

· 基础研究 ·

不同产地梅花鹿鹿茸矿物质元素
含量测定与道地性分析[△]赵海平¹, 张国坤¹, 姚梦杰¹, 李春义^{1,2*}

1. 中国农业科学院 特产研究所/吉林省特种经济动物分子生物学省部共建重点实验室, 吉林 长春 130112;

2. 长春科技学院, 吉林 长春 130022

[摘要] 目的: 通过对不同产地梅花鹿鹿茸中矿物质元素含量分析, 研究鹿茸的道地性及安全性。方法: 从吉林省和山东省7个梅花鹿养殖区收集了42份鹿茸样品, 冻干处理保存, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定样品中18种矿物质元素含量, 统计分析不同产地样品中矿物质元素含量的差异。同时, 采用主成分分析对所有样品进行聚类以及皮尔逊相关性系数分析, 阐明18种矿物质元素之间的相关性。结果: 不同产地鹿茸中所测多数矿物质元素含量存在差异性, 其中Zn含量吉林省鹿茸极显著低于山东省鹿茸; 重金属元素Pb、Cd、Cu、As在鹿茸中含量很低, 均在食品重金属含量允许范围内。结论: ICP-MS方法可准确测定冻干鹿茸中矿物质元素含量, 不同产地间存在差异, 不同产地样品中矿物质元素含量存在相关性; Zn含量可以作为单一相关的候选因素, 研究鹿茸的道地性; 以重金属元素为指标, 鹿茸作为食品和药材的原材料是安全的。

[关键词] 梅花鹿; 鹿茸; 不同产地; 电感耦合等离子质谱; 矿物质元素

[中图分类号] R282.74; R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2019)09-1267-07

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20190412002

Measurement of Mineral Elements in Velvet Antlers from Different Regions of Origin Using ICP-MS Method

ZHAO Hai-ping¹, ZHANG Guo-kun¹, YAO Meng-jie¹, LI Chun-yi^{1,2*}

1. Institute of Special Animal and Plant Sciences, Chinese Academy of Agriculture Sciences;

Jilin Provincial Key Laboratory for Molecular Biology of Special Economic Animals, Changchun 130112, China;

2. Changchun Sci-Tech University, Changchun 130022, China

[Abstract] **Objective:** To investigate the geoherbalism and safety of sika deer velvet antlers, mineral element contents in the antlers from different areas of origin were measured and analyzed. **Method:** 42 velvet antler samples were collected from 7 sika deer farms in both Jilin and Shandong Provinces. The contents of 18 mineral elements in the samples were measured by using ICP-MS after freeze-drying for preservation. At the same time, principal component analysis was used to cluster all samples and Pearson correlation coefficient analysis was carried out to clarify the correlation between the 18 mineral elements. **Results:** Contents of most mineral elements in the velvet antlers from different areas of origin varied considerably, and the Zn content in Jilin was lower than that in Shandong; Contents of Pb, Cd, Cu and As in the velvet antler were much lower than limits of Pharmacopoeia of the People's Republic of China, all in the range of food heavy metals. **Conclusion:** There was a correlation between mineral element contents in the antler samples from the same area. ICP-MS could accurately be used to measure the contents of mineral elements in freeze-dried velvet antlers, and there were differences in mineral contents among the different producing areas. To study geoherbalism of velvet antlers, Zn content could be used as a single candidate factor. Based on the fact that velvet antlers contain very low heavy metals, velvet antlers are a safe raw material for food and medicine.

[Keywords] Sika deer; velvet antler; different region; ICP-MS; minerals

[△] [基金项目] 中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-ASTIP-2016-ISAPS)

* [通信作者] 李春义, 研究员, 研究方向: 鹿茸生物学与干细胞; E-mail: lichunyi1959@163.com

鹿茸是梅花鹿 *Cervus nippon* Temminck 或马鹿 *Cervus elaphus* Linnaeus 雄鹿未骨化密生茸毛的幼角^[1], 作为珍贵的中药材, 也用来作为保健品的原料, 具强筋健骨、壮肾阳、益精血等作用^[2], 其多种药用和保健功能得到了广泛认可。《中华人民共和国药典》将鹿茸的功能与主治叙述为: 壮肾阳, 益精血, 强筋骨, 调冲任, 托疮毒。我国市场上的鹿茸药材约有 80% 产于梅花鹿^[3]。梅花鹿鹿茸的道地产区一直是一个悬而未决的问题。梅花鹿养殖主要集中在东北地区^[4], 因此业内人士一般认为, 东三省是梅花鹿鹿茸的最佳产区。

道地性是药材在特定环境中形成的综合性特征, 每种道地药材都具其独特的生态地理环境^[5], 因此探索不同产地药材所含成分的差异成为建立药材道地产区检测方法的有效手段之一, 如结合相关的有机成分与微量元素来研究药材的道地性^[6]。

鹿茸中含有丰富的有机物质、矿物质和微量元素^[7-14]。研究证明, 不同产地鹿茸中次黄嘌呤^[15]、蛋白多肽^[16]、核苷类^[17]等有机成分均有一定的差异。然而, 目前尚未见关于不同产地鹿茸所含矿物质元素的对比研究。本研究采集了梅花鹿鹿茸主产区吉林省和非主产区山东省共 7 个地区鹿茸为研究对象, 采用微波消解法处理样品, 运用微波消解-电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 分析技术随机测定了鹿茸中 18 种矿物质元素的含量, 以期研究不同产区鹿茸的道地性提供参考。

1 仪器与试剂

密闭微波消解仪 (型号: MARS5, 美国 CEM 公司); 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, 型号: 7700X, 美国安捷伦公司); 电热鼓风干燥箱 (型号: DHG-9013A, 上海一恒仪器有限公司); 冻干机 (型号: FDU-1100, 东京理化公司 EYELA 系列)。

元素标准溶液包含 Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au (中国计量科学研究院国家标准物质研究中心, 质量浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 浓硝酸 (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 30% 过氧化氢 (南京化学试剂股份有限公司)。

2016 年 7—8 月在吉林省和山东省大型梅花鹿养殖场采取鹿茸 42 份, 详见表 1; 采样方式: 自二杠茸或三杈茸基部锯取厚度为 1 cm 的鹿茸片。经由依托于中国农业科学院特产研究所的吉林省鹿茸工程技术研究中心鉴定为梅花鹿 *Cervus nippon* Temminck 鹿茸。

表 1 吉林省和山东省鹿茸样品来源信息

编号	采样地点	样品数	纬度 N	经度 E
CC	吉林省长春市双阳区	6	43°31'21.62"	125°39'30.67"
JL	吉林省吉林市左家镇	6	44°01'14.73"	126°08'34.87"
SP	吉林省四平市	6	43°09'50.05"	124°20'39.05"
JN	山东省济南市	6	36°39'5.09"	117°06'50.30"
QD	山东省青岛市	6	36°03'57.48"	120°22'40.33"
YT	山东省烟台市	6	37°27'45.23"	121°26'34.28"
LY	山东省临沂市	6	35°06'18.22"	118°21'2.59"

2 方法

2.1 对照品溶液的配制

标准溶液: 元素 (Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au) 标准溶液的原始质量浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 使用前稀释至所需浓度。

标准曲线制作: 配制 Na、Mg、P、K、Ca 混合标准曲线质量浓度为 0、2、4、6、8、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au、Cd、Ag 混合标准曲线质量浓度为 0、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。内标溶液选取一定体积的元素母液, 用 2% 硝酸将其稀释至 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在选定的浓度范围内做标准曲线, r 均大于 0.999 0, 见表 2, 表明上述元素在 0.3 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性关系良好。

表 2 元素线性方程

元素	回归方程	r	检出限	RSD/%
Na	$Y = 232.3450X + 213.0032$	0.9993	0.00030	1.90
Mg	$Y = 213.6532X + 731.0566$	0.9998	0.00030	2.23
P	$Y = 200.0234X + 10.2342$	0.9999	0.10000	2.56
K	$Y = 152.0566X + 2843.0231$	1.0000	0.00020	3.51
Ca	$Y = 85.3321X + 462.3421$	0.9996	0.00020	1.82
Mn	$Y = 2621X + 800.3242$	0.9999	0.00007	2.96
Fe	$Y = 987.4532X + 458.2396$	0.9999	0.00030	2.45
Co	$Y = 7430.3425X + 234.8560$	0.9998	0.00090	3.04
Cu	$Y = 12002.2313X + 5321.9422$	0.9999	0.00020	2.94
Zn	$Y = 1234.2344X + 2034.0021$	1.0000	0.00030	1.87
Se	$Y = 4302.2244X + 1243.0432$	0.9996	0.00070	1.59
Cr	$Y = 401.0213X + 34.9432$	0.9998	0.00020	2.88
As	$Y = 984.3455X + 234.0223$	0.9998	0.00060	3.56
Pb	$Y = 194229.3424X + 34211.2345$	0.9999	0.00004	3.79
Ba	$Y = 7212.6434X + 437.4534$	0.9997	0.00002	2.76
Au	$Y = 8734.2345X + 3435.0343$	0.9996	0.00090	3.87
Cd	$Y = 4534.2455X + 541.3304$	0.9998	0.00009	4.56
Ag	$Y = 6545.0599X + 7681.0344$	0.9997	0.00200	4.50

2.2 鹿茸样品预处理

准确称取制备好的鹿茸样品 0.5 g 于消解罐中, 加入 4.0 mL 浓硝酸、1.0 mL 30% 过氧化氢, 混匀, 盖好内外盖, 置于微波消解系统内消解, 消解条件见表 3。消解完毕后冷却至室温, 取出消解罐, 将样品转移至 50 mL 容量瓶中定容, 摇匀后待测。ICP-MS 仪器工作条件: 雾化室温度 2 ℃, 等离子流 14 L·min⁻¹, 蠕动泵速度 25 r·min⁻¹, 等离子射频功率 1550 W, 辅助气体流量 0.79 L·min⁻¹, 雾化器体积流量 1.0 L·min⁻¹, KED 测定模式。根据仪器灵敏信号进行对不同元素的同位素筛选之后, 确定该检测方法中各元素的质量数, 见表 4。

表 3 微波消解条件

阶段	功率/W	升温时间/min	温度/℃	持续时间/min
1	1280	5	120	1
2	1280	5	160	5
3	1280	5	180	10

2.3 方法学考察

2.3.1 检测限 连续测定空白溶液 11 次, 以测定元素信号响应值的标准偏差的 3 倍所对应的浓度为检测限, 结果见表 2, 各元素的检测限多处于 10⁻¹² 级别, 方法灵敏度高。

2.3.2 精密度试验 取 18 种元素的标准溶液各自连续进样 6 次测定含量, 18 种元素的 RSD 为 1.90% ~ 2.70%, 见表 2, 表明仪器的精密性良好。

2.3.3 重复性试验 随机取鹿茸样品 CC1 号 6 份, 按 2.2 项方法制成待测溶液。测试研究涉及到的 18

种元素的 RSD 为 1.80% ~ 4.52%, 说明方法的重复性良好。

2.3.4 稳定性试验 取鹿茸样品 CC1 号, 按 2.2 项方法制成待测溶液, 分别于 0、4、8、12、16、20、24 h 上样, 18 种元素的 RSD 为 1.21% ~ 4.02%, 表明样品在 24 h 内是稳定的。

2.3.5 加样回收率试验 称取已经测定的样品 CC1 0.5 g (5 份), 精密称量, 精准加入一定量的各元素的对照品溶液, 按照相同条件测试, 计算各元素的回收率为 96.90% ~ 102.80%, RSD 均在 5% 以下。

3 结果

3.1 不同产地鹿茸中 18 种矿物质元素含量及产地之间差异性分析

采用 2.1 和 2.2 描述的方法检测不同产地 42 份样品元素含量, 结果见表 5。从地区角度分析, Cr 在各个地区鹿茸样品中含量差异无统计学意义, 其他元素差异有统计学意义 ($P < 0.01$), 如: Co 含量四平地区的极显著低于长春和吉林地区, Cd 含量四平、长春和吉林 3 个地区差异有统计学意义。从省份角度分析, 山东省 4 个产区鹿茸 P 和 Ca 含量高于吉林省 3 个产地, 且差异有统计学意义 ($P < 0.01$); 元素 Mg 和 Zn 含量吉林地区鹿茸极显著低于山东地区鹿茸; 除临沂样品外, 鹿茸元素 K 含量在吉林产区极显著高于山东其他 3 个产区。Au 在各个产地的大部分样品中均未检出。矿物质元素 Ca 和 P 在鹿茸中含量丰富, Ca 和 P 含量比例接近 2:1。

表 4 重复性、稳定性及加样回收率试验结果 ($n=6$)

元素	重复性	稳定性	回收率		元素	重复性	稳定性	回收率	
	RSD/%	RSD/%	平均值	RSD/%		RSD/%	RSD/%	平均值	RSD/%
Na	1.80	2.54	102.56	2.88	Zn	3.25	1.60	102.36	3.25
Mg	2.65	1.88	99.64	3.66	Se	4.12	1.89	101.77	2.89
P	1.96	3.84	98.72	2.46	Cr	3.68	1.56	99.65	3.98
K	2.34	1.52	103.89	1.96	As	3.69	1.79	98.69	2.00
Ca	1.87	1.21	98.96	2.54	Pb	4.08	2.85	101.55	3.50
Mn	3.10	2.10	101.88	2.63	Ba	3.54	2.64	99.33	1.88
Fe	3.52	4.52	104.20	4.15	Au	—	2.96	—	1.59
Co	2.84	1.75	101.58	2.58	Cd	2.79	3.86	103.58	2.75
Cu	3.78	4.02	98.74	4.35	Ag	3.87	3.48	103.66	3.71

注: Na、Mg、Al、P、K、Ca 含量单位是 mg·kg⁻¹; Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au、Cd、Ag 含量单位是 μg·kg⁻¹, 下同; —表示无数据。

表 5 不同产地鹿茸中 18 种矿物质元素含量($\bar{x} \pm s$, $n=6$)

	Na	Mg	P	K	Ca	Au
CC	5 470.22 ± 383.20 ^{ab}	1 748.92 ± 113.75 ^d	39 565.43 ± 4 975.21 ^c	3 155.63 ± 198.80 ^a	78 018.83 ± 11 221.75 ^d	<0.000
JL	6 026.25 ± 402.67 ^a	2 230.84 ± 238.93 ^{cd}	47 908.70 ± 3 454.92 ^{de}	2 758.94 ± 86.39 ^{ab}	98 029.59 ± 6 614.66 ^{cd}	<0.000
SP	5 655.70 ± 526.33 ^{ab}	1 916.80 ± 424.71 ^d	48 427.75 ± 8 315.87 ^{cde}	2 366.71 ± 637.52 ^b	101 663.03 ± 18 357.64 ^{cd}	<0.000
JN	5 529.19 ± 168.58 ^{ab}	3 411.37 ± 230.49 ^a	77 131.71 ± 5 941.36 ^a	1 225.23 ± 256.81 ^c	158 209.42 ± 7 392.93 ^a	<0.000
QD	4 285.25 ± 886.72 ^c	2 999.98 ± 1 116.04 ^{ab}	60 700.57 ± 19 307.91 ^{bc}	1 213.91 ± 936.72 ^c	124 360.25 ± 41 468.07 ^{bc}	<0.000
YT	5 004.97 ± 129.08 ^b	3 158.73 ± 171.72 ^{ab}	65 282.52 ± 3 631.73 ^{ab}	1 607.75 ± 34.95 ^c	137 821.59 ± 6 842.25 ^{ab}	<0.000
LY	5 892.99 ± 198.60 ^a	2 639.23 ± 114.91 ^{bc}	55 408.74 ± 2 897.59 ^{bcd}	2 667.40 ± 143.43 ^{ab}	115 015.62 ± 5 223.99 ^{bc}	<0.000
	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Se
CC	1 280.42 ± 469.88 ^b	394.49 ± 308.43 ^a	30.23 ± 14.04 ^{abc}	1 669.22 ± 536.52 ^a	54 888.46 ± 6 616.13 ^c	152.97 ± 65.47 ^{bc}
JL	766.13 ± 134.5 ^{cd}	231.12 ± 69.61 ^{ab}	37.12 ± 30.16 ^{ab}	1 384.01 ± 307.56 ^{ab}	51 443.12 ± 5 051.23 ^c	205.54 ± 47.99 ^{ab}
SP	622.83 ± 77.91 ^d	162.31 ± 82.39 ^b	14.23 ± 2.17 ^c	989.54 ± 311.5 ^{bc}	55 781.20 ± 5 968.40 ^c	138.83 ± 41.95 ^c
JN	855.07 ± 333.51 ^{bcd}	121.04 ± 59.82 ^b	26.46 ± 10.21 ^{abc}	506.51 ± 85.76 ^c	62 927.62 ± 4 297.45 ^b	108.12 ± 26.15 ^c
QD	2 280.42 ± 626.59 ^a	74.66 ± 39.09 ^b	18.75 ± 6.5 ^{bc}	937.78 ± 515.76 ^{bc}	72 209.76 ± 3 064.83 ^a	150.61 ± 56.31 ^{bc}
YT	2 539.17 ± 106.21 ^a	252.8 ± 19.2 ^{ab}	45.11 ± 3.73 ^a	861.5 ± 80.92 ^c	65 662.45 ± 2 194.96 ^{ab}	121.62 ± 16.87 ^c
LY	1 175.45 ± 235.45 ^{bc}	134.81 ± 16.81 ^b	20.6 ± 4.27 ^{bc}	1 868.61 ± 158.61 ^a	65 027.74 ± 3 938.36 ^b	228.82 ± 25.76 ^a
	Cr	As	Cd	Ag	Pb	Ba
CC	2 825.08 ± 911.24	16.41 ± 4.68 ^{abc}	3.38 ± 0.94 ^a	3.17 ± 1.16 ^b	376.14 ± 113.07 ^{bc}	16 517.46 ± 1 875.77 ^{bc}
JL	2 764.64 ± 1 838.6	20.27 ± 7.56 ^{ab}	1.31 ± 0.9 ^c	14.62 ± 13.57 ^{ab}	187.17 ± 89.48 ^d	21 317.04 ± 4 074.85 ^b
SP	1 371.52 ± 348.69	13.6 ± 3.97 ^{bc}	2.22 ± 0.54 ^b	29.22 ± 24.37 ^a	270.74 ± 71.03 ^{cd}	13 102.25 ± 1 602.75 ^b
JN	1 898.57 ± 1 691.02	12.11 ± 6.9 ^c	1.26 ± 0.35 ^c	2.8 ± 2.35 ^b	274.95 ± 71.65 ^{cd}	18 934.6 ± 1 718.32 ^{bc}
QD	1 033.32 ± 685.19	9.96 ± 3.11 ^c	2.04 ± 0.55 ^{bc}	2.05 ± 1.38 ^b	889.57 ± 225.15 ^a	39 113.62 ± 11 524.07 ^a
YT	1 678.78 ± 1 635.12	21.53 ± 2.55 ^a	2.32 ± 0.28 ^b	4.26 ± 1.13 ^b	513.64 ± 26.32 ^b	41 255.22 ± 6 904.84 ^a
LY	2 048.97 ± 937.96	21.63 ± 2.5 ^a	2.58 ± 0.25 ^{ab}	4.62 ± 3.98 ^b	315.22 ± 27.19 ^{cd}	41 179.12 ± 2 602.86 ^a

注：上标相同字母或者不标字母表示差异无统计学意义($P>0.05$)，不同小写字母表示差异有统计学意义($P<0.01$)。

3.2 相关性分析

相关性分析被广泛应用到中药材元素含量及其他营养成分分析中，通过对多个具备相关性的指标进行分析，从而衡量不同组分之间的联系。本研究对鹿茸样品中 18 种元素进行相关性分析。结果见表 6。从表 6 可以看出，某些元素成分之间存在显著或者极显著相关性。Na 与 Mg、P、K、Ca、Mn、Cu、Zn、Se、Pb、Ba 含量差异有统计学意义($P<0.01$)；Mg 与 P、K、Ca、Cu、Zn、Se、Ba 含量极显著相关；P 与 K、Ca、Fe、Cu、Zn、Se、Cd、Ba 含量极显著相关；K 和 Ca、Cu、Zn、Se、Pb、Ba 含量极显著相关；Ca 与 Fe、Cu、Zn、Se、Cd、Ba 含量极显著相关；Mn 与 Zn、Pb、Ba 含量极显著相关；Fe

与 Co、Cu、Cr、As、Cd 含量极显著相关；Co 与 Cr、As 含量极显著相关；Cu 与 Se、As、Cd 含量极显著相关；Zn 含量与 Pb、Ba 含量极显著相关。

3.3 主成分分析

通过 SPSS 软件对所有样品进行主成分分析，明确 18 种元素在吉林省和山东省不同产地鹿茸矿物质元素变异中各自的贡献率，结果见表 7。从表 7 可以看出，前 2 个主成分累计贡献率达到 91.88%，能够阐明要说明的大多数变异信息。其中，第 1 个主成分(PC1)累计贡献率为 70.32%，主要反映的是来自 Na、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、As、Cd、Ag、Pb、Ba 的信息。第 2 主成分(PC2)累积贡献率为 21.56%，主要反映的是来自 Mg、Cr、Ag、Ba 的信息。

表 6 鹿茸中 18 种矿物质元素皮尔逊相关性分析

	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Se	Cr	As	Cd	Ag	Pb	Ba
Na	1	-0.509**	-0.422**	0.732**	-0.445**	-0.468**	0.314*	0.042	0.540**	-0.730**	0.571**	0.274	0.291	0.058	0.077	-0.751**	-0.459**
Mg	-0.509**	1	0.961**	-0.861**	0.958**	0.269	-0.366*	0.003	-0.613**	0.676**	-0.413**	-0.269	-0.057	-0.357*	-0.351*	0.378*	0.587**
P	-0.422**	0.961**	1	-0.858**	0.993**	0.127	-0.438**	-0.052	-0.699**	0.574**	-0.507**	-0.244	-0.129	-0.436**	-0.252	0.240	0.418**
K	0.732**	-0.861**	-0.858**	1	-0.873**	-0.299	0.487**	0.067	0.812**	-0.686**	0.607**	0.358*	0.320*	0.393*	0.124	-0.522**	-0.403**
Ca	-0.445**	0.958**	0.993**	-0.873**	1	0.124	-0.459**	-0.053	-0.720**	0.563**	-0.513**	-0.273	-0.117	-0.454**	-0.227	0.239	0.440**
Mn	-0.468**	0.269	0.127	-0.299	0.124	1	0.188	0.351*	0.010	0.582**	-0.070	-0.046	0.167	0.302	-0.347*	0.641**	0.583**
Fe	0.314*	-0.366*	-0.438**	0.487**	-0.459**	0.188	1	0.547**	0.500**	-0.092	0.186	0.464**	0.472**	0.497**	-0.043	-0.133	-0.197
Co	0.042	0.003	-0.052	0.067	-0.053	0.351*	0.547**	1	0.063	-0.031	-0.008	0.562**	0.519**	0.065	0.050	-0.095	0.065
Cu	0.540**	-0.613**	-0.699**	0.812**	-0.720**	0.010	0.500**	0.063	1	-0.361*	0.735**	0.356*	0.482**	0.575**	-0.056	-0.187	0.017
Zn	-0.730**	0.676**	0.574**	-0.686**	0.563**	0.582**	-0.092	-0.031	-0.361*	1	-0.333*	-0.280	-0.151	0.051	-0.285	0.711**	0.578**
Se	0.571**	-0.413**	-0.507**	0.607**	-0.513**	-0.070	0.186	-0.008	0.735**	-0.333*	1	0.046	0.376*	0.298	-0.144	-0.146	0.104
Cr	0.274	-0.269	-0.244	0.358*	-0.273	-0.046	0.464**	0.562**	0.356*	-0.280	0.046	1	0.454**	0.100	0.157	-0.320*	-0.136
As	0.291	-0.057	-0.129	0.320*	-0.117	0.167	0.472**	0.519**	0.482**	-0.151	0.376*	0.454**	1	0.275	-0.028	-0.268	0.283
Cd	0.058	-0.357*	-0.436**	0.393*	-0.454**	0.302	0.497**	0.065	0.575**	0.051	0.298	0.100	0.275	1	-0.067	0.194	0.080
Ag	0.077	-0.351*	-0.252	0.124	-0.227	-0.347*	-0.043	0.050	-0.056	-0.285	-0.144	0.157	-0.028	-0.067	1	-0.295	-0.388*
Pb	-0.751**	0.378*	0.240	-0.522**	0.239	0.641**	-0.133	-0.095	-0.187	0.711**	-0.146	-0.320*	-0.268	0.194	-0.295	1	0.571**
Ba	-0.459**	0.587**	0.418**	-0.403**	0.440**	0.583**	-0.197	0.065	0.017	0.578**	0.104	-0.136	0.283	0.080	-0.388*	0.571**	1

注：* $P < 0.05$ ；** $P < 0.01$ 。

表 7 主成分载荷表

	成分	
	PC1	PC2
Na	0.856	0.457
Mg	-0.237	0.916
P	-0.844	0.456
K	0.924	-0.068
Ca	-0.906	0.389
Mn	0.942	0.141
Fe	0.925	0.330
Co	0.971	0.157
Cu	0.939	0.246
Zn	0.861	-0.452
Se	0.829	-0.439
Cr	0.345	0.911
As	0.978	-0.071
Cd	0.985	-0.089
Ag	0.766	-0.503
Pb	0.759	0.451
Ba	0.757	0.587

4 讨论

东三省的气候条件适合于梅花鹿的养殖，也是我国鹿茸的主要供应区，最有可能成为梅花鹿的道地产区。吉林省是我国梅花鹿茸产量最大的省份^[18]。山东省虽然不是我国梅花鹿茸的主产区，但也是除东三省外产量最大的省份之一。本研究首次对梅花鹿茸主产区和非主产区的矿物质元素的含量进行比较分析，为研究鹿茸的道地性提供了理论和数据支持。

道地性是评价中药品质优劣的传统理论和方法，是中医药学经验的科学总结，也是中医理论在长久实践过程中提炼出来的对中药质量控制的客观评价标准^[19]，因此道地性作为中医药领域独特的质量评价标准，其理念深深地根植于中医理论体系中^[20]。道地药材存在化学成分物质基础特性^[21]，具体表现为活性成分的含量差异。矿物元素自身不能合成，必须从环境中摄取，因此不同产地产品有各自的矿物质特征^[22-23]。此外，产品的贮藏时间和贮藏条件对其矿物元素含量影响较小^[24-25]。因此，相对于有机物，矿物质元素更适合用于研究药材的道地性。

虽然不同产地鹿茸中次黄嘌呤^[15]、白多肽^[16]、核苷类^[17]等有机成分均有一定程度的差异,但是上述研究中并没有找到与鹿茸道地性单一相关的因素。

不同产地来源鹿茸矿物质元素差异分析结果表明,有几种元素含量因产地不同而存在差异,如:Co含量四平地区极显著低于长春和吉林地区;Cd含量四平、长春和吉林三个地区差异有统计学意义;山东省4个产区鹿茸P和Ca含量高于吉林省3个产地,且差异有统计学意义($P < 0.01$);元素Mg和Zn含量吉林地区鹿茸极显著低于山东地区鹿茸;除临沂样品外,鹿茸元素K含量在吉林产区极显著高于山东其他3个产区等。因此,以某种或某些元素为指标,可以在一定程度上将不同产地的鹿茸进行区分。由于某些种类矿物质元素在鹿茸不同区段含量不同。因此,在通过矿物质元素研究鹿茸道地性时,需要排除鹿茸不同区段矿物质含量的影响。孙伟丽等^[26]通过对梅花鹿三杈茸不同加工方式及不同区段20种矿物质元素含量的分析发现,Na、Mg、Al、P、K和Ca在不同区段之间含量差异有统计学意义($P < 0.05$),Al、P、Ca、Na、Mg和K含量在煮炸茸和冻干茸两种加工方式之间差异有统计学意义($P < 0.05$)。本研究所采集的样品来自于鹿茸二杠或三杈的基部,在此部位Zn的含量不存在不同区段和加工方式的差异^[26]。主成分分析显示,前2个主成分PC1和PC2的累积贡献率为91.88%,能够解释大部分变异,Zn位于第一类主成分中。因此,Zn含量可以作为单一相关的候选因素,研究鹿茸的道地性。相关分析显示:Zn含量与Pb、Ba含量极显著相关,说明Pb和Ba含量可以作为辅助指标。

重金属元素在人体中蓄积到一定量会引发中毒症状,因为重金属元素往往使蛋白质变性,影响组织细胞的生理功能,进而影响肝脏、肾脏、神经系统等功能。重金属元素一直是衡量中药材品质的关键因素^[27],《中华人民共和国药典》2015年版限定了中药材重金属质量分数为 $Pb \leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $Cd \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $Cu \leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $As \leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。鹿茸作为动物性来源中药材也可能会因为动物摄入草食饲料、饮水等因素带来重金属超标问题。本研究通过《中华人民共和国药典》2015版的ICP-MS法,测定的7个产地来源的42份鹿茸样本重金属Pb、Cd、Cu和As均无超标,符合我国中药材重金属的安全性规定,因此可以放心食用。

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,2015:323-324.
- [2] 李晶峰,边学峰,牛晓晖,等. 鹿茸-山药药对补肾壮阳作用研究[J]. 中国现代中药,2019,21(2):176-181.
- [3] 宗颖,牛晓辉,王玉,等. 梅花鹿茸的高效液相色谱的指纹特征分析研究[J]. 时珍国医国药,2014,25(2):354-356.
- [4] 金世元,金艳,李京生. 金世元谈鹿茸[J]. 首都医药,2011,18(13):42-43.
- [5] 孙义新,魏源. 道地药材成因及其土壤元素基准探讨[J]. 安徽农业科学,2018,46(31):8-11.
- [6] 李艳丽,许亮,杨燕云,等. 中药特色之一地道药材研究进展[J]. 中华中医药学刊,2012,30(4):797-799.
- [7] 桂丽萍,郭萍,郭远强. 鹿茸化学成分和药理活性研究进展[J]. 药物评价研究,2010,33(3):237-240.
- [8] SUNWOO H H, NAKANO T, SIM J S. Isolation and characterization of proteoglycans from growing antlers of wapiti (*Cervus elaphus*) [J]. Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol, 1998, 121(4):437-442.
- [9] 李和平. 中国茸鹿品种(品系)的鹿茸化学成分[J]. 东北林业大学学报,2003,31(4):26-28.
- [10] ESTEVEZ J A, LANDETE-CASTILLEJOS T, MARTINEZ A, et al. Antler mineral composition of Iberian red deer *Cervus elaphus hispanicus* is related to mineral profile of diet [J]. Acta Theriol (Warsz), 2009, 54(3):235-242.
- [11] JEON B T, MOON S H, LEE S R, et al. Changes of amino acid, fatty acid and lipid composition by the growth period in velvet antler [J]. Korean J Food Sci Anim Resour, 2010, 30(6):989-996.
- [12] KIERDORF U, STOFFELS D, KIERDORF H. Element concentrations and element ratios in antler and pedicle bone of yearling red deer (*Cervus elaphus*) stags—a quantitative X-ray fluorescence study [J]. Biol Trace Elem Res, 2014, 162(1/3):124-133.
- [13] 王燕华,孙印石,张磊,等. 鹿茸不同炮制品化学成分的对比如分析[J]. 中国中药杂志,2018,43(6):1145-1155.
- [14] 雒伟伟,赵海平,齐晓妍,等. 鹿茸药材鉴定和质量控制的研究进展[J]. 中国中药杂志,2017,42(21):4110-4114.
- [15] 梁志敏,李建平,林喆,等. 不同产地鹿茸中次黄嘌呤的HPLC含量测定[J]. 中药材,2005,28(8):670-672.
- [16] 吕秀华,周凡,马芹. 不同产地和采收期塔里木马鹿茸多肽的含量测定[J]. 中国药理学杂志,2015,50(14):1233-1236.
- [17] 刘雪莹,赵雨,何慧楠,等. 不同产地梅花鹿鹿茸药材中5种核苷类成分的含量测定及聚类分析[J]. 中国药房,2018,29(14):1945-1949.

(下转第1278页)

可以作为质量控制指标;冯颖等^[10]对云南常见的5种食用蜡象的营养成分分析结果表明,平均总糖质量分数为2.61%。九香虫及类似品的多糖含量存在一定差异,整体规律是:油脂含量高的样品多糖含量相对较低;小皱蜡的多糖含量相对偏高,其次为无刺蜡。小皱蜡的多糖主要由葡萄糖组成,与其他品种的多糖组成差异较大;除小皱蜡外,其他品种多糖组成相似,主要由甘露糖、鼠李糖、葡萄糖、半乳糖等单糖组成;虽然不同药材多糖中的单糖组成比例存在一定的差距,但是除个别样品外,均为葡萄糖含量最高。

从主成分分析来看,九香虫的聚合度不高,这与笔者检测的九香虫DNA条形码的结果相似,不能聚合为一类,原因可能为九香虫中存在隐存生物多样性。课题组前期对九香虫类药材进行了系统的性状和显微鉴定^[11],发现黑兜虫与九香虫极相似,本实验中九香虫和黑兜虫不同批次的样本分布比较离散,组内差异较大,单糖组成不能作为区别九香虫和黑兜虫的依据。而小皱蜡与无刺蜡与九香虫区别明显,可作为品种鉴别的依据。本实验通过检测九香虫类药材多糖中单糖组成,为九香虫类药材的品种鉴定和品质评价提供一定的依据。

参考文献

- [1] 萧采瑜. 中国蜡类昆虫鉴定手册(半翅目异翅亚目):第一册[M]. 北京:科学出版社,1977:69-70.
- [2] 刘伦沛,郁建平. 九香虫的营养成分分析与评价[J]. 食品科学,2008,29(2):406-410.
- [3] 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,2015:11.
- [4] 张颖,陈建伟,高原. 九香虫资源鉴定、化学、药理与药食应用研究[J]. 亚太传统医药,2009,5(9):44-47.
- [5] 侯晓晖,孙廷,李晓飞,等. 九香虫防御性物质水溶液成分分析及其对LO2细胞活性的影响[J]. 现代食品科技,2013,29(10):2363-2367.
- [6] 张笠,郭建军. 九香虫资源及其利用研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2011,36(5):151-155.
- [7] 李俐,李晓飞. 贵州九香虫营养成分分析[J]. 昆虫知识,2010,47(4):748-751.
- [8] 逯春玲,乔歌,王殿波. 三种昆虫类药材总多糖含量比较分析[J]. 辽宁中医杂志,2017,44(3):574-576.
- [9] 郑文静,孙静,张英. 毛细管气相色谱法测定山茱萸多糖的单糖组成[J]. 现代盐化工,2018,45(1):15-16.
- [10] 冯颖,陈晓鸣,王绍云. 半翅目常见食用昆虫与营养价值[J]. 林业科学研究,2000,13(6):608-612.
- [11] 李莎,程灿,马晓晶,等. 九香虫及相似品的对比鉴别研究[J]. 中药材,2019,42(3):536-541.

(收稿日期:2019-03-11 编辑:王笑辉)

(上接第1272页)

- [18] 宿桂红,常春水,孙鹏程. 基于特色产业视角的吉林省养鹿业发展现状及前景分析[J]. 黑龙江畜牧兽医,2016,4(8):48-50.
- [19] 肖小河,陈士林,黄璐琦,等. 中国道地药材研究20年概论[J]. 中国中药杂志,2009,34(5):519-523.
- [20] BAI M. Determine the environment and the efficacy of genuine traditional Chinese medicine [C]//International conference on industrial technology and management science, 2015.
- [21] 郑潇潇,王潇霖,尹显梅,等. 基于道地药材的指纹图谱构建对中药质量评价的探讨[J]. 中药与临床,2017,8(1):4-6,10.
- [22] BUGGLE B, GLASER B, ZOLLER L, et al. Geochemical characterization and origin of South eastern and Eastern European loesses (Serbia, Romania, Ukraine) [J]. Quaternary SCI Rev, 2008, 27(9/10):1058-1075.
- [23] 李平惠,钱丽丽,杨义杰,等. 基于矿物元素指纹图谱技术的芸豆产地溯源研究[J]. 中国粮油学报,2016,31(6):134-139.
- [24] LERAKY A W, RAMBECK W. Study on performance enhancing effect of rare earth elements as alternatives to antibiotic feed additives for Japanese Quails[J]. AM J SCI, 2011, 7(12):211-215.
- [25] FRONTELA C, GARCÍA-ALONSO F J, ROS G, et al. Phytic acid and inositol phosphates in raw flours and infant cereals: The effect of processing [J]. J FOOD COMPOS ANAL, 2008, 21(4):343-350.
- [26] 孙伟丽,赵海平,张国坤,等. 不同加工方式对梅花鹿三叉茸不同区段矿物质元素含量的影响研究[J]. 中草药, 2018, 49(16):3821-3828.
- [27] 中国医药保健品进出口商会. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准:WM/T2-2004[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

(收稿日期:2019-04-12 编辑:王笑辉)