

当归中 4 种金属微量元素的检测及其健康风险评估

周晓腾^{1,2}, 卢恒^{1,2}, 侯静怡^{1,2}, 魏英勤^{1,2}, 孟繁蕴^{1,2*} (1. 中药资源保护与利用北京市重点实验室, 北京 100875; 2. 北京师范大学资源学院资源生态与中药资源研究所, 北京 100875)

摘要: 为客观评价当归中金属微量元素对长期服用患者的健康影响, 在当归的道地产区随机选取了 9 个采样点, 采用高效毛细管电泳法同时检测当归中 Mn、Fe、Mo、Cu 四种金属微量元素含量, 并对当归中的 4 种金属微量元素进行健康风险评估。结果表明, 9 个采样点中, 有 5 个采样点当归的危害指数大于 1, 4 种微量元素中 Cu 和 Mo 是影响人体健康的主要因素。

关键词: 当归; 微量元素; 毛细管电泳; 健康风险评估

中图分类号: X503.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2013)09-1652-04

Detection the four metal trace elements of *Radix Angelicae Sinensis* by capillary electrophoresis and health risk assessment. ZHOU Xiao-teng^{1,2}, LU Heng^{1,2}, HOU Jing-yi^{1,2}, WEI Ying-qin^{1,2}, MENG Fan-yun^{1,2*} (1. Beijing Key Laboratory of Protection and Application of Chinese Medicinal Resources, Beijing 100875, China; 2. Institute of Resource Ecology and Traditional Chinese Medicine Resources, Beijing Normal University, Beijing 100875, China). *China Environmental Science*, 2013,33(9): 1652~1655

Abstract: The metal trace elements distribution characteristics of *Radix Angelicae Sinensis* and their evaluation of potential risk were studied based on the research of Geo-authentic Producing Areas in Gansu Province. In this study, the contents of Mn, Fe, Mo, Cu in *Radix Angelicae Sinensis* were detected by High Performance Capillary Electrophoresis simultaneously. Based on this, the human health risk assessment of Mn, Fe, Mo, Cu were investigated. The results show that the hazard index of 5 sampling points exceed 1 among the nine sampling areas, and Cu and Mo were the main elements which served as a hazard to the human health.

Key words: *Radix Angelicae Sinensis*; metal trace elements; capillary electrophoresis; health risk assessment

当归是临床常用中药材, 为伞形科植物当归 (*Radix Angelicae Sinensis*) 的干燥根, 具有补血活血、调经止痛、润肠通便的功效, 主要治疗血虚萎黄、晕眩心悸、月经不调、闭经痛经、跌打损伤等症^[1]。当归药材全部来源于家种, 甘肃作为当归的道地产区, 其年产量占全国产量的 80% 以上。但是, 由于甘肃省矿产资源也较为丰富, 目前已发现各类矿产 173 种, 占全国已发现矿种数的 74%, 矿业的开发导致大量有毒有害金属元素进入环境, 环境中的金属微量元素通过当归的种植过程富集到植株体内, 再通过直接或间接的方式进入人体。如果这些微量元素的含量过高则会对人体健康构成威胁, 例如, 铁摄入量过多时, 会引起肝硬化、骨质疏松、软骨钙化, 甚至会导致糖尿病; 钼摄入量过高时, 易引起痛风症; 铜和锰摄入过量

会引起明显的毒性。

另外, 当归是“四物汤”“当归补血汤”等方剂的主要组成药物, 在临床上属于大宗药材。因此, 了解长期服用含当归处方的健康风险, 对于药材的安全种植和使用都有着重要的指导意义。本文在当归的道地产区进行选点采样, 通过合理设计实验测定当归中锰、铁、钼、铜 4 种金属微量元素的含量, 并计算服用含当归中药的健康风险。

1 材料与方法

1.1 样地调查与材料采集

收稿日期: 2013-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(81072999); 中央高校基本科研业务费专项资金(2010105564)

* 责任作者, 副教授, mfy@bnu.edu.cn

2011 年 9 月份当归采收期间,根据当归种植地的情况,选择 9 个采样点采集(共 27 株),采样样地分布见表 1.

表 1 当归药材的采样点
Table 1 Sampe areas of *Radix Angelicae Sinensis*

样地	采样点	地理位置	海拔(m)
1	卓尼县木耳镇	N 34.55250° E 103.59166°	2514
2	卓尼县纳浪乡	N 34.56123° E 103.64595°	2461
3	岷县西寨镇	N 34.47800° E 103.85060°	2379
4	岷县清水乡	N 34.43070° E 103.93619°	2344
5	岷县郊区 1	N 34.44548° E 104.01754°	2323
6	岷县郊区 2	N 34.44687° E 104.01462°	2323
7	岷县梅川	N 34.56763° E 104.07403°	2354
8	漳县大草滩乡	N 34.69390° E 104.15726°	2553
9	渭源会川镇	N 34.96935° E 103.99837°	2639

1.2 分析方法

1.2.1 仪器与试剂 高效毛细管电泳仪(P/ACE MDQ,美国贝克曼公司);超纯水(18.2M Ω/cm);硼酸(北京化工厂,批号:0060120);乙腈(J.T.Baker, 9017-03);氢氧化钠(西陇化工股份有限公司,批号:100226 1);95%乙醇(北京化工厂,20110408);双硫脲(国药集团化学试剂有限公司,F20100728);四氯化碳(国药集团化学试剂有限公司, 20110818);硫酸铜(国药集团化学试剂有限公司);氯化镉(国药集团化学试剂有限公司,20100517);硫酸锰(天津市化学试剂三厂,990723);钼酸钠(天津市化学试剂四厂,20000423);Aminobenzyl-EDTA(DOJINDO,CV605).

1.2.2 内标溶液的配制 分别称取一定量的锰盐、铁盐、钼盐、铜盐,用 0.1%的稀硝酸配制离子浓度为 100mg/L 的溶液,即得.

1.2.3 供试品溶液的制备及测定^[2] 采用湿法消解对粉碎后的当归样品进行处理.用超纯水将样品洗出用 1mol/L NaOH 溶液调 pH 值至 7.0 后,定容至 5mL.量取含 30μL 四氯化碳的无水乙醇 500μL,除去当归消解液中的过量酸.采用 3000mg/L 的双硫脲四氯化碳溶液 50μL 萃取当归消解液中的微量金属元素后,将四氯化碳层置于 85℃水浴锅中挥干.然后加

入 100μL 双氧水,于 120℃烘箱中放置 30min.待双氧水挥干后,加入含 10μL AB-EDTA 的超纯水 50μL 超声溶解,最后将溶液转移至 HPCE 样品瓶中.

毛细管电泳测定条件:经 1mol/LNaOH 调 pH 9.5 的 90mmol/L 的硼酸溶液-乙腈(5:0.956)作为缓冲溶液,电压 17kV,压差进样 5s,检测波长 254nm,32Karat Software 工作站.

2 当归中微量金属元素的健康风险评价模型

研究长期长期服用当归制剂或含当归的成方制剂的健康风险,将危险商(HQ)运用到当归中金属元素的健康风险评价中,具体公式(USEPA, 1989)如下:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \tag{1}$$

$$ADD = \frac{C_i \times IR}{BW} \tag{2}$$

式中:ADD 是微量元素的日摄入量,mg/(kg·d);RfD 是微量元素的每日摄取量,mg/(kg·d),其值来源于中国营养学会编著的《中国居民膳食营养素参考摄入量 Chinese DRIs》^[3]中微量元素的可耐受最高摄入量(ULs);C_i 是当归中微量金属元素的平均含量,g/kg;IR 是长期服用当归药材的患者的日摄入量,g/(人·d);BW 是成年人的平均体重,以 60kg 计.

由于金属微量元素对人体健康的影响一般是多种元素共同作用的结果,因此,将危险指数(HI)运用到全面评价 Mn、Fe、Mo、Cu 对人体的健康风险中,具体计算公式如下:

$$HI=HQ_1+HQ_2+HQ_3+\cdots+HQ_n \tag{3}$$

如果危害指数小于 1,暴露量低于产生不良反应的阈值,不具有非致癌风险;如果危害指数大于 1,暴露量高于产生不良反应的阈值,对人体健康产生负面效应的可能性很大.

3 结果

3.1 中药材当归中 4 种金属微量元素的含量

中药材当归中 Mn、Fe、Mo、Cu 四种微量元素的平均测定结果见表 2.

3.2 健康风险评价

通过查阅《中华人民共和国药典》^[1](2010年版)中规定当归的日摄入量为 6~12g,采用平均值 9g 作为成年患者的日摄入量.根据中国营养学会编著的《中国居民膳食营养素参考摄入量 Chinese DRIs》^[3],确定 Mn、Fe、Cu 的可耐受最高摄入量(ULs)分别 10,50,8mg/(kg·d),Mo 为 350 μg/(kg·d).据(1)~(3),计算得到的中药材当归样品中 Mn、Fe、Mo、Cu 的 ADD、HQ、HI 值,结果如表 3 所示.当归中 4 种金属微量元素在健康风险评价中的贡献率见图 1.

表 2 当归中 4 种微量元素的平均含量

Table 2 The average contents of Mn, Fe, Mo, Cu in *Radix Angelicae Sinensis*

地点	M±SD(mg/kg)			
	Mn	Fe	Mo	Cu
1	1.13±0.01	2.54±0.10	13.41±0.02	19.60±0.20
2	1.69±0.12	0.15±0.05	0.16±0.02	22.82±1.27
3	0.85±0.11	0.10±0.03	15.91±0.58	31.23±0.23
4	0.48±0.06	0.41±0.22	5.06±1.26	9.35±1.54
5	0.92±0.10	n.d.	6.04±0.86	19.38±0.32
6	0.68±0.07	n.d.	0.23±0.03	5.69±0.07
7	0.96±0.02	0.35±0.05	0.21±0.04	11.46±1.15
8	1.14±0.15	2.19±0.63	16.92±0.08	7.11±0.06
9	1.05±0.04	0.10±0.01	0.08±0.02	14.29±0.08

注:n.d.为未检出

表 3 当归中 4 种金属微量元素的 ADD、HQ、HI 值

Table 3 ADD、HQ、HI values of Mn, Fe, Mo, Cu in *Radix Angelicae Sinensis*

地点	ADD				HQ				HI
	Mn	Fe	Mo	Cu	Mn	Fe	Mo	Cu	
1	0.1690	0.3820	2.0100	2.9400	0.0169	0.0076	5.7500	0.3670	6.1400
2	0.2540	0.0224	0.0242	3.4200	0.0254	0.0004	0.0692	0.4280	0.5230
3	0.1270	0.0143	2.3900	4.6800	0.0127	0.0003	6.8200	0.5850	7.4200
4	0.0720	0.0608	0.7590	1.4000	0.0072	0.0012	2.1700	0.1750	2.3500
5	0.1380	0.0000	0.9060	2.9100	0.0138	0.0000	2.5900	0.3630	2.9700
6	0.1020	0.0000	0.0342	0.8530	0.0102	0.0000	0.0976	0.1070	0.2140
7	0.1430	0.0519	0.0322	1.7200	0.0143	0.0010	0.0919	0.2150	0.3220
8	0.1710	0.3280	2.5400	1.0700	0.0171	0.0066	7.2500	0.1330	7.4100
9	0.1570	0.0144	0.0117	2.1400	0.0157	0.0003	0.0333	0.2680	0.3170

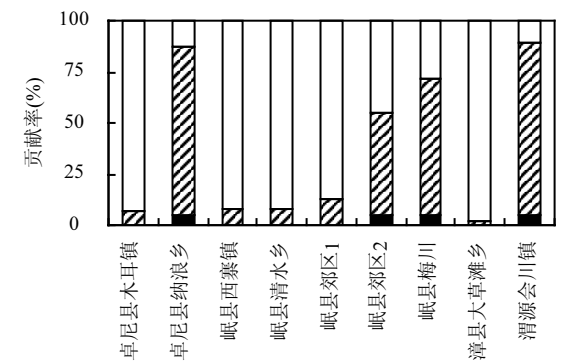


图 1 当归中 4 种微量元素在健康风险评价中的贡献率
Fig.1 Contribution percentages of Mn, Fe, Mo, Cu for HI in *Radix Angelicae Sinensis*

4 讨论

本文选取的 9 个采样点中,有 5 个采样点的

危害指数大于 1,这可能与采样点附近受到金属元素污染有关.实验结果中,Mn 元素的最高含量是 1.14mg/kg,低于相关报道,如陈飞等^[4]测定结果为 26.2mg/kg;尹志刚^[5]甘肃、岷县、红军 3 个不同地点测定结果分别为 17.53、24.00、16.99mg/kg.这可能与本文的 9 个样点与甘肃省的锰矿相距较远有关,甘肃省的锰矿主要分布在北山、祁连山、西秦岭地区^[6].此外,严辉等^[7]研究报道了不同产地当归中的微量元素含量,并证明当归对 Mn 元素的富集作用相对贫化.

采样点 1、3、8 中的 Mo 含量都较高,9 个采样点中 Mo 的平均含量为 6.44mg/kg,这与采样附近矿产的分布一致,但结果低于已报道的 14.10mg/kg^[8].采样点附近的岷县寨是国家重点勘查的马钨金钨钼矿,此外,通渭县徐家湾钼矿点距采样点也较近.

铜元素既是微量元素也属于重金属元素,根据 2001 年 7 月 1 日起实施的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定单一铜的含量不得超过 20.0mg/kg,本研究的 27 株当归中,Cu 的超标率为 22.22%。健康风险评价结果表明,无论哪个采样点,Cu 的健康风险评价的贡献率都占有一定的比例,在采样点 2、6、7、9 中 Cu 的健康风险评价的贡献率最高。另外,曹志源等^[9]研究报道当归中的微量元素,测定 Cu 的含量为 23.10mg/kg,也超过绿色行业标准。

本研究采用美国 USEPA 推荐的健康风险评价模型对当归中 4 种微量元素进行健康风险评价,但是,这 4 种金属元素均属于人体生命活动所必须的微量元素,只有在超过一定的标准时才对人体产生危害。所以,本研究采用《中国居民膳食营养素参考摄入量 Chinese DRIs》^[3]中规定的微量元素的可耐受最高摄入量(ULs)作为金属微量元素的每日摄取的最大量。

5 结论

对道地产区的当归药材中 Mn、Fe、Mo、Cu 4 种金属微量元素进行了高效毛细管电泳检测,并采用健康风险评价模型对当归药材中这 4 种金属微量元素进行健康风险评价。结果发现 9 个采样点中有 5 个采样点当归的危害指数 HI 值

大于 1,这 5 个采样点当归存在不同程度的微量元素含量过高问题,在所研究的 4 种微量元素中,Cu 和 Mo 是影响服用患者健康的主要因子。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(第一部) [M]. 北京:化学工业出版社,2010:124.
- [2] Fan Yun Meng, Ying Qin Wei, Heng Lu, et al. Chelatometric dispersive liquid-liquid microextraction followed by capillary electrophoresis for analysis of copper and its speciation in *Rhizoma coptidis*. chinese chemical letter, submitted [J].
- [3] 《中国居民膳食营养素参考摄入量 Chinese DRIs》[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [4] 陈 飞,姚 成,欧阳平凯.ICP-AES 法测定甘肃当归中的微量元素 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2002,03:103-105.
- [5] 尹志刚.不同产地当归中微量元素含量比较研究 [J]. 微量元素与健康研究,2008,(03):22-23.
- [6] 苏小兵.甘肃省锰矿资源现状及勘查方向 [J]. 甘肃地质,2001,15:58-61.
- [7] 严 辉,段金彪,钱大玮,等.不同产地当归药材及其土壤无机元素的关联分析与探讨 [J]. 中药材,2011,(04):512-516.
- [8] 赵超群,吕 坤,梁开才,等.黄芪当归枸杞子杜仲中几种微量元素的测定 [J]. 微量元素与健康研究,2011,(04):17-18.
- [9] 曹志源,方建慧,陆 伟,等.微波消解 ICP-OES 法测定当归中的微量元素 [J]. 微量元素与健康研究,2011,(05):18-20.

作者简介: 周晓腾(1990-),女,黑龙江北安市人,硕士研究生,主要从事中药资源开发与利用。

《中国环境科学》获评“百种中国杰出学术期刊”

《中国环境科学》2012 年被中国科学技术信息研究所评为“2011 年度百种中国杰出学术期刊”。“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定的,包含总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标。

《中国环境科学》编辑部