基于 ICP-MS 法测定不同产地锁阳中多种无机元素的含量

徐勤科[1,3]，徐文俊[2]，孙　莺[1,3]，魏学冰[1,3]*，徐继军[1,3]，马　潇[1,3]，郭朝晖[1,3]

（1. 甘肃省药品检验研究院，甘肃兰州 730070；2. 甘肃陇神戎发药业股份有限公司，甘肃兰州 730102；3. 国家中药材及饮片质量控制重点实验室，甘肃省中藏药检验检测技术工程实验室，甘肃兰州 730070）

摘要：建立了微波消解 - 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）法测定不同产地锁阳样品中 37 种无机元素（Ag、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、Hg、In、La、Li、Lu、Mn、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Sr、Tb、Th、Tl、Tm、V、Y、Yb）的含量，采用层次聚类分析法、主成分分析法及正交偏最小二乘判别分析法对样品进行聚类分析、相关性分析及差异性分析，探索不同产地锁阳与其所含多种无机元素之间的联系。结果显示，收集到的不同产地锁阳样品中的无机元素含量存在差异；结合层次聚类分析、主成分分析及正交偏最小二乘判别分析，可将样品归为 2 类，并筛选出 9 种差异无机元素（In、Th、Y、Cd、Gd、Dy、Yb、Pr、Sm）。该研究建立的方法可区分锁阳样品在不同产地的分布，为锁阳的优化培育和保证药材品质及用药安全提供数据支撑。

关键词：锁阳；无机元素；多元统计分析；微波消解；电感耦合等离子体质谱法

中图分类号：R917；R282　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1001-8255(2025)08-1044-07

引用：徐勤科，徐文俊，孙　莺，等．基于 ICP-MS 法测定不同产地锁阳中多种无机元素的含量［J］．中国医药工业杂志，2025, **56**(8)：1044-1050．DOI：10.16522/j.cnki.cjph.2025.08.010

Determination of Inorganic Elements in *Cynomorium songaricum* Rupr from Different Regions by ICP-MS

XU Qinke[1,3], XU Wenjun[2], SUN Ying[1,3], WEI Xuebing[1,3]*, XU Jijun[1,3], MA Xiao[1,3], GUO Zhaohui[1,3]

(*1. Gansu Institute for Drug Control, Lanzhou 730070; 2. Gansu Longshenrongfa Pharmaceutical Industry Co., Ltd., Lanzhou 730102; 3. State Key Lab. of Quality Control of Chinese Medicinal Materials and Decoction Pieces, Gansu Engineering Lab. of Chinese and Tibetan Medicine Inspection and Testing Technology, Lanzhou 730070*)

ABSTRACT: A microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method was established to determine the contents of 37 inorganic elements (Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Hg, In, La, Li, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, V, Y, and Yb) in *Cynomorium songaricum* Rupr samples from different origins. Hierarchical clustering analysis, principal component analysis, and orthogonal partial least squares discriminant analysis were used to perform cluster analysis, correlation analysis, and difference analysis on the samples, aiming to explore the relationship between *Cynomorium songaricum* Rupr from different origins and their inorganic elements. The results showed differences in the contents of inorganic elements among samples from different origins. Combined with hierarchical clustering analysis, principal component analysis, and orthogonal partial least squares discriminant analysis, the samples were classified into two categories, and nine differential inorganic elements (In, Th, Y, Cd, Gd, Dy, Yb, Pr, and Sm) were identified. The established method can effectively distinguish the distribution characteristics of *Cynomorium songaricum* Rupr samples from different production areas, providing data support for optimizing the cultivation of *Cynomorium songaricum* Rupr and ensuring the quality and safety of medicinal materials.

Key Words: *Cynomorium songaricum* Rupr; inorganic element; multivariate statistical analysis; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry

锁阳（*Cynomorium songaricum* Rupr）为锁阳科锁阳属多年生肉质寄生草本植物，鳞片叶卵状三角形，有锁精壮阳的功效，主要分布于我国内蒙古、甘肃、青海、新疆等干旱及沙漠地区。锁阳既是药材，又被当地人作为食材。锁阳主要生长于轻度盐碱化的荒漠地区，土壤类型以风沙土为主，且在生长过程中大部分植株深埋于沙土之下。这种特殊的生长环境导致锁阳体内某些无机元素的含量相对较高，长期服用容易造成无机元素在人体内的蓄积问题从而影响人体健康。因此，无机元素的蓄积问题值得关注[1—7]，有必要检测分析锁阳中的多种无机元素含量。目前，尚未见通过检测锁阳中无机元素的含量来判别产地的报道。

为保证锁阳使用者的安全性及锁阳本身的质量可控性，也为了解决广大群众对不同产地锁阳质量的认知和了解，顾志荣等[8]建立了微波消解-ICP-MS法同时测定4个省份来源锁阳中的19种无机元素含量，但测定的元素种类较少，且缺少聚类分析、相关性分析及差异性分析，没有探索不同产地锁阳与其所含多种无机元素之间的联系。

本研究建立了微波消解-ICP-MS法同时测定锁阳中的37种无机元素（Ag、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、Hg、In、La、Li、Lu、Mn、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Sr、Tb、Th、Tl、Tm、V、Y、Yb），扩大了检测元素种类，并且运用统计分析方法初步以无机元素含量判别锁阳产地，以期为锁阳的优化培育和品质保证以及用药安全提供数据支撑。

1 试剂与试药

2030型ICP-MS仪（日本Shimadzu公司）；Multiwate 7000型微波消解仪（奥地利安东帕公司）；ME204型电子天平（瑞士梅特勒-托利多公司）。

36种元素（Ag、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、In、La、Li、Lu、Mn、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Sr、Tb、Th、Tl、Tm、V、Y、Yb）的混标标准溶液（质量浓度均为10 μg/mL，批号N2-MEB670479）和Hg单元素标准溶液（质量浓度1 000 μg/mL，批号N2-HG669550AA）均购于美国Inorganic公司；Re内标溶液（质量浓度1 000 μg/mL，批号0011137975）、Rh内标溶液（质量浓度1 000 μg/mL，批号11-110RHY2）均购于美国安捷伦公司；Au元素标准溶液（中国计量科学研究院，质量浓度1 000 μg/mL，批号GSO 04715-2004）；硝酸（含量68.0%～70.0%，UPS级）和过氧化氢（含量30.0%～32.0%，UPS级）均购于苏州晶瑞化学股份有限公司；水为超纯水。

33批次（编号1～33）锁阳药材及饮片收集于各销售终端及自采，产地分别来自甘肃酒泉（编号1、8、10、12、15）、甘肃张掖（编号2、6、17）、甘肃武威（编号9、11、14）、甘肃敦煌（编号18～21、23～27、31～33）、新疆（编号22、28～30）和内蒙古（编号3～5、7、13、16），经国家药典委委员宋平顺主任药师鉴定为锁阳。

2 方法与结果

2.1 仪器设备工作条件

ICP-MS工作条件：射频功率1.550 kW；雾化室温度5 ℃；测定模式 氦气碰撞反应模式；采样深度5.0 mm；等离子气流量9.0 L/min；载气流量0.7 L/min；测量元素积分时间分割次数10次；积分时间0.8 s；同一样品测量3次求平均值；选择Re和Rh作为内标元素。

微波消解仪程序设定：0～10 min设置功率为800 W，使其温度上升到120 ℃，保持5 min；15～20 min设置功率为1 200 W，使其温度上升到180 ℃，保持5 min；25～30 min降温到80 ℃。

2.2 溶液配制

标准溶液：精密量取36种元素的混合标准品溶液适量，用2%硝酸水溶液梯度稀释配制成系列质量浓度为0、0.5、1、5、10、50、100 μg/L的混合标准线性溶液；精密量取Hg单元素标准品溶液适量，用1 μg/mL的Au元素溶液梯度稀释配制成系列质量浓度为0、0.2、0.5、1、2、5、20.0 μg/L的Hg标准线性溶液，需现用现配。精密量取Re内标溶液

收稿日期：2024-10-30

基金项目：甘肃省药品监督管理局项目（2022GSMPA0021、2023GSMPA065）、国家药监局中药材及饮片质量控制重点实验室项目（2024GSMA-KL11）

作者简介：徐勤科，硕士，高级工程师，从事药品、化妆品质量控制及标准研究。

通信作者：魏学冰，硕士，主任药师，从事中药质量分析与标准提高等工作。

和 Rh 内标溶液适量，用超纯水稀释配制得到质量浓度为 500 μg/L 的混合内标使用溶液。

供试品溶液：精密称取锁阳样品粉末（过 3 号筛，孔径 355 μm）约 0.3 g 置消解罐中，先加入超纯水 1 mL 润湿后再加入硝酸 3 mL，静置过夜，次日再加入过氧化氢 1 mL，置微波消解炉内消解。消解完成后，取出消解罐，置温度低于 100 ℃的电加热板上缓慢加热，待消解罐内红棕色蒸汽挥尽即可取出放冷至室温。消解液用超纯水分多次转移至 50 mL 量瓶中，随即加入 1 μg/mL 的 Au 元素溶液 200 μL，再用超纯水定容，同法做样品空白[7]。

2.3　线性范围、检出限和定量限的考察

取“**2.2**”项下系列标准溶液，按“**2.1**”项下条件进行测定，以待测元素与内标响应值的比值（*I*）为纵坐标、各元素的质量浓度（*c*）为横坐标，绘制标准曲线。检出限（3δ）和定量限（10δ）均由仪器做完标准曲线后自动给出，结果如表 1 所示。

2.4　加标回收率和稳定性试验

精密称取已知无机元素含量的锁阳样品适量，分别精密加入一定量的混合标准溶液，按“**2.2**”项下方法制备供试品溶液，每个样品平行测定 3 次，取其平均值计算回收率。结果显示，各元素的回收

表 1　线性范围、相关系数、检出限和定量限

Tab.1　Linear Ranges, Correlation Coefficients, LODs and LOQs

编号	元素	线性方程	线性范围 / (μg·L^{-1})	相关系数	LOD/ (mg·L^{-1})	LOQ/ (mg·L^{-1})	编号	元素	线性方程	线性范围 / (μg·L^{-1})	相关系数	LOD/ (mg·L^{-1})	LOQ/ (mg·L^{-1})
1	Ag	I=0.063 215 3×c − 0.232 919 6	0 ～ 100	0.999 9	0.001 0	0.009 4	20	Li	I=849.391 6×c − 0.199 573 0	0 ～ 100	0.999 5	0.740 0	2.500 0
2	As	I=0.968 214 8×c − 0.400 296 6	0 ～ 100	0.999 9	0.120 0	0.410 0	21	Lu	I=0.025 911 8×c − 0.616 065 5	0 ～ 100	0.999 3	0.000 2	0.000 6
3	Ba	I=0.044 055 6×c − 0.699 493 1	0 ～ 100	0.999 9	0.040 0	0.130 0	22	Mn	I=0.314 073 8×c − 0.255 203 6	0 ～ 100	0.999 9	0.079 0	0.260 0
4	Be	I=341.124 0×c − 0.141 911 2	0 ～ 100	0.999 9	0.300 0	0.980 0	23	Nd	I=0.048 749 2×c − 0.015 206 2	0 ～ 100	1.000 0	0.004 6	0.016 0
5	Bi	I=0.026 288 7×c − 0.168 998 8	0 ～ 100	0.999 3	0.008 5	0.028 0	24	Ni	I=0.175 412 9×c − 0.363 646 3	0 ～ 100	0.999 2	0.690 0	2.300 0
6	Cd	I=0.146 354 5×c − 0.154 300 6	0 ～ 100	0.999 9	0.000 8	0.002 4	25	Pb	I=0.039 375 7×c − 0.791 287 5	0 ～ 100	0.999 9	0.007 9	0.026 0
7	Ce	I=0.021 601 1×c − 0.373 262 7	0 ～ 100	0.999 7	0.006 4	0.021 0	26	Pr	I=0.020 108 5×c − 0.224 491 7	0 ～ 100	0.999 9	0.000 8	0.0026
8	Co	I=0.113 116 3×c+ 0.013 094 2	0 ～ 100	1.000 0	0.005 6	0.019 0	27	Rb	I=0.390 218 9×c − 0.212 503 5	0 ～ 100	0.999 9	0.009 6	0.032 0
9	Cr	I=0.191 552 8×c − 0.467 077 8	0 ～ 100	0.999 8	0.380 0	1.300 0	28	Sc	I=0.797 631 7×c+ 0.034 063 3	0 ～ 100	0.999 9	0.009 6	0.032 0
10	Cs	I=0.047 139 0×c − 0.218 653 3	0 ～ 100	0.999 9	0.000 7	0.0023	29	Sm	I=0.061 501 6×c+ 0.020 925 5	0 ～ 100	1.000 0	0.000 2	0.000 5
11	Cu	I=0.152 183 1×c − 6.154 645	0 ～ 100	0.999 7	0.190 0	0.640 0	30	Sr	I=0.169 446 1×c − 0.710 549 9	0 ～ 100	0.999 9	0.027 0	0.089 0
12	Dy	I=0.063 061 4×c − 0.207 530 8	0 ～ 100	0.999 9	0.001 1	0.003 6	31	Tb	I=0.019 803 5×c − 0.323 242 3	0 ～ 100	0.999 9	0.000 2	0.000 7
13	Er	I=0.056 450 9×c − 0.234 769 4	0 ～ 100	0.999 9	0.000 1	0.000 2	32	Th	I=0.018 080 6×c − 0.301 417 3	0 ～ 100	0.999 9	0.000 6	0.001 8
14	Eu	I=0.032 544 8×c − 0.124 898 5	0 ～ 100	0.999 9	0.000 4	0.001 3	33	Tl	I=0.027 921 5×c − 0.136 341 1	0 ～ 100	0.999 9	0.000 6	0.002 1
15	Gd	I=0.056 088 5×c − 0.000 145 4	0 ～ 100	0.999 9	0.000 8	0.002 4	34	Tm	I=0.014 265 1×c − 0.060 023 3	0 ～ 100	0.999 9	0.000 1	0.000 3
16	Hg	I=0.132 223 3×c+ 0.774 101 8	0 ～ 20	0.996 7	0.004 1	0.014 0	35	V	I=0.256 691 9×c+ 0.046 425 9	0 ～ 100	0.999 9	0.001 9	0.006 3
17	Ho	I=0.019 301 5×c − 0.274 614 8	0 ～ 100	0.999 9	0.000 4	0.001 2	36	Y	I=0.077 106 1×c+ 0.003 483 8	0 ～ 100	1.000 0	0.001 7	0.005 6
18	In	I=0.048 397 4×c − 0.183 282 0	0 ～ 100	0.999 9	0.000 8	0.002 6	37	Yb	I=0.054 607 6×c − 0.247 033 0	0 ～ 100	0.999 9	0.000 1	0.000 3
19	La	I=0.024 134 6×c − 0.218 511 5	0 ～ 100	0.999 9	0.006 0	0.020 0							

率在 84.7%～110.0%，RSD（n=3）均小于 5.0%，表明本试验方法可靠。

取加标溶液进行稳定性测试，分别在 0、1、2、3、6 h 时各测定 3 次取平均值，计算 5 次检验结果的 RSD 值。结果显示，RSD（n=5）为 0.98%～4.82%，表明供试品溶液在 6 h 内稳定。

2.5 精密度试验

取“**2.4**”项下制备好的加标溶液连续进样 6 次，结果显示，RSD（n=6）均在 0.1%～3.6%，表明该试验精密度良好。

2.6 样品测定

取锁阳样品，按“**2.2**”项下供试品溶液制备方法制备，按“**2.1**”项下条件进行测定，结果如表 2 所示。结果显示，33 批锁阳样品中无机元素 Ba、Co、Cr、Cu、Mn、Nd、Ni、Rb、Sc、Sm、Sr、V 的检出率均为 100%。含量较高的无机元素分别为 Sr>Mn>Cu>Rb>Cr>Ba，平均含量分别为 9.70、4.24、4.21、3.20、2.57、2.06 mg/kg，其余无机元素的含量均小于 1 mg/kg。对 3 个省份内的 6 种无机元素 Pb、As、Hg、Cr、Cd、Cu 的平均含量进行比较可得，Pb 元素：内蒙古 > 甘肃 > 新疆；Cr 元素：甘肃 > 内蒙古 > 新疆；Cd 元素：甘肃 > 内蒙古 > 新疆；As 元素：甘肃 > 内蒙古 > 新疆；Hg 元素：甘肃 > 内蒙古 > 新疆；Cu 元素：内蒙古 > 甘肃 > 新疆。

2.7 统计分析

2.7.1 方差分析（analysis of variance，ANOVA）

采用 SPSS 27 软件的 ANOVA 分析法分析不同产地锁阳所含 37 种无机元素含量的差异，结果如表 3 所示。不同产地锁阳中，Ag、As、Ba、Be、Ce、Cr、Cs、Li、Lu、Mn、Ni、Pb、Tl 元素的含量无显著性差异（P>0.05），Co、Er、Eu、Hg、La、Nd、V 元素的含量具有显著性差异（0.01<P<0.05），其余 17 种无机元素的含量具极显著差异（P<0.01）。由上述分析结果得出，具有统计学差异的无机元素占测试元素总数的 64.86%。

2.7.2 层次聚类分析（hierarchical clustering analysis，HCA）

基于锁阳样品中测得的多种无机元素含量，采用组间连接聚类分析方法对不同产地锁阳样品进行产地辨别。由分析结果得出，样品明显分为不同的组；如图 1 所示，内蒙古产地及甘肃产地靠近内蒙古地域的样品为 1 组，新疆产地及甘肃产地靠近新疆地域的样品为 1 组。该研究表明，HCA 能够大致区分不同样品的产地分布，但还需要更全面的统计分析来发现一些潜在的联系。

表 3 不同产地锁阳样品中无机元素的 ANOVA 分析结果

Tab.3 Results of ANOVA Analysis of Inorganic Elements in *Cynomorium songaricum* Rupr Samples from Different Origins

元素	*P*	元素	*P*	元素	*P*
Ag	0.100	Eu	0.014	Pr	0.009
As	0.814	Gd	0.004	Rb	0.005
Ba	0.062	Hg	0.014	Sc	0.007
Be	0.092	Ho	0.004	Sm	0.003
Bi	0.003	In	0.007	Sr	0.001
Cd	0.009	La	0.027	Tb	0.004
Ce	0.054	Li	0.247	Th	0.007
Co	0.019	Lu	0.818	Tl	0.321
Cr	0.444	Mn	0.171	Tm	0.008
Cs	0.082	Nd	0.016	V	0.043
Cu	0.002	Ni	0.239	Y	0.005
Dy	0.007	Pb	0.118	Yb	0.008
Er	0.011				

2.7.3 主成分分析（principal component analysis，PCA）

为了分析不同产地锁阳样品与其所含无机元素之间的潜在联系，进一步采用 PCA 法加以研究，共提取出 2 个分析主成分，累计方差贡献率为 84.8%，PCA 得分图如图 2 所示，所有样品明显分为 2 组，产地为内蒙古、甘肃张掖、甘肃武威、甘肃酒泉的

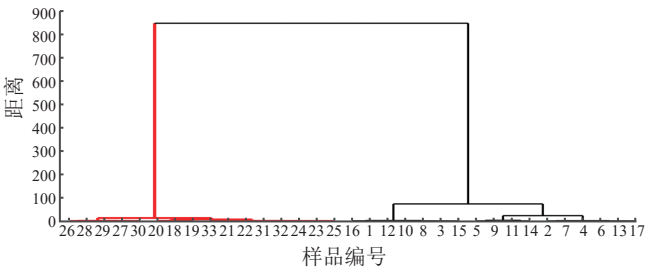


图 1 不同产地锁阳样品层次聚类分析图

Fig.1 Hierarchical Cluster Analysis of *Cynomorium songaricum* Rupr Samples from Different Origins

表 2　33 批锁阳样品中 37 种无机元素的含量[1)]/(mg·kg^{-1})

Tab.2　Contents of 37 Inorganic Elements in 33 Batches of *Cynomorium songaricum* Rupr/(mg·kg^{-1})

元素	锁阳样品编号																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Ag	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	1.23	3.44	2.01	4.3	5.8	4.73	3.65	1.70	4.14	2.58	4.77	1.33	4.13	6.48	1.61	0.14	3.47	1.16	1.14	1.37	0.62	0.51	0.46	0.25	0.45	1.03	0.80	1.26	0.53	0.61	0.47	0.81	1.03
Be	0.14	0.05	0.05	0.14	0.05	0.01	0.05	0.05	0.14	0.14	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.50	0.49	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	0.12	0.12	0.14	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12	0.14	0.11	0.12	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.02	0.02	0.03	—	—	—
Ce	0.31	0.56	0.36	0.46	0.65	0.64	0.70	0.42	0.73	0.49	0.92	0.39	0.61	0.77	0.30	0.26	0.46	0.17	0.19	0.24	0.13	0.12	0.08	0.06	0.11	0.17	0.12	0.18	0.08	0.13	—	0.03	0.08
Co	0.33	0.38	0.33	0.31	0.41	0.35	0.35	0.29	0.37	0.32	0.40	0.29	0.34	0.43	0.32	0.28	0.34	0.08	0.08	0.09	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.15	0.14	0.12	0.10	0.11	0.03	0.03	0.05
Cr	1.06	5.68	2.31	5.63	2.98	3.95	2.03	1.95	8.19	1.27	3.76	1.3	2.38	6.48	13.33	1.87	1.71	1.48	2.52	2.1	1.19	1.16	0.75	0.35	1.28	0.93	0.59	1.11	0.96	0.57	0.68	1.53	1.88
Cs	0.15	0.18	0.15	0.16	0.20	0.18	0.17	0.16	0.17	0.17	0.21	0.15	0.16	0.21	0.15	0.15	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	0.11	0.10	0.08	0.11	—	—	—
Cu	3.47	4.17	6.15	8.42	7.77	8.03	4.66	5.07	6.98	6.12	9.00	5.58	8.50	8.33	9.00	8.50	6.23	3.75	1.40	1.59	1.13	2.05	1.46	1.49	1.13	1.50	1.97	0.88	0.75	0.52	1.13	0.83	1.56
Dy	0.07	0.09	0.08	0.08	0.11	0.10	0.10	0.08	0.10	0.08	0.11	0.07	0.09	0.11	0.07	0.07	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Er	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03	0.02	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eu	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25	0.26	0.25	0.26	0.25	0.25	0.26	0.25	0.25	0.25	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	—	—	—
Gd	0.23	0.25	0.23	0.24	0.26	0.25	0.26	0.23	0.26	0.23	0.27	0.23	0.24	0.27	0.23	0.22	0.24	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	—	0.01	0.01
Hg	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.66	0.38	0.33	0.33	0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.13	0.13	0.13
Ho	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.33	0.33	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
In	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	—	—	—
La	0.23	0.35	0.26	0.32	0.40	0.39	0.39	0.28	0.44	0.31	0.53	0.27	0.35	0.46	0.23	0.2	0.3	0.13	0.14	0.17	0.11	0.1	0.09	0.07	0.1	0.08	0.06	0.08	0.04	0.07	—	0.01	0.03
Li	0.21	1.71	0.64	0.86	0.86	0.43	0.64	0.21	0.86	0.21	1.07	0.21	0.43	1.07	0.21	0.21	1.07	0.16	0.19	0.10	0.07	0.3	—	—	0.02	0.23	0.20	0.27	—	0.13	0.07	0.39	0.18
Lu	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—	4.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn	3.75	8.09	4.54	3.73	10.25	6.27	6.17	5.83	7.48	7.52	10.92	6.84	4.25	10.67	4.6	4.53	7.28	2.17	2.08	2.40	1.35	1.22	0.96	0.60	0.67	2.63	1.75	2.33	2.00	2.07	1.10	1.64	2.38
Nd	0.33	0.50	0.37	0.43	0.55	0.54	0.58	0.41	0.59	0.44	0.71	0.39	0.48	0.62	0.33	0.31	0.43	0.14	0.15	0.18	0.11	0.11	0.08	0.07	0.10	0.10	0.06	0.11	0.04	0.07	0.02	0.05	0.08
Ni	1.83	1.87	0.55	0.87	1.70	1.35	1.28	0.90	1.56	1.11	2.14	0.55	0.91	2.42	1.06	0.53	1.19	0.67	0.62	0.68	0.63	0.54	0.43	0.39	0.38	1.14	0.60	0.54	0.34	0.42	0.26	0.34	0.46
Pb	—	—	0.01	0.12	0.19	0.05	0.11	—	0.12	—	0.13	—	0.05	0.19	—	—	0.08	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—
Pr	0.36	0.39	0.37	0.38	0.40	0.40	0.40	0.37	0.41	0.38	0.43	0.37	0.39	0.41	0.36	0.35	0.38	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	—	—	—
Rb	2.25	6.03	3.76	6.31	4.25	5.07	4.69	4.85	9.00	2.86	7.72	4.21	7.00	7.08	2.97	1.84	5.29	1.55	1.48	1.77	1.05	0.90	0.76	0.64	0.42	1.16	1.18	2.40	0.78	1.23	1.24	1.70	2.12
Sc	0.45	0.49	0.46	0.47	0.51	0.50	0.49	0.46	0.50	0.48	0.55	0.45	0.47	0.54	0.45	0.44	0.48	0.07	0.07	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.02	0.02	0.03
Sm	0.32	0.35	0.33	0.33	0.36	0.35	0.36	0.33	0.35	0.34	0.37	0.33	0.34	0.36	0.32	0.32	0.34	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Sr	6.35	17.08	11.33	21.5	12.75	5.19	15.83	14.67	38	3.48	30.17	4.88	21.33	22.92	5.81	3.54	16.67	5.55	5.33	6.60	3.33	3.05	2.25	2.08	0.91	4.17	3.33	9.82	2.13	3.60	3.98	5.57	6.78
Tb	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	0.18	0.23	0.19	0.20	0.23	0.23	0.33	0.21	0.24	0.21	0.27	0.19	0.21	0.26	0.19	0.17	0.20	0.07	0.08	0.09	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.15	0.14	0.15	0.14	0.14	—	—	—
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
Tm	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	—	—	—
V	0.48	0.99	0.58	0.64	1.07	0.91	0.95	0.57	0.99	0.72	1.24	0.51	0.72	1.25	0.60	0.43	0.75	0.21	0.24	0.27	0.15	0.12	0.11	0.07	0.10	0.21	0.11	0.22	0.09	0.14	0.08	0.14	0.21
Y	0.32	0.44	0.34	0.34	0.46	0.42	0.44	0.34	0.43	0.36	0.46	0.32	0.36	0.49	0.32	0.30	0.35	0.08	0.10	0.09	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	—	—	—	—	—	0.02	0.03	0.05
Yb	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.07	0.05	0.04	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注：[1)]“—”表示结果小于仪器检出限。

样品聚为 1 组，产地为新疆和甘肃敦煌的样品聚为 1 组。

2.7.4 正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares discriminant analysis，OPLS-DA）

进一步分析不同产地锁阳样品之间的潜在联系和差异，依据 HCA 和 PCA 结果，运用 SIMCA 14.1 分析软件进行 OPLS-DA 建模分析，所建立的模型进行了 200 次置换检验，建立不同产地锁阳样品中多种无机元素样本的 OPLS-DA 模型，结果如图 3 所示。不同产地锁阳样品聚为 2 组，而且 2 组完全分离，所得结果与 HCA 和 PCA 的结果基本一致。OPLS-DA 模型的 R^2X 和 R^2Y 分别为 0.844 和 0.992，Q^2 为 0.989，均大于 0.5，表明所建立模型具有良好的预测能力，可以较好地区分锁阳样品的产地分布。最后利用变量重要性投影（variable importance in projection，VIP）图和 ANOVA 分析结果中 P 值对差异性无机元素进行筛选，以 VIP>1 和 P<0.01 为标准，筛选出差异无机元素有 9 个，分别为无机元素 In、Th、Y、Cd、Gd、Dy、Yb、Pr、Sm，如图 4 所示。

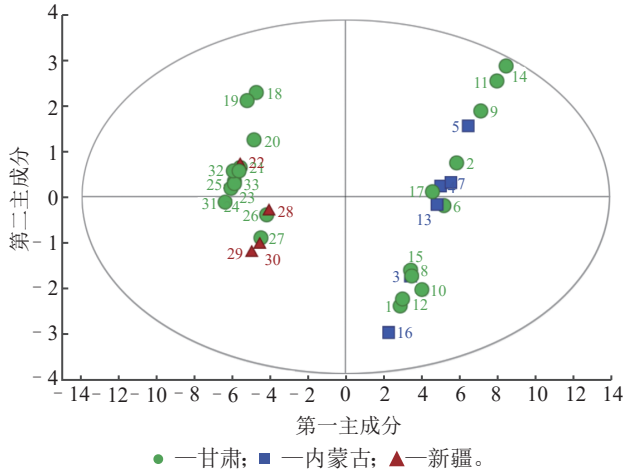


图 2 不同产地锁阳样品 PCA 得分图

Fig.2 PCA Scores of *Cynomorium songaricum* Rupr Samples from Different Origins

3 讨论

本研究通过微波消解 -ICP-MS 法对不同产地锁阳中 37 种无机元素进行了定量分析，不同产地锁阳样品中无机元素锶（Sr）平均含量接近 10 mg/kg，含量较高。分析原因是该地区土壤中富含 Sr 元素和锁阳对 Sr 元素具有富集作用[8—12]。本研究的检测结果与顾志荣等[8]测得的 4 个省份锁阳中 19 种无机元素含量结果基本一致；本研究中，产地为新疆的样品中 Cr 元素和 Hg 元素的含量较低，但无机元素总量基本一致[9—12]。本研究将测定元素扩充至 37 种，并采用 SPSS 软件分析样品中无机元素的差异性，结果显示，64.86%的无机元素具有显著性差异；采用 SIMCA 软件进行分析，产地为内蒙古、甘肃张

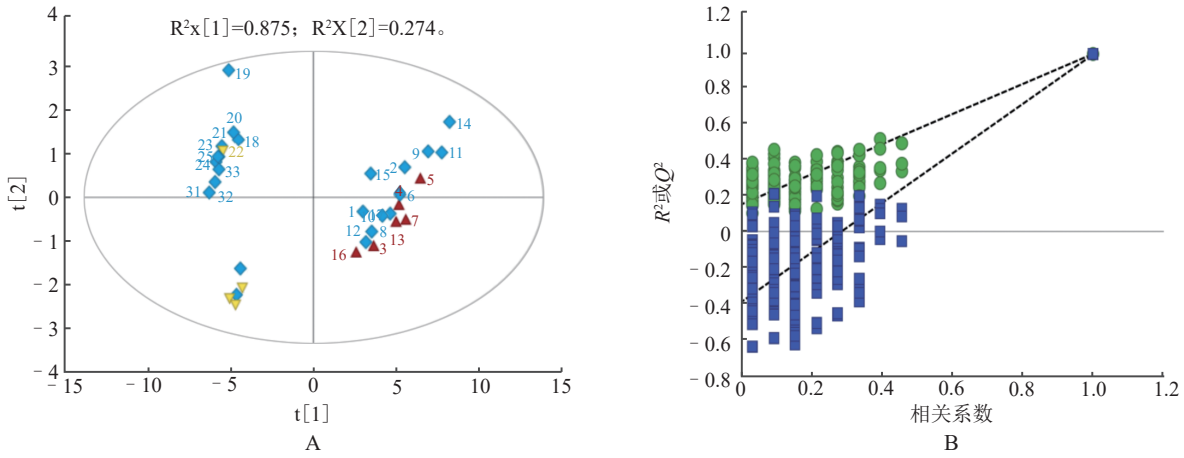


图 3 不同产地锁阳样品 OPLS-DA 得分图（A：▲—内蒙古；▼—新疆；◆—甘肃）和置换检验结果图（B：●—R2；■—Q2）

Fig.3 OPLS-DA Score Chart (A：▲—Inner Mongolia; ▼—Xinjiang; ◆—Gansu) and Replacement Test Result Chart (B：●—R2; ■—Q2) of *Cynomorium songaricum* Rupr Samples from Different Origins

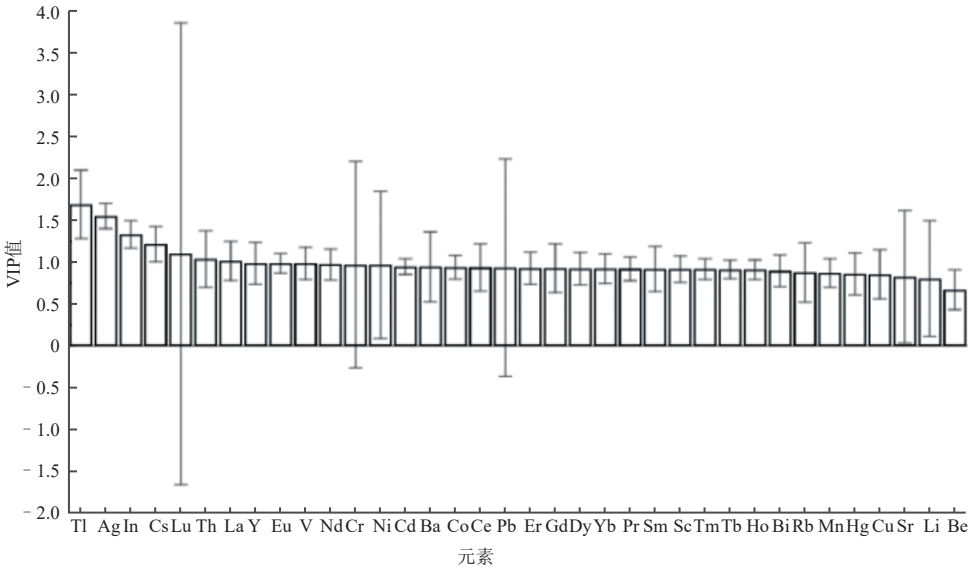


图 4　不同产地锁阳样品 OPLS-DA VIP 值图

Fig.4　OPLS-DA VIP Value Diagram of *Cynomorium songaricum* Rupr Samples from Different Origins

掖、甘肃武威、甘肃酒泉样品聚为 1 组，产地为新疆和甘肃敦煌聚为 1 组。从地理位置来看，甘肃张掖、甘肃武威、甘肃酒泉都比较靠近内蒙古，而甘肃敦煌和新疆接壤。因此，本法能够有效区分锁阳产地的大致分布。进一步结合 VIP 分析法和 ANOVA 法，筛选出不同产地锁阳样品中的无机元素 In、Th、Y、Cd、Gd、Dy、Yb、Pr、Sm 为差异性无机元素。综上所述，本研究通过无机元素含量可以大致区分锁阳样品的产地区域，但要精准确认产地，则还需进一步研究。

参考文献：

[1]　吕　鑫，顾志荣，葛斌等．基于多产地及多模型的锁阳有效成分与无机元素相关性研究 [J]．中药材，2022, **45**(4)：811-817.

[2]　郭晓霞，李　欣，王娟弟，等．ICP-MS 检测紫花地丁中 37 种无机元素含量 [J]．中国现代应用药学，2022, **39**(13)：1731-1736.

[3]　张　锐，顾志荣，吕　鑫，等．锁阳药材质量多指标评价体系构建及权重分配方法优化 [J]．中国中医药信息杂志，2021, **28**(12)：74-81.

[4]　廖慧君，张叶金，李瑞娜，等．不同产地锁阳质量标准研究 [J]．按摩与康复医学，2021, **12**(14)：94-97.

[5]　孙岚萍，马转霞，吕　鑫，等．锁阳中重金属、有害元素污染分析及健康风险评估 [J]．中成药，2021, **43**(6)：1538-1542.

[6]　顾志荣，薛春苗，曹俊岭，等．锁阳无机元素产地分布规律 [J]．中成药，2020, **42**(8)：2101-2107.

[7]　徐勤科，尉　鹏，郭朝晖，等．微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定唇膏中 37 种微量元素 [J]．日用化学工业，2021, **51**(3)：256-264.

[8]　顾志荣，王小龙，马天翔，等．微波消解电感耦合等离子体质谱法同时测定 4 个省区锁阳中 19 种无机元素含量 [J]．中国中医药信息杂志，2020, **27**(6)：73-77.

[9]　徐勤科，孙　莺，张　东，等．超级微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 4 种微量元素 [J]．分析测试技术与仪器，2021, **27**(2)：144-148.

[10]　马天翔，顾志荣，许爱霞，等．基于 OPLS 结合熵权 TOPSIS 法对不同产地锁阳的鉴别与综合质量评价 [J]．中草药，2020, **51**(12)：3284-3291.

[11]　蒋金花，徐新忠，王琳琳，等．微波消解 - 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法测定硫磺中 18 种微量元素 [J]．中国无机分析化学，2021, **11**(6)：107-113.

[12]　陈　燕．电感耦合等离子体质谱法测定脉络宁注射液中重金属及有害元素铅、砷、镉、汞、铜的含量 [J]．山西医药杂志，2011, **40**(10)：1035-1036.