

三七重金属含量影响因素的初步研究

王 丽, 符德欢

(云南省药物研究所, 云南昆明 650111)

摘要: **目的** 通过实地调查走访,了解三七的采集加工过程并采集实验样品,样品经清洗处理后,对铜、镉、砷、铅、汞进行测定,通过数据分析,找出影响三七中重金属含量的因素。**方法** 实验材料经采集、清洗、切片、干燥、研磨过筛、微波消解仪消解后,用电感耦合等离子体质谱仪对样品进行测定。**结果** 三七样品经清洗后砷、镉、铅、铜含量均不同程度降低。**结论** 三七中的重金属主要来源于种植的土壤,市场上的商品大部分都是未清洗干净即打蜡、抛光出售,这是引起三七重金属超标的主要原因。

关键词: 三七; 重金属; 含量测定; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: R282.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2723(2014)05-0013-03

三七为五加科人参属植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F.H.Chen 的干燥根和根茎,又名参三七、人參三七、云南三七、文山三七、田七等。始载于《本草纲目》,李时珍谓:“生广西南丹诸州番峒深山中,采根暴干,黄黑色,团结者,状略似白及;长者如老干地黄,有节。味微苦,颇似人参之味”。化学成分有皂苷、水溶性成分三七素、挥发性成分烯类、槲皮素等。功能主治:散瘀止血,消肿定痛。用于咯血,吐血,衄血,便血,崩血,外伤出血,胸腹刺痛、跌扑肿痛等^[1]。近年来,还应用于各种心脑血管疾病,疗效较好。

三七药用历史悠久,早在 200 多年前已畅销全国而闻名,是散瘀,止血,定痛,强身的著名中药。具有扩张血管、降低血压,改善微循环,增加血流量,预防和治疗心脑血管组织缺血、缺氧症;促进蛋白质、核糖核酸(RNA)、脱氧核糖核酸(DNA)合成;促进血液细胞新陈代谢,平衡调节血液细胞;双向调节中枢神经,提高脑力,增强学习和记忆能力;增强机体免疫功能,抗肿瘤;止血、活血化瘀;保肝、抗炎;延缓衰老;双向调节血糖、降低血脂、胆固醇、抑制动脉硬化等保健作用。其出口量呈良好、快速增长的势头,已经由原来的日本、马来西亚、新加坡、韩国、沙特、越南、香港、台湾等亚洲国家和地区发展到英国、美国、澳大利亚等欧美国家^[2-8]。

目前国际上对于药材中的有毒重金属含量限制极为严格,其重金属含量的高低直接影响了药材的安全性。三七重金属含量超标的事件时有报道,为了顺应国际市场对于无污染、绿色药材的需求,找出三七重金属超标的诱因很有必要。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

101A-2E 型鼓风干燥箱(型号:TEC-01-013,上海安亭科学仪器厂),TYS-500A 型高速多功能粉碎机(浙江省永康市红太阳机电有限公司),聚四氟乙烯罐,FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司),Speedwave 4 微波消解系统(Berghof, Inc. 德国),可调式电热板(型号:ML-3-4,北京市永光明医疗仪器厂)、电感耦合等离子体质谱仪(Agilent ICP-MS 7700X)。10~100 μ L 移液枪(北京大龙兴创实验仪器有限公司),Milli-Q 超纯水发生器(美国密理博公司),冰箱(规格型号:BCD-215KA W,青岛海尔股份有限公司)。As、Pb、Cd、Cu、Hg 标准液购自国家标准物质中心,1.000g $\cdot$ L⁻¹ 的铅(Pb)标准液[GSB G 62071-90(8201)国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 批号:13040882]、1.000g $\cdot$ L⁻¹ 镉(Cd)标准液[GSB G 62040-90(4801)国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 批号:12102212]、1.000g $\cdot$ L⁻¹ 铜(Cu)的标准液[GSB G 62024-90(2902)国家钢铁材

收稿日期: 2014-06-18

作者简介: 王丽(1983-),女,云南祥云人,工程师,主要从事天然药物资源研究。E-mail:liwangshengyao@163.com

料测试中心钢铁研究总院 批号:13050772]、 $1.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷(As)标准液[GSB G 62028-90(3302)国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 批号:12070982]、 $1.000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 汞(Hg)标准液[GSB G 62069-90(8001)国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 批号:2121912],硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),氢氧化钠(分析纯),硼氢化钠(分析纯),去离子水(超纯)。实验用水:18.0M Ω 超纯水(Milli-Q 公司), $1\mu\text{g/mL}$ 内标液。

1.2 样品的采集

分别到文山、昆明等 5 个三七种植基地采样,种植根际土随同取样,标号分别为 1 号(砚山县)、2 号(文山县)、3 号(寻甸县)、4 号(嵩明县)、5 号(石林县),每个产地药材按照药农采收加工方法处理后分为 3 份,第一份不经任何处理;第二份用自来水粗略冲洗(将样品用水浸湿后,用手直接搓洗);第三份用自来水仔细清洗(将样品用水浸湿后,用毛刷仔细刷洗)。干燥后粉碎,过 80 目筛备用。

原植物鉴定:所采集标本经云南省药物研究所高丽正高级工程师鉴定,为五加科人参属植物三七 *Panax Notoginseng*(Burk.)F.H.Chen。

1.3 供试品溶液的制备

供试品溶液的制备采用微波消解法。

1.3.1 土壤样品的制备

土壤经研磨后过号筛,于 60°C 干燥 2h。取粉末约 0.3g,精密称定后置于聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 4mL,盐酸 2mL,氢氟酸 1mL,加盖罐塞与罐盖,将消解罐放于微波消解仪内,按微波消解仪设置程序(表 1)进行消解,消解完成后,取出,放冷。将消解液转移至 50mL 容量瓶中,用少量水洗涤消解罐 3 次,洗液合并于容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即得。随同制备试剂空白溶液。

1.3.2 三七样品的制备

取三七供试品于 60°C 干燥 2h,粉碎成粗粉,取约 0.5g,精密称定,置耐压耐高温微波消解罐中,加硝酸 5~10mL,密闭,按微波消解仪设置程序(表 2)进行消解,消解完全后,取出消解罐,放冷,将消解液转移至 50mL 容量瓶中,用少量水洗涤消解罐 3 次,洗液合并于容量瓶中,加入金单元素标准溶液($1\mu\text{g/mL}$)200 μL ,用水稀释至刻度,摇匀,即得(如有少量沉淀,必要时可离心分取上清液)。除不加金单元素外,余同法制备试剂空白溶液^[9]。

表 1 土壤样品微波消解程序

温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/bar	斜坡/ $^{\circ}$	时间/min	功率/W
100	60	5	20	90
150	60	2	20	95
195	60	5	10	90

表 2 三七样品微波消解程序

温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/bar	斜坡/ $^{\circ}$	时间/min	功率/W
100	60	5	20	85
150	60	2	20	95
185	60	5	10	85

1.4 标准溶液的制备

精密量取铅、砷、镉、铜标准品储备液适量,用 10%硝酸溶液稀释制成每 1mL 含铅、砷 0ng、1ng、5ng、10ng、20ng,含镉 0ng、0.5ng、2.5ng、5ng、10ng,含铜 0ng、50ng、100ng、200ng、500ng 的系列浓度混合溶液。另精密量取汞标准品储备液适量,用 10%硝酸溶液稀释制成每 1mL 分别含汞 0ng、0.2ng、0.5ng、1ng、2ng、5ng 的溶液,本液应临用配制。

1.5 内标溶液的制备

精密量取锆、钪、铋单元素标准溶液适量,用水稀释制成每 1mL 各含 $1\mu\text{g}$ 的混合溶液,即得。

1.6 样品的测定

样品的测定采用电感耦合等离子体质谱法,测定时选取的同位素为 ^{63}Cu 、 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb ,其中 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 作为内标, ^{114}Cd 以 ^{115}In 作为内标, ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标。

2 样品检测结果

见表 3。

3 讨论

近年来,三七重金属含量超标事件时有报道。通过走访调查发现,药材市场上的三七大部分都是未经过清洗处理就直接抛光、打蜡后出售,药材表面还有很多残留土壤,而药材中所蓄积的重金属大部分都来源于土壤,这就成为了造成三七重金属含量超标的一大诱因。

通过采集不同产地三七及其栽培根际土壤进行重金属含量测定分析,结果表明三七样品经清洗后砷、镉、铅、铜含量均不同程度降低。三七中的重金属主要来源于附着在三七表面的浮土^[10]。要解决商品三七中重金属含量偏高的问题,还需从三七的采收加工入手,进一步研究探讨适合于大量商品三七清洗处理的方法。

表3 样品检测结果 (单位:mg/kg)

编号	铜	砷	镉	汞	铅
1号栽培土壤	22.65	51.96	0.92	0.04	49.27
1号未经处理	6.61	1.42	0.50	未检出	1.97
1号自来水冲洗	5.08	0.47	0.50	未检出	1.28
1号自来水仔细清洗	4.98	0.16	0.38	未检出	0.55
2号栽培土壤	99.43	41.21	0.62	0.04	33.49
2号未经处理	16.18	1.72	0.47	未检出	4.71
2号自来水冲洗	7.30	0.67	0.39	未检出	2.27
2号自来水仔细清洗	6.32	0.45	0.22	未检出	1.60
3号栽培土壤	18.02	70.70	0.38	未检出	22.02
3号未经处理	8.17	0.68	0.20	未检出	1.48
3号自来水冲洗	6.82	0.34	0.14	未检出	1.42
3号自来水仔细清洗	2.19	0.19	0.11	未检出	0.15
4号栽培土壤	29.69	68.71	0.66	未检出	28.54
4号未经处理	24.10	0.69	0.44	未检出	1.84
4号自来水冲洗	18.16	0.52	0.43	未检出	1.35
4号自来水仔细清洗	9.56	0.07	0.36	未检出	1.18
5号栽培土壤	18.56	25.23	0.37	未检出	23.73
5号未经处理	6.28	0.43	0.32	未检出	0.74
5号自来水冲洗	4.30	0.24	0.28	未检出	0.52
5号自来水仔细清洗	3.29	0.02	0.25	未检出	0.51

参考文献:

- [1] 云南省药物研究所. 云南天然药物图鉴 (2卷)[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004, 9:9.
- [2] 林龙勇, 干冰冰, 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.
- [3] 王冬, 关宏峰, 刘晓秋. 中药中重金属和残留农药去除方法研究进展 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26 (2): 152-156.
- [4] 李薇, 肖翔林, 吴文如. 药用动植物重金属富集作用的利与弊[J]. 中国药房, 2007, 18(12): 954-956.
- [5] 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, 2006, 28(12): 1796-1797.
- [6] 高秀蓉, 许小红, 廖昌军. 中药重金属质量控制研究进展 [J]. 医药导报, 2008, 27(4): 431-433.
- [7] 朱海燕, 宋晓东, 丁旭, 等. 血清锌铜含量检测在肝脏疾病中的意义[J]. 中国厂矿医学, 2006, 1(19): 76.
- [8] 许蔼飞. 微波消解-电感耦合等离子体质谱同时测定三七中五种重金属含量 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(30): 14978-14979.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2010年版(一部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 177-178.
- [10] 江滨, 文旭, 赵庆. 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.

(编辑: 杨阳)

A Preliminary Study of the Effects of Heavy Metals in *Panax notoginseng*

WANG Li, FU De-huan

(Yunnan Institute Of Materia Medica, Kunming 650111, China)

ABSTRACT: **Objective** Visits by field surveys to understand the collection process *Panax*, after cleaning treatment, copper, cadmium, arsenic, lead and mercury were measured through data analysis to identify factors affecting the heavy metal content of *Panax*. **Methods** Experimental material was collected, washed, sliced, dried, ground and sieved, after microwave digestion digestion inductively coupled plasma mass spectrometer samples were determined. **Results** *notoginseng* samples after cleaning, the arsenic content decreased obviously; cadmium content changed little; copper, lead and a trend of decrease. **Conclusion** *Panax* heavy metals in soil planted mainly from commodity markets that most of them are not clean waxing, polishing the sale, which is the main reason causing *Panax* heavy metals exceeded.

KEY WORDS: *Panax notoginseng*; heavy metal; content determination; Agilent ICP-MS 7700X