

姜黄属中药重金属元素与道地性的相关性研究

廖婉^{1,2}, 高天慧², 林美斯², 张保献^{1*}, 傅超美^{2*}

1. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700

2. 成都中医药大学药学院 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 成都 611137

摘要: **目的** 研究姜黄属中药重金属元素与道地性的相关性。**方法** 采用 ICP-MS 技术测定不同道地产区、不同基原的莪术、姜黄和郁金共 20 批次药材中重金属元素含量的差异以及研究传统水煎法对重金属元素的影响, 并进行系统聚类分析, 研究药材中重金属元素含量与道地性的关系以及在煎煮过程中微量元素由饮片到汤液的分布变化。**结果** 聚类分析数据显示, 同一产地的药材可较好地聚为一类, 具有相同基原、不同入药部位的 3 种药材能明显的区分开。对于同一药材、不同基原的莪术药材、蓬莪术与广西莪术虽然产地不同, 但具有更相似的特征, 对于重金属元素的富集也更为相似。不同产地、不同基原饮片各重金属元素含量差异为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Hg}$; 元素溶出率显示, 中药材重金属在传统水煎过程中不易溶出, 且经过煎煮各元素含量发生较大改变, 溶出的元素含量存在 $\text{As} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 的趋势, 表明 Cu 元素虽然在原饮片中含有量远大于其他元素, 但溶出率低。**结论** 不同产地姜黄属药材重金属元素含量存在明显差异, 与药材品种和产地分布呈一定规律性。表明产地环境对其重金属元素富集具有显著影响, 且不同品种对重金属元素选择性富集能力不同。重金属元素在煎煮过程中由饮片到汤液的分布变化显示饮片中重金属含量与患者口服的汤液中重金属元素含量不一定呈正相关, 各元素溶出率都较低, 揭示了中药入传统汤剂的科学性和合理性, 并可为重金属限量标准提供依据。

关键词: 姜黄属; 莪术; 姜黄; 郁金; 基原; 道地性; Cu; Pb; Cd; As; Hg; ICP-MS

中图分类号: R286.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)12-2833-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.12.015

Correlation between heavy metal elements in *Curcuma* herbs and their genuineness

LIAO Wan^{1,2}, GAO Tian-hui², LIN Mei-si², ZHANG Bao-xian¹, FU Chao-mei²

1. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

2. State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: **Objective** To study the correlation between the heavy metal elements and the genuineness of *Curcum*. **Methods** ICP-MS technique was used to determine the difference of heavy metal elements content in 20 batches of *Curcuma* *Rhizoma*, *Curcuma* *Longae* *Rhizoma*, and *Curcuma* *Radix* in different original regions and different original plants, and study the effect of water extraction on heavy metal elements content. The relationship between heavy metals content and genuineness in medicinal materials and the distribution change of trace elements in the decoction process from slices into the decoction were studied by systematic cluster analysis. **Results** The medicinal herbs of the same origin can be grouped together, and the three medicinal herbs which were different medicinal parts of the same original plants could be separated clearly. For the *Curcuma* *Rhizoma* from different original plants, *C. phaeocaulis* and *C. kwangsiensis* produced from different places have more similar characteristics, and had more similar enrichment of heavy metal elements. The content of heavy metal elements in different producing areas and different original plants tablets were different: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Hg}$; Results indicated that heavy metal element of Chinese medicinal materials in the process of decoction had low dissolution rate, and the content of each element changed greatly after decoction. The element content of dissolution was $\text{As} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd}$, which showed that the content of Cu was greater than other elements in the original slices, but its dissolution rate was low. **Conclusion** The content of heavy metals in *Curcuma* from different habitats was obviously different, and it had certain regularity with the varieties of medicinal materials and distribution of producing areas. The origin environment has a

收稿日期: 2018-05-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (81403103)

作者简介: 廖婉, 女, 在站博士后, 博士, 副教授, 主要从事新制剂、新剂型和中药炮制工艺与机制研究。E-mail: liaowan2011@126.com

*通信作者 张保献, 教授, 博士生导师, 主要从事中药药剂研究。Tel: (010)64087445 E-mail: zhangbaoxian925@163.com

傅超美, 男, 博士, 教授, 主要从事新制剂、新剂型和中药炮制工艺与机制研究。E-mail: chaomeifu@126.com

significant effect on the enrichment of heavy metal elements, and the selective enrichment ability of heavy metal elements in different varieties is different. Heavy metal elements distribution changes in the process of decoction from slices into the decoction showed that the content of heavy metals in slices could have no positive correlation with that in patients with oral decoction, and each element had low dissolution rate, which reveals the scientificity and rationality of the clinical application of Chinese materia medica into traditional Chinese medicine decoction, and provides reference for the limited standard content of heavy metals.

Key words: *Curcuma* L.; *Curcuma* Rhizoma; *Curcuma* Longae Rhizoma; *Curcuma* Radix; original plants; genuineness; Cu; Pb; Cd; As; Hg; ICP-MS

地质条件系统制约着中药材的分布、生长发育及其产量和品质,其有效成分的形成和积累与地质背景系统有着密切关系,这是道地药材具有较强地域性的本质。究其原因,土壤是以母质为基础的,在气候、生物等作用下,不断地同外界进行着物质、能量、信息的交流,即通过“岩石(母质)-土壤-中药材”系统,将物质、能量、信息流(如矿质元素、地下水、地热等)源源不断地传递给中药材,这从某种角度决定了中药材的种类、地域分布和内在成分含量。姜黄属不同药材的道地产区地质背景各不相同^[1],如蓬莪术道地产区四川双流为近代河流冲击母质背景,生长土壤为灰色潮土、油砂土;温郁金主产区浙江瑞安乐清主要为侏罗系火山碎屑岩及下白垩统小平田组流纹质晶屑(熔结)凝灰岩;广西莪术道地产区为广西贵港、灵山、横县,主要为沙岩和页岩混合型黄壤区,铁、铝含量较高,其余元素含量居中,有效态硼较高。可见,蓬莪术等姜黄属类中药所含重金属元素能在一定程度上作为判断道地性特征成分的重要物质指标,为全面了解道地性特征提供重要的参考依据,为评价“同名多基原”与“同种异名”类中药质量的优劣提供一种研究思路,为道地药材的道地性评价研究提供一种新的研究方法及模式^[2-3]。同时研究重金属元素在煎煮过程中由饮片到汤液的分布变化,论证中医临床用传统汤剂的科学性和合理性。

1 材料

1.1 药品、药材及试剂

硝酸(采用 MILESTONE SUB/DUO PURE 酸纯化设备,自制高纯度硝酸)。铟内标 [(GBW (E) 07160 国家标准物质研究中心,质量浓度为 1 mg/mL]; 多元素混和标准溶液 [(GBW (E) 04-1767-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度均为 100 μg/mL],调谐溶液由美国热电公司提供。茶叶标准物质 (GBW10016) 由地球物理地球化学勘查研究所提供;去离子水自制;

其他化学试剂均为分析纯。

饮片从莪术、姜黄、郁金、印尼姜黄主产区四川、广西、浙江、印度尼西亚等地采集的 20 批进行实验,经笔者鉴定原植物为蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* Val.、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang、温郁金 *C. wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling、姜黄 *C. longa* L.、印尼姜黄 *C. xanthorrhiza* Roxb.、桂郁金 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang、黄丝郁金 *C. longa* L.、绿丝郁金 *C. phaeocaulis* Val., 见表 1。

表 1 姜黄属中药饮片信息

Table 1 Source of samples in *Curcuma*

编号	品种	来源	产地
1	蓬莪术	四川新荷花中药饮片股份有限公司	四川双流
2	蓬莪术	四川科伦天然药业有限公司	四川崇州
3	蓬莪术	成都真龙百信堂药业有限公司	四川三江
4	蓬莪术	四川九威阁中药饮片有限公司	四川双流
5	蓬莪术	广西玉林中药材专业市场	云南玉溪
6	蓬莪术	四川皓博药业有限公司	四川温江
7	广西莪术	湖北金贵中药饮片有限公司	广西玉林
8	广西莪术	广西药用植物园制药厂	广西贵港
9	广西莪术	成都荷花池中药材专业市场	广西灵山
10	广西莪术	成都荷花池中药材专业市场	云南楚雄
11	温郁金	瑞安陶山镇中药材温郁金种植基地	浙江瑞安
12	温郁金	乐清市源生中药材种植有限公司	浙江乐清
13	温郁金	广州市清平中药材专业市场	浙江永嘉
14	姜黄	四川新荷花中药饮片股份有限公司	四川犍为
15	姜黄	成都荷花池中药材专业市场	云南德宏
16	印尼姜黄	印度尼西亚	布尔沃勒佐
17	印尼姜黄	印度尼西亚	班图尔
18	桂郁金	成都荷花池中药材专业市场	广西玉林
19	黄丝郁金	四川新荷花中药饮片股份有限公司	四川犍为
20	绿丝郁金	成都荷花池中药材专业市场	四川崇州

1.2 仪器及软件

CEM MARS-XPRESS 5 微波消解仪(美国 CEM 公司);美国热电 X-2 电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司);Mili-Q 超纯水处理系统(美国密理博公司);SUB/DUO PURE 酸纯化设备(意大利麦尔斯

通公司), Mettler AE240 十万分之一电子分析天平(德国 Mettler 公司); 去离子水制备仪(法国 Millipore, Synthesis 公司); 数据分析采用 SPSS 19.0 统计软件。

2 方法与结果

2.1 样品前处理

2.1.1 样品的制备

(1) 药材粉末的制备 取莪术、姜黄、郁金饮片适量, 粉碎后过 70 目筛, 混匀, 即得。

(2) 药材干膏的制备 取莪术、姜黄、郁金饮片各 100 g, 加 8 倍量去离子水, 浸泡 30 min, 煎煮 3 次, 每次 30 min, 双层纱布滤过, 合并滤液, 混匀, 浓缩至干膏, 恒定质量, 称质量, 即得。

2.1.2 样品的微波消解方法^[4-5] 所用微波消解程序见表 2。

表 2 微波消解程序

Table 2 Digestion procedure of microwave

步骤	微波消解炉功率/W	开始时间/min	结束时间/min	设定温度/℃
1	500	0	10	120
2	700	10	15	190
3	700	15	25	190
4	500	25	45	120

2.1.3 样品的消解 试验前用调谐液调整仪器各项指标, 使仪器各项指标达到测定要求后, 编辑测定方法、干扰方程及选择各测定元素, 用双蠕动泵进样体系分别引入水、空白试剂、标准溶液、供试品溶液, 同时引入内标溶液。

精密称取供试品约 0.5 g, 放入消解罐中, 加入硝酸 7 mL 放至反应停止, 加双氧水 2 mL, 过夜, 密闭, 按“2.1.2”项下的微波消解条件进行消解待消解完成后, 冷却取出, 将消解液转入 50 mL 量瓶中, 用水洗涤 3 次, 洗液合并于量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 滤过, 即得。

2.2 标准溶液及内标溶液的制备

2.2.1 标准溶液的制备 精密量取 Pb、As、Cd、Cu 标准品贮备液适量, 用 2%硝酸溶液稀释至成含铅、砷 0、1、5、10、20 ng/mL, 含镉 0、0.5、2.5、5.0、10.0 ng/mL, 含铜 0、10、50、100、200 ng/mL 的系列质量浓度混合溶液。另精密量取 Hg 标准品贮备液适量, 用 10%硝酸溶液稀释成含 Hg 0、0.2、0.5、1.2 ng/mL 的溶液。

2.2.2 内标溶液的制备 取 ¹¹⁵In 元素标准溶液, 加水配制成含 ¹¹⁵In 元素 10 ng/mL 的内标溶液。

2.3 ICP-MS 测定工作条件

ICP-MS 测定工作参数见表 3。

表 3 ICP-MS 主要工作参数

Table 3 Operating parameters of ICP-MS

参数	数值
射频功率/kW	1.4
采样深度/step	110
载气(氩气)体积流量/(L·min ⁻¹)	0.89
辅助气(氩气)体积流量/(L·min ⁻¹)	13.0
冷却气(氩气)体积流量/(L·min ⁻¹)	0.7
蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	30
雾室温度/℃	3
每点停留时间/ms	0.6
点数/质量	3
重复次数/次	2
测量时间/s	0.13

2.4 方法学验证

2.4.1 线性考察 按上述实验分别检测各个质量浓度梯度的混合标准溶液, 各质量浓度梯度检测 3 次, 以 3 次测定待测元素与内标元素的数值比值的平均值为纵坐标(Y), 以各相应元素的浓度为横坐标(X), 得到各元素的线性方程和 *r*, 所有元素标准曲线的 *r* ≥ 0.999 5。见表 4。

2.4.2 检出限(LOD) 按照测定检测限方法, 空白溶液重复进样 20 次, 平行测定 3 次各元素一定浓度下标准溶液的结果, LOD 见表 4。

2.4.3 精密度考察 取同一份标准溶液重复进样 5 次, 计算 RSD 得到各元素的精密度, Cu、As、Cd、Pb、Hg RSD 分别为 2.6%、1.4%、2.0%、2.5%、1.7%。

2.4.4 重复性考察 参照“2.1”项下样品的制备方法, 平行制备 6 份样品溶液, 按“2.3”项下的 ICP-MS 测定工作参数, 将样品溶液与“2.2”项下的内标溶液同时配伍注入仪器, 计算各元素 RSD, Cu、As、Cd、Pb、Hg RSD 分别为 1.6%、2.4%、1.9%、2.5%、2.7%, 说明重复性良好。

2.4.5 加样回收率考察 选用国家一级标准物质茶叶 GBW10016 (GSB-7 茶叶) 进行方法验证。精

表 4 元素方法学考察

Table 4 Method validation results

成分	线性方程	<i>r</i>	LOD/(μg·L ⁻¹)
⁶⁵ Cu	$Y=3.38 \times 10^{-3} X+348$	0.999 5	0.001 0
⁷⁵ As	$Y=1.30 \times 10^{-3} X+8$	0.999 7	0.000 7
¹¹¹ Cd	$Y=2.42 \times 10^{-4} X+9$	0.999 8	0.002 0
²⁰⁸ Pb	$Y=2.90 \times 10^{-4} X+10$	0.999 6	0.005 0
²⁰² Hg	$Y=2.31 \times 10^{-4} X+10$	0.999 5	0.000 2

密称取茶叶标准物质约 0.2 g, 按“2.1.3”项下“样品的消解”方法进行操作, 并进行 5 次平行实验, 测定, 计算各元素的平均含量及回收率。结果表明, 目前所采用的检测方法具有较好的准确度, 回收率在 95%~103%, RSD 在 2.7%。

2.4.6 不同产地姜黄属药材中重金属元素的含量测定 在上述 ICP-MS 测定条件下, 对不同产地莪术、姜黄和郁金中重金属元素进行含量测定, 每份样品平行测定 3 次, 测得各样品饮片及干膏中重金属含量, 干膏由 100 g 饮片煎煮所得的水煎液浓缩即得。姜黄属类药材在中医临床应用中多以汤液形式服用, 几乎不以原粉入药, 故以干膏来表达汤液。为便于分析比较饮片中重金属溶出率, 以下式计算得 100 g 饮片及其所得干膏的重金属总含量, 进而得到溶出率, 结果见表 5~7。

样品所含各重金属总量=质量浓度×样品质量

汤液重金属溶出率=汤液重金属总量/所用饮片重金属总量

2.5 数据统计与分析

2.5.1 饮片中重金属元素聚类分析 采用 SPSS 19.0 统计软件对 20 批次不同来源莪术、姜黄和郁

表 5 饮片中重金属元素的含量测定结果 ($n=3$)

Table 5 Determination of heavy metal elements in processing drugs ($n=3$)

编号	质量分数/(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
1	5.097	0.181	0.195	0.553	0.012
2	5.215	0.139	0.156	0.274	0.033
3	5.634	0.179	0.208	0.474	0.010
4	4.967	0.144	0.299	0.337	0.007
5	4.248	0.103	0.215	1.186	0.033
6	5.241	0.125	0.144	0.378	0.034
7	5.352	0.225	0.276	0.445	0.024
8	5.462	0.215	0.304	0.457	0.033
9	6.361	0.253	0.288	0.374	0.037
10	6.412	0.145	0.213	0.434	0.008
11	7.174	0.137	0.235	0.438	0.007
12	6.732	0.178	0.246	0.316	0.016
13	6.911	0.221	0.189	0.300	0.015
14	4.217	0.196	0.267	0.288	0.004
15	5.951	0.143	0.162	0.379	0.006
16	4.052	0.193	0.264	0.351	0.040
17	4.559	0.201	0.231	0.264	0.035
18	5.533	0.238	0.223	0.365	0.008
19	3.932	0.235	0.214	0.321	0.004
20	4.372	0.219	0.179	0.294	0.007

表 6 干膏中重金属元素的含量测定结果 ($n=3$)

Table 6 Determination of heavy metal elements in dry paste ($n=3$)

编号	质量分数/(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
1	15.917	1.701	0.171	2.608	0.035
2	13.740	1.560	0.085	1.141	0.101
3	9.559	2.007	0.217	2.353	0.043
4	16.153	1.475	0.157	1.210	0.025
5	10.359	1.129	0.159	2.235	0.161
6	15.240	1.250	0.246	1.187	0.104
7	15.370	1.425	0.096	1.412	0.114
8	15.460	1.215	0.204	1.632	0.133
9	16.260	1.153	0.214	1.274	0.162
10	16.240	1.162	0.113	1.721	0.024
11	17.170	1.237	0.118	1.638	0.025
12	16.630	1.315	0.098	1.291	0.062
13	16.710	1.879	0.189	1.238	0.092
14	14.450	1.421	0.267	1.188	0.014
15	15.450	1.664	0.162	1.579	0.024
16	14.750	1.293	0.264	1.251	0.044
17	14.550	1.245	0.231	1.264	0.124
18	15.130	1.654	0.223	1.260	0.027
19	13.830	1.321	0.214	1.221	0.011
20	14.570	2.014	0.179	1.295	0.021

表 7 汤液中重金属溶出率 ($n=3$)

Table 7 Dissolution rate of heavy metal elements in decoction ($n=3$)

编号	溶出率/%				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
1	14.90	44.12	4.12	22.59	15.18
2	11.54	49.18	2.39	18.25	13.41
3	10.03	66.31	6.17	29.36	25.43
4	18.08	56.95	2.92	19.96	19.86
5	14.42	66.28	4.32	11.16	27.28
6	15.16	52.13	8.91	16.37	15.95
7	12.23	26.96	1.48	13.51	20.22
8	15.25	30.44	3.61	19.24	21.71
9	14.86	26.49	4.32	19.80	25.45
10	12.47	39.46	2.61	19.52	14.77
11	13.49	50.85	2.83	21.06	20.11
12	12.89	38.53	2.08	21.31	20.21
13	11.92	41.92	4.93	20.35	27.80
14	18.99	40.12	5.53	22.83	19.37
15	12.94	58.01	4.98	20.77	19.94
16	16.13	29.68	4.43	15.79	4.87
17	14.98	29.03	4.69	22.44	16.60
18	13.28	33.73	4.85	16.75	16.38
19	18.81	30.05	5.35	20.33	14.70
20	17.23	47.53	5.17	22.76	15.50

金中重金属元素测定结果进行系统聚类分析。采用 Euclidean 距离测量, 每两样本间用 Average linkage 法连结, 重金属元素的含量作为聚类变量, 得系统聚类分析的树形图 (图 1)。

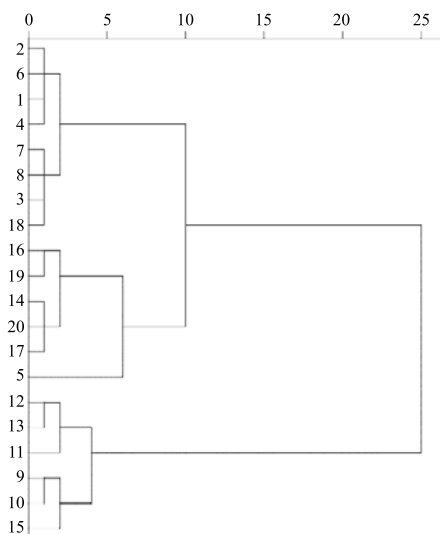


图 1 聚类分析结果

Fig. 1 Results of cluster analysis

通过聚类分析树状图将以上数据分为 3 类, 可较为明显地区分出不同产地、不同基原的莪术、姜黄和郁金药材。产于四川的全部蓬莪术和产于广西的广西莪术和桂郁金聚为第 1 类, 产于四川的姜黄和郁金、产于印尼的姜黄以及产于云南的蓬莪术聚为第 2 类, 产于浙江的全部温郁金和产于云南的广西莪术、姜黄以及产于广西灵山的广西莪术聚为第 3 类。通过以上分析, 同一产地的药材可较好地聚为一类, 表明产地环境对其重金属元素富集具有显著影响。具有相同基原、不同入药部位的 3 种药材能明显的区分开。说明不同品种对重金属元素选择性富集能力不同。对于同一莪术药材, 不同基原的蓬莪术与广西莪术虽然产地不同, 但具有更相似的特征, 对于重金属元素的富集也更为相似。

再进一步分别计算这 3 类数据的均数和标准差, 见表 8~10。

《中国药典》2015 年版对重金属 Cu 限定不得过百万分之二, Cd 限定不得过千万分之三, Pb 限定不得过百万分之五, As 限定不得过百万分之二, Hg 限定不得过千万分之一。上述样品仅有 8 号广西莪术 As 含量略超标, 其余样品均符合《中国药典》的要求。通过上述分析得到, Cu 元素含量: 第 3 类>第 1 类>第 2 类, Cu 元素 $F=91.045$, $P<$

表 8 第 1 类元素信息

Table 8 Information of type 1 elements

编号	质量分数/(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
1	5.097	0.181	0.195	0.553	0.012
2	5.215	0.139	0.156	0.274	0.033
3	5.634	0.179	0.208	0.474	0.01
4	4.967	0.144	0.299	0.337	0.007
6	5.241	0.125	0.144	0.378	0.034
7	5.352	0.225	0.276	0.445	0.024
8	5.462	0.215	0.304	0.457	0.033
18	5.533	0.238	0.223	0.365	0.008
$\bar{x} \pm s$	5.31 ± 0.23	0.18 ± 0.04	0.23 ± 0.06	0.41 ± 0.09	0.02 ± 0.01

表 9 第 2 类元素信息

Table 9 Information of type 2 elements

编号	质量分数/(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
5	4.248	0.103	0.215	1.186	0.033
14	4.217	0.196	0.267	0.288	0.004
16	4.052	0.193	0.264	0.351	0.040
17	4.559	0.201	0.231	0.264	0.035
19	3.932	0.235	0.214	0.321	0.004
20	4.372	0.219	0.179	0.294	0.007
$\bar{x} \pm s$	4.23 ± 0.22	0.19 ± 0.05	0.23 ± 0.03	0.45 ± 0.36	0.02 ± 0.02

表 10 第 3 类元素信息

Table 10 Information of type 3 elements

编号	质量分数/(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
9	6.361	0.253	0.288	0.374	0.037
10	6.412	0.145	0.213	0.434	0.008
11	7.174	0.137	0.235	0.438	0.007
12	6.732	0.178	0.246	0.316	0.016
13	6.911	0.221	0.189	0.300	0.015
15	5.951	0.143	0.162	0.379	0.006
$\bar{x} \pm s$	6.59 ± 0.44	0.18 ± 0.05	0.22 ± 0.04	0.37 ± 0.06	0.01 ± 0.01

0.001, 差异有统计学意义。As、Cd 和 Pb 元素含量显示, 第 2 类药材略高与第 1 类和第 3 类, Hg 元素含量呈现第 3 类低于第 1 类和第 2 类。产于四川的蓬莪术所含 Cu 元素含量位于第 2。表明 Cu 元素含量可作为不同产地、不同基原的药材道地性的评价指标之一。

2.5.2 饮片和干膏中溶出率对比分析 分别对饮

片和干膏中重金属元素含量的测定数据进行统计学分析, 计算这 2 类数据的均数和标准差, 结果见表 11。

计算汤液中重金属元素溶出率的均数与标准差, 进行多组间方差分析, 得到 $F=93.604$, $P<0.001$, 差异有统计学意义, 见表 12。并对不同元素进行两两比较。结果表明, 除 Pb 与 Hg 比较无显著性差异外, 其他各组均具有显著性差异。

表 11 饮片和干膏中重金属元素含量分析 ($\bar{x} \pm s, n=3$)
Table 11 Content analysis of heavy metal elements in processing drugs and dry paste ($\bar{x} \pm s, n=3$)

样品	质量分数/(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	As	Cd	Pb	Hg
饮片	5.37±0.98	0.18±0.04	0.23±0.05	0.41±0.20	0.02±0.01
干膏	14.88±1.93	1.39±0.43	0.18±0.06	1.50±0.43	0.07±0.05

表 12 汤液中重金属元素溶出率分析 ($\bar{x} \pm s, n=3$)
Table 12 Dissolution rate analysis of heavy metal elements in decoction ($\bar{x} \pm s, n=3$)

元素	溶出率/%	<i>F</i>	<i>P</i>
Cu	0.14±0.02	93.604	<0.001
As	0.43±0.13		
Cd	0.04±0.02		
Pb	0.20±0.04		
Hg	0.19±0.05		

由以上分析得知, 不同产地、不同基原饮片中各重金属元素含量差异为 $\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Cd}>\text{As}>\text{Hg}$; 干膏中各重金属元素含量差异为 $\text{Cu}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Cd}>\text{Hg}$ 。莪术饮片和干膏中 Cu 元素的含量远远高于其他元素。从元素溶出特性来看, 不同来源药材中 5 种重金属元素的溶出率为 1.48%~66.31%, 表明中药材重金属在传统水煎过程中不易溶出。经过煎煮各元素发生较大改变, 溶出的元素含量 $\text{As}>\text{Pb}>\text{Hg}>\text{Cu}>\text{Cd}$, 揭示 Cu 元素虽然在原饮片中含有量较大, 但溶出率低, 通过煎煮对 As 元素影响较大, 含量低但煎出较多。

3 讨论与结论

首次对不同产地姜黄属中药及其水煎液中的重金属元素差异进行研究, 评价重金属元素与道地性的相关性, 寻找药材的道地性特征成分, 为道地药材的道地性评价研究提供一种新的研究方法及模式。研究中药重金属元素在煎煮过程中由饮片到汤液的分布变化, 饮片中重金属含量与患者口服的

汤液中重金属元素含量不一定呈正相关, 各元素溶出率都较低, 揭示了中药入汤剂的科学性, 为重金属限量标准提供依据, 为中药质量控制研究提供新思路。

不同产地药材的微量元素含量与其生长的土壤中所含微量元素密切相关。不同基原的药材、同一药材不同入药部位对于元素的富集能力不同。姜黄属中药基原混杂, 采收季节和产地比较混乱。从重金属元素含量特征角度来看, 不同产地姜黄属药材重金属元素含量存在明显的差异, 与药材品种和产地分布呈一定相关性。聚类分析结果表明产地相近的同一品种药材重金属元素含量相似。不同产地姜黄属药材重金属含量分布呈现一定的规律性。可较为明显地区分出不同产地、不同基原的莪术、姜黄和郁金药材^[6-8]。全部产于四川的蓬莪术以及全部产于浙江的温郁金能较好地聚为一类, 蓬莪术与广西莪术虽然产地不同, 从元素特征上分析蓬莪术与广西莪术更相似。产地环境对其重金属元素富集具有显著影响, 而不同品种对重金属元素选择性富集能力也不同。

采用 ICP-MS 技术研究不同产地、不同基原的莪术、姜黄和郁金药材中微量元素的种类及相对含量的差异, 并通过聚类分析对所得数据进行分析, 具有相同基原, 不同入药部位的 3 种姜黄属药材能明显的区分开, 同一产地的药材亦可较好地聚为一类; 不同产地、不同基原药材中各重金属元素含量均存在 $\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Cd}>\text{As}>\text{Hg}$ 的趋势。产地环境对药材重金属元素富集具有显著影响, 不同产地姜黄属药材中重金属元素含量存在明显的差异, 与药材品种和产地分布呈一定相关性。同时, 在中医临床上姜黄属药材多以汤液形式应用, 本实验还研究了传统水煎法对重金属元素的影响, 重金属元素在煎煮过程中由饮片到汤液的分布变化规律, 结果显示经过煎煮各元素含量发生较大改变, 各元素溶出率都较低, 例如 Cu 元素虽然在原饮片中含有量远大于其他元素, 但溶出率低, 提示重金属元素煎出量明显少于原饮片含量。

对比研究原饮片与水煎液中重金属元素的溶出率, 重金属元素在煎煮过程中由饮片到汤液的分布变化显示饮片中重金属含量与患者口服的汤液中重金属元素含量不一定呈正相关。揭示了中药入中医临床传统汤剂的科学性和合理性, 临床用药更安全, 可为重金属限量标准提供依据, 为中药质量

控制研究提供新思路。微量元素含量可作为“同名多基原”与“同种异名”的药材道地性的评价指标之一。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 肖小河, 陈士林, 黄璐琦, 等. 中国道地药材研究20年概论 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(5): 519-523.
- [3] 肖小河, 钟国跃, 舒光明, 等. 国产姜黄属药用植物的数值分类学研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(1): 15-24.
- [4] Liao W, Gan Y X, Zhao S L, *et al.* Comparative analysis of trace elements contained in *Rhizoma Curcumae* from different origins and their vinegar products by ICP-MS [J]. *Anal Meth*, 2014, (20): 8187-8192.
- [5] 甘彦雄, 郑勇凤, 汪 蕾, 等. 基于 ICP-MS 分析蓬莪术醋制前后煎液及沉淀物重金属转移率变化 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(1): 65-69.
- [6] 袁 玮, 秦宇雯, 陆兔林, 等. 温郁金、温莪术、片姜黄饮片的炮制工艺沿革及现代研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1192-1200.
- [7] 毛春芹, 陆兔林, 姜国非, 等. HPLC 法测定不同主产地莪术饮片中莪术二酮、莪术醇、吉马酮和 β -榄香烯 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 305-308.
- [8] 李文兵, 卢君蓉, 胡 麟, 等. 一测多评法测定姜黄中姜黄素、去甲氧基姜黄素和双去甲氧基姜黄素 [J]. 中草药, 2017, 48(3): 573-577.