

# 不同产地及采摘期柴达木枸杞中无机元素含量分析

吴有锋<sup>1,2</sup>, 马世震<sup>1</sup>, 刘永玲<sup>1</sup>, 冯海生<sup>1</sup>, 李彩霞<sup>1</sup>, 冀恬<sup>1</sup>

(1. 中国科学院西北高原生物研究所中国科学院藏药研究重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**【目的】测定不同产地、不同采摘期柴达木枸杞中的24种元素的含量,并对重金属含量进行评价。【方法】样品经微波消解后分别采用原子吸收分光光度法测定Pb和Cd的含量;原子荧光光谱法测定Hg和As的含量;ICP-OES法测定20种无机元素的含量,并选取K、Fe、Zn等9种主要元素,结合SPSS 19.0统计软件进行主成分分析。【结果】不同产地、不同采摘期柴达木枸杞中元素的种类相似,但含量存在一定差异。Fe、Cu、Mn和Zn的平均含量分别为49.80、2.55、5.84和4.80 mg/kg。重金属Hg、Pb、Cu、Cd的含量都低于2015版《中华人民共和国药典》限量要求。主成分综合分析结果得出产于德令哈的枸杞较优。【结论】柴达木枸杞24种元素的含量与其生长环境、生长期、植物的生理活动有一定的关联性。

**关键词:**柴达木枸杞;微量元素;重金属评价;电感耦合等离子体-原子发射光谱法;主成分分析

中图分类号:R 282.2

文献标志码:A

文章编号:1003-4315(2017)02-0092-08

## Element contents of Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and harvesting time

WU You-feng<sup>1,2</sup>, MA Shi-zhen<sup>1</sup>, LIU Yong-ling<sup>1</sup>, FENG Hai-sheng<sup>1</sup>, LI Cai-xia<sup>1</sup>, JI Tian<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Science, Xining 810001, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

**Abstract:**【Objective】To determine 24 inorganic elements in Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and harvesting time, to evaluate heavy metals. 【Method】Samples were dissolved by microwave. Content of Pb and Cd was determined by atomic absorption spectrophotometry; content of Hg and As was determined by atomic fluorescence spectrometry; Content of 20 elements were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Meanwhile, 9 primary elements were selected to the object of principal component analysis by SPSS 19.0 software. 【Result】There were similar types of elements, while there was a certain difference in the content of elements from different habitats and different harvesting time. The average content of Fe, Cu, Mn and Zn was 49.80, 2.55, 5.84 and 4.80 mg/kg, respectively. Content of heavy metals (Pb, Cd, Hg, As, Cu) in all samples were lower than the 2015 edition of Chinese Pharmacopoeia Requirements. 【Conclusion】Contents of 24 inorganic elements in Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and harvesting time are closely related to their growing environment, growth stages and physical activities.

第一作者:吴有锋(1989-),男,硕士研究生,从事药物分析和药材质量标准研究。E-mail:wuyoufeng14@mails.ucas.ac.cn

通信作者:马世震,男,研究员,博士,从事植物化学和新产品研发。E-mail:szma@nwipb.cas.cn

基金项目:中国科学院藏药现代化重点实验室项目(Y4496110Z1)。

收稿日期:2016-02-01;修回日期:2016-07-01

**Key words:** Qaidam Chinese wolfberry; trace elements; evaluation of heavy metals; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; principal component analysis

中药材中所含的微量元素对人体可起到重要的补充和调节作用,因此研究中药材中微量元素的种类及含量对药材的临床应用及品质分析具有重要的指导意义<sup>[1]</sup>。相关研究表明,中药材的药性、功效及作用机理与其含有的无机元素有着一定的相关性<sup>[2]</sup>。随着绿色中药观念的日益深入人心,中药材中重金属污染问题越来越受到重视,欧盟、美国、新加坡、马来西亚等国相继规定了中药材中重金属限量标准。为了使中药材进入国际草药市场,迫切需要对中药材的无机元素含量进行研究,以规范药材管理。

柴达木枸杞又名柴杞,主要出产于柴达木盆地。柴杞粒大饱满,肉质肥厚,色泽鲜艳,品质优良,相关研究表明柴杞多糖、类胡萝卜素、氨基酸、微量元素等营养成分含量高,这主要得益于青海柴达木盆地独具特色的高原大陆性气候<sup>[3]</sup>。现代医学研究证实,枸杞具有补肾养肝、润肺明目、增强免疫力、抗衰老、抗肿瘤、抗氧化、抗疲劳及协同防癌等多方面的药理作用<sup>[4]</sup>。

目前无机元素的测定方法主要有分光光度法、原子荧光光度法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)、X射线荧光分析法等<sup>[5]</sup>。对于枸杞的活性成分<sup>[6-7]</sup>和药理作用研究<sup>[8]</sup>,国内外已作了大量研究工

作。杨仁明等<sup>[9]</sup>采用 ICP-MS 和 ICP-AES 法测定了青海省 12 个地区枸杞果实中的 11 种微量元素,并选取 7 种人体必须元素进行了主成分分析;矫晓丽等<sup>[5]</sup>采用 ICP-AES 法测定了柴达木枸杞不同品种中的 17 种元素;刘毅等<sup>[10]</sup>采用 ICP-AES 法测定不同产地枸杞中的微量元素和重金属;史秀红等<sup>[11]</sup>对不同产地的枸杞进行因子分析和聚类分析。但采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES),原子吸收分光光度法和原子荧光光谱法相结合测定不同产地、不同采摘期柴达木枸杞种的无机元素,并进行主成分分析还未见相关文献报道。本文结合 ICP-OES 法,原子吸收分光光度法和原子荧光光谱法测定不同产地、不同采摘期柴达木枸杞中无机元素含量,并进行主成分分析比较,旨为柴达木枸杞的品质评价、开发利用和质量控制提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

柴达木枸杞:2015 年 8—10 月采集于都兰县、诺木洪、格尔木等 6 个地区,样品具体信息见表 1。样品经中国科学院西北高原生物研究所马世震研究员鉴定确认为柴达木枸杞,经干燥( $<50^{\circ}\text{C}$ )、粉碎后装入袋中密封,置干燥器中备用。

表 1 不同产地和采摘期枸杞样品信息

Tab. 1 Sample information of Qaidam Chinese wolfberry from different habitats and different picking time

样品编号	采集地点	采集时间/(年-月)	海拔/m	经度	纬度
1	都兰县夏日哈镇 沙珠玉村	2015-8	3 056	98°02'45.5"	36°27'37.6"
2		2015-9			
3		2015-10			
4	都兰县宗加镇 哈西瓦村	2015-8	2 776	96°14'51.7"	36°23'51.8"
5		2015-9			
6		2015-10			
7	诺木洪一大队	2015-8	2 831	96°27'29.1"	36°23'27.5"
8		2015-9			
9		2015-10			
10	格尔木市园艺场	2015-8	2 800	94°55'50.7"	36°24'26.7"
11		2.015-9			
12		2015-10			

续表 1

样品编号	采集地点	采集时间/(年-月)	海拔/m	经度	纬度
13		2015-8			
14	德令哈市怀头他拉镇东滩村	2015-9	2 836	96°46'36.8"	37°19'28.0"
15		2015-10			
16		2015-8			
17	乌兰县赛什克乡兴乐村	2015-9	2 977	98°38'56"	36°94'54"
18		2015-10			

试剂:浓硝酸(优级纯,天津百世化工有限公司);超纯水(实验室自制);氢氧化钾、硼氢化钾、硫脲、抗坏血酸均为分析纯;Cu、Zn、Fe、Mn等24种元素的质量浓度1 000 mg/L的标准溶液(购于中国计量科学研究所)

### 1.2 仪器与设备

MARS6型微波消解仪(美国CEM公司);725型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪和AA240Z型石墨炉原子吸收光谱仪(美国Aligent公司);AFS-8230型原子荧光光度仪(北京吉天仪器有限公司);VB20型赶酸装置(美国Lab Tech公司);AG135型精密电子天平(瑞士Mettler Toledo公司);优普UPE-II-40L型超纯水机(上海优普实业有限公司);SL-500A型高速多功能粉碎机(浙江省永康市松青五金厂)

玻璃器皿和聚四氟乙烯管在使用前都经浓硝酸浸泡24 h以上,然后用超纯水洗净,待干燥后再使用。

### 1.3 供试品溶液的制备

称取药材粉末0.300 0 g,精密称定,置于聚四氟乙烯消解罐中,精密加入浓硝酸10 mL进行消解,30 min升温至180 ℃,保持15 min,冷却至室温后取出,将消解罐置于赶酸装置中赶酸1 h。将消解液转移至50 mL容量瓶中,用纯水少量多次洗涤消解罐并转移至容量瓶中,纯水定容至刻度线,摇匀,备用。相同条件下做试剂的空白试验。每份样品平行处理3份。

### 1.4 ICP-OES测定20种无机元素

1.4.1 ICP-OES工作条件 经过优化的ICP-OES工作参数:等离子体射频发射功率为1.20 kW,等离子气流量15 L/min,雾化器流量0.75 L/min,辅助气的流量为1.5 L/min,观察高度10 mm,一次读数时间3 s,稳定时间为15 s,等离子气、雾化气和辅助

气均为高纯氩气。

1.4.2 各元素分析谱线和检测限 选择各元素分析谱线一般要遵循两个原则:分析谱线不能受到其它谱线的干扰;所选择的谱线信噪比要大。ICP-OES中每个元素可以选择多条分析谱线,同时具有同步校正的功能。本试验中每个元素选择2—4条谱线进行测定,再综合考虑每条谱线发射强度,样品中共存元素的干扰及分析结果的稳定性,选择干扰少,发射强度适宜,精密度好的谱线作为每个元素的分析谱线。按2.2.1中的参数对空白溶液连续测定12次,以3倍标准偏差除以相应元素标准曲线的斜率计算检出限。

1.4.3 混合标准溶液的配制 精密移取质量浓度为1 000 mg/L的各种元素标准储备液,用5%的硝酸稀释并配制成相应质量浓度的混合标准系列溶液,见表2。

表2 混合标准系列溶液的配制

Tab.2 Preparation of mixed standard series of solution (mg · L<sup>-1</sup>)

元素	质量浓度				
Al	10	20	30	40	50
Ca	10	20	40	80	100
Cu	1	2	3	4	5
Fe	1	2	4	8	10
K	10	20	40	80	100
Mg	10	20	30	40	50
Mn	1	2	3	4	5
Na	10	20	40	80	100
P	5	10	20	30	40
Zn	1	2	3	4	5
B	1	2	3	4	5
Co	1	2	3	4	5
Cr	1	2	3	4	5
Li	1	2	3	4	5
S	2	4	6	8	10

续表 2

元素	质量浓度				
Mo	1	2	3	4	5
Sr	1	2	3	4	5
Ti	1	2	3	4	5
V	1	2	3	4	5
Ba	1	2	3	4	5

1.4.4 标准曲线的绘制 按 2.2.1 中的参数对系列混合标准溶液进行测定,以 3 次测量的平均值为纵坐标 Y,以相应质量浓度(mg/L)为横坐标 X,绘制标准曲线,结果见表 3.

1.5 石墨炉原子吸收光谱仪测定 Pb 和 Cd

1.5.1 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件 石墨炉原子吸收光谱仪测定 Pb 和 Cd 的工作条件见表 4.

表 3 柴达木枸杞中各元素分析波长、检出限、回归方程及相关系数(n=3)

Tab. 3 Wavelength, regression equation, correlation coefficient and detection limit of each element in Qaidam Chinese Wolfberry(n=3)

元素	波长/nm	回归方程	r	检出限/(ng·L <sup>-1</sup> )
Al	396.2	Y=2 685.09X-414.26	0.999 8	85.70
Ca	396.8	Y=320 635.92X+433 939.33	0.999 6	934.40
Cu	327.4	Y=2 731.36X+18.83	0.999 8	3.40
Fe	238.2	Y=975.94X+47.16	1.000 0	302.00
K	766.5	Y=970.80X-31.53	0.999 7	179.60
Mg	279.6	Y=26 136.04X+17 758.78	0.999 4	0.30
Mn	257.6	Y=11 270.25X+410.47	0.999 7	6.80
Na	589.6	Y=5 030.17X+1 180.04	1.000 0	381.10
P	213.6	Y=61.03X+47.01	0.999 7	2778.40
Zn	213.9	Y=1 562.05X+157.25	0.999 8	30.10
B	249.8	Y=1 567.57X+246.48	0.999 8	103.70
Co	238.9	Y=397.43X+20.75	0.999 5	0.34
Cr	357.9	Y=1 803.61X+103.51	0.999 9	0.27
Li	670.8	Y=58 184.77X+826.14	0.999 9	18.00
S	182.0	Y=1 452.40X+70.13	0.999 8	6078.30
Mo	202.0	Y=312.00X+11.52	0.999 8	20.10
Sr	407.8	Y=563 486.36X+3628.19	0.999 9	0.01
Ti	336.1	Y=8 841.90X+331.32	0.999 9	16.70
V	292.4	Y=1 450.06X+23.46	0.999 8	2.00
Ba	455.4	Y=234 686.77X+17 267.57	0.999 1	157.30

表 4 石墨炉原子吸收光谱测定柴达木枸杞中 Pb 和 Cd 的工作条件

Tab. 4 Working conditions of determination of Pb and Cd contents in Qaidam Chinese wolfberry

元素	灯电流/ mA	波长/ nm	升温步骤/°C		
			灰化	原子化	清除
Cd	4.5	228.9	250	1 800	1 800
Pb	10.5	283.3	400	2 100	2 100

狭缝均为 0.2 nm,干燥升温 85~120 °C,时间为 55 s;Pb 的原子化时间为 2.9 s;Cd 的原子化时间为 2.8 s.原子化气为高纯度氩气.

1.5.2 Pb 和 Cd 单元素标准溶液的配制 精密移取质量浓度为 1 000 μg/L 的 Pb 和 Cd 标准储备液,用 5%的硝酸稀释 Pb 的标准溶液为 4.0、16.0、

24.0、36.0、50.0 μg/L,Cd 的标准溶液稀释为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L.以质量浓度(c)为横坐标,吸光度(A)为纵坐标,得 Pb 和 Cd 的回归方程分别为  $A = 0.001 2c + 0.000 3 (r = 0.999 6)$ ;  $A = 0.022 1c + 0.000 6 (r = 0.999 2)$

1.6 原子荧光光谱仪测定 Hg 和 As

1.6.1 原子荧光光谱仪工作条件 Hg 和 As 含量测定的灯电流分别为 30,60 mA,屏蔽气流速分别为 800,450 mL/min,负高压均为 275 V,载气流速均为 400 mL/min,原子化器高度均为 10 mm,注入体积均为 0.5 mL,载气、屏蔽气为高纯氩气,还原剂为硼氢化钾溶液,氢氧化钾为稳定介质(现配现用),载液为 50 %的硝酸.

1.6.2 Hg 和 As 单元素标准溶液的配制 精密移取质量浓度为 1 000  $\mu\text{g/L}$  的 Hg 和 As 标准储备液,用5%的硝酸稀释上述储备溶液:0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00  $\mu\text{g/L}$ (Hg 系列标准溶液);1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00  $\mu\text{g/L}$ (As 系列标准溶液).以质量浓度( $c$ )为横坐标,荧光强度( $I$ )为纵坐标,得 Hg 和 As 的回归方程分别为  $I = 2\ 229.37c + 44.15$  ( $r = 0.9991$ ),  $I = 297.56c +$

5.654 4 ( $r = 0.999\ 9$ ).

## 2 结果与分析

### 2.1 样品测定结果

按 1.3 中的方法制备供试品溶液,按各仪器最优条件测定,结果见表 5,并对测定结果进行主成分分析.

表 5 柴达木枸杞中各元素含量测定结果 ( $n=3$ )

Tab. 5 Determination of inorganic elements in Qaidam Chinese wolfberry ( $n=3$ ) ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

样品	Al	B	Ca	Fe	Li	Mn	K	Na	Mg	P	S	Sr	Zn	Ba
1	16.01	7.23	1 384.15	47.97	0.346	3.68	13 032.61	1 240.63	728.60	1 879.45	7.72	4.26	3.55	0.81
2	1.83	6.38	1 272.35	38.83	0.360	3.67	12 323.75	1 168.06	754.29	1 770.05	7.71	3.64	3.78	0.54
3	31.76	1.83	987.54	85.70	2.128	11.20	13 016.51	2 523.86	990.77	2 909.76	6.19	3.30	1.28	0.54
4	5.94	6.62	1 180.67	43.44	0.777	3.92	12 217.36	1 699.18	695.55	1 641.05	7.80	5.51	5.90	0.15
5	9.16	7.43	392.82	37.69	0.542	3.59	11 184.80	1 276.19	807.68	1 618.24	7.86	4.06	7.60	0.03
6	12.36	4.76	483.21	78.32	1.762	6.36	12 269.30	1 943.46	869.78	1 345.76	5.94	3.79	3.81	0.01
7	2.16	7.64	1 220.96	35.39	1.583	5.04	12 290.09	1 932.44	621.51	2 185.70	8.53	6.12	9.67	0.88
8	5.09	6.11	1 184.76	33.47	0.403	5.62	11 841.35	1 489.85	778.43	1 999.90	7.16	3.36	2.74	0.16
9	4.84	2.98	1 276.75	57.39	4.731	7.13	13 476.57	2 797.23	870.22	2 126.51	6.38	3.87	5.48	0.32
10	5.26	6.45	858.04	36.18	0.500	3.7	12 589.01	1 500.49	727.46	2 159.21	7.61	4.00	4.28	0.23
11	3.98	4.33	649.79	30.77	1.016	5.02	9 690.84	1 259.59	749.86	1 664.60	6.38	4.29	5.82	0.01
12	24.22	3.27	482.43	68.79	1.823	5.39	12 810.15	3 076.58	935.88	2 369.23	6.34	4.04	0.17	0.62
13	0.88	4.73	605.49	37.03	1.512	5.88	12 664.13	1 909.15	715.81	2 304.47	10.48	4.95	6.97	—
14	8.55	2.76	380.24	26.92	0.601	5.98	10 908.12	1 494.49	793.77	2 003.93	6.60	4.08	5.41	—
15	37.49	3.1	686.8	81.82	2.023	6.72	13 083.62	3 308.34	961.99	2 391.80	6.23	4.72	2.84	—
16	10.09	5.01	1 077.14	44.98	0.928	5.31	12 906.33	1 470.21	719.08	1 840.43	7.58	4.24	8.00	0.08
17	5.72	2.98	912.11	36.97	0.616	7.01	11 885.82	1 451.51	778.54	1 711.93	5.88	3.55	7.04	—
18	35.58	1.63	968.82	74.81	2.032	10.00	13 354.99	2 473.28	927.66	2 895.21	5.30	3.32	1.99	0.35

— 为未检出;Cr、Ti、V、Mo、Co 未检出

### 2.2 不同产地柴达木枸杞各元素含量分析

从表 5 可以得出,不同产地柴达木枸杞中无机元素的种类相似,但含量存在一定差异. K 元素:都兰县夏日哈镇>乌兰县>诺木洪>德令哈>都兰县宗加镇>格尔木;P 元素:德令哈>都兰县夏日哈镇>乌兰县>诺木洪>格尔木>都兰县宗加镇;Na 元素:德令哈>诺木洪>格尔木>乌兰县>都兰县夏日哈镇>都兰县宗加镇;Ca 元素:诺木洪>都兰县夏日哈镇>乌兰县>都兰县宗加镇>格尔木>德令哈;Mg 元素:都兰县夏日哈镇>德令哈>乌兰县>格尔木>都兰县宗加镇>诺木洪;Fe 元素:都兰县夏日哈镇>都兰县宗加镇>乌兰县>德令哈>格尔木>诺木洪;Zn 元素:诺木洪>都兰县宗加镇>乌兰县>德令哈>格尔木>都兰县夏日哈镇;Mn 元

素:乌兰县>德令哈>都兰县夏日哈镇>诺木洪>格尔木>都兰县宗加镇.所有样品中均未检出 Cr、Ti、V、Mo、Co.从试验结果可以得出,柴达木枸杞中 Fe、Zn、Cu、Mn 4 种元素在不同产地含量存在差异,都兰县夏日哈镇的枸杞中 Fe 的含量较其他产地高,德令哈的枸杞中 Cu 的含量较其他产地高,乌兰县的枸杞中 Mn 含量较其他产地高,诺木洪的枸杞中 Zn 含量较其他产地高,这些差异可能是由于不同产地土壤中微量元素含量差异所导致的.

### 2.3 不同采摘期柴达木枸杞各元素含量分析

从表 5 可以得出,相同产地不同采摘期柴达木枸杞中 K、Fe、Na 元素的含量 8 月至 10 月呈现先降低后升高的趋势;Mn 和 Mg 的含量从 8 月至 10 月一直升高;S 元素的含量呈现降低的趋势. Al 和 Zn

两种元素的含量各月间的变化幅度较大。

### 2.4 重金属含量分析

中药材中重金属主要来源于药材生长的土壤<sup>[10,13]</sup>,重金属含量超标是制约中药材进入国际市场的因素之一。2015 版《中华人民共和国药典》对 Pb、Hg、As、Cu、Cd 的含量做出明确的限定。从表 6

可以看出,虽然试验中的 6 个产地的柴达木枸杞样品中重金属的含量均低于国标对枸杞中对重金属限量的要求,但还存在一定的差别,因此应当重视对重金属含量的监控,特别是施用杀虫剂、肥料等环节中重视重金属物质的管控,避免引起重金属残留和超标<sup>[14]</sup>。

表 6 国内外中药材重金属限量要求及样品中重金属含量

Tab. 6 Requirements of heavy metal of Chinese herbal medicines at home and abroad,

the contents of heavy metals in all samples

(mg · kg<sup>-1</sup>)

样品	Pb	Cd	As	Hg	Cu	国家	限量标准				
							Pb	Cd	As	Hg	Cu
1	0.481	0.013	0.023	0.002	1.02	中国	<5.0	<0.3	<2.0	<0.2	<20
2	0.460	0.016	0.004	0.038	0.70	美国	<0.5	<0.25	<0.15	<0.15	<25
3	0.550	0.073	0.032	0.070	3.34	新加坡	<20.0	<5.0	<5.0	<0.5	<150
4	0.285	—	0.004	0.003	4.04	马来西亚	10	—	<5.0	<0.5	—
5	0.577	—	0.010	0.010	3.60	韩国	<5.0	<0.3	<3.0	<0.2	—
6	0.586	—	0.021	0.041	2.37	德国	<5.0	<0.2	—	<0.1	—
7	1.509	—	0.222	0.051	4.48						
8	0.885	—	0.010	0.061	0.33						
9	0.473	—	0.010	0.036	0.56						
10	1.337	—	0.029	0.003	0.47						
11	0.335	—	—	0.01	2.57						
12	2.699	—	0.013	0.054	1.97						
13	0.387	0.016	0.005	0.033	5.60						
14	2.8	0.017	—	0.049	5.13						
15	0.776	0.029	0.019	0.017	2.47						
16	0.901	0.107	0.023	0.016	2.41						
17	0.319	0.011	—	0.027	2.18						
18	0.94	0.068	0.016	0.030	2.66						

中国的限量要求来自《中华人民共和国药典药典》(2015);美国的限量要求来自《美国药典》(2014)

### 2.5 主成分分析

选取 Fe、Mn、Zn、Cu、K、P、Ca、Mg 和 Na 9 种主要元素,运用 SPSS 19.0 统计软件进行主成分分析。

2.5.1 相关系数矩阵 为了消除各变量之间量纲和数值数量级上的差别,将原始数据标准化后,用

SPSS 19.0 统计软件进行主成分分析,所得相关系数矩阵见表 7。

由表 7 可得,元素两两之间有较大的相关系数,70 % 的相关系数的绝对值大于 0.3,因此适宜用主成分分析法解释变量之间的关系。

表 7 相关系数矩阵

Tab. 7 Correlation coefficient matrix

微量元素	Fe	Cu	Mn	Zn	K	Na	Mg	P	Ca
Fe	1.000	0.625	0.154	0.104	0.065	-0.476	0.504	0.430	-0.375
Cu	0.625	1.000	0.330	0.635	-0.648	0.322	0.566	-0.018	-0.945
Mn	0.154	0.330	1.000	0.472	-0.264	-0.143	-0.039	-0.079	-0.198
Zn	0.104	0.635	0.472	1.000	-0.545	0.534	0.442	-0.690	-0.712
K	0.065	-0.648	-0.264	-0.545	1.000	-0.765	0.106	0.412	0.733
Na	-0.476	0.322	-0.143	0.534	-0.765	1.000	0.046	-0.636	-0.589
Mg	0.504	0.566	-0.039	0.442	0.106	0.046	1.000	0.126	-0.591
P	0.430	-0.018	-0.079	-0.690	0.412	-0.636	0.126	1.000	0.189
Ca	-0.375	-0.945	-0.198	-0.712	0.733	-0.589	-0.591	0.189	1.000

2.5.2 主成分个数确定 从表 7 的相关矩阵出发,用主成分分析法计算该矩阵的特征值和特征向量,得到特征值和方差分析结果见表 8.

表 8 相关矩阵的特征值和方差贡献率

Tab. 8 Eigenvalues and variance contribution rate of the correlation matrix

成分	特征值	方差贡献率/%	方差累计贡献率/%
1	4.102	45.575	45.575
2	2.444	27.158	72.734
3	1.174	13.047	85.781
4	0.893	9.923	95.704
5	0.387	4.296	100.000
6	1.08E-16	1.196 34E-15	100.000
7	-3.2E-17	-3.566 89E-16	100.000
8	-3.7E-16	-4.166 33E-15	100.000
9	-1.2E-15	-1.294 74E-14	100.000

根据主成分确定方法,得到特征值大于 1 的主成分有 3 个,分别用  $Z_1$ ,  $Z_2$  和  $Z_3$  表示.从表 8 可以看出,3 个主成分的累积贡献率达到 85.781%.

2.5.3 主成分表达式 将各变量的标准化数据代入线性组合方程可以得到各个主成分得分方程  $Z_1$ ,  $Z_2$  和  $Z_3$ .

$$Z_1 = 0.056\text{Fe} + 0.213\text{Cu} + 0.083\text{Mn} + 0.214\text{Zn} - 0.194\text{K} + 0.163\text{Na} + 0.113\text{Mg} - 0.112\text{P} - 0.231\text{Ca}$$

$$Z_2 = 0.366\text{Fe} + 0.180\text{Cu} + 0.055\text{Mn} - 0.045\text{Zn} + 0.137\text{K} - 0.260\text{Na} + 0.245\text{Mg} + 0.289\text{P} - 0.085\text{Ca}$$

$$Z_3 = 0.044\text{Fe} - 0.007\text{Cu} + 0.765\text{Mn} + 0.170\text{Zn} - 0.069\text{K} - 0.296\text{Na} - 0.338\text{Mg} - 0.071\text{P} + 0.157\text{Ca}$$

从主成分回归方程  $Z_1$ ,  $Z_2$  和  $Z_3$  可以得出,第一主成分在 Cu、Zn、Na 和 Mg 等元素上有较大的载荷系数,该主成分与 Cu、Zn、Na 和 Mg 有较强的相关性;第二个主成分在 Fe、Mg、P、Cu 和 K 等元素上有较大的载荷系数,该主成分与 Fe、Mg、P、Cu 和 K 有较强的相关性;第三主成分在 Mn、Ca 和 Zn 等元素上有较大的载荷系数,该主成分与 Mn、Ca 和 Zn 有较强的相关性.

2.5.4 主成分综合得分 根据 2.5.3 确定的主成分的回归方程及其所占的贡献率建立了综合得分方程: $Z = 0.45575Z_1 + 0.27158Z_2 + 0.13047Z_3$ ,代入各元素的数值,计算 6 个产地 9 月份采摘的柴达木枸杞的综合得分并排序,结果见表 9.

由表 9 可知,12 号样品排名较高,其次 9 号样品,7 号样品得分最少.从所分析的元素看,产于德令哈的枸杞品质相对较优.

表 9 主成分和综合得分

Tab. 9 Principal component and overall scores

样品	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	Z	排名
2	-2 603.90	1 987.223 43	-1 371.795 36	-826.016	5
5	-1 860.65	1 404.969 45	-1 973.250 07	-723.878	3
7	-2 655.25	2 052.271 02	-1 541.438 20	-853.886	6
9	-1 596.58	1 101.443 25	-1 896.963 26	-676.008	2
12	-2 089.83	1 865.282 63	-1 538.840 96	-646.638	1
15	-2 379.09	1 872.917 63	-1 483.089 95	-769.121	4

### 3 讨论与结论

不同产地柴达木枸杞中无机元素的种类相似,但含量存在一定差异;不同采摘期柴达木枸杞中 K、Fe、Na 元素的含量从 8 月至 10 月呈现先降低后升高的趋势;Mn 和 Mg 的含量从 8 月至 10 月一直升高;S 元素的含量呈现降低的趋势. Al 和 Zn 2 种元素的含量各月间的变化幅度较大.

药材的生长环境、生长期对药材中各种元素的含量均有很大影响,这可能与植物对各种元素的选择性吸收、协同作用、富集等生理活动密切相关<sup>[15]</sup>.

不同区域内由于枸杞的生长环境不同造成不同产地间枸杞所含无机元素含量均存在一定差异,导致这种差异存在的原因可能是不同产地土壤元素含量的差异,该研究结果和史秀红等<sup>[11]</sup>的研究结果一致.中医药界公认中草药的性质和药效与产地有关,药材的异地栽培会产生“质同效异”的结果.不同采摘期的枸杞中各元素含量也存在差异,这可能与植物在不同的生长时期对各种元素的选择性吸收和元素在植物体内富集有关.本研究中部分元素明显富集,

即 10 月份采摘的枸杞中有些元素含量高于 8、9 月份,而其他产地这种现象则不明显,原因尚需要进一步进行研究。

主成分分析用不同产地采于 9 月份的枸杞进行分析,是因为 9 月份的这茬枸杞品质相对较好和产量较高,对其进行分析较有代表性,能充分反应不同产地枸杞的品质。从所测定的 24 种元素中选取 5 种常量元素(K、Na、Mg、P、Ca)和 4 种微量元素(Fe、Mn、Zn、Cu),能够充分说明枸杞中元素含量的差异不仅存在于微量元素,同样也存在于常量元素。多杰扎西等<sup>[12]</sup>通过因子分析和聚类分析得出枸杞中 Fe、Zn、Cu、Mn 等微量元素与药效密切相关的结论。中药的药性从热温到凉寒与 Fe/Mn 值呈正相关,据报道,多种疾病患者表现为血清中 Zn/Cu 值较低<sup>[10]</sup>,其次所选取的 9 种元素是人生命活动和植物生理活动中所必需的常量元素和微量元素。主成分分析为枸杞品质的研究提供一种快速、准确、可靠的检验方法。

#### 参考文献

- [1] 张俊清,刘明生,符乃光,等. 中药材微量元素及重金属研究的意义与方法[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(3): 48-49.
- [2] 宋平顺,张明童,王捷,等. 土壤中的无机元素对当归药材道地性的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2013, 48(1): 91-96.
- [3] 叶英,索有瑞,韩丽娟,等. 柴达木枸杞研究开发现状及产业前景分析[J]. 食品工业, 2014, 35(2): 210-213.
- [4] 王亚军,安巍,石志刚,等. 枸杞药用价值的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(30): 13213-13214, 13218.
- [5] 矫晓丽,冀恬,迟晓峰,等. 微波消解-ICP-AES 测定柴达木不同品种枸杞中的 17 种元素[J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 3129-3132.
- [6] Wang C, Chang S, Inbaraj B S, et al. Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from *Lycium barbarum* L. and evaluation of antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2010, 120(1): 184-192.
- [7] 李国梁,刘永军,史俊友,等. 柴达木枸杞几种活性成分分析[J]. 分析试验室, 2009, 28(S1): 286-288.
- [8] Amagase H, Farnsworth N R. A review of botanical characteristics, phytochemistry, clinical relevance in efficacy and safety of *Lycium barbarum* fruit (Goji)[J]. Food Research International, 2011, 44(7): 1702-1717.
- [9] 杨仁明,索有瑞,王洪伦. 青海不同地区枸杞微量元素分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 525-528.
- [10] 刘毅,郑国灿,朱美文,等. 不同产地枸杞中的微量元素含量分析[J]. 检验检疫学刊, 2012, 22(3): 32-35.
- [11] 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.
- [12] 多杰扎西,吴启勋. 不同产地枸杞子中微量元素的因子分析[J]. 西南民族大学学报:自然科学版, 2008, 34(3): 514-517.
- [13] 陈兴福,刘玲. 解决中药材重金属含量超标的栽培措施[J]. 中药研究与信息, 2002, 4(5): 30-32.
- [14] 李敏,刘渝,周睿,等. 国内外有关中药中重金属和砷盐的限量标准及分析[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(11): 2859-2860.
- [15] 张宇霞,马世震,迟晓峰,等. 不同生长期甘松中无机元素含量分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(6): 79-82.

(责任编辑 胡文忠)