DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260227004
引用格式: 蒋绍松, 张继光, 吕世懂, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定不同县区昭通乌天麻中矿质元素含量及其化学模式识别分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(12): 128–136.
JIANG SS, ZHANG JG, LV SD, *et al*. Determination of mineral element content in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume from different counties and districts by inductively coupled plasma mass spectrometry and its chemical pattern recognition analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(12): 128–136. (in Chinese with English abstract).

电感耦合等离子体质谱法测定不同县区昭通乌天麻中矿质元素含量及其化学模式识别分析

蒋绍松[1,2], 张继光[1,2], 吕世懂[1,2], 张昌飞[3,4], 程 严[3], 田孟华[3*], 刘金美[3*]

(1. 昆明市粮油饲料产品质量检验中心, 昆明 650118; 2. 云南省粮油产品质量监督检验站, 昆明 650118; 3. 昭通市天麻研究院, 昭通 657000; 4. 昭通学院, 云南省天麻与真菌共生生物学重点实验室, 昭通 657000)

摘 要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时测定昭通乌天麻中 25 种矿质元素含量的分析方法, 评价和识别不同县区昭通乌天麻中元素含量差异。**方法** 对昭通市 8 个县区 39 份乌天麻样品进行微波消解, 采用 ICP-MS 测定其中 25 种元素含量; 通过线性关系、检出限、定量限、重复性及加标回收率验证方法的有效性, 同时建立昭通乌天麻矿质元素的指纹图谱并利用统计学软件, 结合模式识别分析方法中的主成分分析(principal component analysis, PCA)和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)进行产地分析识别。**结果** 方法线性关系良好(r>0.995), 重复性(相对标准偏差为 0.8%~7.1%)和准确性(加标回收率 93.2%~106.5%)高; 测定结果表明昭通乌天麻中矿质元素含量丰富且高 K 低 Na 的元素特征明显, 通过指纹图谱确定 K、Fe、Mn、Zn、Sr、Ba、Al 元素为昭通乌天麻的特征元素; 利用 PCA 和 OPLS-DA 能够实现不同县区昭通乌天麻的初步区分, 筛选出 Fe、Al、Mn、Sr、Ba、K、Zn 7 种元素对不同产区昭通乌天麻的分类起到了关键作用。**结论** ICP-MS 能够同时测定昭通乌天麻中多种金属元素, 通过分析昭通乌天麻中矿质元素的含量及其变化规律, 为昭通乌天麻的矿质营养评价及质量安全风险等提供参考, 为其资源多元化开发利用、产品推广溯源等提供数据支撑。

关键词: 乌天麻; 电感耦合等离子体质谱法; 矿质元素; 主成分分析

Determination of mineral element content in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume from different counties and districts by inductively coupled plasma mass spectrometry and its chemical pattern recognition analysis

JIANG Shao-Song[1,2], ZHANG Ji-Guang[1,2], LV Shi-Dong[1,2], ZHANG Chang-Fei[3,4], CHENG-Yan[3], TIAN Meng-Hua[3*], LIU Jin-Mei[3*]

收稿日期: 2026-02-27

第一作者: 蒋绍松(1993—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验。E-mail: 1019245618@qq.com
***通信作者:** 田孟华(1984—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为天麻基础应用研究。E-mail: tianmenghua@126.com
刘金美(1984—), 女, 硕士, 农艺师, 主要研究方向为天麻基础应用研究。E-mail: 513212759@qq.com

(1. *Kunming Grain and Oil and Feed Product Quality Inspection Center*, *Kunming* 650118, *China*; 2. *Yunnan Province Grain and Oil Products Quality Supervision and Inspection Station*, *Kunming* 650118, *China*; 3. *Zhaotong Tianma Research Institute*, *Zhaotong* 657000, *China*; 4. *Yunnan Key Laboratory of Gastrodia and Fungi Symbiotic Biology*, *Zhaotong University*, *Zhaotong* 657000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the simultaneous determination of 25 kinds of mineral elements in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume by inductively coupled plasma mass spectrometry, and evaluate and distinguish the differences in element content among Zhaotong *Gastrodia elata* Blume samples collected from different counties and districts. **Methods** The 39 samples of Zhaotong *Gastrodia elata* Blume collected from 8 districts in Zhaotong City were subjected to microwave digestion, and the concentrations of 25 kinds of elements were determined by ICP-MS. The validity of the method was verified through linear relationships, limits of detection, limits of quantitation, repeatability and spiked recovery rates. A fingerprint profile of mineral elements in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume was established, and statistical software was used in conjunction with principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) to perform origin analysis and identification. **Results** The results showed that the method exhibited good linearity (r>0.995), high repeatability (relative standard deviation of 0.8%–7.1%), and high accuracy (spiked recovery of 93.2%–106.5%); the analytical results indicated that Zhaotong *Gastrodia elata* Blume was rich in mineral elements and exhibited distinct elemental characteristics of high potassium and low sodium. Through fingerprint analysis, elements such as K, Fe, Mn, Zn, Sr, Ba, and Al were identified as characteristic elements of Zhaotong *Gastrodia elata* Blume; PCA and OPLS-DA could be used to achieve preliminary differentiation among Zhaotong *Gastrodia elata* Blume from different counties, with 7 kinds of elements (Fe, Al, Mn, Sr, Ba, K and Zn) identified as playing a key role in classifying samples from different production areas. **Conclusion** The inductively coupled plasma mass spectrometry method can simultaneously determine multiple metallic elements in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume. By analyzing the content and variation patterns of mineral elements in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume, this study provides a reference for the mineral nutritional evaluation and quality safety risk assessment of Zhaotong *Gastrodia elata* Blume, and offers data support for its diversified resource development and utilization, product promotion and traceability.

KEY WORDS: *Gastrodia elata* Blume; inductively coupled plasma mass spectrometry; mineral element; principal component analysis

0 引 言

天麻是我国传统名贵中药材之一, 为兰科植物天麻(*Gastrodia elata* Blume)的干燥块茎, 主产于云南、贵州、四川等地[1–3]。在我国天麻种植品种以乌天麻、红天麻、绿天麻、黄天麻和松天麻 5 种变型最为常见, 乌天麻因根状茎折干率特高而作为驯化后的优良品种广泛栽培于云南东北部地区[4]。据《中国药典》记载, 天麻用于治疗头痛眩晕、肢体麻木、风湿痹痛、手足不遂等症[5–6]。现代药理研究表明天麻还具有增智健脑[7]、延缓衰老[8]、保护心血管[9]等作用, 对神经系统疾病、保肝和抗肿瘤也有一定疗效[10–13]。由于天麻富含天麻素、对羟基苯甲醇、巴利森苷类和天麻多糖等多种药理活性成分, 蛋白质和氨基酸等营养物质, 具有较高的药用价值、食用营养价值和保健功能[14–17]。2019 年 11 月 25 日, 国家卫生健康委员会、国家市场监督管理总局下发《关于对党参等 9 种物质开展按照传统既是食品又是中药材的物质管理试点工作的通知》, 研究将天麻纳入食药物质目录管理。

昭通是全国最优质的乌天麻种植核心区[18], 被誉为“天麻之都”“中国乌天麻之乡”。得益于当地独特的地理、气候、土壤等生态条件, 昭通天麻以“个大、肥厚饱满、色黄白明亮”, 天麻素含量高而驰名中外, 2004 年获批为国家地理标志保护产品[19]。截至 2024 年, 昭通天麻种植面积已达 11.57 万亩, 占全国天麻种植面积的 18.37%、云南省的 89.91%, 鲜天麻产量 5.82 万吨, 有机认证面积达 10 万亩, 综合产值达 93.91 亿元[20]。现代研究表明, 矿质元素是植物生长发育、产量和质量构成的重要因素, 其种类及含量对中药材的品质和疗效有显著影响。目前, 已有学者对昭通天麻中金属元素的含量分析进行报道[21–22], 但元素种类和样本数量较少, 产地的覆盖范围有限。鉴于此, 本研究以昭通市 8 个不同县区的乌天麻样品为研究对象, 采用微波消解后以电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled

plasma mass spectrometry, ICP-MS)对天麻中25种矿质元素含量变化规律进行比较, 建立昭通乌天麻矿质元素的指纹图谱并利用统计学软件, 结合模式识别分析方法中的主成分分析(principal component analysis, PCA)和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)进行产地分析识别, 以期为昭通乌天麻的矿质营养评价及质量安全风险等提供参考, 为其资源多元化开发利用、产品推广溯源等提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材 料

39 份乌天麻样品采集于昭通市, 采用广泛应用于农业调查的“梅花形”五点采样法进行样品的采集, 每个样品不少于 2.5 kg。在采样区域的中心及四角对称布置 5 个采样点, 每点用工具挖掘出所有新鲜天麻, 选取重量为 100~150 g 无病虫害的鲜天麻置于样品袋中冷藏, 详细记录采样信息以确保样品的代表性和真实性。样品信息见表 1。

1.1.2 标准品和试剂

ICP 分析用 26 种元素混合标准溶液(质量浓度 100 μg/mL, 北方伟业计量集团有限公司); 水中汞标准溶液(质量浓度 1000 μg/mL)、6 种金属元素内标溶液(质量浓度 100 μg/mL, 坛墨质检科技股份有限公司); 金标准溶液(质量浓度 1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 调谐溶液(质量浓度 1 μg/L, 美国 PerkinElmer 公司); 大米粉中 Pb、Cd、Cr、Hg、As、Se 分析质控样品(北京美正检测技术有限公司, 样品编号为 MRM0834); 硝酸(超级纯, 晶瑞电子材料股份有限公司); 高纯氩气、高纯氦气(纯度≥99.999%, 昆明广瑞达特种气体有限责任公司); 一级纯水。

1.2 仪器与设备

NexION 2000G 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); TANK 微波消解仪、TK12 赶酸器(山东海能科学仪器有限公司); CY-500A 型超高速多功能粉碎机(上海塞耐机械有限公司); AL204 型分析天平(分度值 0.0001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); Milli-Q超纯水机(美国密理博公司)。

1.3 方 法

1.3.1 样品前处理

鲜天麻样品洗净后蒸制过心, 60 ℃烘干至恒重后粉碎过 0.5 mm 筛。以分析天平准确称取 0.2~1.0 g 试样于微波消解内罐中, 加入 8 mL 硝酸加盖放置 1 h, 旋紧罐盖按照微波消解仪程序进行消解。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在赶酸器上 80 ℃加热赶酸至澄清, 待消解液冷却用水定容至 50 mL, 混匀备用。同时做空白试验。

消解程序为: 10 min 内升温至 120 ℃, 恒温 10 min; 再 10 min 内从 120 ℃升温至 160 ℃, 恒温 10 min; 再 10 min 内从 160 ℃升温至 190 ℃, 恒温 20 min。

1.3.2 仪器条件

ICP-MS 点炬稳定 30 min 后使用 1 μg/L 调谐液对 ICP-MS 工作条件进行优化: ^{9}Be>4500 cps; ^{115}In>40000 cps; ^{238}U>60000 cps; Bkgd≤4; ^{156}CeO/^{140}Ce≤0.03; ^{70}Ce++/^{140}Ce≤0.03。最佳工作状态下, 主要仪器条件见表 2。

表 1 样品信息

Table 1 Sample informations

样品编号	样本数/份	产地	样品编号	样本数/份	产地
YL1~YL18	18	昭通市彝良县	DG1~DG3	3	昭通市大关县
YS1~YS3	3	昭通市永善县	SJ1~SJ3	3	昭通市绥江县
ZX1~ZX3	3	昭通市镇雄县	WX1~WX3	3	昭通市威信县
ZY1~ZY3	3	昭通市昭阳区	YJ1~YJ3	3	昭通市盐津县

表 2 ICP-MS 仪器工作条件

Table 2 Operating conditions of ICP-MS instrument

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
射频功率/W	1200	取样锥/截取锥	1.0/0.4 mm, Ni 锥
等离子体气流量(Ar)/(L/min)	15	雾化器流量/(L/min)	0.85
辅助气流量/(L/min)	1.2	氦气流量/(mL/min)	3
测定模式	碰撞模式	数据采集方式	跳峰
采样深度/mm	8	重复次数	3 次

1.3.3 标准溶液的配制

以 5%稀硝酸为稀释溶剂, 使用移液枪准确移取适量的 100 μg/mL 26 种元素混合标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 按照表 3 所示的质量浓度范围依次配制。取 2 mL 金标准溶液于 1000 mL 容量瓶中, 以 5%稀硝酸稀释至刻度配制汞标准稳定剂。移取 1000 μg/mL 汞标准溶液, 以汞稳定剂逐级稀释至 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 μg/L 汞标准工作溶液。

按照同位素丰度表推荐的质量数选取同位素, Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe 以 ^{45}Sc 为内标; Co、Ni、Cu、Zn、As、Se 以 ^{72}Ge 为内标; Se、Sr、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba 以 ^{103}Rh 为内标; Hg、Tl、Pb、以 ^{209}Bi 为内标。内标溶液质量浓度为 100 μg/L。

1.4 数据处理

每个样品重复测定 3 次, 测定结果以平均值表示, PCA 和聚类分析采用多元统计学分析软件 SIMCA-P15 进行处理。综合考量 WS/T 476—2015《营养名词术语》、GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》《微量元素与人体健康》[23]将所检测的 25 种矿质元素分为 3 类。第一类为人体必需的常量元素, 包括 K、Ga、Mg、Na 4 种; 第二类是必需和可能必需的微量元素 Fe、Mn、Zn、Cu、Se、Mo、Co、V、Ni、Sr 及不明确的 Ba、Ti、Tl、Sb 共 14 种。第三类为风险元素, 包含重金属元素 Pb、Cd、As、Hg 及具有潜在毒性但低剂量时可能有益的 Cr、Sn、Al 共 7 种。

2 结果与分析

2.1 线性关系与检出限实验

点炬稳定 30 min 后将空白溶液在 1.3.2 所列仪器条件下进样分析, 连续进样测定 11 次后计算响应强度(CPS 值)的标准偏差, 以 3 倍标准偏差与校准曲线的斜率的比值作为检出限, 以 10 倍标准偏差与校准曲线的斜率的比值作为定量限。按 1.3.3 配制好的标准系列溶液依次测定, 以元素质量浓度为横坐标(X, μg/L)、待测元素的响应强度(CPS 值)为纵坐标(Y)绘制标准曲线, 线性方程等相关参数见表 3。由表 3 可见, 25 种元素在其浓度范围内线性关系

表 3 各元素的线性方程及相关参数验证结果

Table 3 Verification results of linear equations and related parameters for each element

元素	质量浓度范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	平均加标回收率/%	相对标准偏差/%
^{23}Na	500~20000	Y=213600X+8286.1	0.999956	0.0582	0.1938	99.8	1.0
^{24}Mg	200~10000	Y=157524X+189371	0.999992	0.1159	0.3859	100.5	1.3
^{27}Al	200~5000	Y=64838X+89751	0.999875	0.1231	0.4099	94.5	1.2
^{39}K	500~20000	Y=197952X+14081	0.999959	0.7157	2.3833	103.2	1.5
^{43}Ca	500~20000	Y=311.07X+74.993	0.999730	3.0480	10.149	98.6	2.4
^{48}Ti	10.0~300.0	Y=639.96X+1093.3	0.999999	0.0148	0.0493	98.5	1.4
^{51}V	1.0~50.0	Y=2266.5X–191.68	0.999989	0.0008	0.0027	97.9	1.5
^{52}Cr	1.0~100.0	Y=3156.7X+5692.2	0.999843	0.0183	0.0609	95.0	2.1
^{55}Mn	200~5000	Y=1×10^{6}X+307372	0.999949	0.1245	0.4146	102.1	1.2
^{57}Fe	200~5000	Y=64723X+74417	0.999984	0.1664	0.5541	96.5	0.8
^{59}Co	1.0~50.0	Y=6804.7X–582.69	0.999992	0.0003	0.0010	98.9	1.7
^{60}Ni	1.0~100.0	Y=2080.5X+1383.1	0.999851	0.0098	0.0326	96.5	1.8
^{63}Cu	200~5000	Y=5×10^{6}X+940422	0.999985	0.0727	0.2421	102.5	1.0
^{66}Zn	200~5000	Y=382658X+114501	0.999889	0.1096	0.3650	106.5	1.1
^{75}As	1.0~100.0	Y=323.67X+356.97	0.999924	0.0158	0.0526	96.9	4.0
^{82}Se	1.0~100.0	Y=17.035X–3.872	0.999803	0.0650	0.2165	93.2	7.1
^{88}Sr	10.0~300.0	Y=1695.4X+38559	0.999990	0.0579	0.1928	98.3	1.7
^{98}Mo	0.10~20.00	Y=3346.1X+643.67	0.999712	0.0010	0.0033	97.8	1.7
^{111}Cd	1.0~100.0	Y=1006X+23.088	0.999939	0.0028	0.0093	97.2	3.8
^{118}Sn	0.10~20.00	Y=1842.5X+771.5	0.996864	0.0026	0.0087	95.3	1.6
^{121}Sb	0.10~20.00	Y=1905.1X+1684.9	0.999988	0.0070	0.0233	97.6	1.8
^{138}Ba	10.0~300.0	Y=5518.5X+323929	0.999999	0.2137	0.7116	98.5	2.6
^{202}Hg	0.10~2.00	Y=6737.0X+92.049	0.999577	0.0009	0.0030	101.3	2.0
^{205}Tl	1.0~50.0	Y=21562X–3504.9	0.999981	0.0001	0.0003	97.8	1.5
^{208}Pb	1.0~50.0	Y=51518X+91275	0.999975	0.0177	0.0589	99.6	1.3

良好, 线性相关系数(r)均大于 0.995, 检出限较低, 满足样品测试要求。

2.2 加标回收率与精密度

准确称取 0.2 g 天麻样品(YL1), 平行测定 3 份以计算各元素的本底含量。再按低、中、高质量浓度梯度各称取 3 份进行加标回收率实验并计算其回收率, 重复测定 7 次计算其精密度, 结果见表 3。25 种金属元素的加标回收率在 93.2%~106.5%之间, 相对标准偏差在 0.8%~7.1%之间, 加标回收率和精密度满足样品测试要求。

2.3 质控样检测结果

准确称取 0.3~0.5 g 大米粉中已知成分质控样品, 与样品采用相同的消解方法和测定条件测试其中 Pb、Cd、Cr、Hg、As、Se 6 种元素, 各目标元素的测定结果均落在标准值范围之内, 表明样品消解方式和检测数据的准确度较好, 结果见表 4。

2.4 样品检测结果

2.4.1 不同产地昭通乌天麻中矿质元素的比较

表 5 中含量数据表明, 昭通市不同县区乌天麻中均含有丰富的矿质元素, 25 种矿质元素均有检出, 由于 V、As、Se、Sb、Hg 低于定量限未在表中列出。常量元素中, K>Mg>Ca>Na, 且 K 变异系数(20.3%)最小, Na 变异系数最大(44.0%): K 含量为 15.533~32.268 g/kg(最高为永善 YS2), 平均值为 21.346 g/kg; Na 含量为 0.101~0.607 g/kg(最高为昭阳 ZY2), 平均值为 0.217 g/kg。郭智广等[24]学者从营养学的角度认为高 K 低 Na 的膳食有利于维持机体的酸碱平衡及正常血压, 对防治高血压病症有益。昭通天麻中 K 和 Na 的比值约为 100, 是典型的高 K 低 Na 食物, 符合高血压患者的饮食需求。微量元素中 Fe、Mn、Zn、Sr、Cu 5 种元素含量较高, Zn 变异系数最小(22.6%): Fe 含量最高为昭阳区(ZY2) 164.346 mg/kg; Mn 含量最高为威信(WX2) 64.264 mg/kg; Zn、Cu 含量最高为永善(YS1) 29.015 mg/kg、6.299 mg/kg; Sr 含量最高为彝良(YL10) 26.704 mg/kg。Sr 作为人体必需的微量元素之一, 在人体中有着不可替代的作用却很少获得人们的关注, 有研究[25–26]表明 Sr 有促进成骨和抑制骨吸收、提高心肌功能和促进血管再生、杀菌消炎和抗氧化等多种生物学作用, 有助于强壮骨骼, 预防和治疗骨质疏松和骨折、缓解高血压等疾病。风险元素中以 Al 含量最高且变异系数最小(34.8%), 平均值为 64.162 mg/kg。Pb、Cd、Hg、As 4 种有害重金属中, Hg、As 低于定量限、以 Pb、Cd 为主要污染物。Pb 含量范围是 0.073~0.892 mg/kg, 平均值为 0.350 mg/kg; Cd 含量范围是 0.102~0.861 mg/kg, 平均值为 0.395 mg/kg, Pb、Cd 均以镇雄(ZX1)为最高。按照国家卫生健康委员会、国家市场监督管理总局《关于党参等 9 种新增按照传统既是食品又是中药材的物质公告》(2023 年第 9 号)中的限量规定: 天麻中 Pb≤1.0 mg/kg、Cd≤1.0 mg/kg、As≤0.5 mg/kg、Hg)≤0.05 mg/kg, 则该批次昭通乌天麻中 Pb、Cd、Hg、As 均符合国家限量要求。

2.4.2 不同产地昭通乌天麻中矿质元素的指纹图谱

为了更加直观呈现出天麻中矿质元素含量特征变化规律, 参考相关文献[27–28]把 20 种矿质元素(剔除低于定量限的 V、As、Se、Sb、Hg 5 种元素, K、Ca、Mg、Na 缩小 1000 倍)按照不同产地中各元素含量的均值绘制指纹图谱, 见图 1。由图 1 可见不同产区的天麻金属元素的谱图基本吻合, K、Fe、Mn、Zn、Sr、Ba、Al 含量较高只是量值有所差异, 可以作为区别其他产地和品种的参考因素。

2.4.3 不同产地昭通天麻中矿质元素间的化学模式识别分析

化学模式识别分析是一种根据研究对象中所含有的化学成分信息, 对其进行分类或描述的方法, 主要包括无监督的 PCA 和有监督的 OPLS-DA 等, 已广泛应用于不同产地中药材的鉴别和质量控制[29–30]。为了区分不同产地天麻的总体差异, 对所有的分析数据进行 PCA 和 OPLS-DA 多元统计分析。通过得分图获取样本分类信息、载荷图获取对分类有贡献的变量, 找到差异性成分, 同时结合 OPLS-DA 模型第一主成分的变量投影重要度(variable importance in the projection, VIP), 筛选得到不同组之间的差异性成分。本研究把所有 39 份样品中 20 种金属元素含量输入到 SIMCA-P 15 软件中进行分析, 分析结果如图 2 所示。

表 4 质控样测定结果

Table 4 Determination results of quality control samples

目标元素	标准值/(mg/kg)	不确定度/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	目标元素	标准值/(mg/kg)	不确定度/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)
Pb	0.21	0.04	0.198	Hg	0.075	0.020	0.071
Cd	0.11	0.02	0.097	As	0.35	0.06	0.335
Cr	0.25	0.05	0.238	Se	0.39	0.06	0.354

表 5 昭通不同县区乌天麻中矿质元素含量测定结果

Table 5 Determination results of mineral element content in Zhaotong *Gastrodia elata* from different districts

分类	元素	彝良县(YL)		永善县(YS)		镇雄县(ZX)		昭阳区(ZY)		大关县(DG)		绥江县(SJ)		威信县(WX)		盐津县(YJ)		平均值	变异系数/%
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值		
常量元素	K	16.413~24.798	19.751	27.519~32.268	29.735	17.953~20.694	19.452	21.914~25.540	23.375	22.152~25.481	24.345	27.519~28.819	28.262	15.533~19.128	17.083	15.596~17.332	16.735	21.346	20.3
	Ca	0.452~0.874	0.605	0.295~0.380	0.346	0.654~0.844	0.740	0.639~0.739	0.683	0.297~0.415	0.368	1.095~1.226	1.153	0.350~0.434	0.390	0.407~0.701	0.588	0.608	36.1
	Mg	0.946~1.497	1.237	1.101~1.331	1.183	0.834~0.925	0.883	1.324~1.960	1.647	0.709~1.037	0.867	1.118~1.287	1.217	0.584~0.896	0.790	1.018~1.309	1.127	1.164	22.3
	Na	0.101~0.370	0.194	0.154~0.189	0.175	0.171~0.270	0.218	0.334~0.607	0.445	0.189~0.254	0.225	0.139~0.183	0.165	0.154~0.224	0.188	0.154~0.336	0.242	0.217	44.0
微量元素	Fe	35.401~62.022	48.881	113.198~132.158	125.771	49.602~58.972	54.510	106.467~164.346	139.067	43.302~56.781	48.859	62.002~89.897	76.048	82.156~91.915	86.586	61.354~71.654	66.121	68.480	46.6
	Mn	18.539~41.701	27.967	36.944~49.837	45.182	26.777~31.370	28.626	33.342~52.549	41.502	23.484~39.964	34.021	32.881~44.159	38.551	57.299~64.264	60.973	51.445~59.420	55.673	36.333	34.9
	Zn	12.469~22.875	16.813	24.662~29.015	26.125	16.867~24.008	18.055	23.918~26.306	24.881	18.283~21.304	19.726	17.253~20.875	19.093	20.765~22.940	21.786	25.684~26.589	26.221	19.751	22.6
	Cu	3.023~5.281	3.734	5.376~6.299	5.806	2.586~3.003	2.852	4.034~4.832	4.506	2.363~3.045	2.654	3.547~4.695	4.061	2.201~4.356	3.314	3.894~4.085	4.005	3.816	23.9
	Sr	8.327~26.704	15.930	6.489~7.347	6.943	4.454~6.060	5.400	20.110~24.541	21.803	3.654~4.928	4.158	23.184~25.782	24.692	10.298~12.615	11.428	3.957~4.668	4.380	13.414	53.2
	Ni	0.254~0.770	0.513	1.005~1.914	1.547	0.398~0.580	0.483	1.120~1.583	1.403	0.544~0.742	0.633	1.036~1.194	1.113	0.637~0.854	0.738	0.735~0.831	0.781	0.752	53.0
	Co	0.158~0.503	0.260	0.501~0.639	0.558	0.105~0.148	0.128	0.579~0.980	0.719	0.380~0.728	0.557	0.202~0.319	0.252	0.427~0.579	0.497	0.237~0.389	0.304	0.352	54.7
	Mo	0.015~0.044	0.027	0.036~0.107	0.065	0.039~0.059	0.048	0.030~0.037	0.033	0.029~0.064	0.047	0.046~0.077	0.062	0.027~0.041	0.035	0.060~0.094	0.076	0.041	51.8
	Ba	10.286~25.875	15.756	27.502~43.920	34.073	4.411~6.175	5.280	11.679~13.782	12.737	5.946~9.944	7.818	10.926~14.421	12.641	12.354~15.663	13.884	5.365~5.748	5.595	14.351	55.2
	Ti	0.872~3.932	1.797	2.369~3.561	2.865	1.132~1.705	1.351	4.593~8.864	6.97	0.525~0.759	0.607	0.925~1.361	1.143	4.657~5.028	4.857	2.076~2.437	2.220	2.369	78.1
	Tl	0.007~0.045	0.023	0.013~0.024	0.018	0.031~0.035	0.033	0.009~0.013	0.011	0.018~0.041	0.027	0.015~0.024	0.018	0.012~0.016	0.014	0.013~0.017	0.015	0.021	52.0
风险元素	Pb	0.073~0.441	0.241	0.126~0.315	0.248	0.646~0.892	0.798	0.082~0.271	0.175	0.115~0.341	0.215	0.435~0.510	0.477	0.286~0.424	0.366	0.756~0.868	0.820	0.350	66.4
	Cd	0.102~0.576	0.305	0.208~0.368	0.308	0.720~0.861	0.798	0.351~0.465	0.400	0.157~0.493	0.295	0.341~0.460	0.386	0.525~0.629	0.581	0.495~0.576	0.528	0.395	46.9
	Cr	0.213~0.889	0.523	1.037~1.226	1.118	0.327~0.530	0.411	1.097~1.592	1.282	0.174~0.479	0.340	0.478~0.593	0.519	0.259~0.463	0.366	0.586~0.767	0.669	0.603	53.9
	Al	37.262~89.683	58.236	118.854~125.551	122.619	35.387~53.221	46.169	49.736~64.229	57.076	57.759~67.328	62.77	67.567~92.075	76.570	38.255~57.419	46.410	64.545~83.010	73.071	64.162	34.8
	Sn	0.062~0.283	0.129	0.085~0.169	0.115	0.022~0.024	0.023	0.052~0.082	0.075	0.117~0.161	0.137	0.016~0.025	0.021	0.204~0.274	0.244	0.057~0.074	0.065	0.112	64.9

注: V、As、Se、Sb、Hg 低于定量限; 检出元素中 K、Ca、Mg、Na 单位为 g/kg, 其他元素单位均为 mg/kg。

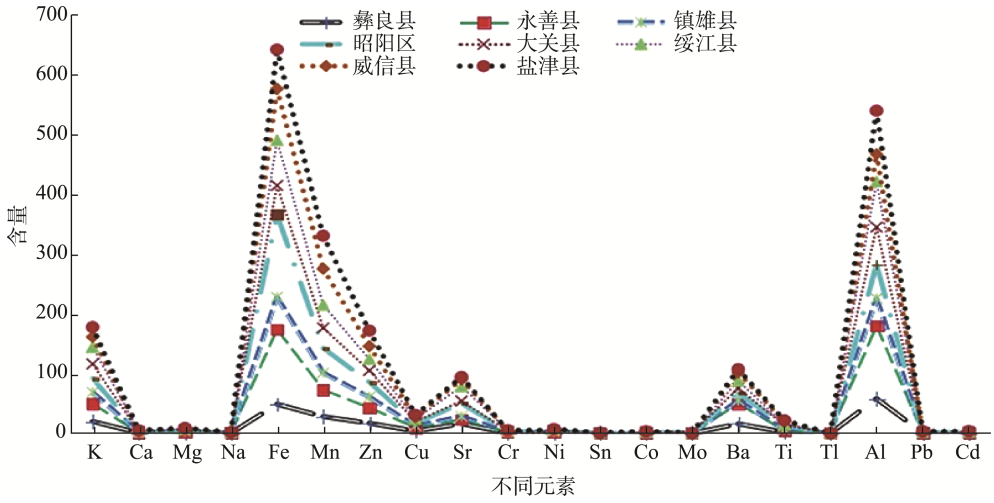
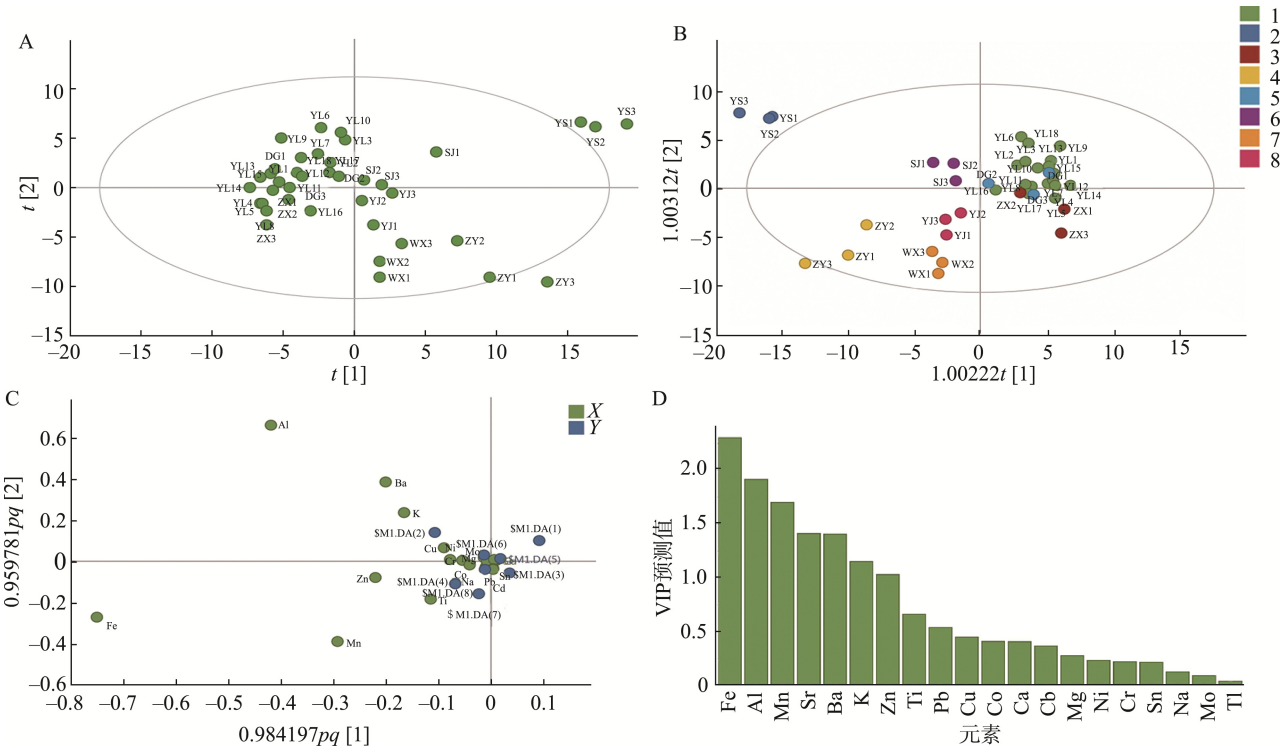


图 1 昭通乌天麻中矿质元素指纹图谱

Fig.1 Fingerprint spectrum of mineral elements in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume



注: A. PCA 得分图; B. OPLS-DA 得分图; C. OPLS-DA 载荷图; D. VIP 预测值柱形图。

图 2 不同产地昭通乌天麻中矿质元素间化学模式识别分析结果

Fig.2 Chemical pattern recognition analysis results of mineral elements in Zhaotong *Gastrodia elata* Blume from different districts

从 PCA 得分图(图 2A)可以看出，彝良(YL)、镇雄(ZX)和大关(DG)样品聚在一起，不能实现较好区分，其他不同产地的昭通天麻之间还是有一个较好区分。PCA 是一种无监督的降维统计分析方法，它不包含分组信息，当组间差异小于组内差异(个体差异)时，PCA 往往无法有效区分不同组别的样本。因此需要在 PCA 模型的基础上采用有监督的分析方法，即 OPLS-DA 分析，得分图见图 2B、变量的载荷图见图 2C、VIP 预测值柱形图见图 2D。

从图 2B 中可以看出，不同产地天麻聚类效果明显优于图 2A 中的主成分得分图，但来自大关(DG)、彝良(YL)和镇雄(ZX)的样品还是聚在一起，不能实现较好区分，这说明这些样品间矿质元素含量比较接近。

为了验证得到的模型是否具有统计显著性(而非偶然得到)，本研究再对该数据集进行置换检验，进行 200 排列检验，结果如图 3 所示。R^2 和 Q^2 的回归曲线呈上升趋势且 Q^2 截距小于 0.05，说明模型通过置换检验，不存在过拟合现象。

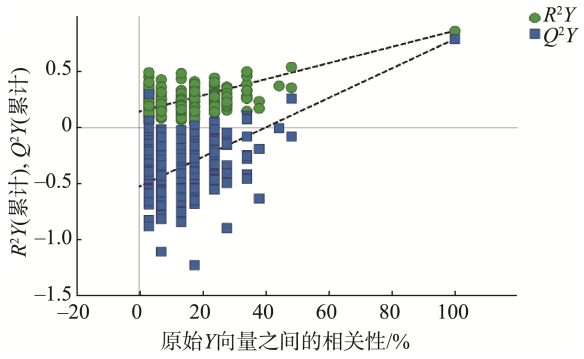


图 3 OPLS-DA 置换检验图

Fig.3 Permutation test plot of OPLS-DA

彝良、大关、镇雄 3 个产地的天麻存在聚类交叉可能是因为彝良县与镇雄县、大关县两两接壤有关。由于矿质元素含量的差异可能与地域位置、气候环境、种植条件、采收季节及生长期限等外在环境有关, 同时也与自身品种(人工杂交培育)等内在因素有关[3,22]。不同产地的天麻矿质元素差异比较大, 同一产地的矿质元素含量差异比较小。

从图 2C 可以看出, 越是远离中心点的变量, 对不同产地天麻分类的贡献越大。按照常规筛选差异物方法 VIP>1, 共识别出 7 种且 VIP 大于 1 的矿质元素(图 2D), 分别是 Fe、Al、Mn、Sr、Ba、K、Zn, 这些元素可能对不同产区昭通乌天麻的分类起到了关键作用。

3 结 论

本研究利用 ICP-MS 对云南昭通 8 个县区的 39 份乌天麻中 25 种矿质元素含量进行测定, 该方法线性良好, 加标回收率和精密度均满足实验要求。分析结果表明, 昭通乌天麻中常量元素中, K>Mg>Ca>Na, K 含量最高且变异系数(20.3%)最小且均呈现高 K 低 Na 特征; 微量元素中 Fe、Mn、Zn、Sr、Cu 5 种元素含量较高, Zn 变异系数最小(22.6%), 彝良地区天麻中 Sr 含量较高; 风险元素中 Al 含量最高且变异系数最小(34.8%), Pb、Cd、Hg、As 均符合国家药食同源物质限量要求但应注意天麻作为食品原料需加强 Pb、Cd 的污染风险防控。通过比较它们在常量元素、微量元素及风险元素含量上的差异, 从元素组学的角度建立了昭通乌天麻的矿质元素指纹图谱, 分析结果显示昭通市不同产区的乌天麻中 K、Fe、Mn、Zn、Sr、Ba、Al 含量较为丰富且图谱峰型基本吻合, 可以作为区别其他产地和品种的参考因素; 同时利用主成分分析和聚类分析进一步比较它们的相似度及聚类情况, 发现昭阳区(ZY)、永善县(YS)、绥江县(SJ)、威信县(WX)、盐津县(YJ)的天麻样品能够实现明显的聚类, 但镇雄县(ZX)、大关县(DG)、彝良县(YL)存在聚类交叉情况, 筛选出 Fe、Al、Mn、Sr、Ba、K、Zn 7 种 VIP>1 的元素, 可能对不同产区昭通天麻的分类起到了关键作用。

本研究覆盖了昭通乌天麻中 25 种矿质元素的含量水平, 为昭通乌天麻的矿质营养评价及质量安全风险提供了一定的参考, 为其资源多元化开发利用、产品推广溯源等提供数据支撑。由于样本量分布的不均衡, 除个别产地外, 多数产地样本量远低于统计学基本要求, 可能不足以代表产地特征。下一步将通过增加样本的数量及覆盖范围, 并结合土壤和气候的相关数据构建更加科学合理的分类判别模型, 为昭通天麻建立统一的质量标准及科学有效的鉴别手段提供更详实的数据支撑。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
Editorial Committee of Flora of China. Chinese Academy of Sciences. Flora of China [M]. Beijing: Science Press, 1999.

[2] 董仕豪, 徐柠檬, 付正建, 等. 天麻多酚成分鉴定及其对 α-淀粉酶和 α-葡萄糖苷酶的抑制作用[J]. 食品科学, 2025, 46(16): 285–294.
DONG SH, XU NM, FU ZJ, *et al.* Identification of polyphenolic components in *Gastrodia elata* and their inhibitory effects on α-amylase and α-glucosidase [J]. Food Science, 2025, 46(16): 285–294.

[3] 赵晓慧, 徐丹先, 栾杰, 等. 昭通彝良小草坝新鲜天麻营养成分分析评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(10): 3727–3731.
ZHAO XH, XU DX, LUAN J, *et al.* Evaluation and analysis of nutritional components of fresh *Gastrodia elata* in Xiao Caoba, Zhaotong [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(10): 3727–3731.

[4] 周铉, 陈心启. 国产天麻属植物的整理[J]. 云南植物研究, 1983(4): 361–368.
ZHOU X, CHEN XQ. Organization of domestically produced *Gastrodia elata* plants [J]. Acta Botanica Yunnanica, 1983(4): 361–368.

[5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2025.

[6] 李娟娟, 刘志涛, 王晓雯, 等. 天麻的研究现状与展望[J]. 中国民族民间医药, 2014, 23(14): 16–17.
LI JJ, LIU ZT, WANG XW, *et al.* Research status and prospect of *Rhizoma gastrodiae* [J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2014, 23(14): 16–17.

[7] 赵杨, 康志娇, 周欣, 等. 药食两用植物-天麻[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2013, 31(4): 9–12.
ZHAO Y, KANG ZJ, ZHAOU X, *et al.* An edible medicinal plant-*Gastrodia elata* Bl. [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2013, 31(4): 9–12.

[8] FAROOQ U, PAN YJ, LIN YF, *et al.* Structure characterization and action mechanism of an antiaging new compound from *Gastrodia elata* Blume [J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2019, 2019: 5459862

[9] 陈婷婷, 周雪, 徐旖旎, 等. 天麻超微粉调控胆碱能系统改善血管性痴呆大鼠学习记忆能力[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(15): 26–32.
CHEN TT, ZHOU X, XU YN, *et al.* Effect of ultrafine powder of *Gastrodiae rhizoma* in improving learning and memory ability of vascular dementia rats by regulating cholinergic system [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2020, 26(15): 26–32.

[10] 王庆, 李丹丹, 陈艾萌, 等. 西南不同产区 3 种天麻变型主要化学成分含量比较[J]. 中草药, 2018, 49(11): 2646–2652.

WANG Q, LI DD, CHEN AIM, *et al.* Comparison on main chemical composition contents in three variants of *Gastrodia elata* from southwest China [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(11): 2646–2652.

[11] 程立君, 彭佳华, 胡志芳, 等. 昭通天麻多糖含量测定及超声辅助提取条件优化[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(Z1): 28–29, 40.
CHENG LJ, PENG JH, HU ZF, *et al.* Determination of polysaccharide content of *Gastrodia elata* in Zhaotong and optimization of ultrasound-assisted extraction technology [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2019, 25(Z1): 28–29, 40.

[12] 胡德分, 刘金美, 李凤娇, 等. 蒽酮-硫酸法测定乌天麻多糖含量的条件优化[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2023, 32(6): 687–694.
HU DF, LIU JM, LI FJ, *et al.* Determination and optimization of the polysaccharide content of *Gastrodia elata* bl.f. glauca by anthrone-sulfuric acid methods [J]. Journal of Yunnan Minzu University (Natural Sciences Edition), 2023, 32(6): 687–694.

[13] 李燕, 谢淼, 邵明莎, 等. 近 10 年来天麻的药理作用及化学成分研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2017, 35(12): 2987–2993.
LI Y, XIE M, SHAO MS, *et al.* Research progress on pharmacological activities and chemical constituents of last ten years on *Gastrodia elata* Blume [J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2017, 35(12): 2987–2993.

[14] 魏富芹, 黄蓉, 何海艳, 等. 天麻的药理作用及应用研究进展[J]. 中国民族民间医药, 2021, 30(11): 72–76.
WEI FQ, HUANG R, HE HY, *et al.* Research progress on pharmcological action and application of *Gastrodia elata* Bl. [J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2021, 30(11): 72–76.

[15] 于涵, 张俊, 陈碧清, 等. 天麻化学成分分类及其药理作用研究进展[J]. 中草药, 2022, 53(17): 5553–5564.
YU H, ZHANG J, CHEN BQ, *et al.* Research progress on classification of chemical constituents from *Gastrodia elata* and their pharmacological effects [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2022, 53(17): 5553–5564.

[16] 李云, 王志伟, 刘大会, 等. 天麻化学成分研究进展[J]. 山东科学, 2016, 29(4): 24–29.
LI Y, WANG ZW, LIU DH, *et al.* Research advances in chemical constituents of *Gastrodia elata* Blume [J]. Shandong Science, 2016, 29(4): 24–29.

[17] 岑信钊. 天麻的化学成分与药理作用研究进展[J]. 中药材, 2005(10): 99–103.
CEN XZ. Research progress on chemical components and pharmacological effects of *Gastrodia elata* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2005(10): 99–103.

[18] 杨成翠, 包刘媛, 李春燕, 等. 不同加工工艺对昭通天麻主要成分含量的影响[J]. 湖南农业科学, 2023(12): 51–56.
YANG CC, BAO LY, LI CY, *et al.* Effects of different processing technologies on the content of main components of *Gastrodia elata* produced in Zhaotong [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2023(12): 51–56.

[19] 杨菊, 张艳兰, 李德朗, 等. 昭通天麻地理标志产品保护现状及对策[J]. 技术与市场, 2022, 29(11): 181–183.
YANG J, ZHANG YL, LI DL, *et al.* Current status and countermeasures of geographical indication product protection for Zhaotong *Gastrodia* [J]. Technology and Market, 2022, 29(11): 181–183.

[20] 曹松. 云南昭通大山深处有宝藏[N]. 经济日报, 2025-08-18(010).
CAO S. There are treasures deep in the mountains of Zhaotong, Yunnan [N]. Economic Daily, 2025-08-18 (010).

[21] 李金玲, 赵致, 刘红昌, 等. 基于主成分分析的天麻矿质元素含量研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(6): 1123–1128.
LI JL, ZHAO Z, LIU HC, *et al.* Content of mineral elements of *Gastrodia elata* by principal components analysis [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2015, 40(6): 1123–1128.

[22] 张公信, 王家金, 余显伦, 等. 不同产区和等级昭通天麻的矿质元素含量特征分析[J]. 西南农业学报, 2016, 29(6): 1392–1397.
ZHANG GX, WANG JJ, YU XL, *et al.* Characteristic analysis on mineral elements contents of different regions of Zhaotong *Gastrodia elata* [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2016, 29(6): 1392–1397.

[23] 徐文军, 夏其英, 徐淼. 微量元素与人体健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.
XU WJ, XIA QY, XU M. Trace elements and human health [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2021.

[24] 郭智广, 王毅红, 张颖, 等. 黄瓜、冬瓜、苦瓜、丝瓜和西瓜中的钾、钙、镁等 8 种元素含量分析[J]. 中国瓜菜, 2019, 32(9): 25–29.
GUO ZG, WANG YH, ZHANG Y, *et al.* Component analysis of 8 elements including potassium, calcium and magnesium in cucumber, winter melon, balsam pear, towel gourd and watermelon [J]. China Cucurbits and Vegetables, 2019, 32(9): 25–29.

[25] 张养东, 栾庆刚, 李建立, 等. 锶的生物学作用及富锶牛奶开发研究进展 [J/OL]. 现代食品科技, 1–9. [2026-04-14]. DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.4.0112
ZHANG YD, LUAN QG, LI JL, *et al.* Research advances on biological function of strontium and development of strontium-enriched milk [J/OL]. Modern Food Science and Technology, 1–9. [2026-04-14]. DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.4.0112

[26] 杨继勇, 张养东, 郑楠, 等. 锶元素的生物学功能及其在人体内的代谢研究进展[J]. 中国食物与营养, 2022, 28(9): 50–56.
YANG JY, ZHANG YD, ZHENG N, *et al.*Research progress on biological function and metabolism of strontium in human body [J]. Food and Nutrition in China, 2022, 28(9): 50–56.

[27] 赵一懿, 郭洪祝, 傅欣彤, 等. ICP-MS 法测定不同产地甘草及商品药材中 25 种金属元素及相关性分析[J].中药材, 2017, 40(11): 2524–2530.
ZHAO YY, GUO HZ, FU XT, *et al.* Determination and correlation analysis on 25 metal elements in *Glycyrrhiza uralensis* from different habitats and commercial herbs by ICP-MS [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2017, 40(11): 2524–2530.

[28] 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.
NIU YF, CAO HY, XU Y, *et al.*Simultaneous determination of 22 inorganic elements in *Moringa* seeds by ICP-MS and principal component analysisand cluster analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 307–312.

[29] 张继光, 吴万富, 杨学芳, 等. 云南 9 种特种木本油脂脂肪酸组成和角鲨烯含量比较研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(11): 94–101, 109.
ZHANG JG, WU WF, YANG XF, *et al.* Comparative study on fatty acid composition and squalene content of nine kinds of special woody oils in Yunnan Province [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(11): 94–101, 109.

[30] 吕世懂, 曲良冉, 吴万富, 等. 不同产地火麻籽油脂肪酸组成和 Δ9-四氢大麻酚含量研究[J]. 中国粮油学报, 2025, 40(5): 151–159.
LV SD, QU LR, WU WF, *et al.* Fatty acid composition and Δ9-tetrahydrocannabinol content of hemp seed oils from different producing areas [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2025, 40(5): 151–159.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)