

中草药砷含量特征及其健康风险初步评价

柳晓娟¹, 刘文菊^{1*}, 林爱军², 刘云霞³

(1. 河北农业大学资源与环境科学学院, 保定 071000; 2. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029; 3. 中国科学院生态环境研究中心土壤环境研究室, 北京 100085)

摘要:通过野外采样和室内分析相结合的方法,对 13 种河北省主要地产中草药中砷的含量特征及其分布规律进行了研究,并对中草药中砷的人体健康风险进行了初步评价。13 种地产草药分三类采集:中草药种植区的药材、以及相应市场销售的半成品和饮片。结果表明,以地下部入药的各种类中草药砷含量平均值在 0.14 ~ 0.54 mg/kg 之间,以地上部入药的中草药,祁菊花砷含量平均值为 1.42 mg/kg,其它种类在 0.09 ~ 0.27 mg/kg 之间。根据《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》对总砷的限量(2.0 mg/kg),以地下部和地上部入药草药的超标率分别为 3.27% ($n = 153$) 和 9.09% ($n = 44$),全部样品的总超标率为 4.57% ($n = 197$);直接采集的所有中草药样品砷含量范围在 0.03 ~ 0.73 mg/kg,全部符合限量标准,而市场购买的半成品及饮片砷含量范围在 0.05 ~ 7.05 mg/kg,其超标率为 6.36%,来源于市场的草药砷含量显著高于种植区直接采集的中草药($p < 0.05$);从 13 种草药隶属的科属分析,菊科草药砷含量范围较宽,在 0.08 ~ 7.05 mg/kg,平均值为 0.87 mg/kg,而其它 6 种科属砷含量的平均值范围在 0.21 ~ 0.41 mg/kg,且各科 75% 的样品砷含量 < 0.5 mg/kg,相比菊科样品,其药用安全性较高;通过服用半成品及饮片得到砷的日摄入量为 0.90 ~ 19.7 $\mu\text{g/d}$,其占每日允许摄入量 ADI (allowable daily intake) 的比值范围在 0.70% ~ 15.4% 之间,其砷的健康风险显著大于服用采自种植区的原药($p < 0.05$),说明草药饮片砷中砷对人体的健康风险不容忽视。

关键词:河北省; 中草药; 砷; 含量特征; 健康风险评价

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-3036-07

Survey of Arsenic Concentrations in Chinese Herbal Medicines (CHMs) and Preliminary Risk Assessment of As in CHMs on Human Health

LIU Xiao-juan¹, LIU Wen-ju¹, LIN Ai-jun², LIU Yun-xia³

(1. College of Natural Resources and Environment Sciences, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Department of Soil Science, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Characteristics and concentrations of As in Chinese Herbal Medicines (CHMs) from Hebei province (including samples collected from fields and from medicine markets) were investigated, and the ADI (allowable daily intake) standard value from FAO/WHO was used for preliminary assessment of As risk on human health. The results showed that the average of As concentrations in different roots which were used as medicines, ranged from 0.14 mg/kg to 0.54 mg/kg, while for shoots which were used as medicines, average value of As concentrations in *Dendranthema morifolium* was 1.42 mg/kg, and the range in other species was from 0.09 mg/kg to 0.27 mg/kg. Based on Green Standards of Medicinal Plants and Preparations for Foreign Trade and Economy (2.0 mg/kg), the percentage of samples with As concentrations exceeding standard was 3.27% ($n = 153$) in roots and 9.09% ($n = 44$) in shoots, and 4.57% ($n = 197$) in total CHMs samples. As concentrations in CHMs from fields ranged from 0.03 mg/kg to 0.73 mg/kg, which were all lower than 2.0 mg/kg. However, As concentrations in CHMs from markets ranged from 0.05 mg/kg to 7.05 mg/kg, and the concentrations of As in 6.36% of samples exceeded the limited standard. Arsenic concentrations in samples from markets were significantly higher than those from fields ($p < 0.05$). As concentrations in Compositae were distributed widely from 0.08 mg/kg to 7.05 mg/kg, and the average at 0.87 mg/kg, while the average of As concentrations in other six families were between 0.21 mg/kg and 0.41 mg/kg, and As levels in 75% of samples for each family were below 0.5 mg/kg. Compared to Compositae samples, the CHMs from other families have higher security. ADI regulated by FAO/WHO was used to assess As risk in CHMs on human health in this study as well. As daily intake through CHMs from markets varied from 0.90 $\mu\text{g/d}$ to 19.7 $\mu\text{g/d}$, and percentages of the daily intake of As in CHMs to ADI were in the range of 0.70% to 15.4%, which indicated that As in CHMs from markets had a potential risk on human health after intake.

Key words: Hebei Province; Chinese Herbal Medicines; arsenic; characteristics; health risk assessment

收稿日期: 2010-01-25; 修订日期: 2010-04-14

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (C2009000590); 国家科技支撑计划项目 (2006BAI09B03)

作者简介: 柳晓娟 (1984 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学与污染控制, E-mail: shiyujunxjl@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liuwj@hebau.edu.cn

自从 1250 年自然界中的砷被发现以来,大家已经逐渐认识到人体低剂量的砷暴露便可能致癌^[1]. 目前饮用水和食品已被确认为是砷进入人体的主要途径,且水体和食品中砷对人体的健康风险受到关注^[2-7]. 中草药是植物性药物,它经人工栽培或自然野生而来,不含任何人工合成的化学物质,再加上其对疾病等独特的疗效,使其备受国际社会青睐,世界卫生组织 WHO 的调查显示:世界范围内约 70% ~ 80% 的人口在健康及保健品中使用草药^[8]. 所以,中草药作为饮水、食品之外神经口摄入人体的另一途径,其安全性的研究不容忽视. 我国草药砷超标现象时有发生,张晖芬等^[9]对黄芪等 5 种生长周期长的补益类药材中砷含量测定后发现,黄芪和当归中砷含量分别为 23.5 mg/kg 和 7.50 mg/kg,远超出我国对药用植物及制剂中砷的限量(2.0 mg/kg);叶国华等^[10]分析了贵州省 21 种中药材的重金属含量,结果显示 Pb 等多种重金属均有不同程度的超标现象,其中 As 的超标率为 0.60%;对制首乌中的重金属进行检测,结果发现 As 的超标程度最高约达限量标准的 5 倍^[11]. 我国草药中砷含量的超标现象,不仅导致中药材的质量下降,而且严重影响了我国中医药在国际上的形象和声誉,并且引发国际上对我国中药材出口的技术壁垒^[12]. 因此,研究中草药中砷总量特征及在其体内的分布规律势在必行. 此外,中草药本身的特性、复杂生长环境及其加工炮制过程均可使其体内砷含量增加^[1],因此有必要运用相关分析方法及健康风险评价方法对中草药中砷的人体潜在健康风险做出评价.

基于此,本研究以采自种植区的栽培药材、市场的半成品和饮片共 13 种河北省主要地产中草药为对象,采用微波消解-氢化物原子荧光光谱法分析了中草药砷含量的特征及分布规律,并参照不同行业及国家对草药植物总砷的限量标准,对中草药中砷的人体健康风险做出初步评价.

1 材料与方法

1.1 样品的采集及制备

本文研究对象为河北省 13 种地产中草药,以地下部入药的有白芷(*Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.)、板蓝根(*Isatis indigotica* Fort.)、白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz.)、丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bunge)、防风(*Saposhnikovia divaricata* (Turcz.) Schischk.)、黄芪(*Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bunge)、紫菀(*Aster tataricus*

L. f.)、知母(*Anemarrhena asphodeloides* Bunge)、天花粉(*Trichosanthes kirilowii* Maxim.);以地上部入药的有:祁芥穗(*Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq.)、大青叶(*Isatis indigotica* Fort.)、瓜蒌(*Trichosanthes kirilowii* Maxim.)、祁菊花(*Dendranthema morifolium* (Ramat.) Tzvel.),其中以地下部入药的板蓝根和天花粉,其地上部分别是同样可以入药的大青叶和瓜蒌. 所有样品有 3 个来源:2008 年 11 月期间,草药样品直接采集于安国市区及自然村草药种植区($n = 87$);同一时间在安国市最大的药材交易市场购买的半成品($n = 56$;半成品,俗称个子,即收获的种植草药经过晾晒或其它简单处理而成);以及购自河北省一些大型药房的中草药饮片($n = 54$). 将所有草药样品进行分类,按照来源分为种植、半成品和饮片;从入药部位分为地上部和地下部分别入药;按照科属分为伞形科(白芷、防风),菊科(紫菀、白术、祁菊花),葫芦科(天花粉、瓜蒌),十字花科(板蓝根、大青叶),唇形科(祁芥穗、丹参),豆科(黄芪)和百合科(知母).

所有样品用自来水冲洗除去其上的泥土等附着物,切除药用部分以外的部分,分别用蒸馏水,超纯水(18.2 Ω)冲洗 3 遍,阴干,在烘箱中 65℃ 烘至恒重,微型粉碎机(塑料内胆,不锈钢刀片)粉碎后,过 0.15 mm 筛备用.

1.2 化学试剂

氢氧化钠,硼氢化钾,硫脲和抗坏血酸均为分析纯,硝酸、盐酸为优级纯.

植物标准物质为铅锌矿区灌木枝叶组合样(GBW07603),来自地矿部物化勘察研究所;砷标准储备液,来自中国计量科学研究院化学所.

1.3 样品砷含量的分析

样品总砷的提取采用微波消解的方法^[13,14]. 准确称取样品粉末 0.200 0 g,置于 50 mL 离心管中,加入浓硝酸 2 mL,室温下放置过夜. 次日用 MARS 5 微波消解系统(美国 CEM 公司)进行消解:55℃ 保持 10 min,75℃ 保持 10 min,95℃ 保持 30 min,每次升温需 5 min,冷却后用水定容至 20 mL,过滤,置于 4℃ 下储存待测.

消解样品总砷含量的测定采用氢化物原子荧光光谱仪(HG-AFS, AFS-2202E 北京海光)进行分析测定. 仪器工作条件:灯电流 65 mA,负高压 280 V,原子化器高度 8 mm,载气流量 400 mL/min,屏蔽气体流量 1000 mL/min. 吸取原液 20 mL 于 50 mL 玻璃比色管中,加入 5% 硫脲-5% 抗坏血酸混合液 10

mL, 盐酸 2.5 mL, 用水定容, 放置 30 min, 以 2% KBH_4 溶液为还原剂, 5% HCl 为载流液, 采用 HG-AFS 测定 As 含量. 分析前做 As 的 5 点标准曲线: 0、1、5、10、50 $\mu\text{g/L}$, 每测定 10 个样品重复测定 1 个标准样品, 以考察仪器的稳定性.

同时做灌木枝叶标准物质 (GBW07603) 和空白, 检查标准物质的回收率. 总砷含量回收率的分析结果为 80.7% ~ 87.0%.

1.4 中草药中砷的人体健康风险评价

FAO/WHO^[15] 规定砷的每日允许摄入量 (allowable daily intake, ADI) 为 128 $\mu\text{g/d}$ (以体重 60 kg 计), 根据该值评估中草药中砷对人体的健康风险, 可为科学评价中草药中砷的生物毒性提供依据. 首先, 计算通过服用中草药而每日摄入的砷含量: 每日摄入砷含量 ($\mu\text{g/d}$) = 中草药中砷的含量 ($\mu\text{g/g}$) $\times$ 中草药的摄入量 (g/d); 然后, 计算每日砷摄入量占 ADI 的比值, 即每日砷摄入量占 ADI 的百分比 (%) = 每日砷摄入量 ($\mu\text{g/d}$) $\times$ 100/ADI 值 ($\mu\text{g/d}$). 通过这个比值来表征中草药中砷对人体健康风险的大小.

1.5 统计分析

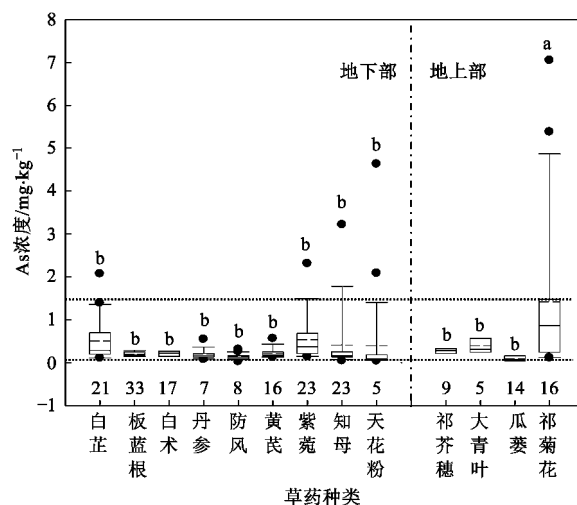
统计分析采用 SPSS 17.0 和 DPS v7.05 软件进行数据处理, 采用 Sigma Plot 9.0 作图.

2 结果与讨论

2.1 砷在中草药不同入药部位的含量与分布特征

以根部和地上部不同部位入药的 13 种中草药中砷的含量与分布如图 1 所示. 根据我国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中对砷的规定 (2.0 mg/kg)^[16], 以地下部入药的白芷、紫菀和知母各有 1 例样品超标, 天花粉 2 例, 超标样品的浓度范围在 2.07 ~ 4.63 mg/kg , 超标率为 3.27% ($n = 153$); 以地上部入药的只有祁菊花的 4 例样品超标, 超标样品的浓度范围在 3.76 ~ 7.05 mg/kg , 超标率为 9.09% ($n = 44$). 地上和地下均入药的全部样品的砷总超标率为 4.57% ($n = 197$). 从图 1 可以看出, 地下根部草药中虽有个别样品砷含量较高, 但各种类间并无显著差异; 地上部草药中祁菊花砷含量显著高于其它种类, 而同样以地上部入药的祁芥穗、瓜蒌和大青叶间砷含量并无显著差异; 总体看来 (包括地上部和地下部), 祁菊花砷含量显著高于其它种类, 而其它 12 种中草药砷含量并无显著差异. 以地下部入药的各种类中草药砷含量的平均值在 0.14 ~ 0.54 mg/kg 之间, 以地上部入药的中草药, 祁

菊花砷含量平均值为 1.42 mg/kg , 其它种类在 0.09 ~ 0.27 mg/kg 之间. 所有种类中, 平均值最低的是瓜蒌, 只有 0.09 mg/kg , 是防风的 69.4%, 不到其它中草药砷含量的一半, 甚至不到祁菊花的 10%. 砷含量范围最宽的是祁菊花 (0.11 ~ 7.05 mg/kg). 祁菊花样品中含有最大的异常值点 (7.05 mg/kg), 此点的砷含量值与苑春刚的研究结果非常相似 (7.14 mg/kg)^[17].



图中数字表示各中草药的样本数; 矩形框表示各类中草药 25% ~ 75% 样品的砷含量范围; 上下误差线之间表示各种类中草药 5% ~ 95% 样品的砷含量范围; 上下黑色圆点表示 95% 和 5% 范围外的异常点; 矩形框中的线条表示中值 (—) 和平均值 (---); 不同的字母表示统计分析中的差异显著性 ($p < 0.05$), 下同

图 1 不同部位入药中草药的砷含量特征

Fig. 1 Characteristics and concentrations of arsenic in different parts of Chinese Herbal Medicines

土壤中重金属累积量的多少直接影响着植物中重金属含量的高低^[18], Carbonell-Barrachina 等^[19]已经证实, 蔬菜中砷累积浓度的高低趋势为根 > 果实, 同样, Muoz 等^[20]也指出大部分蔬菜的根部砷含量最高, 其次是茎叶, 含量最低的是果实部分. 本研究中瓜蒌是天花粉的果实, 瓜蒌中砷浓度范围是 0.04 ~ 0.17 mg/kg , 平均值为 0.09 mg/kg ($n = 5$), 而天花粉砷浓度范围在 0.04 ~ 4.63 mg/kg , 平均值为 0.40 mg/kg ($n = 23$), 虽然这 2 个种类的试验样品并非全部同源, 但基本上可以体现地下部比地上部含砷更多; 从全部样品来看 (图 1), 若不计祁菊花, 地下部草药与地上部相比, 砷含量范围较大, 高砷含量的异常值点较多, 这说明中草药的根部比地上部更易受土壤的影响而积累砷.

但在本研究中也出现了 1 个特例: 板蓝根的地

上部是大青叶,板蓝根和大青叶为同一株植物上的 2 个部分,二者均可入药. 分析采自草药种植区的样品:地下部板蓝根和地上部大青叶中砷浓度分别为 0. 14 mg/kg 和 0. 20 mg/kg,该结果说明该药材样品中砷含量地上部 > 根部. 但是由于采集的样品数较少,这一结果不具有代表性,还需进一步多点采集样品和进行室内的盆栽试验来验证这一结果. 此外,购买于药店的板蓝根饮片砷含量范围在 0. 15 ~ 0. 29 mg/kg,平均值为 0. 21 mg/kg ($n = 8$),大青叶饮片砷含量范围则在 0. 30 ~ 0. 70 mg/kg,平均值为 0. 44 mg/kg ($n = 4$),即地上部 > 根部. 这一方面进一步说明了地上部大青叶和地下部板蓝根中砷分布的特殊性. 但也不排除药店中大青叶和板蓝根并不同源或者大青叶样品来源于高砷土壤使得其砷含量较高的可能性.

2.2 砷在 3 种来源草药中的含量特征分析

不同来源中草药中砷的含量与分布如图 2 所示. 直接采自草药种植区的样品砷含量在 0. 03 ~ 0. 73 mg/kg 之间,均符合国家绿色行业标准对砷的限量(2. 0 mg/kg);而购自市场的半成品及饮片的砷含量范围在 0. 05 ~ 7. 05 mg/kg 之间,超标率为 6. 36%.

从图 2 (a) 可以看出,直接采自草药种植区 25% ~ 75% 的样品砷含量都在 0. 06 ~ 0. 46 mg/kg 内. 紫菀砷含量显著高于其它种类的药材(白芷除

外),可能是由于紫菀对砷的富集能力较高^[21];白芷中砷含量显著高于防风、黄芪和天花粉,但与丹参、知母、祁菊花和其它种类药材砷含量之间并无显著差异;丹参、防风、黄芪、知母、天花粉和其它种类的中草药砷含量无显著差异. 图中所列各组中草药的砷含量平均值都高于其中值,说明该来源的样品中只有个别样品砷含量较高.

图 2 (b) 显示,各种类半成品和饮片的 25% ~ 75% 样品砷含量在 0. 05 ~ 1. 31 mg/kg 之间. 祁菊花砷含量显著高于其它种类的草药,而其它种类中草药砷含量之间均无显著性差异,相比图 2 (a),可以看出来源于市场的祁菊花砷含量高于来源于土壤种植的祁菊花,可以推断祁菊花在从农民采收到市场销售这一环节砷含量增加了,也就是说采收之后的菊花经过的加工炮制或者运输过程,增加了其砷含量. 这可能是因为菊花用硫磺熏制再晒干的传统加工方法导致半成品和商品菊花砷含量偏高,这与硫磺的质量关系密切^[22]. 本研究中祁菊花的半成品和饮片都是利用传统硫磺熏蒸的方法进行炮制的,所以,这一过程很可能是导致祁菊花样品砷含量偏高的一个重要因素. 目前,菊花已被认为是重金属及有害元素超标较普遍的中草药之一^[23],所以对地上部入药的祁菊花必须严格控制其生长环境,贮存及炮制过程,保证用药的安全性.

前期研究三七中砷来源时显示加工炮制过程可

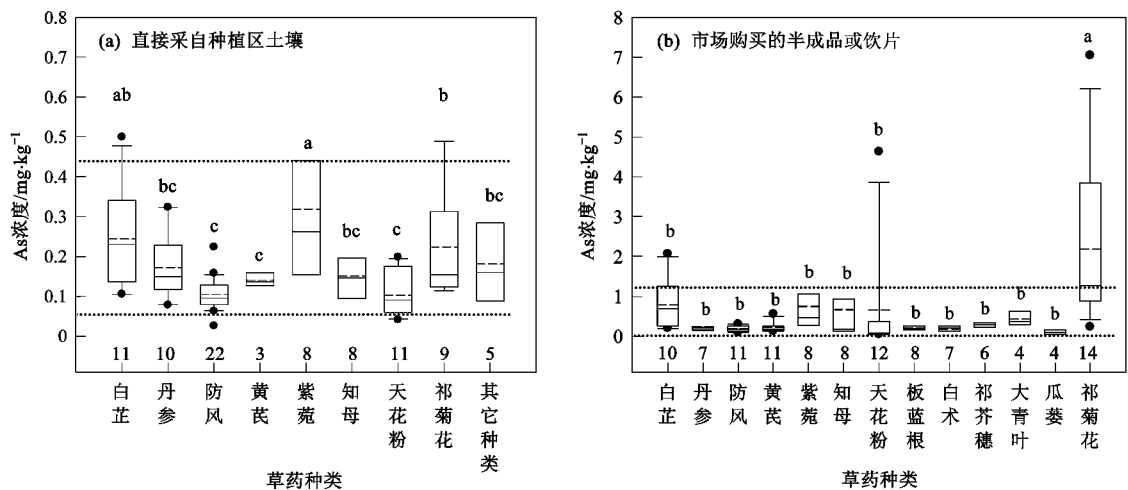


图 2 不同来源各种类中草药的砷含量特征

Fig. 2 Characteristics and concentrations of arsenic in different Chinese Herbal Medicines from three sources

使其砷含量增加^[24]. 为了考察是否所有中草药都有这样的规律,本研究以中草药不同来源为划分标准对河北省 13 种主要中草药进行综合分析. 从图 3 可

以看出,半成品和饮片均来源于市场,且砷含量并无显著差异,但是二者砷含量都显著高于来源于土壤种植的相应样品. 来源于土壤种植的中草药砷含量

范围最窄,其中 75% 的样品砷含量 $< 0.3 \text{ mg/kg}$, 95% 样品砷含量低于 0.5 mg/kg , 最高的异常值点仍小于 1.0 mg/kg ; 半成品砷含量范围很宽, 其中 75% 样品都低于 0.6 mg/kg , 95% 的样品低于 1.5 mg/kg , 异常点较分散, 最高异常值点超过 7.0 mg/kg ; 同样饮片的砷含量范围也较宽, 75% 的样品低于 0.8 mg/kg , 最高的异常值点超过 5.0 mg/kg . 半成品和饮片的平均值均高于中值, 表明只是少部分样品含量较高.

顾兴平等^[25]对川附子炮制前后重金属含量和浓度的变化研究发现, 炮制品中 Cu、As 等含量的增加与炮制用水有关, 甚至炮制容器中的重金属也可造成药材重金属污染. 因此中药饮片生产厂家工艺参差不齐, 草药生产、贮藏和运输过程中交叉污染严重, 是引起重金属超标的主要因素之一^[26,27]. 从重金属污染方面来讲, 我国目前的饮片存在的主要问题有人工种植区的土壤环境、饮片切制或炮制规程全国尚无完≤ 一的标准和管理不规范等^[28]. 所以, 从饮片制作过程出发, 提高饮片质量是保证我国中草药食用安全性的关键环节.

此外, 结果还显示, 半成品和饮片砷含量总体较高, 而且范围较宽, 这说明半成品及饮片样品砷含量差异较大. 本研究种植草药的采集仅限于安国市不同区域, 而市场购买的半成品及饮片虽然产地都是在河北省内, 但是其产地的分布比采集草药的地区更为广泛, 其土壤性质也更加复杂. 盛琳等^[11]对不同产地制首乌饮片中砷含量的研究表明, 原药材何首乌由于栽种环境的差异很可能是制首乌饮片砷含量超标的原因之一. 所以, 除了饮片的后期加工处理过程可能是导致砷含量增加的原因之外, 饮片原料的来源^[28], 包括土壤环境质量、化肥施用方法、不同品种草药的遗传多样性^[29]等都可能是影响其砷含量的重要因素.

2.3 砷在不同科属草药中的含量特征与分布

不同科属的植物对砷的吸收和转运存在差异^[30]. 本研究中将 13 种中草药按照科属进行分类, 分类后的中草药砷含量分布状况如图 4 所示. 菊科中草药砷含量显著高于其它科属的药材, 其它科属间无显著差异. 菊科中草药砷含量平均值为 0.87 mg/kg , 其中 75% 的样品砷含量不足 1.0 mg/kg , 但是砷含量范围较宽, 范围在 $0.08 \sim 7.05 \text{ mg/kg}$. 除菊科外, 6 种科属砷含量范围在 $0.03 \sim 4.63 \text{ mg/kg}$, 平均值为 $0.21 \sim 0.41 \text{ mg/kg}$, 75% 的样品砷含量 $< 0.5 \text{ mg/kg}$. 其中, 十字花科、唇形科和豆科砷含量范

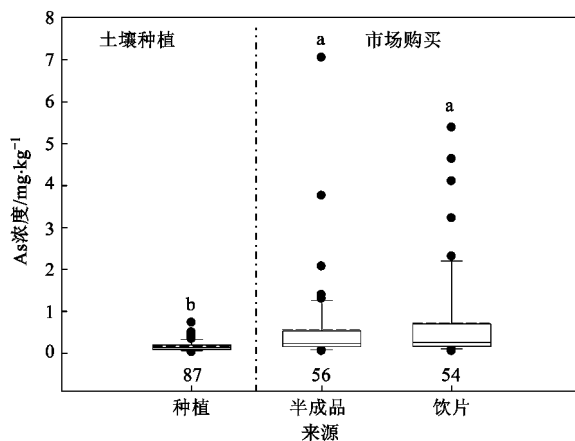


图3 不同来源中草药的砷含量特征

Fig. 3 Characteristics and concentrations of arsenic in Chinese Herbal Medicines from different sources

围较集中, 其含量均小于 1.0 mg/kg ; 伞形科、葫芦科和百合科 75% 样品中砷含量低于 0.3 mg/kg , 但都存在高于限量标准 2.0 mg/kg 的个别含量较高的异常值点.

关于药用植物中生物化学物质含量与其科属的关系已有研究^[31,32], 而对于药用植物科属与其砷含量关系的研究较少. 从图 4 可以看出, 除个别异常值点外, 十字花科、唇形科、豆科、伞形科、葫芦科和百合科砷含量分布均集中于较低水平, 且明显低于限量标准, 这表明相比菊科草药而言, 其药用安全性较高. 但中草药的科属与其砷含量特征的关系还有待于进一步研究确定.

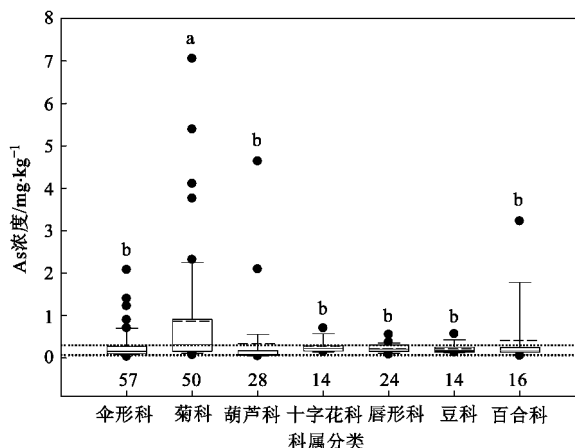


图4 不同科属中草药的砷含量特征

Fig. 4 Characteristics and concentrations of arsenic in Chinese Herbal Medicines based on different families

2.4 中草药中砷健康风险的初步评价

中草药种植环境与旱作粮食作物非常相似,对于常年服用中草药的病患来说,在评价中草药砷对人体的健康风险时,十分有必要参考国家对粮食、蔬菜等食品中总砷的限量标准^[33].依据我国对粮食作物中总砷的限量标准 0.7 mg/kg,则本研究中草药的合格率为 87.3%;依据我国对蔬菜、水果、肉类、淡水鱼及蛋类中总砷的限量标准 0.5 mg/kg,则采集的中草药样品合格率为 84.3%.相比参照中国药典的合格率(96.4%),分别降低了 9.10 和 12.1 个百分点.所以,在对中草药重金属安全性进行评价时,应该具体问题具体分析,综合考虑多方面的因素,使评价结果更加合理和更具科学性.

我国及日本对中草药砷的限量标准均为 2.0 mg/kg^[16,34-36],新加坡、马来西亚、英国和加拿大国家的对草药砷的限量均为 5.0 mg/kg,泰国为 4.0 mg/kg,韩国为 3.0 mg/kg,这里需要特别指出的是美国药典规定药品砷含量不超过 3.0 mg/kg,但由于美国不承认中药作为药物的合法地位,美国食品和药物管理局(FDA)规定植物药材不能称为药物,也非食品,所以中药及相关产品只能以处于二者之间的药品与功能性食品名义销售,使得中草药中的砷必须遵守更为苛刻的限量标准 0.02 mg/kg^[37,38].

本研究依据我国及日本对中草药砷含量的限量,有 7 例超标,96.4% 的样品都符合标准;依据新加坡等地的标准,则有 2 例样品超出标准,合格率达到

99.0%;依据泰国的标准,则 4 例样品超标,合格率达到 98.0%;依据韩国标准,则有 6 例样品超标,合格率为 97.0%;依据美国 FDA 对中草药的限值,则所有样品全部超标,其中中草药砷的最低值是限量标准值的 2 倍,合格率为 0%.各国标准的不同使得我国中草药的安全性受到质疑,中药国际化的技术壁垒严重阻碍了我国中草药的出口,所以,更为科学合理的评价方法成为解决这一问题的重要措施之一.

按照 FAO/WHO 的规定,计算中草药中砷的每日摄入量占 ADI 的百分比是现阶段一种普遍采用且较为科学的评价方法.因此,本研究根据此方法对中草药砷的人体健康风险进行了初步评价(表 1),数据显示通过服用采自种植区的中草药而进入人体的砷摄入量为 0.35~4.46 μg/d,其占 ADI 的比值范围在 0.27%~3.49%;通过服用半成品及饮片的砷摄入量为 0.89~19.7 mg/kg,其占 ADI 的比值范围在 0.70%~15.4%.统计分析表明通过服用市场销售的半成品及饮片,其 As 的每日摄入量占 ADI 值的百分比显著高于直接采自种植区的中草药($p<0.05$),即服用半成品及饮片的健康风险明显大于直接采自种植区的中草药.值得注意的是,人们日常生活中所服用的中草药基本上为市场购买的饮片,而不是直接来源于土壤种植的原药,因此,决不能忽视通过服用饮片可能导致的高砷摄入量对人体健康的风险.

表 1 中草药中砷的每日摄入量占 FAO/WHO 规定 ADI 的百分比

Table 1 Percentage of the daily intake of arsenic in Chinese Herbal Medicines in relation to ADI established by FAO/WHO							
种类	中国药典规定 用量/g	中草药砷含量的 平均值/mg·kg ⁻¹		砷的每日摄入量/μg·d ⁻¹		砷的每日摄入量 占 ADI 的比值/%	
		种植原药	半成品、饮片	种植原药	半成品、饮片	种植原药	半成品、饮片
白芷	3~9	0.24	0.80	0.73~2.20	2.39~7.16	0.57~1.72	1.86~5.59
板蓝根	9~15	0.14	0.21	1.23~2.06	1.87~3.12	0.96~1.61	1.46~2.44
白术	6~12	0.37	0.19	2.23~4.46	1.16~2.32	1.74~3.49	0.91~1.81
丹参	9~15	0.17	0.24	1.55~2.58	2.19~3.65	1.21~2.02	1.71~2.85
防风	4.5~9	0.11	0.20	0.47~0.95	0.89~1.78	0.37~0.74	0.70~1.39
黄芪	9~30	0.14	0.23	1.26~4.20	2.07~6.90	0.98~3.28	1.62~5.39
紫菀	5~9	0.32	0.75	1.60~2.87	3.77~6.79	1.25~2.24	2.94~5.30
知母	6~12	0.15	0.67	0.90~1.80	4.04~8.07	0.70~1.41	3.15~6.31
天花粉	10~15	0.10	0.67	1.02~1.53	6.67~10.0	0.80~1.20	5.21~7.82
祁芥穗	5~10	0.16	0.29	0.80~1.59	1.45~2.91	0.62~1.24	1.13~2.27
大青叶	9~15	0.20	0.44	1.76~2.93	3.93~6.56	1.37~2.29	3.07~5.12
瓜蒌	9~15	0.04	0.11	0.35~0.59	0.97~1.62	0.27~0.46	0.76~1.27
祁菊花	5~9	0.22	2.19	1.12~2.02	11.0~19.7	0.88~1.58	8.55~15.4

3 结论

(1)种植区采集的中草药样品均符合我国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》,而来源于市

场的半成品及饮片中有 6.36% 的样品超出国家标准,且其砷含量显著高于来源于直接采集的草药.

(2)菊科药材中砷含量显著高于其它 6 个科属的草药.除个别异常值点外,十字花科、唇形科、豆

科、伞形科、葫芦科和百合科中草药砷含量范围均集中在较低浓度水平,明显低于限量标准 2.0 mg/kg,相比菊科样品,其药用安全性较高。

(3)服用中草药的半成品及饮片,其中砷的健康风险明显大于服用采自种植区的原药。

参考文献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review[J]. *Talanta*, 2002, **58**: 201-235.
- [2] Meliker J R, Franzblau A, Slotnick M J, *et al.* Major contributors to inorganic arsenic intake in southeastern Michigan [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2006, **209**: 399-411.
- [3] Williams P N, Price A H, Raab A, *et al.* Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 5531-5540.
- [4] Williams P N, Islam M R, Adomako E E, *et al.* Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**: 4903-4908.
- [5] Tsuji J S, Yost L J, Barraj L M, *et al.* Use of background inorganic arsenic exposures to provide perspective on risk assessment results[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2007, **48**: 59-68.
- [6] Khan N I, Bruce D, Naidu R, *et al.* Implementation of food frequency questionnaire for the assessment of total dietary arsenic intake in Bangladesh: part B, preliminary findings [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, **31**: 221-238.
- [7] 王秋莲, 张震, 刘伟. 天津市饮用水源地水环境健康风险评价[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(5): 187-190.
- [8] Chan K. Some aspects of toxic contaminants in herbal medicines [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1361-1371.
- [9] 张晖芬, 赵春杰, 倪娜. 5 种补益类中药中重金属的含量测定[J]. *沈阳药科大学学报*, 2003, **20**: 8-11.
- [10] 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.
- [11] 盛琳, 赖伟勇, 张俊清, 等. 制首乌饮片中的砷及重金属元素含量研究[J]. *中国热带医学*, 2007, **7**(3): 457-459.
- [12] 郝静. 浅议中药国际化中的技术壁垒[J]. *黑龙江对外经贸*, 2009, (2): 33-34, 52.
- [13] Williams P N, Raab A, Feldmann J, *et al.* Market basket survey shows elevated levels of As in south central U. S. processed rice compared to California: consequences for human dietary exposure [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**: 2178-2183.
- [14] Williams P N, Villada A, Deacon C, *et al.* Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**: 6854-6859.
- [15] FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants [R]. Technical Report Series 837. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1993.
- [16] WM2-2004. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S].
- [17] 苑春刚. 砷及典型区域底泥中重金属形态分析研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005.
- [18] 郑娜, 王起超, 刘景双, 等. 葫芦岛市土壤、蔬菜重金属污染空间变化规律[J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 2071-2076.
- [19] Carbonell-Barrachina A, Burló-Carbonell F, Mataix-Beneyto J. Effect of sodium arsenite on arsenic accumulation and distribution in leaves and fruit of *Vitis vinifera* [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1997, **20**: 379-387.
- [20] Muoz O, Diaz O P, Leyton I, *et al.* Vegetables collected in the cultivated Andean area of northern Chile: total and inorganic arsenic contents in raw vegetables [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, **50**: 642-647.
- [21] 褚卓栋. 土壤-中草药重金属含量及中药中砷汞生物可给性研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2008.
- [22] 李英霞. 菊花中铅与砷的含量测定[J]. *时珍国医国药*, 2007, **18**(9): 2161-2162.
- [23] 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.
- [24] 柳晓娟, 林爱军, 孙国新, 等. 三七中砷的来源及其健康风险初步评价[J]. *环境化学*, 2009, **28**(5): 770-771.
- [25] 顾兴平, 顾永祚, 胡明芬, 等. 中药川附子微量重金属元素的分析研究[J]. *四川环境*, 2002, **21**(3): 4-7.
- [26] 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): 7-9.
- [27] 童丽姣, 姚银香, 王鑫波. 浅谈影响中药质量的原因及对策[J]. *海峡药学*, 2008, **20**(2): 107-108.
- [28] 王美芹, 田明静. 规范管理中药饮片[J]. *齐鲁药事*, 2009, **28**(9): 566-568.
- [29] 郭丁丁, 马逾英, 唐琳, 等. 白芷种质资源遗传多样性的 ISSR 研究[J]. *中草药*, 2009, **40**(10): 1627-1630.
- [30] Raab A, Williams P N, Meharg A, *et al.* Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, **4**: 197-203.
- [31] 郭亚力, 李聪. 屏边三七中水解氨基酸组成与其植物科属关系研究[J]. *蒙自师专学报(自然科学版)*, 1995, **12**(4): 11-13.
- [32] 谢华, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 污染农田中植物的砷含量及其健康风险评估——以湖南郴州邓家塘为例[J]. *地理研究*, 2005, **24**(1): 151-159.
- [33] GB 4810-1994, 食品中砷限量卫生标准[S].
- [34] 国家药典委员会. 中国药典(2005 年版)一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 452.
- [35] 中华人民共和国香港特别行政区卫生署. 香港中药材标准(第一册)[S]. 香港: 政府新闻处, 2005. 120.
- [36] 日本公定书协会. 日本药局方(第十三改正版)[S]. じほう株式会社. 1996.
- [37] 陈建存. 输美中成药受重金属/化学品污染及违反 FDA 规定情况[J]. *中国中医药信息杂志*, 2000, **7**(8): 90-91.
- [38] 洪薇, 赵静, 李绍平. 中药重金属限量控制现状与对策[J]. *药物分析杂志*, 2007, **27**(11): 1849-1853.