

展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2023, 29(18): 259-266.

[19] 冯 洁, 郭晔红, 朱文娟, 等. 不同寄主、产地和采收期对肉苁蓉有效成分含量的影响[J]. 中国野生植物资源, 2021, 40(5): 18-23.

[20] 刘 颖, 冯金朝, 周珊珊. 内蒙古巴彦淖尔盟地区肉苁蓉生化成分分析[J]. 干旱区资源与环境, 2009, 23(8): 171-173.

[21] Li Z Q, Hong T N, Shen G H, *et al.* Amino acid profiles and nutritional evaluation of fresh sweet-waxy corn from three different regions of China[J]. *Nutrients*, 2022, 14(19): 3887.

[22] Andrew J S. 世界食物供应中亚油酸含量高对人体健康的影响[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(3): 23-32; 16-17.

[23] 朱振宝, 张 芳, 段屹帆, 等. 我国不同产地红仁核桃及其油脂营养物质的比较分析[J]. 中国油脂, 2024, 49(1): 29-34; 49.

[24] 武文雅, 吴可心, 张 迈, 等. 基于 GC-MS 的 3 种龙胆属植物的代谢差异分析[J]. 西北林学院学报, 2023, 38(6): 203-210.

[25] TeSlaa T, Ralser M, Fan J, *et al.* The pentose phosphate pathway in health and disease[J]. *Nat Metab*, 2023, 5(8): 1275-1289.

[26] Sharkey T D. Pentose phosphate pathway reactions in photosynthesizing cells[J]. *Cells*, 2021, 10(6): 1547.

基于环烯醚萜、无机元素含量分析不同产地栀子品质

陈 培¹, 孙孝亚^{1,2}, 侯亚迪¹, 张尚格¹, 朱 晔¹, 练从龙^{1,2}, 陈随清^{1,2*}
(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 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** 分析不同产地栀子品质。**方法** ICP-MS 法测定 Mg、P、K、Ca、B、Na、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sr、Ba、Cu、Cd、As、Hg、Pb 的含量, HPLC 法测定栀子苷、京尼平龙胆双糖苷、京尼平苷酸的含量。再进行主成分分析、正交偏最小二乘法判别分析、Fisher 判别分析、相关性分析, 计算重金属元素每日最大可耐受量(EDI), 内梅罗综合污染指数进行健康风险评估与安全性评价。**结果** 河南产药材中大量元素(Mg、P、K、Ca)含量最高, 微量元素(B、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Sr、Ba)含量较高, 重金属、有害元素含量符合标准。湖南产药材中京尼平龙胆双糖苷含量最高, 江西产药材中京尼平苷酸、栀子苷含量最高。Ti、Mg、Ca 为特征元素; 不同产地药材分为 2 类, K、Ca、Mg、Fe 为差异性元素; Fe、Ti 为区分河南与其他产地药材的指标元素; Mg、K、Ca、Ti、Ni、Zn、Sr、Cu 含量与环烯醚萜含量呈负相关, Cd 含量与后者呈正相关。不同产地药材中重金属、有害元素无健康风险; 河南产药材污染水平为安全级, 并且低于其他产地; 湖南、江西部分产地药材中 Cd 的 $P_i > 1$ 。**结论** 栀子中环烯醚萜、无机元素含量有一定关联, 并且个别产地药材有 Cd 污染情况, 需引起关注。

关键词: 栀子; 品质; 产地; 环烯醚萜; 无机元素; 健康风险; 安全性

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2025)08-2506-08

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2025.08.004

Quality analysis of *Gardeniae Fructus* from different producing areas based on contents of iridoids and inorganic elements

CHEN Pei¹, SUN Xiao-ya^{1,2}, HOU Ya-di¹, ZHANG Shang-ge¹, ZHU Ye¹, LIAN Cong-long^{1,2}, CHEN Sui-qing^{1,2*}
(1. College of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. Collaborative Innovation Center for Research and Development of Whole Industry Chain of Yu-Yao, Zhengzhou 450046, China)

KEY WORDS: *Gardeniae Fructus*; quality; producing areas; iridoids; inorganic elements; health risk; safety

收稿日期: 2025-01-02

基金项目: 2024 年中央和省级财政林业项目储备库入库项目(豫财环资[2024]47号); 河南省重大科技专项(221100310400); 河南省创新生态支持专项(财科[2024]8号)

作者简介: 陈 培(2000—), 男, 硕士生, 从事中药鉴定及其资源评价研究。E-mail: chenp1113@163.com

* 通信作者: 陈随清(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 从事中药品种整理及其质量标准研究。E-mail: suiqingchen@163.com

梔子为茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实^[1]，其性味苦寒，具有泻火除烦、清热利尿、凉血解毒等功效^[2]，主要有效成分为环烯醚萜及其苷类^[3]，包括梔子苷、京尼平龙胆双糖苷、京尼平苷酸等，在我国分布广泛。其中，河南省南阳市唐河县产梔子作为“八大宛药”之一^[4]，为当地特色优势产业。

梔子品质优劣与其有效成分含量息息相关，并且无机元素可参与植物体内有机物合成^[5-6]，也与人体健康关联密切^[7]，例如 Ca 可维持身体各器官平衡^[8]，Fe 参与血红蛋白合成，Mn 与肝胆排泄有关^[9]，Cd 会引起细胞毒性，Zn 在维持机体稳态中发挥重要作用^[10]，K 与血压有关且作用于心肌^[11]，与药材保护心肌细胞、保肝利胆作用一致^[12]。研究表明，寒凉药对无机元素的富集能力较强^[13]，故药味可通过后者含量差异进行判别，对推进中药现代化具有重要意义^[14]。

ICP-MS 法相较于传统的原子吸收分光光度法，具有受干扰小、可同时测定多元素、灵敏度高、检出限低、能适应于复杂体系的痕量或超痕量元素分析等优势^[15]。本实验分别采用 HPLC、ICP-MS 法测定不同产地梔子中环烯醚萜（梔子苷、京尼平龙胆双糖苷、京尼平苷酸）、无机元素（Mg、P、K、Ca、B、Na、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sr、Ba、Cu、Cd、As、Hg、Pb）的含量，分析两者相关性，筛选优势元素，并对重金属、有害元素进行健康风险评估，旨在综合分析该药材品质。

1 材料

1.1 仪器 LC-20A 型高效液相色谱仪，配置 SPA-20A 型紫外检测器（日本岛津公司）；ICP-MS ICAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪（美国赛默飞公司）；MARS 6 型微波消解仪、EHD-40 型电热赶酸仪（美国 CEM 公司）；BSA124S-CW 型电子天平（万分之一，北京赛多利斯仪器系统有限公司）。

1.2 试剂与药材 梔子苷对照品（批号 B21661，上海源叶生物科技有限公司）；京尼平龙胆双糖苷对照品（批号 J07502101007，北京中科质检生物技术有限公司）；京尼平苷酸对照品（批号 WP23110804，四川省维克奇生物科技有限公司）。含 Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 的多元素混合标准溶液（批号 GNM-M272270-2013，质量浓度 1 000 μg/mL），含

Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、P、Si 的多元素混合标准溶液（批号 GNM-M082201-2013，质量浓度 100 μg/mL），Ge、In、Bi 单元素标准溶液（批号 GSB04-1728-2004、GSB04-1731-2004、GSB04-1719-2004，质量浓度 1 000 μg/mL）（国家有色金属及电子材料分析测试中心）。HNO₃ 为 BV-Ⅲ级（北京化学试剂研究所）；甲酸为色谱纯（天津市大茂化学试剂厂）；甲醇、乙腈均为色谱纯（美国 Fisher 公司）；其他试剂均为分析纯；水为纯净水〔屈臣氏集团（香港）有限公司〕。梔子共 43 批，经河南中医药大学陈随清教授鉴定为正品，具体见表 1。

表 1 梔子信息

Tab. 1 Information of *Gardeniae Fructus*

编号	产地	编号	产地
S1	河南省南阳市	S23	湖南省长沙市
S2	河南省南阳市	S24	湖南省邵阳市
S3	河南省南阳市	S25	江西省抚州市
S4	河南省南阳市	S26	江西省抚州市
S5	河南省南阳市	S27	江西省宜春市
S6	河南省南阳市	S28	江西省宜春市樟树市
S7	河南省南阳市	S29	江西省宜春市樟树市
S8	河南省南阳市	S30	江西省宜春市樟树市
S9	河南省南阳市	S31	江西省宜春市樟树市
S10	河南省南阳市	S32	江西省宜春市樟树市
S11	河南省南阳市	S33	江西省吉安市
S12	河南省南阳市	S34	江西省吉安市
S13	河南省南阳市	S35	江西省丰城市
S14	河南省南阳市	S36	江西省丰城市
S15	河南省南阳市	S37	江西省丰城市
S16	河南省南阳市	S38	江西省抚州市
S17	河南省南阳市	S39	福建省福州市
S18	河南省南阳市	S40	福建省福鼎市
S19	湖南省岳阳市	S41	福建省福鼎市
S20	湖南省岳阳市	S42	福建省宁德市
S21	湖南省邵阳市	S43	福建省泉州市
S22	湖南省怀化市		

2 方法

2.1 无机元素含量测定 采用 ICP-MS 法。

2.1.1 工作条件 iCAP Q 等离子体功率 1 550.00 W；等离子气流量 15.0 L/min；冷却气体积流量 14.0 L/min；辅助气体积流量 0.8 L/min；雾化器体积流量 1.19 L/min；雾化室温度 2.75 ℃；采样锥、截取锥镍，取样深度 5.00 mm；分析模式 STD，进样时间 40 s，清洗时间 40 s。测定时扣除空白，进样 3 次，每个峰检测 3 次。

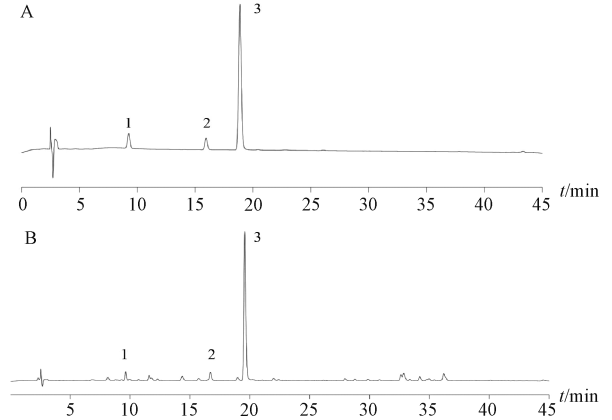
2.1.2 标准溶液、内标溶液制备 精密量取含 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、P、Si 的混合对照品溶液（100 μg/mL）1 mL，2% 硝酸定容至 50 mL，混匀，得到 2 000 μg/L 母液，2% 硝酸分别制成

1 000、500、250、50、10、5 μg/L；同法制备含微量元素、重金属元素的母液，2% 硝酸分别制成 125、100、50、25、10、5、1 μg/L（其中 Hg 为单元素标准溶液），即得标准溶液。精密量取 Ge、In、Bi 单标溶液适量，2% 硝酸稀释至 10 μg/L，即得内标溶液。

2.1.3 供试品溶液、背景空白溶液制备 精密称取药材粉末 0.2 g（过 4 号筛），置于消解管（聚四氟乙烯）中，加入 6 mL 硝酸，混匀，置于电热赶酸仪中，在 130 ℃ 下预消解 15 min，取出，冷却至室温，旋紧盖子，放入微波消解仪中，按照程序（7 min 升至 120 ℃，保持 5 min，1 200 W；5 min 升至 150 ℃，保持 10 min，1 500 W；5 min 升至 180 ℃，保持 40 min，1 200 W）消解，开盖，放入赶酸仪中，在 110 ℃ 下赶酸 40 min，冷却至室温，转移到 100 mL 量瓶中，超纯水稀释定容至 100 mL，过滤，即得供试品溶液。同法制备不加样品粉末的背景空白溶液。

2.2 环烯醚萜含量测定 采用 HPLC 法。

2.2.1 色谱条件 Agilent Extend C₁₈ 色谱柱（4.6 mm×250 mm，5 μm）；流动相乙腈（A）-0.1% 甲酸（B），梯度洗脱（0~1 min，5% A；1~5 min，5%~9% A；5~11 min，9%~12% A；11~20 min，12%~19% A；20~25 min，19%~22% A；25~32 min，22%~27% A；32~40 min，27%~34% A；40~45 min，34%~5% A）；体积流量 1.0 mL/min；柱温 30 ℃；检测波长 240 nm；进样量 10 μL，色谱图见图 1。



注：A 为对照品，B 为供试品。

1. 京尼平苷酸 2. 京尼平龙胆双糖苷 3. 栀子苷
1. geniposidic acid 2. genipin 1-gentiobioside 3. geniposide

图 1 各成分 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of various constituents

2.2.2 对照品溶液制备 精密称取京尼平苷酸、京尼平龙胆双糖苷、栀子苷对照品适量，70% 甲醇制成质量浓度分别为 0.019、0.032、0.125 mg/mL 的溶液，即得。

2.2.3 供试品溶液制备 药材粉碎，过 4 号筛，取 0.3 g 粉末至 50 mL 离心管中，加入 30 mL 70% 甲醇，称定质量，超声处理 30 min，冷却至室温，70% 甲醇补足减失的质量，摇匀，9 500 r/min 离心 5 min，取上清液，0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得。

3 结果

3.1 无机元素含量测定方法学考察 取“2.1.2”项下标准溶液适量，在“2.1.1”项工作条件下进样测定。以无机元素质量浓度为横坐标（X），响应值为纵坐标（Y）进行回归，并且连续进样“2.1.3”项下背景空白溶液 10 次，计算检测限，结果见表 2，可知各无机元素在各自范围内线性关系良好。

表 2 各无机元素线性关系

Tab. 2 Linear relationships of various inorganic elements

无机元素	回归方程	r	线性范围/ (μg·L ⁻¹)	检测限/ (μg·L ⁻¹)
B	$Y = 1.419 \times 10^4 X + 1.040 \times 10^5$	0.999 6	1~250	1.108 3
Na	$Y = 8.203 \times 10^4 X + 1.869 \times 10^7$	1.000 0	1~250	4.915 9
Mg	$Y = 5.382 \times 10^4 X + 1.030 \times 10^6$	0.999 9	10~2 000	0.631 6
Al	$Y = 6.522 \times 10^4 X + 1.514 \times 10^6$	0.999 6	1~250	4.158 9
P	$Y = 2.867 \times 10^3 X + 1.954 \times 10^5$	1.000 0	10~2 000	6.726 3
K	$Y = 7.394 \times 10^4 X + 7.214 \times 10^6$	0.999 6	10~2 000	6.532 2
Ca	$Y = 5.551 \times 10^3 X + 9.375 \times 10^5$	0.999 8	10~2 000	10.395 8
Ti	$Y = 6.344 \times 10^4 X + 2.445 \times 10^5$	1.000 0	1~250	0.286 6
V	$Y = 8.124 \times 10^4 X + 1.618 \times 10^5$	1.000 0	1~250	0.115 0
Cr	$Y = 7.296 \times 10^4 X + 2.430 \times 10^5$	1.000 0	1~250	0.125 6
Mn	$Y = 1.261 \times 10^4 X + 2.029 \times 10^5$	0.999 9	1~200	0.075 2
Fe	$Y = 3.415 \times 10^3 X + 2.203 \times 10^5$	0.999 9	1~250	3.584 4
Co	$Y = 8.856 \times 10^4 X + 2.558 \times 10^4$	0.999 9	1~250	0.020 3
Ni	$Y = 1.713 \times 10^4 X + 7.401 \times 10^4$	0.999 8	1~250	0.042 5
Cu	$Y = 4.044 \times 10^4 X + 4.854 \times 10^3$	1.000 0	1~250	0.099 5
Zn	$Y = 1.117 \times 10^3 X + 4.995 \times 10^5$	1.000 0	1~250	2.816 1
Sr	$Y = 1.511 \times 10^5 X + 6.259 \times 10^4$	1.000 0	1~250	0.035 1
Cd	$Y = 1.062 \times 10^4 X + 8.897 \times 10^4$	0.999 7	1~250	0.117 7
Ba	$Y = 1.692 \times 10^4 X + 1.410 \times 10^5$	0.999 8	1~250	0.194 8
As	$Y = 3.973 \times 10^3 X + 9.044 \times 10^3$	0.998 9	1~250	0.229 4
Hg	$Y = 4.168 \times 10^3 X + 2.782 \times 10^3$	0.999 0	1~250	0.101 0
Pb	$Y = 3.191 \times 10^4 X + 1.652 \times 10^5$	0.998 9	1~250	0.821 8

取供试品溶液（S7）适量，在“2.1.1”项工作条件下进样测定 6 次，测得 Mg、P、K、Ca、B、Na、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Cd、Ba 响应值 RSD 分别为 0.42%、0.76%、0.42%、1.09%、1.62%、2.42%、1.71%、1.68%、1.77%、1.73%、1.04%、2.09%、1.39%、1.99%、0.73%、1.63%、2.16%、2.73%、2.39%，表明仪器精密度良好。取药材粉末（S7）6 份，按

“2.1.3”项下方法制备供试品溶液，在“2.1.1”项工作条件下进样测定，测得各无机元素响应值 RSD 分别为 1.42%、2.60%、1.31%、1.72%、1.40%、1.95%、2.77%、2.67%、2.88%、2.12%、1.54%、2.00%、1.07%、2.40%、0.69%、2.05%、1.59%、2.24%、1.89%，表明该方法重复性良好。取供试品溶液（S7）适量，于 0、2、4、8、12 h 在“2.1.1”项工作条件下进样测定，测得各无机元素响应值 RSD 分别为 0.43%、0.84%、0.39%、1.07%、0.98%、2.70%、1.75%、1.11%、1.07%、1.47%、0.61%、1.64%、1.41%、1.53%、0.69%、1.62%、2.19%、2.37%、2.50%，表明溶液在 12 h 内稳定性良好。精密称取药材粉末（S7）0.1 g，共 6 份，加入适量标准溶液，按“2.1.3”项下方法制备供试品溶液，在“2.1.1”项工作条件下进样测定，测得各无机元素平均加样回收率分别为 94.30%、96.76%、96.13%、95.85%、103.14%、97.52%、104.79%、102.76%、103.73%、102.78%、102.94%、102.29%、103.67%、105.01%、101.42%、102.36%、102.75%、101.47%、102.06%，RSD 分别为 0.96%、1.22%、0.74%、0.75%、0.93%、2.04%、1.10%、1.09%、1.46%、2.02%、1.05%、1.39%、1.37%、2.24%、0.74%、1.02%、1.39%、4.85%、1.25%。

3.2 环烯醚萜含量测定方法学考察 将京尼平龙胆双糖苷、京尼平苷酸质量浓度均为 1.00 mg/mL 的对照品溶液逐级稀释至 0.5、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005 mg/mL；另取栀子苷对照品适量，制成质量浓度为 2.00 mg/mL 的溶液，并逐级稀释至 1、0.5、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005 mg/mL，在“2.2.1”项色谱条件下进样测定。以对照品质量浓度为横坐标（X），峰面积为纵坐标（Y）进行回归，得方程分别为栀子苷 $Y = 2.99 \times 10^7 X + 125\,909.41$ ， $r = 1.000\,0$ ，线性范围 0.005 ~ 2.0 mg/mL；京尼平龙胆双糖苷 $Y = 8.83 \times 10^6 X - 3\,802.44$ ， $r = 1.000\,0$ ，线性范围 0.005 ~ 0.5 mg/mL；京尼平苷酸 $Y = 1.73 \times 10^7 X - 27\,848.31$ ， $r = 1.000\,0$ ，线性范围 0.005 ~ 0.5 mg/mL。

取药材粉末（S1）适量，按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液，在“2.2.1”项色谱条件下进样测定 6 次，测得栀子苷、京尼平龙胆双糖苷、京尼平苷酸峰面积 RSD 分别为 0.81%、0.91%、0.72%，表明仪器精密度良好。取药材粉末（S1）6 份，按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液，在

“2.2.1”项色谱条件下进样测定，测得各成分峰面积 RSD 分别为 1.43%、1.27%、2.01%，表明该方法重复性良好。取药材粉末（S1）适量，按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液，于 0、2、4、8、12、24 h 在“2.2.1”项色谱条件下进样测定，测得各成分峰面积 RSD 分别为 0.75%、3.36%、1.72%，表明溶液在 24 h 内稳定性良好。精密称取药材粉末（S1）6 份，每份约 0.15 g，按 100% 水平加入对照品，按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液，在“2.2.1”项色谱条件下进样测定，计算回收率，结果见表 3。

表 3 各环烯醚萜加样回收率试验结果（ $n=6$ ）
Tab. 3 Results for recovery tests for various iridoids（ $n=6$ ）

成分	取样量/ g	原有量/ mg	加入量/ mg	测得量/ mg	回收率/ %	平均回收 率/%	RSD/ %
京尼平苷酸	0.150 0	0.61	0.61	1.20	98.15	98.73	2.23
	0.150 1	0.61	0.61	1.21	99.47		
	0.150 0	0.61	0.61	1.22	100.34		
	0.150 2	0.61	0.61	1.21	100.07		
	0.150 0	0.61	0.61	1.18	94.51		
	0.150 0	0.61	0.61	1.21	99.85		
京尼平龙胆 双糖苷	0.150 1	1.40	1.40	2.80	99.35	99.25	1.29
	0.150 1	1.40	1.40	2.80	99.01		
	0.150 0	1.40	1.40	2.78	97.95		
	0.150 2	1.40	1.40	2.80	99.69		
	0.150 1	1.40	1.40	2.78	98.06		
	0.149 9	1.40	1.40	2.83	101.45		
栀子苷	0.149 8	7.49	7.49	14.99	100.14	98.23	0.97
	0.150 1	7.49	7.49	14.82	97.82		
	0.150 2	7.49	7.49	14.81	97.78		
	0.150 1	7.49	7.49	14.82	97.83		
	0.150 0	7.49	7.49	14.81	97.68		
	0.150 1	7.49	7.49	14.84	98.10		

3.3 含量分析
3.3.1 无机元素 表 4~5 显示，大量元素方面，河南产药材中 Mg、P、K、Ca 含量最高，而福建产者中 Mg、P、Ca 含量最低，湖南产者中 Na 含量最低；微量元素方面，河南产药材中 B、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Sr、Ba 含量最高而 Mn 含量最低，湖南产者中 Na、Sr、Ba 含量最低，江西产者中 Na、Mn 含量最高而 Al、V、Cr 含量最低，福建产者中 Al 含量最高而 B、Ti、Fe、Co、Ni、Zn 含量最低；重金属、有害元素方面，河南产药材中 Cu、湖南产者中 Cd 含量最高，表明河南产药材中大量元素、微量元素丰富。2020 年版《中国药典》规定，Pb 含量不得超过 5 mg/kg，Cd 含量不得超过 1 mg/kg，As 含量不得超过 2 mg/kg，Hg 含量不

得超过 0.2 mg/kg, Cu 不得超过 20 mg/kg^[1], 而 As、Hg 未检出。
本实验中 43 批药材均未超出上述限值, 并且 Pb、

表 4 各无机元素含量测定结果 (I) (mg/kg)

Tab. 4 Results for content determination of various inorganic elements (I) (mg/kg)

产地	大量元素				微量元素						
	Mg	P	K	Ca	B	Na	Al	Ti	V	Cr	Mn
河南	175. 42	90. 96	1 339. 26	235. 10	44. 60	93. 92	57. 42	33. 72	0. 29	3. 11	16. 55
湖南	94. 66	76. 26	1 122. 35	168. 16	32. 45	55. 63	51. 44	27. 81	0. 07	1. 23	17. 53
江西	105. 24	74. 20	1 252. 56	155. 10	35. 52	117. 93	38. 14	24. 38	0. 03	1. 16	17. 87
福建	77. 52	64. 99	1 309. 76	109. 86	18. 74	73. 87	63. 75	15. 19	0. 20	1. 90	16. 66
总平均值	129. 92	80. 43	1 277. 34	185. 15	36. 94	94. 06	51. 04	27. 70	0. 16	2. 07	17. 13
变异系数/%	42. 62	35. 85	22. 47	59. 16	41. 91	47. 51	49. 20	34. 71	167. 22	95. 28	50. 92

表 5 各无机元素含量测定结果 (II) (mg/kg)

Tab. 5 Results for content determination of various inorganic elements (II) (mg/kg)

产地	微量元素						重金属、有害元素				
	Fe	Co	Ni	Zn	Sr	Ba	Cu	Cd	As	Hg	Pb
河南	134. 47	0. 13	1. 25	3. 47	26. 25	18. 95	10. 76	0. 10	—	—	—
湖南	58. 84	0. 10	0. 99	0. 51	13. 82	10. 81	7. 28	0. 28	—	—	—
江西	59. 47	0. 10	0. 90	0. 24	21. 06	16. 23	8. 81	0. 16	—	—	—
福建	58. 28	0. 10	0. 79	—	19. 45	14. 76	8. 21	0. 19	—	—	—
总平均值	90. 64	0. 11	1. 05	1. 60	22. 04	16. 44	9. 34	0. 16	—	—	—
变异系数/%	100. 93	58. 87	42. 31	244. 48	42. 92	43. 32	26. 07	56. 53	—	—	—

注：—表示低于检测限或未检出。

3. 3. 2 环烯醚萜 表 6 显示, 各环烯醚萜平均含量依次为栀子苷>京尼平龙胆双糖苷>京尼平苷酸; 三者变异系数均大于 15%, 表明不同产地药材中该类成分均存在一定差异; 湖南产药材中京尼平龙胆双糖苷含量最高, 而江西产者中京尼平苷酸、栀子苷含量最高。

表 6 各环烯醚萜含量测定结果 (mg/g)

Tab. 6 Results for content determinatin of various iridoids (mg/g)

产地	京尼平苷酸		京尼平龙胆双糖苷		栀子苷	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
河南	2. 42~8. 67	7. 27	5. 71~35. 80	24. 27	13. 77~110. 28	79. 75
湖南	5. 70~8. 14	7. 30	27. 14~45. 99	35. 41	42. 31~141. 52	94. 34
江西	6. 61~8. 91	7. 80	24. 41~44. 99	33. 54	47. 63~116. 62	95. 00
福建	6. 51~7. 51	6. 95	22. 76~39. 90	30. 96	91. 13~93. 33	92. 45
总平均值		7. 41		29. 62		88. 23
变异系数/%		17. 09		27. 70		30. 31

3. 4 数据分析

3. 4. 1 主成分分析 (PCA) 以各无机元素含量为变量, 采用 SPSS 23. 0 软件进行分析, 将相关数据进行标准化处理, 得到特征值与贡献率, 以特征值>1 为标准进行主成分提取, 共得到 5 个主成分, 特征值分别为 7. 077、3. 329、1. 848、1. 485、1. 178, 累积方差贡献率达 78. 520%, 代表性强, 可较好地解释原始变量包含的信息。主成分因子载荷矩阵见表 7, 可知主成分 1 与 Ti、Mg、Ca 含量呈较高的正相关性, 而且三者载荷值绝对值均大于 0. 8, 可作为主要特征无机元素。

3. 4. 2 正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA) 以各无机元素含量为变量, 采用 SIMCA

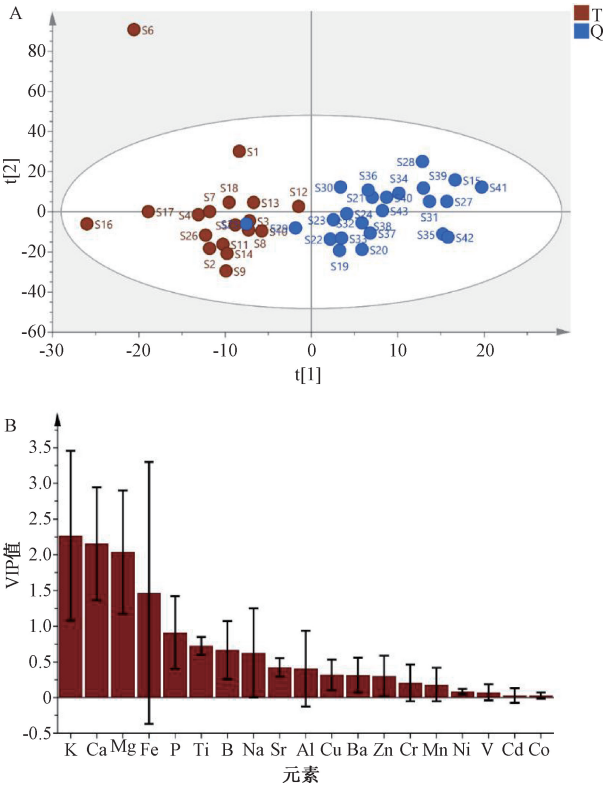
14. 1 软件进行分析, 结果见图 2A, 可知 $R^2X=0. 792$, $R^2Y=0. 713$, $Q^2=0. 527$, 均大于 0. 5, 表明模型稳定可靠; 河南产药材与湖南、江西、福建产者明显区分为 2 类, 表明前者与后三者中无机元素含量有所不同。以 VIP 值>1 为标准, 筛选出 K、Ca、Mg、Fe 作为质量差异标志物, 其中 Ca、Mg、Fe 含量存在极显著性差异 ($P<0. 01$), 可能与不同地区土壤类型相关^[16], 见图 2B。

3. 4. 3 Fisher 判别分析 对环烯醚萜、无机元素含量进行分析, 发现判别函数 1 (F1) 贡献了 59. 3% 方差, 判别函数 2 (F2) 贡献了 29. 1% 方差, 累积方差贡献率为 88. 4%, 表明联合两者时可取得良好的分类效果, 再建立其函数模型, 得

表 7 各无机元素主成分因子载荷矩阵

Tab. 7 Loading matrices for principal component factors of various inorganic elements

无机元素	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 5
Ti	0.844	-0.238	-0.075	-0.273	0.055
Mg	0.840	-0.244	-0.342	-0.127	-0.035
Ca	0.815	-0.399	-0.002	-0.144	0.129
Cu	0.764	0.012	-0.128	-0.081	-0.394
Sr	0.754	-0.180	0.158	0.422	0.049
Ba	0.737	-0.028	0.187	0.458	-0.032
B	0.726	-0.261	0.105	-0.112	-0.159
K	0.658	-0.386	0.153	0.199	0.103
Ni	0.592	0.170	0.337	-0.208	-0.381
P	0.592	-0.397	-0.137	-0.113	-0.213
Zn	0.563	-0.264	-0.281	-0.048	0.292
Cr	0.485	0.786	-0.290	-0.088	0.053
Fe	0.518	0.784	-0.255	-0.084	0.067
V	0.417	0.773	-0.308	-0.088	0.149
Co	0.501	0.706	0.283	-0.062	0.038
Mn	0.385	0.357	0.755	0.000	-0.156
Cd	-0.025	0.075	0.704	-0.325	0.326
Na	0.187	0.275	-0.041	0.858	-0.028
Al	0.459	-0.101	0.107	0.027	0.724



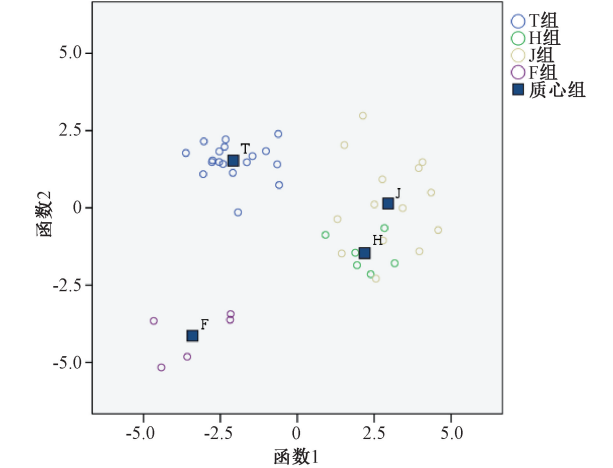
注：T 为河南产栀子，Q 为江西、福建、湖南产栀子。

图 2 OPLS-DA 得分图和 VIP 值

Fig. 2 Score plot for OPLS-DA and VIP values

$$F1 = 5.323 + 0.042X_{Mg} - 0.001X_P - 0.002X_K + 0.003X_{Ca} + 0.102X_B + 0.032X_{Na} - 0.069X_{Al} - 0.176X_{Ti} - 8.585X_V - 1.690X_{Cr} + 0.032X_{Mn} + 0.052X_{Fe} + 7.980X_{Co} - 1.606X_{Ni} -$$

$0.633X_{Cu} + 0.269X_{Zn} - 0.104X_{Sr} + 19.088X_{Cd} - 0.059X_{Ba} - 8.718X_{\text{京尼平苷酸}} + 0.803X_{\text{京尼平龙胆双糖苷}} + 0.317X_{\text{栀子苷}} + F2 = -2.723 + 0.034X_{Mg} - 0.011X_P - 0.002X_K - 0.006X_{Ca} + 0.056X_B + 0.017X_{Na} - 0.041X_{Al} + 0.087X_{Ti} - 1.417X_V - 0.055X_{Cr} - 0.043X_{Mn} - 0.002X_{Fe} + 9.452X_{Co} + 0.339X_{Ni} - 0.207X_{Cu} + 0.035X_{Zn} + 0.031X_{Sr} - 2.563X_{Cd} - 0.057X_{Ba} - 0.133X_{\text{京尼平苷酸}} + 0.180X_{\text{京尼平龙胆双糖苷}} + 0.006X_{\text{栀子苷}}$ 。分别以 x 、 y 为 F1、F2 测定值，计算特征空间分布坐标 (x, y) ，绘制药材特征分布图，见图 3，可知不同产地区分度良好，即河南产者与其他产地产者存在较大差异。



注：T、H、J、F 分别为河南、湖南、江西、福建产栀子。

图 3 栀子特征分布图

Fig. 3 Characteristic distribution plot for *Gardeniae Fructus*

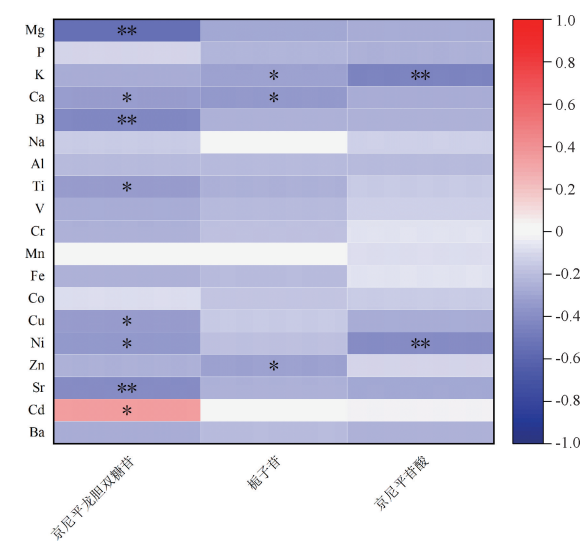
3.4.4 相关性分析

采用 SPSS 23.0 软件进行分析，结果见图 4。由此可知，环烯醚萜、无机元素含量的相关系数为 $-0.544 \sim 0.343$ ；环烯醚萜含量与大量元素含量大多呈显著负相关 ($P < 0.05$)，包括京尼平苷酸与 K，京尼平龙胆双糖苷与 Mg、Ca，栀子苷与 K、Ca；环烯醚萜含量与微量元素含量大多呈显著或极显著负相关 ($P < 0.05$, $P < 0.01$)，包括京尼平苷酸与 Ni，京尼平龙胆双糖苷与 B、Ti、Ni、Sr，栀子苷与 Zn；重金属、有害元素方面，京尼平龙胆双糖苷含量与 Cu 含量呈显著负相关 ($P < 0.05$)，而与 Cd 含量呈显著正相关 ($P < 0.05$)。

3.5 健康风险评估

3.5.1 最大耐受量

人体每日最大耐受量 (EDI) 计算公式为 $EDI = \frac{C \times IRD}{BW}$ ，其中 C 为栀子中重金属元素测定值； BW 为体质量，国际标准规定，成人为 55.9 kg，儿童为 32.7 kg^[17]； IRD 为药材每



注：* $P<0.05$ ，** $P<0.01$ 。

图 4 相关性分析图

Fig. 4 Plot for correlation analysis

表 8 各无机元素 EDI 测定结果 [mg/(kg·d)]

Tab. 8 Results for EDI determination of various inorganic elements [mg/ (kg·d)]

无机元素	成人		儿童		PTDI
	范围	平均值	范围	平均值	
Al	0.009 15~0.076 82	0.027 39	0.006 26~0.052 53	0.018 73	0.285 7
Ni	0.000 26~0.001 43	0.000 56	0.000 18~0.000 98	0.000 38	0.012
Cr	0.000 33~0.005 67	0.001 11	0.000 23~0.003 88	0.000 76	0.003
Cd	0.000 02~0.000 17	0.000 08	0.000 01~0.000 13	0.000 06	0.000 66
Cu	0.002 20~0.009 28	0.005 01	0.001 51~0.006 35	0.003 43	0.5

有害元素测定最大值， $P_i > 1$ 表明受到污染， $P_{综合} \leq 0.7$ 为安全级， $0.7 < P_{综合} \leq 1$ 为警戒级， $1 < P_{综合} \leq 2$ 为轻度污染， $2 < P_{综合} \leq 3$ 为中度污染， $P_{综合} > 3$ 为重度污染。2020 年版《中国药典》规定，药材中 $Cd \leq 1 \text{ mg/kg}$ ， $Cu \leq 20.0 \text{ mg/kg}$ 。图 5 显示，S19（产地湖南）、S24（产地湖南）、S38（产地江西）中 Cd 的 P_i 分别为 1.01、1.18、1.07，表明受到污染；河南产药材的污染状况处于安全级，而湖南、江西、福建产者处于安全级与警戒级之间，即污染药材主要来源于个别产地。

4 讨论

环烯醚萜含量测定结果表明，湖南产栀子中京尼平龙胆双糖苷平均含量最高，江西产者中京尼平苷酸、栀子苷平均含量最高。无机元素含量测定结果表明，河南产栀子中大量元素、微量元素较丰富，而且重金属、有害元素含量均未超过 2020 年版《中国药典》规定^[1]。

对不同产地栀子进行主成分分析，得到特征性元素 Ti、Mg、Ca，再采用正交偏最小二乘判别分析将其分为 2 类，得到河南产者与江西、福建、湖

日摄入量，2020 年版《中国药典》规定栀子为 6~10 g，而其临床用量为 10~30 g（儿科为 9~12 g），故以儿童不超过 12 g、成人不超过 30 g 为本实验限定用量。世界卫生组织与粮农组织下属的食品添加剂委员会规定，Al、Ni、Cr、Cd、Cu 每日暂定耐受摄入量（PTDI）分别为 0.285 7、0.012、0.003、0.000 66、0.5 mg/（kg·d），本实验将 EDI 与 PTDI 进行对比，结果见表 8，可知不同产地药材中 6 种无机元素 EDI 均小于 PTDI，即对人体健康无风险。

3.5.2 内梅罗综合污染指数 内梅罗综合污染指

数计算公式^[18]为 $P_i = \frac{C_i}{S_i}$ 、 $P_{综合} = \sqrt{\frac{P_i^2 + P_{max}^2}{2}}$ ，

其中 P_i 、 C_i 、 S_i 分别为重金属和有害元素的单项污染指数、实测值、限量标准， $P_{综合}$ 为综合污染指数， $-P_i$ 为综合污染指数平均值， P_{max} 为重金属、

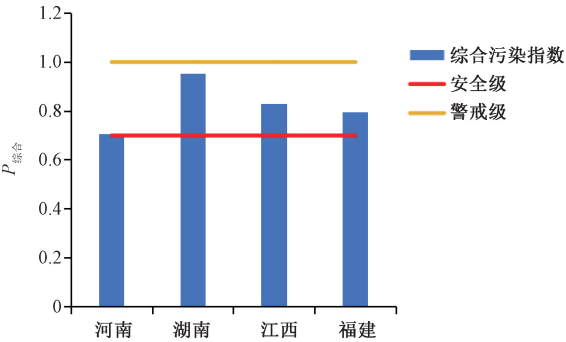


图 5 栀子综合污染指数

Fig. 5 Comprehensive pollution indices for *Gardeniae Fructus*

南产者的差异性元素为 K、Ca、Mg、Fe，表明对前者质量标准进行完善时，可从 K、Mg、Ca、Na、Fe、Ti 含量入手，但后期需添加样本来优化模型。Fisher 判别分析取得了良好的分类效果，进一步验证了模型，从化学成分、无机元素角度表明不同产地栀子品质存在差异。另外，K、Mg 属于植物生长过程的常量元素，可保证植物生长和稳态；Ca 与土壤类型（黄土地或红土地）有关；Ca、Mg 流动性大，可在植物体内容易发生迁移^[19]，表明无

机元素可能与环烯醚萜含量差异有一定的关联。

然后，分析环烯醚萜、无机元素含量的相关性，发现 Mg、K、Ca、Ti、Ni、Zn、Sr、Cu、Cd 与前者密切相关，表明 K、Mg、Ca 为栀子生长过程中必需的大量元素；影响环烯醚萜的无机元素大多呈负相关，表明前者合成与积累与后者含量存在一定联系。研究表明，Ti 可提高多种酶活性，促进蛋白质、碳水化合物合成^[20]，可能与环烯醚萜形成有关；Cu 是植物生长发育必需的微量元素，参与多种酶的组成，与植物吸收、渗透作用及氧化还原均有密切关系^[21]；Zn 可参与植物代谢和色氨酸等化学成分的合成，并且存在于人体各部位，干预酶、蛋白质的合成^[22]，推测在环烯醚萜合成积累过程中可能存在多种无机元素，有助于栀子品质形成。然而，栀子质量受多种因素的制约，故环烯醚萜、药材和土壤中无机元素、理化因子对药材质量的影响还需进一步研究。

健康风险评估可为中药质量评价体系及其元素限量标准的完善提供方向^[23]，同时满足现代人注重健康的潮流，本实验参照 2020 年版《中国药典》中重金属、有害元素的限量标准，发现不同产地、部位栀子中重金属含量均符合要求。此外，一些元素摄入过量会对人体造成不良影响，而本实验通过计算 EDI 发现，不同产地、部位栀子对健康均无明显影响。再计算内梅罗综合污染指数，发现各产地栀子中重金属、有害元素含量均处于安全级与警戒级之间，其中个别地方 Cd 单项污染指数大于 1，即受到污染。由于长期摄入含 Cd 的食物会造成肾脏慢性中毒，故需关注该元素污染情况，从而实现栀子绿色种植，确保药材安全开发利用，提升其品质。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2020 年版一部[S]. 北京：中国医药科技出版社，2020：259.

[2] 史永平，孔浩天，李昊楠，等. 栀子的化学成分、药理作用研究进展及质量标志物预测分析[J]. 中草药，2019，50(2)：281-289.

[3] 林平冬，陈丽妃，吴允昆. 栀子多糖的制备及其化学结构、生物活性研究进展[J]. 食品研究与开发，2022，43(19)：218-224.

[4] 袁国卿.“八大宛药”的历史形成[J]. 时珍国医国药，2009，20(1)：142-143.

[5] 刘晓娜，车晓青，李德芳，等. 基于多源信息融合的中药质

量标志物与质量评价研究模式[J]. 中草药，2019，50(19)：4576-4581.

[6] 顾志荣，师富贵，金 岩. 土壤无机元素与中药品质关系研究进展[J]. 广东微量元素科学，2013，20(11)：18-22.

[7] 牛芸民，杨天林. 若干重要微量金属元素的生物化学功能及其与人体健康的关系[J]. 微量元素与健康研究，2014，31(2)：78-80.

[8] 孟惠平，李冬莉，杨延哲. 钙与人体健康[J]. 微量元素与健康研究，2010，27(5)：65-67.

[9] O’ Neal S L, Zheng W. Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review[J]. *Curr Environ Health Rep*, 2015, 2(3)：315-328.

[10] 彭 云，李 洋，石亚菲，等. 金属转运蛋白 SLC39A8 的功能及作用机制研究进展[J]. 生命科学，2021，33(11)：1318-1331.

[11] 王琪格，李 迪，张 柔，等. 针药结合对心肌梗死大鼠内向整流钾离子通道相关蛋白的影响及作用机制[J]. 中华中医药学刊，2022，40(5)：243-247；280-281.

[12] 马 慷，任 美，任素娟，等. 基于网络药理学和细胞实验探讨栀子豉汤干预心肌梗死的作用[J]. 中成药，2023，45(8)：2752-2759.

[13] 邹国发，熊成成，陈艳芬，等. 基于中药药性理论的清热药现代研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志，2017，23(6)：229-234.

[14] 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.

[15] 何江龙，裴莉昕，张童童，等. 基于 ICP-MS 及多元统计分析相结合的地黄醇素发酵前后无机元素特征[J]. 中国无机分析化学，2023，13(11)：1255-1263.

[16] 王建国，张 昊，李 林，等. 施钙与覆膜对缺钙红壤花生氮、磷、钾吸收利用的影响[J]. 中国油料作物学报，2018，40(1)：110-118.

[17] 吴乾锋，刘友平，何 东，等. ICP-MS 法结合化学计量学分析杜仲叶无机元素及健康风险评估[J]. 中药材，2022，45(9)：2157-2164.

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

[19] 代 磊，邹佳佳，徐小力，等. 电感耦合等离子体质谱法分析不同产地使君子中无机元素及健康风险评估[J]. 医药导报，2023，42(8)：1204-1210.

[20] 闫 湘，涂 成，王曼如. 有益元素钛的植物营养学研究进展[J]. 中国农学通报，2017，33(27)：33-36.

[21] 王子诚，陈梦霞，杨毓贤，等. 铜胁迫对植物生长发育影响与植物耐铜机制的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报，2021，27(10)：1849-1863.

[22] 朱盼盼，马彦平，周忠雄，等. 微量元素锌与植物营养和人体健康[J]. 肥料与健康，2021，48(5)：16-18；23.

[23] 黎晓欣，路浚齐，李琼霞. 中药重金属、有害元素健康风险评估的研究进展[J]. 中国中药杂志，2024，49(17)：4630-4636.