

不同产地栀子药材、土壤无机元素含量特征与有效成分的相关性研究

潘媛^{1,2,3}, 宋旭红^{1,2,3}, 王钰^{1,2,3}, 谭均^{1,2,3}, 张应^{1,2,3}, 李隆云^{1,2,3*}

¹重庆市中药研究院; ²中国中医科学院中药资源中心重庆分中心;

³重庆市中药良种选育与评价工程技术研究中心, 重庆 400065

摘要: 为了探索不同产地栀子及土壤中无机元素的分布规律与药材质量间的内在联系, 本研究采用电感耦合等离子体发射光谱及液相色谱对全国范围内 36 个产地的栀子及土壤无机元素、有效成分含量进行测定, 发现不同产地栀子及其土壤中无机元素存在较大的变异。总体来看, Ca、B、Cu、Zn、K 和 Cr 是栀子药材的特征无机元素。药材中 B、Cu、Zn、P、Ca 与土壤中无机元素的显著相关。栀子有效成分的形成是多因素的交互作用, 土壤无机元素的含量不是最直接因素。本研究为合理施肥、改良土壤、控制栀子中有害元素含量及提高品质提供理论依据。

关键词: 栀子; 土壤; 无机元素; 有效成分; 相关性

中图分类号: R284

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.3.018

Inorganic Elements Content in Soil and Gardeniae Fructus Collected in Different Region and Correlation with Effective Components

PAN Yuan^{1,2,3}, SONG Xu-hong^{1,2,3}, WANG Yu^{1,2,3}, TAN Jun^{1,2,3}, ZHANG Ying^{1,2,3}, LI long-yun^{1,2,3*}

¹Chongqing Academy of Chinese Material Medica; ²Chongqing subcenters of Traditional

Chinese Medicine Resource Center and China Academy of Chinese Medical Sciences;

³Chongqing Research Center of Techniques and Engineering for Chinese Material

Medica Fine Variety Breeding and Evaluation, Chongqing 400065, China

Abstract: In order to explore the relationship between the distribution law of inorganic elements in the Gardeniae Fructus and soil in different habitats and the quality of medicinal materials, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and liquid chromatography were used to analyze the genetic diversity of Gardeniae Fructus and soil inorganic elements. Determination of the active ingredient content, found in different producing areas of Gardeniae Fructus and soil inorganic elements there is a big variation. In general, Ca, B, Cu, Zn, K and Cr are the characteristic inorganic elements of Gardeniae Fructus. B, Cu, Zn, P and Ca were significantly correlated with inorganic elements in soil. Active ingredient in Gardeniae Fructus is a multi-factor interaction, soil inorganic element content is not the direct factor. This study provides a theoretical basis for rational fertilization, soil improvement, control of harmful elements in Gardeniae Fructus and improve quality.

Key words: Gardeniae Fructus; soil; Inorganic elements; active ingredient; correlation

栀子 (*Gardenia jasminoides* Ellis) 是茜草科 (Rubiaceae) 栀子属 (*Gardenia*) 一种常绿灌木, 主产于江

西、湖南、福建、四川、重庆等省市, 以果实入药, 栀子药材中含有环烯醚萜类、黄酮类、色素类等化学成分, 具有护肝利胆、清热利尿、凉血解毒、消肿止血等作用, 广泛应用于中医临床治疗^[1]。无机元素在植物干物质中所占的比重较小, 却是植物重要的成分^[2]。土壤无机元素是药用植物生长最主要的环境因子之一, 能够影响其根系营养及生理代谢活动, 促进植物的生长, 同时也是中药活性成分的构成因子, 对中药活性成分的形成和积累产生很大的影

收稿日期: 2017-11-14

接受日期: 2018-02-02

基金项目: 重庆市重点产业共性关键技术创新专项 (cstc2016zdey-ztx10003); 国家中药材产业技术体系 (CARS-21); 中央本级重大增减支项目 (2060302); 重庆市中药材产业技术体系建设项目 (2017-5); 重庆市“科技平台与基地建设”项目 (cstc2014ptyjd10001)

* 通信作者 Tel: 86-23-89029118; E-mail: lilongyun8@163.com

响^[3]。近年来,国内外学者对梔子的研究多集中在化学成分及药理作用方面,关于梔子及土壤中无机元素与有效成分关系方面的研究报道较少^[4]。通过综合比较不同产地药材及根际土无机元素、有效成分含量及富集特征,来系统分析三者的变异规律,进而探讨三者相关性的研究鲜有报道。为了探索不同产地梔子及土壤中无机元素的分布规律与药材质量间的内在联系,本文采用 ICP 和 HPLC 测定了全国范围内 36 个产地的梔子药材及土壤 K、Ca、Mg、P、Mn、B、Zn、Cr、Cu、Cd 及梔子药材有效成分含量,分析梔子药材及其种植土壤无机元素含量特征,探讨无机元素与有效成分的关系,从而为合理施肥、改良土壤、控制梔子药材中有害元素含量及提高品质提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 供试材料

梔子药材与其相对应的土壤样品于 2015 年 10 月至 2015 年 11 月在梔子主产区采集,均为栽培种,共计 36 份,采集时间遵从当地传统采收期,采集地信息见表 1。每个采样点随机选择 10 株无明显病虫害的梔子植株,采集成熟果实后混匀,高温杀青后 55 ℃ 烘干打粉,过 60 目筛备用;梔子药材对应土壤随药材采集,每个采样点选择 10 个点,采用“S 形”取样法取靠近梔子根系且深度在 2~20 cm 的土层,用四分法取样保留约 1 kg 左右,阴干粉碎过 100 目筛备用。梔子药材和土壤样品编号一一对应。梔子药材和土壤样品编号一一对应。梔子样品均由重庆市中药研究院李隆云研究员鉴定,为茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 和水梔子 *Gardenia jasminoides* var. *radicans* Makino 的果实。

表 1 样品采集地信息

Table 1 The information of samples location

编号 Number	地点 Location	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔(m) Altitude
1	广西柳州市鹿寨县波井村(水梔子)	109°46'53"	24°33'18"	130
2	广西桂林市荔浦县大寨村	110°15'14"	24°23'22"	252
3	湖南永州市邮亭圩镇毛坪村	111°30'2"	25°22'32"	145
4	湖南武冈市辕门口兴隆十组	110°39'12"	26°42'47"	350
5	湖南邵阳市邵东县斫曹乡檀树村	111°52'52"	27°25'9"	285
6	湖南衡阳市衡阳县檀山乡吴关村	112°14'34"	26°57'15"	107
7	湖南长沙市宁乡县喻家坳	112°18'34"	28°15'31"	149
8	江西吉安市吉水县丁江镇草坑村	115°16'21"	27°8'32"	65
9	江西吉安市永丰县瑶田镇梁坊桥村	115°23'14"	27°8'14"	112
10	江西吉安市峡江县水边镇幸福村	115°20'22"	27°33'6"	59
11	江西吉安市新干县神政桥乡向阳村	115°27'9"	27°42'5"	69
12	江西宜春市黄土岗镇泉塘岭	115°40'1"	27°55'32"	45
13	江西樟树市临江镇港背村	115°21'48"	28°1'26"	19
14	江西丰城市隍城镇坎头村	115°31'32"	28°22'12"	70
15	江西南昌市进贤县张公镇老王村	116°12'5"	28°19'5"	60
16	江西抚州市金溪县合市镇崇麓村	116°40'2"	27°57'9"	106
17	江西九江市湖口县文桥乡文桥村	116°19'48"	29°38'14"	20
18	福建福鼎市贯岭镇鹿角村	120°13'31"	27°24'34"	232
19	浙江温州市苍南县五凤乡田垟免	120°16'38"	27°25'27"	378
20	浙江温州市平阳县腾蛟镇林家村	120°19'12"	27°44'4"	498
21	浙江湖州市安吉县梅溪镇古苑村	119°41'16"	30°49'56"	28

续表 1 (Continued Tab. 1)

编号 Number	地点 Location	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔(m) Altitude
22	浙江杭州市临安县潜川镇海龙村	119°24'27"	30°6'43"	58
23	湖北黄冈市蕲春县官窑镇岚头矶	115°16'41"	30°9'55"	49
24	湖北孝感市孝南区松林村	113°59'0"	31°1'26"	29
25	湖北宜昌市长阳县磨市镇花桥村	111°10'28"	30°24'55"	319
26	河南省南阳市唐河县祁仪乡老梁村	112°53'71"	32°27'97"	138
27	河南省南阳市唐河县马振扶乡任庄	112°57'25"	32°32'41"	197
28	四川省万源市石窝乡五显庙村	107°37'3"	31°52'32"	903
29	四川省巴中市巴州区平梁乡青包山村	106°41'22"	31°56'10"	963
30	四川省宜宾市翠屏区赵家街道佛现村	104°38'88"	28°41'58"	681
31	四川省内江市资中县新桥镇清平村	104°42'46"	29°42'46"	647
32	四川省广元利州区宝轮镇关山村	105°34'63"	32°26'97"	790
33	四川省遂宁市桂花乡南垭村	105°26'15"	30°34'63"	291
34	重庆市巴南区安澜镇思林村	106°42'1"	29°15'54"	879
35	重庆市万州区燕山	108°18'16"	30°33'11"	286
36	重庆市南川区大观镇	106°59'7"	29°14'28"	738

1.2 仪器与试剂

OPTIMA 8000 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(PE 公司);CEM-MARS6 高通量密闭微波消解系(CEM 公司);BS223S 型万分之一电子天平(Sartorius 公司);Agilent 1200 高效液相色谱仪(Agilent 公司);KQ-250DB 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);Milli-Q Advantage A10 超纯水仪(Millipore 公司);BHW-09C 型恒温加热器(上海博通化学科技有限公司);消解无机元素用的消解罐在使用前用 20% HNO₃ 浸泡过夜,用超纯水洗净;消解用氢氟酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);无机元素标准物购于 AccuStandard Inc(含量为 1000 ug/mL);栀子苷对照品(批号 MUST-14042110,PUTITY: ≥98%);西红花苷对照品(批号 MUST-

14060905, PUTITY: ≥98%);乙腈、甲醇为色谱纯(国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 无机元素测定方法

取土壤或栀子药材样品约 0.2 g,精密称定,置耐压耐高温微波消解罐中,加入硝酸 6 mL、氢氟酸 2 mL,将消解罐置恒温加热器中,于 100 °C 预消解 10 min,取出放至室温,加盖密封,放入微波消解系统中,照表 2 程序进行消解。消解完全后,取出放至通风厨中,消解液冷却至室温,打开消解罐,放置于 100 °C 恒温加热台中,加热至消解罐中的溶液剩余量为 2~3 mL,放冷。将消解液转入 25 mL 容量瓶中,用少量 2% 硝酸洗涤消解罐 3 次,洗液合并于容量瓶中,用 2% 硝酸稀释至刻度,摇匀,即得,重复 3 次。样品无机元素的测定使用 OPTIMA 8000 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪,仪器工作参数为:高

表 2 微波消解升温程序表
Table 2 The temperature of microwave digestion

步骤 Step	功率(W) Capacity	温度(°C) Temperature	升温时间(min) Heating-up time	保持时间(min) Retention time
1	1200	120	10	5
2	1200	160	5	3
3	1200	180	6	20
4	0	室温	-	-

频入射功率 1.3 kW, 等离子体气流 1.2 L/min, 辅助气流 0.2 L/min, 雾化器气流 0.55 L/min, 进样时间 45 s, 预冲洗时间 20 s, 积分时间自动, 进样流速 1.5 mL/min, Cd、B、Mn、Cr、Cu、Zn、P、Mg、Ca、K 等元素含量测定采用轴向观测位。

1.4 有效成分测定方法

采用高效液相色谱仪测定梔子主要有效成分: 梔子苷和西红花苷-I。色谱柱: WATERS Symmetry (C_{18} 250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m); 以乙腈为流动相 A,

甲醇为流动相 B, 以 0.1% 三氟乙酸溶液为流动相 C, 按下表中的规定进行梯度洗脱(见表 3); 梔子苷检测波长为 238 nm, 西红花苷-I 检测波长为 440 nm; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}$ C; 进样量 10 μ L。方法学考察结果显示梔子苷精密密度、稳定性、重复性 RSD 值分别为 0.982%、1.169%、0.173%, 西红花苷-I 精密密度、稳定性、重复性 RSD 值分别为 0.874%、1.843%、0.747%, 加样回收率分别为 96.47% 和 96.20%。

表 3 梯度洗脱程序

Table 3 The program of gradient elution

时间 (min) Time	流动相 A (%) Mobile phase A	流动相 B (%) Mobile phase B	流动相 C (%) Mobile phase C
0	5	5	90
5	5	5	90
10	10	5	85
18	10	5	85
30	25	5	70
40	25	5	70
50	65	5	30
52	70	5	25
60	95	5	0

1.5 数据处理

试验结果用 Excel 2010、SPSS 20.0 等统计软件进行分析。其中相关性分析采用 Pearson 相关系数法。

2 结果与分析

2.1 不同产地梔子药材中无机元素含量特征

根据梔子无机元素测定结果并结合黄芩、何首

乌、西洋参^[5-7]等方法, 绘制无机元素分布曲线。为了绘图方便, 把 P、K、Ca、Mg 元素含量缩小 100 倍, 建立梔子无机元素指纹图谱, 为梔子的鉴别和质量评价提供依据(图 1)。可见, 不同产地的 10 种无机元素基本具有相似的峰形, 只是由于产地的不同而呈现含量的差异。

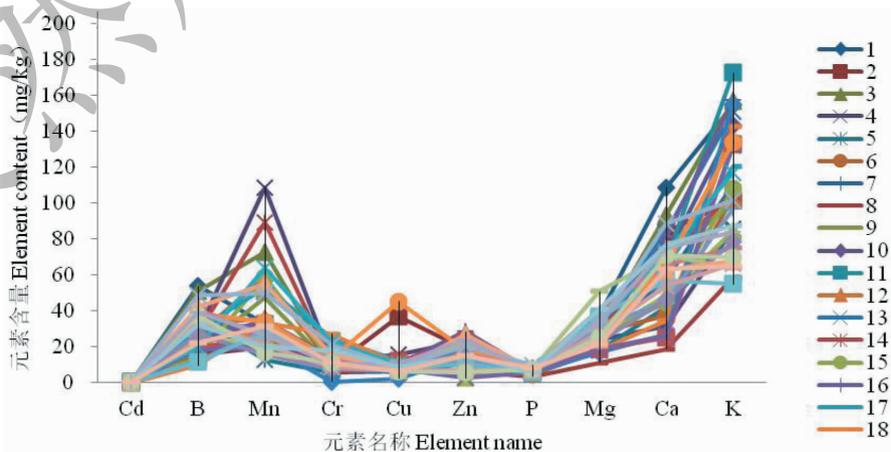


图 1 不同产地梔子药材无机元素含量分布曲线

Fig. 1 Inorganic elements chromatogram of Gardeniae Fructus

不同产地栀子药材中 10 种无机元素含量见表 6。不同产地栀子药材中无机元素含量差异较大,元素的含量变化范围为 0.01 ~ 17 236.90 mg/kg。其中,栀子药材中的 K 含量最高,达 17 236.90 mg/kg,其次是 Ca、Mg,元素 Cd 的含量最低,仅有 0.01 mg/kg。栀子药材中各无机元素平均含量为 K > Ca > Mg > P > Mn > B > Zn > Cr > Cu > Cd。总体来看,栀子药材中 K、Ca、Mg、P 含量丰富。单从 K 元素看,江西吉安新干的含量最高,是最低值四川巴中的 3 倍;除四川内江外,河南、四川、重庆三地区的不同采集地点的 K 含量均低于平均值;从 Ca 元素来看,含量最高值在广西柳州,最低值在江西吉安。江西吉安市吉水县栀子药材的 Ca、Mg、P 含量均是所有产地的最小值。从变异系数来看,栀子药材中 K、Ca、Mg、P 的变异系数变化范围为 17.62 ~ 31.19%,表明栀子药材中这几种无机元素的含量比较接近;Cu

元素的变异系数最大,该元素的含量在栀子药材中分散程度较大,这可能与采集地土壤中 Cu 元素含量差异有关。根据《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WMZ-2001)的限量指标 Cu ≤ 20.0 mg/kg, Cd ≤ 0.3 mg/kg,从测定结果来看有 2 个产地的栀子药材中 Cu 元素含量超标,Cd 元素均未超标。

为了分析栀子药材特征无机元素,本研究对栀子药材中的 10 种无机元素含量进行主成分分析。分析结果如表 4 所示,提取的前四个因子的累计贡献率达 73.462%,符合数理统计要求。从表 5 可知,与第一主成分密切相关的是无机元素 Ca、B,系数都超过 0.75;与第二主成分密切相关的是无机元素 Cu、Zn,系数均超过 0.9;与第三、第四主成分密切相关的无机元素是 K 和 Cr;可见,Ca、B、Cu、Zn、K 和 Cr 是栀子药材的特征无机元素。

表 4 栀子药材中无机元素的主成分分析

Table 4 Principal component analysis of inorganic elements in Gardeniae Fructus

主成分 Principal component	特征值 λ Characteristic value	方差贡献率 Variance contribution rate (%)	累积贡献率 Accumulative contribution rate (%)
1	2.711	27.112	27.112
2	2.043	20.429	47.541
3	1.304	13.044	60.585
4	1.288	12.877	73.462

表 5 旋转成分矩阵

Table 4 Rotational component matrix

药材中的无机元素 Inorganic elements of Gardeniae Fructus	成份 Ingredient			
	1	2	3	4
Cd	0.860	0.064	0.204	0.077
B	0.785	0.048	0.065	-0.202
Mn	0.721	-0.061	-0.023	0.295
Cr	0.716	-0.023	-0.183	0.349
Cu	-0.024	0.942	-0.046	-0.002
Zn	-0.004	0.926	0.043	0.150
P	0.514	0.525	0.411	-0.158
Mg	0.083	0.015	0.815	-0.161
Ca	-0.063	0.009	0.601	0.577
K	0.216	0.110	-0.164	0.791

2.2 不同产地栀子土壤中无机元素含量特征

不同产地栀子土壤中 10 种无机元素含量见表 6。不同产地栀子土壤中无机元素含量差异较大,含

量变化范围为 0.08 ~ 68051.95 mg/kg。其中 K 元素含量最高,Cd 元素含量最低,平均含量为 K > Ca > Mg > Mn > P > B > Zn > Cr > Cu > Cd,趋势与药材

中相似,可见采样地土壤中 K、Ca、Mg 元素含量丰富。从变异系数来看,Mg 元素的变化范围较大,其次是 P、K、Cu,这不仅与土壤母质、气候、环境有关,还有可能与植物的吸收、代谢有关。根据《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)规定,所有产地土壤 Cr 指标均达到一级标准($Cr \leq 90$ mg/kg);所有产地土壤 Zn 指标也均达到一级标准($Zn \leq 100$ mg/kg);有 1 个产地土壤 Cu 指标未达到二级标准($Cu \leq 50$ mg/kg);有 16 个产地的土壤 Cd 指标未达到二级标准($Cd \leq 0.3$ mg/kg),这可能与这些产地规模化养殖和大量施用含有重金属的农药和肥料有关。总体来看,除部分产地土壤 Cd、Cu 外,其余土壤均符合国家二级标准,土壤质量基本上对植物和环境不造成危害和污染。

表 6 不同产地栀子药材及土壤无机元素含量(mg/kg)

Table 6 The content of inorganic elements in Gardeniae Fructus and soil in different origin (mg/kg)

编号 Number	Cd		B		Mn		Cr		Cu		Zn		P		Mg		Ca		K		栀子苷 (%)	西红花 苷-I (%)	
	土壤 Soil	植物 Plant																					
1	0.21	0.01	75.57	53.53	568.07	32.54	49.84	9.55	12.00	9.51	35.07	20.43	702.31	792.68	7523.49	3732.68	1361.49	490850.67	7097.03	5418.42	10.04	0.66	
2	0.40	0.07	110.50	15.88	530.73	19.81	45.10	8.31	26.66	36.62	37.46	18.47	1414.27	678.03	3557.99	2625.20	9955.71	8388.86	8051.93	10142.11	3.10	0.14	
3	0.42	0.26	77.72	50.64	601.83	72.79	68.34	9.96	23.43	7.37	62.04	27.41	188.50	567.24	14817.15	2892.84	10069.07	9298.22	16071.74	5643.43	3.97	0.43	
4	0.70	0.34	94.76	28.44	657.93	108.51	45.65	11.81	15.90	15.54	64.26	23.05	1704.21	668.04	11034.87	2380.55	13658.49	3160.72	9101.90	8559.37	4.34	0.43	
5	0.75	0.08	78.36	35.74	652.44	12.56	54.90	5.57	20.98	5.99	58.27	10.17	369.66	446.40	13598.91	81823.12	126208.30	3423.36	3680.70	8428.29	5.84	1.21	
6	0.60	0.16	42.99	26.51	623.37	58.42	43.64	9.73	18.85	12.04	51.22	16.00	316.96	468.29	13789.60	2804.40	9932.63	3732.35	2169.63	301319.79	2.34	0.28	
7	0.35	0.11	64.44	29.92	593.34	25.50	47.78	7.81	21.93	10.28	49.62	21.55	774.24	630.11	7579.56	2577.09	10841.40	773.91	9499.77	10943.24	5.30	0.64	
8	0.19	0.13	56.28	12.00	687.51	27.84	30.49	5.51	9.50	7.48	52.25	6.20	214.55	337.28	8206.89	1095.80	10092.74	876.94	8367.04	8484.37	6.60	0.82	
9	0.37	0.14	102.08	17.36	683.86	47.08	44.59	9.33	17.05	8.57	57.97	25.82	726.37	684.88	9537.35	2306.06	2632.99	118.17	38527.47	9908.45	4.58	0.52	
10	0.47	0.13	79.80	35.80	659.27	24.96	65.56	7.95	29.02	7.81	46.52	23.73	900.62	705.38	13261.27	2451.84	1621.60	6984.10	83681.47	4303.62	3.68	0.43	
11	0.17	0.12	18.93	27.40	636.41	32.61	57.78	7.44	48.71	9.99	59.61	21.70	732.34	669.25	1028.14	3561.82	9658.85	6814.04	9747.40	7236.90	5.77	1.04	
12	0.42	0.13	87.44	32.57	691.60	35.55	68.61	9.74	21.97	6.68	48.62	22.29	689.64	588.60	8734.46	3198.29	10590.06	7517.73	15981.13	10161.77	6.70	0.99	
13	0.50	0.10	74.49	35.57	617.76	29.11	77.54	8.66	26.77	5.44	39.73	19.73	193.81	607.21	7987.53	3283.37	10118.28	353.43	13832.88	5077.79	8.30	1.04	
14	0.41	0.26	83.02	27.23	555.07	89.19	82.48	11.02	25.67	10.14	40.62	23.99	360.77	638.09	1732.31	21428.37	39630.33	6970.95	85818.75	10521.13	2.69	0.41	
15	0.30	0.12	74.05	13.84	741.11	58.35	56.68	12.25	25.05	9.01	47.42	12.19	1226.72	593.53	6958.88	2721.46	10160.13	34456.69	20020.84	0774.27	8.24	0.97	
16	0.34	0.16	42.69	24.60	549.78	34.40	38.94	14.10	17.23	10.60	79.12	28.38	128.25	595.00	5695.98	2522.38	9710.11	18059.96	81875.52	5705.60	5.58	0.84	
17	0.23	0.11	72.10	29.88	722.94	52.91	54.92	24.96	26.03	12.07	47.80	18.68	504.04	748.38	32196.69	4302.23	14380.60	60447.12	1221914.33	2036.32	4.65	0.41	
18	0.30	0.04	20.39	9.59	621.92	33.49	17.64	26.87	7.94	10.15	86.36	10.64	458.88	518.20	3170.13	1817.13	10639.41	3463.07	3555.10	4258.18	7.33	0.97	
19	0.13	0.10	21.33	19.55	558.39	21.71	19.72	0.37	5.96	2.24	61.49	14.66	487.72	540.83	7260.71	1662.93	9783.30	26256.59	9386.99	15476.47	4.29	0.55	
20	0.24	0.06	18.82	19.25	1024.76	27.00	59.97	9.94	14.58	12.16	97.86	22.44	1604.34	633.70	9204.45	1844.78	9727.27	24744.65	11258.63	3279.42	8.99	0.85	
21	0.19	0.03	74.91	34.40	599.28	21.13	47.26	16.80	14.47	10.19	31.85	2.45	488.65	709.40	4856.29	2602.76	1427.28	8423.95	12064.82	460.04	3.06	0.40	
22	0.08	0.04	56.84	18.66	824.21	19.34	58.09	8.29	27.29	7.24	49.27	2.70	649.53	553.51	24073.71	1844.22	2753.86	2606.70	3970.33	3169.03	1.66	0.12	
23	0.22	0.17	35.53	19.76	690.73	63.56	50.20	22.82	18.37	10.57	52.43	9.64	300.22	526.25	21655.33	268.92	11544.61	7238.31	48295.20	1694.10	2.01	0.14	
24	0.24	0.16	59.42	38.68	651.44	33.61	40.18	13.48	71.83	45.10	33.46	17.80	491.43	731.28	13855.80	2797.73	13131.62	6490.51	71078.63	3347.64	2.38	0.32	
25	0.15	0.14	53.55	12.15	769.88	29.35	46.63	9.93	21.15	8.11	42.00	12.09	643.79	717.94	9245.05	3021.10	10576.39	5939.82	1385.66	6988.06	3.56	0.35	
26	0.34	0.11	42.17	40.00	637.58	25.13	35.05	13.34	13.74	8.09	42.42	16.22	389.00	722.70	11518.55	4079.48	2361.20	6583.76	20324.60	7493.31	4.46	0.43	
27	0.28	0.08	44.57	25.84	720.24	20.88	46.10	17.62	17.02	7.92	33.74	23.41	537.04	765.35	9401.43	5070.39	3001.39	7062.42	6925.50	354.37	6.42	0.91	
28	0.33	0.07	40.71	26.58	640.86	15.41	40.74	7.23	19.22	6.73	44.85	15.08	714.90	703.85	24258.29	2266.59	18048.12	4597.22	1270.48	7833.85	7.26	0.89	
29	0.17	0.18	49.62	11.72	549.65	28.22	33.50	10.70	8.57	7.75	39.00	10.30	145.40	535.28	17448.96	690.13	12471.02	678.31	4396.00	482.95	3.27	0.26	
30	0.19	0.16	62.85	42.21	524.03	55.01	44.36	15.59	15.01	6.97	35.65	26.75	713.71	735.34	2298.09	2386.84	9724.10	6255.48	9678.00	6766.49	7.17	1.21	
31	0.28	0.14	72.13	48.37	531.22	49.78	49.02	21.07	14.49	8.45	38.15	20.55	989.69	948.08	2568.86	3267.07	10075.50	8855.79	6801.88	10162.62	5.22	0.93	
32	0.33	0.08	60.34	34.29	652.48	21.00	46.58	8.78	21.06	6.87	42.28	6.67	581.34	660.03	15677.14	2807.56	13099.51	51384.78	81529.77	6620.94	7.73	1.16	
33	0.50	0.07	68.82	37.28	777.23	16.77	48.19	10.66	27.44	6.23	47.95	5.68	1429.92	745.32	16587.62	517.58	24284.88	1109.73	20049.23	86981.68	7.33	1.25	
34	0.26	0.10	89.27	39.03	663.50	26.63	37.94	10.16	12.58	10.45	40.09	23.95	264.64	635.33	2949.35	3358.35	10465.51	71741.57	1872.38	3359.42	5.97	0.64	
35	0.29	0.14	40.33	31.90	617.53	19.85	47.43	18.00	23.19	8.61	47.11	15.15	387.12	633.52	15623.44	4060.64	2862.81	7686.55	21242.98	98743.13	4.59	0.45	
36	0.28	0.19	62.14	22.17	539.06	31.46	61.98	10.75	26.99	6.14	43.13	15.20	429.47	777.30	9011.07	2164.24	10213.32	321.23	1550.49	96505.63	5.62	0.65	
MAX	0.75	0.34	110.50	53.53	1024.76	108.51	82.48	26.87	71.83	45.10	97.86	28.38	1704.21	948.08	32196.69	45070.39	2824.88	80850.66	8051.93	7236.90	10.04	1.25	
MIN	0.08	0.01	18.82	9.59	524.03	12.56	17.64	0.37	5.96	2.24	31.85	2.45	128.25	337.28	1028.14	1095.80	30630.33	1876.94	6801.88	5482.95	1.66	0.12	
AVE	0.32	0.12	61.36	28.59	649.08	36.71	48.98	11.84	21.32	10.42	49.63	16.98	634.83	644.77	10775.15	2800.72	2370.94	30630.33	171681.71	1681.73	30602.84	5.28	0.66
CV%	46.97	53.66	38.02	39.61	15.16	58.18	28.16	47.15	54.96	76.01	29.44	42.09	64.00	17.62	62.38	58.42	45.01	35.11	60.50	31.19	39.85	50.55	

2.4 栀子药材中无机元素的含量等级及富集特征

由于地质背景和生物进化造成的遗传特征不同,同种植物对不同无机元素的需求和含量不同,单独分析同种植物中各种无机元素含量的高低很难得出有意义的结论。只有在了解植物中无机元素含量总体分布的基础上,观察某种无机元素含量在植物无机元素分布中的位置,才能更好地理解该种植物中每个无机元素含量在总体水平上究竟是较高还是较低。我们采用“植物类中药微量元素含量区间

尺”来衡量栀子药材中各元素含量相对的高低水平^[8]。该区间尺将各元素含量分为10级,第一级区间的含量水平最低,随着数字增大含量水平越高。可见(表7),栀子药材中Ca(6级)、Mg(6级)元素的含量级别较高;P(2级)、Cd(2级)元素含量级别较低;K(4级)、Cu(4级)、Zn(4级)、Mn(4级)元素含量级别居中。从不同产地元素含量级别来看,P元素含量最稳定,Zn、Cu元素含量等级差异较大,其余元素含量等级差异较小。

表7 栀子药材中各无机元素含量等级

Table 7 Content level of inorganic elements in Gardeniae Fructus

编号 Number	Cd	Mn	Cu	Zn	P	Mg	Ca	K
1	1	3	4	4	2	8	9	6
2	2	3	7	4	2	6	7	4
3	3	4	3	6	2	6	7	6
4	4	5	5	5	2	5	4	4
5	2	2	5	2	2	4	5	4
6	2	4	4	3	2	6	4	4
7	2	3	4	4	2	6	6	4
8	2	3	3	2	2	3	3	3
9	2	4	3	5	2	5	6	4
10	2	3	3	5	2	6	6	6
11	2	3	4	4	2	7	6	6
12	2	3	3	5	2	7	7	4
13	2	3	2	4	2	7	7	6
14	3	5	4	5	2	6	6	4
15	2	4	3	3	2	6	5	4
16	2	3	4	6	2	6	7	6
17	2	4	4	4	2	8	6	5
18	2	3	4	2	2	4	4	6
19	2	3	2	3	2	4	4	6
20	2	3	4	5	2	4	4	5
21	2	3	4	1	2	6	5	4
22	2	3	3	1	2	4	4	5
23	2	4	4	2	2	7	6	5
24	2	3	8	4	2	6	6	5
25	2	3	3	2	2	6	5	4
26	2	3	3	3	2	8	6	3
27	2	3	3	5	2	10	6	3
28	2	2	3	3	2	5	5	3
29	3	3	3	2	2	8	6	3

续表 7 (Continued Tab. 7)

编号 Number	Cd	Mn	Cu	Zn	P	Mg	Ca	K
30	2	4	3	5	2	5	6	3
31	2	4	3	4	2	7	7	4
32	2	3	3	2	2	6	5	3
33	2	2	3	2	2	6	6	3
34	2	3	4	5	2	7	7	4
35	2	3	3	3	2	8	7	4
36	3	3	3	3	2	5	6	3
MAX	4	5	8	6	2	10	9	6
MIN	1	2	2	1	2	3	3	3
AVE	2	3	4	4	2	6	6	4

富集系数(C)是表示植物中的无机元素从土壤中摄取的能力,表示该元素在土壤-植物系统中迁移的难易程度^[2],一般用每个药材中无机元素的含量除以其对应土壤中无机元素的含量来计算。当 $C < 0.1$ 时表示富集能力差, $C < 0.5$ 时富集能力相对差, $0.5 < C < 1.5$ 时富集能力一般, $C \geq 1.5$ 时富集能力相对强, $C > 3.0$ 时富集能力强。本研究显示

(表 8), 栀子对无机元素 P、Mg 的富集能力较其他元素强,对无机元素 K、Cu、B、Ca 的富集能力一般,对无机元素 Cd、Cr、Zn 的富集能力相对差,对 Mn 的富集能力最差。可见在栀子规范化种植过程中,应根据栀子对无机元素的吸收富集特点,调整施肥配比和用量以提高栀子药材产量和质量。

表 8 栀子药材中无机元素的富集系数

Table 8 Enrichment Coefficient of Inorganic Elements in Gardeniae Fructus

无机元素 Inorganic Elements	Cd	B	Mn	Cr	Cu	Zn	P	Mg	Ca	K
富集系数 Enrichment factor	0.44	0.53	0.06	0.27	0.59	0.36	1.44	1.48	0.53	0.65

2.5 栀子药材与土壤中无机元素含量的相关性分析

本研究采用 SPSS20.0 对不同产地栀子药材与土壤中无机元素进行相关性分析,结果见表 9。土壤 Mn 与除药材中 K 之外的其他 9 种植物元素呈负相关,土壤 K 与除药材 Cu 之外的其他 9 种植物元素呈负相关;土壤中的 Cd、B、Cr 元素与栀子药材中的 Cd、Zn、Ca 呈正相关,土壤中的 Cd、B、P、Ca 元素与栀子药材中的 Cr、Mg、K 呈负相关。其中,土壤 B、Cr 与药材 Ca,土壤 P 与药材 P,土壤 K 与药材 Cu 显著正相关;土壤 Zn 与药材 P、Ca,土壤 Mg、Ca 与药材 Zn,土壤 K 与药材 B、P 显著负相关 ($P < 0.05$)。土壤 Zn 与栀子药材中的 K 极显著正相关,与栀子药材中的 Mg 极显著负相关;土壤 Mn 与栀子药材中的 Ca 极显著负相关 ($P < 0.01$);表明土壤中

的 Zn 促进植物对 K 的吸收,抑制对 Mg 的吸收,且 Mn 抑制植物 Ca 的吸收,呈拮抗作用。

2.6 栀子中有效成分与其无机元素含量的相关性分析

通过对不同产地栀子药材有效成分与其对应的土壤各无机元素间相关分析(表 10),可见土壤 K 含量与有效成分西红花苷-I 含量显著负相关 ($P < 0.05$),其他无机元素与栀子有效成分间无显著相关性。从栀子有效成分与其无机元素含量的相关性(表 10)来看,仅有药材 Cu 含量与西红花苷-I 含量显著负相关 ($P < 0.05$)。以上结果表明:土壤与药材中的各种无机元素并不是影响栀子药材质量优劣的最直接因素,药材质量的形成还与气候、栽培管理等人为因素的综合影响有关。

表9 栀子药材与土壤中无机元素含量的相关性

Table 9 Correlation analysis of inorganic elements in soil and Gardeniae Fructus

项目 project	土壤 Cd Soil Cd	土壤 B Soil B	土壤 Mn Soil Mn	土壤 Cr Soil Cr	土壤 Cu Soil Cu	土壤 Zn Soil Zn	土壤 P Soil P	土壤 Mg Soil Mg	土壤 Ca Soil Ca	土壤 K Soil K
植物 Cd plant Cd	0.326	0.215	-0.262	0.238	-0.091	0.048	-0.045	-0.030	-0.177	-0.123
植物 B plant B	0.236	0.290	-0.272	0.293	-0.075	-0.347 *	-0.051	-0.040	0.149	-0.375 *
植物 Mn plant Mn	0.282	0.269	-0.133	0.281	-0.053	0.115	0.134	-0.067	-0.217	-0.054
植物 Cr plant Cr	-0.160	-0.141	-0.025	-0.116	-0.146	0.024	-0.083	0.127	-0.020	-0.009
植物 Cu plant Cu	0.027	0.220	-0.060	-0.105	0.035	-0.144	0.231	-0.050	-0.078	0.344 *
植物 Zn plant Zn	0.206	0.218	-0.206	0.275	0.172	0.145	0.073	-0.344 *	-0.340 *	-0.186
植物 P plant P	-0.149	0.214	-0.120	0.168	0.092	-0.410 *	0.368 *	-0.097	0.165	-0.363 *
植物 Mg plant Mg	-0.106	-0.012	-0.104	0.125	-0.063	-0.447 **	-0.178	0.118	-0.021	-0.220
植物 Ca plant Ca	0.065	0.381 *	-0.427 **	0.357 *	-0.069	-0.392 *	-0.145	-0.141	0.030	-0.079
植物 K plant K	-0.095	-0.207	0.031	0.204	0.286	0.425 **	-0.033	-0.107	-0.287	-0.029

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。Note: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$.

表10 栀子中有效成分与土壤无机元素含量的相关性

Table 10 Correlation of active components in Gardeniae Fructus and inorganic elements in soil

有效成分 active components	土壤 Cd Soil Cd	土壤 B Soil B	土壤 Mn Soil Mn	土壤 Cr Soil Cr	土壤 Cu Soil Cu	土壤 Zn Soil Zn	土壤 P Soil P	土壤 Mg Soil Mg	土壤 Ca Soil Ca	土壤 K Soil K	植物 Cd plant Cd	植物 B plant B	植物 Mn plant Mn	植物 Cr plant Cr	植物 Cu plant Cu	植物 Zn plant Zn	植物 P plant P	植物 Mg plant Mg	植物 Ca plant Ca	植物 K plant K
栀子苷 Geniposide	0.036	-0.089	0.176	0.015	0.198	0.195	0.233	-0.237	0.145	-0.292	-0.392	0.178	-0.227	-0.069	-0.327	0.126	0.125	-0.004	0.087	-0.003
红花苷-I Crocin-I	0.190	-0.113	0.060	0.038	0.141	0.163	0.137	-0.295	0.285	-0.333 *	-0.268	0.211	-0.227	-0.063	-0.380 *	0.061	0.071	-0.104	0.010	-0.106

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。Note: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$.

3 讨论

3.1 栀子药材及土壤无机元素含量特征及相关性

栀子药材中无机元素含量分析表明:不同产地栀子无机元素含量有很大变异。栀子药材中 Ca(6级)、Mg(6级)元素的含量级别较高,P(2级)、Cd(2级)元素含量级别较低;栀子对无机元素 P、Mg 的富集作用较强,不同产地栀子中 Cu 含量(变异系数 76.01%)差异最大,P 含量的变异最小。Ca、B、Cu、Zn、K 和 Cr 是栀子药材的特征无机元素。在植物体新陈代谢过程中,Ca 是植物结构组成元素,起到稳固细胞膜和细胞壁,促进细胞伸长和分裂。B 在植物的生长发育过程中是必不可少的,它能促进植物根系的生长,在植物繁殖器官的建成和开花结实过程中起特别重要的作用^[9]。Cu 是多种酶的组成成分,与植物的碳素同化、氮素代谢、吸收作用以及氧化还原过程均有密切关系。Zn 在植物体内主要是作为酶的金属活化剂。K 是植物体内多种酶的活化剂,同时又能促进光合作用和蛋白质的合成。Cr 是胰岛素的辅因子,是维生素 B12 的重要组成部分主要功能是调节血糖代谢,促进蛋白质代谢合成,但

过多铬可诱发肺癌。这些元素都是植物生长发育过程中的主要参与者,在栀子栽培过程中要控制该类元素的补给量,同时在进行栀子药材质量评价时也可以从这些元素入手。

植物体内的各种无机元素含量一定程度上受到土壤中的无机元素含量的影响^[10]。本研究表明不同产地栀子土壤中各无机元素含量分布不均匀,差异较大。Mg 元素的变化范围较大,Mn 元素的变异系数最小。通过对栀子药材无机元素含量与其土壤中无机元素的相关性分析来看,药材中 B、Cu、Zn、P、Ca 均受到土壤中无机元素的显著影响。由于栀子中无机元素与其生长土壤中元素存在一定的相关性,同时栀子中无机元素含量呈规律分布的特征,说明栀子对各元素的吸收存在一定的关系,既有协同作用,又有选择性吸收和拮抗作用等。特别土壤中的 Zn 促进植物对 K 的吸收,呈协同作用;Zn 又抑制对 Mg 的吸收,且 Mn 抑制植物 Ca 的吸收,呈拮抗作用。因此,在栀子规范化种植过程中,可根据调控土壤中 Zn、Mg、K、Ca 肥料的用量和配比来改善土壤的肥力水平,降低栀子对有害元素的吸收和累积,从而提高栀子药材的产量和质量。

3.2 土壤无机元素对栀子药材安全性的影响

土壤无机元素中有一部分属于重金属,会随着药用植物的生长而被吸收,因此,土壤中重金属是否过量与中药材中重金属的含量是否超标有着直接的关系。另一方面,不同种类药用植物对不同金属元素的富集性不同,使得不同药材中重金属元素的含量表现出差异性^[11]。本研究从栀子药材来看,有2个产地的Cu元素含量超标,其余元素均未超标。从不同产地土壤来看,所有产地土壤Cr和Zn指标均达到一级标准,有1个产地土壤Cu和16个产地的土壤Cd指标未达到二级标准。由于栀子药材对Cu和Cd的富集系数较低,再加之栀子为木本植物,药用部位为其果实,部分无机元素在植物体内移动和再利用能力弱,故果实对重金属元素的累积作用较根类小,结果显示不同产地栀子药材中重金属元素超标情况不严重。但是单从Cu来看,湖北孝感的土壤和药材中Cu含量都超标,说明土壤中重金属的严重超标有可能会引起药材Cu超标。由此可见,实现栀子药材的绿色无污染种植需要深入了解栀子对重金属的富集特征,并采取严格控制其栽培环境的方法对产地土壤重金属进行有效控制,这是提高栀子药材品质的关键。

3.3 栀子药材有效成分形成的影响因素

中药品质的形成与产地的环境因子如气候、土壤、地形和水质等密切相关,土壤无机元素对中药品质的影响已经被大量的研究所证明,但它与其他环境因子并不是孤立的,而是多种因子的综合生态作用^[12]。本研究选取了栀子药材中两种重要药用成分栀子苷和西红花苷-I两个指标作为有效成分指标,意在寻找其与土壤及药材各无机元素指标间的内在联系。研究表明:除土壤K元素和药材中Cu元素与西红花苷-I显著负相关外,其他无机元素与有效成分无显著相关性。这说明土壤无机元素被栀子吸收,参与其正常的生长发育,但其并不是栀子药材有效成分形成的最直接因素,是否气候、海拔、人为活动等与有效成分形成关系密切,加之土壤无机元素含量与栀子药材道地性之间的关系,还有待于进一步的分析研究。

参考文献

1 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) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 173.

2 Gu W(谷魏), Shen XY(申修源), Zhou JJ(周娟娟), et al. Distribution characteristics and correlation analysis of inorganic elements in *Alismatis Rhizoma* and Rhizospheric Soils in different habitats [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2012, 35: 1893-1897.

3 Gu ZR(顾志荣), Shi FG(师富贵), Jin Y(金岩). Advance in studies on the relationship between soil inorganic elements and quality of traditional Chinese medicine [J]. *Guangdong Trace Elements* (广东微量元素科学), 2013, 20(11): 18-22.

4 Rao YQ(饶雅琪), Luo GM(罗光明), Gong YH(龚雨虹), et al. Path analysis of soil nutrient elements and content of geniposide [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2016, 22(20): 23-27.

5 Wang S(王升), Zhao MQ(赵曼茜), Guo LP(郭兰萍), et al. The contents of inorganic elements of *Scutellaria baicalensis* from different origins and its relationship with inorganic elements in relevant rhizosphere soil [J]. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2014, 34: 4734-4745.

6 Yan HJ(严寒静), Fang ZJ(房志坚), et al. Study on determination and principal component analysis of inorganic elements in *Polygonum multiflorum* from different areas [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志). 2008, 33: 416-419.

7 Chen JH, Xie MY, Fu BQ, et al. Principal Component Analysis and Cluster Analysis of Inorganic Elements in *Panax quinquefolium* L. [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2006, 26: 1326-1329.

8 Guan JH(管竞环), Tang XJ(汤学军), Xue S(薛莎). The Establishment and significance of trace elements in traditional Chinese medicines [J]. *Study On Trace Elements Health* (微量元素与健康研究), 1995, 12: 22-25.

9 Yang YH(杨玉华), Wu LS(吴礼树), Wang YH(王运华), et al. Research Progress on Research Methods of Plant B Nutrient [J]. *Chin J Oil Crop Sci* (中国油料作物学报), 2001, 23(3): 77-79.

10 Wang LY(汪丽娅), Meng FY(孟繁蕴), Zhang WS(张文生), et al. Relativity between *Aconitum vilmorinianum* Kom and inorganic elements of soil [J]. *J Beijing Univ TCM* (北京中医药大学学报), 2005, 28(3): 68-71.

11 Yu YG(余彦鸽), Zhang XD(张晓丹), Hou ZN(侯卓妮), et al. Correlation analysis of inorganic elements in *Salvia miltiorrhiza* Bunge growing wild in China and its soil from different places [J]. *J Zhejiang Univ ST* (浙江理工大学学报), 2017, 37: 289-296.

12 Xie CX(谢彩香), Suo FM(索风梅), Zhou YQ(周应群), et al. Quantitative study on ecological suitability of Chinese herbal medicine based on GIS [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2011, 36: 379-382.