

广州市售中药材中各形态铬的含量 分析及其健康风险评价

迟玉广¹, 李中阳², 黄爱华¹, 肖凤霞¹, 林励¹, 李锦意¹

(1. 广州中医药大学中药学院, 广东广州 510006) (2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

摘要: 建立广州市售 10 种中药材中六价铬、三价铬和总铬含量的浊点萃取-原子吸收检测方法, 并对其含量水平和健康风险进行初步评价。结果显示, 方法的线性、重现性、仪器精密度和回收率均符合定量分析要求。除葛根外, 其他药材中总铬含量均超出国家的限量标准; 如果以六价铬含量为标准, 则只有柴胡、麻黄根和芦根超出限量标准。从健康风险指数来看, 以每天服用一次计算, 芦根中的总铬对人体健康存在一定风险, 其它药材中中的铬对人体的健康风险很小。

关键词: 中药; 铬; 浊点萃取; 健康风险评价

文章编号: 1673-9078(2012)10-1403-1406

Determination of Chromium Content in Chinese Herbal Medicines from Guangzhou and its Health Risk Assessment

Chi Yu-guang¹, Li Zhong-yang², Huang Ai-hua¹, Xiao Feng-xia¹, Lin li¹, Li Jin-yi¹

(1. School of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Chinese medicine, Guangzhou 510006, China)

(2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Cloud point extraction (CPE)- atomic absorption spectrometry(AAS) method for determination of trivalent chromium, hexavalent chromium and total chromium in ten kinds of Chinese herbal medicines from Guangzhou was developed, and its health risk assessment was evaluated. With this method, good Linearity, reproducibility precision, and recovery were obtained. The results showed that total chromium in Chinese herbal medicines were all much higher than national standard, except for Radix puerariae. And only RADIX BUPLEURIS, RADIX EPHEDRAE and LIGNUM SAPPAN would exceed the national standard, if choose the concentrations of hexavalent chromium as the standard. The health risk index showed that the concentration of total chromium in LIGNUM SAPPAN will possibly produce health risk of adult person. The health risk possibilities of other Chinese herbal medicines were not significant..

Key words: Chinese herbal medicine; chromium; cloud point extraction; health risk assessment

中药作为我国传统药物, 绝大部分来源于天然的植物, 其有效成分包括有机成分和无机微量元素。中药的药理作用与微量元素的含量及存在状态密切相关^[1]。现在医学证明, 微量元素作为机体的营养物质与机体的生长发育、疾病防治有着密切的关系, 微量元素的缺乏或过多, 都会导致机体生理机能失调, 甚至引起疾病。

由于环境污染以及中药材自身特点, 中药材常含有一定的重金属如 Pb、Cu、Cd、As、Cr、Hg 等^[2]。铬是人体必需微量元素之一, 正常成人体内含铬量约

收稿日期: 2012-06-04

基金项目: 广州中医药大学科研创新基金项目(10CX066)

作者简介: 迟玉广(1979-), 男, 博士, 讲师, 从事仪器分析及重金属污染研究

通讯作者: 李中阳

6 mg^[3]。环境中的铬主要以无机铬和有机铬两种形态存在, 但其中的有机铬的含量极低, 而无机铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)两种形态存在^[4]。对人体而言, Cr(III)是人体必需的微量元素, 是正常糖代谢所不可缺少的, 缺 Cr(III)会引起动脉硬化等多种疾病; 而 Cr(VI)具有强烈毒性, 是已确认的致癌物之一。因此对中药材中铬的含量与形态分析具有重要的意义。

浊点萃取是一种新兴的样品前处理技术, 被广泛的应用于环境水样中的痕量重金属离子的分离富集^[5]。通过大量的文献搜集, 发现目前对于中药材中铬含量和形态分析几乎是空白, 为了弥补这一研究空缺, 本文利用浊点萃取-原子吸收光谱技术对十种广州市售不用根茎类药材进行铬含量和形态分析, 并对人体服用药材后的健康风险进行初步评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铬(III)溶液标准储备液为光谱纯, 购自中国计量科学研究所; $K_2Cr_2O_7$ 标准物质 99.99%, 购自国家标准物质中心; 吡咯烷二硫化甲酸铵盐 (APDC), 购自阿拉丁试剂公司; 曲拉通 X-114 (Triton X-114, BC), 购自上海晶纯试剂有限公司; 冰乙酸 (分析纯), 购自天津市风船化学试剂科技有限公司; 无水乙酸钠 (分析纯), 购自天津市百世化工有限公司; 硝酸 (优级纯), 购自广州化学试剂厂, 实验用水为超纯水。

实验中药材均购自广州市清平中药材市场。

NovAA400 原子吸收光谱仪 (德国耶拿公司); MARS-5 型微波消解仪 (美国 CEM 公司); Millipore 纯净水发生器 (Millipore Co. Ltd, USA); Precisa Instrument Ltd./Switzerland. XS225A 型分析天平

1.2 前处理及检测方法

首先将药材粉碎成细粉, 过 65 目筛 (4 号筛), 在 80 °C 电热恒温干燥箱中干燥 12 h。然后, 精密称定 0.2007 g 药材, 放入微波消解罐内, 加入 10 mL 浓硝酸, 放进微波消解仪消解。消解完成后, 取出消解罐, 置通风橱中, 先慢慢拧开消解罐, 让气压降低, 再完全拧开盖子, 将消解液转移至烧杯中, 再用超纯水清洗消解罐, 将清洗液一并转移到消解液当中。将装有消解液的烧杯置于电炉上加热挥酸, 并将溶液浓缩至 1 mL 左右, 从电炉上拿开, 放冷。待浓缩液放冷至室温后, 用 1% (体积分数) 硝酸溶液荡洗烧杯, 转移到 25 mL 容量瓶中, 用 1% (体积分数) 硝酸溶液定容至刻度, 待用。

精密量取 2 mL 上述消解液于 10 mL 离心管中, 依次加入 2.00 mL 3% APDC 溶液, 1.00 mL 5% Triton X-114 溶液, 加入 2.00 mL pH 为 4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 用超纯水稀释至 10 mL。摇匀后, 置于 70 °C 恒温水浴中加热 10 min, 以 3500 r/min 转速趁热离心。将分相后的溶液放入冰箱急冻室 (低于 0 °C) 冷冻 10 min, 使表面活性剂相变成粘滞的液相, 然后反转离心管弃去水相, 加入 1% (体积分数) HNO_3-CH_3OH 溶液定容至 1 mL, 溶液由 MPE-60 自动进样器直接加入石墨炉原子吸收光谱仪测定 Cr(VI) 的含量。

总铬含量测定方法: 取一定量消解液, 由 MPE-60 自动进样器直接加入石墨炉原子吸收光谱仪直接测定。

$Cr(III)$ 含量 = 总 Cr 含量 - $Cr(VI)$ 含量

1.3 仪器条件

原子吸收仪器条件如下: 检测波长采用 357.9

nm, 狭缝宽 1.2 nm, 灯电流为 5 mA, 灰化温度为 1100 °C (10 s), 原子化温度为 2300 °C (5 s)。

微波消解升温程序如下: 800 W 功率下, 5 min 内升到 120 °C, 保持 5 min。然后, 5 min 内升到 150 °C, 保持 5 min。最后, 5 min 内升到 190 °C, 保持 20 min。

2 结果与讨论

2.1 浊点萃取条件优化

表 1 浊点萃取条件优化正交实验表

Table 1 Orthogonal test table of cloud point extraction

实验编号	pH 值	APDC 浓度/%	萃取剂 用量/mL	水浴温 度/°C	加热时 间/min	萃取 率/%
1	2	0.5	0.1	30	1	16
2	2	1	0.5	50	3	17
3	2	2	1	60	5	18
4	2	3	1.5	70	10	19
5	2	4	2	80	20	15
6	4	0.5	0.5	60	10	94
7	4	1	1	70	20	93
8	4	2	1.5	80	1	90
9	4	3	2	30	3	91
10	4	4	0.1	50	5	92
11	7	0.5	1	80	3	77
12	7	1	1.5	30	5	77
13	7	2	2	50	10	80
14	7	3	0.1	60	20	77
15	7	4	0.5	70	1	76
16	8	0.5	1.5	50	20	59
17	8	1	2	60	1	56
18	8	2	0.1	70	3	57
19	8	3	0.5	80	5	58
20	8	4	1	30	10	61
21	10	0.5	2	70	5	32
22	10	1	0.1	80	10	35
23	10	2	0.5	30	20	34
24	10	3	1	50	1	30
25	10	4	1.5	60	3	32

根据影响浊点萃取的五个因素: 溶液 PH 值、络合剂用量、萃取剂用量、萃取温度及受热时间等, 建立 5 因素 5 水平的实验计划表, 确定最佳萃取条件, 结果见表 1。从表中可以看出, PH 值 4.0, APDC 浓度为 0.5%, Triton X-114 用量为 1 mL, 水浴温度 60 °C, 加热 10 min 时, 六价铬的萃取效率最高。因此, 选择上述条件为浊点萃取最佳条件。

2.2 方法学考察

表2 方法的重现性、回收率及仪器精密度

Table 2 Reproducibility, recovery and precision of method

元素	方法重复性/%	精密度/%	回收率/%
Cr(总)	3.5	1.4	103±9
Cr(VI)	4.2	1.4	94.7±6

方法的工作曲线线性范围为 0~250 μg/L, 工作曲线的线性方程 $Abs=(0.038641+0.028905 \cdot C)/(1+0.007813 \cdot C)$, 相关系数为 0.9999, 表明该方法的线性良好。表 2 列出了方法的重现性、回收率及仪器精密度的测定结果, 结果显示, 总铬和六价铬的方法重复性分别为 3.5% 和 4.2%, 仪器精密度为 1.4%, 回收率分别为 103% 和 94.7% 之间。其中, 方法重复性测定方法如下: 精密称取同一批次中药材 5 份, 每份 0.2 g, 用上述方法进行测定, 计算 RSD。结果表明, 该方法的重复性满足定量分析要求。仪器精密度测定方法: 选择一定浓度的标准品溶液, 连续分析 7 次, 计算吸收值的 RSD%。方法回收率: 精密称取同一批次中药材 6 份, 每份 0.2 g, 其中, 前 5 份加入等量三价铬和六价铬标样, 后 3 份作为空白对照, 按上述方法计算回收率。

2.3 十种市售中药材中不同形态铬的含量分析

表3 十种药材中 Cr(VI)、Cr(III) 及 Cr(总) 的含量 (n=3)

Table 3 The concentrations of Cr(VI), Cr(III) and Cr(Total) in ten kinds of Chinese herbal medicines

药材	Cr(VI) /(mg/kg)	Cr(III) /(mg/kg)	Cr(总) /(mg/kg)
白茅根	1.62±0.01	4.28±0.04	5.92±0.06
山豆根	1.39±0.09	2.97±0.16	4.37±0.05
板蓝根	0.35±0.03	1.68±0.26	2.03±0.13
甘草	0.77±0.05	1.56±0.04	2.33±0.06
虎杖	1.58±0.05	2.95±0.15	4.53±0.10
葛根	0.47±0.09	0.88±0.05	1.34±0.18
柴胡	4.54±0.35	11.62±1.36	16.16±1.45
麻黄根	2.71±0.38	3.40±0.45	6.10±0.56
黄芩	1.32±0.23	1.89±0.15	3.21±0.33
芦根	7.62±0.65	13.18±1.25	20.80±1.32

根据中国药典 2010 版规定, 中药材中铬的限量标准为 ≤2.0 mg/kg。从表 3 中可以看出, 如果以总铬的含量为标准, 广州市清平中药材市场市售白茅根、山豆根等十种药材中只有葛根低于国家限量标准, 其他均超出限量标准。其中, 柴胡和芦根超标最为严重, 其含量分别是限量标准的八倍和十倍之多。如果以六价铬为限量标准, 只有柴胡、麻黄根和芦根超出限量标准。

2.4 服用后健康风险评价

本次健康风险评价采用暴露评估法, 主要根据中药中各重金属元素暴露水平调查的数据展开。通过临床连续用药(以每天服用 1 次计算, 用量参考中国药典 2010 版)和中药中各重金属浓度数据, 计算得到人体对于某种重金属元素的暴露量^[6]。

基于 FAO/WHO 于 1993 年建议每人每周铬元素人体允许摄入量为 0.058 mg/kg。由此可以计算铬元素的每日允许摄入量(ADI)。以此为依据, 可以进一步对各药材进行人群污染元素暴露健康风险指数评价。计算公式如下:

$$Q = D_i \cdot C_i$$

$$RI = Q / ADI$$

式中: Q 为个人通过食用中药材对铬的摄入量, mg/d; i 为药材种类; D 为患者每日中药材的食用量; C 为中药材中铬元素的浓度; RI 为健康风险指数(Risk Index), 若 RI < 1, 则处于安全水平; RI > 1 则存在健康风险, 且数值越大, 健康风险也越大。具体结果见表 4。

表4 服用中药材的风险指数

Table 4 The health risk index of oral administration of Chinese herbal medicines by mouth

样品	RI/总铬	RI/六价铬	日最大服用量/g
白茅根	0.36	0.10	30
山豆根	0.05	0.02	6
板蓝根	0.06	0.01	15
甘草	0.04	0.01	9
虎杖	0.14	0.05	15
葛根	0.04	0.01	15
柴胡	0.29	0.08	9
麻黄根	0.11	0.05	9
黄芩	0.06	0.02	9
芦根	1.26	0.46	30

以 60 kg 体重人计, 每天服用一次计算。

由表 4 可以看出, 在选定的十种中药材种, 芦根以总铬量计算的健康风险指数最大, 已经超出安全水平, 应该予以重视。其次是, 白茅根和柴胡, 如果按每天服用三次计算, 则服用白茅根和柴胡的健康风险也将超出安全水平。在以六价铬的含量计算的健康风险指数中, 只有芦根(按每天三次服用)服用后可能存在健康风险的可能性。

3 结论

3.1 建立了浊点萃取-原子吸收法测定中药材中六价铬、三价铬和总铬的方法。方法线性良好, 重现性分别为 3.5% 和 4.2%, 仪器精密度在 1.4% 以内, 回收率分别为 103% 和 94.7%。

3.2 对广州市清平中药材市场市售的白茅根、山豆根等十种药材的研究发现,总铬含量只有葛根低于国家限量标准,其他均超出限量标准。其中,柴胡和芦根超标最为严重。如果以六价铬为限量标准,只有柴胡、麻黄根和芦根超出限量标准。

3.3 通过计算人体服用后的健康风险指数,得出芦根以总铬量计算的健康风险指数已经超出安全水平,其他药材均在安全水平之内。在以六价铬的含量计算的健康风险指数中,只有芦根(按每天三次服用)服用后可能存在健康风险的可能性。

参考文献

[1] 梁淑轩,孙汗文.石墨炉原子吸收光谱法分析药用植物中微

量元素的含量[J].光谱学与光谱分析,2002,22(5):847-849

[2] 吴聪俊,余以刚,刘欣欣,等.中药提取物中重金属离子的去除方法研究[J].现代食品科技,2011,27(10):1268-1270,1275

[3] 程英明,滕坤,徐晶,等.分光光度法测定中草药桂皮中铬的含量[J].通化师范学院学报,2000,5:35-37

[4] 卢菊生,田久英,吴宏.浊点萃取-石英双缝管捕集火焰原子吸收光谱法分析铬价态[J].分析化学研究简报,2009,37(1):99-102

[5] 朱霞石,江祖成,胡斌,等.浊点萃取-电热原子吸收光谱法分析铬的形态[J].分析化学,2003,31(11):1312-1316

[6] 迟玉广,李中阳,黄爱华,等.六味地黄丸中四种重金属元素的含量分析及其健康奉献评价[J].现代食品科技,2011,27(4):479-481,478