

# ICP-MS 测定乌苏里瓦韦中人体必需微量元素的含量

郑炳真, 刘金平, 祁增, 王亚茹, 李雅萌, 周柏松, 杨娜, 李平亚\*  
(吉林大学药学院, 长春 130021)

**[摘要]** **目的:**建立一种高灵敏度、高精密度的多元素快速同时分析的方法,测定长白山药用植物乌苏里瓦韦中10种人体必需微量元素的含量,填补该药用植物微量元素研究的空白,为其质量控制及进一步研究提供科学依据。**方法:**取3批吉林产乌苏里瓦韦,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系将植物全草粉末(过200目筛)湿法消解后,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定其微量元素,以In, Rh为内标,标准曲线法计算各元素的含量。**结果:**Co元素的检出限为 $9 \times 10^{-4} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其余9种元素的检出限均 $>1 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。10种微量元素的线性范围均为0.05~150  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。各标准曲线的相关系数均 $>0.999$ ,RSD均 $<3.8\%$ ,加样回收率为94.8%~105.6%。测得Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, V, Mo, Se, Co, Sn各元素质量分数分别为213.7,48.63, 13.89,6.543,6.502, 2.571,1.231,0.581 9,0.598 2,0.295 7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。**结论:**该快速测定方法灵敏度高、线性范围宽、准确度良好。乌苏里瓦韦中含有较丰富的Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, V等人体必需微量元素,在参与多种体内过程中会对该植物的药效发挥会产生直接或间接的影响,为进一步研究乌苏里瓦韦中各元素形态,建立其质量控制标准和活性筛选提供了参考。

**[关键词]** 乌苏里瓦韦; 电感耦合等离子体质谱法; 人体必需微量元素

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)09-0057-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017090057

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170214.0844.016.html>

**[网络出版时间]** 2017-02-14 8:44

## Determination of Trace Elements in *Lepisorus ussuriensis* Essential to Human by ICP-MS

ZHENG Bing-zhen, LIU Jin-ping, QI Zeng, WANG Ya-ru, LI Ya-meng,  
ZHOU Bai-song, YANG Na, LI Ping-ya\*

(School of Pharmaceutical Sciences, Jilin University, Changchun 130021, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a highly sensitive and highly accurate method for simultaneous and fast multi-elements analysis, determinate the contents of 10 kinds of trace elements in *Lepisorus ussuriensis* which are essential to human by using this method, fill the blank of studying on the trace elements of this plant, and provide scientific basis for its quality control and further research. **Method:** Three batches of *L. ussuriensis* produced in Jilin Province were used as samples. The contents of trace elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after the samples were diluted with wet digestion in  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  system; then with In, Rh as the internal standard, the contents of elements were calculated with standard curve method. **Result:** For all of the analyzed elements, the standard curve correlation coefficients were all over 99.98%. RSDs were less than 3.8% and the recovery rates were between 94.8%-105.6%. The detection limit was  $9 \times 10^{-4} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for Co element, and were more than  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for other 9 elements. The linear range was 0.05-150  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  for all the 10 trace elements, and the contents of elements Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, V, Mo, Se,

**[收稿日期]** 20160506(005)

**[基金项目]** 吉林省科技创新人才培养计划-吉林省呼吸道疾病转化医学创新团队项目(20150519015JH)

**[第一作者]** 郑炳真,在读硕士,从事天然药物化学成分研究,Tel:18843105609,E-mail: zhengbz15@mails.jlu.edu.cn

**[通讯作者]** \*李平亚,教授,博士生导师,从事天然药物化学成分及其生物活性的研究,Tel: 0431-85619803,E-mail: lipy@jlu.edu.cn

Co, Sn were 213.7, 48.63, 13.89, 6.543, 6.502, 2.571, 1.231, 0.581 9, 0.598 2, and 0.295 7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively. **Conclusion:** The established rapid determination method has high sensitivity, wide linear range and good accuracy. *L. ussuriensis* has rich contents of Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, V and other trace elements essential to human, and they may play direct or indirect effects on the efficacy of this plant when they participate *in vivo* process. This paper could provide some references for further research on elemental speciation, quality standard establishment and activity screening of *L. ussuriensis*.

[**Key words**] *Lepisorus ussuriensis*; ICP-MS; trace element

人体必需微量元素是指某些具有特定生理功能的,人体所需的量少但又必不可缺的无机元素,如 Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Se, Ni, Mo, V, Sn, Fe, I, F, Si 等。不同的微量元素在生物体内有不同的生理生化作用<sup>[1]</sup>。研究发现,中药药效除与黄酮、生物碱、糖、苷、萜类和挥发油等有机物有密切关系外,与其所含微量元素也存在重要相关。人体所必需的微量元素都可以从中药中找到<sup>[2]</sup>,例如韩涛等<sup>[3]</sup>采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)测定了冬虫夏草中微量元素的含量,结果表明 Zn, Cr, Mn 含量较为丰富,并比较了蛹虫草中这几种人体必需微量元素的含量,结果低于冬虫夏草;罗益远等<sup>[4]</sup>采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定了何首乌炮制前后的微量元素含量变化,结果表明炮制后何首乌中 Mn, Zn, Cu, Co 元素的含量均有不同程度的增加, Cr, Ni, V, Sn 元素的含量有不同程度的减少。

乌苏里瓦韦,别名骗鸡尾、石茶、树茶、铁包针、剑刀草等,收载于《中国植物志》,《长白山东北部野生经济之物志》等,主产于安徽、河南、辽宁、吉林、黑龙江,附生林下或山坡荫处,海拔 750~1 700 m。植株根状茎细长横走,密被鳞片;叶片线状披针形,向两端渐变狭,短渐尖头,或圆钝头,基部楔形,边缘略反卷,纸质或近革质。孢子囊群圆形,位于主脉和叶边之间。味苦、性平、无毒,具清热解毒、利尿、消肿、止血止咳的功效,现代药理学研究表明乌苏里瓦韦具抑菌、抗炎、抗癌等生物活性<sup>[5-7]</sup>,民间广泛用于治疗小便不利、小便淋痛、尿血、水肿、肺热咳嗽、哮喘、咽喉肿痛、湿热痢疾、疮疡肿毒、月经不调、风湿疼痛、跌打损伤、刀伤出血等多种病症,也可将其制成茶叶用于治疗各种炎症疼痛<sup>[8-11]</sup>。Choi 等<sup>[12]</sup>从该植物中分离并鉴定了黄酮类化合物牡荆素、荜草素、槲皮素-3-甲氧基-7-O- $\alpha$ -L 阿拉伯呋喃糖(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷、槲皮素-3-甲氧基-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷、圣草酚苷;LUO 等<sup>[13]</sup>分离出黄酮类化合物柚皮素、二氢槲皮素、槲皮素、山柰酚、香叶木

素、木犀草素、黄芩素、表儿茶素、表没食子儿茶素、儿茶素和 7,8-二羟基黄酮等。但对瓦韦属植物中所含微量元素含量、种类的研究仍存在空白。

作为一种无机元素测试分析技术,ICP-MS 具有检出限低,线性范围宽,精密度高,准确性好以及同时分析多元素等优点。在食品科学和药学等分析领域得到了广泛的应用<sup>[14]</sup>。为了测定长白山药用植物乌苏里瓦韦中 10 种人体必需微量元素的含量,本文建立了 ICP-MS 同时快速测定乌苏里瓦韦中 10 种人体必需微量元素含量的方法,并测定了 3 批药材中的人体必需微量元素含量,为评价该植物的质量及进一步的研究提供科学依据。

## 1 材料

FW177 型高速万能粉碎机,AL104 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司),200 目标准筛,高压釜,电热板,7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Agilent 公司),Milli-Q 型超纯水机(美国 Millipore 公司)。

Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Se, Ni, Mo, V, Sn 标准溶液(质量浓度均为  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,安捷伦公司混标 CLMS 系列);In, Rh 单元素标准溶液(内标,质量浓度均为  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,安捷伦公司混标 CLMS 系列); $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Li, Y, Co, Bi 调谐液;超纯水(电阻率  $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ),硝酸(优级纯,  $\rho = 1.42\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),氢氟酸(色谱纯)。本实验所用各种酸均经亚沸腾二次蒸馏后使用。

乌苏里瓦韦于 2015 年 5 月采于吉林省磐石市烟筒山镇和平屯东山,共采集 3 批(批号分别为 20150501, 20150510, 20150520)。经吉林大学药学院李平亚教授鉴定为蕨类水龙骨科植物乌苏里瓦韦 *Lepisorus ussuriensis* 的全草,存放于吉林大学再生医学研究所新药研发标本室(编号 2015051001)。

## 2 方法与结果

**2.1 仪器工作条件** 射频(RF)入射功率 1 350 W, 等离子体气流速  $15.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 载气流速  $1.12\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 冷却气流速  $13.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 雾化室温

度 2 ℃, 采样深度 7.0 mm, 采取锥孔径 1.0 mm, 截取锥孔径 0.4 mm, 氧化物指标 ( $CeO^+ / Ce$ ) < 0.5%, 双电荷指标 ( $Ba_2^+ / Ba^+$ ) < 1%, 积分时间 0.1 s。

## 2.2 溶液的制备

**2.2.1 标准溶液的制备** 精密吸取多元素标准溶液, 用 3%  $HNO_3$  溶液逐级稀释, 得到系列质量浓度为 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 100, 150  $\mu g \cdot L^{-1}$  的多元素混合标准溶液。

**2.2.2 内标溶液的制备** 选用 In, Rh 作内标, 所有的空白、标准溶液及测试样品均加入内标。

精密吸取 In, Rh 标准溶液, 用 3%  $HNO_3$  溶液逐级稀释成各含 1  $\mu g \cdot L^{-1}$  的 In, Rh 溶液, 摇匀, 作为内标溶液。

**2.2.3 供试品溶液制备** 取本品粉末(过 200 目筛)0.2 g, 精密称定, 精密加入硝酸 1.0 mL 和双氧水 0.5 mL, 混匀, 120 ℃ 加热至湿盐状, 再精密加入氢氟酸 1.4 mL 和硝酸 1.6 mL, 密闭, 190 ℃ 保持 48 h, 放冷, 120 ℃ 加热至湿盐状, 放冷, 再精密加入 50% 硝酸 3 mL, 密闭, 150 ℃ 保持 12 h。放冷, 用超纯水溶解并定容至 50 mL, 摇匀, 即得。

## 2.3 方法学验证

**2.3.1 线性关系及检出限** 以 3%  $HNO_3$  溶液为空白, 依次测定各个浓度的标准溶液, 以各元素质量浓度 ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) 为横坐标, 各元素质谱法测定的电感耦合等离子体质谱仪检测器的响应值 (CPS) 与对应内标元素的 CPS 的比值为纵坐标, 绘制标准曲线。另取 3%  $HNO_3$  溶液连续测定 10 次, 以测定结果的 3 倍标准偏差所对应的待测元素浓度作为各元素的仪器检出限。用含量相近的样品进行验证, 结果一致。各元素的线性回归方程、相关系数、线性范围和仪器检出限数据见表 1, 结果表明 10 种元素的标准曲线线性关系良好, 相关系数均 > 0.999 8。

**2.3.2 重复性试验** 取乌苏里瓦韦(批号 20150501)粉末, 按 2.2.3 项下方法制备同一浓度的供试品溶液 6 份, 按 2.1 项下仪器条件进行连续测定, 分别计算 Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Se, Ni, Mo, V, Sn 共 10 种微量元素的含量, 结果表明 6 次重复进样平均质量分数分别为 6.501, 48.64, 0.590 8, 213.6, 13.87, 0.581 7, 6.544, 1.232, 2.573, 0.295 7  $\mu g \cdot g^{-1}$ ; RSD 分别为 1.0%, 2.3%, 0.9%, 1.2%, 3.4%, 2.1%, 3.4%, 3.1%, 2.2%, 3.1%。

**2.3.3 加样回收率试验** 取乌苏里瓦韦(批号 20150501)粉末, 分别按照高、中、低 3 个浓度加入混合标准溶液, 测定各元素的含量, 计算平均加样回收

表 1 10 种微量元素的标准曲线方程、相关系数、检出限与线性范围

Table 1 Standard curve equations, correlation coefficients, detection limits and linearity ranges of 10 kinds of trace elements

元素	标准曲线	r	检出限/ $\mu g \cdot g^{-1}$
Cu	$Y = 6.459 \times 10^{-3} X + 5.029 \times 10^{-3}$	0.999 9	0.003
Zn	$Y = 1.099 \times 10^{-3} X + 8.723 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.003
Co	$Y = 1.326 \times 10^{-2} X + 1.057 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.000 9
Mn	$Y = 1.386 \times 10^{-2} X + 1.273 \times 10^{-2}$	0.999 8	0.002
Cr	$Y = 1.287 \times 10^{-3} X + 6.481 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.020
Se	$Y = 8.794 \times 10^{-5} X + 1.013 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.025
Ni	$Y = 2.885 \times 10^{-3} X + 3.675 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.005
Mo	$Y = 2.610 \times 10^{-3} X - 8.512 \times 10^{-4}$	0.999 8	0.003
V	$Y = 1.259 \times 10^{-2} X + 7.892 \times 10^{-3}$	0.999 8	0.002
Sn	$Y = 3.677 \times 10^{-3} X - 1.376 \times 10^{-3}$	0.999 8	0.005

注: 线性范围均为 0.05 ~ 150  $\mu g \cdot g^{-1}$ 。

率。结果表明该测定方法准确度良好, 符合微量元素测定要求。见表 2。

**2.4 样品测定结果** 按 2.1 项下仪器工作条件测定样品中各元素的含量, 测定结果见表 3。

## 3 分析与讨论

**3.1 样品预处理方法的选择** 中药样品中所含化学成分复杂, 在使用 ICP-MS 测定时, 会产生同量异位素和多原子离子干扰, 因此需要对中药样品进行预处理。常用的预处理方法是消化处理法(即通过破坏中药样品中的有机物而释放出被测组分<sup>[15]</sup>)。消化方法又包括湿法消解、干法消解和微波消解。其中干法消解会导致待测元素挥发, 分析测定结果偏低<sup>[16]</sup>; 微波消解法中  $HNO_3$  的残留量较大, 在分析测定过程中会消耗等离子体的能量, 对待测元素的电离效率产生影响, 最终导致待测元素分析信号减弱<sup>[17]</sup>; 湿法消解采用的是  $HNO_3$ - $H_2O_2$  体系,  $HNO_3$  和  $H_2O_2$  都有较强破坏有机物的能力, 可完全破坏样品中的有机物, 利于无机元素的测定。故本文采用湿法消解进行预处理。

**3.2 分析方法的选择** 随着现代医药学和分析技术的发展, 用于中药微量元素分析的方法主要有原子吸收光谱(AAS)法、原子荧光光谱(AFS)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法和 ICP-MS 法等<sup>[18]</sup>。其中, AAS 法分析速度慢, 不适合多种元素的快速分析; ICP-MS 法是一种新的无机元素分析测试技术, 它以独特的接口技术将电离特性和四极杆质谱仪的灵敏快速扫描相结合, 具有检出限低、抗

表 2 10 种微量元素的加样回收率

Table 2 Recovery rates of 10 kinds of trace elements

元素	样品中量 /μg	加入量 /μg	测得量 /μg	回收率 /%	RSD /%
Cu	6.5	4	10.61	102.8	1.9
		6	12.90	106.6	
		8	14.72	102.8	
Zn	48.6	20	68.64	100.2	1.0
		40	89.12	101.3	
		60	107.88	98.8	
Co	0.6	0.4	0.98	94.9	0.7
		0.6	1.18	96.3	
		0.8	1.37	96.6	
Mn	213.7	100	308.7	95.0	0.2
		200	402.7	94.5	
		300	498.4	94.9	
Cr	13.9	5	18.86	99.1	0.3
		10	23.75	98.5	
		15	28.68	98.5	
Se	0.6	0.4	1.01	101.9	0.6
		0.6	1.21	102.0	
		0.8	1.40	100.6	
Ni	6.5	4	10.72	105.4	0.3
		6	12.86	106.0	
		8	14.93	105.4	
Mo	1.2	0.8	2.02	102.2	0.1
		1.2	2.43	102.4	
		1.6	2.84	102.3	
V	2.5	1.5	4.00	99.8	0.4
		2.5	5.00	99.9	
		3.5	5.97	99.1	
Sn	0.3	0.2	0.51	104.0	0.2
		0.3	0.61	104.4	
		0.4	0.72	104.2	

表 3 乌苏里瓦韦中 10 种人体必需微量元素的质量分数

Table 3 Contents of 10 kinds of trace elements in *Lepisorus ussuriensis*

批号	Cu	Zn	Co	Mn	Cr	Se	Ni	Mo	V	Sn
20150501	6.501	48.64	0.598 2	213.6	13.87	0.581 7	6.544	1.232	2.573	0.295 7
20150510	6.501	48.62	0.598 3	213.7	13.91	0.581 9	6.542	1.231	2.572	0.295 8
20150520	6.504	48.63	0.598 1	213.8	13.89	0.582 1	6.543	1.230	2.571	0.295 6
平均值	6.502	48.63	0.598 2	213.7	13.89	0.581 9	6.543	1.231	2.571	0.295 7

抗菌、杀虫、消炎、防霉、抑制癌细胞的作用<sup>[34-35]</sup>。

各微量元素之间也能产生相互作用,如 Cr 和 Zn 有显著的拮抗作用;Mn 能促进 Cu 的利用,Cu 能加速 Fe 的吸收和利用;Cu, Mn, Co 有生血协同作用<sup>[36]</sup>。这些微量元素都可能对乌苏里瓦韦的抗菌、

干扰能力强、精密度高、线性范围宽、分析速度快、易于多元素同时进行分析等优点<sup>[19]</sup>,现已广泛应用于食品和药品等领域的多元素同时分析测定。

**3.3 结果分析** 乌苏里瓦韦中人体必需微量元素含量最高的为 Mn,其次为 Zn, Cr, Ni, Cu, V, Mo, Se, Co, Sn。近年来国内外研究表明,这 10 种人体必需微量元素都对人体各种生命活动有着不可或缺的作用。

Mn 参与人体的糖和脂肪代谢,参与体内多种酶的合成及激活,调节机体内分泌系统,提高免疫功能,是公认的抑癌元素<sup>[20-21]</sup>。Zn 参与体内碳酸酐酶、碱性磷酸酶和 DNA 聚合酶等多种酶的合成过程;加速机体生长发育和创伤组织的修复,具有抗菌、清热、凉血、消炎、生肌等功能<sup>[22-23]</sup>。Cr 是人体中唯一随着年龄增长而含量降低的元素,可增强胰岛素的功能。缺 Cr 会引起糖耐量异常和 β 细胞敏感性降低及胰岛素受体减少而引起糖尿病<sup>[24]</sup>。Ni 是多种酶的激活源,参与多种酶蛋白的组成,能促进红细胞再生,刺激生血机能,对维持人体生理功能起重要作用<sup>[25]</sup>。Cu 参与和维持机体的造血功能与 30 多种酶的功能。机体缺 Cu 时,细胞色素氧化酶活性降低,导致生物氧化中断,组织缺氧<sup>[26]</sup>。V 可通过抑制磷酸酪氨酸磷酸酶,使胰岛素信号作用时间延长,从而体现其胰岛素样作用<sup>[27]</sup>。Mo 具有保护心血管、促进红细胞发育、预防龋齿和肾结石等多种生理作用,缺 Mo 会引起硝酸盐还原酶活性降低,导致强致癌物质亚硝酸胺在体内蓄积,易患癌症<sup>[28-30]</sup>。Se 是免疫系统发挥组成功能所必需元素,能预防心血管病、抗肿瘤、抗衰老以及对抗病毒性疾病<sup>[31-32]</sup>。Co 是维生素 B<sub>12</sub> 的组成成分,能促进 Zn 的吸收并改善 Zn 的生物活性,Co 和 Zn 相互促进,能够抗衰老,延长寿命<sup>[33]</sup>。Sn 易与蛋白质结合,具有

消炎作用有关系。

本文采用 ICP-MS 法测定了长白山药用植物乌苏里瓦韦中的 10 种人体必需微量元素的含量,结果表明该植物中含有较丰富的人体必需微量元素,其中 Mn 元素质量分数为 213.7 μg·g<sup>-1</sup>,Zn 元素质量

分数为  $48.63 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Cr 元素质量分数为  $13.89 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Ni 元素质量分数为  $6.543 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Cu 元素质量分数为  $6.502 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , V 元素质量分数为  $2.571 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Mo 元素质量分数为  $1.231 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Se 元素质量分数为  $0.5819 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Co 元素质量分数为  $0.5982 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Sn 元素质量分数为  $0.2957 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些微量元素参与人体内多种酶的活性、核酸蛋白质的合成及免疫过程,故对该药用植物的药效发挥会产生直接或间接的影响。

[参考文献]

[1] 曹继华,王正益,王勤. 中药微量元素与健康[J]. 广东微量元素科学,1999, 6(10):10-12.

[2] 王敏,董方言,陈颖,等. 中药微量元素的研究进展[C]. //中国微量元素科学研究会. 哈尔滨:中国微量元素科学研究会第14届学术研讨会论文集,2005:17-23.

[3] 韩涛,程大志,皮立,等. 冬虫夏草与蛹虫草中微量元素的比较[J]. 光谱实验室,2013,30(2):779-781.

[4] 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):942-946.

[5] 王丽红,姜晓婷,刘畅,等. 乌苏里瓦韦抑菌作用研究[J]. 安徽农业科学,2015,43(35):215-216.

[6] 王丽红. 乌苏里瓦韦的抗炎活性部位筛选及抗炎活性成分研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2014.

[7] YANG J, YONG S K, Kim M J. Isolation and characterization of bioactive compounds from *Lepisorus thunbergianus* (Kaulf.) [J]. Arab J Chem, 2015, 8(3):407-413.

[8] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:238.

[9] 朱有昌. 东北药用植物[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1989:39.

[10] 刘克明. 湖南药物志[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,2000:870.

[11] 广西区中医药研究所. 广西药用植物名录[M]. 南宁:广西人民出版社,1986:3.

[12] Choi Y H, Lim Y H, Yeo H, et al. A flavonoid diglycoside from *Lepisorus ussuriensis* [J]. Phytochemistry, 1996, 43(5):1111-1113.

[13] LUO J, ZHOU W, CAO S, et al. A new biflavonoid from the whole herb of *Lepisorus ussuriensis* [J]. Nat Prod Res, 2015,30(13):1-7.

[14] 潘云雪,陈成飞,金滕娜,等. ICP-MS 测定明胶空心胶囊中铅、铬、镉、砷、铜的含量[J]. 中国现代应用药学,2014,12(3):339-342.

[15] 程介克. 痕量分析[M]. 北京:化学工业出版社,1993:1064.

[16] 聂西度,符靓. 咖啡中14种无机元素的快速质谱分析[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(7):1953-1956.

[17] 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.

[18] 杨梅,冯芳. 中药中微量元素分析方法及其应用[J]. 药学进展,2008, 32(2):56-62.

[19] 潘云雪,陈成飞,金滕娜,等. ICP-MS 测定明胶空心胶囊中铅、铬、镉、砷、铜的含量[J]. 中国现代应用药学,2014,12(3):339-342.

[20] 苏斌,李青仁,李春梅,等. 微量元素锰与人体健康[J]. 世界元素医学, 2008,12(4):17-20.

[21] 吴现芳,赵成爱,孙辉,等. 微量元素锰在新疆6种红景天中的含量及其与人体健康[J]. 世界元素医学, 2011,12(3):21-26.

[22] 陈文强. 微量元素锌与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2006, 23(4):62-65.

[23] 张薇,张卓勇,施燕支,等. 火焰原子吸收光谱法测定山药中多种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2006, 26(5):963-965.

[24] 施秀芳. 微量元素铬的营养生物化学研究进展[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(3):167-170.

[25] 孙邈. 微量元素铬、镍与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2010, 27(6):63-64.

[26] 刘晨. 中药中微量元素铜的形态分析及应用[D]. 西安:西北大学,2013.

[27] 唐丽,位兰,张勇,等. 微量元素钒的生物学功能及研究[J]. 饲料研究, 2011,12(9):35-37.

[28] 王丽,郭锋. 生物微量元素钼与人体健康[J]. 化学世界,2000,12(8):446-448.

[29] 邱岭,殷立忠. 微量元素钼与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(5):64-65.

[30] 王佳炜,程楠,王训嗽. 微量元素钼的生理作用及其对机体功能的影响研究进展[J]. 医学综述,2013,19(19):3460-3463.

[31] 曾静,罗海吉. 微量元素硒的研究进展[J]. 微量元素与健康研究,2003, 20(2):52-56.

[32] 刘晓琰,施安国. 微量元素硒的研究进展[J]. 中国临床药理学杂志, 2001,12(5):177-179.

[33] 李青仁,苏斌,李胜钊. 微量元素钴、镍与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2008,15(1):66-70.

[34] 吴茂江. 锡元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2013,30(2):66-67.

[35] 李桃,詹晓黎. 微量元素锡与健康[J]. 广东微量元素科学,2003,10(11):7-12.

[36] 夏敏. 必需微量元素的生理功能[J]. 微量元素与健康研究,2003,20(3):41-44.

[责任编辑 顾雪竹]