

基于 ICP-AES 法的不同产地红花中无机元素分析

濮宗进¹, 周桂生^{1,①}, 严辉¹, 彭国平¹, 唐于平^{1,2}, 宿树兰^{1,①}, 黄胜良³, 段金殿¹

(1. 南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023;

2. 陕西中医药大学 陕西省中医药管理局中药配伍重点研究室, 陕西 西安 712046; 3. 江苏融昱药业有限公司, 江苏 淮安 223200)

摘要: 采用微波消解法和电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)法,对来自安徽、甘肃、江苏、新疆和云南的40批红花(CF)样品[红花(*Carthamus tinctorius* Linn.)的干燥管状花]中28种无机元素进行分析。结果显示:重金属元素中,供试40批CF样品中Cu含量均最高,Hg和Pb含量也较高。来自云南的CF样品中Hg含量显著高于其他省(自治区)的CF样品;来自不同省(自治区)的CF样品中,Pb和Cu含量总体上差异不显著,As和Cd含量较低或未检出。大量元素中,供试40批CF样品中K含量最高,P和Mg含量较低,Na含量最低。来自甘肃的CF样品中Na和Mg含量以及来自云南和新疆的CF样品中P含量显著高于其他省(自治区)的CF样品,来自云南的CF样品中K含量显著低于其他省(自治区)的CF样品,且其他省(自治区)的CF样品间总体上无显著差异。必需微量元素中,供试40批CF样品中Fe和B含量较高,Ni含量最低。来自新疆和甘肃的CF样品中Cr含量较高,来自甘肃的CF样品中Mn、Fe、Ni和Sr含量以及来自安徽的CF样品中Zn和B含量均最高;来自江苏的CF样品中Cr、Mn、Fe和Ni含量,来自甘肃的CF样品中Zn含量以及来自云南的CF样品中Sr和B含量则最低。主成分分析和聚类分析结果显示:来自同一省(自治区)的CF样品较好地聚为一类,其中,来自安徽和江苏的CF样品先聚在一起,来自甘肃和新疆的CF样品距离较近,来自云南的CF样品与其他省(自治区)的CF样品距离较远。本研究建立了一种快速、准确测定CF中无机元素含量的方法,且研究结果显示不同产地CF样品中无机元素含量存在一定差异。

关键词: 红花; 无机元素; 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)法; 主成分分析

中图分类号: Q946.91; S567.21⁺9 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2020)02-0016-12

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2020.02.03

Analysis on inorganic elements in Carthami Flos from different locations by ICP-AES method

PU Zongjin¹, ZHOU Guisheng^{1,①}, YAN Hui¹, PENG Guoping¹, TANG Yuping^{1,2}, SU Shulan^{1,①}, HUANG Shengliang³, DUAN Jin'ao¹ (1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Key Laboratory of Shaanxi Administration of Traditional Chinese Medicine for TCM Compatibility, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xi'an 712046, China; 3. Jiangsu Rongyu Pharmaceutical Co., Ltd., Huai'an 223200, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2020, 29(2): 16-27

Abstract: Taking microwave digestion method and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES) method, 28 kinds of inorganic elements in 40 batches of Carthami Flos (CF) samples (dry tubular flower of *Carthamus tinctorius* Linn.) from Anhui, Gansu, Jiangsu, Xinjiang, and Yunnan were analyzed. The results show that among heavy metal elements, Cu content in 40 batches of CF samples tested is the highest, and Hg and Pb contents are also high. Hg content in CF samples from Yunnan is significantly higher than that in the samples from other provinces (autonomous regions); in CF samples from different provinces (autonomous regions), differences in Pb and Cu contents are not

收稿日期: 2019-03-26

基金项目: 国家中药标准化项目(ZYBZH-C-JS-34); 国家自然科学基金资助项目(81773882); 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心开放课题(012092002006-4); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-21); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX19-1267)

作者简介: 濮宗进(1994—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事中药资源化学方面的研究。

①通信作者 E-mail: zhouguisheng1@126.com; sushulan1974@163.com

significant generally, and As and Cd contents are low or undetected. Among major elements, K content in 40 batches of CF samples tested is the highest, P and Mg contents are low, and Na content is the lowest. Na and Mg contents in CF sample from Gansu and P content in the samples from Yunnan and Xinjiang are significantly higher than those in the samples from other provinces (autonomous regions), K content in the samples from Yunnan is significantly lower than those in the samples from other provinces (autonomous regions), and in general, there is no significant difference in the samples from other provinces (autonomous regions). Among essential trace elements, Fe and B contents in 40 batches of CF samples tested are high, and Ni content is the lowest. Cr content in CF samples from Xinjiang and Gansu is high, Mn, Fe, Ni and Sr contents in the samples from Gansu and Zn and B contents in the samples from Anhui are the highest; Cr, Mn, Fe and Ni contents in the samples from Jiangsu, Zn content in the samples from Gansu, and Sr and B contents in the samples from Yunnan are the lowest. The results of cluster analysis and principal component analysis show that CF samples from the same province (autonomous region) are clustered well, in which, CF samples from Anhui and Jiangsu are cluster firstly, the samples from Gansu and Xinjiang are close, while the samples from Yunnan are far away from those from other provinces (autonomous regions). This study establishes a rapid and accurate method for determining inorganic elements in CF, and it is suggested that there are certain differences in contents of inorganic elements in CF samples from different locations.

Key words: Carthami Flos; inorganic elements; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES) method; principal component analysis

红花(*Carthami Flos*, CF)为菊科(Compositae)红花属(*Carthamus* Linn.)植物红花(*Carthamus tinctorius* Linn.)的干燥管状花^[1]。红花在汉代传入中国中原地区,最初只作为染料,之后主要作为中药^[2]。红花作为染料主要用于染制丝织品和纸张,或者制作胭脂和口红等化妆品^[3]。红花具有活血通经和散瘀止痛之疗效,临床上主要用于治疗经闭、痛经、症瘕痞块和跌扑损伤等,是一种常用的活血化瘀类中药^[4]。现代药理研究表明,红花具有抗凝血、抗血栓形成、扩张血管、改善微循环以及调节免疫等作用^{[5]7-11}。目前,从红花中已分离并报道醌式查尔酮苷类、黄酮类、亚精胺类、生物碱类、有机酸类和甾体类等 200 多种化合物^{[5]21}。

红花不仅应用范围广、经济价值较高,而且环境适应能力强,世界各地都有栽培^[6-7],中国新疆、河南、浙江、云南、四川和甘肃等地均有种植^[2]。目前,红花在中国的商业化种植主要集中在新疆、云南和甘肃,其中,在新疆的种植面积占中国红花种植面积的 50%以上,其红花产量占中国红花产量的 80%以上^[8]。红花作为大宗中药材,是否存在重金属及有害元素含量超标的问题仍不明确,而《中国药典》^[1]仅对其有效成分的含量进行限定,缺乏对红花中重金属及有害元素的检测标准。红花药材的安全性影响其组成复方和注射液等产品的疗效及安全性^[9-10],因此,亟需加强对其无机元素组成规律的探索,提高用

药安全性。研究表明:土壤中无机元素的组成与植物体内无机元素的含量有一定相关性,不同地区的土壤也会影响红花作为药材的安全性^[11-12]。目前,国内对红花中无机元素组成和含量的研究大多集中于新疆产地,而针对其他产地红花的研究不足,此外,还缺乏针对不同产地红花重金属及其他无机元素含量的对比研究。近期的研究表明:红花生长过程中对土壤中元素的吸收存在一定规律^[13-14],因此,探究不同产地红花中无机元素含量的分布规律具有一定的实际意义。

目前,大多采用电感耦合等离子体质谱法分析药材中无机元素含量。电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测量的是光学光谱(165~800 nm),不仅能够同时检测原子光谱中的多条谱线,而且可以同时检测多种原子和离子,此外,ICP-AES 的检测限较低,重现性较好,仪器分析速度较快^[15],每个样品所需时间为 2~6 min。鉴于此,本研究采用微波消解法和 ICP-AES 法对来自不同省(自治区)的红花样品中无机元素进行分析,以期揭示不同省(自治区)红花中无机元素含量的规律,进而为红花栽培过程中合理施肥和药材质量控制提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

供试 40 批红花样品均为菊科植物红花的干燥管

状花,于花由黄变红时采集,产地信息见表 1。采集的红花样品在产地阴干后粉碎,过 50 目筛,干燥保存。凭证标本保存于南京中医药大学江苏省中药资源产业化过程协同创新中心。所有红花样品经南京中医药大学药学院严辉副教授鉴定。

含有 Hg、Pb、Cu、As、Cd、Na、Mg、P、K、Cr、Mn、

Fe、Ni、Zn、Sr、B、Li、Be、Tl、Bi、Sc、Ti、V、Co、Ga、Y、Ba 和 Al 的多元素标准溶液(浓度均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) (批号 GSB 04-1767-2004)以及内标溶液 ^{73}Ge (批号 GSB 04-1728-2004)、 ^{115}In (批号 GSB04-1731-2004)和 ^{209}Bi (批号 GSB 04-1719-2004)的单元素标准溶液(浓度均为 $1\ 000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)购自国家有色

表 1 供试 40 批红花样品的产地信息

Table 1 Location information of 40 batches of Carthami Flos samples tested

序号 No.	产地 Location	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔/m Altitude
S1	安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province	E117°16'55"	N31°51'58"	50
S2	安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province	E117°16'55"	N31°51'58"	50
S3	安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province	E117°16'55"	N31°51'58"	50
S4	甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province	E95°45'00"	N40°24'53"	1 171
S5	甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province	E95°47'36"	N38°06'10"	1 178
S6	甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province	E95°47'36"	N38°06'10"	1 178
S7	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°44'34"	N40°30'57"	1 254
S8	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°44'34"	N40°17'30"	1 254
S9	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°44'34"	N40°17'30"	1 254
S10	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°45'58"	N40°17'29"	1 247
S11	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°45'58"	N40°17'30"	1 247
S12	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°46'16"	N40°17'15"	1 247
S13	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°46'16"	N40°17'15"	1 247
S14	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°45'07"	N40°17'00"	1 254
S15	甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province	E97°45'07"	N40°17'00"	1 254
S16	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°56'13"	N32°06'16"	8
S17	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°56'13"	N32°06'16"	8
S18	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°56'13"	N32°06'16"	8
S19	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°57'00"	N32°06'18"	8
S20	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°57'00"	N32°06'18"	8
S21	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°57'00"	N32°06'18"	8
S22	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°56'12"	N32°06'19"	9
S23	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°56'12"	N32°06'19"	9
S24	江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province	E118°56'12"	N32°06'19"	9
S25	新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E82°48'50"	N46°00'14"	1 180
S26	新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E89°03'10"	N44°21'07"	726
S27	新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E89°03'10"	N44°21'07"	726
S28	新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E89°03'10"	N44°21'07"	726
S29	新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E85°36'50"	N42°07'37"	602
S30	新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E80°51'14"	N44°14'31"	715
S31	新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E80°51'43"	N44°14'41"	715
S32	新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E80°46'51"	N44°18'32"	715
S33	新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E84°12'32"	N46°35'24"	520
S34	新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E87°37'30"	N43°48'39"	800
S35	新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E87°33'50"	N43°50'24"	800
S36	新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E81°45'21"	N44°00'28"	1 000
S37	新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region	E85°36'50"	N42°07'37"	1 431
S38	云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province	E101°35'31"	N24°51'50"	1 424
S39	云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province	E100°42'14"	N26°29'27"	1 424
S40	云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province	E100°42'14"	N26°29'27"	1 424

金属及电子材料分析测试中心;硝酸(优级纯,批号180725)和双氧水(优级纯,批号180819)购自上海国药化学试剂公司;屈臣氏蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 样品采集 采用五点取样法,分别在田块(10 m×5 m)2条对角线的交点以及交点到4个角的中间点采样,每个田块采摘约2 kg管状花,混匀后作为一批样品。每批样品3个田块。

1.2.2 标准溶液制备方法 分别精密吸取100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 多元素标准溶液200 μL ,用蒸馏水定容至10 mL,配制成含有Hg、Pb、Cu、As、Cd、Na、Mg、P、K、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Sr、B、Li、Be、Tl、Bi、Sc、Ti、V、Co、Ga、Y、Ba和Al的混合标准母液,质量浓度为2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,逐级稀释配制系列质量浓度的标准溶液。

1.2.3 样品溶液制备方法 精密称取红花样品粉末0.2 g,置于聚四氟乙烯消解罐中,加入硝酸7 mL和双氧水3 mL,静置10 min,待反应不剧烈,加盖密封,放入Milestone Ethos D型微波消解仪(意大利Milestone公司)中,消解程序为:经10 min由室温升温至180 $^{\circ}\text{C}$;经5 min由180 $^{\circ}\text{C}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$,于220 $^{\circ}\text{C}$ 消解20 min;冷却至室温。取出消解罐,在通风橱中将酸挥干,用蒸馏水定容至50 mL作为样品溶液。以硝酸7 mL和双氧水3 mL混合后作为空白。

1.2.4 样品测定方法 样品溶液注入Optima™ 2100 DV电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Perkin Elmer公司)进行测定,测定条件:等离子体射频功率1.3 kW;冷却气流速15 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,载气流速0.8

$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,辅助气流速0.2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$;观测方向Axial;观测高度15 nm;1次读数时间5 s;进样延时30 s;泵速15 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每个样品重复测定3次,结果取平均值。

1.2.5 方法学考察

1.2.5.1 精密度试验 取质量浓度2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 混合标准母液,按上述方法连续重复测定6次。

1.2.5.2 重复性试验 平行制备6份样品溶液,按上述方法进行测定。

1.2.5.3 稳定性试验 取样品溶液,分别于制备后0、1、2、4、6、8和12 h按上述方法进行测定。

1.2.5.4 加样回收率试验 精密称取同一样品适量,分别加入已知样品中各元素含量80%、100%和120%的标准溶液,按上述方法进行测定。

1.3 数据处理

以标准溶液的质量浓度为横坐标(x)、各标准品峰面积为纵坐标(y)计算各无机元素的回归方程、相关系数、线性范围、检测限和定量限。利用SIMCA-P 14.1软件对实验数据进行聚类分析和主成分分析,并绘制主成分分析散点图。

2 结果和分析

2.1 线性关系考察

28种无机元素标准曲线的回归方程、相关系数、线性范围、检测限和定量限见表2。由表2可见:28种无机元素标准曲线的线性关系良好,检测限和定量限较低。

表2 28种无机元素标准曲线的回归方程、相关系数(r)、线性范围、检测限(LOD)和定量限(LOQ)

Table 2 Regression equation, correlation coefficient (r), linear range, limit of detection (LOD), and limit of quantification (LOQ) of standard curves of 28 inorganic elements

序号 No.	无机元素 Inorganic element	回归方程 Regression equation	r	线性范围/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) Linear range	LOD/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	LOQ/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)
1	Hg	$y=35.170x-82.926$	1.000 0	0.040-5.000	0.010	0.040
2	Pb	$y=8\ 969.400x+3\ 830.600$	0.999 9	1.000-200.000	0.550	1.660
3	Cu	$y=872.330x+1\ 284.500$	0.999 8	1.000-200.000	0.100	0.100
4	As	$y=35.825x+23.811$	0.999 8	1.000-200.000	0.310	0.310
5	Cd	$y=132.710x+113.510$	0.999 8	1.000-200.000	0.210	0.800
6	Na	$y=82.341x+3\ 565.600$	0.957 5	1.000-200.000	0.520	1.560
7	Mg	$y=26.389x+95.478$	0.998 8	1.000-200.000	0.420	1.270
8	P	$y=0.511x+6.586$	0.980 0	1.000-200.000	0.510	1.550
9	K	$y=22.818x-38.233$	0.993 0	1.000-200.000	0.650	1.950
10	Cr	$y=501.800x+1\ 591.700$	0.999 9	1.000-200.000	0.640	1.910
11	Mn	$y=179.140x+164.710$	0.999 9	1.000-200.000	0.630	1.900
12	Fe	$y=10.421x+58.664$	0.998 4	1.000-200.000	0.340	1.020

续表2 Table 2 (Continued)

序号 No.	无机元素 Inorganic element	回归方程 Regression equation	r	线性范围/(ng · mL ⁻¹) Linear range	LOD/(ng · mL ⁻¹)	LOQ/(ng · mL ⁻¹)
13	Ni	$y = 345.210x + 415.300$	0.999 9	1.000-200.000	0.850	2.560
14	Zn	$y = 51.543x - 0.913$	0.999 5	1.000-200.000	0.190	0.570
15	Sr	$y = 197.090x + 217.110$	0.999 7	1.000-200.000	0.330	0.980
16	B	$y = 1\ 632.900x - 36.252$	0.999 9	1.000-200.000	0.480	1.450
17	Li	$y = 8\ 946.900x + 622.090$	1.000 0	1.000-200.000	0.420	1.270
18	Be	$y = 1\ 754.200x + 3.861$	0.999 9	1.000-200.000	0.100	0.290
19	Tl	$y = 12\ 100x + 6\ 139.500$	0.999 8	1.000-200.000	0.580	1.750
20	Bi	$y = 53\ 735.000x - 1.000 \times 10^6$	0.984 2	2.000-400.000	0.770	2.310
21	Sc	$y = 100.610x + 18.588$	1.000 0	1.000-200.000	0.320	0.740
22	Ti	$y = 7.809x + 10.830$	0.999 6	1.000-200.000	0.110	0.320
23	V	$y = 377.990x + 336.710$	0.999 8	1.000-200.000	0.030	0.100
24	Co	$y = 1\ 147.900x + 854.170$	0.999 9	1.000-200.000	0.110	0.400
25	Ga	$y = 103.580x + 108.220$	0.999 8	1.000-200.000	0.140	0.420
26	Y	$y = 651.560x + 635.200$	0.999 6	1.000-200.000	0.080	0.250
27	Ba	$y = 875.930x + 1\ 072.000$	0.999 7	1.000-200.000	0.700	2.110
28	Al	$y = 7.332x + 22.260$	0.999 4	1.000-200.000	0.280	0.830

2.2 方法学考察

精密度试验中各无机元素含量的 RSD 值为 0.49%~4.80%，表明仪器精密度良好。重复性试验中各无机元素含量的 RSD 值为 1.06%~4.50%，表明该方法重复性良好。稳定性试验中各无机元素含量的 RSD 值小于 4.98%，表明样品溶液在 12 h 内稳定。加样回收率试验中加样回收率为 96.80%~105.70%， RSD 值小于 4.00%，表明该方法准确可靠。

2.3 供试 40 批红花样品中无机元素含量分析

供试 40 批红花样品中重金属元素、大量元素、必需微量元素和其他 12 种无机元素的含量分别见表 3、表 4、表 5 和表 6。

由表 3 可见，供试 40 批红花样品的重金属元素

中 Cu 含量均最高；Hg 和 Pb 含量也较高；As 在来自甘肃瓜州市的 S4 和 S5 样品，来自甘肃玉门市的 S7、S8、S10、S11、S12、S13 和 S14 样品，来自新疆裕民县的 S25 样品以及来自云南永胜县的 S38 样品中检出；Cd 仅在来自云南永胜县的 S40 样品中检出。

由表 4 可见：供试 40 批红花样品的大量元素中 K 含量 (19.961~62.413 mg · g⁻¹) 最高，P 含量 (2.479~4.898 mg · g⁻¹) 和 Mg 含量 (1.283~3.074 mg · g⁻¹) 较低，Na 含量 (0.155~1.212 mg · g⁻¹) 最低。

由表 5 可见：供试 40 批红花样品的必需微量元素中 Fe 含量 (196.443~1 407.164 μg · g⁻¹) 和 B 含量 (55.552~136.285 μg · g⁻¹) 较高，Ni 含量 (0.181~2.635 μg · g⁻¹) 最低。

表 3 供试 40 批红花样品中重金属元素含量

Table 3 Contents of heavy metal elements in 40 batches of Carthami Flos samples tested

序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/(μg · g ⁻¹) ²⁾ Content ²⁾					序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/(μg · g ⁻¹) ²⁾ Content ²⁾				
	Hg	Pb	Cu	As	Cd		Hg	Pb	Cu	As	Cd
S1	0.277	3.742	21.288	—	—	S12	0.443	3.874	15.334	0.129	—
S2	0.359	3.522	13.139	—	—	S13	0.439	3.972	14.333	0.098	—
S3	0.460	3.870	14.677	—	—	S14	0.447	3.844	13.077	0.020	—
S4	0.390	4.010	18.518	0.106	—	S15	0.408	3.876	13.615	—	—
S5	0.498	3.832	14.333	0.108	—	S16	0.465	3.536	15.345	—	—
S6	0.457	3.676	12.189	—	—	S17	0.302	3.448	14.426	—	—
S7	0.576	4.022	15.608	0.072	—	S18	0.284	3.585	14.274	—	—
S8	0.332	4.049	14.755	0.444	—	S19	0.400	3.527	14.133	—	—
S9	0.500	4.046	15.188	—	—	S20	0.398	3.571	13.877	—	—
S10	0.460	4.035	15.498	0.078	—	S21	0.359	3.416	13.079	—	—
S11	0.449	3.992	15.208	0.121	—	S22	0.418	3.686	14.340	—	—

续表3 Table 3 (Continued)

序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) ²⁾			Content ²⁾		序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) ²⁾			Content ²⁾	
	Hg	Pb	Cu	As	Cd		Hg	Pb	Cu	As	Cd
S23	0.255	3.432	14.124	—	—	S32	0.427	3.620	16.966	—	—
S24	0.267	3.718	13.998	—	—	S33	0.872	3.827	14.610	—	—
S25	0.529	3.660	14.335	0.002	—	S34	0.596	3.594	14.645	—	—
S26	0.518	3.616	10.318	—	—	S35	0.531	3.369	13.570	—	—
S27	0.446	3.848	15.054	—	—	S36	0.461	3.615	11.923	—	—
S28	0.480	4.714	14.270	—	—	S37	0.338	3.813	14.843	—	—
S29	0.571	3.637	14.101	—	—	S38	0.483	3.810	10.762	0.006	—
S30	0.478	3.567	13.986	—	—	S39	1.890	4.638	14.855	—	—
S31	0.398	3.945	14.728	—	—	S40	2.061	3.728	15.151	—	0.125

¹⁾ S1, S2, S3: 安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province; S4, S5, S6: 甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province; S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15: 甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province; S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24: 江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province; S25: 新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S26, S27, S28: 新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S29: 新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S30, S31, S32: 新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S33: 新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S34, S35: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S36: 新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S37: 新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S38, S39, S40: 云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province.

²⁾ —: 未检出 Undetected.

表 4 供试 40 批红花样品中大量元素含量

Table 4 Contents of major elements in 40 batches of Carthami Flos samples tested

序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)			Content		序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)			Content	
	Na	Mg	P	K	Na		Mg	P	K		
S1	0.221	1.821	3.021	56.394	S21	0.266	1.797	2.849	58.958		
S2	0.246	1.695	2.479	52.240	S22	0.285	1.811	3.249	59.657		
S3	0.279	2.141	2.748	61.739	S23	0.279	1.697	3.269	58.864		
S4	0.536	2.782	2.608	62.363	S24	0.287	1.786	3.107	59.419		
S5	1.212	2.829	2.658	55.187	S25	0.219	2.359	3.872	49.352		
S6	0.589	2.161	4.127	60.139	S26	0.475	2.616	4.033	57.894		
S7	0.651	3.074	2.604	55.751	S27	0.194	1.657	4.373	51.548		
S8	0.761	2.907	2.561	55.408	S28	0.178	1.588	4.303	57.446		
S9	0.696	2.951	2.747	57.111	S29	0.201	1.505	3.644	58.378		
S10	0.662	3.013	2.735	56.995	S30	0.186	1.460	3.686	57.744		
S11	0.674	2.943	2.636	56.532	S31	0.297	2.170	2.780	56.845		
S12	0.661	2.973	2.593	56.951	S32	0.301	2.198	2.591	58.405		
S13	0.704	3.004	2.634	56.689	S33	0.179	1.651	3.961	52.722		
S14	0.521	2.636	4.111	54.771	S34	0.170	1.660	3.681	47.979		
S15	0.456	2.497	2.723	56.488	S35	0.169	2.196	4.163	62.413		
S16	0.254	1.812	2.944	60.379	S36	0.155	1.462	3.835	47.608		
S17	0.263	1.804	2.998	61.902	S37	0.333	2.099	2.883	57.817		
S18	0.261	1.764	2.937	60.741	S38	0.161	1.311	4.063	38.971		
S19	0.294	1.813	3.111	58.745	S39	0.231	1.556	3.950	28.991		
S20	0.263	1.799	3.018	62.339	S40	0.166	1.283	4.898	19.961		

¹⁾ S1, S2, S3: 安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province; S4, S5, S6: 甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province; S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15: 甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province; S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24: 江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province; S25: 新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S26, S27, S28: 新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S29: 新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S30, S31, S32: 新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S33: 新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S34, S35: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S36: 新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S37: 新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S38, S39, S40: 云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province.

表5 供试40批红花样品中必需微量元素含量

Table 5 Contents of essential trace elements in 40 batches of Carthami Flos samples tested

序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) Content						
	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Sr	B
S1	6.561	28.307	465.618	1.064	44.046	22.593	136.285
S2	9.439	24.729	450.980	0.435	28.777	20.639	92.998
S3	9.107	26.779	549.118	0.581	46.910	27.493	120.436
S4	11.780	50.500	878.487	1.597	33.135	37.474	130.056
S5	28.721	50.929	1 407.164	2.059	30.060	60.276	99.962
S6	12.742	47.858	820.687	1.621	29.994	90.289	110.116
S7	9.476	48.935	1 188.009	1.536	29.962	73.125	103.783
S8	24.023	43.496	1 144.767	2.635	28.726	65.727	95.274
S9	24.442	45.393	1 182.203	1.692	28.890	67.506	98.822
S10	17.468	45.672	1 136.503	1.537	29.196	69.492	101.830
S11	12.354	46.887	1 192.277	1.319	28.542	67.667	98.570
S12	22.591	46.447	1 219.845	1.581	29.304	69.311	97.993
S13	20.322	46.850	1 214.124	1.452	28.366	66.366	97.178
S14	14.942	36.292	930.714	1.284	29.976	47.436	93.662
S15	10.373	36.391	741.051	0.835	28.182	63.534	94.028
S16	8.599	21.946	252.155	0.329	35.392	22.279	117.527
S17	7.191	20.713	196.443	0.181	35.846	21.965	114.934
S18	7.043	20.467	196.647	0.185	34.496	21.716	108.926
S19	8.076	24.036	311.165	0.353	34.709	21.444	117.401
S20	8.548	22.631	274.622	0.343	33.469	22.229	113.221
S21	8.306	24.265	368.746	0.347	33.034	22.723	112.384
S22	7.393	23.281	284.393	0.426	35.044	21.313	121.599
S23	5.111	21.080	221.074	0.651	39.053	19.535	117.629
S24	7.951	21.692	268.714	0.284	38.171	21.362	114.661
S25	7.640	35.109	737.599	1.137	29.029	37.314	94.459
S26	19.277	38.693	757.346	1.155	28.884	77.700	94.060
S27	27.747	35.329	722.374	0.683	34.311	20.620	85.888
S28	19.728	31.563	440.034	0.538	33.570	35.260	94.705
S29	18.472	35.857	868.146	1.114	29.746	50.404	81.347
S30	15.756	34.262	757.279	0.938	29.743	50.744	84.021
S31	8.898	32.004	610.517	0.757	37.067	30.920	120.307
S32	6.429	28.931	564.346	0.613	33.944	30.194	127.300
S33	24.968	42.145	1 040.878	1.194	31.512	34.687	93.938
S34	22.080	34.077	710.398	0.715	32.623	15.980	79.946
S35	14.387	23.933	580.190	1.173	28.569	29.200	98.594
S36	18.258	33.537	591.150	0.709	33.251	8.719	81.556
S37	9.445	35.663	688.988	0.749	36.652	30.518	103.804
S38	8.566	25.676	276.754	1.892	34.783	8.926	69.620
S39	9.622	32.544	600.662	1.044	38.541	5.972	88.675
S40	7.452	18.277	225.076	1.123	36.624	8.146	55.552

¹⁾ S1, S2, S3: 安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province; S4, S5, S6: 甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province; S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15: 甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province; S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24: 江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province; S25: 新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S26, S27, S28: 新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S29: 新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S30, S31, S32: 新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S33: 新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S34, S35: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S36: 新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S37: 新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S38, S39, S40: 云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province.

由表6可见: 供试40批红花样品中, Al含量(149.168~1 235.769 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)较高, 来自江苏和安徽

的红花样品均未检出 Sc、Co 和 Y, 来自新疆和云南的部分红花样品也未检出 Sc、Co 和 Y。

表 6 供试 40 批红花样品中其他 12 种无机元素含量

Table 6 Contents of other 12 inorganic elements in 40 batches of Carthami Flos samples tested

序号 ¹⁾ No. ¹⁾	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) ²⁾ Content ²⁾											
	Li	Be	Tl	Bi	Sc	Ti	V	Co	Ga	Y	Ba	Al
S1	1.374	0.086	4.223	5.615	—	18.592	0.701	—	1.355	—	7.381	474.941
S2	1.142	0.076	4.038	5.366	—	14.404	0.578	—	1.071	—	5.833	401.690
S3	1.202	0.086	4.309	5.727	—	20.786	0.790	—	1.591	—	8.755	512.179
S4	2.045	0.121	4.325	5.746	0.085	38.717	1.755	0.088	3.505	0.164	18.396	1 087.487
S5	2.001	0.120	4.075	5.419	0.187	42.782	2.407	0.266	3.497	0.270	16.937	1 235.769
S6	1.779	0.098	4.076	5.417	0.027	30.784	1.236	0.079	10.298	0.024	50.473	702.486
S7	2.533	0.115	4.294	5.707	0.135	39.179	2.071	0.229	3.307	0.242	15.530	1 091.684
S8	2.062	0.115	4.203	5.584	0.314	45.144	2.253	0.196	3.553	0.257	15.936	1 170.390
S9	1.833	0.113	4.278	5.686	0.108	37.141	1.995	0.180	3.065	0.160	14.509	1 012.156
S10	2.492	0.107	4.280	5.689	0.081	35.366	1.845	0.240	2.702	0.164	13.689	927.681
S11	1.855	0.116	4.266	5.670	0.132	37.423	2.057	0.141	3.743	0.188	17.557	1 089.188
S12	2.022	0.113	3.982	5.291	0.181	40.344	2.265	0.226	3.447	0.244	16.025	1 153.269
S13	2.021	0.119	4.260	5.661	0.119	40.659	2.092	0.181	3.053	0.173	14.712	1 062.792
S14	1.880	0.112	4.251	5.650	0.079	33.500	1.789	0.085	2.386	0.104	12.054	1 003.737
S15	1.851	0.104	4.269	5.675	0.029	30.414	1.367	—	3.449	0.057	17.808	796.101
S16	0.622	0.065	4.085	5.429	—	8.231	0.142	—	0.566	—	3.807	183.211
S17	0.540	0.061	4.002	5.318	—	6.508	0.088	—	0.435	—	3.349	149.168
S18	0.539	0.065	4.177	5.551	—	7.295	0.109	—	0.528	—	3.530	180.763
S19	0.792	0.069	4.047	5.378	—	11.017	0.317	—	0.790	—	4.953	278.001
S20	0.737	0.067	4.151	5.517	—	9.588	0.244	—	0.629	—	4.142	238.371
S21	0.758	0.073	3.928	5.221	—	13.584	0.451	—	0.919	—	5.559	347.069
S22	0.940	0.077	4.261	5.663	—	10.084	0.235	—	0.699	—	4.563	238.921
S23	0.718	0.064	4.024	5.350	—	7.450	0.161	—	0.801	—	4.794	213.024
S24	0.647	0.069	4.224	5.613	—	9.663	0.284	—	0.950	—	5.417	265.468
S25	1.628	0.098	4.050	5.387	0.027	27.137	1.256	0.011	2.062	0.051	10.028	780.637
S26	1.229	0.092	3.963	5.268	0.021	26.464	1.159	0.020	4.143	0.014	20.275	634.296
S27	0.851	0.087	4.102	5.453	0.035	35.760	1.136	—	1.847	0.061	9.171	583.037
S28	0.656	0.076	4.259	5.663	—	18.096	0.586	—	1.940	—	9.741	350.773
S29	1.183	0.096	4.083	5.426	0.086	55.735	1.749	0.027	1.469	0.165	7.145	815.174
S30	1.081	0.088	3.998	5.313	0.056	45.207	1.533	—	1.339	0.109	6.695	719.113
S31	1.275	0.089	4.250	5.650	—	22.385	0.900	—	2.204	—	11.585	564.650
S32	1.313	0.088	4.007	5.329	—	21.831	0.893	—	1.376	—	7.411	548.774
S33	1.302	0.101	4.200	5.581	0.105	52.061	2.097	0.081	2.712	0.183	13.348	888.985
S34	0.856	0.084	4.003	5.322	—	36.766	1.326	—	1.568	0.114	7.978	552.818
S35	0.862	0.072	3.806	5.059	—	27.782	1.049	—	1.355	—	6.925	530.949
S36	0.714	0.084	4.024	5.348	—	32.850	0.980	—	1.844	0.033	9.648	535.566
S37	1.354	0.100	4.173	5.547	0.005	32.789	1.269	—	2.362	0.070	12.319	734.502
S38	0.593	0.071	4.281	5.691	—	5.334	0.276	—	1.123	—	6.218	315.261
S39	0.871	0.097	4.282	5.695	0.009	18.129	1.050	—	0.847	0.059	4.461	684.884
S40	0.371	0.068	4.228	5.621	—	4.733	0.174	—	0.384	—	2.669	216.880

¹⁾ S1, S2, S3: 安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province; S4, S5, S6: 甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province; S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15: 甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province; S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24: 江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province; S25: 新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S26, S27, S28: 新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S29: 新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S30, S31, S32: 新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S33: 新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S34, S35: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S36: 新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S37: 新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S38, S39, S40: 云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province.

²⁾ —: 未检出 Undetected.

2.4 不同省(自治区)红花样品中无机元素含量分析

不同省(自治区)红花样品中重金属元素、大量元素和必需微量元素的含量分别见表7、表8和表9。

由表7可见:来自云南的红花样品中 Hg 含量最高,显著高于其他省(自治区)的红花样品,而来自江苏的红花样品中 Hg 含量最低;来自云南和甘肃的红花样品中 Pb 含量较高,显著高于来自江苏的红花样品;来自不同省(自治区)的红花样品中 Cu 含量无显著差异;来自不同省(自治区)的红花样品中 As 和 Cd 含量较低或未检出。

由表8可见:来自甘肃的红花样品中 Na 和 Mg 含量显著高于其他省(自治区)的红花样品;来自云南和新疆的红花样品中 P 含量显著高于其他省(自

治区)的红花样品;来自江苏的红花样品中 K 含量最高,来自云南的红花样品中 K 含量显著低于其他省(自治区)的红花样品。

由表9可见:来自新疆和甘肃的红花样品中 Cr 含量较高,显著高于来自江苏的红花样品;来自甘肃的红花样品中 Mn、Fe、Ni 和 Sr 含量最高,总体上显著高于其他省(自治区)的红花样品;来自安徽的红花样品中 Zn 和 B 含量均最高;来自江苏的红花样品中 Cr、Mn、Fe 和 Ni 含量,来自甘肃的红花样品中 Zn 含量以及来自云南的红花样品中 Sr 和 B 含量均最低,总体显著低于其他省(自治区)的红花样品。

2.5 供试40批红花样品的聚类分析

供试40批红花样品的聚类分析谱系图见图1。

表7 不同省(自治区)红花样品中重金属元素含量($\bar{X}\pm SD$)

Table 7 Contents of heavy metal elements in Carthami Flos samples from different provinces (autonomous regions) ($\bar{X}\pm SD$)

省(自治区) Province (Autonomous region)	含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})^1$ Content ¹⁾				
	Hg	Pb	Cu	As	Cd
安徽 Anhui	0.365±0.092b	3.711±0.176ab	16.368±4.330a	—	—
甘肃 Gansu	0.449±0.061b	3.935±0.115a	14.804±1.572a	0.131±0.121	—
江苏 Jiangsu	0.350±0.075b	3.547±0.107b	14.177±0.591a	—	—
新疆 Xinjiang	0.511±0.129b	3.755±0.324ab	14.103±1.582a	0.002±0.000	—
云南 Yunnan	1.478±0.866a	4.058±0.503a	13.589±2.453a	0.006±0.000	0.125±0.000

¹⁾ 同列中不同的小写字母表示差异显著($P<0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P<0.05$) difference. —: 未检出 Undetected.

表8 不同省(自治区)红花样品中大量元素含量($\bar{X}\pm SD$)

Table 8 Contents of major elements in Carthami Flos samples from different provinces (autonomous regions) ($\bar{X}\pm SD$)

省(自治区) Province (Autonomous region)	含量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})^1$ Content ¹⁾			
	Na	Mg	P	K
安徽 Anhui	0.249±0.029b	1.886±0.230b	2.749±0.271b	56.791±4.762ab
甘肃 Gansu	0.677±0.190a	2.814±0.265a	2.895±0.575b	57.032±2.165ab
江苏 Jiangsu	0.272±0.014b	1.787±0.037b	3.053±0.143b	60.112±1.327a
新疆 Xinjiang	0.235±0.092b	1.894±0.390b	3.677±0.577a	55.089±4.691b
云南 Yunnan	0.186±0.039b	1.383±0.150b	4.304±0.518a	29.307±9.508c

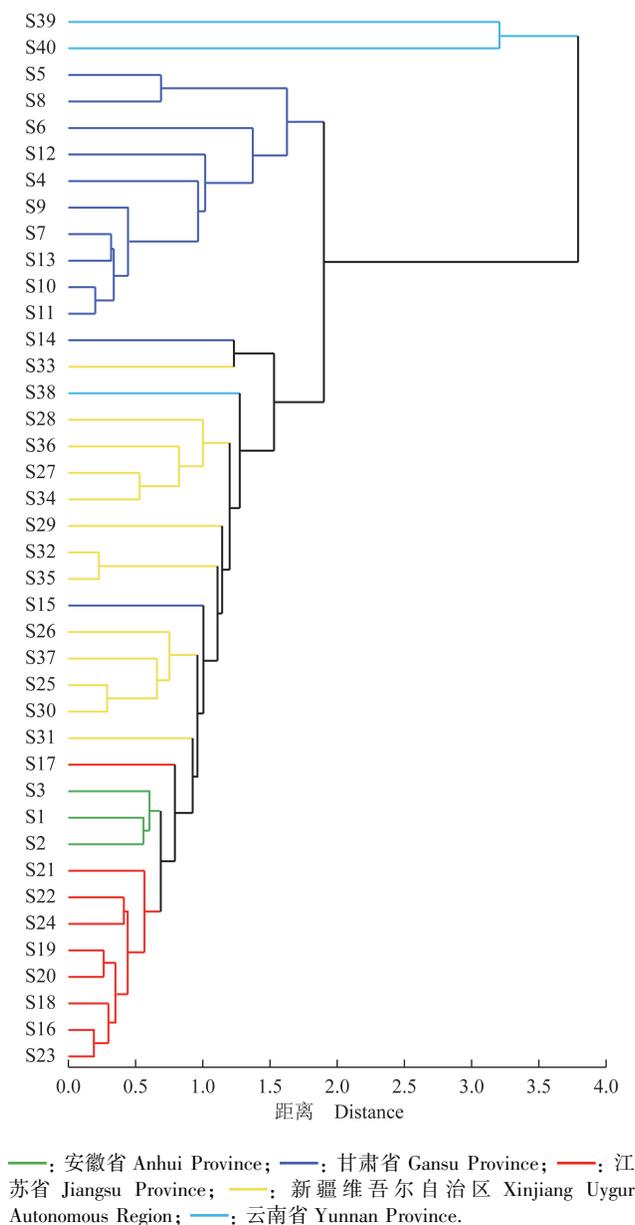
¹⁾ 同列中不同的小写字母表示差异显著($P<0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P<0.05$) difference.

表9 不同省(自治区)红花样品中必需微量元素含量($\bar{X}\pm SD$)

Table 9 Contents of essential trace elements in Carthami Flos samples from different provinces (autonomous regions) ($\bar{X}\pm SD$)

省(自治区) Province (Autonomous region)	含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})^1$ Content ¹⁾						
	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Sr	B
安徽 Anhui	8.369±1.575ab	26.605±1.796bc	488.572±52.943bc	0.693±0.329bc	39.911±9.748a	23.575±3.531bc	116.573±21.900a
甘肃 Gansu	17.436±6.425a	45.471±4.751a	1087.986±197.931a	1.596±0.435a	29.528±1.323bc	64.850±12.970a	101.773±9.997a
江苏 Jiangsu	7.580±1.087b	22.235±1.404c	263.773±55.711c	0.344±0.140c	35.468±1.998ab	21.618±0.914bc	115.364±3.682a
新疆 Xinjiang	16.391±6.750a	33.931±4.423b	697.634±150.915b	0.883±0.242b	32.223±2.900b	34.789±17.479b	95.379±14.640a
云南 Yunnan	8.547±1.085ab	25.499±7.135c	367.497±203.573c	1.353±0.469a	36.649±1.879ab	7.681±1.531c	71.282±16.624b

¹⁾ 同列中不同的小写字母表示差异显著($P<0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P<0.05$) difference.



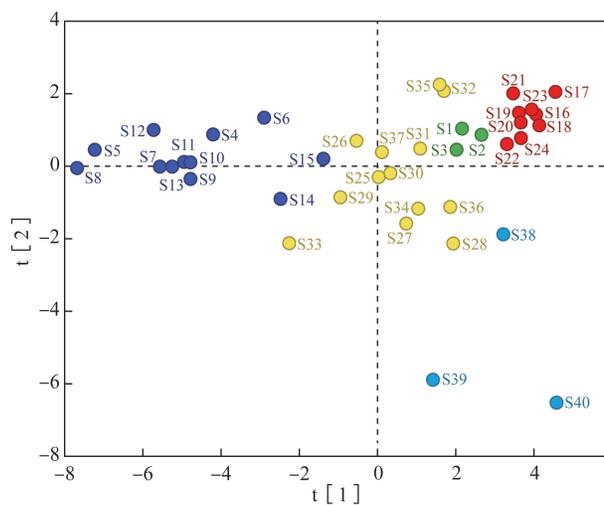
S1, S2, S3: 安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province; S4, S5, S6: 甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province; S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15: 甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province; S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24: 江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province; S25: 新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S26, S27, S28: 新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S29: 新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S30, S31, S32: 新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S33: 新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S34, S35: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S36: 新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S37: 新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S38, S39, S40: 云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province.

图 1 供试 40 批红花样品的聚类分析谱系图
Fig. 1 Dendrogram of 40 batches of Carthami Flos samples tested by cluster analysis

由图 1 可见: 总体上看, 来自同一省(自治区)的红花样品能够较好地聚为一类, 其中, 来自安徽和江苏的红花样品先聚在一起, 来自甘肃和新疆的红花样品距离较近, 来自云南的红花样品与其他省(自治区)的红花样品距离较远。

2.6 供试 40 批红花样品的主成分分析

主成分分析结果显示: 前 4 个主成分的累计方差贡献率达到 81.4%, 因此, 提取前 4 个主成分绘制主成分分析散点图, 结果见图 2。由图 2 可见: 总体上看, 除来自云南的红花样品分布较分散外, 来自同一省(自治区)的红花样品能够较好地聚集, 与聚类分析结果一致。



●: 安徽省 Anhui Province; ●: 甘肃省 Gansu Province; ●: 江苏省 Jiangsu Province; ●: 新疆维吾尔自治区 Xinjiang Uygur Autonomous Region; ●: 云南省 Yunnan Province.

S1, S2, S3: 安徽省砀山县 Dangshan County in Anhui Province; S4, S5, S6: 甘肃省瓜州市 Guazhou City in Gansu Province; S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15: 甘肃省玉门市 Yumen City in Gansu Province; S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24: 江苏省栖霞区 Qixia District in Jiangsu Province; S25: 新疆维吾尔自治区裕民县 Yumin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S26, S27, S28: 新疆维吾尔自治区吉木萨尔县 Jimsar County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S29: 新疆维吾尔自治区察布查尔锡伯自治县 Qapqal Xibe Autonomous County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S30, S31, S32: 新疆维吾尔自治区霍城县 Huocheng County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S33: 新疆维吾尔自治区额敏县 Emin County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S34, S35: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐县 Urumqi County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S36: 新疆维吾尔自治区伊宁县 Yining County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S37: 新疆维吾尔自治区于田县 Yutian County in Xinjiang Uygur Autonomous Region; S38, S39, S40: 云南省永胜县 Yongsheng County in Yunnan Province.

图 2 供试 40 批红花样品的主成分分析散点图
Fig. 2 Scatter plot of 40 batches of Carthami Flos samples tested by principal component analysis

3 讨论和结论

人体吸收利用无机元素有2条途径,一是随膳食直接摄入而吸收,二是使用溶剂提取后再被添加利用^[16]。红花作为药食两用植物,所含的无机元素与其营养价值 and 安全性息息相关,目前,红花已被国家卫生健康委员会列入可作为保健食品的中药名单,开发前景广阔。根据 WM 2—2001《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》,绿色药用植物中重金属总含量应小于等于 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu 含量小于等于 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg 含量小于等于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb 含量小于等于 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 含量小于等于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, As 含量小于等于 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 40 批红花样品中 Hg 含量均超标, Pb、As 和 Cd 含量均不超标,来自安徽砀山县的 S1 样品中 Cu 含量超标。舒凤等^[17]研究发现,在无任何消除 Hg 记忆效应的措施下, $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Hg 即可产生明显的记忆效应,且随着 Hg 浓度的增加,记忆效应不断增强。本研究中,供试 40 批红花样品的重金属元素中 Hg 含量均超标,推测主要由于实验过程中未采取消除 Hg 记忆效应的措施。来自不同省(自治区)的红花样品中,来自云南和甘肃的红花样品中 Pb 含量较高,除显著高于来自江苏的红花样品外,各省(自治区)的红花样品中 Pb 含量总体上差异不显著,可能是由于红花对 Pb 的吸收与环境中 Pb 浓度无关^[18]。供试红花样品所含的重金属元素中 Cu 含量最高,与田大年等^[19]的研究结果一致,可能是因为植株在生长过程中需要从土壤中吸收 Cu 离子,以保证正常的光合作用及生长^[20-21]。

供试红花样品所含的大量元素中 K 含量最高, P 和 Mg 的含量居中,这可能与红花选择性吸收这 3 种大量元素有关。贾宏涛等^[22]研究认为,红花是一种需 P 量中等、需 K 量较多的植物,且在生长过程中,对 K 的吸收以苗期和花蕾期较大,尤其是花对 K 的需求量最大^[13,23],这可能是红花样品中 K 和 P 含量高于其他大量元素的原因。

在聚类分析图中,聚集为一类的样品中无机元素的组成相似。聚类分析和主成分分析结果表明:来自甘肃的红花样品能较好地聚集在一起,推测由于来自甘肃的红花样品大多来自于基地,且种植品种较为单一。来自新疆的红花样品相对较离散,可能与新疆种

植的红花品种较多(300 多个品种)^[8]有关,此外,新疆的地域广阔和种植方式多样也是导致样品离散的潜在原因。新疆属于低降水量的温带大陆性气候,优质的红花种植区主要集中在海拔 $1\ 000 \sim 1\ 250 \text{ m}$ ^[8],而云南属热带季风气候,红花主要种植区(如永胜县)的平均海拔在 $1\ 300 \text{ m}$ 左右,气候良好,降水稳定^[24],不同的气候和生态条件导致云南的红花样品中无机元素组成与其他地区产生了较大的差异。

本研究采用微波消解法和 ICP-AES 法分析不同产地 40 批红花样品中 28 种无机元素,建立了一种快速、准确分析红花中无机元素的方法。本研究结果显示:红花富含多种对人体有益的大量元素 K、P 和 Na 以及微量元素 Fe、B 和 Zn。但本研究未对有益元素 Ca 和 Se 进行检测,后期实验需对其进行检测。此外,还需要加强监测红花中重金属元素含量,对土壤的重金属污染进行治理。不同产地的红花样品中无机元素含量存在一定差异,因此,需要针对不同产地,在红花的生长过程中使用不同类型的肥料,从而缩小产地间的差异,提高市场上红花药材的整体质量。另外,土壤中无机元素含量与红花中无机元素含量间的关系也需要进一步探究。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版(一部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 151.
- [2] 任超翔, 吴沂芸, 唐小慧, 等. 红花的起源与产地变迁[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(11): 2219-2222.
- [3] 杨建军, 崔岩. 传统红花染工艺研究: 以红花种植加工、色素萃取及染色印花为例[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2013, 12(1): 88-91.
- [4] 郭宇飞, 申丹, 杨洪军. 含红花中药组方规律分析[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(11): 2144-2148.
- [5] 乐世俊. 红花化学成分研究与活性评价[D]. 南京: 南京中医药大学药学院, 2015.
- [6] KUMAR S, AMBREEN H, MURALI T V, et al. Assessment of genetic diversity and population structure in a global reference collection of 531 accessions of *Carthamus tinctorius* L. (safflower) using AFLP markers[J]. Plant Molecular Biology Reporter, 2015, 33(5): 1299-1313.
- [7] DELSHAD E, YOUSEFI M, SASANNEZHAD P, et al. Medical uses of *Carthamus tinctorius* L. (safflower): a comprehensive review from traditional medicine to modern medicine [J]. Electronic Physician, 2018, 10(4): 6672-6681.
- [8] 林寒, 李刚, 刘虹, 等. 中国红花种质资源的种类与分布[J]. 生物资源, 2018, 40(4): 314-320.
- [9] 郭宏伟, 高广慧, 吴琼, 等. ICP-MS 法测定红花注射剂中

- 5 种重金属的残留量[J]. 中兽药学, 2011, 9(11): 833-835.
- [10] 李 丹. 血府逐瘀丸质量控制方法和金属元素测定研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学药学院, 2008: 7.
- [11] 李贝贝, 王 瑾, 艾则孜古丽·居麦, 等. 新疆红花与产地的微量元素相关性分析[J]. 生命科学仪器, 2018, 16(6): 50-57.
- [12] 徐德聪, 孙庆业, 沈章军, 等. 铜尾矿库剑叶金鸡菊根际尾矿和植株的重金属元素含量及相关性分析[J]. 植物资源与环境学报, 2018, 27(1): 27-36.
- [13] VAFAIE A, EBADI A, RASTGOU B, et al. The effects of potassium and magnesium on yield and some physiological traits of safflower (*Carthamus tinctorius*) [J]. International Journal of Agriculture and Crop Sciences, 2013, 5(17): 1895-1900.
- [14] HOUSHMANDFAR A, MORAGHEBI F. Effect of mixed cadmium, copper, nickel and zinc on seed germination and seedling growth of safflower [J]. African Journal of Agricultural Research, 2011, 6(6): 1463-1468.
- [15] 许 靖, 满雪玉. 原子吸收光谱法在药物分析中的应用[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(2): 84-86.
- [16] 翟宇鑫, 陈 军, 李 傲, 等. ICP-AES 法测定南酸枣及其提取物中矿物质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4): 1052-1055.
- [17] 舒 风, 张远志, 王宏磊, 等. ICP-MS 测定汞的记忆效应的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(2): 189-191.
- [18] SAYYAD G, AFYUNI M, MOUSAVI S, et al. Effects of cadmium, copper, lead, and zinc contamination on metal accumulation by safflower and wheat [J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2009, 18(2): 216-228.
- [19] 田大年, 丁润梅, 汪 岭. 微波消解原子吸收法测定宁夏红花中微量元素含量的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(23): 11565-11567.
- [20] 张宏杰. 铜、铅胁迫对红花生长发育及 GSH 表达的影响[D]. 新乡: 河南师范大学生命科学学院, 2013: 38.
- [21] 简在友, 孟 丽, 许桂芳, 等. 红花对土壤矿物质元素的吸收和积累[J]. 广西植物, 2014, 34(4): 557-560.
- [22] 贾宏涛, 谭 勇, 孙 霞, 等. 施肥对红花生长和产量的影响[J]. 新疆农业大学学报, 2010, 33(5): 394-397.
- [23] 胡喜巧, 杨文平, 黄 玲, 等. 红花对氮磷钾的吸收与分配规律研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(7): 32-37.
- [24] 胡学礼, 胡尊红, 杨 谨, 等. 花油两用红花新品种‘云红花五号’和‘云红花六号’的选育研究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(17): 58-65.

(责任编辑: 张明霞)

(上接第 15 页 Continued from page 15)

- [18] MA R, XU S, ZHAO Y, et al. Selection and validation of appropriate reference genes for quantitative real-time PCR analysis of gene expression in *Lycoris aurea* [J]. Frontiers in Plant Science, 2016, 7: 536.
- [19] YOO S D, CHO Y H, SHEEN J. *Arabidopsis* mesophyll protoplasts: a versatile cell system for transient gene expression analysis [J]. Nature Protocols, 2007, 2(7): 1565-1572.
- [20] 李 彦, 周晓东, 楼浙辉, 等. 植物次生代谢产物及其积累的因素研究综述[J]. 江西林业科技, 2012(3): 54-60.
- [21] 董妍玲, 潘学武. 植物次生代谢产物简介[J]. 生物学通报, 2002, 37(11): 17-19.
- [22] KLEIN M, BURLA B, MARTINOIA E. The multidrug resistance-associated protein (MRP/ABCC) subfamily of ATP-binding cassette transporters in plants [J]. FEBS Letters, 2006, 580(4): 1112-1122.
- [23] YU F, DE LUCA V. ATP-binding cassette transporter controls leaf surface secretion of anticancer drug components in *Catharanthus roseus* [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(39): 15830-15835.
- [24] DEMURTAS O C, DE BRITO FRANCISCO R, DIRETTO G, et al. ABCG transporters mediate the vacuolar accumulation of crocins in saffron stigmas [J]. The Plant Cell, 2019, 31(11): 2789-2804.
- [25] CHEN C J, CHIN J E, UEDA K, et al. Internal duplication and homology with bacterial transport proteins in the *mdr1* (P-glycoprotein) gene from multidrug resistant human cells [J]. Cell, 1986, 47(3): 381-389.
- [26] SHITAN N, DALMAS F, DAN K, et al. Characterization of *Coptis japonica* CjABCB2, an ATP-binding cassette protein involved in alkaloid transport [J]. Phytochemistry, 2013, 91: 109-116.
- [27] MU H M, WANG R, LI X D, et al. Effect of abiotic and biotic elicitors on growth and alkaloid accumulation of *Lycoris chinensis* seedlings [J]. Zeitschrift für Naturforschung C, 2009, 64(7/8): 541-550.
- [28] 韩小康, 王 蓉, 刘彦彤, 等. 忽地笑 *LaABCG3* 转运蛋白基因的克隆与表达分析 [J]. 植物生理学报, 2018, 54(4): 627-635.
- [29] 王晓燕, 王鹏凯, 黄敏仁, 等. 加兰他敏在忽地笑营养器官中的定位 [J]. 分子细胞生物学报, 2007, 40(5): 339-345.

(责任编辑: 张明霞)