

黔产首乌、玄参中重金属含量特征
Characteristics of heavy metals content in traditional Chinese
herbal medicines from Guizhou

刘 红¹ 张清海² 林昌虎³
LIU Hong¹ ZHANG Qing-hai² LIN Chang-hu³
何腾兵⁴ 林绍霞² 赵路玥⁴
HE Teng-bing⁴ LIN Shao-xia² ZHAO Lu-yue⁴

(1. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省分析测试研究院, 贵州 贵阳 550001;
3. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001; 4. 贵州大学农学院, 贵州 贵阳 550025)
(1. College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;
2. Guizhou Accadamy of Instrumental Analysis, Guiyang, Guizhou 550000, China;
3. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550001, China;
4. College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

摘要:选择贵州产块根类药材何首乌、玄参为研究对象, 对其块根、茎、叶重金属含量特征进行分析, 并对贵州不同产地何首乌块根、茎中重金属含量进行比较。结果表明: 何首乌块根中 5 种重金属(Cu、Cr、Cd、As 和 Pb) 含量均低于茎、叶中含量, 玄参块根中除了 Cu 以外, 其余重金属含量远低于茎、叶中的含量。玄参各部位 Cd 以及叶中 Pb 含量超出外经贸绿色行业标准 WM/T 2—2004《药用植物及制剂》限量指标要求。何首乌、玄参不同部位对 Cr、Cd 的富集一致, Cr 表现为叶>茎>块根, Cd 表现为茎>叶>块根, 玄参块根中 Cd 含量远大于何首乌块根中含量, 说明玄参块根比何首乌块根更容易富集 Cd。施秉何首乌茎中 Cu、Cr、Cd、As 和 Pb 含量均高于都匀何首乌茎中含量, 块根中除了 As、Pb 含量低于都匀何首乌块根外, 其余重金属含量高于都匀何首乌块根含量。

关键词: 贵州; 何首乌; 玄参; 重金属; 富集

Abstract: *Polygonum* and *Scrophulariaceae* Herbs such as roots and tubers produced in Guizhou were studied, to analysis the concentrations of heavy metals in roots, stems and leaves, and to compare the heavy metal content in roots and stems of *Polygonum* collected from

different production places in Guizhou. The results showed that the contents of 5 kinds of heavy mentals, such as Cu, Cr, Cd, As and Pb, in roots of *Polygonum* were lower than that in stems and leaves. For the roots of *Scrophulariaceae*, of which heavy metal content except Cu was far below that in stems and leaves. The content of Cd in the whole *Scrophulariaceae* and Pb in leaves were beyond the limit of the indicator of the Green Industry Standards of Medicinal Plants and Preparation of Foreign Trade (WM/T2—2004). The enrichment of Cr and Cd in different parts of *Polygonum*, *Scrophulariaceae* was the same, for Cr, leaves>stems>roots; and for Cd, stems>leaves>roots, the content of Cd in roots of *Scrophulariaceae* was much larger than that of *Polygonum*, which could prove that the roots of *Scrophulariaceae* were easier to enrich Cd than that of *Polygonum*. The contents of Cu, Cr, Cd, As and Pb in the stems of Shibin *Polygonum* were higher than that in the roots of Duyun *Polygonum*, the contents of As, Pb in roots of Shibin were lower than that of Duyun *Polygonum*, the remaining heavy metal contents were higher than that of Duyun *Polygonum*.

Keywords: Guizhou; polygonum; scrophulariaceae; heavy metal; enrichment

基金项目:贵州省中药现代化重大专项(编号:黔科合重大专项字[2012]6010 号);贵州省国际科技合作计划(编号:黔科合外 G 字[2013]7034 号);中国科学院“西部之光”人才培养项目

作者简介:刘红(1990—),女,贵州大学中级工程师,硕士。
E-mail:624188083@qq.com

通讯作者:张清海

收稿日期:2014—12—27

随着中药的广泛使用,中药材中重金属污染问题越来越受到人们普遍关注^[1-3],许多学者对中药材中 Cr、Cu、As、Cd、Hg、Pb 等重金属进行了大量报道^[4-6]。国内外对重金属的研究^[7,8]经历了以下阶段:重金属污染源分析、重金属污染与评价、重金属的富集机理、元素指纹图谱产地识别的研究。重金属含量超标是造成中药质量问题下降的关键因素^[9],同时也是中药不良反应中较为突出的问题之一^[10]。

据报道,重金属过高会致使土壤中微生物的总量成倍地降低,阻碍植物的生长和固氮作用,进一步影响作物的产量和质量^[11],并且重金属在人体内的蓄积量达到一定程度时,可能引发免疫系统障碍、神经错乱、内分泌紊乱以及肝肾等功能受损,进而引起一系列的中毒症状,因而世界各国对这些有害元素含量制定了严格的限量标准^[9,12-14],导致中国中药总额仅占世界植物药销售量的 1%左右^[15],重金属污染已成为制约中国中药走向世界、打开国际市场的主要障碍。

电感耦合等离子体质谱法具有快速、准确、灵敏度高等优点,且线性、检出限、精密度和回收率都能满足试验需求^[16-18],该方法已广泛的用于重金属含量的测定。本研究拟采用电感耦合等离子体质谱仪,以贵州何首乌、玄参为研究对象,对何首乌、玄参的块根、茎、叶重金属含量进行测定分析,同时对贵州不同产区何首乌块根、茎重金属含量进行比较,为降低中药材中重金属含量,保障中药材质量安全等方面具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

- 硝酸:GR 级,德国 Merck 公司;
- 灌木枝叶标准物质:编号为 GBW07603(GSV-2),地矿部物化探研究所;
- 内标液:(10%硝酸介质)Agilent part # 5188-6525,元素为 Li6、Sc、Ge、Lu、Bi、Rn、In、Tb,100 mg/L,中国计量科学研究院;
- 调谐液:(2%硝酸介质)Agilent part # 5184-3566,元素为 Li、Ge、Y、Co、Ti,100 mg/L,中国计量科学研究院;
- 重金属标准溶液:Agilent part # 5183-4688,元素为 Cu、Pb、As、Cd、Cr,10 mg/L,中国计量科学研究院;
- 超纯水:电阻率>18.25 MΩ·cm,由实验室专用超纯水机(型号:KL-UP-200)制得。

1.2 仪器设备

- 电子天平:AL204-IC 型,瑞士梅特勒—托利多公司;
- 超纯水系统:Milli-Q Synthesis 型,美国 MILLIPORE 公司;
- 高速万能粉碎机:FW-400A 型,北京中兴伟业仪器有限公司;
- 恒温鼓风干燥箱:101-2A 型,天津市泰斯特仪器有限

公司;

电感耦合等离子体质谱仪:Agilent 7500 a 型,美国安捷伦科技公司。

1.3 样品采集及前处理

何首乌分别采自都匀和施秉何首乌基地,玄参采自道真县阳溪镇玄参基地。室内试验在贵州省分析测试研究院完成。

将采集的中药材样品用蒸馏水冲洗后,自然风干 2 h,对每类中药材样品不同部位进行分开处理,分别放置于药品柜中,置于 80 ℃电热恒温鼓风干燥箱中,放于中草药粉碎机中粉碎,过 100 目筛,备用。

1.4 样品消化

用电子天平称取 0.2 g 左右(精确至 0.000 1 g)于聚四氟乙烯硝煮罐中,分别加入 5 mL 硝酸、2 mL 双氧水,为了确保测试结果的准确性,分析过程中每批样品设 2 个空白,分析过程中加入国家灌木枝叶标准物质(GSV-2)进行分析质量控制,分析样品重复数 10%~15%,置于 170 ℃恒温干燥箱中加热 3 h,冷却,用蒸馏水定容至 50 mL 的玻璃比色管中,摇匀,即得到供试品溶液^[19]。

1.5 样品测定

1.5.1 ICP—MS 工作条件 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP—MS)进行测定,条件参数见表 1^[20]。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪的工作参数

Table 1 The working parameters of ICP—MS

项目	工作参数	项目	工作参数
射频功率/W	1 300	雾化室温度/℃	2.0
载气流速/ (L·min ⁻¹)	1.17	蠕动泵采样转速/ (r·s ⁻¹)	0.1
辅助气流速/ (L·min ⁻¹)	0.00	积分时间/s	2
采样深度/(mm)	8.00	重复次数/次	3

1.5.2 标准曲线的绘制 采用 Agilent part # 5183-4688 稀释成浓度分别为 1.00,2.00,5.00,10.00,20.00 ng/mL 的 Cu、Pb、As、Cd、Cr 标准溶液。以 ICP—MS,按表 1 中仪器工作条件分别测定各元素标准系列溶液的浓度,根据数据计算对应回归方程以及相关系数,结果见表 2,在工作范围内,线性关系良好。

表 2 标准曲线回归方程、线性系数和检出限

Table 2 Standard curve regression equation, linear coefficient and detection limit

元素	质量数	内标元素	回归方程	相关系数	检出限/(ng·mL ⁻¹)
Cr	53	Se 45	Y=67.47X+1.018	0.998 2	0.207 4
Cu	63	Ge 74	Y=26.35X-4.847	0.994 1	0.019 3
As	75	Ge 74	Y=0.750 9X-0.631 5	0.999 6	0.378 0
Cd	111	In 110	Y=0.109 1X+0.033 72	0.999 8	0.108 7
Pb	208	Bi 207	Y=1.305X+0.479 0	0.999 7	0.008 7

1.5.3 标准限量值 玄参、何首乌均采用外经贸绿色行业标准 WM/T 2—2004《药用植物及制剂》中各重金属限量值为评价依据(见表 3)。

表 3 标准限量值^[21]

Table 3 Industry standards of WM/T 2—2004

元素	标准限值/(mg·kg ⁻¹)
As	≤2.0
Hg	≤0.2
Cd	≤0.3
Pb	≤5.0
Cu	≤20.0
总重金属含量	≤20.0

2 结果与分析

2.1 何首乌、玄参不同部位重金属含量特征

由表 4 可知,何首乌不同部位各重金属含量差别较大,其中 Cr 含量最大值为最小值的 3.69 倍,Cu 含量最大值为最小值的 2.89 倍,叶中 Cr 和 Cu 含量最高;As 含量最大值为最小值的 4.82 倍;Cd 含量变化较大,其中最大值为最小值的 8.54 倍;Pb 含量最大值为最小值的 6.83 倍;何首乌茎中 As、Cd 和 Pb 含量均高过块根和叶片中的含量。何首乌块根、茎、叶中 Cu、As、Cd 和 Pb 均达到 WM/T 2—2004 限量指标要求。玄参不同部位 Cr 含量最大值为最小值的 8.67 倍,叶中 Cr 含量最高;Cu 含量最大值为最小值的 1.68 倍,茎中 Cu 含量最高;As 含量最大值为最小值的 2.67 倍,叶中 As 含量最高;Cu 和 As 均达到 WM/T 2—2004 限量指标要求。Cd 含量最大值为最小值的 3.23 倍,茎中 Cd 含量最高;Pb 含量最大值为最小值的 85.46 倍,叶中 Pb 含量最高。玄参块根、茎、叶中的 Cd 含量,以及叶中 Pb 含量均超出 WM/T 2—2004 限量指标要求。

表 4 何首乌、玄参不同部位重金属平均含量(干重)

Table 4 Average contents of heavy metals in different parts of *Polygonum* and *Scrophulariaceae* (dry weight) (mg·kg⁻¹)

种类	部位	Cr	Cu	As	Cd	Pb
何首乌	块根	14.65	0.392	0.160	0.026	0.542
	茎	28.51	0.867	0.772	0.222	3.704
	叶	54.01	1.132	0.358	0.208	2.473
	均值	21.46	0.546	0.345	0.091	1.822
玄参	块根	11.65	1.509	0.228	0.381	0.088
	茎	88.76	2.023	0.428	1.231	3.157
	叶	100.99	1.202	0.610	0.913	7.521
	均值	67.13	1.578	0.422	0.842	3.589

2.2 不同产地何首乌重金属含量特征

由表 5 可知,施秉何首乌块根、茎中 Cr 含量 24.53~52.79 mg/kg,平均 38.66 mg/kg;Cu 含量 0.481~0.989 mg/kg,平均 0.736 mg/kg;As 含量 0.067~0.595 mg/kg,平均 0.331 mg/kg;Cd 含量 0.044~0.182 mg/kg,平均 0.113 mg/kg;Pb 含量 0.158~4.444 mg/kg,平均 2.301 mg/kg;茎中 Cr、Cu、As、Pb 含量最高。As 含量差异最大,最大值为最小值的 8.88 倍,Cu、As、Cd 和 Pb 均达到 WM/T 2—2004 限量指标要求。

表 5 不同产地何首乌块根、茎中重金属平均含量(干重)

Table 5 Average contents of heavy metals in in roots and stems of *Polygonum* collected from different production places (dry weight) (mg·kg⁻¹)

产地	部位	Cr	Cu	As	Cd	Pb
施秉	块根	24.53	0.481	0.067	0.044	0.158
	茎	52.79	0.989	0.595	0.182	4.444
	平均值	38.66	0.735	0.331	0.113	2.301
都匀	块根	4.77	0.302	0.253	0.008	0.926
	茎	3.77	0.411	0.467	0.128	1.759
	平均值	4.27	0.356	0.360	0.068	1.342

都匀何首乌块根、茎中 Cr 含量 3.77~4.77 mg/kg,平均 4.27 mg/kg,Cu 含量 0.302~0.411 mg/kg,平均 0.356 mg/kg。As 含量 0.253~0.467 mg/kg,平均 0.3601 mg/kg。Cd 含量 0.008~0.128 mg/kg,最大值为最小值的 16 倍,平均 0.068 mg/kg,Pb 含量 0.926~1.759 mg/kg,平均 1.342 mg/kg,茎中 Cu、As、Cd、Pb 含量最高。Cu、As、Cd 和 Pb 均达到 WM/T 2—2004 限量指标要求。

综上所述,施秉何首乌除 As 以外,其余重金属含量均高于都匀何首乌,施秉、都匀何首乌 Cr 含量差异较大,其余重金属含量差异不大,何首乌两产地重金属含量均低于限量值。

2.3 何首乌、玄参不同部位重金属富集

何首乌和玄参不同部位重金属 Cr、Cu、As、Cd、Pb 含量见表 4。何首乌块根、茎、叶中 Cu、As、Cd 和 Pb 含量远低于限量值,说明何首乌对 Cu、As、Cd 和 Pb 的富集能力较低。Cr 和 Cu 的富集规律为叶>茎>块根,As、Cd 和 Pb 的富集规律为茎>叶>块根。玄参块根、茎、叶中 Cu 和 As 含量远低于限量值,各部位 Cd 以及叶中 Pb 超出限量,且平均含量高于限量值,说明玄参对 Cu 和 As 富集能力较低,对 Cd 富集能力较高,玄参叶对 Pb 的富集能力较高,各部位对 Cr、As、Pb 富集大小为叶>茎>块根,Cu 富集大小为茎>块根>叶,Cd 富集大小为茎>叶>块根。

4 结果与讨论

(1) 本试验主要研究高压密封罐、硝酸一次消解测定 5 种元素的方法,达到将复杂基质样品完全消解的要求。传统中药材中重金属检测参照检测方法:GB/T 5009.123—2003《食品中铬的测定》、GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》、GB/T 5009.13—2003《食品中铜的测定》、GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测定》、GB/T 5009.12—2003《食品中铅的测定》。对于重金属等元素的测定,以上标准面临消化条件多、检测仪器多、进行复杂基质样品的处理过程需要耗费大量人力、物力,不能实现现代检测技术要求的高效、快速、节能、安全的要求。而本试验所优化的方法是一种高效的样品处理方法,消除混酸带来的干扰,具有非常好的线性范围和检出限,可以满足多种元素同时测定的需要,测定结果准确可靠,这与张清海^[22]、王艳娇^[23]等的报道结果一致。

(2) 何首乌、玄参块根中 5 种重金属含量均略低于其它部位重金属含量,且 5 种重金属在何首乌中的含量均低于玄参中的含量。这可能与中药材生长的土壤类型及背景值,植株对土壤重金属的吸收及转运、同时也与中药材自身的生物学分子机制有关。

(3) 何首乌块根中 5 种重金属含量相比其它部位较低,且施秉何首乌块根、茎中 Cu、Cr、Cd 和 Pb 含量均高于都匀何首乌块根、茎中的含量。这可能与中药材生长的土壤类型及背景值以及选取的种植年限不一致有关。

(4) 何首乌、玄参不同部位对 Cr、Cd 的富集能力一致,Cr 表现为叶>茎>块根,Cd 表现为茎>叶>块根。Cd 含量在何首乌、玄参不同部位含量差异较大,以玄参块根中 Cd 含量最高,说明玄参块根比何首乌块根更容易富集 Cd。本试验只对贵州省何首乌、玄参块根、茎、叶中铬、铜、砷、镉、铅元素的含量分布特征做了探讨。重金属在土壤—植株每个部位的迁移转化中,根际吸收—运输—再分配这一环节,以及重金属在不同部位中富集、迁移转化过程中的生理、分子机制的研究是进一步需要重点研究的方向^[24]。

参考文献

1 李雪玲,戴云,崔秀明,等. 半夏中重金属和农药残留的测定[J]. 中成药, 2006,28(3):400~403.

2 李仕海,刘训红,曾艳萍,等. 不同产地太子参重金属含量检测[J]. 时珍国医国药, 2007,18(8):1 825~1 826.

3 张俊青,符乃光,赖伟勇,等. 海南广藿香等 4 种南药重金属含量研究[J]. 中国中药杂志, 2006,31(12):1 018~1 019.

4 褚卓栋,刘文菊,肖亚兵,等. 中草药种植区土壤及草药中重金属含量状况及评价[J]. 环境科学, 2010,31(6):1 600~1 607.

5 杜庆鹏,陈安珍,田金改,等. 中药材中重金属镉的快速检测方法研究[J]. 中国药事, 2011,25(8):776~778.

6 李正,杭悦宇,周义峰. 何首乌块根中砷、镉、汞和铅含量的检测

及其富集特性[J]. 植物资源与环境学报, 2005,14(2):54~55.

7 刘征辉,陈秋生,叶挺祥,等. 元素指纹图谱在藿香正气制剂质量评价中的应用[J]. 中成药, 2013,35(3):539~544.

8 王晃,李梦龙,谭洁萍,等. 用聚类分析建立鱼腥草注射液指纹图谱[J]. 成都中医药大学学报, 2002,25(4):47~49.

9 李敏,刘渝,周睿,等. 国内外有关中药重金属和砷盐的限量标准及分析[J]. 时珍国医国药, 2007,18(11):2 859~2 860.

10 张卫佳,陈家树,蒋其斌. 川产道地药材的重金属含量测定与分析[J]. 西北药学杂志, 2010,25(2):104~105.

11 李海华,刘建武,李树人,等. 土壤—植物系统中重金属污染及作物富集研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2000,34(1):30~34.

12 莲英,陶建生,冯怡,等. 中药制剂发展的回顾[J]. 中成药, 2000,22(1): 20~21.

13 洪薇,赵静,李超平. 中药重金属限量控制现状与对策[J]. 药物分析杂志, 2007,27(11):1 849~1 853.

14 聂黎行,金红宇,王钢力,等. 4 种中药注射液中重金属及有害元素残留量检测方法研究[J]. 中国中药杂志, 2008,33(23): 2 764~2 767.

15 孙楠,薛健. 中药中重金属测定的研究进展[J]. 中草药, 2005,36(12):1 907.

16 鲁照玲,姚洪,陈建敏. ICP—MS 对茶叶中 6 种重金属定量分析方法的研究[J]. 分析仪器, 2012(4):65~70.

17 刘红,林昌虎,张清海,等. 高压密封消解 ICP—MS 测定钩藤不同部位微量元素[J]. 贵州科学, 2013,31(6):34~38.

18 张清海,林绍霞,谭红,等. 黔南州不同茶区土壤和茶叶重金属污染区域的差异性[J]. 贵州农业科学, 2012,40(9):124~128.

19 刘红,张清海,林昌虎,等. 贵州钩藤不同产地钩、茎微量元素比较分析[J]. 贵州科学, 2013,31(6):41~44.

20 张清海,龙章波,林绍霞,等. 贵州名优茶产区土壤—茶叶中重金属污染及迁移[J]. 环境科学与技术, 2012,35(S1):85~88.

21 中华人民共和国商务部. WM/T 2—2004 药用植物及制剂[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.

22 张清海,廖朝选,林绍霞. 微波消解 ICP—MS 同时测定茶叶中的 35 种元素[J]. 贵州科学, 2012,30(6):40~44.

23 王艳娇,谢峰,李占彬,等. 密封消解 ICP—MS 测定果冻中 5 种重金属[J]. 贵州科学, 2012,30(6):45~47.

24 刘红,林昌虎,张清海,等. 贵州主要茶区土壤铬、铜、砷、镉、锌含量比较与评价[J]. 中国农学通报, 2014,30(4):210~214.