ICP-MS 测定川芎及其近缘药材中的 24 种有害元素和营养元素

陈佳梅[1,3]，黄世伟[1,3]，李　莞[1]，李小雪[1,3]，宋尚红[1,3]，邢春欣[1,3]，陈　蓉[2,3]，王　瑾[2,3]，邝婷婷[2*]，吕光华[1,2,3]

1. 成都中医药大学药学院，四川 成都　611137
2. 成都中医药大学民族医药学院，四川 成都　611137
3. 成都中医药大学药食两用中药研究所，四川 成都　611137

摘　要：目的　测定川芎 *Ligusticum chuanxiong* 及其近缘药材金芎 *L. sinense* cv. *Jinxiong* 和抚芎 *L. sinense* cv. *Fuxiong* 中有害元素和无机营养元素的含量，评价其安全性、营养性和道地性。**方法**　建立微波消解-ICP/MS 测定这 3 种药材中 9 种有害元素（Pb、Cd、As、Hg、Cu、Cr、Al、Li、Sn）和 15 种营养元素（K、Ca、Na、Mg、Fe、Mn、Zn、Sr、B、Rb、Ni、V、Mo、Co、Se）含量的方法，并测定 54 份不同产地的样品，用正交偏最小二乘法-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）和 Pearson 相关系数法分析不同品种、不同产地样品中元素之间的差异及相关性。**结果**　这些药材中 Pb、Cd、As、Hg、Cu、Cr、Al、Li、Sn 的质量分数分别为 0.36～2.82、0.05～1.22、0.01～1.08、0.000 2～0.28、4.22～16.49、0.04～15.43、25.99～1 863.75、0.13～2.15、0.03～1.97 mg/kg。川芎中 Pb、As、Cr、Al 含量最低，金芎中 Cd、Hg、Cu、Li 含量最低，抚芎中 Sn 含量最低。这些药材均含这 15 种营养元素，川芎中 Ca（3.96 g/kg）、Mg、Na 含量最高，金芎中 Rb （36.62 mg/kg）、Sr 和 Mo 含量最高，抚芎中 Fe（1.05 g/kg）、Mn、Zn 等元素的含量最高。这 9 种有害元素和 15 种营养元素与这 3 种药材品种和川芎 5 个产地之间具有相关性。这 24 种元素中有 77 对元素之间为正相关，33 对元素之间为负相关。**结论**　建立的 ICP/MS 法能准确测定这 3 种药材中这 24 种元素的含量。有部分样品中的有害元素含量超过相关标准。这些元素的含量与药材品种及产地有关，有些元素之间具有显著的相关性。

关键词：川芎；金芎；抚芎；ICP-MS；重金属；无机元素；安全性；营养价值

中图分类号：R286.2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2025)19 - 7186 - 14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.19.028

Determination of 24 harmful and nutritional elements in *Ligusticum chuanxiong* and its related medicinal materials by ICP-MS

CHEN Jiamei[1,3], HUANG Shiwei[1,3], LI Wan[1], LI Xiaoxue[1,3], SONG Shanghong[1,3], XING Chunxin[1,3], CHEN Rong[2,3], WANG Jin[2,3], KUANG Tingting[2], LYU Guanghua[1,2,3]

1. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
2. School of Ethnic Medicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
3. Research Institute of Chinese Medicine as Drug & Food, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: Objective　To determine the contents of harmful elements and inorganic nutrient elements in *Ligusticum chuanxiong*, its close relative *L. sinense* cv. *Jinxiong*, and *L. sinense* cv. *Fuxiong*, evaluate their safety, nutrition and regionality. **Methods**　A method combining microwave digestion and ICP/MS was developed to quantify the levels of nine harmful elements (Pb, Cd, As, Hg, Cu, Cr, Al, Li, Sn) and 15 nutritional elements (K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, B, Rb, Ni, V, Mo, Co, Se) in these herbs. A total of 54 herbal samples was collected from different cultivation areas and quantified. Differences and correlations in elemental contents among various species and cultivation areas were analyzed using orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) and Pearson correlation coefficient methods. **Results**　The contents of Pb, Cd, As, Hg, Cu, Cr, Al, Li and Sn in these herbs were in the ranges of

收稿日期：2025-02-27

基金项目：国家自然科学基金面上项目（81773896）

作者简介：陈佳梅（1998—），女，硕士研究生，主要从事中药鉴定与资源利用研究。E-mail: chenjiamei@stu.cdutcm.edu.cn

***通信作者：**吕光华，教授，博士生导师，主要从事中药及民族药鉴定及资源利用研究。

Tel: (028)61800231　E-mail: lugh@cdutcm.edu.cn

邝婷婷，副教授，主要从事民族药的品质评价、药效学评价和质量标准研究。E-mail: kuangtingting@cdutcm.edu.cn

0.36—2.82, 0.05—1.22, 0.01—1.08, 0.000 2—0.28, 4.22—16.49, 0.04—15.43, 25.99—1 863.75, 0.13—2.15 and 0.03—1.97 mg/kg, respectively. *L. chuanxiong* exhibited the lowest levels of Pb, As, Cr and Al in the three herbs, *L. sinense* cv. *Jinxiong* had the lowest amounts of Cd, Hg, Cu and Li, whilst *L. sinense* cv. *Fuxiong* showed the lowest level of Sn. All 15 nutritional elements were found in these herbs. *L. chuanxiong* contained the highest amounts of Ca (3.96 g/kg), Mg and Na, *L. sinense* cv. *Jinxiong* had the highest levels of Rb (36.62 mg/kg), Sr and Mo, while *L. sinense* cv. *Fuxiong* showed the highest amounts of Fe (1.05 g/kg), Mn and Zn. The nine heavy metals and harmful elements and 15 nutritional elements demonstrated correlations with these species and the five cultivation areas of *L. chuanxiong*. Among the 24 elements, 77 pairs showed positive correlations and 33 pairs showed negative correlations. **Conclusion** The developed ICP/MS method was accurate to quantify the levels of the 24 elements in these herbs. Some samples exceeded regulatory limits for heavy metals and harmful elements. The contents of these elements were linked to herb species and cultivation areas, with significant correlations observed between certain elements.

Key word: *Ligusticum chuanxiong* Hort.; *Ligusticum sinense* cv. *Jinxiong* Hort.; *Ligusticum sinense* cv. *Fuxiong* Hort.; ICP-MS; heavy metals; inorganic elements; safety; nutritional value

川芎为常用的活血化瘀中药，具有活血行气、祛风止痛之功效；来源于伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort.的干燥根茎[1]。川芎主产于四川省都江堰市、彭州市、什邡市等地[2-3]，在河北、贵州、甘肃等地有零星种植[4]。同时，与川芎同属近缘和名称相近的药材金芎 *L. sinense* cv. *Jinxiong* Hort.主产于云南、贵州和湖北等地，功效和应用与川芎相同。抚芎 *L. sinense* cv. *Fuxiong* Hort.主产于湖北和江西，在当地多用于泡茶，故又称为“茶芎”[5]。三者容易混淆、混用。

植物中与人体密切相关的无机元素通常分为 2 大类：一类是重金属和有害元素，危害人体健康。重金属铅（Pb）、镉（Cd）、铜（Cu）、汞（Hg）、铬（Cr）和有害元素砷（As)直接或通过积累对人体神经系统、造血系统、免疫系统等造成损伤，引起神经性疾病、心脏病、贫血等多种疾病[6-8]。大多国家和地区都制定了这些重金属及有害元素的限量标准[9-13]。川芎药材中重金属及有害元素超过不同限量标的情况时有发生[14-17]。因此，应进一步重视川芎重金属超标的现象。

植物中另一类则是营养元素/必需元素，构成人体组织，参与机体代谢，维持生理功能，促进人体健康[18]。营养元素可进一步分为常量元素和微量元素[18]。常量元素 K、Na、Ca 等保持神经和肌肉的正常兴奋性，构成骨骼和牙齿等[19]。微量元素 Fe、Co、V 等参与氧气运输、能量代谢、血糖代谢等作用[20-22]。抚芎主要用于茶饮，仅江西抚芎年产量为 10 t 以上，在提供人体药效成分的同时，也能适当补充营养元素。

此外，世界卫生组织（WHO）将微量元素分为 3 类：（1）必需微量元素，有 Fe、Zn、Cu、I、Se、Cr、Mo、Co；（2）可能必需微量元素，有 B、Mn、Si、Ni、V；（3）有潜在毒性元素，包括 F、Pb、Cd、Hg、As、Al、Li、Sn[23]。

为了全面地评价川芎、金芎和抚芎的安全性、营养性及其地域性（道地性），本研究从不同产地采集了 54 份川芎、金芎和抚芎根茎样品；通过优化消解液的种类、用量、程序和 ICP-MS 测定模式，建立了针对这些药材中 9 种有害元素（Pb、Cd、As、Hg、Cu、Cr、Al、Li、Sn）和 15 种营养元素（K、Ca、Mg、Na、Fe、Mn、Zn、Sr、B、Rb、Ni、V、Mo、Co、Se）含量的微波消解-ICP/MS 测定方法，测定了 54 份样品；并应用正交偏最小二乘法-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）法和 Pearson 相关系数法分析了这 3 种药材之间和川芎 5 个不同产区之间样品中元素的差异性和相关性，以及这 24 种元素之间的相关性，以期为其合理应用、种植基地和种植技术的选择提供依据。

1 仪器与试药

1.1 仪器

NexIoN1000/2000Series 型电感耦合等离子体质谱仪（PerKin Elmer 公司）；Preekem M6 型微波消解仪（上海屹尧仪器科技发展有限公司）；Preekem G-160 型智能控温电加热器（上海屹尧仪器科技发展有限公司）等。

1.2 药品及试剂

1 000 μg/mL 锂（Li，批号 GSB04-1734-2004）、硼（B，批号 GSB04-1716-2004）、钠（Na，批号 GSB04-1738-2004）、镁（Mg，批号 GSB04-1735-2004）、铝（Al，批号 GSB04-1713-2004）、钾（K，批号 GSB04-1733-2004）、钙（Ca，批号 GSB04-1720-

2004）、钒（V，批号 GSB04-1759-2004）、铬（Cr，批号 GSB04-1723-2004）、锰（Mn，批号 GNM-SMN-031-2013）、铁（Fe，批号 GSB04-1726-2004）、钴（Co，批号 GSB04-1722-2004）、镍（Ni，批号 GSB04-1740-2004）、铜（Cu，批号 GSB04-1725-2004）、锌（Zn，批号 GSB04-1761-2004）、砷（As，批号 GSB04-1714-2004）、硒（Se，批号 GSB04-1751-2004）、铷（Rb，批号 GSB04-2836-2011）、锶（Sr，批号 GSB04-1754-2004）、钼（Mo，批号 GSB04-1737-2004）、镉（Cd，批号 GSB04-1721-2004）、锡（Sn，批号 GSB04-1753-2004）、汞（Hg，批号 GSB04-1729-2004）、铅（Pb，批号 GSB04-1742-2004）、铟（In，批号 GSB04-1731-2004）、铋（Bi，批号 GSB04-1719-2004）标准液均由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产。1 000 μg/mL 的金（Au，批号 BW30060-1000-20）和钇（Y，批号 BW30074-1000-50）购于坛墨质检科技股份有限公司。65%硝酸和氢氟酸为优级纯，由成都市科隆化学品有限公司生产。高纯氩（Ar≥99.999%，四川金瑞气体有限公司），高纯氦气（He≥99.999%，大连大特气体有限公司）。

1.3 药材样品

从四川、河北、云南、湖北、江西省采集了 54 份川芎、金芎和抚芎根茎样品，经成都中医药大学药学院吕光华教授鉴定为川芎 *L. chuanxiong* Hort.、金芎 *L. sinense* cv. *Jinxiong* Hort.、抚芎 *L. sinense* cv. *Fuxiong* Hort.的根茎（表 1），样品经流水冲洗，用毛刷刷去川芎表面、皱折、皱沟中的泥土，先晾干表面水分，再用 50 ℃烘箱干燥；在测定之前粉碎，过 50 目筛。

2 方法

2.1 混合内标溶液的制备

分别吸取 Y、In、Bi 标准溶液（1 000 μg/mL）0.01 mL 于 100 mL 量瓶中，加超纯水定容至刻度，即为质量浓度 0.1 μg/mL 混合内标溶液。以 Y（89）为内标物测定 Li（7）、B（11）、Na（23）、Mg（24）、Al（27）、K（39）、Ca（43）、V（51）、Cr（52）、Mn（55）、Fe（57）、Co（59）、Ni（60）、Cu（63）、Zn（66）、As（75）、Se（82）、Sr（88）、Rb（85）、Mo（98）元素，以 In（115）为内标物测定 Cd（111）、Sn（118）元素，以 Bi（209）为内标物测定 Hg（202）、Pb（208）元素的含量。

2.2 标准溶液的制备

分别吸取 Li、B、V、Cr、Mn、Co、Ni、As、Se、Rb、Mo、Cd、Sn、Hg、Pb 元素标准溶液（各元素 1 000 μg/mL）0.1 mL 于 100 mL 量瓶中，加超纯水定容至刻度，即为混合标准品贮备液I（各元素质量浓度为 1 μg/mL）。分别吸取 Na、K、Ca、Mg、Al、Mn、Fe、Cu、Zn 元素标准溶液 0.5 mL 于 100 mL 量瓶中，加超纯水定容至刻度，即为混合标准品贮备液 II（各元素质量浓度为 5 μg/mL）。精确吸取不同体积的上述标准品贮备液，加超纯水稀释成每含 Li、Co、As、Se、Mo、Cd、Sn、Pb 为 0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20 ng/mL，含 V、Mn、Zn、Ni 为 1、5、10、20、50、100 ng/mL，含 Na、Al、Cr、Fe 为 1、5、10、20、50、100、200 ng/mL，含 B、Cu、Rb、Sr 为 1、5、10、20、50、100、200、500 ng/mL，含 K、Mg、Ca 为 1、5、10、20、50、100、200、500、1 000、2 000 ng/mL，含 Hg 为 0.01、0.05、0.1、0.5、1、3 ng/mL 的系列浓度梯度混合对照品溶液（现配现用）。

2.3 供试品溶液的制备

精密称取样品粉末（50 目）0.20 g 于聚四氟乙烯高压微波消解罐中，依次加入 65%硝酸溶液 7 mL 和氢氟酸 0.5 mL，静置 2 h 后置于微波消解仪中，按下列程序消解：5 min 内温度由室温升至 120 ℃，保持 5 min；再于 7 min 内升至 160 ℃，保持 5 min；5 min 内升至 190 ℃，保持 30 min。消解结束后，待冷却至 60 ℃以下，取出消解罐，放入智能控温电加热器中赶酸，调节温度至 110 ℃；待硝酸挥发至 1 mL 时，用超纯水将消解罐中的液体转移至 25 mL 的量瓶中，加入 1 μg/mL 金元素标准溶液 200 μL，再加超纯水定容到刻度，摇匀；经 0.22 μm 滤膜滤过，即得供试品溶液。

2.4 空白溶液的制备

除不加样品粉末和金元素标准溶液外，其余制备方法与供试品溶液的制备方法相同，制成空白溶液。

2.5 ICP-MS 测定条件

功率为 1 200.00 W；雾化气体积流量（氩气）：0.92 L/min；辅助气流量 1.20 L/min；采用 KED 模式；Helium 体积流量 3.5 L/min；测量方式跳峰模式；扫描次数 20；重复次数 3 次；蠕动泵转速 35 r/min；样品冲洗时间 30 s；读数延迟时间 10 s。

2.6 标准溶液的线性范围及检测限

根据各元素在样品中的含量，选取不同的线性范围。以各标准品的质量浓度为横坐标（X），响应值为纵坐标（Y）进行线性回归，得到 24 种元素的回归方程（表 2）。取空白溶液按上述条件，连续测定 11 次，以测定元素的信号响应值的 3 倍标准偏差（δ）所对应

表 1 收集药材样品的信息

Table 1 Information of collected herbal samples

样品号	药材名称	产地	经纬度	采收时间	川芎产区
S1	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'5.5"、N30°51'49.2"	2022-05	A 区
S2	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'9.5"、N30°51'48.0"	2022-05	
S3	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'6.2"、N30°51'47.1"	2022-05	
S4	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'9.2"、N30°52'8.8"	2022-05	
S5	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'18.0"、N30°51'32.4"	2022-05	
S6	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'46.8"、N30°52'19.2"	2021-06	
S7	川芎	四川省都江堰市石羊镇	E103°39'57.6"、N30°50'16.8"	2021-06	
S8	川芎	四川省彭州市敖平镇	E103°59'47.6"、N31°6'5.4"	2022-05	
S9	川芎	四川省彭州市敖平镇	E103°59'19.0"、N31°6'5.5"	2022-05	
S10	川芎	四川省彭州市敖平镇	E103°59'46.0"、N31°5'5.0"	2022-05	
S11	川芎	四川省彭州市敖平镇	E103°59'42"、N31°5'35"	2021-05	
S12	川芎	四川省彭州市敖平镇	E103°59'42"、N31°5'46"	2021-05	
S13	川芎	四川省彭州市敖平镇	E104°1'34"、N31°6'11"	2021-05	
S14	川芎	四川省什邡市马井镇	E104°1′41.5″、N31°6'28.4"	2022-05	
S15	川芎	四川省什邡市马井镇	E104°3'54.3″、N31°6'18.6"	2022-05	
S16	川芎	四川省什邡市马井镇	E104°3'51.3″、N31°6'27.2"	2022-05	
S17	川芎	四川省什邡市马井镇	E104°4'26"、N31°6'11"	2021-05	
S18	川芎	四川省什邡市马井镇	E104°4'23"、N31°6'7"	2021-05	
S19	川芎	四川省什邡市马井镇	E104°4'30"、N31°6'11"	2021-05	
S20	川芎	四川省绵竹市汉旺镇	E104°13'51.2"、N31°24'42.6"	2022-06	B 区
S21	川芎	四川省绵竹市汉旺镇	E104°13'55.7"、N31°24'54.0"	2022-06	
S22	川芎	四川省绵竹市汉旺镇	E104°13'53.1"、N31°24'53.5"	2022-06	
S23	川芎	四川省绵竹市汉旺镇	E104°13'58.8"、N31°24'36.0"	2021-06	
S24	川芎	四川省绵竹市汉旺镇	E104°14'2.4"、N31°24'39.6"	2021-06	
S25	川芎	四川省绵竹市汉旺镇	E104°13'58.8"、N31°24'39.6"	2021-06	
S26	川芎	四川省汶川县水磨镇	E103°24'50.4"、N30°54'22.3"	2023-07	C 区
S27	川芎	四川省汶川县水磨镇	E103°25'12"、N30°54'7.2"	2023-07	
S28	川芎	四川省汶川县水磨镇	E103°24'3.6"、N30°54′11.9"	2023-07	
S29	川芎	四川省汶川县水磨镇	E103°24'50.4"、N30°54′20.9"	2023-07	
S30	川芎	四川省汶川县水磨镇	E103°25'58.8"、N30°54'23.0"	2023-07	
S31	川芎	四川省眉山市复兴镇	E103°51'8.4"、N29°57'5.4"	2022-04	D 区
S32	川芎	四川省眉山市复兴镇	E103°51'10.7"、N29°57′6.9″	2022-04	
S33	川芎	四川省眉山市复兴镇	E103°51'8.8"、N29°57'4.8"	2022-04	
S34	川芎	四川省眉山市谢家镇	E103°47'52.4"、N30°13'55.7"	2022-04	
S35	川芎	四川省眉山市谢家镇	E103°47'55.7"、N30°13'52.0"	2022-04	
S36	川芎	四川省眉山市谢家镇	E103°47'54.7"、N30°13'42.5"	2022-04	
S37	川芎	四川省眉山市公义镇	E103°49'10.3"、N30°15'42.5"	2022-04	
S38	川芎	四川省眉山市公义镇	E103°49'10.5"、N30°15'43.3"	2022-04	
S39	川芎	四川省眉山市公义镇	E103°49'10.1"、N30°15'47.5"	2022-04	
S40	川芎	河北省安国市明官店乡	E 115°20'36.4"、N38°20'52.4"	2022-11	E 区
S41	川芎	河北省定州市北城区	E115°11'34.8"、N38°15'14.4"	2021-11	
S42	川芎	河北省定州市北城区	E115°11'34.8"、N38°15'14.4"	2021-11	
S43	金弯	云南省腾冲市马站乡	E 98°29'15.7"、N 25°13'12.4"	2021-11	
S44	金弯	云南省腾冲市马站乡	E 98°33'43.8"、N 25°7'34.3"	2021-11	
S45	金弯	云南省腾冲市马站乡	E 98°33'50.0"、N 25°7'51.3"	2021-11	
S46	金弯	云南省昆明市官渡镇	E102°43'40.8"、N24°56'21.8"	2022-11	
S47	抚弯	湖北省崇阳县路口镇	E 114°8'2.9"、N 29°31'20.7"	2021-10	
S48	抚弯	湖北省崇阳县路口镇	E 114°3'30.2"、N 29°32'20.6"	2021-10	
S49	抚弯	湖北省崇阳县路口镇	E 113°57′39.0"、N 29°27′40.3"	2021-09	
S50	抚弯	江西省德安县邹桥乡	E115°31'30"、N29°27'28.8"	2021-07	
S51	抚弯	江西省瑞昌市南义镇	E115°20'34.8"、N29°30'7.2"	2021-07	
S52	抚弯	江西省武宁县鲁溪镇	E115°10'58.8"、N29°28'55.2"	2021-07	
S53	抚弯	江西省武宁县鲁溪镇	E115°11'2.4"、N29°28'55.2"	2021-07	
S54	抚弯	江西省武宁县鲁溪镇	E115°10'58.8"、N29°28'55.2"	2021-07	

表 2 不同元素的回归方程及相关系数

Table 2 Regression equations and correlation coefficients of various elements

序号	元素	回归方程	r	线性范围/(μg·L^{-1})	检测限/(μg·L^{-1})
1	Li	$Y=8.308\times10^{-4}X-3.526\times10^{-5}$	0.999 9	0.01～20	0.023 2
2	B	$Y=2.448\times10^{-4}X+2.000\times10^{-3}$	0.999 8	1～500	0.030 3
3	Na	$Y=2.487\times10^{-3}X+5.381\times10^{-3}$	0.999 7	1～200	0.341 2
4	Mg	$Y=1.160\times10^{-3}X-9.392\times10^{-4}$	0.999 8	1～2 000	0.061 3
5	Al	$Y=8.011\times10^{-4}X-1.575\times10^{-4}$	0.999 9	1～200	0.024 9
6	K	$Y=1.394\times10^{-3}X-9.355\times10^{-3}$	0.999 8	1～2 000	2.004 4
7	Ca	$Y=2.641\times10^{-5}X-5.145\times10^{-5}$	0.999 9	1～2 000	0.000 2
8	V	$Y=5.521\times10^{-3}X-4.277\times10^{-4}$	0.999 9	1～100	0.014 2
9	Cr	$Y=6.100\times10^{-3}X-1.170\times10^{-3}$	0.999 9	1～200	0.333 4
10	Mn	$Y=4.480\times10^{-3}X-1.290\times10^{-3}$	0.999 9	1～100	0.078 9
11	Fe	$Y=1.363\times10^{-4}X-8.376\times10^{-4}$	0.999 7	1～200	0.001 9
12	Co	$Y=9.279\times10^{-3}X-7.903\times10^{-4}$	0.999 7	0.01～20.00	0.064 2
13	Ni	$Y=2.334\times10^{-3}X-2.392\times10^{-5}$	0.999 9	1～100	0.031 2
14	Cu	$Y=5.346\times10^{-3}X-1.475\times10^{-3}$	0.999 9	1～500	0.203 1
15	Zn	$Y=1.010\times10^{-3}X+6.025\times10^{-5}$	0.999 8	1～100	0.016 4
16	As	$Y=6.212\times10^{-4}X-1.287\times10^{-5}$	0.999 6	0.01～20.00	0.002 4
17	Se	$Y=5.932\times10^{-5}X-4.057\times10^{-6}$	0.999 6	0.01～20.00	0.000 1
18	Rb	$Y=4.081\times10^{-3}X-7.131\times10^{-4}$	0.999 9	1～500	0.014 8
19	Sr	$Y=5.066\times10^{-3}X-1.742\times10^{-3}$	0.999 9	1～500	0.061 2
20	Mo	$Y=4.399\times10^{-3}X-2.766\times10^{-4}$	0.999 8	0.01～20.00	0.022 9
21	Cd	$Y=1.206\times10^{-3}X-8.506\times10^{-5}$	0.999 9	0.01～20.00	0.002 2
22	Sn	$Y=2.348\times10^{-3}X-3.521\times10^{-4}$	0.999 6	0.01～20.00	0.020 0
23	Hg	$Y=7.611\times10^{-4}X-4.220\times10^{-5}$	0.999 3	0.01～3.00	0.006 7
24	Pb	$Y=5.341\times10^{-3}X-1.047\times10^{-3}$	0.999 7	0.01～20.00	0.107 9

的浓度为该元素的检测限。结果表明，24 种元素在各自浓度范围内的线性关系良好，r 值为 0.999 3～0.999 9。

2.7 方法学验证

2.7.1 精密度试验 取 1 份供试品溶液，连续进样 6 次，测定这 24 种元素的含量，其 RSD 分别为 3.42%（Li）、2.78%（B）、0.59%（Na）、1.09%（Mg）、1.18%（Al）、1.27%（K）、1.31%（Ca）、0.78%（V）、1.81%（Cr）、1.77%（Mn）、3.83%（Fe）、1.61%（Co）、1.69%（Ni）、1.02%（Cu）、1.51%（Zn）、1.86%（As）、3.03%（Se）、1.12%（Rb）、0.94%（Sr）、1.51%（Mo）、1.60%（Cd）、1.56%（Sn）、4.71%（Hg）、1.24%（Pb），表明 ICP-MS 仪器的精密度良好。

2.7.2 稳定性试验 取 1 份川芎样品供试液，分别于制备后 0、4、8、12、24、36 h 进样测定这 24 种元素的含量，其 RSD 值分别为 1.41%（Li）、1.04%（B）、1.02%（Na）、0.57%（Mg）、1.57%（Al）、0.85%（K）、3.29%（Ca）、1.71%（V）、1.05%（Cr）、1.74%（Mn）、1.36%（Fe）、1.45%（Co）、2.42%（Ni）、2.02%（Cu）、2.84%（Zn）、2.99%（As）、4.68%（Se）、0.58%（Rb）、1.07%（Sr）、1.98%（Mo）、0.62%（Cd）、1.06%（Sn）、5.02%（Hg）、0.87%（Pb），表明供试品溶液在 36 h 内稳定。

2.7.3 重复性试验 取同一川芎样品的粉末 0.20 g，6 份，分别经微波消解后，制备成供试品溶液，测定这 24 种元素的含量。其 RSD 值分别为 4.98%（Li）、3.98%（B）、2.12%（Na）、3.20%（Mg）、2.21%（Al）、0.32%（K）、3.75%（Ca）、1.84%（V）、4.56%（Cr）、2.56%（Mn）、2.34%（Fe）、2.72%（Co）、2.23%（Ni）、2.36%（Cu）、3.84%（Zn）、4.14%（As）、4.71%（Se）、1.46%（Rb）、1.84%（Sr）、1.17%（Mo）、2.65%（Cd）、4.24%（Sn）、6.95%（Hg）、3.07%（Pb），表明建立的 ICP-MS 方法的重复性良好。

2.7.4 加样回收率试验 取已知这 24 种元素含量的川芎样品粉末 0.1 g，6 份，分别加入与样品中各元素含量相近的混合标准溶液，按照上述方法制备成加样供试品溶液，测定各元素的含量。计算 Li、

B、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Cd、Sn、Hg、Pb 回收率及其 RSD，回收率分别为 111.80%、100.45%、95.56%、106.44%、108.38%、103.28%、104.21%、94.07%、88.48%、109.87%、100.98%、86.54%、83.11%、105.71%、86.99%、107.64%、82.13%、84.97%、114.44%、91.28%、108.18%、113.19%、93.79%、118.22%，RSD 值分别为 1.41%、1.04%、1.02%、0.57%、1.57%、0.85%、3.29%、1.71%、1.05%、1.74%、1.36%、1.45%、2.42%、2.02%、2.84%、2.99%、4.68%、0.58%、1.07%、1.98%、0.62%、1.06%、5.02%、0.87%，表明建立方法的准确性良好。

2.8 药材样品的测定

从每份药材中取具有代表性的样品，分别粉碎，过 50 目筛。精密称取样品粉末 0.20 g，2 份，制成供试品溶液，测定这 24 种元素的含量，计算 2 份平行样品中各元素的平均值作为该药材样品中该元素的含量。

2.9 数据分析

应用 Simca 14.1 软件对不同药材之间、不同产地样品中的元素进行 OPLS-DA 分析。应用 GraphPad 软件制作不同药材之间 9 种重金属及有害元素的箱式图。应用 Origin 2024 软件分析 54 份样品中 24 种元素之间的相关性。

3 结果与分析

3.1 ICP-MS 测定方法的优化

3.1.1 样品消解液的选择 用微波消解仪消解样品的消解液大多数为“硝酸”体系，其次为“硝酸-双氧水”体系，偶见“硝酸-氢氟酸”体系[24]。本研究比较了这三种消解体系消解川芎的效果。结果表明用“硝酸-氢氟酸”体系消解川芎样品更彻底，无固体残留，效果更好。硝酸是一种强氧化剂，能将有机物氧化为可溶于水的硝酸盐，并能溶解大多数硫化物。同时，氢氟酸能将硅酸盐转化成可挥发的 SiF4，对其他元素无影响。由于川芎根茎生长于土壤中，将土壤中的硅及硅酸盐等吸入根茎内部或附着于表面，故硝酸-氢氟酸体系消解川芎的效果更好。此外，由于消解液的腐蚀性很强，加入量不宜过多，并且在赶酸过程中必须赶净，故本研究的消解液组成为 7 mL 浓硝酸和 0.5 mL 氢氟酸。

3.1.2 ICP-MS 测定模式的选择 ICP-MS 测定无机元素有标准模式和 He 碰撞模式 2 种[25]。由于对 ICP-MS 测定结果的干扰主要为质谱，最常见的干扰来自于分子或多原子离子，主要由等离子气和 N、O 等高含量元素形成；并且 He 碰撞模式能有效降低背景噪音值，排除基体效应对多元素产生的干扰。故本研究选择 He 碰撞模式，测定的效果更好。此外，由于采样锥对 Hg 元素的吸附性较强，本研究在样品定容之前加入 0.2 μg Au 元素，使 Hg 形成 Au_2Hg，减少了采样锥吸附的 Hg 元素，降低仪器对 Hg 的记忆效应，测定结果更准确。

3.2 3 种药材有害元素的安全性分析

3.2.1 川芎、金芎和抚芎药材重金属及有害元素的总体评价 重金属及有害元素危害人的身体健康，是药物安全性评价的重要指标。本研究测定了川芎、金芎和抚芎药材 54 份样品中 9 种有害元素的含量（表 3～5）。结果表明，Pb、As、Cu 元素的含量分别为 0.36～2.82 mg/kg、0.01～1.08 mg/kg 和 4.22～16.49 mg/kg，均符合《中国药典》《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》《香港中药材标准》《欧洲药典》《美国药典》和 WHO 的限量标准[9-14]。Hg 元素的含量为 0.000 2～0.28 mg/kg，符合 WHO 限量标准[10]，但有 1 份样品超过《中国药典》《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》《香港中药材标准》0.2 mg/kg 限量标准[9, 12-13]，有 3 份样品超过《欧洲药典》0.1 mg/kg 限量标准）[13]。Cd 元素的含量为 0.05～1.22 mg/kg，有 2 份样品超过《中国药典》《香港中药材标准》《欧洲药典》1.0 mg/kg 限量标准[12-13]，占样品数 3.7%；15 份样品超过《美国药典》0.5 mg/kg 限量标准[11]，占样品数 27.8%；32 份样品超过《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》《WHO 标准》0.3 mg/kg 限量标准[9-10]，占样品数 59%。Cr 元素的含量为 0.04～15.43 mg/kg；虽然《中国药典》和《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》没有限定，但是 31 份样品超过加拿大对中草药 2.0 mg/kg 的限量标准[26]，占样品数 57%。说明这 3 种药材的有害元素有一定的潜在安全性。

3.2.2 3 种药材之间的有害元素比较 川芎、金芎和抚芎的主要用途不同。川芎和金芎主要药用，抚芎则主要茶饮。这 3 种药材的主产地不同；川芎主产于四川，金芎主产于云南，抚芎主产于江西和湖北。这 3 种药材中 9 种有害元素的含量不同（表 3～5）。OPLS-DA 分析结果显示这 3 种药材样品分布于不同区域，说明这些元素的总体上不同（图 1）。

为了进一步比较这 3 种药材中这 9 种元素的含量差异，采用 GraphPad Prism 8.0.2 软件绘制成箱式

表 3　川芎样品中 9 种有害元素的含量

Table 3　Contents of nine harmful elements in *L. chuanxiong* samples

编号	质量分数/(mg·kg^{-1})								
	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Cr	Al	Li	Sn
S1	0.85	0.25	0.05	0.003 2	15.37	2.79	443.66	0.53	0.16
S2	0.47	0.32	0.05	0.032 3	13.63	0.04	483.80	0.21	0.04
S3	0.47	0.31	0.07	0.034 9	14.60	0.60	191.88	0.27	0.08
S4	0.75	0.20	0.16	0.001 7	13.28	2.07	192.21	0.43	0.11
S5	0.75	0.22	0.15	0.029 3	11.35	1.95	281.64	0.52	0.32
S6	1.89	0.44	0.28	0.185 3	13.64	1.94	360.75	0.72	1.06
S7	0.72	0.18	0.09	0.041 5	9.23	1.18	170.28	0.30	0.78
S8	0.88	0.38	0.16	0.047 5	7.34	1.73	480.05	0.45	0.18
S9	0.63	0.24	0.09	0.002 2	8.96	1.09	361.85	0.36	0.05
S10	1.04	0.56	0.10	0.000 7	9.86	1.04	455.99	0.45	0.10
S11	0.98	0.39	0.07	0.031 7	6.46	0.88	54.26	0.21	1.25
S12	0.76	0.57	0.07	0.054 7	7.08	1.37	134.99	0.28	1.49
S13	0.82	0.74	0.10	0.172 8	7.71	1.23	25.99	0.13	未检出
S14	0.48	0.88	0.09	0.002 4	9.55	7.51	398.72	0.14	0.11
S15	0.64	0.42	0.06	0.005 4	10.47	5.41	460.74	0.32	0.37
S16	0.58	0.44	0.05	0.007 3	10.07	5.25	418.35	0.31	0.37
S17	0.55	0.34	0.05	0.094 8	8.13	1.10	191.22	0.15	0.47
S18	0.76	0.53	0.06	0.056 5	7.25	1.01	137.07	0.15	0.75
S19	0.46	0.93	0.08	0.026 2	5.53	1.70	221.87	0.21	1.97
S20	1.79	1.10	0.13	0.006 2	8.87	2.63	327.64	1.02	1.27
S21	2.11	1.22	0.19	未检出	7.76	1.85	272.63	0.92	0.18
S22	1.60	0.83	0.14	0.002 3	7.20	1.79	419.60	0.73	0.08
S23	1.53	0.68	0.15	0.096 2	9.01	1.28	104.77	0.65	0.32
S24	1.32	0.51	0.12	0.280 2	8.40	1.34	264.86	0.54	未检出
S25	2.02	0.87	0.15	0.076 8	9.74	1.43	352.48	0.69	0.73
S26	0.58	0.35	0.18	0.061 4	4.22	2.17	583.63	0.49	0.76
S27	0.66	0.26	0.12	0.053 9	6.06	1.64	467.16	0.47	0.76
S28	0.52	0.41	0.12	0.067 5	7.57	1.70	334.18	0.49	0.82
S29	0.52	0.39	0.11	0.037 6	7.86	1.75	115.20	0.47	未检出
S30	0.40	0.28	0.11	0.033 8	6.10	1.68	46.37	0.37	未检出
S31	0.46	0.47	0.01	0.000 2	13.63	5.56	415.60	0.45	0.05
S32	0.55	0.74	0.06	0.002 6	12.88	5.89	440.04	0.69	0.15
S33	0.41	0.28	0.07	0.005 6	16.49	4.99	210.38	0.44	0.03
S34	0.42	0.05	0.09	0.001 1	12.81	6.09	590.20	0.61	0.06
S35	0.37	0.22	0.06	0.003 9	11.97	5.27	115.74	0.52	0.06
S36	0.50	0.72	0.09	0.005 3	10.19	5.07	231.17	0.76	0.09
S37	0.39	0.16	0.10	0.055 5	8.83	9.88	455.41	0.23	0.11
S38	0.43	0.18	0.05	0.055 4	13.67	9.77	493.85	0.17	0.10
S39	0.40	0.09	0.07	0.057 0	11.23	10.05	382.91	0.25	0.10
S40	0.48	0.07	0.95	0.078 4	12.01	6.40	619.71	0.54	0.42
S41	0.40	0.11	0.38	0.009 0	10.78	6.44	664.41	0.74	0.19
S42	0.36	0.11	0.19	0.012 1	10.64	2.63	661.59	0.67	0.19

表 4 金芎样品中 9 种有害元素的含量

Table 4 Contents of nine heavy metals and harmful elements in *L. sinense* cv. *Jinxiong* samples

编号	质量分数/(mg·kg^{-1})								
	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Cr	Al	Li	Sn
S43	2.33	0.16	0.70	0.014 4	7.59	12.60	238.54	0.31	0.24
S44	2.82	0.15	0.81	0.019 7	10.16	15.43	483.05	0.65	0.21
S45	1.55	0.10	0.14	0.007 8	9.11	4.55	798.58	0.40	0.91
S46	0.51	0.22	0.16	0.038 6	7.89	2.73	263.44	0.36	-

表 5 抚芎样品中 9 种有害元素的含量

Table 5 Contents of nine heavy metals and harmful elements in *L. sinense* cv. *Fuxiong* samples

编号	质量分数/(mg·kg^{-1})								
	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Cr	Al	Li	Sn
S47	1.08	0.23	1.08	0.086 2	9.27	6.96	619.45	0.75	0.25
S48	1.06	0.33	0.52	0.022 7	10.08	8.58	604.46	1.38	0.28
S49	1.36	0.53	0.60	0.007 6	8.51	10.08	127.63	1.61	0.38
S50	1.41	0.36	0.70	0.027 8	10.84	10.49	468.42	1.83	0.27
S51	0.96	0.36	0.52	0.005 5	9.88	7.94	748.54	1.19	0.12
S52	0.97	0.25	1.06	0.057 4	10.71	14.21	921.13	0.92	0.15
S53	1.42	0.47	0.66	0.014 2	10.68	10.97	1 144.46	2.15	0.31
S54	1.57	0.38	0.49	0.010 6	8.45	14.61	1 863.75	1.66	0.98

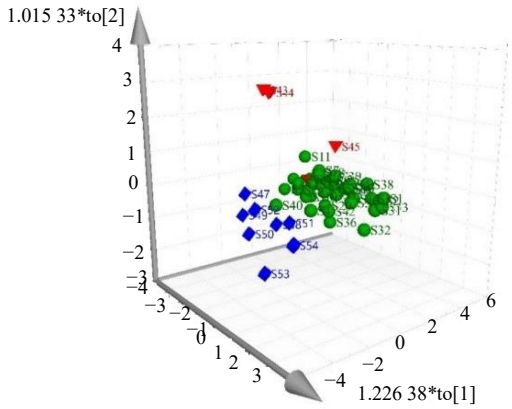


图 1 3 种药材之间 9 种有害元素 OPLS-DA 分析

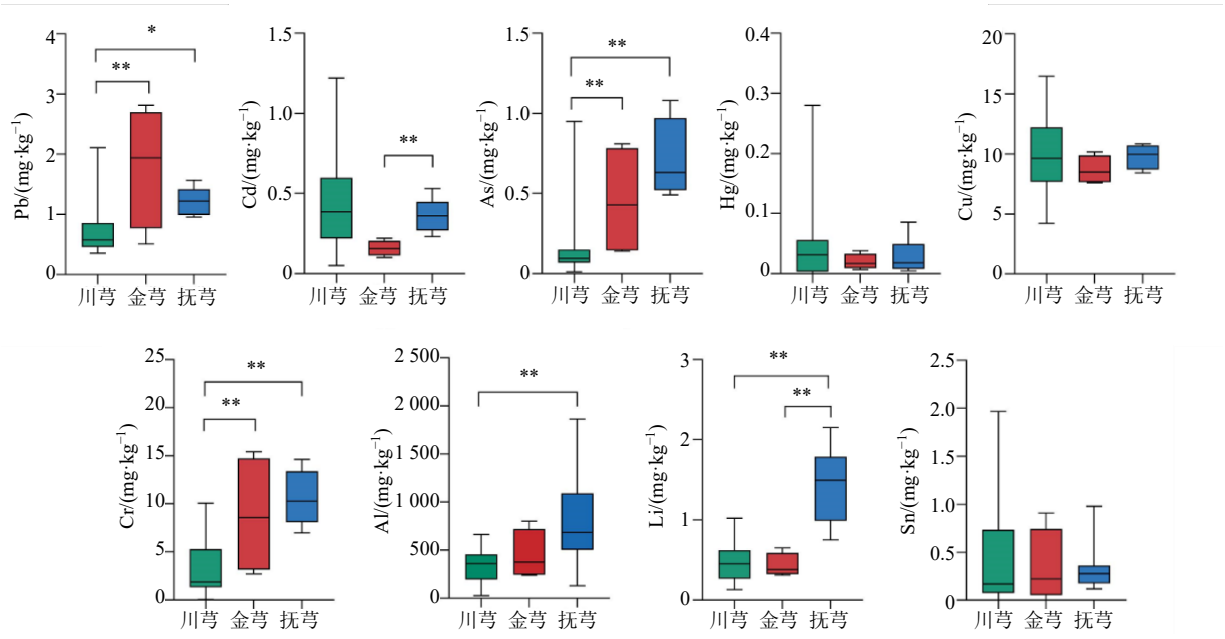
Fig. 1 OPLS-DA plot of nine harmful elements among three herbs

图，并经 T 检验进行显著性差异分析。结果表明，川芎中 Pb、As、Cr 的含量显著低于金芎和抚芎，Al 的含量显著低于抚芎。金芎中 Cd 和 Li 的含量显著低于抚芎（图 2）。从各元素含量的分布来看，Pb 元素在金芎样品中的中位线最高，质量分数为 0.51～2.82 mg/kg；Cd 元素在川芎中的中位线最高，质量分数为 0.05～1.22 mg/kg；As、Al、Li 和 Sn 元素在抚芎样品中的中位线最高，质量分数分别为 0.49～1.08 mg/kg、127.63～1863.75 mg/kg，0.75～2.15 mg/kg 和 0.12～0.98 mg/kg。Cr 元素在抚芎样品中的中位线最高，质量分数为 6.96～14.61 mg/kg。Hg 和 Cu 元素的中位线在这 3 种药材中几乎同一水平。

3.2.3 川芎不同产地样品中重金属及有害元素的比较 川芎主产于四川，在其他省有零星种植。由于植物类药材中的元素含量与生态环境有关，故根据地理位置，将从四川省不同产地收集的 39 份川芎样品和从河北省收集了 3 份川芎样品的产地分为 5 个产区：A 区为四川省都江堰市石羊镇、彭州市敖平镇和什邡市马井镇，位于川芎的道地核心产区，有 19 份样品（S1～S19）；B 区为四川省绵竹市汉旺镇，在 A 区北面约 47 公里，有 6 份样品（S20～S25）；C 区为四川省汶川县水磨镇，在 A 区西北面约 57 公里，有 5 份样品（S26～S30）；D 区为四川省眉山市东坡区、谢家镇和公义镇，在 A 区的南面约 100 公里，有 9 份样品（S31～S39）；E 区为河北省安国市和定州市，离四川省较远，距 A 区约 1310 公里，有 3 份样品（S40～S42）。

OPLS-DA 分析结果表明，不同产区样品相对集中于不同区域（图 3）。其中，A 区和 C 区的样品最接近；B 区和 D 区样品分布于 A 区和 C 区边缘，差异相对较大；E 区样品相对较远，差异最大。说明川芎中这 9 种重金属和有害元素的含量与地域有一定的相关性。

不同产区的川芎中各元素含量有一定的差异（图 4）。A 区位为川芎道地核心产地，Al 和 Li 元素



$^{*}P<0.05$，$^{**}P<0.01$。

图 2　不同药材之间 9 种有害元素含量的箱式图

Fig. 2　Box plots of content of nine heavy metals among different herbs

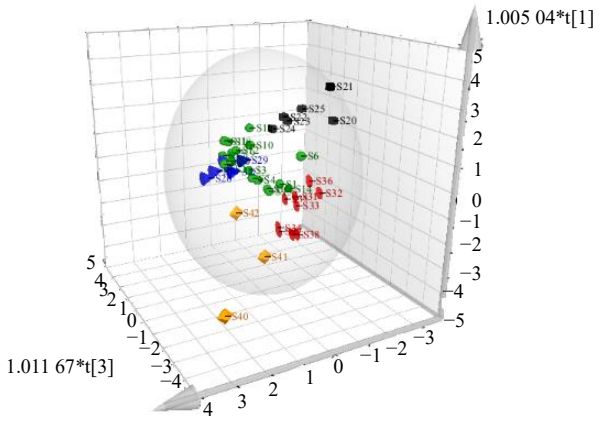


图 3　不同产区川芎中 9 种有害元素 OPLS-DA

Fig. 3　OPLS-DA plot of nine harmful elements in *L. chuanxiong* samples collected from different cultivation areas

含量最低，分别比其他 4 个产区低 0.92%～55.65%和 27.4%～57.39%。其他元素 Pb 和 Cd 的含量分别比 B 区低 56.1%和 49.4%，Hg 元素比 B 区和 C 区低 20.0%～50.0%，As 元素比 B、C、E 区低 23.1%～80.4%，Cu 和 Cr 元素分别比 D 区和 E 区低 10.6%～19.7%（Cu）和 59.2%～69.8%（Cr）。

B 区和 C 区位于 A 区北面约 50 km。这 3 个区的川芎样品中 As、Hg、Cr、Al、Sn 元素的含量相近。Cu、Cr、Al 和 Li 元素的含量分别比 D 区和 E 区低 18.6%～26.9%、61.7%～71.7%、21.26%～55.01%和 5.49%～33.44%；而 Pb、Cd、Hg 和 Sn 元素的含量分别为 D 区和 E 区的 2.10～2.21 倍（Pb）、1.57～5.23 倍（Cd）、1.56～2.48 倍（Hg）和 1.82～5.83 倍（Sn）。

D 区为川芎传统道地产区的扩展种植区，位于 A 区南面约 100 km。D 区 As、Hg、Cr 和 Sn 元素的含量比其他 4 个产区低。其他元素 Pb、Cd、Hg、As 元素的含量比 A、B、C 区分别低 17.0%～74.6%（Pb）、5.9%～63.2%（Cd）、50.0%～75.0%（Hg）、30.0%～53.3%（As）。Al 元素的含量低于 E 产区，而高于 A、B、C 产区。Li 元素含量低于 B 和 E 产区，而高于 A 和 C 产区。

E 区位于川芎的传统道地产地 A 区东北约 1 310 km。E 区 3 份川芎样品中 Pb 和 Cd 元素的含量最低，低于其他 4 区含量 4.5%～75.7%（Pb）、68.8%～88.5%（Cd）；Hg 元素低于 A、B 和 C 区，而高于 D 区；Cu 和 Cr 元素低于 D 区，而高于 A、B、C 区；Li 元素低于 B 产区而高于 A、C、D 产区；Sn 元素低于 A、B 和 C 区而高于 D 区。但是，As 和 Al 元素的含量为其他 4 区的 3.40～7.29 倍（As）、1.75～2.25 倍（Al）。

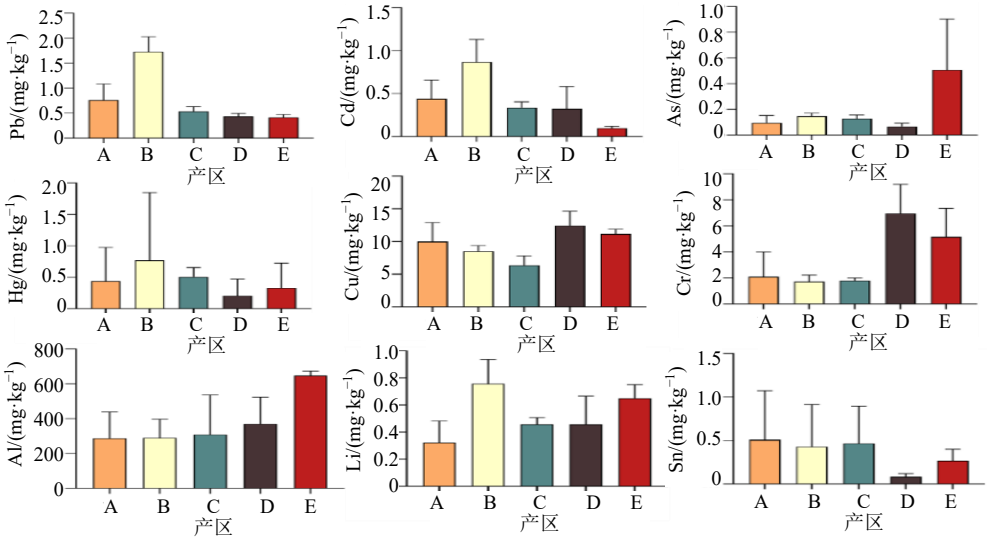


图 4　不同产区川芎中 9 种有害元素含量的比较

Fig. 4　Comparison of nine harmful elements in *L. chuanxiong* samples collected from different cultivation areas

3.3　川芎、金弓和抚芎药材无机营养元素的分析

3.3.1　不同品种之间的营养元素比较　无机营养元素与人类健康密切相关，参与体内的代谢过程或协调体内物质平衡[27]。Sr、Rb 具有一定的生物功能，被人们视为必需元素。故本研究测定了 4 种常量元素和 11 种微量元素的含量（表 6～8）。结果表明，这 3 种药材均含丰富的对人体有益的常量元素和微量元素。

川芎、金弓和抚芎中这 15 种无机营养元素的 OPLS-DA 分析结果表明，这 3 种药材样品大致分布于不同区域（图 5），说明这 3 种药材中这 15 种元素的含量总体上不同。其中，川芎和抚芎样品各

表 6　川芎样品中 15 种无机营养元素的含量

Table 6　Contents of 15 inorganic nutrient elements in *L. chuanxiong* samples

编号	常量元素/(g·kg⁻¹)				微量元素/(mg·kg⁻¹)										
	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Zn	Sr	B	Rb	Ni	V	Mo	Co	Se
S1	12.48	3.81	2.75	0.48	429.56	40.90	50.86	20.95	21.36	3.45	0.52	0.82	0.19	0.20	0.09
S2	10.78	2.84	2.32	0.78	286.42	53.87	39.12	20.83	16.73	5.44	1.37	0.47	0.31	0.20	0.02
S3	13.72	4.04	2.30	0.30	379.26	34.92	35.61	15.11	15.54	3.08	0.74	0.71	0.22	0.15	0.08
S4	13.48	5.62	3.40	0.28	725.90	56.43	41.25	25.88	20.77	4.55	0.31	1.23	0.31	0.29	0.02
S5	12. 28	3.92	2.31	0.82	459.26	32.66	21.54	16.66	9.32	5.85	1.18	1.42	0.19	0.21	0.06
S6	13.96	5.70	2.90	0.77	664.13	40.91	81.18	20.21	20.22	8.63	3.11	2.27	0.74	0.38	0.17
S7	14.60	4.81	3.02	0.97	268.71	24.80	50.18	17.22	10.64	7.79	0.90	0.76	0.31	0.14	0.07
S8	14.20	3.36	2.10	0.77	467.24	31.19	53.36	22.85	12.18	2.80	1.06	1.05	0.85	0.21	0.28
S9	12.47	2.84	2.58	1.11	390.84	40.96	42.62	20.71	14.78	6.60	0.48	0.66	0.57	0.18	0.02
S10	9.26	3.74	2.59	1.98	366.83	36.65	50.66	25.76	17.77	6.89	3.25	0.56	0.42	0.34	0.02
S11	10.66	3.01	1.97	0.98	168.54	26.77	35.44	22.73	8.86	5.35	2.23	0.58	0.13	0.37	0.03
S12	15.12	3.51	2.62	0.58	239.59	33.78	42.03	27.27	11.04	5.62	2.20	0.79	0.18	0.24	0.03
S13	13.62	3.12	2.43	1.05	164.71	48.62	54.50	19.74	8.50	3.12	2.60	0.45	0.08	0.20	0.03
S14	10.75	3.69	2.03	1.21	447.73	48.26	82.24	24.50	18.58	8.04	4.04	0.96	0.40	0.36	0.04
S15	13.62	4.66	2.49	0.78	342.10	43.66	76.55	23.74	15.36	3.27	3.02	0.42	0.12	0.25	0.02
S16	13.23	3.91	2.78	0.87	337.24	40.33	64.28	23.35	16.00	1.96	2.33	0.39	0.10	0.26	0.02
S17	14.08	5.44	3.08	1.69	199.82	34.07	64.89	21.75	11.46	4.78	2.34	0.45	0.13	0.82	0.02
S18	17.51	4.28	2.98	0.67	188.82	31.20	52.09	20.64	12.81	2.75	1.73	0.51	0.19	0.51	0.03
S19	13.56	3.13	2.03	1.06	208.81	34.61	76.53	20.06	10.71	4.24	0.96	0.65	0.12	0.13	0.04

表 6（续）

编号	常量元素/(g·kg^{-1})				微量元素/(mg·kg^{-1})										
	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Zn	Sr	B	Rb	Ni	V	Mo	Co	Se
S20	15.81	4.39	3.39	0.56	405.58	38.92	69.84	20.88	12.75	5.05	0.65	1.28	0.81	0.16	0.15
S21	16.69	5.30	3.15	0.87	537.77	33.83	102.79	20.76	15.92	4.27	1.28	1.44	0.62	0.12	0.29
S22	15.89	3.19	3.82	0.86	481.12	51.75	71.48	20.74	14.13	5.21	0.51	1.29	0.98	0.15	0.17
S23	13.79	3.84	3.30	0.57	234.77	15.97	52.57	21.49	12.18	3.74	0.54	1.18	0.53	0.14	0.11
S24	14.10	3.87	3.69	0.89	271.33	20.74	34.99	20.42	10.38	4.98	0.48	1.22	0.73	0.13	0.19
S25	15.13	4.88	3.68	1.04	327.55	34.14	72.18	21.38	11.94	4.11	0.72	1.17	0.54	0.17	0.12
S26	17.51	4.45	2.90	0.25	400.01	40.24	24.30	15.14	8.85	4.37	1.71	1.17	0.30	0.22	0.03
S27	13.89	4.39	2.53	0.26	322.23	37.81	22.50	16.68	8.74	3.47	1.45	1.00	0.28	0.23	0.03
S28	14.43	4.03	2.29	0.49	408.66	44.65	21.00	14.40	10.48	6.16	1.70	1.19	0.07	0.24	0.03
S29	14.90	4.51	2.26	0.45	375.27	41.82	27.82	14.99	11.20	6.74	1.52	1.12	0.10	0.23	0.02
S30	14.95	4.37	2.08	0.15	301.99	34.20	20.49	15.61	11.92	3.09	1.22	1.02	0.28	0.22	0.03
S31	10.87	2.97	2.39	0.65	258.25	88.67	17.04	19.72	17.88	5.23	2.90	0.42	0.18	0.29	0.00
S32	13.63	4.14	2.81	0.82	484.17	76.69	13.70	20.09	21.59	4.82	2.43	0.83	0.17	0.22	0.07
S33	10.72	3.03	2.12	0.45	221.42	62.40	36.77	19.92	19.05	5.61	2.64	0.45	0.15	0.31	0.04
S34	14.78	3.61	2.76	0.23	384.19	47.52	19.15	22.23	19.38	2.57	1.57	0.60	0.67	0.26	0.06
S35	12.15	3.05	2.19	1.04	322.96	43.98	23.44	16.70	19.78	6.46	2.35	0.45	0.11	0.23	0.04
S36	14.61	4.26	2.14	0.98	345.78	115.65	41.45	23.54	22.29	3.13	3.18	0.74	0.08	0.66	0.05
S37	14.36	4.42	2.42	0.88	287.27	40.93	31.05	20.58	15.88	6.44	3.50	0.56	0.16	0.22	0.04
S38	10.56	3.41	1.95	0.87	198.68	36.95	37.16	18.21	14.72	4.20	3.98	0.31	0.13	0.21	0.02
S39	13.48	3.36	2.16	1.13	305.15	27.98	31.79	17.47	15.16	6.21	3.30	0.55	0.22	0.15	0.06
S40	22.18	4.85	2.16	0.41	636.37	35.80	68.01	21.05	15.35	2.85	1.91	1.18	0.59	0.25	0.12
S41	19.07	3.35	2.27	0.33	475.42	22.67	33.85	21.94	13.79	8.81	1.66	1.68	0.25	0.22	0.05
S42	19.13	3.47	2.25	0.34	472.91	25.14	35.49	21.93	13.77	8.82	0.58	1.66	0.24	0.20	0.08

表 7　金芎样品中 15 种无机营养元素的含量

Table 7　Contents of 15 inorganic nutrient elements in *L. sinense* cv. *Jinxiong* samples

编号	常量元素/(g·kg^{-1})				微量元素/(mg·kg^{-1})										
	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Zn	Sr	B	Rb	Ni	V	Mo	Co	Se
S43	17.08	2.50	1.20	0.06	262.14	25.74	35.63	9.04	11.28	26.10	4.78	0.71	1.06	0.30	0.05
S44	17.39	2 79	1.34	0.07	511.11	42.28	39.21	18.48	11.28	55.91	5.09	1.05	0.73	0.29	0.05
S45	12.24	2.19	1.47	0.06	532.90	46.50	28.55	25.03	26.81	56.82	1.33	1.24	0.34	0.27	0.02
S46	15.60	3.03	2.21	0.68	329.07	63.13	25.59	29.89	10.29	7.65	0.82	0.88	0.07	0.34	0.04

表 8　抚芎样品中 15 种无机营养元素的含量

Table 8　Contents of 15 inorganic nutrient elements in *L. sinense* cv. *Fuxiong* samples

编号	常量元素/(g·kg^{-1})				微量元素/(mg·kg^{-1})										
	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Zn	Sr	B	Rb	Ni	V	Mo	Co	Se
S47	12.84	2.77	1.08	0.11	942.67	82.25	53.24	13.47	10.52	8.41	2.35	1.97	0.20	0.59	0.17
S48	16.07	2.79	1.01	0.18	893.57	78.81	44.20	12.70	11.49	6.30	2.41	2.09	0.19	0.63	0.10
S49	11.90	2.48	0.71	0.13	1 047.57	88.31	41.30	12.60	10.86	7.10	2.89	2.33	0.20	0.75	0.10
S50	14.59	2.94	1.00	0.11	1 153.46	89.28	47.38	12.77	12.39	6.59	2.79	2.75	0.15	0.78	0.08
S51	16.61	2.90	1.04	0.09	747.71	133.29	59.85	17.21	13.47	5.22	3.72	1.80	0.23	0.77	0.09
S52	15.87	3.53	1.26	0.09	1 034.16	84.56	71.55	14.57	13.55	6.14	4.41	2.52	0.40	0.72	0.13
S53	19.27	3.85	2.08	0.10	1 338.16	126.93	61.04	17.88	16.36	7.81	3.26	3.44	0.66	0.90	0.13
S54	16.61	3.14	2.07	0.09	1 266.71	104.27	53.45	17.12	37.98	7.08	3.07	4.03	0.79	0.86	0.10

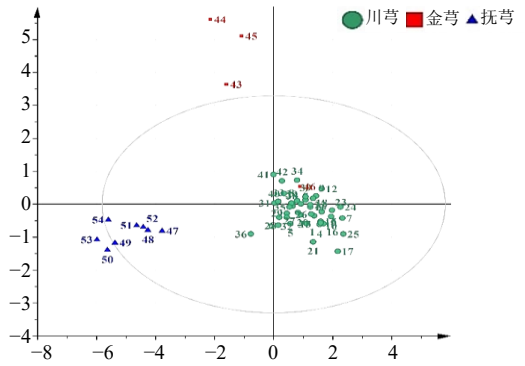


图 5　不同品种药材之间 15 种无机营养元素 OPLS-DA 图

Fig. 5　OPLS-DA plot of 15 inorganic nutrient elements in different herbs

自较为集中；而金芎样品差异较大，在 4 份样品中有 3 份离群值。川芎中 Ca（3.96 g/kg）、Mg（2.60 g/kg）、Na（0.75 g/kg）元素的含量最高，分别为金芎和抚芎的 1.30～1.51 倍（Ca）、1.67～2.03 倍（Mg）、3.51～6.63 倍（Na）。金芎中 Rb（36.62 mg/kg）、Sr（20.61 mg/kg）和 Mo（0.55 mg/kg）元素的含量最高，分别为川芎和抚芎的 5.36～7.30 倍（Rb）、1.01～1.39 倍（Sr）、1.57～1.68 倍（Mo）。抚芎中则是 Fe（1 053.00 mg/kg）、Mn（98.46 mg/kg）、Zn（54.00 mg/kg）、Ni（3.11 mg/kg）、V（2.62 mg/kg）、Co（0.75 mg/kg）、Se（0.11 mg/kg）元素的含量最高，分别为川芎和金芎的 2.58～2.91 倍（Fe）、1.82～2.43 倍（Al）、2.22～2.36 倍（Mn）、1.18～1.67 倍（Zn）、1.04～1.72 倍（Ni）、2.70～2.92 倍（V）、3.16～3.33 倍（Li）、2.50～2.96 倍（Co）、1.64～2.94 倍（Se）。而 K 和 B 元素在川芎、金芎和抚芎样品中含量相近。

3.3.2　川芎不同产区样品之间的营养元素比较　川芎不同产地样品无机营养元素的含量不同。在川芎 5 个产区之间比较，A 区中 Na（0.90 g/kg）和 Co（0.29 mg/kg）元素的含量最高，分别为其他 4 个产区的 1.13～2.82 倍（Na）和 1.00～1.96 倍（Co）。B 区中 Mg（3.50 g/kg）、Zn（67.31 mg/kg）、Mo（0.70 mg/kg）和 Se（0.17 mg/kg）元素的含量最高，分别为其他 4 个产区 1.37～1.57 倍（Mg）、1.26～2.90 倍（Zn）、1.96～3.43 倍（Mo）和 2.07～6.25 倍（Se）。C 区中 Ca（4.35 g/kg）元素的含量最高，为其他 4 个产区 1.02～1.21 倍。D 区中 Mn（60.08 mg/kg）、B（18.41 mg/kg）和 Ni（2.87 mg/kg）元素的含量最高，分别为其他 4 个产区 1.51～2.16 倍（Mn）、1.28～1.80 倍（B）和 1.59～4.13 倍（Ni）。E 区中 K（2.01 g/kg）、Fe（528.23 mg/kg）、Sr（21.64 mg/kg）、Rb（6.82 mg/kg）和 V（1.50 mg/kg）元素的含量最高，分别为其他 4 个产区的 1.32～1.57 倍（K）、1.40～1.69 倍（Fe）、1.00～1.41 倍（Sr）、1.37～1.50 倍（Rb）和 1.19～2.75 倍（V）。

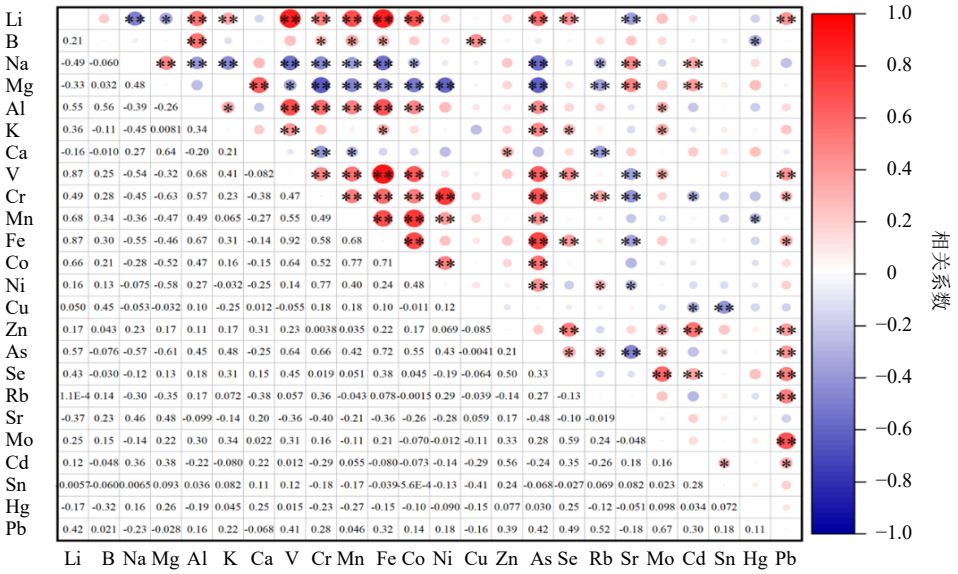
3.4　3 种药材中 24 种元素之间的相关性分析

由于植物类药材中含多种元素，各元素之间通常具有协同或拮抗等作用，为了了解各元素之间的相关性，本研究应用 Origin 2024 软件，采用 Pearson 相关系数法，对 54 份药材样品中 24 种元素进行了相关性分析（图 6）。结果表明，大多数元素之间存在显著（P＜0.05）或极显著（P＜0.01）相关，说明这 3 种药材中各元素之间存在不同程度的协同或拮抗作用。在这 24 种元素中，有 77 对元素之间为正相关。其中，重金属 Pb 与 Mo、Rb 和 Se 元素之间存在极显著正相关性（P＜0.01），相关系数分别为 0.67、0.52、0.49。As 与 Fe、Cr、V、Li、Co、K 等元素存在极显著正相关性（P＜0.01），相关系数分别为 0.72、0.66、0.64、0.57、0.55、0.48。Cd 与 Zn、Mg、Na 和 Se 元素存在极显著正相关性（P＜0.01），相关系数分别为 0.56、0.38、0.36、0.35。除此之外，有 33 对元素为负相关，如，As 与 Mg、Na、Sr 元素存在极显著负相关性（P＜0.01），相关系数分别为−0.61、−0.57、−0.48。Cd 与 Cu 和 Cr 元素存在显著负相关性（P＜0.05），相关系数为−0.29。由于正相关元素之间可能存在相互协调、促进吸收的关系，而负相关元素之间可能存在相互拮抗、阻碍吸收的关系，故可利用元素之间的相关性开展川芎等植物类药材的生理生化机制和施肥措施研究。

4　讨论

为了全面地评估 3 种近缘易混药材川芎、金芎和抚芎的安全性、营养性和地域性，本研究对这 3 种药材中 9 种有金属及有害元素和 15 种无机营养元素的含量进行了测定和分析。针对川芎、金芎和抚芎药材的特性，通过优化微波消解样品的消解液种类、用量及消解程序，以及 ICP-MS 测定模式等条件，建立了这 3 种药材中 24 种元素含量的测定方法。本方法的稳定性、重复性和准确性良好，专属性强，适合于这些药材中的元素测定，并为根及根茎类药材的元素测定提供参考。

在这 3 种药材的 9 种重金属及有害元素中，Pb、As 和 Cu 元素含量较低，符合现行的相关标准；但



红色表示正相关，蓝色表示负相关；颜色越深，交集点面积越大，表示相关性越强；$^{*}P<0.05$ $^{**}P<0.01$。

Red indicates positive correlation, blue indicates negative correlation; the darker the color, the larger the area of the intersection point, the stronger the correlation; $^{*}P < 0.05$; $^{**}P < 0.01$.

图 6　24 种元素之间的相关性分析图

Fig. 6　Correlation analysis diagram of 24 elements

是，Hg、Cd、Cr 元素有不同程度地超过不同的限量指标，应进一步降低这些元系的含量；同时，根据应用的目的，选择不同的品种和加工方法，达到相应的标准。这 3 种药材中的营养元素含量也不同，川芎中 Ca 和 Mg 元素含量最高，金芎中 Rb 和 Sr 元素最高，抚芎中 Fe 元素含量最高，可用于人体补充这些元素。

川芎的道地性强，本研究以川芎核心道地产地为中心，向辐射选择、比较了 5 个不同产地的川芎样品，发现这些元素的含量与地域具有一定的相关性；距离核心区越远，元素含量差异更明显。例如，核心区四川省都江堰市和彭州市的样品中 Al 和 Li 含量最低，而 Na 和 Co 元素含量最高；向西南 100 km 的四川省眉山市样品中 As、Hg、Cr 和 Sn 的含量最低，而 Mn、B 和 Ni 元素最高；向东北 1 300 km 的河北省样品中 Pb 和 Cd 含量最低，而 K、Fe、Sr 元素最高。在选择种植基地时应予以考虑。

在这 54 份药材样品的 24 种元素中，有 77 对元素之间为正相关，33 对元素之间为负相关，例如 Cd 与 Zn、Mg、Na 和 Se 元素存在极显著正相关性，而与 Cu 和 Cr 元素存在显著负相关性。说明各元素之间具有协同或拮抗作用。在栽培技术中，可利用元素之间的相关性降低有害元素的含量，提高其安全性。

志谢：江西中医药大学曹岚教授协助采集药材样品。

利益冲突　所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 42.

[2] 郑玉清, 曾金香, 林锦霞, 等. 经典名方中川芎的本草考证 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(16): 4293-4299.

[3] 张训, 李维双, 魏正东, 等. 什邡市隐峰镇万亩川芎基地川芎栽培技术 [J]. 南方农业, 2016, 10(15): 18-19.

[4] 梁乙川, 刘思京, 李西文. 川芎无公害栽培技术体系探讨 [J]. 世界中医药, 2018, 13(12): 2962-2968.

[5] 艾铁民. 中国药用植物志 [M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2018: 766-767.

[6] 李争显, 李伟, LEI Jiajun, 等. 常见金属元素对人体的作用及危害 [J]. 中国材料进展, 2020, 39(12): 934-944.

[7] 吴天慈, 王奎, 税成愈, 等. 刺梨治疗重金属中毒研究进展 [J]. 山东化工, 2023, 52(23): 120-125.

[8] 王丽娟, 刘菊林. 微量元素对人体健康的作用 [J]. 临床合理用药杂志, 2013, 6(8): 63.

[9] 药用植物及制剂进出口绿色行业标准 [S]. 2004: 23.

[10] 沈燕, 仲建锋, 黄亚威, 等. 植物类中药材生产过程中质量安全研究进展 [J]. 江苏农业学报, 2022, 38(1): 268-277.

[11] Inada I, Kiuchi F, Urushihara H. Comparison of

regulations for arsenic and heavy metals in herbal medicines using pharmacopoeias of nine counties/regions [J]. *Ther Innov Regul Sci*, 2023, 57(5): 963-974.

[12] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 522.

[13] 左甜甜, 申明睿, 张磊, 等. 中药中重金属及有害元素限量标准的制定及有关问题的思考 [J]. 药物分析杂志, 2023, 43(4): 701-711.

[14] 李阳, 韩桂琪, 何难, 等. 川芎主产区药材中镉含量调查研究 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(34): 150-151.

[15] 任敏. 影响川芎重金属镉超标因素及控制措施的初步研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2016.

[16] 毛腾霄, 程龙, 袁涛, 等. 7 种即食中药中 5 种重金属的健康风险评估 [J]. 中成药, 2020, 42(12): 3265-3269.

[17] 周利, 赵曼茜, 王升, 等. 川芎中无机元素的分布及积累规律 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(9): 1793-1798.

[18] 张万起. 必需微量元素与人体健康 [J]. 中国社区医师, 2012, 28(40): 5.

[19] 钟莉, 吴秋明. 无机元素与人体的健康 [J]. 景德镇高专学报, 2003, 18(4): 74.

[20] 李岩, 霍军生. 微量元素铁与人体健康 [J]. 肥料与健康, 2022, 49(6): 25-27.

[21] 李青仁, 苏斌, 李胜钏. 微量元素钴、镍与人体健康 [J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 66-70.

[22] 魏磊磊. 钒与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(6): 64-65.

[23] Cannas D, Loi E, Serra M, *et al*. Relevance of essential trace elements in nutrition and drinking water for human health and autoimmune disease risk [J]. *Nutrients*, 2020, 12(7): 2074.

[24] 吴志刚, 曹璨, 崔畅, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定香辛料中 20 种元素 [J]. 现代食品, 2022, 28(22): 182-184.

[25] 何思青, 聂蔓青, 张静, 等. 测定血清中 21 种元素的前处理方法研究 [J]. 预防医学情报杂志, 2024, 40(10): 1318-1323.

[26] 金波, 马辰. 药食同源药材中重金属铬的污染状况评价 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2012, 14(3): 1672-1677.

[27] 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.

[责任编辑 时圣明]