

不同产地苍耳草无机元素的 ICP-MS 分析

刘娟秀¹, 罗益远¹, 刘训红^{1*}, 宋建平², 侯 娅¹, 马 阳¹, 华愉教¹, 王胜男¹¹南京中医药大学, 南京 210023; ²盐城卫生职业技术学院, 盐城 224006

摘要:建立苍耳草药材中无机元素的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析方法, 测定苍耳草不同产地及商品药材 12 个样品中 24 种无机元素的含量, 用 SPSS16.0 对数据进行主成分分析及相关性分析。检测结果显示苍耳草药材中 24 种元素之间有一定的相关性, Ca、K、Mg、P、Fe 的含量较高, 重金属及有害元素的含量应引起重视; 主成分分析选出 5 个主因子, 得出 Ca、K、Sr、Fe、Al、V、Mg、Ba、Mn 是苍耳草的特征无机元素。本实验为苍耳草药材的质量控制及安全性评价提供依据。

关键词: 苍耳草; 不同产地; 商品药材; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: R282.71

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.5.011

Analysis of Inorganic Elements in Xanthii Herba from Different Areas Using ICP-MS

LIU Juan-xiu¹, LUO Yi-yuan¹, LIU Xun-hong^{1*}, SONG Jian-ping²,
HOU Ya¹, MA Yang¹, HUA Yu-jiao¹, WANG Sheng-nan¹

¹Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; ²Yancheng health vocational & Technical College, Yancheng 224006, China

Abstract: The aim of this study was to establish an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method for the simultaneous analysis of inorganic elements in Xanthii Herba from different areas and commercial resources. The quantitative analysis of 24 inorganic elements in 12 samples were detected. They were used for cluster and principal component analysis by SPSS16.0. The results showed that the contents of Ca, K, Mg, P, Fe were high, the heavy metals and harmful elements should be cause for concern. Five principal components were selected by principal component analysis and Ca, K, Sr, Fe, Al, V, Mg, Ba, Mn were determined to be the characteristic inorganic elements. The results of this experiment provided the basis for quality control and safety evaluation of Xanthii Herba.

Key words: Xanthii Herba; producing area; commercial herb; inorganic element; ICP-MS

苍耳草为菊科植物苍耳 (*Xanthium sibiricum* Patr.) 的干燥地上部分, 具祛风散热、解毒杀虫之功效, 主治鼻渊、风寒头痛、风湿痹痛、风疹、湿疹、疥癣等病症, 民间用药历史悠久^[1]。苍耳草药效成分除酚酸类^[2]、倍半萜内酯类^[3]、挥发油有机物等外, 无机元素对药效发挥的协同作用也不容忽视^[4]。现代医学已经证明, 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^[5]。关于苍耳草药材的质量评价, 目前主要集中在酚酸类、挥发油等有机成分含量分析方面^[6-9], 未见无机元素研究报道。本文采用电感耦合等离子体质谱

(ICP-MS) 法对苍耳草不同产地及商品药材 12 份样品中 24 种无机元素进行含量测定, 并对测定结果进行多元统计分析, 为苍耳草药材的质量控制及安全性评价提供依据。

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); ETHOS 型微波消解系统 (意大利 MILESTONE 公司); BSA2245 型电子分析天平 (德国赛多利斯公司); DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 试剂

各元素标准溶液均为国家标准样品: 含有 ²⁷Al、⁷⁵As、¹³⁷Ba、⁹Be、²⁰⁹Bi、¹¹²Cd、⁵⁹Co、⁵²Cr、⁶⁴Cu、⁵⁶

收稿日期: 2015-07-06

接受日期: 2015-12-23

基金项目: 盐城市医学科技发展计划 (YK2014051); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (YSXK-2014)

* 通讯作者 Tel: 86-25-85811511; E-mail: liuxunh1959@sohu.com

Fe、²⁴Mg、⁵⁵Mn、⁵⁹Ni、¹²²Sb、¹¹⁹Sn、⁴⁸Ti、⁵¹V、⁶⁵Zn、⁹¹Zr 的多种元素标准溶液(100 μg/mL);⁵⁶Fe (GSB04-1726-2004)、²⁷Al (GSB04-1713-2004)、²⁴Mg (GSB04-1735-2004)、⁴⁰Ca (GSB04-1720-2004)、³⁹K (GSB04-1751-2004)、^{200.5}Hg (GSB04-1729-2004)、²⁰⁷Pb (GSB04-1742-2004)、²⁸Si (GSB04-1752-2004)、^{10.8}B (GSB04-1716-2004)、³¹P (GSB04-1741-2004a)、^{87.6}Sr (GSB04-1754-2004) 的单元素标准溶液(1000 μg/

mL), 国家有色金属及电子材料分析测试中心。65% 硝酸(AR, 批号 080330229); 试验所用水均为双重蒸馏水。

苍耳草样品信息见表 1, 经南京中医药大学中药鉴定教研室刘训红教授鉴定为菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. 的干燥地上部分。除样品 S10 ~ S12 为实地采集外, 其余样品均为商品药材, 留样凭证存放于南京中医药大学中药鉴定实验室。

表 1 苍耳草样品信息

Table 1 Samples of *Xanthii Herba*

编号 No.	产地 Place of origin	批号 Batch	供应商家 Supplying company
S1	安徽 Anhui	20130914	安徽沪谯中药科技有限公司 Anhui Huqiao Medicine Technology Co., Ltd.
S2	江苏 Jiangsu	20130718	苏州春晖堂药业有限公司 Suzhou Chunhui Tong Pharmaceutical Co. Ltd.
S3	山东 Shandong	20130630	盐城市中医院 Yancheng Hospital of Traditional Chinese Medicine
S4	河北 Hebei	20130825	亳州永刚饮片有限公司 Bozhou Yonggang pieces Co. Ltd.
S5	湖北 Hubei	20130622	南京药业股份有限公司 Nanjing medical Co. Ltd.
S6	江苏 Jiangsu	20130324	大华中药店 Dahua Chinese medicine shop
S7	安徽 Anhui	120803	益丰大药房 Yifeng Large Pharmacy
S8	江苏 Jiangsu	130912	江苏省中医院 Jiangsu Province Traditional Chinese Medicine Hospital
S9	湖北 Hubei	130803	安徽福春堂中药饮片有限公司 Anhui Fu Chun Tang Pharmaceutical Co., Ltd.
S10	江苏 Jiangsu	20130718	扬州仪征 Yizheng, Yangzhou
S11	安徽 Anhui	20130630	安徽亳州 Bozhou, Anhui
S12	山东 Shandong	20130825	山东青岛 Qingdao, Shandong

2 实验方法

2.1 测定条件

ICP-MS 工作参数: 功率 13 kW, 冷却气流量 15 L/min, 载气流速 0.8 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 样品提升量为 1.5 mL/min; 测量条件: 积分时间 10 s, 延迟时间 1 s, 重复次数 1 次; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰强。

2.2 对照品溶液制备

多元素对照品溶液的配制: 分别精密吸取多元素混标(100 μg/mL)标准溶液 100 μL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成多元素混标母液, 浓度为 1 μg/mL。精密吸取母液标准溶液 0、0.25、0.50、0.75、1.00 mL, 分别准确加入浓硝酸 1.8 mL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成含 As、B、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Sb、Sn、Sr、V、Zn 等元素浓度分别为 0、0.025、0.050、0.075、0.100 μg/mL 系列浓度的混合对照品溶液。

K、Mg、Ca、P 对照品溶液的配制: 分别精密移取各元素标准溶液 0、0.1、0.2、0.3、0.5 mL, 准确加入浓硝酸 1.8 mL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成含 K、Mg、Ca、P 浓度为 0、10、20、30、50 μg/mL 系列浓度的混合对照品溶液。

Fe、Al、Si 对照品溶液的配制: 精密移取 Fe、Al、Si 单元素标准溶液 0、0.02、0.03、0.04、0.05 mL, 准确加入硝酸 0.09 mL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成含 Fe、Al 浓度为 0、2.0、3.0、4.0、5.0 μg/mL 系列浓度的 Fe、Al、Si 对照品溶液。

Pb、Hg 对照品溶液的配制: 分别精密吸取 Pb 的单元素标准溶液各 10 μL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成 Pb、Hg 母液, 浓度为 1 μg/mL。分别精密移取 Pb 母液各 0、0.25、0.50、0.75、1.00 mL, 准确加入硝酸 1.8 mL, 用去离子水定容至 10 mL, 配成含 Pb 浓度分别为 0、0.025、0.050、0.075、0.100 μg/mL 系列浓度的混合对照品溶液。

2.3 供试品溶液制备

精密称取样品粉末(过 80 目筛),充分混匀备用。准确称取 0.4 g 样品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 20 min,待反应不剧烈后加盖密封,装入微波消解仪中,按设定的消解程序: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 升温至 200 °C、在 200 °C 维持 6 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,用去离子水定容至 100 mL 量瓶中。

2.4 标准曲线制备

根据试样中待测元素的水平配制对照品溶液,依次测定 24 种无机元素的系列浓度对照品溶液,以对照品浓度 $X(\mu\text{g/mL})$ 为横坐标,对照品峰强 Y 为纵坐标,绘制标准曲线,得各元素对照品的回归方程、相关系数和线性范围。结果见表 2。

表 2 24 种无机元素的标准曲线和加样回收率

Table 2 Calibration curves and average recovery of 24 mineral elements

分析元素 Elements	回归方程 Regression equation	相关系数 r	线性范围 Linear range($\mu\text{g/mL}$)
Sn	$Y = 1460X + 4.5$	0.9943	0.025 ~ 0.100
As	$Y = 1255X + 6.6$	0.9856	0.025 ~ 0.100
Zn	$Y = 13490X + 32.5$	0.9964	0.025 ~ 0.100
Sb	$Y = 2460X + 1$	0.9994	0.025 ~ 0.100
P	$Y = 464.8X + 427$	0.9992	10.000 ~ 50.00
Pb	$Y = 3188X + 10.6$	0.9940	0.025 ~ 0.100
Co	$Y = 37200X - 19.1$	0.9999	0.025 ~ 0.100
Cd	$Y = 86110X + 112$	0.9996	0.025 ~ 0.100
Ni	$Y = 27680X + 47$	0.9988	0.025 ~ 0.100
Ba	$Y = 106300X + 20$	0.9997	0.025 ~ 0.100
Fe	$Y = 18160X + 448.5$	0.9997	2.000 ~ 5.000
B	$Y = 53180X + 27.8$	0.9977	0.025 ~ 0.100
Si	$Y = 39060X + 2458.2$	0.9983	0.025 ~ 0.100
Hg	$Y = 3709X + 16.5$	0.9923	0.025 ~ 0.100
Mn	$Y = 586200X + 307.7$	0.9997	0.025 ~ 0.100
Cr	$Y = 65530X - 40.1$	0.9998	0.025 ~ 0.100
Mg	$Y = 44740X + 13597.8$	0.9997	10.00 ~ 50.000
V	$Y = 47060X + 52.8$	0.9997	0.025 ~ 0.100
Be	$Y = 1321000X - 380.9$	0.9999	0.025 ~ 0.100
Ca	$Y = 13230X + 7422.2$	0.9993	10.000 ~ 50.000
Cu	$Y = 158000X - 93.8$	0.9998	0.025 ~ 0.100
Al	$Y = 187400X + 9055.8$	0.9985	2.000 ~ 5.000
Sr	$Y = 4086000X - 3254.6$	0.9997	0.025 ~ 0.100
K	$Y = 19790X + 245.2$	0.9998	10.000 ~ 50.000

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度实验

分别吸取各标准溶液,进样 6 次,分别计算 24 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

取同一样品(S6)溶液,每隔半小时测定一次,重复 6 次,分别计算 24 种无机元素峰强度 RSD,结

果见表 3,表明样品在 3 h 内稳定性良好。

2.5.3 重复性试验

取同一样品(S6)6 份,按“2.3”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的 RSD,结果见表 3,表明该方法的重复性良好。

2.5.4 加样回收率试验

取已知含量的 S6 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,依法制备

样品溶液,依上述条件进样测定,计算各元素的平均回收率。结果见表3。

表3 24种无机元素的精密度、稳定性、重复性和加样回收率试验结果

Table 3 Results of precision, repeatability, stability and recovery tests

分析元素 Elements	精密度 Precision	稳定性 Stability RSD(%)	重复性 Repeatability RSD(%)	加样回收率 Recovery	
				平均加样回收率 Average recovery(%)	RSD(%)
Sn	1.17	0.79	2.86	99.17	1.79
As	0.64	1.28	2.40	98.94	0.44
Zn	1.11	1.88	1.12	98.67	2.16
Sb	0.66	1.07	1.87	97.37	2.10
P	1.33	0.81	1.66	101.13	1.35
Pb	0.82	1.34	4.08	100.00	1.48
Co	0.89	0.60	2.35	97.00	2.82
Cd	0.71	0.78	1.30	100.00	0.64
Ni	1.29	0.58	1.49	98.86	2.27
Ba	1.16	0.76	0.61	100.91	1.26
Fe	2.88	0.68	1.27	99.05	1.03
B	0.84	0.90	0.90	100.13	1.48
Si	0.95	0.58	0.75	99.53	0.62
Hg	1.22	0.92	2.67	98.16	1.00
Mn	0.85	1.03	1.09	96.50	1.60
Cr	0.92	0.68	0.97	100.20	1.22
Mg	1.06	1.41	0.68	101.78	1.00
V	0.90	0.61	2.29	100.00	1.48
Be	1.41	0.76	2.27	100.86	2.94
Ca	1.31	1.11	0.95	96.03	0.40
Cu	2.07	0.74	1.80	100.89	0.60
Al	2.53	0.86	1.45	98.21	1.31
Sr	1.37	0.84	0.57	96.17	0.31
K	1.68	2.14	1.76	97.16	0.80

2.6 无机元素的测定

取各样品供试品溶液,依上述条件上机测定。

2.7 无机元素间主成分分析

选择苍耳草中18种无机元素进行分析,应用SPSS16.0统计软件包中的因子分析程序对原始数据进行标准化处理。

2.8 无机元素含量间相关性分析

通过对苍耳草12个样品中24种无机元素的含量测定,并应用SPSS16.0软件中相关性分析程序,从而揭示元素间相关密切程度。

3 实验结果

3.1 苍耳草中无机元素的含量分析与比较

得苍耳草的元素分析结果见表4。对苍耳草不

同产地及商品药材的进行分析,可得除了主元素为K(均值为24.734 mg/g)外,Ca、Mg、P、Fe、Al、Si含量亦很高,尤其是Ca的均值以达到13.974 mg/g;微量及痕量元素中Sr含量最高(均值为86.60 μg/g),其中Mn、B、Zn、Sn、Ni含量较高,Co、V、Be、Sb含量较低且值接近,有少数样品未检出。重金属及有害元素中,Pb符合《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标($Pb \leq 5.0 \mu\text{g/g}$)要求,Hg、As均超出限量指标($Hg \leq 0.2 \mu\text{g/g}$ 、 $As \leq 2.0 \mu\text{g/g}$),Cd除S1超标外($Cd \leq 0.3 \mu\text{g/g}$),其余均符合要求。

根据元素的测定结果绘制常量元素和微量元素含量分布曲线。表明不同产地及商品苍耳草各无机元素含量存在差异,但其元素分布规律却呈现相似分布态势。

表 4 苍耳草中无机元素含量分析 ($\mu\text{g/g}$)
Table 4 Contents of the inorganic elements in Xanthii Herba ($\mu\text{g/g}$)

样品 Sample		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
常量元素 Constant elements	Fe	328.19	900.04	2366.11	804.87	812.09	1006.92	374.57	467.18	320.01	620.01	1103.45	656.86
	Si	624.58	1015.85	603.29	469.05	557.15	513.48	369.55	497.41	291.95	430.90	1585.81	385.80
	Ca	17347.97	20722.44	22289.53	22773.97	24533.69	15007.92	2732.12	4037.80	3327.14	2443.68	29732.18	2747.81
	Al	327.17	937.99	2680.28	827.68	804.95	368.16	130.12	512.59	208.63	280.49	872.21	274.22
	K	26309.16	23025.65	46175.73	39667.50	32997.96	24110.88	12608.45	16398.67	13145.85	11592.49	37044.56	13732.91
	Mg	4912.79	5116.68	5392.41	7601.11	9722.54	4727.76	3874.99	6097.48	6156.74	4730.09	8583.80	4482.87
微量及痕量元素 Micro and Trace elements	P	2214.74	2231.37	3748.59	2922.90	4116.98	2099.52	6234.78	11183.99	11329.48	9145.65	3669.03	7234.63
	Sn	15.85	8.11	7.43	6.91	8.43	10.21	9.42	2.59	8.87	8.23	10.09	11.86
	Zn	37.59	29.90	34.82	35.66	42.51	34.83	47.87	64.75	73.23	63.83	54.66	57.72
	Co	0.62	0.60	0.81	0.02	0.93	0.04	-	-	0.38	0.73	0.88	0.53
	Ni	1.09	-	13.99	-	5.51	29.73	3.25	-	-	26.24	-	12.68
	Ba	31.11	34.33	47.78	42.70	80.70	35.86	3.24	6.17	3.84	6.97	28.66	5.04
	Mn	49.39	66.72	146.36	76.15	166.35	49.86	36.30	62.23	48.60	47.71	111.29	55.77
	V	-	0.40	2.76	-	-	-	-	0.34	-	-	0.13	0.72
	Be	0.06	-	-	-	-	0.05	0.06	0.04	0.07	0.10	-	-
	Sb	2.93	-	1.63	1.15	-	2.16	0.44	-	2.64	1.44	-	-
重金属及有害元素 Heavy metals and Harmful elements	B	48.80	73.78	59.58	81.84	69.09	41.25	23.08	28.29	29.10	32.93	102.34	31.64
	Sr	146.41	144.38	117.69	223.26	113.01	152.17	17.30	18.00	19.62	13.08	62.99	11.31
	Cu	17.46	11.39	20.73	12.13	16.86	18.37	20.56	23.03	22.14	25.37	21.33	28.62
	As	15.38	5.89	2.97	3.79	6.04	3.66	8.78	2.84	10.19	7.26	5.36	5.57
	Cd	0.36	0.29	0.16	0.12	0.26	0.03	0.26	0.10	0.23	0.04	0.30	0.24
	Cr	14.09	40.24	111.33	34.71	21.72	58.75	11.99	9.43	7.66	43.49	9.36	7.53
	Pb	0.13	2.22	4.22	1.43	-	-	-	-	-	-	2.35	-
Hg	2.74	2.52	13.25	3.30	-	7.54	7.09	2.72	1.04	3.60	0.89	3.31	

“-”表示未检出,下同。

“-”means “not detected”, same as below.

3.2 苍耳草中无机元素间主成分分析

3.2.1 主成分筛选及其贡献率

主成分的特征值及贡献率是选择主成分的依据^[10],表5、图1描述了主成分分析初始值对原有变

量的总体描述情况。从表中可知前5个主成分的累积方差贡献率达到88.803% (>85%),因此选择前5个主成分,它们代表了苍耳草中无机元素100%的信息。

表 5 特征值和贡献率
Table 5 Total variance explained

主成分 Principal component	特征值 Eigenvalue	初始特征值 Initial Eigenvalues	
		方差贡献率 Variance Contribution Rate(%)	累计方差贡献率 Accumulated Variance Contribution Rate(%)
1	8.286	46.034	46.034
2	2.579	14.329	60.363
3	2.521	14.004	74.367
4	1.455	8.086	82.452
5	1.143	6.351	88.803

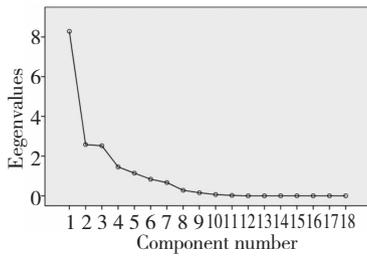


图1 主成分特征值碎石图

Fig. 1 Principal component eigenvalues scree plot

3.2.2 因子旋转变换

因子旋转变换使新的公因子对每个指标的因子

载荷值分化,从而更清楚地看到每个公因子对指标的影响大小。由表6因子载荷矩阵可知,苍耳草药材的第一主成分与Ca、K、Sr元素上有大的载荷系数;第二主成分与Fe、Al、V元素上有大的载荷系数;第三主成分与Mg、Ba、Mn元素上有大的载荷系数;第四主成分与Ni、Be、Sb元素上有大的载荷系数;第五主成分Sn、Co元素上有大的载荷系数。由于苍耳草药材中元素总方差的70%以上贡献率来自第一、二、三主成分,故Ca、K、Sr、Fe、Al、V、Mg、Ba、Mn为苍耳草药材的特征元素。

3.2.3 综合评价

由表7计算可得各主成分因子得分,其数值与

表6 旋转变换后的因子载荷矩阵

Table 6 Rotated component matrix

元素 Elements	主成分 Principal component				
	1	2	3	4	5
Fe	0.287	0.919	0.171	-0.010	0.080
Si	0.247	0.099	0.172	-0.643	0.560
Ca	0.680	0.228	0.543	-0.301	0.280
Al	0.274	0.894	0.268	-0.080	-0.011
K	0.612	0.492	0.524	-0.141	0.068
Mg	0.084	-0.092	0.917	-0.352	0.000
P	-0.923	-0.124	-0.055	0.065	-0.312
Sn	0.287	-0.273	-0.203	0.321	0.744
Zn	-0.928	-0.246	0.031	0.001	-0.026
Co	-0.114	0.351	0.470	-0.039	0.741
Ni	-0.043	0.285	-0.203	0.601	0.097
Ba	0.598	0.236	0.695	0.022	0.045
Mn	0.145	0.545	0.763	-0.185	0.102
V	0.023	0.966	-0.059	0.042	-0.003
Be	-0.437	-0.412	-0.289	0.603	-0.019
Sb	0.171	-0.112	-0.052	0.833	0.112
B	0.543	0.131	0.508	-0.504	0.301
Sr	0.939	0.027	0.241	0.079	-0.109

方差贡献率乘积之和相加,得出苍耳草样品的无机元素总因子得分值 $F^{[11,12]}$,其综合评价函数为:

$$F = 0.46034F_1 + 0.14329F_2 + 0.14004F_3 + 0.08085F_4 + 0.06351F_5$$

将每个样品标准化的变量值代入上式,可计算出每个样品综合得分(F)并计算排名见表8。样品综合排序越前该样品的质量较好,结果表明,综合得

分排名前三的样品分别为S3(盐城中医院)、S4(江苏省中医院)、S6(大华中药店),说明就无机元素含量而言以上样品品质较好。

3.3 无机元素含量间的相关性分析

苍耳草药材中的元素含量间的相关性见表9。结果显示,苍耳草药材中有28对元素呈显著正相关($P < 0.01$),78对元素呈正相关($P < 0.05$);3对元

表 7 因子得分系数矩阵
Table 7 Component score coefficient matrix

元素 Elements	主成分 Principal component				
	1	2	3	4	5
Fe	-0.008	0.227	-0.067	0.027	0.013
Si	-0.004	0.003	-0.162	-0.316	0.335
Ca	0.100	-0.036	0.090	-0.035	0.072
Al	-0.014	0.257	-0.016	0.014	-0.055
K	0.081	0.060	0.114	0.048	-0.061
Mg	-0.091	-0.152	0.442	0.042	-0.088
P	-0.248	0.031	0.156	0.031	-0.109
Sn	0.063	-0.090	-0.106	0.122	0.481
Zn	-0.282	-0.020	0.181	0.018	0.073
Co	-0.203	0.074	0.168	0.093	0.465
Ni	-0.021	0.123	-0.002	0.276	0.085
Ba	0.074	-0.051	0.292	0.184	-0.091
Mn	-0.109	0.084	0.296	0.087	-0.011
V	-0.057	0.342	-0.149	-0.001	0.005
Be	-0.072	-0.080	0.102	0.266	0.053
Sb	0.053	-0.053	0.165	0.446	0.057
B	0.068	-0.054	0.046	-0.154	0.103
Sr	0.277	-0.093	0.036	0.098	-0.189

表 8 主成分值及综合主成分值
Table 8 Principal and comprehensive principal components

编号 No.	F1	F2	F3	F4	F5	F	综合排名
S3	0.284	2.956	0.199	0.625	-0.059	0.629	1
S4	1.504	-0.536	0.591	-0.302	-1.510	0.578	2
S6	1.158	-0.188	-0.612	1.262	-0.293	0.504	3
S1	0.979	-0.985	-0.277	1.054	1.314	0.439	4
S5	0.030	-0.232	2.391	0.044	-0.030	0.317	5
S2	0.942	0.120	-0.807	-1.319	0.256	0.247	6
S11	-0.113	-0.044	0.721	-1.751	1.704	-0.595	7
S7	-0.219	-0.504	-1.341	-0.277	-0.515	-0.416	8
S12	-0.770	0.286	-1.105	-0.416	0.537	-0.468	9
S10	-1.305	-0.071	-0.115	1.112	0.552	-0.502	10
S9	-1.326	-0.743	0.473	0.856	-0.218	-0.595	11
S8	-1.163	-0.060	-0.119	-0.887	-1.740	-0.743	12

素呈显著负相关($P < 0.01$): Ca-P、P-Sr、Sr-Cu, 19 对元素呈负相关。正相关表明上述 106 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 22 对元素吸收积累过程中相互间起着拮抗作用。

表9 苍耳草中无机元素含量间相关性分析

Table 9 The correlation of the inorganic elements contents in Xanthii Fructus

	Fe	Si	Ca	Al	K	Mg	P	Sn	Zn	Co	Ni	Ba	Mn	V	Be	Sb	B	Sr	Cu	As	Cd	Cr	Pb	Hg	
Fe	1																								
Si	0.300	1																							
Ca	0.544	0.694*	1																						
Al	0.941**	0.273	0.571	1																					
K	0.742**	0.452	0.895**	0.786**	1																				
Mg	0.118	0.407	0.645*	0.201	0.556	1																			
P	-0.413	-0.450	-0.783**	-0.355	-0.661*	-0.139	1																		
Sn	-0.182	0.096	0.100	-0.265	-0.039	-0.240	-0.434	1																	
Zn	-0.459	-0.221	-0.657**	-0.453	-0.614*	0.001	0.925**	-0.221	1																
Co	0.388	0.470	0.449	0.406	0.344	0.367	-0.201	0.304	-0.041	1															
Ni	0.282	-0.280	-0.225	0.014	-0.140	-0.387	-0.044	0.097	-0.053	0.035	1														
Ba	0.480	0.243	0.815**	0.519	0.767**	0.639*	-0.673*	0.021	-0.671*	0.422	-0.016	1													
Mn	0.663*	0.344	0.702**	0.720**	0.760**	0.721**	-0.320	-0.200	-0.294	0.625*	-0.098	0.807**	1												
V	0.856**	0.020	0.182	0.881**	0.478	-0.163	-0.108	-0.172	-0.245	0.306	0.153	0.179	0.476	1											
Be	-0.518	-0.453	-0.670**	-0.556	-0.666**	-0.493	0.494	0.125	0.473	-0.256	0.342	-0.565	-0.645*	-0.398	1										
Sb	-0.038	-0.358	-0.110	-0.048	0.004	-0.309	-0.046	0.429	-0.038	-0.094	0.259	-0.068	0.300	0.001	0.560	1									
B	0.429	0.790**	0.934**	0.457	0.791**	0.689	-0.648*	0.018	-0.478*	0.448	-0.321	0.641*	0.602*	0.065*	-0.684*	-0.271*	1								
Sr	0.323	0.176	0.723**	0.357	0.697*	0.264	-0.817**	0.130	-0.847	-0.045	-0.061	0.704*	0.271	0.045	-0.424	0.239	0.599*	1							
Cu	-0.098	-0.247	-0.641*	-0.214	-0.493	-0.298	0.673*	0.046	0.749**	0.106	0.356	-0.606*	-0.192	0.155	0.341	-0.051	-0.569	-0.848**	1						
As	-0.558	-0.125	-0.197	-0.456	-0.334	-0.233	0.014	0.718**	0.115	0.158	-0.258	-0.207	-0.378	-0.383	0.510	0.524	-0.243	-0.104	0.001	1					
Cd	-0.179	0.400	0.293	-0.034	0.093	0.166	-0.269	0.548	-0.134	0.414	-0.678*	0.122	0.148	-0.068	-0.305	-0.130	0.296	0.001	-0.184	0.595*	1				
Cr	0.866**	-0.028	0.316	0.800**	0.539	-0.173	-0.375	-0.177	-0.525	0.183	0.518	0.397	0.389	0.751**	-0.163	0.255	0.148	0.406	-0.187	-0.430	-0.430	1			
Pb	0.863**	0.537	0.635*	0.904**	0.753**	0.153	-0.438	-0.170	-0.455	0.387	-0.126	0.356	0.544	0.751**	-0.581*	-0.104	0.624*	0.368	-0.297	-0.388	0.11	0.669*	1		
Hg	0.685*	-0.220	-0.022	0.595*	0.281	-0.511	-0.223	-0.071	-0.393	-0.156	0.467	0.023	0.080	0.740**	-0.008	0.248	-0.206	0.132	0.071	-0.306	-0.356	0.811**	0.484	1	

*P≤0.05; **P≤0.01

4 讨论与结论

对中药发挥疗效的物质基础的研究除了其有机成分外,微量元素所起的作用也日益受到人们的重视。随着对中药与微量元素之间关系的深入研究,发现微量元素与有机成分反应所形成的配合物是中药治病的功效物质基础^[13],可作为药材品质评价的一项指标。

分析结果显示,苍耳草中常量元素以 K、Ca、Mg、P、Si、Fe、Al 较为丰富,微量元素以 Mn、Zn、Sr 较为丰富。其中 Mn、Fe 与刺激红细胞生成素和促进造血功能有关;Zn 参与免疫功能的一种重要元素,对免疫功能具有营养和调节作用;K 对维持细胞平衡、新陈代谢及抗应急反应均具有重要作用,据文献报道,解毒类中药通常具有消炎和抗肿瘤作用;Ca 是生命活动中的重要元素,具有解毒、消炎、消肿抗过敏作用^[14];P 有调节神经、催眠、镇痛等作用;Mg 具有抑制神经兴奋性的作用^[15]。这些元素可能有助于苍耳草祛风散热、解毒杀虫功效的发挥。主成分分析结果表明 Ca、K、Sr、Fe、Al、V、Mg、Ba、Mn、P、Zn、Sn、Be 为苍耳草药材的特征元素。重金属及有害元素中 Hg、As 含量超出《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量标准,为了确保苍耳草药材用药安全,重金属及有害元素的限量控制要引起足够的重视。

本实验建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-

MS)同时分析苍耳草药材中 24 种无机元素含量的方法,对不同产地及商品药材进行比较分析,并对测定结果作多元统计分析,从而为苍耳草药材的质量控制及安全性评价提供科学的参考依据。

参考文献

- 1 Nanjing University of Chinese Medicine (南京中医药大学). The Dictionary of Traditional Chinese Medicine (中药大辞典). Shanghai: Shanghai Science and Technology, 2005. 1486-1488.
- 2 Han T (韩婷), Li HL (李慧梁), HU Y (胡园), et al. Phenolic acids in Fructus Xanthii and determination of contents of total phenolic acids in different species and populations of Xanthium in China. *J Integr Med* (中西医结合学报), 2006, 4: 194-198.
- 3 Rodriguez E, Towers GHN, Mitchell JC. Biological activities of sesquiterpene lactones. *Phytochemistry*, 1976, 15: 1573-1580.
- 4 Zheng ZY (邓中炎), Yan C (严焯). Traditional Chinese medicine and trace elements. *Guangdong Trace Elements Sci* (广东微量元素科学), 1995, 2(11): 27-28.
- 5 Tian ZP (田柱萍), He BP (何邦平), Wang XY (王小燕), et al. The efficacy of medicine of the Chinese herbal medicine with its a research for containing trace element relating to progress. *Studies Trace Elements Health* (微量元素与健康研究), 2005, 22(4): 54-56.

(下转第 689 页)