

## 基于多技术联合表征的市售煅磁石饮片质量评价

曾德雯<sup>1</sup>, 周靖惟<sup>1</sup>, 杨玥<sup>1</sup>, 钟磊<sup>3</sup>, 陈欣<sup>1</sup>, 费文波<sup>3</sup>, 赵亮<sup>1</sup>, 王福<sup>1</sup>, 陈鸿平<sup>1</sup>, 陈林<sup>1</sup>, 陈士林<sup>2</sup>, 胡媛<sup>1\*</sup>, 刘友平<sup>1\*</sup>

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137
2. 成都中医药大学本草基因组学研究院, 四川 成都 611137
3. 四川新绿色药业科技发展有限公司, 四川 彭州 611930

**摘要:** 目的 采用多技术联合表征市售煅磁石饮片, 探索煅磁石饮片质量评价方法。方法 收集 11 批市售煅磁石饮片, 根据《中国药典》2025 年版一部进行质量检查; 采用热分析 (thermal analysis, TA)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、X 射线荧光 (X-ray fluorescence, XRF)、傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 表征样品的热稳定性、物相组成、元素组成、红外结构; 采用电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 测定样品的重金属及有害元素含量, 计算最大残留限量理论值 ( $L$ ) 和靶标危害系数 (target hazard quotient, THQ), 评估其健康风险。**结果** 11 批市售煅磁石饮片含量测定结果合格, 但有 4 批饮片性状存在颜色偏红的质量问题, 不符合《中国药典》2025 年版一部煅磁石颜色的规定。TA 结果显示, 11 批市售煅磁石饮片的热稳定性差异较大, 其中有 5 批饮片缓慢失重、有 4 批饮片在 420~580 °C 出现失重台阶、有 2 批饮片先增重后又在 420~580 °C 出现失重台阶。XRD 结果显示, 市售煅磁石饮片主要有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub> 及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 种物相, 其中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对衍射强度差异大。XRF 结果显示, 市售煅磁石饮片主要由 Fe、Si、Al、Mg、P、K、Ca 组成, Fe、Si 的相对含量达 90%。FTIR 结果显示, 市售煅磁石饮片在 1 250~1 100、800~600、600~300 cm<sup>-1</sup> 3 个波段分别出现 Si-O 非对称轴伸缩振动、Si-O-Si 对称伸缩振动、Si-O 弯曲振动的吸收峰, 在 540~570 cm<sup>-1</sup> 出现 Fe-O 伸缩振动吸收峰。ICP-MS 结果显示, 11 批市售煅磁石饮片中, 有 3 批饮片的 Hg 含量大于  $L$ , THQ>1; 有 1 批饮片的 Pb 含量大于  $L$ , THQ>1。**结论** 基于《中国药典》2025 年版和多种技术结合对煅磁石饮片进行质量评价, 以为煅磁石饮片的质量控制水平提升、质量提高提供参考。

**关键词:** 煅磁石; X 射线衍射; 热分析技术; 傅里叶变换红外光谱; 电感耦合等离子体质谱; 质量评价; 健康风险评估  
中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)08-3072-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.08.020

## Research on quality evaluation of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices based on multi-technology integrated characterization

ZENG Dewen<sup>1</sup>, ZHOU Jingwei<sup>1</sup>, YANG Yue<sup>1</sup>, ZHONG Lei<sup>3</sup>, CHEN Xin<sup>1</sup>, FEI Wenbo<sup>3</sup>, ZHAO Liang<sup>1</sup>, WANG Fu<sup>1</sup>, CHEN Hongping<sup>1</sup>, CHEN Lin<sup>1</sup>, CHEN Shilin<sup>2</sup>, HU Yuan<sup>1</sup>, LIU Youping<sup>1</sup>

1. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
2. Institute of Herbgonomics, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
3. Sichuan Neo-Green Pharmaceutical Technology Development Co., Ltd., Pengzhou 611930, China

**Abstract: Objective** To apply multiple techniques for the combined characterization of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices and to explore the quality evaluation methods for calcined *Magnetitum* decoction slices. **Methods** Eleven batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices were collected. Quality inspections were carried out in accordance with the 2025 edition of the *Chinese Pharmacopoeia* (volume I). Thermal analysis (TA), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were utilized to characterize the thermal stability, phase composition,

收稿日期: 2025-11-04

基金项目: 2018 年中央部门预算全国中药资源普查项目 (GZY-KJS-2018-004); 第四次全国中药资源普查项目 (GZY-KJS-2019-001)

作者简介: 曾德雯 (2000—), 女, 硕士研究生, 从事中药药效物质与质量评价研究。E-mail: 2770587942@qq.com

\*通信作者: 胡媛, 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药药效物质与质量评价研究。E-mail: huyuan@cudtc.edu.cn

刘友平, 女, 研究员, 博士生导师, 从事中药药效物质与质量评价研究。E-mail: youpingliu@cudtc.edu.cn

elemental composition, and infrared structure of the samples. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine the contents of heavy metals and harmful elements in the samples. The theoretical maximum residue limit value  $L$  and the target hazard quotient (THQ) were calculated to evaluate the health risks. **Results** The content determination results of 11 batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices were qualified, but the appearance of 4 batches of slices had a quality issue of being too red, which did not meet the requirements of the 2025 edition of the *Chinese Pharmacopoeia* (volume I). TA results indicated significant differences in the thermal stability of the 11 batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices. Five batches showed a slow weight loss trend; four batches presented weight loss steps in the temperature range of 420—580 °C; two batches first showed weight gain and then weight loss steps in the 420—580 °C range. XRD results showed that the commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices mainly consisted of three phases:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , with significant differences in the relative diffraction intensity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . XRF results demonstrated that the commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices were mainly composed of elements such as Fe, Si, Al, Mg, P, K, and Ca, and the relative contents of Fe and Si reached 90%. FTIR results showed that the commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices exhibited characteristic absorption peaks of Si-O asymmetric stretching vibration, Si-O-Si symmetric stretching vibration, and Si-O bending vibration in the three wavelength bands of 1 250—1 100, 800—600, and 600—300  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, and an absorption peak of Fe-O stretching vibration appeared in the 540—570  $\text{cm}^{-1}$  band. ICP-MS results indicated that among 11 batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices, three batches exhibited mercury (Hg) content exceeding the limit  $L$  with a THQ greater than 1; One batch showed lead (Pb) content exceeding the limit  $L$  with THQ > 1. **Conclusion** The quality of calcined *Magnetitum* decoction slices was evaluated based on the 2025 edition of the *Chinese Pharmacopoeia* and multiple techniques, with the aim of providing a reference for improving the quality control of calcined *Magnetitum* decoction slices.

**Key words:** calcined *Magnetitum*; X-ray diffraction; thermal analysis technology; Fourier transform infrared spectroscopy; inductively coupled plasma mass spectrometry; quality evaluation; health risk assessment

磁石 *Magnetitum* 为氧化物类尖晶石族磁铁矿，主含四氧化三铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>[1]</sup>，始载于《神农本草经》，列为中品<sup>[2]</sup>。煅磁石由磁石煅淬所得，现代药理研究表明，相较于生磁石，煅磁石的中枢抑制与抗炎作用增强<sup>[3]</sup>。《中国药典》2025年版规定煅磁石性状为“不规则的碎块或颗粒。表面黑色。质硬而酥。无磁性。有醋香气”，但在实际应用中颜色、酥脆程度、气味等的判别取决于人的主观判断，缺乏客观的评价方法；而原药材、饮片及其他含铁矿物药的质控指标均为全铁含量，炮制后饮片仅进行低限控制，现有的质控指标专属性不强，无法有效评价磁石、煅磁石的质量。

在古代，磁石炮制就有“火煅……以易碎为度”“以慢火煅之，令出火毒”的作用<sup>[4]</sup>；现代研究也表明磁石炮制有减低毒性，使质地酥脆、便于有效成分溶出的作用<sup>[5]</sup>。因此明确炮制目的、炮制前后物质变化，并以此为依据制定相应的质控指标，有助于制定更加科学合理的饮片标准，有效反映原药材、饮片质量的内在变化<sup>[6]</sup>。

近年来，矿物类中药在成分分析、结构表征、物理性质等的研究逐渐深入<sup>[7]</sup>，现代分析技术已被广泛用于矿物药的研究，为矿物药的鉴定、质量评价提供了有力工具。本研究采用热分析 (thermal

analysis, TA)、X射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、X射线荧光 (X-ray fluorescence, XRF)、电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 等现代分析技术表征市售煅磁石饮片，初步评价其质量，以为煅磁石生产及监督管理提供依据，为煅磁石的合理应用提供参考。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

DX-2700BH 型多功能衍射仪，丹东浩元仪器有限公司；Ci4300 型台式测色仪，美国 X-Rite 公司；BHW-09A16 型恒温加热赶酸仪、BHW-09A16 型恒温加热赶酸仪，上海博通集成电路有限公司；Milli-Q 型超纯水处理系统，美国 Millipore 公司；SX-4-10 型马弗炉，北京中兴伟业世纪仪器有限公司；SDT 650 型同步热分析仪，美国 Waters 公司；Agilent 7850 型电感耦合等离子体质谱仪，美国 Agilent 公司；A5-40T 型压样机，绍兴市东品机械仪器设备有限公司；EDX-7200 型 X 射线荧光光谱仪，日本岛津公司；FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪、DF-4B 型压片机、HW-10 型电子防潮箱，天津港东科技股份有限公司。

## 1.2 材料

**1.2.1 试剂** 二水合氯化亚锡、磷酸、盐酸、氢氟酸购于成都市科隆化学品有限公司；重铬酸钾、钨酸钠（二水）、氟化钾（二水）、高锰酸钾购于成都市科龙化工试剂厂；三氯化钛溶液购于天津市大茂化学试剂合伙企业（有限合伙）；硫酸购于四川西陇科学有限公司；二苯胺磺酸钠购于天津市瑞金特化学品有限公司；溴化钾购于天津港东科技股份有限公司；以上试剂均为分析纯（AR级）。盐酸、氢氟酸均为高纯试剂，电子UPS级，购于成都市科隆化学品有限公司；白醋，批号 20230825，酸度 > 35.0 mg/mL，规格 420 mL，山西老陈醋集团有限公司；硝酸 MOS 级，购于默克化工仪器有限公司。

**1.2.2 标准物质** 对照铅（Pb）溶液（GSB 04-1742-2004，批号 228040-4）、对照镉（Cd）溶液（GSB 04-1721-2004，批号 227021-6）、对照汞（Hg）溶液（GSB 04-1729-2004，批号 229105）、对照砷（As）溶液（GSB 04-1714-2004，批号 228042-2）、对照铜（Cu）溶液（GSB 04-1725-2004，批号 228027-5）、对照铟（In）溶液（GSB 04-1731-2004，批号 225059-2）、对照铋（Bi）溶液（GSB 04-1719-2004，批号 225037-1）、对照锗（Ge）溶液（GSB 04-1728-2004，批号 226032）、对照金（Au）溶液（GSB 04-1715-2004，批号 228015-1），对照溶液质量浓度均为 1.000 g/L，均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

**1.2.3 药材** 购买了 1 批磁石药材，产地河北，批号 YC20231211，经成都中医药大学药学院中药资源与鉴定系严铸云教授鉴定，为氧化物类矿物尖晶石族磁铁矿 *Magnetitum*，按照《中国药典》2025 年版一部磁石项下检查，质量合格。

**1.2.4 饮片** 收集了市场在售的 11 批煅磁石饮片，经成都中医药大学药学院中药资源与鉴定系严铸云教授鉴定，均为磁石的煅制饮片，具体信息见表 1。前处理：取煅磁石饮片（DCS-1~DCS-11）适量，粉碎，研磨，过九号筛，用于后续测试分析。

## 2 方法与结果

### 2.1 煅磁石制备

以产地为河北的磁石（批号 YC20231211）制备煅磁石，按照《中国药典》2025 年版要求进行全检，质量合格。具体炮制方法参考文献报道<sup>[8]</sup>。

### 2.2 基于《中国药典》对煅磁石饮片进行质量检查

课题组前文已经报道<sup>[8]</sup>，与磁石相比，煅磁石炮制后质地酥脆、表面黑色略带赭色，无磁性，有

表 1 11 批市售煅磁石饮片样品信息

Table 1 Sample information of 11 batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices

编号	产地	厂家/采购地点	批号
DCS-1	江苏	四川新荷花中药饮片股份有限公司	YP20231003
DCS-2	湖北	四川省中药饮片有限责任公司	YP20230715
DCS-3	山西	洪雅县瓦屋山药业有限公司	YP20230401
DCS-4	不详	四川新绿色药业科技发展有限公司	YP20231101
DCS-5	河北	成都荷花池中药材专业市场	YP20231109
DCS-6	福建	亳州中药材专业市场	YP20231211-1
DCS-7	河南	亳州中药材专业市场	YP20231211-2
DCS-8	河北	-	YP20231211-3
DCS-9	河北	-	YP20231211-4
DCS-10	河北	-	YP20231211-5
DCS-11	河北	安国中药材专业市场	YP20231229

“-”表示在网络平台收集所得，具体采购地不明。

“-” means income collected on network platform, and specific purchasing place is unknown.

醋香气；在 Lab 色度的 3 个维度中， $a^*$ 代表红绿相，值越大、颜色越红，通过对磁石、煅磁石的色度变化进行分析，结果表明煅磁石  $a$  值略大于磁石，并随着醋淬次数增多而增大。本实验收集 11 批市售煅磁石饮片，按照《中国药典》2025 年版一部项下方法分别从外观性状、铁盐鉴别及全铁含量测定进行质量检查。

**2.2.1 性状** 色差仪测试方法：取待测粉末适量，置于色差仪下测定色度值，选择 D65 测定光源， $\Phi 25$  mm 照明面积，对仪器进行黑、白板校正后，记录各样品亮度值  $L^*$ 、红绿相  $a^*$ 、黄蓝相  $b^*$  颜色参数，重复 3 次实验。其中， $L^*$ 代表亮度，值越大，亮度越大； $a^*$ 代表红绿相，值越大，颜色越红； $b^*$ 代表黄蓝相，值越大，颜色越黄。

《中国药典》2025 年版<sup>[1]</sup>要求煅磁石饮片性状为“本品为不规则的碎块或颗粒。表面黑色。质硬而酥。无磁性。有醋香气。”结果见表 2。煅磁石饮片的外观性状见图 1，使用色差仪测定各煅磁石饮片的 Lab 值，采用 Adobe Photoshop 软件记录各批样品粉末的色度特征，结果见图 2。

根据《中国药典》2025 年版规定，煅磁石饮片需满足“表面黑色”的条件，本研究煅磁石饮片的颜色主要为黑色，如 DCS-1、DCS-6、DCS-7、DCS-10；个别饮片略带赭色，如 DCS-2、DCS-3、DCS-8；也有饮片颜色整体为暗红棕色，如 DCS-4、DCS-5、DCS-9、DCS-11。其中，饮片 DCS-6 与 DCS-10 的

表 2 11 批煅磁石饮片性状检查

Table 2 Description test for 11 batches of calcined *Magnetitum* decoction slices

编号	性状
DCS-1	本品为不规则碎块, 棕黑色, 质硬而酥, 少数颗粒有磁性, 无醋香气
DCS-2	本品为不规则碎块, 表面黑色、略带赭色, 质硬而酥, 少数有金属光泽, 无磁性, 无醋香气
DCS-3	本品为不规则碎块, 具棱角, 表面黑色、略带赭色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-4	本品为不规则碎块、颗粒, 暗红棕色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-5	本品为不规则碎块, 暗红棕色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-6	本品为颗粒及粉末, 棕黑色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-7	本品为颗粒及粉末、颗粒, 棕黑色, 质硬而酥, 少数颗粒有磁性, 无醋香气
DCS-8	本品为不规则碎块, 棕黑色带赭色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-9	本品为颗粒及粉末, 暗红棕色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-10	本品为不规则碎块, 表面黑色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气
DCS-11	本品为不规则碎块, 暗红棕色, 质硬而酥, 无磁性, 无醋香气

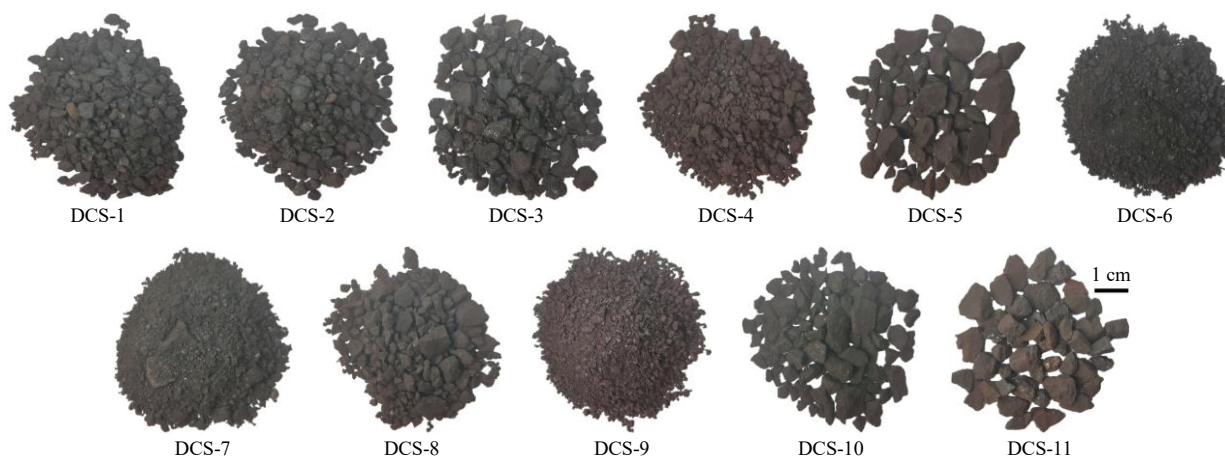


图 1 11 批煅磁石饮片性状

Fig. 1 Morphological characteristics of 11 batches of calcined *Magnetitum* decoction slices

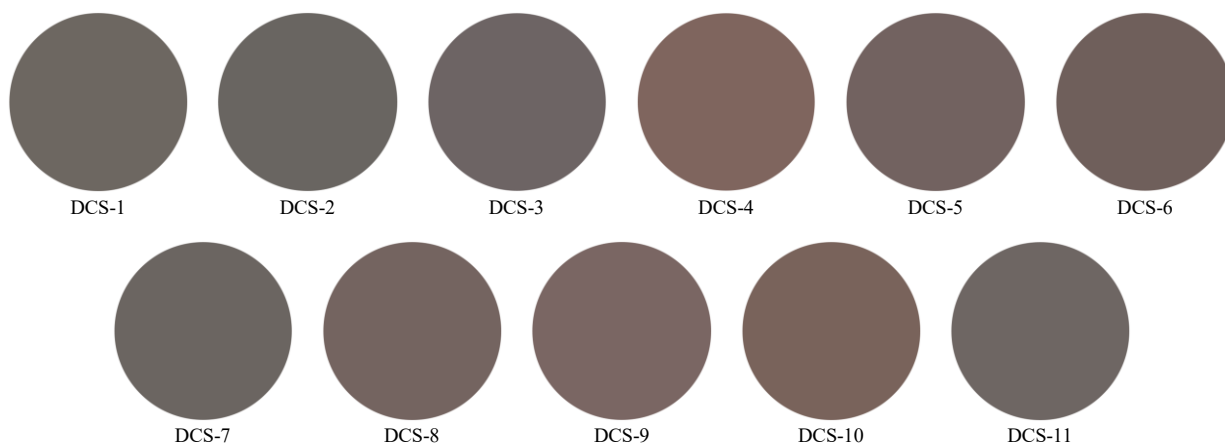


图 2 11 批煅磁石饮片 Lab 色度特征

Fig. 2 CIE Lab chromaticity characteristics of 11 batches of calcined *Magnetitum* decoction slices

表面颜色呈黑色, 但其 Lab 色度特征图偏红, 推测饮片可能经过特殊加工处理, 导致表面与内部的颜色不一致。

根据《中国药典》2025 年版规定, 煅磁石饮片

需满足“无磁性”“有醋香气”的条件, 结果表明, 11 批煅磁石饮片均没有醋香气, 2 批饮片 (DCS-1、DCS-7) 具有磁性。对于饮片出现“无醋香气”的问题, 推测原因可能是醋中挥发性成分在长期储存中

挥发散失，此外饮片的包装材料在密封性不足的情况下也可能加速香气逸散；对于饮片出现“磁性”的问题，可能的原因是饮片在运输、储存过程中接触外部磁场或金属器械等含铁磁性物质，导致材料表面磁畴重排、恢复局部磁性。

整体而言，单从煅磁石饮片表面颜色偏红来说，DCS-4、DCS-5、DCS-9、DCS-11 这 4 批饮片的性状不合格。

**2.2.2 铁盐鉴别及含量测定** 根据《中国药典》2025 年版一部磁石项下对煅磁石饮片进行铁盐和含量测定检查，结果表明 11 批煅磁石饮片铁盐检查合格，全铁含量测定满足“含铁 (Fe) 不得少于 45.0%”的要求。

### 2.3 TA

**2.3.1 测试方法** 取待测磁石粉末适量，置于氧化铝坩埚中，上机检测。仪器工作参数：参比物为氧化铝坩埚；升温范围 30~1000 °C；升温速率 30 °C/min；气氛为氮气，待温度降至 50 °C 时检测完成，记录热反应曲线。

**2.3.2 磁石炮制前、后热稳定性变化分析** 按照“2.3.1”项下方法测定磁石、煅磁石的热重-差示扫描量热 (thermogravimetry-differential scanning calorimetry, TG-DSC) 曲线，并采用 Origin 2018 软件进行绘图，结果见图 3。由 TG 曲线可知，磁石、煅磁石在程序升温中整体表现为失重，其中磁石整体失重约 3%，在 400~560 °C 有 1 个明显的失重台阶，对于出现这种情况的原因存疑，可能是含有的 Hg、As 等挥发性金属杂质受热挥发<sup>[9]</sup>；也有可能是含有的菱铁矿等碳酸盐受热分解<sup>[10]</sup>。煅磁石整体失

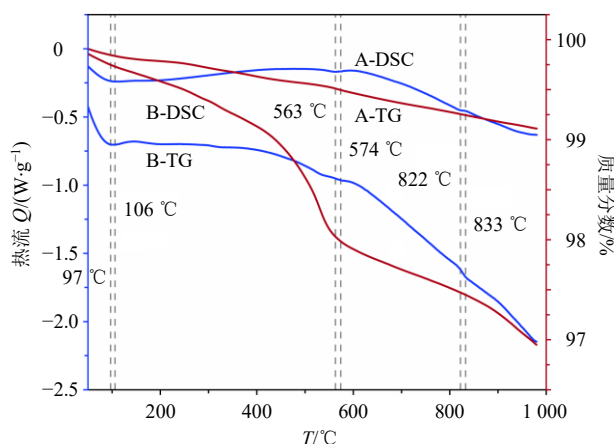


图 3 磁石 (A) 和煅磁石 (B) 的 TG-DSC 曲线  
Fig. 3 TG-DSC curves of Magnetitum (A) and calcined Magnetitum (B)

重约 0.9%，没有出现失重台阶，推测煅磁石在炮制后挥发性元素、碳酸盐物质受热分解，表明磁石、煅磁石在热稳定性中存在明显差异。由 DSC 曲线可知，磁石、煅磁石在 97~106、563~574、822~833 °C 处均出现微弱的向下吸热峰，其中在 97~106 °C 处的吸热峰主要是水分吸热挥发，在 563~574、822~833 °C 处的吸热峰推测可能与磁性变化、分解反应有关。

**2.3.3 市售煅磁石饮片热稳定性分析** 按照“2.3.1”项下方法，测定煅磁石饮片的 TG-DSC 曲线，采用 Origin 2018 软件绘制 11 批市售煅磁石饮片的 TG 曲线图，结果见图 4；绘制各批饮片的 TG-DSC 曲线图，结果见图 5。由 TG 曲线可知，根据市售煅磁石饮片热稳定性的差异，可将饮片分为 3 类。第 1 类包括 DCS-5、DCS-8、DCS-9、DCS-10，其主要特点是在 50~1000 °C 程序升温下缓慢失重，没有出现失重、增重台阶。第 2 类包括 DCS-2、DCS-3、DCS-4、DCS-11，主要特点是在 50~1000 °C 程序升温下整体失重，同时在 420~580 °C 出现失重台阶，原因可能是饮片炮制温度低于 600 °C 或煅制时药材粒径过大，导致碳酸盐、黏土物质未发生分解

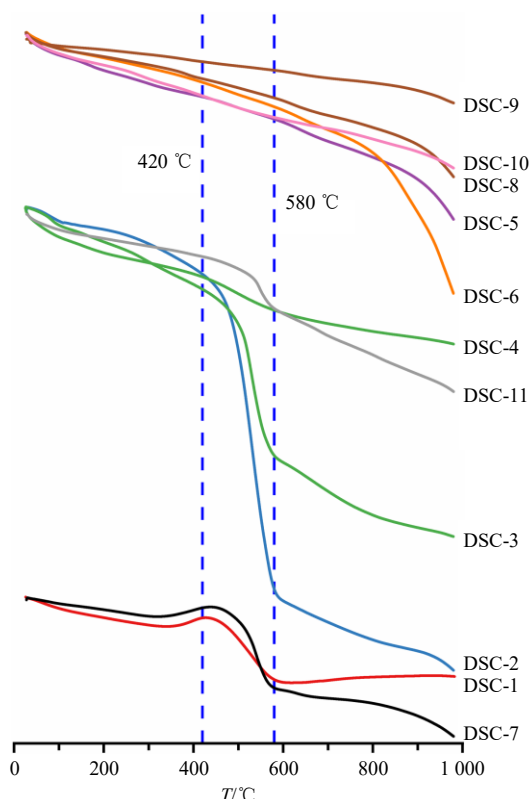


图 4 11 批煅磁石饮片 TG 曲线  
Fig. 4 TG curves of 11 batches of calcined Magnetitum decoction slices

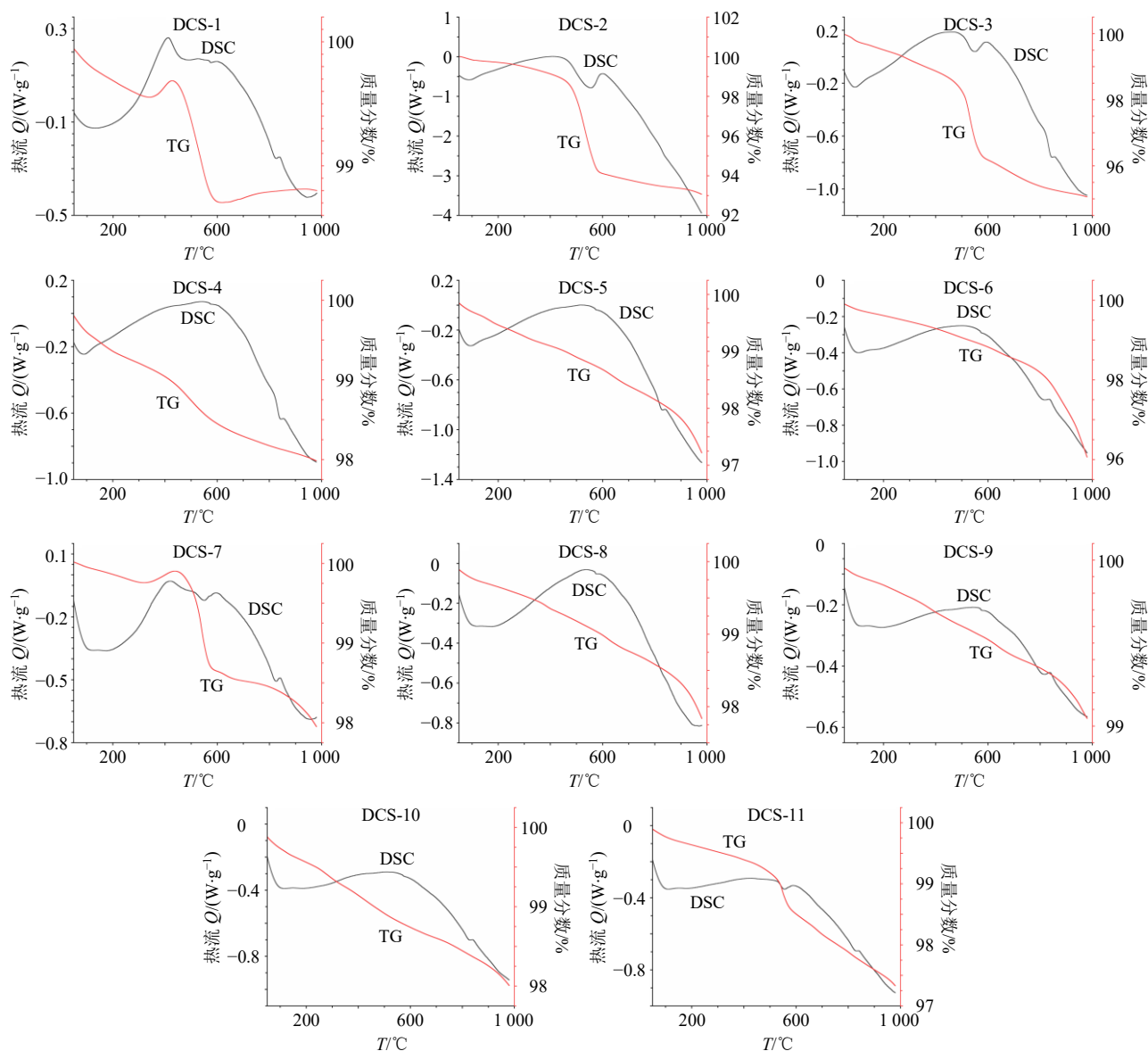


图5 11批市售煅磁石饮片的TG-DSC曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of calcined *Magnetium* decoction slices

反应；第3类包括DCS-1、DCS-7，主要特点是在380~420 °C左右出现增重台阶，后在420~580 °C处出现失重台阶，呈现出先增重后又失重的变化趋势，具体原因还不明确，需要进一步分析验证。

结合各批饮片DSC曲线可知，在420~580 °C出现的失重台阶为曲线向下的吸热反应，各批饮片均在100、570、820 °C左右出现微弱吸热峰。

## 2.4 XRD分析

**2.4.1 测试方法** 取待测粉末适量于样品板凹槽中，用玻璃片压平，置X射线粉晶衍射仪测试台，上机测试。仪器工作参数：Cu靶K $\alpha$ 辐射、管电压40 kV、电流30 mA、测量时间0.1 s、步宽角度0.06°。

**2.4.2 市售煅磁石饮片物相分析** 按照“2.4.1”项

下方法测定煅磁石饮片XRD图谱，以Mid Jade 9.0对XRD图谱进行检索，并与PDF标准卡片对照，采用Origin 2018软件进行绘图，结果见图6。结果表明，各批煅磁石饮片主要有3个物相，分别为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> PDF#04-007-2718、SiO<sub>2</sub> PDF#97-002-9122、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PDF#97-008-8418。课题组前文报道，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是区分磁石、煅磁石的差异性成分，是煅磁石质量控制的重点关注对象<sup>[8]</sup>。由图6可知，煅磁石饮片在 $2\theta=33.2^\circ$ 处的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>特征峰相对衍射强度具有明显差异，表明各批饮片中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量差异明显。饮片DCS-1、DCS-2、DCS-7、DCS-11在 $2\theta=33.2^\circ$ 处的衍射峰强度较低、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量少；其余饮片在 $2\theta=33.2^\circ$ 处的衍射峰强度较高，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量偏高。对于

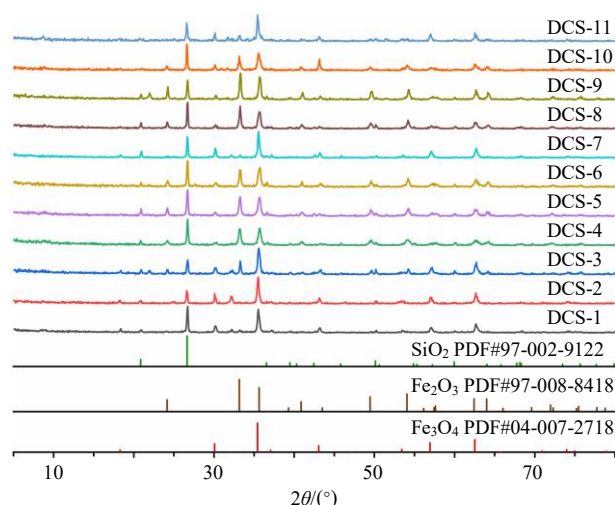


图 6 11 批煅磁石饮片 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of 11 batches of calcined *Magnetium* decoction slices

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量偏高的饮片,粉末颜色也整体偏红(图 1),表明不同厂家的煅磁石饮片的物相存在差异,且这种差异与饮片颜色有关联。

## 2.5 FTIR 分析

**2.5.1 测试方法** 取待测样品适量,采用 KBr 压片法,将样品和 KBr 于玛瑙乳钵中研匀,装入压片模具,在 15 kN 压力下加压 5 s 后缓慢释压,制成透明薄片,置于红外分光光度计的卡槽中,扣除背景,开始扫描。仪器工作参数:扫描范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>;仪器分辨率 4 cm<sup>-1</sup>;扫描次数 32。

**2.5.2 磁石炮制前、后红外结构变化分析** 按照“2.5.1”项下方法测定磁石、煅磁石的傅里叶变换红外光谱图,采用 Onmic 9 软件分别进行平滑、基线校正、归一化处理,并采用 Origin 2018 软件进行绘图,结果见图 7。结果表明,磁石、煅磁石红外光谱共标定 7 个共有峰,其中磁石 1~7 号峰的波数

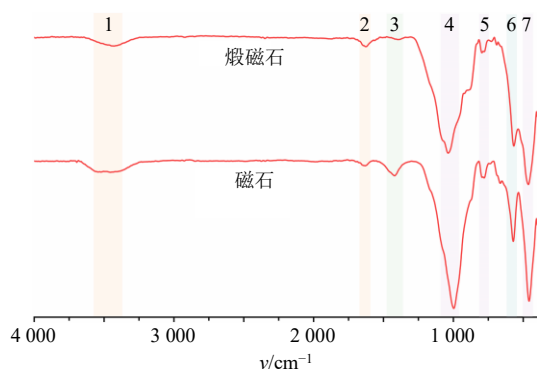


图 7 磁石、煅磁石的 FTIR 图谱

Fig. 7 FTIR spectra of *Magnetium* and calcined *Magnetium*

依次为 3 476.11、1 634.32、1 420.89、997.76、791.76、571.64、458.95 cm<sup>-1</sup>, 煅磁石 1~7 号峰的波数依次为 3 429.10、1 624.62、1 329.53、1 038.05、794.02、567.16、463.43 cm<sup>-1</sup>。通过《矿物红外光谱学》对所有峰进行归属,峰 1、2 归属于水分子,为水分子的特征吸收峰,分别为 H-O 的伸缩振动、H-O-H 的弯曲振动<sup>[11]</sup>。峰 3 归属于碳酸盐,为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>中 C-O 不对称伸缩振动,属碳酸盐的特征吸收峰<sup>[12]</sup>。峰 4、5、7 均归属于 α-SiO<sub>2</sub>,分别为 Si-O 非对称轴伸缩振动、Si-O-Si 对称伸缩振动、Si-O 弯曲振动所致的吸收峰,其中峰 5 的锐双峰为石英的特征吸收峰<sup>[13]</sup>;峰 6 归属于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,属 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征吸收峰<sup>[13]</sup>。通过比较磁石、煅磁石的红外光谱图发现,煅磁石在峰 1、2 也有水分子的吸收峰,可能为煅磁石在醋淬时引入水分子;煅磁石在峰 4、5、7 中 SiO<sub>2</sub> 的吸收峰的波数比磁石的高,可能为高温煅淬促进无定形 SiO<sub>2</sub> 向结晶态 α-SiO<sub>2</sub> 转变;煅磁石在峰 3 处的吸收峰低于磁石,可能为高温煅烧促进了部分碳酸盐类矿物的分解;煅磁石在峰 6 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 570 cm<sup>-1</sup> 的特征吸收峰波数略低于磁石,可能为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,导致 Fe-O 键的振动频率发生变化。

**2.5.3 市售煅磁石饮片红外结构变化分析** 按照“2.5.1”项下方法测定煅磁石饮片的红外光谱图,采用 Onmic 9 软件进行平滑、基线校正、归一化处理,并采用 Origin 2018 软件绘图,结果见图 8。由图 8 可知,煅磁石饮片在 3 428、1 630、1 429、1 024、791、566、458 cm<sup>-1</sup> 左右有吸收峰,与图 7 中自制煅磁石在红外光谱的峰位、峰形基本一致,均含有 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、碳酸盐等成分。不同批次煅磁石饮片中化学成分的含量存在差异,饮片 DCS-1、DCS-2、DCS-7 在 3 428、1 630、1 429 cm<sup>-1</sup> 左右处的吸收峰稍有变强,这表明 H<sub>2</sub>O、碳酸盐的含量相对较高。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe-O 的伸缩振动峰位于 570 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[13]</sup>,图 8 中各批饮片的 Fe-O 的伸缩振动峰为 540.22~570.86 cm<sup>-1</sup>,吸收范围较大,研究表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Fe-O 的伸缩振动峰位于 535 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[14]</sup>,因此推断 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量高低可能会导致煅磁石饮片红外光谱中 Fe-O 伸缩振动峰的吸收范围发生变化。各批煅磁石饮片中 SiO<sub>2</sub> 共有 3 个吸收谱带,分别为石英族的最强吸收带(1 250~1 100 cm<sup>-1</sup>)、中等强度窄带(800~600 cm<sup>-1</sup>)、第二强吸收带(600~300 cm<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>,饮片 DCS-3、DCS-9 在 800~600 cm<sup>-1</sup> 吸收带没有出现 SiO<sub>2</sub> 的锐双峰特征带,推测该饮片含

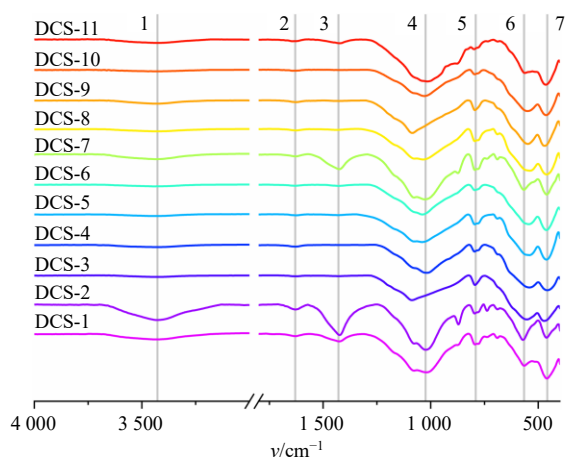


图8 11批煅磁石饮片的FTIR图谱

Fig. 8 FTIR spectra of 11 batches of calcined *Magnetitum* decoction slices (DCS-11)

有一定的硅酸盐黏土物质，导致 SiO<sub>2</sub> 在 800~600 cm<sup>-1</sup> 吸收带的锐双峰特征不清晰。

## 2.6 XRF 分析

**2.6.1 测试方法** 取待测样品适量，于压样机中压制成药片状，上机测试。仪器工作参数：X 射线管材料为 Rh，滤光片使用“Auto”模式，共设置 3 个扫描段，元素范围分别为钛(Ti)~铀(U)、钠(Na)~钪(Sc)、硫(S)~钙(Ca)，电压设置分别为 50、15、15 kV，电流设置分别为 58、207、466 μA，采集能量设置分别为 0~40、0~20、0~20 keV，分

析能量设置分别为 4.0~35.0、0~4.4、2.1~4.1 keV，扫描时间 60 s<sup>[15]</sup>。

**2.6.2 磁石炮制前、后元素组成变化分析** 按照“2.6.1”项下方法测定元素(Na)~元素(U)中磁石、煅磁石的元素组成及相对含量，采用 PCEDX-Navi Version 2.07 软件对 XRF 采集的数据进行分析，并通过化合物的相对分子质量计算其元素的相对质量分数，各元素相对质量分数见表 3。结果表明，磁石含有 Fe、Si、Al、Mg、P、K、Ca、Mn、Ti、S、V、Cr、Cu、Sr、Zr、Ga、Zn、Rb 等元素，煅磁石含有 Fe、Si、Al、Mg、P、K、Ca、Mn、Ti、S、V、Na、Cl、Cr、Cu、Sr、Zr、Zn 等元素。其中，Fe、Si 为主要元素，占有所有元素的 90%，Al、Mg 为次要元素，占有所有元素的 4%~5%。将磁石、煅磁石的元素(相对含量高于 0.1%)进行比较，发现煅磁石新增 Na、Cl 元素，可能的原因是煅磁石在醋淬过程中使用的辅料含有 Na、Cl 元素，最终导致煅磁石引入这 2 种元素。

**2.6.3 市售煅磁石饮片元素组成变化分析** 按照“2.6.1”项下方法测定元素(Na)~元素(U)中市售煅磁石饮片的元素组成及相对含量，采用 PCEDX-Navi Version 2.07 软件对 XRF 采集的数据进行分析，结果见表 3。可见煅磁石饮片的共有元素有 Fe、Si、Al、Mg、P、K、Ca、Mn、Ti、S、V、

表3 磁石药材及自制煅磁石、11批市售煅磁石饮片元素组成

Table 3 Elemental composition of *Magnetitum* medicinal material and homemade calcined *Magnetitum*, 11 batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices

样品	质量分数/%																						
	Fe	Si	Al	Mg	P	K	Ca	Mn	Ti	S	V	Na	Cl	Cr	Cu	Sr	Zr	Ga	Zn	Mo	Rb	Ir	Ta
磁石药材	75.850	15.692	3.574	1.375	0.422	0.997	0.628	0.261	0.139	0.829	0.102	-	-	0.030	0.014	0.028	0.008	0.010	0.014	-	0.027	-	-
自制煅磁石	75.356	15.852	3.213	1.486	0.859	0.887	1.083	0.212	0.123	0.400	0.109	0.163	0.157	0.031	0.013	0.023	0.006	-	0.019	-	-	-	-
DCS-1	59.797	27.545	7.322	1.567	0.405	1.450	0.753	0.378	0.185	0.300	0.099	-	0.124	-	0.020	0.017	0.018	-	0.019	-	-	-	-
DCS-2	67.386	21.478	3.719	3.013	0.480	1.123	0.860	0.432	0.135	1.220	1.220	-	-	-	0.021	0.018	0.007	-	0.010	-	-	-	-
DCS-3	63.219	25.597	5.387	2.085	0.422	0.868	0.802	0.355	0.149	0.933	0.082	-	-	0.026	0.021	0.018	0.014	0.008	0.013	-	-	-	-
DCS-4	71.999	20.307	4.229	1.098	0.361	0.493	0.619	0.088	0.140	0.231	0.087	0.245	-	0.040	0.017	0.016	0.016	-	0.012	-	-	-	-
DCS-5	62.793	27.008	5.794	1.062	0.446	1.010	1.034	0.126	0.208	0.205	0.080	0.122	-	0.028	0.021	0.019	0.023	0.006	0.013	-	-	-	-
DCS-6	67.886	21.334	5.200	1.324	0.649	0.863	1.559	0.081	0.163	0.330	0.113	0.316	-	0.029	0.022	0.032	0.014	0.009	0.034	0.009	0.030	-	-
DCS-7	64.272	25.555	4.368	1.681	0.382	1.458	1.179	0.374	0.194	0.321	0.088	-	-	0.028	0.017	0.021	0.017	0.009	0.010	-	0.027	-	-
DCS-8	66.675	25.149	4.548	0.915	0.377	0.701	0.869	0.100	0.162	0.113	0.083	0.164	-	0.027	0.019	0.022	0.016	0.007	0.013	-	0.028	0.012	-
DCS-9	67.617	25.495	3.930	0.696	0.323	0.362	0.753	0.101	0.159	0.162	0.093	0.145	-	0.029	0.016	0.017	0.012	0.006	0.013	-	0.023	-	0.049
DCS-10	67.824	22.391	5.490	1.234	0.426	1.149	0.833	0.130	0.179	0.101	0.115	-	-	0.029	0.018	0.020	0.015	-	0.013	-	0.030	-	-
DCS-11	66.583	22.727	4.279	1.528	0.490	1.287	0.956	0.275	0.179	1.486	0.100	-	-	-	0.014	0.020	0.007	-	-	-	-	-	-

“-”表示未检出。

“-” means not checked out.

Cu、Sr、Zr, 其中, Fe、Si 元素是主要元素, 约占所有元素的 90%; Al、Mg、P、K、Ca 等是微量元素, 占有所有元素的 6%~11%。个别饮片还含有 Cl、Na、Cr、Ga、Zn、Mo、Rb、Ir、Ta 等元素, 如饮片 DCS-3~DCS-5、DCS-8、DCS-9 含有 Na 元素, 饮片 DCS-1 含有 Cl 元素, 饮片 DCS-3~DCS-10 含有 Cr 元素, 饮片 DCS-3、DCS-5~DCS-9 含有 Ga 元素, 饮片 DCS-6 含有 Mo 元素, 饮片 DCS-6~DCS-10 含有 Rb 元素, 饮片 DCS-8 含有 Ir 元素, 饮片 DCS-9 含有 Ta 元素。

## 2.7 ICP-MS 分析

### 2.7.1 标准溶液的制备

(1) Au 单元素储备溶液: 精密量取 Au 单元素标准溶液, 置于 50 mL 量瓶中, 加 5%硝酸溶液稀释至刻度, 制成含 Au 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的 Au 储备溶液, 摇匀, 即得。

(2) Pb、Cd、Hg、As、Cu 单元素储备溶液: 精密量取 Pb、Cd、Hg、As、Cu 单元素标准溶液分别置于 5 个量瓶中, 加 5%硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 得到含 Pb 1.0  $\mu\text{g/mL}$ 、Cd 0.5  $\mu\text{g/mL}$ 、As 1.0  $\mu\text{g/mL}$ 、Hg 0.1  $\mu\text{g/mL}$ 、Cu 50.0  $\mu\text{g/mL}$  的单元素储备溶液。

(3) Pb、Cd、Hg、As、Cu 混合储备溶液: 精密量取各单元素储备溶液, 其中 Pb 储备溶液 (0、0.05、0.25、0.5、1.0 mL); Cd 储备溶液 (0、0.05、0.25、0.5、1.0 mL); Hg 储备溶液 (0、0.1、0.25、0.5、1.0 mL)、As 储备溶液 (0、0.05、0.25、0.5、1.0 mL)、Cu 储备溶液 (0、0.05、0.1、0.2、0.5 mL) 置于 50 mL 量瓶中, 加 Au 储备溶液 200  $\mu\text{L}$ , 加 5%硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 最终得到 Pb、As、Hg、Cd、Cu 标准溶液, 系列质量浓度分别为含 Pb 0、1、5、10、20  $\text{ng/mL}$ , As 0、1、5、10、20  $\text{ng/mL}$ , Hg 0、0.2、0.5、1、2  $\text{ng/mL}$ , Cd 0、0.5、2.5、5.0、10.0  $\text{ng/mL}$ , Cu 0、50、100、200、500  $\text{ng/mL}$ 。

(4) In、Bi、Ge 混合储备溶液: 精密量取 In、Bi、Ge 单元素标准溶液, 置于同一量瓶中, 加 5%硝酸溶液, 稀释成各含 1  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准溶液, 摇匀, 即得。

2.7.2 供试品溶液的制备 取待测样品 0.05 g, 精密称定, 置于消解管中, 并依次加入 3 mL  $\text{HNO}_3$ 、3 mL  $\text{HCl}$ 、2 mL  $\text{HF}$ , 预消解 20 min 后放入微波消解仪消解, 冷却, 取出, 于赶酸仪中赶酸。加 Au 单元素储备溶液 (1  $\mu\text{g/mL}$ ) 200  $\mu\text{L}$ , 并以 5%硝酸于 100 mL 量瓶中定容, 取上清液稀释, 备用。消解条

件: 最大压力上升速率 30  $\text{kPa/s}$ , 最大压力 2 000  $\text{kPa}$ , 最大微波功率 950 W, 红外温度限值 140  $^\circ\text{C}$ , 内部温度限值 200  $^\circ\text{C}$ , 具体消解程序: 功率爬坡 500 W、10 min; 保持功率 500 W、5 min; 功率爬坡 900 W、10 min; 保持功率 900 W、25 min; 冷却 55  $^\circ\text{C}$ 。

2.7.3 仪器工作参数 等离子体气体 (氩气) 体积流量 15.0  $\text{L/min}$ , 辅助气体 (氦气) 体积流量 1.0  $\text{L/min}$ , 雾化气体体积流量 1.0  $\text{L/min}$ , 补偿/稀释气体体积流量 1.0  $\text{L/min}$ , 蠕动泵转速为 0.1  $\text{r/min}$ , 雾化室温度 2.0  $^\circ\text{C}$ , 检测器模式为脉冲模式, 重复次数 3 次<sup>[16]</sup>。

2.7.4 线性关系考察 分别取混合元素标准溶液及内标溶液, 上机测试, 以标准溶液的质量浓度为横坐标 ( $X$ ), 响应值为纵坐标 ( $Y$ ), 绘制标准曲线, 进行线性回归, 得回归方程分别为 Pb  $Y=0.0158X+0.0054$ ,  $r=0.9998$ , 线性范围 0~20.00  $\text{ng/mL}$ ; Cd  $Y=0.0043X+1.4894\times 10^{-5}$ ,  $r=0.9996$ , 线性范围 0~10.00  $\text{ng/mL}$ ; As  $Y=0.0058X+9.1903\times 10^{-5}$ ,  $r=1.0000$ , 线性范围 0~20.00  $\text{ng/mL}$ ; Hg  $Y=0.0018X+3.4420\times 10^{-5}$ ,  $r=0.9991$ , 线性范围 0~2.00  $\text{ng/mL}$ ; Cu  $Y=0.0582X+0.0256$ ,  $r=0.9998$ , 线性范围 0~500.00  $\text{ng/mL}$ ; Pb、Cd、As、Hg、Cu 的定量限分别为 0.1037、0.0123、0.8524、0.0394、0.2299  $\text{ng/mL}$ 。

2.7.5 精密度试验 取 DCS-2 供试品溶液, 上机测试, 连续进样 6 次, 计算 Pb、Cd、As、Hg、Cu 5 种元素的平均质量分数分别为 10.08、0.06、18.65、0.18、10.51  $\mu\text{g/g}$ , RSD 分别为 1.6%、6.8%、1.5%、4.9%、1.7%, 结果表明该仪器精密度良好。

2.7.6 稳定性试验 取 DCS-2 供试品溶液, 分别于制备 0、2、4、8、12、24 h 后进行上机测试, 采用标准曲线法计算各元素含量并计算其 RSD 值, Pb、Cd、As、Hg、Cu 5 种元素的 RSD 分别为 3.5%、5.4%、4.2%、6.8%、2.2%, 结果表明该方法稳定性较好。

2.7.7 重复性试验 精密称取 6 份 DCS-2 样品, 制备供试品溶液, 上机测试, 计算 Pb、Cd、As、Hg、Cu 5 种元素的平均质量分数分别为 10.82、0.07、20.52、0.30、11.50  $\mu\text{g/g}$ , RSD 分别为 6.0%、9.3%、3.4%、7.0%、2.1%, 结果表明该方法重复性良好。

2.7.8 加样回收率试验 精密称取已测知各元素含量的 DCS-2 样品 6 份, 每份 0.025 g, 加入与样品中各元素含量相当的混合元素标准溶液, 制备供

试品溶液，上机测试，计算 Pb、Cd、As、Hg、Cu 5 种元素的平均加样回收率分别为 97.4%、112.5%、93.5%、101.6%、100.6%，RSD 分别为 2.19%、8.63%、3.08%、7.9%、0.93%，符合定量分析要求。

**2.7.9 磁石炮制前、后重金属及有害元素变化分析** 按照“2.7.2”“2.7.3”项下方法制备并测定磁石、煨磁石中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 5 种元素的含量，结果见表 4。结果表明，与磁石相比，煨磁石中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 5 种元素的含量明显降低。其中，As 含量减少最多，减少了 31.11 μg/g；Hg 含量由原来的 9.76 μg/g 减少至 0.39 μg/g；除 As、Hg 外，Cu、Pb、Cd 也有减少，分别减少至 2.68、20.64、0.03 μg/g。结果表明，高温煨烧能有效减少 Cu、As、Cd、Hg、Pb 等重金属及有害元素含量。

表 4 磁石药材及自制煨磁石、11 批市售煨磁石饮片中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 含量分析

Table 4 Contents analysis of Cu, As, Cd, Hg, and Pb in *Magnetitum* medicinal material and homemade calcined *Magnetitum*, 11 batches of commercially available calcined *Magnetitum* decoction slices

样品	质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> )				
	Cu	As	Cd	Hg	Pb
磁石药材	7.31	41.91	0.08	9.76	29.59
自制煨磁石	2.68	10.80	0.03	0.39	20.64
DCS-1	18.27	28.69	0.41	38.55	19.14
DCS-2	10.56	19.13	0.07	0.67	12.30
DCS-3	39.84	14.74	0.10	3.08	17.71
DCS-4	10.77	31.81	0.11	18.29	17.42
DCS-5	7.46	26.84	0.09	0.27	15.15
DCS-6	33.99	25.32	0.21	0.45	48.52
DCS-7	12.42	23.79	0.08	14.92	14.68
DCS-8	11.66	30.18	0.07	0.42	15.72
DCS-9	11.52	21.80	0.10	20.63	15.95
DCS-10	22.37	48.60	0.25	3.55	38.14
DCS-11	19.63	69.31	0.15	0.43	31.62
<i>L</i>	1 490.42	89.43	24.74	16.99	38.75

**2.7.10 市售煨磁石饮片重金属及有害元素含量分析** 《中国药典》2025 年版规定，重金属及有害元素一致性限量指导值为“药材及饮片（植物类）铅不得过 5 mg/kg，镉不得过 1 mg/kg，砷不得过 2 mg/kg，汞不得过 0.2 mg/kg，铜不得过 20 mg/kg”<sup>[17]</sup>，该限量指导值仅针对植物药，对矿物药未做要求。本研究按照“2.7.2”“2.7.3”项下方法，测定 11 批市售煨磁石饮片的重金属及有害元素含量，参照《中国

药典》2025 年版四部通则 9302 中药有害残留物限量制定指导原则项下“2.重金属及有害元素”，计算重金属及有害元素最大限量理论值 (*L*)<sup>[17]</sup>，初步分析 11 批煨磁石饮片中的重金属及有害元素残留情况，结果见表 4，计算方法见公式 (1)。

$$L = A \times W / (M \times 10) \times AT / (EF \times Ed) \times 1/t \quad (1)$$

*L* 为最大限量理论值 (μg/g)，表示在煨磁石饮片中某种特定杂质或有害物质在理论上允许存在的最高质量分数；*A* 为每日允许摄入量 [μg/(kg·d)]；*W* 为人体平均体质量 (kg)，一般按 63 kg 计；*M* 为煨磁石饮片每日人均可服用的最大剂量 (g/d)，磁石入丸散剂每次 1.5~3.0 g，此处按平均每天服用 3.0 g 计<sup>[18]</sup>；*AT* 为平均寿命天数，一般为 365 d/年×70 年；10 为安全因子，表示每日由中药材及其制品中摄取的农药残留量不大于日总暴露量（包括食物和饮用水）的 10%；根据国家食品安全风险评估中心在全国 11 个省份范围内 20 917 名调查者的有效消费调查问卷<sup>[19]</sup>，*EF* 的 P95 分位值为每年 90 d，*Ed* 为 20 年，表示中药材或饮片服用频率为 90 d/年，一生服用中药的暴露年限为 10 年

结果表明，3 批（DCS-1、DCS-4、DCS-9）煨磁石饮片 Hg 含量超标，1 批煨磁石饮片（DCS-6）Pb 含量超标，其余饮片重金属及有害元素含量均在限量理论值范围内。

## 2.8 煨磁石饮片健康风险评估

本研究采用“确定性评估”的方式，按照风险评估的 4 个基本步骤，即危害识别、危害特征描述、暴露评估和风险特征描述<sup>[20]</sup>，对目前收集的煨磁石饮片中 Pb、Cd、As、Hg、Cu 健康风险进行评估。

**2.8.1 危害识别** 煨磁石中含有的 Pb、Cd、As、Hg 等重金属及有害元素是其主要安全风险来源，长期接触可能导致机体蓄积性中毒<sup>[21]</sup>，Cu 虽是人体必需的微量元素，但过量的铜可引起肝、肾、脑的损害<sup>[22]</sup>。

**2.8.2 危害特征描述** 根据毒理学试验数据或流行病学调查资料，以无可见有害作用水平（no observed adverse effect level, NOAEL）推算健康指导值（health-based guidance values, HBGV），一般以每月可耐受摄入量（provisional tolerable monthly intake, PTMI）、每日最大耐受摄入量（provisional maximum tolerable daily intake, PMTDI）、每日容许摄入量（allowable daily intake, ADI）表示<sup>[23]</sup>。联合国粮食及农业组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会（Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA）规定 Cd 的 PTMI 为每月

25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , Hg 的 PTWI 为每周 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , Cu 的 PMTDI 为每日 50~500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (本研究采纳 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>[24]</sup>。

对于尚未建立或已撤销健康指导值的元素, 本研究采纳世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 提出的成年人心血管效应毒性终点收缩压基准剂量下限值 (BMDL<sub>0.1</sub>) 每日 1.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 As 导致肺癌发病率比本底值增长 0.5% 的基准剂量下限值 (BMDL<sub>0.5</sub>) 每日 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  作为 Pb 和 As 的健康指导值的健康指导值<sup>[25]</sup>。

为方便后续计算, 各元素的 HBGV 统一按 ADI 折算, 即 Pb、Cd、As、Hg、Cu 的 ADI 值的分别为 1.3、0.83、3.0、0.57、50  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。

**2.8.3 暴露评估** 由于重金属及有害元素半衰期较长, 在人体中积蓄, 对于其暴露评估通常为慢性 (长期) 暴露评估, 本研究以日暴露量 (exposure assessment, Exp) 计算表示, 见公式 (2)。

$$\text{Exp} = \text{EF} \times \text{Ed} \times \text{IR} \times C \times t / (\text{AT} \times W) \quad (2)$$

公式 (2) 中 IR 为每日人均可服用的最大剂量, 即公式 (1) 中的 M ( $\text{g}/\text{d}$ ); C 为中药材 (饮片) 中重金属及有害元素的测定值 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ); t 为经过煎煮等方式提取后重金属及有害元素的转移率, 本研究以煅磁石原粉入药为例, 认为转移率为 1; 参数 EF、ED、AT、W 含义详见“2.7.10”项。

**2.8.4 风险评估** 靶标危害系数 (target hazard quotient, THQ) 在危害熵 (hazard entropy, HQ) 的基础上融合了暴露特征参数, 是较为完善的风险评估方法之一。本研究借鉴美国国家环保署 (the United States Environmental Protection Agency, USEPA) 创建的 THQ 评价方法, 对市售煅磁石饮片中重金属及有害元素造成的风险特征进行描述, 见公式 (3)。

$$\text{THQ} = \text{Exp} \times 10 / \text{ADI} \quad (3)$$

公式 (3) 中, Exp 和 ADI (即公式 1 中的 A) 的单位均为  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ , 表示为每日每千克质量体的暴露量和每日容许每千克质量体的摄入量; 10 为安全因子, 表示每日由中成药中摄取的重金属及有害元素的量不大于日总暴露量 (包括食物和饮用水) 的 10%<sup>[17]</sup>。

根据《中草药重金属限量国际标准 (ISO 18664: 2015)》规定, THQ < 1 时, 认为人体负荷的重金属量对人体健康未造成明显影响, 当 THQ > 1 时, 表明存在风险, 应予以关注, 结果见表 5。结果表明, 所有饮片中 Cu、As、Cd 的 THQ 均小于 1, 风险较

表 5 磁石药材及自制煅磁石、11 批市售煅磁石饮片中重金属及有害元素的 THQ

Table 5 THQ of heavy metals and toxic elements in Magnetitum medicinal material and homemade calcined Magnetitum, 11 batches of commercially available calcined Magnetitum decoction slices

编号	THQ					累积 THQ
	Cu	As	Cd	Hg	Pb	
磁石生品	0.004	0.468	0.003	0.574	0.763	1.812
自制煅磁石	0.001	0.120	0.001	0.022	0.532	0.676
DCS-1	0.012	0.320	0.016	2.268	0.493	3.109
DCS-2	0.007	0.213	0.002	0.039	0.317	0.578
DCS-3	0.026	0.164	0.004	0.181	0.457	0.832
DCS-4	0.007	0.355	0.004	1.076	0.449	1.891
DCS-5	0.005	0.300	0.003	0.015	0.390	0.713
DCS-6	0.022	0.283	0.008	0.026	1.252	1.591
DCS-7	0.008	0.266	0.003	0.878	0.378	1.533
DCS-8	0.007	0.337	0.002	0.024	0.405	0.775
DCS-9	0.007	0.243	0.004	1.214	0.411	1.879
DCS-10	0.015	0.543	0.010	0.208	0.984	1.760
DCS-11	0.013	0.775	0.006	0.025	0.815	1.634

低; 而饮片 DCS-1、DCS-4、DCS-9 中, Hg 的 THQ 均 > 1, 饮片 DCS-6 中 Pd 的 THQ > 1, 与“2.7.10”项下结果一致, 提示应对煅磁石饮片中 Hg、Pb 的含量问题给予关注。

计算磁石及自制煅磁石的 THQ, 结果见表 5。结果表明, 炮制后煅磁石的 THQ < 1, 风险降低, 表明炮制后煅磁石重金属及有害元素含量明显降低, 能有效降低健康风险。

### 3 讨论

矿物药大多质地坚硬, 临床应用前需要经过炮制。常用的炮制方法有净制、煅制、煅淬、水飞, 其中煅淬法主要应用于磁石、赭石、自然铜、禹余粮、紫石英的炮制<sup>[1]</sup>, 炮制目的在于 (1) 使药物质地酥脆、便于粉碎; (2) 减少或除去有害元素; (3) 增强有效成分溶出、提高临床疗效。如, 磁石炮制后质地酥脆、有益元素 Fe 溶出量升高、重金属及有害元素 As、Pb、Hg 溶出量降低<sup>[5,26]</sup>。

《中国药典》2025 年版对煅淬法的操作要点为“将待炮炙品煅至红透时, 立即投入规定的液体辅料中, 淬酥 (若不酥, 可反复煅淬至酥), 取出, 干燥, 打碎或研粉”<sup>[17]</sup>, 各省市饮片炮制规范对煅磁石的炮制也多为定性描述。目前, 磁石等矿物类中药存在 (1) 炮制过程缺乏反映炮制火候、炮制终点的量

化指标, (2) 饮片质量标准仅由传统经验判断的性状和“同原药材”的单一质控指标组成, 使得炮制品质量控制水平较低。

本研究收集 11 批市售煅磁石饮片, 首先按照《中国药典》2025 年版一部项下检查煅磁石饮片质量<sup>[1]</sup>, 再采用 TA、XRD、FTIR、ICP-MS 技术表征其物理性质、结构、化学成分<sup>[7]</sup>。结果显示, 11 批市售煅磁石饮片中有 6 批饮片性状不合格, 存在颜色偏红等质量问题。TA 结果显示, 11 批市售煅磁石饮片在失重率、失重台阶等情况均有区别, 热稳定性差异大。XRD 结果显示, 11 批煅磁石饮片均有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  物相, 但在  $2\theta=33.2^\circ$  处的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  特征峰相对衍射强度存在差异,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量存在差异。XRF 结果显示, 11 批市售煅磁石饮片元素组成相似, 主量元素有 Fe (相对含量大于 75%)、Si (相对含量约 15~16%), 微量元素有 Al、Mg、P、K、Ca (相对含量占 6%~11%)。FTIR 结果显示, 11 批市售煅磁石饮片的 Fe-O 伸缩振动的吸收峰为  $540.22\sim 570.86\text{ cm}^{-1}$ , 研究表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe-O 伸缩振动的吸收峰在  $570\text{ cm}^{-1}$  左右<sup>[13]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中 Fe-O 伸缩振动的吸收峰在  $535\text{ cm}^{-1}$  左右<sup>[14]</sup>, 红外图谱在  $540.22\sim 570.86\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰包含了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 种矿物 Fe-O 的伸缩振动,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量高低可能影响 Fe-O 伸缩振动的吸收范围。

磁石作为天然矿物, 含有较多重金属及有害元素, 可能危害人体健康, 炮制虽然能有效降低重金属及有害元素含量, 但不同炮制关键工艺参数、不同成因矿物元素含量存在差异<sup>[27]</sup>, 导致煅磁石饮片的重金属及有害元素残留有所不同。本研究根据《中国药典》2025 年版四部项下方法计算  $L$ <sup>[17]</sup>, 结果显示 11 批市售煅磁石饮片中有 3 批饮片的 Hg 含量大于  $L$ ,  $\text{THQ}>1$ ; 有 1 批饮片的 Pb 含量大于  $L$ ,  $\text{THQ}>1$ , 提示应对 Hg、Pb 元素含量超标问题予以关注。

综上, 本研究对 11 批市售煅磁石饮片进行质量检查, 分析了 11 批市售煅磁石饮片的热稳定性、物相组成、元素组成、红外结构存在的问题, 测定了 11 批市售煅磁石饮片的重金属及有害元素含量并对其进行健康风险评估, 期望能为煅磁石质量标准提升提供思路, 为提高临床用药安全性提供参考。同时煅磁石饮片暴露的质量问题, 并非唯一现象, 而是整个矿物类药材、饮片质量困境的缩影, 因此也希望本研究通过对煅磁石饮片诸多质量问题的

研究, 能够为其他矿物药建立稳定、有效的质量评价体系提供思路和方法。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 395.
- [2] 莫枚士辑注, 郭君双, 米鹏, 等. 神农本草经校注 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2015: 82.
- [3] 王丕明, 高丽新, 张府君, 等. 煅淬对磁石药理药效的影响 [J]. 中国处方药, 2018, 16(12): 35-36.
- [4] 王英姿, 肖永庆. 历代中药炮制技术及其理论概要 [M]. 北京: 中医古籍出版社, 2021: 747, 760.
- [5] 朱禹奇, 张贵鑫, 吕钰言, 等. 矿物药磁石的炮制及药理作用研究进展 [J]. 矿物学报, 2022, 42(4): 541-546.
- [6] 汪祺, 赵宇新, 顾杰, 等. 基于炮制建立反映中药饮片质量特点的中药标准 [J]. 中国药理学杂志, 2025, 60(2): 114-120.
- [7] 林林, 刘广楨, 任小英, 等. 矿物类中药的研究进展和思考 [J]. 中国药理学杂志, 2025, 60(9): 923-932.
- [8] 曾德雯, 周靖惟, 何天行, 等. 基于 QbD 理念的煅磁石炮制工艺研究及其 XRD 特征图谱研究 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(9): 2391-2403.
- [9] 孙淼杰, 王淑彤, 赵宇翔, 等. 4 种含铁矿物药炮制历史沿革及化学转化机理考证 [J]. 药学研究, 2023, 42(3): 176-179.
- [10] 冯志力, 余永富, 刘根凡, 等. 菱铁矿在氮气中的热分解动力学研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(17): 11-14.
- [11] 卢汝梅, 何桂霞. 波谱分析 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2014: 36.
- [12] 甄晓宇, 郑重, 皮子凤, 等. 电感耦合等离子体质谱结合红外光谱与 X 射线光谱的蒙药磁石质量控制方法研究 [J]. 分析测试学报, 2021, 40(1): 112-118.
- [13] 闻 轸. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1989: 115-119.
- [14] 彭文世. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 107.
- [15] 张洪怡, 周靖惟, 刘佳雯, 等. 牡蛎 (近江牡蛎) 药材、煅牡蛎饮片及其标准汤剂的物相变化及量质传递分析 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(5): 1209-1223.
- [16] 张洪怡, 周靖惟, 刘佳雯, 等. 基于 AHP-CRITIC 复合加权法优选牡蛎的炮制工艺及其重金属元素健康风险评估 [J]. 中草药, 2025, 56(5): 1549-1563.
- [17] 中国药典 [S]. 四部. 2025: 35, 743-744.
- [18] 吴杨倩, 周彤, 谢颖, 等. 基于 AHP-熵权 TOPSIS 法优选磁石炮制工艺及所含重金属元素的风险评估 [J]. 中草药, 2024, 55(14): 4679-4687.

- [19] 王彝白纳, 刘爱东, 李建文, 等. 11 省市成年居民中药消费状况调查 [J]. 中国药事, 2017, 31(6): 666-672.
- [20] Environmental health criteria 240: Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food [EB/OL]. (2008-11-31) [2025-09-01] <https://www.who.int/publications/i/item/9789241572408>.
- [21] Ejaz H W, Wang W, Lang M L. Copper toxicity links to pathogenesis of Alzheimer's disease and therapeutics approaches [J]. *Int J Mol Sci*, 2020, 21(20): 7660.
- [22] 聂黎行, 钱秀玉, 蒋沁悦, 等. 中成药中重金属及有害元素残留分析、风险评估和限量制定建议 [J]. 药学学报, 2020, 55(11): 2695-2701.
- [23] 黎晓欣, 路浚齐, 李琼霞. 中药重金属及有害元素健康风险评估的研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2024, 49(17): 4630-4636.
- [24] 栾永福, 焦阳, 周广涛, 等. 脑立清丸中重金属及有害元素残留量测定、风险评估和限量制定 [J]. 药物分析杂志, 2022, 42(11): 1947-1953.
- [25] 左甜甜, 王莹, 张磊, 等. 中药中外源性有害残留物安全风险评估技术指导原则 [J]. 药物分析杂志, 2019, 39(10): 1902-1907.
- [26] 卢文彪, 杜同仿. 不同产地磁石炮制前后元素的溶出量分析 [J]. 广东微量元素科学, 2001, 8(11): 53-55.
- [27] 申俊峰, 李胜荣, 黄绍锋, 等. 成因矿物学与找矿矿物学研究进展 (2010—2020) [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(3): 610-623.

[责任编辑 郑礼胜]