

穿龙薯蓣药材和土壤无机元素的相关性分析

尹海波, 张囡, 康廷国

(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

[摘要] **目的:**探讨穿龙薯蓣药材与土壤中无机元素的含量特征,并分析二者的相关性。**方法:**采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对不同产地穿龙薯蓣原药材与生境土壤中 13 种无机元素的含量进行了测定,并利用 SPSS 软件进行了相关分析。**结果:**穿龙薯蓣原药材与土壤中无机元素含量无明显的相关性。穿龙薯蓣对钾的富集作用较明显,其次为镍、汞、镁、锌、铜、镉,其中黑龙江佳木斯地区穿龙薯蓣对各种无机元素的富集作用均较强。药材中 13 种元素间有多重相关。**结论:**穿龙薯蓣药材主要通过主动吸收调控无机元素的含量;穿龙薯蓣对无机元素的吸收积累具有一定的协同吸收作用。

[关键词] 穿龙薯蓣; 土壤; 无机元素; 相关分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)19-0137-05

[DOI] CNKI:11-3495/R.20110809.1706.016 **[网络出版时间]** 2011-08-09 17:06

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110809.1706.016.html>

Analysis of Element Contents in Crude Drug and Soil of *Dioscorea nipponica*

YIN Hai-bo, ZHANG Nan, KANG Ting-guo

(Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To discuss the characteristic of the contents of inorganic elements in samples of *Dioscorea nipponica* and the soil in which the crude drugs were planted, and explore the correlation between them. **Method:** The contents of 13 elements in ten *D. nipponica* samples and ten soil samples were determined by means of ICP-MS. The results were provided for calculate the correlations by SPSS. **Result:** There were no significant correlations between the crude drug and its relevant soil. The most conspicuous accumulation of elements was K, the others were Ni, Hg, Mg, Zn, Cu, Cd, subsequently. Specially, the sample of Jiamusi, Heilongjiang province had the strongest ability to accumulate every element that it can do. And there were multi-correlations among some elements in the crude drug. **Conclusion:** The majority of pathway of inorganic element absorption are selective absorption in *D. nipponica*. The coordination among elements is in favor of the accumulation of elements in *D. nipponica*.

[Key words] *Dioscorea nipponica*; soil; inorganic element; correlation

穿龙薯蓣为薯蓣科植物穿龙薯蓣 *Dioscorea nipponica* Maknio 的干燥根茎^[1], 收载于 2010 年版

《中国药典》一部^[2], 有效成分为甾体皂苷类。其皂苷和皂苷元有抗肿瘤报道^[3-4], 具有很好的药用价值, 现代已作为甾体激素药物和抗冠心病皂苷类药物的重要工业原料^[5]。除有机成分外, 其无机元素的研究尚无相关系统报道。近年来的研究^[6-7]已经证明, 无机元素是人体结构的重要原料并参与多种生理功能。同时, 无机元素也体现药用植物本身的生理特点, 对药材的生长和次级代谢产物的形成等机制产生影响^[8-9]。

[收稿日期] 20110309(005)

[基金项目] 辽宁省教育厅项目(2009A498); 校优秀青年药学人才基金(yxrc0904)

[第一作者] 尹海波, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向: 种质资源鉴定及中药的品质评价, Tel: 15998530628, 0411-87586003, E-mail: yhb0528@sina.com

本实验通过对不同产地穿龙薯蓣原药材及其生境土壤的无机元素的测定,比较分析了不同产地穿龙薯蓣无机元素的特征,原药材无机元素间相关性,以及穿龙薯蓣无机元素与其土壤无机元素间的相关性,探讨了药材与土壤中无机元素的关系,为穿龙薯蓣药材的质量控制及种植提供依据。

1 仪器与试剂

7500a 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) (美国 Agilent 公司), MDS-6 型微波消解仪 (上海新仪微波化学科技有限公司), Milli2Q 型超纯水处理系统 (美国 Millipore 公司), AL104 型电子天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司)。

HNO₃ 为优级纯,超纯水 (≥18.2 mΩ),全定量分析标准溶液 Agilent 多元素混标 (Part #5183-4688) 标准溶液,内标 (Part # 5183-4680), 1 × 10⁻⁵ 锂 (Li)、钪 (Sc)、锗 (Ge)、钇 (Y)、铟 (In)、铋 (Bi) 调谐液 (Part # 5184-3566)。

穿龙薯蓣根茎于 2009 年 8 月采集,经本院尹海波副教授鉴定为穿龙薯蓣 *D. nipponica*, 凭证标本保存于本院药用植物教研室。将 10 个不同产地的穿龙薯蓣药材粉碎,制成过 40 目筛的细粉;穿龙薯蓣根际土壤于 2009 年 8 月随药材采集,采集地中采用 Z 字形 5 点取样法,将 5 个点的 2~20 cm 土层的土壤混匀,四分法取部分土样装于自封袋中,干燥后过 40 目筛备用。样品采集情况见表 1。

表 1 样品采集情况

No.	土壤编号	产地	来源
1	soil-1	吉林通化集安	野生
2	soil-2	河北遵化清东陵	野生
3	soil-3	天津蓟县盘山	野生
4	soil-4	黑龙江鸡西市	4 年生
5	soil-5	黑龙江佳木斯四丰山	野生
6	soil-6	辽宁沈阳棋盘山	野生
7	soil-7	辽宁丹东青城子	野生
8	soil-8	北京香山	野生
9	soil-9	山东泰安大津口	野生
10	soil-10	河北承德六里坪	野生

2 方法与结果

2.1 药材样品的处理 精确称取 0.3 g 药材粉末,置于酸蒸洗净的聚四氟乙烯 (PTFE) 消解罐中,加入 5.0 mL 浓 HNO₃,将消解罐加盖组装放入微波消解炉内,然后按照 MDS-6 微波消解系统的操作程序消

解 30 min,待温度和压力降下后取出,放气、冷却,用超纯水溶解并转移至 100 mL 量瓶中定容,得到药材供试品溶液。平行操作制备药材空白溶液。

2.2 土壤样品的处理 精密称取土壤 10.0 g 置具塞锥形瓶中,加入 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液 50 mL,震荡 1 h 后过滤,得到土壤供试品溶液。平行操作制备土壤空白溶液。

2.3 标准溶液的制备 半定量分析所选用的标准溶液中包括低、中、高质量数的元素。全定量分析分别精密吸取混合标准溶液 0, 100, 200, 500, 1 000 μL 置 100 mL 量瓶中,以 5% 硝酸溶液稀释至刻度,得标准溶液。精密吸取内标溶液 5 mL 置 50 mL 量瓶中,以 5% 硝酸溶液稀释至刻度,得内标液。

2.4 仪器工作参数的优化 射频功率、载气流量和采样深度是 ICP-MS 最重要的参数。条件优化实验以灵敏度、背信比、待测元素氧化产率、测定精密度为考察指标。通过仪器设置的程序,对仪器进行了最优化,优化结果为 RF 功率 1.3 kW,载气流速为 1.14 L·min⁻¹,等离子体流速 15.0 L·min⁻¹,雾化腔温度 2 ℃,采样深度 8.4 mm,测点数/质量 6,采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.4 mm,样品提升率 1.45 mL·min⁻¹,分析时间/质量 0.1 s。

2.5 线性关系考察 按 2.4 项下条件对 4 个浓度的标准溶液进行测定,扣除空白溶液,结果表明各元素标准曲线相关系数 (r) 在 0.996 1~1.000 0。各元素线性关系方程见表 2。

表 2 各元素检出限和回归方程

元素	检出限 /μg·mL ⁻¹	回归方程	r
Mg	1.037 × 10 ⁻²	Y = 1.264X + 2.026 × 10 ²	0.999 6
K	7.838 × 10 ⁻¹	Y = 1.745X + 4.227 × 10 ³	0.999 6
Ca	2.764 × 10 ⁻²	Y = 2.142 × 10 ⁻³ X + 8.539 × 10 ⁻¹	0.999 7
Cr	2.702 × 10 ⁻⁴	Y = 1.054 × 10 ⁻¹ X + 5.266 × 10 ⁻¹	0.999 9
Mn	4.056 × 10 ⁻⁴	Y = 1.077X + 4.472	0.997 6
Fe	8.192 × 10 ⁻³	Y = 8.639 × 10 ⁻¹ X + 3.491 × 10 ²	0.999 8
Ni	1.231 × 10 ⁻⁴	Y = 1.450X + 8.388	0.996 7
Cu	1.360 × 10 ⁻³	Y = 3.490X + 3.769 × 10	0.996 1
Zn	1.391 × 10 ⁻³	Y = 5.787 × 10 ⁻¹ X + 9.492	0.999 2
As	2.013 × 10 ⁻⁴	Y = 5.627 × 10 ⁻¹ X + 2.087	0.997 3
Cd	3.639 × 10 ⁻⁵	Y = 8.906 × 10 ⁻² X + 4.912 × 10 ⁻²	1.000 0
Hg	1.277 × 10 ⁻⁵	Y = 5.740 × 10 ⁻¹ X - 1.326	0.998 8
Pb	6.126 × 10 ⁻⁵	Y = 8.095 × 10 ⁻¹ X + 6.310 × 10 ⁻¹	0.999 9

2.6 样品测定 本试验在半定量预试验的基础上,筛选出13种无机元素进行全定量分析测定。

2.6.1 穿龙薯蓣产地土壤中无机元素的特征分析

将平均含量低于 50×10^{-9} 的元素筛去,元素的测定结果见表3。从表3可以看出穿龙薯蓣无机元素

的量较为丰富,测定的13种无机元素平均含量由高到低的顺序前5位的依次是K($9\ 015.931 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),Ca($3\ 686.825 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),Mg($1\ 339.686 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),Fe($506.769 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),Zn($55.558 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),即K > Ca > Mg > Fe > Zn。

表3 不同产地穿龙薯蓣药材中含无机元素分析($n=3$)

药材	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni
1	1 929.807	7 850.965	3 339.987	2.225	22.216	1 647.705	56.221
2	1 146.138	9 320.905	4 570.573	0.625	26.235	520.972	6.215
3	1 737.738	11 348.015	8 101.435	2.271	32.162	999.333	16.577
4	1 639.854	8 318.438	4 250.248	0.998	16.210	383.648	8.517
5	1 061.856	9 740.605	2 986.033	0.383	40.505	178.716	17.067
6	1 127.333	7 083.333	2 066.333	0.276	114.700	133.433	8.523
7	922.100	6 934.136	1 755.266	0.574	19.886	231.260	5.165
8	1 505.480	9 814.015	3 390.900	0.338	51.411	221.588	2.430
9	991.995	9 282.855	2 006.671	0.631	23.969	350.901	6.628
10	1 334.554	10 466.045	4 400.799	0.582	44.075	400.133	19.967
均值	1 339.686	9 015.931	3 686.825	0.890	39.137	506.769	14.731

药材	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	Zn/Cu
1	28.729	220.293	0.291	0.096	0.815	0.401	7.668
2	4.414	30.366	0.185	0.100	0.580	0.190	6.879
3	12.262	29.790	0.396	0.112	0.437	0.708	2.429
4	3.582	13.340	0.082	0.066	0.327	0.000	3.724
5	8.776	30.136	0.090	0.054	0.255	0.803	3.434
6	13.980	59.533	0.150	1.690	0.216	1.146	4.258
7	5.968	27.553	0.237	0.088	0.166	0.423	4.617
8	13.308	55.928	0.200	0.270	0.140	0.396	4.203
9	8.155	28.783	0.191	0.236	0.129	0.348	3.529
10	20.456	59.854	0.160	0.311	0.106	0.479	2.926
均值	11.963	55.558	0.198	0.302	0.317	0.489	4.367

结果显示:土壤中含量较高的无机元素为钙、钾、镁、铁和锌,其中吉林通化集安地区的钾、钙、锰、铜和锌均高于其他地区,黑龙江鸡西地区的镁含量最高,山东泰安铁含量最高。各地区的重金属元素均未超标。

2.6.2 穿龙薯蓣药材中无机元素的特征分析

2.6.2.1 药材中无机元素的含量分析 药材中含量较高的无机元素为钾、钙、镁、铁和锰,其中吉林通化集安地区穿龙薯蓣原药材中的镁、铁、铜和锌均高于其他地区,天津盘山地区的钾和钙的含量最高,辽

宁沈阳地区的锰含量最高。各地区的重金属元素均未超标。

2.6.2.2 药材中无机元素间相关性分析 穿龙薯蓣原药材中无机元素间的相关性结果显示,铁和铬、镍、汞、铜和镍、锌、镉和锰在 $P < 0.01$ 水平显著正相关;钙和钾,铬和镁、镍、砷、汞、铅,铁和镁、锌,铅和锰在 $P < 0.01$ 水平正相关。镍和镁,铜和铁,汞和锌,镁在 $P < 0.05$ 水平正相关。表明穿龙薯蓣对各元素的吸收间具有一定的协同作用,结果见表4。

2.6.3 药材与土壤间无机元素相关性分析

表 4 穿龙薯蕨中 13 种无机元素相关分析

元素	相关系数	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Mg	R	1.000												
	P	0.000												
K	R	0.241	1.000											
	P	0.250	0.000											
Ca	R	0.593	0.729	1.000										
	P	0.040 ²⁾	0.010 ¹⁾	0.000										
Cr	R	0.788	0.210	0.628	1.000									
	P	0.000 ¹⁾	0.280	0.030 ²⁾	0.000									
Mn	R	-0.203	-0.204	-0.228	-0.397	1.000								
	P	0.290	0.290	0.260	0.130	0.000								
Fe	R	0.764	0.089	0.427	0.920	-0.368	1.000							
	P	0.010 ¹⁾	0.400	0.110	0.000 ¹⁾	0.150	0.000							
Ni	R	0.622	-0.064	0.117	0.690	-0.183	0.861	1.000						
	P	0.030 ²⁾	0.430	0.370	0.010 ¹⁾	0.310	0.000 ¹⁾	0.000						
Cu	R	0.552	0.033	0.052	0.456	0.189	0.649	0.825	1.000					
	P	0.050 ²⁾	0.460	0.440	0.090	0.300	0.02 ²⁾	0.000 ¹⁾	0.00					
Zn	R	0.569	-0.255	-0.103	0.526	-0.005	0.779	0.907	0.877	1.000				
	P	0.040 ²⁾	0.24	0.39	0.06	0.49	0.000 ¹⁾	0.000 ¹⁾	0.000 ¹⁾	0.000				
As	R	0.441	0.254	0.531	0.757	-0.194	0.669	0.346	0.368	0.336	1.000			
	P	0.100	0.240	0.060	0.010 ¹⁾	0.300	0.020	0.160	0.150	0.170	0.000			
Cd	R	-0.225	-0.395	-0.316	-0.342	0.947	-0.315	-0.170	0.148	0.021	-0.180	1.000		
	P	0.270	0.130	0.190	0.170	0.000 ¹⁾	0.190	0.320	0.340	0.480	0.310	0.000		
Hg	R	0.601	-0.086	0.341	0.722	-0.300	0.849	0.709	0.365	0.653	0.413	-0.249	1.000	
	P	0.030 ²⁾	0.410	0.170	0.010 ¹⁾	0.200	0.000 ¹⁾	0.010 ¹⁾	0.150	0.020 ²⁾	0.120	0.240	0.000	
Pb	R	-0.217	-0.040	-0.082	-0.110	0.798	-0.158	0.041	0.263	0.047	0.106	0.699	-0.195	1.000
	P	0.270	0.460	0.410	0.380	0.000 ¹⁾	0.330	0.460	0.230	0.450	0.390	0.01 ¹⁾	0.290	0.000

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

2.6.3.1 相关性分析 原药材与土壤间无机元素相关性分析结果显示,两者并无明显的相关性。说

明穿龙薯蕨主要通过选择性吸收调控药材中无机元素的含量,结果见表 5。

表 5 穿龙薯蕨药材与土壤无机元素相关分析

土壤	相关系数	药材 1	药材 2	药材 3	药材 4	药材 5	药材 6	药材 7	药材 8	药材 9	药材 10
soil-1	R	0.381	0.434	0.587	0.452	0.276	0.264	0.228	0.313	0.191	0.377
	P	0.100	0.070	0.02 ²⁾	0.060	0.180	0.190	0.230	0.150	0.270	0.100
soil-2	R	0.370	0.435	0.588	0.450	0.278	0.263	0.227	0.313	0.192	0.378
	P	0.110	0.070	0.02 ²⁾	0.060	0.180	0.190	0.230	0.150	0.270	0.100
soil-3	R	0.374	0.427	0.581	0.447	0.269	0.258	0.221	0.307	0.184	0.370
	P	0.100	0.070	0.020 ²⁾	0.060	0.190	0.200	0.230	0.150	0.270	0.110
soil-4	R	0.353	0.406	0.562	0.427	0.248	0.237	0.200	0.286	0.162	0.349
	P	0.120	0.080	0.020 ²⁾	0.070	0.210	0.220	0.260	0.170	0.300	0.120
soil-5	R	0.311	0.347	0.508	0.362	0.184	0.170	0.137	0.220	0.102	0.287
	P	0.150	0.120	0.040 ²⁾	0.110	0.270	0.290	0.330	0.240	0.370	0.170
soil-6	R	0.311	0.347	0.508	0.362	0.184	0.170	0.137	0.220	0.102	0.287
	P	0.150	0.120	0.040 ²⁾	0.110	0.270	0.290	0.330	0.240	0.370	0.170

续表 5

土壤	相关系数	药材 1	药材 2	药材 3	药材 4	药材 5	药材 6	药材 7	药材 8	药材 9	药材 10
soil-7	R	0.328	0.382	0.540	0.401	0.221	0.209	0.172	0.259	0.135	0.324
	P	0.140	0.100	0.030 ²⁾	0.090	0.230	0.250	0.290	0.200	0.330	0.140
soil-8	R	0.313	0.379	0.537	0.392	0.218	0.201	0.166	0.253	0.131	0.320
	P	0.150	0.100	0.030 ²⁾	0.090	0.240	0.250	0.290	0.200	0.340	0.140
soil-9	R	0.318	0.358	0.519	0.376	0.195	0.182	0.147	0.233	0.111	0.299
	P	0.140	0.110	0.030 ²⁾	0.100	0.260	0.280	0.320	0.220	0.360	0.160
soil-10	R	0.408	0.462	0.613	0.477	0.306	0.291	0.257	0.341	0.222	0.405
	P	0.080	0.060	0.010 ¹⁾	0.050 ²⁾	0.150	0.170	0.200	0.130	0.230	0.080

2.6.3.2 富集系数 将穿龙薯蓣药材中每个无机元素的含量除以土壤中无机元素的含量得到无机元素的富集系数。结果显示穿龙薯蓣对钾的富集作用

较明显,其次为镍、汞、镁、锌、铜、镉,其中黑龙江佳木斯地区穿龙薯蓣对各种无机元素的富集作用均较强。结果见表 6。

表 6 不同产地穿龙薯蓣中无机元素富集系数

产地	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
1	0.768 1	5.827 8	0.200 1	1.154 6	0.046 9	1.081 1	14.896 9	0.966 5	1.924 2	0.088 2	0.237 7	7.544 4	0.019 1
2	1.246 5	12.325 2	0.462 0	1.122 1	0.167 5	1.216 5	3.879 5	0.538 2	0.535 4	0.063 4	0.236 6	5.975 3	0.011 6
3	1.564 3	23.649 7	1.207 0	2.181 6	0.218 6	1.996 5	9.521 5	1.781 2	1.337 8	0.150 8	0.295 3	4.912 4	0.034 0
4	0.607 5	10.838 8	0.275 7	0.641 8	0.033 3	0.363 4	0.856 3	0.416 8	0.365 5	0.015 4	0.197 3	3.756 3	0.000 0
5	5.230 6	443.824 0	1.763 2	0.196 7	0.257 9	0.433 0	3.845 7	1.322 7	1.583 4	0.046 9	0.176 7	4.253 3	0.035 1
6	5.554 8	322.850 2	1.220 5	0.141 8	0.730 6	0.323 4	1.920 9	2.107 6	3.128 9	0.078 3	5.576 9	3.606 7	0.050 1
7	0.466 3	21.812 3	0.133 8	0.485 6	0.046 1	0.212 6	1.094 0	0.585 0	0.808 1	0.029 6	0.126 3	2.671 0	0.007 0
8	3.664 7	86.573 9	0.532 8	0.120 8	0.300 7	0.556 1	0.514 3	1.562 5	1.772 6	0.047 4	0.910 1	2.449 1	0.025 2
9	0.583 2	129.025 3	0.171 9	0.158 1	0.103 5	0.169 8	0.888 4	0.692 7	0.546 9	0.026 6	0.321 5	2.227 6	0.011 5
10	1.7873	14.840 3	0.710 2	0.533 0	0.177 5	0.581 9	6.208 6	1.747 8	2.239 0	0.042 9	0.522 0	2.086 3	0.019 2
均值	2.147 3	107.156 7	0.667 7	0.673 6	0.208 3	0.693 4	4.362 6	1.172 1	1.424 2	0.058 9	0.675 4	4.351 2	0.021 3

3 讨论与结论

穿龙薯蓣中 13 种元素相关分析(表 4)可知:铁和铬、镍、汞、铜和镍、锌、镉和锰在 $P < 0.01$ 水平显著正相关;钙和钾,铬和镁、镍、砷、汞、铅,铁和镁、锌,铅和锰在 $P < 0.01$ 水平正相关。镍和镁,铜和铁,汞和锌、镁在 $P < 0.05$ 水平正相关。表明这几种元素之间具有一定的协同作用。表 5,6 可见,穿龙薯蓣土壤与药材中无机元素均无明显相关,说明穿龙薯蓣对无机元素的吸收主要是选择性吸收,即吸收某元素的量不与土壤环境中该元素的量成比例。穿龙薯蓣对钾的富集能力较强,其次为镍、汞、镁、锌、铜、镉。提示穿龙薯蓣药材种植时,应注意控制土壤中汞和镉的浓度,对高质量药材的种植具有重要意义。

[参考文献]

[1] 肖培根. 新编中药志·第 1 卷[M]. 北京:化学工业出版社,2002:745.

- [2] 中国药典. 一部[S]. 2010:250.
- [3] 陈信义,高志捷,王玉芝,等. 薯蓣皂苷抗移植性小鼠乳腺癌作用的研究[J]. 中国中医药信息杂志,2005,12(5):23.
- [4] 王丽娟,王岩,陈声武,等. 薯蓣皂苷元体内、外的抗肿瘤作用[J]. 中国中药杂志,2002,27(10):777.
- [5] 中国药材公司. 中国中药资源志要[M]. 北京:科学出版社,1994:1414.
- [6] 郭岚. 环境中的微量元素与人体健康[J]. 甘肃科技,2005,21(8):110.
- [7] 李青仁,苏斌,李胜钊. 微量元素钴、镍与人体健康[J]. 广东微量元素科学,2008,15(1):66.
- [8] 简在友,王文全,游佩进. 三七连作土壤元素含量分析[J]. 中国现代中药,2009,11(4):10.
- [9] 刘大会,郭兰萍,黄璐琦,等. 矿物质营养对药用植物黄酮类成分合成的影响[J]. 中国中药杂志,2010,35(18):2367.

[责任编辑 邹晓翠]