

· 甘肃特色药材红芪研究专栏 ·

基于微量元素的野生与栽培红芪鉴别

强正泽, 李成义*, 李硕, 王明伟
(甘肃中医药大学药学院, 兰州 730000)

[摘要] 目的:研究野生与栽培红芪中微量元素的差异,探讨微量元素鉴别野生与栽培红芪的可行性。方法:采用原子吸收光谱法测定微量元素含量,并进行单因素方差分析、相关性、最优尺度度量分析、聚类分析及判别分析。结果:野生与栽培红芪中 Cu 含量无显著性差异,Fe, Ca, K, Zn, Ni, Na, Mg, Mn, Cr, Li, Co 含量均具显著性差异性;Mg, K, Fe, Ca, Cu, Ni 含量野生品高于栽培品, Zn, Na, Mn, Cr, Li, Co 含量栽培品高于野生品;红芪样品生长类型与 Fe, Ca, K, Ni, Mg 元素含量呈极显著的正相关,与 Zn 元素含量呈显著的负相关,与 Na, Mn, Cr, Li, Co 元素含量呈极显著的负相关;28 批红芪样品分为野生品与栽培品两类;Fe, Li, Co 与野生、栽培生长类型存在 Fisher 线性关系。结论:红芪野生与栽培生长类型与微量元素含量存在密切关系,微量元素鉴别野生与栽培红芪有一定可行性。

[关键词] 红芪; 野生品; 栽培品; 微量元素; 鉴别

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)12-0047-07

[doi] 10.13422/j.cnki.sjfx.2016120047

Identification of Wild and Cultivated Hedysari Radix Based on Trace Elements

QIANG Zheng-ze, LI Cheng-yi*, LI Shuo, WANG Ming-wei

(Department of Pharmacy, Gansu University of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the differences in trace elements between wild and cultivated Hedysari Radix, and analyze the feasibility of trace elements in identifying wild and cultivated Hedysari Radix. **Method:** The content of trace elements in Hedysari Radix was determined by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and analyzed by one-way analysis of variance, correlation analysis, optimal scaling analysis, cluster analysis and discriminant analysis. **Result:** There was no significant difference in content of Cu between wild and cultivated Hedysari Radix, but the contents of Fe, Ca, K, Zn, Ni, Na, Mg, Mn, Cr, Li and Co had significant differences between wild and cultivated Hedysari Radix. The contents of Mg, K, Fe, Ca, Cu and Ni in wild Hedysari Radix were higher than those in cultivated samples, but the contents of Zn, Na, Mn, Cr, Li and Co in cultivated Hedysari Radix were higher than those in wild samples. The growth types had highly significantly positive correlation with Fe, Ca, K, Ni and Mg contents, but were significantly negatively correlated with Zn content and had highly significantly negative correlation with Na, Mn, Cr, Li and Co contents. 28 batches of Hedysari Radix samples were divided into two categories: wild Hedysari Radix and cultivated Hedysari Radix. The contents of Fe, Li and Co had Fisher linear relationship with the growth types (wild or cultivated). **Conclusion:** There was closely relationship between the contents of trace elements and growth types (wild and cultivated) of Hedysari Radix, so there was certain feasibility to identify the wild and cultivated Hedysari Radix based on trace elements.

[Key words] Hedysari Radix; wild; cultivated; trace elements; identify

[收稿日期] 20150827(020)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81360621)

[第一作者] 强正泽,在读硕士,从事中药资源开发与质量综合评价, Tel:15117225446, E-mail:948124394@qq.com

[通讯作者] *李成义,教授,博士生导师,从事中药品种与质量研究, Tel:0931-8765385 E-mail:gslichengyi@163.com

红芪为甘肃地产药材之一,为豆科植物多序岩黄芪的干燥根^[1],具有补气固表,利尿托毒等功效。市场上野生品较少,以栽培品为主,主产区武都米仓山红芪被引为“米仓红芪”,资源量丰富。前期研究发现野生红芪中活性成分毛蕊异黄酮和芒柄花素的含量均高于栽培红芪^[2]。中药野生品与栽培品在资源分布、生境、群落特征及植株形态^[3]、根茎的组织特征^[4]、茎叶组织结构的大小及发达程度等特征^[5]上存在不同程度的差异,而且在化学成分如蒽醌类化合物^[6]、黄酮类化合物^[7]、微量元素^[8]含量上具有差异性,同时野生品与栽培品在镇咳祛痰^[9]、肝损伤保护作用^[10]等药效学上有不同,除此之外野生品与栽培品在基因组 DNA 上存在显著性差异^[11],这些研究为野生与栽培中药的鉴别奠定了基础,阐释了野生与栽培中药在品质上的差异性,而中药中微量元素是中药质量控制不可或缺的特征参数^[12],是决定中药性味的因素之一,而且是判别中药药效的重要物质基础^[13],因此本研究以微量元素为指标,采用原子吸收光谱法测定样品中的微量元素,并应用单因素方差分析、聚类分析及逐步判别分析等方法处理数据,分析野生红芪与栽培红芪微量元素的差异性,旨在为红芪野生品与栽培品的鉴别探索可行性的方法。

1 材料

1.1 药材 红芪样品均采集于红芪主产区甘肃省陇南地区(武都、宕昌),由甘肃中医学院药学院李成义教授鉴定,为豆科植物多序岩黄芪 *Hedysarum polybotrys* 的干燥根。经搓条后晾干,粉碎备用。见表 1。

1.2 试剂及仪器 对照溶液(1 000 mg·L⁻¹)均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心,Fe(GSB 04-1726-20049,批号 153029-1),Cu(GSB 04-1725-2004,批号 153040-1),Ca(GSB 04-1720-2004,批号 152030-2),Mn(GSB 04-1736-2004,批号 152021-2),Zn[GSB 62025-90(3001),批号 07092978],Mg(GSB 04-1726-2004,批号 152033-2),Cd(GSB 04-1721-2004,批号 153008-2),Cr(GSB 04-1722-2004,批号 153001-1),Co[GSB 04-1723-2004(a),批号 153111],Na(GSB 04-1738-2004,批号 152034-3),Li(GSB 04-17-2004,批号 153002-1),Ni(GSB 04-1740-2004,批号 153034-1),K(GSB 04-1733-2004,批号 153004-1);高氯酸、浓硝酸均为分析纯。

SOLAAR S-2 型原子吸收光谱仪(美国 Thermo

表 1 红芪样品采集信息

Table 1 Information of Hedysari Radix samples

No.	采集地点	类型
S1	武都安化镇米仓山李家庙村	野生
S2	武都区马街乡郭能干村	野生
S3	武都区郭河乡柏树坪李家山	野生
S4	武都郭河乡马儿沟村红崖子	野生
S5	武都区鱼龙乡黑头坪	野生
S6	武都区甘泉乡双沟村	野生
S7	天水市武山县	野生
S8	宕昌县庞家乡庞家村	野生
S9	宕昌县城关镇马鞍山	野生
S10	宕昌县将台乡潘家山村	野生
S11	宕昌县车拉乡儿家湾村	野生
S12	武都区鱼龙镇党家湾村	栽培
S13	武都区鱼龙镇秋林坪村	栽培
S14	武都区安化镇李家庙村	栽培
S15	武都区甘泉镇龙湾村	栽培
S16	武都区安化镇艾湾村	栽培
S17	武都区龙凤乡瓦舌头村	栽培
S18	武都区龙凤乡草沟村	栽培
S19	武都区郭河乡寺山村	栽培
S20	武都区磨坝藏族乡中腰村	栽培
S21	武都区角弓镇角弓山	栽培
S22	武都区两水镇马尾巴村	栽培
S23	宕昌县官亭镇	栽培
S24	宕昌县临江铺乡郭家湾村	栽培
S25	宕昌县临江铺乡临江铺村	栽培
S26	宕昌县南河乡路固村	栽培
S27	宕昌县理川镇	栽培
S28	陇西县首阳镇首阳村	栽培

Fisher 公司),SB450300 型电热板(湖北英山国营无限电元件厂),101-2 型电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂),BS 224 型分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。实验所需量瓶等玻璃仪器,使用前均用铬酸洗液浸泡 24 h,后用自来水、去离子水冲洗干净,50 ℃烘干备用。

2 方法与结果

2.1 样品处理 将 28 份红芪样品分别用自来水冲洗干净泥土,后用蒸馏水清洗后于 60 ℃的恒温干燥箱烘至恒重,用研钵研细。每份样品平行 2 次,精密称取 1.000 0 g 粉末于 100 mL 烧杯中,准确加入浓硝酸与高氯酸(4:1)液 20 mL,放置 24 h 后于电热

板上加热消化处理,使其保持微沸状态,至溶液呈无色透明状,停止加热,冷却后用 1% 的硝酸定容于 50 mL 量瓶中,备用。空白溶液同样操作。

2.2 含量测定及准确度试验 将处理好的红芪样

品按文献[14]中微量元素测定方法测定,结果见表 2。为了考察测定方法的准确度,以武都安化镇米仓山李家庙村红芪样品做了加样回收率试验,平行 6 份,结果见表 3,试验方法的准确度符合要求。

表 2 红芪样品微量元素质量分数($\bar{x} \pm s, n=6$)

Table 2 Contents of trace elements in Hedysari Radix samples($\bar{x} \pm s, n=6$)

$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

No.	Cu	Fe	Ca	K	Zn	Ni
S1	0.396 ± 0.091	1.105 ± 0.007	3.084 ± 0.121	18.286 ± 0.245	3.288 ± 0.031	0.226 ± 0.004
S2	0.404 ± 0.031	2.525 ± 0.031	3.145 ± 0.132	17.646 ± 0.180	3.853 ± 0.049	0.208 ± 0.001
S3	0.351 ± 0.019	2.607 ± 0.024	3.216 ± 0.128	17.994 ± 0.099	3.858 ± 0.164	0.209 ± 0.002
S4	0.326 ± 0.004	1.447 ± 0.231	3.216 ± 0.132	17.601 ± 0.011	4.057 ± 0.115	0.217 ± 0.001
S5	0.364 ± 0.050	2.126 ± 0.171	3.145 ± 0.136	18.088 ± 0.252	3.859 ± 0.190	0.213 ± 0.000
S6	0.333 ± 0.062	2.747 ± 0.117	3.247 ± 0.094	18.227 ± 0.042	4.419 ± 0.256	0.204 ± 0.009
S7	0.462 ± 0.272	1.989 ± 0.071	2.935 ± 0.088	16.696 ± 0.095	3.500 ± 0.226	0.216 ± 0.003
S8	0.467 ± 0.221	2.140 ± 0.025	2.915 ± 0.096	17.453 ± 0.102	4.526 ± 0.032	0.198 ± 0.004
S9	0.314 ± 0.058	2.121 ± 0.156	3.122 ± 0.047	17.236 ± 0.350	3.183 ± 0.088	0.207 ± 0.005
S10	0.356 ± 0.006	2.010 ± 0.134	3.213 ± 0.069	16.928 ± 0.026	3.085 ± 0.073	0.216 ± 0.004
S11	0.353 ± 0.005	1.787 ± 0.028	3.323 ± 0.072	17.602 ± 0.274	3.503 ± 0.069	0.223 ± 0.001
S12	0.375 ± 0.005	2.035 ± 0.044	1.635 ± 0.011	11.611 ± 0.091	4.605 ± 0.175	0.158 ± 0.004
S13	0.402 ± 0.003	1.316 ± 0.908	1.618 ± 0.015	11.751 ± 0.078	4.594 ± 0.192	0.139 ± 0.002
S14	0.369 ± 0.002	0.895 ± 0.046	1.458 ± 0.013	12.283 ± 0.095	4.362 ± 0.060	0.133 ± 0.001
S15	0.393 ± 0.004	1.223 ± 0.214	1.638 ± 0.007	13.031 ± 0.009	4.489 ± 0.055	0.135 ± 0.001
S16	0.335 ± 0.002	1.186 ± 0.150	1.489 ± 0.010	12.786 ± 0.027	3.491 ± 0.001	0.137 ± 0.000
S17	0.348 ± 0.001	1.889 ± 0.011	1.726 ± 0.000	11.744 ± 0.007	4.005 ± 0.031	0.147 ± 0.008
S18	0.360 ± 0.001	1.345 ± 0.095	1.486 ± 0.021	12.497 ± 0.037	4.026 ± 0.009	0.137 ± 0.001
S19	0.369 ± 0.005	1.639 ± 0.157	1.523 ± 0.023	12.031 ± 0.084	4.614 ± 0.258	0.132 ± 0.002
S20	0.382 ± 0.006	0.821 ± 0.096	1.283 ± 0.007	12.215 ± 0.095	4.070 ± 0.008	0.130 ± 0.002
S21	0.391 ± 0.001	1.693 ± 0.007	1.576 ± 0.005	11.846 ± 0.092	3.609 ± 0.074	0.143 ± 0.003
S22	0.348 ± 0.001	1.737 ± 0.172	1.538 ± 0.007	11.986 ± 0.009	3.654 ± 0.012	0.157 ± 0.001
S23	0.339 ± 0.000	1.686 ± 0.016	1.698 ± 0.003	11.635 ± 0.013	2.977 ± 0.011	0.137 ± 0.000
S24	0.346 ± 0.000	1.493 ± 0.035	1.596 ± 0.026	11.511 ± 0.014	4.978 ± 0.155	0.170 ± 0.001
S25	0.365 ± 0.004	1.144 ± 0.220	1.547 ± 0.012	11.674 ± 0.105	3.813 ± 0.158	0.212 ± 0.056
S26	0.385 ± 0.001	1.504 ± 0.064	1.374 ± 0.020	12.886 ± 0.103	6.118 ± 0.051	0.136 ± 0.003
S27	0.347 ± 0.004	0.587 ± 0.012	1.344 ± 0.021	11.809 ± 0.043	4.644 ± 0.125	0.145 ± 0.001
S28	0.371 ± 0.001	0.975 ± 0.120	1.409 ± 0.011	12.373 ± 0.087	4.857 ± 0.012	0.128 ± 0.002

No.	Na	Mg	Mn	Cr	Li	Co
S1	23.714 ± 0.279	93.851 ± 0.242	0.826 ± 0.009	0.069 ± 0.002	0.382 ± 0.042	0.069 ± 0.001
S2	23.094 ± 0.088	93.029 ± 0.060	0.985 ± 0.004	0.068 ± 0.001	0.418 ± 0.042	0.072 ± 0.003
S3	23.000 ± 0.019	94.329 ± 0.213	0.994 ± 0.009	0.068 ± 0.001	0.405 ± 0.039	0.072 ± 0.000
S4	24.570 ± 0.121	95.042 ± 0.090	0.864 ± 0.005	0.069 ± 0.001	0.381 ± 0.036	0.071 ± 0.001
S5	23.058 ± 0.181	92.751 ± 0.217	0.924 ± 0.009	0.068 ± 0.001	0.403 ± 0.033	0.070 ± 0.001
S6	24.634 ± 0.224	95.857 ± 0.337	0.989 ± 0.014	0.068 ± 0.000	0.423 ± 0.042	0.069 ± 0.001
S7	22.186 ± 0.024	91.182 ± 0.216	0.971 ± 0.004	0.068 ± 0.000	0.411 ± 0.038	0.069 ± 0.003

续表 2

No.	Na	Mg	Mn	Cr	Li	Co
S8	23.905 ± 0.106	94.142 ± 0.160	0.981 ± 0.004	0.067 ± 0.002	0.414 ± 0.036	0.070 ± 0.000
S9	23.068 ± 0.315	96.541 ± 0.601	0.879 ± 0.014	0.068 ± 0.001	0.409 ± 0.038	0.071 ± 0.000
S10	26.085 ± 0.179	94.302 ± 0.069	0.845 ± 0.008	0.068 ± 0.001	0.422 ± 0.042	0.070 ± 0.001
S11	23.265 ± 0.057	93.982 ± 0.089	0.886 ± 0.002	0.068 ± 0.001	0.410 ± 0.031	0.069 ± 0.001
S12	34.763 ± 0.279	89.385 ± 0.272	1.254 ± 0.020	0.084 ± 0.002	1.195 ± 0.007	0.350 ± 0.002
S13	34.061 ± 0.468	90.532 ± 0.357	1.201 ± 0.034	0.081 ± 0.002	1.194 ± 0.009	0.352 ± 0.000
S14	30.151 ± 0.197	88.450 ± 0.065	1.118 ± 0.018	0.081 ± 0.002	1.198 ± 0.008	0.351 ± 0.001
S15	29.649 ± 0.232	92.669 ± 0.163	1.133 ± 0.025	0.084 ± 0.006	1.214 ± 0.001	0.355 ± 0.001
S16	31.712 ± 0.052	92.661 ± 0.122	1.132 ± 0.003	0.083 ± 0.001	1.196 ± 0.001	0.354 ± 0.001
S17	30.961 ± 0.130	92.236 ± 0.134	1.237 ± 0.003	0.082 ± 0.000	1.195 ± 0.002	0.352 ± 0.000
S18	31.958 ± 0.154	90.581 ± 0.588	1.105 ± 0.087	0.081 ± 0.001	1.201 ± 0.003	0.356 ± 0.002
S19	35.904 ± 0.151	91.104 ± 0.209	1.194 ± 0.056	0.083 ± 0.002	1.190 ± 0.003	0.353 ± 0.002
S20	28.404 ± 0.072	87.523 ± 0.442	1.054 ± 0.037	0.082 ± 0.001	1.166 ± 0.002	0.351 ± 0.001
S21	34.732 ± 0.057	92.176 ± 0.094	1.138 ± 0.024	0.086 ± 0.002	1.189 ± 0.006	0.357 ± 0.001
S22	29.665 ± 0.112	88.724 ± 0.194	1.242 ± 0.007	0.085 ± 0.003	1.184 ± 0.000	0.357 ± 0.002
S23	31.253 ± 0.020	92.477 ± 0.109	1.106 ± 0.004	0.084 ± 0.002	1.188 ± 0.002	0.356 ± 0.001
S24	35.379 ± 0.306	91.025 ± 0.385	1.360 ± 0.028	0.083 ± 0.001	1.172 ± 0.003	0.357 ± 0.001
S25	30.315 ± 0.186	92.358 ± 0.198	1.141 ± 0.003	0.080 ± 0.000	1.179 ± 0.002	0.359 ± 0.001
S26	28.574 ± 0.229	89.587 ± 0.003	1.194 ± 0.006	0.083 ± 0.002	1.193 ± 0.002	0.360 ± 0.001
S27	30.309 ± 0.257	88.427 ± 0.383	1.111 ± 0.001	0.080 ± 0.001	1.168 ± 0.002	0.358 ± 0.002
S28	29.482 ± 0.076	88.594 ± 0.075	1.170 ± 0.002	0.079 ± 0.001	1.166 ± 0.003	0.356 ± 0.001

表 3 红芪样品中各元素加样回收试验 (n=6)

Table 3 Results of Hedysari Radix samples recovery test (n=6)

元素	样品中量 /μg·g ⁻¹	加入量 /mg·L ⁻¹	实测总量 /μg·g ⁻¹	平均回收率 /%	RSD /%
Cu	1.827 2	2.000 0	3.856 6	101.470 0	1.9
Fe	0.260 8	0.200 0	0.450 8	94.989 0	2.5
Ca	3.288 9	3.000 0	6.321 1	101.071 9	1.4
K	17.529 7	17.000 0	34.480 1	99.708 0	1.2
Zn	3.549 4	3.000 0	6.481 2	97.727 5	0.6
Ni	0.225 8	0.200 0	0.430 0	102.078 1	1.6
Na	23.059 4	20.000 0	42.881 1	99.108 4	1.8
Mg	92.296 3	90.000 0	180.784 0	98.319 7	1.1
Mn	0.868 3	0.500 0	1.401 5	106.643 0	1.1
Cr	0.065 4	0.050 0	0.109 5	88.227 5	2.1
Li	0.356 7	0.300 0	0.650 0	97.760 3	0.5
Co	0.067 0	0.050 0	0.119 2	104.367 6	1.5

2.3 数据分析 以红芪中 12 种微量元素含量及红芪野生、栽培类型数据建立数据库,采用 SPSS 21.0 进行单因素方差分析、聚类分析、逐步判别分析、

Pearson 相关性分析及最优尺度度量分析。

2.3.1 单因素方差分析 以 12 种微量元素含量为因变量,样品来源为因子进行单因素方差分析,结果见表 4,可以看出野生红芪与栽培红芪中 Cu 元素含量无显著性差异,而 Fe, Ca, K, Zn, Ni, Na, Mg, Mn, Cr, Li, Co 元素含量均具有差异性。同时以野生红芪与栽培红芪中各微量元素的平均值作图,见图 1,比较野生与栽培红芪各微量元素平均值含量,发现 Mg, K, Fe, Ca, Cu, Ni 元素的含量野生品高于栽培品,而 Zn, Na, Mn, Cr, Li, Co 元素的含量栽培品高于野生品。

2.3.2 Pearson 相关性分析 以野生与栽培生长类型与微量元素为变量进行 Pearson 相关性,双侧检验,结果见表 5,发现红芪样品生长类型与 Fe, Ca, K, Ni, Mg 元素含量呈极显著的正相关,相关系数分别为 0.627, 0.989, 0.985, 0.895, 0.740, 与 Zn 元素含量呈显著的负相关,相关系数为 -0.401, 与 Na, Mn, Cr, Li, Co 元素含量呈极显著的负相关,相关系数分别为 -0.892, -0.872, -0.979, -0.999, -1.000。

表 4 单因素方差分析

Table 4 Results of one-way analysis of variance

元素	平方和	均方	F	显著性
Cu	0.001	0.001	0.401	0.532
Fe	3.200	3.200	16.859	0.000
Ca	17.439	17.439	1120.591	0.000
K	203.210	203.210	836.800	0.000
Zn	2.015	2.015	4.972	0.035
Ni	0.030	0.030	104.521	0.000
Na	418.414	418.414	101.038	0.000
Mg	86.134	86.134	31.534	0.000
Mn	0.410	0.410	82.718	0.000
Cr	0.001	0.001	586.959	0.000
Li	4.068	4.068	21385.321	0.000
Co	0.542	0.542	88530.840	0.000

注:自由度 df 均为 1。

表 5 红芪生长类型与微量元素的相关性

Table 5 Correlation between growth type and trace elements

No	生长类型	Cu	Fe	Ca	K	Zn	Ni	Na	Mg	Mn	Cr	Li	Co
生长类型	1												
Cu	0.123	1											
Fe	0.627 ²⁾	0.036	1										
Ca	0.989 ²⁾	0.047	0.673 ²⁾	1									
K	0.985 ²⁾	0.104	0.597 ²⁾	0.971 ²⁾	1								
Zn	-0.401 ¹⁾	0.174	-0.213	-0.436 ¹⁾	-0.347	1							
Ni	0.895 ²⁾	0.055	0.539 ²⁾	0.902 ²⁾	0.854 ²⁾	-0.439 ¹⁾	1						
Na	-0.892 ²⁾	-0.146	-0.447 ¹⁾	-0.853 ²⁾	-0.907 ²⁾	0.345	-0.776 ²⁾	1					
Mg	0.740 ²⁾	-0.181	0.616 ²⁾	0.794 ²⁾	0.739 ²⁾	-0.464 ¹⁾	0.709 ²⁾	-0.553 ²⁾	1				
Mn	-0.872 ²⁾	-0.038	-0.295	-0.848 ²⁾	-0.878 ²⁾	0.549 ²⁾	-0.748 ²⁾	0.846 ²⁾	-0.653 ²⁾	1			
Cr	-0.979 ²⁾	-0.129	-0.546 ²⁾	-0.956 ²⁾	-0.965 ²⁾	0.340	-0.879 ²⁾	0.897 ²⁾	-0.686 ²⁾	0.869 ²⁾	1		
Li	-0.999 ²⁾	-0.118	-0.611 ²⁾	-0.986 ²⁾	-0.984 ²⁾	0.400 ¹⁾	-0.898 ²⁾	0.893 ²⁾	-0.732 ²⁾	0.875 ²⁾	0.979 ²⁾	1	
Co	-1.000 ²⁾	-0.126	-0.627 ²⁾	-0.989 ²⁾	-0.984 ²⁾	0.403 ¹⁾	-0.892 ²⁾	0.890 ²⁾	-0.738 ²⁾	0.873 ²⁾	0.978 ²⁾	0.999 ²⁾	1

注:¹⁾ $P < 0.05$, ²⁾ $P < 0.01$ 。

2.3.3 最优尺度度量分析 为了进一步明确微量元素与生长类型的关系,以微量元素为变量,野生与栽培生长类型为标记,采用最优尺度中的辨别度量方法处理 28 批样品数据,结果见表 6,发现提取了 2 个维数,分别为维数 1 与维数 2,方差的贡献率分别为 81.784%,33.645%,其中 Ca, K, Na, Mn, Ni 元素对维数 1,2 的贡献较大。生长类型与微量元素的辨别度量图见图 2(图中 1~11 代表 S1~S11,12~28 代表 S12~S28),由图可见由维数 1,2 将 28 批红芪样品辨别为两类,1~11 为一类,即野生样品,12~28 为一类,为栽培品。

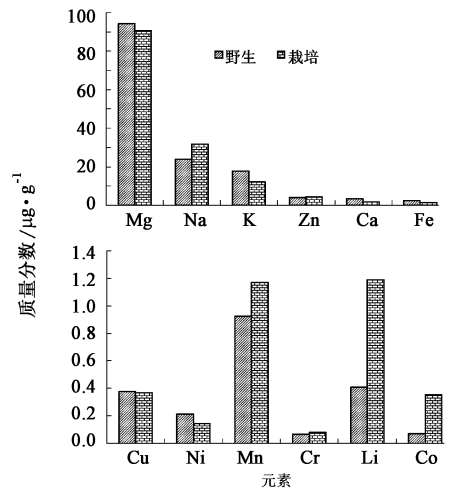


图 1 野生与栽培红芪 12 种微量元素质量分数

Fig. 1 Contents of 12 trace elements in wild and cultivated Hedysari Radix

2.3.4 聚类分析 以 12 种微量元素含量为变量,样品来源(野生、栽培)为标注个案,采用组间联接的聚类方法,对 28 份野生与栽培红芪进行聚类分析,结果见图 3,发现将红芪样品聚为两大类, I 类为栽培红芪,包括 S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24, S25, S26, S27, S28, II 类为野生红芪,包括 S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11。

2.3.5 逐步判别分析 在系统聚类能较好的将野生红芪与栽培红芪分类的基础上,以野生、栽培红芪为分组变量,微量元素为自变量,采用步进法进一步

表 6 辨别度量分析

Table 6 Results of discriminant analysis

元素	维数		均值
	1	2	
Cu	0.275	0.289	0.282
Fe	0.639	0.430	0.535
Ca	0.989	0.466	0.728
K	0.986	0.510	0.748
Zn	0.370	0.197	0.284
Ni	0.886	0.531	0.709
Na	0.988	0.595	0.792
Mg	0.733	0.490	0.612
Mn	0.988	0.445	0.717
Cr	0.986	0.082	0.534
Li	0.986	0.001	0.493
Co	0.986	0.001	0.493

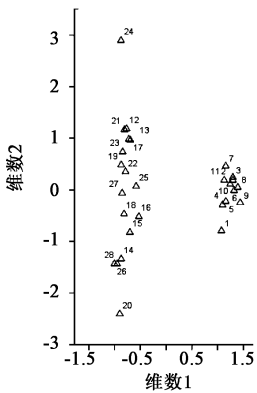


图 2 红芪生长类型与微量元素的辨别度量
Fig. 2 Discrimination metric diagram between growth type and trace elements

对数据进行逐步判别分析,发现 Fe, Li, Co 元素作为标准化典型判别式函数的变量,判别符合率为 100%,同时得到 2 个 Fisher 线性分类函数。

$$Y(1) = -20\ 136.8 - 229.7X_1 + 12\ 711.8X_2 + 71\ 831.9X_3$$

$$Y(2) = -1\ 225.0 - 56.7X_1 + 3\ 659.1X_2 + 15\ 380.5X_3$$

Y(1) 表示栽培红芪, Y(2) 表示野生红芪, X₁ 表示 Fe 含量, X₂ 表示 Li 含量, X₃ 表示 Co 含量。应用时将 Fe, Li, Co 含量带入上述分类函数, 计算分类得分, 后将样品归属到得分最高的组中, 以此来判断样品属于野生品还是栽培品。

3 讨论

本研究测定野生与栽培红芪中 12 种微量元素的含量, 研究结果表明野生与栽培红芪在 12 种微量

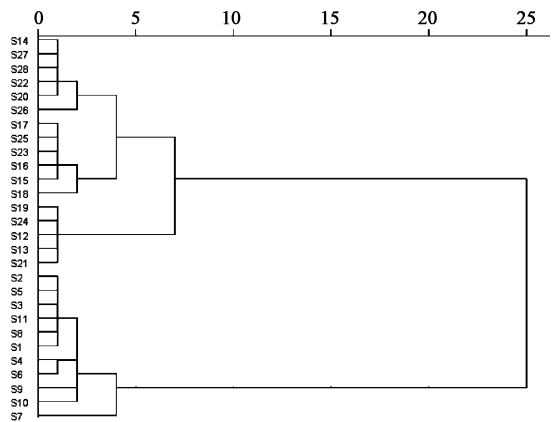


图 3 28 批野生与栽培红芪聚类分析
Fig. 3 Hierarchical clustering of 28 batches of wild and cultivated Hedysari Radix

元素的含量上具有差异性, Mg, K, Fe, Ca, Cu, Ni 元素的含量野生品高于栽培品, 而 Zn, Na, Mn, Cr, Li, Co 元素的含量栽培品高于野生品; 相关性分析表明, 红芪样品生长类型与 Fe, Ca, K, Ni, Mg 元素含量呈极显著的正相关, 与 Zn 元素含量呈显著的负相关, 与 Na, Mn, Cr, Li, Co 元素含量呈极显著的负相关, 说明生长类型与微量元素之间存在密切的相关关系, 造成野生与栽培红芪中微量元素含量具有差异性的原因可能与其生长环境的水, 土壤及各产区气候等生态因子的不同有关^[15], 同时有学者研究发现豆科植物对土壤中 Mo, Fe, Cu, Mn, Zn 和 B 等元素的转化吸收要受各元素在土壤中含量, 土壤含水量, pH, 有机质含量以及存在状态等因素的综合影响^[16], 因此红芪生长环境中的水、土壤可能是野生与栽培红芪中微量元素含量具有差异性的关键因子。

最优尺度度量分析、聚类分析和判别分析表明, 以微量元素为指标, 可以明显的将野生与栽培红芪分为两大类, 而且 Fe, Li, Co 3 种元素可作为野生、栽培的生长类型鉴别的分类元素, 因此以微量元素鉴别野生与栽培红芪的思路具有一定的可行性。近年来研究发现, 许多中药野生品与栽培品在质量、疗效上存在差别较大, 而且野生与栽培品道地药材的鉴别已成为中药鉴别的难点, 同时由于市场利益驱动而出现的掺假等现状表明传统的四大鉴别方法已满足不了中药鉴别发展的需求, 现今鉴别中药的方法主要有红外光谱鉴别^[17-18]及 DNA 条形码技术^[19]等, 其主要依据中药中成分的细微差别来分辨, 而微量元素作为中药中的细微物质, 通过其分辨野生品与栽培品的思路是可行的。本文采用微量元素归属

与鉴别了红芪野生品和栽培品,对规范红芪流通市场及临床用药具有辅助作用,但由于本文样品量较少,采样地区范围较为局限,因此以微量元素鉴别野生与栽培的方法是否能够推广应用到其他野生与栽培药材的鉴别上有待于进一步研究。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:142.

[2] 李成义,王燕,强正泽,等. 甘肃不同产地野生与栽培红芪中毛蕊异黄酮和芒柄花素含量比较研究[J]. 甘肃中医学院学报,2014,31(6):25-28.

[3] 谷婧,黄玮,张文生. 黄芩野生与栽培资源分布调查研究[J]. 中国中医药信息杂志,2013,20(12):42-45.

[4] 吴和珍,艾伦强,陆毅,等. 野生与栽培毛喉鞘蕊花组织显微特征的比较研究[J]. 亚太传统医药,2009,5(1):29-30.

[5] 周浓,丁博,郭冬琴,等. 野生与栽培太白贝母茎、叶显微结构的比较研究[J]. 中药材,2015,38(1):78-81.

[6] 李磊,孙平,冯成强. 不同产地野生与栽培掌叶大黄中蒽醌类成分含量的比较[J]. 时珍国医国药,2010,21(9):2251-2253.

[7] 刘潼,张南翼,常桂英,等. 野生与栽培乌腺金丝桃不同部位中总黄酮及芦丁的含量变化[J]. 中药材,2014,37(6):960-963.

[8] 罗益远,刘娟秀,侯娅,等. 基于 ICP-MS 技术的野生与栽培何首乌无机元素差异性研究[J]. 南京中医药大学学报,2015,31(1):64-67.

[9] 高景莘,张绿明,卢先明. 野生与栽培半夏的镇咳祛

痰作用对比研究[J]. 湖南中医药大学学报,2010,30(7):25-27.

[10] 何卫华. 野生与栽培川西獐牙菜和椭圆叶花锚药效学的比较研究[J]. 中成药,2015,37(1):204-206.

[11] 李琳,谷巍,申修源,等. 野生和栽培茅苍术 RAPD 分析[J]. 南京中医药大学学报,2011,27(5):468-469.

[12] 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.

[13] 秦俊法. 中国的中药微量元素研究 V. 微量元素:中药质量控制不可或缺的特征参数[J]. 广东微量元素科学,2011,18(3):1-10.

[14] 袁珂,薛月芹,桂仁意,等. 微波消解-原子吸收光谱法测定不同产地淡竹叶中微量元素的含量[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(3):808-804.

[15] 陈利云,居永霞,周志宇. 豆科植物根际微量元素含量特征[J]. 土壤通报,2013,44(3):642-646.

[16] 李东霞,高明,孟庆刚,等. 野生与栽培黄芩的比较研究[J]. 天津中医药,2007,24(4):332-335.

[17] 金哲雄,王玥,周群,等. 闹羊花与野菊花红外光谱的分析与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(9):2434-2438.

[18] 周永军,刘劲松,王可嘉,等. 基于太赫兹谱分析中药材鉴别[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(7):1840-1843.

[19] 黄勇,张月云,赵成坚,等. DNA 条形码技术在常见中药材蛇类鉴别中的应用[J]. 中国中药杂志,2015,40(5):868-874.

[责任编辑 邹晓翠]

[专栏简介] 本项目以甘肃特色药材红芪为研究对象,针对目前红芪产量不稳、质量波动、缺乏全面系统的质量评价标准、经济效益不明显等问题,紧密结合生药学、中药化学、计算机科学、生态学等学科的研究方法,采用 HPLC-MS, GC-MS, LC-MS, 原子吸收光谱等分析技术,对红芪中活性成分积累规律及其影响机制进行研究;确立活性成分的质量控制标准,建立红芪专属含量测定方法;在此基础上,对其产地适应性进行分析,选择红芪的最佳适生区域,并探讨环境对其质量的影响,揭示其道地性成因;系统、全面、规范研究红芪的药材品质,建立质量评价方法、指标体系、质量评价模式。

李成义教授课题组共有教授 1 人,副教授 1 人,讲师 2 人,助教 2 人。课题组主要进行中药品种与质量、中药资源开发与质量综合评价等方向的研究。项目组成员长期从事甘肃道地药材当归、党参、黄芪、甘草等药材的资源、品质、质量标准方面的研究,具有很好的植物生态学、中药鉴定学、中药商品学、中药化学、成分分析等相关学科的知识背景和丰富的实践经验。甘肃陇药的资源、质量研究与开发是课题组成员一直以来的研究方向,主持完成了《甘肃道地药材当归、甘草质量分析及商品标准研究》,《新药宣肺止咳合剂的研制及其产业化》,《甘肃地道药材红芪的资源及可持续利用研究》,《西北地区商品甘草等级形成模式及质量标准研究》等项目,为持续深入研究开发陇药奠定了良好的基础。迄今为止,课题组培养了硕士 20 多名,发表学术论文 70 余篇,获得省部级奖励 10 余项。