

新疆野麻主产区土壤中若干盐碱成分的化学计量学分析^X

高旭红^{1,2}, 刘红², 刘世熙¹, 曹槐¹

(1. 云南大学 生命科学与化学学院, 云南 昆明 650091; 2. 新疆石河子大学 师范学院化学系, 新疆 石河子 832003)

摘要: 用化学计量学中的主成分分析方法处理新疆野麻主产区土壤中若干盐碱成分的测试数据, 可以获得不同野麻主产区盐碱成分分布情况及其异同和同一产区各盐碱成分间相互作用关系。

关键词: 新疆野麻; 土壤; 盐碱成分; 化学计量学

中图分类号: Q 949.776.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2002)03-0218-05

新疆野麻, 主要有夹竹桃科植物大叶白麻 (*Apocynaceae pœcynum*) 和罗布麻 (*Apocynum apocynum*) 2 种, 为大面积野生植物。野麻纤维可做很好的纺织原料。研究已证明: 罗布麻, 其根有强心利尿作用, 叶具有降血压、治哮喘及加强免疫功能等作用; 其浸膏还有一定程度的镇静、镇痛作用^[1]。为充分开发与应用新疆野麻资源, 我们测定了新疆几个野麻主产区(野麻大面积野生, 能正常开花, 长势良好)的土壤情况(不同地区, 不同深度)^[2]。因为植物的生长依赖于对土壤营养成分的吸收和利用, 对影响土壤盐碱度的化学成分深入分析, 有助于改善野生植物的生长环境。鉴于被分析元素中某种元素的作用要受到别的元素的影响, 显然这是一个多因素多变量问题。

随着计算机的普及和化学计量学的发展, 多元校正技术在处理以量测数据表征的分析对象的相关定量信息方面日益受到重视, 其中的主成分分析 (PCA) 是一种应用广泛而又行之有效的方法。除了分析化学领域, 从土壤与植物营养方面, 土壤中元素含量的相互关系, 土壤的光谱特征及土壤分类, 不同类型土壤下植物营养分布模式以及土壤有机质组成的计量学差异与分类等课题, 近年来陆续有论文发表^[3,4]。这里运用多元统计分析中的 PCA 方法, 对新疆 4 个野麻主产区的 7 个地点土壤样品量测数据进行处理, 以获取不同野麻主产区盐碱成分分布情况及其异同和同一产区各盐碱成分间的相互关系。

1 实验部分

1.1 样品来源 土壤样品为多点采样后的混合样, 均来自大面积野生、长势良好并能正常开花结果的野麻土壤。1 号样来自焉耆紫泥泉大叶白麻群落; 2 号样来自尉犁西公路边罗布麻群落; 3 号样来自尉犁罗布麻厂大叶白麻群落; 4 号样来自阿拉尔塔河大桥农园罗布麻群落; 5 号样来自阿拉尔 12 团五一电站大叶白麻群落。6 号、7 号样分别来自石河子大泉沟的大叶白麻群落和罗布麻群落。取 0~25 cm 连续深度的土壤层, 5 cm 为一层, 由表面至深分别为 A, B, C, D, E 层, 共 56 个样品。

1.2 土壤盐碱成分的分析测定 测定参照文献 [5]。用蒸馏水浸提出土壤中水溶性盐, 水土比为 5B1。碳酸根、碳酸氢根的测定采用双指示剂综合法。氯离子的测定采用硝酸银滴定法。硫酸根的测定采用茜素红法。钙镁离子的测定采用 EDTA 络合滴定法。

试剂: 质量分数 (w) 分别为 50.5% 的酚酞乙醇指示剂、0.1% 的甲基橙指示剂、1% 的茜素红 S 指示剂、5% 的铬酸钾溶液、0.4% 的硫酸钠溶液、20% 氢氧化钠液; 1B1 醋酸溶液、1B1 盐酸溶液、pH = 10 的氨缓冲溶液; U= 95% 酒精; 钙指示剂 (固体)、铬黑 T 指示剂 (固体); 硫酸钡粉; 0.008 782 mol/L 硫酸标准液、0.022 45 mol/L 硝酸银标准液、0.042 67 mol/L 氯化钡标准液、0.021 50 mol/L EDTA 标准液。分析结果列于表 1。

X 收稿日期: 2001-12-12

作者简介: 高旭红 (1968-), 女, 新疆人, 副教授, 主要从事植物化学研究。

2 主成分分析(PCA)

2.1 方法简介 PCA 是一种行之有效的多变量分析方法, 目的在于约化变量空间, 减少维数, 并且保持原来数据结构所包含的信息. 该方法还能给出影响某一事物特征的各种因素间相互关系的清晰图象. 其数学原理是把原来的变量经线性组合为相互正交的新变量, 即主成分 PC(为简便计, 以 P 代

PC).

$$P_{jk} = a_{j1}x_{k1} + a_{j2}x_{k2} + \dots + a_{jn}x_{kn}.$$

式中, P_{jk} 是样品 k 在主组分 j 上的得分 (score), a_{ji} 是变量 i 在 j 上的载荷 (loading), x_{ki} 是变量 i 在样品 k 上的测量值, n 是原来的变量数目. P 所能反映的数据信息量以它的方差在原来变量总方差中所占比例来度量, 第一个 P 被考虑为占有最大的总方差, 随后的 P 所占总方差比例递减.

表 1 新疆野麻主产区土壤样品含盐碱质量分数和 pH 值*

Tab. 1 Contents and pH of the saline&alkali components of main wild hemp growing soil

样品	Mg ²⁺		Ca ²⁺		CO ₃ ²⁻		HCO ₃ ⁻		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻		pH
1A	0.076	0.076	0.366	0.366	0.000	0.000	0.023	0.023	1.998	1.998	1.313	1.313	8.56
1B	0.028	0.029	0.334	0.334	0.000	0.000	0.021	0.021	0.873	0.873	0.950	0.948	8.31
1C	0.014	0.014	0.309	0.308	0.000	0.000	0.021	0.021	0.504	0.504	0.842	0.842	8.33
1D	0.009	0.010	0.293	0.293	0.000	0.000	0.014	0.014	0.384	0.384	0.774	0.774	8.22
2A	0.104	0.104	0.091	0.091	0.000	0.000	0.030	0.030	1.110	1.112	0.899	0.899	9.21
2B	0.052	0.052	0.065	0.065	0.000	0.000	0.026	0.026	0.296	0.296	0.282	0.280	8.95
2C	0.018	0.018	0.026	0.026	0.000	0.000	0.022	0.022	0.132	0.132	0.187	0.187	8.86
2D	0.007	0.007	0.008	0.008	0.000	0.000	0.027	0.027	0.040	0.040	0.052	0.052	8.95
3A	0.043	0.043	0.184	0.184	0.000	0.000	0.020	0.020	2.100	2.098	0.632	0.629	8.24
3B	0.021	0.021	0.220	0.220	0.000	0.000	0.021	0.021	1.018	1.019	0.922	0.922	8.30
3C	0.024	0.024	0.230	0.230	0.000	0.000	0.017	0.017	0.783	0.783	0.793	0.791	7.07
3D	0.025	0.024	0.258	0.259	0.000	0.000	0.021	0.021	1.327	1.327	1.010	1.007	8.50
4A	0.035	0.035	0.076	0.075	0.002	0.002	0.030	0.030	0.176	0.176	0.263	0.258	7.75
4B	0.009	0.010	0.029	0.028	0.002	0.002	0.032	0.033	0.042	0.042	0.064	0.068	7.46
4C	0.006	0.006	0.013	0.013	0.000	0.000	0.026	0.026	0.023	0.023	0.017	0.017	7.51
4D	0.004	0.004	0.017	0.017	0.000	0.000	0.026	0.026	0.051	0.051	0.074	0.071	7.32
5A	0.390	0.390	0.290	0.290	0.012	0.012	0.010	0.011	1.397	1.400	2.245	2.235	8.15
5B	0.083	0.084	0.307	0.304	0.002	0.002	0.006	0.006	0.767	0.759	0.956	0.956	7.18
5C	0.048	0.048	0.283	0.283	0.001	0.001	0.014	0.013	0.339	0.340	0.749	0.749	7.38
5D	0.033	0.032	0.251	0.252	0.001	0.001	0.014	0.014	0.267	0.269	0.632	0.632	7.43
6A	0.042	0.043	0.336	0.334	0.000	0.000	0.059	0.060	0.020	0.020	0.798	0.794	7.41
6B	0.004	0.004	0.006	0.006	0.000	0.000	0.018	0.018	0.003	0.003	0.037	0.038	8.15
6C	0.002	0.002	0.003	0.003	0.000	0.000	0.012	0.012	0.000 2	0.000 2	0.000	0.000	7.46
7A	0.016	0.014	0.222	0.223	0.003	0.003	0.026	0.026	0.137	0.137	1.545	1.543	7.60
7B	0.010	0.010	0.106	0.106	0.000	0.000	0.010	0.010	0.016	0.016	0.248	0.247	7.62
7C	0.008	0.008	0.108	0.108	0.000	0.000	0.009	0.009	0.015	0.015	0.285	0.285	7.56
7D	0.014	0.013	0.110	0.110	0.000	0.000	0.009	0.009	0.214	0.214	0.443	0.444	7.28
7E	0.010	0.010	0.110	0.110	0.000	0.000	0.009	0.009	0.174	0.174	0.545	0.546	7.38

* 同一指标的两列数据为平行测定结果.

以前 2 个 P_s 构成平面直角坐标系, 根据 score 和 loading, 将样品和变量同投影于该坐标系的图称为双图(biplot), 它能提供有关数据结构的基本特征, 诸如样品、变量的聚类模式, 样品间、变量间或二者之间的相互关系, 剔除无关系者等. 也可直接对 score 和 loading 进行数值分析, 以获取包含在数据结构中的重要信息. 我们是用 Sirius 化学计量学软件^[6], 对测定数据作主成分分析. 一般情况下, 含所有指标(变量)的前 3 个主成分占原来数据总方差的 80% 以上为好.

2.2 PCA 结果 将实验量测数据进行主成分分析, 所得 3 个主成分占原有数据总方差的 80.81% (P_1 : 46.39%, P_2 : 19.31%, P_3 : 15.11%), 分析效果较好. 图 1 为 $P_1 \sim P_2$ 和 $P_1 \sim P_3$ 双图.

2.3 变量在主成分的载荷 7 个指标(及变量)在图 1 中的方位给出: 对主成分 P_1 和 P_2 , pH 值与 HCO_3^- , Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 的 loading 数值接近, 说明 pH 值主要是受 HCO_3^- 的影响, Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 的关系密切; 在 P_3 上 Cl^- , Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的值均为负值, 表明三者关系较密切. 这就说明 7 个指标对土壤盐碱性的影响并不等同, 有的关系密切, 也有的不相关, 如 HCO_3^- 与 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , pH 与 CO_3^{2-} , Mg^{2+} 相关性不

明显等.

2.4 样品在主成分上的得分 考察样品在图 1 中的分布, 随着土壤深度的增加, 样品在主成分 P_1, P_2 上的 score 值表现为递减. 这表明: 一般情况下, 随着土壤深度地增加, 土壤中 6 种离子的含量及 pH 值是依次减小的, 其中 3 号与 7 号样表现不同, 说明这两地的土壤与其它土壤不一样, 周围环境对其影响较大. score 数值正值较大表明该样品与 loading 数值正值大者的指标关系密切, 负值较小表明该样品与 loading 数值负值小者的指标关系密切.

此外从样品的 score 数值分析还可得到: 1B, 1C 与 3B, 3D 土壤层的情况相似, 特别是受 Cl^- 离子的影响较大; 6 号、7 号样品区土壤的情况相近, 7 个指标对其影响比较平均, 没有很特殊的情况. 而 5 号样区土壤则受 CO_3^{2-} , Mg^{2+} 的影响较大, 表层土壤表现特别突出, 实际上, 该地区的土壤盐碱化程度较高, 表面已结成壳.

3 土壤盐碱成分的相关分析

3.1 土壤盐碱成分的相关分析结果 表 2 是 7 个指标的两两相关分析结果, 表中数据为两指标的相关系数, 样品量为 56, 表中也注明了显著性水平. 表中数据特别显示 pH 值只与 Cl^- 离子相关性较大.

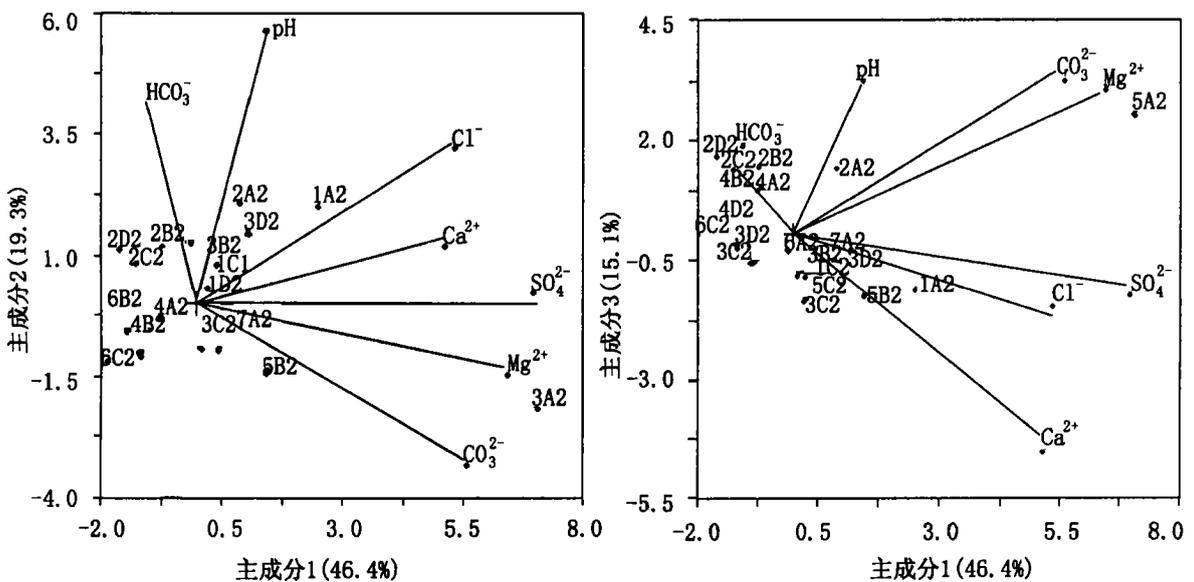


图 1 野麻生长土壤样品有关指标的主成分双图

Fig. 1 Biplots of the PCA on the saline/alkali compositions and pH

表 2 指标的相关分析

Tab. 2 Correlation analysis of components

	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH
CO ₃ ²⁻	1.000	- 0.163	0.213	0.627* *	0.212	0.900* *	- 0.062
HCO ₃ ⁻	- 0.163	1.000	- 0.104	- 0.083	- 0.031	- 0.123	0.195
Cl ⁻	0.213	- 0.104	1.000	0.625* *	0.531* *	0.462* *	0.381* *
SO ₄ ²⁻	- 0.627* *	- 0.083	0.625* *	1.000	0.776* *	0.707* *	0.114
Ca ²⁺	0.212	- 0.031	0.531* *	0.776* *	1.000	0.322* *	- 0.062
Mg ²⁺	0.900* *	- 0.123	0.462* *	0.707* *	0.322* *	1.000	0.163
pH	- 0.062	0.195	0.381* *	0.114	- 0.062	0.163	1.000

* * 显著性概率 0.01

表 3 土壤表层相关分析

Tab. 3 Correlation analysis of soil surface layer

样品	1A1	1A2	2A1	2A2	3A1	3A2	4A1	4A2	5A1	5A2	6A1	6A2	7A1	7A2
1A1	1.00	1.00	0.95	0.95	0.96	0.96	0.48	0.48	0.73	0.73	0.13	0.12	0.31	0.31
1A2	1.00	1.00	0.95	0.95	0.96	0.96	0.48	0.48	0.73	0.73	0.13	0.12	0.31	0.31
2A1	0.95	0.95	1.00	1.00	0.91	0.91	0.58	0.58	0.82	0.82	0.06	0.05	0.35	0.35
2A2	0.95	0.95	1.00	1.00	0.91	0.91	0.58	0.58	0.82	0.82	0.06	0.05	0.35	0.35
3A1	0.96	0.96	0.91	0.91	1.00	1.00	0.39	0.40	0.58	0.58	- 0.10	- 0.10	0.05	0.05
3A2	0.96	0.96	0.91	0.91	1.00	1.00	0.39	0.40	0.57	0.58	- 0.10	- 0.10	0.04	0.05
4A1	0.48	0.48	0.58	0.58	0.39	0.39	1.00	1.00	0.47	0.47	0.48	0.48	0.51	0.51
4A2	0.48	0.48	0.58	0.58	0.40	0.40	1.00	1.00	0.47	0.47	0.48	0.48	0.49	0.49
5A1	0.73	0.73	0.82	0.82	0.58	0.58	0.47	0.47	1.00	1.00	0.34	0.34	0.60	0.60
5A2	0.73	0.73	0.82	0.82	0.58	0.58	0.47	0.47	1.00	1.00	0.34	0.34	0.60	0.59
6A1	0.13	0.13	0.06	0.06	- 0.10	- 0.10	0.48	0.48	0.34	0.34	1.00	1.00	0.82	0.82
6A2	0.13	0.13	0.05	0.05	- 0.10	- 0.10	0.48	0.48	0.34	0.34	1.00	1.00	0.82	0.82
7A1	0.31	0.31	0.35	0.35	0.05	0.05	0.04	0.05	0.60	0.60	0.82	0.82	1.00	1.00
7A2	0.31	0.31	0.35	0.35	0.05	0.05	0.05	0.05	0.60	0.59	0.82	0.82	1.00	1.00

3.2 土壤表层情况的相关分析 表 3 是不同地点土壤表层的相关性数据, 数据显示: 1 号、2 号、3 号三地表层土壤间相关性很大, 4 号 表层土壤与其它地点土壤表层的相关性都不大, 5 号与 1 号、2 号的表层土壤的相关性相对较大, 而 6 号、7 号两地的表层土壤彼此相关性较大。

4 讨论

4.1 主成分分析与相关分析的结果比较 简单的两变量相关分析结果表明, 与 pH 值相关性较大的指标是 Cl⁻, 而 HCO₃⁻ 与 pH 值的相关性较小. 与此

相反, 主成分分析的结果则显示 HCO₃⁻ 为影响土壤 pH 值的首要因素, 在这一点上, 两者的分析结果出入较大. 其它方面, 两者的分析结果基本一致. 究其原因, 是因为相关分析只考虑 2 个指标(因子)之间的相互作用和相互影响, 不考虑其它因素的影响. PCA 方法则是分析全部指标的综合影响, 由原指标线性组合产生主成分进行分析. 这正是 PCA 方法的优点之一.

4.2 小结 通过以上对新疆不同野麻主产区土壤样品盐碱成分的 PCA, 我们得到了一个能正确反映样品测试数据结构的低维空间, 这个空间由前 3 个

Ps 构成. 结果表明了: ¹ 7 个指标在不同野麻主产区的土壤中作用情况不尽相同. 有些产区的土壤与 7 个指标关系不密切; 有些产区的土壤只与其中 2~3 个指标关系密切, 而且各产区土壤中 7 个指标的含差异很大. ² 各产区土壤中, HCO₃⁻ 与 pH 值总是密切相关的, 就是说, 土壤的苏打化程度主要受土壤酸碱性的影响. ³ 一般情况下, 随着土壤深度的增加, 土壤中的盐碱成分含量会逐渐减小, 不同地区减小梯度各不相同. ⁴ 各野麻产区的土壤表层(A 层)的情况虽然差异性较大, 但也可找出它们之间的相关性, 其余深度的数据相对集中, 差异性不大. ⁵ 如果继续进行与周围土壤或非野麻产区的土壤的比较分析, 更能显示化学计量学方法的优越性和独特性.

参考文献:

[1] 潘建新, 顾振纶, 钱曾年, 等. 罗布麻叶浸膏对脑内单胺

类递质含量及细胞膜流动性的影响[J]. 中草药, 1998, 30(7): 517-519.

- [2] 高旭红, 刘红, 马淼. 新疆野麻主产区土壤中若干盐碱成分分析[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2000, 4(2): 170-171.
- [3] 张晓林, 和丽忠, 陈锦玉, 等. 土壤-烤烟矿物质营养元素相互关系的主组分分析[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 193-203.
- [4] 曹槐, 张晓林, 刘世熙, 等. 烤烟营养元素分布特征的主成分分析[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2000, 22(4): 302-306.
- [5] 新疆维吾尔自治区标准局. 新疆维吾尔自治区新疆土壤水溶性盐分总量及其组成分析方法标准[S]. 1988.
- [6] Pattern recognition system A/S. Sirius for Windows Ver 1.5[CP/DK], 1995.

Chemometrics analysis on the saline2alkali components of some main wild2hemp growing soils in Xingjiang

GAO Xu2hong^{1,2}, LIU Hong², LIU Sh2xi¹, CAO Huai¹

(1. College of Life Science and Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Chemistry Department of Normal College, Shihezi University, Xinjiang Shihezi 832003, China)

Abstract: The saline2alkali components of some main wild2hemp growing soils in Xingjiang were measured. The data were analyzed by use of chemometrics. The results show that there is an interaction between the factors which af2fect the salinization of the soils. The factors display a regional and layer distribution characteristic.

Key words: wild2hemp of Xingjiang; soil; saline2alkali component; chemometrics