

土壤无机元素对黄芩无机元素及黄芩苷含量的影响

赵曼茜^{1,2}, 吕金嵘², 郭兰萍^{2*}, 格小光², 杨光², 宋良科¹

(1. 西南交通大学生命科学与工程学院, 成都 610031; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 探讨黄芩土壤无机元素对药材无机元素和黄芩苷含量的影响。方法: 测定河北承德黄芩中黄芩苷含量、无机元素含量及黄芩根际土壤中无机元素含量, 用 SPSS 13.0 软件对所得数据进行方差分析和相关分析。结果: 黄芩对 P 有明显富集作用, 对 Zn 和 Se 也有一定的富集。P, Zn, Se 的土壤-黄芩迁移能力显著大于其他元素。黄芩中 Se 含量与其土壤含量显著正相关。黄芩苷与药材中 P 显著正相关, 与 Sr, Se 呈显著负相关。结论: 本实验所用黄芩样品中无机元素含量普遍偏低, 尤以微量无机元素明显。黄芩中多数无机元素含量并不直接受制于相应的土壤含量。黄芩药材中无机元素含量与黄芩苷含量具有相关性趋势。

[关键词] 黄芩; 土壤; 无机元素; 黄芩苷

[中图分类号] R282.2 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)09-0103-04

Effects of Inorganic Elements of Soil on Contents of Inorganic Elements and Baicalin in *Scutellaria*

ZHAO Man-xi^{1,2}, LV Jin-rong², GUO Lan-ping^{2*}, GE Xiao-guang², YANG Guang², SONG Liang-ke¹

(1. Pharmacy Department, Institute of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** Effects of soil inorganic elements on the content of inorganic elements and baicalin in *Scutellaria* were examined. **Method:** The content of baicalin and inorganic elements in medicinal material and inorganic elements in soil were determined, and the data obtained was analysed by SPSS 13.0. **Result:** *Scutellaria* accumulated phosphorus, zinc and selenium. The transfer ability of phosphorus, zinc and selenium was more strongly than other elements. Selenium had significantly positive correlation between its soil content and medicinal material content. In medicinal material, Baicalin had significantly positive correlation with phosphorus and negative correlation with zinc and selenium. **Conclusion:** The content of elements in *Scutellaria* used this experiment was low, especially microelement. The content of many elements in soil had less effect on their content in medicinal material. The content of baicalin may be affected by the inorganic elements content of medicinal material.

[Key words] *Scutellaria*; soil; inorganic element; baicalin

[收稿日期] 20100406(003)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划(2006CB504700); 国家中医药管理局行业专项(200707014); 国家十一五科技支撑计划课题(2006BAI09B03); 中国中医科学院基本科研业务费自主选题项目(ZZ2006095); 国家中医药管理局中医药标准化项目(ZYYS-2008)

[第一作者] 赵曼茜, 硕士, 研究方向为中药资源与鉴定, Tel: 010-64014411, E-mail: LJ360@126.com

[通讯作者] * 郭兰萍, 博士, 研究员, 研究方向为中药资源生态学及道地药材形成的环境机制, Tel: 010-64011944, E-mail: glp01@126.com

黄芩为唇形科植物 *Scutellaria baicalensis* Georgi. 的干燥根^[1]。近年来,不少研究显示土壤中无机元素含量对药材品质的影响较大,它会通过影响土壤中无机元素的各种赋存形态,对药材中无机元素含量产生影响。而药材中无机元素不仅影响植物的根系营养及生理代谢活动,促进植物的生长发育,而且还是有效成分的构成因子,会对植物化学成分的形成和积累产生影响^[2-5]。本文通过测定河北围场黄芩中黄芩苷含量、药材无机元素含量及根际土壤中无机元素含量,对 3 者的相关性进行了系统分析,并简单分析了黄芩对各无机元素的富集能力。初步认识了黄芩的无机元素含量特征,并就土壤无机元素对黄芩中无机元素和黄芩苷含量的影响进行初步探讨,为进一步认识土壤对黄芩品质的影响奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 样品来源 2007 年 7-9 月,于河北省承德市围场县进行样品采集,随机选点,采集黄芩单株样品 10 个,并用竹片轻轻刮下根茎上所带泥土,装于封口袋中,根际土壤同样为单独处理测定。植物样品均由中国中医科学院中药研究所黄璐琦研究员鉴定,为唇形科植物黄芩 *S. baicalensis* 的根。

1.2 样品处理 取黄芩的根,用清水洗净根表面的泥土,再用蒸馏水、去离子水分别快速淋洗 3 遍,晾干,以 60℃ 烘干至恒重。玛瑙乳研钵研细过 80 目筛的样品用于无机元素含量测定,药材粉碎机粉碎过 40 目筛的样品用于黄芩苷含量的测定。土样在室内风干、粉碎,过 100 目筛。样品过筛后盛于样品袋中,置干燥器保存待测。

1.3 分析与测定方法

1.3.1 无机元素含量测定 精确称取植物样品 0.2 g(土壤样品 0.1 g),置聚四氟乙烯坩埚内,用去离子水润湿后加入 HNO₃-HCl-HF-HClO₄(1 3 2 1),在电热板上消煮至近干,取下坩埚冷却后沿坩埚壁加入 1 mL HClO₄ 继续消煮到不再冒白烟、坩埚内无明显残渣、溶液完全澄清后,加入 HNO₃ 赶酸,最后转移到 25 mL 比色管中(塑料)混合均匀(同时带标准物质及其空白试验)。用 GBC Integra XL 等离子体发射光谱仪测定 Cd, Pb, Cr, Ni, Co, Sr, Mn, Fe, Ca, Zn, Cu, P, K 元素含量。每份样品重复测定 3 次,取均值。

精确称取植物样品 0.2 g(土壤样品 0.1 g),置

消解罐内,用去离子水润湿后加入 HNO₃-HCl(1 3),放置过夜,第 2 d 于 80℃ 消解 4 h,最后转移到 25 mL 比色管中,混合均匀(同时带标准物质及其空白试验)。用 AFS-810 双道原子荧光光度计测定 As, Hg, Se 元素含量。每份样品重复测定 3 次,取均值。

1.3.2 黄芩苷含量测定 参照 2005 年版《中国药典》“黄芩”项下的含量测定方法测定黄芩苷含量^[1]。色谱条件色谱柱为 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相为甲醇-水-磷酸(47 58 0.2);柱温 25℃;流速 1.0 mL·min⁻¹;检测波长 280 nm。黄芩苷对照品购于中国药品生物制品检定所(批号 110715-200514)。每份样品重复测定 3 次,取均值。

1.3.3 数据分析 数据采用 SPSS 13.0 软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 黄芩苷含量 10 个黄芩样品的黄芩苷含量分别为 14.92%, 12.41%, 6.76%, 16.33%, 16.08%, 19.86%, 22.85%, 11.72%, 8.96%, 17.02%。最大值为 22.85%,最小值为 6.76%,均值为 14.69%,变异系数(RSD%)为 31.42%,可见黄芩苷含量的居群内变异较大。2005 年版《中国药典》规定黄芩中黄芩苷含量不小于 9.0%^[1],10 个样品中有 2 个不合格。

2.2 土壤和药材中无机元素含量 黄芩土壤和药材中无机元素含量见表 1。比较黄芩土壤和药材中各无机元素的变异系数可知,P, K, Fe, Mn, Se, Co, Sr, Cd, Pb, As 均为药材中的变异系数大于土壤,只有 Ca, Zn, Cu, Cr, Ni 为土壤变异系数大于药材。运用 SPSS 软件计算土壤中无机元素与黄芩中无机元素的 Pearson 相关系数。结果显示,药材中 Se 与其土壤含量显著正相关,其余元素与土壤含量无显著相关性。

2.3 黄芩对各无机元素的富集特征 黄芩对各无机元素的富集系数见表 2。富集系数是植物体或某器官中某元素的含量与该元素在培养液或土壤中的总量的比值,可用于表征土壤-作物系统中元素迁移的难易程度。富集系数也被称为吸收系数^[8]、迁移因子^[9]。由表可知,黄芩对 P 有明显富集作用,对 Zn 和 Se 也有一定富集。由无机元素富集系数标准差可知,黄芩对无机元素富集作用的个体差异很大。用 SPSS 软件对各无机元素富集系数进行方差分析,

结果表明 P, Zn, Se 的土壤-黄芩体系迁移能力显著 大于其他元素。

表 1 黄芩根际土壤和药材中无机元素质量分数($\bar{x} \pm s, n = 10$)

mg · kg⁻¹

统计值	P		K		Ca		Fe	
	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材
最小	246.10	612.40	20 578.72	3 123.00	8 642.86	2 221.00	5 211.11	125.90
最大	449.40	2 064.00	24 810.64	8 106.00	30 219.50	7 870.00	7 311.11	876.00
平均	338.65	1 465.15	23 441.49	5 569.10	14 664.81	4 877.90	5 921.68	491.39
RSD/%	18.73	33.76	4.90	31.92	38.61	28.46	10.11	62.09
标准值 ^[6-7]	-	-	-	-	-	-	-	-
统计值	Mn		Se		Co		Sr	
	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材
最小	439.49	7.11	0.07	0.05	6.46	0.13	204.05	30.11
最大	673.05	38.67	0.10	0.19	14.96	0.37	361.88	78.19
平均	522.83	18.68	0.09	0.09	10.92	0.21	264.10	54.37
RSD/%	13.14	57.64	12.01	48.61	20.18	33.86	18.00	22.94
标准值 ^[6-7]	-	-	-	-	-	-	-	-
统计值	Cr		Ni		Zn		Cu	
	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材
最小	34.24	0.21	13.79	0.38	12.74	15.38	7.82	8.25
最大	46.05	0.28	25.50	0.51	50.65	36.79	26.80	15.77
平均	41.06	0.24	18.43	0.46	28.70	29.67	18.09	11.81
RSD/%	9.81	7.91	20.80	9.57	39.40	22.42	26.34	19.91
标准值 ^[6-7]	200.00	-	50.00	-	250.00	-	100.00	20.00
统计值	Cd		Pb		As		Hg	
	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材	土壤	药材
最小	0.08	0.02	21.99	0.41	6.27	0.02	0.03	0.01
最大	0.13	0.04	25.44	0.49	7.78	0.16	0.05	0.02
平均	0.11	0.03	23.61	0.44	7.18	0.06	0.04	0.01
RSD/%	14.38	21.81	4.19	6.12	6.35	65.74	13.42	12.87
标准值 ^[6-7]	0.30	0.30	300	5.00	30.00	2.00	0.50	0.20

注：“-”表示参照标准中对该元素无限度规定。

表 2 黄芩对土壤中无机元素富集系数的比较

($\bar{x} \pm s, n = 10$)

元素	富集系数	元素	富集系数
Cd	0.25 ±0.06	P	4.51 ±1.85
Pb	0.02 ±0.00	Mn	0.04 ±0.02
Cr	0.006 ±0.001	Fe	0.08 ±0.05
Ni	0.03 ±0.01	K	0.24 ±0.09
Sr	0.21 ±0.07	Co	0.02 ±0.01
Ca	0.37 ±0.15	As	0.01 ±0.01
Cu	0.73 ±0.34	Hg	0.36 ±0.06
Zn	1.27 ±0.72	Se	1.01 ±0.43

2.4 黄芩无机元素对黄芩苷含量的影响 黄芩苷与大部分元素呈负相关, 仅与 P, K, Fe, Ni 呈正相关。其中与 P 呈显著正相关, 与 Sr, Se 呈显著负相关。见表 3。

3 结论

国家《中药材生产质量管理规范(GAP)》中规定中药材产地的土壤应符合土壤质量二级标准, 故将 10 个采样点土壤中 Cd, Pb, Cr, Ni, Hg, As, Cu, Zn 8 种元素含量与《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 中二级标准限度值进行比较。结果显示, 10

表 3 黄芩苷与药材无机元素的相关分析

分析	Cd	Cu	Pb	Zn	P	Cr	Ni	Ca
Pearson orrelation	- 0. 221	- 0. 034	- 0. 003	- 0. 456	0. 649 ¹⁾	- 0. 008	0. 125	- 0. 506
Sig	0. 54	0. 927	0. 993	0. 185	0. 042	0. 983	0. 73	0. 135
分析	Mn	Fe	K	Sr	Co	As	Hg	Se
Pearson Correlation	- 0. 188	0. 131	0. 465	- 0. 702 ¹⁾	- 0. 044	- 0. 474	- 0. 57	- 0. 829 ²⁾
Sig	0. 602	0. 718	0. 175	0. 024	0. 904	0. 167	0. 086	0. 003

注: ¹⁾ 表示在 0.05 水平上具有显著性; ²⁾ 表示在 0.01 水平上具有显著性。

个土壤样品均合格。

管竞环等^[10]应用“有序样品最优分割法”排除植物中无机元素量纲影响后,制定出包含 10 级区间的“植物类中药无机元素含量区间表”。将黄芩中各无机元素含量均值与表中各级的区间值进行比较,确定各元素含量等级,借此来衡量黄芩中各元素的含量水平。结果表明,黄芩中 Zn 含量最高(5 级),其次是 Sr(4 级),Cu, Ca, Fe, P(3 级),其余元素含量很低,均为 1, 2 级。由此可见,本研究所用黄芩样品中无机元素含量普遍偏低,尤以微量无机元素明显。《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T 2-2004)中规定中药材中重金属限量指标为重金属总量 < 20.0 mg·kg⁻¹, 铅(Pb) < 5.0 mg·kg⁻¹, 镉(Cd) < 0.3 mg·kg⁻¹, 汞(Hg) < 0.2 mg·kg⁻¹, 砷(As) < 2.0 mg·kg⁻¹, 铜(Cu) < 20.0 mg·kg⁻¹。本研究所用 10 个药材样品均合格。

植物和土壤是生态系统内具有紧密联系的两个分室,尤其是植物体内的各元素含量与土壤中的元素含量存在着一定程度的相关性^[11]。黄芩土壤与药材中无机元素的相关分析显示,除 Se 外其余元素含量与土壤含量均无显著相关性。由此可见,黄芩中多数无机元素含量并不直接受制于相应的土壤含量。推测这可能是由于在元素的土壤-植物迁移过程中,无机元素之间普遍存在协同和拮抗作用^[12]。

本试验发现,黄芩中无机元素含量与黄芩苷含量具有相关性趋势。其中黄芩根际土壤中 Se 含量对药材含量有显著影响,而药材含量又与黄芩苷含量呈显著负相关,推测土壤中 Se 含量与黄芩苷含量可能有一定关系。

土壤是一个极其复杂的系统,黄芩根际土壤中无机元素对黄芩中无机元素及黄芩苷含量的影响,还需直接的实验予以证实,而本次研究结果为这方

面的深入研究奠定了一定的基础。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 211.

[2] 韩建萍, 王永炎, 张文生, 等. 矿质元素及 pH 值与椴子中椴子普含量的相关性[J]. 生命科学研究, 2006, 10(2): 134.

[3] 韩建萍, 梁宗锁, 张文生. 微量元素对丹参生长发育及有效成分的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(4): 560.

[4] 赵曼茜, 杨光, 郭兰萍, 等. 土壤无机元素对赤芍无机元素及芍药苷含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(10): 38.

[5] 方清茂, 张浩, 李昆. 川黄连的土壤与药材中部分微量元素的含量[J]. 华西药学杂志, 2002, 17(4): 282.

[6] GB 15618-1995. 土壤环境质量标准[S].

[7] WM/T 2-2004. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S].

[8] 周国英, 李天才, 陈桂深, 等. 长江源区紫花针茅高寒草原优势植物化学元素含量特征[J]. 生物技术通报, 2008, S1: 224.

[9] 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 重金属 Cu, Pb, Zn, Cr, Cd 在水稻植株中的富集和分布[J]. 环境化学, 2002, 21(2): 110.

[10] 管竞环, 李恩宽. 中医药理论量化与微量元素[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1998: 14.

[11] 黄建辉, 陈灵芝. 北京百花山附近杂灌丛的化学元素含量特征[J]. 植物生态学与地植物学学报, 1991, 15(3): 224.

[12] 廖金凤. 土壤环境对作物中微量元素含量的影响[C]. 中国化学会第六届全国微量元素研究和进展学术研讨会. 福建: 中国化学会, 2004: 80.

[责任编辑 邹晓翠]