

· 资源与鉴定 ·

## 不同产地牡丹皮中微量元素与多指标成分灰色 关联度评价及相关性分析

刘威<sup>1</sup>, 王振中<sup>2</sup>, 胡军华<sup>2</sup>, 李家春<sup>2</sup>, 张振秋<sup>1\*</sup>, 萧伟<sup>2\*</sup>

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁大连 116600;

2. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏连云港 222001)

**[摘要]** **目的:**测定不同产地不同加工方法牡丹皮药材中没食子酸、芍药内酯苷、芍药苷等7个成分及Fe、Mg等24种微量元素的含量,探讨牡丹皮药材中物质与微量元素间的关系,为牡丹皮药材的质量综合评价提供参考。**方法:**采用高效液相色谱波长融合方法测定没食子酸,芍药内酯苷,芍药苷,1,2,3,4,6-五没食子先葡萄糖,苯甲酸,苯甲酰芍药苷,丹皮酚7个成分的含量;采用微波消解-电感等离子体质谱法(ICP-MS)测定Fe、Mg等24种微量元素的含量;通过对指标成分、微量元素等进行相关分析并建立灰色关联度模型,综合评价不同产地不同加工方法牡丹皮的质量。**结果:**不同产地不同加工方法牡丹皮指标性成分及微量元素含量部分有显著差异( $P < 0.05$ ),灰色关联度模型稳定,牡丹皮中的不同成分、各种微量元素之间存在显著的或极显著的正相关或负相关( $P < 0.05$ )。**结论:**微量元素与多指标成分的相关性分析和灰色关联度模型为牡丹皮优质药材选择提供充分的依据和参考。

**[关键词]** 牡丹皮; 微量元素; 多指标成分; 灰色关联; 相关分析

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)01-0034-08

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017010034

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160920.0957.074.html>

**[网络出版时间]** 2016-09-20 9:57

### Grey Correlation Degree Evaluation and Correlation Analysis of Trace Elements and Active Ingredients in Moutan Cortex from Different Areas

LIU Wei<sup>1</sup>, WANG Zhen-zhong<sup>2</sup>, HU Jun-hua<sup>2</sup>, LI Jia-chun<sup>2</sup>, ZHANG Zhen-qiu<sup>1\*</sup>, XIAO Wei<sup>2\*</sup>

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;

2. Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co. Ltd., Lianyungang 222001, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determinate the contents of seven components such as gallic acid, albiflorin and peoniflorin, and 24 trace elements in the medicinal plant Moutan Cortex from different areas, discuss the relationships between its various constituents, and provide a reference for the quality control of Moutan Cortex. **Method:** Microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was employed to determine the contents of trace elements such as Fe and Mg; HPLC wavelength fusion method was used to determine the contents of gallic acid, albiflorin, paeoniflorin, 1, 2, 3, 4, 6-penta-O-galloyl-beta-D-glucopyranose, benzoic acid, benzoyl paeoniflorin, and paeonol. Grey correlation degree model and correlation analysis method were employed to comprehensively evaluate the quality of Moutan Cortex from the different areas

**[收稿日期]** 20160106(003)

**[基金项目]** 国家“重大新药创制”科技重大专项(2013ZX09402203)

**[第一作者]** 刘威,博士,高级实验师,从事药物分析研究,Tel: 15998519256, E-mail: liuwei01@126.com

**[通讯作者]** \*张振秋,博士,博士生导师,从事药物分析研究,Tel: 0411-85890199, E-mail: zhangzhenqiu@sina.com;

\*萧伟,博士,研究员级高级工程师,从事中药制剂的研究与开发,Tel: 0518-85521933, E-mail: wzhh-nj@163.com

and analyze the correlation between the contents of main components and trace elements. **Result:** There were significant differences in part principal components and the contents of trace elements in Moutan Cortex from different areas and processing methods ( $P < 0.05$ ). The gray correlation degree model was stable, and there were significant or extremely significant positive correlation or negative correlation between different components and trace elements in Moutan Cortex ( $P < 0.05$ ). **Conclusion:** The models of grey correlation degree and correlation analysis method can provide sufficient basis and reference for the selection of Moutan Cortex.

[ **Key words** ] Moutan Cortex; trace elements; active components; grey correlation degree; correlation analysis

牡丹皮始载于《神农本草经》，具有清热凉血，活血化瘀之功效。中医用于治疗温毒发斑，骨蒸劳热，经闭痛经，痈肿疮毒，跌仆伤痛等病症。临床上常用于血虚萎黄，月经不调，自汗，盗汗，胁痛，腹痛，四肢痠挛，头痛眩晕等<sup>[1]</sup>。牡丹皮含有苯乙酮苷类如丹皮酚等，单萜苷类如芍药苷、芍药内酯苷、苯甲酰芍药苷等，以及没食子酸、苯甲酸等多种活性成分，同时也含有丰富的微量元素。微量元素是一切中药普遍存在的基本成分，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，中药药用价值与其富含的微量元素和有机成分有直接的关系<sup>[2-6]</sup>。

郭敏等<sup>[7]</sup>对不同产地牡丹皮中 22 种微量元素进行了测定并对微量元素与丹皮酚、多糖含量的相关性进行了分析。本文采用 HPLC 和 ICP-MS 技术检测不同产地牡丹皮中没食子酸，芍药内酯苷，芍药苷，1,2,3,4,5-五没食子先葡萄糖，苯甲酸，苯甲酰芍药苷，丹皮酚 7 种成分和 Mg, Fe, Al 等 24 种微量元素的含量，数据经 SPSS 17.0 统计软件进行处理，挖掘成分与微量元素之间的相关性；以相对关联度为测度，构建评价牡丹皮药材质量的灰关联度模型，为研究牡丹皮中主要成分与微量元素之间的联系及其质量控制提供科学依据<sup>[8-10]</sup>。

### 1 材料

1200 系列高效液相色谱仪 (G1322A 型四元梯度泵, G1367B 型自动进样系统, G1365D 型 MWD 检测器, G1316A 型柱温箱, 美国 Agilent 公司), NexION 300 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司), Mars 型高压微波消解仪 (美国 CEM 公司), BP 211D 型 1/10 万电子分析天平 (德国 Sartorius 公司), AB 204-S 型 1/1 万电子分析天平 (Mettler Toledo 仪器有限公司), Millipore 系列纯净水发生器 (美国 Millipore 公司)。

对照品丹皮酚 (批号 110708-200506), 芍药苷 (批号 110736-200933), 没食子酸 (批号 110831-

200803) 购自中国食品药品检定研究院; 芍药内酯苷 (批号 20130315), 苯甲酰芍药苷 (批号 B-024-110922), 1, 2, 3, 4, 6-五没食子先葡萄糖 (批号 20121025), 苯甲酸 (批号 20170720) 购自上海永恒生物科技有限公司, 供含量测定用; Hg (批号 12664), Au (批号 12616-1), Ge (批号 12910), In (批号 129100) 单元素对照品溶液及 Li, Be, B, Ti, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb 混合对照溶液 (批号 1767-2004) 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心, 灌木枝叶 (批号 06074) 购自地矿部物化探研究所。

硝酸优级纯, 乙腈, 磷酸为色谱纯, 自制超纯水, 其余试剂均为分析纯。

不同产地多批次牡丹皮 42 批, 样品均经辽宁中医药大学鉴定教研室李峰教授鉴定为毛茛科植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* 的干燥根皮, 其同号样品保存于江苏康缘药业股份有限公司标本室。来源见表 1。

表 1 牡丹皮药材商品来源及规格

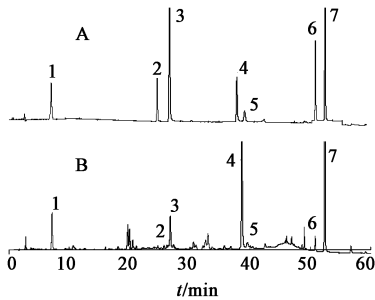
Table 1 Source and size of Moutan Cortex

No. 来源及规格	No. 来源及规格	No. 来源及规格
1 安徽 1, 去皮	15 江苏 1, 未去皮	29 浙江 3, 未去皮
2 安徽 2, 去皮	16 江苏 2, 未去皮	30 浙江 4, 未去皮
3 安徽 3, 去皮	17 江苏 3, 未去皮	31 河南 1, 未去皮
4 安徽 4, 去皮	18 江苏 4, 未去皮	32 河南 2, 未去皮
5 安徽 5, 去皮	19 湖南 1, 未去皮	33 河南 3, 未去皮
6 安徽 6, 去皮	20 湖南 2, 未去皮	34 河南 4, 未去皮
7 安徽 7, 去皮	21 湖南 3, 未去皮	35 河北 1, 未去皮
8 安徽 1, 未去皮	22 湖南 4, 未去皮	36 河北 2, 未去皮
9 安徽 2, 未去皮	23 四川 1, 未去皮	37 河北 3, 未去皮
10 安徽 3, 未去皮	24 四川 2, 未去皮	38 河北 4, 未去皮
11 安徽 4, 未去皮	25 四川 3, 未去皮	39 山东 1, 未去皮
12 安徽 5, 未去皮	26 四川 4, 未去皮	40 山东 2, 未去皮
13 安徽 6, 未去皮	27 浙江 1, 未去皮	41 山东 3, 未去皮
14 安徽 7, 未去皮	28 浙江 2, 未去皮	42 山东 4, 未去皮

## 2 方法与结果

### 2.1 牡丹皮中没食子酸等 7 种成分的含量测定

**2.1.1 色谱条件** 采用 Waters-Symmetry-RP-C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相乙腈(A)-0.02% 三氟乙酸水溶液(B) 梯度洗脱(0 ~ 5 min, 5% A; 5 ~ 20 min, 5% ~ 17% A; 20 ~ 30 min, 17% ~ 19% A; 30 ~ 40 min, 19% ~ 26% A; 40 ~ 60 min, 26% ~ 88% A; 60 ~ 70 min, 88% A), 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长 230, 267 nm, 柱温 30 ℃, 进样量 10 μL。在上述色谱条件下, 没食子酸、芍药内酯苷等 7 个成分色谱峰能够与其他成分的色谱峰达到基线分离, 没食子酸等 7 个成分的混合对照品和牡丹皮样品高效液相色谱见图 1。



A. 混合对照品; B. 供试品; 1. 没食子酸; 2. 芍药内酯苷; 3. 芍药苷; 4. 1,2,3,4,6-五没食子先葡萄糖; 5. 苯甲酸; 6. 苯甲酰芍药苷; 7. 丹皮酚

图 1 牡丹皮样品 HPLC

Fig. 1 HPLC chromatograms of Moutan Cortex

**2.1.2 混合对照品溶液的制备** 精密称取对照品芍药苷 19.22 mg, 芍药内酯苷 6.32 mg, 没食子酸 9.35 mg, 苯甲酸 1.32 mg, 1,2,3,4,6-五没食子先葡萄糖 6.47 mg, 苯甲酰芍药苷 1.74 mg, 丹皮酚 1.19 mg, 置于 50 mL 量瓶中, 加 50% 甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 配制成含没食子酸, 芍药内酯苷, 芍药苷, 1,2,3,4,6-五没食子先葡萄糖, 苯甲酸, 苯甲酰芍药苷, 丹皮酚分别为 187.0, 126.4, 384.5, 129.4, 26.4, 34.8, 23.8 mg·L<sup>-1</sup> 的混合对照品储备液。

**2.1.3 芍药苷等 7 种成分标准曲线绘制** 分别精密量取混合对照品储备液 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7.5 mL 于 10 mL 量瓶中, 加 50% 甲醇稀释至刻度, 摇匀。分别精密吸取各浓度的混合对照品溶液 10 μL 及丹皮酚母液 20 μL, 分别注入液相色谱仪, 按 2.1.1 项下色谱条件进行测定, 记录峰面积。分别以各对照品的浓度(X) 为横坐标, 峰面积积分值(Y) 为纵坐标绘制标准曲线, 计算得回归方程, 结果见表 2, 表明各化合物在相应浓度范围内线性关系良好。

表 2 7 种成分的线性方程及其浓度范围

Table 2 Linear equations and concentration ranges of seven compounds

成分	回归方程	r	线性范围 /mg·L <sup>-1</sup>
没食子酸	Y = 31.53X - 26.79	0.999 6	4.67 ~ 140.25
芍药内酯苷	Y = 11.78X + 17.87	0.999 5	3.16 ~ 94.80
芍药苷	Y = 13.41X - 18.18	0.999 9	9.61 ~ 288.36
1,2,3,4,5-五没食子先葡萄糖	Y = 26.78X - 33.62	0.999 5	3.24 ~ 97.05
苯甲酸	Y = 51.52X + 0.61	0.999 9	0.66 ~ 19.80
苯甲酰芍药苷	Y = 36.94X - 4.06	0.999 8	0.87 ~ 26.10
丹皮酚	Y = 35.13X + 8.14	0.999 9	0.59 ~ 47.6

**2.1.4 供试品溶液的制备** 取牡丹皮中粉(40 目) 约 0.5 g, 精密称定, 置圆底烧瓶中, 精密加入 50% 甲醇 50 mL, 称定质量, 水浴回流 40 min (90 ℃), 放冷, 称重, 加 50% 甲醇补足减失的质量, 滤过, 取续滤液作为供试品溶液。

**2.1.5 样品测定** 精密吸取牡丹皮供试品和对照品溶液各 10 μL, 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 记录峰面积并计算含量, 测定结果见表 3。

### 2.2 牡丹皮中 24 种微量元素的测定方法<sup>[11]</sup>

**2.2.1 测定条件** 主要仪器工作参数: 载气流量 1.01 L·min<sup>-1</sup>, 等离子体 RF 功率 1.5 kW, 脉冲电压 1 050 V, 工作模式 KED 模式。样品消解条件: 功率 1 600 W, 0 ~ 25 min 升至 185 ℃, 持续 30 min。

**2.2.2 微量元素对照溶液的配制** 精密量取 Li, Be, B 等 24 种混合对照品溶液, 用 0.5% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含各元素为 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 125, 200, 500 ng 系列质量浓度混合对照品溶液。精密量取 Ge, In 单元素对照品溶液适量, 用水稀释制成每 1 mL 各含 20 ng 的混合溶液, 作为内标溶液。

**2.2.3 微量元素标准曲线的绘制** 测定元素 Li, Be, B, Ti, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, 其中相对质量数小于 100 的元素 (Li, Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, As, Sr) 以 Ge 作为内标, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb 以 In 作为内标。仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入内标溶液中, 依次将仪器的样品管插入各个浓度的对照品溶液中进行测定(浓度依次递增), 以测量值(3 次读数的平均值) 为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。见表 3。

表 3 24 种微量元素线性方程及检出限

Table 3 Linear equations and detection limits of 24 trace elements

元素	回归方程	相关系数	线性范围 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Li	$Y=3.8005 \times 10^{-4}X+0.0441$	0.9998	0.5~50	0.041
Be	$Y=4.3289 \times 10^{-4}X+0.0249$	0.9993	0.5~50	0.017
B	$Y=7.1290 \times 10^{-5}X+0.0088$	0.9997	0.5~50	1.367
Mg	$Y=1.5308 \times 10^{-4}X+0.0349$	0.9999	10~500	2.951
Al	$Y=1.1725 \times 10^{-4}X+0.0125$	0.9996	10~500	2.858
Ti	$Y=4.6679 \times 10^{-5}X+0.0051$	0.9996	0.5~50	0.451
V	$Y=1.3976 \times 10^{-3}X+0.1373$	0.9997	0.5~50	0.036
Cr	$Y=2.6191 \times 10^{-3}X+0.2392$	0.9997	0.5~50	0.302
Mn	$Y=1.4887 \times 10^{-3}X+0.1101$	0.9992	0.5~100	1.106
Fe	$Y=4.6286 \times 10^{-5}X+0.0042$	0.9996	10~500	4.593
Co	$Y=3.8522 \times 10^{-3}X+0.3344$	0.9997	0.5~50	0.051
Ni	$Y=3.5071 \times 10^{-4}X+0.0982$	0.9999	0.5~50	0.313
Cu	$Y=1.8945 \times 10^{-3}X+0.2063$	0.9997	0.5~100	0.746
Zn	$Y=3.3746 \times 10^{-4}X+0.0257$	0.9993	10~500	0.609
Ga	$Y=1.2274 \times 10^{-3}X+0.0699$	0.9992	0.5~50	0.073
As	$Y=2.0736 \times 10^{-4}X+0.0172$	0.9997	0.5~10	0.032
Sr	$Y=1.1134 \times 10^{-3}X+0.0902$	0.9993	0.5~50	0.058
Cd	$Y=6.9232 \times 10^{-5}X+0.0044$	0.9994	0.5~10	0.028
Sn	$Y=6.8047 \times 10^{-5}X+0.0074$	0.9996	0.5~50	0.041
Sb	$Y=1.0287 \times 10^{-4}X+0.0071$	0.9992	0.5~50	0.051
Ba	$Y=3.1744 \times 10^{-4}X+0.0306$	0.9995	0.5~50	0.127
Tl	$Y=1.0754 \times 10^{-3}X+0.0956$	0.9996	0.5~50	0.048
Pb	$Y=1.1598 \times 10^{-3}X+0.0658$	0.9993	0.5~50	0.104
Bi	$Y=1.1004 \times 10^{-3}X+0.0926$	0.9997	0.5~50	0.031

**2.2.4 准确性试验** 取灌木枝叶约 0.5 g, 按照 2.1.4 项下方法制备供试品溶液, 平行制备 6 份, 测定。实验结果见表 4。

**2.2.5 样品处理** 取牡丹皮样品粉末(60 目)约 0.25 g, 精密称定, 置消解罐内, 加硝酸 10 mL, 待气泡散尽, 置微波消解仪内, 按拟定消解程序消解。消解完全后取出, 待蒸气挥尽后, 转入 50 mL 量瓶中, 用水洗消解罐并转入量瓶, 加入 Au 单元素对照品溶液( $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 200  $\mu\text{L}$ , 加水至刻度, 摇匀即得。除不加 Au 单元素对照品溶液外, 同法制备试剂空白溶液。

**2.2.6 样品的测定** 仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入内标溶液中, 依次将仪器的样品管插入供试品溶液中进行测定。从标准曲线上计算得相应的浓度。经方法学考察, 牡丹皮药材的

表 4 24 种微量元素的准确性试验 ( $n=6$ )

Table 4 Results of accuracy of 24 trace elements ( $n=6$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	参考值	测量值	元素	参考值	测量值
Li	$2.6 \pm 0.4$	$2.8 \pm 0.1$	Cu	$6.6 \pm 0.8$	$6.7 \pm 0.2$
Be	$0.051 \pm 0.004$	$0.050 \pm 0.004$	Zn	$55 \pm 4$	$54 \pm 2$
B	$38 \pm 6$	$39 \pm 2$	As	$1.25 \pm 0.15$	$1.26 \pm 0.05$
Mg/%	$0.48 \pm 0.04$	$0.47 \pm 0.09$	Sr	$246 \pm 16$	$248 \pm 1$
Al/%	$0.20 \pm 0.03$	$0.19 \pm 0.02$	Sb	$0.095 \pm 0.014$	$0.092 \pm 0.014$
Ti	$95 \pm 20$	$89 \pm 2$	Ba	$18 \pm 2$	$20 \pm 1$
V	$2.4 \pm 0.4$	$2.7 \pm 0.07$	Pb	$47 \pm 3$	$46 \pm 3$
Cr	$2.6 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.3$	Fe	$1070 \pm 57$	$1074 \pm 42$
Mn	$61 \pm 5$	$64 \pm 3$	Co	$0.41 \pm 0.05$	$0.38 \pm 0.01$
Ni	$1.7 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.2$			

精密度试验 RSD 0.5% ~ 5.4%, 重复性试验 RSD 2.2% ~ 14.9%, 加样回收试验 RSD 2.3% ~ 5.6%。  
**2.2.7 统计分析** 实验数据采用 SPSS 19.0 统计软件进行处理, 多样本均数比较采用单因素方差分析 ONE-WAY ANOVA, 实验结果以  $\bar{x} \pm s$  表示, 以  $P < 0.05$  为有显著性差异。

**2.2.8 牡丹皮中 7 种成分的含量结果与分析** 除 1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡糖外, 未去皮牡丹皮指标成分均不同程度大于去皮的牡丹皮指标成分的含量, 其中没食子酸、芍药内酯苷、芍药苷、苯甲酰芍药苷显著高于去皮牡丹皮的含量 ( $P < 0.05$ ), 由此推出牡丹皮刮皮用药的加工方法需要进一步探讨; 试验结果也可以得出不同产地牡丹皮指标成分含量不一, 但经方差分析, 没有显著性差异。见表 5。

**2.2.9 牡丹皮中 24 种微量元素的含量测定** 牡丹皮药材中含有较丰富的 Mg, Al, Fe, Sr, B, Ba, Mn, Zn, Cu, Ti 等元素, 牡丹皮中微量元素含量的个体差异和产地差异均较大, 但牡丹皮中各元素含量等级顺序较为稳定, 其中以 Mg 含量最高, 其次 Al, Fe, Sr, 不常见的微量元素 Ti 的含量亦较高, 这对如何使用及开发牡丹皮有一定的借鉴意义, 重金属等均未超标, 建议在制定牡丹皮规范化栽培文件中, 以这些数据为参考依据制定牡丹皮微量元素质量标准。见表 6。

对 24 种元素经方差分析比较见表 7, 安徽去皮牡丹皮与安徽未去皮牡丹皮比较, 元素 Al, Fe, Ba, Mn, Zn, Cu, Ti, V, Co, As, Cd, Sb, Tl, Ga 等含量显著降低 ( $P < 0.05$ ); 不同产地牡丹皮的微量元素比较安徽牡丹皮 Cu 元素显著高于河南、河北产; 湖南产

表 5 不同产地不同规格牡丹皮中 7 种成分质量分数 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

**Table 5 Assay results of seven components in Moutan Cortex from different areas ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )** mg · g<sup>-1</sup>

规格	没食子酸	芍药内酯苷	芍药苷	1,2,3,4,6-五没食子酰葡萄糖	苯甲酸	苯甲酰芍药苷	丹皮酚
安徽去皮	2.220 ± 0.109 <sup>1)</sup>	0.330 ± 0.078 <sup>1)</sup>	3.473 ± 0.846 <sup>1)</sup>	17.867 ± 1.340	1.060 ± 0.213	0.785 ± 0.066 <sup>1)</sup>	14.480 ± 2.111
安徽未去皮	3.227 ± 0.703	0.591 ± 0.130	8.428 ± 1.159	15.522 ± 2.792	1.603 ± 0.294	1.442 ± 0.310	16.483 ± 2.207
江苏未去皮	2.416 ± 0.660	0.556 ± 0.231	8.718 ± 2.427	18.272 ± 3.435	1.011 ± 0.596	1.152 ± 0.685	14.137 ± 3.541
湖南未去皮	3.086 ± 0.151	0.585 ± 0.068	8.676 ± 0.335	14.416 ± 1.977	1.516 ± 0.284	1.553 ± 0.139	15.881 ± 4.803
四川未去皮	3.066 ± 0.591	0.586 ± 0.273	8.120 ± 2.347	13.543 ± 1.419	1.292 ± 0.166	1.416 ± 0.209	15.920 ± 2.982
浙江未去皮	2.702 ± 0.177	0.515 ± 0.159	10.184 ± 2.437	13.871 ± 3.377	1.407 ± 0.544	1.602 ± 0.458	16.390 ± 1.064
河南未去皮	3.177 ± 0.570	0.499 ± 0.159	8.378 ± 0.486	16.312 ± 1.828	1.369 ± 0.247	1.169 ± 0.178	19.395 ± 1.510
河北未去皮	2.662 ± 0.375	0.361 ± 0.144	7.934 ± 0.540	16.682 ± 1.712	1.182 ± 0.236	0.932 ± 0.333	19.786 ± 0.792
山东未去皮	2.833 ± 0.140	0.403 ± 0.090	7.623 ± 0.579	15.201 ± 1.880	1.037 ± 0.297	0.927 ± 0.316	15.871 ± 3.933

注:与安徽未去皮组比较<sup>1)</sup>  $P < 0.05$  (表 6 同)。

表 6 不同产地及规格牡丹皮中 24 种微量元素比较 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

**Table 6 Assay results of 24 trace elements in Moutan Cortex from different areas ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )** μg · g<sup>-1</sup>

规格	Mg	Al	Fe	Sr	B	Ba	Mn	Zn
安徽去皮	937.15 ± 44.35	242.09 ± 30.2 <sup>1)</sup>	119.42 ± 5.86 <sup>1)</sup>	54.14 ± 1.97	17.82 ± 0.95	8.38 ± 0.88 <sup>1)</sup>	11.17 ± 2.60 <sup>1)</sup>	5.05 ± 0.48 <sup>1)</sup>
安徽未去皮	847.95 ± 38.43	861.93 ± 70.51	486.53 ± 70.64	59.43 ± 11.91	18.36 ± 2.48	16.62 ± 3.08	30.58 ± 9.41	9.49 ± 3.18
江苏未去皮	899.33 ± 25.60	838.99 ± 67.75	525.14 ± 104.07	51.13 ± 4.63	19.13 ± 0.74	10.47 ± 2.20	28.90 ± 3.43	6.00 ± 2.22
湖南未去皮	912.11 ± 43.80	915.01 ± 29.64	505.81 ± 43.66	56.20 ± 6.59	20.68 ± 1.91	17.37 ± 4.56	23.87 ± 8.39	10.50 ± 2.82
四川未去皮	881.98 ± 59.30	827.83 ± 49.67	512.55 ± 86.71	61.16 ± 5.97	19.64 ± 1.84	15.09 ± 3.87	26.24 ± 7.34	8.85 ± 2.24
浙江未去皮	892.32 ± 70.54	712.22 ± 166.7	446.41 ± 62.80	58.08 ± 9.93	19.76 ± 4.48	16.41 ± 5.82	18.69 ± 4.90	7.99 ± 0.71
河南未去皮	837.14 ± 22.67	703.76 ± 105.8	398.96 ± 8.21	64.28 ± 13.68	17.54 ± 0.49	14.68 ± 9.70	23.21 ± 9.28	7.28 ± 1.63
河北未去皮	881.51 ± 50.34	743.12 ± 23.76	435.28 ± 67.81	46.50 ± 6.06	16.76 ± 0.75	9.39 ± 2.93	16.31 ± 6.15	5.46 ± 0.40
山东未去皮	841.60 ± 40.05	775.47 ± 62.27	426.23 ± 35.58	51.41 ± 11.72	18.04 ± 2.18	11.22 ± 4.97	20.78 ± 7.51	5.93 ± 1.05
规格	Cu	Ti	Ga	Li	Be	V	Cr	Co
安徽去皮	3.27 ± 0.28 <sup>1)</sup>	5.35 ± 1.47 <sup>1)</sup>	1.59 ± 0.17 <sup>1)</sup>	0.36 ± 0.10	0.00 ± 0.00 <sup>1)</sup>	0.28 ± 0.10 <sup>1)</sup>	0.75 ± 0.19 <sup>1)</sup>	0.12 ± 0.02 <sup>1)</sup>
安徽未去皮	5.07 ± 1.023)	18.58 ± 3.77	3.20 ± 0.62	0.52 ± 0.23	0.02 ± 0.00	1.01 ± 0.23	2.00 ± 1.33	0.23 ± 0.05
江苏未去皮	3.46 ± 1.12	13.40 ± 6.43	2.04 ± 0.46	0.53 ± 0.19	0.01 ± 0.01	0.73 ± 0.39	1.32 ± 0.80	0.18 ± 0.06
湖南未去皮	3.53 ± 0.57	18.40 ± 1.85	3.38 ± 0.82	0.55 ± 0.11	0.02 ± 0.00	1.09 ± 0.09	1.82 ± 0.29	0.22 ± 0.02
四川未去皮	3.98 ± 0.53	17.34 ± 2.84	2.97 ± 0.76	0.54 ± 0.12	0.02 ± 0.00	0.99 ± 0.16	1.69 ± 0.40	0.20 ± 0.05
浙江未去皮	4.04 ± 1.06	19.34 ± 7.25	3.22 ± 1.10	0.58 ± 0.18	0.02 ± 0.01	0.97 ± 0.20	1.91 ± 0.59	0.21 ± 0.03
河南未去皮	3.29 ± 0.40	8.68 ± 2.95	2.88 ± 1.90	0.31 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.52 ± 0.24	1.67 ± 0.99	0.14 ± 0.03
河北未去皮	3.08 ± 0.29	9.22 ± 8.67	1.81 ± 0.58	0.38 ± 0.23	0.01 ± 0.01	0.46 ± 0.48	0.94 ± 0.40	0.14 ± 0.08
山东未去皮	3.55 ± 0.40	10.24 ± 4.70	2.17 ± 0.96	0.43 ± 0.10	0.01 ± 0.01	0.58 ± 0.34	1.22 ± 1.13	0.15 ± 0.04
规格	Ni	As	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb	Bi
安徽去皮	0.45 ± 0.08 <sup>1)</sup>	0.09 ± 0.03 <sup>1)</sup>	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.31 ± 0.12 <sup>1)</sup>	-
安徽未去皮	1.18 ± 0.36	0.27 ± 0.06	0.25 ± 0.12	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01	1.21 ± 1.10	0.03 ± 0.02
江苏未去皮	0.71 ± 0.31	0.17 ± 0.10	0.08 ± 0.09	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.49 ± 0.48	0.01 ± 0.01
湖南未去皮	1.20 ± 0.67	0.37 ± 0.07 <sup>2)</sup>	0.27 ± 0.11	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.02	1.77 ± 1.35	0.02 ± 0.01
四川未去皮	0.88 ± 0.27	0.27 ± 0.07	0.20 ± 0.10	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	1.15 ± 0.51	0.02 ± 0.00
浙江未去皮	0.83 ± 0.17	0.21 ± 0.07	0.16 ± 0.09	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.60 ± 0.37	0.02 ± 0.04
河南未去皮	0.81 ± 0.48	0.16 ± 0.07	0.12 ± 0.07	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.38 ± 0.21	0.01 ± 0.00
河北未去皮	0.54 ± 0.25	0.13 ± 0.06	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.31 ± 0.19	-
山东未去皮	0.68 ± 0.17	0.16 ± 0.10	0.09 ± 0.07	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.27 ± 0.23	0.01 ± 0.01

牡丹皮 As 元素含量显著高于江苏、河北、河南、山东产 ( $P < 0.05$ ), 但未超过 2015 年版《中国药典》规定的标准; 其他元素不同产地元素含量变化差异较大, 但没有显著性差异。

**2.3 灰色关联度模型建立与分析** 以不同产地及加工方法牡丹皮中 7 个成分和 24 种微量元素的平均含量作为参考数列, 经灰色关联分析得出不同产地牡丹皮的相对关联度并按  $r_{i(s)}$  大小排序, 见表 7。由相对关联度的定义可知, 由于  $r_i$  为介于 0~1 之间的值, 因此  $r_i$  值越接近于 1, 表明其与最优参考序列的差越小, 所评价单元的质量越好。从表 7 的  $r_i$  值可见, 相对关联度  $r_i$  在 0.31~0.68, 安徽与湖南产地的牡丹皮质量差异不大,  $r_i$  值均  $> 0.6$ , 从微量元

素和多指标成分角度评价质量均好于其他产地; 河南牡丹皮指标成分的相对关联度  $r_i > 0.6$ , 微量元素的  $r_i$  在 0.4 左右, 故应从多角度对药材的质量进行评价, 安徽, 湖南, 四川、浙江多指标及微量元素的  $r_i$  值均  $> 0.5$ , 这 4 个产地牡丹皮质量较好, 差异小; 安徽(去皮)的牡丹皮多指标, 多元素及多指标与多元素联合评价的排序均最低, 由此可见牡丹皮去皮对部分有机成分和微量元素都有一定的损失, 牡丹皮为何去皮用药, 还需要更进一步多角度的去探讨。以相对关联度为  $r_i$  值为测度, 构建的灰色关联分析质量评价模型, 对不同产地的牡丹皮质量进行排序的结果可以反映出牡丹皮药材在质量上的差异性, 可用于对牡丹皮药材的质量评价。

表 7 不同规格牡丹皮相对关联度质量优劣排序

Table 7 Quality ranking of grey correlation degree evaluation of Moutan Cortex from different specifications

规格	多指标相对关联度 ( $r_i$ )	多指标质量排序	多元素相对关联度 ( $r_i$ )	多元素质量排序	多指标与多元素相对关联度 ( $r_i$ )	多指标与多元素质量排序
安徽去皮	0.321 1	9	0.314 1	9	0.315 6	9
安徽未去皮	0.648 0	1	0.669 0	2	0.664 5	2
江苏未去皮	0.480 4	7	0.468 7	5	0.471 4	6
湖南未去皮	0.607 6	3	0.689 4	1	0.672 5	1
四川未去皮	0.539 6	5	0.606 9	3	0.591 5	3
浙江未去皮	0.567 5	4	0.584 4	4	0.580 6	4
河南未去皮	0.608 9	2	0.439 5	6	0.476 2	5
河北未去皮	0.494 5	6	0.337 0	8	0.369 5	8
山东未去皮	0.413 6	8	0.402 6	7	0.405 0	7

**2.4 牡丹皮药材中主要成分及微量元素之间的相关性分析** 相关分析是研究随机变量之间相关性的统计分析方法, 按照相关形式可分为线性相关和非线性相关, 线性相关分析包括双变量相关分析、偏相关分析和距离分析。对测定的 24 种微量元素和 7 个成分进行双变量相关分析, 得出牡丹皮药材不同成分及微量元素之间的相关系数, 以及微量元素和主要成分之间的相关性, 结果见表 8。由统计分析的结果可见, 1, 2, 3, 4, 6-五没食子先葡萄糖与没食子酸、芍药内酯苷、芍药苷、苯甲酸、苯甲酰芍药苷及大部分微量元素呈负相关或显著的负相关; 丹皮酚与芍药苷呈显著正相关, 与没食子酸等指标成分呈不显著正相关, 但与大部分元素呈负相关, 其中与 Li, B 负相关显著; 没食子酸、芍药内酯苷、芍药苷、苯甲酸、苯甲酰芍药苷之间正相关或显著正相关。芍药苷与除 1, 2, 3, 4, 6-五没食子先葡萄糖外, 所有指标成分显著正相关。Mg 与指标成分及大部分微量元

素之间呈不显著负相关, 而 Mn, Fe, Al, Zn, Cu 之间及与大部分元素之间也呈正相关或显著正相关。由此推出元素及化学组分之间的关联性, 可能受到元素种类和化学组分极性等多重因素的影响, 而不是仅与其中个别因素相关, 这与中药成分“整体性”的理论相符合。

### 3 结论与讨论<sup>[12-14]</sup>

本研究采用高效液相双波长融合色谱法同时测定不同产地牡丹皮中没食子酸、芍药内酯苷、芍药苷等 7 个指标成分的含量及微波消解-等离子体质谱法测定 24 种微量元素含量, 不同环境中牡丹皮指标成分、微量元素含量差异较大, 这对于牡丹皮质量评价具有重要意义。

灰色关联度模型本身对数据容量和概率分布没有严格的要求, 只要求较少的原始数据, 即可充分利用已知数据, 寻找体系中的规律性, 灰色系统是既包含有已知信息, 又包含有未知信息的系统, 通过对其

表 8 牡丹皮中不同微量元素与没食子酸、芍药苷等成分含量相关分析矩阵

Table 8 Correlation analysis matrix results of 24 trace elements and seven compents in Moutan Cortex

指标	I	II	III	IV	V	VI	VII	Li	Be	B	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu
I	1															
II	0.294	1														
III	0.368 <sup>1)</sup>	0.607 <sup>2)</sup>	1													
IV	-0.198	-0.092	-0.01	1												
V	0.414 <sup>2)</sup>	0.580 <sup>2)</sup>	0.384 <sup>1)</sup>	-0.118	1											
VI	0.360 <sup>1)</sup>	0.774 <sup>2)</sup>	0.666 <sup>2)</sup>	-0.142	0.730 <sup>2)</sup>	1										
VII	0.105	0.165	0.322 <sup>1)</sup>	0.099	0.099	0.143	1									
Li	0.243	0.048	0.194	-0.329 <sup>1)</sup>	-0.034	0.313 <sup>1)</sup>	-0.323 <sup>1)</sup>	1								
Be	0.490 <sup>2)</sup>	0.564 <sup>2)</sup>	0.510 <sup>2)</sup>	-0.396 <sup>2)</sup>	0.531 <sup>2)</sup>	0.763 <sup>2)</sup>	-0.077	0.568 <sup>2)</sup>	1							
B	0.233	0.174	0.174	-0.251	-0.152	0.29	-0.371 <sup>1)</sup>	0.676 <sup>2)</sup>	0.407 <sup>2)</sup>	1						
Ti	0.417 <sup>2)</sup>	0.439 <sup>2)</sup>	0.470 <sup>2)</sup>	-0.490 <sup>2)</sup>	0.541 <sup>2)</sup>	0.681 <sup>2)</sup>	-0.113	0.646 <sup>2)</sup>	0.856 <sup>2)</sup>	0.269	1					
V	0.456 <sup>2)</sup>	0.491 <sup>2)</sup>	0.494 <sup>2)</sup>	-0.459 <sup>2)</sup>	0.486 <sup>2)</sup>	0.724 <sup>2)</sup>	-0.139	0.713 <sup>2)</sup>	0.934 <sup>2)</sup>	0.411 <sup>2)</sup>	0.960 <sup>2)</sup>	1				
Cr	0.517 <sup>2)</sup>	0.171	0.276	-0.398 <sup>2)</sup>	0.107	0.291	-0.293	0.706 <sup>2)</sup>	0.615 <sup>2)</sup>	0.550 <sup>2)</sup>	0.614 <sup>2)</sup>	0.696 <sup>2)</sup>	1			
Co	0.441 <sup>2)</sup>	0.336 <sup>1)</sup>	0.375 <sup>1)</sup>	-0.443 <sup>2)</sup>	0.340 <sup>1)</sup>	0.555 <sup>2)</sup>	-0.196	0.776 <sup>2)</sup>	0.853 <sup>2)</sup>	0.423 <sup>2)</sup>	0.904 <sup>2)</sup>	0.945 <sup>2)</sup>	0.722 <sup>2)</sup>	1		
Ni	0.449 <sup>2)</sup>	0.389 <sup>1)</sup>	0.317 <sup>1)</sup>	-0.379 <sup>1)</sup>	0.498 <sup>2)</sup>	0.495 <sup>2)</sup>	-0.252	0.402 <sup>2)</sup>	0.685 <sup>2)</sup>	0.260	0.673 <sup>2)</sup>	0.702 <sup>2)</sup>	0.586 <sup>2)</sup>	0.668 <sup>2)</sup>	1	
Cu	0.188	0.514 <sup>2)</sup>	0.394 <sup>2)</sup>	-0.075	0.470 <sup>2)</sup>	0.541 <sup>2)</sup>	-0.029	0.066	0.535 <sup>2)</sup>	0.120	0.351 <sup>1)</sup>	0.390 <sup>1)</sup>	0.118	0.360 <sup>1)</sup>	0.364 <sup>1)</sup>	1
Zn	0.533 <sup>2)</sup>	0.512 <sup>2)</sup>	0.435 <sup>2)</sup>	-0.191	0.614 <sup>2)</sup>	0.649 <sup>2)</sup>	-0.108	0.170	0.727 <sup>2)</sup>	0.319 <sup>1)</sup>	0.551 <sup>2)</sup>	0.604 <sup>2)</sup>	0.341 <sup>1)</sup>	0.477 <sup>2)</sup>	0.660 <sup>2)</sup>	0.520 <sup>2)</sup>
Ga	0.492 <sup>2)</sup>	0.393 <sup>1)</sup>	0.372 <sup>1)</sup>	-0.391 <sup>1)</sup>	0.613 <sup>2)</sup>	0.515 <sup>2)</sup>	-0.098	0.169	0.657 <sup>2)</sup>	0.153	0.631 <sup>2)</sup>	0.616 <sup>2)</sup>	0.404 <sup>2)</sup>	0.497 <sup>2)</sup>	0.543 <sup>2)</sup>	0.351 <sup>1)</sup>
As	0.492 <sup>2)</sup>	0.518 <sup>2)</sup>	0.456 <sup>2)</sup>	-0.358 <sup>1)</sup>	0.518 <sup>2)</sup>	0.700 <sup>2)</sup>	-0.166	0.559 <sup>2)</sup>	0.897 <sup>2)</sup>	0.480 <sup>2)</sup>	0.778 <sup>2)</sup>	0.872 <sup>2)</sup>	0.583 <sup>2)</sup>	0.777 <sup>2)</sup>	0.712 <sup>2)</sup>	0.467 <sup>2)</sup>
Sr	0.388 <sup>1)</sup>	0.261	0.154	-0.145	0.335 <sup>1)</sup>	0.283	-0.127	0.066	0.262	0.174	0.231	0.23	0.395 <sup>2)</sup>	0.114	0.343 <sup>1)</sup>	0.052
Cd	0.446 <sup>2)</sup>	0.645 <sup>2)</sup>	0.476 <sup>2)</sup>	-0.213	0.697 <sup>2)</sup>	0.736 <sup>2)</sup>	-0.051	0.101	0.779 <sup>2)</sup>	0.195	0.600 <sup>2)</sup>	0.645 <sup>2)</sup>	0.249	0.512 <sup>2)</sup>	0.680 <sup>2)</sup>	0.610 <sup>2)</sup>
Sn	0.249	0.473 <sup>2)</sup>	0.238	-0.192	0.303	0.449 <sup>2)</sup>	-0.201	0.447 <sup>2)</sup>	0.646 <sup>2)</sup>	0.269	0.579 <sup>2)</sup>	0.643 <sup>2)</sup>	0.418 <sup>2)</sup>	0.647 <sup>2)</sup>	0.493 <sup>2)</sup>	0.400 <sup>2)</sup>
Sb	0.340 <sup>1)</sup>	0.626 <sup>2)</sup>	0.475 <sup>2)</sup>	-0.249	0.493 <sup>2)</sup>	0.724 <sup>2)</sup>	-0.199	0.450 <sup>2)</sup>	0.795 <sup>2)</sup>	0.398 <sup>2)</sup>	0.721 <sup>2)</sup>	0.800 <sup>2)</sup>	0.459 <sup>2)</sup>	0.668 <sup>2)</sup>	0.671 <sup>2)</sup>	0.484 <sup>2)</sup>
Ba	0.487 <sup>2)</sup>	0.381 <sup>1)</sup>	0.355 <sup>1)</sup>	-0.392 <sup>1)</sup>	0.607 <sup>2)</sup>	0.496 <sup>2)</sup>	-0.105	0.163	0.651 <sup>2)</sup>	0.146	0.623 <sup>2)</sup>	0.605 <sup>2)</sup>	0.402 <sup>2)</sup>	0.492 <sup>2)</sup>	0.542 <sup>2)</sup>	0.348 <sup>1)</sup>
Hg	0.207	-0.241	-0.143	0.032	-0.036	-0.127	-0.146	0.238	-0.050	0.218	-0.053	-0.039	0.281	0.093	0.051	0.062
Tl	0.452 <sup>2)</sup>	0.597 <sup>2)</sup>	0.504 <sup>2)</sup>	-0.172	0.640 <sup>2)</sup>	0.752 <sup>2)</sup>	-0.070	0.268	0.768 <sup>2)</sup>	0.348 <sup>1)</sup>	0.619 <sup>2)</sup>	0.670 <sup>2)</sup>	0.330 <sup>1)</sup>	0.533 <sup>2)</sup>	0.596 <sup>2)</sup>	0.458 <sup>2)</sup>
Pb	0.341 <sup>1)</sup>	0.435 <sup>2)</sup>	0.247	-0.113	0.545 <sup>2)</sup>	0.540 <sup>2)</sup>	-0.230	0.128	0.592 <sup>2)</sup>	0.207	0.493 <sup>2)</sup>	0.522 <sup>2)</sup>	0.224	0.418 <sup>2)</sup>	0.735 <sup>2)</sup>	0.424 <sup>2)</sup>
Bi	0.182	0.541 <sup>2)</sup>	0.506 <sup>2)</sup>	-0.185	0.497 <sup>2)</sup>	0.659 <sup>2)</sup>	0.079	0.167	0.571 <sup>2)</sup>	0.117	0.493 <sup>2)</sup>	0.520 <sup>2)</sup>	0.131	0.491 <sup>2)</sup>	0.439 <sup>2)</sup>	0.742 <sup>2)</sup>
Mg	-0.158	-0.169	-0.076	-0.113	0.271	0.022	-0.010	-0.084	-0.142	-0.295	0.215	0.004	-0.18	-0.044	-0.099	-0.231
Al	0.427 <sup>2)</sup>	0.480 <sup>2)</sup>	0.689 <sup>2)</sup>	-0.393 <sup>1)</sup>	0.256	0.509 <sup>2)</sup>	0.131	0.417 <sup>2)</sup>	0.652 <sup>2)</sup>	0.284	0.610 <sup>2)</sup>	0.659 <sup>2)</sup>	0.461 <sup>2)</sup>	0.579 <sup>2)</sup>	0.488 <sup>2)</sup>	0.289
Mn	0.509 <sup>2)</sup>	0.491 <sup>2)</sup>	0.461 <sup>2)</sup>	-0.077	0.455 <sup>2)</sup>	0.482 <sup>2)</sup>	-0.051	0.142	0.547 <sup>2)</sup>	0.124	0.494 <sup>2)</sup>	0.502 <sup>2)</sup>	0.198	0.438 <sup>2)</sup>	0.530 <sup>2)</sup>	0.409 <sup>2)</sup>
Fe	0.510 <sup>2)</sup>	0.520 <sup>2)</sup>	0.777 <sup>2)</sup>	-0.261	0.320 <sup>1)</sup>	0.613 <sup>2)</sup>	0.170	0.476 <sup>2)</sup>	0.683 <sup>2)</sup>	0.307 <sup>1)</sup>	0.685 <sup>2)</sup>	0.728 <sup>2)</sup>	0.448 <sup>2)</sup>	0.652 <sup>2)</sup>	0.458 <sup>2)</sup>	0.304
指标	Zn	Ga	As	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Mg	Al	Mn	Fe
Zn	1															
Ga	0.777 <sup>2)</sup>	1														
As	0.739 <sup>2)</sup>	0.613 <sup>2)</sup>	1													
Sr	0.391 <sup>1)</sup>	0.522 <sup>2)</sup>	0.195	1												
Cd	0.896 <sup>2)</sup>	0.737 <sup>2)</sup>	0.777 <sup>2)</sup>	0.295	1											
Sn	0.437 <sup>2)</sup>	0.368 <sup>1)</sup>	0.646 <sup>2)</sup>	0.131	0.501 <sup>2)</sup>	1										
Sb	0.706 <sup>2)</sup>	0.564 <sup>2)</sup>	0.883 <sup>2)</sup>	0.274	0.734 <sup>2)</sup>	0.633 <sup>2)</sup>	1									
Ba	0.773 <sup>2)</sup>	0.999 <sup>2)</sup>	0.601 <sup>2)</sup>	0.515 <sup>2)</sup>	0.733 <sup>2)</sup>	0.371 <sup>1)</sup>	0.549 <sup>2)</sup>	1								
Hg	-0.070	-0.167	-0.039	-0.088	-0.151	0.065	-0.172	-0.151	1							
Tl	0.737 <sup>2)</sup>	0.586 <sup>2)</sup>	0.837 <sup>2)</sup>	0.312 <sup>1)</sup>	0.806 <sup>2)</sup>	0.492 <sup>2)</sup>	0.716 <sup>2)</sup>	0.571 <sup>2)</sup>	-0.169	1						
Pb	0.871 <sup>2)</sup>	0.582 <sup>2)</sup>	0.682 <sup>2)</sup>	0.227	0.826 <sup>2)</sup>	0.403 <sup>2)</sup>	0.724 <sup>2)</sup>	0.579 <sup>2)</sup>	-0.095	0.671 <sup>2)</sup>	1					
Bi	0.390 <sup>1)</sup>	0.316 <sup>1)</sup>	0.559 <sup>2)</sup>	-0.077	0.644 <sup>2)</sup>	0.502 <sup>2)</sup>	0.506 <sup>2)</sup>	0.308 <sup>1)</sup>	0.034	0.565 <sup>2)</sup>	0.349 <sup>1)</sup>	1				
Mg	-0.008	0.199	-0.134	-0.065	-0.025	-0.146	-0.103	0.205	0.008	-0.072	0.048	-0.058	1			
Al	0.449 <sup>2)</sup>	0.363 <sup>1)</sup>	0.627 <sup>2)</sup>	0.043	0.454 <sup>2)</sup>	0.292	0.588 <sup>2)</sup>	0.354 <sup>1)</sup>	-0.179	0.448 <sup>2)</sup>	0.339 <sup>1)</sup>	0.305 <sup>1)</sup>	-0.217	1		
Mn	0.714 <sup>2)</sup>	0.639 <sup>2)</sup>	0.490 <sup>2)</sup>	0.330 <sup>1)</sup>	0.676 <sup>2)</sup>	0.399 <sup>2)</sup>	0.551 <sup>2)</sup>	0.634 <sup>2)</sup>	-0.157	0.450 <sup>2)</sup>	0.623 <sup>2)</sup>	0.303	-0.04	0.539 <sup>2)</sup>	1	
Fe	0.472 <sup>2)</sup>	0.404 <sup>2)</sup>	0.657 <sup>2)</sup>	-0.008	0.483 <sup>2)</sup>	0.377 <sup>1)</sup>	0.609 <sup>2)</sup>	0.390 <sup>1)</sup>	-0.124	0.495 <sup>2)</sup>	0.336 <sup>1)</sup>	0.414 <sup>2)</sup>	-0.128	0.911 <sup>2)</sup>	0.608 <sup>2)</sup>	1

注: <sup>1)</sup>在 0.05 水平(双侧)上显著相关, <sup>2)</sup>在 0.01 水平(双侧)上显著相关。I. 没食子酸; II. 芍药内酯苷; III. 芍药苷; IV. 1,2,3,4,6-五没食子酰葡萄糖; V. 苯甲酸; VI. 苯甲酰芍药苷; VII. 丹皮酚。

研究可使灰色系统白化,更适于含有复杂化学成分的中药材,本研究建立的牡丹皮灰色关联度模型,是以指标成分、微量元素及指标成分与微量元素综合的相对关联度为测度,多角度多方面评价牡丹皮药材质量。从上述牡丹皮药材的实例计算分析,模型与实际情况的拟合效果较好。为利用灰色模型研究中药材成分与质量关系,进而进行量化模拟提供了理论依据。

通过 SPSS 19.0 统计软件得出牡丹皮药材成分与成分之间,成分与微量元素之间,及微量元素之间具有显著或极其显著的正相关或负相关的相关关系,中药的功效是多种因素的综合作用,是相生相克的结果,丹皮酚与多数微量元素呈负相关,若微量元素参与药效时,丹皮酚在牡丹皮中的量是否需要控制值得探究。

总之,运用相关分析研究了多指标成分和微量元素之间的相关关系,是一种极具优势的中药质量研究方法,微量元素与微量元素之间,微量元素与有机成分之间会形成各种形态和配位化合物,他们之间既有协同作用,提高了药物的生理活性,增强药效,也可能产生拮抗作用,降低了效果,所以在进行中药质量控制和中药质量评价的研究中,唯有机成分有效论和微量元素对号入座论都是片面的,必须充分考虑微量元素之间微量元素与有机成分之间的相互作用和相互平衡。

#### [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 172.  
[2] 孔平. 牡丹皮的化学成分分析研究概况[J]. 化工管理, 2015, 2(6): 13.  
[3] 韩胜男, 张晓杭, 周培培, 等. 化学计量学在中药组效关系研究中的应用进展[J]. 中国中药杂志, 2014,

39 (14): 2595-2601.

[4] 李峰, 刘春丽, 张振秋, 等. 灰色关联度分析法评价僵蚕药材质量研究[J]. 辽宁中医杂志, 2011, 38 (2): 203 -205.  
[5] 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.  
[6] 周蓓, 武暄, 蒋勇, 等. 重庆产青蒿药材中微量元素与有效成分含量评价及其相关性分析[J]. 西南大学学报, 2013, 35 (10): 159-164.  
[7] 郭敏, 陈卫平, 徐迎春, 等. 丹皮中微量元素对药材质量的影响[J]. 中国中药杂志, 2008, 33 (9): 1083-1085.  
[8] 刘晓蔓, 常增容, 戴俊东, 等. HPLC 法同时测定牡丹皮中 4 种化学成分的含量[J]. 中国新药杂志, 2015, 24(8): 954-957.  
[9] 周刚, 吕庆红. 牡丹皮不同部位有效成分含量测定及指纹图谱化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2070-2073.  
[10] 范旭航, 王振中, 李清, 等. 牡丹皮药材 UPLC 特征指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36 (6): 715-717.  
[11] 王金玲, 李家春, 胡军华, 等. 桂枝茯苓胶囊及药材中多元素 ICP-MS 测定方法的建立[J]. 中国中药杂志, 2014, 39 (21): 4123-4126.  
[12] 邓聚龙. 灰色系统基本方法[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1987:7.  
[13] 周利兵. 我国不同产地牡丹皮质量的灰色计量学研究[J]. 黑龙江畜牧兽医: 科技版, 2014, 10 (上): 160.  
[14] 刘威, 王金玲, 胡军华, 等. 白芍药材中微量元素与有效成分含量相关性分析及灰色关联度评价[J]. 中华中医药杂志, 2015, 30(5): 1400-1406.

[责任编辑 顾雪竹]