

# 测定不同产地宽筋藤中5种重金属

史生辉<sup>1</sup>, 董得喜<sup>2</sup>, 李生有<sup>1</sup>, 陈寒杰<sup>1</sup>, 芦永昌<sup>3</sup>

(1. 青海省人民医院药学部, 青海 西宁 810007; 2. 青海省海南州共和县中医院药械科, 青海 共和 813099; 3. 青海民族大学药学院, 青海 西宁 810007)

**摘要:** 目的 测定不同产地宽筋藤中5种重金属元素(铜、铅、镉、汞、砷)的含有量。方法 样品经微波消解后, 分别用原子吸收光谱(AAS)法测定铅、镉的含有量; 原子荧光光谱法(AFS)测定汞、砷的含有量; 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定铜的含有量。结果 各元素在各自范围内线性关系良好( $r > 0.9990$ ), RSD小于3%, 平均加样回收率92.0%~110.0%, 检出限均小于0.01 mg/kg。结论 该方法准确稳定, 重复性好, 可用于宽筋藤的质量控制。

**关键词:** 宽筋藤; 重金属; 微波消解; 原子吸收光谱法; 原子荧光光谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法

**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-1528(2018)08-1786-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.08.023

## Determination of five heavy metals in *Tinospora sinensis* from different growing areas

SHI Sheng-hui<sup>1</sup>, DONG De-xi<sup>2</sup>, LI Sheng-you<sup>1</sup>, CHEN Han-jie<sup>1</sup>, LU Yong-chang<sup>3</sup>

(1. Department of Pharmacy, Qinghai Provincial People's Hospital, Xining 810007, China; 2. Department of Pharmacy, Gonghe Hospital of Traditional Chinese Medicine, Gonghe 813099, China; 3. College of Pharmacy, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China)

**KEY WORDS:** *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr.; heavy metals; microwave digestion; atomic absorption spectrometry; atomic fluorescence spectrometry; ICP-OES

宽筋藤 *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr. 又名“勒哲”, 为防己科植物中华青牛胆的藤茎<sup>[1]</sup>。《晶珠本草》记载, 功效为祛风止痛、舒筋活络<sup>[2]</sup>, 主治风湿痹痛、风湿关节骨痛、坐骨神经痛、骨性关节炎、腰腿疼痛<sup>[3]</sup>, 常用于治疗腰肌劳损、肩周炎、风湿骨痛<sup>[4]</sup>, 是藏药常用药材。重金属通常指密度大于4.5 kg/dm<sup>3</sup>的金属或合金物质, 常见的对人类健康具有影响的重金属主要有铅、汞、镉、铜, 等, 砷为非金属元素, 通常在分析重金属污染时归入重金属进行分析阐述<sup>[5]</sup>。

近年来, 随着藏药材的独特疗效以及其国际地位的提升, 藏药质量日益受到人们的关注, 尤其是生长在土壤中的植物类药材均含不同种类的重金属元素, 重金属在人体内代谢缓慢, 容易积累, 对人体产生危害<sup>[6-7]</sup>。汞中毒严重影响人体的中枢神

系统, 使四肢麻痹如日本水俣病公害事件引起国际社会的广泛关注<sup>[8]</sup>; 砷过量影响细胞正常代谢, 孕妇体内砷超标会诱发畸胎, 流行病学已有充分证明无机砷是人类致癌的一个重要诱发因素<sup>[9]</sup>; 铅中毒可损伤免疫系统<sup>[10]</sup>及生殖细胞, 低水平暴露可使胎儿发育迟缓; 镉中毒引起肾脏功能损伤以及骨代谢异常如日本20世纪40年代痛痛病就是由镉中毒引起骨代谢异常<sup>[11]</sup>。因此, 重金属的检测对藏药质量和安全性评价有重要意义。通过测定重金属元素含有量, 可对宽筋藤安全性进行比较和评估, 为进一步开发利用宽筋藤提供科学依据。

### 1 仪器与材料

MARS6型微波消解仪(美国CEM公司); 725型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪、AA240Z型石墨炉原子吸收光谱仪(美国Agilent公司);

收稿日期: 2018-01-05

基金项目: 青海省基础研究计划项目(2016-ZJ-713)

作者简介: 史生辉(1983—), 男, 主管药师, 研究方向为中藏药质量控制。

AFS-8230型原子荧光光度仪(北京吉天仪器有限公司); VB20型赶酸装置(美国LabTech公司); AL204型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司); SL-500A型高速多功能粉碎机(浙江省永康市松青五金厂); KQ-300型超声清洗机(昆山市超声仪器有限公司)。浓硝酸优级纯; 超纯水(实验室自制); 氢氧化钾、硼氢化钾、硫脲、抗坏血酸均为分析纯; 铅单元素标准溶液[1 000 μg/mL, 批号GBW(E)080129]、镉单元素标准溶液[1 000 μg/mL, 批号GBW(E)080119]、汞单元素标准溶液[1 000 μg/mL, 批号GBW(E)080124]、砷单元素标准溶液[1 000 μg/mL, 批号GBW08611]、铜单元素标准溶液[100 μg/mL, 批号GBW(E)080122]。

宽筋藤2016年8月购自河北安国、安徽亳州、广西玉林、云南昆明以及青藏高原各地。10批药材详细信息及样品分布见表1、图1,由青海民族大学林鹏程教授鉴定为正品,标本存于青海民族大学药学院实验室。

表1 样品信息

Tab. 1 Information of samples

编号	来源	GPS		海拔/m	采样/购买时间
		经度	纬度		
S1	青海互助	101°57'34"	36°49'48"	2 220	2016.08
S2	青海循化	102°28'48"	35°51'00"	1 850	2016.09
S3	青海尖扎	102°01'48"	35°55'48"	2 224	2016.08
S4	云南昆明	—	—	—	2016.08
S5	西藏察隅	97°28'12"	28°40'12"	1 903	2016.08
S6	河北安国	—	—	—	2016.09
S7	安徽亳州	—	—	—	2016.09
S8	广西玉林	—	—	—	2016.08
S9	广西贺州	—	—	—	2016.08
S10	青海同仁	102°01'12"	35°31'12"	3 720	2016.08

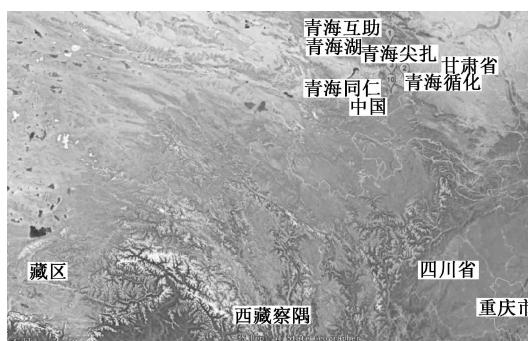


图1 样品分布图

Fig. 1 Samples point distribution

## 2 方法与结果

### 2.1 对照品制备及标准曲线 用ICP-ONE法测定

铜的含有量; 原子吸收分光光度法测定铅、镉的含有量; 原子荧光光谱法测定汞、砷的含有量, 分别精密量取标准品溶液各1 mL, 加2%硝酸溶液稀释成相应的质量浓度, 以质量浓度为横坐标(X), 相应吸收值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 结果见表2。

表2 各元素线性关系

Tab. 2 Linear relationships of various element

元素	回归方程	R <sup>2</sup>	检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )	定量限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
Pb	$Y = 0.0013X - 0.0006$	0.9997	0.005	0.0167
As	$Y = 145.3213X + 31.8136$	0.9994	0.010	0.0333
Hg	$Y = 1390.5027X + 18.6722$	0.9991	0.005	0.0167
Cd	$Y = 0.0408X + 0.0114$	0.9990	0.003	0.0100
Cu	$Y = 0.1779X + 0.0081$	0.9993	0.003	0.0100

2.2 供试品溶液制备 Pb、Cd、As、Cu供试品溶液, 取宽筋藤供试品粗粉1 g, 精密称定, 置凯氏烧瓶中, 加HNO<sub>3</sub>: HClO<sub>4</sub>=4:1混合溶液5~10 mL, 混匀, 瓶口加一小漏斗, 浸泡过夜。置电热板上加热消解, 保持微沸, 若变棕黑色, 再加HNO<sub>3</sub>: HClO<sub>4</sub>=4:1混合溶液适量, 持续加热至溶液澄清后升高温度, 继续加热至冒白烟, 直至白烟散尽, 消解液呈无色透明或略带黄色, 放冷, 转入50 mL量瓶中, 用2%硝酸溶液洗涤容器, 洗液合并于量瓶中, 并稀释至刻度, 摆匀, 即得。同时制备试剂空白溶液。

Hg供试品溶液, 取供试品粗粉1 g, 精密称定, 置凯氏烧瓶中, 加HNO<sub>3</sub>: HClO<sub>4</sub>=4:1混合溶液5~10 mL, 混匀, 瓶口加一小漏斗, 浸泡过夜。置电热板上, 于120~140℃加热消解4~8 h(必要时延长消解时间, 至消解完全), 放冷, 加4%硫酸溶液适量, 5%高锰酸钾溶液0.5 mL, 摆匀, 滴加5%盐酸羟胺溶液至紫红色消失, 转入25 mL量瓶中, 4%硫酸溶液洗涤容器, 洗液合并于量瓶中, 并稀释至刻度, 摆匀, 离心取上清液, 即得。同时制备试剂空白溶液<sup>[12]</sup>。

2.3 精密度试验 取宽筋藤样品9份, 每份2.0 g, 精密称定, 按“2.1”项下方法操作, 分3个水平添加混和对照品溶液, 每个水平重复3次, 分别以各元素测量值计算RSD(均小于3.0%), 表明仪器精密度良好。为验证方法准确度, 对宽筋藤中各元素做加标回收率试验, 各元素回收率为92%~110%, 表明该方法精密度良好, 符合各元素测定要求。结果见表3。

2.4 重复性试验 取同批样品(青海互助), 按

表3 各元素加样回收率试验结果 ( $n=3$ )Tab. 3 Results of recovery tests for various elements ( $n=3$ )

元素	原有量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	加入量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	测得量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%	平均回收率/%	平均 RSD/%
Pb	0.740	0.250	0.987 0	98.80	99.90	2.20
	0.740	0.500	1.232 0	98.40		
	0.740	1.000	1.744 0	100.50		
Cd	0.033	0.025	0.057 0	96.00	98.13	2.17
	0.033	0.050	0.082 6	99.20		
	0.033	0.100	0.132 2	99.20		
Hg	0.025	0.025	0.051 0	104.00	101.10	1.73
	0.025	0.050	0.074 8	99.60		
	0.025	0.100	0.124 7	99.70		
As	0.020	0.025	0.043 0	92.00	99.00	1.73
	0.020	0.050	0.067 5	95.00		
	0.020	0.100	0.031 0	110.00		
Cu	9.140	5.000	14.132 0	99.80	99.90	1.63
	9.140	10.000	19.150 0	100.10		
	9.140	15.000	24.120 0	99.87		

“2.2”项下方法制备供试品溶液6份，在“2.1”项条件下测定，Pb、Cd、Hg、As、Cu RSD值分别为1.03%、0.84%、1.45%、1.88%、1.26%，表明该方法重复性良好。

2.5 稳定性试验 取同批样品(青海互助)供试品溶液，按各自的标准曲线测定方法每隔0.5 h 测定1次，重复测定10次，Pb、Cd、Hg、As、Cu 荧光强度的变异系数分别为1.5%、1.8%、1.4%、1.3%、1.0% ( $n=10$ )，表明供试品溶液在5 h内稳定性良好。

2.6 检测结果 按“2.2”项下方法制备供试品溶液，测得样品宽筋藤中重金属Pb、Cd、As、Hg、Cu的含有量，结果见表4。

### 3 讨论

2015年版《中国药典》、《药用植物及制剂进

出口绿色行业标准》、美国膳食补充剂原料及WHO原料药限量值等不同国家对各重金属限度要求见表5。

表4 各元素含有量测定结果 (mg/kg)

Tab. 4 Results of content determination of various elements (mg/kg)

样品	铅	砷	汞	镉	铜
S1	0.74	0.076	0.018	0.046	9.90
S2	0.80	0.087	0.054	0.031	9.51
S3	0.71	0.056	0.022	0.031	9.26
S4	0.56	0.016	0.027	0.034	10.56
S5	0.75	0.017	0.012	0.033	9.14
S6	0.70	0.200	0.011	0.038	9.43
S7	0.60	0.030	0.055	0.034	7.91
S8	0.53	0.066	0.047	0.026	5.69
S9	0.66	0.074	0.035	0.044	12.11
S10	0.71	0.025	0.046	0.032	8.63

表5 中草药重金属标准限量值 (mg/kg)

Tab. 5 Limits for heavy metals in herbs controlled (mg/kg)

重金属	铅	砷	汞	镉	铜
《中国药典》限量值	5	2	0.2	0.3	20
药用植物及制剂进出口绿色行业标准限量值 <sup>[13]</sup>	5	2	0.2	0.3	20
新加坡药政管理中心限量	20	5	0.5	—	150
德国 <sup>[14]</sup>	5	—	0.1	0.2	—
加拿大 <sup>[15]</sup>	10	5	0.2	0.3	—
美国膳食补充剂原料限量值 <sup>[4]</sup>	10	5	0.2	0.3	—
WHO原料药限量值 <sup>[15]</sup>	10	—	—	0.3	—

结果显示10批药材中铅、砷、汞、镉、铜元素含有量均未超过2015年版《中国药典》、《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》及美国膳食补

充剂原料、新加坡、德国、加拿大及WHO原料药重金属限度要求限量标准。

然而，各批次药材均不同程度的含有此类重金

属元素，铅的累积主要在植物根部，向地上部分转移的量很少，宽筋藤的主要药用部位为防己科植物中华青牛胆的藤茎<sup>[16]</sup>，因此铅含有量在药材中的差异较小；镉在农作物中易富集，但宽筋藤中含有量较低且差异较小，可能考虑与植物自身遗传特性以及生长环境相关；汞、砷含有量在植物生态环境土壤中的含有量与茎叶中含有量有显著相关性<sup>[17]</sup>，样品中汞、砷含有量虽未超标，但略有差异。

藏药宽筋藤重金属含有量与其生长环境、加工和自身遗传特性等有关<sup>[18-19]</sup>，降低重金属带来的健康风险，需要从环境保护、土壤污染防治、加工储存等环节加大宣传和监管力度，通过本研究发现宽筋藤重金属含有量较低，具有较高的开发利用价值，为藏药宽筋藤质量控制及合理开发提供理论支持。

## 参考文献：

- [ 1 ] 帝玛尔·丹增彭措,毛继祖译. 晶珠本草[M]. 上海科学技术出版社, 2012; 329.
- [ 2 ] Zeng C Y, Wu F R, Dai W B, et al. Effects of *Tinospora sinensis* on joint swelling and histopathology of spleen in rats with rheumatoid arthritis[J]. *J Chin Med Mat*, 2017, 40(2): 462-465.
- [ 3 ] Wu F R, Zeng C Y, Dai W B, et al. Analgesia and anti-inflammation effects of *Caulis tinosporae sinensis* aqueous extract[J]. *Chin Arch Tradil Chin Med*, 2016, 34: 1775-1777.
- [ 4 ] Wu F R, Zeng C Y, Dai W B, et al. Pharmacological effects of *Tinospora sinensis* and research progress in its clinical application[J]. *Chin Lic Pharm*, 2014, 11(12): 37-40.
- [ 5 ] 何清彦. 10种药食两用中药材外源性有毒有害物质残留研究[D]. 长沙: 湖南中医药大学, 2016.
- [ 6 ] Singh S S, Pandey S C, Srivastava S, et al. Chemistry and medicinal properties of *Tinospora cordifolia* (Guduchi) [J]. *Indian J Pharmacol*, 2003, 35: 83-91.
- [ 7 ] 李向宏, 郑国璋. 土壤重金属污染与人体健康[J]. 环境与发展, 2016, 28(1): 122-124.
- [ 8 ] 王盛吉. 日本熊本县水俣病公害问题研究(1956年-1959年)[D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- [ 9 ] 刘欣璐. 自噬与EMT在亚砷酸钠所致肝细胞恶性转化中的作用及分子机制[D]. 南京: 南京医科大学, 2017.
- [ 10 ] Zhang J, Yan C L, Hou Y, et al. Influences of chrysophanol on immune function of lead poisoning mice[J]. *Chin Pharmacol Bull*, 2014, 30(5): 696-700.
- [ 11 ] 易宗娓, 何作顺. 镉污染与痛痛病[J]. 职业与健康, 2014, 30(17): 2511-2513.
- [ 12 ] 中华人民共和国国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015年版四部[S]. 北京: 化学工业出版, 2015: 205.
- [ 13 ] 中华人民共和国外经贸行业标准药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 中国经贸, 2001, 3(7): 11-12.
- [ 14 ] Klabelitz L, Sievers H. Contaminants of medicinal and food herbs with a view to EU regulations[J]. *Innov Food Technol*, 2004(11): 25.
- [ 15 ] Hong W, Zhao J, et al. Strategies and current status on limit control of heavy metals in traditional Chinese medicine[J]. *Chin J Pharm*, 2007(11): 1849-1853.
- [ 16 ] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 20.
- [ 17 ] Kimpe C R D, Morel J L. Urban soil management: A growing concern[J]. *Soil Sci*, 2000, 165: 31-40.
- [ 18 ] 先惠, 王爱平. 中药材中重金属污染现状以及防治措施[J]. 微量元素与健康研究, 2013, 30(4): 24-25.
- [ 19 ] 常晓红, 李静. 浅论中药与重金属[J]. 中国药业, 2011, 20(10): 79-80.