

中药材重金属污染现状的统计分析

韩小丽^{1,2}, 张小波^{2,3}, 郭兰萍^{2*}, 黄璐琦², 李明静¹, 刘绣华¹,
孙宇章², 吕金嵘^{2,3}

(1. 河南大学 化学化工学院 天然药物与免疫工程重点实验室, 河南 开封 475001;

2. 中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700

3. 河南大学 环境与规划学院, 河南 开封 475001)

[摘要] 目的: 分析中药材重金属含量及污染现状。方法: 以相关文献中提供的铜、铅、砷、镉、汞的含量数据为基础, 用 SPSS 13.0 软件进行统计分析; 并以《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》为标准, 判断各种重金属元素含量超标情况。结果: 中药材中存在不同程度的重金属污染。铜、铅、砷、镉、汞超标率分别为 21.0%, 12.0%, 9.7%, 28.5%, 6.9%; 单样本同一批次药材中存在 2 种、3 种、4 种重金属同时超标的现象, 平均超标率分别为 4.6%, 1.5%, 0.7%; 36 种常见中药材中桔梗、细辛、黄连等药材重金属含量较高, 枸杞子、两头尖、西洋参、枳壳中 5 种重金属含量均没有超标; 不同产地药材重金属污染的种类及程度均存在一定的差别; 栽培药材铜和铅的含量高于野生药材, 砷的含量则是野生高于栽培。结论: 作者较详细、系统的报道了中药材重金属污染现状, 为进一步深入开展中药材重金属研究提供了依据。

[关键词] 中药材; 重金属; 统计分析

[中图分类号] S567 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2008)18-2041-08

重金属通常是指原子密度大于 $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的一类金属元素, 如金、银、铜、铅、锌、镍、钴、镉、铬和汞等^[1]。从环境污染方面所说的重金属, 实际上主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属, 有时也指具有一定毒性的一般重金属如锌、铜、钴、镍、锡等。目前最引起人们注意的是铜、铅、砷、镉、汞等。

20 世纪 80 年代以来, 随着生物无机化学的诞生和人类预防疾病、治疗疑难病症的实际需要, 以及营养化学、毒理学和环境污染研究的深入, 重金属对人类健康的影响受到关注。重金属元素的毒性作用主要是由于其进入人体内能与体内酶蛋白上的 -SH 和 -S-S-键牢固结合, 从而使蛋白质变性, 酶失去活性, 组织细胞出现结构和功能上的损害。其中铅主要损害神经系统、造血系统、血管和消化系统; 砷主

要是扩张毛细血管, 麻痹血管舒缩中枢, 使腹腔脏器严重失血, 引起肝、肾、心等实质器官的损害; 镉对人体有致畸、致癌、致突变作用; 汞主要损害肾脏, 造成肾功能衰竭^[2]; 铜是人体必需的微量元素, 然而过量的铜又会影影响健康。

近年来, 我国中药材受到有害重金属元素污染时有报道。如中国贸易报报道, 德国某医院从我国某中药集团进口大批饮片, 其中 30 余种不合格药材中重金属含量超标的有 11 种占 34%, 其中川芎 6 次检验均因重金属超标而被德国药检部门销毁^[3]。重金属超标事件成为国际医药市场的热门话题, 严重损害了中药的形象, 造成极大的经济损失。然而, 近年来中药材重金属系统研究较少, 多从药材的微量元素或无机元素研究上进行^[4-6]。中药材重金属污染的现状究竟怎样, 至今尚未见到系统的报道。作者以中药材微量元素、无机元素及重金属含量测定方面的文献为基础, 对中药材重金属污染现状进行分析。

1 数据来源与分析方法

1.1 数据来源

分别以“微量元素”、“无机元素”为关键词或者题名, 同时又分别以“铜 中药”、“铅 中药”“砷 中药”“镉 中药”“汞 中药”为任意字段在维普数据库

[收稿日期] 2007-11-01

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划 (2006CB504700); 国家自然科学基金项目 (30672616 30672617); 国家科技支撑计划 (2006BA109B02 2006BA109B03)

[通讯作者] * 郭兰萍, Tel (010) 64011944, Email glp@126.com

上进行搜索,共搜集到 177 篇相关文献。以这 177 篇文献和《中医药理论量化与微量元素》^[7]一书所提供的铜(Cu)、铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、汞(Hg)的含量数据为基础,分析中药材重金属污染情况。其中共涉及中药材 312 种,包括不同产地不同药材共 1 560 项。

1.2 分析方法

1.2.1 各种重金属测定方法比较 对各类文献报道中采用的不同重金属测定方法及使用情况进行比较,目的是考察不同测定方法获得的重金属数据是否可以进行比较分析。

1.2.2 重金属限量标准分析 分析各国中草药重金属限量标准情况,为判断重金属含量是否超标打下基础。

1.2.3 数据分析 利用 SPSS 13.0 软件对数据进行分析。主要包括 5 种重金属单项分析、多项分析、不同药材、不同产地及野生或栽培药材。并以《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》(以下简称绿色标准)为标准,判断各种重金属元素含量超标情况。

2 结果

2.1 各种重金属测定方法比较

目前用于测定中药材中重金属元素的检测方法较多,主要有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)等。其中 AAS 是目前检测中药中有害微量元素采用的最广泛的方法之一。对于不易挥发的元素如铜、铅、镉等,用火焰原子吸收法(FAAS)或石墨炉原子吸收法(GFAAS)皆可进行含量检测,而易挥发的元素汞和砷的测定,一般采用冷原子吸收法(CVAAS)和氢化物发生-原子吸收法(HGAAS)。ICP-AES 是目前发射光谱中较受重视的一种分析测定方法,在中药中有害微量元素测定中应用也较普遍。该方法具有灵敏度高,干扰小,线性宽,可同时或顺序测定多种金属元素的特点。ICP-MS 具有极低的检出限,同 ICP-AES 相比,其检出限改善了 2~3 个数量级,达到了 ng·L⁻¹ 级的水平。AFS 是基于有些微量元素原子在吸收特征波长的光线以后,能发射出一定的荧光来进行定量的一种方法。2005 年版《中国药典》附录 IXB 重金属含量检测项中即是采用 AAS 或 ICP-MS 进行测定,AAS 中采用 FAAS 测铜, GFAAS 测铅、镉, HGAAS 测砷, CVAAS 测汞。而 ICP-MS 测

可以同时测定 5 种元素。5 种元素测定方法使用情况见表 1。

表 1 各种测定方法使用情况					%
元素	AAS	ICPMS	ICP-AES	AFS	其他方法
Cu	56.7	3.9	34.7	—	4.7
Pb	41.7	10.3	33.3	—	14.7
As	9.8	19.7	24.6	32.8	13.1
Cd	43.2	10.2	32.9	—	13.7
Hg	40.7	5.6	—	48.1	5.6

由表 1 可以看出,铜、铅、镉 AAS 使用较多,而汞和砷则以 AFS 使用较多;其次 ICP-AES 在铜、铅、砷、镉含量测定中也使用较多。由于各种标准中限量值都在 10⁻⁶ 级,对仪器精密度要求远小于仪器本身的精度,故这几种测定方法获得数据对分析重金属是否超标影响不大,各种测定方法获得的数据理论上可以相互比较。

2.2 重金属限量标准

当前,国际上进口中药材和中成药的国家对中药材、中成药中重金属含量提出了严格要求,见表 2。

表 2 部分国家或地区中草药重金属限量标准					
mg·kg ⁻¹					
不同国家或地区标准	Cu	Pb	As	Cd	Hg
《中国药典》2005 年版	20.0	5.0	2.0	0.3	0.2
绿色行业标准	20.0	5.0	2.0	0.3	0.2
香港	—	5.0	2.0	0.3	0.2
澳门	150.0	20.0	5.0	—	0.5
新加坡	150.0	20.0	5.0	5.0	0.5
马来西亚	10.0	—	5.0	—	0.5
泰国	—	10.0	4.0	0.3	—
韩国	—	5.0	3.0	0.3	0.2
日本	—	20.0	2.0	—	—
德国	—	5.0	—	0.2	0.1
法国	—	5.0	—	0.2	0.1
英国	—	5.0	5.0	—	—
加拿大	—	10.0	5.0	0.3	0.2
美国	—	3~10	3.0	—	3.0
WHO	—	10.0	—	0.3	—

注:《中国药典》2005 年版是针对西洋参、白芍、甘草、丹参、金银花、黄芪 6 种药材的重金属限量标准

由表 2 可知,中药材重金属标准各国之间存在差别,且每个国家侧重点也有所不同。其中新加坡的限量值相对较高,而德国、法国则相对较低。我国绿色行业标准与 2005 年版药典中 5 种重金属限量标准一致,限量值也处于几个国家之间。

2.3 中药材重金属污染情况

2.3.1 单项重金属污染 对文献中铜、铅、砷、镉、汞 5 种重金属的含量数据分析结果见表 3。

表 3 5 种重金属含量统计报表

重金属	药材数	样本数	$\bar{x} \pm s$ /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	最小值 /mg·kg ⁻¹	中位数 /mg·kg ⁻¹	超标率 /%
Cu	252	806	16.88±27.14	353	0.17	10.6	21.0
Pb	193	851	2.66±5.09	80.00	0.004	1.23	12.0
As	218	886	1.13±3.26	33.82	0.001	0.2968	9.7
Cd	220	764	0.81±7.84	185.575	0.002	0.14	28.5
Hg	170	641	0.14±0.82	17.90	0.0004	0.0355	6.9

铜 (Cu) 平均为 16.88 mg·kg⁻¹, 超标率为 21.0%。最高的是江苏灌南栽培的山药皮^[8] 为 353 mg·kg⁻¹, 以下依次为江苏灌南栽培的山药 (326 mg·kg⁻¹)、湖北的地肤子^[7] (325 mg·kg⁻¹)、安徽的地黄^[9] (288.7 mg·kg⁻¹)、湖南吉首大学生态所栽培的西番莲^[10] (179.75 mg·kg⁻¹)、湛江海洋大学主校区校园内栽培的大叶紫薇^[11] (116.86 mg·kg⁻¹), 其余药材中铜的量都在 100 mg·kg⁻¹ 之下^[12-17]。东北的车前子中铜含量最低, 未检出^[18], 其次是黄芩 (产地不明) 为 0.17 mg·kg⁻¹^[19]。

铅 (Pb) 平均为 2.66 mg·kg⁻¹, 超标率为 12.0%。最高的是陕西府古的龙骨^[20] 为 80 mg·kg⁻¹, 以下依次是湖南吉首大学生态所栽培的西番莲^[10] (50.797 mg·kg⁻¹)、江苏灌南栽培的山药皮^[8] (46 mg·kg⁻¹)、甘肃灵台的龙骨^[20] (40 mg·kg⁻¹)、陕西榆社的龙骨^[20] (30 mg·kg⁻¹), 其余药材中铅的量都在 25 mg·kg⁻¹ 以下^[21-25]。云南景洪和海南屯昌的白豆蔻、吉林省泉阳的草本水杨梅、江西新干和湖南怀化等地的枳壳、广东湛江和梅州的高良姜等药材中铅未检出^[26-28], 泸定县二郎山的羌活中铅的量极低^[12], 为 0.0004 mg·kg⁻¹。

砷 (As) 平均为 1.13 mg·kg⁻¹, 超标率为 9.7%。砷含量最高的是吉林抚松的北细辛^[14] 为 33.82 mg·kg⁻¹, 其次依次是湖北神农架的华细辛^[14] (28.91 mg·kg⁻¹)、四川巫溪的华细辛^[14] (26.39 mg·kg⁻¹)、广东的槟榔^[7] (25.040 mg·kg⁻¹), 其余药材中砷均在 24.0 mg·kg⁻¹ 之下^[29-32]。高良姜、枳壳、羌活在一些文献中砷未检出^[26-28, 33], 《中医药理论量化与微量元素》^[7] 一书中测定的河南的黄芩、广东的砂仁、四川的使君子、江苏的苏子、湖北的桃仁、河北的杏仁、四川的泽泻砷也极低, 均为 0.001 mg·kg⁻¹。

镉 (Cd) 平均为 0.81 mg·kg⁻¹, 超标率为 28.5%, 平均值 0.81 超出限量值的 62.84%, 在所分析的 5 种重金属元素中镉含量超标率最高。东北

的黄芪^[34] (185.575、89.175、24.275 mg·kg⁻¹, 3 种不同的消化方法不同的结果)、湖南吉首大学生态所栽培的西番莲^[10] (12.352 mg·kg⁻¹)、华北地区的半支莲^[35] (5.18 mg·kg⁻¹)、湖北的魔芋^[36] (4.00 mg·kg⁻¹) 镉含量较高, 其余药材均在 4.0 mg·kg⁻¹ 以下^[37-40]。含量最低的是枳壳^[28]、西洋参^[41]、草本水杨梅等药材, 镉未检出。另外云南丽江的野生甘西丹参^[42] 和江苏句容的栽培明党参^[43] 中镉极低, 二者均为 0.002 mg·kg⁻¹。

汞 (Hg) 平均为 0.14 mg·kg⁻¹, 超标率为 6.9%。甘肃灵台龙骨中汞的含量最高^[20], 为 17.9 mg·kg⁻¹。其次依次是某一未知产地黄芪 (4.8047 mg·kg⁻¹)^[44]、福建武夷山的金毛狗脊 (4.0 mg·kg⁻¹)^[45]、山西夏县的龙骨 (3.8 mg·kg⁻¹)^[20]、云南省景洪县和广西省龙胜县的金毛狗脊 (3.73.3 mg·kg⁻¹)^[45] 及内蒙古的龙骨 (2.8 mg·kg⁻¹)^[20], 其他药材中汞含量均在 2.0 mg·kg⁻¹ 以下^[46-48]。汞未检出的药材较多, 如云南丽江的甘西丹参^[42]、四川的羌活^[12]、吉林省泉阳林业局的草本水杨梅及广西靖西县的三七^[5] 等。另外宁夏中卫的枸杞子中的汞含量极低^[49], 为 0.0004 mg·kg⁻¹。

多项重金属污染 在关注药材中单一重金属元素是否超标的同时, 对单样本同一批次药材中 2 种或多种重金属元素超标现象也进行了分析, 见表 4。

从表 4 可以看出, 单样本同一批次药材中 2 种元素同时超标的药材较多。例如在铜含量超标的 169 项中, 镉同时超标的有 31 项, 涉及的药材有黄连、桔梗、细辛、西番莲、泽泻、柴胡、丹参、红花、龙胆草等; 铅超标的有 24 项, 如四川峨眉、洪雅、大邑的黄连, 海南万宁和东方的广藿香, 陕西府谷、内蒙古赤峰和甘肃灵台的龙骨等; 砷超标的有 8 项, 分别为德格县龚垭乡和甘孜县茶扎乡的羌活, 德格县龚垭和互助县加定镇的宽叶羌活, 吉林抚松和柳河

表 4 多种重金属同时超标数据分析

2 种重金属	样本数	超标率 /%	3 种重金属	样本数	超标率 /%	4 种重金属	样本数	超标率 /%
Cu Pb	307	7.8	Cu Pb As	163	1.2	Cu Pb Hg Cd	125	2.5
Cu Cd	345	9.0	Pb As Cd	431	2.8	Cu Pb As Cd	163	1.2
Cu Hg	247	2.8	Cu Pb Hg	140	0.05	Cu Pb As Hg	106	0
Cu As	272	2.9	Pb Cd Hg	365	1.1	Cu As Cd Hg	199	0
Pb Cd	575	8.7	Cu As Cd	244	1.6	Pb As Cd Hg	317	0
Pb Hg	452	3.5	Cu Cd Hg	231	1.7	—	—	—
Pb As	583	2.7	Pb As Hg	399	0.8	—	—	—
Hg Cd	471	1.5	Cu Pb Cd	227	5.3	—	—	—
Hg As	516	0.8	Cu As Hg	212	0	—	—	—
As Cd	543	6.1	As Cd Hg	423	0	—	—	—

内蒙赤峰和甘肃灵台的龙骨。铅、镉同时超标的有 50 项, 涉及药材为细辛、黄芪、温郁金、魔芋及草乌等。砷、镉同时超标的有 33 项, 涉及药材有细辛、龙胆、党参、鹅不食草、虎杖、小茴香等。铅、砷同时超标的有 16 项, 涉及药材为细辛、龙胆和金毛狗脊。铅、汞同时超标的有 16 项, 涉及黄连、金毛狗脊和龙骨 3 种药材。汞镉同时超标的有 7 项, 涉及药材为黄连、桔梗、当归和生附子。汞、砷同时超标的有 4 项, 分别为黑龙江富裕的龙胆, 云南省景洪县、广西省龙胜县和福建省武夷山的金毛狗脊。

同样, 所分析单样本同一批次药材中 3 种重金属同时超标的现象也存在。其中比较严重的是铜、铅、镉同时超标 13 项, 涉及药材为黄连、桔梗、山药及西番莲。其次是铅、砷、镉同时超标的有 12 项, 涉及药材为细辛、龙胆及龟板。铜、铅、汞同时超标的有 7 项, 分别为四川峨眉、洪雅、大邑的黄连, 陕西府谷、内蒙赤峰和甘肃灵台的龙骨。铜、砷、镉同时超标 4 项, 分别是互助县加定镇的宽叶羌活、吉林抚松和柳河的北细辛及甘肃的小茴香。铅、镉、汞和铜、镉、汞均同时超标 4 项, 且涉及药材相同, 均为四川峨眉、洪雅、大邑(地上部分及根部)的黄连。铅、汞、砷同时超标 3 项, 分别是云南省景洪县、广西省龙胜县和福建省武夷山的金毛狗脊。铜、铅、砷同时超标 2 项, 分别是吉林抚松和柳河的北细辛。

4 种重金属同时超标的单样本药材也存在。根据方清茂等的研究^[50], 峨眉的黄连根、洪雅的黄连根、大邑的黄连根及地上部分中铜、铅、汞、镉同时超标。同时, 根据周长征等的报告^[14], 吉林抚松和辽河的北细辛中铜、铅、砷、镉同时超标。

所分析单样本同一批次药材中不存在 5 种重金

属同时超标的现象。

2.3.2 不同药材 考虑到所搜集文献涉及药材较多, 只列出了样本数在 10 及 10 个以上(至少其中一种重金属样本数不小于 10)的药材, 见表 5。从表 5 可以看出, 列出的 36 种中药材均为常见中药。这 36 种中药材铜、铅、砷、镉、汞各元素的平均超标率分别为 21.4%, 10.5%, 11.1%, 27.4%, 11.1%, 涉及药材数分别为 32 35 33 33 32 种。5 种元素中镉的平均超标率最高, 这与 2.3.1 分析结果一致。

另外, 桔梗是其中唯一的 5 种重金属超标现象均有报道的药材, 超标率分别为 31.3%, 12.0%, 3.8%, 61.5%, 7.7%。细辛中重金属超标也较严重, 铜、铅、砷、镉超标率分别为 11.7%, 56.3%, 100%, 82.4%。且铅、砷、镉 3 种元素含量的平均值均超出了限量值, 黄连中铜、铅、镉、汞的超标率分别为 84.6%, 54.5%, 60.0%, 50.0%, 3 种元素含量平均值均超出了限量值。枸杞子、两头尖(铜样本量为 0)、西洋参、枳壳 5 种重金属含量均没有超标。

2.3.3 不同产地药材 考虑到药材产地不同, 以省(或直辖市)为单位考虑不同产地重金属污染情况, 共涉及到 31 个省、直辖市或自治区, 见表 6。虽然以省为单位分析各省药材重金属污染情况比较粗略, 且每个省涉及到的药材数及样本数大小不一, 测定结果并不能作为评价某省药材质量优劣的依据, 但可以作为对各省药材重金属污染情况的一个初步分析。各省区重金属污染情况的评价及具体原因还有待于进一步分析。

2.3.4 栽培与野生药材栽培 野生药材 5 种重金属污染情况分析报表见表 7。由于部分文献中并未标明药材类型, 本研究只分析了有明确记录的栽培

表 5 不同药材重金属污染统计

药材	Cu			Pb			As			Cd			Hg		
	样	$\bar{x} \pm s$	超标	样	$\bar{x} \pm s$	超标	样	$\bar{x} \pm s$	超标	样	$\bar{x} \pm s$	超标	样	$\bar{x} \pm s$	超标
	本 数	/mg·kg ⁻¹	%	本 数	/mg·kg ⁻¹	%	本 数	/mg·kg ⁻¹	%	本 数	/mg·kg ⁻¹	%	本 数	/mg·kg ⁻¹	%
百合	—	—	—	11	0.77±0.50	0	10	0.34±0.26	0	11	0.26±0.06	27.3	10	0.04±0.03	0
半夏	6	5.62±2.46	0	9	0.83±0.24	0	11	0.15±0.11	0	10	0.17±0.11	10.0	11	0.15±0.04	0
柴胡	18	11.63±8.35	5.5	17	2.34±1.01	0	19	0.86±0.62	0	18	0.13±0.14	11.1	17	0.08±0.04	0
川芎	16	14.95±3.96	12.5	6	1.41±0.45	0	3	0.24±0.35	0	5	0.24±0.10	20.0	3	0.09±0.10	33.3
大黄	29	12.09±8.19	3.4	2	1.14±1.51	0	3	0.31±0.15	0	3	0.42±0.21	66.7	1	—	—
丹参	27	15.97±7.71	3.7	23	1.12±0.61	0	13	0.21±0.30	0	24	0.09±0.08	4.2	11	0.03±0.04	0
当归	12	12.83±7.26	8.3	1	—	—	2	0.48±0.54	0	2	0.43±0.29	50.0	2	0.12±0.13	50.0
党参	6	5.19±2.42	0	19	0.93±0.71	0	21	1.99±1.32	57.1	21	0.21±0.23	19.0	23	0.13±0.09	8.7
豆蔻	9	5.36±1.41	0	8	1.09±1.22	0	11	0.80±0.72	9.1	10	0.07±0.11	10.0	—	—	—
杜仲	4	8.15±6.09	0	19	1.44±0.81	0	21	0.60±0.96	9.5	3	0.37±0.22	66.7	19	0.12±0.16	31.6
莪术	3	55.19±2.46	100	25	2.92±2.62	24.0	23	1.21±0.70	8.7	23	0.83±0.75	60.9	23	0.10±0.02	0
甘草	3	9.39±3.86	0	11	0.45±0.73	11.0	10	0.06±0.03	0	11	0.13±0.37	9.1	10	0.06±0.03	0
枸杞子	7	9.97±3.27	0	13	0.72±0.45	0	14	0.09±0.07	0	13	0.04±0.02	0	12	0.01±0.03	0
广藿香	10	20.62±13.36	50.0	10	2.88±2.48	20.0	5	0.54±0.17	0	5	0.16±0.11	0	5	0.05±0.05	0
黄连	3	4.16±3.22	0	11	1.09±0.70	0	13	0.30±0.12	0	5	0.37±0.53	40.0	11	0.04±0.09	9.1
黄柏	13	27.29±9.95	84.6	11	5.31±4.09	54.5	3	0.03±0.02	0	10	0.76±0.71	60.0	8	0.21±0.15	50.0
黄芪	18	8.56±4.33	5.6	43	3.06±4.21	13.9	39	0.18±0.11	0	44	7.13±30.83	9.1	37	0.20±0.78	2.7
黄芩	5	4.23±4.49	0	2	0.97±0.60	0	10	4.35±3.99	60.0	3	0.25±0.17	66.7	—	—	—
蒺藜	—	—	—	10	0.55±0.45	0	10	0.26±0.26	0	10	0.09±0.09	10.0	10	0.01±0.01	0
桔梗	16	17.00±10.57	31.3	25	2.83±2.98	12.0	26	0.69±0.81	3.8	26	0.71±0.67	61.5	26	0.14±0.23	7.7
连翘	2	8.94±6.17	0	35	0.96±0.77	0	37	0.29±0.17	0	11	0.06±0.09	9.1	11	0.14±0.02	0
两头尖	—	—	—	10	0.48±0.31	0	10	0.39±0.54	0	10	0.10±0.06	0	10	0.02±0.01	0
龙骨	10	17.00±12.85	30	10	27.0±20.57	100	1	—	—	10	0.11±0.03	0	10	2.95±5.38	90.0
龙胆	—	—	—	11	4.10±5.06	27.3	12	3.18±1.86	83.3	10	0.50±0.28	90.0	10	0.15±0.03	10.0
麻黄	28	9.92±12.93	14.3	4	2.80±2.34	0	4	0.20±0.07	0	4	0.27±0.30	25.0	2	0.03±0.03	0
牛膝	18	9.41±3.18	0	2	1.99±0.77	0	—	—	—	—	—	—	2	0.23±0.05	50.0
女贞子	5	40.05±12.64	100	12	1.51±0.68	0	10	0.30±0.16	0	10	0.07±0.05	0	10	0.018±0.01	0
平贝母	11	3.83±1.41	0	20	0.49±0.56	0	10	0.99±0.40	0	19	0.05±0.10	5.3	19	0.03±0.01	0
羌活	20	36.39±17.86	95.0	20	0.20±0.58	0	17	1.61±1.49	23.5	19	0.14±0.09	5.3	3	0.02±0.01	0
人参	12	17.19±8.09	25.0	14	2.44±2.87	14.3	9	0.22±0.36	0	13	0.18±0.20	15.4	8	0.07±0.08	12.5
三七	4	14.55±7.63	25.0	53	3.40±1.20	5.7	55	1.03±0.74	12.7	2	0.28±0.10	50	52	0.04±0.03	0
山药	12	84.58±125.2	50.0	10	10.3±16.03	30.0	—	—	—	7	0.32±0.47	28.6	3	0.04±0.05	0
西洋参	14	4.87±1.75	0	14	0.28±0.13	0	14	0.55±0.37	0	4	0.07±0.04	0	2	0.02±0.01	0
细辛	17	13.34±6.83	11.7	16	6.42±4.49	56.3	18	16.52±8.76	100	17	0.74±0.60	82.4	—	—	—
泽泻	11	15.68±6.68	27.3	10	0.39±0.20	0	12	0.10±0.09	0	11	0.39±0.31	45.5	7	0.02±0.04	0
枳壳	10	9.16±3.13	0	2	0.62±0.44	0	9	0.08±0.09	0	3	0.06±0.05	0	11	0.01±0.01	0
平均值	—	—	21.4	—	—	10.5	—	—	11.1	—	—	27.4	—	—	11.1

或野生药材污染情况。

将野生药材分为一组,栽培药材为一组,将 2 组药材的 5 种重金属含量分别用 SPSS13.0 统计软件进行 ANOVA 方差分析。铜、铅、镉、汞 4 种重金属均是栽培高于野生,但未达到显著水平 ($P>0.05$),其中铜和铅的含量在栽培药材中较明显高于野生药材,当 $P<0.01$ 时,差异显著;镉、汞 2 种元素的含量野生与栽培药材之间无显著差异。砷的含量则是野生药材高于栽培药材 ($P<0.05$)。

据翁焕新等报道^[51],中国表层土壤中砷含量的分布呈现出从西南到东北逐渐由高到低的趋势,高海拔地区土壤砷含量高于低海拔地区,地形较高的土壤砷含量高于地形较低的土壤。在搜集到的砷含量数据中,野生药材多分布在甘肃、四川等西部地区,栽培药材多分布在吉林、辽宁等东北地区,数据分析显示出野生药材中砷含量高于栽培药材可能与采样有关。土壤中铜和铅的污染,多是由于农药、化肥的大量使用或者工业污染引起的,这些污染区多处在人口较多的生活区或工业区,故显示出栽培药材中铜、铅的含量高于野生药材。

3 讨论

由单项及多项重金属分析可知我国药材中存在

表 6 不同产地重金属污染统计

产地	Cu			Pb			As			Cd			Hg		
	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率
		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%
安徽	11	32.65±85.17	18.2	20	2.06±1.77	10.0	21	0.48±0.60	0	20	0.16±0.14	10.0	20	0.06±0.05	0
北京	5	10.80±3.35	0	8	1.10±1.20	0	7	0.36±0.22	0	3	0.10±0.09	0	3	0.07±0.09	0
重庆	0	—	—	1	0.16±0.00	0	2	0.15±0.15	0	0	—	—	2	0.01±0.01	0
福建	9	13.20±4.15	0	5	2.13±3.84	20	5	4.84±10.60	20.0	4	0.27±0.23	25.0	5	0.81±0.78	20.0
甘肃	49	12.40±10.31	10.2	31	3.32±7.01	9.7	34	1.59±2.71	20.6	34	0.15±0.15	11.8	32	0.06±3.15	3.1
广东	43	19.71±27.53	18.6	35	3.30±2.95	34.3	39	1.43±4.28	10.3	28	0.22±0.35	10.7	10	0.02±0.03	0
广西	21	14.89±16.63	19.0	19	3.22±3.46	26.3	22	1.68±4.94	9.1	17	0.72±0.94	47.1	20	0.26±0.72	10.0
贵州	4	19.45±20.27	25.0	37	1.59±1.91	5.4	38	0.57±0.95	7.9	4	0.56±0.42	75.0	41	0.08±0.13	17.1
海南	13	14.54±13.62	30.8	11	2.39±2.44	18.2	13	0.33±0.24	0	13	0.09±0.09	0	15	0.03±0.03	0
河北	32	13.51±7.68	15.6	17	3.20±4.86	11.8	13	0.39±0.99	7.7	17	0.13±0.11	11.8	18	0.08±0.12	16.7
河南	52	14.06±7.71	13.5	31	2.37±2.82	9.7	31	0.44±0.91	6.5	30	0.64±0.67	63.3	38	0.12±0.13	15.8
黑龙江	7	12.05±7.45	14.3	18	1.72±2.88	5.6	16	2.92±6.23	25.0	16	0.15±0.22	18.8	14	0.06±0.06	7.1
湖北	59	18.50±42.23	16.9	22	3.25±2.98	27.3	52	0.97±3.99	6.1	55	0.48±0.84	29.1	49	0.08±0.19	6.1
湖南	8	41.06±62.95	37.5	7	8.92±18.59	28.6	6	0.18±0.12	0	9	2.20±3.39	55.6	6	0.04±0.06	0
吉林	38	14.01±14.04	21.1	46	1.53±3.12	8.7	38	2.81±6.98	18.4	46	0.19±0.28	21.7	40	0.04±0.05	0
江苏	69	42.63±56.00	72.5	51	4.06±7.61	11.8	17	0.64±1.36	5.9	22	0.23±0.28	22.7	16	0.03±0.05	0
江西	30	10.39±5.87	3.3	14	1.76±1.94	7.1	13	0.66±1.19	7.7	13	0.70±0.99	53.8	14	0.05±0.07	7.1
辽宁	9	10.87±6.25	0	12	2.84±2.98	33.3	13	6.85±7.90	46.2	13	0.34±0.38	38.5	8	0.03±0.02	0
内蒙古	13	13.81±7.77	23.1	17	3.81±6.54	17.6	15	1.46±2.57	20.0	20	0.65±0.06	0	15	0.33±0.75	13.3
宁夏	5	8.37±0.74	0	6	0.98±1.21	0	6	0.07±0.04	0	6	0.04±0.02	0	6	0.01±0.02	0
青海	7	26.08±22.01	42.9	4	0.82±1.17	0	4	2.26±2.43	25.0	4	0.18±0.13	25.0	1	0.03±0.00	0
山东	28	12.14±10.25	11.1	26	0.82±0.66	0	12	0.70±1.12	8.3	25	0.11±0.06	4.0	9	0.04±0.03	0
山西	17	12.66±5.07	5.9	19	2.82±6.09	10.53	13	0.45±0.65	0	13	0.06±0.13	0	10	0.61±1.21	30.0
陕西	20	14.08±9.79	15.0	20	7.74±18.31	20.0	19	2.66±4.31	36.8	21	0.22±0.24	19.0	19	0.14±0.21	10.5
上海	2	12.60±4.64	0	1	1.54±0.00	0	0	—	—	0	—	—	0	—	—
四川	80	18.60±13.81	37.5	56	1.79±3.06	12.5	46	1.88±4.47	19.6	56	0.32±0.45	21.4	40	0.09±0.10	10.0
天津	1	9.00±0.00	0	2	0.60±0.09	0	2	1.04±1.25	0	2	0.19±0.16	50.0	2	0.07±0.08	0
西藏	2	11.17±2.78	0	1	3.60±0.00	0	1	1.90±0.00	0	1	0.08±0.00	0	1	0.00±0.00	0
新疆	33	8.36±9.01	12.1	4	0.45±0.64	0	2	0.26±0.35	0	5	0.08±0.14	20.0	2	0.01±0.01	0
云南	23	8.20±5.07	4.3	59	3.86±2.60	11.9	61	1.87±3.35	2.1	13	0.35±0.38	46.2	48	0.12±0.53	2.1
浙江	25	11.87±7.90	8.0	17	2.71±2.43	23.5	19	0.70±0.59	5.3	21	0.56±0.64	52.4	19	0.06±0.05	0
平均值	—	—	15.9	—	—	11.7	—	—	10.0	—	—	25.3	—	—	5.63

表 7 栽培或野生药材污染情况

类型	Cu			Pb			As			Cd			Hg		
	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率	样本数	$\bar{x} \pm s$	超标率
		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%		/mg·kg ⁻¹	%
栽培	154	20.74±43.07	21.4	217	3.23±5.23	7.37	160	1.83±4.89	11.3	114	0.51±1.30	31.6	162	0.07±0.09	7.4
野生	60	20.31±16.58	33.3	48	1.35±2.36	4.17	34	4.30±7.60	26.5	42	0.19±0.23	4.76	36	0.06±0.04	0

着不同程度的重金属污染。铜、铅、砷、镉、汞超标率分别为 21.0%，12.0%，9.7%，28.5%，6.9%，其中以镉超标率最高；2种、3种及 4种重金属同时超标现象也存在，平均超标率分别为 4.6%，1.5%，0.7%；所分析单样本药材中一般不存在同一药材中

5种重金属同时超标现象。

不同药材重金属污染情况分析结果表明：36种常见中药材中 5种重金属污染情况同单项重金属分析结果基本一致；不同种类药材重金属污染情况不同，桔梗、细辛、黄连等药材重金属含量较高；而枸杞

子、两头尖(铜样本量为 0)、西洋参、枳壳 5 种重金属含量均没有超标。不同药材中重金属含量存在较大差别,说明药材中重金属含量除受其生长地条件影响外,还与药材种质有一定的关系。这就要求在研究中药材重金属同时,研究重金属含量及其存在状态与药材有效成分含量、药物功效的相关性,弄清重金属在治疗疾病中的作用,为科学评价重金属提供理论依据。

由表 4 结果可知,不同产地药材中重金属污染的种类及程度均存在一定的差别。不同省区药材重金属含量及超标率不同,除与药材自身情况有关外,还可能与各个省区土壤元素背景值或生长地所处矿产类型有关。具体原因有待于进一步具体分析。

栽培与野生药材中 5 种重金属含量方差分析表明,栽培药材中铜和铅的含量高于野生药材,镉和汞的含量栽培与野生药材中无明显差异。野生药材中砷含量高于栽培药材,其平均值分别为 4.30 1.83 mg·kg⁻¹。这可能与不同重金属的主要污染源不同有关。

不同国家或地区药材中重金属限量标准不同,且侧重点不同。若按照新加坡的标准,则铜、铅、砷、镉、汞的超标率分别为 0.6%,0.9%,3.6%,0.8%,2.0%;若按照德国和法国的标准,则铅、镉、汞的超标率分别为 12.0%,39.3%,23.2%。标准不同得到的中药材中重金属污染情况也不同。因此有必要继续深入开展中药材重金属的系统研究。研究重金属的安全剂量或最小有毒剂量;研究重金属与药物功效和治疗效果的关系;从而为制订统一的中药材重金属限量标准提供依据。

[参考文献]

[1] 姜利兵,张建强.土壤重金属污染的形态分析及生物有效性探讨[J].工业安全与环保,2007 33(2):4

[2] 程黔荣,杨勤,钟世红.中药材规范化种植中重金属污染的防治[J].中国药业,2004 13(6):21

[3] 王锦伟,董华军.中药重金属残留研究进展[J].中华医药杂志,2005 5(8):10

[4] 唐睿,黄庆华,严志红.ICP-AES测定中药黄连中微量元素[J].光谱实验室,2006 23(3):501

[5] 冯光泉,张文斌,陈中坚,等.三七及其栽培土壤中几种重金属元素含量的测定[J].中草药,2003 34(11):1051

[6] 赵杨景,陈四宝,高光耀,等.不同产地丹参的无机元素含量及其生长土壤的理化性质[J].中国中药杂志,2004 29(9):844

[7] 管竞环,李恩宽.中医药理论量化与微量元素[M].武汉:湖

北科学技术出版社,1998 11

[8] 陈艳,姚成.淮山药及其种植土壤中微量元素的测定[J].广东微量元素科学,2004 11(2):49

[9] 支正良,王丽华,董善士.原子吸收光谱法测定中药中 11 种金属元素[J].中国药科大学学报,1991 22(1):33

[10] 杨朝霞,肖松华.西番莲中微量元素的测定[J].吉首大学学报:自然科学版,2004 25(4):76

[11] 陈绍红,赵云涛,李倩茹.大叶紫薇无机元素分析[J].微量元素与健康研究,2005 22(3):29

[12] 蒋舜媛,孙辉,吴秀臣.不同产地羌活药材中的重金属及砷盐含量研究[J].中国中药杂志,2006 31(12):978

[13] 徐春蕾,张丽,曹雨诞.原子光谱法测定中药材中的铜含量[J].时珍国医国药,2007 18(2):285

[14] 周长征,李银.细辛道地药材与微量元素[J].中草药,2000 31(4):292

[15] 伊雄海,陆贻通,川芎等.8 种中药材中农药及重金属残留状况研究[J].现代中药研究与实践,2004 18(3):8

[16] 吴水生,陈丽,郭素华.泽泻及其栽培土壤、水质中微量元素含量的测定与分析[J].广东微量元素科学,2004 16(6):27

[17] 张重义,李萍,陈君.金银花道地与非道地产区土壤微量元素分析[J].中国中药杂志,2003 28(3):978

[18] 付志红,谢明勇,章志明,等.ICP-AES法测定车前子中无机元素[J].光谱学与光谱分析,2004 24(6):737

[19] 高建萍,吴宁远,薛梅.中草药肉苁蓉中无机元素含量分析[J].内蒙古科技与经济,1999 88

[20] 杨连菊,胡世林,李先端.不同产地龙骨中无机元素的含量测定[J].中国中药杂志,1991 16(9):522

[21] 王柯,王欣美,李申.ICP-MS法测定中药材中 13 种元素[J].中国药理学杂志,2005 40(15):1184

[22] 胡世林,刘岱,崔淑莲,等.安国栽培丹参的质量初步评价[J].中国中药杂志,1999 24(12):721

[23] 冯江,黄鹏,周建民.100 种中药材中有害元素铅镉砷的测定和意义[J].微量元素与健康研究,2001 18(2):43

[24] 张俊清,符乃光,赖伟勇,等.海南广藿香药材中重金属元素的含量研究[J].药物分析杂志,2005 25(3):97

[25] 马潇,徐培元,赵建邦,等.甘肃产柴胡类药材中有机氯农药残留量及重金属残留量分析[J].兰州大学学报:医学版,2005 31(2):59

[26] 罗辉,张建新,揭新明,等.不同产地高良姜无机元素含量的比较[J].广东微量元素科学,1997 4(2):69

[27] 丁平,徐鸿华,林励.产地对瓜哇白豆蔻无机元素含量的影响[J].广东微量元素科学,1996 3(1):45

[28] 杨武亮,周至明,任燕冬,等.枳壳中重金属及砷的含量测定[J].江西中医学院学报,2004 16(6):46

[29] 白研,颜戊利,梁文静,等.广东地产中药中砷含量的测定[J].广东药学,2004 15(2):4

[30] 李巧,苏薇薇.中药黄芩中砷的形态分析[J].中药材,2006 19(8):412

[31] 周彤,戈早川.石墨炉原子吸收法测定中药中的微量砷

- [] . 广东微量元素科学, 1997 14(2): 53
- [32] 朱颖虹, 向飞军, 张毅宁. 原子荧光法测定人参中重金属的含量[] . 广东微量元素科学, 2005 12(6): 35
- [33] 罗 辉, 张建新, 揭新明, 等. 高良姜根茎叶及其种植土壤中无机元素含量的研究[] . 广东微量元素科学, 1997 4(4): 67
- [34] 王允飞, 李继红. 原子吸收分光光度法对东北黄芪中微量元素的全分析[] . 化学工程师, 2005 112(1): 37
- [35] 李筱薇, 高俊全, 赵京玲. 华北地区二十三种中药材中重金属及有害元素基线调查及参考限量标准建立[] . 卫生研究, 2006 35(4): 459.
- [36] 严睿文, 何家庆, 王 虎. 魔芋球茎及其种植土壤中的微量元素测定[] . 微量元素与健康研究, 2002 19(2): 40
- [37] 李植钦. 穿心莲药材中 4 种有害微量元素的测定[] . 药物分析杂志, 2006 26(6): 845.
- [38] 张 明, 罗亨明, 马开森, 等. 土壤与栽培半夏重金属含量的测定与认识[] . 现代中药研究与实践, 2003 17(3): 20
- [39] 常 平, 王松君, 王璞君. ICP-AES 同时测定人参中多种微量元素[] . 光谱实验室, 2006 23(4): 723
- [40] 于连贵, 李雪花, 高 山, 等. 平贝母等 3 种中药材铅、镉、砷、汞含量的研究[] . 吉林农业大学学报, 2001 23(2): 53
- [41] 陈军辉, 谢明勇, 傅博强, 等. 西洋参中无机元素的主成分分析和聚类分析[] . 光谱学与光谱分析, 2006 26(7): 1326
- [42] 张兴国, 程方叙, 罗国安, 等. 甘西丹参野生品的无机元素含量研究[] . 微量元素与健康研究, 2005 22(5): 25.
- [43] 李恩彬, 陈建伟, 李春野, 等. 江苏栽培明党参及其土壤中微量元素及重金属的含量测定[] . 世界元素医学, 2006 13(3): 62
- [44] 夏斌锋, 卢祖庆, 王欣美, 等. ICP-MS 法测定中药材中 5 种有害元素方法的研究[] . 现代仪器, 2004(1): 17.
- [45] 许重远, 陈志良, 张 煜, 等. 不同产地金毛狗脊中无机元素的含量测定[] . 微量元素与健康研究, 2000 17(4): 41.
- [46] 石 杰, 朱永琴, 龚雪云. 冷原子荧光法测定中药中的痕量汞[] . 光谱实验室, 2003 20(2): 244.
- [47] 王晓亚, 鲁建丽. 川芎和抚芎的多糖和重金属含量分析[] . 广东微量元素科学, 2006 13(1): 49
- [48] 李喜凤, 薛秋萍, 董诚明. 豫产桔梗的土壤与药材中部分微量元素含量与分析[] . 广东微量元素科学, 2006 13(6): 23
- [49] 于连贵, 李雪花, 高 山, 等. 连翘等四种中药材有害元素含量的检测[] . 特产研究, 2000(2): 43
- [50] 方清茂, 张 浩, 李 昆. 川黄连的土壤与药材中部分微量元素的含量[] . 华西药学杂志, 2002 17(4): 282.
- [51] 翁焕新, 张霄宇, 邹乐君, 等. 中国土壤中砷的自然存在状况及其成因分析[] . 浙江大学学报: 工学版, 2000 34(1): 88

Statistical analysis of residues of heavy metals in Chinese crude drugs

HAN Xiaoli¹, ZHANG Xiaobo³, GUO Lanping¹, HUANG Luqi¹, LIMingjing¹, LIUXiaohua¹, SUN Yuzhang¹, LY Jinrong³

(1. Key Lab of Natural Drug and Immune Engineering College of Chemistry and Chemical Engineering

Henan University Kaifeng 475001 China

2. Institute of Chinese Materia Medica, the Academy of Chinese Medical Science Beijing 100700 China

3. The College of Environment and Planning Henan University Kaifeng 475001 China)

[Abstract] Objective: To analyze the residues of heavy metals in Chinese crude drugs. Method: The SPSS 13.0 software was used to analyze the data of Cu, Pb, As, Cd, Hg collected in literatures. And Green Trade Standards of Importing & Exporting Medicinal Plants & Preparations was used as the standard to evaluate the pollution condition of Cu, Pb, As, Cd, Hg in Chinese crude drugs. Result: Chinese crude drugs were contaminated by heavy metals in different levels. The content of Cu, Pb, As, Cd, Hg exceeded the limit of the standard and the Percentage was 21.0%, 12.0%, 9.7%, 28.5%, 6.9%, respectively. The phenomena of two three and four metals exceeding limited standard simultaneously in a drug were also found and the Percentage was 4.6%, 1.5%, 0.7%, respectively. The content of heavy metals in Radix Platycodi, Radix Asari and Rhizoma Coptidis was higher among the thirty-six Chinese crude drugs. All of the content of five heavy metals in Barbary Fructus Lycii, Rhizoma Anemones Raddeanae, Radix Panacis Quinquefolii and Fructus Aurantii were below the limit. The pollution levels of heavy metals in different locality were different. The content of Cu, Pb in cultivated Chinese crude drugs was higher than that in wild Chinese crude drugs while the content of As in wild Chinese crude drugs was higher than that in cultivated Chinese crude drugs. Conclusion: The pollution levels of heavy metals in Chinese crude drugs were detailed reported in this paper. And it provided ways for the further study of heavy metals in Chinese crude drugs.

[Key words] Chinese crude drugs; heavy metals; statistical analysis

[责任编辑 吕冬梅]