

## 川芎主产区药材中镉含量调查研究

李阳, 韩桂琪, 何难, 黄彪, 彭成, 国锦琳\*

(成都中医药大学中药材标准化教育部重点实验室, 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] 准确掌握道地产区川芎中镉元素含量。[方法] 采集道地产区内彭山、彭州、邛崃、崇州、都江堰 5 个区域的川芎样品, 采用微波消解-石墨炉原子吸收法测定其块状根部镉含量, 通过计算和评价镉含量, 分析不同种植区域间是否存在差异。[结果] 5 个种植区域的川芎镉含量背景值平均分别为邛崃 0.302 mg/kg、彭山 0.404 mg/kg、都江堰 0.555 mg/kg、彭州 0.974 mg/kg、崇州 1.025 mg/kg; 采自同一种植区域的川芎镉含量相同。[结论] 通过初步调查认为道地产区川芎镉含量普遍超出我国限量标准, 需要采取措施降低其中镉含量; 种植区域土壤镉元素含量与川芎镉含量有一定相关性。

**关键词** 川芎; 镉; 道地产区; 含量中图分类号 S567.7<sup>9</sup> 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)34-150-02**The Investigation on Cadmium Concentration of Chuanxiong Rhizoma Grown in the Genuine Area**

LI Yang, HAN Gui-qi, HE Nan, GUO Jin-lin\* et al (Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Traditional Chinese Medicine, State Key Laboratory Breeding Base of System Research and Development and utilization of Traditional Chinese Medicine, Chengdu University of TCM, Chengdu, Sichuan 611137)

**Abstract** [Objective] Make clear the cadmium concentration of Chuanxiong Rhizoma grown in the genuine area. [Method] The samples are collected from 5 different districts within the genuine area. The cadmium concentration of the samples is detected by microwave-digestion-graphite furnace atomic absorption. [Result] The cadmium concentration of Chuanxiong grown in 5 districts are respectively, Qionglai 0.302 mg/kg; Pengshan 0.404 mg/kg; Dujiangyan 0.555 mg/kg; Pengzhou 0.974 mg/kg; Chongzhou 1.025 mg/kg. [Conclusion] Exceeding the state standard of cadmium concentration is a problem widespread in Chuanxiong Rhizoma grown in the genuine area and need to take control measures. The correlation between planting area and Chuanxiong cadmium content is estimated through statistic analysis.

**Key words** Chuanxiong Rhizoma; Cadmium; Genuine area; Content

川芎(*Rhizoma Chuanxiong*)是四川重要的道地药材,其道地产区主要分布在四川省都江堰市金马河上游以西地区,包括都江堰、彭州、郫县、崇州、新都、彭山、邛崃等县,产量占全国川芎产量的90%以上。由于上述地区位于龙门山断裂带,土壤中镉元素本底值较高<sup>[1-2]</sup>,加之川芎生长过程中有富集镉的特性<sup>[3]</sup>,当下川芎目前面临的最严峻质量问题是重金属超标,曾因此6次被德国药监部门销毁,是川芎国际贸易壁垒的主要成因。其中镉超标是川芎重金属超标问题中最突出的,周晓腾等<sup>[4]</sup>测定15份川芎样品7种金属含量发现,全部样品Cd均超标,最高超标3倍;吴亚东等<sup>[5]</sup>对17种重要饮片的5种金属含量进行了测定,发现川芎中镉超标3倍多;李晓念<sup>[6]</sup>于2008年采用湿消化-火焰原子吸收法对彭州敖平镇、都江堰徐渡乡川芎镉含量进行了调查,得到敖平镇50份样品平均镉含量为3.4 mg/kg,徐渡乡25份样品平均镉含量1.2 mg/kg。川芎中镉限量,我国药典(2010版)规定为0.3 mg/kg,德国规定更为严格,为0.2 mg/kg。

镉为有毒元素,能通过食物蓄积于人体,影响肝、肾酶系统正常功能,损坏肾小管功能,导致骨软化症,典型病症是“痛痛病”,并可损害男性生殖、泌尿系统,药物中镉超标将威胁用药安全,降低川芎镉含量是目前亟待解决的问题。准确掌握道地产区川芎镉含量是解决川芎镉超标问题的基础。该研究采集了道地产区内彭山、彭州、邛崃、崇州、都江堰5

个川芎主产区的成熟川芎样品,采用微波消解-石墨炉原子吸收法测定其块状根部镉含量,通过计算和评价道地产区川芎镉含量,进一步分析不同种植区域间是否存在差异,以期阐释川芎镉超标原因、降低道地产区川芎镉含量水平提供依据。

**1 材料与方法**

**1.1 仪器与试剂** 石墨炉原子吸收光谱(安捷伦GTA120、200 Series AA, 240Z AA), 不锈钢粉碎机、镉标准溶液, 实验室用水为超纯水(18.2 MΩ·cm)。

**1.2 供试样品采集及预处理** 于2015年5~6月采集四川省眉山市彭山区、彭州市、都江堰市、邛崃市、崇州市5个区域(图1)的川芎样品,其中彭山设3个采样点,都江堰设2个采样点,其余区域各设1个采样点。取块根部去杂后切片烘干,粉碎并过60目尼龙筛,制成均匀粉末装样品袋、编号、密封、常温干燥保存。

**1.3 样品前处理** 采用微波消解法作样品前处理<sup>[7]</sup>,即准确称取样品粉末约0.1 g放入消解内罐,加入硝酸10 ml,选择微波消解温度主控模式,消解温度程序设置为130℃、10 min,150℃、5 min,180℃、10 min,消解功率根据消解罐数量设置。微波消解后将消化液转移至锥形瓶,电炉加热赶酸后转入100 ml容量瓶,定容,得到样品溶液,待上机测定。

**1.4 石墨炉原子吸收测定** 仪器要求波长228.8 nm,狭缝0.5 nm,灯电流0.3 mA,塞曼校正。石墨炉升温程序为干燥95℃ 40 s、160℃ 10 s,灰化550℃ 9 s,原子化1800℃ 3 s;标准溶液母液浓度1.0 μg/L,仪器自动稀释为标准系列的各浓度,标准系列范围根据样品浓度设置为0.2、0.4、0.8、1.0、1.5 μg/L。基体改进剂为1.0 g/L磷酸。

**基金项目** 教育部博士点基金项目(20135132120013);成都中医药大学科技发展基金项目(030021067)。

**作者简介** 李阳(1983-),女,四川成都人,讲师,博士,从事土壤重金属修复与保健食品开发研究。\*通讯作者,教授,博士,硕士生导师,从事名贵中药资源与鉴定研究。

**收稿日期** 2015-11-02



图1 道地产区5个种植区域的地理分布

1.5 数据统计分析 试验数据统计分析均采用SPSS(19.0版)。

## 2 结果与分析

2.1 各采样点川芎样品镉含量的统计描述 由各采样点样品镉含量的算术平均值、标准差、抽样误差估计值(表1)可见,各采样点川芎样品镉含量测定值估计抽样误差远小于均值的10%(除都江堰样品约为15%外),说明样品镉含量对所属采样点的川芎镉含量具有较好的代表性。因此将样品镉含量均值作为各采样点川芎镉含量均值用于进一步统计分析。

表1 各采样点川芎样品镉含量统计描述 mg/kg

采样点	均值 $\bar{x}$	标准差 $S$	估计抽样误差
PS-1	0.404	0.041	0.014
PS-2	0.407	0.048	0.017
PS-3	0.402	0.020	0.007
PZ	0.974	0.053	0.019
D-1	0.545	0.027	0.095
D-2	0.565	0.023	0.081
QL	0.302	0.045	0.016
CZ	1.025	0.084	0.029

注:编号含义为“种植地区-采样点”,PS 彭山、PZ 彭州、D 都江堰、QL 邛崃、CZ 崇州。

2.2 同一种植区域(彭山、都江堰)内多采样点川芎样品镉含量差异分析 采用方差分析比较同一种植区域(彭山、都江堰)内各采样点样品镉含量是否存在显著性差异,结果发现,彭山3个采样点比较得到  $F=0.03$ ,显著性  $P=0.971$ ,按  $\alpha=0.05$  水平认为彭山区域3个采样点川芎样品镉含量无显著差异;都江堰2个采样点比较得到  $F=0.2632$ ,显著性  $P=0.127$ ,按  $\alpha=0.05$  水平认为都江堰区域2个采样点川芎样品镉含量无显著差异。可见,同一区域内多采样点川芎镉含量无显著差异,即可认为采自同一种植区域的川芎镉含量相同。5个区域川芎样品镉含量均值分别为邛崃0.302 mg/kg、彭山0.404 mg/kg、都江堰0.555 mg/kg、彭州0.974 mg/kg、崇州1.025 mg/kg;与我国药典(2010版)规定的0.3 mg/kg

限量比较,仅邛崃种植川芎基本符合要求,其余区域存在不同程度超标,其中含量最高的为彭州、崇州,超标3倍多。

2.3 5个不同种植区域川芎样品镉含量差异分析 采用方差分析总体是否存在显著差异,结果发现5个产地川芎镉含量总体存在显著差异(表2)。进一步进行两两比较(表3)表明,按  $\alpha=0.05$  水平,崇州和邛崃两区域川芎镉含量无显著差异,彭州、都江堰、彭山3个区域川芎镉含量相互间均存在显著差异,崇州、邛崃与上述3个区域川芎镉含量均有显著差异。可见,采自不同区域除崇州与彭州川芎镉含量相近,其余区域均有显著差异。

表2 5个不同种植区域川芎样品镉含量差异总体分析

种植区域	均值 $\bar{x}$ // mg/kg	标准差 $S$ // mg/kg	F 值	P 值
PS	0.404	0.037		
PZ	0.974	0.053		
D	0.555	0.026	494.062	<0.01
QL	0.302	0.045		
CZ	1.025	0.084		

注:PS 为彭山;PZ 为彭州;D 为都江堰;QL 为邛崃;CZ 为崇州。

表3 5个不同种植区域川芎样品镉含量差异分析两两比较(S-N-K法)

对比组	均数差 // mg/kg	组数	q 值	P 值
CZ 与 QL	0.723	5	48.20	<0.01
CZ 与 PS	0.621	4	47.77	<0.01
CZ 与 D	0.470	3	33.57	<0.01
CZ 与 PZ	0.051	2	3.40	>0.05
PZ 与 QL	0.672	4	44.80	<0.01
PZ 与 PS	0.570	3	43.85	<0.01
PZ 与 D	0.419	2	29.93	<0.01
D 与 QL	0.253	3	18.07	<0.01
D 与 PS	0.151	2	15.10	<0.01
PS 与 QL	0.102	2	7.84	<0.01

注:PS 为彭山;PZ 为彭州;D 为都江堰;QL 为邛崃;CZ 为崇州。

2.4 石墨炉原子吸收检测川芎中镉的条件优化 由于镉易挥发,300℃气化,最初石墨炉升温程序设定受此限制灰化温度设为250℃。但在该条件下川芎样品加标回收率仅为60%,说明川芎样品经微波消解在该方法条件下检测镉含量仍存在严重基体干扰,需要通过提高灰化温度增强方法基体净化能力。

通过使用基体改进剂提高镉的气化温度,同时调整石墨炉升温程序提高灰化温度。磷酸/磷酸盐基体改进剂可与镉生成磷酸镉,磷酸镉600℃以下不会分解气化。因此,将灰化温度调整为550℃,并将灰化阶段时间延长1s。试验比较测定镉常用的基体改进剂(磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸),结果表明1.0 g/L磷酸作基体改进剂测川芎镉优于磷酸盐,表现出最低的背景吸光度和最优的加标回收率,1.0 g/L磷酸作基体改进剂加标回收率达90%~110%。

## 3 结论与讨论

(1)该研究得到5个种植区域的川芎镉含量背景值平均分别为邛崃0.302 mg/kg、彭山0.404 mg/kg、都江堰0.555 mg/kg、彭州0.974 mg/kg、崇州1.025 mg/kg,与我国药典

(下转第176页)

显,分别达到97.23%和98.18%,可见,新烟碱类杀虫剂对韭蛆的防治效果明显,与有机磷类杀虫剂防虫效果相当或更优,加入少量的昆虫生长调节剂对新烟碱类杀虫剂起到一定的增效作用。

张鹏等<sup>[7]</sup>也报道了新烟碱类杀虫剂对韭蛆幼虫具有较高毒性,而且昆虫生长调节剂能够抑制老熟幼虫化蛹和成虫羽化。庄占兴等<sup>[8]</sup>测定了灭幼脲对韭菜迟眼蕈蚊不同龄期幼虫及预蛹和蛹的毒力,结果表明低龄幼虫对灭幼脲最敏感,预蛹对灭幼脲的敏感性强于蛹,田间试验结果表明,20%灭幼脲悬浮剂9 000~12 000 ml/hm<sup>2</sup>加水灌根,可较好地控制该虫危害,且持效期长达90 d,明显优于常规农药辛硫和乐斯本的防治效果。袁永达等<sup>[9]</sup>报道昆虫生长调节剂5 d毒力以灭蝇胺最高,其次为灭幼脲三号。田间试验测定结果为灭幼脲三号、吡虫啉及灭蝇胺作用时间相对较慢,但作用时间较长,药后20 d的效果都在80%以上。慕卫等<sup>[10]</sup>报道药后15 d灭蝇胺的田间防效迅速提高,致使部分幼虫和蛹在形态上发生畸变,减少成虫产卵量。陈栋<sup>[4]</sup>在田间试验时发现10%高渗烟碱水剂1 000倍稀释液和70%灭蝇胺可湿性粉剂3 000倍稀释液对韭菜迟眼蕈蚊防效较好。薛明等<sup>[11]</sup>研究了12种药剂对韭菜迟眼蕈蚊4龄幼虫的毒力,以虱螨脲的毒力最高,LC<sub>50</sub>为0.236 6 mg/L。在20世纪90年代开始有新烟碱类杀虫剂吡虫啉防治葱蝇的报道,如Narkiewicz等<sup>[12-13]</sup>研究表明吡虫啉药剂拌种处理洋葱种子,可以有效防治葱蝇的危害。代伐等<sup>[14]</sup>研究发现,5%啶虫咪可湿性粉剂2 250 g/hm<sup>2</sup>药剂灌根防效能达到89.70%;10%吡虫啉可湿性粉剂2 250 g/hm<sup>2</sup>防效可达87.70%,防治效果均优于毒死蜱。Nault等<sup>[15]</sup>进行的田间试验也证明噻虫胺药剂拌种后对葱蝇的控制效果较好,持效期也长,且优于毒死蜱。可见,昆虫生长调节剂和新烟碱类等药剂对防治韭蛆具有良好的应用前景。

目前,我国已规定了韭蛆常用防治药剂毒死蜱和辛硫磷

在韭菜中的最大残留限量分别为0.10和0.05 mg/kg<sup>[16]</sup>,而对新烟碱类杀虫剂在韭菜中的最大残留限量值并未明确规定。因此,新烟碱类杀虫剂在韭蛆防治上具有较大应用潜力,而该类药剂防治韭蛆的田间应用技术、效果及残留限量标准等有待进一步研究。

## 参考文献

- [1] 杨集昆,杨学敏. 韭菜蛆的鉴定迟眼蕈蚊属二新种(双翅目:眼蕈蚊科)[J]. 北京农业大学学报,1985,11(2):153-156.
- [2] 张友军,吴青君,王少丽,等. 我国蔬菜重要害虫研究现状与展望[J]. 植物保护,2013,39(5):38-45.
- [3] 梅增霞,吴青君,张友军,等. 韭菜迟眼蕈蚊的生物学、生态学及其防治[J]. 昆虫知识,2003,40(5):396-398.
- [4] 陈栋. 韭菜迟眼蕈蚊(*Bradysia odoriphaga*)的可持续治理技术初步研究[D]. 北京:中国农业大学,2005.
- [5] 滕玲,童贤明. 杭州市郊韭菜迟眼蕈蚊(韭蛆)的发生与防治[J]. 中国蔬菜,2000(6):39-40.
- [6] 陈澄宇,赵云贺,李慧,等. 苯并噻唑对不同虫态韭菜迟眼蕈蚊的生物活性[J]. 昆虫学报,2014,57(1):45-51.
- [7] 张鹏,陈澄宇,李慧,等. 七种新烟碱类杀虫剂对韭菜迟眼蕈蚊幼虫及蚯蚓的选择毒力[J]. 植物保护学报,2014,41(1):79-86.
- [8] 庄占兴,韩书霞,张春学. 灭幼脲对韭菜迟眼蕈蚊的活性及其应用技术研究[J]. 农药科学与管理,2003,24(4):19-21.
- [9] 袁永达,洪晓月,王冬生,等. 上海地区韭菜迟眼蕈蚊的发生与防治[J]. 上海农业学报,2006,22(3):43-46.
- [10] 慕卫,丁中,何茂华,等. 韭菜迟眼蕈蚊的生测方法及防治药剂研究[J]. 华北农学报,2002,17(S1):12-16.
- [11] 薛明,王永显. 韭菜迟眼蕈蚊无公害治理药剂的研究[J]. 农药,2002,41(5):29-31.
- [12] NARKIEWICZ J J. Effect of seed treatment with carbosulfan and imidacloprid for the control of onion fly *Delia antiqua* [J]. University Gent, 1994,59(2b):599-604.
- [13] ESTER A, FINCH S, HARTFIELD C, et al. Controlling the onion fly (*Delia antiqua* (Meigen.)) with insecticides applied to leek seed[J]. Bulletin OILB/SROP,1999,22(5):189-195.
- [14] 代伐,李鑫,段爱菊,等. 大蒜根蛆发生规律与防治技术研究[J]. 河南农业科学,2007(4):101-102.
- [15] NAULT B A, STRAUB R W, TAYLOR A G. Performance of novel insecticide seed treatments for managing onion maggot (Diptera: Anthomyiidae) in onion fields[J]. Crop protection,2006,25(1):58-65.
- [16] 庄无忌. 国际食品饲料中农药残留限量法规[M]. 北京:化学工业出版社,2010.

(上接第151页)

(2010版)规定的0.3 mg/kg限量比较,仅邛崃种植川芎基本符合要求,其余区域存在不同程度超标,彭州、崇州超标3倍多。反映出道地产区川芎镉含量整体大幅超出我国限量标准,需要采取控制措施。

(2)从目前搜集的数据分析可知,采自同一种植区域的川芎镉含量相同;采自不同区域,除崇州与彭州川芎镉含量相近,其余区域均有显著差异。可见种植区域与川芎镉含量有一定相关性。种植区域与川芎镉含量的相关性的成因可能是多方面的,首先从地质学角度分析<sup>[6]</sup>,含量最高的彭州处于高背景区(元古界黄水河集群汇水盆地)下游属镉中度污染区、崇州处于高背景区(龙门山区汇水盆地)下游属镉轻度污染区,含量较高的都江堰与崇州同属镉轻度污染区。另外,耕种方式的区域性集中可能是导致相同区域川芎镉含量相近而不同区域大多差异明显的重要原因。

(3)该研究涉及的采样点数量少,样品检测数据对区域的代表性尚不确定,该研究仅报道初步调查结果,有待进行更全面、深入的调查分析。

## 参考文献

- [1] 朱礼学. 成都平原西部土壤中镉的分布与镉污染[J]. 成都理工学院学报,2000(S1):94-97.
- [2] 朱礼学,刘志祥,陈斌. 四川成都土壤地球化学背景及元素分布[J]. 四川地质学报,2004(3):159-164.
- [3] 易桂花,彭培好. 川产道地中药材川芎根茎对土壤重金属元素的吸收富集特征[J]. 安徽农业科学,2007(33):10744-10745.
- [4] 周骁腾,卢恒,李耿,等. 川产道地药材川芎重金属富集能力及健康风险分析[J]. 环境化学,2014(4):562-567.
- [5] 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.
- [6] 李晓念. 川芎中重金属元素来源途径研究[D]. 成都:成都中医药大学,2011:23-29.
- [7] 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(3):740-743.