

树皮类中药材重金属含量的测评

★ 叶国华 (山东中医药高等专科学校 莱阳 265200)

摘要:目的:测定贵州产的2种中药材杜仲与黄柏重金属的含量,为树皮类中药材的质量控制提供更多的依据。方法:原子吸收光谱法和原子荧光光谱法。结果:样品中重金属的检出率较高,药材中Hg没有超标,Pb的超标率严重,其次是Cu的超标率也较严重,再次是Cd。结论:本研究所建立的方法具有简便、快速、准确、灵敏度高的优点,为不同种类的中药材中重金属含量测定提供了方法。

关键词:中药材;重金属;测评

中图分类号:R 284.1 **文献标识码:**B

中药是中医药学的瑰宝,以其丰富的资源、独特的疗效,越来越受到世界各国的青睐和重视。但是由于中药材受其生长环境的污染以及药材种类的自身特点^[1],都含有一定的有害重元素,如铅(Pb)、砷

(As)、汞(Hg)、铜(Cu)、镉(Cd)等。重金属是中药的重要污染物之一,国际上通常监控上述5种元素。现代科学已证明了重金属残留能够进入人体并与酶蛋白牢固结合,导致组织细胞出现结构和功能上的

偏差(RSD)分别为1.23%、1.48%和1.33%,均小于2%,说明本法具有良好的回收率,见表2~4。

表2 制剂中人参皂苷R_{g1}加样回收率试验结果

编号	样品含量/ μg	加入对照 品量/μg	实测量/ μg	回收率 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	106.50	115.50	219.71	98.02	97.25	1.23
2	106.50	115.50	216.55	95.28		
3	106.50	115.50	218.92	97.33		
4	106.50	115.50	220.38	98.60		
5	106.50	115.50	217.97	96.51		
6	106.50	115.50	219.40	97.75		

表3 制剂中人参皂苷Re加样回收率试验结果

编号	样品含量/ μg	加入对照 品量/μg	实测量/ μg	回收率 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	194.25	208.40	400.55	98.99	97.04	1.48
2	194.25	208.40	397.27	97.42		
3	194.25	208.40	393.42	95.57		
4	194.25	208.40	398.96	98.23		
5	194.25	208.40	393.13	95.43		
6	194.25	208.40	395.52	96.58		

表4 制剂中人参皂苷R_{b1}加样回收率试验结果

编号	样品含量/ μg	加入对照 品量/μg	实测量/ μg	回收率 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	378.25	410.40	773.67	96.35	96.87	1.33
2	378.25	410.40	779.25	97.71		
3	378.25	410.40	772.03	95.95		
4	378.25	410.40	783.89	98.84		
5	378.25	410.40	769.28	95.28		
6	378.25	410.40	776.71	97.09		

3 讨论

人为本方中君药,其有效成分以皂苷类为主。《中国药典》2005年版一部人参药材的含量测定以人参皂苷R_{g1}、人参皂苷Re和人参皂苷R_{b1}为指标,因此我们也选用了这三个成分作为制剂的质量控制指标,建立含量测定方法。

在提取纯化方法的研究中,比较了乙醚和氯仿脱脂的效果,结果表明采用氯仿脱脂处理后的样品杂质峰更少,且对人参皂苷R_{g1}、人参皂苷Re和人参皂苷R_{b1}的色谱峰均无干扰,因此最终确定采用氯仿脱脂。

参考《中国药典》2005年版一部人参的含量测定项下方法建立色谱条件,但对梯度洗脱的参数进行了调整,缩短了分析时间。经方法学考察,证明本法准确性与重现性较好,可以作为参茸养生酒的含量测定方法。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[S]. 北京:化学工业出版社,2005:7.
- [2] 管庆霞,吕邵娃,崔淑霞,等. HPLC法测定健心片中三七皂苷R₁和人参皂苷R_{g1}的含量[J]. 中医药学报,2006,34(1):12.
- [3] 夏晶,王钢力,季申,等. HPLC测定生脉注射液4种成分的含量[J]. 中成药,2006,28(1):27.

(收稿日期:2008-03-10)

损害^[2]。本文以贵州地道药材 GAP 药材生产示范基地(湄潭洗马乡)的杜仲与黄柏 2 种中药材为研究对象,对其所含 Pb, Cd, Hg, As, Cu 等重金属进行了测定分析,并对药材的药用安全性进行评价。

1 中药材中重金属含量的测定

1.1 药材概况

黄柏为芸香科植物黄皮树 *Phellodendron chinense* Schneid. 的干燥树皮。

杜仲为杜仲科植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliv. 的干燥树皮。

1.2 药材采样

每种药材采集重量不少于 0.5 kg。共采集药材 2 个,采回的药材样品用自来水洗净泥土,再用去离子水漂洗 3 次。晾干后置于烘箱中以 45 ℃ 烘至恒重。将烘干样用高速粉碎机进行粉碎,装入密封塑料袋待测。

1.3 样品重金属的分析方法

Pb: 石墨炉原子吸收光谱法。仪器型号: AAS800, 美国 PE 公司。分析方法: 称处理好的待测药材样品 0.5 g 于 250 ml 三角瓶中,先用少量水润湿,再加入混合酸(硝酸:高氯酸=4:1)10 ml,在电热板上加热回流,先低温加热至棕色烟冒尽后调高温加热,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色,继续加热至近干,取下冷却,用 1% 的硝酸定容到 50ml 容量瓶中,待测。分析方法来源:药样:GB/T5009.12-2003。

Cu: 火焰原子吸收光谱法。仪器型号: AAS800, 美国 PE 公司。分析方法同 Pb。分析方法来源:药样:GB/T5009.13-2003。

Cd: 石墨炉原子吸收光谱法。仪器型号: AAS800, 美国 PE 公司。分析方法同 Pb。分析方法来源:药样:GB/T5009.15-2003。

As: 原子荧光光谱法。仪器型号: AF-640, 北京瑞利分析仪器公司。分析方法: 称处理好的待测药材样品 0.25 g 于消化罐中,加入硝酸与双氧水混合(硝酸:双氧水=2:1)消化,微波消解,用 1% 的盐酸定容到 25ml 容量瓶中,待测。分析方法来源:药样:GB/T5009.11-2003。

Hg: 原子荧光光谱法。仪器型号: AF-640, 北京瑞利分析仪器公司。分析方法同 As。分析方法来源:药样:GB/T5009.11-2003。

1.4 质量控制

为保证测定结果的准确,在每批测定样品中插入 2 个标样[国家标准物质研究中心:小麦粉标样(CBW08513)],以检验结果的准确性及平行性。

药材样品 20 个,各分三批处理,每批加 2 个标样,2 个空白,2 个管理样,2 个回收率,10% 的平行。标准测定值见表 1,标准值与测定值之间的变异系数范围在 0.94~11.5,且同批的 2 个标样的测定值间的变异系数小于 10%,表明其平行性较好,能满足测定要求。回收率测定值范围见表 2。

表 1 药材质控样测定值(mg/kg)

元素	标准值	第一批		第二批		第三批	
		测定值	RSD(%)	测定值	RSD(%)	测定值	RSD(%)
Pb	1.00 ± 0.05	1.00/1.02	1.15	1.01/1.02	0.99	1.03/1.03	1.70
Cu	8.96 ± 0.59	8.68/8.88	1.63	8.90/9.10	1.14	9.20/9.45	2.66
Cd	0.023 ± 0.004	0.021/0.020	7.16	0.025/0.023	4.88	0.024/0.022	4.35
As	0.180 ± 0.049	0.145/0.150	12.0	0.160/0.158	7.33	0.182/0.193	3.78
Hg	0.017	0.015	8.84	0.014	13.7	0.015	4.24

表 2 药材加标回收率测定值

元素	第一批				第二批				第三批			
	本底值 /mg·kg ⁻¹	加入量 /μg	加标后 /mg·kg ⁻¹	回收率 (%)	本底值 /mg·kg ⁻¹	加入量 /μg	加标后 /mg·kg ⁻¹	回收率 (%)	本底值 /mg·kg ⁻¹	加入量 /μg	加标后 /mg·kg ⁻¹	回收率 (%)
Pb	0.30	20	40.9	105.0	0.46	20	36.6	92.6	1.98	20	41.5	104.1
	0.30	20	39.8	104.0	0.41	20	38.1	93.8	1.87	20	42.2	105.0
Cu	49.5	20	80.7	79.7	26.7	20	57.1	86.2	47.3	20	85.0	96.4
	50.6	20	79.2	79.9	25.8	20	58.3	86.0	46.7	20	84.5	94.7
Cd	0.48	0.2	0.91	103.4	0.10	0.2	0.50	96.8	1.16	0.2	1.54	77.6
	0.40	0.2	0.90	103.0	0.10	0.2	0.47	96.1	1.25	0.2	1.41	76.6
As	0.12	0.1	0.57	89.5	0.07	0.1	0.51	87.9	0.14	0.1	0.78	81.0
	0.13	0.1	0.58	91.4	0.08	0.1	0.51	88.3	0.14	0.1	0.78	81.0
Hg	0.03	0.04	0.19	88.8	0.00	0.04	0.23	99.1	0.03	0.04	0.29	96.0
	0.03	0.04	0.20	90.3	0.00	0.04	0.23	98.0	0.03	0.04	0.28	95.3

2 中药材药用安全性的评价

2.1 评价方法^[3,4]

超标率:

$$C_i(\%) = \left(\frac{n_i}{N_i} \right) \times 100\%, C_{\bar{x}}(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i$$

式中: C_i —某类污染物在某种药材中的超标率;
 $C_{\bar{x}}$ —各种药材平均超标率; n_i —某种药材的某类污染物超标样品数; N_i —某种药材采集的样品数; N —污染物种类数;

$$\text{污染指数: } I_i = \frac{P}{S} \quad \bar{I}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \quad I_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i$$

I_i —污染物污染指数; $\bar{I}_i$ —污染物在某种药材中的平均污染指数; I_i —各种药材综合污染指数; P —测定值; S —药材限量标准值; n —某种药材样品数; N —污染物种类数。

2.2 评价标准

采用国家对外经济贸易经济合作部 2001 年颁布的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中的

重金属限值评价药材重金属污染状况。评价标准: 元素 As 的标准限值 (mg/kg) ≤ 2.0 ; 元素 Hg 的标准限值 (mg/kg) ≤ 0.2 ; 元素 Cd 的标准限值 (mg/kg) ≤ 0.3 ; 元素 Pb 的标准限值 (mg/kg) ≤ 5.0 ; 元素 Cu 的标准限值 (mg/kg) ≤ 20.0 。

2.3 评价结果

2.3.1 以《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》为评价标准得到的结果 见表 3。

表 3 树皮类药材重金属含量评价结果

树皮类药材	项目	Pb	Cu	Cd	As	Hg
黄柏	平均值 (mg/kg)	1.86	12.0	0.051	0.095	0.023
	超标率		16.7%			
杜仲	平均值 (mg/kg)	3.36	11.7	0.311	0.134	0.031
	超标率	33.3%	8.33%	25%	16.7%	

2.3.2 药材重金属污染指数 用污染物在各类药材中的平均污染指数和各类药材中的综合污染指数来评价药材重金属的污染状况。

表 4 药材重金属平均污染指数及综合污染指数

药材种类	药材品种	Pb 平均污染指数	Cu 平均污染指数	Cd 平均污染指数	As 平均污染指数	Hg 平均污染指数	综合污染指数
树皮类	黄柏	0.372	0.601	0.170	0.047	0.113	0.261
	杜仲	0.673	0.584	1.04	0.067	0.153	0.503

3 讨论

本方法简单易行,测定结果真实可靠,能反映客观实际,可以作为种药材质量控制指标之一。如果能与药材基地土壤中重金属含量的测定相结合,找出它们之间的相关性,则对药材的质量控制将更为合理。

药材重金属污染状况。从表 4 可以看出,2 中药材中只有 Hg 没有超标。杜仲 Pb 的超标率严重高达 33.3%,其次是 Cd 的超标率也较严重达 25%,再次为 As 是 16.7%,Cu 为 8.33%。黄柏只有 Cu 超标,超标率为 16.7%,其它 4 种重金属没有检出超标。

从平均值可以看出,杜仲的重金属含量相对高于黄柏,可见药材的种类与植物本身对金属元素的

生物富集能力不同是重金属含量的主要影响因素。

从表 2、3 可以看出,黄柏中重金属 Pb、Cu、Cd、As、Hg 平均污染指数均小于 1;杜仲 Cd 平均污染指数大于 1, Pb、Cu、As、Hg 平均污染指数均小于 1。在药材综合污染指数评价中,两者的综合污染指数均小于 1。

参考文献

- [1] 卢进,申明亮. 中药材重金属含量与控制[J]. 中国中药信息杂志,1995,2(10):10.
- [2] 伊雄海,陆贻通. 川芎等 8 种中药材中农药及重金属残留状况研究[J]. 现代中药研究与实践,2004,28(3): 7.
- [3] 叶文虎. 环境质量评价[M]. 北京:高等教育出版社,1994:331.
- [4] 何峰. 重庆市农田土壤-粮食作物重金属关联特征与污染评价[J]. 西南农业大学博士论文,2004:124.

(收稿日期:2007-11-13)

专题征稿

《江西中医药》为中医药核心期刊,新设重点栏目《明医心鉴》,以介绍名老中医经验和中医临证心得为主,重点刊载中医关于疑难病的诊疗经验,要求观点、方法新,经验独到。涉及的病种主要有:小儿麻痹后遗症、红斑狼疮、类风湿性关节炎、慢性肾炎、哮喘、糖尿病、老年痴呆、高血压、中风、盆腔炎、萎缩性胃炎、癌症疼痛。欢迎广大中西医临床工作者不吝赐稿。