

不同产地和药用部位的蜂房中重金属含量比较

王中华*,马 瑛[#](天津中医药大学第一附属医院药剂部,天津 300193)

中图分类号 R282.5 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)15-2119-05
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.15.29

摘要 目的:建立同时测定蜂房中5种重金属含量的方法,探讨不同产地和药用部位对其中重金属含量的影响。方法:采用原子分光光度法(氢化物还原法、冷蒸气法、石墨炉法、火焰法)测定药材中砷(As)、汞(Hg)、铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)的含量。比较不同产地和药用部位的药材中重金属含量的差异。结果:As、Hg、Pb、Cd、Cu检测质量浓度线性范围分别为0~40、0~0.9、0~80、0~8、0~800 ng/mL(r 分别为0.993 0、0.997 4、0.995 5、0.992 7、0.996 6);定量限分别为4.473、 2.35×10^{-3} 、8.380、2.128、54 ng/mL,检测限分别为1.342、 0.701×10^{-3} 、2.514、0.632、16 ng/mL;精密性、稳定性、重复性试验的RSD<5.0%;加样回收率分别为84.26%~102.25%(RSD=7.71%, $n=6$)、90.90%~115.31%(RSD=9.38%, $n=6$)、92.16%~105.70%(RSD=6.19%, $n=6$)、90.81%~113.99%(RSD=8.86%, $n=6$)、91.63%~102.79%(RSD=5.09%, $n=6$)。山东、河北产药材样品中重金属超标情况最为严重,其主要超标的重金属是Pb;蜂室药材样品中Pb含量高于其他药用部位。结论:该方法操作简便,精密性、稳定性、重复性好,可用于蜂房中5种重金属含量的同时测定。不同产地和药用部位蜂房中重金属含量有一定不同。
关键词 产地;药用部位;蜂房;重金属;含量;原子吸收分光光度法

Comparison of Different Producing Areas and Parts on the Contents of Heavy Metals in Vespaee Nidus
WANG Zhonghua, MA Ying (Dept. of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Tianjin University of TCM, Tianjin 300193, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for simultaneous determination of 5 heavy metals in Vespaee Nidus, and to dis-

3 讨论

研究结果初步表明,该方法操作简便,精密性、稳定性、重复性好,可用于地耳草药材中21种无机元素含量的同时测定。地耳草药材中部分元素间存在一定的相关性(正相关或负相关)。不同产地地耳草药材中大多数无机元素的含量均有一定差异。

地耳草药材中含有丰富的无机元素,在所分析的数种人体必需微量元素中,以Fe、Cu、Zn、Mn等含量较高,试验结果与文献报道^[9-10]基本一致。这些元素在地耳草药效发挥过程中起协同促进作用;且在治病时还可起到补充微量元素的作用。

重金属As、Hg、Pb、Cd等是对人体有害的微量元素,当其在体内蓄积至一定量时可引起免疫系统障碍和多种功能损害。目前,我国仅制定了部分中药材和中药制剂中Pb、As、Hg的限量标准,本试验结果既可为地耳草药材的质量评价提供依据,也可为制定其中重金属限量标准提供参考。依据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》(2001)对重金属的限量指标:Pb≤5.0 mg/kg, Cd≤0.3 mg/kg, Hg≤0.2 mg/kg, As≤2.0 mg/kg。综合上述标准可知,地耳草药材样品中Hg超标,其他重金属均符合标准。

* 副主任中药师,硕士。研究方向:临床药学和中药鉴定分析。
E-mail: dazhizhi@hotmail.com

[#] 通信作者:主任中药师,硕士生导师。研究方向:中药制剂与成分。电话:022-27432768

参考文献

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1999:2208.
[2] 肖培根.新编中药志:第3卷[M].北京:化学工业出版社,2002:90.
[3] 高玉红;杨艳红.地耳草的化学成分与药理活性[J].国外医药(植物药分册),2005,21(3):1406.
[4] 夏隆江,余晓红.田基黄抗痛风的实验研究[J].中国药房,2007,18(24):1858-1861.
[5] 席仲洪,虞金宝,吕武清,等.不同采收季节及部位田基黄药材中黄酮类成分的含量测定[J].中国药房,2009,20(21):1635-1637.
[6] 滕久理,欧辽毅,田江涛.高效液相色谱法同时测定田基黄药材中槲皮素、芦丁和异鼠李素的含量[J].中南药学,2010,8(1):41-44.
[7] 韩乐,宋健平,刘训红,等.地耳草黄酮类成分分析[J].中国药学杂志,2011,46(7):542-545.
[8] 吴拥军,刘洁,吴予明,等.中药巴戟天多糖的测定及其微量元素分析[J].光谱学与光谱分析,2005,25(12):2076-2078.
[9] 欧阳玉祝,魏燕,吴道宏,等.微波消化火焰原子吸收分光光度法测定田基黄中重金属[J].应用化工,2012,41(10):1820-1822.
[10] 王文雅,芮玉奎.田基黄中微量元素含量研究[J].安徽农业科学,2008,36(10):4135-4137.

(收稿日期:2016-06-20 修回日期:2016-07-08)
(编辑:张 静)

cuss the effects of different producing area and part on the contents of heavy metals in Vespaee Nidus. METHODS: The contents of arsenic (As), mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd) and copper (Cu) were determined by atomic spectrophotometry(hydride generation method, cold vapor method, graphite furnace method and flame method). The difference in the contents of heavy metals in samples were compared among different producing areas by analyzing data. RESULTS: The linear range of As, Hg, Pb, Cu, Cd were 0-40 ng/mL($r=0.993\ 0$), 0-0.9 ng/mL($r=0.997\ 4$), 0-80 ng/mL($r=0.995\ 5$), 0-8 ng/mL($r=0.992\ 7$), 0-800 ng/mL($r=0.996\ 6$), respectively. Limit of quantitation were 4.473, 2.35×10^{-3} , 8.380, 2.128, 54 ng/mL, limit of detection were 1.342, 0.701×10^{-3} , 2.514, 0.632, 16 ng/mL. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were all lower than 5.0%. The recoveries were 84.26% -102.25% (RSD=7.71%, $n=6$), 90.90% -115.31% (RSD=9.38%, $n=6$), 92.16% -105.70% (RSD=6.19%, $n=6$), 90.81% -113.99% (RSD=8.86%, $n=6$), 91.63% -102.79% (RSD=5.09%, $n=6$). The phenomenon that heavy metals of sample from Shandong and Hebei exceed the standard was the most serious. Main heavy metal which exceed the standard was Pb. The content of Pb in Chamber was higher than other parts. CONCLUSIONS: The method is simple, precise, stable and reproducible, and can be used for simultaneous determination of 5 heavy metals in Vespaee Nidus. There are different contents of heavy metal in Vespaee Nidus of different producing areas and parts.

KEYWORDS Producing areas; Medicinal parts; Vespaee Nidus; Heavy metal; Content; Atomic spectrophotometry

历代中医药著作对蜂房药材的来源分为蜜蜂房和露蜂房两种,二者成分略有不同,但药理作用基本一致^[1]。2015年版《中国药典》(一部)收录的来源是露蜂房,其来源为胡蜂科昆虫果马蜂 *Polistes olivaceous* (De-Geer)、日本长脚胡蜂 *P. japonicus* Saussure 或异腹胡蜂 *Parapolybia varia* Fabricius 的巢。蜂房全国各地都有生长,均为野生,呈圆盘状、莲房状或不规则的扁块状,大小不一,体轻质韧,略有弹性,气微、味辛淡,功效为攻毒杀虫、祛风止痛,可用于疮疡肿毒、乳痈、瘰癧、皮肤顽癣等证的治疗^[2],并对某些恶性肿瘤有一定疗效^[3]。

鉴于当前中药材中重金属对药材质量和安全性及临床疗效的影响备受关注^[4],笔者前期对临床常用的中药饮片进行了重金属含量的筛查,结果发现蜂房药材中铅(Pb)和镉(Cd)超标情况最严重。据此情况笔者进一步收集市场中不同产地的蜂房进行检测,结果证明重金属超标情况具有普遍性。目前,文献中还没有关于蜂房药材中重金属含量方面的研究,2015年版《中国药典》(一部)中也未将蜂房药材确定为限定重金属含量的品种。而考虑到中药材中重金属超标的危害是明确的^[5],所以有必要深入地分析产地和药用部位对蜂房药材中重金属含量的影响^[6],以提高蜂房药材质量和临床用药安全性。

由于蜂房本身结构的特殊性,笔者在蜂房药材样品中取3个部位进行试验,分别为整个蜂巢表层及中央部位的蜂室、与蜂巢连接的靠近根部的基柄部以及蜂房基柄部中呈棕褐色颗粒状的内容物;并对不同产地和药用部位的蜂房药材样品采用原子吸收分光光度法进行重金属含量测定^[7],数据使用SPSS 13.0统计软件进行 t 检验和正态性检验,并进行方差分析对比差异性。现将有关情况报道如下。

1 材料

1.1 仪器

AA-6300C、GFA-EX7i 型原子吸收分光光度计(日

本 Shimadzu 公司);AC2600B 型制冷循环机(北京同洲维普科技有限公司);DR-15 型石墨消解器、MD6C-6H 型微波消解仪(北京盈安美诚科学仪器有限公司);ST-02A 型高速多功能粉碎机(北京京创泰宁伟业科技发展有限公司);FA1104 型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 试剂

砷(As)、汞(Hg)、Pb、Cd、铜(Cu)元素标准品溶液(中国计量科学研究院,批号分别为GSB04-17142004、GSB04-17292004、GSB04-17522004、GSB04-17672004、GSB04-17252004,质量浓度均为1 000 $\mu\text{g/mL}$);试验所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.3 药材

2016年1—3月收集主要产地的蜂房样品(见表1),经天津中医药大学中药学院李天祥副教授鉴定为胡蜂科昆虫果马蜂/日本长脚胡蜂/异腹胡蜂的巢,且性状特征、采收炮制方法均符合2015年版《中国药典》(一部)规定。每个产地的蜂房样品分别取3个部位,即蜂室、基柄部、内容物。

表1 蜂房药材来源
Tab 1 Source of Vespaee Nidus

编号	产地	提供单位
1	河北	河北美威药业股份有限公司
2	东北	安国路路通中药饮片有限公司
3	山东①	安国市伊康药业有限公司
4	内蒙古	安国路路通中药饮片有限公司
5	越南	河北安国路路通中药材公司
6	天津	天津市中药饮片厂
7	山东②	安国圣山药业有限公司

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

仪器工作条件^[8]见表2。

2.2 溶液的制备

2.2.1 标准品溶液 (1)As:精密量取“1.2”项下As标准品溶液适量,加0.2%硝酸溶液制成As质量浓度为

表2 仪器工作条件

Tab 2 Instrumental determination condition

工作条件	As	Hg	Pb	Cd	Cu
测定方法	氢化物还原法	冷蒸气法	石墨炉法	石墨炉法	火焰法
测定光源	铊无极放电灯	汞无极放电灯	铅空心阴极灯	镉空心阴极灯	铜空心阴极灯
灯电流, mA	12	4	10	8	6
狭缝宽度, nm	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
波长, nm	193.7	253.7	283.3	228.8	324.8
干燥温度/时间, ℃/s			120/20	120/20	
灰化温度/时间, ℃/s			700/20	500/20	
原子化温度/时间, ℃/s			1 800/5	1 800/5	
背景校正			塞曼效应	塞曼效应	必要时
还原剂	1%硼氢化钠溶液和0.3%氢氧化钠溶液	0.5%硼氢化钠溶液和0.1%氢氧化钠溶液			
载液	1%盐酸溶液(1→100)	1%盐酸溶液(1→100)			
读数方式	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积
测量方法	标准曲线法	标准曲线法	标准曲线法	标准曲线法	标准曲线法

1 μg/mL 的标准品贮备液。精密量取上述 As 标准品贮备液各适量,加 0.2% 硝酸溶液制成 As 质量浓度分别为 0、5、10、20、40 ng/mL 的系列标准品溶液。(2)Hg:精密量取“1.2”项下 Hg 标准品溶液适量,加 10% 硝酸溶液制成 Hg 质量浓度为 1 μg/mL 的标准品贮备液。精密量取上述 Hg 标准品贮备液各适量,分别置于 50 mL 量瓶中,加 20% 硫酸溶液 10 mL、5% 高锰酸钾溶液 0.5 mL,摇匀,滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失,加水定容,摇匀,得 Hg 质量浓度分别为 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 ng/mL 的系列标准品溶液。(3)Pb:按“(1)”项下方法制成 Pb 质量浓度为 1 μg/mL 的标准品贮备液。精密量取上述 Pb 标准品贮备液各适量,加 0.2% 硝酸溶液制成 Pb 质量浓度分别为 0、5、10、20、40、60、80 ng/mL 的系列标准品溶液。(4)Cd:按“(1)”项下方法制成 Cd 质量浓度为 1 μg/mL 的标准品贮备液。精密量取上述 Cd 标准品贮备液各适量,加 0.2% 硝酸溶液制成 Cd 质量浓度分别为 0、2、4、6、8 ng/mL 的系列标准品溶液。(5)Cu:按“(1)”项下方法制成 Cu 质量浓度为 10 μg/mL 的标准品贮备液。精密量取上述 Cu 标准品贮备液各适量,加 0.2% 硝酸溶液制成 Cu 质量浓度分别为 0、200、400、600、800 ng/mL 的系列标准品溶液。

2.2.2 供试品溶液和空白对照溶液 (1) Pb:药材样品经粉碎或剪碎后过 40 目筛,精密称定 0.5 g,置于聚四氟乙烯消解罐内,加 0.2% 硝酸溶液 5 mL,混匀,浸泡过夜后,加防爆膜旋紧外盖,置于微波消解仪中消解,消解完全后设定温度 120 ℃,缓缓加热 2~3 h 至红棕色蒸气挥尽,并继续缓缓浓缩至 2~3 mL,放冷,加水定容至 25 mL,摇匀,即得。缺药材样品,同法制备空白对照溶液。(2)As:准确量取“(1)”项下 Pb 供试品溶液 10 mL,加 25% 碘化钾溶液 1 mL,摇匀,再加 10% 抗坏血酸溶液 1 mL,摇匀,加盐酸定容至 25 mL,摇匀,密塞,置 80 ℃ 水浴中加热 3 min,取出放冷,即得。缺药材样品,同法制备空白对照溶液。(3)Hg:按“(1)”项下方法操作至“并继续缓缓浓缩至 2~3 mL”,放冷,加 20% 硫酸溶液 2 mL、5% 高锰酸钾溶液 0.5 mL,摇匀,滴加 5% 盐酸羟胺溶液

至紫红色恰消失,加盐酸定容至 10 mL,即得。缺药材样品,同法制备空白对照溶液。(4)Cd:按“(1)”项下方法制备 Cd 供试品溶液和空白对照溶液。(5)Cu:按“(1)”项下方法制备 Cu 供试品溶液和空白对照溶液。

2.3 线性关系考察

分别精密量取“2.2.1”项下 As、Hg、Pb、Cd、Cu 系列标准品溶液适量,按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,以待测元素质量浓度(x , ng/mL)为横坐标、仪器信号响应值(y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程与线性范围,详见表 3。

表3 回归方程、线性范围与定量限、检测限

Tab 3 Regression equations, linear ranges, limit of quantitations and limit of detections

待测元素	回归方程	r	线性范围, ng/mL	定量限, ng/mL	检测限, ng/mL
As	$y=0.018\ 203x+0.055\ 548$	0.993 0	0~40	4.473	1.342
Hg	$y=0.195\ 08x-0.005\ 734\ 2$	0.997 4	0~0.9	2.35×10^{-3}	0.701×10^{-3}
Pb	$y=0.001\ 043\ 6x+0.008\ 709\ 7$	0.995 5	0~80	8.380	2.514
Cd	$y=0.070\ 300x+0.033\ 660$	0.992 7	0~8	2.128	0.632
Cu	$y=1.219\ 6x+0.009\ 205\ 4$	0.996 6	0~800	54	16

2.4 定量限与检测限考察

分别精密量取“2.2.2”项下空白对照溶液适量,并按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,以其检测结果的 3 倍标准偏差除以标准曲线斜率作为各待测元素的检测限;以其检测结果的 10 倍标准偏差除以标准曲线斜率作为各待测元素的定量限,结果见表 3。

2.5 精密度试验

取“2.2.1”项下待测元素标准品溶液(As、Hg、Pb、Cd、Cu 质量浓度分别为 5、0.1、5、2、200 ng/mL)适量,按“2.1”项下仪器工作条件连续进样测定 6 次,记录仪器信号响应值。结果,As、Hg、Pb、Cd、Cu 仪器信号响应值的 RSD 分别为 1.73%、2.49%、1.62%、1.28%、2.96% ($n=6$),表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验

取“2.2.2”项下供试品溶液(编号:1)适量,分别于室温下放置 0、2、4、8、12 h 时按“2.1”项下仪器工作条件进

样测定,记录仪器信号响应值。结果,As、Hg、Pb、Cd、Cu 仪器信号响应值的RSD分别为1.72%、2.10%、1.53%、2.05%、1.92%($n=5$),表明供试品溶液室温下放置12 h内基本稳定。

2.7 重复性试验

精密称取同一批样品(编号:1)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值并计算样品含量。结果,As、Hg、Pb、Cd、Cu 平均含量分别为67.298、0.382、0.000 5、1.162、0.267 mg/kg,RSD分别为1.63%、1.26%、1.93%、2.60%、4.56%($n=6$),表明本方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

取已知含量样品(编号:1)0.5 g,共6份,分别加入一定量的待测元素标准品溶液,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值并计算加样回收率,结果见表4。

表4 加样回收率试验结果($n=6$)

Tab 4 Results of recovery tests($n=6$)							
待测元素	取样量,g	样品含量, μg	加入量, μg	测得量, μg	加样回收率,%	平均加样回收率,%	RSD,%
As	0.5	0.288 5	1	1.110 2	86.16	91.81	7.71
		0.288 5	1	1.248 4	96.89		
		0.288 5	1	1.317 5	102.25		
		0.288 5	1	1.085 7	84.26		
		0.288 5	1	1.123 6	87.20		
		0.288 5	1	1.212 7	94.12		
Hg	0.5	1.925×10^{-4}	0.001	$1.351 0 \times 10^{-3}$	113.29	107.59	9.38
		1.925×10^{-4}	0.001	$1.358 6 \times 10^{-3}$	113.93		
		1.925×10^{-4}	0.001	$1.084 0 \times 10^{-3}$	90.90		
		1.925×10^{-4}	0.001	$1.597 0 \times 10^{-3}$	115.31		
		1.925×10^{-4}	0.001	$1.375 1 \times 10^{-3}$	99.21		
		1.925×10^{-4}	0.001	$1.346 6 \times 10^{-3}$	112.92		
Pb	0.5	33.758 0	1	33.207 7	95.54	97.60	6.19
		33.758 0	1	36.739 2	105.70		
		33.758 0	1	33.044 4	95.07		
		33.758 0	1	36.381 2	104.67		
		33.758 0	1	32.137 2	92.46		
		33.758 0	1	32.033 0	92.16		
Cd	0.5	0.239 0	1	1.391 6	112.32	106.23	8.86
		0.239 0	1	1.125 1	90.81		
		0.239 0	1	1.412 3	113.99		
		0.239 0	1	1.371 0	110.65		
		0.239 0	1	1.218 3	98.33		
		0.239 0	1	1.378 6	111.27		
Cu	0.5	0.102 5	1	1.041 0	94.42	96.13	5.09
		0.102 5	1	1.133 3	102.79		
		0.102 5	1	1.031 0	93.49		
		0.102 5	1	1.020 5	92.56		
		0.102 5	1	1.010 2	91.63		
		0.102 5	1	1.123 0	101.86		

2.9 药材样品中重金属含量测定

取7批药材样品(每批3个部位)各适量,分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值并计算样品中待测元素含量,结果见表5。

表5 药材样品中重金属含量测定结果($n=3$,mg/kg)

Tab 5 The contents of metallic element in samples ($n=3$,mg/kg)

编号	部位	As	Hg	Pb	Cd	Cu
1	蜂室	0.662	0.638×10^{-3}	71.172	0.301	0.190
	基柄部	1.319	未检出	64.711	0.309	0.254
	内容物	1.510	0.898×10^{-3}	66.343	0.540	0.359
	平均值	1.164	0.768×10^{-3}	67.409	0.383	0.268
2	蜂室	0.256	1.410×10^{-3}	41.292	0.083	0.224
	基柄部	0.202	0.510×10^{-3}	24.204	0.172	0.155
	内容物	0.298	未检出	32.939	0.333	0.030
	平均值	0.252	0.960×10^{-3}	32.812	0.196	0.136
3	蜂室	0.285	0.388×10^{-3}	116.092	0.065	0.315
	基柄部	0.383	0.388×10^{-3}	118.239	0.273	0.040
	内容物	0.458	未检出	116.994	0.478	0.289
	平均值	0.375	0.388×10^{-3}	117.108	0.272	0.215
4	蜂室	0.603	0.313×10^{-3}	69.629	0.128	0.040
	基柄部	0.451	未检出	52.734	0.111	0.205
	内容物	0.446	0.385×10^{-3}	34.400	0.154	未检出
	平均值	0.500	0.349×10^{-3}	52.254	0.131	0.123
5	蜂室	0.686	0.188×10^{-3}	67.516	0.149	未检出
	基柄部	0.558	未检出	53.519	0.157	0.015
	内容物	0.577	0.823×10^{-3}	52.984	0.265	0.215
	平均值	0.607	0.506×10^{-3}	58.006	0.190	0.115
6	蜂室	0.306	0.573×10^{-3}	60.413	0.086	未检出
	基柄部	0.367	0.513×10^{-3}	36.371	0.106	0.015
	内容物	0.523	0.513×10^{-3}	38.104	0.176	未检出
	平均值	0.399	0.533×10^{-3}	44.963	0.123	0.015
7	蜂室	0.463	0.250×10^{-3}	95.897	0.374	未检出
	基柄部	0.500	0.448×10^{-3}	60.901	0.166	未检出
	内容物	0.589	0.635×10^{-3}	48.709	0.364	0.205
	平均值	0.517	0.444×10^{-3}	68.502	0.295	0.205

3 讨论

2015年版《中国药典》(一部)共确定了28种中药材重金属的限定标准,其中有12个品种的标准如下:As $\leq$ 2.0 mg/kg, Hg $\leq$ 0.2 mg/kg, Pb $\leq$ 5.0 mg/kg, Cd $\leq$ 0.3 mg/kg, Cu $\leq$ 20.0 mg/kg;有10个品种规定了重金属限定的总量,最低的是冰片($\leq$ 5 mg/kg),最高的是滑石粉($\leq$ 40 mg/kg)。唯一一个与蜂房比较接近的品种蜂胶,其Pb的含量也要求 $\leq$ 8.0 mg/kg。

本试验结果显示,所有药材样品中Pb的含量最高,可达到上述限定标准的4.8~23.6倍,与蜂胶相比也高出了近3.0~14.8倍,超标情况最严重。这说明Pb是蜂房中最主要的重金属污染物和危害因素,是需要严格控制 and 监测的重要指标。

从产地分析,以药材样品中Pb的含量为指标,显示山东①产地的Pb含量超标情况最严重,其次是山东②和河北产地,含量最低的是东北产地,差异有统计学意义($P<0.01$)。以Cd的含量为指标,显示河北产地的Cd含量超标情况最严重,其次是山东②和山东①产地,含量最低的是天津和内蒙古产地,差异有统计学意义($P<0.01$)。所有产地的药材样品中As的含量均低于2015年版《中国药典》(一部)限定标准,但河北产地的药材样品中As含量相对较高,与其他产地的差异有统计学意

义($P<0.01$)。所有产地的药材样品中Hg和Cu的含量均明显低于2015年版《中国药典》(一部)限定标准,其产地上的差异性在此不作分析。

从药用部位上分析,Pb主要存在于蜂室中,除山东①产地的药材样品外,其他各产地蜂室中的Pb含量均高于基柄部和内容物,差异有统计学意义($P<0.05$);Cd主要存在于内容物中,其含量均高于蜂室和基柄部,差异有统计学意义($P<0.05$);As多存在于内容物中,有5个产地药材样品的内容物中As含量高于蜂室和基柄部,差异有统计学意义($P<0.01$)。根据蜂房药用部位中Cd和As的含量分布特点,提示在进行蜂房采收加工炮制时,应尽量将其棕褐色颗粒状内容物去除,这也符合蜂房炮制规范中净制除去杂质的要求。由于各药用部位样品中Hg和Cu的含量均显著低于2015年版《中国药典》(一部)限定标准,其在部位上的差异在此不作分析。

以上结果证明,本试验方法可用于蜂房中5种重金属含量的同时测定,且产地和药用部位对蜂房中重金属含量有一定的影响。此外,有文献对中药材交易市场蜂房主要产地进行了统计和调研^[9],发现目前蜂房在全国范围内主要有21个省份的80多个产地,其中产量最大、分布最广的是河北、山东、河南、广西、云南等地。本试验的采样也参考了以上部分省份或地区,但由于本次试验产地的样本量比较单一,结论还不能全面、客观地反映蜂房的准确情况。未来研究中应进一步扩大蜂房各产地的样本量,以提高结果的代表性和准确性。

通过本次试验可初步推断,由于目前的蜂房药材均在自然环境下生长,果马蜂(胡蜂)的生活习性和筑巢特点则决定了在蜂房的构筑过程中容易受到诸如采收地区的人口密度、土壤水源情况、空气污染程度、工业污染程度、城市农村生活垃圾、植物及农作物分布、农药化肥的使用等诸多因素的影响^[10-11],而这些因素直接或间接影响了蜂房药材中重金属的含量。加拿大的环境研究人员就曾发现,在蜂巢的组织结构中混有人类生活垃圾和塑料的成分^[12],这说明果马蜂(胡蜂)的生态链已受到了周围环境的破坏。同时,由于蜂房本身结构的特殊性,对自然环境中的重金属可能会有较强的富集和吸附作用^[13]。本试验结果也证明,不同产地或部位药材样品

中的重金属含量差异性较大,这与其当地整体的自然环境应存在一定的相关性^[14]。所以,从分析产地的自然环境入手,可尝试筛选和淘汰高污染的蜂房采收产地,并将蜂房中的重金属含量,尤其是蜂室部位中Pb的含量,作为质量评价的指标之一,具有一定的指导性和实用性。

参考文献

[1] 何江波,刘光明,程永现.蜂房化学成分研究[J].中草药,2011,42(10):1905-1908.

[2] 张娜,谢红霞.蜂房的化学成分及药理作用研究进展[J].中国药房,2015,26(24):3447-3449.

[3] 初明,魏兰兰,胡志强.白黎芦醇的化学防癌作用及其分子机制的研究进展[J].中国新药与临床杂志,2005,24(3):235-238.

[4] 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):43-44.

[5] 冯云霞,朱旭,张介眉.100种常用药材重金属残留状况探析[J].中国药师,2014,17(10):1696-1704.

[6] 赵连华,杨银慧,胡一晨,等.我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究[J].中草药,2014,45(9):1199-1206.

[7] 雷洋菲,彭书明,李凇,等.6种常见中草药中重金属元素铅与镉的测定[J].时珍国医国药,2008,19(3):565-566.

[8] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:205-206.

[9] 党小红,李静.浅论中药与重金属[J].中国药业,2011,20(10):79-80.

[10] 杨维来,李位三.墨胸胡蜂生物学特性的观察[J].昆虫知识,1997,34(1):28-30.

[11] 宗良纲,李嫦玲,郭巧生.中药材中重金属污染及其研究综述[J].安徽农业科学,2006,34(3):495-497,499.

[12] 周清波,姜成,李春丰,等.露蜂房的生药鉴定[J].黑龙江医药科学,2014,37(4):11-13.

[13] 付海波,曾艳.植物中重金属赋存形态研究方法综述[J].广东化工,2014,41(11):157-159.

[14] 韩小丽,张小波,郭兰萍,等.中药材重金属污染现状的统计分析[J].中国中药杂志,2008,33(18):2041-2048.

(收稿日期:2016-08-05 修回日期:2016-10-08)

(编辑:张 静)