中图分类号：R917；R927　　文献标志码：A　　文章编号：1006－4931(2025)10－0083－05
doi:10.3969/j.issn.1006－4931.2025.10.017

蜜党参中重金属和有害元素含量测定及初步风险评估*

黄小桃，黄政贵，梁　敏，陈日檬

（广东省湛江市食品药品检验所，广东 湛江　524000）

摘要：目的　建立测定蜜党参中 5 种重金属和有害元素含量的电感耦合等离子体质谱（ICP－MS）法，并初步评估药材样品风险。**方法**　采用微波消解法处理药材样品。射频功率为 1 550 W，等离子气流速为 15.5 L/min，辅助气流速为 1.0 L/min，雾化气流速为 1.0 L/min，采样深度 8.0 mm，检测模式为氦气（He）模式，样品冲洗时间为 30 s，蠕动泵转速为 0.10 r/s。参照 2020 年版《中国药典（四部）》9302 中药有害残留物限量制定指导原则，以 5 种重金属及有害元素的含量结合每日估算摄入量（EDI）、靶标危害商数（THQ）及致癌风险值（CR）评估药材样品风险。**结果**　铜（Cu）、砷（As）、镉（Cd）、汞（Hg）、铅（Pb）质量浓度分别在 0～50 ng/mL、0～10 ng/mL、0～10 ng/mL、0～5 ng/mL、0～10 ng/mL 范围内与仪器响应值线性关系良好（$r \geq 0.999\ 9$），检测限分别为 0.016 3，0.005 2，0.002 5，0.007 9，0.013 3 ng/mL；精密度及重复性试验结果的 *RSD* 均小于 5.0%，平均加样回收率分别为 102.24%，103.14%，100.61%，104.60%，105.00%，*RSD* 分别为 1.25%，1.26%，1.03%，0.55%，1.05%（$n=6$）。10 批药材样品中，Cu、As、Cd、Hg、Pb 分别小于 20，2，1，0.2，5 mg/kg；EDI 均小于每日暂定可耐受量；THQ 均小于 1，As、Cd 的 CR 为 1×10^{-6}～1×10^{-4}，Pb 的 CR 小于 1×10^{-6}。**结论**　建立的方法具有灵敏度高、准确性好、便于操作等特点，适用于蜜党参中重金属和有害元素的检测及风险评估。10 批药材样品未对暴露人群造成明显的健康危害，存在可接受的致癌风险。

关键词：蜜党参；重金属；有害元素；电感耦合等离子体质谱法；健康风险评估

Content Determination of Heavy Metal and Hazardous Element and Preliminary Risk Assessment in Honey－Processed *Codonopsis pilosula*

HUANG Xiaotao, HUANG Zhenggui, LIANG Min, CHEN Rimeng

(Zhanjiang Institute for Food and Drug Control, Zhanjiang, Guangdong, China　524000)

Abstract: Objective　To establish an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP－MS) method for the determination of five heavy metals and hazardous elements contents in honey－processed *Codonopsis pilosula*, and to conduct a preliminary risk assessment of the herbal samples. **Methods**　Herbal samples were pretreated by microwave digestion. The radio frequency power was set at 1 550 W, the plasma gas flow rate was 15.5 L/min, the auxiliary gas flow rate was 1.0 L/min, the nebulizer gas flow rate was 1.0 L/min, and the sampling depth was 8.0 mm. The detection mode was helium (He) mode, the sample rinse time was 30 s, and the peristaltic pump speed was 0.10 r/s. Following the guidance principles for the limits of hazardous residues in traditional Chinese medicines from the *Chinese Pharmacopoeia* (2020 Edition, Volume Ⅳ) (9302), the risk of herbal samples was assessed by combining the contents of five heavy metals and hazardous elements with estimated daily intake (EDI), target hazard quotient (THQ), and carcinogenic risk (CR) values. **Results**　The linear ranges of copper (Cu), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), and lead (Pb) were 0－50 ng/mL, 0－10 ng/mL, 0－10 ng/mL, 0－5 ng/mL, and 0－10 ng/mL, respectively ($r \geq 0.999\ 9$). The limits of detection were 0.016 3, 0.005 2, 0.002 5, 0.007 9, and 0.013 3 ng/mL, respectively. The *RSD*s of precision and repeatability test results were all lower than 5.0%. The average recoveries of Cu, As, Cd, Hg and Pb were 102.24%, 103.14%, 100.61%, 104.60%, and 105.00%, with *RSD*s of 1.25%, 1.26%, 1.03%, 0.55%, and 1.05% ($n=6$), respectively. In the 10 batches of herbal samples, the concentrations of Cu, As, Cd, Hg, and Pb were all lower than 20, 2, 1, 0.2, and 5 mg/kg, respectively. The EDI values were all lower than the provisional tolerable daily intake limits. The THQ values were all less than 1. The CR values for As and Cd ranged from 1×10^{-6} to 1×10^{-4}, while the CR value for Pb was lower than 1×10^{-6}. **Conclusion**　The method established in this study has the advantages of high sensitivity, good accuracy, and ease of operation, and is suitable for the detection and risk assessment of heavy metals and harmful elements in honey－processed *Codonopsis pilosula*. The 10 batches of herbal samples do not pose significant health hazards to the exposed population and present an acceptable carcinogenic risk.

Key words: honey－processed *Codonopsis pilosula*; heavy metal; hazardous element; inductively coupled plasma mass spectrometry; health risk assessment

蜜党参为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula*　(Franch.) Nannf.、素花党参 *Codonopsis pilosula* Nannf.

*基金项目：广东省药品监督管理局科技创新项目[2020ZDB15]。

第一作者：黄小桃，女，硕士研究生，研究方向为药品检验分析与质量控制，(电子信箱)1186241140@qq.com。

var. modesta (Nannf.) L. T. Shen 或川党参 *Codonopsis tangshen* Oliv. 干燥根的炮制加工品，具有补中益气、健脾和胃功效[1]。党参在中医临床处方及广大群众日常养生保健中应用广泛[2]，蜜党参（蜜炙品）可增强补中益气之效，兼有润燥养阴功效，临床常用于脾肺气虚、食少倦怠、咳嗽虚喘、气血不足、面色萎黄、心悸气短、津伤口渴、内热消渴之证的治疗，但不宜与藜芦同用[1]。1984年版《广东省中药炮制规范》所载蜜党参炮制工艺较简单，即“加入适量酒稀释的炼蜜，润渍一夜，待炼蜜被吸尽后，用文火炒至金黄色，不粘手时，取出摊凉而成”[3]。随着国际对中药中重金属、农药残留及黄曲霉素等有毒物质的日益关注，中药材及其制品中重金属及有害元素的检测及限度已成为药品安全性关注的重要焦点之一，也是制约我国中药走向国际市场的重要因素[4]。植物的根是其吸取水分、营养及其他物质的主要部位，同时对重金属及有害元素的富集能力也明显强于其他部位[5]。蜜党参作为根茎类药材的炮制品，其种植环境或加工过程可能导致重金属[如铜（Cu）、砷（As）、镉（Cd）等]污染，而农药残留或储藏不当亦可能引入其他有害物质，进而危害健康[6]。因此，检测重金属及有害元素含量和评估其安全性尤其重要。本研究中拟采用电感耦合等离子体质谱（ICP－MS）法检测10批蜜党参中重金属和有害元素含量，并对结果进行初步风险评估，为蜜党参药材炮制品质量评价和临床用药提供依据。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

Agilent 7800型电感耦合等离子体质谱仪（美国Agilent公司）；MARS型微波消解仪（美国CEM公司）；ULPHW－Ⅳ型超纯水机（四川优普超纯科技有限公司）；CPA324S型电子分析天平（德国Sartorius公司，精度为0.1 mg）。

1.2 试药

氩气（Ar，广东星粤气体有限公司，纯度为99.999%）；Ge、In、Bi内标混合元素标准溶液（安捷伦科技有限公司，批号为53－104CRY2，含量为100 μg/mL）；Cu、As、Cd、汞（Hg）、铅（Pb）单元素标准溶液（含量均为1 000 μg/mL，批号分别为23062035、22100935、23050835、22090735、23021535）；金（Au）单元素标准溶液（批号为20072398，含量为100 μg/mL），均购自钢研纳克检测技术股份有限公司；65%硝酸为优级纯，水为超纯水（电阻率为18.2 MΩ·cm）。

10批蜜党参分别购自广东深华中药饮片有限公司（批号分别为23090101、23090102、23090103，编号1－3），化州市济群中药饮片有限公司（批号为2303035，编号4），国药集团冯了性（佛山）药材饮片有限公司（批号为C22301077、S230927、S230928，编号5－7），化州市华逸中药饮片有限公司（批号为231001、231002、231003，编号8－10），均按1984年版《广东省中药炮制规范》炮制。

2 方法与结果

2.1 试验条件

仪器预热10 min，调谐。射频功率：1 550 W；等离子气流速：15.5 L/min；辅助气流速：1.0 L/min；雾化气流速：1.0 L/min；采样深度：8.0 mm；检测模式：氦气（He）模式；样品冲洗时间：30 s；蠕动泵转速：0.10 r/s。

2.2 溶液制备

分别精密吸取Cu、As、Cd、Hg、Pb单元素标准溶液适量，用5%硝酸溶液分别稀释成含Cu 0，5，10，20，50 ng/mL，Pb、As、Cd均为0，1，2，4，10 ng/mL，Hg为0，0.5，1，2，5 ng/mL的系列混合对照品溶液。吸取Ge、In、Bi标准混合溶液适量，用5%硝酸制成质量浓度为100 ng/mL的内标溶液，其中同位素^{63}Cu、^{75}As以^{72}Ge为内标，^{114}Cd以^{115}In为内标，^{202}Hg、^{208}Pb以^{209}Bi为内标。取Au单元素标准溶液适量，以5%硝酸溶液稀释至1 μg/mL，得Au贮备液。取样品药材适量，粉碎，取0.5 g，精密称定，置微波消解管中，加5%硝酸溶液5 mL，程序升温（10 min内升至120 ℃、维持3 min，5 min内升至150 ℃、维持5 min，5 min内升至180 ℃、维持20 min），微波消解，冷却至室温，消解液转入100 mL量瓶中，用水洗涤容器，合并洗液置量瓶中，加入Au贮备液（1 μg/mL）200 μL，用水定容，摇匀，即得供试品溶液。不加药材样品及Au贮备液，按供试品溶液方法制备空白溶液。

2.3 方法学考察

线性关系考察：分别精密量取2.2项下系列混合对照品溶液，按2.1项下试验条件进样测定，记录仪器响应值。以待测元素质量浓度（X，ng/mL）为横坐标、仪器响应值（Y）为纵坐标进行线性回归。结果见表1。

检测限考察：取2.2项下空白溶液适量，按2.1项下试验条件重复进样测定11次，记录仪器响应值并计算其标准偏差，以3倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度作为检测限。结果见表1。

精密度试验：取2.2项下中间一级系列对照品溶液

表1 线性关系与检测限考察结果（$n=5$）

Tab. 1 Results of the linear relation test and detection limit test ($n=5$)

待测元素	回归线性	线性范围（ng/mL）	r	检测限（ng/mL）
Cu	$Y_1=0.116\,2X_1+0.025\,0$	0～50	0.999 9	0.016 3
As	$Y_2=0.031\,5X_2+0.000\,2$	0～10	1.000 0	0.005 2
Cd	$Y_3=0.009\,9X_3+0.000\,0$	0～10	0.999 9	0.002 5
Hg	$Y_4=0.004\,8X_4+0.000\,1$	0～5	0.999 9	0.007 9
Pb	$Y_5=0.028\,5X_5+0.003\,8$	0～10	1.000 0	0.013 3

适量，按2.1项下试验条件连续进样测定6次，记录仪器响应值。结果Cu、As、Cd、Hg、Pb仪器响应值的*RSD*分别为2.95%，2.33%，2.91%，3.20%，3.00%（$n=6$），表明仪器精密度良好。

重复性试验：取药材样品（编号2）0.5 g，各6份，精密称定，按2.2项下方法制备供试品溶液，再按2.1项下试验条件进样测定，记录仪器响应值并计算含量。结果，Cu、As、Cd、Pb含量平均值分别为6.63 mg/kg，0.11 mg/kg，0.03 mg/kg，0.12 mg/kg（Hg未检出），*RSD*分别为3.47%，4.68%，3.86%，3.93%（$n=6$），表明方法重复性良好。

加样回收试验：取已知含量药材样品（编号2）适量，共9份，分别加入一定质量浓度的混合对照品溶液，按2.2项下方法制备供试品溶液，再按2.1项下试验条件进样测定，记录仪器响应值并计算加样回收率。结果见表2。

表2 加样回收试验结果（$n=6$）

Tab. 2 Results of the recovery test（$n=6$）

元素	取样量(g)	样品含量(μg)	加入量(μg)	测得量(μg)	回收率(%)	$\bar{X}$(%)	*RSD*(%)
Cu	0.501 1	3.29	12.50	16.12	102.64		
	0.502 3	3.13	12.50	16.16	104.24		
	0.502 6	3.45	12.50	16.16	101.68	102.24	1.25
	0.495 1	3.39	12.50	15.92	100.24		
	0.501 0	3.33	12.50	16.11	102.24		
	0.500 8	3.31	12.50	16.11	102.40		
As	0.501 1	0.05	0.50	0.57	104.00		
	0.502 3	0.06	0.50	0.57	102.00		
	0.502 6	0.06	0.50	0.57	102.00		
	0.495 1	0.05	0.50	0.56	102.00	103.14	1.26
	0.501 0	0.05	0.50	0.57	104.00		
	0.500 8	0.05	0.50	0.57	104.00		
Cd	0.501 1	0.010 0	0.25	0.266 0	102.40		
	0.502 3	0.015 1	0.25	0.266 7	100.64		
	0.502 6	0.015 1	0.25	0.266 8	100.70		
	0.495 1	0.014 9	0.25	0.262 8	99.20	100.61	1.03
	0.501 0	0.015 0	0.25	0.266 0	100.38		
	0.500 8	0.015 0	0.25	0.265 9	100.34		
Hg	0.501 1	0.000 0	0.05	0.052 4	104.73		
	0.502 3	0.000 0	0.05	0.052 5	104.98		
	0.502 6	0.000 0	0.05	0.052 5	105.04		
	0.495 1	0.000 0	0.05	0.051 7	103.48	104.60	0.55
	0.501 0	0.000 0	0.05	0.052 4	104.71		
	0.500 8	0.000 0	0.05	0.052 3	104.67		
Pb	0.501 1	0.07	0.50	0.59	104.00		
	0.502 3	0.07	0.50	0.59	104.00		
	0.502 6	0.06	0.50	0.59	106.00		
	0.495 1	0.06	0.50	0.58	104.00	105.00	1.05
	0.501 0	0.06	0.50	0.59	106.00		
	0.500 8	0.06	0.50	0.59	106.00		

2.4 蜜党参重金属健康风险评估

药材样品中重金属含量测定：取药材样品适量，粉碎，按2.2项下方法制备供试品溶液，按2.1项下试验条件进样测定，记录仪器响应值并计算含量，结果见表3。参照2020年版《中国药典（四部）》9302中药有害残留物限量制定指导原则规定的限度（Cu ≤ 20 mg/kg，As ≤ 2 mg/kg，Cd ≤ 1 mg/kg，Hg ≤ 0.2 mg/kg，Pb ≤ 5 mg/kg），可见10批样品的5种元素含量均不超过限度。

表3 药材样品中5种元素含量测定结果（mg/kg，$n=2$）

Tab. 3 Results of content determination of five elements in the herbal samples（mg/kg，$n=2$）

编号	Cu	As	Cd	Hg	Pb
1	4.126 4	0.097 4	0.028 1	N/A	0.122 3
2	6.598 7	0.102 6	0.025 5	N/A	0.128 5
3	4.678 8	0.104 9	0.027 1	N/A	0.142 1
4	5.639 7	0.169 1	0.025 6	N/A	0.167 2
5	8.195 7	0.121 8	0.030 3	N/A	0.115 3
6	4.680 5	0.085 1	0.031 9	N/A	0.073 2
7	5.870 7	0.097 2	0.480 8	N/A	0.319 4
8	4.495 7	0.106 1	0.037 3	0.007 0	0.098 3
9	4.589 7	0.101 6	0.037 0	0.004 0	0.099 5
10	4.354 0	0.105 8	0.030 4	0.004 6	0.099 2

注：N/A为未检出。表4、表5同。

Note：N/A indicates not detected（for Tab. 3 - 5）.

每日估算摄入量（EDI）：公式EDI = C × IRD / BW，其中，C为药材中重金属含量（mg/kg）；IRD为每日服用药材量，湖南省中药饮片炮制规范（2021年版）规定蜜党参用量为9～30 g，此处取30 g；BW为体质量，参照国际通用标准成人为55.9 kg[7]。对比EDI和暂定每日可耐受摄入量（PTDI），评估蜜党参中重金属的健康风险水平。当EDI < PTDI，认为重金属及有害元素未对人体健康造成明显影响。由表4可见，10批药材样品中EDI均小于PTDI。

靶标危害商数（THQ）和致癌风险值（CR）：采用国际通用的THQ和CR评估人体通过食物摄取重金属所致健康风险[8]。按公式计算THQ = C × IRD × EF × ED / （BW × AT × RfD）；CR = C × IRD × EF × ED × CSF / （AT × BW）。式中，C、IRD、BW同公式EDI；EF为每年暴露于重金属及有害元素的天数，设定为30 d；ED为暴露的年数，设为30年；AT为平均接触时间，设为平均人均寿命70岁，每年按365 d算；RfD为重金属的参考剂量，美国国家环境保护局（USEPA）提供的Cu、As、Cd、Hg、Pb重金属日参考剂量分别为0.04，0.0003，0.001，0.000 4，0.001 5 mg/kg；CSF为致癌斜率因子，IUPAC等相关组织规定As、Cd、Pb等重金属表现出一定的致癌毒性，As、Cd、Pb的CSF分别为1.5，6.1，0.008 5 mg/（kg·d）。

表4 药材样品中5种元素的EDI值[×10⁻³ mg/(kg·d)]

Tab. 4 EDI values of five elements in the herbal samples [×10⁻³ mg/(kg·d)]

编号	Cu	As	Cd	Hg	Pb
1	2.215	0.052	0.015	N/A	0.066
2	3.541	0.055	0.014	N/A	0.069
3	2.511	0.056	0.015	N/A	0.076
4	3.027	0.091	0.014	N/A	0.090
5	4.398	0.065	0.016	N/A	0.062
6	2.512	0.046	0.017	N/A	0.039
7	3.151	0.052	0.258	N/A	0.171
8	2.413	0.057	0.020	0.004	0.053
9	2.463	0.055	0.020	0.002	0.053
10	2.337	0.057	0.016	0.002	0.053
$\overline{X}$	2.857	0.059	0.040	0.003	0.073

当THQ < 1时，认为重金属量对人体健康无明显的影响；当THQ > 1时，风险应引起关注。根据USEPA的指导，当CR < 1×10⁻⁶时，该致癌风险可忽略不计；当CR值在1×10⁻⁶～1×10⁻⁴之间，认为致癌风险在可接受的范围内；当CR > 1×10⁻⁴时，其风险在大多数国家中不可接受[9]。结果见表5。药材样品中重金属元素的THQ均小于1，表明药材样品的重金属含量未对人体健康造成明显影响。药材样品中As和Cd的CR为1×10⁻⁶～1×10⁻⁴，表明其致癌风险在可接受的范围内，而Pb的CR < 1×10⁻⁶，表明其致癌风险可忽略不计。

3 讨论

党参及其炮制品是中国传统补益中药，广泛用于临床治疗及养生保健，其主要活性成分包括苷类、萜类、糖类、挥发油等，具有增强免疫力、扩张血管、降压、改善微循环、增强造血功能等作用[10-11]。党参及其炮制品作为大宗中药材，其产量大、资源丰富、药用价值高、市场需求大、临床应用广泛[12]。近年来，中药产品因农药残留和重金属污染为代表的中药外源性有害残留物超标事件备受关注[13]，其中，重金属因其隐蔽性、累积性和不可逆性危害尤其突出。重金属进入人体后会与蛋白质及各种酶作用，使其失去活性，也可在人体脏器中吸附，对人体造成急性、亚急性、慢性中毒[14-15]。因此，了解党参及其炮制品中重金属含量并评估使用后可能存在的健康风险至关重要。

表5 药材样品中5种元素的THQ和CR

Tab. 5 THQ and CR values of five elements in the herbal samples

编号	THQ(×10⁻³)					CR(×10⁻⁶)		
	Cu	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Pb
1	1.950	6.140	0.531	N/A	1.541	2.763	3.239	0.020
2	3.119	6.464	0.482	N/A	1.619	2.909	2.938	0.021
3	2.211	6.612	0.513	N/A	1.791	2.976	3.128	0.023
4	2.665	10.655	0.484	N/A	2.107	4.795	2.953	0.027
5	3.873	7.677	0.573	N/A	1.453	3.454	3.498	0.019
6	2.212	5.364	0.604	N/A	0.923	2.414	3.682	0.012
7	2.775	6.123	9.088	N/A	4.026	2.755	55.439	0.051
8	2.125	6.688	0.704	0.332	1.239	3.010	4.296	0.016
9	2.169	6.403	0.699	0.187	1.254	2.881	4.261	0.016
10	2.058	6.666	0.574	0.219	1.250	3.000	3.503	0.016

本试验中采用超声结合微波消解的方法处理样品，消解后样品溶液澄清无残渣，样品消化完全，消解时间短，且在密闭条件下能避免易挥发元素As和Hg的挥发[16]。Hg测定时易产生记忆效应和吸附效应，易残留在进样管路和离子源内，对检测结果干扰较大[17]。本试验在内标溶液加入Au单元素标准溶液作为稳定剂，形成金汞齐，抑制Hg元素这种效应，实现了Hg与其他元素同时检测的目的[18]。由于ICP-MS易受基体效应和信号波动干扰，检测时加入与所测元素的质量数尽量相近的内标，可监控和校正分析信号的短期和长期漂移，从而提高分析结果的准确度[19]。本试验中采用蠕动泵在线加入^{72}Ge、^{115}In、^{209}Bi内标，结果3种内标元素内标回收率为81.25%～97.06%，符合规定。

方法学考察结果表明，该方法简便可行。重金属健康风险评估结果显示，10批药材样品中5种元素含量均符合《中国药典》2020年版重金属限量指导值；EDI均小于PTDI，THQ值均小于1，As、Cd、Pb的CR值均小于1×10⁻⁴，表明10批药材样品未对暴露人群造成明显的健康危害，安全性较好。本研究建立的蜜党参中有害元素的检测方法及风险评估，可为该药材质量控制和品质评价提供有效的基础资料和理论依据。

参考文献

[1] 湖南省食品药品监督管理局. 湖南省中药饮片炮制规范[M]. 长沙：湖南科学技术出版社，2021：71.
[2] 杨军宣，张 毅，廖江敏，等. 微波消解-ICP-AES法测定硫熏对党参重金属及微量元素含量的影响[J]. 天然产物研究与开发，2020，32(4)：689-693.
[3] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药炮制规范[M]. 广州：广东科学技术出版社，1984：80-81.
[4] 杨海源，张敏娟. 基于超高压微波消解的ICP-MS法测定大黄中7种有害元素及初步风险评估[J]. 药物分析杂志，2021，41(5)：852-860.
[5] 周广涛，黄蒙蒙，栾永福，等. 人参健脾丸中重金属及有害元素的测定、风险评估及最大限量理论值研究[J]. 中草药，2023，54(16)：5225-5232.
[6] 王 巧，于永杰，王紫怡，等. 基于ICP-MS的不同产地丹参元素差异分析及健康风险评估[J]. 中药材，2023，46(9)：2224-2232.
[7] 马晓静，王 丹，崔业波，等. 香附中5种重金属元素含量分