

ICP-MS 法测定陕西不同产地野生茜草中 9 种重金属元素

彭亮^{1,2}, 王媛媛¹, 黄涛¹, 安衍茹¹, 赵停¹, 张岗¹, 胡本祥¹, 李静¹, 杨冰月^{1*}

1. 陕西中医药大学药学院, 陕西 西安 712046

2. 陕西省中药资源产业化协同创新中心, 陕西 西安 712046

摘要: 目的 测定并分析陕西不同产地野生茜草中重金属元素, 对其安全性进行评价。方法 从陕西省 7 个主要野生茜草产区收集了 35 份茜草药材样品, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定样品中铜 (Cu)、锰 (Mn)、铬 (Cr)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、铁 (Fe)、铅 (Pb)、汞 (Hg)、砷 (As) 9 种重金属元素的含量, 统计分析不同产地样品中重金属元素含量的差异。同时, 采用主成分分析对所有样本进行聚类以及皮尔逊相关性系数分析, 阐明 9 种重金属元素之间的相关性。结果 陕西省不同产地野生茜草药材中重金属元素的含量存在差异性, Cu、Cd、Pb、Hg、As 含量均低于重金属限量标准。主成分分析可将所有样品按关中、陕北和陕南归为 3 类, 不同重金属元素之间存在一定的相关性。结论 ICP-MS 方法可准确测定陕西野生茜草中重金属元素的含量, 不同产地间存在差异。以重金属元素为指标, 陕西产茜草是安全的。

关键词: 茜草; 重金属; 微波消解; ICP-MS; 铜; 锰; 铬; 锌; 镉; 铁; 铅; 汞; 砷

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)06-1418-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.06.028

Determination of nine heavy metals in *Rubia Radix et Rhizoma* from different habitats of Shaanxi province by ICP-MS

PENG Liang^{1,2}, WANG Yuan-yuan¹, HUANG Tao¹, AN Yan-ru¹, ZHAO Ting¹, ZHANG Gang¹, HU Ben-xiang¹, LI Jing¹, YANG Bing-yue¹

1. College of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xi'an 712046, China

2. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Xi'an 712046, China

Abstract: Objective To determine the contents of nine heavy metals in *Rubia Radix et Rhizoma* from Shaanxi province and to evaluate its safety. **Methods** Microwave digestion method used in sample pretreatment combined with an inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) method were applied to determine the contents of nine heavy metals, i.e. Cu, Mn, Cr, Zn, Cd, Fe, Pb, Hg, and As in 35 samples of *Rubia Radix et Rhizoma* from seven wild populations in Shaanxi Province. The differences of heavy metals contents in different habitats were compared by statistical analysis. Principal component analysis (PCA) was performed to obtain an overview of the distribution of all samples and Pearson correlation analysis was used to determine the particular relationships among the levels of the nine heavy metals. **Results** The content of each heavy metal in the 35 samples of *Rubia Radix et Rhizoma* was below the detection limit and the contents of the nine heavy metals existed variation among the seven districts. Scores plot clearly separated the 35 samples into three groups (Guanzhong, Shaannan, and Shaanbei) by PCA. Pearson correlation analytical results demonstrated strong correlations among different heavy metals. **Conclusion** The developed ICP-MS method is suitable to accurately quantify the content of heavy metals in the samples of *Rubia Radix et Rhizoma*. Although the content of those varies in different habitats, *Rubia Radix et Rhizoma* is considered safe on the basis of the level of heavy metals.

Key words: *Rubia Radix et Rhizoma*; heavy metal; microwave digestion; ICP-MS; Cu; Mn; Cr; Zn; Cd; Fe; Pb; Hg; As

茜草 *Rubia Radix et Rhizoma* 为茜草科茜草属植物茜草 *Rubia cordifolia* L. 的干燥根及根茎, 我国常用大宗中药材之一^[1]。茜草性寒、味苦, 归肝经,

具有凉血止血, 祛瘀通经等功效。现代研究表明茜草化学成分主要为蒽醌及其苷类、环己肽类、多糖类等, 在止血化血、抗炎、抗肿瘤、免疫调节等方

收稿日期: 2017-09-17

基金项目: 陕西省教育厅项目 (16JK1212, 15JK1210)

作者简介: 彭亮 (1985—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为中药资源评价与开发利用、中药材质量控制研究。E-mail: ppengliang@126.com

*通信作者 杨冰月 (1983—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为中药品种、质量及资源开发研究。Tel: (029)38185186 E-mail: 304951774@qq.com

面表现出较好的药理活性^[2]。茜草除药用外,还可作为染料、食品添加剂等,具有重要的药用和经济价值。茜草在我国分布广泛,药材以野生品为主,主产于陕西、江苏、安徽、河南、山东等地^[3]。

近年来,中药材由于其良好的疗效及毒副作用较低的特点,越来越受到全世界医药产业的关注。但部分中药材由于种植方式及植物特性的关系,重金属含量超标的问题也不断出现,是影响中药材走向国际市场的关键因素之一^[4]。目前,我国对中药材中重金属限量制定了严格的标准,以保障临床用药的安全性^[5]。陕西为茜草的道地产区之一,茜草药材来源主要为野生品,目前尚未有关于茜草药材重金属含量方面的研究。基于此,本研究以陕西省 7 个不同产地 35 份野生茜草药材为研究对象,采用微波消解法前处理样品,运用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术测定了药材中 Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 9 种重金属元素的含量,以期为陕西产

茜草的质量和安全性提供科学依据。

1 材料与仪器

1.1 仪器与试剂

Optima™ 2100 电感耦合等离子体-质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); ETHOS 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司); 电子分析天平(日本岛津公司); 电热恒温鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)。

Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 的 1 000 µg/mL 标准溶液(北京国家标准物质研究中心),临用前将其稀释至各自所需浓度;实验用水为超纯水;65%硝酸(分析纯,英国 BDH 公司)。

1.2 材料

本研究所用的茜草材料为 2016 年 10~11 月收集于陕西省 7 个市的野生药材共 35 份(表 1),全部样品由陕西中医药大学中药鉴定学教研室胡本祥教授鉴定为茜草科(Rubiaceae)植物茜草 *Rubia*

表 1 陕西产茜草样品来源信息

Table 1 Details of populations of *Rubia Radix et Rhizoma* samples in Shaanxi Province

编号	采样地点	样品数	纬度 (N)	经度 (E)	海拔/m
XY1~5	陕西省咸阳市渭城区	5	34°21'21"	108°43'23"	402
WN1~5	陕西省渭南市蒲城县	5	34°59'31"	109°28'17"	563
BJ1~5	陕西省宝鸡市太白县	5	34°03'07"	107°17'56"	1 533
TC1~5	陕西省铜川市耀县	5	34°54'23"	108°59'48"	726
SL1~5	陕西省商洛市柞水县	5	33°41'10"	109°07'04"	990
AK1~5	陕西省安康市旬阳县	5	32°49'50"	109°22'04"	352
YA1~5	陕西省延安市黄陵县	5	35°34'45"	109°15'41"	832

cordifolia L. 的干燥根及根茎。

2 方法

2.1 标准溶液的配制

标准溶液采用市售, Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 9 种标准溶液, 原始质量浓度为 1 000 µg/mL, 临用前将其稀释为所需浓度, 保证待测样品质量浓度在标准系列的范围之内, 具体见表 2。

2.2 供试品溶液的制备

准确称取 0.5 g 茜草药材粉末(过 60 目筛), 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 25 min, 装入微波消解仪中, 按下列程序消解: 10 min 升温至 150 °C, 维持 2 min; 随后 3 min 升温至 200 °C, 维持 8 min 消解。完毕后, 冷却至室温, 取出, 于通风橱中将酸挥尽, 超纯水定容至 100 mL。

2.3 ICP-MS 条件

ICP-MS 工作参数: 功率 13 kW, 冷却气体积流量 15 L/min, 载气体积流量 0.8 L/min, 辅助气体积流量 0.2 L/min, 样品提升量为 1.5 L/min; 测量条件为积分时间为 10 s, 延迟时间 1 s, 重复次数 1 次; 取“2.1”项系列质量浓度中各标准溶液, 按上述方法测定, 绘制标准曲线, 并考察线性范围, 具体见表 2。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验 取 Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 标准溶液各自连续进样 6 次测定含量, 9 种元素的 RSD 值分别为 1.9%、2.6%、1.7%、2.5%、1.8%、2.5%、2.8%、1.7%、1.7%, 表明仪器的精密性良好。

2.4.2 重复性试验 取 XY5 号茜草样品 6 份, 按照“2.1”项方法制备供试溶液, 测定 Cu、Mn、Cr、

表 2 9 种重金属元素的标准曲线
Table 2 Calibration curves of nine heavy metal elements

元素	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回归方程	r	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Hg	0、1、2、4、6、8	$Y=0.014\ 326\ X+0.006\ 2$	0.999 2	0~8
Cd	0、2.5、5、10、15、20	$Y=0.521\ 2\ X+0.050\ 8$	0.999 6	0~20
Pb	0、2.5、5、10、15、20	$Y=0.186\ 5\ X+0.032\ 6$	0.999 5	0~20
As	0、2.5、5、10、15、20	$Y=0.324\ 4\ X-0.004\ 7$	0.999 9	0~20
Cu	0、25、50、75、150、200	$Y=1.120\ 4\ X+0.014\ 4$	0.999 8	0~200
Fe	0、25、50、75、150、200	$Y=1.321\ 08\ X+0.061\ 8$	0.999 3	0~200
Mn	0、25、50、75、150、200	$Y=1.340\ 5\ X+0.002\ 2$	0.999 8	0~200
Cr	0、25、50、75、150、200	$Y=0.018\ 8\ X+0.007\ 4$	0.999 6	0~200
Zn	0、25、50、75、150、200	$Y=2.947\ 0\ X+0.021\ 6$	0.999 5	0~200

Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 的含量, 9 种元素的 RSD 值分别为 2.9%、2.2%、2.6%、2.5%、1.7%、2.3%、2.4%、2.7%、1.7%, 说明方法的重复性良好。

2.4.3 稳定性试验 取 XY5 号茜草样品一份, 按照“2.1”项方法制备供试溶液, 按上述“2.2”项条件, 分别于 0、4、8、12、16、20、24 h 分别测定 Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 的含量, 9 种元素的 RSD 值分别为 2.6%、2.5%、2.7%、2.4%、2.9%、2.3%、2.8%、2.6%、2.7%, 表明样品在 24 h 内是稳定的。

2.4.4 加样回收率试验 取已测定的 XY1 样品 0.5 g (5 份), 精密称定, 分别精密加入一定量的各元素标准溶液, 按照“2.1”项制备供试溶液, 按上述“2.2”项下条件进行测定, 计算得到各元素的回收率在 96.80~102.23%, RSD 均小于 3%。

2.5 样品测定

按照“2.2”项制备茜草样品的供试品溶液, 测定其 Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 9 种重金属的含量。

3 结果与分析

3.1 重金属元素的含量测定结果

采用上述的实验方法对收集的陕西地区 7 个不同产地共 35 份茜草样品中 Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 9 种重金属元素进行了含量测定, 结果见表 3。参照现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》^[6]、《中国药典》2015 年版^[7]限量指标: $\text{Pb} \leq 5.0\text{ mg/kg}$ 、 $\text{Cd} \leq 0.3\text{ mg/kg}$ 、 $\text{Hg} \leq 0.2\text{ mg/kg}$ 、 $\text{Cu} \leq 20.0\text{ mg/kg}$ 、 $\text{As} \leq 2.0\text{ mg/kg}$, 可以得出 35 份茜草药材中 Pb、Cd、Hg、Cu、As 元素的量均在标准限制范围内, 符合我国中药材重金属安全性的相关规定。

3.2 不同产地茜草重金属元素质量分数差异性分析

按不同产地对陕西茜草样品重金属含量的平均值及标准差进行分析, 同时用软件 SPSS 19.0 进行产地间的方差分析, 见表 4。结果表明, 不同产地茜草重金属元素质量分数存在显著性差异, 安康地区的 Cu 和 As 元素最高, 平均值分别为 19.03、1.016 mg/kg; 咸阳地区 Cr 和 Pb 元素质量分数最高, 平均值分别为 0.267、3.680 mg/kg; 延安地区 Cd 元素质量分数最高, 平均值为 0.307 mg/kg; 渭南地区 Mn、Zn 和 Fe 质量分数皆为最高, 平均值分别为 86.76 mg/kg、86.87 mg/kg 和 69.48 mg/kg; 商洛地区 Hg 量最高, 平均值为 0.144 mg/kg。

3.3 相关性分析

相关性分析广泛应用于中药材的相关研究中, 常用来对多个具备相关性的指标进行分析, 从而衡量不同组分间的联系^[8]。本研究通过对陕西产茜草 9 种重金属元素之间的相关性进行分析 (表 5), 表明某些成分之间存在极显著或显著相关性。如: Cu 与 Hg 和 As 均呈极显著性正相关, 其相关系数分别为 0.482 ($P < 0.01$) 和 0.501 ($P < 0.01$); Cd 与 Fe 和 Hg 均呈极显著性负相关, 其相关系数分别为 -0.430 ($P < 0.01$) 和 -0.334 ($P < 0.01$)。

3.4 主成分分析

主成分分析是指将多个可变量通过线性变换以降维从而转为少数几个变量, 目的是筛选到比原始数量少但能解释样品中大部分变异的新变量^[9-10]。本研究为了明确 9 种重金属元素在陕西茜草不同群体重金属变异中各自的贡献率, 采集 35 份茜草样品中的 9 种重金属元素含量数据, 通过 SPSS 19.0 软件对所有样品进行主成分分析, 结果见表 6。

表 3 陕西产茜草样品中 9 种重金属元素含量测定结果

Table 3 Contents of nine heavy metal elements in samples of *Rubia Radix et Rhizoma*

编号	质量分数/(mg·kg ⁻¹)								
	Cu	Mn	Cr	Zn	Cd	Fe	Pb	Hg	As
XY1	13.51	55.50	0.232	49.65	0.241	63.56	3.62	0.087	0.423
XY2	19.25	52.37	0.235	49.21	0.194	45.78	3.63	0.082	0.454
XY3	16.20	48.75	0.269	50.77	0.183	53.02	3.75	0.093	0.371
XY4	16.88	52.63	0.324	51.12	0.182	52.83	3.88	0.112	0.409
XY5	14.50	61.00	0.274	51.25	0.188	75.40	3.50	0.095	0.461
WN1	16.05	95.50	0.122	85.03	0.246	59.84	2.18	0.052	0.766
WN2	15.92	82.46	0.123	97.22	0.248	60.78	2.21	0.051	0.690
WN3	16.50	80.75	0.096	76.47	0.199	91.13	1.78	0.076	0.733
WN4	15.11	87.22	0.099	77.53	0.195	67.55	1.74	0.056	0.686
WN5	11.18	87.86	0.152	98.09	0.250	68.11	2.23	0.057	0.514
BJ1	16.26	66.28	0.223	54.26	0.293	47.35	1.77	0.075	0.447
BJ2	17.16	67.91	0.222	53.75	0.252	48.32	1.80	0.060	0.468
BJ3	13.43	64.15	0.221	61.30	0.308	46.50	1.74	0.074	0.425
BJ4	14.75	65.00	0.233	57.11	0.283	69.40	2.61	0.068	0.437
BJ5	15.07	65.13	0.236	59.08	0.280	46.41	1.72	0.067	0.430
TC1	14.50	63.50	0.144	49.42	0.159	72.56	2.44	0.057	0.681
TC2	12.22	73.20	0.148	60.14	0.163	69.39	2.98	0.052	0.785
TC3	21.00	63.55	0.129	76.62	0.161	50.53	3.73	0.045	0.722
TC4	16.25	63.25	0.133	73.29	0.166	70.22	3.58	0.046	0.683
TC5	16.02	58.63	0.138	61.34	0.167	68.20	2.99	0.048	0.626
AK1	19.45	92.38	0.191	50.03	0.236	53.19	1.23	0.122	1.164
AK2	18.69	81.96	0.189	53.28	0.228	53.67	1.24	0.119	1.034
AK3	19.87	82.12	0.232	53.99	0.236	55.52	1.28	0.146	1.038
AK4	18.22	71.60	0.240	55.78	0.231	58.75	1.36	0.151	0.932
AK5	18.94	72.05	0.142	55.21	0.235	67.39	1.55	0.089	0.911
SL1	20.41	81.54	0.224	63.32	0.212	54.37	0.89	0.150	0.925
SL2	21.00	81.66	0.227	67.83	0.202	64.25	1.06	0.184	0.944
SL3	17.20	87.72	0.243	67.19	0.208	64.96	1.26	0.098	0.991
SL4	17.70	91.25	0.244	67.58	0.210	70.51	1.16	0.123	1.046
SL5	15.54	91.59	0.232	70.50	0.207	73.05	1.20	0.165	1.132
YA1	15.13	54.78	0.109	111.75	0.320	55.24	3.02	0.022	0.539
YA2	16.26	59.50	0.136	120.51	0.293	56.12	3.05	0.018	0.623
YA3	17.39	49.25	0.138	113.19	0.305	45.56	2.46	0.019	0.657
YA4	17.00	54.46	0.138	101.20	0.313	60.00	3.25	0.027	0.494
YA5	13.25	77.18	0.140	109.48	0.305	57.18	3.13	0.031	0.640

表 4 不同产地陕西产茜草中 9 种重金属含量差异性分析

Table 4 Content differences analysis of nine heavy metals among different resources of *Rubia Radix et Rhizoma* in Shaanxi province

来源	质量分数/(mg·kg ⁻¹)								
	Cu	Mn	Cr	Zn	Cd	Fe	Pb	Hg	As
XY	16.07±2.23 bc	54.05±4.56 c	0.267±0.037 a	50.40± 0.92 e	0.198±0.024 e	58.12±1.16 abc	3.68±0.14 a	0.094±0.011 b	0.424±0.036 d
WN	14.95±0.64 c	86.76±5.75 a	0.118±0.023 d	86.87± 1.04 b	0.228±0.028 cd	69.48±1.27 a	2.03±0.25 c	0.058±0.010 c	0.678±0.097 bc
BJ	15.33±1.43 c	65.69±1.45 b	0.227±0.007 bc	57.10± 3.20 de	0.283±0.021 b	51.60±9.98 c	1.93±0.38 c	0.069±0.006 c	0.441±0.017 d
TC	16.00±3.22 bc	64.43±5.33 b	0.138±0.008 d	64.16±10.95 cd	0.163±0.003 f	66.18±8.89 ab	3.14±0.52 b	0.050±0.005 c	0.699±0.059 b
AK	19.03±0.64 a	80.02±8.59 a	0.199±0.039 c	53.66± 2.25 e	0.233±0.004 c	57.70±5.84 abc	1.33±0.13 d	0.125±0.025 a	1.016±0.101 a
SL	18.37±2.29 ab	86.75±4.94 a	0.234±0.009 b	67.28± 2.57 c	0.208±0.004 de	65.43±7.21 ab	1.11±0.14 d	0.144±0.034 a	1.008±0.084 a
YA	15.81±1.67 bc	59.03±10.77 bc	0.132±0.013 d	111.22± 6.96 a	0.307±0.010 a	54.82±5.48 bc	2.98±0.31 b	0.023±0.006 d	0.591±0.071 c

不同小写字母表示差异性显著, $P<0.05$ Different letters means significant difference, $P<0.05$

表 5 茜草中 9 个重金属元素的皮尔逊相关性分析

Table 5 Pearson correlations analysis among nine heavy metals in *Rubia Radix et Rhizoma*

元素	Cu	Mn	Cr	Zn	Cd	Fe	Pb	Hg	As
Cu	1.000	0.101	0.158	-0.209	-0.202	-0.282	-0.318	0.482**	0.501**
Mn	0.101	1.000	-0.128	0.003	-0.116	0.336*	-0.734**	0.426*	0.729**
Cr	0.158	-0.128	1.000	-0.634**	-0.124	-0.253	-0.076	0.643**	-0.077
Zn	-0.209	0.003	-0.634**	1.000	0.519**	-0.016	0.157	-0.581**	-0.070
Cd	-0.202	-0.116	-0.124	0.519**	1.000	-0.430**	-0.124	-0.334*	-0.256
Fe	-0.282	0.336*	-0.253	-0.016	-0.430**	1.000	-0.059	0.091	0.239
Pb	-0.318	-0.734**	-0.076	0.157	-0.124	-0.059	1.000	-0.573**	-0.684**
Hg	0.482**	0.426*	0.643**	-0.581**	-0.334*	0.091	-0.573**	1.000	0.574**
As	0.501**	0.729**	-0.077	-0.070	-0.256	0.239	-0.684**	0.574**	1.000

* $P < 0.05$, 显著相关; ** $P < 0.01$, 极显著相关* and ** donates significant relationship at $P < 0.05$ and $P < 0.01$ levels

表 6 主成分载荷表

Table 6 Loadings in first three principal components

元素	PC1	PC2	PC3
Cu	0.552	-0.160	0.421
Mn	0.685	0.591	-0.035
Cr	0.372	-0.787	0.109
Zn	-0.522	0.682	0.273
Cd	-0.413	0.249	0.727
Fe	0.184	0.411	-0.801
Pb	-0.752	-0.362	-0.337
Hg	0.891	-0.299	0.043
As	0.813	0.433	0.061

从表 6 中可以看出, 前 3 个主成分累计贡献率达到 78.45%, 能够阐明要说明的大多数变异信息, 故取前 3 个主成分。其中, 第 1 主成分 (PC1) 累积贡献率为 37.89%, 主要反映的是来自 Hg (0.891)、As (0.825)、Mn (0.685) 和 Pb (-0.752) 的信息; 第 2 主成分 (PC2) 累积贡献率为 23.32%, 主要反映的是来自 Zn (0.682) 和 Cr (-0.787) 的信息; 第 3 主成分 (PC3) 累积贡献率为 17.25%, 主要反映的是来自 Cd (0.727) 和 Fe (-0.801) 的信息。根据 35 份材料 9 种重金属元素含量的主成分分析结果, 提取前 3 个主成分作 3D 得分图, 见图 1。从图 1 中可以看出, PCA 得分图将所有 35 份材料归为 3 类, 第 1 类为来自陕北地区延安的 5 份材料, 第 2 类为来自关中地区咸阳、渭南、宝鸡和铜川的 20 份材料, 第 3 类为来自陕南地区商洛和安康的 10 份材料。

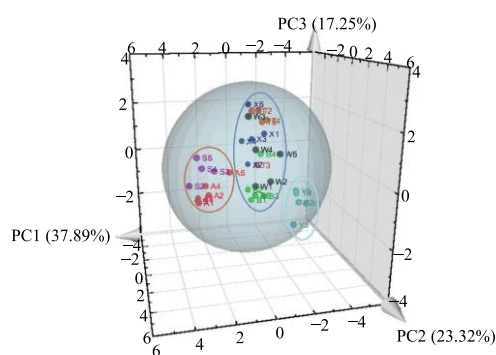


图 1 主成分分析 3D 得分图

Fig. 1 Scores of three principal components in 3-D plot

4 讨论

重金属元素如 Pb、Hg、As 等在人体内容易累积, 当达到一定量会引发汞中毒、砷中毒等症状, 导致肝脏、肾脏、内分泌系统、神经系统等功能的损伤^[11]。中药材在生长过程中因为受环境条件如土壤、空气、水肥等影响以及药用植物本身的遗传特性, 如主动吸收和富集重金属等, 往往出现重金属超标的现象^[12]。基于此, 对产地不同的药材进行收集整理, 测定其重金属含量, 分析其重金属与药材安全性之间的相关性, 对保证合理、安全用药具有极为重要的意义。本研究采用《中国药典》2015 年版规定的 ICP-MS 法测定了陕西不同地区野生茜草药材中 Cu、Mn、Cr、Zn、Cd、Fe、Pb、Hg、As 重金属元素的含量。结果显示, 陕西 7 个地区 35 份野生茜草药材中 Pb、Hg、As、Cu、Cd 5 种明确需要控制的重金属元素含量全部符合我国的相关规定。

差异性分析结果表明, 9 种重金属元素含量因产地不同而存在显著性差异, 推测其原因除与陕西不同产地茜草种质差异即遗传学特性有关外, 极有可能是由于茜草在生长过程中对重金属元素的吸收富集能力与土壤中的重金属元素含量密切相关所致。主成分分析显示, 前 3 个主成分 PC1、PC2、PC3 的累计贡献率为 78.45%, 能够解释大部分变异。基于前 3 个主成分的 3D 得分图能清晰的将所有样品分为 3 组, 第 1 组位于 PC1、PC2、PC3 的负方向处, 为来自于延安的五份样品; 第二组位于图的中央位置, 由关中地区咸阳、渭南、宝鸡和铜川的 20 份材料组成; 第 3 组位于 PC1 和 PC2 的正方向, PC3 的负方向, 是陕南地区商洛和安康的 10 份材料。皮尔逊 (Pearson) 相关系数分析表明, 陕西茜草药材中 9 种重金属元素存在一定的相关性。

本研究通过对陕西 7 个地区 35 份野生茜草样品中 9 种重金属元素含量进行测定分析与比较研究, 可为陕西产茜草药材的重金属元素标准制定提供依据, 为其饮片生产和临床用药安全提供参考。同时, 研究结果对陕西茜草栽培基地选择, 人工种植过程中重金属含量控制等具有现实意义。

参考文献

- [1] 李海峰, 肖凌云, 张 菊, 等. 茜草化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中药材, 2016, 39(6): 1433-1436.
- [2] Shan M, Yu S, Yan H, *et al.* A Review of the botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology of *Rubiae Radix* et *Rhizoma* [J]. *Molecules*, 2016, 21(12): 1747-1756.
- [3] 李 鹏, 胡正海. 茜草的生物学及化学成分与生物活性研究进展 [J]. 中草药, 2013, 44(14): 2009-2014.
- [4] 董鹏鹏, 梅全喜, 戴卫波. 不同产地艾叶总黄酮, 重金属和硒元素的含量比较研究 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(1): 74-76.
- [5] 迟明艳, 李光芳, 周 雯. ICP-MS 法检测贵州 10 种地道药材中重金属元素含量 [J]. 贵阳医学院学报, 2016, 41(7): 783-786.
- [6] 中华人民共和国外贸行业标准. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准 WM/T2-2004 [S]. 2005.
- [7] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [8] Kim J K, Park S Y, Lim S H, *et al.* Comparative metabolic profiling of pigmented rice *Oryza sativa* L. cultivars reveals primary metabolites are correlated with secondary metabolites [J]. *J Cereal Sci*, 2013, 57(1): 14-20.
- [9] García M M, Hernández-Hierro J M, Santos B C, *et al.* Multivariate analysis of the polyphenol composition of Tempranillo and Graciano red wines [J]. *Talanta*, 2011, 85(4): 2060-2066.
- [10] Peng L, Ru M, Wang K, *et al.* Spaceflight environment-induced variation in root yield and active constituents of *Salvia miltiorrhiza* [J]. *Planta Med*, 2014, 80(12): 1029-1035.
- [11] 莫遗盛, 李 岩, 冯 洁, 等. ICP-MS 法测定不同采收期广西产苦丁茶中的 8 种重金属 [J]. 华西药学杂志, 2016, 31(5): 502-504.
- [12] 钟凌云, 潘亮亮, 马冰洁, 等. ICP-MS 法测定 10 个产地葛根中 6 种重金属 [J]. 中成药, 2014, 36(6): 1264-1267.