doi:10.3969/j.issn.1006－4931.2020.23.007

电感耦合等离子体质谱法同时测定玉米须中26种无机元素*

陈广云,金 鹏,陈小红,李 佳,金 华△
(淮安市食品药品检验所,江苏 淮安 223000)

摘要:目的 确定玉米须中无机元素的含量及其分布特征,为中药材玉米须的品质评价和质量控制提供实验依据。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱(ICP－MS)法对10批玉米须样品中26种无机元素的含量进行全定量分析,从元素组学的角度建立其无机元素特征图谱,并采用SPSS 22.0统计学软件对其进行聚类分析和主成分分析评价其特征元素。**结果** 宏量元素中K的含量最高,为16 436.57～19 599.22 mg/kg;微量元素中锰(Mn)含量最高,为27.22～36.19 mg/kg;主成分分析选出3个主因子,得出玉米须的特征元素为铝(Al)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、钴(Co);聚类分析将10批玉米须样品聚为四大类,不同批次玉米须中无机元素的含量与产地等因素存在相关性。**结论** 全定量分析法可用于玉米须无机元素的含量测定,主成分分析法和聚类分析法可对玉米须的品质进行全面综合评价,为玉米须资源的开发和利用提供参考。

关键词:电感耦合等离子体质谱法;玉米须;无机元素;聚类分析;主成分分析
中图分类号:R932;R284.1;R286.0 **文献标识码:**A **文章编号:**1006－4931(2020)23－0028－05

Simultaneous Determination of 26 Inorganic Elements in *Maydis Stigma* by ICP－MS

CHEN Guangyun, JIN Peng, CHEN Xiaohong, LI Jia, JIN Hua
(*Huai' an Institute for Food and Drug Control, Huai' an, Jiangsu, China 223000*)

Abstract: Objective To study the contents and distribution characteristics of inorganic elements of *Maydis Stigma*, and to provide an experimental basis for the quality evaluation and control of *Maydis Stigma*. **Methods** The contents of 26 inorganic elements in 10 samples of *Maydis Stigma* were quantitatively analyzed by the inductively coupled plasma－mass spectrometry(ICP－MS) method, the feature prints of inorganic elements were established from the perspective elements of group. SPSS 22.0 software was used for cluster analysis and principal component analysis to evaluate its characteristic elements. **Results** Among the macro elements, the content of K was the highest, with the content of 16 436.57 － 19 599.22 mg/kg. Among the trace elements, the content of Mn was the highest, with the content of 27.22 － 36.19 mg/kg. Three principal factors were selected by principal component analysis, and the characteristic elements of *Maydis Stigma* were Al, Ti, V, Cr, Fe and Co. The results of cluster analysis showed that the ten samples of *Maydis Stigma* could be clustered reasonably into four groups, and the contents of inorganic elements of *Maydis Stigma* were related to the producing area and other factors. **Conclusion** The overall quantitative similarity method can be used for the content determination of the inorganic elements of *Maydis Stigma*. The principal component analysis and cluster analysis can be used to comprehensively evaluate the quality of *Maydis Stigma*, and provide theory reference for the development and utilization of *Maydis Stigma*.

Key words: inductively coupled plasma－mass spectrometry; *Maydis Stigma*; inorganic elements; cluster analysis; principal component analysis

玉米须为禾本科植物玉蜀黍 *Zea mays* L. 的干燥花柱和柱头,性甘味平,归肾、胃、肝、胆经,具有利尿消肿、清肝利胆之功效,主治水肿、淋证、白浊、消渴、黄疸、胆囊炎、胆石症、高血压、乳痈、乳汁不通等[1]。同时,其具有较好的保健作用,民间常用于药茶、药膳中,可作为治疗高血压、高脂血症、糖尿病的辅助药物,具有较大的药用和市场开发价值[2－4]。中药无机元素的研究包括发现中药作用机制、生物活性,寻找和开发新的药用资源,以及中药质量控制等重要方面。中药玉米须中含有丰富的钾(K)、钴(Co)、锌(Zn)、铜(Cu)、铁(Fe)等无机元素,同时含有钙(Ca)、钠(Na)、镍(Ni)、镁(Mg)、锰(Mn)、铬(Cr)等人体必需的微量元素[5－6]。故本研究中运用电感耦合等离子体－质谱(ICP－MS)法同时测定玉米须中26种无机元素[硼(B)、Na、Mg、Al、K、Ca、钛(Ti)、钒(V)、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、钼(Mo)、镉(Cd)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)]含量,建立玉米须无机元素指纹图谱,并通过聚类分析及主成分分析探讨不同产地玉米须质量的相似性和差异性,为进一步开发、利用玉米须资源及评价玉米须品质提供基础。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

NexIon 350X型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司);Multiwave 3000型微波消解仪(奥地利Anton Paar公司);XS205型电子分析天平(瑞士Mettler Toledo公司,精度为十万分之一);Milli－Q型超纯水处

第一作者:陈广云,男,硕士研究生,主管中药师,主要从事药品质量分析与检验工作,(电话)0517－83977362(电子信箱)419862253@qq.com。
△**通信作者:**金华,男,大学本科,主任药师,研究方向为药物分析与检验,(电话)0517－83661063(电子信箱)79010420@qq.com。

理系统(美国 Millipore 公司)。

1.2 标准物质与试药

多元素(25 种)标准溶液(100 μg/mL,批号为 18D5095),混合内标溶液(Sc,Bi,Ge,In,100 μg/mL,批号为 18D7287),Hg 元素标准溶液(100 μg/mL,批号为 GNM-SHG-002-2013),金元素(Au)标准溶液(1 000 μg/mL,批号为 166079-1),均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸(优级纯,美国 Merck 公司);水为自制超纯水。10 批玉米须样品信息见表 1,经江苏省淮安市食品药品检验所袁晓芳主任中药师鉴定为正品。样品使用前在 60 ℃下干燥 2 h,粉碎成粗粉。

表 1 10 批玉米须样品信息

编号	批号	产地	编号	批号	产地
S1	141101	山东	S6	2014041504	江苏
S2	20151013	安徽	S7	151121	河南
S3	20150917	江苏	S8	150811	山东
S4	150802	安徽	S9	160722	江苏
S5	14112901	安徽	S10	150618	江苏

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

ICP-MS 仪器参数:RF 功率为 1 100 W;载气流量为 0.90 L/min;辅助气流速为 1.2 L/min;等离子气流速为 15 L/min;雾化器泵速为 24 r/min;扫描次数为 20 次;驻留时间为 50 ms;积分时间为 1 000 ms;扫描模式为跳峰;重复测定次数为 3 次;锥类型为镍锥;分析模式为氦(He)碰撞模式;内标添加方式为液体混合用三通在线添加。

内标元素:测定时,选取同位素 ^{11}B,^{23}Na,^{25}Mg,^{27}Al,^{39}K,^{44}Ca,^{47}Ti,^{51}V,^{52}Cr,^{55}Mn,^{57}Fe 以 ^{45}Sc 为内标元素;^{59}Co,^{60}Ni,^{59}Cu,^{66}Zn,^{75}As,^{82}Se 以 ^{72}Ge 为内标元素;^{88}Sr,^{95}Mo,^{111}Cd,^{118}Sn,^{121}Sb,^{138}Ba 以 ^{115}In 为内标元素;^{202}Hg,^{205}Tl,^{208}Pb 以 ^{209}Bi 为内标元素。

微波消解程序:10 min 内功率升至 700 W,维持 5 min,再在 10 min 内功率升至 1 400 W,维持 40 min。

2.2 溶液制备

标准贮备液:精密量取多元素(25 种,Hg 除外)标准溶液适量,用 2% 硝酸溶液稀释成每 1 mL 含 25 种无机元素 1 μg 的混合标准贮备溶液;另取 Hg 标准溶液适量,用 2% 硝酸溶液稀释成每 1 mL 含 Hg 1 μg 的标准贮备溶液。

标准溶液:精密量取上述 25 种无机元素混合标准贮备溶液适量,加 2% 硝酸溶液分别制成不同质量浓度的系列混合标准溶液(其中 Na,Mg,Al,K,Ca 元素质量浓度分别为 0,50,100,200,500,1 000 ng/mL,其余元素质量浓度为 0,10,20,30,100,500 ng/mL);精密量取上述 Hg 标准贮备溶液适量,加 2% 硝酸溶液稀释成每 1 mL 分别含 0,0.2,0.5,1,2,5 ng 的系列质量浓度标准溶液。

内标溶液:精密量取混合内标溶液和 Au 元素标准溶液适量,用 2% 硝酸溶液稀释成每 1 mL 分别含混合内标 50 ng、Au 元素 200 ng 的混合溶液。

供试品溶液[7]:取玉米须样品粉末 0.5 g,精密称定,置微波消解罐中,加硝酸 5 mL,密闭,按 2.1 项下工作条件设定微波消解程序进行消解。消解后的样品转移至 50 mL 容量瓶中,用适量超纯水洗涤消解罐 3 次,洗涤液并入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,即得。如无机元素含量较高,可用 2% 硝酸溶液适当稀释。同法制备空白试剂溶液。

2.3 方法学考察

线性关系考察:取 2.2 项下系列标准溶液,按拟订工作条件,以各个元素测量的经内标校正的信号值为纵坐标(Y)、相对应的质量浓度(X)为横坐标进行线性回归,各元素线性方程及相关系数见表 2。

精密度试验:在 2.2 项下各元素线性范围内,分别取质量浓度为 500 ng/mL 的 25 种无机元素混合标准溶液及 5 ng/mL 的 Hg 标准溶液,按拟订工作条件重复测定 6 次,记录信号值。结果的 *RSD* 均小于 5%(n=6),表明仪器精密度良好。

重复性试验:精密称取样品(编号 S1)6 份,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按拟订工件条件测定,计算含量。结果的 *RSD* 均小于 5%(n=6),表明方法重复性良好,符合分析要求。

加样回收试验:精密称取样品(编号 S1)6 份,每份 0.25 g,分别精密加入一定量的 26 种元素标准溶液(Na,Mg,Al,K,Ca 元素加入量为 50 μg,Hg 元素加入量为 250 ng,其余元素加入量为 25 μg),依法制备供试品溶液,按拟订工作条件测定。结果加样回收率为 84.73%~110.61%,*RSD* 为 0.32%~4.57%(n=6)。

检测限与定量限:取 2% 硝酸溶液,按拟订工作条件连续进样 10 次,以测定结果 3 倍的标准偏差所对应的浓度值作为各元素的检测限,10 倍标准偏差所对应的浓度计算各元素的定量限。结果见表 2。

2.4 样品含量测定

取上述 10 批玉米须样品,依法制备供试品溶液,按拟订工作条件测定含量。结果见表 3。

2.5 无机元素指纹图谱的建立

根据玉米须 26 种无机元素含量测定结果,按照无机元素原子序号的顺序绘制含量分布曲线,将 10 批玉米须样品无机元素含量分布曲线绘制在一起,为便于在同一图中同时呈现各元素,把含量较高的元素同时缩小

表2 26种无机元素线性关系考察结果及检测限与定量限（$n=6$）

元素	回归方程	r	线性范围（ng/mL）	检测限（mg/kg）	定量限（mg/kg）	元素	回归方程	线性范围（ng/mL）	r	检测限（mg/kg）	定量限（mg/kg）
B	$Y=0.001X-0.011$	0.999 3	0～500	0.8	2.4	Cu	$Y=0.013X+0.072$	0～500	0.999 0	0.02	0.06
Na	$Y=0.064X-0.305$	0.999 4	0～1 000	1.4	5.2	Zn	$Y=0.002X-0.004$	0～500	0.999 4	1.2	3.6
Mg	$Y=0.001X-0.001$	0.999 2	0～1 000	1.4	5.2	As	$Y=0.002X+0.007$	0～500	0.999 3	0.006	0.018
Al	$Y=0.003X-0.008$	0.999 3	0～1 000	1.9	3.0	Se	$Y=0.001X+0.001$	0～500	0.999 1	0.007	0.021
K	$Y=0.008X-0.011$	0.999 1	0～1 000	1.7	5.4	Sr	$Y=0.003X+0.012$	0～500	0.999 1	0.04	0.12
Ca	$Y=0.001X-0.003$	0.999 5	0～1 000	1.5	4.5	Mo	$Y=0.003X+0.011$	0～500	0.999 2	0.000 7	0.002 1
Ti	$Y=0.002X+0.008$	0.998 7	0～500	0.01	0.03	Cd	$Y=0.001X+0.005$	0～500	0.999 0	0.06	0.18
V	$Y=0.056X+0.323$	0.998 8	0～500	0.005	0.005	Sn	$Y=0.002X+0.014$	0～500	0.998 5	0.003	0.01
Cr	$Y=0.059X+0.423$	0.998 5	0～500	0.006	0.018	Sb	$Y=0.002X+0.013$	0～500	0.998 8	0.003	0.01
Mn	$Y=0.034X+0.241$	0.998 3	0～500	0.03	0.1	Ba	$Y=0.007X+0.031$	0～500	0.999 2	0.01	0.03
Fe	$Y=0.001X+0.005$	0.998 8	0～500	1.0	3.0	Hg	$Y=0.012X-0.006$	0～5	0.998 4	0.000 5	0.001 5
Co	$Y=0.036X+0.109$	0.999 5	0～500	0.001	0.003	Tl	$Y=0.023X+0.157$	0～500	0.998 8	0.000 5	0.001 6
Ni	$Y=0.010X+0.041$	0.999 1	0～500	0.003	0.01	Pb	$Y=0.016X+0.110$	0～500	0.999 8	0.03	0.1

表3 玉米须样品中26种无机元素含量测定结果（mg/kg，$n=2$）

编号	B	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb
S1	14.32	21.84	1 967.70	394.93	18 109.62	675.78	12.44	0.69	6.04	30.62	351.96	0.15	1.08	8.25	44.19	0.14	0.11	4.51	0.69	-	0.05	-	5.35	-	-	0.83
S2	10.49	29.12	2 029.83	713.32	16 436.57	910.86	27.20	1.31	10.82	36.19	588.30	0.22	1.47	9.13	56.69	0.23	0.11	13.30	0.64	-	0.05	-	8.83	-	-	1.70
S3	10.92	6.55	1 793.59	258.68	19 388.14	578.86	12.51	0.56	3.63	35.87	268.89	0.13	1.36	8.85	52.52	0.11	-	5.11	0.30	-	0.04	-	6.01	-	-	1.22
S4	10.67	14.40	1 911.93	468.06	17 116.35	688.08	24.26	1.07	8.04	28.84	531.55	0.23	1.13	12.53	66.37	0.41	-	8.35	0.63	0.16	0.30	0.16	10.46	-	-	6.24
S5	12.17	12.55	1 676.15	392.61	18 733.69	732.19	14.78	0.73	5.09	27.22	359.21	0.15	0.99	7.59	47.93	0.17	-	6.69	2.40	-	0.04	-	6.96	-	-	1.41
S6	8.48	23.81	2 026.43	555.09	17 319.67	953.85	22.59	1.09	11.58	35.17	542.59	0.21	1.42	10.35	62.89	0.19	-	13.47	0.64	0.10	0.08	-	7.56	-	-	2.57
S7	15.18	30.85	2 204.24	879.13	19 599.22	1 072.45	35.27	1.70	24.22	35.78	828.58	0.28	1.40	11.67	57.06	0.34	-	14.02	0.62	-	0.21	-	9.65	-	-	1.60
S8	14.44	30.94	2 185.23	806.90	19 436.48	1 067.63	34.82	1.68	24.02	35.89	827.73	0.28	1.37	11.59	56.87	0.27	-	14.08	0.61	-	0.18	-	9.56	-	-	1.56
S9	9.62	32.42	2 057.86	570.07	18 925.70	852.09	23.32	1.16	13.95	34.20	547.71	0.21	1.53	9.71	63.96	0.20	-	12.66	0.76	-	0.10	-	8.18	-	-	2.23
S10	9.91	32.53	2 045.46	568.84	18 989.72	859.18	23.70	1.16	13.99	34.40	549.78	0.21	1.54	9.79	64.21	0.20	-	12.56	0.77	-	0.09	-	8.06	-	-	2.23

注：“-”表示未检出。

相同的倍数，使其数量级相同（Mg，Al，K，Ca，Fe含量各缩小100倍），详见图1。可见，10批样品中除个别样品无机元素指纹图谱峰形有些许差异外，其他样品具有相似的峰形，即各无机元素含量按原子序号顺序在一定程度上呈现出有规律的波浪式分布[8]。样品产地不同，含量有差异，根据这一共性可用于区别玉米须的无机元素指纹图谱与其他药材的无机元素指纹图谱[9]。

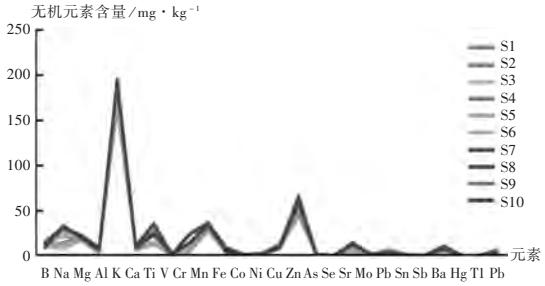


图1 玉米须无机元素指纹图谱

2.6 聚类分析

采用SPSS 22.0统计学软件对10批玉米须样品中26种无机元素含量进行聚类分析，采用组间联接方法、平均Euclidean距离进行层次聚类。当平均Euclidean距离为5时，10批样品共分为四大类，结果见图2。其中，S3，S5，S9，S10聚为第一类；S7，S8聚为第二类；S1单独聚为第三类；S2，S4，S6聚为第四类。结果显示，同类间的无机元素含量结果相似度较高，不同类间的差异较大，且相同产地的玉米须样品基本可聚为一类，表明产地因素对玉米须质量有一定影响。

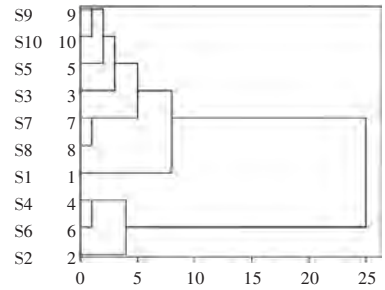


图2 玉米须聚类分析结果

2.7 主成分分析

主成分分析是将多个指标化为少数几个综合指标的统计学方法，用少数几个综合指标反映大量原始指标

的主要信息，可以起到降维、简化问题的作用[10]。剔除部分未检出元素后，将 21 种元素（B，Na，Mg，Al，K，Ca，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，As，Sr，Mo，Sn，Ba，Pb）的含量测定结果用 SPSS 22.0 统计学软件进行标准化处理，结果记为 *X*1 ~ *X*21，详见表 4。将标准化的数据进行主成分分析，得到主成分特征值及贡献率（见表 5）、碎石图（见图 3）及未旋转因子载荷矩阵表（见表 6）。

表 4 标准化处理结果

编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
*X*1	1.17	-0.49	-0.30	-0.41	0.24	-1.36	1.55	1.23	-0.87	-0.74
*X*2	-0.18	0.60	-1.80	-0.97	-1.17	0.03	0.78	0.79	0.95	0.96
*X*3	-0.14	0.25	-1.21	-0.48	-1.93	0.22	1.32	1.20	0.42	0.34
*X*4	-0.85	0.78	-1.55	-0.48	-0.86	-0.03	1.64	1.26	0.05	0.04
*X*5	-0.27	-1.78	0.89	-1.17	0.30	-0.98	1.08	0.93	0.47	0.53
*X*6	-0.97	0.43	-1.55	-0.90	-0.64	0.68	1.39	1.36	0.08	0.12
*X*7	-1.31	0.50	-1.30	0.14	-1.02	-0.06	1.49	1.44	0.03	0.07
*X*8	-1.10	0.50	-1.44	-0.12	-1.00	-0.06	1.51	1.46	0.12	0.12
*X*9	-0.84	-0.18	-1.17	-0.57	-0.97	-0.08	1.67	1.64	0.25	0.26
*X*10	-0.85	0.84	0.75	-1.39	-1.89	0.53	0.72	0.75	0.24	0.30
*X*11	-1.01	0.26	-1.46	-0.04	-0.97	0.02	1.56	1.55	0.04	0.05
*X*12	-1.11	0.25	-1.50	0.45	-1.11	0.06	1.42	1.42	0.06	0.06
*X*13	-1.29	0.73	0.16	-1.03	-1.75	0.47	0.37	0.21	1.04	1.09
*X*14	-1.06	-0.51	-0.69	1.62	-1.48	0.25	1.08	1.03	-0.15	-0.10
*X*15	-1.77	-0.08	-0.64	1.24	-1.27	0.76	-0.03	-0.05	0.91	0.94
*X*16	-0.94	0.04	-1.27	2.01	-0.61	-0.39	1.25	0.48	-0.28	-0.28
*X*17	-1.54	0.73	-1.39	-0.55	-0.98	0.77	0.92	0.93	0.56	0.54
*X*18	-0.20	-0.29	-0.88	-0.31	2.77	-0.29	-0.32	-0.34	-0.08	-0.06
*X*19	-0.73	-0.73	-0.84	2.12	-0.84	-0.39	1.09	0.75	-0.16	-0.27
*X*20	-1.66	0.47	-1.25	1.46	-0.67	-0.31	0.97	0.91	0.07	0.00
*X*21	-0.87	-0.30	-0.62	2.68	-0.49	0.27	-0.37	-0.39	0.05	0.05

表 5 主成分特征值及贡献率

主成分	初始特征值		
	特征值（λ）	方差贡献率（%）	累积方差贡献率（%）
1	11.91	56.73	56.73
2	3.75	17.84	74.57
3	2.59	12.33	86.90
4	1.34	6.40	93.30

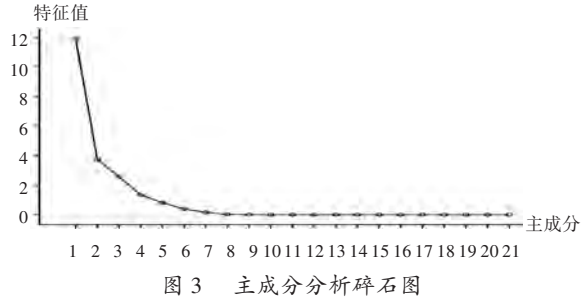


图 3 主成分分析碎石图

由表 6 可见，未旋转因子载荷矩阵是反映主成分与相关变量的相关系数，在主成分中各元素作用不同，所表现

表 6 未旋转因子载荷矩阵

相关系数	主成分			相关系数	主成分		
	1	2	3		1	2	3
Zscore(B)	0.183	-0.207	0.892	Zscore(Co)	0.984	0.105	0.125
Zscore(Na)	0.761	-0.401	-0.109	Zscore(Ni)	0.573	-0.43	-0.654
Zscore(Mg)	0.894	-0.278	-0.041	Zscore(Cu)	0.794	0.5	-0.005
Zscore(Al)	0.933	-0.21	0.177	Zscore(Zn)	0.593	0.42	-0.61
Zscore(K)	0.088	-0.425	0.406	Zscore(As)	0.688	0.674	0.210
Zscore(Ca)	0.880	-0.318	0.105	Zscore(Sr)	0.892	-0.2	-0.249
Zscore(Ti)	0.982	0.001	0.114	Zscore(Mo)	-0.392	0.065	0.470
Zscore(V)	0.978	-0.091	0.143	Zscore(Sn)	0.626	0.692	0.228
Zscore(Cr)	0.926	-0.252	0.233	Zscore(Ba)	0.831	0.487	0.035
Zscore(Mn)	0.536	-0.584	-0.437	Zscore(Pb)	0.214	0.941	-0.245
Zscore(Fe)	0.975	-0.063	0.195				

的重要程度不同[11]。第 1 主成分与 Al，Ti，V，Cr，Fe，Co 高度相关（相关系数均大于 0.9），且第 1 主成分的方差贡献率达到 56.73%，故可认为 Al，Ti，V，Cr，Fe，Co 是玉米须的特征无机元素，对玉米须质量有较大影响。

主成分特征值及贡献率是选择主成分的重要依据。由图 3 可见，前 3 个主成分的特征值均大于 2，分别为 11.91，3.75，2.59，对总方差的累积贡献率达 86.90%，能较全面地评价玉米须样品的品质，故选择前 3 个成分进行分析。根据主成分的定义可知，主成分表达式中的系数应是各因子荷载所对应的特征向量。特征向量的计算公式为将表 6 中的数据除以各主成分相对应的特征值（λ）开平方根，便得到 3 个主成分中每个指标所对应的特征向量，结果见表 7。主成分评价指标表达式为公式 1）：

$$F_i = R_1 \cdot X_1 + R_2 \cdot X_2 + R_3 \cdot X_3 + \cdots\cdots + R_{21} \cdot X_{21} \quad (1)$$

（$i = 1, 2, 3$；R_1，R_2，$R_3 \cdots\cdots R_{21}$ 为表 7 中第 1，2，3 主成分所各自对应的特征向量值；X_1，X_2，$X_3 \cdots\cdots X_{21}$ 为表 4 中 S1 ~ S10 样品经标准化处理后的结果）

计算 10 批玉米须样品中 3 个主成分的评价指标得分 *F*1，*F*2，*F*3，由于各主成分的方差贡献率不同，因此对于各主成分的评价应以各主成分特征值 λ 为权重，由各主成分得分和对应权重相乘求和来构建综合评价函数，表达式为公式 2）：

$$F = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3} F_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3} F_2 + \frac{\lambda_3}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3} F_3 \quad (2)$$

可计算出能基本反映原始样本信息的综合评价指标得分 *F* 值，并对 *F* 值进行排序，结果见表 8。可见，S2，S4，S7 和 S8 号样品综合得分较高，表明从无机元素角度评价，这 4 批样品品质较好。

3 讨论

本研究中采用 ICP – MS 法对玉米须中 26 种无机元素的含量进行测定，结果显示，玉米须中 K，Mg，Al，

表7 各主成分对应的特征向量

编号	第一特征向量	第二特征向量	第三特征向量
R_1	0.053	-0.107	0.554
R_2	0.220	-0.207	-0.068
R_3	0.259	-0.144	-0.025
R_4	0.270	-0.108	0.110
R_5	0.025	-0.220	0.252
R_6	0.255	-0.164	0.065
R_7	0.285	0.001	0.071
R_8	0.283	-0.047	0.089
R_9	0.268	-0.130	0.145
R_{10}	0.155	-0.302	-0.272
R_{11}	0.282	-0.033	0.121
R_{12}	0.285	0.054	0.078
R_{13}	0.166	-0.222	-0.407
R_{14}	0.230	0.258	-0.003
R_{15}	0.172	0.217	-0.379
R_{16}	0.199	0.348	0.131
R_{17}	0.258	-0.103	-0.155
R_{18}	-0.114	0.034	0.292
R_{19}	0.181	0.357	0.142
R_{20}	0.241	0.252	0.022
R_{21}	0.062	0.486	-0.152

表8 各主成分得分分值、综合得分分值及排序

编号	F_1	F_2	F_3	综合得分(F)	排序
S1	-4.05	-1.02	1.40	-2.65	8
S2	1.14	-0.79	-1.28	0.40	4
S3	-4.58	-0.83	-1.03	-3.30	10
S4	0.62	5.38	-0.10	1.49	3
S5	-4.73	0.34	2.23	-2.70	9
S6	0.48	-0.12	-1.97	0.01	7
S7	4.91	-0.66	1.92	3.34	1
S8	4.46	-0.94	1.56	2.94	2
S9	0.87	-0.64	-1.38	0.24	5
S10	0.88	-0.73	-1.34	0.23	6

Ca,Fe,Zn等元素含量较丰富,与文献[5-6]报道基本一致。K可增强肌肉韧性和心脏动力,降低血压,减少心血管疾病的产生;Ca有消炎、消肿、抗过敏、解毒等作用;Mg具有舒张血管而使血压下降的作用,同时Ca,Mg对人体的生长发育和生殖起重要作用[11];Fe在人体内主要参与氧的运输和造血过程,归肝经药含有丰富的Fe[12],这与玉米须归肝经一致。含量测定结果也显示,在中药玉米须含有的微量元素中Mn含量最高,而Mn具有改善动脉硬化的功效[13]。以上结果表明无机元素与玉米须的功效之间存在着较强的关联,同时也为玉米须资源的开发与利用提供了物质基础。

本栏目由
国药控股云南有限公司
协办

同时,参照《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》[14]中有害元素限量(Cu≤20 mg/kg,As≤2 mg/kg,Cd≤0.3 mg/kg,Hg≤0.2 mg/kg,Pb≤5 mg/kg)。可见,S4号样品中Pb元素含量超标,这可能与当地的植物生长环境及土壤污染程度有关,提示应加强中药中重金属及有害元素的监管。

本研究中根据玉米须中26种无机元素的含量测定结果,建立了玉米须无机元素指纹图谱,并运用聚类分析与主成分分析,将无机元素作为整体,通过降维思想全面综合评价玉米须的品质,并找出了影响玉米须品质的关键指标元素。

参考文献:

[1] 南京中医药大学. 中药大辞典(第二版)[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006:777-778.
[2] 叶盛英,高文远. 中药玉米须研究进展[J]. 中成药,2008,30(5):745-748.
[3] 瞿 颖,蒋立勤,李 喜,等. 玉米须保健袋泡茶的研制[J]. 现代食品科技,2011,27(7):831-834.
[4] 赵迎春. 玉米须菊花复合饮料的研制[J]. 食品与发酵科技,2018,54(3):21-25.
[5] 王宝珍,刘松艳,张 雷. 玉米须中无机元素含量的测定[J]. 人参研究,1999(4):29-30.
[6] 买买提·吐尔逊,阿布来提·阿布都热西提. 维药玉米须的微量元素分析[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1482-1483.
[7] 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,2015:206.
[8] 焦 阳,尹海波,张 乐,等. 基于ICP-MS对不同产地小根蒜无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 药物分析杂志,2011,31(11):2063-2066.
[9] 严寒静,房志坚. 不同产地何首乌无机元素的含量测定和主成分分析[J]. 中国中药杂志,2008,33(4):416-419.
[10] 王力宾,顾光同. 多元统计分析:模型、案例及SPSS应用[M]. 北京:经济科学出版社,2010:200-204.
[11] 胡广林. 中药微量元素分析[M]. 北京:科学出版社,2014:3-10.
[12] 戴仕林,王新胜,吴啟南. 不同产地三棱的无机元素分析及质量评价研究[J]. 海峡药学,2017,29(12):35-38.
[13] 周盛年,刘黎青,于丕先,等. 老年脑血管病学[M]. 北京:中国科学技术出版社,1995:28-29.
[14] 中华人民共和国对外贸易经济合作部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[J]. 中药研究与信息,2001,3(8):9-10.

(收稿日期:2020-04-04;修回日期:2020-07-06)