

荞麦中金属元素的主成分和聚类分析

苟君波, 胡洪利, 吴琦, 阮景军, 陈瑶, 陈惠*

(四川农业大学生命科学与理学院, 四川雅安 625014)

摘要: 探讨荞麦中金属元素的含量及分布特征。采用原子吸收光谱法测定荞麦资源种子中金属元素 Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg、Mo、Cd、Se 的含量, 应用主成分和聚类分析法对荞麦资源中金属元素进行分析。主成分分析得出一个 4 因子模型, 解释了试验数据的 73.64%; 第 1、2 主因子的方差累积贡献率达 44.41%, 故所对应的 Cu、Mg、Mo、Cd 是荞麦资源的特征元素; 聚类分析将 28 个荞麦样品分成 2 组, 在一定程度上体现了荞麦资源的地域性。因此, 荞麦富含人体必需微量无机元素, 可以作为 Mg 和 Mo 元素的膳食来源食物。

关键词: 荞麦; 金属元素; 主成分分析; 聚类分析; 膳食资源

Principal Component Analysis and Cluster Analysis of Metal Elements in Buckwheat

GOU Jun-bo, HU Hong-li, WU Qi, RUAN Jing-jun, CHEN Yao, CHEN Hui*

(College of Life and Basic Sciences, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: In order to explore the contents and distribution of metal elements in buckwheat, the contents of nine metal elements (Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg, Mo, Cd and Se) were determined by atomic absorption spectrometry, and the distribution of these metal elements was analyzed by principal component analysis and cluster analysis. Four principal factors accounted for 73.64% of total variances. The cumulative contribution rate of the first factor and the second factor to total variances was 44.41%, which suggested that copper, magnesium, molybdenum and cadmium were the characteristic elements in buckwheat. Cluster analysis showed that twenty-eight buckwheat samples could be classified as two groups, which could identify the genuineness of *Fagopyrum* Mill to some extent. Therefore, buckwheat was a good dietary source of essential trace metals for humans as well as trace metals such as Mg and Mo. The results of cluster analysis based on the contents of metal elements in buckwheat also can provide a reference for the classification of buckwheat species.

Key words: buckwheat; metal element; principal component analysis; cluster analysis; dietary resource

中图分类号: TS264.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)16-0318-04

荞麦属于蓼科(Polygonaceae)荞麦属(*Fagopyrum*), 按籽粒的大小可以将其分为大粒组和小粒组两组^[1-3]。荞麦作为人体必需微量元素的重要膳食资源正越来越受到人们的青睐^[4-5]。荞麦是传统的药食两用杂粮作物, 具有较高的营养价值和医疗保健作用, 荞麦中蛋白质、脂肪、维生素、金属元素含量均高于大米、小麦和玉米等大宗粮食, 特别是其中富含的芦丁、维生素、粗纤维及微量元素, 在降低血清胆固醇、抗衰老、防治心脑血管疾病及糖尿病等方面具有一定疗效^[6-10]。准确地探究荞麦资源中金属元素的分布特征, 是保证深入了解荞麦资源药材道地性及分类鉴定的关键。

决定植物金属元素含量和分布的根本因素是其品种及其他因素如产地、气候、季节等的影响, 但是, 同种植物由于含有相同的生长基因, 从土壤中吸取并最终积累在植物内的金属元素在种类分布及含量高低上应有一定规律, 而这种规律正被广泛作为一些植物药材道地性鉴别的依据^[11-13]。化学计量学作为数据分析处理的强有力的工具, 已成功应用于各个领域, 其中主成分和聚类分析是最常用的方法。本实验拟采用原子吸收光谱法测定荞麦资源中 Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg、Mo、Cd 和 Se 的含量。对荞麦资源的光谱数据应用主成分和聚类分析法进行研究, 旨在为荞

收稿日期: 2010-11-07

基金项目: 四川省科技厅国际合作项目(2010hh0040)

作者简介: 苟君波(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事生物化学与分子生物学研究。E-mail: goujunbo@gmail.com

* 通信作者: 陈惠(1962—), 女, 教授, 博士, 主要从事生物化学与分子生物学研究。E-mail: chenhu62@yahoo.com.cn

麦资源的道地性鉴定和分类提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

荞麦样品种类及分布见表1。

Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg、Mo、Cd、Se 标准溶液(使用时按需要逐级稀释) 北京有色金属研究总院; HNO₃、HClO₄、NH₄H₂PO₄(10%)、Pd(20mg/L 溶液)均为优级纯; 超纯水(18.2MΩ·cm)。

AA-6300 原子吸收分光光度计 日本 Shimadzu 公司; 电热板 河北新兴仪器厂; 艾柯超纯水机 成都康宁实验专用纯水设备厂; 电子天平 瑞士 Sartorius 公司。

1.2 样品处理方法

1.2.1 样品前处理

实验所用玻璃器皿先用水冲洗后于 4.6657mol/mL 30% 的硝酸溶液中浸泡 24h 以上, 蒸馏水冲洗, 再用超

纯水(18.2MΩ·cm)清洗。28 个荞麦样品(表1)收集后于 2008 年 6~10 月和 2009 年 6~10 月连续 2 年种植于四川农业大学生命科学与理学院农场, 于 2009 年 10 月采收种子, 去麸皮, 80℃ 条件烘干, 所有样品粉碎过 80 目筛后装瓶保存备用。

1.2.2 样品消解

将粉碎后的样品于 105℃ 烘至质量恒定, 精确称取 0.5000g 各 3 份, 置于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中。加入浓硝酸与高氯酸(4:1, V/V)25mL, 盖上表面皿, 浸泡过夜, 电热板上加热消解至澄清透明近干为止, 冷却后用 0.7776mol/mL 硝酸溶液定容至 50mL 容量瓶中, 同时做样品空白。

1.3 元素的测定

Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg 的测定使用空气-乙炔火焰法测定; Mo、Cd 和 Se 的测定使用石墨炉法测定。测定 Cd 和 Mo 时, 加 10% NH₄H₂PO₄ 溶液作为机体改进剂, 测定 Se 时, 加 20mg/L Pd 溶液作为机体

表1 28种荞麦样品的名称和来源

Table 1 Names and resources of twenty-eight kinds of buckwheat samples

编号	种名	中文名	采集地	Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	Mo	Cd	Se
1		阿坝甜荞	四川省阿坝州	62.23	10.08	39.08	9.98	177.49	248.88	0.35	0.03	1.41
2		西昌甜荞	四川省西昌市	83.50	10.15	26.24	7.84	304.90	247.25	0.30	0.05	1.46
3		水城甜荞	贵州省水城县	67.16	10.29	36.09	10.40	120.54	249.38	0.33	0.03	0.34
4	甜荞(栽培)	威宁甜荞	贵州省威宁县	55.91	10.15	35.21	12.76	144.37	249.72	0.31	0.03	0.72
5		遵义甜荞	贵州省遵义市	59.03	10.32	39.30	9.61	154.61	248.92	0.32	0.03	0.76
6		西农 9978	西北农林科技大学	70.99	9.36	30.54	8.51	159.85	244.78	0.37	0.02	0.90
7		西农北旱生	西北农林科技大学	112.78	9.67	33.14	7.44	320.93	246.76	0.40	0.02	0.75
8		常陆秋荞	江西省九江市	65.68	10.09	35.84	8.83	132.57	248.20	0.39	0.04	1.30
9		九江苦荞	江西省九江市	92.02	11.54	42.86	6.48	218.41	247.29	0.29	0.02	0.82
10		西农 9920	西北农林科技大学	81.69	9.53	26.21	7.29	274.52	249.15	0.39	0.02	0.77
11		西农 9909	西北农林科技大学	110.17	9.84	6.72	5.83	280.24	247.81	0.36	0.02	0.68
12		细白苦荞	贵州省威宁县	70.15	9.68	37.20	6.32	168.20	247.01	0.31	0.18	0.41
13		黄苦荞	贵州省威宁县	56.84	9.82	24.68	6.82	144.01	246.40	0.30	0.03	0.94
14	苦荞(栽培)	黔威 2 号	贵州省威宁县	82.83	9.76	32.98	8.49	164.62	245.94	0.35	0.03	0.51
15		黔威 3 号	贵州省威宁县	93.78	10.40	40.72	10.77	151.00	248.62	0.34	0.05	0.46
16		黔威 4 号	贵州省威宁县	57.51	9.57	7.44	6.65	158.90	236.02	0.32	0.06	0.54
17		云荞 53	云南省	69.39	9.69	29.81	9.35	165.15	247.67	0.34	0.05	0.67
18		云荞 63	云南省	67.83	9.34	5.63	7.29	218.11	237.79	0.32	0.05	0.68
19		西昌苦荞	四川省西昌市	75.25	10.50	27.22	6.05	210.55	246.82	0.37	0.08	0.68
20		贵阳苦荞	贵州大学	59.03	10.04	14.21	4.36	284.41	237.30	0.32	0.09	0.52
21		水城苦荞	贵州省水城县	93.40	10.48	37.45	7.74	267.85	244.51	0.29	0.11	0.65
22		遵义苦荞	贵州省遵义市	68.72	10.53	35.96	8.88	225.32	245.77	0.31	0.10	0.77
23		喇叭细柄野荞	四川省西昌市昭觉县喇叭乡	81.65	9.04	15.35	8.56	315.75	250.18	0.28	0.06	0.32
24	细柄野荞	四开细柄野荞	四川省西昌市昭觉县四开乡	82.83	9.96	17.11	9.46	288.94	248.13	0.28	0.11	0.63
25		天全细柄野荞	四川省雅安市天全县	64.13	10.62	30.42	7.67	343.98	249.57	0.29	0.08	0.28
26	密毛野荞	普格密毛野荞	四川省西昌市普格县	64.13	9.78	18.89	8.21	276.43	249.59	0.31	0.13	0.97
27	金荞(野生)	普格金荞	四川省西昌市普格县	60.25	9.64	5.45	6.67	188.63	248.53	0.28	0.06	0.63
28		雅安金荞	四川省雅安市	61.93	9.96	21.17	5.73	205.54	247.04	0.29	0.03	1.15
		极差		55.91~ 112.78	9.04~ 11.54	5.45~ 42.86	4.36~ 12.76	120.54~ 343.98	236.02~ 250.18	0.28~ 0.40	0.02~ 0.18	0.28~ 1.46
		均值		73.96	9.99	26.89	8.00	216.64	246.61	0.33	0.06	0.74
		标准差		15.53	0.50	11.52	1.80	66.64	3.68	0.04	0.04	0.31

改进剂; Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg、Mo 和 Cd 测定参照杨在君等^[13]和徐志宏等^[14]的工作条件; Se 测定参照刘秀华等^[15]的工作条件。

$$\text{样品中金属元素的含量}/(\mu\text{g/mL}) = \frac{C \times V \times f}{m}$$

式中: C 为样品溶液质量浓度 $/(\mu\text{g/mL})$; V 为样品溶液定容体积 $/\text{mL}$; f 为样品溶液稀释倍数; m 为样品质量 $/\text{g}$ 。

1.4 数据处理

应用 SPSS 13.0 统计软件分析处理数据, 并对原始数据作标准化处理后进行主成分和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 荞麦种子中 9 种元素含量的测定结果

表 1 显示了荞麦种子中 9 种金属元素的含量、变化范围、平均值和标准偏差。以各元素的平均值来看, 荞麦种子中 9 种元素的含量顺序为: $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Se} > \text{Mo} > \text{Cd}$ 。

2.2 主成分分析

表 2 主成分分析初始解对原有变量总体描述情况及方差最大正交法因素旋转载荷矩阵

Table 2 Total variance description through principal component analysis and varimax orthogonal rotated factor loading matrix

元素名称	主成分			
	1	2	3	4
Fe	0.145	0.252	<u>0.873</u>	0.028
Mn	0.177	-0.171	0.081	<u>0.881</u>
Zn	0.647	0.136	-0.064	0.600
Cu	<u>0.838</u>	0.082	-0.306	-0.046
Ca	-0.257	-0.257	<u>0.796</u>	-0.028
Mg	<u>0.752</u>	0.023	0.191	0.168
Mo	0.097	<u>0.811</u>	0.147	-0.136
Cd	-0.106	<u>-0.775</u>	0.059	0.001
Se	-0.211	0.536	-0.205	0.472
特征值	2.39	1.60	1.57	1.04
方差贡献/%	26.60	17.81	17.47	11.58
累积方差贡献率/%	26.60	44.41	61.88	73.64

注: 数据带下划线者表示载荷系数数值大于 0.70 或小于 -0.70。

主成分分析的目的之一就是用少量的因素来描述多种指标或因素之间的关系。主成分分析对原变量之间有一个潜在要求, 即原有变量之间要有比较强的相关性。本实验在进行主成分分析时, 对原有变量作相关分析, 计算 9 个变量之间的相关系数矩阵。结果表明近 50% 的相关系数大于 0.3, 所有的变量都至少和一个不同变量线性相关, 表明这些变量适合进行主成分分析。主成分的特征值及贡献率是选择主成分的依据, 表 2 描述了

主成分分析初始解对原有变量总体描述情况及方差最大正交法对因子载荷矩阵旋转后的结果。从表 2 可以看到总方差的 73.64% 的贡献来自前 4 个因素, 即 1 个四因素模型解释了 73.64% 的数据。第 1 主因素和 Cu、Mg 高度正相关, 第 2 主因素和 Mo 高度正相关、与 Cd 高度负相关, 第 3 主因素和 Fe、Ca 高度正相关, 第 4 主因素和 Mn 高度正相关, 因为总方差近 50% 的贡献来自前两个主因素, 所以可以认为 Cu、Mg、Mo 和 Cd 是荞麦资源的特征元素。

诸洪达等^[16]于 2000 年研究了中国人食品中元素浓度和膳食摄入量, 推荐一个成人每天需要从食品中膳食摄入以上各元素的量分别为 Fe 5.4~46.7mg/d、Mn 1.1~8.8mg/d、Zn 4.09~22.3mg/d、Cu 0.45~5.8mg/d、Ca 222~1660mg/d、Mg 120~680mg/d、Mo 52~523 $\mu\text{g/d}$ 、Se 8~272 $\mu\text{g/d}$ 。本实验测定结果表明荞麦中 Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg、Mo 和 Se 含量丰富, 均能满足各元素膳食来源的需求。文献[4-5]报道了荞麦可以作为 Zn、Cu、Mn、Se 的膳食来源, 本实验根据主成分分析的降维结果得出 Cu、Mg、Mo 和 Cd 是荞麦中的特征元素, 未能完全为文献[4-5]的结论提供数据支持。同时, 本实验根据各元素在荞麦中含量丰富情况及特征表现, 认为荞麦还可以作为人体必需宏量元素 Mg 的膳食来源以及非必需元素 Mo 的膳食来源。

2.3 聚类分析

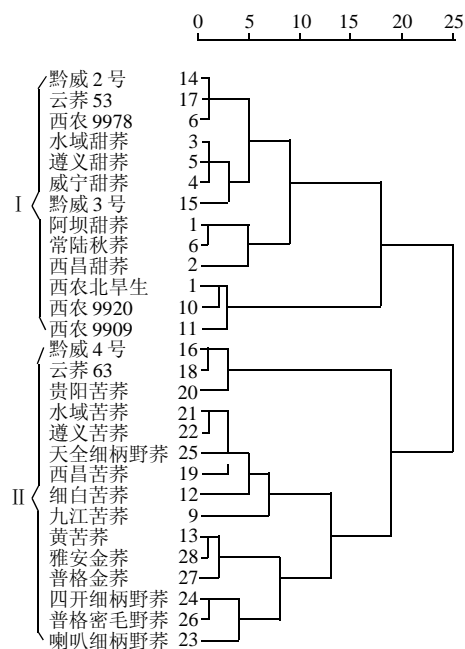


图 1 荞麦种子中金属元素聚类分析树状图

Fig.1 Dendrogram of cluster analysis for metal elements in buckwheat

本实验使用 SPSS 13.0 软件对 9 种荞麦资源种子中的 9 种金属元素数据进行聚类分析, 采用系统聚类分析方法, 聚类距离采用欧几里得平方和距离, 聚类方法为 The Ward 方法, 聚类分析前先将数据进行标准化转换^[17]。

从图 1 可以看出: 当距离为 6 左右时, 西昌金荞(*F. dibotrys*)和雅安金荞(*F. dibotrys*)被聚在一起, 表明它们具有较近的亲缘关系; 同来自西北农林科技大学的西农北旱生、西农 9920 和西农 9909 被聚在一起, 表明荞麦资源的道地性; 普格密毛野荞(*F. densovillosum*)、喇叭细柄野荞(*F. gracilipes*)和四开细柄野荞(*F. gracilipes*)被聚在一起, 表明它们不仅具有较近的亲缘关系, 而且还体现出道地性; 当距离为 18 左右时, 28 个荞麦样品最终被分成两类: 第 1 类除包含了所有甜荞(*F. esculentum*)样品以外, 还包含 5 个苦荞(*F. tataricum*)样品, 分别为黔威 2 号、黔威 3 号、云荞 53 号、西农 9909 和西农 9920; 第 2 类包含 9 个苦荞(*F. tataricum*)样品、2 个金荞(*F. cymosum*)样品和 4 个小粒组野生荞麦。聚类结果在一定程度上反映了金属元素在荞麦资源不同品种之间存在较大遗传差异, 植物的化学成分与植物的亲缘关系之间有着一定的联系, 亲缘关系相近的种类往往含有相同的化学成分, 同时, 荞麦资源也存在道地性特征。

3 结 论

本研究测定了 28 份荞麦样品种子中 9 种金属元素的含量, 表明荞麦资源中含有丰富的人体所需要的金属元素。主成分分析结果表明, Cu、Mg、Mo 和 Cd 是荞麦资源的特征微量元素。以金属元素含量为指标采用聚类分析对荞麦属不同品种样品进行分类, 可将甜荞和荞麦属其他品种区分开来, 且总符合率达 82%。聚类结果在一定程度上显示了荞麦不同品种种子中 9 种元素的分布存在一定的遗传差别。因此, 本研究不仅提供了 28 份荞麦资源种子中 9 种金属元素的数据, 并且采用

化学计量学的方法探讨了荞麦资源中金属元素的特征, 为荞麦资源的道地性鉴定和分类提供了依据。

参考文献:

- [1] 吴征镒. 西藏植物志: 第 1 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 604-605.
- [2] WANG Lan, LI Yuying, CAI Guihong, et al. Prokaryotic expression and immunological identification of tartary buckwheat allergenic protein (TBa)[J]. Chinese Journal of Biochemistry and Molecular Biology, 2006, 22(4): 308-312.
- [3] WANG Jiansheng, CHAI Yan, ZHAO Xite, et al. Karyotype analysis of Chinese buckwheat cultivars[J]. Acta Bot Boreal Occident Sin, 2005, 25(6): 1114-1117.
- [4] IKEDA S, YAMAGUCHI Y. Buckwheat as a dietary source of zinc, copper and manganese[J]. Fagopyrum, 1994, 14: 29-34.
- [5] BONAFACCIA G, GAMBELLI L, FABJAN N, et al. Trace elements in flour and bran from common and tartary buckwheat[J]. Food Chemistry, 2003, 83(1): 1-5.
- [6] 符献. 荞麦的营养成分及食疗效果[J]. 新疆农业科学, 1992, 92(4): 150-152.
- [7] 张宏志. 荞麦中的微量元素与健康[J]. 微量元素与健康研究, 1995, 12(4): 42-43.
- [8] DIETRYCH-SZOSTAK D. Effect of processing on flavonoid content in buckwheat grain[J]. J Agri Food Chem, 1999, 47(10): 4384-387.
- [9] 赵钢, 唐宇, 王安虎. 金荞麦的营养成分分析及药用价值研究[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(5): 39-41.
- [10] 尹礼国, 钟耕, 刘雄, 等. 荞麦营养特性、生理功能和药用价值研究进展[J]. 粮食与油脂, 2002(5): 32-34.
- [11] KARA D. Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis[J]. Food Chemistry, 2009, 114(1): 347-354.
- [12] WANG Hongwu, LIU Yanqing. Evaluation of trace and toxic element concentrations in Paris polyphylla from China with empirical and chemometric approaches[J]. Food Chemistry, 2010, 121(3): 887-892.
- [13] 杨在君, 张利, 杨瑞武, 等. 中药丹参及其近缘种中微量元素的主成分和聚类分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2441-2445.
- [14] 徐志宏, 杨在君, 张利, 等. 原子吸收光谱法测定丹参及其近缘种中痕量元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(3): 321-323.
- [15] 刘秀华, 辉永庆, 张豫川, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定硒的条件研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(2): 133-134.
- [16] 诸洪达, 王继先, 陈如松, 等. 中国人食品中元素浓度和膳食摄入量研究[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2000, 20(6): 378-384.
- [17] WARD J H. Hierarchical grouping to optimise an objective function[J]. J Am Stat Assoc, 1963, 58: 236-244.