

五味子中金属元素分析及膳食风险评估

王 奇, 陈丽娜, 彭韵洁, 时东方, 张语迟, 刘春明*

(长春师范大学中心实验室, 长春 130032)

摘 要: 目的 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定五味子中 16 种金属元素含量的分析方法, 对检出的有害元素进行膳食风险评估。**方法** 采用微波消解法处理样品, 120 °C 赶酸至 1 mL 左右后, ICP-MS 法测定五味子样品中 16 种元素含量。测定结果采用 Minitab 15 软件进行元素相关性分析, 并结合可耐受最高摄入量(tolerable upper intake level, UL)和目标危害系数/总目标危害系数(target hazard quotient/total target hazard quotient, THQ/TTHQ)法对五味子中有害元素进行膳食风险评估。**结果** 五味子中含有多重金属元素, Mn、Zn 元素含量较高。Mn、Cu、Zn、Se、Mo 元素摄入量与 UL 比值小于 1, Cu、As、Cd、Cr 的 THQ 小于 1, 表明食用五味子无健康风险。**结论** 五味子中重金属污染水平整体较低, 只有 Cr 元素膳食风险计算值相对 Cu、As、Cd 膳食风险计算值较高, 但不足以对人体健康造成影响。

关键词: 五味子; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 膳食风险评估

Analysis of metallic elements in *Schisandra chinensis* and assessment of dietary risk

WANG Qi, CHEN Li-Na, PENG Yun-Jie, SHI Dong-Fang, ZHANG Yu-Chi, LIU Chun-Ming*

(The Central Laboratory, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 16 kinds of metallic elements in *Schisandra chinensis* by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and evaluate the dietary risk for hazardous elements. **Methods** The samples were treated with microwave digestion method, after the acid was driven to about 1 mL at 120 °C, the content of 16 kinds of elements in *Schisandra chinensis* samples were determined by ICP-MS. The results were analyzed by elemental correlation using Minitab 15 software, and dietary risk assessment of hazardous elements in *Schisandra chinensis* was conducted by combining the tolerable upper intake level (UL) and target hazard quotient/total target hazard quotient (THQ/TTHQ) methods. **Results** *Schisandra chinensis* contained a variety of metal elements, with the content of Mn and Zn being the higher. The ratios of that intake of Mn, Cu, Zn, Se, and Mo to UL were less than 1, and the THQ of Cu, As, Cd, and Cr were less than 1, indicated that the edible *Schisandra chinensis* had no health risk. **Conclusion** The pollution level of heavy metals in *Schisandra chinensis* is generally low, only the calculated dietary risk of Cr element is higher than that of Cu, As and Cd, but it is not enough to affect human health.

KEY WORDS: *Schisandra chinensis*; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; health risk assessment

基金项目: 吉林省科技厅项目(20200404020YY、20200201114JC)、中央引导地方科技发展资金吉林省基础研究专项(202002049JC)

Fund: Supported by the Project of the Jilin Provincial Science and Technology Department (20200404020YY, 20200201114JC), and the Central Government Guides the Local Science and Technology Development Fund Jilin Province Basic Research Special Project (202002049JC)

*通信作者: 刘春明, 博士, 教授, 主要研究方向为天然药物分析。E-mail: ccsf777@163.com

*Corresponding author: LIU Chun-Ming, Ph.D, Professor, Changchun Normal University, No.677, Yuanda Road, Erdao District, Changchun 130032, China. E-mail: ccsf777@163.com

0 引 言

五味子为木兰科植物五味子的成熟干燥果实,多产于吉林、辽宁、黑龙江等北方地区^[1]。五味子具有保肝护肝、养阴固精、延缓衰老^[2-3]等药理作用,临床用于津伤口渴、心悸失眠、梦遗滑精^[4-6]等病症。五味子营养丰富,是日常养生保健的优选食材^[7],例如,五味子与乌梅、山楂等共用可制成五味子酸梅汤,口感酸甜且滋补肝肾;与肉类、蛋类等共用可做成药膳,用于滋补肝血等。由于其显著的医疗效果和保健作用,中华人民共和国国家卫生健康委员会将五味子列入可用于保健食品的中药名单^[8]。

近些年,随着人们健康意识的增强,越来越多的人开始注重养生,故药食两用药材进入了我们的生活,并被大量使用^[9-10]。五味子不仅含有多种药效成分,还含有大量人体必需元素,如 Mn、Zn、Cu 等^[11]。但在种植过程中,元素含量易受大气、水体、土壤等环境因素影响而发生改变^[12],过量的金属元素可能会抑制人体生物酶的活性,使人体不能进行正常的生物化学反应^[13-14]。因此研究五味子中的金属元素含量对指导人们合理使用五味子有重要的作用。

于丽等^[15]测定了五味子中 5 种重金属含量;贾敏等^[16]测定了五味子炮制品中 5 种重金属的含量及赋存形态;康艳萍^[17]测定了五味子中 8 种微量元素含量。现有研究主要关注 Cu、Cd、As、Pb、Hg 5 种有害金属元素,对其他无机元素的关注较少,元素含量分布特征的分析不够全面。而对于检出的重金属元素,多用药典的限量标准进行简单评价,鲜有进行膳食风险评估。

本研究采用了微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时测定五味子中 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Zr、Mo、Cd、Ba 16 种金属元素含量,通过 Minitab 15 软件进行相关性分析,并结合可耐受最高摄入量(tolerable upper intake level, UL)和目标危害系数/总目标危害系数(target hazard quotient/total target hazard quotient, THQ/TTHQ)法对有害元素进行膳食风险评估,不仅对分析五味子中金属元素的分布规律具有参考意义,也为评估五味子的食用安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

五味子为市售,购自吉林、辽宁、黑龙江、山东、安徽、陕西 6 个省份,共 30 批样品。

硝酸(优级纯,上海安谱实验科技股份有限公司); Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Sr、Cd、Ba 混合标准溶液(100 μg/mL)、Mo、Se 单元素标准溶液(100 μg/mL)、Sc、Rh、Cs 混合标准内标溶液(10 μg/mL)(北京北

方伟业计量技术研究院); Zr 元素标准溶液(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 仪器与设备

Multiwave PRO 微波消解仪(德国 Anton Paar 公司); ICAP TQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Milli-Q Integral 3 实验室纯水制备系统(美国 Millipor 公司); MSE224S-CE 电子天平(精密度 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司); 0.45 μm 微孔滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品消解

称量适量五味子果实, 60 °C 烘干, 加入液氮急速冷冻, 于玛瑙研钵中研磨成粉末状。精确称取 0.10 g 五味子粉末, 放入消解罐中, 吸取 2.0 mL 硝酸加入其中。将消解罐放置在微波消解仪中, 按照消解步骤(见表 1)进行消解。待消解结束, 冷却至室温, 打开外盖放出气体。将消解罐置于加热器上, 120 °C 赶酸至液体为 1 mL 左右, 将液体转移至 50 mL 容量瓶中, 超纯水定容。使用同样方法制备空白溶液。将所得溶液通过 0.45 μm 微孔滤膜进行过滤, 待测。

由于一些元素的含量较高, 为准确测量, 用超纯水对上述溶液进行稀释。使用同样方法对空白溶液进行稀释。

表 1 微波消解步骤
Table 1 Microwave digestion steps

步骤	温度/°C	时间/min	风扇等级
温度爬坡	初始温度→130	10	1
温度保持	130	5	1
温度爬坡	130→180	10	1
温度保持	180	20	1
冷却	180→70	19	3

1.3.2 标准溶液的制备

标准工作溶液: 精确吸取各标准溶液适量, 用 5%硝酸稀释成 10 μg/mL 混合标准储备液, 取混合标准储备液适量, 用超纯水稀释成系列标准工作溶液。

内标溶液: 精确量取 Sc、Rh、Cs 混合标准溶液适量, 用超纯水稀释成 2.0 ng/mL 的内标混合溶液。

1.3.3 测定条件

ICP-MS 由调谐液进行调谐优化, 使其灵敏度和分辨率达到最优状态, 满足测定需求。仪器的工作参数为: 等离子体射频功率 1550 W, 载气流速 0.8 L/min, 雾化器流速 1.5 L/min, 辅助气流 1.5 L/min, 冷却气流 20 L/min, 分析时间 0.6 s, 测量次数 3 次。

选择同位素 ^{45}Sc 作为 ^9Be 、 ^{51}V 、 ^{52}Cr 、 ^{59}Co 、 ^{55}Mn 的内标; ^{103}Rh 作为 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{71}Ga 、 ^{75}As 、 ^{77}Se 、 ^{88}Sr 、 ^{90}Zr 、 ^{95}Mo 的内标, ^{133}Cs 作为 ^{111}Cd 、 ^{137}Ba 的内标。以各元素与内标元素响应值的比值作为纵坐标(Y), 元素的质量浓度作为横坐标(X, $\mu\text{g/L}$), 绘制标准曲线, 从标准曲线中计算各元素的相应浓度, 同时扣除空白溶液干扰。

1.4 膳食风险评估

1.4.1 金属元素摄入量与 UL 比值

UL 是每日摄取营养素或食物成分的安全上限, 是人体摄入后不会产生健康危害的最高水平。参考文献[18–19], 采用每日摄入的元素量与 UL 的比值 R 对元素含量进行评价, 比值计算公式(1)为:

$$R/\% = \frac{C \times \text{IRD}}{\text{UL}} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中, C 为五味子中无机元素含量(mg/kg); 每日摄入率(daily ingestion rate, IRD)为每日摄入的药材量, 五味子作为中药材在食用时, 通常可入汤煎服或泡水服用, 此处取最大摄入量 6 g; 式(1)中 UL 为 2013 版《中国居民膳食营养素参考摄入量》规定的成年人(18 岁以上)的数值: Mn 11 mg/d 、Cu 8 mg/d 、Zn 40 mg/d 、Se 400 $\mu\text{g/d}$ 、Mo 900 $\mu\text{g/d}$ [20]。

$R>100\%$, 表明无机元素含量过高, 存在风险; $R<100\%$, 表明无摄入风险。

1.4.2 目标危害系数法

参考文献[21–23]的方法, 采用目标危害系数法, 对五味子进行膳食风险评估。相比于其他方法, 目标危害系数法优点在于考虑了暴露时间、体重等多种因素, 可较为全面地评估风险[24]。由于样品中重金属种类不止一种, 采用多种重金属复合风险模型 TTHQ 进行风险评估更接近实际情况。结合本研究的试验数据, 带入公式进行计算。

单一重金属风险计算公式(2)为:

$$\text{THQ} = \frac{E_F \times E_D \times \text{IRD} \times C}{\text{BW} \times \text{AT} \times \text{RFD}} \tag{2}$$

多种重金属风险计算公式(3)为:

$$\text{TTHQ} = \sum \text{THQ} \tag{3}$$

式(2)中, E_F 为每年暴露于毒物的天数; E_D 为暴露于毒物的年数; IRD 为每日摄入的药材量; C 为五味子中重金属的含量(mg/kg); BW 为人体平均质量, 根据国际通用标准, 成人体重为 55.9 kg [25]; AT 为平均接触非致癌毒物的时间; RFD 为每日服用的参考剂量, 美国国家环境保护局提供的日参考剂量为: Cu 0.04 $\mu\text{g/g}$ 、As 0.0003 $\mu\text{g/g}$ 、Cd 0.001 $\mu\text{g/g}$ 、Cr 0.0003 $\mu\text{g/g}$ [26]。THQ<1, 表明无健康风险, THQ>1 则可能存在较大健康风险。TTHQ<1 表明健康风险低, TTHQ>1, 表明健康风险较大, 会对人体健康产生威胁。

1.5 数据处理

本研究利用 Excel 2010、Minitab 15 软件进行数据的

相关性分析。

2 结果与分析

2.1 方法学验证

2.1.1 线性关系

以超纯水为空白, 采用 ICP-MS 对所配制的混合标准系列溶液进行测定, 绘制成标准曲线, 标准曲线线性方程及相关系数见表 2。元素的相关系数在 0.9906~0.9999 之间, 各元素线性关系良好。

2.1.2 检出限

将空白溶液在上述仪器条件下连续测定 11 次, 测定结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值为 16 种元素的仪器检出限, 结果见表 2。检出限范围为 0.0013~5.8202 $\mu\text{g/L}$, 可满足样品测定的要求。

表 2 16 种元素线性方程及检出限
Table 2 Linear equations and detection limits of 16 kinds of elements

元素	回归方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g/L})$
Be	$Y=0.0277X+0.0063$	0.9996	0.0013
V	$Y=0.2452X-0.0392$	0.9995	0.0332
Cr	$Y=0.1604X+0.0768$	0.9997	0.1313
Mn	$Y=0.2584X+0.1170$	0.9994	0.1111
Co	$Y=0.2783X-0.0615$	0.9992	0.0042
Ni	$Y=0.0549X-0.0042$	0.9997	0.0615
Cu	$Y=0.2747X+0.1916$	0.9994	0.0492
Zn	$Y=0.1985X+0.4930$	0.9906	5.8202
Ga	$Y=0.4040X-0.2293$	0.9988	0.2245
As	$Y=0.0774X-0.0019$	0.9999	0.0392
Se	$Y=0.0087X+0.0068$	0.9984	0.1658
Sr	$Y=0.9314X-0.1093$	0.9992	0.0146
Zr	$Y=0.6146X-1.6951$	0.9989	1.3809
Mo	$Y=0.1268X-0.0530$	0.9999	0.1171
Cd	$Y=0.0912X-0.0028$	0.9999	0.0107
Ba	$Y=0.3318X-0.1299$	0.9994	0.1256

2.1.3 精密度试验

取配制好的 2.0 ng/mL 混合标准溶液, 在 1.3.3 仪器条件下进行测定, 连续测定 7 次, 计算相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。结果表明, RSDs 均小于 5.03%, 表明该方法精密度良好。

2.1.4 重复性试验

准确称取 6 份相同质量的同一批样品, 经微波消解后,

在 1.3.3 仪器条件下进行测定,测得各元素含量,计算相对标准偏差,各元素 RSDs 均小于 12.99%,表明该方法具有良好的重复性。

2.1.5 准确度试验

取吉林某地区五味子样品 0.1 g,根据元素含量测定结果等量加入元素标准品,按照 1.3.1 项下方法前处理,在 1.3.3 仪器条件下进行测定,平行制备 6 份,计算回收率,结果见表 3。经计算 16 种元素回收率为 84.83%~117.79%,RSDs 均小于等于 9.92%,回收率符合标准。

2.2 五味子样品中金属元素含量分析

精确称取 0.10 g 五味子样品,经微波消解后,在 1.3.3 仪器条件下进行测定,平行测定 3 次,结果见表 4。

根据测定结果可知,五味子样品中含量较多的元素为 Mn、Cu、Zn、Sr,Mn 含量在所测元素中最高,Zn 次之。分析认为,这两种元素的来源可分为两种: (1)土壤; (2)农药喷洒。Mn、Zn 是植物生长的必需微量元素,为植物的生长提供营养。植物中 Mn、Zn 主要从土壤中吸收,然后运输到植物的各个器官^[27]。目前,锌锰干电池的随意丢弃^[28]、汽车尾气的大量排放等,可能导致土壤被 Mn、Zn 污染,猜测五味子中 Mn、Zn 含量较高可能与此相关。此外,黑斑病是五味子种植过程中常见病害,农户们常将代森锰锌与其他农药混合使用进行病害防治^[29-30],这可能也是 Mn、Zn 含量较高的原因。

2.3 元素相关性分析

采用 Minitab 15 软件对测定结果进行 Person 相关性分析,结果见表 5。Be 与 V、Co、Ga,V 与 Co、Ga,Cr 与 Ga,Mn 与 Ni,Co 与 Ga、Sr,Cu 与 Se、Sr、Ba,Se 与 Cd、Ba 呈极显著正相关($P<0.01$);V 与 Sr,Cr 与 Cu,Mn 与 Co、Zn,

Co 与 Cu,Ni 与 Ga,Cu 与 Ga,Ga 与 Ba,Se 与 Mo,Mo 与 Ba,Cd 与 Ba 呈显著正相关($P<0.05$),表明五味子中这些元素具有一定的协同吸收作用。而 Mn 与 Mo 呈显著负相关($P<0.05$),表明五味子中这两种元素间具有一定的拮抗、抑制吸收的作用。

表 3 准确度试验测定结果($n=6$)
Table 3 Measurement results of accuracy test ($n=6$)

元素	样品含量 / μg	对照品加 入量/ μg	测得量 / μg	回收率 /%	RSDs/%
Be	0.00	0.10	0.11	113.08	4.99
V	0.02	0.10	0.11	96.44	2.72
Cr	0.03	0.10	0.13	108.08	9.92
Mn	8.13	7.50	15.94	104.08	5.02
Co	0.01	0.10	0.12	109.44	7.73
Ni	0.33	0.25	0.57	98.96	6.39
Cu	0.36	0.25	0.60	95.04	5.39
Zn	1.67	3.75	5.58	104.37	8.43
Ga	0.00	0.10	0.12	117.52	1.00
As	0.01	0.10	0.13	117.79	3.45
Se	0.01	0.10	0.12	111.23	6.45
Sr	0.27	0.25	0.54	105.73	3.56
Zr	0.01	0.10	0.12	111.13	7.83
Mo	0.01	0.10	0.13	115.45	8.44
Cd	0.00	0.10	0.10	103.60	4.18
Ba	0.20	0.75	0.83	84.38	4.75

表 4 五味子中 16 种元素测定结果(mg/kg , $n=3$)
Table 4 Determination results of 16 kinds of elements in *Schisandra chinensis* (mg/kg , $n=3$)

产地	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Sr	Zr	Mo	Cd	Ba
左家中医	0.00	0.07	0.36	58.27	0.02	3.64	3.21	29.68	0.02	0.03	0.06	4.15	0.06	0.23	0.01	1.11
通化劲峰	0.01	0.03	0.54	99.79	0.04	3.93	1.52	25.00	0.02	0.01	0.06	2.49	0.06	0.05	0.05	0.64
柳河芳草地	0.00	0.05	0.69	39.69	0.02	1.54	2.79	11.02	0.03	0.10	0.07	4.67	0.10	0.31	0.02	1.59
通化艳娥	0.00	0.06	0.41	44.00	0.02	2.84	3.13	12.28	0.02	0.15	0.07	3.57	0.03	0.14	0.02	1.92
福兴源	0.01	0.12	0.49	93.56	0.08	4.17	2.99	13.63	0.03	0.07	0.05	2.52	0.05	0.01	0.02	0.56
辽宁抚顺	0.01	0.17	0.48	142.70	0.03	2.55	5.78	17.35	0.05	0.14	0.39	5.66	0.00	0.28	0.15	4.23
辽宁丹东	0.00	0.03	0.46	115.54	0.03	2.16	5.36	15.47	0.03	0.14	0.29	2.24	0.00	0.14	0.03	3.40
辽宁沈阳	0.01	0.25	0.62	156.61	0.07	4.72	5.35	14.53	0.06	0.10	0.28	4.26	0.00	0.12	0.19	2.47
辽宁本溪	0.01	0.07	0.46	129.46	0.03	2.73	5.58	7.46	0.03	0.07	0.30	4.96	0.00	0.21	0.04	3.95
辽宁铁岭	0.00	0.09	0.16	94.76	0.02	1.55	5.47	23.69	0.03	0.10	0.27	2.02	0.00	0.19	0.05	1.30
黑龙江 伊春	0.01	0.15	0.50	138.73	0.06	4.85	4.39	12.44	0.05	0.06	0.11	5.10	0.42	0.05	0.19	3.58
黑龙江 哈尔滨	0.00	0.14	0.77	83.17	0.05	1.15	5.76	8.81	0.05	0.06	0.21	4.23	0.00	0.10	0.08	1.68

表 4(续)

产地	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Sr	Zr	Mo	Cd	Ba
黑龙江 牡丹江	0.00	0.00	0.46	113.94	0.02	1.35	3.49	38.05	0.02	0.02	0.21	2.36	0.00	0.07	0.23	0.97
小兴安岭	0.00	0.00	0.22	87.22	0.02	1.27	1.95	9.12	0.00	0.00	0.14	3.13	0.00	0.00	0.19	1.27
大兴安岭	0.00	0.00	0.26	112.45	0.02	3.43	0.61	11.05	0.03	0.00	0.06	3.01	0.00	0.00	0.02	0.89
山东菏泽	0.01	0.20	0.29	175.91	0.07	2.52	3.39	18.16	0.03	0.00	0.06	3.34	0.00	0.00	0.03	0.54
山东青岛	0.01	0.05	0.23	142.10	0.02	2.29	2.29	17.49	0.00	0.00	0.07	2.73	0.00	0.00	0.02	0.76
山东济南	0.00	0.08	0.24	129.07	0.03	1.36	2.25	14.96	0.01	0.00	0.07	4.33	0.00	0.00	0.02	1.28
山东临沂	0.00	0.09	0.57	129.13	0.04	3.72	3.71	27.13	0.01	0.00	0.06	3.43	0.00	0.00	0.03	1.13
山东潍坊	0.01	0.04	0.31	147.43	0.04	3.05	3.78	18.21	0.00	0.00	0.07	2.45	0.00	0.00	0.02	0.79
安徽亳州	0.01	0.18	0.32	99.62	0.05	0.63	3.31	17.73	0.03	0.31	0.08	1.68	0.09	0.00	0.01	0.56
安徽六安	0.01	0.30	0.43	106.30	0.08	1.32	4.03	21.23	0.04	0.00	0.11	4.82	0.00	0.05	0.01	1.13
安徽合肥	0.01	0.30	0.50	111.63	0.10	1.96	8.87	31.38	0.05	0.00	0.11	10.45	0.04	0.09	0.03	2.27
安徽安庆	0.02	0.42	0.48	319.43	0.16	6.96	3.72	35.82	0.07	0.00	0.12	4.00	0.00	0.00	0.03	0.86
安徽阜阳	0.01	0.26	0.45	102.47	0.15	1.43	7.01	25.27	0.03	0.13	0.11	18.51	0.00	0.03	0.03	1.95
陕西汉中	0.01	0.13	0.39	67.25	0.03	1.08	3.16	9.43	0.03	0.04	0.06	12.72	0.03	0.08	0.02	1.46
陕西宝鸡	0.01	0.14	0.41	47.45	0.04	1.96	3.23	13.73	0.03	0.14	0.06	4.47	0.03	0.16	0.01	0.75
陕西西安	0.02	0.27	0.36	65.47	0.07	2.65	3.29	10.32	0.04	0.07	0.07	5.95	0.00	0.14	0.03	1.53
陕西安康	0.01	0.21	0.30	35.65	0.03	1.08	2.41	6.84	0.02	0.03	0.10	3.85	0.05	0.15	0.02	1.65
陕西丹凤	0.02	0.64	0.47	69.17	0.17	3.00	3.68	10.50	0.08	0.13	0.07	7.15	0.00	0.16	0.07	2.79

表 5 元素相关性分析
Table 5 Correlation analysis of elements

元素	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Sr	Zr	Mo	Cd	Ba
Be	1.000															
V	**0.746	1.000														
Cr	0.030	0.184	1.000													
Mn	0.315	0.210	0.007	1.000												
Co	**0.689	**0.875	0.247	*0.382	1.000											
Ni	0.347	0.216	0.240	**0.610	0.354	1.000										
Cu	0.119	0.323	*0.367	0.148	*0.367	-0.075	1.000									
Zn	-0.025	0.065	0.041	*0.455	0.246	0.257	0.256	1.000								
Ga	**0.534	**0.787	**0.482	0.260	**0.681	*0.366	*0.432	0.021	1.000							
As	0.081	0.154	0.119	-0.290	0.067	-0.232	0.217	-0.232	0.264	1.000						
Se	-0.140	-0.075	0.193	0.211	-0.149	-0.050	**0.540	0.004	0.268	0.235	1.000					
Sr	0.284	*0.386	0.160	-0.117	**0.493	-0.188	**0.486	0.041	0.256	0.056	-0.079	1.000				
Zr	0.045	-0.052	0.167	-0.064	-0.042	0.235	-0.021	-0.121	0.135	0.121	-0.171	-0.012	1.000			
Mo	-0.086	0.039	0.287	*-0.433	-0.211	-0.140	0.262	-0.201	0.273	0.346	*0.445	0.052	0.017	1.000		
Cd	-0.105	-0.068	0.200	0.152	-0.072	0.111	0.132	0.066	0.178	-0.036	**0.506	-0.095	0.257	0.039	1.000	
Ba	0.089	0.180	0.312	0.001	0.070	0.066	**0.549	-0.282	*0.430	0.275	**0.672	0.257	0.243	*0.535	*0.368	1.000

注: * $P<0.05$, 显著相关; ** $P<0.01$, 极显著相关。

2.4 膳食风险评估

2.4.1 金属元素摄入量与 UL 比值分析

因为我国仅对部分元素制定 UL 值, 所以本研究仅对 Mn、Cu、Zn、Se、Mo 5 种元素做比值分析。结果见图 1, 结果表明, Mn、Cu、Zn、Se、Mo 元素摄入量与 UL 比值小于 1, 各元素摄入量均无健康风险。

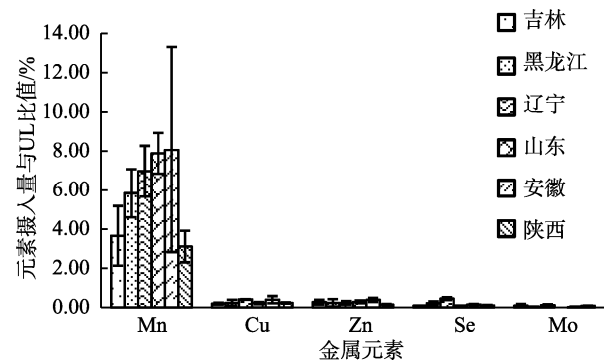


图 1 五味子中金属元素摄入量与 UL 的比值(n=3)
Fig.1 Ratio of metallic elements intake to UL in *Schisandra chinensis* (n=3)

2.4.2 目标危害系数

参照 2020 版《中国药典》(四部)^[31]重金属及有害元素一致性限量指导值, 可知, $Cd \leq 0.3 \text{ mg/kg}$ 、 $Cu \leq 20.0 \text{ mg/kg}$ 、 $As \leq 2.0 \text{ mg/kg}$, 所测定的五味子中重金属含量均在合格范围内。

为综合评价五味子中重金属的膳食安全, 采用 THQ/TTHQ 法对 30 批五味子中 Cu、As、Cd、Cr 进行单元素健康风险评估和多元素复合健康风险评估, 结果见表 6。

结果表明, 6 个省份的五味子 TTHQ 值在 0.0042~0.0073 之间, 均小于 1, 不会对人体造成健康风险。吉林省 TTHQ 值相对较大, 主要是由于 Cr 元素的 THQ 值比较大; 其次是辽宁省, Cr 和 As 元素的 THQ 值较大。进一步分析发现, 各批样品中, Cr 元素的 THQ 比 Cu、Cd、As 大, 说明五味子中 Cr 元素对人体的潜在健康风险相对最大。

表 6 五味子中重金属健康风险评估
Table 6 Health risk assessment of heavy metals in *Schisandra chinensis*

省份	THQ				TTHQ
	Cu	As	Cd	Cr	
吉林	0.0000	0.0009	0.0001	0.0063	0.0073
辽宁	0.0000	0.0014	0.0003	0.0055	0.0073
黑龙江	0.0000	0.0004	0.0005	0.0056	0.0065
山东	0.0000	0.0000	0.0001	0.0041	0.0042
安徽	0.0000	0.0011	0.0001	0.0055	0.0067
陕西	0.0000	0.0010	0.0001	0.0049	0.0060

3 结论与讨论

本研究采用了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定五味子中 16 种金属元素含量, 并通过方法学试验证明该法灵敏度好、准确度高。由样品测定结果可知, 五味子中含有大量的金属元素, 大部分元素之间存在相互促进吸收的关系, 且在相关标准限量值下, Mn、Cu、Zn、Se、Mo、As、Cd、Cr 不存在超标问题。但五味子中 Mn、Zn 含量相对较高, Mn 含量过高将会导致心血管疾病, Zn 过量会促进前列腺增生、免疫系统损害等。尽管与 UL 做比值结果表明, 二者均无摄入风险, 但五味子作为药食同源药材, 在日常作为食物食用时, 食用量无法准确估计, 故本研究膳食风险评估存在一定的不确定性。因此, 可进一步进行关于五味子中 Mn、Zn 限量标准的研究, 同时监测其他金属元素含量, 保证五味子的品质。

综上所述, 本研究为五味子的食用安全提供了参考, 但由于人们的饮食习惯不同, 在食用药食同源类药材时, 对药材的加工方式会有所差异, 这将导致人们所摄入元素的形态、含量有所改变, 而元素的不同形态对人体产生的作用不同, 因此可进一步进行关于加工方式对元素含量、元素形态的影响, 以建立更加合理的药食同源类药材监测标准。

参考文献

[1] LIU XK, GUO YL, CAI GZ, *et al.* Chemical composition analysis of *Schisandra chinensis* fructus and its three processed products using UHPLC-Q-Orbitrap/MS-based metabolomics approach [J]. *Nat Prod Res*, 2020, 34: 1-4.

[2] 马艳春, 冯天甜, 韩宇博, 等. 五味子的化学成分和药理研究进展[J]. *中医药学报*, 2020, 48(11): 67-71.

MA YC, FENG TT, HAN YB, *et al.* Chemical constituents and pharmacological action of *Schisandrae chinensis* fructus: A review [J]. *Acta Chin Med Pharmacol*, 2020, 48(11): 67-71.

[3] 崔景宜, 赵树欣, 宋金隆, 等. 五味子挥发油与其他功能成分结合提取新方法[J]. *中国食品添加剂*, 2010, (4): 105-109, 70.

CUI JY, ZHAO SX, SONG JL, *et al.* New method for extracting *Schisandra* essential oil combined with other functional components [J]. *China Food Addit*, 2010, (4): 105-109, 70.

[4] 邢楠楠, 屈怀东, 任伟超, 等. 五味子主要化学成分及现代药理作用研究进展[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2021, 27(15): 210-218.

XING NN, QU HD, REN WC, *et al.* Main chemical constituents and modern pharmacological action of *Schisandrae chinensis* fructus: A review [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2021, 27(15): 210-218.

[5] 董培良, 刘洪祺, 韩华. 五味子及其药对的研究进展[J]. *中医药信息*, 2021, 38(7): 69-73.

DONG PL, LIU JQ, HAN H. Research progress in *Schisandra chinensis* and its herbal pairs [J]. *Inform Tradit Chin Med*, 2021, 38(7): 69-73.

[6] ZHAO LL, TANG J, CHEN Y, *et al.* Effects of *Schisandra chinensis* extract on the learning and memory ability of mice with learning and

- memory disorders [J]. Nat Prod Commun, 2020, 15(12): 193457-8X20970855.
- [7] 关蕊蕊, 霍芳, 于伟东, 等. 北五味子提取物在天然调味料中的开发利用[J]. 中国食品添加剂, 2007, (4): 110-113.
- GUAN XR, HUO F, YU WD, *et al.* The exploitation for the extractive of fructus *Schisandra cecchinensis* in natural sapid substance [J]. China Food Addit, 2007, (4): 110-113.
- [8] 予辑. 药食同源原料目录(2017版)[J]. 口腔护理用品工业, 2017, 27(6): 24-28.
- YU J. Catalogue of homologous ingredients of medicine and food (2017) [J]. Oral Care Ind, 2017, 27(6): 24-28.
- [9] 任晓梅, 李涛, 钱文文, 等. 药食两用物质安全现状与研究构想[J]. 西部中医药, 2021, 34(9): 82-84.
- REN XM, LI T, QIAN WW, *et al.* Safety status and research conception of medicinal and edible substances [J]. Western J Tradit Chin Med, 2021, 34(9): 82-84.
- [10] 孔丹丹, 李歆悦, 闫卉欣, 等. 药食两用植物药中重金属污染及其健康风险评估模型的建立-以黄芪、党参、昆布为例[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5042-5050.
- KONG DD, LI XY, YAN HX, *et al.* Establishment of health risk assessment model for assessing medicinal and edible plants contaminated by heavy metals-take *Astragali radix*, *Codonopsis radix* and *Laminariae thallus* as examples [J]. China J Chin Mater Med, 2019, 44(23): 5042-5050.
- [11] 李欢欢, 姜波, 孟庆丽, 等. 原子吸收光谱法测定中药材中 14 种金属元素[J]. 广州化工, 2017, 45(13): 108-110.
- LI HH, JIANG B, MENG QL, *et al.* Determination of 14 kinds of metallic elements in Chinese medicine by atomic absorption spectrometry [J]. Guangzhou Chem Ind, 2017, 45(13): 108-110.
- [12] 孙境蔚. 铁观音茶园土壤-茶树体系中金属的迁移特征及来源解析[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
- SUN JW. Migration and source analysis of metals in soil-tea plant system of Tieguanyin tea garden [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020.
- [13] 贾广宁. 重金属污染的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004, (1): 39-42.
- JIA GN. Harm and prevention of heavy metal pollution [J]. Non-Ferrous Min Metall, 2004, (1): 39-42.
- [14] 胡永兴, 宿虎, 张斌, 等. 土壤重金属污染及其评价方法概述[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(17): 33-39.
- HU YX, SU H, ZHANG B, *et al.* Soil heavy metal pollution and its evaluation methods: A review [J]. Jiangsu Agric Sci, 2020, 48(17): 33-39.
- [15] 于丽, 顾俊杰, 张宁, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定芦荟、人参、五味子、龙胆草中 5 种重金属含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5751-5754.
- YU L, GU JJ, ZHANG N, *et al.* Determination of 5 heavy metals in aloe, ginseng, *Schisandra chinensis* and gentian by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(16): 5751-5754.
- [16] 贾敏, 张寒, 魏月霞, 等. 五味子 4 种炮制品中 5 种元素测定及其赋存形态[J]. 中成药, 2017, 39(10): 2118-2124.
- JIA M, ZHANG H, WEI YX, *et al.* Determination of five elements in four processed products of *Schisandra chinensis* Fructus and their speciations [J]. Chin Tradit Pat Med, 2017, 39(10): 2118-2124.
- [17] 康艳萍. 黄芪、山药、黄精、银杏叶、五味子中微量元素测定研究[J]. 广州化工, 2020, 48(15): 127-128, 136.
- KANG YP. Study on determination of trace elements in traditional Chinese medicine [J]. Guangzhou Chem Ind, 2020, 48(15): 127-128, 136.
- [18] 陈凤霞, 杨天伟, 李杰庆, 等. 云南不同产地美味牛肝菌元素含量特征分析及风险评估[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 279-284.
- CHEN FX, YANG TW, LI JQ, *et al.* Analysis of element content characteristics and risk assessment of *Boletus edulis* from different geographical origins in Yunnan Province [J]. Food Sci, 2020, 41(12): 279-284.
- [19] 聂荣荣, 古勉辉, 董文静, 等. 梅州金柚中金属元素分析及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 4742-4749.
- NIE RR, GU MH, DONG WJ, *et al.* Metallic element analysis and dietary risk assessment of Meizhou golden pomelo [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(12): 4742-4749.
- [20] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量(2013 版)[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- Chinese Nutrition Society. Chinese dietary reference intakes (2013) [M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [21] 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 level and health risk assessment of heavy metals and hazardous elements in *Bombyx batryticatus* [J]. China J Chin Mater Med, 2019, 44(23): 5051-5057.
- [22] COPAT C, GRASSO A, FIORE M, *et al.* Trace elements in seafood from the Mediterranean sea: An exposure risk assessment [J]. Food Chem Toxicol, 2018, 115: 13-19.
- [23] 邢仕歌, 雍炜, 李永亮, 等. 2020 年北京市售食用菌中重金属含量及健康风险分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6661-6666.
- XING SG, YONG W, LI YL, *et al.* Heavy metals content and human health risks of edible mushrooms sold in Beijing [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(16): 6661-6666.
- [24] 卜桐, 于晓, 张欣芮, 等. 金银花中重金属污染分析及其健康风险评估[J/OL]. 中国中药杂志: 1-9. [2021-12-17]. <https://doi.org/10.19540/j.cnki.cjcm.20211106.102>
- PU T, YU X, ZHANG XR, *et al.* Analysis of heavy metal pollution in *Lonicerae japonicae* Flos and its health risk assessment [J/OL]. China J Chin Mater Med: 1-9. [2021-12-17]. <https://doi.org/10.19540/j.cnki.cjcm.20211106.102>
- [25] 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]. 药学报, 2018, 53(3): 432-438.
- ZHOU L, YANG J, ZHAN ZL, *et al.* Determination of heavy metals in *Coptidis rhizoma* of different habitats and risk assessment of heavy metals under different ways of administration [J]. Acta Pharm Sin, 2018, 53(3): 432-438.
- [26] 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.
- [27] 孙传梅. 微量元素锌、锰螯合肥的施用效果[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.

- SUN CM. Application effect of chelated microelement fertilizers of zinc and manganese [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [28] 高尔雅. 废旧锌锰干电池的回收利用[J]. 化工管理, 2021, (21): 23–25.
- GAO ERY. Recycling of waste zinc manganese dry batteries [J]. Chem Manage, 2021, (21): 23–25.
- [29] 张悦, 张正海, 李爱民, 等. 甲基化衍生-高效液相色谱法检测北五味子中的代森锰锌[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(12): 3000–3002.
- ZHANG Y, ZHANG ZH, LI AIM, *et al.* Determination of mancozed in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Bail. by methylation-derived UPLC [J]. Hubei Agric Sci, 2015, 54(12): 3000–3002.
- [30] 关昕. 五味子常见病害与综合防治研究进展[J]. 新农业, 2021, (20): 85–87.
- GUAN X. Research progress on common diseases and integrated control of *Schisandra chinensis* [J]. New Agric, 2021, (20): 85–87.
- [31] 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.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's

Republic of China (IV) [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介

王 奇, 硕士研究生, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: 2570710112@qq.com

刘春明, 博士, 教授, 主要研究方向为天然药物分析。

E-mail: ccsf777@163.com