

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.11.007

丰日落, 土比林场, 额其小里, 等. ICP-MS 法结合化学计量学分析甘松不同药用部位无机元素的差异 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(11): 81-99.

# ICP-MS 法结合化学计量学分析甘松 不同药用部位无机元素的差异

丰日落<sup>1,2</sup>, 土比林场<sup>1,2</sup>, 额其小里<sup>1,2</sup>, 罗江<sup>1,2</sup>,  
李文兵<sup>2</sup>, 刘圆<sup>2</sup>, 钟海蓉<sup>2,3</sup>, 李莹<sup>1,2</sup>

1. 西南民族大学 药学院, 成都 610225;

2. 青藏高原民族药用资源保护与利用国家民委重点实验室/

四川省羌彝药用资源保护与利用技术工程实验室, 成都 610225;

3. 四川中医药高等专科学校, 四川 绵阳 621000

**摘要:** 建立电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)同时测定甘松不同药用部位中 25 种无机元素. 通过 ICP-MS 对甘松样品中的 25 个无机元素进行定量分析, 并运用主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA)方法综合分析评估甘松不同药用部位的无机元素分布特征. 结果显示: 常量元素 K, Ca, Na 和 Mg 在甘松各部位中质量分数均较高, 叶中的 K, Ca 质量分数分别为根及根茎中的 1.57 和 1.19 倍. 微量元素及其他元素在根及根茎的丰富度高于叶部. OPLS-DA 分析表明: Al, K, Fe, Na, Ca 为甘松的特征元素, 根及根茎中 Na, Al, Fe 的质量分数分别为叶部的 3.15, 2.71 和 2.48 倍. 青海省久治县索呼日麻乡、黄南州河南县赛尔龙乡、果洛州久治县智青松多镇, 四川省阿坝州红原县邛溪镇、麦洼乡、阿木乡、安曲镇、若尔盖县班佑乡以及甘肃省甘南州玛曲县欧拉镇的根及根茎样品中 As 元素超出现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限度. 甘松不同药用部位独特的组成特征可为甘松药材的质量控制及安全性评价提供依据.

**关键词:** 甘松; 不同药用部位; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱法; 特征元素

中图分类号: S567.23

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2024)11-0081-19

## Analysis of Inorganic Elements in Different Medicinal Parts of *Nardostachys jatamansi* DC. by ICP-MS Combined with Chemometrics

收稿日期: 2024-01-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1708005); 四川省自然科学基金项目(2022NSFSC1588); 西南民族大学中央高校基本科研业务费专项(2023NYXXS075).

作者简介: 丰日落, 硕士研究生, 主要从事中药炮制与制剂方面的研究.

通信作者: 李莹, 博士, 副教授.

FENG Riluo<sup>1,2</sup>, Tubilinchang<sup>1,2</sup>, Eqixiaoli<sup>1,2</sup>,  
 LUO Jiang<sup>1,2</sup>, LI Wenbing<sup>2</sup>, LIU Yuan<sup>2</sup>,  
 ZHONG Hairong<sup>2,3</sup>, LI Ying<sup>1,2</sup>

1. College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China;

2. Sichuan Provincial Qiang-Yi Medicinal Resources Protection and Utilization Technology Engineering Laboratory/  
 Tibetan Plateau Ethnic Medicinal Resources Protection and Utilization Key Laboratory of National Ethnic Affairs  
 Commission of the People's Republic of China, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China;

3. Sichuan College of Traditional Chinese Medicine, Mianyang Sichuan 621000, China

**Abstract:** To establish a method for simultaneous determination of 25 inorganic elements in different medicinal parts of *Nardostachys jatamansi* DC. by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), ICP-MS was used to determine 25 inorganic elements in *N. jatamansi* DC. samples for quantitative analysis. Principal Component Analysis (PCA) and Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis (OPLS-DA) were used to comprehensively analyze and evaluate the distribution characteristics of inorganic elements in different medicinal parts of *N. jatamansi* DC. plants. The contents of major elements K, Ca, Na and Mg in all parts of *N. jatamansi* DC. were higher than other inorganic elements, and the contents of K and Ca in leaves were 1.57 and 1.19 times higher than those in roots and rhizomes, respectively. The abundance of trace elements and other elements in roots and rhizomes was higher than that in leaves. OPLS-DA analysis showed that Al, K, Fe, Na and Ca were the characteristic elements of *N. jatamansi* DC.. The contents of Na, Al and Fe in roots and rhizomes were significantly higher than those in leaves by 3.15, 2.71 and 2.48 times, respectively. The As in root and rhizome samples of Suohurima Town in Jiuzhi County of Qinghai Province, Saierlong Town in Henan County of Huangnan Prefecture, Zhiqingsongduo Town in Jiuzhi County of Guoluo Prefecture, Qiongxi Town, Maiwa Town, Amu Town, Anqu Town in Hongyuan County of Aba Prefecture, Sichuan Province, Banyou Town in Ruoergai County and Oula Town in Maqu County of Gannan Prefecture, Gansu Province exceeded the limit of current 'Green industry standard for import and export of medicinal plants and preparations'. The unique composition characteristics of different medicinal parts of *Nardostachys Radix et Rhizome* can provide a basis for quality control and safety evaluation of *Nardostachys Radix et Rhizome*. This study established a method for accurate and efficient analysis and evaluation of inorganic elements in different medicinal parts of *N. jatamansi* DC.. The method is accurate and efficient, and provides a scientific basis for the breeding, quality control, safety evaluation and comprehensive utilization of *N. jatamansi* DC..

**Key words:** *Nardostachys jatamansi* DC.; different medicinal parts; inorganic elements; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; characteristic elements

败酱科植物甘松(*Nardostachys jatamansi* DC.)的干燥根及根茎作“甘松”入药, 收载于历版《中华人民共和国药典》<sup>[1]</sup>中, 其干燥叶作“甘松叶”入药收载于《四川省藏药材标准》(2020年版)中. 甘松最早载于唐代《本草拾遗》, 《晶珠本草》《四部医典》等医药典籍中亦有记载<sup>[2-4]</sup>. 甘松在中医药体系和阿育吠陀医学体系中有悠久的历史, 并沿用至今, 具有理气止痛、开郁醒脾等功效. 甘松的野生药用资源分布于

喜马拉雅山脉, 在我国主要分布于四川、青海、甘肃、西藏等地区。

无机元素对药用植物次生代谢产物合成和中药活性表达等起关键作用<sup>[5]</sup>, 与用药安全密切相关<sup>[6]</sup>。研究表明, 中药中的活性成分与无机元素的质量分数和种类存在一定的协同作用<sup>[7-8]</sup>。因此, 研究植物中无机元素的分布规律, 对药用植物的品质资源、道地产区和安全性评价等方面具有重要意义。目前, 国内外对甘松的栽培研究主要集中在根及根茎, 以萜类、挥发油等有机成分作为指标对甘松药材进行质量评价<sup>[9-10]</sup>, 而关于甘松无机元素的研究较少。

西南民族大学青藏高原民族医药创新团队前期对四川、青海、甘肃和西藏等甘松产区甘松根及根茎中的无机元素进行了测定<sup>[11-12]</sup>, 发现不同产地的甘松根及根茎的无机元素类别和质量分数无显著差别, 但 Ba 元素质量分数相对较高。参考相关文献<sup>[13-18]</sup>, 本研究拟对甘松不同入药部位中的无机元素进行测定, 探讨其不同药用部位独特的无机元素组成特征, 并分析其与甘松植株不同指标性成分的相关性, 旨在为甘松的品种选育、质量控制、安全性评价和综合利用提供科学数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与设备

ICP-MS-2030LF 型电感偶耦合等离子体质谱仪[岛津企业管理(中国)有限公司]、MASTER-40 型超高压微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司)、DL-1G 实验多功能电炉(上海尚仪仪器设备有限公司)、ME104/02 万分之一电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)、ME55/02 十万分之一电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

### 1.2 材料与试剂

单元素标准溶液: 铝(Al, 批号: BWJ4224-2016)、砷(As, 批号: BWJ4223-2016)、钡(Ba, 批号: BWB2128-2016)、镉(Cd, 批号: BWB2077-2016)、钴(Co, 批号: BWB2089-2016)、铬(Cr, 批号: BWB2142-2016)、铯(Cs, 批号: BWB2136-2016)、铜(Cu, 批号: BWB2048-2016)、铁(Fe, 批号: GWB08616)、镓(Ga, 批号: BWJ4220-2016)、汞(Hg, 批号: BWB2127-2016)、锰(Mn, 批号: BWB2069-2016)、钼(Mo, 批号: BWB2268-2016)、钠[Na, 批号: GBW(E)083294]、镍(Ni, 批号: BWB2131-2016)、铅[Pb, 批号: GBW(E)083779-50]、铷(Rb, 批号: BWJ4221-2016)、钛(Ti, 批号: BWB2212-2016)、钒(V, 批号: BWB2136-2016)和锌(Zn, 批号: BWB2070-2016), 浓度为 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 均购于北京北方伟业计量技术研究院有限公司。钙[Ca, 批号: GBW(E)080118]、钾[K, 批号: GBW(E)080125]和镁[Mg, 批号: GBW(E)080126], 浓度为 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; 硒[Se, 批号: GBW(E)080215]和锶[Sr, 批号: GBW(E)080242], 浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 均购于中国计量科学研究院。内标溶液: 钪(Sc, 批号: GSBG62013-90)、锗(Ge, 批号: GSBG62073-90)、铟(In, 批号: GSBG62041-90)和铋(Bi, 批号: GSBG62072-90), 浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 均购于钢研纳克检测技术股份有限公司。水为屈臣氏蒸馏水; 硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化氢均为优级纯。

仿野生甘松样品来自于四川、青海、甘肃 3 个省份, 经西南民族大学青藏高原研究院刘圆教授鉴定为败酱科植物甘松(*N. jatamansi* DC.); 土壤样品均为各批次甘松植株对应的生长土壤。样品采集后除去泥沙及杂草, 自然阴干, 将根及根茎、叶分开, 分别切段并粉碎, 过三号筛, 置于阴凉干燥处储存。详细的样品信息见表 1。

表 1 甘松及其生长土壤样品来源

m

| 编号 | 来源                     | 海拔    |
|----|------------------------|-------|
| 1  | 四川省甘孜州理塘县濯桑苗圃(种苗为濯桑乡)  | —     |
| 2  | 四川省阿坝州红原县邛溪镇西南民族大学青藏基地 | 3 500 |
| 3  | 四川省阿坝州红原县邛溪镇西南民族大学青藏基地 | 3 500 |
| 4  | 四川省阿坝州红原县邛溪镇西南民族大学青藏基地 | 3 500 |
| 5  | 四川省阿坝州红原县邛溪镇西南民族大学青藏基地 | 3 500 |
| 6  | 四川省阿坝州红原县邛溪镇西南民族大学青藏基地 | 3 500 |
| 7  | 四川省阿坝州红原县阿木乡(收购鲜品)     | —     |
| 8  | 四川省阿坝州红原县安曲镇安下哈拉玛山     | 3 561 |
| 9  | 四川省阿坝州红原县阿木乡峨扎村        | 3 560 |
| 10 | 四川省阿坝州红原县麦洼乡麦洼一村       | 3 610 |
| 11 | 四川省阿坝州若尔盖县唐克镇俄色村       | 3 503 |
| 12 | 四川省阿坝州若尔盖县班佑乡多玛村       | 3 484 |
| 13 | 四川省阿坝州若尔盖县班佑乡求吉郎哇村     | 3 548 |
| 14 | 青海省黄南州河南县优干宁镇          | 3 610 |
| 15 | 青海省黄南州河南县赛尔龙乡          | 3 530 |
| 16 | 青海省果洛州久治县智青松多镇果江村      | 3 930 |
| 17 | 青海省果洛州久治县索呼日麻乡         | 4 130 |
| 18 | 甘肃省甘南州玛曲县欧拉镇           | 3 430 |
| 19 | 甘肃省甘南州玛曲县欧拉镇欧强村        | 3 520 |

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液制备

精密量取 8 种单元素标准储备溶液适量,用 2%硝酸溶液稀释,制成含 Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti 元素且质量浓度分别为 20, 50, 50, 50, 10, 1, 50, 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准品溶液 I. 精密称取其 16 种单元素标准储备液适量,用 2%硝酸溶液稀释,制备成含 Rb, Zn, Cr, V, Ba, Se, Cd, Mo, As, Co, Cu, Ni, Pb, Cs, Ga, Sr 元素且质量浓度分别为 100, 200, 200, 200, 1 000, 25, 1, 5, 100, 50, 50, 100, 50, 50, 50, 250  $\mu\text{g}/\text{L}$  的混合标准溶液 II. Hg 元素需要单独配制,精密量取 0.2 mL Hg 元素标准溶液,并加 0.2 mL Au 元素,用 2%硝酸溶液制成质量浓度为 1.25  $\mu\text{g}/\text{L}$  的标准溶液 III. 再将混合标准溶液 I, II 和 III 再分别逐级稀释 2 倍,共得到 5 个浓度点.

#### 1.3.2 内标溶液制备

精密量取标准内标溶液 Sc, Ge, In, Bi 适量,加蒸馏水配制成质量浓度分别为 0.50, 0.50, 0.02, 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混标溶液,即内标溶液.

#### 1.3.3 供试品溶液制备

精密称取生长土壤样品 0.1 g,置于聚四氟乙烯消解罐中,依次加入 6 mL 硝酸、2 mL 盐酸、2 mL 氢氟酸,放置 30 min,放入微波消解仪中进行消解,微波消解程序如表 2 所示.消解程序结束后,待降至室温时取下消解罐,放入赶酸仪中赶酸至近干,若有黑色残渣,再加入 2 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸,继续赶酸至近干,再加入 2 mL 硝酸使完全溶解,蒸馏水定容至 50 mL,0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过,备用.

表 2 微波消解程序

| 步骤 | 时间/min | 温度/°C   | 功率/W  |
|----|--------|---------|-------|
| 1  | 0~15   | 0→150   | 2 000 |
| 2  | 15~25  | 150→190 | 2 000 |
| 3  | 25~45  | 190→210 | 2 000 |

## 1.3.4 测试条件优化

分析类型为微型炬管(碰撞); 射频功率为 1.20 kW, 采样深度 5.0 mm, 等离子体气体积流量 9.0 L/min, 辅助气体积流量为 1.10 L/min, 载气体积流量 0.70 L/min, 池气体积流量为 6.0 L/min, 池电压-2 V, 能量过滤器 7.0 V, 雾化室温度 5.0 °C, 样品提升速率 20 r/min, 扫描方式为跳峰; 测定点数/峰为 1, 重复 5 次。

## 1.3.5 标准曲线制备

取配制的系列标准溶液, 按照“1.3.4”的测试条件进行测定, 以待测元素分析峰信号强度与内标元素响应值的比值为纵坐标(Y), 以元素标准溶液的质量浓度为横坐标(X), 绘制标准曲线, 获得各元素标准品的回归方程、线性范围及相关系数。结果表明, 线性关系良好。线性方程和仪器检出限见表 3。

表 3 线性方程和检出限

| 元素                | 回归方程  | 线性范围/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 相关系数     | 检出限/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 定量限/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
|-------------------|---|--|----------|--|--|
| <sup>23</sup> Na  | $Y=3.9727 \times 10^2 X - 2.0885 \times 10^2$ | 3 125~50 000                                   | 0.999 89 | 7.75   | 25.85  |
| <sup>24</sup> Mg  | $Y=2.1885 \times 10^2 X + 13.765$             | 625~10 000                                     | 0.999 92 | 1.72   | 5.73   |
| <sup>27</sup> Al  | $Y=77.3688 X + 8.3373$                        | 2.5~40   | 0.999 92 | 0.01   | 0.02   |
| <sup>39</sup> K   | $Y=1.9207 \times 10^2 X + 17.0002$            | 3 125~50 000                                   | 0.999 96 | 5.37   | 17.91  |
| <sup>42</sup> Ca  | $Y=3.6237 X - 2.1274$                         | 3 125~50 000                                   | 0.999 87 | 20.15  | 67.16  |
| <sup>47</sup> Ti  | $Y=94.6674 X + 5.9173$                        | 625~10 000                                     | 0.999 96 | 2.97   | 9.90   |
| <sup>51</sup> V   | $Y=4.4536 X - 0.2718$                         | 12.5~200                                       | 0.999 92 | 0.01   | 0.04   |
| <sup>52</sup> Cr  | $Y=6.6242 X + 0.8329$                         | 12.5~200                                       | 0.999 93 | 0.03   | 0.10   |
| <sup>55</sup> Mn  | $Y=2.8021 \times 10^3 X + 12.3331$            | 62.5~1 000                                     | 0.999 97 | 0.16   | 0.54   |
| <sup>56</sup> Fe  | $Y=3.6610 \times 10^3 X - 1.0541 \times 10^3$ | 3 125~50 000                                   | 0.999 84 | 0.26   | 0.86   |
| <sup>59</sup> Co  | $Y=10.4339 X - 1.2409$                        | 3.125~50                                       | 0.999 97 | 0.004  | 0.015  |
| <sup>60</sup> Ni  | $Y=3.0229 X - 0.1856$                         | 6.25~100                                       | 0.999 97 | 0.02   | 0.06   |
| <sup>65</sup> Cu  | $Y=4.4207 X - 3.2220 \times 10^3$             | 3.125~50                                       | 0.999 70 | 0.05   | 0.16   |
| <sup>66</sup> Zn  | $Y=1.8769 X - 6.7724$                         | 12.5~200                                       | 0.999 32 | 0.12   | 0.40   |
| <sup>71</sup> Ga  | $Y=2.0941 X - 0.4$                            | 3.125~50                                       | 0.999 92 | 0.01   | 0.03   |
| <sup>75</sup> As  | $Y=0.7565 X + 0.0692$                         | 6.25~100                                       | 0.999 98 | 0.03   | 0.10   |
| <sup>78</sup> Se  | $Y=0.0652 X + 0.0015$                         | 1.5625~25                                      | 0.999 92 | 0.04   | 0.15   |
| <sup>85</sup> Rb  | $Y=2.3809 X + 0.08$                           | 6.25~100                                       | 0.999 99 | 0.02   | 0.08   |
| <sup>88</sup> Sr  | $Y=3.3883 X - 10.7711$                        | 15.625~250                                     | 0.999 46 | 0.06   | 0.20   |
| <sup>97</sup> Mo  | $Y=2.0189 X - 0.0476$                         | 0.3125~5                                       | 0.999 96 | 0.01   | 0.02   |
| <sup>111</sup> Cd | $Y=2.3433 X - 9.6784 \times 10^3$             | 0.0625~1                                       | 0.999 96 | 0.001  | 0.002  |
| <sup>133</sup> Cs | $Y=7.1368 X - 0.4863$                         | 3.125~50                                       | 0.999 98 | 0.001  | 0.004  |
| <sup>137</sup> Ba | $Y=1.3477 X - 4.2633$                         | 62.5~1 000                                     | 0.999 96 | 0.05   | 0.16   |
| <sup>202</sup> Hg | $Y=1.5612 X - 0.4222$                         | 0.125~2  | 0.999 21 | 0.01   | 0.05   |
| <sup>209</sup> Pb | $Y=7.4947 X - 5.356$                          | 3.125~50                                       | 0.999 73 | 0.01   | 0.04   |

### 1.3.6 方法学考察

#### 1.3.6.1 重复性测定

精确称取同一样品 0.1 g, 平行进行 6 次测定, 按上述条件进行分析. 各元素测定值的  $RSD$  为 1.2%~3.8%, 结果表明, 测定方法的重复性良好.

#### 1.3.6.2 精密度测定

吸取各标准溶液重复进样 6 次, 计算无机元素的峰强度  $RSD$  为 1.36%~4.62%, 结果表明, 仪器测定的精密度良好.

#### 1.3.6.3 稳定性测定

取上述制备的供试品溶液, 测定后置于 0~4 °C 条件下保存, 按上述条件分别于 0, 1, 3, 5, 7 d 进行测定. 各测定值的  $RSD$  为 2.4%~4.2%, 结果表明, 供试品中各测定元素 7 d 内的稳定性良好.

#### 1.3.6.4 加样回收率测定

精确称取已知目标元素质量分数的样品(批号: G1)约 0.05 g, 共 6 份, 分别准确加入各测定元素的标准溶液适量, 按上述条件进行测定. 各测定元素的回收率为 89.7%~103.4%,  $RSD$  为 1.4%~4.7%, 结果表明, 该方法的回收率较高.

### 1.3.7 甘松无机元素质量分数测定

将甘松的根及根茎、叶各样品按照“1.3.3”的方法制备供试品溶液, 取上述制备的各供试品溶液按“1.3.4”的方法测定无机元素质量分数.

## 2 结果与分析

### 2.1 甘松不同部位的无机元素质量分数

由表 4、表 5 可以看出, 甘松不同部位的无机元素种类几乎一致, 但其质量分数存在明显差异. 其中, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba 元素在甘松各部位的质量分数较高, 表明甘松对这些无机元素的积累能力较强; Sr, Cr, Zn, Rb, V, Cu, Ni 等元素的质量分数次之, 其余元素的平均质量分数均低于 1.00 mg/kg.

常量元素中, K, Ca, Na, Mg 在甘松不同部位的质量分数较高, 表明甘松对这些无机元素的累积能力较强. 其中, K 和 Ca 在叶的质量分数高于根及根茎, 而 Na, Mg 在根及根茎中的质量分数高于叶. 微量元素中, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Sr, V, Co, Cr, Al, Ba, Ga, Ti, Rb 和 Cs 在甘松根及根茎中的质量分数普遍高于叶.

重金属元素中, 甘松的根及根茎样品中 Cd 和 Hg 的质量分数均符合规定标准; G17 样品中 Cu, As, Pb 的质量分数均超出限度; G10 和 G19 样品中 As 和 Pb 的质量分数均超出限度; G3, G4, G5, G6, G7, G8, G12, G13, G15, G16 样品中 As 的质量分数超出限度, 为 2.03~5.83 mg/kg; G9 和 G16 样品中 Pb 的质量分数超出限度.

从叶样品的无机元素分析结果来看, 所有样品的 Cu, Cd, Hg 和 Pb 的质量分数均符合规定标准; Y1, Y7 和 Y8 样品中的 As 元素质量分数超出限度.

表 4 甘松根及根茎的无机元素质量分数

mg · kg<sup>-1</sup>

| 批次 | Na       | Mg       | Al        | K         | Ca       | Ti     | V     | Cr    | Mn     | Fe       | Co   |
|----|----------|----------|-----------|-----------|----------|--------|-------|-------|--------|----------|------|
| G1 | 489.85   | 1 804.95 | 3 228.00  | 9 467.50  | 3 916.15 | 148.90 | 4.63  | 32.42 | 88.45  | 2 002.75 | 1.12 |
| G2 | 3 096.60 | 2 362.45 | 8 430.50  | 9 517.50  | 5 038.65 | 425.15 | 11.55 | 34.20 | 142.95 | 5 187.75 | 2.35 |
| G3 | 3 566.60 | 2 402.45 | 10 280.50 | 10 617.50 | 7 481.15 | 493.90 | 13.40 | 65.77 | 155.45 | 6 425.25 | 2.62 |
| G4 | 3 611.60 | 3 102.45 | 11 705.50 | 13 142.50 | 4 843.65 | 563.90 | 15.27 | 76.02 | 153.95 | 7 150.25 | 2.74 |
| G5 | 2 781.60 | 1 904.95 | 8 430.50  | 10 092.50 | 3 868.65 | 509.65 | 14.80 | 78.27 | 165.45 | 6 675.25 | 3.12 |
| G6 | 2 656.60 | 2 899.95 | 10 355.50 | 14 492.50 | 5 008.65 | 487.15 | 13.57 | 79.27 | 142.95 | 6 375.25 | 2.76 |
| G7 | 3 140.07 | 2 830.32 | 10 344.83 | 12 503.67 | 5 432.58 | 592.10 | 13.48 | 79.64 | 146.71 | 6 666.00 | 2.75 |

续表 4

| 批次  | Na       | Mg                 | Al        | K         | Ca                | Ti     | V     | Cr    | Mn     | Fe       | Co   |        |                   |      |
|-----|----------|--------------------|-----------|-----------|-------------------|--------|-------|-------|--------|----------|------|--------|-------------------|------|
| G8  | 2 736.60 | 2 504.95           | 10 980.50 | 9 292.50  | 7 081.15          | 521.40 | 15.15 | 36.15 | 167.95 | 6 300.25 | 2.74 |        |                   |      |
| G9  | 2 331.60 | 1 617.45           | 6 503.00  | 9 390.00  | 5 651.15          | 521.40 | 15.05 | 33.82 | 157.45 | 6 795.25 | 3.35 |        |                   |      |
| G10 | 3 501.60 | 2 887.45           | 13 930.50 | 11 217.50 | 8 856.15          | 736.40 | 20.67 | 51.27 | 213.95 | 8 575.25 | 3.65 |        |                   |      |
| G11 | 1 909.10 | 2 044.95           | 6 355.50  | 9 367.50  | 8 856.15          | 331.40 | 9.60  | 33.40 | 251.45 | 4 435.25 | 2.34 |        |                   |      |
| G12 | 1 579.10 | 1 847.45           | 3 893.00  | 8 292.50  | 9 506.15          | 188.90 | 6.05  | 18.00 | 421.95 | 4 050.25 | 2.20 |        |                   |      |
| G13 | 1 776.60 | 2 034.95           | 5 680.50  | 9 467.50  | 8 806.15          | 281.15 | 8.37  | 28.85 | 351.95 | 4 727.75 | 2.35 |        |                   |      |
| G14 | 1 579.10 | 2 032.45           | 3 878.00  | 8 742.50  | 11 606.15         | 201.90 | 6.35  | 21.50 | 171.70 | 2 915.25 | 1.19 |        |                   |      |
| G15 | 2 244.10 | 2 269.95           | 8 305.50  | 9 317.50  | 9 556.15          | 430.15 | 12.90 | 30.85 | 138.70 | 5 400.25 | 2.29 |        |                   |      |
| G16 | 2 921.60 | 2 457.45           | 11 130.50 | 9 192.50  | 9 181.15          | 538.90 | 15.10 | 51.52 | 297.95 | 7 275.25 | 3.67 |        |                   |      |
| G17 | 2 841.60 | 2 374.95           | 11 630.50 | 8 592.50  | 9 131.15          | 576.40 | 16.40 | 41.52 | 414.45 | 7 700.25 | 5.11 |        |                   |      |
| G18 | 2 309.10 | 1 934.95           | 6 930.50  | 9 392.50  | 9 356.15          | 362.15 | 9.65  | 34.80 | 98.70  | 4 337.75 | 1.69 |        |                   |      |
| G19 | 3 804.10 | 2 849.95           | 14 705.50 | 10 942.50 | 10 431.15         | 728.90 | 21.55 | 55.27 | 226.45 | 9 200.25 | 3.71 |        |                   |      |
| 最小值 | 489.85   | 1 617.45           | 3 228.00  | 8 292.50  | 3 868.65          | 148.90 | 4.63  | 18.00 | 88.45  | 2 002.75 | 1.12 |        |                   |      |
| 最大值 | 3 804.10 | 3 102.45           | 14 705.50 | 14 492.50 | 11 606.15         | 736.40 | 21.55 | 79.64 | 421.95 | 9 200.25 | 5.11 |        |                   |      |
| 平均值 | 2 572.48 | 2 324.44           | 8 773.62  | 10 160.06 | 7 558.33          | 454.73 | 12.82 | 46.45 | 205.71 | 5 905.03 | 2.72 |        |                   |      |
| 标准差 | 847.77   | 435.95             | 3 326.40  | 1 643.80  | 2 370.85          | 167.53 | 4.56  | 20.40 | 98.77  | 1 850.39 | 0.94 |        |                   |      |
| 批次  | Ni       | Cu                 | Zn        | Ga        | As                | Se     | Rb    | Sr    | Mo     | Cd       | Cs   | Ba     | Pb                | Hg   |
| G1  | 8.38     | 8.20               | 20.59     | 1.19      | 1.68              | 0.24   | 11.47 | 26.87 | 0.09   | 0.03     | 0.77 | 64.66  | 1.81              | 0.03 |
| G2  | 7.13     | 8.55               | 25.64     | 2.96      | 1.96              | 0.74   | 19.00 | 49.62 | 0.11   | 0.05     | 1.17 | 179.16 | 3.59              | 0.01 |
| G3  | 9.86     | 10.47              | 32.09     | 3.60      | 2.51 <sup>#</sup> | 0.78   | 21.47 | 65.52 | 0.30   | 0.07     | 1.45 | 190.91 | 4.32              | 0.02 |
| G4  | 11.06    | 11.25              | 34.21     | 4.04      | 2.98 <sup>#</sup> | 0.84   | 25.00 | 51.77 | 0.20   | 0.11     | 1.77 | 198.66 | 4.45              | 0.03 |
| G5  | 26.26    | 13.92              | 35.14     | 3.61      | 5.83 <sup>#</sup> | 0.79   | 22.05 | 62.02 | 0.56   | 0.15     | 1.84 | 87.01  | 4.42              | 0.02 |
| G6  | 32.08    | 13.52              | 32.56     | 3.49      | 7.01 <sup>#</sup> | 0.68   | 21.10 | 58.02 | 0.47   | 0.10     | 1.66 | 180.91 | 3.98              | 0.06 |
| G7  | 26.96    | 10.90              | 31.93     | 3.54      | 5.74 <sup>#</sup> | 0.71   | 22.30 | 39.94 | 0.19   | —        | 1.57 | 181.45 | 3.47              | —    |
| G8  | 8.98     | 12.87              | 36.24     | 3.39      | 3.03 <sup>#</sup> | 0.62   | 21.40 | 53.02 | 0.29   | 0.06     | 2.18 | 195.16 | 4.62              | 0.04 |
| G9  | 7.61     | 13.82              | 41.76     | 3.26      | 0.78              | 0.59   | 24.35 | 56.52 | 0.15   | 0.08     | 2.19 | 141.16 | 5.33 <sup>#</sup> | 0.02 |
| G10 | 10.53    | 12.75              | 36.34     | 4.96      | 4.33 <sup>#</sup> | 1.00   | 29.02 | 69.77 | 0.38   | 0.07     | 3.10 | 231.41 | 7.05 <sup>#</sup> | 0.03 |
| G11 | 5.48     | 11.35              | 32.81     | 2.25      | 1.73              | 0.47   | 15.45 | 59.02 | 0.50   | 0.09     | 1.20 | 192.66 | 3.33              | 0.04 |
| G12 | 3.38     | 10.22              | 33.76     | 1.43      | 2.03 <sup>#</sup> | 0.31   | 22.10 | 60.27 | 1.12   | 0.05     | 0.86 | 126.66 | 2.65              | —    |
| G13 | 5.23     | 11.12              | 33.14     | 1.98      | 2.11 <sup>#</sup> | 0.40   | 15.07 | 58.52 | 0.30   | 0.06     | 1.13 | 166.66 | 3.84              | —    |
| G14 | 3.38     | 8.92               | 32.51     | 1.41      | 1.53              | 0.27   | 21.85 | 64.02 | 0.50   | 0.09     | 0.86 | 117.66 | 2.85              | 0.02 |
| G15 | 7.03     | 12.42              | 29.24     | 2.98      | 2.23 <sup>#</sup> | 0.55   | 18.47 | 61.02 | 0.25   | 0.08     | 1.62 | 164.41 | 3.35              | 0.04 |
| G16 | 9.03     | 17.60              | 43.26     | 3.94      | 3.26 <sup>#</sup> | 0.78   | 24.57 | 63.77 | 0.19   | 0.16     | 2.20 | 197.91 | 6.25 <sup>#</sup> | 0.07 |
| G17 | 9.61     | 20.62 <sup>#</sup> | 60.41     | 4.02      | 3.68 <sup>#</sup> | 0.66   | 24.75 | 65.27 | 0.27   | 0.17     | 2.64 | 176.91 | 6.40 <sup>#</sup> | 0.04 |
| G18 | 5.21     | 10.67              | 32.91     | 2.45      | 1.98              | 0.52   | 16.25 | 53.52 | 0.29   | 0.07     | 1.11 | 136.91 | 4.49              | 0.01 |
| G19 | 10.48    | 16.10              | 42.89     | 5.20      | 5.13 <sup>#</sup> | 0.99   | 29.17 | 68.77 | 0.82   | 0.12     | 2.72 | 219.91 | 7.30 <sup>#</sup> | 0.03 |
| 最小值 | 3.38     | 8.20               | 20.59     | 1.19      | 0.78              | 0.24   | 11.47 | 26.87 | 0.09   | 0.00     | 0.77 | 64.66  | 1.81              | 0.00 |
| 最大值 | 32.08    | 20.62              | 60.41     | 5.20      | 7.01              | 1.00   | 29.17 | 69.77 | 1.12   | 0.17     | 3.10 | 231.41 | 7.30              | 0.07 |
| 平均值 | 10.93    | 12.38              | 35.13     | 3.14      | 3.13              | 0.63   | 21.31 | 57.22 | 0.37   | 0.09     | 1.69 | 165.80 | 4.39              | 0.03 |
| 标准差 | 8.18     | 3.13               | 8.16      | 1.13      | 1.72              | 0.22   | 4.58  | 10.29 | 0.26   | 0.04     | 0.67 | 43.50  | 1.49              | 0.02 |

注: G 代表根及根茎; # 表示超出《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》对重金属的限定; — 表示未检测到。

表 5 甘松叶的无机元素质量分数

mg · kg<sup>-1</sup>

| 批次  | Na       | Mg       | Al       | K         | Ca        | Ti     | V     | Cr    | Mn     | Fe       | Co   |
|-----|----------|----------|----------|-----------|-----------|--------|-------|-------|--------|----------|------|
| Y1  | 510.05   | 1 593.93 | 4 543.50 | 11 619.50 | 12 849.08 | 204.08 | 8.00  | 67.39 | 109.13 | 3 236.50 | 1.75 |
| Y2  | 1 062.55 | 3 371.43 | 3 451.00 | 11 669.50 | 10 149.08 | 160.33 | 5.70  | 25.87 | 79.13  | 2 634.00 | 1.12 |
| Y3  | 1 235.05 | 2 053.93 | 4 378.50 | 11 794.50 | 10 924.08 | 224.33 | 7.27  | 61.39 | 106.38 | 3 089.00 | 1.45 |
| Y4  | 1 327.55 | 2 581.43 | 4 743.50 | 10 594.50 | 10 574.08 | 226.08 | 7.82  | 71.39 | 93.63  | 3 391.50 | 1.46 |
| Y5  | 1 550.05 | 2 526.43 | 6 223.50 | 12 719.50 | 8 699.08  | 314.33 | 10.80 | 83.14 | 119.38 | 4 574.00 | 2.02 |
| Y6  | 1 512.55 | 2 036.43 | 4 581.00 | 12 019.50 | 9 649.08  | 216.58 | 9.25  | 71.14 | 118.13 | 3 691.50 | 1.72 |
| Y7  | 968.40   | 2 561.98 | 5 644.83 | 20 037.00 | 9 215.92  | 305.27 | 7.63  | 38.31 | 97.88  | 3 544.33 | 1.22 |
| Y8  | 895.05   | 2 291.43 | 3 531.00 | 17 319.50 | 8 049.08  | 230.33 | 7.80  | 31.44 | 85.63  | 3 069.00 | 1.40 |
| Y9  | 171.80   | 2 023.93 | 1 118.50 | 20 794.50 | 8 249.08  | 54.58  | 2.39  | 8.59  | 79.38  | 941.50   | 0.53 |
| Y10 | 905.05   | 2 523.93 | 3 711.00 | 20 969.50 | 10 749.08 | 201.08 | 6.77  | 24.02 | 83.38  | 2 634.00 | 1.23 |
| Y11 | 133.30   | 1 601.43 | 688.50   | 17 644.50 | 6 549.08  | 34.63  | 1.62  | 5.79  | 49.88  | 415.00   | 0.36 |
| Y12 | 147.55   | 1 398.93 | 330.00   | 13 919.50 | 5 271.58  | 16.83  | 0.90  | 3.03  | 87.38  | 251.50   | 0.30 |
| Y13 | 218.80   | 1 718.93 | 703.50   | 19 244.50 | 6 649.08  | 31.58  | 1.58  | 6.14  | 84.13  | 451.50   | 0.46 |
| Y14 | 144.30   | 1 741.43 | 558.50   | 16 444.50 | 6 874.08  | 25.90  | 1.38  | 5.64  | 52.38  | 398.25   | 0.31 |
| Y15 | 474.55   | 2 058.93 | 1 536.00 | 20 719.50 | 8 974.08  | 72.33  | 3.12  | 13.29 | 43.05  | 1 246.50 | 0.60 |
| Y16 | 562.55   | 2 076.43 | 2 141.00 | 17 394.50 | 8 499.08  | 101.33 | 3.94  | 13.12 | 78.88  | 1 589.00 | 0.85 |
| Y17 | 615.05   | 2 238.93 | 3 321.00 | 16 769.50 | 8 524.08  | 163.08 | 5.82  | 34.89 | 94.13  | 2 409.00 | 1.25 |
| Y18 | 1 380.05 | 2 313.93 | 4 081.00 | 15 594.50 | 10 549.08 | 205.08 | 6.55  | 35.34 | 68.88  | 2 869.00 | 1.19 |
| Y19 | 1 700.05 | 2 218.93 | 6 148.50 | 14 844.50 | 10 574.08 | 340.33 | 10.72 | 59.14 | 102.63 | 4 844.00 | 1.90 |
| 最小值 | 133.30   | 1 398.93 | 330.00   | 10 594.50 | 5 271.58  | 16.83  | 0.90  | 3.03  | 43.05  | 251.50   | 0.30 |
| 最大值 | 1 700.05 | 3 371.43 | 6 223.50 | 20 969.50 | 12 849.08 | 340.33 | 10.80 | 83.14 | 119.38 | 4 844.00 | 2.02 |
| 平均值 | 816.54   | 2 154.35 | 3 233.39 | 15 900.68 | 9 030.10  | 164.64 | 5.74  | 34.69 | 85.97  | 2 383.11 | 1.11 |
| 标准差 | 532.80   | 457.48   | 1 950.45 | 3 504.40  | 1 866.28  | 103.36 | 3.18  | 26.58 | 21.56  | 1 435.30 | 0.56 |

| 批次  | Ni    | Cu    | Zn    | Ga   | As                | Se   | Rb    | Sr    | Mo   | Cd   | Cs   | Ba     | Pb   | Hg   |
|-----|-------|-------|-------|------|-------------------|------|-------|-------|------|------|------|--------|------|------|
| Y1  | 11.38 | 5.04  | 29.99 | 1.78 | 2.84 <sup>#</sup> | 0.25 | 15.39 | 50.56 | 0.24 | 0.03 | 1.09 | 97.53  | 2.93 | 0.03 |
| Y2  | 6.28  | 5.29  | 20.22 | 1.24 | 0.94              | 0.25 | 12.74 | 46.51 | —    | 0.02 | 0.57 | 101.53 | 1.69 | 0.00 |
| Y3  | 10.46 | 6.24  | 23.67 | 1.61 | 1.04              | 0.30 | 13.41 | 62.36 | 0.15 | 0.03 | 0.67 | 183.03 | 2.04 | 0.00 |
| Y4  | 11.43 | 8.44  | 29.84 | 1.76 | 1.31              | 0.39 | 15.11 | 59.61 | 0.13 | 0.03 | 0.77 | 162.28 | 2.18 | —    |
| Y5  | 10.51 | 11.79 | 29.29 | 2.37 | 1.86              | 0.49 | 12.41 | 51.61 | 0.23 | 0.06 | 0.90 | 113.53 | 2.95 | —    |
| Y6  | 11.86 | 11.29 | 31.64 | 1.72 | 1.94              | 0.43 | 11.21 | 63.36 | 0.08 | 0.04 | 0.70 | 133.78 | 2.21 | 0.01 |
| Y7  | 5.78  | 7.68  | 28.96 | 2.00 | 3.47 <sup>#</sup> | 0.37 | 15.80 | 50.82 | 0.08 | 0.04 | 1.21 | 120.29 | 2.70 | —    |
| Y8  | 4.98  | 6.14  | 24.74 | 1.39 | 2.46 <sup>#</sup> | 0.20 | 14.61 | 41.51 | 0.10 | 0.03 | 0.88 | 103.53 | 2.44 | 0.07 |
| Y9  | 5.83  | 5.91  | 24.24 | 0.32 | 0.29              | 0.02 | 15.69 | 35.41 | 0.07 | 0.03 | 0.31 | 109.28 | 0.77 | —    |
| Y10 | 7.21  | 7.31  | 25.27 | 1.39 | 1.26              | 0.23 | 14.51 | 45.01 | 0.32 | 0.02 | 0.88 | 142.78 | 1.94 | 0.06 |
| Y11 | 2.88  | 4.55  | 17.62 | 0.15 | 0.21              | 0.02 | 9.56  | 32.31 | 0.03 | 0.02 | 0.19 | 100.03 | 0.37 | —    |
| Y12 | 1.16  | 4.69  | 19.39 | 0.07 | 0.08              | 0.01 | 21.11 | 33.18 | 0.24 | 0.01 | 0.16 | 72.03  | 0.35 | —    |

续表 5

| 批次  | Ni    | Cu    | Zn    | Ga   | As   | Se   | Rb    | Sr    | Mo   | Cd   | Cs   | Ba     | Pb   | Hg   |
|-----|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|--------|------|------|
| Y13 | 3.72  | 5.59  | 19.94 | 0.16 | 0.19 | 0.01 | 12.86 | 32.93 | 0.17 | 0.01 | 0.20 | 88.28  | 0.53 | —    |
| Y14 | 1.76  | 4.81  | 20.27 | 0.14 | 0.16 | 0.02 | 29.06 | 31.93 | 0.13 | 0.02 | 0.20 | 55.78  | 0.59 | —    |
| Y15 | 3.37  | 7.01  | 20.22 | 0.45 | 0.44 | 0.03 | 12.81 | 32.63 | 0.18 | 0.02 | 0.36 | 75.03  | 0.96 | —    |
| Y16 | 8.56  | 7.01  | 26.37 | 0.63 | 0.54 | 0.03 | 15.64 | 34.08 | 0.08 | 0.03 | 0.53 | 66.28  | 1.29 | —    |
| Y17 | 9.41  | 8.31  | 28.32 | 1.22 | 1.11 | 0.19 | 16.76 | 36.43 | 0.17 | 0.03 | 0.87 | 85.03  | 1.98 | —    |
| Y18 | 5.23  | 6.81  | 29.14 | 1.46 | 1.11 | 0.29 | 17.21 | 39.51 | 0.18 | 0.03 | 0.70 | 102.28 | 2.62 | —    |
| Y19 | 8.33  | 8.06  | 32.94 | 2.28 | 1.86 | 0.49 | 17.14 | 45.63 | 0.1  | 0.04 | 1.06 | 130.28 | 3.8  | —    |
| 最小值 | 1.16  | 4.55  | 17.62 | 0.07 | 0.08 | 0.01 | 9.56  | 31.93 | 0.00 | 0.01 | 0.16 | 55.78  | 0.35 | 0.00 |
| 最大值 | 11.86 | 11.79 | 32.94 | 2.37 | 3.47 | 0.49 | 29.06 | 63.36 | 0.32 | 0.06 | 1.21 | 183.03 | 3.80 | 0.07 |
| 平均值 | 6.85  | 6.95  | 25.37 | 1.17 | 1.22 | 0.21 | 15.42 | 43.44 | 0.14 | 0.03 | 0.64 | 107.50 | 1.81 | 0.01 |
| 标准差 | 3.41  | 2.03  | 4.71  | 0.77 | 0.98 | 0.17 | 4.18  | 10.58 | 0.08 | 0.01 | 0.33 | 32.62  | 1.00 | 0.02 |

注: Y 代表叶; # 表示超出《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》对重金属的限定; — 表示未检测到。

## 2.2 甘松根及根茎与叶中无机元素质量分数比较

由表 6 可以看出, 甘松叶中 Na, Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, Pb 元素的平均质量分数显著低于根及根茎 ( $p < 0.01$ ); 叶中 K, V, Co, Cu, Hg 元素的平均质量分数均低于根及根茎, 但差异无统计学意义。

表 6 甘松根及根茎与叶中无机元素质量分数比较

mg · kg<sup>-1</sup>

| 元素 | 部位                   |                       | 元素 | 部位             |                  |
|----|----------------------|-----------------------|----|----------------|------------------|
|    | 根及根茎                 | 叶                     |    | 根及根茎           | 叶                |
| Na | 2 572.48 ± 847.77    | 816.54 ± 532.80**     | Zn | 35.13 ± 8.16   | 25.37 ± 4.71**   |
| Mg | 2 324.44 ± 435.95    | 2 154.35 ± 457.48**   | Ga | 3.14 ± 1.13    | 1.17 ± 0.77**    |
| Al | 8 773.62 ± 3 326.40  | 3 233.39 ± 1 950.45** | As | 3.13 ± 1.72    | 1.22 ± 0.98**    |
| K  | 10 160.06 ± 1 643.80 | 15 900.68 ± 3 504.40  | Se | 0.63 ± 0.22    | 0.21 ± 0.17**    |
| Ca | 7 558.33 ± 2 370.85  | 9 030.10 ± 1 866.28** | Rb | 21.31 ± 4.58   | 15.42 ± 4.18**   |
| Ti | 454.73 ± 167.53      | 164.64 ± 103.36**     | Sr | 57.22 ± 10.29  | 43.44 ± 10.58**  |
| V  | 12.82 ± 4.56         | 5.74 ± 3.18           | Mo | 0.37 ± 0.26    | 0.14 ± 0.08**    |
| Cr | 46.45 ± 20.40        | 34.69 ± 26.58**       | Cd | 0.09 ± 0.04    | 0.03 ± 0.01**    |
| Mn | 205.71 ± 98.77       | 85.97 ± 21.56**       | Cs | 1.69 ± 0.67    | 0.64 ± 0.33**    |
| Fe | 5 905.03 ± 1 850.39  | 2 383.11 ± 1 435.30** | Ba | 165.80 ± 43.50 | 107.50 ± 32.62** |
| Co | 2.72 ± 0.94          | 1.11 ± 0.56           | Pb | 4.39 ± 1.49    | 1.81 ± 1.00**    |
| Ni | 10.93 ± 8.18         | 6.85 ± 3.41**         | Hg | 0.03 ± 0.02    | 0.01 ± 0.02      |
| Cu | 12.38 ± 3.13         | 6.95 ± 2.03           | —  | —              | —                |

注: \*\* 表示  $p < 0.01$ , 差异有统计学意义。

## 2.3 甘松样品主成分分析及综合评价

由于甘松各元素指标在数量级上存在较大差异, 为降低数量级对分析结果的影响偏差, 将原始数据进行标准化处理后, 采用 SPSS 21.0 进行主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA), 得到特征值及各主成分的贡献率 (表 7)。提取的前 4 个主成分的特征值均大于 1, 累积方差贡献率为 82.986%, 表明这 4 个主成分在甘松质量评价指标中具有主导作用。

表 7 甘松样品主成分的特征值及贡献率

| 主成分 | 特征值    | 方差贡献率/% | 累计方差贡献率/% |
|-----|--------|---------|-----------|
| 1   | 16.015 | 64.060  | 64.060    |
| 2   | 2.255  | 9.021   | 73.082    |
| 3   | 1.382  | 5.529   | 78.611    |
| 4   | 1.094  | 4.375   | 82.986    |

通过采用 SPSS 21.0 进行主成分分析, 将结果保存为变量, 得到各主成分因子( $F_1, F_2, F_3, F_4$ ). 根据各主成分因子的得分与对应方差贡献率的乘积之和, 计算得到甘松样品无机元素的总因子得分  $F$ , 其综合评价函数为  $F=0.772F_1+0.109F_2+0.067F_3+0.053F_4$ , 依据该综合评价函数计算不同样品的综合得分( $F$ )及其排名. 由表 8 可知, 甘松根及根茎综合得分排在前列, 表明从无机元素的综合评价来看, 甘松根及根茎样品的品质较优, 符合甘松入药部位主要为根及根茎的使用情况.

表 8 甘松样品主成分因子及综合评价结果

| 批次  | 主成分因子    |          |          |          | $F$      | 排名 |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----|
|     | $F_1$    | $F_2$    | $F_3$    | $F_4$    |          |    |
| G1  | -3.383 5 | 0.772 8  | -2.125 0 | 0.194 2  | -2.659 2 | 31 |
| G2  | 7.155 0  | 0.385 6  | 0.765 6  | -1.525 7 | 5.535 8  | 2  |
| G3  | 1.292 3  | -1.866 1 | 0.250 9  | 0.350 2  | 0.829 9  | 14 |
| G4  | 0.160 4  | -4.295 3 | -0.673 5 | 2.401 8  | -0.261 4 | 20 |
| G5  | 0.640 9  | -2.026 3 | 0.331 1  | 0.758 9  | 0.336 5  | 17 |
| G6  | -0.710 1 | -2.585 8 | 0.657 1  | 0.675 7  | -0.749 9 | 22 |
| G7  | 1.915 6  | -0.588 8 | 0.562 4  | -0.593 7 | 1.420 9  | 12 |
| G8  | 6.072 5  | -1.349 8 | -0.079 3 | -1.250 2 | 4.469 7  | 4  |
| G9  | 7.288 9  | -2.795 3 | -0.608 8 | -0.683 6 | 5.246 2  | 3  |
| G10 | 0.521 4  | -0.783 5 | 0.369 7  | 0.076 2  | 0.346 0  | 16 |
| G11 | 8.218 8  | -0.751 6 | 0.611 9  | -0.437 2 | 6.280 5  | 1  |
| G12 | 1.301 7  | 0.784 3  | -0.535 1 | -0.867 8 | 1.008 7  | 13 |
| G13 | 3.408 7  | 0.534 5  | 0.446 6  | -0.028 4 | 2.717 7  | 9  |
| G14 | 4.502 5  | 1.908 5  | -0.426 1 | -1.258 6 | 3.588 4  | 6  |
| G15 | 4.522 9  | 1.199 9  | -2.948 3 | 2.484 7  | 3.556 4  | 7  |
| G16 | 4.691 7  | 3.197 8  | -1.444 1 | 1.487 7  | 3.951 6  | 5  |
| G17 | 3.307 4  | 3.745 3  | -0.785 6 | 0.973 6  | 2.959 3  | 8  |
| G18 | 3.591 2  | 0.074 8  | -0.243 5 | -1.161 3 | 2.702 9  | 10 |
| G19 | 2.900 7  | -1.173 4 | -1.553 3 | -1.158 7 | 1.947 0  | 11 |
| Y1  | -1.421 6 | -0.191 3 | 1.203 7  | 1.524 5  | -0.957 6 | 24 |
| Y2  | -2.334 1 | 0.395 9  | 1.168 2  | -1.092 8 | -1.738 5 | 27 |
| Y3  | -6.244 0 | 0.132 1  | -0.667 8 | -0.380 6 | -4.870 2 | 38 |
| Y4  | -5.921 2 | -1.016 0 | -2.074 5 | -0.188 8 | -4.829 4 | 37 |
| Y5  | -5.933 9 | -0.132 1 | -0.882 4 | -0.292 2 | -4.669 1 | 36 |
| Y6  | -5.649 0 | -0.630 9 | -1.770 0 | -1.000 4 | -4.599 9 | 35 |

续表 8

| 批次  | 主成分因子    |         |          |          | F        | 排名 |
|-----|----------|---------|----------|----------|----------|----|
|     | $F_1$    | $F_2$   | $F_3$    | $F_4$    |          |    |
| Y7  | -5.318 9 | 0.198 4 | 0.064 3  | -0.532 4 | -4.108 1 | 34 |
| Y8  | -4.430 3 | 0.135 0 | -0.405 2 | -0.307 0 | -3.448 5 | 32 |
| Y9  | -2.930 1 | 0.444 0 | -0.160 9 | 0.000 1  | -2.224 3 | 30 |
| Y10 | -2.444 3 | 0.150 6 | 0.897 2  | -0.311 4 | -1.827 1 | 28 |
| Y11 | -0.200 8 | 0.620 4 | 1.165 9  | -0.047 3 | -0.012 4 | 18 |
| Y12 | -2.987 9 | 1.083 7 | 2.006 6  | -0.407 1 | -2.076 4 | 29 |
| Y13 | -1.566 3 | 0.239 0 | 2.002 3  | 1.242 1  | -0.984 2 | 25 |
| Y14 | -0.818 6 | 0.726 4 | 2.020 7  | 1.141 2  | -0.358 1 | 21 |
| Y15 | 0.175 3  | 1.049 4 | 0.920 4  | 1.194 0  | 0.373 6  | 15 |
| Y16 | -0.612 8 | 0.469 7 | 1.255 7  | 1.495 5  | -0.259 1 | 19 |
| Y17 | -1.332 2 | 1.095 4 | 0.914 6  | -0.539 2 | -0.876 8 | 23 |
| Y18 | -2.210 3 | 0.769 5 | -0.057 0 | -1.227 9 | -1.691 1 | 26 |
| Y19 | -5.218 2 | 0.073 3 | -0.174 4 | -0.708 0 | -4.069 2 | 33 |

将无机元素质量分数数据导入 SIMCA 14.1 软件, 采用 PCA 研究甘松不同部位样品的无机元素聚集情况, 结果如图 1 所示. 结果显示, 除了 G1 样品聚集于叶部位外, 甘松不同药用部位的汇聚明显, 且与其他药用部位的样品点明显分开. 这一结果与 G1 样品在 PCA 综合评价中的较低排名相一致, G12 样品被视为无效样本.

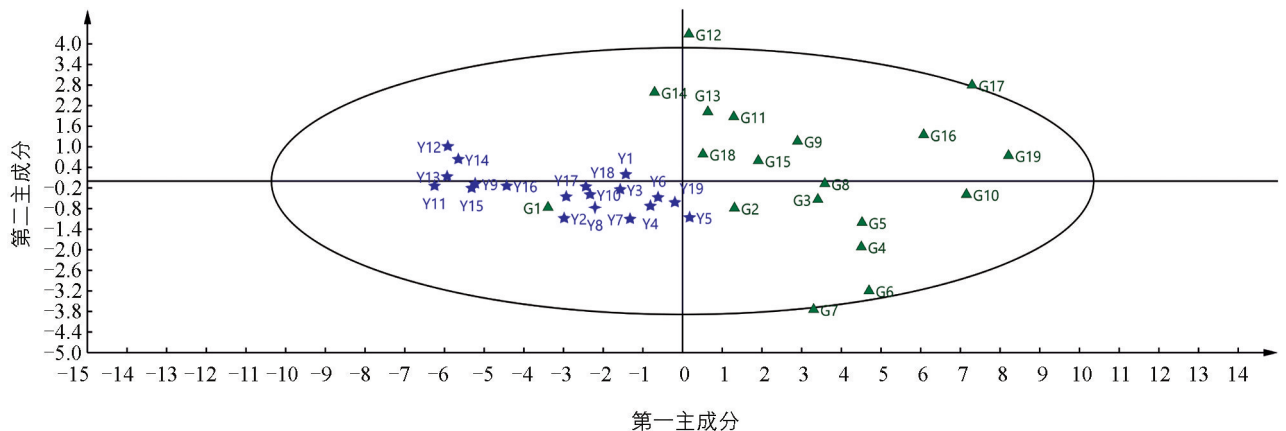


图 1 甘松不同部位 PCA 模型得分

## 2.4 甘松不同部位样品的无机元素聚集情况及特征元素分析

将表 4 和表 5 中的质量分数数据导入 SIMCA 14.1 软件, 采用正交偏最小二乘判别分析 (Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA) 研究甘松不同部位样品的无机元素聚集情况, 结果如图 2 所示. 结果显示, G1 样品可视为无效样本, 这与 PCA 综合评价中 G1 样品排名靠后的结果相符. 甘松不同药用部位的样品聚类明显, 且与其他部位的样品点明显分开, 除 G14 样品外, 不同部位的样品几乎无重叠, 说明 OPLS-DA 可较好地区分不同部位中的无机元素.

采用置换检验 ( $n=200$ ) 对模型进行验证, 检验参数  $R^2$  (0.0, -0.001 1),  $Q^2$  (0.0, -0.258 0) 如图 3 所示. 左端随机排列产生的  $R^2$  和  $Q^2$  值均小于右端的原始值, 表明所建立的模型拟合良好, 可进行有效识别. 根据模型分析得到的无机元素变量权重重要性排序 (Variable Importance in Projection, VIP), 结果见图 4. 选择  $VIP > 1$  的元素作为区分部位的特异性元素, 结果显示引起甘松不同药用部位差异的主要元素为 Al, K, Fe, Na 和 Ca.

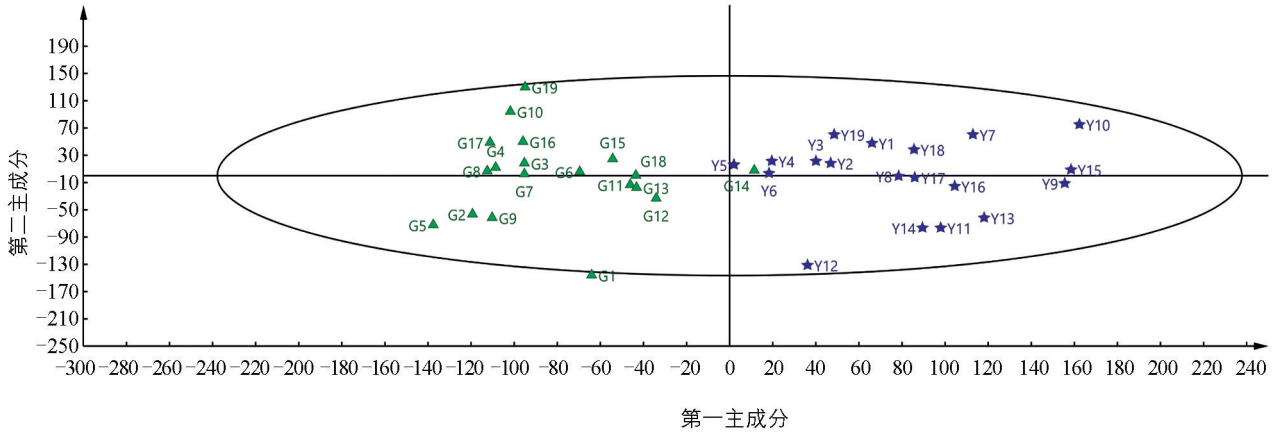


图 2 甘松不同部位 OPLS-DA 模型得分

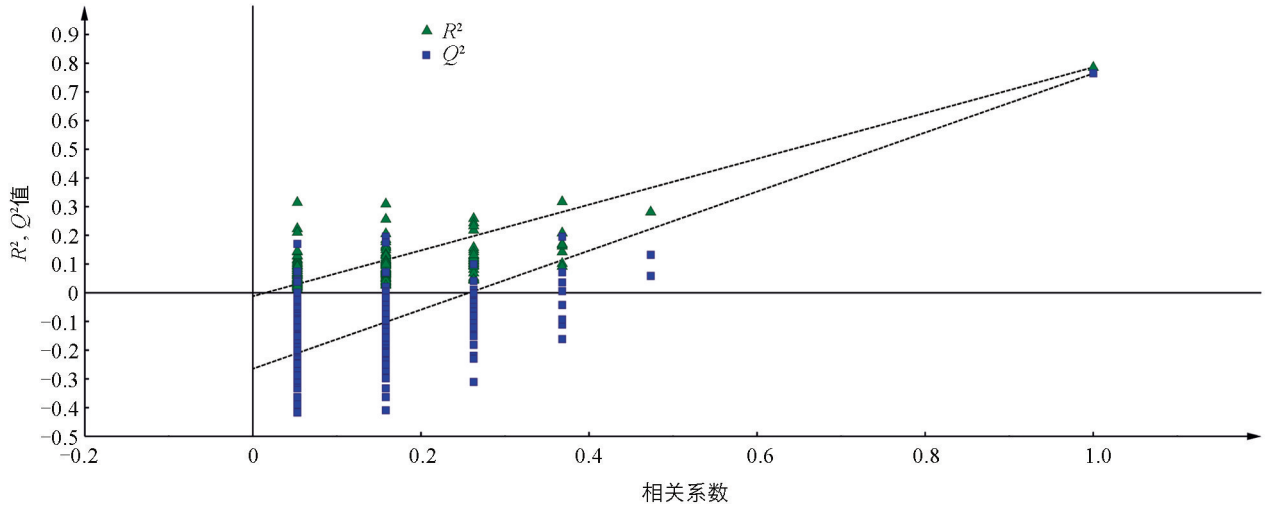


图 3 甘松不同部位 OPLS-DA 模型置换检验

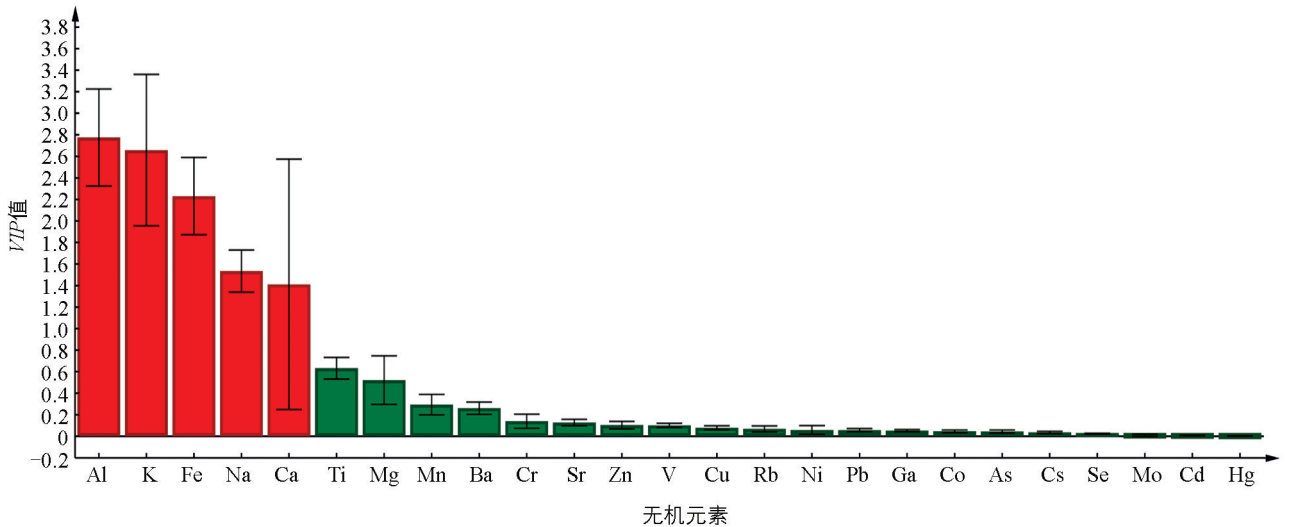


图 4 甘松不同部位 OPLS-DA VIP 值

选择 Al, K, Fe, Na, Ca 作为特征元素, 对 19 批甘松根及根茎和叶样品中的特征元素的质量分数比例(Na : Al : K : Ca : Fe)进行分析, 并以 19 批样品的平均质量分数进行比对. 根及根茎样品中各元素的质量分数分别为 2 572.48, 8 773.62, 10 160.06, 7 558.33, 5 905.03 mg/kg, 量比关系为 1.00 : 3.41 : 3.95 : 2.94 : 2.30; 叶样品中各元素的质量分数分别为 816.54, 3 233.39, 15 900.68,

9 030.10, 2 383.11 mg/kg, 量比关系为 1.00 : 3.96 : 19.47 : 11.06 : 2.92. 由此可见, 根及根茎与叶部样品在特征元素质量分数上存在较大差异. 根及根茎中 Na, Al, Fe 的平均质量分数明显高于叶部, 而叶中 K, Ca 的平均质量分数明显高于根及根茎. 这种差异可能与外观形态、遗传因素等导致的不同药用部位对无机元素的富集和积累能力差异有关<sup>[19-20]</sup>.

## 2.5 甘松不同部位对无机元素的富集能力

根据参考文献[21]中关于植物富集现象的分析方法, 通过计算植物不同入药部位中重金属质量分数与土壤重金属质量分数的比值, 得到富集系数(Bioconcentration Factor, BF)值, 结果见表 9. 结果显示, Mg, Ca, Sr 这 3 种元素在甘松根及根茎和叶的平均 BF 值分别为 1.10, 2.57, 1.55 和 1.07, 3.62, 1.22, 均大于 1, 表明甘松对 Mg, Ca 和 Sr 具有较强的富集能力. 甘松根及根茎 Mg 元素的 BF 值为 0.70~1.42; 叶的 BF 值为 0.48~1.97, Mg 元素 BF 最小值为 S12 的 0.48, 最大值为 S6 的 1.42. 在 19 批样品中, 根及根茎的 Mg 元素 BF 值多数高于叶. Ca 元素根及根茎的 BF 最大值为 S16 的 4.17, 而叶片中 S2 样品的 BF 值显著高于其他样品. Ca 元素的 BF 最小值均出现在 S12, 且多数样品中叶的 BF 值高于根及根茎. Sr 元素根及根茎的 BF 值为 0.82~2.77, 除 S1, S4, S6, S7 这 4 个样品外, 其他样品均呈现根及根茎的 BF 值明显高于叶. K 元素的叶平均 BF 值为 1.27, 远高于根及根茎的 0.80, 叶的平均 BF 值大于 1, 表明甘松叶对 K 元素有较强的富集能力, 其余元素的根及根茎与叶的平均 BF 值均低于 1. 从平均值来看, K 和 Ca 元素叶平均 BF 值高于根及根茎的平均 BF 值, 其他元素则在根及根茎中的富集更为显著.

表 9 甘松根及根茎与叶土壤富集系数

| 批次  | Na   |      | Mg   |      | Al   |      | K    |      | Ca   |      | Ti   |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|     | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    |
| S1  | 0.07 | 0.08 | 1.13 | 1.97 | 0.20 | 0.28 | 0.59 | 0.73 | 1.55 | 5.09 | 0.04 | 0.06 |
| S2  | 0.20 | 0.07 | 0.70 | 0.90 | 0.40 | 0.16 | 0.69 | 0.84 | 4.13 | 8.32 | 0.12 | 0.05 |
| S3  | 0.24 | 0.08 | 1.17 | 0.58 | 0.39 | 0.16 | 0.74 | 0.83 | 3.58 | 5.23 | 0.13 | 0.06 |
| S4  | 0.26 | 0.10 | 1.20 | 0.71 | 0.45 | 0.18 | 0.94 | 0.76 | 2.93 | 6.40 | 0.15 | 0.06 |
| S5  | 0.20 | 0.11 | 0.75 | 0.72 | 0.34 | 0.25 | 0.72 | 0.91 | 2.13 | 4.79 | 0.14 | 0.09 |
| S6  | 0.20 | 0.11 | 1.42 | 0.54 | 0.41 | 0.18 | 1.02 | 0.84 | 2.84 | 5.48 | 0.14 | 0.06 |
| S7  | 0.24 | 0.08 | 1.10 | 1.51 | 0.53 | 0.29 | 0.98 | 1.57 | 2.70 | 4.58 | 0.16 | 0.08 |
| S8  | 0.27 | 0.09 | 1.09 | 0.55 | 0.56 | 0.18 | 0.65 | 1.20 | 3.31 | 3.76 | 0.14 | 0.06 |
| S9  | 0.22 | 0.02 | 0.80 | 1.61 | 0.33 | 0.06 | 0.62 | 1.37 | 1.99 | 2.91 | 0.14 | 0.02 |
| S10 | 0.38 | 0.10 | 1.14 | 1.62 | 1.04 | 0.28 | 0.93 | 1.74 | 2.92 | 3.55 | 0.22 | 0.06 |
| S11 | 0.17 | 0.01 | 1.28 | 0.98 | 0.44 | 0.05 | 0.74 | 1.40 | 3.18 | 2.35 | 0.10 | 0.01 |
| S12 | 0.32 | 0.03 | 1.32 | 0.48 | 0.16 | 0.01 | 1.13 | 1.89 | 0.60 | 0.33 | 0.11 | 0.01 |
| S13 | 0.20 | 0.03 | 1.18 | 1.07 | 0.29 | 0.04 | 0.94 | 1.91 | 1.32 | 1.00 | 0.10 | 0.01 |
| S14 | 0.27 | 0.02 | 1.17 | 0.63 | 0.18 | 0.03 | 0.98 | 1.84 | 0.74 | 0.44 | 0.11 | 0.01 |
| S15 | 0.20 | 0.04 | 1.10 | 1.08 | 0.44 | 0.08 | 0.72 | 1.60 | 1.86 | 1.74 | 0.13 | 0.02 |
| S16 | 0.21 | 0.04 | 1.18 | 1.21 | 0.60 | 0.11 | 0.61 | 1.15 | 4.17 | 3.86 | 0.15 | 0.03 |
| S17 | 0.33 | 0.07 | 1.06 | 1.29 | 0.66 | 0.19 | 0.59 | 1.15 | 3.75 | 3.51 | 0.16 | 0.05 |
| S18 | 0.18 | 0.11 | 0.84 | 1.70 | 0.37 | 0.22 | 0.78 | 1.30 | 1.79 | 2.02 | 0.13 | 0.07 |
| S19 | 0.35 | 0.15 | 1.28 | 1.11 | 0.78 | 0.32 | 0.77 | 1.05 | 3.32 | 3.37 | 0.20 | 0.09 |
| 最小值 | 0.07 | 0.01 | 0.70 | 0.48 | 0.16 | 0.01 | 0.59 | 0.73 | 0.60 | 0.33 | 0.04 | 0.01 |
| 最大值 | 0.38 | 0.15 | 1.42 | 1.97 | 1.04 | 0.32 | 1.13 | 1.91 | 4.17 | 8.32 | 0.22 | 0.09 |
| 平均值 | 0.24 | 0.07 | 1.10 | 1.07 | 0.45 | 0.16 | 0.80 | 1.27 | 2.57 | 3.62 | 0.14 | 0.05 |

续表 9

| 批次  | V    |      | Cr   |      | Mn   |      | Fe   |      | Co   |      | Ni   |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|     | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    |
| S1  | 0.06 | 0.10 | 0.57 | 1.19 | 0.13 | 0.16 | 0.07 | 0.11 | 0.08 | 0.13 | 0.24 | 0.06 |
| S2  | 0.18 | 0.09 | 0.76 | 0.58 | 0.32 | 0.17 | 0.19 | 0.10 | 0.23 | 0.11 | 0.31 | 0.18 |
| S3  | 0.20 | 0.11 | 1.41 | 1.31 | 0.30 | 0.21 | 0.23 | 0.11 | 0.25 | 0.14 | 0.40 | 0.20 |
| S4  | 0.23 | 0.12 | 1.60 | 1.50 | 0.31 | 0.19 | 0.25 | 0.12 | 0.26 | 0.14 | 0.46 | 0.23 |
| S5  | 0.22 | 0.16 | 1.64 | 1.74 | 0.34 | 0.24 | 0.23 | 0.16 | 0.30 | 0.19 | 1.08 | 0.22 |
| S6  | 0.20 | 0.13 | 1.64 | 1.47 | 0.30 | 0.25 | 0.22 | 0.12 | 0.27 | 0.17 | 1.24 | 0.20 |
| S7  | 0.17 | 0.10 | 1.30 | 0.63 | 0.28 | 0.18 | 0.21 | 0.11 | 0.23 | 0.10 | 0.93 | 0.17 |
| S8  | 0.20 | 0.10 | 0.66 | 0.58 | 0.28 | 0.14 | 0.22 | 0.11 | 0.24 | 0.12 | 0.35 | 0.20 |
| S9  | 0.21 | 0.03 | 0.65 | 0.17 | 0.26 | 0.13 | 0.25 | 0.03 | 0.28 | 0.04 | 0.28 | 0.21 |
| S10 | 0.30 | 0.10 | 1.03 | 0.48 | 0.37 | 0.14 | 0.33 | 0.10 | 0.38 | 0.13 | 0.49 | 0.30 |
| S11 | 0.14 | 0.02 | 0.66 | 0.11 | 0.46 | 0.09 | 0.17 | 0.02 | 0.23 | 0.04 | 0.22 | 0.14 |
| S12 | 0.16 | 0.02 | 0.63 | 0.11 | 0.22 | 0.05 | 0.16 | 0.01 | 0.17 | 0.02 | 0.19 | 0.16 |
| S13 | 0.15 | 0.03 | 0.68 | 0.14 | 0.55 | 0.13 | 0.20 | 0.02 | 0.27 | 0.05 | 0.24 | 0.15 |
| S14 | 0.16 | 0.03 | 0.72 | 0.19 | 0.24 | 0.07 | 0.17 | 0.02 | 0.19 | 0.05 | 0.21 | 0.16 |
| S15 | 0.19 | 0.05 | 0.61 | 0.26 | 0.25 | 0.08 | 0.20 | 0.05 | 0.22 | 0.06 | 0.27 | 0.19 |
| S16 | 0.24 | 0.06 | 1.13 | 0.29 | 0.57 | 0.15 | 0.29 | 0.06 | 0.38 | 0.09 | 0.41 | 0.24 |
| S17 | 0.21 | 0.07 | 0.75 | 0.63 | 0.61 | 0.14 | 0.26 | 0.08 | 0.44 | 0.11 | 0.40 | 0.21 |
| S18 | 0.19 | 0.13 | 0.96 | 0.97 | 0.25 | 0.18 | 0.20 | 0.13 | 0.22 | 0.16 | 0.28 | 0.19 |
| S19 | 0.29 | 0.14 | 0.99 | 1.06 | 0.40 | 0.18 | 0.31 | 0.17 | 0.33 | 0.17 | 0.38 | 0.29 |
| 最小值 | 0.06 | 0.02 | 0.57 | 0.11 | 0.13 | 0.05 | 0.07 | 0.01 | 0.08 | 0.02 | 0.19 | 0.06 |
| 最大值 | 0.30 | 0.16 | 1.64 | 1.74 | 0.61 | 0.25 | 0.33 | 0.17 | 0.44 | 0.19 | 1.24 | 0.30 |
| 平均值 | 0.19 | 0.08 | 0.97 | 0.71 | 0.34 | 0.15 | 0.22 | 0.09 | 0.26 | 0.11 | 0.44 | 0.19 |

| 批次  | Cu   |      | Zn   |      | Ga   |      | As   |      | Se   |      | Rb   |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|     | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    |
| S1  | 0.42 | 0.26 | 0.30 | 0.44 | 0.08 | 0.11 | 0.06 | 0.09 | 0.20 | 0.21 | 0.48 | 0.65 |
| S2  | 0.59 | 0.36 | 0.44 | 0.35 | 0.21 | 0.09 | 0.18 | 0.09 | 0.63 | 0.21 | 0.37 | 0.25 |
| S3  | 0.67 | 0.40 | 0.53 | 0.39 | 0.24 | 0.11 | 0.22 | 0.09 | 0.66 | 0.25 | 1.51 | 0.95 |
| S4  | 0.69 | 0.51 | 0.56 | 0.49 | 0.29 | 0.12 | 0.27 | 0.12 | 0.71 | 0.33 | 0.72 | 0.44 |
| S5  | 0.83 | 0.70 | 0.58 | 0.48 | 0.26 | 0.17 | 0.53 | 0.17 | 0.69 | 0.43 | 0.71 | 0.40 |
| S6  | 0.77 | 0.64 | 0.54 | 0.52 | 0.25 | 0.12 | 0.60 | 0.17 | 0.56 | 0.35 | 0.65 | 0.35 |
| S7  | 0.54 | 0.38 | 0.38 | 0.35 | 0.24 | 0.13 | 0.43 | 0.26 | 0.77 | 0.40 | 1.53 | 1.09 |
| S8  | 0.73 | 0.35 | 0.53 | 0.36 | 0.24 | 0.10 | 0.18 | 0.15 | 0.60 | 0.19 | 0.36 | 0.25 |
| S9  | 0.72 | 0.31 | 0.63 | 0.37 | 0.22 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.53 | 0.02 | 0.42 | 0.27 |
| S10 | 0.82 | 0.47 | 0.41 | 0.28 | 0.36 | 0.10 | 0.27 | 0.08 | 0.83 | 0.19 | 0.89 | 0.44 |
| S11 | 0.65 | 0.26 | 0.37 | 0.20 | 0.16 | 0.01 | 0.11 | 0.01 | 0.35 | 0.01 | 0.49 | 0.30 |
| S12 | 0.86 | 0.40 | 0.67 | 0.39 | 0.17 | 0.01 | 0.10 | 0.00 | 0.17 | 0.01 | 0.63 | 0.60 |

续表 9

| 批次  | Cu   |      | Zn   |      | Ga   |      | As   |      | Se   |      | Rb   |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|     | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    |
| S13 | 0.62 | 0.31 | 0.51 | 0.31 | 0.16 | 0.01 | 0.14 | 0.01 | 0.22 | 0.01 | 0.71 | 0.60 |
| S14 | 0.58 | 0.31 | 0.48 | 0.30 | 0.15 | 0.01 | 0.13 | 0.01 | 0.17 | 0.01 | 0.74 | 0.99 |
| S15 | 0.67 | 0.38 | 0.48 | 0.33 | 0.21 | 0.03 | 0.15 | 0.03 | 0.31 | 0.02 | 1.02 | 0.71 |
| S16 | 1.01 | 0.40 | 0.67 | 0.41 | 0.29 | 0.05 | 0.29 | 0.05 | 0.79 | 0.03 | 1.13 | 0.72 |
| S17 | 1.02 | 0.41 | 0.76 | 0.35 | 0.26 | 0.08 | 0.24 | 0.07 | 0.77 | 0.22 | 1.26 | 0.85 |
| S18 | 0.76 | 0.48 | 0.64 | 0.57 | 0.20 | 0.12 | 0.18 | 0.10 | 0.40 | 0.22 | 0.89 | 0.94 |
| S19 | 0.82 | 0.41 | 0.61 | 0.47 | 0.36 | 0.16 | 0.32 | 0.12 | 0.80 | 0.40 | 1.65 | 0.97 |
| 最小值 | 0.42 | 0.26 | 0.30 | 0.20 | 0.08 | 0.01 | 0.05 | 0.00 | 0.17 | 0.01 | 0.36 | 0.25 |
| 最大值 | 1.02 | 0.70 | 0.76 | 0.57 | 0.36 | 0.17 | 0.60 | 0.26 | 0.83 | 0.43 | 1.65 | 1.09 |
| 平均值 | 0.72 | 0.41 | 0.53 | 0.39 | 0.23 | 0.08 | 0.23 | 0.09 | 0.53 | 0.19 | 0.85 | 0.62 |

| 批次  | Sr   |      | Mo   |      | Cd   |      | Cs   |      | Ba   |      | Pb   |      | Hg   |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|     | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    | 根及根茎 | 叶    |
| S1  | 1.23 | 2.32 | 0.16 | 0.41 | 0.23 | 0.23 | 0.07 | 0.10 | 0.29 | 0.43 | 0.06 | 0.10 | 0.00 | 0.00 |
| S2  | 1.39 | 1.30 | 0.18 | —    | 0.50 | 0.20 | 0.19 | 0.09 | 0.60 | 0.34 | 0.21 | 0.10 | 0.06 | 0.00 |
| S3  | 1.74 | 1.66 | 0.91 | 0.45 | 0.58 | 0.25 | 0.26 | 0.12 | 0.71 | 0.68 | 0.24 | 0.11 | 0.00 | 0.00 |
| S4  | 1.32 | 1.53 | 0.61 | 0.39 | 1.00 | 0.27 | 0.30 | 0.13 | 0.63 | 0.51 | 0.24 | 0.12 | 0.00 | —    |
| S5  | 1.56 | 1.29 | 3.29 | 1.35 | 1.36 | 0.55 | 0.32 | 0.16 | 0.26 | 0.35 | 0.24 | 0.16 | 1.00 | —    |
| S6  | 1.56 | 1.71 | 1.62 | 0.28 | 0.91 | 0.36 | 0.27 | 0.12 | 0.57 | 0.42 | 0.21 | 0.12 | 3.00 | 0.50 |
| S7  | 1.13 | 1.44 | 0.34 | 0.14 | —    | 0.31 | 0.26 | 0.20 | 0.62 | 0.41 | 0.16 | 0.12 | —    | —    |
| S8  | 1.57 | 1.23 | 0.49 | 0.17 | 0.43 | 0.21 | 0.23 | 0.09 | 0.69 | 0.36 | 0.21 | 0.11 | 0.57 | 1.00 |
| S9  | 1.58 | 0.99 | 0.27 | 0.13 | 0.57 | 0.21 | 0.22 | 0.03 | 0.42 | 0.33 | 0.23 | 0.03 | 0.67 | —    |
| S10 | 2.77 | 1.79 | 0.43 | 0.36 | 0.28 | 0.08 | 0.33 | 0.09 | 0.94 | 0.58 | 0.33 | 0.09 | 3.00 | 6.00 |
| S11 | 1.81 | 0.99 | 0.58 | 0.03 | 0.53 | 0.12 | 0.17 | 0.03 | 0.72 | 0.37 | 0.16 | 0.02 | 0.00 | —    |
| S12 | 0.82 | 0.45 | 2.38 | 0.51 | 0.50 | 0.10 | 0.13 | 0.02 | 0.50 | 0.29 | 0.20 | 0.03 | —    | —    |
| S13 | 1.83 | 1.03 | 0.30 | 0.17 | 0.40 | 0.07 | 0.15 | 0.03 | 0.71 | 0.38 | 0.21 | 0.03 | —    | —    |
| S14 | 0.88 | 0.44 | 1.02 | 0.27 | 0.50 | 0.11 | 0.13 | 0.03 | 0.48 | 0.23 | 0.19 | 0.04 | 0.00 | —    |
| S15 | 1.31 | 0.70 | 0.41 | 0.30 | 0.53 | 0.13 | 0.24 | 0.05 | 0.59 | 0.27 | 0.16 | 0.05 | 0.67 | —    |
| S16 | 1.80 | 0.96 | 0.33 | 0.14 | 1.23 | 0.23 | 0.36 | 0.09 | 0.68 | 0.23 | 0.29 | 0.06 | 0.00 | —    |
| S17 | 1.94 | 1.08 | 0.36 | 0.22 | 0.89 | 0.16 | 0.22 | 0.07 | 0.62 | 0.30 | 0.26 | 0.08 | 4.00 | —    |
| S18 | 1.33 | 0.98 | 1.26 | 0.78 | 0.50 | 0.21 | 0.22 | 0.14 | 0.54 | 0.40 | 0.27 | 0.16 | 0.00 | —    |
| S19 | 1.87 | 1.24 | 1.52 | 0.19 | 0.67 | 0.22 | 0.35 | 0.14 | 0.74 | 0.44 | 0.31 | 0.16 | 0.00 | —    |
| 最小值 | 0.82 | 0.44 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.07 | 0.02 | 0.26 | 0.23 | 0.06 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| 最大值 | 2.77 | 2.32 | 3.29 | 1.35 | 1.36 | 0.55 | 0.36 | 0.20 | 0.94 | 0.68 | 0.33 | 0.16 | 4.00 | 6.00 |
| 平均值 | 1.55 | 1.22 | 0.87 | 0.33 | 0.61 | 0.21 | 0.23 | 0.09 | 0.60 | 0.38 | 0.22 | 0.09 | 0.72 | 0.39 |

注: S 代表样品土壤, — 表示未检测到。

## 2.6 生长土壤无机元素对甘松根及根茎化学成分的影响

研究表明, 土壤中的无机元素与植物的化学成分及药材品质之间存在相关性<sup>[22-24]</sup>, 本研究参考文献

[25-27]的分析方法,采用灰色关联度分析法,研究生长土壤中无机元素对甘松药材主要有效成分的影响.基于灰色系统理论,以西南民族大学青藏高原民族医药创新团队前期测得的各化学成分质量分数作为参考数列、各无机元素质量分数为比较数列<sup>[17]</sup>,建立基本数据系列进行灰色关联度分析,结果见表 10. 关联度排名结果显示,与绿原酸关联较大的元素为 Ni, Cs, Co, Pb 和 K; 与异绿原酸 A 关联较大的元素为 Mg, Sr, Na, Rb 和 Ca; 与异绿原酸 C 关联较大的元素为 Ba, Al, Se, Ti 和 Zn; 与蒙花苷关联较大的元素为 Ba, Sr, Al, Na 和 Rb; 与甘松新酮关联较大的元素为 Mg, Sr, Ca, Na 和 Ba. 其中, Ba, Na, Sr 元素与多种化学成分质量分数关系密切.

表 10 灰色关联度及排名

| 元素 | 绿原酸  | 排名 | 异绿原酸 A | 排名 | 异绿原酸 C | 排名 | 蒙花苷  | 排名 | 甘松新酮 | 排名 |
|----|------|----|--------|----|--------|----|------|----|------|----|
| Na | 0.57 | 22 | 0.59   | 3  | 0.59   | 18 | 0.59 | 4  | 0.30 | 4  |
| Mg | 0.36 | 24 | 0.65   | 1  | 0.35   | 22 | 0.39 | 23 | 0.31 | 1  |
| Al | 0.69 | 20 | 0.46   | 7  | 0.80   | 2  | 0.65 | 3  | 0.30 | 6  |
| K  | 0.79 | 5  | 0.40   | 18 | 0.62   | 12 | 0.46 | 16 | 0.29 | 17 |
| Ca | 0.61 | 21 | 0.48   | 5  | 0.58   | 19 | 0.46 | 15 | 0.30 | 3  |
| Ti | 0.77 | 12 | 0.42   | 13 | 0.70   | 4  | 0.51 | 9  | 0.29 | 13 |
| V  | 0.79 | 6  | 0.40   | 19 | 0.62   | 13 | 0.45 | 17 | 0.29 | 19 |
| Cr | 0.78 | 8  | 0.40   | 17 | 0.64   | 11 | 0.47 | 14 | 0.29 | 18 |
| Mn | 0.79 | 7  | 0.43   | 12 | 0.61   | 14 | 0.44 | 19 | 0.29 | 10 |
| Fe | 0.78 | 10 | 0.41   | 14 | 0.68   | 7  | 0.50 | 11 | 0.29 | 14 |
| Co | 0.81 | 3  | 0.39   | 20 | 0.60   | 16 | 0.44 | 18 | 0.29 | 20 |
| Ni | 0.82 | 1  | 0.38   | 22 | 0.57   | 20 | 0.41 | 20 | 0.29 | 23 |
| Cu | 0.78 | 9  | 0.41   | 15 | 0.66   | 9  | 0.47 | 12 | 0.29 | 15 |
| Zn | 0.77 | 13 | 0.43   | 11 | 0.69   | 5  | 0.53 | 8  | 0.29 | 11 |
| Ga | 0.78 | 11 | 0.41   | 16 | 0.65   | 10 | 0.47 | 13 | 0.29 | 16 |
| As | 0.77 | 14 | 0.36   | 23 | 0.50   | 23 | 0.36 | 24 | 0.29 | 24 |
| Se | 0.73 | 15 | 0.43   | 10 | 0.76   | 3  | 0.56 | 6  | 0.29 | 12 |
| Rb | 0.70 | 19 | 0.49   | 4  | 0.66   | 8  | 0.59 | 5  | 0.29 | 9  |
| Sr | 0.54 | 23 | 0.60   | 2  | 0.60   | 17 | 0.66 | 2  | 0.30 | 2  |
| Mo | 0.70 | 18 | 0.44   | 9  | 0.61   | 15 | 0.50 | 10 | 0.30 | 8  |
| Cd | 0.72 | 17 | 0.45   | 8  | 0.69   | 6  | 0.55 | 7  | 0.30 | 7  |
| Cs | 0.81 | 2  | 0.39   | 21 | 0.55   | 21 | 0.41 | 21 | 0.29 | 21 |
| Ba | 0.72 | 16 | 0.47   | 6  | 0.80   | 1  | 0.69 | 1  | 0.30 | 5  |
| Pb | 0.80 | 4  | 0.38   | 24 | 0.55   | 24 | 0.40 | 22 | 0.29 | 22 |

### 3 讨论与结论

#### 3.1 讨论

本研究通过 ICP-MS 法测定了甘松不同药用部位及其生长土壤中的 25 种无机元素,综合分析了甘松中无机元素组成的特征要素.研究表明,甘松的特征元素包括 Fe, K, Al, Na 和 Ca,且通过 OPLS-DA 分析可以将甘松叶与根及根茎明确区分.进一步分析各特征元素之间的质量分数及其相对比例,发现两者之间的特征元素质量分数比差异较大.根及根茎中的 Na, Al, Fe 平均质量分数明显高于叶部,而叶中的 K,

Ca 平均质量分数明显高于根及根茎. 不同药用部位对无机元素富集和积累能力的差异可能是由于外观形态、外界环境以及遗传因素等共同作用导致的.

分析结果显示, 多数无机元素在甘松根及根茎中的质量分数高于叶部. 常量元素中如 K, Ca, Na, Mg 在甘松不同部位中的累积能力较强, 且质量分数较高. 其中, 叶部的 Ca 元素平均质量分数高于根及根茎部位. Ca 元素在植物的光合作用、氮素代谢、提高作物抗真菌能力以及神经和免疫信息传导中具有重要作用<sup>[28-30]</sup>. 根及根茎中 Na, Mg 元素的平均质量分数明显高于叶部. Na 元素可增进土壤孔隙, 促进肥力吸收, 进而改善土壤质量产生抗逆等; Mg 可促进骨骼生长, 并影响肠胃功能, 这可能与甘松的理气止痛、开郁醒脾等功效相关. 甘松叶 K 元素的平均 *BF* 值为 1.27, 远大于根及根茎的 0.80, 且 K 元素的平均 *BF* 值大于 1, 可见对 K 元素有较强的富集能力, 而 K 元素可促进光合作用并提高植物抗逆性和抗病虫害能力而促进植物生长, 对甘松生长具有优势, 并可对人体产生促进血液凝固等. 微量元素 Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Sr, V, Co 和 Cr 元素及 Al, Ba, Ga, Ti, Rb 和 Cs 其他元素均呈现出甘松根及根茎丰富度高于叶分布情况. Fe 可维持免疫系统正常功能并参与其他微量元素代谢, 还与阿尔茨海默病、帕金森综合征和骨质疏松症的发病机制有关; Mn 可激活酶活性, 与维持中枢神经系统工作有关, 并与维持正常糖代谢和脂肪代谢有关; Mo 对心肌有保护作用; Se 具有抗氧化、抗癌、延缓大脑衰老等作用<sup>[27-31]</sup>. 以上元素与甘松有抗心律失常、抗抑郁、抗惊厥、抗癫痫、抗焦虑、改善血糖代谢、抑菌等药理活性一致, 因此认为其无机元素与药物的药效物质基础存在相关性.

甘松不同部位中 K, Ca 元素质量分数均呈现出叶大于根及根茎的结果. 结合灰色关联度分析, 发现 K, Ca 元素与绿原酸、异绿原酸 A 具有较强关联性, 符合甘松药材叶片中质量分数大于根及根茎的现状. 与甘松黄酮质量分数关联较大的元素中, 相比于甘草等其他药材中的元素<sup>[32-33]</sup>, 甘松根及根茎中的 Mg, Sr, Ca 元素质量分数大于甘草等药材质量分数, 且甘松中 Al, Ca, Ti, V, Ni, Sr 元素质量分数均较高. 植物在生长期, 通过根际反应促进生物必需金属在土壤中的可利用性, 并最终通过根系吸收. 尽管 Sr 并非植物生长所必需的元素, 它可能由于其与常量营养素 Ca 的化学相似性而被植物吸收. Sr 和 Ca 共享相同的运输蛋白或通道, 或者与一些重要元素竞争细胞壁中的相似结合位点, 因此植物会以类似于吸收 Ca 的方式吸收 Sr. 然而, 至今尚未明确 Sr 在植物中具有生理功能<sup>[34]</sup>. K 是植物必需的常量营养素, 缺乏 K 会显著影响植物的生长和发育潜力, 而 Na 仅在特定浓度下对植物有益, 高浓度 Na 会干扰和抑制多种生理过程及植物生长. 然而, 由于化学相似性, Na 能在一定程度上替代 K 的某些功能<sup>[35-36]</sup>. Ca, Mg, Sr 和 Ba 在化学性质上相似, Ti 则是一种有助于植物生长的元素. 研究表明, 在植物根部或叶片上施用低浓度 Ti 能提高作物产量和性能, 同时增加 N, P, K, Ca, Mg 和 Ti 的浓度, 并提高根系的抗氧化活性. 在盐胁迫条件下, Ti 对番茄幼苗的抗氧化活性和营养有积极作用<sup>[37]</sup>. 鉴于甘松中 Ti 元素质量分数显著高于其他植物, 后续研究可进一步探讨 Ti 在甘松中的作用与机制.

《中华人民共和国药典》(2020 年版)未对 Al, Ba 和 Rb 等元素设定限量标准. 然而, 实验结果显示样品中的 Al 元素质量分数较高. 研究表明, Al 会干扰植物根尖和侧根的细胞分裂, 减少细胞分裂素的产生和运输, 长期接触 Al 会对根系造成严重损害, 进而减少水分和矿物质的吸收, 从而限制农业产量<sup>[38-40]</sup>. 铝毒对根系的发育有显著影响, 可能导致磷缺乏, 并抑制植物的生长<sup>[38-41]</sup>. 经富集系数分析, 只有 S10 的根及根茎样品存在 Al 超富集现象, 而叶部样品的 *BF* 值普遍较低, 但 Al 元素的质量分数相对于其他元素仍处于较高水平. 由于甘松的主要药用部位为根及根茎, 因此有必要对其安全性以及元素的价态分布进行进一步研究. 研究还发现, 甘松根及根茎样品中部分样品的 As 和 Pb 超出了限度. 因此, 在甘松的规范化种植过程中, 应加强对土壤中重金属的检测, 减少有害元素的吸收和积累, 以提高甘松的质量和产量. 在关于甘松无机元素与药材质量的相关性研究中, 影响药材无机元素质量分数的因素众多. 因此, 笔者认为有必要深入分析不同产地和不同部位药材中无机元素的“构一效”关系. 此外, 还需结合多种技术手段, 研究无机元素与活性成分之间的协同增效或拮抗作用及其药理效果<sup>[42-43]</sup>.

### 3.2 结论

本研究建立了基于 ICP-MS 的测定方法,对甘松的不同药用部位 25 种无机元素进行分析,基本涵盖了我国甘松主产地及主栽品种,可反映甘松无机元素质量分数的整体情况。研究结果不仅为甘松药材的质量评价提供了科学依据,也为制定药材中重金属限量标准提供了参考。

### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典——三部: 2020 年版 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 87.
- [2] 陈藏器. 《本草拾遗》辑释 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2004: 60.
- [3] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 139.
- [4] 宇妥·元丹贡布. 四部医典 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1983: 93-96.
- [5] JEONG J T, MOON J H, PARK K H, et al. Isolation and Characterization of a New Compound from *Prunus mume* Fruit that Inhibits Cancer Cells [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(6): 2123-2128.
- [6] MITANI T, HORINISHI A, KISHIDA K, et al. Phenolics Profile of Mume, Japanese Apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) Fruit [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2013, 77(8): 1623-1627.
- [7] KOLASANI A, XU H, MILLIKAN M. Evaluation of Mineral Content of Chinese Medicinal Herbs Used to Improve Kidney Function with Chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(4): 1465-1471.
- [8] 李景岩, 张爱君. 微量元素与健康 [J]. *中国地方病防治杂志*, 2003, 18(2): 94-97.
- [9] WEI G F, CHEN ZH J, WANG B, et al. Endophytes Isolated from Panax Notoginseng Converted Ginsenosides [J]. *Microbial Biotechnology*, 2021, 14(4): 1730-1746.
- [10] CHEN L, LI J X, ZHU Y Y, et al. Weed Suppression and Molecular Mechanisms of Isochlorogenic Acid a Isolated from *Artemisia argyi* Extract via an Activity-Guided Method [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(5): 1494-1506.
- [11] JIN Q, LI Y, QUN P, et al. Determination of Inorganic Element Concentrations in *Nardostachys jatamansi* DC [J]. *Current Pharmaceutical Analysis*, 2020, 16(7): 892-900.
- [12] 金乾, 李莹, 肖芳, 等. 不同产地、不同海拔地区的甘松地上部分无机元素的多维统计分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2018, 24(13): 54-61.
- [13] 严宝飞, 富莹雪, 宿树兰, 等. 不同产地黄芩茎叶无机元素的 ICP-MS 分析与评价 [J]. *中草药*, 2018, 49(22): 5418-5425.
- [14] 张明童, 刘志荣, 马潇, 等. ICP-MS 法结合化学计量学分析比较不同产地当归中无机元素的含量 [J]. *中药材*, 2022, 45(1): 153-157.
- [15] 张红霞, 魏方方, 王家顺, 等. 安顺山药根茎与土壤中矿质元素相关性分析 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(5): 31-36.
- [16] 李莹, 钟海蓉, 李奕松, 等. 基于高通量测序研究甘松根际细菌及药用部位内生细菌群落结构及多样性 [J]. *中草药*, 2022, 53(3): 835-847.
- [17] 李莹, 钟海蓉, 丰日落, 等. 基于 LC-MS 和 GC-MS 的仿野生栽培与野生甘松药材的主要成分分析 [J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(5): 1218-1228.
- [18] 张弛, 刘聪, 张瑞芳, 等. 阜平县土壤有效态微量元素的空间变异 [J]. *河南农业大学学报*, 2022, 56(1): 41-49.
- [19] 王升, 赵曼茜, 郭兰萍, 等. 不同产地黄芩中无机元素含量及其与根际土壤无机元素的关系 [J]. *生态学报*, 2014, 34(16): 4734-4745.
- [20] 李莉, 常欣, 崔慧芳, 等. ICP-MS 法结合化学计量学分析紫菀不同药用部位中无机元素的差异 [J]. *中药材*, 2023, 46(6): 1447-1453.
- [21] 张强, 张军方, 张维, 等. 钡盐厂周边土壤中钡的分布及其在植物中的富集 [J]. *环保科技*, 2012, 18(2): 13-17, 39.
- [22] 顾志荣, 师富贵, 金岩. 土壤无机元素与中药品质关系研究进展 [J]. *广东微量元素科学*, 2013, 20(11): 18-22.
- [23] 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.

- [24] 陈宇航, 郭巧生, 刘丽, 等. 栽培与野生夏枯草矿质元素含量及分布特征研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(22): 3070-3074.
- [25] 柴焯, 刘峰林, 崔治家, 等. 当归药材与土壤中无机元素及其指标性成分相关性分析 [J]. 中兽医医药杂志, 2014, 33(4): 20-23.
- [26] 张文新. 灰色关联分析及应用实例 [J]. 军民两用技术与产品, 2017(18): 203.
- [27] 张莲婷, 叶正良, 郭巧生. 土壤因子对麦冬活性成分影响研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(11): 1372-1377.
- [28] TRIPLER C E, KAUSHAL S S, LIKENS G E, et al. Patterns in Potassium Dynamics in Forest Ecosystems [J]. Ecology Letters, 2006, 9(4): 451-466.
- [29] SAITO S, UOZUMI N. Calcium-Regulated Phosphorylation Systems Controlling Uptake and Balance of Plant Nutrients [J]. Frontiers in Plant Science, 2020, 11: 44.
- [30] GATTWARD J N, ALMEIDA A A F, SOUZA J O JR, et al. Sodium-Potassium Synergism in Theobroma Cacao: Stimulation of Photosynthesis, Water-use Efficiency and Mineral Nutrition [J]. Physiologia Plantarum, 2012, 146(3): 350-362.
- [31] ZHAO X S, WEI J H, SHU X Y, et al. Multi-elements Determination in Medical and Edible *Alpinia Oxyphylla* and *Morinda Officinalis* and Their Decoctions by ICP-MS [J]. Chemosphere, 2016, 164: 430-435.
- [32] SIX J. Plant Nutrition for Sustainable Development and Global Health [J]. Plant and Soil, 2011, 339(1): 1-2.
- [33] 周德来, 王行智, 张菁菁, 等. 甘草中无机元素的测定及健康风险评估研究 [J]. 中药材, 2023, 46(8): 1976-1985.
- [34] 郭晓霞, 李欣, 王娟弟, 等. ICP-MS 检测紫花地丁中 37 种无机元素含量 [J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(13): 1731-1736.
- [35] GUPTA D K, SCHULZ W, STEINHAUSER G, et al. Radiostromium Transport in Plants and Phytoremediation [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(30): 29996-30008.
- [36] TANG R J, LUAN S. Regulation of Calcium and Magnesium Homeostasis in Plants: From Transporters to Signaling Network [J]. Current Opinion in Plant Biology, 2017, 39: 97-105.
- [37] HE H H, BLEBY T M, VENEKLAAS E J, et al. Precipitation of Calcium, Magnesium, Strontium and Barium in Tissues of Four *Acacia* Species (Leguminosae: Mimosoideae) [J]. PLoS One, 2012, 7(7): e41563.
- [38] KOCHIAN L V, PIÑEROS M A, LIU J P, et al. Plant Adaptation to Acid Soils: The Molecular Basis for Crop Aluminum Resistance [J]. Annual Review of Plant Biology, 2015, 66: 571-598.
- [39] CHAUHAN D K, YADAV V, VACULÍK M, et al. Aluminum Toxicity and Aluminum Stress-Induced Physiological Tolerance Responses in Higher Plants [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2021, 41(5): 715-730.
- [40] EZAKI B, GARDNER R C, EZAKI Y, et al. Expression of Aluminum-Induced Genes in Transgenic Arabidopsis Plants Can Ameliorate Aluminum Stress and/or Oxidative Stress [J]. Plant Physiology, 2000, 122(3): 657-665.
- [41] KUZEL S, HRUBY M, CÍGLER P, et al. Mechanism of Physiological Effects of Titanium Leaf Sprays on Plants Grown on Soil [J]. Biological Trace Element Research, 2003, 91(2): 179-190.
- [42] RIAZ M, YAN L, WU X W, et al. Mechanisms of Organic Acids and Boron Induced Tolerance of Aluminum Toxicity: a Review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 165: 25-35.
- [43] CHEN W Y, YANG Y C, FU K, et al. Progress in ICP-MS Analysis of Minerals and Heavy Metals in Traditional Medicine [J]. Frontiers in Pharmacology, 2022, 13: 891273.