

青海产唐古特大黄中矿质元素的聚类分析

孙胜男^{1,2}, 叶润蓉¹, 王延花³, 卢学峰¹, 孙菁¹, 周玉碧¹, 赵庆帅^{1,2}, 彭敏^{1*}

¹中国科学院西北高原生物研究所 青海省青藏高原特色生物资源重点实验室, 西宁 810008;

²中国科学院大学, 北京 100049; ³青海省环境监测中心站, 西宁 810001

摘要:为探讨唐古特大黄中矿质元素特征,在 ICP-OES 法测定青海省 15 个产地唐古特大黄中 21 种矿质元素含量的基础上,利用多元数量分析方法将不同产地样品划分为 3 个具有明显差异的类群组,分别探讨了唐古特大黄样品及各类群组的元素组成与含量特点。结果表明,17 种为唐古特大黄的共有元素,4 种为非共有元素。其中,含量较高的 5 种元素是 Ca、Mg、Fe、Sr 和 Mn 等。除 As 外,Pb、Cd 和 Cu 等重金属元素含量均低于限量标准。聚类分析结果显示,唐古特大黄的矿质元素未表现出明显的地域性分布规律。本研究可为唐古特大黄资源品质分析及合理利用提供一定参考。

关键词:唐古特大黄;矿质元素;聚类分析;ICP-OES

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2015.S.026

Clustering Analysis of Mineral Elements in *Rheum tanguticum* from Different Regions of Qinghai Province

SUN Sheng-nan^{1,2}, YE Run-rong¹, WANG Yan-hua³, LU Xue-feng¹,

SUN Jing¹, ZHOU Yu-bi¹, ZHAO Qing-shuai^{1,2}, PENG Min^{1*}

¹Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of

Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; ²University of Chinese Academy of

Sciences, Beijing 100049, China; ³Qinghai Environmental Monitoring Center Station, Xining 810001, China

Abstract: *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf., an endemic species to Tibetan Plateau, is one of the three genuine Rhu-barbs in Chinese Pharmacopoeia and has a long officinal history. In this study, mineral elements in *Rh. tanguticum* from fifteen different regions of Qinghai plateau were detected with ICP-OES. Seventeen elements including As, Be, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V and Zn were detected in all the samples, while Cd, Co, Cu and Mo were detected in some samples. The highest contents of elements were Ca, Mg, Fe, Sr and Mn. Heavy metal elements including Pb, Cd and Cu were detected to be lower than the limit standard, and As was determined to be higher than the limitation in all the samples. Clustering analysis showed that there was no obvious regional distribution regularity with mineral elements. The samples can be divided into three groups, and elements concentrated differently in each of them, which may contribute to corresponding pharmacological functions. This study may be useful for the further use of *Rh. tanguticum*, and provide scientific data for quality control.

Key words: *Rheum tanguticum*; mineral elements; clustering analysis; ICP-OES

矿质元素是药材中普遍存在的基本成分。它们不仅参与构成植物的组织结构,也可能是中药发挥药效作用的重要物质基础之一。研究发现,药材的药性和功效与矿质元素的种类及含量水平密切相关^[1]。矿质元素能够帮助药物达到归经部位,并参

与机体中酶、激素、维生素等的生理活性,促进机体的代谢作用^[2]。药材中矿质元素的研究,对中药质量控制和药理药效的深入研究具有重要意义。

唐古特大黄(*Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf)为蓼科(Polygonaceae)大黄属(*Rheum* Linn.)多年生草本植物,是药典中大黄药材的原植物种类之一。大黄味苦性寒,归脾、胃、大肠、肝、心包经^[3],具有泻下、抑菌、抗病毒、消炎、止血、降血糖、降血脂等作用。研究发现,除蒽醌、芪类和鞣质等药效活性物质

收稿日期:2015-03-11 接受日期:2015-07-07

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划(2012BAC08B06);青海省(应用)基础研究计划 8(2013-Z-755)

* 通讯作者 Tel:86-971-6143898; E-mail: pengmin@nwipb.cas.cn

外,唐古特大黄还富含协助活性物质药效发挥的矿质元素成分^[4,5]。

目前对大黄属植物矿质元素的报道已有很多。以往研究多侧重于对其中几种元素的含量测定^[6];不同种类大黄中微量元素组成的比较^[7];矿质元素在大黄根茎组织中的分布特征^[8];也有在测定多产地唐古特大黄中矿质元素基础上,以主成分分析方法探讨其特征元素^[9]。通过矿质元素对不同产地唐古特大黄品质进行综合分析的研究尚未见报道。

青海省是唐古特大黄的地道产区,出产历史悠久,素以质量好、产量高和疗效佳而享誉国内外^[10]。本研究在采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)对涵盖青海省 15 个不同产地唐古特大

黄中矿质元素测定基础上,通过多元数量分析手段划分出具有明显差异的资源类群组,分别就各类群组的元素特征进行探讨,以期为唐古特大黄资源的品质分析及科学利用提供有价值的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

唐古特大黄样品于 2011 年 10 月采自青海省 15 个不同地点(见表 1),每个样点各挖取 5 株唐古特大黄的根茎部位,洗净、阴干、混合,粉碎并过 80 目筛,作为供试样品。原植物标本经中国科学院西北高原生物研究所卢学峰副研究员鉴定。

表 1 唐古特大黄样品信息

Table 1 Sampling information of *Rh. tanguticum*

样品编号 Abbreviation	采集地 Location	经度 Longitude (E)	纬度 Latitude (N)	海拔 Altitude (m)
GD1	甘德县当成村	99.77°	33.81°	3967.0
GD2	甘德县达协村	99.78°	33.65°	3996.3
DR1	达日县直却村	99.99°	33.53°	4008.9
DR2	达日县德昂乡	100.16°	33.40°	4118.8
DR3	达日县唐什加村	100.35°	33.33°	4204.4
DR4	达日县查干村	100.43°	33.29°	4311.5
DR5	达日县满掌乡	100.66°	32.89°	4046.9
BM1	班玛县班脑村	100.72°	32.97°	3746.8
BM2	班玛县合柯村	100.94°	33.97°	3579.8
MQ1	玛沁县	100.21°	34.46°	3736.2
MQ2	玛沁县	100.28°	34.47°	3817.7
TD1	同德县赛堂村	100.81°	34.78°	3451.1
QL1	祁连县草达坂村	100.42°	38.07°	2975.0
QL2	祁连县草达坂村	100.44°	38.06°	2997.9
QL3	祁连县边麻村	99.83°	38.29°	3103.0

1.2 试剂

含有 As、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sr、Ti、Tl、V 和 Zn 等 21 种元素混合标准溶液 100 mg/L(购自国家环保总局标准样品研究中心);盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯(购自国药集团上海化学试剂有限公司);实验用水为超纯水。

1.3 仪器与工作条件

Optima 7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);CEM 微波消解仪(美国

CEM 公司);VB 20 赶酸装置(美国 Lab Tech 公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

ICP-OES 工作条件:载气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化气流量 0.8 L/min,射频功率 1300 W,蠕动泵速 0.8 L/min,雾化器压力 315 kPa。

1.4 样品中矿质元素测定方法

准确称取各样品粉末 0.4000 g 于微波消解罐中,分别依次加入 2 mL 盐酸,2 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸,加盖密封,入微波消解炉中消解。消解完毕冷却至室温,将消解罐放入赶酸装置中加热赶酸。待

酸散尽,用0.2%的硝酸溶液定容至50 mL,待测。

按1.3所示ICP-OES工作条件,以浓度为0、25、50、100、200、300 mg/L的混合标准溶液制定各元素的标准曲线。测定并计算唐古特大黄样品中各矿质元素含量。每个样品和试剂空白做3个平行。

1.5 类群组划分方法

在对原始数据中心化处理基础上,以Euclidean距离公式和Group Average方法进行聚类分析,根据

聚类结果划分唐古特大黄的矿质元素类群组。

2 实验结果

2.1 唐古特大黄中矿质元素测定结果

采用ICP-OES法,对15个产地唐古特大黄中的21种矿质元素进行测定,得样品中各元素含量(表2)。

表2 不同产地唐古特大黄中矿质元素含量(mg/kg)

Table 2 Content of mineral elements in *Rh. tanguticum* from different regions (mg/kg)

样品 Sample	Ca	Mg	Fe	Sr	Mn	Ti	Se	Tl	As	Zn
GD1	8464	854	51.22	65.07	24.80	12.61	26.28	17.47	13.86	10.03
GD2	8105	1630	343.90	45.31	30.71	34.80	26.21	18.34	13.17	10.82
DR1	10710	950	11.99	42.13	32.48	9.65	25.93	19.09	13.81	14.05
DR2	6932	1258	326.80	40.97	51.13	33.74	26.45	17.36	13.87	7.71
DR3	10630	1930	307.60	68.52	45.17	39.64	26.18	16.86	12.41	10.74
DR4	7290	754	9.94	52.54	32.29	8.33	26.15	18.20	14.03	12.78
DR5	11910	1142	24.81	100.80	53.61	3.17	26.23	19.00	13.34	5.73
BM1	13770	1400	745.30	59.78	76.24	78.53	25.92	15.45	12.09	10.26
BM2	9926	899	39.14	90.32	58.16	7.90	26.13	18.17	13.84	8.51
MQ1	14320	1474	608.60	72.02	119.70	72.10	25.85	17.38	13.28	16.10
MQ2	12890	1276	276.50	71.28	46.85	33.95	26.41	18.00	13.81	11.07
TD1	17239	1841	348.40	86.44	150.40	63.87	26.22	17.12	12.43	10.71
QL1	15070	1202	78.93	169.70	158.00	70.01	26.20	17.25	13.32	11.99
QL2	8458	1213	53.35	90.52	12.44	30.88	26.84	18.34	12.52	27.81
QL3	27390	1302	15.17	275.80	43.56	2.59	26.21	18.95	14.16	5.17
平均值 Average	12207	1275	216.11	88.75	62.37	33.45	26.21	17.80	13.33	11.57
变异系数 Coefficient of variation %	42.58	27.00	107.61	68.50	71.95	79.86	0.91	5.41	5.05	46.08

注:样品编号同表1;-表示未检出。

Note: The abbreviations are the same as table 1; - means not detected.

续表 2

Table 2 Continued of Table 1

样品 Sample	Li	Pb	Ni	Cr	Be	V	Cu	Sb	Mo	Co	Cd
GD1	3.65	2.50	0.70	0.93	2.02	1.14	1.47	1.07	-	-	-
GD2	4.03	2.88	1.38	2.92	1.98	1.63	2.29	1.14	-	-	-
DR1	3.71	3.48	1.68	1.25	2.01	0.88	0.68	1.15	0.08	-	-
DR2	3.98	3.71	1.05	1.92	2.04	1.69	0.41	1.47	-	-	-
DR3	4.07	3.49	1.70	1.90	2.00	1.75	0.47	2.04	0.14	-	-
DR4	3.56	3.15	1.79	1.11	2.04	1.16	0.66	1.67	-	-	-
DR5	3.56	2.69	0.33	1.03	2.05	0.84	-	1.03	-	-	-
BM1	4.90	2.64	1.23	4.87	1.99	2.79	0.65	1.42	-	-	-

BM2	3.75	3.50	0.70	0.74	2.00	1.07	-	1.42	0.05	-	-
MQ1	5.19	7.90	3.26	4.24	1.96	3.22	3.99	1.33	-	-	-
MQ2	4.21	3.54	2.22	2.52	1.91	2.02	3.99	1.44	-	-	-
TD1	4.82	3.54	3.38	3.14	1.94	2.60	0.32	1.23	-	0.05	0.04
QL1	5.32	3.47	4.21	1.89	1.85	2.04	1.50	1.66	-	0.20	-
QL2	3.89	4.21	33.48	3.26	1.87	2.17	2.33	1.28	1.05	-	-
QL3	3.54	8.18	0.94	1.37	2.05	0.80	-	1.23	-	-	0.05
平均值 Average	4.14	3.93	3.87	2.21	1.98	1.72	1.56	1.37	0.33	0.13	0.05
变异系数 Coefficient of variation %	14.78	44.10	213.65	56.94	3.12	43.91	85.00	19.30	146.29	83.74	9.03

2.2 元素特征组划分

根据聚类分析结果(图1),在保留信息量约为93%处(虚线A),可将15个样品分为4个组。直观可见,组a与组b较早地聚为一组。经单因素方差分析(One-way ANOVA)发现,所测21个元素中,仅Ca在组a与组b间具有显著性差异($P < 0.05$),说明这两组样品矿质元素组成相近,可作为一组(组1)分析。对组1、组2和组3进行方差分析发现,有12个元素(As、Ca、Cd、Cr、Fe、Mn、Li、Pb、Sr、Ti、Tl和V)在3组间具有显著性差异,占有元素种类的57%,组间差异明显。

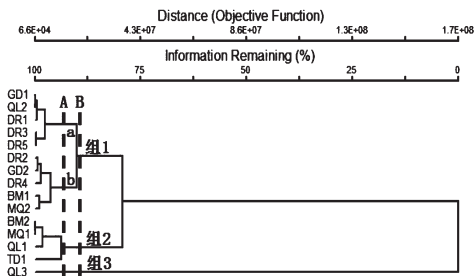


图1 唐古特大黄矿质元素聚类分析图

Fig. 1 Clustering analysis of mineral elements in *Rh. tanguticum*

基于以上分析,将15个产地样品分3个组讨论较为合适。即在保留原始信息量约为90%处(图1虚线B),对样品进行分组:采自达日和甘德的样品全部在组1,同德的样品在组2,班玛与玛沁的样品分别在组1和组2中各分配一个,祁连地区的3个样品分属于3个组。

3 分析与讨论

3.1 唐古特大黄矿质元素特征

3.1.1 共有元素与非共有元素

As、Be、Ca、Cr、Fe、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Sr、Ti、Tl、V和Zn等17种元素在所有样品中均检出,

占所检测元素种类的81%,为唐古特大黄的共有元素。Cd、Co、Mo和Cu等4种元素只在少部分样品中检出,为唐古特大黄的非共有元素。其中,Cd和Co仅在TD1、QL1和QL3样品中检出。Mo仅在DR2、DR4、QL2和GD2样品中检出。Cd、Co和Mo等3种元素在上述检出样品中含量均极低。Cu在大部分样品中检出,但在BM1、GD2和QL3样品中未检出。非共有元素体现了唐古特大黄在元素组成上存在一定差异性。

3.1.2 元素含量差异

各元素在不同产地样品间含量差异较大(表2)。Ca为所有样品中含量最高的元素,这与相关报道^[4,5]一致,并符合苦味药Ca含量相对较高的中药归经理论^[11]。含量次之为Mg。除Ca和Mg两种常量元素外,含量相对较高的微量元素有Fe、Sr和Mn等。在共有元素中,Sb平均含量最低。

依据我国现行《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T 2-2004),重金属元素Pb、Cd和Cu含量都在限定范围内或未检出,但所有样品As含量均高于相关标准。As对生物体及生态环境的影响不仅与其含量有关,更与元素的化学形态密切相关^[12]。本试验结果为唐古特大黄中的总As含量,而其中As的存在形态以及具体的药效和作用机制尚待研究。

Ni元素在不同产地间的含量变化最大,变异系数达213.65%,含量最高(QL2)与最低(DR5)的两个样品相差102倍。含量变化最小的为Se元素,变异系数仅为0.91%。

3.1.3 药材中矿质元素的药用功效

研究发现,药材中的矿质元素可能与其功效有关。据文献报道,Se对白细胞介素和干扰素有显著的促诱生作用,可能是中药抗菌作用的元素基础^[13];Mg可增强胰岛素的灵敏度,预防糖尿病及其

并发症^[14]; Mn 具有加速细胞内脂肪氧化、降血脂、减少肝脏脂肪堆积等作用^[15]; Cr 参与机体的糖代谢和脂肪代谢过程,可增强胰岛素活性^[16]; Ca 含量与大黄的止血作用有关^[4]。大黄中的元素组成可能与其抗菌、降血糖和血脂、止血等药效作用有关。

3.2 唐古特大黄矿质元素类群组特征

3.2.1 分组特征

就分组情况整体而言,各组样品地区交叉性强,没有明显的地域性分布规律。从宏观上看,采样地区跨青海高原东部南起果洛州班玛县,北至海北州祁连县,纬度变幅达 5.4 度,生境变化较大。受不同的光照、降水、温度等气候条件影响,各采集地唐古特大黄样品矿质元素含量差异明显。从微观上讲,这种非地域性规律可能与植物所处的土壤微环境有关。在不同的土壤背景下,唐古特大黄在生长过程

中对各元素吸收有差别,进而影响分组结果。

3.2.2 各组样品矿质元素特征

以各类群组样品同种元素的平均含量为基础,获得各组矿质元素的比较特征(表 3)。组 1 样品除 Se 和 Ni 外,各元素平均含量均低于其他组。非共有元素中的 Cd 和 Co 均未检出,检出 Mo 的样品均在此组。组 2 样品 Mg、Mn、Cr、Li、Cu、Fe、Sb、Ti 和 V 等元素含量相对较高,检出非共有元素 Co 的样品都集中在此组。组 3 样品 Ca、As、Pb、Be、Sr、Tl 等元素含量相对较高。结合前述药材中矿质元素药用功效的相关研究,组 1、组 2 和组 3 样品可能分别在抗菌、降血糖血脂和止血方面具有更好效果,但矿质元素种类与含量高低不能作为判断其药效作用的唯一标准^[17],具体的药理活性还有待进一步研究证明。

表 3 各类群组矿质元素含量比较

Table 3 Comparison of mineral elements content from different groups

元素 Element	共有元素 Common element																非共有元素 Rare element				
	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Ni	Be	Cr	Li	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	V	Pb	As	Cd	Co	Cu	Mo
元素特征 Character	组 1	低	低	中	低	中	高	中	中	中	高	低	中	中	中	低	中	无	无	有	有
	组 2	中	高	高	高	中	低	高	高	高	低	中	高	低	高	中	低	有	有	有	无
	组 3	高	中	低	中	低	低	高	低	低	中	高	低	高	低	高	高	有	无	无	无

参考文献

- 1 Qin JF (秦俊法), Chen PH (陈磐华). The research of trace elements of Chinese medicine in china I. Trace element; the basic ingredients of all Chinese medicine. *Guangdong Trace Elem Sci* (广东微量元素科学), 2010, 17(11): 1-18.
- 2 Qin JF (秦俊法), Li ZX (李增禧). Chinese trace elements research in the past twenty years. *Guangdong Trace Elem Sci* (广东微量元素科学), 2004, 11(12): 1-20.
- 3 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2010. Vol I, 22.
- 4 Qin JF (秦俊法), Zhang HS (张厚绍), Jiao DH (焦东海), et al. Multiple element analysis of traditional Chinese medicine rhubarb by X-ray. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1982, 3: 28-30.
- 5 Li TC (李天才), Chen GC (陈桂琛), Zhou GY (周国英), et al. Study on the mineral elements of rhubarb cultivat-

ed in Xining of Qinghai. *Res Pra Chin Med* (现代中药研究与实践), 2004, 18(5): 35-38.

- 6 Huo JZ (霍建中). Determination of constant and trace elements in the rhubarb by microwave digestion and ICP-AES methods. *J Tianjin Nor Univ, Nat Sci Edit* (天津师范大学学报, 自科版), 2005, 25(4): 19-20.
- 7 Yang YJ (杨永建), Shen SL (沈世林). Determination of trace element in 14 *Rheum* species of Gansu province by atomic absorption spectrophotometry. *J Lanzhou Med Coll* (兰州医学院学报), 1994, 20: 233-234.
- 8 Li TC (李天才), Chen GC (陈桂琛), Zhou GY (周国英), et al. Study on the mineral element of rhizome tissue of cultivated *Rheum* in Qunjia of Qinghai Province. *J Anhui Agric* (安徽农业科学), 2006, 34: 4322, 4324.
- 9 Li JP, Han YJ, Liu LK, et al. Comparative study on mineral elements in the roots of *Rheum tanguticum* from Qinghai-Plateau. *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析), 2011, 31: 812-815.

(下转第 99 页)