

山西平顺县道地药材潞党参中重金属残留量分析^Δ

张德伟^{1*}, 胡娟娟^{2#}, 孟瑞丽³, 叶世碧⁴, 周 浓⁴(1.重庆万州食品药品检验所, 重庆 404000; 2.重庆医药高等专科学校药学院, 重庆 401331; 3.山西振东道地党参开发有限公司, 山西 平顺 047400; 4.重庆三峡学院生命科学与工程学院, 重庆 404000)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)24-3417-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.24.32

摘要 目的: 建立测定潞党参中铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、砷(As)、汞(Hg)残留量的方法; 并且评价山西平顺县潞党参的质量。方法: 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法。扫描模式为动能歧视效应(KED)扫描模式, 射频功率为1 550 W, 采样深度为5.0 mm, 等离子气(氩气)流量为16.0 L/min, 氦气分压为0.1 mbar, 氩气分压为0.6 mbar, 真空度为 5×10^{-8} mbar, 分支涡轮泵转速为1 000 Hz, 采样锥孔径为1.0 mm, 截取锥孔径为0.5 mm, 雾化室温度为2.7 ℃, 数据采集重复3次。结果: Pb、Cd、Cu、As、Hg检测质量浓度线性范围分别为0~20 ng/ml($r=0.999\ 3$)、0~10 ng/ml($r=0.998\ 5$)、0~250 ng/ml($r=0.998\ 8$)、0~20 ng/ml($r=0.999\ 0$)、0~1.0 ng/ml($r=0.997\ 9$); 精密度、稳定性、重复性试验的RSD $<3.0\%$; 加样回收率分别为95.80%~100.20%(RSD=1.85%)、94.50%~98.00%(RSD=1.26%)、98.52%~102.43%(RSD=1.60%)、94.90%~98.70%(RSD=2.29%)、96.00%~101.00%(RSD=1.84%), n 均为6; 检测限分别为0.021 0、0.003 4、0.043 7、0.115 6、0.005 6 ng/kg。山西平顺县潞党参基地药材中含有Pb、Cd、Cu、As, 不含Hg, 重金属总含量范围为7.185 2~12.558 0 mg/kg。结论: 该方法操作简便, 精密度、稳定性、重复性好, 可用于潞党参中Pb、Cd、Cu、As、Hg残留量的测定; 山西平顺县潞党参重金属残留均未超过国家及行业标准限量值。

关键词 平顺县; 潞党参; 重金属; 残留量; 微波消解-电感耦合等离子体质谱法

Analysis on the Heavy Metal Residues in *Codonopsis pilosula* in Shanxi Pingshun County

ZHANG Dewei¹, HU Juanjuan², MENG Ruili³, YE Shibi⁴, ZHOU Nong⁴(1.Wanzhou Institute for Drug and Food Control, Chongqing 404000, China; 2.School of Pharmacy, Chongqing Medical College, Chongqing 401331, China; 3.Shanxi Vibration Host Development Co., Ltd., Shanxi Pingshun 047400, China; 4.College of Life Science and Engineering, Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** To establish a method for the residues determination of Pb, Cd, Cu, As and Hg in *Codonopsis pilosula*, and evaluate the quality evaluation of *C. pilosula* of Pingshun County in Shanxi province. **METHODS:** Microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry was adopted with KED scanning model, RF power was 1 550 W, sampling depth was 5.0 mm, plasma gas (argon) flow rate was 16.0 L/min, helium partial pressure was 0.1 mbar, argon gas was 0.6 mbar, the vacuum degree of 5×10^{-8} mbar, branch turbopump speed was 1 000 Hz, sampling cone aperture was 1.0 mm, skimmer aperture was 0.5 mm, the spray chamber temperature was 2.7 ℃, the data collection was repeated 3 times. **RESULTS:** The linear range was 0-20 ng/ml for Pb ($r=0.999\ 3$), 0-10 ng/ml for Cd ($r=0.998\ 5$), 0-250 ng/ml for Cu ($r=0.998\ 8$), 0-20 ng/ml for As ($r=0.999\ 0$) and 0-1.0 ng/ml for Hg ($r=0.997\ 9$); RSDs of precision, stability and reproducibility tests were lower than 3.0%; recoveries were 95.80%-100.20% (RSD=1.85%, $n=6$), 94.50%-98.00% (RSD=1.26%, $n=6$), 98.52%-102.43% (RSD=1.60%, $n=6$), 94.90%-98.70% (RSD=2.29%, $n=6$) and 96.00%-101.00% (RSD=1.84%, $n=6$); the limits of detection were 0.021 0, 0.003 4, 0.043 7, 0.115 6 and 0.005 6 ng/kg, respectively. Pb, Cd, Cu, and As were detected, and Hg was not detected, the range of total contents was 7.185 2~12.558 0 mg/kg. **CONCLUSIONS:** The method is simple with good precision, stability and reproducibility, and can be used for the residues determination of Pb, Cd, Cu, As and Hg in *C. pilosula*; heavy metal residues in *C. pilosula* in Shanxi Pingshun county does not exceed limit values of national and industry standards

KEYWORDS Pingshun county; *Codonopsis pilosula*; Heavy metals; Residue; ICP-MS

平顺县隶属山西省长治市, 地处太行山脉南段西半侧, 总面积1 510 m², 山地面积占县域总面积的89%, 一般海拔高度为1 000~1 800 m, 地势西北低, 东南高, 属暖温带大陆性季风气候, 西北台地温和干燥, 东南山地凉温半湿润^[1-2]。该地区有

Δ 基金项目: 重庆三峡学院大学生创新创业训练计划项目 (No.20150019)

* 主管中药师。研究方向: 中药质量检验、化学成分分析。电话: 023-58152381。E-mail: 23616980@qq.com

通信作者: 讲师。研究方向: 中药化学成分分析。E-mail: 4651520@qq.com

丰富的药材资源, 是潞党参正宗的原产地, 经本草考证, 清代就有潞党参的历史使用记载, 为山西优良的道地药材之一^[3]。现代药理学研究证实, 党参含有多糖、皂苷、氨基酸、核苷等活性成分, 具有调节免疫功能、平衡血糖、促进肠道修复、降低血压、抗心律失常、抗缺血性损伤等作用, 常用于冠心病、高脂血症、调节胃肠功能紊乱、肿瘤等患者的保健和治疗^[4-6]。现行2015年版《中国药典》以党参中醇溶性浸出物的含量来控制党参药材的质量, 但未明确具体的指标成分, 以此作为药材质量控制标准过于笼统^[7]。本试验收集了平顺县各产区潞党参, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对5种常见有害重金

属进行分析,旨在为潞党参的品质安全提供科学依据,以丰富和发展党参药材多指标评价研究体系。

1 材料

1.1 仪器

CEM Mars6 型微波消解仪(美国 PyNN 公司);恒温加热器(上海博通化学科技有限公司);CP224s 型电子天平(德国 Satorius 公司);ICAP-Qc 电感耦合等离子质谱仪(美国 Thermo-Fisher 公司)。

1.2 试剂

铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、砷(As)、汞(Hg)标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试研究中心,批号分别为 GSB04-1742-2004、GSB04-1721-2004、GSB04-1725-2004、GSB04-1714-2004、GSB04-1729-2004,质量浓度均为 1 000 μg/ml);锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)内标溶液[国家标准物质中国计量科学院,批号分别为 GBW(E)080273-14081、GBW(E)080270-13051、GBW(E)080271-15061,质量浓度均为 100 μg/ml];试验所用试剂均为优级纯,水为超纯水。

1.3 药材

潞党参均为新鲜根(见表1),由山西振东道地党参开发有限公司孟瑞丽采集于山西省平顺县各乡镇,每份样品均取自 30 株成熟植株根以确保其代表性,经重庆三峡学院周浓副教授鉴定为真品,均为人工栽培样品,共计 15 批。

表1 潞党参来源

Tab 1 Origin of *C. Pilosula*

编号	产地	采收年月	生长年限
S1	杏城镇铺水村	2015.10	2
S2	杏城镇黑虎村西郊沟	2015.10	2
S3	杏城镇黑虎村河湾	2015.10	2
S4	杏城镇黑虎村前小沟	2015.10	2
S5	杏城镇达驼村东沟	2015.10	2
S6	杏城镇达驼村北沟	2015.11	2
S7	龙溪镇凉上村	2015.11	2
S8	龙溪镇南小沟村耿言角	2015.11	2
S9	龙溪镇凉南小沟村侯凹	2015.10	2
S10	龙溪镇南小沟村小井上	2015.10	2
S11	东寺头乡秦光村	2015.11	3
S12	奉阳镇老马岭村	2015.10	2
S13	虹梯关乡界畔蛟村	2015.11	3
S14	虹梯关乡界畔蛟村	2015.11	2
S15	虹梯关乡界畔蛟村	2015.11	1

2 方法与结果

2.1 试验条件

扫描模式:动能歧视效应(KED)扫描模式;射频功率:1 550 W;采样深度:5.0 mm;等离子气(氩气)流量:16.0 L/min;氦气分压:0.1 mbar;氩气分压:0.6 mbar;真空度: 5×10^{-8} mbar;分支涡轮泵转速:1 000 Hz;采样锥孔径:1.0 mm;截取锥孔径:0.5 mm;雾化室温度:2.7 °C;数据采集重复3次。

2.2 溶液的制备

2.2.1 标准溶液和混合内标溶液 取“1.2”项下的标准溶液适量,用0.2%硝酸稀释,分别制成Pb、Cd、Cu、As、Hg质量浓度均为5 ng/ml的单一标准溶液和Ge、In、Bi质量浓度均为20 ng/ml的混合内标溶液。

2.2.2 供试品溶液 将样品于45 °C干燥,粉碎后过2号筛。精密称取样品粉末0.25 g,置于微波消解罐中,加硝酸8 ml混

匀,置于电热板上预消解1 h,放冷后置于微波消解炉内再次进行消解。冷却至室温,从消解器中取出,置于恒温器中加热至红棕色蒸气挥尽,继续浓缩至约0.5 ml,用水溶解并稀释至25 ml,摇匀,即得。

2.2.3 空白对照溶液 按“2.2.2”项下从“加硝酸8 ml混匀”起,同法平行制备空白对照溶液。

2.3 线性关系考察^[9]

取“1.2”项下标准溶液适量,用0.2%硝酸稀释,分别制成系列Pb标准溶液(质量浓度分别为0、5、10、15、20 ng/ml)、系列Cd标准溶液(质量浓度分别为0、2、4、6、8、10 ng/ml)、系列Cu标准溶液(质量浓度分别为0、50、100、150、200、250 ng/ml)、系列As标准溶液(质量浓度分别为0、5、10、15、20 ng/ml)、系列Hg标准溶液(质量浓度分别为0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 ng/ml)。精密量取上述系列标准溶液适量,按“2.1”项下试验条件进样测定,记录仪器响应值。以质量浓度(x , ng/ml)为横坐标、仪器响应值(y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程与线性范围,详见表2。

表2 回归方程、线性范围与检测限

Tab 2 Regression equations, linear ranges and detection limit

待测元素	回归方程	r	线性范围, ng/ml	检测限, ng/kg
Pb	$y=66.607x+196.281$	0.999 3	0~20	0.021 0
Cd	$y=5.926.1x+73.33$	0.998 5	0~10	0.003 4
Cu	$y=14.085x+8515.1$	0.998 8	0~250	0.043 7
As	$y=1.211.99x+222.3$	0.999 0	0~20	0.115 6
Hg	$y=8.127.27x+58.89$	0.997 9	0~1.0	0.005 6

2.4 检测限考察

取“2.2.3”项下空白对照溶液适量,按“2.1”项下试验条件进样测定,连续测定12次,计算仪器响应值的标准偏差(cps),方法检出限等于3倍标准偏差除以标准曲线斜率(k)。结果表明,该检测限符合痕量测定的要求,详见表2。

2.5 精密度试验

取“2.2.1”项下单一标准溶液适量,按“2.1”项下试验条件连续进样测定6次,记录仪器响应值。结果,Pb、Cd、Cu、As、Hg仪器响应值的RSD分别为2.40%、2.13%、1.05%、1.71%、1.82% ($n=6$),表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验

取“2.2.2”项下供试品溶液(编号:S1)适量,分别于室温下放置0、4、8、12、16、20、24 h时进样测定,记录仪器响应值。结果,Pb、Cd、Cu、As、Hg仪器响应值的RSD分别为0.98%、1.65%、0.48%、1.20%、1.37% ($n=7$),表明供试品溶液在24 h内基本稳定。

2.7 重复性试验

取同一批样品(编号:S1)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下试验条件进样测定,记录仪器响应值。结果,Pb、Cd、Cu、As、Hg仪器响应值的RSD分别为1.18%、2.51%、2.06%、1.94%、1.87% ($n=6$),表明本方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

取已知含量样品(编号:S1)适量,共6份,分别加入一定质量的Pb、Cd、Cu、As、Hg标准溶液,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,计算样品含量并计算加样回收率,结果见表3。

表3 加样回收率试验结果(n=6)
Tab 3 Results of recovery test(n=6)

待测元素	取样量, g	样品含量, μg	加入量, μg	测得量, μg	加样回收率, %	平均加样回收率, %	RSD, %
Pb	0.200 1	0.026 6	0.05	0.075 5	97.80	98.13	1.85
	0.201 5	0.026 8	0.05	0.075 0	96.40		
	0.199 8	0.026 6	0.05	0.074 5	95.80		
	0.203 0	0.027 0	0.05	0.076 3	98.60		
	0.200 9	0.026 7	0.05	0.076 8	100.20		
	0.202 6	0.027 0	0.05	0.077 0	100.00		
Cd	0.200 1	0.007 6	0.02	0.026 7	95.50	96.33	1.26
	0.201 5	0.007 7	0.02	0.027 0	96.50		
	0.199 8	0.007 6	0.02	0.026 5	94.50		
	0.203 0	0.007 8	0.02	0.027 4	98.00		
	0.200 9	0.007 7	0.02	0.027 1	97.00		
	0.202 6	0.007 7	0.02	0.027 0	96.50		
Cu	0.200 1	1.423 2	1.00	2.447 5	102.43	99.99	1.60
	0.201 5	1.433 2	1.00	2.418 4	98.52		
	0.199 8	1.421 1	1.00	2.412 6	99.15		
	0.203 0	1.443 8	1.00	2.459 4	101.56		
	0.200 9	1.428 9	1.00	2.417 9	98.90		
	0.202 6	1.441 0	1.00	2.435 0	99.40		
As	0.200 1	0.082 2	0.10	0.177 5	95.30	98.40	2.29
	0.201 5	0.082 8	0.10	0.180 4	97.60		
	0.199 8	0.082 1	0.10	0.178 2	96.10		
	0.203 0	0.083 4	0.10	0.181 6	98.20		
	0.200 9	0.082 6	0.10	0.177 5	94.90		
	0.202 6	0.083 3	0.10	0.182 0	98.70		
Hg	0.200 1	-	0.05	0.049 3	98.60	98.24	1.84
	0.201 5	-	0.05	0.049 7	99.40		
	0.199 8	-	0.05	0.048 5	97.00		
	0.203 0	-	0.05	0.050 5	101.00		
	0.200 9	-	0.05	0.048 7	97.40		
	0.202 6	-	0.05	0.048 0	96.00		

注：“-”表示未检出

Note:“-” means no detected

2.9 样品中重金属含量测定

取样品各适量,分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,计算样品含量,结果见表4。

表4 样品中重金属含量测定结果(n=3, mg/kg)

Tab 4 Results of contents determination of heavy metals in samples(n=3, mg/kg)

编号	Pb	Cd	Cu	As	Hg	总含量
S1	0.133 1	0.038 2	7.112 5	0.411 0	-	7.694 8
S2	0.532 4	0.040 6	9.463 9	0.366 0	-	10.402 9
S3	0.311 1	0.053 1	8.384 2	0.495 4	-	9.243 8
S4	0.204 5	0.027 6	7.729 5	0.288 1	-	8.249 7
S5	0.091 5	0.057 1	8.610 6	0.398 4	-	9.227 6
S6	0.178 8	0.057 9	7.012 2	0.478 6	-	7.727 5
S7	0.483 1	0.058 9	11.501 1	0.514 9	-	12.558 0
S8	0.153 0	0.054 4	6.809 5	0.428 0	-	7.444 9
S9	1.140 6	0.044 6	10.540 8	0.438 1	-	12.164 1
S10	0.028 1	0.067 2	8.281 9	0.504 7	-	8.881 9
S11	0.951 8	0.039 4	5.908 1	0.285 9	-	7.185 2
S12	0.198 7	0.061 4	9.038 3	0.587 7	-	9.886 1
S13	1.469 2	0.125 2	9.815 4	0.914 5	-	12.324 3
S14	0.830 7	0.103 9	8.700 9	1.194 3	-	10.829 8
S15	1.104 3	0.061 6	8.251 5	0.547 5	-	9.964 9

注：“-”表示未检出

Note:“-” means no detected

由表4可知,15批潞党参药材重金属含量测定结果显示,Cu、As、Cd、Pb均含有,Hg未检测出,重金属总含量范围为7.185 2~12.558 0 mg/kg,说明该地区重金属含量较低。该结论对潞党参的品质衡量指标具有一定说服力,也印证了其道地产区的地位。

3 讨论

本试验所收集的15份不同基地潞党参样品,覆盖平顺县道地产区,生长期1~3年,每份样品由多株植物混合而成,具有典型的代表性。安全性评价一直影响中药材产业的发展,目前对平顺县潞党参的品质研究方面重金属含量的关注较少^[8-10]。《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》对中药材重金属限量指标为^[11]:重金属总含量≤20.0 mg/kg, As≤2.0 mg/kg, Hg≤0.2 mg/kg, Cd≤0.3 mg/kg, Pb≤5.0 mg/kg, Cu≤20.0 mg/kg。结果表明,不同基地潞党参对重金属吸附能力不同,各元素残留程度存在差异,但均未超过上述标准的限量值,药材相对安全。

该试验采用微波消解,操作简便,安全性能高。样品消解时加硝酸8 ml最佳,既保证了样品能充分消解,也不会因硝酸过量使其在高温消解中暴沸以及赶酸时间过长,从而导致药材重金属元素在处理过程中流失。ICP-MS可同时测定多种重金属元素,检出限极低,精密度高,是目前中药痕量分析中常用的工具。

综上所述,本方法操作简便,精密度、稳定性、重复性好,可用于潞党参中Pb、Cd、Cu、As、Hg残留量的测定;山西平顺县潞党参的重金属残留均未超过国家及行业标准限量值。

参考文献

- [1] 平顺县志编撰委员会.平顺县志[M].北京:海潮出版社,1997:3.
- [2] 平顺县地方志办公室.平顺年鉴:2013[M].太原:山西教育出版社,2014:8.
- [3] 崔治家,张启立,任路明,等.甘肃省党参种植生产现状的调查分析[J].中国药房,2014,25(47):4 502.
- [4] 肖培根.新编中药志[M].北京:化学工业出版社,2002:810.
- [5] 张雪梅,杨丰庆,夏之宁.食品中核苷类成分的药理作用研究进展[J].食品科学,2012,33(9):277.
- [6] 龚其海,谭丹凤,李菲,等.党参总皂苷对大鼠灶性脑缺血性损伤的保护作用[J].中国新药与临床杂志,2011,5(25):118.
- [7] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:281.
- [8] 樊点莲,杨阿罗.潞党参中重金属和农药残留分析[J].中国药房,2015,26(30):4 283.
- [9] 邹元锋,刘莎,陈兴福,等.RP-HPLC同时测定党参中党参炔苷与苍术内酯[J].药物分析杂志,2011,31(5):923.
- [10] 李震宇,王爱娜,刘晓节,等.潞党参极性和非极性成分HPLC指纹图谱研究[J].山西医科大学学报,2011,42(1):56.
- [11] 国家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:WM2-2001[S].北京:中国标准出版社,2001.

(收稿日期:2016-03-28 修回日期:2016-05-27)

(编辑:张 静)