

不同产地黄精中重金属含量差异以及限量标准

陈瑞瑞^{1,2}, 杜李继^{1,2}, 祖艳红^{1,2}, 石丁夫^{1,2}, 陈世金^{1,2}, 王凯^{1,2}, 许舒雯^{1,2*}

(1. 安徽省科学技术研究院, 合肥 230088; 2. 安徽省活性成分提取分离工程技术研究中心, 合肥 230088)

摘要: 对 15 个不同产地黄精进行 8 种重金属元素检测, 比较不同产地差异, 并与现行标准比较, 衡量是否超标。称取样品用硝酸消解, 赶酸, 定容, 过滤, 仪器采用 ICP-MS 和 ICP-OES。每种重金属在 15 个地区的分布中均呈现极显著差异, 对比药典委员会对重金属限定, As 和 Cu 元素均未超标, 各有 4 个产地的 Cd 和 Pb 超标; 对比各国家中草药重金属限定, As 依然没有超标, 但 Cd 与除了 ISO 的其他国家相比, 10 个产地不同程度超标; Pb 超 4 国标准; 对比唯一能查到 Cr 标准的加拿大和美国, Cr 元素 15 个产地均超标; 从食品角度, 绝大多数产地的黄精 As、Cd、Cr、Pb、Cu、Zn 很可能已危害人体健康。不同种植环境极大影响黄精中重金属富集并且多地多种重金属均超标。

关键词: 黄精; 重金属; 中草药; 标准

中图分类号: X503.231; S567

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2020)06-0996-05

Differences in the content of heavy metals in Polygonati Rhizoma from different origins and the limit standards

CHEN Ruirui^{1,2}, DU Liji^{1,2}, ZHU Yanhong^{1,2}, SHI Dingfu^{1,2}, CHEN Shijin^{1,2}, WAN Kai^{1,2}, XU Shuwen^{1,2}

(1. Anhui Institute of Science and Technology, Hefei 230088;

2. Anhui Engineering Research Center for the Extraction and Separation of Active Ingredients, Hefei 230088)

Abstract: 8 heavy metal elements from 15 different origins of Polygonati Rhizoma were examined to compare the differences between the different origins, and to compare with the current standards to measure whether the standards were exceeded. The samples were weighed and purified with nitric acid, acid extraction, constant volume, filtration, and the elements were tested with ICP-MS and ICP-OES respectively. The distribution of each heavy metal was highly significantly different in 15 plantations, and compared with the heavy metal limits in the draft of drug published by the pharmacopoeia committee, As and Cu elements were not exceeded. Cd and Pb were exceeded in 4 origins each; comparing with other countries, the As element from all plantations was still safe while the Cd from 10 plantations exceeded limits of all the countries only except ISO. Pb exceeded the standard in 4 countries; compared with Canada and the United States, where the only Cr standard can be found, Cr element exceeded the standard in 15 origins. As food, the contents of As, Cd, Cr, Pb, Cu and Zn in Polygonati Rhizoma from most areas have probably endangered human health. Conclusion: Different plantations greatly affected the enrichment of heavy metals in Polygonati Rhizoma and most of which have exceeded the limits.

Key words: Polygonati Rhizoma; heavy metals; Chinese herbal medicine; standard

重金属是一类具有潜在危害生态及人体健康的污染物, 与有机污染相比, 重金属不可降解并会随着生物链最终富集在人体内^[1], 通过与人体内的蛋白质结合, 改变其正常功能, 使人体器官功能发生

紊乱甚至丧失, 也可能侵害神经系统, 最终造成瘫痪。近几十年来发生数起利用重金属投毒恶性事件, 社会影响巨大, 也引起了人们对重金属恐惧。事实上, 重金属中毒分两种, 一是短期内大量重金属的

收稿日期: 2020-04-29

基金项目: 安徽省科技重大专项(17030801026), 安徽省 2020 年度中央引导地方科技发展专项项目(202007d06020007)和黄山市科技计划项目(2018KN-08)共同资助。

共同第一作者: 陈瑞瑞, 助理研究员。E-mail: 906537150@qq.com 杜李继, 助理研究员。Email: 1448761114@qq.com

* 通信作者: 许舒雯, 博士, 副研究员。E-mail: 188652160@qq.com

摄入致残致命, 还有一种是慢性的, 从作物瓜果及其制品、饮用水、药品、化妆品等长期摄入, 如婴儿奶粉中添加了数十种金属元素, 一旦超标, 会给婴幼儿发育带来终身伤害; 化妆品中常添加 Pb 元素, 美白效果显著, 但轻则伤害皮肤重则致癌。此外, 临床上已经收录了数十种重金属中毒症状, 如 Cd 中毒会导致肾功能障碍和骨质软化与疏松等, 重金属中毒症状多, 轻重也有差异。农业及工业上常监测的重金属和有害金属包括砷、镉、铅、汞、铬、铜、锌等。过去的几十年, 农业的不合理施肥施药和城市工业化, 给水体和农田造成土壤污染物聚集, 给居住环境带来很大压力^[2]。中国贵州、湖南部分地区因使用含高砷的煤取暖、做饭引起慢性砷中毒。

有研究^[3]对大连市城市垃圾填埋场的重金属进行检测显示, 镉严重超标, 其次铬和铅, 最后是锌。中草药在此次抗击新冠肺炎中参与多地治疗的标准流程, 效果显著。根据相关政策要求, 今后要进一步发扬我国的中医传统, 发掘和保护中草药疗效。但目前国内中药材还远没有达到规范化种植^[4-5], 从野外驯化到产业种植之后, 出现了经济产量和药用成分不达标, 栽培中植株羸弱, 多病等一系列问题, 因其种类远远大于农作物导致施肥施药标准不健全, 种植户在栽培过程中大都参考农作物摸索施肥, 导致土壤和中草药中农残和重金属富集甚至超标^[6], 而对后者的关注和危害性认识远远不够, 检测监管也不到位, 从而给人体带来安全隐患。

本试验选择 15 个不同地区的黄精生药材, 检测砷 As、镉 Cd、铬 Cr、铅 Pb 以及铜 Cu、锌 Zn、锰 Mn、铁 Fe 共 8 种重金属元素, 分析其及地区差异及重金属含量指标。

1 材料与方 法

1.1 材 料

取 15 个地区(地区之间距离大于 50 km)的黄精生药材, 切片, 烘干, 打磨成粉冷冻干燥备用。

1.2 方 法

前处理: 称取 0.3 g 左右样品, 精确到 0.000 1g, 在消解管中加入 8 mL 优纯级硝酸, 消解过夜。除空白样之外, 加盖加塞, 放入消解罐中消解, 程序: 20 min 爬升+20 min 180 °C 下降到 60 °C 以下取出, 在通风橱中开盖放入赶酸器, 140 °C 赶酸 4 h 左右, 直到剩余 1 mL 左右透明清液, 超纯水(也可用纯水)冲洗 3 次定容至 25 mL 容量瓶。进样: 抽滤用规格 0.45 μm/Φ25 mm 针筒过滤器, 除样品和对照空白样, 清洗仪器管路用 2% HNO₃。

1.3 仪 器 与 标 曲

1.3.1 仪 器 As、Cd、Cr、Pb 元素因为其在食品生药中含量普遍较少, 用赛默飞生产的电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS, 最小可达到 ppb 数量级即 μg·kg⁻¹(μg·L⁻¹), 4 种元素选用内标分别是: As-Ge、Pb-Bi、Cd-In、Cr-Sc。STD 模式下监测 Li、Co、In、U 和 Co/CrO 值, 达到并稳定后切换到 KED 模式, 2% HNO₃ 既可作为清洗液也可作为空白, 进样按照空白-标曲-样品顺序; Cu、Zn、Mn、Fe 用电感耦合等离子体发射光谱 ICP-OES 测定, 型号为 icap6300, ppm 数量级即 mg·kg⁻¹(mg·L⁻¹), 可选钇作为内标, 监测偏离。

1.3.2 制 作 标 曲 Cu、Zn、Mn、Fe 设置 0、0.1、0.5、1、5 ppm 5 标准品浓度点; As、Cd、Cr、Pb 设置 0、1、5、10、50 ppb 5 个标准浓度点。

2 结 果 与 分 析

2.1 数 据 分 布

查看标曲, Cu、Zn、Mn、Fe 相关系数 $R^2 > 0.999 9$, As、Cd、Cr、Pb 的 $R^2 > 0.999$, 检测数据准确可信。从表 1 可以看出, As 元素含量最高的是四川黄精 1.830, 最低的是金寨果子园野生黄精 0.018; Cd 含量最高的是青阳西华黄精 11.105, 最低的是青阳陵阳镇九华黄精 0.029; Pb 最高的是青阳西华黄精 17.612, 最低的是贵池黄精 0.047; Cr 含量最高的是四川黄精 13.778, 最低的是贵池黄精 0.373; Cu 最高的是青阳西华黄精 8.800, 最低的是榕城黄精 2.689; Fe 最高的是绩溪黄精 595.984, 最低的是榕城黄精 72.760; Mn 最高的是 221.890, 最低的是湖北鸡头黄精; Zn 最高的是青阳西华黄精, 最低的是绩溪黄精。值得关注的是青阳西华黄精的 Cd、Pb、Cu、Zn 含量均为最高, 其余 4 种元素也较高。

2.2 地 区 差 异 性 分 析

每个样品重复 3 次, 对 15 个地方的黄精生药材中 8 种重金属元素在 0.01 水平上分别进行单因素方差分析得出表 2, 8 种元素 F 值均大于 F_{crit} 或者 $P\text{-value} < 0.01$, 即 15 个地方的黄精生药材中 8 种元素含量差异均达到极显著水平。由此可推测不同地区土壤以及作物中重金属含量差异巨大。

2.3 关 于 重 金 属 的 现 行 标 准

查阅现行国家标准和行业标准(表 3), 现行的国标和行标并没有对中草药中重金属进行限量, 只有中国中医药协会和中国药典委员会分别对人参药材和黄精中的 As、Pb、Cd 和 Cu 进行了限量, 但黄精属药食同源, 考查其重金属是否超标, 可适当参

考表 3 中食品、水、茶叶等重金属限量。从表中看出对黄精有害重金属限定基本集中在 Pb、As、Cd、Cr, 其次是 Cu 和 Zn, 对 Mn 和 Fe 的考查基本没有。究其原因是因为 Cu、Zn、Fe 和 Mn 元素特殊性, 均为人体和动植物必需微量元素^[7-8], 常作为微量元素添加到食品中, 进入人体循环, 目前依旧默认一般在安全范围内; Zn、Mn 元素还常制成微肥广泛应用于农作物、中草药的种植过程中, 有研究将硼钼锌

按不同配比施用于重楼于盆栽试验^[9], 于品华^[10]发现在当归盛叶期及根膨大期分别喷施硼锰及稀土微肥, 可以增加当归的单株产量; 国标中对于天然饮用矿泉水中的 Zn 甚至有大于 0.2 mg·kg⁻¹ 的要求。从表 4 看出, 实际上除了铜元素, 《中国药典》^[11]2015 版规定了其在药材中限量值是 20 mg·kg⁻¹, 其他国家对于中药材重金属限量中的铜未做出限量要求, 而对于 Zn、Fe 和 Mn 均没有查到限量值。

表 1 不同产地重金属分布

Table 1 Distribution of heavy metals in different origins

产地 Plantations	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn
陵阳镇 Lingyang	0.027	0.029	0.209	1.099	3.840	204.989	22.849	29.435
赤壁 Chibi	0.030	0.315	0.661	0.520	7.418	113.628	64.175	58.458
绩溪 Jixi	0.111	0.138	0.651	1.331	4.561	595.984	40.143	17.127
尚书里 Sangshuli	1.299	5.254	12.914	13.622	5.145	235.172	36.027	34.158
榕城 Rongcheng	0.450	4.770	10.120	5.320	2.689	72.760	14.489	20.664
旌德 Jingde	0.506	2.202	2.631	1.869	6.543	222.066	29.725	32.867
山口镇 Shankou	0.526	0.598	1.283	6.095	6.543	320.205	32.480	47.028
贵池 Guichi	0.033	0.049	0.047	0.373	6.626	142.499	16.701	32.093
白地镇 Baidi	0.044	0.067	0.078	0.621	6.933	103.983	29.149	29.646
果子园 Guoziyuan	0.018	0.305	0.115	0.971	3.260	90.509	19.594	33.913
船冲 Chuanchong	0.046	0.157	0.180	0.971	3.767	139.033	36.723	34.401
新化 Xinhua	0.169	0.260	0.642	0.617	3.747	231.327	51.298	39.183
西华 Xihua	1.488	11.105	17.612	5.538	8.800	281.861	221.890	76.470
湖北 Hubei	1.429	0.296	5.429	11.166	4.390	202.331	10.980	17.634
四川 Sichuan	1.830	0.948	4.387	13.778	3.776	286.484	16.058	18.923

表 2 15 个产地 8 种元素的方差分析结果

Table 2 ANOVA results for 8 elements of 15 origins

元素 Elements	F	P-value	F crit
As	300.2	1.68E-17	3.35
Cd	3 585.7	1.235E-26	
Pb	180.8	1.203E-15	
Cr	70.6	3.098E-12	
Cu	43.4	1.67E-10	
Zn	105.1	1.138E-13	
Mn	10 207.0	1.703E-30	
Fe	59.8	1.21E-11	

2.4 不同产地黄精重金属与标准比较

对于表 1 各产地测得的 As 元素最高的是四川黄精 1.830 mg·kg⁻¹ 小于表 3 中国药典黄精中 As 限量 2 mg·kg⁻¹, 也小于表 4 各国家中草药对 As 的限量, 即各个产地均未超标; 对 Cd 元素, 尚书里黄山红叶黄精 5.254 mg·kg⁻¹、榕城黄精 4.770 mg·kg⁻¹、旌德黄精 2.202 mg·kg⁻¹、青阳西华黄精 11.105 mg·kg⁻¹ 共 4 个产地黄精均超过药典中 Cd 的限量标

准 1 mg·kg⁻¹, 而除了 ISO 各个国家对中草药中 Cd 的限量更加严格, 比较发现, 在检测的 15 个地区中, 只有 5 个地方小于 0.2 mg·kg⁻¹, 没有超过各个国家的标准, 其余地方的 Cd 均不同程度的超过各个国家的限定; 对于 Pb 元素, 尚书里黄山红叶黄精 12.914 mg·kg⁻¹、榕城黄精 10.120 mg·kg⁻¹、青阳西华黄精 17.612 mg·kg⁻¹、湖北鸡头黄精 5.429 mg·kg⁻¹ 均超过药典中 5 mg·kg⁻¹ 的限定, 也超过中德法英对中草药中 Pb 的限定; 对于 Cr 元素, 中国药典委员会公布的黄精药品草案并没有限定, 对照表 4 中美国和加拿大对于 Cr 的限量标准, 检测的 15 个地区 Cr 元素均超标; 对于 Cu 元素, 15 个地区均未超过药典中对黄精的限定。从食品安全角度, 与表 3 所列项目相比, 在大多数产地的黄精中 As、Cd、Cr、Pb、Cu、Zn 等几种元素含量都可能危害人体健康。

3 讨论与结论

检测 15 个不同的产地的黄精生药材中 8 种重金属显示, 每种重金属的含量差异均达到极显著水平,

表 3 各标准中几种重金属元素的限量指标
Table 3 The limit index of several heavy metal elements in each standard mg·kg⁻¹

元素 Element	标准 1 Standard 1		标准 2 Standard 2	标准 3 Standard 3	标准 4 Standard 4	标准 5 Standard 5
	谷物及其制品 Grain and its products	薯类制品 Potato products	饮用天然矿泉水 Natural mineral water	茶叶、干菊花 Tea, dried chrysanthemum	无公害人参药材及饮片 Pollution-free ginseng herbs and slices	黄精 Polygonati Rhizoma
Pb	0.4	1	—	—	0.5	5
As	0.7	0.5	—	2	1	2
Cd	0.1	0.1	0.003	1	0.5	1
Cr	1	1	0.05	5	—	—
Cu	10	20	1	—	20	20
Zn	50	50	>0.2	—	—	—
Mn	—	—	0.4	—	—	—

注: 标准 1: 粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、镉、铬、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量 NY 861-2004^[12]; 标准 2: 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水 GB 8537-2018^[13]; 标准 3: 茶叶中铬镉汞砷及氟化物限量 NY 659-2003^[14]; 标准 4: 无公害人参药材及饮片 农药与重金属及有害元素的最大残留限量 CATCM003-2017^[15]; 标准 5: 国家药典委员会-关于黄精国家药品标准修订草案的公示^[16]。

Note: Standard 1: NY 861-2004; Standard 2: GB 8537-2018; Standard 3: NY 659-2003; Standard 4: CATCM003-2017; Standard 5: The draft of drug published by the pharmacopoeia committee.

表 4 各个国家和地区中草药重金属限量标准

元素 Element	Table 4 Heavy metal limits for Chinese herbal medicines in various countries and regions mg·kg ⁻¹									
	中国 China	德国 Germany	法国 France	英国 Britain	加拿大 Canada	美国 US	WHO	日本 Japan	越南 Vietnam	ISO
Pb	≤5	≤5	≤5	≤5	≤10	≤10	≤10	≤20	≤10	≤10
As	≤2	—	—	≤5	≤5	≤5	—	≤5	≤4	≤4
Cd	≤0.3	≤0.2	≤0.2	≤1	≤0.3	≤0.3	≤0.3	—	≤1	≤2
Cr	—	—	—	—	≤0.2	≤0.2	—	—	—	—
Cu	≤20	—	—	—	—	—	—	—	—	—

说明施肥施药程度、当地工业化程度等导致的各地土壤条件差异性很大,如磷肥,含有镉硼氟钾铀等以及一些放射性物质,长时间施用会造成重金属污染,进而导致中草药中重金属超标;对照标准和参考食品标准,Cd 全部产地超标,Cr、Pb 部分产地超标,As、Cu、Zn 必须加强监测,Fe 和 Mn 元素尽快出台其在食品药片中的限量标准。对作为药食同源的中草药,对其制成的食品中重金属也提出限标,近一步建立健全食品药品监督制度。同时参考 2018 年生态环境部发布《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618-2018)》^[17] 国家环境质量标准,对比标准中规定的 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 元素在农用地土壤中的污染风险筛选值,以及对 Cd、Hg、As、Pb、Cr 规定的土壤风险管制值,在以后的研究中应当加入土壤检测,做到土壤和可食用产品的协同监测^[18],完善施肥施药标准,实现规范、安全种植,并进一步扩大其他重金属和有害金属的检测范围,同时制定科学的针对农业土壤污染治理的办法,如利用超富

集植物等技术修复^[19]重金属污染,抓好源头监管,为中草药材的保健和临床应用把好第一道关。

参考文献:

- [1] 刘朋超,麻泽浩,魏鹏刚,等.长江流域重金属污染特征及综合防治研究进展[J].三峡生态环境监测,2018,3(3): 33-37.
- [2] LIU C C, YIN J, HU L, et al. Spatial distribution of heavy metals and associated risks in sediment of the urban river flowing into the Pearl River estuary, China[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2020, 78(4): 622-630.
- [3] 安晓雯,杨凤林,仇春华,等.大连市城市垃圾填埋场垃圾重金属污染物分析[J].中央民族大学学报(自然科学版),2007,16(3): 206-209.
- [4] LI S H, ZOU D S, LI L C, et al. Evolution of heavy metals during thermal treatment of manure: a critical review and outlooks[J]. Chemosphere, 2020, 247: 125962.
- [5] 杨光,郭兰萍,周修腾,等.中药材规范化种植(GAP)几个关键问题商榷[J].中国中药杂志,2016,41(7): 1173-1177.
- [6] 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.
- [7] 熊婵,黎庆,马庆伟.人体微量元素检测方法及临床应用的研究进展[J].中国全科医学,2018,21(8): 888-895.

- [8] 陈能场, 林大松, 郑煜基, 等. 土壤营养和污染的人类健康效应[J]. 科学, 2019, 71(6): 11-18.
- [9] 牟杨. 几种常量元素 (N、P、K) 和微量元素 (B、Mo、La) 对华重楼生长及皂苷含量的影响[D]. 雅安: 四川农业大学, 2016.
- [10] 于品华. 硼、锰及稀土微肥在当归栽培中的应用效果[J]. 中药材, 2004, 27(3): 159-160.
- [11] 中华人民共和国农业部. 粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、镉、铬、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量: NY 861-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [12] 中国轻工业联合会. 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水: GB 8537-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [13] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 中国医药科技出版社, 2015.
- [14] 中华人民共和国农业部. 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量: NY 659-2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [15] 中国中药协会. 无公害人参药材及饮片 农药与重金属及有害元素的最大残留限量 CATCM003-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [16] 国家药典委员会. 关于黄精国家药品标准修订草案的公示 [EB/OL]. 2020-03-25. http://www.lsfzy.com/htm/20203/9_1751.htm.
- [17] 生态环境部土壤环境管理司, 科技标准司. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行) (GB15618-2018)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [18] WU Z H, CHEN Y Y, HAN Y R, et al. Identifying the influencing factors controlling the spatial variation of heavy metals in suburban soil using spatial regression models[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 717: 137212.
- [19] 杨越晴. 超富集植物修复重金属污染土壤的研究进展 [C]//中国环境科学学会(Chinese Society for Environmental Sciences). 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷). 2019: 749-754.