·中药研究·

ICP－MS 法结合化学计量法分析夏枯草不同部位无机元素的含量*

吴给给[1,2]，吴市委[1]，孙孝亚[1,2]，薛淑娟[1,2]，张庆[1,2]，布晨希[1,2]，陈培[1,2]，张尚格[1,2]，陈随清[1,2,3]

1. 河南中医药大学，河南 郑州 450046；2. 河南省中药资源与中药化学重点实验室，河南 郑州 450046；
3. 豫药全产业链研发河南省协同创新中心，河南 郑州 450046

摘要：目的：测定夏枯草不同部位无机元素含量。方法：采用电感耦合等离子体质谱仪（inductively coupled plasma－mass spectrometry，ICP－MS）对夏枯草样品中 12 个无机元素［铝（Al）、砷（As）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、铁（Fe）、钛（Ti）、矾（V）、钾（K）、镁（Mg）、磷（P）］进行定量分析，通过主成分分析（principal component analysis，PCA）、正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least square－discriminate analysis，OPLS－DA）方法对夏枯草茎、叶、果穗中无机元素含量规律进行研究。结果：12 种元素的线性关系良好，精密度、重复性、稳定性和加样回收率良好，通过多元统计分析，将夏枯草不同部位样品大致分为 3 类，提取到 3 个主成分，累积贡献值达到 86.061%，结合载荷矩阵结果，选取矾（V）、铬（Cr）、铁（Fe）、铝（Al）、钴（Co）作为夏枯草的特征元素，在主成分得分中，叶（Y－6）样品的综合评分最高，以变量重要性投影（VIP）值＞1 为标准，提取了钾（K）、磷（P）、砷（As）作为夏枯草不同部位区分的特异性元素。结论：ICP－MS 简便快速，灵敏度高，能准确测定夏枯草中 12 种元素含量。

关键词：夏枯草；无机元素；电感耦合等离子体质谱法；多元统计分析；ICP－MS 法；化学计量法
DOI：10.16368/j.issn.1674－8999.2025.03.109
中图分类号：R286.0　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1674－8999（2025）03－0668－11

Content Analysis of Inorganic Elements in Different Parts of Xiakucao（Prunella vulgaris）with ICP－MS Method Combined with Stoichiometric Method

WU Geigei[1,2]，WU Shiwei[1]，SUN Xiaoya[1,2]，XUE Shujuan[1,2]，ZHANG Qing[1,2]，
BU Chenxi[1,2]，CHEN Pei[1,2]，ZHANG Shangge[1,2]，CHEN Suiqing[1,2,3]

1. Henan University of Chinese Medicine，Zhengzhou Henan China 450046；2. Henan Provincial Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Resources and Chemistry of Traditional Chinese Medicine，Zhengzhou Henan China 450046；3. Collaborative Innovation Center for Whole－Chain Research and Development of Yu Medicine，Zhengzhou Henan China 450046

Abstract：Objective：To determine the content of inorganic elements in different parts of Xiakucao（Prunella vulgaris）. Methods：Inductively coupled plasma－mass spectrometry（ICP－MS）was used to determine the contents of 12 inorganic elements［aluminum（Al），arsenic（As），cadmium（Cd），cobalt（Co），chromium（Cr），copper（Cu），iron（Fe），titanium（Ti），alumina（V），potassium（K），magnesium（Mg），phosphorus（P），and potassium（K），potassium（K），magnesium（Mg），and phosphorus（P），in different parts of Xiaku Cao samples.（V），potassium（K），magnesium（Mg），phosphorus（P）］were quantitatively analyzed by principal component analysis（PCA），orthogonal partial least square－discriminate analysis（OPLS－DA），and the results were summarized as follows（OPLS－DA）methods were used to study the content patterns of inorganic elements in the stems，leaves and fruit spikes of C. chinen-

* **基金项目**：河南省中药材产业技术体系项目｛豫农科教〔2018〕14 号｝；河南省重大专项资助项目（221100310400）

sis. Results: The linear relationships of the 12 elements were good, and the precision, repeatability, stability, and spiking recoveries were good. Through multivariate statistical analysis, the samples from different parts of Xiakucao were roughly classified into three categories, and three principal components were extracted, and the cumulative contribution value reached 86.061%. Combined with the results of the loading matrix, the alum (V), chromium (Cr), iron (Fe), aluminum (Al), and cobalt (Co) were selected as the characteristic elements of Xiakucao. Among the principal component scores, the leaf (Y-6) sample had the highest composite score, and potassium (K), phosphorus (P) and arsenic (As) were extracted as the specific elements for the different parts of Xiakucao to differentiate the different parts of Xiakucao based on the criterion of Variable Importance Projection (VIP) value >1. Conclusion: ICP-MS is simple, rapid, sensitive and can accurately determine the contents of 12 elements in Xiakucao (Prunella vulgaris).

Key words: Xiakucao (Prunella vulgaris); inorganic element; inductively coupled plasma mass spectrometry; multivariate statistical analysis; ICP-MS method; stoichiometric method

中药夏枯草为唇形科植物夏枯草(*Prunella vulgaris L.*)的干燥果穗,具有清肝泻火、明目、散结消肿之功,可治疗目赤肿痛、目珠夜痛、头痛眩晕、瘰疬、瘿瘤、乳痈肿痛等病症[1]。现代药理研究表明,夏枯草提取物具有保肝、降血糖、抗菌、抗肿瘤、抗炎等多种药理活性,临床主要用于治疗甲状腺肿大、淋巴结核、乳腺增生、肺结核、急性黄疸型传染性肝炎及高血压的治疗[2-6]。目前,关于夏枯草不同部位的无机元素研究较少,从夏枯草植株不同器官(茎、叶、果穗)的生物量看,茎叶生物量远大于果穗,而在果穗采收过程中大量的茎叶被丢弃,造成严重的资源浪费。因此,分析夏枯草茎叶与果穗无机元素含量的差异,为夏枯草茎叶能否与果穗共同入药提供有效的实验依据。

无机元素在植物中普遍存在,是参与和调节代谢必需的物质,无机元素的种类和含量也会影响中药药效的发挥和疗效[7-9]。因此,中药中无机元素的种类和含量成为中药质量控制中必不可少的一环。

本研究采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)技术测定夏枯草不同部位样品中 12 种无机元素,通过主成分分析、正交偏最小二乘判别分析方法分析夏枯草不同部位无机元素种类和含量的相关性和差异性,以期为夏枯草资源开发和利用提供参考。

1　仪器与材料

1.1　仪器　电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞世尔科技有限公司);赶酸仪(美国 CEM 公司);微波消解仪(美国 M 公司);超纯水机(美国 Millipore 公司);万分之一天平(北京赛多利斯仪器有限公司)。

1.2　试剂　锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)单元素标准溶液(批号:GSB04-1728-2004)、多元素标准溶液(批号:GNM-M272270-2013)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;电子级硝酸(BV-Ⅲ)(批号:190120)购自北京化学试剂研究所。

1.3　材料　夏枯草样品于 2023 年 6 月采自河南桐柏、确山、鲁山,广东清远,福建龙岩和四川眉山、达州、宜宾,采集后自然晒干,其中果穗、茎和叶各 20 批。所有样品经河南中医药大学陈随清教授鉴定为唇形科植物夏枯草(*Prunella vulgaris L.*)干燥果穗。样品来源信息见表 1,其中 S 表示果穗,J 表示茎,Y 表示叶,见表 1。

表 1　夏枯草样品来源信息

产地	部位	编号	产地	部位	编号
河南桐柏	果穗	S1	河南鲁山	果穗	S11
	茎	J1		茎	J11
	叶	Y1		叶	Y11
河南桐柏	果穗	S2	广东清远	果穗	S12
	茎	J2		茎	J12
	叶	Y2		叶	Y12
河南桐柏	果穗	S3	广东清远	果穗	S13
	茎	J3		茎	J13
	叶	Y3		叶	Y13
河南桐柏	果穗	S4	广东清远	果穗	S14
	茎	J4		茎	J14
	叶	Y4		叶	Y14
河南桐柏	果穗	S5	福建三明	果穗	S15
	茎	J5		茎	J15
	叶	Y5		叶	Y15
河南确山	果穗	S6	福建龙岩	果穗	S16
	茎	J6		茎	J16
	叶	Y6		叶	Y16
河南确山	果穗	S7	福建龙岩	果穗	S17
	茎	J7		茎	J17
	叶	Y7		叶	Y17
河南确山	果穗	S8	四川眉山	果穗	S18
	茎	J8		茎	J18
	叶	Y8		叶	Y18
河南鲁山	果穗	S9	四川达州	果穗	S19
	茎	J9		茎	J19
	叶	Y9		叶	Y19
河南鲁山	果穗	S10	四川宜宾	果穗	S20
	茎	J10		茎	J20
	叶	Y10		叶	Y20

2　方法与结果

2.1　无机元素的含量测定

2.1.1　混合标准溶液和内标溶液的制备　精密吸取质量浓度为 1 000 mg·L^{-1}的铝(Al)、砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钛(Ti)、矾(V)、钾(K)、镁(Mg)、磷(P)多元素标准溶液 100 μL,采用体积分数 5% 电子级硝酸定量至 50 mL 容量瓶中,摇匀,得到质量浓度为 2 000 μg·L^{-1}的混合标准溶液进行测定。

2.1.1.1　第 1 组标准溶液的配制　测定砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钛(Ti)、矾(V)元素时,用体积分数 5% 电子级硝酸溶液将 2 000 μg·L^{-1} 的混合标准溶液稀释成梯度为 1 000 μg·L^{-1}、125 μg·L^{-1}、50 μg·L^{-1}、25 μg·L^{-1}、5 μg·L^{-1}的标准溶液。

2.1.1.2　第 2 组标准溶液的配制　测定钙钾(K)、镁(Mg)、磷(P)、铝(Al)元素时,采用体积分数 5% 电子级硝酸溶液将 2 000 μg·L^{-1} 的混合标准溶液稀释成梯度为 1 000 μg·L^{-1}、125 μg·L^{-1}、25 μg·L^{-1}、5 μg·L^{-1}的标准溶液。

2.1.1.3　内标溶液的配制　精密吸取浓度为 1 000 mg·L^{-1} 锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)单元素标准溶液 500 μL 于 50 mL 容量瓶中,采用体积分数 5% 电子级硝酸定量至 50 mL,混匀,得到质量浓度为 10 000 μg·L^{-1} 的内标溶液,再用体积分数 5% 电子级硝酸溶液稀释为 10 μg·L^{-1}作为内标溶液。

2.1.2　供试品溶液的制备　取夏枯草粉末(过 2 号筛) 0.2 g 置于体积分数 10% 硝酸的酸缸中浸泡 12 h 以上,取出后用超纯水清洗 3 遍,烘干备用。精密移取 6 mL 电子级硝酸,摇匀,待反应稳定后,将消解管置于赶酸仪中 105 ℃预消解 20 min,待消解管冷却至室温后,对称放入微波消解仪中,按照表 2 程序进行微波消解。消解完成后取出消解管,置于通风橱内,冷却至室温后,缓缓拧开管盖,泄出消解程中产生的废气,打开内盖。将消解管敞口置于 105 ℃ 赶酸仪中赶酸,待供试品溶液澄清且无酸味时,取出放冷至室温。将供试品溶液转移至 100 mL 容量瓶中,再用超纯水清洗管壁 3 次,清洗液一并倒入容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤,即得供试品溶液。除不加样品粉末外,同法制备空白对照溶液,测定钾、镁、磷、铝 4 种元素时将样品定容至 100 mL 后,再稀释 20 倍进样。

表 2　微波消解仪工作程序

步骤	爬升时间 (t/min)	保持时间 (t/min)	温度 (T/℃)	功率 (P/W)
1	7	3	120	1 600
2	5	3	120	1 600
3	5	10	150	1 600
4	2	25	180	1 600

2.1.3　ICP－MS 工作条件　仪器采用 STD 标准模式工作,进样前将内标管与进样管均放入调谐液内,采用仪器自动调谐程序,对仪器参数进行优化调节。仪器具体参数:等离子体功率 1 550 W,雾化室温度 2.7 ℃,冷却气流速 14 L·min^{-1},辅助气流速 0.8 L·min^{-1},雾化器流速 1.026 L·min^{-1},采样深度 5 mm,蠕动泵转速 40 r·min^{-1},测量 3 次,扫描方式为跳峰,停留时间 0.02 s,扫描次数为 20 次,采样通道 3 个,分析模式为全定量。

2.1.4　线性关系的考察　精密吸取“2.1.1”项下的标准溶液,按照“2.1.3”项下测定方法进行标准曲线测定,得到各元素标准曲线,结果见表 3。

表 3　12 种无机元素线性关系结果

元素	线性回归方程	相关系数(R^2)	线性范围(ρ/μg·L^{-1})	检出限(ρ/μg·L^{-1})
Ti	Y=49 730.394 3X+474 850.646 0	0.999 6	5～1 000	0.003 7
V	Y=64 221.370 5X+271 242.258 4	1.000 0	5～1 000	0.002 3
Cr	Y=57 214.255 0X+893 390.622 3	0.999 2	5～1 000	0.004 1
Fe	Y=2 147.661 7X+462 392.088 2	1.000 0	5～1 000	0.117 3
Co	Y=170 757.831 1X+187 846.256 8	1.000 0	5～1 000	0.001 1
Cu	Y=31 871.297 9X+173 644.680 3	0.999 9	5～1 000	0.004 1
As	Y=8 381.597 6X+2 366.018 1	1.000 0	5～1 000	0.016 7
Cd	Y=7 874.93X+133 334.558 5	0.999 6	5～1 000	0.018 3
Mg	Y=43 855.196 0X+1 731 560.136 3	0.999 4	5～2 000	0.012 8
Al	Y=54 610.192 5X+2 005 858.736 4	0.999 6	5～2 000	0.001 9
K	Y=62 376.986 5X+7 106 870.880 0	0.999 6	5～2 000	0.363 9
P	Y=2 648.485 5X+224 373.486 9	0.999 8	5～2 000	0.007 5

2.1.5　精密度考察　取夏枯草供试品溶液，按照“2.1.3”的方法进行测定，连续进样 6 次，测定结果见表 4，各元素 RSD 值均小于 3%，表明仪器精密度良好。

表 4　12 种无机元素精密度考察结果　（n=6）

元素	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	RSD/%
Ti	73.71	70.95	72.52	71.24	68.97	69.14	2.61
V	1.49	1.46	1.48	1.47	1.48	1.49	0.83
Cr	25.55	24.96	25.46	25.20	25.57	25.74	1.11
Fe	364.89	359.30	370.66	365.75	368.89	360.14	1.25
Co	0.39	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	1.06
Cu	8.27	8.04	8.22	8.16	8.10	8.22	1.07
As	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23	0.22	2.27
Cd	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	1.61
Mg	3 914.83	3 866.33	3 867.60	3 903.30	3 943.00	3 959.27	0.98
Al	401.87	411.67	411.61	411.66	411.84	411.96	0.98
K	3 822.08	3 727.02	3 736.66	3 782.87	3 829.37	3 859.49	1.41
P	23 240.54	23 021.16	23 047.70	23 356.03	23 616.20	23 634.31	1.15

2.1.6　重复性考察　取夏枯草供试品溶液，按照“2.1.2”项下供试品溶液制备方法，平行制备 6 份。按照“2.1.3”项下的方法进行测定，测定结果见表 5，各元素 RSD 值均小于 3%，表明该方法重复性良好。

表 5　12 种无机元素重复性考察结果　（n=6）

元素	供试品 1	供试品 2	供试品 3	供试品 4	供试品 5	供试品 6	RSD/%
Ti	69.01	68.54	66.76	65.38	67.41	64.93	2.46
V	1.43	1.41	1.39	1.48	1.47	1.46	2.43
Cr	23.66	24.28	24.21	25.19	26.08	24.07	3.62
Fe	346.61	335.74	337.11	357.33	352.88	358.14	2.83
Co	0.37	0.36	0.37	0.37	0.37	0.38	1.46
Cu	7.74	7.72	7.74	8.14	8.25	7.92	2.88
As	0.21	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	1.64
Cd	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	2.26
Mg	3 854.65	3 645.43	3 841.20	3 638.35	3 803.48	3 884.03	2.87
Al	401.87	421.67	411.61	411.66	411.84	411.96	1.52
K	3 263.10	3 260.81	3 154.85	3 353.01	3 206.58	3 295.47	2.12
P	22 034.88	21 315.78	20 907.22	21 815.30	22 302.89	2 357.09	2.64

2.1.7　稳定性考察　取夏枯草供试品溶液，按“2.1.3”项下的方法分别于 0、2、4、8、12、24 h 进行测定，测定结果见表 6，各元素 RSD 值均小于 3%，表明该方法在 24 h 内稳定性良好。

表 6　12 种无机元素稳定性考察结果　（n=6）

元素	0 h	2 h	4 h	8 h	12 h	24 h	RSD/%
Ti	90.74	91.31	87.64	86.04	86.22	86.07	2.75
V	1.82	1.82	1.71	1.71	1.72	1.75	2.94
Cr	28.62	27.53	26.66	26.89	26.94	26.85	2.69
Fe	977.70	992.49	924.59	940.49	941.35	935.62	2.81
Co	0.40	0.40	0.39	0.38	0.39	0.38	2.67
Cu	8.59	8.07	8.25	8.27	8.39	8.24	2.10
As	0.26	0.26	0.25	0.25	0.25	0.25	2.59
Cd	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	2.62
Mg	3 574.07	3 637.79	3 432.33	3 518.06	3 519.66	3 510.99	1.95
Al	412.55	412.74	431.97	422.19	412.25	402.13	2.46
K	3 455.77	3 511.49	3 323.62	3 375.23	3 390.20	3 378.22	1.96
P	20 031.52	20 432.33	19 830.68	19 260.08	19 224.83	19 212.63	2.61

2.1.8　加样回收率考察　取已知元素含量的夏枯草样品 0.1 g，精密称定，根据样品中各元素含量加入质量相当的标准品溶液，按照“2.1.2”项下供试品溶液制备方法，平行制备 6 份。按照“2.1.3”下的方法进行测定，测定结果见表 7，各元素 RSD 值均小于 5%，表明该方法准确性良好。

表 7　12 种无机元素加样回收率考察结果　（$n=6$）

元素	0.1 g 样品中含量（m/μg）	加入标准品量（m/μg）	平均测定得量（m/μg）	平均回收率/%	RSD/%
Ti	4.120	4.100	8.180	99.03	0.72
V	0.081	0.080	0.160	99.66	2.73
Cr	1.248	1.300	2.540	99.11	2.17
Fe	47.555	47.500	95.020	99.93	0.18
Co	0.018	0.020	0.040	109.35	3.84
Cu	0.428	0.450	0.870	98.11	4.05
As	0.007	0.007	0.010	97.02	4.52
Cd	0.002	0.002	0.004	95.18	4.88
Mg	197.968	198.000	395.670	99.85	0.10
Al	0.532	0.500	1.040	100.61	0.36
K	1 149.570	1 150.000	2 299.020	99.95	0.04
P	185.685	185.000	370.620	99.96	0.26

2.1.9　样品测定　取夏枯草样品溶液，按“2.1.3”项下方法测定无机元素含量，样品中 Hg、Pb 未检出，检测方法不再详述，结果见表 8。

表 8　12 种无机元素的含量测定结果　（mg·kg^{-1}）

编号	微量元素				
	V	Co	Ti	Al	Fe
G-1	0.96	0.38	81.70	282.48	465.59
G-2	1.49	0.38	63.20	537.10	362.11
G-3	0.92	0.37	77.56	152.27	206.31
G-4	6.69	1.10	80.77	2941.73	2 947.13
G-5	2.31	0.51	77.19	489.33	525.72
G-6	3.67	0.93	66.31	1957.24	1 499.41
G-7	1.02	0.49	63.25	263.60	226.05
G-8	1.41	0.43	80.78	231.69	251.54
G-9	0.68	0.34	73.63	171.84	238.05
G-10	0.75	0.28	63.53	149.13	228.12
G-11	0.38	0.31	63.75	23.99	265.48
G-12	0.87	0.32	63.59	375.74	238.76
G-13	0.36	0.26	64.22	66.72	176.04
G-14	0.66	0.25	82.99	304.25	264.47
G-15	0.35	0.27	60.55	150.78	174.61
G-16	0.29	1.03	61.35	34.82	174.13
G-17	0.72	1.34	60.65	243.15	232.36
G-18	3.12	0.94	69.18	2 223.74	1 255.32
G-19	2.42	0.60	65.10	1 532.60	823.76
G-20	3.33	1.16	63.97	2 062.05	1 470.59
J-1	0.83	0.45	31.86	587.30	506.40
J-2	0.70	0.32	48.21	626.45	387.93
J-3	0.33	0.14	31.28	594.83	413.09
J-4	0.73	0.19	35.53	784.58	626.98
J-5	1.53	0.31	44.94	1 257.47	1 077.85
J-6	1.20	0.44	41.84	1 146.02	785.31

续表 8　12 种无机元素的含量测定结果　（mg·kg^{-1}）

编号	微量元素				
	V	Co	Ti	Al	Fe
J－7	0.90	0.31	34.98	1 156.56	804.18
J－8	0.62	0.17	28.90	1 127.95	576.65
J－9	0.79	0.23	39.71	1 183.67	861.85
J－10	0.41	0.22	26.67	731.87	550.44
J－11	0.57	0.21	35.45	950.24	767.48
J－12	0.22	0.10	17.89	838.80	607.06
J－13	0.23	0.13	19.88	798.14	467.61
J－14	0.28	0.09	22.30	633.99	479.14
J－15	0.12	0.22	20.00	599.35	556.73
J－16	0.15	0.53	16.21	703.26	524.23
J－17	0.25	0.90	17.86	820.72	546.25
J－18	0.19	0.11	28.53	536.10	550.44
J－19	0.26	0.09	23.17	783.08	516.89
J－20	1.08	0.65	31.80	1 460.79	1 000.28
Y－1	9.14	1.89	126.47	7 069.24	4 741.34
Y－2	5.07	1.20	146.39	3 213.98	2 791.39
Y－3	9.75	1.79	217.06	9 403.52	6416.86
Y－4	11.61	2.15	248.14	1 0179.71	7 583.75
Y－5	15.11	3.01	227.01	9 893.33	9 421.52
Y－6	16.24	3.46	377.06	18 394.02	11 844.55
Y－7	9.66	2.23	124.85	8 720.81	6 331.87
Y－8	13.02	2.60	197.81	14 848.52	9 686.03
Y－9	3.30	0.75	70.34	2 507.54	1 848.58
Y－10	1.57	0.46	46.35	1 557.17	1 122.94
Y－11	3.91	0.90	70.50	3 905.37	2 752.59
Y－12	2.55	0.54	125.92	2 962.42	1 651.44
Y－13	0.76	0.25	22.01	1 466.82	673.12
Y－14	1.88	0.41	42.15	3 096.48	1 396.62
Y－15	0.55	0.34	21.09	1 525.54	368.00
Y－16	0.76	0.93	19.00	1 057.16	383.73
Y－17	1.03	0.98	110.29	1 430.66	719.25
Y－18	1.35	0.35	43.28	2 391.57	1 340.00
Y－19	3.43	0.70	54.74	4 205.15	2 052.03
Y－20	7.02	1.92	57.09	10 805.22	6 295.14

编号	重金属及有害元素				常量元素		
	As	Cd	Cu	Cr	Mg	K	P
G－1	0.21	0.12	9.43	16.15	4 980.65	27 431.08	4 214.48
G－2	0.20	0.06	8.10	25.58	3 286.72	20 687.14	2 041.92
G－3	0.11	0.04	6.55	6.41	4 017.22	17 917.61	3 198.91
G－4	0.48	0.17	13.65	71.42	5 612.31	16 142.66	1 856.37
G－5	0.18	0.06	7.86	25.52	4 354.80	21 627.07	3 671.64
G－6	0.50	0.16	10.54	48.27	4 465.86	17 099.75	963.00
G－7	0.19	0.06	10.24	16.92	7 342.02	14 307.05	2 365.42
G－8	0.32	0.07	7.96	18.28	5 069.50	14 358.06	2 495.48
G－9	0.15	0.09	8.48	7.20	5 762.07	22 304.96	3 261.65
G－10	0.15	0.08	6.87	6.36	3 988.62	25 364.90	2 641.09
G－11	0.10	0.18	6.29	5.13	5 280.66	21 364.60	3 142.01
G－12	0.72	0.22	8.04	13.98	5 158.22	19 011.28	2 925.63

续表 8　12 种无机元素的含量测定结果　（mg·kg^{-1}）

编号	重金属及有害元素				常量元素		
	As	Cd	Cu	Cr	Mg	K	P
G－13	0.36	0.31	6.56	5.68	4 903.29	20 377.37	3 887.50
G－14	0.54	0.18	6.56	10.11	3 717.44	16 788.11	2 530.59
G－15	0.02	0.13	7.16	11.50	4 080.13	24 612.89	3 553.69
G－16	0.17	0.23	8.89	6.59	5 339.02	22 009.22	3 929.98
G－17	0.17	0.18	9.25	13.15	6 593.50	17 505.26	3 132.25
G－18	0.70	0.07	8.55	24.13	4 730.93	17 683.39	2 438.71
G－19	1.52	0.46	8.80	23.38	4 068.21	23 554.23	3 157.92
G－20	0.47	0.45	11.39	44.71	4 055.19	23 898.99	1 608.14
J－1	0.11	0.07	3.05	5.30	9 255.17	983.95	43 002.20
J－2	0.09	0.14	4.37	5.66	5 019.59	2 446.57	53 024.37
J－3	0.11	0.04	2.97	4.11	5 026.63	2 287.00	97 391.22
J－4	0.11	0.03	3.92	7.66	4 454.40	2 818.87	83 889.45
J－5	0.15	0.12	7.98	13.12	8 638.15	1 728.56	67 085.34
J－6	0.21	0.15	7.93	11.01	6 259.90	1 303.06	51 486.52
J－7	0.20	0.08	4.91	11.31	11 369.55	1 781.74	46 562.36
J－8	0.19	0.03	2.59	4.93	7 987.82	3 749.64	79 813.41
J－9	0.13	0.06	5.60	7.99	4 893.20	2 499.76	97 393.10
J－10	0.13	0.27	6.39	4.89	6 845.82	1 648.78	75 122.71
J－11	0.14	0.16	4.90	6.49	6 799.63	2 021.07	93 093.30
J－12	0.23	0.24	2.74	4.46	7 312.46	2 818.87	53 303.47
J－13	0.18	0.40	2.33	3.10	6 479.39	3 856.01	102 024.53
J－14	0.27	0.16	2.95	5.75	5 286.47	3 643.26	75 791.60
J－15	0.03	0.36	2.60	1.80	4 667.35	3 643.26	82 004.93
J－16	0.07	0.31	6.22	6.87	5 919.78	5 531.41	89 605.92
J－17	0.12	0.31	5.54	4.77	7 645.59	6 089.87	98 717.19
J－18	0.05	0.04	3.22	4.21	5 928.13	3 457.11	89 850.23
J－19	0.21	0.15	2.97	3.46	6 567.29	4 520.85	88 705.34
J－20	0.20	0.48	7.81	14.35	5 914.02	2 207.23	85 599.63
Y－1	1.00	0.15	9.70	29.11	14 897.06	3 536.89	45 894.38
Y－2	0.53	0.17	6.69	32.90	9 736.80	4 627.23	58 946.43
Y－3	1.38	0.11	8.00	59.80	10 732.94	3 829.42	77 611.61
Y－4	1.60	0.10	9.35	107.76	7 573.06	3 723.06	67 188.69
Y－5	1.00	0.24	20.13	93.12	13 144.86	3 483.70	51 588.58
Y－6	2.19	0.31	13.25	106.59	8 720.92	2 287.01	42 592.34
Y－7	1.85	0.11	7.91	106.71	14 972.26	4 574.04	42 604.24
Y－8	1.72	0.21	13.70	137.73	9 880.61	3 191.18	47 783.39
Y－9	0.53	0.12	5.25	26.96	7 392.70	4 574.04	100 757.68
Y－10	0.38	0.19	4.89	19.38	8 460.24	3 856.01	89 157.81
Y－11	0.71	0.18	8.47	39.76	9 069.59	3 909.21	84 511.94
Y－12	2.24	0.22	0.91	24.76	8 419.20	6 276.03	76 175.11
Y－13	0.77	0.49	4.60	7.61	7 558.93	4 520.85	91 721.23
Y－14	1.51	0.28	4.22	8.93	7 232.23	6 488.79	108 389.87
Y－15	0.09	0.15	3.74	4.37	6 535.86	4 680.42	103 787.70
Y－16	0.37	0.32	7.48	5.97	8 681.76	8 297.19	105 423.68
Y－17	0.42	0.27	2.98	11.15	12 047.34	8 563.10	111 186.44
Y－18	0.35	0.06	6.26	10.94	11 252.66	12 366.09	137 635.77
Y－19	1.97	0.47	7.58	28.41	7 574.98	6 249.44	99 477.88
Y－20	0.91	0.38	11.01	88.70	10 902.54	5 292.06	104 488.37

2.2　测定结果分析

2.2.1　无机元素测定结果　本研究对夏枯草中 Mg、K、P 3 种常量元素含量进行测定(表 8),结果显示,不同部位之间 Mg、K、P 含量有所差异。果穗中 K 的平均含量最高,其次是 Mg,最后是 P。其中 K 的含量为 14 307.05 ~ 27 432.08 mg · kg^{-1};Mg 的含量为 3 286.72 ~ 7 443.02 mg · kg^{-1};P 的含量为 963.00 ~ 4 215.48 mg · kg^{-1}。茎中 P 的平均含量最高,其次是 Mg,最后是 K。其中 P 的含量为 43 002.20 ~ 102 025.53 mg · kg^{-1};Mg 的含量为 4 454.40 ~ 11 370.55 mg · kg^{-1};K 的含量为 983.95 ~ 6 090.87 mg · kg^{-1}。叶中 P 的平均含量最高,其次是 Mg,最后是 K。其中 P 的含量为 42 592.34 ~ 137 636.77 mg · kg^{-1};Mg 的含量为 6 535.86 ~ 14 932.26 mg · kg^{-1};K 的含量为 2 287.01 ~ 12 366.09 mg · kg^{-1}。故 K 的平均含量为果穗 > 叶 > 茎;Mg 的平均含量为叶 > 茎 > 果穗;P 的平均含量为叶 > 茎 > 果穗。

夏枯草不同部位微量元素含量见表 8。从表 8 可知,不同部位之间 Fe、Al、Ti、V、Co 含量有所差异。果穗中 Fe 的平均含量最高,其次是 Al、Ti、V,最后是 Co。其中 Fe 的含量为 174.13 ~ 2 947.13 mg · kg^{-1};Al 的含量为 23.99 ~ 2 941.73 mg · kg^{-1};Ti 的含量为 60.50 ~ 83.00 mg · kg^{-1};V 的含量为 0.29 ~ 6.70 mg · kg^{-1};Co 的含量为 0.25 ~ 1.34 mg · kg^{-1}。茎中 Al 的平均含量最高,其次是 Fe、Ti、V,最后是 Co。其中 Al 的含量为 536.10 ~ 1 461.79 mg · kg^{-1};Fe 的含量为 387.93 ~ 1 077.85 mg · kg^{-1};Ti 的含量为 16.20 ~ 48.30 mg · kg^{-1};V 的含量为 0.12 ~ 1.54 mg · kg^{-1};Co 的含量为0.09 ~ 0.10 mg · kg^{-1},叶中 Al 的平均含量最高,其次是 Fe、Ti、V,最后是 Co。其中 Al 的含量为 1 057.16 ~ 18 394.02 mg · kg^{-1};Fe 的含量为 368.00 ~ 11 844.55 mg · kg^{-1};Ti 的含量为 37.00 ~ 378.00 mg · kg^{-1};V 的含量为 0.55 ~ 16.30 mg · kg^{-1};Co 的含量为 0.25 ~ 3.47 mg · kg^{-1},故 Fe、Al、Ti、V、Co 的平均含量均为叶 > 果穗 > 茎。

夏枯草不同部位样品所含重金属及有害元素中 Cr 的平均含量最高,其余依次为 Cu、As、Cd。其中果穗中 Cr 的含量为 5.13 ~ 71.43 mg · kg^{-1},茎中 Cr 的含量为 1.80 ~ 14.36 mg · kg^{-1},叶中 Cr 的含量为 4.37 ~ 137.74 mg · kg^{-1}。《中华人民共和国药典》2020 年版还未制定中药材中 Cr 的限量标准,参考美国国家卫生基金会/美国国家标准协会(NSF/ANSI)的膳食补充剂标准(NSF/ANSI173 - 2010)规定:膳食补充剂原材料重金属限量指标(Cr ≤ 2.0 mg · kg^{-1}),夏枯草不同部位样品 Cr 均超出标准。果穗中 Cu 的含量为 6.29 ~ 13.66 mg · kg^{-1},As 的含量为 1.02 ~ 1.53 mg · kg^{-1},Cd 的含量为 0.04 ~ 0.47 mg · kg^{-1};茎中 Cu 的含量为 2.33 ~ 7.99 mg · kg^{-1},As 的含量为 0.03 ~ 0.28 mg · kg^{-1},Cd 的含量为 0.03 ~ 0.49 mg · kg^{-1};叶中 Cu 的含量为 0.91 ~ 20.13 mg · kg^{-1},As 的含量为 0.09 ~ 2.25 mg · kg^{-1},Cd 的含量为 0.06 ~ 0.50 mg · kg^{-1}。依据《中华人民共和国药典》2020 年版标准(Cu ≤ 20 mg · kg^{-1}、As ≤ 2 mg · kg^{-1}、Cd ≤ 1 mg · kg^{-1}),夏枯草果穗和茎中 Cu、As、Cd 含量均未超出标准,但叶中的 Cu 和 As 含量有些样品均超出标准。

2.2.2　主成分分析　采用 SPSS 27.0 软件对夏枯草不同部位样品中各元素含量的原始数据进行标准化处理,以主成分的特征值及方差贡献率为依据,进行主成分分析,结果见表 9。前 3 个主成分的特征值均 > 1,累计方差贡献率为 86.061%,可以反映整体指标 86.061% 的信息,故提取前 3 个主成分进行分析较为合适。因子载荷矩阵结果见表 10。由表 10 可知,第一个主成分与 V、Cr、Co、Al、Fe 之间的关系最为密切(载荷绝对值 > 0.94)。以各成分因子得分乘以对应的特征值算术平方根即为各主成分得分(F1、F2、F3)。以各主成分得分的方差贡献率占累积方差贡献率的比例作为权重,按照公式 F = 0.669 2F1 + 0.225 3F2 + 0.105 5F3。计算综合得分(F),并对其质量进行排名,结果见表 11。夏枯草不同部位样品中,叶(Y - 6)样品的综合评分最高。

表 9　不同部位夏枯草主成分特征值及方差贡献率

成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	6.911	57.589	57.589
2	2.327	19.392	76.982
3	1.090	9.080	86.061

表 10　不同部位夏枯草主成分因子载荷矩阵

元素	主成分 1	主成分 2	主成分 3
V	0.986	0.085	-0.012
Cr	0.942	0.001	0.027
Co	0.959	0.040	0.069
As	0.733	0.148	0.338
Cd	0.064	0.055	0.978
Ti	0.902	-0.065	-0.092
Cu	0.735	-0.459	0.054
Mg	0.530	0.605	-0.083
Al	0.942	0.236	0.084
K	-0.122	-0.916	0.026
P	-0.115	0.913	0.183
Fe	0.968	0.195	0.025

表 11　不同部位夏枯草主成分得分、综合得分及排名

编号	F1	F2	F3	F	排名/位
G－1	0.814	－0.810	0.264	0.390	48
G－2	0.759	－0.691	0.132	0.366	51
G－3	0.543	－0.552	0.058	0.245	57
G－4	2.420	－0.438	0.435	1.567	12
G－5	0.920	－0.641	0.133	0.485	41
G－6	1.653	－0.508	0.398	1.034	18
G－7	0.961	－0.357	0.111	0.574	31
G－8	0.874	－0.414	0.144	0.507	37
G－9	0.676	－0.622	0.167	0.330	54
G－10	0.474	－0.766	0.151	0.161	60
G－11	0.497	－0.563	0.355	0.243	58
G－12	0.884	－0.495	0.526	0.535	36
G－13	0.582	－0.525	0.674	0.343	53
G－14	0.696	－0.496	0.422	0.398	47
G－15	0.453	－0.746	0.252	0.162	59
G－16	0.821	－0.618	0.478	0.461	43
G－17	1.080	－0.436	0.374	0.664	30
G－18	1.441	－0.455	0.240	0.887	22
G－19	1.500	－0.577	1.194	1.000	19
G－20	1.688	－0.701	1.045	1.082	17
J－1	0.623	0.569	0.136	0.559	34
J－2	0.459	0.343	0.307	0.417	45
J－3	0.235	0.667	0.164	0.325	56
J－4	0.357	0.517	0.133	0.369	49
J－5	0.951	0.585	0.286	0.798	26
J－6	0.843	0.373	0.371	0.687	29
J－7	0.880	0.652	0.153	0.752	27
J－8	0.457	0.687	0.110	0.472	42
J－9	0.511	0.613	0.227	0.504	38
J－10	0.549	0.584	0.632	0.566	32
J－11	0.532	0.720	0.423	0.563	33
J－12	0.414	0.521	0.544	0.452	44
J－13	0.310	0.797	0.939	0.486	40
J－14	0.310	0.526	0.406	0.369	50
J－15	0.209	0.553	0.813	0.351	52
J－16	0.517	0.531	0.730	0.542	35
J－17	0.683	0.692	0.755	0.693	28
J－18	0.254	0.621	0.140	0.325	55
J－19	0.328	0.650	0.391	0.407	46
J－20	0.919	0.611	1.126	0.872	23
Y－1	3.425	0.916	0.468	2.548	8
Y－2	2.182	0.633	0.443	1.649	10
Y－3	3.969	1.009	0.496	2.935	6
Y－4	4.721	0.798	0.543	3.396	4
Y－5	5.666	0.768	0.729	4.041	3
Y－6	6.916	0.898	1.079	4.944	1
Y－7	4.513	1.018	0.524	3.305	5
Y－8	5.776	0.837	0.813	4.140	2
Y－9	1.397	0.795	0.403	1.156	15
Y－10	0.993	0.767	0.508	0.891	21
Y－11	1.996	0.772	0.550	1.568	11
Y－12	1.897	0.853	0.824	1.549	13
Y－13	0.814	0.776	1.206	0.847	25
Y－14	1.297	0.887	0.918	1.165	14
Y－15	0.422	0.731	0.416	0.491	39
Y－16	0.924	0.703	0.819	0.863	24
Y－17	1.249	1.009	0.670	1.134	16
Y－18	1.025	0.959	0.290	0.933	20
Y－19	2.081	0.859	1.384	1.732	9
Y－20	3.679	1.117	1.099	2.830	7

2.2.3　正交偏最小二乘法判别分析　将表 8 中的含量数据导入 SIMCA－14.1 软件，采用正交偏最小二乘判别分析研究夏枯草不同部位样品之间的聚集情况，结果见图 1。由图 1 可以看出，将样品大致分为 3 类，果穗的样品聚为一类，茎的样品聚为一类，叶的样品聚为一类。为找出此方法中样品分类差异的贡献度较大元素成分，对数据进行了 VIP 值提取分析，见图 2。选择 VIP＞1 的元素作为产地区分特异性元素，发现引起不同夏枯草部位之间差异的元素主要有 P、K、As。叶中的 P 和 As 元素的含量都是不同部位中最高的，含量分别为 42 592.34～137 635.77 mg·kg^{-1}、0.09～2.25 mg·kg^{-1}，但 K 元素的含量是不同部位之间位于中等的，含量为 2 287.01～12 366.09 mg·kg^{-1}；果穗中的 K 元素的含量是不同部位中最高的，含量为 14 307.05～27 432.08 mg·kg^{-1}，As 元素的含量均是不同部位中位于中等的，含量为 0.02～1.53 mg·kg^{-1}，但 P 元素的含量是不同部位中最低的，含量为 963.00～4 214.48 mg·kg^{-1}；茎中的 P 元素的含量是不同部位中位于中等的，含量为 43 002.20～102 025.53 mg·kg^{-1}，但 K 和 As 元素的含量均是不同部位中最低的，含量 983.95～6 089.87 mg·kg^{-1}、0.03～0.28 mg·kg^{-1}。

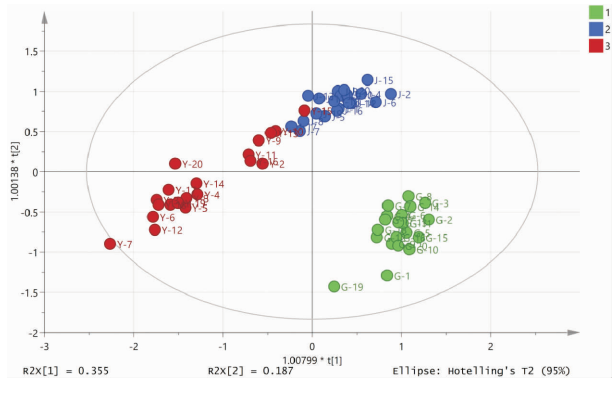


图 1　夏枯草样品 OPLS－DA 图

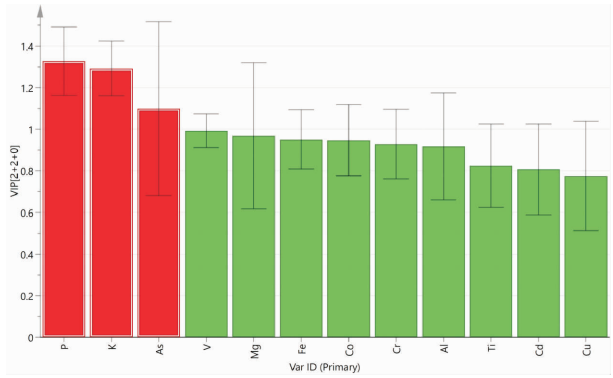


图 2　夏枯草样品的 VIP 值图

3　讨论

本研究采用 ICP－MS 法测定夏枯草不同部位的无机元素含量，将夏枯草样品的 12 种元素含量作为变量，进行多元统计分析，OPLS－DA 分析将夏枯草样品大致分为 3 类，果穗的样品聚为一类，茎的样品聚为一类，叶的样品聚为一类。结果表明，夏枯草不同部位的样品有一定的聚类性。由此推断，夏枯草中无机元素的含量差异与不同部位之间有一定的相关性。

统计分析结果表明，V、Co、Cr、Al、Fe、K、P 可作为夏枯草的特征元素。V 在维持机体生长发育，促进造血功能，增加免疫力等方面有重要作用；Co 作为维生素 B12 的组成部分，可以促进血液中红细胞和白细胞形成。Cr 是人体必不可少的一种微量元素，它能维持人体多种生理机能。Cr 最主要的形态为 Cr^{3+} 和 Cr^{6+}。其中 Cr^{3+} 参与调节人体的糖代谢，使胰岛素发挥正常功能，起到保护心血管，降低胆固醇，预防、促进、改善动脉硬化，预防高血压的作用。但是 Cr 元素摄入过多，Cr^{3+} 会转变为 Cr^{6+}，Cr^{6+} 有很强的毒性会导致人体各种病变甚至癌变[10－13]。Al 作为人体非必需微量元素，过高或过低必然会影响其他微量元素的水平，人和动物口服或吸入过量的 Al 均会引起毒性及异常变化，导致微量元素之间的比例失衡，造成机体损害[14]。研究表明，过量铝的蓄积有可能引起老年痴呆症[15－16]。P 具有调节神经、催眠、镇痛等功效[17]，可影响蛋白质合成、调控血浆膜上某些特殊离子的微孔、调节膜的渗透性等[18]。

夏枯草属于清热药，具有清肝明目、散结消肿的功效。夏枯草中 K、Fe、Mg 含量丰富，这些元素对人类的生长发育、造血功能、免疫功能有着重要作用。研究发现，这些金属配合物有抗菌、抗病毒、抗炎、抗肿瘤作用[19]。Fe 具有明显的抗菌消炎作用。Fe 与血红蛋白的合成相关，还具有解毒和维护机体正常免疫功能的作用，能增强中性粒细胞杀菌及吞噬功能[20]。K 是人体非常重要的元素，它是机体中重要的电解质，可控制体液渗透压和保持酸碱平衡[21]。Mg 对神经肌肉和心脏功能具有重要作用，它能够促进离子转运速度，扩张血管容量，改善心肌能量水平。Mg 可以激活人体内 325 个酶系统，参与各种能量代谢活动，是组成细胞、核糖核酸、脱氧核糖核酸等的重要物质[22]。因此，夏枯草的功效与其所含上述无机元素有关。

中药安全性不仅关系用药安全，同时关乎中药产业的健康可持续发展[23]。重金属含量超标是威胁中药安全的重要因素之一，不仅影响药效，还会对人体造成危害[24]。参照 2020 版《中华人民共和国药典》药材中重金属元素的含量标准，本实验对夏枯草不同部位重金属元素进行测定，结果显示，果穗和茎中 Cu、As、Cd 平均含量均未超出标准，但叶中的 Cu 和 As 平均含量超出标准，Hg 和 Pb 含量在夏枯草中未检出，说明夏枯草在重金属及有害元素方面的安全性整体较好。本实验发现，夏枯草不同部位样品 Cr 的平均含量均超出标准，故在夏枯草的栽培过程中需要注意 Cr 元素的检测与控制。重金属元素对夏枯草药材质量有何影响，以及适用于夏枯草药材的重金属含量限定标准亟待进一步明确。

4　结论

本研究采用微波消解 ICP－MS 法测定了不同部位夏枯草样品中的 12 种无机元素含量，12 种元素的标准曲线相关系数 $R^2 > 0.999$，所建立的方法处理简便、快速、灵敏度高、准确度好。结合多元统计分析（进行主成分分析和正交偏最小二乘判别分析），将不同部位夏枯草样品大致分为 3 类，果穗的样品聚为一类，茎的样品聚为一类，叶的样品聚为一类。提取了 3 个主成分，累计贡献率达到 86.061%，结合载荷矩阵结果，选取 V、Cr、Fe、Al、Co 作为夏枯草的特征元素，在主成分得分中，叶（Y－6）样品的综合评分最高。以 VIP 值 > 1 为标准，选取了 K、P、As 主要元素成分作为夏枯草不同部位区分的标志性成分。此元素测定方法高效、便捷、准确、建立的模型合理稳定，可为夏枯草药材质量评价提供依据，也可为夏枯草各个部位的综合开发利用提供一定的参考。

参考文献：

[1]国家药典委员会. 中华人民共和国药典：四部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2020：61，59，114，230－234.
[2]CHIU L C，ZHU W，OOI V E. A polysaccharide fraction from medicinal herb Prunella vulgaris downregulates the expression of herpes simplex virus antigen in Vero cells[J]. J Ethnopharmacol，2004，93(1)：63－68.
[3]AU T K，LAM T L，NG T B，et al. A comparison of HIV－1 integrase inhibition by aqueous and methanol extracts of Chinese medicinal herbs[J]. Life Sci，2001，68(14)：1687－1694.
[4]HUANG N，HAUCK C，YUM M Y，et al. Rosmarinic acid in Prunella vulgaris ethanol extract inhibits lipopolysaccharide－induced prostaglandin E2 and nitric oxide in RAW 264. 7 mouse macrophages[J]. J Agric Food Chem，2009，57(22)：10579－10589.
[5]FENG L，JIA X B，ZHU M M，et al. Antioxidant activities of total phenols of Prunella vulgaris L. In vitro and in tumor－bearing mice[J]. Molecules，2010，15(12)：9145－9156.
[6]张德华. 夏枯草多糖的分离纯化与抗氧化活性研究[J]. 云南植物研究，2006，28(4)：410－414.
[7]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.
[8]杨健，周利，胡玲，等. ICP－MS 法分析不同产地何首乌中 40 种无机元素[J]. 世界中医药，2019，14(11)：2819－2828.
[9]欧金梅，王瑞，程庆兵，等. ICP－MS 法测定不同产地乌梅无机元素含量[J]. 中草药，2020，51(2)：482－489.
[10]徐勤科，尉鹏，郭朝晖，等. 微波消解－电感耦合等离子体质谱法测定唇膏中 37 种微量元素[J]. 日用化学工业，2021，51(3)：256－264.
[11]蒋金花，徐新忠，王琳琳，等. 微波消解－电感耦合等离子体质谱(ICP－MS)法测定硫磺中 18 种微量元素[J]. 中国无机分析化学，2021，11(6)：107－113.
[12]刘沁荣，杜紫微，李佳珍，等. 不同产地丹参及根际土壤无机元素分析与评价[J]. 光谱学与光谱分析，2021，41(11)：3618－3624.
[13]李耀磊，林志健，张冰，等. 虫草类药材中总砷及砷形态价态研究[J]. 中国药学杂志，2023，58(5)：391－395.
[14]郭维新. 低铅暴露人群 LPO 水平、微核和微量元素的观察[J]世界元素科学，1999，6(3)：42.
[15]MOORE P B，DAY J P，TAYLOR G A，et al. Absorption of aluminium－26 in Alzheimer's disease，measured using accelerator mass spectrometry[J]. Dement Geriatr Cogn Disord，2000，11(2)：66－69.
[16]CAMPBELL A，HAMAI D，BONDY S C. Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin：implications for neurodegeneration[J]. Neurotoxicology，2001，22(1)：63－71.
[17]王莉莉. 湖北省巴东县银杏种核变异研究[D]. 武汉：华中农业大学，2008：3.
[18]周国萍. 磷在生命化学过程中的作用[J]. 贵州化工，2008，33(6)：52－55.
[19]范文秀，朱芳坤，郝海玲. 清热类中药中微量元素的比较研究[J]. 药物分析杂志，2010，30(2)：310－313.
[20]郭岚. 环境中的微量元素与人体健康[J]. 甘肃科技，2005，21(8)：110－112.
[21]HAAG M D，KELLY J R，HO A，et al. A study to examine the accuracy of potassium measurements in clinical laboratories across Canada[J]. Clin Biochem，2000，33(6)：449－456.
[22]梁青青，靳敏，张丽萍，等. ICP－AES 法测定蒙药生肌长皮膏中多种微量元素[J]. 包头医学院学报，2014，30(1)：30－32.
[23]刘福梅，王连心，谢雁鸣. 中药安全性信号早期发现与风险管控[J]. 中国中药杂志，2021，46(21)：5456－5461.
[24]梁晓艳，梁旭霞. 中药重金属超标的研究概况[J]. 广西中医药，2021，44(3)：75－77.

收稿日期：2024－10－13
作者简介：吴给给(1998－)，女，安徽亳州人，硕士研究生，主要从事中药鉴定与资源评价工作。
通信作者：陈随清，男，教授，博士研究生导师，主要从事中药鉴定与资源评价工作。E－mail：suiqingchen0371@ sohu. com
编辑：秦小川