

三白草药材不同部位中微量元素的差异研究[△]

陈宏降^{1*}, 刘佳楠¹, 陈少军¹, 薛平^{2#} (1. 浙江医药高等专科学校中药学院, 浙江宁波 315100; 2. 常州市食品药品监督管理局, 江苏常州 213001)

中图分类号 R282.6 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)36-5131-05
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.36.24

摘要 目的: 研究三白草药材不同部位中微量元素的差异。方法: 采用微波消解法处理药材; 采用电感耦合等离子体质谱法测定药材不同药用部位中25种微量元素含量: 射频功率为1 200 W, 冷却气流量为14 L/min, 辅助气流量为1.0 L/min, 雾化气流量为0.9 L/min, 碰撞气体为氦, 碰撞气流速为4.8 mL/min, 采样锥孔径为1.1 mm, 截取锥孔径为0.9 mm, 超级截取锥孔径为1.0 mm, 积分时间为1 s, 延迟时间为40 s, 扫描方式为单点跳峰, 测定重复3次; 采用SIMCA-P 13.0统计软件对数据进行主成分分析和偏小二乘判别分析。结果: 锂(Li)、铍(Be)、硼(B)、镁(Mg)、铝(Al)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、砷(As)、锶(Sr)、镉(Cd)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)检测质量浓度线性范围分别为0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 9$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 8$)、0.10~10.0 μg/L($r=0.999\ 5$)、1.00~100.0 μg/L($r=0.998\ 5$)、1.00~100.0 μg/L($r=0.999\ 3$)、0.10~10.0 μg/L($r=0.999\ 9$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 7$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 5$)、0.10~10.0 μg/L($r=0.999\ 8$)、1.00~100.0 μg/L($r=0.999\ 4$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 9$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 7$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 5$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 8$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 6$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 8$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 9$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 3$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 4$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 8$)、0.10~10.0 μg/L($r=0.999\ 6$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 6$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 6$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 7$)、0.05~5.0 μg/L($r=0.999\ 4$); 检测限≤13.2 ng/L; 精密度、稳定性、重复性试验的RSD<5.12%; 加样回收率为90.18%~123.01% (RSD为2.05%~5.79%, $n=6$)。Sb、Sn、Mn、Cd、Ti、Ba、Co、As、Be、Ga、Ni在药材样品地上部分含量较根茎中高, 而Cr在根茎中含量较地上部分高。结论: 三白草药材地上部分和根茎中Mg、Fe、Al等含量较为丰富, 不同药用部位中所含微量元素含量差异较显著。

关键词 三白草; 电感耦合等离子体质谱法; 微量元素; 主成分分析; 偏小二乘判别分析

Study on the Differences of Inorganic Elements in Different Parts of *Saururus chinensis*

CHEN Hongjiang¹, LIU Jianan¹, CHEN Shaojun¹, XUE Ping² (1. College of TCM, Zhejiang Pharmaceutical College, Zhejiang Ningbo 315100, China; 2. Changzhou Center for Food and Drug Control, Jiangsu Changzhou 213001, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To analyze the differences of inorganic elements in different parts of *Saururus chinensis*. METHODS: The samples were treated with microwave digestion. The contents of 25 inorganic elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method: RF power of 1 200 W, cooling gas flow of 14 L/min, auxiliary gas flow of 1.0 L/min, atomizing air flow of 0.9 L/min, He as collision gas with flow rate of 4.8 mL/min, sampling cone aperture of 1.1 mm, skimmer cone aperture of 0.9 mm, super skimmer cone aperture of 1.0 mm, integral time of 1 s, delay time of 40 s, single hop as scanning mode, repeated for 3 times. The data of principal component analysis and partial least squares discriminant analysis were analyzed with the SIMCA-P 13.0 statistical software. RESULTS: The linear ranges of lithium (Li), beryllium (Be), boron (B), magnesium (Mg), aluminum (Al), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), gallium (Ga), arsenic (As), cobalt (Sr), cadmium (Cd), tin (Sn), antimony (Sb), barium (Ba), mercury (Hg), thallium (Tl), lead (Pb) and bismuth (Bi) were 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 9$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 8$), 0.1-10.0 μg/L ($r=0.999\ 5$), 1.0-100.0 μg/L ($r=0.999\ 5$), 1.00-100.0 μg/L ($r=0.999\ 3$), 0.10-10.0 μg/L ($r=0.999\ 9$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 7$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 5$), 0.10-10.0 μg/L ($r=0.999\ 8$), 1.00-100.0 μg/L ($r=0.999\ 4$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 9$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 7$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 5$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 8$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 6$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 8$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 9$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 3$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 4$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 8$), 0.1-10.0 μg/L ($r=0.999\ 6$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 6$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 6$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 7$), 0.05-5.0 μg/L ($r=0.999\ 4$), respectively. The detection limits were no higher than 13.2 ng/L. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were all lower than 5.12%. The recoveries ranged 90.18%-123.01% (RSD were 2.05%-5.79%, $n=6$). The contents of Sb, Sn, Mn, Cd, Ti, Ba, Co, As, Be, Ga, Ni were higher in the above-ground parts of the medicinal material than in the rhizome, while Cr was higher in the rhizome than in the above-ground parts. Conclusion: Mg, Fe, Al and other elements were rich in the above-ground parts and rhizome of *Saururus chinensis*, and the content of inorganic elements in different medicinal parts was significantly different.

△ 基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(No.LQ15H280006); 浙江省教育厅师资队伍建设项目(No.HR2017004); 宁波市自然科学基金资助项目(No.2013A610271); 浙江医药高等专科学校校级科研课题(No.ZPCSR2014001)

* 讲师, 博士研究生。研究方向: 中药活性成分及质量控制。电话: 0574-88223356。E-mail: chhj1228@163.com

通信作者: 主管中药师, 硕士。研究方向: 中药分析。电话: 0519-86629692。E-mail: xueponggo@163.com

higher in aerial part than in rhizome part, while the content of Cr was higher in rhizome part than in aerial part. CONCLUSIONS: Mg, Fe and Al are abundant in aerial part and rhizome part of *S. chinensis*. The contents of inorganic elements are significantly different in different parts of *S. chinensis*.

KEYWORDS *Saururus chinensis*; ICP-MS; Trace elements; Principal component analysis; PLS-DA

三白草系三白草科植物三白草 *Saururus chinensis* (Lour.) Baill. 的干燥地上部分, 具有利尿消肿、清热解毒的功效^[1], 临床主要用于治疗尿路感染、肾炎水肿、白带过多、支气管炎等炎症相关疾病^[2]。历年来三白草药用部位混乱, 2000年版以前《中国药典》中记载用全草或根茎, 2005年版以后《中国药典》记载仅用地上部分, 而在《中药大辞典》《中华本草》等专著中将三白草根单独列为一味中药, 同时国外(韩国等)也多用根茎, 且从根茎中分离得到多种木脂素类成分, 具有抗炎^[3]、抑制细胞黏附^[4]、抑制转录因子 NF- κ B 活性的作用^[5], 多用于治疗脓毒症^[6]和抗病毒^[7-8]等。

微量元素是含量极低却有着极为重要生理功能的一类元素, 根据其在人和动物体内的作用, 可分为必需元素、非必需元素和有害元素。必需元素对维持人体健康平衡有重要支撑作用且与多种疾病的发生与发展密切相关^[9-10]; 有害元素, 尤其是重金属元素, 可导致皮肤、神经系统、血液系统等损害, 甚至具有致癌性, 中药重金属超标已成为国际关注的焦点之一^[11]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术可实现多种元素的同时测定, 已广泛应用于中药中微量元素的测定^[12]。

本研究采用微波消解-ICP-MS法建立测定三白草中25种微量元素含量的分析方法, 对不同来源的三白草药材地上部分和根茎样品进行分析, 并通过主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA), 找出差异显著的微量元素及其变化规律, 为其质量控制及安全性评价提供依据。

1 材料

1.1 仪器

ICAP Q型ICP-MS仪(美国 Thermo Fisher 公司); Ethos T型微波消解系统(意大利 Milestone 公司); Sartorius BT125D型电子分析天平(德国 Satorius 公司); Merck Milli-Q Direct 8型超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂

锂(Li, 批号: 13051)、铍(Be, 批号: 157028)、镁(Mg, 批号: 080126)、铝(Al, 批号: 16041)、铬(Cr, 批号: 16042)、锰(Mn, 批号: 16071)、铁(Fe, 批号: 16032)、镍(Ni, 批号: 16041)、铜(Cu, 批号: 16061)、砷(As, 批号: 16041)、镉(Cd, 批号: 16041382)、汞(Hg, 批号: 16032)、铅(Pb, 批号: 15102)、铋(Bi, 批号: 15061)、金(Au, 批号: 14091)标准溶液均购自中国计量科学研究院, 质量浓度均为 1 000 μ g/mL; 硼(B, 批号: 17032488)、钛(Ti, 批号: 17032488)、钒(V, 批号: 17032488)、钴(Co, 批号:

17032488)、锌(Zn, 批号: 17032488)、铈(Ti, 批号: 17032488)、镓(Ga, 批号: 17032488)、锆(Sr, 批号: 17032488)、锡(Sn, 批号: 17032488)、锑(Sb, 批号: 17032488)、钡(Ba, 批号: 17032488)标准溶液均购自国家钢材测试中心, 质量浓度均为 1 600 μ g/mL; 硫酸为优级纯, 水为纯化水。

1.3 药材

三白草药材购自各地药材市场(见表1), 经南京中医药大学陈建伟教授鉴定为真品。

表1 三白草药材来源

Tab 1 Source of *S. chinensis*

编号	产地(批号)	药用部位	编号	产地(批号)	药用部位
S1	湖北(140711)	地上部分	S14	江苏南京(140820)	根茎
S2	浙江宁波(140810)	地上部分	S15	安徽(121011)	根茎
S3	浙江德清(140707)	地上部分	S16	江苏南京(081010)	根茎
S4	安徽(081201)	地上部分	S17	河北安国(080426)	根茎
S5	河南(081129)	地上部分	S18	湖北(080712)	根茎
S6	安徽(081127)	地上部分	S19	安徽(080911)	根茎
S7	河北(081127)	地上部分	S20	湖北(090701)	根茎
S8	湖北(061213)	地上部分	S21	安徽(081210)	根茎
S9	湖北(080822)	地上部分	S22	安徽(091101)	根茎
S10	湖北(081130)	地上部分	S23	安徽丫山(100506)	根茎
S11	江苏(812114)	地上部分	S24	安徽(080801)	根茎
S12	江苏(080610)	地上部分	S25	浙江(090701)	根茎
S13	浙江(080821)	地上部分			

2 方法与结果

2.1 试验条件

射频功率: 1 200 W; 冷却气流量: 14 L/min; 辅助气流量: 1.0 L/min; 雾化气流量: 0.9 L/min; 碰撞气体: 氦; 碰撞气流速: 4.8 mL/min; 采样锥孔径: 1.1 mm; 截取锥孔径: 0.9 mm; 超级截取锥孔径: 1.0 mm; 积分时间: 1 s; 延迟时间 40 s; 扫描方式: 单点跳峰; 测定重复次数: 3。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品溶液 精密吸取各元素标准溶液 50 μ L, 置于 50 mL 量瓶中, 加 2% 硝酸溶液定容, 制成各元素质量浓度均为 1 μ g/mL 的混合对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液 取药材样品于 60 $^{\circ}$ C 干燥 2 h, 粉碎成粗粉, 取 0.5 g, 精密称定, 置于四氟乙烯消解罐中, 加硝酸 5 mL, 混匀, 浸泡过夜, 密闭并微波消解(消解条件见表 2)。消解完全后, 消解液冷却至 60 $^{\circ}$ C 以下, 取出消解罐, 放冷至室温, 将消解液转入 50 mL 量瓶中, 用水洗涤消解罐 3 次, 洗液合并于量瓶中, 加 0.2 mL Au 单元素标准溶液(1 μ g/mL), 加水定容, 摇匀, 即得。

2.2.3 空白溶液 缺药材, 按“2.2.2”项下方法制备空白溶液。

2.3 线性关系考察

表2 微波消解条件

Tab 2 Microwave digestion conditions

步骤	升温时间, min	温度, °C	保持时间, min	功率, W
1	2	120	3	1 600
2	5	160	3	1 600
3	5	180	20	1 600

精密量取“2.2.1”项下混合对照品溶液适量,加2%硝酸溶液制成各待测元素质量浓度均为100、50、10、5、1、0.5、0.1、0.05 ng/mL的系列混合对照品溶液。精密量取上述系列混合对照品溶液适量,按“2.1”项下试验条件进样测定,记录离子信号相对强度。以各待测元素质量浓度(x , $\mu\text{g/L}$)为横坐标、离子信号相对强度(y)为纵坐标进行线性回归。回归方程与线性范围见表3。

表3 回归方程、线性范围与检测限

Tab 3 Regression equations, linear ranges and detection limits

待测元素	回归方程	r	线性范围, $\mu\text{g/L}$	检测限, ng/L
Li	$y=52\ 930x+27.4$	0.999 9	0.05~5.0	0.2
Be	$y=21\ 341x+104.5$	0.999 8	0.05~5.0	0.1
B	$y=12\ 793x+595.0$	0.999 5	0.10~10.0	13.2
Mg	$y=104\ 081x+240.0$	0.998 5	1.00~100.0	1.7
Al	$y=23\ 104x+6.7$	0.999 3	1.00~100.0	0.4
Ti	$y=583\ 428x+16.7$	0.999 9	0.10~10.0	0.3
V	$y=2\ 262\ 523x+10.0$	0.999 7	0.05~5.0	0.1
Cr	$y=3\ 408\ 309x+2\ 183.5$	0.999 5	0.05~5.0	0.1
Mn	$y=1\ 363\ 694x+178.3$	0.999 8	0.10~10.0	0.2
Fe	$y=69\ 305x+113.3$	0.999 4	1.00~100.0	4.1
Co	$y=5\ 972\ 377x+266.7$	0.999 9	0.05~5.0	0.1
Ni	$y=1\ 373\ 378x+1\ 336.7$	0.999 7	0.05~5.0	0.3
Cu	$y=10\ 325x+263.4$	0.999 5	0.05~5.0	1.2
Zn	$y=375\ 693x+2\ 416.9$	0.999 8	0.05~5.0	2.3
Ga	$y=744\ 237x+128.4$	0.999 6	0.05~5.0	0.2
As	$y=211\ 594x+374.1$	0.999 8	0.05~5.0	0.3
Sr	$y=1\ 577\ 255x+83.3$	0.999 9	0.05~5.0	0.2
Cd	$y=962\ 263x+6.7$	0.999 3	0.05~5.0	0.2
Sn	$y=2\ 248\ 912x+100.0$	0.999 4	0.05~5.0	0.5
Sb	$y=1\ 713\ 628x+2\ 188.5$	0.999 8	0.05~5.0	0.1
Ba	$y=1\ 027\ 877x+701.6$	0.999 6	0.10~10.0	0.1
Hg	$y=3\ 852x+18.5$	0.999 6	0.05~5.0	1.6
Ti	$y=9\ 576\ 132x+33.3$	0.999 6	0.05~5.0	0.1
Pb	$y=1\ 876\ 791x+960.0$	0.999 7	0.05~5.0	0.1
Bi	$y=1\ 586\ 660x+160.1$	0.999 4	0.05~5.0	0.1

2.4 检测限考察

分别精密量取“1.2”项下待测元素标准溶液适量,倍比稀释,并按“2.1”项下试验条件进样测定,当信噪比为3:1时,得检测限,详见表3。

2.5 精密度试验

取“2.2”项下供试品溶液(编号:S9)适量,按“2.1”项下试验条件连续进样测定6次,记录离子信号相对强度。结果,待测元素离子信号相对强度的RSD均 $\leq 4.79\%$ ($n=6$),表明方法精密度良好。

2.6 重复性试验

精密称取同一批样品(编号:S9)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下试验条

件进样测定,记录离子信号相对强度。结果,各待测元素离子信号相对强度的RSD均 $<5.12\%$ ($n=6$),表明本方法重复性良好。

2.7 加样回收率试验

取已知含量样品(编号:S9)适量,共6份,分别加入一定质量的待测元素对照品,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,记录离子信号相对强度并计算加样回收率,结果见表4。

表4 加样回收率试验结果($n=6, \%$)Tab 4 Results of recovery tests ($n=6, \%$)

待测元素	加样回收率	平均加样回收率	RSD
Li	93.45~108.62	102.11	2.89
Be	90.65~113.06	108.62	3.96
B	96.42~115.57	109.48	3.17
Mg	91.65~103.44	97.20	2.65
Al	94.28~102.56	98.21	2.18
Ti	95.63~107.04	101.62	3.59
V	92.19~105.49	99.54	3.62
Cr	93.41~102.94	98.02	2.87
Mn	95.01~107.63	102.58	3.70
Fe	96.52~103.96	101.14	2.05
Co	94.23~107.81	103.91	4.24
Ni	95.69~103.43	99.76	2.79
Cu	98.84~112.41	108.92	4.75
Zn	102.57~123.01	113.25	4.63
Ga	97.65~105.28	102.54	2.58
As	94.47~105.81	100.93	2.17
Sr	93.95~108.74	103.09	3.62
Cd	90.18~99.82	95.62	2.59
Sn	95.62~104.34	101.25	2.82
Sb	91.24~114.76	103.58	5.79
Ba	94.27~107.66	101.48	3.12
Hg	93.64~102.29	98.72	2.81
Ti	93.47~102.52	98.59	3.24
Pb	96.57~103.83	99.54	2.36
Bi	95.74~105.82	102.05	3.18

2.8 药材样品中微量元素含量测定

取25批药材样品各适量,分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,记录离子信号相对强度并计算样品含量,结果见表5、表6(表中“-”为未检出,S1~S13为地上部分,S14~S25为根茎)。

2.9 不同药用部位微量元素差异分析

利用SIMCA-P 13.0统计软件对表5数据进行PCA和PLS-DA。药材样品的PCA图见图1;药材样品中微量元素的PLS-DA载荷散点图见图2;各元素变量对分组的贡献值见图3。结果表明,三白草药材地上部分(S1~S13)和根茎(S14~S25)中微量元素存在显著性差异,25批三白草药材可明显地分为2组;组内三白草药材地上部分样品分散度较大,表明地上部分微量元素含量变化较大,可能与产地、采收期等因素有关。利用PLS-DA,并结合 t 检验($P<0.05$ 为差异有统计学意义)进一步对三白草药材地上部分和根茎样品中微量元素差异进行比较,按照变量对分组贡献值(VIP)的大小进行排列,其中Sb、Sn、Mn、Cd、Ti、Ba、Co、As、Be、Cr、Ga、

表5 药材样品中微量元素含量测定结果($n=3, \mu\text{g}/\text{kg}$)

Tab 5 Content determination of inorganic elements in samples ($n=3, \mu\text{g}/\text{kg}$)

编号	Li	Be	B	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S1	3.7	2.6	83.4	6 947.4	2 044.8	122.8	8.8	22.8	641.0	1 974.8	5.1	11.2	8.2
S2	3.0	2.1	63.4	8 355.3	928.8	175.3	4.9	11.5	955.1	1 521.2	4.9	12.3	5.6
S3	-	1.2	49.2	9 397.6	2 416.3	139.2	5.7	7.9	793.7	3 187.4	2.1	6.2	4.1
S4	2.2	1.7	57.4	7 948.5	1 978.4	154.2	9.1	11.4	809.6	2 016.5	6.0	10.4	3.8
S5	-	-	51.0	8 742.1	1 543.7	204.8	9.4	8.6	957.5	1 862.2	4.6	9.6	6.5
S6	3.0	2.2	69.6	7 089.4	1 749.3	157.4	7.6	12.1	814.8	2 253.5	3.6	8.3	6.1
S7	2.5	1.9	61.3	8 145.8	1 249.3	130.6	8.4	9.5	642.5	1 680.0	5.0	9.0	4.6
S8	3.5	2.4	79.5	7 218.5	2 075.0	174.4	9.3	16.9	786.1	1 956.3	5.6	7.6	7.5
S9	2.7	-	59.5	7 856.9	1 271.5	167.9	7.4	13.5	750.5	2 048.6	5.2	9.6	8.0
S10	3.2	2.8	71.4	6 048.9	1 947.3	119.5	6.0	17.5	732.2	2 526.9	6.2	11.0	7.9
S11	2.9	2.5	62.0	7 429.4	1 643.6	181.0	3.6	9.2	602.5	2 375.9	5.3	9.8	6.8
S12	2.2	2.0	55.4	7 748.9	2 005.2	196.4	6.0	10.4	790.5	2 648.6	4.9	6.4	4.9
S13	2.0	2.1	53.8	8 074.2	1 987.9	170.6	9.8	15.1	700.3	1 976.4	2.2	7.4	8.7
平均值	2.4	1.8	62.8	7 769.5	1 757.0	161.1	7.4	12.8	767.4	2 156.0	4.7	9.1	6.4
S14	2.6	-	33.5	4 667.4	3 508.7	69.1	12.0	26.0	264.5	4 611.9	3.4	13.8	3.4
S15	1.9	-	55.0	9 421.0	1 581.6	97.3	3.0	36.5	113.2	1 566.8	0.9	4.3	2.9
S16	2.1	-	46.4	6 428.5	2 155.4	7.5	5.3	20.5	154.6	3 251.6	2.1	9.4	5.1
S17	1.6	-	38.5	7 418.3	2 648.5	46.4	3.6	19.4	160.9	2 019.5	-	3.3	-
S18	2.0	-	45.0	8 048.9	2 942.0	66.5	7.5	25.5	210.5	2 541.6	-	4.6	-
S19	-	-	50.9	6 726.2	2 206.9	80.7	8.7	22.6	196.5	2 249.5	1.4	2.6	4.2
S20	2.3	-	56.3	7 048.5	2 691.6	67.2	9.0	28.2	246.8	3 462.2	2.0	3.0	2.6
S21	-	-	47.1	5 063.7	1 968.5	39.3	6.4	21.1	230.6	3 208.5	-	3.6	-
S22	1.8	-	48.9	5 541.0	2 352.9	84.6	8.9	30.5	268.4	3 946.2	2.1	2.4	-
S23	-	-	40.1	6 048.4	2 674.3	74.3	10.5	23.1	184.5	2 018.6	-	6.1	6.0
S24	-	-	38.0	4 971.5	2 439.8	69.5	9.5	29.7	251.6	2 416.3	-	4.2	-
S25	-	-	52.7	6 794.2	2 769.4	80.5	8.7	20.4	196.8	2 241.5	1.7	3.9	5.3
平均值	1.4	-	46.0	6 514.8	2 495.0	65.2	7.7	25.3	206.6	2 794.5	1.1	5.1	2.5

表6 药材样品中微量元素含量测定结果($n=3, \mu\text{g}/\text{kg}$)

续表6

Tab 6 Content determination of inorganic elements in samples ($n=3, \mu\text{g}/\text{kg}$)

Continued tab 6

编号	Zn	Ga	As	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Ti	Pb	Bi
S1	89.3	6.0	18.8	118.3	6.6	5.0	4.0	157.9	3.5	265.8	219.6	309.4
S2	156.6	2.8	12.4	144.9	4.5	4.7	4.1	286.8	4.2	39.7	163.8	110.3
S3	83.6	1.3	10.1	167.0	4.6	4.6	4.3	239.1	6.9	79.3	117.0	14.2
S4	108.4	4.3	9.4	101.5	5.7	3.9	4.8	180.7	2.4	50.7	145.9	56.5
S5	115.8	4.0	12.5	120.6	4.1	5.3	4.0	164.5	3.7	102.2	122.7	125.6
S6	99.1	4.6	16.3	170.6	5.5	4.1	4.8	214.7	5.1	154.3	165.4	195.4
S7	79.5	2.5	15.4	156.4	6.3	5.6	3.6	155.5	4.6	87.5	106.6	214.7
S8	86.9	2.2	13.2	143.3	5.2	4.8	4.3	258.4	0.0	192.2	212.5	286.6
S9	130.4	4.4	17.5	159.6	6.5	4.0	5.1	245.2	3.4	64.3	159.5	176.5
S10	146.0	4.9	19.6	160.3	4.0	3.5	4.9	220.5	5.0	44.5	133.0	106.5
S11	110.7	5.3	18.9	150.5	2.5	5.3	4.6	158.6	4.2	117.6	117.3	164.2
S12	85.4	1.9	11.1	126.4	5.8	4.9	5.2	195.4	3.9	242.5	205.5	298.5
S13	90.7	2.2	13.5	140.3	5.2	4.5	5.5	176.4	3.1	165.3	186.4	169.8
平均值	106.3	3.6	14.5	143.0	5.1	4.6	4.5	204.1	3.8	123.5	158.1	171.4
S14	175.9	1.4	10.6	38.9	2.0	0.4	-	71.5	11.2	8.4	117.4	8.6
S15	97.2	0.6	5.3	150.1	0.3	0.7	-	83.4	9.4	4.3	44.6	10.5
S16	127.0	1.7	6.5	116.5	1.1	0.7	-	116.4	15.6	6.9	56.9	56.9
S17	114.6	-	4.4	98.6	-	-	-	64.3	8.5	5.3	62.2	109.6
S18	156.8	-	3.3	77.4	-	-	-	76.9	10.2	6.5	74.7	84.3
S19	105.4	0.9	5.6	109.6	1.0	0.9	-	92.5	13.9	7.7	99.6	22.1
S20	85.3	0.9	4.8	116.8	0.7	0.4	-	69.4	19.5	7.1	116.4	74.4
S21	96.6	-	8.6	54.3	1.6	0.9	-	96.6	16.4	8.3	98.3	55.9
S22	108.6	-	7.4	63.9	1.9	-	-	56.7	4.2	6.1	84.5	38.6
S23	118.7	-	4.3	94.3	-	-	-	65.6	9.6	5.2	79.6	126.4
S24	125.4	-	4.0	86.4	-	-	-	72.2	7.5	8.7	96.1	113.6
S25	110.7	0.5	8.5	143.3	0.9	0.8	-	105.0	11.8	8.2	105.2	64.6

编号	Zn	Ga	As	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Ti	Pb	Bi
平均值	118.5	0.5	6.1	95.8	0.8	0.4	-	80.9	11.5	6.9	86.3	63.8

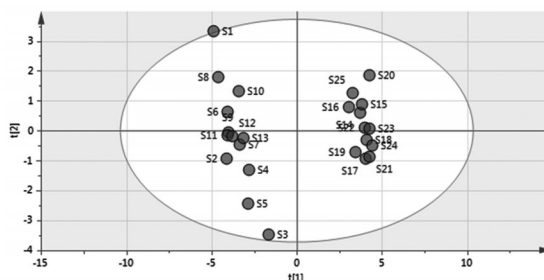


图1 药材样品的PCA图

Fig 1 PCA score plot of samples

Ni的VIP>1,表明上述元素在三白草药材样品地上部分和根茎中的含量差异较大,其中Sb、Sn、Mn、Cd、Ti、Ba、Co、As、Be、Ga、Ni在地上部分含量较根茎中高,而Cr在根茎中含量较地上部分高。

3 讨论

微量元素是人体维持每日正常生理活动必需的营养成分,是体内多种酶、激素、核酸的组成成分,参与细胞代谢过程,能够调节物质代谢,与人体健康密切相关。研究表明,三白草药材地上部分和根茎中均含有多

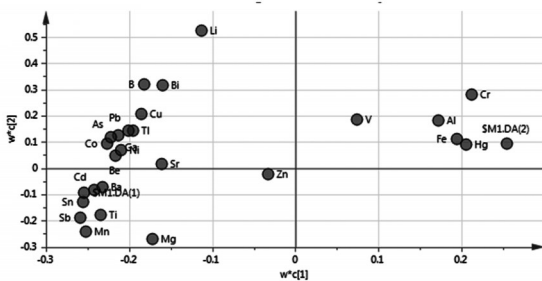


图2 药材样品中微量元素的PLS-DA载荷散点图
Fig 2 PLS-DA loading scatter plot of trace element in *S. chinensis*

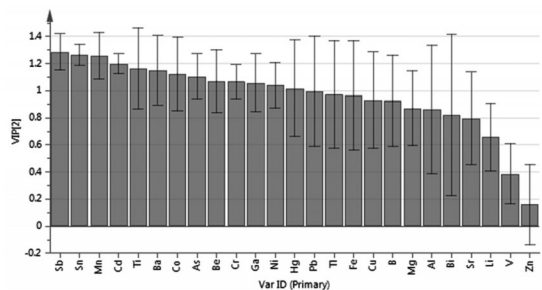


图3 各元素变量对分组的贡献值
Fig 3 Contribution value of each element to subgroups

种微量元素,普遍存在人体所必需的Fe、Cu、Zn、Mn、Mg、Cr、Co、V、Sn、Ni等微量元素,但含量均偏低(<10 μg/g),其中Mg、Fe、Al的含量相对较为丰富^[13]。研究表明,低血镁与Ⅱ型糖尿病、代谢综合征、高血压、动脉粥样硬化等发病风险均有显著相关性^[14];Fe是人体所必需微量元素,是血红蛋白的重要组成部分,参与机体氧的运输和储存,同时参与细胞色素氧化酶、过氧化物酶、过氧化氢酶等多种酶的合成,可有效清除体内氧化过程中产生的过氧化氢、有机过氧化物等有害物质,使机体组织细胞免受损伤破坏^[10],这些微量元素的生理生化作用是否与三白草药材的降血压、舒张血管、正性肌力作用^[14]以及抗氧化、降血脂^[15]等作用相关有待进一步研究。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版. 北京:中国医药科技出版社, 2015:12.
[2] 彭冰,何春年,许利嘉,等. 三白草的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(12):1950-1952.
[3] Lu Y, Hwang SL, Son JK, et al. Manassantin B isolated from *Saururus chinensis* inhibits cyclooxygenase-2-dependent prostaglandin D₂ generation by blocking Fyn-mediated nuclear factor-kappaB and mitogen activated protein kinase pathways in bone marrow derived-mast cells[J]. *Biol*

Pharm Bull, 2013, 36(8):1370-1374.

[4] Rho MC, Kwon OE, Kim K, et al. Inhibitory effects of manassantin A and B isolated from the roots of *Saururus chinensis* on PMA-induced ICAM-1 expression[J]. *Planta Med*, 2003, 69(12):1147-1149.
[5] Hwang BY, Lee JH, Nam JB, et al. Lignans from *Saururus chinensis* inhibiting the transcription factor NF-kappaB[J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(3):765-771.
[6] Seo CS, Lee YK, Kim YJ, et al. Protective effect of lignans against sepsis from the roots of *Saururus chinensis* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2008, 31(3):523-526.
[7] Cui H, Xu B, Wu T, et al. Potential antiviral lignans from the roots of *Saururus chinensis* with activity against Epstein-Barr virus lytic replication[J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(1):100-110.
[8] Lee J, Huh MS, Kim YC, et al. Lignan, sesquiterpene and dilignans, novel HIV-1 protease and cytopathic effect inhibitors purified from the rhizomes of *Saururus chinensis* [J]. *Antivir Res*, 2010, 85(2):425-428.
[9] 孙长峰,郭娜. 微量元素铁的生理功能及对人体健康的影响[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(5):222-225.
[10] 牛芸民,杨天林. 若干重要微量金属元素的生物化学功能及其与人体健康的关系[J]. 微量元素与健康研究, 2014, 31(2):78-80.
[11] 洪薇,赵静,李绍平. 中药重金属限量控制现状及对策[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(11):1849-1853.
[12] 马丽娟,韩乐,刘训红,等. ICP-MS法同时测定地耳草药材中21种微量元素的含量[J]. 中国药房, 2017, 28(15):2115-2119.
[13] Rosanoff A, Weaver CM, Rude RK. Suboptimal magnesium status in the United States: are the health consequences under estimated?[J]. *Nutr Rev*, 2012, 70(3):153-164.
[14] Ryu SY, Oh KS, Kim YS, et al. Antihypertensive, vasorelaxant and inotropic effects of an ethanolic extract of the roots of *Saururus chinensis*[J]. *J Ethnopharmacol*, 2008, 118(2):284-289.
[15] Yu MH, Im HG, Lee JW, et al. Effects of ethanol extract from *Saururus chinensis* (Bour.) Baill on lipid and antioxidant metabolisms in rats fed a high-fat diet[J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(3):275-283.

(收稿日期:2017-03-30 修回日期:2017-06-14)

(编辑:张静)