

ICP-MS联合化学计量学分析黄草乌中无机元素



张艳明¹, 刘莹莹², 刘屹¹, 刘成娅³, 黄丽佳¹, 普莲心¹, 李志远¹

1. 云南省食品药品监督检验研究院, 工业和信息化部产业技术基础公共服务平台(昆明 650106)
2. 云南省食品药品审核查验中心, 云南省疫苗检查中心(昆明 650106)
3. 云南轻纺职业学院(昆明 650300)

【摘要】目的 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)结合化学计量学方法,测定并分析不同产地黄草乌中26种无机元素的含量,评估产地因素对黄草乌药材质量的影响。**方法** 采用微波消解-ICP-MS法测定57批不同产地黄草乌样品中26种无机元素的含量,并结合主成分分析与聚类分析进行数据处理。**结果** 14批样品中的铜(Cu)、砷(As)、铅(Pb)含量超出《中国药典(2025年版)》的限值;产地因素使9种元素含量出现差异,最终确定16种与产地相关的特征元素,并依据元素含量差异对黄草乌进行分类。**结论** 黄草乌的质量受到产地的显著影响,基于无机元素的分析方法可有效用于其产地识别与质量评估。同时,本研究为不同区域高质量黄草乌的生产提供了理论依据与科学支撑。

【关键词】 黄草乌; 无机元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 化学计量学; 含量测定; 分析; 产地

【中图分类号】 R284.1; O657.6

【文献标识码】 A

Analysis of inorganic elements in *Aconitum vilmorinianum* Kom. by ICP-MS combined with chemometric methods

ZHANG Yanming¹, LIU Yingying², LIU Yi¹, LIU Chengya³, HUANG Lijia¹, PU Lianxin¹, LI Zhiyuan¹

1. Yunnan Institute for Food and Drug Control, MIIT Public Service Platform for Industrial Technology Foundation, Kunming 650106, China

2. Yunnan Provincial Center for Food and Drug Inspection, Yunnan Provincial Vaccine Inspection Center, Kunming 650106, China

3. Yunnan Light and Textile Industry Vocational College, Kunming 650300, China

Corresponding author: LIU Yi, Email: niu1101@163.com

【Abstract】Objective Using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometric methods, to determine and analyze the content of 26 inorganic elements in *Aconitum vilmorinianum* Kom. from different regions, and to evaluate the influence of origin factors on the quality of *Aconitum vilmorinianum* Kom.. **Methods** Microwave digestion-ICP-MS was used to determine the content of 26 inorganic elements in 57 batches of *Aconitum vilmorinianum* Kom. samples from different origins, and principal component and cluster analysis were combined for data processing. **Results** It showed that the contents of Cu, As and Pb in 14 batches exceeded the limits specified in the *Chinese Pharmacopoeia* (2025 edition). The origin factor resulted in

DOI: [10.12173/j.issn.2097-4922.202512080](https://doi.org/10.12173/j.issn.2097-4922.202512080)

基金项目: 云南省“万人计划”青年拔尖人才专项(YNWR-QNBJ-2019-011)

通信作者: 刘屹, 硕士, 副主任药师, Email: niu1101@163.com

differences in the content of 9 elements, 16 characteristic elements were ultimately identified related to the origin, and *Aconitum vilmorinianum* Kom. was classified by differences in elemental content. **Conclusion** The quality of *Aconitum vilmorinianum* Kom. is significantly affected by its geographical origin, and the analysis method of this inorganic element can be effectively used for its origin identification and quality assessment. Additionally, this study provides theoretical basis and scientific support for the production of high-quality *Aconitum vilmorinianum* Kom. in different regions.

【Keywords】 *Aconitum vilmorinianum* Kom.; Inorganic elements; Microwave digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Chemometrics; Content determination; Analysis; Geographical origin

黄草乌系毛茛科植物黄乌头 (*Aconitum vilmorinianum* Kom.) 的干燥块根。该药材性味苦辛, 性温, 有大毒, 具有祛风除湿、散寒止痛之功效, 临床常用于跌打损伤、风湿痹痛及手足厥冷等症的治疗^[1]。黄草乌为中国特有物种, 主要分布于云南中北部、四川会理及贵州西部等地^[2]。近年来, 针对黄草乌的研究日益增多, 涵盖分子药理学^[3]、化学成分与毒效^[4]、基因表达分析^[5]、质量评价^[6]等领域。中药所含的无机成分可与有机组分协同作用, 共同维持人体健康, 其中各元素在体内具有特定的生理功能。与此同时, 药材在生长过程中可能吸收并蓄积土壤中的有害元素及重金属, 进而影响其用药安全性^[7]。中药重金属污染问题的成因复杂, 产业链中任一环节的管理疏漏均可能导致残留风险。其主要核心因素包括: 环境介质(如土壤、水体、大气)背景值、农药与化肥的超量施用, 以及加工炮制、贮藏及管理等环节的缺陷。研究表明, 不同种类药材对重金属元素具有差异化的富集特征^[8]。黄草乌为云南道地伤科药材, 具有显著的药用价值, 该植物已在多个地区进行大规模人工栽培^[9]。

目前, 关于土壤元素与黄草乌中无机元素间关联性的研究尚未见报道。电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)能够实现多元素同时测定, 具有灵敏度高、线性范围宽、干扰少等优点。化学计量学是应用数学或统计方法将化学系统的测量值与系统状态相关联的科学。近年来, 化学计量学已被逐步引入中药研究领域, 其中在中药质量控制方面应用较为广泛的是其模式识别方法^[10]。

本研究采用 ICP-MS 法对不同产区的 57 批黄草乌样品进行检测, 定量分析其中 26 种无机元

素的含量。通过运用化学计量学方法, 深入评估不同产地药材的无机元素特征, 阐明产地因素对黄草乌元素组成的影响, 并基于无机元素特征对不同产地黄草乌进行分类。研究结果以期为黄草乌药材质量的提升、规范化种植的推进及产业科学化发展提供参考依据。

1 材料

1.1 主要仪器

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔股份有限公司); Multiwave PRO 微波消解仪(奥地利安东帕有限公司); Sartorius SQP 型电子分析天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司); Chorus 1 Complete 超纯水机(英国威立雅水处理技术有限公司)。

1.2 主要药品与试剂

汞(Hg)单元素标准溶液(批号: 24D40586, 质量浓度: 10 μg/mL)和金(Au)单元素标准溶液(批号: 23DB0457, 质量浓度: 10 μg/mL)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 多元素标准溶液[铑(Rh)和铼(Re), 钢研纳克检测技术股份有限公司, 批号: 24060588, 质量浓度: 10 μg/mL]; 多种元素混合溶液[银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铯(Cs)、铜(Cu)、铁(Fe)、镓(Ga)、铟(In)、钾(K)、锂(Li)、镁(Mg)、锰(Mn)、钠(Na)、镍(Ni)、铅(Pb)、铷(Rb)、硒(Se)、锶(Sr)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)、锌(Zn), 美国培安科技有限公司, 批号: CL51-078CRYA, 各元素质量浓度均为 10 μg/mL]; iCAP Q/RQ 调谐液[钡(Ba)、铋(Bi)、铈(Ce)、钴(Co)、铟(In)、锂(Li)、铀(U), 美国赛默飞世尔股份有限公司, 批号: S55602.AP, 各元素质量浓度均为 1 μg/L];

水为超纯水（电阻率：18.2 M Ω ·cm）；硝酸为优级纯；57批黄草乌样品的具体信息见表1。

表1 57批黄草乌样品信息
Table 1. Information of 57 batches of *Aconitum vilmorinianum* Kom. samples

编号	采集地点	采集年份
S1~S2	红河州个旧市	2017年
S3~S6	红河州个旧市	2018年
S7	红河州个旧市	2021年
S8	红河州个旧市	2022年
S9	昆明市安宁市	2017年
S10~S11	昆明市石林县	2022年
S12~S14	昆明市东川区	2018年
S15~S16	昆明市东川区	2019年
S17~S22	昆明市禄劝县	2018年
S23	昆明市禄劝县	2021年
S24	红河州泸西县	2017年
S25~S28	红河州泸西县	2018年
S29	红河州泸西县	2019年
S30	红河州泸西县	2021年
S31	红河州泸西县	2022年
S32~S33	红河州建水县	2019年
S34	丽江市宁蒗县	2021年
S35~S41	丽江市宁蒗县	2018年
S42	丽江市宁蒗县	2022年
S43~S48	昭通市巧家县	2018年
S49~S50	大理州鹤庆县	2022年
S51	曲靖市会泽县	2022年
S52	楚雄州姚安县	2022年
S53	普洱市镇沅县	2022年
S54~S56	迪庆州香格里拉市	2022年
S57	保山市	2022年

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

2.1.1 微波消解仪工作条件

采用微波消解法对样品进行前处理，具体升温程序如下：0~5 min 升温至 80 °C，保持 5 min；10~15 min 升温至 160 °C，保持 5 min；20~25 min 升温至 180 °C，保持 20 min。

2.1.2 ICP-MS工作条件

电感耦合等离子体质谱仪的工作参数设置如下：射频功率为 1 550 W，雾化室温度为 2.7 °C；采用 KED（Kinetic Energy Discrimination）模式，以氦气为碰撞气体；采样深度为 5.0 mm；各气体流量参数为：冷却气 14.0 L/min，雾化器载气 1.0 L/min，辅助气 0.8 L/min，氦气反应池气体流量 5 L/min；蠕动泵转速为 40 r/min，驻留时间为

0.03 s，每个样品重复测定 3 次；以 Rh 和 Re 为内标元素。

2.2 溶液的制备

2.2.1 标准系列溶液

精确吸取多种元素混合液和 Hg 单元素标准溶液，采用 5% 硝酸水溶液进行逐级稀释，制备成 0.0、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL 的多种元素混合标准系列溶液以及 0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、5.0 ng/mL 的 Hg 元素标准系列溶液。

2.2.2 Au标准溶液

将 Au 单元素标准溶液用 5% 硝酸水溶液稀释至 1 000 ng/mL，作为 Au 标准使用液。

2.2.3 内标溶液

精密吸取一定体积的 Rh、Re 多元素标准溶液，用 5% 硝酸水溶液稀释至 100 ng/mL，作为内标溶液。

2.2.4 供试品溶液

将采集的黄草乌药材洗净、晒干，粉碎并过 80 目筛。精密称取样品粉末 0.3 g，置于洁净的聚四氟乙烯消解罐内，加入硝酸 5.0 mL，按“2.1.1”项下设定好的升温程序进行微波消解。消解完成后冷却至室温，精密加入 0.1 mL Au 标准使用液（1 000 ng/mL），用超纯水定容至 50 mL，摇匀，即得供试品溶液。另取相同试剂，同法制备样品空白溶液。

2.3 数据处理

采用 WPS Office Excel 软件进行数据计算与整理，用 OriginPro 2025 软件进行数据统计与分析。

2.4 干扰的消除

干扰效应是影响方法专属性的关键因素。本研究采用 KED 模式（氦气碰撞），可有效消除同量异位素干扰、多原子离子干扰及双电荷离子干扰，显著降低干扰信号强度，同时提高分析物信号的稳定性。

在数据处理过程中，标准系列溶液的测定值需扣除空白溶液测定值，供试品溶液的测定值需扣除样品空白溶液测定值。该操作可有效消除实验用水、硝酸引入的本底干扰，以及消解容器和定容容器对检测结果的影响。

2.5 线性范围、检出限和定量限

将仪器调谐至最佳状态，待内标信号稳定后，将配制好的标准系列溶液与内标溶液依次引

入进样系统。以标准系列溶液的响应值 (Y) 对其质量浓度 (X , ng/mL) 进行线性回归, 绘制标准曲线并计算回归方程。结果表明, 26种元素在各自的质量浓度范围内线性关系良好, r 均大于 0.999 0。

取 11 份样品空白溶液进行测定, 记录其响应值的标准偏差。以 3 倍标准偏差计算各元素的检出限, 以 10 倍标准偏差计算各元素的定量限。26 种元素的线性方程、线性范围、检出限及定量限结果见表 2。

表2 26种元素线性方程、线性范围、检出限和定量限结果

Table 2. Results of linear equations, linear ranges, detection limits, and quantification limits for 26 elements

元素	线性方程	线性范围 (ng/mL)	r	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
Be	$Y=116.732\ 3X+5.480\ 2$	0~100	0.999 6	0.015	0.051
Na	$Y=1\ 255.549\ 3X+33\ 745.280\ 5$	0~100	0.999 4	0.341	1.125
Mg	$Y=477.269\ 9X+1\ 112.779\ 3$	500~2 000	0.999 8	0.095	0.315
Al	$Y=98.782\ 6X+116.010\ 3$	500~2 000	0.999 9	0.130	0.428
K	$Y=351.389\ 2X+9\ 772.928\ 3$	500~2 000	0.999 4	0.482	1.591
V	$Y=11\ 266.800\ 4X+676.604\ 8$	0~100	0.999 9	0.003	0.011
Cr	$Y=17\ 864.694\ 4X+3\ 192.376\ 7$	0~100	0.999 9	0.003	0.009
Mn	$Y=6\ 747.844\ 3X+638.144\ 1$	0~100	0.999 9	0.005	0.015
Fe	$Y=14\ 147.805\ 8X+19\ 117.567\ 1$	500~2 000	0.999 9	0.016	0.053
Ni	$Y=21\ 070.644\ 9X+3\ 829.137\ 6$	0~100	0.999 9	0.002	0.006
Co	$Y=33\ 891.360\ 5X+1\ 829.641\ 6$	0~100	0.999 9	0.001	0.004
Cu	$Y=24\ 463.543\ 5X+5\ 164.869\ 4$	0~100	0.999 9	0.003	0.011
Zn	$Y=4\ 729.499\ 5X+1\ 821.106\ 1$	0~100	0.999 9	0.006	0.019
Ga	$Y=6\ 259.755\ 6X+672.810\ 6$	0~100	0.999 9	0.003	0.010
As	$Y=1\ 380.165\ 6X+86.418\ 9$	0~100	0.999 9	0.007	0.024
Se	$Y=157.569\ 5X+630.480\ 8$	0~100	0.999 6	0.082	0.270
Rb	$Y=3\ 827.923\ 6X+228.886\ 5$	0~100	0.999 8	0.007	0.023
Sr	$Y=4\ 861.369\ 1X+376.516\ 4$	0~100	0.999 9	0.001	0.003
Ag	$Y=46\ 820.158\ 9X+2\ 691.080\ 7$	0~100	0.999 5	0.005	0.001
Cd	$Y=6\ 577.522\ 0X+333.190\ 3$	0~100	0.999 9	0.002	0.006
Cs	$Y=23\ 136.390\ 8X+1\ 234.827\ 5$	0~100	0.999 8	0.002	0.007
Ba	$Y=31\ 326.045\ 6X+7\ 630.725\ 4$	0~100	0.999 9	0.002	0.005
Hg	$Y=16\ 840.919\ 2X+258.404\ 7$	0~5	0.999 2	0.001	0.004
Tl	$Y=135\ 978.406\ 5X+8\ 763.337\ 8$	0~100	0.999 6	0.001	0.005
Pb	$Y=92\ 023.460\ 8X+9\ 906.088\ 3$	0~100	0.999 6	0.004	0.014
U	$Y=188\ 939.724\ 4X+11\ 497.415\ 3$	0~100	0.999 5	0.002	0.006

2.6 重复性试验

精密称取同一批次黄草乌样品粉末 12 份, 每份 0.3 g。其中, 前 6 份作为第 1 组, 直接按“2.2.4”项下方法制备供试品溶液并进行测定; 后 6 份作为第 2 组, 精密加入一定量的多元素混合标准溶液后, 同样按“2.2.4”项下方法制备供试品溶液并进行测定。分别计算两组测定结果的平均值及 RSD , 结果见表 3。26 种元素含量的 RSD 在 0.2%~3.2% 之间 ($n=6$), 表明本方法的重复性良好。

2.7 加样回收率试验

根据样品中各元素的含量差异, 将准确度测定分为两组进行。第 1 组测定 Be 等 18 种元素: 精密称取样品粉末 0.3 g, 分别加入低、中、高 3 个浓度水平的混合标准溶液, 每个水平平行制

备 3 份供试品溶液。第 2 组测定 Na 等 8 种元素: 将取样量减半, 精密称取样品粉末 0.15 g, 加入相应浓度的混合标准溶液, 共制备 6 份供试品溶液。两组样品均按“2.2.4”项下方法制备供试品溶液并进行测定, 计算各元素的加样回收率及 RSD , 结果见表 4 和表 5。结果表明, 26 种元素的平均回收率在 92.5%~111.3% 之间, RSD 均小于 5%, 表明本方法准确度良好, 适用于黄草乌中 26 种无机元素的含量测定。

2.8 含量测定结果

2.8.1 Na等21种无机元素的含量测定结果

57 批黄草乌样品中 21 种无机元素的含量测定结果见表 6。检测结果显示, 样品中含有多种类型无机元素, 包括 Na、Mg、K 等常量元素; V、

Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Zn、Se 等必需微量元素；以及 Be、Al、Ga、Rb、Sr、Ag、Cs、Ba、Tl、U 等有毒或潜在有毒微量元素。其中，Be 和 Ag 在多数样品中均未检出，检出率低于 50%；Cs、Tl 和 U 虽具有较高的检出率，但含量水平较低，均不超过 0.3 mg/kg。

2.8.2 Cu、As、Cd、Hg、Pb5种元素的含量测定结果

检测结果显示，57 批黄草乌样品中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 的含量基本符合《中国药典（2025 年版）》^[11] 相关限量要求（Cu≤20 mg/kg、As≤2 mg/kg、Cd≤1 mg/kg、Hg≤0.2 mg/kg、Pb≤5 mg/kg），但仍有 14 批样品存在元素超标现象，占样品总数的 24.56%，具体见表 7。其中产自红河州个旧市的样品中，有 2 批（编号：S1 和 S2）同时存在 As 和 Pb 含量超标的情况。

2.9 化学计量学分析

2.9.1 无机元素的主成分分析

为减少低含量元素对分析结果的影响，剔除检出值较低或多数样品未检出的 Be、Se、Ag、Cd、Hg、Tl、U 7 种元素，将剩余 19 种元素的含量数据经标准化处理后导入 OriginPro 2025 软件。依据产地来源，将 57 批黄草乌样品划分为 12 个组（A~L）。

表3 重复性试验结果 (n=6)

Table 3. Results of repeatability tests (n=6)

组别	元素	平均值 (mg/kg)	RSD (%)
第1组	Na	31.951	2.0
	Mg	1 113.770	1.1
	Al	4 980.744	1.6
	K	4 704.905	0.4
	V	13.638	0.6
	Cr	7.271	0.8
	Mn	100.620	1.7
	Fe	2 270.765	0.4
	Ni	11.789	2.8
	Cu	9.141	0.2
	Zn	27.957	2.8
	Ga	4.573	1.0
	As	3.934	0.2
	Rb	21.428	0.5
	Sr	9.266	3.2
	Ba	8.832	3.0
	Pb	13.629	0.3
第2组	Be	8.419	1.3
	Co	9.680	0.5
	Se	8.873	2.4
	Ag	8.325	0.2
	Cd	8.547	0.8
	Cs	8.979	0.3
	Hg	8.358	1.3
	Tl	8.382	0.2
	U	8.721	1.1

表4 18种元素的加样回收率试验结果 (n=9)

Table 4. Results of spiked recovery tests for 18 elements (n=9)

元素	本底值 (ng/mL)	加入量 (ng/mL)	平均测定值 (ng/mL)	平均回收率 (%)	RSD (%)	元素	本底值 (ng/mL)	加入量 (ng/mL)	平均测定值 (ng/mL)	平均回收率 (%)	RSD (%)		
Be	0.000	20	20.428	102.1	4.2	Rb	42.780	20	63.267	102.4	1.7		
		30	31.585	105.3				30	71.960	103.9			
		60	58.076	96.8				60	102.969	100.3			
V	12.228	20	30.756	92.6	2.1			Sr	40.890	20	62.530	108.2	4.6
		30	41.029	96.0						30	72.594	105.7	
		60	67.840	92.7						60	100.382	99.2	
Cr	29.802	20	49.575	98.9	4.9			Ag	0.060	20	20.890	104.1	4.8
		30	62.412	108.7						30	32.109	106.8	
		60	93.789	106.6						60	58.424	97.3	
Ni	21.850	20	41.190	96.7	4.5	Cd	2.352	20	23.464	105.6	4.7		
		30	49.298	91.5				30	31.961	98.6			
		60	81.998	100.2				60	60.315	96.6			
Co	2.334	20	23.735	107.0	3.7	Cs	0.942	20	21.225	101.4	2.6		
		30	33.314	103.3				30	31.705	102.5			
		60	61.997	99.4				60	59.520	97.6			
Cu	73.530	20	92.085	92.8	3.5	Hg	0.126	0.5	0.725	119.8	4.3		
		30	100.882	91.2				1	1.133	111.2			
		60	132.062	97.6				4	4.583	111.4			

续表4

元素	本底值 (ng/mL)	加入量 (ng/mL)	平均测定值 (ng/mL)	平均回收 率 (%)	RSD (%)	元素	本底值 (ng/mL)	加入量 (ng/mL)	平均测定值 (ng/mL)	平均回收 率 (%)	RSD (%)
Ga	38.106	20	58.667	102.8	4.5	Tl	0.366	20	20.875	102.5	3.4
		30	71.483	111.3				33.081	109.1		
		60	100.234	103.5				65.600	108.7		
As	4.860	20	24.908	100.2	4.0	Pb	15.630	20	36.340	103.6	3.3
		30	34.856	99.9				45.604	99.9		
		60	60.830	93.3				79.644	106.7		
Se	0.000	20	18.614	93.1	3.7	U	0.546	20	19.830	96.4	4.7
		30	27.481	91.6				29.029	94.9		
		60	58.982	98.3				64.323	103.5		

表5 8种元素的加样回收率试验结果 (n=6)

Table 5. Results of spiked recovery tests for 8 elements (n=6)

元素	本底值 (ng/mL)	加入量 (ng/mL)	平均测定值 (ng/mL)	平均回收率 (%)	RSD (%)
Na	70.068	100	175.432	105.4	1.0
Mg	4 745.121	3 000	7 806.525	102.0	1.8
Al	3 581.889	3 000	6 622.575	101.4	0.5
K	19 416.918	3 000	2 572.710	105.2	3.2
Mn	149.226	100	248.178	99.9	2.4
Fe	2 006.589	3 000	5 124.496	103.9	2.6
Zn	92.328	100	195.987	103.7	2.7
Ba	40.932	100	144.623	104.9	3.3

表6 21种无机元素检测值汇总 (n=3)

Table 6. Summary of detection values of 21 inorganic elements (n=3)

分类	元素	检出率 (%)	最低值 (mg/kg)	最高值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
常量元素	Na	100	8.376	366.769	44.697
	Mg	100	892.406	2 730.121	1 434.298
	K	100	3 794.111	14 580.846	7 316.245
必需微量元素	V	100	0.401	27.366	5.400
	Cr	100	1.566	17.727	4.997
	Mn	100	13.801	200.679	71.366
	Fe	100	162.738	4 266.061	1 194.378
	Ni	100	1.360	16.188	5.774
	Co	100	0.138	2.271	0.713
	Zn	100	9.714	42.039	21.320
	Se	64.91	0.145	0.850	0.434
有毒微量元素	Be	29.82	0.006	0.222	0.100
	Al	100	338.934	5 519.863	2 087.517
	Ga	100	1.690	27.169	7.199
	Rb	100	3.113	43.241	14.585
	Sr	100	3.070	43.998	15.312
	Ag	45.61	0.001	0.029	0.004
	Cs	100	0.038	0.864	0.255
	Ba	100	3.269	47.358	14.330
	Tl	92.98	0.006	0.169	0.049
	U	92.98	0.007	0.420	0.098

表7 黄草乌中Cu、As、Pb的超标情况统计

Table 7. Statistics on excessive levels of Cu, As and Pb in *Aconitum vilmorinianum* Kom.

元素	超标样品编号	超标样品采集地点
Cu	S38、S41	丽江市（2批）
As	S1、S2、S4、S6、S7、S10、S11、S25、S26、S27、S30、S31	红河州个旧市（5批）、昆明市西山区（1批）、昆明市石林县（1批）、红河州泸西县（5批）
Pb	S1、S2	红河州个旧市（2批）

对 19 种无机元素进行主成分分析（principal component analysis, PCA），采用特征值提取与降维方法，共得到 5 个特征值大于 1 的主成分因子，累计方差贡献率为 81.071%。各主成分的特征值、方差贡献率及载荷因子矩阵具体见表 8 和表 9。根据载荷矩阵分析，不同元素在各主成分中的贡献程度存在差异：Al、Fe 和 Ni 主要影响第一主成分；Cu、Ga、Sr 和 Ba 与第二主成分密切相关；Na、Zn、As、Cs、Pb 对第三主成分具有显著作用；第四主成分主要与 Mn 相关；第五主成分则包含 K、Cr、Rb 等元素。

综合以上分析，黄草乌的特征无机元素主要包括 Al、Fe、Ni、Cu、Ga、Sr、Ba、Na、Zn、As、Cs、Pb、Mn、K、Cr、Rb 16 种元素。基于 PCA 得到的样品分布结果见图 1。

2.9.2 聚类分析

用 OriginPro 2025 软件对 57 批黄草乌样品进行聚类分析（cluster analysis, CA），分析结果见图 2。依据样品来源，57 批黄草乌样品可划分为 4 个主要类别。不同产地来源的样品在各类别中的分布存在一定差异，具体的分类结果及样品归属情况见表 10。

表8 主成分特征值及方差贡献率

Table 8. Principal component eigenvalues and variance contribution rates

主成分	特征值	方差贡献率 (%)	累计方差贡献率 (%)
1	6.998	36.835	36.835
2	4.137	21.775	58.610
3	1.567	8.250	66.860
4	1.476	7.771	74.632
5	1.179	6.208	80.841

表9 黄草乌样品主成分旋转后载荷矩阵

Table 9. Rotated load matrix of principal components for *Aconitum vilmorinianum* Kom. samples

元素	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	主成分5
Na	0.096	0.092	-0.911	0.116	0.415
Mg	-0.004	0.332	0.090	-0.064	-0.108
Al	0.862	-0.070	0.007	-0.031	0.052
K	-0.022	0.333	0.122	-0.149	0.926
V	0.345	0.015	-0.132	-0.181	0.040
Cr	0.287	0.075	0.110	0.202	0.816
Mn	0.093	0.068	-0.114	0.898	-0.074
Fe	0.853	0.034	-0.193	-0.132	0.025
Ni	0.864	0.055	-0.126	-0.081	-0.003
Co	0.317	0.029	-0.294	-0.017	-0.153
Cu	0.109	0.883	-0.012	-0.377	-0.386
Zn	0.145	0.213	0.829	-0.068	-0.114
Ga	-0.036	0.932	0.179	0.213	0.025
As	0.260	-0.122	0.877	-0.082	0.192
Rb	0.800	0.015	-0.083	0.294	-0.917
Sr	0.086	0.887	-0.052	-0.071	-0.104
Cs	0.292	-0.160	0.841	0.076	0.079
Ba	-0.047	0.934	0.146	0.229	0.010
Pb	0.227	-0.214	0.818	0.149	-0.107

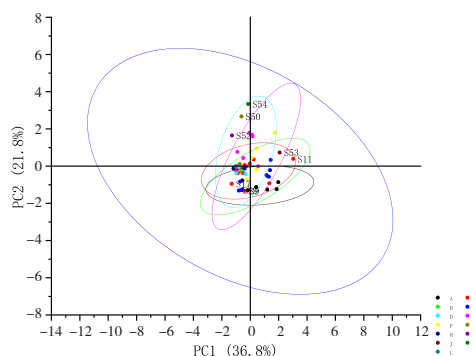


图1 不同产地黄草乌PCA得分图

Figure 1. PCA score plot of *Aconitum vilmorinianum* Kom. from different origins

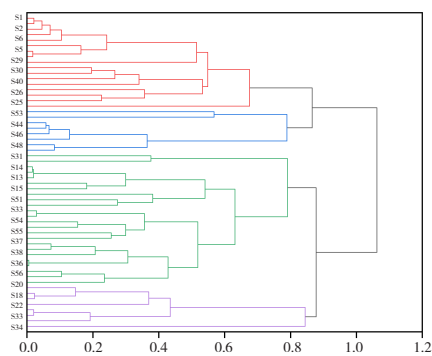


图2 不同产地黄草乌CA图

Figure 2. CA diagram of *Aconitum vilmorinianum* Kom. from different origins

表10 黄草乌4个聚类组分析结果

Table 10. Analysis results of the four clustering groups of *Aconitum vilmorinianum* Kom.

聚类组	样本数	主要特征元素	元素含量水平	代表产地
聚类组1	21	Fe、Al、Zn、Cu、Pb	高	个旧市、昭通市
聚类组2	18	各元素均衡	中等	均有分布
聚类组3	11	Na、Rb、Sr、Mn、Ga	特殊组成	禄劝县、建水县
聚类组4	7	所有元素	低	会泽县、德钦县

3 讨论

3.1 Ni、Cd、Ba 3种元素的同位素选择

同位素的选择一般是选取自然丰度最高的同位素，旨在获取最强信号与最优信噪比。然而，最高丰度同位素 ^{58}Ni 、 ^{114}Cd 、 ^{138}Ba 易受同量异位素或多原子离子的严重干扰，具体表现为 ^{58}Ni 受 $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$ 的叠加干扰， ^{114}Cd 与 ^{114}Sn 无法通过质谱直接分离， ^{138}Ba 则受 ^{138}Ce 的干扰。因此，针对这 3 种元素所选择的同位素并非丰度最高的同位素，而是 ^{60}Ni 、 ^{111}Cd 、 ^{137}Ba 。

3.2 Cu、As、Cd、Hg、Pb 5种元素超标原因分析

黄草乌是一种多年生植物，其根茎会吸收并储存重金属等多种物质。这种特性使得地下的药用根部随着时间的推移逐渐累积重金属元素。由于土壤环境具备明显的富集特性以及背景值较高，黄草乌中重金属元素的水平升高。红河州个旧市和红河州泸西县地理位置相邻，均位于滇东南有色金属成矿区。个旧市因悠久的采矿冶炼历史被誉为“世界锡都”，其 Sn 矿常与 Pb、As、Cu、Cd 等元素共生。长达百年的采矿活动导致大量重金属释放到环境中，并在土壤中长期富集与沉积^[12]。由此导致以 As、Cd、Pb 等为主的重金属在农田土壤中含量居高不下。该地区土壤总 As

含量为 93.68~146.75 mg/kg，远超国家土壤环境质量标准（GB 15618-2018）^[13] 的限值（40 mg/kg）；总 Cd 含量为 3.29~4.58 mg/kg，亦超出标准限值（1.0 mg/kg），对土壤环境质量构成较高风险。总 Pb 含量为 53.09~134.74 mg/kg（>35 mg/kg），介于土壤环境质量一级卫生标准与二级卫生标准之间，对农业生产存在一定风险^[14]。

此外，大气沉降与水流扩散可将污染物输送至较远的农业区，即使非矿区周边的农田也可能受到污染。泸西县虽不主要依赖矿业，但毗邻个旧市，同样受到区域环境影响。两者位于红河流域，水流与风向将污染颗粒输送至泸西县并沉降于土壤中^[15]。另外，Cu 的浓度还受农业活动（如施肥、农药、灌溉）及工业活动（如悬浮颗粒、车辆尾气）的共同影响^[14]。

丽江市无工业布局，可基本排除工业污染源，其土壤中重金属含量较高可能主要与农业活动有关。该地区两批黄草乌样品中 Cu 含量超出《中国药典（2025 年版）》^[11] 限值。此外，昆明市西山区和石林县亦出现 As 含量超标现象，表明部分区域存在不可预见的弥散性污染风险。

3.3 16种特征元素对黄草乌药效及毒性的影响

黄草乌的药效与毒性，通常被认为主要来源于乌头类生物碱。然而，无机元素在药材的生长

吸收、炮制转化、体内代谢以及与生物碱的相互作用中，发挥着协同增效和拮抗减毒的作用。本研究通过PCA筛选出黄草乌中的16种特征元素，这些元素与黄草乌药效和毒性的关联有以下4个方面。

3.3.1 As、Pb、Cr、Ni、Al 5种元素的影响

在有毒元素中，黄草乌对As的富集作用尤为显著。值得注意的是，As是形成黄草乌关键活性成分——滇乌碱I (yunaconitine)、黄草乌碱甲 (vilmorrianine A) 及黄草乌碱丙 (vilmorrianine C) 分子结构所不可或缺的组成部分，As直接参与了上述有效成分形成的次生代谢过程^[16]。Pb、Cr、Ni、Al虽不参与药效成分的形成，但具有累积性毒性，长期摄入会削弱人体机能，甚至可能抵消药物的治疗效果。

3.3.2 Cu、Zn、Fe、Mn 4种元素的影响

Cu是超氧化物歧化酶的核心组成元素，黄草乌常用于炎症性疼痛，适量的Cu可清除炎症部位的氧自由基，协同黄草乌发挥抗炎镇痛效果。

Zn具有稳定细胞膜、抑制免疫过度反应的作用。Cu/Zn是关键的评价指标，若铜含量过高而锌含量过低，会导致体内促氧化状态增强，加剧乌头碱诱导的心肌细胞氧化损伤，即增加药物的毒性风险^[17]。

Fe在体内参与多种生理过程。适量的铁可促进患者骨髓生成新的红细胞，提高铁依赖性酶的含量及活性，使氧气的运输与贮存、氧化还原反应等代谢过程趋于正常，对患者的补血、活血起到一定作用^[18]。风湿病患者常伴有贫血或微循环障碍，黄草乌“温通经络”的功效与血液供氧能力的改善密切相关。

Mn是糖基转移酶的成分，参与骨骼结缔组织代谢。黄草乌主治痹症（骨关节病），其Mn元素的含量与药材治疗骨关节病的物质基础有一定关联。

3.3.3 Sr、Ba、Rb、Cs、Ga 5种元素的影响

黄草乌生长于特定的石灰岩或火山岩土壤，Sr和Ba的含量直接继承自产地。研究表明，高Sr低Ba通常是优质、道地药材的潜在标志^[19]。此外，Sr在骨骼中的富集特性，使其可能与黄草乌“入肾经、强筋骨”的传统功效存在某种尚未明确的物质关联。

Rb和Cs在植物体内随K⁺的运输途径移动。

在黄草乌炮制过程中（如蒸、煮），细胞破裂导致钾大量流失，Rb和Cs也随之流失。因此通过测定生品与炮制品中Rb、Cs的残留率，可以反推炮制过程中“去毒”是否充分。生物碱随细胞液流失的同时，Rb、Cs也同步流失，使其成为量化炮制程度的天然无机示踪剂。

Ga为稀有分散元素，在植物中活性极低、含量稳定，其常作为黄草乌产地判别模型中权重较高的区分因子，用于区分云南、四川、湖北等不同产区的乌头。

3.3.4 Na、K、Mg、Ca 4种元素的影响

K与Na是心肌电生理稳定剂，乌头碱中毒的致死主因是心室颤动，其作用机制在于乌头碱使Na⁺通道持续开放，导致心肌细胞兴奋性异常增高。而细胞外高K⁺能对抗这种兴奋性，从而稳定心肌功能。黄草乌中K含量极高（通常达到1%~3%）。在服用黄草乌时，高含量的K有助于部分拮抗乌头碱的促心律失常作用；反之，若炮制不当导致K大量流失，可能使药材“毒性/药效比值”升高^[20]。由此可见，Na和K作为药材的基本基质，其含量水平直接影响乌头碱的毒性表现。

Mg与神经-肌肉传导调节关联，Ca²⁺则参与肌肉收缩和神经递质释放过程。乌头碱中毒会导致肌肉强直和疼痛，而Mg²⁺作为天然的Ca²⁺拮抗剂，具有肌肉松弛作用。因此，药材中较高的Mg含量，可能有助于缓和乌头碱引起的平滑肌及骨骼肌痉挛，起到辅助镇痛和减毒的作用。

3.4 CA结果分析

通过以产地为变量的CA，57批黄草乌中26种无机元素的含量特征可有效划分为4个特征群体，不同产地的黄草乌展现出独特的元素组成，可据此实现基于无机元素特征的产地分类。

Pb和Cu是有害的重金属元素，从第一组聚类中拆分出的特征可以分为以下几个类别，包括：矿元素丰富类、高重金属含量类、元素均衡配置类、营养元素不足类。这些等级对应的样品分布显示：矿元素丰富类主要产自昭通市，建议在该地区建立高品质产区保护机制；而元素均衡配置类则可以围绕禄劝县和建水县的独特产地进行开发。高重金属含量类样品主要来自个旧市，而营养元素不足类样品主要来自会泽县和德钦县。针对上述地区，建议采取相应的土壤改良措

施, 以降低重金属污染风险并提升药材品质。

3.5 PCA与CA结果差异分析

PCA 与后续的 CA 结果存在一定差异。在 PCA 得分图中, 样本群在 PC1 和 PC2 两个维度上的分类聚集特征不明显。CA 的树状图则清晰地将 57 批黄草乌样品划分为 4 个类别, 进一步揭示了不同产地的黄草乌元素特征存在显著的异质性。两者结果的差异反映了黄草乌元素特征的复杂性。PCA 侧重于寻找最大方差方向, 而 CA 侧重于样本间的绝对距离。因此, 在评估药材产地时, 除了主要变异元素外, 某些元素的细微差异也对样本的精确分类起到了关键作用。

3.6 小结

本研究建立了 ICP-MS 同时测定黄草乌中 26 种无机元素的分析方法, 并联合化学计量学方法对不同产地的 57 批黄草乌样本进行分析。结果表明, 不同地区的黄草乌在无机元素组成方面呈现显著差异, 重金属超标系其自然富集特性、人为环境污染及现代农业活动共同作用所致, 黄草乌的无机元素含量与不同产地、环境因素存在密切相关性。

本研究为黄草乌的安全性评价、质量控制、产地溯源及质量分级提供科学依据, 并为产地土壤改良策略制定提供数据支撑。为保障药材质量, 建议进一步完善省级药材质量监测网络, 重点强化土壤重金属监控体系, 构建产地环境保护机制, 建立从种植源头至终端产品的全链条溯源体系。在传统工矿区域, 应实施土壤修复与替代种植计划, 全面推行《中药材生产质量管理规范》, 并健全质量控制标准体系。

参考文献

- 1 云南省食品药品监督管理局, 云南省中药材标准 (2005 年版·第七册) [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2013: 69-70.
- 2 中国科学院中国植物志编辑委员会, 编纂. 中国植物志·二十七卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 245.
- 3 王雪, 李国栋, 王宝婕, 等. 黄草乌法呢基焦磷酸合酶基因 (AvFPS) 的克隆及功能验证 [J]. 中国中药杂志, 2024, 49(16): 4387-4395. [Wang X, Li GD, Wang BJ, et al. Cloning and functional verification of farnesyl pyrophosphate synthase gene (AvFPS) from *Aconitum vilmorinianum* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2024, 49(16): 4387-4395.] DOI: 10.19540/j.cnki.cjmm.20240517.103.
- 4 苏东雪, 庄馨瑛, 段小花, 等. 黄草乌中醇胺型二萜生物碱的镇痛活性及毒性研究 [J]. 时珍国医国药, 2023, 34(12):

- 2826-2830. [Su DX, Zhuang XY, Duan XH, et al. Research on the analgesic activities toxicity of amino-alcohol alkaloids isolated from roots of *Aconitum vilmorinianum* Kom.[J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2023, 34(12): 2826-2830.] DOI: 10.3969/j.issn.1008-0805.2023.12.03.
- 5 曾礼芳, 李国栋, 王宝婕, 等. 黄草乌实时荧光定量 PCR 内参基因的筛选 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(12): 3116-3122. [Zeng LF, Li GD, Wang BJ, et al. Selection of optimal qRT-PCR reference genes for *Aconitum vilmorinianum* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(12): 3116-3122.] DOI: 10.19540/j.cnki.cjmm.20210320.103.
- 6 陈威, 程子丹, 李国栋, 等. 黄草乌栽培品 UPLC-MS/MS 多指标含量测定及化学计量学分析 [J]. 云南大学学报 (自然科学版), 2025, 47(2): 365-372. [Chen W, Cheng ZD, Li GD, et al. UPLC-MS/MS multi-index content determination and chemometric analysis of the cultivated *Radix Aconitum Vilmorinianum* [J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition), 2025, 47(2): 365-372.] DOI: 10.7540/j.ynu.20240073.
- 7 魏小成, 李成义, 周瑞娟, 等. 无机元素与中药关系研究进展 [J]. 中国中医药信息杂志, 2022, 29(7): 140-144. [Wei XC, Li CY, Zhou RJ, et al. Research progress in relationship between inorganic elements and Chinese materia medica [J]. Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine, 2022, 29(7): 140-144.] DOI: 10.19879/j.cnki.1005-5304.202109468.
- 8 李丽敏, 曹帅, 季申. 中药中重金属及有害元素控制的思考与建议 [J]. 中国食品药品监管, 2022, (3): 104-109. [Li LM, Cao S, Ji S. Thoughts and suggestions on the control of heavy metals and harmful elements in traditional Chinese medicine [J]. China Food and Drug Administration, 2022, (3): 104-109.] DOI: 10.3969/j.issn.1673-5390.2022.03.015.
- 9 马晓惠, 曹小青, 管丽娜, 等. 黄草乌异戊烯基焦磷酸异构酶基因的克隆与功能研究 [J]. 中草药, 2023, 56(16): 5142-5148. [Ma XH, Cao XQ, Guan LN, et al. Cloning and functional characterization of isopentenyl diphosphate isomerase gene from *Aconitum vilmorinianum* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 56(16): 5142-5148.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.16.023.
- 10 久欣, 张慧文, 刘宏, 等. 化学计量学方法在中药质量标志物中的应用 [J]. 中成药, 2021, 43(12): 3416-3421. [Jiu X, Zhang HW, Liu H, et al. Application of chemometric methods in quality markers of traditional Chinese medicine [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2021, 43(12): 3416-3421.] DOI: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.12.029.
- 11 中国药典 2025 年版·四部 [S]. 2025: 745.
- 12 陈涛, 赵子亮, 严春丽, 等. 云南某铅锌冶炼厂土壤重金属污染特征与成因分析 [J]. 中国环境监测, 2025, 41(2): 133-145. [Chen T, Zhao ZL, Yan CL, et al. Soil contamination characteristics and causes analysis of heavy metals in a lead and zinc smelting plant in Yunnan [J]. Environmental Monitoring in China, 2025, 41(2): 133-145.] DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2025.02.14.
- 13 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地

- 土壤污染风险管控标准（试行）. GB 15618-2018[S]. 2018.
- 14 周金华, 余浪, 宗世荣, 等. 云南省个旧冶炼废水灌区 7 种植物对重金属富集作用的研究 [J]. 环境科学导刊, 2021, 40(5): 60-67. [Zhou JH, Yu L, Zong SR, et al. Study on enrichment of heavy metals by seven kinds of plants in Gejiu smelting wastewater irrigation area[J]. Environmental Science Survey, 2021, 40(5): 60-67.] DOI: [10.13623/j.cnki.hkdk.2021.05.019](https://doi.org/10.13623/j.cnki.hkdk.2021.05.019).
- 15 肖高强, 陈杰, 白兵, 等. 云南典型地质高背景区土壤重金属含量特征及污染风险评价 [J]. 地质与勘探, 2021, 57(5): 1077-1086. [Xiao GQ, Chen J, Bai B, et al. Content characteristics and risk assessment of heavy metals in soil of typical high geological background areas, Yunnan Province[J]. Geology and Exploration, 2021, 57(5): 1077-1086.] DOI: [10.12134/j.dzykt.2021.05.012](https://doi.org/10.12134/j.dzykt.2021.05.012).
- 16 汪丽娅, 孟繁蕴, 张文生, 等. 黄草乌原药材与土壤无机元素相关性研究 [J]. 北京中医药大学学报, 2005, 28(3): 68-71. [Wang LY, Meng FY, Zhang WS, et al. Relativity between *Aconitum vilmorinianum* Kom. and inorganic elements of soil[J]. Journal of Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2005, 28(3): 68-71.] DOI: [10.3321/j.issn:1006-2157.2005.03.021](https://doi.org/10.3321/j.issn:1006-2157.2005.03.021).
- 17 秦双双, 黄静雯, 袁媛, 等. 中药材重金属元素及其与指标性成分相关性分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 66-70. [Qin SS, Huang JW, Yuan Y, et al. Correlation analysis of heavy metals and index components in traditional Chinese medicinal materials[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(6): 66-70.] DOI: [10.13422/j.cnki.syfjx.20180614](https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20180614).
- 18 郑礼胜, 刘学中, 崔艳丽, 等. 中药里 Fe 元素的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(4): 677-685. [Zheng LS, Liu XZ, Cui YL, et al. Research progress on Fe element in Chinese materia medica[J]. Drug Evaluation Research, 2016, 39(4): 677-685.] DOI: [10.7501/j.issn.1674-6376.2016.04.034](https://doi.org/10.7501/j.issn.1674-6376.2016.04.034).
- 19 赵立春. 元素中药: 元素与中药质量标准及标志物的关联研究 [J]. 微量元素与健康研究, 2025, 42(5): 36-40. [Zhao LC. Elemental traditional Chinese medicine: exploring the relationship between elements and quality standards and markers of Chinese herbal medicine[J]. Trace Elements and Health Research, 2025, 42(5): 36-40.] DOI: [10.3969/j.issn.1005-5320.2025.05.008](https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-5320.2025.05.008).
- 20 王丽苹, 陈强威, 沈志滨, 等. 黄草乌及其炮制品的毒性和镇痛作用研究 [J]. 中药材, 2018, 41(8): 1864-1868. [Wang LP, Chen QW, Shen ZB, et al. Toxicity and analgesic effects of *Aconitum Vilmoriniani Radix* and its processed products[J]. Journal of Chinese Medicinal Material, 2018, 41(8): 1864-1868.] DOI: [10.13863/j.issn1001-4454.2018.08.018](https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2018.08.018).

收稿日期: 2025 年 12 月 23 日 修回日期: 2026 年 02 月 27 日
本文编辑: 马琳璐 钟巧妮