

不同产地烈香杜鹃中无机元素的分析与评价



徐思思¹, 张锐¹, 王科锋¹, 范民霞², 田永强¹

1. 武汉市中医医院综合药学部 (武汉 430000)

2. 中国科学院武汉植物园 (武汉 430000)

【摘要】目的 建立烈香杜鹃中多种无机元素的系统分析方法, 构建其无机元素指纹图谱, 综合评价药材质量, 为其产地溯源、品质评价与安全用药提供科学依据。**方法** 采用火焰原子吸收光谱法 (FAAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 联用技术, 测定 13 个产地烈香杜鹃中钾 (K)、钙 (Ca)、钠 (Na)、镁 (Mg)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、铜 (Cu)、钴 (Co)、钒 (V)、硒 (Se)、砷 (As)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、汞 (Hg) 共 15 种无机元素的含量特征, 在此基础上进行主成分分析, 并构建无机元素指纹图谱。**结果** 所建立的方法准确可靠, 各元素线性关系良好 (r 为 0.999 5~0.999 9), 平均回收率为 97.41%~103.38% ($RSD=1.25\%~2.72\%$, $n=6$)。首次构建的烈香杜鹃无机元素指纹图谱显示, 不同产地的样品具有一致的谱图特征。相关性分析表明, 常量元素、微量元素及重金属各自在组内均具有协同吸收的趋势。主成分分析提取出 5 个主成分 (累计贡献率 91.97%), 确定 Fe、V、Ca、Mg、Zn 为关键质量评价指标。综合评分显示, 青海互助县北山林场、大通县达坂山南坡和贵德县拉鸡山产区的药材品质显著优于其他产区。**结论** 本研究构建了烈香杜鹃的无机元素特征图谱与质量综合评价方法, 揭示了其元素吸收累积规律, 为该药材的质量控制、真伪鉴别、道地性判别及安全应用提供了方法与数据支撑。

【关键词】 烈香杜鹃; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱; 电感耦合等离子体发射光谱; 火焰原子吸收光谱

【中图分类号】 R284

【文献标识码】 A

Analysis and evaluation of inorganic elements in *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. from different regions

XU Sisi¹, ZHANG Rui¹, WANG Kefeng¹, FAN Minxia², TIAN Yongqiang¹

1. Department of Integrated Pharmacy, Wuhan Hospital of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430000, China

2. Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430000, China

Corresponding author: TIAN Yongqiang, Email: xiaoqiangtian2013@163.com

【Abstract】Objective To establish a systematic analytical method for multiple inorganic elements in *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. and construct its inorganic elemental fingerprint, aiming to comprehensively evaluate medicinal quality and provide a scientific basis for geographical traceability, quality assessment, and safe clinical application. **Methods** A combined

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202511039

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (81803676); 武汉市中青年医学骨干人才培养工程项目 (武卫卫生计生通 [2018] 116 号); 武汉市青年人才资助“晨星计划”项目 (武卫发 [2023] 28 号)

通信作者: 田永强, 博士, 副主任药师, Email: xiaoqiangtian2013@163.com

analytical strategy utilizing flame atomic absorption spectrometry (FAAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was employed to determine the contents of 15 inorganic elements (K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, V, Se, As, Cd, Pb, and Hg) in *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. collected from 13 geographical regions. Principal component analysis (PCA) performed, and an inorganic elemental fingerprint was subsequently constructed. **Results** The established method was accurate and reliable, with good linear relationships between each element ($r=0.9995\sim0.9999$), and an average recovery rate of 97.41%~103.38% ($RSD=1.25\%\sim2.72\%$, $n=6$). The first established inorganic elemental fingerprint of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. exhibited consistent spectral characteristics across samples from diverse origins. Correlation analysis revealed synergistic absorption trends within groups: macroelements (K, Ca, Na, Mg), trace nutrients (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, V, Se), and heavy metals (As, Cd, Pb, Hg). Five principal components were extracted by PCA (cumulative contribution rate: 91.97%), identifying Fe, V, Ca, Mg, and Zn as critical quality indicators. Comprehensive scoring highlighted superior medicinal quality in samples from Beishan Forest Farm (Huzhu County, Qinghai), the southern slope of Daban Mountain (Datong County), and Laji Mountain (Guide County). **Conclusion** This study innovatively established an inorganic elemental fingerprint and a quality evaluation system for *Rhododendron anthopogonoides* Maxim., elucidating its elemental accumulation patterns. The findings provide methodological foundations and data support for quality control, authenticity identification, geographical authenticity evaluation, and safe utilization of this medicinal material.

【Keywords】 *Rhododendron anthopogonoides* Maxim.; Inorganic elements; ICP-AES; ICP-MS; FAAS

烈香杜鹃 (*Rhododendron anthopogonoides* Maxim.) 是一种民间常用的藏药, 具有祛痰、止咳、平喘等功效^[1]。现代医学证明, 中草药所含的多种无机元素可参与人体内许多重要的生命过程^[2-3], 但若重金属含量超标, 则可能对人体造成极大伤害, 并影响其在国际市场的流通^[4-5]。随着中药药理学与毒理学研究的深入, 无机元素的安全性评价已成为中草药质量综合评价的重要组成部分。因此, 对烈香杜鹃中无机元素的分析可作为评价其药材质量的重要依据之一。

火焰原子吸收光谱法 (flame atomic absorption spectrometry, FAAS) 具有操作简便、结果准确、分析快速等优点^[6]; 而电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 与电感耦合等离子体原子发射光谱法 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES) 则具备线性范围宽、检出限低、分析速度快、可同时测定多种元素等特点^[7-8]。目前, 烈香杜鹃中无机元素的系统研究尚未见报道。为此, 本研究联合采用 FAAS、ICP-MS 和 ICP-AES 分析技术, 结合主成分分析 (principal component analysis, PCA) 法, 对 13 个不同产地的烈香杜鹃样品进行系统鉴定, 构建其无机元素

指纹图谱, 旨在为烈香杜鹃的产地溯源、品质评价及真伪鉴别提供一种快速、可靠的分析方法。

1 仪器与材料

1.1 主要仪器

2500Y 型西厨高速多功能粉碎机 (永康市铂欧五金制品有限公司); FA1104B 型万分之一电子天平 (上海越平科学仪器有限公司); EPED-EZ-10 TS 型超纯水机 (南京易普易达科技发展有限公司); ICP-1000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (日本岛津公司); Agilent 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); TAS-990 型原子吸收分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); Mars 型高压微波消解仪和赶酸仪购自美国 CEM 公司。

1.2 主要药品与试剂

15 种单元素标准溶液均购自中国计量科学研究院: 锰 [Mn, 批号: GBW(E)081587]、铜 [Cu, 批号: GBW(E)081579]、锌 [Zn, 批号: GBW(E)081580]、镉 [Cd, 批号: GBW(E)081581]、铅 [Pb, 批号: GBW(E)081577]、砷 [As, 批号: GBW(E)100203]、钴 [Co, 批号: GBW(E)080532]、钒 [V, 批号: GBW(E)084757]、汞 [Hg, 批号:

GBW(E)081593]、铁 [Fe, 批号: GBW(E)083185]、钾 [K, 批号: GBW(E) 080527]、钙 [Ca, 批号: GBW(E)080528]、钠 [Na, 批号: GBW(E)080526]、镁 [Mg, 批号: GBW(E)080529]、硒 [Se, 批号: GBW(E)080215], 其中 Se 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 其余元素浓度均为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 内标溶液购自中国计量科学研究院: 钪 (Sc, 批号: GSB04-1750-2004)、锗 [Ge, 批号: GBW(E)100202]、铟 [In, 批号: GBW(E)084753]、铋 [Bi, 批号: GBW(E)084755], 浓度均为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 65% 硝酸 (优级纯, 默克化工技术有限公司); 30% 过

氧化氢溶液 (上海懋康生物科技有限公司); 水为自制超纯水。

试验所用 13 批烈香杜鹃药材采集自青海省。采样点覆盖了烈香杜鹃在青海的主要分布区与传统采收区 (大通、门源、互助、乐都、化隆、湟中、贵德等地), 同时兼顾了海拔梯度 (2 979~3 723 m) 和地理方位的差异, 以增强样本对全省产区元素的代表性。所有样品均由中国科学院西北高原生物研究所梅丽娟研究员鉴定为烈香杜鹃 (*Rhododendron anthopogonoides* Maxim.)。样品具体信息见表 1。

表1 样品采样点信息

Table 1. Collecting regions of samples

编号	批号	采样地点	经度	纬度	海拔 (m)
1	Rh070201	青海省大通县宝库林场	37°10'23.9"	101°31'43.8"	2 979
2	Rh070202	青海省大通县达坂山北坡	37°19'4.5"	101°24'43.3"	3 578
3	Rh070203	青海省大通县达坂山南坡	37°22'3.1"	101°24'17.6"	3 723
4	Rh070204	青海省门源县青石嘴	37°22'55.7"	101°24'13.7"	3 353
5	Rh070205	青海省门源县仙米林场	37°23'28.6"	102°0'0.3"	3 298
6	Rh070206	青海省互助县北山林场	37°1'49.7"	102°15'12.7"	3 025
7	Rh070207	青海省互助县北山十二盘南坡	37°0'56.3"	102°12'31.5"	3 402
8	Rh070208	青海省互助县北山十二盘北坡	37°0'7.4"	102°9'31.5"	3 294
9	Rh070209	青海省乐都区上北山林场	36°44'37.5"	102°25'30.8"	3 080
10	Rh070210	青海省化隆县青砂山	36°17'22"	101°58'33.7"	3 176
11	Rh070211	青海湟中县群加林场	36°18'46.0"	101°37'42.8"	3 304
12	Rh070212	青海省贵德县拉鸡山	36°22'7.5"	101°28'34.9"	3 521
13	Rh070213	青海省互助县林川乡	36°59'13.3"	102°3'0.1"	3 187

2 方法与结果

2.1 溶液的制备

2.1.1 标准溶液

ICP-MS 标准溶液: 于 100 mL 量瓶中加入 50 mL 2% 硝酸, 再依次加入 1.00 mL 浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、As、Co、V、Hg 标准溶液, 以及 10.00 mL 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Se 标准溶液, 然后用 2% 硝酸定容至刻度, 混匀; 进一步逐级稀释成浓度分别为 0、1、5、10、50、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 ICP-MS 标准溶液。

ICP-AES 标准溶液: 于 100 mL 量瓶中加入 50 mL 2% 硝酸, 再依次加入 10.00 mL 浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Fe 标准溶液, 然后用 2% 硝酸定容至刻度, 混匀; 进一步逐级稀释成浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 mg/L 的 ICP-AES 标准溶液。

FAAS 标准溶液: 分别于 4 个 100 mL 量瓶加入 50 mL 2% 硝酸溶液, 再依次加入 1.00 mL 浓度

为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 K、Ca、Na、Mg 单元素标准溶液, 然后用 2% 硝酸定容至刻度, 混匀; 进一步逐级稀释成浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L 的 FAAS 标准溶液。

2.1.2 ICP-MS 内标溶液

于 1 000 mL 量瓶中加入 500 mL 2% 硝酸溶液, 再分别加入 Sc、Ge、In、Bi 内标储备液 (浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 各 0.50 mL; 然后用 2% 硝酸定容至刻度, 摇匀, 得到浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合内标工作溶液。内标分配如下: V、Mn 以 ^{45}Sc 为内标; Co、Cu、Zn、As、Se 以 ^{72}Ge 为内标; Cd 以 ^{115}In 为内标; Hg 和 Pb 以 ^{209}Bi 为内标^[9]。

2.1.3 供试品溶液

取 13 批不同产地的烈香杜鹃地上部分, 洗净, 干燥并粉碎, 过 80 目筛。精密称取各批次粉末 0.5 g, 置于石英消解管内, 加入硝酸 3 mL 和 30% 过氧化氢溶液 0.5 mL, 密封后转移至微波消解仪。设定消解程序为: 初始压力 4.0 MPa, 功率 1 200 W, 0~10 min 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 10~20 min

升至 170 ℃, 20~40 min 升至 200 ℃。消解完成后, 待温度降至 80 ℃ 以下取出消解管, 于 150 ℃ 赶酸仪中加热至近干。冷却后, 用 2% 硝酸溶液分次洗涤并转移至 25 mL 量瓶中, 定容, 摇匀, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取续滤液, 即得供试品溶液^[10]。

2.2 无机元素测定条件

为获得宽浓度范围内无机元素的最优定量结果, 本研究基于各元素的预期含量水平与不同分析技术的性能特点, 采用多技术联用策略: FAAS 用于准确测定高含量的常量元素 K、Ca、Na、Mg; ICP-AES 用于测定含量中等且易受光谱干扰的 Fe 元素; ICP-MS 则凭借其极高的灵敏度、低检测限及多元素同时分析能力, 适用于其余痕量元素及重金属的测定。该方案确保了从常量到痕量共 15 种元素分析数据的整体准确性与可靠性。各方法的具体仪器参数如下:

ICP-MS 法: 等离子体射频功率为 1 300 W, 气流量为 15.0 L/min; 雾化气为氩气, 流量为 0.96 L/min; 辅助气流量为 0.80 L/min, 驻留时间为 100 ms, 样品提升率为 1 mL/min, 雾室温度 3 ℃。该方法用于测定 Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、Se、Hg、As、Co 和 V 元素。

ICP-AES 法: ICP 耦合功率为 1 300 W, 辅助气流量为 0.5 L/min, 载气流量为 0.5 L/min; 雾化器压力: 179.27 kPa, 蠕动泵转速 100 r/min, 曝光时间为短波 15 s, 长波 4 s, 曝光 2 次, 取平均

值。调整各项参数使各元素的谱线为最佳: Fe 为 259.9 nm, 调整仪器的检出限和灵敏度, 验证精密度和准确性后进行测定。

FAAS 法: K、Ca、Na、Mg 的波长分别为 766.4、422.8、589.2、285.2 nm; 灯电流分别为 K、Na 10 mA, Ca、Mg 7.5 mA; 狭缝宽度为 K、Na、Mg 1.3 nm, Ca 0.4 nm; 燃烧器高度为 6.0 mm; 火焰类型为氧化焰。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系、检测限和定量限考察

分别精密量取“2.1.1”项下制备的各系列标准工作溶液, 并按“2.2”项下条件进行测定。以各待测元素的浓度为横坐标 (X , μg/L), 其对应的信号响应值 (ICP-MS 法为待测元素信号强度与内标元素响应值的比值, ICP-AES/FAAS 法为发射强度或吸光度) 为纵坐标 (Y), 进行线性回归并绘制标准曲线。取接近空白浓度的标准溶液, 按“2.2”项下方法进行测定, 以信噪比 ≥ 3 和 ≥ 10 分别确定检测限和定量限。结果见表 2。各元素在相应浓度范围内线性关系良好 ($r > 0.999 0$), 且方法检测限较低, 表明该方法能够满足实际检测的要求。

2.3.2 精密度试验

精密吸取同一份供试品溶液 (编号: 4), 按“2.2”项下方法连续进样测定 6 次, 除 Hg 元素未检出外, 计算得其余各元素含量的 RSD 在 0.34%~2.16% 之间 ($n=6$), 表明仪器精密度良好, 满足微量分析要求^[11]。

表2 15种无机元素线性关系、检测限和定量限测定结果

Table 2. Determination results of linear relationships, detection limits, and quantification limits for 15 inorganic elements

元素	线性方程	r	线性范围 (μg/L)	检测限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
Mn	$Y=4\ 802.41X-1\ 881.63$	0.999 8	0.3~100	0.081	0.252
Cu	$Y=29\ 208.65X+185.43$	0.999 8	0.3~100	0.060	0.213
Zn	$Y=2\ 442.32X+837.42$	0.999 6	0.3~100	0.047	0.150
Cd	$Y=11\ 216.89X+451.63$	0.999 8	0~100	0.005	0.020
Pb	$Y=43\ 312.78X+656.11$	0.999 8	0~100	0.001	0.004
Se	$Y=44.36X+12.38$	0.999 6	0~100	0.015	0.053
As	$Y=1\ 498.75X+30.92$	0.999 9	0.1~100	0.013	0.044
Co	$Y=39\ 251.60X+1\ 450.31$	0.999 8	0~100	0.004	0.015
V	$Y=22\ 070.60X+724.64$	0.999 6	0~100	0.003	0.011
Hg	$Y=11\ 944.30X+413.61$	0.999 5	0~100	0.005	0.015
Fe	$Y=3\ 394.50X+213.61$	0.999 7	100~20 000	8.630	26.130
K	$Y=252.16X+17.00$	0.999 8	100~2 000	5.370	17.910
Ca	$Y=221.33X+212.74$	0.999 8	100~2 000	10.150	33.160
Na	$Y=573.27X+324.58$	0.999 9	100~2 000	7.750	25.850
Mg	$Y=421.66X+213.76$	0.999 6	100~2 000	1.270	3.830

2.3.3 重复性试验

取同一批次(编号:4)的烈香杜鹃粉末6份,按“2.1.3”项下方法平行制备6份供试品溶液,并按“2.2”项下条件测定无机元素含量,除Hg元素未检出外,计算得其余各元素含量的RSD在1.45%~2.90%之间(n=6),表明该方法重现性良好,前处理过程稳定可靠^[11]。

2.3.4 稳定性试验

取同一批次(25±2)℃条件下放置的烈香杜鹃供试品溶液(编号:4),按“2.2”项下方法,分别于0、4、8、12、24 h进行测定,除Hg元素未检出外,计算得其余各元素含量的RSD在1.18%~2.69%之间(n=5),表明供试品溶液在24 h内稳定性良好^[11]。

2.3.5 加样回收率试验

精密称取已知各元素含量的样品(编号:4)粉末6份,每份约0.25 g。分别准确加入低、中、高3个水平的混合标准溶液,使各待测元素的加标量依次约为其本底含量的50%、100%和150%(每个水平平行2份)。按“2.1.3”项下方法制备供试品溶液,并按“2.2”项下条件进行测定,计算得15种元素的平均回收率为97.41%~103.38%,RSD为1.25%~2.72%(n=6)。结果表明,各元素的平均回收率均处于95%~105%的常规可接受范围内,该方法准确度良好,可用于烈香杜鹃中无机元素的准确定量分析^[11]。

2.4 样品的含量测定

取各批次烈香杜鹃供试品溶液,按“2.2”项下的方法测定烈香杜鹃中的15种无机元素,结果见表3和图1。结果表明,不同元素间含

量差异显著,且同一元素在不同产地的样品中也存在明显差异。由元素含量热图可以直观地看出,K、Ca、Fe、Mg元素的条带普遍呈深红色或红色,表明其是烈香杜鹃中的主要常量元素,含量远高于其他元素,这与定量结果(K:7 200~8 800 μg/g; Ca: 4 500~8 700 μg/g; Fe: 6 800~11 000 μg/g; Mg: 1 100~1 700 μg/g)高度一致。Mn、Zn、Cu、Na等元素则呈现浅红色至浅蓝色,表明其含量处于中等水平。值得注意的是,Hg在所有批次中均未检出,而Se、Co、V、As、Cd、Pb等元素的条带普遍呈蓝色至深蓝色,说明其含量较低,这反映出本次采集的药材生长环境洁净,有害重金属残留风险较低。此外,热图清晰地显示出不同产地样品其元素谱具有独特的“指纹特征”。值得注意的是,9号样品(青海省乐都区上北山林场)在Fe等元素的含量上与其他批次存在显著差异。这为鉴别药材产地、评价其内在质量一致性以及探讨环境因素的影响提供了重要的数据支持。

2.5 数据处理与统计分析

采用SPSS 25.0软件进行PCA和相关性分析。为消除量纲与数量级差异的影响,PCA分析前对所有元素的原始浓度数据进行Z-score标准化处理,使其均值为0、标准差为1。

同时,为在热图及指纹图谱中直观对比数量级悬殊的元素,图形绘制前对数据进行了线性缩放。依据地球化学数据展示惯例,基于各元素原始浓度范围,将其展示值统一缩放至相近的数量级区间(约1~100)。

需强调的是,上述标准化与线性缩放仅为数

表3 13批烈香杜鹃药材的15种无机元素含量(μg/g, n=3)

Table 3. Contents of 15 inorganic elements in 13 batches of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. (μg/g, n=3)

编号	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Se	Hg	As	Co	V	Fe	K	Ca	Na	Mg
1	33	7	34	0.4	10	0.10	—	0.70	0.60	1.6	9 400	7 600	4 500	1 100	1 100
2	25	8	28	0.2	4	0.06	—	0.50	0.40	1.2	7 400	8 000	5 100	1 300	1 200
3	66	7	28	0.2	3	0.09	—	0.90	0.60	1.2	7 100	8 400	6 800	1 500	1 400
4	26	10	26	0.2	3	0.10	—	0.50	0.50	1.2	7 100	8 000	5 300	1 100	1 400
5	24	8	27	0.1	2	0.07	—	0.60	0.80	1.0	6 800	8 200	5 200	1 100	1 500
6	35	7	32	0.2	4	0.30	—	0.80	0.80	1.5	9 100	7 700	6 000	1 200	1 400
7	32	9	30	0.2	4	0.03	—	0.60	0.50	1.6	10 500	8 500	8 700	920	1 600
8	41	8	32	0.3	7	0.06	—	0.60	0.60	1.7	1 100	7 600	7 500	900	1 400
9	24	7	33	0.2	2	0.00	—	0.06	0.60	0.3	32	6 800	8 400	940	1 400
10	25	10	24	0.2	4	0.03	—	0.60	0.50	1.4	9 000	7 400	6 000	880	1 100
11	33	9	38	0.3	9	0.06	—	0.60	0.60	1.6	10 400	7 500	7 100	880	1 200
12	32	9	35	0.4	7	0.06	—	0.60	0.70	1.9	11 000	7 200	5 900	960	1 100
13	25	8	26	0.2	4	0.10	—	0.50	0.60	1.0	6 800	8 800	8 200	680	1 700

注:“—”表示元素未检出。

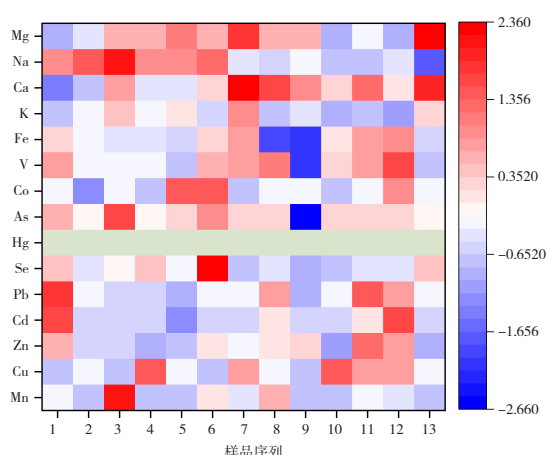


图1 烈香杜鹃15种无机元素含量热图

Figure 1. Heat map of 15 inorganic elements in *Rhododendron anthopogonoides* Maxim.

据预处理步骤，文中所有统计检验、模型计算及结论均严格基于原始浓度数据。

2.6 烈香杜鹃无机元素指纹谱的建立

依据“2.5”项下所述原则，对数据进行标准化处理：将 Se、As、Co 的含量扩大 100 倍，Cu、Cd、V 扩大 10 倍，同时将 Fe、K、Ca、Na、Mg 缩小 100 倍^[12]。该处理旨在将所有元素的展示数值调整至相近的数量级区间，以清晰揭示其空间分布模式与相对差异。基于此，绘制以元素种类为横坐标、经上述缩放处理后的相对含量为纵坐标的 13 批烈香杜鹃无机元素含量分布曲线（图 2）。结果表明，尽管不同产地样品中各元素的绝对含量存在差异，但其分布曲线的峰形结构、相对峰高及变化走势均表现出高度的一致性。这种共有且稳定的谱图模式，可确立为烈香杜鹃的特征性无机元素指纹图谱。该指纹谱能够宏观反映药材固有的元素组成特征，可用于烈香杜鹃的真伪鉴别与质量一致性评价，为完善其质量标准体系提供了科学依据。

2.7 不同目标元素间的相关性热图分析

图 3 展示了烈香杜鹃中各无机元素两两之间的相关性。红色表示正相关，蓝色表示负相关，颜色深浅代表相关性强弱。结果表明，烈香杜鹃在无机元素吸收存在明显的群体性规律：K、Ca、Mg、Na 等必需常量元素间呈高度正相关，说明这些必需常量元素在吸收过程中具有协同性。Fe、Mn、Zn、Cu、Co、V 等微量元素及过渡金属元素也形成了协同吸收网络。As、Pb、Cd 等有害重金属同样呈现协同积累趋势，提示

其可能来源于共同的污染源，并可能通过类似的机制（如非选择性吸收）在烈香杜鹃中富集。值得注意的是，微量金属元素组（Fe、Mn 等）与有害重金属组（As、Pb 等）之间存在显著正相关，表明其在吸收途径存在复杂的耦合关系；而常量营养元素组与部分有害元素之间则呈现微弱的拮抗作用。此外，Se 的积累模式独立于其他元素。该结果清晰揭示了烈香杜鹃中元素间复杂的相互作用，为理解其元素积累机制、追溯环境污染来源以及制定相关质控标准提供了重要依据。

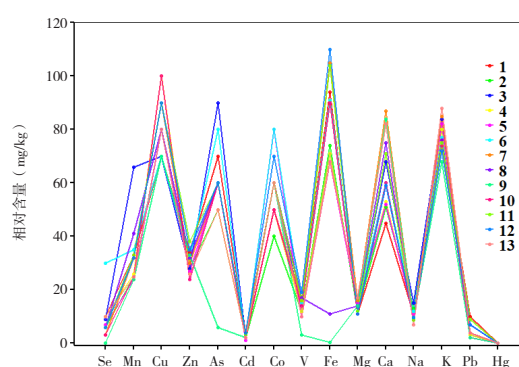


图2 烈香杜鹃无机元素指纹谱

Figure 2. Inorganic element fingerprint spectrum of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim.

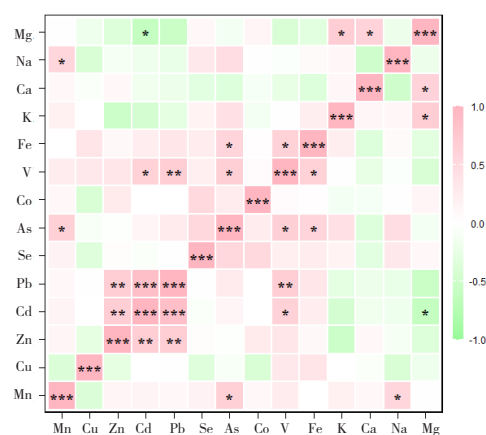


图3 无机元素相关性热图

Figure 3. Correlation heat map of inorganic elements
注：* $P < 0.05$ ，** $P < 0.01$ ，*** $P < 0.001$ 。

2.8 不同采样地烈香杜鹃样品无机元素 PCA

KMO 取样适切性量数（Kaiser-Meyer-Olkin）为 0.65，Bartlett 球形检验达到极显著水平（ $P < 0.001$ ），表明数据适合进行 PCA。中草药中含有的多种无机元素与其药用价值密切相关

关，因此可基于无机元素对不同产地烈香杜鹃的药用价值进行评价。由于各药材中无机元素种类较多、含量差异较大，故选择 PCA 对所测定数据进行降维处理后再行评价，以增加评判结果的科学性，具体分析方法（包括数据标准化处理）见“2.5”项。

以 13 批次烈香杜鹃样品中除去 5 种重金属外的 10 种元素组成的 13 × 10 矩阵进行 PCA，由表 4 可知，前 5 个主成分特征值均大于 1，说明前 5 个因子在影响烈香杜鹃评价的指标中起着主导作用，其累积贡献率达 91.972%，能够相对客观地反映烈香杜鹃的内在质量，因此选取前 5 个主成分进行分析。

各元素在 5 个主成分上的载荷值见表 5。其中 Fe、V 等元素在第 1 主成分上具有较高载

荷，说明第 1 主成分主要反映了 Fe、V、Ca、Mg、Zn 元素的信息；同理，第 2 主成分主要反映了 Mn、Se、K、Na、Mg 元素的信息；第 3 主成分主要反映了 Ca、Fe 元素的信息；第 4 主成分主要反映了 Zn、Co 元素的信息；第 5 主成分主要反映了 Mn 和 Ca 元素的信息。由此可见，前 5 个主成分几乎涵盖了 10 种无机元素的全部信息。

根据主成分算法^[13]，以 5 个主成分的方差贡献率（表 5，特征值占比 λ_i ）为权重，对样品在各主成分上的得分进行加权求和，计算各批次的综合得分及排序情况（表 6），综合得分（F）计算公式如下：

$$F = (\lambda_1 / \sum \lambda) \times F_1 + (\lambda_2 / \sum \lambda) \times F_2 + (\lambda_3 / \sum \lambda) \times F_3 + (\lambda_4 / \sum \lambda) \times F_4 + (\lambda_5 / \sum \lambda) \times F_5$$

表4 主成分的特征值及贡献率

Table 4. Eigenvalues and contribution rates of principal components

成分	初始特征值			提取平方和载入		
	总计	方差百分比 (%)	累积百分比 (%)	总计	方差百分比 (%)	累积百分比 (%)
1	2.774	27.739	27.739	2.774	27.739	27.739
2	2.076	20.764	48.504	2.076	20.764	48.504
3	1.684	16.836	65.340	1.684	16.836	65.340
4	1.491	14.912	80.252	1.491	14.912	80.252
5	1.172	11.720	91.972	1.172	11.720	91.972

表5 主成分的因子负荷

Table 5. Factor loadings of principal components

主成分	Mn	Zn	Se	Co	V	Fe	K	Ca	Na	Mg
1	0.324	0.506	0.386	0.252	0.830	0.738	0.299	0.562	0.298	0.689
2	0.538	-0.424	0.579	0.230	0.073	0.159	0.794	0.065	0.513	0.539
3	-0.008	0.210	-0.11	-0.006	0.490	0.569	0.289	0.610	-0.689	0.365
4	0.040	0.505	0.437	0.824	-0.229	-0.284	-0.315	0.249	-0.104	0.245
5	0.739	0.337	-0.351	-0.234	-0.051	-0.122	0.115	0.439	0.331	-0.045

表6 样品主成分得分值及排序

Table 6. Scores and rankings of the main components of the sample

排序	编号	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F
1	6	1.69	1.78	-0.44	2.24	-1.02	1.06
2	3	0.15	2.68	-1.135	-0.29	2.49	0.71
3	12	2.35	-1.34	0.54	0.43	-0.05	0.56
4	8	0.70	-0.18	1.52	0.05	0.72	0.55
5	11	1.33	-1.41	1.16	0.51	0.63	0.46
6	1	2.012	-0.58	-0.72	-0.23	-0.25	0.27
7	7	-1.01	0.59	2.33	-0.85	0.54	0.18
8	5	-0.82	0.89	-0.84	0.78	-1.37	-0.24
9	13	-2.74	1.063	1.68	0.21	-1.02	-0.37
10	4	-0.61	0.42	-0.87	-1.02	-0.85	-0.52
11	2	-0.06	-0.14	-1.55	-1.95	-0.13	-0.66
12	10	0.01	-1.31	-0.28	-1.66	-0.77	-0.71
13	9	-2.99	-2.47	-1.38	1.80	1.10	-1.28

综合得分越高,表明该产地样品在反映药材质量的关键元素上综合表现越优。排序结果显示,青海省互助县北山林场(产地6)、青海省大通县达坂山南坡(产地3)、青海省贵德县拉鸡山(产地12)的综合得分分别位列第1、2、3位,可作为优质产区的重点关注对象。

为直观揭示不同产地样品在主成分空间中的分布关系,本研究依据Fe含量将13批样品划分为3组:低Fe组($<5\,000\ \mu\text{g/g}$)、中Fe组($5\,000\sim 9\,000\ \mu\text{g/g}$)和高Fe组($>9\,000\ \mu\text{g/g}$)。该分组基于Fe含量在 $32\sim 11\,000\ \mu\text{g/g}$ 范围内自然形成的3个梯级,具有数据驱动的方法学合理性。基于前两个主成分(PC1与PC2)绘制了得分图(图4),结果表明13批样品呈现一定的分布规律:Fe含量较低的样品(如8、9号)聚集在PC1正轴,而Fe含量高的样品(如1、6、7、10、11、12号)分布于PC1负轴,这与Fe元素在PC1上具有最高载荷(0.738)的分析结果一致。载荷的正负仅指示相关方向,不影响Fe作为关键指标的地位。该图直观印证了PCA的有效性,表明Fe元素是区分烈香杜鹃产地的关键指标之一。

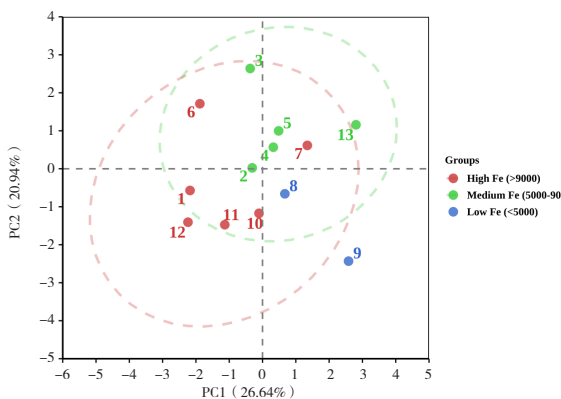


图4 不同产地烈香杜鹃样品的PCA得分图

Figure 4. PCA score plot of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim. samples from different regions

需要说明的是,低Fe组因样本量不足($n=2$),无法满足计算95%置信椭圆所需的最小样本量要求(通常需 $n\geq 3$),故图中仅以颜色标注该组,未绘制置信椭圆。此外,同属高Fe组的样品7在PC2维度上与样品11、12存在一定距离。结合原始数据(表4)分析,样品7的K($8\,500\ \mu\text{g/g}$)、Ca($8\,700\ \mu\text{g/g}$)、Mg($1\,600\ \mu\text{g/g}$)含量显著高于样品11(K= $7\,500$, Ca= $7\,100$, Mg= $1\,200$)和

样品12(K= $7\,200$, Ca= $5\,900$, Mg= $1\,100$),导致其在PC2上得分较高。这表明元素谱特征是多种元素共同作用的结果:Fe虽为PC1主导因子,但样品在PC2上的分布受K、Mn等元素影响,需结合多主成分进行综合判断。PC1和PC2的累计方差贡献率为47.58%,尚有52.42%的信息未在二维图中呈现,因此样品的完整相似性需结合多个主成分综合评判。

3 讨论

本研究联合使用FAAS、ICP-AES和ICP-MS 3种分析技术,建立了烈香杜鹃中15种无机元素的准确分析方法,并基于青海省核心产区的代表性样本,首次构建了其无机元素指纹图谱。该图谱结合详实的产地信息,具有明确的应用价值:作为“元素身份证”用于产地判别与溯源;通过谱图比对辅助真伪鉴别;并为探究药材道地性的元素物质基础提供新维度。结果表明,13批烈香杜鹃中富含K、Fe、Ca、Na和Mg等人体必需常量元素。其中,Mn含量较低,符合寒凉类中药“高铁低锰”的元素分布特征^[14]。另外,参照《中国药典(2025版)》^[15]重金属元素的一致性限量指导标准(Cu ≤ 20 , Pb ≤ 5 , As ≤ 2 , Cd ≤ 1 , Hg $\leq 0.2\ \mu\text{g/g}$),发现1、8、11和12样品批次存在Pb超标现象,建议相关产区加强种植环境的重金属监测。

值得注意的是,9号样品(青海省乐都区北山林场)的Fe含量($32\ \mu\text{g/g}$)显著低于其他产地样品。这一差异很可能源自其特殊的土壤环境条件。土壤分析数据表明,该产地土壤呈典型的弱碱性[pH(8.28 ± 0.28)]^[16]。在土壤-植物体系中,pH是决定铁元素生物有效性的关键化学因子。在pH > 7 的碱性条件下,Fe³⁺极易水解形成难溶的氢氧化铁等沉淀,其溶解度急剧下降,导致土壤溶液中可供植物根系吸收的有效态铁浓度极低^[17]。这直接限制了该产地烈香杜鹃对铁元素的吸收与累积。同时也提示,在基于无机元素指纹进行药材品质评价或产地判别时,关键限制性元素(如9号样品中的铁)的异常值,可作为识别特定产地极端土壤环境(如高pH)的敏感指标。

通过多维数据分析揭示元素吸收规律:K-Ca-Mg-Na常量元素组呈现高度协同效应($r=0.85\sim 0.93$),Fe-Mn-Zn-Cu-Co-V微量元素

显示中度相关 ($r=0.76\sim 0.89$), 而 As-Pb-Cd 有害元素组具有显著共迁移特征 ($r=0.81\sim 0.95$)。值得注意的是, 常量元素组与有害元素组间呈负向关联 ($r=-0.32\sim -0.15$), 提示通过调控土壤营养元素水平可能抑制药用植物对重金属的富集。这一发现为青藏高原药用植物元素代谢机制研究提供了新的理论视角。

基于 PCA (累计方差贡献率 91.97%) 构建的质量评价模型表明, Fe、V、Ca、Mg、Zn 等元素可作为烈香杜鹃质量评价的特征指标。综合评价结果显示, 青海互助县北山林场 ($F=1.06$)、大通县达坂山南坡 ($F=0.71$) 和贵德县拉鸡山 ($F=0.56$) 3 处产区的药材品质显著优于其他样本, 该结论与区域生态环境质量评价结果存在显著空间一致性。

综上所述, 本研究建立的多元素分析-指纹图谱-综合评价三位一体的研究模式, 不仅为烈香杜鹃的产地溯源(判别)、质量控制(真伪鉴别)提供了技术支撑, 也为从无机元素角度探索藏药材的道地性成因及标准化研究提供了可推广的方法体系。建议后续研究可结合土壤元素分析及药效成分关联分析, 进一步阐明元素吸收与药效作用的内在联系, 完善藏药材质量标准的科学内涵。

参考文献

- 1 范民霞, 赵建强, 苑祥, 等. 烈香杜鹃化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(21): 3769-3772. [Fan MX, Zhao JQ, Yuan X, et al. Chemical constituents from *Rhododendron anthopogonoides*[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2016, 47(21): 3769-3772.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.21.003.
- 2 Islam MR, Akash S, Jony MH, et al. Exploring the potential function of trace elements in human health: a therapeutic perspective[J]. Mol Cell Biochem, 2023, 478(10): 2141-2171. DOI: 10.1007/s11010-022-04638-3.
- 3 宋玥. 三种药食两用食品中无机元素测定与分析[D]. 石家庄: 河北大学, 2023. DOI: 10.27103/d.cnki.ghebu.2023.001232.
- 4 Luo L, Wang B, Jiang JW, et al. Heavy metal contaminations in herbal medicines: determination, comprehensive risk assessments, and solutions[J]. Front Pharmacol, 2021, 11: 595335. DOI: 10.3389/fphar.2020.595335.
- 5 高振杰, 高红霞, 刘英莉, 等. ICP-MS 法测定 5 种中药材粉剂中 5 种重金属的含量 [J]. 中国药房, 2015, 26(27): 3847-3849. [Gao ZJ, Gao HX, Liu YL, et al. Contents determination of 5 heavy metals in 5 TCM powders by ICP-MS[J]. China Pharmacy, 2015, 26(27): 3847-3849.] DOI: 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.27.37.
- 6 张林涛, 罗兰, 苏海涛, 等. 火焰原子吸收光谱法测定铝合金中锌含量的不确定度评定 [J]. 云南化工, 2025, 52(10): 75-78. [Zhang LT, Luo L, Su HT, et al. Uncertainty evaluation of zinc content in lead alloys determined by flame atomic absorption spectrometry[J]. Yunnan Chemical Technology, 2025, 52(10): 75-78.] DOI: 10.3969/j.issn.1004-275X.2025.10.18.
- 7 Chen WY, Yang YC, Fu K, et al. Progress in ICP-MS analysis of minerals and heavy metals in traditional medicine[J]. Front Pharmacol, 2022, 13: 891273. DOI: 10.3389/fphar.2022.891273.
- 8 Guo CY, Lyu LJ, Liu YC, et al. Applied analytical methods for detecting heavy metals in medicinal plants[J]. Crit Rev Anal Chem, 2023, 53(2): 339-359. DOI: 10.1080/10408347.2021.1953371.
- 9 丁贝贝, 李丽敏, 曹帅, 等. 电感耦合等离子体质谱法/电感耦合等离子体原子发射光谱法研究不同产地矿物药石膏中 51 种无机元素的含量分布 [J]. 理化检验 (化学分册), 2024, 60(12): 1231-1239. [Ding BB, Li LM, Cao S, et al. Study on content distribution of 51 inorganic elements in mineral medicine gypsum fibrosum from different origins by inductively coupled plasma mass spectrometry/inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2024, 60(12): 1231-1239.] DOI: 10.11973/lhyy-hx220799.
- 10 丰日落, 土比林场, 额其小里, 等. ICP-MS 法结合化学计量学分析甘松不同药用部位无机元素的差异 [J]. 西南大学学报 (自然科学版), 2024, 46(11): 81-99. [Feng RL, Tubilinchang, Eqixiao, et al. Analysis of inorganic elements in different medicinal parts of *Nardostachys jatamansi* DC. by ICP-MS combined with chemometrics[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2024, 46(11): 81-99.] DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.11.007.
- 11 朱瑞娟, 张慧, 杨文文, 等. 甘肃地区黄芪中无机元素的 ICP-MS 分析 [J]. 现代牧业, 2024, 8(4): 13-20. [Zhu RJ, Zhang H, Yang WW, et al. ICP-MS analysis of inorganic elements in radix astragalus from Gansu province[J]. Modern animal husbandry, 2024, 8(4): 13-20.] DOI: 10.3969/j.issn.1008-3111.2024.04.004.
- 12 林萍, 裴令敏, 赵勤, 等. ICP-MS 与 FAAS 测定藏药仁青常觉无机元素含量及其重金属健康风险评估 [J]. 特产研究, 2025, 47(5): 144-150, 160. [Lin P, Pei LM, Zhao Q, et al. Determination of inorganic elements and heavy metals in Tibetan medicine Renqing Changjue by ICP-MS and FAAS with health risk assessment[J]. Special Wild Economic Animal and Plant Research, 2025, 47(5): 144-150, 160.] DOI: 10.16720/j.cnki.tcyj.2025.258.
- 13 林嘉敏, 梁锦晖, 李红艳, 等. 谷精草无机元素分析及其指纹图谱研究 [J]. 亚太传统医药, 2025, 21(12): 39-45. [Lin JM, Liang JH, Li HY, et al. Analysis of inorganic elements and establishment of fingerprint of *Eriocauli Flos*[J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2025, 21(12): 39-45.] DOI: 10.11954/ytctyy.202512007.
- 14 魏小成, 李成义, 周瑞娟, 等. 无机元素与中药关系研究进展 [J]. 中国中医药信息杂志, 2022, 29(7): 140-144. [Wei XC, Li CY, Zhou RJ, et al. Simultaneous determination of mass

- fractions of 20 inorganic elements in *Dirichondra micrantha* Ulb. by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Information on TCM, 2022, 29(7): 140-144.] DOI: [10.19879/j.cnki.1005-5304.202109468](https://doi.org/10.19879/j.cnki.1005-5304.202109468).
- 15 中国药典 2025 年版 . 四部 [S]. 2025: 745.
- 16 张洋, 张荣. 青海东部设施蔬菜种植区土壤质量评价 [J]. 青海农林科技, 2023, (3): 8-14, 21. [Zhang Y, Zhang R. Soil quality evaluation of greenhouse vegetable plantation area in eastern of Qinghai Province[J]. Qinghai Journal of Agriculture and Forestry, 2023, (3): 8-14, 21.] DOI: [10.3969/j.issn.1004-9967.2023.03.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-9967.2023.03.002).
- 17 Colombo C, Palumbo G, He JZ, et al. Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes[J]. J Soils Sediments, 2014, 14(3): 538-548. DOI: [10.1007/s11368-013-0814-z](https://doi.org/10.1007/s11368-013-0814-z).
- 收稿日期: 2025 年 11 月 13 日 修回日期: 2026 年 03 月 11 日
本文编辑: 钟巧妮 李 阳