

ICP-MS 测定 10 种药材中 8 种无机元素的含量及其统计分析

刘洋¹, 郭美玲², 杜雪³, 徐飞^{2*}

(1. 吉林农业大学, 长春 130118; 2. 吉林省药品检验所, 长春 130033;
3. 长春中医药大学, 长春 130117)

[摘要] **目的:**测定不同来源的穿山龙、地榆、莪术、藁本、麻黄根、山豆根、威灵仙、土木香、薤白、紫菀 10 种药材中砷 (As), 钡 (Ba), 镉 (Cd), 铬 (Cr), 铜 (Cu), 汞 (Hg), 镍 (Ni), 铅 (Pb) 8 种重金属及有害元素的含量, 建立相应的基础数据库, 以便对上述元素外暴露水平进行安全性评估。**方法:**采用微波消解法对样品进行前处理, 以钪 (Sc), 锗 (Ge), 铟 (In), 铋 (Bi) 为内标, 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对 10 种药材进行重金属含量测定。**结果:**样品中所测 8 种元素的含量大多数在限定范围内。不同品种元素含量各有差异, 威灵仙和紫菀大部分元素含量高于其他药材品种。除汞和镉与其他元素之间几乎无相关性外, 铬、镍、砷、铜、铅、钡 6 种元素相互之间大部分呈极显著正相关。**结论:**药材中重金属及有害元素含量受多种因素影响, 如产地、环境、土壤等, 需要对其加强监管控制和严格规范, 以保证中药材质量的品质及用药安全; 该数据库的建立可为中药安全性标准的制定提供参考依据。

[关键词] 电感耦合等离子体质谱法; 中药材; 重金属; 有害元素; 安全性; 方法学考察; 箱形图

[中图分类号] R22; R282; R284; R931; C37 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)20-0038-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20181805

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.r.20180702.0915.008.html>

[网络出版时间] 2018-07-03 17:33

Determination of Eight Inorganic Elements in Ten Chinese Medicinal Materials by ICP-MS and Its Statistical Analysis

LIU Yang¹, GUO Mei-ling², DU Xue³, XU Fei^{2*}

(1. Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

2. Jilin Institute for Drug Control, Changchun 130033, China;

3. Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

[Abstract] **Objective:** To determine the contents of arsenic (As), barium (Ba), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), mercury (Hg), nickel (Ni), lead (Pb) and harmful elements in 10 kinds of Chinese medicinal materials (Dioscoreae Nipponicae Rhizoma, Sanguisorbae Radix, Curcumae Rhizoma, etc) from different sources, establish the corresponding basic database for safety assessment of exposure level of the above elements. **Method:** The samples were pretreated by microwave digestion, and scandium (Sc), germanium (Ge), indium (In) and bismuth (Bi) were used as internal standards. The content of heavy metals was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Result:** Most of these 8 elements determined in samples were within the limits. The contents of elements in different varieties were different, and the contents of most elements in Clematidis Radix et Rhizoma chinensis and Asteris Radix et Rhizoma were higher than those in other species. Except for almost no correlation between Hg and Cd with other elements, the 6

[收稿日期] 20180116(019)

[基金项目] 国家药典委员会项目(ZG-2016-1)

[第一作者] 刘洋,在读硕士,从事中药学研究,E-mail:729099440@qq.com

[通信作者] *徐飞,硕士生导师,从事中药分析、中药标准等方面的研究,Tel:0431-80833310,E-mail:1367955483@qq.com

elements of Cr, Ni, As, Cu, Pb and Ba almost had significant positive correlation with each other. **Conclusion:** Exceeding the standard of heavy metals in medicinal herbs is affected by many factors, such as origin, environment, soil, etc; which needs to be strengthened to supervise and control strictly and ensure the quality and safety of medicinal herbs. The establishment of this database provides a reference for formulation of safety standards of Chinese medicines.

[**Key words**] inductively coupled plasma mass spectrometry; Chinese herbal medicines; heavy metals; harmful elements; safety; methodological investigation; box-plot

中药作为天然药物,因其疗效较可靠、毒副作用较小、使用相对安全等特点而越来越受到人们的青睐,但中药在种植、生产、加工等过程中,由于自身对重金属的富集吸收^[1]或栽培的土壤中金属元素含量过高,成长过程中施加的化肥、农药被污染等情况可能会引入金属元素,导致金属元素残留量异常增加,这也使得中药材存在不同程度的重金属污染情况^[2]。铅、镉、砷、汞、铜等重金属及有害元素污染是影响中药材及其饮片安全使用的重要因素之一,镍、铬、钡等重金属元素含量过高则会带来潜在危害。

药材中的微量元素常作为评价药材质量的特征指标之一,目前对中药的重金属测定方法主要有原子荧光光谱法(AFS),原子吸收光谱法(AAS),电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[3]。但 AFS 和 AAS 存在分析速度慢、检出限高且难以达到分析要求,而 ICP-MS 具有灵敏度高、干扰小、线性范围宽、检出限低和可同时测定多种元素等特点,是现代科学研究和生产中的一种重要分析手段,也是当前国内外普遍采用的一种痕量元素分析工具^[4-5]。本实验选取了 10 种常用中药材,通过 ICP-MS 测定其重金属及有害元素的含量,以期为中药材重金属及有害元素的限量标准制定和安全性评价提供数据支撑^[6]。

1 材料

7700 系列电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司),Milli-Q 型超纯水制备系统(美国密理博公司),MARS 240/50 型微波消解仪(美国 CEM 公司),BS124S 型电子分析天平(德国赛多利斯公司),6202 型高速粉碎机(台湾欣镇企业有限公司)。

铅、镉、砷、汞、铜、镍、铬、钡元素标准溶液[中国计量科学研究院,批号依次为 GBW08619-16063, GBW08612-16073, GBW08611-15084, GBW08617-16083, GBW08617-16083, GBW(E)080128-16041, GBW08614-16042, GBW(E)080243-16062, 质量浓度 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 0.1, 1.0, 0.1 g·L⁻¹], 铕、

铈、铟、铋混合内标溶液(美国安捷伦科技有限公司,批号 23-170VYY2,质量浓度 1 g·L⁻¹),金元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号 GSB04-1715-2004,质量浓度 1 g·L⁻¹),水为去离子水,浓硝酸为优级纯,其他试剂均为分析纯。10 种不同药材均按野生、基地、市售来源采集,产地包括湖南、甘肃、贵州等,经吉林省药品检验所温立义副主任药师鉴定,均符合 2015 年版《中国药典》(一部)的相关项下要求,具体信息见表 1。

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 工作条件 等离子功率 1.5 kW,等离子体气流速 15.0 L·min⁻¹,辅助气流速 1.0 L·min⁻¹,载气流速 1.0 L·min⁻¹,采样深度 8.0 mm,样品提升速率 1.0 mL·min⁻¹,预混室温度 2 ℃。

2.2 对照品溶液的制备 分别精密量取 Pb, As, Cd, Hg, Cu, Ni, Cr, Ba 单元素标准溶液适量,用 10% 硝酸溶液稀释,制成每 1 mL 分别含元素 Pb, As, Cd, Hg, Cu, Ni, Cr, Ba 为 2, 1, 0.1, 0.1, 10, 10, 10, 10 μg 的混合溶液,作为标准储备液。精密量取该标准储备液适量,用 5% 硝酸溶液稀释,配成含 Pb 元素质量浓度为 10, 20, 40, 60, 80 μg·L⁻¹,含 Cd, Hg 元素质量浓度为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 μg·L⁻¹,含 As 元素质量浓度为 5, 10, 20, 30, 40 μg·L⁻¹,含 Cu 元素质量浓度为 50, 100, 200, 300, 400 μg·L⁻¹,含 Ni, Cr, Ba 元素质量浓度为 10, 50, 100, 150, 200 μg·L⁻¹ 的系列混合溶液,作为对照品溶液,临用配制。

2.3 内标溶液的制备 精密量取 Sc, Ge, In, Bi 混合内标溶液适量,加水稀释,制成每 1 mL 各含 1 μg 的混合溶液。

2.4 供试品溶液的制备 取药材粗粉 5.0 g,精密称定,置聚四氟乙稀消解管内,加入硝酸 8 mL,混匀,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置微波消解仪中消解。消解完全后,消解液冷却至 < 60 ℃,取出消解管,放冷,将消解液转入 100 mL 量瓶中,用少量水洗涤消解管 3 次,洗液合并于量瓶中,加入 1 mg·L⁻¹金元素标准溶液 200 μL,用水稀释至刻度,

表 1 10 种药材样品的信息

Table 1 Information of 10 kinds of medicinal herbs from different sources and different habitats

药材	批次/批	来源	产地(批次编号)
穿山龙	16	野生	柳河县[草房沟(1),三源浦大铁炉(2),孤山子镇(3),五道沟(4);通化市佐安村(5)];通化县[二密镇(6),三棵榆树镇(7),果松镇(11),东来乡(12)];长春市莲花山(8,14);集安市清河镇(9);白城市微波站(10);辽宁省宽甸满族自治县太平哨(13);山西(15);黑龙江(17)
	29	基地	辽宁省[岫岩县(18~22),新宾县(23~27),清原(28,29),彰武县(42),阜新市(43),西丰(45,46)];河北省承德(30~34,44);河北隆化县(40);吉林省永吉县(41);陕西商洛(47,48);吉林敦化(16,49,50)
	5	市售	安徽省亳州市[盖店(35),高大庄(36),朱家庄(37),计庄(38),姜屯村(39)]
地榆	21	野生	通化市[佐安村葡萄沟(1),金厂镇前进村(3),微波站(17)];柳河县[三源浦镇大铁炉(2),圣水镇(14),凉水镇(19)];通化县[二密镇(4),光华镇(5),孤山子镇(6),东来乡(7),大泉原镇(18)];辽宁省[宽甸县大屏哨(8),新宾县(9,15)];甘肃(22,23);集安市清河镇(10);二道江区鸭园镇(11);白山市太安(12);长春市莲花山(13);临江市苇沙河(16)
	19	基地	河北[沙河市(33),邢台内丘县(34)];辽宁锦州(35); 甘肃(24)[定西(38~41),彰县(36),渭源(37),陇西(42~44),清水(45~47)];山东莒县(48~50)
	10	市售	贵州省龙里县(20,21);辽宁省抚顺市[台家沟(25),七道沟(26),梁家沟(27),英得村(28),蔡家沟(29),金家沟(30),荒地沟村(31),二道沟(32)]
莪术	22	基地	福建(22); 广西(19,20,24)[玉林(21,33,34,47,48),梧州(43),南宁(45)]; 云南省(23)[盐津县(35~39),通海县(42)];贵州安顺市(44);浙江台州(46);四川温江(49,50)
	28	市售	湖南(1);甘肃(2);贵州(3);陕西(4);浙江(5);青海(6);西藏(7);安徽(8);内蒙古(9);四川(10);湖北(11);广东(12);福建(13);宁夏(15);江西(16);新疆(17);云南(18); 广西(14)柳州市[上对村(25),老村(26),新安村(27),龙桥村(28),王家村(29),花果山(30),石桥村(31),新村(32),那磨村(40),水城(41)]
藁本	3	野生	甘肃(18);新疆(19);东北(20)
	17	基地	辽宁省丹东市[长安镇(35~37),鸡冠山镇(40~42),东唐镇(45~47)];辽宁省昭苏县(38,39); 新疆省(21)伊犁州[霍城县(43,44),伊宁县(48~50)]
	30	市售	河北(1,5);四川(2);山东(3,16);吉林(4);福建(6);宁夏(7);西藏(8);河南(9,15);山西(11);辽宁(12);内蒙古(13);天津(14);安徽(17); 陕西省(10)渭南市[郝家沟(22),田家坡(23),马家村(24),下辛村(25),西陈村(26),蔡家村(27),灯塔村(28),东张村(29),周坡村(30),西刘村(31),枣塔沟(32),张六村(33),毛东庄(34)]
麻黄根	1	野生	吉林(34)
	15	基地	青海(36);河北承德(37~39);内蒙古呼伦贝尔(40~44);开鲁(45~47);甘肃定西(48);河北张家口(49);内蒙古赤峰(50)
	34	市售	江西(1,27);黑龙江(2);云南(3);陕西(4,15,28);西藏(5);河南(6);浙江(7);宁夏(8);安徽(9);贵州(10);山东(11);甘肃(12,30);江苏(13);山西(14);湖北(16);广州(17);辽宁(18,24);新疆(19);吉林(20,31);成都(21);河北(22,32);天津(23);广西(25);内蒙古(26,35);亳州(29);安图(33)
山豆根	21	基地	广西(30)[柳州(31),百色(32,38~41),田阳(33),佛山(34)大新(35)];黑龙江[铁力(36,37),延寿(45~50)];辽宁开原(42~44)
	29	市售	吉林(1);江苏(2);河北(3);湖南(4);贵州(5);宁夏(6);江西(7);河南(8,10);山西(9);辽宁(11);西藏(12);青海(13);甘肃(14);浙江(15);四川(16);广东(17);广州(18);安徽(19);新疆(20);湖北(21,24);内蒙古(22);黑龙江(23);广西(25)云南(26);陕西(27);山东(28);福建(29)
土木香	10	基地	河北省[安国市伍仁桥乡(41~46),博野(47),清苑(48),定州(49),新乐(50)]
	40	市售	江西(1,25);宁夏(2);甘肃(3,14);广西(4,38);新疆(5);安徽(6);青海(7);江苏(8,33);西藏(9);成都(10);陕西(11,16);亳州(12);云南(13,36);内蒙古(15);四川(17,23);河南(18,20);山西(19,24);山东(21);广东(22,35);贵州(26);湖南(27,39);浙江(28,32);福建(29);湖北(30,31);河北(34,37,40)
威灵仙	11	野生	通化市[佐安村(20),金厂镇(22),二道江区鸭园镇(23)];通化县[二密镇(21),东来乡(24),光华镇(25),朝阳林场(26),果松镇(27)];集安市清河镇(28,29);广西丹霞地貌(30)
	20	基地	吉林省汪清县(31);辽宁[丹东(32),清源(33,49,50),新民(34),辽中(35),抚顺(36~39),鞍山(45,46)];黑龙江[佳木斯(40,41),同江(42~44)];吉林延吉(47,48)

续表 1

药材	批次/批	来源	产地(批次编号)
薤白	19	市售	贵州(1,10);广州(2);福建(3);四川(4);安徽(5);广东(6);湖南(7);广西(8);内蒙古(9);云南(12,15);江西(13);江苏(14);浙江(16);陕西(17);河南(18);湖北(11);新疆(19)
	4	野生	通化市[环通乡长流(35),柳河县三源浦(36),金厂镇(37)];通化县(38)
	12	基地	江苏(39,40);吉林大安市(41);河南[汝州市(42),安阳市(43),新乡市(44)];福建宁德(45);山东枣庄(46,47);湖北黄冈(48,49);辽宁鞍山市岫岩(50)
紫菀	34	市售	山东(1,31);黑龙江(2,19);成都(3);福建(4);江苏(5);亳州(6);安徽(7);辽宁(9,22);河南(10,24);吉林(11,29);浙江(12);天津(13);海南(14);云南(15);山西(8,16);安国市(17);河北(18);四川(20);广东(21);甘肃(23);湖北(25);西藏(26);陕西(27);江西(28);内蒙古(30);宁夏(32);湖南(33);贵州(34)
	8	野生	通化市佐安村葡萄沟(1);柳河县草房沟鹿场(2);二道江区鸭园镇向阳村(3);通化县[东来乡(4),三棵榆树双喜岭隧道(9),马当(13)];辽宁新宾红升乡(8);河北(14)
	29	基地	河北省[博野县(23~26),安国市(27~31)];安徽省亳州市十九里镇(32~36);河北[商丘(37),安国(38,44,45),无极(39),定州(40),清苑(42,43)];安徽[蒙城县(5);涡阳(41)];内蒙古宁城(46);黑龙江[伊春(47,48),木兰(49,50)]
	13	市售	河北省沧州市[小街子村(6),北枣林村(7),老庄子村(10),高屯村(11),小王庄(12),线庄村(15),前码头村(16),赵官村(17),郭家沟村(18),吕寺村(19),后白马村(20),尹庄子村(21)];河北省博野县(22)

摇匀,作为供试品溶液。同法制备空白溶液。测定时供试品溶液和内标溶液分别从蠕动泵的样品管和内标管中进样。

2.5 方法学考察

2.5.1 线性关系考察

精密量取 2.2 项下的标准储备液,加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 金单元素标准溶液 $200 \mu\text{L}$,用 5% 硝酸溶液稀释,制成每 1 mL 分别含 Pb 元素 10,20,40,60,80 ng,含 Cd, Hg 元素 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ng, 含 As 元素 5, 10, 20, 30, 40 ng, 含 Cu 元素为 50, 100, 200, 300, 400 ng, 含 Ni, Cr, Ba 元素 10, 50, 100, 150, 200 ng 的标准溶液,按 2.1 项下条件测定,以质量浓度为横坐标,响应值为纵坐标,绘制标准曲线,见表 2。

表 2 各元素的线性关系考察

Table 2 Investigation of linear relation of each element

元素	回归方程	r	线性范围 $/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	检出限 $/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Pb	$Y=0.0136X+0.0045$	0.9999	0~80	0.02236
Cd	$Y=0.0023X+0.0003$	1.0000	0~4	0.00150
As	$Y=0.0060X+0.0033$	1.0000	0~40	0.01356
Hg	$Y=0.0014X+0.0002$	0.9996	0~4	0.00856
Cu	$Y=0.0254X+0.0076$	1.0000	0~400	0.05132
Ni	$Y=0.0094X+0.0023$	0.9997	0~200	0.01889
Cr	$Y=0.0011X+1.5088$	0.9992	0~200	0.04160
Ba	$Y=0.0014X+0.0023$	0.9997	0~200	0.01321

2.5.2 精密度试验

取含 Pb $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含 Cd, Hg 各 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含 As $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含 Cu $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含 Ni, Cr, Ba 各 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合对照溶液,按 2.1 项下条件连续测定 6 次,结果 Pb, As, Cd, Hg, Cu, Ni, Cr, Ba 元素平均质量浓度分别为 42.86, 20.59, 2.165, 2.335, 208.3, 103.4, 102.7, 105.1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 分别为 1.6%, 1.2%, 1.0%, 0.9%, 1.0%, 1.0%, 1.1% 和 0.9%, 表明仪器精密度良好。

2.5.3 重复性试验

取同一批样品 6 份,按 2.4 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下条件测定,计算 Pb, Cd, As, Hg, Cu, Cr, Ni, Ba 元素的平均质量分数分别为 0.67, 0.10, 0.24, 0.01, 4.77, 3.03, 2.84, 129.44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, RSD 依次为 3.6%, 3.8%, 2.8%, 3.6%, 2.6%, 3.0%, 2.8%, 2.0%, 表明该方法的重复性良好。

2.5.4 加样回收率试验

精密称取已知各元素含量的样品 9 份,等分为 3 组,各组分别精密加入各元素质量 40%, 60%, 80% 的混合对照品溶液,按 2.4 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下条件测定,计算 Pb, As, Cd, Hg, Cu, Ni, Cr, Ba 元素的平均加样回收率 75.97% ~ 102.57%, RSD 1.1% ~ 3.7%, 符合定量分析的要求。

2.6 样品的测定和统计分析

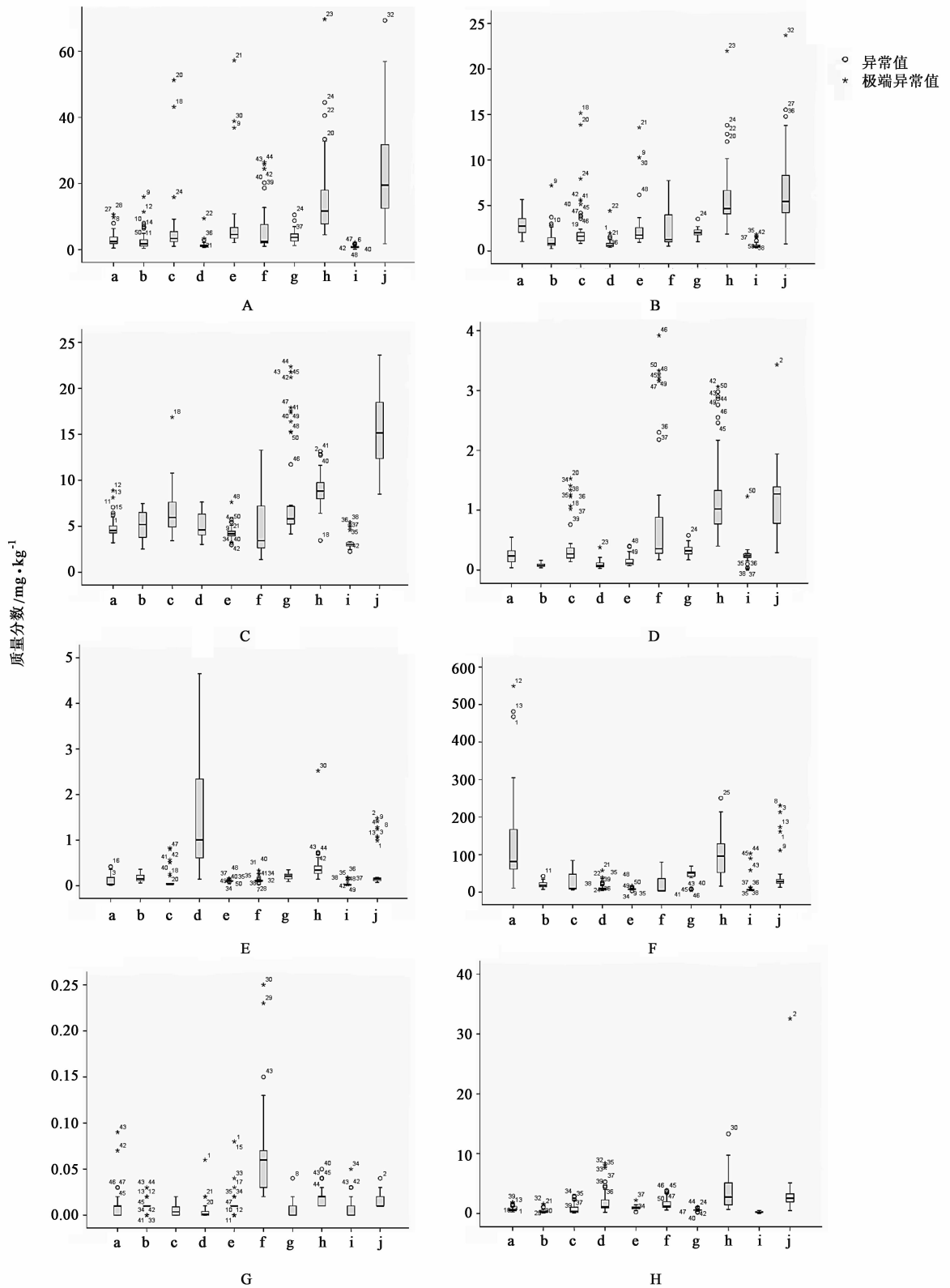
由于各药材所测数据结果较离散,为了更好的分析数据结果,采用 SPSS 19.0 软件对数据结果进行统计学分析,见表 3。对所测数据制作了箱形图,以便更加直观地反映

各元素的样品异常值情况,见图 1。分析各组数据 的相关性,见表 4。

表 3 各元素在 10 种药材中质量分数的均值、标准偏差、最大值、最小值和中位值

Table 3 Mean, standard deviation, maximum value, minimum value and median value of contents of 8 elements in 10 kinds of Chinese medicinal herbs

元素	参数/单位	地榆	穿山龙	藁本	莪术	麻黄根	山豆根	土木香	威灵仙	薤白	紫菀
Cr	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.04	2.80	5.74	1.40	7.35	6.07	3.91	15.50	0.82	22.87
	标准差	2.16	2.99	8.99	1.28	9.93	6.64	1.92	12.15	0.43	14.73
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.42	1.70	3.35	1.07	4.57	2.46	3.70	11.69	0.67	19.48
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.42	0.37	0.97	0.65	2.11	0.98	1.21	4.46	0.12	1.74
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	10.60	15.98	51.28	9.41	57.25	26.40	10.51	69.70	2.13	69.36
Ni	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.86	1.21	2.54	0.79	2.53	2.04	2.58	6.02	0.64	6.76
	标准差	1.11	1.15	2.86	0.62	2.47	0.44	2.17	3.59	0.37	4.41
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.75	0.81	1.63	0.60	1.75	2.00	1.27	4.67	0.49	5.44
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.04	0.26	0.83	0.39	0.96	1.03	0.54	1.86	0.36	0.78
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	5.66	7.20	15.16	4.41	13.57	3.52	7.74	21.98	1.81	23.70
Cu	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.79	5.04	6.56	5.02	4.31	4.87	8.33	9.05	3.13	15.27
	标准差	1.07	1.47	2.35	1.24	0.79	2.69	5.48	1.71	0.61	3.62
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.53	5.19	5.95	4.59	4.18	3.43	5.80	8.82	3.01	15.16
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.20	2.52	3.43	3.02	2.95	1.37	4.16	3.45	2.24	8.49
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	8.88	7.48	16.86	7.63	7.63	13.27	22.37	13.14	5.43	23.62
As	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.24	0.08	0.41	0.09	0.14	0.86	0.34	1.24	0.25	1.15
	标准差	0.12	0.03	0.37	0.06	0.08	1.02	0.08	0.73	0.16	0.56
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.24	0.07	0.27	0.07	0.12	0.36	0.32	1.02	0.24	1.27
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.04	0.04	0.14	0.03	0.07	0.17	0.17	0.40	0.02	0.29
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.55	0.16	1.53	0.38	0.40	3.92	0.58	3.06	1.23	3.43
Ba	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	129.95	19.42	25.36	11.64	8.05	20.64	42.22	99.18	10.99	41.55
	标准差	121.21	7.60	24.25	10.13	2.63	27.56	19.34	52.03	19.31	48.36
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	81.63	18.23	10.18	8.05	7.70	3.22	51.29	96.81	5.86	27.27
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	10.66	7.47	5.99	3.85	2.99	1.80	4.51	15.87	3.70	12.53
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	549.34	42.34	84.62	57.54	16.74	79.90	69.18	254.96	104.49	234.84
Cd	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.10	0.17	0.12	1.64	0.11	0.12	0.21	0.41	0.03	0.29
	标准差	0.12	0.08	0.22	1.33	0.02	0.06	0.06	0.34	0.04	0.39
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.03	0.15	0.03	1.01	0.10	0.10	0.21	0.35	0.02	0.15
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.01	0.06	0.02	0.14	0.06	0.05	0.09	0.14	0.02	0.07
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.42	0.36	0.83	4.65	0.16	0.33	0.35	2.52	0.18	1.48
Pb	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.67	0.37	0.77	1.97	0.95	1.61	0.59	3.61	0.20	3.09
	标准差	0.38	0.32	0.82	1.94	0.32	0.88	0.17	2.93	0.11	4.38
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.58	0.26	0.38	1.12	0.92	1.20	0.57	2.76	0.19	2.55
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.25	0.08	0.07	0.18	0.24	0.56	0.19	0.64	0.00	0.45
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.86	1.60	2.91	8.36	2.22	3.83	1.07	13.31	0.47	32.59
Hg	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.02	0.01	0.01
	标准差	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01
	中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.02	0.00	0.01
	极小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
	极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.09	0.03	0.02	0.06	0.08	0.04	0.25	0.05	0.05	0.04



A. Cr; B. Ni; C. Cu; D. As; E. Cd; F. Ba; G. Hg; H. Pb; a. 地榆; b. 穿山龙; c. 藁木; d. 莪术; e. 麻黄根; f. 山豆根; g. 土木香; h. 威灵仙; i. 薤白; j. 紫菀

图 1 各元素在 10 种药材中的箱形分析

Fig.1 Tabular analysis of 8 elements in 10 kinds of Chinese medicinal herbs

表 4 各元素在 10 种药材中质量分数的相关性分析

Table 4 Correlation analysis of contents of 8 elements in 10 kinds of Chinese medicinal herbs

元素	Cr	Ni	As	Cu	Pb	Ba	Hg	Cd
Cr	1.000	0.943 ¹⁾	0.560 ¹⁾	0.588 ¹⁾	0.372 ¹⁾	0.115 ¹⁾	0.075	-0.062
Ni	0.943 ¹⁾	1.000	0.587 ¹⁾	0.591 ¹⁾	0.381 ¹⁾	0.269 ¹⁾	0.069	-0.074
As	0.560 ¹⁾	0.587 ¹⁾	1.000	0.499 ¹⁾	0.641 ¹⁾	0.213 ¹⁾	0.139 ¹⁾	-0.052
Cu	0.588 ¹⁾	0.591 ¹⁾	0.499 ¹⁾	1.000	0.392 ¹⁾	0.138 ¹⁾	-0.048	0.065
Pb	0.372 ¹⁾	0.381 ¹⁾	0.641 ¹⁾	0.392 ¹⁾	1.000	0.196 ¹⁾	0.115 ¹⁾	0.348 ¹⁾
Ba	0.115 ¹⁾	0.269 ¹⁾	0.213 ¹⁾	0.138 ¹⁾	0.196 ¹⁾	1.000	-0.048	0.006
Hg	0.075	0.069	0.139 ¹⁾	-0.048	0.115 ¹⁾	-0.048	1.000	-0.118 ¹⁾
Cd	-0.062	-0.074	-0.052	0.065	0.348 ¹⁾	0.006	-0.118 ¹⁾	1.000

注: ¹⁾ P < 0.01。

3 讨论

参照 2015 年版《中国药典》^[7] 及《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》^[8-9] 重金属及有害元素的限量标准, 对比 8 种元素的箱形图发现, 各药材所测样品的 8 种元素含量大多数在限定范围内, 其中砷、汞、铜 3 种元素的含量很大一部分未超出限量标准, 表明上述 10 个药材品种中砷、汞、铜元素残留方面安全隐患较低; 通过对比不同药材中元素含量的中位值、极大值和极小值发现, 威灵仙和紫菀大部分元素含量高于其他品种, 有必要进一步对这 2 个品种进行严格监管和控制; 通过对所测数据进行元素之间的相关性研究发现, 除汞和镉与其他元素之间几乎无相关性外, 铬、镍、砷、铜、铅、钡 6 种元素相互之间大部分呈极显著正相关, 说明在这 6 种元素之间, 某种元素含量升高或降低时, 其他元素的含量也会呈相应升高或降低的趋势。

中药材的重金属及有害元素含量受自身、产地、生长环境、气候条件、农药化肥等诸多因素影响, 不同药材中重金属含量各有差异, 各个国家所要求的限定值也有所不同, 本实验从全国各地收集了 500 批不同样品, 所收集药材来源分为野生、基地、市售 3 个途径, 涵盖了全国大部分地区, 可以更加清晰地了解到中药材的质量情形, 可为我国中药的安全性标准制定提供实验依据。对比前人结果, 本文的数据量大, 品种多, 但不够全面, 今后应更加完善数据, 增加样品量及样品种类, 建立更加系统的数据库, 在今后的实际应用中, 为中药材的重金属及有害元素限量标准制定

提供数据支撑。

[参考文献]

- [1] 迟明艳, 李光芳, 周雯. ICP-MS 法检测贵州 10 种地道药材中重金属元素含量[J]. 贵州医学院学报, 2016, 41(7): 783-786.
- [2] 贾薇, 江滨, 曾元儿. ICP-MS 法测定 5 种中药材中 4 种重金属的含量[J]. 中药新药与临床药理, 2009, 20(2): 150-152.
- [3] 张平, 马潇, 张明童, 等. ICP-MS 分析不同产地侧柏叶中 18 种重金属及微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(7): 75-81.
- [4] 刘威, 王振中, 胡军华, 等. ICP-MS 对牡丹皮中 24 种微量元素的形态及其溶出特性分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(3): 39-44.
- [5] 常安, 杨燕云, 许亮, 等. ICP-MS 测定不同来源和不同产地透骨草 25 种无机元素及统计分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(5): 54-59.
- [6] 许杨彪. 40 批中药材中 8 种有害元素的测定及比较研究[J]. 轻工科技, 2015, 31(12): 143-144.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 302-303.
- [8] 孔繁越. 中药材重金属限量标准和农残限量标准研究及标准制定相关建议[D]. 北京: 北京中医药大学, 2017.
- [9] 中华人民共和国对外贸易经济合作部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[EB/OL]. <http://www.mofcom.gov.cn/article/bi/200404/20040400210111.shtml>, 2001-07-01.

[责任编辑 刘德文]