a	8.0±6.5a	0.027±0.002a	62.8±20a	19.1±13.7a	2558±466a	773±277a	0.15±0.09a
7 号	0.34±0.05a	0.66±0.33a	2.90±0.8a	0.035±0.009a	0.031±0.005a	7.1±3.1ba	5.1±2.2a	0.014±0.006a	64.0±16a	17.3±2.7a	2031±512a	638±173a	0.19±0.09a
9 号	0.30±0.13a	0.63±0.24a	5.23±2.3a	0.029±0.010a	0.030±0.011a	12.6±8.2a	8.4±6.1a	0.021±0.010a	59.1±14a	13.9±0.6a	2492±437a	707±147a	0.14±0.05a

注：同列中不同小写字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著。

Note: Different small letters in the same column indicate significant difference at $P < 0.05$ levels.

表 4 枸杞中 26 种元素的 Pearson 相关性分析

Table 4 Pearson correlation analysis of mineral element in *L. barbarum*

	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Li	Mg	Mn	Mo	Ni	Rb	Sc	Se	Sr	Ti	Th	Fe	Zn	P	Ca	Pb
Al	1	0.908**	0.470**	0.025	0.155	0.526**	0.636**	0.251	0.336	0.822**	0.223	0.460*	0.512**	0.508**	0.344*	-0.202	0.633**	0.397*	0.441*	0.671**	0.175	0.793**	0.15	0.428*	0.643**	0.340*
As		1	0.361*	0.187	0.17	0.434*	0.622**	0.232	0.325	0.0780**	0.26	0.485**	0.469**	0.32	0.356*	0.092	0.629**	0.276	0.325	0.626**	0.304	0.596**	0.251	0.407*	0.688**	0.576**
B			1	0.32	0.113	0.533**	0.416*	0.322	0.167	0.398*	0.388*	0.774**	0.608**	0.563**	0.404*	-0.114	0.632**	0.459*	0.692**	0.607**	0.24	0.579**	0.303	0.524**	0.725**	0.102
Ba				1	0.232	0.038	0.221	-0.193	-0.17	0.157	0.258	0.551**	0.200	0.016	0.117	0.232	0.346*	-0.014	0.311	0.226	0.269	-0.068	0.045	0.431*	0.478**	0.211
Cd					1	-0.056	-0.039	-0.399*	-0.20	0.17	-0.101	0.289	0.051	0.05	-0.241	-0.226	0.265	-0.016	0.087	0.277	0.485**	0.009	-0.183	0.324	0.287	0.036

Co	1	0.387 [*]	0.689 ^{**}	0.293	0.520 ^{**}	0.770 ^{**}	0.590 ^{**}	0.881 ^{**}	0.797 ^{**}	0.814 ^{**}	-0.005	0.486 ^{**}	0.460 [*]	0.667 ^{**}	0.418 [*]	-0.207	0.714 ^{**}	0.471 ^{**}	0.569 ^{**}	0.558 ^{**}	0.203
Cr		1	0.056	-0.02	0.544 ^{**}	0.233	0.573 ^{**}	0.552 ^{**}	0.433 [*]	0.258	-0.064	0.363 [*]	0.365 [*]	0.378 [*]	0.344 [*]	0.078	0.689 ^{**}	0.316	0.652 ^{**}	0.499 ^{**}	0.325
Cu			1	0.476	0.227	0.582 ^{**}	0.218	0.517 ^{**}	0.459 [*]	0.873 ^{**}	0.394 [*]	0.232	0.406 [*]	0.406 [*]	0.223	-0.334	0.443 [*]	0.526 ^{**}	0.09	0.259	0.142
Hg				1	0.448 [*]	0.22	0.084	0.138	0.334	0.265	-0.102	0.209	0.178	0.112	0.402 [*]	0.216	0.360 [*]	0.425 [*]	0.001	0.191	0.464 ^{**}
La					1	0.239	0.561 ^{**}	0.585 ^{**}	0.653 ^{**}	0.355 [*]	-0.18	0.616 ^{**}	0.404 [*]	0.431 [*]	0.597 ^{**}	0.2	0.738 ^{**}	0.16	0.520 ^{**}	0.637 ^{**}	0.348 [*]
Li						1	0.485 ^{**}	0.724 ^{**}	0.386 [*]	0.705 ^{**}	0.175	0.313	0.093	0.631 ^{**}	0.391 [*]	-0.077	0.392 [*]	0.379 [*]	0.431 [*]	0.618 ^{**}	0.27
Mg							1	0.783 ^{**}	0.638 ^{**}	0.449 [*]	0.032	0.702 ^{**}	0.523 ^{**}	0.739 ^{**}	0.612 ^{**}	0.315	0.547 ^{**}	0.344 [*]	0.774 ^{**}	0.786 ^{**}	0.350 [*]
Mn								1	0.765 ^{**}	0.722 ^{**}	0.043	0.560 ^{**}	0.531 ^{**}	0.729 ^{**}	0.441 [*]	-0.079	0.690 ^{**}	0.363 [*]	0.640 ^{**}	0.680 ^{**}	0.295
Mo									1	0.539 ^{**}	-0.269	0.403 [*]	0.677 ^{**}	0.570 ^{**}	0.373 [*]	-0.154	0.749 ^{**}	0.397 [*]	0.683 ^{**}	0.421 [*]	0.127
Ni										1	0.461 [*]	0.405 [*]	0.422 [*]	0.609 ^{**}	0.236	-0.352 [*]	0.505 ^{**}	0.423 [*]	0.3	0.449 [*]	0.158
Rb											1	0.012	0.029	0.044	-0.263	-0.262	-0.279	0.193	-0.178	0.045	0.248
Sc												1	0.253	0.654 ^{**}	0.549 ^{**}	0.21	0.584 ^{**}	0.265	0.347 [*]	0.623 ^{**}	0.348 [*]
Se													1	0.445 [*]	0.381 [*]	-0.116	0.515 ^{**}	0.126	0.437 [*]	0.303	0.076
Sr														1	0.551 ^{**}	-0.055	0.600 ^{**}	0.096	0.476 ^{**}	0.702 ^{**}	0.012
Ti															1	0.620 ^{**}	0.533 ^{**}	0.05	0.471 ^{**}	0.805 ^{**}	0.215
Th																1	-0.076	-0.046	0.202	0.425 [*]	0.26
Fe																	1	0.368 [*]	0.551 ^{**}	0.521 ^{**}	0.16
Zn																		1	0.412 [*]	0.139	0.569 ^{**}
P																			1	0.623 ^{**}	0.24
Ca																				1	0.323
Pb																					1

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

Note: *and ** indicate significant at $P < 0.05$ and $P < 0.01$ levels, respectively



2.5 26 种元素的主成分分析

矿物元素指纹分析技术是产地溯源的主要手段之一，其用于食品产地溯源的关键是需要从种类繁多的元素中筛选出与食品生长地域密切相关的、稳定的元素指纹信息^[34]。主成分分析是用来缩减变量维度的一种技术，目的在于利用原变量间具有较强相关性的特点，将原来有很多变量的数据，缩减成较少维度数，并对降维后的特征向量进行线性变换，用少量因素反应原始数据多提供的大部分信息。由表 4 可以看出，枸杞中元素两两之间有较强的相关系数，因此适宜用主成分分析法来研究元素之间的关系。

对宁夏 4 个地区枸杞中 26 种元素进行主成分分析（见表 5、6），主成分的特征值和贡献率是选择主成分的依据，结果表明第一主成分特征值为 10.989，代表了 26 种元素 42.266% 的信息；第二主成分特征值为 3.513，代表了 26 种元素 15.512% 的信息；第三主成分特征值为 2.204，代表了 26 种元素 8.476% 的信息；第四、五、六主成分特征值分别为 2.071、1.440 和 1.278，分别代表了 26 种元素的 7.965%、5.538% 和 4.914% 的信息。前 6 个主成分累计方差贡献率为 82.672%，用这 6 个主成分可以较好的替代上述 26 种元素的全部信息，因此，构成枸杞元素组分特征的物质由 26 个降到了 6 个不相关的主成分，成功达到了对评价不同产地无机元素含量指标降维的目的。

表 6 是经方差最大正交旋转后的因子载荷矩阵，用于鉴别有实际意义的因子。从表 6 中可以看到第一主成分主要综合了枸杞样品中 Ni、Li 元素的含量信息；第二主综合了 Al、As 元素的含量信息；第三主成分综合了 Mo、P 元素的含量信息；第四主成分主要表示 Th 的含量信息；第五主成分综合了 Zn、Pb 的含量信息；第六主成分和 Hg 呈高度负相关，和 Ba 呈高度正相关，综合了 Hg 和 Ba 元素的含量信息。因为总方差 82% 以上的贡献来自于前 6 个主成分，所以，根据各无机元素在前 6 个主要主成分上的载荷，可以认为 Ni、Li、Al、As、Mo、P、Th、Zn、Pb、Hg、Ba 是枸杞的特征元素。吴有锋等^[35]对柴达木枸杞中 24 种元素采用主成分分析法提取了 3 个主成分，第一主成分与 Cu、Zn、Na 和 Mg 有较强的相关性；第二个主成分与 Fe、Mg、P、Cu 和 K 有较强的相关性；第三主成分与 Mn、Ca 和 Zn 有较强的相关性。导致这种差异存在的原因可能是不同产地土壤元素含量的差异。

根据表 6 中的因子得分系数矩阵，通过得分系数将各个变量进行线性组合，建立关于 6 个主成分与 26 个元素变量得分系数模型。因此，6 个主成分可以提取为：F1=-0.081 Al-0.079 As+0.117 B+0.063 Ba-0.028 Cd+0.118 Co-0.18 Cr+0.196 Cu+0.043 Hg-0.074 La+0.221 Li+0.059 Mg+0.085 Mn-0.011 Mo+0.195 Ni+0.123 Rb+0.066 Sc-0.005 Se+0.197 Sr+0.099 Ti-0.008 Th-0.048 Fe-0.043 Zn-0.070 P+0.123 Ca-0.096 Pb；

F2=0.315 Al-0.337 As-0.080 B-0.050 Ba-0.042 Cd-0.058 Co+0.190 Cr-0.0063 Cu-0.031 Hg+0.222 La-0.139 Li-0.065 Mg-0.023 Mn-0.093 Mo+0.026 Ni+0.119 Rb+0.141 Sc+0.034 Se-0.009 Sr+0.047 Ti-0.054 Th+0.125 Fe-0.164 Zn-0.119 P+0.064 Ca+0.068 Pb；

F3=-0.046 Al-0.157 As+0.059 B-0.082 Ba+0.044 Cd+0.095 Co+0.152 Cr-0.095 Cu-0.056 Hg+0.012 La-0.062 Li+0.086 Mg+0.096 Mn+0.294 Mo-0.102 Ni-0.310 Rb-0.116 Sc+0.157 Se-0.035 Sr-0.088 Ti-0.077 Th+0.148 Fe+0.151 Zn+0.281 P-0.119 Ca-0.072 Pb；

F4=-0.077 Al-0.076 As+0.135 B+0.101 Ba+0.208 Cd-0.035 Co-0.169 Cr-0.085 Cu+0.137 Hg-0.031 La+0.066 Li+0.102 Mg-0.040 Mn-0.016 Mo-0.13 1Ni-0.189 Rb+0.042 Sc-0.085 Se+0.038 Sr+0.228 Ti+0.347 Th-0.085 Fe-0.006 Zn+0.060 P+0.131 Ca+0.011 Pb；

F5=-0.096 Al+0.031 As-0.055 B+0.083 Ba-0.046 Cd+0.007 Co+0.083 Cr+0.024 Cu+0.199 Hg-0.030 La+0.061 Li+0.058 Mg+0.000 Mn+0.027 Mo-0.032 Ni+0.075 Rb-0.062 Sc-0.085 Se-0.205 Sr-0.094 Ti+0.109 Th-0.056 Fe+0.453 Zn+0.156 P-0.058 Ca+0.411 Pb；

F6=-0.047 Al+0.043 As-0.015 B+0.312 Ba+0.066 Cd-0.060 Co+0.238 Cr-0.182 Cu-0.401 Hg-0.049 La-0.016 Li+0.150 Mg+0.073 Mn-0.073 Mo+0.010 Ni+0.2398 Rb+0.035 Sc-0.004 Se+0.036 Sr-0.178 Ti-0.113 Th-0.075 Fe-0.025 Zn+0.168 P+0.048 Ca+0.040 Pb。

以各个主成分对应的方差贡献率作为权重，由主成分得分和相应的权重线性加权求和得到综合评价函数。综合得分：

$$zF=42.266\%*F1+15.512\%*F2+8.476\%*F3+7.965\%*F4+5.538\%*F5+4.914\%*F6$$

利用第 1 主成分和第 2 主成分的标准化得分作散点图（如图 1），结果表明，通过第 1 和第 2 主成分可区分不同地区枸杞样品。中卫和固原第 1 主成分得分均为正值，中宁第 1 主成分得分均为负值，银川第 1 主成分得分既有正值，又有负值；中卫的第 2 主成分均值为正值，中宁的第 2 主成分均值为负值，而银川和固原的第 2 主成分既有正值，又有负值。银川和固原处于中卫和中宁之间，这与元素含量差异分析的规律一致。可见，主成分分析可以把样品中多元素的信息通过综合的方式更直观地表现出来。

表 5 26 种元素主成分分析

Table 5 Principle component analysis of mineral element content

主成分	第一主成分	第二主成分	第三主成分	第四主成分	第五主成分	第六主成分
特征值	10.989	3.513	2.204	2.071	1.440	1.278
贡献率%	42.266	15.512	8.476	7.965	5.538	4.914
累计贡献率%	42.266	55.779	64.255	72.220	77.758	82.672

表 6 主成分载荷矩阵

Table 6 Component matrix

旋转成分载荷矩阵							得分系数矩阵						
	成分1	成分2	成分3	成分4	成分5	成分6		成分1	成分2	成分3	成分4	成分5	成分6
Ni	0.848	0.229	0.095	-0.352	0.155	-0.006	Al	-0.081	0.315	-0.046	-0.077	-0.096	-0.047
Li	0.814	0.022	0.097	0.049	0.247	0.048	As	-0.079	0.337	-0.157	-0.076	0.031	0.043
Sr	0.775	0.279	0.283	0.159	-0.206	0.155	B	0.117	-0.080	0.059	0.135	-0.055	-0.015
Cu	0.754	0.114	0.038	-0.386	0.232	-0.369	Ba	0.063	-0.050	-0.082	0.101	0.083	0.312
Co	0.735	0.256	0.479	-0.110	0.159	-0.101	Cd	-0.028	-0.042	0.044	0.208	-0.046	0.066
Mn	0.685	0.332	0.493	-0.008	0.139	0.158	Co	0.118	-0.058	0.095	-0.035	0.007	-0.060
Ca	0.588	0.516	0.117	0.489	0.069	0.206	Cr	-0.180	0.190	0.152	-0.0169	0.083	0.238
B	0.573	0.245	0.387	0.373	-0.003	0.083	Cu	0.196	-0.026	-0.095	-0.085	0.024	-0.182
Mg	0.544	0.318	0.432	0.400	0.192	0.380	Hg	0.043	-0.031	-0.056	0.137	0.199	-0.401
As	0.166	0.914	0.017	0.148	0.267	0.041	La	-0.074	0.222	0.012	-0.031	-0.030	-0.049
Al	0.170	0.904	0.270	0.121	0.020	-0.126	Li	0.221	-0.139	-0.062	0.066	0.061	-0.016
La	0.199	0.775	0.344	0.179	0.105	-0.108	Mg	0.059	-0.065	0.086	0.102	0.058	0.150
Cr	0.036	0.613	0.494	-0.059	0.223	0.365	Mn	0.085	-0.023	0.096	-0.040	0.000	0.073
Sc	0.448	0.579	0.097	0.297	0.064	0.120	Mo	-0.011	-0.093	0.294	-0.016	0.027	-0.073
Mo	0.432	0.237	0.797	-0.022	0.099	-0.135	Ni	0.195	0.026	-0.102	-0.131	-0.032	0.010
P	0.264	0.205	0.692	0.297	0.271	0.367	Rb	0.123	0.119	-0.310	-0.189	0.075	0.239
Fe	0.347	0.608	0.610	-0.042	0.036	-0.178	Sc	0.066	0.141	-0.116	0.042	-0.062	0.035
Rb	0.358	0.023	-0.566	-0.424	0.271	0.381	Se	-0.005	0.034	0.157	-0.085	-0.085	-0.004
Se	0.328	0.297	0.522	-0.117	-0.076	-0.032	Sr	0.197	-0.009	-0.035	0.038	-0.205	0.036
Th	-0.145	0.163	-0.135	0.880	0.171	-0.046	Ti	0.099	0.047	-0.088	0.228	-0.094	-0.178
Ti	0.402	0.508	0.142	0.637	-0.029	-0.195	Th	-0.008	-0.054	-0.077	0.347	0.109	-0.113
Cd	-0.127	0.086	0.114	0.631	-0.138	0.247	Fe	-0.048	0.125	0.148	-0.085	-0.056	-0.075
Zn	0.270	-0.007	0.284	-0.126	0.831	-0.078	Zn	-0.043	-0.164	0.151	-0.006	0.453	-0.025
Pb	0.042	0.378	-0.098	0.122	0.819	0.048	P	-0.070	-0.119	0.281	0.060	0.156	0.168

Hg	0.220	0.238	-0.005	0.148	0.458	-0.727	Ca	0.123	0.064	-0.119	0.131	-0.058	0.048
Ba	0.256	0.042	-0.093	0.400	0.169	.685	Pb	-0.096	0.068	-0.072	0.011	0.411	0.040

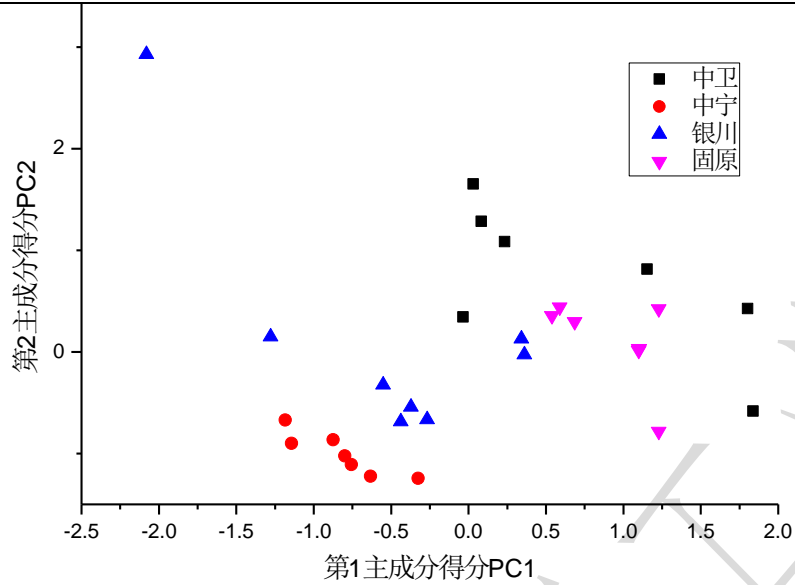


图1 第1和第2主成分得分散点图
Fig. Scatter plot PC1 and PC2

3 结论

本试验对宁夏4个地区枸杞中26种元素含量分析显示,枸杞中元素含量的存在明显差异,且元素含量变异系数较大。宁夏不同种植地区枸杞中的Al、As、Ba、Co、Cu、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Rb、Sc、Sr、Ti、Th、Fe和Ca的含量差异达到了极显著水平,这说明来自宁夏固原、中卫、中宁和银川4个产区的枸杞样品中元素有其各自的特征,多元素分析对枸杞产地判别是可行的。但对不同品种枸杞元素的含量进行分析发现,不同品种枸杞中元素含量不存在显著性差异,因此,品种差异并不影响产地溯源的研究。枸杞中26种元素之间存在一定的相关性和依存关系,对枸杞中26种元素进行主成分分析提取出了6个主成分,其累积方差贡献率达到82.672%,因此,可筛选出Ni、Li、Al、As、Mo、P、Th、Zn、Pb、Hg、Ba作为枸杞的特征元素。

本试验采用化学计量学方法探讨了宁夏不同地区枸杞中元素的分布规律,为枸杞在产地溯源研究方面提供了重要的数据支撑。

参考文献

[1] 白寿宁.宁夏枸杞研究[M].银川:宁夏人民出版社,1999:1-3.
[2] 如克亚·加帕尔,孙玉敬,钟烈州,等. 枸杞植物化学成分及其生物活性的研究进展 [J]. 中国食品学报, 2013,13(8): 161-172.
[3] Tatsuya Fukuda, Jun Yokoyama, Hiroyoshi Ohashi. Phylogeny and Biogeography of the Genus Lycium (Solanaceae): Inferences from Chloroplast DNA Sequences[J]. Molecular Phylogenetics & Evolution, 2001,19 (2): 246-258.
[4] 王向东, 朱 杰, 王立鹏,等.甘肃张掖“宁杞1号”枸杞引种栽培试验初报[J]. 内蒙古林业调查设计, 2011, 34(4): 127-128.
[5] 樊光辉.青海柴达木地区枸杞栽培品种品比试验[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(6): 98-100.
[6] 韩爱芝,白红进,耿会玲,等. 响应面法优化超声辅助提取黑果枸杞叶片总黄酮的工艺研究[J].西北林学院学报,2013,28(1): 114-118.
[7] WANG C C, CHANG S C B, STEPHEN INBARAJ, et al. Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from Lycium barbarum L. and evaluation of antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2010: 184-192.
[8] PENG Y, MA C, LI Y, et al. Quantification of zeaxanthindipalmitate and total carotenoids in Lycium fruits (Fructus Lycii)[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2005(60): 161-164.

- [9] Rong Zhao,Rui Jin,Yong Chen,et al.Hypoglycemic and Hypolipidemic Effects of Lycium barbarum Polysaccharide in Diabetic Rats[J].Chinese Herbal Medicines,2015,7(04):310-315.
- [10] 雷建武,米 佳,罗 青,等.枸杞中类胡萝卜素及体外抗氧化活性研究[J].食品工业,2015,36 (12): 5- 8.
- [11] 杨永利,明磊国,林 浩,等.枸杞养肝明目功效研究进展[J].中国食物与营养,2015,21(07): 75- 78.
- [12] 张宇金,高世勇,何立巍.甜菜碱的生物活性研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2006, 22(01):13-16.
- [13] 王益民,张 珂,许飞华,等.不同品种枸杞子营养成分分析及评价[J].食品科学,2014,35 (01):34-38.
- [14] 张 波,秦 垦,戴国礼,等.不同产区宁夏枸杞果实的主成分分析: 不同品种枸杞果实功能营养成分比较分析与综合评价[J].西北农业学报,2014,23(08):155-159.
- [15] 张晓煜,刘 静,王连喜.枸杞品质综合评价体系构建[J].中国农业科学,2004,37 (03) :416- 421.
- [16] Coetzee P P, Steffens F E, Eiselen R J, et al. Multi-element analysis of south African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(13): 5060-5066.
- [17] Jaroslava Š, Miloslav S. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). Food Chemistry, 2005, 93: 659-663.
- [18] 吴 浩,周 昱,陈靖博,等.基于元素含量和稳定同位素比值的宁夏贺兰山东麓地区有机葡萄酒甄别[J].食品科学,2017,38(16):251-255.
- [19] 王 洁.基于稳定同位素比率与元素指纹的扁形茶产地溯源技术研究[D].中国农业科学院,2016.
- [20] 王 洁,伊晓云,马立锋,等.ICP-MS 和 ICP-AES 在茶叶元素分析及产地溯源中的应用[J].茶叶学报,2015,56(03):145-150.
- [21] 袁玉伟,张永志,付海燕,等.茶叶中同位素与多元素特征及其原产地 PCA-LDA 判别研究[J].核农学报, 2013, 27(01):47-55.
- [22] 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(08):288-294.
- [23] 鹿保鑫,张东杰.基于矿物元素指纹图谱的黑龙江黄豆产地溯源[J].农业工程学报,2017,33(21):216-221.
- [24] 张高强. 基于元素含量稻米产地溯源技术研究[D].南京财经大学,2017.
- [25] Schellenberg A, Chmielus S,Schlicht C, et al. Multielement stable isotope ratios(H, C, N, S) of honey from different European regions[J].Food Chemistry,2010,121(3) :770-777.
- [26] 金铃和.ICP-MS 测定东北黑蜂蜜和椴树蜜中元素及其在蜂蜜产地溯源中的应用研究[D].山东农业大学,2016.
- [27] 张 莉,孟 靖,苟春林,等.枸杞组分特征检测及产地溯源技术研究进展[J].分析测试学报,2018,37(07): 862- 870.
- [28] 汤丽华,刘敦华.基于近红外光谱技术的枸杞产地溯源研究[J].食品科学,2011,32(22):175-178.
- [29] GB 5009.268-2016,食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].北京: 国家食品药品监督管理总局,2016.
- [30] 李 敏,刘 渝,周 睿,等.国内外有关中药中重金属和砷盐的限量标准及分析[J].时珍国医国药,2007(11):2859-2860.
- [31] 魏益民,郭波莉,魏 帅,等.食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J].中国农业科学,2012,45(24): 5073-5081.
- [32] 刘 毅,郑国灿,朱美文.不同产地枸杞中的微量元素含量分析[J].检验检疫学刊,2012,22 (03) :32-35.
- [33] 史秀红,常 璇,袁 毅,等.宁夏中卫内蒙乌拉特前旗和山东枸杞微量元素的聚类分析研究[J].时珍国医国药,2010,21(06):1332-1334.
- [34] Franke B M, Gremaud G, Hadorn R, et al. Geographic origin of meat – elements of an analytical approach to its authentication. European Food Research and Technology, 2005, 221: 493-503.
- [35] 吴有锋,马世震,刘永玲,等.不同产地及采摘期柴达木枸杞中无机元素含量分析[J].甘肃农业大学学报,2017,52(02):92-99.