

黔产7种药用植物重金属污染特征及健康风险评价

颜秋晓^{1,2},王道平^{1,2*},李相楹³,林绍霞^{1,2},李春燕^{1,2}

(1. 贵州医科大学省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室,贵州 贵阳 550014;2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002;3. 贵州大学新农村发展研究院,贵州 贵阳 550025)

摘要:目的 探索黔产中草药的重金属 Cr、Cd、Hg、As、Cu、Pb 的含量、评价污染风险。方法 本研究采用野外调查采样和实验分析及系统评价方式,对7种药用植物(曼陀罗、桉树、云实、罗汉果、白及、胡颓子、铁包金)进行分析研究。结果 大部分药植物中6种重金属均有检出,Cd含量范围为0.066~0.659 mg·kg⁻¹,超标率达42.86%,Cr范围为0.157~4.421,超标率为61.90%,Pb范围为“-”~3.925 mg·kg⁻¹;As范围为0.015~1.246 mg·kg⁻¹;Hg范围为0.002~0.128 mg·kg⁻¹;Cu范围为“-”~14.136 mg·kg⁻¹;Pb、As、Hg、Cu未超标。胡颓子、铁包金、云实、罗汉果中Cr、Cd存在同时或单独超标。部分药用植物Cd、Cr的 P_i 大于1.0,Hg、As、Cu、Pb的 P_i 均低于1.0; $P_{综}$ 为0.36~4.58,66.67%轻度污染等级,14.28%警戒线,19.06%安全。七种药用植物的HI值接均低于1.0;桉树果和叶、云实皮、罗汉果、胡颓子以及铁包金中Cd和云实皮(都匀)As的Risk值 $>1.0 \times 10^{-4}$,具备潜在致癌风险。结论 七种药用植物均存在不同程度的重金属污染,不存在非致癌风险,部分药用植物的Cd、As具备潜在致癌风险,大部分药用植物不具备致癌风险。

关键词:药用植物;重金属;污染评价;健康风险评价

中图分类号: R917;X131

文献标志码: A

重金属铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)、汞(Hg)、砷(As)是一类环境污染物,进入人体后,损害神经系统、免疫系统、造血系统、肾脏功能等,且重金属不易排出,易积累,潜伏期长,造成的毒性损伤不可逆,严重威胁生命安全^[1-3]。中草药在中国有着几千年的历史,应用广泛,发展潜力巨大,越来越受到世界的认可,但近年来,重金属污染对药用植物的发展影响巨大,一旦被重金属及有害元素污染,救命草变成了有害草,危害人体健康并严重限制了中草药的发展,造成了巨大的健康安全隐患和经济损失。冯江等^[4]对100种中药材中的重金属进行测定发现,铅铜砷存在于大部分药材中,杨春等^[5]对黔东南州9种中药材进行重金属污染评价表明,有七种药材存在不同程度的重金属超标。目前,对于中草药无公害标准,国内尚未形成统一的标准规范,世界各国对中草药成分有着明确的严苛的规定,一旦某个重金属含量超标,将停售和销毁^[6]。药用植物的重金属问题严重限制了中草药走向国际的步伐,严格把

控重金属超标问题是发展无公害绿色中草药产业,走可持续发展的生态大健康之路的重要之举^[7]。贵州拥有超过4500种以上的天然药用植物资源^[8],在全省大扶贫、大生态、大健康的政策背景下,中药材产业蓬勃发展,由野生采集到粗放种植再到精细化高品质生产,但由于土壤、水环境、施肥以及人类活动造成污染等原因^[9-10],黔产药用植物重金属污染情况也日益严重。铁包金、胡颓子、桉树、白及、罗汉果、云实、曼陀罗七种中药材自古以来广泛用于少数民族地区的民族药,主要以野生挖采为主,近年来有散户粗放种植,但未形成规模的生态化种植。针对这几类药用植物的研究多集中于活性成分、药理和生物学等方面分析,对其重金属含量的研究尚欠缺,甚至铁包金、胡颓子等多种药用植物重金属方面研究鲜见报道^[5]。为保证药用植物的安全应用和发展,开展黔产药用植物重金属污染评价及健康风险评价对把控药用植物品质至关重要。本文作者以贵州这7种民间民族药用植物为研究对象,分

收稿日期:2021-01-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21767006);贵州省教育厅科技人才成长项目(黔教合KY字[2018]197);安顺市西秀区科技局项目(H201804)

作者简介:颜秋晓(1989-),女(穿青人),贵州纳雍人,助理研究员,博士研究生,E-mail yanqxecho@sina.com;

*通信作者:王道平(1979-),男(汉族),贵州遵义人,副研究员,从事天然产物化学分析工作,E-mail Wdp_7897@aliyun.com。

析其重金属含量特征,通过重金属污染等级及对人的健康风险进行分析评估,探明药用植物的重金属污染状况,对发展民族药和指导规范种植及安全应用有着重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2019 年 5 月至 2020 年 6 月期间,在贵阳、遵

义、安顺、毕节、黔南地区等地进行野外调查记录并进行样品采集,每一种植物在其采摘期的一个生长区域,随机样点布置的方法,采集 5 个样品进行混匀后,四分法缩减为混合样品;同一种药材在同一个区域分布宽且不连续的,将在这个地区的不同地方设立采样点,在地区后用阿拉伯数字编号,不同地区的采样统计见表 1,共采集混合样品 21 个。

Table 1 Collection information statistics of medicinal plant samples

表 1 药用植物样品采集信息统计

Chinese name	English name	Serial number	Chinese name	English name	Serial number
曼陀罗(龙里)	<i>Datura</i> (Longli)	MTL(LL)	云实皮(贵阳)	<i>Caesalpinia sepiaria</i> Roxb peel(Guiyang)	YSp(GY)
曼陀罗(贵阳1)	<i>Datura</i> (Guiyang1)	MTL(GY1)	云实皮(遵义)	<i>Caesalpinia sepiaria</i> Roxb peel(Zunyi)	YSp(ZY)
曼陀罗(贵阳2)	<i>Datura</i> (Guiyang2)	MTL(GY2)	云实皮(都匀)	<i>Caesalpinia sepiaria</i> Roxb peel(Duyun)	YSp(DY)
曼陀罗(花溪)	<i>Datura</i> (Huaxi)	MTL(HX)	罗汉果(榕江)	Grosvenor Siraitia(Rongjiang)	LHG(RJ)
桉树果(贵阳)	<i>Eucalyptus</i> fruits(Guiyang)	AG(GY)	白及(花溪)	<i>Bletilla</i> (Huaxi)	BJ(HX)
桉树叶(兴义)	<i>Eucalyptus</i> leaves(Xingyi)	AY(XY)	胡颓子(遵义1)	<i>Elaeagnus pungens</i> (Zunyi1)	HTZ(ZY1)
桉树叶(册亨)	<i>Eucalyptus</i> leaves(Ceheng)	AY(CH)	胡颓子(遵义2)	<i>Elaeagnus pungens</i> (Zunyi2)	HTZ(ZY2)
云实花(安顺)	<i>Caesalpinia sepiaria</i> Roxb flowers(Anshun)	YSh(AS)	胡颓子(遵义3)	<i>Elaeagnus pungens</i> (Zunyi3)	HTZ(ZY3)
云实花(毕节)	<i>Caesalpinia sepiaria</i> Roxb flowers(Bijie)	YSh(BJ)	铁包金(清镇)	<i>Berchemia lineata</i> (Qingzhen)	TBJ(QZ)
云实花(遵义)	<i>Caesalpinia sepiaria</i> Roxb flowers(Zunyi)	YSh(ZY)	铁包金(龙里)	<i>Berchemia lineata</i> (Longli)	TBJ(LL)
			铁包金(贵阳)	<i>Berchemia lineata</i> (Guiyang)	TBJ(GY)

1.2 样品处理及实验分析

药用植物采集回实验室后,立即对其进行杂质剔除,大植株样品进行折断便于处理,自来水洗净尘土后超纯水进行淋洗三遍,于塑料网格盘中控干水分,105 ℃的烘箱中杀青 30 min 后,于 75 ℃烘干至恒重,粉碎过筛装袋贴上标签备用。

参照《中华人民共和国药典》^[11]及相关文献中关于中药材重金属的测定方法进行测定,采用微波消解—等离子体发射光谱法(ICP-AES)及原子荧光光谱仪(AFS)进行测定。称取样品 0.2 ~ 0.5 g 于消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸(科密欧,优级纯),摇匀后浸泡过夜,以消除有机物质反应产生的大量气泡,加 2 mL 体积分数 30% 过氧化氢(科密欧,优级纯)摇匀后,盖上内外盖子放入微波消解仪(APL-MD20H)消解,然后于石墨消解炉(APL-GD25)上赶酸至 1 mL 左右,超纯水定容于 25 mL 容量瓶中待测。取 8 mL 消解液于 10 mL 管中,加入 1 mL 浓盐酸和 1 mL 质量分数为 5% 的硫脲-抗坏血酸混合液,摇匀、静置反应后用原子荧光光谱法(北京海光 AFS-2100)测定 As,另取 8 mL 消解液于 10 mL 管中,加入 0.5 mL 浓盐酸混匀定容静置后测 Hg;其余元素直接取消解液于 ICP-AES 法(利曼 Prodigy XP)进行测定。

样品测定平行数为 3。标液为 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。标准曲线的相关系数(r)大于 0.995,线性良好。以空白值控制误差和污染,以重金属元素加标回收率来控制准确度,各元素回收率为 86.02% ~ 110.50%,相对标准偏差(RSD)值为 2.36% ~ 10.37%,准确度和精密度良好;连续测定空白对照溶液 10 次,以测定值的 3 倍标准偏差所对应的待测元素浓度作为检出限,分别为 Cd ($0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、Cr ($0.007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、Pb ($0.067 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、As ($0.012 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、Hg ($0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、Cu ($0.211 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),低于检出限的值视为未检出,标注为“-”。

1.3 重金属污染评价方法

对测定的数据,根据统计学方法,剔除异常值后,用 Excel 2010,SPSS 等软件进行计算,Origin-Pro 8.0 绘制成图表。为了能较全面地了解各重金属对药用植物的污染程度及其综合污染程度,本研究采用单因子指数和 N. L. Nemerow 综合指数法进行评价^[12],参照《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[13]选取评价因子和评价标准(表 2)。公式如下:

$$\text{单因子指数法: } P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中: P_i 为重金属 i 的单项污染指数, 当 $P_i > 1$ 时, 即为污染; C_i 为重金属 i 的平均值; S_i 为重金属 i 的标准限量值(表2)。

综合污染指数法:

$$P_z = \sqrt{\frac{(P_i)_{\max}^2 + (P_i)_{\text{ave}}^2}{2}}$$

式中: P_z 为综合污染指数; $(P_i)_{\max}^2$ 为所有重金属单因子污染指数中最大值的平方; $(P_i)_{\text{ave}}^2$ 为样品中所有重金属中单项污染因子的平均值的平方。根据综合污染指数对样品的重金属污染等级进行划分和污染评价(表3)。

Table 2 The limit standard of heavy metal content in medicinal plants

表2 药用植物重金属含量限量标准

Item	Legal limit/(mg·kg ⁻¹)
Cd	≤0.3
Pb	≤5.0
Cu	≤20.0
Hg	≤0.2
As	≤2.0
Cr	≤0.7

Table 3 Comprehensive pollution classification standards

表3 综合污染等级划分标准

Composite pollution index	Class of pollution
$P_z \leq 0.7$	Safe
$0.7 < P_z \leq 1.0$	Warning line
$1.0 < P_z \leq 2.0$	Mild contamination
$2.0 < P_z \leq 3.0$	Middle level pollution
$P_z > 3.0$	Serious contamination

1.4 健康风险评价模型

采用危害指数法(HI)^[14-17], 对中草药中6

种重金属对人体的健康风险进行评价, 公式如下:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD}$$

$$ADD = \frac{C_i \times IR}{BW}$$

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i$$

式中: HI 为危害指数, 当 $HI < 1$, 不存在非致癌健康风险, $HI > 1$, 存在非致癌健康风险, HI 值越大风险越高。 ADD 为重金属 i 的每日摄入量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; HQ 为重金属 i 的危险商; RfD 为重金属 i 每日允许摄取最大量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; C_i 为中草药中重金属 i 的平均值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; IR 为成年人煎汤服用中草药的日摄入量, 由于这七种中药材大部分未被纳入《中国药典》中, 因此参照《中华本草》中参考摄入量^[18], 以最大值进行计算(表4); BW 为成年人平均体重, 以 60 kg 计。此方法中 RfD 参照于美国环保署规定的安全限量和世界卫生组织暂定的每周可耐受摄入量(表5)^[19]。

其中, 被国际癌症研究机构认定具有致癌风险的重金属有 Cd、Cr、As 等^[16], 采用致癌物质的健康风险评价指数 $Risk_i$ 来表示, 即指个体在一生中暴露于致癌物质得癌症的概率, 结合 2014 年我国发布的《污染场地风险评估技术导则》(HJ25.3-2014) 给出的重金属致癌系数强度的推荐值(SF)^[20], 对 Cd、Cr、As 按以下公式进行计算:

$$Risk_i = \frac{ADD}{SF}$$

式中: $Risk_i$ 为致癌风险指数, 当 $1 \times 10^{-6} < Risk < 1 \times 10^{-4}$ 时, 不具备致癌风险, 当 $Risk > 1 \times 10^{-4}$ 时, 存在致癌风险; SF 为经口途径致癌强度因子, Cd、Cr、As 的 SF 分别为 6.1、0.5、1.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

Table 4 Daily intake of Chinese herbal medicine for decoction for adults(IR)

表4 成年人煎汤服用中草药的日摄入量(IR)

Drug name	Datura	Eucalyptus fruits	Eucalyptus leaves	Caesalpinia sepiaria roxb	Grosvenor siraitia	Bletilla rhizoma	Elaeagnus pungens	Berberis lineata
$IR/(\text{g} \cdot \text{person}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	0.3-0.6	3-9	6-15	9-15	15-30	3-10	9-15	15-30

Table 5 Maximum allowable intake of heavy metal (i) per day(RfD)

表5 重金属(i) 每日允许摄取最大量(RfD)

Heavy metal(i)	Cd	Pb	Cu	Hg	As	Cr
$RfD/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	0.001	0.0035	0.04	0.0003	0.0003	1.5

2 结果与分析

2.1 药用植物中重金属含量特征分析

中药材及饮片中重金属及有害元素最大限量理论值是制定科学、合理的限量标准的重要基础^[21]。7种药用植物(曼陀罗、桉树、云实、罗汉果、白及、胡颓子、铁包金)21个样品的6种重金属含量分析(图1)表明:大部分重金属均有检出,其中Cd、Hg、As全部药用植物中均有检出,主要超标元素为Cd和Cr(超标1~2.98倍)。Cd含量范围为0.066~0.659 mg·kg⁻¹,超标率达42.86%,为铁包金和胡颓子超标情况严重;Cr范

围为0.157~4.421 mg·kg⁻¹,超标率为61.90%,以曼陀罗超标倍数最高;胡颓子中Cr、Cd的超标率均为100.00%,曼陀罗为75.00%,铁包金为66.67%,云实中Cr、Cd为66.67%和16.67%;罗汉果中Cr的超标率为100.00%,Cd未超标;Pb范围为“-”~3.925 mg·kg⁻¹;As范围为0.015~1.246 mg·kg⁻¹;Hg范围为0.002~0.128 mg·kg⁻¹;Cu范围为“-”~14.136 mg·kg⁻¹;Pb、As、Hg、Cu含量均未超过的限量标准,但部分药材中某些元素含量也较高,如桉树果中的Pb达3.925 mg·kg⁻¹、Hg达0.128 mg·kg⁻¹、As达1.246 mg·kg⁻¹,罗汉果中Cu达14.136 mg·kg⁻¹,含量接近上限。

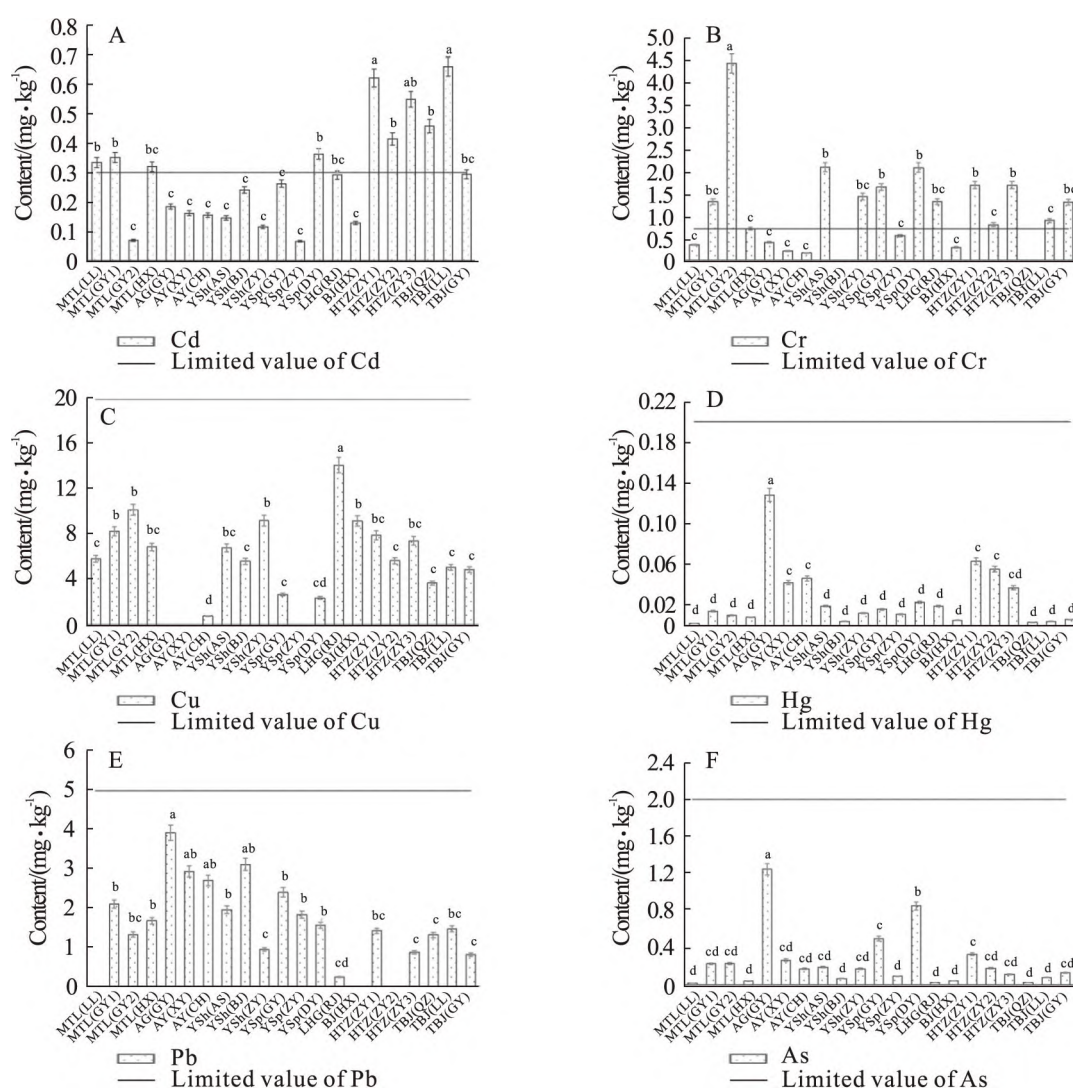


Fig. 1 Content and limit characteristics of heavy metal elements in seven Chinese medicinal materials (A is Cd and its limit standard value, B is Cr and its limit standard value, C is Cu and its limit standard value, D is Hg and its limit standard value, E is Pb and its limit standard value, F is As and its limit standard value)

图1 七种中药材重金属元素含量及限量特征(图中A为Cd和其限量标准值,B为Cr和其限量标准值,C为Cu和其限量标准值,D为Hg和其限量标准值,E为Pb和其限量标准值,F为As和其限量标准值)

2.2 药用植物重金属污染评价

重金属污染系统评价结果表明:总体来看 Cr 的单因子污染指数(P_i)最高,13 个样品的 $P_i > 1$,其中有 7 个样品的 $P_i > 2$,涉及 5 种药用植物,分别是曼陀罗、云实、罗汉果、胡颓子、铁包金,其中曼陀罗(贵阳2)的 P_i 高达 6.32。有 9 个样品 Cd 的 $P_i > 1$,分别涉及曼陀罗、云实、胡颓子、铁包金。其余 P_i 小于 1。综合污染指数(P_z)评价显示: $P_z < 0.7$ 的药材只有 4 个,分别为兴义和册亨的桉树叶、云实花(毕节)、云实皮(遵义)、白及(花溪),未受到重金属的污染; $0.7 < P_z \leq 1.0$ 的有曼陀罗(龙里)、曼陀罗(花溪)、桉树叶(贵阳),综合污染等级为警戒线; $1.0 < P_z \leq 2.0$ 的药用植物多达 10 个,为曼陀罗(贵阳1)、云实花(遵义)、云实皮(贵阳)、罗汉果(榕江)和所有的胡颓

子及铁包金,为轻度污染; $2.0 < P_z \leq 3.0$ 的有云实花(安顺)和云实皮(都匀),为中度污染; $P_z > 3.0$ 的为曼陀罗(贵阳2),达到重度污染等级。胡颓子、铁包金的综合污染最高、其次是曼陀罗、云实和罗汉果,桉树污染程度较小,白及样品安全。总之,不同地区的 7 种药用植物的重金属综合污染率高达 66.67%,警戒线率占 14.28%,安全率仅占 19.05%。这 7 种药用植物中大部分的重金属污染已然严重,多集中在贵阳和遵义的周边地。引起中药材重金属污染的原因有很多,某些药用植物对某些金属具有富集能力,一般来说,生长越久的植物积累的重金属越多;也有人认为活动影响下受到污染,如肥料、农药的施用,污水灌溉,大气污染沉降,采摘、运输和加工过程中带入等^[22]。

Table 6 Heavy metal pollution assessment

表 6 重金属污染评价

Sample no.	Single factor pollution index (P_i)						Composite pollution index (P_z)	Class of pollution
	Cd	Pb	Cu	Hg	As	Cr		
MTL(LL)	1.11	—	0.29	0.01	0.01	0.49	0.80	Warning line
MTL(GY1)	1.17	0.42	0.41	0.07	0.11	1.87	1.39	Mild contamination
MTL(GY2)	0.23	0.27	0.51	0.05	0.11	6.32	4.58	Serious contamination
MTL(HX)	1.07	0.34	0.34	0.04	0.02	1.00	0.79	Warning line
AG(GY)	0.61	0.78	—	0.64	0.62	0.57	0.72	Warning line
AY(XY)	0.54	0.59	—	0.21	0.13	0.29	0.47	Safety
AY(CH)	0.51	0.54	0.04	0.23	0.08	0.22	0.42	Safety
YSh(AS)	0.48	0.39	0.34	0.09	0.09	2.98	2.18	Middle level pollution
YSh(BJ)	0.80	0.62	0.28	0.02	0.03	—	0.59	Safety
YSh(ZY)	0.38	0.19	0.46	0.06	0.09	2.04	1.49	Mild contamination
YSp(GY)	0.87	0.48	0.13	0.08	0.25	2.35	1.72	Mild contamination
YSp(ZY)	0.22	0.37	—	0.06	0.04	0.78	0.60	Safety
YSp(DY)	1.21	0.31	0.12	0.11	0.42	2.97	2.17	Middle level pollution
LHG(RJ)	0.97	0.05	0.71	0.10	0.01	1.87	1.38	Mild contamination
BJ(HX)	0.43	—	0.46	0.03	0.02	0.40	0.36	Safety
HTZ(ZY1)	2.07	0.28	0.39	0.31	0.16	2.40	1.77	Mild contamination
HTZ(ZY2)	1.38	—	0.28	0.28	0.09	1.13	1.03	Mild contamination
HTZ(ZY3)	1.83	0.17	0.37	0.19	0.06	2.40	1.76	Mild contamination
TBJ(QZ)	1.53	0.26	0.18	0.02	0.01	—	1.08	Mild contamination
TBJ(LL)	2.20	0.29	0.25	0.02	0.04	1.27	1.58	Mild contamination
TBJ(GY)	0.98	0.16	0.24	0.03	0.06	1.85	1.35	Mild contamination

Note: “—” in the table is not detected and shall not be evaluated

2.3 药用植物的健康风险评价

由药用植物的污染评价可知,大部分植物均已受到不同程度的重金属污染,为探究药用植物以煎汤服用后对人体可能引起的潜在健康风险,按照重金属健康风险评价模型对这 7 种药用植物的 6 种重金属进行了健康风险评价(表 7)。在 6

种重金属的综合作用下,云实皮(都匀)HI 值(0.94)和桉树果的 HI 值(0.90)接近于 1.0,具备一定潜在的非致癌风险;其余大部分药用植物 $HI < 1.0$,即通过煎汤服用不具备非致癌风险。HQ 贡献率由大到小大致为 $Pb > As > Hg > Cd > Cu > Cr$,虽然重金属 Cd、Cr 的含量超标率最严

重,污染指数最高,但健康风险评价的贡献率却较低,特别是Cr的贡献率最低。结合污染指数评价分析表明,虽然大部分的药用植物达到轻度污染以上,但由于服用量低,且最大允许摄入量的差异,导致健康风险贡献率不一样,某些重金属含量虽然没有超标,但其健康风险值贡献率大,即其危险商可能更大,如Pb和As,虽含量未超标,但是其危险商HQ值较大,Cr虽超标率高,但危险商HQ值却较低。重金属污染程度和对人体的潜在健康风险与其重金属每日允许摄入量有很大关系,但中草药不同于食品每天有摄入,因此对药用植物的重金属的认识应结合摄入量和摄入频率等进行考虑。

重金属的致癌风险指数(Risk)表示个体在一生中暴露于致癌物质得癌症的概率,Cd、Cr、As等是国际癌症研究机构认定的一类致癌物质,由指数可以看出,整体上Cr的Risk值高于Cd和As,Cr的Risk值为 $6.84 \times 10^{-6} \sim 1.31 \times 10^{-3}$,

61.90%的样品Cr的Risk值 $>1.0 \times 10^{-4}$,包括桉树果(贵阳)、桉树叶(兴义)、云实花和云实皮、罗汉果(榕江)、胡颓子、铁包金;As的Risk值为 $3.42 \times 10^{-9} \sim 1.18 \times 10^{-4}$,其中云实皮(都匀)As的Risk值 $>1.0 \times 10^{-4}$,以上这些药用植物在长期煎汤口服的情况下,具有不同程度致癌风险;Cd的Risk值为 $1.14 \times 10^{-7} \sim 5.41 \times 10^{-5}$,小于 1.0×10^{-4} ,不具备致癌风险,由此可见,黔产药用植物中主要可能引起的致癌风险的元素为Cr。此评价采用重金属全量进行计算,且假定在每天服用,忽略重金属的生物有效性和煎服过程中的侵出率等复杂不确定因素干扰下进行评价,因此评价结果将比实际情况高。中药材常以制剂或处方的形式混合使用,食用频率相对少很多,基于暴露于污染环境中的食物来说,中药材所引起的风险可理性科学的态度对待,但对于民间喜好单独用某一种中药材进行长期的煎服或泡酒饮用等暴露行为,仍应引起重视。

Table 7 Health risk assessment

表7 健康风险评价

Sample no.	HQ						HI	HQ		
	Cd	Pb	Cu	Hg	As	Cr		Cd	Cr	As
MTL(LL)	3.34×10^{-3}	—	1.45×10^{-3}	7.00×10^{-5}	5.13×10^{-4}	2.28×10^{-6}	0.01	5.48×10^{-7}	6.84×10^{-6}	3.42×10^{-9}
MTL(GY1)	3.51×10^{-3}	6.00×10^{-3}	2.06×10^{-3}	4.57×10^{-4}	7.47×10^{-3}	8.75×10^{-6}	0.02	5.76×10^{-7}	2.62×10^{-5}	4.98×10^{-8}
MTL(GY2)	6.93×10^{-4}	3.79×10^{-3}	2.54×10^{-3}	3.19×10^{-4}	7.51×10^{-3}	2.95×10^{-5}	0.01	1.14×10^{-7}	8.84×10^{-5}	5.01×10^{-8}
MTL(HX)	4.80×10^{-2}	4.79×10^{-3}	1.71×10^{-3}	2.58×10^{-4}	1.24×10^{-3}	4.69×10^{-6}	0.06	7.86×10^{-6}	1.41×10^{-5}	8.28×10^{-9}
AG(GY)	4.59×10^{-2}	1.68×10^{-1}	—	6.39×10^{-2}	6.23×10^{-1}	3.97×10^{-5}	0.90	7.52×10^{-6}	1.19×10^{-4}	6.23×10^{-5}
AY(XY)	4.03×10^{-2}	2.10×10^{-1}	—	3.47×10^{-2}	2.20×10^{-1}	3.40×10^{-5}	0.50	6.61×10^{-6}	1.02×10^{-4}	3.66×10^{-5}
AY(CH)	3.86×10^{-2}	1.94×10^{-1}	4.60×10^{-3}	3.87×10^{-2}	1.41×10^{-1}	2.62×10^{-5}	0.42	6.32×10^{-6}	7.86×10^{-5}	2.35×10^{-5}
YSh(AS)	3.62×10^{-2}	1.40×10^{-1}	4.24×10^{-2}	1.57×10^{-2}	1.56×10^{-1}	3.48×10^{-4}	0.39	5.92×10^{-6}	1.04×10^{-3}	2.59×10^{-5}
YSh(BJ)	5.99×10^{-2}	2.23×10^{-1}	3.49×10^{-2}	3.45×10^{-3}	5.30×10^{-2}	—	0.37	9.82×10^{-6}	—	8.83×10^{-6}
YSh(ZY)	2.86×10^{-2}	6.71×10^{-2}	5.74×10^{-2}	9.67×10^{-3}	1.42×10^{-1}	2.37×10^{-4}	0.30	4.69×10^{-6}	7.12×10^{-4}	2.36×10^{-5}
YSp(GY)	6.56×10^{-2}	1.71×10^{-1}	1.65×10^{-2}	1.30×10^{-2}	4.14×10^{-1}	2.74×10^{-4}	0.68	1.07×10^{-5}	8.21×10^{-4}	6.90×10^{-5}
YSp(ZY)	1.66×10^{-2}	1.31×10^{-1}	—	9.23×10^{-3}	7.49×10^{-2}	9.14×10^{-5}	0.23	2.72×10^{-6}	2.74×10^{-4}	1.24×10^{-5}
YSp(DY)	9.08×10^{-2}	1.12×10^{-1}	1.46×10^{-2}	1.88×10^{-2}	7.08×10^{-1}	3.47×10^{-4}	0.94	1.48×10^{-5}	1.04×10^{-3}	1.18×10^{-4}
LHG(RJ)	1.46×10^{-1}	3.44×10^{-2}	1.77×10^{-1}	3.21×10^{-2}	3.49×10^{-2}	4.36×10^{-4}	0.42	2.39×10^{-5}	1.31×10^{-3}	1.64×10^{-5}
BJ(HX)	2.14×10^{-2}	—	3.82×10^{-2}	3.00×10^{-3}	9.00×10^{-3}	3.15×10^{-5}	0.08	3.50×10^{-6}	9.44×10^{-5}	2.40×10^{-6}
HTZ(ZY1)	1.55×10^{-1}	1.01×10^{-1}	4.92×10^{-2}	5.24×10^{-2}	1.57×10^{-1}	2.80×10^{-4}	0.63	2.54×10^{-5}	8.41×10^{-4}	4.56×10^{-5}
HTZ(ZY2)	1.04×10^{-1}	—	3.53×10^{-2}	4.61×10^{-2}	1.38×10^{-1}	1.32×10^{-4}	0.33	1.70×10^{-5}	3.97×10^{-4}	2.43×10^{-5}
HTZ(ZY3)	1.37×10^{-1}	6.20×10^{-2}	4.62×10^{-2}	3.11×10^{-2}	9.33×10^{-2}	2.80×10^{-4}	0.37	2.25×10^{-5}	8.41×10^{-4}	1.55×10^{-5}
TBJ(QZ)	2.29×10^{-1}	1.88×10^{-1}	4.59×10^{-2}	5.64×10^{-3}	1.69×10^{-2}	—	0.51	3.75×10^{-5}	—	1.26×10^{-5}
TBJ(LL)	3.30×10^{-1}	2.10×10^{-1}	6.31×10^{-2}	7.40×10^{-3}	2.22×10^{-2}	2.96×10^{-4}	0.74	5.41×10^{-5}	8.89×10^{-4}	4.20×10^{-5}
TBJ(GY)	1.47×10^{-1}	1.16×10^{-1}	6.07×10^{-2}	9.44×10^{-3}	2.83×10^{-2}	4.33×10^{-4}	0.54	2.41×10^{-5}	1.29×10^{-3}	7.03×10^{-5}

Note: “—” in the table is not detected and shall not be evaluated

3 结论与讨论

7种药用植物的Pb、As、Hg、Cu含量均未超

过限量标准,但有大部分药用植物的Cd和Cr单独或同时超标。Cr、Cd总体超标率分别为42.86%、61.70%,超标倍数为“0~2.20”和“0~

6.32”;胡颓子Cd含量整体最高,其次是铁包金,曼陀罗Cr含量最高,且远超限量标准。单因子污染指数整体较高,综合污染指数为0.36~4.58,轻度污染以上等级高达66.67%,警戒线率占14.28%,安全率仅占19.05%。胡颓子、铁包金的综合污染程度最高、其次是曼陀罗、云实和罗汉果,桉树污染程度较小,白及样品安全。重金属贡献率(HQ)由大到小大致为Pb>As>Hg>Cd>Cu>Cr。所有药用植物HI<1.0,即通过煎汤服用不具备非致癌风险。Cd的Risk值 $<1.0 \times 10^{-4}$,不具备致癌风险;61.90%样品Cr的Risk值 $>1.0 \times 10^{-4}$,云实皮(都匀)As的Risk值 $>1.0 \times 10^{-4}$,在长期煎汤口服的情况下,具有不同程度致癌风险,且主要引起的致癌风险的元素为Cr。

在当今药用植物重金属严格的标准下,重金属超标已然不合格,这严重影响了贵州中药材的发展。大量研究表明曼陀罗对镉有较强富集能力^[22],但在本研究中曼陀罗不但Cd含量超标,且Cr含量也较高,多集中在贵阳城市周边的样品,这与其样地紧挨着乌当工业区,“三废”排放导致土壤和水污染严重等因素有关,或者曼陀罗对Cr也有较强的富集作用,但目前针对曼陀罗对Cr的富集特征的研究较少,需进一步开展研究。铁包金和胡颓子为野生,主要生长在村庄周边灌木林和混交林中,在贵州还未形成规模化的种植,容易受到人类活动带来的污染影响,且缺乏清洁种植管理措施的控制,也可能这两种植物对重金属Cd、Cr有较大的富集能力,将有待进一步研究。其他药用植物以农户自主种植为主,罗汉果为基地种植,土壤特征、农药、化肥、灌溉水、以及药用植物本身对重金属的富集特征影响药用植物重金属的含量。中药材Cd超标现象较为普遍,叶国华和宋学玲^[23]对贵州4个药材种植地的艾纳香、鱼腥草叶、淫羊藿茎叶、吴茱萸、决明子5种中药材进行重金属测定分析表明,Cd的超标率严重,茎叶类药材Cd的超标率最高达84%。

植物中重金属主要来源于土壤,贵州土壤重金属Cd、Cr、Pb、As、Hg背景值分别为0.31 mg·kg⁻¹、95.92 mg·kg⁻¹、35.20 mg·kg⁻¹、20.00 mg·kg⁻¹、0.11 mg·kg⁻¹,除了Hg是低于国家土壤质量标准的自然背景值(0.15 mg·kg⁻¹)以外,其余4种重金属背景值均高于我国土壤质量标准中自然状态的土壤背景值Cd(0.21 mg·kg⁻¹)、Cr(90.00 mg·kg⁻¹)、Pb

(35.00 mg·kg⁻¹)、As(15.00 mg·kg⁻¹),因此,贵州土壤重金属背景值较高也是导致药用植物中含量较高的原因之一^[24-28]。重金属Cd有极强的毒性,容易在人体内积累而危害健康,长期摄入低含量的含镉的食品或药品,会增加死亡风险^[29-30]。微量的Cr是人体所必须的微量元素,但由于Cr的不断积累和价态的转变,六价Cr的毒性越来越受到人们重视,六价Cr能造成遗传性基因缺陷,有致癌风险等,对环境、中草药乃至人体有持久性的危险性。对于污染严重的Cd和Cr,需要立即采取措施进行治理。中药材不是食品,利用食品风险评价模型进行评估的结果远高于实际情况,暴露频率和暴露年限远远低于食品,对重金属及有害元素污染的中药材的健康风险评价模型及等级鉴定仍处于研究阶段^[31-32]。针对中药材重金属污染健康风险评价的模型应考虑其摄入频率的特殊性进行参数修订,使结果更符合实际情况。对于中药材重金属污染的控制必须结合其限量标准值,建立良好的中药材种植规范(GAP),对野生背景条件下的实际残留水平应引起重视,以风险评估的结果为基础来考虑环境背景值、元素背景值等因素的影响,通过风险评估方法的改进和风险控制标准的提高,平衡人体健康与产业发展的健康和成本风险,促进中药的可持续发展^[33]。药用植物的清洁生产、重金属污染控制仍是药用植物发展的重要研究方向,针对药用植物的重金属污染情况,应加大政策扶持、联合科学技术等进行污染源的研究,是外因引起还是本是喜富集重金属植株,以便采取相应的措施进行修复和治理,如减少污染源、科学轮作,加大种植基地土壤环境监控力度,对于已污染区采取修复技术等,保证药用植物清洁种植;对药用植物成品进行重金属脱除技术研究^[34],如利用大孔树脂、壳聚糖等材料的吸附法^[35-37],CO₂络合萃取法^[36]、酶-化学法等^[38],实现贵州药用植物高品质、安全清洁生产和发展。

参考文献:

- [1] TAN S Y, PRANEENA S M, ABIDIN E Z, et al. A review of heavy metals in indoor dust and its human health-risk implications [J]. Rev Env Health, 2016, 31 (4): 447-456.
- [2] KONG F Y. Study on the limit standard of heavy metals in Chinese medicinal materials and the limit standard of agricultural residues and related suggestions on the standard formulation(中药材重金属限量标准和

- 农残限量标准研究及标准制定相关建议[D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2017.
- [3] TANG W Z, ZHANG W Q, ZHAO Y, et al. Basin-scale comprehensive assessment of cadmium pollution, risk, and toxicity in riverine sediments of the Haihe Basin in north China[J]. *Ecol Indic*, 2017, 81: 295 – 301.
 - [4] FENG J, HUANG P, ZHOU J M. Determination and significance of lead, cadmium and arsenic in 100 kinds of Chinese medicinal materials[J]. *Studies of Trace Elements and Health*(微量元素与健康研究), 2001, 18(2): 43 – 44.
 - [5] YANG C, CHENG H Y, YANG J D. Evaluation on heavy metal pollution of nine traditional Chinese medicines in Qiandongnan prefecture[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*(贵州农业科学), 2010, 38(4): 231 – 234.
 - [6] ZANG L J, GU X X, ZHOU Y Y. Heavy metals in traditional Chinese medicine products[J]. *Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition)*(首都师范大学学报(自然科学版)), 2004, (1): 34 – 36, 45.
 - [7] MENG X X, SHEN L, HUANG L F, et al. Exploring on environmental standard of high quality pollution-free Chinese herbal medicines[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*(中国实验方剂学杂志), 2018, 24(23): 1 – 7.
 - [8] HE S Z, GAO G L, WANG X C. Study of species and protection of rare and endangered ones of Chinese medicinal materials in Guizhou province of China[J]. *World Science and Technology-Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica*(世界科学技术——中医药现代化 & 中药资源保护与中药材种植), 2005, 7(4): 70 – 73, 82, 88 – 89.
 - [9] CHEN H L, LIN Y B, LUO X H, et al. Literature investigation on heavy metal pollution of yam[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*(中成药), 2020, 42(10): 2805 – 2808.
 - [10] ZHANG Y Q, DENG Q L, WEN Q S, et al. Discussion on the role and measures of scientific fertilization in the ecological planting of Chinese medicinal materials[J]. *Journal of Chinese Materia Medica*(中国中药杂志), 2020, 45(20): 4846 – 4852.
 - [11] Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese Pharmacopoei: part 4(国家药典委员会: 中华人民共和国药典, 第四部)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
 - [12] YAN Q X, HE T B, LIN C H, et al. heavy metal contamination Characteristics of soil and flower buds in of *Lonicerae Flos* in different planting years[J]. *Research of Soil and Water Conservation*(水土保持研究), 2015, 22(1): 310 – 315.
 - [13] National Administration of Traditional Chinese Medicine. Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy: WM/T2 – 2004(药用植物及制剂外经贸绿色行业标准; WM/T2 – 2004)[S]. Beijing: China Standards Press, 2005: 1 – 3.
 - [14] SUN Q B, YIN C Q, DENG J F, et al. Characteristics of soil-vegetable pollution of heavy metals and health risk assessment in Daye mining area[J]. *Environmental Chemistry*(环境化学), 2013, 32(4): 671 – 677.
 - [15] ZHOU X T, LU H, LI G, et al. Enrichment ability and health risk assessment of heavy metals in *Ligusticum chuansiong* Hort originated from Sichuan province in China[J]. *Environmental Chemistry*(环境化学), 2014, 33(4): 562 – 567.
 - [16] LIN L Y, YU B B, LIAO X Y, et al. Contents and health risk of As and heavy metals in *Panax notoginseng* and their pharmaceutical preparations[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*(生态毒理学报), 2013, 8(2): 244 – 249.
 - [17] XU M J, BAO B, CHEN C Y, et al. Assessment of heavy metal pollution and human health risk of surface waters in the city of Ningbo, China[J]. *Environmental Science*(环境科学), 2018, 39(2): 729 – 737.
 - [18] National Administration of Traditional Chinese Medicine. The Chinese materia medica(中华本草)[M]. Shanghai: Science and Technology Press, 1999.
 - [19] LIN L Y, YU B B, LIAO X Y, et al. Contents and health risk of As and heavy metals in *Panax notoginseng* and their pharmaceutical preparations[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*(生态毒理学报), 2013, 8(2): 244 – 249.
 - [20] Environmental Protection Department. Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites: HJ25. 3-2014(污染场地风险评估技术导则: HJ25. 3-2014)[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014: 1 – 56.
 - [21] ZUO T T, ZHANG L, WANG Y, et al. Exploration of the limit of heavy metals and harmful elements in Chinese medicinal materials and decoction pieces[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*(药物分析杂志), 2020, 40(4): 688 – 693.
 - [22] YANG H T, LU B K, MIAO L J, et al. Study on ecological characteristics and capacity of carrying cadmium and lead in wild *datura stramonium*[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*(西南农业学报), 2016, 29(2): 413 – 419.
 - [23] YE G H, SONG X L. Determination of heavy metals in five Chinese herbal medicines[J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*(时珍国医国药), 2008, 19(9): 2220 – 2222.
 - [24] Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Bulletin of the national survey of soil pollution[J]. *China Environmental Protection Industry*(中国环保产业), 2014, 36(5): 1689 – 1692.
 - [25] Environmental Protection Agency. Soil Environmental Quality Standards Revised(土壤环境质量标准: 修订): GB15618 – 2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
 - [26] JI Y B. Present situation and analysis of cadmium pollution in agricultural soil in Guizhou province(贵州省农业土壤中镉的污染现状与分析研究)[D]. Guiyang: Guizhou University, 2006.
 - [27] SONG C R, HE J L, TAN H, et al. Primary appraisal for heavy metals pollution in farm soils of Guizhou province[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*(贵州农业科学), 2005(2): 13 – 16.
 - [28] ZHOU L. The influence of land use pattern transformation on soil heavy metals in karst mountain area(喀斯特山区土地利用方式转变对土壤重金属的影响)[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
 - [29] CUI Y J, HUANG Y Z, ZHU Y G. Adverse health effects of cadmium and related factors[J]. *Journal of Hygiene Research*(卫生研究), 2006, 3(5): 656 – 659.
 - [30] HOUSTON M C. The role of mercury and cadmium heavy metals in vascular disease, hypertension, coro-

- nary heart disease, and myocardial infarction[J]. *Al-tern Ther Health Med*, 2007, 13(2): 128–133.
- [31] KONG D D, LI X Y, YAN H X, et al. Establishment of health risk assessment model for assessing medicinal and edible plants contaminated by heavy metals—take *Astragali Radix*, *Codonopsis Radix* and *Laminariae Thallus* as examples [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica* (中国中药杂志), 2019, 44(23): 5042–5050.
- [32] KONG D D, YAN H X, LI X Y, et al. Analysis and preliminary risk assessment of heavy metal contamination in *Sophora flavescens* and its extract [J]. *Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica-World Science and Technology* (世界科学技术-中医药现代化), 2020, 22(2): 377–384.
- [33] ZHOU T T, ZHANG L, SHI S M, et al. Risk assessment and theoretical limits for heavy metals and harmful elements in 10 types of root and rhizome Chinese medicinal materials [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis* (药物分析杂志), 2020, 40(10): 1870–1876.
- [34] ZHANG X J, QIU H H, YU R Q, et al. Removal methods for heavy metals in Chinese medicinal materials [J]. *Drug Evaluation Research* (药物评价研究), 2018, 41(12): 2381–2384.
- [35] CHEN Y L, PAN B C, ZHANG S J, et al. Immobilization of polyethylenimine nanoclusters onto a cation exchange resin through self-crosslinking for selective Cu (II) removal [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190(1/2/3): 1037–1044.
- [36] YANG J Y. Preparation of novel chitosan hydrogel and its adsorption properties for heavy metals (壳聚糖水凝胶的制备及其对重金属的吸附研究) [D]. *Chendu: Chengdu University of Technology*, 2016.
- [37] ZHANG N N, JI Q Y, YANG L Y, et al. Progress of supercritical CO₂ extraction for removal of heavy metals from traditional Chinese medicine [J]. *Asia-Pacific Traditional Medicine* (亚太传统医药), 2011, 7(1): 147–149.
- [38] SHAN E L, LIN S J, XUE Y P, et al. Study on technology of removing heavy metals from east sea cucumber (*Acaudina leucoprocta*) [J]. *Science and Technology of Food Industry* (食品工业科技), 2013, 34(16): 239–244.

Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metal content in seven medicinal plants from Guizhou Province in China

YAN Qiuxiao^{1,2}, WANG Daoping^{1,2*}, LI Xiangying³, LIN Shaoxia^{1,2}, LI Chunyan^{1,2}

(1. *State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China*; 2. *The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 3. *Institute of New Rural Development, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

Abstract: **Objective** To explore the contents of heavy metals Cr, Cd, Hg, As, Cu, Pb in Chinese herbal medicines produced in Guizhou, and to evaluate the pollution risks. **Methods** Seven kinds of medicinal plants (*Datura*, *Eucalyptus*, *Caesalpinia sepiaria* Roxb, *Grosvenor siraitia*, *Bletilla rhizoma*, *Elaeagnus pungens*, and *Berchemia lineata*) were analyzed and studied by means of field investigation, sampling, experimental analysis and systematic evaluation. **Results** The results showed that six heavy metals were detected in most medicinal plants. The content of Cd ranged from 0.066 mg·kg⁻¹ to 0.659 mg·kg⁻¹ with an over standard rate of 42.86%, Cr ranged from 0.157 mg·kg⁻¹ to 4.421 mg·kg⁻¹ with an over standard rate of 61.90%, and Pb ranged from “–” to 3.925 mg·kg⁻¹. As ranged from 0.015 mg·kg⁻¹ to 1.246 mg·kg⁻¹. The Hg content was between 0.002 mg·kg⁻¹ and 0.128 mg·kg⁻¹. The Cu content was between “–” and 14.136 mg·kg⁻¹. Pb, As, Hg and Cu did not exceed the standard. The Cr and Cd in *Elaeagnus pungens*, *Datura stramonium*, *Berchemia lineata*, *Caesalpinia sepiaria* and *Grosvenor siraitia* exceeded the standard at the collectively or separately. P_i of Cd and Cr in some medicinal plants were greater than 1.0. The P_i of other heavy metals Hg, As, Cu and Pb were all lower than 1.0. The comprehensive pollution index was 0.36–4.58, the level of mild pollution was as high as 66.67%, the warning line rate was 14.28%, and the safety rate was only 19.05%. The HI values of the seven medicinal plants were all lower than 1.0. The risk values of Cd in the *Eucalyptus*, *Caesalpinia sepiaria* Roxb, *Grosvenor siraitia*, *Elaeagnus pungens*, *Berchemia lineata* and the risk values of As in *Caesalpinia sepiaria* Roxb (Duyun area) were all higher than 1.0×10^{-4} , which had different carcinogenic risks. **Conclusion** All the seven medicinal plants are polluted by heavy metals in different degrees, and there is no non-carcinogenic risk. Some medicinal plants have potential carcinogenic risk of Cd and As, but most medicinal plants do not.

Key words: medicinal plants; heavy metals; pollution assessment; health risk assessment