

基于 ICP-MS 法的不同产地天麻中 20 种元素分析

于 生, 郭舒臣, 姚卫峰, 单鸣秋*, 池玉梅, 张 丽, 丁安伟

南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023

摘要: 目的 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定天麻中 As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Ga、Hg、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V 20 种元素的量。方法 采用浓硝酸与双氧水作为混合溶剂, 结合微波消解处理天麻样品。经过仪器工作条件的优化, 进行了方法学考察, 并测定了 30 批不同产地天麻样品中 20 种元素的量。结果 20 种待测元素的线性关系良好 ($r \geq 0.998 2$), 重复性试验 RSD 均 $\leq 6.34\%$, 稳定性试验 RSD 均 $\leq 6.00\%$, 精密度试验 RSD 均 $\leq 5.78\%$, 加样回收率在 $91.62\% \sim 108.10\%$, RSD 均 $\leq 5.21\%$ 。结论 该方法具有前处理简便、多种元素同时测定、分析速度快、灵敏度高、准确度高、精密度好等优点, 可为天麻中元素的快速分析以及药材质量评价提供技术支持和科学依据。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 天麻; As; Ba; Be; Cd; Co; Cr; Cu; Ga; Hg; Mg; Mn; Mo; Ni; Pb; Se; Sn; Sr; Ti; Tl; V; 定量分析; 聚类分析

中图分类号: R286.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)17-3619-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.17.026

Quantitative analysis on 20 elements in *Gastrodia elata* from different regions by ICP-MS

YU Sheng, GUO Shu-chen, YAO Wei-feng, SHAN Ming-qiu, CHI Yu-mei, ZHANG Li, DING An-wei

Nanjing University of Chinese Medicine Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing 210023, China

Abstract: Objective To establish an ICP-MS method for determination of 20 elements in *Gastrodia elata*, including As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, and V. **Methods** Using $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ as solvent, samples were digested in closed-vessel ovens by microwave. After optimization of the instrument parameters and validation of the method, contents of 20 elements in 30 batches of samples were determined. **Results** All the elements had good linearities ($r \geq 0.998 2$) within the linear ranges, good repeatabilities (RSD $\leq 6.34\%$) and good recoveries between 91.62% and 108.10% (RSD $\leq 5.21\%$). **Conclusion** The established method is sensitive, precious, simple and quick. It could be used for simultaneous determination of elements and as scientific basis of quality evaluation of *G. elata*.

Key words: ICP-MS; *Gastrodia elata* Bl.; As; Ba; Be; Cd; Co; Cr; Cu; Ga; Hg; Mg; Mn; Mo; Ni; Pb; Se; Sn; Sr; Ti; Tl; V; elements; quantitative analysis; cluster analysis

天麻为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Bl. 的干燥块茎, 具有息风止痉、平抑肝阳、祛风通络的功效, 临床上主要用于头痛眩晕、肢体麻木、小儿惊风、癫痫抽搐、破伤风等的治疗^[1]。天麻中主要含有天麻素、巴利森苷 A、巴利森苷 B、巴利森苷 C、巴利森苷 E、对羟基苯甲醇、对羟基苯甲醛等化学成分^[2-3]。天麻资源主要分布在吉林、辽宁、河北、河南、安徽、湖北、甘肃、四川、贵州、云南、陕西、西藏等地, 其中云南、四川、贵州为主要产区^[4]。

我国幅员辽阔, 由于地理位置、长期地质条件演变、种植条件和习惯、环境因素等不同, 不同地区的土壤中元素的种类和含量也不尽相同。不同的元素在植物生长过程中起着不同的作用, 对植物体内各种成分的生物合成以及蓄积、分布也都具有不同的影响。有学者通过研究发现, 在植物中药中, Ag、Hg、Cd、Pb 和 Tl 为有毒元素, Cu、Co、Ni、Mn、Cr、V、Mo 为催化激活动力元素, Mg、Sn、Ba、Be、Sr 等为能量传递及酶中心^[5-9]。因此, 不

收稿日期: 2016-12-18

基金项目: 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心项目 (ZDXM-1-3); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目 (PPZY2015A070)

作者简介: 于 生(1980—), 女, 高级实验师, 博士, 主要从事中药炮制及饮片质量标准研究。Tel: (025)85811519 E-mail: yusheng1219@163.com

*通信作者 单鸣秋(1978—), 男, 副教授, 博士, 主要从事中药炮制研究及饮片质量标准研究。

Tel: (025)85811519 E-mail: shanmingqiu@163.com

同地区的植物源中药中元素的量有所差异,这也是导致其中各种效应成分差异的一个主要因素。近年来,亦有不少学者对天麻中各种元素的量进行了分析,但是涉及元素种类较少,药材产地分布局限^[10-13]。本研究以不同产地的 30 批天麻为对象,通过测定包括上述元素在内的 20 种元素,并采用聚类分析,试图发现这些元素与地域分布之间的相关性,并为探寻元素与有效成分之间相关性提供科学支撑和依据。

1 材料与试剂

标准品 As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Ga、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V 和 Hg 均购自国家标准物质研究中心;HNO₃ 和 H₂O₂ 均为优级纯;实验用水为超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

共收集 30 批天麻(编号为 S1~S30),均经南京中医药大学刘训红教授鉴定为兰科天麻属植物天麻 *Gastrdia elata* Bl. 的干燥块茎,见表 1。

表 1 样品信息

Table 1 Information of samples

编号	产地	编号	产地
S1	安徽金寨	S16	浙江磐安
S2	云南永胜	S17	黑龙江林口
S3	安徽霍山	S18	安徽岳西
S4	陕西洋县	S19	湖北十堰
S5	贵州大方	S20	四川广元
S6	河南商丘	S21	四川通江
S7	湖北恩施	S22	吉林抚松
S8	四川青川	S23	贵州毕节
S9	四川南充	S24	四川旺苍
S10	湖北宜昌	S25	浙江仙居
S11	陕西勉县	S26	黑龙江尚志
S12	湖北当阳	S27	湖北黄冈
S13	云南昭通	S28	重庆梁平
S14	吉林松原	S29	陕西城固
S15	云南丽江	S30	重庆万州

2 方法

2.1 仪器与工作参数

NexION 350D 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),仪器工作参数为功率 1 100 W,冷却气流量 15 L/min,雾化气流量 0.94 mL/min,体积流量 3.0 mL/min,样品提升量 1.0 mL/min,采样深度 8 mm,重复采样次数 3 次,跳峰采集模式;Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

2.2 标准品溶液的制备

取 As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Ga、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V 19 种元素标准品,配制成质量浓度均为 100 μg/mL 的混合标准品贮备液。取 Hg 标准品配制成质量浓度为 100 ng/mL 的标准品贮备液。

2.3 供试品溶液的制备

将各样品用超纯水冲洗 2~3 次,于 40 °C 烘箱中烘干至恒定质量,万分之一天平称定质量,样品粉碎过 60 目筛。取各样品粉末约 0.5 g,精密称定,置于消解罐中加浓硝酸 7 mL,30% 双氧水 1 mL。安装好外壳保护套缩紧容器,连接温度探头,先予以 1 000 W,230 °C 微波消解 10 min,再以 1 000 W,240 °C 微波消解 10 min。消解完毕后冷却至室温,取出消解罐将消解液转移至 50 mL 量瓶中,加超纯水稀释至刻度(测定 Mg 时,再稀释 100 倍)。重复 3 次,同时做空白对照^[14]。

3 结果与分析

3.1 标准曲线的绘制

取 19 种元素的混合标准品贮备液,加 1% 硝酸稀释制成质量浓度为 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL 的系列标准品溶液;取 Hg 元素标准品贮备液,加 1% 硝酸稀释制成质量浓度为 0.0、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 ng/mL 的系列标准品溶液。以元素质量浓度为横坐标(X),信号强度为纵坐标(Y),绘制各元素的标准曲线见表 2。

3.2 检出限的测定

将标准品溶液逐步稀释,直至各元素信号值为空白溶液信号值的 3 倍左右(S/N≈3),此时各元素的质量浓度即为该元素的检测限,各元素的检测限在 $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ ng/mL。

3.3 重复性试验

取天麻样品(S1) 6 份,按照“2.3”项下方法,制备相应供试品溶液,按照“2.1”项条件测定各样品中各种元素的质量分数,计算各测定元素质量分数,RSD 均≤6.34%。

3.4 精密度试验

取天麻样品(S1),按照“2.3”项下方法制备供试品溶液,按照“2.1”项条件测定其中各种元素的响应信号值,连续测定 5 次。计算得各测定元素响应信号值的 RSD 均≤6.00%。

3.5 稳定性试验

取天麻样品(S1) 1 份,按照“2.3”项下方法

表 2 20 种元素的线性回归方程

Table 2 Regression equations of 20 elements

元素	回归方程	r	元素	回归方程	r
⁷⁵ As	$Y=856 X+945$	0.999 0	⁵⁵ Mn	$Y=6.04 \times 10^3 X+5.57 \times 10^3$	0.999 8
¹³⁸ Ba	$Y=1.14 \times 10^5 X+1.43 \times 10^4$	0.999 8	⁹⁸ Mo	$Y=2.85 \times 10^5 X+8.98 \times 10^5$	0.998 9
⁹ Be	$Y=1.15 \times 10^4 X+2.86 \times 10^3$	0.999 2	⁶⁰ Ni	$Y=3.68 \times 10^3 X+3.99 \times 10^3$	0.999 1
¹¹¹ Cd	$Y=9.70 \times 10^3 X-1.01 \times 10^3$	0.998 8	²⁰⁸ Pb	$Y=8.06 \times 10^4 X+1.92 \times 10^4$	0.999 8
⁵⁹ Co	$Y=1.44 \times 10^4 X+7.07 \times 10^3$	0.999 4	⁸² Se	$Y=0.073 2 X+587$	0.999 2
⁵² Cr	$Y=7.15 \times 10^3 X+5.17 \times 10^3$	0.999 5	¹¹⁸ Sn	$Y=2.91 \times 10^4 X+1.00 \times 10^4$	0.999 3
⁶³ Cu	$Y=9.90 \times 10^3 X+2.17 \times 10^4$	0.999 7	⁸⁸ Sr	$Y=1.17 \times 10^4 X+1.43 \times 10^4$	0.998 7
⁶⁹ Ga	$Y=5.11 \times 10^3 X+228$	0.999 0	⁴⁷ Ti	$Y=0.025 3 X+254$	0.999 0
²⁰¹ Hg	$Y=6.30 \times 10^3 X-1.13 \times 10^3$	0.998 2	²⁰⁵ Tl	$Y=1.19 \times 10^5 X-9.81 \times 10^4$	0.998 5
²⁴ Mg	$Y=996 X+2.02 \times 10^3$	0.999 3	⁵¹ V	$Y=6.26 \times 10^3 X+2.74 \times 10^3$	0.999 3

制备供试品溶液, 分别于 0、2、4、6、8 h, 按照“2.1”项条件测定其中各种元素的响应信号值。计算得各测定元素响应信号值的 RSD 均≤5.78%。

3.6 加样回收率试验

取 S1 号天麻样品, 分别精密加入 1、10、100 ng/mL, 1、10、100 μg/mL 标准品溶液各 1 mL, 按照“2.3”项方法制备相应供试品溶液, 按照“2.1”

项条件测定各种元素, 计算得各测定元素的加样回收率为 91.62%~108.10%, RSD 均≤5.21%。

3.7 样品测定

将采集于不同地区的 30 批天麻样品, 按照“2.3”项方法, 制备相应供试品溶液, 依法测定, 利用标准曲线计算各样品中各种元素质量分数, 结果见表 3。

表 3 不同产地天麻中 20 种元素量 (n=3)

Table 3 Contents of 20 elements in *G. elata* from different regions (n=3)

编号	质量分数/(μg·g ⁻¹)									
	⁷⁵ As	¹³⁸ Ba	⁹ Be	¹¹¹ Cd	⁵⁹ Co	⁵² Cr	⁶³ Cu	⁶⁹ Ga	²⁰¹ Hg	²⁴ Mg
S1	0.015 2	4.66	7.00×10 ⁻⁴	0.026 9	0.080 7	2.52	2.13	0.494	0.019 1	365
S2	0.024 0	10.10	2.44×10 ⁻³	0.060 5	0.177 0	3.53	2.24	1.010	0.021 7	418
S3	0.033 6	9.08	0.013 2	0.088 1	0.202 0	3.48	3.95	0.896	0.021 8	445
S4	0.029 4	7.63	0.020 1	0.076 8	0.132 0	4.00	2.33	0.743	0.019 4	367
S5	0.059 3	7.17	0.011 9	0.061 7	0.202 0	3.23	1.95	0.813	0.020 8	393
S6	0.020 1	1.69	—	0.133 0	0.055 0	4.51	3.69	0.192	0.020 3	482
S7	0.018 2	9.08	4.50×10 ⁻³	0.068 2	0.157 0	3.05	2.21	0.967	0.020 2	590
S8	0.044 4	14.70	0.012 6	0.070 3	0.226 0	3.44	2.18	1.610	0.021 3	485
S9	0.032 3	14.30	0.013 0	0.065 2	0.205 0	3.79	2.47	1.390	0.019 8	470
S10	0.019 7	7.63	1.66×10 ⁻³	0.057 5	0.112 0	3.21	2.25	0.754	0.019 5	472
S11	0.053 5	8.26	7.11×10 ⁻³	0.054 4	0.197 0	3.40	2.49	0.822	0.022 8	491
S12	0.045 9	15.30	0.012 5	0.097 0	0.334 0	3.44	3.52	1.540	0.021 1	570
S13	0.067 4	7.43	0.013 0	0.072 2	0.141 0	3.38	2.25	0.762	0.023 1	363
S14	0.044 1	14.60	0.015 8	0.052 0	0.106 0	2.93	2.38	1.460	0.020 1	310
S15	0.034 5	20.70	0.034 0	0.068 5	0.157 0	2.61	2.26	2.180	0.019 1	329
S16	0.077 5	18.50	0.030 8	0.072 4	0.186 0	2.77	2.71	2.010	0.019 2	539
S17	0.109 0	9.13	7.09×10 ⁻³	0.164 0	0.102 0	2.57	2.48	0.872	0.018 8	416
S18	0.052 0	12.70	0.014 0	0.074 8	0.163 0	3.58	2.32	1.300	0.022 7	366
S19	0.034 3	9.05	6.90×10 ⁻³	0.057 6	0.120 0	2.95	1.74	0.891	0.018 7	364
S20	0.049 8	11.60	0.013 8	0.060 4	0.175 0	3.71	2.27	1.200	0.020 2	428
S21	0.049 5	11.50	0.013 7	0.060 0	0.174 0	3.69	2.26	1.200	0.022 1	426
S22	0.052 5	6.87	6.68×10 ⁻³	0.088 8	0.273 0	3.41	2.38	0.699	0.019 3	581
S23	0.045 4	14.50	0.016 6	0.068 3	0.269 0	3.22	1.86	1.590	0.019 9	448
S24	0.047 2	10.10	0.010 5	0.073 1	0.182 0	3.20	1.94	0.977	0.022 1	475
S25	0.109 0	13.00	0.013 2	0.091 9	0.267 0	3.00	2.15	1.360	0.023 5	342
S26	0.075 1	7.38	2.91×10 ⁻³	0.072 1	0.094 2	3.49	2.72	0.803	0.021 0	300
S27	0.039 9	8.23	0.012 4	0.058 8	0.152 0	3.06	1.83	0.896	0.019 7	348
S28	0.028 5	7.32	5.66×10 ⁻³	0.057 9	0.138 0	2.75	1.96	0.791	0.019 7	455
S29	0.039 7	22.30	0.012 9	0.026 1	0.260 0	3.14	1.59	2.400	0.020 3	375
S30	0.036 9	8.32	5.21×10 ⁻³	0.064 3	0.158 0	2.60	2.14	0.860	0.019 8	488

续表 3

编号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)									
	^{55}Mn	^{98}Mo	^{60}Ni	^{208}Pb	^{82}Se	^{118}Sn	^{88}Sr	^{47}Ti	^{205}Tl	^{51}V
S1	10.1	2.21×10^{-3}	0.204	0.068	1.13×10^{-3}	15.6	5.99	1.67	2.04×10^{-3}	0.047 3
S2	11.2	1.25×10^{-3}	0.366	0.219	1.90×10^{-3}	27.5	7.29	2.25	1.92×10^{-3}	0.073 2
S3	20.0	8.25×10^{-4}	0.193	0.193	4.60×10^{-3}	26.0	1.03×10^1	2.12	0.013 9	0.125 0
S4	2.08	2.17×10^{-4}	0.209	0.108	2.93×10^{-3}	18.3	9.87	1.39	0.018 6	0.073 8
S5	15.6	6.42×10^{-4}	0.184	0.350	4.23×10^{-3}	18.4	10.20	3.73	8.17×10^{-3}	0.257 6
S6	12.8	—	0.259	0.078	9.30×10^{-4}	26.3	4.24	1.10	4.83×10^{-4}	0.038 4
S7	15.8	—	0.328	0.103	4.65×10^{-4}	22.8	7.86	0.81	2.27×10^{-3}	0.040 4
S8	20.0	6.16×10^{-5}	0.263	0.270	9.64×10^{-3}	20.6	12.70	3.88	0.011 8	0.148 0
S9	20.1	3.58×10^{-4}	0.232	0.255	4.42×10^{-3}	18.8	14.60	4.60	0.012 5	0.163 0
S10	12.9	4.32×10^{-4}	0.156	0.123	1.19×10^{-3}	15.1	9.43	1.33	3.68×10^{-3}	0.052 7
S11	19.1	3.01×10^{-4}	0.365	0.194	0.0133	16.4	4.94	0.78	1.90×10^{-3}	0.051 8
S12	28.0	—	0.503	0.271	3.12×10^{-3}	17.0	11.50	7.49	0.010 5	0.286 0
S13	16.9	3.27×10^{-4}	0.229	0.204	1.74×10^{-3}	17.3	10.30	1.98	0.011 2	0.261 0
S14	14.1	—	0.114	0.164	4.14×10^{-3}	13.6	14.40	1.33	5.98×10^{-3}	0.043 4
S15	22.0	—	0.147	0.123	7.79×10^{-3}	14.5	9.63	2.59	8.48×10^{-3}	0.077 1
S16	27.8	7.86×10^{-4}	0.279	0.240	0.027 6	10.4	16.20	3.43	0.015 4	0.096 7
S17	13.4	1.07×10^{-3}	0.149	0.246	1.08×10^{-3}	10.6	11.40	1.26	8.43×10^{-3}	0.058 9
S18	18.6	1.04×10^{-3}	0.555	0.182	1.65×10^{-3}	15.8	15.30	1.23	8.81×10^{-3}	0.067 1
S19	13.8	1.15×10^{-5}	0.159	0.116	8.99×10^{-3}	14.8	7.44	0.92	0.011 1	0.049 2
S20	17.7	—	0.219	0.155	3.49×10^{-3}	18.3	11.20	3.52	0.012 7	0.161 0
S21	17.6	—	0.217	0.154	3.47×10^{-3}	18.2	11.20	3.50	0.012 6	0.160 0
S22	21.9	2.31×10^{-4}	0.440	0.363	2.64×10^{-3}	11.6	9.02	2.81	3.96×10^{-3}	0.156 0
S23	19.8	—	0.280	0.197	4.06×10^{-3}	18.9	9.62	4.57	0.010 4	0.236 0
S24	21.0	6.23×10^{-5}	0.299	0.286	6.71×10^{-4}	17.3	9.71	2.53	5.77×10^{-3}	0.128 0
S25	19.3	—	0.712	0.423	0.013 6	21.4	5.95	0.82	4.60×10^{-3}	0.043 5
S26	11.9	8.53×10^{-4}	0.289	0.329	0.010 4	21.1	12.20	1.44	5.61×10^{-3}	0.069 7
S27	16.8	2.99×10^{-4}	0.188	0.172	4.07×10^{-3}	22.7	10.40	2.45	9.82×10^{-3}	0.127 0
S28	17.2	—	0.241	0.132	1.80×10^{-3}	21.9	7.67	1.17	2.62×10^{-3}	0.056 1
S29	11.2	3.23×10^{-4}	0.236	0.308	0.028 2	22.4	7.28	2.21	0.010 4	0.076 9
S30	19.1	—	0.345	0.168	5.16×10^{-4}	18.3	8.79	1.36	2.29×10^{-3}	0.073 0

在测定的所有 20 种元素中, Mg 量最高, 达到 0.1 mg/g 级; Mo 量最低, 达到 $1\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-3}\mu\text{g/g}$ 级, 甚至部分批次未检出; Se 的量在 $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-3}\mu\text{g/g}$ 级, Be 和 Tl 的量在 $1\times 10^{-3}\sim 0.01\mu\text{g/g}$ 级, 个别批次较低, 达到 $1\times 10^{-4}\mu\text{g/g}$ 级。

Pb、Cd、As、Hg、Cu 5 种元素是目前中药材与饮片严格控制有害物质,《中国药典》2015 年版规定甘草、黄芪、丹参、白芍、西洋参、金银花、阿胶等药材含 Pb 不得过百万分之五, Cd 不得过千万分之三, Hg 不得过千万分之二, Cu 不得过百万分之二十, As 不得过百万分之二^[1]。在本研究的 30 批天麻中均检出这 5 种元素, 但是均不超过上述药材规定的限量。其中, Cu 量最高, 在百万分之一至百万分之四; 其次是 Pb, Cd、As、Hg 量最低。

3.8 数据分析

由于在实验中选取的元素之间量差异较大, 直接进行模式识别数据分析, 高含量元素会对低质量分数元素带来很大的影响, 因此需要对各元素量的

数据采用 Z 值得分标准化。经过 Z 得分标准化后的数据再利用 SPSS 20.0 软件进行聚类分析, 见图 1。从图 1 可以看出, 在遗传距离为 5 时, 样品 S20、S21、S8、S9、S23、S5、S13、S24 可以比较好地聚为一类, 产地分别是四川广元、通江、青川、南充, 贵州毕节、大方, 云南昭通, 四川旺苍, 在地理位置上属于云贵川地区; 样品 S28、S30、S7、S10、S19、S27 可以比较好地聚为一类, 产地分别是重庆梁平、万州, 湖北恩施、宜昌, 湖北十堰、黄冈, 在地理位置上属于长江三峡地区; 样品 S17、S1、S29、S25、S12、S16、S6 与其他样品之间差异最大, 产地分别是黑龙江林口、安徽金寨、陕西城固、浙江仙居、湖北当阳、浙江磐安、河南商丘, 产地分布较广、较散。结果表明, 元素量测定结合聚类分析可以大致地对某些主产区进行归类, 但是无法将所有产地进行区分。

4 讨论

植物源中药中的元素组成、含量与其生长的气

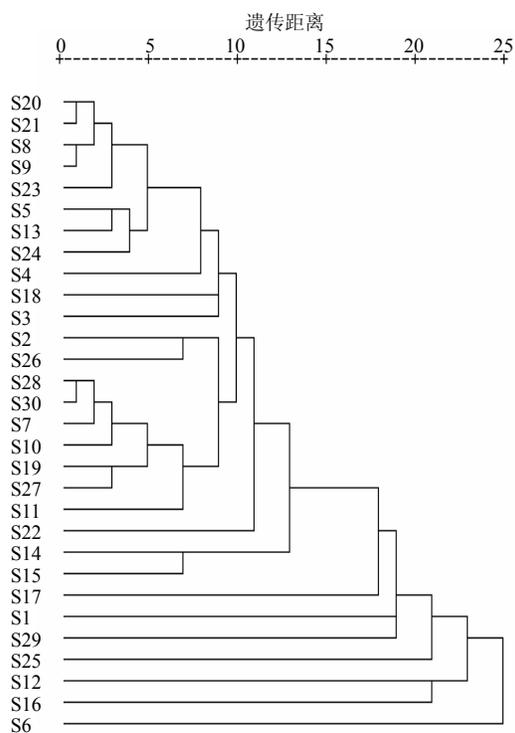


图1 聚类分析图

Fig. 1 Dendrograms of hierarchical cluster analysis

候环境、地理位置、土壤环境、种植习惯等外界因素有很大的关系，同时也与其自身品种、基因以及酶等内在因素密切相关。天麻在全国的种植区域比较广，外在因素差异很大，但是也在相对接近、环境类似的一定区域形成了比较知名的、规模化的产区，如上述云贵川地区和长江三峡地区。从品种来看，天麻目前主要有红天麻 *Gastrodia elata* Bl. f. *elata* ex S. Chou et S. C. Chen、绿天麻 *Gastrodia elata* Bl. f. *viridis* MaKino、乌天麻 *Gastrodia elata* Bl. f. *glauca* S. Chow、黄天麻 *Gastrodia elata* Bl. f. *flavida* S. Chow 以及一些人工杂交培育的品种，如乌红天麻和红乌天麻^[15]。不同地区种植的品种也有所差异。由此可见，外在因素和内在因素相互交织，使得从元素的角度区分或归类天麻产地显得难度很大。本研究建立了 ICP-MS 法测定了天麻中 As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Ga、Hg、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V 元素量的方法，并应用此法对采集自全国各地的 30 批天麻样品中各元素量进行了测定，同时利用欧氏距离平方方法的聚类分析对产地进行了区分和归类。结果发现：（1）不同产地的天麻中元素量不尽相同，目前中药材与饮片重点关注的 Pb、Cd、As、Hg、Cu 5 种有害元素量大大低于《中国药典》2015 年版有关参照品种的规定限量；（2）采用

的聚类分析方法可以将天麻的两大主要产区进行归类，并在它们之间，以及与其他产区较好地区区分。上述研究方法快速、准确、可靠，研究结果可以为天麻元素的快速分析、道地产区的划分、有效成分-功效-元素之间相关性、质量评价等方面的研究提供技术支持和科学依据。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
 [2] 周俊, 杨雁宾, 杨崇仁. 天麻的化学研究—I. 天麻化学成分分离和鉴定 [J]. 化学学报, 1979, 37(3): 183-189.
 [3] 王莉, 王艳萍, 肖红斌, 等. 天麻化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1635-1637.
 [4] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1999.
 [5] 金日光, 牟雪雁, 赵惠英. 生命相关元素的含水络合物(团聚体离子)的亲电、亲核强度标度理论——关于中药传统理论的当代化学物理及群子(量子)统计力学理论的诠释 (II) [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2003, 5(4): 11-15.
 [6] 沈廷明, 刘知远, 吴仲玉, 等. ICP-MS 法测定金线莲中 5 种重金属元素 [J]. 中草药, 2016, 47(8): 1405-1408.
 [7] 金日光, 牟雪雁. 关于生物高分子元素活性中心分布规律的第四统计力学理论标度的研究 (III)——论各种化学元素成为生物高分子活性中心元素的先决条件 [J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(4): 41-44.
 [8] 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.
 [9] 岳媛, 杨晓阳, 肖佳佳, 等. ICP-MS 法测定川明参中 6 种重金属元素 [J]. 中草药, 2016, 47(9): 1595-1600.
 [10] 陈英, 孙传芳. 不同产地天麻中微量元素含量测定 [J]. 绵阳师范学院学报, 2016, 35(8): 54-58.
 [11] 杨春宁, 孙志蓉, 曲继旭, 等. 基于主成分分析的天麻矿质元素综合评价研究 [J]. 中医药导报, 2016, 22(20): 52-54.
 [12] 谢达温, 廉源沛, 梁文琳, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定川芎和天麻药材中 5 种重金属元素 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2015, 17(3): 740-743.
 [13] 李蒙禹, 陶飞, 段敏, 等. 贵州道地药材天麻微量元素含量测定 [J]. 贵阳中医学院学报, 2013, 35(6): 14-16.
 [14] 单鸣秋, 于生, 于丽霞, 等. 荆芥不同器官在不同采收时间的 ICP-MS 矿质元素分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(2): 553-556.
 [15] 余昌俊, 王绍伯, 刘雪梅. 天麻 6 个品种重要性状比较分析 [J]. 生物学通报, 2010, 45(3): 12-14.