

文章编号: 1000-5862(2016)06-0574-04

海南十大功劳、大戟和凤仙花的化学元素含量研究

余天虹¹ 赵志忠¹ 李 勇^{2*} 陈 庆³ 吴 丹¹

(1. 海南师范大学地理与环境科学学院, 海南 海口 571158; 2. 海南师范大学旅游学院, 海南 海口 571158; 3. 海南霸王岭国家级自然保护区, 海南 昌江 572700)

摘要: 对海南热带石灰岩特有植物海南十大功劳、海南大戟和海南凤仙花的根茎和叶片化学元素进行了测定, 比较三者化学成分特征. 结果表明: 3种植物根茎和叶片中 K 含量最高, 其均值分别为 12.72、11.69 g·kg⁻¹, 其次为 Ca 和 Mg. 海南十大功劳根茎和叶片中大量元素含量都较高, 暗示该植物药用价值可能更高. Zn 元素在根茎和叶片中的含量占主导地位, 均值分别为 14.62、11.18 mg·kg⁻¹. 海南凤仙花 Cu_{叶片} > Cu_{根茎}、Pb_{叶片} > Pb_{根茎}, 与其在海南大戟和海南十大功劳中的表现不同, 这表明重金属 Cu 和 Pb 在石灰岩特有植物中的来源可能具有多重性. 对比我国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标, 3种石灰岩特有植物根茎和叶片中 Cu、Pb、As、Hg、Cd 的含量均小于限量值, 表明这3种植物在作药用资源开发利用上可排除重金属的危害性.

关键词: 石灰岩; 海南大戟; 海南十大功劳; 海南凤仙花; 化学元素

中图分类号: O 651 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.06.06

0 引言

石灰岩特有植物是在岩溶(喀斯特)独特的地理条件下孕育的珍稀濒危特有植物资源, 大多具有园林观赏和药用价值^[1]. 海南岛有石灰岩特有植物 63 种, 其中海南石灰岩专性种 18 种, 海南十大功劳(*Mahonia oiwakensis*)、海南大戟(*Euphorbia hainanensis*)和海南凤仙花(*Impatiens hainanensis*)为海南热带石灰岩上的专性种和特有种^[2].

大量研究表明, 大戟具有抗肿瘤、抗病毒、抗氧化、抗炎等多种生物学活性^[3]; 十大功劳具有清热燥湿、消肿解毒等功能^[4-5]; 凤仙花具有较好的抗过敏、抗炎、抗真菌等作用^[6-7]. 微量元素不仅是中药有效药成分的核心组分, 也是中药性效量化的物质基础^[8-10]. 有学者对大戟狼毒和宁夏南部地区凤仙花中的微量元素进行测定, 刘文桀等^[11]采用原子吸收光谱法测定了狼毒大戟中 10 种微量元素的含量, 结果表明, 该药 K、Mg、Fe、Zn 等元素的含量较高, 这与其抗癌和调节机体免疫机能的活性有关. 张文洮等^[12]用火焰原子法测定了宁夏师范学院校园中凤仙花中花的微量元素的含量, 首次获得宁南山区局部地区凤仙花中花的微量元素含量的数据. 其中人体中所需的微量元素(Zn、Fe、Mn、Cu、Ca)较高,

而且还检测出 Pb、As 和 Cd 有毒微量元素. 但是对海南热带石灰岩特有植物中的化学元素的测定鲜见报道.

本文采用微波消解仪法和 ICP-MS 测定海南十大功劳、海南大戟和海南凤仙花不同部位的微量元素和有毒微量元素含量, 并比较茎、叶等部位的化学元素含量的特征, 为海南热带石灰岩特有植物的开发利用提供实验数据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2013 年 5 月在海南东方俄贤岭自然保护区内采集植物样品, 经霸王岭的陈庆工程师鉴定为海南十大功劳、海南大戟和海南凤仙花. 植物测试部分为植物样品地上茎叶部分.

1.2 实验仪器

实验主要仪器有: Agilent7700X ICP-MS(安捷伦科技有限公司); Milli-Q 纯水处理系统(美国 MILLIPORE 公司); MILESTONE 微波消解仪(意大利); METTLER TOLEDO XS205 电子天平(美国梅特勒-托利多公司); 纯化水系统 Cascada RO WATER(美国颇尔公司); 去离子水系统 Cascada AN WATER

收稿日期: 2015-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(41261062)和海南省自然科学基金(311050)资助项目.

作者简介: 余天虹(1973-), 女, 贵州黔南人, 副教授, 硕士, 主要从事植物资源、旅游地理等方面的研究.

通信作者: 李 勇(1980-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 主要从事土壤地球化学与健康、旅游地理等方面的研究.

(美国颇尔公司)。

1.3 试验方法

在实验室进行植物微波消解,用自来水洗净后再用去离子水洗 2~3 次;将植物分剪出枝和叶两部分,将样品放在 60~65℃ 远红外快速恒温干燥箱中以中烘 4~5 h,取出置于玻璃仪器气流烘干器 C-30 中冷却称质量;利用微型植物粉碎机粉碎,将 0.100 0 g 干燥样品放入对应编号的内衬杯中;向消化罐中加入 5.0 mL HNO₃和 3.0 mL H₂O₂;将加盖密封的装有样品的内衬杯置于 ETHOSOME 微波消解仪,并按照设定的消解程序进行消解反应。在 180℃ 下,反应 25 min,后冷却;将冷却后的样品溶液转移到 50 mL 容量瓶中进行定容,摇匀,待测;同法制备样品空白溶液,利用 Agilent7700X ICP-MS 系统进行测定。做 3 份平行样品,测定平行样中矿质元素的含量值并计算 RSD 值。

1.4 仪器工作参数与标准曲线的测定

仪器工作参数:通过调谐,ICP-MS 仪器的灵敏度、背景、氧化物、双电荷稳定性等指标达到要求。具体工作参数为:功率为 1 200 W,Plasma Gas、Aux Gas、Carrier Gas、MU/Dil Gas 分别为:15.0、1.0、1.0、1.0 L·min⁻¹;采样深度、采样锥孔径、截取锥孔径分别为:7.0、1.0、0.4 mm;分析模式为全定量模式;同位素平均积分时间为 0.3 s,氧化物含量<0.3%。

标准曲线的测定:精密吸取各标准储备液,用 5% 硝酸稀释,配制成相应元素质量浓度的混合系列溶液。以 5% 硝酸作为空白,在优化的实验条件下,使用 ICP-MS 仪器采集空白及标准溶液系列,仪器自动绘制标准曲线。标准曲线的线性相关系数均在 0.999 5 以上。然后再测标准物质,标准物质中各元素含量的测定值与标准值吻合。相对标准偏差(RSD)除大戟茎 Hg 为 12% 外均小于 5%。

2 结果与讨论

2.1 特有植物根茎、叶片大量元素含量特征

2.1.1 根茎大量元素含量特征 按药用部位的不同,植物类生药可分为根类、根茎类、皮类、茎木类、叶类等,其中常用药多归属为根或根茎类生物^[13]。本研究对 3 种植物茎大量元素含量进行测定(见表 1)。

从表 1 可以看出,3 种植物茎中不同大量元素含量的差异较为明显。海南大戟茎中大量元素含量以 K 最高,为 8.81 g·kg⁻¹,Mg 最低,仅 1.78 g·kg⁻¹,二者相差 4 倍。海南十大功劳茎中大量元素含量以 K

最高,为 14.26 g·kg⁻¹,Al 最低,仅 3.16 g·kg⁻¹,二者相差 5 倍。海南凤仙花茎中大量元素含量以 K 最高,为 15.08 g·kg⁻¹,Na 最低,仅 0.66 g·kg⁻¹,二者相差 20 余倍。同一元素在不同植物中的含量变化也较大。如海南十大功劳茎中 Na 含量最高,为 13.22 g·kg⁻¹,海南凤仙花含量最低,仅 0.66 g·kg⁻¹,二者相差 20 倍。这表明植物对土壤化学元素的吸收和富集能力是有差异性的。不同植物茎中大量营养元素的平均含量均有一定的差异,海南大戟大量营养元素平均的含量最低为 3.81 g·kg⁻¹,以海南十大功劳最高为 10.83 g·kg⁻¹。

表 1 海南 3 种石灰岩特有植物茎大量元素含量水平
g·kg⁻¹

种类	K	Ca	Mg	Na	Al
海南大戟	8.81	3.13	1.78	2.96	2.38
海南十大功劳	14.26	12.69	10.8	13.22	3.16
海南凤仙花	15.08	8.05	4.38	0.66	0.39
均值	12.72	7.96	5.65	5.61	1.98

2.1.2 叶片大量元素含量特征 作为植物代谢活动最活跃的器官,叶片中的化学元素含量可反映植物对元素的吸收和累积的特点^[14]。本研究中 3 种植物叶片大量元素含量测定结果表明(见表 2):3 种植物叶片中不同元素含量的差异较大。大戟叶片内大量元素含量以 K 最高,为 5.18 g·kg⁻¹,Mg 最低,仅 1.02 g·kg⁻¹,二者相差 5 倍。十大功劳叶片内大量元素含量以 K 最高,为 14.02 g·kg⁻¹,Al 最低,仅 2.88 g·kg⁻¹,二者相差 5 倍。凤仙花叶片内大量元素含量以 K 最高,为 15.88 g·kg⁻¹,Na 最低,仅 0.69 g·kg⁻¹,二者相差 25 倍。同一元素含量在不同植物体内的变化范围较大,高低值一般相差几倍到十几倍。如十大功劳 Na 含量最高,为 11.76 g·kg⁻¹,凤仙花含量最低,仅 0.69 g·kg⁻¹,二者相差 15 倍多。这与植物对土壤中各种化学元素的吸收和富集能力有密切关系。不同植物叶片中大量营养元素的平均含量均有一定的差异,海南大戟最低为 2.29 g·kg⁻¹,海南十大功劳最高为 9.91 g·kg⁻¹。

3 种石灰岩植物茎和叶片大量元素都以 K 含量最高,其次为 Ca 和 Mg。海南大戟、海南十大功劳根茎的 K、Ca、Mg、Na 和 Al 等大量元素含量比叶片高,而海南凤仙花叶中的 K、Na 元素含量低于根茎。海南大戟根茎和叶片中大量元素含量都相对而言较低,而海南十大功劳根茎和叶片中大量元素含量都较高。这暗示海南十大功劳药用价值可能更高。

表 2 海南 3 种石灰岩特有植物叶片大量元素含量水平

种类	g · kg ⁻¹				
	K	Ca	Mg	Na	Al
海南大戟	5.18	2.02	1.02	1.67	1.57
海南十大功劳	14.02	11.67	9.24	11.76	2.88
海南凤仙花	15.88	7.22	4.33	0.69	0.36
均值	11.69	6.97	4.86	4.71	1.60

2.2 特有植物茎、叶片微量元素含量特征

2.2.1 根茎微量元素含量特征 本研究中 3 种植物茎微量元素含量测定结果(见表 3)表明,3 种植物茎中不同微量元素含量的差异较大.海南大戟根

表 3 海南特有植物根茎微量元素含量水平

植物	mg · kg ⁻¹									
	Cu	Pb	As	Cr	Hg	Zn	Ni	Cd	Co	Se
海南大戟	3.87	0.27	0.10	0.05	0.00	14.69	0.26	0.02	0.01	0.01
海南十大功劳	5.66	0.29	0.14	0.08	0.01	12.48	0.53	0.10	0.02	0.01
海南凤仙花	4.40	0.11	0.15	0.09	0.01	16.70	0.15	0.04	0.01	0.06
均值	4.64	0.22	0.13	0.07	0.01	14.62	0.31	0.05	0.01	0.03

2.2.2 叶片微量元素含量特征 本研究中 3 种植物叶片微量元素含量测定结果(见表 4)表明,3 种植物叶片中不同元素含量的差异较大.海南大戟叶片内微量元素含量以 Zn 最高,为 9.38 mg · kg⁻¹,Co 最低,几乎为零.海南十大功劳叶片内微量元素以 Zn 最高,达 10.56 mg · kg⁻¹,Se 最低,仅 0.009 mg · kg⁻¹,两者相差竟达 1 000 倍.海南凤仙花叶片内微量元素以 Zn 最高,达 13.60 mg · kg⁻¹,Hg、Co 最低,仅 0.01 mg · kg⁻¹,两者相差竟达 1 300 倍.同一元素含量在不同植物体内的变化范围不大.

海南大戟、海南十大功劳根茎内的微量元素含量普遍比叶片高,而海南凤仙花叶片中的 Cu、Pb 元

表 4 海南特有植物叶片微量元素含量水平

植物	mg · kg ⁻¹									
	Cu	Pb	As	Cr	Hg	Zn	Ni	Cd	Co	Se
海南大戟	2.50	0.16	0.04	0.03	0.00	9.38	0.17	0.01	0.00	0.003
海南十大功劳	5.72	0.29	0.13	0.08	0.01	10.56	0.42	0.08	0.02	0.009
海南凤仙花	5.05	0.21	0.13	0.08	0.01	13.60	0.15	0.04	0.01	0.063
均值	4.42	0.22	0.1	0.06	0.01	11.18	0.25	0.04	0.01	0.025

3 结论

1) 对比海南大戟、海南十大功劳和海南凤仙花茎和叶片大量元素含量水平,K 含量最高,其次为 Ca 和 Mg.对比根茎和叶片中大量元素含量水平,海南大戟、海南十大功劳茎的 K、Ca、Mg、Na 和 Al 等大量元素含量比叶片高,而海南凤仙花叶中的 K、Na 元素含量低于根茎.3 种石灰岩特有植物大量元素含量比较,海南十大功劳根茎和叶片中大量元素含

茎内微量元素以 Zn 最高,达 14.69 mg · kg⁻¹,Hg 最低,几乎为零.海南十大功劳根茎内微量元素以 Zn 最高,达 12.48 mg · kg⁻¹,Hg、Se 最低,仅 0.01 mg · kg⁻¹,相差竟达 1 200 倍.海南凤仙花茎内微量元素以 Zn 最高,达 16.70 mg · kg⁻¹,Hg、Co 最低,仅 0.01 mg · kg⁻¹,含量相差近 1 700 倍.同一元素含量在不同植物体内的变化范围较小,高低值一般相差不大.如海南十大功劳 Pb 含量最高,为 0.29 mg · kg⁻¹,海南凤仙花含量最低,仅 0.11 mg · kg⁻¹,二者仅相差 2 倍多.这可能与海南石灰岩区土壤重金属含量较低有关.

素含量高于根茎.Zn 在根茎和叶片中含量水平均高于其他重金属元素.海南大戟、海南十大功劳和海南凤仙花根茎和叶片中微量元素含量相当.

参照我国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标^[15]:重金属总量 ≤ 20.0 mg · kg⁻¹,Cu ≤ 20.0 mg · kg⁻¹,Pb ≤ 5.0 mg · kg⁻¹,As ≤ 2.0 mg · kg⁻¹,Hg ≤ 0.2 mg · kg⁻¹,Cd ≤ 0.3 mg · kg⁻¹.对比海南大戟、海南十大功劳和海南凤仙花 3 种石灰岩特有植物根茎和叶片中 Cu、Pb、As、Hg、Cd 的含量,发现其均低于规定的限量值,这表明以上 3 种植物达到了我国药用植物进出口绿色行业标准.

量都较高,暗示海南十大功劳药用价值可能更高.

2) Zn 在海南大戟、海南十大功劳和海南凤仙花茎和叶片中含量水平均高于其他重金属元素.海南大戟、海南十大功劳根茎内的微量元素含量比叶片高,而海南凤仙花叶片中的 Cu、Pb 元素含量高于根茎.这表明,重金属 Cu 和 Pb 的来源可能有差异.

3) 海南大戟、海南十大功劳和海南凤仙花 3 种石灰岩特有植物茎和叶片中 Cu、Pb、As、Hg、Cd 的含量均低于我国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标,表明这 3 种植物在药用资源开发上

可排除重金属的危害性。

4 参考文献

- [1] 于天虹,赵志忠,陈庆,等.海南热带石灰岩特有植物叶表皮形态特征及生态适应性[J].江西师范大学学报:自然科学版,2015,39(6):575-579.
- [2] 王发国,秦新生,陈红锋,等.海南岛石灰岩特有植物的初步研究[J].热带亚热带植物学报,2006,14(1):45-54.
- [3] 聂绍荃,袁晓颖,杨逢建.黑龙江植物资源志[M].哈尔滨:东北林业大学出版社,2003:186-189.
- [4] 王筠默.中药十大功劳的研究[J].中医药研究,2002,18(5):45.
- [5] 董雷,杨晓红,刘银燕,等.十大功劳属植物的药理作用研究进展[J].中国现代药物应用,2007,1(6):72-75.
- [6] 鞠培俊,孔德云,李晓波,等.凤仙花化学成分及药理作用研究进展[J].沈阳药科大学学报,2007,24(5):320-324.
- [7] 王倩,苗明三.凤仙花化学、药理及临床应用分析[J].中医学报,2014,29(193):862-864.
- [8] 秦俊法,陈磐华.中国的中药微量元素研究Ⅰ.微量元素:一切中药的基本成分[J].广东微量元素科学,2010,17(11):3-48.
- [9] 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.
- [10] 秦俊法.中国的中药微量元素研究Ⅲ.微量元素:中药性数量化的物质基础[J].广东微量元素科学,2011,18(1):1-10.
- [11] 刘文燊,张静夏,陈学文,等.狼毒大戟中微量元素的分析[J].广东微量元素科学,2002,9(4):56-58.
- [12] 张文洮,王菊葵,安玉民,等.宁夏南部地区凤仙花中微量元素含量的测定[J].现代农业科技,2014,(13):171-172.
- [13] 王艳泽,王英锋,施燕支,等.微波消解 ICP-MS 法测定根和根茎类生药中 11 种微量元素[J].光谱学与光谱分析,2006,26(12):2326-2329.
- [14] 林植芳,李双顺,孙谷寿,等.景湖山南亚热带地区植物的矿质元素[J].生态学报,1989,9(4):320-323.
- [15] 中华人民共和国对外贸易经济合作部.药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S].2001.

The Research on Characteristics of Chemical-Element Contents in Rhizome and Leaves of *Mahonia oiwakensis*, *Euphorbia hainanensis* and *Impatiens hainanensis*

YU Tianhong¹, ZHAO Zhizhong¹, LI Yong^{2*}, CHEN Qing³, WU Dan¹

(1. School of Geography and Environment Science, Hainan Normal University, Haikou Hainan 571158, China;

2. College of Tourism Science, Hainan Normal University, Haikou Hainan 571158, China;

3. Bawangling Nature Reserve, Changjiang Hainan 572700, China)

Abstract: The Hainan tropical limestone endemic plants, *Euphorbia hainanensis*, *Impatiens hainanensis* and *Mahonia oiwakensis*'s rhizome and leaf chemical elements were determined by comparing the chemical composition characteristics of those there. The results showed that: the content of K was highest in the three plants in the rhizome and leaves, the mean values were 12.72, 11.69 g · kg⁻¹; followed by Ca and Mg. Hint has some medicinal value of the three plants. A large number of element contents are higher in rhizomes and leaves of *M. oiwakensis* Hayata, suggesting its medicinal value may be higher. The Zn element content in the rhizome and leaves of the dominant, respectively is 14.62, 11.18 mg · kg⁻¹. *I. hainanensis* Cu_{leaf} > Cu_{rhizome}, Pb_{rhizome} > Pb_{rhizome} and in *M. oiwakensis* Hayata and *E. hainanensis* behave differently, which indicates that the heavy metals of Cu and Pb in limestone unique sources in plants may have multiple.

In addition, the comparison between our country's "medicinal plants and preparations for the import and export of green industry standard" limited targets, the three kinds of limestone endemic plant rhizome and leaf Cu, Pb, As, Hg, Cd and there are no more than the Limited value, which indicates that the three plants in medicinal resource is safe.

Key words: limestone; *Euphorbia hainanensis*; *Mahonia oiwakensis*; *Impatiens hainanensis*; chemical elements

(责任编辑:刘显亮)