

人参等 10 种中药材及饮片中重金属及有害元素测定

杜雪¹, 郭美玲², 刘洋³, 徐飞^{2*} (1. 长春中医药大学, 长春 130017; 2. 吉林省药品检验所, 长春 130033; 3. 吉林农业大学, 长春 130018)

摘要 目的: 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定人参、白茅根、白头翁、苍术、大黄、骨碎补、苦参、龙胆、红参、肉苁蓉 10 种中药材及饮片中重金属及有害元素的含量。方法: 采用微波消解法对样品进行前处理, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对 500 批中药材及饮片中铅、镉、砷、汞、铜 5 种重金属及有害元素进行含量测定, 并对样品中镍、铬、钡 3 种金属元素含量进行考察, 应用 SPSS19.0 软件对数据结果进行统计学分析。结果: 同一品种 8 种元素测定值与来源(野外采集、基地种植与市售饮片)及产地无明显相关性。500 批样本测定结果显示: 铅、镉、砷、汞、铜元素总超标率分别为 6.60%、25.20%、1.00%、0.00%、0.40%; 元素残留量与药材品种存在一定的相关性, 镉元素在白头翁、苍术、骨碎补、龙胆药材中容易蓄积, 而铅元素易在白头翁药材中蓄积残留, 导致残留量较高。大黄、白头翁、龙胆中钡元素、镍元素、铬元素含量均明显高于其他品种。汞均未超出 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 除 5 批样本外, 砷均未超出 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 除 2 批样本外, 铜均未超出 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表明上述 10 种中药材及饮片中砷、汞、铜元素残留方面的安全隐患较低。结论: 有必要对中药材及饮片中部分重金属元素的含量加以监管, 以保证中药的品质和临床用药安全。该方法准确、简便、灵敏, 可为中药材及饮片中重金属及有害元素的检测与控制提供参考。

关键词: 中药材及饮片; 重金属; ICP-MS; 微波消解法

中图分类号: R28; R927.1 文献标识码: A 文章编号: 1002-7777(2018)10-1354-08

doi:10.16153/j.1002-7777.2018.10.008

Determination of Heavy Metals and Harmful Elements in Ginseng and Other 9 Kinds of Chinese Medicinal Materials and Decoction Pieces

Du Xue¹, Guo Meiling², Liu Yang³, Xu Fei^{2*} (1. Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130017, China; 2. Jilin Province Institute of Drug Control, Changchun 130033, China; 3. Jilin Agricultural University, Changchun 130018, China)

Abstract Objective: To determine the contents of heavy metals and harmful elements in the 10 kinds of Chinese medicinal materials and decoction pieces, such as *Ginseng Radix et Rhizoma*, *Imperatae Rhizoma*, *Pulsatillae Radix*, *Atractylodes macrocephalae Rhizome*, *Rhei Radix et Rhizoma*, *Drynariae Rhizoma*, *Sophora flavescens Radix*, *Gentianae Radix et Rhizoma*, *Ginseng Radix et Rhizoma Rubra*, *Cistanches Herba* by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods:** The samples were pretreated by microwave digestion method. Five kinds of heavy metals and harmful elements such as lead, cadmium, arsenic, mercury and copper in 500 batches of Chinese medicinal materials and decoction pieces were

基金项目: 国家药典委员会项目-中药材和饮片中重金属及有害元素限量标准研究(编号 ZG-2016-1)

作者简介: 杜雪, 硕士研究生在读; 研究方向: 中药分析学; E-mail: 2585963108@qq.com

通信作者: 徐飞, 主任药师, 硕士生导师; 研究方向: 中药分析及质量标准研究; E-mail: 1367955483@qq.com

determined by ICP-MS. The contents of three kinds of metal elements such as nickel, chromium and antimony in the sample were also investigated and the data were statistically analyzed using SPSS19.0 software. **Results:** There was no significant correlation between the measured values of the eight elements of the same variety and the source (field collection, base planting and commercial decoction pieces) and the place of origin. The results of 500 batches of samples showed that the total unqualified rates of lead, cadmium, arsenic, mercury and copper were 6.60%, 25.20%, 1.00%, 0.00%, and 0.40%, respectively. The residual amount of the elements had a certain correlation with the kinds of the Chinese medicinal materials. The cadmium element was prone to accumulate in Pulsatilla, Atractylodes, *C. sinensis*, and gentian medicinal materials, and the lead element was prone to accumulate in Pulsatilla chinensis, resulting in high residual amount. The contents of rhodium, nickel and chrome elements in rhubarb, pulsatilla and gentian were significantly higher than those of other varieties. The content of mercury element did not exceed $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Except for 5 batches of samples, the content of the arsenic element did not exceed $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Except for 2 batches of samples, the content of the copper element did not exceed $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, indicating that the safety hazard of arsenic, mercury and copper residues in the above 10 Chinese herbal medicines and decoction pieces was low. **Conclusion:** It is necessary to control the content of some heavy metal elements in Chinese medicinal materials and decoction pieces to ensure the quality of traditional Chinese medicine and the safety of clinical medication. The method is accurate, simple, and sensitive and can provide references for the detection and control of heavy metals and harmful elements in Chinese medicinal materials and decoction pieces.

Keywords: Chinese medicinal materials and decoction pieces; heavy metal; ICP-MS; microwave digestion method

中药材作为我国的传统用药，以其独特的疗效及丰富的资源，一直在临床用药中被广泛应用。然而近年来，由于空气、水、土壤等环境因素的影响，使中药材受到污染，导致用药安全问题，使人类健康受到影响而引起热议^[1-2]。重金属元素是评价中药材及饮片安全性的重要指标，其污染是影响中药材走向世界的主要因素之一，相关标准的制定与检测方法的完善是亟待解决的问题。《中国药典》2015年版仅对部分中药材制定了重金属及有害元素铅、镉、汞、砷、铜的限量控制^[3]，但还有一些有害元素如镍、铬、钡等没有限量要求。这些元素对人体有害无益，因此，除药典规定的5种元素外，也应对各个中药材品种的其他元素残留量进行监管，控制药材质量，保证用药安全。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）是目前发展较快的一种新的痕量分析技术^[4-8]，是国际公认的最先进的元素测定技术，具有灵敏度高、线性范围宽、谱线相对简单、干扰少、精密度高、分析速度快，可同时进行多种元素快速检测等优点。该法已被《中国药典》收录，越来越多地被应用到中药分析领域中。

本试验采用微波消解法^[9-12]对样品进行前处理及ICP-MS法对中药材及饮片中铅、镉、汞、砷、铜、镍、铬、钡8种元素同时进行测定。对人参、白茅根、白头翁、苍术、大黄、骨碎补、苦参、龙胆、红参、肉苁蓉10种中药材（500批）进行了以上8种元素的含量测定，并对样品中镍、铬、钡3种金属元素含量进行考察，应用SPSS19.0软件对结果进行统计学分析，为中药材及饮片中重金属及有害元素限量标准研究提供依据^[13-16]。

1 试验部分

1.1 仪器

Agilent Technologies 7700电感耦合等离子体质谱仪（日本Agilent公司）。MARS 240/50微波消解仪（美国CEM公司），Millipore Milli-Q Advantage A10超纯水制备系统（法国Millipore公司），BS 124S电子分析天平[中国赛多利斯科学仪器（北京）有限公司]，精密微量移液器Eppendorf（德国艾本德股份有限公司），6202型高速粉碎机（台湾欣镇企业有限公司）。

1.2 试剂

试验所用标准溶液见表1。

表1 标准溶液

名称	批号	含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	来源
镍单元素标准溶液	GBW (E) 080128	100	中国计量科学研究院
铬单元素标准溶液	GBW08612	1000	中国计量科学研究院
钼单元素标准溶液	GBW08615	1000	中国计量科学研究院
铅单元素标准溶液	GSB04-1742-2004	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
镉单元素标准溶液	GSB04-1721-2004	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
砷单元素标准溶液	GSB04-1714-2004	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
汞单元素标准溶液	GSB04-1729-2004	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
铜单元素标准溶液	GSB04-1725-2004	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
金单元素标准溶液	GSB04-1715-2005	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
钪、锆、铟、铈内标储备液	5188-6525	100	Agilent Technologies

浓硝酸(65%) Merck KGaA, 实验用水均为去离子水, 其余试剂均为优级纯, 氩气(长春气体厂, 纯度99.99%)。

1.3 样品

分别以野外采集、主产区或种植基地收集以及流通渠道购买方式完成了10个品种共500批药材及饮片的收集工作。其中, 野外采集33批、主产区或种植基地收集309批、流通渠道购买(均明确产地来源)158批。各品种样本收集情况见表2。样品经吉林省药品检验所温立义副主任药师鉴定, 均符合《中国药典》2015年版一部的相关要求。

表2 10种中药材及饮片样本收集情况

品名	野生 / 批	基地 / 批	市售 / 批
白茅根	1	21	28
白头翁	3	35	12
苍术	3	20	27
大黄	3	20	27
骨碎补	3	30	17
红参	-	50	-
苦参	14	31	5
龙胆	5	31	14
人参	-	50	-
肉苁蓉	1	21	28
总批数	33	309	158

2 试验条件与方法

2.1 ICP-MS工作条件

等离子功率1.5 kW, 等离子体气流速15.0 L · min⁻¹, 辅助气流速1.0 L · min⁻¹, 载气流速1.0 L · min⁻¹, 采样深度8.0 mm, 样品提升速率1.0 mL · min⁻¹, 预混室温度2℃。

2.2 溶液的制备

2.2.1 内标溶液的制备

精密量取1 mL含⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Pb的混合内标液置100 mL量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。再精密量取上述溶液1 mL置100 mL量瓶中, 用水稀释至刻度(含⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Pb各1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

2.2.2 对照品溶液的制备

分别精密量取Pb、As、Cd、Hg、Cu、Ni、Cr、Ba单元素标准溶液适量, 用10%硝酸溶液稀释, 制成每1 mL含元素Pb、As、Cd、Hg、Cu、Ni、Cr、Ba分别为2、1、0.1、0.1、10、10、10、10 μg 的混合溶液, 作为标准储备液。精密量取该标准储备液适量, 用5%硝酸溶液稀释, 配成含Pb元素质量浓度为10、20、40、60、80 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含Cd、Hg元素质量浓度为0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含As元素质量浓度为5、10、20、30、40 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含Cu元素质量浓度为50、100、200、300、400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含Ni、Cr、Ba元素质量浓度为10、50、100、150、200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列混合溶液, 作为对照品溶液, 临用配制。

2.2.3 空白校正液的制备

用5%硝酸溶液作为空白校正液。

2.2.4 供试品溶液的制备^[1]

取供试品于60℃干燥2 h, 粉碎成粗粉, 取约0.5 g, 精密称定, 置耐压高温聚四氟乙稀消解罐中, 加硝酸8 mL, 放置过夜。密闭并按微波消解仪的相应要求及一定的消解程序进行消解。消解完全后, 消解液冷却至60℃以下, 取出消解罐, 放冷, 将消解液转入100 mL量瓶中, 用少量水洗涤消解罐3次, 洗液合并于量瓶中, 加入金单元素标准溶液(1 μg · mL⁻¹) 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), 作为供试品1。精密量取供试品1溶液2 mL, 置100 mL量瓶中, 加5%硝酸溶液稀释至刻度, 即得, 作为供试品2溶液。测定时, 供试品溶液和内标溶液分别从蠕动泵的样品管和内标管中进样。

2.3 方法学考察

建立了采用电感耦合等离子体质谱法测定镍、铬、钡3种金属元素的方法, 进行线性、准确度、精密度、重复性、检出限的考察, 结果表明该方法可用于药材及饮片中镍、铬、钡元素的测定。

2.3.1 测定法

测定时选取的同位素为⁵³Cr、⁶⁰Ni、¹¹⁵In和²⁰⁹Pb, 其中⁵³Cr以⁴⁵Sc作为内标, ⁶⁰Ni以⁷²Ge作为内标, ¹³⁷Ba以¹¹⁵In作为内标, ²⁰⁹Pb作为²⁰⁸Pb的内标。

仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入内标溶液中, 依次将仪器的样品管插入各个浓度的对照品溶液中进行测定(浓度依次递增), 以测量值(3次读数的平均值)为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。将仪器的样品管插入供试品溶液中, 测定, 取3次读数的平均值。从标准曲线上计算得相应的浓度。

2.3.2 重复性试验

对同一样品(龙胆药材), 按正文拟订的方法平行测定6份, 结果铬含量平均为10.4 mg · kg⁻¹, RSD=3.0% (n=6); 镍含量平均为4.7 mg · kg⁻¹, RSD=2.8% (n=6); 钡含量平均为97.6 mg · kg⁻¹, RSD=2.0% (n=6)。结果表明, 本法的重复性良好。

2.3.3 仪器精密度

对同一份对照品溶液, 按正文拟定的条件, 连续测定6次, 结果铬浓度的平均值为48.4 ng · mL⁻¹, RSD为1.1% (n=6); 镍浓度的平均值为49.6 ng · mL⁻¹, RSD为1.0% (n=6); 钡浓度的平均值为49.6 ng · mL⁻¹, RSD为0.9% (n=6)。结果表明, 仪器的精密度良好。

2.3.4 线性关系考察

按对照品溶液的制备方法配制标准曲线溶液, 按正文拟定的条件测定, 以浓度为横坐标, 响应值为纵坐标, 绘制标准曲线, 见图1。

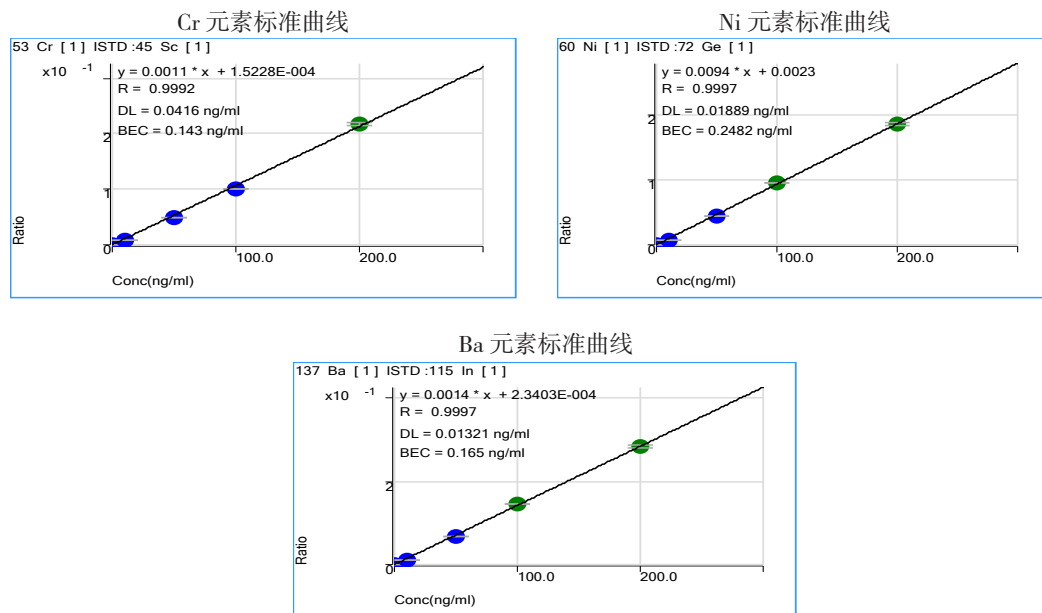


图1 3种元素的标准曲线

结果表明, 铬、镍、钡3种元素在0~200 ng范围内线性关系良好。

2.3.5 准确度试验

精密称取同法测得已知含量的供试品(铬含量为 $10.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 镍含量 $4.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 钡含量 $97.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 9份, 每份0.5 g, 其中3份加入8 mL硝酸(含铬、镍各 $2.08 \mu\text{g}$, 钡 $102.4 \mu\text{g}$); 还有3份加入8 mL硝酸(含铬、镍各 $8 \mu\text{g}$, 钡 $400 \mu\text{g}$); 最后3份加入8 mL硝酸(含铬、镍各 $16 \mu\text{g}$, 钡 $800 \mu\text{g}$), 按拟订的方法提取、测定, 计算回收率。结果镍元素平均回收率为84.2%, RSD为6.2%; 铬元素平均回收率为80.9%, RSD为6.1%; 钡元素平均回收率为99.6%, RSD为2.6%。符合痕量分析要求。

2.3.6 检出限

由标准曲线可以得出仪器的检出限, 分别为铬 $0.0416 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 镍 $0.01889 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 钡 $0.01321 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3 样品测定结果及分析

3.1 样品元素含量测定

对10种中药材及饮片(500批次)进行铅、镉、砷、汞、铜、镍、铬、钡8种元素测定, 结果500批样本中铅含量: $0.01 \sim 15.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镉含量: $0.01 \sim 2.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、砷含量: $0.00 \sim 3.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、汞含量: 未检出 $\sim 0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铜含量: $1.29 \sim 58.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镍含量: $0.30 \sim 20.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铬含量: $0.15 \sim 95.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、钡含量: $0.35 \sim 388.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。具体结果见表3。

表3 10种药材及饮片8种元素测定结果

药材品种	铅范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	镉范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	砷范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	汞范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	铜范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	钡范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	镍范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	铬范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
白茅根	0.09~1.67	0.02~0.80	0.04~1.90	0.001~0.026	1.56~58.21	0.90~168.51	0.49~17.02	0.87~51.91
白头翁	1.34~15.39	0.18~0.62	0.24~3.14	0.01~0.12	4.17~12.52	106.55~388.11	1.03~8.31	4.85~37.11
苍术	0.21~4.16	0.03~1.36	0.09~0.85	0.002~0.2	1.56~11.44	2.83~148.30	0.49~6.63	0.87~7.98
大黄	0.09~4.01	0.03~0.31	0.03~0.29	0.001~0.018	2.32~6.07	26.79~232.67	0.76~6.45	0.55~4.25
骨碎补	0.16~8.02	0.01~1.83	0.06~1.65	0.01~0.12	1.54~7.06	6.92~122.43	0.52~4.38	0.87~11.98
红参	0.01~0.66	0.02~0.19	0.00~0.41	0.00~0.02	2.19~12.19	13.90~93.39	0.67~6.88	0.15~1.98
苦参	0.10~3.88	0.01~0.93	0.06~3.02	0.00~0.02	1.74~11.51	1.84~103.77	0.45~10.22	0.59~17.44
龙胆	0.50~5.89	0.12~2.40	0.28~0.83	0.002~0.030	3.67~17.09	59.59~146.96	3.94~20.60	2.58~95.16
人参	0.09~1.67	0.02~0.32	0.04~0.11	未检出 ~ 0.026	3.55~12.25	15.8~85.21	0.48~4.53	0.18~1.11
肉苁蓉	0.05~2.01	0.01~0.09	0.05~0.48	0.001~0.018	1.29~6.67	0.35~5.08	0.30~5.14	0.76~10.85

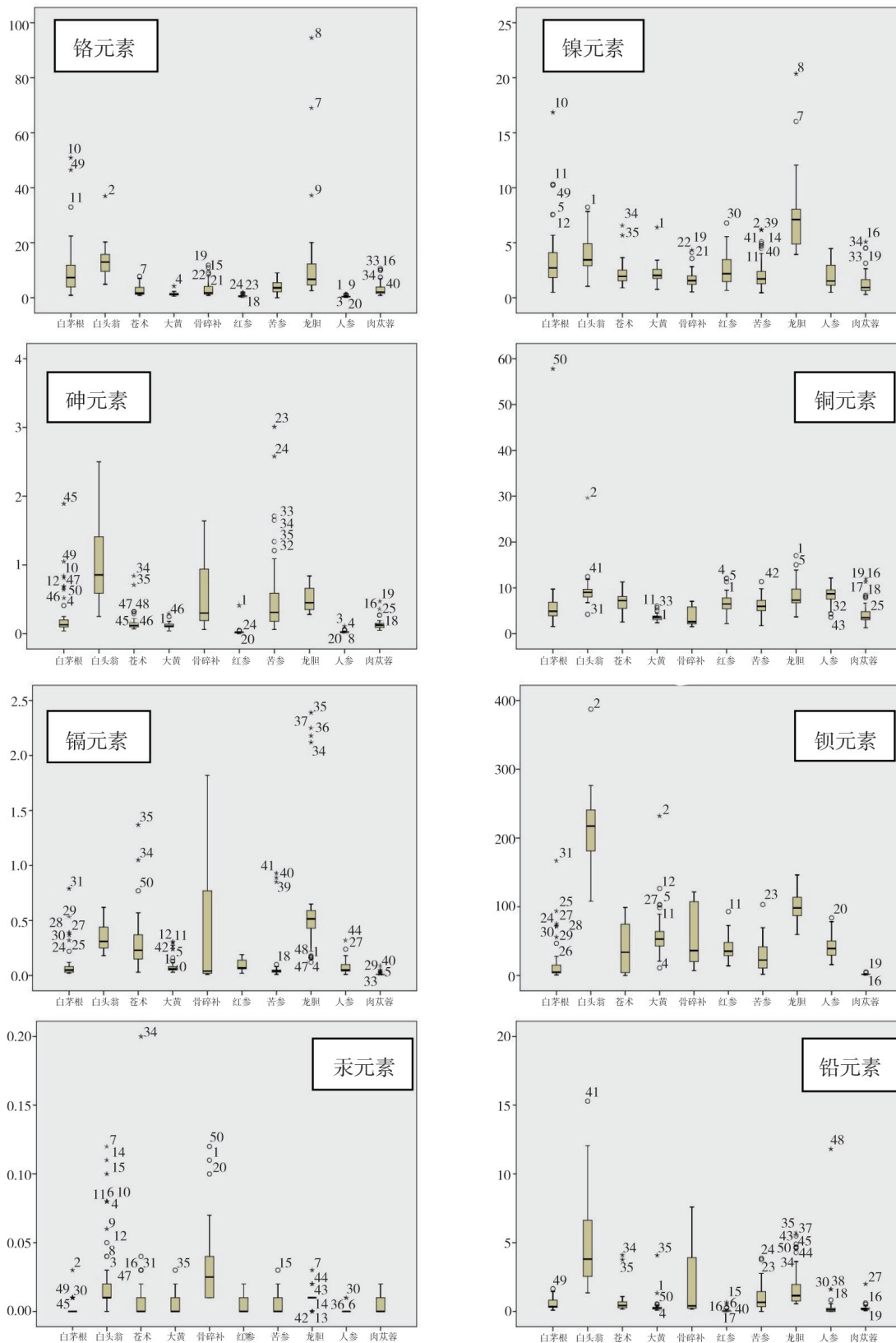
3.2 箱型图统计分析

由于测定样品数量较大, 数据结果较为分散, 为更好地统计数据结果, 采用SPSS19.0软件进行数据统计分析。不同品种同一元素箱型图见图2。

3.3 样品元素超标现象

参照《中国药典》2015年版限量指标: 铅 ≤ 5

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镉 $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、汞 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、砷 $\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铜 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对10种中药材中5种明确需要控制的有害重金属元素(铅、砷、镉、铜、汞)的残留量在标准限制浓度进行统计, 所得样品中超标情况及对相应样品来源省份进行统计, 见表4。



纵坐标表示各药材中 8 种元素含量分布, 单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 图中圆圈代表异常值, 星形代表极端异常值。

图 2 不同品种同一元素箱型图

表4 10种中药材重金属元素超标数量及超标率

元素	基地超标批数	市售超标批数	野生超标批数	超标总批数	总超标率 /%
铅 (Pb)	白头翁 12 (朝鲜 10, 黑龙江 2), 骨碎补 1 (贵州 1), 龙胆 3 (云南 3), 人参 1 (吉林 1)	白头翁 9 (黑龙江 9), 骨碎补 5 (山东 5)	白头翁 1 (黑龙江 1), 骨碎补 1 (贵州 1)	33	6.60
镉 (Cd)	白头翁 17 (朝鲜 10, 黑龙江 7), 苍术 4 (内蒙古 1, 陕西 1, 河北 1, 贵州 1), 骨碎补 4 (贵州 3, 云南 1), 龙胆 27 (辽宁 13, 吉林 3, 云南 10, 贵州 1), 大黄 1 (四川 1), 苦参 3 (内蒙古 3), 人参 1 (吉林 1)	白头翁 12 (黑龙江 12), 白茅根 8 批 (贵州 1, 陕西 7), 苍术 12 (吉林 12), 骨碎补 17 (山东 17), 龙胆 14 (云南 14)	白头翁 2 (黑龙江 2), 骨碎补 2 (湖南 1, 广西 1), 龙胆 2 (吉林 2)	126	25.20
砷 (As)	白头翁 1 (朝鲜 1), 苦参 2 (内蒙古 2)	-	白头翁 2 (黑龙江 2)	5	1.00
汞 (Hg)	-	-	-	0	0.00
铜 (Cu)	白茅根 1 (安徽 1)	-	白头翁 1 (黑龙江 1)	2	0.40

4 分析与结论

4.1 试验方法分析

1) 为使样品取样均匀, 将样品全部粉碎后混合均匀进行取样; 由于试验中测定铜金属元素, 因此, 避免使用铜盘; 在粉碎操作时, 注意清洁, 防止交叉污染。

2) 中药材中所含成分含量较多, 为使样品能够充分消解, 加入浓硝酸后盖上内外盖旋紧, 放置过夜进行预消解后, 再进行微波消解。消解后应将样品用水少量多次洗涤并倒入容量瓶中, 避免损失。

3) 测定过程中由于中药材中所含汞元素不稳定, 不易测出, 因此, 在样品消解后加入金元素标准品, 便于汞元素测定。

4.2 结果讨论分析

对图2数据进行汇总、分析, 结果表明: SPSS 19.0正态性检验显示所有元素的测定结果均不符合正态分布。同一品种8种元素测定值与来源(野外采集、基地种植与市售饮片)无明显相关性。从表4统计得出, 镉元素超标现象较严重, 白头翁、苍术、骨碎补、龙胆中镉元素残留量较高(超出 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 白头翁中铅元素残留量较高(超出 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 大黄、白头翁、龙胆中钡元素、镍元素、铬元素含量均明显高于其他品种。因此,

本试验认为元素残留量与药材品种存在一定的相关性, 镉元素在白头翁、苍术、骨碎补、龙胆药材中容易蓄积, 而铅元素易在白头翁药材中蓄积残留, 导致残留量较高。500批样本的砷、汞、铜3种元素测定结果显示: 汞均未超出 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 除5批样本外, 砷均未超出 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 除2批样本外, 铜均未超出 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表明上述10种中药材及饮片中砷、汞、铜元素残留方面的安全隐患较低。

本试验测定铅、镉、砷、汞、铜元素总超标率分别为6.60%、25.20%、1.00%、0.00%、0.40%; 得到镉元素超标现象最严重, 铅元素次之。韩小丽等^[17]统计2018年以前的文献中相应的重金属超标率分别为12.0%、28.5%、9.7%、6.9%、21.0%, 李凤霞等^[18]对199种466份不同中药材中41种元素的含量进行了测定, 统计相应的超标率分别为4.7%、20%、2.4%、1.3%、5.2%。与以往文献测定比较, 中药材中镉元素超标现象一直较为严重, 李凤霞等^[18]研究中包括的8份苍术样品中有7份镉元素超过限量标准, 菊花样品中镉元素超标现象也比较严重, 27份样品中有16份超过限量标准; 韩小丽等^[17]研究中包括的3批大黄中有2批镉元素超标, 龙胆药材中镉元素超标率为90.0%; 与本试验中50批龙胆药材中有43批镉元素超过限量标准结果接近, 本试验测得白头翁及骨碎补中各50批样品中

分别有31、23批镉元素超过限量标准；可以看出镉元素超标现象最严重，有关部门应重点关注和加强监管。韩小丽等^[17]研究中龙胆药材的铅元素超标率为27.3%，与本试验测得其相应超标率为0.06%相差较大，可能与取样来源差异有关。本试验统计白头翁药材及骨碎补中分别有22、7批铅元素超过限量标准，测得白头翁、苍术、骨碎补、龙胆药材中分别有31、16、23、43批镉元素超标。与本试验同时收集及测定的其他品种比较，铅、镉元素含量差异较大，而大黄、白头翁、龙胆中钡元素、镍元素、铬元素含量均明显高于其他品种。综合以上可以看出，部分中药材对元素的吸收蓄积具有一定的选择性^[18]；本试验测得铅元素超标率高于铜元素，不同于以往文献统计结果，可能与取样品种、来源有关，导致结果差异。其他元素超标现象均有所下降，可能与近年来国家对中药材中重金属元素污染的控制使之得到改善有关，但仍需持续关注。

5 结论

微波消解-电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法，具有操作简单快速、灵敏度高、准确性好的特点，适用于中药材及饮片中重金属及元素的检测，也为中药材中其他相关元素的检测提供参考。

本试验对10种不同来源500批次的中药材及饮片的铅、镉、砷、汞、铜、镍、铬、钡8种元素进行含量测定，为中药材安全性标准制定提供数据支持，但存在样品不够全面的问题，今后将继续完善。针对中药材及饮片中重金属元素出现超标现象，部分药材中镍、铬、钡元素含量相对较高以及个别批次中镍、铬、钡元素的含量异常高于同药材其他批次的现象，有必要进一步对中药材中无机元素进行研究和分析。建议国家有关部门对中药材及饮片加强监管，合理控制中药中重金属及无机元素的含量，以保证中药品质和用药安全。

参考文献：

- [1] 孟萌, 陈涛, 李进. 浅谈中药材中重金属的污染与防治[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(5): 1219-1220.
- [2] 吴莉, 胡明芬. ICP-MS法测定中成药中微量砷、铅、镉和汞[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 525-526.
- [3] 中国药典: 一部[S]. 2015.
- [4] 张亚红, 米亚娟. ICP-MS法简介及其在药物分析领域中的应用[J]. 天津药学, 2013, 25(1): 72-74.

- [5] 刘丽萍, 张妮娜, 张岚, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中23种元素[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 27-31.
- [6] 胡忻. 电感耦合等离子体质谱技术在环境领域的应用[J]. 化学分析计量, 2009, 18(2): 84-86.
- [7] 李冰, 尹明. 电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中超痕量稀土氧化物干扰的研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(2): 101-105.
- [8] 王俊平, 马晓星, 方国臻, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中6种痕量重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2827-2829.
- [9] 何平, 孙巍, 孙玉侠, 等. 微波消解-ICP-MS法测定丹参和三七药材中18种重金属元素[J]. 中成药, 2011, 33(12): 2110-2113.
- [10] 丁兴红, 范永升. 微波消解在中药毒性元素分析中的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(6): 1465-1466.
- [11] 谢达温, 廉源沛, 梁文琳, 等. 微波消解-ICP-MS法测定川芎和天麻药材中5种重金属元素[J]. 世界科学技术: 中医药现代化, 2015, 17(3): 740-743.
- [12] 李文龙, 荆森, 陈军辉, 等. 微波消解-ICP-MS测定40种中药材中的5种有毒元素[J]. 分析实验室, 2008, 22(2): 6-9.
- [13] 迟明艳, 李光芳, 周雯. ICP-MS法检测贵州10种地道药材中重金属元素含量[J]. 贵阳医学院学报, 2016, 41(7): 783-786.
- [14] 王枚博, 夏晶, 王欣美, 等. 金银花等10种中药材中15种无机元素分布规律及其相关性研究[J]. 中国药理学杂志, 2012, 47(8): 620-625.
- [15] 温慧敏, 陈晓辉, 董婷霞, 等. ICP-MS法测定4种中药材中重金属含量[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(16): 1314-1317.
- [16] 喻喜华, 毕开顺, 陈晓辉, 等. 微波消解-ICP-MS法测定山茱萸中5种重金属的含量[J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27(3): 47-48.
- [17] 韩小丽, 张小波, 郭兰萍, 等. 中药材重金属污染现状的统计分析[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2041-2048.
- [18] 李凤霞, 欧阳荔, 刘亚琼, 等. 466份中药材无机元素测定及结果分析[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(21): 2994-3000.

(收稿日期 2018年4月12日 编辑 王雅雯)