

· 基础研究 ·

基于 ICP-MS 分析不同矿质元素在黄花菜中的分布与累积规律[△]

汤敏娜^{1,2}, 刘德明³, 邓雪盈², 邓放明², 曾建国^{1,3*}

(1. 湖南农业大学 湖南省植物功能成分利用协同创新中心, 湖南 长沙 410128;

2. 湖南农业大学 食品科技学院, 湖南 长沙 410128;

3. 湖南农业大学 分析测试中心, 湖南 长沙 410128)

[摘要] **目的:** 为了弄清黄花菜不同部位对钾、钙、镁、铁、锰、锌、铜、镍、硒、铬、镉、砷和铅 13 个矿质元素的积累趋势, 为黄花菜植物资源提供基础数据, 并提出优化资源利用的设想。**方法:** 利用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasm-mass spectrometry, ICP-MS)对黄花菜不同产地、不同品种和不同部位的样品, 以及黄花菜产地土壤样品中的 13 个矿质元素进行检测。**结果:** 除去污染元素, 黄花菜各器官中均以钾、镁、钙元素的含量最高, 铁、锰、锌元素的含量次之, 铜、镍以及硒元素的含量最低; 黄花菜的花蕾与叶片是多种必需矿质元素主要积累的部位, 锌元素在花蕾部位含量最高, 钾、镁、钙、锰元素在叶片部位含量最高, 铁、铜元素在根部含量最高; 黄花菜的花蕾基本不积累污染元素。**结论:** 不同产地的黄花菜花蕾都达到了食用安全标准, 同时根、花萼和叶部位也富含对人体有益的各种微量元素, 为更科学合理地加以开发利用黄花菜资源提供基础研究数据。

[关键词] 黄花菜; 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS); 矿质元素

Study on Distribution and Accumulation of Different Mineral Elements in

Hemerocallis citrina Baroni Based on ICP-MS Analysis

TANG Minna^{1,2}, LIU Deming³, DENG Xueying², DENG Fangming², ZENG Jianguo^{1,3*}

(1. Hunan Collaborative Innovation Center for Utilization of Functional Ingredients from Botanicals,

Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

3. Hunan Agricultural University Analysis and Testing Center, Changsha 410128, China)

[Abstract] **Objective:** In order to clarify the accumulation trend of 13 kinds of mineral elements such as K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Se, Cr, Cd, As and Pb, provide basic data for *Hemerocallis citrina* Baroni resources, and put forward the idea of optimizing the use of resources. **Methods:** The 13 kinds of mineral elements in samples from different habitats, different varieties, different parts of *H. citrina* plants and *H. citrina* producing areas were detected by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Results:** Exclusive of contaminated elements, the contents of K, Mn and Ca were the highest in the organs of *H. citrina*, and the contents of Cu, Ni and Se were the lowest. The flower buds and leaves of *H. citrina* were the main parts that accumulate a variety of essential mineral elements. The contents of Zn in the flower buds was the highest, the contents of K, Mg, Ca and Mn in the leaves were the highest, and the contents of Fe and Cu were the highest in the root. The flower buds of the *H. citrina* was basically not rich in heavy metal elements. **Conclusion:** Different origins of the *H. citrina* flower buds have reached the food safety standards, and the other parts of *H. citrina* also rich in a variety of trace elements that beneficial to the human body. The results provide basic data for more scientific and rational development and use of *H. citrina*.

[Keywords] *Hemerocallis citrina* Baroni; Inductively coupled plasm-mass spectrometry; mineral elements

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2017.10.012

[△] [基金项目] 国家科技支撑计划项目(2012BAI29B04)

* [通信作者] 曾建国, 博士生导师, 教授, 研究方向: 中药资源与综合利用; Tel: (0731)84673824, E-mail: zengjianguo@hunau.edu.cn

黄花菜 *Hemerocallis citrina* Baroni 属于百合科萱草属植物, 又称金针菜、忘忧草, 其花蕾因丰富的营养价值及鲜美口感成为餐桌上的美食。在我国, 黄花菜主要在湖南、甘肃、陕西、山西、四川等地种植, 是我国历史悠久的特产蔬菜^[1]。

黄花菜花蕾有安神明目等功效, 现代临床医学研究表明这些功效可能与其含有的微量矿质营养元素有密切关系^[2], 其含量高低还可作为评价品质的指标; 同时黄花菜属于食用蔬菜, 所含对人体有害的污染元素的含量也作为一个重要的食品安全监测标准; 另外, 黄花菜根也是我国民间常用的一种中药^[2]。张如新等^[3]采用火焰原子吸收分光光度法测定了本地干黄花菜中9个微量元素的含量; 白雪松等^[4]使用火焰原子吸收分光光谱法对黄花菜的花与根中7个微量元素的含量进行了测定; 俞年军等^[5]通过微波消解-电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析了不同产地市售黄花菜中多种常量、微量元素的含量。电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasm-mass spectrometry, ICP-MS)因其具有的高灵敏度(高于AAS)、检出限低($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)等优点, 适合本研究对检测批量样品、同时分析多种元素、高效分析的需要。以往对黄花菜植物的研究局限于花蕾及根部, 而占植物大量比重的花茎与叶部则被忽视, 造成了很大的资源浪费。本实验通过利用ICP-MS对黄花菜不同产地、不同品种、不同部位的样品与其种植地土壤样品中的多种矿质元素进行检测, 一方面补充前期研究中未涉及的黄花菜植物矿质元素数据; 另一方面将这些样品中的对人体有益的微量矿质营养元素和对人体有害的污染元素做全面的对比分析, 为安全高效地综合利用黄花菜资源提供了基础数据。

1 材料与仪器

1.1 仪器设备

7900 ICP-MS (Agilent 公司); METTLER TOLEDO 电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); KQ5200DE 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器); EH35B 电热板(LabTech); MI-Q 超纯水机(贝徠美生物公司); 无菌注射器(圣光医用制品); 10 mL 离心管(CORNING CentriStar 公司)。

1.2 主要试剂

钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、锰(Mn)、

锌(Zn)、铜(Cu)、镍(Ni)、硒(Se)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As)和铅(Pb)标准溶液: 美国安捷伦公司提供的多元素混合标准储备液, 各离子浓度均为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 硝酸(分析纯), 过氧化氢(分析纯), 氢氟酸(分析纯), 超纯水(由超纯水处理系统制备)。

1.3 材料

黄花菜样品: 湖南祁东的冲里花、猛子花、四月花、中植花; 湖南农大基地的大红萱草、中期花; 甘肃大庆未知品种; 陕西大荔未知品种; 山西大同未知品种; 四川的武坪早; 河北的海尔范; 江苏的大花萱草、金娃娃、红宝石。样品信息见表1。

表1 黄花菜样品信息表

部位	样品编号	样品来源	
花蕾	QD-1-H	祁东黄土铺	
	QD-2-H	祁东黄土铺	
	QD-3-H	祁东黄土铺	
	QD-4-H	祁东黄土铺	
	HN-1-H	湖南农大	
	HN-2-H	湖南农大	
	JS-H	江苏	
	GS-H	甘肃大庆	
	SX-H	陕西大荔	
	SXD-H	山西大同	
	HB-H	河北	
	花茎	QD-1-J	祁东黄土铺
		QD-2-J	祁东黄土铺
		QD-3-J	祁东黄土铺
QD-4-J		祁东黄土铺	
HN-1-J		湖南农大	
HN-2-J		湖南农大	
JS-1-J		江苏	
JS-2-J		江苏	
JS-3-J		江苏	
GS-J		甘肃大庆	
SX-J		陕西大荔	
SXD-J		山西大同	
HB-J		河北	
SC-J		四川	
叶	QD-1-Y	祁东黄土铺	
	QD-2-Y	祁东黄土铺	
	QD-3-Y	祁东黄土铺	
	QD-4-Y	祁东黄土铺	
	HN-1-Y	湖南农大	
	HN-2-Y	湖南农大	
JS-1-Y	江苏		

表1(续)

部位	样品编号	样品来源
根	JS-2-Y	江苏
	JS-3-Y	江苏
	GS-Y	甘肃大庆
	SX-Y	陕西大荔
	SXD-Y	山西大同
	HB-Y	河北
	SC-Y	四川
	QD-1-G	祁东黄土铺
	QD-2-G	祁东黄土铺
	QD-3-G	祁东黄土铺
	QD-4-G	祁东黄土铺
	HN-1-G	湖南农大
	HN-2-G	湖南农大
	JS-1-G	江苏
	JS-2-G	江苏
	JS-3-G	江苏
	GS-G	甘肃大庆
	SX-G	陕西大荔
	SXD-G	山西大同
	HB-G	河北
SC-G	四川	

土壤样品：湖南祁东的冲里花、猛子花、四月花、中植花及湖南农大基地的大红萱草、中期花土壤样品均从种植地取根系土壤，编号分别为 QD-1-T、QD-2-T、QD-3-T、QD-4-T、HN-1-T、HN-2-T；江苏的土壤样品为在共同种植 3 个品种的种植地取得，编号为 JS-T。

2 方法

2.1 标准溶液的制备

精密量取上述多元素混合标准储备液，使用 5% 硝酸逐级稀释成各系列浓度，得到多元素混合标准系列溶液。

2.2 样品的制备

植物样品：将不同来源黄花菜样品依次用自来水及超纯水冲洗干净，样品表面水分用吸水纸吸干，将其分为花、花葶、根、叶四部分，分别切碎后迅速放置于 -80°C 冰箱内速冻，取出后分别使用小型高速粉碎机迅速打碎使其呈细粉状，置于真空冷冻干燥机中直至干燥完全后用洁净封口袋保存，存放于干燥皿中备用。

土壤样品：取同植株下土壤 20 g 左右，分装入

已恒重铝盒中，置于 60°C 烘箱中烘至干燥，分别于干净的研钵中研磨，过 60 目筛后用洁净封口袋保存，存放于干燥皿中备用。

2.3 样品的消解

植物样品：分别移取 1 g 左右样品至已恒重的铝盒中，置于 60°C 烘箱内烘干至恒重。分别称取已恒重干燥样品粉末(约 0.2 g 左右)于聚四氟乙烯烧杯内，加 12 mL 浓硝酸，在 95°C 电热板上消解 2 h，取下聚四氟乙烯烧杯冷却至室温，加入 4 mL 过氧化氢，在 95°C 电热板上消解 30 min，取下烧杯冷却至室温，用超纯水定容至 50 mL 玻璃容量瓶中，经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤于 PET 瓶中，在 4°C 条件下保存待测。

土壤样品：分别称取已恒重干燥样品粉末(约 0.2 g 左右)于聚四氟乙烯烧杯内，加 12 mL 浓硝酸及 1 mL 氢氟酸，在 95°C 电热板上消解 2 h，取下聚四氟乙烯烧杯冷却至室温，加入 4 mL 过氧化氢，在 95°C 电热板上消解 30 min，取下烧杯冷却至室温，用超纯水定容至 50 mL 玻璃容量瓶中，经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤于 PET 瓶中，在 4°C 条件下保存待测。

2.4 ICP-MS 工作条件

雾化器：Babington 高盐雾化器；雾化室：石英双通道 scott 雾化室；矩管：石英一体化，1.5 mm 中心通道；雾化室温度： 2°C ；取样锥： $1.0\cdot 0.4\ \text{mm}^{-1}$ (Ni) 锥；载气流速： $0.85\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；高频发射功率： $1450\ \text{W}$ ；混合气流量： $0.28\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；样品提升速率： $0.1\ \text{r}\cdot\text{s}^{-1}$ ；等离子气流量： $15.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；采样深度： $7.0\ \text{mm}$ ；辅助气流量： $1.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；样品提升量： $0.4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ；氦气流量： $5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与分析

3.1 各元素标准品线性关系

各元素标准品线性关系见表 2。

表 2 各元素标准品线性关系

元素	线性范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	回归方程	r
K	0~100	$Y = 2\ 203.9X + 120\ 987$	0.996 8
Mg	0~100	$Y = 1\ 708.9X + 1850$	0.999 1
Ca	0~100	$Y = 487.27X + 2\ 291.3$	0.997 0
Zn	0~100	$Y = 4\ 445.9X - 277.78$	0.999 3
Fe	0~100	$Y = 22\ 735\ X + 101\ 689$	0.998 4
Mn	0~100	$Y = 15\ 088\ X - 19\ 459$	0.999 0

表2(续)

元素	线性范围/mg·L ⁻¹	回归方程	r
Cu	0~100	$Y=28\ 601X+2\ 034.9$	0.998 7
Ni	0~100	$Y=10\ 595X-3\ 572.9$	0.999 3
Se	0~100	$Y=268.46X-252.91$	0.998 6
As	0~100	$Y=3\ 572.5X-4\ 261.5$	0.999 1
Cr	0~100	$Y=25\ 043X-9322$	0.999 1
Cd	0~100	$Y=7\ 532.6X-6\ 020.5$	0.999 6
Pb	0~100	$Y=83\ 062X+70\ 608$	0.999 8

3.2 样品测定结果

3.2.1 植物样品检测结果 植物样品各元素含量检测结果见表3。

3.2.2 土壤样品检测结果 土壤各元素含量检测结果见表4。

3.2.3 商品黄花菜样品检测结果 商品黄花菜样品中各元素含量检测结果见表5。

表3 黄花菜样品中矿质元素检测结果

样品编号	质量分数/mg·kg ⁻¹												
	K	Mg	Ca	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Se	As	Cr	Cd	Pb
QD-1-H	38 856.11	1 901.26	1 685.19	103.36	87.63	27.91	9.87	1.72	0.39	0.13	0.46	ND	0.38
QD-2-H	38 997.51	2 460.08	2 292.69	146.00	82.19	107.95	8.28	5.94	0.42	0.18	0.70	0.88	0.54
QD-3-H	41 735.31	1 920.98	1 906.85	109.72	81.25	36.53	9.55	2.90	0.38	0.13	1.14	ND	0.52
QD-4-H	39 238.79	2 016.37	2 775.50	136.71	76.79	38.40	9.05	2.04	0.09	0.10	0.85	ND	0.34
HN-1-H	35 537.42	3 752.31	2 806.94	109.45	87.14	218.47	9.54	6.04	0.40	0.16	0.48	ND	0.11
HN-2-H	33 257.99	1 790.24	3 322.07	131.13	75.75	241.05	13.78	6.22	0.79	0.30	0.69	0.51	0.22
JS-H	57 132.25	3 421.93	2 138.47	139.16	186.98	57.23	20.95	11.00	0.23	0.12	0.95	ND	0.95
GS-H	37 620.87	3 106.91	5 404.98	90.85	845.78	51.19	11.01	3.43	0.22	0.58	1.61	ND	0.76
SX-H	40 211.36	3 911.73	2 944.41	136.73	107.01	39.49	10.26	3.04	0.33	0.16	0.68	ND	0.80
SXD-H	45 057.56	4 246.51	2 913.42	107.91	129.61	41.83	9.86	3.30	0.43	0.10	1.22	ND	0.64
HB-H	57 188.43	4 944.72	1 506.07	147.73	318.08	30.16	19.51	7.42	0.46	0.35	1.35	ND	0.80
QD-1-J	22 782.31	474.94	807.36	17.75	86.64	14.45	4.33	1.68	0.53	0.08	3.08	ND	0.15
QD-2-J	28 263.60	629.34	2 057.98	76.12	127.09	19.57	7.46	0.32	0.36	0.12	0.76	ND	0.37
QD-3-J	17 730.03	485.31	1 241.09	47.29	70.68	21.96	5.98	0.06	0.04	0.21	0.59	ND	0.52
QD-4-J	35 533.42	387.29	1 214.89	61.61	146.59	13.48	6.03	0.49	0.13	0.07	1.88	ND	0.11
HN-1-J	53 994.63	851.75	1 821.91	94.98	173.05	55.13	6.68	1.74	0.52	0.14	1.30	ND	0.58
HN-2-J	36 301.04	670.60	1 840.74	58.47	112.78	115.41	5.94	1.67	0.16	0.14	0.96	ND	0.87
JS-1-J	38 531.39	3 135.62	3 281.55	79.16	811.13	46.12	13.95	3.03	0.23	0.43	9.26	ND	0.98
JS-2-J	29 431.50	960.19	2 074.74	62.06	130.73	30.36	10.90	2.23	0.39	0.18	1.01	ND	0.44
JS-3-J	64 239.66	3 160.44	2 214.33	146.12	131.57	28.07	20.99	2.56	0.04	0.04	0.90	ND	0.40
GS-J	19 839.72	1 030.66	3 272.25	44.11	43.20	18.84	5.76	0.42	0.23	0.05	0.36	ND	0.07
SX-J	23 854.81	975.18	1 304.85	44.74	99.36	32.52	6.38	2.47	0.19	0.09	1.13	ND	0.47
SXD-J	23 052.89	3 311.22	1 830.69	93.37	76.48	16.09	6.85	3.01	0.25	0.19	0.94	ND	0.62
HB-J	42 482.14	2 895.46	1 310.84	65.04	193.30	12.37	9.66	2.04	0.55	0.24	1.48	ND	0.99
SC-J	21 015.32	1 284.20	4 180.11	90.03	79.46	19.47	6.41	1.12	0.13	0.04	0.97	ND	0.41
QD-1-Y	40 868.14	3 290.79	8 745.89	50.32	361.85	145.41	7.63	0.56	0.35	0.50	2.39	ND	1.27
QD-2-Y	39 080.02	2 488.16	9 055.88	87.96	426.43	147.32	9.12	0.48	0.17	0.53	1.19	ND	1.62
QD-3-Y	33 068.61	2 910.66	9 679.43	116.47	201.01	175.82	7.70	0.43	0.18	0.21	1.09	0.32	0.68
QD-4-Y	45 520.11	2 608.22	7 357.15	74.31	240.49	88.59	7.89	0.20	0.30	0.25	0.57	ND	0.61
HN-1-Y	73 291.79	1 553.54	5 313.19	99.04	479.64	488.26	5.73	3.45	0.41	0.47	1.64	ND	2.18
HN-2-Y	37 077.46	2 717.09	12 058.19	90.83	429.75	681.42	5.30	5.30	0.55	0.75	1.47	ND	4.54
JS-1-Y	51 556.70	3 726.23	6 430.26	65.05	901.74	173.04	7.75	7.97	0.70	0.16	3.83	ND	4.29

表3 (续)

样品编号	质量分数/mg·kg ⁻¹												
	K	Mg	Ca	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Se	As	Cr	Cd	Pb
JS-2-Y	25 151.34	8 581.53	16 858.03	144.68	962.42	136.23	8.20	4.78	0.37	0.48	2.49	ND	3.38
JS-3-Y	81 922.55	3 520.48	4 056.77	74.96	375.98	55.60	10.62	2.10	0.19	0.27	1.14	ND	1.23
GS-Y	21 998.02	3 056.07	12 373.56	61.18	396.23	72.05	4.58	0.95	0.15	0.33	0.88	ND	0.77
SX-Y	56 451.38	5 044.73	6 874.59	97.19	827.47	63.03	9.36	2.80	0.21	0.62	2.07	ND	1.83
SXD-Y	59 532.08	3 603.48	5 208.75	79.78	522.17	69.07	11.74	5.13	0.17	0.49	1.58	ND	1.08
HB-Y	51 102.28	8 906.10	4 202.60	113.56	875.98	45.71	11.46	2.66	0.31	0.91	2.51	ND	2.89
SC-Y	18 471.03	2 721.56	14 989.53	118.41	253.61	35.35	6.41	0.56	0.29	0.28	1.11	ND	0.75
QD-1-G	16 335.22	601.96	2 706.92	59.80	785.30	45.48	17.36	0.84	0.21	2.06	3.51	ND	3.62
QD-2-G	21 517.65	762.08	1 957.65	71.39	980.05	43.12	13.68	1.18	0.24	1.28	2.98	ND	2.00
QD-3-G	15 192.77	519.87	3 433.78	69.15	981.49	47.08	12.81	1.24	0.13	0.74	3.05	ND	1.48
QD-4-G	19 978.41	627.99	2 545.47	47.62	1 095.60	65.87	9.51	1.42	0.40	0.98	5.99	ND	1.94
HN-1-G	23 541.93	971.49	1 988.35	76.21	1 034.02	97.70	11.62	5.59	0.27	0.67	2.85	ND	2.52
HN-2-G	29 998.36	660.43	2 142.23	89.83	797.38	322.19	20.52	5.08	0.33	0.58	1.55	ND	5.02
JS-1-G	19 516.66	1 543.95	2 993.90	83.95	496.17	55.58	9.04	8.59	0.27	0.19	2.26	ND	0.97
JS-2-G	11 025.61	1 860.85	3 495.36	69.49	1 707.66	55.08	15.36	9.55	0.04	0.60	3.52	ND	1.60
JS-3-G	31 802.75	1 870.61	2 263.56	69.77	639.17	49.75	19.48	7.92	ND	0.65	2.27	ND	1.30
GS-G	17 200.88	1 229.67	4 274.70	46.41	840.51	46.48	9.15	1.30	0.17	0.70	1.75	ND	0.71
SX-G	51 371.26	5 980.11	5 662.11	69.52	1 612.67	62.15	10.83	3.40	0.21	1.23	5.91	ND	3.48
SXD-G	34 054.62	2 587.49	5 742.95	57.04	1 710.58	68.79	10.10	4.16	0.23	1.57	5.39	ND	2.14
HB-G	20 220.03	4 262.25	3 578.62	80.88	1 455.36	47.39	14.27	6.34	0.23	0.80	4.68	ND	1.54
SC-G	11 008.17	706.92	5 867.94	62.92	427.12	28.91	8.67	2.58	0.16	0.27	1.29	ND	0.81

表4 黄花菜生长土壤样品中矿质元素检测结果

样品编号	质量分数/mg·kg ⁻¹												
	K	Mg	Ca	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Se	As	Cr	Cd	Pb
QD-1-T	7 290.43	1 646.18	1 026.90	187.41	26 846.20	769.22	66.06	30.82	1.26	33.58	59.68	ND	73.03
QD-2-T	6 657.83	1 533.00	716.31	120.68	25 387.52	694.70	46.07	26.95	1.21	28.20	57.22	ND	55.09
QD-3-T	6 331.06	1 476.17	567.23	102.46	23 364.73	692.93	35.54	27.16	0.68	22.35	57.67	ND	39.83
QD-4-T	7 026.08	1 433.11	575.94	109.28	25 685.13	971.21	34.91	28.50	1.14	25.32	53.00	ND	52.46
HN-1-T	11 839.24	2 238.88	506.63	148.18	40 099.60	474.27	47.54	46.45	0.93	26.88	86.03	ND	55.56
HN-2-T	10 851.62	2 300.26	955.78	168.55	33 747.38	441.89	39.27	44.20	1.20	23.56	67.63	ND	48.31
JS-T	28 594.12	7 606.48	1 970.36	103.10	32 052.03	731.85	24.85	37.62	1.62	19.89	68.23	0.16	40.54

表5 商品黄花菜样品中矿质元素检测结果

样品编号	样品来源	质量分数/mg·kg ⁻¹												
		K	Mg	Ca	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Se	As	Cr	Cd	Pb
SXD-S	山西大同	30 758.44	2 729.22	2 241.36	72.70	113.15	26.33	6.46	1.63	ND	0.08	0.83	ND	0.23
SX-S	陕西大荔	30 471.52	3 620.51	2 539.86	61.74	113.20	22.64	6.15	1.15	ND	0.21	0.73	ND	0.68
SC-S	四川	31 606.34	1 952.83	3 121.14	103.71	51.48	76.08	9.09	2.16	ND	0.02	0.20	0.44	0.23
GS-S	甘肃	27 689.03	2 006.09	2 580.34	75.93	374.95	30.20	8.33	1.65	ND	0.17	2.64	ND	0.29
QD-ZJ-S	祁东黄土铺	25 198.03	1 401.16	2 501.53	96.97	84.46	55.17	8.24	1.56	0.11	0.09	0.08	0.44	0.06
QD-WZ-S	祁东黄土铺	19 665.11	1 395.39	1 476.43	91.60	44.73	68.66	9.61	1.03	0.01	0.06	0.01	ND	0.00
QD-JN-S	祁东黄土铺	26 115.47	1 874.05	2 644.11	138.84	95.33	170.33	10.90	3.69	0.33	0.52	0.71	0.46	0.41
QD-TR-S	祁东黄土铺	19 868.82	1 236.76	2 048.83	129.64	36.92	460.39	7.01	3.88	0.13	0.21	0.49	0.42	0.43

3.3 黄花菜植物对土壤中矿质元素富集的比较分析

植物不同部位对矿质元素的富集特性可能不相同,通过对黄花菜植物富集系数(富集系数=植物中元素含量/土壤中相应元素含量 $\times 100\%$)的分析^[6],可为选择其种植的土壤环境提供一定科学依据。由表6可以看出在所有部位中,K与Ca的含量远远高出土壤含量,平均富集系数高达360.97%,由此判断黄花菜植物对K、Ca两种元素有非常强的富集作用;对Mg、Zn、Mn、Cu和Se也有较强的富集作用,而对Ni和Fe的富集作用较弱,平均富集系数为9.02%和1.38%。在污染元素方面,已知在所有黄花菜植物中As、Cr、Pb、Cd的含量均很低甚至未检出,而土壤中含量却较高,富集系数均偏低,说明黄花菜植物对污染元素富集性很弱,尤其是食用的花蕾甚至基本不富集。

3.4 黄花菜相同部位不同矿质元素的含量差异及相关性分析

在相关研究中显示,植物中各元素之间存在一定的相关性^[6-7],由此推测在黄花菜植物中各元素之间也可能具有相关性。相关系数是被用来准确度量两个变量之间关系密切程度的工具,在对相关系数进行显著性检验的基础上,一般以 $|r|$ 值来判断数据间相关性的大小,若 $|r|$ 越接近1则相关性越大, $|r|$ 越接近0则相关性越小, $|r| \geq 0.8$ 时为高度相关。 r 为正数,表明数据间呈正相关; r 为负数,数据间呈负相关^[8]。

整体分析表3内容,黄花菜植物中的不同矿质元素含量有明显的差异。各器官中均以K、Mg、Ca的含量最高,Fe、Mn、Zn的含量次之,Cu、Ni、Se的含量最低。在JS-2-Y中K含量最高达81 922.55 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在SC-G中K含量最低也有11 008.17 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;在HN-2-H中Se含量最高达0.79 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在JS-3-G中则未检测出Se。不同品种黄花菜相同部位中,同种矿质元素的含量存在统计学差异($P < 0.05$),说明同一元素在黄花菜中的含量会受品种、产地以及生育期的不同而产生差异,若进一步收集大数据研

究,或许可针对每个产地及品种的黄花菜中矿质元素含量高低差异进行食用选择。

数据经SPSS 19.0软件分析,由表3可知,不同黄花菜花蕾中的K、Ca、Mg、Zn、Cu、Se元素的同元素之间含量倍数相差不大。其中K、Mg含量最高的为HB-H;Se含量最高的为HN-H;Ca含量最高的为GS-H;Cu含量最高的为JS-H;Ni最高的为JS-H;Fe含量最高的为GS-H;Mn含量最高的为HN-H;均与其他品种同元素最低含量相比有7~10倍之差;对元素间相关系数进行分析(见表7),K和Mg正相关,Fe和Ca还有Cr正相关,Ni和K正相关,Cu和K还有Ni正相关,As和Ca、Cr、Fe正相关,Se与Mn正相关,Pb与K、Cr正相关,与Mn负相关。

不同黄花菜花萼部分中的K、Ca、Cu、Ni、Se,同元素含量之间倍数相差不大。K含量最高的为HN-J;Fe、Cu含量最高的为JS-J;Ca含量最高的为SC-J;而Se含量最高的为HB-J;Mg、Ni含量最高的为SXD-J,Mn含量最高的为HN-J,均高出同元素最低含量6~7倍;Fe最高含量甚至比最低含量多出近20倍;对元素间相关系数进行分析(见表8),Fe和Cr高度正相关,Ni和Mg正相关,Cu和K正相关,Cu和Mg正相关,Zn和Mg正相关,Zn和K正相关,As和Cr正相关,As和Fe正相关,Pb和Mg正相关,Pb和Fe正相关,Pb和Ni正相关,Zn和Cu正相关,Pb和As正相关。

不同黄花菜的叶中,除去Mn的最高含量(HN-Y)与最低含量(SC-Y)相差近16倍、Ni的最高含量(SXD-Y)与最低含量(QD-Y)相差12倍左右外,其他7种矿质元素在不同品种叶中的含量倍数相差在5倍以内。K含量最高的为SXD-Y,Mg、Fe含量最高的为HB-Y;Ca、Zn含量最高的为SC-Y;Se含量最高的为HN-Y;对元素间相关系数进行分析(见表9),Ca和K负相关,Fe和Mg正相关,Fe和Cr正相关,Ni和Cr正相关,Ni和Fe正相关,Cu和Ca还有Cr正相关,Ni和K正相关,Cu和K还有Ni正相关,As和Ca、Cr、Fe正相关,Se与Mn正相关,Pb与K、Cr正相关,与Mn负相关。

表6 黄花菜样品各部分元素富集关系结果

样品部位	富集系数(%)												
	K	Mg	Ca	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Se	As	Cr	Cd	Pb
花蕾	362.33	94.68	267.88	93.18	0.33	15.23	27.54	14.84	33.51	0.62	1.17	—	0.84
花萼	296.65	36.39	194.10	46.34	0.74	5.99	17.12	3.72	24.32	0.66	3.97	—	0.98
叶	407.76	105.82	927.97	62.15	1.47	39.78	17.38	7.60	33.30	1.59	2.71	—	4.16
根	185.88	31.19	281.18	52.99	2.98	14.18	32.13	9.90	23.05	3.61	4.94	—	4.81

表7 黄花菜花蕾部分不同矿质元素相关性

元素	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
Mg	1.000 0												
K	0.587 6	1.000 0											
Ca	-0.028 8	-0.469 8	1.000 0										
Cr	0.361 3	0.418 1	0.385 8	1.000 0									
Mn	-0.184 3	-0.508 7	0.199 9	-0.458 1	1.000 0								
Fe	0.249 6	0.089 9	0.707 0*	0.746 0**	-0.228 8	1.000 0							
Ni	0.353 7	0.592 7	-0.204 0	0.036 5	0.319 5	0.011 7	1.000 0						
Cu	0.420 4	0.804 1**	-0.244 4	0.292 4	-0.064 2	0.184 0	0.805 3**	1.000 0					
Zn	0.162 5	0.424 4	-0.476 1	-0.202 7	0.029 6	-0.406 2	0.503 6	0.432 1	1.000 0				
As	0.148 5	-0.080 5	0.670 8*	0.601 5	0.079 3	0.889 1**	0.060 2	0.198 2	-0.256 8	1.000 0			
Se	-0.058 9	-0.222 5	-0.120 1	-0.217 1	0.628 2*	-0.272 7	0.186 9	0.099 3	0.082 8	0.114 9	1.000 0		
Cd	-0.357 7	-0.318 1	-0.014 1	-0.284 0	0.465 3	-0.225 0	0.206 4	-0.184 0	0.411 8	0.033 8	0.472 3	1.000 0	
Pb	0.522 5	0.733 4*	0.018 8	0.590 5	-0.662 9*	0.440 1	0.322 4	0.535 9	0.228 7	0.220 5	-0.348 2	-0.223 4	1.000 0

注:** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ 。

表8 黄花菜花萼部分不同矿质元素相关性

元素	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
Mg	1.000 0												
K	0.409 6	1.000 0											
Ca	0.252 7	-0.062 0	1.000 0										
Cr	0.363 0	0.133 7	0.216 0	1.000 0									
Mn	-0.137 6	0.281 3	0.041 9	0.098 9	1.000 0								
Fe	0.453 9	0.276 8	0.298 3	0.949 9**	0.174 4	1.000 0							
Ni	0.720 1**	0.383 0	0.017 2	0.425 8	0.185 8	0.437 3	1.000 0						
Cu	0.671 8**	0.705 9**	0.226 1	0.287 8	-0.006 7	0.421 7	0.504 7	1.000 0					
Zn	0.609 7*	0.699 7**	0.365 9	-0.026 5	0.044 7	0.150 4	0.361 2	0.733 2**	1.000 0				
As	0.459 0	0.065 6	0.027 7	0.720 8**	0.166 8	0.804 2**	0.409 3	0.223 3	-0.017 2	1.000 0			
Se	-0.034 1	0.089 7	-0.283 8	0.082 3	-0.111 4	0.036 8	0.171 5	-0.230 9	-0.275 4	0.166 0	1.000 0		
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Pb	0.537 0*	0.307 6	0.036 7	0.406 2	0.480 0	0.552 3*	0.533 5*	0.266 2	0.218 0	0.771 0**	0.137 2	ND	1.000 0

注:** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ 。

表9 黄花菜叶部分不同矿质元素相关性

元素	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
Mg	1.000 0												
K	-0.100 4	1.000 0											
Ca	0.091 8	-0.868 3**	1.000 0										
Cr	0.494 3	0.128 4	-0.138 9	1.000 0									
Mn	-0.338 2	0.087 4	0.092 6	0.009 9	1.000 0								
Fe	0.764 9**	0.134 4	-0.075 6	0.805 4**	-0.092 7	1.000 0							
Ni	0.254 4	0.265 8	-0.113 6	0.700 4**	0.360 2	0.679 3**	1.000 0						
Cu	0.479 8	0.487 4	-0.569 1*	0.202 3	-0.531 3	0.338 6	0.097 0	1.000 0					
Zn	0.519 3	-0.274 8	0.427 5	0.008 8	0.030 1	0.286 8	0.042 1	0.088 4	1.000 0				
As	0.490 3	0.072 1	-0.116 1	0.178 4	0.277 3	0.398 1	0.127 3	0.259 8	0.232 8	1.000 0			
Se	0.031 2	0.024 4	0.055 7	0.667 9**	0.554 7*	0.391 5	0.697 8**	-0.328 6	-0.060 9	0.024 9	1.000 0		
Cd	-0.131 0	-0.190 9	0.063 3	-0.207 0	0.009 4	-0.348 3	-0.270 2	-0.053 2	0.282 2	-0.317 6	-0.234 4	1.000 0	
Pb	0.368 6	0.050 6	0.075 1	0.689 8**	0.564 6*	0.672 5**	0.806 2**	-0.091 8	0.176 9	0.402 7	0.821 4**	-0.270 4	1.000 0

注:** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ 。

不同黄花菜的根中,除Mg的最高含量(SX-G)、Mn的最高含量(HN-G)、Ni的最高含量(JS-G)均高

出同元素最低含量7~9倍外,其他矿质元素在不同品种根中的含量相差在5倍以内。K含量最高的为

SX-G; Ca 含量最高的为 SC-G; Fe 含量最高的为 SXD-G; Zn、Cu、Se 含量最高的为 HN-G; 对元素间相关系数进行分析(见表 10), K 和 Mg 正相关,

Cr 和 Mg 正相关, Fe 和 Mg 正相关, Fe 和 Cr 正相关, As 和 Cr 正相关, Pb 和 Mn 正相关, Pb 和 Cu 正相关, Cu 和 Ca 负相关, Zn 和 Ni 正相关。

表 10 黄花菜根部分不同矿质元素相关性

元素	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
Mg	1.000 0												
K	0.680 3**	1.000 0											
Ca	0.497 4	0.226 3	1.000 0										
Cr	0.576 5*	0.445 8	0.247 1	1.000 0									
Mn	-0.160 9	0.261 0	-0.314 4	-0.240 5	1.000 0								
Fe	0.620 4*	0.361 1	0.320 5	0.758 7**	-0.076 3	1.000 0							
Ni	0.270 3	0.061 2	-0.139 7	-0.119 8	0.131 2	0.148 8	1.000 0						
Cu	-0.106 1	0.096 9	-0.550 1*	-0.229 3	0.507 2	-0.057 2	0.262 2	1.000 0					
Zn	0.154 6	0.154 4	-0.348 7	-0.291 3	0.501 2	-0.095 7	0.572 8*	0.451 1	1.000 0				
As	0.139 6	0.282 4	0.046 7	0.547 5*	-0.147 5	0.383 9	-0.500 6	0.162 6	-0.380 9	1.000 0			
Se	-0.099 8	0.130 0	-0.188 1	0.292 2	0.415 4	-0.023 7	-0.327 4	-0.270 9	0.060 3	0.129 2	1.000 0		
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.000 0	
Pb	0.094 5	0.487 8	-0.223 8	0.174 8	0.736 5**	0.175 1	-0.129 2	0.541 2*	0.336 5	0.444 6	0.415 4	ND	1.000 0

注: ** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ 。

3.5 黄花菜不同部位相同矿质元素的含量差异

通过对相同品种黄花菜的不同部位中相同矿质元素的比较发现, Mg 在花蕾与叶中较花萼与根多; K 除了在 HN-1-J 与 SC-J 中较多外, 在其他品种中含量较高的是花蕾与叶; 在所有被测黄花菜品种中, 除了 SXD-G 中的 Ca 含量略高于叶, 其余品种皆以叶中 Ca 含量最高; 除 HN-1、GS、JS-1、SX 的叶与花蕾中 Mn 含量较丰富外, 在另外 5 个品种的黄花菜中 Mn 主要积累于叶与根部分; Fe 主要积累于黄花菜的根部, 叶次之, Fe 在 GS-H、GS-G 中含量相近, JS-1 的叶与花萼的 Fe 含量却高于其根部含量; Ni 一般最多积累于花蕾, 其次为根部, SXD-Y 却是 Ni 含量最高的部位; Cu 一般在黄花菜的根与花蕾中含量最高, 而 SXD-Y/G 中 Cu 含量最高; Zn 很明显更多积累于花蕾中, 在其他部位的含量各有高低; Se 是黄花菜植物中含量最少的矿质元素, 每个部位的含量差异并不明显。

由以上可知, 黄花菜的花蕾与叶是多种矿质元素主要积累的部位。叶中的 K、Mg、Ca、Mn 的含量基本均高于其他部位; 花蕾中的 Zn、Ni 含量明显高于其他部位, 同时 K、Mg、Mn、Cu 也在花蕾中有较大积累; 根中的 Fe、Cu 较其他部位积累更多; Se 在黄花菜中含量很少, 在各部位中的差异并不明显。

而矿质元素中 4 种对人体有害的污染元素 Cd、Cr、Pb、As 在黄花菜植物中均很低, 但也表现出一定的分布规律: Cd 在各部位基本未检出; Cr 主要累积于黄花菜根部, 含量未超标; Pb 同样主要累积于根与叶片部位, 且大部分含量未超标; 污染物 As 在黄花菜各个部位中均有检出, 但含量均未超标。

4 讨论

一直以来, 花蕾是黄花菜主要的食用部位, 本研究数据表明其中的 K、Ca、Mg 含量高于常用蔬菜含量^[9], Mn、Cu 含量也较高, Zn、Ni 含量明显高于其他部位。Zn 可以促进人体的生长发育, 维持人体正常食欲同时增强人体免疫力, Ni 有刺激生血功能的作用等, 证明黄花菜花蕾的确有很高的营养价值; 另外由 3.5 中结果分析可知, 黄花菜的花蕾对污染元素基本上无富集作用, 这对于黄花菜的食用安全性有很大的保障; 商品黄花菜中污染元素的检测结果进一步说明污染元素在花蕾中含量很低, 食用安全。结合两者推测食用黄花菜对栽培土壤环境的适应性广。

由 3.3 中分析可知, 黄花菜植物对 K、Ca 富集作用强, 对 Ni、Fe 富集作用弱, 说明当土壤中 K、Ca 含量合适时, 不需再在肥料中另行添加则可满足黄花菜植物的生长需要; 而可根据黄花菜植物生长所需多施含 Ni、Fe 的肥料进行调控。

在3.4的相关性分析中,本文根据他人研究推测黄花菜植物中各元素之间可能存在一定相关性,进一步对黄花菜植物各部位中矿质元素数据处理得到相关系数,由相关系数及其显著性检验结果得出各部位大部分元素相互之间均存在一定相关性的结论,对于这一结论还需下一步的深入研究来确证。

黄花菜植物是一种营养价值很高的食材来源,过去人们仅开发利用了其花蕾与根部,对其他部位的研究较少。通过分析本研究大量基础数据发现黄花菜的花萼、叶部位也富含各种有益的元素如钾、锰等,同样也具有综合利用与开发的價值,以矿质元素为切入点,或许可促成黄花菜资源利用的更大化;而相关性分析则为进一步探索黄花菜植物中矿质元素之间的促进或抑制关系提供数据,或许能以此为基础培育出更优的黄花菜品种。

参考文献

- [1] 刘永庆,沈美娟.黄花菜品种资源研究[J].园艺学报,1990,17(1):45-50,83.
- [2] 白雪松,杜鹃,刘新迪.火焰原子吸收光谱法测定黄花菜根中微量元素含量[J].广东微量元素科学,2011,18(11):42-45.
- [3] 张如新,张振华,羊卫平,等.湖南邵东地产黄花菜中微量元素的分析[J].邵阳学院学报(自然科学版),2011,8(4):56-59.
- [4] 白雪松,宋春梅,杜鹃,等.火焰原子吸收光谱法测定黄花菜中微量元素含量[J].安徽农业科学,2012,40(8):4852-4853.
- [5] 俞年军,于娇,张伟,等.ICP-MS法测定毫菊不同部位及其土壤中微量元素[J].中药材,2014,37(12):2136-2139.
- [6] 王利丽,张涛,陈随清,等.土壤中无机元素与山茱萸药材质量的相关性分析[J].中药材,2011,34(8):1167-1172.
- [7] 张珠宝,焦泽鹏,李焕勇,等.不同地域黄花菜中常量、微量元素的比较研究[J].应用化工,2014,43(2):365-367.
- [8] 段小红,李业荣.统计学[M].兰州:甘肃民族出版社,2012:183-184.
- [9] 李睿.我国66种蔬菜矿质营养成分的综合评价[J].广东微量元素科学,2008,15(9):8-16.
- [10] 卿志星,程辟,曾建国.博落回中生物碱质谱解规律研究进展[J].中草药,2013,44(20):2929-2939.
- [11] 王珂佳,刘芸.药用植物博落回研究进展[J].河南农业,2015(14):62-64.
- [12] 刘金凤,黄鹏,柳亦松,等.博落回属植物内生真菌种类与分布差异[J].中国现代中药,2016,18(7):872-876.
- [13] Vecera R., Klejdus B, Kosina P, et al. Disposition of sanguinarine in the rat[J]. Xenobiotica, 2007, 37(5):549-558.
- [14] Satpathi S, Gavvala K, Hazra P. Fluorescence switching of sanguinarine in micellar environments[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(32):20725-20732.
- [15] Miskolczy Z, Megyesi M, Tarkanyi G, et al. Inclusion complex formation of sanguinarine alkaloid with cucurbit[7]uril: inhibition of nucleophilic attack and photooxidation[J]. Org Biomol Chem, 2011, 9(4):1061-1070.
- [16] 戎晓娟,韩阳,蔡晓翠,等.神香草水提取物在模拟胃肠道环境中的稳定性[J].药物分析杂志,2015,35(3):454-459.
- [17] 何小解,卢向阳,易著文,等.模拟人体胃肠道环境对儿茶素稳定性的影响[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2005,31(5):69-71.
- [18] 郭宇鹤,曾建国,谈满良,等.博落回叶与小果博落回叶中4种生物碱的含量比较[J].中南药学,2011,9(11):829-832.
- [19] 高坤,孙进,何仲贵.口服药物吸收中的生物药剂学性质[J].沈阳药科大学学报,2007,24(3):186-192.
- [20] 张建福,彭聿平,闫长栋.人体生理学[M].北京:高等教育出版社,2007:164-176.
- [21] 任大喜,郭鸽,霍贵成.体外模拟法研究生物利用率的影响因素[J].食品科技,2007(3):12-14.
- [22] 郑宏,俞昌喜.天然生物碱类药物药代动力学研究的进展[J].海峡药学,2011,23(3):8-11.

(收稿日期 2017-02-22)

(上接第1390页)

(收稿日期 2017-02-22)