

## 麋鹿角重金属、微量元素及其区域差异性

程志斌, 刘艳菊\*, 白加德, 钟震宇, 朱明溟

(北京麋鹿生态实验中心, 北京 100076)

**摘要:** 麋鹿 *Elaphurus davidianus* 是监测湿地环境质量变化的重要指示物种, 其角为我国传统中药材。对我国北京南海子、天津七里海、江苏大丰、湖北石首、河北滦河上游、海南海口、浙江临安、浙江慈溪 8 个地区圈养和半散放种群及湖北石首杨坡坦野生种群的麋鹿角中 5 种重金属和 39 种微量元素进行研究。结果表明, 44 种元素在麋鹿角中均被检测出, 统计分析表明 Li、Be、Sc、V、Co、Ni、Cu、Ga、Sr、Y、Mo、Cd、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Er、Tm、Lu、Pb、Th、U、Zr、Hf 等 26 种元素是麋鹿角的特征元素; 不同区域、不同部位之间, 麋鹿角微量元素含量存在一定差异; 浙江慈溪杭州湾国家湿地公园和湖北石首麋鹿国家级自然保护区种群 Pb 含量超过国家限量标准 (GB 2762-2012, WM-T 2-2004), 天津七里海国家湿地公园、湖北石首麋鹿国家级自然保护区、江苏大丰麋鹿国家级自然保护区和海南海口热带野生动植物园 4 个种群 Cr 含量超过国家限量标准 (GB 2762-2012)。研究表明, 部分麋鹿栖息环境或者食物受到重金属污染的威胁。

**关键词:** 麋鹿; 重金属; 微量元素; 区域差异性

**中图分类号:** Q959.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7083(2016)05-0734-07

## Heavy Metals, Trace Elements and their Regional Differences of David's Deer Antler

CHENG Zhibin, LIU Yanju\*, BAI Jiade, ZHONG Zhenyu, ZHU Minghao

(Beijing Milu Ecological Research Center, Beijing 100076, China)

**Abstract:** David's deer (*Elaphurus davidianus*) is an indicator species for the environmental quality variation of wetland, and its antler also is the Chinese traditional medicinal materials. We studied 5 heavy metals and 39 trace elements in the David's deer antlers from eight regions of China. Eighteen samples were collected from the captive or semi-free population of Beijing Milu Park, Tianjin Qilihai National Wetland Park, Jiangsu Dafeng Milu National Nature Reserve, Hubei Shishou Milu National Nature Reserve, Hebei Luan River Upstream National Nature Reserve, Hainan Tropical Wildlife Park, Linan Research Base of Breeding, National Protection Center for Endangered Species of Wild Fauna and Flora Gene, Zhejiang University, Zhejiang Cixi National Wetland Park, and one sample was from the wild population of Yangpotan village in Shishou city. The results showed that 44 elements had been detected in all samples and among which, 26 were the characteristic element such as Li, Be, Sc, V, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Y, Mo, Cd, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Tm, Lu, Pb, Th, U, Zr and Hf. The concentration of trace elements varied from the distribution sites and the part of the antler. Concentration of Pb in the antler from the Zhejiang Cixi National Wetland Park and Hubei Shishou Milu National Nature Reserve exceeded national limited standards (GB 2762-2012, WM-T 2-2004). And concentration of Cr in the antler from the Tianjin Qilihai National Wetland Park, Hubei Shishou Milu National Nature Reserve, Jiangsu Dafeng Milu National Nature Reserve and Hainan Tropical Wildlife Park also exceeded national limited standards (GB 2762-2012). We concluded that some habitats and food resources of David's deer were threatened by heavy metal pollution.

**Key words:** *Elaphurus davidianus*; heavy metal; trace element; regional difference

随着人类社会的快速发展, 世界各国的重金属污染严重影响生物安全, 已成为当今环境热点问题之一。生物体内重金属与微量元素的含量与其栖息环境密切相关, 由于生物富集作用, 野生动物容易受

环境中重金属污染的影响, 因此, 许多野生动物的器官、附属物的重金属和微量元素含量被用于生物环境安全性评价(李峰, 丁长青, 2007)。

麋鹿 *Elaphurus davidianus* 是我国特有的湿地物

收稿日期: 2015-06-04 接受日期: 2016-07-20

基金项目: 北京市科学技术研究院海外人才专项资助项目 (OTP-2013-003); 北京市科学技术研究院青年骨干计划项目 (201423)

作者简介: 程志斌 (1983—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事野生动物保护学研究, E-mail: czb@milupark.org.cn

\* 通信作者 Corresponding author, E-mail: liuyanju@hotmail.com

种,为国家 I 级重点保护动物,麋鹿角作为麋鹿附属产物,具有滋阴、壮阳、强筋、益血之效,一直是较为名贵的补益类中药材(汪银银等,2007)。关于开发利用麋鹿角资源的报道主要集中于药理学和生药学研究(张德昌等,2001;成海龙等,2009;杨朝晔,2010),其中化学成分研究以宏量元素和部分微量元素为主(宋建平等,2012),缺少全面的微量元素分析。

自 1985 年重引入以来,麋鹿在我国经历了圈养、半散放并最终恢复野生种群过程,目前全国拥有 50 多处麋鹿饲养场所(白加德等,2012),对江苏大丰麋鹿国家级自然保护区的麋鹿角中的 8 种宏量元素和 15 种微量元素进行测定,检测出重金属元素铅(Pb)超过国家重金属限量标准(宋建平等,2012),这也许是麋鹿饲料或生活环境所致。而我国其他地区麋鹿角的重金属和微量元素含量状况如何?本文对北京南海子、天津七里海、江苏大丰、湖北石首、河北滦河上游、海南海口、浙江临安、浙江慈溪 8 个地区的圈养和半散放种群及湖北石首杨坡坦的野生种群麋鹿角的重金属和微量元素进行分析,比较麋鹿角重金属和微量元素含量的地区差异,为麋鹿健康状况提供基础数据,对地区生态环境监测有重要参考价值;同时为合理开发利用麋鹿角及开展其栖息环境安全性评价提供理论依据。

## 1 研究方法

### 1.1 材料与测试方法

2013 年 12 月—2014 年 5 月采集北京南海子麋鹿苑(麋鹿苑)、天津七里海国家湿地公园(七里海湿地公园)、江苏大丰麋鹿国家级自然保护区(大丰保护区)、湖北石首麋鹿国家级自然保护区(石首保护区)、湖北石首杨坡坦(石首杨坡坦)、河北滦河上游国家级自然保护区(木兰围场)、海南海口热带野生动植物园(海口动植物园)、浙江大学国家濒危野生动植物基因保护中心临安繁殖研究基地(临安繁殖基地)、浙江慈溪杭州湾国家湿地公园(慈溪湿地公园)等 8 个地区共 9 个麋鹿种群的 19 个麋鹿角样本。其中麋鹿角样本数:七里海湿地公园、大丰保护区、石首杨坡坦、木兰围场、慈溪湿地公园均为 1 个,临安繁殖基地为 2 个,麋鹿苑和石首保护区均为 5 个,选取角基部(花盘)、中部和尖部 3 个部位的角组织;而海口动植物园为 2 个花盘,缺少中部和尖部的

角组织。用手持电动砂轮磨去角表面杂质并刨片,去离子水洗净并干燥后将鹿角粉碎,然后过 80 目筛。参考 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法》,将鹿角粉末消解后,使用 ELEMENT 2/XR ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Scientific,德国)对鹿角粉末中铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、镉(Cd)、铅(Pb)5 种重金属元素和锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、钴(Co)、镍(Ni)、镓(Ga)、铷(Rb)、锶(Sr)、铷(Y)、铌(Nb)、钼(Mo)、铟(In)、锑(Sb)、铯(Cs)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Re)、铊(Tl)、铋(Bi)、钍(Th)、铀(U)、锆(Zr)、铪(Hf)39 种微量元素的含量进行测定。

### 1.2 统计分析

使用 SPSS 18.0 对数据进行统计分析。除海口动植物园种群只有花盘外,每个麋鹿角的重金属及微量元素取基部、中部、尖部 3 个部位的平均值。麋鹿苑和石首保护区麋鹿角微量元素含量的差异,及麋鹿角 3 个不同部位之间微量元素含量的差异,均采用单因素方差分析(One-Way ANOVA)。44 种元素之间的相关性使用 Pearson 相关分析,44 种微量元素的主成分分析使用因子分析程序。

## 2 结果与分析

### 2.1 麋鹿角重金属及微量元素

**2.1.1 元素含量** 44 种元素在 19 个麋鹿角样本中均被测出(表 1),其含量大小顺序为: Sr > Ba > Zn > Ni > Cr > Pb > Cu > Co > Li > V > Ga > Sc > Rb > Zr > Ce > Mo > Sb > W > Er > Nb > Gd > Hf > La > Dy > Yb > Nd > Y > Be > U > Lu > Tm > Tl > Th > Tb > Cd > Ta > Ho > Cs > Eu > Bi > Pr > In > Sm > Re,前三者为 Sr、Ba 和 Zn,含量分别是  $159.49 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 35.96 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $89.13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 82.47 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $74.66 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 8.04 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,最少者为 In、Sm 和 Re,含量分别是  $0.007 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0.004 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.005 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0.003 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.001 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0.001 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而微量元素含量范围可分为 4 个:1) 大于  $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ : Sr、Ba、Zn 和 Ni; 2)  $1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ : Cr、Pb 和 Cu; 3)  $0.1 \sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ : Co、Li、V、Ga、Sc 和 Rb; 4) 小于  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ : Zr、Ce、Mo、Sb、W、Er、Nb、Gd、Hf、La、Dy、Yb、Nd、Y、Be、U、Lu、Tm、Tl、Th、Tb、Cd、Ta、Ho、Cs、Eu、Bi、Pr、In、Sm、Re。

表 1 不同地区麋鹿角重金属及微量元素含量  
Table 1 Concentration of heavy metals and trace elements in antlers of *Elaphurus davidianus* of different regions

地点	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	In	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	n
七里海	1.200	0.002	0.436	0.635	9.367	0.562	13.50	3.366	82.87	0.395	0.124	235.00	0.023	0.097	0.008	0.005	0.067	0.004	26.63	0.021	0.044	0.005	1
石首	0.440	0.018	0.354	0.593	27.523	0.585	12.21	1.552	72.29	0.396	0.195	121.60	0.037	0.057	0.010	0.008	0.050	0.012	94.88	0.053	0.102	0.011	5
杨坡坦	0.553	0.002	0.464	0.717	0.939	0.645	13.40	1.050	86.80	0.435	0.256	147.33	0.038	0.074	0.013	0.002	0.063	0.019	86.77	0.063	0.122	0.013	1
大丰	0.555	0.021	0.371	0.484	4.323	0.507	11.00	0.703	63.33	0.358	0.095	121.33	0.010	0.050	0.008	0.006	0.058	0.001	66.43	0.014	0.025	0.002	1
围场	0.477	0.032	0.362	0.349	0.734	0.515	11.67	0.745	68.37	0.374	0.117	176.67	0.021	0.051	0.007	0.002	0.047	0.003	295.33	0.028	0.041	0.004	1
海口	0.135	nd	0.371	0.341	8.716	0.514	11.95	1.651	71.15	0.373	0.983	186.00	0.013	0.048	0.008	0.009	0.048	0.005	63.35	0.010	0.019	nd	2
临安	0.237	0.010	0.365	0.390	1.202	0.525	11.42	0.665	84.37	0.367	0.256	146.17	0.015	0.055	0.011	0.010	0.050	0.005	101.75	0.039	0.070	0.007	2
慈溪	0.450	0.048	0.375	0.601	0.886	0.530	11.27	0.870	71.93	0.412	0.307	139.00	0.044	0.080	0.011	0.013	0.057	0.022	19.00	0.082	0.165	0.020	1
麋鹿苑	0.713	0.013	0.305	0.485	0.847	0.523	11.04	0.647	70.82	0.345	0.262	162.27	0.023	0.033	0.006	0.011	0.063	0.003	48.07	0.026	0.049	0.004	5
平均值	0.529	0.016	0.378	0.511	6.060	0.545	11.94	1.250	74.66	0.384	0.288	159.49	0.025	0.061	0.009	0.007	0.056	0.008	89.13	0.037	0.071	0.007	

  

地点	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Re	Tl	Pb	Bi	Th	U	Nb	Ta	Zr	Hf	n
七里海	0.016	0.002	0.004	0.028	0.007	0.029	0.013	0.040	0.014	0.032	0.019	0.063	nd	0.008	1.933	0.011	0.010	0.036	0.048	0.010	0.082	0.032	1
石首	0.045	0.008	0.009	0.063	0.010	0.049	0.010	0.053	0.014	0.054	0.014	0.050	0.002	0.012	5.105	0.006	0.016	0.014	0.049	0.011	0.119	0.042	5
杨坡坦	0.054	0.008	0.010	0.042	0.010	0.031	0.005	0.030	0.016	0.036	0.011	0.048	nd	0.014	2.797	0.010	0.018	0.028	0.047	0.005	0.160	0.028	1
大丰	0.007	0.001	0.003	0.042	0.011	0.032	0.008	0.059	0.012	0.042	0.015	0.071	0.002	0.015	1.160	0.015	0.005	0.006	0.037	0.007	0.063	0.042	1
围场	0.019	0.003	0.022	0.054	0.009	0.036	0.008	0.043	0.009	0.038	0.012	0.042	nd	0.007	2.930	0.006	0.006	0.009	0.031	0.013	0.088	0.042	1
海口	0.004	0.003	0.006	0.034	0.009	0.029	0.008	0.044	0.007	0.006	0.013	0.026	0.002	0.012	1.490	0.005	0.004	0.006	0.056	0.003	0.047	0.039	2
临安	0.026	0.004	0.008	0.022	0.008	0.034	0.007	0.045	0.017	0.028	0.011	0.046	nd	0.008	2.767	0.005	0.009	0.011	0.036	0.006	0.080	0.043	2
慈溪	0.077	0.011	0.004	0.031	0.010	0.032	0.006	0.055	0.017	0.028	0.010	0.053	nd	0.017	9.150	0.005	0.030	0.012	0.044	0.012	0.125	0.042	1
麋鹿苑	0.018	0.004	0.004	0.050	0.012	0.048	0.009	0.047	0.012	0.042	0.014	0.042	0.002	0.012	2.497	0.005	0.007	0.022	0.041	0.009	0.120	0.051	5
平均值	0.030	0.005	0.008	0.041	0.010	0.035	0.008	0.046	0.013	0.034	0.013	0.049	0.001	0.012	3.314	0.008	0.012	0.016	0.043	0.009	0.098	0.040	

注: nd. 含量 < 0.002  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  为未检出; 七里海. 天津七里海国家湿地公园, 石首. 湖北石首麋鹿国家级自然保护区, 杨坡坦. 湖北石首杨坡坦, 大丰. 江苏大丰麋鹿国家级自然保护区, 围场. 河北滦河上游国家级自然保护区, 海口. 海南海口热带野生动植物园, 临安. 浙江大学国家濒危野生动植物基因保护中心临安繁殖研究基地, 慈溪. 浙江慈溪杭州湾国家湿地公园, 麋鹿苑. 北京南海子麋鹿苑.  
Notes: nd. concentration < 0.002  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , the element is not detected; Qilihai. Qilihai National Wetland Park, Shishou. Shishou Milu National Nature Reserve, Yangpotan. Shishou Yangpotan, Dafeng. Dafeng Milu National Nature Reserve, Weichang. Upstream of Luanhe River National Nature Reserve, Haikou. Hainan Tropical Wildlife Park, Linan. Linan Research Base of Breeding, National Protection Center for Endangered Species of Wild Fauna and Flora Gene, Zhejiang University, Cixi. Cixi National Wetland Park, Miluyuan. Beijing Milu Park.

表 2 麋鹿角不同部位重金属及微量元素含量的含量  
Table 2 Concentration of heavy metals and trace elements in different parts of antlers of *Elaphurus davidianus*

	μg · g <sup>-1</sup>																							
	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	In	Sb	Cs	Ba	La	Ta	Zr	Ce	Pr
基部	平均值	0.531	0.013	0.359	0.413	2.040	0.524	11.495	0.756	66.66	0.360	0.222	148.00	0.019	0.046	0.008	0.056	0.002	0.002	81.38	0.023	0.043	0.043	0.004
<i>n</i> = 19	标准差	0.298	0.014	0.061	0.120	3.912	0.035	0.782	0.479	7.88	0.034	0.312	28.37	0.007	0.035	0.007	0.026	0.003	0.003	55.48	0.013	0.024	0.024	0.003
中部	平均值	0.529	0.016	0.340	0.536	18.104	0.542	11.932	1.534	71.84	0.369	0.166	146.12	0.018	0.052	0.008	0.055	0.003	0.003	81.14	0.023	0.042	0.042	0.004
<i>n</i> = 17	标准差	0.285	0.024	0.062	0.409	67.023	0.121	2.536	2.392	9.16	0.043	0.084	32.45	0.011	0.049	0.006	0.024	0.005	0.005	66.53	0.019	0.037	0.037	0.005
尖部	平均值	0.565	0.019	0.367	0.623	8.965	0.583	11.900	1.178	83.96	0.405	0.353	157.00	0.045	0.064	0.013	0.010	0.057	0.018	84.61	0.071	0.141	0.141	0.016
<i>n</i> = 17	标准差	0.255	0.023	0.081	0.329	23.036	0.070	1.053	0.812	13.16	0.047	0.260	34.94	0.043	0.040	0.011	0.008	0.031	0.025	62.58	0.076	0.152	0.152	0.019
基部	平均值	0.015	0.003	0.007	0.043	0.012	0.036	0.010	0.048	0.012	0.039	0.015	0.047	0.002	0.011	3.275	0.008	0.006	0.014	0.040	0.009	0.089	0.089	0.044
<i>n</i> = 19	标准差	0.011	0.002	0.005	0.025	0.006	0.020	0.005	0.017	0.005	0.025	0.005	0.022	0.001	0.008	1.847	0.005	0.003	0.008	0.016	0.005	0.042	0.042	0.019
中部	平均值	0.015	0.003	0.006	0.049	0.008	0.037	0.007	0.045	0.012	0.038	0.013	0.047	0.001	0.012	3.369	0.006	0.007	0.018	0.041	0.008	0.095	0.095	0.039
<i>n</i> = 17	标准差	0.018	0.003	0.006	0.030	0.005	0.015	0.004	0.017	0.006	0.028	0.006	0.023	0.001	0.008	2.176	0.005	0.006	0.019	0.031	0.006	0.051	0.051	0.019
尖部	平均值	0.064	0.010	0.009	0.050	0.011	0.052	0.009	0.052	0.016	0.045	0.013	0.049	0.001	0.012	4.001	0.006	0.022	0.018	0.050	0.010	0.142	0.142	0.046
<i>n</i> = 17	标准差	0.074	0.013	0.005	0.027	0.007	0.019	0.006	0.011	0.007	0.020	0.006	0.021	0.001	0.010	2.622	0.003	0.025	0.008	0.021	0.005	0.085	0.085	0.020

表 3 麋鹿角重金属及微量元素主成分矩阵  
Table 3 Principal component matrix of heavy metals and trace elements in antlers of *Elaphurus davidianus*

元素	因素								元素								因素							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Li	0.089	<b>0.651</b>	<b>0.644</b>	-0.036	-0.252	0.088	-0.192	0.212	Nd	<b>0.957</b>	-0.268	-0.009	-0.028	-0.059	0.090	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
Be	0.303	<b>-0.701</b>	0.253	-0.186	-0.444	0.056	0.256	0.228	Sm	<b>0.914</b>	-0.302	-0.099	0.073	0.156	0.171	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
Sc	0.482	<b>0.744</b>	-0.245	-0.115	-0.036	-0.298	0.216	0.066	Eu	-0.080	-0.149	-0.144	<b>-0.948</b>	0.168	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
V	<b>0.801</b>	0.421	0.359	0.168	0.126	-0.068	-0.020	0.055	Gd	-0.041	-0.305	0.520	-0.321	<b>0.661</b>	0.142	0.175	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210
Cr	0.034	0.122	0.277	0.142	0.468	0.142	<b>0.496</b>	-0.371	Tb	0.162	-0.537	0.420	0.276	0.317	-0.376	-0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352
Co	<b>0.697</b>	0.468	0.014	-0.142	0.509	-0.080	-0.049	-0.084	Dy	-0.020	-0.449	0.556	-0.104	0.485	0.361	-0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182	0.182
Ni	0.365	<b>0.863</b>	-0.113	-0.194	0.225	0.121	0.080	0.020	Ho	-0.386	0.516	0.580	-0.005	-0.116	0.473	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
Cu	-0.002	<b>0.832</b>	0.080	0.123	-0.122	0.479	0.206	0.002	Er	-0.176	<b>-0.625</b>	0.434	0.397	-0.258	0.048	0.381	0.381	0.381	0.381	0.381	0.381	0.381	0.381	0.381
Zn	0.459	0.587	-0.335	-0.159	-0.012	-0.016	-0.399	-0.384	Tm	<b>0.758</b>	0.027	0.177	0.073	-0.231	-0.221	-0.228	-0.228	-0.228	-0.228	-0.228	-0.228	-0.228	-0.228	-0.228
Ga	<b>0.869</b>	0.321	-0.212	-0.135	0.107	0.005	0.237	0.100	Yb	0.208	-0.150	<b>0.852</b>	-0.284	0.272	-0.102	-0.208	-0.208	-0.208	-0.208	-0.208	-0.208	-0.208	-0.208	-0.208
Rb	-0.236	-0.050	<b>-0.759</b>	0.429	0.238	0.287	0.044	0.202	Lu	-0.418	<b>0.647</b>	0.537	0.150	-0.065	0.275	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124
Sr	-0.299	<b>0.699</b>	-0.158	-0.154	-0.302	0.400	-0.182	0.297	W	0.209	0.258	<b>0.687</b>	0.129	-0.374	-0.408	0.266	0.266	0.266	0.266	0.266	0.266	0.266	0.266	0.266
Y	<b>0.928</b>	-0.109	0.125	-0.078	0.135	0.262	-0.002	0.137	Re	-0.368	0.205	0.336	0.596	0.564	-0.156	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105
Mo	<b>0.605</b>	<b>0.617</b>	0.006	-0.015	-0.433	0.115	0.227	0.013	Tl	0.479	-0.339	0.079	<b>0.640</b>	0.086	-0.288	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244
Cd	<b>0.822</b>	0.058	-0.284	-0.049	0.081	-0.300	0.190	-0.323	Pb	<b>0.736</b>	-0.491	0.036	0.039	-0.268	0.353	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
In	0.136	-0.547	-0.069	0.601	-0.268	0.376	-0.254	-0.195	Bi	-0.035	0.532	0.431	0.125	-0.028	<b>-0.617</b>	0.356	0.356	0.356	0.356	0.356	0.356	0.356	0.356	0.356
Sb	0.330	0.558	0.441	0.321	-0.127	-0.196	-0.396	0.267	Th	<b>0.948</b>	-0.193	0.008	0.110	-0.147	0.148	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057
Cs	<b>0.949</b>	-0.133	-0.210	0.093	0.088	0.022	0.068	0.126	U	0.365	<b>0.752</b>	0.282	-0.070	0.029	0.135	-0.438	-0.438	-0.438	-0.438	-0.438	-0.438	-0.438	-0.438	-0.438
Ba	-0.286	-0.233	-0.077	<b>-0.898</b>	0.110	-0.077	0.171	0.072	Nb	0.211	0.404	-0.294	0.557	0.387	0.452	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160
La	<b>0.949</b>	-0.289	-0.033	-0.083	-0.044	0.054	-0.020	-0.053	Ta	0.254	-0.263	0.549	-0.490	-0.357	0.393	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105
Ce	<b>0.961</b>	-0.256	-0.028	0.008	-0.050	0.078	-0.023	-0.037	Zr	<b>0.819</b>	-0.071	0.217	-0.180	0.321	-0.047	-0.353	-0.353	-0.353	-0.353	-0.353	-0.353	-0.353	-0.353	-0.353
Pr	<b>0.955</b>	-0.248	0.006	-0.011	-0.129	0.092	-0.006	-0.032	Hf	-0.422	<b>-0.758</b>	0.311	0.093	-0.087	0.208	-0.297	-0.297	-0.297	-0.297	-0.297	-0.297	-0.297	-0.297	-0.297

注:加粗的数字代表元素与因素之间有高度相关关系。

Note: Values in bold indicate there is a significant correlation between the element and the factor.

5 种重金属元素的含量从大到小依次是 Zn、Cr、Pb、Cu、Cd, 分别为:  $74.66 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 8.04 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $6.060 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 8.760 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.314 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 2.463 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.250 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0.878 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.009 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0.002 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**2.1.2 44 种元素之间的关系** 主成分分析表明, 麋鹿角 8 个因素被确定原始特征值大于 1, 它们的累积贡献率为 100% (表 3)。第一因素和 V、Co、Ga、Y、Mo、Cd、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tm、Pb、Th、Zr 高度正相关, 第二因素和 Li、Be、Sc、Ni、Cu、Sr、Mo、Er、Lu、U、Hf 高度相关, 第三因素和 Li、Rb、Yb、W 高度相关, 第四因素和 Ba、Eu、Tl 高度相关, 第五因素和 Gd 高度正相关, 第六因素和 Bi 高度负相关, 第七因素和 Cr 高度正相关, 第八因素和 Tm 高度负相关。总方差达 53.924% 的贡献率来自前 2 个因素, 所以, Li、Be、Sc、V、Co、Ni、Cu、Ga、Sr、Y、Mo、Cd、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Er、Tm、Lu、Pb、Th、U、Zr、Hf 等 26 种元素是麋鹿角的特征元素。

相关性分析表明, 样本量均为 9, 元素之间存在显著相关 ( $P < 0.05$ ) 的有 Co-Sc ( $R = 0.686, P = 0.041$ ), Co-Ni ( $R = 0.783, P = 0.013$ ), Ni-Cu ( $R = 0.783, P = 0.013$ ), Ni-Zn ( $R = 0.699, P = 0.036$ ), Ni-Ga ( $R = 0.690, P = 0.040$ ), Ga-Sc ( $R = 0.778, P = 0.014$ ), Ga-V ( $R = 0.747, P = 0.021$ ), Sr-Cu ( $R = 0.742, P = 0.022$ ), Y-V ( $R = 0.736, P = 0.024$ ), Y-Ga ( $R = 0.784, P = 0.012$ ), Mo-Sc ( $R = 0.782, P = 0.013$ ), Mo-V ( $R = 0.678, P = 0.045$ ), Mo-Ni ( $R = 0.691, P = 0.039$ ), Mo-Ga ( $R = 0.735, P = 0.024$ ), Cd-Co ( $R = 0.686, P = 0.041$ ), Sb-V ( $R = 0.731, P = 0.025$ ), Ga-La ( $R = 0.736, P = 0.024$ ), Ga-Ce ( $R = 0.744, P = 0.022$ ), Ga-Pr ( $R = 0.733, P = 0.025$ ), Ga-Nd ( $R = 0.749, P = 0.020$ ), Ga-Sm ( $R = 0.741, P = 0.022$ ), Cd-La ( $R = 0.771, P = 0.015$ ), Cd-Ce ( $R = 0.763, P = 0.017$ ), Cd-Cs ( $R = 0.800, P = 0.010$ ), Cd-Pr ( $R = 0.741, P = 0.022$ ), Cd-Nd ( $R = 0.742, P = 0.022$ ), Cd-Sm ( $R = 0.712, P = 0.031$ ), Dy-Gd ( $R = 0.744, P = 0.022$ ), Ho-Li ( $R = 0.716, P = 0.030$ ), Ho-Cu ( $R = 0.728, P = 0.026$ ), Er-Ni ( $R = -0.754, P = 0.019$ ), Er-Zn ( $R = -0.754, P = 0.019$ ), Tm-Cd ( $R = 0.731, P = 0.025$ ), Tm-La ( $R = 0.727, P = 0.026$ ), Tm-Ce ( $R = 0.734, P = 0.024$ ), Tm-Pr ( $R = 0.743, P = 0.022$ ), Tm-Nd ( $R = 0.701, P = 0.035$ ), Yb-Gd ( $R = 0.692, P = 0.039$ ), Yb-Dy

( $R = 0.701, P = 0.035$ ), Lu-Li ( $R = 0.735, P = 0.024$ ), Lu-Cu ( $R = 0.766, P = 0.016$ ), W-Rb ( $R = -0.754, P = 0.019$ ), Pb-Be ( $R = 0.753, P = 0.019$ ), Pb-Cs ( $R = 0.760, P = 0.018$ ), Bi-W ( $R = 0.788, P = 0.012$ ), Th-V ( $R = 0.673, P = 0.047$ ), Th-Ga ( $R = 0.751, P = 0.020$ ), Th-Cd ( $R = 0.691, P = 0.039$ ), Th-Tm ( $R = 0.675, P = 0.046$ ), U-V ( $R = 0.706, P = 0.033$ ), U-Ni ( $R = 0.753, P = 0.019$ ), U-Zn ( $R = 0.669, P = 0.049$ ), Zr-V ( $R = 0.732, P = 0.025$ ), Zr-Co ( $R = 0.741, P = 0.022$ ), Zr-Cs ( $R = 0.743, P = 0.022$ ), Zr-La ( $R = 0.790, P = 0.011$ ), Zr-Ce ( $R = 0.782, P = 0.013$ ), Zr-Pr ( $R = 0.756, P = 0.019$ ), Zr-Nd ( $R = 0.781, P = 0.013$ ), Zr-Sm ( $R = 0.770, P = 0.015$ ), Zr-Th ( $R = 0.706, P = 0.033$ ), Hf-Co ( $R = -0.699, P = 0.036$ ), Hf-Ga ( $R = -0.773, P = 0.015$ ); 元素之间存在高度相关 ( $P < 0.01$ ) 的有 Co-V ( $R = 0.803, P = 0.009$ ), Ni-Sc ( $R = 0.842, P = 0.004$ ), Ga-Co ( $R = 0.806, P = 0.009$ ), Cd-Ga ( $R = 0.820, P = 0.007$ ), Li-Sb ( $R = 0.811, P = 0.008$ ), Cs-Ga ( $R = 0.853, P = 0.004$ ), Cs-Y ( $R = 0.896, P = 0.001$ ), Y-La ( $R = 0.915, P = 0.001$ ), Y-Ce ( $R = 0.924, P = 0.001$ ), Y-Pr ( $R = 0.917, P = 0.001$ ), Y-Nd ( $R = 0.935, P < 0.001$ ), Y-Sm ( $R = 0.935, P < 0.001$ ), Cs-La ( $R = 0.928, P < 0.001$ ), Cs-Ce ( $R = 0.944, P < 0.001$ ), Cs-Pr ( $R = 0.923, P < 0.001$ ), Cs-Nd ( $R = 0.924, P < 0.001$ ), Cs-Sm ( $R = 0.962, P < 0.001$ ), Eu-Ba ( $R = 0.966, P < 0.001$ ), Yb-Rb ( $R = -0.817, P = 0.007$ ), Lu-Ho ( $R = 0.953, P < 0.001$ ), Pb-Y ( $R = 0.802, P = 0.009$ ), Pb-La ( $R = 0.861, P = 0.003$ ), Pb-Ce ( $R = 0.868, P = 0.002$ ), Pb-Pr ( $R = 0.889, P = 0.001$ ), Pb-Nd ( $R = 0.883, P = 0.002$ ), Pb-Sm ( $R = 0.847, P = 0.004$ ), Th-Y ( $R = 0.921, P < 0.001$ ), Th-Cs ( $R = 0.937, P < 0.001$ ), Th-La ( $R = 0.955, P < 0.001$ ), Th-Ce ( $R = 0.976, P < 0.001$ ), Th-Pr ( $R = 0.982, P < 0.001$ ), Th-Nd ( $R = 0.979, P < 0.001$ ), Th-Sm ( $R = 0.940, P < 0.001$ ), Th-Pb ( $R = 0.900, P = 0.001$ ), U-Li ( $R = 0.811, P = 0.008$ ), U-Sb ( $R = 0.805, P = 0.009$ ), Zr-Y ( $R = 0.857, P = 0.003$ ), Hf-Sc ( $R = -0.981, P < 0.001$ ), Hf-Ni ( $R = -0.881, P = 0.002$ ), 另外镧族元素中的 La、Ce、Pr、Nd、Sm 之间均高度相关。

## 2.2 不同地区重金属及微量元素的差异

虽然单因素方差分析表明除 Sc 含量差异有统

计学意义 ( $P = 0.046$ ), Li ( $P < 0.001$ )、Ga ( $P = 0.001$ )、Sr ( $P = 0.001$ )、Ba ( $P < 0.001$ )、Eu ( $P < 0.001$ )和 Pb ( $P < 0.001$ ) 6 种元素含量差异有高度统计学意义外,麋鹿苑与石首保护区麋鹿角的其他微量元素含量之间差异均无统计学意义 ( $P > 0.05$ )。但由表 1 可知,不同地区麋鹿角大部分重金属及微量元素含量存在差异。微量元素中,各种种群间变动范围较小(最大值/最小值小于 1.8)的元素是 Sc、Co、Ni、Ga、Sb、Tb、Dy、Nb。各种种群间变动范围较大(最大值/最小值大于 5)的 14 种微量元素是 Li、Be、Rb、In、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Yb、Th。海口动植物的麋鹿角样本中未检测出 Be 和 Pr,七里海湿地公园、石首杨坡坦、木兰围场、临安繁殖基地和慈溪湿地公园的麋鹿角样本中均未检测出 Re。

石首保护区种群中的 Cr 含量最高 ( $27.523 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),是其他地区的 3~37 倍,木兰围场种群最低;七里海湿地公园种群的 Cu 含量最高 ( $3.366 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),是其他地区的 3~5 倍;Zn 和 Cd 的含量在各种种群中差别较小,石首杨坡坦野生种群均最高;慈溪湿地公园的种群中的 Pb 含量最高 ( $9.150 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),是其他地区的 2~8 倍。

### 2.3 不同部位重金属及微量元素含量的差异

麋鹿角不同部位重金属及微量元素含量见表 2。单因素方差分析表明,除 V ( $P = 0.045$ )、Co ( $P = 0.035$ )、Zn ( $P < 0.001$ )、Ga ( $P = 0.002$ )、Y ( $P = 0.003$ )和 Cd ( $P = 0.004$ ) 6 种元素在基部与尖部,Zn ( $P = 0.001$ )、Ga ( $P = 0.014$ )、Y ( $P = 0.003$ )、Cd ( $P = 0.031$ )和 Rb ( $P = 0.029$ ) 5 种元素在中部与尖部差异有统计学意义外,大部分元素含量在不同部位的差异无统计学意义;除 Cr、Ni、Cu、Tb、Ho、Lu、Re 和 Bi 外,36 种元素在尖部的含量是 3 个部位中最高的,其中 Be、V、Co、Zn、Ga、Mo、Cd、Cs、Gd、Dy、Pb、Th、Nb 和 Zr 14 种元素含量为尖部 > 中部 > 基部。

## 3 讨论

麋鹿角的成分分析发现其中含多种氨基酸、微量元素、维生素等(汪银银等,2007)。本研究表明,所检测的 44 种元素在麋鹿角中均含有,这些元素在人体中均有重要作用,其中人体必需的 14 种微量元素中的 Cu、Zn、Cr、Co、Mo、Ni、V 均被检测出。重金属元素中,Pb、Cr、Cd、Zn、Cu 在所有种群麋鹿角中均含有。

目前我国还没有关于药用动物的重金属限量标

准,因此参照我国《食品中污染物限量》(GB 2762-2012)和《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM-T 2-2004)(表 4)对 Pb、Cd、Cr、Zn、Cu 等重金属的限量标准,对各种种群麋鹿角重金属含量进行比较。Pb 在慈溪湿地公园和石首保护区种群未达到《食品中污染物限量》和《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》的限值;Cr 在七里海湿地公园、石首保护区、大丰保护区和海口动植物园 4 个种群未达到《食品中污染物限量》的限值。重金属污染是陆地生态系统中的重金属浓度超过自然背景水平且导致生态破坏或环境质量下降的一种现象,由于生态系统重金属的富集作用,大型野生哺乳动物可作为环境重金属污染监测研究的指示物(张凤杰等,2004)。宋建平等(2012)在研究江苏大丰麋鹿国家级自然保护区麋鹿角时也发现 Pb 的含量比较高,超过国家重金属限量标准。因此,麋鹿角中重金属浓度超过国家标准说明在慈溪湿地公园、七里海湿地公园、石首保护区、大丰保护区和海口动植物园 5 个种群分布地中,麋鹿栖息环境或者食物受到重金属污染的威胁。

表 4 食品、中药中重金属限量标准

Table 4 Heavy metal limited standard in food and Chinese medicine

项目 Item	最高限量要求	Maximum limited concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	GB 2762-2012	WM-T 2-2004
Pb	5	5
Cd	2	0.3
Cr	2	
Zn	—	
Cu	—	20

主成分分析表明, Li、Be、Sc、V、Co、Ni、Cu、Ga、Sr、Y、Mo、Cd、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Er、Tm、Lu、Pb、Th、U、Zr、Hf 等 26 种元素是麋鹿角的特征元素,相关性分析表明,这些特征元素之间存在一定的相关性,这说明特征元素之间存在一定的协同作用。宋建平等(2012)研究认为 P、Ca、Mg、Sn、Pb、Cr、Mn 是麋鹿角的特征元素,可见麋鹿角富含丰富的矿物元素。

虽然不同地区种群之间微量元素含量差异无统计学意义,但由于栖息环境、食物和水等的差异,不同地区种群之间微量元素存在较大差异,海口动植物园麋鹿种群中未检测出 Be 和 Pr,七里海湿地公园、石首杨坡坦、木兰围场、临安繁殖基地和慈溪湿地公园的麋鹿种群中均未检测出 Re;且有 14 种元素在各种种群间变化幅度较大。分布于同一地区,石

首杨坡坦种群有 23 种元素含量高于石首保护区种群。七里海湿地公园、海口动植物园、慈溪湿地公园和临安繁殖基地 4 个种群为全人工饲养,食物种类单一;大丰保护区、木兰围场和麋鹿苑 3 个种群为半散放饲养,食物种类相对丰富;石首保护区和石首杨坡坦种群为自由野外采食,食物种类丰富。而在全人工饲养种群、半散放种群和野外自由采食种群之间微量元素的含量并不存在逐渐递增等任何规律性变化,可能与人工饲喂食物能够保证麋鹿茸的正常生长和骨化有关。

麋鹿角不同部位之间的元素含量差异无统计学意义,但麋鹿角不同部位样品的 44 种元素含量均有一定差异,这与宋建平等(2012)研究麋鹿角 23 种无机元素含量时得出不同部位麋鹿角元素含量存在差异的结果一致。44 种元素中有 36 种元素表现为尖部含量最高,且其中 14 种元素表现为尖部 > 中部 > 基部,说明麋鹿角尖部对元素有富集作用。

## 参考文献:

- 白加德, 张林源, 钟震宇, 等. 2012. 中国麋鹿种群发展现状及其研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 39(11): 225-230.
- 李峰, 丁长青. 2007. 重金属污染对鸟类的影响[J]. 生态学报, 27(1): 296-303.
- 成海龙, 秦红兵, 陆晓东, 等. 2009. 麋鹿角醇提液对小鼠应激性功能低下的保护作用及机制研究[J]. 江苏中医药, 41(11): 71-72.
- 宋建平, 王丽娟, 刘训红, 等. 2012. 麋鹿角无机元素的 ICP-MS 分析[J]. 时珍国医国药, 23(5): 1208-1210.
- 杨朝晖, 秦红兵, 成海龙, 等. 2010. 麋鹿角醇提液对衰老小鼠行为及免疫功能的影响[J]. 中华中医药杂志, (2): 221-225.
- 汪银银, 彭蕴茹, 方泰惠. 2007. 麋鹿角的传统功效与现代研究[J]. 现代中药研究与实践, 21(2): 30-32.
- 张德昌, 曹谷珍, 唐兆义, 等. 2001. 麋鹿角与鹿角的生药学比较[J]. 中国中医药信息杂志, 8(5): 36-37.
- 张凤杰, 范俊岗, 张玉伟, 等. 2004. 环境重金属污染监测研究的指示物——大型野生哺乳动物、鸟类和花粉虫媒[J]. 辽宁林业科技, (3): 31-33.