

# ICP-MS 测定不同来源和不同产地透骨草 25 种无机元素及统计分析

常安<sup>1</sup>, 杨燕云<sup>1</sup>, 许亮<sup>1</sup>, 常馨<sup>1</sup>, 王维宁<sup>2</sup>, 李忠宇<sup>3</sup>, 康廷国<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁大连 116600; 2. 辽宁省药品检验检测院, 沈阳 110036;  
3. 凤城市林业局, 辽宁丹东 118100)

**[摘要]** 目的:建立电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定透骨草中 Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se 等 25 种无机元素的含量快速分析方法。方法:采用微波消解法处理样品, ICP-MS 法, 对 18 批次样品中 25 个无机元素进行测定, 通过 Mass Profiler Professional(MPP), MPP 软件对测定结果进行主成分分析和聚类分析。结果:各元素回归方程相关系数均 > 0.999, 加样回收率为 91.1% ~ 106.3%; 不同来源、不同产地透骨草无机元素含量有较大差异, 各元素随原子序数顺序呈现有规律的波浪式分布, 其平均含量按由高到低的顺序前 5 位的依次是 K (19 970.00  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Ca (15 709.00  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Mg (3 531.50  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Al (1 755.50  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Fe (1 021.00  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ); 主成分分析结果表明 Be, Na, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Ba, Tl, U 为透骨草的特征无机元素; 聚类分析将 18 批样品聚为 2 大类, 广布野豌豆聚成一类; 其他 5 种来源野豌豆聚成一类, 说明广布野豌豆与其他 5 种野豌豆亲缘关系较远。结论:该法灵敏度高、准确性好, 能同时检测多种无机元素, 为中药透骨草药材的有效性、安全性评价及质量标准制订提供实验依据。

**[关键词]** 透骨草; 电感耦合等离子体质谱; 无机元素; 全定量分析; 主成分分析; 聚类分析

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)05-0054-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2016050054

## Determination of 25 Inorganic Elements in Tougucao from Different Origins and Areas by ICP-MS and Statistical Analysis

CHANG An<sup>1</sup>, YANG Yan-yun<sup>1</sup>, XU Liang<sup>1</sup>, CHANG Xin<sup>1</sup>,  
WANG Wei-ning<sup>2</sup>, LI Zhong-yu<sup>3</sup>, KANG Ting-guo<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;  
2. Liaoning Institute for Drug Control, Shenyang 110036, China;  
3. Fengcheng Forestry Bureau, Dandong 118100, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a rapid inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) method for determining the content of 25 inorganic elements such as Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As and Se in Tougucao. **Method:** Samples were treated by microwave digestion, and 25 inorganic elements in 18 batches of samples were determined with ICP-MS method. Principal component analysis and cluster analysis were done by Mass Profiler Professional (MPP). **Result:** The correlation coefficient values of regression equation were over 0.999 for various elements. The method exhibited a recovery range of 91.1%-106.3%. There was great difference in content of inorganic elements in Tougucao from different origins and areas, and the elements presented regular wave type distribution with the atomic number order. The top five elements with high average content were as follows from high to low: K (19 970.00  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Ca (15 709.00  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Mg (3 531.50  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Al (1 755.50  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), and Fe (1 021.00  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Principal component analysis results showed that

**[收稿日期]** 20150626 (009)

**[基金项目]** 辽宁省中药资源普查公益性行业科研专项(201407002); 辽宁省十二五规划“辽宁省中药材标准”编写项目

**[第一作者]** 常安, 在读硕士, 从事中药鉴定与品质评价, Tel:15140269906, E-mail: changan0225@163.com

**[通讯作者]** \* 康廷国, 教授, 博士生导师, 从事中药鉴定与品质评价, Tel:0411-87586018, E-mail: kangtg@lnutcm.edu.cn

Be, Na, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Ba, Tl and U were the characteristic inorganic elements of Tougucao. In clustering analysis, 18 batches of samples were clustered into 2 categories, *Vicia cracca* clustered into one category; and the other five sources of *Vicia* clustered into another category, indicating that *V. cracca* had a far genetic relationship with other five types of *Vicia*. **Conclusion:** This determination method provides a high sensitive and accurate way to simultaneously determine multiple inorganic elements and provides experimental basis for evaluation of effectiveness and safety as well as quality standard establishment of Tougucao.

[ **Key words** ] Tougucao; ICP-MS; inorganic elements; full quantitative analysis; principal component analysis; cluster analysis

中药透骨草为豆科植物山野豌豆、广布野豌豆、假香野豌豆、毛山野豌豆或狭山野豌豆的干燥地上部分<sup>[1]</sup>, 收载于《中国药典》2010 年版一部附录 III 中。《黑龙江省中药材标准》规定使用黑龙江野豌豆<sup>[2]</sup>。透骨草基源极为复杂, 品种混乱, 同名异物现象较严重, 在东北部分地区长期以野豌豆属透骨草为药用。其功效为活血止痛, 祛风祛湿, 临床上用于治疗风湿性关节炎、腰腿疼痛、筋骨挛缩等<sup>[3,4]</sup>。透骨草全草和叶含有多种黄酮类成分<sup>[5,6]</sup>, 主要具有抗炎、抗过敏、抗肿瘤、抗氧化、抗菌等的药理作用<sup>[7]</sup>。中药材研究主要集中在化学成分的分离鉴定、有效成分的含量测定和药理药效等方面, 药材中的无机元素不仅影响植物生理代谢活动, 促进植物生长发育, 与中药临床治疗效果有着密切的关系, 而且参与和调节体内必需的元素, 与其药用有机成分形成配合物, 产生协同作用, 增强其疗效<sup>[8]</sup>。其补血药中的 Fe, Mn, Zn, Cu 的含量较高, 补肾药中富含 Fe, Mn, Cu, 能维持内分泌机能的正常进行, 明目中药均富含 Mn, Zn, Cu 等微量元素<sup>[9]</sup>。为了阐明透骨草药材各来源品种中无机元素含量和分布特征及与它的药效关系, 本实验采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定辽宁省不同来源和不同产地透骨草中 25 种无机元素含量, 并通过 mass Profiler Professional (MPP) 软件对测定结果进行主成分分析 (PCA) 和聚类分析 (CA), 找出其特征元素, 并分析其与透骨草药效关系, 为中药透骨草的质量评价提供合理的依据<sup>[10-13]</sup>。

### 1 材料

7500a 型 ICP-MS (美国安捷伦科技有限公司), SW-2 型微波消解系统 (德国 Berghof 公司), Acculab ALC-11C.4 型电子天平 (德国赛多利斯集团), Milli-Q 型超纯水处理装置 (美国 Millipore 公司)。

硝酸 (优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 多元素混合对照溶液 (国家标准物质研究中心, Fe, K, Ca, Na, Mg 质量浓度均为 1 000 mg·L<sup>-1</sup>, Ag,

Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn, Th, U 质量浓度均为 10 mg·L<sup>-1</sup>), Hg 单元素对照溶液 (100 mg·L<sup>-1</sup>, 美国 Accustandard Inc. 公司); Li, Y, Ce, Ti, Co 调谐液 (质量浓度为 10 μg·L<sup>-1</sup>, 美国安捷伦科技有限公司); Li, Sc, G, Y, In, Tb, Bi 内标液 (质量浓度 10 mg·L<sup>-1</sup>, 美国安捷伦科技有限公司); 高纯氦气 (纯度 >99.99%), 水为超纯水。

18 批透骨草药材经辽宁省药品检验检测院王维宁主任药师鉴定为豆科植物山野豌豆 *Vicia amoena*, 广布野豌豆 *V. cracca*, 假香野豌豆 *V. pseudorobus*, 毛山野豌豆 *V. amoena* var. *sericea*, 狭山野豌豆 *V. amoena* var. *angusta* 及黑龙江野豌豆 *V. amurensis* 的干燥地上部分。见表 1。

表 1 透骨草样品采集信息

Table 1 Sample collection information of Tougucao

样品名称	编号	采集地点	采集时间
假香野豌豆	S1	棋盘山经济技术开发区土砬子	2013-07-08
	S2	抚顺县三块石佟村	2013-07-17
	S3	南杂木	2013-07-18
山野豌豆	S4	抚顺市高弯区王爱水库	2013-07-08
	S5	西丰县钓鱼乡吉川屯	2014-07-05
广布野豌豆	S6	抚顺市三块石	2013-07-09
	S7	抚顺县马圈子天女栏沟	2013-07-07
	S8	新宾县南杂木	2013-07-18
狭山野豌豆	S9	本溪市本溪县温泉寺	2014-06-10
	S10	朝阳县木头城子	2013-07-31
毛山野豌豆	S11	建平县	2013-08-01
	S12	大连长兴岛	2013-08-15
	S13	阜新蒙古族自治县	2013-08-08
黑龙江野豌豆	S14	阜新市彰武县阿尔乡	2013-08-07
	S15	西丰县钓鱼乡	2014-08-08
黑龙江野豌豆	S16	新宾县南杂木	2013-07-18
	S17	抚顺马圈子天女栏沟	2013-07-17
	S18	西丰县宝兴水库	2014-07-10

## 2 方法与结果

**2.1 仪器工作条件** RF 功率 1.3 kW, 等离子体流量 15 L·min<sup>-1</sup>, 载气流量 1.16 L·min<sup>-1</sup>, 采样深度 8.6 mm, 雾室温度 2 ℃, 分析时间 3 s, 测量次数 3 次。循环水流速 5 L·min<sup>-1</sup>, 温度 15 ~ 20 ℃, 压力 230 ~ 350 kPa, 排风量 5 ~ 7.5 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>。

**2.2 消解方法** 将 18 批样品粉碎, 过 60 目筛, 精确称取药材粉末 0.1 g, 置于耐压耐高温聚四氟乙烯消解罐中, 加入浓硝酸 7 mL, 按表 2 条件进行消解, 待温度和压力下降后取出, 冷却, 转移至 100 mL 量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 即为待测溶液。试剂空白采用同样方式消解。供试品与空白溶液一式 3 份。

表 2 微波消解条件

Table 2 Microwave digestion conditions

步骤	升温时间/min	保持时间/min	温度/℃
1	5	5	130
2	5	15	200
3	0	15	200
4	10	5	75

## 2.3 方法学考察

**2.3.1 标准曲线的绘制** 精密吸取混合对照溶液 0, 100, 300, 500, 1 000, 1 500, 2 000 μL 置于 100 mL 量瓶中, 向 5 个量瓶中分别添加 Hg 单元素对照溶液 0, 10, 30, 50, 100, 150, 200 μL, 用超纯水稀释至刻度, 得到系列对照溶液。在优化的实验条件下, 采集对照溶液, 以对照溶液待测元素分析峰响应值与内标元素参比峰响应值的比值为纵坐标, 各元素质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 计算回归方程。根据检出限测定方法, 平行测定 10 次空白溶液, 计算得到各元素信噪比, 以信噪比作为检出限, 各元素的线性回归方程、线性范围、相关系数及检出限见表 3, 相关系数均 > 0.999, 线性关系良好。

**2.3.2 精密度** 取山野豌豆 S4 样品, 按 2.2 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1 项下仪器工作条件, 重复测定 6 次, 所测各元素含量的 RSD 在 1.6% ~ 3.5%, 表明仪器精密度良好。

**2.3.3 重复性** 取同一批山野豌豆 S4 样品, 精密称定 0.1 g, 共 6 份, 按 2.2 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1 项下仪器工作条件测定各元素含量, 经计算各元素含量的 RSD 在 2.0% ~ 4.9%, 表明本方法重复性良好。

**2.3.4 稳定性** 取山野豌豆 S4 样品, 精密称定

表 3 待测元素的回归方程、相关系数及线性范围

Table 3 Regression equations, correlation coefficients and linear range of determined elements

元素名称	回归方程	r	线性范围 /mg·L <sup>-1</sup>	检出限 /ng·L <sup>-1</sup>
Be	Y = 0.190 4X + 0.003 4	0.999 8	0 ~ 0.2	1.02
Na	Y = 0.644 9X + 0.449 1	0.999 3	0 ~ 20	6.87
Mg	Y = 0.379 6X - 19.85	0.999 4	0 ~ 20	3.94
Al	Y = 0.911 8X + 1.284	0.999 7	0 ~ 0.2	6.18
K	Y = 0.918 2X + 162.8	0.999 5	0 ~ 20	9.25
Ca	Y = 0.001 51X + 0.154 8	0.999 5	0 ~ 20	5.37
V	Y = 0.922 6X - 0.115 4	0.999 8	0 ~ 0.2	9.17
Cr	Y = 0.090 23X - 24.07	0.999 2	0 ~ 0.2	3.28
Mn	Y = 0.903 9X + 0.730 2	0.999 9	0 ~ 0.2	4.66
Fe	Y = 0.753 6X + 123.1	0.999 9	0 ~ 20	4.31
Co	Y = 5.588X + 250.7	0.999 4	0 ~ 0.2	3.32
Ni	Y = 0.911 8X + 1.284	0.999 7	0 ~ 0.2	3.12
Cu	Y = 2.814X + 2.085	0.999 8	0 ~ 0.2	7.06
Zn	Y = 0.620 7X + 282.7	0.999 5	0 ~ 0.2	3.27
Ge	Y = 0.090 23X - 24.07	0.999 2	0 ~ 0.2	4.92
As	Y = 0.596 3X + 0.187 4	0.999 9	0 ~ 0.2	4.92
Se	Y = 0.008 26X + 0.006 408	0.999 4	0 ~ 0.2	4.34
Mo	Y = 0.144 7X + 0.091 34	0.999 2	0 ~ 0.2	9.27
Ag	Y = 0.446 3X + 0.046 39	0.999 4	0 ~ 0.2	6.02
Cd	Y = 0.084 96X - 0.015 6	1.000 0	0 ~ 0.2	6.52
Sb	Y = 0.279X - 0.053 31	0.999 9	0 ~ 0.2	3.48
Ba	Y = 0.122 1X + 0.006 83	1.000 0	0 ~ 0.2	7.42
Hg	Y = 1.804X - 1.395	1.000 0	0 ~ 0.2	8.63
Tl	Y = 0.982 4X - 0.053 7	0.999 9	0 ~ 0.2	4.52
Pb	Y = 0.675 2X - 0.118 4	0.999 9	0 ~ 0.2	5.05
U	Y = 1.296X - 0.287 2	0.999 9	0 ~ 0.2	7.27

0.1 g, 按 2.2 项下方法制备供试品溶液, 分别于 0, 30, 60, 90, 120, 240 min 测定各元素含量, 经计算各元素的 RSD 在 2.8% ~ 4.9%, 符合有关规定, 说明各元素在 240 min 内稳定性良好。

**2.3.5 加样回收率试验** 称取山野豌豆 S4 样品 0.1 g, 精密称定, 加入对照溶液 2 mL, 测定样品中各无机元素的加样回收率, 结果显示各元素回收率在 91.1% ~ 106.3%, 表明该方法准确度良好, 符合微量元素测定要求。结果见表 4。

**2.4 样品测定** 分别取 18 批样品粉末, 按 2.2 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1 项下仪器工作条件测定各元素含量。结果见表 5。

表 4 待测元素的加样回收率 (n=3)

元素	回收率	元素	回收率	元素	回收率
Be	106.3	Fe	98.8	Mo	96.3
Na	97.25	Fe	99.5	Ag	96.1
Mg	98.62	Co	103.2	Cd	94.8
Al	98.13	Ni	102.1	Sb	95.7
K	99.15	Cu	99.3	Ba	92.6
Ca	101.07	Zn	92.7	Hg	93.3
V	91.1	Ge	95.2	Tl	92.7
Cr	97.0	As	96.8	Pb	94.8
Mn	95.1	Se	88.8	U	103.5

2.5 无机元素含量分布曲线 根据全定量测定的无机元素结果,按其原子序数顺序制作含量分布曲线。为了绘图方便,把一些含量悬殊的元素同时缩小或扩大一定的倍数至同一数量级(K, Ca, Mg 缩小 100 倍; Na, Al, Mn, Fe, Zn, Ba 缩小 10 倍; Be, Cd, Sb, Tl, U 放大 100 倍; As, Co, V, Pb 放大 10 倍)。本研究绘制 18 批不同来源不同产地的样品无机元素含量分布曲线,不同来源、不同产地的透骨草各元素的含量不完全相同,但元素分布呈现相似的分布态势。各元素随原子序数顺序呈现有规律的波浪式分布。见图 1。

表 5 透骨草样品中 25 种无机元素含量测定 (n=3)

批次	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S1	0.04	131.50	2 743.50	349.70	12 370.00	11 006.00	0.27	4.25	120.30	268.70	0.26	3.88	12.28
S2	0.03	124.10	3 410.00	430.00	11 765.00	12 260.00	0.29	5.58	65.26	282.60	0.23	4.20	8.75
S3	0.01	147.60	2 954.50	645.10	11 605.00	10 352.00	0.31	5.82	66.70	273.40	0.21	5.51	10.43
S4	0.00	110.50	2 000.00	698.10	13 160.00	11 500.00	0.89	8.12	49.91	484.30	0.28	6.16	13.71
S5	0.01	125.00	1 964.00	631.50	13 650.00	10 330.00	0.91	9.48	55.36	471.10	0.35	5.62	12.67
S6	0.00	140.00	2 110.00	718.02	12 570.00	9 557.00	0.78	10.36	54.94	432.00	0.24	4.77	14.80
S7	0.00	0.00	2 044.50	136.84	18 400.00	12 770.00	0.00	1.59	40.92	182.75	0.14	2.61	7.83
S8	0.00	0.00	2 220.50	100.10	14 460.00	10 068.50	0.14	2.13	34.24	195.65	0.12	2.28	9.72
S9	0.00	0.00	2 310.00	135.40	18 795.00	11 412.50	0.01	1.27	43.48	183.95	0.16	2.43	6.90
S10	0.02	109.60	1 982.00	885.05	10 442.50	13 895.00	0.97	10.73	43.75	694.80	0.42	5.05	12.16
S11	0.06	292.10	1 853.40	813.20	12 275.00	11 465.00	1.04	9.96	44.41	421.45	0.35	8.53	14.18
S12	0.07	109.10	2 207.50	985.00	12 875.00	15 709.00	2.12	14.16	54.59	597.00	0.95	8.66	16.51
S13	0.03	306.20	2 214.00	1 216.00	9 715.50	12 360.00	1.08	18.41	72.74	757.20	0.39	8.90	12.98
S14	0.03	338.20	1 945.00	1 572.43	10 894.50	11 963.00	1.57	9.38	56.69	963.50	0.28	5.66	13.24
S15	0.05	324.12	2 061.00	1 755.50	11 440.00	14 195.00	1.83	13.39	62.88	1 021.00	0.67	8.58	19.23
S16	0.01	136.30	3 531.50	831.00	10 865.30	10 562.00	1.33	10.83	70.91	936.20	0.47	3.80	8.43
S17	0.00	119.87	2 998.50	708.00	19 970.00	7 470.50	0.93	7.85	105.05	774.00	0.23	4.14	6.59
S18	0.00	128.70	3 285.50	720.20	15 805.00	9 513.50	0.73	9.40	89.69	605.85	0.34	8.36	7.63

批次	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	U
S1	48.12	0.62	0.00	0.00	0.00	0.02	0.17	44.81	0.00	0.05	1.33	0.03
S2	42.93	0.67	0.13	0.00	0.00	0.11	0.05	43.06	0.00	0.04	1.63	0.04
S3	42.68	0.11	0.05	0.00	0.00	0.05	0.01	45.44	0.00	0.01	1.45	0.00
S4	27.39	0.24	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	19.83	0.00	0.00	1.49	0.00
S5	25.77	0.33	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	18.70	0.00	0.00	1.52	0.00
S6	33.54	0.28	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	16.68	0.00	0.00	1.43	0.00
S7	20.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	38.10	0.00	0.01	1.34	0.00
S8	17.80	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	35.66	0.00	0.00	0.88	0.00
S9	24.67	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	38.07	0.00	0.02	0.73	0.00

续表 5

批次	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	U
S10	17.21	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	11.76	0.00	0.02	1.19	0.00
S11	22.07	0.20	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	9.62	0.00	0.02	1.82	0.00
S12	25.67	0.26	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	11.73	0.00	0.03	1.61	0.00
S13	50.37	0.28	0.00	0.00	0.00	0.14	0.03	35.40	0.00	0.02	2.72	0.01
S14	30.67	0.29	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	27.18	0.00	0.00	1.60	0.10
S15	33.65	0.73	0.00	0.00	0.00	0.03	0.06	17.42	0.00	0.03	1.68	0.02
S16	75.86	0.23	0.00	0.00	0.00	0.02	0.09	195.60	0.00	0.02	2.11	0.00
S17	58.57	0.21	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	156.93	0.00	0.00	1.40	0.00
S18	65.52	0.15	0.00	0.00	0.00	0.05	0.08	137.25	0.00	0.00	1.94	0.00

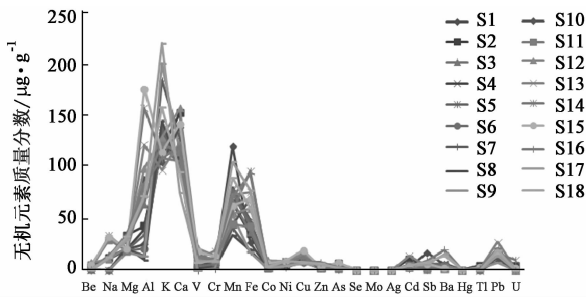
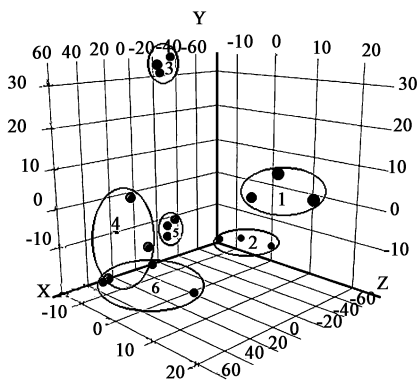


图 1 透骨草无机元素含量分布

Fig. 1 Content distribution of inorganic elements of Tougucao

**2.6 统计分析** 利用 MPP 软件对不同来源、不同产地透骨草中的无机元素进行 PCA 和 CA 分析, 结果可知, Be, Na, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Ba, Tl, U 为透骨草的特征无机元素, PCA 的三维图见图 2, 表明了各个品种间及各个产地间的关系, 其空间位置表明了它们之间关系的远近。



1. 假香野豌豆; 2. 广布野豌豆; 3. 黑龙江野豌豆; 4. 毛山野豌豆; 5. 山野豌豆; 6. 狭山野豌豆

图 2 不同来源不同产地透骨草 PCA 分析

Fig. 2 Principal component analysis of Tougucao from different origins and areas

从图 2 中可以看到山野豌豆、狭山野豌豆、毛山野豌豆 3 个物种间空间距离相近, 与其他组别相距较分散。来源于不同产地的黑龙江野豌豆、山野豌

豆物种内相距较近, 其他组内相距较分散; 分层聚类结果说明了各个品种之间的详细关系, 颜色代表了元素含量的多少。18 批不同品种不同产地样品用 25 个元素含量作为聚类变量, 可分成 2 个大类, 广布野豌豆聚成一类; 黑龙江野豌豆、山野豌豆、狭山野豌豆、假香野豌豆、毛山野豌豆聚成一类, 这说明广布野豌豆和其他 5 种来源的野豌豆之间的无机元素存在差异, 即广布野豌豆与其他 5 种野豌豆亲缘关系较远。

**2.7 重金属含量测定** 《药用植物及制剂进出口行业绿色标准》及《中国药典》2010 年版中规定重金属元素的限量标准为  $Cu \leq 20.0 \mu g \cdot g^{-1}$ ,  $As \leq 2.0 \mu g \cdot g^{-1}$ ,  $Cd \leq 0.3 \mu g \cdot g^{-1}$ ,  $Hg \leq 0.2 \mu g \cdot g^{-1}$ ,  $Pb \leq 5.0 \mu g \cdot g^{-1}$ 。表 5 中重金属测定结果显示, Pb 的最大含量为  $2.72 \mu g \cdot g^{-1}$ , Cd 的最大含量为  $0.14 \mu g \cdot g^{-1}$ , As 的最大含量为  $0.73 \mu g \cdot g^{-1}$ , Cu 的最大含量为  $19.23 \mu g \cdot g^{-1}$ , Hg 的含量均为  $0 \mu g \cdot g^{-1}$ , 均符合限量标准。

### 3 讨论与结论

聚类分析结果表明黑龙江野豌豆、山野豌豆、狭山野豌豆、假香野豌豆、毛山野豌豆聚为 1 类, 说明这 5 个品种间亲缘关系相近, 与广布野豌豆亲缘关系最远。主成分分析结果表明 Be, Na, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Ba, Tl, U 为透骨草的特征无机元素。

研究结果显示, 透骨草中含有 K, Ca, Mg, Fe, Al, Na, Mn, Zn 含量较为丰富, 透骨草无机元素平均含量按由高到低的顺序前 5 位的依次是 K ( $19\ 970.00 \mu g \cdot g^{-1}$ ), Ca ( $15\ 709.00 \mu g \cdot g^{-1}$ ), Mg ( $3\ 531.50 \mu g \cdot g^{-1}$ ), Al ( $1\ 755.50 \mu g \cdot g^{-1}$ ), Fe ( $1\ 021.00 \mu g \cdot g^{-1}$ ), 其中大量的 K 能调节细胞内适宜的渗透压和体液的酸碱平衡, 参与细胞蛋白质、碳水化合物和热能的代谢, 有助于维持神经健康、心跳规律正常<sup>[14]</sup>; Ca 维持神经细胞膜的生物兴奋性, 在

肌肉应激、神经冲动传递、心动节律维持方面有重要的作用;Na 参与心肌和神经的调节;Mg 对神经、肌肉和心脏功能具有重要作用,通过酶激作用影响心脏,促进离子转运速度,扩张血管容量,改善心肌能量水平;Fe 在人体中具有造血功能,参与血红蛋白、细胞色素及各种酶的合成,并在血液中起运输氧和营养物质的作用<sup>[15]</sup>;这可能与透骨草活血止痛的药效作用相一致。透骨草的叶和花含有大量黄酮类化合物,会与金属离子相互结合,金属 Fe, Mn 与黄酮类化合物相互作用,对 O<sub>2</sub> 自由基具有较好的清除作用,从而起到抗氧化的作用<sup>[16]</sup>。Zn 是生长发育不可缺少的必须微量元素,对维持人体免疫健康起着重要的作用;对于类风湿性关节炎患者,其体内 Zn 代谢发生改变,补 Zn 后病情明显改善,可见 Zn 与抗炎作用相关。上述元素所表现的生理功能与透骨草所具有的活血止痛,祛风除湿作用基本符合<sup>[17]</sup>。因此,可以认为以上无机元素在透骨草功效中发挥着作用。

本实验通过微波消解对样品进行前处理,并以 ICP-MS 法测定 18 种不同来源不同产地透骨草中 Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se 等 25 种无机元素的含量,消解过程是在高压条件下进行的,确保样品消解较为彻底,无絮状沉淀。本方法灵敏度高,准确性好,能同时检测精确到百万分子一级别的多种微量元素。18 批透骨草中未检测出 Se, Mo, Ag, Hg 元素,重金属测定结果中样品 S13 毛山野豌豆(阜新蒙古族自治县)Pb 含量最高,为 2.72  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;样品 S15 毛山野豌豆(西丰县钓鱼乡)Cu 含量最高,为 19.23  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;样品 S13 毛山野豌豆(阜新蒙古族自治县)Cd 含量最高,为 0.14  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,样品 S15 毛山野豌豆(西丰县钓鱼乡)As 的最大含量为 0.73  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,均符合限量规定。本实验结果可用于中药材透骨草中微量元素检测以及有害重金属元素的监测控制,为透骨草药材的质量控制及安全性评价提供科学依据。

#### [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:附录 III.

[2] 黑龙江省药品监督管理局. 黑龙江省中药材标准[M]. 哈尔滨:黑龙江省药品监督管理局,2001.

[3] 蔡少青,王璇. 常用中药材品种整理和质量研究. 第 6 册[M]. 北京:北京大学医学出版社,2003:20-21.

[4] 中国医学科学院药物研究所,北京医学院药系. 中药志. 第 1 册[M]. 北京:人民卫生出版社,1961:576-577.

[5] 魏锋,阎文玫. 山野豌豆黄酮类化学成分的研究[J]. 药学学报,1997,32(10):765-768.

[6] 孙探,高昂,巩江,等. 野豌豆属植物药理学研究概况[J]. 安徽农业科学,2011,39(14):8386,8394.

[7] 孙娟,余世春. 槲皮素的研究进展[J]. 现代中药研究与实践,2011,25(3):85-87.

[8] 焦阳,尹海波,张乐,等. 基于 ICP-MS 对不同产地葛头无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(17):68-72.

[9] 马亚兵,王海刚. 中药中微量元素与中药药理学研究[C]. 济南:第三届泰山微量元素高级论坛,2009.

[10] 王枚博,夏晶,王欣美,等. 金银花等 10 种中药材中 15 种无机元素分布规律及其相关性研究[J]. 中国药理学杂志,2012,47(8):620-625.

[11] 尹海波,张因,罗宏,等. 不同产地牦牛儿苗无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 中国中药杂志,2010,35(15):1935-1938.

[12] 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.

[13] 尹智慧,盛振华,丁红梅,等. ICP-MS 测定红花和藏红花中 22 种微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(12):96-98.

[14] 罗益远,刘娟秀,刘训红,等. ICP-MS 分析何首乌炮制前后无机元素差异[J]. 中国新药杂志,2015,24(8):942-953.

[15] 王红,吴启南,伍城颖,等. 不同产地芡实中无机元素微波消解-ICP-OES 法分析[J]. 中药材,2015,38(1):30-36.

[16] 张萍,李熙玲,惠秋沙,等. 络石藤中微量元素含量的测定及其与药效关系的探讨[J]. 山东医药工业,1993,12(4):10-22.

[17] 梁琼芳,李增禧. 雷公藤的药效及毒性与微量元素的研究[J]. 广东微量元素科学,1997,4(6):59-61.

[责任编辑 顾雪竹]