

不同产地海蒿子、羊栖菜中无机元素的含量分析与评价

曹琰, 段金廛, 郭建明, 郭盛

南京中医药大学, 江苏省方剂高技术研究重点实验室, 南京 210046

摘要 通过分析不同产地海蒿子、羊栖菜中无机元素含量及分布特征, 以为海藻药材有害元素限量标准制定、海藻资源的综合利用提供理论依据。海藻样品经灰化或消解处理后, 采用微波消解-电感耦合等离子体-原子发射光谱法、碘离子选择性电极法分析了不同产地海藻药材的30种无机元素, 并运用主成分分析法对海藻药材进行了综合评价。结果表明, 不同产地海藻含有19~26种无机元素, 无机元素平均含量按由高到低的顺序依次为K>Ca>Na>Mg。25批海藻样品中, 有害元素Cu平均含量为7.83 mg/kg, Hg为1.54 mg/kg, Pb为3.07 mg/kg, Cd为3.02 mg/kg, As为109.35 mg/kg, Al为1434.26 mg/kg。海蒿子、羊栖菜中大部分元素无显著性差异。主成分综合评分法显示, 山东烟台海蒿子样品H₄、H₃和浙江温州羊栖菜样品Y₅、Y₆综合排序较高, 表明在仅考虑无机元素含量的情况下, 这4种海藻样品品质较好。

关键词 海蒿子; 羊栖菜; 海藻; 无机元素

中图分类号 R917

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.15.001

Analysis and Evaluation of Inorganic Elements in *Sargassum pallidum* and *Sargassum fusiforme* from Different Regions

CAO Yan, DUAN Jin'ao, GUO Jianming, GUO Sheng

Jiangsu Key Laboratory for High Technology of TCM Formulae Research, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

Abstract The analysis and evaluation of inorganic elements in *Sargassum pallidum* and *Sargassum fusiforme* from different regions provide many theoretical evidences for formulating harmful elements limit standards and comprehensive utilization of sargassum. The contents of 30 inorganic elements in *Sargassum* from different regions were determined by ICP-AES and iodine ion-selective electrode after ashing and digestion. Principal component analysis was carried out to evaluate *Sargassum* samples. The results showed that *Sargassum* from different regions contain 19~26 inorganic elements, with the average contents K>Ca>Na>Mg. The mean values of Cu, Hg, Pb, Cd, As and Al are 7.83, 1.54, 3.07, 3.02, 109.35, and 1434.26 mg/kg, respectively. No significant difference between *S. pallidum* and *S. fusiforme* was found in most elements. Principal component comprehensive scoring showed Samples H₄ and H₃ of *S. pallidum* from Yantai and Samples Y₅ and Y₆ of *S. fusiforme* from Wenzhou are the top four, indicating that these regions have better *S. pallidum* and *S. fusiforme* in terms of inorganic elements.

Keywords *Sargassum pallidum*; *Sargassum fusiforme*; sargassum; inorganic elements

海藻中含有丰富的蛋白质、多糖、矿物质和无机元素, 它不但具有极大的农业、工业用途和食用价值, 还有独特的药

用价值^[1]。近年来, 中药中有害元素残留的安全问题日益受到重视, 因此需要在注重海藻药用价值的同时, 对其有害元

收稿日期: 2013-11-29; 修回日期: 2014-01-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2011CB505300-03); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(ysxk-2010)

作者简介: 曹琰, 博士研究生, 研究方向为中药资源与鉴定, 电子邮箱: cpucuo163@163.com; 段金廛(通信作者), 教授, 研究方向为中药资源化学与方剂功效物质基础, 电子邮箱: dja@njutcm.edu.cn

引用格式: 曹琰, 段金廛, 郭建明, 等. 不同产地海蒿子、羊栖菜中无机元素的含量分析与评价[J]. 科技导报, 2014, 32(15): 15-24.

素含量进行分析研究。中药海藻(sargassum)为马尾藻科植物海蒿子 *Sargassum pallidum* (Turn.) C.Ag. 或羊栖菜 *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch. 的干燥藻体^[2]。海蒿子主产于中国黄海、渤海沿岸各地,其他海域也有少量分布;羊栖菜在中国分布较广,北起辽东半岛,经庙岛群岛、山东半岛东南岸、浙江、福建以至广东雷州半岛东岸的碓洲岛均有生长^[3]。海藻在中医临床主要用于治疗甲状腺疾病、乳腺疾病和结核病等,现代研究表明海藻中无机元素的存在与其临床治疗效果关系密切^[4]。因此,评价海藻中无机元素的含量及其分布特征,可为其制定质量控制标准、阐明其无机元素与毒性效应相关性提供一定的实验依据。

本研究通过微波消解-电感耦合等离子体-原子发射光谱法、碘离子选择性电极法,分别评价不同产地海藻药材中包含有益元素和有害元素共计30种无机元素的含量及分布特征。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Milestone Ethos T 微波消解系统(意大利 Milestone 公司);Optima 2100DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);pH S-25 型数字 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);303 型碘离子选择性电极、801 型双盐桥饱和甘汞电极(江苏江分电分析仪器有限公司);电磁搅拌器(江苏

省金坛市荣华仪器制造有限公司);箱式电阻炉(上海博迅实业有限公司);BT125 型电子天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司);EPED 超纯水系统(南京易普易达科技发展有限公司)。

1.2 材料

碘化钾、硫酸钾、氢氧化钠、过氧化氢为分析纯,硝酸为优级纯,购自上海国药化学试剂公司。超纯水(18.2 MΩ·cm)经易普易达(EPED)超纯水系统自制。

元素标准溶液 Bi(GSB 04-1719-2004)、Ca(GSB 04-1720-2004)、Hg(GSB 04-1729-2004)、K(GSB 04-1733-2004)、Mg(GSB 04-1735-2004)、Mo(GSB 04-1737-2004)、Na(GSB 04-1738-2004)、P(GSB 04-1741-2004)、Se(GSB 04-1751-2004)、Si(GSB 04-1752-2004)、Sr(GSB 04-1754-2004)质量浓度为 1000 μg/mL,混合元素(Al、As、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、V、Zn、Zr)标准溶液(GSB 04-1767-2004)质量浓度为 100 μg/mL,均购自国家标准物质中心。

样品收集于辽宁、山东、浙江、福建和海南 5 个沿海省份,经南京中医药大学段金廛教授鉴定为马尾藻科植物海蒿子 *Sargassum pallidum* (Turn.) C.Ag. 或羊栖菜 *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch. 的干燥藻体,样品信息见表 1。样品用海水洗净,并在室温(25℃)下干燥后置于塑料袋封装室温保存。

表 1 样品信息

Table 1 Origins of samples

样品编号	品种	来源	采集日期	样品编号	品种	来源	采集日期
H ₁	海蒿子	辽宁大连	2009-08-09	H ₁₄	海蒿子	福建宁德	2009-07-01
H ₂	海蒿子	辽宁大连	2010-12-05	H ₁₅	海蒿子	福建莆田	2011-10-13
H ₃	海蒿子	山东烟台	2011-10-12	H ₁₆	海蒿子	海南海口	2011-10-15
H ₄	海蒿子	山东烟台	2011-10-13	H ₁₇	海蒿子	海南海口	2011-12-07
H ₅	海蒿子	山东威海	2010-11-01	Y ₁	羊栖菜	辽宁大连	2010-04-01
H ₆	海蒿子	山东威海	2012-07-01	Y ₂	羊栖菜	山东青岛	2011-10-13
H ₇	海蒿子	山东威海	2011-05-08	Y ₃	羊栖菜	山东青岛	2011-10-14
H ₈	海蒿子	山东青岛	2011-10-14	Y ₄	羊栖菜	山东日照	2011-12-07
H ₉	海蒿子	山东日照	2011-10-15	Y ₅	羊栖菜	浙江温州	2011-11-01
H ₁₀	海蒿子	山东日照	2011-10-16	Y ₆	羊栖菜	浙江温州	2011-11-03
H ₁₁	海蒿子	浙江温州	2009-10-26	Y ₇	羊栖菜	福建宁德	2011-05-19
H ₁₂	海蒿子	浙江温州	2010-08-19	Y ₈	羊栖菜	福建莆田	2011-05-21
H ₁₃	海蒿子	浙江温州	2010-11-18				

2 方法与结果

2.1 样品处理

元素测定用样品前处理^[5]:准确称取样品粉末(40目)0.5 g 于聚四氟乙烯消解罐中,加入 7 mL HNO₃,1 mL 30% H₂O₂,密闭后放入微波消解炉,10 min 升至 200℃,于 200℃保持 10 min,微波功率 1000 W,待消解完全后冷却,转移至

50 mL 量瓶中,加去离子水至刻度,摇匀,即得供试品溶液。同步以硝酸 7 mL 和 30% H₂O₂ 1 mL 做空白试验。

碘元素测定用样品前处理^[6]:准确称取样品粉末(40目)1 g,加 1 g 固体 NaOH 混匀,马弗炉内 480℃灼烧灰化 1 h,取出用 HNO₃ 中和并用 0.1 mol/L 的 K₂SO₄ 定容至 100 mL,即得供试品溶液。

2.2 标准溶液的制备

取标准物质 Ca、K 元素母液,用 14% 的硝酸逐级稀释为 0、50、100、200、500、1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$;标准物质 Mg、Na 元素母液,用 14% 的硝酸逐级稀释为 0、20、50、100、200、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$; As、B、Ba、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、Zn、Zr 元素混合标准液按 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 梯度逐级稀释, Al、Fe、P、Sr 混合标准液按 0、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 梯度逐级稀释。

参照文献[6],以 K_2SO_4 为离子强度调节剂,取 1.66 g KI,用 0.1 mol/L 的 K_2SO_4 定容至 100 mL,得 0.1 mol/L 的 I 标准储备液, $10^{-2}\sim 10^{-6}$ mol/L I 标准工作液由标准储备液逐级稀释。

2.3 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)工作参数

射频功率 1.3 kW,雾化气流量 0.8 L/min,辅助气流量

0.2 L/min,冷却气流量 15 L/min,观测方向为轴向(Axial),溶液提升量 1.5 mL/min。

2.4 标准曲线的线性

元素的各标准溶液在选定的工作条件下经 ICP-AES 测定后,仪器给出各元素的工作曲线及线性关系。结果显示,各元素标准曲线线性相关系数为 0.9991~0.9999,表明该方法线性关系均良好。线性回归方程、相关系数(r)及检出限测定结果见表 2。

不同浓度的碘离子标准溶液倒入烧杯中,将已处理好的碘离子选择性电极和饱和甘汞电极浸入其中,开启电磁搅拌器,待电位平衡后,记录相应电位值(E , mV),根据电位值绘制标准曲线,结果见表 2。

表 2 各元素的分析波长、线性方程、相关系数、检出限结果

Table 2 Analytical wavelengths, linear equations, correlation coefficients and detection limits of various elements

元素	分析波长/nm	标准曲线	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	r	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
Al	396.15	$y=467900x-31389.5$	0~100	0.9998	0.021
As	193.70	$y=3779x+6.6$	0~10	0.9998	0.004
B	249.68	$y=184300x+5178.9$	0~10	0.9999	0.003
Ba	233.53	$y=477900x-6756.5$	0~10	0.9998	0.001
Bi	223.06	$y=2794x+19.0$	0~10	0.9998	0.002
Ca	317.93	$y=38610x-1546.3$	0~1000	0.9995	0.005
Cd	228.80	$y=288400x+13458.4$	0~10	0.9994	0.003
Co	228.62	$y=143000x-4229.7$	0~10	0.9999	0.001
Cr	267.72	$y=237200x-23582.7$	0~10	0.9999	0.003
Cu	327.39	$y=361500x+10434.4$	0~10	0.9997	0.001
Fe	238.20	$y=271800x-1284.1$	0~100	0.9999	0.017
Hg	253.65	$y=58580x-45959.9$	0~10	0.9999	0.002
I	—	$E=-58.71\lg C-388.6$	0.1269~12690	0.9999	—
K	766.49	$y=26200x+1444.7$	0~1000	0.9991	0.068
Mg	285.21	$y=537800x-19381.9$	0~500	0.9994	0.012
Mn	257.61	$y=1937000x+127951.2$	0~10	0.9991	0.004
Mo	202.03	$y=40280x+410.8$	0~10	0.9999	0.001
Na	589.59	$y=115800x+56441.5$	0~500	0.9994	0.027
Ni	231.60	$y=108800x-3172.1$	0~10	0.9999	0.002
P	213.62	$y=699.5x-615.6$	0~100	0.9999	0.015
Pb	220.35	$y=18190x-870.5$	0~10	0.9999	0.008
Sb	206.84	$y=1312x+64.4$	0~10	0.9998	0.002
Se	196.03	$y=515.7x+27.5$	0~10	0.9998	0.008
Si	251.61	$y=134400x+12717.6$	0~10	0.9991	0.033
Sn	189.93	$y=474.6x+18.4$	0~10	0.9998	0.004
Sr	407.77	$y=5192000x-2648989.9$	0~100	0.9998	0.011
Ti	334.94	$y=1561000x-6998.7$	0~10	0.9999	0.003
V	292.46	$y=150300x+899.2$	0~10	0.9999	0.004
Zn	206.20	$y=62670x+2184.1$	0~10	0.9999	0.003
Zr	343.82	$y=1026000x-31662.6$	0~10	0.9999	0.001

2.5 方法的精密度、重复性、稳定性和加样回收率

2.5.1 精密度试验

在选定的测试条件下,采用ICP-AES和碘离子选择性电极法对上述混合标准溶液重复测定6次,结果见表3。

各分析元素质量分数的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在0.56%~2.91%,表明该方法精密度良好。

2.5.2 重复性试验

取样品H₃为供试品,按样品处理方法分别制备6份供试品溶液,在选定条件下测定各元素含量,结果见表3。

RSD为0.97%~2.78%,可满足实验的要求。

2.5.3 稳定性试验

取样品H₃的供试品溶液,分别于0、2、4、6、8、10 h重复测

定,结果见表3。

各分析元素含量的RSD<3.02%,表明供试品溶液在10 h内测定结果稳定。

2.5.4 加样回收率试验

取样品H₃,采用标准加入法进行加样回收率实验。准确称取6份样品各0.25 g(碘的加样回收率试验,准确称取6份样品各0.5 g),分别加入适量已知质量浓度的各元素标准溶液。样品处理方法制备供试品溶液,在选定的测试条件下分别测定,结果见表3。

回收率为95.2%~104.5%,RSD<3%,说明该方法准确可靠。

表3 各元素的精密度、重复性及加样回收率试验测定结果

Table 3 Precision, repeatability and recovery of investigated elements

%

元素	精密度RSD	重复性RSD	稳定性RSD	加样回收(n=6)	
				平均回收率	RSD
Al	1.23	1.57	2.59	99.1	2.52
As	1.25	2.19	0.79	103.2	1.51
B	1.01	2.43	1.82	96.7	2.31
Ba	2.69	1.76	0.93	97.8	2.01
Bi	1.77	1.61	0.51	98.9	2.63
Ca	0.87	1.53	1.34	102.1	2.11
Cd	1.83	1.63	1.17	96.5	1.85
Co	2.10	2.69	3.02	101.6	2.03
Cr	1.92	2.51	2.37	100.2	1.07
Cu	1.55	1.49	1.38	95.6	1.56
Fe	1.31	1.12	2.46	104.1	1.98
Hg	2.91	1.70	1.55	99.1	1.39
I	2.16	2.78	1.84	101.8	2.43
K	0.56	1.91	2.03	99.7	1.09
Mg	0.76	0.99	1.66	99.4	1.87
Mn	1.28	2.44	0.59	97.3	2.70
Mo	2.27	1.61	2.28	96.8	1.52
Na	1.97	2.33	0.92	97.2	1.84
Ni	1.09	0.97	1.79	95.2	1.79
P	2.55	2.17	1.07	97.0	2.38
Pb	2.04	2.36	1.96	103.4	2.19
Si	2.87	1.59	0.81	98.2	2.06
Sr	0.97	2.11	2.80	96.9	1.48
Ti	2.19	1.86	1.49	104.5	2.78
Zn	1.03	2.39	0.83	95.3	2.67
Zr	1.14	2.09	2.57	103.1	1.59

2.6 样品中无机元素的测定

海藻药材中无机元素测定结果见表4。应用SPSS 16.0统计软件对海蒿子和羊栖菜中所含元素进行两组间的差异显著性检验,结果见表5。

结果表明,海藻无机元素的含量较为丰富,无机元素平均含量前4位按由高到低的顺序依次为K(海蒿子31593.75 mg/kg,羊栖菜33829.67 mg/kg)、Ca(海蒿子28644.52 mg/kg,羊栖菜16011.96 mg/kg)、Na(海蒿子10896.00 mg/kg,羊栖菜

表4 海藻样品中无机元素测定结果($n=3$)

Table 4 Determination of the investigated elements in samples

编号	元素含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)															
	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Mg	
H1	1226.58	126.48	264.96	28.44	3.35	26759.84	3.05	nd	2.59	8.46	2228.15	3.44	275.73	33015.94	9110.93	
H2	1368.62	211.23	421.76	43.62	3.04	35149.80	3.48	1.52	3.92	15.89	5112.15	1.22	402.77	38961.74	11014.88	
H3	2015.29	107.44	745.57	17.23	9.96	30370.22	3.54	2.92	2.19	18.61	4877.06	1.41	2434.64	25497.18	7917.20	
H4	1933.20	85.35	101.77	45.63	17.20	46828.00	3.88	9.70	4.34	26.70	7217.80	1.77	3587.99	18434.20	17382.70	
H5	2099.50	106.26	190.26	36.08	nd	24133.20	3.66	1.99	4.69	4.67	1507.69	2.16	951.76	79328.23	6999.70	
H6	1601.19	117.52	332.28	26.53	1.58	51463.37	3.19	nd	1.74	10.50	2289.90	nd	231.23	38320.99	14012.57	
H7	2608.68	187.08	336.29	73.18	5.23	39238.66	3.32	0.99	2.17	6.80	3523.47	6.02	511.38	30447.93	15436.59	
H8	1461.74	106.50	85.83	32.29	nd	24502.02	2.57	nd	0.91	1.82	1079.76	nd	413.72	14062.96	6128.24	
H9	900.71	134.69	127.99	83.87	nd	12330.63	3.42	nd	5.48	nd	696.04	nd	485.03	31616.84	8142.70	
H10	784.51	65.93	112.15	11.13	nd	12123.48	3.50	nd	1.32	0.30	646.76	0.61	592.86	28718.83	10367.11	
H11	712.92	81.91	256.96	21.87	1.39	32671.97	3.12	nd	1.10	nd	896.92	nd	214.27	27777.53	10618.99	
H12	2092.50	150.91	248.38	44.73	nd	26701.83	3.20	0.81	1.45	1.83	3241.18	7.61	495.50	21322.72	10388.13	
H13	1091.75	92.76	255.33	38.03	2.52	43770.62	2.76	0.10	1.67	8.45	1985.71	nd	333.62	31704.43	12588.23	
H14	3068.75	105.49	258.77	28.33	1.71	41187.50	3.70	2.02	3.53	21.27	6643.95	1.27	489.80	9671.57	11333.37	
H15	2659.92	160.02	226.09	49.70	nd	16287.70	2.77	nd	5.16	7.94	2116.87	1.69	1924.98	35569.64	6313.19	
H16	1016.46	134.85	121.71	3.60	nd	9230.45	2.87	nd	nd	22.84	655.76	nd	180.64	43409.67	6489.40	
H17	2160.28	82.41	197.04	35.38	nd	14207.51	2.85	nd	5.03	1.58	2400.99	2.57	925.07	29233.40	6931.52	
Y1	1465.06	76.92	136.65	89.26	0.50	16082.33	3.30	nd	5.46	1.81	1903.41	5.92	1018.13	20797.39	23878.21	
Y2	796.65	26.60	405.33	14.21	nd	19633.14	2.50	nd	1.97	4.73	663.51	0.49	1018.13	16040.73	9232.45	
Y3	734.31	65.80	193.12	95.14	nd	17072.87	2.50	nd	nd	nd	519.53	nd	165.23	25290.56	10225.40	
Y4	884.45	19.11	144.92	17.58	nd	9165.65	2.68	nd	2.74	nd	610.77	nd	692.72	22717.68	16567.78	
Y5	628.14	228.41	150.20	39.32	nd	10886.23	2.97	nd	8.58	3.49	554.99	2.4	597.92	53736.73	7565.57	
Y6	512.20	113.84	137.90	26.11	0.60	9731.86	1.03	0.20	4.33	5.65	329.03	nd	1461.41	92877.22	7044.05	
Y7	1141.77	116.47	186.14	61.75	nd	34074.30	3.18	0.60	7.93	1.81	1350.20	nd	639.64	12373.69	8103.76	
Y8	891.35	29.72	122.86	12.52	nd	11449.30	2.55	nd	nd	20.58	716.20	nd	392.09	26803.38	13084.19	
	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr	
H1	115.85	2.36	10836.12	2.77	1132.58	3.59	nd	nd	309.65	nd	1632.19	55.91	nd	47.34	nd	
H2	145.04	nd	11821.36	5.93	1614.07	5.63	nd	nd	486.64	nd	1928.44	92.71	nd	84.82	nd	
H3	331.49	3.22	7046.78	4.63	4118.41	7.10	nd	nd	662.88	nd	1869.52	101.81	nd	111.57	0.70	
H4	153.81	0.30	8339.50	8.29	2635.70	8.85	nd	nd	945.80	nd	1740.30	102.40	nd	183.40	2.30	
H5	159.15	nd	15933.90	2.43	1136.88	2.29	nd	nd	504.68	nd	949.01	40.62	nd	29.32	1.69	
H6	115.25	3.47	13920.30	2.19	1258.12	5.01	nd	nd	492.97	nd	1976.54	59.11	nd	52.67	nd	
H7	295.66	0.99	10847.63	1.60	1474.06	4.00	nd	nd	834.71	nd	2262.62	129.09	nd	54.93	nd	
H8	267.31	0.51	4572.37	7.29	764.78	1.88	nd	nd	244.23	nd	2394.03	37.45	nd	18.83	nd	
H9	24.34	1.83	16956.90	nd	1933.77	1.57	nd	nd	397.06	nd	1760.95	19.57	nd	10.24	nd	
H10	44.94	1.01	15728.24	0.71	2003.75	4.76	nd	nd	61.03	nd	1792.81	10.93	nd	15.89	nd	
H11	40.36	3.98	10297.71	nd	1188.57	2.35	nd	nd	603.18	nd	2210.04	37.87	nd	10.34	nd	
H12	194.42	nd	7470.08	nd	1304.97	2.00	nd	nd	634.48	nd	2066.23	110.14	nd	147.57	nd	
H13	209.26	3.52	12917.00	2.05	1124.45	4.21	nd	nd	330.18	nd	2102.92	37.83	nd	67.00	nd	
H14	288.81	nd	3502.52	5.10	1977.52	5.94	nd	nd	720.77	nd	2085.99	176.21	nd	96.98	0.81	
H15	103.97	2.08	10326.88	1.32	1885.62	1.88	nd	nd	232.04	nd	1520.14	85.32	nd	20.44	nd	
H16	75.31	1.54	14557.10	4.78	1050.10	1.08	nd	nd	247.74	nd	811.32	18.21	nd	11.32	nd	
H17	127.96	nd	10157.61	1.48	1592.59	1.62	nd	nd	240.81	nd	1491.40	73.72	nd	13.44	nd	
Y1	75.70	0.40	11897.09	nd	1694.48	1.67	nd	nd	502.51	nd	1634.84	55.52	nd	49.60	nd	
Y2	26.82	2.17	8152.37	nd	823.37	1.56	nd	nd	320.81	nd	3426.33	18.44	nd	14.89	nd	
Y3	8.70	2.02	9480.59	nd	987.04	1.37	nd	nd	374.80	nd	2952.73	12.15	nd	11.94	nd	
Y4	21.95	2.34	12824.70	nd	1638.92	1.41	nd	nd	513.72	nd	1448.48	17.48	nd	8.13	nd	
Y5	14.97	4.19	14071.36	nd	3703.29	1.61	nd	nd	677.15	nd	918.66	13.27	nd	29.54	nd	
Y6	12.80	0.6	23396.67	6.05	3856.55	1.31	nd	nd	392.94	nd	697.08	14.72	nd	20.26	0.30	
Y7	223.09	3.41	4523.59	6.83	934.04	2.88	nd	nd	392.27	nd	2549.50	66.37	nd	35.64	nd	
Y8	17.89	2.19	14691.35	3.74	1849.60	1.28	nd	nd	256.06	nd	1421.77	24.45	nd	14.21	nd	

注:样品序号同表1;nd:未检出。

表5 海蒿子和羊栖菜无机元素的比较分析

Table 5 Comparative analysis of contents of the investigated elements of *S. pallidum* and *S. fusiforme*

种类	元素含量/(mg·kg ⁻¹)									
	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	
海蒿子	1694.27±706.59**	120.99±38.98	251.95±157.29	36.45±20.20	2.70±4.56	28644.52±13069.93*	3.23±0.38**	1.18±2.38	2.78±1.71	
羊栖菜	881.74±301.86	84.61±69.31	184.64±92.46	44.49±33.58	0.14±0.26	16011.96±8227.95	2.59±0.70	0.10±0.21	3.88±3.30	
	Cu	Fe	Hg	I	K	Mg	Mn	Mo	Na	
海蒿子	9.27±8.72	2771.77±2068.30**	1.75±2.19	850.06±934.43	31593.75±15143.15	10069.14±3336.90	158.41±93.87**	1.46±1.42	10896.00±3888.53	
羊栖菜	4.76±6.71	830.96±525.70	1.10±2.12	748.16±406.82	33829.67±26926.65	11692.68±5773.53	50.24±72.99	2.17±1.27	12379.72±5580.62	
	Ni	P	Pb	Si	Sr	Ti	Zn	Zr		
海蒿子	2.97±2.56	1658.58±786.75	3.75±2.22**	467.58±241.55	1799.67±428.70	69.94±44.88**	57.42±52.05*	0.32±0.69		
羊栖菜	2.08±2.99	1935.91±1201.68	1.64±0.52	428.78±131.67	1881.17±983.42	27.80±21.01	23.03±14.16	0.04±0.11		

注:与羊栖菜相比,**: $P\leq 0.01$,*: $P\leq 0.05$ 。

12379.72 mg/kg)、Mg(海蒿子 10069.14 mg/kg,羊栖菜 11692.68 mg/kg)。25批海藻样品中有害元素Cu平均值为 7.83 mg/kg, Hg为 1.54 mg/kg, Pb为 3.07 mg/kg, Cd为 3.02 mg/kg, As为 109.35 mg/kg, Al为 1434.26 mg/kg。海蒿子与羊栖菜大部分元素无显著性差异,但Al、Cd、Fe、Mn、Pb、Ti元素含量有极显著差异($P\leq 0.01$),Ca、Zn元素含量有显著差异($P\leq 0.05$)。

2.7 海藻无机元素含量相关性分析

采用SPSS16.0软件进行各元素间相关性分析,统计结果见表6。结果显示,海藻中有54对元素呈现极显著正相关($P\leq 0.01$),26对元素呈显著正相关($P\leq 0.05$)。呈现出某种元素含量升高或降低时其他元素的含量也会相应升高或降低的趋势。

2.8 海藻无机元素主成分分析和综合评价

为寻找各产地海藻样品中元素的分布规律并对其进行质量评价,对除有害元素外的其他元素进行主成分分析,为更清楚地观察每个公因子对哪一个指标影响大,分析中对特征值及因子载荷矩阵采用了方差最大化正交旋转,结果见表7、表8。由表7可知,前4个特征值均大于1,主成分的累积贡献率值为70.380%,能够较客观的反映海藻的内在质量,故选取前4个主成分进行分析。由表8可知,Fe、Zn等元素在第一主成分上有较高的载荷,说明第1主成分主要反映了Fe、Zn、Bi和Co元素指标的信息;同理,第2主成分主要反映了Na、K和P元素指标的信息;第3主成分主要反映了Ba和Mg元素指标的信息;第4主成分主要反映了Mo和B元素指标的信息。

用4个主成分对不同产地海藻样品进行综合评价。以各主成分因子得分与方差贡献率乘积之和相加,得出各个海藻样品的无机元素总因子得分值F,其综合评价函数为 $F=0.34494F_1+0.18147F_2+0.09609F_3+0.0813F_4$,按综合评价函数计算出的不同样品的综合得分(F)及排名见表9。山东烟

台海蒿子样品H₄、H₃和浙江温州羊栖菜样品Y₅、Y₆综合排序较高,表明基于无机元素考虑这些产地的海藻样品品质较好。

3 讨论

海藻药性为苦、咸、寒,苦能泄结,咸能软坚润下,寒能除血热,故能除浮肿、脚气、留饮、痰气之湿热,下十二水肿。富含无机元素是苦咸的突出特征,而高钾、高钠是咸味药的本质属性,是其药性的物质基础之一。高浓度的盐溶液可以在体内建立有效的渗透梯度,促使组织内的水分转移到血管中,起到脱水作用,从而减轻组织水肿^[7]。本实验表明海藻中常量元素K、Ca、Na、Mg含量较高,与Dawczynski等研究结果相一致^[8],且明显高于文献报道陆生植物中这些元素的含量^[9]。可能是由于作为其生存环境的海水中这些元素的浓度较高的原因。

海藻功效为化痰软坚,消癭散结,利水消肿。其疗效发挥,不仅与其中碘有关,而且与其中大量的锰、铁、镉等微量元素有极其密切的关系。结果表明海蒿子和羊栖菜中碘的含量为165.23~3587.99 mg/kg,文献表明海藻特别是褐藻,对碘有极强的富集能力^[10]。碘作为海藻主要的功效物质之一,是人体必需的微量元素,是合成甲状腺激素不可缺少的原料,并与人体的生长发育、新陈代谢密切相关。碘摄入不足会造成碘缺乏病,表现为甲状腺肿大、甲状腺机能减退等^[11];锰能够在甲状腺素合成的过程中,催化一碘酪氨酸缩合成二碘酪氨酸,在甲状腺素合成的过程中必须有锰的参与,使甲状腺素正常合成;铁是人体必需元素,缺铁时,合成甲状腺素所必须的激活因子、核酸及蛋白质不能形成,甲状腺素合成受阻,会直接造成甲状腺肿大;镉可增强免疫功能^[12]。故海藻治疗癭瘤类疾病并不是单纯依靠其中的含碘成分,而是通过各种成分间多途径的协同作用从而提高疗效。

表 6 海藻药材中无机元素相关性矩阵
Table 6 Correlations of the investigated elements in Sargassum samples

	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Si	Sr	Ti	Zn		
Al	1.000																										
As	0.289	1.000																									
B	0.300	0.232	1.000																								
Ba	0.293	0.328	0.013	1.000																							
Bi	0.284	0.179	0.473	0.058	1.000																						
Ca	0.493*	0.177	0.536**	0.274	0.684**	1.000																					
Cd	0.515**	0.260	0.131	0.186	0.438*	0.467*	1.000																				
Co	0.477*	0.242	0.288	0.181	0.559**	0.560**	0.600**	1.000																			
Cr	0.226	0.315	-0.003	0.486*	0.021	-0.039	0.310	0.207	1.000																		
Cu	0.380	0.296	0.211	-0.260	0.539**	0.370	0.232	0.466*	-0.110	1.000																	
Fe	0.840**	0.291	0.472*	0.239	0.641**	0.755**	0.631**	0.620**	0.162	0.522**	1.000																
Hg	0.569**	0.307	0.266	0.330	0.232	0.146	0.457*	0.304	0.376	0.134	0.532**	1.000															
I	0.270	-0.076	-0.072	0.094	0.035	-0.124	0.196	0.359	0.614**	0.037	0.159	0.418*	1.000														
K	-0.159	0.503*	0.085	-0.088	0.040	-0.245	-0.068	-0.102	0.130	0.159	-0.198	0.018	-0.140	1.000													
Mg	0.022	-0.328	0.134	0.120	0.466*	0.368	0.267	0.171	-0.117	0.101	0.281	0.071	-0.096	-0.315	1.000												
Mn	0.775**	0.294	0.345	0.156	0.457*	0.700**	0.542**	0.655**	0.059	0.365	0.797**	0.367	0.144	-0.287	0.014	1.000											
Mo	-0.499*	-0.037	0.168	-0.210	0.024	-0.001	-0.341	-0.391	-0.109	-0.093	-0.360	-0.420*	-0.250	0.113	0.036	-0.276	1.000										
Na	-0.410*	0.075	-0.335	-0.176	-0.171	-0.506**	-0.091	-0.287	0.057	-0.059	-0.486*	-0.195	-0.113	0.752**	0.007	-0.548**	0.093	1.000									
Ni	0.276	0.207	-0.124	-0.157	0.389	0.347	0.181	0.527**	-0.003	0.644**	0.371	-0.155	0.078	-0.011	-0.167	0.484*	-0.239	-0.174	1.000								
P	0.038	0.112	-0.119	-0.053	0.259	-0.207	0.374	0.262	0.403*	0.187	0.118	0.256	0.503*	0.177	0.151	-0.137	-0.107	0.274	0.020	1.000							
Pb	0.506**	0.198	0.421*	0.108	0.706**	0.826**	0.741**	0.616**	0.115	0.354	0.768**	0.316	0.111	-0.156	0.320	0.720**	-0.072	-0.368	0.357	0.182	1.000						
Si	0.198	0.176	0.275	0.256	0.505*	0.398*	0.534**	0.607**	0.256	0.145	0.372	0.322	0.200	-0.138	0.492*	0.258	-0.047	-0.177	-0.037	0.352	0.393	1.000					
Sr	0.080	-0.142	0.397*	0.254	0.153	0.622**	0.027	0.119	-0.308	-0.196	0.222	-0.143	-0.256	-0.602**	0.224	0.374	0.107	-0.648**	-0.073	-0.511**	0.362	0.082	1.0000				

注:**为 $P \leq 0.01$; *为 $P \leq 0.05$ 。

表7 主成分的特征值及贡献率

Table 7 Eigenvalues and total variances of the extracted components

旋转后的特征值及方差贡献率		
特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
6.554	34.494	34.494
3.448	18.147	52.641
1.826	9.609	62.250
1.545	8.130	70.380

本研究结果显示海藻中铜含量为0~26.70 mg/kg,汞含量为0~7.61 mg/kg,铅为1.08~8.85 mg/kg,镉为1.03~3.88 mg/kg,砷为19.11~228.41 mg/kg,铝为512.20~3068.75 mg/kg。其有害元素的来源一方面与其生长的环境条件有关,另一方面与其本身的遗传特性、主动吸收功能和对有害元素的富集能力有关。由于海藻细胞壁主要由肽聚糖、磷脂和蛋白质组成,具有黏性,带负电荷,并可提供许多能与离子结合的官能团,因此海藻易从周围环境中富集各种离子,其中包括许多有害

元素,如铅、镉和砷等^[13]。有害元素的毒性作用主要是由于其进入人体内能与体内酶蛋白上的—SH和—S—S—键牢固结合,从而使蛋白质变性,酶失去活性,组织细胞出现结构和功能上的损害。

现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量指标为重金属总质量分数应 ≤ 20.0 mg/kg, Cu ≤ 20.0 mg/kg, Hg ≤ 0.2 mg/kg, Pb ≤ 5.0 mg/kg, Cd ≤ 0.3 mg/kg, As ≤ 2.0 mg/kg^[14]。《中国药典》2010版一部标准中对黄芪、甘草、白芍、丹参、金银花和西洋参中铜、汞、铅、镉、砷的含量规定了相同的限度。中国卫生部在《食品添加剂使用卫生标准》规定水产品及其制品中铝的残留量 ≤ 100 mg/kg(以铝计,干重)^[15]。按上述要求,本实验测定的25个样品中,Cu的合格率为84%,Hg的合格率为44%,Pb的合格率为80%,Cd的合格率为0%,As的合格率为0%,Al的合格率为0%。李欣荣等^[16]的研究结果同样表明海藻中有害元素超出中国药典的限量。尚德荣等^[17]研究发现海藻中总铝含量超标,与本研究结果一致。故应尽快制定针对海藻有害元素的安全限量,有利于海藻药材的质量控制。

结果表明,不同产地海藻子和羊栖菜无机元素有差异。这与海藻种类、生长地域、生长周期等因素有关。侯小琳等^[18]

表8 旋转后的因子载荷矩阵

Table 8 Rotated component matrix

分析元素	主成分			
	1	2	3	4
B	0.415	-0.256	-0.286	0.626
Ba	0.002	-0.137	0.749	-0.146
Bi	0.879	0.081	0.086	0.133
Ca	0.643	-0.470	0.025	0.143
Co	0.868	0.134	0.133	-0.147
Cr	0.165	0.402	0.333	-0.042
Fe	0.919	-0.210	0.036	-0.126
I	0.708	0.379	0.068	0.028
K	-0.151	0.776	-0.234	-0.058
Mg	0.228	-0.112	0.714	-0.006
Mn	0.641	-0.473	-0.265	-0.079
Mo	-0.241	-0.010	-0.027	0.835
Na	-0.387	0.777	0.005	-0.010
Ni	0.561	0.035	-0.448	-0.377
P	0.422	0.705	-0.058	0.299
Si	0.732	0.031	0.398	0.185
Sr	0.001	-0.817	0.163	0.237
Ti	0.752	-0.381	0.027	-0.150
Zn	0.883	-0.124	0.122	-0.047

表9 海藻主成分因子得分排序
 Table 9 PCA factors and evaluated results of Sargassum samples

样品 产地	主成分因子				F	综合 排序
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄		
H ₄ 山东烟台	3.194	0.862	1.271	-0.924	1.305	1
H ₃ 山东烟台	2.115	0.237	-1.552	2.550	0.831	2
Y ₅ 浙江温州	-0.360	1.913	0.698	1.503	0.412	3
Y ₆ 浙江温州	-0.150	2.823	-0.950	-0.573	0.323	4
H ₇ 山东威海	0.758	-0.839	0.988	0.130	0.215	5
Y ₁ 辽宁大连	-0.290	0.152	2.784	-0.694	0.139	6
H ₂ 山东烟台	0.769	-0.266	-0.430	-0.596	0.127	7
H ₁₄ 福建宁德	1.367	-1.294	-0.374	-1.003	0.119	8
H ₅ 山东烟台	-0.048	1.084	-0.507	-1.117	0.041	9
H ₆ 山东威海	-0.011	-0.438	-0.080	1.185	0.005	10
H ₁₅ 福建莆田	-0.161	0.370	-0.176	-0.025	-0.007	11
H ₁₂ 浙江温州	0.411	-0.942	0.312	-0.620	-0.050	12
H ₉ 山东日照	-0.872	0.652	1.227	-0.043	-0.068	13
Y ₄ 山东日照	-0.748	0.386	0.774	0.394	-0.082	14
H ₁₃ 浙江温州	-0.117	-0.643	-0.154	0.818	-0.105	15
H ₁₁ 浙江温州	-0.566	-0.503	0.103	1.520	-0.153	16
H ₁ 山东烟台	-0.194	-0.279	-0.582	0.161	-0.160	17
Y ₇ 福建宁德	-0.022	-1.047	0.058	-0.053	-0.196	18
H ₁₇ 海南海口	-0.321	0.046	-0.390	-1.006	-0.222	19
Y ₈ 福建莆田	-0.772	0.309	-0.478	-0.192	-0.272	20
H ₁₀ 山东日照	-0.935	0.325	-0.514	-0.392	-0.345	21
Y ₂ 山东青岛	-0.750	-1.073	-0.266	1.217	-0.380	22
Y ₃ 山东青岛	-1.114	-0.900	1.218	0.228	-0.412	23
H ₁₆ 海南海口	-0.798	0.452	-1.599	-0.909	-0.421	24
H ₈ 山东青岛	-0.387	-1.388	-1.383	-1.557	-0.645	25

研究发现不同海藻中的元素含量存在显著差异,褐藻 *Colpomenia sinuosa* 和 *Puncyaria plantaginea* 的常量元素含量高于其他 14 种褐藻。本研究也发现相同种属的海藻,因生长地域的不同,其元素组成和对元素的富集程度也存在较大差别。采自青岛的鼠尾藻中钾的含量比威海高 17 倍。孙飏等^[19]研究表明青岛沿岸的马尾藻科海藻砷含量在生长初期最低,成熟期增至最高,说明藻体中无机元素的含量与其生长周期有密切关系。此外,海洋环境污染会使藻体内元素含量与水环境中元素浓度达到动态平衡并呈线性关系,康士秀等^[20]分析和比较了在青岛同一海滨分别于 1985 年、1999 年采集的海蒿子样品的 XRF 谱,发现海蒿子中的砷显著增加,直

接反映了该区海水污染加重。

4 结论

通过对不同产地海蒿子和羊栖菜中 30 种无机元素的含量分析与评价,结果表明海蒿子和羊栖菜中常量元素 K、Ca、Na、Mg 含量显著高于陆生植物。有害元素 Cd、As 和 Al 均超过《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》和《食品添加剂使用卫生标准》的限量标准,部分样品 Cu、Hg 和 Pb 超标。海藻无机元素含量水平与海藻种类、生长地域、生长周期、海洋环境污染情况等因素有关。

参考文献(References)

- [1] Stengel D B, Connan S, Popper Z A. Algal chemodiversity and bioactivity: Sources of natural variability and implications for commercial application[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(5): 483-501.
- [2] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典·1部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 277.
Chinese Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part I)[S]. Beijing: China Medical Science Press, 2010: 277.
- [3] 曾呈奎, 陆保仁. 中国海藻志[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 32.
Zeng Chengkui, Lu Baoren. *Flora algarum marinarum sinicarum*[M]. Beijing: Science Press, 2000: 32.
- [4] Aquaron R, Delange F, Marchal P, et al. Bioavailability of seaweed iodine in human beings[J]. *Cellular and Molecular Biology*, 2002, 48(5): 563-569.
- [5] 严辉, 段金殿, 钱大玮, 等. 不同产地当归药材及其土壤无机元素的关联分析与探讨[J]. *中药材*, 2011, 34(4): 512-516.
Yan Hui, Duan Jin'ao, Qian Dawei, et al. Correlation analysis and evaluation of inorganic elements in *Angelica sinensis* and its correspondence soil from different regions[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2011, 34(4): 512-516.
- [6] 王孝举, 娄清香, 严小军. 新鲜海带中碘的含量与分布[J]. *海洋科学集刊*, 1996, 37: 73-77.
Wang Xiaojun, Lou Qingxiang, Yan Xiaojun. Contents and distribution of iodine in fresh *Laminaria japonica*[J]. *Studia Marina Sinica*, 1996, 37: 73-77.
- [7] Rupérez P. Mineral content of edible marine seaweeds[J]. *Food Chemistry*, 2002, 79(1):23-26.
- [8] Dawczynski C, Schafer U, Leiterer M, et al. Nutritional and toxicological importance of macro, trace, and ultra-trace elements in algae food products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(25): 10470-10475.
- [9] 李凤霞, 欧阳荔, 刘亚琼, 等. 466份中药材无机元素测定及结果分析[J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(21): 2994-3000.
Li Fengxia, Ouyang Li, Liu Yaqiong, et al. Testing and analysis of inorganic elements in 466 traditional Chinese medicine materials[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2011, 36(21): 2994-3000.
- [10] Teas J, Pino S, Critchley A, et al. Variability of iodine content in common commercially available edible seaweeds[J]. *Thyroid*, 2004, 14(10): 836-841.
- [11] Li W H, Dong B S, Li P, et al. Benefits and risks from the national strategy for improvement of iodine nutrition: A community-based epidemiologic survey in Chinese schoolchildren[J]. *Nutrition*, 2012, 28(11/12): 1142-1145.
- [12] Giray B, Arnaud J, Sayek I, et al. Trace elements status in multinodular goiter[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2010, 24(2): 106-110.
- [13] 常秀莲, 王文华, 冯咏梅. 海藻吸附重金属离子的研究[J]. *海洋通报*, 2003, 22(2): 39-44.
Chang Xiulian, Wang Wenhua, Feng Yongmei. Investigation of heavy metal biosorption on algae[J]. *Marine Science Bulletin*, 2003, 22(2): 39-44.
- [14] 中华人民共和国商务部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
Ministry of Commerce of the People's Republic of China. Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy[S]. Beijing: China Standard Press, 2004.
- [15] 中华人民共和国国家标准. GB2706-2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
National Standards of the People's Republic of China. Hygienic standards for uses of food additives[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [16] 李欣荣, 宿洁, 吴爱英. 电感耦合等离子体质谱法测定海洋天然药物中5种重金属的含量[J]. *中国海洋药物杂志*, 2010, 29(3): 68-70.
Li Xinrong, Su Jie, Wu Aiyong. Determination of 5 heavy metals in marine natural medicines by ICP-MS[J]. *Chinese Journal of Marine Drugs*, 2010, 29(3): 68-70.
- [17] 尚德荣, 赵艳芳, 宁劲松, 等. 海藻中铝的化学形态分析[J]. *水产学报*, 2011, 35(4): 539-542.
Shang Derong, Zhao Yanfang, Ning Jinsong, et al. Speciation analysis of aluminum in seaweed[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2011, 35(4): 539-542.
- [18] Hou X, Yan X. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 222(3): 141-156.
- [19] 孙彪, 范晓, 韩丽君, 等. 我国马尾藻中砷的化学形态及其季节变化[J]. *海洋与湖沼*, 1998, 29(3): 287-292.
Sun Biao, Fan xiao, Han Lijun, et al. Chemical species and seasonal variations of arsenic in Chinese *Sargassum* samples[J]. *Oceanologia and Limnologia Sinica*, 1998, 29(3): 287-292.
- [20] 康士秀, 沈显生, 黄宇营, 等. 青岛海藻重金属富集特性的SR-XRF分析及对海洋环境监测的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(1): 94-97.
Kang Shixiu, Shen Xiansheng, Huang Yuying, et al. SR-XRF analysis of characteristics of heavy element concentration in Qingdao algae and application to monitoring oceanic pollution[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(1): 94-97.

(编辑 田恬)

《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。