

微波消解 - ICP - MS 法测定不同工艺鲜竹沥中 28 种元素含量*

朱迪^{1,2}, 汪元亮², 任琦², 肖小武², 常亮², 郎淑琴^{1,2}, 李灿灿^{1,2}, 付辉政^{2**}

(1. 江西中医药大学, 南昌 330004; 2. 江西省药品检验检测研究院, 国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 南昌 330029)

摘要 目的: 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS法)测定鲜竹沥中28种元素的含量, 考察干馏和火制2种不同工艺的鲜竹沥元素分布情况, 并评价企业目前干馏工艺温度的合理性以及市售样品的制备工艺是否符合传统或现代工艺。方法: 采用硝酸对鲜竹沥样品进行微波消解前处理, 用ICP-MS法测定59批鲜竹沥样品中28种元素含量, 并进行方法学考察, 结合聚类分析和主成分分析对测定结果进行分析。结果: 28种元素标准曲线的线性关系良好, $r \geq 0.9992$, 检测限在 $0.0071 \sim 1.2495 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 精密度 RSD 在 $0.30\% \sim 3.5\%$, 重复性 RSD 在 $0.69\% \sim 6.4\%$, 稳定性 RSD 在 $1.1\% \sim 3.3\%$, 回收率在 $88.6\% \sim 105.5\%$, RSD 在 $1.0\% \sim 3.2\%$ 。59批鲜竹沥中 Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Zn、Rb 元素含量较高, 重金属元素含量均未超过限度要求。聚类分析结果显示, 干馏法和火制法2种工艺制备的样品聚为一类。主成分分析得到7个主成分, 累计方差率达 75.6% 。确定 Mg、K、Ca、Cr、Fe、Co、Cu、Rb、Cd、Ba、Tl、Pb 元素为鲜竹沥的特征元素。结论: 综合有益和有害元素的含量发现, 干馏 160°C 样品的有毒有害元素含量低于火制法, 有益元素含量与火制法相近, 该温度与目前经省级药监局认证的企业干馏工艺温度一致。市售样品大部分符合传统或现代工艺的要求, 少数可能因工艺不同产生质量差异。通过对不同工艺鲜竹沥中重金属及其他元素的测定和分析, 为鲜竹沥的安全生产和合理使用提供了科学依据。

关键词: 鲜竹沥; 干馏和火制; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 元素

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254 - 1793(2024)12 - 2114 - 13

doi: 10.16155/j.0254 - 1793.2024 - 0081

Determination of 28 elements in Xianzhuli under different processes by microwave digestion and ICP - MS*

ZHU Di^{1,2}, WANG Yuan - liang², REN Qi², XIAO Xiao - wu²,
CHANG Liang², LANG Shu - qing^{1,2}, LI Can - can^{1,2}, FU Hui - zheng^{2**}

(1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Jiangxi Provincial Institute for Drug Control, National Medical Products Administration Key Laboratory of Quality Evaluation of Traditional Chinese Patent Medicine, Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China)

Abstract Objective: To determine the contents of 28 elements in Xianzhuli under processes of dry distillation and fire preparation by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - MS), and evaluate the rationality of the current temperature used in the dry distillation process as well as whether the preparation process of commercial samples conforms to the traditional or modern one. **Methods:** The samples of Xianzhuli were pre - treated

* 江西省重大科技研发专项“揭榜挂帅”企业需求类项目(20223AAG2020)

** 通信作者 Tel:(791)88158676; E-mail: fhzhfz620@sohu.com

第一作者 Tel:15223464269; E-mail: zhudi_2024@163.com

with nitric acid before microwave digestion. The contents of 28 elements in 59 batches of Xianzhuli samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the methodology was investigated.

Results: The standard curve of 28 elements had a good linear relationship with $r \geq 0.9992$. The detection limits were $0.0071 - 1.2495 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, the RSDs for precision, repeatability and repeatability tests were $0.30\% - 3.5\%$, $0.69\% - 6.4\%$ and $1.1\% - 3.3\%$, respectively and the recovery rates were $88.6\% - 105.5\%$ with RSDs ranged from 1.0% to 3.2% . The contents of Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn and Rb in 59 batches of Xianzhuli were high, and the contents of heavy metal elements did not exceed the limit requirements. The results of cluster analysis showed that the samples prepared by dry distillation and fire preparation were clustered into one class. By principal component analysis, 7 principal components were obtained, and the cumulative variance rate was 75.6% . Mg, K, Ca, Cr, Fe, Co, Cu, Rb, Cd, Ba, Tl and Pb were identified as the characteristic elements of Xianzhuli.

Conclusion: Based on the contents of beneficial and harmful elements, it is found that the contents of toxic and harmful elements in the sample processed with 160°C dry distillation are lower than processed with fire preparation. And the contents of beneficial elements are similar in two kinds of samples. This temperature is consistent with the dry distillation process temperature approved by provincial drug regulatory authorities for currently certified enterprises. Most of the commercially available samples meet the requirements of traditional or modern processes, and a few may have quality differences due to different processes. The determination and analysis of heavy metals and other elements in Xianzhuli under different processes can provide scientific basis for safe production and rational use of Xianzhuli.

Keywords: Xianzhuli; dry distillation and fire preparation; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; element

竹,为禾本科、竹属的多年生草本植物,被称为“世界第二大森林”,我国竹资源的种类、产量、适应性均为世界领先^[1]。鲜竹沥系禾本科植物粉绿竹 *Phyllostachys glauca* McClure、净竹 *Phyllostachys nuda* McClure 及同属的数种植物的鲜秆经加热后自然沥出的液体^[2],具有清热化痰、镇惊利窍之功效,主要用于肺热咳嗽痰多,壮热烦渴,小儿痰热惊风等^[3],有“痰家之圣剂”的美誉^[4]。《本草经集注》最早记载了临床上使用竹提取物“竹沥”治疗痰热咳嗽,中风痰盛,破伤风等疾病的临床应用^[5]。然而,鲜竹沥的传统制备方法—野外敞开式直接火烤,已不再适应我国社会的发展需求,不符合现行国家产业和环保政策。现代工艺的火制法,以及模拟传统炭火逼制的干馏法(干馏温度 $150 \sim 160^\circ\text{C}$)逐渐成为主流,并被纳入《江西省中药饮片炮制规范》,成为鲜竹沥的法定制备方法。尽管如此,鲜竹沥的生产仍存在使用水蒸气蒸馏和水煮等非法定方法的情况,这种制备工艺的多样性,加之不同企业在用法定方法生产鲜竹沥时工艺和设备的差异,尤其是工艺参数不一致,对鲜竹沥的品质和稳定性产生了严重影响。

近年来,对鲜竹沥的研究主要集中在化学成分

和药理作用方面。现代研究显示,鲜竹沥主要含有酚酸类、黄酮类、氨基酸类、单糖和多糖等成分,具有止咳祛痰、保护支气管粘膜、减少炎症细胞浸润等作用^[6]。但在元素研究领域,除了对鲜竹沥中 Na、Mg、Zn、Fe、Ca 等 10 种元素进行定量分析外^[10],关于其他微量元素、重金属及有害元素的研究仍属空白。中药外源性污染,尤其是重金属及有害元素的污染,对中药的安全性和有效性构成了潜在威胁,给人体健康带来了极大的危害,也是限制中药相关产业出口的重要因素之一,影响着中药的国际化进程^[12]。为确保中药饮片的质量与安全,必须对有毒有害元素的含量实施严格控制^[16]。

本研究在课题组前期对鲜竹沥化学成分研究的基础上,进一步考察干馏和火制 2 种不同工艺的鲜竹沥元素分布情况,通过元素含量结果评价企业目前干馏工艺温度的合理性以及市售样品的制备工艺是否符合传统或现代工艺。为此,采用 ICP-MS 法对不同工艺鲜竹沥中 28 种元素进行测定,并进行方法学考察,基本涵盖了中药中可能存在的有毒元素和可能威胁人体健康的其他元素,从而为鲜竹沥产品的安全生产和合理使用提供了科学依据。

1 仪器与试药

1.1 仪器

ETHOS UP 微波消解仪 (Milestones 公司); Lab Tech 智能样品处理器 (北京莱伯泰科有限公司); 7800 型 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 公司); SPS4 自动进样器 (Agilent 公司); MilliQ 型超纯水仪器 (Millipore 公司)。

1.2 试药

多元素校准标样 - 2A [含锂 (Li)、铍 (Be)、钠 (Na)、镁 (Mg)、铝 (Al)、钾 (K)、钙 (Ca)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、镓 (Ga)、砷 (As)、硒 (Se)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、银 (Ag)、镉 (Cd)、铯 (Cs)、钡 (Ba)、铅 (Pb)、铊 (Tl)、铀 (U)、

钒 (V) 对照品溶液、汞 (Hg) 对照品溶液 ($10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 批号 8500-6940, Agilent 公司), 钠 (Na) 对照品溶液 ($1\ 000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 批号 5190-8525, Agilent 公司), 钾 (K) 对照品溶液 ($1\ 000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 批号 5190-8503, Agilent 公司), ICP-MS 内标溶液 (含 Bi、Ge、In、Li⁶、Lu、Rh、Sc、Tb 内标元素, $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 批号 5188-6525, Agilent 公司), 67%~70% 硝酸 (Fisher Chemical 公司); 水为超纯水。

1.3 样品

不同干馏温度和火制法 2 种工艺制备的 15 批鲜竹沥 (编号 S1~S15) 为课题组委托辖区内鲜竹沥生产企业 A 制备。另收集不同厂家不同批次的市售样品共 44 批 (编号 S16~S59), 具体见表 1。

表 1 鲜竹沥样品

Tab. 1 The sample of Xianzhuli

序号(No.)	厂家(manufacturer)	批号(lot No.)	序号(No.)	厂家(manufacturer)	批号(lot No.)
S1	A	干馏 120 °C (dry distillation 120 °C)	S31	F	20211001
S2		干馏 140 °C (dry distillation 140 °C)	S32		20211002
S3		干馏 160 °C (dry distillation 160 °C)	S33		20211003
S4		干馏 180 °C (dry distillation 180 °C)	S34		20220101
S5		干馏 200 °C (dry distillation 200 °C)	S35		20220601
S6		火制 1 号 (fire preparation 1)	S36	G	221260
S7		火制 2 号 (fire preparation 2)	S37		230657
S8		火制 3 号 (fire preparation 3)	S38		230658
S9		火制 4 号 (fire preparation 4)	S39		230659
S10		火制 5 号 (fire preparation 5)	S40		230660
S11		火制 6 号 (fire preparation 6)	S41		230661
S12		火制 7 号 (fire preparation 7)	S42	H	20230104
S13		火制 8 号 (fire preparation 8)	S43		20230306
S14		火制 9 号 (fire preparation 9)	S44	I	230106
S15		火制 10 号 (fire preparation 10)	S45		221001
S16	B	20230515	S46		221208
S17	C	230314	S47		221209
S18		230315	S48		230108
S19		230316	S49		230404
S20		230317	S50	J	230123
S21		230318	S51		221202
S22		230230	S52	K	230110
S23	D	230804	S53	L	221110
S24		230805	S54	M	230401
S25		230806	S55		230402
S26		230807	S56		230404
S27		230808	S57		230711
S28	E	2203301	S58		230803
S29		2203302	S59		230804
S30		2203303			

2 方法与结果

2.1 仪器条件

微波消解程序:0~15 min,温度升高至180℃,功率1800 W,保持10 min,冷却至室温。

ICP-MS工作参数:功率1600 W,采样深度10 mm,载气流速0.8 L·min⁻¹,辅助气流速0.34 L·min⁻¹,蠕动泵转速0.1 r·min⁻¹,雾化室温度2℃,反应模式为氦模式,氦气流速5.0 mL·min⁻¹。

2.2 溶液的制备

2.2.1 标准曲线和单元素对照品溶液 精密吸取元素校准标样-2A适量,用2%硝酸稀释并定容至50 mL量瓶中,配制成质量浓度分别为0、10、20、40、50、100、200 ng·mL⁻¹的Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U系列混合对照品溶液。

取Hg对照品溶液,用2%硝酸溶液稀释并定容到50 mL量瓶中,制得质量浓度为0、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 ng·mL⁻¹的系列Hg对照品溶液。

精密吸取Na对照品溶液1 mL,用2%硝酸溶液稀释并定容到50 mL量瓶中,制成质量浓度为20 000 ng·mL⁻¹的溶液。

精密吸取K对照品溶液2 mL,用2%硝酸溶液稀释并定容到50 mL量瓶中,制成质量浓度为40 000 ng·mL⁻¹的溶液。

2.2.2 内标溶液 精密吸取1 mL内标溶液于100 mL量瓶中,用2%硝酸稀释至刻度,摇匀,即得质量浓度为1 μg·mL⁻¹的混合内标溶液。

2.2.3 供试品溶液 精密吸取鲜竹沥1 mL,置于微波消解内罐中,加5 mL硝酸后旋紧罐盖,按“2.1”项中微波消解程序条件消解样品。消解完成冷却至室温后取出,缓慢打开罐盖排气,将消解罐放在智能样品处理器中,于110℃赶酸至1 mL左右,用超纯水洗涤消解罐和盖子3次,洗液合并至塑料离心管并定容至25 mL,作为供试品溶液。取供试品溶液0.25 mL,用超纯水稀释定容至25 mL作为稀释溶液a,测定Mg、Ca、Mn、Fe、Zn、Rb。再取上述稀释溶液a 2.5 mL,用超纯水稀释定容至25 mL作为稀释溶液b,测定Na和K。

2.2.4 空白溶液 除不加样品外,按“2.2.3”项下方法制备空白溶液。

2.3 干扰及消除方法的选择

内标元素的选择以质量数和电离能相近为原则,选择响应较大的内标元素,以降低基体抑制效应,提高

检测准确性。其中⁷Li、⁹Be、²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、³⁹K、⁴³Ca、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁶Fe采用内标元素⁴⁵Sc、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁷⁵As、⁷⁸Se、⁸⁵Rb采用内标元素⁷²Ge、⁸⁸Sr、¹⁰⁷Ag采用内标元素¹⁰³Rh、¹¹¹Cd、¹³³Cs、¹³⁷Ba采用内标元素¹¹⁵In、²⁰¹Hg、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb、²³⁸U采用内标元素²⁰⁹Bi。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系 取“2.2.1”项下制备的对照品溶液,按“2.1”项下ICP-MS工作参数条件测定,以各待测元素质量浓度为横坐标,响应值为纵坐标,绘制标准曲线,得到各元素的回归方程及相关系数(*r*),见表2。结果表明,28种元素的线性关系良好。

2.4.2 检测限 取“2.2.4”项下空白溶液连续测定11次,以3倍标准偏差所对应的质量浓度为各待测元素的检测限,见表2。

表2 线性关系与检测限

Tab. 2 Linear relationship and detection limit

元素 (element)	回归方程 (regression equation)	<i>r</i>	检测限(detection limit)/(ng·mL ⁻¹)
Li	$Y = 26.5X + 50$	0.999 3	0.062 4
Be	$Y = 30.6X$	0.999 3	0.008 8
Na	$Y = 152.4X + 8\ 263$	0.999 6	1.249 5
Mg	$Y = 76.87X + 270$	0.999 6	0.367 7
Al	$Y = 23.62X + 120$	0.999 9	0.208 8
K	$Y = 49.19X + 6\ 655$	0.999 8	0.372 9
Ca	$Y = 1.3X + 13.33$	0.999 4	0.296 1
V	$Y = 962X + 13.33$	0.999 9	0.008 6
Cr	$Y = 1\ 235X + 120$	0.999 9	0.068 8
Mn	$Y = 541.6X + 136.7$	0.999 9	0.097 1
Fe	$Y = 950.1X + 9\ 199.54$	0.999 2	0.238 0
Co	$Y = 2\ 177X + 40$	0.999 9	0.007 1
Ni	$Y = 590.8X + 1\ 103.41$	1.000	0.167 0
Cu	$Y = 1\ 664X + 246.7$	0.999 9	0.065 4
Zn	$Y = 223.3X + 3\ 105.7$	0.999 5	0.124 1
Ga	$Y = 282.97X + 6.67$	1.000	0.042 7
As	$Y = 185.15X + 10$	0.999 9	0.063 2
Se	$Y = 7.99X$	1.000	0.086 7
Rb	$Y = 444X + 40$	1.000	0.062 1
Sr	$Y = 614.77X + 276.68$	1.000	0.091 2
Ag	$Y = 2\ 729.39X + 86.67$	1.000	0.044 1
Cd	$Y = 346.43X + 3.33$	1.000	0.012 7
Cs	$Y = 1\ 401.49X + 46.67$	0.999 9	0.011 6
Ba	$Y = 286.13X + 270.01$	0.999 8	0.090 5
Hg	$Y = 495.35X + 10$	1.000	0.016 7
Tl	$Y = 4\ 866.15X + 46.67$	0.999 9	0.009 2
Pb	$Y = 3\ 377.56X + 3\ 197.16$	1.000	0.061 7
U	$Y = 616.11X + 30$	0.999 9	0.013 3

2.4.3 精密度试验 取“2.2.1”项下质量浓度为 $50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合对照品溶液, $0.8 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Hg 对照品溶液按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件各连续进样测定 6 次,记录各元素信号响应值,计算响应值的 RSD 在 0.30%~3.5%,表明方法精密度良好。

2.4.4 重复性试验 精密量取 S8 号鲜竹沥样品 1 mL,按照“2.2.3”项下方法平行制备供试品溶液 6 份,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件连续进样,记录样品中各元素的质量浓度信号响应值,计算 6 份样品中上述 28 种元素的平均含量,依次为 1.98、0.029 7、46 630.44、815.45、21.69、86 231.76、149.17、0.052 9、1.6、350.33、49.79、0.052、0.96、7.46、110.43、0.022 5、0.071 0、0.345 0、37.36、2.31、0.192 0、0.361 3、0.118 1、6.02、0.026、0.005 1、1.3、0.002 0 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,RSD 分别为 2.8%、5.1%、1.3%、0.69%、4.7%、1.1%、2.5%、5.8%、2.9%、1.2%、3.8%、5.3%、4.4%、2.3%、2.5%、4.8%、2.5%、4.1%、1.7%、2.8%、6.2%、3.9%、3.2%、2.9%、3.9%、4.1%、2.2%、6.4%,表明方法重复性良好。

2.4.5 稳定性试验 精密量取 S8 号鲜竹沥样品 1 mL,按照“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件在 0、2、4、8、12、24 h 分别进样测定,计算质量浓度响应值的 RSD,结果各元素信号响应值的 RSD 在 1.1%~3.3%,表明供试品在 24 h 内较为稳定。

2.4.6 回收率试验 精密吸取 S8 号鲜竹沥样品 0.5 mL,共 6 份,分别精密加入 $200 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合元素对照品溶液 2 mL 和 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Hg 单元素对照品溶液 1 mL,再平行精密吸取 6 份 S8 号样品 0.5 mL,分别加入 $20\,000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Na 单元素对照品溶液和 $40\,000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 K 单元素对照品溶液各 1 mL,按照“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件进行测定,计算回收率及 RSD,结果见表 3。回收率平均值在 88.6%~105.5%,RSD 在 1.0%~3.2%,表明回收率良好。

2.5 样品含量测定

59 批鲜竹沥样品按照“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件测定,结果见表 4。表中“-”表示低于检测限,记为未检出。

不同干馏温度和火制工艺的样品(S1~S15)元素平均含量见表 5。

表 3 回收率和 RSD($n=6$)

Tab. 3 Recovery rates and RSD

元素 (element)	加入量 (added)/ng	测得量 (detected)/ng	回收率 (recovery)/%	RSD/ %
Li	400	385.04	96.0	2.1
Be	400	369.56	92.4	3.2
Na	20 000	43 770.92	102.3	1.1
Mg	400	812.02	101.1	1.9
Al	400	398.97	97.0	2.7
K	40 000	84 859.41	104.4	1.0
Ca	400	470.12	98.9	1.3
V	400	404.11	101.0	2.3
Cr	400	382.13	95.3	2.8
Mn	400	550.66	93.9	1.2
Fe	400	393.41	92.1	2.2
Co	400	405.25	101.3	2.3
Ni	400	409.70	102.3	1.4
Cu	400	395.02	97.8	2.6
Zn	400	413.60	89.6	1.5
Ga	400	413.48	103.4	1.9
As	400	387.95	97.0	1.7
Se	400	376.65	94.0	1.9
Rb	400	410.05	97.8	2.1
Sr	400	420.93	104.9	1.1
Ag	400	384.28	96.0	1.7
Cd	400	396.14	99.0	1.6
Cs	400	374.62	93.6	2.3
Ba	400	424.82	105.5	1.7
Hg	0.2	0.21	99.2	2.4
Tl	400	365.56	91.4	1.0
Pb	400	355.24	88.6	2.7
U	400	382.73	95.7	2.1

2.6 化学模式识别

2.6.1 聚类分析 将 59 批鲜竹沥样品的 28 种元素含量数据导入 SPSS 27 软件,以样品编号为个案、各元素含量为变量进行系统聚类分析,算法采用组间联接法,测度选择平方欧式距离,得到聚类分析图,见图 1。由图 1 可知,当平方欧式距离为 10 时,各批次鲜竹沥可分为 3 类,其中干馏法和火制法的鲜竹沥样品聚为 1 类,其余样品被分为 2 类。这种结果的产生考虑可能与鲜竹沥的生产制备工艺有关,用其他制备方法生产出来的鲜竹沥元素含量与法定制备方法存在一定差异。这也反映了市面上鲜竹沥生产工艺多样,制法混乱的问题。

表 4 样品含量测定结果 ($n=3$)
Tab. 4 Results of content determination of samples

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Li	1.35	2.06	1.03	1.54	1.41	2.18	1.22	1.99	0.96
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	28 463.67	80 308.23	130 869.30	16 688.60	17 960.18	59 508.23	51 243.89	46 672.20	53 462.54
Mg	176.98	1 055.46	828.83	1 375.75	1 689.27	600.45	923.10	811.07	802.01
Al	25.19	20.08	19.91	59.93	92.85	20.44	43.16	21.14	22.55
K	40 916.52	67 841.24	57 267.07	46 929.31	57 251.95	56 942.95	78 205.49	86 439.92	70 370.26
Ca	60.74	79.92	110.37	191.81	127.87	115.09	115.09	151.07	172.63
V	0.09	0.31	0.12	0.19	0.14	0.07	0.06	0.06	0.03
Cr	4.04	49.59	12.14	29.55	22.13	1.84	0.99	1.64	1.85
Mn	51.10	304.06	137.94	297.46	290.13	157.32	235.15	352.59	281.67
Fe	2 097.34	5 661.77	4 477.68	6 595.49	4 869.83	38.49	51.20	50.09	47.25
Co	0.20	0.53	0.37	0.55	0.50	0.13	0.10	0.05	0.06
Ni	-	5.30	1.39	5.67	4.84	-	-	0.99	0.91
Cu	2.05	0.48	0.68	0.49	0.25	4.51	5.99	7.61	7.82
Zn	16.45	31.77	54.92	49.63	43.24	79.60	107.00	112.86	111.63
Ga	-	0.06	-	-	0.07	-	-	-	-
As	0.27	0.55	0.34	0.27	0.35	0.16	0.20	0.07	0.16
Se	0.82	1.37	-	0.50	0.91	-	0.46	0.36	0.91
Rb	8.43	22.66	18.00	25.76	31.93	48.90	59.88	37.92	36.23
Sr	1.07	1.83	1.97	3.90	3.39	1.86	2.38	2.49	2.64
Ag	-	-	-	-	-	-	-	0.19	0.22
Cd	0.02	0.11	0.20	0.37	0.33	0.23	0.23	0.37	0.47
Cs	0.03	0.09	0.11	0.10	0.11	0.20	0.29	0.12	0.13
Ba	1.92	5.16	4.75	9.68	10.92	5.22	7.20	6.24	5.84
Hg	0.03	0.02	-	0.02	0.03	-	0.05	0.03	0.02
Tl	-	-	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-
Pb	0.97	0.96	1.14	1.47	1.17	1.15	1.72	1.32	1.24
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
Li	1.54	2.25	2.12	0.90	1.86	1.86	1.28	2.44	2.25
Be	0.02	0.05	-	-	0.04	-	-	-	-
Na	85 092.31	70 054.70	51 039.47	50 946.04	35 597.15	54 575.23	32 520.35	42 875.79	37 882.58
Mg	332.96	558.02	644.73	873.55	821.30	648.15	2 539.91	1 836.45	1 428.72
Al	4.58	13.92	18.68	28.19	16.56	19.03	48.98	9.51	14.62
K	50 115.85	61 824.78	59 543.16	90 484.75	85 173.16	67 353.17	178 340.06	81 121.53	60 880.04
Ca	57.54	95.90	111.89	143.86	60.74	79.92	99.10	191.81	127.87
V	0.22	0.05	0.03	0.05	0.07	0.11	0.36	0.07	0.10
Cr	0.79	2.81	1.68	1.83	1.27	3.61	59.08	0.08	5.34
Mn	74.72	80.39	122.38	205.73	179.71	181.66	658.71	189.07	109.03
Fe	20.90	86.42	136.71	276.19	46.43	110.53	1 974.89	88.32	590.48
Co	0.25	0.08	0.10	0.07	0.11	0.18	2.03	0.04	0.11
Ni	-	-	1.19	-	-	15.86	63.81	12.50	38.66

表 4(续)

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
Cu	2.85	7.46	5.81	8.06	7.56	4.67	3.19	1.97	1.82
Zn	47.29	51.42	93.40	110.43	101.35	90.44	106.54	18.88	15.95
Ga	-	-	-	0.05	0.10	0.14	0.09	-	-
As	0.35	0.12	0.20	0.09	0.23	0.25	0.32	0.20	0.18
Se	0.94	0.46	1.03	0.91	0.58	0.83	0.16	1.36	0.73
Rb	34.17	45.84	54.85	62.86	66.69	47.84	138.14	29.75	25.06
Sr	1.14	1.50	2.14	2.52	1.92	1.64	4.42	11.43	10.00
Ag	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.37	0.23	0.42	0.29	0.33	0.43	0.39	0.12	0.14
Cs	0.34	0.21	0.25	0.23	0.28	0.25	3.82	0.11	0.10
Ba	3.25	4.00	5.18	8.32	7.57	4.87	9.41	8.05	8.53
Hg	-	-	-	-	-	-	0.06	0.07	-
Tl	0.18	-	0.01	0.01	0.04	0.08	0.03	0.01	0.01
Pb	1.27	1.74	1.90	2.21	1.68	1.53	-	0.62	0.85
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27
Li	1.99	2.70	2.63	2.70	2.12	0.77	2.57	2.83	2.12
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	36 628.12	39 099.34	39 680.20	39 384.84	28 115.67	21 506.25	21 571.56	19 268.96	20 060.41
Mg	1 695.78	1 698.75	1 783.11	1 874.64	634.06	561.31	499.69	408.31	447.89
Al	4.05	24.31	32.06	15.68	15.86	4.58	10.22	14.80	12.16
K	52 252.50	59 205.49	54 158.71	47 567.26	24 527.55	24 518.88	26 038.92	22 889.23	26 630.88
Ca	115.09	115.09	131.07	172.63	57.54	111.89	111.89	47.95	92.70
V	0.07	0.06	0.10	0.04	0.26	0.36	0.35	0.33	0.27
Cr	0.25	0.51	0.45	0.43	0.86	0.87	0.65	0.54	0.25
Mn	183.97	211.63	313.76	12.65	66.03	83.79	75.66	54.77	78.13
Fe	34.65	27.29	113.53	29.67	111.73	82.49	119.05	93.07	228.86
Co	0.02	0.07	0.03	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.04
Ni	4.27	7.52	11.08	5.27	2.80	21.24	11.71	8.28	3.67
Cu	1.20	1.36	2.24	1.50	1.48	0.96	1.36	1.14	2.10
Zn	15.25	15.46	22.30	20.72	20.99	14.24	17.92	17.57	19.15
Ga	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	0.08	0.07	0.23	0.14	-	0.08	-	-	0.07
Se	0.31	0.91	1.37	0.27	0.91	0.82	-	0.46	0.83
Rb	22.26	24.65	22.73	7.35	15.15	15.64	16.55	15.34	17.11
Sr	12.63	12.86	15.39	13.49	1.77	1.50	1.59	1.41	1.94
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06
Cd	0.19	0.20	0.22	0.08	0.05	0.08	0.11	0.10	0.09
Cs	0.08	0.08	0.08	0.08	0.11	0.12	0.14	0.12	0.14
Ba	11.08	11.18	15.17	18.18	3.46	2.92	2.97	3.10	2.80
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tl	0.01	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-
Pb	0.46	0.52	0.99	3.73	0.45	0.34	0.50	0.65	0.63
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表 4(续)

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35	S36
Li	1.99	2.38	2.31	1.61	1.80	1.54	3.27	1.93	2.18
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	46 009.22	49 019.51	47 998.42	28 203.23	28 378.66	29 154.78	35 533.99	40 975.89	44 765.42
Mg	676.77	839.70	922.95	4 685.31	4 806.63	5 060.25	4 858.68	6 110.95	734.14
Al	32.59	45.28	39.64	21.32	30.48	58.67	26.25	43.34	7.40
K	43 285.64	42 923.28	50 952.94	169 932.33	171 756.08	182 154.98	204 361.76	198 324.05	33 664.22
Ca	60.74	143.86	118.28	191.81	287.71	258.94	230.17	265.33	99.10
V	0.11	0.14	0.19	0.07	0.05	0.14	0.04	0.10	0.49
Cr	1.09	0.36	0.49	1.04	0.94	1.08	1.47	5.87	1.74
Mn	42.73	60.03	73.80	688.59	688.97	736.48	654.05	713.28	111.58
Fe	128.10	117.41	162.76	439.39	429.02	503.29	279.05	1 403.12	70.54
Co	0.09	0.15	0.16	0.23	0.30	0.27	0.24	0.55	0.10
Ni	14.96	37.04	9.35	5.19	88.07	26.97	21.51	18.88	24.94
Cu	0.19	0.90	0.80	3.19	2.54	2.90	4.75	8.69	2.91
Zn	73.02	123.60	86.14	145.51	145.02	172.03	291.41	187.08	34.03
Ga	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-
As	0.11	0.09	0.18	0.14	-	0.16	0.12	0.09	-
Se	0.37	1.23	0.46	0.52	1.82	0.46	0.91	-	0.71
Rb	34.52	36.49	40.46	244.54	248.28	261.65	279.25	298.49	26.00
Sr	1.72	2.14	2.42	8.41	8.88	9.55	9.37	11.72	2.12
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.10	0.08	0.06	0.75	0.90	0.91	0.49	0.62	0.16
Cs	0.36	0.31	0.34	2.98	3.21	3.29	5.31	19.37	0.24
Ba	13.55	15.22	17.61	21.00	23.06	24.27	18.28	23.59	2.96
Hg	-	-	-	0.02	0.06	0.02	-	-	-
Tl	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	-
Pb	0.27	0.33	0.29	1.76	1.92	1.89	1.75	1.73	0.27
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S37	S38	S39	S40	S41	S42	S43	S44	S45
Li	3.60	1.86	2.18	2.95	3.47	3.79	3.15	2.25	3.15
Be	0.02	-	-	-	-	-	-	-	0.08
Na	39 714.02	33 979.52	37 322.54	36 103.03	38 641.32	30 367.74	27 016.50	72 457.12	69 186.00
Mg	333.99	359.82	470.64	439.77	454.78	706.90	1 416.22	2 567.78	4 057.66
Al	10.04	25.72	20.97	15.15	26.07	8.63	4.23	31.71	34.18
K	31 885.30	33 248.15	33 985.87	34 312.90	34 091.91	35 155.54	58 981.02	199 363.49	248 083.80
Ca	290.91	249.35	278.12	278.12	319.68	79.92	127.87	255.75	316.48
V	1.18	1.19	1.12	1.06	1.02	0.62	0.60	0.11	0.08
Cr	0.73	0.32	0.31	0.29	0.31	0.61	0.43	7.81	8.49
Mn	73.66	80.81	80.36	62.27	53.63	152.58	221.66	407.71	646.39
Fe	61.36	128.57	186.57	77.60	87.68	146.98	482.36	2 296.86	2 998.08
Co	0.03	0.04	0.05	0.08	0.04	0.06	0.11	0.20	0.35
Ni	18.27	7.92	10.63	21.73	-	2.37	0.84	3.81	10.19
Cu	0.84	0.74	0.81	1.63	0.66	1.69	282.30	0.57	0.52

表 4(续)

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S37	S38	S39	S40	S41	S42	S43	S44	S45
Zn	22.50	31.09	29.71	29.65	21.97	27.62	233.54	92.93	131.67
Ga	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	-	0.09	0.12	0.11	0.12	-	-	0.20	0.28
Se	1.82	0.31	0.60	0.74	0.91	0.81	1.82	0.58	0.91
Rb	21.34	21.81	25.74	20.35	25.66	36.26	38.21	119.94	185.43
Sr	10.08	9.69	11.00	10.09	9.57	2.10	3.43	9.65	15.64
Ag	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-
Cd	0.10	0.12	-	0.07	0.05	0.15	0.20	0.43	0.97
Cs	0.13	0.08	0.10	0.09	0.70	0.32	0.20	0.58	1.14
Ba	3.05	4.29	3.56	4.43	3.32	3.91	4.96	12.30	21.55
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tl	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	0.04	0.07
Pb	0.32	0.43	0.25	0.46	0.35	0.74	16.43	0.96	3.20
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)								
	S46	S47	S48	S49	S50	S51	S52	S53	S54
Li	1.61	2.31	2.44	2.83	2.63	1.93	3.21	3.02	3.15
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	58 479.27	70 730.23	70 221.90	53 096.43	31 478.00	30 532.54	77 385.02	25 059.47	48 146.97
Mg	3 252.75	2 429.24	2 679.48	1 650.76	305.30	430.17	3 477.75	3 836.74	4 970.67
Al	29.42	32.95	27.31	32.77	6.87	17.09	22.73	28.54	43.16
K	224 870.07	187 207.63	197 926.79	178 923.9	19 088.62	25 879.67	268 762.99	122 712.4	313 119.19
Ca	242.96	236.56	220.58	214.19	163.04	281.32	303.69	441.16	613.79
V	0.04	0.09	0.1	0.11	0.03	0.03	0.14	0.06	0.13
Cr	7.15	6.53	7.73	3.97	0.04	0.37	1.14	0.7	0.6
Mn	451.54	410.44	407.95	264.23	8.01	8.63	446.32	1 356.24	229.27
Fe	1 962.58	1 361.23	2 155.91	831.66	16.77	435.08	108.53	186.41	216.2
Co	0.23	0.21	0.25	0.13	0.02	0.05	0.22	0.13	0.14
Ni	4.35	6.75	6.83	7.82	7.59	5.08	4	8.49	1.1
Cu	0.79	1.21	0.45	0.87	0.73	1.28	1.14	1.45	0.59
Zn	107.05	82.94	88.75	52.01	2.24	25.31	139.57	129.42	100.42
Ga	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-
As	0.11	0.23	0.25	0.09	-	0.05	0.14	0.23	0.25
Se	2.28	1.37	0.87	0.44	0.91	0.46	0.72	0.34	2.28
Rb	152.76	108.42	113.53	73.97	2.72	4.13	183.57	189.09	320.5
Sr	10.55	8.32	8.92	5.91	4.74	6.56	9.11	7.97	16.45
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.73	0.43	0.31	0.28	-	-	0.68	0.83	1.69
Cs	0.85	0.59	0.64	0.36	0.04	0.08	0.78	3.18	0.83
Ba	12.95	9.97	11	8.83	1.8	2.91	11.7	16.13	55.21
Hg	-	-	-	-	-	0.07	0.02	-	-
Tl	0.05	0.03	0.04	0.02	-	-	0.06	0.03	0.2
Pb	1.32	0.84	0.96	0.76	0.25	0.41	0.63	2.13	0.62
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表 4(续)

元素 (element)	含量(content)/(ng · mL ⁻¹)				
	S55	S56	S57	S58	S59
Li	3.72	2.18	1.80	4.30	1.99
Be	-	-	-	-	-
Na	47 015.26	45 902.89	45 388.23	45 877.33	41 885.82
Mg	4 348.59	4 669.07	4 091.79	4 527.54	4 362.47
Al	19.38	16.38	20.97	31.36	23.61
K	294 833.46	292 590.68	314 026.32	319 460.84	329 453.79
Ca	578.62	476.33	543.46	476.33	441.16
V	0.04	0.04	0.06	0.11	0.06
Cr	0.45	0.23	0.77	0.96	0.33
Mn	204.53	219.34	364.32	305.75	350.81
Fe	147.74	166.98	358.44	165.93	125.74
Co	0.09	0.11	0.16	0.13	0.12
Ni	1.91	2.53	41.38	4.16	8.81
Cu	0.28	0.29	0.52	0.49	0.11
Zn	92.93	99.30	96.29	92.18	93.69
Ga	-	-	-	-	-
As	0.16	0.21	0.25	0.18	0.20
Se	0.36	0.91	0.28	-	0.36
Rb	308.48	310.90	332.72	351.39	345.10
Sr	14.87	14.98	14.44	13.60	13.85
Ag	-	-	-	-	-
Cd	1.49	1.56	1.38	1.56	1.52
Cs	0.88	0.79	0.65	0.92	0.79
Ba	48.18	50.22	49.85	45.15	47.53
Hg	-	-	0.03	-	-
Tl	0.21	0.23	0.21	0.29	0.26
Pb	0.37	0.49	1.67	1.55	0.85
U	-	-	-	-	-

2.6.2 主成分分析 首先对元素含量测定结果进行 KMO 适合度检验和巴特利特球形检验,得到 KMO 值为 0.641 (>0.6),满足主成分分析(PCA)的前提要求,并通过巴特利球形检验($P < 0.05$),说明适合进行 PCA。以特征值 >1 为标准进行 PCA,得到 7 个主成分,累计方差率可达 75.6%。其特征值、贡献率见表 6,主成分载荷矩阵见表 7。

由表 6、7 可知,第 1 个主成分的特征值为 7.598,累计方差贡献率为 27.13%,其中 Mg、K、Ca、Rb、Cd、Ba、Tl 具有较高载荷;第 2 个主成分的特征值为 4.194,累计方差贡献率为 42.11%,其中 Cr、Fe、Co 元素具有较高载荷;第 3 个主成分的特征值为 2.767,累计方差贡献率为 52%,其中 Cu 和 Pb 具有较高载荷。前 3 个主成分的累计方差贡献率达到

52% (>50%)^[17],因此可确定 Mg、K、Ca、Cr、Fe、Co、Cu、Rb、Cd、Ba、Tl、Pb 为鲜竹沥的特征元素。

3 讨论

本研究采用微波消解-ICP-MS 法测定不同工艺鲜竹沥中 28 种元素含量并进行定量分析,操作简便,结果准确可靠,为中药饮片的质量评价提供了新的思路,为鲜竹沥安全性评价和工艺生产研究改进提供参考。

由表 4 可知,59 批鲜竹沥中 Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Zn、Rb 含量较高,参考 2020 年版《中华人民共和国药典》四部通则 2321 中 Pb、Cd、As、Hg、Cu 测定法中重金属含量限度,均未超过限量要求^[18],U 元素各批次样品均未检出。进一步分析干馏样品(S1~S5)发现,当干馏温度较低时,除 Li、Na、Al、Cu、Se、

表 5 不同工艺下各元素的平均含量
Tab. 5 The average content of each element under different processes

元素 (element)	含量 (content) / (ng · mL ⁻¹)	
	干馏 (dry distillation) (S1 ~ S5)	火制 (fire preparation) (S6 ~ S15)
Li	1.48	1.69
Be	-	0.04
Na	54 858.00	55 819.18
Mg	1 025.26	701.53
Al	43.59	20.82
K	54 041.22	70 645.35
Ca	114.14	110.37
V	0.17	0.07
Cr	23.49	1.83
Mn	216.14	187.13
Fe	4 740.42	86.42
Co	0.43	0.11
Ni	4.30	4.74
Cu	0.79	6.23
Zn	39.20	90.54
Ga	0.06	0.10
As	0.35	0.18
Se	0.90	0.72
Rb	21.36	49.52
Sr	2.43	2.02
Ag	-	0.16
Cd	0.21	0.34
Cs	0.09	0.23
Ba	6.49	5.77
Hg	0.03	0.03
Tl	0.02	0.05
Pb	1.14	1.58
U	-	-

注 (note): “-” 为未检出 (means not detected)

Hg、Pb 外,其余元素含量均偏低,Mg、Rb、Sr、Cd、Ba 的含量随温度的升高整体呈上升趋势。与火制样品 (S6 ~ S15) 相比较发现,当干馏温度为 160 °C (S3) 时,Na、Cr、Fe、Co 含量高于火制法,Rb、Cd、Cs、Pb 含量低于火制法,其余元素含量在 2 种工艺下接近。通过对火制样品分析可得,不同样品间各元素含量存在显著差异,可能是温度和加热时间的不同所致。对市售样品分析结果表明,大多数样品符合传统或现代工艺的要求。然而,也有少数样品存在质量问题,这可能是由生产工艺的不一致造成的。

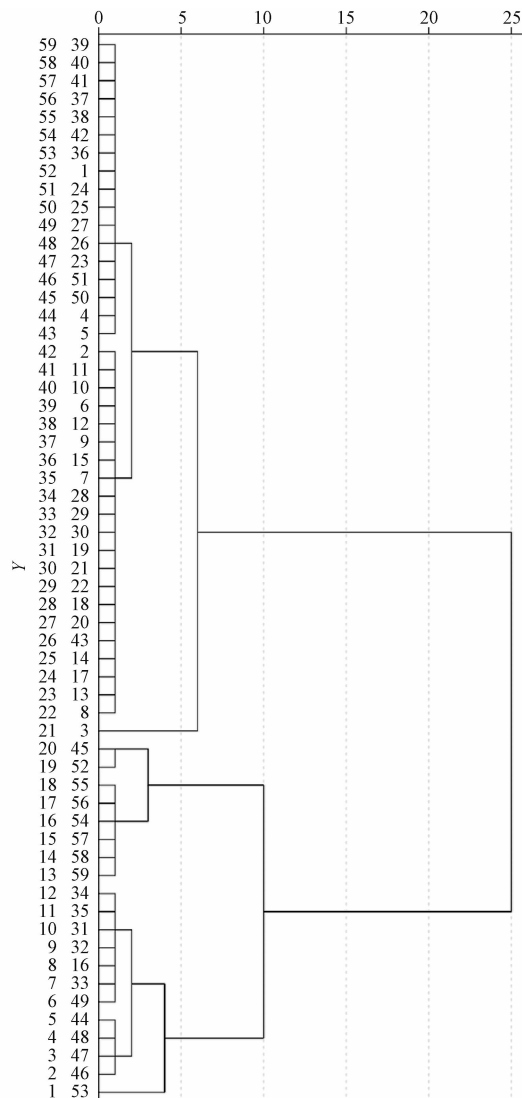


图 1 59 批鲜竹沥样品聚类分析树状图

Fig. 1 Cluster analysis tree diagram of 59 batches of Xianzhuli samples

由表 5 可知,干馏样品中 Mg、Al、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、As、Se、Sr、Ba 的平均含量都高于火制样品,除 U 元素均未检出外,其余元素含量均低于火制样品。

由表 6、7 的主成分分析结果可知,鲜竹沥的特征元素包括 Mg、K、Ca、Cr、Fe、Co、Cu、Rb、Cd、Ba、Tl 和 Pb。这些元素可分为 3 类:必需元素 (Mg、K、Ca、Cr、Fe、Co 和 Cu),潜在有益元素 (Rb) 和有害元素 (Cd、Tl、Pb 和 Ba)。其中,Cr 对糖脂代谢有重要作用^[19];Co 对氨基酸、辅酶和蛋白质代谢有显著影响^[20];Rb 被认为具有抑制破骨细胞分化和促进骨再生的作用,同时能降低高血压,为潜在的有益元素^[21];Ba 元素虽然在体内主要以离子形式存在,但摄入过量仍会产生毒性^[23]。

表 6 主成分分子的特征值及方差贡献率

Tab. 6 Eigenvalues, variance contribution rate of principal component factors

主成分 (principal component)	特征值 (eigenvalue)	贡献率 (contribution rate)/%	累积贡献率 (cumulative contribution rate)/%
1	7.598	27.13	27.13
2	4.194	14.98	42.11
3	2.767	9.88	52.00
4	2.132	7.61	59.61
5	1.648	5.88	65.49
6	1.545	5.52	71.01
7	1.285	4.59	75.60

表 7 主成分载荷矩阵

Tab. 7 The component matrix

元素 (element)	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Li	0.226	-0.55	-0.026	0.091	0.375	0.273	-0.2
Be	0.212	0.076	-0.273	0.379	0.25	0.275	-0.215
Na	0.082	0.115	-0.107	-0.662	0.049	-0.114	-0.246
Mg	0.951	0.015	0.12	0.143	-0.026	-0.059	-0.1
Al	0.352	0.574	-0.032	0.102	0.105	-0.074	-0.048
K	0.94	-0.05	-0.01	-0.156	0.001	-0.039	0.039
Ca	0.809	-0.327	-0.146	-0.006	0.178	0.024	0.153
V	-0.343	-0.204	-0.047	0.292	0.475	0.297	-0.027
Cr	0.036	0.856	-0.019	-0.057	0.344	0.028	0.04
Mn	0.633	0.335	0.305	0.221	-0.098	-0.059	-0.206
Fe	0.042	0.704	-0.048	-0.256	0.452	-0.123	-0.132
Co	0.242	0.813	0.088	0.155	0.149	0.026	0.015
Ni	0.231	0.302	0.04	0.628	-0.051	0.124	0.331
Cu	-0.097	-0.179	0.851	-0.113	0.29	0.158	0.044
Zn	0.574	0.091	0.658	0.021	-0.172	-0.008	-0.189
Ga	0.012	0.589	0.087	-0.105	-0.319	0.612	0.07
As	-0.274	-0.622	0.204	0.547	-0.171	-0.057	-0.002
Se	0.014	-0.121	0.242	-0.043	0.41	0.207	0.386
Rb	0.969	-0.085	0.049	0.033	-0.111	-0.015	-0.008
Sr	0.694	-0.322	-0.198	0.135	0.285	0.043	0.04
Ag	-0.188	-0.119	0.585	-0.237	-0.143	-0.281	0.2
Cd	-0.924	0.133	0.022	0.193	0.072	-0.034	-0.157
Cs	-0.432	-0.203	-0.238	-0.418	0.191	0.113	0.483
Ba	-0.9	0.204	0.128	0.098	0.004	-0.009	-0.148
Hg	0.064	0.438	0.077	0.257	-0.08	-0.28	0.622
Tl	-0.752	0.234	0.218	0.344	0.053	-0.126	-0.165
Pb	0.012	-0.132	0.872	-0.163	0.235	0.135	-0.013
U	0.061	-0.147	-0.015	0.179	0.428	-0.771	-0.036

注 (note): “PC” 为主成分 (stands for principal component)

有研究发现,止咳化痰类中药富含 Mg、Zn、Mn 元素^[24]。也有研究指出, Ca、Fe 和 Mn 元素对鲜竹沥的止咳化痰效果至关重要: Ca 元素与疏肌解表、促进发汗的功效密切相关; Fe 元素能修复体内含铁酶, 提高免疫力, 防治呼吸道感染; 而 Mn 元素与化痰理气作用相关^[24]。干馏 160 °C 样品的有害元素含量低于火制法且有益元素含量与火制法相近, 该温度与目前经省级药监局认证的企业干馏工艺温度一致。在实际生产过程中, 企业需要综合干馏和火制 2 种工艺的化学成分、理化指标以及有毒有害元素整体情况, 优化干馏温度参数并严格把控, 以保证产品质量。

中药的安全性直接关系到人们的健康和生命的安全。通过对不同工艺鲜竹沥中重金属及其他元素的测定和分析, 为鲜竹沥的安全生产提供了有力支持, 同时也推动了我国中药产业向高质量方向发展。这不仅有助于提升公众对中药安全性的认识, 还能增强中药在国际市场上的竞争力及影响力。

参考文献

- [1] 窦营, 余学军, 岩松文代. 中国竹子资源的开发利用现状与发展对策[J]. 中国农业资源与区划, 2011, 32(5): 65
DOU Y, YU XJ, IWAMATSU F. The current situation and countermeasures of bamboo resource development and utilization of China [J]. Chin J Agric Resour Region Plan, 2011, 32(5): 65
- [2] 卫生部药品标准. 中药材. 第一册[S]. 1992: 99
Drug Specifications Promulgated by the Ministry of Public Health. P R China. Traditional Chinese Medicinal Materials. Vol 1 [S]. 1992: 99
- [3] 宋立人. 现代中药学大辞典[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001: 839
SONG LR. Dictionary of Modern Medicine [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001: 839
- [4] 南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 182
Nanjing University of Traditional Chinese Medicine. The Dictionary of Chinese Herbal Medicine [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999: 182
- [5] 丁青龙, 殷玉生. 鲜竹沥镇咳祛痰有效成分初探[J]. 西北药学杂志, 1986, 1(4): 46
DING QL, YIN YS. Preliminary study on effective ingredients of fresh bamboo drain for relieving cough and expelling phlegm [J]. Northwest Pharm J, 1986, 1(4): 46
- [6] 郑云霞, 徐春芝, 王小鹤. 鲜竹沥的化学成分及药理研究进展[J]. 中国民间疗法, 2023, 31(13): 118
ZHENG YX, XU CZ, WANG XH. Advances in chemical composition and pharmacology of Xianzhuli [J]. China Naturopathy,

- 2023, 31(13): 118
- [7] 徐诗军, 万娜, 伍振峰, 等. 鲜竹沥的本草考证与现代研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(4): 196
XU SJ, WAN N, WU ZF, *et al.* Herbal textual research and modern research progress of *Succus Bambusae* [J]. *Chin J Exp Tradit Med Formulae*, 2021, 27(4): 196
- [8] 冯绘敏, 胡云飞, 曾茜垚, 等. 鲜竹沥化学成分及质量控制方法研究进展[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(11): 2753
FENG HM, HU YF, ZENG XY, *et al.* Research progress on chemical constituents and quality control methods of *Succus Bambusae*[J]. *China J Chin Mater Med*, 2021, 46(11): 2753
- [9] 张贤睿, 王莹, 李耀磊, 等. 鲜竹沥化学成分、药理作用研究进展及质量标志物(Q - Marker)预测[J]. 中草药, 2024, 55(3): 1026
ZHANG XR, WANG Y, LI YL, *et al.* Research progress on chemical composition and pharmacological effect of fresh bamboo juice and prediction of its quality marker[J]. *Chin Tradit Herb Drug*, 2024, 55(3): 1026
- [10] 高吾名. 竹沥油中主要无机元素和氨基酸含量的测定[J]. 中成药, 2000, 22(8): 553
GAO WM. Determination of main inorganic elements and amino acids in Bamboo juice [J]. *Chin Tradit Pat Med*, 2000, 22(8): 553
- [11] 郭孟萍. 鲜竹沥口服液微量元素的测定[J]. 宜春医学专学报, 2000, 16(4): 311
GUO MP. Determination of trace elements in fresh Zhuli oral liquid[J]. *J Yichun Med Coll*, 2000, 16(4): 311
- [12] 付娟, 张海波, 杨素德, 等. 基于 ICP - MS 法分析九味熄风颗粒中 25 种重金属及微量元素[J]. 中草药, 2015, 46(21): 3185
FU J, ZHANG HT, YANG SD, *et al.* Analysis of trace elements and heavy metals in Jiwei Xifeng granules by ICP - MS[J]. *Chin Tradit Herb Drug*, 2015, 46(21): 3185
- [13] 左甜甜, 金红宇, 王莹, 等. 以风险控制为核心的中药外源性有害残留物标准建设初步成效及展望[J]. 中国食品药品监管, 2023(1): 26
ZUO TT, JIN HY, WANG Y, *et al.* Preliminary results and prospects of the standard construction of exogenous harmful residues in traditional Chinese medicine with risk control at the core[J]. *China Food Drug Adm Mag*, 2023(1): 26
- [14] 王静. 中药外源性有害物质分析与研究[J]. 天津药学, 2023, 35(4): 73
WANG J. Analysis and study on exogenous harmful substances in traditional Chinese medicine[J]. *Tianjin Pharm*, 2023, 35(4): 73
- [15] 黎晓欣, 路浚齐, 李琼霞. 中药重金属及有害元素健康风险评估的研究进展[J/OL]. 中国中药杂志, 2024, 49(17), 4630 [2024 - 07 - 31]. <https://doi.org/10.1954/j.cnki.cjmm.20240701.602>
LI XX, LU JQ, LI QX. Research progress on health risk assessment of heavy metals and harmful elements in traditional Chinese medicine [J/OL]. *China J Chin Mater Med*, 2024, 49(17), 4630 [2024 - 07 - 31]. <https://doi.org/10.1954/j.cnki.cjmm.20240701.602>
- [16] 左甜甜, 张磊, 王莹, 等. 中药材及饮片重金属及有害元素限量制定的探讨[J]. 药物分析杂志, 2020, 40(4): 688
ZUO TT, ZHANG L, WANG Y, *et al.* Exploration of the limit of heavy metals and harmful elements in Chinese medicinal materials and decoction pieces [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2020, 40(4): 688
- [17] 张国强, 李运, 鲁艳梅, 等. 超级微波消解 - ICP - MS/AFS 测定雪松松针中 28 种元素[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(6): 1046
ZHANG GQ, LI Y, LU YM, *et al.* Determination of 28 elements in pine needles of *Cedrus deodara* by super microwave digestion - ICP - MS/AFS[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2021, 41(6): 1046
- [18] 中华人民共和国药典 2020 年版. 四部[S]. 2020: 520
ChP 2020. Vol IV[S]. 2020:520
- [19] 吴茂江. 铬与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2014, 31(4): 72
WU MJ. Chromium and human health [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2014, 31(4): 72
- [20] 吴茂江. 钴与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2013, 30(4): 61
WU MJ. Cobalt and human health [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2013, 30(4): 61
- [21] JIANG SL, ZENG JC, ZHANG X, *et al.* Association of urinary rubidium concentrations with hypertension risk and blood pressure levels: a cross - sectional study in China [J]. *J Trace Elem Med Bio*, 2022, 71: 126936
- [22] 缪煜清, 欧阳瑞璠, 李钰皓. 铷元素科学研究与应用进展[J]. 有色金属材料与工程, 2023, 44(2): 11
MIAO YQ, OUYANG RZ, LI YH. Progress in scientific research and application of rubidium[J]. *Nonferrous Metal Mater Eng*, 2023, 44(2): 11
- [23] 王跃兵, 黄文丽, 李蕴成. 微量元素钡与人体健康[J]. 地方病通报, 2009, 24(1): 81
WANG YB, HUANG WL, LI YC. Trace element barium and human health[J]. *Endem Dis Bull*, 2009, 24(1): 81
- [24] 张桂妹, 何汝汝, 吴润燕, 等. 火焰原子吸收光谱法测定 6 种止咳化痰类中草药中的微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2014, 31(2): 42
ZHANG GM, HE RR, WU RY, *et al.* Flame atomic absorption spectrometry determination of trace elements in medicinal six cough phlegm[J]. *Stud Trace Elem Health*, 2014, 31(2): 42
- [25] 李吉锋, 焦更生. 化痰止咳类中草药中金属元素的含量测定[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 2555
LI JF, JIAO GS. Determination of metal elements in traditional Chinese medicine of reducing phlegm and relieving cough [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2011, 28(5): 2555

(本文于 2024 年 2 月 3 日收到)