

黄芩不同部位18种元素的分布特征与安全性评价

王梅¹, 曹春琪^{2*}, 袁浩², 苏建², 吕运开¹, 刘永利^{2,3*}

(1. 河北大学 化学与材料科学学院, 河北 保定 071002; 2. 河北省药品医疗器械检验研究院, 河北省中药质量评价与标准研究重点实验室, 河北 石家庄 050227; 3. 河北省药品审评中心, 河北 石家庄 050090)

摘要: 采用微波消解电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了黄芩不同部位Pb、Cd、As、Hg、Cu、V、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、Ru、Pd、Ba、Pt、Tl、Ir、Rh元素的残留量并结合聚类热图、相关性热图、正交偏最小二乘判别(OPLS-DA)等化学计量学方法进行分析;通过单项污染指数(P_i)、内梅罗综合污染指数(P_N)、每日最大耐受摄入量(EDI)、靶标危害系数(THQ)和致癌风险系数(CR)进行健康风险评估。结果表明,黄芩根中Cu元素的含量相对较高,黄芩茎中Tl、Cr、Cd元素的相对含量最高,Mn、Ba、Pb、Mo、As元素在黄芩叶中的相对含量最高。经过主成分分析筛选出As、Pb、Ba、Mn、Co为黄芩不同部位的特征元素。聚类热图和OPLS-DA结果显示,黄芩根、茎、叶能较好地地区分,Cr、Mo、Pb、Ba、Mn、As、Co、Hg、V元素为黄芩部位判别的差异性特征元素。元素相关性热图结果显示黄芩根中有9对呈极显著正相关($p < 0.01$),1对呈极显著负相关($p < 0.01$),黄芩茎中有15对呈极显著正相关($p < 0.01$),黄芩叶中有19对呈极显著正相关($p < 0.01$)。安全性评价和健康风险评估结果表明,黄芩茎中有4批样品存在Hg元素超标和污染,黄芩不同部位中均存在潜在的非致癌风险,但致癌风险系数处于可接受安全范围,且根的风险低于茎和叶,茎表现出汞元素富集特征,需加以关注。

关键词: 黄芩; 重金属及有害元素; 电感耦合等离子体质谱法; 化学计量法; 健康风险评估

中图分类号: O657.63; R284 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)06-1346-10

Distribution Characteristics and Safety Evaluation of 18 Elements in Different Parts of *Scutellaria baicalensis*

WANG Mei¹, CAO Chun-qi^{2*}, YUAN Hao², SU Jian², LÜ Yun-kai¹, LIU Yong-li^{2,3*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Hebei Institute for Drug and Medical Device Control, Key Laboratory of Quality Evaluation and Standard Research of Traditional Chinese Medicine of Hebei, Shijiazhuang 050227, China; 3. Hebei Center for Drug Evaluation, Shijiazhuang 050090, China)

Abstract: This study employed microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to determine the residual levels of Pb, Cd, As, Hg, Cu, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Ru, Pd, Ba, Pt, Tl, Ir, and Rh in different parts of *Scutellaria baicalensis*. Chemometric methods, including cluster heatmap, correlation heatmap, and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), were applied for data analysis. Health risk assessment was conducted using the single pollution index (P_i), Nemerow integrated pollution index (P_N), estimated daily intake (EDI), target hazard quotient (THQ), and carcinogenic risk (CR). The results indicated that the copper (Cu) content was relatively high in the roots of *Scutellaria baicalensis*, thallium (Tl), chromium (Cr), and cadmium (Cd) were highest in the stems of *Scutellaria baicalensis*, while those of manganese (Mn), barium (Ba), lead (Pb), molybdenum (Mo), and arsenic (As) were highest in the leaves. Principal component analysis identified As, Pb, Ba, Mn, and Co as characteristic elements distinguishing the different parts. Both cluster heatmap and OPLS-DA clearly separated the roots, stems, and leaves, with Cr, Mo, Pb, Ba, Mn, As, Co, Hg, and V serving as differential characteristic elements for part discrimination. The elemental correlation heatmap revealed 9 pairs of extremely significant positive correlations ($p < 0.01$) and 1 pair of extremely significant negative cor-

收稿日期: 2026-01-12; 修回日期: 2026-04-15

基金项目: 河北省重大科技支撑计划项目(252G2502D)

* 通讯作者: 曹春琪, 硕士, 工程师, 研究方向: 中药质量分析研究, E-mail: 1227519372@qq.com

刘永利, 博士, 主任药师, 研究方向: 中药质量控制, E-mail: liuyongli2008@126.com

网络首发日期: 2026-05-08

relation($p<0.01$) in the roots; 15 pairs of extremely significant positive correlations($p<0.01$) in the stems; and 19 pairs of extremely significant positive correlations($p<0.01$) in the leaves. Safety evaluation and health risk assessment results indicated that mercury (Hg) exceeded the limit and caused pollution in four batches of stem samples. Potential non-carcinogenic risks were associated with different parts of *S. baicalensis*, while the carcinogenic risk coefficients fell within the acceptable safety range. Furthermore, the risk in roots was lower than that in stems and leaves, with stems showing notable mercury enrichment, which warrants further attention.

Key words: *Scutellaria baicalensis*; heavy metals and harmful elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; chemometrics; health risk assessment

黄芩为唇形科多年生草本植物,以干燥根入药,最早收录于《神农本草经》,性味苦寒,归肺、胆、脾、大肠小肠经^[1],具有清热燥湿、泻火解毒、止血安胎的功效。在许多经典方剂中与其他药材精妙配伍,协同发挥药效。现代药理学研究表明,黄芩主要有效成分具有抗炎、抑菌、降血压、降胆固醇、抗血栓、利尿、止血等作用^[2-3],对治疗心血管疾病、阿尔兹海默症、糖尿病等相关疾病有着十分积极的作用^[4]。

黄芩传统的药用部位为其干燥根,而茎、叶等地上部分则常被视为废弃资源,造成一定程度的资源浪费。目前,已有诸多研究表明,黄芩茎叶中富含黄酮类等多种活性成分,具有抗炎、抗菌、解热镇痛、保护心脑血管及提高机体免疫力等作用^[5]。此外,研究进一步发现黄芩茎叶在禽畜生产中也显示出重要应用潜力:其提取物可有效预防家禽、猪及反刍类动物的炎症与腹泻,显著提高动物免疫力与生长性能,且具有毒副作用小、不易产生抗药性等特点^[6]。因此,黄芩茎叶作为绿色饲料添加剂,已逐步在畜牧养殖中得到推广应用。

中药材因生长环境、遗传特性和人为因素等原因易受不同元素的污染,含有各种元素杂质的中药材被人食用或随食物链进入人体后,会对人体的神经系统、肾脏系统、心血管系统等造成危害,甚至引发癌症病变等严重疾病^[7-8]。严宝飞等^[9]对不同产地的黄芩茎叶中的无机元素进行了分析评价,但对黄芩不同部位中多种有害元素的含量分析以及安全性评价和健康风险评估鲜有报道。因此,本研究采用ICP-MS对黄芩不同部位中18种元素的含量进行测定,并进行化学计量学分析与健康风险评估,以期对黄芩不同部位的质量控制和安全评价提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

NexION 2000型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司),MARS6 CLASSIC型微波消解仪(美国CEM公司),BHW-09C型电热板(上海博通化学科技有限公司),XS105DU型十万分之一电子分析天平(瑞士Mettler Toledo公司)。

1.2 试剂与材料

色谱级硝酸(Fisher Scientific公司),高纯盐酸(天津市科密欧化学试剂有限公司);屈臣氏蒸馏水;Hg单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB 04-1729-2004),Cu单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1725-2004),As单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1714-2004),Pb单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1742-2004),Cd单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1721-2004),Ba、Co、Cr、Mn、Mo、Ni、Tl、V多元素标准溶液($100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GNM-M261141-2013),Ir、Pd、Pt、Rh、Ru多元素标准溶液($100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GNM-MB134542-2013),Ge单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1728-2004),In单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1731-2004),Bi单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1719-2004),Au单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1715-2004),Y单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1788-2004),Tb单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB04-1781-2004)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。Sc单元素标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, BW30061-1000-N-50)购自坛墨质检标准物质中心。20批整株(根、茎、叶)黄芩样品(一年生)于2024年10月采自河北省安国市北王买村,经河北省药品医疗器械检验研究院段吉平主任药师鉴定为唇形科黄芩属植物黄芩。将黄芩根、茎、叶分离,分别编号G1~G20、J1~J20、Y1~Y20,根样品洗净后,置于60℃恒温干燥箱中烘干,取

出放冷, 研磨成粗粉; 茎、叶经清洗后于室温下晾干, 粉碎成粗粉, 避光干燥保存。

1.3 实验方法

1.3.1 供试品溶液的制备 精密称定黄芩根、茎、叶样品的粗粉各 0.5 g, 置耐高温微波消解罐中, 加硝酸 8 mL、盐酸 0.3 mL, 浸泡过夜, 按微波消解程序(10 min 升温至 120 °C, 保持 2 min, 5 min 升温至 150 °C 保持 5 min, 5 min 升温至 190 °C 保持 45 min)进行微波消解, 消解结束后, 冷却至 60 °C 以下, 取出消解罐, 置于 105 °C 电热板上加热赶酸至 1 mL 左右, 消解罐放冷后, 将消解液转移至 50 mL 量瓶中, 用少量水洗涤消解罐 3 次, 合并洗涤液于量瓶中, 加入金单元素标准溶液($1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 200 μL , 用水定容至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液。除不加金单元素标准溶液外, 同法制备试剂空白溶液。

1.3.2 元素标准溶液和内标溶液的制备 精密量取多元素标准溶液适量, 用 2% 硝酸溶液制成系列标准溶液。其中 Pb、As 的质量浓度为 0、1、5、10、20 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; Cd 的质量浓度为 0、0.5、2.5、5、10 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; Cu 的质量浓度为 0、50、100、200、500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; Hg 的质量浓度为 0、0.2、0.5、1、2、5 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; Ba、Co、Cr、Mn、Mo、Ni、Tl、V、Ir、Pd、Pt、Rh、Ru 的质量浓度为 0、0.5、1、5、10、50、100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

精密量取 Ge、In、Bi、Sc、Y、Tb 元素标准溶液适量, 用水稀释成 40 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合溶液。

1.3.3 ICP-MS 检测条件 射频功率: 1 600 W, 辅助气/氩气流速: $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 雾化气(氩气)流速: $0.98 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 蠕动泵: $35 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。碰撞模式为 He 碰撞模式(KED), 氦气体积流速: $4.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样次数: 3 次。

1.3.4 18 种元素的测定 根据相对分子质量的大小选择内标物, 其中 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{74}Ge 为内标; ^{111}Cd 以 ^{115}In 为内标; ^{51}V 、 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 以 ^{45}Sc 作为内标; ^{95}Mo 、 ^{101}Ru 、 ^{103}Rh 、 ^{105}Pd 以 ^{89}Y 为内标; ^{137}Ba 以 ^{159}Tb 为内标; ^{201}Hg 和 ^{208}Pb 、 ^{193}Ir 、 ^{195}Pt 、 ^{205}Tl 以 ^{209}Bi 为内标, 采用标准曲线法定量计算。

将 20 批黄芩根(G1~G20)、茎(J1~J20)、叶(Y1~Y20)样品, 按“1.3.1”方法制备供试品溶液, 使用“1.3.3”条件进行测定, 并计算各元素含量。

2 结果与讨论

2.1 方法学验证

2.1.1 线性关系考察 取系列元素标准溶液, 按“1.3.3”方法进样检测, 以标准品质量浓度为横坐标、仪器响应值为纵坐标, 建立线性回归方程。将空白样本溶液连续进样 7 次, 以连续测定空白样品溶液响应值的 3 倍标准偏差(3SD)所对应的待测元素浓度作为检出限; 以连续测定空白溶液响应值的 10 倍标准偏差(10SD)所对应的待测元素浓度作为定量下限。18 种元素的检出限(LOD)为 0.000~0.091 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 定量下限(LOQ)为 0.003~0.303 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 线性相关系数(r)均在 0.992 以上, 线性关系良好, 结果见表 1。

表 1 各元素线性关系、检出限及定量下限

Table 1 Linear relationships, detection limits and quantitation limits of various elements

Element	Linear equation	r	Linear range/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LOD/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LOQ/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)
^{75}As	$Y=0.009X+0.001$	0.999 9	0~20	0.009 3	0.031
^{111}Cd	$Y=0.002X$	0.999 9	0~10	0.001 5	0.005 1
^{63}Cu	$Y=0.087X-2.773$	0.995 1	0~500	0.024	0.079
^{201}Hg	$Y=0.003X-0.001$	0.992 4	0~5	0.004 4	0.015
^{208}Pb	$Y=0.014X-0.002$	0.999 9	0~20	0.003 0	0.010
^{51}V	$Y=0.031X-0.003$	0.999 9	0~100	0.001 7	0.005 8
^{52}Cr	$Y=0.033X+0.002$	0.999 9	0~100	0.012	0.040
^{55}Mn	$Y=0.030X+0.001$	0.999 9	0~100	0.020	0.067
^{59}Co	$Y=0.047X-0.003$	0.999 9	0~100	0.004 3	0.014
^{60}Ni	$Y=0.012X-0.004$	0.999 9	0~100	0.015	0.050
^{95}Mo	$Y=0.008X$	0.999 9	0~100	0.006 7	0.023
^{101}Ru	$Y=0.013X-0.002$	0.999 9	0~100	0.001 0	0.003 4
^{103}Rh	$Y=0.035X+0.001$	0.999 7	0~100	0.000 89	0.003 0
^{105}Pd	$Y=0.009X-0.001$	0.999 9	0~100	0.028	0.093
^{137}Ba	$Y=0.012X-0.012$	0.999 7	0~100	0.028	0.093
^{193}Ir	$Y=0.014X$	0.999 9	0~100	0.001 2	0.004 1

(续表 1)

Element	Linear equation	<i>r</i>	Linear range/(ng·mL ⁻¹)	LOD/(ng·mL ⁻¹)	LOQ/(ng·mL ⁻¹)
¹⁹⁵ Pt	<i>Y</i> =0. 005 <i>X</i>	0. 999 8	0~100	0. 002 0	0. 006 6
²⁰⁵ Tl	<i>Y</i> =0. 020 <i>X</i> -0. 001	0. 999 8	0~100	0. 003 4	0. 011

2. 1. 2 精密度实验 取适量混合标准溶液, 连续进样 8 次, 分别以各元素测量值计算相对标准偏差 (RSD), 其 RSD 均小于 2. 0%, 表明仪器精密度良好。

2. 1. 3 重复性实验 取同一批黄芩根样品 7 份, 按照“1. 3. 1”方法制得供试品溶液, 进样测定, 各元素测量值的 RSD 均小于 3. 0%, 表明该方法重复性良好。

2. 1. 4 稳定性实验 取黄芩根供试品溶液, 按“1. 3. 3”方法分别于 0、2、4、6、8、10、12 h 进行测定, 以各元素测量值计算 RSD, 其 RSD 均小于 5. 0%, 表明稳定性良好。

2. 1. 5 加标回收率实验 精密称取 6 份已知元素含量的黄芩根供试品各 0. 5 g, 加入适量标准溶液, 按照“1. 3. 1”方法制得供试品溶液, 进样测定, 计算得到各元素的平均加标回收率为 82. 3%~102%, RSD 为 1. 8%~4. 9%, 表明该方法可以满足实验要求。

2. 2 黄芩不同部位中 18 种元素残留的差异分析

ICP-MS 检测结果显示, 所测 18 种元素除 Rh、Pd、Ir 外在黄芩样品不同部位均有检出。采用 SPSS 26. 0 软件对黄芩不同部位的 18 种元素进行显著性分析, 除 Pt、Ni、Tl 外, 其余 12 种元素的含量因部位不同而表现出显著差异($p<0. 05$), 见表 2。从含量水平来看, Cu、Mn、Ba 在根、茎、叶中含量均较高, 均大于 7. 000 mg·kg⁻¹; Pt、Ru、Tl 含量相对较低, 均小于 0. 020 mg·kg⁻¹, 其余元素含量处于两者之间。

表 2 黄芩中 15 种元素的含量测定结果($\bar{x}\pm s$, mg·kg⁻¹)
Table 2 Determination results of 15 elements in *Scutellaria baicalensis* ($\bar{x}\pm s$, mg·kg⁻¹)

Element	Root	Stem	Leaf
Cu	11. 041 0±2. 135 6 ^{bc}	9. 219 5±1. 370 4 ^a	8. 200 1±1. 935 8 ^a
As	0. 104 1±0. 026 2 ^{bc}	0. 182 2±0. 040 3 ^{ac}	0. 271 0±0. 056 6 ^{ab}
Cd	0. 030 5±0. 009 0 ^{bc}	0. 049 9±0. 007 9 ^a	0. 048 7±0. 008 3 ^a
Hg	0. 009 5±0. 002 5 ^b	0. 154 6±0. 221 5 ^{ac}	0. 028 4±0. 013 4 ^b
Pb	0. 259 4±0. 089 3 ^{bc}	0. 691 3±0. 165 7 ^{ac}	1. 211 8±0. 158 9 ^{ab}
V	0. 424 3±0. 177 3 ^{bc}	0. 804 7±0. 261 9 ^a	0. 819 4±0. 311 7 ^a
Cr	0. 576 0±0. 286 1 ^{bc}	7. 082 0±3. 068 7 ^{ac}	1. 865 2±0. 402 2 ^{ab}
Mn	7. 849 9±1. 993 7 ^{bc}	32. 923 3±9. 528 6 ^{ac}	61. 295 3±13. 565 4 ^{ab}
Co	0. 091 3±0. 029 3 ^{bc}	0. 176 3±0. 049 0 ^a	0. 177 2±0. 055 8 ^a
Ni	1. 070 7±1. 485 7	0. 918 2±0. 313 8	0. 737 3±0. 161 8
Mo	0. 271 8±0. 094 8 ^{bc}	0. 191 0±0. 045 7 ^{ac}	0. 621 8±0. 185 0 ^{ab}
Ru	0. 015 1±0. 000 2 ^c	0. 015 5±0. 000 5 ^c	0. 018 7±0. 007 4 ^{ab}
Ba	31. 781 4±6. 481 4 ^{bc}	98. 355 9±16. 661 4 ^{ac}	152. 555 1±21. 696 0 ^{ab}
Pt	0. 007 2±0. 000 4	0. 007 2±0. 000 4	0. 008 3±0. 003 6
Tl	0. 019 3±0. 006 3 ^c	0. 019 8±0. 004 3 ^c	0. 016 8±0. 004 1

Different lowercase letters in the same row indicate significant differences at $p<0. 05$; a, b, and c represent the root, stem, and leaf of *Scutellaria baicalensis*, respectively(同一行不同小写字母表示 $p<0. 05$; a 代表黄芩根, b 代表黄芩茎, c 代表黄芩叶)

2. 3 化学计量学分析黄芩不同部位的元素

2. 3. 1 聚类热图分析 为了更直观地分析黄芩不同部位的重金属及有害元素的残留差异, 将 20 批黄芩根茎叶的元素残留含量数据导入 Origin 2024 软件并进行归一化处理, 绘制聚类热图, 见图 1。

黄芩不同部位的元素种类相似, 但各元素在含量上存在显著差异。元素聚类结果发现, 根据元素含量水平, 可将其划分为两类: 第一类包括 Mo、Cd、Mn、Ba、Pb、Co、V、As, 整体含量较高, 尤其在茎与叶中富集明显; 第二类包括 Tl、Cr、Pt、Ru、Ni、Hg 和 Cu, 整体含量相对较低。从部位聚类角度来看, 黄芩样品中除 J5、G15、Y5、Y12、Y14 外, 其余样品可清晰按根、茎、叶分为 3 类, 说明元素积累模式具有稳定的器官依赖性。同一元素在黄芩不同部位的含量存在差异: 黄芩根中 Cu 的含量显著高于茎和叶; Tl、Cr、Cd 在茎中的含量高于其他部位; Mn、Ba、Pb、Mo、As 在叶中含量最高, 茎次之。该结果表明, 基于元素含量差异能够对黄芩的根、茎、叶进行区分。

2. 3. 2 主成分分析与正交偏最小二乘判别分析 采用 SPSS 26. 0 软件对黄芩不同部位中检测出的 15 种

元素含量进行主成分分析(PCA)^[10], 结果见表3、4, 其中前4个主成分因子的特征值>1, 累计方差贡献率为83.116%, 表明这4个成分能够较好地代表原始数据的变异信息。其中, As、Pb、Ba、Mn、Co在第一主成分上具有较高载荷, 可视为表征黄芩元素整体分布模式的关键特征元素。As、Pb、Ba、Mn、Co作为第一主成分的高载荷元素, 构成了反映黄芩整体元素特征的核心指标群。这些元素涵盖了有害元素与矿物元素两类, 共同为黄芩的质量控制提供了综合视角: 一方面, 通过对有害元素的监测确保药材安全性; 另一方面, 借助与植物生理相关的矿物元素间接评估药材的内在品质。此外, 该元素组合形成的特征图谱可用于不同批次或产地样品的质量一致性评价, 为黄芩的标准化种植与优质药材筛选提供参考。

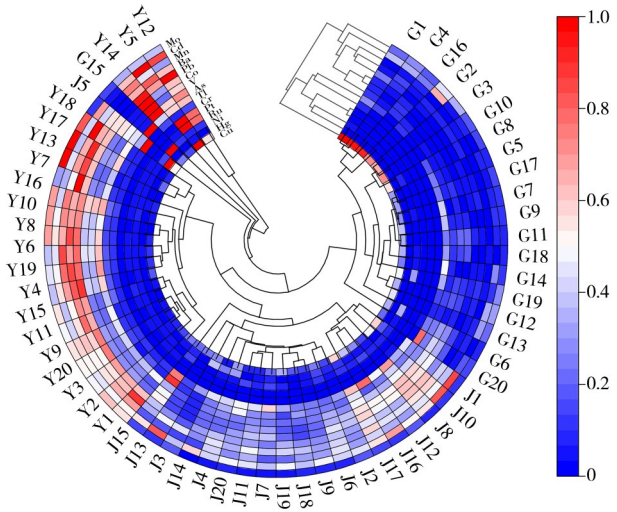


图 1 20批黄芩不同部位的聚类热图
Fig. 1 Cluster heatmap of 20 batches of *Scutellaria baicalensis* from different parts

表 3 黄芩不同部位的主成分特征值及方差贡献率

Table 3 Eigenvalues and variance contribution rates of principal components for different parts of *Scutellaria baicalensis*

Principal component	Eigenvalue	Variance contribution rate/%	Cumulative variance contribution rate/%
1	6.089	40.593	40.593
2	2.609	17.391	57.985
3	2.281	15.205	73.190
4	1.489	9.926	83.116

表 4 黄芩不同部位中 15 种元素的因子载荷矩阵

Table 4 Factor loading matrix of 15 elements in different parts of *Scutellaria baicalensis*

Element	PC1	PC2	PC3	PC4	Element	PC1	PC2	PC3	PC4
As	0.961	-0.030	0.028	0.138	Mo	0.493	-0.640	0.316	0.127
Pb	0.953	-0.147	0.081	0.053	Cr	0.361	0.566	-0.553	-0.338
Ba	0.894	-0.244	0.062	-0.072	Pt	0.298	0.464	0.806	-0.028
Mn	0.880	-0.369	-0.064	0.038	Ru	0.392	0.407	0.793	-0.014
Co	0.834	0.309	-0.276	0.110	Cu	-0.407	0.411	0.458	-0.357
V	0.791	0.274	-0.304	0.149	Ni	-0.115	0.389	-0.152	0.693
Cd	0.737	0.276	0.129	-0.364	Hg	0.163	0.391	-0.404	-0.514
Tl	-0.005	0.748	-0.019	0.538					

为进一步建立更具判别力的部位分类模型, 利用SIMCA14.1软件, 对黄芩元素残留量进行正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)^[11], 得到模型参数为 $R^2X=0.679$, $R^2Y=0.859$, $Q^2=0.814$, 均大于0.5, 表明该模型为有效模型, 可对黄芩根、茎、叶进行较好的区分。对比得分图(图2A)和载荷图(图2B)发现, Hg、Cr、Co、Cd、V元素是黄芩茎的特征元素, Mo、Ru、Pt元素是黄芩叶的特征元素, Cu、Tl、Ni元素是黄芩根的特征元素。Mn、Ba、As、Pb在茎和叶的交界处, 是两者共同的特征元素。以VIP>1作为区分黄芩不同部位的指标, 发现Cr、Mo、Pb、Ba、Mn、As、Co、Hg、V为其主要的差异性重金属及有害元素(图2C)。采用置换检验($n=200$)对上述模型进行检验, 检验参数 $R^2=(0.0, 0.030\ 4)$, $Q^2=(0.0, -0.206)$, 如图2D所示, 左端随机排列产生的 R^2 和 Q^2 值均小于右端的原始值, 说明所建模型拟合良好, 结果可信度高, 可以对黄芩的不同部位进行有效识别。

综上所述, PCA揭示了影响黄芩不同部位中元素变异的主成分特征, 而OPLS-DA则进一步筛选出与部位分类直接相关的特异性标志元素。这两种方法的结合, 既说明了黄芩不同部位元素积累的整体趋势, 也明确了与部位分类直接相关的特异性指标, 体现了从“全局特征描述”到“判别信息提取”的分析逻辑递进。

2.3.3 元素相关性热图分析 为探究黄芩不同部位元素间的相互作用, 采用Origin 2024软件进行Spearman相关性分析, 结果以热图呈现(图3)。相关性强弱通过颜色梯度与形状大小表示, 其中红色/

暖色调表示正相关, 蓝色/冷色调表示负相关。结果显示, 黄芩根、茎、叶中15种元素间分别有9对、15对、19对呈极显著正相关($p < 0.01$), 8对、14对、10对呈显著正相关($p < 0.05$), 1对、0对、0对呈极显著负相关($p < 0.01$), 3对、0对、1对显著负相关($p < 0.05$)。整体上, As、Pb、V等元素在各部位中正相关元素数量较多, 如As与Pb、V、Cr、Co等均呈显著正相关。相比之下, 元素间的负相关总体较少, 表明这些元素在黄芩体内主要表现为协同作用。

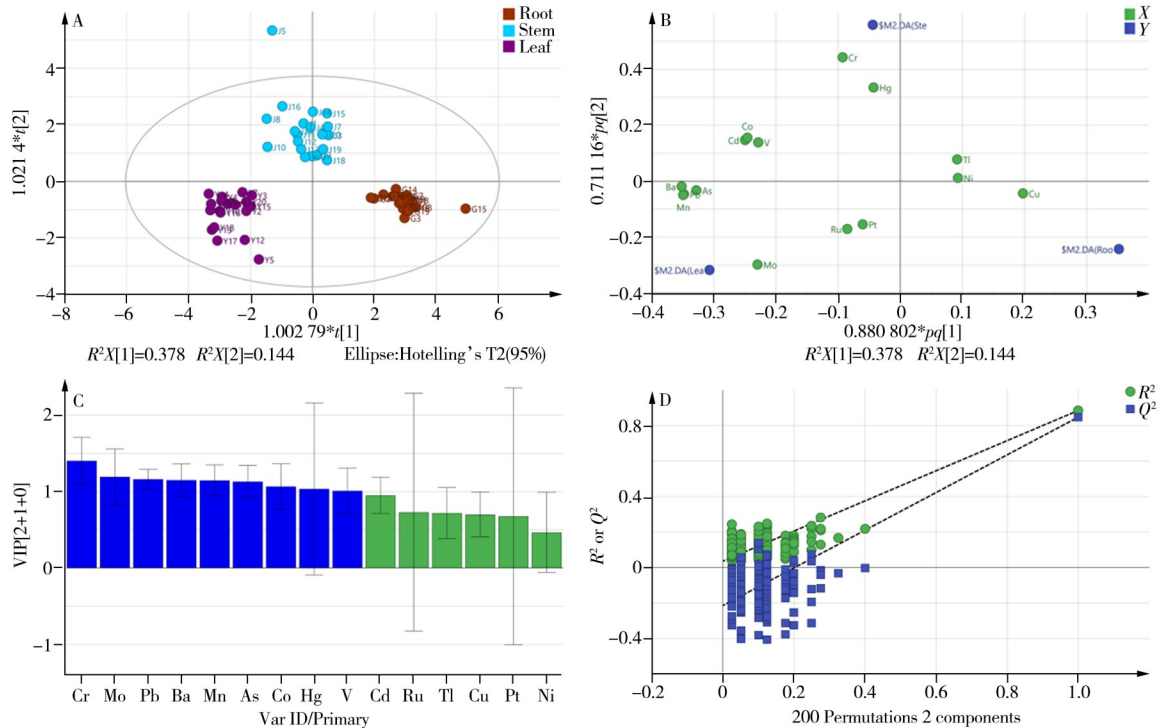


图2 黄芩不同部位的OPLS-DA得分图(A)、载荷图(B)、VIP值图(C)、置换检验图(D)
Fig. 2 OPLS-DA score plot(A), loading plot(B), VIP scores plot(C), permutation test plot(D)
of different parts of *Scutellaria baicalensis*

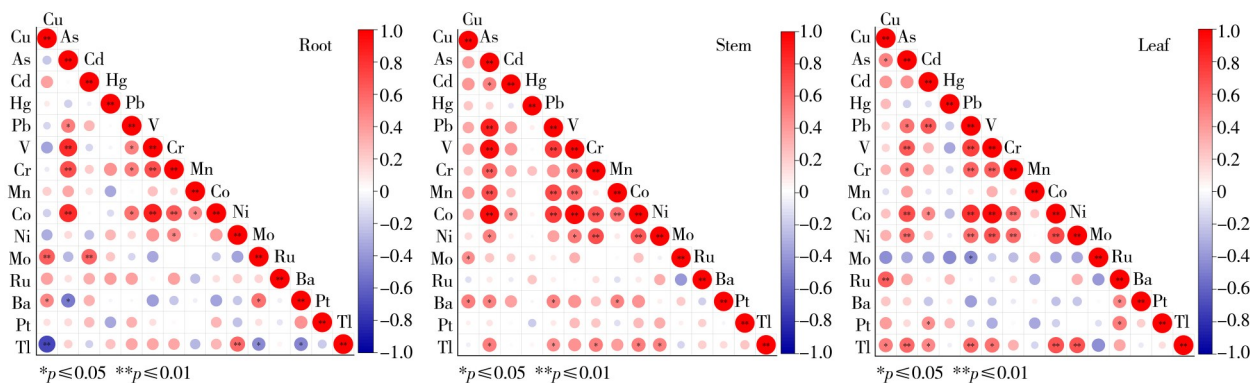


图3 黄芩不同部位中15种重金属及有害元素的相关性热图
Fig. 3 Correlation heatmaps of 15 heavy metals and harmful elements in different parts of *Scutellaria baicalensis*

黄芩根、茎、叶中元素间的相关性模式存在明显差异, 反映了不同器官在元素吸收、运输与积累过程中的功能特异性。黄芩根中Cu与Tl呈显著负相关, 二者在含量上呈现拮抗关系, 其具体机制尚不明确, 有待进一步研究。黄芩叶中Tl与多元素广泛正相关, 推测其主要通过蒸腾流随水分运输至叶片, 并在叶片中积累。在此过程中, Tl与同期迁移的多种元素在蒸腾流驱动下同步进入叶片, 因而在含量上呈现统计正相关。此外, 黄芩茎中元素间的正相关强度最高, 推测与其作为主要运输通道的生理功能有关。叶片蒸腾驱动水柱上升, 溶解于木质部汁液中的多种元素随之同步迁移^[12], 呈现“共迁移”特征, 因而呈现出含量变化趋势的高度一致性。

综上所述, 元素间相关性模式反映出黄芩不同部位在元素吸收、转运与积累中的功能分化, 为理解复合污染下元素互作及积累行为提供了重要线索。根部Cu与Tl的拮抗关系提示, 在复合污染条件

下,必需元素与有毒元素之间可能存在相互制约机制;茎部元素间高度正相关的“共迁移”特征表明,重金属及有害元素(如Pb、Cd、Hg等)在蒸腾流驱动下可同步运输,增加了地上部分多元素复合污染的风险;叶部Tl与多元素的统计正相关则反映了终端器官对多种有害元素的同步积累趋势。这些发现为理解复合污染条件下重金属及有害元素在药用植物体内的协同或拮抗行为、迁移路径及积累规律提供了重要线索,也为黄芩种植过程中复合污染的风险识别与源头防控,以及不同部位的安全利用与质量评价提供了科学依据。

2.4 5种重金属及有害元素健康风险评估

2.4.1 含量结果分析 我国WM/T2-2004《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[13]规定,药用植物中铅(Pb)、砷(As)、铜(Cu)、镉(Cd)、汞(Hg)的残留限量分别为 ≤ 5.0 、 ≤ 2.0 、 ≤ 20.0 、 ≤ 0.3 、 ≤ 0.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这5种重金属及有害元素残留总量不得超过 20.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。2025年版《中华人民共和国药典》^[1]对上述元素的限量规定与之一致,仅将镉的限度放宽至 ≤ 1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。综合考虑标准的适用性与严格性,本研究主要以《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》作为评价依据。通过与标准限值对比发现,黄芩干燥根中Pb、As、Cu、Cd、Hg的含量均未超标,5种重金属及有害元素含量总和 < 18 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图4),符合相关规定。对于茎部,有4批样品(J3、J4、J5、J14)的Hg残留量超标,其余元素均未超标。黄芩叶中各元素及5元素总含量均未超标。由此可见,黄芩药用部位(根)的重金属及有害元素残留整体处于安全水平,但非药用部位(茎)存在个别元素超标现象。为全面完善黄芩的质量控制,对黄芩不同部位中的5种重金属及有害元素进行安全性评价和健康风险评估是十分必要的。

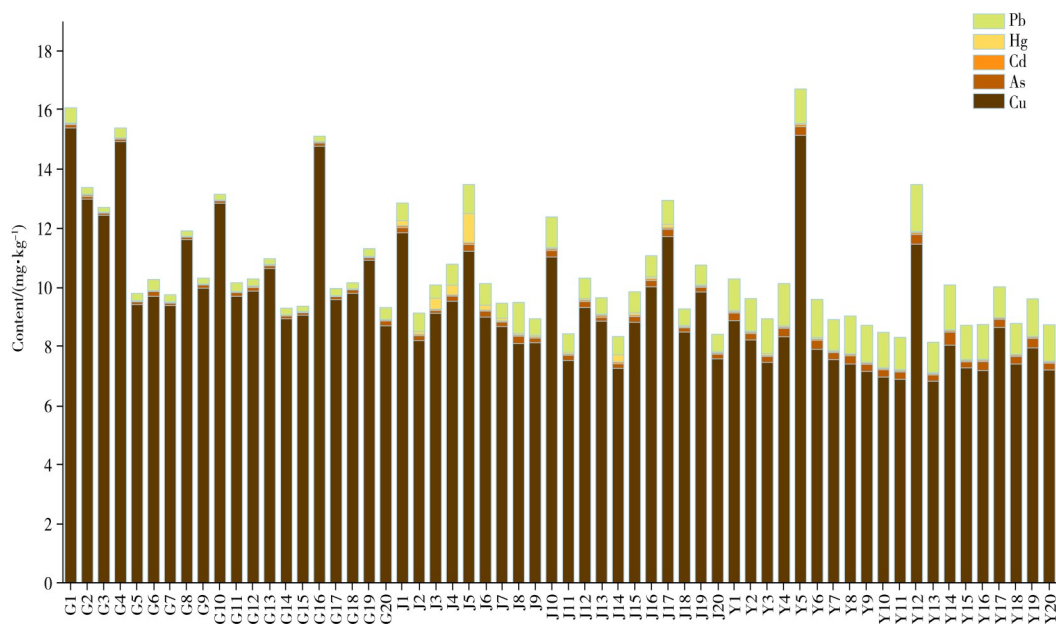


图4 黄芩不同部位中5种重金属及有害元素含量的累积加和图

Fig. 4 Cumulative bar chart of the contents of 5 heavy metals and harmful elements in different parts of *Scutellaria baicalensis*

2.4.2 安全性评价 结合单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法对黄芩根茎叶中的5种重金属及有害元素进行安全性评价,结果见图5。

单因子污染指数法的公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

内梅罗(N. L. Nemerow)综合指数法的公式为:

$$P_N = \sqrt{\frac{P_{ave}^2 + P_{max}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_i 为单因子污染指数; C_i 为元素 i 含量的实测值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); S_i 为重金属和有害元素 i 的限量标准($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); P_N 是综合污染指数; P_{ave} 为所有元素 P_i 的平均值; P_{max} 为各元素 P_i 中的最大值^[14]。

黄芩干燥根的 P_N 处于安全状态,无污染或警戒情况,其 P_N 值略高于叶但显著低于茎。相比之下,

茎部存在不同程度的Hg元素污染：茎中有4批(J3、J4、J5、J14)受到Hg元素污染($P_i > 1.0$)，1批(J14)需警戒($0.7 < P_N \leq 1.0$)，2批(J3、J4)处于轻度污染程度($1.0 < P_N \leq 2.0$)，1批(J5)处于重度污染($P_N > 3.0$)^[15]。

2.4.3 健康风险评估 本研究涉及的18种元素依据ICH Q3D指导原则按风险等级进行分类：第一类为高毒性元素，包括As、Cd、Hg和Pb，是药品中需严格控制的杂质；第二类元素中，Co、Ni、V在药品中出现概率较高，Ru、Pd、Pt、Ir、Rh等铂族金属及Tl若非有意添加则出现概率较低，但Tl属剧毒物质；第三类包括Ba、Cr、Cu和Mo，其口服途径毒性相对较低，但需关注元素价态与暴露剂量。此外，Mn作为人体必需微量元素，过量暴露亦可产生神经毒性。元素的毒性效应与其化学形态密切相关，风险评估需综合考虑价态特征^[9]。

采用估计每日摄入量(EDI)、靶标危害系数(THQ)、总危害指数(HI)评估Pb、Cd、As、Hg、Cu对人体的非致癌健康风险，通过致癌风险(CR)和总致癌风险(TCR)评估As、Cd、Pb对人体的致癌健康风险^[16-17]。

计算公式分别为：

$$EDI = \frac{C \times IRD}{BW} \tag{3}$$

$$THQ = \frac{C \times EF \times ED \times IRD}{BW \times AT \times RFD} \tag{4}$$

$$CR = \frac{C \times IRD \times EF \times ED \times CSF}{BW \times AT} \tag{5}$$

式中C为黄芩重金属及有害元素的测定值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)；IRD为黄芩的日摄入量，参考《中国药典》(2025年版)^[1]，成人摄入量取10 g，儿童摄入量取3 g；BW为人体平均质量(成人55.9 kg，儿童32.7 kg)；EF为中药中1年的暴露频率，根据国家食品安全风险评估中心对中药材的消费调查^[18]，EF的P₉₅分位值为每年90 d^[19]；ED为中药在人一生中的暴露年限，为20年；AT为平均寿命天数=365×70=25 550；根据美国环保局提供的Cd、As、Cu、Pb、Hg参考剂量RFD值分别为0.001、0.000 3、0.04、0.004、0.000 3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，CSF是致癌斜率因子，Pb、Cd和As具有一定的致癌毒性，其CSF分别为0.008 5、6.1、1.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[20]。由于中药中同时存在多种重金属，故用HI和总致癌风险(TCR)评估其非致癌风险和致癌风险，HI为THQ_{Cd}、THQ_{As}、THQ_{Cu}、THQ_{Pb}和THQ_{Hg}的总和，TCR为CR_{As}、CR_{Cd}、CR_{Pb}之和^[20]。

黄芩不同部位中重金属及有害元素的EDI评估结果见表5，当EDI小于暂定每日耐受摄入量(PTDI)时，可认为黄芩中5种重金属及有害元素对人体健康无显著影响。根据评估结果可见，以EDI为健康风险评估指标时，黄芩根茎叶中的5种重金属及有害元素均对成人和儿童无显著健康影响，处于安全范围内。

表5 黄芩不同部位中5种重金属及有害元素的EDI评估结果($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 5 Assessment results of EDI of 5 heavy metals and harmful elements in different parts of *Scutellaria baicalensis*($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Element	PTDI limit	Root		Stem		Leaf	
		EDI _{Adults}	EDI _{Children}	EDI _{Adults}	EDI _{Children}	EDI _{Adults}	EDI _{Children}
Cu	0.500 000 00	0.001 975 12	0.001 012 93	0.001 649 27	0.000 845 82	0.001 467 05	0.000 752 37
As	0.002 140 00	0.000 018 61	0.000 009 54	0.000 032 58	0.000 016 71	0.000 048 44	0.000 024 84
Cd	0.000 830 00	0.000 005 45	0.000 002 79	0.000 008 92	0.000 004 58	0.000 008 71	0.000 004 47
Hg	0.000 570 00	0.000 001 69	0.000 000 87	0.000 027 62	0.000 014 17	0.000 005 08	0.000 002 60
Pb	0.003 570 00	0.000 046 39	0.000 023 79	0.000 123 67	0.000 063 42	0.000 216 77	0.000 111 17

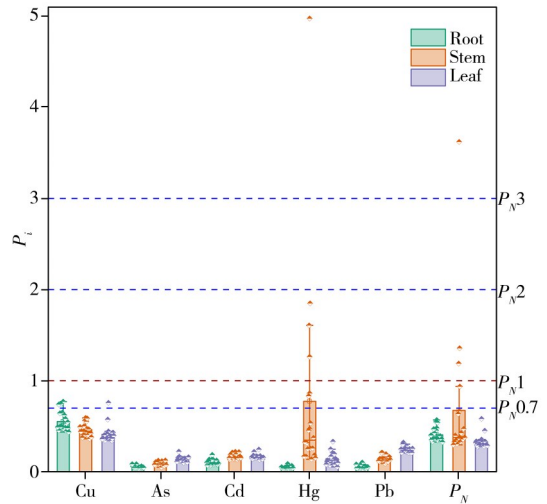


图5 黄芩不同部位的 P_i 和 P_N 条形图

Fig. 5 Bar charts of the single pollution index(P_i) and Nemerow integrated pollution index(P_N) for different parts of *Scutellaria baicalensis*

THQ 是美国环保局推荐的用于评估人类通过食物吸收重金属风险的方法, 根据《中草药重金属限量国际标准 (ISO 18664:2015. 8. 1)》规定^[21], THQ<1 时, 风险较低。考虑到黄芩用量占总食物的比例(成人取 1.5 kg, 儿童取 0.8 kg), 若 THQ(或 HI)> 6.66×10^{-3} 则认为黄芩中重金属对成人存在潜在非致癌风险; THQ(或 HI)> 3.75×10^{-3} 则认为黄芩中重金属对儿童存在潜在非致癌风险, 应当重视^[22]。

黄芩不同部位中 5 种重金属及有害元素的 THQ 值见图 6。黄芩根中的 5 种重金属及有害元素的 THQ 小于 THQ 标准值, 但 HI 高于标准值(成人 9.45×10^{-3} , 儿童 4.84×10^{-3}); 黄芩茎中 As 元素(成人 7.65×10^{-3} , 儿童 3.92×10^{-3})和 HI(成人 19.85×10^{-3} , 儿童 10.18×10^{-3})均高于标准值, Hg 元素(成人 6.49×10^{-3} , 儿童 3.33×10^{-3})接近标准值; 黄芩叶中 As 元素(成人 11.38×10^{-3} , 儿童 5.83×10^{-3})和 HI(成人 19.58×10^{-3} , 儿童 10.04×10^{-3})均高于标准值, 其余 4 种元素均小于标准值。综上, 黄芩根茎叶中的 HI 均高于标准值, 且茎和叶远高于标准值, 具有潜在的非致癌风险, 需要引起注意。

为进一步明确导致 HI 升高的主要风险因子, 对 HI 值较高的样品进行风险贡献率分析(贡献率=THQ_i/HI×100%)。结果表明, As 是贡献最高的风险元素, 其对根部 HI 的贡献率为 46.26%, 对茎、叶的贡献率分别为 38.55%、58.09%。此外, Hg 对茎部 HI 的贡献率达 32.68%, 是茎部风险的次要贡献因子。综合来看, As 是黄芩不同部位非致癌风险的主导因素, 而 Hg 在茎部的累积亦值得关注。

综上, 黄芩干燥根中存在一定的非致癌健康风险, As 是主要贡献元素。茎、叶的风险程度更高, 且茎部同时受 Hg 的显著影响。建议在黄芩种植与使用中加强对 As 的来源控制, 重点关注根部作为药用部位的安全性, 同时关注茎部 Hg 的潜在风险。

国际纯粹与应用化学联合会规定 CR 的可接受范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$, 当 CR 大于 1×10^{-4} 时, 大多数国家不可接受其风险^[23-24]。黄芩不同部位中 5 种重金属及有害元素的 CR 值见图 7, 黄芩根茎叶中的 As、Cd、Pb 及 TCR 值在成人和儿童中相对接近, 且均小于阈值 1×10^{-4} , 处于可接受范围内, 对人体不存在潜在的致癌风险。

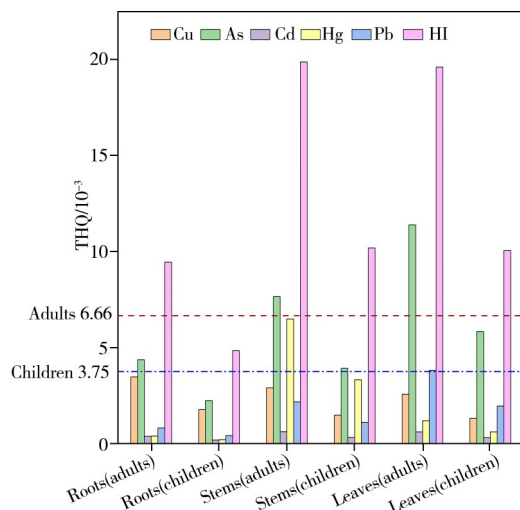


图 6 黄芩不同部位中 5 种重金属及有害元素的 THQ 值

Fig. 6 THQ values of 5 heavy metals and harmful elements in different parts of *Scutellaria baicalensis*

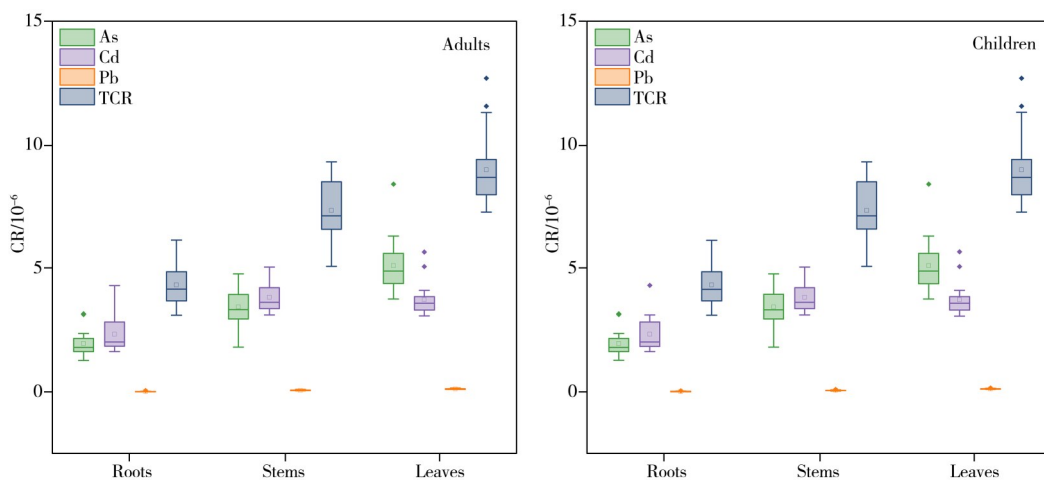


图 7 黄芩不同部位中 3 种重金属及有害元素的 CR 值

Fig. 7 CR values of 3 heavy metals and harmful elements in different parts of *Scutellaria baicalensis*

综上所述, 对黄芩不同部位重金属及有害元素的健康风险评估显示: 黄芩干燥根的 HI 超过限值, 存在一定的潜在非致癌风险; 致癌风险在可接受水平。相比之下, 部分黄芩茎样品中汞的残留量超过

安全限值且处于污染水平, 综合污染指数也提示部分批次存在污染; 茎、叶中As的THQ及其HI均高于安全阈值。值得注意的是, As在5种重点元素中与其他元素呈正相关的数量最多, 这可能与其较高的靶标危害系数有关。致癌风险评价结果显示, 黄芩根、茎、叶的致癌风险与总致癌风险均在可接受水平。

3 结 论

本研究采用ICP-MS分析了黄芩根、茎、叶中18种元素的含量特征, 结合化学计量学与健康风险评估, 发现黄芩干燥根中Pb、As、Cu、Cd、Hg的含量均未超出标准限值, 综合污染指数处于安全状态, 但HI超过安全阈值, 存在一定的非致癌风险, 其中As是主要贡献元素(贡献率46.26%), 致癌风险则在可接受水平。根、茎、叶的元素积累模式具有稳定的器官依赖性, 根部Cu含量显著高于茎、叶, 而Mn、Ba、Pb、Mo、As在叶中最高, Tl、Cr、Cd在茎中较高。值得注意的是, 部分黄芩茎样品的Hg残留量超标, 这可能与黄芩茎自身对Hg的积累能力较高有关。综上, As是黄芩根部非致癌风险的主导因子, 茎部Hg的自身高积累值得关注; 建议在黄芩种植中加强对As的来源控制, 以保障药用部位(根)的安全性。本研究未涉及煎煮溶出率及元素形态分析, 后续可结合体外模拟消化模型进一步评估真实暴露风险。

参考文献:

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China*. Beijing: China Medical Science Press(国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 北京: 中国医药科技出版社), 2025.
- [2] Hou X J, Zhang J F, Hou C Z, Zhou L J, Dai H, Zhang S Y, Li W. *Drug Eval. Res.* (侯晓杰, 张建锋, 侯长周, 周礼杰, 代华, 张石宇, 李玮. 药物评价研究), 2024, 47(11): 2688-2696.
- [3] Guo T J, Yuan X, Zou Y H, Li H J, Chen Y H, Qing Y, Zheng Y F, Liao W. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(郭亭君, 袁星, 邹昀恒, 李虹伽, 陈元惠, 卿莹, 郑勇凤, 廖婉. 中草药), 2025, 56(4): 1414-1427.
- [4] Yao X, Wu G Z, Zhao H W, Jing F, Dong H J. *Liaoning J. Tradit. Chin. Med.* (姚雪, 吴国真, 赵宏伟, 井凤, 董红敬. 辽宁中医杂志), 2020, 47(7): 215-220.
- [5] Su X R, Xu C Q. *Shandong Med. J.* (宿晓蓉, 许朝且. 山东医药), 2025, 65(9): 117-121.
- [6] Yang X Y, Liu C R, Zhao T, Wu X W, Li M, Duan G J, Gao F, Qu X L, Zhao B, Yang Y P. *Special Wild Economic Anim Plant Res.* (杨欣媛, 刘春蓉, 赵彤, 武小卫, 李敏, 段广靖, 高峰, 屈新亮, 赵博, 杨彦平. 特产研究), 2021, 43(4): 115-118, 123.
- [7] Wang S Y, Luo H Z, Xiao B Y, Liu Y, Liu M, Ouyang T. *Phys. Test. Chem. Anal.; Chem. Anal.* (王思阳, 罗恒真, 肖邦意, 刘越, 刘梦, 欧阳婷. 理化检验-化学分册), 2025, 61(10): 1208-1215.
- [8] Shen M R, Hao B, Ni L, Li H, Zhao Y X, Zhang P, Zhai W M, He Y. *Chin. Pharm. J.* (申明睿, 郝博, 倪龙, 李浩, 赵宇新, 张鹏, 翟为民, 何轶. 中国药学杂志), 2025, 60(21): 2233-2239.
- [9] Yan B F, Fu Y X, Su S L, Yan H, Wu C Y, Zhao M, Qian D W, Duan J A. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(严宝飞, 富莹雪, 宿树兰, 严辉, 吴超颖, 赵明, 钱大玮, 段金廛. 中草药), 2018, 49(22): 5418-5425.
- [10] Li B P, Dong J, Dong J R, Liu Y Y, Hou Y Y, Cai C L, Chen W R, Pang S Q, Zeng G F. *J. Instrum. Anal.* (李波平, 董洁, 董建蕊, 刘艳艳, 侯颖烨, 蔡翠玲, 陈文锐, 庞世琦, 曾广丰. 分析测试学报), 2026, 45(4): 795-803.
- [11] Liu C, Zhang C H, Huang F, Zhou X, Luo H T, Wu H Q. *J. Instrum. Anal.* (刘畅, 张春华, 黄芳, 周熙, 罗辉泰, 吴惠勤. 分析测试学报), 2025, 44(9): 1964-1970.
- [12] Zhao S W, Hua J M, Pan Y N, Han Y X, Zheng Y W, Lin J X, Yang Q J, Wang J H. *Chin. J. Appl. Ecol.* (赵书文, 化佳敏, 潘一诺, 韩迎新, 郑雅文, 蔺吉祥, 杨青杰, 王竞红. 应用生态学报), 2025, 36(6): 1923-1932.
- [13] WM/T2-2004. Green Trade Standards of Importing & Exporting Medicinal Plants & Preparations. Ministry of Commerce of China(药用植物及制剂外经贸绿色行业标准. 中华人民共和国商务部), 2005.
- [14] Fei Y Q, Xiao L, Wang B, Zhu H L, Nie J. *Chin. J. Pharm. Anal.* (费毅琴, 肖凌, 汪波, 朱海兰, 聂晶. 药物分析杂志), 2021, 41(6): 1000-1008.
- [15] Chen Y Y, Hong J S, Wang Y C, Li D C, Liu D G. *Shanxi Chem. Ind.* (陈玉园, 洪家顺, 王裕成, 李道成, 刘德根. 山西化工), 2023, 43(9): 62-65, 71.
- [16] International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. Guideline for Elemental Impurities Q3D(R2). Geneva: ICH, 2022.
- [17] Pan J X, Shen Q, Wang X T, Kang Q, Wujisi G L, He W Z, Wang C. *J. Henan Agric. Sci.* (盘菊秀, 沈琦, 王晓婷, 康琪, 勿吉斯古冷, 何伟忠, 王成. 河南农业科学), 2025, 54(2): 88-98.

(下转第1364页)