

文章编号: 1008-1542(2025)01-0067-10

ICP-MS 法测定松花粉无机元素含量及 安全性、健康风险评估

刘浩¹, 郭海涛¹, 姬爱熙¹, 李姝琪¹, 余少君¹,
杨国华², 刘卓尔¹, 刘永刚¹

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029;
2. 云南世纪华宝医药产业开发有限公司, 云南楚雄 675000)

摘要: 为测定松花粉中 18 种无机元素的含量, 并对重金属及有害元素进行安全性和健康风险评估, 采用微波消解法处理样品, 利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS 法) 进行测定, 使用软件 Origin 2021 和微生信平台绘制松花粉无机元素特征谱图和相关系数矩阵图, 通过计算重金属元素的单项污染指数 P_i 对松花粉的安全性进行评估, 计算重金属元素的每日最大可耐受量、靶标危害系数和致癌风险, 并对松花粉的健康风险进行评估。结果表明: 松花粉中主要含有 Na、Mg、K、Ca、Fe、Zn 6 种无机元素; P_i 结果显示松花粉样品未被污染, 水平优良; 松花粉样品中重金属及有害元素未对暴露人群产生健康风险。采用 ICP-MS 法对松花粉中 18 种无机元素进行测定分析, 可为松花粉的质量安全评价和推广应用提供一定的理论依据。

关键词: 化学分析; 松花粉; 无机元素; 重金属及有害元素; 微波消解法; ICP-MS 法

中图分类号: TQ460.7; R917 文献标识码: A DOI: 10.7535/hbkd.2025yx01008

Determination of inorganic elements in pine pollen by ICP-MS and safety and health risk assessment

LIU Hao¹, GUO Haitao¹, JI Aixi¹, LI Shuqi¹, YU Shaojun¹,
YANG Guohua², LIU Zhuoer¹, LIU Yonggang¹

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;
2. Yunnan Century Huabao Pharmaceutical Industry Development Company Limited, Chuxiong, Yunnan 675000, China)

Abstract: In order to determine the content of 18 inorganic elements in pine pollen and evaluate the safety and health risks of heavy metals and harmful elements, the samples were treated by microwave digestion method, and then determined by ICP-MS method. The characteristic spectra and correlation coefficient matrix of inorganic elements in pine pollen were drawn by Origin

收稿日期: 2024-04-06; 修回日期: 2024-09-13; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1706505); 科技人才与平台计划项目 (院士专家工作站) (202305AF150113)

第一作者简介: 刘浩 (2000—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事中药药效物质基础方面的研究。

通信作者: 刘永刚, 教授。E-mail: liuyg0228@163.com

刘浩, 郭海涛, 姬爱熙, 等. ICP-MS 法测定松花粉无机元素含量及安全性、健康风险评估[J]. 河北科技大学学报, 2025, 46(1): 67-76.

LIU Hao, GUO Haitao, JI Aixi, et al. Determination of inorganic elements in pine pollen by ICP-MS and safety and health risk assessment [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2025, 46(1): 67-76.

2021 and Micro-Signal platform. The safety of pine pollen was evaluated by calculating the single pollution index P_i of heavy metal elements. The daily maximum tolerable dose, target hazard quotient and carcinogenic risk of heavy metal elements were calculated to evaluate the health risk of pine pollen. The results show that pine pollen mainly contains six inorganic elements: Na, Mg, K, Ca, Fe and Zn. The results of P_i show that the pine pollen samples are not contaminated and the level is excellent. The heavy metals and harmful elements in pine pollen samples do not pose health risks to the exposed population. The determination and analysis of 18 inorganic elements in pine pollen by ICP-MS method provides a theoretical basis for the quality and safety evaluation and further application of pine pollen.

Keywords: chemical analysis; pine pollen; inorganic elements; heavy metals and harmful elements; microwave digestion method; ICP-MS method

松花粉作为一种“药食同源”的药材,在中国具有悠久的历史,《神农本草经》《新修本草》《本草纲目》等多医学典籍中均有记载^[1]。松花粉来源于松科植物马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)、油松(*Pinus tabulaeformis* Carr.)或同属数种植物的干燥花粉,性温味甘^[2]。松花粉不仅可以益脾润肺、益气除风^[3],还具有收敛止血、燥湿敛疮之功效^[4]。现代研究表明,松花粉中含有黄酮类、甾醇类、生物碱、脂类、多糖、蛋白质等多种化合物,还含有矿物质以及铁、硒等多种微量元素,具有抗疲劳、抗衰老、抗氧化、降血脂、降血糖、调节免疫力^[5-10]等多种药理作用。

无机元素也称“矿质元素”,大多数均以无机盐的形态存在,是人体和动物体不可缺少的部分。现代研究表明,中药材的优劣与其含有的无机元素的种类和数量密切相关^[11-12]。除此之外,无机元素还与中药的性味归经、中药炮制的“增效减毒”以及中药毒性^[13-19]之间关系密切。因此,研究中药与无机元素之间的关系,对于提高中药材质量,建立更加全面规范的中药材质量控制标准以及安全性评价体系,为临床用药提供更加合理的建议具有重要意义。

目前,中国国内学者对于松花粉中含有的化学成分进行了一些研究,通过薄层色谱法(TLC)^[20]、高效液相色谱法(HPLC)^[21]、气相色谱法(GC)^[22]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[23]等技术分别对松花粉中的黄酮类、甾醇类、脂肪酸类和挥发性化合物进行研究。此外,有学者利用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、扫描电镜(SEM)和X射线能谱(EDX),对松花粉中无机元素进行了定性定量分析^[24];还有学者采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析方法,对松花粉中含有的P、K、Na、Ca、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn等无机元素含量进行了测定^[25]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS法)具有更高的准确度,其比ICP-AES法的检出限更低、灵敏度更高^[26-27],但目前鲜有使用ICP-MS法测定松花粉中微量元素含量的报道。因此,本研究采用微波消解松花粉样品,使用ICP-MS法测定松花粉中18种无机元素的含量,并评估药材中重金属元素的安全性以及健康风险,为松花粉的质量安全评价与进一步应用提供一定的理论依据。

1 主要材料

1.1 仪器

CP224C型万分之一电子天平,奥豪斯上海仪器有限公司提供;MARSXpress微波消解仪,美国CEM公司提供;EHD-24型电热赶酸仪,北京东航科仪仪器有限公司提供;电感耦合等离子体质谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司提供。

1.2 试剂

B、Na、Mg、K、Ca、Sc、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、As、Se、Cd、Ba、Pb、Bi共18种元素混合标准溶液(100 μg/mL,上海麦克林生化科技股份有限公司提供);铑(Rh)、铼(Re)单元素标准溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心提供);高纯氩气(氩气体积分数>99.999%,北京氦普北分气体工业有限公司提供);高纯氮气(氮气体积分数>99.999%,北京北氧利来科技发展有限公司提供);纯净水(屈臣氏饮用水,广州屈臣氏食品饮料有限公司提供);65.0%~68.0%(体积分数,下同)HNO₃、30% H₂O₂(优级纯,北京化工厂有限公司提供)。

1.3 药材

松花粉:云南世纪华宝医药产业开发有限公司提供,批号为C20231102、C20231116、C20231128。

2 实验方法

2.1 电感耦合等离子体质谱仪主要工作参数

电感耦合等离子体质谱仪主要工作参数见表 1。

2.2 溶液制备

2.2.1 内标溶液的制备

精密量取适量 Rh、Re 标准溶液,使用 2% 的硝酸溶液将其稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的内标溶液。

2.2.2 混合标准品溶液的制备

精密量取各元素的标准溶液适量,用 2% 硝酸溶液稀释成质量浓度分别为 0、1、10、100、1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液。

2.2.3 供试品溶液的制备

精确称定松花粉样品 0.1 g,置于聚四氟乙烯消解罐中,精确加入 5 mL 浓硝酸和 1 mL 30% 过氧化氢,预消解 15 min,然后将其置于微波消解仪中,按照设定完成的参数进行消解(见表 2)。消解完成,将待消解罐冷却至室温后放入赶酸仪中,设置温度为 110 $^{\circ}\text{C}$,赶酸约 1 mL 时,将溶液转移到 25 mL 容量瓶中,使用屈臣氏水定容至刻度,得到供试品溶液。

表 2 微波消解仪工作条件

Tab. 2 Working conditions of microwave digestion instrument

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	恒温时间/min
1	1 600	60	110	10
2	1 600	15	160	10
3	1 600	20	205	30

2.2.4 空白溶液的制备

使用“2.2.3”所述方法,不加入松花粉样品,制备得到空白溶液。

2.3 松花粉无机元素含量测定及特征谱图的建立

按照“2.1”ICP-MS 的工作参数,测定松花粉样品中无机元素的含量,使用软件 Origin 2021 绘制松花粉无机元素特征谱图。

2.4 元素相关性热图的绘制

为了更直观地观察 3 批松花粉样品中无机元素之间的相关性,使用微生信平台(<http://www.bioinformatics.com.cn/>)和软件 Origin 2021,绘制 3 批松花粉样品中无机元素的相关系数矩阵图。

2.5 安全性评价

以单项污染指数 P_i 对松花粉中重金属安全性进行评价^[27],计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: C_i 为松花粉中 Pb、Cd、As 的含量,mg/kg; S_i 为 Pb、Cd、As 的限量标准。

当 $P_i \leq 0.7$ 时,松花粉样品质量优良;当 $0.7 < P_i \leq 1$ 时,松花粉样品质量安全^[27]。

2.6 健康风险评估

以每日最大可耐受摄入量(Y_{EDI})、靶标危害系数(Y_{THQ})和致癌风险(Y_{CR})作为指标,对松花粉样品进行健康风险评估^[28]。

Y_{EDI} 计算公式如下:

$$Y_{\text{EDI}} = \frac{CY_{\text{IRD}}}{Y_{\text{BW}}} \quad (2)$$

式中: C 为松花粉样品中 Pb、Cd、As 的实际测量值,mg/kg; Y_{BW} 为人的平均体重,以国际通用标准进行计算; Y_{IRD} 为药物一日服用量,根据《中药大辞典》^[29]中规定松花粉的用量为 5~10 g/d,因此,取成年人松花粉的摄入量为 10 g/d,儿童松花粉摄入量为 5 g/d。

Y_{THQ} 计算公式如下:

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Tab. 1 ICP-MS working conditions

参数	设定值
射频功率/W	1 550
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2.5
氩气压力/MPa	0.60~0.65
氦气压力/MPa	0.1~0.2
雾化气流速/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.960 8
冷却气流速/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15.000
辅助气流速/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.700 0
蠕动泵速率/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	40
采样深度/mm	5
扫描次数/次	30
元素分析模式	KED(重复 3 次)

$$Y_{\text{THQ}} = \frac{CY_{\text{EF}}Y_{\text{ED}}Y_{\text{IRD}}}{Y_{\text{BW}}Y_{\text{AT}}Y_{\text{RFD}}} \quad (3)$$

式中: Y_{EF} 为一年中接触松花粉中重金属和有害元素的天数, 规定为 30 d; Y_{ED} 为接触松花粉中重金属和有害元素的年限, 规定为 30 a; Y_{AT} 为人在含有重金属的松花粉药材中暴露的平均时间, 人的平均寿命按 70 岁计算, 该值为 (70×365) d; Y_{RFD} 为参考剂量, 用于评价非致癌物的危险度, 根据美国国家环保局 (USEPA) 规定, Pb、Cd、As 的 Y_{RFD} 值分别为 0.001 5、0.001 0、0.000 3 mg/g。

Y_{CR} 计算公式如下:

$$Y_{\text{CR}} = \frac{CY_{\text{IRD}}Y_{\text{EF}}Y_{\text{ED}}Y_{\text{CSF}}}{Y_{\text{BW}}Y_{\text{AT}}} \times 10^{-6} \quad (4)$$

式中: Y_{CSF} 为致癌斜率因子, 其余符号解释同式 (3)。USEPA 指出 Pb、Cd、As 具有致癌毒性, 规定其 Y_{CSF} 值分别为 0.008 5、6.1、1.5 mg/(kg · d)。

3 实验结果

3.1 线性回归方程、相关系数和检出限

取“2.2.2”标准溶液, 按照“2.1”所述工作参数条件进行测定, 以质量浓度 (X) 为横坐标、响应值 (Y) 为纵坐标绘制线性回归方程, 得到各元素的相关系数 (R^2) 及线性范围。重复测定空白溶液 11 次, 并对测定结果进行分析处理, 得到该方法的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) (见表 3), 计算公式为 $\text{LOD} = 3.3S/K$, $\text{LOQ} = 10S/K$ 。其中, S 为各元素的标准偏差, K 为各元素标准曲线所对应的斜率^[30]。

表 3 线性回归方程、相关系数和检出限

Tab. 3 Linear regression equation, correlation coefficient and detection limit

元素	序号	线性方程	R^2	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
B	11	$Y = 98.936 0X + 251.114 5$	1.000 0	0~1 000	0.080 8	0.244 8
Na	23	$Y = 2 833.895 3X + 534 923.257 0$	1.000 0	0~1 000	0.099 1	0.300 3
Mg	24	$Y = 946.402 1X + 22 653.982 1$	1.000 0	0~1 000	0.566 3	1.716 0
K	39	$Y = 792.825 6X + 17 073.982 9$	0.999 1	0~1 000	0.825 9	2.502 7
Ca	44	$Y = 50.916 2X + 5 469.002 1$	1.000 0	0~1 000	0.067 5	0.204 5
Sc	45	$Y = 5 200.591 5X + 35.555 7$	1.000 0	0~1 000	0.001 1	0.003 3
Mn	55	$Y = 14 162.465 5X + 25 285.753 7$	0.999 9	0~1 000	0.039 3	0.119 0
Fe	57	$Y = 639.519 0X + 55 561.722 1$	1.000 0	0~1 000	0.048 9	0.148 1
Co	59	$Y = 56 273.827 2X + 8 638.590 0$	1.000 0	0~1 000	0.012 9	0.039 0
Cu	63	$Y = 41 004.452 3X + 49 459.227 9$	1.000 0	0~1 000	0.047 8	0.144 8
Zn	66	$Y = 6 207.596 4X + 12 049.228 5$	0.999 7	0~1 000	0.046 6	0.141 2
Ga	71	$Y = 8 450.578 7X + 521.124 1$	1.000 0	0~1 000	0.029 3	0.088 7
As	75	$Y = 2 980.968 4X + 174.446 4$	0.999 9	0~1 000	0.020 5	0.062 1
Se	77	$Y = 67.076 1X + 1.111 1$	1.000 0	0~1 000	0.086 1	0.260 9
Cd	111	$Y = 16 855.984 2X + 47.778 1$	1.000 0	0~1 000	0.003 5	0.010 6
Ba	137	$Y = 14 842.497 3X + 9 370.315 9$	1.000 0	0~1 000	0.093 0	0.281 8
Pb	208	$Y = 381 710.550 4X + 182 019.113 0$	1.000 0	0~1 000	0.007 4	0.022 4
Bi	209	$Y = 525 101.282 7X + 3 144.851 9$	1.000 0	0~1 000	0.000 3	0.000 9

由表 3 可知, 18 种元素均在 0~1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内有良好的线性关系, 所有的相关系数均不小于 0.999 1。LOD 范围为 0.000 3~0.099 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ 范围为 0.000 9~2.502 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 表明各元素的 LOD 和 LOQ 的数值都能很好地满足实验要求。

3.2 仪器精密度和重复性实验

取 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 多元素混合标准溶液, 按照“2.1”工作参数平行检测 6 次, 计算得到各测定元素的精密度 RSD 值 (见表 4)。由表 4 可知, RSD 值为 1.2%~4.9%, 表明仪器的精密度良好。

平行称取松花粉 6 份, 按照“2.2.3”所述方法制备供试品溶液, 依据“2.1”工作参数进行测定, 得到各元素的重复性 RSD 值 (见表 4)。由表 4 可知, RSD 值范围为 1.5%~4.9%, 结果表明实验的重复性良好。

表 4 精密度、重复性实验结果

Tab.4 Precision and repeatability test results

项目	元素名称																	
	B	Na	Mg	K	Ca	Sc	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ga	As	Se	Cd	Ba	Pb	Bi
精密度 RSD/%	4.1	3.5	2.7	4.1	3.6	4.6	3.9	3.1	4.1	1.2	4.4	4.9	3.2	3.9	1.9	3.6	3.0	2.5
重复性 RSD/%	4.7	4.2	4.7	4.2	3.5	4.8	3.5	2.6	3.0	1.5	4.9	4.5	3.5	4.5	2.4	2.5	4.7	2.8

3.3 松花粉样品测定

对 3 批松花粉使用微波消解法预处理,平行制备 3 份松花粉样品,按照上述实验方法测定松花粉样品中无机元素含量,得到 18 种无机元素的质量分数,见表 5。

表 5 3 批松花粉中 18 种无机元素质量分数测定结果($n=3$)

Tab.5 Determination results of 18 inorganic elements in pine pollen ($n=3$)

元素	各批号元素质量分数			平均含量 mg/kg
	C20231102	C20231116	C20231128	
Pb	0.751 250	0.602 467	0.708 327	0.687 348
Cu	18.107 500	16.281 244	17.367 432	17.252 059
As	0.222 250	0.326 701	0.275 304	0.274 752
Cd	0.157 250	0.138 456	0.146 468	0.147 391
B	2.339 000	2.489 761	2.723 741	2.517 500
Na	5 238.722 750	4 987.856 432	5 189.553 738	5 138.710 973
Mg	1 207.675 500	1 198.236 700	1 276.135 200	1 227.349 133
K	2 156.248 500	2 245.367 800	2 324.513 100	2 242.043 133
Ca	1 427.712 750	1 587.217 840	1 454.853 640	1 489.928 077
Sc	0.006 000	0.012 000	0.009 000	0.009 000
Mn	2.431 500	2.784 900	2.193 900	2.470 100
Fe	132.095 750	141.032 100	139.114 500	137.414 117
Co	0.457 500	0.398 700	0.415 300	0.423 833
Zn	94.197 000	89.367 500	92.425 800	91.996 767
Ga	0.054 500	0.060 900	0.056 900	0.057 433
Se	3.263 500	3.798 600	3.842 300	3.634 800
Ba	0.950 500	0.897 600	0.908 500	0.918 867
Bi	0.000 750	0.000 890	0.000 780	0.000 807

由表 5 可知,3 批松花粉样品中主要含有 Na、Mg、K、Ca 等常量元素,平均含量分别为 5 138.710 973、1 227.349 133、2 242.043 133、1 489.928 077 mg/kg;其次,Fe、Zn 等微量元素在松花粉中的含量也较多,平均含量分别为 137.414 117、91.996 767 mg/kg;Pb、Cu、As、Cd 4 种重金属元素在松花粉中的平均含量分别为 0.687 348、17.252 059、0.274 752、0.147 391 mg/kg。2020 版《中华人民共和国药典》^[2]规定的重金属限量要求为 Pb<5.0 mg/kg,Cu<20.0 mg/kg,As<2.0 mg/kg,Cd<1.0 mg/kg。结合《药用植物及制剂进出口绿色行业标准(WM/T 2—2004)》^[31]规定的 Pb<5.0 mg/kg,Cu<20.0 mg/kg,As<2.0 mg/kg,Cd<0.3 mg/kg,可以看出松花粉样品中 Pb、Cu、As、Cd 4 种重金属元素均符合限量标准要求,表明松花粉样品是安全可靠的。

3.4 松花粉中无机元素特征谱图的建立

为了可以更直观地分析 3 批松花粉样品中无机元素的含量分布,使用 Origin 2021 软件绘制松花粉无机元素特征谱图,见图 1。

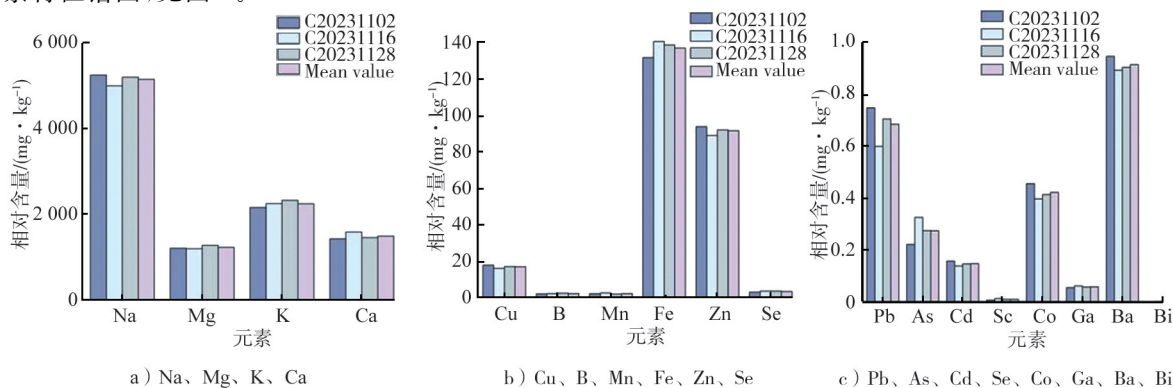


图 1 松花粉无机元素特征谱图

Fig.1 Characteristic spectra of inorganic elements in pine pollen

由图 1 可知,3 批松花粉样品中 18 种无机元素的相对含量基本相同,无较大差异。其中,3 批松花粉样品中无机元素 Na 的含量最高,Mg、K、Ca 3 种无机元素的含量也较高;Pb、Cu、As、Cd 4 种重金属元素的相对含量均符合 2020 版《中华人民共和国药典》和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准(WM2—2004)》中的含量限定要求,说明这 3 批松花粉样品是安全可靠的。

3.5 元素相关性热图分析

松花粉无机元素相关性热图如图 2 所示。元素相关性热图中的每个单元格表示 2 个元素之间的相关系数,数值范围为 $-1.0 \sim 1.0$ 。红色和蓝色的圆圈表示相关性强度,红色表示正相关,蓝色表示负相关。圆圈的大小和颜色表示相关性大小,圆圈越大、颜色越深表示相关性越强。

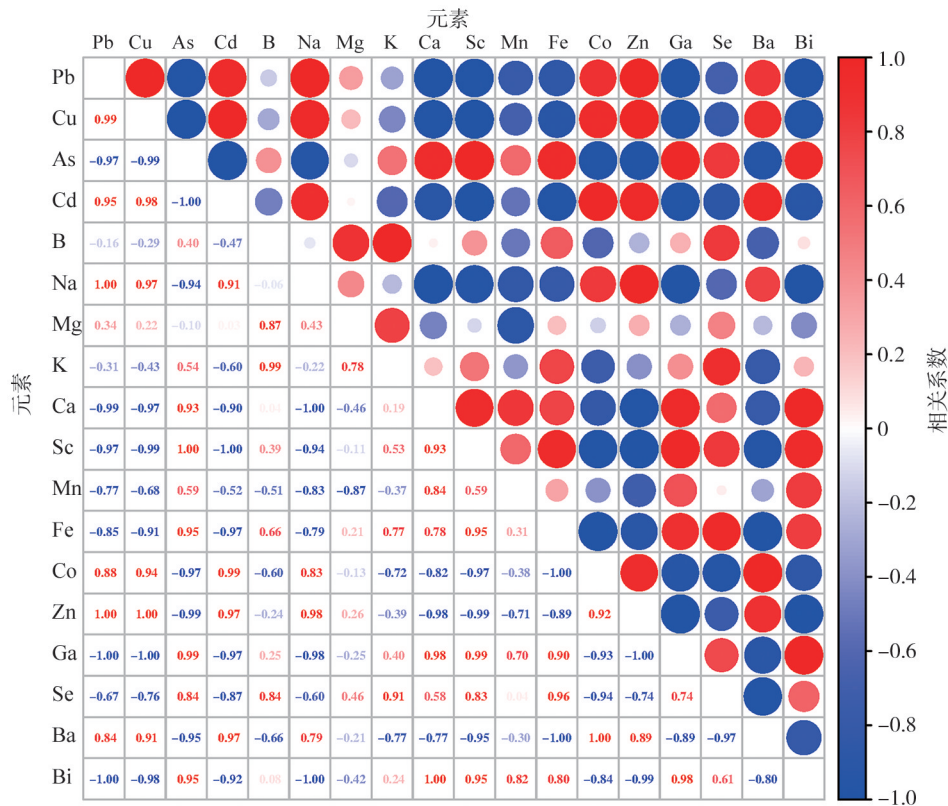


图 2 松花粉无机元素相关性热图

Fig. 2 Correlation heat map of inorganic elements in pine pollen

由图 2 可知:Pb 和 Na、Zn,Cu 和 Zn,As 和 Sc,Bi 和 Ca,Co 和 Ba 的相关系数都为 1.0,说明这些元素两两之间具有完全的正相关关系;Na 和 Ca、Bi,Fe 和 Co、Ba,Ga 和 Pb、Cu、Zn,As 和 Cd,Cd 和 Sc,Pb 和 Bi 之间的相关系数都为 -1.0 ,说明这些元素两两之间具有完全的负相关关系。Pb 和 Ca,Cu 和 As、Sc,Zn 和 As、Sc、Bi 之间的相关系数都为 -0.99 ,说明这些元素两两之间显示出极强的负相关关系;B 和 K,Ga 和 As、Sc,Pb 和 Cu,Cd 和 Co 之间的相关系数都为 0.99,说明这些元素两两之间显示出极强的正相关关系。其他元素相互之间也显示出较强的相关性。

3.6 安全性评价

通过计算松花粉样品的单项污染指数 P_i ,参考 2020 版《中华人民共和国药典》中所规定的 $Pb < 5.0 \text{ mg/kg}$ 、 $As < 2.0 \text{ mg/kg}$ 、 $Cd < 1.0 \text{ mg/kg}$ 的重金属限量标准,以及《药用植物及制剂进出口绿色行业标准(WM2—2004)》规定的 $Pb < 5.0 \text{ mg/kg}$ 、 $As < 2.0 \text{ mg/kg}$ 、 $Cd < 0.3 \text{ mg/kg}$ 的重金属限量标准,评估松花粉含有的重金属对人体健康构成的风险,为松花粉药材的应用与推广提供一定的理论依据。

根据式(1)计算得到松花粉样品中 Pb 的 P_i 为 0.150 3,As 的 P_i 为 0.111 1,Cd 的 P_i 为 0.524 2,三者均小于 0.7,表明松花粉样品未被 Pb、As、Cd 3 种有害重金属元素污染,处于优良水平。

3.7 健康风险评估

3.7.1 每日最大可耐受摄入量

PTDI 为每日暂定可耐受摄入量,根据世界卫生组织与粮农组织下属的食品添加剂委员会的规定,Pb、

As、Cd 的 PTDI 分别为 0.003 50、0.002 14、0.000 66 mg/(kg·d),每日最大可耐受摄入量小于 PTDI,即认为重金属与有害元素不会对人体健康产生明显影响^[32]。

根据式(2)计算得到 Pb、As、Cd 3 种重金属有害元素的每日最大可耐受摄入量,计算结果见表 6。由表 6 可知,成人和儿童 Pb、As、Cd 3 种重金属有害元素的每日最大可耐受摄入量均小于 PTDI,表明服用松花粉样品后,其中的重金属含量对人体健康不会造成较大影响。

表 6 松花粉中重金属的 Y_{EDI} 、 Y_{THQ} 和 Y_{CR}
Tab. 6 Y_{EDI} 、 Y_{THQ} and Y_{CR} of heavy metals in pine pollen

元素名称	$Y_{EDI} \times 10^4 / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$		$Y_{THQ} \times 10^3$		$Y_{CR} \times 10^{24}$	
	成年人	儿童	成年人	儿童	成年人	儿童
Pb	1.340	1.150	0.180	0.480	4.024	0.034
As	0.400	0.340	0.005	0.004	2.100	1.796
Cd	0.280	0.240	0.010	0.090	6.045	5.166

3.7.2 靶标危害系数

靶标危害系数是 USEPA 提出的一个用于评估人体摄取食物中重金属风险的指标。如果靶标危害系数 < 1 ,则表明从食物中摄取的重金属有害元素对人体健康没有造成明显的影响,反之则表明重金属有害元素对人体健康造成显著影响^[33]。

根据式(3)计算得到 Pb、As、Cd 3 种重金属有害元素的靶标危害系数,计算结果见表 6。由表 6 可知,成人和儿童 Pb、As、Cd 3 种元素的靶标危害系数均远远小于 1,表明以松花粉药材中的重金属含量来评估健康风险时,Pb、As、Cd 对于人体健康不会产生影响。

3.7.3 致癌风险

致癌风险是指人群暴露于具有致癌效应的有害物质中,诱发致癌性疾病或损伤的概率^[34]。国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)指出,Pb、As、Cd 等重金属有害元素具有一定的致癌毒性,该重金属含量处于 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 时具有较小几率的致癌风险,超过 1×10^{-4} 时具有严重的致癌风险。

根据式(4)计算得到 Pb、As、Cd 3 种重金属有害元素的致癌风险,结果见表 6。由表 6 可知,成人和儿童的致癌风险值远远小于 1×10^{-6} ,表明松花粉样品中所含有的 Pb、As、Cd 重金属量对人体健康未构成致癌风险。

4 讨论

本研究使用 ICP-MS 法分析测定了松花粉中的无机元素含量,该方法可以同时测定多种元素,并且具有分析迅速、专属性强、灵敏度高、干扰少、检测限低等诸多优势。经过分析测定,松花粉中 Na 元素的含量最高;其次,Mg、K、Ca、Fe、Zn 5 种无机元素的含量较高;而 Pb、Cu、As、Cd 4 种重金属元素的含量均符合 2020 版《中华人民共和国药典》以及《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中的标准规范。因此,可以初步认为松花粉样品是安全可靠的。

研究表明:Na 元素可以调节人体渗透压,维持酸碱平衡,是人体肌肉组织和神经组织中重要的组分之一^[35];Mg 元素具有调节免疫和机体代谢、稳定血糖、舒张血管进而降低血压、强化骨骼、修复神经、抗氧化等多种作用,是人体必需的无机元素之一^[35-36],其可能与松花粉抗氧化、提高免疫力等药理作用有关;K 元素同样可以调节细胞渗透压和体液酸碱平衡,在维持心肌功能和神经肌肉兴奋性等方面具有重要作用^[35];Ca 元素是人体内含量最多的无机元素,对于人体的骨骼发育具有重要作用^[35];Fe 元素参与人体内血红蛋白的合成,是肌红蛋白、细胞色素、呼吸酶的主要成分,人体缺 Fe 会导致贫血^[35-36];Zn 元素被称为“生命之花”和“智力之源”,有助于促进人体生长发育,增强人体免疫力,还具有抗炎作用,这与松花粉具有抗炎、提高人体免疫力的药理作用一致^[35,37];此外,3 批松花粉样品中 Zn 的相对含量均高于 Cu,可以对癌症患者体内 Cu 高、Zn 低的现象起到一定的调节作用^[38],这与松花粉发挥抗肿瘤作用具有一定的关系^[37]。上述元素所表现出的各种作用与松花粉抗衰老、抗氧化、抗肿瘤、抗炎、调节免疫等药理作用基本一致。无机元素对于中药材药效的发挥具有一定的影响,因此可认为松花粉中的无机元素也是其发挥功效作用的物质之一。

松花粉作为一种“药食同源”的药材,已被开发出中药饮片、保健食品、护肤品、牛乳糖、解酒片等一系列产品,涉及医药、化妆品、食品等多个领域,具有极大的开发价值。使用松花粉进行急性毒性实验、遗传毒性实验和大鼠喂养实验,结果均表明松花粉安全无毒,可以正常食用^[39-40];使用松花粉进行人群试服效果的实验研究结果也表明,试食松花粉前后,服用人员的精神、睡眠、血压等一般状况均无显著变化,血、尿、便常规及肝肾功能检查均正常,表明松花粉对人体健康安全无损害。

本研究计算了松花粉中 Pb、As、Cd 3 种重金属元素的单项污染指数,结果表明松花粉样品未被污染,安全可靠;以每日最大可耐受摄入量、靶标危害系数和致癌风险为指标,对松花粉样品的健康风险进行评估的结果也表明,松花粉样品中所含有的 Pb、As、Cd 3 种重金属元素不会危害人体生命健康。此外,相较于使用其他方法测定松花粉中无机元素的种类与含量,ICP-MS 法操作简单,元素测定范围广,且灵敏度更高^[26-27]。

本研究只分析了特定批次的松花粉样品,未来研究可以扩大样本范围,包括不同地区、不同季节、不同品牌的松花粉,以获得更全面的数据,为制定松花粉的质量控制标准提供更加全面的参考。此外,应深入进行药理研究,探讨无机元素与药理作用之间的关系,进而更加全面地评估松花粉的安全性、有效性及其在促进人类健康中的作用。

参考文献/References:

- [1] 王晖,耿越,徐宏楠,等.松花粉中非营养生物活性物质研究[J].食品研究与开发,2016,37(21):208-211.
WANG Hui,GENG Yue,XU Hongnan,et al.The non-nutritional bioactive substances in pine pollen[J].Food Research and Development,2016,37(21):208-211.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [3] 罗砚曦,蔡华芳,钟宇森.松花粉的药用功效研究进展[J].中国药房,2009,20(12):957-958.
LUO Yanxi,CAI Huafang,ZHONG Yusen.Research progress on medicinal efficacy of pine pollen[J].China Pharmacy,2009,20(12):957-958.
- [4] 唐雨,张瑜,袁久志,等.松花粉化学成分的分离与鉴定[J].沈阳药科大学学报,2011,28(6):429-432.
TANG Yu,ZHANG Yu,YUAN Jiuzhi,et al.Isolation and identification of chemical constituents from pine pollen[J].Journal of Shenyang Pharmaceutical University,2011,28(6):429-432.
- [5] 邓倩,童珊珊,丁丽霞,等.松花粉活性成分分析方法及药理作用的研究进展[J].药物分析杂志,2012,32(1):173-178.
DENG Qian,TONG Shanshan,DING Lixia,et al.Research progress in the analysis methods of functional components in pine pollen and its biological activities[J].Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis,2012,32(1):173-178.
- [6] 刘其尊,陈阳,杨长军,等.不同松花粉提取物对环磷酰胺诱导大鼠卵巢损伤的保护作用[J].食品科学,2024,45(6):105-112.
LIU Qisong,CHEN Yang,YANG Changjun,et al.Protective effects of different pine pollen extracts against cyclophosphamide-induced ovarian damage in SD rats[J].Food Science,2024,45(6):105-112.
- [7] 何晓燕,孙雪圆,于智洋.松花粉的有效成分及药理作用[J].东北林业大学学报,2007,35(9):78-80.
HE Xiaoyan,SUN Xueyuan,YU Zhiyang.Effective components and pharmacological function of pine pollen[J].Journal of North-East Forestry University,2007,35(9):78-80.
- [8] MAO Genxiang,ZHENG Lingdi,CAO Yongbao,et al.Antiaging effect of pine pollen in human diploid fibroblasts and in a mouse model induced by D-galactose[J].Oxidative Medicine and Cellular Longevity,2012.DOI: 10.1155/2012/750963.
- [9] CHENG Yong,QUAN Wei,QU Tao,et al.Effects of 60Co-irradiation and superfine grinding wall disruption pretreatment on phenolic compounds in pine (*Pinus yunnanensis*) pollen and its antioxidant and α -glucosidase-inhibiting activities[J].Food Chemistry,2021.DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128808.
- [10] LI Bing,WEI Kai,YANG Shifa,et al.Immunomodulatory effects of Taishan *Pinus massoniana* pollen polysaccharide and propolis on immunosuppressed chickens[J].Microbial Pathogenesis,2015,78:7-13.
- [11] 崔琴,李拥军,刘小云.甘肃道地当归中元素分布特征及主成分分析[J].中国卫生检验杂志,2021,31(7):784-788.
CUI Qin,LI Yongjun,LIU Xiaoyun.Distribution character and principal component analysis of inorganic elements in *Angelicae Sinensis* in Daodi,Gansu[J].Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2021,31(7):784-788.
- [12] 宫福雨,程林,韩梅,等.黄芩药效成分积累的生态因子特征分析[J].中药材,2020,43(7):1570-1576.
GONG Fuyu,CHENG Lin,HAN Mei,et al.Characteristics analysis of ecological factors in accumulation of effective components in *scutellaria baicalensis*[J].Journal of Chinese medicinal materials,2020,43(7):1570-1576.
- [13] 刘进,王志宁,覃洁萍,等.七种无机元素与中药药性的相关性研究[J].化学研究与应用,2009,21(1):81-84.

- LIU Jin, WEN Zhining, QIN Jieping, et al. Study on the relationship of the properties of neutral medicine of traditional Chinese medicines and seven inorganic elements[J]. *Chemical Research and Application*, 2009, 21(1): 81-84.
- [14] 唐仕欢, 杨洪军, 黄璐琦. 论自然环境因子变化对中药药性形成的影响[J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(1): 126-128.
TANG Shihuan, YANG Hongjun, HUANG Luqi. Discuss on effect of physical environmental factors on nature of Chinese materia medica [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2010, 35(1): 126-128.
- [15] 付先军, 刘红兵, 李国强, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析 14 种归肺经中药无机元素[J]. *时珍国医国药*, 2009, 20(6): 1488-1490.
FU Xianjun, LIU Hongbing, LI Guoqiang, et al. Study on the contents of mineral elements of 14 Chinese traditional medicines for lung Channel tropism by inductively coupled plasma mass spectrograph (ICP-MS) method [J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*, 2009, 20(6): 1488-1490.
- [16] 刘丹, 李俊松, 李伟东, 等. 赭石炮制前后 11 种元素的含量变化研究[J]. *中华中医药学刊*, 2008, 26(12): 2577-2578.
LIU Dan, LI Junsong, LI Weidong, et al. Studies on changes of content of eleven elements in crude and calcined ochre [J]. *Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine*, 2008, 26(12): 2577-2578.
- [17] 杨冰, 秦昆明, 徐滢, 等. 决明子生品及炮制品中无机元素的含量测定[J]. *中华中医药杂志*, 2018, 33(8): 3294-3299.
YANG Bing, QIN Kunming, XU Ying, et al. Determination of inorganic elements in raw and processed products of Semen Cassiae [J]. *China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy*, 2018, 33(8): 3294-3299.
- [18] 李士博, 王婕, 赵建邦, 等. 当归药材中有害重金属残留特征的研究[J]. *中华中医药杂志*, 2012, 27(7): 1785-1787.
LI Shibao, WANG Jie, ZHAO Jianbang, et al. The characteristics research of harmful heavy metal residues in angelica herbs [J]. *China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy*, 2012, 27(7): 1785-1787.
- [19] 费毅琴, 肖凌, 汪波, 等. 37 种植物类药材中重金属和有害元素残留分析及风险评估[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(6): 1000-1008.
FEI Yiqin, XIAO Ling, WANG Bo, et al. Residue analysis and risk assessment of heavy metals and harmful elements in 37 plant medicinal materials [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2021, 41(6): 1000-1008.
- [20] 刘嘉宝, 范国栋, 冯武. 云南松花粉中黄酮类成分研究初报[J]. *云南林业科技*, 2001(2): 67-70.
LIU Jiabao, FAN Guodong, FENG Wu. Preliminary report on flavone substances in pollen of Yunnan pine [J]. *Yunnan Forestry Science and Technology*, 2001(2): 67-70.
- [21] 高爱新, 王舟莲, 王敬文, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术提取松花粉中植物甾醇的研究[J]. *食品科技*, 2010, 35(4): 208-210.
GAO Aixin, WANG Zhoulian, WANG Jingwen, et al. Research on the extraction of phytosterol in pine pollen by supercritical CO₂ extraction technology [J]. *Food Science and Technology*, 2010, 35(4): 208-210.
- [22] 杨万政, 路静, 张晓峰. 超临界 CO₂ 萃取松花粉中的油脂及其 GC 分析[J]. *承德医学院学报*, 2010, 27(4): 347-348.
YANG Wanzheng, LU Jing, ZHANG Xiaofeng. Super-critical CO₂ extraction of oil in pine pollen and GC analysis [J]. *Journal of Chengde Medical University*, 2010, 27(4): 347-348.
- [23] 张晓珊, 陈图峰, 张海丹, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析松花粉挥发性成分[J]. *中药材*, 2007, 30(12): 1521-1525.
ZHANG Xiaoshan, CHEN Tufeng, ZHANG Haidan, et al. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for analysis of volatile components from pollen pine [J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2007, 30(12): 1521-1525.
- [24] 王亚敏, 汪洪捷, 张卓勇. 松花粉的红外光谱、扫描电镜和 X 射线能谱仪分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(11): 1797-1800.
WANG Yamin, WANG Hongjie, ZHANG Zhuoyong. Analysis of pine pollen by using FTIR, SEM and energy-dispersive X-ray analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(11): 1797-1800.
- [25] SCHMIDT K, AUTENRIETH D, NAGISETTY R. A comparison of field portable X-ray fluorescence (FP XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for analysis of metals in the soil and ambient air [J]. *Research Square*, 2024. DOI: 10. 21203/rs. 3. rs-3849271/v1.
- [26] 刘英, 李华昌, 冯先进, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法及电感耦合等离子体质谱法在二次资源分析中的应用进展[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2014, 50(5): 655-660.
LIU Ying, LI Huachang, FENG Xianjin, et al. Recent developments of application of ICP-AES and ICP-MS to analysis of secondary resources [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(5): 655-660.
- [27] 阿依波塔·托列吾, 滕亮, 张晓雪, 等. 新疆地产胡桐泪中 16 种无机元素的测定与健康风险评估[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(5): 640-651.
TUOLIEWU · Ayibota, TENG Liang, ZHANG Xiaoxue, et al. Determination and health risk assessment of 16 inorganic elements in populi euphratica resina from Xinjiang [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(5): 640-651.
- [28] VAROL M, KAYA G K, ALP A. Heavy metal and Arsenic concentrations in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) farmed in a dam reservoir on the Firat (Euphrates) River: Risk-based consumption advisories [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1288-1296.
- [29] 赵国平, 戴慎, 陈仁寿. *中药大辞典* [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.

- [30] 韩佳芮,徐艳梅,郝丽娟,等. HPLC-MS/MS法测定盐酸拉贝洛尔中潜在基因毒性杂质[J]. 河北科技大学学报,2024,45(3):277-282.
HAN Jiarui,XU Yanmei,HAO Lijuan,et al. Determination of potential genotoxic impurities in labetalol hydrochloride by HPLC-MS/MS method[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2024,45(3):277-282.
- [31] WM/T 2—2004,药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S].
- [32] 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 Jiaojiao,KONG Dandan,LUO Jiaoyang,et al. Safety evaluation of heavy metals contaminated Astragalus membranaceus using health risk assessment model[J]. China Journal of Chinese Materia Medica,2019,44(14):3094-3099.
- [33] 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]. 药学学报,2018,53(3):432-438.
ZHOU Li,YANG Jian,ZHAN Zhilai,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 Pharmaceutica Sinica,2018,53(3):432-438.
- [34] 张林祥,郝培君,刘富强,等. ICP-MS法结合化学计量学的沉香产地分析及健康风险评估[J]. 中药材,2023,46(4):919-924.
ZHANG Linxiang,HAO Peijun,LIU Fuqiang,et al. Origin analysis and health risk assessment of aquilariae lignum resinatum by ICP-MS combined with stoichiometry[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials,2023,46(4):919-924.
- [35] 黄少军,马留辉,孟嗣杰,等. 桂产肿节风无机元素分析[J]. 南方农业学报,2022,53(8):2272-2280.
HUANG Shaojun,MA Liuhui,MENG Sijie,et al. Inorganic element analysis in Sarcandra glabra produced in Guangxi[J]. Journal of Southern Agriculture,2022,53(8):2272-2280.
- [36] 王谦,耿越,李晓,等. 蜂花粉和松花粉主要营养成分对比分析[J]. 食品研究与开发,2017,38(14):219-224.
WANG Qian,GENG Yue,LI Xiao,et al. Comparison and analysis of nutritional components of bee pollen and pine pollen[J]. Food Research and Development,2017,38(14):219-224.
- [37] 李荣胜,付庆帅,郭俊红,等. 中药松花粉的化学成分及现代应用研究进展[J/OL]. 沈阳药科大学学报. (2023-11-24)[2024-08-09]. <https://link.cnki.net/doi/10.14066/j.cnki.cn21-1349/r.2022.0835>.
LI Rongsheng,FU Qingshuai,GUO Junhong,et al. Research progress on chemical composition and modern application of Chinese medicine pine pollen[J/OL]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University. (2023-11-24)[2024-08-09]. <https://link.cnki.net/doi/10.14066/j.cnki.cn21-1349/r.2022.0835>.
- [38] 陈伟,韩晓锋,吕建刚,等. 松花粉中16种常量和微量元素的TXRF对比分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(8):2250-2253.
CHEN Wei,HAN Xiaofeng,LYU Jiangang,et al. Determination of 16 elements in the different pine pollen by TXRF[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2012,32(8):2250-2253.
- [39] 陆梅,严峰,罗海燕,等. 松花粉安全性毒理学研究[J]. 药学研究,2015,34(1):16-19.
LU Mei,YAN Feng,LUO Haiyan,et al. Toxicological research on the edible safety of pine pollen[J]. Journal of Pharmaceutical Research,2015,34(1):16-19.
- [40] 温平镜,彭亮,王绍龙,等. 松花粉的人体食用安全性及通便功能分析[J]. 云南医药,2016,37(3):330-333.
WEN Pingjing,PENG Liang,WANG Shaolong,et al. Analysis of human food safety and laxative function of pine pollen[J]. Medicine and Pharmacy of Yunnan,2016,37(3):330-333.