

9种市售药材中重金属含量调查

郑琪^{1,2}, 南铁贵², 袁媛^{2*}, 胡添源², 邵爱娟²

(1. 陕西中医学院, 陕西 咸阳 712000;

2. 中国中医科学院 中药资源中心, 道地药材国家重点实验室培育基地, 北京 100700)

[摘要] 目的:调查9种市售药材中重金属含量,为建立药材中重金属专用检测方法提供参考。方法:利用原子吸收分光光度计和原子荧光光谱仪测定36批次药材中铜、镉、汞、铅的含量,比较不同市场药材中重金属含量差异。结果:各药材中铜含量排序为金银花>青蒿、木通、丹参、白芥子、栀子>厚朴>天麻>茯苓;镉排序为金银花、青蒿、白芥子、栀子>木通、厚朴>天麻>丹参、茯苓;汞排序为金银花>栀子>青蒿>厚朴>白芥子、天麻、茯苓、丹参、木通;铅排序为厚朴>白芥子、栀子、金银花、青蒿、木通>天麻、丹参>茯苓。在36批药材中,铜元素全部合格;1批金银花药材中汞元素超标,超标率25%;3批药材中铅元素超标,厚朴、白芥子中铅元素超标率分别为50%和25%;镉元素有7批药材均超标,青蒿、金银花超标率75%,栀子25%。不同市场购买的药材中重金属含量差异并不显著。结论:调查的4种重金属元素中镉元素污染较严重,应加强重视。金银花在9种药材中重金属污染最严重,可作为后续重金属相关研究的首要研究对象。

[关键词] 中药材; 药材市场; 铜; 镉; 汞; 铅; 重金属元素

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)03-0014-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015030014

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141211.1455.007.html>

[网络出版时间] 2014-12-11 14:55

Investigation of Heavy Metals Content in Nine Kinds of Commercial Traditional Chinese Medicines

ZHENG Qi^{1,2}, NAN Tie-gui², YUAN Yuan^{2*}, HU Tian-yuan², SHAO Ai-juan² (1. Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712000, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Daodi Herbs, National Resource Center for Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To research the content of heavy metals in nine kinds of traditional Chinese medicines from four professional markets, which provided a reference for establishment of special detection method for heavy metals in medicinal herbs. **Method:** Contents of heavy metals (Cu, Cd, Hg, Pb) in 36 batches of 9 herbs were determined by atomic absorption spectrophotometer and atomic fluorescence spectrometer in order to compare content differences of heavy metals from different markets. **Result:** The content of Cu was in order of Lonicerae Japonicae Flos > Artemisiae Annuae Herba, Akebiae Caulis, Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma, Sinapis Semen, Gardeniae Fructus > Magnoliae Officinalis Cortex > Gastrodiae Rhizoma > Poria. Cd was in the order of Lonicerae Japonicae Flos, Artemisiae Annuae Herba, Sinapis Semen, Gardeniae Fructus > Akebiae Caulis, Magnoliae Officinalis Cortex > Gastrodiae Rhizoma > Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma, Poria. Hg was in the order of Lonicerae Japonicae Flos > Gardeniae Fructus > Artemisiae Annuae Herba > Magnoliae Officinalis Cortex > Sinapis Semen, Gastrodiae Rhizoma, Poria, Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma, Akebiae Caulis. Pb was in order of Magnoliae Officinalis Cortex > Sinapis Semen, Gardeniae Fructus, Lonicerae Japonicae Flos, Artemisiae Annuae Herba, Akebiae Caulis > Gastrodiae Rhizoma, Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma > Poria. In 36 batches of medicinal herbs, the content of Cu was qualified. Hg exceeded in one batche of herb,

[收稿日期] 20140610(019)

[基金项目] 国家中医药行业科研专项(201407003)

[第一作者] 郑琪,在读硕士,从事分子生物学研究, Tel:010-64014411-2956, E-mail:397126331@qq.com

[通讯作者] *袁媛,博士,副研究员,从事中药功能基因组及分子鉴定研究, Tel:010-64014411-2847, E-mail:yuanyuan@icmm.ac.cn

the average content of Hg was the highest in *Lonicerae Japonicae Flos*, over standard rate was 25%. Pb exceeded in three batches of herbs, over standard rates of Pb in the *Magnoliae Officinalis Cortex* and *Sinapis Semen* were 50% and 25%, respectively. Cd exceeded in seven batches of herbs, over standard rates of Cd in *Lonicerae Japonicae Flos* and *Artemisiae Annuae Herba* were all 75%, in *Gardeniae Fructus* it was 25%. But difference of heavy metals content in medicinal herbs bought from different market was not significant. **Conclusion:** In this investigation of four kinds of heavy metal elements, Cd pollution is most serious. *Lonicerae Japonicae Flos* is the most polluted medicinal herbs in 9 samples, which will be the primary object in the future research.

[Key words] traditional Chinese medicines; medicinal herbs market; Cu; Cd; Hg; Pb; heavy metal element

由于工业三废无序排放造成的环境污染及含重金属农药、化肥的不合理使用等,造成了中药材重金属污染严重^[1],不仅影响中药材的安全入药,且已成为制约中药材走向国际市场的首要问题^[2]。2012 年国家药典委员会《关于中药中重金属、农残、黄曲霉毒素等物质限量标准草案的公示》(以下简称《公示》)对中药材中铜、镉、汞、铅 4 种重金属含量设置了限量标准^[3],规定“除矿物、动物、海洋类以外的中药材中,铅、镉、汞、铜依次不得超过 10, 1, 1, 20 mg·kg⁻¹”。

重金属元素镉、汞、铅为有毒元素,三者在人体内蓄积达到一定浓度后,将影响人体正常代谢,诱发多种疾病。镉在人体内堆积可导致肾损害和骨质疾病。汞能够破坏中枢神经系统,对口、黏膜和牙齿有不良影响。铅的主要毒性效应为导致贫血症、神经机能失调和肾损伤^[4-7]。铜是人体健康必不可少的微量营养素,但如果摄入量过多,会导致急性中毒,表现为上腹疼痛、恶心、呕吐及严重腹泻,甚至会引引起溶血性贫血、昏迷、休克及死亡。

中药材重金属元素污染已成为影响我国中药材可持续发展的瓶颈问题之一^[8-9]。王磊等^[10]采用火焰原子吸收光谱法测定不同产地红花中重金属元素,结果表明不同产地中红花含量存在明显差异,部分地区中药重金属含量超出限量标准。梁曜华等^[11]采用荧光分光光度计考察不同产地朱砂中重金属含量时,发现不同产地朱砂中重金属含量差异明显。赵子剑等^[12]对金银花、山银花中重金属含量进行了含量测定,结果表明所有批次药材总重金属含量均超过限量标准。2010 年版《中国药典》附录中明确提出了重金属元素的检测方法,但此方法操作步骤繁琐且耗时长^[13],故寻找简单、快速的方法检测药材中重金属含量具有较高的实用价值。由于重金属含量在药材不同品种、部位中分布存在差异且随着物流运输行业的发展,同一药材可能运往不

同药材市场销售。在不区分药材产地的情况下,本实验选择 4 家代表性中药材专业市场,分别购置 9 种不同药用部位的植物药材,采用 2010 年版《中国药典》附录中重金属元素检测方法测定药材中铜、镉、汞、铅含量,参考《公示》和目前已颁布实施的国家外经贸行业 WM2-2001 标准《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》(以下简称《进出口绿色行业标准》)对检测结果进行分析评价,为中药材重金属专用检测方法的建立提供参考。

1 材料

AAS-ice3500 型原子吸收分光光度计(美国 Thermo 公司),AF-600 型原子荧光光谱仪(北京瑞丽分析仪器公司),MWS-3⁺ 型微波消解仪(德国利曼公司),WT3003CH 型电子天平(常州锐品精密仪器有限公司)。

选择安国、亳州、广西玉林、重庆共 4 家代表性的中药材专业市场,分别从每家市场中购置种子类(梔子 *Gardenia jasminoides*,白芥子 *Sinapis alba*)、茎藤类(木通 *Akebia quinata*)、花叶类(青蒿 *Artemisiae annua*,金银花 *Lonicera japonica*)、根皮类(天麻 *Gastrodia elata*,丹参 *Salvia miltiorrhiza*,厚朴 *Magnolia officinalis*)、真菌类(茯苓 *Poria cocos*)药材,共 9 种 36 批,由中国中医科学院中药资源中心金艳助理研究员鉴定,均符合 2010 年版《中国药典》相关项下要求,药材标本保存于中药资源中心。铜、镉、汞、铅标准溶液(国家标准物质研究中心,1 g·L⁻¹,批号分别为 GBW08615, GBW08612, GBW08617, GBW08619),水为去离子水,其他试剂为优级纯。

2 方法与结果

2.1 重金属检测 药材干燥,粉碎,过 60 目筛,称取药材粉末 25 mg,利用 AAS-ice3500 型原子吸收分光光度计,依据 GBT 5009.13-2003 标准对铜含量进行测定,依据 GB/T 5009.15-2003 标准对镉含量进

行测定,依据 GB5009.12-2010 标准对铅含量进行测定;利用 AF-600 型原子荧光光谱仪,依据 GB/T 5009.17-2003 标准对汞含量进行测定。运用 SPSS 19.0 软件进行数据分析。

2.2 重金属含量比较 从 4 家药市购买的 36 批药材中铜、镉、汞、铅的含量比较结果见表 1,2。表明在广西玉林药材市场购买的药材中铜含量较其他药市偏低;安国药材市场购买的药材中镉元素含量较大;汞、铅元素在 4 家药市中含量差别不大。不同药材市场购买的药材中重金属含量存在一定差异,但并不显著。不同种药材中含重金属平均质量分数相差较大,金银花中铜、汞平均质量分数均最高,青蒿中镉平均质量分数最高,白芥子中铅平均质量分数最高,茯苓中铜、铅平均质量分数最少。

表 2 不同植物药材中重金属含量($\bar{x} \pm s, n=4$)

Table 2 Heavy metal content in different plant medicinal herbs($\bar{x} \pm s, n=4$)

药材	铜	镉	汞	铅
栀子	7.823 ± 1.529	0.222 ± 0.273	0.097 ± 0.099	1.395 ± 1.200
青蒿	8.645 ± 2.848	0.570 ± 0.301	0.017 ± 0.009	1.775 ± 0.638
白芥子	5.980 ± 0.753	0.115 ± 0.033	< 0.005	7.907 ± 13.159
厚朴	3.935 ± 0.599	0.155 ± 0.047	0.015 ± 0.005	7.205 ± 3.654
天麻	2.970 ± 0.474	0.107 ± 0.014	< 0.005	0.595 ± 0.254
茯苓	1.960 ± 0.363	0.029 ± 0.007	< 0.005	0.268 ± 0.062
丹参	7.913 ± 2.268	0.048 ± 0.015	< 0.005	0.745 ± 0.323
金银花	10.360 ± 0.480	0.457 ± 0.483	0.196 ± 0.306	1.953 ± 0.700
木通	6.203 ± 1.798	0.150 ± 0.083	< 0.005	1.203 ± 0.763

通过对 9 种药材中重金属含量进行分析,结果表明铜含量高低顺序为金银花 > 青蒿、木通、丹参、白芥子、栀子 > 厚朴 > 天麻 > 茯苓;镉含量高低顺序为金银花、青蒿、白芥子、栀子 > 木通、厚朴 > 天麻 > 丹参、茯苓;汞含量高低顺序为金银花 > 栀子 > 青蒿 > 厚朴 > 白芥子、天麻、茯苓、丹参、木通;铅含量高低顺序为厚朴 > 白芥子、栀子、金银花、青蒿、木通 > 天麻、丹参 > 茯苓。

2.3 超标率 参照《公示》对药材中铜、镉、汞、铅 4 种重金属含量的限量标准,购买的 36 批药材重金属含量均符合要求。但依据《进出口绿色行业标准》中有关药材重金属限量标准,即重金属总量 ≤ 20.0 mg · kg⁻¹,铜 ≤ 20.0 mg · kg⁻¹,镉 ≤ 0.3 mg · kg⁻¹,汞 ≤ 0.2 mg · kg⁻¹,铅 ≤ 5.0 mg · kg⁻¹。在调查的 9 种药材中,铜元素全部合格;1 批金银花药材中汞元素超标率 25%;3 批药材中铅元素超标,厚朴、白芥子中铅元素超标率分别为 50%,25%;镉元素有 7 批药材均超标,青蒿、金银花超标率 75%,栀子超标

表 1 不同药市购买的药材中重金属元素含量比较

Table 1 Comparison of heavy metal elements content in medicinal herbs from different drug markets

药材	铜	镉	汞	铅
栀子	C B G A	G A C B	G C A B	G A C B
青蒿	A C B G	G C A B	C B A G	A G B C
白芥子	C A B G	A B C C	A ¹⁾ B ¹⁾ G ¹⁾ C ¹⁾	B A C G
厚朴	C B A G	A B C G	B ¹⁾ C ¹⁾ A ¹⁾ G ¹⁾	B C A G
天麻	B C G A	A B G C	A ¹⁾ B ¹⁾ G ¹⁾ C ¹⁾	A B G C
茯苓	A B G C	C B A G	A ¹⁾ B ¹⁾ G ¹⁾ C ¹⁾	C G B A
丹参	B A G C	B G A C	A ¹⁾ B ¹⁾ G ¹⁾ C ¹⁾	B G A C
金银花	C A B G	C B A G	C A B G	A C B G
木通	B C A G	B A C G	A ¹⁾ B ¹⁾ G ¹⁾ C ¹⁾	B C G A

注:A 表示安国药材市场,B 表示亳州药材市场,C 表示重庆药材市场,G 表示广西玉林药材市场。¹⁾重金属含量 < 0.005 mg · kg⁻¹。从左至右含量依次降低。

率 25%。汞超标率较低,这可能与近年来对汞的危害认识有关^[14]。江霞等^[15]对 12 批天麻进行重金属含量分析时,发现镉元素全部超标,铜、铅、汞均符合规定;庞秀清等^[16]测定不同批次丹参中重金属含量时,结果显示各批次药材中均未超过限量标准。陈磊等^[17]对 20 批栀子进行重金属含量分析,结果各批次栀子均符合规定标准。由本文结果可知,36 批药材中铜元素均未超过限量标准,且购买的天麻、茯苓、丹参及木通中铜、镉、汞、铅含量也均未超标。

2.4 药用部位重金属含量 不同药用部位吸收重金属的特点各异,不同生长环境如土壤、水分等中含有的重金属含量亦各不相同,因此重金属在不同药用部位具有不同的特点^[18]。由表 1 可知,铜、镉、汞、铅平均含量在 9 种药材中表现为花叶类 > 种子类 > 根皮类 > 茎藤类 > 菌类。不同类型药用部位重金属含量差异较大,镉、汞、铅重金属污染主要集中在花叶类,其次为种子类,而根皮类药材相对较少。花叶类药材重金属含量超标率最高,这可能是与重

金属元素如铅、汞等可通过空气被叶片吸收有关^[19-20]。另一方面,李学德等^[21]研究发现菠菜叶片和根中镉的积累量高于茎。楼根林等^[22]研究发现蔬菜品种一般以根吸收富集镉的能力最强,其次为叶,但萝卜叶吸收富集镉的能力大于根。说明不同物种对重金属元素的吸收、富集能力不同,且不同组织中重金属含量分布也存在物种特异性,故需针对药材的入药部位分别进行重金属含量分析。

3 讨论

中药材重金属元素超标的原因十分复杂,可能为①物种、药用部位不同,导致药用植物对重金属元素的主动吸收富集能力各异^[23];②土壤、大气、水、化肥及农药的施用、工业三废对药材的直接污染或间接污染;③中药在加工贮存过程(加工炮制、工艺设备、接触器皿、使用重金属制品的仓储熏蒸剂等)中的污染。因此开发快速、简便的中药材专用重金属检测方法是保障用药安全的关键问题之一。

由于中药材流通范围广,在不考虑产地的情况下,本文选择了4家代表性的中药材市场,分别购置不同药用部位的中药材,通过检测不同药市的每种药材中重金属含量,分析了4家药市之间重金属含量的差异及超标率,结果显示不同药市间重金属含量差异不显著,但在此次调查中涉及的4种重金属元素,镉元素污染较严重,应加强重视。在选择的9种药材中,重金属污染最严重的药材为金银花。

[参考文献]

[1] 贾薇. 中药材中重金属的分析方法及其吸收富集特征研究[D]. 广州:广州中医药大学,2009.
[2] 吴加伦. 中药材GAP的环境污染物检测对象与限量指标探讨[J]. 中国现代中药,2008,10(12):3-8.
[3] 国家药典委员会. 关于中药中重金属、农残、黄曲霉毒素等物质限量标准草案的公示[EB/OL] <http://www.chp.org.cn/cms/business/cm/000127.html>, 2012-10-25.
[4] 王刚,陈荣达,林炳承. 中药中微量元素测定的研究进展[J]. 药物分析杂志,2002,22(2):151-155.
[5] 马以泉. 中药毒性分析及防治措施探讨[J]. 中草药,2005,36(7):1108-1110.
[6] 叶国华,吕方军. 21种中药材中重金属含量测定[J]. 辽宁中医杂志,2008,35(2):265-266.

[7] 刘毅,邱昌贾. 中药中重金属研究综述[J]. 微量元素与健康研究,2008,25(4):56-58.
[8] 金红宇,王莹,孙磊,等. 中药中外源性有害残留物监控的现状与建议[J]. 中国药事,2009,23(7):639-642.
[9] 郭伟. 中药中的重金属检测及其检测和去除方法[J]. 天津中医药,2010,27(4):351-352.
[10] 王磊,谭勇,王恒,等. 新疆不同产地红花中微量元素及重金属含量分析[J]. 微量元素与健康研究,2010,27(6):22-35.
[11] 梁曜华,梁国刚,张宁宁. 不同产地朱砂中可溶性汞、砷、铅、镉的含量测定[J]. 中国中药杂志,2008,33(19):2273-2274.
[12] 赵子剑,赵紫梨. 金(山)银花药材中15种金属元素的测定[J]. 光谱实验室,2011,30(6):3160-3163.
[13] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:附录40-48.
[14] 先惠,王爱平. 中药材中重金属污染现状以及防治措施[J]. 微量元素与健康研究,2013,30(4):24-25.
[15] 江霞,刘青,高厚明,等. 天麻药材中重金属残留量分析[J]. 中国医药导刊,2011,13(2):331-332.
[16] 庞秀清,郑林,刘童,等. 原子吸收光谱法测定丹参药材中铅镉铜砷汞的含量[J]. 贵阳医学院学报,2011,36(6):558-562.
[17] 陈磊,刘怡. 不同产地栀子重金属含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(23):68-70.
[18] 黄永东,黄永川,于官平,等. 蔬菜对重金属元素的吸收和积累研究进展[J]. 长江蔬菜,2011(10):1-6.
[19] Zheljzakov V D, Nielsen N E. Effect of heavy metals on peppermint and cornmint[J]. Plant Soil,1996,178(1):59-66.
[20] Shaw B P, Panigrahi A K. Uptake and tissue distribution of mercury in some plant species collected from a contaminated area in India: Its ecological implications[J]. Arch Environ Con Tox,1986,15(4):439-446.
[21] 李学德,花日茂,岳永德,等. 合肥市蔬菜中铬、铅、镉和铜污染现状评价[J]. 安徽农业大学学报,2004,31(2):43-46.
[22] 楼根林,张中俊,伍钢,等. 镉在成都壤土和几种蔬菜中积累规律的研究[J]. 农村生态环境,1990(2):40-45.
[23] 张晖芬,赵春杰. 中药材中重金属的控制及其分析方法[J]. 中药研究与信息,2004,6(5):10-12,35.

[责任编辑 刘德文]