

不同产地野生丹参药材及其土壤无机元素的相关性研究

余彦鸽^{1a}, 张晓丹^{1a}, 侯卓妮^{1a}, 李 鹰², 沈 超^{1a}, 祁哲晨^{1a}, 梁宗锁^{1a,b}

(1. 浙江理工大学, a. 生命科学学院; b. 浙江省植物次生代谢调控重点实验室, 杭州 310018;

2. 聚光科技(杭州)股份有限公司, 杭州 310018)

摘 要: 为探究不同产地野生丹参药材及其土壤中无机元素的相关关系, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)对全国范围内 27 个不同产地野生丹参药材及其土壤中 10 种无机元素的含量进行测定。结果表明: Mn、Pb、Cu、Mg、Zn 和 Ca 是丹参药材的特征无机元素。土壤中的 Mg、Al 含量与药材中 Zn、Cu、Cd 含量呈负相关, 而土壤中的 K 含量则与之相反。丹参对 Mg、K、Ca 有较强的富集作用。根据《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》的规定, 发现有 8 个产地的丹参样品中 Cu 的含量超标, 有 7 个产地的丹参样品中 Pb 的含量超标, 有 12 个产地的丹参样品中 Cd 的含量超标。以上结果为合理施肥、改良土壤、控制丹参中重金属含量和提高丹参品质提供依据。

关键词: 丹参; 无机元素; 土壤; 相关性; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: R931.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)02-0289-08

0 引 言

丹参为唇形科植物丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bge.)的干燥根及根茎, 具有祛瘀止痛、活血通经的作用, 是常用的重要中药材^[1]。丹参生态适应性强, 分布范围广, 主要分布在河北、山东、河南等地^[2]。近年来, 全国许多地区都引种栽培丹参, 由于丹参市场需求的增加而野生资源的减少, 在传统的栽培模式下, 丹参的品质严重退化, 产量极不稳定^[3-4]。无机元素是中药有效成分的重要组成部分之一^[5], 而土壤中的无机元素可通过影响药材根系的营养吸收及生理代谢活动, 影响中药化学成分、中药毒性及中药道地性, 对中药品质产生很大的影响^[6]。充分了解药材及其生长土壤中无机元素的含量状况, 并通过合理施肥改良土壤, 是提高中药材品质的重要措施之一。电感耦合等离子体质谱技术(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)因具

有检出限低、线性范围宽、干扰少等特点, 可用于多种无机元素的快速分析。为了解丹参药材中无机元素分布特征及其生长土壤质量状况, 本文拟开展全国范围内野生丹参及其土壤中无机元素的分析。运用 ICP-MS 测定 27 个不同采集地野生丹参及其土壤中 Mg、Al、K、Ca、Ba、Mn、Zn、Cu、Cd 和 Pb 共 10 种无机元素的含量, 分析药材品质与土壤无机元素之间的关系, 为合理施肥改良土壤, 控制丹参中重金属含量及丹参的规范化种植提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

野生丹参药材由本文课题组于 2015 年 5—9 月在陕西、河南、河北、湖南、山西、山东、江西、浙江等地采集, 共计 27 份, 采集地信息见表 1。丹参土壤随药材采集, 每个采集地选择一个种群, 随机采集丹参单株样品 3~5 个(个体与个体之间的采

收稿日期: 2016-12-09 网络出版日期: 2017-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(81373908, 81403033); 浙江省自然科学基金项目(LZ16H280001)

作者简介: 余彦鸽(1990—), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事丹参药材质量评价方面的研究。

通信作者: 梁宗锁, E-mail: liangzs@ms.iswc.ac.cn

集距离保持间隔在 10 m 以上),用对角线法采集。然后将 3~5 个点的 2~20 cm 土层的土壤混匀,用四分法取样保留 1 kg 左右,装于与药材编号对应

的口袋中。采集样品于 55 °C 烘箱烘干,粉碎,过 60 目筛。土壤样品阴干,研磨,过 100 目筛,密封保存。

表 1 丹参样品采集地信息

编号	地点	纬度/(°)	经度/(°)	海拔/m	生长环境
S1	陕西商洛	33.271065	110.354161	462	山坡地边
S2	河南灵宝	34.195045	110.430931	703	路边
S3	湖北十堰	32.016233	110.566046	715	山坡
S4	湖北十堰	32.016797	110.566581	689	山坡
S5	湖南张家界	29.240094	110.724758	149	山坡
S6	湖南张家界	29.240994	110.724758	159	山坡
S7	河南南阳	33.274778	111.533463	608	草丛
S8	山西长治	36.64011	112.318259	1217	谷底、路边
S9	湖南衡阳	27.281111	112.729685	390	山上
S10	湖南衡阳	27.281857	112.730637	353	山上
S11	山西阳泉	38.205892	113.59612	1169	田地
S12	湖北通城	29.316633	113.670079	132	房屋后
S13	河南安阳	36.162731	113.718918	668	路边
S14	河南安阳	36.163708	113.719491	670	路边
S15	河北邢台	37.156893	113.94061	533	板栗林下
S16	河南信阳	31.502254	114.01514	238	路边
S17	江西赣州	25.382957	114.180527	816	万亩竹林边
S18	湖北黄冈	30.78971	115.367631	94	山坡
S19	江西九江	29.538866	116.031758	362	寺庙附近
S20	江西南丰	27.035884	116.230774	165	竹林、山谷
S21	山东临沂	35.145267	117.331005	352	山坡
S22	河北唐山	40.207318	117.665181	142	松树林下
S23	山东莱芜	36.351476	117.818788	387	树林下
S24	安徽宣城	30.602898	118.696055	278	路边
S25	浙江杭州	29.791199	118.97704	480	路边
S26	浙江千岛湖	29.361699	119.022079	350	路边
S27	辽宁大连	38.922769	121.502179	75	公路边

1.2 仪器及试剂

Expec-7000 电感耦合等离子体质谱仪(聚光科技(杭州)股份有限公司),微波消解仪(济南海能仪器有限公司),CTI 智能耐腐蚀电热板(天津拓至明实验仪器技术开发有限公司),BT-25-S 万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

Mg、Al、K、Ca、Ba、Mn、Zn、Cu、Cd 和 Pb 元素标准储备溶液(国家二级标准物质),1000 mg/L,盐酸(优级纯),氢氟酸(优级纯),高氯酸(优级纯),氩气(>99.999%)。

1.3 仪器工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)主要的工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 的工作参数

仪器参数	雾化气流量 /(L·min ⁻¹)	辅助气流量 /(L·min ⁻¹)	冷却气流量 /(L·min ⁻¹)	RF 功率 /w	蠕动泵 /(r·min ⁻¹)	驻留时间 /ms	扫描次数 次	雾化室温度 /°C	采样深度 /mm
设定值	1.15	1.00	13.10	1450	30	35	10	2	8.50

1.4 样品制备方法

药材:精密称取丹参药材粉末 0.5 g,置聚四氟乙烯消解罐内,加浓硝酸 10 mL,混匀,静置浸泡 12

h,置微波消解炉内,按消解程序(表 3)进行消解。待消解完全后,将溶液转至聚四氟乙烯烧杯中,置电热板上赶酸。蒸至近干,冷却,定容于 25 mL 容量

瓶。4000 r/min,离心 10 min,取上清液,同时制备样品对照溶液。

土壤样品:准确称取 0.2 g 土壤样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸,3 mL 浓盐酸,2 mL 氢氟酸,置微波消解炉内,按消解程序(表 3)进行消解。待消解结束后,将溶液转至聚四氟乙烯烧杯中,加 1 mL 高氯酸,置电热板上赶酸。蒸至近干,定容于 25 mL 容量瓶。4000 r/min,离心 10 min,取上清液,同时制备样品对照溶液。

表 3 微波消解工作程序

阶段	爬坡时间/min	压力/Psi	温度/℃	保温时间/min
1	6	400	120	5
2	4	400	160	5
3	4	400	200	15

注:145 Psi=1Mpa

1.5 样品测定方法

通过 Expec-7000 电感耦合等离子体质谱仪测定各样品溶液及对照溶液中 Mg、Al、K、Ca、Ba、Mn、Zn、Cu、Cd 和 Pb 元素的含量。

1.6 数据处理

测定结果用 SPSS 19.0 统计分析软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 不同产地丹参药材中无机元素含量的分析

不同产地丹参药材中 10 种无机元素的含量见表 4。不同产地的丹参药材中无机元素含量差别很大,元素的含量变化范围为 0.04~35880.68 mg/kg。其中,K 的含量最高,Ca 次之,Cd 的含量最低。各无机元素平均含量为 K>Ca>Mg>Al>Ba>Mn>Zn>Cu>Pb>Cd,总体来看,丹参药材中 K、Ca 和 Mg 的

含量丰富。山东莱芜、河南信阳和山西阳泉等地的丹参药材中 Mg 的含量高于江西南丰、湖南张家界和浙江杭州等地,而 Zn 含量恰好相反。Zn 在山东莱芜、山西阳泉等地药材中的含量低于江西南丰和湖南张家界等地。从变异系数(coefficient of variation, CV)看,丹参药材中无机元素 Cu、Mg、Ca、Ba、K 和 Zn 的变异系数变化范围为 27%~45%,表明丹参药材中这些元素的含量比较接近;Pb 的变异系数最大,该元素的含量在药材中的分散程度较大,原因可能是个别采集地如湖南衡阳、湖南张家界等地的土壤或环境受到污染,而导致丹参药材中 Pb 的含量较高,造成差异。根据《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T2-2004)的限量指标 $Cu \leq 20.0 \text{ mg/kg}$, $Pb \leq 5.0 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.3 \text{ mg/kg}$,表 4 中数据表明有 8 个产地丹参样品中 Cu 的含量超标,7 个产地的丹参样品中 Pb 的含量有超标,12 个产地的丹参样品中 Cd 的含量超标。为分析丹参药材中的特征无机元素,本实验对 10 种无机元素的含量进行主成分分析。主成分的特征值和贡献率如表 5 所示,前 2 个因子的方差贡献率为 60.1%,符合主成分分析要求。表 6 是方差最大正交法对因子载荷矩阵旋转后的结果,从表中显示,与第 1 主成分密切相关的是 Mn、Pb 和 Cu,它们与第 1 主成分的相关系数绝对值都超过 0.70。与第 2 主成分密切相关的是 Mg、Zn 和 Ca,它们与第 2 主成分的相关系数绝对值都大于 0.70。其中,Mn 的因子载荷矩阵在第 1 主成分中最大,而 Zn 的因子载荷矩阵在第 2 主成分中最大,说明 Mn 和 Zn 对丹参质量的影响比较大。上述结果表明 Mn、Pb、Cu、Mg、Zn 和 Ca 可认为是丹参药材的特征无机元素。

表 4 不同产地丹参药材中的无机元素含量

编号	K	Ca	Al	Mg	Ba	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
S1	13424.43	9446.44	1809.55	6243.89	94.30	39.89	20.26	22.30	0.06	1.34
S2	12651.93	5250.06	1577.05	4527.02	90.92	164.09	33.81	30.73	0.43	31.06
S3	9355.68	2667.56	624.65	4717.89	72.35	34.71	34.28	13.75	0.09	1.48
S4	26781.93	6450.56	1734.68	4888.89	54.33	90.61	44.31	14.10	0.57	2.39
S5	31700.68	3306.69	561.35	2365.14	105.47	100.35	68.81	21.49	0.86	8.55
S6	27076.93	10112.56	953.75	3171.39	161.06	140.69	60.34	18.92	0.67	7.03
S7	10353.18	8563.69	1920.18	4881.02	102.32	84.43	33.13	20.13	0.26	2.33
S8	19819.43	5791.06	1704.93	4640.02	130.81	76.48	27.05	15.74	0.16	1.42
S9	12005.43	3294.31	560.20	4071.52	59.60	81.85	82.82	19.67	1.06	8.26
S10	30479.43	4387.56	1270.68	3224.89	81.51	102.02	54.10	21.09	1.35	15.75
S11	18308.18	6137.31	148.66	5274.39	41.71	16.37	19.32	10.99	0.04	0.46
S12	16726.93	4655.69	539.23	3276.64	142.17	68.02	35.83	9.92	0.73	5.59

表 4 续

编号	K	Ca	Al	Mg	Ba	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
S13	14735.68	6931.94	424.94	5122.77	82.28	32.87	29.16	12.12	0.28	1.26
S14	10556.81	8264.44	380.91	4939.27	74.28	22.21	20.56	13.27	0.09	1.09
S15	14410.68	7115.69	354.38	4885.52	110.43	21.33	18.62	12.69	0.20	0.83
S16	12599.43	7586.56	1527.18	9416.52	74.95	103.48	38.96	17.94	0.77	4.51
S17	20470.68	8456.56	731.58	3422.89	32.48	36.49	38.85	22.98	0.26	2.23
S18	21448.18	5918.19	635.00	4442.77	116.62	37.44	36.33	16.47	0.11	1.01
S19	23743.18	4657.81	609.36	3479.39	48.24	17.59	25.92	20.52	0.27	2.99
S20	35880.68	3646.06	385.26	3270.14	163.65	66.29	71.52	27.25	0.53	7.92
S21	20229.43	7214.44	571.61	5962.52	49.75	35.03	22.64	18.12	0.07	1.38
S22	13740.68	4116.06	514.49	5267.27	82.92	60.63	32.36	13.82	0.20	1.64
S23	9023.93	6753.81	424.91	6182.52	93.50	24.86	20.73	13.62	0.08	1.15
S24	18694.43	3273.06	204.95	3135.64	170.95	48.75	46.64	19.10	0.43	1.74
S25	13299.43	3330.06	469.48	2967.02	105.77	50.14	35.36	15.93	0.32	1.61
S26	14548.18	3278.81	508.13	3789.64	110.93	80.07	64.83	18.79	0.43	2.61
S27	12579.43	5822.94	612.30	4053.14	91.09	64.28	36.37	14.31	0.11	1.81
平均值	17949.82	5793.70	805.90	4504.44	94.24	63.00	39.00	17.62	0.38	4.42
CV/%	40.48	36.44	67.06	31.61	39.12	59.68	44.91	27.71	87.58	143.44

注:样品编号与表 1 相同。

表 5 主成分的特征值和贡献率

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	3.211	32.114	32.114
2	2.802	28.018	60.132
3	0.993	9.927	70.059
4	0.834	8.341	78.400
5	0.793	7.929	86.329

2.2 不同产地丹参根际土壤中无机元素含量的分析

不同产地丹参根际土壤中 10 种无机元素的含量见表 7。10 种无机元素的含量变化范围为 0.25~57580.53 mg/kg,其中 Al 的含量最高,K 次之,Cd 的含量最低。各无机元素平均含量为 Al>K>Ca>Mg>Ba>Mn>Zn>Cu>Pb>Cd。从变异系数(CV)分析,各个产地丹参根际土壤中 Ca、Mg、Cd、Al 和 Mn 元素的变化范围比较大,其原因可能

不仅与土壤、气候与生境有关,而且与植物的吸收及次生代谢物的合成有关^[7]。

表 6 旋转后的因子载荷矩阵

元素	成分	
	1	2
Mn	0.903	0.130
Pb	0.702	0.164
Cu	0.736	0.158
Al	0.691	-0.527
Cd	0.620	0.499
Mg	-0.031	-0.807
Zn	0.467	0.725
Ca	0.096	-0.717
K	0.319	0.565
Ba	0.134	0.442

表 7 不同产地丹参药材土壤中的无机元素含量

编号	K	Ca	Al	Mg	Ba	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	mg/kg
S1	14262.45	3453.26	16188.63	2480.99	2606.31	648.66	78.62	22.02	0.32	18.83	
S2	15105.53	3532.69	17954.40	2985.68	3019.71	656.13	75.18	24.57	0.27	19.79	
S3	6870.13	14371.25	39933.48	6505.43	2037.61	338.91	118.55	38.51	0.64	19.51	
S4	8007.53	16891.25	43597.18	6066.24	2234.71	439.36	135.93	36.72	0.89	33.99	
S5	7597.26	1439.35	13360.96	1662.16	772.65	260.11	36.77	13.99	0.25	11.15	
S6	5956.55	1636.64	10197.66	1522.33	724.66	271.97	38.98	12.16	0.28	11.35	
S7	13266.91	3178.66	13313.38	1880.87	2918.21	756.36	72.40	29.15	0.30	23.98	
S8	19296.41	2865.34	23029.78	1731.53	3274.56	232.26	35.22	10.88	0.25	16.22	
S9	33338.46	3118.68	18540.95	1543.29	1221.41	496.70	62.17	12.57	0.59	52.38	

表 4 续

编号	K	Ca	Al	Mg	Ba	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
S10	26225.80	3041.54	13070.18	1529.19	1253.01	327.87	85.40	11.75	0.41	45.60
S11	13433.81	8664.56	29330.63	3758.54	2434.56	682.64	93.67	27.68	0.42	21.38
S12	15669.36	7549.55	16080.50	2317.46	2564.11	435.79	113.44	3.43	0.26	47.14
S13	9824.08	12227.25	19931.91	5764.01	2507.31	1055.07	183.12	22.66	1.68	28.44
S14	11161.75	11450.80	38145.33	6353.83	2745.71	728.44	117.83	24.25	1.41	21.94
S15	12699.46	11890.04	42275.03	8799.06	1000.81	729.44	111.77	44.10	0.31	14.39
S16	12952.21	4284.48	10953.79	1204.75	2798.56	727.62	72.02	25.41	0.33	25.36
S17	13970.03	1508.65	8827.74	1639.63	1403.31	430.12	85.87	22.92	0.44	26.97
S18	8098.16	18822.04	51893.44	10287.70	3457.91	1269.78	110.10	18.27	0.33	15.37
S19	8469.64	1278.75	11624.83	1673.83	1764.71	186.38	52.00	20.35	0.28	30.80
S20	14608.48	1289.01	7408.43	1645.09	2390.56	724.34	96.35	18.61	0.66	48.88
S21	17169.21	1804.88	57580.53	11009.81	3803.41	737.08	109.88	48.94	0.43	24.79
S22	14451.97	14943.66	39535.04	10899.74	1279.31	717.35	97.94	27.21	0.37	23.34
S23	13116.26	3841.35	28122.59	7180.94	925.46	1584.67	110.18	23.50	0.40	22.26
S24	13243.06	1927.38	20690.40	1614.19	2738.01	1161.29	69.20	21.30	0.37	23.71
S25	12046.38	1670.50	15912.41	1666.75	2299.86	1058.32	57.50	20.33	0.28	36.18
S26	12292.52	2629.26	16332.03	2835.25	2210.61	1507.38	119.13	26.76	0.60	41.74
S27	13660.96	3095.25	18137.15	2110.67	795.97	396.55	88.15	14.58	0.31	14.92
平均值	13584.98	6015.04	23776.60	4024.78	2117.89	687.43	89.90	23.06	0.48	26.68
CV/%	42.26	90.94	58.94	79.86	41.98	54.93	36.98	44.54	70.94	44.02

注:样品编号与表 1 相同。

根据《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)规定 $Cu \leq 150 \text{ mg/kg}$, $Pb \leq 250 \text{ mg/kg}$, $Zn \leq 200 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.3 \text{ mg/kg}$, 各个产地土壤中 Cu、Pb 和 Zn 的含量均低于标准,但有 19 个产地的丹参土壤中 Cd 的含量超出限量标准。除湖北通城采集的土壤中 Cu 含量小于 10 mg/kg ,其他采集地土壤中的 Cu 含量均处于 $10 \sim 50 \text{ mg/kg}$;Pb 的含量处于 $10 \sim 50 \text{ mg/kg}$ 之间,其中,湖南张家界采集的土壤中 Pb 的含量最低。Zn 的含量变化范围小,在丹参土壤中的含量较接近;对于 Cd,除河南安阳外,其他采集地土壤中 Cd 的含量都小于 1 mg/kg 。

2.3 丹参药材无机元素间的相关性分析

运用 Pearson 相关系数法对丹参药材中 10 种

无机元素的含量进行相关性分析,结果显示有 16 对无机元素存在显著相关性(表 8)。Mn、Zn、Cu、Cd 和 Pb 均与 Mg、Ca 呈负相关,而与其他元素呈正相关。其中,Mn 与 Al、Zn、Cu、Cd 和 Pb 都表现出极强的正相关性($p < 0.01$)。除 Al 和 Ca、Mg 与其他元素都呈负相关。其中 Mg 与 K、Zn 呈极强的负相关($p < 0.05$)。Ca 除了与 Mg 和 Al 呈显著的正相关($p < 0.05$)外,与其他元素都呈负相关。药材中的重金属元素 Cu、Cd、Pb 之间也表现极强的正相关,表明在吸收时存在一定的协同作用。且 Cu、Cd、Pb 均与 Mg、Ca 呈负相关,与 Mn 呈极强的正相关。除了 Pb、Cu 和 Cd 都与 Zn 呈极强的正相关,以上结果为降低药材中的有害元素含量提供理论依据。

表 8 丹参药材中各无机元素之间的相关性

	Mg	Al	K	Ca	Ba	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
Mg	1									
Al	0.324	1								
K	-0.483*	-0.004	1							
Ca	0.442*	0.397*	-0.132	1						
Ba	-0.351	-0.058	0.236	-0.140	1					
Mn	-0.121	0.543**	0.244	-0.024	0.290	1				
Zn	-0.474*	-0.066	0.481*	-0.441*	0.305	0.538**	1			
Cu	-0.210	0.352	0.361	-0.049	0.111	0.516**	0.428*	1		
Cd	-0.279	0.160	0.454*	-0.297	0.145	0.618**	0.741**	0.299	1	
Pb	-0.198	0.306	0.197	-0.184	0.075	0.747**	0.328	0.668**	0.516**	1

注:* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ 。

2.4 丹参药材与其生长环境土壤元素的分析

2.4.1 丹参药材无机元素富集系数的分析

富集系数(C)是表示植物中的无机元素从土壤中摄取的能力,表示该元素在土壤-植物系统中迁移的难易程度^[5]。当 $C < 0.1$ 时表示强烈贫化, $C < 0.5$ 时相对贫化, $0.5 < C < 1.5$ 时二者属同一水平, $C \geq 1.5$ 时相对富集, $C > 3.0$ 时强烈富集^[8]。将每

个药材中无机元素的含量除以其对应土壤中无机元素的含量,获得丹参药材无机元素的富集系数(表9)。结果表明:丹参对 Mg、K、Ca、Cd 和 Cu 的富集作用强, Mn 和 Pb 的富集作用相对贫化, Al 和 Ba 强烈贫化。因此,在中药材规范化种植生产中,应控制 Mg、K 和 Ca 等肥的配比和用量以提高药材的质量和产量。

表9 丹参药材中无机元素的富集系数

元素	Mg	Al	K	Ca	Ba	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
富集系数	1.76	0.05	1.57	1.88	0.06	0.13	0.54	0.97	1.04	0.19

2.4.2 丹参药材与土壤间无机元素相关性分析

运用 Pearson 相关系数法对丹参药材与土壤中 10 种无机元素的含量进行相关性分析,结果见表 10。土壤中的 Mg、Al、Ca、Zn、Cu 和 Cd 与药材中的 Mg、Ca 都呈正相关,而与药材中的其他元素呈负相关。其中,土壤中的 Mg、Al 与药材中的 Mn、Zn、

Cu 和 Cd 呈显著的负相关 ($p < 0.05$),表明土壤中 Mg、Al 元素的含量抑制药材中重金属元素 Cu 与 Cd 的吸收,两者呈拮抗作用。相反,土壤中的 K 和 Pb 与药材中的 Mn、Zn、Cu 和 Cd 呈正相关,其中,土壤中的 Pb 与药材中的 Cd 呈极显著正相关 ($p < 0.01$)。

表10 丹参药材与土壤中各无机元素间的相关性

	土壤 Mg	土壤 Al	土壤 K	土壤 Ca	土壤 Ba	土壤 Mn	土壤 Zn	土壤 Cu	土壤 Cd	土壤 Pb
药材 Mg	0.329	0.297	0.005	0.239	0.325	0.224	0.254	0.440*	0.107	-0.226
药材 Al	-0.269	-0.180	0.103	-0.093	0.267	-0.316	-0.260	-0.022	-0.209	-0.111
药材 K	-0.217	-0.199	-0.078	-0.186	-0.131	-0.368	-0.229	-0.256	-0.104	0.172
药材 Ca	0.100	0.069	-0.177	0.012	0.097	-0.064	0.050	0.186	0.093	-0.445*
药材 Ba	-0.225	-0.243	-0.116	-0.182	0.042	0.190	-0.228	-0.403*	-0.223	-0.029
药材 Mn	-0.422*	-0.395*	0.158	-0.287	-0.085	-0.279	-0.402*	-0.319	-0.269	0.056
药材 Zn	-0.451*	-0.437*	0.283	-0.311	-0.332	-0.118	-0.277	-0.416*	-0.040	0.481*
药材 Cu	-0.426*	-0.474*	0.177	-0.562**	0.065	-0.133	-0.446*	-0.131	-0.266	0.122
药材 Cd	-0.491**	-0.470*	0.451*	-0.276	-0.316	-0.304	-0.267	-0.474*	-0.093	0.543**
药材 Pb	-0.303	-0.329	0.291	-0.270	-0.030	-0.226	-0.243	-0.249	-0.178	0.163

注: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ 。

3 讨论

无机元素不仅影响药用植物的生长发育,也是药材中有效成分的组成因子^[9]。本实验采用 ICP-MS 对不同产地野生丹参药材及其土壤中 10 种无机元素进行测定。由丹参药材中 10 种无机元素含量的主成分分析结果可知, Mn、Pb、Cu、Mg、Zn 和 Ca 是丹参药材的特征无机元素。相比张琦^[10]的研究结果:河北、四川、河南等道地产区的丹参药材的特征无机元素为 Mn、Cu、Zn、K 和 B,可看出不论野生丹参还是栽培丹参, Mn、Zn 和 Cu 都是特征无机元素。其中, Mn 是植物叶绿体的组成部分,能促进丹参酮 IIA 和隐丹参酮含量的积累^[11]; Zn 参与植物碳、氮代谢及生长素的合成; Cu 在 CO₂ 同化和叶绿

素的合成中起着重要的作用^[12],影响丹参根重及丹参酮含量积累^[13]。这些无机元素在丹参生长和代谢过程中影响丹参有效成分的合成,从而影响丹参的品质。因此可以从 Mn、Zn 和 Cu 这三种无机元素这一角度对丹参药材进行质量评价。

目前,中药的安全性问题已成为制约中药产业发展和获得国际认可的“瓶颈”,其中超标的重金属元素对药材的活性及安全性有着重要的影响,已引起广泛关注^[14]。例如,赵曼茜^[15]发现 Cd、Pb 对菘蓝与荆芥的生长、色素和细胞膜的损害会随胁迫浓度和胁迫时间的延长而加剧,其原因主要是 Cd、Pb 会引起植物体内发生氧化。余顺慧等^[16]认为 Cd 能通过抑制延胡索的生物量、叶绿素含量及抗氧化酶的活性,来影响延胡索的生长发育。本实验结果显

示,在测定的 27 批野生丹参药材中,有 7 个采集地 Pb 的含量超标;8 个采集地 Cu 的含量不符合标准;Cd 超标的情况最为严重,有 12 个采集地的含量超标。通过对各个产地丹参药材及其土壤中无机元素含量的对比,发现在湖南衡阳、江西赣州、江西南丰和浙江千岛湖等地采集的样品中,药材和土壤中重金属的含量都比较高,据此认为土壤污染对野生丹参药材有害元素积累有一定的影响。同时,本研究也表明了丹参对 Mg、K、Ca、Cd 和 Cu 有较强的富集作用。相比赵杨景^[3]的研究结果:四川与河南等地的丹参对 P、Cd、Zn 和 Cu 具有强的富集作用,可推测不论野生丹参还是栽培丹参,药材对重金属元素 Cu 和 Cd 都具有强的富集能力。由于 Cu 和 Cd 为重金属,对丹参的生长和人类的健康有害^[17],因此对药材中重金属元素含量的控制尤为重要。

此外,植物体内的无机元素主要来自土壤,土壤中无机元素含量的多少直接影响着植物自身的吸收^[8]。通过对丹参药材和土壤中无机元素的相关性分析,发现土壤中的 Pb 与药材中的 Cd 呈显著正相关。土壤中的 Mg、Al 含量与药材中的 Zn、Cu、Cd 含量呈显著的负相关,而土壤中的 K 含量与则药材中的 Zn、Cu、Cd 含量呈现正相关,这表明土壤中 Mg 和 Al 元素的含量抑制药材中重金属元素 Cu 和 Cd 的吸收,而土壤中的 K 的含量可促进药材中重金属元素 Cu 和 Cd 的吸收。因此,在丹参药材规范化种植生产中,我们可通过控制土壤中 Mg、Al、K 等肥的配比和用量来改善丹参种植土壤的肥力水平,降低药材中有害重金属的含量,控制丹参对重金属元素的吸收利用,从而提高丹参药材的品质和安全。

4 结 论

本文通过微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定了不同产地野生丹参药材及其土壤样品中 10 种无机元素的含量,并对实验数据进行主成分分析和相关性分析。结果表明:野生丹参药材对无机元素 Mg、K、Ca、Cd 和 Cu 有较强的富集作用,且野生丹参药材中有害元素的超标现状比较严重;丹参药材无机元素与土壤无机元素间表现极强的相关性,土壤中的无机元素 Mg、Al、K 含量与药材中的无机元素 Zn、Cu、Cd 含量呈显著的相关性。本文所获得结果可为合理施肥改良土壤、降低丹参药材中的重金属元素含量提供依据。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:76-77.
- [2] 赵宝林,钱枫,刘学医. 药用丹参资源分布与开发利用[J]. 现代中药研究与实践,2009,23(2):17-18.
- [3] 赵杨景,陈四宝,高光耀,等. 不同产地丹参的无机元素含量及其生长土壤的理化性质[J]. 中国中药杂志,2004,29(9):27-33.
- [4] ZHAO Q, SONG Z, FANG X, et al. Effect of genotype and environment on *Salvia miltiorrhiza* roots using LC/MS-based metabolomics[J]. *Molecules*,2016,21(4):414-436.
- [5] 谷巍,申修源,周娟娟,等. 不同产地泽泻及其根际土壤中无机元素分布特征和相关性研究[J]. 中药材,2012,35(12):1893-1897.
- [6] 顾志荣,师富贵,金岩. 土壤无机元素与中药品质关系研究进展[J]. 广东微量元素科学,2013,20(11):18-22.
- [7] ZHANG L, WANG X, GUO J, et al. Metabolic profiling of Chinese tobacco leaf of different geographical origins by GC-MS[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2013,61(11):2597-2605.
- [8] 顾志荣,王亚丽,陈晖,等. 当归药材与产地土壤中无机元素的相关分析研究[J]. 土壤通报,2014,45(6):1410-1415.
- [9] 王升,赵曼茜,郭兰萍,等. 不同产地黄芩中无机元素含量及其与根际土壤无机元素的关系[J]. 生态学报,2014,34(16):4734-4745.
- [10] 张琦. 丹参质量与土壤无机元素的相关性初步研究[D]. 成都:成都中医药大学,2009.
- [11] 孙玉新,李永明,刘德辉. 锰对栽培丹参的生长和丹参酮类物质累积的影响[J]. 土壤,2011,43(1):95-100.
- [12] KEBEISH R, EL-AYOUTY YHUSAIN A. Effect of copper on growth, bioactive metabolites, antioxidant enzymes and photosynthesis-related gene transcription in *Chlorella vulgaris*[J]. *World Journal of Biology and Biological Sciences*,2014,2(2):34-43.
- [13] 汪斌,郭亚勤,谈献和,等. 铜、锌对丹参产量和品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2009,15(1):211-218.
- [14] 季申,王柯,胡青,等. 基于有效性和安全性相关的中药质量控制方法的建立[J]. 世界科学技术-中医药现代化,2014,16(3):502-505.
- [15] 赵曼茜. 机元素对中药材品质的多重影响研究[D]. 成都:西南交通大学,2010.
- [16] 余顺慧,杨松月,梁克中,等. 镉污染对延胡索生长和镉积累的影响[J]. 西南农业学报,2016,29(5):1097-1101.
- [17] LIU X, SONG Q, TANG Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi-medium analysis [J]. *Science of the Total Environment*,2013,463(12):530-540.

Correlation Analysis of Inorganic Elements in *Salvia miltiorrhiza* Bunge Growing Wild in China and Its Soil from Different Places

YU Yang^{1a}, ZHANG Xiaodan^{1a}, HOU Zhuoni^{1a}, LI Ying², SHEN Chao^{1a}, QI Zhechen^{1a}, LIANG Zongsuo^{1a, b}

(1a. College of Life Science; 1b. Key Laboratory of Plant Secondary Metabolism and Regulation of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Focused Photonics Inc., Hangzhou 310018, China)

Abstract: To study on the relationship between inorganic elements in *Salvia miltiorrhizae* growing wild in China and its rhizosphere soil, the contents of 10 inorganic elements in 27 individual roots of *S. miltiorrhiza* and 27 corresponding soil samples that from all over the China were measured by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Based on principal component analysis, it was filtered out that the characteristic inorganic elements of *S. miltiorrhiza* was Mn, Pb, Cu, Mg, Zn and Ca. Element Mg and Al in the soil had negatively correlated to Zn, Cu and Cd in *S. miltiorrhiza*, but to K, correlation were just the opposite. The enrichment coefficients of Mg, K, Ca, Cd and Cu by *S. miltiorrhiza* was at a certain peculiarity. In addition, according to “Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy”, the number of samples that the contents of heavy metals elements of Cu, Pb and Cd exceed the national standards were 8, 7 and 12, respectively. These results could provide basis on controlling the quality and contents of heavy metals in *S. miltiorrhiza* by improving soil with appropriate fertilization.

Key words: *Salvia miltiorrhiza*; inorganic elements; soil; correlation analysis; ICP-MS

(责任编辑:唐志荣)