

# 黄芪、红芪中无机元素含量差异比较

刘小云, 孙建云\*, 李拥军, 夏智恒, 薛利新, 张 甜, 谢明军

(甘肃省疾病预防控制中心, 兰州 730000)

**摘要: 目的** 比较甘肃产药食同源物质黄芪、红芪中无机元素含量差异。**方法** 使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)分别测定黄芪、红芪中 19 种无机元素的含量, 采用非参数检验分析两者中无机元素含量差异, 采用向量夹角法比较元素含量相似度, 采用主成分分析及相关性分析法确定黄芪、红芪的特征无机元素及元素间的协同或拮抗关系。**结果** 黄芪、红芪中无机元素含量有显著差异(除 Zn 外)( $P < 0.01$ ), 且黄芪中的元素总含量及大部分元素(除 Zn、Cr、Mo 外)含量低于红芪, 其中 Ca、Mg、Al、Sr、Zn、Mn 的含量都较高; 向量夹角法的评价结果显示, 黄芪、红芪中元素平均值相似度为 0.946, 中位值相似度为 0.919; 黄芪的特征无机元素有 Li、Al、Ba、Ca、Mg、B、Be、Pb, 红芪的特征元素为 As、Cr、Co、Li、Be、Al、Mo; 黄芪和红芪大多数元素至少与其他 8 种元素存在协同吸收。**结论** 黄芪和红芪无机元素含量差异明显, Ba、Ca、Mg、B、Pb 或 As、Cr、Co、Mo 元素可以作为区分黄芪和红芪的指标。

**关键词:** 黄芪; 红芪; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱法; 向量夹角法; 特征元素; 相关性分析

## Comparison of difference of inorganic elements content between *Radix astragali* and *Radix hedysari*

LIU Xiao-Yun, SUN Jian-Yun\*, LI Yong-Jun, XIA Zhi-Heng, XUE Li-Xin,  
ZHANG Tian, XIE Ming-Jun

(Gansu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT: Objective** To compare the difference of inorganic elements content in *Radix astragali* and *Radix hedysari* in Gansu Province. **Methods** Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to simultaneously determine the content of 19 kinds of inorganic elements in *Radix astragali* and *Radix hedysari*. The statistical differences of the inorganic elements were identified by nonparametric test. The similarity of element content was compared by the vector angle method, and the characteristic inorganic elements of *Radix astragali* and *Radix hedysari* as well as the synergistic or antagonistic relationships among elements were determined by principal component analysis and correlation analysis. **Results** The content of inorganic elements in *Radix astragali* and *Radix hedysari* had significant difference (except Zn) ( $P < 0.01$ ). The total content and most of inorganic elements (except Zn, Cr, Mo) in *Radix astragali* were less than that in *Radix hedysari*, both of them had high content of Ca, Mg, Al, Sr, Zn and Mn, vector angle method suggested that the average and median of inorganic elements similarity was 0.946 and 0.919. The principal component analysis showed that Li, Al, Ba, Ca, Mg, B, Be and Pb were the

基金项目: 甘肃省中医药科研课题项目(GZKP-2020-26)、甘肃省卫生行业科研计划项目(GSWSKY-2015-39)

**Fund:** Supported by the Tradition Chinese Medicine Project of Gansu Province (GZKP-2020-26), and the Health Industry Scientific Research Project of Gansu Province (GSWSKY-2015-39)

\*通信作者: 孙建云, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全风险监测及管理工作。E-mail: sunjycsd@sina.com

\*Corresponding author: SUN Jian-Yun, Master, Chief Technician, Gansu Provincial Center for Disease Control and Prevention, No.335, Duanjiantan Road, Chengguan District, Lanzhou 730000, China. E-mail: sunjycsd@sina.com

characteristic of *Radix astragali*, and As, Cr, Co, Li, Be, Al and Mo were the characteristic of *Radix hedysari*. Most of elements had positive correlations with at least other 8 kinds of inorganic elements, which meant synergistic promotion. **Conclusion** Inorganic element content of *Radix astragali* and *Radix hedysari* have significant difference, the elements of Ba, Ca, Mg, B and Pb or As, Cr, Co and Mo can be used as reference indicators for discriminate *Radix astragali* and *Radix hedysari*.

**KEY WORDS:** *Radix astragali*; *Radix hedysari*; inorganic elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; vectorial angle method; characteristic element; correlation analysis

## 0 引言

黄芪(*Radix astragali*)和红芪(*Radix hedysari*)都是补气类药材。2015《中国药典》中定义黄芪是蒙古黄芪或膜荚黄芪的干燥根,红芪为多序岩黄芪的干燥根,具有利尿脱毒、补气固表、排脓、敛疮生肌的功效<sup>[1]</sup>,都是甘肃的地道药材。研究显示含黄芪和红芪的补中益气汤和益气养血汤具有调节免疫<sup>[2-4]</sup>、抗氧化<sup>[5]</sup>和抗免疫衰老<sup>[6]</sup>的作用。在历代本草中,将红芪作为黄芪使用,并认为红芪是黄芪的优良品种<sup>[7]</sup>。1977年日本人久保道德从红芪中分离出一种黄芪中没有的抗菌成分,此后有较多研究发现黄芪和红芪的化学成分和药理作用存在明显差异<sup>[8]</sup>,红芪的免疫调节作用和补中益气药效强于黄芪<sup>[9]</sup>,黄芪和红芪含有的皂甙类型和含量<sup>[10]</sup>及能起抗炎活性的药材部位也不一样<sup>[11]</sup>,含有的有机成分、无机元素、功效成分又有一定的差异<sup>[12]</sup>,分子水平的研究结果显示黄芪和红芪亲缘关系较远<sup>[13]</sup>,黄芪和红芪吸收入血成分虽然有相同的,但是前者随时间推移稳定,而后者变化较大<sup>[14]</sup>。无机元素虽然不是中药的主要药效物质,但能影响药效活性成分的积累<sup>[15]</sup>,并与含氧、硫的有机物形成配合物,进入人体内参与多种生命过程<sup>[16]</sup>。研究表明钙(Ca)、镁(Mg)是人体必需的常量元素,参与骨骼、牙齿的构成,还参与很多酶的活动;锶(Sr)元素具有抗衰老、抗癌、促进骨修复<sup>[17]</sup>等作用;补气药中锰(Mn)、锌(Zn)含量相对较高<sup>[18]</sup>,Zn与冠心病等老年病、男性生殖系统疾病、肾病综合症、儿童健康成长等都密切相关;还有研究认为热性药的Mn含量高于寒性药,铁(Fe)含量低于寒性药,平性药钾(K)含量低于寒、热两性药<sup>[19]</sup>。因此明确药材中无机元素的种类及含量可为元素组成与药效的关系提供实验参考<sup>[20]</sup>,更好地指导临床用药。有研究对黄芪<sup>[21]</sup>和红芪<sup>[22]</sup>中多种微量元素进行了检测和分析,也有对两者中元素的含量进行比较分析的文献<sup>[23-24]</sup>。当所分析物质含量较小时,常规的主成分分析法不能有效区分其差异,而向量夹角法可以根据向量相似度对药材品质进行分类<sup>[25]</sup>,适合分析同属药材的相似度<sup>[26]</sup>。本研究用向量夹角法分析黄芪和红芪无机元素指纹图谱相似度,余弦值越接近于1,则越相似<sup>[27]</sup>。

药食同源物质是指按照传统既是食品又是中药材的物质。2020年国家卫生健康委与国家市场监督管理总局拟将黄芪(红

芪)列为食药物质<sup>[28]</sup>,而甘肃作为黄芪(红芪)种植的主要区域,被列为试点地区。本研究采集甘肃不同产地的黄芪、红芪样品,用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法测定其中19种元素锂(Li)、铍(Be)、硼(B)、镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、锶(Sr)、钼(Mo)、镉(Cd)、钡(Ba)、铊(Tl)、铅(Pb)的含量,并对黄芪、红芪中无机元素含量、元素分布特征、主成分以及元素间相关性等方面的差异进行比较,以期为黄芪、红芪作为药食同源物质的合理选用和药理分析、安全食用提供更多的数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验用黄芪58份,采自陇南、渭源、岷县、陇西、漳县、榆中和永登;红芪48份样品,采自甘肃省宕昌、漳县、渭源、武都和陇西。黄芪、红芪样品均经甘肃省药品检验研究院鉴定。

MES-16多元素混标(100.0 μg/mL,美国Accustandard Inc公司);B单元素标准溶液(GSB04-1716-2004)、Al单元素标准溶液(GSB04-1713-2004)、Ba单元素标准溶液(GSB04-1717-2004)(1000.0 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);调谐液Tune A[质量浓度(10.0±0.1) μg/L,美国Thermo Fisher Scientific公司];硝酸(超级纯,德国默克公司)。

### 1.2 仪器与设备

X Series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo Scientific公司);UltraWAVE 超级微波消解平台(意大利Milestone公司);FA2004 万分之一电子分析天平(上海沪粤明科学仪器有限公司);Milli-Q 纯水仪(电阻率18.2 MΩ·cm,美国Millipore公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品准备

先用自来水将黄芪和红芪样品上的泥土冲洗干净,再用蒸馏水清洗后自然风干,粉碎后过80目筛,备用。

#### 1.3.2 样品前处理

称取样品0.5 g(精确到0.0001 g)于石英试管中,加少

量超纯水润湿样品, 再加 2 mL 超纯硝酸后加盖, 预消解过夜; 微波消解完成后, 溶液转移并用纯水定容至 100 mL 待测, 同时做试剂空白。

### 1.3.3 样品测定

用调谐液调试 ICP-MS 仪器, 待灵敏度、氧化物和双电荷化合物指标达到测定要求, 仪器工作参数设置: 射频功率为 1340 W, 玻璃球锥形雾室, 辅助气流速 0.80 L/min, 载气流速 0.85 L/min, 冷却气流速 13.0 L/min; 测量方式为跳峰模式; 测量通道 3, 测量时间 90 s, 冲洗时间 30 s, 采样锥(Ni) 1.1 mm, 截取锥(Ni) 0.75 mm, 检测 19 种元素的同位素  $^7\text{Li}$ 、 $^9\text{Be}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{44}\text{Ca}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{88}\text{Sr}$ 、 $^{95}\text{Mo}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{137}\text{Ba}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 。

各元素标准溶液逐级稀释, 配制标准系列。其中 Li、Be、Cr、Co、Ni、Zn、As、Mo、Cd、Tl、Pb 配制成 0.2、0.5、1.0、5.0、20.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/L}$  的标准系列; B、Mg、Ca、Mn、Cu、Al、Sr、Ba 配制成 0.5、1.0、5.0、20.0、50.0、100.0、250.0、500.0  $\mu\text{g/L}$  的标准系列; 每个标准系列加入 10  $\mu\text{g/L}$  的内标溶液, 并用 2% 硝酸(V:V)定容。

在 ICP-MS 仪器最优状态测定, 以元素质量浓度( $X$ , mg/kg)为横坐标、响应值为纵坐标, 绘制标准曲线( $Y$ )。在相同条件下测定试剂空白及试样溶液。

## 1.4 数据处理

### 1.4.1 无机元素含量分析及主成分分析

数据统计分析采用 SPSS 18.0。由于黄芪和红芪样本量不相同、有些元素含量不符合正态分布, 用 Mann-Whitney U 检验对数据进行分析, 用中位数( $M$ )、25%和 75%分位值

( $Q_1$ ~ $Q_3$ )对结果进行统计描述,  $Z$  统计值小于 0 表示前者的中位值小于后者, 反之则是大于后者; 双侧检验水准  $\alpha=0.05$ ,  $P<0.05$  时有显著性差异,  $P<0.01$  时有极显著差异。

主成分分析用 SPSS 因子分析。主成分分析是为了用尽可能少的因子来解释监测变量的特征。因子分析通过降维, 采用少数几个主成分代表原始监测变量的大部分信息, 特征根和贡献率是选择主成分的依据。

### 1.4.2 指纹图谱相似度评价

用向量夹角法评价无机元素指纹图谱相似度<sup>[29]</sup>。指纹图谱的相似度用夹角余弦的相似度进行表征, 对黄芪、红芪中无机元素含量中位值及平均值分别求取夹角余弦值, 余弦值越接近于 1, 则越相似。

## 2 结果与分析

### 2.1 线性关系考察

用 ICP-MS 测得黄芪和红芪中 19 种元素的标准曲线, 相关系数都大于 0.9990, 线性关系良好; 检出限较低, 能满足测定的需要, 结果见表 1。

### 2.2 黄芪、红芪中元素含量分析

如表 2, 除 Zn 元素在两者中的含量没有差异外, 其余 18 种元素都有极显著差异( $P<0.01$ )。黄芪中 Zn、Cr、Mo 3 种元素的含量比红芪中的高, 其他 16 种元素含量及 19 种元素的总含量都低于红芪。黄芪含量较高的前 6 个元素分别是 Ca、Mg、Al、Zn、Sr、Mn, 红芪含量较高的前 6 个元素分别是 Ca、Mg、Al、Sr、B、Zn。

表 1 各元素回归方程、相关系数和线性范围

Table 1 Regression equations, correlation coefficients, and linear ranges of determined elements

元素	线性方程	相关系数( $r^2$ )	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	检出限/ $(\mu\text{g/L})$
Li	$Y=9478.78X+418.34$	0.9999	0.2~100.0	$1.5\times 10^{-2}$
Be	$Y=1800.84X+10.83$	0.9999	0.2~100.0	$1.5\times 10^{-3}$
B	$Y=2849.32X+7150.50$	0.9999	0.5~500.0	$4.5\times 10^{-3}$
Mg	$Y=10145.72X+5730.25$	0.9999	0.5~500.0	$2.0\times 10^{-2}$
Al	$Y=12678.59X+10688.37$	0.9999	0.5~500.0	$3.0\times 10^{-2}$
Ca	$Y=588.93X+70704.84$	0.9993	0.5~500.0	$7.0\times 10^{-1}$
Cr	$Y=12624.76X+9716.22$	0.9999	0.2~100.0	$4.5\times 10^{-3}$
Mn	$Y=28730.38X+1505.99$	0.9998	0.5~500.0	$3.0\times 10^{-3}$
Co	$Y=14473.94X+67.51$	0.9999	0.2~100.0	$1.5\times 10^{-3}$
Ni	$Y=2800.03X+325.00$	0.9999	0.2~100.0	$3.5\times 10^{-3}$
Cu	$Y=3212.49X+509.15$	0.9999	0.5~500.0	$4.5\times 10^{-3}$
Zn	$Y=2683.95X+5622.76$	0.9999	0.5~500.0	$4.0\times 10^{-2}$
As	$Y=2175.61X-116.68$	0.9999	0.2~100.0	$4.5\times 10^{-3}$
Sr	$Y=440532.64X+404.19$	0.9997	0.5~500.0	$4.5\times 10^{-3}$
Mo	$Y=4602.56X+50.83$	0.9999	0.2~100.0	$3.0\times 10^{-3}$
Cd	$Y=3505.70X+1.67$	0.9999	0.2~100.0	$3.0\times 10^{-3}$
Ba	$Y=5143.94X+190.00$	0.9999	0.5~500.0	$1.5\times 10^{-2}$
Tl	$Y=18308.04X+285.00$	0.9999	0.2~100.0	$3.5\times 10^{-3}$
Pb	$Y=59137.70X+706.66$	0.9995	0.2~100.0	0.0035

表 2 黄芪和红芪中无机元素含量比对分析(mg/kg)  
Table 2 Comparison the content of elements in *Radix astragali* and *Radix hedysari* (mg/kg)

元素	M (Q <sub>1</sub> ~ Q <sub>3</sub> )		Z	P
	黄芪(n=58)	红芪(n=47)		
Li	0.181 (0.127~0.232)	0.318 (0.293~0.464)	-7.044	<0.001
Be	0.008 (0.006~0.011)	0.013 (0.009~0.019)	-5.259	<0.001
B	2.194 (-3.517~5.207)	33.217 (10.440~69.100)	-7.617	<0.001
Mg	1294.057 (1184.309~1444.464)	1976.586 (1787.000~2253.000)	-7.198	<0.001
Al	204.530 (169.599~266.057)	436.240 (339.000~542.000)	-6.857	<0.001
Ca	1626.421 (1409.742~1883.305)	6021.098 (4998.000~7367.000)	-8.635	<0.001
Cr	1.300 (0.925~1.740)	0.631 (0.443~0.999)	-4.782	<0.001
Mn	9.411 (-7.057~10.751)	11.033 (9.000~14.590)	-3.345	0.001
Co	0.064 (0.050~0.081)	0.169 (0.140~0.217)	-8.500	<0.001
Ni	1.217 (1.059~1.683)	2.944 (1.500~3.950)	-5.439	<0.001
Cu	4.629 (3.303~5.813)	6.111 (4.720~7.370)	-4.002	<0.001
Zn	21.125 (18.054~25.687)	18.497 (17.100~23.480)	-1.508	0.132
As	0.135 (0.106~0.164)	0.176 (0.148~0.213)	-4.208	<0.001
Sr	10.158 (6.362~19.293)	50.031 (32.330~85.000)	-7.527	<0.001
Mo	4.715 (2.842~6.148)	2.604 (1.140~4.460)	-3.087	0.002
Cd	0.021 (0.015~0.028)	0.059 (0.043~0.088)	-7.946	<0.001
Ba	4.067 (3.109~4.889)	7.595 (5.900~10.220)	-7.334	<0.001
Tl	0.006 (0.004~0.009)	0.017 (0.013~0.020)	-7.630	<0.001
Pb	0.076 (0.038~0.173)	0.172 (0.132~0.245)	-4.053	<0.001
总量	3211.398 (2871.567~3641.511)	9007.192 (7435.962~10245.245)	-8.668	<0.001

注: P<0.05, 有显著差异; P<0.01, 有极显著差异。

### 2.3 指纹图谱及元素相似度分析

以黄芪、红芪中 19 种元素含量为纵坐标, 元素原子序数为横坐标, 绘制黄芪、红芪无机元素指纹图谱, 由于不同元素含量数量级跨度较大, 纵坐标采用分段作图法, 见图 1。可以看出, 黄芪和红芪元素指纹图谱的走势和峰型很相似。

用向量夹角法分别计算 58 份黄芪和 48 份红芪元素的夹角余弦值, 以两者 19 种元素的平均值来比较, 夹角余弦值为 0.946, 即两者元素平均值的相似度为 0.946; 用两者 19 种元素中位值来比较, 夹角余弦值为 0.919, 即两者元素中位值的相似度为 0.919。根据余弦值越接近于 1 越相似的原则分析, 黄芪和红芪元素含量是不同的, 中位值的差异大于平均值。

### 2.4 无机元素主成分分析

以黄芪中 19 种无机元素含量为变量进行主成分分析, 先对元素含量进行标准化, 结果提取 6 个主成分, 主成分

分析特征值及累积贡献率见表 3, 前 6 个主成分累计贡献率为 84.820%, 即用这 6 因子模型能反映黄芪无机元素含量状况。

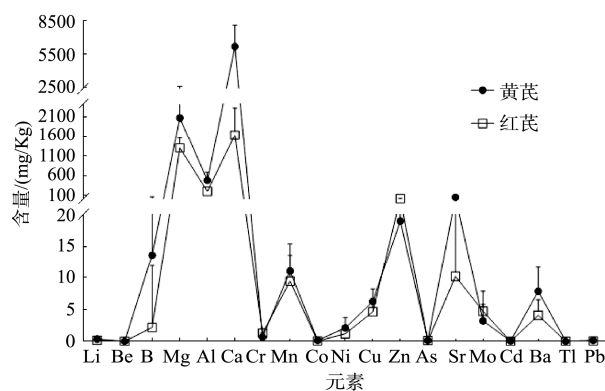


图 1 黄芪和红芪无机元素指纹图谱  
Fig.1 Inorganic elemental fingerprint of *Radix astragali* and *Radix hedysari*

表3 主成分初始特征值及累积贡献率

Table 3 Initial eigenvalues and cumulative contribution rates of principal components

主成分	初始特征值		累积贡献率/%
	特征值	方差贡献率/%	
1	7.899	41.571	41.571
2	2.636	13.876	55.447
3	1.660	8.737	64.183
4	1.519	7.993	72.176
5	1.307	6.881	79.057
6	1.095	5.763	84.820

用载荷矩阵通过降维原理分析(表4),可以看出第1主成分中Li(0.893)、Al(0.931)系数较高,第2主成分Ba(0.926)系数较高,第3主成分Ca(0.904)、Mg(0.829)系数较高,第4主成分B(0.803)系数较高,第5主成分Be(0.803)系数较高,第6主成分Pb(0.873)系数较高,故可以认为Li、Al、Ba、Ca、Mg、B、Be、Pb是黄芪的特征无机元素。

本实验室之前做过红芪中19种元素Li、Be、B、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Tl和Pb的主成分分析,认为As、Cr、Co、Li、Be、Al、Mo是红芪的特征无机元素<sup>[30]</sup>,累积贡献率为81.3%。

## 2.5 元素间相关性分析

### 2.5.1 黄芪

黄芪中大多数元素与其他元素都存在显著或极显著的正相关性,见表5。其中有16种元素至少与其他8种元素有协同吸收关系。除了B-Li、B-Cu、B-Ba间有显著的正相关,B与其他元素没有相关性;除Ca-Mg、Ca-Cu、Ca-Sr、Ca-Cd有极显著正相关外,Ca与其他元素没有相关性;除Pb-Mg间有显著负相关,Pb-Zn、Pb-Cd有显著正相关外,Pb与其他元素没有相关性。

### 2.5.2 红芪

红芪中大多数元素含量与其他元素都存在显著或极显著的正相关性,见表6。其中有15种元素至少与其他8种元素有协同吸收关系。除了B-Li间有显著的正相关,B与其他元素没有相关性;除Mg-Ca、Mg-Sr、Mg-Mo、Mg-Cd、Mg-Ba、Mg-Pb有显著或极显著正相关外,Mg与其他元素没有相关性;除Ni-Sr、Ni-Mo间有显著或极显著负相关,Ni-Ca、Ni-Co、Ni-Cd、Ni-Ba、Ni-Tl有显著或极显著正相关外,Ni与其他元素没有相关性;除Mo-Mg、Mo-Cu、Mo-Sr有极显著正相关,Mo-Ni间有显著负相关外,

Mo与其他元素没有相关性。

表4 旋转成份矩阵

Table 4 Rotational composition matrix

元素	成份					
	1	2	3	4	5	6
Li	0.893	0.196	0.117	0.258	0.128	-0.005
Be	0.489	0.074	-0.077	-0.010	0.803	-0.046
B	-0.019	0.146	-0.088	0.803	0.218	-0.168
Mg	0.190	0.037	0.829	0.160	0.003	-0.221
Al	0.931	0.214	0.020	-0.023	0.145	0.054
Ca	-0.050	0.078	0.904	0.025	0.055	0.058
Cr	0.815	0.110	0.008	0.227	-0.059	-0.020
Mn	0.588	0.707	0.069	0.056	0.157	-0.024
Co	0.780	0.472	0.160	0.025	0.303	0.089
Ni	0.447	0.664	0.188	-0.117	0.309	0.139
Cu	0.385	0.469	0.398	0.524	0.007	0.158
Zn	0.361	0.513	-0.002	0.262	0.180	0.509
As	0.854	0.198	0.077	0.051	0.311	0.118
Sr	0.189	0.145	0.509	0.701	-0.165	-0.093
Mo	0.302	-0.155	0.207	0.691	-0.152	0.352
Cd	0.015	0.020	0.429	0.139	0.669	0.470
Ba	0.170	0.926	0.035	0.167	0.056	-0.071
Tl	0.203	0.508	-0.060	-0.015	0.771	-0.124
Pb	0.007	-0.019	-0.145	-0.089	-0.027	0.873

## 3 结论

本研究通过对两者无机元素含量分析发现,黄芪、红芪中Ca、Mg、Sr、Zn、Mn的含量较高,都是人体健康必需元素。黄芪、红芪有共同的特征无机元素Li、Al、Be,但是黄芪其他特征无机元素是Ba、Ca、Mg、B、Pb,而红芪是As、Cr、Co、Mo;黄芪和红芪大多数元素(至少与其他8种元素)间有协同吸收,但是黄芪中B、Ca、Pb与其他元素的相关性较少,其中Pb与Mg存在拮抗吸收;红芪中B、Mg、Ni、Mo与其他元素的相关性较差,Ni元素与Sr、Mo元素间有拮抗吸收。

总体来说,黄芪和红芪的无机元素指纹图谱、元素主成分、元素间的相关性,都存在一定的差异,本研究可以为正确选用黄芪和红芪提供一定的数据支持。

表 5 黄芪元素间相关性分析结果  
Table 5 Results of correlation analysis in *Radix astragal*

	Li	Be	B	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Ba	Tl	Pb	
Li	1																			
Be	0.539**	1																		
B	0.236*	0.11	1																	
Mg	0.308**	0.047	0.134	1																
Al	0.909**	0.553**	0.075	0.157	1															
Ca	0.073	-0.032	0.037	0.633**	0.029	1														
Cr	0.717**	0.378**	0.193	0.195	0.733**	0.002	1													
Mn	0.702**	0.447**	0.18	0.21	0.687**	0.105	0.515**	1												
Co	0.879**	0.622**	0.115	0.255*	0.895**	0.167	0.621**	0.863**	1											
Ni	0.542**	0.440**	0.088	0.235*	0.632**	0.167	0.447**	0.746**	0.784**	1										
Cu	0.611**	0.243*	0.339**	0.430**	0.465**	0.399**	0.534**	0.542**	0.586**	0.506**	1									
Zn	0.464**	0.358**	0.197	0.064	0.504**	0.068	0.395**	0.549**	0.592**	0.578**	0.616**	1								
As	0.856**	0.631**	0.153	0.235*	0.885**	0.102	0.635**	0.751**	0.882**	0.591**	0.433**	0.542**	1							
Sr	0.458**	-0.043	0.45	0.549**	0.155	0.420**	0.337**	0.281*	0.269*	0.138	0.678**	0.171	0.164	1						
Mo	0.402**	-0.019	0.276	0.254*	0.191	0.154	0.302*	0.133	0.216	-0.039	0.529**	0.379**	0.295*	0.578**	1					
Cd	0.194	0.421**	0.136	0.230*	0.162	0.409**	0.029	0.158	0.363**	0.394**	0.310**	0.376**	0.304*	0.195	0.234*	1				
Ba	0.409**	0.213	0.257*	0.131	0.353**	0.107	0.258*	0.779**	0.611**	0.608**	0.570**	0.517**	0.363**	0.305*	0.022	0.077	1			
Tl	0.364**	0.796**	0.167	0.052	0.365**	-0.011	0.181	0.600**	0.597**	0.613**	0.310**	0.387**	0.48**	-0.029	-0.135	0.397**	0.556**	1		
Pb	-0.011	-0.02	-0.113	-0.260*	0.032	-0.071	-0.013	-0.019	0.036	0.078	-0.002	0.272*	0.089	-0.161	0.123	0.258*	-0.082	-0.110	1	

注: \*\*表示有极显著相关,  $P<0.01$ ; \*表示有显著相关,  $P<0.05$ , 下同。

表 6 红芪元素间相关性分析结果  
Table 6 Results of correlation analysis in *Radix hedysari*

	Li	Be	B	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Ba	Tl	Pb	
Li	1																			
Be	0.310*	1																		
B	0.625**	-0.14	1																	
Mg	0.218	0.159	0.132	1																
Al	0.413**	0.914**	0.097	0.184	1															
Ca	0.448**	0.285*	0.071	0.428**	0.274*	1														
Cr	0.570**	0.532**	0.107	0.077	0.465**	0.258*	1													
Mn	0.518**	0.574**	0.023	0.141	0.592**	0.466**	0.532**	1												
Co	0.423**	0.630**	-0.134	0.169	0.475**	0.524**	0.574**	0.638**	1											
Ni	-0.002	0.187	-0.097	0.109	0.031	0.328*	0.225	0.035	0.557**	1										
Cu	0.245*	0.139	0.113	0.228	0.309*	0.245*	0.155	0.529**	0.113	-0.201	1									
Zn	0.234	0.019	0.096	0.095	0.032	0.345**	0.015	0.417**	0.331*	-0.043	0.479**	1								
As	0.463**	0.611**	-0.125	0.106	0.511**	0.382**	0.568**	0.554**	0.663**	0.089	0.127	0.231	1							
Sr	0.18	0.117	-0.011	0.561**	0.225	0.332*	-0.064	0.319*	-0.011	-0.392**	0.406**	0.175	0.089	1						
Mo	0.084	0.068	0.088	0.496**	0.205	0.128	-0.001	0.113	-0.112	-0.321*	0.532**	0.129	-0.003	0.603**	1					
Cd	-0.074	0.474**	-0.067	0.288*	0.342**	0.143	0.278*	0.047	0.375**	0.436**	-0.013	0.015	0.226	-0.146	0.197	1				
Ba	0.507**	0.241	0.204	0.353**	0.260*	0.559**	0.420**	0.467**	0.454**	0.335*	0.181	0.295*	0.379**	0.167	0.024	0	1			
Tl	0.297*	0.559**	0.108	0.212	0.467**	0.311*	0.603**	0.250*	0.508**	0.383**	0.032	0.013	0.564**	-0.148	0.09	0.620**	0.413**	1		
Pb	0.392**	0.418**	0.126	0.273*	0.428**	0.408**	0.421**	0.369**	0.357**	-0.07	0.211	0.207	0.574**	0.095	0.153	0.337**	0.141	0.482**	1	

## 参考文献

- [1] 陈茂鑫, 侯敏. 黄芪与红芪化学成分及药理作用研究进展与比较[J]. 中医药导报, 2019, 25(8): 126–128.  
CHEN MX, HOU M. Comparison of the chemical components and pharmacological actions between huangqi (*Radix astragali*) and Hongqi (*Radix hedysari*) [J]. Guid J Tradit Chin Med Pharm, 2019, 25(8): 126–128.
- [2] 桂曼曼, 张李峰, 李雪嫣, 等. 比较含黄芪和含红芪的补中益气汤对小鼠免疫功能的影响[J]. 中医杂志, 2012, 53(2): 145–147.  
GUI MM, ZHANG LF, LI XY, et al. Comparison of effect of buzhong yiqi decoction containing *Astragalus membranaceus* and containing *Radix hedysari* on immunologic function of mice [J]. J Tradit Chin Med, 2012, 53(2): 145–147.
- [3] 马芹颖, 王彦永, 马晓伟, 等. 快速老化小鼠 SAMP8 的增龄性老化特征研究[J]. 新医学, 2013, 44(6): 415–419.  
MA QY, WANG YY, MA XW, et al. Research on age-related characteristic of senescence accelerated mouse SAMP8 [J]. New Chin Med, 2013, 44(6): 415–419.
- [4] 邢文婷, 张李峰, 卫东锋, 等. 红芪替代补中益气汤中的黄芪对老龄小鼠脾 T 淋巴细胞的影响[J]. 中成药, 2014, 36(3): 450–456.  
XING WT, ZHANG LF, WEI DF, et al. Substitution of *Hedysari Radix* for *Astragali Radix* in Buzhong Yiqi decoction results in change of spleen T lymphocytes of aging mice [J]. Chin Tradit Pat Med, 2014, 36(3): 450–456.
- [5] 郭菊梅, 杨光, 陈慧昱, 等. 红芪替换黄芪后益气养血汤对老龄鼠抗氧化损伤及抗衰老作用的比较研究[J]. 西部中医药, 2014, 27(8): 7–10.  
GUO JM, YANG G, CHEN HY, et al. Comparative study between Yiqi BuXue Tang and the one replacing Huangqi by Hongqi on anti-oxidative damage and anti-aging of senile rats [J]. Western J Tradit Chin Med, 2014, 27(8): 7–10.
- [6] 李纬, 程卫东, 张文君, 等. 含红芪、黄芪的益气养血汤对 SAMP8 小鼠免疫衰老及 p38MAPK 表达的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(24): 105–110.  
LI W, CHEN WD, ZHANG WJ, et al. Effects of Yiqi Yangxue Tang containing *Radix Astragali* or *Radix Hedysari* on immunosenescence and p38MAPK expression of SAMP8 mice [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2016, 22(24): 105–110.
- [7] 叶迎, 王瑞海, 柏冬, 等. 甘肃不同产地及不同生长年限红芪和黄芪中 4 种异黄酮类成分的含量对比[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(9): 52–58.  
YE Y, WANG RH, BAI D, et al. Comparison on contents of 4 kinds of isoflavones in *Hedysari Radix* and *Astragali Radix* from different habitats and different years of growth in Gansu [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2018, 24(9): 52–58.
- [8] 白海英, 张凯雪, 包芳, 等. 黄芪和红芪对比研究进展[J]. 西北药学杂志, 2020, 35(3): 460–466.  
BAI HY, ZHANG KX, BAO F, et al. Progress in the comparative study of *Astragali Radix* and *Hedysari Radix* [J]. Northwest Pharm J, 2020, 35(3): 460–466.
- [9] 牛江涛, 曹瑞, 司昕蕾, 等. 红芪与黄芪免疫调节和抗氧化作用对比研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(4): 21–23.  
NIU JT, CAO R, SI XL, et al. Advances in research on immune regulation and antioxidation of *Hedysari Radix* and *Astragali Radix* [J]. Chin Arch Tradit Chin Med, 2021, 39(4): 21–23.
- [10] LIU Y, ZHANG XJ, ZH YY, et al. Comparative chemical analysis of *Radix Astragali* and *Radix Hedysari* by HPLC [J]. Nat Pro Res, 2012, 26(20): 1935–1938.
- [11] BAI HY, ZHENG WH, HAN SH, et al. Metabolomic determination of specialized metabolites using liquid chromatography-tandem mass spectrometry in the traditional chinese medicines *Astragali Radix* and *Hedysari Radix* [J]. Nat Prod Commun, 2020, 15(1): 1–13.
- [12] 李越峰, 张育贵, 牛江涛, 等. 红芪和黄芪的比较研究[J]. 时珍国医国药, 2019, 30(10): 2462–2463.  
LI YF, ZHANG YG, NIU JT, et al. Comparison the difference *Radix Hedysari* and *Radix astragali* [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2019, 30(10): 2462–2463.
- [13] 张蔓, 孙红国, 吴海燕, 等. 甘肃不同产地黄芪与红芪的 ISSR 指纹图谱鉴别研究[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(12): 2917–2919.  
ZHANG M, SUN HG, WU HY, et al. ISSR analysis on *Radix Astragali* and *Radix Hedysari* from different regions of Gansu [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2013, 24(12): 2917–2919.
- [14] 许京, 叶迎, 王瑞海, 等. 甘肃红芪和黄芪血清移行成分对比研究[J]. 中国中医基础医学杂志, 2019, 25(2): 228–232.  
XU J, YE Y, WANG RH, et al. Comparative study on the composition of serum of *Radix Hedysari* and *Radix Astragalus* [J]. Chin J Basic Med Tradit Chin Med, 2019, 25(2): 228–232.
- [15] 孙天雄, 李成义, 贾妙婷, 等. 红芪中的无机元素及其与药效活性成分关系的研究进展[J]. 中国现代中药, 2021, 23(12): 2196–2200.  
SUN TX, LI CY, JIA MT. Progress in research on the relationship between inorganic elements and effective ingredients in *Hedysari Radix* [J]. Mod Chin Med, 2021, 23(12): 2196–2200.
- [16] 张柯瑶, 郭惠, 王媚, 等. 扶正固本类中药中微量元素含量测定及药效关系研究[J]. 陕西中医, 2017, 38(3): 398–400.  
ZHANG KY, GUO H, WANG M, et al. The elements content determination of Fuzheng Guben and the relationship study between content and efficacy [J]. Shaanxi J Tradit Chin Med, 2017, 38(3): 398–400.
- [17] 位秀丽, 张秀琴, 周毅德. 锶与人体健康关系[J]. 微量元素与健康研究, 2020, 37(5): 70–72.  
WEI XL, ZHANG XQ, ZHOU YD. The relationship between strontium and human health [J]. Stud Trace Elem Health, 2020, 37(5): 70–72.
- [18] 包永睿, 孟宪生, 杨欣欣, 等. 补气药中微量元素的分析研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2009, 11(6): 220–222.  
BAO YR, MENG XS, YANG XX, et al. Analysis of trace elements in medicine to restore vital energy [J]. J Liaoning Univ Tradit Chin Med, 2009, 11(6): 220–222.
- [19] 李扬, 冯旭, 宋炯, 等. 中药药性的研究方法进展[J]. 医学信息, 2018, 31(13): 38–40.  
LI Y, FENG X, SONG G, et al. Progress in research methods of medicinal properties of traditional chinese medicine [J]. J Med Inf, 2018, 31(13): 38–40.
- [20] SHAO MY, LI XJ, ZHENG K, et al. Inorganic elemental determinations of marine traditional Chinese medicine meretricis concha from Jiaozhou bay: The construction of inorganic elemental fingerprint based on

- chemometric analysis [J]. *J Ocean Univ China*, 2016, 15(2): 357–362.
- [21] 李凤霞, 欧阳荔, 刘亚琼, 等. 466 份中药材无机元素测定及结果分析 [J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(21): 2994–3000.  
LI FX, OUYANG L, LIU YQ, *et al.* Testing and analysis of inorganic elements in 466 traditional Chinese medicines materials [J]. *China J Chin Mater Med*, 2011, 36(21): 2994–3000.
- [22] 李成义, 强正泽, 王明伟, 等. 甘肃不同产地红芪中微量元素的含量测定 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2016, 22(12): 54–59.  
LI CY, QIANG ZZ, WANG MW, *et al.* Content determination of trace elements in *Radix Hedysari* in different producing areas in Gansu Province [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2016, 22(12): 54–59.
- [23] 王锐, 吴爱国, 陈耀祖. 红芪化学成份分析研究 III-红芪、膜荚黄芪、蒙古黄芪微量元素分析 [J]. *兰州大学学报*, 1985, (4): 97–98.  
WANG R, WU AIG, CHEN YZ. Studies on the chemical components of *Radix Hedysari* III-comparison of trace elements in *Radix Hedysari*, *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bunge, *Astragalus mongholicus* Bunge [J]. *J Lanchow Univ Nat Sci*, 1985, (4): 97–98.
- [24] 赵长琦, 李广民, 张巧艳. 黄芪及红芪中微量元素的比较分析 [J]. *微量元素与健康研究*, 1992, (2): 35, 38.  
ZHAO CQ, LI GM, ZHANG QY. Comparison the difference of trace elements between *Radix astragalii* and *Radix Hedysari* [J]. *Stud Trace Elem Health*, 1992, (2): 35, 38.
- [25] 杨岩涛, 吴春英, 刘文龙, 等. 不同相似度法对当归补血汤指纹图谱分析的比较研究 [J]. *中华中医药杂志*, 2013, (5): 1431–1435.  
YANG YT, WU CY, LIU WL, *et al.* Study of the analysis result of the similarity of Danggui buxue decoction fingerprints by different methods [J]. *China J Tradit Chin Med Pharm*, 2013, (5): 1431–1435.
- [26] 邓淑芳, 刘洁丽, 孙宇靖, 等. 当归根际土壤矿物质元素含量及指纹图谱研究 [J]. *中国中医药信息杂志*, 2019, 26(10): 76–80.  
DENG SF, LIU JL, SUN YJ, *et al.* Study on contents of mineral elements and fingerprints of rhizosphere soil from *Angelicae Sinensis Radix* [J]. *Chin J Inf Tradit Chin Med*, 2019, 26(10): 76–80.
- [27] 史静超, 张俊杰, 高晓霞, 等. 龟龄集胶囊无机元素指纹图谱的建立及主成分分析 [J]. *中草药*, 2018, 49(15): 3619–3624.  
SHI JC, ZHANG JJ, GAO XX, *et al.* Construction of inorganic elemental fingerprint and principal component analysis of Guilingji capsule [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2018, 49(15): 3619–3624.
- [28] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 关于对党参等 9 种物质开展按照传统既是食品又是中药材的物质管理试点工作的通知 2020-01-06. [EB/OL]. [2020-01-06]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7886/202001/cd36fe79f7cb4313a99d9ef0772b37bf.Shtml> [2022-05-18].  
National Health Commission of the People's Republic of China. Notice on the pilot work of 9 substances including Dangshen *etc* which can be used as both food and traditional Chinese medicine according to tradition [EB/OL]. [2020-01-06]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7886/202001/cd36fe79f7cb4313a99d9ef0772b37bf.Shtml> [2022-05-18].
- [29] 王龙星, 肖红斌, 梁鑫淼, 等. 一种评价中药色谱指纹谱相似性的新方法: 向量夹角法 [J]. *药学报*, 2002, (9): 713–717.  
WANG LX, XIAO HB, LIANG XM, *et al.* Vectorial angle method for evaluating the similarity between two chromatographic fingerprints of Chinese herb [J]. *Acta Pharm Sin*, 2002, (9): 713–717.
- [30] 刘小云, 谢迎春, 薛利新, 等. 红芪中无机元素分布特征及主成分分析 [J]. *疾病预防控制中心通报*, 2017, 32(3): 80–83, 94.  
LIU XY, XIE YC, XUE LX, *et al.* Study on the characters and principal component analysis of inorganic elements of *Hedysari Radix* [J]. *Bull Dis Control Prev*, 2017, 32(3): 80–83, 94.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

## 作者简介



刘小云, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全风险监测。  
E-mail: lry06104031@163.com



孙建云, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全风险监测及管理工作。  
E-mail: sunjycsd@sina.com