

# 基于 ICP-OES 对不同产地大白刺果实 矿质元素的主成分分析

袁园园<sup>1,2</sup>, 周玉碧<sup>1</sup>, 孙菁<sup>1</sup>, 邓娟<sup>1,2</sup>, 白莹<sup>3</sup>, 王劫<sup>1,2</sup>, 卢学峰<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 阿拉善盟林业治沙研究所, 内蒙古 阿拉善 750399)

**[摘要]** 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定内蒙阿拉善盟15个样点大白刺果实中矿质元素含量,并用主成分分析法对其元素含量特征进行了分析。所测19种元素共检出18种,钒(V)未检出,其中钠(Na)、钾(K)和钙(Ca)等元素含量较高,不同样点间Ti含量差异最大,K差异最小。主成分分析得4个主成分,其累计方差贡献率达81.542%,第1主成分的方差贡献率为44.997%,故确定其所对应的铬(Cr)、铁(Fe)、磷(P)、钙(Ca)为大白刺果实的特征元素。所建立的ICP-OES分析方法检出限低,灵敏度高,可适用于大白刺果实矿质元素的测定;主成分分析法清晰地揭示了内蒙阿拉善盟大白刺果实矿质元素含量存在差异和地理分布有关。该研究可为内蒙阿拉善盟大白刺资源的开发提供参考。

**[关键词]** ICP-OES; 大白刺果实; 矿质元素; 主成分分析

DOI:10.19540/j.cnki.cjcmm.20170412.002

## Determination and principal component analysis of mineral elements based on ICP-OES in *Nitraria roborowskii* fruits from different regions

YUAN Yuan-yuan<sup>1,2</sup>, ZHOU Yu-bi<sup>1</sup>, SUN Jing<sup>1</sup>, DENG Juan<sup>1,2</sup>, BAI Ying<sup>3</sup>,  
WANG Jie<sup>1,2</sup>, LU Xue-feng<sup>1\*</sup>

(1. Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Alxa Forestry and Desert Control Research Institute, Alxa 750399, China)

**[Abstract]** The content of elements in fifteen different regions of *Nitraria roborowskii* samples were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry(ICP-OES), and its elemental characteristics were analyzed by principal component analysis. The results indicated that 18 mineral elements were detected in *N. roborowskii* of which V cannot be detected. In addition, contents of Na, K and Ca showed high concentration. Ti showed maximum content variance, while K is minimum. Four principal components were gained from the original data. The cumulative variance contribution rate is 81.542% and the variance contribution of the first principal component was 44.997%, indicating that Cr, Fe, P and Ca were the characteristic elements of *N. roborowskii*. Thus, the established method was simple, precise and can be used for determination of mineral elements in *N. roborowskii* Kom. fruits. The elemental distribution characteristics among *N. roborowskii* fruits are related to geographical origins which were clearly revealed by PCA. All the results will provide good basis for comprehensive utilization of *N. roborowskii*.

**[Key words]** ICP-OES; *Nitraria roborowskii*; mineral elements; principal component analysis

**[收稿日期]** 2016-09-29

**[基金项目]** 青海省重点实验室发展建设专项(2017-ZJ-Y10);国家自然科学基金项目(81102744);青海省应用基础研究计划(2016-ZJ-T65)

**[通信作者]** \* 卢学峰, 研究员, 研究方向为植物学, E-mail: LXF@nwipb.cas.cn

大白刺 *Nitraria roborowskii* Kom. 是蒺藜科 Zygophyllaceae 白刺属 *Nitraria* L. 植物<sup>[1]</sup>, 是荒漠和半荒漠地区重要的建群种之一, 主要分布在我国西北地区, 尤其内蒙古阿拉善盟地区资源最为丰富<sup>[2-3]</sup>。白刺果实不但可食用, 还可入药, 利用价值极高。其果实营养丰富, 含有色素、氨基酸、微量元素及维生素等多种成分<sup>[4-6]</sup>。此外其还具有降血糖、调节免疫力、抗氧化和抗疲劳等多种药用功效<sup>[7-8]</sup>。

矿质元素是人体内必不可少的部分, 有研究表明中药材功效与其所含矿质元素的种类和含量也有着密切的关系<sup>[9-10]</sup>。测定方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法和催化极谱法等, 这些方法费时耗力且灵敏度较低; 而 ICP-OES 法可同时对多种元素进行快速分析, 具有检出限低、精密度高、重复性好等优点, 因而被广泛应用于元素含量的测定<sup>[11-13]</sup>。

曾有文献采用原子吸收分光光度法和钼兰比色法分析测定新疆西伯利亚白刺果实的铜 (Cu)、锰 (Mn) 和锌 (Zn) 等 5 种微量元素<sup>[14]</sup>。刘利平<sup>[15]</sup> 采用原子分光光度法测定了内蒙古阿拉善左旗大白刺果实中钙 (Ca)、铁 (Fe)、锌 (Zn) 等 3 种元素含量。目前尚未见采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 全面分析测定大白刺果实中矿质元素的报道。本研究旨在建立 ICP-OES 法测定大白刺果矿质元素含量, 同时利用主成分分析法来评估内蒙阿拉善盟地区大白刺果实矿质元素化学特征, 为该地区大白刺植物资源的综合利用与开发提供科学依据。

## 1 材料

**1.1 仪器和试剂** 仪器: Optima 7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司); MARS6 微波消解仪 (美国 CEM 公司); VB20 型赶酸装置 (美国 LabTech 公司); 优普 UPT 系列超纯水器 (成都超纯科技有限公司); PL203 电子分析天平 (梅特勒-托利多仪器有限公司)

试剂: 硝酸为优级纯; 实验用水为二次去离子水。混合标准储备溶液: 19 种元素混合标准储备液质量浓度均为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (国家环保总局标准样品研究中心)。

**1.2 样品采集** 试验材料于 2014 年 7~8 月采自内蒙古阿拉善盟 15 个样点, 采样点见表 1。采集植株果实, 洗净, 晾干, 用榨汁机榨汁, 带回实验室后, 放于  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  低温冰箱中保存备用。原植物经中国科学院西北高原生物研究所卢学峰研究员鉴定为蒺

藜科白刺属的大白刺 *N. roborowskii*。

表 1 阿拉善盟大白刺果实采集信息

Table 1 The sampling information of *Nitraria roborowskii* fruits in Alxa

No.	地点	经度	纬度	海拔/m
P1	左旗乌力吉	E104°16'21.79"	N41°03'58.82"	1 083
P2	左旗伊和布拉格	E104°43'11.24"	N40°24'32.74"	1 367
P3	左旗乌西尔格	E105°43'45.10"	N40°09'17.83"	1 079
P4	左旗巴彦诺日公	E104°53'14.58"	N40°05'59.03"	1 367
P5	左旗哈图呼都格	E105°31'42.34"	N39°31'19.62"	1 072
P6	左旗苏木图	E105°39'10.63"	N39°10'09.11"	1 296
P7	左旗吉兰泰	E105°43'49.06"	N39°52'02.55"	1 017
P8	右旗雅布赖	E102°33'40.41"	N39°34'12.54"	1 306
P9	右旗曼德拉	E103°45'31.61"	N39°57'40.05"	1 498
P10	右旗阿拉腾朝克	E100°33'18.93"	N39°45'34.13"	1 331
P11	右旗巴丹吉林	E101°57'43.41"	N39°19'48.57"	1 568
P12	右旗敖包图	E103°58'12.42"	N40°07'09.52"	1 434
P13	右旗新呼都格	E103°06'48.75"	N39°39'19.33"	1 239
P14	额济纳旗黑城	E101°01'23.64"	N41°26'55.13"	994
P15	额济纳旗东风镇	E100°04'47.99"	N40°16'33.70"	1 151

## 2 方法

**2.1 样品预处理** 称取样品 1.5 g, 置于微波消解罐中, 加入 8 mL  $\text{HNO}_3$ , 加盖密封, 放入微波消解炉中。消解完毕, 冷却至室温后, 打开消解罐, 在电热板上加热赶酸, 待酸赶尽, 转移至 50 mL 量瓶中, 用去离子水少量多次洗涤消化罐, 合并洗液后定容, 备用。同时用此法制备空白溶液和加标样品。

**2.2 样品测定** 元素测定的波长见表 2, 用电感耦合等离子体发射光谱仪, 测定各元素标准工作溶液的发射强度。相同条件下, 测定试剂空白和样品的元素含量。

表 2 元素的分析波长

Table 2 Analysis of wavelength of tested elements

元素	波长/nm	元素	波长/nm
Al	396.152	Co	238.892
Cu	327.395	Fe	238.204
Ca	396.847	B	249.772
Na	589.592	Mg	279.553
Sr	407.771	K	766.491
Cr	357.868	Zn	213.857
Ti	336.122	V	292.401
P	213.618	Li	670.783
Mo	202.032	Ni	216.555
Mn	257.610	-	-

**2.3 数据处理** 利用 SPSS 18.0 软件进行主成分分析。

**3 结果与讨论**

**3.1 方法的精密度、重复性** 在本实验条件下,取样品空白溶液连续进行 11 次测定,以 3 倍空白溶液的标准偏差所对应的浓度作为仪器检出限,经计算各元素的检出限的测定,见表 3。可以看出,本方法中各待测元素的检出限均低于  $0.200\ 0\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,灵敏度较高,符合分析要求。

表 3 19 种元素的检出限

Table 3 The detection limit of 19 elements  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

元素	检出限	元素	检出限
Al	0.006 3	Co	0.008 5
Cu	0.003 8	Fe	0.005 0
Ca	0.008 4	B	0.007 2
Na	0.021 4	Mg	0.005 3
Sr	0.000 2	K	0.040 7
Cr	0.006 0	Zn	0.005 7
Ti	0.008 8	V	0.003 7
P	0.153 4	Li	0.000 5
Mo	0.019 5	Ni	0.019 7
Mn	0.000 8	-	-

对同一份样品进行 3 次重复测定,并计算出相对标准偏差值(RSD),用其相对标准偏差确定本实验方法条件下各元素测定的精密度。样品的测定结果表明 RSD 在  $0.02\% \sim 3.6\%$ ,该结果表明 ICP-OES 法具有良好的精密度。

**3.2 不同样点大白刺果样品测定** 通过 ICP-OES 法测定了大白刺果汁中 19 种矿质元素,其中检出 18 种,V 未检出,测定结果见表 4。在检出的 18 种矿质元素中,平均含量由高到低依次为钠(Na) > 钾(K) > 钙(Ca) > 镁(Mg) > 磷(P) > 铁(Fe) > 铝(Al) > 硼(B) > 锶(Sr) > 锌(Zn) > 锰(Mn) > 铬(Cr) > 钛(Ti) > 铜(Cu) > 镍(Ni) > 钴(Co) > 钼(Mo) > 锂(Li)。其中,含量较高的是 Na, K, 平均量分别为  $4\ 910.22\ 4\ 008.87\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;含量较低的是 Mo 和 Li,平均量分别为  $0.21\ 0.08\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。15 个样点之间元素 Ti, Al, Ni 和 Li 的含量变异较大(CV > 1),分别为 2.06, 1.31, 1.13, 1.11, Na 和 K 变异较小,变异系数分别为 0.28, 0.18。植物对元素的获取主要来源于土壤,土壤元素含量的高低直接影响植物体内元素的积累<sup>[14-15]</sup>。因此,生境不同的大白刺果实中所含矿质元素含量的不同,可能与土壤元素含量的高低有关。

表 4 不同样点样品的矿质元素质量分数

Table 4 The contents of mineral elements in different samples from different geographical origins  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

No.	Al	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Sr	Ti	Zn	B	Ca
P1	13.03	0.21	0.73	0.35	24.20	2 909.48	0.23	265.97	0.41	0.21	4 596.58	-	198.41	1.59	0.09	1.52	9.67	586.57
P2	12.17	0.28	0.70	1.06	26.86	4 674.69	0.08	370.35	1.58	-	8 304.22	0.36	390.77	2.52	0.02	3.72	7.00	646.76
P3	0.94	0.22	0.53	1.15	16.07	4 364.07	0.00	309.62	2.86	-	5 815.75	0.26	238.32	7.48	-	1.45	5.18	660.77
P4	13.87	0.21	0.45	0.30	29.02	4 939.31	0.04	420.89	1.16	-	5 360.80	0.27	286.67	3.65	0.24	1.29	1.24	689.82
P5	12.46	0.35	0.47	0.45	26.21	4 773.92	-	174.81	1.28	-	4 644.52	0.33	220.12	0.49	-	0.89	1.73	329.89
P6	4.47	0.23	0.46	-	12.88	4 662.18	-	259.14	0.62	-	5 888.60	0.09	121.65	2.38	-	-	2.47	410.78
P7	9.56	0.23	0.51	-	21.03	3 273.74	-	277.04	0.96	-	3 781.10	0.01	194.31	2.72	-	0.40	1.62	536.60
P8	5.79	0.20	0.63	0.51	18.66	3 780.95	-	151.14	0.38	-	3 712.55	0.15	176.42	1.25	-	0.95	4.41	448.71
P9	14.66	0.15	0.64	-	25.81	3 200.29	-	277.45	0.66	-	5 874.13	0.11	238.91	1.68	0.17	0.84	1.17	508.80
P10	-	0.32	0.41	-	7.63	2 736.47	-	294.13	0.37	-	4 631.59	0.17	178.36	1.47	-	0.95	3.20	325.64
P11	1.75	0.27	0.46	-	12.11	3 727.25	-	297.78	0.37	-	5 227.29	0.08	178.13	2.52	-	0.97	2.03	755.14
P12	13.66	0.21	0.76	0.57	32.23	4 602.24	0.04	350.10	0.64	-	3 950.33	0.42	211.07	1.54	0.06	1.06	10.29	690.20
P13	6.23	0.19	0.65	0.30	20.75	4 334.83	-	205.69	0.75	-	3 553.94	0.13	176.33	2.70	-	1.62	8.15	504.91
P14	74.59	0.16	2.47	0.15	116.28	4 259.22	-	388.14	2.99	-	4 833.91	1.21	404.58	3.24	3.17	0.95	12.74	906.65
P15	9.76	0.44	0.61	-	26.63	3 894.45	-	177.51	1.44	-	3 478.00	0.10	240.69	1.41	0.16	2.56	0.96	587.49
CV	1.31	0.31	0.72	0.64	0.92	0.18	1.11	0.29	0.76	-	0.26	1.13	0.34	0.66	2.06	0.62	0.81	0.28

微量元素包括必需微量元素和有害微量元素,根据《中国药典》<sup>[16]</sup>规定,有害微量元素 Cu 量不得超过  $20\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,Cr 量不得超过  $3\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,本试

验中大白刺果实 Cu, Cr 元素含量均低于相关标准,符合国家规定。大白刺果实含有 5 种人体必需常量元素 K, Na, Ca, Mg, P 和 10 种必需微量元素 Co, Cr,

Fe, B, Zn, Mn, Cu, Sr, Ni, Mo。其中 B, Mg, Mn, Zn, Cu 等 5 种元素具有明显的抗癌作用<sup>[17]</sup>。对人体来说, K, Na, Ca, Mg, P 等大量元素可以维持细胞渗透压平衡, 参与细胞分裂、增值重要的生理活动。此外, 必需微量元素也具有重要的生理活性和保健功能, Fe 增强血红蛋白与氧的结合能力, Mg 激活多种酶反应, Zn 合成与分解生物体成分, 大白刺果实具有的强脾胃胃, 调节免疫和消化不良等功效可能与这些微量元素的富集有关<sup>[18]</sup>。大白刺果实中富含对人体有益的矿质元素, 且具有重要的药用价值, 在开发新药和营养保健品方面有很好的前景。

**3.3 主成分分析** 选取 15 个样点均检出的 11 种矿质元素进行主成分分析, 结果见表 5。从表 5 可以看到前 4 个主成分累计方差贡献率达到 81.542%, 其中第 1 主成分方差贡献率最大, 占 44.997%, 说明第 1 个主成分对 15 个样点大白刺果实矿质元素含量的变异贡献率最大。

表 5 特征值、方差贡献率和累计贡献率

Table 5 The eigenvalues, the variance contribution and the accumulated variance contribution

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	4.950	44.997	44.997
2	1.824	16.582	61.579
3	1.249	11.355	72.934
4	0.947	8.608	81.542

第 1 主成分上元素 Cr, Fe, P, Ca 有较高载荷, 说明第 1 主成分主要反映了元素 Cr, Fe, P, Ca 含量指标信息, 由此可以认为, 元素 Cr, Fe, P, Ca 是大白刺果实的特征矿质元素, 见表 6。因此, 这为利用少量的几个主成分来区分各样点大白刺果实的元素特征提供可能。

以 PC1 为 X 轴、PC2 为 Y 轴得到 PCs 得分的二维散点图, 见图 1。图中的每个圈代表样品的整体特性, 不同样点间的间隔距离表示含量差异属性, 间隔距离越近, 说明其含量特征差别越小。15 个样点的大白刺可大致聚为 3 组, 见图 1。阿拉善盟额济纳旗的 P14 单独分为 1 组, 第 2 组包括阿拉善盟右旗的 6 个样点 (P8 ~ P13)、阿拉善盟左旗的 4 个样点 (P1, P5 ~ P7) 和阿拉善盟额济纳旗的 1 个样点 (P15), P1, P5 ~ P13 等 14 个样点均靠近巴丹吉林沙漠和腾格里沙漠 2 大沙漠, 土壤均为荒漠土<sup>[19]</sup>。

表 6 主成分矩阵

Table 6 The value of the coefficients of principal components

元素	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
Co	-0.418	0.160	0.784	0.073
Cr	0.824	-0.506	0.121	0.025
Fe	0.840	-0.439	0.214	0.044
K	0.371	0.425	0.332	-0.154
Mg	0.706	0.337	-0.324	0.298
Mn	0.779	0.209	0.363	-0.366
Na	0.342	0.701	-0.095	0.491
P	0.835	0.113	0.306	0.318
Sr	0.485	0.542	-0.263	-0.589
B	0.646	-0.462	-0.207	0.001
Ca	0.825	-0.005	-0.109	-0.053

第 3 组的 3 个样点 (P2 ~ P4) 均隶属于阿拉善盟左旗, 其中 P3 和 P4 样点纬度几乎一致, 且都与 P2 地理位置较为接近<sup>[20]</sup>。由上可知, 主成分分析可以明显的将大白刺果实 15 个样点分为 3 组。由此可直接推测出大白刺果实元素含量和地理因子有关。

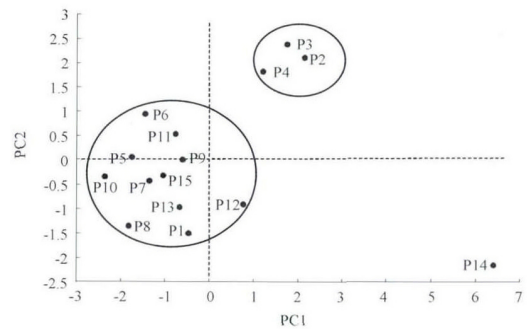


图 1 15 个样点样品矿质元素主成分分析

Fig. 1 PCA score plot of samples from 15 different regions

#### 4 结论

本文建立了微波消解-ICP-OES 法同时测定大白刺果实矿质元素的分析方法, 所建立的方法检出限均低于  $0.200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , RSD 在  $0.02\% \sim 3.6\%$ , 表明本实验方法的检出限低, 精密度高, 重复性好。采用主成分分析法对内蒙阿拉善盟 15 个样点大白刺果实中矿质元素进行含量分析, 结果表明 Cr, Fe, P, Ca 是大白刺果实的特征元素; 15 个样点分为 3 组, 并推测出元素含量和地理分布有关。这些结果可为内蒙阿拉善盟大白刺的深入开发和利用提供理论依据。

[参考文献]

[1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版

- 社,1998: 120.
- [2] 内蒙古植物志编辑委员会. 内蒙古植物志[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社,1987: 416.
- [3] 赵汝能. 甘肃中草药资源志[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社,2004.
- [4] 张爱军,沈继红,石红旗. 白刺果肉和种子的营养成分分析[J]. 中国食品添加剂,2006(5): 105.
- [5] 和彦苓,张丽萍,刘永华,等. 内蒙地产白刺果中微量元素含量分析[J]. 微量元素与健康研究,2007,24(2): 28.
- [6] 赵玉林,李纯丽. 沙漠樱桃——大白刺的开发利用[J]. 内蒙古科技与经济,2004(10): 70.
- [7] Ni W, Gao T, Wang H, et al. Anti-fatigue activity of polysaccharides from the fruits of four Tibetan plateau indigenous medicinal plants[J]. J Ethnopharmacol, 2013, 150(2): 529.
- [8] 索有瑞,王洪伦,汪汉卿. 柴达木盆地唐古特白刺果实降血脂和抗氧化作用研究[J]. 天然产物研究与开发,2004,16(1): 54.
- [9] 党娅,刘水英. 汉中绿茶中6种矿质元素含量及其溶出特性[J]. 食品科学,2014(16): 170.
- [10] 杜友,盛晋华,崔旭盛,等. 不同产地管花肉苁蓉矿质元素分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(10): 2824.
- [11] 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.
- [12] 蔡伟,熊耀康,盛振华,等. ICP-OES 测定不同产地浙贝母中的18种微量元素含量[J]. 中国现代应用药学,2013,30(3): 277.
- [13] 曹晨,刘震,苏丹,等. 不同产地不同品种细辛药材的无机元素分析[J]. 中国中药杂志,2015,40(8): 1535.
- [14] 黄银晓,林舜华. 内蒙阿拉善地区植物与土壤元素背景值特征及其相互关系[J]. 应用与环境生物学报,1996,2(4): 329.
- [15] 索有瑞. 柴达木盆地白刺研究与开发[M]. 北京: 科学出版社,2010: 186.
- [16] 中国药典. 一部[S]. 2010: 96.
- [17] 罗夫来,郭巧生. 百蕊草矿质元素含量测定和主成分分析[J]. 中国中药杂志,2010,35(10): 1226.
- [18] 高航,李天才,索有瑞. 柴达木地区唐古特白刺和西伯利亚白刺中矿物质元素的分析[J]. 广东微量元素科学,2002,9(8): 52.
- [19] 陈曦. 中国干旱区自然地理[M]. 北京: 科学出版社,2010.
- [20] 石书兵,杨镇,乌艳红. 中国沙漠·沙地·沙生植物[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社,2013.

[责任编辑 丁广治]