

ICP-MS 法测定不同产地乌梅无机元素含量

欧金梅^{1,3}, 王 瑞¹, 程庆兵², 冯 鑫¹, 黄璐琦^{3*}

1. 安徽中医药大学, 安徽 合肥 230012

2. 合肥市食品药品检测中心, 安徽 合肥 230001

3. 中国中医科学院 中药资源中心, 北京 100700

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 同时测定乌梅中 16 种无机元素的方法, 对乌梅进行分析和评价。**方法** 样品经微波消解后, 采用 ICP-MS 法测定乌梅 16 种无机元素含量, 运用 SPSS 21.0 对数据进行主成分分析 (PCA) 和相关分析。**结果** 乌梅间无机元素的组成大体相同, 16 种元素中以 K、Ca、Mg、Na、Fe、B 含量较为丰富。通过 PCA, 27 批相同产地的乌梅样品均聚在一起, 表明乌梅中无机元素含量的差异与产地的生态环境有一定关系, 而品种间的差异并不明显。乌梅的特征元素为 Cu、Zn、Ca、Mg, 综合分析四川地区的无机元素得分较高。**结论** 本研究建立了准确高效分析评价不同产地乌梅中无机元素的方法, 为乌梅的品种选育、质量控制和综合利用提供科学依据。

关键词: 乌梅; ICP-MS; 无机元素; 主成分分析; 质量控制

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)02-0482-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.02.027

Simultaneous determination of inorganic elements in *Mume Fructus* from different regions by ICP-MS

OU Jin-mei^{1,3}, WANG Rui¹, CHENG Qing-bing², FENG Xin¹, HUANG Lu-qi³

1. Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China

2. Hefei Food and Drug Testing Center, Hefei 230001, China

3. National Resource Center for Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

Abstract: Objective To establish an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the simultaneous determination of 16 inorganic elements of *Mume Fructus*, and the elements were analyzed and evaluated. **Methods** ICP-MS was used to determine the content of 16 inorganic elements in the samples after microwave digestion. Principal component analysis (PCA) and correlation analysis were performed using SPSS21.0. **Results** There were no differences in the types of inorganic elements in the samples of *Mume Fructus*, and the content of K, Ca, Mg, Na, Fe and B was abundant in the 16 elements. Through principal component analysis, 27 batches of samples from the same origin were all clustered together, indicating that the difference of inorganic element content was related to the ecological environment of the origin, but the difference between varieties was not obvious. The characteristic elements of *Mume Fructus* were Cu, Zn, Ca, Mg, and the results showed that the scores of samples from Sichuan was the highest. **Conclusion** This study established an accurate and efficient method for the analysis and evaluation of inorganic elements in *Mume Fructus* from different habitats, which provided a scientific reference for the breeding, safety evaluation, and comprehensive utilization of *Mume Fructus* resource.

Key words: *Mume Fructus*; ICP-MS; inorganic elements; principal component analysis; quality control

乌梅为蔷薇科植物梅 *Prunus mume* (Sieb) Sieb. et Zucc. 的干燥近成熟果实^[1], 为我国特产植物, 具有良好的药用和食用价值。乌梅为著名的收涩药,

具有敛肺涩肠、生津安蛔的功效, 常用于治疗肺虚久咳、久泻久痢、热消渴等^[2]。食用常制成果脯蜜饯、果酒、饮料等^[3]。药食两用的乌梅含有丰富的

收稿日期: 2019-08-06

基金项目: 中央本级重大增减支项目子项目 (2060302-1604-01); 新安医学教育部重点实验室开放基金资助项目 (2018xayx09); 安徽高校自然科学研究项目重点项目 (KJ2019A0479)

作者简介: 欧金梅 (1980—), 女, 安徽滁州人, 副教授, 在读博士, 研究方向为中药资源与质量评价。E-mail: ojm@ahtcm.edu.cn

*通信作者 黄璐琦, 中国工程院院士。E-mail: huangluqi01@126.com

活性成分,如有机酸类(枸橼酸、苹果酸、绿原酸等)、三萜类化合物、挥发油、氨基酸、黄酮类化合物、多糖及大量矿物质元素等,研究发现有抗肿瘤、抗菌、抗病毒、调血脂和抗氧化等药理活性^[3-6],也可作为抑菌剂、抗氧化剂、保鲜剂等天然添加剂应用到食品加工中^[4],具有较好的综合应用价值。

无机元素是植物中普遍存在的一类成分,研究发现其与消化吸收、生长发育和疾病预防有着密切关系^[6],中药有效成分的功效与无机元素的含量和类型也有一定的协同作用^[7-9]。无机元素的种类及含量不仅是植物遗传特征的体现,也与不同栽培地区的环境因素和种植条件等有很大影响^[10-11]。因此研究植物中无机元素分布规律,也是对植物的种质资源评价、品种选育、道地产区等方面的综合评价。

梅在我国大部分地区均有栽培,用于药食两用的栽培品种已达 200 余种^[7],其中以四川、福建、云南等地为主产区,目前对乌梅的研究多集中在有机酸类成分的分析方面^[2],对无机元素的系统研究较少。本研究采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对乌梅主产区主栽品种的无机元素进行检测,采用主成分分析(PCA)方法进行多元统计分析,基本代表了我国主产区乌梅中无机元素含量的总体情况,结果为乌梅的药食两用的有效性和安全性提供依据,也为乌梅资源的品种选育、综合利用提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Milestone ETHOS UP 微波消解系统(意大利

Milestone 公司); ICP-MS M90 型电感耦合等离子质谱仪(布鲁克公司); XP205E 型电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); MILLI Advantage A10 超纯水系统[默克化工技术(上海)有限公司]。

1.2 试剂

单元素标准溶液 B(批号 GSB04-1716-2004)购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院,Na [批号 GBW(E) 080260, 11031]、Mg [批号 GBW(E) 080126, 11104]、Al [批号 GBW(E) 080219, 15106]、K [批号 GBW(E) 080125, 11124]、Ca [批号 GBW(E) 080118, 11123]、Cr [批号 GBW08614, 16042]、Fe [批号 GBW(E) 080123, 10011]、Cu [批号 GBW(E) 130079, 1712]、Zn [批号 GBW08620, 15011]、As [批号 GBW08611, 14032]、Se [批号 GBW(E) 080546, 12032]、Cd [批号 GBW(E) 130079, 1801]、Sb [批号 GBW(E) 080545, 11031]、Hg [批号 GBW8617, 14089]、Pb [批号 GBW08619, 15011]均购自中国计量科学研究院;水为自制超纯水;硝酸(优级纯)、过氧化氢(分析纯)购自上海安普化学试剂公司。内标溶液(批号 12A007, 6610030400) Bruker ICP-MS internal standards, Bi 和 In 各 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3 材料

27 份乌梅样品于 2018 年 4~7 月从全国各地采集(表 1),由安徽中医药大学彭华胜教授鉴定为蔷薇科植物梅 *Prunus mume* (Sieb) Sieb. et Zucc. 的近成熟果实。样品采用低温烘干后为生乌梅,保存供检测用。

表 1 乌梅药材来源

Table 1 Information of samples

样品编号	栽培品种	采集地点	样品编号	栽培品种	采集地点
S1	白梅	福建诏安	S15	实生梅	广西百色
S2	白梅	福建诏安	S16	大青梅	四川平武
S3	龙眼梅	福建永泰	S17	实生梅	四川平武
S4	青梅	福建上杭	S18	实生梅	四川大邑
S5	白梅	福建上杭	S19	实生梅	四川宝兴
S6	青竹梅	福建上杭	S20	实生梅	四川宝兴
S7	大肉梅	广东云浮	S21	照水梅	云南丽江
S8	白粉梅	广东陆河	S22	照水梅	云南丽江
S9	青竹梅	广东陆河	S23	胭脂梅	云南丽江
S10	大青梅	浙江上虞	S24	黄梅	云南丽江
S11	大青梅	浙江上虞	S25	杏梅	云南洱源
S12	大青梅	安徽宁国	S26	盐梅	云南洱源
S13	榔梅	安徽休宁	S27	盐梅	云南洱源
S14	实生梅	广西南宁			

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 测定条件

射频功率为 1 400 W, 等离子体气体流量 16.5 L/min, 载气体积流量 2.0 L/min, 辅助气体流量为 0.2 L/min, 雾化室温度 2 °C, 采样深度为 6.5 mm, 样品提升速率 0.1 r/s, 扫描方式: 跳峰; 测定点数/峰为 1, 重复 5 次。

2.2 内标溶液的制备

精密量取标准内标溶液 1 mL, 加去离子水配制质量浓度 1 μg/mL 的溶液。

2.3 工作曲线绘制及仪器检出限测定

精密量取 16 种标准物质元素母液各 1 mL, 分别加去离子水配制成 10 mg/mL 的溶液; 再分别精密量取上述稀释后的 16 种标准物质元素 1 mL, 加去离子水配制成元素 B、Cu、Zn、Cd、Hg 质量浓度分别为 1 000 μg/mL 的溶液; 其他 11 种元素质量浓度为 100 μg/mL 的溶液。分别精密量取稀释后的 B、Na、Mg 元素溶液各 1、2、3、4、5 mL; Al 元素溶液 2、4、

6、8、10 mL; K、Cr 元素溶液各 1、1.5、2、3、4 mL; Ca 元素溶液 0.2、0.8、1.0、1.5、2.0 mL; Fe 元素溶液 0.4、0.8、1.0、1.2、1.6 mL; Cu、Zn 元素溶液各 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL; As 元素溶液 0.2、0.8、1.0、1.5、2.0 mL; Se 元素溶液 1、2、5、8、10 mL; Cd 元素溶液 0.5、0.8、1.0、1.5、2.0 mL; Sb 元素溶液 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 mL; Hg 元素溶液 1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 mL; Pb 元素溶液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL; 分别置 5 个 100 mL 量瓶中, 加去离子水配制成混合溶液, 精密量取 10 mL, 再精密加入内标溶液 0.1 mL, 配制系列标准品混合溶液。

上述各标准溶液在选定的工作条件下经 ICP-MS 测定后, 仪器给出各元素的工作曲线及线性关系。空白溶液测量 10 次, 对应于标准偏差 3 倍时的分析浓度是该元素的仪器检出限。线性回归方程、相关系数 (r) 及检出限如表 2 所示, 结果表明各元素标准曲线线性相关系数为 0.999 0~0.999 9, 表明该方法线性关系均良好。

表 2 各元素的线性方程、相关系数、检出限结果

Table 2 Linear equation, correlation coefficient, and detection limit of various elements

元素	回归方程	线性范围/(μg·L ⁻¹)	r	检出限/(mg·kg ⁻¹)
B	$Y=130\,047.8X-30\,546.6$	10.0~50.0	0.999 0	0.100
Na	$Y=622\,402.5X+51\,011.4$	1.0~4.0	0.999 7	1.000
Mg	$Y=407\,349.9X+24\,036.0$	1.0~4.0	0.999 8	1.000
Al	$Y=286\,474.6X+224\,542.3$	2.0~8.0	0.997 0	0.500
K	$Y=461\,158.3X+80\,614.9$	1.0~4.0	0.999 9	1.000
Ca	$Y=71\,471.6X+5\,154.3$	0.2~2.0	0.999 5	1.000
Cr	$Y=37\,942.4X+38\,879.1$	1.0~4.0	0.999 9	0.050
Fe	$Y=468\,909.9X+46\,650.3$	0.4~1.6	0.999 9	1.000
Cu	$Y=23\,488.5X-13\,341.1$	10.0~30.0	0.999 9	0.050
Zn	$Y=4\,382.6X-2\,158.6$	10.0~30.0	0.999 5	0.500
As	$Y=4\,411.6X+2\,687.7$	0.2~2.0	0.999 7	0.002
Se	$Y=822.30X+786.57$	1.0~10.0	0.999 8	0.010
Cd	$Y=6\,949.97X+1\,098.46$	5.0~20.0	0.999 9	0.002
Sb	$Y=13\,548.6X-21.854$	0.1~1.0	0.999 9	0.010
Hg	$Y=10\,271.4X-12\,823.4$	10.0~40.0	0.999 0	0.001
Pb	$Y=80\,799.9X+60\,686.2$	0.2~1.0	0.999 6	0.020

2.4 供试品溶液的制备

取样品剪碎, 取 0.5 g, 精确称量, 置于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 7 mL HNO₃, 浸泡过夜, 加入 1 mL 30% H₂O₂, 密闭, 放入微波消解炉, 按照设定的消解程序进行处理: 先经 10 min 由室温升至 200 °C, 200 °C 保持 10 min, 微波功率 1 000 W。待消解完全后, 冷却至室温, 转移至 25 mL 量瓶中,

加去离子水至刻度, 摇匀, 精确量取 1 mL, 置于 10 mL 量瓶中, 准确加入 0.1 mL 内标溶液, 加去离子水至刻度, 摇匀, 即得供试品溶液。同步以 7 mL HNO₃ 和 1 mL 30% H₂O₂ 进行空白试验。

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验 在选定的测试条件下, 分别吸取混合对照品溶液, 进样 6 次, 分别计算 16 种无机

元素峰强度的 RSD 值。各分析元素质量分数的 RSD 在 0.99%~2.14%，表明该方法具有良好的精密度。

2.5.2 稳定性试验 取乌梅 (S3) 样品 0.5 g (共 6 份)，精确称量，按“2.4”项下方法制备供试品溶液，分别于室温下放置 0、2、4、8、10、12 h，测定各元素质量分数。RSD 为 0.31%~2.48%，表明供试品溶液在室温下放置 12 h 内基本稳定。

2.5.3 重复性试验 取乌梅 (S3) 样品 0.5 g (共 6 份)，精确称量，按“2.4”项下方法制备供试品溶液，在所选条件下测定各元素质量分数。RSD 为

0.91%~2.18%，可满足实验的要求。

2.5.4 加样回收率试验 取乌梅 (S3) 样品 0.5 g (共 6 份)，精确称量，分别加入适量已测定的各元素标准溶液。照“2.4”项下方法制备供试品溶液，在所选的测试条件下测定。回收率为 97.5%~105.9%，RSD<3%。

2.6 样品测定结果

取 27 批药材样品适量，按照所选的最佳仪器测试参数，采用标准曲线法测定各样品溶液中无机元素的含量，结果见表 3。

表 3 不同样品中无机元素的含量

Table 3 Analysis results of investigated elements in samples

编号	微量元素/(mg·kg ⁻¹)									常量元素/(mg·kg ⁻¹)			重金属元素/(mg·kg ⁻¹)		
	B	Na	Al	Cr	Fe	Cu	Zn	Se	Sb	K	Ca	Mg	As	Hg	Pb
S1	3.380	11.300	1.650	0.427	10.700	1.790	3.340	0.027	0.000	7 923	264	241	0.000	0.420	0.240
S2	6.460	13.900	2.870	0.510	15.200	2.450	5.850	0.150	0.000	7 519	718	420	0.011	0.350	0.190
S3	5.360	7.760	1.640	0.548	14.300	1.720	5.830	0.160	0.000	8 769	656	450	0.030	0.330	0.170
S4	8.110	0.000	3.700	0.583	17.900	1.750	2.270	0.300	0.000	8 586	683	447	0.031	0.320	0.280
S5	5.520	2.340	3.170	0.658	16.400	2.130	2.670	0.380	0.017	8 471	368	338	0.021	0.320	0.190
S6	5.270	1.960	2.540	0.455	15.600	2.260	2.830	0.450	0.012	7 744	486	323	0.011	0.320	0.530
S7	5.560	5.930	1.460	0.467	15.800	2.040	4.560	0.000	0.012	8 008	509	470	0.000	0.380	0.180
S8	7.050	18.600	3.830	0.851	20.700	3.190	4.100	0.000	0.110	11 432	665	352	0.000	0.360	0.250
S9	7.990	11.700	2.280	0.365	17.600	3.170	4.470	0.014	0.870	9 711	584	501	0.029	0.360	0.310
S10	6.780	7.400	1.920	0.620	28.800	4.540	10.700	0.420	0.000	9 140	1 009	588	0.022	0.320	0.180
S11	13.300	16.700	3.190	0.432	26.100	4.460	15.600	0.150	0.020	9 801	771	681	0.007	0.350	0.270
S12	12.400	14.200	2.710	0.562	32.500	6.050	16.600	0.310	0.000	9 312	1 289	609	0.005	0.340	0.250
S13	5.070	9.630	1.810	0.333	18.700	3.770	9.220	0.680	0.000	8 823	952	541	0.014	0.320	0.050
S14	4.390	6.490	4.500	0.552	25.600	3.120	12.000	0.230	0.000	7 343	515	495	0.008	0.330	0.230
S15	13.000	27.600	2.040	0.529	20.200	4.070	3.140	0.250	0.000	8 811	585	428	0.007	0.320	0.200
S16	18.600	138.000	4.990	0.606	18.000	2.550	6.780	0.220	0.013	7 196	481	270	0.034	0.320	0.051
S17	22.000	219.000	5.560	1.510	42.200	4.150	6.510	0.110	0.000	6 246	564	280	0.100	0.300	0.000
S18	10.200	38.500	16.100	0.748	18.400	2.022	8.740	0.000	0.040	6 229	174	206	0.000	0.313	0.000
S19	23.900	19.800	6.060	0.514	41.600	1.900	7.670	0.730	0.012	5 340	671	225	0.140	0.310	0.000
S20	8.140	7.570	14.400	4.830	57.300	1.750	10.500	0.790	0.000	6 488	628	262	0.059	0.310	0.000
S21	14.100	9.680	2.000	0.440	24.700	2.270	4.990	0.450	0.000	6 454	671	389	0.021	0.320	0.067
S22	2.290	34.400	2.500	0.484	22.700	1.450	7.050	0.210	0.012	6 881	613	353	0.096	0.310	0.044
S23	10.000	0.000	3.820	0.398	25.300	2.080	4.670	0.510	0.000	7 728	671	429	0.030	0.310	0.053
S24	9.160	51.400	2.780	0.628	20.400	2.920	9.380	0.190	0.000	7 207	692	398	0.027	0.320	0.088
S25	5.800	0.000	2.920	0.445	22.200	4.970	5.410	0.570	0.011	8 532	624	666	0.032	0.310	0.000
S26	4.100	0.000	10.700	0.645	16.600	1.020	5.710	0.220	0.000	7 175	495	294	0.026	0.320	0.172
S27	4.690	1.310	4.770	0.779	35.481	3.680	8.310	0.290	0.017	9 279	507	450	0.038	0.320	0.095

由表 3 可知,不同产地乌梅的无机元素组成基本相同,但含量存在一定差异,27 批样品中均未检测到 Cd。在无机元素中,以 K、Ca、Mg 这 3 种元素的平均质量分数远高于其他元素,其中 K 质量分数最高,平均值达 8 005.5 mg/kg,其次为 Ca (624 mg/kg)、Mg (411 mg/kg)。广东样品中 K 平均质量分数最高,安徽样品中 Ca 平均质量分数最高,浙江样品中 Mg 平均质量分数最高。

微量元素中以 Na 的平均质量分数最高,平均值为 25.01 mg/kg,样品间 Na 的差异较大,最高者可达 219 mg/kg (S17 样品),有 4 批样品中却未检测到。其次为 Fe (23.74 mg/kg)、B (8.99 mg/kg)、Zn (7.00 mg/kg)、Al (4.30 mg/kg)、Cu (2.86 mg/kg)、Cr (0.74 mg/kg)、Se (0.29 mg/kg),Sb 具有最低的平均质量分数 (0.04 mg/kg),并且在 15 批样品中均未检测到。四川样品中 B、Na、Al、Cr、Fe 平均质量分数最高,安徽样品中 Cu、Se 平均质量分数最高,浙江样品中 Zn 平均质量分数最高,广东样品中 Sb 平均质量分数最高。

重金属元素中,未检测到 Cd,样品中 As、Pb、Hg 的平均质量分数分别为 0.03、0.15、0.33 mg/kg,四川样品中 As 平均质量分数最高,福建样品中 Pb 平均质量分数最高。7 个地区 Hg 含量均在 0.3~0.42 mg/kg,超出《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标 (总量≤20 mg/kg、Hg≤0.2 mg/kg)。

2.7 PCA 及综合评价

由于乌梅各元素指标在数量级上存在较大差异,为降低数量级对分析结果的影响偏差,将原始数据进行标准化处理后,采用 SPSS 21.0 进行 PCA,得到 PCA 的特征值及贡献率 (表 4)。提取的前 5 个主成分的特征值均 > 1,累积方差贡献率为 79.40%,表明这 5 个主成分在影响乌梅质量评价指标中起主导作用。分析中通过对特征值及因子载荷

矩阵采用方差最大化正交旋转后,获得主成分因子载荷矩阵,其中第 1 个主因子与 Cu、Zn、Ca、Mg 呈高度正相关;第 2 个主因子与 Se、As 呈正相关,第 3 个主因子与 B、Na 呈正相关。因总方差 60%以上贡献率来自前 3 个主因子,因此推断 Cu、Zn、Ca、Mg 是乌梅的特征无机元素。

采用 SPSS 21.0 进行 PCA 时,保存为变量,得到各主成分因子 (F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 、 F_5)。各主成分因子得分与方差贡献率乘积之和相加,得到乌梅样品无机元素总因子得分值 F ,其综合评价函数为 $F = 0.307\ 6\ F_1 + 0.212\ 1\ F_2 + 0.114\ 6\ F_3 + 0.089\ 8\ F_4 + 0.069\ 9\ F_5$,按综合评价函数计算出不同样品的综合得分 (F) 及排名见表 5。从表 5 可知,四川样品综合得分排在前列,因此从无机元素综合考虑来看,四川样品品质较好。

各无机元素间的相关性分析结果见表 6。由表 6 可知,乌梅样品中有 13 对元素呈显著正相关 ($P < 0.01$): Na-B、Al-Cr、Fe-Cr、Zn-Cu、Se-Fe、Cu-Ca、Zn-Ca、Cu-Mg、Mg-K、Mg-Ca、As-B、As-Fe、Pb-K。乌梅样品中还有 Fe-B、Fe-Al、Zn-Fe、Cu-K、Mg-Zn、Hg-Pb、As-Na、As-Se、Hg-K 这 9 对元素呈正相关 ($P < 0.05$),表明上述 22 对元素在吸收积累过程中具有很好的协同作用,如 Mg 元素促进植物对 Cu、K、Ca、Zn 的吸收富集,As 元素促进植物对 B、Fe、Se、Na 的吸收富集。样品中 Al-K、Pb-Al、Pb-Fe 这 3 对元素呈负相关 ($P < 0.05$),Pb-As、Mg-Al、As-K、Hg-Se、Hg-As 这 5 对元素呈显著负相关 ($P < 0.01$),表明 8 对元素在吸收积累过程中存在着抑制作用,如 As 元素抑制植物对 Pb、K、Hg 元素的吸收富集,Al 元素抑制植物对 K、Pb、Mg 元素的吸收富集。

为阐明不同产地与乌梅中无机元素的关联关系,选取前 3 个主成分进行分析。分别以 PC1 为 X 轴、PC2 为 Y 轴 (或以 PC1 为 X 轴、PC3 为 Y 轴),将 27 个样品点分别标入二维坐标系中,即得到 PCs 得分的二维图,见图 1。27 个样品聚为 7 类,分别为安徽、福建、广东、广西、四川、云南、浙江。以 PC1-PC2 为指标的分类结果与采样数据的分类结果基本一致;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密切相关。

表 4 主成分的特征值及贡献率

Table 4 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	4.62	30.76	30.76
2	3.18	21.21	51.98
3	1.72	11.46	63.44
4	1.35	8.98	72.46
5	1.05	6.99	79.40

表 5 乌梅样品的主成分因子及综合评价结果

Table 5 PCA factors and comprehensive evaluation of samples

编号	主成分因子					F	排名
	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5		
S1	-1.11	-1.88	0.07	0.61	-0.64	-0.72	27
S2	-0.54	-0.35	-0.02	-0.20	-0.51	-0.30	21
S3	-0.55	-0.35	-0.18	-0.59	-0.08	-0.32	23
S4	-0.39	-0.41	-0.38	-0.85	0.55	-0.29	20
S5	-0.24	-0.88	-0.52	-0.73	0.27	-0.37	24
S6	-0.66	-0.83	-0.64	-0.84	0.58	-0.49	26
S7	-0.98	-0.81	0.07	0.22	-0.56	-0.48	25
S8	-1.10	-0.26	0.18	1.21	0.39	-0.24	19
S9	-1.41	-0.35	1.08	1.69	3.73	0.03	10
S10	-0.44	1.65	-0.34	-0.23	-0.08	0.15	7
S11	-0.87	1.58	0.42	1.15	-0.83	0.16	6
S12	-0.64	2.68	0.24	0.88	-0.73	0.43	4
S13	-0.33	1.22	-0.65	-1.14	-0.21	-0.03	14
S14	-0.29	0.23	-0.54	0.44	-0.92	-0.13	18
S15	-0.38	0.09	0.59	-0.39	-0.05	-0.07	17
S16	0.81	-0.54	1.85	0.07	-0.77	0.30	5
S17	2.06	0.26	2.95	0.74	-0.08	1.09	1
S18	0.93	-1.52	-0.13	1.56	-1.85	-0.04	15
S19	2.19	0.19	0.60	-1.47	1.45	0.75	3
S20	2.54	0.39	-2.87	2.16	0.99	0.80	2
S21	0.38	-0.08	0.10	-1.17	-0.01	0.01	12
S22	0.53	-0.48	0.00	-1.08	0.28	-0.02	13
S23	0.29	0.02	-0.44	-1.19	0.24	-0.05	16
S24	0.14	0.13	0.47	-0.17	-0.76	0.06	9
S25	-0.19	1.06	-0.39	-1.10	0.04	0.02	11
S26	0.24	-1.19	-0.97	0.09	-0.52	-0.32	22
S27	0.03	0.44	-0.54	0.36	0.08	0.08	8

表 6 样品中无机元素含量的相关性分析结果

Table 6 Content correlation of inorganic elements in samples

元素	相关系数														
	B	Na	Al	Cr	Fe	Cu	Zn	Se	Sb	K	Ca	Mg	As	Hg	Pb
B	1.000														
Na	0.628**	1.000													
Al	0.136	0.112	1.000												
Cr	0.070	0.123	0.607**	1.000											
Fe	0.452*	0.234	0.421*	0.721**	1.000										
Cu	0.207	0.153	-0.310	-0.134	0.225	1.000									
Zn	0.155	0.021	0.058	0.183	0.486*	0.554**	1.000								
Se	0.147	-0.246	0.111	0.356	0.519**	0.046	0.181	1.000							
Sb	-0.041	-0.058	-0.089	-0.091	-0.130	0.052	-0.150	-0.286	1.000						
K	-0.377	-0.335	-0.460*	-0.255	-0.300	0.480*	0.085	-0.278	0.308	1.000					
Ca	0.127	-0.124	-0.368	-0.037	0.275	0.602**	0.629**	0.343	-0.059	0.342	1.000				
Mg	-0.228	-0.337	-0.522**	-0.310	-0.089	0.697**	0.478*	0.065	0.115	0.613**	0.638**	1.000			
As	0.499**	0.395*	0.164	0.252	0.589**	-0.186	0.035	0.383*	-0.026	-0.548**	0.018	-0.352	1.000		
Hg	-0.312	-0.244	-0.343	-0.220	-0.437	-0.047	-0.086	-0.552**	0.255	0.396*	-0.132	0.073	-0.492**	1.000	
Pb	-0.343	-0.349	-0.395*	-0.298	-0.448*	0.053	-0.105	-0.315	0.263	0.517**	0.054	0.222	-0.510**	0.461*	1.000

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

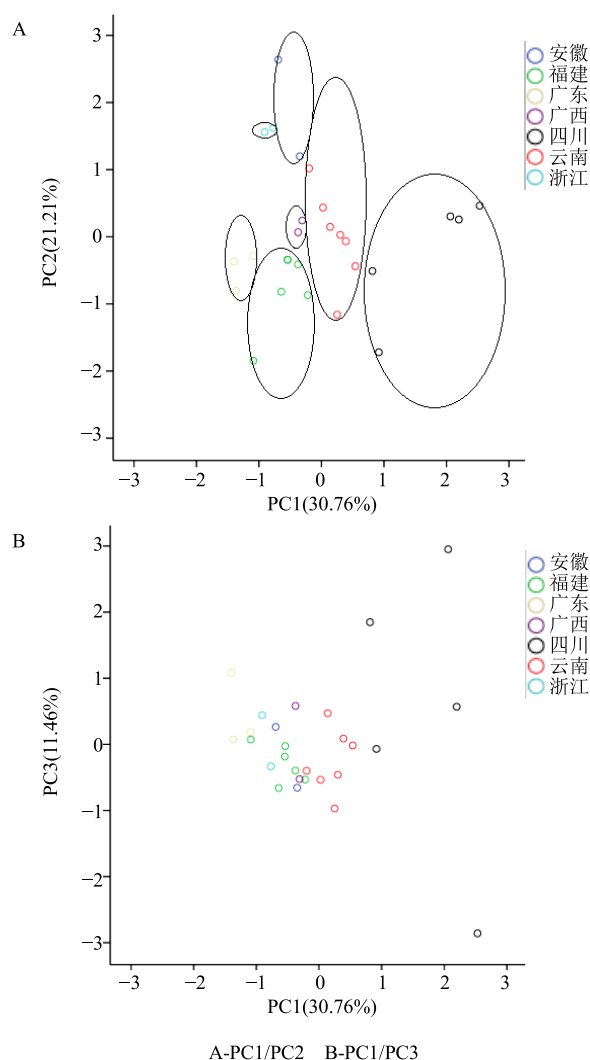


图 1 不同产地乌梅的主成分散点图

Fig. 1 Scatter plot of *Mume Fructus* from different producing areas based on PCA analysis

3 讨论

中药材的无机元素含量多与品种、土壤及气候等生态环境相关^[9]。梅作为药食同源植物，在全国各地均有种植，四川地区栽培多作药用，福建、云南栽培多作食用兼药用，浙江、广东、安徽等地栽培多作食用。研究结果显示，7个产地中乌梅所含无机元素种类基本无差异，无机元素含量由高至低分别为 $K > Ca > Mg > Na > Fe > B > Zn > Al > Cu > Cr > Hg > Se > Pb > Sb > As$ ，其中以 K、Ca 和 Mg 含量较高。PCA 结果表明，相同产地的样品能够聚集在一起，同一地区内栽培品种之间无机元素含量差异不大。不同产地的无机元素含量则呈一定差异，广东样品中 K、Sb 平均含量较高，安徽样品中 Ca、Cu、Se 平均含量较高，浙江样品中 Mg、Zn 平均含

量较高，福建样品中 Pb 平均含量较高，四川样品中 B、Na、Al、Cr、Fe、As 平均含量较高。据此推测乌梅无机元素的含量差异应与不同产地生态环境诸多生态因子相关。

无机元素不仅参与植物的生理代谢活动，也是植物次生代谢产物的构成因子，其种类和含量差异会影响着中药药效的发挥，因此无机元素应是中药品质评价的重要指标之一。Cu、Zn、Ca、Mg 作为特征无机元素，是乌梅生长发育过程中的重要参与者。Zn 是生物体内多种酶的活化剂，参与核酸和蛋白质合成的代谢，可促进人体的生长发育，增强免疫力。Ca 是人体骨骼的主要成分，是神经传递、肌肉收缩、激素释放等生理过程的必需元素。Mg 是人体必需物质，可促进骨的形成和调节神经肌肉的兴奋性。Cu 参与细胞呼吸、神经递质传递及抗氧化等重要生理过程，但在体内蓄积过多可导致铜中毒。

无机元素在植物吸收积累过程中存在一定的相关性，乌梅中有 22 对元素在吸收中呈协同作用，8 对元素呈拮抗作用，部分元素兼具协同和拮抗作用。如 Mg 促进植物对 Ca、K、Zn 和 Cu 的吸收，同时又抑制 Al 的吸收。乌梅以果实入药，对重金属元素的吸收摄入量相对根、茎要小，重金属检测结果表明 7 个产地的 Hg 含量均超标，推测乌梅的各主产区中土壤均存在重金属 Hg 元素过量问题。因此，在乌梅规范化种植中，应加大对土壤中的重金属的检测，通过合理施肥来降低有害元素的吸收和积累，提高乌梅的质量。

本实验首次建立 ICP-MS 测定方法，对乌梅 6 个地区 27 份栽培品种 16 种无机元素进行分析，基本涵盖了我国乌梅主产地及主栽品种，可反映乌梅无机元素含量的整体情况，为乌梅药材的质量评价提供依据，也为药材中重金属限量标准的制定提供参考。

参考文献

- [1] 杨琳, 陈金文, 王兴海, 等. 乌梅本草考证 [J]. 中国现代中药, 2019, 21(1): 151-156.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 马嫒, 罗鸣, 殷晓翠, 等. 果梅的化学成分及应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 337-341.
- [4] 张华月, 李琦, 付晓伶. 乌梅化学成分及药理作用研究进展 [J]. 上海中医药杂志, 2017, 51(S1):

- 296-300.
- [5] Jeong J T, Moon J H, Park K H, *et al.* Isolation and characterization of a new compound from *Prunus mume* fruit that inhibits cancer cells [J]. *J Agric Food Chem* 2006, 54(6): 2123-2128.
- [6] Mitani T, Horinishi A, Kishida K, *et al.* Phenolics profile of Mume, Japanese Apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) fruit [J]. *Biosc Biot Biochem*, 2013, 77(8): 1623-1627.
- [7] 陈红, 谭志刚. 中国果梅种质资源研究与利用 [J]. 天津农业科学, 2011, 17(6): 108-110.
- [8] 李景岩, 张爱君. 微量元素与健康 [J]. 中国地方病防治杂志, 2003, 18(2): 94-97.
- [9] Kolasani A, Xu H, Millikan M. Evaluation of mineral content of Chinese medicinal herbs used to improve kidney function with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2011, 127(4): 1465-1471.
- [10] 严宝飞, 富莹雪, 宿树兰, 等. 不同产地黄芩茎叶无机元素的 ICP-MS 分析与评价 [J]. 中草药, 2018, 49(22): 5418-5425.