

不同生长时期裕丹参微量元素动态变化

刘沁荣¹, 王一硕^{1,2,3*}, 纪永升^{1,2}, 张振凌^{1,2}, 石延榜^{1,2}, 赵丽娜³, 吴雨泉¹

(1. 河南中医药大学, 郑州 450046;

2. 河南省中药生产一体化工程技术研究中心, 郑州 450046;

3. 河南省丹参培优工程技术研究中心, 郑州 450046)

[摘要] 目的:建立原子吸收光谱法测定不同生长时期裕丹参K,Cu,Na,Mg,Fe,Zn,Ca,Mn 8种微量元素含量,探讨裕丹参在生长过程中微量元素含量变化规律和药材质量的关系。方法:采用微波消解-原子吸收光谱法测定不同生长时期裕丹参根和生长环境土壤中的微量元素,借用高效液相色谱法进行指标成分含量测定,运用主成分分析、相关性分析方法对结果进行统计和评价。结果:裕丹参在不同生长时期各微量元素含量存在明显差异,不同生长期与Cu存在显著正相关,与Zn,Ca,Mn存在显著负相关,一年生裕丹参质量综合得分最优;指标成分含量与Mn呈极显著负相关,与Zn,Ca呈显著负相关,与Cu,Fe,Na呈正相关;土壤中Mg,Fe,Ca,Mn与药材中Zn,Ca,Mn均呈相关趋势,Mn与药材中Cu呈极显著负相关趋势;药材中K,Mg含量随生长时期变化逐渐增加且一年生裕丹参总体得分为最优。结论:不同时期裕丹参微量元素变化具有一定规律性,土壤中微量元素影响药材微量元素发生变化,药材中微量元素与指标成分关系密切,与药材质量具有一定的关系。

[关键词] 裕丹参; 原子吸收光谱; 微量元素; 不同生长时期; 根际土壤

[中图分类号] R22;R289;R2-031;R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)12-0177-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20200814

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200111.1539.001.html>

[网络出版日期] 2020-1-13 10:24

Dynamic Changes of Trace Elements in Yu *Salvia miltiorrhiza* in Different Growth Periods

LIU Qin-rong¹, WANG Yi-shuo^{1,2,3*}, JI Yong-sheng^{1,2}, ZHANG Zhen-ling^{1,2}, SHI Yan-bang^{1,2},

ZHAO Li-na³, WU Yu-quan¹

(1. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;

2. Henan Engineering Technology Research Center for Integrated Production of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;

3. Henan Salvia Miltiorrhiza Greaterst Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450046, China)

[Abstract] **Objective:** To establish an atomic absorption spectrometry to determine the content of eight trace elements of Yu *Salvia miltiorrhiza* in different growth stages, namely K, Cu, Na, Mg, Fe, Zn, Ca and Mn.

Method: Micro-digestion-atomic absorption spectrometry was used to determine the trace elements in the roots of Yu *S. miltiorrhiza*. The HPLC method was used to determine the content of active constituents of Yu *S. miltiorrhiza*. Principal component analysis and correlation analysis were used to evaluate the results.

Result: The contents of trace elements in Yu *S. miltiorrhiza* in different growth periods were significantly different. Cu

[收稿日期] 20190920(008)

[基金项目] 河南省科技创新杰出青年项目(184100510017);国家重点研发计划项目中医药现代化研究重点专项(2018YFC1707200);河南省科技攻关项目(192102310443)

[第一作者] 刘沁荣,在读硕士,从事中药饮片及新药研究,Tel:0371-61770156,E-mail:550435035@qq.com

[通信作者] *王一硕,副教授,硕士生导师,从事中药饮片及新药研究、药事管理学、临床中药学研究,Tel:0371-61770156,E-mail:wangyshuo@yeah.net

had a significant positive correlation with the growth period, while Zn, Ca and Mn had significant negative correlations with the growth period. The comprehensive score of Yu *S. miltiorrhiza* in December was the best. The content of index components was negatively correlated with Mn, Zn and Ca, and positively correlated with Cu, Fe and Na. In soil, Mg, Fe, Ca and Mn were correlated with Zn, Ca and Mn, while Mn was negatively correlated with Cu. The content of K and Mg in the crude drug increased gradually with the change of the growth period, and the overall score of annual Yu *S. miltiorrhiza* was the best. **Conclusion:** The change of trace elements in Yu *S. miltiorrhiza* in different periods has certain regularity. Trace elements in soil have impacts on trace elements in medicinal materials. Trace elements in medicinal materials are closely correlated with index components and quality of medicinal materials.

[Key words] Yu *Salvia miltiorrhiza*; atomic absorption spectrum; trace elements; different growth periods; rhizosphere soil

丹参归心、肝经,具有活血祛瘀、清心除烦、养血安神功效^[1],始载于《神农本草经》,列为上品。多项药理研究表明丹参具有治疗心血管疾病、抗氧化、抗肿瘤、抗菌抗炎、抗消化性溃疡等作用^[2-4],主要药效成分为酮类、酚酸类、挥发油类、微量元素等^[5-7]。

河南方城古称“裕州”,所产丹参称裕丹参。裕丹参历史悠久,《名医别录》记载:“丹参生桐柏山川谷,此桐柏山乃淮水发源之山。方城位于桐柏山脉与伏牛山脉交界处,是淮河支流的发源地。”早在明清时期裕丹参被药材商户追捧抢购,流传着“丹参工、裕州长;品质好、疗效良;上海武汉药庄藏;走水路、之留洋”的美誉。裕丹参为河南方城道地药材^[8-9],具有参条粗、色紫红、质地紧密、木质芯细、品质好的特点,被医圣张仲景称为丹参之首。方城暖温带半湿润季风气候,四季分明、阳光充足、雨量充沛、土壤疏松,素有天然药库美称,年产丹参达万亩之上,且在2008年列为地理标志产品(GBT22745-2008)。现代研究表明裕丹参有效成分含量高于国家药品标准规定量的2~3倍^[10-11];有学者对河南、陕西、山东三大丹参主产区进行生产情况调查,得出方城是裕丹参主要生产基地和药材集散基地^[12];夏静等^[13]将不同的丹参种源进行评价检测,以方城丹参种源质量最佳;魏志华等^[14]采用中药材产地适宜性分析地理信息系统(TCMGIS-I)为工具,以裕丹参种植基地为分析点,结果表明裕丹参药材适宜产区较广,在10个省份均可生长。

微量元素是人体生长所必需的物质,也是中药的基本成分和药材质量控制中不可或缺的特征参数^[15-17]。蒋向辉等^[18]研究在金银花生长过程中微量元素对绿原酸合成相关酶活性的调控具有相关性;郭兰萍等^[19]通过测定不同产地茅苍术微量元素含

量差异,来解释中药道地性;杨月等^[20]表明土壤元素通过影响三七药材中元素含量从而影响药材品质。近年来对丹参中微量元素研究^[21-24]多在不同产地、不同部位间的含量差异比较。本研究通过对同一产地不同生长时期裕丹参及生长环境土壤中8种微量元素进行含量测定,结合2015年版《中国药典》指标性成分对比分析,为裕丹参的药材质量及药效成分的含量提供参考。

1 材料

不同时期裕丹参样品在河南方城裕丹参培优种植基地采集,经河南中医药大学药学院董诚明教授鉴定为唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* 的干燥根茎。样品信息见表1。

表1 裕丹参样品信息

Table 1 Sample information of *Salvia miltiorrhiza*

编号	名称	来源
YM1-1	丹参苗(3个月)	裕丹参培优种植闫庄基地
YM1-2	丹参苗(3个月)	裕丹参培优种植小付庄基地
YN2-1	丹参根茎(一年生)	裕丹参培优种植闫庄基地
YN2-2	丹参根茎(一年生)	裕丹参培优种植小付庄基地
LN3-1	丹参根茎(二年生)	裕丹参培优种植闫庄基地
LN3-2	丹参根茎(二年生)	裕丹参培优种植小付庄基地

Z-2300型原子吸收光谱仪(日立高新技术公司);WX-4000型微波消解仪(上海屹尧科技有限公司);Waters-2487型高效液相色谱仪(Empower Pro化学工作站,美国Waters公司);BT25S型1/10万天平,BSA224S-CW型1/1万天平[赛多利斯科技仪器(北京)有限公司];DKQ型赶酸电热板(上海屹尧科技有限公司);SC-1000Y型高速粉碎机(上海尚层科技有限公司);KQ500DE型超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司,500 W,40 kHz)。单元素Ca, K,

Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn对照溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号分别为GSB0417202004, GSB0417711079, GSB0417382004, GSB0417304112, GSB0417011111, GSB0417711079, GSB0417210073, GSB0417805026),质量浓度均为1 000 mg·L⁻¹;纯硝酸优级;乙腈、甲醇色谱纯;对照品丹酚酸B,丹参酮II_A(中国食品药品检定研究院,批号分别为111562-201716, 110766-201721,纯度均≥98%);超纯水为实验室自制。

2 方法

2.1 样品处理及制备 样品处理:不同生长期裕丹参样品,50~60 °C烘干、粉碎,过五号筛(80目),密封避光保存。

丹参及土壤样品制备^[25-27]:精密称取裕丹参样品约0.5 g,加硝酸10 mL置聚四氟乙烯消解罐放置6 h后,放至微波消解仪;精密称取土壤样品约0.5 g,加硝酸6 mL,盐酸溶液3 mL,氢氟酸2 mL,置聚四氟乙烯消解罐,放至微波消解仪。将消解完毕样品置80 °C电热板赶酸冷却30 min,加5%硝酸溶液至25 mL塑胶量瓶。精密量取溶液5%稀硝酸10 mL稀释至50 mL量瓶,密封待测。空白溶液制备同上。高效液相色谱含量测定及样品处理方法同2015年版《中国药典》规定^[1]。微波消解参数见表2。

2.2 微量元素对照溶液的制备 取K, Cu, Na,

表2 微波消解仪工作参数

Table 2 Operating parameters of microwave digestion instrument

程序	保持时间/min	温度/°C	压力/kPa
1	2	80	1 013
2	2	120	2 533
3	2	140	3 039
4	10	160	3 546
5	30	170	3 546

注:功率均为300 W。

Mg, Fe, Zn, Ca, Mn 8种元素对照溶液,精密吸取0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 mL于25 mL量瓶中并用5%稀硝酸稀释至刻度,5%稀硝酸为空白。按照表3原子吸收光谱仪工作参数测定各元素不同质量浓度对照溶液的吸光度A,以质量浓度(C)为横坐标,A为纵坐标绘制标准曲线,求得回归方程及相关系数。

3 结果

3.1 方法学考察

3.1.1 线性关系及检出限 采用5%稀硝酸将K, Cu, Na, Mg, Fe, Zn, Ca, Mn 8种元素对照溶液逐级稀释,空白为5%稀硝酸溶液,绘制各元素线性方程。单元素同浓度溶液连续进样11次,参照IUPAC国际标准进行检出限测定实验,结果表明8种元素R²在0.997 8~1呈现良好线性关系,线性方程及检出限结果见表4。

表3 原子吸光谱仪工作参数

Table 3 Operating parameters of atomic adsorption photometer

元素	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	光电倍增管负高压/V	乙炔流量/L·min ⁻¹	乙炔压力/MPa	燃气高度/mm
Ca	422.7	1.3	7.5	560/243	2.2	0.05	7.5
Mg	285.2	1.3	7.5	330/172	2.0	0.05	12.5
Fe	248.3	0.2	12.5	400/427	1.8	0.05	7.5
Na	589.0	0.4	10.0	330/235	2.0	0.06	7.5
Zn	213.9	1.3	5.0	430/317	1.8	0.05	7.5
Cu	324.8	1.3	7.5	330/243	2.0	0.05	7.5
Mn	279.5	0.4	7.5	400/309	2.0	0.06	7.5
K	766.5	1.3	10.0	380/254	2.2	0.05	7.5

注:空气流量均为15 L·min⁻¹,空气压力均为0.16 MPa。

3.1.2 精密度试验 取K, Cu, Na, Mg, Fe, Zn, Ca, Mn 8种元素各中间浓度对照溶液按照最佳仪器工作参数重复测定6次,计算吸光度的RSD(n=6)分别为0.1%, 0.9%, 0.3%, 0.3%, 0.2%, 0.4%, 0.3%, 0.1%,表明仪器精密度良好。

3.1.3 重复性试验 按2.1项下方法处理YN2-1样品6份,按照最佳仪器工作参数测定K, Cu, Na,

Mg, Fe, Zn, Ca, Mn 8种元素,结果得到8种元素吸光度的RSD(n=6)分别为0.1%, 0.1%, 1.1%, 0.7%, 0.6%, 0.4%, 0.3%, 0.1%,表明该方法重复性良好。

3.1.4 加样回收率试验 称取YN2-1样品0.5 g,精密加入K, Cu, Na, Mg, Fe, Zn, Ca, Mn 8种元素对照溶液进行试验,结果表明准确度良好,见表5。

表 4 线性回归方程、检出限

Table 4 Linear regression equation and detection limit

元素	线性方程	线性范围/mg·L ⁻¹	R ²	检出限/mg·L ⁻¹
K	Y=0.070 2X+0.027 3	0~10	0.998 1	0.003 6
Cu	Y=0.028 5X-0.000 1	0~0.5	1.000 0	0.009 7
Na	Y=2.62×10 ⁻² X+1.38×10 ⁻⁴	0~5.0	0.999 7	0.013 9
Mg	Y=3.13×10 ⁻¹ X+3.83×10 ⁻³	0~0.5	0.999 1	0.001 0
Fe	Y=3.58×10 ⁻² X+6.33×10 ⁻³	0~10	0.999 4	0.006 5
Zn	Y=2.41×10 ⁻¹ X+2.71×10 ⁻³	0~1.0	0.999 8	0.000 9
Ca	Y=0.048 2X+0.025 1	0~10	0.997 8	0.007 5
Mn	Y=0.074 1X-0.000 5	0~0.9	0.999 9	0.083 4

表 5 裕丹参中 8 种元素的加标回收试验(n=6)

Table 5 Label recovery test of 8 elements in *Salvia miltiorrhiza*(n=6)

元素	样品中量/mg·L ⁻¹	加样量/mg·L ⁻¹	测得量/mg·L ⁻¹	平均回收率/%	RSD/%
Ca	3.196	2.0	5.187	99.55	1.1
Mg	0.478	0.4	0.900	105.70	1.4
Fe	1.002	2.0	3.150	107.40	0.9
Na	2.146	2.0	4.109	98.07	1.0
Zn	0.030	0.2	0.201	85.45	1.0
Cu	0.039	0.2	0.211	85.95	2.0
Mn	0.135	0.2	0.230	94.80	1.6
K	10.08	2.0	11.899	90.98	1.9

3.1.5 裕丹参微量元素测定 按照 2.1 项下方法处理裕丹参样品,按最佳仪器工作参数连续进样 3 次计算平均值,结果见表 6。

表 6 不同时期裕丹参微量元素的质量分数(n=3)

Table 6 Content of trace elements in Yu *Salvia miltiorrhiza* in different periods(n=3)

编号	K	Cu	Na	Mg	Fe	Zn	Ca	Mn
YM1-1	6.403	0.011	1.036	0.310	0.264	0.039	2.477	0.206
YM1-2	6.262	0.016	1.001	0.263	0.289	0.041	2.553	0.206
YN2-1	5.776	0.016	1.330	0.308	0.683	0.021	1.931	0.071
YN2-2	5.037	0.020	1.072	0.239	0.501	0.015	1.597	0.067
LN3-1	6.485	0.020	0.600	0.177	0.123	0.012	1.700	0.085
LN3-2	6.290	0.020	0.566	0.230	0.138	0.024	1.736	0.069

3.1.6 土壤微量元素测定 按 2.1 项下方法处理土壤样品,按最佳仪器工作参数连续进样 3 次计算平均值,结果见表 7。

3.1.7 裕丹参指标性成分测定 研究表明丹参主要含有水溶性和脂溶性成分^[9],本实验按照 2015 年

版《中国药典》方法^[1]测定裕丹参指标性成分含量,结合外观质量综合分析药材,结果见表 8。

3.2 数据分析

3.2.1 不同时期微量元素相关性分析 运用 IBM SPSS Statistics 25 分析软件对裕丹参样品各元素间及与生长时期的关系进行相关性分析,结果表明裕丹参的微量元素含量的变化与生长时期的不同存在一定相关性,生长期与 Cu 存在显著正相关,相关系数 0.825,与 Zn, Ca, Mn 存在显著负相关,相关系数为-0.804, -0.859, -0.837,由相关系数表明裕丹参中 Cu, Zn, Ca, Mn 元素与生长时期有相关性。同时裕丹参样品元素之间也呈现相关关系,如 Mn 与 Cu 呈现负相关,与 Zn, Ca 均呈现正相关;Ca 与 Cu 呈现一定的负相关;Na 与 Mg, Fe 均呈现一定的正相关。见表 9, 10。

3.2.2 指标性成分与微量元素相关性分析 丹参作为临床常用大宗药材,在药效成分、产量质量均有较高要求,现以测不同时期裕丹参药材微量元素为基础,结合指标成分、外观质量为裕丹参质量提供科学数据。结果表示裕丹参成分含量在不同时

表7 不同时期裕丹参土壤微量元素质量分数(n=3)

编号	K	Cu	Na	Mg	Fe	Zn	Ca	Mn
YM1-1	3.931 1	0.001 5	1.338 7	0.098 4	1.742 8	0.060 0	0.006 5	0.207 3
YM1-2	2.917 5	0.001 9	1.002 4	0.152 9	1.289 0	0.077 9	0.006 8	0.180 4
YN2-1	3.973 6	0.001 9	1.330 0	2.120 9	3.027 3	0.071 7	0.078 6	0.153 3
YN2-2	4.218 0	0.001 4	1.258 4	1.984 0	2.931 1	0.061 8	0.075 4	0.127 2
LN3-1	4.079 7	0.001 9	1.264 2	2.024 4	2.961 6	0.061 3	0.053 8	0.139 0
LN3-2	4.150 4	0.001 0	1.194 9	1.957 5	2.860 1	0.057 9	0.051 5	0.135 4

表8 裕丹参指标性成分质量分数(n=3)

编号	丹酚酸B	丹参酮I	丹参酮II _A	隐丹参酮	总和
YM1-1	2.701 3	0.033 4	0.122 1	0.075 9	0.231 4
YM1-2	2.740 7	0.046 4	0.122 3	0.084 2	0.252 9
YN2-1	3.456 5	0.265 4	0.300 5	0.203 4	0.788 1
YN2-2	3.737 7	0.321 0	0.288 9	0.249 3	0.878 2
LN3-1	3.834 2	0.219 3	0.282 1	0.179 8	0.660 5
LN3-2	3.726 7	0.196 5	0.269 2	0.172 8	0.617 9

注:总和指丹参酮II_A,丹参酮I和隐丹参酮的总量。

表9 不同微量元素间的相关性分析

Table 9 Correlation analysis between different growth periods and trace elements

元素	K	Cu	Na	Mg	Fe	Zn	Ca	Mn
K	1							
Cu	-0.305	1						
Na	-0.531	-0.495	1					
Mg	-0.119	-0.778	0.799 ¹⁾	1				
Fe	-0.726	-0.115	0.907 ¹⁾	0.591	1			
Zn	0.412	-0.758	0.219	0.601	-0.153	1		
Ca	0.454	-0.842 ¹⁾	0.326	0.606	-0.075	0	1	
Mn	0.462	-0.808 ¹⁾	0.178	0.439	-0.245	0.912 ²⁾	0.959 ²⁾	1

注:¹⁾P<0.05,²⁾P<0.01(表10~12同)。

期呈现上升-下降-上升-稳定状态,两年生丹酚酸B含量略高于一年生,质量分数达到3.83%;一年生丹参酮II_A含量高于两年生植株,质量分数达到0.30%。通过观察根茎颜色、鲜主根直径外观指标得到,3月期裕丹参呈鲜红色,直径≤0.5cm;一年生裕丹参呈棕红色,直径为0.6~1.3cm;两年生裕丹参呈红褐色,直径为1.3~2.1cm。同时运用IBM SPSS Statistics 25分析软件对裕丹参指标成分与微量元素进行相关性分析,分析结果见表11。指标成分含量与Mn呈极显著负相关,相关系数为-0.968

表10 微量元素与生长期间的相关性分析

Table 10 Correlation analysis of trace elements and growth period

元素	生长期
K	0.045
Cu	0.825 ¹⁾
Na	-0.658
Mg	-0.731
Fe	-0.298
Zn	-0.804 ¹⁾
Ca	-0.859 ¹⁾
Mn	-0.837 ¹⁾

和-0.956;与Zn, Ca呈显著负相关,相关系数表明和Mn, Zn, Ca元素有显著影响;与Cu, Fe, Na均呈正相关,推断Cu, Fe, Na等微量元素对指标成分含量和外观质量具有一定的影响。

表11 指标性成分和微量元素之间的相关性分析

Table 11 Correlation analysis between index components and trace elements

元素	丹酚酸类	丹参酮类
K	-0.562	-0.580
Cu	0.678	0.599
Na	0.040	0.109
Mg	-0.311	-0.183
Fe	0.443	0.505
Zn	-0.912 ¹⁾	-0.845 ¹⁾
Ca	-0.904 ¹⁾	-0.864 ¹⁾
Mn	-0.968 ²⁾	-0.956 ²⁾

3.2.3 土壤与样品微量元素相关性分析 运用IBM SPSS Statistics 25分析软件对生长环境土壤的微量元素和裕丹参微量元素进行相关性分析,结果见表12。土壤微量元素与药材微量元素存在相关性,土壤中Mn与药材中的金属元素Cu的相关系数为-0.953,呈极显著负相关趋势;土壤中Mg, Fe,

Ca, Mn与药材中Zn, Ca, Mn均呈现相关, 推断土壤中Mg, Fe直接影响药材中Zn, Ca, Mn的含量; 土壤中Ca直接影响药材中Zn, Ca, Mn, 结合上述表9药

材中Ca与Zn, Mn无相关性, Mn与Zn, Ca呈现极显著正相关, 推断土壤中Mn通过影响药材中Mn的含量, 进而影响药材中Ca和Zn的含量。

表12 土壤和样品微量元素之间的相关性分析

Table 12 Correlation analysis between trace elements in soil and samples

项目	K	Cu	Na	Mg	Fe	Zn	Ca	Mn
T-K	-0.303	0.344	-0.199	-0.226	0.064	-0.727	-0.781	-0.731
T-Cu	0.133	-0.226	0.406	0.081	0.295	0.04	0.322	0.261
T-Na	-0.174	-0.199	0.223	0.230	0.309	-0.427	-0.363	-0.375
T-Mg	-0.410	0.773	-0.182	-0.464	0.238	-0.933 ²⁾	-0.949 ²⁾	-0.993 ²⁾
T-Fe	-0.395	0.664	0.158	-0.394	0.237	-0.933 ²⁾	-0.943 ²⁾	-0.973 ²⁾
T-Zn	-0.043	-0.223	0.550	0.351	0.434	0.411	0.524	0.373
T-Ca	-0.639	0.647	0.120	-0.244	0.517	-0.881 ¹⁾	-0.881 ¹⁾	-0.951 ²⁾
T-Mn	0.481	-0.953 ²⁾	0.330	0.661	-0.083	0.878 ¹⁾	0.941 ²⁾	0.923 ²⁾

注:“T-微量元素”表示土壤微量元素。

3.2.4 不同时期微量元素主成分分析 运用IBM SPSS Statistics 25软件对不同时期裕丹参8种微量元素含量进行标准化处理和主成分分析, 特征值、方差贡献率及初始因子载荷矩阵见表13, 14。特征值大于1的因子有4.417和2.867, 对总方法贡献率为91.051%, 可代表裕丹参样品中的大部分信息,

故选择主成分F1, F2进行分析。第一主成分特征根为4.417, 贡献率为55.211%, 微量元素Mg, Zn, Ca, Mn在第一主成分有较高载荷, 说明第一主成分主要反映了4个微量元素的信息, 微量元素Na, Fe在第二主成分有较高载荷, 说明第二主成分主要反映了2个微量元素的信息, 主因子数碎石见图1。

表13 主成分的特征值及贡献率

Table 13 Characteristics of principal component value and contribution

成分	初始特征值			提取载荷平方和			旋转载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%
1	4.417	55.211	55.211	4.417	55.211	55.211	4.353	54.410	54.410
2	2.867	35.840	91.051	2.867	35.840	91.051	2.931	36.641	91.051
3	0.372	4.656	95.707						
4	0.187	2.341	98.048						
5	0.156	1.952	100.000						
6	3.422×10 ⁻¹⁶	4.277×10 ⁻¹⁵	100.000						
7	2.375×10 ⁻¹⁶	2.969×10 ⁻¹⁵	100.000						
8	-1.495×10 ⁻¹⁶	-1.869×10 ⁻¹⁵	100.000						

根据上述2个主成分得分计算, 得分越高达标药材品质较优, 综合得分以主成分的贡献率对主成分得分进行加权平均, 即主成分综合得分=(55.211×主成分1得分+35.840×主成分2得分)/91.051。两年生裕丹参综合得分低于一年生和3月生裕丹参综合得分, 且3月生丹参裕丹参综合得分未达到药材要求, 见表15。

4 讨论

本实验采用原子吸收分光光度法分析不同时期

裕丹参微量元素含量并进行方法学考察, 结果表明线性方程相关性良好, 相关系数在0.997 8~1.000 0; 精密度考察精密性良好, RSD在0.1%~0.9%; 重复性考察重复性良好, RSD在0.1%~1.1%; 方法检出限考察均能满足仪器对样品中各元素含量的检测, 检出限在0.001 0~0.083 4 μg·L⁻¹; 加样回收实验平均回收率在85.45%~107.4%, 表示该方法及仪器具有准确度和稳定性。结合生长环境土壤的微量元素含量、指标成分含量与药材微量

表14 初始因子载荷矩阵

Table 14 Initial factor loading matrix

元素	成分1	成分2
K	0.317	-0.833
Cu	-0.935	-0.040
Na	0.494	0.854
Mg	0.783	0.526
Fe	0.104	0.979
Zn	0.918	-0.241
Ca	0.963	-0.197
Mn	0.898	-0.331

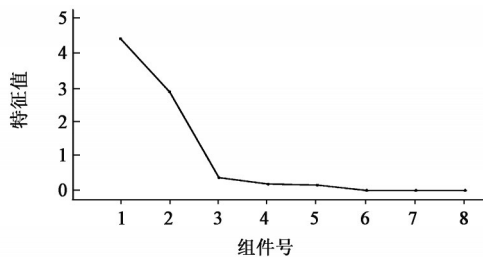


图1 主因子碎石

Fig. 1 Main factor of gravel

表15 不同生长期丹参主成分得分和综合得分

Table 15 Main component score and comprehensive score of *Salvia miltiorrhiza* in different growing stages

样品名称	主成分1得分	主成分2得分	综合得分
YM1-1	2.888 2	-0.604 1	1.513 5
YM1-2	2.020 4	-0.790 2	0.914 1
YN2-1	0.385 0	2.308 8	1.142 2
YN2-2	-1.579 3	1.932 7	-0.196 9
LN3-1	-2.195 3	-1.716 3	-2.006 7
LN3-2	-1.519 0	-1.131 0	-1.366 3

元素含量进行相关性分析,结果表明指标成分与Mn呈极显著性负相关;与Zn, Ca均呈显著性负相关;与Cu, Fe, Na均呈正相关关系,推测这几种元素会影响裕丹参指标成分发生变化。土壤中Mg, Fe, Ca, Mn与药材中Zn, Ca, Mn均呈现相关趋势,推断土壤中Mn通过影响药材中Mn进而影响药材中Ca和Zn的含量,而土壤中Mn与药材中的金属元素Cu呈及显著负相关,可通过Mn来影响重金属Cu的含量。随着生长时期的变化裕丹参微量元素含量也随着发生差异,药材中K, Mg含量随生长时期变化逐渐增加,而Fe, Ca, Mn呈现增加-下降的趋势,且总体得分为一年生裕丹参最优,这与赵志刚等^[28]在不同时期丹参生物量积累及活性成分的变化规律

研究中丹参的采收宜在春季萌芽翌年前进行结果相似。中药材成分含量高低、质量优良不仅仅与药材本身、季节更替和海拔气候有关系,更与施肥、土壤干旱等外源环境因素有关,是否可以通过微量元素外源性刺激影响裕丹参成分含量,提高药材产量,有待进一步研究。

丹参具有活血化瘀、养血安神、清心除烦的功效,在治疗心血管疾病、抗氧化等临床应用较为突出,这与中药材本身的微量元素密切相关:钾元素在治疗心血管疾病、促进血液循环、造血活血具有显著疗效^[29-31];Fe是血红蛋白、多种含铁酶的重要组成部分,对血液的生成和氧的运输有重要影响^[32]。此研究结果显示裕丹参药材中重金属Cu含量最低且符合国家标准;药材中K元素质量分数最高均在6.403 mg·g⁻¹以上;Ca, Mg, Zn, Fe元素含量较高。中药材微量元素含量在炮制前后也会发生较大变化,丹参根据2015年版《中国药典》规定饮片分为丹参和酒丹参,张颖等^[33]通过比较地黄不同炮制品中无机元素含量变化,总结地黄不同炮制品无机元素含量变化规律,故可以此为鉴检测不同丹参炮制品的微量元素变化规律。

本研究通过探讨不同时期裕丹参微量元素与土壤微量元素、指标成分含量的变化,进行相关性、因子分析,结果证明生长时期与微量元素的含量之间关系密切是影响药材质量的重要因素;土壤中微量元素影响药材微量元素间发生变化,为药材质量提供保障。此研究揭示了裕丹参在不同时期微量元素含量动态变化规律,为裕丹参种植、采收及加工提供一定依据。

[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, 2015:76-77.
[2] WU W Y, WANG Y P. Pharmacological actions and therapeutic applications of *Salvia miltiorrhiza* deposite salt and its active components [J]. Acta Pharmacologica Sinica, 2012, 33(9): 1119-1130.
[3] 冯欣,张须学,冯涛聚,等. 丹参酮II_A亚微乳抗肿瘤作用及对逆转SMMC-7721/VCR肿瘤多药耐药的影响[J]. 中国临床药理学杂志, 2017, 33(5): 427-430.
[4] 张向荣,潘卫三,胡军. 丹参对消化性溃疡的研究概况[J]. 中草药, 2000, 31(8): 648-650
[5] 王涵,杨娜,谭静,等. 丹参化学成分、药理作用及临床应用的研究进展[J]. 特产研究, 2018, 40(1): 48-53.

- [6] 梁文仪,陈文静,杨光辉,等. 丹参酚酸类成分研究进展[J]. 中国中药杂志,2016,41(5):806-812.
- [7] 方文韬,邓爱平,任振丽,等. 丹参品质评价研究进展[J]. 中国中药杂志,2018,43(6):1077-1085.
- [8] 赵宝林. 丹参药材道地性探讨[J]. 时珍国医国药,2009,20(12):3101-3102.
- [9] 张朝民,查道成. 中药材裕丹参道地性探讨[J]. 光明中医,2015,30(8):1798-1799.
- [10] 晋广海,曹金斌,张振西,等. 优质中药材——裕丹参及其高产栽培技术[J]. 农业科技通讯,2002(9):10-11.
- [11] 张慧娴,杜守颖,陆洋,等. HPLC同时测定丹参水溶性及脂溶性5种成分的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(15):34-38.
- [12] 林蔚兰,邓乔华,卢绵,等. 三个丹参主产区生产情况调查[J]. 中药材,2008,31(3):338-340.
- [13] 夏静,梁惠瑜,黄勇,等. 不同种源丹参质量比较研究[J]. 现代中药研究与实践,2018,32(4):5-7.
- [14] 魏志华,王新民,乔卿梅,等. 裕丹参药材适宜产区区划研究[J]. 广东农业科学,2011,38(17):24-25,237.
- [15] 杨波,王振国. 植物类中药寒热药性与无机元素相关性研究[J]. 南京中医药大学学报,2011,27(2):109-111.
- [16] 段飞,李发荣,杨建雄. 微量元素与中药[J]. 陕西师范大学学报,2004,32(Z2):184-186.
- [17] 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):1-20.
- [18] 蒋向辉,戴贵东,王翔. 微量元素对金银花中绿原酸形成与积累的影响[J]. 植物生理学报,2017,53(6):1015-1022.
- [19] 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.
- [20] 杨月,陈艳姣,张爱琛,等. 土壤无机元素含量与三七药材品质的关系[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(13):47-53.
- [21] 董顺福,刘洁,董宏博,等. 丹参等11种中药金属元素含量测定及聚类分析研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(11):2150-2153.
- [22] 何春娥,魏建和,陈士林,等. 四个产地丹参种质根中微量元素含量的分析比较[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(3):801-803.
- [23] 杨振萍,边清泉,罗英,等. 火焰原子吸收光谱法测定中江丹参植株不同部位12种微量元素含量[J]. 理化检验:化学分册,2010,46(6):621-623.
- [24] 毛莹,袁媛,何希荣,等. 不同元素对丹参毛状根生长及丹参酮类成分积累的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(11):6-8.
- [25] 叶大林. 原子吸收光谱法测定七种抗癌中草药微量元素[J]. 科学技术与工程,2013,13(19):5572-5574.
- [26] 陶杨. 微波消解-FAAS法测定丹参中的微量元素[J]. 广东化工,2015,42(20):114,116.
- [27] 雷超海. 微波消解 ICP-OES 法测定丹参6种微量元素[J]. 广州化工,2017,45(4):91-92,109.
- [28] 赵志刚,郜舒蕊,谢景,等. 不同生长时期丹参生物量积累及活性成分的变化规律[J]. 中国现代中药,2015,17(11):1171-1176.
- [29] 因杰秀. 归心经中草药中钾、钙、钠、镁含量测定与研究[D]. 太原:山西大学,2010.
- [30] 黄作明,黄珣. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2010,27(6):58-62.
- [31] 丛涛,赵霖. 微量元素锌铜铁硒锰的检测及临床营养学意义[J]. 微量元素与健康研究,2006,23(6):59-61.
- [32] 陈宇鸿. 补血中药中微量元素的测定与分析[J]. 微量元素与健康研究,2018,35(2):39-40,44.
- [33] 张颖,张振凌,杨佳宁,等. 地黄不同炮制品中无机元素的 ICP-OES 法测定[J]. 时珍国医国药,2019,30(6):1358-1361.

[责任编辑 顾雪竹]