

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240207001

甘草中 20 种无机元素的测定及对有害元素的健康风险评估

李海燕^{1,2}, 尹盼盼^{1,2}, 彭腾腾^{1,2}, 马趣环^{1,2}, 马中森³, 石晓峰^{1,2*}

(1. 甘肃省医学科学研究院, 兰州 730000; 2. 甘肃中医药大学药学院, 兰州 730000;

3. 陇西保和堂药业有限责任公司, 定西 743000)

摘要: **目的** 测定甘草中无机元素含量, 并对重金属及有害元素进行污染分析及健康风险评估。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法及原子荧光光谱法测定甘草中的无机元素含量及数据分析。通过计算样品中 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 5 种重金属及有害元素的单向污染指数和综合污染指数对其进行安全性评价, 通过计算每日最大可耐受摄入量(maximum tolerable daily intake, EDI)、靶标危害系数(target hazard quotients, THQ)和致癌风险(carcinogenic risk, CR), 对甘草中 5 种重金属元素和有害元素进行健康风险评估, 计算出甘草中各重金属的推荐重金属限量值(maximum residue limit, MRL)。**结果** 得到的各无机元素在各自范围内线性关系良好($0.9969 \leq R^2 \leq 0.9996$), 样品稳定性、重复性、加标回收率及仪器精密度良好; Cr、Mn、Ni、Cu、Rb、Sr 和 Ba 元素含量较高, 并且各样品间各元素含量具有一致性和差异性; 主成分分析中 22 个样品得到 5 个主成分, 累计方差贡献率达 84.308%, 确定 Ga、V、Cs、Se、Co、As、U、Ni、Cd 和 Hg 是甘草的特征无机元素; 相关性分析结果与主成分分析结果基本一致; 健康风险评估结果显示甘草样品均对暴露人群无明显健康危害, 其致癌风险也可忽略不计。**结论** 本研究所建立的方法可有效进行甘草无机元素的测定及来源判别, 并为甘草健康风险评估提供了科学依据。

关键词: 甘草; 电感耦合等离子体质谱法; 原子荧光光谱法; 健康风险评估

Determination of 20 kinds of inorganic elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* and their health risk assessment

LI Hai-Yan^{1,2}, YIN Pan-Pan^{1,2}, PENG Teng-Teng^{1,2}, MA Qu-Huan^{1,2},
MA Zhong-Sen³, SHI Xiao-Feng^{1,2*}

(1. Gansu Academy of Medical Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Gansu University of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China; 3. Longxi Baohetang Pharmaceutical Co., Ltd., Dingxi 743000, China)

基金项目: 2023 年甘肃省科技重大专项(23ZDFA013-1)、甘肃省科技计划资助项目(23CXGA0038)、2021 年甘肃省科技重大项目(21ZD4FA013)、甘肃省中医药管理局项目(202203010)

Fund: Supported by the 2023 Major Science and Technology Project of Gansu Province (23ZDFA013-1), the Science and Technology Plan of Gansu Province (23CXGA0038), the Key Science and Technology Project of Gansu Province in 2021 (21ZD4FA013), and the Project of Gansu Province Administration of Traditional Chinese Medicine (202203010)

*通信作者: 石晓峰, 主任药师, 博士生导师, 主要研究方向为中药物质基础及质量控制研究。E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

*Corresponding author: SHI Xiao-Feng, Chief Pharmacist, Gansu University of Traditional Chinese Medicine & Gansu Academy of Medical Sciences & Lanzhou Institute of Food and Drug Control, 2 Xiaoxihu East Street, Qilihe District, Lanzhou 730000, China. E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

ABSTRACT: Objective To determine the content of inorganic elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma*, and carry out pollution analysis and health risk assessment on heavy metals and harmful elements. **Methods** The content of inorganic elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* was determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry. The safety was evaluated by calculating the one-way pollution index and comprehensive pollution index of Pb, Cd, As, Hg and Cu of 5 kinds of heavy metals and harmful elements in the samples. By calculating the maximum tolerable daily intake (EDI), target hazard quotients (THQ) and carcinogenic risk (CR), the health risks of 5 kinds of heavy metal elements and harmful elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* were assessed, and the recommended maximum residue limit (MRL) of each heavy metal in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* was calculated. **Results** The obtained inorganic elements had good linearity in their respective ranges ($0.9969 \leq R^2 \leq 0.9996$), sample stability, repeatability, spiked recovery and instrument precision were good. The content of Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr and Ba elements was high, and the content of each element was consistent and different among the samples. In the principal component analysis, 5 principal components were obtained from 22 samples, and the cumulative variance contribution rate was 84.308%. It was determined that Ga, V, Cs, Se, Co, As, U, Ni, Cd and Hg were the characteristic inorganic elements of *Glycyrrhizae radix et rhizoma*. The results of correlation analysis were consistent with those of principal component analysis. The results of health risk assessment showed that *Glycyrrhizae radix et rhizoma* samples had no obvious health hazard to the exposed population, and the cancer risk was negligible. **Conclusion** The method can effectively determine the inorganic elements and identify the source of *Glycyrrhizae radix et rhizoma*, and provide a scientific basis for the health risk assessment of *Glycyrrhizae radix et rhizoma*. **KEY WORDS:** *Glycyrrhizae radix et rhizoma*; inductively coupled plasma-mass spectroscopy; atomic fluorescence spectrometry; health risk assessment

0 引言

甘草为豆科植物甘草(*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.)、胀果甘草(*Glycyrrhiza inflata* Bat.)或光果甘草(*Glycyrrhiza glabra* L.)的干燥根和根茎,具有补脾益气、清热解毒、祛痰止咳、缓急止痛、调和诸药的功效^[1],是世界上应用最广泛的药食同源植物之一,药用价值极高^[2],常用于治疗脾胃虚弱、疲劳、心悸、气短、咳嗽痰多、四肢挛缩、剧痛等疾病,也用来减轻药物毒性^[3]。在食品领域,甘草酸类成分可做食品中的甜味剂^[4],甘草黄酮类成分多做食品氧化剂^[5],报道称其提取物被用作甜味剂、调味剂、乳化剂等应用于糖果、饮料、蛋糕、酱油、肉蛋制品和面食类等多种食品中^[6-7]。无机元素对人体产生的影响越来越受到人们的关注,其会影响药食两用中药的质量,并与中药成分的形成、积累之间具一定相关性^[8-10],也有报道超接受监管浓度的金属及类金属中毒事件^[11],且有研究表明影响药材中无机元素含量的因素较多(如基原、产地、环境等)^[12-15],因此有关药材无机元素含量相关的研究逐渐增多^[16-19],这可为药食两用药材的食品开发和综合利用提供科学支撑。目前,赵一懿等^[20]测定了不同产地甘草及商品药材中金属元素,并发现有害元素 Hg、Al、Cr 含量较高。由于重金属对人体健康危害较大,国内外均制定了较为严格的食品及中药中的重金属限量标准,而对于药食两用中药中重金属

限量标准亟待完善,并需建立有效的无机元素含量测定方法。因此,对甘草进行无机元素含量测定极为重要,并且目前研究样本量和范围均较少,也少见对不同基原的国内外甘草样本的研究,故应扩大甘草样本的范围及代表性,进一步对甘草样本中的无机元素及其健康风险进行研究。为此,本研究收集了来自国内外不同基原的 4 批甘草药材及 18 批国内不同生产厂家的市售甘草饮片,参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》和 GB 5009.17—2021《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》,采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)及原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)进行甘草样品中的无机元素含量测定及数据分析,建立元素指纹图谱,筛选出特征无机元素,分析元素含量与不同基原、不同产地及厂家间的相关性,并对各甘草样本中的 5 种重金属及有害元素进行健康风险评估,以期对甘草药材和饮片的质量控制及健康风险评估提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 甘草样品的收集

实验所需甘草样品共收集 22 批,包括来自国内外不同基原的 4 批甘草药材和 18 批来自国内不同厂家的甘草饮片(以甘肃各厂家为主),具体信息见表 1。

表 1 样品信息
Table 1 Sample information

样品编号	产地/厂家	批号
GC-1(乌拉尔甘草)	庆阳	/
GC-2(乌拉尔甘草)	新疆	/
GC-3(光果甘草)	阿克苏边境	/
GC-4(胀果甘草)	乌兹别克斯坦	/
GC-5	陇西奇正药材有限公司	201904003
GC-6	陇西奇正药材有限公司	201803001
GC-7	陇西县百宝药业 有限责任公司	20181025-01
GC-8	甘肃陇脉药材有限公司	s181201
GC-9	甘肃渭水源药业科技 有限公司	20181004
GC-10	甘肃长征药业集团 有限公司	20180901
GC-11	甘肃天士力中天药业 有限公司	1901012
GC-12	甘肃轩辕药业开发 有限责任公司	180935
GC-13	甘肃亚兰药业有限公司	181201
GC-14	甘肃众翔生物科技 有限公司	190115
GC-15	兰州安泰堂中药饮片 有限公司	17022106
GC-16	兰州旭康药业有限公司	181018
GC-17	武威天利医院有限公司 中药饮片厂	20180901
GC-18	武威市神农中药饮片有 限责任公司	20160602
GC-19	通渭县昌源药业 有限公司	20181001
GC-20	白银市康盛堂药业 有限公司	150829-1
GC-21	金昌正和元有限 责任公司	180304
GC-22	安徽广和中药股份 有限公司	181001

注: /代表无样品批号。

1.2 仪器

Agilent 8900 ICP-MS 质谱仪(美国 Agilent 公司); UL traCLAVELV 微波消解仪(意大利迈尔斯通); MS105DU 电子天平(十万分之一)[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; Milli-Q IQ7000 超纯水系统[密理博(中国)有限公司]; AFS-230E 原子分光光度计(天津市天大天发科技有限公司)。

1.3 试剂

65%硝酸(德国默克化工技术有限公司); 19 种元素(Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Pb、U)对照品溶液(10 μg/mL)、内

标溶液(Bi、Ge、In、Rh、Sc)(100 μg/mL)(美国 Agilent 公司); Hg 元素对照品溶液(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 水为超纯水。

1.4 方法

1.4.1 ICP-MS 工作条件

用调谐液对仪器工作条件(质量轴、分辨率、灵敏度、双电荷、氧化物)进行优化。仪器参数设置: 载气-氩气, 碰撞气体-氦气, 等离子体射频功率-1.3 kW, 等离子体气流速 15.0 L/min, 载气体积流量 1.17 L/min, 雾化室温度 2°C, 采样深度 8.0 mm, 碰撞模式为氦气流量 5.0 mL/min, 蠕动泵转速为 30 r/min, 分析时间 0.1 s, 重复 3 次。

1.4.2 AFS 工作条件

总灯电流 30 mA, 光电倍增管负高压 300 V, 原子化器高度 10 mm, 载气流量 400 mL/min, 屏蔽气流量 1000 mL/min, 读数时间 20 s。

1.4.3 对照品溶液的制备

精密量取 19 种混合对照品溶液, 用 2%硝酸稀释制成含 Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Pb、U 质量浓度分别为: 0、10、20、40、50、100、200 μg/L 的混合对照品溶液。精密吸取 Hg 元素对照品溶液适量, 用 5%的 HNO₃ 溶液稀释并定容, 配制系列浓度的 Hg 元素对照品溶液(0、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 μg/L)。

1.4.4 内标溶液的制备

精密吸取混合内标对照溶液 0.5 mL 置 100 mL 量瓶中, 用 2%硝酸稀释制成含 Bi、Ge、Rh、Sc、In, 质量浓度为 500 μg/L 的混合内标溶液。

1.4.5 供试品溶液的制备

精密称定 22 批甘草样品粉末 0.3 g(精确至 0.0001 g)各 3 份, 置于聚四氟乙烯微波消解罐中, 分别加入 3.0 mL 65% HNO₃, 按微波消解程序进行消解。冷却后取出消解罐, 将消化液转移至 50 mL 容量瓶中, 并用少量超纯水反复洗涤消解罐 3 次, 合并洗涤液, 用超纯水定容至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液上机检测。

1.4.6 数据处理

采用 Origin 2022 软件绘制样品无机元素含量叠图、指纹图谱及元素间相关性分析。采用 SPSS 25.0 进行主成分分析及聚类分析。

1.4.7 安全性评价

以单项污染指数(individual pollution index, P_i)和综合污染指数(combined pollution index, P_c)进行甘草样品重金属安全性评价, 计算公式见式(1)和(2):

$$P_i = C_n / S_n \quad (1)$$

$$P_c = \sqrt{(P_{ave}^2 + P_{max}^2) / 2} \quad (2)$$

式中, P_i 值越大, 说明受到的污染越严重; C_n 为重金属及有

害元素的测定值; Sn 为重金属及有害元素限量标准值, 该值参照《中国药典》2020 年版一部对于甘草等植物药中重金属及有害元素的限量标准^[1]。再结合相关文献进行结果判断^[21-23]。 P_{ave} 为各单项污染指数 P_i 的平均值; P_{max} 为各单项污染指数中的最大值。结合相关文献进行结果判断^[24-25]。

1.4.8 健康风险评估

(1) 耐受量评估

每日最大可耐受摄入量(maximum tolerable daily intake, EDI)计算公式见式(3):

$$EDI=(C \times IRD)/BW \quad (3)$$

式中, C 为药材中重金属含量(mg/kg); BW 值为人体平均体重, 此处使用国际通用标准, 成人 55.9 kg, 儿童 32.7 kg; IRD 为每日摄入药材量, 根据 2020 版《中国药典》推荐甘草用量为 2~10 g^[1], 因此, 将其设置为成人 10 g, 儿童 6 g。当 $EDI <$ 暂定每日耐受摄入量(provisional tolerated daily intake, PTDI)时, 认为重金属及有害元素对人体健康无明显影响[Pb-0.00357 mg/(kg·d)、Cd-0.0083 mg/(kg·d)、As-0.00214 mg/(kg·d)、Hg-0.000573 mg/(kg·d)、Cu-0.5 mg/(kg·d)]^[26]。

(2) 靶标危害指数

靶标危害系数(target hazard quotients, THQ)计算公式见式(4):

$$THQ=(C \times EF \times ED \times IRD)/(BW \times AT \times RFD) \quad (4)$$

式中, EF 指一年中接触有毒物质(此处指甘草中重金属及有害元素)的天数, 定为 30 d; ED 指接触有毒物质的年限(此处指甘草中含有重金属及有害元素)的年限, 定为 30 年; AT 为平均接触非致癌毒物的时间, 定为平均人均寿命 70 年 \times 365 d, RFD 为参考剂量, 参照美国环保局(U.S. Environmental Protection Agency, USEPA)提供的 Pb、Cd、As、Hg、Cu 的参考剂量分别为 0.0015、0.001、0.0003、0.0003、0.04 mg/kg^[27]。当 $THQ > 1$ 时, 说明甘草中重金属及有害元素对暴露人群具有严重健康危害^[28], 考虑药物所占食物(成人 1.5 kg, 儿童 0.8 kg)的比例, 故当 $THQ < 0.0067$ 和 $THQ < 0.0075$ 时可分别判定甘草中重金属及有害元素对成人和儿童无明显的健康危害。

(3) 致癌风险评估

致癌风险(carcinogenic risk, CR)计算公式见式(5):

$$CR=[(C \times IRD \times EF \times CSF)/(BW \times AT)] \times 10^{-6} \quad (5)$$

式中, CSF 为致癌斜率因子, USEPA 规定 Pb、Cd 和 As 具有致癌毒性, 其致癌斜率因子分别为 0.0085、6.1、1.5 mg/(kg·d)。

(4) 重金属安全限量值

在安全 THQ 取值情况下($THQ=1$), 计算甘草中重金属的限量值(maximum residue limit, MRL), 计算公式见式(6)^[29]:

$$MRL=THQ \times (FIR/WF) \times [(WAB \times AT \times RFD \times 1000)/(EF \times ED \times FIR)] \quad (6)$$

式中, WF 为每日摄入食物总量(成人 1.5 kg, 儿童 0.8 kg), FIR/WF 表示服用药材占摄入食物总量的比例。

2 结果与分析

2.1 方法学考察结果

2.1.1 线性关系、检出限

精密吸取制备好的各系列浓度的混合对照品溶液, 按照仪器测定条件进样, 绘制标准曲线。各元素标准曲线回归方程、相关系数、检出限见表 2。由表 2 可知, 20 种无机元素在各自的线性范围内线性关系良好($0.9969 \leq R^2 \leq 0.9996$)。

表 2 甘草样品中各元素线性关系、检出限
Table 2 Linear relationship and limit of detection of each element in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* samples

元素	回归方程	R^2	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
Li	$Y=4.683 \times 10^{-4}X+1.169 \times 10^{-3}$	0.9990	0~200	3.3230
Be	$Y=6.526 \times 10^{-4}X+1.642 \times 10^{-5}$	0.9991	0~200	0.1307
V	$Y=8.834 \times 10^{-2}X+6.498 \times 10^{-3}$	0.9990	0~200	0.1045
Cr	$Y=1.906 \times 10^{-2}X+1.559 \times 10^{-2}$	0.9994	0~200	1.1840
Mn	$Y=8.326 \times 10^{-2}X+2.364 \times 10^{-1}$	0.9979	0~200	5.1960
Co	$Y=2.301 \times 10^{-1}X+5.413 \times 10^{-3}$	0.9992	0~200	0.0317
Ni	$Y=6.139 \times 10^{-2}X+1.053 \times 10^{-1}$	0.9977	0~200	1.2460
Cu	$Y=1.564 \times 10^{-1}X+1.477 \times 10^{-1}$	0.9987	0~200	0.8932
Ga	$Y=5.152 \times 10^{-2}X+7.471 \times 10^{-4}$	0.9990	0~200	0.0111
As	$Y=2.223 \times 10^{-2}X+1.676 \times 10^{-3}$	0.9992	0~200	0.0115
Se	$Y=4.914 \times 10^{-4}X+6.396 \times 10^{-5}$	0.9996	0~200	0.3934
Rb	$Y=9.706 \times 10^{-2}X+1.173 \times 10^{-2}$	0.9990	0~200	0.2958
Sr	$Y=1.209 \times 10^{-1}X+2.963 \times 10^{-1}$	0.9988	0~200	5.2680
Ag	$Y=1.351 \times 10^{-2}X+1.686 \times 10^{-4}$	0.9992	0~200	0.0071
Cd	$Y=2.550 \times 10^{-3}X+2.453 \times 10^{-5}$	0.9993	0~200	0.0069
Cs	$Y=1.646 \times 10^{-2}X+2.282 \times 10^{-4}$	0.9992	0~200	0.0160
Ba	$Y=2.929 \times 10^{-3}X+1.598 \times 10^{-2}$	0.9990	0~200	12.3500
Pb	$Y=2.276 \times 10^{-2}X+3.722 \times 10^{-3}$	0.9992	0~200	0.0590
U	$Y=3.475 \times 10^{-2}X+1.088 \times 10^{-4}$	0.9996	0~200	0.0043
Hg	$Y=4.323 \times 10^3X-3.597 \times 10^2$	0.9969	0~2.00	0.0064

2.1.2 精密度、重复性与稳定性

精密吸取 19 种元素混合对照品溶液(50 $\mu\text{g/L}$)及 Hg 元素对照品溶液(0.2 $\mu\text{g/L}$)分别按照 1.4.1、1.4.2 仪器测定条件进样, 记录各元素质量浓度信号响应值, 并计算其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。得到 RSD 均小于 3.0%, 表明仪器精密度良好。

精密称取编号为 GC-1 的样品 0.3 g(精确至 0.0001 g), 按照 1.4.5 项下方法, 制备供试品溶液 6 份, 按照实验方法进行进样检测, 记录样品中各元素的质量浓度信号响应值, 并计算其 RSD。得到 6 份样品的 RSD 均小于 4.0%, 表明分析方法重复性良好。

取样品编号为 GC-1 的样品, 按照 1.4.5 项下方法制备

供试品溶液, 分别在 0、2、4、8、12、24 h, 计算得各元素质量浓度信号响应值的 RSD, 均小于 6.0%, 表明甘草供试品溶液在 24 h 内较为稳定。

2.1.3 加标回收率实验

精密称取 6 份编号为 GC-1 的样品各 0.3 g(精确至 0.0001 g), 分别加入适量的 19 种元素混合对照品溶液, 另取 GC-1 样品粉末 6 份各 0.3 g(精确至 0.0001 g), 加 Hg 对照品溶液适量, 按实验条件进行检测, 记录仪器响应值并计算加样回收率。结果显示 20 种元素的加标回收率范围为 87.74%~104.55%, RSD 均小于 4.0%, 说明所建立的分析方法准确度良好。

2.2 样品无机元素含量测定及数据处理结果

2.2.1 含量测定

精密称取 22 批甘草样品各 0.3 g(精确至 0.0001 g), 平行 3 份, 按照 1.4.5 项下方法制备供试品溶液, 进样测定(其中除 Hg 元素由 AFS 法测定外, 其余 19 种元素均由 ICP-MS 测定)。结果见图 1, 显示 20 种无机元素在 22 批来源不同的甘草中含量存在差异, 且 Cr、Mn、Ni、Cu、Rb、Sr、Ba 元素含量较高, Be、Ag、Cd、Cs、Hg 元素的含量较低, 几乎未检出。

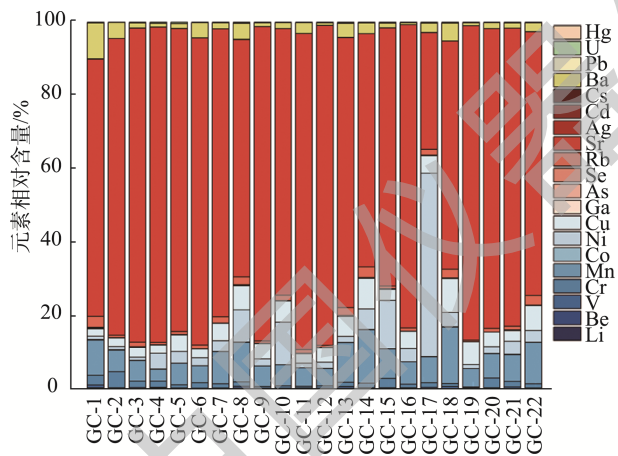


图1 甘草样品无机元素含量叠图

Fig.1 Overlay of inorganic element contents in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* samples

2.2.2 甘草中无机元素指纹图谱的建立

以元素种类为横坐标, 其相对含量为纵坐标绘制图谱, 由于 22 批甘草中 20 种无机元素含量数量级差别较大, 故将其调整至同一数量级(Li、Be、V、Co、Ga、As、Se、Ag、Cd、Cs、Pb、U 和 Hg 的元素含量数值同时扩大 100 倍)。结果见图 2, 发现基原、产地、生产厂家不同的甘草样品间各元素含量存在不同程度的差异, 但元素峰形整体相似, 图谱基本吻合, 其中有些元素含量差异明显, 从图 2 中可看出以 Li、V、Ni、Sr、Pb 和 U 元素含量差异最为明显。

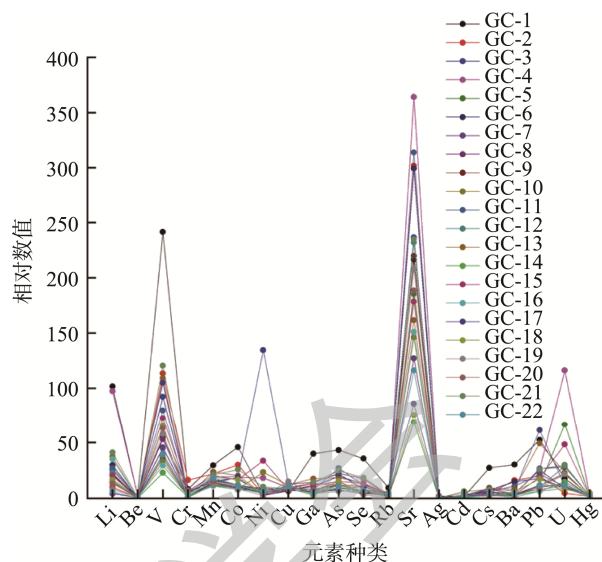


图2 甘草中各元素指纹图谱

Fig.2 Fingerprint of each element in *Glycyrrhizae radix et rhizoma*

2.2.3 主成分分析结果

采用 SPSS 25.0 对 22 批不同基原、不同产地、不同生产厂家的甘草药材及饮片进行主成分分析, 结果见表 3, 得到 5 个主成分, 特征值依次为 9.955、2.604、1.847、1.312、1.143, 累积方差贡献率达到 84.308%。同时进行主成分载荷矩阵分析, 见表 4, 由表 4 可知第一主成分和元素 Ga、V、Cs、Se、Co 和 As 的正相关性强; 第二主成分和元素 U 负相关性强; 第三主成分和元素 Ni 正相关性强; 第四主成分和元素 Cd 正相关性强; 第五主成分和元素 Hg 正相关性强。故最终可以确定元素 Ga、V、Cs、Se、Co、As、U、Ni、Cd 和 Hg 为甘草的特征无机元素。

2.2.4 相关性分析

以元素含量为指标, 采用 Origin 2022 对 22 批不同基原、不同产地、不同厂家的甘草药材及饮片进行相关性分析, 关联类型选择 Spearman, 相关性 P 值选择 0.05 和 0.01。结果见图 3, 显示 Li、Ga、As、Se、Cs、Pb 之间互为显著正相关, 协同作用强; Be 与 V、As 有显著正相关性; V 与 Cr、Mn、Co、Ga、As、Se、Sr、Cs、Ba、Pb 有显著正相关性; Mn 与 Co、Ga、As、Se、Rb、Cs、Ba、Pb 有显著正

表 3 主成分分析特征值及总体方差描述
Table 3 Eigenvalue and population variance description of principal component analysis

主成分	特征值	初始特征值方差贡献率/%	累积贡献率/%
1	9.955	49.774	49.774
2	2.604	13.022	62.797
3	1.847	9.237	72.034
4	1.312	6.559	78.592
5	1.143	5.716	84.308

表 4 主成分载荷矩阵
Table 4 Rotated factor matrix

元素	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 5
Ga	0.979	0.094	-0.002	0.016	-0.048
V	0.972	0.102	0.033	0.109	0.068
Cs	0.956	0.091	0.001	-0.157	-0.048
Se	0.942	-0.141	-0.014	-0.044	0.022
Co	0.927	0.165	-0.127	0.143	0.092
As	0.903	0.075	0.203	-0.136	0.097
Ba	0.828	0.208	-0.351	0.019	0.026
Rb	0.820	0.357	-0.114	-0.265	-0.085
Mn	0.805	0.398	-0.122	0.187	0.104
Li	0.794	-0.420	0.120	-0.230	0.065
Pb	0.731	0.405	0.362	0.010	-0.231
Ag	0.685	-0.549	0.151	-0.105	0.102
Be	0.560	-0.379	0.453	-0.146	0.055
Cr	0.539	-0.135	-0.393	0.521	-0.125
U	0.196	-0.778	0.446	0.024	-0.025
Sr	0.358	-0.654	-0.146	0.457	0.045
Ni	0.082	0.389	0.642	0.101	-0.510
Cu	-0.369	0.241	0.574	0.297	0.124
Cd	0.080	0.286	0.372	0.563	0.529
Hg	-0.123	0.259	0.097	-0.383	0.673

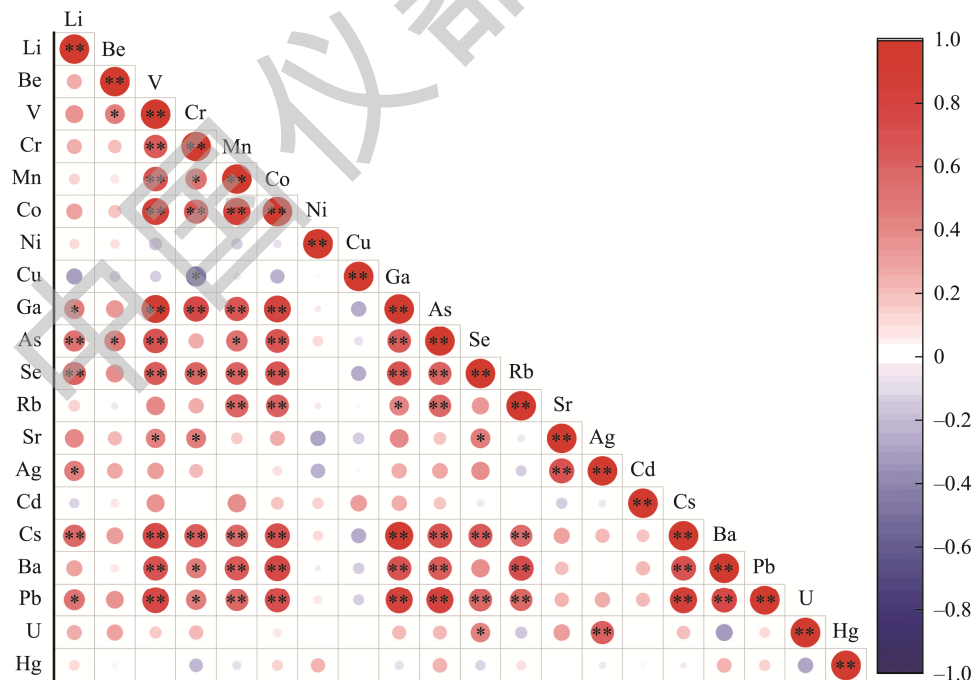
相关性; Co 和 Ga、As、Se、Rb、Cs、Ba、Pb 有显著正相关性; Rb 与 Cs、Ba、Pb 有显著正相关性; Sr 和 Ag 有显著正相关性; Ag 和 U 有显著正相关性; Hg、U、Ni、Cu、Cd 与其他元素相关性弱。整体而言, 各元素间相关性强, 这与主成分分析结果基本一致。

2.2.5 聚类分析

运用 SPSS 25.0 软件对来自不同厂家的 18 批市售甘草饮片进行系统聚类分析: 聚类方法(组间联接)、度量标准(平方欧式距离), 结果见图 4: 所有样本可分为两类, 第一类: GC-5、GC-6、GC-7、GC-8、GC-9、GC-10、GC-11、GC-12、GC-14、GC-16、GC-18、GC-19、GC-20、GC-22; 第二类: GC-13、GC-15、GC-17、GC-21。甘肃大部分厂家的甘草可聚为一类, 其中饮片 GC-5 和 GC-6 是来自陇西的同一厂家的不同批次, 说明同一区域或同一厂家的甘草饮片元素含量具有相似性, 来自兰州不同厂家的 GC-15 和 GC-16 被聚为了两类, 来自武威不同厂家的 GC-17 和 GC-18 也被聚为了两类, 这说明了同一区域不同厂家的甘草饮片无机元素含量也具有差异性。

2.3 甘草中重金属及有害元素的安全性评价结果

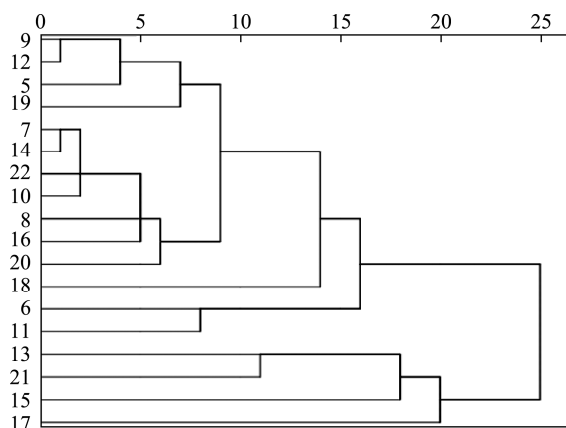
结果见表 5, 单项污染指数显示甘草样本 GC-19 的元素 Cu 单项污染指数稍大(0.75-表示安全), 其余样本的 Pb、Cd、As、Hg、Cu 的单项污染指数均小于 0.70(污染程度优良), 所有甘草样品综合污染指数范围为 0.18~0.55, 均



注: * $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$ 。

图3 相关性分析图

Fig.3 Correlation analysis diagram



注: 左侧数字代表甘草样品的编号。

图 4 甘草饮片系统聚类分析图

Fig.4 Systematic cluster analysis diagram of *Glycyrrhizae radix et rhizoma* decoction slices

小于 0.70, 显示所有甘草样品重金属及有害元素的污染状况为安全。

2.4 健康风险评估

2.4.1 耐受量评估

EDI 计算结果见表 6, 结果表明, 以 EDI 为评价指标时, 22 批甘草样品在服用后不会产生明显的健康风险。

2.4.2 靶标危害指数

结果见表 7, 由靶标危害指数判断得 5 种重金属及有害元素对成人及儿童均无明显健康危害。

2.4.3 致癌风险评估

CR 计算结果见表 8, 结果表明, 甘草样品中 Pb、Cd 和 As 的 CR 值都远小于 1×10^{-4} , 提示甘草样品对成人、儿童均无致癌风险。

表 5 甘草样品安全性评价结果

Table 5 Safety evaluation results of *Glycyrrhizae radix et rhizoma* samples

甘草样品	单项污染指数					综合污染指数	污染程度
	Pb	Cd	As	Hg	Cu		
GC-1	0.10	0.02	0.22	0.08	0.32	0.25	安全
GC-2	0.04	0.02	0.06	0.09	0.43	0.32	安全
GC-3	0.05	0.01	0.10	0.10	0.37	0.18	安全
GC-4	0.05	0.01	0.11	0.10	0.47	0.35	安全
GC-5	0.02	0.02	0.06	0.08	0.50	0.37	安全
GC-6	0.04	0.02	0.06	0.11	0.43	0.32	安全
GC-7	0.02	0.01	0.04	0.08	0.39	0.29	安全
GC-8	0.05	0.02	0.08	0.13	0.35	0.26	安全
GC-9	0.02	0.02	0.04	0.09	0.53	0.39	安全
GC-10	0.02	0.02	0.06	0.09	0.58	0.42	安全
GC-11	0.04	0.02	0.13	0.09	0.47	0.35	安全
GC-12	0.02	0.01	0.04	0.09	0.53	0.39	安全
GC-13	0.10	0.03	0.09	0.08	0.61	0.45	安全
GC-14	0.01	0.01	0.06	0.10	0.45	0.33	安全
GC-15	0.04	0.03	0.08	0.08	0.38	0.28	安全
GC-16	0.01	0.01	0.03	0.08	0.43	0.31	安全
GC-17	0.12	0.03	0.11	0.09	0.64	0.47	安全
GC-18	0.03	0.03	0.08	0.23	0.56	0.39	安全
GC-19	0.02	0.05	0.06	0.09	0.75	0.55	安全
GC-20	0.02	0.03	0.04	0.09	0.47	0.34	安全
GC-21	0.05	0.06	0.12	0.10	0.44	0.33	安全
GC-22	0.02	0.02	0.05	0.09	0.54	0.40	安全

表 6 甘草中重金属及有害元素的 EDI 评估结果 $[\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})\times 10^{-3}]$ Table 6 EDI assessment results of heavy metals and harmful elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* $[\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})\times 10^{-3}]$

样品 编号	成人					儿童				
	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Pb	Cd	As	Hg	Cu
GC-1	2.20	0.11	9.05	0.34	1.01	2.26	0.12	9.29	0.34	1.04
GC-2	0.83	0.11	2.50	0.36	1.36	0.85	0.12	2.56	0.37	1.39
GC-3	1.11	0.04	4.14	0.40	1.16	1.14	0.05	4.24	0.41	1.19
GC-4	1.06	0.06	4.71	0.40	1.47	1.09	0.06	4.83	0.41	1.51
GC-5	0.50	0.13	2.65	0.32	1.58	0.51	0.14	2.71	0.32	1.62
GC-6	0.75	0.13	2.56	0.44	1.35	0.77	0.14	2.63	0.45	1.39
GC-7	0.42	0.08	1.58	0.32	1.24	0.43	0.08	1.62	0.32	1.27
GC-8	1.06	0.12	3.17	0.53	1.10	1.09	0.12	3.25	0.54	1.13
GC-9	0.47	0.10	1.74	0.38	1.67	0.48	0.10	1.79	0.39	1.71
GC-10	0.50	0.11	2.58	0.38	1.84	0.51	0.12	2.65	0.39	1.88
GC-11	0.90	0.11	5.65	0.36	1.48	0.92	0.11	5.80	0.37	1.52
GC-12	0.43	0.08	1.87	0.36	1.66	0.44	0.08	1.92	0.37	1.70
GC-13	2.07	0.16	3.89	0.32	1.92	2.12	0.17	3.99	0.32	1.96
GC-14	0.26	0.07	2.65	0.40	1.42	0.27	0.07	2.71	0.41	1.45
GC-15	0.79	0.18	3.17	0.32	1.20	0.81	0.18	3.25	0.32	1.23
GC-16	0.26	0.04	1.28	0.34	1.36	0.27	0.04	1.31	0.34	1.39
GC-17	2.57	0.16	4.62	0.38	2.01	2.64	0.17	4.74	0.39	2.06
GC-18	0.72	0.16	3.23	0.97	1.76	0.74	0.17	3.32	0.99	1.81
GC-19	0.41	0.28	2.39	0.36	2.35	0.42	0.29	2.46	0.37	2.41
GC-20	0.33	0.16	1.49	0.36	1.47	0.34	0.17	1.53	0.37	1.51
GC-21	1.10	0.38	5.19	0.40	1.38	1.12	0.39	5.32	0.41	1.42
GC-22	0.49	0.12	2.04	0.36	1.72	0.50	0.12	2.09	0.37	1.76

表 7 甘草中重金属及有害元素的 THQ 评估结果 $[\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})\times 10^{-3}]$ Table 7 THQ evaluation results of heavy metals and harmful elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* $[\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})\times 10^{-3}]$

样品 编号	成人					儿童				
	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Pb	Cd	As	Hg	Cu
GC-1	0.80	0.04	0.33	0.12	0.37	0.82	0.04	0.34	0.13	0.38
GC-2	0.30	0.04	0.09	0.13	0.50	0.31	0.04	0.09	0.13	0.51
GC-3	0.41	0.02	0.15	0.15	0.42	0.42	0.02	0.15	0.15	0.43
GC-4	0.39	0.02	0.17	0.15	0.54	0.40	0.02	0.18	0.15	0.55
GC-5	0.18	0.05	0.10	0.12	0.58	0.19	0.05	0.10	0.12	0.59
GC-6	0.27	0.05	0.10	0.16	0.49	0.28	0.05	0.10	0.17	0.51
GC-7	0.15	0.03	0.06	0.12	0.45	0.16	0.03	0.06	0.12	0.46
GC-8	0.39	0.04	0.12	0.19	0.40	0.40	0.04	0.12	0.20	0.41
GC-9	0.17	0.04	0.06	0.14	0.61	0.18	0.04	0.07	0.14	0.63
GC-10	0.18	0.04	0.09	0.14	0.67	0.19	0.04	0.10	0.14	0.69
GC-11	0.33	0.04	0.21	0.13	0.54	0.34	0.04	0.21	0.13	0.55
GC-12	0.16	0.03	0.07	0.13	0.60	0.16	0.03	0.07	0.13	0.62
GC-13	0.75	0.06	0.14	0.12	0.70	0.77	0.06	0.15	0.12	0.72
GC-14	0.10	0.03	0.10	0.15	0.52	0.10	0.03	0.10	0.15	0.53
GC-15	0.29	0.06	0.12	0.12	0.44	0.30	0.07	0.12	0.12	0.45
GC-16	0.10	0.01	0.05	0.12	0.50	0.10	0.01	0.05	0.13	0.51
GC-17	0.94	0.06	0.17	0.14	0.73	0.96	0.06	0.17	0.14	0.75
GC-18	0.26	0.06	0.12	0.35	0.64	0.27	0.06	0.12	0.36	0.66
GC-19	0.15	0.10	0.09	0.13	0.86	0.15	0.11	0.09	0.13	0.88
GC-20	0.12	0.06	0.05	0.13	0.54	0.12	0.06	0.06	0.13	0.55
GC-21	0.40	0.14	0.19	0.15	0.50	0.41	0.14	0.19	0.15	0.52
GC-22	0.18	0.04	0.07	0.13	0.63	0.18	0.04	0.08	0.13	0.64

表 8 甘草中重金属及有害元素的 CR 评估结果
Table 8 CR assessment results of heavy metals and harmful elements in *Glycyrrhizae radix et rhizoma*

样品 编号	成人			儿童		
	Pb	Cd	As	Pb	Cd	As
GC-1	3.88×10^{-10}	1.86×10^{-14}	1.81×10^{-12}	3.98×10^{-10}	1.91×10^{-14}	2.79×10^{-12}
GC-2	1.47×10^{-10}	1.86×10^{-14}	5.00×10^{-13}	1.51×10^{-10}	1.91×10^{-14}	7.69×10^{-13}
GC-3	1.96×10^{-10}	7.23×10^{-15}	8.28×10^{-13}	2.02×10^{-10}	7.42×10^{-14}	1.27×10^{-12}
GC-4	1.87×10^{-10}	1.03×10^{-14}	9.41×10^{-13}	1.92×10^{-10}	1.06×10^{-14}	1.45×10^{-12}
GC-5	8.82×10^{-11}	2.17×10^{-14}	5.29×10^{-13}	9.05×10^{-11}	2.23×10^{-14}	8.14×10^{-13}
GC-6	1.33×10^{-10}	2.17×10^{-14}	5.13×10^{-13}	1.36×10^{-10}	2.23×10^{-14}	7.89×10^{-13}
GC-7	7.34×10^{-11}	1.24×10^{-14}	3.15×10^{-13}	7.53×10^{-11}	1.27×10^{-14}	4.85×10^{-13}
GC-8	1.87×10^{-10}	1.96×10^{-14}	6.34×10^{-13}	1.92×10^{-10}	2.01×10^{-14}	9.76×10^{-13}
GC-9	8.30×10^{-11}	1.65×10^{-14}	3.49×10^{-13}	8.52×10^{-11}	1.70×10^{-14}	5.36×10^{-13}
GC-10	8.75×10^{-11}	1.86×10^{-14}	5.17×10^{-13}	8.97×10^{-11}	1.91×10^{-14}	7.95×10^{-13}
GC-11	1.59×10^{-10}	1.76×10^{-14}	1.13×10^{-12}	1.63×10^{-10}	1.80×10^{-14}	1.74×10^{-12}
GC-12	7.56×10^{-11}	1.34×10^{-14}	3.74×10^{-13}	7.76×10^{-11}	1.38×10^{-14}	5.75×10^{-13}
GC-13	3.65×10^{-10}	2.69×10^{-14}	7.77×10^{-13}	3.74×10^{-10}	2.75×10^{-14}	1.20×10^{-12}
GC-14	4.60×10^{-11}	1.14×10^{-14}	5.29×10^{-13}	4.71×10^{-11}	1.17×10^{-14}	8.14×10^{-13}
GC-15	1.39×10^{-10}	2.89×10^{-14}	6.34×10^{-13}	1.43×10^{-10}	2.97×10^{-14}	9.76×10^{-13}
GC-16	4.60×10^{-11}	6.20×10^{-15}	2.56×10^{-13}	4.71×10^{-11}	6.36×10^{-15}	3.94×10^{-13}
GC-17	4.54×10^{-10}	2.69×10^{-14}	9.24×10^{-13}	4.65×10^{-10}	2.75×10^{-14}	1.42×10^{-12}
GC-18	1.28×10^{-10}	2.69×10^{-14}	6.47×10^{-13}	1.31×10^{-10}	2.75×10^{-14}	9.95×10^{-13}
GC-19	7.19×10^{-11}	4.65×10^{-14}	4.79×10^{-13}	7.38×10^{-11}	4.77×10^{-14}	7.37×10^{-13}
GC-20	5.86×10^{-11}	2.69×10^{-14}	2.98×10^{-13}	6.01×10^{-11}	2.75×10^{-14}	4.59×10^{-13}
GC-21	1.93×10^{-10}	6.30×10^{-14}	1.04×10^{-12}	1.98×10^{-10}	6.46×10^{-14}	1.60×10^{-12}
GC-22	8.67×10^{-11}	1.96×10^{-14}	4.07×10^{-13}	8.90×10^{-11}	2.01×10^{-14}	6.27×10^{-13}

2.4.4 样品中重金属的推荐限量值

计算甘草中各重金属元素 THQ 均值, 得各重金属项下 THQ 值最大约为 0.0016, 累积 THQ 最大约为 0.0064, 均小于标准 THQ (0.0067), 表明从平均水平来看, 本研究所用的甘草药材及饮片中重金属对暴露人群健康造成的影响不明显, 进而计算甘草样品中的 MRL, 与药典规定的标准限度相比, 甘草中的 Pb、Cd、As、Hg 均较低, Cu 要明显高于标准限度, 最终确定甘草成人及儿童重金属元素的最大残留限量值见表 9。

表 9 甘草样品中重金属的推荐限量值(mg/kg)
Table 9 Recommended limits of heavy metals in *Glycyrrhizae radix et rhizoma* samples (mg/kg)

元素	成人	儿童
Pb	1.39	1.56
Cd	0.14	0.16
As	1.04	1.17
Hg	0.13	0.14
Cu	64.40	72.45

3 讨论

2020 年版《中国药典》一部^[1]规定甘草药材及饮片中重金属及有害元素照铅、镉、砷、汞、铜测定法(通则 2321 原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体质谱法)测定, Pb 不得过 5 mg/kg; Cd 不得过 1 mg/kg; As 不得过 2 mg/kg; Hg 不得过 0.2 mg/kg; Cu 不得过 20 mg/kg。各元素含量测定结果表明, 甘草中重金属及有害元素的含量均符合药典规定的限度; 以 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的标准对其中规定的重金属 Pb、Cd、As、Hg 最大限量值为标准 (Pb-5 mg/kg、Cd-2 mg/kg、As-0.5 mg/kg、Hg-0.1 mg/kg), 判断均符合标准所规定的限度要求, 同时也可看出食品及药品中重金属标准限度不一致。通过计算各元素的均值得含量大小顺序为 Sr (190.014 mg/kg)>Mn (16.709 mg/kg)>Ni (13.843 mg/kg)>Cu (9.660 mg/kg)>Ba (6.326 mg/kg)>Cr (3.733 mg/kg)>Rb (3.027 mg/kg)>V (0.738 mg/kg)>Li (0.272 mg/kg)>U (0.238 mg/kg)>Pb (0.208 mg/kg)>As (0.156 mg/kg)>Co (0.155 mg/kg)>Se (0.099 mg/kg)>Ga (0.097 mg/kg)>Cs (0.059 mg/kg)>Cd (0.021 mg/kg)>Hg

(0.019 mg/kg)>Be (0.009 mg/kg)>Ag (0.004 mg/kg), 其中 Sr、Mn、Ni、Cu、Ba、Cr 和 Rb 的含量较高, 占所测 20 种元素平均总含量的 99.15%, 其余元素均低于 1 mg/kg。Mn、Ni、Cu、Ba 和 Cr 元素含量过高会影响人体健康^[30], 过量的 Ba 可对心肌、骨骼肌及平滑肌等产生过度的兴奋和刺激^[31], Mn 通过参与人体氧化磷酸化过程而抑制癌变^[32], 过多的 Cd 会使肝脏超负荷, 还会损害男性生殖功能^[33], 故应继续对此类元素进行监测, 减少其在人体的蓄积。当然, 作为人体必需的微量元素, 如 Mn 元素, 缺乏时会造成骨骼畸形^[34], 严重缺 Cu 时会导致骨质疏松^[35]。

安全性评价结果显示重金属及有害元素污染程度为安全; 健康风险评估显示甘草样品对暴露人群无明显健康危害, 并通过计算样品中重金属的推荐限量值(mg/kg), 进一步确定了甘草成人及儿童重金属元素的最大残留限量值, 最终对甘草安全性评价及特定人群的安全用药提出了研究思路和数据参考。研究称中药生产过程受传统及现代加工方式的影响会存在微量元素污染的风险^[36], 研究发现甘草、板蓝根、黄芪 3 种中药作为药物是安全的, 但作为辅助食品存在风险, 制备工艺对微量元素的生物可及性有明显影响, 有必要对中药的制备工艺进行适当调控^[37], 故今后需深入加大对同一药材不同加工方式下其微量元素的变化情况研究, 提高中药质量与安全。

4 结 论

本研究所建立的方法准确度高、稳定性好, 可有效进行甘草无机元素的测定及来源判别, 并为甘草健康风险评估提供了一定的科学依据, 同时, 其作为药食两用中药材, 后续还需进一步完善其作为食用时的重金属限量标准, 提高食用安全性。实验也存在一些不足, 如未充分考虑到选取样本的代表性及样品储存年份和环境对检测结果的影响, 故后期课题组将继续扩大样本量, 选取更具代表性的甘草样本, 综合考虑各影响因素全面探讨甘草中无机元素含量变化情况。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部, 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
State Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's Republic of China: Volume I [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [2] 邓桃妹, 彭灿, 彭代银, 等. 甘草化学成分和药理作用研究进展及质量标志物的探讨[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(11): 2660–2676.
DENG TM, PENG C, PENG DY, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Glycyrrhizae radix et rhizoma* and discussion of Q-markers [J]. China J Chin Mater Med, 2021, 46(11): 2660–2676.
- [3] SIMAYI Z, ROZI P, YANG X, et al. Isolation, structural characterization, biological activity, and application of *Glycyrrhiza* polysaccharides: Systematic review [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 183: 387–398.
- [4] 孙娟, 庄亦心, 胡锋清, 等. 甘草酸作为甜味剂的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(11): 144–148.
SUN J, ZHUANG YX, HU FQ, et al. Research progress of *Glycyrrhizic acid* as sweetener [J]. China Food Addit, 2020, 31(11): 144–148.
- [5] 熊杰, 伯朝英, 常海军. 甘草提取物对冷藏鸡肉糜脂肪和蛋白质氧化及品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 75–81.
XIONG J, BO CY, CHANG HJ. Effects of *Glycyrrhiza* extract on lipid and protein oxidation and quality characteristics of refrigerated chicken mince [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(1): 75–81.
- [6] 陈国宝, 张家蓉. 甘草制品在食品中的应用[J]. 食品安全导刊, 2023, (16): 190–192.
CHEN GB, ZHANG JR. Application of *Glycyrrhiza* products in food [J]. Chin Food Saf Magaz, 2023, (16): 190–192.
- [7] 陈国宝, 张家蓉. 甘草制品应用于食品的相关法规分析研究[J]. 现代食品, 2023, 29(6): 52–54.
CHEN GB, ZHANG JR. Analysis and research on relevant regulations of *Glycyrrhiza* products used in food [J]. Mod Food, 2023, 29(6): 52–54.
- [8] 张家春, 戚燕强, 韩见宇, 等. 不同龄白及块茎无机元素与药效成分分布特征及相关性研究[J]. 中药材, 2019, 42(2): 285–288.
ZHANG JC, QI YQ, HAN JY, et al. Distribution characteristics and correlation of inorganic elements and effective components of *Bletilla striata* tubers in different ages [J]. J Chin Med Mater, 2019, 42(2): 285–288.
- [9] 李振凯, 王红, 宋乐, 等. 基于无机元素、有效成分银柴胡产地特征及关联分析[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(7): 894–902.
LI ZK, WANG H, SONG L, et al. Origin characteristics and correlation analysis of *Stellariae radix* based on inorganic elements and effective components [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2023, 40(7): 894–902.
- [10] 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 on the relationship between inorganic elements and traditional Chinese medicine [J]. Chin J Inf Tradit Chin Med, 2022, 29(7): 140–144.
- [11] GYAMFI ET. Metals and metalloids in traditional medicines (ayurvedic medicines, nutraceuticals and traditional Chinese medicines) [J]. Environ Sci Pollut Res, 2019, 26: 15767–15778.
- [12] 李小红, 梁胜婷, 苟琰, 等. 不同基源川贝母药材中无机元素的 ICP-MS 分析[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2022, 45(2): 253–261.
LEE XH, LIANG ST, GOU Y, et al. ICP-MS analysis of inorganic elements in *Bulbus fritillariae cirrhosae* [J]. J Sichuan Normal Univ (Nat Sci), 2022, 45(2): 253–261.
- [13] LONG QQ, FENG N, GAN HX, et al. Study on origin traceability of amur cork-tree bark on stable isotopes and multielements combined chemometrics [J]. Ind Crop Prod, 2023, 194(4): 116–119.
- [14] BAI XY, CHEN HY, LONG WJ, et al. Accurate traceability of stable C, H, O, N isotope ratios and multi-element analysis combined with chemometrics for *chrysanthemi flo* Hangbaiju from different origins [J]. Chemosensors, 2022, 10(12): 529–530.
- [15] 汤舒, 陈永刚, 邹吉利. 中药材黄芪中无机元素含量的环境影响因素的 Logistic 回归分析[J]. 世界中医药, 2019, 14(12): 3160–3163.
TANG S, CHEN YG, ZOU JL. Logistic regression analysis of environmental factors affecting the content of inorganic elements in *Astragali radix* [J]. World Chin Med, 2019, 14(12): 3160–3163.
- [16] 徐小梅, 程庆兵, 陈扣宝, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定苦瓜药材中 16 种无机元素[J]. 化学分析计量, 2019, 28(6): 60–65.
XU XM, CHENG QB, CHEN KB, et al. Determination of 16 inorganic

- elements in bitter melon by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meterage*, 2019, 28(6): 60–65.
- [17] 赵一懿, 陈炼明, 郭洪祝, 等. 基于无机元素谱的白茅根药材质量特征研究[J]. *中华中医药杂志*, 2019, 34(7): 3223–3227.
ZHAO YY, CHEN LM, GUO HZ, *et al.* Determination and quality assessment of inorganic elements fingerprint on *Imperatae rhizoma* [J]. *China J Tradit Chin Med Pharm*, 2019, 34(7): 3223–3227.
- [18] 赵一懿, 陈炼明, 郭洪祝, 等. 基于无机元素谱的玉竹药材质量特征研究[J]. *中国新药杂志*, 2019, 28(1): 94–103.
ZHAO YY, CHEN LM, GUO HZ, *et al.* Determination and quality assessment of inorganic element fingerprint in *Polygonatum odoratum* by ICP-MS [J]. *Chin J New Drugs*, 2019, 28(1): 94–103.
- [19] 张杰, 洪寅, 盛振华, 等. 三种介类中药生、煨品水煎液中无机元素含量分析研究[J]. *浙江中医药大学学报*, 2018, 42(2): 149–153, 167.
ZHANG J, HONG Y, SHENG ZH, *et al.* Determination and analytical study of mineral elements in decoction of three testacean traditional Chinese medicines and calcined products [J]. *J Zhejiang Univ Tradit Chin Med*, 2018, 42(2): 149–153, 167.
- [20] 赵一懿, 郭洪祝, 傅欣彤, 等. ICP-MS 法测定不同产地甘草及商品药材中 25 种金属元素及相关性分析[J]. *中药材*, 2017, 40(11): 2524–2530.
ZHAO YY, GUO HZ, FU XT, *et al.* Determination and correlation analysis of 25 metal elements in *Glycyrrhiza uralensis* from different habitats and commercial herbs by ICP-MS [J]. *J Chin Med Mater*, 2017, 40(11): 2524–2530.
- [21] 王燕云, 林承奇, 黄华斌, 等. 厦门市售蔬菜、茶叶重金属含量及健康风险评估[J]. *食品工业*, 2018, 39(12): 190–195.
WANG YY, LIN CQ, HUANG HB, *et al.* Concentrations and health risk evaluation of heavy metals in vegetables and teas in Xiamen markets [J]. *Food Ind*, 2018, 39(12): 190–195.
- [22] 任艳军, 马建军. 秦皇岛市蔬菜中重金属污染状况及健康风险分析[J]. *安全与环境学报*, 2013, 13(2): 79–84.
REN YJ, MA JJ. Concentration analysis in vegetables of Qinhuangdao City and their health-threatening hazards assessment of heavy metals [J]. *J Saf Environ*, 2013, 13(2): 79–84.
- [23] 左甜甜, 金红宇, 余坤子, 等. ICP-MS 法结合化学计量学用于枸杞子道地性的研究及安全性评价[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(3): 394–401.
ZUO TT, JIN HY, YU KZ, *et al.* Study and safety evaluation of Chinese *Lycii fructus* by ICP-MS method combined with chemometrics [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2021, 41(3): 394–401.
- [24] 崔广林, 李隆云, 谭均, 等. 不同产地川佛手中重金属含量测定及安全性评价[J]. *热带作物学报*, 2018, 39(12): 2491–2498.
CUI GL, LI LY, TAN J, *et al.* Determination of heavy metal content and safety evaluation of *Citri sarcodactylis fructus* from different producing areas [J]. *J Tropical Crops*, 2018, 39(12): 2491–2498.
- [25] 刘雪芳, 闫兆凤. 某地市售蔬菜重金属污染状况及其健康风险分析[J]. *中国卫生产业*, 2018, 15(21): 150–152.
LIU XF, YAN ZF. Heavy metal pollution status and health risk analysis of commercial vegetables in a certain place [J]. *Chin Health Ind*, 2018, 15(21): 150–152.
- [26] 姚姣姣, 孔丹丹, 骆骄阳, 等. 膜荚黄芪中重金属污染分析及其健康风险评估[J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(14): 3094–3099.
YAO JJ, KONG DD, LUO JY, *et al.* Analysis of heavy metal pollution and health risk assessment of *Astragalus membranaceus* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2019, 44(14): 3094–3099.
- [27] 闫卉欣, 孔丹丹, 李歆悦, 等. 动物药僵蚕中重金属及有害元素的污染水平及其健康风险评估[J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(23): 5051–5057.
YAN HX, KONG DD, LI XY, *et al.* Pollution levels and health risk assessment of heavy metals and harmful elements in *Bombyx batryticatus* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2019, 44(23): 5051–5057.
- [28] 周利, 杨健, 詹志来, 等. 不同产地黄连中重金属的含量测定及不同用药方式下黄连重金属的风险评估[J]. *药理学报*, 2018, 53(3): 432–438.
ZHOU L, YANG J, ZHAN ZL, *et al.* Determination of heavy metals in *Coptidis rhizoma* of different producing areas and risk assessment of heavy metals under different ways of administration [J]. *Acta Pharm Sin*, 2018, 53(3): 432–438.
- [29] 孙岚萍, 马转霞, 吕鑫, 等. 锁阳中重金属、有害元素污染分析及健康风险评估[J]. *中成药*, 2021, 43(6): 1538–1542.
SUN LP, MA ZX, LV X, *et al.* Analysis of heavy metals and harmful elements pollution in *Cynomorium songaricum* and the resultant health risks [J]. *Chin Tradit Pat Med*, 2021, 43(6): 1538–1542.
- [30] 李争显, 李伟, 刘林涛, 等. 常见金属元素对人体的作用及危害[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(12): 934–944.
LI ZX, LI W, LIU LT, *et al.* Effects and hazards of common metal elements on human body [J]. *Mater Chin*, 2020, 39(12): 934–944.
- [31] 左甜甜, 张毅, 马潇, 等. 党参中 41 种元素分析及风险评估[J]. *药物分析杂志*, 2023, 43(3): 440–447.
ZUO TT, ZHANG Y, MA X, *et al.* Analysis of 41 elements in *Codonopsis pilosula* [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2023, 43(3): 440–447.
- [32] KHAN S, CAO Q, ZHENG YM, *et al.* Health risks of heavy metals in contaminated soil and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China [J]. *Environ Pollut*, 2008, 152(3): 686.
- [33] BHARDWAJ JK, PANCHAL H, SARAF P. Cadmium as a testicular toxicant: A review [J]. *J Appl Toxicol*, 2021, 41(1): 105–117.
- [34] JOMOVA K, MAKOVA M, ALOMAR SY, *et al.* Essential metals in health and disease [J]. *Chem Biol Interact*, 2022, 367: 110173.
- [35] ITO H, OGAWA Y, SHIMOJO N, *et al.* Copper and zinc deficiency in an alcoholic patient: A case report of a therapeutic dilemma [J]. *J Addict Dis*, 2022, 40(4): 583–587.
- [36] CHEN YG, HE XLS, HUANG JH, *et al.* Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 219: 112336.
- [37] WANG XM, ZENG WB. Composition of three common Chinese herbal medicines and the influence of preparation types on the bioaccessibility of trace elements [J]. *Toxics*, 2022, 10(12): 719–719.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



李海燕, 硕士研究生, 主要研究方向为中药物质基础及质量控制研究。
E-mail: 2506090825@qq.com



石晓峰, 主任药师, 博士生导师, 主要研究方向为中药物质基础及质量控制研究。
E-mail: shixiaofeng2005@sina.com