

基于 ICP-MS 的不同品种柑橘中矿物元素的差异性分析

潘少香, 孟晓萌, 郑晓冬, 刘雪梅, 谭梦男, 曹宁, 李志成, 闫新焕

(中华全国供销合作总社济南果品研究院, 山东济南 250014)

摘要: 研究春见蜜柑、不知火、茂谷柑三种不同种属不同产地柑橘中 Na、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Zn、Cu 八种矿质元素的含量, 从四个省份 9 个产地收集三个品种 27 个样品。采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测样品中的 8 种矿质元素。同时采用主成分分析法和聚类分析法对不同品种不同产地间矿质元素含量的差异进行分析, 检测结果表明三个柑橘品种样品中常量元素钾的含量最高, 均在 1000 mg/kg 以上, 占 8 种元素总含量的 60% 以上, 其次为钙、镁、钠, 钠为常量元素中含量最低的元素; 主成分分析结果表明, 前两个主成分方差贡献率为 72.4%, K、Mg、Zn、Cu、Mn、Fe 是不同品种及产地来源柑橘的特征差异元素; 聚类分析结果表明同品种内不同产地样品矿物元素含量有差异, 品种造成的元素含量差异明显大于由产地环境引起的差异。

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

文章篇号: 1673-9078(2020)08-333-339

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0115

Determination of Trace Elements in Species of Citrus from Different Growing Areas by Microwave Digestion-ICP-MS and Their Difference Analysis

PAN Shao-xiang, MENG Xiao-meng, ZHENG Xiao-dong, LIU Xue-mei, TAN Meng-nan, CAO Ning, LI Zhi-cheng, YAN Xin-huan

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

Abstract: The contents of eight mineral elements (Na, K, Mg, Mn, Ca, Fe, Zn and Cu) in citrus of different species ("chun jian", "buzhihuo", "maoguoan") were studied. 27 samples of three varieties were collected from 9 producing areas in four provinces. Eight mineral elements in the samples were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave digestion. At the same time, the principal component analysis (PCA) and cluster analysis method were adopted to analyze mineral elements content of differences between different varieties. The results showed that the contents of the constant element potassium in the samples of the three citrus varieties were the highest, all above 1000 mg/kg, accounting for more than 60% of the total contents of the eight elements. The results of principal component analysis showed that the variance contribution rate of the first two principal components was 72.4%. K, Mg, Zn, Cu, Mn and Fe were the characteristic elements of different varieties and citrus of origin. The results of cluster analysis showed that there were differences in mineral element content of samples from different producing areas in the same variety. The difference of element content caused by varieties was obviously greater than that caused by the environment of producing area.

引文格式:

潘少香, 孟晓萌, 郑晓冬, 等. 基于 ICP-MS 的不同品种柑橘中矿物元素的差异性分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 333-339

PAN Shao-xiang, MENG Xiao-meng, ZHENG Xiao-dong, et al. Determination of trace elements in species of citrus from different growing areas by microwave digestion-ICP-MS and their difference analysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 333-339

收稿日期: 2020-02-11

基金项目: "十三五" 国家科技支撑计划项目 (2017YFF0211403)

作者简介: 潘少香 (1989-), 男, 助理研究员, 研究方向: 食品质量与安全控制

通讯作者: 闫新焕 (1983-), 女, 副研究员, 研究方向: 食品质量与安全控制

Key words: citrus; inductively coupled plasma mass spectrometry; trace elements; principal component analysis; clustering analysis

“柑橘”在植物学分类上属于芸香科 (Crustacean)、纤柑橘属 (*Citrus L.*)，柑橘亚属 (*Citrus*) 植物，是我国南方主要的水果之一，含有大量的 Vc、蛋白质、维生素、糖分和有机酸，还含有多种有益人体健康的矿物元素^[1,2]。随着人们生活水平的不断提高和发展商品生产的需要，人们对柑橘的品质和产量提出更高要求。近年来我国柑桔生产规模稳中有增，生产布局逐步优化，品种结构调整效果初显，晚熟柑桔和优质杂柑成为新增增长点。春见蜜柑、不知火、茂谷柑已成为我国目前正大力推广的几种优良晚熟杂柑，柑橘市场品种结构优化成效显著^[3]。不知火杂柑是一种起源于日本的杂交柑橘品种，最早于 2000 年引入我国四川省，果肉清脆柔软多汁，风味极好，近年来深受人们喜爱。春见蜜柑是以“清见”橘橙与“F-2432”椪柑杂交育成的后代，与“不知火”杂柑的亲缘关系相对较近。茂谷柑（即默科特橘橙）是美国佛罗里达州迈阿密农业试验所用宽皮橘和甜橙杂交培育成的佛罗里达州的主栽品种之一，由于茂谷柑具备高品质的口感、营养丰富、结果率高、产量大、外形美观等优点，也备受农民欢迎^[4]。

水果对身体的有益作用，与其中所含的矿物质元素

密切相关，现有文献已经对宽皮柑橘^[5,6]、甜橙^[7,8]、酸橙^[9]等不同类型的柑橘矿质元素进行研究报道，对水果矿质元素的研究成为目前的一个研究热点，对柑橘类水果矿质元素的研究，对其开发利用具有重要意义^[10,11]。但对于新引进柑橘品种春见蜜柑、不知火、茂谷柑的研究鲜有报道。由于不同品种不同产地的柑橘品中矿物元素差异较大，故本试验采用微波消解 ICP-MS 法测定了四个省份 9 个不同地区的柑橘样品中的 Na、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Zn、Cu 8 种矿物元素，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柑橘中矿物元素进行分析评价，探讨其相似性和差异性，为柑橘样品产地真实性判别、种属真实性判别提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

春见蜜柑样品、不知火样品、茂谷柑样品均由深圳百果园实业发展有限公司提供。样品具体信息见表 1。

表 1 不同品种柑橘属样品来源信息

Table 1 Source information of samples of different citrus species

样品编号	品种	来源
1~3	茂谷柑	广东省高州市分界镇世华工业园
4~6	茂谷柑	广东省德庆县马圩镇旺岗村
7~9	茂谷柑	海南省陵水县隆广镇坡村
10~12	不知火	海南省海口市秀英区海南省现代农业展示示范园内
13~15	不知火	四川省彭州市蒙阳镇物流中心
16~18	不知火	福建省平和县文峰镇前埔村
19~21	春见蜜柑	海南省海口市秀英区海南省现代农业展示示范园内
22~24	春见蜜柑	四川省彭州市蒙阳镇物流中心
25~27	春见蜜柑	四川省成都市龙泉驿区大面街道青山山村

1.2 仪器与试剂

KS-1053 破壁料理机，广州祈合；WX-8000 微波消解仪，上海屹尧；iCAP 电感耦合等离子体质谱仪，美国赛默飞；Milli-Q 超纯水系统，德国默克密理博。硝酸（高效液相色谱纯），天津市科密欧化学试剂有限公司；钠（Na）GSB04-1738-2004、钾（K）GSB04-1733-2004、镁（Mg）GSB04-1735-2004、锰（Mn）GSB04-1736-2004、钙（Ca）GSB04-1720-2004、铁（Fe）GSB04-1726-2004、锌（Zn）GSB04-1761-2004、铜（Cu）GSB04-1725-2004，以上标准溶液均由国家

有色金属及电子材料分析测试中心提供。

1.3 标准溶液配制

用纯水将 1000 $\mu\text{g/mL}$ Zn、Cu、Mn 标准溶液，配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液，再逐级稀释配制成 0、0.1、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液备用。

用纯水将 1000 $\mu\text{g/mL}$ Na、K、Mg、Ca、Fe 标准溶液，配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液，再逐级稀释配制成 0、0.1、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液备用。

以上系列溶液均现用现配,以响应值为纵坐标,元素浓度为横坐标,分别绘制各元素的工作曲线。

1.4 实验方法

实验方法参照 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》略有修改。

1.4.1 微波消解条件

取可食部分匀浆均匀,称取 1 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(如表 2)。消解完成后,消解罐转移到电热板上赶酸,赶酸至近干,加水溶解并转移至 25 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion program

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

1.4.2 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。

1.5 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,做因子分析,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^[12]。

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得聚类谱系图。

2 结果分析

2.1 矿物元素结果分析

2.1.1 同一品种柑橘元素含量的差异分析

茂谷柑、不知火、春见蜜柑三种柑橘不同产地来源样品 Na、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Zn、Cu 8 种矿物元素检测结果见表 3,从表 3 中可以看出茂谷柑样品中仅 8 和 9 号样品之间的 Mg 含量,5 号和 6 号之间的 Mn 含量,4 号和 5 号之间的 Fe 含量差异显著,不知火品种间仅 11 号和 12 号 Na 含量,14 号和 15 号之间 Mg 含量,14 号和 15 号之间的 Ca 含量,13 号和 14 号之间的钙含量差异显著,春见蜜柑样品间仅 25 和 26 号之间的 K 含量,26 和 27 号之间的 Ca 含量和 Zn 含量差异显著,其它同一产地来源的样品 8 种矿物元素均无显著性差异。这说明同一产地来源的同一品种,其矿物元素含量差异较小。从表 3 中可以看出同一品种不同产地样品之间至少有一组与其他两组差异显著,特别是 Mn、Zn,其含量两两之间差异显著。不同产地来源的样品,其元素含量有明显的地域差异,这与其他学者^[13]的研究结果相一致。说明产地环境是造成柑橘矿物元素含量差异的因素之一,这主要是由于柑橘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^[13]。

2.1.2 不同品种柑橘间元素含量的差异分析

三种不同品种柑橘样品的 Na、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Zn、Cu 8 种矿物元素检测结果见表 3,从表 3 中可以看出三个柑橘品种的 8 种元素含量均有差异,但三个柑橘品种样品中常量元素钾的含量最高,占 8 种元素总含量的 60% 以上,其次为钙、镁、钠,钠为常量元素中含量最低的元素,这与李云仙^[1],Anna Szymczycha-Madeja^[14]及金珍^[15]等人的研究结果相一致。微量元素中 Mn 的含量最高,Fe 元素含量相对较低。三个不同品种柑橘其矿物元素的含量比例具有同一性。从表 3 中可以看出,除 Na 元素外,其它元素不同品种之间差异显著,且比同品种间不同产地来源样品的差异大,这说明品种自身特性是造成柑橘矿物元素含量差异的主要因素,这与刘哲^[16]的研究结果是一致的。

表 3 不同产地不同品种柑橘样品矿物元素的测定结果

Table 3 Determination results of mineral elements in citrus samples from different habitats and varieties

编号	Na/(mg/kg)	K/(mg/kg)	Mg/(mg/kg)	Mn/(mg/kg)	Ca/(mg/kg)	Fe/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)
1	9.97±0.04 ^f	2764±13 ^a	173±0 ^a	0.96±0.008 ^c	399±2 ^f	0.21±0.009 ^h	0.331±0.004 ^j	0.747±0.003 ^a
2	9.89±0.04 ^{fg}	2790±13 ^a	174±1 ^a	0.975±0.007 ^c	395±2 ^f	0.209±0.010 ^h	0.338±0.003 ^j	0.752±0.002 ^a
3	9.52±0.41 ^{gh}	2698±79 ^{ab}	168±5 ^a	0.988±0.020 ^c	372±25 ^{gh}	0.228±0.009 ^h	0.358±0.023 ^j	0.775±0.025 ^a
4	8.05±0.10 ^{ijk}	2736±2 ^a	138±2 ^b	1.16±0.009 ^b	471±5 ^{cde}	4.97±0.001 ^a	0.544±0.016 ^{gh}	0.55±0.009 ^c

转下页

接上页

5	8.25±0.10 ^{hij}	2732±2 ^a	143±3 ^b	1.18±0.011 ^b	481±5 ^{cd}	4.58±0.389 ^b	0.577±0.017 ^{efg}	0.567±0.008 ^{bc}
6	8.34±0.19 ^{hij}	2651±83 ^{ab}	139±1 ^b	1.24±0.071 ^a	492±16 ^c	4.67±0.299 ^b	0.538±0.022 ^{gh}	0.552±0.007 ^c
7	9.53±0.21 ^{fgh}	2593±42 ^b	123±1 ^c	0.498±0.006 ^{gh}	446±8 ^e	0.098±0.019 ^h	0.261±0.005 ^k	0.571±0.018 ^{bc}
8	9.96±0.22 ^f	2677±42 ^{ab}	126±2 ^c	0.511±0.007 ^g	462±8 ^{de}	0.114±0.035 ^h	0.272±0.006 ^k	0.607±0.018 ^{bc}
9	9.24±0.50 ^{fghi}	2697±62 ^{ab}	135±11 ^b	0.482±0.022 ^{gh}	455±1 ^{de}	0.121±0.042 ^h	0.255±0.011 ^k	0.614±0.025 ^b
10	15.9±0.03 ^d	1758±6 ^c	92.6±0 ^{defg}	0.83±0.002 ^d	387±0 ^{fg}	3.85±0.004 ^c	0.805±0.003 ^b	0.399±0.004 ^{fghi}
11	15.8±0.07 ^d	1770±6 ^c	92.2±0 ^{defg}	0.825±0.003 ^d	387±0 ^{fg}	3.86±0.006 ^c	0.799±0.003 ^b	0.39±0.005 ^{fghi}
12	14.9±0.97 ^e	1756±8 ^c	89.1±3 ^{defgh}	0.837±0.009 ^d	369±18 ^{fghi}	3.74±0.114 ^c	0.821±0.019 ^b	0.367±0.028 ^{ghi}
13	17.8±0.09 ^{bc}	1008±1 ^{gh}	78±0 ^{hi}	0.442±0 ^h	587±2 ^a	1.98±0.143 ^e	0.734±0.011 ^c	0.27±0.001 ^k
14	17.7±0.01 ^{bc}	1005±2 ^{gh}	77.7±0 ^{hi}	0.443±0.001 ^{gh}	583±2 ^a	1.7±0.137 ^f	0.737±0.022 ^c	0.268±0.001 ^k
15	16.9±0.81 ^c	1107±100 ^{fg}	76.5±1 ⁱ	0.462±0.020 ^h	559±26 ^b	2.04±0.203 ^e	0.759±0.024 ^c	0.288±0.019 ^{jk}
16	19.5±0.02 ^a	1661±0 ^{cd}	100±0 ^d	0.768±0 ^{ef}	553±0 ^b	3.37±0.002 ^d	0.904±0 ^a	0.397±0 ^{fghi}
17	18.7±0.78 ^{ab}	1621±40 ^d	95±5 ^{def}	0.754±0.014 ^{ef}	549±4 ^b	3.24±0.132 ^d	0.895±0.009 ^a	0.413±0.016 ^{efgh}
18	18.1±1.38 ^b	1702±41 ^{cd}	89±11 ^{defgh}	0.729±0.039 ^f	539±14 ^b	3.18±0.192 ^d	0.914±0.010 ^a	0.427±0.030 ^{efg}
19	9.23±0.79 ^{fghi}	1314±112 ^e	86.7±7 ^{efghi}	0.497±0.044 ^{gh}	381±35 ^{fg}	0.645±0.068 ^g	0.654±0.054 ^d	0.452±0.040 ^{def}
20	9.15±0.71 ^{fghi}	1290±88 ^e	85.1±6 ^{fghi}	0.478±0.025 ^{gh}	362±16 ^{ghij}	0.627±0.050 ^g	0.641±0.041 ^d	0.465±0.053 ^{de}
21	9.28±0.84 ^{fghi}	1308±106 ^e	88.5±9 ^{defgh}	0.492±0.039 ^{gh}	342±4 ^{ij}	0.597±0.020 ^g	0.627±0.027 ^{de}	0.498±0.086 ^d
22	8.84±0.02 ^{fghi}	990±4 ^{gh}	97.2±0 ^{de}	0.793±0.004 ^{de}	593±1 ^a	0.561±0.013 ^g	0.609±0.001 ^{def}	0.382±0.006 ^{ghi}
23	8.8±0.02 ^{fghi}	998±4 ^{gh}	97±0 ^{de}	0.8±0.003 ^{de}	595±1 ^a	0.587±0.013 ^g	0.61±0 ^{def}	0.363±0.10 ^{ghi}
24	8.57±0.25 ^{ghi}	967±27 ^h	95.1±2 ^{def}	0.762±0.035 ^{ef}	598±4 ^a	0.552±0.022 ^g	0.567±0.043 ^{fg}	0.387±0.014 ^{ghi}
25	7.21±0.07 ^{jk}	1177±66 ^f	81.2±2 ^{ghi}	0.345±0.004 ⁱ	346±15 ^{hij}	0±0 ^h	0.536±0.022 ^{gh}	0.33±0.024 ^{ij}
26	7.08±0.05 ^k	1045±66 ^{gh}	77.9±2 ^{hi}	0.338±0.003 ⁱ	315±16 ^k	0±0 ^h	0.579±0.021 ^{efg}	0.378±0.024 ^{ghi}
27	7.29±0.15 ^{jk}	1207±96 ^{ef}	82.7±3 ^{ghi}	0.367±0.026 ⁱ	337±6 ^j	0±0 ^h	0.497±0.061 ^{hi}	0.349±0.005 ^{hi}

注：同列标不同字母的数值在 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

	Na	K	Mg	Mn	Ca	Fe	Zn	Cu
Na	1	-0.220	-0.351	-0.055	0.429*	0.462*	0.729**	-0.416*
K	-	1	0.894**	0.592**	-0.219	0.192	-0.576**	0.868**
Mg	-	-	1	0.659**	-0.129	-0.024	-0.668**	0.936**
Mn	-	-	-	1	0.155	0.601**	-0.013	0.491**
Ca	-	-	-	-	1	0.232	0.296	-0.329
Fe	-	-	-	-	-	1	0.592**	-0.178
Zn	-	-	-	-	-	-	1	-0.707**
Cu	-	-	-	-	-	-	-	1

注：*表示在 0.05 水平上差异显著，**表示在 0.01 水平上差异显著。

2.2 矿物元素间相关性分析

将不同产地来源的三个不同品种柑橘样品的 Na、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Zn、Cu 8 种矿物元素检测结果做相关性分析，从表 4 中可以看出 Na、Ca、Fe、Zn 之间呈正相关；K、Mg、Mn、Cu 之间呈正相关，Na、Ca、Fe、Zn 与 K、Mg、Mn、Cu 呈负相关，这说明柑橘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。有研究结果^[1]表明，不同品种柑橘果肉中，元素间存在显著的相关性，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

由表 4 的矿物元素间皮尔逊相关性分析结果可知，不同品种及产地来源的柑橘样品矿物元素之间存在一定的相关性。采用 SPSS 25.0 软件对柑橘元素含

量数据进行主成分分析, 从表 5 因子分析初始解对原有变量总体描述中可知, 前 3 个主成分的累积方差贡献率达 88.98%, 能够代替矿物元素来评价不同品种及不同产地来源柑橘的差异。由表 6 可知第一主成分代表的是元素 K、Mg、Zn、Cu, 且表现出与 K、Mg、Cu 呈正相关, 与 Zn 元素呈负相关, 方差贡献率达

49.94%; 第二主成分代表的是 Mn 元素和 Fe 元素, 且呈正相关, 方差贡献率为 28.48%; 第三主成分呈现出与 Ca 元素呈正相关, 方差贡献率为 10.57%。总方差的 72.42%来源于第一和第二主成分, 因此 K、Mg、Zn、Cu、Mn、Fe 是造成不同品种及产地来源柑橘差异的特征元素。

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	3.995	49.938	49.938	3.995	49.938	49.938
2	2.278	28.478	78.416	2.278	28.478	78.416
3	0.845	10.568	88.984	0.845	10.568	88.984
4	0.577	7.218	96.202			
5	0.232	2.898	99.100			
6	0.051	0.641	99.741			
7	0.013	0.159	99.900			
8	0.008	0.100	100.000			

表 6 成分载荷系数矩阵

Table 6 Component load coefficient matrix

	主成分		
	1	2	3
Na	-0.598	0.531	0.073
K	0.870	0.362	-0.060
Mg	0.937	0.267	0.146
Mn	0.492	0.778	-0.026
Ca	-0.366	0.430	0.812
Fe	-0.193	0.887	-0.313
Zn	-0.823	0.459	-0.238
Cu	0.955	0.079	0.013

显看出, 三种不同品种的柑橘在第一和第二主成分上能够明显的区别开, 这说明不同品种之间矿物元素差异明显; 同一品种不同产地来源样品在主成分分析散点图中也能明显的分开, 这说明矿物元素有一定的地域差异性, 其中茂谷柑样品在散点图上扩散程度较大, 说明茂谷柑样品的地域差异性比不知火和春见蜜柑更加明显。不知火和春见蜜柑在第一主成分上差异显著小于与茂谷柑的差异, 这可能是不知火和春见蜜柑的亲缘关系相对较近导致的, 这进一步说明了品种是导致矿物元素差异的主要因素。

2.4 聚类分析

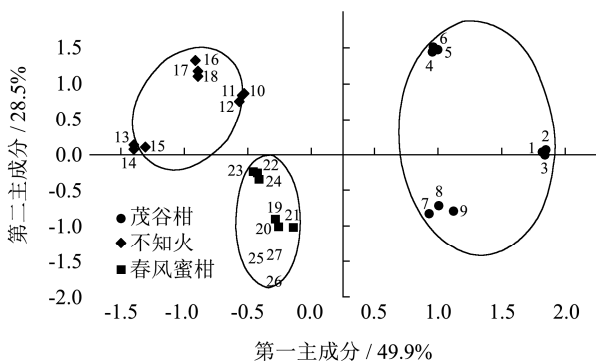


图 1 不同品种产地样品矿物元素主成分分析图

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

以各样品第一主成分和第二主成分得分做主成分分析散点图 (如图 1), 从主成分分析散点图中可以明

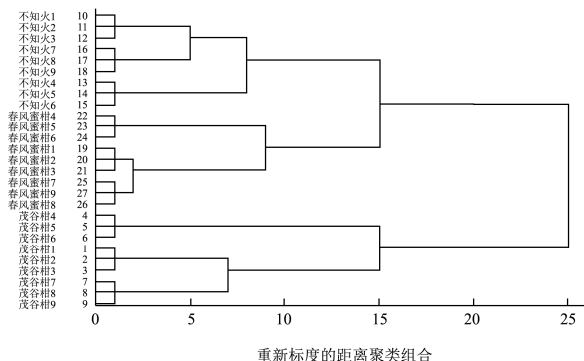


图 2 27 个柑橘样品聚类图

Fig.2 Clustering diagram of 27 citrus samples

对 27 个柑橘样品进行系统聚类分析, 得到聚类树状图如图 2, 从图 2 中可以看出, 根据品种和产地来源不同, 27 个柑橘样品被分成不同的类别。从聚类为

5 处分割聚类图, 将样品分为八类, 除 19~21 号样品与 25~27 号样品分为一类外, 其它不同产地来源的柑橘品种各自分为一类, 这说明柑橘中的矿物元素具有明显的地域特征。19~21 号样品和 25~27 号样品均为春见蜜柑, 说明这两地的春见蜜柑样品矿物元素差异较小。

从聚类为 10 处分割聚类图, 将样品分为四类, 第一类为不知火品种, 第二类为春见蜜柑品种, 第三类和第四类为茂谷柑样品, 这于主成分分析图中样品的分类基本一致, 不知火品种和春见蜜柑品种的聚类效果明显好于茂谷柑样品, 这说明柑橘矿物元素含量具有明显的品种差异性。4~6 号茂谷柑样品与其它两地的茂谷柑样品被分成两组, 说明不同产地来源的茂谷柑矿物元素差异较大, 这于主成分分析图中不同产地来源茂谷柑样品扩散程度大是一致的。

3 结论

3.1 三个柑橘品种样品中常量元素钾的含量最高, 均在 1000 mg/kg 以上, 占 8 种元素总含量的 60% 以上, 其次为钙、镁、钠, 钠为常量元素中含量最低的元素。不同产地来源的同一柑橘品种, 其元素含量具有明显的地域特征, 这种差异是由产地环境的差异造成的, 土壤类型、成土母质、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^[17]。柑橘对于矿物元素的吸收和富集因环境的差异而造成不同。但不同品种由于自身的吸收和富集差异性, 造成不同品种间矿物元素分布的差异, 且由品种造成的差异明显大于由产地环境引起的差异。三个不同品种柑橘其矿物元素的含量比例具有同一性, 这种同一性可能是由柑橘种属的大类特性所决定的。

3.2 对采集到的不同品种和不同产地来源的柑橘矿物元素进行相关性分析、主成分分析和聚类分析, 结果表明主成分分析前两个主成分方差贡献率为 72.4%, K、Mg、Zn、Cu、Mn、Fe 是不同品种及产地来源柑橘的特征差异元素, 不同品种的柑橘样品通过主成分分析和聚类分析都能够明显的分开, 不同产地来源的同品种样品类别也有显著的差异, 不知火品种和春见蜜柑品种间矿物元素的区域性差异小于茂谷柑品种, 不知火和春见蜜柑样品两个品种之间的品种差异性也明显小于与茂谷柑品种之间的差异, 由于不知火和春见蜜柑的亲缘关系相对较近, 进一步说明了品种是导致样品矿物元素差异的主要因素。研究内容为柑橘品种产地溯源、种属真实性判别提供了一定的科学依据。

参考文献

- [1] 李云仙, 郑志峰, 刘琳, 等. 五种柑橘类水果矿质元素的测定 [J]. 食品工业, 2016, 37(7): 281-284
LI Yun-xian, ZHENG Zhi-feng, LIU Lin, et al. Determination of mineral elements in 5 species of citrus fruit peel and pulp by ICP-OES [J]. Food Industry, 2016, 37(7): 281-284
- [2] 丁晓波, 张华, 刘世尧, 等. 柑橘果品营养学研究现状 [J]. 园艺学报, 2012, 39(9): 1687-1702
DING Xiao-bo, ZHANG Hua, LIU Shi-yao, et al. Current status of the study in citrus nutriology [J]. Journal of Horticulture, 2012, 39(9): 1687-1702
- [3] 姚莹, 周慧芬, 张林. 2017 年浙江省柑橘产销形势分析 [J]. 浙江柑橘, 2018, 35(2): 2-5
YAO Ying, ZHOU Hui-fen, ZHANG Lin. Analysis of citrus production and marketing situation in Zhejiang province in 2017 [J]. Zhejiang Citrus, 2018, 35(2): 2-5
- [4] 周义朝. 茂谷柑果实防晒预防措施及分析 [J]. 南方农业, 2017, 11(11): 23-24
ZHOU Yi-chao. Preventive measures and analysis of sunblock in fruit of maogu orange [J]. South China Agriculture, 2017, 11(11): 23-24
- [5] Navarro P, Perez-Lopez A J, Mercader M T, et al. Antioxidant activity, color, carotenoids composition, minerals, vitamin C and sensory quality of organic and conventional mandarin juice, cv. Orogrande [J]. Food Sci. Technol Int, 2011, 17: 241-248
- [6] 王男麒, 彭良志, 冉渝, 等. 温州蜜柑和柠檬及金柑的花果脱落养分损耗比较 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, 38(12): 70-76
WANG Nan-qi, PENG Liang-zhi, RAN Yu, et al. Comparison of nutrient loss of fruits and flowers in Wenzhou honey orange, lemon and kumquat [J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2013, 38(12): 70-76
- [7] 解发. 脐橙果实生长发育过程中矿质营养元素含量和累积量变化 [D]. 重庆: 西南大学, 2012
XIE Fa. Changes of nutrient element contents and accumulation in fruit of navel orange during fruit growth and development [D]. Chongqing: Southwest University, 2012
- [8] Harmankaya M, Gezgin S, Ozcan M M. Comparative evaluation of some macro- and micro-element and heavy metal contents in commercial fruit juices [J]. Environ Monit Assess, 2012, 184: 5415-5420
- [9] 农业部柑桔及苗木质量监督检验测试中心. 元素检测标准

- 操作规程(SOP)[S].重庆北碚,2011
- Citrus and Seedling Quality Supervision, Inspection and Testing Center, Ministry of Agriculture. Standard Practice for Element Detection (SOP) [S]. Chongqing Beibei, 2011
- [10] Iva Juranovićcindrić, Ivona Krizman, Michaela Zeiner, et al. ICP-AES determination of minor and major elements in apples after microwave assisted digestion [J]. Food Chemistry, 2012, 135: 2675-2680
- [11] Iva Juranović Cindrić, Michaela Zeiner, Martina Krpetić, et al. ICP-AES determination of minor and major elements in cornelian cherry (*Cornus mas* L) after microwave assisted digestion [J]. Microchemical Journal, 2012, 105: 72-76
- [12] 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,2010:200-204
- WANG Li-bin. Multivariate Statistical Analysis: Models, Cases and SPSS Applications [M]. Beijing: Economic Science Press, 2010: 200-204
- [13] 廖秋红.‘纽荷尔’脐橙主产地果实品质特征与产地识别研究[D].北碚:西南大学,2012
- LIAO Qiu-hong. Study on fruit quality characteristics and origin identification of navel orange [D]. Beibei: Southwest University, 2012
- [14] Szymczycha-Madeja A, Welna M, Jedryczko D, et al. Developments and strategies in the spectrochemical elemental analysis of fruit juices [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2014, 55: 68-80
- [15] 金珍,马泓冰,闫春辉,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定柑桔类水果及果皮中多种微量元素[J].广东微量元素科学,2016,23(12):7-11
- JIN Zhen, MA Hong-bing, YAN Chun-hui, et al. Determination of multiple trace elements in different parts of citrus fruits by ICP-OES [J]. Guangdong Microelement Science, 2016, 23(12): 7-11
- [16] 刘哲.不同柑橘果实可食部矿物质元素分析及膳食营养评价[D].重庆:西南大学,2018
- LIU Zhe. Analysis of mineral elements and dietary nutrition in edible parts of citrus fruits [D]. Chongqing: Southwest University, 2018
- [17] Bugge B, Glaser B, Z ller L, et al. Geochemical characterization and origin of Southeastern and Eastern European loesses (Serbia, Romania, Ukraine) [J]. Quaternary Science Reviews, 2008, 27(9): 1058-1075
-
- (上接第 47 页)
- [9] Orosa M, Franqueira D, Cid A, et al. Analysis and enhancement of astaxanthin accumulation in *Haematococcus pluvialis* [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(3): 373-378
- [10] Jeon You Chul, Cho Chul Woong, Yun Yeoung Sang. Combined effects of light intensity and acetate concentration on the growth of unicellular microalga *Haematococcus pluvialis* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(3): 490-495
- [11] Linden Hartmut. Carotenoid hydroxylase from *Haematococcus pluvialis*: cDNA sequence, regulation and functional complementation [J]. Biochim Biophys Acta, 1999, 1446(3): 203-212
- [12] Jens Steinbrenner, Hartmut Linden. Light induction of carotenoid biosynthesis genes in the green alga *Haematococcus pluvialis*: regulation by photosynthetic redox control [J]. Plant Molecular Biology, 2003, 52(2): 343-356
- [13] 杨勋,郝宗娣,张森,等.营养元素和 pH 对若夫小球藻生长和油脂积累的影响[J].南方水产科学,2013,9(4):33-38
- YANG Xun, HAO Zong-di, ZHANG Sen, et al. Effects of trophic elements and pH on growth rate and lipid productivity of *Chlorella zofingiensis* cells [J]. South China Fisheries Science, 2013, 9(4): 33-38
- [14] 侯冬梅.雨生红球藻高产虾青素的光诱导工艺研究[D].上海:华东理工大学,2014
- HOU Dong-mei. Study on the photoduction of *Haematococcus pluvialis* for highly-efficient astaxanthin production [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014
- [15] 刘春利,沈宁燕,倪辉,等.乙醇对法夫酵母发酵合成虾青素的影响[J].食品与发酵工业,2018,44(3):1-7
- LIU Chun-li, SHEN Ning-yan, NI Hui, et al. Effect of ethanol on synthesis of astaxanthin by fermentation of *Xanthophyllomyces dendrorhous* [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(3): 1-7
- [16] Zewen Wen, Zhiyong Liu, Yuyong Hou, et al. Ethanol induced astaxanthin accumulation and transcriptional expression of carotenogenic genes in *Haematococcus pluvialis* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2015, 78: 10-17
- [17] Liu Jin, Sun Zheng, Zhong Yujuang, et al. Utilization of cane molasses towards cost-saving astaxanthin production by a *Chlorella zofingiensis* mutant [J]. Journal of Applied Phycology, 2013, 25(5): 1447-1456