

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202008059

承德中部土壤-黄芩系统重金属生物 有效性及迁移累积特征

贾凤超¹, 卫晓锋¹, 孙厚云^{1,2}, 李多杰¹, 李 健¹

(1. 北京矿产地质研究院有限责任公司, 北京 100012;

2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 土壤重金属含量是影响黄芩产量和质量的重要因素。选取承德市中部金沟屯和五道岭两处黄芩种植示范区为研究区, 采集表层土壤样品 355 件, 黄芩样品 30 件, 重金属形态样品 15 件。在分析土壤 Mn、Zn、Cu、Cr、Cd、As、Pb、Ni、Hg、V、Co、Sb 和土壤有机质含量(SOM)及 pH 值, 黄芩 Zn、Cu、Cr、Co、Cd、Pb、Ni、Hg 和 As 含量基础上, 采用描述性统计、地累积指数、主成分和 RDA 分析、重金属生物富集系数、生物活性系数和迁移系数等方法论述了土壤-黄芩系统重金属生物有效性及迁移累积特征。结果表明: 金沟屯和五道岭区土壤各重金属累积程度总体属无-中度累积水平。五道岭 Cu 和 Hg 累积程度高于金沟屯区, 其它元素累积程度低于金沟屯区。五道岭区表层土壤 Cr、Cu 和 Cd 含量超标率分别为 2.82%、1.69% 和 1.13%; 金沟屯区土壤 Cd、Cr 和 Ni, 五道岭区土壤 Zn 和 Hg 含量超标率均为 0.56%。五道岭区黄芩 Cu 元素含量高于金沟屯区, Co 和 Cu 元素生物富集强度高于金沟屯区, 其它元素含量和生物富集强度则均低于金沟屯区。土壤 Cd 和 Hg 元素生物活性系数相对最高, Ni、Zn 和 Pb 元素次之, Cu、Cr 和 As 生物活性系数相对较低。金沟屯区根系土具有较低的 pH 值和较高的 SOM 含量, 区内黄芩根部 As、Cd、Cr、Ni、Zn 和 Pb 元素 BCF 平均值高于五道岭区, Cu 元素富集强度低于五道岭区。土壤重金属生物有效性和黄芩重金属生物富集强度受土壤 pH 和 SOM 含量影响, 其中 Cd 和 Cu 元素受 SOM 含量影响最为明显。

关键词: 重金属; 土壤; 黄芩; 中药材; 生物有效性; 生物富集系数; 承德

中图分类号: P632⁺1; S154.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2020)06-0142-12

Bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil and *Scutellaria baicalensis* system in Chengde Central Region

JIA Fengchao¹, WEI Xiaofeng¹, SUN Houyun^{1,2}, LI Duojie¹, LI Jian¹

(1. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources Co., Ltd., Beijing 100012, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The heavy metal content in soil environment have an important impact on the quality and yield of Chinese medicinal plant-*scutellaria baicalensis*. A total of 355 soil samples, 30 *scutellaria baicalensis* root samples were collected in two Chinese herbal medicine planting demonstration area of Chengde Central Region and analyzed for Mn, Zn, Cu, Cr, Co, Cd, Pb, Ni, Hg, V, As, Co, Sb, Soil organic matter(SOM) content and speciation of 8 heavy metals (Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Hg, V). The bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil-*scutellaria baicalensis* system was investigated based on descriptive statistical analysis, geological accumulative index, bioconcentration factors and migration factor combing with

收稿日期: 2020-08-14; 修订日期: 2020-09-14

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190822)

第一作者: 贾凤超(1988-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事水工环综合地质调查研究。E-mail: jiafengchao_geo@163.com

通讯作者: 卫晓锋(1981-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事矿产地质和生态地质研究。E-mail: yanchixiaowei@163.com

principal component and redundancy analysis. The results showed that the average accumulation index of surface soil in Jingoutun and Wudaoling area was generally categorized as no accumulation or moderate accumulation. The accumulation of Cu and Hg in the soil of Wudaoling area was higher, while other element lower than that in Jingoutun area. In comparison to China's soil environmental quality standard risk screening values (GB15618—2018), the over-standard rates of Cr、Cu and Cd in Wudaoling area were 2.82% ,1.69% and 1.13% , and the over-standard rates of Cd, Cr and Ni in Jingoutun area and Zn and Hg content in Wudaoling area were 0.56% . The elemental content of *Scutellaria baicalensis* in Jingoutun area was higher than that in Wudaoling area expect Cu and the bioconcentration factor of Co and Cu elements in Wudaoling area is higher than that in Jingoutun area. The migration factor of Cd and Hg were relatively higher, and than the average value of Ni, Zn and Pb were relatively lower, while the bioavailability of Cu, Cr and As were the lowest. The Jingoutun area has lower pH value, higher SOM content in root soil and higher average BCF of As, Cd, Cr, Ni, Zn and Pb in the root of *Scutellaria baicalensis* than that in Wudaoling area. The soil pH and SOM content have an important impact on the bioavailability, bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil- *scutellaria baicalensis* system, while the Cd and Cu bioaccumulation were most affected by soil SOM content.

Keywords: heavy metal; soil; *Scutellaria baicalensis*; Chinese medicinal plant; bioavailability; bioconcentration factor; Chengde

传统中药材作为我国具有国际竞争优势的产业之一,其出色的疗效和饱受质疑的安全问题备受世界关注^[1]。重金属含量超标问题成为中药现代化、国际化的大壁垒^[2]。植物类药材是中药材最重要的组成部分,应用相当广泛,其重金属含量受药材产地、品种、入药部位和炮制方法等众多因素影响。但目前国内药用植物重金属污染与健康风险相关研究仍相对偏少^[3-7]。

承德市中药材种植规模居河北省首位,致力于建设燕山百万亩中药花海示范区,市内中药材种植规模 2020 年已达 666.67 km²,主要种植黄芩、黄芪、桔梗、板蓝根、甘草、柴胡、金莲花、北苍术、苦参和连翘等。承德现有道地大宗药材以黄芩最具盛名,种植面积最大,约占全国出口量的 50%。康乾盛世时承德就设有“皇家药庄”,为清廷特贡“热河黄芩”。黄芩 (*Scutellaria baicalensis*) 属唇形科多年生草本植物,以根入药,具有清热燥湿和泻火解毒等功效,土壤环境重金属含量对黄芩产量和质量具有重要影响^[8-9],也是开展定向栽培、提高中药材品质需要考虑的因素^[10-14]。承德市是我国第二大钒钛磁铁矿基地,区内分布有大量铁矿、金矿、银矿、铜矿、钼矿、铅锌矿和铁矿选冶企业,矿业活动频繁^[15]。矿业采选冶活动对重金属在土壤-黄芩系统中的分配具有重要影响,研究中草药产地土壤重金属累积特征、生物有效性、药用植物重金属富集特征对保障药材安全、指导药材种植规划具有重要意义。

本文选取承德中部金沟屯镇下营子热河中药花海小镇和张百湾镇五道岭村两处黄芩种植示范基地,通

过地累积指数评价土壤重金属总体累积特征,以生物富集系数表征土壤-黄芩根部重金属累积程度,并结合重金属形态分析探讨重金属生物有效性对土壤-黄芩系统重金属分配的影响,为识别土壤重金属污染来源,指导中药材产地土壤环境保护和重金属污染修复提供科学依据,为中药材安全和绿色产业发展提供保障。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于河北省承德市滦平县金沟屯镇下营子村和张百湾镇五道岭村,位于我国黄芩主产区大兴安岭余脉向西南连接燕山山脉北部山地带。本区属半干旱半湿润大陆性季风型燕山山地气候,年平均降水量 351.1 mm,多集中于 6—8 月。金沟屯区出露张家口组安山岩、晶屑凝灰岩、熔结凝灰岩和凝灰质砂岩;五道岭药材基地为新太古代中营子斜长片麻岩。金沟屯区土壤类型为灌丛褐土和粗骨土,五道岭位于滦河干流两侧,土壤类型以褐土为主,河漫滩分布部分潮土,土壤质地以砂质和沙壤质为主。金沟屯和五道岭黄芩种植示范区分别位于承德市御道中药花海示范带和城郊型中药花海示范区上(图 1)。

1.2 样品采集及检测

本次研究共采集表层土壤样品 355 件,黄芩根部样品 30 件,重金属形态分析样品 15 件;其中金沟屯区表层土壤样品 163 件,根系土样品 15 件,黄芩样品 15 件,形态分析样品 8 件;五道岭区表层土壤样品 162 件,根

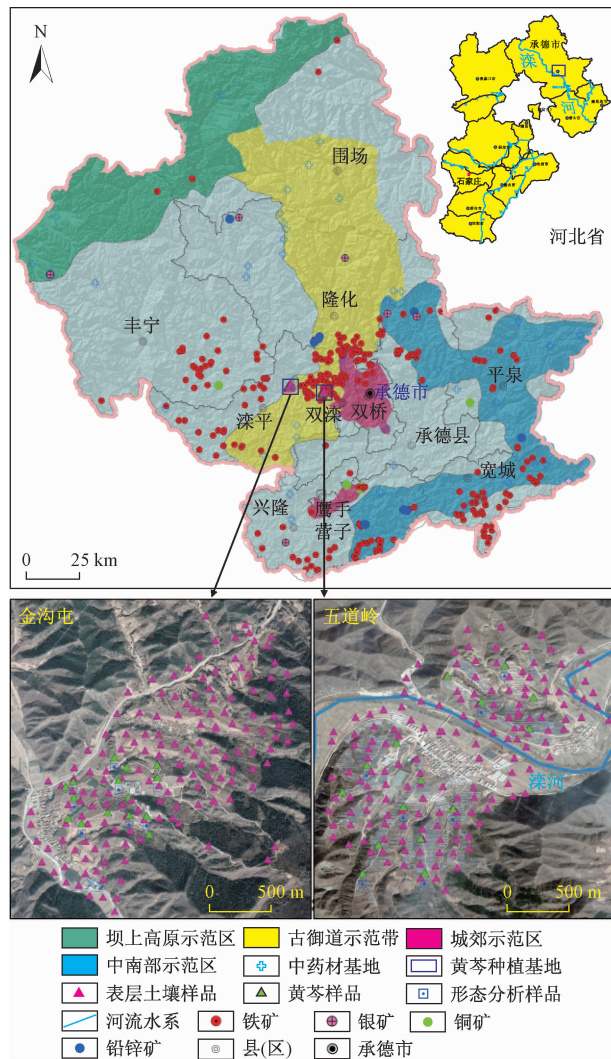


图1 研究区位置和采样点分布图

Fig.1 Geographic location and sampling sites in the study area

系土样品 15 件,黄芩样品 15 件,形态分析样品 7 件,具体采样位置见图 1。土壤(根系土)样品采自 0~20 cm,使用 GPS 结合地形图定点,采用“S”或“X”形采集组合样点进行混合,去除碎石、杂物、植物残体后自然风干,研磨、过筛加工成 200 目进行测试。黄芩样品在以 0.1~0.2 km²单元内选取 5~10 株黄芩根部混合为 1 处样品,室内用自来水快速冲洗 3 遍后,用去离子水再清洗 2 遍,沥干水分后风干送实验室分析测试。

表层土壤和根系土样品测试指标为重金属元素 Mn、Zn、Cu、Cr、Cd、Pb、Ni、Hg、V、Co、Sb 及土壤 pH 和土壤有机质(soil organic matter, SOM),类重金属元素 As;黄芩样品测试指标为 Zn、Cu、Cr、Co、Cd、Pb、Ni、Hg 和 As。土壤和作物样品 As 和 Hg 含量使用氢化物发生原子荧光仪测定, Mn 采用波长色散 X 荧光光谱仪(ARL Advant XP+/2413)测定,其它元素含量使用高

分辨等离子体质谱仪(X series 2 / SN01831C)测定。重金属形态分析按《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)^[16]要求,采用七步顺序提取法(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态、残渣态)按《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD 2005—03)^[17]测试。样品分析按规范要求加 10% 空白样与平行样控制,分析方法准确度和精密度采用国家一级土壤标准物质(GBW07349)控制,各重金属的加标回收率均在国家标准参比物质的允许范围内。

1.3 评价方法

1.3.1 地累积指数

本次研究采用地累积指数法^[18](geo-accumulation index, I_{geo})评价土壤重金属和类重金属元素累积程度,其计算方法为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)] \quad (1)$$

式中: I_{geo} ——地累积指数;

C_n ——沉积物中第 n 种元素的实测含量/(mg·kg⁻¹);

B_n ——第 n 种元素的背景值/(mg·kg⁻¹);

k ——常数,考虑到成岩过程中重金属元素含量自然波动引起的背景值变动系数,本次取值为 1.5。

根据 I_{geo} 的计算结果,重金属的污染累积程度共分为 7 级(表 1)^[8,19]。

表1 Müller 地累积指数分级

I_{geo}	<0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
累积程度	无累积	无-中度累积	中度累积	中-强累积	强累积	强-极强累积	极强累积

1.3.2 重金属生物有效性

通过重金属生物可利用性和迁移能力评价表征重金属的生物有效性^[20-21],采用生物活性系数(MF)表征指数生物可利用性^[22],采用迁移系数(MC)表征重金属的迁移能力大小^[23]。MF 和 MC 计算方法分别为:

$$MF = (F_1 + F_2) / (F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5) \quad (2)$$

$$MC = F_1 / (F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5) \quad (3)$$

式中: F_1 ——重金属可交换态(水溶态和离子交换态之和);

F_2 ——碳酸盐结合态;

F_3 ——铁锰氧化物结合态;

F_4 ——强有机物结合态(腐植酸结合态和强有

机结合态之和);

F_5 ——残渣态。

1.3.3 生物富集系数

采用生物富集系数(B_{CF})评价土壤-黄芩根部系统中的重金属富集程度,其计算方法为:

$$B_{CF} = C_{ip} / C_{is} \quad (4)$$

式中: B_{CF} ——生物富集系数;

C_{ip} ——作物样品中元素 i 的含量;

C_{is} ——土壤样品中元素 i 的含量。

按照生物富集系数的大小,可将作物对土壤元素的摄取强度分为四个等级: $B_{CF} > 1.0$ 时为强烈摄取, $0.1 < B_{CF} \leq 1.0$ 时为中等摄取, $0.01 < B_{CF} \leq 0.10$ 为微弱摄取, $B_{CF} < 0.01$ 时为极弱摄取^[24]。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属累积特征

2.1.1 土壤重金属总体含量特征

对金沟屯和五道岭两研究区表层土壤样品测试数据进行 Kolmogorov-Smirnov 检验与描述性统计,统计信息见表 2。由表 2 可知,金沟屯区表层土壤 pH 范围为 4.98~8.50,平均为 7.17,为中性-偏酸性;五道岭区表层土壤 pH 范围为 4.99~8.73,平均值为 7.91,高于金沟屯区,总体偏碱性。采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[25]中旱地污染筛选值分 pH 范围评价土壤重金属超标情况。金沟屯区表层土壤 Zn、Cu、Pb、As 和 Hg 元素含量均未超重金属风险筛选值标准,Cd、Cr 和 Ni 元素各存在 1 处样品点超标,超标率均为 0.56%,超标倍数分别为 2.11、1.52、1.67 倍。五道岭区表层土壤 Ni、As 和 Pb 元素含量均未超重金属风险筛选值标准;Zn 和 Hg 元素各存在 1 处样品点超标,超标率均为 0.56%,超标倍数分别为 1.05 和 3.70 倍;Cu 和 Cd 元素含量各存在 3 处和 2 处超标点,超标率为 1.69% 和 1.13%;Cr 元素存在 5 处超标点,超标率为 2.82%,超标倍数为 1.15~1.70 倍;五道岭区表层土壤重金属超标程度略高于金沟屯区。

将金沟屯区与五道岭区表层土壤各含量平均值对比可知,金沟屯区表层土壤 SOM、Mn、As 和 Zn 含量显著高于五道岭区,Sb、Cd、Ni、V 和 Co 元素含量略高于五道岭区,而 Cr、Pb、Cu 和 Hg 元素平均含量低于五道岭区。五道岭区元素含量波动高于金沟屯区,表层土壤 Hg 和 Pb 元素含量变异系数(C_v)大于 1.0,分别达 7.512 和 2.930;Sb、SOM、Cr、Cu、Ni 和 Cd 元素含量变异系数亦相对高于金沟屯区对应元素, C_v 值分别为

0.766、0.722、0.694、0.648、0.450、0.445。金沟屯区元素含量总体较为稳定,仅 Hg、SOM 和 Cd 含量波动相对较大,其 C_v 值分别为 0.680、0.597、0.395。

将研究区土壤元素含量与滦河流域重金属地球化学基线值^[8]、河北省土壤重金属背景值^[26]、黄淮海平原土壤生态地球化学基线值^[27]、全国浅层土壤地球化学基线值^[28]进行对比,结果表明:金沟屯区和五道岭区表层土壤 Cu、Cr、Pb、Ni、As 和 Co 平均含量均高于滦河流域基线值,而 Mn 元素平均含量均低于滦河流域基线值。金沟屯区表层土壤 Zn、Cd 和 V 元素平均含量高于滦河流域,五道岭区 Zn、Cd 和 V 元素平均含量低于滦河流域;金沟屯区 Hg 元素平均含量低于滦河流域,五道岭区表层土壤 Hg 平均含量则高于滦河流域。金沟屯区和五道岭区表层土壤 Cu、Cd、Pb、V 和 Co 元素平均含量均高于河北省背景值,Zn、As 和 Sb 元素平均含量均低于河北省背景值。表层土壤 Cr 和 Hg 元素平均含量金沟屯低于河北省背景值,五道岭则高于河北省背景值;Mn 和 Ni 元素平均含量金沟屯高于河北省背景值,而五道岭低于河北省背景值。金沟屯区表层土壤所有元素含量均高于黄淮海平原;除 Cd 和 Hg 元素低于全国浅层土壤基线值外,其它元素均高于全国浅层土壤基线值。五道岭区 Cu、Cr、Pb、Co、Hg 和 Sb 和 SOM 平均含量均高于黄淮海平原表层土壤生态地球化学基线值和全国浅层土壤元素背景值,Mn 和 Cd 元素平均含量则均低于黄淮海平原和全国浅层土壤;Ni、As 和 V 元素平均含量高于全国浅层土壤背景值,低于黄淮海平原基准值;Zn 元素含量与黄淮海平原基准值和全国浅层土壤背景值较为相近。

2.1.2 土壤重金属累积特征

以滦河流域土壤重金属地球化学基线值^[8]为标准计算除 Sb 以外元素地累积指数,以黄淮海平原 Sb 元素生态地球化学基线值^[27]为标准计算土壤 Sb 元素累积程度,得到金沟屯和五道岭表层土壤各元素地累积指数各等级所占百分比统计图(图 2)。金沟屯表层土壤 12 种重金属元素总体累积程度由强至弱依次为: Ni > Cr > As > Cu > Sb > Co > Pb > Zn > Cd > V > Mn > Hg,所有元素地累积指数平均值($I_{geo-ave}$)均小于 1.0(表 1),总体属无-中度累积水平。五道岭表层土壤重金属总体累积程度为: Cu > Cr > Ni > As > Sb > Co > Hg > V > Pb > Cd > Zn > Mn, Cu 元素 $I_{geo-ave}$ 值为 1.016,总体为中度累积水平,其他元素 $I_{geo-ave}$ 均小于 1.0,属无-中度累积。除 Cu 和 Hg 元素外,金沟屯区其他重金属累积强度总体均高于五道岭区。

表 2 不同研究区表层土壤重金属及 SOM、pH 值含量统计表

Table 2 Contents of heavy metals, SOM and pH in surface soil samples of different area

分区		Mn	Zn	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni	As	Hg	V	Co	Sb	SOM	pH
金沟屯	Min	393.70	54.67	9.32	0.06	20.74	15.04	9.84	3.18	0.01	27.83	3.95	0.36	0.21	4.98
	Max	2 075.00	256.10	41.25	0.63	228.36	42.21	116.90	21.41	0.20	161.20	38.56	1.66	6.63	8.50
	Mean	707.96	77.02	24.98	0.13	67.44	24.39	34.26	11.34	0.03	84.85	14.24	1.05	0.49	7.17
	C_v	0.26	0.30	1.19	0.39	0.29	0.15	0.32	0.24	0.68	0.22	0.32	0.23	1.60	0.13
	$I_{geo-ave}$	0.46	0.63	0.91	0.59	0.95	0.64	0.98	0.94	0.359	0.55	0.64	0.85	—	—
五道岭	Min	313.60	27.44	11.94	0.04	20.53	8.94	4.48	1.81	0.01	29.61	5.26	0.19	0.18	4.99
	Max	1 191.00	209.10	207.40	0.38	411.62	1069.00	122.20	19.14	8.87	206.60	38.42	9.50	5.85	8.73
	Mean	561.70	63.13	29.33	0.11	73.31	28.00	30.69	9.13	0.09	79.04	13.51	0.91	1.16	7.91
	C_v	0.24	0.30	0.65	0.45	0.694	2.93	0.45	0.33	7.51	0.30	0.37	0.77	0.72	0.09
	$I_{geo-ave}$	0.12	0.33	1.02	0.35	0.934	0.40	0.77	0.58	0.48	0.43	0.55	0.55	—	—
滦河流域		754.78	72.65	19.59	0.122	50.78	23.31	24.99	8.53	0.027	84.68	13.10	—	—	—
河北省		608.00	78.40	21.80	0.094	68.30	21.50	30.80	13.60	0.036	73.20	3.91	1.22	—	—
黄淮海平原		705.00	62.00	23.00	0.113	66.00	22.00	32.00	11.00	0.020	82.00	12.00	0.85	0.26	8.61
全国浅层土壤		569.00	66.00	21.00	0.137	53.00	22.00	24.00	9.00	0.026	70.00	11.00	0.73	0.60	8.00

注: Min 表示最小值; Max 表示最大值; Mean 表示均值; C_v 表示变异系数; 重金属元素含量单位为 mg/kg, SOM 单位为 wt%, pH 无量纲。

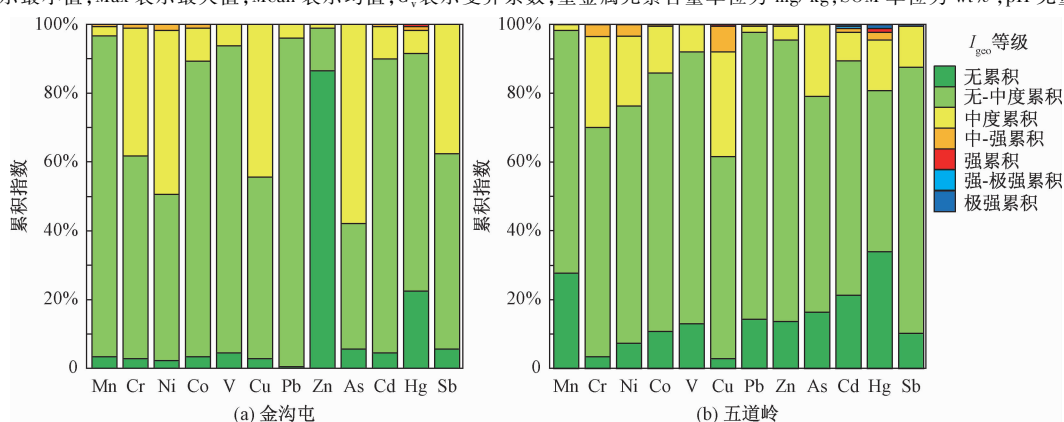


图 2 土壤重金属地累积指数分级统计

Fig. 2 I_{geo} grading of soil heavy metals content

金沟屯区表层土壤 V、Cu、Pb、Zn、As 和 Sb 元素地累积程度均为中度累积以下水平 ($I_{geo} < 2$), 元素地累积程度属无-中度累积 ($I_{geo} < 1$) 以下水平样品分别占比 93.82%、55.62%、96.07%、98.88%、42.13% 和 62.36%; Cu 和 As 属中度累积水平样品占比较高, 分别为 44.38% 和 57.87%。Ni、Cr、Co、Cd 和 Mn 元素分别存在 3, 2, 2, 1, 1 处样品达中-强累积, 其余则均属中度累积以下水平, 其中 Cr 和 Ni 各有 37.08% 和 47.75% 样品属中度累积, Mn、Co 和 Cd 元素属无-中度累积以下水平样品占比达 96.63%、89.33% 和 89.89%。Hg 元素总体属无-中度累积水平, $I_{geo} < 1$ 样品占比为 91.57%; 但存在 1 处样品达强累积, 2 处样品为中-强累积水平, 占比分别为 0.56% 和 1.12%。

五道岭区表层土壤元素地累积指数分级相对分散, 与重金属元素含量波动范围较大有关。表层土壤 Mn、V 和 As 元素地累积程度均为中度累积以下水平,

属无-中度累积以下水平样品占比分别为 98.31% 和 79.10%。Pb、Zn 和 Co 元素总体属无-中度累积, $I_{geo} < 1$ 样品占比分别为 96.61%、95.48% 和 85.88%, 属中-强累积样品各仅有 1 处, 占比均为 0.56%。Ni 和 Co 元素各存在 6 处样品达中-强累积, 占比均为 3.39%, 属中度累积样品则分别占 20.34% 和 25.99%。Cu、Cd、Hg 和 Sb 总体属无-中度累积, 但存在强累积-极强累积点零星分布。Cu 元素属中-强累积和强累积样品占比分别为 7.34% 和 0.56%, 0.56% 样品 Sb 属强-极强累积。Cd 元素各有 2, 1, 1 处样品达中-强累积、强-极强累积和极强累积, 占比分别为 1.13%、0.56% 和 0.56%。Hg 元素达强累积水平以上样品占比相对最高, 为 2.26%, 其中强累积点和极强累积点样品占比均为 1.13%, 另有 2.26% 样品属中-强累积。

2.1.3 土壤重金属元素相关关系

通过主成分分析判断重金属元素含量、pH 和 SOM 含量的相关关系, 辨识重金属污染源^[3,19]。由

金沟屯和五道岭表层土壤 14 项指标进行主成分分析,各提取 2 个主成分,金沟屯区表层土壤主成分 PC1 和 PC2 特征值方差分别为 37.01% 和 16.85%,五道岭区 PC1 和 PC2 特征值方差分别为 38.73% 和 18.35%,可有效解释分析变量,代表性较高。由主成分载荷图(图 3)可知,金沟屯区表层土壤 Cr、Ni、Co 和 V 为一组,相关性较高;Cu、Mn 和 Zn 元素为一组,Cd 和 SOM 为一组,As 和 Sb 为一组,元素含量相关程度较高。五道岭表层土壤 Cr、Ni、Co、V、Cu、Mn 和 Zn 元素为一组,Cd 和 SOM 为一组,Pb 和 Hg 为一组,组内元素总体相关性较高。

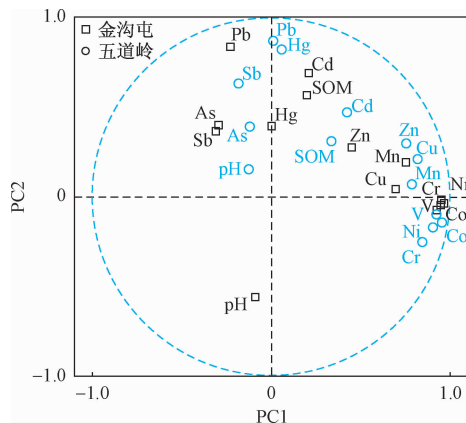


图 3 表层土壤重金属主成分载荷

Fig. 3 Factor loading analysis of heavy metals in surficial soils

由元素相关系数矩阵(表 3)可知,金沟屯和五道岭区表层土壤铁族元素(Cr、Ni、Co、V 和 Mn)与 Cu 呈正相关关系。金沟屯表层土壤 Cr 元素与 Ni、Co 和 V 相关系数分别为 0.975, 0.894, 0.897, V 和 Cu、Cr、Ni 元素相关系数为 0.776, 0.897 和 0.897, Ni 元素和 Mn、Co、Cu 元素相关系数分别为 0.656, 0.901, 0.712, Co 元素和 Mn、Cu 元素相关系数分别为 0.683 和 0.725,呈显著的正相关关系。五道岭表层土壤 Co 和 Mn、Zn、Cr、Ni 和 V 相关系数分别为 0.681, 0.563, 0.828, 0.934 和 0.935, V 和 Mn、Ni 相关系数分别为 0.644 和 0.916, Ni 和 Mn、Cr 元素相关系数分别为 0.645 和 0.909, Mn 和 Cr 相关系数为 0.574, Cu 和 Zn 相关系数为 0.591。金沟屯区和五道岭位于红旗一大庙一周台子钒钛磁铁矿矿集区,金沟屯张家口组火山岩为钒钛磁铁矿矿体围岩,五道岭斜长片麻岩为张百湾一周台子一带铁矿矿体外围赋矿体,两研究区表层土壤铁族元素及其伴生矿物 Cu 和 Zn 元素呈显著正相关关系与钒钛磁铁矿高地质背景有关。张家口组火

山岩和五道岭斜长片麻岩除含钒钛磁铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿等矿物外,还含少量黄铜矿,且斜长片麻岩黄铜矿含量相对高于张家口组凝灰岩、安山岩和流纹岩。土壤矿物组成中钛铁矿、磁铁矿含量相对较高,且存在部分黄铜矿。钒钛磁铁矿化成分为 Fe、TiO₂、V₂O₅、Ni、S 和 P,磁铁矿矿物晶体中 Fe 的类质同像代替有 V、Mn、Zn、Ni、Co、Cr 和 Cu 等,岩石风化成壤使得研究区表层土壤 V、Co、Cr 和 Cu、Zn 和 Mn 元素含量相对较高,且呈显著相关关系^[29]。

土壤有机质对 Cd、Pb 和 Zn 元素含量具有重要影响,金沟屯区土壤 Cd 和 Pb、SOM 相关系数分别为 0.516 和 0.510,五道岭区土壤 SOM 和 Cd、Zn 元素相关系数分别为 0.695 和 0.458,与有机质对 Cd、Pb 和 Zn 吸附作用有关^[24]。Sb 元素具有亲硫性和亲铜性,化学性质与 As 类似,研究区土壤 Sb 含量与 As 和 Cu 及主要以低温金属硫化矿物方铅矿和闪锌矿存在于岩土中的 Pb 和 Zn 元素相关程度较高^[30],金沟屯区土壤 Sb 与 As 含量相关系数为 0.701, Sb 与 Cu 和 Pb 相关系数为 0.358 和 0.387;五道岭区土壤 Sb 含量与 Hg、Cu、Pb 和 Cd 相关系数分别为 0.935, 0.626, 0.934 和 0.403,呈显著正相关关系。五道岭区位于滦平县与双滦区接壤带,靠近双滦区冶炼厂集中区,为城郊型中药花海和光伏产业示范区,黄芩种植于光伏板之下;与此同时,滦河及沿河公路由基地中部穿过,河道两侧河漫滩分布潮土,对重金属形态和生物有效性有显著影响。五道岭存在 Pb、As、Sb、Cd 和 Hg 含量超标点零星分布,其污染累积成土母岩、农业活动、交通运输、光伏产业和铁矿冶炼烟尘干湿沉降等因素共同作用影响。

2.2 土壤重金属赋存形态特征

8 种重金属水溶态含量占比均较小, Hg、Cu、As 和 Hg 元素水溶态比例相对较高,分别为 4.98%、0.69%、0.50% 和 0.22%;其它元素水溶态平均占比均小于 0.20%, Pb 和 Cr 元素水溶态平均占比相对最小,平均为 0.15% 和 0.12%。Hg 元素离子交换态占比较其它元素高出约 1 个数量级,为 13.95%; Cd、Ni、Zn 和 Pb 离子交换态占比分别为 2.24%、1.88%、1.84% 和 1.49%。Cd 元素碳酸盐结合态平均占比显著高于其它元素,为 24.66%;其次为 Hg、Ni、Zn 和 Pb,平均占比分别为 5.32%、3.66%、3.14% 和 2.15%,其它元素碳酸盐结合态占比则均小于 2.00%。Hg、As、Cu 和 Zn 元素腐殖酸结合态平均占比相对较高,分别达 19.24%、12.07%、8.31% 和 5.31%;其次为 Cd 和 Pb,平均占比为 5.08% 和 4.08%。Pb、Ni、Hg 和 Cd 元素

表 3 不同研究区表层土壤重金属含量相关系数矩阵

Table 3 Correlation coefficient matrix of heavy metals content in surface soil samples of different area

		五道岭													
	Mn	Zn	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni	As	Hg	V	Co	Sb	SOM	pH	
金沟屯	Mn	0.540 *	0.333	0.461	0.574 *	0.425 **	0.645 *	0.193	0.430 **	0.644 *	0.681 *	0.418 **	0.274	0.309 **	
	Zn	0.425	0.591 *	0.492	0.443	0.186	0.495	0.373 **	0.179	0.555 *	0.563 *	0.134	0.458	-0.192	
	Cu	0.327	0.139	0.454	0.336	0.735 *	0.384	-0.197	0.740 *	0.468	0.525 *	0.626 *	0.282	-0.192	
	Cd	0.422	0.264	0.461 **	0.080	0.433	0.143	0.119	0.424	0.175	0.210	0.403	0.695	0.451 **	
	Cr	0.640 *	0.286	0.697 *	0.129	0.153	0.909 *	-0.165	0.217 **	0.800 *	0.828 *	-0.136	0.437 **	-0.078	
	Pb	0.310 **	0.313	-0.027	0.516 *-0.257	-0.090	0.320 **	0.995 *-0.081	0.237 **	0.934 *	0.075	-0.078			
	Ni	0.656 *	0.284	0.712 *	0.148	0.975 *-0.227	0.480 **	0.159	0.916 *	0.900 *-0.095	0.051	0.394 **			
	As	-0.247	-0.264	0.188	0.238 **	-0.134	0.244	-0.107	0.219 **	0.197	-0.065	0.237	-0.092	0.347	
	Hg	0.465 **	0.350 **	0.381 **	0.179	0.359 **	0.190	0.332 **	0.381 **	0.184	-0.039	0.935 *	0.078	-0.092	
	V	0.561 *	0.289	0.776 *	0.236 **	0.897 *-0.283	0.897 *	-0.055	0.352 **	0.956 *	0.215 **	0.114	0.337 **		
	Co	0.683 *	0.366	0.725 *	0.137	0.894 *-0.193	0.901 *	-0.237	0.447 **	0.930 *	0.136	0.158	0.321 **		
	Sb	-0.350	-0.297	0.358	-0.086	-0.175	0.387	-0.137	0.701 *	0.123	0.162	-0.199	-0.121	0.481 **	
	SOM	0.168	0.253	-0.067	0.510	0.166	0.218	0.112	0.461 **	0.276	0.117	0.136	-0.173	-0.211	
pH	-0.146	0.407 **	0.467 **	-0.132	0.296 **	-0.308	-0.084	-0.170	-0.100	0.283 **	0.387 **	-0.245	-0.219		

注: **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; *表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

铁锰氧化态含量平均占比较高,分别为 22.09%、17.57%、11.02% 和 10.98%;其次为 Cu 和 Zn,占比为 8.48% 和 7.60%。Hg、Ni、Cd 和 Cr 强有机结合态含量占比相对较高,分别为 16.90%、7.17%、4.24% 和 3.85%。Cr、As、Cu 和 Zn 元素形态以残渣态为主,占比分别为 89.42%、84.87%、80.63% 和 79.88%;其次为 Pb 和 Ni,平均占比为 68.62% 和 67.28%。

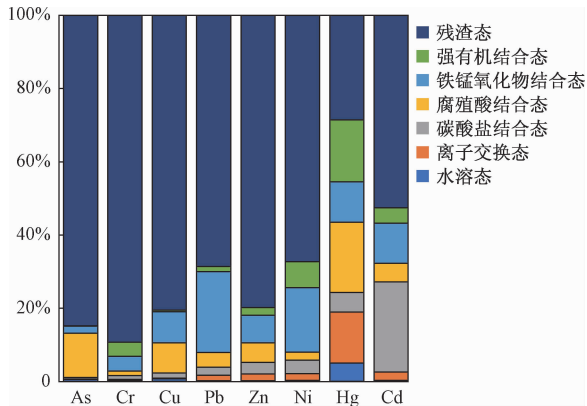


图 4 土壤重金属赋存形态分布特征

Fig. 4 Chemical fractions of heavy metals in soil samples

重金属 7 种化学形态中,水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态 3 种形态为生物有效组分,可迁移性最强,易被植物利用;腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态和强有机结合态为潜在生物有效组分,受环境介质酸碱度影响较大,在强酸性环境下可被植物利用^[24]。由图 5 知,土重金属生物有效含量,即生物活性系数 MF 大小关系为 Cd > Hg > Ni > Zn > Pb > Cu > Cr > As;其中 Cd 和 Hg 元素有效态含量占比较高,分别为 27.13% 和

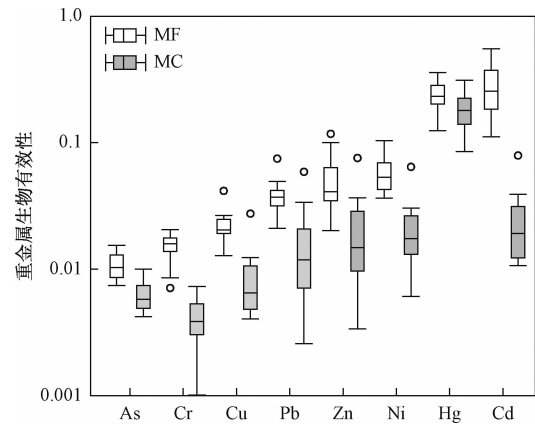


图 5 土壤重金属生物活性系数与迁移系数统计

Fig. 5 Migration factor and migration coefficient of heavy metals in soil samples

24.25%;其次为 Ni、Zn 和 Pb,占比分别为 5.74%、5.16% 和 3.79%;Cu、Cr 和 As 生物活性系数较低,分别为 2.21%、1.55% 和 1.06%。重金属迁移系数 MC 大小关系为 Hg > Cd > Ni > Zn > Pb > Cu > As > Cr;Hg 迁移系数相对最高,平均为 18.93%;其次为 Cd、Ni、Zn 和 Pb,迁移系数分别为 2.47%、2.07%、2.02% 和 1.63%;Cu、As 和 Cr 迁移系数平均值则分别为 0.84%、0.62% 和 0.46%。Pb、Ni、Cd 和 Cu 潜在生物有效形态占比较为接近,分别为 27.60%、26.99%、21.30% 和 17.22%,而 Zn、As 和 Cd 则分别占比 14.96%、14.07% 和 9.08%。

2.3 黄芩重金属含量富集特征

2.3.1 黄芩重金属含量特征

现有中医药-中药材重金属限量标准主要对药材中

Pb、As、Cd、Cu、Hg 及这 5 类重金属总量进行了限定,由黄芩根部重金属含量分析统计(表 4)可知,金沟屯和五道岭黄芩根系中 Zn 和 Cu,铁族元素 Ni、Cr、Co 元素含量相对较高;Pb、As 和 Cd 元素含量相对较低。五道岭

黄芩根部除 Cu 元素含量高于金沟屯区黄芩外,其它元素含量均低于金沟屯区。根据“药用植物及制剂外经贸绿色行业标准(WM/T2—2019)”^[31],两基地黄芩样品 5 种重金属总量及单项含量均未超出标准限值。

表 4 不同研究区黄芩根部重金属含量

Table 4 Heavy metals content in *Scutellaria baicalensis* of different area

分区	项目	总重金属	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
金沟屯黄芩	Min	4.305	0.770	0.108	1.258	3.975	12.320	0.065	0.011	0.095
	Max	17.662	5.937	0.525	5.784	17.300	31.440	0.379	0.140	0.527
	Mean	9.703	2.326	0.251	2.813	9.233	18.820	0.187	0.042	0.241
	C _v	0.405	1.616	0.446	0.527	0.426	0.241	0.426	0.818	0.555
五道岭黄芩	Min	7.418	0.422	0.107	1.043	7.065	11.160	0.050	0.006	0.054
	Max	16.941	3.417	0.444	2.707	16.600	17.790	0.402	0.041	0.273
	Mean	10.984	1.349	0.231	1.657	10.710	14.626	0.149	0.016	0.128
	C _v	0.260	0.726	0.477	0.334	0.265	0.162	0.767	0.539	0.474
对照标准	WM/T2—2019	20	—	—	—	20.0	—	2.0	0.3	5.0
	健康风险评价(张爱琛)	—	0.5	—	24.1	48.1	361.0	0.2	1.2	28.5
	ISO(中药材)	—	—	—	—	—	—	4.0	2.0	10.0
	美国(草药)	10~20	—	—	—	—	—	3.0	—	3~10
	加拿大(草药)	—	—	—	—	—	—	5.0	0.3	10
	日本(生药)	50	—	—	—	—	—	2.0	—	20
	韩国(植物性生药)	30	—	—	—	—	—	3.0	0.3	5.0
	欧盟(草药)	—	—	—	—	—	—	—	0.3	10

注:Min 表示最小值;Max 表示最大值;Mean 表示均值;C_v表示变异系数;元素含量单位为 mg/kg。

与现有黄芩重金属研究和 WHO、ISO 及世界主要中药材贸易国标准进行对比(表 4),金沟屯黄芩和五道岭黄芩 Cr、Cu 和 Zn 平均含量分别为 1.349、10.710 和 14.626 mg/kg,均显著低于全国不同产地 92 件黄芩样品 Cr、Cu 和 Zn 的平均含量(12.54、23.09、28.98 mg/kg^[11])。两研究区黄芩根部总重金属总量均在美国草药、日本生药和韩国植物性生药重金属总量限值要求内,Cu、Cd 和 Pb 含量亦均低于国际标准化组织 ISO、WHO、美国、加拿大、日本、韩国、欧盟对草药或植物性生药的重金属限值要求^[32-33]。与张爱琛等^[7]基于健康风险评价确定的黄芩重金属的安全限值进行对比,研究区黄芩样品 Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 元素含量均未超出健康风险评价安全限值;两区均有部分样品 Cr 和 As 超出安全限值标准,除五道岭 1 处样品 Cr 未超标外,其余 29 件样品 Cr 含量均高于安全限值标准,金沟屯和五道岭区分别有 33.33% 和 20.00% 样品 As 含量超过安全限值标准。

2.3.2 土壤-黄芩重金属生物富集特征

采用生物富集系数表征黄芩根部重金属元素的富集程度,根据生物富集系数统计箱线图(图 6)显示,金沟屯区根系土-黄芩微量元素 BCF 值 Cd>Cu>Zn>Ni>Cr>Co>As>Pb。Cd、Cu 和 Zn 元素 BCF 平均值分别为 0.385、0.363、0.265,表现为中等摄取。Ni 元素

BCF 范围为 0.038~0.179,平均为 0.086;Cr 元素 BCF 范围为 0.010~0.105,平均值为 0.037,表现为微弱-中等摄取。黄芩根部对 Co 和 As 元素表现为微弱摄取,对 Pb 元素表现为极微弱-微弱吸收,各元素 BCF 平均值分别为 0.011。五道岭区根系土-黄芩微量元素 BCF 值 Cu>Zn>Cd>Ni>Cr>Co>As>Pb,Cu、Zn 和 Cd 元素 BCF 平均值分别为 0.457、0.252 和 0.174,表现为中等摄取。Ni、Cr 和 Co 元素 BCF 范围分别为 0.032~0.086、0.007~0.017 和 0.010~0.036,均表现为微弱摄取。Pb 元素表现为极微弱-微弱摄取。

五道岭区黄芩除 Co 和 Cu 元素生物富集强度高于金沟屯外,其它元素 BCF 值排序基本与金沟屯区一致,但富集强度低于金沟屯区。五道岭区土壤 As、Cd、Ni、Zn 和 Co 含量低于金沟屯区,Cr、Pb 和 Cu 含量高于金沟屯区,但五道岭 Co 元素生物富集强度高于金沟屯区,Cr 和 Pb 生物富集强度低于金沟屯区,表明土壤-黄芩系统重金属元素传导继承性既受土壤元素丰度影响,也受黄芩自身对不同元素的吸收特性以及重金属生物有效性和酸碱度等理化性质的影响。

2.4 土壤-黄芩重金属迁移转化影响因素讨论

由重金属生物有效态含量-黄芩根部重金属相关关系图(图 7)可知,除 Pb 元素外,金沟屯黄芩根部重

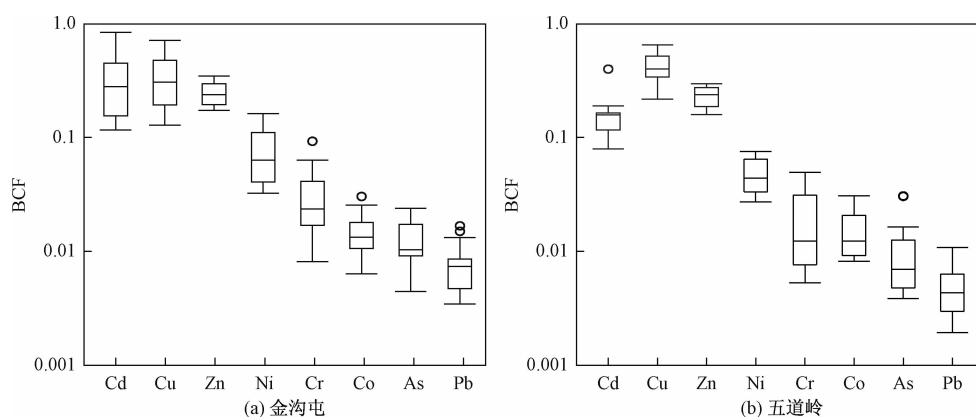


图6 土壤-黄芩根部元素生物富集系数分布箱线图

Fig. 6 Statistical boxplot of bioconcentration factor in soil-*Scutellaria baicalensis* system

金属元素含量均高于根系土中重金属生物有效态含量,其中黄芩根部 Cu 和 Zn 含量平均为根系土中 Cu 和 Zn 生物有效态含量的 20.29 和 5.68 倍。五道岭区处 Pb 和 Cd 元素外,其它元素黄芩根部含量均高于根系土中元素生物有效态含量。黄芩根部 Cu、Ni 和 Zn 含量平均为根系土中 Cu、Ni 和 Zn 生物有效态含量的 23.10、23.10 和 6.89 倍。五道岭区 Cu、Ni 和 Zn 元素黄芩含量与根系土生物有效态含量比值高于金沟屯区,其它元素则低于金沟屯区。如图 7 所示,金沟屯和五道岭黄芩根部 As 生物有效态含量与根系土 As 含量呈负相关关系,黄芩根部 Cd 和 Pb 生物有效态含量与根系土 Cd 和 Pb 含量呈正相关关系;金沟屯黄芩根部 Cr、Cu 和 Ni 含量与根系土对应元素生物有效态含量呈正相关关系,而五道岭区黄芩根部 Cr、Cu 和 Ni 含量与根系土对应元素生物有效态含量则呈负相关关系。黄芩根部对重金属的吸收富集一方面与重金属生物有效含量相关,亦与土壤理化性质 pH、SOM 含量和黄芩元素吸收特性密切相关。

金沟屯区根系土 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 元素总量均高于五道岭区,但 As、Cd 和 Cr 生物有效态含量低于五道岭区,Cu、Ni、Zn 和 Pb 生物有效态含量低于金沟屯区。可能与土壤 pH 与有机质 SOM 含量对黄芩根部重金属吸收的影响有关。图 7(h) 黄芩根部元素含量与根系土 pH 和 SOM 含量 RDA 分析^[6]表明,黄芩根部 Cd、Pb、Ni 和 Zn 含量与土壤 SOM 含量呈正相关关系,相关系数分别 0.311、0.370、0.263 和 1.222 ($P < 0.05$),pH 和 Cr、Co 和 Ni 呈一定程度正相关关系,与 Pb 和 Cd 呈负相关关系。黄芩根部对 Cd、Pb 和 As、Cu 和 Zn、Cr、Co 和 Ni 吸收具有协同作用;铁族元素 Cr、Co 和 Ni 吸收能促进根系对 As 的吸收,抑

制根系对 Cu 的吸收。

土壤 pH 降低会使腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态和强有机结合态等潜在生物有效组分从土壤中解吸,使得重金属迁移活性增强;随着土壤 pH 值的降低,重金属的生物有效态组分会明显地增加^[23]。pH 呈碱性条件下,土壤中黏粒矿物和有机质表面的负电荷减少,降低了 H^+ 对重金属元素的吸附位点竞争,从而降低了重金属的生物有效性。土壤有机质包括腐殖质、生物分子等可溶有机质和大的动物和微生物分泌液等不可溶有机质,土壤 SOM 可溶低分子有机物能与重金属形成螯合物,提高 Cd、Pb 和 Zn 的重金属生物有效性,而不溶性有机质与重金属形成螯合物,限制了重金属迁移活性^[34-35]。叶俊文^[36]研究表明,土壤 SOM 含量升高时,Cu 可交换态含量明显减小。与此同时,黄芩根际会产生根系分泌物能够活化和富集一部分重金属元素成为有效态,从而被黄芩吸收利用^[12]。

金沟屯根系土 pH 范围为 6.37 ~ 8.36,平均为 7.79;五道岭根系土 pH 范围为 8.22 ~ 8.52,平均为 8.37;金沟屯和五道岭根系土 SOM 平均为 1.13% 和 0.79%,金沟屯区根系土具有较低的 pH 值和较高的 SOM 含量,故金沟屯区黄芩根部 As、Cd、Cr、Ni、Zn 和 Pb 生物富集系数 BCF 值高于五道岭区,Cu 元素富集强度低于五道岭区。

3 结论

(1) 金沟屯区表层土壤 Cd、Cr 和 Ni 元素含量超标率均为 0.56%,五道岭区表层土壤 Zn 和 Hg 元素含量超标率均为 0.56%,Cr、Cu 和 Cd 元素含量超标率分别为 2.82%、1.69% 和 1.13%。金沟屯土壤重金属

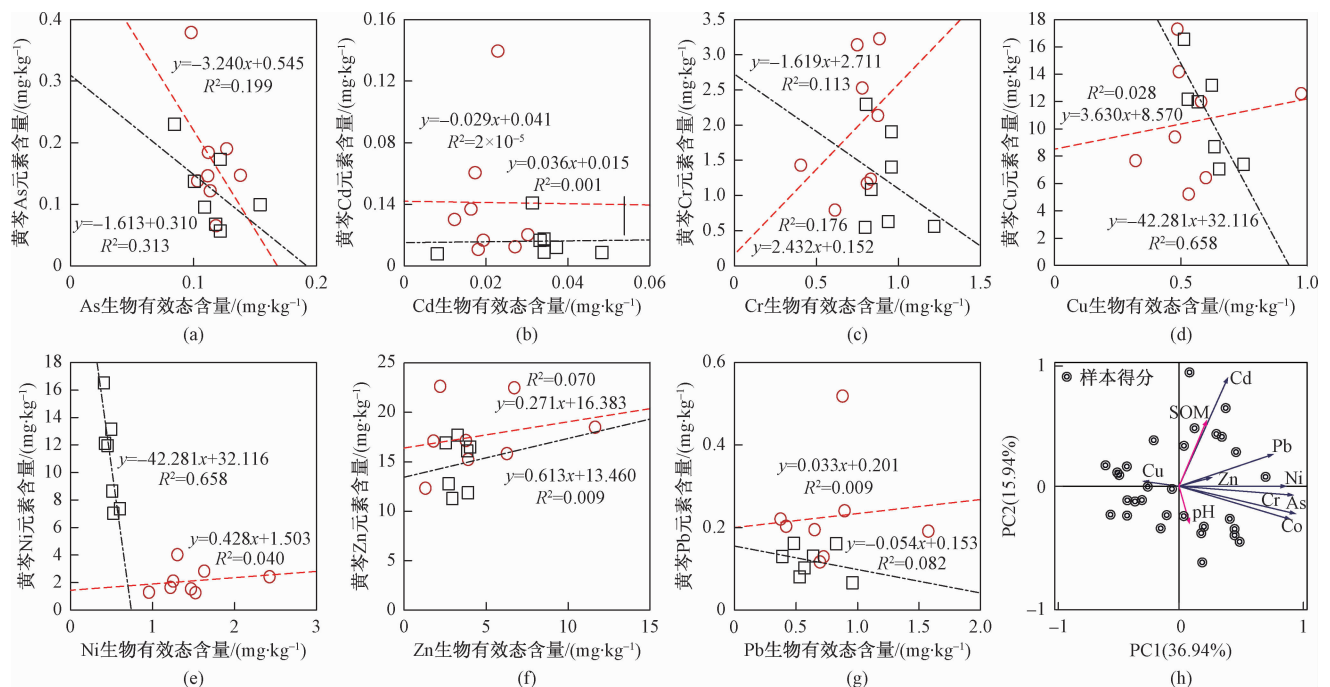


图7 土壤重金属生物有效组分与黄芩重金属含量相关关系图

Fig. 7 Relationships between bioavailable forms in soil and concentrations in *Scutellaria baicalensis* of heavy metals

地累积程度由强至弱为: Ni > Cr > As > Cu > Sb > Co > Pb > Zn > Cd > V > Mn > Hg, 各元素总体属无-中度累积水平; 五道岭土壤重金属累积程度 Cu > Cr > Ni > As > Sb > Co > Hg > V > Pb > Cd > Zn > Mn, 其中 Cu 和 Hg 元素累积程度高于金沟屯区, 其它元素则低于金沟屯区。五道岭存在 Pb、As、Sb、Cd 和 Hg 含量超标点零星分布, 土壤受工矿活动和交通运输等人为活动影响强于金沟屯区。

(2) 金沟屯黄芩重金属含量为: Zn > Cu > Ni > Cr > Co > Pb > As > Cd, 五道岭区黄芩则为: Zn > Cu > Ni > Cr > Co > As > Pb > Cd。五道岭黄芩根部除 Cu 元素含量高于金沟屯区外, 其它元素含量均低于金沟屯区, 黄芩样品 5 种重金属总量及单项含量均未超标。五道岭区黄芩 Co 和 Cu 元素生物富集强度高于金沟屯, 其它元素富集强度低于金沟屯区。

(3) 土壤 Cd 和 Hg 元素生物活性系数分别为 27.13% 和 24.25%, 相对最高; Ni、Zn 和 Pb 生物活性系数平均分别为 5.74%、5.16% 和 3.79%, Cu、Cr 和 As 生物活性系数相对较低。土壤重金属生物有效性和黄芩重金属生物富集强度受土壤 pH 和 SOM 含量影响, 其中 Cd 和 Cu 元素受 SOM 含量影响最为明显。

参考文献 (References):

[1] 郭兰萍, 周利, 王升, 等. 《中医药-中药材重金属

限量中药材重金属限量》ISO 国际标准下中药材重金属污染现状与分析[J]. 科技导报, 2017, 35(11): 91-98. [GUO L P, ZHOU L, WANG S, et al. Statistic analysis of heavy metal residues in Chinese crude drugs with the international standards of Chinese Medicine-Chinese Herbal Medicine Heavy Metal Limit [J]. Science & Technology Review, 2017, 35(11): 91-98. (in Chinese)]

[2] EFFERTH T, KAINA B. Toxicities by herbal medicines with emphasis to traditional Chinese medicine[J]. Current Drug Metabolism, 2011, 12(10): 989-996.

[3] ZENG J, LI X Y, WANG X X, et al. Cadmium and lead mixtures are less toxic to the Chinese medicinal plant Ligusticum Chuanxiong Hort. Than either metal alone[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 193: 110342.

[4] ASGARI LAJAYER B, GHORBANPOUR M, NIKABADI S. Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 145: 377-390.

[5] 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. [HAN X L, ZHANG X B, GUO L P, et al. Statistical analysis of residues of heavy

- metals in Chinese crude drugs[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2008, 33(18): 2041 – 2048. (in Chinese)]
- [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. [ZHAO L H, YANG Y H, HU Y C, et al. Current situation analysis and countermeasures on contamination of heavy metal in traditional Chinese medicinal materials in China[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2014, 45(9): 1199 – 1206. (in Chinese)]
- [7] 张爱琛, 杨月, 刘建伟, 等. 基于健康风险评价的种植黄芩中重金属的安全限值研究[J]. 生态环境学报, 2019, 28(3): 587 – 594. [ZHANG A C, YANG Y, LIU J W, et al. Study on safety limits of heavy metals in planted scutellaria baicalensis Georgi based on health risk assessment[J]. Ecology and Environment Sciences, 2019, 28(3): 587 – 594. (in Chinese)]
- [8] 孙厚云, 卫晓峰, 甘凤伟, 等. 承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征[J]. 环境科学, 2019, 40(8): 3753 – 3763. [SUN H Y, WEI X F, GAN F W, et al. Determination of heavy metal geochemical baseline values and its accumulation in soils of the Luanhe river basin, Chengde[J]. Environmental Science, 2019, 40(8): 3753 – 3763. (in Chinese)]
- [9] WANG C X, PEI Y, YANG M, et al. Content analysis of baicalin and heavy metals in scutellaria baicalensis Georgi cultivated in Jizhou District [J]. Asian Agricultural Research, 2018, 10(10): 93 – 96.
- [10] CAO H B, JIANG Y, CHEN J J, et al. Arsenic accumulation in Scutellaria baicalensis Georgi and its effects on plant growth and pharmaceutical components [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 508 – 513.
- [11] 郭兰萍, 王升, 张霁, 等. 生态因子对黄芩次生代谢产物及无机元素的影响及黄芩道地性分析[J]. 中国科学: 生命科学, 2014, 44(1): 66 – 74. [GUO L P, WANG S, ZHANG J, et al. Effects of ecological factors on secondary metabolites and inorganic elements of *Scutellaria baicalensis* and analysis of geoherblism [J]. Science China (Life Science), 2014, 44(1): 66 – 74. (in Chinese)]
- [12] 王升, 赵曼茜, 郭兰萍, 等. 不同产地黄芩中无机元素含量及其与根际土壤无机元素的关系[J]. 生态学报, 2014, 34(16): 4734 – 4745. [WANG S, ZHAO M X, GUO L P, et al. The contents of inorganic elements of *Scutellaria baicalensis* from different origins and its relationship with inorganic elements in relevant rhizosphere soil [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(16): 4734 – 4745. (in Chinese)]
- [13] 赵曼茜, 吕金嵘, 郭兰萍, 等. 土壤无机元素对黄芩无机元素及黄芩苷含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(9): 103 – 106. [ZHAO M X, LV J R, GUO L P, et al. Effects of inorganic elements of soil on contents of inorganic elements and baicalin in scutellaria [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2010, 16(9): 103 – 106. (in Chinese)]
- [14] ZHAO Q, CHEN X Y, MARTIN C. Scutellaria baicalensis, the golden herb from the garden of Chinese medicinal plants[J]. Science Bulletin, 2016, 61(18): 1391 – 1398.
- [15] XU N, MENG F Y, ZHOU G F, et al. Assessing the suitable cultivation areas for Scutellaria baicalensis in China using the Maxent model and multiple linear regression[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2020, 90: 104052.
- [16] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geo Journal, 1969, 2(3): 108 – 118.
- [17] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Determination of land quality geochemical evaluation: DZ/T 0295—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. (in Chinese)]
- [18] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行): DD 2005—03[S]. 北京: 中国地质调查局, 2005. [China Geological Survey. Technical requirements for analysis of samples for ecological geochemistry assessment (trial implementation) [S]. Beijing: China Geological Survey, 2005. (in Chinese)]
- [19] 王茜, 张光辉, 田言亮, 等. 农田表层土壤中重金属潜在生态风险效应研究[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(4): 165 – 172. [WANG Q, ZHANG G H, TIAN Y L, et al. Research on the potential ecological risk of farmland top-soil of heavy metals [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(4): 165 – 172. (in Chinese)]
- [20] 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 2015, 42(2): 655 – 663. [CUI X T, WANG X Q, LUAN W L. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements

- in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. *Geology in China*, 2015, 42(2): 655 – 663. (in Chinese)]
- [21] 余楚,张翼龙,李剑锋,等. 白音诺尔铅锌矿区河流沉积物重金属的形态分布特征[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(3): 162 – 168. [YU C, ZHANG Y L, LI J F, et al. Morphological characteristics of heavy metals in the river sediments in the Baiyinnuoer lead-zinc mining area[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(3): 162 – 168. (in Chinese)]
- [22] 陈江军,刘波,蔡烈刚,等. 基于多种方法的土壤重金属污染风险评价对比:以江汉平原典型场区为例[J]. *水文地质工程地质*, 2018, 45(6): 164 – 172. [CHEN J J, LIU B, CAI L G, et al. Comparison of risk assessment based on the various methods of heavy metals in soil: a case study for the typical field areas in the Jianghan Plain[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018, 45(6): 164 – 172. (in Chinese)]
- [23] KIDD P S, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ M J, DÍEZ J, et al. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1458 – 1467.
- [24] 马宏宏,彭敏,刘飞,等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 449 – 459. [MA H H, PENG M, LIU F, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 449 – 459. (in Chinese)]
- [25] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. (in Chinese)]
- [26] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. [Environmental Monitoring of China. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990. (in Chinese)]
- [27] 朱立新,马生明,王之峰. 中国东部平原土壤生态地球化学基准值[J]. *中国地质*, 2006, 33(6): 1400 – 1405. [ZHU L X, MA S M, WANG Z F. Soil eco-geochemical baseline in alluvial plains of eastern China[J]. *Geology in China*, 2006, 33(6): 1400 – 1405. (in Chinese)]
- [28] 王学求,周建,徐善法,等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. *中国地质*, 2016, 43(5): 1469 – 1480. [WANG X Q, ZHOU J, XU S F, et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. *Geology in China*, 2016, 43(5): 1469 – 1480. (in Chinese)]
- [29] LI L X, LI H M, ZI J W, et al. Role of fluids in Fe-Ti-P mineralization of the Proterozoic Damiao anorthosite complex, China: Insights from baddeleyite-zircon relationships in ore and altered anorthosite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103186.
- [30] WU J D. Antimony vein deposits of China[J]. *Ore Geology Reviews*, 1993, 8(3/4): 213 – 232.
- [31] 中华人民共和国商务部. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准: WM/T2—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019. [Ministry of Commerce of the People's Republic of China. Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy: WM/T 2—2004[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019. (in Chinese)]
- [32] International Organization for Standardization. ISO 18664, 2015. Traditional Chinese Medicine-Determination of heavy metals in herbal medicines used in Traditional Chinese Medicine[S].
- [33] World Health Organization. Department of Essential Drugs and Medicines Policy WHO/EDM. Quality control methods for medicinal plant materials[M]. Geneva: World Health Organization, 1998.
- [34] 王锐,胡小兰,张永文,等. 重庆市主要农耕区土壤Cd生物有效性及影响因素[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1864 – 1871. [WANG R, HU X L, ZHANG Y W, et al. Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4): 1864 – 1871. (in Chinese)]
- [35] 安永龙,黄勇,孙朝,等. 北京平原区两年内土壤中五种重金属元素化学形态变化及生物有效性[J]. *地质通报*, 2018, 37(6): 1142 – 1149. [AN Y L, HUANG Y, SUN Z, et al. Chemical speciation and bioavailability of five heavy metals in soil of Beijing plain area in two years[J]. *Geological Bulletin of China*, 2018, 37(6): 1142 – 1149. (in Chinese)]
- [36] 叶俊文. 不同土壤条件下重金属Cu、Cd的存在形态规律研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018. [YE J W. Study on the forms of heavy metals Cu/Cd under different soil conditions[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018. (in Chinese)]