

不同产地、不同海拔地区的甘松地上部分无机元素的多维统计分析

金乾¹, 李莹^{1,2}, 肖芳¹, 克永霞¹, 刘哲¹, 刘圆^{2*}

(1. 西南民族大学药学院, 成都 610041; 2. 西南民族大学民族医药研究院, 成都 610041)

[摘要] **目的:**比较不同产地甘松药材地上部分的无机元素含量差异,分析其无机元素分布特征,为评价市场上流通的甘松全草统是否科学、合理提供试验依据。**方法:**采用湿法消解-ICP-OES法同时测定不同产地甘松药材地上部分的无机元素含量,通过相关性分析、主成分分析、聚类分析、偏最小二乘判别分析、正交偏最小二乘判别分析方法对测定结果进行分析。**结果:**元素间具有显著的相关性,多维统计分析确定甘松地上部分特征元素为Pb, Se, As, Si, Mo, Co, Ni, Cd, Cr, Tl, Na, Sn;对地上部分样品能够较好地聚类;海拔在3 400~3 500 m时,甘松地上部分各无机元素含量大都达到峰值(对植物生长有益元素)。**结论:**基于甘松地上部分无机元素的角度考虑,3 400~3 500 m为甘松最适宜生长海拔高度,同时土壤作为关键因素;对于甘松药材入药部位甘松根及根茎、甘松全草及甘松地上部分这三者是否可以互为替代、甘松资源的合理分配提供理论支撑和参考。

[关键词] 甘松; 无机元素; 相关性分析; 主成分分析; 聚类分析; 甘松地上部分

[中图分类号] R284.1; R282; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)13-0054-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20181310

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180412.0929.010.html>

[网络出版时间] 2018-04-12 10:29

Multidimensional Statistical Analysis of Inorganic Elements in Above Ground Parts of *Nardostachys jatamansi* from Different Producing Areas and Different Elevations

JIN Qian¹, LI Ying^{1,2}, XIAO Fang¹, KE Yong-xia¹, LIU Zhe¹, LIU Yuan^{2*}

(1. College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;

2. Ethnic Medicine Institute, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the contents of inorganic elements of the above ground parts of *Nardostachys jatamansi* from different origins, analyze the distribution characteristics of inorganic elements, and provide experimental basis for evaluating the scientificity and rationality of the whole plant of *N. jatamansi* on market. **Method:** The contents of inorganic elements in the above ground parts of *N. jatamansi* from different origins were simultaneously determined by wet digestion-ICP-OES. The results were then analyzed by correlation analysis, principal component analysis, cluster analysis, partial least squares discriminant analysis and orthogonal partial least squares discriminant analysis. **Result:** There was a significant correlation among the elements. The multidimensional statistical analysis showed that the characteristic elements of the above ground parts of

[收稿日期] 20171126(016)

[基金项目] 四川省应用基础计划项目(2018JY0066); 国家科技支撑计划项目(2015BAC05B02); 西南民族大学中央高校基本科研业务费专项(2018NZD10)

[第一作者] 金乾,在读硕士,从事民族药品种、品质评价及新药资源开发与利用研究, E-mail: jinqianswun@163.com

[通信作者] *刘圆,教授,博士生导师,从事民族药品种、品质评价及新药资源开发与利用研究, Tel: 028-85528812, E-mail: 499769896@qq.com

N. jatamansi were Pb, Se, As, Si, Mo, Co, Ni, Cd, Cr, Tl, Na and Sn, and this method could well cluster the samples above the ground. At the altitude of 3 400-3 500 m, the content of the most inorganic elements reached the peak value (elements beneficial for the plant growth). **Conclusion:** Based on the inorganic elements of the above ground parts of *N. jatamansi*, the altitude of 3 400-3 500 m was the optimum growth altitude, and soil as a key factor. The results provided theoretical support for rational resource distribution and whether the root and rhizome, the whole plant and the above ground parts of *N. jatamansi* could be replaced by each other.

[Key words] *Nardostachs jatamansi*; inorganic elements; correlation analysis; principal component analysis; cluster analysis; the above ground parts of *N. jatamansi*

甘松是败酱科植物甘松的干燥根及根茎,课题组前期考证认为,其基源植物为甘松一个种,及其变种光果甘松(本课题组建议命名),其植物形态描述始载于唐代陈藏器撰写的《本草拾遗》^[1],谓其“丛生,叶细,出凉州(今指甘肃省西北部的武威)”,除 1985 年版,自 1963 年版起其他各版《中国药典》均有收载。甘松主要分布地为四川、青海、甘肃、西藏等省份的藏区,课题组于 2016 年 5 月至 10 月,走访西藏自治区日喀则地区、四川省阿坝藏族羌族自治州与甘孜藏族自治州、青海省果洛藏族自治州与黄南藏族自治州、甘肃省甘南藏族自治州 5 州 16 个县(13 个县有分布,四川省阿坝藏族羌族自治州的马尔康市,甘孜藏族自治州康定县、新龙县等 3 县境内未发现甘松)。走访县级或镇级以上的藏医院、药品检验所、寺庙、地方医药公司、私人诊所、藏族文化商店、药材收购商以及人工栽培基地,对甘松植物资源进行实地调查,调查发现其大都为野生品种,栽培较少。其性味甘、温,归脾胃经,具有理气止痛、镇静安神、开郁醒脾、外用祛湿消肿的功效^[2],临床常用于治疗脘腹胀痛、瘕病、胃痛等^[3]。现代药理学研究表明,甘松具有抗抑郁、镇静、降压、抗心律失常等功效^[4]。其主要活性成分为挥发性物质萜类,还有黄酮类、木脂素类、香豆素类等^[5]。中药的药效与有机成分和无机元素的种类、含量关系密切,同时无机元素对药材的生长和形成次生代谢产物也有较大影响^[6]。张玉霞等^[7]考察了人工栽培甘松无机元素含量。由于甘松生长环境不同,其无机元素含量差异较大。近年来,关于甘松的有机成分分析和药理作用的报道较多^[8-9],但对于甘松中无机元素的含量分布规律研究较少。本研究拟采用湿法消解-ICP-OES 法对四川、甘肃、青海、西藏 25 个不同产地、不同海拔甘松野生药材的地上部分无机元素进行含量测定,并采用 SPSS 19.0, SIMCA-P 13.0 软件对测定结果进行相关性分析、主成分分析、聚类分析,为进一步研究甘松药材的性质、对其质量控制以

及甘松药材 GAP 基地建设奠定基础,对资源的合理应用提供科学依据^[10-11]。

1 材料

6300 Radial 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司), AE240 型分析天平[梅特勒-托利多(上海)有限公司], Mb 型数显恒温电热板(北京科伟永兴仪器有限公司)。

硝酸(优级纯),水为超纯水。标准溶液:硼(B,批号 04-1716-2004),铝(Al,批号 04-1713-2004),钡(Ba,批号 04-1717-2004),钙(Ca,批号 04-1720-2004),硒(Se,批号 04-1751-2004),锡(Sn,批号 04-1753-2004),镁(Mg,批号 04-1735-2004),钠(Na,批号 04-1738-2004),磷[P,批号 04-1741-2004(a)],硅[Si,批号 04-1752-2004(a)],砷(As,批号 04-1714-2004),镉(Cd,批号 04-1721-2004),铁(Fe,批号 04-1726-2004),钴(Co,批号 04-1722-2004),铜(Cu,批号 04-1725-2004),锰(Mn,批号 04-1736-2004),镍(Ni,批号 04-1740-2004),铅(Pb,批号 04-1742-2004),钋(Pa,批号 04-1743-2004),铬[Cr,批号 04-1723-2004(b)],钼(Mo,批号 04-1737-2004),钛(Ti,批号 04-1757-2004),铊(Tl,批号 04-1758-2004),钾(K,批号 04-1733-2004),汞(Hg,批号 04-1729-2004),锌(Zn,批号 04-1753-2004),铯(Sr,批号 04-1754-2004),均购自国家标准物质研究中心,质量浓度均为 1 000 mg·L⁻¹。

甘松药材来源见表 1,以上药材采集来源地均为四川、青海、甘肃、西藏四省的野生资源,采集时间为 2016 年 5 月至 7 月,处理方式为阴干 48 h, 40 ℃ 烘干 48 h。由西南民族大学青藏高原研究院刘圆教授鉴定为甘松 *Nardostachs jatamansi*,见表 1。

2 方法与结果

2.1 样品预处理与湿法消解 药材打粉后过三号筛,精密称量甘松样品 1 g 于锥形瓶中,加入硝酸 10 mL,浸泡数小时,颜色无明显变化。后加入硝酸-高氯酸(5:1)混合液 2 mL,浸泡一夜消除气泡,在

表 1 甘松样品来源

Table 1 Sample source of *Nardostachys jatamansi*

编号	采集地	采集时间	海拔 /m
S1	四川省色达县五明佛学院山顶	2016-07	4 030
S2	四川省阿坝州阿坝县甲尔多乡龙桑村泽山	2016-06	3 442
S3	四川省若尔盖县达扎寺镇多玛乡红光村	2016-06	3 470
S4	四川省若尔盖县阿西茸乡茸果村阿西库	2016-06	2 828
S5	四川省红原县麦洼乡二村戈尔多谷(中)	2016-05	3 733
S6	四川省若尔盖县班佑乡	2016-06	3 480
S7	四川省红原县瓦切镇龙渡湾山	2016-05	3 497
S8	四川省阿坝县龙藏乡龙藏村(四组)吴木山	2016-06	3 568
S9	四川省阿坝州阿坝县麦日玛乡三大队扎尕山	2016-06	3 500
S10	四川省红原县瓦切镇瓦罗多村	2016-05	3 645
S11	四川省阿坝县格莫乡上阿坝石头山	2016-06	3 417
S12	四川省若尔盖县包座乡噶子村罗马路山	2016-06	3 872
S13	四川省若尔盖县包座乡达青村(三队)	2016-06	3 528
S14	甘肃省玛曲县阿万仓乡欧拉路	2016-07	3 760
S15	甘肃省碌曲县郎木寺镇(G213 国道西)	2016-07	3 620
S16	甘肃省玛曲县(往碌曲方向 50 km)处草场	2016-07	3 430
S17	青海省河南县赛尔龙乡(往玛曲县方向 7 km)处山坡	2016-07	3 490
S18	青海省河南县赛尔龙乡绣勒	2016-07	3 580
S19	青海省久治县白玉乡科索村华热山	2016-07	3 850
S20	青海省久治县白玉乡(往久治县方向 12 km 处过桥山沟里)	2016-07	3 880
S21	西藏日喀则市昂仁县卡嘎镇色律村	2016-07	4 630
S22	西藏日喀则地区定日县曲当乡	2016-07	4 800
S23	西藏日喀则拉孜县芒普乡贡琼村	2016-08	4 266
S24	西藏日喀则地区拉孜县查务乡查务村	2016-08	4 300
S25	西藏日喀则市拉孜县曲下镇桑珠村	2016-07	4 500

210 ℃左右消解至液体全干,直到无色。后加 10% 的硝酸,定容至 10 mL 量瓶,后移至离心管中。

2.2 ICP-OES 工作条件 等离子气流量 15 mL·min⁻¹,雾化器流量 0.55 L·min⁻¹,辅助气流量 0.5 L·min⁻¹,射频功率 1 150 W,分析泵速

50 r·min⁻¹,雾化器压力 200 kPa,每次读数时间 5 s,仪器稳定时间 15 s,样品测定次数 3 次。

2.3 方法学考察和标准物质测定

2.3.1 标准曲线的绘制 精密吸取 0.02, 0.2, 2, 20 mg·L⁻¹ 对照品溶液,仪器自动绘制标准曲线, *r* 在 0.999 0 ~ 1.000 0,说明线性关系良好,回归方程,相关系数 *r*,检测范围,定量限及加样回收率见表 2。

表 2 各元素的回归方程, *r* 值,检测限,定量限及加样回收率

Table 2 Regression equation, *r*, LOD, LTD and recovery test of element

元素	波长 /nm	标准曲线	<i>r</i>	定量限 /μg·g ⁻¹ (<i>n</i> = 6)	加样回收率 /%
Al	396.1	<i>Y</i> = 45 195 <i>X</i> + 22 822	0.999 2	85.8	102.1
B	249.7	<i>Y</i> = 28 726 <i>X</i> + 3 019	0.999 5	103.6	97.8
Ba	493.41	<i>Y</i> = 810 862 <i>X</i> + 70 972	0.998 8	9.6	104.2
Ca	317.9	<i>Y</i> = 3 138.5 <i>X</i> + 845.59	0.999 1	934.6	96.7
Cu	327.3	<i>Y</i> = 32 641 <i>X</i> + 1 847.4	0.999 8	3.6	107.2
Fe	259.9	<i>Y</i> = 31 080 <i>X</i> + 20 339	0.999 7	302.6	97.8
Mn	260.5	<i>Y</i> = 101 526 <i>X</i> + 11 153	0.999 4	6.6	95.9
Mg	279.5	<i>Y</i> = 55 811 <i>X</i> + 5 770.7	0.999 2	0.29	94.7
Mo	204.5	<i>Y</i> = 1 709.3 <i>X</i> + 57.586	0.999 4	20.4	92.7
Na	589.5	<i>Y</i> = 21 778 <i>X</i> + 1 199.3	1.000 0	380.9	93.5
Ni	231.6	<i>Y</i> = 5 673.2 <i>X</i> + 432.11	0.999 5	122	94.5
P	178.2	<i>Y</i> = 74.603 <i>X</i> + 3.583 2	0.999 72	778.9	98.2
Pb	182.2	<i>Y</i> = 264.15 <i>X</i> + 166.9	0.999 3	457.5	103.7
Si	288.1	<i>Y</i> = 18 890 <i>X</i> + 3 286.7	0.999 2	122	102.6
Sn	242.9	<i>Y</i> = 3 919.5 <i>X</i> + 365.41	0.999 8	305	98.6
Sr	346.4	<i>Y</i> = 28 393 <i>X</i> + 2 635.4	0.999 6	0.009	99.5
Ti	336.1	<i>Y</i> = 135 052 <i>X</i> + 9 362.4	0.999 1	16.3	98.3
Zn	206.2	<i>Y</i> = 22 976 <i>X</i> + 2 529.1	1.000 0	30.5	96.9
Co	228.6	<i>Y</i> = 18 584 <i>X</i> + 1 480.1	0.999 3	2.4	97.2
Cd	226.5	<i>Y</i> = 43 354 <i>X</i> + 4 590.9	0.999 9	30.5	97.7
As	189	<i>Y</i> = 1 299.2 <i>X</i> + 69.939	0.999 3	457.8	103.9
Se	196	<i>Y</i> = 1 239.4 <i>X</i> + 93.457	0.999 6	915	95.1
Hg	184.9	<i>Y</i> = 4 058.3 <i>X</i> + 318.14	0.999 7	480	106.1
Cr	283.5	<i>Y</i> = 3 619.8 <i>X</i> + 667.81	0.999 1	46.8	97.5
Tl	190.86	<i>Y</i> = 7 746.3 <i>X</i> + 5 219.3	0.997 1	98.1	103.4
K	766.4	<i>Y</i> = 180 657 <i>X</i> + 3 458.2	0.999 2	179.4	98.6

2.3.2 精密度与加样回收率 按照 2.2 项下仪器工作条件,重复 6 次试验,测定后各元素 RSD 在 1.6% ~ 4.2%,证明仪器精密度良好,符合分析检测要求。

选取 25 个产地甘松地上部分进行加样回收率试验,各元素回收率均在 92.7% ~ 107.2%,试验结果较好,见表 2。

2.3.3 重复性与稳定性试验 取同一批甘松药材地上部分 S5,精密称定 1 g,共 6 份,按 2.1 项下方法制备供试品溶液,按 2.2 项下仪器参数测定各元素含量,RSD 均在 2.3% ~ 5.6%,表明方法重复性良好。

取甘松药材地上部分 S5,分别于 0,2,4,6,8,10 h,按 2.2 项下仪器参数测定各元素含量,经测定各元素的 RSD 均 < 3.3%,该方法所测元素在 10 h 内稳定性良好。

2.4 多维统计分析

2.4.1 元素测定 甘松地上部分无机元素含量测定结果,见表 3。

表 3 甘松地上部分无机元素含量及不确定度

Table 3 Partial inorganic element content and uncertainty above ground parts of *Nardostachs jatamansi*

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}(\%)$

样品	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
S1	22.18(11)	0.098 1(26)	12.275 0(12)	515.00(10)	12 804.82(0.5)	0.001 8(13)	0.097 0(31)	0.153 5(8.6)	0.783 6(11)
S2	48.72(7.4)	0.055 6(30)	2.197 5(19)	662.50(9.3)	14 206.51(0.8)	0.002 7(16)	0.063 2(26)	0.162 0(6.8)	0.584 1(9.6)
S3	18.70(12)	0.020 6(33)	4.447 5(16)	474.55(13)	11 087.47(0.5)	0.000 5(17)	0.039 5(16)	0.011 1(11)	0.461 1(13)
S4	18.69(15)	0.012 2(29)	12.585 0(12)	606.00(7.6)	9 816.59(1.6)	0.001 9(12)	0.024 3(27)	0.191 3(9.6)	0.448 4(21)
S5	18.57(18)	0.012 8(28)	12.992 5(12)	524.50(6.8)	7 989.74(1.5)	0.001 2(11)	0.017 4(13)	0.203 4(12)	0.394 3(25)
S6	11.99(13)	0.006 6(31)	3.447 5(15)	576.00(5.9)	14 620.7(0.5)	0.001 2(16)	0.018 3(19)	0.199 5(17)	0.355 2(16)
S7	15.97(19)	0.011 6(28)	20.815 0(9.6)	772.00(13)	8 426.37(1.7)	0.001 9(22)	0.017 1(16)	0.089 2(13)	0.639 5(23)
S8	13.41(20)	0.008 9(35)	8.985 0(11)	715.50(18)	11 048.62(0.8)	0.000 9(19)	0.024 2(28)	0.198 7(14)	0.398 7(15)
S9	19.55(19)	0.146 8(26)	3.345 0(13)	920.00(9.6)	10 780.69(0.9)	0.003 3(19)	0.102 8(14)	0.138 6(9.6)	0.954 9(13)
S10	19.86(22)	0.025 5(21)	4.222 5(16)	770.50(11)	9 705.38(0.7)	0.002 1(11)	0.057 1(16)	0.092 3(10)	0.638 1(11)
S11	23.99(11)	0.027 0(23)	4.072 5(18)	577.50(9.4)	6 038.80(3.1)	0.001 8(18)	0.038 4(15)	0.168 2(11)	0.496 2(22)
S12	23.59(18)	0.015 1(33)	9.267 5(11)	522.00(8.2)	10 327.20(1.9)	0.000 7(12)	0.034 8(18)	0.178 3(14)	0.521 4(18)
S13	28.36(17)	0.067 7(19)	4.672 5(14)	824.50(6.9)	10 150.85(0.6)	0.005 9(15)	0.082 7(23)	0.132 4(9.6)	0.887 1(16)
S14	16.68(19)	0.053 1(21)	1.907 5(20)	734.00(7.3)	9 985.09(1.8)	0.005 1(23)	0.093 6(13)	0.139 6(12)	0.705 2(20)
S15	14.41(16)	0.012 2(24)	8.432 5(12)	574.00(5.9)	9 647.24(2.9)	0.001 2(17)	0.039 5(26)	0.067 9(16)	0.464 0(16)
S16	14.69(16)	0.091 2(27)	2.140 0(18)	630.00(8.1)	8 402.65(3.1)	0.003 0(20)	0.098 2(31)	0.133 8(15)	0.749 6(13)
S17	19.17(9.7)	0.011 0(31)	6.972 5(13)	472.75(12)	7 853.64(2.5)	0.000 8(16)	0.042 4(24)	0.136 6(9.9)	0.420 2(18)
S18	20.56(18)	0.009 1(29)	7.742 5(16)	531.00(6.9)	6 685.15(1.7)	0.001 9(14)	0.018 4(13)	0.143 6(13)	0.429 0(14)
S19	18.02(13)	0.020 7(26)	4.082 5(13)	688.50(7.6)	8 794.23(3.1)	0.000 6(23)	0.039 9(26)	0.138 0(18)	0.407 1(21)
S20	19.35(15)	0.069 9(19)	2.915 0(21)	769.50(9.8)	5 480.29(3.5)	0.002 8(24)	0.126 4(24)	0.111 0(16)	0.924 9(16)
S21	38.37(8.7)	0.099 2(22)	6.932 5(11)	550.00(6.2)	5 829.35(2.9)	0.001 6(18)	0.158 1(16)	0.043 1(14)	1.270 0(12)
S22	49.07(6.9)	0.035 8(25)	8.437 5(13)	441.35(9.7)	9 826.26(1.9)	0.002 2(14)	0.074 4(18)	0.019 3(8.8)	0.545 0(18)
S23	32.36(9.5)	0.015 7(30)	5.820 0(16)	363.15(13)	8 952.68(2.6)	0.000 6(13)	0.047 6(25)	0.089 8(16)	0.538 1(13)
S24	36.53(8.3)	0.104 4(26)	9.517 5(13)	435.75(9.7)	8 729.56(2.4)	0.001 0(11)	0.206 4(17)	0.005 9(13)	1.441 0(15)
S25	36.80(7.4)	0.018 6(23)	5.872 5(18)	264.40(14)	5 980.69(3.0)	0.000 9(13)	0.044 4(18)	0.145 8(10)	0.552 7(14)

样品	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
S1	85.51(3.6)	0.001 2(17)	15 604.96(0.6)	3 555.60(3.2)	3.556 0(21)	0.021 8(14)	0.662 4(9.6)	0.123 4(26)	2 776.00(2.8)
S2	58.47(2.7)	0.012 9(19)	15 435.42(0.3)	2 049.50(3.1)	1.448 0(25)	0.024 8(13)	0.382 1(13)	0.113 5(15)	1 208.39(3.6)
S3	35.10(6.5)	0.017 1(16)	2 810.05(5.2)	3 715.20(4.1)	1.470 0(28)	0.037 2(21)	0.184 8(15)	0.119 1(19)	2 014.20(3.1)
S4	25.65(5.2)	0.014 2(13)	20 325.48(0.7)	3 843.60(5.6)	1.792 7(36)	0.009 3(19)	0.283 7(13)	0.031 1(26)	2 986.00(2.9)
S5	17.28(4.8)	0.007 2(15)	9 520.25(2.3)	3 514.20(8.1)	1.174 0(29)	0.005 8(24)	0.222 5(10)	0.050 4(22)	1 358.26(0.8)
S6	18.01(9.6)	0.010 8(15)	11 205.02(3.1)	2 892.21(3.2)	1.741 4(26)	0.008 2(16)	0.143 2(9.9)	0.046 7(20)	2 830.00(2.9)
S7	12.99(8.4)	0.003 4(22)	14 102.05(2.8)	3 612.60(6.9)	1.563 0(24)	0.014 8(18)	0.353 4(17)	0.213 2(25)	980.25(5.4)

续表 3

样品	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
S8	19.87(3.1)	0.010 7(12)	4 226.80(4.8)	1 890.35(10)	1.425(30)	0.002 4(22)	0.164 9(13)	0.063 9(32)	1 948.00(6.1)
S9	38.46(2.5)	0.014 1(18)	9 472.58(5.2)	2 056.23(8.2)	3.506(25)	0.039 6(16)	0.443 5(15)	0.189 7(16)	1 462.29(3.5)
S10	47.04(2.3)	0.014 9(13)	16 425.02(0.9)	3 828.00(8.6)	2.944(27)	0.024 4(20)	0.321 1(10)	0.135 4(13)	2 213.00(7.2)
S11	31.05(3.6)	0.011 6(15)	9 248.07(2.8)	3 236.40(9.1)	1.710(19)	0.004 4(23)	0.214 0(11)	0.047 6(20)	842.30(5.3)
S12	33.06(4.6)	0.010 6(13)	5 896.28(1.9)	1 928.25(9.9)	1.422(16)	0.011 8(19)	0.149 5(9.5)	0.034 2(16)	1 982.59(4.4)
S13	74.36(8.8)	0.015 0(25)	8 200.08(3.5)	3 805.20(7.6)	5.162(24)	0.037 8(15)	0.521 6(9.4)	0.138 9(15)	892.54(5.1)
S14	82.34(9.6)	0.014 6(33)	11 540.68(4.2)	3 420.39(8.5)	3.010(20)	0.025 7(20)	0.475 9(8.2)	0.133 9(20)	1 932.58(6.3)
S15	34.25(9.8)	0.022 4(18)	14 022.80(3.6)	1 982.47(9.7)	1.261(32)	0.005 6(14)	0.131 7(16)	0.037 7(18)	2 910.00(3.4)
S16	87.95(8.3)	0.013 2(26)	10 060.69(3.4)	1 563.21(8.5)	3.358(21)	0.023 6(17)	0.545 2(9.2)	0.130 9(21)	1 580.52(2.8)
S17	37.12(6.9)	0.018 4(23)	9 620.05(2.6)	2 802.52(3.8)	1.493(15)	0.006 0(15)	0.165 5(19)	0.024 0(26)	3 040.00(7.8)
S18	13.01(11)	0.014 7(15)	6 485.26(6.2)	3 825.00(4.6)	1.729(26)	0.018 2(19)	0.202 5(21)	0.007 0(33)	3 080.00(9.1)
S19	36.66(6.9)	0.014 9(24)	5 899.25(5.9)	3 362.05(6.9)	1.677(16)	0.007 9(22)	0.250 4(16)	0.063 7(21)	1 299.74(1.9)
S20	39.46(7.1)	0.017 4(19)	3 580.43(6.6)	1 650.28(7.3)	4.241(20)	0.028 8(16)	0.554 8(9.3)	0.142 3(15)	982.02(3.6)
S21	38.47(9.4)	0.014 3(20)	4 852.15(5.7)	3 535.80(6.4)	5.893(11)	0.033 3(13)	0.942 5(8.9)	0.208 5(12)	1 029.56(5.6)
S22	41.57(8.3)	0.040 9(19)	9 965.02(3.2)	2 012.36(5.6)	2.135(14)	0.011 8(15)	0.241 6(17)	0.068 8(19)	1 729.00(4.7)
S23	46.49(7.5)	0.010 8(23)	10 025.05(2.3)	3 238.20(9.1)	1.790(19)	0.011 3(22)	0.262 4(24)	0.080 2(20)	1 365.00(3.8)
S24	56.97(9.0)	0.016 1(15)	9 510.19(1.9)	1 969.36(6.4)	1.822(35)	0.027 3(19)	0.746 0(14)	0.197 7(29)	2 308.00(4.1)
S25	45.78(8.1)	0.010 3(19)	6 960.48(6.3)	2 105.87(5.2)	1.404(28)	0.011 0(25)	0.331 8(18)	0.066 0(26)	3 104.58(2.9)
样品	Pb	Pd	Se	Si	Sn	Sr	Ti	Tl	Zn
S1	0.009 2(28)	16.38(11)	0.017 6(21)	0.099 6(30)	0.000 2(18)	74.62(9.6)	1.613 0(18)	0.771 0(26)	2.111(20)
S2	0.050 7(15)	14.32(8.7)	0.011 7(19)	0.057 3(25)	0.001 6(21)	82.06(6.4)	2.097 0(16)	1.054 0(19)	3.550(10)
S3	0.001 3(33)	15.02(9.3)	0.004 1(32)	0.101 2(19)	0.002 2(30)	79.52(5.3)	1.569 0(15)	0.180 3(32)	2.128(16)
S4	0.045 3(14)	18.89(12)	0.001 8(29)	0.130 2(16)	0.001 1(33)	118.10(5.1)	1.597 4(10)	0.249 1(25)	2.262(13)
S5	0.015 8(21)	15.96(14)	0.000 9(33)	0.076 5(12)	0.000 1(33)	84.97(8.2)	1.479 4(19)	0.385 6(29)	2.742(16)
S6	0.013 2(23)	18.30(9.5)	0.002 4(28)	0.057 5(14)	0.001 1(21)	89.01(4.0)	1.389 6(13)	0.082 0(31)	2.753(11)
S7	0.018 1(28)	18.16(8.6)	0.001 2(32)	0.059 4(16)	0.000 2(26)	104.6(9.3)	0.910 2(20)	0.303 4(19)	2.555(10)
S8	0.020 6(19)	17.58(6.7)	0.003 4(29)	0.106 4(15)	0.000 8(28)	92.52(7.2)	0.934 0(22)	0.250 4(26)	1.677(19)
S9	0.058 9(16)	15.75(5.8)	0.023 7(18)	0.129 5(22)	0.003 3(31)	141.10(6.1)	2.270 0(13)	1.243 0(14)	6.161(9.5)
S10	0.007 4(32)	17.16(15)	0.006 7(31)	0.096 1(20)	0.001 3(33)	107.70(3.9)	1.387 0(12)	0.239 6(25)	3.854(17)
S11	0.032 8(26)	18.76(4.9)	0.003 4(33)	0.125 3(13)	0.000 7(33)	98.53(8.2)	1.584 0(16)	0.193 7(19)	2.673(15)
S12	0.004 0(31)	16.98(5.3)	0.005 2(28)	0.076 2(29)	0.000 2(25)	94.83(6.4)	0.967 5(22)	0.191 0(21)	2.581(13)
S13	0.058 6(14)	17.63(16)	0.013 3(16)	0.027 6(32)	0.001 2(30)	156.4(8.7)	1.396 0(19)	0.192 6(26)	4.739(13)
S14	0.057 5(17)	14.35(13)	0.017 2(19)	0.093 7(28)	0.001 7(22)	95.57(5.3)	1.743 0(23)	0.495 3(19)	4.491(14)
S15	0.015 5(13)	16.15(8.7)	0.002 2(30)	0.088 2(26)	0.000 2(23)	92.44(4.9)	0.636 6(26)	0.109 9(30)	1.752(18)
S16	0.028 9(15)	17.16(15)	0.016 7(19)	0.112 3(11)	0.002 7(31)	83.35(5.2)	2.685 0(19)	0.989 4(16)	6.591(8.7)
S17	0.010 0(21)	15.03(9.5)	0.006 8(24)	0.105 6(13)	0.000 3(28)	74.28(8.9)	1.843 0(13)	0.134 8(23)	2.033(16)
S18	0.116 6(13)	19.34(16)	0.001 5(20)	0.321 5(16)	0.002 5(23)	110.20(7.4)	0.803 1(22)	0.497 6(18)	2.144(19)
S19	0.008 1(26)	16.06(8.4)	0.004 0(16)	0.139 1(16)	0.005 3(26)	88.32(6.0)	0.608 4(21)	0.082 8(24)	2.150(15)
S20	0.033 1(19)	14.15(11)	0.023 4(18)	0.177 3(21)	0.003 1(22)	113.00(6.2)	1.185 0(19)	1.498 0(16)	5.960(9.1)
S21	0.006 8(24)	16.97(8.2)	0.032 5(22)	0.057 2(14)	0.001 5(20)	105.60(9.0)	2.215 0(20)	0.502 0(26)	5.758(8.5)
S22	0.001 2(28)	11.90(11)	0.013 1(15)	0.008 3(30)	0.000 2(23)	50.90(6.4)	2.328 0(19)	1.080 0(16)	4.233(13)
S23	0.002 3(31)	28.50(9.9)	0.002 6(29)	0.005 8(27)	0.001 0(29)	104.90(8.2)	1.180 0(15)	0.186 3(19)	2.658(16)
S24	0.065 4(16)	13.78(10)	0.040 2(26)	0.057 0(14)	0.002 0(32)	121.30(7.9)	2.908 0(14)	0.830 3(16)	4.428(18)
S25	0.006 9(29)	21.35(9.1)	0.007 5(31)	0.029 7(18)	0.002 3(28)	84.70(8.1)	1.316 0(16)	0.648 5(18)	2.545(21)

注:括号中百分数表示不确定度。不确定度越小,甘松无机元素含量与被测量的真值愈接近,质量越高,水平越高,其使用价值越高。

2.4.2 相关性分析 本实验采用 SPSS 19.0 软件对所测的 27 种甘松无机元素含量进行相关性分析, 计算两两元素间相关系数, 其中呈极显著相关的元素有 111 对, 见表 4; 呈显著相关的元素有 56 对, 见表 5。另 B 与 Sn 呈负相关, Co 与 Cr 呈负相关, Cr 与 Co, Hg 呈负相关, Hg 与 Cr 呈负相关, Mg 与 Tl 呈负相关, Sn 与 B 呈负相关, Tl 与 Mg 呈负相关, 负相关性表明相关元素在吸收累积的过程中具有一定的拮抗作用。

表 4 具有极显著相关性元素

Table 4 Significantly relevant elements extremely

元素	相关元素
As	Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Ni
B	Sn
Ba	Cd, Sr
Cd	Ba, Fe, Mn, Mo, Zn
Co	As, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Ti, Tl, Zn
Cr	Co, Hg
Cu	As, Co, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Ti, Tl, Zn
Fe	As, Cd, Co, Na
Hg	Cr
Mg	Tl
Mn	As, Cd, Co, Cu, Mo, Na, Ni, Se, Zn
Na	As, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Ti, Zn
Ni	As, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Se, Zn
Pb	Si, Sr
Se	As, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, Tl, Zn
Si	Pb
Sn	B
Sr	Ba, Pb
Ti	As, Co, Cu, Na, Se, Tl
Tl	As, Co, Cu, Mg, Se, Ti, Zn
Zn	As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Tl

2.4.3 主成分分析及聚类分析 本实验采用 Minitab 15 软件对所测出的 27 个元素含量数据进行 Box-Cox 转换, 采用 SIMCA-P 13.0 对 25 个甘松药材地上部分样品的无机元素 PCA 和 HCA 分析, 得分图如图 1, 聚类结果如图 2, PLS-DA 和 OPLS-DA 分析, 得分图见图 3, VIP 值见图 4。

图 1 PCA 分析结果, 评分图中的每一个坐标表示每一个对应的样本, PCA 得分图可以初步分析得出不同产地无机元素含量变化情况。图 2 聚类分析

表 5 具有显著相关性元素

Table 5 Significantly relevant elementse

元素	相关元素
Al	Si, Ti, Zn
B	Fe
Ba	Ni, P
Cd	As, Pb, Sr
Cr	Cu, Mo, Ni, Se
Cu	Cr, Fe, Sr
Fe	B, Cu, Mn, Mo, Se, Ti
Hg	Pd
Mn	Ba, Fe, Sr
Na	Tl
Ni	Ba, Cr, P, Ti, Tl
P	Ba, Ni, Zn
Pb	Cd
Pd	Hg, Se, Tl
Se	Cr, Pd
Si	Al, Sn
Sn	Si
Sr	Cd, Cu, Mn, Mo
Ti	Al, Fe, Mo, Ni, Zn
Zn	Al, P, Ti

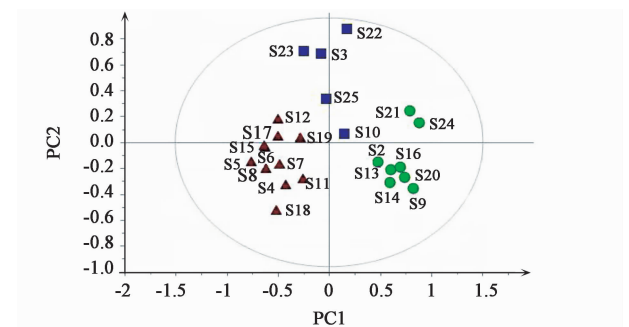


图 1 甘松地上部分元素含量 PCA 分析

Fig.1 PCA analysis chart of element content of above ground parts of *Nardostachs jatamansi*

结果显示, 根据地上部分无机元素含量, 可将 24 个甘松地上部分为两类(在模型拟合优化过程中, S1 被剔除, 通过查阅原始数据也是其各项无机元素含量较大, 数据存在偶然的可能性较大, 对于数据分析参考意义较小), 其中 S2, S9, S13, S14, S16, S20, S21, S24 为一类, S3 ~ S8, S10 ~ S12, S15, S17 ~ S19, S22, S23, S25 为一类。根据产地经纬度、海拔等数据并未查找到将其分为三类的原因, 本课题组实地

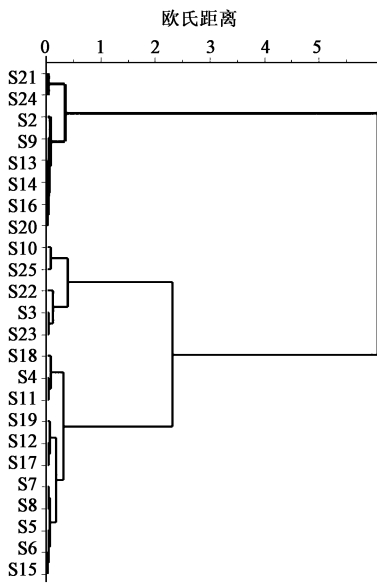


图 2 甘松地上部分聚类分析

Fig. 2 Clustering analysis of above ground parts of *Nardostachs jatamansi*

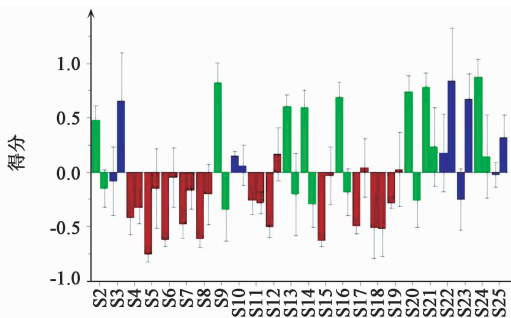


图 3 甘松地上部分 PLS-DA 得分 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Fig. 3 PLS-DA analysis chart of above ground parts of *Nardostachs jatamansi* ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

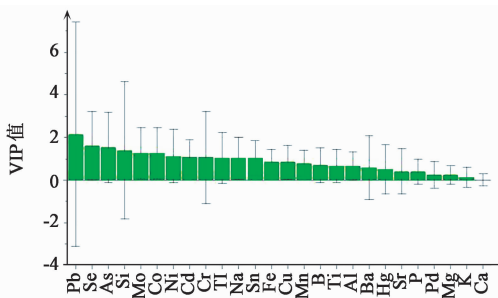


图 4 甘松地上部分元素 OPLS-DA 的 VIP 值 ($\bar{x} \pm s, n = 25$)

Fig. 4 VIP value of OPLS-DA chart of above ground parts of *Nardostachs jatamansi* ($\bar{x} \pm s, n = 25$)

采样相关数据得知,三类中各产地土壤分别具有一定可初步分析出土壤中无机元素对甘松地上部分无机元素含量有一定影响;另也不排除光照时间、温度、湿度等对聚类分析结果的影响,分为两类的原

因,四川 (S2, S9, S13), 甘肃 (S14, S16), 青海 (S20), 西藏 (S21, S24) 以上 8 个产地与另一分类中相比为土壤等相关因素不一致。图 3 PLS-DA 得分图对于鉴别各产地甘松地上部分质量的差异有一定参考,图 4 中 OPLS-DA 中 VIP 值图显示, VIP 值 > 1 为 Pb, Se, As, Si, Mo, Co, Ni, Cd, Cr, Tl, Na, Sn (变量权重的重要性排序) 等元素,以上 12 种元素可作为甘松地上部分的分类依据。

3 讨论

本实验采用 ICP-OES 法测定了甘松的地上部分的无机元素含量,由于某些元素在部分样品中并未检测出或低于检测限,因此筛选了 27 个元素进行分析。结果显示,甘松地上部分中常量元素 Al, Fe, K, Mg, P, Ca, 微量及痕量元素 B, Ba, Sr, 重金属及砷等有毒元素^[12];其中 Fe 元素参与血红蛋白、肌红蛋白及多种含铁酶的合成,具有携带氧的功能,参与代谢,一些铁依赖酶影响免疫系统^[13]。K 元素能维持神经、肌肉的正常功能,参与细胞内糖和蛋白质的代谢,是机体重要的电解质。Zn 元素直接参与核酸、蛋白质合成,组织代谢,能影响细胞的分裂,进而影响创伤的愈合过程。Ca 和 Mg 元素对心脏血管有保护作用^[14],重金属及砷等有毒元素含量低于《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》中 $Pb \leq 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $Cd \leq 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $Hg \leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $Cu \leq 20.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $Cr \leq 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $As \leq 2.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的限量标准。

本研究提供了甘松地上部分无机元素含量测定的准确数据,为其深入研究提供依据。通过 SIMCA-P 13.0 软件对 25 个产地甘松地上部分无机元素进行 PCA, 聚类分析, PLS-DA, OPLS-DA 等多维统计分析,得出甘松地上部分特征无机元素 Pb, Se, As, Si, Mo, Co, Ni, Cd, Cr, Tl, Na, Sn。鉴于以上产地甘松均在海拔 2 800 m 以上,分析后发现海拔在 3 400 ~ 3 500 m 时,甘松地上部分各无机元素含量大都达到峰值(对植物生长有益元素),可初步得出,3 400 ~ 3 500 m 为甘松最适宜生长海拔高度,同时土壤作为关键因素,本课题组后续正在继续考察不同产地甘松和其对应土壤的关系,进而得出土壤中无机元素对其道地性的影响,光照时间、强度、温度、湿度也是考察的因素^[15]。本实验对于甘松药材入药部位“甘松根及根茎”、“甘松全草统”及“甘松地上部分”这三者是否可以互为替代、甘松资源的合理分配提供理论支撑和参考。

[参考文献]

- [1] 陈藏器. 本草拾遗[M]. 尚志钧, 辑释. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2004: 60.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 86-87.
- [3] 张苏阳, 蒋开年, 王煜, 等. 甘松多糖的体外抗氧化性研究[J]. 华西药学杂志, 2009, 24(2): 145-146.
- [4] LI Z H, LI W, SHI J L, et al. Nardosinone improves the proliferation, migration and selective differentiation of mouse embryonic neural stem cells [J]. PLoS One, 2014, 9(3): e91260.
- [5] 万新, 石晋丽, 刘勇, 等. 甘松属植物化学成分与药理作用[J]. 国外医药·植物药分册, 2007, 22(1): 1-6.
- [6] 周祖文. 影响中药微量元素的相关因素研究概况[J]. 微量元素与健康研究, 2002, 19(1): 66-68.
- [7] 张玉霞, 马世震, 迟晓峰, 等. 不同生长期甘松中无机元素含量分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(6): 79-82.
- [8] 刘春力, 段营辉, 戴毅, 等. 甘松根茎化学成分研究[J]. 中药材, 2011, 34(8): 1216-1219.
- [9] 李玮, 石晋丽, 李琴, 等. 甘松新酮对缺糖缺氧损伤原代培养神经元的保护作用[J]. 药学报, 2013, 48(9): 1422-1429.
- [10] 尹智慧, 盛振华, 丁红梅, 等. ICP-MS 测定红花和藏红花中 22 种微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(12): 96-98.
- [11] 热曾才旦, 冯敏, 张兰, 等. 微波消解 ICP-MS 测定藏族药仁青芒觉中的无机元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(6): 48-51.
- [12] 罗益远, 刘娟秀, 侯娅, 等. 何首乌不同产地及商品药材中无机元素的 ICP-MS 分析[J]. 中草药, 2015, 46(7): 1056-1064.
- [13] 李守淳. 无机元素在人体内的生物学作用[J]. 南昌教育学院学报, 1999(3): 50-54.
- [14] 丁玲, 左旭, 任朝琴, 等. 不同种及不同产地千斤拔无机元素分析[J]. 中药材, 2013, 36(1): 22-28.
- [15] 田柱萍, 何邦平, 王小燕, 等. 中药材的药效与其所含微量元素关系的研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(4): 54-56.

[责任编辑 顾雪竹]