

# 甘肃不同产地红芪中微量元素的含量测定

李成义, 强正泽, 王明伟\*, 李硕, 肖文  
(甘肃中医药大学药学院, 兰州 730000)

**[摘要]** **目的:**测定甘肃不同产地红芪中微量元素含量,为有效控制其质量提供基础性数据。**方法:**利用湿消化法处理样品,采用火焰原子吸收光谱法测定不同产地红芪样品中铁,铜,钙,锰,锌,镁,镉,铬,钴,钠,锂,镍,钾元素含量,并进行方差分析和聚类分析。**结果:**红芪中钙、钾、锌、锰、钴、锂、铬、镁、铜、铁、钠、镍的含量范围为2.770 1~3.411 6,16.695 9~18.753 5,2.732 2~6.482 0,0.797 6~0.994 4,0.067 0~0.071 6,0.341 2~0.423 0,0.059 9~0.068 9,88.725 8~99.263 5,0.185 6~0.467 3,0.865 9~2.607 1,20.758 5~27.021 8,0.196 6~0.232 4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中镉元素未检出,红芪中各元素平均含量高低顺序为镁>钠>钾>锌>钙>铁>锰>锂>铜>镍>钴>铬>镉;32个产地红芪中铁、钾、锌、镍、钠、镁、锰、铬元素含量之间均具有显著性( $P<0.05$ )差异,而铜、钙、锂、钴4种元素的含量之间没有显著性差异;32份样品聚为4类,大多数栽培红芪聚第一类,野生红芪聚为第二类。**结论:**红芪中微量元素含量的差异性不仅与产地有关,而且与红芪是野生品、栽培品有关。

**[关键词]** 不同产地;红芪;微量元素;含量测定;火焰原子吸收光谱法

**[中图分类号]** R284.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)12-0054-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2016120054

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160426.1034.026.html>

**[网络出版时间]** 2016-04-26 10:34

## Quantitative Determination of Trace Elements in Hedysari Radix from Different Places in Gansu Province

LI Cheng-yi, QIANG Zheng-ze, WANG Ming-wei\*, LI Shuo, XIAO Wen

(Department of Pharmacy, Gansu University of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determine the contents of trace elements in Hedysari Radix from different places in Gansu province, and provide reliable method for the effective quality control of Hedysari Radix. **Method:** Wet digestion method was used to process the samples and flame atomic absorption spectrometry was used to determine the contents of Fe, Cu, Ca, Mn, Zn, Mg, Cd, Cr, Co, Na, Li, Ni and K in Hedysari Radix. The analysis of variance and clustering analysis were applied to analyze the results. **Result:** The elemental contents in Hedysari Radix were as follows: Fe ( $0.865\ 9\text{--}2.607\ 1\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Cu ( $0.185\ 6\text{--}0.467\ 3\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Ca ( $2.770\ 1\text{--}3.411\ 6\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Mn ( $0.797\ 6\text{--}0.994\ 4\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Zn ( $2.732\ 2\text{--}6.482\ 0\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Mg ( $88.725\ 8\text{--}99.263\ 5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Ni ( $0.196\ 6\text{--}0.232\ 4\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Cr ( $0.059\ 9\text{--}0.068\ 9\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Co ( $0.067\ 0\text{--}0.071\ 6\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Na ( $20.758\ 5\text{--}27.021\ 8\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Li ( $0.341\ 2\text{--}0.423\ 0\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), K ( $16.695\ 9\text{--}18.753\ 5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Cd was not detected in Hedysari Radix. The order for average elemental contents was Mg > Na > K > Zn > Ca > Fe > Mn > Li > Cu > Ni > Co > Cr > Cd from high to low. There was significant difference in contents of Fe, K, Zn, Ni, Na, Mg, Mn and Cr ( $P<0.05$ ), but the difference was not significant in contents of Cu, Ca, Li and Co in Hedysari Radix from 32 places. The results of clustering analysis showed that 32 samples were clustered into four different groups.

**[收稿日期]** 20150617(013)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81360621)

**[第一作者]** 李成义,教授,博士生导师,从事中药品种与质量研究,Tel:0931-8765385,E-mail:gslichengyi@163.com

**[通讯作者]** \*王明伟,讲师,从事中药品种与质量研究,Tel:0931-8765390,E-mail:wmw2009@126.com

The majority of cultivated Hedysari Radix samples were classified into the first group, and wild Hedysari Radix samples were classified into the second group. **Conclusion:** The differences of trace elements content in Hedysari Radix are not only related to places, but also related to cultivated Hedysari Radix or wild Hedysari Radix.

[**Key words**] different places in Gansu province; Hedysari Radix; trace elements; quantitative determination; flame atomic absorption spectrometry

红芪<sup>[1]</sup>为大宗常用中药材之一,具有补气固表、利尿托毒等功效,已在甘肃南部和定西地区广泛栽培,药用资源蕴藏量丰富。近年来,随着中医药与现代化科学技术的交叉,国内外学者对红芪中活性成分做了较多的研究<sup>[2-6]</sup>,但对红芪中微量元素的研究较少。研究表明,中药中微量元素是中药的基本成分,是中药有效成分的核心组分,是传统中药理论量化的物质基础<sup>[7-8]</sup>,其含量的高低不仅与药效、药性有一定相关性<sup>[9-10]</sup>,也与中药中某些具有生物活性的次生代谢产物产生显著的正相关或负相关性<sup>[11-12]</sup>,对中药次生代谢产物的生物合成有直接或间接的影响,还可能影响中药的道地性<sup>[13]</sup>,更重要的是通过微量元素含量的差异性可以对中药的产地

进行归属<sup>[14-15]</sup>,为中药材产区鉴别研究提供了方法,同时也为本文提供了研究思路。

本研究以甘肃 32 个不同产区的红芪样品为研究对象,通过湿消化法处理样品,采用火焰原子吸收光谱法测定了红芪中 Fe, Cu, Ca, Mn, Zn, Mg, Cd, Cr, Co, Na, Li, Ni, K 共 13 种微量元素的含量,并分析各产地之间微量元素的差异性,为红芪产地鉴别及资源开发提供了参考依据。

### 1 材料

**1.1 样品来源** 采集甘肃不同产区的红芪样品 32 份,经甘肃中医药大学李成义教授鉴定,为豆科植物多序岩黄芪 *Hedysarum polybotrys* 的干燥根,经搓条冲洗干净后晾干,粉碎备用。样品来源信息见表 1。

表 1 红芪样品信息

Table 1 Informations of Hedysari Radix samples

No.	产地	样品类型	No.	产地	样品类型
h1	武都安化镇官沟村	栽培	h17	宕昌县两河口乡桃坪村	栽培
h2	武都安化镇米仓山铺底下村	栽培	h18	宕昌县官亭镇	栽培
h3	武都安化镇米仓山李家庙村	栽培	h19	岷县梅川镇大占寺村	栽培
h4	武都郭河乡柏树坪郭罗社	栽培	h20	陇西县首阳镇渭河村	栽培
h5	武都郭河乡马儿沟村红崖子	栽培	h21	武都安化镇米仓山铺底下村	野生
h6	武都鱼龙乡黑头坪	栽培	h22	武都安化镇米仓山李家庙村	野生
h7	宕昌县庞家乡庞家村	栽培	h23	武都区马街乡郭能干村	野生
h8	宕昌县哈达铺镇上哈童村	栽培	h24	武都区郭河乡柏树坪李家山	野生
h9	宕昌哈达铺镇金木乡金木村	栽培	h25	武都郭河乡马儿沟村红崖子	野生
h10	宕昌县城关镇马鞍山	栽培	h26	武都区鱼龙乡黑头坪	野生
h11	宕昌县将台乡潘家山村	栽培	h27	武都区甘泉乡双沟村	野生
h12	宕昌县车拉乡儿家湾村	栽培	h28	天水市武山县	野生
h13	宕昌县贾河乡大堡子村	栽培	h29	宕昌县庞家乡庞家村	野生
h14	宕昌县南阳镇草坡村	栽培	h30	宕昌县城关镇马鞍山	野生
h15	宕昌县南阳镇草坡村	栽培	h31	宕昌县将台乡潘家山村	野生
h16	宕昌县兴化乡常家庄村	栽培	h32	宕昌县车拉乡儿家湾村	野生

**1.2 仪器** SOLAAR S-2 型原子吸收分光光度计 (Thermo), SB450300 型电热板 (湖北英山国营无限电元件厂), 101-2 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海跃进医疗器械厂), VPH-1-5T 型超纯水制造系统 (批

号 7061205), BS 224 型分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司)。实验所需量瓶等玻璃仪器, 使用前均用铬酸洗液浸泡 24 h, 后用自来水、蒸馏水冲洗干净, 50 °C 烘干备用。

**1.3 试剂** 各元素标准溶液(质量浓度  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心, Fe ( GSB 04-1726-20049, 批号 153029-1), Cu ( GSB 04-1725-2004, 批号 153040-1), Ca ( GSB 04-1720-2004, 批号 152030-2), Mn ( GSB 04-1736-2004, 批号 152021-2), Zn [ GSB 62025-90(3001), 批号 07092978 ], Mg ( GSB 04-1726-2004, 批号 152033-2), Cd( GSB 04-1721-2004, 批号 153008-2), Cr( GSB 04-1722-2004, 批号 153001-1), Co[ GSB 04-1723-2004 ( a ), 批号 153111 ], Na ( GSB 04-1738-2004, 批号 152034-3), Li ( GSB 04-17-2004, 批号 153002-1), Ni ( GSB 04-1740-2004, 批号 153034-1), K( GSB 04-1733-2004, 批号 153004-1); 高氯酸、浓硝酸均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 样品处理** 将 32 份不同产地的红芪样品分别用自来水冲洗干净, 用蒸馏水清洗后于  $60\ ^\circ\text{C}$  的恒温干燥箱烘至恒重, 粉碎。每份样品平行 2 次, 精密称取粉末  $1.000\ 0\ \text{g}$  于  $100\ \text{mL}$  烧杯中, 准确加入浓硝酸-高氯酸(4:1)溶液  $20\ \text{mL}$ , 放置  $24\ \text{h}$  后于电热板上加热消化处理, 使其保持微沸状态, 至溶液呈无色透明状, 停止加热, 冷却后用 1% 的硝酸定容于  $50\ \text{mL}$  量瓶中, 备用。空白溶液同样操作。

**2.2 火焰原子吸收光谱仪测定条件** 见表 2。

表 2 元素测定条件

Table 2 Determine conditions of trace elements

元素	背景校正	灯电流 /mA	波长 /nm	通带 /nm	燃气流量 /L·min <sup>-1</sup>
Ca	无	5	422.7	0.5	1.4
K	无	4	766.5	0.5	1.2
Zn	四线氘灯	5	213.9	0.2	1.2
Mn	四线氘灯	5	279.5	0.2	1.0
Cd	四线氘灯	4	228.8	0.5	1.2
Co	四线氘灯	6	240.7	0.2	1.0
Li	无	4	670.8	0.5	0.9
Cr	无	5	357.9	0.5	1.4
Mg	四线氘灯	4	285.2	0.5	1.1
Cu	四线氘灯	4	324.8	0.5	1.1
Fe	四线氘灯	8	248.3	0.2	0.9
Na	无	5	589.0	0.2	1.1
Ni	四线氘灯	8	232.0	0.2	0.9

注: 火焰种类均为 Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。

## 2.3 方法学考察

**2.3.1 标准曲线的绘制** 分别取 Ca, K, Zn, Mn,

Cd, Co, Li, Cr, Mg, Cu, Fe, Na, Ni 标准溶液的  $2.5\ \text{mL}$  用去离子水定容至  $50\ \text{mL}$  量瓶中, 分别按表 3 所示浓度逐级稀释, 按 2.2 项下条件由低到高进样, 各金属元素的标准曲线, 回归方程、相关系数见表 3。在配制镁元素溶液时, 加入氯化锶 ( $50\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 溶液  $5\ \text{mL}$ , 以消除其他元素的干扰, 同时为了防止样品中微量元素含量测定值出现假阴性结果, 因此标准溶液选择最低点为 0。

表 3 各元素标准液质量分数回归方程及相关系数

Table 3 Regerssion equation of standard solution concentration and correlation coefficient

元素	标准液质量分数 /mg·L <sup>-1</sup>	回归方程	相关系数
Ca	0, 1, 2, 3, 4, 5	$Y=0.036\ 40X+0.006\ 8$	0.996 8
K	0, 0.2, 1, 1.2	$Y=0.190\ 86X-0.009\ 0$	0.996 2
Zn	0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5	$Y=0.292\ 55X+0.026\ 6$	0.990 9
Mn	0, 1, 2, 3, 4, 5	$Y=0.087\ 92X+0.013\ 1$	0.996 2
Cd	0, 0.2, 0.6, 0.8, 1	$Y=0.258\ 03X-0.002\ 3$	0.998 5
Co	0, 1, 2, 3, 4, 5	$Y=0.059\ 30X+0.001\ 3$	0.999 6
Li	0, 0.5, 1, 2, 2.5, 3	$Y=0.221\ 67X+0.003\ 6$	0.999 1
Cr	0, 0.5, 1, 2, 2.5, 3	$Y=0.022\ 05X-0.001\ 2$	0.999 6
Mg	0, 0.1, 0.2, 0.4	$Y=1.006\ 12X+0.016\ 6$	0.992 1
Cu	0, 1, 2, 3, 4, 5	$Y=0.082\ 35X+0.002\ 0$	1.000 0
Fe	0, 0.5, 1, 2, 2.5, 3	$Y=0.058\ 05X+0.000\ 6$	0.999 9
Na	0, 0.2, 0.4, 1	$Y=0.296\ 97X-0.009\ 6$	0.995 6
Ni	0, 0.5, 1, 2, 2.5, 3	$Y=0.062\ 26X-0.004\ 4$	0.999 3

**2.3.2 精密度试验** 分别配制 3, 4, 1.5, 2, 0.2, 2, 3, 2, 0.9, 5, 2, 2, 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Ca, K, Zn, Mn, Cd, Co, Li, Cr, Mg, Cu, Fe, Na, Ni 标准溶液, 按 2.2 项下条件测定其吸光度, 重复进样 6 次, 结果各元素吸光度 RSD 分别为 1.2%, 1.5%, 1.2%, 0.8%, 1.1%, 0.9%, 1.6%, 0.4%, 1.8%, 1.3%, 0.7%, 0.5%, 表明此试验仪器精密度良好。

**2.3.3 重复性试验** 取武都安化镇米仓山李家庙村红芪样品, 平行 6 份, 按 2.1 项下方法制备供试品溶液, 测定样品中 Ca, K, Zn, Mn, Co, Li, Cr, Mg, Cu, Fe, Na, Ni 的含量, 结果各元素吸光度 RSD 分别为 1.2%, 0.6%, 1.1%, 0.9%, 1.5%, 1.9%, 1.3%, 2.4%, 1.3%, 1.7%, 2.6%, 1.2%, 表明试验方法重复性良好。

**2.3.4 稳定性试验** 取武都安化镇米仓山李家庙村红芪样品, 按 2.1 项下方法制备供试品溶液, 在室温避光条件下, 分别于 0, 8, 16, 24 h 时进样, Ca, K, Zn, Mn, Co, Li, Cr, Mg, Cu, Fe, Na, Ni 吸光度的 RSD

分别为 1.9% , 2.4% , 1.1% , 1.8% , 1.5% , 1.9% , 0.5% , 1.4% , 2.2% , 2.5% , 1.6% , 2.3% , 表明供试品溶液在室温避光条件下 24 h 内稳定,符合要求。

**2.3.5 加样回收试验** 精密称取已知含量的武都安化镇米仓山李家庙村红芪样品 1 g, 平行 6 份, 分别加入一定浓度的 12 种微量元素标准溶液, 按 2.2 项下条件测定各元素含量, 结果见表 4。

表 4 红芪样品中各元素的加样回收试验 (n=6)

Table 4 Results of average recovery test of Hedysari Radix (n=6)

元素	样品中量 /μg	加入量 /μg	测得量 /μg	平均回收率 /%	RSD /%
Cu	1.827 2	2.000 0	3.856 6	101.47	0.9
Fe	0.260 8	0.200 0	0.450 8	94.99	0.5
Ca	3.288 9	3.000 0	6.321 1	101.07	1.4
K	17.529 7	17.000 0	34.480 1	99.71	1.2
Zn	3.549 4	3.000 0	6.481 2	97.73	0.6
Ni	0.225 8	0.200 0	0.430 0	102.08	1.6
Na	23.059 4	20.000 0	42.881 1	99.11	1.8
Mg	92.296 3	90.000 0	180.784 0	98.32	1.1
Mn	0.868 3	0.500 0	1.401 5	106.64	1.1
Cr	0.065 4	0.050 0	0.109 5	88.23	1.4
Li	0.356 7	0.300 0	0.650 0	97.76	0.5
Co	0.067 0	0.050 0	0.119 2	104.37	1.5

**2.3.6 样品测定** 将制备的红芪样品液按 2.2 项下条件进样, 记录各元素的吸光度, 带入标准曲线计算含量。其中 Ca, Na, K, Mg 按质量浓度范围分别稀释不同倍数。不同产地红芪样品中各元素含量见表 5。

**2.4 不同产地红芪微量元素含量数据处理** 以不同产地红芪中微量元素含量作为数据矩阵, 采用 SPSS 21.0 软件对数据进行单因素方差分析(0.05 水平检验), 找出不同产地红芪之间具有差异性的元素, 同时以差异性元素为变量对不同产地的红芪做聚类分析, 方差分析结果见表 6, 聚类分析结果见图 1。

### 3 结果与结论

本研究采用火焰原子吸收光谱法测定了甘肃不同产地红芪样品中 13 种元素的含量, 结果显示, 甘肃地产药材红芪中 Ca, K, Zn, Mn, Co, Li, Cd, Mg, Cu, Fe, Na, Ni 的含量范围为 2.770 1 ~ 3.411 6, 16.695 9 ~ 18.753 5, 2.732 2 ~ 6.482 0, 0.797 6 ~ 0.994 4, 0.067 0 ~ 0.071 6, 0.341 2 ~ 0.423 0, 0.059 9 ~ 0.068 9, 88.725 8 ~ 99.263 5, 0.185 6 ~ 0.467 3, 0.865 9 ~ 2.607 1, 20.758 5 ~ 27.021 8, 0.196 6 ~ 0.232 4 μg·g<sup>-1</sup>。其中 Cd 未检出, 红芪中

各元素平均含量高低顺序为 Mg > Na > K > Zn > Ca > Fe > Mn > Li > Cu > Ni > Co > Cr > Cd。

2010 年版《中国药典》中对红芪未作出重金属测试的指标, 但与被要求的药材如黄芪、甘草比较, 发现红芪中 Cd 的质量分数均 < 0.3 μg·g<sup>-1</sup>, 而 Cu 的质量分数远 < 20 μg·g<sup>-1</sup> [11], 均符合药典对其他药材的标准规定, 而从红芪安全性方面考虑, 本文未研究红芪中其他重金属元素如 Pb, As 等元素的含量, 需进一步研究。

单因素方差分析结果表明, 32 个产地红芪中 Fe, K, Zn, Ni, Na, Mg, Mn 含量之间均具有显著性 (P < 0.05) 差异, 而 32 个产地红芪中 Cu, Ca, Li, Co 4 种元素的含量之间没有显著性差异, 其中 Na, Zn 以武都安化镇官沟村的栽培红芪中含量最高, 其他产地含量较低; K, Mg 以武都安化镇米仓山铺底下村的野生红芪中含量最高, 其他产地含量较低; Mn, Fe 以武都区郭河乡柏树坪李家山的野生红芪中含量最高, 其他产地含量较低; Cu 以宕昌县庞家乡庞家村的野生红芪中含量最高, 宕昌县兴化乡常家庄村的栽培品中含量最低; Ca 以宕昌县车拉乡儿家湾村的栽培红芪中含量最高, 以岷县梅川镇大占寺村的栽培品中含量最低; Ni 以陇西县首阳镇渭河村的栽培红芪种含量最高, 宕昌县兴化乡常家庄村的栽培品中含量最低; 以 Cr 以武都郭河乡马儿沟村红崖子的野生品中含量最高, 以宕昌县庞家乡庞家村的栽培品中含量最低; Li 以武都区甘泉乡双沟村的野生品中含量最高, 以武都安化镇米仓山铺底下村的栽培品中含量最低; Co 以武都区马街乡郭能干村的野生品中含量最高, 以武都安化镇米仓山李家庙村的栽培品中含量最低, 说明产地不同是引起红芪中微量元素具有差异性的因素之一; 以微量元素为变量对产地进行聚类分析研究表明, 可以将产地聚为 4 类, h6, h18, h13, h16, h14, h15, h11, h28, h19, h20, h17, h5, h10, h4 为第一类, h25, h27, h7, h31, h12, h22, h8, h32, h24, h29, h23, h26, h3, h9, h2, h30 为第二类, h1 为第三类, h21 为第四类, 第一类大多为红芪栽培样品, 其中 h28 为野生样品, 第二类大多数为红芪野生样品, 其中 h7, h8, h3, h9, h2 为栽培品, 第三类为栽培品, 第四类为野生品, 说明通过微量元素对野生品与栽培品进行鉴别具有一定的可行性, 野生品与栽培品是引起微量元素含量具有差异性的另一因素。

综上所述可以看出, 红芪中微量元素的差异性不仅与产地有关, 而且与红芪样品类型(野生品与栽培

表 5 不同产地红芪微量元素质量分数 ( $\bar{x} \pm s, n=3$ )

**Table 5 Elemental concentrations of Hedysari Radix in different places ( $\bar{x} \pm s, n=3$ )**  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

No.	h1	h2	h3	h4	h5	h6	h7	h8
Fe	2.062 5 ± 0.014 2	0.968 0 ± 0.067 6	1.827 2 ± 0.117 8	1.711 1 ± 0.004 5	1.644 3 ± 0.013 2	1.714 5 ± 0.062 0	2.313 0 ± 0.000 7	2.209 1 ± 0.130 0
Cu	0.429 7 ± 0.022 2	0.309 9 ± 0.009 8	0.260 8 ± 0.072 5	0.212 7 ± 0.049 6	0.302 6 ± 0.130 7	0.296 1 ± 0.088 2	0.310 5 ± 0.147 8	0.284 2 ± 0.116 6
Ca	3.278 7 ± 0.258 3	3.185 8 ± 0.259 0	3.288 9 ± 0.251 8	3.102 7 ± 0.243 8	3.007 9 ± 0.242 4	3.123 2 ± 0.230 8	3.241 8 ± 0.225 3	3.161 6 ± 0.225 2
K	17.754 4 ± 0.277 9	18.100 0 ± 0.489 9	17.529 7 ± 0.020 0	18.076 2 ± 0.082 1	18.306 5 ± 0.177 7	17.351 4 ± 0.172 1	16.814 8 ± 0.040 2	17.306 5 ± 0.181 4
Zn	6.482 0 ± 0.217 1	3.271 7 ± 0.296 7	3.549 4 ± 0.365 1	3.311 3 ± 0.156 4	4.195 8 ± 0.113 8	3.658 5 ± 0.053 7	3.773 5 ± 0.021 5	3.839 5 ± 0.173 5
Ni	0.219 8 ± 0.001 1	0.231 1 ± 0.001 3	0.225 8 ± 0.000 3	0.228 7 ± 0.002 4	0.230 8 ± 0.000 8	0.214 2 ± 0.002 6	0.215 5 ± 0.000 8	0.214 4 ± 0.003 7
Na	27.021 8 ± 0.348 7	22.666 1 ± 0.297 5	23.059 4 ± 0.562 9	21.211 8 ± 0.385 1	20.975 3 ± 0.376 4	24.172 3 ± 0.442 6	26.310 2 ± 0.357 4	23.374 0 ± 0.301 5
Mg	95.747 0 ± 0.640 6	95.075 5 ± 0.616 3	92.296 3 ± 0.278 0	92.060 8 ± 0.468 6	90.323 8 ± 0.284 1	91.639 3 ± 0.151 1	95.842 6 ± 0.270 9	93.878 5 ± 0.422 2
Mn	0.915 7 ± 0.012 4	0.797 6 ± 0.003 2	0.868 3 ± 0.008 6	0.916 2 ± 0.010 4	0.890 3 ± 0.003 3	0.910 5 ± 0.008 2	0.959 5 ± 0.006 2	0.980 6 ± 0.001 3
Cr	0.064 9 ± 0.003 2	0.065 7 ± 0.003 0	0.065 4 ± 0.002 1	0.062 7 ± 0.002 0	0.063 7 ± 0.002 0	0.066 8 ± 0.002 1	0.059 9 ± 0.001 3	0.066 5 ± 0.002 4
Li	0.363 5 ± 0.049 4	0.341 2 ± 0.046 0	0.356 7 ± 0.047 2	0.358 3 ± 0.049 5	0.361 3 ± 0.047 8	0.377 8 ± 0.045 2	0.405 4 ± 0.044 0	0.390 2 ± 0.039 1
Co	0.070 5 ± 0.001 7	0.067 4 ± 0.001 2	0.067 0 ± 0.000 7	0.069 0 ± 0.001 5	0.068 9 ± 0.001 6	0.070 4 ± 0.001 8	0.071 4 ± 0.001 0	0.069 7 ± 0.000 9
No.	h9	h10	h11	h12	h13	h14	h15	h16
Fe	0.865 9 ± 0.051 9	0.891 5 ± 0.154 4	1.483 3 ± 0.164 5	1.378 4 ± 0.021 1	1.222 6 ± 0.020 1	1.164 4 ± 0.011 5	2.127 6 ± 0.257 5	1.769 9 ± 0.080 2
Cu	0.260 4 ± 0.130 1	0.321 7 ± 0.016 4	0.252 5 ± 0.033 6	0.264 0 ± 0.092 7	0.312 1 ± 0.006 4	0.264 9 ± 0.034 3	0.214 9 ± 0.010 3	0.185 6 ± 0.006 2
Ca	3.157 0 ± 0.220 9	2.997 8 ± 0.217 5	3.036 7 ± 0.198 8	3.411 6 ± 0.206 0	3.069 1 ± 0.194 7	3.089 1 ± 0.184 8	3.030 2 ± 0.132 8	3.227 3 ± 0.166 1
K	17.271 6 ± 0.080 2	17.617 8 ± 0.139 1	16.748 7 ± 0.041 9	17.781 4 ± 0.117 5	17.539 7 ± 0.110 8	17.782 5 ± 0.200 9	17.336 8 ± 0.193 1	17.260 2 ± 0.018 8
Zn	3.013 9 ± 0.048 2	3.472 7 ± 0.080 7	3.164 0 ± 0.023 4	3.137 9 ± 0.064 5	3.808 3 ± 0.0302	4.259 8 ± 0.170 7	3.637 4 ± 0.143 5	3.395 4 ± 0.081 2
Ni	0.225 2 ± 0.001 8	0.224 1 ± 0.000 1	0.229 1 ± 0.000 7	0.223 0 ± 0.001 8	0.225 5 ± 0.001 0	0.197 2 ± 0.004 4	0.211 5 ± 0.000 9	0.196 6 ± 0.004 6
Na	23.567 4 ± 0.371 0	20.758 5 ± 0.146 1	22.925 8 ± 0.153 4	24.162 0 ± 0.175 8	24.092 0 ± 0.406 8	24.996 3 ± 0.288 5	23.458 6 ± 0.040 7	25.025 0 ± 0.144 7
Mg	92.610 1 ± 0.440 1	90.902 5 ± 0.475 7	91.813 4 ± 0.242 0	94.047 8 ± 0.484 3	90.868 2 ± 0.143 4	91.546 7 ± 0.388 9	89.750 7 ± 0.172 7	91.084 5 ± 0.080 0
Mn	0.834 7 ± 0.001 6	0.824 8 ± 0.003 2	0.840 3 ± 0.005 4	0.840 3 ± 0.004 1	0.854 5 ± 0.006 2	0.868 7 ± 0.005 7	0.949 2 ± 0.007 5	0.926 0 ± 0.003 8
Cr	0.065 1 ± 0.001 7	0.067 1 ± 0.001 6	0.067 5 ± 0.002 3	0.065 3 ± 0.001 3	0.067 6 ± 0.001 9	0.068 1 ± 0.002 1	0.064 6 ± 0.001 8	0.065 8 ± 0.001 6
Li	0.356 5 ± 0.039 7	0.364 8 ± 0.041 4	0.369 6 ± 0.044 0	0.382 1 ± 0.043 9	0.379 9 ± 0.043 5	0.367 5 ± 0.042 2	0.388 3 ± 0.041 1	0.370 1 ± 0.046 2
Co	0.068 9 ± 0.000 3	0.068 6 ± 0.001 0	0.071 0 ± 0.001 6	0.068 3 ± 0.002 3	0.069 7 ± 0.000 5	0.069 3 ± 0.000 2	0.069 2 ± 0.000 5	0.069 3 ± 0.001 6
No.	h17	h18	h19	h20	h21	h22	h23	h24
Fe	1.014 9 ± 0.108 6	1.682 1 ± 0.007 8	1.275 7 ± 0.114 3	0.809 0 ± 0.013 4	1.417 7 ± 0.114 9	1.104 7 ± 0.006 5	2.525 0 ± 0.030 8	2.607 1 ± 0.023 5
Cu	0.246 7 ± 0.118 7	0.309 6 ± 0.002 0	0.249 2 ± 0.034 4	0.308 6 ± 0.163 1	0.384 8 ± 0.021 7	0.395 9 ± 0.091 4	0.403 7 ± 0.030 5	0.351 3 ± 0.019 4
Ca	3.004 0 ± 0.136 6	3.183 1 ± 0.165 7	2.770 1 ± 0.143 6	2.835 1 ± 0.133 2	3.046 4 ± 0.142 2	3.083 6 ± 0.120 5	3.145 0 ± 0.132 0	3.215 5 ± 0.127 9
K	17.733 2 ± 0.107 0	17.281 3 ± 0.069 7	18.137 1 ± 0.155 3	17.901 5 ± 0.131 4	18.753 5 ± 0.238 0	18.286 4 ± 0.244 5	17.645 8 ± 0.180 2	17.994 2 ± 0.098 6
Zn	2.732 2 ± 0.081 1	3.186 0 ± 0.072 0	3.378 6 ± 0.024 5	3.639 0 ± 0.168 7	3.602 2 ± 0.077 8	3.288 2 ± 0.031 3	3.853 3 ± 0.049 3	3.857 6 ± 0.164 3
Ni	0.224 5 ± 0.004 0	0.213 5 ± 0.001 9	0.224 2 ± 0.002 6	0.232 4 ± 0.003 5	0.229 2 ± 0.005 3	0.225 7 ± 0.003 6	0.208 0 ± 0.000 8	0.208 7 ± 0.001 6
Na	22.933 6 ± 0.281 8	24.199 2 ± 0.188 0	21.956 5 ± 0.127 8	21.559 2 ± 0.155 9	21.626 6 ± 0.147 2	23.714 0 ± 0.278 7	23.093 9 ± 0.087 6	23.000 2 ± 0.019 4
Mg	89.414 4 ± 0.127 3	91.359 3 ± 0.100 2	88.877 1 ± 0.114 4	88.725 8 ± 0.034 3	99.263 5 ± 0.140 4	93.850 5 ± 0.241 5	93.029 3 ± 0.059 9	94.329 2 ± 0.212 7
Mn	0.815 3 ± 0.006 6	0.849 3 ± 0.006 9	0.879 5 ± 0.008 5	0.786 6 ± 0.005 7	0.887 0 ± 0.004 9	0.825 6 ± 0.008 8	0.985 2 ± 0.004 0	0.994 4 ± 0.008 6
Cr	0.067 7 ± 0.001 2	0.068 1 ± 0.001 7	0.068 8 ± 0.001 5	0.066 1 ± 0.001 4	0.068 7 ± 0.000 8	0.068 0 ± 0.001 1	0.068 0 ± 0.001 3	0.067 8 ± 0.001 2
Li	0.381 2 ± 0.044 8	0.391 2 ± 0.044 1	0.395 3 ± 0.043 4	0.369 4 ± 0.042 1	0.402 9 ± 0.046 2	0.381 1 ± 0.041 9	0.417 8 ± 0.042 0	0.405 3 ± 0.039 1
Co	0.069 3 ± 0.002 7	0.069 0 ± 0.002 3	0.068 3 ± 0.004 5	0.069 3 ± 0.000 3	0.069 4 ± 0.003 0	0.068 6 ± 0.001 3	0.071 6 ± 0.003 0	0.071 5 ± 0.000 3
No.	h25	h26	h27	h28	h29	h30	h31	h32
Fe	1.446 7 ± 0.231 0	2.125 7 ± 0.171 0	2.747 3 ± 0.116 5	1.988 7 ± 0.071 2	2.140 4 ± 0.024 8	2.121 0 ± 0.156 2	2.009 6 ± 0.134 3	1.787 1 ± 0.027 6
Cu	0.325 9 ± 0.003 8	0.364 3 ± 0.050 3	0.332 5 ± 0.062 3	0.461 5 ± 0.272 3	0.467 3 ± 0.221 4	0.313 7 ± 0.058 1	0.355 8 ± 0.005 8	0.352 5 ± 0.005 4
Ca	3.215 9 ± 0.132 1	3.144 8 ± 0.136 3	3.246 5 ± 0.093 8	2.934 8 ± 0.087 7	2.914 8 ± 0.096 0	3.122 0 ± 0.047 3	3.212 8 ± 0.068 9	3.322 9 ± 0.071 9
K	17.600 5 ± 0.011 4	18.087 9 ± 0.252 4	18.226 9 ± 0.041 8	16.695 9 ± 0.095 4	17.453 0 ± 0.101 8	17.235 8 ± 0.349 7	16.928 4 ± 0.026 4	17.601 6 ± 0.274 1
Zn	4.057 1 ± 0.115 2	3.859 4 ± 0.189 6	4.418 9 ± 0.256 1	3.500 3 ± 0.226 2	4.525 8 ± 0.031 8	3.182 6 ± 0.088 4	3.084 9 ± 0.072 5	3.502 5 ± 0.069 0
Ni	0.217 3 ± 0.000 7	0.212 5 ± 0.000 4	0.203 5 ± 0.009 2	0.215 5 ± 0.003 2	0.197 5 ± 0.004 4	0.206 7 ± 0.005 4	0.216 2 ± 0.004 4	0.222 8 ± 0.000 6
Na	24.570 0 ± 0.121 1	23.058 2 ± 0.180 7	24.634 0 ± 0.224 1	22.186 1 ± 0.0238	23.904 9 ± 0.105 7	23.067 6 ± 0.314 8	26.085 0 ± 0.178 7	23.265 0 ± 0.057 3
Mg	95.042 2 ± 0.090 1	92.751 0 ± 0.216 5	95.857 1 ± 0.336 6	91.182 2 ± 0.2163	94.141 9 ± 0.160 0	96.541 3 ± 0.601 0	94.301 7 ± 0.069 0	93.982 0 ± 0.089 1
Mn	0.863 5 ± 0.004 5	0.923 9 ± 0.009 4	0.989 0 ± 0.013 7	0.970 5 ± 0.004 3	0.980 8 ± 0.004 4	0.878 6 ± 0.014 0	0.845 3 ± 0.007 6	0.886 3 ± 0.002 0
Cr	0.068 9 ± 0.001 2	0.068 4 ± 0.001 4	0.067 7 ± 0.000 2	0.068 2 ± 0.000 4	0.067 4 ± 0.001 7	0.068 1 ± 0.001 1	0.068 0 ± 0.001 1	0.068 3 ± 0.001 0
Li	0.381 2 ± 0.035 9	0.402 9 ± 0.032 5	0.423 0 ± 0.042 1	0.410 6 ± 0.037 8	0.414 1 ± 0.035 5	0.409 4 ± 0.038 4	0.421 8 ± 0.041 7	0.410 1 ± 0.031 0
Co	0.070 6 ± 0.001 0	0.069 9 ± 0.000 6	0.069 4 ± 0.000 9	0.068 9 ± 0.002 5	0.069 7 ± 0.000 3	0.070 8 ± 0.000 1	0.069 7 ± 0.001 3	0.068 6 ± 0.000 7

注: Cd 均未检出。

表 6 单因素方差分析

Table 6 Results of single factors analysis of variance

项目	SS	MS	F	P
Fe	17.607	0.568	51.665	0.000
Cu	0.294	0.009	1.077	0.418
Ca	1.217	0.039	1.266	0.255
K	14.681	0.474	14.418	0.000
Zn	27.021	0.872	41.489	0.000
Ni	0.007	0.000	20.745	0.000
Na	137.566	4.438	63.894	0.000
Mg	366.625	11.827	120.323	0.000
Mn	0.226	0.007	142.032	0.000
Cr	0.000	0.000	2.776	0.003
Li	0.030	0.001	0.541	0.955
Co	0.000	0.000	0.854	0.669

注:df 均为 31。

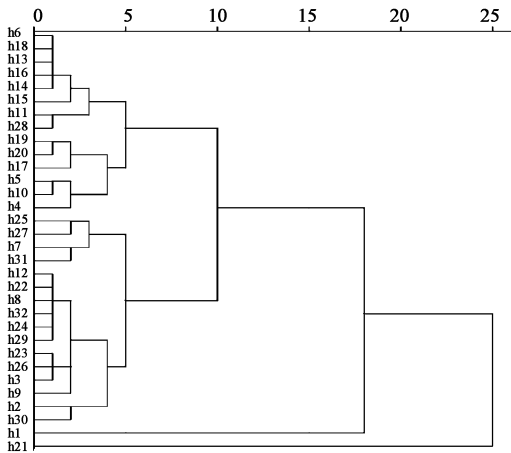


图 1 不同产地微量元素聚类分析树状分析

Fig. 1 Dendrogram of trace elements in Hedysari Radix from different regions

品)有关,因此可以预测的是:通过微量元素含量之间的差异性可以对红芪药材产地进行识别,同时还可以通过某些特征性微量元素鉴别红芪野生品与栽培品。

[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,2010:142,附录 IXB.

[ 2 ] 李成义,王燕,强正泽,等. 红芪与黄芪中两个异黄酮类成分含量的比较研究[J]. 中国现代中药,2014,16(7):534-537.

[ 3 ] 李成义,王燕,强正泽,等. 不同产区红芪中指标性成分含量的比较研究[J]. 中国现代中药,2014,16(10):796-799.

[ 4 ] Hai L Q, Zhang Q Y, Liang H, et al. Study on chemical constituents of *Hedysarum polybotrys* [J]. Acta Pharm Sinica, 2003, 38:592-595.

[ 5 ] Dong Y M, Tang D, Zhang N, et, al. Phytochemicals and biological studies of plants in genus *Hedysarum* [J]. Chem Central J, 2013, 7(1):124.

[ 6 ] 朱冉,郭政. 红芪有效成分及“入脾经”相关药理研究[J]. 西部中医药,2012,25(1):27-30.

[ 7 ] 秦俊法,陈磐华. 中国的中药微量元素研究 I 微量元素:一切中药的基本成分[J]. 广东微量元素科学,2010,17(11):1-8.

[ 8 ] 秦俊法,林宣贤. 中国的中药微量元素研究 II 微量元素:中药有效药成分的核心组分[J]. 广东微量元素科学,2010,17(12):1-8.

[ 9 ] 宋爱华,马翠荣,王英淑. 微量元素与中医药的关系[J]. 微量元素与健康,2010,27(5):69.

[ 10 ] 杨波,王振国. 植物类中药寒热药性与无机元素相关性研究[J]. 南京中医药大学学报,2011,27(2):109-111.

[ 11 ] 刘长利,尹艳,张淑华,等. 中药甘草中微量元素与有效成分相关性研究[J]. 中国中药杂志,2014,39(17):3335-3338.

[ 12 ] 赵曼茜,吕金嵘,郭兰萍,等. 土壤无机元素对黄芩无机元素及黄芩苷含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(9):103-106.

[ 13 ] 郭兰萍,黄璐琦,阎玉凝. 土壤中无机元素对茅苍术道地性的影响[J]. 中国中药杂志,2002,27(4):245-250.

[ 14 ] 史秀红,常璇,袁毅,等. 不同产地枸杞微量元素的因子分析与聚类分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(4):1839-1841.

[ 15 ] 王慧琴,谢明勇,杨妙峰,等. 不同产地红花中微量元素的因子分析和聚类分析[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2006,45(1):72-75.

[责任编辑 顾雪竹]