

采收时期对杭白菊4个新品种矿质元素的影响

钭培明^{1,2}, 孙淑芳¹, 张新凤¹, 斯金平¹, 刘京晶¹

(1. 浙江农林大学 林业与生物技术学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江省丽水市缙云县林业局, 浙江 丽水 321400)

摘要: 为更好地推广杭白菊 *Chrysanthemum morifolium* 新品种, 进一步提升药材质量, 在花蕾、胎菊、幼菊、全菊等4个采收期, 分别采摘4个新品种(‘金菊1号’‘金菊2号’‘早小洋菊’‘迟小洋菊’)样品, 开展矿质元素的动态积累研究。采用湿法消化法处理样品, 通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法测定杭白菊4个新品种不同采收期的矿质元素, 并用主成分分析等统计方法对测定结果进行分析。结果表明: 杭白菊4个新品种在4个不同采收期均含有丰富的钾、磷、镁、钙、铁、锰、锌等人体必需矿质元素, 采收期对杭白菊中矿质元素质量分数影响明显, 花蕾、胎菊高于幼菊和全菊; 4个新品种之间存在明显差异($P<0.05$), 但无明显差异规律。多数样品重金属总量超出限量范围, ‘金菊2号’幼菊和全菊中重金属积累明显低于其他3个品种。解决杭白菊重金属超标的方法研究具有紧迫性和重要的应用价值。图3表2参6

关键词: 杭白菊; 矿质元素; 采收期; 主成分分析

中图分类号: S567.2; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2013)06-0858-05

Mineral elements in *Chrysanthemum morifolium* at different harvest stages

TOU Peiming^{1,2}, SUN Shufang¹, ZHANG Xinfeng¹, SI Jinping¹, LIU Jingjing¹

(1. School of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Forest Enterprise of Jinyun County, Jinyun 321400, Zhejiang, China)

Abstract: To promote new cultivars of Hangbaiju (*Chrysanthemum morifolium*) and to improve their quality, dynamic accumulation of mineral elements was carried out at four different harvest stages (“Hualei” “Taiju” “Youju”, and “Quanju”, that means the bud, ray florets being opened while tubular florets being not opened yet, ray florets being opened while tubular florets being opened 10%–30%, and ray florets being opened while tubular florets being opened 30%–70% respectively). Samples were selected from four new cultivars (‘Jinju No.1’, ‘Jinju No.2’, ‘Early Xiaoyangju’, ‘Late Xiaoyangju’) and then digested and determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), atomic absorption spectrometry(AAS), or ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometry. Results showed that during the four different harvest stages, all four new cultivars of Hangbaiju were rich in essential elements such as K, P, Mg, Ca, Fe, Mn, and Zn. Harvest stages of Hangbaiju can influence the content of mineral elements. Material collected in the “Hualei” and “Taiju” period had higher content of essential elements than the “Youju” and “Quanju” period, but except for “Youju” and “Quanju” of “Jinju No. 1” the total heavy metal content exceeded national standards. This study could provide important application values to help develop special methods for controlling heavy metals in *C. parthenium*. [Ch, 3 fig. 2 tab. 6 ref.]

Key words: *Chrysanthemum morifolium*; mineral elements; harvest stage; principal component analysis

菊花 *Chrysanthemum morifolium* 是传统保健茶饮和中药材, 栽培历史悠久, 分布十分广泛^[1],

收稿日期: 2013-01-09; 修回日期: 2013-04-07

基金项目: 浙江省重大科学技术专项(2009C02005)

作者简介: 钮培明, 硕士, 从事品种选育、生产技术推广研究。48701857@qq.com。通信作者: 刘京晶, 讲师, 博士, 从事中药材质量评价等研究。E-mail: jing_jing_6@163.com

浙江、安徽、河南、四川、山东、山西、广东、天津等10多个省市均有栽培, 其中以浙江、安徽、河南等3省为主。2010年版《中国药典》将杭菊、亳菊、滁菊、贡菊作为正品菊花收载^[2]。浙江省桐乡、海宁、吴兴、嘉兴等地是杭白菊最大的传统产区, 近年来在品种选育上取得了突破性进展, 2006—2009年‘金菊1号’‘金菊2号’‘早小洋菊’‘迟小洋菊’等4个新品种先后通过浙江省非主要农作物审定, 因此系统地开展4个新品种的研究, 对杭白菊新品种推广、药材质量提升具有重要的意义。现代医学研究证明, 杭白菊中富含的各种矿质元素对人体健康、生长发育和疾病防治有密切关系^[3], 是中药归经和药效的重要物质基础, 具有量小功能大的特点, 对多种生物分子活性起调控作用。药材中矿质元素质量分数受到产地、种植条件、气候、施肥情况、加工方法以及采收的时间等多种条件的影响^[4]。本研究在前期研究的基础上^[5], 选择同一产区的样品, 采用原子吸收光谱法及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等方法测定杭白菊4个新品种不同采收时期矿质元素质量分数, 分析采收时期对矿质元素质量分数变异影响规律, 为杭白菊的生产和应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品

杭白菊4个新品种‘金菊1号’‘金菊2号’‘早小洋菊’‘迟小洋菊’均采自浙江桐乡, 经浙江农林大学斯金平教授鉴定。每个品种按花期分为花蕾、胎菊、幼菊和全菊等4个采收期^[6], 采收后12 h内用蒸气杀青90 s左右, 60 ℃干燥至恒量, 粉碎过100目筛, 置干燥器中备用。样品信息见表1。

1.2 仪器与试药

ICE 3000型原子吸收光谱仪(Thermo Fisher公司); X Series 2 ICP-MS(Thermo Fisher公司); EH-35A电热板(上海伦升科贸有限公司)。硝酸等试剂均为优级纯。所测矿质元素标准溶液, 测定时稀释至所需浓度。

表1 样品采收形态分类与采收期

Table 1 Morphological types and harvest stages of samples

采收期(花期)	主要形态	不同品种采收日期			
		‘金菊1号’	‘金菊2号’	‘早小洋菊’	‘迟小洋菊’
花蕾	包衣完整, 花瓣未伸展	2010-10-22	2010-10-22	2010-10-22	2010-10-22
胎菊	花瓣刚冲破包衣, 但未伸展	2010-10-27	2010-10-27	2010-10-27	2010-10-27
幼菊	花芯散开10%~30%	2010-11-01	2010-11-01	2010-11-01	2010-11-01
全菊	花芯散开30%~70%	2010-11-12	2010-11-12	2010-11-12	2010-11-12

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配置 吸取适量混合标准溶液, 用体积分数为5%硝酸溶液逐级稀释, 配制成适合要求的标准溶液, 在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 绘制标准曲线。各元素的 $r \geq 0.9990$ 。

1.3.2 样品溶液的制备 取各样品粉末0.2 g, 精密称定, 置消解管中, 加7.0 mL消化液, 管口放一弯颈小漏斗, 将盛样的消解管放在调温消煮炉上, 在通风橱中慢慢加热消解, 控制温度, 使消煮液保持微沸, 当液体透明没有糊状时表示消煮完毕, 同时做2个试剂空白试验, 以矫正试剂误差。冷却至常温, 把消解后的溶液过滤至50.0 mL容量瓶中, 用重蒸水稀释至刻度, 摆匀, 即得。

1.3.3 样品测定 用乙炔-空气火焰的原子吸收分光光度法测定铁、锌、铜、锰、钙、镁、钾的质量分数; 用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铷、锶、镍、钒、铬的质量分数; 用钼锑抗比色法测定磷的质量分数。各样品平行测定3次。

2 结果与分析

2.1 测定结果

杭白菊4个新品种‘金菊1号’‘金菊2号’‘早小洋菊’‘迟小洋菊’不同采收期的矿质元素质量分数见表2。从表2中可以看出: 杭白菊4个新品种在4个不同采收期均含有丰富的钾、磷、镁、钙、铁、

锰、锌等人体必需矿质元素。其中钾最高($30.21\sim61.13\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，磷其次($3.43\sim6.53\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，镁第3位($0.76\sim0.82\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，钙第4位($0.15\sim0.49\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)，铁、锰、锌较低，依次是 $69.75\sim278.41\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $54.35\sim149.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.84\sim46.53\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相同品种不同采收时期的样品，人体必需矿质元素除铁外，均呈从高到低的变化趋势。相同采收期不同品种的样品，各元素质量分数有明显差异，但无明显规律：花蕾期，‘金菊1号’的钙、锌最高，‘金菊2号’的钾、镁、锰最高，‘早小洋菊’的铁最高，‘迟小洋菊’的磷最高；胎菊期，‘金菊2号’的磷最高，‘早小洋菊’的铁最高，‘迟小洋菊’的钾、镁、钙、锰、锌最高；幼菊期，‘金菊1号’的铁、锌最高，‘早小洋菊’的钾、镁、锰最高，‘迟小洋菊’的磷、钙最高；‘金菊1号’的钙最高，‘金菊2号’的镁、锌最高，‘早小洋菊’的磷、铁最高，‘迟小洋菊’的钾、镁最高。

表2 杭白菊4个新品种不同采收期矿质元素质量分数($n=3$)

Table 2 Mineral elements' content of Hangbaiju from 4 new cultivars in 4 different harvesting stages

品 种	采 收 期	编 号	人体必需矿质元素/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)							重金属元素/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						
			K	P	Mg	Ca	Fe	Mn	Zn	Cu	Rb	Sr	Ni	V	Cr	合 计
‘金 菊’	花蕾	1a	50 410.00	5 900.20	823.59	490.29	83.51	149.99	46.53	18.43	16.28	8.34	5.64	0.09	0.48	49.26
	胎菊	1b	48 225.00	5 050.80	804.45	231.05	79.06	75.55	15.18	14.74	17.97	6.30	4.32	0.07	0.73	44.13
	幼菊	1c	34 779.00	4 050.40	786.75	208.84	209.45	80.63	18.23	9.37	12.02	7.52	4.80	0.32	1.93	35.96
	全菊	1d	30 210.00	3 525.90	765.32	204.07	257.46	59.94	15.51	8.84	10.12	8.31	4.20	0.37	2.16	34.00
‘金 菊’	花蕾	2a	61 129.00	6 138.50	824.81	476.54	69.75	191.19	46.20	17.02	7.50	8.72	5.38	0.05	0.60	39.27
	胎菊	2b	50 763.00	5 625.30	782.99	205.14	80.03	94.40	17.58	13.41	6.37	5.28	4.13	0.06	0.68	29.93
	幼菊	2c	34 856.00	3 813.70	765.33	205.39	148.28	98.47	15.78	6.01	4.17	3.20	4.25	0.24	1.42	19.29
	全菊	2d	31 916.00	3 425.50	761.30	151.18	166.60	80.55	23.27	4.98	4.15	3.14	4.08	0.27	1.84	18.46
‘早 小 洋 菊’	花蕾	3a	60 187.00	5 988.20	802.10	402.32	104.54	149.71	22.71	18.27	7.15	8.47	5.68	0.04	0.98	40.59
	胎菊	3b	50 168.00	5 363.40	801.85	201.37	110.14	108.99	18.85	13.36	7.48	6.10	4.50	0.10	0.98	32.52
	幼菊	3c	39 306.00	4 075.80	799.91	192.67	116.32	99.25	16.42	8.28	6.58	7.17	5.53	0.18	1.24	28.98
	全菊	3d	32 333.00	4 000.80	767.27	202.39	278.41	79.15	4.84	7.12	6.11	7.08	5.89	0.36	2.10	28.66
‘迟 小 洋 菊’	花蕾	4a	58 753.00	6 525.50	818.18	375.12	81.71	135.67	35.16	19.26	7.15	8.15	6.48	0.07	0.92	42.03
	胎菊	4b	56 011.00	5 588.80	805.35	234.02	95.55	131.58	19.02	14.03	7.32	6.71	4.90	0.11	1.20	34.27
	幼菊	4c	36 145.00	4 150.60	773.59	232.02	146.63	60.33	9.91	9.70	5.06	3.47	3.93	0.21	1.59	23.96
	全菊	4d	34 527.00	3 575.30	769.19	194.55	206.30	54.35	9.27	6.74	4.99	3.93	4.31	0.30	3.68	23.95

根据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》规定，从表2中可以看出：所测样品中除‘金菊2号’的幼菊和全菊外，其他14份样品重金属元素总量均超标($>20.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，但所有样品的铜单项均未超标(最高限量为 $20.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。相同品种不同采收期的样品，重金属元素总量呈现从高到低的变化趋势。相同采收期不同品种的样品，各元素质量分数有明显差异($P<0.05$)，但总体来看，‘金菊2号’重金属较低：花蕾期，‘金菊1号’的铬最低，‘金菊2号’的铜、镍和重金属总最低，‘早小洋菊’的铷、钒最低，‘迟小洋菊’的铷、锶最低；胎菊期，‘金菊2号’的铷、锶、镍、钒、铬和重金属总量最低，‘早小洋菊’的铜最低；幼菊期，‘金菊2号’的铜、铷、锶和重金属总量最低，‘早小洋菊’的钒、铬最低；‘迟小洋菊’的镍最低；全菊期，‘金菊2号’各重金属元素和总量均为最低值。

2.2 主成分分析

采用SPSS 17.0软件对杭白菊4个新品种在4个不同采收期矿质元素质量分数进行主成分分析(PCA)。结果表明：3个主成分的特征值大于1，累计贡献率为87.9%；每个变量的共性方差均大于等于0.7，说明3个主成分能够较好地反映客观原变量的大部分信息。根据主成分分析(PCA)得分，可以反映样品的分类情况，结果见图1。从图1中可以直观地看出，16份样品大致分成3大类。A区：包括1a, 2a, 3a, 4a，均为花蕾期采收的样品。B区：包括1b, 2b, 3b, 4b，均为胎菊期采收的样品。其他：包括1c, 2c, 3c, 4c, 1d, 2d, 3d, 4d，均为花芯散开的幼菊或全菊期采收的样品。

由图1可以看出：以矿质元素质量分数为指标，采收期对杭白菊质量的影响明显大于品种的影响，

即花蕾期、胎菊期、开花期(指幼菊和全菊期)的杭白菊中矿质元素积累有明显区别, 不同品种4个采收期的样品在主成分分析(PCA)得分图上分布分散, 品种对矿质元素质量分数的影响规律不明显。

2.3 各元素质量分数的变化

杭白菊4个新品种不同采收期中人体必需矿质元素钾、磷、镁、钙、铁、锰、锌的变化见图2。可见所测7种必需矿质元素中, 铁元素随采收期的推迟, 呈现明显的上升趋势, 钾、磷、镁、钙、锰、锌元素随采收时期的推迟, 呈现明显的下降趋势。因此, 花蕾期和胎菊期杭白菊钾、磷、镁、钙、锰、锌元素的积累较高。

重金属元素铜、铷、锶、镍、钒、铬的变化见图3。可见主要重金属元素铜、铷呈明显下降趋势, 锶、镍有波动, 总体为呈先降后升趋势, 极微量的钒、铬含量呈上升趋势。虽然花蕾和胎菊人体必需矿质元素质量分数最高, 但重金属元素也最高。

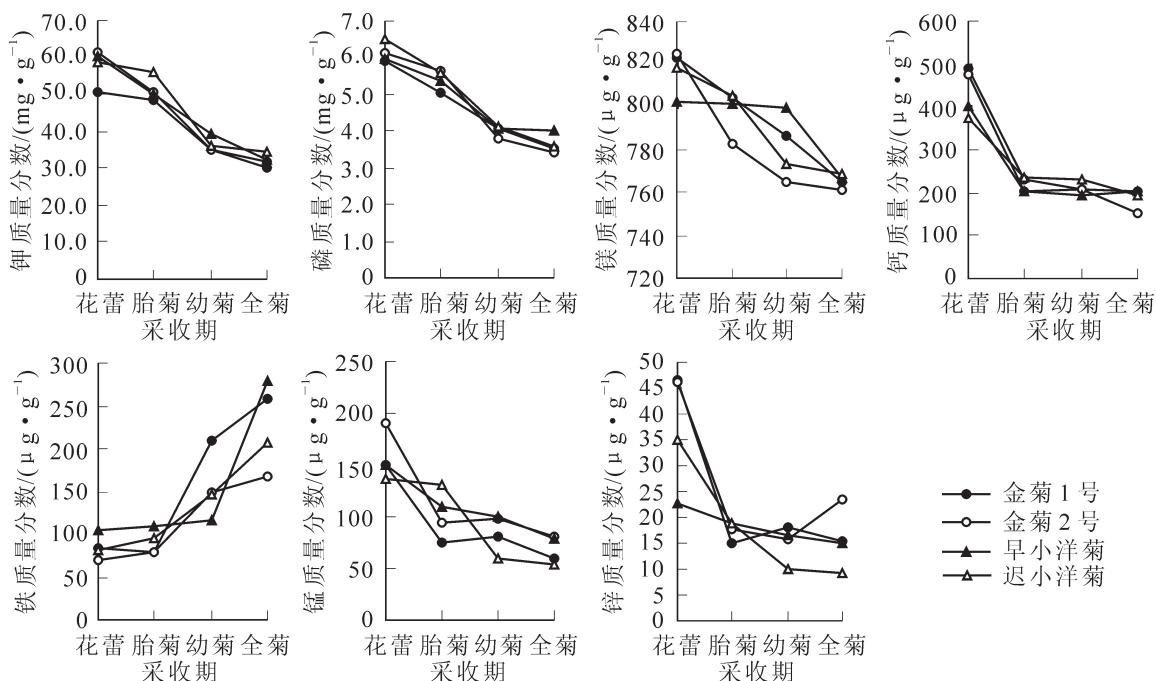


图2 杭白菊不同采收期钾、磷、镁、钙、铁、锰、锌的质量分数

Figure 2 Contents of K, P, Mg, Ca, Fe, Mn and Zn in 4 different harvesting stages

3 小结与讨论

分子生物学的研究揭示, 微量元素通过与蛋白质和其他有机基团结合, 形成了维生素、激素、酶等多种生物大分子, 发挥着重要的生理生化功能。杭白菊含有丰富的人体所需的矿质元素, 是有益人体健康的保健茶饮品。本研究表明: 杭白菊中各矿质元素质量分数除了与环境、施肥等因素有关, 很大程度上还会因采收时间的不同存在差异。不同发育时期的矿质元素质量分数变化有较强的规律性, 随着花朵

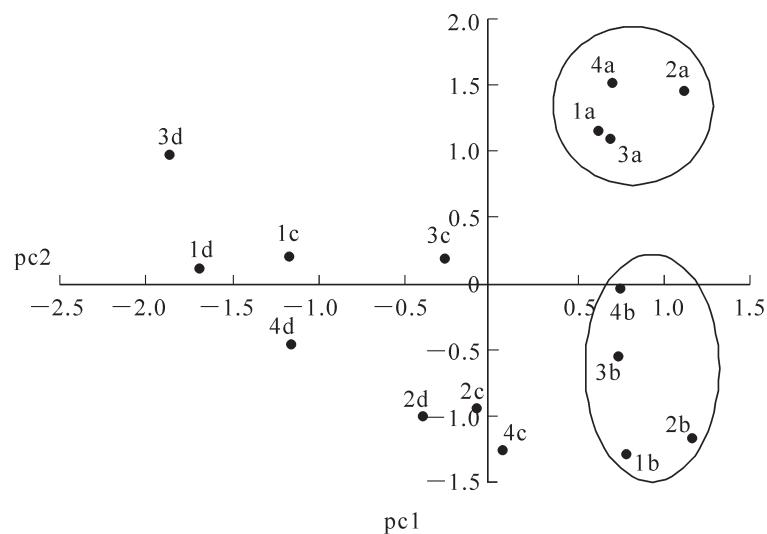


图1 矿质元素质量分数主成分分析(PCA)得分图

Figure 1 Principal component analysis of mineral elements' contents

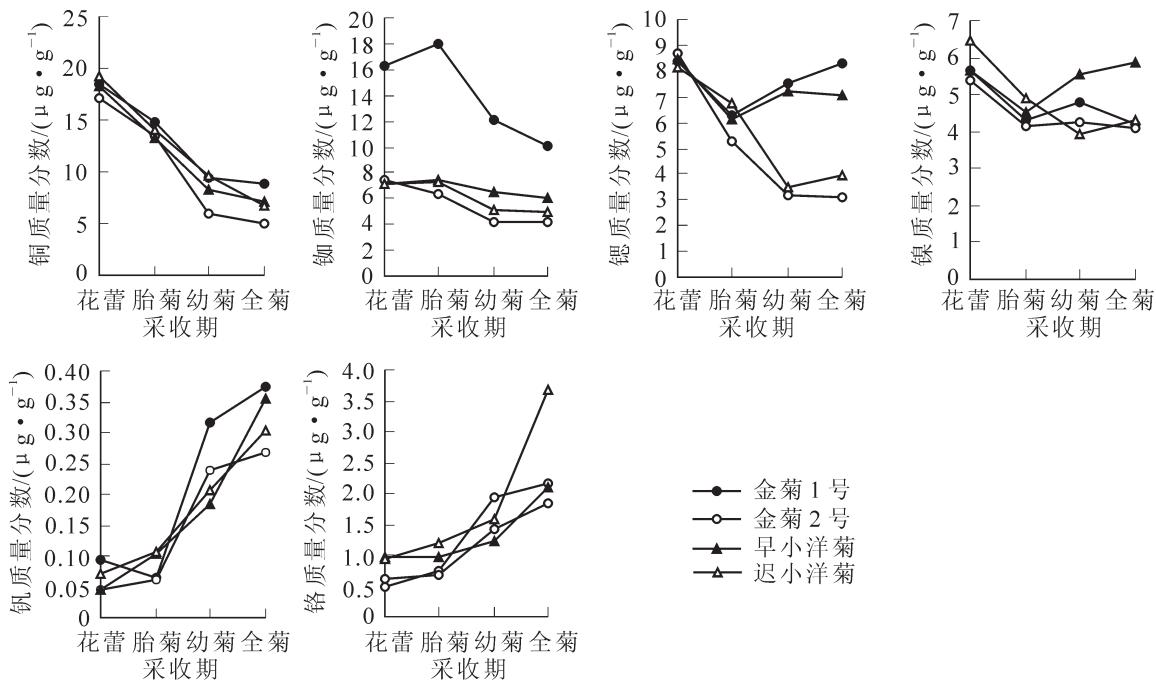


图3 杭白菊不同采收期铜、铷、锶、镍、钒、铬的质量分数

Figure 3 Contents of Cu, Rb, Sr, Ni, V and Cr in 4 harvesting stages

从花蕾到全菊的发育,各个采收时间所进行的代谢种类和强度也是不同的。人体必需矿质元素质量分数分析显示:花蕾、胎菊期杭白菊高于幼菊和全菊,但重金属超标对产品安全性造成了影响。在相同栽培环境中4个新品种杭白菊矿质元素积累存在差异,但无明显规律,其中‘金菊2号’重金属最低。今后应加强重金属质量分数的控制,重点开展解决重金属超标的方法研究,为生产应用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 王德群, 刘守金, 梁益敏. 中国药用菊花的产地考察[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(9): 522 – 525.
WANG Dequn, LIU Shoujin, LIANG Yimin. A study on producing areas of Chinese flos dendranthematis [J]. *China J Chin Mat Med*, 1999, 24(9): 522 – 525.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2010 年版:一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 292.
- [3] COBOS M I, RODRIGUEZ J L, OLIVA M L, *et al.* Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Baccharis notosergila* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(1): 84 – 86.
- [4] 高立波. 杭白菊高产栽培技术[J]. 广西农学报, 2005(4): 44 – 45.
GAO Libo. Cultivating technique for high yield of Hangzhou white *Chrysanthemum*[J]. *J Guangxi Agric*, 2005(4): 44 – 45.
- [5] 孙淑芳, 沈学根, 张新凤, 等. 采收期对杭白菊4个主栽品种功效成分的影响[J]. 中国中药杂志, 2011, 36 (11): 2945 – 2949.
SUN Sufang, SHEN Xuegen, ZHANG Xinfeng, *et al.* Effects of harvesting stage on functional constituents of four kinds of Hangbaiju [J]. *China J Chinese Mat Med*, 2011, 36(11): 2945 – 2949.
- [6] 周建松, 徐杰, 陆玉英, 等. 杭白菊‘金菊1号’的特征特性及栽培技术[J]. 浙江农业科学, 2009(4): 679 – 680.
ZHOU Jiansong, XU Jie, LU Yuying, *et al.* Characteristics and cultivation techniques of *Chrysanthemum parthenium* ‘Jinju No.1’ [J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2009(4): 679 – 680.