

替卡因、丙胺卡因、利多卡因、罗哌卡因、地布卡因、布比卡因)均列为禁用组分,且相比于已报道的色谱-质谱联用法^[13-14],本方法成本低,同时优化样品前处理过程,操作简便,更利于方法的普及,可为市场监督管理提供有力的技术支持。

参考文献

[1] 李士通,庄心良.局部麻醉药[M].上海:世界图书出版公司,2009:5.

[2] 刘晓锋,黄克建,林翠梧,等.局部麻醉药检测方法研究进展[A]//中国化学会.公共安全中的化学问题研究进展(第二卷)[M].2011:405-409.

[3] 张晓楠,张延凤,张贵和.高效液相色谱法同时测定人血浆中的丁卡因、普鲁卡因、利多卡因和布比卡因[J].中国临床药理学杂志,1999,8(S1):52-53.

[4] 田玉平,顾玲玲.气相色谱-质谱联用法测定乳液化妆品中的苯唑卡因[J].上海计量测试,2015,42(5):10-11.

[5] 许银玉.化妆品中激素的危害与检测[J].化工管理,2018(16):38-39.

[6] 金焱.FDA警告局部用麻醉剂的不良事件[J].国外药讯,2007(7):41.

[7] 李玲,王生俊.局麻药的不良反应[J].北方药学,2010,7(4):26-27.

[8] 国家药典委员会.临床用药须知·化学药与生物制品卷[S].2005:79.

[9] 国家食品药品监督管理总局.化妆品安全技术规范[S].2015:78,289-293.

[10] 郭项雨,翟俊峰,马龙华,等.热解吸-电晕放电电离-离子迁移谱法现场快速筛查化妆品中5种禁用组分[J].色谱,2019,37(2):237-238.

[11] 欧阳晓玫,牟建平,滕宝霞,等.高效液相色谱法测定林可霉素利多卡因凝胶中盐酸利多卡因含量[J].分析测试技术与仪器,2019,25(1):39-42.

[12] 葛雪飞,陈丽红,王旭敏.交联透明质酸钠凝胶中盐酸利多卡因的HPLC测定[J].广州化工,2017,45(17):117-118.

[13] 王鼎乾,卜媛媛,李进.超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪快速筛查化妆品中7种禁用局部麻醉药[J].今日药学,2019,29(11):745-748.

[14] 王欢,胡磊,周明昊.固相萃取与液相色谱质谱联用技术测定化妆品中7种局部麻醉药[J].科技广场,2017,40(9):30-34.

(收稿日期:2020-12-24;修回日期:2021-03-05)

X 射线荧光光谱法快速比较黄精根茎及须根有害元素含量

唐敏¹, 韩伟丹², 王丽君¹, 赵丹¹, 徐芳辉^{1*} (1. 益阳医学高等专科学校, 湖南 益阳 413000; 2. 北京安科慧生科技有限公司, 北京 065500)

摘要:目的 利用 X 射线荧光光谱法快速检测黄精根茎及须根之间有害元素含量的差异,为黄精须根资源利用所面临的问题提供科学依据。**方法** 选取鸡头黄精根茎、须根及其须根附着背景土壤各 6 批,样品干燥粉碎后压片制样,采用 X 射线荧光光谱仪对其样品进行检测。**结果** 黄精根茎和须根之间多种元素含量存在显著性差异,须根 Cu、As、Pb、Cd 等有害元素的含量均明显超过根茎部位。**结论** 黄精须根中有害元素含量较根茎部位高,存在潜在的质量安全风险,须根作为新资源利用应谨慎对待;该方法具有操作简单、快速便捷、多元素同时分析等优势,可用于中药质量控制过程中元素分析研究。

关键词: 黄精; 根茎; 须根; 元素分析; X 射线荧光

中图分类号: R927 文献标识码: A 文章编号: 1672-2981(2021)08-1656-05
doi:10.7539/j.issn.1672-2981.2021.08.029

Rapid determination of hazardous elements in rhizome and fibrous root of *Polygonatum sibiricum* Red by X-ray fluorescence spectrometry

TANG Min¹, HAN Wei-dan², WANG Li-jun¹, ZHAO Dan¹, XU Fang-hui^{1*} (1. Yiyang Medical College, Yiyang Hunan 413000; 2. Beijing Ancoren Technology Co., Ltd, Beijing 065500)

基金项目: 湖南省普通高校青年骨干教师培养项目(编号: 202001)。

作者简介: 唐敏,男,博士,主要从事中药作用物质基础研究, E-mail: 286045370@qq.com *通信作者: 徐芳辉,女,硕士,教授,

(C)1994-2021 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Abstract: Objective To rapidly detect the content of hazardous elements in rhizome and fibrous root of *Polygonatum sibiricum* Red by X-ray fluorescence spectrometer, and to provide scientific basis for the utilization of fibrous root resources of *Polygonatum*. **Methods** Six groups of rhizome, fibrous root and soil attached to the roots of *Polygonatum* Red were selected. The samples were dried, crushed, and pressed into tablet preparations, and then detected by X-ray fluorescence spectrometer. **Results** There were significant differences in the content of elements between the rhizome and fibrous root. The content of Cu, As, Pb and Cd in the fibrous root was significantly higher than those in the rhizome. **Conclusion** The content of hazardous elements is higher in the fibrous root than in the rhizome, which indicates a potential quality and safety risk. X-ray fluorescence is rapid, simple, convenient, and can be used to control the quality of traditional Chinese medicine.

Key words: *Polygonatum sibiricum* Red; rhizome; fibrous root; elemental analysis; X-ray fluorescence

黄精的药用部位是滇黄精 *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl、黄精 *Polygonatum sibiricum* Red (又名鸡头黄精) 和多花黄精 *Polygonatum. Cyrtonema*. Hua 的根茎^[1], 其须根一般都舍弃而未被利用, 有研究表明多花黄精的须根有类似于其根茎的药效学作用^[2], 所以黄精须根有望被作为新资源进行开发利用。近年来, 黄精药用价值和营养保健等价值不断被挖掘, 其市场需求逐年增加^[3], 这也就导致了黄精资源的供需矛盾。随着 3 种黄精基原植物蕴藏量的急剧下降^[4], 须根的开发利用受到了广泛关注。但也存在一定的问题, 例如多花黄精须根的灰分含量不符合药典标准^[5], 推测可能是由于须根与土壤接触面积大, 矿物质沉积更多所致^[6]。此外, 2020 年版《中国药典》实施以来, 有害元素的检测成为食品和药品质量安全保障的主要控制方面之一, 比较黄精须根和根茎之间有害元素含量差异的研究尤为必要, 同时还可作为黄精须根各元素富集作用以及元素转移能力的研究提供科学依据。

目前, 有害元素定量分析常用原子荧光光度法、原子吸收光谱和电感耦合等离子体质谱进行检测^[7], 其灵敏度高、精密度好, 但对前处理要求高, 周期较长, 分析费用高, 获得的元素信息有限^[8-10]。X 射线荧光 (X-ray fluorescence, XRF) 光谱技术是一种利用样品对 X 射线的吸收来测定样品中元素的方法^[11], 其原理是随样品中元素及其含量的变化来进行定性或定量。目前, XRF 光谱技术因测定快速、测量范围广、操作简单、检测效率高、样品预处理简单、非破坏性以及谱线简单等优点, 广泛应用于土壤、茶叶、材料等方面^[12], 同时也可用于中药的检测^[13]。XRF 可同时定性和定量测定检测样本内的多种元素, 而且简单快捷, 特别适合于复杂样品, 因此越来越被重视, 应用也越来越广泛^[14]。本研究采用高灵敏度 X 射线荧光

光谱仪 (PHECDA-PRO) 分析黄精根系附着的背景土壤、药用部位根茎以及须根中有害元素及其他元素的含量, 研究黄精须根作为新资源利用是否存在有害元素含量超标的安全风险。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

高灵敏度 X 射线荧光光谱仪 (PHECDA-PRO, 北京安科慧生公司); 769YP-15A 粉末压片机 (天津市科器高新技术公司); 101-0 电热鼓风干燥箱 (北京科伟永兴仪器有限公司); A11 basic 破碎机 (德国 IKA 公司); AM420 行星式球磨机 (北京蚂蚁源科学仪器有限公司)。NCS141993 多元素标准溶液 ($100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 钢研纳克检测技术股份有限公司); 硼酸 (纯度 $\geq 99.5\%$, 北京现代东方科技发展有限公司)。

1.2 样品制备

6 批新鲜黄精样品, 采自湖南益阳, 采样时连同黄精植株地下部分的背景土壤一并采集, 经益阳医学高等专科学校中药教研室徐芳辉老师鉴定为鸡头黄精 *Polygonatum sibiricum* Red (编号 1、2、3、4、5、6), 留样保存在益阳医学高等专科学校中药教研室。将鸡头黄精根茎与须根分离, 清洗干净, 根茎切片后与须根置于烘箱中, 65°C 条件下烘干, 烘干后用破碎机破碎成粉末, 进一步用球磨机磨成细粉, 过 80 目筛, 取样 3 g 在压力 20 吨保压 1 min 条件下进行压片, 完成制样 (过程见图 1)。土壤样品取 200 g 放入破碎机中进行破碎, 过筛 (50 目), 去除非代表性样品 (如石子、其他植物须根等), 继续均匀破碎, 过 80 目筛得到土壤供试样品, 混匀装入密封袋中, 保存备用。分别取土壤样品 5 g 左右放入样品杯中, 手动压实, 完成制样, 编号后置干燥器内保存, 待测。

土壤质控样品 (冶金部天津地质研究院); 黄

芪质控样品 (地球物理地球化学勘察研究所)。

1.3 样品检测

选取土壤质控样品 (GSS-24) 和黄芪质控样

品 (GBW10028) 进行质控测定, 测试时间 8 min/个, 采用 Fast FP 算法作为分析方法。土壤和药材的仪器条件分别见表 1 及表 2。

表 1 土壤元素检测条件

Tab 1 Instrument operating conditions for the elements of soil

能量段	元素	管电压 /keV	管电流 /uA	测量时间
Mid-energy	Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Pb,	40	50 ~ 300	80 s×2 times
High-energy	Se, Br, Rh, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, In, Sn, Ba, La, Ce	70	50 ~ 170	90 s×2 times
Low-energy	Ti, V, Cr, Mn, Ni	15	50 ~ 170	100 s×1 time

表 2 鸡头黄精根茎、须根元素检测条件

Tab 2 Instrument operating conditions for the elements in rhizome and fibrous root of *Polygonatum sibiricum* Red

能量段	元素	管电压 /keV	管电流 /uA	测量时间
Mid-energy	Fe, Cu, Zn, Ga, As, Pb, Se	29	50 ~ 300	80 s×2 times
High-energy	Br, Rh, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, In, Sn, Ba, La, Ce	70	50 ~ 170	90 s×2 times
Low-energy	Ca, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co	15	50 ~ 170	60 s×1 time

1.4 统计分析

实验数据以平均值表示, 数据处理软件为 Graphpad prism 软件, 采用 *t* 检验进行分析, $P < 0.05$ 为差异具有统计学意义。层次聚类分析加主成分分析采用 Simca-P 软件。

2 结果与分析

2.1 准确度试验

选取土壤质控样品 (GSS-24) 和黄芪药材质控样品 (GBW10028) 进行测定 (暂无鸡头黄精药材质控样品), 土壤和药材质控样品平行检测 3 次, 检测结果见表 3。质控土壤样本的测定值与标准值之间的相差相对较小, 质控药材样品的测定值与标准值之间的相差较大, 可能是质控药材样本中组织之间元素含量差异大而引起的元素分布均匀性不高造成的。

表 3 土壤和药材质控样品部分元素含量检测结果 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 3$)

Tab 3 Determination of some elements in soil and medicinal materials quality control samples ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 3$)

种类	元素	标准认定值	XRF 测定值	Er	种类	元素	标准认定值	XRF 测定值	Er
土壤质控样品	Cd	0.106	0.095	- 10.38	黄芪质控样品	Cd	0	0	/
	As	15.80	15.57	- 1.46		As	0.570	0.796	39.65
	Pb	40.00	39.05	- 2.37		Pb	1.440	1.21	- 15.98
	Cu	28.00	27.66	- 1.216		Cu	8.500	10.74	26.35
	CaO	34.0	38.1	12.06		Ca	2.60	2.739	5.35
	Fe ₂ O ₃	497	491.3	- 1.15		Fe	1131	1021	- 9.72
	Zn	81.00	77.86	- 3.88		Zn	22.30	23.39	4.89
	K ₂ O	248	246	- 0.80		K	70	80	14.29
	P	414.0	381.6	- 7.82		Cl	420	437	4.05
	S	20.0	18.8	- 6		S	19	21	10.53
	Cr	62.00	63.66	2.68		Cr	2.200	2.786	26.64
	Ni	24.00	25.05	4.38		Ni	2.260	2.148	- 4.96
	Mn	717.0	699.2	- 2.49		Mn	33	39	18.18

2.2 重复性试验

取 1 号鸡头黄精根茎部位作为样品压片 6 份, Cu、As、Pb、Cd 元素含量的 *RSD* 分别是 8.1%、14.3%、11.9%、6.6%, 结果显示方法重复性较好 ($< 15\%$)。

2.3 精密度试验

取 1 号鸡头黄精根茎压片, 平行检测 6 次, Cu、As、Pb、Cd 元素含量的 *RSD* 分别为 4.8%、11.3%、9.5%、6.6%, 结果显示仪器精密度较好 ($< 15\%$)。

2.4 校准曲线的测定

选取 5 个土壤质控样品 GBW (E) 07004、

GBW (E) 07003、GBW07409、GSS-13、GSS-16, 依次完成测试, 用于土壤样品检测校准曲线的制订; 取适量 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NCS141993 多元素标准溶液稀释制成质量浓度梯度为 0、0.2、0.5、1.0、2.0、 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 依次完成测试, 用于药材样品检测校准曲线的制订, 其中 Cu、As、Pb、Cd 元素的校准曲线见表 4。

2.5 鸡头黄精样品检测

测试过程中鸡头黄精样品出峰情况及峰形拟合情况见图 2, 可见元素出峰明显, 且峰形拟合较好, 背景扣除合理。

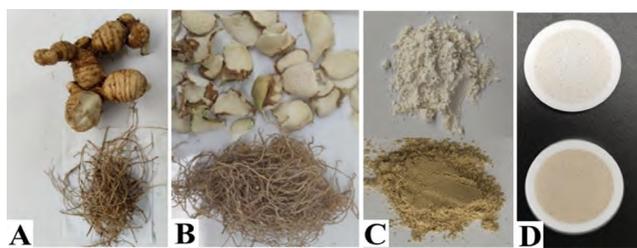


图 1 鸡头黄精样品制备过程

Fig 1 Sample preparation process of *Polygonatum sibiricum* Red

表 4 Cu、As、Pb、Cd 元素的校准曲线

Tab 4 Calibration curve for the Cu, As, Pb and Cd

元素	土壤		药材	
	校准曲线	r^2	校准曲线	r^2
Cu	$y = 1.029x - 3.565$	0.9997	$y = 0.8777x - 6.0655$	0.9980
As	$y = 0.9300x - 1.636$	0.9996	$y = 0.8733x - 0.0515$	0.9998
Pb	$y = 0.8984x + 1.569$	0.9995	$y = 1.213x + 0.1091$	0.9991
Cd	$y = 0.8903x - 0.1185$	0.9989	$y = 1.194x - 0.0192$	0.9981

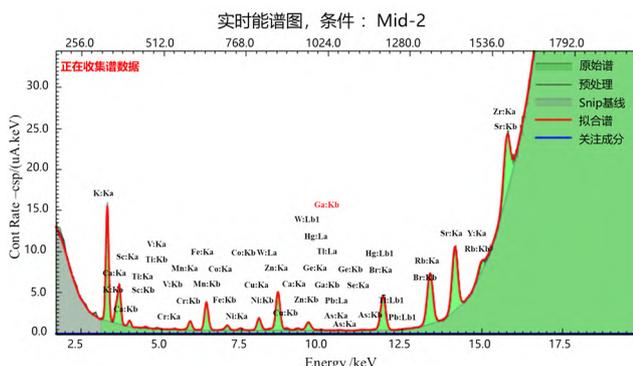


图 2 鸡头黄精样品谱图

Fig 2 Spectrogram of elements in the samples

鸡头黄精样品及背景土壤中的 Cu、As、Pb、Cd 4 种有害元素结果比较见图 3。鸡头黄精非药用部位须根中 4 种元素的含量均显著高于用药部位根茎。考虑到根茎和须根对土壤中有毒元素的富集情况，列出了背景土壤中的 4 种有害元素，结果显示鸡头黄精根茎的 Cu、As、Pb、Cd 均显著低于背景土壤，但须根中的 Cu 和 Cd 的含量超出了背景土壤，说明须根对 Cu 和 Cd 元素的富集比较强。

对鸡头黄精根茎和须根 32 种元素的 XRF 检测数据进行聚类分析，层次聚类分析（见图 4A）结果显示根茎组和须根组能明显区分开来，形成两簇，包括 Cu、As、Pb、Cd 等多种元素在须根组中呈加强趋势。使用主成分分析（PCA）对根茎组和须根组进行降维分析发现（见图 4B），两个不同部位组之间存在明显差异，其趋势结果与热图一致，说明鸡头黄精须根中多种元素含量高于根茎部位。

2020 年版《中国药典》规定限值 Cu 为 20

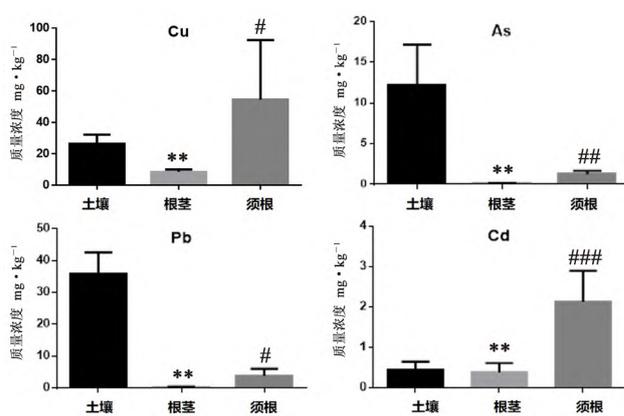


图 3 各供试品中 Cu、As、Pb、Cd 的比较

Fig 3 Cu, As, Pb, Cd in samples

注 (Note): 与背景土壤比较, $**P < 0.01$; 与根茎比较, $\#P < 0.05$, $\#\#P < 0.01$, $\#\#\#P < 0.005$ (Compared with the background soil, $**P < 0.01$; compared with fibrous root, $\#P < 0.05$, $\#\#P < 0.01$).

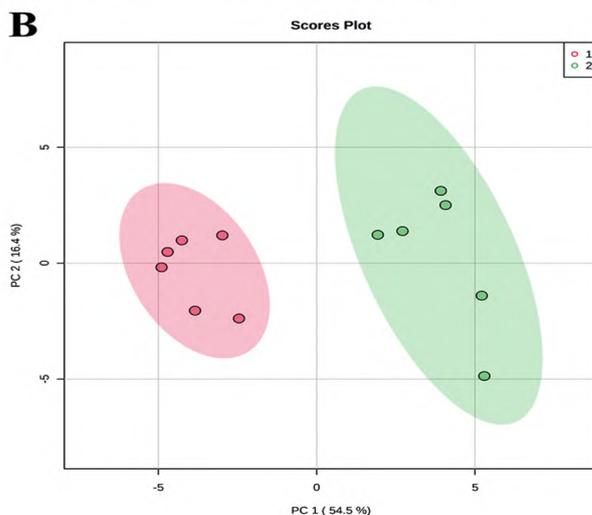
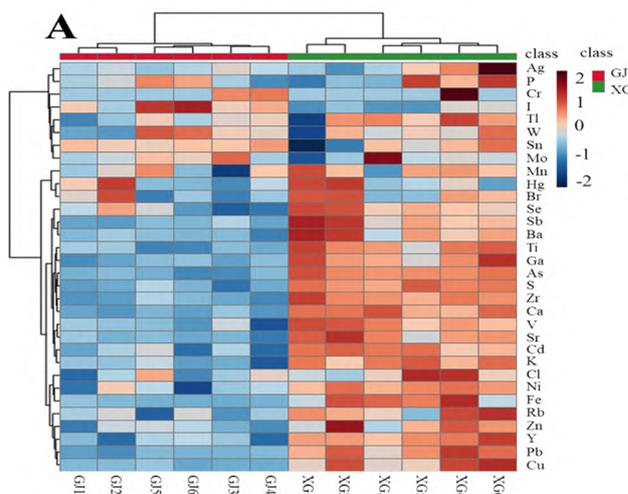


图 4 鸡头黄精根茎和须根元素含量的层次聚类分析 (A) 及主成分分析 (B) 图

Fig 4 Clustering (A) and PCA (B) analysis of element contents in rhizome and fibrous root of *Polygonatum sibiricum* Red

注 (Note): GJ 代表根茎, XG 代表须根 (GJ represents rhizome, XG represents fibrous root).

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、As 为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb 为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd 为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。结合测试数据发现, 6 批鸡头黄精根茎样品中 As、Pb、Cu、Cd 均在限值以内, 满足要求。但须根的 Cu、Cd 均超过限值, 1 号须根样品 As 超标, 4 号须根样品 Pb 超标, 表明鸡头黄精须根存在 Cu 和 Cd 含量明显超标情况, 同时 As 和 Pb 存在超标的潜在风险。值得注意的是, 被检测的样品土壤中 Cd 含量虽没有超出风险管控限值, 鸡头黄精根茎部位也未有超出药典检测限值, 但鸡头黄精须根样品中表现出明显的 Cd 含量超标。

3 讨论

随着黄精需求量的逐渐增大, 黄精的价格逐年攀升, 其药材资源量匮乏问题日益凸显。黄精的须根属于非药用部位, 但其所含成分及药效与药用部位根茎极其相似, 有可能被作为新资源加以开发利用。考虑到须根对重金属元素的富集可能高于其他器官, 如胡萝卜须根 Cd 含量明显高于其块根含量^[15], 黄精须根的有害元素含量分析显得尤为必要。本研究结果显示鸡头黄精须根的有害元素含量明显高于根茎, 其中全部须根样品 Cu、Cd 均超过限值, 部分须根样品 As、Pb 超出限值, 所以鸡头黄精须根存在潜在的安全风险, 在作为新资源开发时须持谨慎态度。在本试验中, 由于有害重金属元素 Hg 在药材质控样品黄芩中没有检出, 且 XRF 对 Hg 元素的检测稳定性不强, 所以本研究中 Hg 检测结果未被列出分析, 但会在后续的研究中结合原子吸收光谱和电感耦合等离子体质谱对其进行检测分析。本研究结果还显示多种元素在土壤样本中的均一性大于药材样本, 推测其原因与药材中不同组织对各元素富集的能力强弱有关。

在药材样品制备过程中, 粉末颗粒粗细程度对实验结果影响较大, 建议用球磨机处理药材粉末以达到较好的均匀性。为了防止其他外部金属元素干扰, 本实验过程中采用了陶瓷刀作为破碎工具组件, 虽然暂无相关报道, 但在以后的研究中也会对该因素进行考察。XRF 光谱法检测过程中, 样品处理阶段无需微波消解, 直接粉末制样, 可为中药材质量实时分析提供一种快速的检测手段^[16]。

参考文献

- [1] 中国药典 2015 版. 一部[S]. 2015: 319.
- [2] 王曙东, 费建红, 宋炳生. 黄精根茎与须根的药效学研究[J]. 中草药, 2002, 33(6): 531-533.
- [3] 任仙樱. 中药材黄精产业化经营发展的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.
- [4] 苏文田, 刘跃钧, 蒋燕锋, 等. 黄精产业发展现状与可持续发展的建议[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(13): 2831-2835.
- [5] 陈怡, 姚云生, 陈松树, 等. 多花黄精不同龄须根药材质量研究[J]. 山地农业生物学报, 2019, 38(6): 61-63, 79.
- [6] 郑礼胜, 牛永涛, 李丽丽, 等. 白术主根及须根的品质比较[J]. 中草药, 2009, 40(S1): 262-265.
- [7] 韩旭, 骆骄阳, 刘秋桃, 等. 矿物药中重金属与有害元素的形态及价态研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4552-4559.
- [8] 牟锐. 微波消解-原子吸收光谱法、原子荧光光谱法测定锌精矿中锌、镉及汞含量[D]. 石河子: 石河子大学, 2014.
- [9] 许兰淑, 周金池. 原子吸收光谱法测定环境及食品样品中痕量元素的样品前处理方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(2): 244-248.
- [10] 陈波, 刘洪青, 邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锆硒碲[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 192-196.
- [11] Gazulla MF, Rodrigo M, Vicente S, et al. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF) [J]. Xray Spectrom, 2010, 39(5): 321-327.
- [12] 方萍, 邹雯, 史先肖, 等. X 射线荧光光谱法快速测定防风中的金属元素含量[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(7): 1280-1285.
- [13] Anna F, Marzanna K, Marcin C, et al. Elemental analysis of medicinal herbs and dietary supplements [J]. Anal Lett, 2015, 48(16): 2626-2638.
- [14] Margui E, Queralt I, Hidalgo M. Application of X-Ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material [J]. Trends Analyt Chem, 2009, 28(3): 362-372.
- [15] 汤惠华. 厦门市常见蔬菜镉的累积特性及其污染调控措施研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2012.
- [16] 孙琳, 梁鹏晨, 严铸云, 等. 六种钙类矿物药元素谱的 X 射线荧光光谱法无标样分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(9): 70-76.

(收稿日期: 2021-04-24; 修回日期: 2021-07-20)