

博落回及其根迹土壤中矿质元素分析

邹超兰¹， 刘德明²， 罗 炳³

(1. 湖南食品药品职业学院, 湖南 长沙 410000; 2. 湖南农业大学, 湖南 长沙 410000; 3. 长沙医学院, 湖南 长沙 410000)

摘要: 目的 探讨矿质元素在博落回不同部位及根迹土壤中的分布情况。方法 采用微波消解技术, 结合电感耦合等离子体质谱法测定湖南省 11 个不同产地博落回及其种植土壤中的矿质元素, 主成分分析考察博落回特征元素, 并对不同产地博落回药材进行综合评价。结果 博落回中以 K、Mg、Ca 元素含量较高, 并以果荚、叶两个部位中含矿质元素较多, 综合评价得分较高的是醴陵、株洲、娄底产。结论 博落回可能主要是通过选择性吸收土壤中矿质元素来调控药材中矿质元素的含量。在湖南省不同博落回产地中, 以醴陵、株洲、娄底产质量较好。

关键词: 博落回; 矿质元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: R282

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2023)07-2438-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2023.07.058

博落回 *Macleaya cordata* (Willd.) R. Br. 为罂粟科博落回属植物, 别名喇叭筒、喇叭竹、山火筒、号筒杆、号筒管等, 在我国长江以南、南岭以北的大部分省区均有分布^[1]。博落回最早记载于《本草拾遗》, 具有消肿、解毒、杀虫的功效^[2]。现代研究表明, 博落回具有抑菌消炎、抗肿瘤、杀虫、增强免疫力、改善肝功能等作用^[2-3]。基于博落回开发的产品主要有美佑壮、博落回注射液、博落回肿痒酊、Senso Power® 等^[4]。目前对于博落回的研究主要集中于药理活性以及主要化学成分生物碱的研究^[5-10], 而对其中矿物质元素的研究未见报道。

矿质元素作为植物生长的必需元素, 在植物的生长发育中起到重要作用, 如 K 元素控制植物气孔开放, Fe 元素用于合成细胞色素、过氧化氢酶, Mn 元素是 DNA/RNA 合成酶的活化剂等。此外, 研究表明矿质元素与中草药的功效具有密切关系, 许多活性成分均受矿质元素含量、比例及所形成的配位化合物影响^[11-13]。矿质元素具有免疫调节、抗氧化等作用, 有些还参与糖类、脂类、蛋白质代谢等^[12-15]。本研究采用微波消解技术, 结合电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定湖南省 11 个市县博落回根、茎、叶、果等 4 个不同部位及其种植土壤中的 Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn 等 7 种矿质元素, 探讨这些元素在博落回各器官以及种植土壤中的累积情况, 采用主成分分析法分析博落回特征元素并对不同产地药材进行综合评价。本研究对了解矿质元素在土壤和博落回之间的运转规律, 更高效地利用该资源以及 GAP 研究具有一定的理论及应用价值。

1 材料

1.1 药材、土壤 博落回采自湖南省 11 个市县, 经湖南

农业大学刘德明老师鉴定为正品, 具体见表 1。土壤均采自于对应的博落回根系。

表 1 博落回信息

编号	采样地点
SP	湖南省双牌县
LD	湖南省娄底市
HD	湖南省衡东县
ZZ	湖南省株洲县
TJ	湖南省桃江县
YL	湖南省炎陵县
NY	湖南省宁远县
AH	湖南省安化县
SN	湖南省绥宁县
LL	湖南省醴陵县
CS	湖南省长沙市

1.2 仪器与试剂 电感耦合等离子体质谱仪; 电子分析天平; 微波消解仪; 超纯水处理系统; 真空冷冻干燥机; 烘箱。K、Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Cu 元素标准溶液均由美国安捷伦公司提供, 质量浓度均为 100 mg/L。硝酸 (分析纯); 过氧化氢 (分析纯); 盐酸 (分析纯); 氢氟酸 (分析纯); 水为超纯水 (由超纯水处理系统制备)。

2 方法

2.1 标准溶液制备 精密量取 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Cu 多元素混合标准储备液, 5% 硝酸逐级稀释成系列质量浓度, 即得。

2.2 样品制备 药材: 将不同来源博落回依次用自来水及超纯水冲洗干净, 于 60~70 °C 烘箱中烘干, 将其分为根、茎、叶、果四部分, 分别切碎后迅速放置于-80 °C 冰箱中冷冻, 取出后分别使用小型高速粉碎机迅速打碎使其呈细

收稿日期: 2021-12-16

基金项目: 湖南省教育厅课题 (19C0213)

作者简介: 邹超兰 (1993—), 女, 硕士, 助教, 从事中药化学、分析研究。E-mail: 747215910@qq.com

粉状, 置于真空冷冻干燥机中直至干燥完全, 用洁净封口袋保存, 存放于干燥皿中备用。

土壤: 取博落回根下2~3 cm 土壤20 g, 风干, 于干净的研钵中研磨, 过60目筛, 洁净封口袋保存, 存放于干燥皿中备用。

2.3 消解与测定 称取0.1 g药材, 共3份, 分别加入0.5 mL H₂O₂和6 mL HNO₃, 放入微波消解仪中消解, 测定结果取平均值; 称取0.1 g土壤, 共3份, 分别加入6 mL HNO₃、1 mL HCl、1 mL HF, 放入微波消解仪中消解, 测定结果取平均值。消解结束赶酸后, 均在通风橱内打开消解罐, 加入少量去离子水溶解2~3次, 用去离子水定容至100 mL量瓶中, 0.45 μm微孔滤膜过滤, 收集于PET瓶中, 在4℃下保存待测。以同样方法做试剂空白试验。消解后的样品采用ICP-MS法进行测定。每个样品取3个平行样进行消解处理, 计算平均值。

2.4 ICP-MS工作条件 Babington高盐雾化器; 石英双通

道scott雾化室; 石英一体化矩管, 1.5 mm中心通道; 雾化室温度2℃; 1.0/0.4 mm(Ni)取样锥; 载气体积流量0.85 L/min; 高频发射功率1450 W; 混合气体积流量0.28 L/min; 样品提升速率0.1 r/s; 等离子气体积流量15.0 L/min; 采样深度7.0 mm; 辅助气体积流量1.0 L/min; 样品提升量0.4 mL/min; 氦气体积流量5 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 不同产地博落回土壤中矿质元素含量分析 表2显示, 各产地土壤中矿质元素含量最高的2种元素为Fe、K, 最高值分别达62.37、21.10 μg/g, 其次为Mn, 再次为Mg、Zn、Ca, 最低的为Cu, 仅0.01 μg/g, 其中以长沙、株洲、双牌、醴陵土壤中较高。采用SPSS 21.0软件对不同产地土壤中矿质元素含量进行方差分析, 结果见表3。另外, 土壤中Fe含量最高, K次之, 与其他元素含量相比有显著差异($P<0.05$), 仅Mg、Ca、Mn含量无显著差异($P>0.05$), 并且Zn、Cu、Ca含量差异具有统计学意义($P<0.05$)。

表2 土壤中各矿质元素含量测定结果 (mg/kg)

编号	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
ZZ	115.18	24 265.16	118.30	424.09	51 005.59	40.15	134.48
CS	80.86	13 630.00	214.58	294.35	62 370.48	31.15	146.38
YL	40.41	7 909.92	349.01	135.70	20 924.88	12.08	119.06
NY	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SP	145.92	21 095.99	122.47	3 226.88	51 570.66	10.56	166.07
HD	51.10	17 628.49	56.80	1 024.12	49 211.72	42.63	129.17
SN	113.44	7 195.01	235.50	1 599.36	41 676.29	28.74	176.44
LD	50.10	3 059.90	65.13	617.74	53 127.83	35.15	172.16
TJ	222.89	14 720.95	170.23	669.82	29 339.78	11.45	211.61
AH	503.06	10 126.06	281.64	1 351.57	27 367.10	137.20	380.84
LL	205.47	17 393.16	108.40	592.97	43 430.40	23.49	202.32

注: ND表示样本缺失。

表3 土壤中各矿质元素含量多重比较结果

P值	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
Mg	—	—	—	—	—	—	1.000
K	0.002	—	—	—	—	—	—
Ca	1.000	0.002	—	—	—	—	—
Mn	0.216	0.003	0.234	—	—	—	—
Fe	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	—	—	—
Cu	0.332	0.002	0.025	0.121	<0.001	—	—
Zn	1.000	0.002	1.000	0.246	<0.001	0.002	—

注: 显著性水平为0.05。

3.2 博落回不同部位矿质元素含量分析 ICP-MS法测定博落回不同部位矿质元素含量, 结果见表4。由此可知, 11个产地博落回中以K、Mg、Ca含量较高, 其次是Fe、Mn、Zn, 最低的为Cu, 仅在10 mg/kg以下; Mg含量在博落回各部位分布依次为叶>根>果荚>茎, K分布依次为果荚>叶>根>茎, Ca分布依次为叶>果荚>根>茎, Fe分布依次为根>叶>果荚>茎, Mn分布依次为叶>果荚>根>茎, Zn分布依次为根>叶>茎>果荚, Cu分布依次为根>果荚>叶>茎。在博落回4个部位中, 以果荚、叶中的矿质元素分布较多, 茎中矿质元素的分布最少。可能原因是矿质元素的分布与

器官的功能有关。叶是植物光合作用的场所, 也是为植物制造养料的重要器官, 而一些矿质元素如Mg是合成叶绿素必不可少的成分, Ca促进细胞生长和分裂等; 博落回中的主要活性成分是生物碱, 而果荚是博落回中含生物碱种类最多的器官, 矿质元素的含量、比例等影响中草药的药效及其活性成分, 因而叶、果荚中矿质元素分布较多。

结合表2、表4, 以各元素为横坐标, 11个产地博落回中矿质元素含量平均值为纵坐标作图, 结果见图1。由此可知, 土壤中Fe含量远高于各部位中; Mn、Cu、Zn在土壤中分布较多, 而在各部位中分布较少。

表4 博落回不同部位中各矿质元素含量测定结果 (mg/kg)

编号	部位	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
ZZ	果荚	2 975.57	26 268.55	2 424.72	409.87	263.86	9.39	80.87
	叶	1 754.75	17 046.31	3 464.70	566.94	303.07	6.73	95.48
	茎	612.26	13 074.39	498.52	98.51	106.19	6.34	61.21
	根	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CS	果	2 353.70	16 516.76	2 698.53	18.39	147.08	7.32	92.51
	叶	2 201.27	19 242.02	4 875.18	36.24	547.22	6.51	68.01
	茎	859.20	12 320.60	538.74	14.35	105.81	3.94	54.61
	根	3 598.04	19 259.64	1 034.32	68.35	4 252.02	12.48	146.67
YL	果	1 322.23	14 732.88	3 369.70	38.66	199.63	6.77	95.00
	叶	920.69	15 200.57	5 982.07	103.60	316.62	5.32	65.63
	茎	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	根	1 209.61	11 463.67	766.01	55.06	2 293.61	8.19	161.35
NY	果	2 875.80	12 759.87	3 523.51	33.21	178.27	3.59	78.18
	叶	4 623.22	11 534.21	6 252.79	111.39	256.42	4.67	91.62
	茎	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	根	4 689.43	8 941.67	1 814.02	46.96	1 361.84	5.94	111.66
SP	果	2 697.26	16 381.53	2 584.19	43.45	84.24	3.60	43.54
	叶	4872.77	9 598.58	6 853.17	224.80	306.42	4.63	78.71
	茎	2 072.83	10 536.80	492.80	13.57	60.75	1.19	90.86
	根	3 883.08	10 914.55	638.85	134.61	1 405.28	7.75	184.05
HD	果	1 276.82	18 827.87	3 746.92	130.05	441.24	6.63	86.40
	叶	2 568.02	12 549.42	5 277.10	1 707.96	233.70	5.30	90.30
	茎	497.82	4 757.80	480.66	159.86	32.45	7.24	47.47
	根	1 110.74	9 880.56	667.01	391.05	1 029.27	10.30	187.52
SN	果	1 079.59	14 817.24	4 350.82	43.61	371.34	4.64	52.75
	叶	1 559.44	14 829.39	9 212.09	207.50	527.84	4.92	80.48
	茎	566.46	5 061.51	368.46	10.95	48.02	2.18	28.55
	根	1 119.97	11 444.27	522.24	103.92	2 858.91	9.39	129.51
LD	果	3 295.03	18 911.76	1 753.22	382.56	438.95	5.02	80.14
	叶	2 261.97	12 041.15	3 403.06	750.69	2 207.95	4.13	51.81
	茎	768.30	3 806.29	384.86	87.72	129.75	1.90	59.40
	根	1 284.52	7 560.51	282.17	167.04	1 787.80	4.89	124.00
TJ	果	1 727.01	14 962.04	2 465.58	510.66	238.30	8.27	60.05
	叶	1 107.71	15 523.98	4 915.73	303.17	957.89	3.95	48.57
	茎	513.74	9 518.12	550.95	28.48	178.20	3.90	120.23
	根	1 670.30	16 449.52	638.80	125.16	627.06	7.96	132.14
AH	果	1 578.09	20 708.52	3 693.79	43.88	321.92	8.93	75.38
	叶	2 332.80	16 373.69	7 538.19	122.29	659.69	7.12	187.40
	茎	563.46	8 090.54	340.16	6.61	57.67	2.72	163.41
	根	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LL	果	2 677.73	32 190.37	2 111.40	109.68	443.45	10.25	50.74
	叶	2 998.01	14 427.72	3 384.69	296.99	397.97	3.98	94.55
	茎	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	根	2 419.85	10 916.34	554.82	45.33	240.05	6.13	162.04

注: ND 表示该部位缺失。

综上所述, 土壤中各矿质元素含量高低排序大致为 Fe、K、Mn、Mg、Zn、Ca、Cu; 博落回各部位中矿质元素含量均有相似规律, 高低排序大致为 K、Mg、Ca、Fe、Mn、Zn、Cu。除了 K 在土壤、博落回中含量较高, Zn、Cu 较低外, 其余元素均未发现与两者有明显相关性, 推测博落回可能主要是通过选择性吸收土壤中矿质元素来调控矿质元素含量。

3.3 博落回矿物质元素间的相关性 在博落回各器官中,

以果荚中活性成分分布最多、含量最高, 在以上分析中发现, 果荚中矿质元素含量也较多, 果荚可作为简单判别博落回质量的依据。另外考虑到样本的完整性, 故选取果荚的矿质元素进行主成分分析。博落回果荚中的各矿质元素含量存在一定的相关性, 有的达到显著或者极显著水平, 但具有相关性的元素较少, 具体见表 5。Ca 含量与 Mg 含量呈极显著负相关, 与 Mn 含量呈显著负相关; K 与 Cu 元素呈极显著正相关; 其他元素含量未见明显相关性。

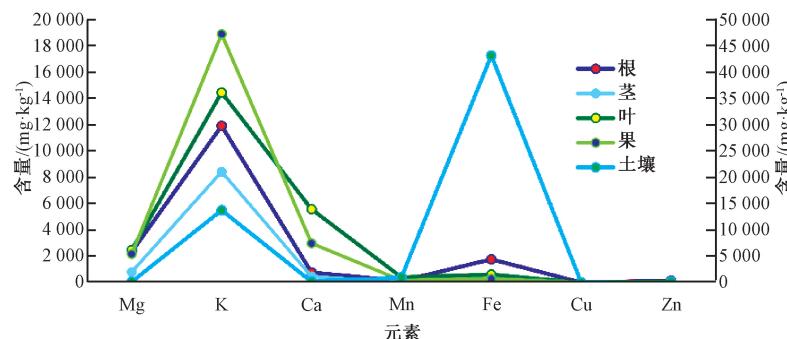


图1 博落回各部位中矿质元素含量分布

表5 博落回果荚中矿质元素之间的相关性

相关系数	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
Mg	1.000	—	—	—	—	—	—
K	0.336	1.000	—	—	—	—	—
Ca	-0.762 **	-0.457	1.000	—	—	—	—
Mn	0.292	0.189	-0.577 *	1.000	—	—	—
Fe	-0.131	0.500	0.001	0.226	1.000	—	—
Cu	-0.076	0.734 **	-0.279	0.311	0.314	1.000	—
Zn	-0.068	-0.193	0.103	-0.026	-0.034	0.110	1.000

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。

根据特征值确定主成分个数,由表6可知,前3种成分的特征值分别为2.699、1.628、1.058,方差贡献率分别为38.551%、23.251%、15.109%,累积方差贡献率为

76.911%。所以,选取前3种主成分进行评价,它们代表了11个不同产地博落回果荚矿质元素含量的76.911%。

表6 总方差解释

成分	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差百分比/%	累积百分比/%	合计	方差百分比/%	累积百分比/%
1	2.699	38.551	38.551	2.699	38.551	38.551
2	1.628	23.251	61.801	1.628	23.251	61.801
3	1.058	15.109	76.911	1.058	15.109	76.911
4	0.800	11.425	88.336	—	—	—
5	0.639	9.122	97.458	—	—	—
6	0.144	2.051	99.509	—	—	—
7	0.034	0.491	100.000	—	—	—

各主成分载荷向量除以各自主成分特征值的算术平方根,得到各指标主成份的特征向量值,见表7。由此可知,K、Ca在第一主成分上有较高载荷,Mg、Fe在第二主成分上有较高载荷,Zn在第三主成分上有较高载荷。根据各元素在不同因子上的载荷,可确定K、Ca、Mg、Fe、Zn为博落回果荚特征元素。

表7 主成分特征向量

来源	F_1	F_2	F_3
Mg	0.356	-0.542	-0.013
K	0.500	0.284	-0.197
Ca	-0.497	0.385	-0.074
Mn	0.391	-0.123	0.242
Fe	0.246	0.511	-0.128
Cu	0.393	0.438	0.211
Zn	-0.086	0.088	0.914

3.4 不同产地博落回综合评价 基于文献以及前期研究基础,从有效成分含量、种类以及植物可持续利用方面综合考虑,博落回果荚是博落回获取商品化生物碱的最佳药用部位^[16-19]。对博落回进行综合评价在一定程度上可以细化为对博落回果荚的综合评价。本研究用3种主成分对不同产地博落回果荚进行综合评价,一定程度上可反映博落回药材的综合评价,公式为 $F = 0.501 \times F_1 + 0.302 \times F_2 + 0.196 \times F_3$,按综合评价函数计算不同产地博落回矿质元素各主成分值、综合成分得分及排序,结果见表8。由此可知,在湖南省11个产地博落回中,得分排名前三的是醴陵、株洲、娄底,其他产地得分依次为桃江>安化>衡东>长沙>炎陵>绥宁>宁远>双牌,即不同产地存在一定差异性。

表8 主成分、综合成分得分与排序

编号	F_1	F_2	F_3	F	排序
LL	2.813	1.119	-1.415	1.470	1
ZZ	2.249	-0.164	0.815	1.237	2
LD	1.713	-1.175	0.476	0.597	3
TJ	0.762	-0.329	0.200	0.321	4
AH	-0.374	1.496	0.041	0.272	5
HD	-0.733	1.676	0.462	0.229	6
CS	-0.522	-0.622	1.145	-0.225	7
YL	-1.516	0.426	1.215	-0.393	8
SN	-2.035	1.138	-1.419	-0.954	9
NY	-1.590	-1.432	0.098	-1.210	10
SP	-0.765	-2.134	-1.620	-1.345	11

参考文献:

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志(第32卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 78.
- [2] 王珂佳, 刘芸. 药用植物博落回研究进展[J]. 河南农业, 2015(14): 62-64.
- [3] 张小艳, 黄红梅, 汪尚坤, 等. 博落回的研究进展[J]. 现代农业科技, 2014(23): 157-158; 162.
- [4] 卿志星, 程辟, 曾建国. 博落回中生物碱质谱裂解规律研究进展[J]. 中草药, 2013, 44(20): 2929-2939.
- [5] 杨鹏, 邹超兰, 向锋, 等. 博落回中1个新的6, 6a-断苯菲啶生物碱[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(22): 4194-4196.
- [6] 余坤, 彭懿, 卿志星, 等. 博落回根的化学成分研究[J]. 中药材, 2016, 39(8): 1767-1770.
- [7] 叶冯芝, 冯锋, 柳文媛. 博落回的生物碱成分[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(13): 1683-1686.
- [8] 肖会君. 博落回化学成分及其生物活性研究[D]. 天津: 天津医科大学, 2013.
- [9] 汪学军, 闵长莉, 韩彭垒. 博落回不同部位提取物对大肠菌群的抑菌作用研究[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(2): 247-250; 288.
- [10] 彭懿, 左姿, 卿志星, 等. 基于HPLC-Q-TOF/MS技术鉴定博落回叶中化学成分[J]. 中南药学, 2016, 14(5): 465-470.
- [11] 姜红红, 康廷国, 孟宪生, 等. 生血宁片中Fe元素的形态分析方法研究[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(9): 38-42.
- [12] 陈昌婕, 苗玉焕, 方艳, 等. 不同艾种质资源矿质元素含量及其与品质的关系[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(4): 880-888.
- [13] 颜鸿远, 龚文玲, 刘引, 等. 不同产地和规格等级天麻矿质元素分析与评价[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(12): 147-156.
- [14] 王游游, 康利平, 吕朝耕, 等. 基于稳定同位素和矿质元素的决明子产地特征与溯源判别研究[J]. 核农学报, 2020, 34(S1): 28-36.
- [15] 颜鸿远, 刘引, 徐扬, 等. 药用和茶用菊花种质资源的矿质元素分析评价[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(2): 272-280.
- [16] 朱艳霞, 郭玉海. ICP-AES测定肉苁蓉及其提取物中矿质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 813-816.
- [17] 钟明, 黄可龙, 曾建国, 等. 采用UPLC-ESI-MS快速测定博落回各器官中主要生物碱的含量[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(7): 1899-1905.
- [18] 刘媛媛. 高速逆流色谱分离博落回果荚生物碱及苹果制品中根皮苷的检测国家标准研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [19] 卿志星. 基于核磁共振与质谱技术解析博落回果荚中生物碱的结构[D]. 长沙: 湖南中医药大学, 2015.