

土壤无机元素含量与三七药材品质的关系

杨月, 陈艳姣, 张爱琛, 刘建伟, 曹红斌*

(中药资源保护与利用北京市重点实验室, 天然药物教育部工程研究中心,
北京师范大学地理科学学部, 北京 100875)

[摘要] **目的:**三七药材品质可能与种植土壤中无机元素含量有关,研究土壤中无机元素与三七药材品质的相关性,为三七科学种植提供理论依据。**方法:**采集云南省文山州、红河州、玉溪市和曲靖市4个产地16个样点种植三七的根及根际土壤,通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定三七根及根际土壤无机元素含量,通过高效液相色谱法(HPLC)测定三七根中皂苷类成分含量。**结果:**文山州土壤和药材中人体健康必需微量元素含量较其他3个产地高,4个产地的三七根际土壤和药材中有害元素镉(Cd)含量均较高;三七药材中人体健康必需微量元素,如铝(Al)、铁(Fe)、硒(Se)多与土壤中镁(Mg)、钾(K)呈显著正相关,与土壤中重金属元素砷(As)、汞(Hg)呈显著负相关;4个产地的三七皂苷类成分含量无显著性差异,其中,文山州与曲靖市较高,红河州次之,玉溪市最低;三七皂苷类成分含量与药材中无机元素含量有关,与土壤中无机元素含量无显著相关性。**结论:**土壤无机元素通过影响三七药材中无机元素含量影响三七药材品质,建议三七种植选择Mg、K含量较高的土壤。

[关键词] 三七; 药材品质; 种植土壤; 无机元素; 相关分析; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

[中图分类号] R284.1; R282.5; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)13-0047-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20181308

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180412.1319.027.html>

[网络出版时间] 2018-04-13 8:53

Relationship Between Inorganic Elements in Soil and Herbal Quality of *Panax notoginseng*

YANG Yue, CHEN Yan-jiao, ZHANG Ai-chen, LIU Jian-wei, CAO Hong-bin*

(Beijing Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Protection and Utilization, Engineering Research Center of Natural Medicine, Ministry of Education, Faculty of Geographical Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

[Abstract] **Objective:** The herbal quality of *Panax notoginseng* may be related to the content of inorganic elements in planting soil. **Method:** To investigate the effect of inorganic elements in soil on the herbal quality of *P. notoginseng* and provide theory evidence for *P. notoginseng* plantation, we collected samples of *P. notoginseng* roots and rhizosphere soils from 16 sampling sites in Wenshan, Honghe, Yuxi, Qujing (Yunnan province). **Result:** The content of inorganic elements in samples of *P. notoginseng* roots and rhizosphere soils were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and the content of saponins in *P. notoginseng* roots were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The content of essential trace elements for human health in cultivated soils and medicinal herbals in Wenshan were higher than those in other 3 habitats regions, and the content of Cd in *P. notoginseng* cultivated soils and medicinal herbs in 4 habitats were all high. Most of the essential trace elements for human health (e. g. Al, Fe, Se) in medicinal herbals

[收稿日期] 20171022(005)

[基金项目] 中央高校基本科研业务费专项(105564)

[第一作者] 杨月,在读硕士,从事中药材安全性评价工作, Tel:010-62205282, E-mail: 201521190032@mail.bnu.edu.cn

[通信作者] *曹红斌,博士,教授,从事天然药物安全性评价工作, Tel:010-62205282, E-mail: caohongbin@bnu.edu.cn

were correlated significantly positively with Mg and K in cultivated soils, and negatively with As and Hg in cultivated soils. There was no significant difference in the content of saponins in *P. notoginseng* roots among 4 habitats. The content of saponins in *P. notoginseng* roots in Wenshan and Qujing was the highest, in Honghe was the second and in Yuxi was the lowest. The content of saponins in *P. notoginseng* was related to the inorganic elements in medicinal herbs, but had no significant correlation with the inorganic elements in cultivated soils.

Conclusion: The inorganic elements in cultivated soils influenced the herbals quality by affecting the content of inorganic elements in medicinal herbs. It was recommended to plant *P. notoginseng* in the soil with high content of Mg and K.

[**Key words**] *Panax notoginseng*; herbal quality; planting soil; inorganic elements; correlation analysis; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

三七为五加科植物三七的干燥根和根茎^[1],是常用名贵中药材。《本草纲目拾遗》中记载:“人参补气第一,三七补血第一,味同而功亦等,为中药之珍贵者。”三七起源于 2 500 万年前第三纪古热带的残遗植物,适宜性差,对环境要求苛刻^[2]。目前,野生三七非常少见,药材供应主要靠栽培。云南省文山苗族壮族自治州为三七的道地产区,产量大、质量好,习称“文三七”、“田七”,传统种植三七已有 400 余年历史。

药效成分是评价药材品质的重要标准,包括皂苷类成分、生物碱类成分等天然有机药效成分,也包括微量元素等无机药效成分^[3-5]。皂苷类化合物是三七的主要药效成分,其中人参皂苷 Rg₁, Rb₁ 和三七皂苷 R₁ 在维持血液循环、改善心肌缺血、抗衰老、抗细胞增殖和抗肿瘤等方面药理作用显著^[6-8]。微量元素作为药效成分的核心组分^[3],其中铬(Cr), 锰(Mn), 铁(Fe), 钴(Co), 镍(Ni), 铜(Cu), 锌(Zn), 硒(Se)等作为公认的维持机体生命活动的必需微量元素,对人体健康有重要的生理意义^[6],但过量摄入不利于人体健康,而重金属元素砷(As), 镉(Cd), 汞(Hg), 铅(Pb)等超标会对人体健康产生有害作用。

土壤中无机元素是否影响三七药材的品质值得探究。崔秀明等^[9]进行了土壤环境对三七皂苷含量影响的研究,表明大多数土壤微量元素与三七总皂苷无明显的相关性,但是没有探讨种植土壤无机元素对三七药材无机元素的影响。金航等^[10]分析了文山州与广西产区的种植土壤与三七药材无机元素间的相关性,表明土壤微量元素含量影响药材中微量元素含量,但没有探讨土壤元素对三七药效成分含量的影响,并且以上研究均在云南文山州进行。近年来,由于三七连作障碍严重,三七产业发展迅猛,三七栽培已由文山州向周边的红河、玉溪、曲靖、

腾冲等地发展^[11]。三七栽培产地不同,土壤无机元素含量不同,种植三七的药材品质可能出现差异。为此,本研究调查了云南 4 个产地 16 个样点三七种植情况,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定三七根及根际土壤无机元素含量,并通过高效液相色谱法(HPLC)测定三七根中皂苷类成分含量,旨在探讨三七根中药效成分及无机元素含量与土壤中无机元素的关系,为三七种植合理性及科学性提供一定的理论依据。

1 材料

于 2011 年 10 月在云南三七种植区随机选取 16 个三年生三七种植样点,每个样点随机采集三七样品 5 株,同时收集相应的根际土壤,取样点以 GPS 精确定位,具体取样点信息见表 1。

表 1 三七采样点信息

Table 1 Sampling sites of *Panax notoginseng*

No.	采样点位置	纬度 N	经度 E
1	红河州弥勒县	24°15.37'	103°34.28'
2	红河州蒙自市	23°22.63'	103°43.97'
3	红河州蒙自市	23°23.23'	103°31.35'
4	红河州建水县	23°26.50'	102°43.77'
5	红河州建水县	23°25.18'	102°38.24'
6	红河州石屏县	23°56.72'	102°30.86'
7	红河州石屏县	23°57.46'	102°23.45'
8	玉溪市红塔区	24°28.20'	102°30.38'
9	曲靖市罗平县	24°48.95'	104°12.02'
10	文山州砚山县	23°42.52'	104°25.11'
11	文山州砚山县	23°39.69'	104°18.19'
12	文山州马关县	23°39.70'	104°18.19'
13	文山州砚山县	23°31.73'	104°19.27'
14	文山州西畴县	23°25.58'	104°36.84'
15	文山州麻栗坡县	23°05.72'	104°39.85'
16	文山州广南县	23°01.38'	104°39.01'

植株样品带回实验室,经北京师范大学张文生教授鉴定为五加科植物三七 *Panax notoginseng*,并用去离子水清洗干净。三七根在 105 ℃ 杀青

20 min, 然后 60 °C 烘干至恒重, 样品用研磨仪粉碎为粒径小于 0.5 mm 的粉末, 装于自封袋中备用。土壤去除杂质后, 自然风干, 然后用球磨仪研磨, 分别过 20 目和 100 目尼龙筛, 放入聚乙烯自封袋中, 4 °C 保存。

7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司), 多孔电热消解炉, 聚四氟乙烯消解罐。ZM200 Pulverisette 14 型高速旋转研磨仪(德国 Fritsch 公司), 烘箱(上海精宏实验设备有限公司), ST-60 型自动消解仪(北京普利泰科仪器有限公司), 2487 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), Mill-Q 系列超纯水仪(美国密理博公司), XQM-1 型行星球磨机(长沙天创粉末技术有限公司)。

多元素混合对照溶液(美国 Agilent 公司, 批号 5183-4688)。内标溶液为 10 mg·L⁻¹ Li, Sc, Ge, Y, Tb, Bi 混合对照溶液(美国 Agilent 公司, 批号 5183-4680), 采用 2% HNO₃ 稀释为 1 mg·L⁻¹; 调谐溶液为 10 μg·L⁻¹ Li, Co, Y, Ce, Tl 混合对照溶液(2% HNO₃ 介质)(美国 Agilent 公司, 批号 5184-3566)。HNO₃(优级纯), HF(优级纯), HClO₄(优级纯)。全部实验用水均为 Milli-Q 制备的超纯水, 电阻率大于 18.2 MΩ。

2 方法

2.1 样品前处理方法 定量称取混匀植物样品 0.3 g, 置于聚四氟乙烯消解罐中, 加 HNO₃ 8 mL, 加盖, 浸泡过夜, 120 ~ 130 °C 加热消煮至清亮, 如消解不完全, 补加 HClO₄ 1 ~ 2 mL, 继续消煮至清亮。开盖, 120 °C 下赶酸至 0.5 ~ 1.0 mL, 用超纯水转移至 25 mL 量瓶中, 定容, 摇匀, 待测。同时做空白实验, 以黄芪(地球物理地球化学勘察研究所, 批号 GBW10028)标准样品内插作为三七样品元素测定的标准。

土壤样品称样量 0.35 g, 加 HNO₃ 10 mL 和 HF 2 mL 冷消解过夜, 电热板消煮(120 ~ 130 °C), 当溶液剩余 3 mL 左右冷却后加 HClO₄ 5 mL 继续消煮至溶液清亮, 低温(120 ~ 130 °C)赶酸至 1 ~ 2 mL 左右, 用超纯水转移定容至 50 mL, 摇匀, 待测。同时, 作空白对照, 以土壤标准物质(地矿部物化探索测试所, 批号 GBW07402)内插作为土壤样品元素测定的标准。

2.2 仪器工作参数和测定 通过合理优化, ICP-MS 仪器的工作参数满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标, 具体参数为功率 1 200 W, 冷却气流量 15.0 L·min⁻¹ 辅助气流量 1.0 L·min⁻¹, 载气流量 1.10 L·min⁻¹。

在优化的仪器条件下编辑测定方法, 引入在线内标并观测内标校正元素灵敏度, 待仪器稳定后, 依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液。编辑校准文件, 选择合适的内标校正元素, 并根据校准方程计算土壤及三七根中各元素含量。

国家标准样品黄芪和土壤标准物质的测定值在给定的标称值范围内, 标品的 3 次重复测定值的 RSD < 3%, 表明此方法良好。

2.3 三七皂苷含量测定 取三七根粉末 0.5 g 置于 50 mL 量瓶中, 加入甲醇, 定容至 50 mL, 称定质量, 超声 30 min, 冷却至室温, 再称定质量, 用甲醇补足减少的质量, 混匀, 3 000 r·min⁻¹ 离心 20 min, 过 0.45 μm 滤膜, 滤液备用^[12]。HPLC 检测波长 203 nm, Agilent Tc-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 柱温 25 °C, 流速 1.6 mL·min⁻¹, 流动相为水(A)-乙腈(B), 梯度洗脱(0 ~ 20 min, 80% A; 20 ~ 60 min, 80% ~ 58% A)^[13]。取人参皂苷 Rg₁, 人参皂苷 Rb₁, 和三七皂苷 R₁ 对照品适量, 加甲醇制成每 1 mL 含人参皂苷 Rg₁ 0.4 mg, 人参皂苷 Rb₁ 0.4 mg, 三七皂苷 R₁ 0.1 mg 的混合对照品溶液, 分别进样 3, 5, 8, 10, 15, 20 μL, 进行测定, 以峰面积为纵坐标, 进样量为横坐标, 进行线性回归, 得到回归方程, $Y_{三七皂苷R_1} = 5\ 308X - 809$ ($r = 0.999\ 5$), $Y_{人参皂苷R_{g_1}} = 27\ 246X - 4\ 651$ ($r = 0.999\ 8$), $Y_{人参皂苷R_{b_1}} = 19\ 246X + 1\ 302$ ($r = 0.999\ 8$), 3 种皂苷线性关系良好。精密性和重复性试验 RSD 均 < 5%, 样品加样回收率为 96.9% ~ 101.2%, 表明此方法可靠。

2.4 数据分析试验 数据用 Microsoft Excel 2010 进行数据处理, 用 SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析及皮尔逊相关性分析, 方差分析采用最小显著差异法(LSD)进行多重比较, 数据以 $\bar{x} \pm s$ 的形式表示。

3 结果与分析

3.1 不同产地三七及根际土壤无机元素含量 表 2 结果显示, 人体必需微量元素中, 文山州土壤 Cr, Zn, Ni 含量高于土壤二级环境质量标准^[14], 超出标准值 74.43%, 63.72%, 12.30%; 红河州和曲靖市土壤中的 Ni 含量也高于标准值; 三七药材 Cr 质量分数在 0.45 ~ 7.63 mg·kg⁻¹, 红河州平均含量是文山州的 35.73%; Mn 质量分数在 19.26 ~ 742.49 mg·kg⁻¹, 文山州比曲靖市高 289.68%; Fe 含量红河州 < 玉溪市 < 曲靖市 < 文山州; Co 质量分数在 0.29 ~ 6.05 mg·kg⁻¹, 文山州是曲靖市的 1.5 倍; 文山州土壤 Ni 含量是曲靖市的 57.7%, 但三七药材中 Ni 含量却比曲靖高 133.1%; Cu 质量分数在

1.47 ~ 33.47 mg·kg⁻¹, 平均含量由高到低依次是文山州 > 红河州 > 曲靖市 > 玉溪市; Zn 含量文山州最高, 玉溪市次之, 曲靖市最低; Se 在 0.02 ~

0.35 mg·kg⁻¹, 文山州最高, 玉溪市最低, 可见, 作为三七道地产区, 文山州土壤和药材中的人体健康必需微量元素较其他 3 个产地高。

表 2 三七根际土壤及药材中无机元素含量分析 ($\bar{x} \pm s$)

Table 2 Inorganic elements content in <i>Panax notoginseng</i> rhizosphere soils and medicinal herbs ($\bar{x} \pm s$)		mg·kg ⁻¹							
类别	产地	n	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	
土壤	红河州	35	240.90 ± 160.06	1 069.77 ± 796.75	11 877.58 ± 4 319.91	8 127.02 ± 8 683.86	784.50 ± 636.35	132.69 ± 86.44	
	玉溪市	5	646.12 ± 21.23	3 619.23 ± 104.13	13 037.82 ± 455.12	20 889.67 ± 538.55	773.73 ± 130.76	100.09 ± 4.46	
	曲靖市	5	265.59 ± 17.77	2 262.47 ± 122.63	10 814.67 ± 433.09	5 880.49 ± 188.81	2 309.35 ± 319.82	114.63 ± 1.58	
	文山州	35	456.31 ± 429.77	2 480.13 ± 1441.08	10 988.29 ± 5 023.43	25 437.43 ± 41 693.33	1 333.50 ± 940.57	261.65 ± 301.81	
药材	红河州	35	115.29 ± 69.60	1 531.10 ± 264.54	507.71 ± 267.28	14 867.88 ± 1 458.03	2 423.09 ± 709.39	1.23 ± 0.50	
	玉溪市	5	70.92 ± 43.94	1 065.06 ± 180.02	909.13 ± 380.14	12 333.11 ± 2 701.63	1 634.76 ± 511.81	2.09 ± 0.80	
	曲靖市	5	65.62 ± 37.08	1 470.18 ± 116.48	1 254.27 ± 385.55	13 741.08 ± 1 884.86	1 688.78 ± 199.37	2.25 ± 0.43	
	文山州	35	90.80 ± 52.12	1 661.22 ± 339.26	1 791.61 ± 1115.49	14 068.49 ± 3 061.58	2 674.24 ± 1 149.80	3.44 ± 1.80	
类别	产地	n	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
土壤	红河州	35	886.27 ± 1255.30	38 121.26 ± 14 350.56	15.02 ± 7.65	69.23 ± 50.10	62.37 ± 33.49	160.61 ± 120.70	
	玉溪市	5	1 256.07 ± 0.67	58 425.65 ± 1 534.80	22.01 ± 0.44	32.09 ± 0.69	44.40 ± 0.98	104.07 ± 2.90	
	曲靖市	5	516.09 ± 14.60	57 679.76 ± 469.04	29.10 ± 0.51	77.97 ± 0.52	93.18 ± 7.23	141.64 ± 12.81	
	文山州	35	1 146.43 ± 1 669.02	65 539.91 ± 39 769.52	21.37 ± 19.56	44.92 ± 45.78	49.55 ± 45.41	327.44 ± 47.65	
药材	红河州	35	75.19 ± 35.92	320.30 ± 210.85	0.64 ± 0.34	2.67 ± 0.94	4.29 ± 1.89	14.58 ± 3.37	
	玉溪市	5	105.19 ± 48.08	570.55 ± 274.60	0.71 ± 0.28	2.58 ± 0.48	2.66 ± 0.20	18.53 ± 1.46	
	曲靖市	5	29.45 ± 9.54	949.94 ± 423.95	0.61 ± 0.17	1.81 ± 0.49	4.59 ± 0.25	12.43 ± 1.35	
	文山州	35	114.76 ± 160.14	1 736.67 ± 1 169.13	0.94 ± 1.12	4.22 ± 2.26	7.77 ± 7.90	29.11 ± 18.52	
类别	产地	n	As	Se	Cd	Hg	Pb		
土壤	红河州	35	22.12 ± 17.82	0.84 ± 0.54	1.45 ± 2.35	0.21 ± 0.20	57.31 ± 31.69		
	玉溪市	5	6.35 ± 0.46	0.67 ± 0.11	0.71 ± 0.19	0.06 ± 0.01	75.53 ± 2.45		
	曲靖市	5	26.99 ± 3.13	3.38 ± 1.43	1.15 ± 0.10	0.13 ± 0.04	101.20 ± 4.06		
	文山州	35	6.46 ± 3.87	1.61 ± 1.80	1.07 ± 0.77	0.06 ± 0.05	52.60 ± 20.29		
药材	红河州	35	1.02 ± 0.47	0.07 ± 0.02	0.37 ± 0.15	-	1.09 ± 0.44		
	玉溪市	5	0.99 ± 0.39	0.06 ± 0.04	0.42 ± 0.14	-	2.84 ± 2.27		
	曲靖市	5	1.10 ± 0.40	0.09 ± 0.02	0.14 ± 0.03	-	1.75 ± 0.59		
	文山州	35	1.52 ± 0.73	0.22 ± 0.04	0.47 ± 0.40	-	2.29 ± 1.35		

注:《国家土壤二级标准》中规定 Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Hg, Pb 的含量限度要求分别为 150, 40, 50, 200, 40, 0.3, 0.3, 35 mg·kg⁻¹;《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》中规定 Zn, As, Cd, Hg, Pb 的含量限度要求分别为 20, 2, 0.3, 0.2, 5 mg·kg⁻¹; - 表示未检出。

重金属元素参考国家二级土壤环境质量标准^[11], 红河州、曲靖市土壤中的 Cu 分别超标 24.74%, 86.36%, 4 个产地的 Cd 分别超标 3.83, 1.37, 2.83, 2.57 倍, 说明三七产地土壤重金属 Cd 污染较严重, 应引起重视。4 个三七产地种植的药材中均未检测到 Hg, 以《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[15] 评价三七药材, As, Cd, Hg, Pb, Cu 等重金属元素, 仅曲靖市符合标准, 红河州、玉溪市、文山州药材中的 Cd 超过标准值, 超标 23.33%, 40.00%, 56.67%, 说明三七药材中 Cd 污染也比较严重。

3.2 三七皂苷类成分含量及与无机元素相关性分析

表 3 结果显示, 4 个产地三七皂苷类成分含量无显著性差异 ($P < 0.05$); 各产地三七总皂苷含量均高于 2015 年版《中国药典》规定的 5.0%, 文山州与曲靖市总皂苷含量基本相当, 红河州次之, 玉溪市最低, 与文山州相比, 玉溪市总皂苷含量低了 26.34%; 三七皂苷 R₁ 平均含量红河州 > 曲靖市 > 文山州 > 玉溪市, 红河州比文山州高 62.17%, 玉溪市比文山州低 15.65%; 人参皂苷 Rg₁, 文山州平均质量分数是 53.69 mg·g⁻¹, 在 4 个产地中最高, 玉溪市含量最低, 比文山州低了 34.81%; 人参皂苷 Rb₁, 平均含量曲

靖市 > 文山州 > 红河州 > 玉溪市, 文山州比曲靖市低 7.19%, 比玉溪市高 20.80%; 尽管玉溪市总皂苷

高于 2015 年版《中国药典》标准, 但三七皂苷 R_1 , 人参皂苷 R_{g_1} , R_{b_1} 含量在 4 个三七产地中均最低。

表 3 不同产地三七皂苷类成分含量 ($\bar{x} \pm s$)

产地	样品数	总皂苷	三七皂苷 R_1	人参皂苷 R_{g_1}	人参皂苷 R_{b_1}
红河州	35	96.87 ± 26.98	14.92 ± 9.45	44.42 ± 16.60	37.53 ± 12.13
玉溪市	5	74.92 ± 4.26	7.76 ± 4.06	35.00 ± 13.11	32.17 ± 12.61
曲靖市	5	101.46 ± 10.69	10.50 ± 2.78	49.09 ± 4.10	41.87 ± 9.26
文山州	35	101.74 ± 27.73	9.20 ± 6.88	53.69 ± 20.12	38.86 ± 16.75

三七中皂苷类成分含量与土壤中无机元素含量无显著相关性, 与药材中的无机元素相关性见表 4。三七总皂苷与三七中 Fe, Cu, As 呈极显著正相关, 与 Mg, Cr 呈显著正相关, 与 Ca 呈极显著负相关, 说明三七中 Ca 含量高可能会影响总皂苷的积累; 三七皂苷

R_1 与 Se 呈显著负相关, 说明三七中 Se 含量高可能会影响三七皂苷 R_1 的合成; 人参皂苷 R_{g_1} 与 Mg, Al, Ca, Cr, Fe, As, Se 等元素呈极显著正相关, 与 K, Zn 呈显著正相关, R_{b_1} 与 Cu 元素极显著正相关; 可见, 三七中的无机元素含量会影响三七皂苷单体的合成。

表 4 三七皂苷类成分与药材中无机元素含量相关性

Table 4 Correlation between saponins and inorganic elements content in *Panax notoginseng*

成分	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
总皂苷	0.23	0.35 ¹⁾	0.25	0.18	-0.47 ²⁾	0.31 ¹⁾	-0.09	0.37 ²⁾	-0.06	0.17	0.35 ²⁾	0.25	0.40 ²⁾	0.24
三七皂苷 R_1	0.08	-0.05	-0.17	0.04	-0.02	-0.22	-0.15	-0.21	-0.14	-0.13	-0.01	-0.16	-0.11	-0.28 ¹⁾
人参皂苷 R_{g_1}	0.13	0.48 ²⁾	0.38 ²⁾	0.27 ¹⁾	0.60 ²⁾	0.46 ²⁾	-0.16	0.47 ²⁾	-0.08	0.25	0.23	0.27 ¹⁾	0.42 ²⁾	0.42 ²⁾
人参皂苷 R_{b_1}	0.20	0.05	0.07	-0.04	0.10	0.11	0.12	0.21	0.07	0.07	0.36 ²⁾	0.21	0.27	0.06

注: ¹⁾ $P < 0.05$, ²⁾ $P < 0.01$ (表 5 同)。

3.3 三七药材与根际土壤无机元素相关性分析

从表 5 中可以看出, 三七药材中 Na 与土壤中 16 种元素均无显著相关性; 三七药材中的 Mg 含量与土壤中的 Al 含量显著正相关, 与 Mn, Co, Zn 显著负相关; Al, Fe 与 Mg 显著正相关, 与 As, Hg 显著负相关; K 与 Mg 显著负相关; Ca 与 Fe, Co 显著负相关; Cr 与 Mg 显著正相关, 与 As 显著负相关; Mn 与 Al, Ni, Cu 显著负相关, 与 Cr, Mn, Fe, Co, Zn 显著正相关; Co 与 Al 显著负相关, 与 Cr, Mn, Fe, Co, Zn 显著正相关; Ni 与 K, Cr, Fe, Zn 显著正相关; Cu, Zn 与 Na, K, Ca, Cr, Fe 显著正相关; As 与 Mg, Al 显著正相关; Se 与 Mg, Fe 显著正相关, 与 As, Hg 显著负相关; Cd 与 Mg, Al 显著负相关, 与 Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Cd 显著正相关; Pb 与 Mg 显著正相关, 与 As, Hg 显著负相关, 可见土壤中的无机元素含量对三七药材中无机元素含量产生的影响不同。三七中的人体必需微量元素多与土壤中的 Mg, K 呈显著正相关, 与重金属元素 As, Hg 呈显著负相关, 说明土壤中的 As, Hg 含量高, 可能会影响三七中必需微量元素的吸收; 土壤中的重金属 Cd 含量较高会导致三七药

材中 Cd 含量的积累, 增加 Cd 的健康风险; 药材中 Pb 可能与土壤中的 As, Hg 元素间存在拮抗作用; 因此, 三七在栽培过程中, 应选择土壤中 Mg, K 含量相对较高, As, Hg, Cd 等重金属含量低的地区。

4 讨论

4.1 三七药材人体健康必需微量元素评价

目前, 越来越多的研究将无机元素作为评价丹参、知母、细辛、黄芩、当归、苍术、太子参等药材道地性的指标之一^[16-22]。例如, 西陵知母与非道地产区相比, Fe 含量高 Mn 含量低, 而高 Fe, 低 Mn 是寒凉类中药的特征元素比例^[17], 茅苍术道地产区 Ni 的含量较高^[21], 怀山药含有大量的 Cu, Zn, Mn^[23]。关于三七道地性研究也表明, 不同种植区不同土地类型会影响三七无机元素含量。金航等^[10]对广西和云南产三七的研究显示, 道地产区土壤微量元素 Si 含量高, 药材中 Zn 含量高。本论文研究结果也表明, 不同产区三七种植土壤和药材中无机元素含量存在差异, 尤其是人体必需微量元素。道地产区文山州三七中必需微量元素含量, 相对高于非道地产区的曲靖市和玉溪市。本文实验结果显示, 药材中必需微

表 5 三七与根际土壤无机元素含量相关性

Table 5 Correlation on of inorganic element contents between *Panax notoginseng* and rhizosphere soil

三七土壤	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
Na	0.15	-0.24	-0.05	-0.22	-0.17	-0.07	0.14	0.02	0.08	0.08	0.33 ¹⁾	0.29 ¹⁾	0.00	0.20	0.15	0.04
Mg	-0.12	0.20	0.40 ²⁾	-0.34 ¹⁾	0.10	0.44 ²⁾	-0.26	0.45 ²⁾	-0.12	-0.08	-0.11	0.06	0.43 ²⁾	0.31 ¹⁾	-0.41 ²⁾	0.47 ²⁾
Al	0.00	0.28 ¹⁾	0.15	0.08	0.19	0.17	-0.53 ²⁾	0.11	-0.33 ¹⁾	-0.13	-0.16	-0.16	0.27 ¹⁾	-0.11	-0.59 ²⁾	0.22
K	0.20	0.01	-0.08	0.04	-0.01	-0.02	0.00	0.07	-0.03	0.27 ¹⁾	0.54 ²⁾	0.41 ²⁾	0.00	0.24	0.12	-0.10
Ca	-0.01	0.13	-0.12	0.14	-0.10	-0.11	0.13	-0.09	0.03	0.01	0.51 ²⁾	0.41 ²⁾	0.00	0.22	0.14	-0.07
Cr	0.04	-0.23	-0.17	-0.04	-0.22	-0.17	0.48 ²⁾	-0.08	0.41 ²⁾	0.33 ¹⁾	0.38 ²⁾	0.38 ²⁾	-0.13	0.26	0.63 ²⁾	-0.23
Mn	-0.10	-0.29 ¹⁾	-0.14	-0.12	-0.18	-0.19	0.69 ²⁾	-0.18	0.50 ²⁾	0.04	0.08	0.14	-0.09	0.06	0.65 ²⁾	-0.11
Fe	0.00	-0.21	-0.10	-0.08	-0.28 ¹⁾	-0.04	0.43 ²⁾	-0.01	0.33 ¹⁾	0.32 ¹⁾	0.38 ²⁾	0.41 ²⁾	-0.19	0.30 ¹⁾	0.59 ²⁾	-0.17
Co	-0.09	-0.36 ²⁾	-0.12	-0.19	-0.29 ¹⁾	-0.15	0.64 ²⁾	-0.12	0.56 ²⁾	0.18	0.09	0.15	-0.12	0.10	0.65 ²⁾	-0.13
Ni	-0.15	0.26	0.09	0.15	0.26	0.07	-0.29 ¹⁾	0.00	-0.12	0.24	-0.06	-0.19	-0.08	-0.15	-0.10	-0.12
Cu	-0.10	0.14	-0.11	0.12	-0.10	0.03	-0.29 ¹⁾	-0.06	-0.19	-0.11	-0.06	-0.14	-0.15	-0.20	-0.15	-0.16
Zn	-0.15	-0.33 ¹⁾	-0.05	-0.16	-0.24	-0.11	0.79 ²⁾	-0.05	0.74 ²⁾	0.30 ¹⁾	0.05	0.16	-0.12	0.26	0.80 ²⁾	-0.16
As	0.08	-0.05	-0.42 ²⁾	0.16	-0.14	-0.41 ²⁾	-0.14	-0.40 ²⁾	-0.02	-0.16	-0.04	-0.21	-0.04	-0.47 ²⁾	-0.10	-0.33 ¹⁾
Se	-0.02	0.11	-0.18	-0.08	-0.22	-0.01	-0.07	0.03	0.06	-0.01	0.25	0.17	-0.12	0.13	0.00	-0.25
Cd	-0.15	0.00	-0.07	0.04	0.05	-0.05	0.13	-0.10	0.14	0.02	0.11	-0.01	-0.11	-0.04	0.28 ¹⁾	-0.18
Hg	0.20	0.06	-0.31 ¹⁾	0.05	-0.03	-0.24	-0.20	-0.29 ¹⁾	-0.12	-0.22	-0.06	-0.23	-0.20	-0.40 ²⁾	-0.09	-0.29 ¹⁾
Pb	-0.17	-0.15	0.13	-0.12	-0.02	0.01	-0.10	-0.03	0.07	0.01	-0.10	-0.20	0.09	-0.16	-0.08	0.15

量元素(如 Al, Fe, Se)多与土壤中 Mg, K 呈显著正相关,与土壤中重金属元素 As, Hg 呈显著负相关,曲靖市所产三七中人体健康必需元素含量低与三七种植土壤中 As, Hg 含量高, Mg, K 含量低有一定的关系。综上所述,人体必需微量元素可作为道地药材的特征指标,对指导药用植物种植选地有重要意义。

4.2 三七种植区药材及根际土壤重金属元素含量评价 三七药材及种植区重金属污染问题越来越引起有关学者的关注。韩小丽等^[24]对中药材中重金属污染统计结果显示,三七中 Hg, Cu, As, Pb, Cd 的平均质量分数分别是 0.04, 14.55, 1.03, 3.40, 0.28 mg·kg⁻¹。何平等^[25]对三七中重金属研究表明 Cu, As, Pb, Cd 的平均质量分数分别是 2.64, 1.33, 0.75, 0.24 mg·kg⁻¹, 未检测到 Hg。闫秀兰等^[26]调查了云南文山三七种植区 As 污染的情况,发现三七种植土壤 As 平均质量分数 65.59 mg·kg⁻¹。林龙勇等^[27]的研究结果表明,三七种植土壤中 Cu, Pb, Cd, Cr 的平均质量分数依次是 47.77, 29.86, 0.74, 151.21 mg·kg⁻¹。本实验调查结果表明,不同产地三七药材中重金属含量存在差异,三七根中未检测到重金属 Hg,与赵静等^[28]的研究基本一致,均低于韩小丽等^[24]的调查结果;Cu, As, Pb, Cd 的平均质量分数分别是 2.66 ~ 7.77, 0.99 ~ 1.52, 1.09 ~ 2.84, 0.14 ~ 0.47 mg·kg⁻¹, Cu, Pb 的含量较何平等^[25]的研究高;三七种植土壤中 5 种重金属 Hg, Cu, As,

Pb, Cd 平均质量分数最高分别是 0.06 ~ 0.21, 44.40 ~ 93.18, 6.35 ~ 26.99, 52.60 ~ 101.20, 0.71 ~ 1.45 mg·kg⁻¹, As 的含量较闫秀兰等^[26]的采样结果低, Cu, Pb, Cd 的含量较林龙勇等^[27]的结果高;三七药材与土壤中 Cd 污染超标,与文献调查结论一致^[29]。三七对 Cd 有较强的富集能力,药材中 Cd 含量过高会对人体产生致癌作用^[30],因此应严格控制土壤中 Cd 含量符合国家标准。

4.3 三七药效成分与土壤无机元素关联性分析 三七皂苷类成分与三七根中无机元素的含量有显著相关性,并且皂苷单体间存在差异。三七皂苷类成分与土壤元素无显著相关性,但土壤中无机元素的含量可显著影响三七药材中无机元素含量(表 4),推测土壤中的无机元素通过影响植物中无机元素的吸收和积累从而影响三七药效成分的积累,间接影响药材品质,与崔秀明等^[9]的研究有相似之处。另有研究指出,施用 K 肥能显著促进三七皂苷单体和总皂苷的合成与积累^[31],施 N 会降低三七皂苷类成分含量^[32],土壤中的 Cd 含量高于 30 mg·kg⁻¹时,皂苷类成分显著降低^[13],外源 As 含量的增加会使三七总皂苷含量降低^[33-34],可见土壤中高 K,低 Cd, As 有益于三七皂苷类成分的合成与积累。本研究结果表明,三七总皂苷与药材中的 Mg, Cr, Fe, Cu, As 元素含量有显著正相关,除 As 外,其他 4 种元素均为人体健康必须微量元素,而必需元素多与土壤中

Mg, K 有显著正相关,因此三七种植应选择 Mg, K 含量较高, Cd, As 含量低的地区。

本研究以三七药材中药效成分含量和无机元素含量为指标依据,探究了三七药材品质与土壤无机元素含量的相关性,为三七合理种植提供了基本的理论依据和研究方法,在今后的研究中应结合三七产量指标作进一步的研究。

[参考文献]

[1] 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.

[2] 郑光植, 杨崇仁. 三七生物学及其应用[M]. 北京:科学出版社, 1994.

[3] 秦俊法, 林宣贤. 中国的中药微量元素研究 II. 微量元素:中药有效药成分的核心组分[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(12): 1-12.

[4] 秦俊法. 中国的中药微量元素研究 III. 微量元素:中药性效量化的物质基础[J]. 广东微量元素科学, 2011, 18(1): 1-10.

[5] 卢汝梅, 黄志其, 李兵, 等. 三七化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(7): 62-64.

[6] 夏鹏国, 张顺仓, 梁宗锁, 等. 三七化学成分的研究历程和概况[J]. 中草药, 2014, 45(17): 2564-2570.

[7] 钟秀倩, 钟俊辉. 微量元素与人体健康[J]. 现代预防医学, 2007, 34(1): 61-63.

[8] 刘抒雯, 刘敬霞, 虎喜成, 等. 三七总皂苷治疗缺血性脑卒中研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(15): 217-220.

[9] 崔秀明, 陈中坚, 王朝梁, 等. 土壤环境条件对三七皂甙含量的影响[J]. 人参研究, 2000, 12(3): 18-21.

[10] 金航, 崔秀明, 徐璐珊, 等. 三七道地与非道地产区药材及土壤微量元素分析[J]. 云南大学学报:自然科学版, 2006, 28(2): 144-149.

[11] 崔秀明, 黄璐琦, 郭兰萍, 等. 中国三七产业现状及发展对策[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(4): 553-557.

[12] 蒋艳雪, 姜阳, 朱美霖, 等. 不同入药方式下三七的药效成分与砷含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(14): 128-131.

[13] 朱美霖, 陈中坚, 姜阳, 等. 外源土壤 Cd 胁迫对三七富集及其药效成分的影响[J]. 中成药, 2014, 36(2): 342-347.

[14] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1995.

[15] 中华人民共和国商务部. WM/T2-2004, 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2001.

[16] 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): 844-850.

[17] 钟可, 王文全, 靳风云, 等. 知母药材矿质元素特征及其与道地性的关系[J]. 中国新药杂志, 2013, 22(4):

472-476, 481.

[18] 曹晨, 刘震, 苏丹, 等. 不同产地不同品种细辛药材的无机元素分析[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(8): 1535-1542.

[19] 赵曼茜, 吕金嵘, 郭兰萍, 等. 土壤无机元素对黄芩无机元素及黄芩苷含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(9): 103-106.

[20] 宋平顺, 张明童, 王捷, 等. 土壤中的无机元素对当归药材道地性的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2013, 48(1): 91-96.

[21] 郭兰萍, 黄璐琦, 阎玉凝. 土壤中无机元素对茅苍术道地性的影响[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(4): 245-250.

[22] 曾艳萍, 刘训红, 朱育凤, 等. 土壤无机元素对太子参道地性的影响[J]. 南京中医药大学学报, 2008, 24(3): 176-179.

[23] 张重义, 谢影侠. 怀山药无机元素的特征分析[J]. 特产研究, 2003, (1): 41-44.

[24] 韩小丽, 张小波, 郭兰萍, 等. 中药材重金属污染现状的统计分析[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2041-2048.

[25] 何平, 孙巍, 孙玉侠, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定丹参和三七药材中 18 种重金属元素[J]. 中成药, 2011, 33(12): 2110-2113.

[26] 阎秀兰, 廖晓勇, 于冰冰, 等. 药用植物三七对土壤中砷的累积特征及其健康风险[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 880-885.

[27] 林龙勇, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 三七对土壤中镉、铬、铜、铅的累积特征及健康风险评估[J]. 生态学报, 2014, 34(11): 2868-2875.

[28] 赵静, 刘勇, 张艾华, 等. 不同产地三七中重金属元素的含量测定及分析[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(20): 4001-4006.

[29] 陈璐, 米艳华, 林昕, 等. 土壤-三七系统重金属污染调查及相关分析[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(14): 2608-2613.

[30] ZHU M L, JIANG Y, CUI B, et al. Cadmium accumulation in *Panax notoginseng*: levels, affecting factors and the non-carcinogenic health risk[J]. Environ Geochem Health, 2016, 38(2): 423-435.

[31] 郑冬梅, 欧小宏, 米艳华, 等. 不同钾肥品种及配施对三七产量和品质的影响[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(4): 588-593.

[32] 孙玉琴, 陈中坚, 韦美丽, 等. 不同氮肥种类对三七产量和品质影响的初步研究[J]. 中国土壤与肥料, 2008(4): 22-25.

[33] 曾鸿超, 张文斌, 冯光泉, 等. 土壤砷污染对三七皂苷含量的影响[J]. 特产研究, 2011, 33(4): 25-27.

[34] 孙晶晶, 祖艳群, 马妮, 等. 文山三七中 As 分配规律及其对皂苷和黄酮含量的影响[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(12): 3511-3515.

[责任编辑 顾雪竹]