

石柱黄连及根际土壤中矿质元素特征分析

曾婷婷^{1,2} 付婷婷^{1,2} 黄永川^{1,2} 张伟^{1,2} 杨晓霞^{1,2} 唐明凤^{1,2*}

(1. 重庆市农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 重庆 401329;

2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(重庆), 重庆 401329)

摘 要 研究石柱黄连不同器官及其根际土壤中矿质元素特征, 探究黄连根茎矿质元素间及其与土壤环境的相关性。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)及原子荧光光谱法(AFS)测定了 15 组石柱黄连植株和根际土壤中 18 种矿质元素含量, 所得数据运用 SPSS 22.0 统计软件分析。石柱黄连根际土壤中锰、磷、镁、镉、汞等元素含量的变异性较大, 部分采样点土壤中镉含量超过农用地土壤污染风险筛选值。在检测的 18 种元素中, 黄连植株中钙、镁、磷、钾含量最高, 其次是铁、锰、锌, 再次是镉、铜、镍, 最后是铅、钒、钴、镧、钼、铬、砷、汞。须根对大部分矿质元素的富集能力强于根茎或地上部; 黄连根茎对锌的富集能力强于须根或地上部; 地上部对钙、磷、钾、铬的富集能力强于须根或根茎。Spearman 分析表明黄连根茎矿质元素间、黄连根茎与土壤中矿质元素有一定相关性, 部分具有统计学意义($P < 0.05$)。石柱黄连不同器官中矿质元素含量有明显差异, 以此建立的指纹图谱可用于区分黄连根茎及须根的粉末样品; 黄连根茎中矿质元素间主要表现为协同作用, 黄连根茎与土壤中矿质元素既有协同作用又有拮抗作用。

关键词 土壤; 无机元素; 矿质元素; 中药材; 重金属; 相关性分析

中图分类号: O657.63 O657.31 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2022)06-0103-09

Analysis on Character of Mineral Elements in Shizhu Coptis Chinensis Franch. and Rhizosphere Soil

ZENG Tingting^{1,2}, FU Tingting^{1,2}, HUANG Yongchuan^{1,2},
ZHANG Wei^{1,2}, YANG Xiaoxia^{1,2}, TANG Mingfeng^{1,2*}

(1. Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Chongqing
Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 401329, China;

2. Risk Assessment Lab of Agri-Food Quality and Safety (Chongqing), Ministry of
Agriculture and Rural Affairs, Chongqing 401329, China)

Abstract To find the content, distribution and bio-concentration character of mineral elements in Coptis Chinensis Franch. and its correlation with rhizosphere soil, the content of 18 mineral elements in 15 groups of herbs and soil were determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), inductively

收稿日期: 2022-06-29 修回日期: 2022-07-25

基金项目: 重庆市自然科学基金(基础研究与前沿探索专项)面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0503); 重庆市农业科学院市级财政专项项目(NKY-2022AC016, NKY-2022AB023); 重庆市农业发展资金项目(NKY-2021AB013); 重庆市绩效激励引导专项项目(cstc2021jxjl20019)

作者简介: 曾婷婷, 女, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全研究与元素分析。E-mail: zengtt2016@foxmail.com

* **通信作者:** 唐明凤, 女, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全研究与元素分析。E-mail: 1987tfming@163.com

引用格式: 曾婷婷, 付婷婷, 黄永川, 等. 石柱黄连及根际土壤中矿质元素特征分析[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(6): 103-111.

ZENG Tingting, FU Tingting, HUANG Yongchuan, et al. Analysis on Character of Mineral Elements in Shizhu Coptis Chinensis Franch. and Rhizosphere Soil[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 103-111.

coupled plasma optical emission spectrometer(ICP-OES), and atomic fluorescence spectrometer(AFS) and then analyzed by SPSS 22.0 software. The contents of manganese, phosphorus, magnesium, cadmium, and mercury in the rhizosphere soil were found to be variable. The content of cadmium in some sampling sites exceeded the risk screening value for soil contamination of agricultural land in China. Among the minerals analyzed, the contents of Ca, Mg, P, and K in herbs were the highest, followed by Fe, Mn, and Zn, followed by Sr, Cu, and Ni, and finally Pb, V, Cd, Co, Mo, Cr, As and Hg. The zinc level in rhizomes was higher than that in fibrous roots or shoots. Most mineral elements had higher bio-concentration factor(BCF) values in rhizomes than in fibrous roots and shoots, whereas BCF values of calcium, phosphorus, potassium, and chromium were higher in fibrous roots than in other parts. Spearman analysis revealed that there was a certain correlation between mineral elements in rhizomes and between them in rhizomes and soil, and some of them were statistically significant($P < 0.05$). Mineral element contents among different parts of *Coptis Chinensis* Franch. had significant differences. Fingerprints were then established for distinguishing powder samples of rhizomes and fibrous roots. The majority of elements in the rhizomes had synergistic accumulation impacts. Mineral elements in the rhizomes and soil showed both synergistic and antagonistic effects.

Keywords soil; inorganic elements; mineral elements; traditional Chinese medicine; heavy metals; correlation analysis

商品黄连主要为毛茛科黄连属植物(*Coptis Chinensis* Franch.), 习称味连、鸡爪连, 富含生物碱、黄酮类化合物, 具有抗心律失常、抗氧化、调血脂、抗菌、抗病毒等作用^[1]。石柱县是黄连的原始产区, 拥有国家黄连 GAP 示范基地, 其黄连年产量占全国总产量的 60%, 占全世界黄连产量的 40%^[2]。石柱黄连品质优异, 1954 年曾被列为国药, 1989 年在“全国地道药材研讨会”上被确认为“地道药材”, 2009 年获得国家地理标志产品保护。大量研究表明, 中药中无机元素以含水络合离子、有机金属配合物、有机药成分-微量元素复合物等形式组合以发挥药效^[3], 并且与中药中寒、热、温、凉四种药性和辛、甘、酸、苦、咸五种药味有一定关联^[4]。土壤是植物生长最直接的环境, 与中药材的质量紧密相关^[5]。无机元素是药材质量控制中必不可少的一项。近年来矿质元素在中药材中的分布特征及其与土壤中矿质元素的相关性备受研究者的关注。研究者对延胡索^[6]、明党参^[7]、当归^[8]等药材及其根际土壤的矿质元素分布特征进行了分析与评价, 为药材质量的评价、优质药材的栽培、道地药材的识别等提供了重要参考依据。鉴于石柱黄连的道地性, 本研究从石柱县不同村庄采集黄连样品及其对应根际土壤各 15 份, 分别测定根茎、须根、地上部和根际土壤中 18 种矿质元素含量, 评价黄连及土壤的安全性, 探究黄连根茎矿质元素与土壤环境的关系。

1 实验部分

1.1 研究区域概况

石柱县位于重庆东部, 东经 $107^{\circ}59' \sim 108^{\circ}34'$ 、北纬 $29^{\circ}39' \sim 30^{\circ}33'$, 属中亚热带湿润季风区, 其年降雨量为 1 300~1 700 mm, 年平均气温为 10°C 左右, 海拔为 1 000~1 800 m, 相对湿度为 80%~90%。由于黄连需要荫蔽栽培, 栽培区域多位于栎木类阔叶林带、松杉针叶林带、针阔混交林带和竹木混交林带^[9]。

1.2 样品采集与制备

样品从重庆石柱不同村庄采集, 共计 15 份, 具体采样信息见表 1。样品采集时间为 2019 年 10 月。所有黄连样品经重庆市中药研究院李隆云研究员鉴定为毛茛科植物黄连(*Coptis Chinensis* Franch.)。新鲜黄连样品采集后, 分成须根、根茎和地上部分三部分。样品经自来水及一级纯水清洗后, 自然晾干后, 50°C 烘干至恒重。所有植物样品经研磨机粉碎后, 过 0.25 mm 孔径的尼龙筛, 备用。

采集新鲜黄连样品的同时采集对应地块的土壤样品。根据地块形状按梅花形或 S 形布点, 采集 0~20 cm 的根际土壤样品, 保存于聚乙烯塑料袋中, 带回实验室。土壤样品在室内经风干后, 去除石头、枯枝、杂草等杂质, 用玛瑙研钵磨碎, 过 0.15 mm 孔径的尼龙筛, 保存于塑封袋中备用。

表 1 黄连及土壤采样地点信息

Table 1 Basic information of sampling sites of *Coptis Chinensis* Franch.

样品编号	采样地点	经度	纬度	海拔/m
1	冷水镇八龙村	108°31'34" E	30°8'50" N	1 423
2	冷水镇八龙村	108°31'36" E	30°8'50" N	1 427
3	冷水镇八龙村	108°31'17" E	30°8'57" N	1 442
4	冷水镇八龙村	108°31'17" E	30°8'58" N	1 444
5	冷水镇河源村	108°33'22" E	30°8'27" N	1 385
6	黄水镇万胜坝	108°27'4" E	30°8'58" N	1 517
7	黄水镇万胜坝	108°27'50" E	30°9'6" N	1 480
8	黄水镇大风堡村	108°23'8" E	30°12'18" N	1 618
9	黄水镇大风堡村	108°23'6" E	30°12'18" N	1 619
10	黄水镇七龙村	108°25'0" E	30°15'5" N	1 499
11	黄水镇七龙村	108°25'0" E	30°15'5" N	1 499
12	枫木镇昌平村	108°27'32" E	30°13'8" N	1 490
13	枫木镇昌平村	108°27'51" E	30°13'17" N	1 526
14	枫木镇昌平村	108°27'49" E	30°13'5" N	1 533
15	枫木镇双塘村	108°29'37" E	30°11'7" N	1 460

1.3 样品的测定

1.3.1 黄连样品的测定

黄连样品中 As、Hg 含量的测定参照 GB 5009.11—2014、GB 5009.17—2021,采用硝酸-微波消解-原子荧光光谱法(AFS),Fe、K、P、Mg、Mn、Ca、Zn、Sr、V、Cu、Mo、Co、Ni、Pb、Cd、Cr 含量的测定参照 GB 5009.268—2016,采用硝酸-微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)或发射光谱法(ICP-OES)。每批次样品测定加入空白样、国家标准物质(GBW 10052)进行质量控制。

1.3.2 土壤样品的测定

土壤 pH 值的测定采用电位法,水土体积比为 2.5:1;土壤中 As、Hg 含量的测定参照 GB/T 22105.1—2008 采用王水浸提-AFS 法;Fe、K、P、Mg、Mn、Ca、Co、Mo、Sr、V、Zn、Cu、Ni、Pb、Cd、Cr 含量的测定参照 HJ 766—2015,采用硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢四酸消解;经 ICP-OES 或 ICP-MS 上机测定。每批次样品测定加入空白样、国家标准物质(GBW 07456)进行质量控制。

1.4 黄连矿质元素富集能力评价

通过计算生物富集系数 BCF(Bio-Concentration Factor)评价黄连根茎(BCFr)、须根(BCFf)、地上部(BCFs)对土壤中矿质元素生物累积的潜在能力。BCFr(f/s)值越大,说明黄连根茎(须根或地上部)对土壤中矿质元素的富集能力越强。具体计算公式如下:

$$BCFr(f/s) = \frac{\text{黄连根茎(或须根或地上部)中矿质元素含量(mg/kg)}}{\text{土壤中矿质元素含量(mg/kg)}}$$

1.5 数据处理与分析

采用 Excel 2010 软件对数据进行初步整理、绘图,采用 SPSS 22.0 进行单因素方差分析、LSD 多重比较分析、Spearman 相关性分析,相关性热图利

用微生信平台绘制(http://www.bioinformatics.com.cn/plot_basic_cor-rplot_correlation_plot_082)。

2 结果与分析

2.1 黄连根际土壤矿质元素特征

从表 2 可以看出,土壤中 18 种矿质元素平均含量依次是 Fe>K>Mg>Ca>P>Mn>Zn>V>Sr>Cr>Pb>Ni>Cu>Co>As>Mo>Cd>Hg。与中国土壤元素背景值^[10]相比较,石柱黄连根际土壤中 K、Mg、Ca、Sr、Cu、Co、As 等 7 种元素平均含量均小于背景值,Fe、Mn、V、Ni、Cr、Mo 等 6 种元素平均含量与背景值相当。Pb、Zn、Cd、Hg 等 4 种元素平均含量均大于背景值,其平均含量分别为 34.34、87.97、0.28、0.10 mg/kg,是全国土壤元素背景值的 1.5、1.3、2.9、2.5 倍。在检测的 18 种矿质元素中,Mn、P、Mg、Cd、Hg 等元素的变异系数位于 34.8%~53.6%,属于中等变异性,表明研究区域土壤中上述元素可能因人为活动导致分布不均匀。其余元素的变异系数 6.3%~28.9%,变异性较低。

土壤中 5 种有害重金属含量依次为:Pb 30.01~39.85 mg/kg、Cd 0.10~0.50 mg/kg、Cr 54.27~72.86 mg/kg、As 4.67~11.46 mg/kg、Hg 0.05~0.18 mg/kg。石柱黄连根际土壤 pH 值范围在 4.38~6.70,说明土壤主要呈酸性或中性。参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[11]中限量要求,15 份土壤中 Pb、Cr、As、Hg 含量均小于风险筛选值,但部分样品(pH<7.5)中 Cd 含量大于 0.3 mg/kg,说明部分采样区域可能存在黄连 Cd 超标的风险,应加强土壤环境和黄连协同监测。

表 2 黄连根际土壤矿质元素特征 ($n=15$)Table 2 Characteristic analysis of mineral elements in rhizosphere soil of *Coptis Chinensis* Franch. ($n=15$)

元素	平均值	最小值	最大值	标准差	变异系数/%	背景值
Fe	37.41	32.96	44.92	3.28	8.8	33.1
K	17.25	12.11	20.04	2.10	12.1	20.7
Mg	6.23	3.87	8.94	1.37	22.0	10.8
P	1.67	0.55	2.79	0.71	42.6	—
Ca	2.37	1.51	3.50	0.56	23.6	22.9
Mn	0.65	0.23	1.63	0.35	53.6	0.6
Zn	87.92	60.95	104.81	14.23	16.2	68
V	86.57	75.58	102.75	8.65	10.0	82
Sr	83.95	54.31	124.78	20.01	23.8	170
Cr	63.62	54.27	72.86	6.10	9.6	65
Pb	34.34	30.01	39.85	3.49	10.2	23
Ni	26.34	22.77	29.08	1.67	6.3	26
Cu	18.88	9.14	26.17	5.25	27.8	24
Co	11.71	8.96	14.50	1.47	12.5	13
As	8.12	4.67	11.46	2.35	28.9	10
Mo	0.72	0.47	1.09	0.18	25.6	0.8
Cd	0.28	0.10	0.50	0.12	42.2	0.097
Hg	0.10	0.05	0.18	0.03	34.8	0.04
pH	5.41	4.38	6.70	0.76	14.0	—

注: Fe、K、P、Mg、Mn、Ca 的单位是 g/kg; Zn、Sr、Cu、Ni、Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 的单位是 mg/kg。

2.2 黄连植株中矿质元素特征分析

黄连不同器官中矿质元素平均含量的测定结果见表 3。总的来看, 黄连植株中常量元素以 K、Ca 含量较高, 微量元素以 Fe、Mn、Zn 含量较高, 重金属元素以 Pb、Cd、Cr 含量较高。不同器官中矿质元素含量差异有统计学意义 ($P<0.05$)。黄连根茎中含量最高的元素为 P、K, 须根和地上部中含量最高的元素为 K 和 Ca。黄连栽培过程中可适

当补充钙肥、磷肥、钾肥以满足其生长需求。具体来看, Fe、Pb、Cd、As 含量表现为须根>根茎≈地上部; Mg、Ni、Hg、V 含量表现为须根>地上部>根茎, Mn、Co 含量表现为须根>根茎>地上部; Cu 含量表现为须根≈根茎>地上部; K、P、Cr 含量表现为地上部>须根≈根茎; Ca、Sr、Mo 含量表现为地上部>须根>根茎; Zn 含量表现为根茎>须根≈地上部。

表 3 黄连植株中矿质元素特征 ($n=15$)Table 3 Characteristic analysis of mineral elements of *Coptis Chinensis* Franch. ($n=15$)

元素		须根		根茎		地上部	
		平均值±标准差	变异系数	平均值±标准差	变异系数	平均值±标准差	变异系数
常量元素	K	0.46±0.08a	17.8	0.36±0.07a	20.1	1.97±0.28b	14
	P	0.35±0.05a	13.1	0.37±0.04a	10.3	0.53±0.08b	15.6
	Mg	0.36±0.06c	17.6	0.20±0.03a	12.5	0.28±0.07b	23.8
	Ca	0.55±0.11b	19.2	0.19±0.02a	10.6	1.61±0.23c	14
微量元素	Mn	358.61±233.94c	65.2	224.91±93.13b	41.4	74.27±39.56a	53.3
	Zn	106.47±35.33a	33.2	196.49±44.87b	22.8	106.32±42.74a	40.2
	Fe	1379.36±567.17b	41.1	187.24±51.12a	27.3	163.15±68.13a	41.8
	Sr	47.92±11.3b	23.6	15.74±2.91a	18.5	51.84±12.82b	24.7
	Mo	0.59±0.20a	33.6	0.45±0.28a	61.7	0.89±0.53a	58.8
	V	5.11±2.04c	40	0.50±0.21b	41.3	0.38±0.22ab	56.5
	Cu	30.51±11.88b	38.9	26.35±7.35b	27.9	6.16±1.34a	21.8
	Ni	10.96±9.65b	88.0	2.96±1.17a	57.7	7.25±3.21ab	44.3
	Co	6.5±5.58c	85.6	0.35±0.24b	69.9	0.16±0.09a	57.8
重金属元素	Pb	6.61±3.57b	53.9	0.75±0.33a	44.1	0.79±0.13a	17.1
	Cd	1.87±0.59b	31.3	0.20±0.06a	30.9	0.12±0.05a	45.1
	Cr	0.52±0.34a	64.8	0.50±0.38a	76.3	2.93±1.29b	44.1
	As	0.59±0.25b	41.8	0.06±0.03a	42.5	0.11±0.03a	26.3
	Hg	0.05±0.01c	28.8	0.01±0.00a	10.1	0.03±0.01b	19.5

注: K、P、Mg、Ca、变异系数的单位是%; Mn、Zn、Fe、Al、Cu、Sr、Ti、Ni、Pb、Cd、Cr、As、Hg 的单位是 mg/kg; 同行不同字母表示差异有统计学意义, $P<0.05$ 。

整体而言,黄连植株对 Ca、P、Zn、Cu、Cd 的生物累积能力最强,对 Cr、As、V 的生物累积能力最弱(图 1)。黄连不同器官对同一矿质元素的富集能力有一定差异,其中黄连须根对 Cd 的富集能力分别是根茎和地上部的 9 倍、15 倍。黄连地上部对 Ca 的富集能力分别是须根和根茎的 3 倍、8 倍。黄连须根对 Cd、Ca、P、Cu、Zn 的富集系数均大于 1,处于强累积水平,对 Mg、Sr、Mn、Hg、Mo、Co 的富集系数位于 0.5~1,处于较强累积水平;黄连根茎对土壤中 P、Zn、Cu 的富集系数大于 1,处于强累积水平,对 Cd、Ca、Mo 的富集系数位于 0.5~1,处于较强累积水平;黄连地上部对 Ca、P、K、Zn 的富集系数均大于 1,处于强累积水平。黄连须根对 Cd (7.77)、Ca(2.42)的富集能力均较强,可能与 Cd 和 Ca 在物理结构上具有相似性有关^[12]。黄连根茎和地上部对 Cd 的富集系数大大低于 7.77,可能的原因是黄连吸收的 Cd 大部分被保留在细胞壁中,而细胞壁中的多种有机配体与 Cd^{2+} 进行螯合,限制了其进一步在细胞内的传输^[12]。

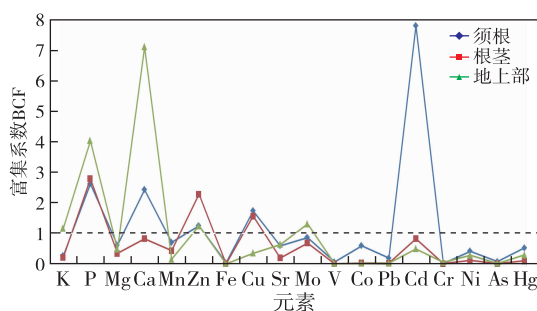
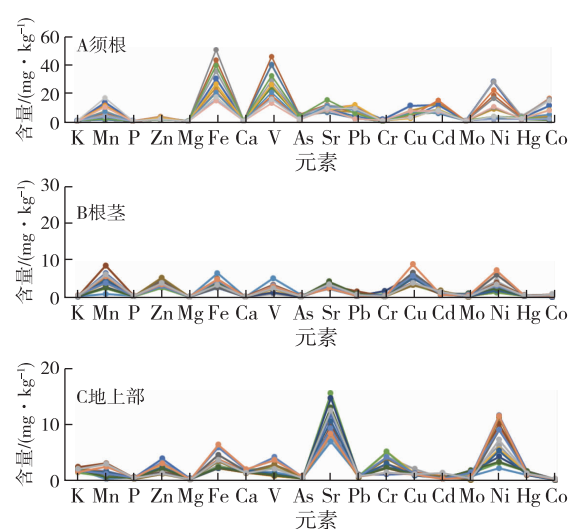


图 1 石柱黄连不同器官矿质元素富集系数

Figure 1 The bio-concentration factor of mineral elements in different organs of *Coptis Chinensis Franch.*

2.3 黄连不同器官的矿质元素指纹图谱

矿质元素指纹图谱的建立常用于中药材产地^[13]、生长年限^[14]的区分。根据测定结果对黄连植株须根、根茎及地上部分矿质元素的分布图进行绘制,以更加直观地比较。为了绘图方便,将部分元素含量缩小或放大一定倍数(K、P、Mg、Ca 均缩小 10 000 倍, Mn、Zn、Fe 均缩小 50 倍, Cu、Sr 均缩小 5 倍, Cd、V、As 均扩大 5 倍)。从图 2 可以看出黄连同—部位不同元素形成的指纹图谱峰形较为一致,说明其具有相似的分布特点。比较图 2A 和图 2B 可以看出须根中 Fe、V 相对含量明显高于 Zn 含量,可以此作为特征峰形,以鉴别黄连须根冒充黄连根茎粉末的情况。



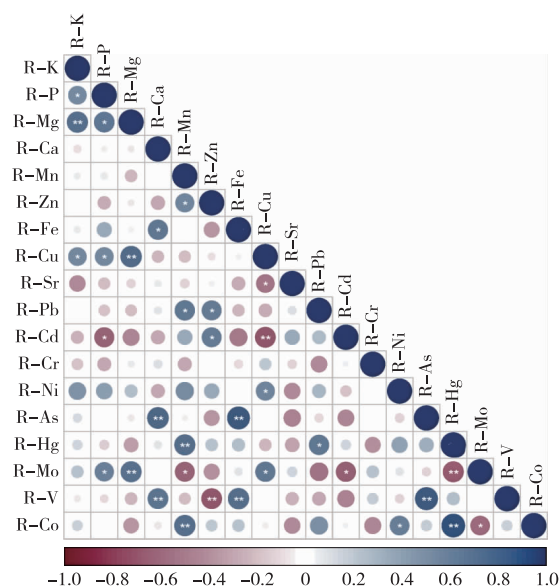
注:图中不同颜色代表不同须根、根茎或地上部样品

图 2 石柱黄连不同器官矿质元素指纹图谱

Figure 2 Mineral elemental fingerprints of *Coptis Chinensis Franch.*

2.4 黄连根茎中矿质元素间的相关分析

采用 SPSS 22.0 统计软件对黄连根茎矿质元素间的元素进行 Spearman 相关分析,并利用微生信平台进行可视化处理,结果见图 3。结果表明黄连根茎中 Mg 与 K、Cu、Mo, As 与 Ca、Fe、V, Hg 与 Mn, V 与 Ca、Fe、Co 与 Mn、Hg 呈极显著正相关关系($P < 0.01$); Zn 与 Pb、Cd、Mn, Pb 与 Mn、Hg, Ca 与 Fe, Cu 与 P、K、Ni、Mo, P 与 K、Mo、Mg, Ni 与 Co 呈显著正相关关系($P < 0.05$);说明黄连根茎中



注:R 表示黄连根茎,用双尾显著性检验 * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。

图 3 黄连根茎中矿质元素间相关性分析

Figure 3 Correlation analysis of mineral elements in rhizomes of *Coptis Chinensis Franch.*

前述元素之间的累积存在协同作用。Cd 与 Cu, Mo 与 Hg, V 与 Zn 呈现极显著负相关关系($P < 0.01$), Cu 与 Sr, Mo 与 Mn、Co、Cd, Cd 与 P 呈现显著负相关关系($P < 0.05$), 说明黄连根茎中上述元素之间的累积存在拮抗作用。其余元素间相关性不显著, 其中 Cr 与其余 17 种元素均无显著相关关系。

2.5 黄连根茎与土壤矿质元素间的相关分析

黄连根茎中 18 种矿质元素含量与根际土壤环境的 Spearman 相关分析结果见表 4。黄连根茎中的 K、Ca、Cu、Cr、As 等 5 种元素含量与根际土壤环境 18 种矿质元素无显著相关关系, 根际土壤中的 P、Mg、Sr、Ni、Cu、Cr、As、Hg、Mo、Co 等 10 种矿质元素与黄连根茎中 18 种矿质元素无显著相关关系(均未在表中列出)。由表 5 可知, 黄连根茎中 Fe 与

土壤中 Pb、根茎中 Hg 与土壤中 K、根茎中 Mo 与土壤中 Fe、根茎中 Co 与土壤中 Cd、Mn、K, 根茎中 Zn 与土壤中 Ca 存在极显著负相关关系($P < 0.01$), 相关系数均大于 0.6; 黄连根茎中 P 与土壤中 Pb, 根茎中 Mn、Pb 与土壤中 Ca, 根茎中 Ni 与土壤中 Cd, 根茎中 Hg 与土壤中 Mn、Cd, 根茎中 V 与土壤中 Pb、根茎中 Mo 与土壤中 V 呈显著负相关关系($P < 0.05$); 说明黄连根茎中元素与土壤中元素存在一定程度的拮抗作用。根茎中 Cd 与土壤中 Pb、Zn, 根茎中 Mo 与土壤中 K 存在极显著正相关关系($P < 0.01$), 黄连根茎中的 Mg 与土壤中 K, 根茎中 Sr 与土壤中 Cd、根茎中 Cd 与土壤中 Fe、根茎中 V 与土壤中 Ca、根茎中 Zn 与土壤中 Pb 呈显著正相关关系($P < 0.05$); 说明黄连根茎中 Mg、Sr、Cd、V、Zn 元素可能存在被动吸收的情况^[15]。

表 4 黄连根茎与根际土壤矿质元素间的相关性分析($n=15$)

Table 4 Correlation analysis of elements in rhizomes of *Coptis Chinensis* Franch. and rhizosphere soil($n=15$)

元素	S-Fe	S-K	S-Mn	S-Ca	S-Zn	S-Pb	S-Cd	S-V
R-P	-0.411	0.468	-0.089	-0.009	-0.421	-0.550*	-0.438	-0.214
R-Mg	-0.404	0.525*	0.150	-0.265	-0.168	-0.107	-0.100	-0.073
R-Mn	0.289	-0.384	-0.186	-0.567*	0.121	0.175	-0.403	0.206
R-Zn	0.382	-0.257	-0.054	-0.647**	0.393	0.536*	0.093	0.218
R-Fe	-0.307	-0.150	-0.229	0.433	-0.475	-0.721**	-0.367	0.018
R-Sr	-0.129	0.459	0.129	0.282	0.186	0.225	0.576*	-0.502
R-Pb	0.257	-0.359	-0.464	-0.565*	0.000	0.350	-0.200	0.223
R-Cd	0.546*	-0.216	0.186	-0.322	0.686**	0.707**	0.436	0.102
R-Ni	-0.254	-0.054	-0.396	-0.132	-0.436	-0.275	-0.544*	-0.256
R-Hg	0.375	-0.704**	-0.561*	-0.307	-0.207	0.036	-0.631*	0.424
R-Mo	-0.753**	0.709**	0.099	0.429	-0.432	-0.472	0.045	-0.588*
R-V	-0.374	-0.312	-0.213	0.578*	-0.499	-0.577*	-0.295	-0.061
R-Co	0.304	-0.711**	-0.671**	-0.265	-0.346	-0.125	-0.800**	0.366

注: S 表示黄连根际土壤, 用双尾显著性检验 * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

3 讨论

中药材中 Pb、Cd、As、Hg、Cu 属于有害残留物^[16]。黄连的入药部位为根茎, 15 份根茎样品中 5 种重金属的平均含量由高到低依次为 Cu、Pb、Cd、As、Hg, 其中 Cu 的平均含量为 26.35 mg/kg, 与郭兰萍等^[17]对黄连根茎中重金属检测结果相近。与其它根茎类中药材如人参^[18]、三七^[19]相比(Cu 含量通常小于 10 mg/kg), 黄连根茎中 Cu 含量较高。根据《中国药典》2020 年版四部“9302 中药有害残留物限量制定指导原则”中对于重金属一致性限量指导值^[16], 本研究中有 8 份黄连根茎存在超过指导值($\text{Cu} \leq 20 \text{ mg/kg}$)现象。ISO 国际标准、其他国家标准对中药材中 Cu 无限量要求或限定为 150 mg/kg, 这与

我国绿色行业标准^[20]相比较为宽松。鉴于此, 黄连根茎中铜的限量值是否过严、中药材铜残留风险仍需进一步讨论与研究。参照《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[20]中限量要求, 15 份样品中有 1 份黄连根茎中 Cd 含量超过标准值(0.3 mg/kg)。德国、美国、韩国、马来西亚等国家对中草药中镉含量要求小于等于 0.3 或 0.2 mg/kg。为促进石柱黄连产业的高质量发展, 应加强产地环境监测, 在栽培、田间管理、采收、加工、储藏、运输等环节中避免或减少人为活动导致的重金属污染。

植物在生长过程中, 为适应环境和自身发展的需要, 会对不同器官的营养元素进行权衡与分配^[21]。周利等^[22]研究发现在收获期川穹根茎中 P、Fe、Cu、Mn、Cr、Cd 等含量大于茎中含量。陈晓红

等^[23]发现青麻果籽中 K、Ca、Fe、Zn 含量较青麻果叶更高。本研究所测的 18 种矿质元素中,同一元素在黄连不同器官中具有明显差异。Zn 含量最高的是黄连根茎。根据管竞环等^[24]制定的“植物类重要无机元素含量区间表”,黄连根茎中 Zn 含量达到 10 级,表明黄连根茎与其它中药材中 Zn 含量相比处于较高水平。而 Zn 含量与黄连中小檗碱、黄连碱等有机成分含量正相关^[25]。黄连不同部位对 Cd 的富集能力由强到弱的顺序为须根、根茎、地上部,这与朱海兰等^[26]的研究结果一致。黄连须根对其它重金属 Pb、As、Hg 的含量也相对较高,可能的原因是新陈代谢旺盛的器官对重金属的富集能力较强^[27]。据报道黄连须根中含有相当数量的生物碱,可以用作兽药^[28]。须根中重金属含量较高的问题应引起重视,避免通过食物链对消费者的身体健康造成损害。

植物主要通过根系从土壤中汲取所需营养元素,但黄连植株中矿质元素平均含量次序与土壤中矿质元素含量次序不完全一致。相关性分析表明,黄连根茎中矿质元素(如 Cd)与土壤中对对应元素(Cd)相关性均不显著,而与土壤中的其它矿质元素存在相互作用;黄连根茎中元素间存在不同程度的相关性。综上,黄连根茎中矿质元素含量不仅与其自身对矿质元素的吸收、土壤中矿质元素含量有一定关系,其他环境因子如气候、光照、降水等也会影响黄连根茎中矿质元素的累积。黄连根茎中 Cd 与土壤中 Zn、Fe 存在显著正相关关系,施用微量元素肥料时,应考虑其对根茎中 Cd 累积的影响。

4 结论

1)石柱黄连植株中常量元素以 K、Ca 含量较高,微量元素以 Fe、Mn、Zn 含量较高,重金属元素以 Pb、Cd、Cr 含量较高。同一元素在黄连不同器官中的分布具有差异。黄连根茎中 Zn 平均含量最高,黄连地上部 K、P、Cr、Ca、Sr、Mo 平均含量最高,其余元素尤其是重金属元素在黄连须根中含量最高。

2)石柱黄连种植区域土壤矿质元素含量丰富,但钙、镁含量较低,存在重金属 Cd 污染现象,种植的黄连存在重金属超标的风险。在生产过程中应加强土壤环境和黄连的协同监测,必要时采取相应农艺措施以确保黄连质量安全。

3)从相关性分析看,黄连根茎中元素间主要存在协同吸收作用;黄连根茎中矿质元素与土壤中矿

质元素既有拮抗作用又有协同作用。根茎中 Cd 与土壤中 Zn、Fe 存在极显著正相关关系,建议施加微量元素肥料时应考虑其对根茎中 Cd 累积的影响。

参考文献

- [1] 周瑞,项昌培,张晶晶,等. 黄连化学成分及小檗碱药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志,2020,45(19):4561-4573.
ZHOU Rui, XIANG Changpei, ZHANG Jingjing, et al. Research progress on chemical compositions of *Coptidis Rhizoma* and pharmacological effects of berberine[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(19): 4561-4573.
- [2] 重庆市石柱县人民政府. 黄连文化简介[EB/OL]. (2019-10-30) [2022-03-15]. http://cqsx.gov.cn/zwgk_260/zcjd/202003/t2020-0330_6678184.html
The People's Government of Shizhu County, Chongqing. Introduction to *Coptis chinensis* culture[EB/OL]. (2019-10-30) [2022-03-15]. http://cqsx.gov.cn/zwgk_260/zcjd/202003/t20200330_6678184.html.
- [3] 秦俊法,林宣贤. 中国的中药微量元素研究Ⅱ. 微量元素:中药有效药成分的核心组分[J]. 广东微量元素科学,2010,17(12):1-12.
QIN Junfa, LIN Xuanxian. The research of trace elements of Chinese medicine in China Ⅱ. The core composition of effective drug components of Chinese Medicine[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2010, 17(12):1-12.
- [4] 魏小成,李成义,周瑞娟,等. 无机元素与中药关系的研究进展[J]. 中国中医药信息杂志,2022,29(7):140-144.
WEI Xiaocheng, LI Chengyi, ZHOU Ruijuan, et al. Research progress in the relationship between inorganic elements and Chinese materia medica [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2022, 29(7): 140-144.
- [5] 杨月,陈艳姣,张爱琛,等. 土壤无机元素含量与三七药材品质的关系[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(13):47-53.
YANG Yue, CHEN Yanjiao, ZHANG Aichen, et al. Relationship between inorganic elements in soil and herbal quality of *Panax notoginseng* [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(13):47-53.
- [6] 刘焱,赵顺鑫,魏祖晨,等. 延胡索及其根际土壤无机元素特征分析[J]. 中国中医药信息杂志,2021,28(7):94-101.
LIU Yan, ZHAO Shunxin, WEI Zuchen, et al. Analysis on characteristics of inorganic elements in *Corydalis*

- Yanhusuo and its rhizosphere soil[J]. Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine, 2021, 28(7):94-101.
- [7] 王长林,郭巧生,程搏幸. 明党参及其土壤中矿质元素特征分析[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(8):1579-1587. WANG Changlin, GUO Qiaosheng, CHENG Boxing. Analysis on character of mineral elements in Changium Smyrnioides and rhizosphere soil[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 43(8):1579-1587.
- [8] 顾志荣,陈晖,王亚丽,等. 中药当归中无机元素分布及其与生长环境的关系[J]. 中国医院药学杂志, 2014, 34(13):1059-1064. GU Zhirong, CHEN Hui, WANG Yali, et al. Relationship between the distribution of inorganic elements in Angelica Sinensis and its growing environment[J]. Chinese Journal of Hospital Pharmacy, 2014, 34(13):1059-1064.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地理标志产品 石柱黄连: GB/T 20358—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Product of geographical indication — Shizhu huanglian: GB/T 20358—2006 [S]. Beijing: China Standards Press, 2006.
- [10] 鄢明才,顾铁新,迟清华,等. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J]. 物探与化探, 1997, 21(3):161-167. YAN Mingcai, GU Tiexin, CHI Qinghua, et al. Abundance of chemical elements of soils in China and supergenesis geochemistry characteristics[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1997, 21(3):161-167.
- [11] 生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality-Risk control standard for contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2019.
- [12] 黄文丽. 黄连中重金属 Cr 和 Cd 的积累研究[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2018. HUANG Wenli. Accumulation of chromium and cadmium in Coptis Chinensis Franch. [D]. Shaanxi: Northwest A & F University, 2018.
- [13] 冉金凤,李俊婕,王小兵,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定黄精中 15 种稀土元素及其指纹图谱绘制[J/OL]. 中国无机分析化学: 1-11[2022-07-11]. <https://kns-cnki-net.e1.buaa.edu.cn/kcms/detail/11.6005.O6.20220520.1748.002.html>
- [14] 李化,黄国英,张明晓,等. 无机元素特征谱结合化学计量学鉴别黄芩的生长年限[J/OL]. 中国实验方剂学杂志: 1-11[2022-02-23]. <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20220350> LI Hua, HUANG Guoying, ZHANG Mingxiao, et al. Identification of growth years of Scutellariae Radix by characteristic spectrum of inorganic elements combined with chemometrics[J/OL]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae: 1-11[2022-02-23] <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20220350>
- [15] 马艳,张百霞,郭庆梅,等. 无机元素在土壤与忍冬不同器官药材的相关分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(6):69-73. MA Yan, ZHANG Baixia, GUO Qingmei, et al. Correlation analysis of inorganic elements between planting soil and different organs of Lonicera Japonica[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2015, 21(6):69-73.
- [16] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 2020 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 520-521 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Part Four[M]. 2020 edition. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 520-521.
- [17] 周利,杨健,詹志来,等. 不同产地黄连中重金属的含量测定及不同用药方式下黄连重金属的风险评估[J]. 药学报, 2018, 53(3):432-438. ZHOU Li, YANG Jian, ZHAN Zhilai, et al. Determination of heavy metals in Coptidis Rhizoma of different habitats and risk assessment of heavy metals under different ways of administration[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2018, 53(3):432-438.
- [18] 梁尧,姜晓莉,李刚,等. 吉林省非林地栽参基地土壤和人参根部重金属元素含量分析及风险评价[J]. 植物资源与环境学报, 2015, 24(3):68-76. LIANG Yao, JIANG Xiaoli, LI Gang, et al. Content analysis and risk evaluation of heavy metal elements in soil and ginseng root from non-forested land base with cultivated ginseng in Jilin province[J]. Journal of Plant

- Resources and Environment 2015,24(3):68-76.
- [19] 郭婷,何忠俊,李冬雪,等.三七各器官 Cu、Cr、Cd、Pb 含量特征及其健康风险评估[J].广东农业科学,2022,49(1):22-29.
- GUO Ting, HE Zhongjun, LI Dongxue, et al. Content characteristics and health risk assessment of heavy metals in various organs of *Panax Notoginseng* [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2022, 49(1): 22-29.
- [20] 中华人民共和国商务部.药用植物及制剂外经贸绿色行业标准:WM/T 2—2004[S].北京:中国标准出版社,2005.
- Ministry of Commerce of the People's Republic of China. Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy; WM/T 2—2004[S]. Beijing: China Standards Press, 2005.
- [21] 孙雪娇,常顺利,宋成程,等.雪岭云杉不同器官 N、P、K 化学计量特征随生长阶段的变化[J].生态学杂志,2018,37(5):1291-1298.
- SUN Xuejiao, CHANG Shunli, SONG Chengcheng, et al. Age-related N, P and K stoichiometry in different organs of *Picea Schrenkian*. [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(5): 1291-1298.
- [22] 周利,赵曼茜,王升,等.川芎中无机元素的分布及积累规律[J].中国中药杂志,2019,44(9):1793-1798.
- ZHOU Li, ZHAO Manxi, WANG Sheng, et al. Distribution and accumulation of inorganic elements in *Ligusticum Chuanxiong* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(9): 1793-1798.
- [23] 陈晓红,杨慧,徐玲.湿法消解-火焰原子吸收光谱法测定青麻不同部位中微量元素[J].中国无机分析化学,2017,7(2):69-71.
- CHEN Xiaohong, YANG Hui, XU Ling. Determination of microelements in different parts of wild *Abutilon* by wet digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 69-71.
- [24] 管竞环,汤学军,薛莎.植物类中药微量元素含量区间的制定及意义[J].微量元素与健康研究,1995,12(2):22-25.
- GUAN Jinghuan, TANG Xuejun, XUE Sha. Establishment of trace element content interval tape of Chinese herbs and its significance [J]. Studies of Trace Elements and Health, 1995, 12(2): 22-25.
- [25] 周蓓.重庆道地药材山银花、青蒿和黄连主要有效成分与微量元素含量评价及相关性分析[D].重庆:西南大学,2013.
- ZHOU Bei. Content evaluation and correlation analysis of the main nutrient elements and effective components in Chongqing famous-region drugs *Lonicerae Flos*, *Artemisia Annua* and *Coptis* [D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [26] 朱海兰,侯俊杰,汪波,等.黄连中重金属和有害元素残留初步风险分析及富集特性的研究[J].药物分析杂志,2021,41(4):705-713.
- ZHU Hailan, HOU Junjie, WANG Bo, et al. Study on preliminary risk assessment and enrichment characteristics of heavy metal and harmful elements pollution in *Coptidis Rhizoma* [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(4): 705-713.
- [27] 沈琦,颜国荣,马玉娥,等.甜瓜各器官6种重金属元素富集及转运能力差异的比较分析[J].中国无机分析化学,2022,12(1):35-40.
- SHEN Qi, YAN Guorong, MA Yu'e, et al. Comparative analysis on the enrichment and transport abilities of six heavy metals in various organs of muskmelon [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 35-40.
- [28] 杨念云,张启春,朱华旭,等.黄连生物碱类资源性化学成分研究进展与利用策略[J].中草药,2019,50(20):5080-5087.
- YANG Nianyun, ZHANG Qichun, ZHU Huaxu, et al. Progress and utilization strategy on alkaloid resource chemistry of *Coptidis Rhizoma* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2019, 50(20): 5080-5087.