

文章编号: 1006-446X (2009) 03-0055-07

# 达乌里秦艽化学元素特征及其与环境关系

孙菁<sup>1</sup> 陈桂琛<sup>1</sup> 徐文华<sup>1</sup> 韩友吉<sup>1,2</sup>

(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研究重点实验室, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 应用全谱直读等离子体发射光谱法(ICP-AES)对不同居群达乌里秦艽(*Gentiana dahurica* Fischer)中15种元素含量进行了测定, 通过聚类分析和主成分分析探讨了其化学元素特征及与生态环境的关系, 为深入认识该药材的元素特征及其功效提供参考。结果表明, 达乌里秦艽药用部位元素含量较丰富, 以大量元素K, Ca和Mg含量较高。不同居群元素含量水平显示出地理分布差异特点; 且各元素之间具一定的协调促进或拮抗作用, 这种作用在聚类分析中再次得到证明; 主成分分析的结果表明, 其元素特征可用“代谢增强”作用因子和“酶活促进”作用因子来体现。海拔对两个因子有正向促进作用; 经纬度则对前者具负向影响, 对后者具正向影响。

**关键词:** 达乌里秦艽; 元素; 生态环境; 聚类分析; 主成分分析

**中图分类号:** Q 945.12:O 657.31 **文献标识码:** A

达乌里秦艽(*Gentiana dahurica* Fischer), 又名“小秦艽”, 为龙胆科(Gentianaceae)龙胆属多年生草本植物, 分布于海拔800~4500 m的草原、河谷阶地等生境下<sup>[1]</sup>。其以干燥根入药, 是治疗风湿类疾病的著名常用草药<sup>[2-3]</sup>, 以龙胆苦苷(gentiopicroside)为活性指标成分<sup>[3]</sup>。目前对达乌里秦艽开展的研究工作较为有限<sup>[4-6]</sup>, 尚未见其化学元素系统研究的报道。无机元素是植物体内化学成分的重要组成部分, 对植物的生长、发育以及繁殖等生命活动都起着重要的作用<sup>[7]</sup>。以往对中草药化学成分的研究多侧重于有机成分, 目前对中草药内无机元素的研究已经引起越来越多的关注。本研究测定了不同居群达乌里秦艽药用部位15种化学元素的含量, 探讨了元素分布模式及其与环境关系, 可为进一步认识该药材的元素含量特征和元素营养学及其功效提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

于2004年9月期间, 共在8个不同居群进行采集, 每一居群的个体数在20~30之间, 同一居群个体之间的采集距离至少为15 m。采集后将其混匀, 去除杂物尘土, 用去离子水洗净, 自然风干, 粉碎, 过100目筛, 待用。同时用GPS记录各样点的海拔和经纬度(见表1)。原植物标本由中国科学院西北高原生物研究所陈桂琛研究员鉴定为达乌里秦艽(*Gentiana dahurica* Fischer)。

### 1.2 仪器与试剂

采用IRIS 1000 ER/S型等离子体发射光谱仪(Therm Jerrrell Ash Co., USA)进行元素测定, 工

收稿日期: 2008-12-15

基金项目: 国家中西部专项(2001BA901A47)资助项目

通讯作者: 陈桂琛。E-mail: gcchen@nwipb.ac.cn

作参数为: 高频功率 1 150 W, 雾化器压力 30.06 psi (1 psi =  $6.89 \times 10^3$  Pa), 辅助气流量  $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 蠕动泵转速  $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样清洗时间 45 s, 提升量  $1.85 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试验用试剂均为分析纯(上海化学试剂厂); 水处理采用 Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司)。15 种元素标准物质均为色谱纯。

### 1.3 样品分析

称取 1.000 g 粉碎后样品, 加入 10 mL  $\text{HNO}_3$ , 冷浸 1 h 后加 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 再冷浸 12 h, 置于电热板上  $150 \sim 200^\circ\text{C}$  加热, 移入 50 mL 容量瓶, 加水定容至刻度, 干滤, 滤液上机测定。

### 1.4 数据处理

运用 SPSS 11.0 统计软件中因子分析和聚类分析方法, 讨论了 8 个不同采样点 15 种不同植物元素在达乌里秦艽根部的基本分布模式及其与环境的关系。

表 1 达乌里秦艽根部 15 种元素含量及生境因子

Table 1 The content of 15 elements in *G. dahurica* roots and ecological factors 单位:  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

元 素 Elements	采样点编号 Sampling number								平均值 Mean
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Ca	1 360.00	1 871.00	1 687.00	1 714.00	1 764.00	1 954.00	1 731.00	1 663.00	1 718.00
K	707.90	759.50	873.00	1 040.00	1 129.00	697.60	1 051.00	892.60	893.83
Mg	814.40	569.40	723.20	669.00	700.50	561.60	659.30	684.10	672.69
Ba	278.80	327.30	426.40	364.10	361.70	261.00	330.20	303.70	331.65
Fe	108.00	126.40	127.70	131.80	113.30	161.80	120.80	50.30	117.51
Na	84.26	64.84	102.50	179.90	100.20	135.90	70.59	70.77	101.12
Al	40.74	52.64	51.17	41.43	36.82	71.34	53.37	4.92	44.05
Zn	15.59	22.17	29.77	30.28	31.53	24.20	32.65	17.93	25.52
Mn	9.40	13.59	15.86	11.81	18.22	11.32	11.09	13.09	13.05
Cu	7.35	12.61	10.53	9.53	13.81	9.06	11.27	6.86	10.13
V	3.52	2.71	3.26	3.01	3.24	2.93	3.08	2.87	3.08
Ni	1.91	2.42	2.44	2.11	1.97	2.17	2.28	1.64	2.12
Ti	1.19	2.22	1.38	1.49	1.61	3.15	2.01	0.39	1.68
Sn	0.33	0.45	0.45	0.18	0.57	0.27	0.41	0.36	0.38
Co	0.00	0.07	0.09	0.13	0.03	0.07	0.03	0.07	0.06
海拔/m altitude	3 220	3 020	3 020	2 610	3 160	2 840	2 700	3 260	3 220
经度/ $^\circ$ longitude	100.242	101.041	101.003	101.950	97.967	102.175	101.683	101.133	100.242
纬度/ $^\circ$ latitude	37.256	37.86	36.874	36.383	36.067	35.657	36.25	35.9	37.256

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素含量水平

15 种化学元素在达乌里秦艽根部的含量水平如表 1 所示。就 8 个样本的平均含量水平而言, 元素含量由高到低的排列顺序为: Ca, K, Mg, Ba, Fe, Na, Al, Zn, Mn, Cu, V, Ni, Ti,

Sn, Co。大量元素 Ca, K 和 Mg 有较高的富集特征, 微量元素中又以 Ba, Fe 和 Na 的含量较高, 其余元素含量相对较低。达乌里秦艽对同一元素的吸收和积累在不同地方存在较大的差异, 以 Ca 为例, 其最高含量为  $1\ 954.00\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 最低含量为  $1\ 360.00\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 两者差别  $594\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表明达乌里秦艽植物元素具有地理分布差异的特征。

## 2.2 元素相关分析

表2中相关矩阵分析显示, 有5对元素显著相关( $P=0.05$ ), 分别是 Ca 和 V, K 和 Zn, Fe 和 Ni, Al 和 Ni, Mn 和 Sn; 另有5对元素极显著相关( $P=0.01$ ), 分别为 Ca 和 Mg, Mg 和 V, Fe 和 Al, Fe 和 Ti, Al 和 Ti。可见上述元素之间关系较密切, 呈显著正相关的元素之间具有协同促进的作用, 而表现负相关关系的元素之间则具有一定程度的拮抗抑制作用。其余各元素之间虽然也都具有一定相关性, 但是均未达到显著性水平。

表2 元素相关分析矩阵

Table 2 Correlation coefficient matrix of elements in *G. dahurica* roots

元素	Ca	K	Mg	Ba	Fe	Na	Al	Zn	Mn	Cu	V	Ni	Ti	Sn	Co
K	0.063														
Mg	-0.939**	0.128													
Ba	0.022	0.553	0.199												
Fe	0.476	-0.181	-0.424	0.044											
Na	0.199	0.168	-0.119	0.147	0.512										
Al	0.457	-0.298	-0.438	-0.048	0.957**	0.267									
Zn	0.423	0.754*	-0.197	0.653	0.435	0.351	0.351								
Mn	0.319	0.188	0.010	0.662	-0.091	-0.074	-0.169	0.460							
Cu	0.499	0.478	-0.332	0.481	0.382	-0.098	0.363	0.676	0.661						
V	-0.748*	0.071	0.874**	0.158	0.012	0.035	0	0.010	-0.022	-0.132					
Ni	0.400	-0.095	-0.095	0.440	0.722*	0.055	0.777*	0.496	0.116	0.563	-0.148				
Ti	0.695	-0.268	-0.700	-0.270	0.876**	0.240	0.911**	0.291	-0.131	0.398	-0.283	0.599			
Sn	0.078	0.276	0.095	0.368	-0.199	-0.663	-0.091	0.222	0.733*	0.670	0.128	0.163	-0.086		
Co	0.419	0.076	-0.402	0.435	0.200	0.626	0.033	0.260	0.129	-0.050	-0.501	0.283	0.023	-0.466	1

\*  $P$  在 0.05 水平上达到显著相关, \*\*  $P$  在 0.01 水平上达到极显著相关。

\* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed), \*\* Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)。

## 2.3 元素聚类分析

表1中各原始数据虽然量纲相同, 但是变量之间的数量级差异较大, 因此先对原始数据进行标准化处理(“Z-scores”方法), 然后在欧氏距离系数下以 Average linkage 法进行聚类分析。结果表明(见图1), 15种元素可聚为6大类。第I类包括元素 Fe, Al, Ti 和 Ni, 其间的距离较小, 其中又以 Fe, Al 和 Ti 之间距离最小(小于5), 说明这几个元素含量差异最小, 关系较近; 第II类中, 元素 Ca 因为其远远高于其它元素的含量而单独聚为一类; 第III类包括元素 Na 和 Co; 第IV类包括元素 Mn, Sn 和 Cu, 其中又以 Mn 和 Sn 的距离较近; 第V类包括元素 K, Zn 和 Ba, K 和 Zn 的距离最近; 第VI类包括元素 Mg 和 V, 两者之间的距离小于5。上述聚类结果进一步揭示了各元素之间的相互关系, 同时也验证了上述相关分析的结果。

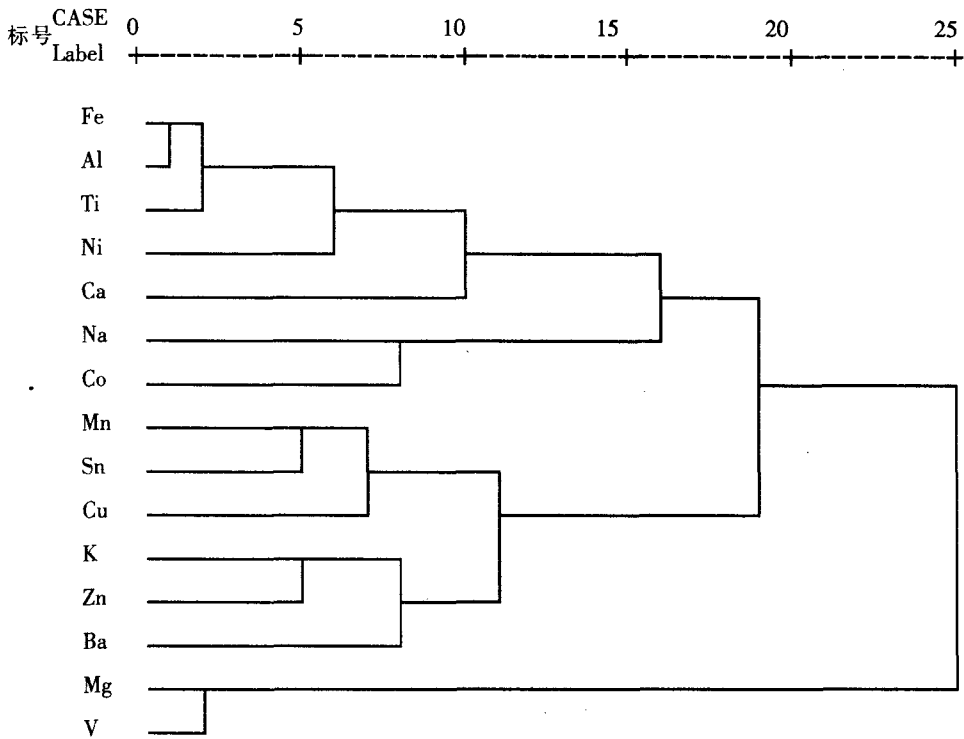


图 1 元素聚类树状图

Fig 1 Dendrogram hierarchy cluster analysis of 15 elements

2.4 元素主成分分析

为进一步揭示达乌里秦艽元素分布特征，对不同地点植物元素数据进行了主成分分析。主成分分析是药用植物化学成分分析中一种有效的分析方法，已广泛应用于化学试验数据的统计分析。它能够大量的数据降维，用尽可能少的因子来解释试验观测变量，反映事物的本来面貌。结果表明(见表 3)，前 2 个主成分特征值的累积贡献率达 93.228%，说明两者可以解释原始数据变量 93% 以上的信息，因此，提取出前 2 个主成分因子进行分析。

表 4 列出了前 2 个主成分的指标因子负荷量，按照各指标因子负荷量的大小，对其进行了分类。第 1 主成分中，指标因子负荷量较大的变量是 Mg 和 Ca，前者占有较大的负相荷载(-0.966)，

表 3 主成分的初始特征值和贡献率

Table 3 Eigenvalues and percentage of variances of principle components

成分 Component	初始特征值 Initial eigenvalues		
	总数 Total	变异率/% Variance ratio	累积/% Cumulative
	1	36.989	52.461
2	28.745	40.767	93.228
3	2.251	3.193	96.421
4	1.624	2.303	98.724
5	0.576	0.816	99.541
6	0.317	0.450	99.990
7	6.860E-03	9.730E-03	100.000

后者具有较大的正相荷载(0.953),说明这两者在达乌里秦艽根部表现出相反的富集趋势。Mg 是许多酶的活化剂,能加强酶促反应,有利于促进碳水化合物的代谢和植物的呼吸作用。Ca 不仅能影响代谢作用,而且能中和代谢过程中所产生的有机酸,起到调节体内 pH 值的功能。这两种元素的生理活性基本都与植物的代谢作用相关。有关高原环境条件下,不同 UV - B 辐射强度对同属另一植物麻花苳 (*Gentiana straminea* Maxim.) 的研究表明<sup>[8-9]</sup>,随着辐射强度的增加,该物种的光合作用和呼吸作用均呈现增强的趋势。对于同科属的达乌里秦艽而言,在长期适应高原气候环境的自然选择过程中,其与麻花苳在生理适应机制方面应存在共性。采样时正值高原 9 月份天气,紫外辐射比较强烈,日均温也较高,在此环境条件下,达乌里秦艽体内代谢作用会增强。这种适当的高含量的 Mg 和 Ca 可有利于增强达乌里秦艽根部代谢作用,适应高原恶劣的生态环境,因此,可以将第 1 主成分因子称为“代谢增强”因子。

第 2 主成分中,指标因子 K 和 Zn 占有较大的负荷量,且都为正相荷载,说明两者在达乌

里秦艽根部的累积趋势较为一致。当第 2 主成分的值变大时,元素 K 和 Zn 的负荷量将增大,反之亦然。K 在植物体内的主要功能是激活酶和促进蛋白质代谢。Zn 也是许多酶的必要组成元素,比如脱氢酶和蛋白酶,且强光和低锌条件下会影响到 DNA 和 RNA 聚合酶等含锌蛋白酶的活性<sup>[10]</sup>。K 和 Zn 在植物体内较高的正向富集,利于核酸、蛋白质等的合成和活性的增强,进而对次生代谢产生一定影响。因此,可认为第 2 主成分因子是“酶活促进”因子。

通过主成分分析,提取出反映达乌里秦艽根部所测定 15 种元素的基本特征的 2 个主成分因子,两者在对整个数据的解释中占 93%,较为客观地反映了所控制的各性状之间的相互关系。达乌里秦艽在长期的自然选择过程中,逐步形成了体内 Ca 和 Mg, K 和 Zn 较高的富集特征,并开始逐步向两个功能方向进行,一个方向与代谢作用相关,另一个与元素对酶的活性有关,最终作用于植物的次生代谢过程及其产物。对药用植物次生代谢的影响,会影响到其次生代谢产物的合成、产生、分配等,进而与药材的功效联系起来。已有研究表明,药物中无机元素的含量是决定中草药四性的物质基础和主要因素之一<sup>[11-12]</sup>。秦艽类植物的主要功能是祛风湿,清湿热,止痹痛<sup>[3]</sup>。据陈和利等<sup>[13]</sup>对中药功效与 4 种微量元素关系的研究报道,祛风湿类药物中,其 Zn, Cu 的含量(分别为  $26.22 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $10.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )与本实验测定结果近似(分别为  $25.52 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $10.13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),说明本研究中 Zn 和 Cu 可作为一部分祛风湿作用的元素。对于其它元素特征与达乌里秦艽功效之间的关系尚需进一步的研究。

表 4 旋转矩阵中前 2 个主成分的因子负荷量

Table 4 Loading matrix of the first two principal components in rotated component matrix

	主成分 Principal component	
	1	2
Ca	0.953	0.301
K	-0.239	0.970
Mg	-0.966	-0.098
Ba	-0.174	0.571
Fe	0.520	-0.048
Na	0.148	0.219
Al	0.536	-0.168
Zn	0.178	0.834
Mn	0.122	0.562
Cu	0.331	0.585
V	-0.768	-0.107
Ni	0.442	0.038
Ti	0.766	-0.096
Sn	-0.038	0.286
Co	0.383	0.202

## 2.5 元素与环境相关分析

对元素 2 个主成分因子与生态环境进行相关分析(见表 5)。结果表明,第 1 主成分和第 2 主成分均未与海拔和经纬度之间达到显著关系。2 个主成分因子与海拔之间均呈正相关关系,表明随着海拔增加,其“代谢增强”作用和“酶活促进”作用也随之增强。经纬度与第 1 主成分之间均表现出负相关关系,而与第 2 主成分则显示正相关关系,说明经纬度对元素的“代谢增强”具有负向影响,对“酶活促进”作用具正向影响,随经纬度的升高,达乌里秦艽“代谢作用”减弱,而“酶活作用”增强。

表 5 元素主成分因子与生态环境相关分析

Table 5 Correlation coefficient matrix of component factors and ecological environments

	第 1 主成分 Component 1	第 2 主成分 Component 2
海拔 Altitude	0.220	0.192
经度 Longitude	-0.331	0.251
纬度 Latitude	-0.184	0.329

### 参考文献:

- [1] HO T N, LIU S W. A worldwide monograph of *Gentiana* [M]. Beijing: Science Press, 2001: 174 - 175.
- [2] 杨永昌. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 11.
- [3] 中华人民共和国药典: (一部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 210 - 211.
- [4] 姬可平, 张西玲, 刘丽莎, 等. 小秦艽 rRNA 基因内转录间隔区测序鉴定的初步研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(4): 313 - 316.
- [5] 倪慧, 波拉提·马卡比力, 卿德刚, 等. 新疆产 5 种秦艽植株不同部位龙胆苦苷含量的薄层扫描法测定 [J]. 中药材, 2004, 27(4): 500 - 501.
- [6] 杨婕, 马骥, 周东星, 等. 达乌里秦艽化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(2): 187 - 189.
- [7] GOMEZ M R, CERUTHI S, OLSINA R A, et al. Metal content monitoring in *Hypericum perforatum* pharmaceutical derivatives by atomic absorption and emission spectrometry [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2004, 34: 569 - 576.
- [8] 岳向国, 韩发, 师生波, 等. 不同强度的 UV - B 辐射对高山植物麻花艽光合作用及暗呼吸的影响 [J]. 西北植物学报, 2005, 25(2): 231 - 235.
- [9] SHI S B, ZHU W Y, LI H M, et al. Photosynthesis of *Saussurea superba* and *Gentiana straminea* is not reduced after long-term enhancement of UV - B radiation [J]. Environmental and Experimental Botany, 2004, 51: 75 - 83.
- [10] 曹庸, 张敏, 于华忠, 等. 气象因子和矿物质元素对虎杖根茎白藜芦醇含量的影响 [J]. 应用生态学报, 2004, 15(7): 1143 - 1147.
- [11] 管竞环, 江宝林. 植物类中药四性与无机元素关系的初步研究 [J]. 中国医药学报, 1990, 5: 40 - 45.
- [12] 祁俊生, 徐辉碧, 周井炎, 等. 解表植物类中药中微量元素与功效关系 [J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(4): 449 - 452.
- [13] 陈和利, 刘晓瑜. 中药功效与四种微量元素关系的探讨 [J]. 中国中药杂志, 1989, 14(3): 36 - 39.

## Elemental Characterization of an Important Chinese Traditional and Tibetan Medicine *Gentiana dahurica* and Its Relationship with the Ecological Environments from Qinghai - Tibet Plateau

SUN Jing<sup>1</sup>, CHEN Guichen<sup>1</sup>, XU Wenhua<sup>1</sup>, HAN Youji<sup>1,2</sup>

- (1. Qinghai Key Laboratory of Qinghai - Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China;  
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In order to further understand the pharmacological efficacy and mechanism of an important Chinese and Tibetan medicine *Gentiana dahurica*, studies on the chemical elements distribution pattern and its relationship with ecological environments were discussed. The content of 15 major chemical elements in the officinal parts was determined by ICP - AES and analyzed by principle component analysis and cluster analysis. The results indicated that there were abundant concentration levels of analyzed elements in the roots of *G. dahurica*, and K, Ca and mg showed higher concentration levels. The distribution of elements exhibited geographical differentiation characteristic among different population. The analyzed elements had simulative and/or impeditive effects on each other, which could be also demonstrated by the cluster analysis. Two principal component factors were extracted by the principle component analysis, which presented 93% information of all the analyzed variables and could represent the characteristics of the original data. The first component and the second component could be expressed as “enhancing metabolism” factor and “accelerating enzymatic activity” factor, respectively. Altitude had the positive effect on the two factors, while longitude and latitude had negative and positive effects on the first component and the second component, respectively. The elemental characteristics may have the corporate effects on the secondary metabolism and the corresponding metabolism production, and exhibited certain relationship with the medicinal efficacy of this species.

**Key words:** *Gentiana dahurica* Fischer; elements; ecological environments; cluster analysis; principal component analysis

### 本编辑部可供选购图书

《广东微量元素科学》编辑部尚库存部分图书, 供读者选购。

《微量元素·血液病与癌》	10.00 元	《铅污染的危害与防治研究》	100.00 元
《微量元素铅与人》	16.00 元	《眼病微量元素临床与实验研究》	15.00 元
《微量元素医学精要》	21.00 元	《夺命铅魔》	20.00 元
《微量元素与疾病诊断及治疗》	21.00 元	《微量元素临床 260 题》	10.00 元
《实用元素医学》	92.00 元	《保护儿童远离铅危害》	9.00 元
《现代微量元素研究》	96.00 元	《头发元素分析临床应用发展史略》	8.00 元
《冯宗榴教授文集》	88.00 元	《头发微量元素分析与疾病诊断》	88.00 元
《微量元素防病指南》	15.00 元	《中老年人如何补充微量元素》	18.00 元
《微量元素导论》	16.90 元	《微量元素与心脑血管疾病》	25.00 元