

青海不同地区枸杞微量元素分析研究

杨仁明^{1,2}, 索有瑞¹, 王洪伦^{1*}

- 1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001
- 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 为了对比青海不同地区枸杞的品质, 采用 ICP-MS 和 ICP-AES 法对青海省 12 个产地的枸杞果实中 11 种微量元素含量进行了测定, 并选取人体必需的 7 种微量元素, 结合 SPSS 统计软件进行主成分分析。结果获得了 3 个主成分方程, 并建立了主成分对变量的回归方程, 对比较青海不同地区枸杞优劣以及获得高品质枸杞具有重要意义, 为青海枸杞的开发和利用提供了科学依据。

关键词 枸杞; 微量元素; 主成分分析; 开发利用
中图分类号: R282.71; S567.9 文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)02-0525-04

引言

枸杞(*Lycium barbarum* L.)是茄科的一种落叶小灌木, 枸杞子为其干燥成熟果实, 含有类胡萝卜素^[1]、多糖^[2-6]、脂肪酸^[7]、黄酮和多酚^[8]等多种活性成分, 具有抗氧化^[1]、抗病毒^[2]、增强免疫^[4]、降血糖^[5]、护肝^[6]和抗癌^[9, 10]等药理作用。柴达木枸杞主要产于柴达木盆地, 果实大、颗粒饱满、色泽艳丽、产量高、品质好^[11]。关于柴达木枸杞的活性成分^[11]和营养成分^[12]已有报道。张凤桦等^[13]对青藏高原的枸杞果粉进行了微量元素含量测定。关于微量元素含量已报道的测定方法有 ICP-MS 法^[14]、ICP-AES 法^[15]、ICP-OES 法^[16]、AAS 法和 X 射线荧光光谱法等。但对青海不同产地柴达木枸杞果实的微量元素进行含量测定并进行主成分分析还未见报道。本工作采用 ICP-MS 法和 ICP-AES 法测定了枸杞果实中微量元素的含量, 并采用主成分分析方法对青海 12 个不同产地枸杞的品质进行综合分析, 为青海柴达木枸杞的开发和利用提供一定的理论基础和科学依据。

1 实验部分

1.1 材料

柴达木枸杞: 2010 年 10 月采集于青海省共和县、都兰县、乌兰县、格尔木和德令哈等 12 个地区。样品的具体信息见表 1。

Table 1 Sample information of *Lycium barbarum* L. from different regions of Qinghai province

样品编号	采集地点	海拔 /m	经度	纬度
1	共和县下塔迈村	2 773	100°38'48.36"	36°14'24.78"
2	都兰县下朝阳	3 015	98°08'16.02"	36°41'09.12"
3	都兰小夏滩村	2 968	98°05'31.38"	36°17'51.06"
4	宗加乡	2 794	96°59'16.49"	36°15'57.38"
5	诺木洪农场	2 783	96°25'49.71"	36°26'34.07"
6	大格勒龙羊村	2 780	95°44'47.84"	36°26'48.84"
7	格尔木河东农场	2 786	95°07'24.29"	36°25'34.12"
8	格尔木河西农场	2 816	94°41'54.20"	36°24'43.77"
9	德令哈塔湾克里	2 920	97°19'27.24"	37°11'45.05"
10	德令哈克鲁克基地	2 889	97°13'13.21"	37°19'07.69"
11	怀头塔拉	2 863	96°43'19.05"	37°20'39.49"
12	乌兰县柯柯镇	2 963	98°11'18.47"	36°59'16.31"

1.2 仪器与试剂

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); IRIS Intrepid 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司); 101 型电热鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器厂); SHHS/T-D-1200 豪华型通风橱(上海沪试分析仪器有限公司); 可调式电热板(北京科伟永兴仪器有限公司); 多功能食物搅拌机(佛山市顺德区肯德利电器实业有限公司); 优普 UPT 系列超纯水器(成都超纯科技有限公司); ALC-110.4 型电子天平(德国 Acculab 公司)。

收稿日期: 2011-04-20, 修订日期: 2011-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(81001698)资助

作者简介: 杨仁明, 1986 年生, 中国科学院西北高原生物研究所硕士生

e-mail: renming228616@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: hlwang@nwiph.cas.cn

Fe, Cu, Mn, Zn, Cr 和 Se 等标准储备液 $1\ 000\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (国家标准物质研究中心); HNO_3 (分析纯, 白银良友化学试剂有限公司); $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ (分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂); 水为超纯水 ($18.25\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 成都超纯科技有限公司)。

2 实验方法

2.1 样品前处理

采集的新鲜枸杞果实经超纯水反复洗净, 室温下阴干后, $60\ ^\circ\text{C}$ 下烘 6 h, 用多功能食物搅拌机粉碎后过 40 目筛, 备用。

2.2 样品处理方法

2.2.1 干式灰化法

准确称量已处理好的样品 $2\ 000.0\ \text{g}$, 置于已烘至恒重的石英坩埚中, 放到电炉上, 缓慢升温至样品冒烟至尽, 移入马弗炉中, 升温到 $550\ ^\circ\text{C}$ 灰化, 恒温灼烧 5 h, 冷却至室温后取出, 随后加入 $2\ \text{mL}\ 1:1\ \text{HNO}_3$, 加热溶解灰分, 转移至 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中, 用超纯水定容后过滤, 滤液用于测定 Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pd, Al 和 Cd。

Table 2 Contents of trace elements in *Lycium barbarum* L. from different regions of Qinghai province ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品	Fe	Cu	Zn	Mn	Cr	Se	As	Al	Cd	Pd	Hg
1	46	11	17	5.77	0.37	0.31	0.63	60	0.01	0.26	0.02
2	216	11	890	7.25	0.61	0.24	0.38	360	0.05	0.82	0.01
3	130	9	160	5.06	0.63	0.18	0.45	180	0.01	0.31	0.02
4	67	10	53	5.39	0.35	0.23	0.88	110	0.01	0.28	0.04
5	170	10	19	5.23	0.57	0.25	0.59	350	0.04	0.58	0.03
6	77	8	180	5.48	0.38	0.17	0.20	120	0.01	0.38	0.04
7	95	9	110	5.43	0.42	0.19	0.26	140	0.02	0.82	0.03
8	72	10	110	11.70	0.54	0.18	0.52	140	0.03	0.36	0.03
9	59	6	49	4.70	0.36	0.23	0.41	150	0.01	0.33	0.03
10	87	9	130	5.97	1.35	0.24	0.26	150	0.01	0.28	0.03
11	67	9	40	4.13	0.43	0.33	0.18	130	0.01	0.37	0.01
12	65	9	21	4.98	0.37	0.26	0.21	110	0.03	0.34	0.03

从表 2 可以看出, 所测定的微量元素中以 Fe, Cu, Zn 和 Mn 含量较高。其中, Fe 是人体中必需矿物质元素, 能与血红蛋白结合, 增强血红蛋白氧结合能力, Fe 的缺乏会导致缺铁性贫血, Fe 还参与血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素氧化酶及触酶的合成, 并与许多酶的活性有关; Cu 与伤口愈合、免疫功能和胶原蛋白合成有关, 也是超氧化物歧化酶和细胞色素氧化酶等酶的必须组成成分; Zn 是 200 多种与免疫功能有关的酶的组成成分, 同伤口愈合、新细胞再生等有关; Mn 与糖代谢和线粒体 SOD 有关; Se 可以提高机体免疫功能, 与心血管疾病、情绪障碍和癌症有关^[18]。枸杞中所含的这些微量元素可以补充人体必需的营养物, 发挥抗氧化、抗病毒、增强免疫、降血糖、护肝和抗癌等药理作用。从重金属含量来看, Pb, As, Hg, Cd 和 Cu 这五种元素低于枸杞子的国家药典标准^[19], 所以 12 个地区的枸杞食用是安全的。

3.2 主成分分析

选取人体所必需的 Cu, Fe, Zn, Mn, Cr, As 和 Se 七种

2.2.2 湿法消解法

准确称量已处理好的样品 $1\ 000.0\ \text{g}$, 加入 $10\ \text{mL}\ \text{HNO}_3$, 冷浸 1 h 后, 加入 $2\ \text{mL}\ \text{H}_2\text{O}_2$, 冷浸 12 h, 置于电热板上 $150\sim 200\ ^\circ\text{C}$ 低温加热, 挥去溶剂至 $4\ \text{mL}$ 左右, 移入 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中, 加水定容至刻度, 滤液用于测定 As, Hg 和 Se。

2.3 主成分分析

主成分分析是一种多元统计分析方法, 它是一种降维或者把多个指标转化为少数几个综合指标的方法, 在处理微量元素的数据中发挥着重要的作用^[17, 18]。本工作选取人体必需的 Cu, Fe, Zn, Mn, Cr, As 和 Se 七种微量元素进行主成分分析, 并通过 SPSS16.0 统计软件进行分析。

3 结果与讨论

3.1 元素测定结果

按标准物质的测定方法, 用 ICP-MS 和 ICP-AES 测定了青海 12 个不同地区枸杞果实的微量元素的含量, 结果如表 2 所示。

微量元素, 运用 SPSS 16.0 统计软件进行主成分分析, 分析的结果如下。

3.2.1 相关系数矩阵

将原始数据进行数据标准化后, 用 SPSS16.0 进行主成分分析, 所得的相关系数矩阵见表 3。

Table 3 Correlation coefficient matrix

微量元素	Fe	Cu	Zn	Mn	Cr	Se	As
Fe	1.000	0.383	0.746	0.089	0.249	-0.161	0.018
Cu	0.383	1.000	0.341	0.374	0.088	0.263	0.421
Zn	0.746	0.341	1.000	0.260	0.171	-0.147	-0.126
Mn	0.089	0.374	0.260	1.000	0.144	-0.384	0.198
Cr	0.249	0.088	0.171	0.144	1.000	-0.065	-0.200
Se	-0.161	0.263	-0.147	-0.384	-0.065	1.000	0.011
As	0.018	0.421	-0.126	0.198	-0.200	0.011	1.000

由表 3 可知, 元素两两之间有较大的相关系数, 因此适用主成分分析法来研究元素之间的关系。

3.2.2 主成分个数确定

计算出的相关系数的特征值和方差贡献率见表 4。

Table 4 Eigenvalue and variance contribution rate

成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	2.282	32.595	32.595
2	1.502	21.452	54.048
3	1.273	18.188	72.236
4	0.913	13.040	85.275
5	0.624	8.915	94.190
6	0.247	3.535	97.725
7	0.159	2.275	100.000

Table 5 Principal component and overall scores

样品	F_1	F_2	F_3	F	排名
1	61.808 68	-5.898 45	15.521 95	21.704 34	12
2	914.841 2	-274.255	241.859 1	283.348 7	1
3	245.384 1	-63.111	68.657 49	78.931 8	2
4	107.500 2	-20.352 2	28.756 21	35.903 92	8
5	163.259 6	-32.940 5	51.247 23	55.468 94	6
6	218.155 8	-58.119	57.236 93	69.050 44	3
7	176.158	-42.515 5	48.262 8	57.076 31	5
8	161.693 8	-35.911 1	37.932 18	51.899 56	7
9	94.656 92	-20.563 7	25.308 05	31.045 12	10
10	186.642 2	-46.470 6	49.890 1	59.941 17	4
11	95.398 55	-18.265 8	26.914 81	32.072 05	9
12	78.703 4	-12.611 6	21.844 55	26.921 01	11

从表 4 中可以看出: 根据主成分确定方法, 得到特征值大于 1 主成分 3 个, 分别用 F_1 , F_2 和 F_3 表示, 其累计贡献率为 72.236%。

3.2.3 主成分表达式

将各变量的标准化数据代入线性组合方程可以得到各个主成分的得分方程 F_1 , F_2 和 F_3 。

$$F_1 = 0.812 \text{ Fe} + 0.654 \text{ Cu} + 0.818 \text{ Zn} + 0.553 \text{ Mn} + 0.359 \text{ Cr} - 0.245 \text{ Se} + 0.173 \text{ As}$$

$$F_2 = -0.207 \text{ Fe} + 0.608 \text{ Cu} - 0.267 \text{ Zn} + 0.172 \text{ Mn} - 0.413 \text{ Cr} + 0.402 \text{ Se} + 0.810 \text{ As}$$

$$F_3 = 0.284 \text{ Fe} + 0.226 \text{ Cu} + 0.205 \text{ Zn} - 0.633 \text{ Mn} + 0.109 \text{ Cr} + 0.795 \text{ Se} - 0.234 \text{ As}$$

从方程 F_1 , F_2 和 F_3 可以看出, 第一主成分在 Fe, Cu, Zn 和 Mn 等元素上有较大的载荷系数, 与 Fe, Cu, Zn 和 Mn 元素有强相关性; 第二主成分在 Cu, Mn, Se 和 As 上有较大的载荷系数, 与 Cu, Mn, Se 和 As 元素有强相关性; 第三主成分在 Fe, Cu, Zn 和 Cr 等元素上有较大的载荷系数, 与 Fe, Cu, Zn 和 Cr 元素有强相关性。

3.2.4 主成分得分及综合得分

利用确定的主成分的回归方程及其所占的贡献率建立了综合得分方程: $F = 0.32595 F_1 + 0.21452 F_2 + 1.18188 F_3$, 代入各个元素的数值, 计算 12 种青海枸杞的综合得分并排序, 结果见表 5。

由表 5 可知, 2 号样品排名最高, 其次是 3 号样品, 1 号样品得分最少。从必须微量元素分析来看, 产于都兰县两个地区的枸杞品质最优^[20]。

4 结 论

采用 ICP-MS 和 ICP-AES 法测量了青海省 12 个产地的枸杞果实中 11 种微量元素含量, 结果发现 Fe, Cu, Zn 和 Mn 含量较高, 且 12 个产地的枸杞果实的 Pb, As, Hg, Cd 和 Cu 这五种元素低于枸杞子的国家药典标准, 食用是安全的; 应用主成分分析法对青海不同地区枸杞的七种人体必须微量元素进行了分析, 找出了青海枸杞中 Zn, Cu, Cr, Fe, Mn 和 Se 等微量元素之间的关系, 通过综合评价函数得出的因子综合得分, 能对枸杞质量做出合理的综合评价, 这些研究为以后开发青海枸杞奠定了理论基础, 可为青海枸杞的合理利用提供参考。

References

- [1] Wang C C, Chang S C, Inbaraj B S, et al. Food Chemistry, 2010, 120: 184.
- [2] Wang J M, Hu Y L, Wang D Y, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 46: 212.
- [3] Lu S P, Zhao P T. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47: 681.
- [4] Wang J M, Hu Y L, Wang D Y, et al. Cellular Immunology, 2010, 263: 219.
- [5] Zou S, Zhang X, Yao W B, et al. Carbohydrate Polymers, 2010, 80: 1161.
- [6] Wu H T, He X J, Hong Y K, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 46: 540.
- [7] Li G L, You J M, Suo Y R, et al. Food Chemistry, 2011, 125: 1365.
- [8] Inbaraj B S, Lu H, Kao T H, et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 55: 149.
- [9] Mao F, Xiao B X, Jiang Z, et al. Medical Oncology, 28(1): 121.
- [10] Zhang Z P, Liu X M, Wu T, et al. Cell Biology and Toxicology, 2011, 27(2): 107.
- [11] LI Guo-liang, LIU Yong-jun, SHI Jun-you, et al(李国梁, 刘永军, 史俊友, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2009, 28: s286.
- [12] LI Guo-liang, LIU Yong-jun, WANG Hong-lun, et al(李国梁, 刘永军, 王洪伦, 等). Analysis and Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器), 2009, 15(2): 84.

- [13] ZHANG Feng-ping, YANG Fa-shu, LI Ying-dong, et al(张凤枰, 杨发树, 李应东, 等). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2009, 16(8): 32.
- [14] Wiltsche H, Günther D. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399: 2167.
- [15] Zachariadis G A, Sahanidou E. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2009, 50: 342.
- [16] Santos W P C, Hatje V, Santil D S, et al. Microchemical Journal, 2010, 95: 169.
- [17] ZHAO Lei, LI Ji-hai, ZHU Da-zhou(赵磊, 李继海, 朱大洲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 3(9): 2571.
- [18] Škrbic B, Djurišić-Mladenovic N, Cvejanov J. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2005, 53: 2171.
- [19] Strachan S. Current Anaesthesia & Critical Care, 2010, 21: 44.
- [20] China Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会编). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part One)(中华人民共和国药典, I 部). Beijing: China Medical Science Press(北京: 中国医药科技出版社), 2010. 232.

Determination and Analysis of Trace Elements in *Lycium Barbarum* L. from Different Regions of Qinghai Province

YANG Ren-ming^{1,2}, SUO You-rui¹, WANG Hong-lun^{1*}

1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract For comparison of the quality of *Lycium barbarum* L., the authors determined 11 trace elements in the fruits of *Lycium barbarum* L. from 12 different regions of Qinghai province by ICP-MS and ICP-AES. Meanwhile, 7 trace elements essential for human body were selected to the object of principal component analysis by SPSS statistic software. Three principal component equations were obtained, and the regression equation related to principal component was also set up. The research is very important to quality analysis and to obtaining high quality *Lycium barbarum* L., and provided science basis for the development and utilization of *Lycium barbarum* L. in Qinghai province.

Keywords *Lycium barbarum* L.; Trace elements; Principal component analysis; Development and utilization

(Received Apr. 20, 2011; accepted Aug. 22, 2011)

* Corresponding author