

宁夏道地甘草重金属残留特征及污染风险评价

李彩虹, 王彩艳, 王晓静

(农业部枸杞产品质量监督检验测试中心, 宁夏 银川 750002)

摘要:以宁夏不同产区甘草及种植土壤为试材,采用原子吸收法和原子荧光法,测定分析了甘草中铅、镉、砷、汞、铜等5种重金属元素含量,分析了重金属残留特征及污染风险。结果表明:在甘草中5种重金属均有不同程度的检出,但含量很低,其中Cd与Cu含量之间呈极显著相关关系,土壤中Cu含量与Pb、As、Cd含量之间存在极显著或显著相关关系,As和Pb、Cd含量之间存在极显著或显著相关关系;甘草和土壤之间Cu含量呈显著相关性。采用单项污染指数法和综合污染指数法对甘草重金属污染风险进行评价,得出宁夏产甘草无污染。

关键词:甘草;重金属;残留特征;相关关系;污染风险评价

中图分类号:S 567.7⁺1(243) **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2016)18-0159-04

中药是中国传统中医特有药物,它作为一种天然药物,资源丰富,疗效独特,越来越受到世界各国人们的高度重视。随着中药材产业的发展,甘草被赋予了更多的市场开发价值。甘草药用价值十分突出,现代科学研究证实,甘草除具有止咳、抗炎、解毒作用外,还可增强机体免疫、抗肿瘤、抗氧化和抗病毒的功能,尤其对艾滋病、乙肝、带状疱疹及SARS病毒等作用更显著^[1-3]。然

而,中药重金属含量超标已经成为中药发展的主要制约因素。20世纪90年代以来发生了多起“中药中重金属超标事件”,中药重金属问题立即引起国内外普遍关注。《中国药典》和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中均规定了重金属残留限量^[4-5]。然而,中药材重金属超标现象依然严重^[6-7],中药材重金属污染已成为制约中药材产业化发展的主要因素^[8]。

宁夏是国家西北道地中药材的重要产地之一,素有“五宝”之称,甘草是其中的“黄宝”。目前对宁夏道地中药材重金属安全性研究较少,土壤重金属污染对宁夏道地甘草的安全性评价尚鲜见报道。现以宁夏不同产区甘草及种植土壤为试材,对其铅、砷、镉、汞、铜(Pb、As、Cd、Hg、Cu)等5种重金属元素进行检测,分析重金属在中药材与土壤中含量之间的相关性,并对宁夏道地甘草

第一作者简介:李彩虹(1979-),女,本科,助理研究员,现主要从事农产品质量标准与检测技术等研究工作。E-mail:lch.6868@163.com.

责任作者:王彩艳(1975-),女,本科,高级实验师,现主要从事农产品质量标准与检测技术等研究工作。E-mail:wsy24@163.com.

基金项目:宁夏自然科学基金资助项目(NZ15271)。

收稿日期:2016-04-15

significantly higher in the NaCl concentration of 0.6% and lower significantly in the NaCl concentration of 1.0%; the contents of Pro were significantly higher than that of CK whether the NaCl concentration of 0.6% or 1.0%, and the contents of Pro was the highest in the NaCl concentration of 0.6%, and the contents of Pro decreased in the NaCl concentration of 1.0%; the activities of SOD were significantly higher than that of CK whether the NaCl concentration of 0.8% or 1.0%, and the activities of SOD was the highest in the NaCl concentration of 0.8%, and the second was the NaCl concentration of 1.0%. The contents of Na⁺ and K⁺ were all significantly higher than that of CK, and also significantly increased with the NaCl stress increasing. With the NaCl stress increasing, ratio of K⁺/Na⁺ decreased then increased, ratio of K⁺/Na⁺ was the lowest in the NaCl concentration of 0.8%, and significantly increased in the NaCl concentration of 1.0%. In conclusion, *L. sinense* could endure as high as 1.0% NaCl, it could protect cell membrane system and enhance water absorption capacity to alleviating plant salinity injury by increasing the activities of SOD, the content of Pro and maintaining high K⁺/Na⁺ ratio.

Keywords: *Limonium sinense* (Girard) Kuntze; plantlet *in vitro*; salt stress; growth; physiological response

重金属污染风险进行评价,以期对中药材的规范化种植提供指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

在样品采集上选取能代表宁夏甘草现状的样本,供试的中药材为宁夏中部干旱风沙区、南部六盘山阴湿区两大甘草主产区的土壤及种植 3 年的甘草(直播);试验设备:双道原子荧光光度计(AFS-930,北京吉天仪器有限公司);砷、汞高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院);原子吸收分光光度计(220FS/220Z 美国瓦里安仪器公司);微波消解仪(MARS5 美国 CEM 公司);DigiBlock 消解仪(莱伯泰科有限公司);电子天平(AL204,瑞士 METTLER TOLEDO 公司);纯水机(美国 Millipore 公司);所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 h 以上,再用水冲洗干净,备用。

1.2 试验方法

根据甘草产量和土壤结构,试验于 2015 年 9—10 月在宁夏甘草种植面积较大的盐池县(惠安堡镇、青山乡)、同心县(预旺镇、下马关镇)和红寺堡开发区(红寺堡镇、大河乡)采集样本。每个乡镇布点 3 个,每个监测点下设取样点 3 个,即每个试验乡镇 9 个取样点。供试土壤采用多点采集的混合样品。即对每块土壤,以“S”型采样法取 5 个采样点,在各点取 0~20、20~40 cm 2 层土壤样品各 1.0 kg,现场均匀混合后采用四分法弃去多余土壤,保留 1.0 kg 于塑料袋中,贴好标签后带回实验室。样品经室内自然风干后,研磨至粉末状,过 100 目(孔径 0.149 mm)尼龙筛,保存在密封塑料袋中,贴上标签备用,土壤基本信息见表 1。同时在相应采样点采集健康、无病虫害的 3 年生甘草样本,除去表面泥土、须根置于室内自然风干,再经 55 ℃、48 h 烘干,研磨至细粉末状,贴上标签,保存在密封塑料袋中备用。

表 1 不同产地种植土壤基本信息

Table 1 The basic information of planting soil in different regions

| 甘草产地 Licorice origin | 海拔 Altitude/m | 有机质 Organic matter /(g · kg ⁻¹) | pH |
|-------------------------|---------------|--|------|
| 盐池青山乡 | 1 600 | 9.81 | 7.80 |
| 盐池惠安堡镇 | 1 700 | 11.60 | 8.08 |
| 同心下马关镇 | 1 340 | 12.30 | 8.10 |
| 同心预旺镇 | 1 500 | 11.90 | 7.94 |
| 红寺堡红寺堡镇 | 1 380 | 8.67 | 8.35 |
| 红寺堡大河乡 | 1 450 | 7.54 | 8.11 |

1.3 项目测定

5 种重金属 Pb、As、Cd、Hg、Cu 的测定参照《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》进行。甘草中重金属含量的定量依照食品检测方法,依据标准分别为砷:GB/T 5009.11-2003;汞:GB/T 5009.17-2003;铅:GB/T 5009.

12-2003;镉:GB/T 5009.15-2003;铜:GB/T 5009.13-2003。土壤中重金属的监测依据标准分别为砷:GB/T 22105.2-2008;汞:GB/T 22105.1-2008;铅:GB/T 17140-1997;镉:GB/T 17141-1997;铜:GB/T 17138-1997。

2 结果与分析

2.1 宁夏不同产区甘草和土壤中重金属含量特征

2.1.1 不同产区甘草重金属残留特征 由图 1 可知,不同产区甘草中 Cu 含量在 4.51~8.71 mg · kg⁻¹,平均值为 6.16 mg · kg⁻¹;Pb 含量在 0.276~0.592 mg · kg⁻¹,平均值为 0.391 mg · kg⁻¹;Cd 含量在 0.005 0~0.020 9 mg · kg⁻¹,平均值为 0.010 4 mg · kg⁻¹;As 含量在 0.11~0.25 mg · kg⁻¹,平均值为 0.136 mg · kg⁻¹;Hg 含量在 0.001 42~0.002 85 mg · kg⁻¹,平均值为 0.002 28 mg · kg⁻¹。不同产地甘草中重金属元素含量规律均为 Cu>Pd>As>Cd>Hg。由表 2 可知,不同产地甘草中同一元素含量差异性显著,其中 Cu、Cd 含量盐池县最高,红寺堡次之;同心甘草 Cu 含量最低;Pb、As 含量红寺堡最高,同心次之,盐池最低;甘草中 Hg 含量同心最高,盐池次之,红寺堡最低。

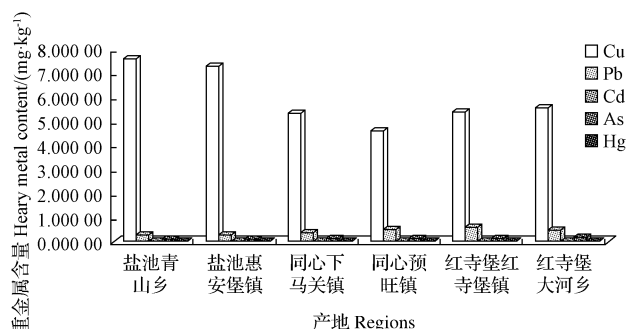


图 1 不同产地甘草中各重金属元素平均含量分布

Fig. 1 Distribution of each heavy metal element average content of licorice in the different regions

表 2 不同产地甘草中重金属平均含量

Table 2 Average content of heavy metal element of licorice in the different regions mg · kg⁻¹

| 甘草产区 Licorice origin | Cu | Pb | Cd | As | Hg |
|-------------------------|--------|----------|------------|----------|-----------|
| 盐池青山乡 | 7.59aA | 0.292dC | 0.020 9aA | 0.116cdC | 0.002 3bB |
| 盐池惠安堡镇 | 7.28bA | 0.307dC | 0.015 4bB | 0.108dC | 0.002 2bB |
| 同心下马关镇 | 5.34cB | 0.370cC | 0.008 6dC | 0.126cBC | 0.002 3bB |
| 同心预旺镇 | 4.60dC | 0.522bAB | 0.008 9cdC | 0.139bB | 0.002 9aA |
| 红寺堡红寺堡镇 | 5.38cB | 0.592aA | 0.010 8cC | 0.126cBC | 0.002 2bB |
| 红寺堡大河乡 | 5.56cB | 0.492bB | 0.005 0eD | 0.192aA | 0.001 4cC |

注:小写字母表示差异达显著水平($P<0.05$),大写字母表示差异达极显著水平($P<0.01$),下同。

2.1.2 不同产区种植土壤中重金属含量特征 从图 2 可以看出,不同产区甘草土壤中 Cu 含量在 12.4~21.2 mg · kg⁻¹,平均值为 15.7 mg · kg⁻¹;Pb 含量在 11.8~17.0 mg · kg⁻¹,平均值为 14.5 mg · kg⁻¹;Cd 含量

在 0.089~0.264 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 0.186 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As 含量在 7.26~11.90 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 9.39 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Hg 含量在 0.009 8~0.035 8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 0.023 4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同心县甘草种植土壤中 Pb 含量最高, Cu 含量次之, 盐池县和红寺堡区各重金属元素含量规律均为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 。由表 3 可知, 不同产地土壤中同一元素含量差异性显著, 其中 Cu 含量盐池县较其它产地高, 同心县 As、Pb 含量较其它产地高, Cd 含量盐池县较其它产地低, Hg 含量红寺堡较其它产地低。

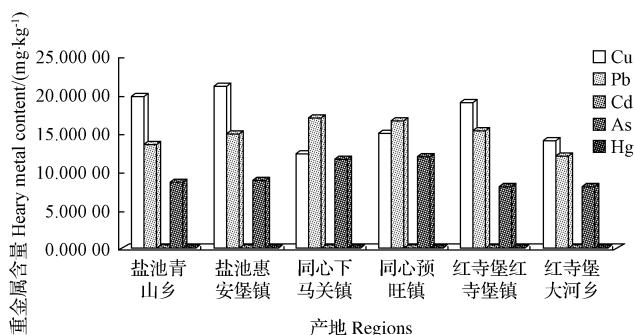


图 2 不同产地甘草土壤中重金属平均含量分布

Fig. 2 Distribution of each heavy metal element average content of liquorice in the different regions soil

表 3 不同产地甘草种植土壤中
各重金属元素平均含量

Table 3 Average content of heavy metal element of liquorice in the different regions soil $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

| 甘草产地 Liquorice region | Cu | Pb | Cd | As | Hg |
|--------------------------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 盐池青山乡 | 19.8bB | 13.6cD | 0.089cC | 8.68bBC | 0.025 9bAB |
| 盐池惠安堡镇 | 21.2aA | 14.9bCD | 0.189bB | 8.91bB | 0.035 8aA |
| 同心下马关镇 | 12.4eD | 17.0aA | 0.259aA | 11.7aA | 0.030 6abAB |
| 同心预旺镇 | 15.0cC | 16.7aAB | 0.189bB | 12.0aA | 0.023 2bB |
| 红寺堡红寺堡镇 | 19.1bB | 15.4bBC | 0.264aA | 8.09cC | 0.025 1bB |
| 红寺堡大河乡 | 14.1dC | 12.1dE | 0.163bB | 8.10cC | 0.009 8cC |

2.2 重金属各元素含量之间的相关性分析

2.2.1 甘草中各重金属元素含量之间的相关性分析

由表 4 可知, 甘草中各重金属元素含量之间的相关性分析表明, Cd、Cu 含量之间存在呈极显著正相关 ($r=0.80^{**}$), 其它各重金属元素含量之间的相关性不显著。

表 4 甘草中各重金属元素含量之间的相关系数

Table 4 Correlation coefficient between each heavy metal element content in glycyrrhiza

| | Cu | Pb | Cd | As | Hg |
|----|--------|-------|-------|------|----|
| Cu | — | | | | |
| Pb | -0.25 | — | | | |
| Cd | 0.80** | -0.38 | — | | |
| As | 0.37 | 0.22 | -0.14 | — | |
| Hg | 0.09 | 0.09 | -0.29 | 0.05 | — |

注: * 表示相关性达显著水平 ($P < 0.05$), ** 表示相关性达极显著水平 ($P < 0.01$), 下同。

2.2.2 土壤中各重金属元素含量之间的相关性分析

表 5 土壤中各重金属元素含量之间的相关性分析表明, Cu 含量与 Pb、As 含量之间存在极显著相关关系 ($r=0.85^{**}$, $r=0.95^{**}$), Cu 含量和 Cd 含量之间存在显著相关关系 ($r=0.65^{*}$); Pb 含量与 As 含量之间存在极显著相关关系 ($r=0.89^{**}$); Cd 含量和 As 含量之间存在显著相关关系 ($r=0.72^{*}$)。其它各元素含量之间相关性不显著。

表 5 甘草种植土壤中各重金属元素
含量之间的相关系数

Table 5 Correlation coefficient between each heavy metal element content in soil

| | Cu | Pb | Cd | As | Hg |
|----|--------|--------|-------|------|----|
| Cu | — | | | | |
| Pb | 0.85** | — | | | |
| Cd | 0.65* | 0.56 | — | | |
| As | 0.95** | 0.89** | 0.72* | — | |
| Hg | 0.19 | 0.46 | 0.39 | 0.37 | — |

2.2.3 重金属元素含量在甘草和土壤之间的相关性

表 6 相关性分析表明, 甘草中 Cu 含量和种植土壤中的 Cu 含量呈显著相关关系 ($r=0.62^{*}$), 甘草中 Pb、Cd、As、Hg 含量和土壤中的 Pb、Cd、As、Hg 含量相关关系不显著。

表 6 甘草与种植土壤中各重金属元素
含量之间的相关系数

Table 6 Correlation coefficient of each heavy metal element content between glycyrrhiza and soil

| 元素 Element | Cu | Pb | Cd | As | Hg |
|----------------------------------|-------|------|------|------|------|
| 相关系数 Correlation coefficient r | 0.62* | 0.13 | 0.33 | 0.22 | 0.20 |

2.3 宁夏产甘草重金属污染风险评价

依据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定重金属残留限量: 重金属总量 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中铅 $\leq 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 砷 $\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 镉 $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 汞 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 铜 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为标准。采用单项污染指数法和综合污染指数法对甘草重金属污染风险进行评价。根据 P 值的变化划分为 4 个污染等级: 非污染, $P \leq 1$; 轻度污染, $1 < P \leq 2$; 中度污染, $2 < P \leq 3$; 重污染, $P > 3$ 。该区不同产地中药材污染指数及评价见表 7。宁夏产甘草 5 种重金属均有检出, 但含量都低于《药用

表 7 不同产地甘草中重金属污染风险评价指数

Table 7 The risk evaluation inde of heavy metal pollution of liquorice in different regions

| 甘草产地 Liquorice region | 单项污染指数 Single pollution index | | | | | 综合污染指数 Comprehensive pollution index | 污染评价 Pollution evaluation |
|--------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|---|------------------------------|
| | Cu | Pb | Cd | As | Hg | | |
| 盐池青山乡 | 0.38 | 0.058 | 0.069 | 0.058 | 0.012 | 0.28 | 非污染 |
| 盐池惠安堡镇 | 0.36 | 0.061 | 0.051 | 0.054 | 0.011 | 0.27 | 非污染 |
| 同心下马关镇 | 0.27 | 0.074 | 0.029 | 0.063 | 0.012 | 0.20 | 非污染 |
| 同心预旺镇 | 0.23 | 0.100 | 0.030 | 0.070 | 0.014 | 0.17 | 非污染 |
| 寺堡红寺堡镇 | 0.27 | 0.120 | 0.036 | 0.063 | 0.011 | 0.20 | 非污染 |
| 红寺堡大河乡 | 0.29 | 0.098 | 0.017 | 0.096 | 0.010 | 0.22 | 非污染 |

植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定重金属残留限量。由表 7 可以看出,通过单项污染指数法和综合污染指数法对甘草重金属污染风险进行评价,综合污染指数 P 均 ≤ 1 ,故宁夏道地甘草清洁、无污染。

3 结论与讨论

普查数据显示,宁夏甘草种植土壤中 5 种重金属元素含量均低于《土壤环境质量标准 GB-15618-1995》二级标准,达到了一级标准,与当地土壤地球化学元素背景值相比较,只有 Cd 略高于背景值,其它 4 种元素和背景值相当,说明宁夏甘草产地土壤基本未受到重金属污染。分析土壤中各重金属元素含量之间的相关性,Cu 含量与 Pb、As 含量之间存在极显著相关关系,Cu 含量和 Cd 含量之间存在显著相关关系;Pb 含量与 As 含量之间存在极显著相关关系;Cd 和 As 含量之间存在显著相关关系,其它各元素含量之间的相关性不显著。

重金属含量是中药材品质的重要体现,宁夏产甘草中 5 种重金属元素含量较低,其中 Cd、As 和 Hg 含量极低,所检样品中没有超标样品,通过单项污染指数法和综合污染指数法对甘草重金属污染风险进行评价,宁夏产甘草没有重金属污染风险。分析甘草中各重金属元素含量之间的相关性,只有 Cd 与 Cu 含量之间呈显著正相关,其它各重金属元素含量之间的相关性不显著。

甘草和种植土壤之间的相关性分析显示,在土壤中未受到重金属污染,所含重金属含量与土壤地球化学背景值相当时,二者之间只有 Cu 元素含量呈显著相关关系,其它 4 种元素 Pb、Cd、As、Hg 含量相关关系不显著,说明甘草对土壤中的 Cu 元素具有较强的富集吸收能力。贾薇^[9]对砂仁、佛手、巴戟天、穿心莲和广蕾香 5 种广东地产药材及其生长土壤中 Cu、As、Cd、Pb、Hg 5 种重金属元素的含量相关性分析表明,不同种类的药材对土壤中重金属元素

的吸收、积累具有选择性,同一药材的不同部位对各种重金属的富集能力也不同。张丹^[10]研究表明,重金属在从土壤向植物的迁移过程中,不仅与土壤中重金属含量有关,而且还与植物的生长年限、药用部位有关,同时也受到土壤理化性质和重金属种类、存在形态以及共存元素等因素的影响。对药材而言,其重金属含量的高低,主要取决于两方面:一是土壤的性质、土壤中重金属元素含量及各总金属存在形态;二是药材本身对不同重金属元素的选择、积累能力是不同的。开展药材及其土壤中重金属元素的相关性研究对于从源头上控制中药中重金属限量具有十分重要的指导意义,可为进一步完善中药材规范化种植基地的土壤环境质量评价标准提供科学依据。

参考文献

- [1] 李学斌,赵志锋,陈林,等. 宁夏甘草产业发展现状与对策研究[J]. 生态经济,2012(12):132-135.
- [2] 梁冰,杨爱霞,黄凤兰. 甘草化学成分及药理作用研究进展[J]. 东北农业大学学报,2006,37(1):115-119.
- [3] 韩军. 甘草的药理作用与临床应用价值[J]. 实用医药杂志,2003,20(8):630-631.
- [4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:第 1 部[M]. 北京:化学工业出版社,2010:59-63.
- [5] 外经行业标准. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准:WM/T 2-2004[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [6] 杨柳. 绿色营销-增强中医药企业产品竞争力的唯一途径[J]. 中国医药导报,2008,5(34):91-93.
- [7] 钟长军. 对中药现代化研究的几点思考[J]. 西部中医药,2012,25(1):92-94.
- [8] 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):2041-2448.
- [9] 贾薇. 中药材中重金属的分析方法及其吸收富集特征研究[D]. 贵阳:贵州师范大学,2009:84-98.
- [10] 张丹. 贵州主要药材基地土壤及中药中污染状况调查研究[D]. 贵阳:贵州师范大学,2006:66-71.

Heavy Metal Residual Characteristics of Liquorice and Pollutional Risk Assessment in Ningxia

LI Caihong, WANG Caiyan, WANG Xiaojing

(Supervision and Testing Center for Lycium Quality, Ministry of Agriculture, Yinchuan, Ningxia 750002)

Abstract: Taking Ningxia licorice in different regions and planting soil as the experimental materials, five kinds of heavy metal element content (lead, cadmium, arsenic, mercury, copper) were determined by atomic absorption and atomic fluorescence, the characteristics of heavy metal residues and pollutional risk were analyzed. The results showed that five kinds of heavy metal were detected to varying degrees in licorice, but the content was very low; it was significantly correlated relationship between Cd and Cu content in the glycyrrhiza, it was extremely significant or significant correlation between Cu and Pb, As, Cd content in the soil, between As and Pb, Cd content there was a very significant or significant correlation relationship in the soil; Cu content was significant correlation between licorice and soil. Licorice was pollution-free in Ningxia using the single pollution index and comprehensive pollution index evaluate heavy metal pollution risk.

Keywords: liquorice; heavy metal; residual characteristics; correlated relationship; the pollutional risk assessment