

# 不同产地姜黄重金属含量测定

卢莹莹<sup>1,2</sup> 徐露露<sup>1,2</sup> 解清<sup>2</sup> 乐志勇<sup>3</sup> 白宗利<sup>3</sup> 曹龙青<sup>4</sup> 关猛<sup>4</sup> 李得运<sup>4</sup> 刘雅琼<sup>2</sup> 叶敏<sup>2</sup>

(1 北京中医药大学中药学院,北京,102488; 2 北京大学药学院,北京,100191; 3 康美药业股份有限公司,

广州,515300; 4 美康中药材有限公司,北京,100061)

**摘要** 目的:测定姜黄药材中重金属的含量,为建立姜黄药材重金属限量标准提供参考依据。方法:采用电感耦合等离子体质谱法测定 27 批姜黄样品中 Cu、As、Cd、Pb 的含量。结果:不同产地姜黄药材中重金属的含量存在较大差异,姜黄样品中 Cu、As、Cd、Pb 元素的含量分别为:2.62~9.34 μg/g,0.03~0.60 μg/g,0.01~5.39 μg/g,0.106~2.04 μg/g。4 种重金属中仅镉元素超标,超标率为 40.7%。结论:姜黄中重金属镉超标情况严重,部分姜黄药材镉元素污染达到中度污染或重度污染。建议建立姜黄重金属限量标准,为姜黄的规范种植与安全评价提供依据。

**关键词** 姜黄;重金属污染;含量测定;产地

## Determination of Heavy Metal Content in Rhizoma Curcumae Longae from Different Producing Areas

Lu Yingying<sup>1,2</sup>, Xu Lulu<sup>1,2</sup>, Le Zhiyong<sup>3</sup>, Bai Zongli<sup>3</sup>, Cao Longqing<sup>4</sup>, Guan Meng<sup>4</sup>, Li Deyun<sup>4</sup>, Ou Yangli<sup>2</sup>, Ye Min<sup>2</sup>

(1 School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China; 2 School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China; 3 Kangmei Pharmaceutical Co., Ltd., Guangdong 515300, China;

4 Meikang Chinese Medicine Co., Ltd, Beijing 100061, China)

**Abstract Objective:** To determine the content of heavy metals in Rhizoma Curcumae Longae, and to provide reference for the establishment of heavy metal limit standards for Rhizoma Curcumae Longae medicinal materials. **Methods:** The contents of Cu, As, Cd, and Pb in 27 batches of Rhizoma Curcumae Longae samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results:** There were significant differences in the content of heavy metals in Rhizoma Curcumae Longae medicinal materials from different producing areas, the contents of Cu, As, Cd and Pb in Rhizoma Curcumae Longae samples were 2.62~9.34 μg/g, 0.03~0.60 μg/g, 0.01~5.39 μg/g, 0.106~2.04 μg/g. Among the 4 heavy metals, only Cd exceeded the standard, and the rate of over-standard was 40.7%. **Conclusion:** The Cd in Rhizoma Curcumae Longae is seriously polluted, and some Cd pollution of Rhizoma Curcumae Longae has reached moderate or severe pollution. It is recommended to establish a limited standard for heavy metals in Rhizoma Curcumae Longae, and to provide a basis for the standard planting and safety evaluation of Rhizoma Curcumae Longae.

**Key Words** Turmeric; Heavy metal pollution; Content determination; Producing Areas

中图分类号:R284.1 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1673-7202.2019.05.012

姜黄为姜科姜黄属多年生草本植物姜黄(*Curcuma longa* L.)的干燥根茎<sup>[1]</sup>,始载于《唐本草》,在《本草纲目》《本草拾遗》《日华子本草》《本草经疏》等文献。姜黄具有破血行气,通经止痛的功效。现代药理学研究表明,其具有抗氧化、抗炎、降血脂、抗菌、抗癌等药理作用<sup>[2-6]</sup>,可用于治疗心血管系统、消化系统疾病<sup>[7-8]</sup>。

随着中国工业的快速发展,重金属污染问题日益严重,中药重金属污染问题越来越受到人们关注。现代的研究表明,重金属进入人体后会与活性蛋白酶相结合并难以被清除,随着重金属量的积累就会造成慢性中毒,人体组织和器官会出现结构和功能的损伤<sup>[9]</sup>。赵连华等人统计了 2009—2014 年间中

药重金属污染研究,结果显示中药铅、镉、汞、砷、铜 5 种重金属的污染率分别为 9.66%、26.35%、13.00%、9.32%、16.09%<sup>[10]</sup>。赵静等人测定了三七 17 个产区样品,结果显示 As 超标率为 32.4%,Cd 超标率为 29.7%<sup>[11]</sup>。吴亚东等人测定 17 种常用中药饮片,有 13 种中药饮片镉含量超标,其中川芎、赤芍和党参还存在铅的含量超标情况<sup>[12]</sup>。这些数据都说明了目前中药重金属污染的严峻状态,其中中药镉元素含量超标情况较为普遍。

目前姜黄重金属的含量测定还鲜有报道,本文采用电感耦合等离子体质谱法测定不同产地 27 批姜黄样品中铜、镉、砷、铅的含量,并参考《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中重金属的限量标准

基金项目:国家中医药管理局中药标准化行动计划项目(ZYBZH-Y-GD-13)——姜黄中药饮片标准化建设(ZYY-2017-108)

作者简介:卢莹莹(1992.11—),女,硕士研究生在读,研究方向:中药成分分析,E-mail:luyingying18@sina.com

通信作者:刘雅琼(1972.05—),女,本科,讲师,研究方向:分析化学,E-mail:liuyaqiong@bjmu.edu.cn;叶敏(1975.11—),男,博士,教授,研究方向:中药成分分析与代谢,E-mail:yemin@bjmu.edu.cn

进行评价,为建立姜黄专属的重金属评价标准提供依据。

### 1 仪器与试剂

1.1 仪器 微波消解系统(Milestone公司,意大利, Ultra WAVE),电感耦合等离子体质谱仪(Perkin Elmer公司,德国,DRC-II),电子天平(SARTORIUS公司,德国,CP225D)。

1.2 试剂 重金属铅(北京有色金属研究总院,176002-2)、镉(北京有色金属研究总院,187026-4)、砷(北京有色金属研究总院,188010-1)、铜(北京有色金属研究总院,175035-3)标准液,纯度>98%;色谱级甲醇与乙腈(Fisher Chemical公司);实验室用水为二次蒸馏水;硝酸(北京化工厂,20180611)。

1.3 分析样品 姜黄药材与饮片共收集了5个产地27批样品。姜黄药材:1~4采自广西,5为贵州,6为云南,7~14采自四川。姜黄饮片:15~17产地为广西,18产地为贵州,19产地为云南,20~25产地为四川,26产地为福建样品,27产地为海南样品。

### 2 方法与结果

2.1 电感耦合等离子体质谱工作参数 雾化气流量:1.02 L/min,辅助气流量:1.80 L/min,等离子体气流量流:15.00 L/min,驻留时间:100 ms,样品提升量:1.00 mL/min,扫描方式:单点跳峰,分辨率:0.7~0.9 aum。

2.2 对照品溶液的制备 精密量取Cu标准溶液、As标准溶液、Cd标准溶液和Pb标准溶液,用4%硝酸溶液溶解稀释制成每1L含Cu 0、0.2、1.0、2.0、10.0、20.0、40.0 μg的溶液,每1L含As、Cd、Pb 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 μg的溶液。

2.3 供试品溶液的制备 取姜黄药材粉末(过50目筛)0.2 g,置石英消解管中加入3 mL硝酸,于微波消解系统中消解。微波消解程序:0~5 min,室温~150℃;5~10 min,150~190℃;10~30 min,190℃;功率1300 W;予加压4000 kpa。待消解完全后,样品加入纯水定容至15 mL,并继续稀释4倍。

2.4 线性关系考察 按照“2.3”项下制备系列标准品溶液,并测定。以浓度为x,以响应度为y,绘制4种重金属元素的标准曲线,其线性方程和范围见表1。

表1 标准曲线与线性范围

元素	线性方程	R2	线性范围(μg/L)
Cu	y = 1.330 3x + 0.118 3	0.999 9	0.2 - 40
As	y = 0.334 8x - 0.006 6	0.999 9	0.1 - 20
Cd	y = 0.703 5x - 0.004 5	0.999 9	0.1 - 20
Pb	y = 7.165 8x - 0.038 3	0.999 9	0.1 - 20

2.5 仪器的检出限 将空白溶液重复测定10次,测定仪器的标准偏差σ,计算各元素的仪器检出限(3σ),结果Cu、As、Cd、Pb的检出限分别为0.018 μg/L,0.015 μg/L,0.004 μg/L,0.003 μg/L。

2.6 中间精密度试验 取Cu、As、Cd、Pb混合标准溶液,各元素的浓度分别为20.84 μg/L、1.01 μg/L、10.49 μg/L、5.32 μg/L,在相同条件下,重复进样6次,4个重金属元素RSD值分别为1.88%、2.97%、2.61%、2.36%,结果表明仪器测定Cu、As、Cd、Pb 4个元素的精密度良好。

2.7 重复性考察 取9号样品按2.1项下的方法制备,平行测定6次,测定结果并计算Cu、As、Cd、Pb相对标准偏差(RSD),RSD值分别为2.73%、4.61%、2.08%、19.07%、4.24%,结果说明本方法的Cu、As、Cd、Pb的方法重复性良好。

2.8 回收率试验 按照“2.1”项下方法取样,并依据测得的结果加入标准品,测定加标样品的加样回收率,结果见表2。

表2 加样回收实验结果(n=6)

元素	理论值(μg/L)	加标值(μg/L)	实测值(μg/L)	回收率(%)
Cu	16.78	20.84	36.37	93.99
As	0.71	1.01	1.79	106.92
Cd	2.95	10.49	13.32	98.81
Pb	2.56	5.32	7.78	98.18

2.9 样品测定结果 选取5个省份27批样品,粉碎,过50目筛,称取0.2 g,按2.1项下的方法制备,进行含量测定,实验结果见表3。

表3 姜黄重金属检测结果(μg/g)

编号	Cu	As	Cd	Pb	编号	Cu	As	Cd	Pb
1	3.44	0.09	0.04	0.68	15	2.74	0.44	0.07	0.58
2	3.43	0.11	0.04	0.82	16	5.32	0.12	1.27	1.63
3	4.29	0.10	0.03	0.12	17	2.96	0.09	0.04	0.26
4	4.54	0.22	0.57	0.74	18	3.01	0.15	0.04	0.82
5	2.94	0.08	0.01	0.32	19	3.67	0.22	0.05	1.62
6	4.57	0.30	0.03	1.12	20	5.49	0.33	0.84	0.28
7	5.29	0.21	1.51	0.31	21	4.30	0.03	0.06	0.15
8	6.18	0.42	1.07	1.34	22	2.69	0.07	0.01	0.28
9	4.58	0.12	0.73	0.53	23	5.63	0.28	0.84	0.99
10	4.02	0.21	0.03	0.72	24	3.33	0.23	0.06	0.45
11	5.49	0.16	0.65	0.61	25	5.17	0.20	1.22	0.99
12	6.45	0.60	1.53	1.31	26	9.34	0.19	5.39	2.04
13	6.15	0.07	0.03	0.10	27	3.41	0.04	0.10	0.86
14	4.09	0.11	0.02	0.15					

### 3 讨论

本次实验采用电感耦合等离子体质谱法测定中国主产区姜黄药材与饮片中重金属Cu、As、Cd、Pb

的含量,实验结果表明不同产地姜黄样品中重金属含量差异较大,27批样品中Cu、As、Cd、Pb元素的含量分别为:2.62~9.34 μg/g,0.03~0.60 μg/g,0.01~5.39 μg/g,0.11~2.04 μg/g。参考《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中重金属元素的限量指标:Cu、As、Cd、Pb的限量标准20 μg/g,2 μg/g、0.3 μg/g,5 μg/g,姜黄样品重金属检测结果显示仅有镉元素的含量存在超标情况,且药材与饮片均存在污染情况,姜黄总体超标率在40.74%。重金属的超标倍数在1~2之间为轻度污染,2~3之间为中度污染,3以上为重度污染,姜黄重金属污染的样品的镉元素超标倍数在1.89~17.98,37.04%的样品属于中度或重度污染。

为了研究炮制过程是否会引入重金属,本实验选取4个产地的姜黄药材(样品号4~7),送饮片厂炮制。4批样品经检测4、5和6号样品中4种重金属含量均在安全范围,7号样品中有镉元素超标的情况,样品经炮制后(4~7号样品炮制后样品编号为17~20)。重金属的含量与炮制前样品中的含量无显著性差异,且姜黄炮制仅有浸润、切制、烘干等简单过程,故姜黄饮片的镉元素污染与炮制过程无关,可能受姜黄的种植环境影响较大。

目前姜黄公认的道地产区和主产区为四川,文献调研也显示四川产的姜黄中姜黄素类成分含量较其他产区具有明显优势<sup>[13-14]</sup>,但对道地产区的姜黄的重金属含量关注度不够,故本次实验重点收集了四川的姜黄样品。四川姜黄样品共收集14个批次,其中镉元素超标的有8批,超标率57%,四川样品镉元素污染严重,说明四川姜黄的种植产区可能存在镉污染情况。镉广泛应用于电池制造等工业活动中,这些工业活动的污染物不加治理严重污染自然环境<sup>[15]</sup>。而土壤对镉元素有很强的吸附力,容易造成镉的富集<sup>[16]</sup>,因此建议当地政府加强对污染企业的监管,种植基地应严格监控土壤中镉元素的含量。

此外周亚文等人研究姜黄不同药用部位对重金属的富集作用显示,姜黄根茎对Cd元素的富集作用最强<sup>[17]</sup>,而姜黄药材对镉元素富集作用可能与姜黄中姜黄素类成分有关,有文献报道姜黄素类成分可作为螯合剂与重金属类成分作用<sup>[17]</sup>,因此富含这类可充当螯合剂类成分的中药更应建立重金属限量标准,保证用药的安全。

中药重金属污染是中药质量标准化研究的重要内容,目前2015版《中华人民共和国药典》有重金属的检测方法,除了甘草、昆布等品种,多数中药缺乏

重金属的限量标准,本次姜黄重金属研究可为姜黄重金属限量标准的建立提供参考。

#### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2015年. 1部. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 264-265.
- [2] Kunnumakkara AB, Bordoloi D, Padmavathi G, et al. Curcumin, the golden nutraceutical: multitargeting for multiple chronic diseases[J]. Br J Pharmacol, 2017, 174(11): 1325-1348.
- [3] Chen L, Shi L, Wang W, et al. ABCG2 downregulation in glioma stem cells enhances the therapeutic efficacy of demethoxycurcumin[J]. Oncotarget, 2017, 8(26): 43237-43247.
- [4] Yang H, Fan S, An Y, et al. Bisdemethoxycurcumin exerts pro-apoptotic effects in human pancreatic adenocarcinoma cells through mitochondrial dysfunction and a GRP78-dependent pathway[J]. Oncotarget, 2016, 7(50): 83641-83656.
- [5] Ramezani M, Hatamipour M, Sahebkar A. Promising anti-tumor properties of bisdemethoxycurcumin: A naturally occurring curcumin analogue[J]. J Cell Physiol, 2018, 233(2): 880-887.
- [6] Pei H, Yang Y, Cui L, et al. Bisdemethoxycurcumin inhibits ovarian cancer via reducing oxidative stress mediated MMPs expressions[J]. Sci Rep, 2016, 6: 28773.
- [7] Sun W, Wang S, Zhao W, et al. Chemical constituents and biological research on plants in the genus Curcuma[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2017, 57(7): 1451-1523.
- [8] Li R, Xiang C, Ye M, et al. Chemical analysis of the Chinese herbal medicine turmeric (*Curcuma longa* L.) [J]. Curr. Pharm. Anal. 2010, 6(4): 256-268.
- [9] 罗小莉, 杨金蓉, 李汝佳, 等. 中药中重金属元素测定的研究进展[J]. 实用医药杂志, 2009, 26(5): 61-63.
- [10] 赵连华, 杨银慧, 胡一晨, 等. 我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究[J]. 中草药, 2014, 45(9): 1199-1206.
- [11] 赵静, 刘勇, 张文华, 等. 不同产地三七中重金属元素的含量测定及分析[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(20): 4001-4006.
- [12] 吴亚东, 耿伟, 宋玉龙, 等. 17种常用中药饮片重金属含量测定[J]. 新疆中医药, 2014, 32(4): 57-59.
- [13] Li R, Xiang C, Ye M, et al. Qualitative and quantitative analysis of curcuminoids in herbal medicines derived from *Curcuma* species[J]. Food Chem, 2011, 126(4): 1890-1895.
- [14] 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.
- [15] 黄艳艳, 王婷, 曾承贵. 注射维生素D钙剂对职业性镉中毒疗效分析[J]. 职业卫生与应急救援, 2018, 36(5): 430-432.
- [16] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 392-397.
- [17] 周亚文, 刘璐, 何越, 等. 姜黄各药用部位对土壤中重金属的富集能力分析[J]. 科技通报, 2015, 31(3): 254-257.
- [18] García-Niño WR, Pedraza-Chaverri J. Protective effect of curcumin against heavy metals-induced liver damage[J]. Food Chem Toxicol, 2014, 69: 182-201.