

· 基础研究 ·

白及中重金属及有害元素残留量测定与评价[△]李明华¹, 李耀磊¹, 鲁毅², 刘启昌², 何菊², 程显隆¹, 王礼中³, 魏锋^{1*}, 马双成^{1*}

1. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050;

2. 普洱市食品药品检验检测中心, 云南 普洱 665000;

3. 普洱良宝生物科技有限公司, 云南 普洱 665000

[摘要] 目的: 考察白及药材及饮片中重金属及有害元素残留情况, 对其风险进行初步评价, 为白及的种植和监管提供参考。方法: 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定白及药材及饮片中铅、镉、砷、汞和铜5种重金属及有害元素的残留量, 并对方法进行随行质量控制。采用单项污染指数和综合污染指数2种方法对白及中重金属及有害元素残留量进行初步评价。采用SPSS 26.0软件对各元素间相关性进行分析。采用主成分分析、聚类分析和综合污染指数比较分析, 对白及药材和饮片中重金属及有害元素残留量进行分析。结果: 5种元素测定的线性关系良好($r > 0.999\ 2$), 回收率为99%~114%, 质控样品测定结果符合偏差要求。全部样品中各元素残留量均符合《中华人民共和国药典》2020年版标准。2种污染指数分析显示, 各元素单项污染指数均小于1, 表明未受污染; 综合污染指数均小于0.7, 属于I级安全级别。铅、镉、砷、汞和铜5种元素相关性分析显示, 镉与砷、铅, 砷与铅分别呈显著正相关, 其余元素间相关性不显著。主成分分析和聚类分析均未能将白及药材和饮片分开, 药材和饮片综合污染指数相差不大, 两者均属于I级安全等级, 说明白及药材在加工成饮片的过程中, 重金属及有害元素的污染影响较小。结论: 白及药材、饮片重金属及有害元素潜在污染风险较小, 在种植及加工环节应注意重金属及有害元素残留的监测与安全管理, 以降低其危害。

[关键词] 白及; 重金属; 有害元素; 电感耦合等离子体质谱法; 污染指数; 铅; 镉; 砷; 汞; 铜

[中图分类号] R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2021)05-0832-07

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20200615002

Determination and Assessment of Heavy Metals and Harmful Elements in Bletillae Rhizoma

LI Ming-hua¹, LI Yao-lei¹, LU Yi², LIU Qi-chang², HE Ju², CHENG Xian-long¹,WANG Li-zhong³, WEI Feng^{1*}, MA Shuang-cheng^{1*}

1. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China;

2. Puer Institute for Food and Drug Control, Puer 665000, China;

3. Puer Liangbao Biology Science & Technology Co., Ltd., Puer 665000, China

[Abstract] **Objective:** To determine and evaluate the content of heavy metals and harmful elements in Bletillae Rhizoma as to provide advice on painting and supervision. **Methods:** Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to study these 5 kinds of heavy metals and harmful elements (lead, cadmium, arsenic, mercury and copper) in Bletillae Rhizoma and the quality control procedures were also carried out. The results were evaluated by using the method of single pollution index and comprehensive pollution index. The correlation between each element was analyzed by SPSS 26.0 software. The principal component analysis (PCA), cluster analysis and comparative analysis of comprehensive pollution index were employed to analyze the content of heavy metals and harmful elements in Bletillae Rhizoma and its decoction pieces. **Results:** The 5 kinds of heavy metals and harmful elements linearly good ($r > 0.999\ 2$). The recovery rate was from 99% to 114%. The results of quality control samples met the requirement. The residual amount of each element in all samples conforms to the standard of the 2020 edition of *Chinese Pharmacopoeia*. Two kinds of pollution index analysis showed that the

[△] [基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFC1711500)

* [通信作者] 魏锋, 研究员, 研究方向: 中药质量控制; Tel: (010)67095432, E-mail: weifeng@nifdc.org.cn
马双成, 研究员, 研究方向: 中药民族药质量标准及安全性评价; Tel: (010)67095993, E-mail: masc@nifdc.org.cn

single pollution indexes of each element were less than 1, indicating no pollution, and all of the comprehensive pollution indexes were less than 0.7, belonged to grade I (safety level). Significant positive correlations were found between cadmium and arsenic, cadmium and lead, arsenic and lead, and the others had no obvious correlation. Neither the PCA nor the cluster analysis could separate the *Bletillae Rhizoma* from its decoction pieces. There also was no significant difference in the comprehensive pollution index between them, both of which were classified as grade I (safety level). In a word, the pollution effect of heavy metals and harmful elements is relatively small being processed into decoction pieces for *Bletillae Rhizoma*.

Conclusion: The potential pollution risk of heavy metals and harmful elements in *Bletillae Rhizoma* is small. Monitoring and safety management of planting and processing links should be strengthened, so as to reduce the harm of heavy metals and harmful elements residue to the population.

[**Keywords**] *Bletillae Rhizoma*; heavy metals; harmful elements; ICP-MS; pollution index; Pb; Cd; As; Hg; Cu

白及为兰科植物白及 *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. 的干燥块茎, 于夏、秋二季采挖, 除去须根, 洗净, 置沸水中煮或蒸至无白心, 晒至半干, 除去外皮, 晒干。其味苦、甘、涩, 性微寒, 归肺、肝、胃经, 具有收敛止血、消肿生肌之功效, 用于咯血、吐血、外伤出血、疮疡肿毒、皮肤皲裂^[1], 主产于贵州、云南、四川、湖北等地。白及饮片为白及洗净, 润透, 切薄片, 晒干所得^[1]。目前, 针对白及的研究主要集中在质量控制方法, 特别是真伪优劣鉴别方面^[2-14], 主要涉及生药学^[2-6]、分子生物学^[7-9]、指纹图谱^[10-12]、含量测定^[13-14]研究, 而安全性方面的研究甚少, 尤其是重金属及有害元素检查。朱迪等^[15]采用原子吸收光谱法和原子荧光分光光度法对栽培和野生白及药材中重金属及有害元素进行了残留量测定及评价。重金属及有害元素对人体的神经系统、消化系统、造血系统、生殖系统、泌尿系统和运动系统等均具有一定的危害^[16]。因此, 对白及中重金属及有害元素残留量的测定及评价尤显重要。本研究按照《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)2020年版(四部)通则2321铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)测定法项下电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[17], 对从种植基地、药材市场和白及专项抽检收集的63批样品进行测定, 考察白及药材及饮片中重金属及有害元素残留情况, 对其风险进行初步评价, 为白及种植、监管提供参考。

1 材料

1.1 试药

从云南白及种植基地、安徽亳州及四川荷花池药材市场和白及专项抽检收集63批白及药材及饮片, 经中国食品药品检定研究院中药材室魏锋研究

员鉴定为兰科植物白及 *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. 的干燥块茎或薄片。

Pb、Cd、As、Hg、Cu 单元素标准品溶液(批号分别为17031、17022、17031、17032、17061, 质量浓度为1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 中国计量科学研究院); 锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、钛(Ti)、钴(Co)混合标准品溶液(批号: 5185-5959, 质量浓度为1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 美国Agilent公司); Li、钪(Sc)、锆(Ge)、铑(Rh)、铟(In)、铽(Tb)、镱(Lu)、铋(Bi)混合内标溶液(批号: 5188-6525, 质量浓度为100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 美国Agilent公司); 硝酸(批号: 20120221, 北京化学试剂研究所); 水为高纯水; 柑橘叶成分分析标准物质(批号: GBW10020-GSB11, 地球物理地球化学勘查研究所)。

1.2 仪器

AE-240型电子天平(瑞士Mettler公司); 7700X型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司); Mill-Q型纯水仪(美国Millipore公司); Mars 5型微波消解仪(美国CEM公司)。

2 方法与结果

2.1 质谱条件

等离子体射频功率为1550 W; 采样深度为10 mm; 雾化室温度为2 $^{\circ}\text{C}$; 等离子气流速为15.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 载气流速为1.02 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 氦气碰撞模式, 氦气流速为4.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 蠕动泵载液提升速率为0.10 $\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$; 定量环体积为200 μL ; 采集时间为0.3 s/点, 重复3次^[18]。

2.2 溶液制备

2.2.1 混合标准品溶液 精密量取As标准品溶液1 mL、Pb标准品溶液2 mL, 置10 mL量瓶中, 加

5% 硝酸溶液定容至刻度, 配成 As、Pb 混合标准品储备溶液; 另精密量取 Cd 标准品溶液 1 mL、Hg 标准品溶液 1 mL 置 100 mL 量瓶中, 加 5% 硝酸溶液定容至刻度, 配成 Cd、Hg 混合标准品储备溶液。分别精密量取 Cd、Hg 标准品储备溶液 1 mL, As、Pb 标准品储备溶液 1 mL, Cu 标准品溶液 1 mL 置 100 mL 量瓶中, 加 5% 硝酸溶液定容至刻度, 摇匀, 制成质量浓度分别为 Cu $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、Pb $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、As $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、Cd $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、Hg $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合标准品溶液(现用现配)。

2.2.2 内标溶液 精密量取混合内标溶液适量, 置量瓶中, 加 5% 硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 制成 Ge、In、Bi 质量浓度分别为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的内标溶液。

2.2.3 供试品溶液 取样品 0.5 g, 精密称定, 置微波消解罐中, 加硝酸 8 mL, 按操作规程安装好装置, 消解(程序: 3 min 升温至 120°C , 保持 3 min; 2 min 升温至 150°C , 保持 3 min; 2 min 升温至 190°C , 保持 10 min), 冷却至 60°C 以下, 取出消解罐, 在 110°C 下赶酸至 1~2 mL, 放冷, 将消解液转入 50 mL 量瓶中, 用少量水洗涤消解罐 3 次, 洗液合并量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀, 即得。

2.2.4 空白对照溶液 同 2.2.3 项下方法同时制备试剂空白对照溶液。

2.3 标准曲线与线性范围

分别精密量取混合标准品溶液 5.0、2.0、1.0 mL, 各置于 100 mL 量瓶中, 加 5% 硝酸溶液稀释至刻度, 得标准曲线第六点、第五点和第四点混合标准品溶液; 再分别精密量取标准曲线第六点混合标准品溶液 5.0、2.0、1.0 mL, 各置于 50 mL 量瓶中, 加 5% 硝酸溶液稀释至刻度, 得标准曲线第三点、第二点和第一点混合标准品溶液。按 2.1 项下条件进样测定, 以计数比率为纵坐标(Y), 质量浓度为横坐标(X), 绘制标准曲线, 见表 1。

表 1 各元素标准品的标准曲线

元素	回归方程	线性范围/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	r
Pb	$Y=0.0042X+0.0023$	2~100	0.9997
Cd	$Y=0.0021X+0.0006$	0.1~5.0	0.9999
As	$Y=0.0040X+0.0036$	1~50	1.0000
Hg	$Y=0.0006X+0.0047$	0.1~5.0	0.9993
Cu	$Y=0.0330X+0.0002$	10~500	0.9992

2.4 加样回收试验

取样品 0.5 g, 精密称定, 精密加入混合对照品

溶液 1 mL, 按 2.2.3 项下方法自“加硝酸 8.0 mL”起操作。按 2.1 项下条件进样测定, 结果表明, 各元素加样回收率均为 99%~114%, RSD 均小于 2.0%, 符合痕量分析要求。

2.5 空白对照溶液测定

按 2.1 项下条件测定空白对照溶液。

2.6 质控样品测定

为确保测定方法的准确性, 本研究采用柑橘叶成分分析标准物质为质控样品, 对检测过程进行质量控制。取柑橘叶成分分析标准物质 0.5 g, 精密称定, 按照 2.2.3 项下方法制备质控样品溶液, 按 2.1 项下条件进样测定柑橘叶样品中 Pb、Cd、As、Hg、Cu 各元素的含量, 并与标准值比对, 结果见表 2, 各元素的测定值与标准值均相吻合, 该方法具有良好的准确性。

表 2 柑橘叶样品中各元素含量测定结果($\bar{x} \pm s$, $n=3$)
 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

元素	测定值	标准值及偏差	测定偏差
Pb	9.20	9.70 ± 0.90	0.50
Cd	0.19	0.17 ± 0.02	0.02
As	1.10	1.10 ± 0.20	0
Hg	0.17	0.15 ± 0.02	0.02
Cu	6.50	6.60 ± 0.50	0.10

2.7 样品测定

测定时选取的同位素为 ^{63}Cu 、 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb , 其中 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 作为内标, ^{114}Cd 以 ^{115}In 作为内标, ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标, 并根据仪器要求选用校正方程对测定的元素进行校正。按 2.1 项下条件, 对供试品溶液进行进样分析, 结果见表 3。参照《中国药典》2020 年版(四部)通则 9302 中药有害残留物限量制定指导原则中重金属及有害元素一致性限量指导值, Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 残留量均符合标准。统计结果见表 4。

2.8 白及药材及饮片中重金属及有害元素评价

2.8.1 污染指数评价 中药材中重金属质量安全评价模式主要分为单项污染指数法和综合污染指数法^[15,19-20]。单项污染指数法可以反映每个评价因素的污染程度, 便于各因素之间的比较分析, 从而判别主要的污染因素, 主要用于单一因素污染的评价。综合污染指数法(内梅罗污染指数法)反映了多种污染物质的综合作用, 兼顾了平均值和极大值^[21-22]。

表 3 白及样品信息及元素质量分数测定结果

										mg·kg ⁻¹							
编号	批号	样品类型	来源	质量分数					编号	批号	样品类型	来源	质量分数				
				Hg	Cd	As	Pb	Cu					Hg	Cd	As	Pb	Cu
1	161201	饮片	专项抽验	0.01	0.10	0	0.1	10.7	33	—	饮片	种植基地	0.01	0.25	0.9	1.1	3.9
2	16030910	饮片	专项抽验	0.01	0.28	0.3	0.5	4.8	34	—	饮片	种植基地	0.01	0.28	0.6	1.3	4.3
3	161020	饮片	专项抽验	0.01	0.20	1.2	0.3	4.2	35	—	饮片	种植基地	0.02	0.44	1.0	2.0	4.5
4	160929	饮片	专项抽验	0.17	0.25	0.3	0.4	3.8	36	—	饮片	种植基地	0.01	0.26	1.1	1.6	4.3
5	160501	饮片	专项抽验	0	0.05	0.7	0.5	2.8	37	—	药材	药材市场	0.02	0.31	0.4	0.6	3.0
6	160701111	药材	专项抽验	0.07	0.31	0.2	0.7	3.1	38	—	药材	药材市场	0.03	0.19	0.2	0.3	3.3
7	G1607074	饮片	专项抽验	0.03	0.22	0.2	0.5	4.4	39	—	药材	药材市场	0.02	0.18	0.3	0.8	3.2
8	160501	饮片	专项抽验	0.02	0.07	0.2	0.4	4.5	40	—	药材	药材市场	0.01	0.55	0.4	1.3	11.1
9	601002704	饮片	专项抽验	0.02	0.22	0.1	0.4	3.2	41	—	药材	药材市场	0.01	0.33	0.2	0.6	6.8
10	1606001	饮片	专项抽验	0.04	0.23	0.6	1.0	3.5	42	—	药材	药材市场	0.01	0.18	0.2	0.4	6.6
11	16100401	饮片	专项抽验	0	0.40	0.3	0.5	2.6	43	—	饮片	药材市场	0.01	0.18	0.4	0.6	3.8
12	160313	饮片	专项抽验	0.03	0.25	1.1	1.4	4.2	44	—	药材	药材市场	0.03	0.39	0.1	0.3	4.7
13	160761901	饮片	专项抽验	0.01	0.20	0.2	1.2	2.8	45	—	药材	药材市场	0.02	0.24	0.2	0.3	3.1
14	16120101	饮片	专项抽验	0	0.43	0.3	0.6	3.7	46	—	饮片	药材市场	0.03	0.43	0.2	0.7	3.5
15	16051803	饮片	专项抽验	0.03	0.03	0.1	1.0	2.2	47	—	饮片	药材市场	0	0.55	0.3	0.6	3.7
16	140423	饮片	专项抽验	0	0.03	0.4	0.6	2.6	48	—	药材	药材市场	0.01	0.66	0.7	1.1	4.4
17	20160301	饮片	专项抽验	0.02	0.23	0.4	0.6	4.4	49	—	饮片	药材市场	0.03	0.22	0.3	0.3	4.9
18	A170101	饮片	专项抽验	0.02	0.13	0.2	0.1	7.8	50	—	药材	药材市场	0.02	0.35	1.1	0.7	3.2
19	161001	饮片	专项抽验	0.01	0.18	0.1	0.1	8.4	51	—	药材	药材市场	0.03	0.17	0.2	0.4	6.7
20	160620	饮片	专项抽验	0	0.03	0.1	0.5	2.0	52	—	药材	药材市场	0.01	0.14	0.1	0.2	3.6
21	20161102	饮片	专项抽验	0	0.34	0.2	0.3	4.4	53	—	药材	药材市场	0.02	0.16	0.1	0.2	4.0
22	1607001	饮片	专项抽验	0.02	0.31	0.5	0.5	4.3	54	—	药材	药材市场	0.01	0.59	1.2	0.2	3.9
23	20170302	饮片	专项抽验	0	0.13	0.1	0.5	6.9	55	—	药材	药材市场	0	0.36	0.3	0.4	3.2
24	20160629	饮片	专项抽验	0	0.09	0.2	0.6	2.2	56	—	药材	药材市场	0	0.33	0.6	0.5	3.9
25	1611160	饮片	专项抽验	0	0.20	0.3	0.4	2.6	57	—	药材	药材市场	0	0.08	0.6	0.2	3.8
26	60030501	饮片	专项抽验	0.13	0.41	0.2	2.3	4.0	58	—	药材	药材市场	0	0.36	0.2	0.8	5.4
27	161202	饮片	专项抽验	0.04	0.14	0.2	0.2	4.2	59	—	饮片	药材市场	0	0.38	0.2	0.3	3.2
28	150501	饮片	专项抽验	0	0.21	0.3	1.6	4.1	60	—	药材	药材市场	0	0.10	0.6	0.9	3.2
29	—	药材	种植基地	0	0.06	0	0	6.4	61	—	饮片	药材市场	0	0.07	0.1	0.2	3.0
30	—	饮片	种植基地	0	0.10	0	0.1	6.8	62	—	药材	药材市场	0	0.37	0.1	0.4	4.1
31	—	饮片	种植基地	0	0.09	0	0.1	5.5	63	—	药材	药材市场	0.01	0.15	0.2	0.1	2.0
32	—	药材	种植基地	0	0.10	0.1	0.1	6.3									

注：—表示无相关信息。

表 4 白及样品中 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 残留情况

元素	质量分数/ mg·kg ⁻¹	平均质量分数/ mg·kg ⁻¹	《中国药典》2020 年版 标准/mg·kg ⁻¹
Pb	0.03 ~ 2.31	0.60	≤5
Cd	0.03 ~ 0.66	0.24	≤1
As	0.02 ~ 1.23	0.35	≤2
Hg	0 ~ 0.17	0.02	≤0.2
Cu	1.96 ~ 11.05	4.38	≤20

注：不合格批数均为 0；不合格率均为 0。

按照公式 1~2 计算单项污染指数(P_i)和综合污染指数($P_{综}$)。

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \tag{1}$$

$$P_{综} = \sqrt{\frac{P_{均}^2 + P_{max}^2}{2}} \tag{2}$$

式中， P_i 为污染元素*i*的污染指数， C_i 为污染元

素 i 的实测值, S_i 为污染元素 i 的评价标准。当 $P_i \leq 1$ 时, 表示未受污染; $P_i > 1$ 时, 表示已受污染, 且 P_i 值越大污染越严重^[21-22]。 $P_{\text{均}}$ 为平均单项污染指数, P_{max} 为最大单项污染指数。

借鉴《农田土壤环境质量监测技术规范》NYT 395—2000, 将 $P_{\text{综}}$ 进行分级, 即 $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 时, 等级为 I 级, 为安全级; $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$ 时, 等级为 II 级, 处于警戒线; $1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$ 时, 等级为 III 级,

视为轻污染; $2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$ 时, 等级为 IV 级, 视为中污染; $P_{\text{综}} > 3.0$ 时, 等级为 V 级, 视为重污染。并参照《中国药典》2020 年版(四部)通则 9302 中药有害残留物限量制定指导原则中重金属及有害元素一致性限量指导值, 对白及污染指数进行评价, 结果见表 5。结果表明, 白及药样品各元素 P_i 均小于 1, 表明未受污染。全部样品 $P_{\text{综}}$ 处于 I 级, 为安全级别。

表 5 白及样品污染指数评价结果

编号	P_i					$P_{\text{综}}$	编号	P_i					$P_{\text{综}}$
	Hg	Cd	As	Pb	Cu			Hg	Cd	As	Pb	Cu	
1	0.04	0.10	0.01	0.01	0.53	0.39	33	0.03	0.25	0.45	0.21	0.20	0.36
2	0.07	0.28	0.16	0.10	0.24	0.23	34	0.07	0.28	0.31	0.26	0.22	0.27
3	0.06	0.20	0.60	0.06	0.21	0.45	35	0.10	0.44	0.48	0.41	0.23	0.41
4	0.84	0.25	0.14	0.09	0.19	0.63	36	0.03	0.26	0.53	0.33	0.22	0.42
5	0	0.05	0.33	0.09	0.14	0.25	37	0.08	0.31	0.19	0.12	0.15	0.25
6	0.37	0.31	0.08	0.14	0.15	0.30	38	0.13	0.19	0.08	0.05	0.17	0.16
7	0.13	0.22	0.08	0.10	0.22	0.19	39	0.09	0.18	0.13	0.16	0.16	0.16
8	0.08	0.07	0.11	0.08	0.23	0.18	40	0.03	0.55	0.22	0.26	0.55	0.45
9	0.09	0.22	0.06	0.07	0.16	0.18	41	0.07	0.33	0.10	0.12	0.34	0.28
10	0.21	0.23	0.28	0.20	0.17	0.25	42	0.05	0.18	0.09	0.08	0.33	0.26
11	0.02	0.40	0.16	0.11	0.13	0.31	43	0.05	0.18	0.21	0.13	0.19	0.18
12	0.15	0.25	0.53	0.29	0.21	0.43	44	0.14	0.39	0.07	0.05	0.24	0.30
13	0.06	0.20	0.12	0.24	0.14	0.20	45	0.08	0.24	0.09	0.07	0.15	0.19
14	0	0.43	0.15	0.13	0.19	0.33	46	0.13	0.43	0.10	0.15	0.17	0.33
15	0.15	0.03	0.06	0.19	0.11	0.16	47	0.02	0.55	0.13	0.12	0.19	0.41
16	0	0.03	0.21	0.11	0.13	0.17	48	0.05	0.66	0.35	0.21	0.22	0.51
17	0.08	0.23	0.18	0.12	0.22	0.20	49	0.13	0.22	0.13	0.05	0.25	0.21
18	0.08	0.13	0.08	0.03	0.39	0.29	50	0.11	0.35	0.53	0.14	0.16	0.42
19	0.05	0.18	0.03	0.02	0.42	0.31	51	0.14	0.17	0.09	0.08	0.34	0.27
20	0	0.03	0.03	0.11	0.10	0.08	52	0.03	0.14	0.03	0.04	0.18	0.14
21	0.02	0.34	0.12	0.05	0.22	0.26	53	0.09	0.16	0.03	0.04	0.20	0.16
22	0.10	0.31	0.25	0.10	0.22	0.26	54	0.07	0.59	0.62	0.05	0.20	0.49
23	0	0.13	0.05	0.10	0.34	0.26	55	0.12	0.36	0.17	0.08	0.16	0.28
24	0	0.09	0.12	0.12	0.11	0.11	56	0.02	0.33	0.29	0.10	0.19	0.27
25	0.02	0.20	0.15	0.08	0.13	0.16	57	0	0.08	0.32	0.04	0.19	0.24
26	0.64	0.41	0.12	0.46	0.20	0.52	58	0.01	0.36	0.11	0.15	0.27	0.29
27	0.20	0.14	0.10	0.05	0.21	0.18	59	0.01	0.38	0.12	0.07	0.16	0.29
28	0	0.21	0.15	0.32	0.20	0.26	60	0.01	0.10	0.31	0.17	0.16	0.24
29	0	0.06	0.02	0.01	0.32	0.23	61	0	0.07	0.03	0.03	0.15	0.11
30	0	0.10	0.02	0.02	0.34	0.25	62	0.01	0.37	0.07	0.08	0.21	0.28
31	0.02	0.09	0.02	0.03	0.27	0.20	63	0.04	0.15	0.11	0.02	0.10	0.12
32	0	0.10	0.04	0.01	0.31	0.23							

注: 所有样品污染等级均为 I, 污染程度为安全; 表 7 同。

2.8.2 重金属及有害元素相关性分析 为进一步分析白及药材及饮片中 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 残留量之间的关系,采用 SPSS 26.0 数据统计分析软件,对 63 批白及样品中各元素残留量进行相关性分析。结果表明, Cd 与 As、Pb 残留量呈显著正相关, As 与 Pb 呈显著正相关,其余元素残留量间相关性不显著(表 6)。分析原因,可能与植物自身特性有关,不同植物受发育、遗传及生理特性的影响,会主动吸收不同比例的重金属离子参与自身代谢活动^[23]。

表 6 白及样品中各元素相关性

元素	Hg	Cd	As	Pb	Cu
Hg	1.000	0.121	-0.028	0.254	-0.075
Cd	0.121	1.000	0.334 **	0.353 **	0.040
As	-0.028	0.334 **	1.000	0.424 **	-0.190
Pb	0.254	0.353 **	0.424 **	1.000	-0.117
Cu	-0.075	0.040	-0.190	-0.117	1.000

注: ** $P < 0.01$ 。

2.8.3 白及药材与饮片中重金属及有害元素含量比较分析

2.8.3.1 主成分分析 通过 ChemPattern(2017 专业版)软件,对 63 批白及药材及饮片样品中 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 含量进行主成分分析。结果见图 1,未能将白及药材和饮片区分,两者有部分交叉,说明白及药材和饮片间 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 5 种元素残留量差异不明显。

2.8.3.2 聚类分析 采用 ChemPattern(2017 专业版)软件对 63 批白及药材及饮片样品进行系统聚类分析,各个样本间距离的计算方法为夹角余弦,连

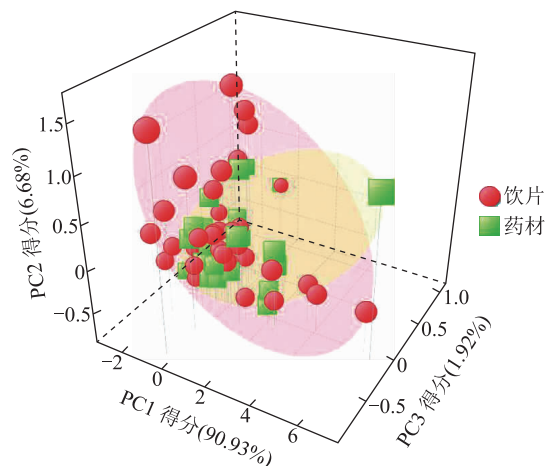


图 1 白及样品各元素含量的主成分分析

接方法为误差平方和, Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 的残留量作为聚类变量,结果如图 2 所示,虽然将样品分为 2 类,但是未能将白及药材和饮片分开,说明白及药材和饮片间 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 5 种元素残留量没有明显区别。

2.8.3.3 $P_{\text{综}}$ 比较分析 采用综合污染指数法,分别对白及药材和饮片中 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 残留量计算 $P_{\text{综}}$,进行分析,并对其污染等级和污染程度进行归类(表 7)。由表 7 可知,白及药材和饮片 $P_{\text{综}}$ 均小于 0.7,且两者相差不大,均属于 I 级安全等级,说明白及药材和饮片间 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 5 种元素的污染风险性差异不明显。综合主成分分析、聚类分析及综合污染指数法分析结果可知,白及药材在加工成饮片的过程中,重金属及有害元素的污染影响较小。

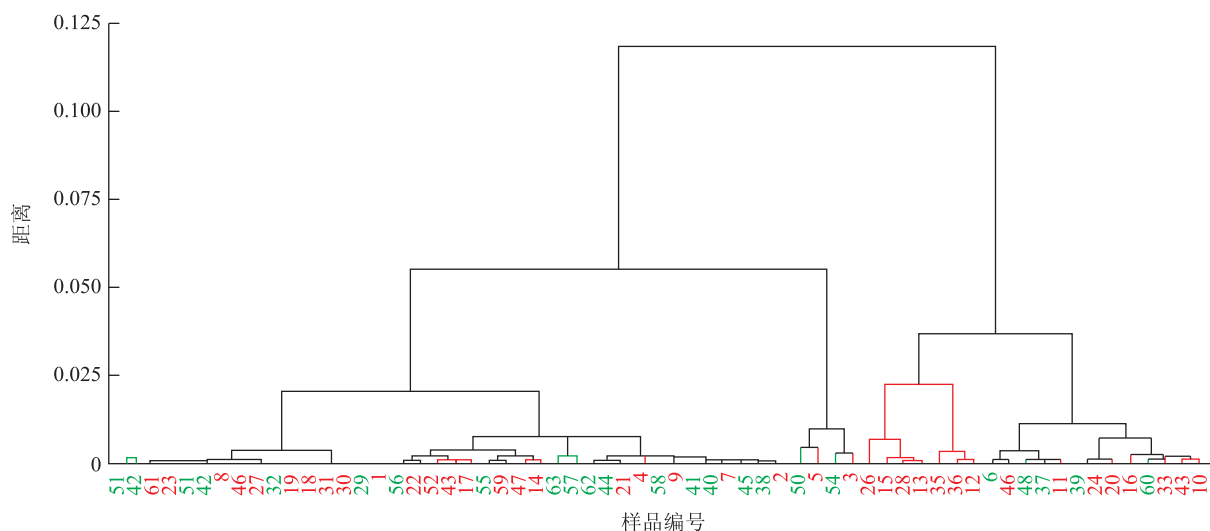


图 2 白及样品各元素含量的聚类分析

表7 白及药材和饮片污染指数评价

样品	$P_{\text{均}}$					$P_{\text{综}}$
	Hg	Cd	As	Pb	Cu	
药材	0.07	0.28	0.17	0.10	0.23	0.23
饮片	0.09	0.22	0.18	0.13	0.21	0.20

3 总结与建议

白及药材及饮片中 Pb、Cd、As、Hg 和 Cu 5 种元素残留量考察结果显示,全部样品中各元素残留量均符合《中国药典》2020 年版标准。污染指数评价结果显示,各元素单项污染指数均小于 1,表明未受污染; $P_{\text{综}}$ 均小于 0.7,属于 I 级安全级别。各元素间相关性分析显示,Cd 与 As、Pb,As 与 Pb 分别呈显著正相关,其余元素间相关性不显著。主成分分析和聚类分析均未能将白及药材和饮片分开,药材和饮片 $P_{\text{综}}$ 相差不大,两者均属于 I 级安全等级,说明白及药材在加工成饮片的过程中,重金属及有害元素的污染影响较小。但据文献报道,中药中重金属及有害元素主要来源于种植土壤、大气、加工过程中器皿、包装材料及仓储过程中重金属熏蒸剂的使用、炮制用水等^[16]。因此,在白及种植、加工和运输过程中,应注意减少重金属及有害元素的污染残留。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:106.
- [2] 苏钦,李学芳,邱斌,等. 滇产习用白及类药材的生药学研究[J]. 现代中药研究与实践,2015,29(6):18-21.
- [3] 翟萌. 白及其混淆品、伪品的生药学对比研究[D]. 成都:成都中医药大学,2012.
- [4] 张家连. 白及正品与地方习用品及混淆品的性状鉴别[J]. 实用中医药杂志,2017,33(9):1104-1105.
- [5] 梁颖. 山慈菇与白及的鉴别[J]. 海峡药学,2009,21(2):64-65.
- [6] 陈运生,黄武军,罗承智. 冰球子与白及的鉴别[J]. 时珍国医国药,1998,9(6):3-5.
- [7] 陈美君,李峰庆,吕蒙,等. 白及其混淆品 ITS2 序列二级结构比较与鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(15):46-52.
- [8] 赵丹,周涛,江维克,等. 基于 ITS2 序列 SNP 位点鉴定白及药材及其混淆品[J]. 中国中药杂志,2015,40(18):3573-3578.
- [9] 罗颖,赵之丽,陈科力,等. 基于 ITS2 序列鉴定白及与其伪品小白及[J]. 世界科学技术—中医药现代化,2017,19(5):841-845.
- [10] 迟明艳,黄勇,李勇军,等. UPLC 结合化学计量学方法的白及指纹图谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(14):51-56.
- [11] 郑江萍,雷震,黄良永. 白及药材 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国药师,2013,16(11):1611-1614.
- [12] 陈黎,黄良永,毛闪闪,等. 鄂西北地区白及高效液相指纹图谱研究[J]. 中国医院药学杂志,2014,34(2):105-109.
- [13] 王爱民,鄢艳,兰波,等. UPLC 同时测定白及药材中 9 种指标成分的含量[J]. 中国中药杂志,2014,39(11):2051-2055.
- [14] 周海婷,陈志敏,李文兵,等. 野生与栽培白及 HPLC 指纹图谱建立及天麻素与 militarine 含量测定[J]. 中药材,2018,41(11):2527-2533.
- [15] 朱迪,谢玉敏,谭丹,等. 不同来源白及药材中重金属及有害元素含量测定及其评价[J]. 中国卫生检验杂志,2015,25(4):471-476.
- [16] 杨一兵,齐媛媛,杨惠霞,等. 中药重金属污染风险评估研究进展[C]//中国环境科学学会. 2014 中国环境科学学会学术年会(第四章). 北京:中国环境科学学会,2014.
- [17] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:234.
- [18] 刘杰,李耀磊,管珂,等. 冬虫夏草人工繁育品和野生冬虫夏草中 5 种重金属及有害元素含量的比较[J]. 中国药事,2016,30(9):912-918.
- [19] 李耀磊,徐健,金红宇,等. 冬虫夏草及产区土壤中 5 种重金属及有害元素污染评价[J]. 药物分析杂志,2019,39(4):677-684.
- [20] 罗文敏,林昌虎,杨万云,等. 何首乌和种植土壤重金属含量特征及其相关性研究[J]. 湖北农业科学,2014,53(18):4354-4357.
- [21] 秦顺超,张焕祯,郭伟,等. 土壤重金属污染评价方法研究进展[C]//《环境工程》编委会,工业建筑杂志社有限公司《环境工程》编辑部.《环境工程》2018 年全国学术年会论文集. 北京:《环境工程》编辑部,2018:733-737,742.
- [22] 高安勤,何娇,何冠谔,等. 贵州土地整治项目区耕地土壤重金属含量特征及评价:以六枝特区岩脚镇为例[J]. 广东农业科学,2016,43(11):70-77.
- [23] 张春梅,宋杨. 中药材重金属污染现状研究进展[J]. 北京农业,2015(11):76-77.

(收稿日期:2020-06-15 编辑:田苗)