

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A
doi: 10.3969 / j.issn.1006 - 4931.2025.18.016

文章编号: 1006 - 4931(2025)18 - 0073 - 06



ICP - MS 法结合化学计量学分析马鞭草药材中 22 种无机元素

乐玉兰¹, 陈玲玲², 支荣荣², 张元萍^{1△}

(1. 江苏省盐城市第三人民医院, 江苏 盐城 224000; 2. 江苏省盐城市食品药品监督检验中心, 江苏 盐城 224056)

摘要: **目的** 建立同时测定马鞭草中钒(V)、镉(Cd)、铅(Pb)、铊(Tl)、铜(Cu)、钠(Na)、锌(Zn)、硼(B)、铝(Al)、铬(Cr)、钡(Ba)、汞(Hg)、钙(Ca)、钼(Mo)、锰(Mn)、钴(Co)、镁(Mg)、砷(As)、钾(K)、硒(Se)、钛(Ti)、铁(Fe) 22 种无机元素含量的电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)法和确定无机元素分布特征的化学计量学分析方法。**方法** 采用微波消解法对样品进行前处理。射频功率为 1 500 W, 等离子体气(氩气)流量为 15 L / min, 载气流量为 0.8 L / min, 采样深度为 8~10 mm, 辅助器流量为 0.6 L / min, 雾化室温度为 2.0 °C, 测量模式为碰撞池动能歧视(KED)模式, 碰撞气体积流量为 4.0 mL / min, 进样冲洗时间为 20 s, 蠕动泵流速为 40 r / min, 扫描 3 次。根据 7 个产地 20 批药材样品中 22 种元素的含量测定结果, 建立特征图谱, 并进行聚类分析和主成分分析。**结果** 22 种元素在各自质量浓度范围内与待测元素和内标元素响应值的比值线性关系良好($r > 0.998\ 8$), 精密度、重复性、稳定性试验结果的 RSD 均小于 5%, 加样回收率为 85.41%~120.56% ($RSD < 10\%$, $n = 6$); 20 批样品中人体必需元素(K, Ca)含量较高, 金属元素及有害元素(Pb, Cd, As, Hg, Cu)含量均未超标; 7 个产地样品中 21 种元素特征图谱峰形相似(Hg 未检出); 聚类分析和主成分分析结果基本一致, 20 批样品均可聚为两类, 且主成分分析结果显示, Mg, Se, Cd, Pb, Ca, Cu, Tl, V, Fe, As 为马鞭草特征元素; 20 批药材样品的质量差异相对较大, 得分最高、质量最好的为贵州桐梓产, 得分较低的为广东潮州产。**结论** 建立的 ICP - MS 法操作快速简便, 结果准确, 重复性好, 可用于马鞭草药材中 22 种无机元素的含量检测; 特征图谱、聚类分析及主成分分析法可为马鞭草药材的开发利用和质量控制提供参考。

关键词: 马鞭草; 电感耦合等离子体质谱法; 无机元素; 特征图谱; 聚类分析; 主成分分析

Analysis of 22 Inorganic Elements in Verbenae Herba by ICP - MS Combined with Chemometrics

LE Yulan¹, CHEN Lingling², ZHI Rongrong², ZHANG Yuanping¹

(1. Pharmacy Department of Yancheng Third People's Hospital, Yancheng, Jiangsu, China 224000; 2. Yancheng Food and Drug Supervision and Testing Center, Yancheng, Jiangsu, China 224056)

Abstract: **Objective** To establish an inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP - MS) method for simultaneous determination of 22 inorganic elements [vanadium (V), cadmium (Cd), lead (Pb), thallium (Tl), copper (Cu), sodium (Na), zinc (Zn), boron (B), aluminum (Al), chromium (Cr), barium (Ba), mercury (Hg), calcium (Ca), molybdenum (Mo), manganese (Mn), cobalt (Co), magnesium (Mg), arsenic (As), potassium (K), selenium (Se), titanium (Ti), and iron (Fe)] in Verbenae Herba, and the chemometrics analysis method for determining the distribution characteristics of these inorganic elements. **Method** Microwave digestion was used for sample pre - treatment. The radio frequency power was 1 500 W, the plasma gas (argon) flow rate was herba 15 L / min and the carrier gas was 0.8 L / min, the sampling depth was 8~10 mm, the auxiliary gas flow was 0.6 L / min, the temperature of the atomization chamber was 2.0 °C, the measurement mode was collision pool kinetic energy discrimination (KED) mode, the collision airflow was 4.0 mL / min, the injection flushing time was 20 s, and the peristaltic pump rate was 40 r / min, scanning three times. According to the content determination results of 22 elements in 20 batches of Verbenae Herba officinalis samples from seven regions, the characteristic map was established, and the cluster analysis and principal component analysis (PCA) were carried out. **Results** The linear relationship between the response values of 22 inorganic elements within their respective mass concentration ranges and the measured elements / internal standard elements was good ($r \geq 0.998\ 8$). The RSDs of precision, repeatability, and stability test results were all lower than 5% ($n = 6$). The recovery rates of inorganic elements were in the range of 85.41%~120.56% ($RSD < 10\%$, $n = 6$). Among the 20 batches of samples, the contents of essential elements (K, Ca) were high, and the contents of metallic elements and harmful element (Pb, Cd, As, Hg, Cu) did not human exceed the standard; the characteristic peaks of 21 elements in seven samples were similar (Hg was not detected); the results of cluster analysis and PCA were basically consistent, and 20 batches of samples were clustered into two categories. The results of PCA showed that Mg, Se, Cd, Pb, Ca, Cu, Tl, V, Fe and As were the characteristic elements of Verbenae Herba; the quality difference of 20 batches of samples were relatively significant. The highest score and the best quality were produced in Tongzi, Guizhou, and the lower score were produced in Chaozhou, Guangdong. **Conclusion** The established ICP - MS method is rapid, simple, accurate and reproducible,

第一作者: 乐玉兰, 女, 硕士, 副主任中药师, 研究方向为中药学, (电子信箱) mania01650@163.com。

[△]通信作者: 张元萍, 女, 大学本科, 主任中药师, 研究方向为中药鉴定, (电子信箱) 345135636@qq.com。

and can be used for the determination of 22 inorganic elements in *Verbenae Herba*; the characteristic map, cluster analysis and PCA can provide reference for the development, utilization and quality control of *Verbenae Herba*.

Key words: *Verbenae Herba*; ICP - MS method; inorganic element; characteristic map; cluster analysis; principal component analysis

马鞭草为马鞭草科植物马鞭草 *Verbena officinalis* L. 的干燥地上部分^[1], 味苦, 性凉, 归肝、脾经, 主要含有黄酮类、环烯醚萜类等化学成分^[2], 有活血散瘀、清热解毒、利水、退黄、截疟等功效, 广泛用于治疗外感发热、流行性感、水肿、疟疾、黄疸、咽喉肿痛、牙周炎等疾病^[3-4]。随着中药材的不断现代化和国际化, 我国中药材出口贸易快速增长, 质量安全问题日益凸显。其中农药和重金属残留是目前制约中药材出口的主要风险因素^[5], 无机元素与中药的生长及其在人体内的消化吸收和药理作用的发挥均有密切关系, 且受不同栽培地区的环境因素和种植条件影响^[6]。2020年版《中国药典(一部)》记载了马鞭草药材及饮片, 但其中未规定重金属及其他无机元素的测定方法^[1]。电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)法可用于测定药材有害重金属元素^[7]和有益微量元素的含量^[8]。本研究中参考文献[9 - 11]建立了同时测定马鞭草中钒(V)、镉(Cd)、铅(Pb)、铊(Tl)、铜(Cu)、钠(Na)、锌(Zn)、硼(B)、铝(Al)、铬(Cr)、钡(Ba)、汞(Hg)、钙(Ca)、钼(Mo)、锰(Mn)、钴(Co)、镁(Mg)、砷(As)、钾(K)、硒(Se)、钛(Ti)、铁(Fe) 22种无机元素含量的ICP - MS法, 同时从元素组学的角度建立无机元素特征图谱, 并对结果数据进行主成分分析和聚类分析, 探讨马鞭草中无机元素的组成, 为该药材的进一步开发与应用提供依据。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ICAP - MS型ICP - MS仪(美国Thermo Fisher Scientific公司); MARS6型微波消解仪(美国CEM公司); EHD - 16型赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司); MS304TS型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司, 精度为0.1 mg)。

1.2 试剂

V(批号为208042 - 1)、Cd(批号为209021 - 5)、Pb(批号为20A002 - 3)、Tl(批号为208032 - 1)、Cu(批号为20A005 - 3)、Na(批号为202006 - 3)、Zn(批号为20A003 - 2)、B(批号为204007 - 1)、Al(批号为20A041 - 1)、Cr(批号为208010 - 7)、Ba(批号为208001 - 2)、Hg(批号为20A038 - 2)、Ca(批号为209006 - 5)、Mo(批号为203012 - 3)、Mn(批号为209016 - 3)、Co(批号为207022 - 2)、Mg(批号为20A001 - 1)、As(批号为208030 - 6)、K(批号为208042 - 3)、Se(批号为19C030 - 2)、Ti(批号为208022 - 1)、Fe(批号为20A004 - 4)单元素标准品溶液, 质量浓度均为1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 铋(Bi)、钨

(In)、钪(Sc)元素混合内标溶液(批号为24080270, 质量浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 硝酸为优级纯, 水为超纯水; 马鞭草药材, 共20批, 分别购自广东潮州、湖北襄阳、广西柳州、河南南阳、江苏沐阳、贵州桐梓、四川乐山, 编号分别为S1 - S4, S5 - S6, S7 - S10, S11 - S13, S14 - S15, S16 - S17, S18 - S20, 经盐城市第三人民医院乐玉兰副主任中药师鉴定为正品。

2 方法与结果

2.1 含量测定

2.1.1 试验条件

射频功率: 1 500 W; 等离子体气(氩气)流量: 15 L/min; 载气流量: 0.8 L/min; 采样深度: 8 ~ 10 mm; 辅助气流量: 0.6 L/min; 雾化室温度: 2.0 $^{\circ}\text{C}$; 测量模式: 碰撞池动能歧视(KED)模式; 碰撞气体积流量: 4.0 mL/min; 进样冲洗时间: 20 s; 蠕动泵泵速: 40 r/min; 扫描次数: 3次。测定时, B^{11} 、 Na^{23} 、 Mg^{24} 、 Al^{27} 、 K^{39} 、 Ca^{44} 、 Ti^{48} 、 V^{51} 、 Cr^{52} 、 Mn^{55} 、 Fe^{57} 以 Sc^{45} 为内标; Co^{59} 、 Cu^{63} 、 Zn^{66} 、 As^{75} 、 Se^{77} 、 Mo^{95} 、 Cd^{111} 、 Ba^{137} 以 In^{115} 为内标; Hg^{202} 、 Tl^{205} 、 Pb^{208} 以 Bi^{209} 为内标。

2.1.2 溶液制备

对照品溶液: 精密量取各元素标准品溶液适量, 用5%硝酸稀释, 加入终质量浓度为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的适量内标溶液, 制成质量浓度K、Ca均分别为500, 1 000, 2 000, 5 000, 10 000, 20 000 ng/mL; Mg、Fe均分别为50, 100, 500, 1 000, 2 000, 5 000 ng/mL; Al、Mn均分别为10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL; Ba、Cr、B、Zn、Na、Mo、Ti均分别为2, 5, 20, 50, 100, 200 ng/mL; Se、As、Hg、Tl、Pb、Cd、V、Cu、Co均分别为0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 ng/mL的系列混合对照品溶液。

供试品溶液: 取药材样品粉末0.3 g, 精密称定, 置消解罐中, 加入硝酸8 mL及过氧化氢3 mL, 充分混匀, 预消解, 放置过夜后, 置微波消解仪消解(消解程序见表1)。消解结束后冷却, 将消解罐置赶酸仪器中, 缓慢加热至红棕色蒸气挥尽, 并继续浓缩至2 ~ 3 mL, 冷却后转移至50 mL容量瓶中, 加入0.5 mL混合内标溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 用5%硝酸定容, 混匀, 即得。

空白溶液: 以5%硝酸溶液按供试品溶液制备方法制得空白溶液。

2.1.3 方法学考察

线性关系考察: 取2.1.2项下系列混合对照品溶液适量, 按2.1.1项下试验条件进样测定, 记录仪器响应

表 1 微波消解程序

Tab. 1 Microwave digestion programs

步骤	升温时间(min)	控制温度(°C)	恒温时间(min)
1	5	120	5
2	5	150	10
3	5	180	20

表 2 22 种元素的线性关系及检测限、定量限考察结果

Tab. 2 Investigation results of linear relationship and limits of detection and quantification of 22 elements

元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围 (ng/mL)	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
V	$Y_1 = 13\,227.75X_1 + 724.64$	0.999 6	0~10	0.001	0.003
Cd	$Y_2 = 12\,587.59X_2 + 4\,518.63$	0.999 2	0~10	0.002	0.006
Pb	$Y_3 = 30\,605.12X_3 + 105\,892.17$	0.999 8	0~10	0.011	0.030
Tl	$Y_4 = 52\,341.65X_4 + 145\,234.52$	0.999 6	0~10	0.001	0.003
Cu	$Y_5 = 20\,362.14X_5 + 18\,596.54$	0.999 6	0~10	0.022	0.061
Na	$Y_6 = 91\,564.3X_6 + 541\,236.21$	0.999 4	0~200	0.212	0.615
Zn	$Y_7 = 3\,125.69X_7 + 27\,456.85$	0.999 4	0~200	0.302	0.928
B	$Y_8 = 85\,614.36X_8 + 412\,365.22$	0.999 8	0~200	0.005	0.018
Hg	$Y_9 = 9\,857.49X_9 + 7\,086.42$	0.999 4	0~10	0.001	0.003
Al	$Y_{10} = 74\,856.37X_{10} + 42\,516.87$	0.999 7	0~500	0.123	0.385
Cr	$Y_{11} = 75\,698.47X_{11} + 64\,123.33$	0.999 5	0~200	0.214	0.676
Ba	$Y_{12} = 105\,261.34X_{12} + 33\,542.54$	0.999 5	0~200	0.031	0.101
Ca	$Y_{13} = 3\,015.62X_{13} + 145\,236.02$	0.999 1	0~20 000	7.254	21.711
Mo	$Y_{14} = 124\,785.05X_{14} + 5\,123.61$	0.998 9	0~200	0.001	0.003
Mn	$Y_{15} = 26\,589.41X_{15} + 5\,120.30$	0.999 5	0~500	0.041	0.124
Co	$Y_{16} = 61\,234.51X_{16} + 20\,145.31$	0.999 4	0~10	0.030	0.152
Mg	$Y_{17} = 20\,547.34X_{17} + 18\,521.03$	0.999 3	0~5 000	0.512	1.522
As	$Y_{18} = 10\,541.25X_{18} + 5\,126.64$	0.999 6	0~10	0.002	0.006
K	$Y_{19} = 1\,541.60X_{19} + 2\,051.71$	0.999 3	0~20 000	4.115	12.345
Se	$Y_{20} = 30\,625.14X_{20} + 1\,689.51$	0.999 7	0~10	0.020	0.062
Ti	$Y_{21} = 30\,156.21X_{21} + 1\,052.44$	0.999 5	0~200	0.011	0.302
Fe	$Y_{22} = 65\,894.52X_{22} + 3\,874.53$	0.999 9	0~5 000	1.312	4.022

值。以待测元素的质量浓度(X , ng/mL)为横坐标、仪器响应值(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表 2。

检测限和定量限考察:取 2. 1. 2 项下空白溶液适量,按 2. 1. 1 项下试验条件连续进样测定 11 次,记录仪器响应值。以响应值的 3 倍及 10 倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度分别作为检测限和定量限。结果见表 2。

精密度试验:分别取 2. 1. 2 项下混合对照品溶液(K、Ca 质量浓度为 5 000 ng/mL, Mg、Fe 为 500 ng/mL, Al、Mn 为 100 ng/mL, Ba、Cr、B、Zn、Na、Mo、Ti 为 50 ng/mL, Se、As、Hg、Tl、Pb、Cd、V、Cu、Co 为 2 ng/mL),按 2. 1. 1 项下试验条件连续进样测定 6 次,记录仪器响应值。结果 22 种待测元素仪器响应值的 RSD 为 1. 36%~4. 36% ($n=6$),均小于 5%,表明仪器精密度良好。

稳定性试验:取药材样品粉末(S1)约 0. 3 g,精密称定,按 2. 1. 2 项下方法制备供试品溶液,分别于室温放置 0, 1, 2, 4, 6, 8 h 时按 2. 1. 1 项下试验条件进样测定,记录仪器响应值。结果各待测元素仪器响应值的 RSD 为 1. 82%~4. 05% ($n=6$),均小于 5%,表明供试品溶液室温放置 8 h 内稳定性良好。

重复性试验:取药材样品粉末(S1)约 0. 3 g,精密称定,平行 6 份,按 2. 1. 2 项下方法制备供试品溶液,按 2. 1. 1 项下试验条件进样测定,记录仪器响应值。结果 22 种待测元素仪器响应值的 RSD 为 2. 54%~4. 49% ($n=6$),均小于 5%,表明方法重复性良好。

加样回收试验:取已知各元素含量的药材样品粉末 0. 15 g,精密称定,平行 6 份,分别加入适量的对照品溶液,按 2. 1. 2 项下方法制备供试品溶液,按 2. 1. 1 项下试验条件进样测定,记录仪器响应值并计算加样回收率。结果 22 种待测元素的加样回收率为 85. 41%~120. 56%, $RSD < 10\%$ ($n=6$)。

2. 1. 4 样品含量测定

取 20 批药材样品粉末各 3 份,分别按 2. 1. 2 项下方法制备供试品溶液,按 2. 1. 1 项下试验条件进样测定,记录仪器响应值,计算含量。结果见表 3。K 和 Ca 平均含量最高 ($> 5\,000\text{ mg/kg}$), Mg $> 500\text{ mg/kg}$, Al 和 Fe $> 100\text{ mg/kg}$, Na, Zn, Cr, Ba, Mn、B, Ti 为 10~100 mg/kg, Pb、Cu、Mo、As、Se、Co 为 1~10 mg/kg, V、Cd 和 Tl $< 1\text{ mg/kg}$, Hg 未检出,均未超过 2020 年版《中国药典(四部)》中规定的重金属及有害元素限值(Pb $\leq 5\text{ mg/kg}$ 、Cd $\leq 1\text{ mg/kg}$ 、As $\leq 2\text{ mg/kg}$ 、Hg $\leq 0. 2\text{ mg/kg}$ 、Cu $\leq 20\text{ mg/kg}$)^[12]。

2. 2 特征图谱建立

根据表 3 结果计算不同产地无机元素含量的平均值,以无机元素原子序数为序绘制含量分布曲线,为便于同时呈现所有元素,把含量悬殊的元素缩小一定的倍数(K、Ca 含量缩小至原来的 1%, Al、Fe、Mg 含量缩小至原来的 10%)^[13],见图 1。7 个产地药材样品中无机元素特征图谱的峰形基本相似,各无机元素含量在一定程度上呈规律性分布,生成的共性无机元素特征图谱可用于鉴别马鞭草药材。

2. 3 聚类分析

采用 SPSS 27. 0 统计学软件,通过组间连接法对 20 批药材样品中检出的 21 种无机元素含量进行聚类分析,当欧氏距离平方为 10 时,20 批样品可分为两大类(见图 2)。结果显示,编号 S1~S6 及 S10~S15(广东潮州、湖北襄阳、河南南阳、江苏沭阳产)药材样品聚为第一类,编号 S7~S9 及 S16~S20(贵州桐梓、四川乐山、广西柳州产)药材样品聚为第二类,表明马鞭草药材无

表 3 样品含量测定结果(mg / kg, n = 3)
Tab. 3 Results of the content determination (mg / kg, n = 3)

编号	V	Cd	Pb	Tl	Cu	Na	Zn	B	Hg	Al	Cr	Ba	Ca	Mo	Mn	Co	Mg	As	K	Se	Ti	Fe
S1	0.23	0.16	1.28	0.45	1.09	12.58	17.85	4.85	-	132.36	11.45	18.56	6 964.75	3.52	81.25	1.66	895.69	1.68	4 652.32	0.69	48.89	312.33
S2	0.58	0.24	1.57	0.52	1.32	14.62	13.52	5.45	-	135.24	10.53	22.12	6 025.12	5.25	93.14	1.85	742.37	1.46	3 894.27	0.85	52.54	456.23
S3	0.21	0.32	1.42	0.51	1.17	13.86	14.63	7.67	-	102.31	12.52	16.51	6 241.02	3.65	70.12	1.23	452.36	1.74	4 415.23	1.02	44.79	341.25
S4	0.42	0.36	0.47	0.45	1.32	15.32	15.63	16.26	-	106.54	8.27	20.22	8 241.36	5.52	75.47	1.02	758.69	1.39	3 052.69	0.96	51.26	458.65
S5	0.74	0.53	2.98	0.47	1.56	7.24	30.41	7.86	-	202.52	9.56	23.15	9 214.52	3.12	94.36	1.19	923.14	1.47	5 874.36	2.05	40.22	754.12
S6	0.48	0.47	2.32	0.61	1.88	10.25	29.87	3.66	-	232.36	7.26	18.69	9 415.31	1.56	85.69	1.22	1 236.52	1.69	7 125.47	1.89	29.63	634.15
S7	0.74	0.55	2.92	0.41	3.74	34.12	30.17	11.63	-	185.74	14.41	34.67	16 965.47	6.12	122.05	1.74	2 052.69	0.95	7 021.88	2.73	75.46	854.82
S8	0.44	0.67	3.41	0.63	2.75	39.65	43.41	11.33	-	189.73	12.36	22.14	12 856.78	7.84	104.52	1.99	1 536.54	0.92	8 712.02	1.12	71.22	884.15
S9	1.36	0.44	2.52	0.61	2.62	33.21	45.45	14.36	-	202.65	13.66	32.15	14 054.69	7.98	102.57	1.32	1 457.96	0.64	7 595.24	1.88	68.95	795.48
S10	0.81	0.28	3.85	0.69	3.33	32.47	57.15	12.56	-	268.47	14.52	37.89	14 412.31	6.12	89.56	1.21	1 707.85	1.02	9 412.36	1.44	65.26	932.15
S11	0.81	0.50	1.96	0.46	1.12	8.75	26.58	20.69	-	258.45	11.52	25.87	9 452.36	1.74	102.13	1.96	1 052.31	0.85	5 489.63	1.89	44.32	632.54
S12	0.79	0.55	2.14	0.52	1.95	6.85	29.64	22.87	-	232.95	10.23	19.06	9 225.36	2.02	100.36	1.74	1 241.32	1.09	6 274.21	1.13	26.36	614.52
S13	0.56	0.44	0.32	0.63	1.53	16.52	23.41	12.23	-	174.12	7.36	33.63	6 056.25	4.63	76.53	0.85	652.16	0.52	4 524.33	0.63	48.74	386.54
S14	0.69	0.66	2.36	0.45	1.45	8.23	32.11	9.87	-	156.36	8.12	14.12	8 524.15	2.14	105.23	1.01	1 021.02	0.32	6 985.27	1.33	33.47	523.15
S15	0.36	0.24	0.34	0.57	1.09	14.52	24.12	11.25	-	162.51	6.58	39.85	7 452.41	7.85	84.25	1.36	663.58	0.45	5 157.64	0.67	33.54	442.15
S16	1.52	0.52	3.52	0.64	2.89	27.26	43.63	25.36	-	362.45	14.34	44.15	12 985.78	6.95	122.41	1.89	2 136.41	1.26	9 063.41	3.02	59.48	796.52
S17	1.66	0.66	2.47	0.76	3.02	19.89	39.58	14.63	-	228.96	12.58	26.42	13 957.48	8.85	88.47	1.28	1 541.23	1.01	9 542.89	2.41	71.03	805.24
S18	0.96	0.47	2.89	0.58	2.36	26.52	44.12	13.65	-	245.22	15.62	18.15	12 452.74	7.12	112.36	1.57	2 234.24	1.06	8 457.45	1.67	69.85	714.23
S19	1.37	0.46	3.84	0.58	2.52	20.33	31.41	4.52	-	353.74	15.26	20.35	13 541.25	5.58	110.23	1.36	1 641.21	1.11	8 985.66	0.91	63.21	768.53
S20	0.46	0.31	1.88	0.63	1.85	20.33	30.22	14.23	-	246.95	12.31	29.86	8 458.22	2.56	90.23	1.41	1 312.52	1.24	6 987.23	1.75	38.42	545.21

注：- 为低于检测限。
Note: - indicates below the limit of detection.

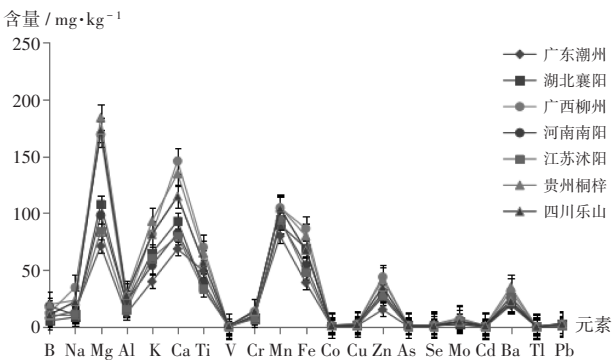


图 1 无机元素特征图谱
Fig. 1 Characteristic map of inorganic elements

机元素的含量与环境、地域等因素具有相关性。

2.4 主成分分析

将检出的 21 种元素的含量测定结果导入 SPSS 27.0 统计学软件进行主成分分析。结果显示,前 4 个主成分的特征值分别为 11.331, 2.026, 1.823, 1.566, 均大于 1, 方差贡献率分别为 53.959%, 9.647%, 8.682%, 7.455%, 累积方差贡献率达 79.743%, 故选择上述 4 个成分进行分析^[14]。4 个主成分的旋转成分矩阵见表 4, 其中主成分 1 与 Mg、Se、Cd、Pb 呈正相关(载荷 > 0.8), 主成分 2 与 Ca、Cu、Tl 呈正相关(载荷 > 0.8), 主成分 3

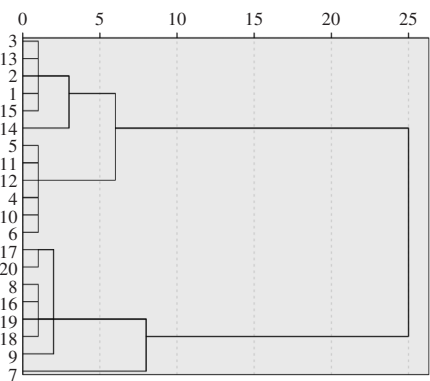


图 2 20 批药材样品聚类分析结果
Fig. 2 Cluster analysis results of 20 batches of samples

与 V、Fe 呈正相关(载荷 > 0.7), 主成分 4 与 As 呈正相关(载荷 > 0.7), 推断 Mg、Se、Cd、Pb、Ca、Cu、Tl、V、Fe、As 是马鞭草药材的特征无机元素。选取 4 个主成分因子对不同产地的马鞭草进行评分, 计算 4 个主成分的单独得分, 以每个主成分因子对应的方差贡献率为权重得到每个样品的综合得分排序^[15-16](见表 5)。结果不同产地马鞭草药材的质量存在差异, 综合得分最高的为贵州桐梓产药材(S16 - S17), 其次为广西柳州产药材(S7 - S10), 得分较低的为广东潮州产药材(S1 - S4),

表 4 旋转后因子矩阵

Tab. 4 Ratated component matrix									
待测元素	相关系数				待测元素	相关系数			
	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4		主成分1	主成分2	主成分3	主成分4
B	0.715	0.195	0.314	-0.122	Co	0.761	0.553	0.088	0.111
Na	0.626	0.102	0.287	-0.431	Cu	0.095	0.870	0.196	-0.178
Mg	0.905	0.203	-0.111	0.143	Zn	0.707	0.173	0.188	0.545
Al	0.365	0.316	0.285	-0.723	As	0.204	0.154	0.256	0.721
K	0.712	0.595	0.124	-0.011	Se	0.812	0.389	0.210	0.177
Ca	0.346	0.877	0.092	0.051	Mo	0.766	0.285	-0.191	0.010
Ti	0.758	0.369	0.215	-0.236	Cd	0.892	0.295	0.090	-0.211
V	0.188	-0.048	0.852	0.149	Ba	0.671	0.068	0.362	0.179
Cr	0.778	-0.055	0.397	-0.032	Tl	0.356	0.864	-0.031	0.092
Mn	0.606	0.493	0.032	0.249	Pb	0.824	0.401	0.112	0.040
Fe	0.039	0.426	0.734	-0.106					

表 5 主成分得分及其排序

Tab. 5 Principal component score and ranking						
编号	得分					综合排序
	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	综合	
S16	5.41	-1.12	1.32	2.59	3.12	1
S17	4.12	1.89	1.77	-0.89	2.50	2
S10	4.10	1.83	0.79	-0.44	2.42	3
S9	3.35	1.17	-0.81	-0.04	1.85	4
S7	3.81	-0.91	-2.91	1.00	1.79	5
S18	3.30	-0.13	-0.50	-0.38	1.70	6
S8	2.97	0.87	-2.11	-0.31	1.48	7
S19	2.79	-0.65	-0.53	-1.88	1.26	8
S20	-0.17	-0.10	1.77	0.09	0.06	9
S12	-1.08	-2.25	1.33	0.67	-0.63	10
S11	-1.08	-2.60	0.46	1.69	-0.67	11
S5	-1.13	-1.32	0.41	-1.14	-0.79	12
S6	-1.46	-0.88	1.16	-2.11	-0.93	13
S14	-2.00	-1.52	0.54	-1.77	-1.31	14
S15	-3.56	1.88	0.56	1.76	-1.56	15
S13	-3.63	2.32	1.25	0.66	-1.58	16
S2	-3.14	-0.01	-1.61	0.39	-1.81	17
S4	-4.19	1.10	-0.45	0.89	-2.13	18
S1	-4.05	-0.21	-1.61	-0.14	-2.36	19
S3	-4.37	0.63	-0.83	-0.62	-2.42	20

与聚类分析结果基本一致。

3 讨论

研究表明,无机元素的种类及含量与中药药性密切相关,是中药材药效的重要影响因素^[17-18],无机元素可作为中药品质评价的关键指标之一^[19]。本研究中发现,20批药材样品中无机元素种类丰富,其中人体必需元素K、Ca含量较高(>5 000 mg/kg)。重金属及有害元素Pb、Cd、As、Hg、Cu的含量均在2020年版《中国

药典》相关限量规定内,湖北襄阳(S5-S6)和广东潮州(S1-S4)产药材中As含量较高,接近临界值,提示以上两地土壤中As元素污染程度比其他5个产地严重。通过元素特征图谱可知7个产地药材样品中部分元素(如Mg、Ca等)含量存在差异,可能是不同产地的生长环境不同所致,与聚类分析结果一致。并通过主成分分析筛选出Mg、Se、Cd、Pb、Ca、Cu、Tl、V、Fe、As 10个特征元素,可为分析和评价马鞭草药材的质量提供参考。最后通过综合得分评估结果发现,马鞭草药材的整体质量的差异与产地有关,药材样品中得分较高、质量较好的为贵州桐梓(S16-S17)和广西柳州(S7-S10)产,得分比较低的为广东潮州(S1-S4)和江苏沭阳(S14-S15)产。

综上所述,本研究中所建方法操作快速简便,结果准确,重复性好,可为马鞭草药材中多种无机元素的含量测定分析和质量评价提供参考。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社,2020:53.

[2] 李振雨,梁月仪,吕渭升,等. 马鞭草药材 UPLC 指纹图谱建立及指标性成分的测定[J]. 天然产物研究与开发,2023,35(4): 551-561.

[3] 刘雅琳,苗晋鑫,田 硕,等. 马鞭草化学成分及药理作用研究进展[J]. 河南中医,2021,41(2):294-299.

[4] 何 俊,樊瑜琪,杨丰文,等. 马鞭草化学成分及药理活性研究进展[J]. 天津中医药,2020,37(11):1205-1212.

[5] 姜振俊,张红梅,于志斌,等. 中国中药材出口面对的国际市场标准[J]. 中国现代中药,2018,20(2):217-223.

[6] 严宝飞,富莹雪,宿树兰,等. 不同产地黄芩茎叶无机元素的 ICP-MS 分析与评价[J]. 中草药,2018,49(22):5418-5425.

[7] 易远红,蒋东旭,杜明胜. ICP-MS 法同时测定不同产地细辛药材中 6 种重金属及聚类分析[J]. 西北药学杂志,2020, 35(1):32-37.

[8] 李耀磊,巨珊珊,张 冰,等. 基于化学计量学结合 ICP-MS 的菊苣不同药用部位微量元素指纹谱研究及其安全性评价[J]. 中华中医药杂志,2023,38(3):1190-1195.

[9] 黄彬彬,陈 明,施雪敏,等. ICP-MS 结合化学计量法分析牛大力中金属元素含量及健康风险评估[J]. 中药材,2022, 45(5):1168-1172.

[10] 刘 翠. 电感耦合等离子体质谱法同时测定头孢呋辛酯片中 7 种元素杂质含量[J]. 中国药业,2024,33(21):84-87.

[11] 牛延菲,曹红云,徐 怡,等. ICP-MS 法同时测定辣木籽中 22 种无机元素及主成分分析和聚类分析[J]. 食品工业科技,2021,42(12):307-312.

[12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社,2020:520.

[13] 赵一懿,郭洪祝,傅欣彤,等. 基于 ICP-MS 法分析银杏叶