

辽宁地区部分粮食中元素含量的 测定及聚类分析^①

杜景娇 包丽丽 于 昆 薛大方^a 滕文锋^②

(大连医科大学检验医学院 辽宁省大连市旅顺南路西段 9 号 116044)

^a 辽宁出入境检验检疫局技术中心 辽宁省大连市 116000)

摘 要 分析辽宁地区常见杂粮中的元素含量,研究杂粮中元素含量与其种类之间的相关性,以期为杂粮的分类和营养评价提供一种新的方法。采用微波消解处理样品,电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测定 19 种粮食中 14 种元素的含量,用统计软件(SPSS11.5)进行系统聚类分析。19 种粮食均含有丰富的元素,聚类分析其相似性较大,分成两大类,与粮食的传统性分类相符。用元素含量作为粮食的特征对粮食进行分类方法是可行的,相关系数较大的作物,其传统分类中的亲缘关系相似性也较大,揭示粮食中元素含量与作物的亲缘关系相关,并从元素含量方面进行营养价值评价,用于指导人们合理膳食,为人体各种元素的获得及保持平衡提供科学依据。

关键词 聚类分析;电感耦合等离子体-质谱法;元素;粮食

中图分类号:O657.63

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)05-2687-05

1 引言

民以食为天,粮食是人类的主食。随着科技的发展,人们的生活水平显著提高,人们越来越关心粮食和健康的问题,关心粮食中的营养成分对人体健康的影响。聚类分析是数理统计中的一种探索性分类方法,将一组数据按照本身的内在规律较合理地分为几类,大大减小了全凭主观判断所造成的误差,使数据分析的结果更具客观性^[1]。在已有的文献中,大多是对中草药中的各种元素进行因子分析和聚类分析研究^[2-9],对粮食和蔬菜中各种元素的研究很少。因为粮食中所含元素种类繁多,有些微量元素含量很低,因此粮食中各种元素的测定,其灵敏度和选择性是选择测定方法的首要条件,电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)以其较宽的线性范围,低检出限和多元素同时测定等优点在元素含量分析中得到越来越广泛的应用^[10,11]。为此本研究采用电感耦合等离子体-质谱技术检测常见的 19 种粮食中 14 种元素含量,并对检测结果进行聚类分析,以期通过分析不同粮食中元素的含量,对这些粮食的相似性做出评价。

2 实验部分

2.1 仪器

Hp4500 等离子体质谱仪(美国惠普公司); Milli-Q 超纯水处理装置(美国 Millipore 公司); Mls1200mega 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); Babington 雾化器(美国 Agilent 公司)。

① 辽宁省教育厅科学技术研究项目(2009A187)

② 联系人,电话:(0411)86110391; E-mail: tengwenfeng1234@163.com

作者简介:杜景娇(1985—),女,辽宁省朝阳市人,硕士研究生,主要从事临床检验诊断学工作。

收稿日期:2010-11-02;接受日期:2010-12-17

2.2 仪器工作条件

雾化室: 石英双通道; 雾化器: Babington 雾化器; 雾化室温度: 2℃; 炬管: 石英一体化, 2.5mm 中心通道; 载气流速: 1.20L/min, 样品提升速率: 0.4r/min; 取样锥/截取锥: 1.0/0.4 Ni 锥; 稳定时间: 45s; 样品提升时间: 45s; 射频功率: 1200W, 采样深度为 7.6mm。

2.3 标准物质与试剂

Mn、Se、Cu、Zn、Mo、Cr、V、Fe、Ca、Ni、Mg、Sr、Co 混合标准溶液(美国 Agilent 公司, 批号: 5183—4688)。Sn 单元素标准溶液(500μg/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, GSBG 62042-90); 调谐液: 10g/L, Li、Y、Ce、Tl、Co(美国 Agilent 公司, 批号: 5184—3565)。内标溶液: 110mg/L, Li、Y、Sc、In、Ge、Bi 混合内标储备液(美国 Agilent 公司, 批号: 5183—4680)。实验用酸和其他试剂均为优级纯。

2.4 样品来源

小米、黄米、白高粱米、红高粱米、糯米、薏米、燕麦、荞麦、白玉米、黄玉米、黑豆、红豆、青豆、黄苏立豆、白苏立豆、绿豆、黑豇豆、花豇豆、黄豆等均为市售, 制成粉末备用。

2.5 样品处理^[12]

微波消解法: 取样品 0.1g, 加入 5mL 浓硝酸, 静置 1h。于微波消解仪中消解完全后, 转移至 50mL 容量瓶中, 用 2% HNO₃ 定容, 待测。

2.6 同位素及内标元素选择

测定时选取元素合适的同位素质量数, 同位素及内标元素的选择见表 1。

表 1 内标元素的选择													
元素	Fe	Zn	Ca	Mg	Cu	Mn	Se	Mo	Co	Cr	Ni	V	Sr
质量数	56	66	43	24	63	55	82	95	59	53	60	51	88
内标元素	Sc	Ge	Sc	Sc	Sc	Sc	Ge	Ge	Ge	Sc	Ge	Sc	Ge

3 结果与讨论

3.1 检出限

用元素储备液稀释成一系列浓度不同的标准溶液, 绘制出校准曲线。用 ICP-MS 按实验条件进行测定。各元素检出限见表 2。

表 2 各元素检出限 (ng · L ⁻¹)													
元素	Fe	Zn	Ca	Mg	Cu	Mn	Se	Mo	Co	Cr	Ni	V	Sr
检出限	550	13	220	150	14	12	14	12	14	62	15	8	14

3.2 样品的测定结果

样品分析结果见表 3。

测定结果显示各元素之间的含量差别较大, 不同种类粮食之间的同种元素含量也存在明显的区别。

3.3 数据的标准化

由于本研究选取测量的元素包含常量元素和微量元素, 如果直接进行模式识别分析, 常量元素带来的影响将会比微量元素的大, 因此, 需要对测量数据进行标准化预处理^[13, 14], 本文对检测数据标准化, 采用 Z Scores 法, 即表示计算变量的 Z 分数标准化后变量的平均值为 0, 标准差为 1。

表 3 19 种粮食中 14 种元素测定结果 (μg · g⁻¹)

元素	Fe	Zn	Ca	Mg	Cu	Mn	Se	Mo	Co	Cr	Ni	V	Sn	Sr
小米	26.00	18.34	86.62	342.5	3.26	7.40	0.0067	0.2924	0.0557	0.7226	1.253	0.0019	1.0800	0.2571
黄米	35.90	20.14	94.58	625.9	4.16	4.79	0.0044	0.3050	0.0343	0.6608	0.737	0.1641	0.9021	0.1462
白高粱米	29.48	5.64	63.56	480.5	1.85	8.05	0.0000	0.2774	0.0000	0.6150	0.216	0.2082	0.9539	0.1307
红高粱米	74.11	18.97	171.40	989.8	3.10	13.79	0.0074	0.3490	0.0130	0.8036	0.444	0.2170	1.0100	0.7745
糯米	11.16	9.81	66.48	139.3	2.28	18.89	0.0145	0.4510	0.0000	0.6643	0.319	0.1788	1.1410	0.1185
薏米	41.67	28.99	67.26	1468.0	2.34	33.91	0.0046	0.6528	0.0302	0.6585	0.429	0.1937	0.9689	0.8180
燕麦	63.76	19.29	520.20	939.6	4.35	39.63	0.0298	1.0980	0.0052	0.7327	2.232	0.1444	0.9838	2.9010
荞麦	37.32	14.05	141.90	1492.0	4.18	11.05	0.0117	0.6405	0.0321	0.6594	0.933	0.1602	0.8894	0.5122
白玉米	35.02	16.00	49.78	978.5	1.66	6.90	0.0000	0.3940	0.0000	0.6981	0.160	0.1377	1.2470	0.1661
黄玉米	31.60	11.39	45.38	710.5	1.45	4.94	0.0000	0.5021	0.0024	0.7031	0.155	0.1314	0.9190	0.1642
黑豆	88.79	30.90	1430.00	1572.0	12.68	30.62	0.0316	6.4050	0.2023	0.9072	2.175	0.2076	0.9014	2.8830
红豆	83.60	22.08	1306.00	1291.0	9.04	16.43	0.0189	4.9500	0.2889	0.7156	2.530	0.1926	0.9531	2.4830
青豆	90.44	37.95	1476.00	1834.0	15.09	40.31	0.0376	4.1250	0.2761	0.8684	4.686	0.2365	0.9247	4.8450
黄苏立豆	76.19	19.78	1506.00	1165.0	6.95	18.00	0.0027	3.2200	0.1732	0.7322	1.062	0.1852	0.9602	2.8530
白苏立豆	87.84	21.48	2062.00	1324.0	7.99	15.56	0.0001	6.2710	0.1601	0.7476	1.697	0.1464	0.9646	5.1730
绿豆	60.49	24.04	700.00	1067.0	9.79	14.03	0.0139	4.0370	0.0405	0.7014	1.547	0.1674	0.9231	2.2930
黑豇豆	109.10	22.86	874.20	1232.0	8.55	15.26	0.0148	5.8220	0.1010	0.8380	5.434	0.2228	0.7857	3.9750
花豇豆	82.94	28.11	632.90	1274.0	6.89	17.25	0.0156	5.8220	0.1988	0.7607	1.899	0.2295	0.9307	1.0780
黄豆	103.40	34.95	1501.00	1659.0	12.80	31.77	0.0288	1.0850	0.0669	0.7828	6.665	0.2626	0.9018	5.6310

注: 粮食中元素含量低于检出限的计作 0.000μg · g⁻¹。

3.4 聚类分析

对 19 种粮食中 14 种元素含量采用统计程序软件(SPSS11.5) 进行系统聚类分析, 选择类间平均链锁法(Between groups linkage), 欧式距离(Euclidean distance) 测量技术, 得到 19 种粮食的聚类树状图(如图 1)。

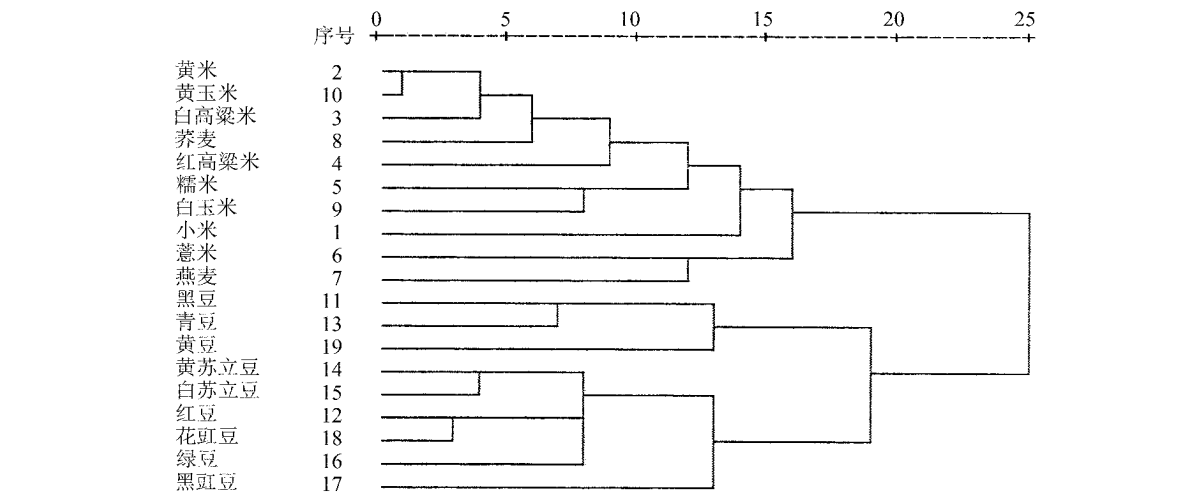


图 1 19 种粮食微量元素含量谱系聚类分析树状图

从 19 种粮食中的元素含量谱系聚类分析的树状图(图 1) 可以看出 19 种粮食可分为两大类:

(1) 小米、黄米、白高粱米、红高粱米、糯米、薏米、燕麦、荞麦、白玉米、黄玉米; (2) 黑豆、红豆、青豆、黄苏立豆、白苏立豆、绿豆、黑豆豇、花豇豆、黄豆。

另外通过上述聚类分析的结果可以发现, 谷类和豆类粮食可以通过元素的含量进行分类, 分类结果与传统分类相符。同时发现红高粱米和白高粱米、白玉米和黄玉米、黄苏立豆和白苏立豆、黑豆豇和花豇豆这类因外观颜色不同命名的同种物质, 所含的元素含量不同, 而且亲缘关系不是非常接近。可见使用聚类分析法对粮食的分类不仅客观而且细致。

此外, 分子生物学的研究也揭示了, 各种元素通过与蛋白质和其他有机基团结合, 形成了酶、激素、维生素等生物大分子, 故元素发挥着重要的生理、生化功能。所以以元素作为新的分类方法是可行的。植物的化学成分与植物的亲缘关系之间可能有着一定的联系, 亲缘关系相近的种类往往含有相同的化学成分。9 种豆类同属豆科植物, 大多含有黄酮类、生物碱类、萜醌类、三萜皂苷类等成分。显示出其近缘关系, 从而也揭示出植物分类系统与化学成分间存在着联系性。

4 结论

本文选择类间平均链锁法(Between groups linkage), 欧氏距离(Rescaled distance)测量技术, 对 19 种常见粮食的元素含量进行聚类分析, 结果表明 19 种粮食基本按谷类和豆类两大类分开, 营养价值和保健功能相似程度大的粮食分在一组, 聚类分析的结果与传统的粮食分类基本相符; 粮食中不同元素含量的规律与其作物之间的亲缘关系具有显著的相关性。使用聚类分析法对粮食的分类具有一定的客观性, 提示可以通过粮食中不同元素的含量规律对粮食进行分类, 本法为不同种类的粮食的营养价值从另一个角度提出了新的参考指标, 可以从元素方面进行营养价值评价, 用于指导人们合理膳食, 为人体各种元素的获得及保持平衡提供更多的参考依据。

参考文献

- [1] 李永健, 方肇勤. 聚类分析在中医药研究中的应用与思考[J]. 南京中医药大学学报(自然科学版), 2001, 17(3): 182—185.
- [2] 陈军辉, 谢明勇, 傅博强等. 西洋参中无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1326—1329.
- [3] 史秀红, 常璇, 袁毅等. 不同产地枸杞微量元素的因子分析与聚类分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(4): 1839—1841.
- [4] 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.
- [5] 张良, 李黎, 袁瑜等. 药材贝母中 16 种微量元素的测定和分析[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 162—164.
- [6] 曹红翠, 吴启勋. 主成分分析和聚类分析用于中药红曲中微量元素含量的研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2009, 35(4): 789—792.
- [7] 张秀峰. 8 种治疗心血管疾病中草药中微量元素的系统聚类分析[J]. 中华现代中医学杂志, 2009, 5(4): 212—213.
- [8] 徐敏, 万德光. 川黄柏中微量元素的主成分分析和聚类分析[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 151—153.
- [9] 董顺福, 刘洁, 董宏博等. 丹参等 11 种中药金属元素含量测定及聚类分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2150—2153.
- [10] 李磊, 谢明勇, 吴熙鸿等. 用 MAP-ICP-MS 测定保健食品青钱柳及其浸提物中多种矿物营养素的研究[J]. 食品科学, 2000, 21(2): 53—57.
- [11] Jarris K E, Gray L, Houk R S. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明, 李冰译. 北京: 原子能出版社, 1997. 10.
- [12] 施丽飞, 薛大方, 徐恒瑰等. ICP-MS 测定三种抗肿瘤中成药中铅镉汞砷含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 1036—1037.

- [13] 杨若明, 金继红. 对藏族、畲族、朝鲜族人发中微量元素的聚类分析研究[J]. 人类学学报, 2001, 20(2): 157—161.
- [14] 孙卫民, 于昆, 薛大方等. 十四种治疗肿瘤常用中药元素含量的测定及聚类分析[J]. 中华中医药杂志, 2009, 24(2): 251—255.

Determination and Cluster Analysis of Elements Contents in Part of Grains from Liaoning Province

DU Jing-Jiao BAO Li-Li YU Kun XUE Da-Fang^a TENG Wen-Feng

(Laboratory Medical College, Dalian Medical University, Dalian, Liaoning 116044, P. R. China)

^a(Technical Center, Liaoning Administration for Entry Exit Inspection and Quarantine, Dalian, Liaoning 116000, P. R. China)

Abstract The contents of elements in common grain from Liaoning province were analyzed, and the relationship between the contents and species were investigated, and a new method was provided to classification and nutritional evaluation. The contents of the 14 kinds elements in 19 kinds of crops samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) with microwave digestion, and the data that were obtained were analyzed by statistical software SPSS11.5. The contents of human essential elements were rich in these 19 crops. Cluster analysis divided them into two big categories, which was correlated with tradition classification. The characteristics of elements contents classified the crops was feasible. The correlation coefficient of crops was larger, and the similar genetic relationship of that in traditional classification was bigger, and food value was measured in aspect of elements contents. This method provides guidance for people's reasonable diet, that can also make science evidence for elements required and body elements balance.

Key words Cluster Analysis; ICP-MS; Elements; Grains

如何上网查阅核心期刊发表的论文

(你的论文在发表后约两个月, 上网才能检索到)

1. 在浏览器的地址栏上输入“核心期刊”。当出现菜单后, 点击“核心期刊目录”, 再点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请查第4编: 自然科学, 再查06/07—化学/晶体学, 第21号即是。

也可以在浏览器的地址栏上输入 www.google.cn 或 www.baidu.com, 再输入“核心期刊”后, 点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。

2. 上中国期刊网, 点击“核心期刊导航”。

1) 在浏览器上输入 www.cnki.net 然后回车, 进入中国知网(即中国期刊网)首页。

2) 找到“学术文献总库特色导航”, 点击“期刊大全(9268种)”, 进入“中国学术文献网络出版总库”。

3) 点击左侧“核心期刊导航”, 首页出现后, 找到“第四编自然科学(351种期刊)”, 即可查阅自然科学各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请点击“化学/晶体学类”, 出现期刊的“图形方式”(即期刊的封面)后, 在第1页的第3排左起第2图即为《光谱实验室》。点击《光谱实验室》即可查阅有关内容。

目前, 《光谱实验室》是中国期刊网(中国知网 cnki.net) 独家网上出版期刊, 因而在其他网站上将有可能查不到本刊内容。