

11个不同产地枸杞子中微量元素和黄酮的主成分分析

刘晓慧,赵英,廖志明,李海朝

(青海民族大学 化学化工学院, 西宁 810007)

摘要:利用主成分分析对11个不同产地枸杞子中的5种微量元素和黄酮含量进行分析,找到微量元素和黄酮的含量与枸杞子质量优劣的相关关系,得到不同产地的枸杞子质量优劣的综合排名.然后利用聚类分析对11种不同产地枸杞子进行聚类,结果恰好与主成分分析结果一致,说明主成分分析法所建的枸杞质量优劣评价模型稳定可靠,可以为枸杞子质量优劣评价研究提供一定帮助.

关键词:枸杞子;微量元素;黄酮;主成分分析;聚类分析

中图分类号:O641

文献标志码:A

枸杞子,为茄科植物枸杞的成熟果实^[1]是闻名中外的珍贵保健品和中药材.可以用于治疗视物昏化和夜盲症,现今较多地作为营养和保健品出现在人们的日常生活中^[2].现代临床研究表明在枸杞的化学成分中,具有药理作用的主要为枸杞多糖、氨基酸、维生素、环肽类及黄酮等有机化学成分,还有人体必需的微量元素铁(Fe)、锌(Zn)、锰(Mn)和硒(Se)等^[3]这些微量元素含量的高低是评价枸杞质量优劣的重要参数.我国的枸杞主要分布于宁夏、甘肃、青海、新疆、内蒙古、山东和河北等地,由于各地的气候和生态环境等各种自然因素的影响,枸杞的质量也表现出了一定的差异.为了能够更好地评价不同产地枸杞子的质量是优还是劣,我们主要利用主成分分析法对11个不同产地的枸杞子中的微量元素和黄酮含量进行了分析,从而可得到不同产地的枸杞子质量的综合排名,以此作为不同产地枸杞质量优劣评价标准.再以“物以类聚”的性质对不同地区不同品种的枸杞子进行聚类分析来评价由主成分分析法所建模型的稳定及可靠性,以此可知此方法可为不同产地枸杞子品质评价提供一种参考方法.

1 不同产地枸杞中微量元素及黄酮含量数据的收集与处理

不同产地枸杞中微量元素及黄酮含量数据来源于文献^[4],微量元素的含量采用原子吸收分光光度法测定,黄酮的含量采用分光光度法测定,测定结果见表1.

为了避免原始数据之间因量纲和数据数量级大小差异的影响,对原始数据进行了数据标准化处理,数据标准化处理结果见表2.

2 枸杞子中微量元素及黄酮含量的主成分分析

2.1 主成分分析法概况

主成分分析法^[56](Principal Component Analysis, PCA),又称主分量分析,是将多个变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的一种多元统计分析方法.对于原先提出的所有变量,将重复的变量(关系紧密的变量)删去多余,建立尽可能少的新变量,使得这些新变量是两两不相关的,而且这些新变量在反映课题的信

收稿日期:2015-04-12;修回日期:2015-06-22.

基金项目:国家自然科学基金(30760195);青海省高校研究生创新研究项目(QHGXJ2012001).

第1作者简介:刘晓慧(1988-),女,河南滑县人,青海民族大学硕士研究生,研究方向:分析化学,E-mail:liu_xh1125@163.com.

通讯作者:李海朝(1973-),男,辽宁盘锦人,青海民族大学教授,E-mail:lihaichao@vip.163.com

息方面尽可能保持原有的信息,然后寻找出综合因子,对样品进行综合的评价.根据主成分分析原理,它一方面可以将 k 个不独立的指标变量通过线性变换变成 m 个互相独立的新变量,这是解决多重共线性问题的一个重要方法;另一方面,主成分分析是用较少的变量来取代原本较多的不能互相独立的原变量,以达到减少分析中变量的个数,从而达到降维的目的.概括地说,主成分分析有以下几个方面的应用:(1)对原始指标进行综合;(2)探索多个原始指标对个体特征的影响;(3)对样本进行分类^[7].

表1 不同产地枸杞子中微量元素和黄酮

序号	地区	$c_{\text{黄酮}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$c_{\text{Zn}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$c_{\text{Cu}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$c_{\text{Fe}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$c_{\text{Mn}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$c_{\text{Se}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	宁夏中宁	5964	45.69	17.55	78.82	10.20	0.0610
2	宁夏固原原洲高羊村	5927	56.15	19.04	85.92	11.67	0.0707
3	宁夏同心	6664	62.08	20.89	174.7	13.63	0.0480
4	宁夏惠农	5818	52.24	19.77	105.7	12.24	0.0548
5	宁夏平罗头闸	4135	46.45	19.63	85.59	13.60	0.0566
6	宁夏银川南梁	6725	54.50	22.18	112.9	12.65	0.122
7	宁夏银川枸杞研究所	6150	59.17	33.96	91.28	13.16	0.0456
8	新疆精河	5580	67.43	26.58	87.31	14.11	0.146
9	宁夏贺兰山东麓	5930.2	63.48	36.35	113.1	16.38	0.0183
10	青海	6111	63.55	24.08	110.6	20.75	0.0162
11	河北	5044	79.41	18.64	93.46	17.44	0.0211

表2 标准化数据

序号	地区	黄酮	Zn	Cu	Fe	Mn	Se
1	宁夏中宁	0.194 86	-1.378 82	-0.942 38	-0.932 10	-1.332 83	0.023 65
2	宁夏固原原洲高羊村	0.143 89	-0.303 69	-0.707 00	-0.664 82	-0.838 86	0.259 49
3	宁夏同心	1.159 28	0.305 83	-0.414 75	2.677 34	-0.180 24	-0.292 43
4	宁夏惠农	-0.006 29	-0.705 58	-0.591 68	0.079 81	-0.647 32	-0.127 09
5	宁夏平罗头闸	-2.325 03	-1.300 71	-0.613 80	-0.677 24	-0.190 32	-0.083 33
6	宁夏银川南梁	1.243 33	-0.473 28	-0.210 97	0.350 85	-0.509 55	1.50 679
7	宁夏银川枸杞研究所	0.451 12	0.006 73	1.649 96	-0.463 04	-0.338 17	-0.350 78
8	新疆精河	-0.334 19	0.855 74	0.484 12	-0.612 49	-0.018 94	2.090 32
9	宁夏贺兰山东麓	0.148 30	0.449 73	2.027 52	0.358 38	0.743 86	-1.014 55
10	青海	0.397 39	0.456 93	0.089 18	0.264 27	2.212 32	-1.065 60
11	河北	-1.072 66	2.087 11	-0.770 19	-0.380 97	1.100 05	-0.946 47

2.2 主成分分析的基本步骤

通过 SPSS15.0 对 11 个不同产地枸杞子中微量元素和黄酮含量的原始数据进行标准化处理(见表 2),使得变量的平均值为 0,均方差为 1;根据相关矩阵数据(见表 3)判断主成分分析的可行性(Kaiser 检验 $0.503 > 0.5$,可以用以主成分分析);然后再通过 SPSS15.0 的主成分分析的功能对 11 个样品数据进行主成分分析,进而得到各因子所对应的特征值以及方差贡献率(见表 4),继而可以判断选择多少个主成分以及计算载荷矩阵(见表 5),其中载荷矩阵用以计算主成分得分和总得分;最后由主成分得分计算主成分的综合得分及排名(见表 6)并对 11 个样品的质量做出综合评价及分析.

表3 相关矩阵

	Zscore(黄酮)	Zscore(Zn)	Zscore(Cu)	Zscore(Fe)	Zscore(Mn)	Zscore(Se)
Zscore(黄酮)	1.000	0.021	0.215	0.540	-0.111	0.136
Zscore(Zn)	0.021	1.000	0.247	0.192	0.661	-0.185
Zscore(Cu)	0.215	0.247	1.000	0.052	0.282	-0.127
Zscore(Fe)	0.540	0.192	0.052	1.000	0.182	-0.181
Zscore(Mn)	-0.111	0.661	0.282	0.182	1.000	-0.494
Zscore(Se)	0.136	-0.185	-0.127	-0.181	-0.494	1.000

2.3 主成分分析的结果

根据枸杞子样品中各因子的特征值和方差贡献率,可以得出枸杞子的前 4 个主成分的方差累积贡献率

90.405%,大于85%(一般采用70%~85%为准则)^[7],且前4个主成分的特征值均大于或接近于1,这说明枸杞子的前4个主成分就可以解释枸杞子中微量元素和黄酮含量90.405%的信息,故在损失比较少信息的前提下就可以用前4个主成分来描述枸杞子样品中微量元素和黄酮含量的所有信息,这样的结果完全符合主成分分析的基本要求.我们通过对载荷矩阵的分析可以知道第一主成分与锰(Mn)元素的关系比较紧密,第二主成分与铁(Fe)元素和黄酮的关系较为密切,然而第三主成分主要是跟铜(Cu)元素的相关性比较大,第四主成分与锌、硒元素的关系较为紧密.

表4 特征值及方差贡献率

主成分	特征值	各因子贡献率/%	总方差贡献率/%
1	2.161	36.016	36.016
2	1.526	25.432	61.449
3	0.955	15.918	77.367
4	0.782	13.038	90.405
5	0.325	5.423	95.828
6	0.250	4.172	100.00

表5 主成分载荷矩阵

名称	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
黄酮	0.110	0.736	0.074	-0.033
Zn	0.522	-0.102	0.172	0.600
Cu	0.333	0.118	0.742	-0.489
Fe	0.307	0.563	-0.434	0.059
Mn	0.588	-0.247	-0.033	0.141
Se	-0.405	0.236	0.475	0.614

表6 主成分得分及排名

序号	地区	F ₁		F ₂		F ₃		F ₄		总得分	总排名
		得分	排名	得分	排名	得分	排名	得分	排名		
1	宁夏中宁	-2.09	11	-0.02	6	-0.46	6	-0.60	9	-0.91	10
2	宁夏固原原洲高羊村	-1.18	9	-0.05	7	-0.13	5	0.16	5	-0.44	9
3	宁夏同心	0.98	4	2.26	1	-1.46	11	0.30	4	0.73	1
4	宁夏惠农	-0.87	7	0.17	4	-0.63	10	-0.30	7	-0.41	8
5	宁夏平罗头闸	-1.43	10	-2.00	11	-0.59	8	-0.52	8	-1.19	11
6	宁夏银川南梁	-0.98	8	1.62	2	0.43	4	0.65	3	0.21	6
7	宁夏银川枸杞研究所	0.40	5	0.27	3	1.30	2	-1.11	10	0.28	4
8	新疆精河	-0.47	6	-0.12	8	1.74	1	1.53	1	0.27	5
9	宁夏贺兰山东麓	1.88	2	0.08	5	0.93	3	-1.22	11	0.69	2
10	青海	2.13	1	-0.39	9	-0.52	7	-0.11	6	0.57	3
11	河北	1.63	3	-1.80	10	-0.61	9	1.22	2	0.19	7

现代医学表明铜,锰,锌,铁,硒等元素是人体组织细胞、各种酶和激素合成的必要元素.人体缺乏铜会引起贫血,毛发异常,骨和动脉异常,以至脑障碍;铁元素是组成人体血红蛋白的重要组成成分,若人体缺铁会导致缺铁性贫血;锰元素可促进骨骼的生长发育、保持正常的脑功能,锰的缺乏可引起神经衰弱综合症,影响智力发育;锌元素参加人体内许多金属酶的组成、促进机体的生长发育和组织再生,锌缺乏可导致生长发育停滞、身材矮小,还可引起骨骼的异常^[8-9];硒具有提高人体免疫力、预防心血管疾病及预防各类肿瘤的作用^[10].经研究表明缺铁患儿的血清中锌含量会降低,且随着缺铁程度的加重而锌含量会进一步减少铜/锌比值会有明显的增大.经过铁剂或者葡萄糖酸锌治疗之后的患儿,贫血症状得到明显改善,血清中锌含量增加,铜/锌比值明显下降^[11].可以看出利用主成分分析法对不同产地的枸杞子进行评价,比单纯的通过Zn/Cu值比较评价更科学^[3].根据 $F=0.36016F_1+0.25432F_2+0.15918F_3+0.13038F_4$ 可计算出各种枸杞子综合得分及排名.结果表明宁夏同心的枸杞子最好,其次是宁夏贺兰山东麓、青海、宁夏银川枸杞研究所等.

3 不同产地枸杞种微量元素及黄酮含量的聚类分析

聚类分析^[12-13](Cluster Analysis)是一组将研究对象分为相对同质的群组的统计分析技术,其目标就是在相似的基础上按照样品性质的亲疏程度来分类.我们运用聚类分析法把 11 个不同产地不同品种的枸杞子样品进行聚类分析,找出样品之间的相近性(即亲缘接近程度).我们运用聚类分析法先随机将 11 个不同产地枸杞子样品中的宁夏银川枸杞研究所(7 号样品)剔除,根据其余 1 个不同产地枸杞子样品数据,利用 MATLAB7.0.1 软件,先引入 Zscore 函数对原始数据进行标准化处理,再引入 Pdist 函数计算数据之间的欧氏距离,然后通过 Linkage, Cluster 函数,利用类平均法进行系统的聚类分析,得出相应的聚类模型结果^[13](见图 1).然后再将宁夏银川枸杞研究所(7 号样品)样品数据带入到上述聚类模型中,得出 11 个不同产地枸杞子样品的聚类分析结果(见图 2).根据两次聚类分析的结果,我们可以发现宁夏同心可单独为一类,宁夏银川枸杞研究所、宁夏贺兰山东麓、青海和河北为一类,其他品种为另一类.这恰好与主成分分析结果相一致,主成分分析综合排名第一的独聚一类,第二、三、四名聚为一类,其余的聚为另一类.说明主成分分析所建立的质量优劣评价模型稳定,可以用于评价不同产地枸杞质量的优劣.

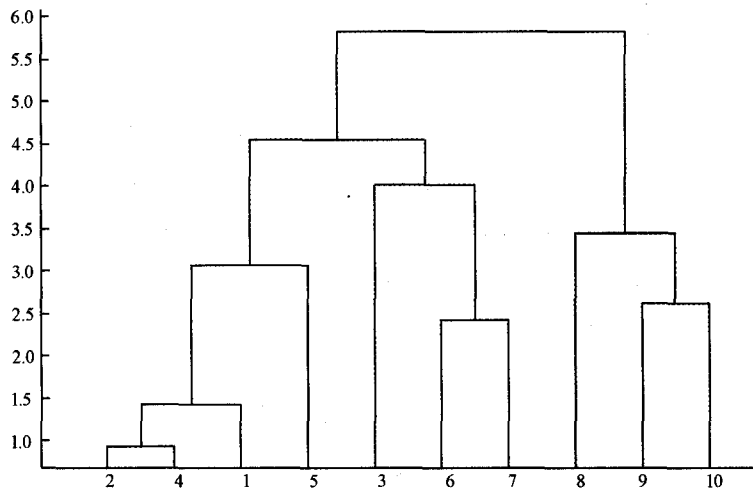


图 1 聚类模型分析结果

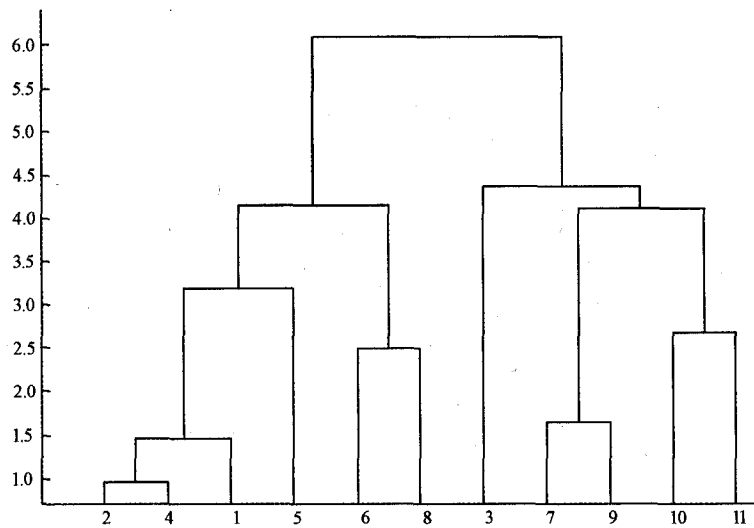


图 2 聚类分析结果

4 结 论

枸杞子中的微量元素和黄酮对我们骨骼的生长发育以及生命活动、组织和新陈代谢都非常重要。因为不同地区不同种类的枸杞子中微量元素和黄酮的含量以及属性的相似性都有所不同,而且各个微量元素之间存在一定的相关性,单一的指标评价难以对枸杞子的质量得出科学可靠的评价。因此可以用主成分分析法,对不同产地不同品种的枸杞子中5种微量元素及黄酮的含量综合考虑建立质量优劣评价模型,得出不同产地枸杞子质量优劣的综合得分及排名,再用聚类分析来验证缩减模型的稳定性,为不同产地枸杞质量优劣评价提供一种有效的方法。

参 考 文 献

- [1] 凌一揆. 中医学[M]. 上海:上海科学技术出版社,1991:241.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 北京:化学工业出版社 2010:174.
- [3] 钱彦丛,宇文萍. 枸杞子的化学成分及药理研究新进展[J]. 中医药学报,2000,28(4):33-35.
- [4] 李红英,彭 励,王 林,等. 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.
- [5] 贾普友,吴启勋,翟 瑶. 10种彝药中7种微量元素的因子分析[J]. 微量元素与健康研究,2011,28(5):24-26.
- [6] 庞振凌,杜瑞卿,庞发虎. 粗糙集聚类分析与主成分分析法对双等位基因频率的分析与比较[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2008,35(1):170-174.
- [7] 王海波,罗 莉,吴 为,等. SAS统计分析与应用从入门到精通[M]. 2版. 北京:人民邮电出版社,2013:321-324.
- [8] 周长会,高宴梓,祁正兴,等. 茶叶中微量元素的主成分分析和聚类分析[J]. 南阳理工学院学报,2012,4(2):104-106.
- [9] 刘 凌 董军梅. 微量元素与冠心病关系的神经网络判定方法[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2001,29(3):120-122.
- [10] 罗海吉. 微量元素硒的生物学特性抗衰老机理[J]. 微量元素与健康研究,2000,17(2):70.
- [11] 凌 昱. 营养不良儿童血清锌、铜、钙的变化及临床意义[J]. 中国实用医药,2010,5(9):11-12.
- [12] 曹红翠,吴启勋. 中药甘草中微量元素的主成分分析和系统聚类分析[J]. 甘肃联合大学学报,2010,24(2):61-63
- [13] 刘宏杰. 中国创业板市场上市公司的聚类分析基于 MATLAB 的不同财务指标实证研究[J]. 东北大学学报,2014,16(4):360-365.

Principal Component Analysis of Trace Elements and Flavone in Wolfberry Fruit in 11 Different Regions

LIU Xiaohui, ZHAO Ying, LIAO Zhiming, LI Haichao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai University for nationalities, Qinghai 810007, China)

Abstract: By using principal component analysis to analysis the five kinds of trace elements and flavones in the fruit of Chinese wolfberry form 11 different origins, we found the relationship between the content of trace elements and flavones with quality of the fruit of Chinese wolfberry, getting a comprehensive ranking of different origins of the fruit of Chinese wolfberry. Then using cluster analysis to deal with the data, we found that clustering results of wolfberry fruit in different regions are consistent with the principal components. The Chinese wolfberry quality evaluation model which is built by principal component analysis (PCA) is stable and also can provide certain help for the research of quality evaluation of the fruit of Chinese wolfberry.

Keywords: the fruit of Chinese wolfberry; trace elements; flavones; principal component analysis; cluster analysis