



质量分析

全国中药资源普查女贞子药材质量现状研究*

高岩^{1,3}, 刘薇², 贾天颖¹, 屈文佳¹, 王海丽¹, 辛洁萍¹, 李向日^{1**}, 魏锋^{2**}

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 102488, 2. 中国食品药品检定研究院中药民族药检定所, 北京 100050, 3. 北京同仁堂药材参茸投资集团有限公司, 北京 100035)

摘要 目的: 了解全国范围内女贞子的质量现状, 为完善女贞子的质量控制和安全性评价标准提供依据。方法: 依据《中华人民共和国药典》(2015年版)女贞子项下含量测定方法, 测定全国第4次中药资源普查所收集的不同产地的48批女贞子样品中特女贞苷含量, 应用ICP-MS法测定其21个无机元素的含量, 并测定样品的百粒重。结果: 4批样品(S2、S23、S29、S47)特女贞苷含量未达到《中华人民共和国药典》(2015年版)项下要求, 其百粒重均小于1.80 g, 而其他44批样品百粒重均大于等于1.80 g, 说明百粒重与样品特女贞苷含量具有相关性, 可作为初步评价女贞子质量的方法。4批样品(S3、S36、S15和S30)的有害元素及重金属元素限量超出《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量要求, 其可能与药材原植物生长基地的土壤、水源等因素有关。结论: 全国不同产地的48批女贞子样品整体质量势态较优, 本实验数据可为完善女贞子的质量控制及安全性评价提供依据。

关键词: 女贞子; 质量评价; 无机元素; 特女贞苷; ICP-MS; 百粒重

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2019)02-0361-09
doi: 10.16155/j.0254-1793.2019.02.25

Study on quality of Ligustri Lucidi Fructus from the national survey on Chinese material medica resource*

GAO Yan^{1,3}, LIU Wei², JIA Tian-ying¹, QU Wen-jia¹, WANG Hai-li¹,
XIN Jie-ping¹, LI Xiang-ri^{1**}, WEI Feng^{2**}

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;
2. Research and Inspection Center of Traditional Medicine and Ethnomedicine, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China; 3. Beijing Tongrentang Ginseng Antler Investment Group Co., Ltd., Beijing 100035, China)

Abstract Objective: To provide the basis for improving its quality control and safety evaluation standard by understanding the quality status of Ligustri Lucidi fructus in China. **Methods:** 48 batches of Ligustri

* 名贵中药资源可持续利用能力建设(2060302)

** 通信作者 李向日 Tel:(010)84738616; E-mail: lixiangri@sina.com

魏锋 Tel:(010)67095432; E-mail: weifeng@nifdc.org.cn

第一作者 高岩 Tel: 13581907539; E-mail: 276424319@qq.com

刘薇 Tel:(010)67095599; E-mail: liuwei0814@nifdc.org.cn

Lucidi Fructus samples were collected by the fourth national survey of traditional Chinese medicine resources, whose specnuezhenide contents were determined by the method of the Chinese Pharmacopoeia (2015 Edition). The contents of 21 inorganic elements were determined by ICP-MS, and the 100-grain weights of the samples were determined. **Results:** Four batches of samples (S2, S23, S29, S47) did not meet the requirements of specnuezhenide of the Chinese Pharmacopoeia (2015 Edition), with 100-grain weights less than 1.80 g. And the other 44 batches of samples were all more than 1.80 g in weight. The results showed that the 100-grain weight was related with the content of specnuezhenide, which could be used as a preliminary method to evaluate the quality of *Ligustrum lucidum*. The content of harmful elements and heavy metals in four batches of samples (S3, S36, S15 and S30) exceeded the limits of the *Green Trade Standard for Import and Export of Medicinal Plants and Preparations*, which might be related with the soil and water source of the growth base of the original plant. **Conclusion:** The overall quality situation of 48 samples from different habitats in China was satisfactory. The experimental data can provide the basis for improving the quality control and safety evaluation of *Ligustrum lucidum*.

Keywords: *Ligustrum lucidum*; quality evaluation; inorganic elements; specnuezhenide; ICP-MS; 100-grain weight

女贞子为木犀科植物女贞 *Ligustrum lucidum* Ait. 的干燥成熟果实,具有滋补肝肾、明目乌发的功效^[1],其主要活性成分为萜类和苯乙醇苷类等^[2]有机成分与相关无机元素。女贞子始载于《神农本草经》^[3],列为上品,谓其味苦平,主补中,安五脏,养精神,除百病。女贞子效果确切,使用历史悠久,其饮片入药的中成药制剂达115种之多^[4]。2013年国内启动了第4次中药资源普查项目,对全国范围内中药资源进行统计和整理,发现女贞子分布区域广、产地多,各产地自然气候条件和采收加工差异等因素导致其质量参差不齐,对其质量评价主要集中在特女贞苷、女贞苷等有机成分分析方面,对于无机元素的相关研究较少。无机元素对维持机体正常生理状态有着不可忽视的作用,中药的药理活性和疗效不仅与有机成分有关,而且与其所含金属元素的种类及含量密切相关^[5-6]。例如锶对人体骨代谢具有双重作用,既能促进成骨细胞分化,又会抑制破骨细胞形成,其化合物雷奈酸锶在临床上用于治疗骨质疏松症^[7-8];锰在内分泌、神经等系统中发挥的作用与中医“肾”的功能完全吻合,并且锰是线粒体SOD的活性部分,缺锰会使SOD活性降低,补充锰可提高机体抗病能力,达到滋补强壮、祛病健体的目的^[9],临床上肾阴虚多采用含锰较高的中药进行治疗^[10-11]。无机元素的含量与女贞子的采收时间等也具有相关性,缪军强等^[12]对同一产地不同采收时间的女贞子矿物元素含量进行了比较,发现铜元素含量随着采收月份的推迟逐渐升高。因此,对于女贞子的质量控制,应对特女贞苷等有机化合物和无机元素的含量共同进行规定,确保其质量。

本实验采用ICP-MS法,对全国第4次中药资源普查所收集的不同产地的48批女贞子样品中21个无机元素进行了测定,同时,还对特女贞苷含量和百粒重进行测定,为全面了解女贞子质量现状和进一步完善女贞子的质量控制和安全性评价标准提供数据支持。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

Scientific X Series 2 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, Thermo Fisher), Multiwave 型微波消解仪 (安东帕), Milli-Q 系列超纯水处理系统 (美国密理博公司)。

元素标准物质: 铅 (批号 GSB04-1742-2004)、镉 (批号 GSB04-1721-2004)、砷 (批号 GSB04-1714-2004)、汞 (批号 GSB04-1729-2004)、铜 (批号 GSB04-1725-2004)、铝 (批号 GSB04-1713-2004)、铬 (批号 GSB04-1723-2004)、锰 (批号 GSB04-1736-2004)、钡 (批号 GSB04-1743-2004)、钡 (批号 GSB04-1717-2004)、钨 (批号 GSB04-1760-2004)、锶 (批号 GSB04-1754-2004)、锆 (批号 GSB04-1723-2004)、铟 (批号 GSB04-1731-2004)、铋 (批号 GSB04-1719-2004)、镍、钼、硒、镓、铊、银、锡、铍、铪等 21 个单元素对照溶液,质量浓度均为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

样品来源于第4次资源普查采集的48批女贞子药材,经北京中医药大学李向日教授鉴定为木犀科植物女贞 *Ligustrum lucidum* Ait. 的干燥成熟果实,其中安徽6批、四川4批、云南5批、湖南13批、山西8批、河南12批,详细信息见表1。

表 1 样品信息

Tab. 1 Sample information

样品编号 (sample number)	采收时间 (harvest time)	采集地 (collection place)
S1	2012-12-08	安徽省霍山县衡山镇 (Hengshan Township, Huoshan County, Anhui Province)
S2	2013-01-02	安徽省宁国市梅林镇 (Meilin Township, Ningguo City, Anhui Province)
S3	2012-07-04	安徽省府城镇九华山 (Jiuhua Mountain, Fucheng Town, Anhui Province)
S4	2014-11-20	四川省广安市岳池县 (Yuechi County, Guang'an City, Sichuan Province)
S5	2012-09-28	安徽省南谯区陈郊乡 (Chenjiao Township, Nanqiao District, Anhui Province)
S6	2014-07-10	四川省屏山县 (Pingshan County, Sichuan Province)
S7	2012-09-23	安徽省淮城区亳州职业技术学院 (Bozhou Vocational and Technical College, Qiaocheng District, Anhui Province)
S8	2012-08-04	四川省彭县 (Peng County, Sichuan Province)
S9	2012-11-04	云南省普洱市思茅区 (Simao District, Pu'er City, Yunnan Province)
S10	2012-09-08	云南省西双版纳州勐海县 (Menghai County, Xishuangbanna Prefecture, Yunnan Province)
S11	2012-06-30	云南省丽江市古城区金山乡 (Jinshan Township, Gucheng District, Lijiang City, Yunnan Province)
S12	2012-07-20	云南省弥渡县五台山 (Wutai Mountain, Midu County, Yunnan Province)
S13	2012-10-07	湖南省常德市临澧县柏枝乡杨桥村叶家组 (Yeja Group, Yangqiao Village, Baizhi Township, Linli County, Changde City, Hunan Province)
S14	2012-05-28	湖南省涟源市白马镇大秀村 (Daxiu Village, Baima Township, Lianyuan City, Hunan Province)
S15	2012-11-27	湖南省株洲市株洲县注田乡住田村下港组 (Xiagang Group, Zhutian Village, Zhuzhou County, Zhuzhou City, Hunan Province)
S16	2012-08-07	湖南省保靖县水田河镇 (Shuitianhe Township, Baojing County, Hunan Province)
S17	2012-06-15	湖南省怀化市沅陵县沅陵乡泽溪口村卢家湾组 (Lujiawan Group, Zexikou Village, Yuanling Township, Yuanling County, Huaihua City, Hunan Province)
S18	2012-10-08	湖南省溆浦县让家溪乡黑岩屋村 5 组 (No.5 Groups of Heiyanwu Village, Rangjiaxi Township, Xupu County, Hunan Province)
S19	2012-07-13	湖南省宁远县中和镇马鹿口村 (Malukou Village, Zhonghe Township, Ningyuan County, Hunan Province)
S20	2012-11-23	湖南省长沙市浏阳县古港乡植物园 (Gugang Township Botanical Garden, Liuyang County, Changsha City, Hunan Province)
S21	2013-10-10	山西省长治县五谷山 (Wugu Mountain, Changzhi County, Shanxi Province)
S22	2013-05-24	山西省永济县城西街西姚温村 (Xiyaowen Village, Chengxi Street, Yongji County, Shanxi Province)
S23	2013-12-02	山西省芮城县南卫乡桃园 (Taoyuan, Nanwei Township, Ruicheng County, Shanxi Province)
S24	2013-10-12	山西省陵川县古郊乡锡崖沟 (Xiya Gou, Gujiao Township, Lingchuan County, Shanxi Province)
S25	2012-12-24	湖南省张家界市慈利县苗市镇麻王城村 2 组 (Group 2 of Mawangcheng Village, Miaoshi Town, Cili County, Zhangjiajie City, Hunan Province)
S26	2012-08-22	云南省红河州金平县 (Jinping County, Honghe Prefecture, Yunnan Province)
S27	2013-10-05	山西省万荣县荣河镇庙前村 (Miaoqian Village, Ronghe Town, Wanrong County, Shanxi Province)
S28	2013-07-20	山西省垣曲县新城镇上王村 (Shangwang Village, Xincheng Town, Yuanqu County, Shanxi Province)
S29	2012-10-25	湖南省岳阳市平江县长田乡 (Changtian Township, Pingjiang County, Yueyang City, Hunan Province)
S30	2012-11-27	湖南省株洲市株洲县注田乡住田村下港组 (Xiagang Group, Zhutian Village, Zhutian Town, Zhuzhou County, Zhuzhou City, Hunan Province)

表 1(续)

样品编号 (sample number)	采收时间 (harvest time)	采集地 (collection place)
S31	2014-05-27	河南省封丘县王村乡小李庄 (Xiaoli Zhuang, Wangcun Township, Fengqiu County, Henan Province)
S32	2013-07-07	河南省濮阳县八公桥镇典当村 (Diandang Village, Bagongqiao Township, Puyang County, Henan Province)
S33	2013-11-20	河南省鹤壁市淇县 (Qi County, Hebi City, Henan Province)
S34	2014-09-05	河南省郸城县 (Dancheng County, Henan Province)
S35	2013-10-15	河南省鲁山县 (Lushan County, Henan Province)
S36	2014-10-16	河南省焦作市武陟县 (Wuzhi County, Jiaozuo City, Henan Province)
S37	2014-07-19	河南省驻马店市确山县 (Queshan County, Zhumadian City, Henan Province)
S38	2013-9-15	河南省内乡县 (Neixiang County, Henan Province)
S39	2014-10-02	河南省南阳市社旗县下洼乡 (Xiawa Township, Sheqi County, Nanyang City, Henan Province)
S40	2014-11-10	河南省漯河市舞阳县 (Wuyang County, Luohe City, Henan Province)
S41	2012-10-26	安徽省铜陵县五松镇 (Wusong Township, Tongling County, Anhui Province)
S42	2013-04-25	山西省沁水县中村夏荷 (Zhongcun Xiahe, Qinshui County, Shanxi Province)
S43	2013-10-11	河南省信阳市光山县斛山乡 (Hushan Township, Guangshan County, Xinyang City, Henan Province)
S44	2014-11-07	河南省禹州鸠山 (Jiushan, Yuzhou City, Henan Province)
S45	2012-11-18	湖南省邵东县简家陇乡保田村 (Baotian Village, Jianjialong Township, Shaodong County, Hunan Province)
S46	2012-09-08	湖南省株洲市炎陵县鹿原乡西台村 (Xitai Village, Luyuan Township, Yanling County, Zhuzhou City, Hunan Province)
S47	2013-06-14	山西省夏县庙前虎庙 (Miaoqian Humiao, Xia County, Shanxi Province)
S48	2012-10-13	四川省马边县 (Mabian County, Sichuan Province)

1.2 金属元素含量的测定

1.2.1 对照品储备溶液的制备 分别精密量取上述 21 个单元素对照品溶液适量,用 5% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 分别含铅、砷、钡、钨、镍、铬、锰 5 μg , 含铝、钼、铜、镉 50 μg , 含镉、钼、硒 2.5 μg , 含汞、镉、铊、银、锡、铍、锑 0.5 μg 的溶液,即得。

1.2.2 对照品溶液的制备 精密量取上述对照品储备液适量,用 5% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含铅、砷、钡、钨、镍、铬、锰 0、1、5、10、20、50 ng, 含镉、钼、硒 0、0.5、2.5、5、10、25 ng, 含铝、钼、铜、镉 0、10、50、100、200、500 ng 的系列浓度混合溶液。另精密量取汞、镉、铊、银、锡、铍、锑对照品储备液适量,用 5% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含 0、0.1、0.5、1、2、5 ng 的溶液。

1.2.3 内标溶液的制备 精密量取锆、铟、铋单元素对照品溶液适量,用水稀释制成每 1 mL 各含 1 μg 的混合溶液,即得。

1.2.4 供试品溶液和空白溶液的制备 精密称取药材粉末 0.5 g 于高压消解罐中,加硝酸 7 mL,放置 1 h,待反应不剧烈后加盖密封,装入微波消解仪中,设置功率模式消解程序,第一阶段 10 min 升至 1.1 kW,保持 10 min;第二阶段 15 min 升至 1.4 kW,保持 20 min。待冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,将高压消解罐放入控温电热板上,于 140 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸。消解罐取出放冷,将消化液转移至 50 mL 量瓶中,用少量水多次洗涤消解罐,洗液合并于量瓶中,加内标溶液 (1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 200 μL ,用水稀释至刻度,摇匀备用;除不加内标溶液外,其余同法制备试剂空白溶液。

1.2.5 测定条件 ICP-MS 条件:射频功率 1.2 kW,采样深度 15 mm,辅助气(氩气)流速 0.8 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却气流速 13.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,蠕动泵转速 30.0 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,通道为 3,重复次数为 3,扫描次数为 30,检测方式为自动。

2 结果与分析

2.1 实验方法学

2.1.1 标准曲线制备 根据样品中待测元素的水平配制对照品溶液,依次测定 21 个无机元素的系列

质量浓度对照品溶液,按测定条件以对照品质量浓度(X)为横坐标,对照品峰强度(Y)为纵坐标,绘制标准曲线,得各元素的回归方程、相关系数。见表 2。

表 2 重金属及有害元素的标准曲线

Tab. 2 Standard curve of heavy metals and harmful elements

元素 (element)	回归方程 (regression equation)	r	检测下限(LOD)/ ($\times 10^{-5}$, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	重复性 RSD (iterancy RSD)/%	精密度 RSD (precision RSD)/%	加样回收率 (sample recovery)/%
铍(Be)	$Y=339.26X$	0.999 9	1.769	29.1	6.1	103.1
铝(Al)	$Y=9\ 804.47X+53\ 104.09$	0.996 7	7.099	2.3	13.1	87.0
铬(Cr)	$Y=6\ 088.35X+4\ 927.1$	1.000	1.183	5.6	17.2	71.0
锰(Mn)	$Y=11\ 975.34X+185\ 852.31$	1.000	1.754	0.54	8.9	89.2
镍(Ni)	$Y=1\ 313.54X+213.23$	1.000	5.025	1.6	9.2	97.6
铜(Cu)	$Y=1\ 554.11X+1\ 172.18$	1.000	12.160	1.7	2.6	88.5
砷(As)	$Y=668.34X+1\ 189.35$	0.999 6	0.269 3	4.0	2.3	114.3
硒(Se)	$Y=87.65X+183.37$	0.999 6	653.800	4.2	15.3	119.8
锶(Sr)	$Y=16\ 262.34X+3\ 257.91$	1.000	0.203	1.1	13.3	87.4
钼(Mo)	$Y=1\ 976.92X+141.97$	1.000	2.580	3.4	5.3	113.4
钯(Pd)	$Y=3\ 043.6X+27\ 129.41$	0.999 8	37.550	5.0	15.4	75.5
银(Ag)	$Y=4\ 908.7X+166.67$	0.999 6	0.245	11.4	17.0	84.9
镉(Cd)	$Y=1\ 527.02X+64.02$	1.000	1.965	2.50	1.8	108.9
锡(Sn)	$Y=5\ 572.02X+2\ 066.17$	0.999 9	2.477	11.0	12.9	101.6
锑(Sb)	$Y=4\ 602.95X+410.67$	0.999 6	0.326	2.7	9.2	106.2
钡(Ba)	$Y=5\ 812.98X+3\ 235.96$	0.995 4	1.445	1.8	3.7	58.5
镝(Dy)	$Y=11\ 112.23X+34.67$	1.000	0.027	2.2	2.2	111.8
钨(W)	$Y=7\ 969.41X+864.73$	0.999 7	2.296	15.5	1.2	120.5
汞(Hg)	$Y=2\ 884.93X+66.63$	0.999 9	1.040	28.0	7.5	92.7
铊(Tl)	$Y=27\ 300.23X+19.30$	1.000	0.010	2.2	2.1	111.6
铅(Pb)	$Y=20\ 110.29X+4\ 383.60$	1.000	0.059 7	5.0	5.8	83.1

2.1.2 检测下限 将与试样同步处理的空白溶液平行测定 6 次,取 6 次测定结果的 3 倍标准偏差(3σ)作为各元素的检测下限,结果见表 2。

2.1.3 精密度 取标准曲线第 4 点溶液,连续进样 6 次,分别以各元素峰面积值计算 RSD,结果见表 2。

2.1.4 重复性 取 2 号样品约 0.5 g,平行操作 6 份,分别按供试品溶液的制备方法操作,按“1.2.5”项下条件进行测定,计算各元素峰面积的 RSD,结果见表 2。

2.1.5 加样回收率 取 2 号样品约 0.5 g,平行操作 6 份,精密称定,置消解罐中,加入混合标准储备液 1 mL,按“1.2.4”项下自“加硝酸 7.0 mL”起操作,测定并计算加样回收率,结果见表 2。

2.2 元素含量测定

取各样品的供试品溶液,按上述条件测定 3 次取平均值,得女贞子的无机元素分析结果,见表 3。根据结果可知,铝含量很高,锰、锶含量相对较高。对其中重金属元素及有害元素镉、砷、铅、汞、铜等进行分析显示,云南省的 2 批女贞子样品(S9、S11)中未检测出汞元素。48 份女贞子样品中,大多数无机元素的量均有一定的差异,其中铝、锰的含量差异悬殊,最高分别为 494.712 、 $110.169 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最低只有 32.192 、 $5.052 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明不同产地的女贞子样品中各无机元素量差异较明显,但其元素分布规律却呈现相似的分佈态势。

表3 女贞子中无机元素、特女贞苷和百粒重测定结果 (n=4)

Tab. 3 Determination of inorganic elements, specnuezhenide and hundred-grain weight in Ligustri Lucidi Fructus

样品编号 (sample number)	铍 (Be)	铝 (Al)	铬 (Cr)	锰 (Mn)	镍 (Ni)	铜 (Cu)	砷 (As)	硒 (Se)	锶 (Sr)	钼 (Mo)	钯 (Pd)	银 (Ag)	镉 (Cd)	锡 (Sn)	锑 (Sb)	钡 (Ba)	镧 (La)	铈 (Ce)	钨 (W)	汞 (Hg)	铊 (Tl)	铅 (Pb)	特女贞苷 (specnuezhenide)/%	百粒重 (100-grain weight)/g
S1	0.009	134.784	0.986	15.066	6.243	7.953	0.158	0.171	20.687	0.210	/	0.013	0.099	0.071	0.025	12.480	0.022	0.033	0.010	0.037	1.977	3.93	4.15	
S2	0.005	105.586	1.521	14.389	0.840	7.534	0.292	0.306	24.857	0.224	/	0.013	0.128	0.115	0.039	10.081	0.011	0.038	0.009	0.035	2.849	0.65	1.65	
S3	0.009	128.457	0.962	11.774	1.533	9.711	2.536	0.119	8.537	0.131	/	0.014	0.085	0.061	0.034	4.393	0.013	/	0.004	0.087	1.276	5.07	3.68	
S4	0.004	155.509	0.719	12.445	0.410	6.301	0.161	0.163	10.716	0.222	/	0.004	0.090	0.031	0.017	5.800	0.014	/	0.002	0.021	0.845	3.14	3.60	
S5	0.002	81.177	1.040	9.098	0.850	5.514	0.138	0.207	16.149	0.365	0.007	0.006	0.029	0.069	0.038	4.606	0.007	0.002	0.002	0.018	0.806	1.46	2.62	
S6	0.006	144.636	1.027	31.549	1.296	6.670	0.189	0.088	12.425	0.080	0.072	0.006	0.113	0.009	0.012	5.773	0.016	/	0.004	0.042	0.863	2.17	2.38	
S7	0.007	198.241	1.372	13.983	1.148	8.928	0.238	0.163	20.898	0.164	0.067	0.008	0.056	0.057	0.034	3.921	0.021	/	0.003	0.042	1.026	3.87	4.96	
S8	0.005	139.349	1.209	21.099	1.199	6.650	0.246	0.202	16.360	0.193	0.020	0.011	0.155	0.084	0.035	7.130	0.014	0.005	0.010	0.051	2.110	2.00	3.63	
S9	0.002	32.192	0.316	5.052	0.223	8.380	0.157	0.091	4.894	0.150	0.053	0.003	0.023	0.047	0.022	0.015	0.002	/	/	0.016	0.483	3.85	4.41	
S10	0.013	255.459	1.971	12.909	1.119	7.435	0.273	0.143	11.899	0.181	0.134	0.004	0.070	/	0.024	5.508	0.025	/	0.003	0.032	0.715	1.42	2.54	
S11	0.001	34.736	0.558	12.495	0.845	6.042	0.331	0.103	8.246	0.171	0.042	0.003	0.035	0.027	0.018	1.156	0.004	/	/	0.013	0.363	3.66	2.79	
S12	0.005	112.134	1.550	32.225	3.524	8.977	0.229	0.151	7.103	0.264	0.099	0.009	0.138	0.044	0.043	2.145	0.011	0.060	0.011	0.059	1.491	2.72	3.45	
S13	0.003	77.463	0.589	23.890	0.686	7.933	0.233	0.290	6.529	0.229	0.145	0.004	0.087	0.036	0.018	5.007	0.033	/	0.009	0.058	0.646	2.74	2.72	
S14	0.004	92.850	0.815	14.550	1.171	8.116	0.318	0.207	7.938	0.155	0.019	0.017	0.079	0.044	0.070	3.577	0.009	/	0.014	0.070	1.793	2.62	3.51	
S15	0.003	77.978	1.134	11.432	1.991	4.617	0.964	0.215	7.886	0.147	0.062	0.022	0.768	0.165	0.106	3.287	0.008	0.168	0.273	0.086	8.376	2.68	5.09	
S16	0.006	110.940	1.043	10.909	0.635	6.960	0.219	0.110	6.193	0.131	0.053	0.008	0.075	0.039	0.050	2.678	0.011	/	0.090	0.035	1.208	3.32	4.01	
S17	0.004	127.343	0.708	10.511	0.670	6.051	0.503	0.098	4.236	0.096	0.130	0.003	0.055	0.034	0.037	3.185	0.010	/	0.062	0.025	0.498	1.82	2.52	
S18	0.003	99.547	0.876	8.958	0.523	6.197	0.331	0.137	4.664	0.119	0.047	0.005	0.088	0.078	0.140	3.158	0.009	/	0.008	0.028	0.914	2.78	5.26	
S19	0.005	103.032	1.712	11.010	0.732	7.873	0.326	0.186	9.035	0.189	0.092	0.006	0.058	0.044	0.057	1.203	0.010	0.033	0.009	0.038	0.903	2.49	2.87	
S20	0.001	39.523	0.290	6.609	0.518	6.804	0.663	0.202	6.425	0.135	0.058	0.004	0.052	0.042	0.022	1.227	0.005	/	0.002	0.036	1.015	3.26	4.44	
S21	0.008	111.609	0.835	16.647	1.471	8.650	0.238	0.156	33.542	0.148	/	0.007	0.032	0.026	0.019	4.356	0.010	/	0.009	0.015	0.767	3.14	2.41	
S22	0.008	204.423	1.335	12.553	0.790	3.940	0.550	0.191	22.663	0.164	/	0.008	0.038	0.059	0.022	3.584	0.023	0.002	0.098	0.019	1.077	3.29	3.94	
S23	0.008	156.712	3.034	10.165	0.911	6.167	0.234	0.092	16.206	0.182	0.009	0.009	0.066	0.088	0.031	2.147	0.020	0.053	0.008	0.026	1.331	0.02	1.72	
S24	0.002	62.520	0.544	7.453	0.417	6.232	0.140	0.193	11.876	0.216	/	0.007	0.101	0.055	0.024	4.810	0.007	0.137	0.013	0.018	0.856	6.56	2.56	

表 3 (续)

样品编号 (sample number)	铍 (Be)	铝 (Al)	铬 (Cr)	锰 (Mn)	镍 (Ni)	铜 (Cu)	砷 (As)	硒 (Se)	锶 (Sr)	钼 (Mo)	钨 (Pd)	银 (Ag)	镉 (Cd)	锡 (Sn)	锑 (Sb)	钡 (Ba)	镧 (Dy)	钨 (W)	汞 (Hg)	铊 (Tl)	铅 (Pb)	特女贞苷 (specneue- zhemide) /%	百粒重 (100-grain weight) /g
S25	0.003	80.756	1.104	9.092	0.629	8.521	0.228	1.144	10.904	0.160	/	0.005	0.085	0.040	0.022	4.423	0.008	/	0.037	0.054	0.670	3.21	5.02
S26	0.009	161.191	0.689	29.809	0.800	10.295	0.484	0.171	16.497	0.110	0.045	0.008	0.096	/	0.030	12.545	0.009	0.003	0.013	0.052	1.718	1.86	1.69
S27	0.004	167.986	0.897	13.821	0.931	6.129	0.399	0.200	31.233	0.246	0.026	0.010	0.034	0.059	0.027	2.574	0.019	0.028	0.004	0.021	1.166	5.60	4.39
S28	0.013	381.203	1.691	15.333	0.889	11.264	0.381	0.170	6.039	0.412	0.041	0.008	0.128	0.064	0.062	4.078	0.038	/	0.005	0.022	1.380	3.78	3.93
S29	0.002	90.030	0.774	11.280	0.831	7.847	0.281	0.138	15.990	0.144	/	0.006	0.061	0.040	0.018	3.444	0.010	0.022	0.007	0.036	0.945	0.16	1.40
S30	0.003	73.295	0.536	13.098	0.517	4.552	1.074	0.157	8.414	0.048	/	0.021	0.832	0.154	0.106	3.949	0.007	0.157	0.394	0.072	7.169	3.04	4.33
S31	0.005	72.374	0.489	12.455	0.859	9.091	0.236	0.177	30.747	0.139	0.112	0.006	0.071	0.005	0.029	4.785	0.008	/	0.017	0.040	0.772	5.38	3.85
S32	0.003	95.466	0.890	7.859	0.405	4.252	0.242	0.139	14.812	0.143	0.045	0.005	0.031	0.035	0.018	3.811	0.010	/	0.011	0.024	0.524	5.52	4.11
S33	0.009	217.116	1.442	22.910	0.715	3.347	0.655	0.268	10.737	0.087	/	0.017	0.151	0.087	0.080	2.766	0.023	0.001	0.008	0.042	2.789	3.13	6.27
S34	0.013	262.289	1.617	12.200	0.773	6.951	0.225	0.202	31.420	0.123	/	0.008	0.081	0.063	0.035	6.127	0.027	0.006	0.004	0.041	1.680	5.11	4.63
S35	0.003	51.961	0.464	110.169	1.404	9.629	0.080	0.068	19.383	0.202	/	0.006	0.044	0.038	0.013	4.398	0.004	0.022	0.025	0.126	0.835	3.16	3.29
S36	0.006	155.569	1.029	12.346	1.037	10.949	0.304	0.188	18.430	0.101	/	0.008	0.067	0.075	0.041	2.672	0.014	/	1.392	0.016	1.153	1.1	3.73
S37	0.004	268.752	0.627	9.849	0.688	7.571	0.218	0.117	9.998	0.102	/	0.011	0.053	0.046	0.021	3.999	0.008	0.031	0.076	0.041	1.405	4.88	5.67
S38	0.006	141.193	0.705	10.239	0.845	8.638	0.312	0.103	11.118	0.075	0.007	0.005	0.058	0.034	0.019	9.407	0.010	/	0.027	0.021	0.558	5.04	4.28
S39	0.009	206.955	7.420	16.222	1.020	7.849	0.630	0.273	16.919	0.102	0.032	0.007	0.055	0.100	0.034	4.246	0.026	0.020	0.016	0.018	0.642	5.29	4.09
S40	0.009	143.544	1.425	9.498	1.260	6.887	0.366	0.314	8.488	0.077	/	0.014	0.031	0.038	0.024	2.803	0.013	/	0.011	0.019	0.686	6.37	4.04
S41	0.006	88.387	0.810	12.953	4.016	10.174	0.630	0.156	14.718	0.098	/	0.012	0.117	0.052	0.024	5.007	0.008	0.115	0.015	0.085	1.563	3.00	4.92
S42	0.010	276.814	1.381	32.857	0.663	7.796	0.343	0.148	33.172	0.200	0.043	0.010	0.078	0.058	0.207	4.322	0.022	/	0.013	0.012	1.444	2.98	4.28
S43	0.005	139.623	0.928	15.100	4.877	10.460	0.161	0.021	20.928	0.162	0.910	0.009	0.061	0.008	0.019	7.763	0.009	0.004	0.004	0.051	0.739	1.55	3.09
S44	0.010	139.394	0.861	11.553	0.615	6.818	0.141	0.132	15.754	0.232	0.812	0.006	0.047	0.107	0.026	4.093	0.010	0.000	0.006	0.029	0.678	3.60	4.94
S45	0.005	131.252	1.678	10.511	1.600	8.585	0.133	0.033	15.002	0.174	0.842	0.005	0.061	0.004	0.021	6.276	0.011	/	0.028	0.020	0.527	2.12	2.08
S46	0.001	77.892	0.457	9.151	0.450	9.866	0.183	/	5.845	0.169	0.894	0.007	0.051	0.030	0.023	3.223	0.005	0.121	0.032	0.040	0.645	3.36	5.78
S47	0.010	163.493	1.094	13.855	1.095	6.015	0.343	0.017	17.469	0.117	0.857	0.005	0.050	0.025	0.026	3.725	0.013	0.002	0.012	0.014	0.614	0.67	1.42
S48	0.018	494.712	2.431	48.195	1.042	10.356	0.437	0.117	15.056	0.214	0.305	0.010	0.035	0.018	0.050	3.044	0.040	0.003	0.027	0.014	1.049	6.19	4.11
平均值 (mean)	0.006	143.072	1.200	16.815	1.202	7.572	0.378	0.176	14.563	0.165	0.127	0.008	0.102	0.052	0.040	4.473	0.014	0.022	0.059	0.038	1.365	3.22	3.67

注 (note): “/”表示未检出 (“/” Indicate that it is not detected)

2.3 特女贞苷的含量测定

依据《中华人民共和国药典》(2015年版)女贞子项下含量测定的规定,对特女贞苷的含量进行测定,结果见表3。其中4批样品(S2、S23、S29、S47)含量不符合标准,S29和S47样品的采收时间不符合规定,这可能是其含量较低的原因。

2.4 女贞子百粒重的测定

对女贞子逐批取样,每批样品的每个包装内至少在2~3个不同部位各取样品1份,混匀后取中位粒径的女贞子100枚,测定其质量。结果见表3。

2.5 无机元素指纹谱的建立

取所有女贞子样品无机元素含量的均值,根据元素的定量测量结果,筛选出16个无机元素。为绘图过程的方便,把一些含量悬殊的元素同时缩小或扩大相同倍数至同一数量级(铝缩小10倍,铍、银、锡、锑、镉、钨、铊扩大100倍,硒、钼、钡扩大10倍),见图1。女贞子中无机元素的含量有差异,可以根据各元素分布规律区分。

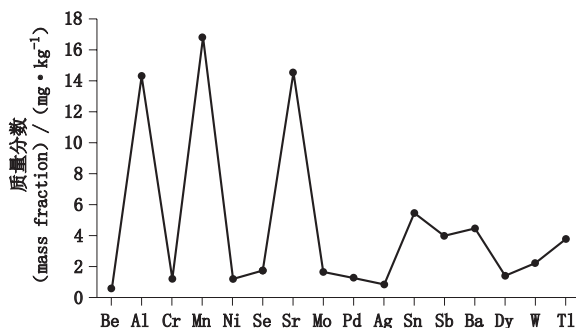


图1 女贞子元素特征图谱

Fig. 1 Characteristic spectrum of inorganic elements in *Ligustrum lucidum* Fructus

3 讨论

本实验采用ICP-MS法测定了第4次全国中药资源普查采集的48批女贞子样品中的21个无机元素。结果显示,铝含量很高,锰、锶含量相对较高。《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》对药用植物原料、饮片、提取物及其制剂等的质量标准做了规定,其中重金属总量 $\leq 20.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,铅 $\leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,镉 $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,汞 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,砷 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,铜 $\leq 20.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。48批女贞子中共有4批样品重金属和有害元素超出规定,安徽省S3样品砷超标,河南省S36样品汞超标,湖南省样品S15和S30样品中铅、汞和镉均超标,且镉含量高达标准规定

的2倍。

4批特女贞苷含量未达到《中华人民共和国药典》(2015年版)标准,其百粒重均小于1.80g,其他44批含量合格样品百粒重均大于等于1.80g,说明百粒重与样品特女贞苷含量具有相关性,可作为初步评价女贞子质量的方法,故建议《中华人民共和国药典》在女贞子项下增添百粒重标准。从收集的女贞子样品中特女贞苷含量和有害元素及重金属元素限量测定结果可知,全国范围内女贞子质量势态较优。特女贞苷含量未达标可能与植株树龄、采收季节、当地降水量、光照和未合理使用化肥等有关;重金属元素及有害元素含量超出标准限量,可能与各产地土壤,水源内相关元素含量,女贞子自身对相关元素的吸收能力,化肥使用方法和用量对女贞子内部对各元素的吸收和循环效率的影响等因素有关,具体决定性影响因素还需进一步研究。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典2015年版.一部[S].2015:45
ChP 2015. Vol I [S]. 2010: 45
- [2] 刘亭亭,王萌.女贞子化学成分与药理作用研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(14):228
LIU TT, WANG M. Research progress of chemical composition and pharmacological effects of *Fructus Ligustrum lucidum* [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2014, 20(14): 228
- [3] 孙星衍,孙冯翼.神农本草经[M].太原:山西科学技术出版社,2018
SUN XY, SUN FY. *Shennong's Herbal Classic* [M]. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Publishing House, 2018
- [4] 罗玲英,赵益,吴德智,等.含女贞子中成药的剂型与工艺分析[J].中国药房,2010(23):2199
LUO LY, ZHAO Y, WU DZ, et al. Analysis on dosage form and technology of Chinese patent medicine containing *Ligustrum lucidum* [J]. *China Pharm*, 2010, 21(23): 2199
- [5] 周祖文.影响中药微量元素的相关因素研究概况[J].微量元素与健康研究,2002,19(1):66
ZHOU ZW. Research survey of correlative factor affecting microelement in traditional Chinese medicine [J]. *Stud Trace Elements Health*, 2002, 19(1): 66
- [6] 李倩华,孙淑军,王洋,等.金属元素在中医药研究中的现状[J].世界科学技术-中医药现代化,2015,17(4):901
LI QH, SUN SJ, WANG Y, et al. The current research of metal elements in traditional Chinese medicine [J]. *World Sci Technol*



- Mod Tradit Chin Med, 2015, 17(4): 901
- [7] 黄玮雯, 傅远飞, 张保卫. 锶对骨代谢影响的研究进展[J]. 中国口腔种植学杂志, 2010, 15(3): 153
HUANG YW, FU YF, ZHANG BW. Progress in research on the effects of strontium on the bone metabolism[J]. Chin J Oral Implantol, 2010, 15(3): 153
- [8] 李云桥, 汪金峰, 葛晶. 雷奈酸锶对绝经后妇女骨质疏松症性骨痛及骨密度和骨代谢的影响[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(22): 1822
LI YQ, WANG JF, GE J. Effect of strontium ranelate on osteoporotic bone pain and bone mineral density and bone metabolism in women with postmenopausal osteoporosis[J]. Chin Hosp Pharm J, 2012, 32(22): 1822
- [9] 严寒静, 房志坚, 余世孝. 不同地区何首乌无机元素含量的比较[J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(3): 313
YAN HJ, FANG ZJ, YU SX. Comparison of inorganic element contents in *Fallopia multiflora* Root in different areas[J]. Chin J Appl Environ Biol, 2007, 13(3): 313
- [10] 罗炳镛. 中药微量元素的作用[J]. 中药材, 1990, 13(2): 41
LUO BQ. The effect of trace elements in traditional Chinese medicine[J]. J Chin Med Mater, 1990, 13(2): 41
- [11] 曾白林, 陈启霞, 居明乔. 微量元素与中药功效的相关性分析[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(7): 658
ZENG BL, CHEN QX, JU MQ. The correlation analysis between trace elements and efficacy of traditional Chinese medicine[J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2001, 12(7): 658
- [12] 缪军强, 刘国钢, 仇小月, 等. 女贞子中几种矿物元素积累变化[J]. 安徽科技学院学报, 2016, 30(4): 21
MIU JQ, LIU GG, QIU XY, et al. Several kinds of mineral elements in *Ligustri Lucidi Fructus* accumulation change[J]. J Anhui Sci Technol Univ, 2016, 30(4): 21

(本文于2018年12月2日修改回)