

# 杠板归药材中重金属的含量测定及其质量评价

龙尚祥<sup>1,2,3</sup>, 赵杨<sup>1,2</sup>, 周欣<sup>1,2,3\*</sup>, 龚小见<sup>1,2</sup>, 陈华国<sup>1,2</sup>, 赵超<sup>1,2</sup>

(1. 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心, 贵阳 550001; 2. 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001; 3. 贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025)

**[摘要]** 目的: 对不同产地的杠板归药材中铅、镉、汞、砷、铜等重金属元素的含量进行测定, 并据此评价其质量。方法: 样品经湿法消解后, 用原子荧光光度法和原子吸收分光光度法进行检测; 采用聚类分析、主成分分析等数理统计方法对测定结果进行分析处理。结果: 杠板归药材中镉、汞元素含量超标, 超标率分别为镉 73.33%、汞 6.67%。结论: 不同产地的杠板归药材中铅、砷、铜的含量符合相关标准, 而有些产地的镉和汞的含量均有超标现象。

**[关键词]** 杠板归; 原子荧光光度法; 原子吸收分光光度法; 重金属; 含量测定

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)18-0052-04

## Determination of Heavy Metal in Polygonum Perfoliatum and Evaluation on its Quality

LONG Shang-xiang<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Yang<sup>1,2</sup>, ZHOU Xin<sup>1,2,3\*</sup>, GONG Xiao-jian<sup>1,2</sup>,  
CHEN Hua-guo<sup>1,2</sup>, ZHAO Chao<sup>1,2</sup>

(1. The Research Center for Quality Control of Natural Medicine, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. Key Laboratory for Information System of Mountainous and Protection of Ecological, Guiyang 550001, China; 3. The Center for Research and Development of Fine Chemicals of Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determine the content of Pb, Cd, Hg, As and Cu in *Polygonum perfoliatum* from different places and evaluate their quality. **Method:** The samples were digested and detected by atomic absorption spectrophotometry and atomic fluorescence, and the results measured were treated by mathematical statistical software cluster analysis. **Result:** The content of Cd and Hg was over the relevant standards, the exceeding rate was Cd 73.33% and Hg 6.67% respectively. **Conclusion:** The content of Pb, As and Cu in *Polygonum perfoliatum* from different places is accorded with the correlative standards, while the content of Cd and Hg from some places exceeds the correlative standards.

**[Key words]** *Polygonum perfoliatum*; atomic fluorescence spectrometry; atomic absorption spectrophotometry; heavy metal; determination of content absorption spectrophotometry

**[收稿日期]** 20110123(004)

**[基金项目]** 国家科技支撑项目(2009BAI74B02-4); 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目(黔科合社字[2009]5019号); 贵阳市科学技术计划项目([2010]筑科计合同字第3-重1号); 贵州省中药材现代产业技术体系建设专项(GZCYTX-02)

**[第一作者]** 龙尚祥, 在读硕士研究生, 研究方向: 天然产物化学与仿生农药

**[通讯作者]** \* 周欣, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 中药质量控制、指纹图谱、中药新药研发, Tel: 0851-6690018, E-mail: alice9800@sina.com

杠板归为蓼科蓼属植物杠板归 *Polygonum perfoliatum* L. 的干燥全株,收载于《中国药典》(一部)2010年版<sup>[1]</sup>。杠板归 *P. perfoliatum* 全株入药,具有清热解毒、散结消肿、活血止痛、顺气解痉、收敛止泻、通经利尿等功效,用于治疗百日咳、扁桃体炎、带状疱疹皮炎、淋浊、疮疖毒、虫蛇咬伤等病症,尤其对带状疱疹和烧伤有明显疗效<sup>[2-3]</sup>。中药中重金属元素的含量直接影响到中药的质量和用药安全性。目前,关于杠板归药材重金属元素含量的测定未见报道,因此,为了解杠板归中重金属元素的含量,试验参照《中国药典》(一部)2010年版附录 IX B 方法<sup>[1]</sup>,对不同产地杠板归药材中的铅、镉、汞、砷、铜的含量进行测定,并采用聚类分析、主成分分析等数理统计方法对测定结果进行分析,以期为高品质杠板归药材的筛选、药材质量标准建立及 GAP 种植提供参考依据,为其深度开发利用提供一定依据。

## 1 材料

**1.1 仪器** AA-800 原子吸收光谱仪(美国 PK 公司);AF-640 原子荧光光度计(北京瑞利公司);AL-204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。所用玻璃仪器均用 20% 硝酸浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

**1.2 试剂** Pb, Cd, Hg, As, Cu 基准物(由天津市光复精细化工研究所提供);硝酸、盐酸、高氯酸为分析纯,试验用水为去离子水。

**1.3 样品来源** 此次试验采集了贵州省不同产地的杠板归药材样品共 15 批次。

## 2 方法

### 2.1 样品的预处理

**2.1.1 Pb, Cd, Cu 的测定** 取杠板归药粉 0.5 g,精密称定,置三角瓶中,加硝酸-高氯酸(3:1)混合溶液 5 mL,置电热板上加热至出现大量白烟,然后继续加热至溶液近干,加 0.5% 硝酸少许温热溶解残渣,然后用 0.5% 硝酸转移至 50 mL 的量瓶中并定容。同法处理空白对照溶液,获得测溶液。

**2.1.2 Hg, As 的测定** 取杠板归粉 0.2 g,精密称定,置聚四氟乙烯杯中,加 3 mL 硝酸和 1 mL 双氧水,摇匀,待剧烈反应后,将聚四氟乙烯杯移至高压消解罐,盖上外盖,将其放置 140 °C 的烘箱中,恒温加热 4 h,冷却,取出,将聚四氟乙烯杯移至电热板低温加热排酸至 1 mL 左右,用少许 1% 盐酸洗涤内壁,并转移至 50 mL 量瓶中,1% 盐酸定容至刻度。同法处理空白对照溶液,获得测溶液。

### 2.2 测定条件<sup>[1]</sup>

**2.2.1 As 的测定(氢化物法)** 以含 1% 硼氢化钠和 0.3% 氢氧化钠溶液(临用前配制)作还原剂,盐酸溶液(1~100)为载液,氮气为载气,检测波长 193.7 nm。

**2.2.2 Hg 的测定(冷蒸气吸收法)** 以含 0.5% 硼氢化钠和 0.1% 氢氧化钠溶液(临用前配制)作还原剂,盐酸溶液(1~100)为载液,氮气为载气,检测波长 253.6 nm。

**2.2.3 Cu 的测定(火焰法)** 采用空气-乙炔火焰,检测波长 324.7 nm。

**2.2.4 Pb, Cd 的测定(石墨炉法)** 仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

元素	波长 /nm	灯电流 /mA	干燥温度 /°C	灰化温度 /°C	原子化温度 /°C	载气流量 /mL·min <sup>-1</sup>	读数时间 /s	延时时间 /s
Pb	283.3	10	110	450	1 900	200	25	4
Cd	228.8	8	120	450	1 600	200	20	5

**2.2.5 标准工作曲线** 依照《中国药典》(一部)2010年版规定方法<sup>[1]</sup>,分别配制铅、镉、砷、汞、铜标准溶液,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,各元素线性关系良好, $r > 0.999 0$ 。见表 2。

**2.2.6 不同产地杠板归药材中铅、镉、砷、汞、铜含量测定** 精密称取杠板归药材适量,分别按 2.1.1, 2.1.2 方法制备供试品溶液,并测定吸光度,根据标准曲线方程计算,所得结果见表 3。

## 3 结果与分析

**3.1 直观分析** 根据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中对有关重金属的规定量:铅 $\leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;镉 $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;汞 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;砷 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;铜 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,与测定结果相比较,可得不同产地杠板归药材中 5 种重金属的含量以及超标情况。其中铅没有超标;镉超标产地有 11 处,超过产地总数的 73.33%,最高达  $3.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,超标 11

表 2 标准曲线的回归方程

元素	回归方程	r	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Pb	$Y=0.0024X+0.0262$	0.9995	0~80
As	$Y=403.11X-92.82$	0.9999	0~40
Cu	$Y=0.0018X+0.0043$	0.9991	0~0.8
Cd	$Y=0.0059X+0.0015$	0.9993	0~8
Hg	$Y=8211.3X+20.235$	0.9999	0~18

倍以上;汞超标产地有 1 处,占产地总数的 6.67%;铜和砷全部产地均在规定范围内无超标现象。由此可见,杠板归药材中主要是镉和汞 2 种重金属元素超标,尤其以镉超标产地最多。另外,15 批杠板归药材产地中 1,11,12,14 号产地的药材中 5 种重金属元素均未超标。

表 3 不同产地杠板归药材中重金属含量测定

No.	样品编号	药材来源	Pb	Cd	Hg	As	Cu
1	GBG-(DF)001-001	贵州省大方县 1	3.19	0.27	0.048	0.38	10.70
2	GBG-(DF)002-001	贵州省大方县 2	4.32	0.82	0.030	0.81	10.70
3	GBG-(QX)002-001	贵州省黔西县 1	3.01	1.52	0.110	1.30	13.00
4	GBG-(QX)004-001	贵州省黔西县 2	2.34	3.37	0.110	1.13	12.30
5	GBG-(DP)001-001	贵州省毕节地区 1	3.71	0.39	0.210	0.83	7.38
6	GBG-(BJ)001-001	贵州省毕节地区 2	3.19	1.79	0.190	0.34	9.06
7	GBG-(BJ)002-001	贵州省毕节地区 3	4.12	0.72	0.029	0.49	12.90
8	GBG-(ST)001-001	贵州省贵阳市 1	4.11	0.89	0.045	0.28	4.08
9	GBG-(ST)002-001	贵州省贵阳市 2	3.49	2.28	0.048	0.34	7.75
10	GBG-(GD)001-001	贵州省龙里县	4.46	1.34	0.190	0.37	6.69
11	GBG-(GD)002-001	贵州省贵定县	3.77	0.20	0.027	0.35	11.90
12	GBG-(XW)001-001	贵州省修文县	4.45	0.22	0.16	0.55	8.36
13	GBG-(XF)001-001	贵州省熄峰县	4.98	0.64	0.20	0.23	5.86
14	GBG-(LL)002-001	贵州省龙里县 1	2.90	0.28	0.11	0.30	5.39
15	GBG-(LL)003-001	贵州省龙里县 2	4.46	0.61	0.11	0.31	8.49

3.2 主成分分析 对不同来源的杠板归药材中各种重金属元素的含量数据进行离散分析,用化学计量学中的主成分分析把离散的数据标准化处理,以便对样品中的特征元素进行明确的评价。应用 SPSS 18.0 统计软件包中的因子分析程序对原始数据进行标准化处理后进行主成分分析,结果见图 1。

主成分分析结果显示,不同产地的 15 批杠板归药材可被分为 4 类,其中 1,2,7,11 号产地为第一类,结合数据可知,这类药材中 Hg 的含量很低,除 1 号样品中 Hg 的含量与 8,9 号样品中 Hg 的含量相当以外,2,7,11 号样品的 Hg 含量均低于其他各类样品,且非常接近;而 Cu 的含量比较高,均在  $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  以上。3,4 号产地为第 2 类,此类药材中 As 的含量相对其他各类品来说是最高, Cu 的含量也很高,而 Hg 的含量基本一致。5,6,10,13 号产地为第 3 类,此类药材中 Hg 的含量偏高 ( $\geq 0.19\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),接近或超过《药用植物及制剂进出口绿色行

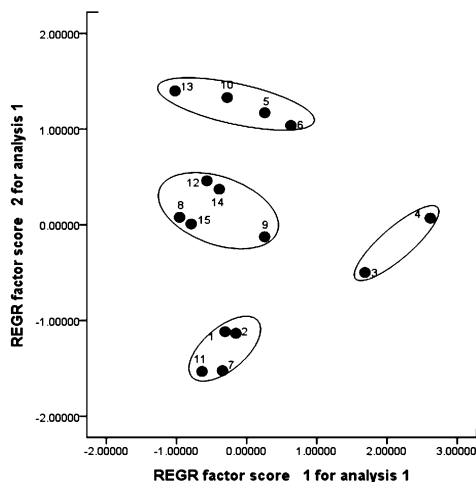


图 1 杠板归药材中重金属元素主成分分析

业标准》中对 Hg 的限制 ( $\leq 0.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );其余 5 个产地为一类,此类药材中各种重金属含量相对较为一致。

3.3 15 个产地杠板归中重金属元素含量聚类分析

数据标准化后,以最短距离法进行聚类,结果见图2。

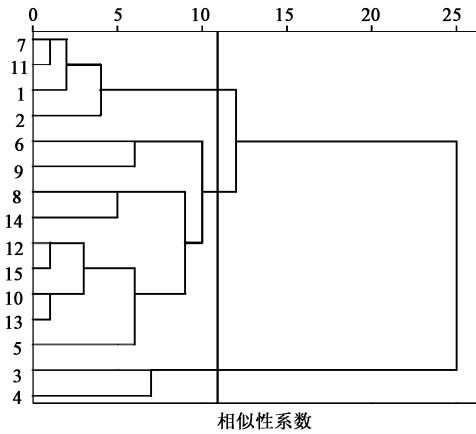


图2 杠板归药材中重金属元素聚类分析结果

由图2可见,以相似性系数11为阈值,可将15份样品分为3类。第1类包括3,4号样品,该类样品中As,Cu的含量较高,尤以As含量最为突出;第2类为1,2,7,11号4个样品,此类样品中除1号样品外,其他各个样品中Hg的含量均远低于其他两类,而Cu的含量相对较高且十分相近;余下9种可聚为一类,该类样品中各种重金属的含量较为一致。这表明不同来源的杠板归重金属元素积累与原产地关系不大。

#### 4 结论

通过运用聚类分析和主成分分析2种不同的分析方法对黔产15个产地的杠板归重金属元素的含量进行分析。聚类分析是将某个对象集划分为若干组,使同一个组内的数据对象具有较高的相似度;而主成分分析是多元统计分析中处理降维的方法,它是把具有一定相关性的初始变量重新组合成一组不相关的指标,通常所做的处理就是数学上的线性变

换。这2种分析方法虽然原理不同,但得到的结果却基本一致,即As,Cu含量较高的3,4号产地的样品都被归为了一类,而1,2,7,11号产地的样品由于Hg含量偏低,在两种不同的分析方法处理下也归为了一类。这为杠板归标准化种植基地的选择提供参考,从而获得重金属含量符合标准的高质量的杠板归药材提供了科学依据。

重金属元素Cd,Hg是生物非必需元素,它们在生物圈中通常只给生物体带来有害的生物效应<sup>[4]</sup>。从15个不同产地杠板归的重金属检测情况看,有11个产地Cd元素超标,占产地总数的73.33%;1个产地Hg元素超标,占产地总数的6.67%。Cd元素能引起人体急慢性中毒,损害肝、肺、肾等重要脏器,并与前列腺肿瘤、心血管疾病的发生有关<sup>[5]</sup>。中药材作为中药制剂的来源,是对重金属元素进行监测和控制的首要环节,因此,在进行中药材规范化种植、采收、运输和加工过程中,应慎重选择种植基地,合理使用农药和化肥,高度重视重金属镉和汞对杠板归药材的污染问题,从各个方面提高中药材的质量,保障临床应药的安全性。

#### [参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S]. 2010:155.
- [2] 林裕韬.杠板归煎剂治疗烧伤残余创面21例报告[J].福建医药杂志,2001,23(2):82.
- [3] 李嫣,林文谋.杠板归外敷加围针治疗带状疱疹[J].海峡药学,1997,9(3):75.
- [4] 王云,魏复盛,吴燕玉,等.土壤环境元素化学[M].北京:中国环境科学出版社,1995:58.
- [5] LIU M S. The harmful Cadmium and human healthy [J]. Stud trace elements health,2005,22(4):66.

[责任编辑 蔡仲德]