

不同产地黄芩茎叶无机元素的 ICP-MS 分析与评价

严宝飞^{1,2,3}, 富莹雪³, 宿树兰^{2,3*}, 严辉^{2,3}, 吴超颖³, 赵明^{2,3}, 钱大玮^{2,3}, 段金廛^{2,3*}

1. 江苏卫生健康职业学院, 江苏 南京 211800

2. 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 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心 国家中医药管理局中药资源循环利用重点研究室, 江苏 南京 210023

3. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

摘要: 目的 建立黄芩茎叶中无机元素的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析方法, 并对其中无机元素进行分析与评价。方法 采用微波消解样品, ICP-MS 测定 8 个产地 35 批黄芩茎叶中的 23 种无机元素的含量, 并用 SPSS 19.0 对不同产地样品进行主成分分析 (PCA) 及相关性分析。结果 不同产地黄芩茎叶中无机元素种类组成无差异, 但含量差异较大, 其中 Fe、Zn、Cu、Mn、Cr、Co、Ni、Sr、B 和 Ni 10 种为人体必需微量元素, Al 与 Fe 含量最高, 其次为 B、Ti、Mn、Sr 和 Ba; 重金属及有害元素的总量除样品 S10 超出标准, 其余均低于标准; 单元素 Cd 的含量除样品 S2、S10 和 S22~S30 超出标准, 其余均低于限定标准。以 23 种元素含量为变量, 进行 PCA, 绘制 PCA 得分图, 结果表明 35 批黄芩茎叶样品被分成 8 组, 相同产地的样品能够较好地聚集在一起, 提示不同产地黄芩茎叶样品无机元素含量的差异可能与产地生态环境诸多生态因子密切相关。选择前 4 个因子 ($F_1 \sim F_4$) 对黄芩茎叶进行综合评价, 其综合评价函数为 $F = 0.444 2 F_1 + 0.166 6 F_2 + 0.129 1 F_3 + 0.056 4 F_4$, 结果显示山西和陕西的样品得分排在前列, 表明从无机元素角度考虑, 以上 2 个产地药材品质较好。结论 本研究建立了准确高效分析评价不同产地黄芩茎叶中无机元素的方法, 并为黄芩茎叶标准建立、质量控制、安全评价以及资源综合开发利用提供科学依据。

关键词: 黄芩茎叶; 不同产地; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱; 主成分分析

中图分类号: R282.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)22-5418-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.22.029

Simultaneous determination of inorganic elements in stems and leaves of *Scutellaria baicalensis* from different regions by ICP-MS

YAN Bao-fei^{1,2,3}, FU Ying-xue³, SU Shu-lan^{2,3}, YAN Hui^{2,3}, WU Chao-ying³, ZHAO Ming^{2,3}, QIAN Da-wei^{2,3}, DUAN Jin-ao^{2,3}

1. Jiangsu Health Vocational College, Nanjing 211800, China

2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Key Laboratory of Chinese Medicinal Resources Recycling Utilization, State Administration of Traditional Chinese Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

3. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

Abstract: Objective An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method was established for the determination of inorganic elements in stems and leaves of *Scutellaria baicalensis*. The inorganic elements in the extracts were analyzed and evaluated. **Methods** ICP-MS was applied to determine 23 kinds of inorganic elements in samples digested by microwave in stems and leaves of *S. baicalensis* from eight regions, and the results were analyzed by principal component analysis (PCA) and correlation analysis. **Results** There were no differences in the types of inorganic elements in stems and leaves of *S. baicalensis* from different regions, but the content of them varied greatly. Among them, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Co, Ni, Sr, B, and Ni were essential elements of the human body. The content of Al and Fe was the highest, and the content of B, Ti, Mn, Sr, and Ba was higher than others. The total content of heavy

收稿日期: 2018-04-03

基金项目: 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心重点项目 (ZDXM-3-7)

作者简介: 严宝飞 (1992—), 研究方向为中药学。E-mail: baofei@163.com

*通信作者 宿树兰 (1974—), 教授。E-mail: sushulan1974@163.com

段金廛 (1956—), 教授。E-mail: dja@njucm.edu.cn

metals and harmful elements of samples were up to the mustard, except S10. The contents of Cd in S2, S10 and S22—S30 exceeded standards. Thirty-five batches stems and leaves of *S. baicalensis* were divided into eight groups, which were analyzed by the PCA with the contents of 23 elements as variates. These regions which have different geographies and climates might lead to the differences in the contents of inorganic elements in the samples. Four factors (F_1 — F_4) were selected to make a comprehensive evaluation. The evaluation function was $F = 0.444\ 2\ F_1 + 0.166\ 6\ F_2 + 0.129\ 1\ F_3 + 0.056\ 4\ F_4$. The results showed that the scores of samples from Shanxi and Shaanxi were higher, which indicated that the qualities of above samples were better than those of other samples. **Conclusion** In this study, an accurate and efficient method for the analysis and determination of inorganic elements in stems and leaves of *S. baicalensis* from different regions was established, which provided a scientific reference for the quality control, safety evaluation, and comprehensive utilization of *S. baicalensis* resource.

Key words: stems and leaves of *Scutellaria baicalensis*; different regions; inorganic elements; ICP-MS; principal component analysis

黄芩为唇形科黄芩属植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根, 是我国的传统常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为中品, 后被历版《中国药典》收载^[1]。其性味苦寒, 具有清热燥湿、泻火解毒、止血、安胎的功效, 主要用于湿热痞满、泻痢、黄疸、肺热咳嗽、痈肿疮毒、胎动不安等病症的治疗^[2]。黄芩药材临床需求量较大, 现已大量栽培, 黑龙江、河北、北京、山东、山西、陕西、甘肃均有种植。其地上茎叶资源未被有效利用而废弃, 造成了大量的资源浪费和环境污染。

黄芩茎叶在我国北方各省及云南部分地区作为一种茶叶饮用, 被称为黄芩茶、黄金茶等, 其民间应用已有千年的历史, 具有清热燥湿、泻火解毒、消炎、促消化等功效^[3-4]。现代研究证实黄芩茎叶中主要含有黄酮类、有机酸类、二萜类、挥发油类、多糖类等资源性化学成分^[5-7]。黄芩茎叶总黄酮类成分具有降血压、调血脂、改善记忆、抗肿瘤等多种药理活性, 极具药用价值^[8]。

现代研究已经证明, 中药疗效不仅与有机成分有关, 而且与无机元素的种类和含量也有密切的联系, 无机元素除了是生物体内参与和调节代谢的必需元素外, 还有着极强形成配合物的能力, 易与生物体内含氮、氧、硫的配体形成配位键, 协调体内物质平衡, 形成有效成分, 因此无机元素对药效发挥的协同作用也不容忽视^[9-10]。药材中的大量及微量元素不仅影响药用植物的根系营养及生理代谢活动, 而且还是有效成分的构成因子, 会对植物化学成分的形成和积累产生影响, 重金属及有害元素是中药材进出口的重要检测指标之一, 准确测定中药材中重金属含量可为中药材生产中的质量控制和临床中的用药安全提供科学依据^[11]。

目前关于黄芩茎叶的质量评价主要集中在黄酮类等有机成分含量分析方面, 未见无机元素的报道。

本实验采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 方法对 8 个产地 35 批黄芩茎叶中的 23 种无机元素进行分析与评价, 并采用主成分分析 (PCA) 方法进行多元统计分析, 研究内容基本涵盖了我国目前黄芩的主产地, 可基本代表我国黄芩茎叶中无机元素含量的整体情况, 其结果可为黄芩茎叶标准建立、质量控制、安全性评价以及资源的综合开发利用提供科学依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Optima™ 2100DV 电感耦合等离子体-质谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司); CEM MARS6 型微波消解仪 (德国 Berghof 公司); BAS2245 型电子分析天平 (德国赛多利斯公司); DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); Milli-Q 型超纯水机 (Millipore Bedford MA, 美国)。

1.2 试剂

各元素标准溶液均为国家标准样品: 含有 ^{27}Al 、 ^{75}As 、 ^{11}B 、 ^{137}Ba 、 ^9Be 、 ^{112}Cd 、 ^{59}Co 、 ^{52}Cr 、 ^{64}Cu 、 ^{56}Fe 、 ^{69}Ga 、 ^{202}Hg 、 ^7Li 、 ^{55}Mn 、 ^{59}Ni 、 ^{207}Pb 、 ^{122}Sb 、 ^{119}Sn 、 ^{88}Sr 、 ^{47}Ti 、 ^{205}Tl 、 ^{51}V 、 ^{65}Zn 的多元素标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$, 批号 GSB 04-1767-2004), 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 内标溶液: ^{73}Ge (批号 GSB 04-1728-2004)、 ^{115}In (批号 GSB 04-1731-2004)、 ^{209}Bi (批号 GSB 04-1719-2004) 的单元素标准溶液 (1 000 $\mu\text{g/mL}$), 均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 硝酸 (优级纯, 北京化学试剂研究所, 批号 101026); 双氧水 (优级纯, 上海国药化学试剂公司, 批号 160819); 试验用水均为双重蒸馏水 (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 自制)。

35 批黄芩茎叶样品, 其详细信息见表 1。植物基原经南京中医药大学段金廛教授鉴定为唇形科黄芩属植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的地

表 1 不同产地 35 批黄芩茎叶产地信息

Table 1 Thirty-five batches of samples from different regions

编号	产地	采集时间
S1	江苏	2016-06
S2	黑龙江	2016-08
S3~S4	甘肃	2016-07
S5~S6	山东	2016-07
S7~S10	山西	2016-07
S11~S21	河北	2016-07
S22~S30	陕西	2016-07
S31~S35	北京	2016-07

上茎叶。所得样品分别于热风 (50 °C) 条件下进行烘干, 干燥至恒定质量后粉碎成粗粉, 过 40 目筛, 常温密封干燥保存备用。

2 方法与结果

2.1 标准品溶液的制备

多元素标准品溶液的配制: 分别精密吸取多元素标准溶液 (100 µg/mL) 200 µL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成多元素混标 (Al、As、B、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Hg、Li、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn) 母液, 质量浓度为 2 µg/mL。取不同体积的上述储备液稀释后, 制成系列不同质量浓度的标准溶液, 进行线性关系考察。

2.2 供试品溶液的制备

取样品粉末 0.2 g (40 目), 精密称定, 于聚四氟乙烯消解罐中, 置于通风橱, 加入浓硝酸 8 mL, 双氧水 1 mL, 静置 20 min, 待反应不剧烈后加盖密封, 放入微波消解仪中, 按设定的消解程序处理: 先经 10 min 由室温升温至 150 °C, 并维持 2 min 消解, 然后 3 min 由 150 °C 升温至 200 °C, 并维持 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, 转移用去离子水定容至 100 mL。同步以浓硝酸 8 mL, 双氧水 1 mL 做空白试验。

2.3 测定条件的优化

仪器自动调谐设定工作参数, 以灵敏度、背景、稳定性等各项指标对仪器的工作参数进行优化。ICP-MS 工作参数: 功率 13 kW, 冷却气 15 L/min, 载气体积流量 0.8 L/min, 样品提升量为 1.5 L/min; 测定条件: 积分时间 10 s, 延迟时间 1 s, 重复次数 3 次; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰强。以 ^{73}Ge 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi 为内标, 监测信号的变动情况, 能有效克服仪器信号的漂移和校正基体效应。

2.4 标准曲线的制备

根据试样中待测元素的水平配制标准溶液, 依

次测定 23 种无机元素的系列质量浓度标准溶液, 加入 ^{73}Ge 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi 内标溶液, 同时配制标准空白溶液。以标准品质量浓度为横坐标 (X), 以待测元素分析峰信号值与内标元素参比峰响应值的比值为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线, 得各元素标准品的回归方程、相关系数和线性范围。结果见表 2。

表 2 23 种无机元素线性回归方程

Table 2 Linear equations of 23 kinds of inorganic elements

分析元素	回归方程	r^2	线性范围/(µg·mL ⁻¹)
Al	$Y=0.1658X+0.9921$	0.9999	0.0001~0.2
As	$Y=0.0046X-0.0066$	0.9919	0.0001~0.2
B	$Y=0.0204X-0.8911$	0.9993	0.0001~0.2
Ba	$Y=0.1325X-0.0965$	0.9983	0.0001~0.2
Be	$Y=0.0125X+0.0010$	0.9960	0.000001~0.2
Cd	$Y=0.0202X-0.0133$	0.9985	0.0001~0.2
Co	$Y=0.1449X-0.0739$	0.9937	0.0001~0.2
Cr	$Y=0.0462X+0.0096$	0.9981	0.0001~0.2
Cu	$Y=0.1082X-0.0134$	0.9953	0.0001~0.2
Fe	$Y=0.0010X+0.0053$	0.9973	0.0001~0.2
Ga	$Y=0.0121X-0.0005$	0.9978	0.0001~0.2
Hg	$Y=0.0056X-0.0001$	0.9920	0.000001~0.2
Li	$Y=0.0589X+0.0305$	0.9928	0.000001~0.2
Mn	$Y=0.0168X+0.0111$	0.9979	0.0001~0.2
Ni	$Y=0.0417X+0.0006$	0.9951	0.0001~0.2
Pb	$Y=0.0605X-0.0780$	0.9973	0.0001~0.2
Sb	$Y=0.0363X-0.0041$	0.9989	0.0001~0.2
Sn	$Y=0.0378X-0.0210$	0.9923	0.0001~0.2
Sr	$Y=0.0354X-0.3782$	0.9999	0.0001~0.2
Ti	$Y=0.0007X-0.0032$	0.9992	0.0001~0.2
Tl	$Y=0.0846X-0.0881$	0.9969	0.0001~0.2
V	$Y=0.0320X-0.0178$	0.9925	0.0001~0.2
Zn	$Y=0.0065X+0.0112$	0.9977	0.0001~0.2

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验 分别吸取各标准溶液, 进样 6 次, 分别计算 23 种无机元素峰强度的 RSD, 结果见表 3, 结果表明仪器的精密度良好。

2.5.2 稳定性试验 取同一供试品溶液 (S1) 溶液, 每隔 0.5 h 测定 1 次, 重复 6 次, 分别计算 23 种无机元素峰强度 RSD, 结果见表 3, 表明供试品溶液在 3 h 内稳定性良好。

2.5.3 重复性试验 取同一供试品溶液 (S1) 6 份, 按“2.2”项下方法制备供试品溶液, 按上述测定条件计算各元素的含量 RSD, 结果见表 3。

2.5.4 加样回收率试验 取已测定的 S1 号样品 0.2 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“2.2”项下方法制备供试品溶液, 按上述测定条件计算各元素的含量并计算平均加样回收率, 计算 RSD, 结果见表 3。

表 3 精密度、重复性、稳定性和回收率试验 ($n = 6$)Table 3 Precision, repeatability, stability, and recovery of 18 kinds of inorganic elements ($n = 6$)

元素	RSD/%			加样回收率	
	精密度	稳定性	重复性	均值/%	RSD/%
Al	0.33	2.23	0.52	99.26	2.39
As	1.57	1.48	0.23	101.74	0.43
B	2.59	0.98	2.31	101.23	0.97
Ba	0.46	2.24	2.92	98.30	2.26
Be	2.66	0.53	0.98	100.51	1.56
Cd	1.60	2.26	2.83	99.92	2.95
Co	2.31	1.45	2.75	100.09	1.19
Cr	2.75	1.14	1.11	100.93	2.54
Cu	1.67	0.57	0.08	98.96	2.48
Fe	1.05	1.86	0.23	102.68	0.21
Ga	1.72	2.55	1.91	101.78	2.62
Hg	0.58	1.73	0.10	99.67	2.08
Li	1.34	0.05	1.14	99.15	1.88
Mn	2.12	0.70	1.65	100.74	1.82
Ni	1.33	0.05	0.65	99.06	0.74
Pb	1.60	1.30	0.11	102.52	2.27
Sb	2.64	0.91	0.09	102.46	2.22
Sn	2.47	2.50	1.23	97.12	0.72
Sr	0.61	1.17	2.05	99.96	1.80
Ti	2.08	2.16	1.56	99.64	0.52
Tl	1.05	2.74	1.89	98.28	2.16
V	0.12	1.28	1.25	101.26	1.02
Zn	1.83	1.02	2.33	99.44	0.58

2.6 无机元素的分析测定

2.6.1 样品分析结果 各样品按“2.2”项下方法制得供试品溶液, 取各供试品溶液, 按“2.3”项下条件测定, 测定结果见表 4。

由表 4 可知, 黄芩茎叶含有丰富的无机元素, 不同产地无机元素种类组成几无差异, 但含量差异较大。23 种无机元素中, Fe 的质量分数最高, 平均质量分数达 700.62 $\mu\text{g/g}$, 其次为 Al (516.83 $\mu\text{g/g}$)、Ba (89.68 $\mu\text{g/g}$)、Mn (65.64 $\mu\text{g/g}$)、Sr (62.27 $\mu\text{g/g}$)、B (31.54 $\mu\text{g/g}$) 和 Ti (23.10 $\mu\text{g/g}$); As (0.741 $\mu\text{g/g}$)、Co (0.386 $\mu\text{g/g}$)、Cd (0.301 $\mu\text{g/g}$)、Tl (0.297 $\mu\text{g/g}$)、Li (0.270 $\mu\text{g/g}$)、Sn (0.262 $\mu\text{g/g}$)、Sb (0.191 $\mu\text{g/g}$)、Hg (0.017 $\mu\text{g/g}$)、Be (0.009 $\mu\text{g/g}$) 平均质量分数最低。江苏样品中的 Sr 平均质量分数最高; 甘肃样品中的 B、Ni 平均质量分数最高; 山东样品中的 Ba、Ga 和 Mn 平均质量分数最高; 山西样品中的 Al、As、Be、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Sb、Sn、Ti 和 V 平均质量分数最高; 陕西样品中的 Cd、Hg、Pb、Tl 和 Zn 平均质量分数最高。重金属及有害元素中, S10 (山西) 的总量以及 S2 (黑龙江)、S10 (山西) 和 S22~S30 (陕西) 样品的 Cd 超出《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标 (总量 $\leq 20 \mu\text{g/g}$ 、Cd $\leq 0.3 \mu\text{g/g}$), 其余均符合要求。

2.6.2 黄芩茎叶无机元素间的 PCA 和综合评价结果 为了阐明不同产地与黄芩茎叶中无机元素的关联关系, 采用 SPSS 19.0 统计软件对表 4 数据进行 PCA, 见表 5, 前 2 个主成分的特征值均大于 1, 说明前 2 个因子在反映产地与黄芩茎叶各无机元素

表 4 35 批黄芩茎叶中 23 种无机元素分析测定结果 ($n = 3$)Table 4 Determination of 23 kinds of inorganic elements in stems and leaves of *S. baicalensis* ($n = 3$)

编号	质量分数($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)											
	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg
S1	185.025	0.481	33.644	84.891	0.008	0.179	0.199	2.926	4.349	253.827	13.380	0.006
S2	547.684	0.999	24.749	106.075	0.009	0.307	0.467	30.067	6.147	984.327	15.831	0.026
S3	602.017	0.746	50.457	86.668	0.009	0.273	0.427	8.814	10.080	748.931	14.548	0.027
S4	392.869	1.115	45.664	48.172	0.006	0.230	0.390	17.120	6.335	814.228	8.962	0.022
S5	493.406	0.396	25.564	156.702	0.015	0.213	0.321	5.808	4.536	410.216	24.733	0.002
S6	504.482	0.556	24.365	135.586	0.008	0.193	0.310	8.627	5.794	481.643	22.855	0.008
S7	611.287	0.778	28.475	69.153	0.012	0.223	0.478	24.509	9.642	1 212.167	11.166	0.025
S8	839.471	1.147	27.599	87.349	0.017	0.244	0.591	34.432	5.702	1 217.508	14.383	0.020
S9	760.377	1.010	48.776	79.293	0.017	0.205	0.520	33.816	8.769	1 165.958	13.561	0.022
S10	897.548	1.210	54.004	113.003	0.011	0.376	0.571	31.360	14.230	1 168.068	17.245	0.026
S11	362.833	0.552	27.547	53.128	0.005	0.187	0.334	12.339	5.892	492.316	7.896	0.014
S12	370.163	0.698	21.941	48.309	0.010	0.179	0.304	6.283	7.347	492.469	7.924	0.013
S13	504.370	0.716	36.587	70.012	0.009	nd	0.328	12.898	7.761	589.911	11.598	0.012
S14	353.477	0.583	35.218	77.682	0.007	nd	0.364	9.191	5.746	548.241	11.412	0.008
S15	292.334	0.562	40.728	92.401	0.004	0.184	0.390	7.737	5.566	525.862	15.061	0.009

续表 4

编号	质量分数/(μg·g ⁻¹)											
	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg
S16	409.043	0.578	33.566	66.901	0.005	0.179	0.379	12.206	8.770	698.415	11.208	0.009
S17	509.296	0.532	24.667	107.987	0.016	0.192	0.342	9.391	6.141	605.166	19.131	0.007
S18	449.807	0.774	27.085	92.164	0.007	0.191	0.401	12.796	5.873	651.491	14.814	0.006
S19	380.666	0.611	33.340	82.681	0.010	0.219	0.353	11.325	8.059	584.903	13.005	0.016
S20	590.672	0.722	27.119	92.012	0.009	0.193	0.358	11.929	6.052	675.359	15.509	0.009
S21	648.750	0.783	31.843	99.767	0.015	0.203	0.405	6.314	5.324	743.162	17.005	0.010
S22	762.941	0.852	41.353	89.340	0.014	0.588	0.424	16.290	6.111	907.651	14.618	0.025
S23	886.724	1.024	19.205	92.991	0.015	0.560	0.546	23.396	6.553	1 091.783	15.240	0.030
S24	459.424	0.560	21.860	84.832	0.009	0.590	0.404	9.925	6.540	622.520	12.391	0.026
S25	720.750	0.799	22.833	97.200	0.014	0.509	0.450	16.727	6.885	906.684	14.227	0.022
S26	704.733	0.899	22.289	91.261	0.009	0.479	0.496	15.994	6.421	977.186	15.284	0.021
S27	444.887	0.868	19.443	94.422	0.010	0.430	0.357	11.929	7.125	644.640	15.535	0.021
S28	510.718	0.714	17.161	84.838	0.008	0.452	0.303	9.140	6.238	550.374	15.051	0.031
S29	568.669	1.041	17.506	96.724	0.005	0.613	0.412	10.649	6.318	783.171	13.309	0.033
S30	720.476	0.874	24.120	85.467	0.008	0.429	0.352	12.292	6.059	668.617	13.240	0.031
S31	530.813	0.562	35.811	97.380	0.002	0.196	0.352	7.370	5.653	556.828	16.836	0.014
S32	246.725	0.469	47.023	99.883	0.004	0.193	0.359	7.655	5.584	541.055	16.755	0.014
S33	328.945	0.637	48.759	82.819	0.009	nd	0.272	7.066	5.351	474.105	14.012	0.007
S34	321.913	0.541	33.371	93.539	0.002	0.214	0.276	6.627	7.505	395.902	15.001	0.013
S35	175.654	0.533	30.123	98.267	0.002	0.200	0.288	6.803	6.302	337.161	15.700	0.004

编号	质量分数/(μg·g ⁻¹)										
	Li	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	Tl	V	Zn
S1	0.022	88.532	1.077	0.871	nd	0.173	121.929	11.793	0.286	0.432	11.988
S2	0.348	62.089	3.055	1.870	0.197	0.254	77.924	24.661	0.303	1.416	21.062
S3	0.330	64.160	3.901	1.662	0.208	0.263	96.165	23.784	0.302	1.413	17.138
S4	0.273	48.157	5.578	3.150	0.197	0.308	50.659	21.667	0.295	1.294	12.567
S5	0.094	132.425	1.870	1.234	0.193	0.209	63.575	13.827	0.294	1.114	14.132
S6	0.042	132.171	1.838	1.194	0.182	nd	63.505	14.461	0.292	1.429	17.658
S7	0.467	68.609	7.303	3.018	0.233	0.363	96.666	37.421	0.300	1.745	18.206
S8	0.651	52.478	5.883	1.307	0.192	0.324	60.026	37.181	0.300	2.372	19.661
S9	1.137	45.524	9.101	1.183	0.178	0.234	107.208	43.282	0.289	2.183	16.296
S10	0.593	66.303	9.301	4.607	0.285	0.556	84.832	38.082	0.306	2.318	34.487
S11	0.232	34.977	3.139	1.665	0.172	0.270	43.424	19.702	0.290	0.956	11.208
S12	0.201	34.368	0.662	1.656	0.154	0.231	76.878	19.522	0.296	1.095	13.515
S13	0.171	48.272	4.445	1.199	0.153	0.192	54.812	21.284	0.293	1.241	14.532
S14	0.139	54.011	2.525	1.043	0.191	0.205	47.447	20.938	0.298	1.365	10.594
S15	0.063	54.449	2.253	1.064	0.173	0.188	49.378	21.708	0.299	1.733	11.505
S16	0.198	43.892	1.656	1.632	0.244	0.237	87.276	20.331	0.300	1.184	16.905
S17	0.162	70.636	3.292	1.213	nd	0.220	55.150	25.345	0.295	1.689	15.877
S18	0.215	62.548	2.832	1.102	0.188	0.198	48.125	21.426	0.294	1.782	12.780
S19	0.220	53.087	2.576	1.756	0.148	0.301	55.906	14.233	0.292	1.145	15.301
S20	0.223	64.473	3.645	1.656	0.190	0.182	69.498	23.482	0.297	1.501	13.123
S21	0.280	60.945	2.181	1.510	0.252	0.253	58.988	26.904	0.296	1.428	12.766
S22	0.403	65.680	4.881	4.833	0.188	0.320	39.718	30.634	0.302	1.696	53.262
S23	0.451	77.063	3.371	4.715	0.202	0.300	43.232	40.244	0.303	2.291	50.891
S24	0.258	60.103	2.659	4.050	0.185	0.351	40.743	19.995	0.300	1.133	47.043
S25	0.318	72.537	4.421	4.732	0.162	0.355	46.682	32.203	0.305	1.787	54.014
S26	0.440	76.542	3.941	4.698	0.196	0.301	47.022	28.818	0.310	1.858	54.608
S27	0.210	71.657	2.233	4.489	0.164	0.261	46.390	16.179	0.300	1.157	52.300
S28	0.270	68.966	3.434	4.856	0.188	0.337	40.934	15.492	0.302	1.268	52.333
S29	0.304	67.948	3.018	4.817	0.236	0.237	43.702	21.806	0.307	1.577	48.736
S30	0.303	67.401	2.341	4.567	0.163	0.259	38.458	19.555	0.304	1.141	47.820
S31	0.180	60.530	2.232	1.086	nd	nd	46.806	19.026	0.296	1.486	10.136
S32	0.047	67.744	2.795	1.100	0.152	0.197	56.636	21.349	0.279	1.344	11.737
S33	0.069	68.179	2.806	1.189	0.201	0.193	90.178	18.180	0.287	0.909	11.999
S34	0.127	48.959	2.150	1.434	nd	0.200	71.521	10.693	0.296	0.823	16.204
S35	0.002	81.907	3.493	0.770	0.159	0.162	57.985	13.223	0.286	1.010	17.806

nd-未检出; 样品用去离子水稀释 100 倍用于测定 Al、Ba、Fe、Mn 和 Sr

nd-not detect; Samples were diluted 100 times with deionized water for determination of Al, Ba, Fe, Mn, and Sr

的相互关系中起主导作用，2 个主成分的累积贡献率达 61.08%，能够客观地反映产地不同与各无机元素的内在联系，故选取前 2 个主成分进行分析，各样品的主成分得分图见图 1，并根据得分进行分组，将相近者归为一组^[12]。样品可以分成 8 组，组 1 是由采于山西的样品组成，组 2 是由采于陕西的样品组成，组 3 是由采于黑龙江的样品组成，组 4 是由采于甘肃的样品组成，组 5 是由采于河北的样品组成，组 6 是由采于北京的样品组成，组 7 是由采于山东的样品组成，组 8 是由采于江苏的样品组成。该分组结果表明相同产地的样品能够较好地聚集在一起，所以，各样品中的无机元素含量差异可能与产地生态环境诸多生态因子密切相关。

以各主成分因子得分与方差贡献率乘积之和相加，得出各个样品无机元素总因子得分值 $F^{[13]}$ ，其综合评价函数为 $F=0.444\ 2\ F_1+0.166\ 6\ F_2+0.129\ 1\ F_3+0.056\ 4\ F_4$ ，按综合评价函数计算出的不同样品的综合得分(F)及排名见表 6。由表 6 可知，

表 5 主成分的特征值及贡献率
Table 5 Eigenvalues and variance contribution of principle components

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	10.22	44.42	44.42
2	3.83	16.66	61.08
3	2.97	12.91	74.00
4	1.30	5.64	79.63

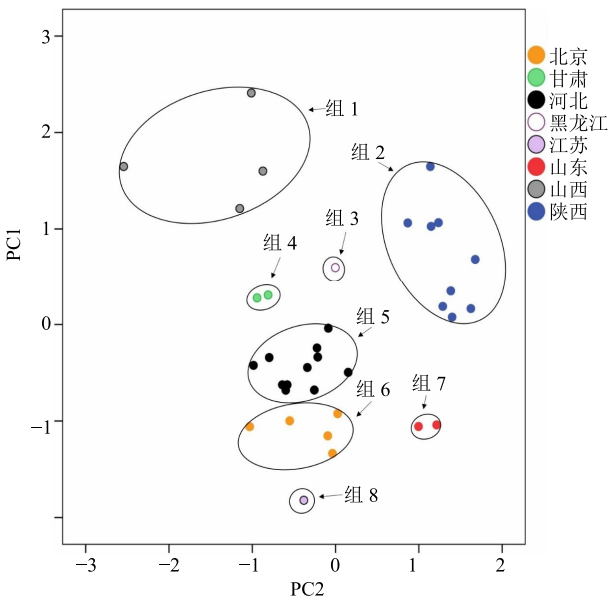


图 1 样品 PCA 得分图
Fig. 1 Scatter plots of samples by PCA

表 6 黄芩茎叶主成分因子及综合评价
Table 6 PCA factors and comprehensive evaluation of stems and leaves of *S. baicalensis*

编号	主成分因子				F	综合排序
	F_1	F_2	F_3	F_4		
S10	2.410	-1.012	0.818	3.293	1.193	1
S23	1.648	1.138	0.387	-1.301	0.898	2
S26	1.066	1.236	-0.089	-0.298	0.651	3
S25	1.027	1.147	-0.013	-0.218	0.633	4
S22	1.063	0.867	-0.156	0.056	0.600	5
S8	1.600	-0.873	0.889	-2.372	0.547	6
S29	0.684	1.677	-0.920	0.195	0.476	7
S9	1.648	-2.544	1.063	-0.716	0.405	8
S7	1.212	-1.150	-0.094	0.580	0.367	9
S2	0.600	-0.003	0.346	-0.382	0.289	10
S30	0.349	1.384	-0.941	0.002	0.264	11
S28	0.166	1.624	-1.004	0.641	0.251	12
S27	0.077	1.399	-0.515	0.442	0.226	13
S24	0.188	1.287	-1.137	0.368	0.172	14
S5	-1.040	1.214	2.915	0.733	0.158	15
S3	0.307	-0.810	0.005	1.937	0.111	16
S6	-1.057	0.996	2.395	0.366	0.026	17
S21	-0.038	-0.087	0.764	-0.763	0.024	18
S17	-0.496	0.152	1.276	-1.186	-0.097	19
S20	-0.243	-0.223	0.436	-0.528	-0.119	20
S18	-0.337	-0.214	0.299	-1.039	-0.205	21
S4	0.276	-0.943	-1.521	0.025	-0.229	22
S19	-0.445	-0.339	-0.534	0.391	-0.301	23
S16	-0.342	-0.796	-0.912	0.685	-0.364	24
S15	-0.679	-0.255	-0.020	-0.354	-0.367	25
S31	-0.923	0.025	0.339	-1.115	-0.425	26
S13	-0.423	-0.986	-0.495	-0.331	-0.435	27
S32	-0.998	-0.550	0.408	0.406	-0.459	28
S14	-0.680	-0.598	-0.455	-0.759	-0.504	29
S35	-1.336	-0.037	0.173	0.671	-0.540	30
S34	-1.154	-0.094	-0.593	0.722	-0.564	31
S33	-1.058	-1.031	0.143	0.729	-0.582	32
S12	-0.625	-0.580	-1.623	-0.729	-0.625	33
S11	-0.625	-0.639	-1.696	-0.873	-0.652	34
S1	-1.821	-0.381	0.062	0.720	-0.824	35

山西和陕西的样品综合得分排在前列，但由于山西的 S10 号样品与陕西的所有样品的重金属及有害元素含量超出限量标准，所以从无机元素综合考虑山西的黄芩茎叶（除 S10 外）品质较好。

2.6.3 无机元素含量间的相关性分析 黄芩茎叶中的无机元素含量间的相关性见表 7。结果显示，黄芩茎叶中有 114 对元素呈显著正相关 ($P<0.01$)，23 种元素呈正相关 ($P<0.05$)；4 对元素呈显著负相关 ($P<0.01$)：Zn-B、Cd-Sr、Pb-B、Pb-Sr，5

表 7 黄芩茎叶中无机元素含量间相关性分析

Table 7 Correlation of inorganic elements content in stems and leaves of *S. baicalensis*

元素	Li	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb
Li	1.000																						
Be	0.544**	1.000																					
B	-0.112	-0.133	1.000																				
Al	0.848**	0.640**	-0.164	1.000																			
Ti	0.774**	0.540**	0.107	0.746**	1.000																		
V	0.629**	0.418*	0.001	0.734**	0.855**	1.000																	
Cr	0.783**	0.379*	-0.013	0.642**	0.719**	0.642**	1.000																
Mn	-0.143	0.153	-0.356*	0.136	-0.081	0.094	-0.183	1.000															
Fe	0.915**	0.523**	-0.024	0.831**	0.877**	0.770**	0.842**	-0.099	1.000														
Co	0.828**	0.440**	0.044	0.719**	0.889**	0.816**	0.746**	-0.100	0.916**	1.000													
Ni	0.663**	0.353*	0.208	0.555**	0.692**	0.582**	0.747**	-0.011	0.671**	0.587**	1.000												
Cu	0.463**	0.183	-0.009	0.282	0.265	0.144	0.458**	-0.242	0.444**	0.330	0.394*	1.000											
Zn	0.575**	0.377*	-0.514**	0.608**	0.313	0.330	0.469**	0.392*	0.532**	0.420*	0.377*	0.493**	1.000										
Ga	-0.161	0.126	-0.060	0.187	0.027	0.273	-0.219	0.564**	-0.062	0.009	-0.086	-0.326	0.103	1.000									
As	0.842**	0.401*	-0.079	0.725**	0.678**	0.607**	0.752**	-0.113	0.856**	0.732**	0.584**	0.375*	0.517**	-0.130	1.000								
Sr	-0.112	0.146	0.483**	-0.137	0.010	-0.083	-0.142	-0.082	-0.038	-0.054	-0.038	0.131	-0.300	0.049	-0.125	1.000							
Cd	0.668**	0.288	-0.416*	0.616**	0.345*	0.348*	0.421*	0.301	0.574**	0.538**	0.383*	0.338*	0.818**	0.139	0.557**	-0.444**	1.000						
Sn	0.783**	0.472**	-0.208	0.549**	0.486**	0.316	0.610**	-0.065	0.665**	0.602**	0.514**	0.492**	0.614**	-0.274	0.574**	-0.258	0.701**	1.000					
Sb	0.525**	0.239	0.032	0.449**	0.499**	0.372*	0.351*	0.042	0.571**	0.576**	0.297	0.139	0.253	-0.010	0.554**	0.162	0.282	0.416*	1.000				
Ba	-0.147	0.069	-0.155	0.186	0.040	0.266	-0.194	0.589**	-0.042	0.063	-0.125	-0.298	0.176	0.917**	-0.106	-0.026	0.241	-0.227	-0.027	1.000			
Hg	0.769**	0.178	-0.216	0.602**	0.443**	0.321	0.543**	-0.065	0.646**	0.560**	0.446**	0.500**	0.631**	-0.199	0.661**	-0.352*	0.799**	0.722**	0.308	-0.123	1.000		
Tl	0.663**	0.207	-0.386*	0.657**	0.488**	0.475**	0.455**	0.115	0.649**	0.604**	0.272	0.364*	0.709**	0.011	0.633**	-0.350*	0.708**	0.621**	0.483**	0.105	0.707**	1.000	
Pb	0.686**	0.315	-0.467**	0.581**	0.341*	0.228	0.482**	0.114	0.561**	0.414*	0.351*	0.468**	0.756**	-0.142	0.593**	-0.441**	0.807**	0.805**	0.380*	-0.072	0.797**	0.759**	1.000

** $P < 0.01$, * $P < 0.05$

对元素呈负相关 ($P < 0.05$): Mn-B、Cd-B、Hg-Sr、Tl-B、Tl-Sr。正相关表明上述 137 对元素吸收积累过程中相互间具有协同作用, 负相关则表明上述 9 对元素吸收积累过程中相互间起着拮抗作用。药材元素含量的相关性, 是为探讨药材在生长过程中各元素的积累规律是否存在元素间彼此的吸收促进或拮抗等关系, 其结果可为进一步开展黄芩植物生长发育过程中生理生化机制及肥料施用策略提供有益参考。

3 讨论

现代研究发现^[14], 中药中的无机元素可与生物体内含氮、氧、硫的配体形成配位键, 形成的有效成分参与体内代谢过程、协调体内物质平衡, 因此无机元素对药效发挥的协同作用也不容忽视。药材中的大量及微量元素不仅影响药用植物的根系营养及生理代谢活动, 而且还是有效成分的构成因

子, 会对植物化学成分的形成和积累产生影响, 重金属及有害元素是中药材进出口的重要检测指标之一。所以无机元素是药材品质评价重要指标。

研究结果显示, 黄芩茎叶中的元素种类及含量丰富, 含有诸多有利的微量元素, 如 Mn 主要与磷酸根键合, 与能量代谢关系密切, 是多种中药生物酶的活性中心; Fe 主要存在于血红蛋白、肌蛋白及细胞色素氧化酶、过氧化氢酶中, 是骨髓造血系统的主要原料; B 可显著提高细胞中超氧化物歧化酶和谷胱甘肽过氧化酶的水平, 在保护细胞膜的完整性、防止脂质氧化以及消除自由基等生理反应中起重要作用; Zn 是参与免疫功能的一种重要元素, 对免疫功能具有营养与调节作用; Cu 是人体必需的微量元素, 参与生物体的许多重要生理过程, 如细胞呼吸、神经递质传递及抗氧化应激等; Sr 可参与人体生骨造髓的生理过程。

在所分析的元素中重金属及有害元素 Pb、Cd、Hg、Cu 和 As 等是对人体有害的微量元素, 当其在体内蓄积至一定量时可引起免疫系统障碍和多种生理功能损害。本实验检测黄芩茎叶中重金属及有害元素, 既为药材的质量评价提供依据, 也为制定药材中重金属及有害元素限量标准提供参考。

本实验首次建立了不同产地黄芩茎叶样品中无机元素的 ICP-MS 测定方法, 并采用 PCA 法进行综合评价, 可为黄芩茎叶标准建立、质量控制、安全性评价以及资源综合利用提供科学的参考依据。

参考文献

- [1] 刘 岩, 李连泰, 计小清, 等. 土壤中无机元素对不同产地黄芩中无机元素和黄芩苷量的影响 [J]. 中草药, 2017, 48(6): 1225-1228.
- [2] 梁 英, 韩鲁佳. 黄芩中黄酮类化合物药理学作用研究进展 [J]. 中国农业大学学报, 2003, 8(6): 9-14.
- [3] 何春年, 彭 勇, 肖 伟, 等. 黄芩茶的应用历史与研究现状 [J]. 中国现代中药, 2011, 13(6): 3-7.
- [4] 朱艳霞, 骆 翔, 赵东平, 等. 黄芩、黄芩茶及其水溶液中矿质元素含量分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11): 3112-3114.
- [5] 王宏伟, 尹志峰, 李洪波, 等. 黄芩茎叶中的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(22): 41-44.
- [6] 郝玉玲, 商亚珍. 黄芩茎叶的研究进展 [J]. 承德医学学报, 2007, 24(3): 293-295.
- [7] 何春年, 彭 勇, 肖 伟, 等. 黄芩地上部分与根部的化学成分比较研究 [J]. 中国现代中药, 2011, 13(12): 32-35.
- [8] 黄贤荣, 梁爱君, 黄 忠, 等. 黄芩茎叶药理作用研究进展 [J]. 解放军药学报, 2012, 28(3): 264-266.
- [9] 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.
- [10] 祁俊生, 徐辉碧, 周井炎, 等. 稀土元素与中药药性关系研究 [J]. 计算机与应用化学, 2000(Z1): 181-182.
- [11] 陈 莹, 王长生, 况 刚, 等. 微波消解 ICP-OES 法测定藏药珍宝类药物坐珠达西及其主要矿物药原料中 26 种无机元素及相关性分析 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2346-2352.
- [12] 杨 洁, 段金彪, 李国龙, 等. 不同产地南五味子中木脂素分析研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(23): 4647-4652.
- [13] 焦 阳, 尹海波, 张 乐, 等. 基于 ICP-MS 对不同产地小根蒜无机元素的主成分分析和聚类分析 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(11): 2063-2066.
- [14] 姚 鑫, 周桂生, 唐于平, 等. 采用微波消解-ICP-AES 法对不同产地果用银杏叶无机元素分析与评价 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 808-812.