

doi:10. 3969/j. issn. 2095-1035. 2023. 03. 013

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法结合化学计量学分析比较 6 种松针中无机元素的含量

张家旭^{1,2} 王 信^{1,2} 董学风^{1,2} 叶倩女^{1,2} 郭玉儿^{2,3}
彭腾腾^{1,2} 尹盼盼^{1,2} 李海燕^{1,2} 石晓峰^{1,2,3*}

(1. 甘肃中医药大学 药学院, 兰州 730030; 2. 甘肃省医学科学研究院, 兰州 730050;
3. 兰州理工大学 生命科学院, 兰州 730050)

摘 要 为研究甘肃地区松针中无机元素的含量, 探究不同品种松针中无机元素的差异, 采用 HNO₃ (65%) 对松针样品进行微波消解, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定甘肃两地区 6 种松针中 28 种无机元素的含量, 结合主成分分析以及偏最小二乘判别分析对松针地区差异进行判别; 结果显示松针中无机元素含量丰富, 其中 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Zn、Mn、Sr 等元素在不同品种松针中均有较高含量, 主成分分析结果显示共有 7 个主成分, 累积贡献率达到 92.58%, 偏最小二乘判别分析显示两地区 6 种松针在地区上可被明显分开, 其中 Mg、Fe、Zn、Mn、Sr、K 6 种元素为造成地区差异的主要元素。实验结果表明松针中元素种类丰富, 人体必需微量元素含量较高, 且不同地区松针在地区上具有一定的一致性和特异性。

关键词 松针; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱法; 主成分分析; 偏最小二乘判别分析

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)03-0278-08

Comparing the Contents of Inorganic Elements in Six Kinds of Pine Needles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS) Combined with Chemometric Analysis

ZHANG Jiaxu^{1,2}, WANG Xin^{1,2}, DONG Xuefeng^{1,2}, YE Qiannv^{1,2}, GUO Yuer^{2,3},
PENG Tengteng^{1,2}, YIN Panpan^{1,2}, LI Haiyan^{1,2}, SHI Xiaofeng^{1,2,3*}

(1. College of Pharmacy, Gansu University of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou, Gansu 730030, China;
2. Gansu Academy of Medical Sciences, Lanzhou, Gansu 730050, China;
3. Academy of Life Sciences, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China)

Abstract To study the content of inorganic elements in pine needles in Gansu province and explore the differences of inorganic elements in different varieties of pine needles, HNO₃ (65%) was used for

收稿日期: 2022-04-19 **修回日期:** 2022-07-08

基金项目: 甘肃省中医药重大科研项目(GZKZ-2020-6)

作者简介: 张家旭, 男, 硕士研究生, 主要从事中药物质基础及质量控制研究。E-mail: jiaxu.zhang@outlook.com

* **通信作者:** 石晓峰, 男, 主任药师, 博士生导师, 主要从事天然药物化学研究。E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

引用格式: 张家旭, 王信, 董学风, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法结合化学计量学分析比较 6 种松针中无机元素的含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(3): 278-285.

ZHANG Jiaxu, WANG Xin, DONG Xuefeng, et al. Comparing the Contents of Inorganic Elements in Six Kinds of Pine Needles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS) Combined with Chemometric Analysis[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(3): 278-285.

microwave digestion of pine needles, and the contents of 28 inorganic elements in 6 kinds of pine needles in Gansu province were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Combined with principal component analysis and partial least squares discriminant analysis, the regional differences of pine needles were identified. The results showed that the content of inorganic elements in pine needles was rich, among which Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Zn, Mn, Sr and other elements had high content in different varieties of pine needles. The results of the principal component analysis showed that there were 7 principal components, and the cumulative contribution rate reached 92.58%. Partial least squares discriminant analysis showed that the six kinds of pine needles in the two regions could be significantly separated from each other, among which Mg, Fe, Zn, Mn, Sr and K were the main elements causing regional differences. The experimental results show that pine needles are rich in elements, the content of essential trace elements is high, and pine needles in different regions have certain consistency and specificity.

Keywords pine needles; inorganic elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; principal component analysis; partial least square discriminant analysis

松针, 是松科 (*Pinaceae*) 类植物的针叶, 又称松叶、猪鬃松叶、松毛或山松须, 具有“祛风活血、明目、安神、解毒、止痒”的作用, 松针的主要成分有黄酮类、木脂素类、莽草酸、挥发油类等化合物^[1-2], 并且还含有大量的脂肪酸、氨基酸、蛋白质、维生素、无机元素等营养物质^[3], 具有抗肿瘤、镇痛抗炎、抑菌、抗氧化、抗衰老等多种作用^[4-9]; 松针因其气味清香, 有广泛抑菌作用, 因此在食品、化妆品、保健品、以及食品添加剂中广泛应用; 而微量元素对中药次生代谢产物的合成、化学成分的结构组成以及中药活性的表达有着关键性作用^[10], 并且是维持人体健康生长和发育必不可少的物质, 在构成骨骼、维持细胞内外酸碱平衡、渗透压平衡、构成体内酶的辅助因子, 生殖健康等方面具有重要的作用^[11-14]。本文采集了甘肃天水与兰州两地的雪松、白皮松、落叶松、油松、樟子松、华山松 6 个品种的松针, 目前关于这 6 种松针药理作用的研究较多, 有多种显著活性, 主要表现为抗氧化、抗菌、降糖降脂、抗肿瘤等^[15-16], 但关于其中含有的无机元素报道较少, 因此本文采用 ICP-MS 法测定其中含有的 28 种无机元素, 分析比较不同品种松针矿物元素的含量特征及差异性, 并采用主成分分析与偏最小二乘判别分析对不同地区的松针进行区域研究, 为进一步开发利用松针资源提供一定的依据。

1 材料与方法

1.1 样品

两地区 6 种松针样品于 2021 年 5 月分别采自甘肃省兰州市市区和天水市麦积山, 原植物经甘肃省医学科学研究所石晓峰主任药师鉴定, 6 种松针

样品来源信息见表 1。

表 1 6 种松针样品来源信息
Table 1 The information of 6 kinds of pine needles

编号	基源	产地
1	雪松 (<i>Cedrus deodara</i> (Roxb.) G. Don)	
2	白皮松 (<i>Pinus bungeana</i> Zucc.)	
3	落叶松 (<i>Larix gmelinii</i> (Rupr.) Kuzen)	甘肃天水
4	樟子松 (<i>Pinus sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> Litv.)	甘肃兰州
5	油松 (<i>Pinus tabulaeformis</i> Carrière)	
6	华山松 (<i>Pinus armandii</i> Franch.)	

1.2 试剂

27 种元素 (Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb, Tl, U, V) 对照品溶液 (Agilent 公司, 10 $\mu\text{g/mL}$, 批号 51-016CRY2); Bi, Ge, In, Lu, Rh, Sc, Tb 内标溶液 (Agilent 公司, 100 $\mu\text{g/mL}$, 批号 50-024CRY2); Hg 元素对照品溶液 (Agilent 公司, 10 $\mu\text{g/mL}$, 批号 11-162HGY2), HNO_3 (默克公司); Sc, Ce, Tb, Lu, Rh, In, Bi 内标溶液 (Agilent 公司, 100 $\mu\text{g/mL}$, 批号 50-024CRY2); 水为超纯水。

1.3 仪器与设备

Agilent 8900 型 ICP-MS 质谱仪, Milestone Ultra CLAVELV 型微波消解仪, Mettler Toledo XSE205DU 型电子分析天平, Milli-Q IQ 7000 超纯水系统。

1.4 实验方法

1.4.1 超级微波消解程序

消解仪消解过程为: 0~10 min, 温度升高至 110 $^{\circ}\text{C}$, 压力 8×10^6 Pa, 功率 900 W; 10~26 min, 温度升高至 220 $^{\circ}\text{C}$, 压力 1×10^7 Pa, 功率 1 200 W; 26~42 min, 温度升高至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min, 压力 $1.2 \times$

10^7 Pa, 功率 1 200 W。

1.4.2 ICP-MS 工作条件

首先使用调谐液优化 ICP-MS 仪器工作条件, 设置等离子体射频功率 1 300 W, 等离子体流速 15.0 L/min, 载气流速 1.17 L/min, 碰撞气体流速 5.0 mL/min, 载气为氩气, 碰撞气体为氦气, 雾化室温度 2 ℃, 采样深度 8.0 mm, 蠕动泵转速 30 r/min, 重复 3 次, 积分时间 0.1 s。

1.5 溶液的制备

1.5.1 对照品溶液的制备

精密吸取 27 种元素混合对照品适量, 用 HNO_3 溶液(2%)稀释, 定容至 50 mL 容量瓶中, 配制成浓度分别为 0、10、20、40、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U 混合对照品溶液; 精密吸取 Hg 元素对照品溶液适量, 用 HNO_3 溶液(2%)稀释并定容, 配制成 0、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 $\mu\text{g/L}$ 的 Hg 元素对照品溶液。

1.5.2 内标溶液的制备

精密吸取 Bi、Ge、In、Li、Lu、Rh、Sc、Tb 内标溶

液适量, 定容于 100 mL 容量瓶中, 配制成浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的混合内标溶液。

1.5.3 供试品溶液的制备

精密称取两地区 6 种松针样品 0.3 g(精确至 0.000 1 g)各三份, 置于聚四氟乙烯消解瓶中, 加入 3 mL 硝酸溶液(65%), 按照微波消解条件消解松针样品, 消解完成后的溶液转移至 50 mL 容量瓶中定容、摇匀, 作为供试品溶液, 上机检测。

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 线性关系

精密吸取制备好的各系列浓度的混合对照品溶液, 按照仪器测定条件进样, 各元素标准曲线以及回归方程, 相关系数见表 2。结果表明, 28 种元素在各自的线性范围内, 线性关系良好, 线性相关系数 $r \geq 0.9991$ 。

2.1.2 检出限

精密吸取 27 种元素混合对照品溶液(50 $\mu\text{g/L}$)、Hg 元素对照品溶液(0.2 $\mu\text{g/L}$)及空白溶液, 分别进样分析, 得到各元素的检出限, 测定结果见表 2。

表 2 各元素回归方程、线性范围、检出限

Table 2 Regression equation, linear range, and detection limit of multielement

元素	线性方程	r	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Li	$Y = 2.9636 \times 10^{-4} X + 0.0011$	0.999 8	0~200	1.119 0
Be	$Y = 5.1542 \times 10^{-4} X + 1.2575 \times 10^{-5}$	0.999 7	0~200	0.126 8
Na	$Y = 0.0075 X + 0.2476$	0.999 4	0~200	2.425 0
Mg	$Y = 0.0031 X + 0.0090$	0.999 8	0~200	0.182 9
Al	$Y = 0.0074 X + 0.0044$	0.999 4	0~200	0.279 5
K	$Y = 0.0231 X + 0.7564$	0.999 5	0~200	3.084 0
Ca	$Y = 8.8924 \times 10^{-4} X + 0.0108$	0.999 1	0~200	1.662 0
V	$Y = 0.0712 X + 9.8352 \times 10^{-4}$	0.999 5	0~200	0.003 5
Cr	$Y = 0.0940 X + 0.0156$	0.999 5	0~200	0.010 9
Mn	$Y = 0.0517 X + 0.0060$	0.999 7	0~200	0.011 6
Fe	$Y = 0.0537 X + 0.1767$	0.999 6	0~200	0.329 4
Co	$Y = 0.1586 X + 0.0024$	0.999 5	0~200	0.005 0
Ni	$Y = 0.0421 X + 0.0143$	0.999 7	0~200	0.027 4
Cu	$Y = 0.0863 X + 0.0326$	0.999 5	0~200	0.027 5
Zn	$Y = 0.0013 X + 0.0053$	0.999 6	0~200	0.491 6
Ga	$Y = 0.0383 X + 0.0016$	0.999 7	0~200	0.012 7
As	$Y = 0.0129 X + 0.0013$	0.999 9	0~200	0.018 1
Se	$Y = 8.0747 \times 10^{-5} X + 0.0087$	0.999 8	0~200	3.539 0
Rb	$Y = 0.0046 X + 0.0015$	0.999 5	0~200	0.007 1
Sr	$Y = 0.0068 X + 9.2149 \times 10^{-4}$	0.999 8	0~200	0.119 5
Ag	$Y = 0.0044 X + 2.3224 \times 10^{-4}$	0.999 7	0~200	0.012 1
Cd	$Y = 0.0014 X + 1.5547 \times 10^{-5}$	0.999 8	0~200	0.016 9
Cs	$Y = 0.0113 X + 2.2893 \times 10^{-4}$	0.999 4	0~200	0.007 5
Ba	$Y = 0.0029 X + 4.7861 \times 10^{-4}$	0.999 8	0~200	0.042 5
Tl	$Y = 0.0160 X + 2.7515 \times 10^{-4}$	0.999 8	0~200	0.010 1
Pb	$Y = 0.0113 X + 0.0044$	0.999 5	0~200	0.022 5
U	$Y = 0.0175 X + 1.9000 \times 10^{-4}$	0.999 6	0~200	0.005 2
Hg	$Y = 0.0010 X + 4.5696 \times 10^{-6}$	0.999 1	0~1.0	0.007 5

2.1.3 精密度实验

精密吸取27种元素混合对照品溶液以及Hg元素对照品工作溶液(0.8 $\mu\text{g/L}$),按照仪器测定条件进样,记录各元素质量浓度信号响应值,并计算其相对标准偏差(RSD),结果显示,各元素质量浓度的RSD均小于3.0%,表明仪器精密度良好。

2.1.4 重复性实验

精密称取雪松松针样品(天水地区)0.3 g(精确至0.000 1 g),按照实验方法,制备松针供试品溶液6份,按照实验方法进样,记录样品中各元素的质量浓度信号响应值,计算响应值的RSD。结果显示,6份样品的RSD均小于3.0%,表明样品重复性良好。

2.1.5 稳定性实验

精密称取雪松松针样品(天水地区)样品0.3 g(精确至0.000 1 g),按照实验方法制备供试品溶液,在0、2、4、8、12、24 h按照仪器条件进样测定,结果显示,各元素质量浓度信号响应值的RSD均小于3.0%,表明供试品在24 h内较为稳定。

2.1.6 加样回收实验

精密称取6份雪松松针样品(天水地区)0.15 g(精确至0.000 1 g),分别精密加入200 $\mu\text{g/L}$ 的27种混合对照品工作溶液1 mL,0.2 $\mu\text{g/L}$ 的Hg元素对照品工作溶液1 mL,按照实验方法制备供试溶液,按照仪器条件进样,计算各元素加标回收率,结果显示加标回收率在95.0%~105%。

2.2 样品含量测定

精密称取两地区6种样品松针各0.3 g(精确至0.000 1 g),各3份,按照实验方法制备供试品溶液进样测定,结果见表3。从表3可知,28种无机元素在不同品种松针中含量各有差异,但是整体大致相似,6种松针中含量较为丰富的元素有Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Zn、Mn、Sr等,可见松针作为这些元素的良好摄入来源,人体必需微量元素共有8种,分别是Fe、I、Zn、Se、Cu、Mo、Cr、Co,其中I、Mo未检测,Fe、Cu、Cr在华山松(兰州)中含量最高,分别为290.7、7.109、0.701 mg/kg;Zn在白皮松(天水)中含量最高,为436.2 mg/kg;Se在油松(兰州)中含量最高,为2.079 mg/kg;Co在油松(兰州)含量最高,为0.174 mg/kg。而重金属元素含量,其中Pb在油松(兰州)中含量最高,为0.947 mg/kg;Cd在落叶松(天水)中含量最高,为0.428 mg/kg;As在白皮松(兰州)中含量最高,为0.457 mg/kg;Hg在

雪松(天水)中含量最高,为0.061 mg/kg;Cu在华山松(兰州)中含量最高,为7.109 mg/kg。12种松针中未见重金属超标。

2.3 无机元素图谱

以元素种类为横坐标,相对含量为纵坐标绘制图谱,由于6种松针中28种无机元素含量数量级差别较大,故将其调整至同一数量级(Li、Be、V、Cr、Co、Ni、As、Ag、Cd、Cs、Tl、Pb、U、Hg扩大100倍,Mg、K、Ca缩小100倍),见图1,由图1可知,各松针元素峰形整体相似,但不同种类含量之间存在一定差异,以Li、Na、Al、V、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Sr、Pb差异较为显著。

2.4 主成分(PCA)分析

以不同品种松针中28种无机元素含量为指标进行主成分分析,结果见图2,从图2中可见两地区6种松针在一定程度上可被明显区分,同一产地的样品点汇聚明显,而且与其他产地的样品点分隔开,不同产地样品点没有重叠;从表4中可知,主成分分析共得到7个主成分,累积贡献率为92.575%,说明这7个主成分可代表松针中无机元素的整体特征信息,7个主成分的载荷矩阵见表5,其中第1主成分与Pb、V、Cr元素相关性较强,第2主成分与Sr、Se、U元素相关性较强,第3主成分与Rb、Ni、Mn元素相关性较强,第4主成分与Zn、Be、Al元素相关性较强,第5主成分与Ag、Zn、Cd元素相关性较强,第6主成分与Na、Li、Mg元素相关性较强,第7主成分与Cs、Cu、Na元素相关性较强。

2.5 偏最小二乘判别(PLS-DA)分析

采用OmicShare Tools软件对松针中含有的28种元素进行偏最小二乘判别分析,结果见图3,从图3中可知,相比于PCA分析,松针地区区别更加明显,在区域判别上更有识别度,采用置换检验($n=200$)对上述模型进行验证,检验参数 $R^2=(0.0, 0.52)$, $Q^2=(0.0, -1.19)$,结果见图4。左端随机排列产生的 R^2 和 Q^2 值均小于右端的原始值,说明所建立的PLS-DA模型拟合良好,该识别模型比较可靠,具有较好的预测能力;由上述模型分析得到的无机元素的变量权重重要性排序(VIP)值贡献率图,见图5,元素 $VIP>1$ 表明其对样品分类结果权重影响率 $>50\%$,即对分类结果影响具有统计学意义,结果显示引起松针地区之间差异的元素主要有Mg、Fe、Zn、Mn、Sr、K 6种元素。

表 3 各样品中金属含量测定结果
Table 3 Determination results of metal content in samples $/(mg \cdot kg^{-1})$

元素	雪松		白皮松		落叶松	
	天水	兰州	天水	兰州	天水	兰州
Li	0.468	3.027	0.683	1.810	0.052	0.330
Be	0.011	0.007	0.001	0.012	0.001	0.008
Na	30.48	65.75	18.70	23.11	33.01	39.08
Mg	1 402.9	2 006.2	2 018.9	1 986.0	1 374.1	2 494.2
Al	34.10	49.26	30.22	42.18	19.32	30.64
K	1 383.5	1 480.0	1 189.3	1 464.4	1 858.4	1 875.8
Ca	1 180.1	1 197.9	1 543.7	1 297.3	1 130.1	1 174.7
V	0.330	0.510	0.308	0.443	0.191	0.352
Cr	0.375	0.493	0.347	0.418	0.218	0.412
Mn	50.90	10.49	53.0	25.32	405.9	25.80
Fe	157.1	234.2	148.0	204.3	121.2	167.8
Co	0.073	0.106	0.069	0.114	0.079	0.094
Ni	0.481	0.386	0.319	0.419	0.374	0.842
Cu	5.290	3.346	3.754	4.789	7.096	6.700
Zn	128.8	118.0	436.2	354.0	219.8	377.4
Ga	1.605	1.164	0.914	0.861	5.954	6.661
As	0.107	0.187	0.237	0.457	0.054	0.333
Se	1.265	1.358	1.238	1.550	1.685	2.069
Rb	2.417	1.864	1.072	1.216	5.005	1.436
Sr	16.66	45.59	25.12	31.36	22.29	118.2
Ag	0.011	0.003	0.025	0.013	0.006	0.008
Cd	0.045	0.046	0.076	0.049	0.428	0.036
Cs	0.076	0.088	0.07	0.073	0.044	0.051
Ba	8.860	6.111	4.938	4.476	32.54	36.49
Tl	0.008	0.008	0.010	0.005	0.004	0.003
Pb	0.641	0.731	0.547	0.693	0.223	0.396
U	0.034	0.018	0.025	0.034	0.008	0.065
Hg	0.061	0.037	0.039	0.042	0.017	0.012

元素	樟子松		油松		华山松	
	天水	兰州	天水	兰州	天水	兰州
Li	0.037	2.277	0.590	1.802	0.020	3.183
Be	0.019	0.011	0.001	0.004	0.046	0.001
Na	57.14	38.32	29.15	34.65	26.02	100.8
Mg	1 295.3	1 692.8	1 666.9	2 162.5	1 653.9	2 319.2
Al	49.08	55.03	39.17	59.04	60.00	62.40
K	1 149.6	874.7	1 141.1	1 171.5	978.2	1 505.6
Ca	1 287.1	1 597.9	1 045.1	1 284.9	1 575.3	1 601.8
V	0.465	0.594	0.378	0.624	0.342	0.706
Cr	0.453	0.657	0.395	0.643	0.361	0.701
Mn	40.51	68.56	72.05	42.24	316.1	30.34
Fe	223.2	277.1	184.5	275.4	148.6	290.7
Co	0.086	0.145	0.120	0.174	0.149	0.149
Ni	0.475	0.906	0.621	0.861	0.997	0.682
Cu	5.551	6.520	4.853	5.665	4.340	7.109
Zn	310.3	217.3	249.2	242.3	308.3	360.9
Ga	0.802	1.143	0.879	1.244	0.711	1.361
As	0.213	0.257	0.129	0.220	0.152	0.253
Se	1.452	1.831	0.922	2.079	1.175	1.641
Rb	1.322	1.078	2.504	1.472	5.182	2.779
Sr	10.88	56.23	16.75	42.62	7.931	53.63
Ag	0.017	0.008	0.024	0.023	0.007	0.013
Cd	0.041	0.048	0.116	0.051	0.087	0.043
Cs	0.148	0.089	0.086	0.098	0.122	0.099
Ba	3.996	5.937	4.728	6.347	3.926	7.140
Tl	0.009	0.008	0.016	0.007	0.026	0.008
Pb	0.848	0.939	0.567	0.947	0.642	0.861
U	0.024	0.03	0.017	0.027	0.012	0.031
Hg	0.038	0.037	0.034	0.034	0.035	0.033

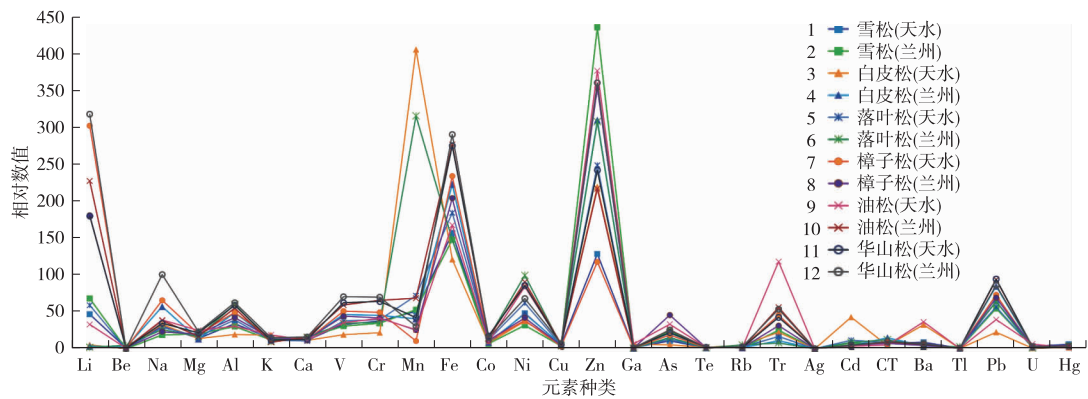


图 1 不同松针无机元素图谱

Figure 1 Inorganic element patterns of different pine needles.

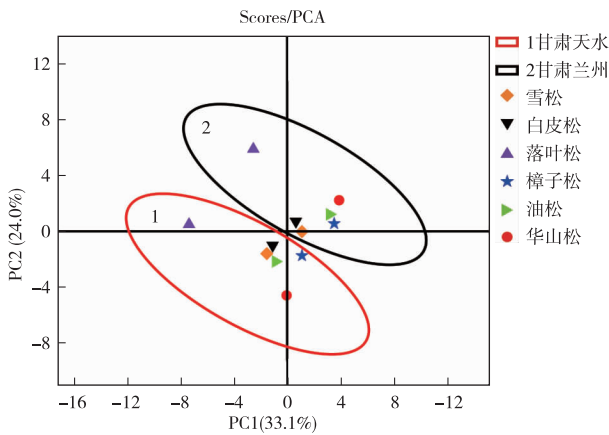


图 2 基于 PCA 分析不同地区松针散点图

Figure 2 Analysis of pine needle scatter plots
in different regions based on PCA.

表 4 PCA 特征值和总体方差描述

Table 4 PCA eigenvalues and population
variance descriptions

主成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	9.258	33.065	33.065
2	6.717	23.991	57.056
3	3.567	12.74	69.796
4	2.587	9.239	79.034
5	1.459	5.209	84.243
6	1.291	4.612	88.856
7	1.041	3.72	92.575

3 讨论

无机元素作为人体必不可少的营养物质,对维持人体正常发育具有重要作用,并且与中药的活性也密切相关^[10,17-18],对甘肃两地区 6 种松针中的 28 种无机元素采用 ICP-MS 进行测定,通过无机元素图谱可以看出,松针中元素差异主要集中在 Li、Na、Al、V、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Sr、Pb 等元素中,说明不

同品种松针在元素含量上有品种差异性,而 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Zn、Mn、Sr 等元素在不同松针中含量均较高,说明不同品种松针在元素含量上有一定的一致性,其中 Se 元素的含量远高于常见的谷物与菌类^[19-20],Na、Mg、K、Ca、Fe、Zn 等元素含量丰富,可见松针无论在食用还是药用上均有较高的价值;而中药重金属含量超标是威胁中药安全的重要

表 5 主成分载荷矩阵

Table 5 Principal component loading matrix

元素	主成分						
	PCA1	PCA2	PCA3	PCA4	PCA5	PCA6	PCA7
Li	0.686	0.326	-0.012	-0.442	-0.006	0.367	-0.239
Be	0.099	-0.539	0.439	0.498	-0.437	0.068	0.173
Na	0.45	0.304	0.242	-0.478	-0.002	0.391	0.35
Mg	0.345	0.701	-0.031	0.301	0.111	0.346	-0.344
Al	0.89	-0.177	0.389	0.01	-0.046	0.066	-0.008
K	-0.59	0.651	-0.013	-0.202	-0.092	0.286	0.063
Ca	0.542	-0.122	0.291	0.312	0.208	0.317	0.236
V	0.922	0.257	0.133	-0.238	0.077	0.005	0.013
Cr	0.903	0.313	0.167	-0.186	0.065	-0.092	-0.016
Mn	-0.627	-0.352	0.642	-0.014	0.156	0.053	-0.001
Fe	0.885	0.281	0.107	-0.315	0.083	-0.084	0.025
Co	0.687	0.015	0.562	0.044	0.157	-0.103	-0.362
Ni	0.397	0.101	0.678	0.427	-0.118	-0.321	-0.207
Cu	-0.106	0.569	0.495	-0.17	0.205	-0.331	0.364
Zn	0.051	0.236	-0.097	0.704	0.519	0.281	0.29
Ga	-0.699	0.644	0.272	0.033	-0.069	-0.077	0.041
As	0.422	0.502	-0.292	0.453	-0.038	0.188	0.077
Se	0.143	0.793	0.311	0.011	0.016	-0.293	0.073
Rb	-0.493	-0.392	0.688	-0.098	0.036	0.227	-0.052
Sr	0.087	0.912	0.104	0.212	-0.198	0.021	-0.125
Ag	0.214	-0.175	-0.485	0.206	0.677	-0.323	-0.081
Cd	-0.773	-0.072	0.337	-0.346	0.348	-0.004	-0.023
Cs	0.611	-0.53	0.171	0.064	-0.05	-0.079	0.4
Ba	-0.706	0.637	0.27	0.039	-0.072	-0.074	0.038
Tl	0.134	-0.78	0.333	0.369	-0.009	0.135	-0.185
Pb	0.956	-0.113	0.001	-0.132	-0.039	-0.174	0.102
U	0.123	0.759	-0.226	0.419	-0.306	-0.146	0.115
Hg	0.372	-0.554	-0.475	-0.17	-0.284	-0.087	0.071

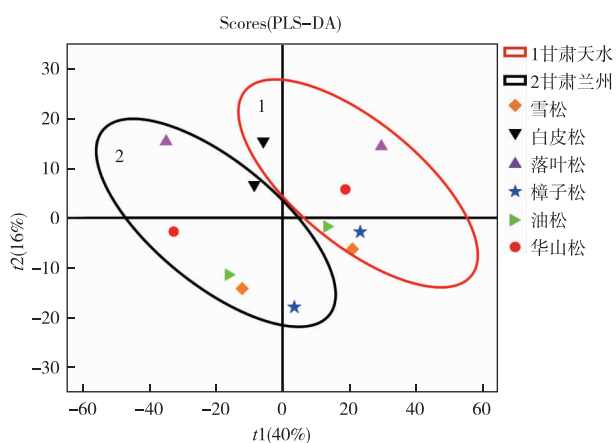


图3 基于 PLS-DA 分析不同地区松针散点图

Figure 3 Analysis of loose scatter plots in different regions based on PLS-DA.

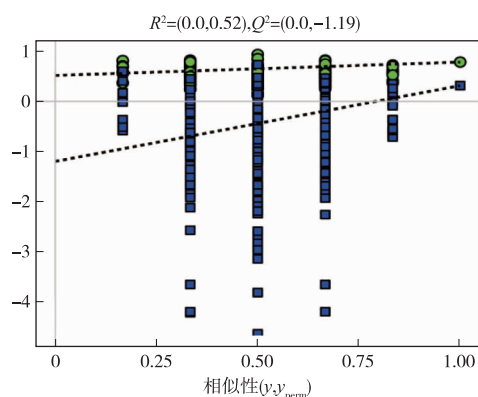


图4 PLS-DA 模型的 200 次置换检验

Figure 4 200 displacement tests for a PLS-DA model.

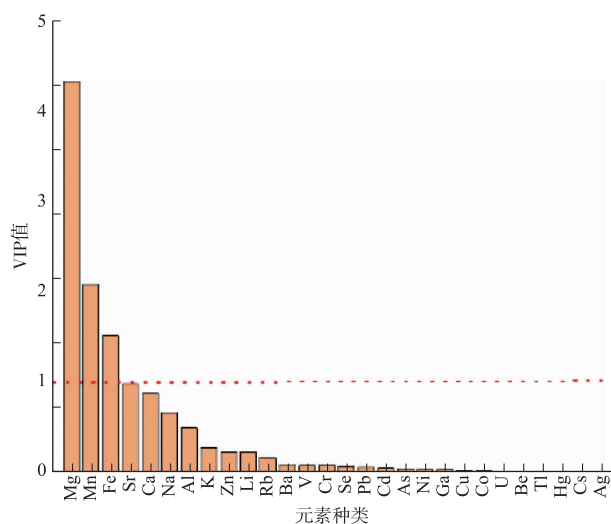


图5 PLS-DA 模型的 VIP 值

Figure 5 VIP values for the PLS-DA model.

因素之一,不仅影响中药药效,还会对人体造成危害,以《中华人民共和国药典》(四部)“药材和饮片检

定通则”明确规定的 Pb 不得超过 5 mg/kg, Cd 不得超过 1 mg/kg, As 不得超过 2 mg/kg, Hg 不得超过 0.2 mg/kg, Cu 不得超过 20 mg/kg 重金属限量进行检查,所有松针样品中均未发现重金属超标,主成分分析共得到 7 个主成分,累积贡献率达到 92.58%,两地区 6 种松针可被明显区分开,PLS-DA 可将地区差异进一步区分,而 VIP 值显示 Mg、Fe、Zn、Mn、Sr、K 6 种元素是造成地区差异的主要元素。采集的 6 个品种的松针中,本实验可为不同品种松针的无机元素分析、地区差异与品种分类提供一定的科学依据。

4 结论

采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对甘肃两地区 6 种松针中 28 种无机元素进行测定,该方法操作简便,样品制备简单,灵敏度高,具有良好的精密度与重现性,能够为松针中微量元素的测定提供快速准确的检测方法,为利用元素特征对松针的产地溯源提供方法支持,对松针资源的进一步开发利用提供简便、有效的技术支持。

参考文献

- [1] 王婷,徐俞悦,陈素红,等. 松针的保健功效及相关产品研究进展[J]. 中草药,2018,49(17):4171-4177.
WANG Ting, XU Yuyue, CHEN Suhong, et al. Research progress on health benefits of pine needles and related health products[J]. Chinese Herbal Medicine, 2018,49(17):4171-4177.
- [2] XIE Q, LIU Z H, LI Z Q. Chemical composition and antioxidant activity of essential oil of six pinus taxa native to China[J]. Molecules, 2015, 20(5):9380-9392.
- [3] 邱冰,胡惠静. 松针在医药中的研究进展[J]. 中医药信息, 2017, 34(6):130-133.
QIU Bing, HU Huijing. Medical research progress of pine needles[J]. Chinese Medicine Information, 2017, 34(6):130-133.
- [4] 傅钰,史璇,张道明,等. 低共熔溶剂提取马尾松松针抗氧化成分的研究[J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(7):149-158.
FU Yu, SHI Xuan, ZHANG Daoming, et al. Antioxidant activities in extracts from pinus massoniana needles by deep eutectic solvents[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(7):149-158.
- [5] 王子伟,张园园,杨玲玲,等. 马尾松松针挥发油的 GC-MS 分析及抑菌作用研究[J]. 现代食品, 2021(6):161-163.

- WANG Ziwei, ZHANG Yuanyuan, YANG Lingling, et al. Study on GC-MS analysis and antibacterial action of volatile oil from pinus massoniana needles [J]. Modern Food, 2021(6):161-163.
- [6] HEE Y J, MIN G P, SHIN Y J. Antioxidant effect of complex extracts from pine needle, green tea, and sea buckthorn leaves[J]. Korean Journal of Food Science and Technology, 2021, 53(3):290-295.
- [7] YANG L, ZHAO Z X, WANG G J, et al. Supercritical extraction and antioxidant activity of major ingredients in Puerariae lobatae root, Pinus massoniana needle, Citrus reticulata peel and their mixture[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 48(6):101518. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101518>
- [8] CHU L L, YANG L C, LIN L Z, et al. Chemical composition, antioxidant activities of polysaccharide from pine needle (Pinus massoniana) and hypolipidemic effect in high-fat diet-induced mice[J]. Int J Biol Macromol, 2019, 125:445-452.
- [9] BAI J R, WU Y P, LIU X Y, et al. Antibacterial activity of shikimic acid from pine needles of cedrus deodara against staphylococcus aureus through damage to cell membrane[J]. Int J Mol Sci, 2015, 16(11):27145-27155.
- [10] 魏小成, 李成义, 周瑞娟, 等. 无机元素与中药关系的研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2021, 28(12):1-5.
- WEI Xiaocheng, LI Chengyi, ZHOU Ruijuan, et al. Research progress in the relationship between inorganic elements and Chinese materia medica[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine, 2021, 28(12):1-5.
- [11] 陈晓红, 杨慧, 徐玲. 火焰原子吸收光谱法测定爬地虎中6种微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1):1-3.
- CHEN Xiaohong, YANG Hui, XU Ling. Determination of six mineral elements in parthenocissus tricuspidata by FAAS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1):1-3.
- [12] 孟佳珩, 侯建鹏. 微量元素对运动员身体健康的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2):358-362.
- MENG Jiaheng, HOU Jianpeng. Influence of trace elements on the health of athletes[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2020, 11(2):358-362.
- [13] ERMAKOV V V, JOVANOVIĆ L N. Biological role of trace elements and viral pathologies[J]. Geochemistry International, 2022, 60(2):137-153
- [14] 孙春晓. 石墨炉消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定硫磺中6种微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3):1-3.
- SUN Chunxiao. Simultaneous determination of 6 trace elements in sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) with graphite furnace digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3):1-3.
- [15] KACANIOVA M, GALOVICOVA L, VALKOVA V, et al. Chemical composition, antioxidant, in vitro and in situ antimicrobial, antibiofilm, and anti-insect activity of cedar atlantica essential oil[J]. Plants (Basel), 2022, 11(3):358-378.
- [16] 骆娟, 侯静, 杨舒婷, 等. 日本落叶松凋落针叶总黄酮的提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2021, 58(3):188-194.
- LUO Juan, HOU Jing, YANG Shuting, et al. Study on extraction technology and antioxidant activity of total flavonoids from Larix kaempferi litter needles [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2021, 58(3):188-194.
- [17] 张莉萍, 刘衍季, 余卫强, 等. 橙皮素微量元素配合物的合成及其生物活性研究[J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(16):1958-1963.
- ZHANG Liping, LIU Yanji, YU Weiqiang, et al. Study on the synthesis and bioactivity of the complexes of hesperetin with trace elements[J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2021, 38(16):1958-1963.
- [18] 孙天雄, 李成义, 贾妙婷, 等. 红芪中的无机元素及其与药效活性成分关系的研究进展[J]. 中国现代中药, 2021, 23(12):1-10.
- SUN Tianxiong, LI Chengyi, JIA Miaoting, et al. Progress in research on the relationship between inorganic elements and effective ingredients in hedysari radix [J]. China Modern Chinese Medicine, 2021, 23(12):1-10.
- [19] 刘丽南, 吴春敏, 高镗, 等. 基于 ICP-MS/MS 技术测定大米中 30 种微量元素[J]. 食品工业科技, 2021:1-11.
- LIU Linan, WU Chunmin, GAO Zhuo, et al. Determination of 30 trace elements in rice based on ICP-MS/MS[J]. Food Industry Science and Technology, 2021:1-11.
- [20] 苏霁玲, 李云芳, 徐娟, 等. ICP-MS 法测定常见新鲜野生菌中 22 种常量微量元素研究[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(11):133-137.
- SU Jiling, LI Yunfang, XU Juan, et al. Study of 22 kinds of common and trace elements in fresh wild grown mushrooms using ICP-MS[J]. Food Research and Development, 2021, 42(11):133-137.