

金华典型中药材产地环境地球化学研究

殷汉琴^{1,2}, 简中华^{1,2}, 徐明星^{1,2}, 魏迎春^{1,2} (1. 浙江省地质调查院, 浙江 杭州 230032; 2. 中国地质调查局农业地质应用研究中心, 浙江 杭州 230032)

摘要: 在金华市主要中药材种植区采集耕作层土壤和中药材样品, 分析其重金属含量, 并从环境地球化学角度分析中药材重金属超标的原因。结果表明, 白术(*Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*)、玄参(*Radix Scrophulariae*)和浙贝母(*Bulbus Fritillariae Thunbergii*)中 Cd 超标率分别为 64.3%、40.0%和 47.2%, 白术、玄参和元胡(*Rhizoma Corydalis*)中 Cu 超标率分别为 35.7%、10.0%和 5.9%。从中药材对重金属的选择性吸收、种植区的土壤环境、地形地貌和气候条件等方面研究发现, 气候温暖湿润, 地形陡峭, 岩石在风化成土过程中淋溶作用强烈, 从土壤母质、淋溶层到土壤表层 pH 值逐渐降低, 土壤酸化是导致中药材 Cd 和 Cu 含量超标的主要原因。

关键词: 中药材; 土壤; 重金属; 环境地球化学; 金华

中图分类号: X82 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2013)06-0700-05

Investigation and Analysis of the Environment of Typical Chinese Medicinal Herbs Production Areas in Jinhua, Zhejiang Province. YIN Han-qin^{1,2}, JIAN Zhong-hua^{1,2}, XU Ming-xing^{1,2}, WEI Yin-chun^{1,2} (1. Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 230032, China; 2. Geological Research Center for Agricultural Applications, China Geological Survey, Hangzhou 230032, China)

Abstract: Samples were collected of soils from the plow layers of the major Chinese medicinal herbs production areas in Jinhua and of the Chinese medicinal herbs produced therein for analysis of heavy metal contents and causes of their overproof rates from the environmental geochemical aspect. Results show that the Cd overproof rate in *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*, *Radix Scrophulariae* and *Bulbus Fritillariae Thunbergii* is 64.3%, 40.0% and 47.2%, respectively, and the Cu overproof rate in *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*, *Radix Scrophulariae* and *Rhizoma Corydalis* is 35.7%, 10.0% and 5.9%, respectively. It was found through studies on the characteristics of Chinese medicinal herbs selectively absorbing certain heavy metal elements, soil environment of the herb growing areas, topographic and climatic conditions that the warm humid climate, steep terrain, strong eluviation in the process of pedogenesis through weathering of rocks, decreasing pH from soil parent material, eluvial horizon to plough layer and soil acidification are the major causes leading to overproof Cu and Cd in the Chinese medicinal herbs.

Key words: Chinese medicinal herbs; soil; heavy metal; environmental geochemistry; Jinhua

磐安县和东阳市是浙江省金华地区重要的中药材产地, 其中白术、浙贝母、玄参、元胡和白芍这 5 味药材(俗称“磐五味”)在浙江省乃至全国占有举足轻重的地位, 是当地的支柱产业之一^[1-3]。自 20 世纪 80 年代以来, 国际社会对我国出口的中药中重金属含量超标问题反应强烈, 并引发了一系列的“超标中毒事件”, 成为国际医药市场的热点话题, 严重影响了中药的出口创汇。近年对该产区中药材的系统调查发现, 以 Cd 为主的中药材重金属含量超标现象突出^[4-6], 中药材的安全问题成为制约产业发展的瓶颈^[7-12]。为此, 笔者在磐安县和东阳市主要中药材种植区采集土壤和中药材样品, 分析其重金属含量, 旨在摸清金华市中药材的种植分布, 从环境地球化学角度分析中药材重金属超标的

原因, 并提出相应的对策与建议。

1 样品采集与分析

土壤样品: 于 2011 年 5 月—2011 年 11 月, 按 4 件·km⁻²的密度, 在磐安县和东阳市主要中药材种植区坡度小于 15°的耕地采集耕作层土壤, 采样深度为 0~20 cm, 共采集土壤样品 1 055 件, 开挖土壤剖面 37 个, 剖面按照发生层分层。

中药材样品: 分别于 2011 年 5 月和 2011 年 11 月中药材成熟期, 在磐安和东阳中药材主产区共采集浙贝母(*Bulbus Fritillariae Thunbergii*) 36 件、元胡

收稿日期: 2013-03-13

基金项目: 金华市农业地质环境调查项目(2010002)

(*Rhizoma Corydalis*) 32 件、白术(*Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*) 28 件、玄参(*Radix Scrophulariae*) 10 件(图 1),并在浙江另一浙贝母的主产区——宁波采集浙贝母样品 2 件,共计 110 件中药材样品。



图 1 金华市中药材主产区分布及中药材采样点

Fig. 1 Distribution of the major Chinese medicinal herbs production areas of Jinhua

所有样品的重金属元素(Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Zn、Fe、Mn、Ca 和 Mg 等)分析均由国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成,土壤样品加测 pH 值等指标。各重金属元素的报出率、分析方法准确度和精密度均达 100%,重复性合格率超过 97%。

2 种植区地质地球化学特征

作为“磐五味”的原产地和主产区,浙贝母和元胡大多集中种植在磐安县南部的新渥镇、冷水镇、仁川镇和深泽乡以及东阳市南部的千祥镇和马宅镇一带,白术在磐安县北部的玉山镇、尖山镇和尚湖镇一带种植较为密集,而在磐安县东南部的大盘镇、双峰乡、盘峰乡和高二乡一带上述中药材均有种植(图 1)。就地质背景而言,研究区白垩系下统西山头组流纹质晶屑熔结凝灰岩分布最为广泛,几乎遍部全区;其次为朝川组粉砂质泥岩、粉砂岩及砂岩,主要出露在东阳市的千祥镇;馆头组杂色砂岩、泥岩夹酸性火山岩呈带状分布在磐安县新渥—深泽一线;而第三系嵊县组玄武岩夹泥岩、粉砂岩、砂砾岩等分布在磐安县尚湖镇、万苍乡、尖山镇和胡宅乡一带。

表 1 不同中药材主产区土壤地球化学环境比较

Table 1 Comparison between the main production areas of different Chinese medicinal herbs in soil geochemical environment

| 产区 | 指标值 | pH 值 | $w/(mg \cdot kg^{-1})$ | | | | | | | |
|-------|-----|---------|------------------------|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | | | Cd | Hg | As | Pb | Cr | Ni | Cu | Zn |
| Z-1 | 均值 | 4.8 | 0.12 | 0.06 | 4.8 | 30.4 | 57.2 | 28.9 | 23.2 | 86.9 |
| | 范围 | 3.7~7.0 | 0.03~0.34 | 0.01~0.36 | 1.1~58.1 | 8.5~71.2 | 9.0~417.8 | 1.9~327.0 | 3.6~181.1 | 48.3~247.3 |
| Z-2 | 均值 | 5.3 | 0.18 | 0.07 | 4.5 | 31.8 | 27.3 | 8.7 | 15.0 | 74.7 |
| | 范围 | 4.1~8.1 | 0.04~1.06 | 0.02~0.54 | 1.4~17.4 | 10.7~97.0 | 8.2~114.6 | 2.8~46.8 | 4.4~57.0 | 35.9~174.5 |
| Z-3 | 均值 | 5.1 | 0.15 | 0.06 | 6.4 | 31.4 | 28.7 | 9.8 | 18.9 | 83.6 |
| | 范围 | 3.9~6.9 | 0.03~0.96 | 0.004~0.42 | 1.0~91.5 | 8.6~90.5 | 8.4~108.4 | 1.9~50.1 | 5.6~72.9 | 44.6~151.0 |
| 土壤背景值 | | | 0.2 | 0.06 | 6.24 | 31.9 | 33.0 | 9.36 | 15.9 | 65.6 |

Z-1 为玉山白术主产区; Z-2 为千祥元胡主产区; Z-3 为新渥浙贝母、元胡主产区。

土壤 pH 值和重金属含量是土壤地球化学环境的基本特征,不同中药材产区的土壤地球化学环境比较见表 1。从表 1 可知,千祥元胡主产区(Z-2)土壤 pH 平均值最高,酸性最强的是玉山白术主产区(Z-1),3 个主要产区的土壤均大面积呈强酸性;土壤 Cd 含量平均值以 Z-2 产区为最高,Z-1 产区最低,但 3 个产区都低于金华市土壤背景值 $0.2 mg \cdot kg^{-1}$ ^[13];土壤 As 含量平均值以新渥浙贝母、元胡主产区(Z-3)为最高,其余 2 个产区差别不大;3 个产区间土壤 Hg、Pb 含量差别不大;土壤 Cr、Ni、Cu

和 Zn 含量平均值均表现为 Z-1 产区最高。总体而言,3 个主要中药材产区的土壤重金属含量大多在自然背景值范围内。

3 结果与讨论

3.1 中药材安全性评价

中药材中的重金属主要来源于土壤,土壤 pH 值、重金属以及其他元素含量均会影响中药材对重金属的吸收。不同中药材对重金属的吸收能力也存在差异,在同样的土壤环境中种植不同种类中药

材时,其重金属含量完全不一样。WM/T2—2004《药用植物及制剂进口绿色行业标准》中规定的药用植物 Pb、Cd、Hg、Cu、As 以及重金属总量上限值分别为 5.0、0.3、0.2、20.0、2.0 和 20.0 mg · kg⁻¹,依据该标准对从金华市中药材主产区采集得到的白术、浙贝母、玄参和元胡进行重金属安全性评价。评价结果表明,白术、浙贝母、玄参和元胡 4 种中药材都存在重金属超标现象,超标元素主要为 Cd 和 Cu,其他重金属未发现超标。超标最严重的是重金属 Cd,白术 Cd 超标率为 64.3%,Cu 超标率为 35.7%;浙贝母 Cd 超标率为 47.2%,Cu 未超标;玄参 Cd 超标率为 40.0%,Cu 超标率为 10.0%;元胡 Cu 超标率为 5.9%,Cd 未超标。

3.2 中药材对土壤重金属的富集特性

富集系数是某种物质或元素在生物体内的浓度与生物生长环境中该物质或元素的浓度之比,能反映生物对环境中物质或元素的吸收能力高低。因此,可用富集系数来反映中药材对土壤重金属的吸收状况,富集系数越大,表明该药材越容易从土壤中吸收该元素,也表明该元素迁移转化的能力越强。白术、浙贝母、玄参和元胡 4 种中药材对重金属 As、Cd、Hg、Pb 和 Cu 的富集系数见表 2。

表 2 4 种中药材对 As、Cd、Hg、Pb 和 Cu 的富集系数

Table 2 Enrichment coefficients of As, Cd, Hg, Pb and Cu in four kinds of Chinese medicinal herbs %

| 中药材 | As | Cd | Hg | Pb | Cu |
|-----|-----|-------|------|-----|-------|
| 白术 | 3.1 | 270.5 | 8.3 | 3.6 | 107.6 |
| 浙贝母 | 1.3 | 177.3 | 11.2 | 1.2 | 12.8 |
| 元胡 | 2.0 | 83.1 | 11.7 | 1.5 | 56.5 |
| 玄参 | 4.9 | 148.5 | 10.2 | 4.1 | 86.1 |

由表 2 可知,中药材对各重金属元素的富集系数差异较大,Cd 的富集系数最大,其次是 Cu、Hg、As 和 Pb 的富集系数均较低。白术对 Cd 的富集系数最高,达 270.5%,浙贝母对 Cd 的富集系数为 177.3%,而元胡对 Cd 的富集系数仅为 83.1%,所以 Cd 超标最严重的是白术,其次是浙贝母,而元胡未见超标。Cu 在 4 种中药材中的富集系数差别最明显,白术对 Cu 的富集系数达 107.6%,玄参为 86.1%,而浙贝母仅为 12.8%。根据不同中药材对重金属吸收的差异性进行中药材种植规划,可在一定程度上避免中药材重金属超标。

3.3 土壤环境对中药材重金属含量的影响

3.3.1 不同种植区土壤环境比较

表 3 为磐安、东阳和宁波 3 地中药材重金属含

量及土壤环境比较结果。由表 3 可知,宁波浙贝母 Cd 含量和超标率均低于磐安和东阳,而耕作层土壤 Cd 含量却表现为宁波最高,东阳略高于磐安;磐安土壤 pH 值最低,其次是东阳,宁波最高。相关性分析表明,浙贝母 Cd 含量与土壤 pH 值呈显著负相关 ($P < 0.01$),相关系数为 -0.461,这说明土壤重金属含量并不是造成中药材超标的主要原因,而土壤的酸碱环境却与此关系密切。

金华地区不同种植区的中药材重金属含量见表 4。由表 4 可知,Z-1 产区白术 Cd 和 Cu 含量高于其他产区,Z-3 产区玄参 Cd 和 Cu 含量高于大盘玄参、白术主产区(Z-4),Z-3 和 Z-4 两产区浙贝母 Cd 含量相差不大。对比表 1 和表 3 也可知,土壤 pH 值明显影响中药材对重金属的吸收。如白术 Cd 含量在 Z-1 产区最高(0.39 mg · kg⁻¹),而该产区土壤 Cd 含量最低(0.12 mg · kg⁻¹),但土壤酸性最强。

表 3 宁波、东阳和磐安浙贝母 Cd 含量与土壤环境比较

Table 3 Comparison between *Bulbus Fritillariae Thunbergii* produced in Ningbo, Dongyang and Pan'an in Cd content and between the three production areas in soil environment

| 采集地 | 浙贝母 | | 耕作层土壤 | |
|-----|------------------------------------|--------------|------------------------------------|------|
| | w(Cd)/ (mg · kg ⁻¹) | Cd 超标率/ % | w(Cd)/ (mg · kg ⁻¹) | pH 值 |
| 磐安 | 0.36 | 42.80 | 0.19 | 4.9 |
| 东阳 | 0.30 | 48.30 | 0.20 | 5.0 |
| 宁波 | 0.15 | 0 | 0.26 | 6.4 |

表 4 不同种植区中药材重金属平均含量比较

Table 4 Comparison between Chinese medicinal herbs produced in different areas in heavy metal content

| 中药材 | 种植区 | mg · kg ⁻¹ | | | | | | | |
|-----|-----|-----------------------|------|---------|------|------|------|------|-----|
| | | As | Cd | Hg | Pb | Cu | Zn | Cr | Ni |
| 白术 | Z-1 | 0.10 | 0.39 | 0.005 1 | 1.40 | 27.4 | 46.3 | 0.35 | 2.9 |
| | Z-3 | 0.11 | 0.32 | 0.005 6 | 0.90 | 15.2 | 51.9 | 0.24 | 2.5 |
| | Z-4 | 0.11 | 0.36 | 0.005 0 | 0.99 | 16.1 | 53.0 | 0.21 | 1.9 |
| 玄参 | Z-3 | 0.17 | 0.30 | 0.007 0 | 1.61 | 19.6 | 48.7 | 0.44 | 3.1 |
| | Z-4 | 0.14 | 0.17 | 0.006 0 | 0.81 | 14.7 | 32.5 | 0.40 | 1.0 |
| 元胡 | Z-2 | 0.14 | 0.13 | 0.010 7 | 0.45 | 12.8 | 39.8 | 1.11 | 2.3 |
| | Z-3 | 0.09 | 0.13 | 0.006 4 | 0.49 | 7.9 | 33.3 | 0.30 | 2.3 |
| | Z-4 | 0.07 | 0.12 | 0.006 3 | 0.19 | 18.6 | 43.4 | 0.16 | 0.9 |
| 浙贝母 | Z-3 | 0.06 | 0.32 | 0.007 4 | 0.35 | 2.2 | 43.5 | 0.18 | 1.3 |
| | Z-4 | 0.04 | 0.35 | 0.006 5 | 0.13 | 3.3 | 30.2 | 0.18 | 1.1 |

Z-1 为玉山白术主产区;Z-2 为千祥元胡主产区;Z-3 为新渥浙贝母、元胡主产区;Z-4 为大盘玄参、白术主产区。

3.3.2 土壤 pH 值对中药材重金属吸收能力的影响

图 2~3 列出了浙贝母和白术对重金属的富集

系数与土壤 pH 值的相关性。由图 2~3 可见,浙贝母与白术对 Cd 的富集系数均与土壤 pH 值呈显著负相关($P < 0.01$),随着土壤 pH 值升高,富集系数明显降低。这是因为土壤酸性较强时,土壤中 Cd 得以释放,由不可被植物吸收的残渣态和有机结合态等形态转化为可吸收的水溶态和离子交换态等形态。因此,可以通过施用石灰等方法提高土壤 pH 值,从而达到降低中药材中 Cd 含量的目的。

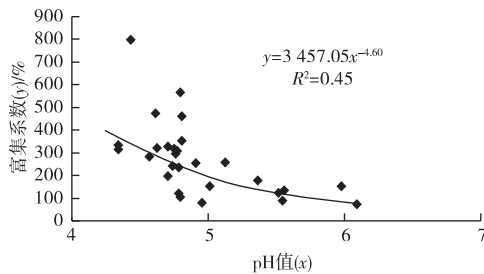


图2 白术对 Cd 的富集系数与土壤 pH 值的相关性
Fig. 2 Correlation between soil pH and Cd enrichment coefficient of *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*

中药材种植区土壤主要呈酸性(pH 值为 4.5~5.5)和强酸性(pH 值 < 4.5)。土壤中重金属的生物有效性及其对生物的毒性主要依赖于重金属自由离子的活性,也就是土壤中可溶性或可交换的重金

属的质量分数,而非这种重金属的总质量分数^[14]。土壤 pH 值是土壤中 Cd、Cu 形态和有效性的最重要影响因素,Cd 和 Cu 在土壤中的化学形态和吸附-解吸行为在很大程度上受土壤 pH 值的调节^[15]。土壤 pH 值升高,会导致土壤胶体负电荷增加, H^+ 的竞争能力减弱,使重金属被结合得更牢固,且多以难溶的氢氧化物或碳酸盐、磷酸盐的形式存在,从而导致其有效性大大降低^[15]。

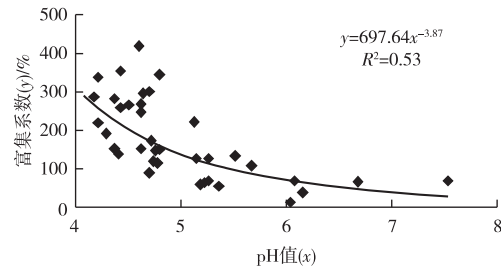


图3 浙贝母对 Cd 的富集系数与土壤 pH 值的相关性
Fig. 3 Correlation between soil pH and Cd enrichment coefficient of *Bulbus Fritillariae Thunbergii*

3.4 中药材产区土壤重金属元素的垂向迁移变化

图 4 为研究区土壤重金属元素和 pH 值的垂向变化规律。

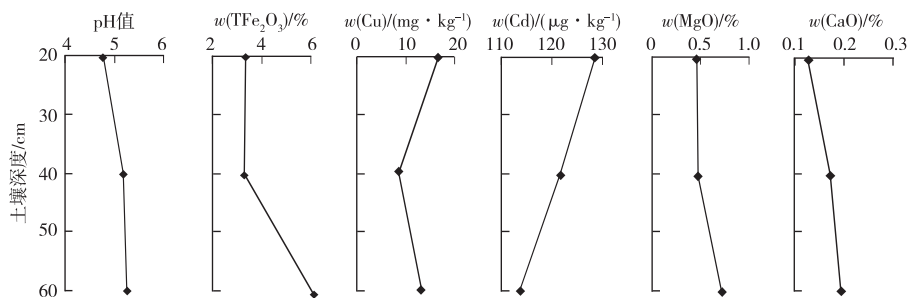


图4 金华中药材产区土壤重金属含量和 pH 值的垂向变化特征

Fig. 4 Vertical distribution of heavy metal elements and pH in soils of the Chinese medicinal herbs production areas

由图 4 可见,土壤 pH 值从母质(母岩)到表层逐渐酸化,Cu 和 Cd 在表层富集;而 Ca、Mg 和 Fe 这些碱性元素含量从母质(母岩)到表层大致呈逐渐减少趋势。这是由于研究区地处我国东南部丘岗地带,地形较陡峻,且该区为亚热带季风气候,降水丰沛,气候湿润,昼夜温差大,为岩石的快速和强烈风化提供了必要条件,Ca 和 Mg 等碱性元素大量淋溶流失,不易流失的重金属以及 Si 等元素相对富集,同时也导致土壤酸化。因此,陡峭的山区地形地貌、充沛的降水量以及温暖湿润的地带性气候共

同导致了研究区土壤酸化,表层重金属富集,而土壤的强酸性导致土壤中可浸取态重金属含量增加,进而致使中药材重金属超标。

4 结论与建议

调查发现金华中药材白术、浙贝母和玄参等重金属含量较高,特别是 Cd 和 Cu 超标现象较严重,白术 Cd 和 Cu 的超标率分别达 64.3% 和 35.7%,浙贝母 Cd 超标率达 47.2%,玄参 Cd 和 Cu 的超标率分别达 40.0% 和 10.0%。

金华中药材产地地形陡峭,气候湿润,雨量充沛,母岩在风化和发育成土作用过程中发生过强烈的淋溶作用,导致碱性物质大量淋失,重金属相对累积,土壤强烈酸化。土壤强酸性是导致中药材重金属超标的最主要环境因素。另外,不同品种中药材对重金属元素的选择性吸收也起到一定作用。

针对上述问题,笔者认为,解决中药材重金属超标问题最好的对策应是从地质地球化学背景出发,对金华中药材种植基地进行重新规划布局,依据土壤地质的差异性和中药材对重金属吸收的差异性,选择土壤中敏感重金属含量低、中药材对其吸收能力差的区块,作为新基地的首选区块。对于尖山镇一带土壤重金属含量高、土壤酸化强烈的区块,建议应避免种植各类中药材。另外,还需要加强种植基地磷肥、氮肥和石灰的施用管理,避免人为污染,减少土壤酸化。

参考文献:

- [1] 章明卓,陶卫春.将药材产业培育成磐安支柱产业的探讨[J].浙江师范大学学报:自然科学版,2003,26(2):187-190.
- [2] 王明军.中药“浙八味”科学性品质文化背景探究[J].时珍国医国药,2007,18(8):1879-1880.
- [3] 邹耀华,吴加伦.“浙八味”中药材及其土壤中有害重金属污染调查分析[J].中成药,2011,33(10):1826-1828.
- [4] 邹耀华.浙江省八味中药材中有机农药和有害重金属本底调查[D].杭州:浙江大学,2006.
- [5] 韩秀玲.磐五味药材中有害物质残留及初加工对残留的影响[D].杭州:浙江大学,2006.
- [6] 马卫城.不同产地浙贝母中重金属的含量分析[J].浙江中医药大学学报,2010,34(3):436-437.
- [7] 邱蕾.中药材国际市场营销现状及对策研究[D].沈阳:辽宁中医药大学,2010.
- [8] 黄瑞平.2011年我省中药材种植发展主要思路[J].药用植物,2011(3):1.
- [9] 景佳,廖景平.我国中药产业国际化现状-问题与对策分析[J].广东农业科学,2011(1):207-209.
- [10] 王爱国,马青,何忠俊,等.中药材种植基地土壤质量评价现状及展望[J].云南农业大学学报,2008,23(5):687-692.
- [11] 宗良纲,李嫦玲,郭巧生,等.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] 常晓红,李静.浅论中药与重金属[J].传统医药,2011,20(10):79-80.
- [13] 潘圣明.浙江省土壤地球化学背景值[M].北京:地质出版社,2007:141-142.
- [14] SAUVE S, COOK N, HENDERSHOT W H, et al. Linking Plant Tissue Concentration and Soil Copper Pools in Urban Contaminated Soils[J]. Environmental Pollution, 1996, 94(6):154-157.
- [15] SINGH B R, STEN M. Cadmium Uptake by Barley as Affected by Cd Sources and pH Levels[J]. Geoderma, 1998, 84(8):185-194.

作者简介:殷汉琴(1978—),安徽桐城人,硕士,主要从事环境地球化学和农业地质研究。E-mail: yhqdhs2004@163.com

敬告读者·作者

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已被“CNKI中国期刊全文数据库”、CEPS、CA、BA、BIOSIS、CABI等多家文摘和数据库收录,其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付,不再另付。本刊发表文章的著作权归作者所有,编辑版权属本刊所有。本刊有权将其编辑的刊物制成光盘或供其他正式出版的光盘收录。如作者不同意文章被收录,请在来稿时向本刊声明,本刊将作适当处理,否则视为同意。

本刊编辑部

11月18日