

# 不同清洗处理方式对三七剪口中重金属及药效成分的影响

曾宪彩<sup>1</sup>, 朱美霖<sup>1</sup>, 蒋艳雪<sup>1</sup>, 范晓婷<sup>1</sup>, 崔斌<sup>1</sup>, 曹红斌<sup>1\*</sup>, 张文生<sup>1,2</sup>, 张强<sup>3</sup>

(1. 北京师范大学 中药资源保护与利用北京市重点实验室, 北京 100875;

2. 云南省三七生物技术与制药工程研究中心, 昆明 650000;

3. 天津市农业质量标准与检测技术研究所, 天津 300381)

**[摘要]** 目的:考察不同处理方式对三七剪口中重金属及药效成分含量的影响,为该药材的安全用药提供参考。方法:采用锉刀打磨、流水冲洗、清水浸泡3种方式处理三七剪口,利用ICP-MS测定三七中As、Cd、Pb、Hg含量,运用HPLC测定三七皂苷R<sub>1</sub>,人参皂苷Rg<sub>1</sub>和人参皂苷Rb<sub>1</sub>的含量,检测波长203 nm,流速1.6 mL·min<sup>-1</sup>,流动相乙腈(A)-0.05%磷酸(B)梯度洗脱(0~20 min,20% A;20~60 min,20%~42% A;60~120 min,42% A)。结果:3种处理方式中流水冲洗效果最好,处理后可使三七剪口中As、Cd、Pb、Hg的质量分数分别降低了1.24%、58.33%、51.06%、2.70%。锉刀打磨会使三七中As、Cd含量增加;三七剪口中3种皂苷类成分总量排序为流水冲洗>锉刀打磨>空白组>清水浸泡。结论:流水冲洗处理三七剪口既可降低重金属含量又能保障药效成分含量,可作为整头三七的清洗处理方法。

**[关键词]** 三七; 重金属; 药效成分; 清洗; 皂苷类成分

**[中图分类号]** R283.3; R284.1; R943.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)08-0009-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015080009

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150225.1615.009.html>

**[网络出版时间]** 2015-02-25 16:15

## Influence of Different Processing Methods on Heavy Metals and Effective Components in Notoginseng Radix et Rhizoma

ZENG Xian-cai<sup>1</sup>, ZHU Mei-lin<sup>1</sup>, JIANG Yan-xue<sup>1</sup>, FAN Xiao-ting<sup>1</sup>, CUI Bin<sup>1</sup>, CAO Hong-bin<sup>1\*</sup>, ZHANG Wen-sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Qiang<sup>3</sup> (1. Beijing Key Laboratory of Protection and Utilization of Traditional Chinese Medicine Resource, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Sanqi Biotechnology and Pharmaceutical Engineering Center, Kunming 650000, China; 3. Tianjin Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Tianjin 300381, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate effects of different processing methods on heavy metals and effective components in cut of Notoginseng Radix et Rhizoma. **Method:** Cut of Notoginseng Radix et Rhizoma was treated by rinsing, soaking and polishing. Contents of As, Cd, Pb and Hg were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). HPLC was used to analyze contents of ginsenoside Rg<sub>1</sub>, ginsenoside Rb<sub>1</sub> and notoginsenoside R<sub>1</sub> with mobile phase of acetonitrile-0.05% phosphoric acid for gradient elution, flow rate of 1.6 mL·min<sup>-1</sup> and detection wavelength of 203 nm. **Result:** Rinsing was the best way of all. After rinsing, contents of As, Cd, Pb, Hg decreased by 1.24%, 58.33%, 51.06%, 2.70%, respectively. However, contents of As and Cd increased by polishing. The content of total saponins in different processing methods ranked by rinsing > polishing > untreated > soaking. **Conclusion:** Rinsing can both decrease contents of heavy metals and maintain the content of saponins, so it can be used as a processing method for Notoginseng Radix et Rhizoma.

**[Key words]** Notoginseng Radix et Rhizoma; heavy metal; effective components; cleaning; saponins

**[收稿日期]** 20140806(010)

**[基金项目]** 北京市教委新医药学科群建设项目(XK100270569)

**[第一作者]** 曾宪彩,在读博士,从事中药重金属形态分析研究,Tel:010-62205282,E-mail:201331190018@mail.bnu.edu.cn

**[通讯作者]** \*曹红斌,博士,教授,从事天然药物安全性评价研究,Tel:010-62205282,E-mail:caohongbin@bnu.edu.cn

三七常以干燥根及根茎入药,具有止血活血、消肿定痛的功效<sup>[1]</sup>,药用部位通常分为主根、剪口、筋条、须根。剪口又称芦头,位于根茎之间,皂苷类成分含量最高<sup>[2-3]</sup>。三七中含有皂苷类、挥发油、三七素、氨基酸、甾醇类等化学成分,以皂苷类为最主要药效成分,目前已从三七不同部位分离出了 60 多种单体皂苷类成分<sup>[4]</sup>,其中人参皂苷 Rg<sub>1</sub>, 人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, 三七皂苷 R<sub>1</sub> 含量较高,这 3 种成分的总量常被用以评判三七的品质与等级<sup>[5]</sup>。研究表明三七中皂苷类成分对心脑血管系统疾病有很好疗效,还具有抗癌活性<sup>[6-8]</sup>。该药材可直接制成三七粉口服使用,还可进一步制成三七饮片、三七胶囊等保健品,此外三七还是云南白药的主要原料。

三七的道地产区为云南文山州,独特的地理环境和适宜的气候条件有利于三七的生长及其药效成分的积累<sup>[9]</sup>。但云南地区矿产丰富,矿产开采过程中将多种重金属和类金属带入环境中,导致土壤中 Cd, Pb, Hg, As 等重金属背景值偏高,甚至超标<sup>[10-12]</sup>。这些重金属又会通过植物的富集作用进入食物链而威胁人类身体健康。通过调查发现,三七及其制剂中存在不同程度的重金属超标情况<sup>[12-15]</sup>。三七种植区土壤的重金属污染给三七药材的开发及安全利用提出了严峻考验。三七中重金属含量超标除了与种植土壤有关外,还与清洗加工方式有关。研究表明三七中重金属超标很大程度上来自表皮附着的浮土<sup>[16]</sup>。三七收获后要经过清洗、修剪、晒搓、抛光等工序才能加工成色泽光润、质地坚实的头数三七产品<sup>[17]</sup>。市售三七虽经过工业加工,但由于加工质量参差不齐、产品的储存运输问题及原本的残留,仍会存在重金属超标的现象,因此在使用三七之前,有必要选取合适的方法进行清洗,以保障三七的用药安全。

本实验采用锉刀打磨、流水冲洗、清水浸泡 3 种清洗处理工艺,选择不经任何处理直接粉碎为参照,采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测不同处理方式下三七剪口中重金属含量,运用 HPLC 测定不同处理下的三七剪口中 3 种皂苷类成分的含量,分析不同处理方式对三七中重金属和药效成分含量变化的影响,为该药材的安全利用提供有效方法。

## 1 材料

Pulverisette-14 型可变速高速旋转粉碎机(德国 Fritsch 公司), AL104 型 1/10 万电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司), 1525 型高效液相色谱仪

(美国 Waters 公司), 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司), CEM-MARS5 型微波消解仪(美国 CEM 公司)。三七剪口样品均为 2013 年 4 月购自云南文山三七市场,经北京师范大学资源学院资源生态与中药资源研究所张文生教授鉴定为五加科植物三七 *Panax notoginseng* 的剪口; Pb, Cd, Hg, As 混合标准溶液(10 mg·L<sup>-1</sup>, 美国 Agilent 公司, 批号 5183-4688), 黄芩生物成分分析标准物质(GBW10028GSB-19), 人参皂苷 Rg<sub>1</sub> 对照品(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心, 批号 110703-200424), 人参皂苷 Rb<sub>1</sub> 和三七皂苷 R<sub>1</sub> 对照品(中国食品药品检定研究院, 批号分别为 110704-200420, 10745-200415), 甲醇、乙腈、磷酸为色谱纯, 水为自制超纯水, 其他试剂均为优级纯。

## 2 方法与结果

**2.1 不同清洗方式处理三七剪口** 将三七剪口干样分成 4 组, 分别采取不清洗(空白组)、锉刀打磨、流水冲洗、清水浸泡 4 种方式处理( $n=4$ )。锉刀打磨主要是利用锉刀对三七剪口进行打磨, 锉掉表皮及泥土杂质; 流水冲洗是在水龙头下用自来水对三七剪口进行冲洗, 时间约 1 min, 用干净毛刷轻轻刷洗三七表皮, 洗去表面杂质; 清水浸泡是将三七剪口放入 300 mL 自来水中, 浸泡 30 min。初步处理后将三七剪口放入烘箱中于 40 °C 烘干, 采用高速旋转粉碎机将干燥的三七剪口粉碎, 将三七粉放入自封袋中, 待测。

**2.2 重金属含量检测** 准确称量三七粉 0.5 g, 放入聚四氟乙烯消解罐中, 加硝酸 8 mL, 浸泡过夜, 密闭并按微波消解程序(步骤 1 为最大功率 1 200 W, 功率 100%, 爬升时间 6 min, 温度 120 °C, 保持 5 min; 步骤 2 最大功率 1 200 W, 功率 100%, 爬升时间 5 min, 温度 160 °C, 保持 15 min)消解, 发生器功率 1 200 kW, 冷却气体积流量 15.0 L·min<sup>-1</sup>, 辅助气体积流量 1.0 L·min<sup>-1</sup>, 载气体积流量 1.10 L·min<sup>-1</sup>, 消解液冷却至 <60 °C, 取出消解罐, 自然冷却, 将消解液转入 50 mL 量瓶中, 用少量水洗涤消解罐 3 次, 洗液合并于量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 待测。同时做空白试验进行 ICP-MS 测定。以国家化学标准样黄芪(GBW10028)内插进行植物样品分析质量控制, 黄芪标准物质 Pb, Cd, Hg, As 各元素测量值分别为(1.44 ± 0.10), (0.042 ± 0.010), 0.012, (0.57 ± 0.05) mg·kg<sup>-1</sup>。不同处理方式下三七剪口中重金属含量见表 1。结果发现除了锉刀打磨处理后三七粉中 Cd, As 含量超标外, 其余

处理方式包括空白组中 4 种重金属含量均在《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》规定的安全限量标准内,但 Cd,As 的含量接近安全限量标准<sup>[18]</sup>。与空白组相比,流水冲洗和清水浸泡均可使三七中重金属含量下降。流水冲洗方式下 Pb,Cd 的含量下降幅度大

于清水浸泡。Hg 的含量整体上都比较低,各种处理方式的差别较小,流水冲洗和清水浸泡均使三七剪口中 Hg 含量有所降低。但清水浸泡后 As 含量的下降幅度大于流水冲洗。经统计分析显示各种处理方式中不同重金属含量的变化均无显著性差异。

表 1 三七剪口中重金属含量及安全限量标准( $\bar{x} \pm s, n = 4$ )

处理方式	Pb	Cd	As	Hg
空白	0.94 ± 0.51	0.24 ± 0.14	1.61 ± 1.70	0.007 4 ± 0.000 58
锉刀打磨	0.56 ± 0.20	1.79 ± 2.32	2.91 ± 1.54	0.007 4 ± 0.000 78
流水冲洗	0.46 ± 0.14	0.10 ± 0.03	1.59 ± 0.52	0.007 2 ± 0.001 20
清水浸泡	0.47 ± 0.16	0.20 ± 0.11	0.93 ± 1.12	0.006 9 ± 0.000 50

注:Pb,Cd,As,Hg 的限量标准分别为 5.0,0.3,2.0,0.2 mg·kg<sup>-1</sup>。

### 2.3 药效成分的含量测定

**2.3.1 对照品溶液配制** 精密称取人参皂苷 R<sub>G1</sub>, 人参皂苷 R<sub>b1</sub>, 三七皂苷 R<sub>1</sub> 对照品适量,加甲醇配成质量浓度分别为 0.400 5,0.399 7,0.100 3 g·L<sup>-1</sup> 的混合对照品溶液。

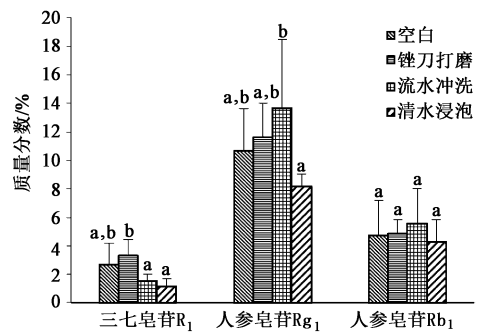
**2.3.2 供试品溶液的制备** 精密称取三七粉 0.2 g,置于 10 mL 离心管中,加入甲醇 5 mL,称定质量,摇匀,超声 30 min,加甲醇补足减少的质量,摇匀,于 3 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min,经 0.45 μm 微孔滤膜滤过,即得。

**2.3.3 色谱条件** Agilent TC-C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm),检测波长 203 nm,柱温 25 °C,流速 1.6 mL·min<sup>-1</sup>,流动相乙腈(A)-0.05% 磷酸(B)梯度洗脱(0 ~ 20 min,20% A;20 ~ 60 min,20% ~ 42% A;60 ~ 120 min,42% A)。

**2.3.4 方法学考察** 精密量取对照品溶液 3,5,8,10,13,15 μL,按 2.3.3 项下色谱条件测定,以峰面积为纵坐标,进样量为横坐标,得三七皂苷 R<sub>1</sub> 和人参皂苷 R<sub>G1</sub>,R<sub>b1</sub> 回归方程分别为  $Y = 3\ 250.8X + 420.42 (r^2 = 0.999\ 4)$ ,  $Y = 8\ 703.5X - 240.27 (r^2 = 0.999\ 7)$ ,  $Y = 15\ 556X + 3\ 260.4 (r^2 = 0.999\ 9)$  线性范围依次为 0.3 ~ 1.5,1.2 ~ 6.0,1.2 ~ 6.0 μg。日内和日间精密度 RSD 均 < 5.0%,供试样品溶液在 12 h 内基本稳定,样品加样回收率 97% ~ 102%。表明建立的含量测定方法可靠。

**2.3.5 样品测定** 取各处理方式下的供试品溶液,按 2.3.3 项下色谱条件测定,见图 1。结果发现与空白组相比,清水浸泡处理后三七总皂苷含量下降,下降幅度为 24.66%。锉刀打磨、流水冲洗后三七中总皂苷的含量比对照组略高,分别升高 10% 和

16%,但 3 种处理方式的总皂苷含量与对照组无显著性差异。三七皂苷 R<sub>1</sub> 的含量在锉刀打磨方式下显著高于流水冲洗、清水浸泡方式,但与对照相比无显著差异。人参皂苷 R<sub>G1</sub> 的含量流水冲洗与清水浸泡具有显著性差异。各组间的人参皂苷 R<sub>b1</sub> 含量无显著性差异。



同一个成分不同字母代表具有显著性差异(P < 0.05)

图 1 不同处理方式下三七中各有效成分含量

Fig. 1 Contents of active components in Notoginseng Radix et Rhizoma under different processing methods

### 3 讨论

三七主要药用部位为根部,生长环境中较高的重金属背景值会使三七自身富集一部分重金属,同时采挖时根表皮会携带一部分含重金属的土壤。冯光泉等<sup>[19]</sup>研究表明三七根表的 Pb,Cd,As,Hg 含量高于中柱。江滨等<sup>[16]</sup>曾提出三七中重金属主要源自附着在药材表面的浮土,要解决商品三七中重金属含量偏高的问题,须从药材采集加工入手。三七剪口位于主根和地上茎间,是主根和地上部分的关节部位,其形貌为瘤状突起,缝隙、沟洫间较难清洗。干燥的三七根或剪口质地十分坚硬,用锉刀打磨十

分费力,锉刀搓掉的表皮、泥土等杂质容易吸附在锉刀表面,从而在打磨处理过程中再次进入三七中,故锉刀打磨后三七剪口中土壤背景值较高的 Cd 和 As 含量增高。从降低重金属含量的角度考虑,锉刀打磨效果不佳,流水冲洗可大幅降低 Pb, Cd 含量,清水浸泡降低 As 的效果较好。

本文选择的三七剪口中 3 种皂苷类成分总量均 >13%,符合 2010 年版《中国药典》的规定,还符合《地理标志产品 文山三七》中优等品的规定<sup>[1,5]</sup>。三七剪口中人参皂苷 R<sub>g1</sub> 含量最高,人参皂苷 R<sub>b1</sub> 次之,三七皂苷 R<sub>1</sub> 含量最少,与前人对三七剪口药效成分的研究结果相一致<sup>[2-3]</sup>。人参皂苷 R<sub>g1</sub>, R<sub>b1</sub> 和三七皂苷 R<sub>1</sub> 易溶于水,清水浸泡 30 min 会使三七中皂苷类成分溶出而流失,三七的传统服用方式即为清水煎煮<sup>[20-21]</sup>;但该处理方式降低 As 的效果较好。本文比较了流水冲洗、浸泡冲洗及锉刀打磨 3 种清洗处理方式在降低重金属浓度并保障药效成分含量方面的差异性,结果表明流水冲洗既能有效降低三七中重金属含量,又不损失 3 种皂苷类成分的含量,保证了药效。因此在加工和使用三七前,应先用流水仔细冲洗。由于样品量有限,本文的结论可能存在一定局限性。

#### [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:中国医药科技出版社,2010:11.  
[2] 王其华,唐爱国,濮存海. 三七不同药用部位及规格所含皂苷总量比较[J]. 药学与临床研究,2013,20(6):499-501.  
[3] 高爱红,王春海,刘双霞. 三七的质量评价与鉴别[J]. 河北中医,2004,26(9):720-720.  
[4] 鲍建才,刘刚,丛登立,等. 三七的化学成分研究进展[J]. 中成药,2006,28(2):246-253.  
[5] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19086-2008,地理标志产品 文山三七[S]. 北京:中国标准出版社,2008.  
[6] Sun S, Qi L W, Du G J, et al. Red notoginseng: higher ginsenoside content and stronger anticancer potential than Asian and American ginseng [J]. Food Chem,

2011,125(4):1299-1305.  
[7] Sun S, Wang C, Tong R, et al. Effects of steaming the root of *Panax notoginseng* on chemical composition and anticancer activities [J]. Food Chem, 2010, 118(2): 307-314.  
[8] Wang C Z, Xie J T, Zhang B, et al. Chemopreventive effects of *Panax notoginseng* and its major constituents on SW480 human colorectal cancer cells [J]. Int J Oncol, 2007, 31(5):1149-1156.  
[9] 陈中坚,杨莉,王勇,等. 三七栽培研究进展[J]. 文山学院学报,2013,25(6):1-12.  
[10] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究,2008,27(1):201-212.  
[11] 和秋红,曾希柏. 土壤中砷的形态转化及其分析方法[J]. 应用生态学报,2008,19(12):2763-2768.  
[12] 冯光泉,张文斌,陈中坚,等. 三七及其栽培土壤中几种重金属元素含量的测定[J]. 中草药,2004,34(11):1051-1054.  
[13] 张文斌,曾鸿超,冯光泉,等. 不同栽培地区的三七总砷及无机砷含量分析[J]. 中成药,2011,33(2):291-293.  
[14] 曾鸿超,张文斌,冯光泉,等. 文山三七栽培土壤铜,铅,镉和锌含量水平及污染评价[J]. 中成药,2009,31(2):317-320.  
[15] 林龙勇,于冰冰,廖晓勇,等. 三七及其中药制剂中砷和重金属含量及健康风险评估[J]. 生态毒理学报,2013,8(2):244-249.  
[16] 江滨,文旭. 三七中重金属含量控制的初步研究[J]. 中国民族民间医药杂志,1997(6):33-37.  
[17] 陆善旦. 三七加工技术[J]. 中药材,1986(1):36-37.  
[18] 国家对外贸易经济合作部. WM/T 2-2004,药用植物及制剂外贸绿色行业标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.  
[19] 冯光泉,刘云芝,张文斌,等. 三七植物体中重金属残留特征研究[J]. 中成药,2007,28(12):1796-1798.  
[20] 蒋艳雪,姜阳,朱美霖,等. 不同入药方式下三七的药效成分与砷含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(14):128-131.  
[21] 刘向前. 三七总皂苷水提取工艺的优化试验[J]. 中国药师,2006,9(3):215-216.

[责任编辑 刘德文]