

不同产地急性子中人体必需微量元素含量测定与分析

佟苗苗, 翟延君*, 王添敏, 李娜, 张因
(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的:分析不同产地急性子中 9 种人体必需微量元素的含量,评价药材质量。方法:采用 ICP-MS 法测定急性子微量元素含量,使用 SPSS 软件分析急性子中微量元素之间的相关性,并通过主成分分析对药材进行质量评价。结果:Fe, Zn, Mn, Cu 等对人体有益元素含量丰富。微量元素含量间具有显著相关性。主成分分析确定综合评价函数,其函数为 $F = 0.209x_1 + 0.256x_2 + 1.194x_3 + 0.236x_4 + 0.267x_5 + 0.044x_6 + 0.196x_7 - 0.084x_8 + 0.263x_9$ 。结论:9 种人体必需微量元素对急性子的药效起主要或辅助的作用,不同产地间含量差异较大,可为不同产地急性子药材质量评价提供科学依据。

[关键词] 急性子;微量元素;主成分分析

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)14-0095-04

Determination and Analysis of Trace Elements Essential to Human in Impatiens Semen of Different Regions

TONG Miao-miao, ZHAI Yan-jun*, WANG Tian-min, LI Na, ZHANG Nan
(Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To analysis of nine kinds of trace elements essential to human in different regions and assess the quality of Impatiens Semen. **Method:** The content of trace elements was determined by ICP-MS, the correlation between the content of trace elements in Impatiens Semen was analyzed by SPSS and principal components analysis (PCA) was used to evaluate the quality. **Result:** The content of useful supplement of Fe, Zn, Mn, Cu was higher. There was significant correlation between different elements. Comprehensive function made by PCA was $F = 0.209x_1 + 0.256x_2 + 1.194x_3 + 0.236x_4 + 0.267x_5 + 0.044x_6 + 0.196x_7 - 0.084x_8 + 0.263x_9$. **Conclusion:** These elements take part in the pharmacodynamic functions of Impatiens Semen and the content of trace elements in different regions was significant different. The results can provide scientific basis for quality evaluation of Impatiens Semen.

[Key words] Impatiens Semen; trace element; principal components analysis

急性子为凤仙花科植物凤仙花 *Impatiens balsamina* L. 的干燥成熟种子,始载于《救荒本草》,为我国传统药物之一,具有破血软坚、消积的功效^[1]。现代研究已发现微量元素不仅维持人体的正常发育,而且对人体的其他生命活动也很重要,特别

是一些必需的微量元素,在许多生物大分子如核酸、蛋白质、酶、激素、维生素中具有特异的生理功能,它们为细胞正常新陈代谢所必需,也是人体新陈代谢的催化剂。中药内所含微量元素不仅可以作为人体必需的营养物质加以补充,而且某些微量元素可能还具有特殊的生物活性,对疾病的发生、发展、变化过程及临床治疗产生较大的影响。中药的遗传因素和生长环境对中药生长及所含微量元素的多少有着直接的影响,同种异地的药材质量亦有明显差异。本实验测定了不同产地急性子中 9 种人体必需微量元素 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se 的含量,并采用

[收稿日期] 20101226(004)

[第一作者] 佟苗苗,硕士研究生,从事中药鉴定与质量评价研究, Tel: 13624267965, E-mail: tilaimisu2599 @ 126.com

[通讯作者] * 翟延君,教授, Tel: 0411-87586003, E-mail: lnzyzyj @ sohu.com

主成分分析法对不同产地急性子中微量元素进行分析评价,为急性子药材质量评价提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器与试剂 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国 Agilent 公司);MDS-6 型微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司);AL104 型电子天平(瑞士 Mettler2Toledo 公司),V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Se 标准溶液(Agilent 多元素混标 Part #5183-4688);10ppt 锂(Li)、钪(Sc)、锆(Ge)、钇(Y)、铟(In)、铋(Bi)调谐液(Part # 5184-3566)。硝酸、超纯水,试剂均为国产分析纯。

1.2 药材 急性子采自辽宁鞍山等地,经本校中药鉴定教研室翟延君教授鉴定拉丁。

2 试验方法

2.1 供试品溶液制备 急性子干燥药材,粉碎过 40 目筛,精确称取 0.3 g 各 3 份,置消解罐内,加浓硝酸 5.0 mL,将消解罐加盖放入微波消解炉内,然后按照 MDS-6 微波消解系统的操作程序消解 30 min,待温度和压力降下后取出,放气、冷却,用超纯水溶解并至 100 mL 量瓶中定容,得到供试品溶液。平行操作制备空白溶液。

2.2 标准溶液制备 分别精密吸取混合标准溶液 0,100,200,500,1 000 μL 置 100 mL 量瓶,以 5% 硝酸溶液稀释至刻度,得标准溶液。精密吸取内标溶液 5 mL 置 50 mL 量瓶,以 5% 硝酸溶液稀释至刻度,得内标液。

2.3 仪器参数优化 通过仪器设置的程序,对仪器进行了最优化,优化结果为 RF 功率为 1.3 kW,载气流速为 1.14 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,等离子体流速为 15.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化腔温度 2 $^{\circ}\text{C}$,采样深度 8.4 mm,测点数/质量 6,采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.4 mm,样品提升率为 1.45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分析时间/质量 0.1 s。

2.4 线性关系考察 按 2.3 项下试验条件对 4 个浓度的标准溶液进行测定,并扣除空白溶液测定结果,各元素线性关系方程见表 1。

3 结果与分析

3.1 不同产地急性子微量元素含量 在所选仪器条件下,对急性子中 9 种微量元素进行了含量测定,测定结果见表 2。从表 2 看出,各元素含量因产地不同差异较大,不同产地急性子中 V 含量最高与最低相差 20 倍多;Cr 相差近 15 倍;Mn,Cu 相差 1 倍多;Fe,Se 相差近 5 倍;Co,Ni 相差近 8 倍;Zn 相差近

表 1 各元素检出限和回归方程

| 元素 | 检出限 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 回归方程 | r |
|----|--|--|---------|
| V | 3.639×10^{-5} | $Y = 8.906 \times 10^{-2}X + 4.912 \times 10^{-2}$ | 1.000 0 |
| Cr | 2.702×10^{-4} | $Y = 1.054 \times 10^{-1}X + 5.266 \times 10^{-1}$ | 0.999 9 |
| Mn | 4.056×10^{-4} | $Y = 1.077X + 4.472$ | 0.997 6 |
| Fe | 8.192×10^{-3} | $Y = 8.639 \times 10^{-1}X + 3.491 \times 10^2$ | 0.999 8 |
| Co | 1.640×10^{-5} | $Y = 6.180X + 3.304 \times 10$ | 0.991 3 |
| Ni | 1.231×10^{-4} | $Y = 1.450X + 8.388$ | 0.996 7 |
| Cu | 1.360×10^{-3} | $Y = 3.490X + 3.769 \times 10$ | 0.996 1 |
| Zn | 1.391×10^{-3} | $Y = 5.787 \times 10^{-1}X + 9.492$ | 0.999 2 |
| Se | 5.872×10^{-4} | $Y = 9.375 \times 10^{-3}X + 1.822 \times 10^{-2}$ | 0.999 7 |

1 倍。各个元素平均含量高低顺序为 $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Co} > \text{Se}$ 。

3.2 急性子微量元素含量的相关性分析 通过 SPSS 对不同产地急性子微量元素的含量进行相关性分析,计算两两元素间的皮尔森简单相关系数(r),见表 3。由表 3 可知急性子各种微量元素含量之间存在相关性。V 与 Cr,Mn,Fe,Co;Cr 与 Mn,Fe,Co,Se;Mn 与 Fe,Co;Fe 与 Co;Ni 与 Cu 呈极显著的正相关,Cu 与 Se 呈显著正相关;说明这几种元素有较好的协同吸收作用,Zn 与 V,Cr,Mn,Fe,Co 呈极显著负相关,可能这几种元素存在拮抗作用。

3.3 急性子微量元素主成分分析 将测得的数据标准化^[2],并进行主成分分析,见表 4。第 1 主成分累计贡献率为 49.710%,其中 V,Cr,Mn,Fe,Co,Zn 有较高载荷,说明第 1 主成分反应了 V,Cr,Mn,Fe,Co,Zn 指标元素的信息;第 2 主成分贡献率为 21.754%,基本反应了 Ni,Cu,Se 指标的信息;第 3 主成分贡献率为 12.297%,主要反应了 Se 的信息。第 4 主成分贡献率为 5.619%,主要反映了 Co 的信息。前 4 个主成分累计贡献率为 89.380%,根据累计贡献率大于 85% 的原则,故选择 4 个主成分。即 4 个主成分基本反映了全部指标 85% 以上的信息,所以决定用 4 个新变量来代替原来的 9 个变量。

3.4 不同产地急性子药材综合评价 根据主成分系数计算公式,由因子载荷和特征根计算 4 个主成分的函数,各主成分函数是原各参数的线性组合,本文将 4 个主成分的函数根据综合函数计算公式,得到同时反映 4 个主成分的综合评价函数,该函数也同时表示 85% 以上原 9 个无机元素含量的信息,作为评价药材质量的依据。根据 4 个主成分的特征根

表2 不同产地急性子微量元素含量 ($n=3$)mg·kg⁻¹

| No. | 产地 | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Se |
|-----|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 四川成都 | 0.32 | 0.06 | 27.57 | 93.44 | 0.21 | 3.89 | 6.89 | 62.69 | 0.05 |
| 2 | 四川自贡 | 0.22 | 0.06 | 30.21 | 90.46 | 0.19 | 3.87 | 6.45 | 59.77 | 0.04 |
| 3 | 重庆 | 0.31 | 0.04 | 26.76 | 92.43 | 0.20 | 3.61 | 6.78 | 62.33 | 0.05 |
| 4 | 山东潍坊 | 0.49 | 0.60 | 28.94 | 254.21 | 0.24 | 5.60 | 8.70 | 56.85 | 0.21 |
| 5 | 山东泰安 | 0.56 | 0.62 | 30.94 | 258.26 | 0.31 | 5.72 | 8.91 | 66.23 | 0.23 |
| 6 | 山东烟台 | 0.43 | 0.63 | 27.86 | 248.43 | 0.21 | 5.63 | 8.73 | 58.25 | 0.21 |
| 7 | 黑龙江哈尔滨 | 0.04 | 0.22 | 17.98 | 75.17 | 0.07 | 1.99 | 6.04 | 71.55 | 0.07 |
| 8 | 黑龙江哈尔滨 | 0.06 | 0.21 | 17.21 | 58.24 | 0.09 | 2.01 | 5.56 | 72.36 | 0.06 |
| 9 | 黑龙江鸡西 | 0.04 | 0.18 | 16.45 | 70.33 | 0.07 | 2.03 | 6.45 | 71.41 | 0.06 |
| 10 | 北京 | 0.18 | 0.19 | 24.75 | 152.24 | 0.14 | 1.90 | 4.76 | 75.74 | 0.15 |
| 11 | 北京 | 0.17 | 0.17 | 24.44 | 142.24 | 0.12 | 2.10 | 4.56 | 65.88 | 0.17 |
| 12 | 天津蓟县 | 0.18 | 0.32 | 25.41 | 147.23 | 0.13 | 1.45 | 4.26 | 75.36 | 0.15 |
| 13 | 天津蓟县 | 0.20 | 0.21 | 25.55 | 156.21 | 0.14 | 1.87 | 4.96 | 75.96 | 0.17 |
| 14 | 河北易县 | 0.51 | 0.39 | 35.53 | 325.12 | 0.44 | 3.04 | 7.92 | 54.49 | 0.14 |
| 15 | 河北唐山 | 0.41 | 0.34 | 35.43 | 321.12 | 0.41 | 2.84 | 7.28 | 54.21 | 0.11 |
| 16 | 辽宁新民 | 0.03 | 0.06 | 19.20 | 71.48 | 0.06 | 10.90 | 8.14 | 72.94 | 0.10 |
| 17 | 辽宁沈阳 | 0.04 | 0.05 | 18.70 | 70.58 | 0.06 | 10.60 | 8.10 | 72.89 | 0.15 |
| 18 | 辽宁沈阳 | 0.03 | 0.06 | 19.19 | 71.42 | 0.05 | 10.83 | 8.16 | 71.64 | 0.14 |
| 19 | 辽宁鞍山 | 0.10 | 0.26 | 20.71 | 154.17 | 0.11 | 1.84 | 5.97 | 65.59 | 0.08 |
| 20 | 辽宁鞍山 | 0.14 | 0.32 | 21.18 | 151.23 | 0.13 | 1.87 | 5.79 | 63.21 | 0.06 |
| 21 | 辽宁凤城 | 0.21 | 0.33 | 23.03 | 136.59 | 0.19 | 1.92 | 5.62 | 59.15 | 0.08 |
| 22 | 辽宁宽甸 | 0.15 | 0.54 | 30.56 | 125.65 | 0.21 | 1.73 | 4.86 | 57.41 | 0.19 |
| 23 | 辽宁本溪 | 0.16 | 0.36 | 20.51 | 146.17 | 0.31 | 1.26 | 6.55 | 74.22 | 0.10 |
| 24 | 辽宁丹东 | 0.11 | 0.27 | 20.64 | 147.44 | 0.29 | 1.28 | 6.45 | 73.14 | 0.15 |
| 25 | 辽宁大连 | 0.23 | 0.34 | 19.47 | 158.11 | 0.09 | 1.86 | 5.32 | 65.19 | 0.09 |
| 26 | 辽宁大连 | 0.17 | 0.18 | 29.49 | 144.17 | 0.11 | 1.71 | 5.64 | 63.59 | 0.09 |
| 27 | 吉林长春 | 0.16 | 0.21 | 19.78 | 164.56 | 0.16 | 1.77 | 4.96 | 58.48 | 0.05 |
| 28 | 吉林四平 | 0.10 | 0.18 | 21.22 | 154.10 | 0.10 | 1.86 | 5.92 | 83.45 | 0.08 |
| 29 | 河南郑州 | 0.63 | 0.50 | 32.08 | 306.86 | 0.27 | 2.73 | 5.93 | 46.51 | 0.05 |
| 30 | 江苏无锡 | 0.64 | 0.34 | 35.61 | 320.22 | 0.19 | 1.84 | 4.34 | 49.38 | 0.04 |
| | 平均值 | 0.23 | 0.27 | 24.88 | 160.26 | 0.18 | 3.39 | 6.33 | 65.33 | 0.11 |
| | RSD% | 78.27 | 62.83 | 23.22 | 50.90 | 57.15 | 82.70 | 21.75 | 13.47 | 51.22 |
| | 最高值 | 0.64 | 0.63 | 35.61 | 325.12 | 0.44 | 10.90 | 8.91 | 83.45 | 0.23 |
| | 最低值 | 0.03 | 0.04 | 16.45 | 58.24 | 0.05 | 1.26 | 4.26 | 46.51 | 0.04 |

得出综合评价函数为 $F = 0.209x_1 + 0.256x_2 + 1.194x_3 + 0.236x_4 + 0.267x_5 + 0.044x_6 + 0.196x_7 - 0.084x_8 + 0.263x_9$, 其中 $x_1 \sim x_9$ 分别代表 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se 元素标准化的数值, 按照综合评价函数计算出的不同产地急性子药材评分及其排

名前9如下: 山东泰安(2.675) > 河北易县(2.480) > 山东潍坊(2.266) > 山东烟台(2.101) > 河北易县(1.966) > 河南郑州(1.531) > 江苏无锡(0.936) > 辽宁宽甸(0.685) > 辽宁本溪(0.070)。山东泰安和河北易县2产地综合评分较高, 说明这2产地

表 3 急性子微量元素间相关性

| | V | Cr | M n | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Se |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------|-------|
| V | 1.000 | | | | | | | | |
| Cr | 0.617 ²⁾ | 1.000 | | | | | | | |
| M n | 0.835 ²⁾ | 0.447 ²⁾ | 1.000 | | | | | | |
| Fe | 0.871 ²⁾ | 0.696 ²⁾ | 0.763 ²⁾ | 1.000 | | | | | |
| Co | 0.685 ²⁾ | 0.530 ²⁾ | 0.704 ²⁾ | 0.726 ²⁾ | 1.000 | | | | |
| Ni | -0.083 | -0.211 | -0.123 | -0.190 | -0.214 | 1.000 | | | |
| Cu | 0.204 | 0.170 | 0.079 | 0.128 | 0.283 | 0.725 ²⁾ | 1.000 | | |
| Zn | -0.736 ²⁾ | -0.452 ²⁾ | -0.700 ²⁾ | -0.640 ²⁾ | -0.520 ²⁾ | 0.093 | -0.068 | 1.000 | |
| Se | 0.147 | 0.515 ²⁾ | 0.189 | 0.238 | 0.220 | 0.280 | 0.362 ¹⁾ | 0.137 | 1.000 |

注: ¹⁾ $P < 0.05$ 显著相关; ²⁾ $P < 0.01$ 极显著相关。

表 4 微量元素主成分分析因子载荷矩阵和方差累计贡献率

| 项目 | 主成分 | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Zscore(V) | 0.929 | -0.030 | -0.165 | -0.094 |
| Zscore(Cr) | 0.752 | 0.093 | 0.485 | -0.234 |
| Zscore(Mn) | 0.872 | -0.096 | -0.162 | 0.031 |
| Zscore(Fe) | 0.925 | -0.067 | 0.051 | -0.023 |
| Zscore(Co) | 0.829 | 0.006 | 0.015 | 0.523 |
| Zscore(Ni) | -0.150 | 0.866 | -0.387 | -0.189 |
| Zscore(Cu) | 0.227 | 0.871 | -0.250 | 0.197 |
| Zscore(Zn) | -0.762 | 0.201 | 0.424 | 0.294 |
| Zscore(Se) | 0.295 | 0.622 | 0.651 | -0.081 |
| 特征根 | 4.474 | 1.958 | 1.107 | 0.506 |
| 方差贡献率% | 49.710 | 21.754 | 12.297 | 5.619 |
| 累计贡献率% | 49.710 | 71.464 | 83.762 | 89.380 |

药材质量较佳。

4 讨论

本试验结果表明急性子中含量最高的是 Fe, 其次是 Zn, Mn, Cu, Ni, 较少的 Cr, V, Co, Se。众多研究发现微量元素与中药材的功效具有相关联系。Zn, Mn, Se 具有预防心脏病, 癌症, 增强免疫力等功能。Fe 是血红蛋白的重要组成部分, 也是血液中输送氧和交换氧的重要元素, 与造血系统密切相关; Co 能刺激促红细胞生成素的生成; Ni 有刺激生血机能的作用, 能促进红细胞再生^[3]。Cu 保护血管壁内膜的完整性, 阻止动脉粥样硬化的发生和发展; Cr 是体内胰岛素受体的桥梁, Cr 缺乏可影响脂类和糖的代谢, 导致动脉硬化^[4]。V 促进造血功能和脂质代谢,

减轻动脉硬化化的程度。因此急性子散瘀消肿, 破血软坚的功效可能与 Fe, Co, Ni, Cu, Cr 有关。这 9 种微量元素对急性子的药效具有直接或间接的作用。

急性子中微量元素的含量具有较大的差异, 由于本试验急性子样品为同一个种药材, 因此外部环境为主要影响因素^[5]。土壤中某种微量元素的含量较多, 导致药用植物主动、被动吸收相对增多; 或是药用植物中不同元素间的协同与拮抗作用, 均可能影响药材中的含量高低。

本研究将不同产地急性子中各种微量元素的含量数据标准化, 进行主成分分析, 将 9 种微量元素指标简化成 4 个主成分, 即可进行全面评价。通过该法对不同产地的急性子药材进行综合评价, 结果客观科学, 为进一步建立急性子药材质量标准 and 药材的开发利用提供理论依据。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010:247.
- [2] 罗夫来, 郭巧生. 百蕊草矿质元素含量测定和主成分分析[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(10):1227.
- [3] 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):67.
- [4] 董顺福, 韩丽琴, 赵文秀, 等. 中药红花总黄酮及微量元素含量的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1):227.
- [5] 张树平, 陈兴福, 杨文钰, 等. 不同产地川泽泻中人体必需微量元素的含量分析[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(7):1217.

[责任编辑 蔡仲德]