

林下参土壤中重金属形态分布及生态风险评估

孙海, 张亚玉*, 孙长伟, 李腾懿, 徐成路, 杨振

(中国农业科学院特产研究所, 长春 130112)

摘要: 为了解林下参护育土壤中重金属的形态分布, 采用 Tessier 逐级提取法提取土壤中可交换态(S1)、碳酸盐结合态(S2)、铁锰氧化物结合态(S3)、有机结合态(S4)和残渣态(S5)含量, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中 5 种重金属(As、Cd、Cr、Cu、Zn)含量, 并通过地累积指数法和潜在生态风险指数法评价林下参土壤环境风险。结果表明: 林下参土壤中 Cd 含量为 $0.410 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过国家二级标准限值 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH} < 0.65$), 其他元素在国家一级标准限值内, 其中 Cr、Cu 和 Zn 的平均值虽低于国家一级标准限值, 但部分样点最大值接近或超过国家一级标准限值, 如 Cr 的最大值为 $105.623 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (限值为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Cu 最大值为 $32.554 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (限值为 $35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Zn 最大值为 $93.447 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (限值为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 需要引起注意; 土壤中重金属形态百分比组成均以残渣态最高, Cu 和 Zn 的总含量虽较高, 但有效态含量低, 毒性较强的重金属 As、Cd 和 Cr, 只有 Cd 的有效态百分比最高, 含量为 $0.282 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 接近国家二级标准限值, 需特别警惕; 土壤 pH、有机质和重金属总量均影响重金属形态分布, 特别是有机质与毒性较强的 Cd 达极显著正相关 ($P < 0.01$), 相关系数为 0.757。对林下参土壤中重金属潜在环境风险评估发现, 土壤中重金属危害指数 *RI* 值为 85.45, 远小于低环境风险限定值 150, 但是单个元素 Cd 达中等风险水平。林下参土壤中重金属形态分布由土壤中 pH、有机质及土壤中重金属总量共同决定, 林下参土壤整体没有受到重金属污染, 但仍需慎重选地, 防止重金属 Cd 的积累。

关键词: 林下参; 土壤; 重金属; 形态分布; 潜在风险

中图分类号: X825 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)05-0928-07 doi:10.11654/jaes.2014.05.015

Form Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Understory Ginseng Soils

SUN Hai, ZHANG Ya-yu*, SUN Chang-wei, LI Teng-yi, XU Cheng-lu, YANG Zhen

(Institute of Special Wild Economic Animal and Plant Sciences, CAAS, Changchun 130112, China)

Abstract: Heavy metals in ginseng soils may impact the quality of ginseng. A modified Tessier's sequential extraction procedure and inductively coupled plasma optical emission spectrometer(ICP-OES) were used to investigate the distribution of five forms(S1, S2, S3, S4, S5) of heavy metals(As, Cd, Cr, Cu, and Zn) in understory ginseng soils. Average concentrations of heavy metals in the soils were all lower than the Level I of the State Soil Environmental Quality Standards(SSEQS, $\text{pH} < 6.5$) except Cd, whose average concentration($0.410 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) exceeded the Level II of SSEQS. Heavy metals were present mainly as residual forms, with small proportions as available forms. Forms of heavy metals were affected greatly by soil pH, organic matter and total heavy metal contents. The whole potential ecological risk index of heavy metals was 85.45, far less than the *RI* limit(150). However, Cd was at the medium risk level. In conclusion, understory ginseng soils have not yet been contaminated by heavy metals, but Cd pollution needs attention.

Keywords: understory ginseng; soil; heavy metals; form distribution; potential risk

人参(*Panax ginseng* C.A. Meyer)为五加科多年生草本植物, 是吉林省特色优势名贵中药材, 按照来源

分有三种类型: 农田栽培人参、林下参和野山参, 由于掠夺式采挖目前野山参濒临灭绝, 而林下参生长环境具备人为干扰少、生长周期长等特点使其具备一定的野山参外部形态和内在品质特征, 可以和野山参“媲美”, 2005 年中国药典增补版正式将林下参归为野山参项下^[1]。因此, 林下参是一种高品质人参产品, 经济价值和药用价值均高于农田栽培人参, 目前成为吉林

收稿日期: 2013-09-13

基金项目: 吉林省科技厅项目(20120922)

作者简介: 孙海(1983—), 男, 内蒙古化德县人, 助理研究员, 主要从事药用植物营养生理及栽培研究。E-mail: caash@126.com

* 通信作者: 张亚玉 E-mail: zyy1966999@sina.com

省高品质人参的主要来源。我国1998年实施“天然林保护工程”后加速了林下参的发展,是我国特有的护育模式,未见国外学者对林下参的相关报道,我国研究集中在人参活性成分、药理等方面的研究^[2-4],林下参土壤研究集中在土壤养分、微生物等方面的研究^[5-6]。土壤重金属方面仅见张亚玉等^[7]对林下参土壤中重金属全量及生物有效性的报道。

土壤是人类赖以生存的自然资源之一,不仅是农业生产的基础,同时也是人类生态环境的重要组成部分^[8-9]。然而随着工业化、城镇化推进,导致大部分土壤受到不同程度的重金属污染^[10-12]。环境污染、重金属超标已经严重威胁人类健康,为此国务院正式批复《重金属污染综合防治“十二五”规划》,将重金属污染列为十二五专项治理重点之一,土壤中重金属安全成为全社会关注的焦点^[13]。土壤中重金属污染一般有两类:一类具有毒性强、污染时间长、难移动的特点,如砷(As)、镉(Cd)和铅(Pb)等^[14];另一类为对植物生长有益但是过量会造成重金属污染,如铜(Cu)和锌(Zn)等^[15]。重金属污染造成土壤正常营养供应功能紊乱,影响植物正常生长发育,通过食物链最终影响人体健康^[16]。目前有关重金属对土壤的污染研究多集中在重金属从土壤到植物的迁移转化,但重金属的任何迁移转化过程均以一定的形态进行,从土壤化学角度考虑,土壤中不同形态重金属稳定性不同,稳定性不同决定了重金属在土壤中的形态分布及迁移转化能力,进而决定了重金属的生物有效性和对生态环境的污染风险^[17]。

人参作为药食两用中药材,植株中重金属含量安全是其进入市场的重要保障。重金属的生物毒性不仅与总量有关,更大的程度上是由自身形态分布所决定,不同形态产生的环境效应不同,直接影响重金属的毒性、迁移转化^[18-19],明确林下参土壤中重金属形态分布及生态风险评估是保证人参绿色安全的前提条件,同时为林下参护育选地提供科学依据。为此,本研究利用 Tessier 逐级提取法对不同林下参基地土壤重金属形态分布及含量进行研究,评估林下参护育重金

属风险状况,为林下参绿色护育提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

实验所用的土壤分别采自吉林省主要林下参产区抚松县代表区域吴杰林下参护育基地和通化县代表基地二道镇林下参护育基地。抚松县楞场吴杰林下参护育基地位于东经 127°77′, 北纬 42°80′, 海拔 508~550 m。通化二道镇林下参护育基地位于东经 125°85′, 北纬 41°38′, 海拔 669~722 m。两个基地均属山区湿润气候,土壤属暗棕壤(表 1),年平均气温 3.1℃左右,年均降水量 799 mm 左右,年均日照时数 2200~2500 h,年均无霜期 130 d 左右。随机选择 24 个样点作为代表样点进行样品采集,根据林下参生长的特点边抬参边收集根区土壤,收集方法见文献[6]。土壤样品收集后,去除枯枝落叶及大的石块,风干、分别过 20 目和 100 目筛,保存在自封袋中备用。

1.2 测试分析

(1)土壤理化性状测定:土壤 pH 按照水土比 2.5:1 采用电位法测定,有机碳采用重铬酸钾-浓硫酸法测定,碱解氮采用碱解扩散法测定,速效磷采用碳酸氢钠浸提-钼锑比色法测定,有效钾采用乙酸铵浸提-火焰光度计测定,具体方法见文献[20]。

(2)土壤中重金属形态的测定:土壤中重金属形态在 Tessier 修正方法^[21]测定基础上,修改了最后残渣态的消煮过程,残渣态测定按照农业部发布的 NY/T 1613—2008 行业标准采用三酸(HCl-HNO₃-HClO₄)法消解,为保证实验的准确性,土壤逐级提取过程中每一步均做试剂空白作为对照,所有样品均在 24 h 内上机测定。

1.3 上机测试条件

实验中所用的药品均为优级纯,水为超纯水。安捷伦公司 Varian ICP 710ES 工作条件:功率 0.9 kW,等离子体气流量 15.0 L·min⁻¹,辅助器流量 2.25 L·min⁻¹,雾化气流量 0.8 L·min⁻¹,泵速 15 r·min⁻¹,样品间清洗时间 10 s。ICP 分析所用混合标准溶液

表 1 土壤基础理化性状

Table 1 Basic physical and chemical properties of understory ginseng soils

基地名称 Name	有机质/g·kg ⁻¹ OM	碱解氮/mg·kg ⁻¹ Available N	速效磷/mg·kg ⁻¹ Available P	有效钾/mg·kg ⁻¹ Available K	pH
吴杰林下参基地 Wujie site of ginseng under forest	16.93±5.87	366.87±86.76	55.70±12.05	199.44±68.50	5.86
二道镇林下参基地 Erdaozen site of ginseng under forest	8.09±2.43	164.97±38.95	44.06±13.35	155.65±16.29	5.04

(GSB 04-1766—2004)由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

1.4 数据处理分析

实验所得数据采用 Excel 2003 和 SAS 8.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 林下参土壤中重金属总体特征

土壤中重金属总量可以提供重金属在土壤中的累积程度,根据 Tessier 五步逐级提取方法测定结果,将五步提取的重金属量加和作为重金属总量,参照国家环保局南京环境科学研究所撰写的中华人民共和国环境标准^[2],取置信度 95%,对林下参土壤进行描述性统计,样本数为 24。由表 2 结果可知,土壤中 As 的含量为 $3.640 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但变异系数为 68.22%,结合样点 As 含量最大值 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明林下参土壤中没有受到 As 污染;Cd 的含量为 $0.410 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远大于国家二级标准限值 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,且变异系数小,为 22.47%,属于中等变异水平,结合最小值和最大值变化区间 $0.284 \sim 0.646 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可揭示林下参土壤镉(Cd)超标。土壤中铬(Cr)平均值为 $43.723 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于国家一级标准限值 $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但最大值为 $105.623 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明林下参部分土壤铬超标。土壤中铜(Cu)和锌(Zn)的含量分别为 13.173 、 $69.921 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均低于国家一级标准限值 35 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但是最大值分别为 32.554 、 $93.447 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,接近限值,值得警惕。

2.2 林下参土壤中重金属形态组成特征

重金属总量一直被视为土壤污染程度的一个重要指标,但实际中重金属总量高低并不能决定重金属的生物有效性,重金属在土壤中的存在形态及比例才是决定其对环境以及周围生态系统造成影响的关键因素^[7]。通过 Tessier 五步逐级提取得到可交换态(S1)、碳酸盐结合态(S2)、铁锰氧化物结合态(S3)、有

机物结合态(S4)和残渣态(S5),分别计算各形态所占百分比,结果如图 1。

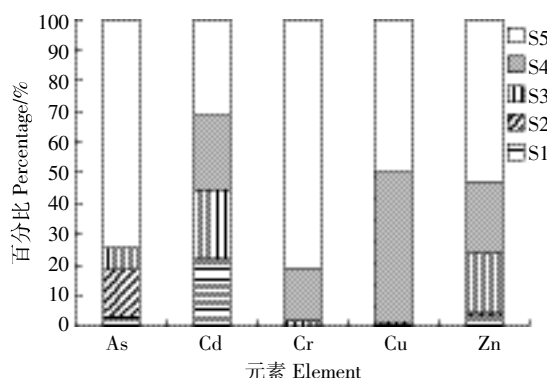


图1 林下参土壤重金属不同形态组成特征

Figure 1 Percentages of heavy metal forms in understory ginseng soils

特定土壤环境中重金属各形态含量百分比能消除土壤中重金属各形态含量随重金属总量增加而增加的影响,可以表征各形态在重金属总量的相对含量大小,能更准确地指示环境污染对土壤的冲击^[23]。土壤中重金属不同形态组成和比例能够直观地反映土壤中重金属的可利用性,特别是可交换态的含量,林下参土壤中 Cd 的有效态占总量百分比最高(22.1%),交换态在土壤生态环境中表现最活跃,易被吸收、吸附、淋溶消失或发生反应与其他形态相互转化,林下参护育过程中存在潜在生态风险。碳酸盐结合态在土壤 pH 较低时易被植物利用,毒性较大的 As、Cd 和 Cr 碳酸盐结合态百分比分别为 15.486%、0%和 0%,表明土壤中只有 As 含量较高,有一定的风险性。铁锰氧化态被专性吸附或共沉淀在土壤中,只有当氧化还原电位较低时才能释放,对植物具有潜在的风险,林下参土壤中铁锰氧化物结合态含量由高到低依次为 Cd、Zn、As、Cr 和 Cu, Cd 最大(22.38%), Cu 最小(0.51%),表明林下参土壤中 Cd 与铁锰氧化物结合较强。有机结合态以 Cu 百分比最高(49.48%), As

表2 土壤中重金属描述性统计($n=24$)

Table 2 Descriptive statistics of heavy metals in understory ginseng soils

元素 Element	单位 Unit	平均值±标准差 A+SD/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	最小值 Min	最大值 Max	变异系数 CV/%	国家一级标准 First level of SSES	国家二级标准 Second level of SSES
砷 As	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	3.640 ± 2.483	0.674	9.355	68.22	15	30
镉 Cd	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.410 ± 0.092	0.284	0.646	22.47	0.20	0.30
铬 Cr	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	43.723 ± 24.470	23.388	105.623	55.97	90	250
铜 Cu	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	13.173 ± 6.162	8.051	32.554	46.77	35	50
锌 Zn	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	69.921 ± 10.188	52.712	93.447	14.57	100	200

最低(未检出)。各金属元素残渣态含量所占百分比相对其他形态要高,其中 As 最高(74.63%),Cd 最低(31.16%)。

2.3 林下参土壤 pH、有机质及重金属总量对重金属形态的影响

土壤 pH、有机质含量及重金属总量是影响重金属各形态的主要因素,通过分析 pH、有机质及重金属总量与各形态相关系数大小能够反映土壤重金属负荷水平对重金属形态的影响。对林下参土壤 pH、有机质及重金属总量与各形态进行相关性分析。

表 3 为土壤 pH 与不同形态重金属含量的简单相关分析,土壤中可交换态 Cu 和 Zn 均与 pH 达极显著负相关($P<0.01$),相关系数分别为 0.522 和 0.741。碳酸盐结合态只有 As 和 pH 呈负相关($P<0.05$)。值得关注的是,毒性较大的元素 Cd 和 Cr 有机结合态与土壤 pH 达极显著正相关。

表 3 土壤 pH 与不同形态重金属含量的相关关系

Table 3 Relationships between pH and different forms of heavy metals in soils

	As	Cd	Cr	Cu	Zn
S1	-0.081	0.301	0.213	-0.522**	-0.741**
S2	-0.464*	0	0	-0.323	0.140
S3	0.119	0.483*	0.186	0.162	0.390
S4	-0.337	0.600**	0.563**	0.610**	0.677**
S5	-0.743**	-0.219	0.239	0.086	0.044

注:**表示在 $P<0.01$ 水平下达极显著相关关系;*表示在 $P<0.05$ 水平下呈显著相关关系。下同。

Note:** shows a highly significant correlation at $P<0.01$,* shows significant correlation at $P<0.05$. The same below.

表 4 为土壤有机质与不同形态重金属的简单相关分析,结果表明有机质仅与 Cd 的可交换态、Zn 的铁锰氧化物结合态达极显著相关关系,相关系数分别为 0.757 和 0.819。

土壤重金属形态分布与其自身特性有关,重金属

表 4 土壤有机质与不同形态重金属含量的相关关系

Table 4 Relationships between organic matter and different forms of heavy metals in soils

	As	Cd	Cr	Cu	Zn
S1	0.241	0.757**	0.396	0.023	-0.215
S2	-0.173	0	0	-0.189	0.291
S3	0.222	0.099	-0.466*	0.16	0.819**
S4	-0.183	0.098	0.059	0.178	0.418*
S5	-0.37	-0.364	-0.202	-0.169	-0.235

总量与各形态相关系数高低能够反映土壤重金属负荷水平对重金属形态的影响(表 5)。重金属总量与 Cd 和 Cr 的有机态和残渣态呈极显著相关关系,其中与 Cr 的相关系数最大为 0.994。对于毒性较大的 As、Cd 和 Cr,重金属全量与 As 的碳酸盐结合态和残渣态达极显著相关,与 As 的有机结合态呈显著相关关系,与 Cd 的铁锰氧化态、有机结合态和残渣态达极显著相关关系,其中铁锰氧化态和有机态的相关系数均大于 0.9,与 Cr 的有机结合态和残渣态也达极显著相关关系,且相关系数大于 0.9,表明全量对 Cd 和 Cr 两种重金属的形态分布具有重要影响作用。

表 5 土壤重金属总量与不同形态间的相关关系

Table 5 Relationships between total contents and different forms of heavy metals

	As	Cd	Cr	Cu	Zn
S1	0.245	0.180	-0.235	-0.347	-0.098
S2	0.883**	0	0	-0.018	0.186
S3	-0.062	0.901**	0.922	0.220	0.326
S4	0.508*	0.911**	0.927**	0.971	0.470*
S5	0.988**	0.486**	0.994**	0.593	0.760**

2.4 林下参土壤中重金属的潜在风险

为了解林下参土壤中重金属的潜在风险状况,利用地累积指数法(Index of Geoaccumulation, I_g)^[24]和潜在生态危害法(The Potential Ecological Risk Index, RI)^[25]对林下参土壤中重金属潜在风险进行评价,土壤中重金属背景值定为野山参土壤中含量平均值,将野山参土壤中重金属含量作为背景值是因为野山参土壤符合作为背景值的两个基本要求:一是野山参土壤是人参生长的最原始条件,二是野山参土壤受人类活动影响小。结果体现了林下参土壤重金属分布差异,同时也能判断出人为活动对林下参土壤的影响,确保结果的可靠性。

2.4.1 地累积指数法

德国学者 Muller 在 1969 年提出的地累积指数法常被用作评价土壤中重金属污染状况,其公式如下:

$$I_g = \log_2 \left[\frac{C_n}{K \times B_n} \right]$$

式中: C_n 为林下参土壤中重金属含量的实测值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; B_n 为野山参土壤中重金属含量的平均值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K 是矫正系数,通常取值 1.5。

通常情况下将地累积指数分为 7 级,地累积指数与环境风险之间对应关系参照 Muller 分级标准^[24],表 6

表 6 林下参土壤中重金属地累积指数与环境风险级别
Table 6 Geoaccumulation index and environmental risk levels of heavy metals in soils

元素 Element	背景值 <i>B_n</i>	林下参土壤 Understory ginseng soil		
		地累积指数 Geoaccumulation index	风险级别 Risk level	风险程度 Risk degree
As	9.036	-1.38	0	无
Cd	0.173	0.55	1	无-中
Cr	25.312	0.73	1	无-中
Cu	12.367	1.48	2	中
Zn	45.379	0.83	1	无-中

显示林下参土壤中重金属污染地累积指数及对应的污染程度,铜风险级别为 2 级,达中等污染水平。毒性较大的 As、Cd 和 Cr 的风险级别分别为 0、1 和 1,表中林下参土壤中 As 没有污染,Cd 和 Cr 可能造成轻度污染。

2.4.2 潜在生态风险指数法

依据瑞典地球化学家 Hakanson 在 1980 年提出的潜在生态指数法对林下参土壤中重金属污染情况进行评价,这也是目前最为常用的土壤污染评价方法。潜在生态风险指数法计算公式如下:

$$RI = \sum E_i = \sum [T_i \times \frac{C_i}{B_i}]$$

式中: C_i 为林下参土壤中重金属含量的实测值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); B_i 为野山参土壤中重金属含量的平均值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); T_i 为毒性系数,取值参照徐争启等^[26]研究结果; E_i 为潜在生态风险单项指数,描述某一重金属危害程度的潜在环境风险程度; RI 为总的生态风险指数,描述某一点多个重金属潜在生态危害系数的综合值。

结合土壤中重金属生态危害系数(表 7),林下参土壤中 Cd 的生态危害指数最高为 71.10,环境风险为中等水平,其他各元素生态危害指数均小于 40,表明林下参土壤仅有低环境风险。危害指数 RI 的值为 85.45,远小于低环境风险限定值 150,表明林下参土壤整体并未受到污染。

表 7 林下参土壤中重金属的生态危害系数及危害指数
Table 7 E_i and RI of heavy metals in soils

元素 Element	实测值 <i>C_n</i>	背景值 <i>B_n</i>	毒性系数 <i>T_i</i>	生态危害系数 <i>E_i</i>	危害指数 <i>RI</i>
As	3.640	9.036	10	4.03	85.45
Cd	0.410	0.173	30	71.10	
Cr	43.723	25.312	2	3.45	
Cu	13.173	12.367	5	5.33	
Zn	69.921	45.379	1	1.54	

3 讨论

土壤中重金属总量一定程度上可以反映重金属积累状况,但是重金属形态组成不同,直接影响其迁移性、生物有效性和毒性^[27-28],需要结合重金属形态分布特征综合考虑土壤中重金属的毒害程度。林下参土壤中重金属 Cd 总量为 $0.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超过国家环境二级标准限值。由于总量并不能明确反映土壤毒性大小,需进一步考证其有效性含量的高低,除土壤中残渣态重金属来源于天然矿物,稳定存在于石英石和粘土等矿物晶格中不能被利用^[29],其他 4 种形态在一定条件下均可利用,将 S1、S2、S3 和 S4 这 4 种重金属形态相加作为有效态,Cd 的有效态含量为 $0.282 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于国家一级标准限值 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,接近国家二级标准限值 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中可交换态含量为 $0.210 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,由此认为可交换态是可利用态的主要存在形式,这与范文宏^[30]在海洋沉积物研究结果一致。不同重金属的 S1、S2、S3 和 S4 分布不同,主要原因是各金属元素与土壤中各组分的亲和势不同^[31],可交换态的重金属主要通过扩散作用和外层络合作用非专性吸附在土壤的表面上,易被植物利用,毒性最强,林下参土壤中 Cd 可交换态的百分比高达 22.1%,也是 Cd 在土壤中毒性较高的原因。

土壤环境是个复杂的生态体系,重金属在该体系中的形态分布及各形态相互转化受土壤理化性状的影响^[32]。林下参土壤 pH 与 Cu 和 Zn 的可交换态呈极显著负相关,表明在酸性土壤中有助于重金属离子的释放和活化^[33],在碱性土壤中这些重金属易形成氢氧化物沉淀而降低可交换态含量。土壤 pH 与土壤中大多数重金属有机态呈显著正相关,原因可能是酸性环境中 H^+ 可以置换出有机结合态中的金属原子,削弱它们固有的结合能力,相反碱性土壤这种置换能力较弱。土壤有机质与重金属形成络合物可影响重金属的迁移转化,进而影响土壤中重金属的形态分布^[34]。土壤有机质与毒性较强的 Cd 的交换态呈显著正相关关系,原因可能是水溶性有机质中有有机酸与土壤中碳酸钙反应,消耗了土壤表面部分吸附重金属离子的点位,从而降低了土壤对重金属离子的吸附,也可能是土壤有机质含有较多活性点位,充当污染物的配位体和迁移位体,从而提高可交换态含量和迁移能力^[35]。此外,林下参土壤中每年会有大量的枯枝落叶补充到土壤中,腐殖质含量较高,而胡敏酸是腐殖质的主要组成部分,胡敏酸含有羧基和苯环等结构且可能是脂

肪族和糖类物质合成的,含有大量可络合重金属的官能团,同时胡敏酸本身也是大分子,具有结合重金属的能力^[36]。

土壤中重金属的潜在生态风险评估能够确定土壤风险状况及其生态效应^[37],林下参土壤中Cd超过背景值达到污染水平。土壤中Cd主要来自土壤母质、大气沉降及周边农作物农药化肥施用,林下参生长在长白山及其余脉上,远离工业园区,且野山参土壤生长背景值Cd并未超标,因此推断周边农作物大量使用农药化肥是林下参土壤中Cd超标的主要原因。地累积指数法(表6)和潜在生态危害法(表7)也证实了林下参土壤中重金属Cd的生态风险性较高。林下参土壤中Cr、Cu、Zn的总量虽然没有超过国家一级标准限值,但是林下参基地中部分样点接近或超过国家一级标准限值。从土壤的形态分布进一步分析可知,这3种元素虽然含量较高,但其有效态百分比较低,地累积指数法分析表明只有Cu为中度环境风险,需要引起重视,其他元素无论形态分布还是环境风险评估均没有达到污染水平。

由于土壤中重金属形态分布是一个动态的过程,包括以物理化学作用驱动机制的解吸过程,土壤中污染水平并不能确定植物中重金属是否超标,林下参种植过程中是否造成Cd超标还需结合林下参特殊生理吸收机制综合考虑,最终保证林下参绿色安全。

4 结论

吉林省抚松县和通化县是林下参主产区,土壤中5种重金属As、Cd、Cr、Cu和Zn含量仅有Cd超过国家土壤二级标准限值,其他重金属均在国家一级标准限值内。林下参土壤中重金属形态分布及风险程度受土壤pH、有机质含量及重金属总量共同影响,其中含量较高的Cu和Zn的总量虽较高,但是有效态含量低;毒性较强的重金属As、Cd和Cr,只有Cd的有效态百分比最高,含量为 $0.282 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超过国家一级标准限值,值得警惕。基于地累积指数法和潜在生态风险指数法的评价揭示林下参土壤中整体虽未受到重金属污染,仍需慎重选地防止造成林下参中重金属Cd的积累。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中国药典 2005 年[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005.
National Pharmacopoeia Committee. Chinese pharmacopoeia 2005 edition[M]. Beijing: Personal Health Press, 2005.
- [2] Kwon K R, Park W P, Kang W M, et al. Identification and analysis of differentially expressed genes in mountain ginseng and mountain wild ginseng[J]. *Journal of Acupuncture and Meridian Studies*, 2011, 4(2): 123–128.
- [3] 刘志, 阮长春, 刘天志, 等. HPLC 法同时测定林下参、鲜人参、生晒参和红参中 14 种人参皂苷[J]. 中草药, 2012, 43(12): 2431–2434.
LIU Zhi, RUAN Chang-chun, LIU Tian-zhi, et al. Simultaneous determination of 14 kinds of ginsenosides in similar wild ginseng, fresh ginseng, white ginseng, and red ginseng by HPLC[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2012, 43(12): 2431–2434.
- [4] Liu C X, Xiao P G. Recent advances on ginseng research in China[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 1992, 36(1): 27–38.
- [5] 孙海, 张亚玉, 宋晓霞. 运用典型相关分析对农田栽参和林下参土壤养分和酶活性的研究[J]. 华北农学报, 2010, 25(增刊): 242–248.
SUN Hai, ZHANG Ya-yu, SONG Xiao-xia. Study on the soil nutrients and enzyme activity of cultivate ginseng soil in the farmland and wild ginseng soil under forest by canonical correlation analysis[J]. *Acta Agricultural Boreali-Sinica*, 2010, 25(Suppl): 242–248.
- [6] 张亚玉, 孙海, 宋晓霞, 等. 林下参根区土壤微生物群落结构的研究[J]. 水土保持研究, 2011, 18(2): 169–173.
ZHANG Ya-yu, SUN Hai, SONG Xiao-xia, et al. Studied on soil microbial community structure about wild ginseng under forest[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2011, 18(2): 169–173.
- [7] 张亚玉, 孙海, 高明, 等. 吉林省人参土壤中重金属污染水平及生物有效性研究[J]. 土壤学报, 2011, 48(6): 1306–1313.
ZHANG Ya-yu, SUN Hai, GAO Ming, et al. Heavy metals pollution level and bioavailability in Jilin Province ginseng soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(6): 1306–1313.
- [8] Sahrawat K L, Wani S P, Pathak P, et al. Managing natural resources of watersheds in the semi-arid tropics for improved soil and water quality: A review[J]. *Agricultural Water Management*, 2010, 97(3): 375–381.
- [9] Yang H S. Resource management, soil fertility and sustainable crop production: Experiences of China[J]. *Agricultural, Ecosystem & Environment*, 2012, 458–459(21): 110–117.
- [10] Chen T B, Zheng Y M, Lei M, et al. Assessment of heavy metal pollution in surface soil of urban parks in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(4): 542–551.
- [11] Guo G H, Wu F C, Xie F Z, et al. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soil from Southwest China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 410–418.
- [12] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan mine, Guangdong, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(5): 588–594.
- [13] Zhang W H, Wu Y X, Simonnot M O. Soil contamination due to E-Waste disposal and recycling activities: A review with special focus on China[J]. *Pedosphere*, 2012, 22(4): 434–455.
- [14] Bai J H, Cui B S, Chen B, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from a typical plateau lake wetland China[J]. *Ecological Modelling*, 2011, 222(2): 301–306.

- [15] Wu X Y, Yang Y F. Heavy metal (Pb, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn and Zn) concentrations in harvest-size white shrimp *Litopenaeus vannamei* tissues from aquaculture and wild source[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011, 24(1):62-65.
- [16] Guala S D, Vega F A, Covelo E F. Heavy metal concentrations in plants and different harvestable parts; A soil-plant equilibrium model[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(8):2659-2663.
- [17] 钱 翌, 张 玮, 冉德超. 青岛城市土壤重金属的形态分布及影响因素分析[J]. 环境化学, 2011, 30(3):652-657.
QIAN Yi, ZHANG Wei, RAN De-chao. The chemical speciation and influencing factors of heavy metals in Qingdao urban soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(3):652-657.
- [18] Liu G N, Tao L, Liu X H, et al. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132:156-163.
- [19] Doelsch E, Deroche B, Kerchove V V D. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal section in tropical soils (Réunion, Indian Ocean)[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(2):286-293.
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.
- [21] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M S. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-850.
- [22] 国家环保局南京环境科学研究所. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
Nanjing Institute of Environmental Science. State Environmental Protection Administration. Science of China National Standards of the Peoples Republic of China (GB 15618—1995). Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [23] Sahquillo A, Lopez-sanchez J F, Rubil R, et al. Use of acertified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 382:317-327.
- [24] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 14(8):108-118.
- [25] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment logical approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [26] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2):112-115.
XU Zheng-qi, NI Shi-jun, TUO Xian-guo, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 31(2):112-115.
- [27] Chaudhui D, Tripathy S, Veeresh H, et al. Mobility and bioavailability of selected heavy metals in coal ash- and sewage sludge-amended acid soil[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44(4):419-432.
- [28] Xian X. Effect of chemical forma of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J]. *Plant and Soil*, 1989, 113(2):257-264.
- [29] 刘晓瑞, 徐 清, 葛晓立, 等. 密云水库沉积物中金属元素形态分析研究[J]. 中国科学 D 辑, 2005, 35(增刊 I):288-295.
LIU Xiao-rui, XU Qing, GE Xiao-li, et al. Distribution of heavy metal in sediment of Miyun Reservoir[J]. *Science in China, Ser D*, 2005, 35(suppl.I):288-295.
- [30] 范文宏, 陈 俊, 王 琼. 胡敏酸对沉积物中重金属形态分布的影响[J]. 环境学报, 2007, 26(2):224-227.
FAN Wen-hong, CHEN Jun, WANG Qiong. Influence of humic acid on species of heavy metals in sediments[J]. *Environment Chemistry*, 2007, 26(2):224-227.
- [31] Hamilton R S, Revitt D M, Warren R S. Levels and physico-chemical associations of Cd, Cu, Pb, and Zn in roadsediment[J]. *Science of the Total Environment*, 1984, 33:59-74.
- [32] Zhou D M, Chen H M, Hao X Z, et al. Fractionation of heavy metals in soils as affected by soil types and metal load quantity[J]. *Pedosphere*, 2002, 12(4):309-319.
- [33] Chuan M C, Liu J C, Shu G Y. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1996, 90(3/4):543-556.
- [34] 孙 花, 谭长银, 黄道友, 等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, 34(4):82-87.
SUN Hua, TAN Chang-yin, HUANG Dao-you, et al. Effects of soil organic matter on the accumulation, availability and chemical speciation of heavy metal[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2011, 34(4):82-87.
- [35] 徐龙君, 袁 智. 外援镉污染及水溶性有机质对土壤中 Cd 形态的影响研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(6):1442-1445.
XU Long-jun, YUAN Zhi. Effect of exogenous cadmium pollution and dissolved organic matter on forms of Cd in soil[J]. *Chinise Journal of Soil Science*, 2009, 40(6):1442-1445.
- [36] Judith V, Lieven B, Ronny B. Cadmium Bioavailability and Accumulation in the presence of humic acid to the Zebra Mussel, *Dressena polymorpha*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(4):1003-1008.
- [37] 章海波, 骆永明, 李志博, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 III: 污染土壤的生态风险评估[J]. 土壤学报, 2007, 44(2):338-349.
ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, LI Zhi-bo, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards III. Ecological risk assessment of polluted soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(2):338-349.