

何首乌不同产地及商品药材中无机元素的 ICP-MS 分析

罗益远¹, 刘娟秀¹, 侯 娅¹, 刘训红^{1*}, 兰才武², 马 阳¹, 王胜男¹

1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210023

2. 贵州昌昊中药发展有限公司, 贵州 凯里 556000

摘 要: 目的 建立何首乌药材 *Polygoni Multiflori Radix* 中无机元素的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析方法, 并对不同产地何首乌及商品药材中无机元素进行分析比较。方法 样品经微波消解后, 采用 ICP-MS 法测定无机元素的量, 并用 SPSS 16.0 对数据进行相关性分析、主成分分析。结果 检测了何首乌药材中 24 种元素, 元素之间有一定的相关性, K、Fe、Mg、Ca、P 的量较高, 重金属及有害元素的量应引起关注; 主成分分析选出 6 个主因子, 得出 Fe、Si、Ca、Al、K、Be、Sb、Mn、Zn、Ba 是何首乌的特征无机元素。结论 为何首乌药材的质量控制及安全性评价提供依据。

关键词: 何首乌; 不同产地; 商品药材; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)

中图分类号: R286.014 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)07-1056-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.07.022

ICP-MS analysis on inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix* from different habitats and commercial herbs

LUO Yi-yuan¹, LIU Juan-xiu¹, HOU Ya¹, LIU Xun-hong¹, LAN Cai-wu², MA Yang¹, WANG Sheng-nan¹

1. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. Guizhou Chang Hao Chinese Medicine Co., Ltd., Kaili 556000, China

Abstract: Objective To establish a method for simultaneous analysis on the inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix*. by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and compare the inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix* between different origin and commercial herbs. **Methods** The sample solutions were analyzed by ICP-MS after microwave digestion. The data of correlations, principal components, and cluster were analyzed with the SPSS 16.0 software. **Results** Twenty four inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix* were determined. And there were some correlations among the inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix*. The contents of K, Fe, Mg, Ca, and P were abundant. The content of heavy metals and harmful elements should be caused for concern. Six main factors were selected by principal component analysis (PCA). The PCA results showed that Fe, Si, Ca, Al, K, Be, Sb, Mn, Zn, and Ba may be the characteristic elements in *Polygoni Multiflori Radix*. **Conclusion** This experiment provides the evidence for the quality control and safety evaluation of *Polygoni Multiflori Radix*.

Key words: *Polygoni Multiflori Radix*; habitats; commercial herbs; inorganic elements; inductively coupled plasma mass spectrometry

何首乌 *Polygoni Multiflori Radix* 为大宗常用中药材, 系蓼科 (Polygalaceae) 植物何首乌 *Polygonum multiflorum* Thunb. 的干燥块根; 具有解毒、消痈、截疟、润肠通便之功效^[1]。现代药理研究表明, 何首乌具有抗衰老、增强免疫力、抗肿瘤、保肝、止痛抗菌等作用, 其药效成分除二苯乙烯苷类^[2]、蒽醌类、黄酮类^[3]、磷脂类^[4]等有机物外, 无机元素

对药效发挥的协同作用也不容忽视。如 Zn、Mn 是中医“肾”的基础物质, Zn 参与人体代谢, 影响大脑发育, 对维持人体免疫健康起着重要的作用^[5]; Mn 在内分泌和神经系统中发挥的作用与中医中“肾”的功能吻合, Mn 能提高超氧化物歧化酶 (SOD) 活性, 提高机体的免疫功能^[6]。近年来研究发现中药的药效与其所含微量元素有关; 植物体内

收稿日期: 2014-09-28

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2011BAI13B04); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (ysxk-2014)

作者简介: 罗益远 (1989—), 男, 福建连城人, 在读硕士研究生, 主要从事中药品质评价研究。E-mail: luoyiyuan0012@sohu.com

*通信作者 刘训红 (1959—), 教授, 主要从事中药鉴定与品质评价研究。Tel: 13951976286 E-mail: liuxunh1959@sohu.com

无机元素的存在对中药临床治疗效果的影响有着密切关系,除直接参与调节体内必需的元素外,常与其药用有机成分产生协同作用,增强其疗效^[7]。

无机元素的测定方法主要有原子吸收分光光度法^[8]、原子荧光法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[9]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法^[10]等。其中,ICP-MS具有灵敏度高、线性范围宽、抗干扰能力强、分析速度快等优点,现已广泛应用于食品和药品等领域的多元素同时分析测定^[11]。由于何首乌产地较多,有野生品和栽培品,市售商品药材又有生品和炮制品,造成药材质量参差不齐。关于何首乌药材的质量评价,目前主要集中在二苯乙烯苷、蒽醌类等有机成分分析方面^[12-13],对无机元素研究报道尚少。本实验采用ICP-MS法对何首乌不同产地及商品药材33份样品中24种无机元素进行测定,并对测定结果进行多元统计分析,为何首乌药材的质量控制及安全性评价提供依据。

1 仪器与试药

Optima™ 2100DV 电感耦合等离子体-质谱仪(美国Perkin Elmer公司);ETHOS型微波消解系统(意大利Milestone公司);BSA2245型电子分析天平(德国赛多利斯公司);DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱。

各元素标准溶液均为国家标准样品,含有²⁷Al、⁷⁵As、¹³⁷Ba、⁹Be、²⁰⁹Bi、¹¹²Cd、⁵⁹Co、⁵²Cr、⁶⁴Cu、⁵⁶Fe、²⁴Mg、⁵⁵Mn、⁵⁹Ni、¹²²Sb、¹¹⁹Sn、⁴⁸Ti、⁵¹V、⁶⁵Zn、⁹¹Zr的多种元素标准溶液(100 μg/mL);⁵⁶Fe(GSB04-1726-2004)、²⁷Al(GSB04-1713-2004)、²⁴Mg(GSB04-1735-2004)、⁴⁰Ca(GSB04-1720-2004)、³⁹K(GSB04-1751-2004)、^{200.5}Hg(GSB04-1729-2004)、²⁰⁷Pb(GSB04-1742-2004)、²⁸Si(GSB04-1752-2004)、^{10.8}B(GSB04-1716-2004)、³¹P(GSB04-1741-2004a)、^{87.6}Sr(GSB04-1754-2004)的单元素标准溶液(1 000 μg/mL),国家有色金属及电子材料分析测试中心。65%硝酸(AR,批号080330229);试验用水均为双重蒸馏水。

何首乌样品为实地采集或相关医疗单位提供,均经南京中医药大学药学院刘训红教授鉴定为何首乌*Polygonum multiflorum* Thunb.的块根。留样凭证存放于南京中医药大学中药鉴定实验室。样品信息见表1。

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的制备

2.1.1 多元素对照品溶液的配制

分别精密吸取多元素标准溶液10 μL,用去离子水定容至10 mL,配成多元素混标母液,质量浓度为1 μg/mL。精密吸取母液标准溶液0、0.25、0.5、0.75、1.0 mL,分别准确加入浓硝酸1.8 mL,用去离子水定容至10 mL,配成含As、B、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Sb、Sn、Sr、V、Zn等元素质量浓度分别为0、0.025、0.05、0.075、0.1 μg/mL系列质量浓度的混合对照品溶液。

2.1.2 K、Mg、Ca、P对照品溶液的配制 分别精密移取K、Mg、Ca、P标准溶液0、0.1、0.2、0.3、0.5 mL,准确加入浓硝酸1.8 mL,用去离子水定容至10 mL,配成含K、Mg、Ca、P质量浓度分别为0、10、20、30、50 μg/mL系列质量浓度的混合对照品溶液。

2.1.3 Fe、Al、Si对照品溶液的配制 精密移取Fe、Al、Si单元素标准溶液0、0.02、0.03、0.04、0.05 mL,准确加入硝酸0.09 mL,用去离子水定容至10 mL,配成含Fe、Al、Si质量浓度分别为0、2.0、3.0、4.0、5.0 μg/mL系列质量浓度的混合对照品溶液。

2.1.4 Pb、Hg对照品溶液的配制 分别精密吸取Pb、Hg的单元素标准溶液各10 μL,用去离子水定容至10 mL,配成Pb、Hg母液,质量浓度为1 μg/mL。分别精密移取Pb、Hg母液各0、0.25、0.5、0.75、1.0 mL,准确加入硝酸1.8 mL,用去离子水定容至10 mL,配成含Pb、Hg质量浓度分别为0、0.025、0.05、0.075、0.1 μg/mL系列质量浓度的混合对照品溶液。

2.2 供试品溶液制备

精密称取样品粉末(过80目筛),充分混匀备用。准确称取0.4 g样品放入聚四氟乙烯消解罐中,精确加入浓硝酸8 mL,置于通风橱中静置20 min,待反应不剧烈后加盖密封,装入微波消解仪中,按设定的消解程序^[11]:先经10 min由室温升温至150 °C,150 °C维持2 min消解,然后3 min由150 °C升温至200 °C,200 °C维持8 min消解。消解完毕后,冷却至室温,取出消解罐,在通风橱中将酸挥尽,用去离子水定容至100 mL量瓶中。

2.3 测定条件

ICP-MS工作参数:功率13 kW,冷却气流量15 L/min,载气体积流量0.8 L/min,辅助气流量0.2 L/min,样品提升量为1.5 mL/min;测量条件为积分时间10 s,延迟时间1 s,重复次数1次;测量方式:

表 1 样品信息

Table 1 Sample information of *Polygoni Multiflori Radix*

编号	产地	采集时间 (批号)	加工	生态	样品来源
S1	贵州凯里	2013-09	生品	栽培	实地采集
S2	贵州麻江	2013-11	生品	栽培	实地采集
S3	贵州从江	2013-11	生品	栽培	实地采集
S4	贵州瓮安	2013-10	生品	野生	实地采集
S5	四川北川	2013-11	生品	野生	实地采集
S6	湖北罗田	2013-10	生品	野生	实地采集
S7	湖北英山	2013-09	生品	野生	实地采集
S8	广西河池	2013-11	生品	野生	实地采集
S9	重庆丰都	2013-10	生品	野生	实地采集
S10	浙江临安	2013-10	生品	野生	实地采集
S11	广东广州	2013-11	生品	野生	实地采集
S12	广东高州	2013-10	生品	栽培	实地采集
S13	湖南江华	2013-11	生品	野生	实地采集
S14	云南	2013-11	生品	野生	实地采集
S15	安徽	2013-11	生品	野生	实地采集
S16	四川	2013-11	生品	野生	实地采集
S17	四川阿坝	2013-11	生品	野生	实地采集
S18	亳州	2013-11	生品	未知	南京中医药大学标本馆
S19	句容马山	2013-11	生品	未知	实地采集
S20	—	131204	生品	未知	南京市轩德堂中医门诊
S21	四川	110722	生品	未知	益大药店
S22	广东	130513287	生品	未知	北京同仁堂南京店
S23	四川	131103	生品	未知	益丰大药房
S24	江苏	130527	炮制品	未知	南京市轩德堂中医门诊
S25	江苏	121126	炮制品	未知	南京中医药大学附属医院
S26	江苏	130223	炮制品	未知	南京中医药大学附属医院
S27	江苏	130314	炮制品	未知	南京中医药大学附属医院
S28	江苏	131201	炮制品	未知	南京中医药大学附属医院
S29	四川	131209	炮制品	未知	江苏省中医院
S30	湖北	131101	炮制品	未知	大华中药店
S31	四川	131207	炮制品	未知	益大药店
S32	广东	130512002	炮制品	未知	北京同仁堂南京店
S33	四川	130812	炮制品	未知	益丰大药房

标准曲线法; 读数方式为峰强。

2.4 标准曲线制备

根据试样中待测元素的水平配制对照品溶液, 依次测定 24 种无机元素的系列质量浓度对照品溶液, 按测定条件以对照品质量浓度为横坐标 (X), 对照品峰强度为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线, 得各

元素的回归方程、相关系数和线性范围。结果见表 2。

2.5 加样回收率试验

取已知量的 S9 样品 0.4 g (5 份), 精密称定, 分别精密加入一定量的各元素标准溶液, 依法制备样品溶液, 依上述条件进样测定, 计算得到各元素的平均回收率在 97.12%~102.59%, RSD 均小于 1.3%。

表 2 24 种无机元素的标准曲线

Table 2 Calibration curves of 24 inorganic elements

分析元素	回归方程	相关系数	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Sn	$Y=1\,460\,X+4.5$	0.994 3	0.025~0.100
As	$Y=1\,255\,X+6.6$	0.985 6	0.025~0.100
Zn	$Y=13\,490\,X+32.5$	0.996 4	0.025~0.100
Sb	$Y=2\,460\,X+1$	0.999 4	0.050~0.200
P	$Y=464.8\,X+427$	0.999 2	10.000~50.000
Pb	$Y=3\,188\,X+10.6$	0.994 0	0.025~0.100
Co	$Y=37\,200\,X-19.1$	0.999 9	0.025~0.100
Cd	$Y=86\,110\,X+112$	0.999 6	0.025~0.100
Ni	$Y=27\,680\,X+47$	0.998 8	0.025~0.100
Ba	$Y=106\,300\,X+20$	0.999 7	0.025~0.100
Fe	$Y=18\,160\,X+448.5$	0.999 7	2.000~5.000
B	$Y=53\,180\,X+27.8$	0.997 7	0.025~0.100
Si	$Y=39\,060\,X+2\,458.2$	0.998 3	0.025~0.100
Hg	$Y=3\,709\,X+16.5$	0.992 3	0.025~0.100
Mn	$Y=586\,200\,X+307.7$	0.999 7	0.025~0.100
Cr	$Y=65\,530\,X-40.1$	0.999 8	0.025~0.100
Mg	$Y=44\,740\,X+13\,597.8$	0.999 7	10.000~50.000
V	$Y=47\,060\,X+52.8$	0.999 7	0.025~0.100
Be	$Y=1\,321\,000\,X-380.9$	0.999 9	0.025~0.100
Ca	$Y=13\,230\,X+7\,422.2$	0.999 3	10.000~50.000
Cu	$Y=158\,000\,X-93.8$	0.999 8	0.025~0.100
Al	$Y=187\,400\,X+9\,055.8$	0.998 5	2.000~5.000
Sr	$Y=4\,086\,000\,X-3\,254.6$	0.999 7	0.025~0.100
K	$Y=19\,790\,X+245.2$	0.999 8	10.000~50.000

2.6 无机元素的测定

取各样品供试品溶液,按上述条件上机测定。得何首乌的无机元素分析结果见表 3。对何首乌不同产地及商品的测定结果进行分析,可以得出, K、Fe、Al、Mg、Ca、P 的量亦很高,而 Sn、As、Zs、Sb、Pb、Co、Cd、Ni、Ba、B、Si、Hg、Mn、Cr、V、Cu、Be、Na、Sr 的量较低。其中对重金属元素及有害元素 Cd、As、Pb、Hg、Cu 等进行分析显示,湖北罗田县(S6)的何首乌中未检测出 Hg 元素,在其他样品中均检测出重金属及有害元素,且量较高,应该引起注意。33 份何首乌样品中,大多数无机元素的量均有一定的差异,其中 Fe、Ca 的量悬殊,最高量分别为 6 398.33、5 439.58 $\mu\text{g/g}$,最低量只有 188.33、820.12 $\mu\text{g/g}$ 。表明不同产地及商品何首乌中各无机元素量差异较明显,但其元素分布规律却呈现相似的分布态势。

2.7 无机元素指纹谱的建立

取所有何首乌样品无机元素量的均值,根据定

量测量的元素结果,筛选出 21 种无机元素,为了绘图过程的方便,把一些量悬殊的元素同时缩小或扩大相同倍数至同一数量级(K、Ca、Mg 缩小 100 倍,Fe、Al、Si、P 缩小 10 倍,B、Cd 扩大 10 倍),见图 1。何首乌中各种无机元素量有差异,可以根据各元素分布规律区分。

2.8 无机元素间主成分分析

选择何首乌中 16 种无机元素进行分析,应用 SPSS 16.0 统计软件包中的因子分析程序对原始数据进行标准化处理。

2.8.1 主成分筛选及其贡献率 主成分的特征值及贡献率是选择主成分的依据,表 4 描述了主成分分析初始值对原有变量的总体描述情况。从表中可知前 6 个主成分的累积方差贡献率达到 86.449%(>85%),因此选择前 6 个主成分,它们代表了何首乌中无机元素全部的信息。

KMO 统计量与 Bartlett 球形检验结果显示, KMO 统计量=0.516,球形检验卡方统计量=

表3 何首乌中无机元素分析

Table 3 Analysis on inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix*

样品	常量元素($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)							微量及痕量元素($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)											重金属及有害元素($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	Fe	Si	Ca	Al	K	Mg	P	Sn	Zn	Co	Ni	Ba	Mn	V	Be	Sb	B	Sr	Cu	As	Cd	Cr	Pb	Hg
S1	188.98	166.20	2 768.51	356.90	15 009.73	1 738.35	1 128.11	32.707	39.695	19.138	8.617	60.066	66.754	48.833	55.985	28.968	16.336	4.776	58.095	19.214	8.605	53.370	53.205	0.765
S2	372.85	188.14	1 045.80	529.89	8 225.00	1 630.52	1 257.31	30.827	23.666	18.989	9.891	10.226	56.680	53.237	56.212	27.922	12.055	—	57.833	23.876	7.718	54.136	31.879	0.355
S3	162.16	125.28	820.12	364.35	11 119.67	1 013.99	870.62	29.756	28.814	19.491	9.071	13.070	54.793	52.801	56.137	28.818	8.601	0.769	58.384	22.899	7.648	53.643	31.060	0.636
S4	280.27	151.52	5 089.30	385.21	8 709.64	1 082.97	778.18	28.002	20.825	18.950	9.250	14.731	64.666	44.861	56.573	29.285	13.388	6.135	58.014	17.748	7.557	53.170	30.500	0.855
S5	355.52	192.95	4 709.21	584.83	14 574.77	1 748.78	825.14	33.931	26.027	19.263	8.728	64.518	65.498	46.170	56.554	28.436	14.574	7.964	58.539	19.186	7.782	53.920	32.012	0.478
S6	229.99	169.37	2 577.77	353.02	14 147.84	1 675.05	2 296.09	30.732	31.349	19.301	14.084	30.228	61.219	50.686	56.563	30.181	19.902	10.351	61.332	24.613	7.896	57.346	32.951	—
S7	188.33	136.83	1 793.26	297.67	12 923.05	1 317.34	1 885.23	32.792	20.038	18.538	6.178	26.794	54.827	50.105	56.449	27.285	10.949	8.867	56.286	23.917	7.681	52.190	32.658	1.733
S8	503.76	208.04	5 439.58	578.82	15 426.18	1 646.48	923.06	29.998	17.708	18.789	8.347	16.862	72.283	42.647	56.023	24.713	14.242	8.092	58.422	19.964	7.602	52.807	33.381	1.235
S9	542.48	205.92	4 621.72	785.58	20 270.08	2 583.71	1 841.76	30.920	30.925	19.083	14.872	31.107	66.650	45.623	56.812	26.058	14.682	4.977	58.286	28.796	7.703	61.375	32.050	1.593
S10	1 256.88	89.96	1 447.03	251.62	13 953.99	1 107.73	971.69	32.870	23.553	20.464	113.909	20.802	68.865	50.541	56.719	29.427	9.324	4.072	59.772	17.117	7.277	75.209	31.180	1.692
S11	2 004.21	17.41	1 639.90	179.34	16 622.66	945.85	1 782.12	27.874	22.261	22.583	207.056	8.905	73.805	48.934	56.966	30.937	4.524	1.584	52.110	18.474	6.978	83.469	34.052	2.879
S12	251.31	195.65	1 340.62	470.23	13 586.43	885.21	1 481.19	26.358	18.726	18.763	6.551	10.677	55.584	52.942	55.878	26.636	6.507	0.480	57.580	19.410	7.475	52.531	31.916	1.106
S13	241.65	178.57	3 796.99	471.11	14 074.31	1 167.35	1 509.36	31.398	19.042	18.615	7.703	14.302	61.537	46.548	56.605	24.669	7.093	1.057	57.868	21.255	7.684	52.597	32.542	0.405
S14	961.53	128.23	2 363.94	347.32	14 457.73	1 667.67	778.08	34.515	11.863	20.031	71.779	10.770	65.620	49.427	56.795	27.422	8.458	2.091	58.241	23.506	7.303	78.177	31.577	1.301
S15	6 398.33	248.60	3 899.89	519.90	13 135.57	3 681.97	1 960.43	35.499	12.613	32.488	692.168	15.576	133.802	52.993	56.608	42.544	9.417	7.000	79.129	20.898	5.474	63.464	32.384	5.875
S16	700.37	166.23	3 073.65	545.13	12 222.38	1 699.26	1 157.60	31.124	17.641	19.133	26.783	16.991	65.330	48.811	55.855	24.926	8.751	3.497	58.791	22.267	7.534	88.782	32.795	1.169
S17	640.36	235.94	5 091.75	887.93	14 980.93	1 515.92	1 069.82	32.223	17.480	18.805	14.061	19.183	58.236	43.645	56.084	27.142	8.246	3.341	56.898	26.639	7.607	66.176	31.409	1.327
S18	219.89	210.84	629.58	1 548.78	15 816.04	1 198.46	92.30	30.808	21.909	17.331	—	14.936	83.215	43.915	53.291	10.246	14.119	0.533	52.738	17.528	7.427	48.349	21.644	2.844
S19	8 011.08	186.00	3 283.83	1 186.26	12 538.34	1 362.85	1 218.97	30.670	70.608	19.339	11.288	37.357	108.310	49.131	56.520	26.494	5.964	3.319	66.328	20.896	8.164	54.595	33.271	7.384
S20	287.45	179.35	1 650.52	1 750.76	15 518.34	1 246.66	424.40	31.539	22.421	16.497	—	10.471	60.239	42.024	51.312	10.029	9.208	0.480	53.638	15.556	7.173	45.972	19.799	2.782
S21	339.34	266.61	1 330.55	2 110.00	14 998.51	908.41	302.84	31.956	16.620	16.897	—	12.770	60.889	43.860	53.246	10.642	2.213	0.355	54.513	13.844	7.445	47.744	21.071	2.782
S22	379.61	272.41	3 272.56	2 373.02	16 809.18	1 665.12	275.33	26.292	14.225	16.953	—	26.679	60.386	43.624	53.131	9.828	18.079	3.045	51.862	14.028	7.529	48.842	21.185	2.694
S23	155.11	161.20	2 094.00	1 014.08	13 367.62	1 050.81	363.74	31.125	19.536	16.745	—	8.510	59.709	43.695	53.143	9.681	9.997	0.667	51.661	13.286	7.568	48.009	20.729	2.740
S24	1 221.80	208.08	1 775.24	866.20	10 291.71	1 178.15	1 388.41	28.523	24.779	19.558	52.434	15.093	63.408	52.588	55.970	27.961	4.487	1.575	61.960	18.740	7.251	64.023	32.545	1.888
S25	299.63	137.81	2 520.12	378.68	9 537.66	866.32	1 204.13	28.028	20.195	18.556	10.796	10.093	57.782	48.586	56.422	23.964	4.867	0.782	56.803	20.690	7.346	54.191	29.267	1.276
S26	404.62	232.63	1 743.68	576.75	13 279.53	1 365.53	1 608.92	32.284	25.887	18.954	12.300	12.268	59.136	50.547	56.157	26.928	7.769	0.654	60.274	20.652	8.240	60.936	30.681	1.028
S27	373.66	186.57	1 331.24	524.60	14 077.63	1 210.45	1 513.76	25.060	29.876	18.964	9.734	12.487	57.656	51.643	56.759	25.025	8.560	0.556	60.576	21.273	7.463	56.019	31.342	1.452
S28	304.95	192.03	2 357.92	554.92	8 561.18	806.95	1 193.12	26.085	21.849	18.728	6.788	10.498	54.574	49.529	56.791	24.626	6.596	1.380	59.061	21.737	7.443	51.844	32.458	0.894
S29	298.99	197.67	2 032.17	536.76	8 445.05	760.83	1 164.09	29.424	22.073	18.895	4.838	10.041	54.275	50.401	57.031	24.390	6.097	1.094	59.951	20.405	7.468	54.025	34.217	1.306
S30	897.47	181.32	3 261.65	884.14	13 490.06	1 691.17	1 053.68	29.567	20.622	18.823	8.896	20.800	67.733	48.639	56.312	24.954	9.768	3.641	58.690	18.108	8.245	57.630	32.385	2.152
S31	597.24	211.38	2 772.63	882.60	11 788.33	1 252.92	1 553.69	31.933	29.592	18.751	8.854	13.579	58.756	48.861	56.477	26.698	10.295	2.555	58.958	24.415	7.592	55.191	31.604	1.853
S32	521.14	230.54	2 473.57	726.11	12 412.36	1 688.19	1 011.76	27.323	18.432	18.741	8.500	29.665	58.601	50.955	56.010	23.999	7.416	2.877	56.625	18.226	8.329	53.344	30.827	1.883
S33	356.01	214.73	1 525.98	612.55	10 061.82	957.35	1 198.63	27.413	19.642	18.782	8.373	12.052	55.022	51.208	56.256	26.727	5.990	0.854	57.411	22.790	7.293	54.146	29.974	1.396
均数	907.48	184.06	2 593.16	740.46	13 164.65	1 403.58	1 154.05	30.290	23.651	19.241	41.571	19.458	65.632	48.425	55.868	24.774	9.651	3.013	58.383	20.362	7.561	57.795	30.926	1.811
RSD/%	1.826	0.268	0.498	0.692	0.204	0.394	0.441	0.083	0.426	0.134	2.927	0.673	0.240	0.068	0.024	0.282	0.421	0.923	0.081	0.171	0.067	0.174	0.184	0.805

“—”表示未检出,下同

“—”undetected, same as below

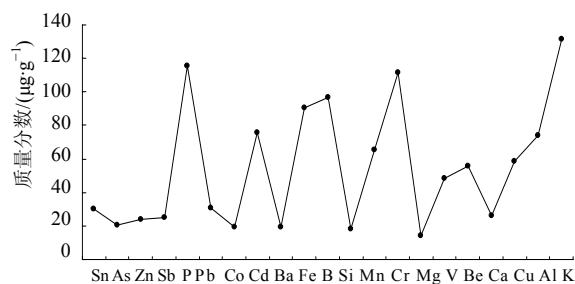


图1 何首乌无机元素特征谱图

Fig. 1 Characteristic spectrum of inorganic elements in *Polygoni Multiflori Radix*

表4 特征值和贡献率

Table 4 Eigenvalue and contribution

主成分	特征值	初始特征值方差 贡献率/%	累积方差贡献 率/%
1	4.937	30.859	30.859
2	3.477	21.728	52.587
3	1.929	12.057	64.644
4	1.492	9.327	73.971
5	1.104	6.901	80.872
6	0.892	5.578	86.449

484.36, $P < 0.01$, 适于因子分析。

表5 是经方差最大正交旋转后的因子载荷矩阵, 用以鉴别有实际意义的因子。从中可以看到第

1个主因子和Be、Sb呈高度正相关, 和Al呈高度负相关; 第2个主因子和Fe、Mn呈高度正相关; 第3个主因子和K呈高度正相关; 第4个主因子和Zn、Ba呈高度正相关; 第5个主因子和Ca呈高度正相关; 第6个主因子和Si呈高度正相关。因为总方差85%以上的贡献来自前6个主因子, 所以可以认为Fe、Si、Ca、Al、K、Be、Sb、Mn、Zn、Ba是何首乌的特征无机元素。

2.8.2 计算因子得分 表6为因子得分系数矩阵, 根据主成分计算公式可以得到前6个主成分与原16项指标的线性组合^[14]: $F1 = -0.084 \text{ Fe} - 0.001 \text{ Si} + 0.032 \text{ Ca} - 0.199 \text{ Al} - 0.032 \text{ K} + 0.086 \text{ Mg} + 0.258 \text{ P} - 0.099 \text{ Sn} - 0.04 \text{ Zn} + 0.084 \text{ Co} + 0.035 \text{ Ba} - 0.083 \text{ Mn} + 0.200 \text{ V} + 0.221 \text{ Be} + 0.207 \text{ Sb} + 0.091 \text{ B}$; $F2 = 0.375 \text{ Fe} - 0.024 \text{ Si} + 0.021 \text{ Ca} - 0.105 \text{ Al} + 0.117 \text{ K} + 0.094 \text{ Mg} + 0.016 \text{ P} - 0.012 \text{ Sn} + 0.091 \text{ Zn} + 0.226 \text{ Co} - 0.153 \text{ Ba} + 0.35 \text{ Mn} - 0.042 \text{ V} - 0.051 \text{ Be} + 0.011 \text{ Sb} - 0.211 \text{ B}$; $F3 = -0.121 \text{ Fe} - 0.143 \text{ Si} - 0.132 \text{ Ca} + 0.049 \text{ Al} + 0.69 \text{ K} + 0.232 \text{ Mg} + 0.321 \text{ P} - 0.184 \text{ Sn} - 0.042 \text{ Zn} + 0.05 \text{ Co} + 0.036 \text{ Ba} - 0.009 \text{ Mn} - 0.014 \text{ V} - 0.094 \text{ Be} - 0.059 \text{ Sb} + 0.333 \text{ B}$; $F4 = 0.154 \text{ Fe} + 0.012 \text{ Si} - 0.037 \text{ Ca} + 0.041 \text{ Al} - 0.09 \text{ K} - 0.127 \text{ Mg} - 0.023 \text{ P} - 0.002 \text{ Sn} + 0.593 \text{ Zn} - 0.228 \text{ Co} + 0.432 \text{ Ba} + 0.006 \text{ Mn} + 0.075 \text{ V} + 0.055 \text{ Be} - 0.013 \text{ Sb} + 0.124 \text{ B}$; $F5 = 0.042$

表5 旋转变换后的因子矩阵

Table 5 Factor matrix after rotation transform

元素	主成分					
	1	2	3	4	5	6
Fe	0.097	0.928	-0.113	0.298	0.028	0.003
Si	-0.296	0.087	-0.019	-0.027	0.119	0.898
Ca	0.126	0.145	0.173	0.059	0.940	0.159
Al	-0.863	0.119	0.134	0.036	-0.051	0.373
K	-0.288	0.158	0.868	0.010	0.111	-0.139
Mg	0.267	0.524	0.479	-0.090	0.187	0.423
P	0.844	0.175	0.197	0.043	-0.087	0.000
Sn	-0.020	0.289	0.129	0.009	0.065	-0.076
Zn	0.055	0.256	-0.038	0.915	-0.071	-0.119
Co	0.528	0.724	0.060	-0.269	-0.012	0.076
Ba	0.107	-0.057	0.344	0.695	0.246	0.169
Mn	0.042	0.927	0.105	0.097	0.088	0.065
V	0.744	0.105	-0.268	0.058	-0.561	0.106
Be	0.897	0.046	-0.171	0.128	0.205	-0.128
Sb	0.910	0.292	-0.079	0.036	0.107	-0.037
B	0.036	-0.261	0.631	0.249	0.222	0.267

Fe+0.01 Si+0.752 Ca-0.093 Al-0.102 K-0.061
Mg-0.118 P-0.091 Sn-0.072 Zn-0.056 Co+0.01
Ba+0.015 Mn-0.451 V+0.228 Be+0.081 Sb-
0.062 B; F6=-0.076 Fe+0.729 Si-0.002 Ca+0.217
Al-0.271 K+0.26 Mg+0.058 P-0.12 Sn-0.08 Zn+
0.022 Co+0.126 Ba-0.065 Mn+0.259 V-0.03

Be+0.023 Sb+0.184 B。

计算综合得分 $F=0.309$ $F1+0.217$ $F2+0.121$
 $F3+0.093$ $F4+0.069$ $F5+0.056$ $F6$ 。

按综合评价函数计算出不同样品的综合得分 (F)
及得分排名见表7。综合排序的名次越前,表明就无机
元素而言,该样品的质量较好,反之,质量就较差。

表6 因子得分系数矩阵

Table 6 Coefficient matrix of factor scores

元素	主成分					
	1	2	3	4	5	6
Fe	-0.084	0.375	-0.121	0.154	0.042	-0.076
Si	0.000	-0.024	-0.143	0.012	0.010	0.729
Ca	0.032	0.021	-0.132	-0.037	0.752	-0.002
Al	-0.199	0.117	0.049	0.041	-0.093	0.217
K	-0.032	0.111	0.690	-0.090	-0.102	-0.271
Mg	0.086	0.094	0.232	-0.127	-0.061	0.260
P	0.258	0.016	0.321	-0.023	-0.118	0.058
Sn	-0.099	-0.012	-0.184	-0.002	-0.091	-0.120
Zn	-0.040	0.091	-0.042	0.593	-0.072	-0.080
Co	0.084	0.226	0.050	-0.228	-0.056	0.022
Ba	0.035	-0.153	0.036	0.432	0.010	0.126
Mn	-0.083	0.350	-0.009	0.006	0.015	-0.065
V	0.200	-0.042	-0.014	0.075	-0.451	0.259
Be	0.221	-0.051	-0.094	0.055	0.228	-0.030
Sb	0.207	0.011	-0.059	-0.013	0.081	0.023
B	0.091	-0.211	0.333	0.124	-0.062	0.184

表7 主成分值及综合主成分值

Table 7 Principal component values and comprehensive principal component values

样品	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F	综合排序
S15	1.401	4.077	0.339	-1.888	-0.105	1.767	5.590	1
S9	0.594	0.138	2.772	0.322	1.008	0.277	5.111	2
S19	-0.724	2.973	-1.234	3.928	0.301	-0.567	4.677	3
S6	1.418	-0.829	1.819	0.921	-0.634	0.486	3.181	4
S5	0.173	-0.783	0.261	1.482	1.484	0.348	2.965	5
S1	0.459	-0.770	1.000	2.218	-0.205	0.061	2.763	6
S8	-0.194	-0.050	0.599	-0.614	2.394	-0.082	2.052	7
S22	-1.833	-0.368	1.671	-0.105	0.288	1.997	1.649	8
S17	-0.267	-0.056	-0.159	-0.628	2.049	0.239	1.179	9
S32	0.286	-0.372	-0.194	0.014	-0.174	1.267	0.828	10
S30	0.063	0.046	0.129	-0.149	0.440	0.180	0.710	11
S27	0.727	-0.228	0.679	0.201	-0.922	0.174	0.630	12
S31	0.270	-0.255	-0.394	0.288	0.006	0.482	0.397	13
S4	0.239	-0.581	-1.252	-0.164	2.454	-0.365	0.330	14
S13	0.206	-0.183	-0.061	-0.581	1.040	-0.652	-0.231	15
S26	0.401	-0.186	-0.108	-0.123	-0.840	0.608	-0.249	16
S24	0.348	0.186	-1.022	0.036	-0.785	0.739	-0.497	17
S16	0.142	-0.065	-0.233	-0.527	0.278	-0.125	-0.530	18
S7	0.806	-0.782	0.468	0.083	-0.729	-0.570	-0.724	19
S12	0.623	-0.371	0.198	-0.480	-1.085	0.232	-0.883	20
S28	0.405	-0.541	-1.392	-0.156	0.319	0.348	-1.018	21

续表 7

样品	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F	综合排序
S2	0.691	-0.657	-0.870	-0.007	-1.340	1.009	-1.174	22
S33	0.391	-0.451	-1.044	-0.291	-0.548	0.710	-1.233	23
S11	0.750	1.078	1.186	-0.815	-0.392	-3.362	-1.556	24
S29	0.332	-0.563	-1.740	-0.137	-0.045	0.289	-1.863	25
S10	0.314	0.085	-0.013	0.045	-0.733	-1.787	-2.089	26
S25	0.215	-0.354	-1.234	-0.416	0.419	-0.822	-2.191	27
S14	0.124	0.093	-0.103	-1.136	-0.085	-1.195	-2.303	28
S18	-2.098	0.183	0.763	-0.050	-1.124	0.003	-2.323	29
S3	0.405	-0.506	-0.634	0.241	-1.312	-0.716	-2.521	30
S20	-2.472	0.106	0.593	-0.401	-0.689	-0.601	-3.464	31
S21	-2.421	0.300	-0.642	-0.626	-0.629	0.532	-3.484	32
S23	-1.775	-0.316	-0.146	-0.487	-0.103	-0.901	-3.728	33

2.9 无机元素量间的相关性分析

何首乌中的无机元素量间的相关性见表 8。结果显示,不同产地及商品何首乌中元素量之间有 57 个显著正相关 ($P<0.01$), 25 个正相关 ($P<0.05$); 有 3 个负相关 ($P<0.05$): Cu-Cd、Al-Co、Hg-Cd; 有

12 个显著负相关 ($P<0.01$): Ca-V、Al-P、Al-V、Al-Be、Al-Sb、Al-As、Al-Pb、K-V、Co-Cd、Ni-Cd、Mn-Cd、Cd-Cr。正相关表明何首乌中 82 对元素吸收积累过程有很好的协同作用; 而负相关则表明 15 对元素的吸收积累过程起着拮抗作用。

表 8 何首乌中无机元素量间相关性分析

Table 8 Correlation of inorganic elements contents in *Polygoni Multiflori Radix*

元素	Fe	Si	Ca	Al	K	Mg	P	Sn	Zn	Co	Ni	Ba	Mn	V	Be	Sb	B	Sr	Cu	As	Cd	Cr	Pb	Hg
Fe	1.000																							
Si	0.035	1.000																						
Ca	0.177	0.219	1.000																					
Al	0.029	0.591**	-0.062	1.000																				
K	0.011	0.042	0.221	0.330	1.000																			
Mg	0.439*	0.309	0.469**	-0.024	0.370*	1.000																		
P	0.231	-0.186	0.093	-0.628**	-0.054	0.305	1.000																	
Sn	0.245	-0.008	0.202	-0.068	0.253	0.486**	0.037	1.000																
Zn	0.505**	-0.100	0.001	-0.020	0.004	-0.053	0.193	0.010	1.000															
Co	0.627**	-0.067	0.176	-0.375*	-0.024	0.671**	0.488**	0.332	-0.096	1.000														
Ni	0.611**	-0.014	0.116	-0.184	0.062	0.661**	0.338	0.354*	-0.203	0.964**	1.000													
Ba	0.124	0.085	0.387*	-0.023	0.317	0.343	0.046	0.295	0.449**	-0.010	-0.095	1.000												
Mn	0.880**	0.093	0.256	0.055	0.186	0.643**	0.136	0.390*	0.269	0.746**	0.770**	0.156	1.000											
V	0.213	-0.19	-0.443**	-0.587**	-0.490**	0.058	0.601**	-0.124	0.142	0.441*	0.292	-0.087	0.052	1.000										
Be	0.190	-0.316	0.250	-0.818**	-0.303	0.129	0.702**	-0.015	0.186	0.418*	0.187	0.135	0.068	0.610**	1.000									
Sb	0.376*	-0.27	0.254	-0.789**	-0.248	0.405*	0.749**	0.204	0.135	0.724**	0.530**	0.169	0.334	0.665**	0.859**	1.000								
B	-0.201	0.107	0.357*	0.057	0.356*	0.417*	-0.011	0.174	0.062	-0.075	-0.092	0.518**	0.033	-0.275	-0.099	-0.030	1.000							
Sr	0.161	-0.032	0.598**	-0.264	0.223	0.516**	0.364*	0.359*	0.076	0.305	0.230	0.573**	0.289	-0.083	0.305	0.425*	0.620**	1.000						
Cu	0.705**	0.204	0.239	-0.313	-0.217	0.616**	0.519**	0.317	0.231	0.805**	0.710**	0.104	0.704**	0.512**	0.478**	0.709**	-0.065	0.339	1.000					
As	0.032	-0.046	0.220	-0.510**	-0.056	0.276	0.653**	0.163	0.170	0.191	0.011	0.050	-0.056	0.354*	0.642**	0.576**	0.102	0.243	0.313	1.000				
Cd	-0.333	0.028	0.039	0.003	0.033	-0.305	-0.099	-0.135	0.440*	-0.677**	-0.780**	0.454**	-0.477**	-0.092	0.052	-0.205	0.236	0.020	-0.410*	0.052	1.000			
Cr	0.601**	0.090	0.131	-0.147	0.024	0.699**	0.289	0.403*	-0.217	0.943**	0.982**	-0.081	0.769**	0.294	0.157	0.505**	-0.062	0.242	0.766**	0.016	-0.772**	1.000		
Pb	0.114	-0.258	0.215	-0.664**	-0.117	0.191	0.529**	0.119	0.348*	0.294	0.097	0.480**	0.077	0.451**	0.692**	0.696**	0.128	0.331	0.356*	0.429*	0.299	0.072	1.000	
Hg	0.865**	0.151	0.020	0.407*	0.173	0.310	-0.083	0.155	0.375*	0.399*	0.495**	0.000	0.794**	-0.076	-0.228	-0.062	-0.237	-0.023	0.401*	-0.270	-0.351*	0.485**	-0.230	1.000

* $P \leq 0.05$ ** $P \leq 0.01$

3 讨论

本实验采用 ICP-MS 法分析何首乌不同产地及商品药材共 33 批样品中 24 种无机元素。分析结果显示,何首乌中常量元素以 K、Fe、Mg、Ca、Al、P 等较为丰富,微量元素以 Zn、Mn 和 Sn 量较为丰富。其中 K 能加强肌肉的韧性和心脏的运动能力,促进蛋白质、碳水化合物和热能代谢,是机体中重要的电解质;Fe 参与血红蛋白、肌红蛋白及多种含铁酶的合成,参与物质代谢过程,一些铁依赖酶对免疫系统有影响^[15]。Ca 和 Mg 参与神经及免疫信息传导;Zn 参与人体代谢,影响大脑发育,对维持人体生长发育及免疫健康起着重要的作用^[5];Mn 能提高 SOD 活性,提高机体的免疫功能,参与造血过程和脂肪代谢过程^[6]。上述元素所表现出的生理功能与何首乌具有免疫调节、抗氧化、延缓衰老、抗肿瘤和抗炎等^[16]作用相一致,因此可认为何首乌所含有的这些无机元素为其功效物质基础之一,且这些元素在何首乌药效发挥的过程中起着协同作用,主成分分析结果表明 Fe、Si、Ca、Al、K、Be、Sb、Mn、Zn、Ba 是何首乌的特征无机元素。

重金属及有害元素是中药材安全性评价的重要指标,目前许多中药都已经制定了 Pb、Hg、As、Cd 等元素的限量标准^[17]。实验结果显示,所测试的何首乌大多数样品中 Hg、As、Cr 等均大于《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中 $Pb \leq 5.0 \mu\text{g/g}$, $Cd \leq 0.3 \mu\text{g/g}$, $Hg \leq 0.2 \mu\text{g/g}$, $As \leq 2.0 \mu\text{g/g}$, $Cu \leq 20.0 \mu\text{g/g}$ 的限量标准。为确保何首乌临床用药的安全有效,重金属及有害元素的限量控制要引起足够的重视,也为何首乌药材的炮制减毒提出了更高的要求。

本实验建立了 ICP-MS 同时分析何首乌中 24 种无机元素含量的方法,对不同产地及商品药材进行比较分析,并对测定结果作多元统计分析,从而为市售何首乌药材或饮片的质量控制及安全性评价提供科学的参考依据。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.

- [2] Li S G, Chen L L, Huang X J, *et al.* Five new stilbene glycosides from the roots of *Polygonum multiflorum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(11): 1145-1151.
- [3] 王 真. 何首乌化学成分分离及其提取物微生物发酵前后成分比较研究 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2011.
- [4] 万益群, 吴世芳. 高效液相色谱-蒸发光散射检测法分析何首乌中磷脂类化合物 [J]. *分析科学学报*, 2008, 24(4): 417-420.
- [5] 贺定翔, 唐春娥, 张 毅, 等. 何首乌中锌、铁、锰的研究 [A] // 全国第 8 届天然药物资源学术研讨会论文集 [C]. 南京: 中国自然资源学会天然药物资源专业委员会, 2008.
- [6] 严寒静, 房志坚, 余世孝. 不同地区何首乌无机元素量的比较 [J]. *应用与环境生物学报*, 2007(3): 313-316.
- [7] 周祖文. 影响中药微量元素的相关因素研究概况 [J]. *微量元素与健康研究*, 2002, 19(1): 66-68.
- [8] 邹婵英. 贵州栽培何首乌与野生何首乌的微量元素分析 [J]. *微量元素与健康研究*, 2004, 21(4): 64.
- [9] 房克慧, 刘训红, 曾艳萍. 太子参栽培土壤环境的质量评价 [J]. *药学与临床研究*, 2007, 15(6): 449-452.
- [10] 李 玲, 赵仲刚, 赵 焱. ICP-AES 测定宁夏地产骨碎补粉剂及其煎剂中的无机元素 [J]. *光谱实验室*, 2013, 30(1): 242-245.
- [11] 陈 菲, 张奉苏, 刘训红, 等. 樟芝菌粉无机元素的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析 [J]. *中药材*, 2014, 37(2): 258-264.
- [12] Sun Y N, Cui L, Li W, *et al.* Promotion effect of constituents from the root of *Polygonum multiflorum* on hair growth [J]. *Biol Med Chem Lett*, 2013(7): 4801-4805.
- [13] 廖 海. 何首乌蒽醌生物合成途径功能基因的克隆与遗传转化体系的建立 [J]. *学术动态*, 2011(1): 32-33.
- [14] 傅兴圣, 刘训红, 林瑞超, 等. 中药磁石无机元素的 ICP-MS 分析 [J]. *药物分析杂志*, 2010, 30(11): 2055-2062.
- [15] 李守淳. 无机元素在人体内的生物学作用 [J]. *南昌教育学院学报*, 1999(3): 50-54.
- [16] 王 真. 何首乌化学成分分离及其提取物微生物发酵前后成分比较研究 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2011.
- [17] 赵连华, 杨银慧, 胡一晨, 等. 我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(9): 1199-1206.