

不同产地枸杞子微量元素的对应分析

刘萍, 王凤英 (1. 青海民族学院计算机系, 青海西宁 810007; 2. 青海民族学院化学系, 青海西宁 810007)

摘要 应用对应分析对不同产地枸杞子中微量元素的分布特征进行了研究, 该方法可用于不同产地枸杞子样品元素分析数据的直接处理, 以深入研究这些样品的质量与其微量元素组成和样品来源的相关关系。实证分析结果表明, 对应分析能够揭示出样品来源与变量之间的内在联系, 是一种有优势的分析方法。

关键词 枸杞子; 对应分析; 微量元素;

中图分类号 S11+9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)19-08135-02

Correspondence Analysis on Trace Elements of Wolfberry Fruit in Different Regions

LIU Ping et al (Department of Computer, Qinghai Nationalities College, Xining, Qinghai 810007)

Abstract The correspondence analysis was used to study the distributed characteristic of trace elements in wolfberry fruit in different regions, the method could be used for direct treatment of analysis data of various sample elements of wolfberry fruit in different regions, and so as to study deeply the correlation of the quality of these samples and their trace elements constitute with the sample sources. The empirical analysis result indicated that the correspondence analysis could reveal the internal relations between sample sources and variable, and was an analytical method with superiority.

Key words Wolfberry fruit; Correspondence analysis; Trace elements

近几年来, 中藏药微量元素的研究越来越受到人们重视。管竞环等研究发现, 微量元素包括宏量元素是沟通动物与植物信息的桥梁, 是决定中药四性的主要因素之一^[1-3]。一些多元统计数据分析方法, 如主成分分析、因子分析以及聚类分析等被应用于药物微量元素分布特征的研究^[4-6], 但这些方法的一个明显局限性就是样品与变量(微量元素)总是分别考虑的。针对这一局限性, 以因子分析为例, 20世纪70年代法国Beozecri提出了对应分析方法^[7]。该方法综合了R型和Q型因子分析的优点, 经过一定的数学变换, 可以把变量和样品的载荷反映在相同的公因子轴上, 这样就把变量和样品联系起来便于分析、解释和推断。笔者应用该方法研究不同产地枸杞子微量元素的分布特征, 揭示了不同产地枸杞子的质量与其微量元素、产地之间的相关关系, 为不同产地枸杞子资源的栽培、采收加工充分利用及进一步开发研究提供理论和实践基础。

1 对应分析的原理

对应分析的详细数学模型可参考文献[8]。这里简单介绍其原理。设有n个样品和p个指标的原始测量数据矩阵 $X = \{x_{ij}\}_{n \times p}$, 且 $x_{ij} > 0$, 其主要计算步骤如下。

(1) 将原始测量数据矩阵X按行、列求和, 并求出总和T。

$$\text{行和 } x_{i \cdot} = \sum_{j=1}^p x_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \text{ 列和 } x_{\cdot j} = \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (j = 1, 2, \dots, p)$$

$$\text{总和 } T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p x_{ij} = \sum_{i=1}^n x_{i \cdot} = \sum_{j=1}^p x_{\cdot j}$$

(2) 计算“中心-对称”矩阵 $Z = \{z_{ij}\}_{n \times p}$ 。

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - x_{i \cdot} \cdot x_{\cdot j} / T}{x_{i \cdot} \cdot x_{\cdot j}}$$

(3) 进行R型因子分析。 $A = Z^T Z$,

$$\sum_{j=1}^m \frac{\sum_{i=1}^p z_{ij}^2}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p z_{ij}^2} \times 100\% \quad 80\%$$

取前m个特征根, 即取m个公因子, 计算其相应的单位化特征向量 e_1, e_2, \dots, e_m , 从而得到R型因子载荷矩阵, 并在两两因子轴平面上作变量的散点图。

(4) 进行Q型因子分析。可以证明, $B = ZZ^T$ 与A有相同的特征根。因此对(3)中A的前m个特征根计算相应于B矩阵的特征向量 $e_i^* = Ze_i \quad (i = 1, 2, \dots, m)$, 并将 e_i^* 单位化, 从而得到Q型因子载荷矩阵, 在R型因子轴平面上作相应的样品散点图。

(5) 根据具体问题进行分析、解释和推断。

2 不同产地枸杞子微量元素的对应分析

以11个不同产地枸杞子中Zn、Cu、Fe、Mn 4种微量元素含量的最近测定结果及锌铜比(Zn/Cu)为原始测量数据矩阵(表1)^[9], 对应分析算法采用MATLAB编程, 已在T6000微机(PIV-M, CPU:1.6 GHz)调试通过。R型因子分析计算结果见表2, Q型因子分析计算结果见表3, 主因子载荷平面点聚图见图1。

表1 各地枸杞子微量元素的含量^[9]

Table 1 Content of trace elements in wolfberry fruit from different areas

编号 Serial number	产地 Producing areas	微量元素 Trace elements μg/g				比值 Zn/Cu Ratio of Zn to Cu
		Zn	Cu	Fe	Mn	
1	宁夏甲地	45.69	17.55	78.82	10.20	2.63
2	宁夏乙地	56.15	19.04	85.92	11.67	2.95
3	宁夏丙地	62.08	20.89	174.70	13.63	2.98
4	宁夏丁地	52.24	19.77	105.70	12.24	2.65
5	宁夏戊地	46.45	19.63	85.59	13.60	2.37
6	宁夏己地	54.50	22.18	112.90	12.65	2.47
7	宁夏某枸杞研究所	59.17	33.96	91.28	13.16	1.74
8	新疆	67.43	26.58	87.31	14.11	2.54
9	宁夏贺南山东麓	63.48	36.35	113.10	16.38	1.76
10	青海	63.55	24.08	110.60	20.75	2.64
11	河北	79.41	18.64	93.46	17.44	4.38

3 结果与分析

3.1 关于对应分析中的量纲问题 对应分析中的量纲问题, 许多专门的多元统计分析著作均未做出明确的表述^[8]。笔者认为, 在由原始数据出发进行R型因子分析时的特征值

作者简介 刘萍(1968-), 女, 青海同仁人, 副教授, 从事计算机教学及应用方面的研究。

收稿日期 2008-04-23

有量纲,而Q型因子分析时的特征值无量纲,2种分析方法并不对称。这样,同一物理量用不同的量纲,其数量值有变化,对应分析的结果也可能有变化,这将影响最后结论。为此,笔者采用指标变量除以其标准差的方法,对原始数据进

行了无量纲化处理,以保证结论的准确性。显然,对应分析采用通常的中心化或标准化方法无量纲化处理是不行的。因这样处理原始数据后,其列和将等于零,使中心-对称矩阵Z变得无意义,也就无法进行对应分析了。

表2 R型因子分析计算结果

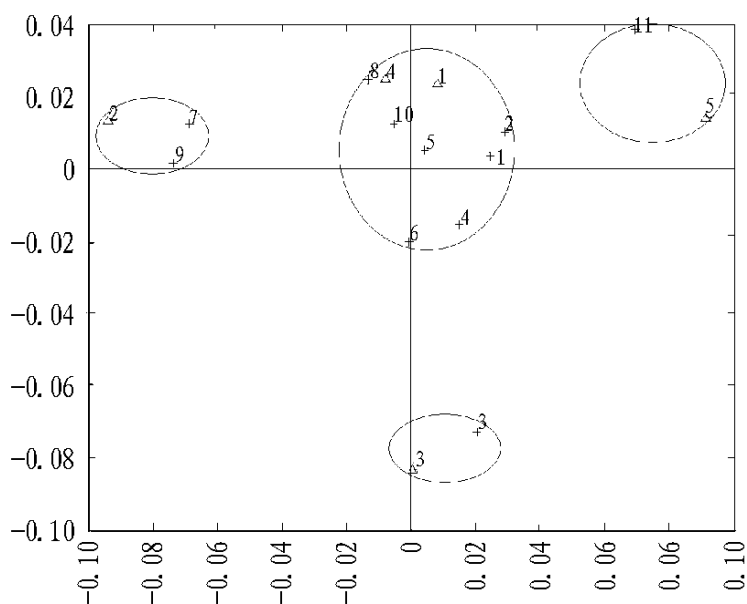
Table 2 Calculation results of R-factor analysis

编号 Serial number	变量 Variable	特征值 Eigenvalue	特征值贡献比例 proportion of eigenvalue %	第一主因子载荷 Load of the first principal factor	第二主因子载荷 Load of the second principal factor	第三主因子载荷 Load of the third principal factor
1	Zn	0.017 288	57.898	0.008 216 7	0.023 573	0.016 67
2	Cu	0.008 521 9	86.438	-0.093 866	0.013 206	0.021 666
3	Fe	0.003 455 6	98.011	0.000 418 46	-0.083 536	-0.003 750 6
4	Mn	0.000 593 65	100.000	-0.008 005 7	0.024 847	-0.049 225
5	Zn/Cu	0.000 000 00	100.000	0.091 353	0.014 009	0.016 466

表3 Q型因子分析计算结果

Table 3 Calculation results of Q-factor analysis

编号 Serial number	第一主因子载荷 Load of the first principal factor	第二主因子载荷 Load of the second principal factor	第三主因子载荷 Load of the third principal factor
1	0.024 535	0.003 456 8	0.014 331
2	0.028 976	0.010 149	0.015 836
3	0.020 514	-0.072 917	0.000 426 53
4	0.014 79	-0.015 573	0.003 493 9
5	0.003 991 4	0.005 237 6	-0.015 815
6	-0.000 586 6	-0.020 203	0.003 490 1
7	-0.068 746	0.012 453	0.017 756
8	-0.013 412	0.024 71	0.012 399
9	-0.073 742	0.001 580 2	-0.002 416 6
10	-0.005 162 5	0.012 309	-0.047 379
11	0.069 427	0.038 631	0.002 281 5



注:微量元素,以符号‘ ’表示;不同产地枸杞子,以符号‘+’表示。

Note: stands for trace element; + stands for Chinese wolfberry from different producing areas.

图1 主因子载荷平面点聚示意

Fig.1 Hanar scatter diagram of principal factor load

3.2 不同产地枸杞子的品质与其微量元素、产物来源之间的相关关系 对应分析把R型和Q型因子分析结合起来,是把指标和样品同时反映到相同因子轴的图形上对指标和样品一起进行分析的方法。因此,对应分析能够揭示出样品来源与变量之间的内在联系,从而找出不同产地枸杞子的品质与其微量元素、产物来源之间的相关关系。从图1可以看出,

4个微量元素指标与一个固定微量元素比和11个不同产地枸杞子样品可以分成4类。指标变量5孤点散落在第一象限右方,表明它在第一、二主因子轴上有较高的载荷;同时只有11号枸杞子样品与之比较靠近,表明固定微量元素比对该产地枸杞子的质量影响大。指标变量1、4散落在第一二象限交界附近,表明它们在第一主因子轴上有较小的载荷,而在第二主因子轴上有较高的载荷,同时有1、2、4、5、6、8、10号7个枸杞子样品与之比较靠近,表明Zn、Mn对这些产地枸杞子的质量影响大。指标变量2孤点散落在第二象限左方,表明它在第一主因子轴上有较小的载荷,而在第二主因子轴上有较高载荷,同时只有7、9号枸杞子样品与之比较靠近,表明微量元素Cu对这两产地枸杞子的质量影响大。最后,指标变量3孤点散落在第三、四象限交界附近,表明它在第一、二主因子轴上有较小的载荷;同时只有3号枸杞子样品与之比较靠近,表明微量元素Fe对该产地枸杞子的质量影响大。以上关于不同产地枸杞子微量元素的分布特征和揭示的品质与其微量元素、产物来源之间的相关关系,总体上与实际情况基本相符。例如,产自河北的11号枸杞子样品,由于生态环境、栽培以及采收加工方式等与传统产区宁夏的枸杞子相差较大,其品质自然也就相差较大,孤点散落在第一象限就不难理解了。7、9号样品的特点是Cu含量特别高,这一点与其他宁夏产区(1、2、4、5、6号)相差较大,自然分成另一类,而8(新疆)、10(青海)号样品与宁夏大部产区(1、2、4、5、6号)的微量元素含量相近,聚为一类。

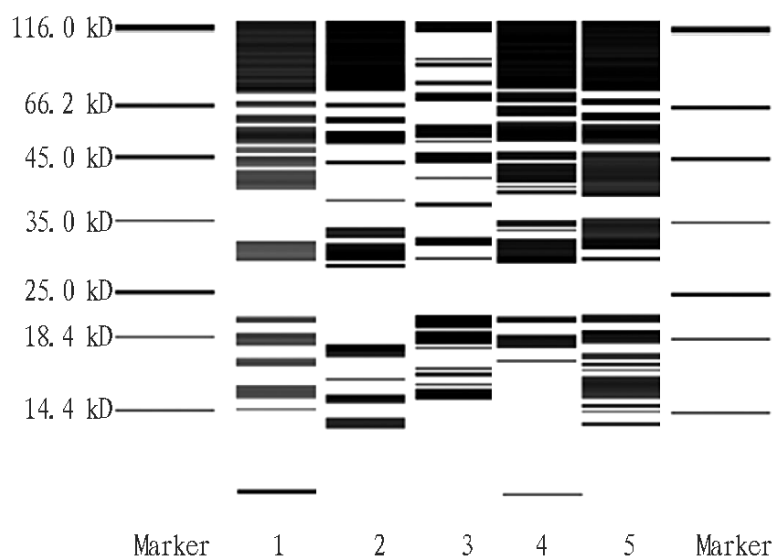
4 结语

采用对应分析研究不同产地枸杞子微量元素的分布特征,可以把指标变量微量元素和枸杞子样品联系起来。在揭示出样品来源与变量之间的内在联系的基础上,可以找出不同产地枸杞子的品质与其微量元素、产物来源之间的相关关系。因此,该研究为不同产地枸杞子资源的栽培、采收加工充分利用及进一步开发研究提供理论和实践基础。

参考文献

- [1] 管竞环,李恩宽,薛莎,等.植物类中药四性与无机元素关系的初步研究[J].中国医药学报,1990(5):40-45.
- [2] 祁俊生,徐辉碧,周井炎,等.稀土元素与中药四性关系研究[J].华中师范大学学报,1997(9):197-200.
- [3] 祁俊生,徐辉碧,周井炎,等.植物类中药中微量元素与四性关系[J].世界元素医学,1997,4(3):35-38.
- [4] 祁俊生,徐辉碧,周井炎,等.解表植物类中药中微量元素与功效关系

1983年Doke等报道, O_2^- 参与马铃薯块茎晚疫病菌的过敏反应^[19]。 H_2O_2 在植物抗病反应中的作用受到广泛重视^[20-24]。但 H_2O_2 过量产生时会造成细胞的大量死亡^[25-30]。在笔者试验中,三价铝引起的马铃薯细胞高坏死率与其引起块茎的活性氧超积累是密切相关的,活性氧超积累导致了细胞的大量死亡。氢氧化铝引起的低水平活性氧积累,细胞死亡率较小,从某种程度上对植物抗病起到了积极的作用。



注:1 为氯化铝处理;2 为氢氧化铝处理;3 为Ecc 处理,4 为氯化铝 + Ecc 处理;5 为氢氧化铝 + Ecc 处理。

Note:1, $AlCl_3$; 2, $Al(OH)_3$; 3, Ecc; 4, Ecc and $AlCl_3$; 5, Ecc + $Al(OH)_3$.

图5 SDS PAGE 电泳分析PR 蛋白差异

Fig.5 Analysis of PR protein variation by SDS PAGE

(3) 试验结果表明,马铃薯地下部分(块茎)在感病过程中受土壤铝溶出率及铝形态变化的双重影响,从土壤化学角度间接证实了西北地区适合种植马铃薯的病理原因。

参考文献

- [1] HARTWELL B L, PEMBER F R. The presence of aluminum as a reason for the difference in the effect of so-called acid soil on barley and rye [J]. *Soil Sci*, 1918, 6: 59 - 279.
- [2] MACDONALD T L, MARTIN R B. Aluminum in biological systems [J]. *Trends Bio Sci*, 1998, 13: 15 - 19.
- [3] MARTIN R B. The chemistry of aluminum as related to biology and medicine [J]. *Clin Chem*, 1986, 32(10): 1797 - 1806.
- [4] BUSCH M, SEUBERT A. Influence of column temperature on the ion chromatographic separation of aluminum species [J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 399: 223 - 235.
- [5] 王维君, 陈家坊. 土壤铝形态及其溶液化学的研究 [J]. *土壤学进展*, 1992, 20(3): 10 - 18.
- [6] BLAMEY F P C, EDWARDS D G, ASHER C J. Effects of OH:A and P:A molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture [J]. *Soil Sci*, 1983, 136(4): 197 - 207.
- [7] 张福锁. 植物营养生态生理学和遗传学 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 248 - 290.
- [8] BI S P. Evaluation of aluminum speciation in surface waters in China and its environment risk assessment [J]. *Environment Geology*, 2003, 45: 65 - 71.
- [9] BLAMEY F P C, DOWLING A J. Antagonism between aluminum and calcium for sorption by calcium phosphate [J]. *Plant Soil*, 1995, 171: 137 - 140.

(上接第8136页)

- [1] [J]. *计算机与应用化学*, 2003, 20(4): 449 - 452.
- [5] 王慧琴, 谢明勇, 杨妙峰, 等. 不同产地红花中微量元素的因子分析和聚类分析 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2006, 45(1): 72 - 75.
- [6] 周利兵, 吴启勋. 青海地区植物白刺叶中微量元素的主成分分析 [J]. *微量元素与健康研究*, 2006, 23(5): 25 - 27.

- [10] ZHANG Z G, WANG Y C, ZHENG X B. Induction of hypersensitive response in tobacco by 90 kD extracellular elicitor protein from *Phytophthora boehmeriae* [J]. *Acta Phytopathol Sin*, 2002, 33: 72 - 76.
- [11] PELINEN R I, KORHONEN M S, TAURAINEN A A. Hydrogen peroxide activates cell death and defense gene expression in birch [J]. *Plant Physiol*, 2002, 130: 549 - 560.
- [12] LAEMMLI U K, HERSHBERG F A. Studies on the morphogenesis of the head of phage T-even V. The formation of polyheads [J]. *Mol Gen Genet*, 1968, 101(4): 333 - 345.
- [13] 牟君, 杨泽松. 抑郁大鼠海马的双向凝胶电泳图谱分析 [J]. *中国神经精神病学杂志*, 2006(3): 219 - 222.
- [14] IIUA X, II D C. Harpinoo induced hypersensitive cell death: H_2O_2 accumulation and related gene expression [J]. *Acta Phytopathologica Sinica*, 2006, 33(2): 163 - 168.
- [15] BAKER C J, MCKENNA M N. An improved method for monitoring cell death in cell suspension and leaf disc assays using Evans blue [J]. *Plant Cell Tiss Org Cult*, 1994, 39: 7 - 12.
- [16] VANACKER H, CARVER T L W, FOYER C H. Early H_2O_2 accumulation in mesophyll cells leads to induction of glutathione during the hypersensitive response in the barley powdery mildew interaction [J]. *Plant Physiology*, 2000, 123: 1289 - 1300.
- [17] 余迪求, 岑川, 李宝健, 等. 植物系统获得的抗病性和信号传导 [J]. *植物学报*, 1999, 41: 115 - 124.
- [18] LEON J, LAWTON M A, RASKINI. Hydrogen peroxide stimulates salicylic acid biosynthesis in tobacco [J]. *Plant Physiol*, 1995, 108: 1673 - 1678.
- [19] DOKE N. Involvement of superoxide anion generation in the hypersensitive response of potato tissues to infection with an incompatible race of *Phytophthora infestans* and to the hyphal cell wall components [J]. *Physiol Plant Pathol*, 1983, 23: 345 - 356.
- [20] RAO M V, PAIYATH G, ORMROD D P, et al. Influence of salicylic acid on H_2O_2 production, oxidative stress, and H_2O_2 metabolizing enzymes [J]. *Plant Physiol*, 1997, 115: 137 - 149.
- [21] MEHDY M C. Active oxygen species in plant defense against pathogens [J]. *Plant Physiol*, 1994, 105: 467 - 472.
- [22] APOSTOLI I, HEINSTEIN P F, LOW P S. Rapid stimulation of an oxidative burst during elicitation of cultured plant cells [J]. *Plant Physiol*, 1989, 90: 109 - 116.
- [23] LEGENDRE L, RUETERS S, HEINSTEIN P F, et al. Characterization of the diglucuronide-induced oxidative burst in cultured soybean (*Glycine max*) cells [J]. *Plant Physiol*, 1993, 102: 233 - 240.
- [24] NURNBERGER T, NENNHIL D, JABS T, et al. High affinity binding of a fungal oligopeptide elicitor to parsley plasma membrane triggers multiple defense responses [J]. *Cell*, 1994, 78: 449 - 460.
- [25] SVALHEIN O, ROBERTSEN B. Elicitation of H_2O_2 production in cucumber hypocotyl segments by oligo-1,4-D-glucuronides and an oligo-glycan preparation from cell wall of *Phytophthora megasperma* f. sp. *glycinea* [J]. *Plant Physiol*, 1993, 88: 675 - 683.
- [26] BAKER C J, HARMON G L, GLAZENER J A, et al. A non-invasive technique for monitoring peroxidative and H_2O_2 scavenging activities during interactions between bacterial plant pathogens and suspension cells [J]. *Plant Physiol*, 1995, 108: 353 - 359.
- [27] CHEN Z, SILVA H, KLESSIG D F. Active oxygen species in the induction of plant systemic acquired resistance by salicylic acid [J]. *Science*, 1993, 262: 1882 - 1886.
- [28] GLAZENER J A, ORLANDI E W, BAKER C J. The active oxygen response of cell suspensions to incompatible bacteria is not sufficient to cause hypersensitive cell death [J]. *Plant Physiol*, 1996, 110: 759 - 763.
- [29] NEUENSCHWANDER U, VERNOLLI B, FRIEDRICH L, et al. Is hydrogen peroxide a second messenger of salicylic acid in systemic acquired resistance [J]. *Plant J*, 1995, 8: 227 - 233.
- [30] RAO M V, PAIYATH G, ORMROD D P, et al. Influence of salicylic acid on H_2O_2 production, oxidative stress, and H_2O_2 metabolizing enzymes [J]. *Plant Physiol*, 1997, 115: 137 - 149.

- [7] GREENACRE M J. Theory and application of correspondence analysis [M]. New York: Academic Press, 1984.
- [8] 余锦华, 杨维权. 多元统计分析与应用 [M]. 广州: 中山大学出版社, 2005: 232 - 250.
- [9] 李红英, 彭励, 王林. 不同产地枸杞子中微量元素和黄酮含量的比较 [J]. *微量元素与健康研究*, 2007, 24(5): 14 - 16.