

专题——中药质量与安全

ICP-MS 法分析不同产地何首乌中
40 种无机元素杨健¹ 周利¹ 胡玲² 解会群³ 余意⁴ 刘汉伟² 何雅莉¹ 彭华胜³ 郭兰萍¹

(1 中国中医科学院中药资源中心地道药材国家重点实验室培育基地,北京,100700; 2 宁波检验检疫科学技术研究院,宁波,315000;

3 安徽中医药大学药学院,合肥,230012; 4 无限极(中国)有限公司,广州,510663)

摘要 目的:建立采用电感耦合等离子体质谱法测定中药材何首乌中 40 种无机元素的方法,该方法的建立为何首乌药材的质量控制及优质资源的开发提供依据。方法:采用压力罐消解法对样品进行消解,利用电感耦合等离子体质谱法测定何首乌药材中 40 种无机元素的含量,并对检测方法进行方法学考察。结果:40 种无机元素检测方法经方法学考察,结果合理有效,标准曲线的线性相关系数均 >0.95 ,平均加样回收率在 $88.9\% \sim 119.2\%$,RSD 均 $<12\%$ 。测定不同来源的 49 批何首乌样品,K,Ca,Mg,Al,Fe 等 5 种元素含量最高,均达到 100 mg/kg 以上;Be,Sc,Ge,Eu,Tb,Ho,Tm,Yb 和 Lu 等 8 种无机元素的平均含量较低,均 $<0.02 \text{ mg/kg}$;不同产地的何首乌样品表现出一定的聚类性特征。结论:该方法操作简便,快速、准确,结果可靠,适用于中药材何首乌中无机元素的测定。

关键词 何首乌;无机元素;电感耦合等离子体质谱;微波消解;多元统计分析

Quantitative Analysis of 40 Inorganic Elements in Polygoni Multiflori Radix from Different Origins by ICP-MS

Yang Jian¹, Zhou Li¹, Hu Ling², Xie Huiqun³, Yu Yi⁴, Liu Hanwei², He Yali¹, Peng Huasheng³, Guo Lanping¹

(1 State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, National Resource Center for Chinese Materia Medica, China

Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 2 Ningbo Academy of Inspection and Quarantine,

Ningbo 315000, China; 3 College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei

230012, China; 4 Infinitus(China) Company Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract Objective: To establish a method for the simultaneous determination and analysis of 40 inorganic elements in Polygoni Multiflori Radix by using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), and provide an experimental basis for improving the quality standard and developing excellent resources of Polygoni Multiflori Radix. **Methods:** 40 inorganic elements in Polygoni Multiflori Radix were determined by using high pressure digestion and ICP-MS. And the methods were validated. **Results:** The methods of 40 inorganic elements were reasonable and effective by validation. The standard curves were linear and the linear correlation coefficients were greater than 0.95. The recovery was between $88.9\% \sim 119.2\%$, and RSD were all lower than 12% . In the determination of 49 batches of Polygoni Multiflori Radix samples from different regions, 5 elements of K, Ca, Mg, Al, Fe were higher than 100 mg/kg , and 8 elements of Be, Sc, Ge, Eu, Tb, Ho, Tm, Yb and Lu were lower than 0.2 mg/kg ; and the samples from different regions showed some clustering characteristics. **Conclusion:** The established method is simple with fast analysis and high sensitivity, and the method is suitable for determination of inorganic elements in Polygoni Multiflori Radix.

Key Words Polygoni Multiflori Radix; Inorganic elements; ICP-MS; Microwave digestion; Multivariate statistics

中图分类号:R284.1 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1673-7202.2019.11.001

何首乌(Polygoni Multiflori Radix)系蓼科植物何首乌 Polygonum multiflorum Thunb. 的干燥块根;具有解毒、消痈、截疟、润肠通便之功效^[1-2]。现代药理研究表明,何首乌具有保护神经、抗衰老、增强免疫力、

抗肿瘤、降血脂、抗动脉粥样硬化和促进生长等多方面的药理作用^[2-4]。作为一种常用补益中药,何首乌历来被古今医家、食疗养生家所推崇,目前大量应用于药品、保健食品、日化产品及食疗保健中^[5]。近年

基金项目:财政部中央本级专项(2060302);国家重点研发计划项目(2017YFC1700701,2018YFF0214202);国家自然科学基金重大项目(81891014);国家自然科学基金青年基金项目(81603241);浙江省基础公益研究计划项目(LGN18H280003);宁波市科技创新团队项目(2015C110018)

作者简介:杨健(1981.07—),男,博士,副研究员,研究方向:中药资源,E-mail:yangchem2012@163.com

通信作者:郭兰萍(1969.08—),女,博士,研究员,研究方向:中药资源,E-mail:glp01@126.com

来,人们认识到中药微量元素的种类、含量影响中药品质和疗效,对中药中微量元素的研究日益活跃。严寒静等应用 ICP-AES 法测定了不同地区何首乌植物及其生境土壤中的 15 种元素,分析比较了各种元素在不同地区何首乌体内和生境土壤中的分布规律及不同地区何首乌对无机元素的吸收富集能力^[6];罗益远等采用 ICP-MS 法测定不同采收时间何首乌中铝、铁、钾、镁等 23 种无机元素的含量,结果表明部分元素动态积累呈现一定规律性^[7];罗益远等应用 ICP-MS 法对不同产地何首乌及商品药材中 24 种无机元素进行分析比较,确定铁、硅、钙、铝、钾、铍、锑、锰、锌、钡是何首乌的特征无机元素^[8]。

无机元素是人体内必不可少的部分,也是评价药材质量的特征指标之一。目前对中药的无机元素测定方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[9-10]。常规的分析方法如 AAS, AFS 等存在分析速度慢,检出限高而难以达到分析要求;而 ICP-MS 法具有灵敏度高、干扰小、线性范围宽、检出限低等优点,可同时或顺序测定多种元素,是当前国内外普遍采用的一种痕量元素分析工具。本研究采用 ICP-MS 法对来自不同产地的 49 份何首乌样品中 40 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优质资源的开发提供依据。

1 仪器与试药

1.1 仪器 电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞公司,美国,型号:ICAP-Q);微波消解仪(CEM 公司,美国,型号:Mars 6);混合球磨仪(Retsch 公司,德国,型号:MM 400);电子天平(岛津公司,日本,型号:AUW120D);超纯水机(Millipore 公司,美国,型号:Millipore Milli-Q);酸纯化器(Savillex 公司,美国,型号:DST-1000)。

1.2 试剂 标准溶液由 Muti-element Solution 1 和 Muti-element Solution 2 (SPEX Certi Perp 公司,批号:XPNCN-17-100)混合标准溶液配制而成;内标溶液为 10 μg/mL 的 Rh 溶液稀释 1 000 倍使用(钢研纳克检测技术股份有限公司,批号:NCS141058-2017);硝酸(分析级,默克公司,由酸纯化器二次纯化,批号:6191082001735);过氧化氢溶液(分析纯,天津市大茂化学试剂厂,批号:N3504-201712);水为经 Millipore Milli-Q 水处理系统处理后的去离子水。

1.3 分析样品 何首乌药材于 2016 年 8—12 月分别收集于四川、广东、安徽、贵州、云南等 11 个省份,共 49 批。所有样品经中国中医科学院中药资源中心金艳副研究员鉴定均为蓼科植物何首乌(*Polygonum multiflorum* Thumb.)的干燥块根;经球磨仪打粉后过 60 目筛备用。

2 方法与结果

2.1 质谱条件 射频功率:15 500 W;采样深度:5.0 mm;辅助气和载气(均为氩气)流速分别为 0.8 和 1.05 L/min;冷气流流速 14.0 L/min;雾化器类型:同心雾化器;雾化室温度:2 ℃;扫描方式:STD 模式;采集点数:3;重复次数:3 次。

2.2 对照品溶液的制备 精密量取混合标准溶液适量,用 2% 硝酸溶液稀释,制成各元素质量浓度均为 10 μg/mL 的标准储备液,4 ℃ 贮存备用。

2.3 供试品溶液的制备 精确称量何首乌药材粉末 0.1 g 置聚四氟乙烯微波消解罐中,依次加入 1 mL 过氧化氢溶液和 5 mL 硝酸,密闭消解罐,置于微波消解仪中消解(微波消解程序如表 1)。消解完全后,自然冷却,取消解内罐置电热板上 180 ℃ 赶酸至剩余 1 mL,放冷,用超纯水定容至 10 mL,摇匀,过 0.45 μm 滤膜,即得无机元素供试品溶液。分别精密量取上述供试品溶液 1、10、50 mL 至量瓶中,以超纯水定容,摇匀,过 0.45 μm 滤膜,即得 Na, Al, Fe, Zn 元素和 Mg, K, Ca 元素供试品溶液。按相同方法制备空白对照。

表 1 微波消解程序

消解程序	爬升时间(min)	保持时间(min)	温度(℃)
1	6	3	100
2	7	4	160
3	6	30	190

2.4 线性关系考察 分别精密量取混合标准储备液适量,加 2% 硝酸溶液稀释,分别配成含 Mg, K, Ca 20, 50, 100, 200, 500, 1 000, 2 000 ng/mL; Na, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Ba 1, 2, 5, 10, 50, 100, 200, 500 ng/mL; Li, Be, Sc, V, Co, Ga, Ge, Se, Y, Nb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Th 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 50 ng/mL 的系列标准混合溶液,以计数比率为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。见表 2。结果显示,各元素的标准曲线线性关系良好,相关系数均在 0.99 以上。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出限。

表 2 40 种无机元素的标准曲线及线性范围

元素	线性回归方程	线性范围 (ng/mL)	r	检测限 (ng/mL)
Li	$Y = 16\,732.9X + 715.0$	0.1 ~ 50	0.999	0.014 1
Be	$Y = 3\,291.9X + 7.5$	0.1 ~ 50	0.999	0.016 5
Na	$Y = 19\,386.3X + 1\,074\,854.7$	1 ~ 500	0.999	0.253
Mg	$Y = 12\,306.1X + 45\,272.2$	20 ~ 2 000	0.999	3.982
Al	$Y = 14\,629.6X + 38\,747.1$	1 ~ 500	0.994	0.275
K	$Y = 14\,686.9X + 1\,201\,396.5$	20 ~ 2 000	0.998	4.826
Ca	$Y = 20\,554.2X + 97\,119.1$	20 ~ 2 000	0.992	4.930
Sc	$Y = 37\,105.7X + 32\,229.2$	0.1 ~ 50	0.996	0.047 5
V	$Y = 13\,527.6X + 1\,227.6$	0.1 ~ 50	0.999	0.014 6
Cr	$Y = 11\,630.2X + 13\,277.2$	1 ~ 500	0.999	0.076 8
Mn	$Y = 18\,311.3X + 2\,580.3$	1 ~ 500	0.999	0.214
Fe	$Y = 30\,342.7X + 16\,235.6$	1 ~ 500	0.976	0.240
Co	$Y = 10\,037.6X + 95.0$	0.1 ~ 50	0.999	0.007 44
Ni	$Y = 1\,962.71X + 2\,420.2$	1 ~ 500	0.999	0.208
Zn	$Y = 21\,314.2X + 7\,892.5$	1 ~ 500	0.999	0.353
Ga	$Y = 6\,231.8X + 70.0$	0.1 ~ 50	0.999	0.032 2
Ge	$Y = 7\,439.8X + 469.2$	0.1 ~ 50	0.985	0.006 74
Se	$Y = 16\,675.3X + 2\,646.3$	0.1 ~ 50	0.995	0.018 9
Rb	$Y = 11\,701.8X + 467.5$	1 ~ 500	0.999	0.029 5
Sr	$Y = 16\,303.3X + 8\,012.6$	1 ~ 500	0.999	0.110
Y	$Y = 53\,241.4X + 512.7$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 44
Nb	$Y = 9\,942.9X + 172.5$	0.1 ~ 50	0.998	0.019 8
Cs	$Y = 14\,567.4X + 332.5$	0.1 ~ 50	0.999	0.005 52
Ba	$Y = 11\,921.0X + 5\,048.6$	1 ~ 500	0.987	0.168
La	$Y = 68\,903.4X + 2\,944.7$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 52
Ce	$Y = 67\,304.7X + 2\,649.6$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 85
Pr	$Y = 8\,277.6X + 236.7$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 40
Nd	$Y = 15\,705.8X + 139.3$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 03
Sm	$Y = 13\,299.8X + 1\,030.0$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 10
Eu	$Y = 47\,848.4X + 35.3$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 39
Gd	$Y = 15\,784.6X + 21.3$	0.1 ~ 50	0.999	0.002 76
Tb	$Y = 94\,031.1X + 34.7$	0.1 ~ 50	0.999	0.002 90
Dy	$Y = 22\,843.2X + 30.7$	0.1 ~ 50	0.999	0.003 21
Ho	$Y = 93\,752.1X + 31.3$	0.1 ~ 50	0.999	0.002 64
Er	$Y = 30\,120.5X + 748.0$	0.1 ~ 50	0.999	0.005 92
Tm	$Y = 97\,022.3X + 17.3$	0.1 ~ 50	0.999	0.002 75
Yb	$Y = 20\,819.0X + 19.3$	0.1 ~ 50	0.999	0.002 85
Lu	$Y = 96\,306.6X + 12.7$	0.1 ~ 50	0.998	0.002 58
Tl	$Y = 8\,834.4X + 2.5$	0.1 ~ 50	0.976	0.023 6
Th	$Y = 83\,248.7X + 297.3$	0.1 ~ 50	0.997	0.019 6

2.5 精密度考察 精密吸取同一混合对照品溶液,按照“2.1”项下方法分别连续进样 6 次,计算各元素响应信号值 RSD,均 <3%,表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性考察 取同一份供试品溶液(贵州凯里),按“2.1”项下方法分别于 0,2,4,8,12,18,24 h 进样测定,记录各元素响应信号值,计算不同时间点间各元素计数比率值的 RSD 均 <3.5%,表明供试品溶液在 24 h 内能稳定性良好。

2.7 重复性考察 取贵州凯里何首乌药材粉末 0.1 g,平行操作 6 份,分别按各供试品溶液的制备

方法操作,按“2.1”项下条件进行测定,计算各元素含量。结果表明,各元素含量的 RSD 在 1.33% ~ 8.74%,在痕量分析的要求下,重复性良好,可以满足检测要求。

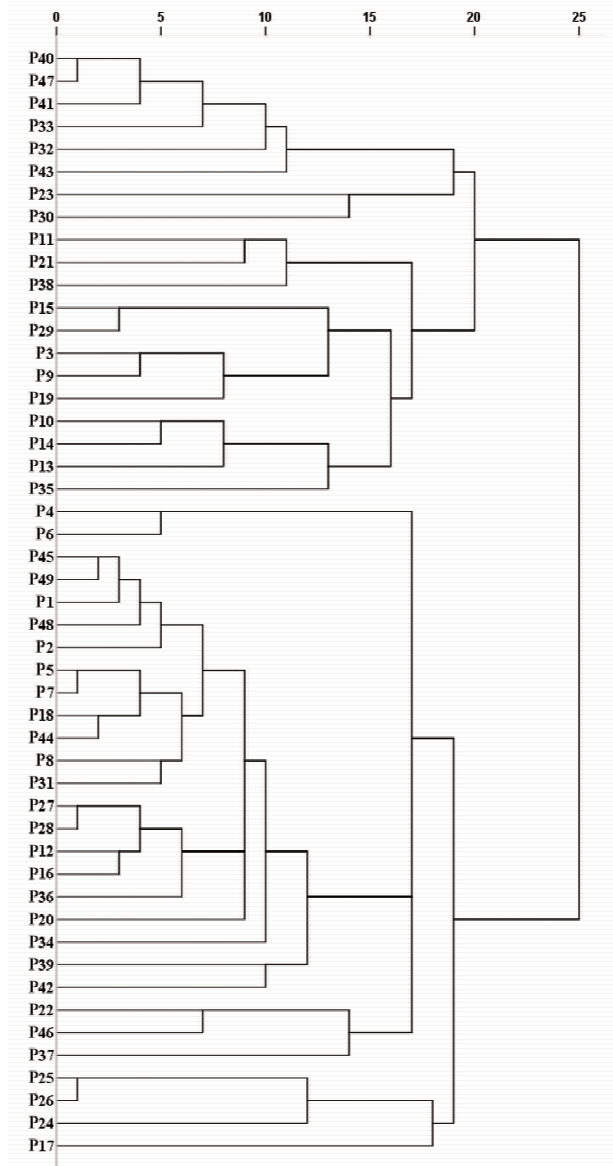


图 1 何首乌样品中无机元素含量聚类分析

2.8 加样回收率试验 取已知各元素含量的何首乌样品(重庆石柱)3 份,精密称定,每份约 0.1 g;分别加入“2.2”项下的各元素对照品储备液适量,再按照“2.3”项下方法制备供试品溶液,“2.1”项下的方法测定,记录各元素响应信号值,计算各元素的平均加样回收率在 88.9% ~ 119.2%,RSD 均 <12%,表明在痕量分析的要求下,各元素回收率良好,该方法有效可行。

2.9 样品含量分析 分别精密称取 49 批不同来源的何首乌样品,按“2.3”项下方法制备各供试品溶液,按“2.1”项下的方法测定,含量测定结果见表 3。

表 3 不同来源何首乌样品 40 种无机元素含量测定结果 (mg/kg, $n = 3$)

来源	Li	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	V	Cr
河南禹州(P1)	0.047	—	38.24	896.63	55.39	4 786.35	1 097.33	—	0.459	1.169
河南济源(P2)	0.153	—	70.85	990.25	92.55	3 780.20	1 381.62	0.018	0.463	1.641
河南商丘(P3)	0.269	0.019	158.63	1 065.31	172.97	3 325.84	1 690.25	0.044	0.964	2.882
陕西略阳(P4)	0.056	0.019	89.99	1 910.45	110.97	4 468.82	1 424.66	—	0.239	1.079
陕西旬阳(P5)	0.031	0.010	31.47	1 230.01	45.78	3 440.00	1 415.85	—	0.178	1.061
陕西蓝田(P6)	0.083	0.020	32.84	1 517.34	128.46	3 486.70	1 529.52	0.030	0.523	1.606
陕西太白(P7)	—	—	38.47	855.04	35.40	4 098.83	1 499.29	—	0.265	0.885
甘肃武都(P8)	0.031	—	42.42	1 094.90	77.39	5 251.22	1 186.70	—	0.480	1.883
安徽亳州(P9)	0.484	0.017	174.08	2 209.94	326.00	4 080.51	860.04	0.071	2.385	3.741
安徽霍山(P10)	0.127	0.032	26.75	1 393.59	197.36	3 943.45	2 267.34	0.053	0.746	2.202
安徽六安(P11)	0.103	0.020	35.90	2 699.43	133.56	2 608.94	2 261.26	0.036	0.658	1.183
安徽黄山(P12)	0.068	—	13.78	1 242.08	86.09	2 486.58	2 163.38	—	0.387	0.692
安徽祁门(P13)	0.104	0.019	42.51	1 333.18	156.22	2 740.30	1 830.34	0.036	0.548	1.517
安徽桐城(P14)	0.217	0.022	23.98	1 062.45	257.88	3 625.12	2 413.84	0.067	1.339	1.753
安徽宁国(P15)	0.451	0.047	114.52	4 365.08	299.83	3 296.49	1 670.32	0.081	1.270	2.591
安徽东至(P16)	0.039	—	19.65	735.42	94.37	2 567.37	2 753.05	—	0.342	0.952
安徽石台(P17)	0.114	0.014	18.37	1 198.98	143.05	2 755.92	964.83	0.032	0.565	1.257
湖北荆门(P18)	—	—	54.34	1 253.80	16.87	3 883.82	937.07	—	0.160	1.510
湖北蕲春(P19)	—	—	167.14	1 539.40	160.62	5 428.11	1 070.21	—	1.062	2.407
湖北大悟(P20)	0.073	0.013	25.42	1 448.76	105.07	2 621.42	1 242.93	—	0.335	0.689
湖北十堰(P21)	0.197	0.013	20.44	1 428.45	202.31	2 714.95	1 123.29	0.059	0.658	1.389
湖北随州(P22)	0.028	—	51.42	1 957.58	69.33	2 564.97	1 330.98	—	0.378	0.544
湖北房县(P23)	0.090	0.021	17.50	773.79	159.36	3 275.47	654.95	0.016	0.458	1.081
四川达州(P24)	0.120	0.024	45.04	2 256.73	161.44	4 601.43	796.84	—	0.413	2.194
四川汉源(P25)	—	—	44.78	2 133.42	44.47	5 001.92	858.20	—	0.356	1.915
四川遂宁(P26)	0.060	—	45.65	1 688.70	58.94	4 056.34	1 021.19	—	0.958	1.948
四川南充(P27)	0.040	0.019	35.93	953.90	63.57	3 700.20	1 837.72	—	0.493	1.364
四川宜宾(P28)	0.023	—	23.48	1 272.78	62.02	3 393.13	2 357.33	—	0.449	1.220
四川巴中(P29)	0.233	0.019	64.84	2 950.68	120.41	4 050.35	1 656.55	0.024	0.840	2.182
四川灌县(P30)	0.171	0.037	45.08	1 276.05	261.99	6 906.01	1 791.25	—	0.309	1.343
四川攀枝花(P31)	—	—	36.75	1 120.11	46.29	3 681.97	1 127.73	—	0.406	1.215
四川西昌(P32)	0.017	0.022	28.04	1 193.67	109.82	3 771.53	2 945.77	—	0.403	2.007
重庆石柱(P33)	0.093	0.025	40.67	656.78	217.65	3 809.99	857.61	0.047	0.565	1.782
重庆巫山(P34)	0.060	—	41.75	1 979.71	56.65	4 028.51	1 499.12	—	0.667	1.455
重庆长寿(P35)	0.035	0.034	50.71	2 306.60	118.26	3 840.26	2 505.42	0.012	0.385	1.722
重庆万州(P36)	—	0.008	23.94	2 159.22	61.76	4 309.47	3 115.31	—	0.328	1.341
贵州施秉(P37)	0.066	0.036	17.05	2 836.24	101.50	3 590.28	1 696.10	—	0.344	1.411
贵州思南(P28)	0.085	0.014	17.64	1 830.95	193.74	2 946.63	1 857.52	0.040	0.786	1.529
贵州凯里(P39)	—	0.012	28.13	1 485.18	24.27	3 849.25	163.96	—	0.207	1.154
贵州遵义(P40)	0.079	0.036	31.13	1 642.02	224.26	4 082.54	724.76	0.028	0.833	2.014
贵州关岭(P41)	0.003	0.016	22.29	983.23	111.34	3 769.80	1 509.27	—	0.474	1.760
贵州都匀(P42)	—	0.010	16.40	1 059.88	65.70	3 442.88	124.16	0.013	0.647	1.747
云南保山(P43)	—	0.018	31.54	1 888.19	114.74	6 736.19	798.41	—	0.436	1.904
云南红河(P44)	—	—	27.93	1 202.33	27.43	3 522.57	717.35	—	0.215	1.713
广西融安(P45)	0.020	—	29.65	972.12	58.62	3 715.26	670.60	—	0.382	1.325
广西玉林(P46)	0.012	—	58.72	1 268.75	40.83	3 525.59	1 198.58	—	0.358	1.320
广东德庆(P47)	—	0.014	34.05	1 317.30	55.12	3 708.55	534.89	—	0.393	1.124
广东高州(P48)	0.018	—	59.73	859.71	92.27	3 438.56	1 170.60	—	0.353	1.551
广东四会(P49)	0.020	—	50.13	937.23	97.44	3 068.77	1 466.29	—	0.418	1.269

续表 3 不同来源何首乌样品 40 种无机元素含量测定结果 (mg/kg, $n=3$)

来源	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	Se	Rb	Sr
河南禹州 (P1)	3.458	96.94	0.088	2.252	13.255	—	—	0.513	11.012	4.534
河南济源 (P2)	4.515	130.08	0.109	0.577	8.707	0.024	—	0.354	11.285	13.916
河南商丘 (P3)	12.771	545.69	0.381	1.447	11.998	0.107	—	0.816	10.118	8.743
陕西略阳 (P4)	8.834	130.40	0.079	0.938	10.566	—	—	—	23.392	22.801
陕西旬阳 (P5)	12.933	104.31	0.062	1.965	21.978	—	—	—	8.085	39.645
陕西蓝田 (P6)	11.888	216.79	0.106	2.162	14.834	0.021	—	0.029	13.768	26.113
陕西太白 (P7)	8.052	75.12	0.051	0.635	21.799	—	—	0.016	6.398	19.652
甘肃武都 (P8)	5.660	164.08	0.108	1.203	7.386	—	—	0.073	7.825	13.759
安徽亳州 (P9)	18.639	570.34	0.294	1.884	24.817	0.094	—	0.411	17.795	43.482
安徽霍山 (P10)	34.078	303.18	0.258	2.479	8.057	0.062	—	0.588	14.824	52.235
安徽六安 (P11)	7.950	162.52	0.127	1.901	9.964	0.047	—	0.745	5.243	15.716
安徽黄山 (P12)	9.002	105.34	0.094	1.545	7.799	0.024	—	0.540	5.379	11.066
安徽祁门 (P13)	14.838	243.77	0.206	2.065	10.241	0.049	—	0.482	13.449	41.248
安徽桐城 (P14)	28.412	393.44	0.326	1.481	7.639	0.076	—	0.534	15.917	37.314
安徽宁国 (P15)	29.686	337.99	0.339	2.623	10.073	0.130	—	1.767	5.257	30.222
安徽东至 (P16)	11.954	105.65	0.114	0.809	5.671	0.028	—	0.382	2.646	7.459
安徽石台 (P17)	10.064	154.30	0.112	2.196	7.320	0.049	—	0.612	10.684	11.077
湖北荆门 (P18)	7.852	75.47	0.045	3.098	8.800	—	0.011	0.256	8.181	11.073
湖北蕲春 (P19)	19.271	286.57	0.352	1.459	16.425	0.030	0.013	0.262	15.746	6.385
湖北大悟 (P20)	17.484	120.87	0.210	2.619	8.239	0.028	0.013	0.452	8.775	7.955
湖北十堰 (P21)	8.621	221.37	0.135	1.718	6.013	0.065	0.015	0.677	6.630	5.250
湖北随州 (P22)	16.850	82.72	1.007	2.546	11.359	0.016	0.010	0.317	17.489	6.335
湖北房县 (P23)	16.197	137.75	0.094	1.836	6.254	0.042	—	0.656	11.017	7.815
四川达州 (P24)	40.851	233.01	0.361	5.471	100.131	0.011	0.011	0.289	5.256	20.899
四川汉源 (P25)	10.316	114.46	0.098	0.325	107.902	—	—	0.316	4.688	5.254
四川遂宁 (P26)	6.533	115.03	0.086	1.541	110.767	—	—	0.298	6.645	12.547
四川南充 (P27)	5.853	94.00	0.177	0.872	10.563	0.017	—	0.334	3.701	7.149
四川宜宾 (P28)	8.396	76.90	0.094	0.412	8.139	0.012	0.010	0.197	3.813	10.653
四川巴中 (P29)	9.641	161.14	0.175	2.185	7.490	0.048	—	1.147	2.521	17.658
四川灌县 (P30)	19.271	166.09	0.124	1.097	2.431	0.059	—	—	8.939	17.417
四川攀枝花 (P31)	6.460	62.90	0.156	1.065	3.931	—	—	0.174	5.295	5.834
四川西昌 (P32)	18.172	209.87	0.188	4.547	12.573	0.015	0.011	0.259	9.520	13.030
重庆石柱 (P33)	18.692	214.96	0.120	1.578	6.500	0.060	0.057	0.195	11.177	18.757
重庆巫山 (P34)	8.364	85.95	0.091	1.626	5.369	0.029	0.010	0.838	4.611	19.985
重庆长寿 (P35)	35.313	138.56	0.350	2.468	11.583	0.028	0.017	0.281	9.299	30.530
重庆万州 (P36)	5.571	77.42	0.094	0.055	0.969	—	0.011	0.186	4.761	2.641
贵州施秉 (P37)	44.482	77.37	4.050	9.777	17.813	—	0.010	0.231	20.318	17.436
贵州思南 (P28)	24.560	209.58	0.191	1.019	9.859	0.054	0.016	0.284	6.755	2.872
贵州凯里 (P39)	14.679	53.46	0.067	2.995	6.188	—	—	0.133	7.446	12.042
贵州遵义 (P40)	41.109	501.32	0.611	5.260	9.911	0.073	—	0.500	27.267	26.749
贵州关岭 (P41)	19.752	168.94	0.259	2.113	8.128	0.024	0.013	0.307	28.446	23.333
贵州都匀 (P42)	14.651	136.42	0.115	1.224	7.074	0.019	—	0.360	13.265	9.468
云南保山 (P43)	10.348	110.04	0.221	11.773	14.055	—	—	0.269	15.307	13.772
云南红河 (P44)	12.873	101.14	0.208	3.398	8.356	—	—	0.348	8.015	11.292
广西融安 (P45)	6.875	76.24	0.179	1.195	13.111	0.023	—	0.711	11.129	2.299
广西玉林 (P46)	9.837	69.69	0.345	1.706	14.014	0.015	—	0.592	24.837	4.480
广东德庆 (P47)	24.869	66.37	0.256	1.554	14.349	0.024	—	0.106	17.230	4.818
广东高州 (P48)	6.179	98.26	0.133	0.550	12.578	0.061	—	0.550	14.376	2.995
广东四会 (P49)	3.783	80.86	0.118	0.786	11.502	0.022	—	0.351	6.083	4.381

续表 3 不同来源何首乌样品 40 种无机元素含量测定结果 (mg/kg, $n=3$)

来源	Y	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
河南禹州 (P1)	0.081	0.044	0.036	2.310	0.071	0.071	0.018	0.073	0.015	—
河南济源 (P2)	0.045	0.058	0.082	2.401	0.049	0.137	0.017	0.066	0.013	—
河南商丘 (P3)	0.158	0.048	0.154	4.132	0.277	0.636	0.060	0.229	0.045	—
陕西略阳 (P4)	0.060	0.062	0.648	12.517	0.138	0.111	0.023	0.084	0.014	—
陕西旬阳 (P5)	0.069	0.035	0.040	4.763	0.044	0.038	0.010	0.048	—	—
陕西蓝田 (P6)	0.132	0.024	1.153	7.557	0.132	0.173	0.030	0.123	0.026	—
陕西太白 (P7)	0.049	0.031	0.021	3.586	0.024	0.021	—	0.030	—	—
甘肃武都 (P8)	0.147	0.018	0.042	4.604	0.099	0.092	0.026	0.111	0.025	—
安徽亳州 (P9)	0.259	0.023	0.140	16.605	0.303	0.517	0.074	0.297	0.062	0.015
安徽霍山 (P10)	0.650	0.052	0.194	17.260	0.787	0.771	0.162	0.633	0.125	0.032
安徽六安 (P11)	0.181	0.014	0.030	4.254	0.304	0.274	0.064	0.256	0.046	0.010
安徽黄山 (P12)	0.113	0.078	0.019	6.605	0.141	0.153	0.037	0.155	0.031	0.008
安徽祁门 (P13)	0.335	0.055	0.122	4.147	0.376	0.353	0.077	0.300	0.059	0.015
安徽桐城 (P14)	0.335	0.067	0.161	28.322	0.325	0.311	0.077	0.328	0.073	0.023
安徽宁国 (P15)	0.503	0.047	0.052	20.081	0.824	1.005	0.193	0.764	0.144	0.033
安徽东至 (P16)	0.117	0.026	0.015	3.905	0.288	0.319	0.061	0.231	0.040	—
安徽石台 (P17)	0.187	0.128	0.033	11.410	0.337	0.358	0.074	0.283	0.052	0.013
湖北荆门 (P18)	0.020	0.089	0.013	10.906	0.012	—	0.002	0.012	—	—
湖北蕲春 (P19)	0.154	0.051	0.081	6.111	0.309	0.859	0.065	0.248	0.044	—
湖北大悟 (P20)	0.159	0.036	0.028	3.176	0.160	0.186	0.048	0.211	0.047	0.010
湖北十堰 (P21)	0.214	0.037	0.039	6.680	0.252	0.331	0.077	0.321	0.067	0.015
湖北随州 (P22)	0.305	0.040	0.091	5.400	0.617	0.573	0.114	0.454	0.073	0.019
湖北房县 (P23)	0.208	0.027	0.041	28.854	0.274	0.339	0.074	0.297	0.062	0.019
四川达州 (P24)	0.407	0.075	0.336	30.429	0.126	0.300	0.048	0.308	0.115	0.036
四川汉源 (P25)	0.090	0.089	0.021	13.286	0.080	0.106	0.021	0.137	0.019	—
四川遂宁 (P26)	0.209	0.073	0.016	13.273	0.124	0.122	0.045	0.221	0.048	0.013
四川南充 (P27)	0.180	0.041	0.019	11.417	0.155	0.151	0.046	0.210	0.052	0.014
四川宜宾 (P28)	0.223	0.050	0.008	9.321	0.334	0.090	0.085	0.323	0.053	0.011
四川巴中 (P29)	0.303	0.055	0.028	15.870	0.304	0.485	0.088	0.377	0.077	0.020
四川灌县 (P30)	0.286	—	0.078	38.560	0.435	0.532	0.110	0.446	0.088	0.025
四川攀枝花 (P31)	0.314	0.018	0.011	6.010	0.182	0.158	0.041	0.171	0.038	—
四川西昌 (P32)	0.753	0.029	0.057	8.804	0.243	0.210	0.094	0.460	0.133	0.037
重庆石柱 (P33)	0.779	0.010	0.046	14.751	0.866	0.833	0.251	1.010	0.204	0.046
重庆巫山 (P34)	0.175	0.026	0.011	8.827	0.205	0.131	0.053	0.223	0.044	0.010
重庆长寿 (P35)	0.300	0.038	0.033	19.376	0.717	0.526	0.155	0.597	0.105	0.025
重庆万州 (P36)	0.258	0.021	0.011	1.029	0.283	0.255	0.065	0.268	0.054	0.011
贵州施秉 (P37)	0.087	0.028	0.050	17.975	0.049	0.135	0.015	0.078	0.028	0.010
贵州思南 (P28)	0.444	—	0.031	9.963	0.278	0.315	0.086	0.401	0.096	0.024
贵州凯里 (P39)	0.079	0.021	0.007	27.509	0.112	0.057	0.025	0.102	0.019	0.009
贵州遵义 (P40)	1.333	—	0.193	6.137	1.393	1.147	0.452	1.865	0.404	0.094
贵州关岭 (P41)	0.743	—	0.136	31.688	0.837	0.371	0.193	0.739	0.133	0.039
贵州都匀 (P42)	0.345	0.025	0.064	2.923	0.229	0.137	0.057	0.248	0.050	0.012
云南保山 (P43)	0.725	0.021	0.022	18.135	0.620	1.070	0.143	0.574	0.119	0.027
云南红河 (P44)	0.085	0.040	0.097	1.872	0.053	0.047	0.014	0.064	0.016	—
广西融安 (P45)	0.053	0.011	0.042	2.989	0.108	0.226	0.021	0.080	0.015	—
广西玉林 (P46)	0.192	0.036	0.087	6.947	0.315	0.486	0.051	0.185	0.035	—
广东德庆 (P47)	1.480	—	0.043	15.254	1.919	1.567	0.448	1.653	0.335	0.065
广东高州 (P48)	0.021	—	0.178	1.621	0.056	0.107	0.010	0.036	—	—
广东四会 (P49)	0.050	—	0.035	2.405	0.084	0.174	0.017	0.065	0.012	0.003

续表 3 不同来源何首乌样品 40 种无机元素含量测定结果 (mg/kg, n = 3)

来源	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Tl	Th
河南禹州 (P1)	0.017	—	0.012	—	—	—	—	—	0.036	—
河南济源 (P2)	0.013	—	—	—	—	—	—	—	0.044	0.022
河南商丘 (P3)	0.045	—	0.030	—	0.015	—	0.013	—	0.113	0.104
陕西略阳 (P4)	0.015	—	0.010	—	—	—	—	—	0.075	0.017
陕西旬阳 (P5)	0.012	—	0.011	—	—	—	—	—	0.028	—
陕西蓝田 (P6)	0.029	—	0.022	—	0.012	—	0.010	—	0.037	0.024
陕西太白 (P7)	0.007	—	—	—	—	—	—	—	0.014	—
甘肃武都 (P8)	0.028	—	0.022	—	0.012	—	0.011	—	0.020	0.017
安徽亳州 (P9)	0.064	—	0.046	—	0.025	—	0.018	—	0.075	0.083
安徽霍山 (P10)	0.137	0.019	0.102	0.020	0.057	0.011	0.041	0.010	0.082	0.035
安徽六安 (P11)	0.045	—	0.028	—	0.014	—	0.012	—	0.027	0.029
安徽黄山 (P12)	0.031	—	0.019	—	—	—	—	—	0.018	0.016
安徽祁门 (P13)	0.067	—	0.048	0.010	0.026	—	0.017	—	0.060	0.031
安徽桐城 (P14)	0.075	0.011	0.056	0.011	0.030	—	0.021	—	0.071	0.033
安徽宁国 (P15)	0.137	0.018	0.085	0.016	0.042	—	0.028	—	0.039	0.062
安徽东至 (P16)	0.038	—	0.022	—	0.011	—	—	—	0.020	0.027
安徽石台 (P17)	0.052	—	0.033	—	0.017	—	0.013	—	0.046	0.032
湖北荆门 (P18)	—	—	—	—	0.001	—	—	—	0.025	—
湖北蕲春 (P19)	0.047	—	0.027	—	0.014	—	0.012	—	0.100	0.107
湖北大悟 (P20)	0.045	—	0.030	—	0.014	—	0.012	—	0.072	0.022
湖北十堰 (P21)	0.062	—	0.042	—	0.020	—	0.017	—	0.035	0.050
湖北随州 (P22)	0.087	0.010	0.044	—	0.019	—	0.010	—	0.099	—
湖北房县 (P23)	0.058	—	0.039	—	0.020	—	0.014	—	0.071	0.030
四川达州 (P24)	0.140	0.019	0.089	0.015	0.035	—	0.021	—	0.061	0.054
四川汉源 (P25)	0.020	—	0.016	—	—	—	—	—	0.064	—
四川遂宁 (P26)	0.049	—	0.035	—	0.017	—	0.013	—	0.028	0.012
四川南充 (P27)	0.052	—	0.033	—	0.015	—	0.012	—	0.032	0.015
四川宜宾 (P28)	0.051	—	0.034	—	0.018	—	0.012	—	0.017	—
四川巴中 (P29)	0.075	0.010	0.049	—	0.025	—	0.017	—	0.025	0.040
四川灌县 (P30)	0.086	0.012	0.057	0.010	0.028	—	0.021	—	0.063	0.126
四川攀枝花 (P31)	0.046	—	0.042	—	0.027	—	0.020	—	0.065	—
四川西昌 (P32)	0.159	0.024	0.121	0.022	0.054	—	0.032	0.010	0.014	0.026
重庆石柱 (P33)	0.197	0.028	0.140	0.026	0.070	0.010	0.049	0.013	0.064	0.040
重庆巫山 (P34)	0.043	—	0.028	—	0.014	—	0.010	—	0.020	—
重庆长寿 (P35)	0.096	0.012	0.056	0.010	0.027	—	0.019	—	0.088	0.016
重庆万州 (P36)	0.054	—	0.041	—	0.023	—	0.014	—	0.013	—
贵州施秉 (P37)	0.034	—	0.024	—	0.011	—	—	—	0.532	—
贵州思南 (P28)	0.104	0.014	0.071	0.013	0.033	—	0.019	—	0.024	0.022
贵州凯里 (P39)	0.019	—	0.013	—	—	—	—	—	0.028	—
贵州遵义 (P40)	0.433	0.063	0.321	0.061	0.160	0.019	0.105	0.021	0.144	0.050
贵州关岭 (P41)	0.143	0.021	0.109	0.022	0.063	0.010	0.045	—	0.147	0.022
贵州都匀 (P42)	0.053	—	0.043	—	0.025	—	0.018	—	0.093	0.019
云南保山 (P43)	0.142	0.022	0.117	0.023	0.062	0.010	0.044	—	0.093	—
云南红河 (P44)	0.020	—	0.014	—	—	—	—	—	0.039	—
广西融安 (P45)	0.016	—	—	—	—	—	—	—	0.113	0.015
广西玉林 (P46)	0.043	—	0.030	—	0.015	—	0.010	—	0.146	—
广东德庆 (P47)	0.375	0.056	0.312	0.063	0.180	0.024	0.146	0.025	0.167	0.040
广东高州 (P48)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.226	0.027
广东四会 (P49)	0.013	—	—	—	—	—	—	—	0.037	0.018

注：“—”表示未检出

在测定的 40 种无机元素中,K 元素平均含量最高,达到 3 791.42 mg/kg;其次为 Ca 和 Mg 元素,分

别为 1 423.91 mg/kg 和 1 519.05 mg/kg;此外,Fe 和 Al 元素的平均含量亦达到 100 mg/kg 以上,分别为 168.67 mg/kg 和 116.68 mg/kg. 上述 5 种元素中,Fe 元素含量变异系数最大,达到 66.4%,表明不同来源何首乌中 Fe 元素含量变异程度最大,其含量变化在 62.90 ~ 570.34 mg/kg;Al 元素含量变异系数亦较大,为 62.7%,其含量分布在 16.87 ~ 326.00 mg/kg 之间;K 元素含量变异系数最小,仅为 24.2%,其含量变化范围为 2 486.58 ~ 6 906.01 mg/kg。Be,Sc,Ge,Eu,Tb,Ho,Tm,Yb 和 Lu 等 8 种无机元素的平均含量较低,均 <0.02 mg/kg,部

分或大部分批次未检出。

3 讨论

3.1 何首乌无机元素间的相关性分析 何首乌各种无机元素含量之间存在一定的相关性。见表 4。结果显示,何首乌中 40 种无机元素含量之间有 233 个极显著正相关($P<0.01$),53 个显著正相关($P<0.05$);有 14 个显著负相关($P<0.05$),而不同来源何首乌无机元素间未出现极显著负相关。正相关表明何首乌中不同无机元素的吸收积累过程可能有很好的协同作用;而负相关则表明这些元素的吸收积累过程可能存在一定的拮抗作用。

表 4 何首乌部分无机元素间相关性

元素	Li	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	V	Cr	Mn
Li	1.000										
Be	0.484**	1.000									
Na	0.543**	-0.001	1.000								
Mg	0.468**	0.530**	0.275	1.000							
Al	0.796**	0.682**	0.381**	0.302*	1.000						
K	-0.079	0.125	0.209	0.057	0.073	1.000					
Ca	0.087	0.196	-0.100	0.141	0.133	-0.181	1.000				
Sc	0.818**	0.496**	0.294*	0.308*	0.803**	-,283*	0.113	1.000			
V	0.783**	0.254	0.606**	0.324*	0.710**	-0.001	-0.001	0.720**	1.000		
Cr	0.619**	0.306*	0.670**	0.331*	0.565**	0.312*	-0.083	0.508**	0.753**	1.000	
Mn	0.249	0.760**	0.002	0.386**	0.503**	0.033	0.051	0.305*	0.226	0.302*	1.000
Fe	0.751**	0.397**	0.608**	0.187	0.765**	0.017	0.024	0.752**	0.786**	0.765**	0.377**
Co	0.031	0.335*	-0.037	0.337*	0.051	-0.058	0.049	-0.045	-0.007	0.009	0.534**
Ni	-0.028	0.425**	-0.128	0.317*	0.082	0.278	-0.153	-0.062	-0.055	0.152	0.471**
Zn	-0.028	-0.084	0.074	0.199	-0.101	0.215	-0.228	-0.161	0.071	0.241	0.106
Ga	0.818**	0.513**	0.443**	0.271	0.849**	-0.203	0.121	0.843**	0.688**	0.526**	0.338*
Ge	-0.032	0.199	-0.065	-0.090	0.223	-0.024	-0.034	0.162	0.015	0.073	0.231
Se	0.586**	0.255	0.238	0.474**	0.357*	-0.308*	0.059	0.533**	0.412**	0.301*	0.066
Rb	-0.033	0.225	0.148	-0.086	0.198	0.108	-0.242	0.050	0.138	0.135	0.370**
Sr	0.467**	0.584**	0.158	0.251	0.501**	0.047	0.198	0.527**	0.418**	0.404**	0.473**
Y	0.036	0.469**	-0.121	0.076	0.315*	0.122	-0.072	0.193	0.157	0.209	0.516**
Nb	0.132	-0.086	0.095	0.114	-0.063	-0.087	0.021	0.088	0.037	0.054	-0.064
Cs	0.088	0.196	0.118	0.038	0.167	0.034	-0.012	0.130	0.031	0.108	0.107
Ba	0.274	0.597**	-0.035	0.217	0.422**	0.375**	-0.065	0.142	0.148	0.209	0.503**
La	0.102	0.470**	-0.005	0.140	0.330*	0.042	-0.057	0.242	0.166	0.130	0.493**
Ce	0.274	0.471**	0.277	0.245	0.484**	0.198	-0.112	0.340*	0.327*	0.334*	0.475**
Pr	0.109	0.500**	-0.038	0.121	0.366**	0.058	-0.085	0.250	0.181	0.161	0.518**
Nd	0.117	0.523**	-0.051	0.138	0.387**	0.070	-0.082	0.256	0.190	0.184	0.546**
Sm	0.116	0.540**	-0.072	0.134	0.396**	0.087	-0.087	0.242	0.187	0.210	0.586**
Eu	0.133	0.601**	-0.101	0.143	0.440**	0.110	-0.063	0.248	0.192	0.236	0.648**
Gd	0.079	0.511**	-0.082	0.120	0.360*	0.101	-0.099	0.200	0.164	0.202	0.586**
Tb	0.059	0.492**	-0.096	0.096	0.339*	0.115	-0.111	0.182	0.153	0.197	0.565**
Dy	0.038	0.464**	-0.103	0.075	0.308*	0.119	-0.123	0.166	0.141	0.185	0.542**
Ho	0.029	0.439**	-0.100	0.060	0.289*	0.113	-0.132	0.161	0.141	0.181	0.519**
Er	0.022	0.428**	-0.103	0.052	0.276	0.116	-0.136	0.156	0.137	0.166	0.505**
Tm	0.014	0.395**	-0.095	0.042	0.253	0.126	-0.152	0.140	0.126	0.145	0.471**
Yb	0.013	0.392**	-0.095	0.031	0.242	0.118	-0.157	0.138	0.122	0.141	0.467**
Lu	0.025	0.391**	-0.084	0.030	0.237	0.108	-0.158	0.143	0.129	0.153	0.464**
Tl	-0.062	0.259	0.019	0.149	0.037	0.016	-0.146	-0.100	-0.035	0.048	0.492**
Th	0.599**	0.396**	0.614**	0.121	0.744**	0.281	0.001	0.433**	0.530**	0.560**	0.306*

续表 4 何首乌部分无机元素间相关性

元素	Fe	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	Se	Rb	Sr	Y	Nb
Li											
Be											
Na											
Mg											
Al											
K											
Ca											
Sc											
V											
Cr											
Mn											
Fe	1. 000										
Co	-0. 028	1. 000									
Ni	0. 026	0. 565 * *	1. 000								
Zn	-0. 002	0. 008	0. 065	1. 000							
Ga	0. 748 * *	-0. 022	-0. 112	-0. 215	1. 000						
Ge	0. 035	0. 058	0. 003	-0. 034	0. 103	1. 000					
Se	0. 299 *	-0. 026	-0. 011	-0. 110	0. 649 * *	-0. 121	1. 000				
Rb	0. 193	0. 335 *	0. 294 *	-0. 150	0. 109	0. 018	-0. 147	1. 000			
Sr	0. 510 * *	0. 056	0. 156	-0. 008	0. 357 *	0. 003	0. 075	0. 252	1. 000		
Y	0. 184	0. 013	0. 294 *	-0. 060	0. 252	0. 271	0. 011	0. 402 * *	0. 197	1. 000	
Nb	0. 048	-0. 069	-0. 034	0. 391 * *	-0. 053	-0. 063	0. 164	-0. 187	0. 101	-0. 316 *	1. 000
Cs	0. 208	-0. 024	0. 018	0. 057	0. 034	-0. 105	-0. 200	0. 333 *	0. 292 *	-0. 022	0. 014
Ba	0. 254	0. 119	0. 258	0. 172	0. 191	0. 123	-0. 006	0. 160	0. 332 *	0. 263	0. 038
La	0. 169	0. 020	0. 145	-0. 164	0. 354 *	0. 249	0. 105	0. 423 * *	0. 207	0. 906 * *	-0. 286 *
Ce	0. 340 *	0. 054	0. 275	-0. 121	0. 482 * *	0. 205	0. 237	0. 379 * *	0. 170	0. 792 * *	-0. 218
Pr	0. 194	0. 022	0. 178	-0. 132	0. 367 * *	0. 298 *	0. 096	0. 406 * *	0. 194	0. 938 * *	-0. 304 *
Nd	0. 210	0. 028	0. 204	-0. 094	0. 370 * *	0. 314 *	0. 099	0. 392 * *	0. 201	0. 947 * *	-0. 294 *
Sm	0. 227	0. 048	0. 259	-0. 044	0. 349 *	0. 311 *	0. 077	0. 374 * *	0. 197	0. 958 * *	-0. 286 *
Eu	0. 265	0. 072	0. 303 *	-0. 004	0. 349 *	0. 318 *	0. 073	0. 395 * *	0. 255	0. 942 * *	-0. 255
Gd	0. 209	0. 060	0. 292 *	-0. 023	0. 303 *	0. 273	0. 043	0. 395 * *	0. 186	0. 969 * *	-0. 284 *
Tb	0. 197	0. 056	0. 300 *	-0. 024	0. 280	0. 257	0. 020	0. 401 * *	0. 174	0. 973 * *	-0. 297 *
Dy	0. 179	0. 048	0. 290 *	-0. 029	0. 257	0. 237	-0. 002	0. 405 * *	0. 167	0. 977 * *	-0. 303 *
Ho	0. 169	0. 040	0. 275	-0. 039	0. 249	0. 217	-0. 006	0. 415 * *	0. 161	0. 978 * *	-0. 307 *
Er	0. 157	0. 036	0. 255	-0. 055	0. 241	0. 209	-0. 015	0. 416 * *	0. 160	0. 977 * *	-0. 316 *
Tm	0. 137	0. 018	0. 234	-0. 065	0. 226	0. 174	-0. 021	0. 409 * *	0. 135	0. 965 * *	-0. 321 *
Yb	0. 129	0. 025	0. 221	-0. 064	0. 221	0. 183	-0. 031	0. 403 * *	0. 140	0. 959 * *	-0. 317 *
Lu	0. 143	0. 020	0. 205	-0. 051	0. 222	0. 163	-0. 034	0. 418 * *	0. 154	0. 954 * *	-0. 290 *
Tl	-0. 037	0. 862 * *	0. 480 * *	-0. 009	0. 044	0. 021	-0. 040	0. 573 * *	-0. 005	0. 138	-0. 202
Th	0. 677 * *	-0. 032	-0. 067	-0. 021	0. 688 * *	0. 062	0. 219	0. 116	0. 184	0. 204	-0. 048

元素	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Cs	1. 000										
Ba	0. 050	1. 000									
La	-0. 038	0. 260	1. 000								
Ce	-0. 030	0. 242	0. 885 * *	1. 000							
Pr	-0. 037	0. 242	0. 974 * *	0. 853 * *	1. 000						
Nd	-0. 033	0. 253	0. 955 * *	0. 838 * *	0. 996 * *	1. 000					
Sm	-0. 012	0. 262	0. 912 * *	0. 807 * *	0. 973 * *	0. 988 * *	1. 000				
Eu	0. 014	0. 364 *	0. 863 * *	0. 752 * *	0. 936 * *	0. 960 * *	0. 984 * *	1. 000			
Gd	0. 001	0. 250	0. 904 * *	0. 801 * *	0. 962 * *	0. 977 * *	0. 996 * *	0. 981 * *	1. 000		
Tb	-0. 001	0. 243	0. 897 * *	0. 792 * *	0. 957 * *	0. 971 * *	0. 992 * *	0. 975 * *	0. 998 * *	1. 000	
Dy	0. 000	0. 229	0. 903 * *	0. 791 * *	0. 956 * *	0. 966 * *	0. 985 * *	0. 961 * *	0. 993 * *	0. 998 * *	1. 000
Ho	-0. 004	0. 215	0. 911 * *	0. 794 * *	0. 957 * *	0. 963 * *	0. 977 * *	0. 948 * *	0. 987 * *	0. 993 * *	0. 998 * *
Er	-0. 006	0. 221	0. 922 * *	0. 800 * *	0. 959 * *	0. 961 * *	0. 969 * *	0. 934 * *	0. 978 * *	0. 985 * *	0. 994 * *
Tm	-0. 021	0. 219	0. 921 * *	0. 802 * *	0. 948 * *	0. 945 * *	0. 949 * *	0. 906 * *	0. 960 * *	0. 969 * *	0. 982 * *
Yb	-0. 012	0. 225	0. 928 * *	0. 804 * *	0. 947 * *	0. 940 * *	0. 940 * *	0. 893 * *	0. 951 * *	0. 960 * *	0. 975 * *
Lu	-0. 009	0. 228	0. 922 * *	0. 789 * *	0. 942 * *	0. 935 * *	0. 935 * *	0. 890 * *	0. 945 * *	0. 955 * *	0. 971 * *
Tl	0. 034	0. 137	0. 174	0. 193	0. 157	0. 146	0. 150	0. 151	0. 166	0. 171	0. 176
Th	0. 105	0. 318 *	0. 264	0. 499 * *	0. 277	0. 282 *	0. 287 *	0. 295 *	0. 265	0. 251	0. 232

续表4 何首乌部分无机元素间相关性

元素	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Tl	Th
Cs							
Ba							
La							
Ce							
Pr							
Nd							
Sm							
Eu							
Gd							
Tb							
Dy							
Ho	1.000						
Er	0.998 **	1.000					
Tm	0.989 **	0.995 **	1.000				
Yb	0.984 **	0.993 **	0.996 **	1.000			
Lu	0.980 **	0.989 **	0.993 **	0.996 **	1.000		
Tl	0.181	0.187	0.183	0.196	0.196	1.000	
Th	0.220	0.217	0.219	0.214	0.213	0.050	1.000

注:相关系数临界值, $\alpha=0.01$ 时, $r=0.363\ 1$; $\alpha=0.05$ 时, $r=0.280\ 4$; * $P<0.05$, ** $P<0.01$

3.2 聚类分析 采用SPSS 19.0 统计软件,以各无机元素含量进行系统聚类分析(采用组间联结、余弦距离);由于各元素含量差异较大,需要先对各元素含量数据采用Z 值得分标准化。由树形图可见(图1),在遗传距离为10 时,来自河南、陕西、甘肃、安徽等北方省份的样品表现出一定的聚集趋势;遗传距离为15 时,样品P17,P24,P25 和P26 与其他样品之间差异较大,其产地分别是安徽石台、四川达州、四川汉源和四川遂宁。遗传距离为20 时,所有样品大致可以区分为2 大类;纬度相对较高的省份,如河南、陕西、甘肃、安徽、湖北等省份的样品表现出一定的聚集趋势;纬度相对较低的省份,如四川、重庆、云南、贵州、广西、广东等来源样品表现出一定的聚集趋势。结果表明,无机元素含量测定结合聚类分析对不同产地来源的样品表现出一定的溯源潜力,但是无法对所有产地进行有效区分。

植物源中药的元素组成、含量与其生长的气候环境、地理位置、土壤环境、种植习惯等外界因素关联较大,同时也与其自身品种、基因型等内在因素密切相关^[11]。何首乌在全国的分布区域较广,既有野生资源,亦有栽培来源。对于栽培何首乌,在长期的种植过程中,不同地区形成了一些特色的栽培品种,加之不同地域间相互引种的影响,使不同产地来源的何首乌内在品种(基因型)亦存在较大的差异。由此可见,外在和内在影响因素相互交织,使得仅从元素分布角度对何首乌产地来源进行区分或归类难度较大。

无机元素是植物生长的物质基础,又可作为植物内某些有机物合成反应的催化剂,同时其还参与植物有效成分的结构功能而影响植物化学成分的形成和积累。本研究建立了ICP-MS 法测定何首乌中K,Ca,Mg,Al,Fe 等40 种无机元素含量的方法,并对来自不同产地的49 份何首乌样品进行比较分析;该方法快速、准确,结果可靠,为何首乌药材的质量控制及优质资源的开发提供技术支持和科学依据。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2015 年版[S]. 1 部. 北京:中国医药科技出版社,2015:176.

[2] 梅雪,余刘勤,陈小云,等. 何首乌化学成分和药理作用的研究进展[J]. 药物评价研究,2016,39(1):122-131.

[3] 杨红莉,葛珍珍,孙震晓. 何首乌药理研究新进展[J]. 中药材,2013,36(10):1713-1717.

[4] 楼招欢,吕圭源,俞静静. 何首乌成分、药理及不良反应相关的研究进展[J]. 浙江中医药大学学报,2014,38(4):495-500.

[5] 孙瑞芬,赵荣华,阮志国,等. 何首乌应用研究进展[J]. 河南科技大学学报:医学版,2016,34(4):316-320.

[6] 严寒静,房志坚,余世孝. 不同地区何首乌无机元素含量的比较[J]. 应用与环境生物学报,2007,13(3):313-316.

[7] 罗益远,刘娟秀,刘训红,等. 何首乌无机元素动态积累的电感耦合等离子体质谱分析[J]. 中国药学杂志,2014,49(22):1978-1982.

[8] 罗益远,刘娟秀,侯娅,等. 何首乌不同产地及商品药材中无机元素的 ICP-MS 分析[J]. 中草药,2015,46(7):1056-1064.

[9] 杨江,董小萍. 中药中重金属元素检测方法的研究进展[J]. 中药与临床,2014,5(4):46-49,55.

[10] 杨红本,杨凡,胡赠彬,等. 食品中无机元素分析方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2017,8(10):3935-3943.

[11] 周伟明,郑海,陈妍. 中药无机元素影响因素的研究进展[J]. 今日药学,2016,26(1):66-69.