

Geochemical Evaluation of Harmful Elements and Selenium in Soil to Crops and Speciation Analysis of Cadmium in the Rhizosphere in XX, Sichuan Province

Yingping Liu¹, Qujiang Zhang², Wei Xu²

¹Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Rare Earth Resource Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Geological Survey, Chengdu Sichuan

²College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan
Email: ypldxm@163.com

Received: Jan. 17th, 2020; accepted: Feb. 3rd, 2020; published: Feb. 10th, 2020

Abstract

The high content of harmful elements in soil has great influence on crops. It is easy to cause harmful elements in crops to be enriched so as to cause toxicity to the human body, animals and plants; it is of great significance to study the characteristics of harmful elements in crops in the polluted areas caused by the exploitation of pyrite to produce sulphuric acid. In this paper, we take soil to crops as the object of study; the harmful elements and selenium in rice, corn, vegetables and rhizosphere are studied; the content of pollutant elements in the corn seeds and rice accord with the rice pollutant limit standard, while the content of Cd in some vegetables exceeded standard. The crops in the study area have different ability to enrich same element, rice has the greatest ability to enrich Se, then followed by corn, radish, greengrocery, sweet potato, cabbage and lettuce. Lettuce has the greatest ability to enrich Cd, then followed by radish, greengrocery, rice, sweet potato, cabbage and corn. The content of cadmium in the rhizosphere is high, especially in the rhizosphere of some vegetable; cadmium ion exchange state is the main form of cadmium in the rhizosphere of vegetable; it is more active, easy to migrate and change in nature, and can be absorbed by plants. It is the main reason that causes high the cadmium content of some vegetables to exceed the food safety standards. The cadmium content of rice and corn are low; in addition to the cadmium content and cadmium forms in soil, high content of selenium and zinc in soil also has certain inhibitory effects on crop absorption of cadmium. Due to the high selenium content of rice and corn in the study area, we can develop selenium-enriched rice and selenium-enriched corn.

Keywords

Soil-Crops, Harmful Elements, Geochemical Evaluation, Selenium, Cadmium Speciation

四川XX地土壤 - 农作物有害元素和硒的地球化学评价及根系土镉形态分析

刘应平¹, 张釜缸², 许 伟²

¹四川省地质调查院, 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都

²成都理工大学, 地球科学学院, 四川 成都

Email: ypldxm@163.com

收稿日期: 2020年1月17日; 录用日期: 2020年2月3日; 发布日期: 2020年2月10日

摘 要

土壤中有毒元素的高含量对农作物的品质影响很大, 易造成农作物中有害元素富集, 从而对人体或动物造成毒性; 研究因开采硫铁矿制硫酸而造成的土壤污染区农作物有害元素的特征状况具有重要意义。本文以土壤 - 农作物为研究对象, 针对水稻、玉米、蔬菜及其根系土的有害元素及有益元素硒等进行研究, 水稻籽实及玉米符合稻谷污染物限量标准, 部分蔬菜中镉含量超标。不同农作物对同一元素的富集作用不同, 研究区内各农作物对硒元素的富集作用主要表现为水稻 > 玉米 > 萝卜 > 青菜 > 红薯 > 白菜 > 莴笋, 对镉元素富集作用表现为莴笋 > 萝卜 > 青菜 > 水稻 > 红薯 > 白菜 > 玉米。各农作物根系土的镉含量较高, 以部分蔬菜根系土镉含量最高, 蔬菜根系土中的镉大多以离子交换态的赋存形式存在, 这类镉的活性较大, 在自然界中易迁移转化, 能够被植物吸收, 是造成部分蔬菜镉含量高从而超过食品安全标准的主要原因。水稻及玉米中镉含量低的原因, 除了与土壤镉含量及镉形态有关外, 土壤中硒和锌的高含量也有一定的抑制农作物对镉的吸收作用, 研究区水稻及玉米中富硒, 可发展富硒稻谷和富硒玉米。

关键词

土壤 - 农作物, 有害元素, 地球化学评价, 硒, 镉形态

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤是陆地生态系统的重要组成部分, 为系统内物质循环和能量流动提供了基础和保证[1] [2], 随着经济发展与矿产的开发, 耕地土壤受到严重污染[3] [4], 研究区在上世纪八、九十年代开采硫铁矿炼制硫酸, 使得耕地土壤受到严重污染, 尽管前期进行了土壤复垦工作, 但查明农作物及农作物土壤的污染状况刻不容缓。

镉(cadmium, Cd)、汞(mercury, Hg)、铅(lead, Pb)等元素是生物有毒重金属元素, 毒性较强, 土壤中这些有毒元素易被植物吸收积累, 从而对人体和动物造成毒性[5] [6] [7] [8]; Hg 中毒会引起中枢神经系统、口腔病变[9], Hg 对肾脏的损害也非常大[10]; 人体长期摄入 Cd 元素将导致骨质疏松、脆化、腰痛、脊

柱畸形[11][12]; Pb中毒对造血系统、神经系统、消化系统、肾脏和心脏有很大影响[13]。土壤中Cd的毒性不仅与土壤Cd的总量有关,更与其存在的化学形态相关[14][15][16];土壤中镉元素具有多种形态,主要为离子交换态(含水溶态)、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态[17][18],水溶态和离子交换态对植物的影响最大,易被植物吸收[19],不同形态镉的生物有效性、迁移转化能力不同,对环境和人体健康可能造成的危害程度也不同,因此研究土壤中镉的不同形态有着一定的意义。

硒(Selenium, Se)是人和动物必需的微量元素[20], Se具有提高人体免疫力、抗衰老、预防癌变等功能,同时也是植物生长的有益元素[21][22]。研究表明, Se能增强植物对重金属的抗性、降低重金属在植物体内富集,缓解重金属对植物的毒害[23][24][25][26];因此,对植物中Se元素的研究也具有重要意义。

2. 材料与方法

2.1. 研究区概况

研究区位于四川省南部边缘,地处乌蒙山系大娄山段北侧,属边远山区县。研究区地理位置介于东经105°59'54"~106°01'57",北纬28°01'13"~28°02'51"之间,共七个地块,土地总面积约2.968平方千米。研究区在2013年10月完成耕地复垦工程,耕地条件较之前得到较大的改善,复垦后土地主要为旱地。

2.2. 生物及根系土样品的采集与处理

了解研究区各地块面积、地形及作物长势,根据目测株体密度、高矮、长势及成熟度等情况进行分类,样品布置在种植面积大、成规模的、有一定种植年限的区块,在农作物收获盛期,采集食用或作为食物原料的组织,在采样点地块内视不同情况采用棋盘法、梅花点法、对角线法、蛇形法等进行多点取样,然后等量混匀组成一个混合样品,每个混合样品由5~10个以上的植株组成(即分点样),同时采集农作物根部土壤。采集的农作物样品在新鲜状态时进行清理、清洗,再进行切碎及风干,取干燥后的样品20~100g研磨至样品粒度约20目(0.84mm),制备好的样品装入密封塑料袋进行实验室分析。对采集的根系土样品进行清理,清理完毕后进行风干、加工,然后用木棒压碎磨细,过2mm(10目)的孔径筛,未过筛的土粒必须重新碾压过筛,直至通过2mm孔径筛为止;取200g样品用纸袋盛装进行实验室分析。在个别同一采样位置的不同时间段采集了不同生物样品,最终采集了水稻、玉米、红薯、青菜、萝卜和白菜共19件典型的生物样品及其根系土,采集的生物样品及根系土大多数处于污染区内,采样位置如图1。

2.3. 样品的分析测试

采集的根系土及生物样品在具有国家计量认证资质和中国地质调查局多目标地球化学调查分析测试资质的成都市岩矿测试中心进行分析测试,分析测试了根系土及的As、Cd、Pb、Hg、Cr、Cu、Zn、Se八个元素,同时对根系土的镉形态进行分析,分析测试方法及检出详见表1;研究区生物样品选取了As、Cd、Pb、Hg、Cr、Cu、Zn、Se进行分析测试,样品分解方法、测试方法及检出详见表2。经检验,样品分析方法正确,插入了国家一级标样、重复样、监控样用来保证样品分析质量,最终样品的分析测试合格率、检出率和分析灵敏度均符合要求。

3. 结果

3.1. 谷物-根系土元素含量特征

研究区内种植水稻少,水稻作为研究区内的农作物之一,复垦后水稻在研究区内长势良好,单产约

750 kg/亩，采集了研究区 3 件水稻籽实样品及根系土，同时参照 GB 2762-2012 食品(谷物)污染物限量标准、无公害食品稻米标准(NY 5115-2008)、GB/T 22499-2008 富硒稻谷标准及绿色食品产地环境质量标准(NY/T 391-2013) (见表 3)。

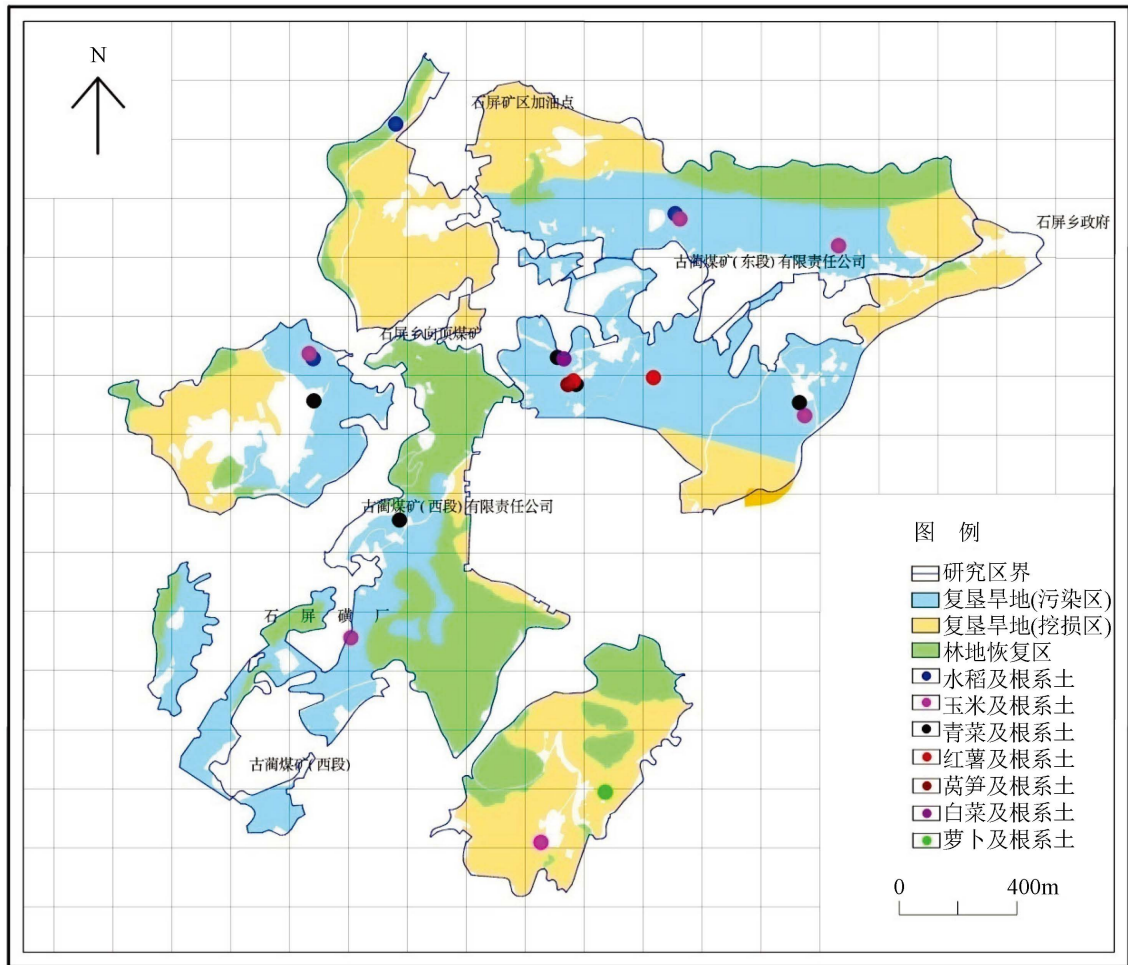


Figure 1. Sampling position of biological sample and rhizosphere
图 1. 生物样品及根系土的采样位置

Table 1. Test method and detection limit of element and cadmium speciation in the rhizosphere (mg/kg)
表 1. 根系土各指标及镉形态的分析测试方法及检出限(mg/kg)

元素	测试方法	检出限	土壤镉形态	测试方法	检出限
Cd	等离子体质谱法	0.03	水溶态	ICP-AES 法	0.001
As	原子荧光法	0.5	离子交换态	ICP-AES 法	0.02
Cr	X 荧光法	5	碳酸盐结合态	ICP-AES 法	0.02
Cu	X 荧光法	1	腐殖酸结合态	ICP-AES 法	0.011
Zn	X 荧光法	4	铁锰结合态	ICP-AES 法	0.02
Hg	原子荧光法	0.003	强有机结合态	ICP-AES 法	0.018
Pb	X 荧光法	2	残渣态	原子吸收法	0.03
Se	原子荧光法	0.01			

Table 2. Test method and detection limit of biological samples (mg/kg)**表 2.** 生物样品元素分析测试方法及检出限(mg/kg)

元素	样品分解方法	样品测试方法	检出限
Hg	高压罐消解法	HG-AFS	0.001
As	高压罐消解法	HG-AFS	0.01
Pb	微波消解法	ICP-MS	0.01
Cd	微波消解法	ICP-MS	0.003
Cr	微波消解法	ICP-MS	0.01
Cu	微波消解法	ICP-AES	0.1
Zn	微波消解法	ICP-AES	1
Se	湿法消解法	HG-AFS	0.003

Table 3. Elements content and standard of rice to rhizosphere (mg/kg)**表 3.** 水稻 - 根系土元素含量及标准(mg/kg)

样品编号	Cr	Cu	As	Se	Cd	Hg	Pb	Zn
095C 水稻	0.18	0.87	0.08	0.052	0.008	0.002	0.05	12.6
095C 根系土	154	98.6	6.25	0.648	0.518	0.128	31.5	139
024 水稻	0.16	1.79	0.19	0.049	0.022	0.005	0.04	17.3
024 根系土	142	115	7.76	0.585	0.505	0.087	24.2	145
065 水稻	0.17	3.67	0.09	0.120	0.016	0.002	0.03	20.8
065 根系土	148	131	8.27	0.647	0.284	0.106	25.2	143
稻谷污染物限量	1				0.2	0.02	0.2	
无公害稻米标准			0.15		0.2		0.2	
富硒稻谷				0.04~0.3				
绿色食品产地	120	60	25		0.3	0.3	50	

三件水稻根系土样品的 Cr、Cu 元素的含量高，其含量均高于绿色食品产地环境质量标准，As、Hg 和 Pb 的含量较低，符合绿色食品产地环境质量标准要求，部分根系土 Cd 元素含量高于绿色食品产地环境质量标准。水稻籽实中各元素含量均不高，Cr、Cd、Hg 和 Pb 的含量均在稻谷污染物限量的限定值以内，稻谷中这些元素不存在污染；水稻籽实中 Cd、Pb 的含量均在无公害食品稻米标准限定值以内，仅样品编号为 024 水稻的样品 As 含量超过无公害稻米食品标准限定值。除了样品编号为 024 水稻的样品不符合无公害食品标准外，其余两件样品符合无公害稻米食品标准；三件样品的 Se 元素含量均较高，同时满足富硒稻谷的硒含量标准，可发展富硒稻谷。

玉米是研究区内最主要也是最为重要的农作物之一，研究区内普遍种植玉米，复垦后的玉米长势良好，单产在 500 kg/亩以上；采集了研究区 6 件玉米籽实样品及其根系土，同时参照 GB 2762-2012 食品(谷物)污染物限量标准、绿色食品玉米标准(NY/T 418-2014)和 GB/T 22499-2008 富硒稻谷标准(见表 4)。

研究区内采集的玉米根系土样品 Cr、Cd 元素含量较高，明显高于绿色食品产地环境质量标准，As 和 Pb 的含量较低，符合绿色食品产地环境质量标准，部分根系土样品的 Cu 和 Hg 含量高于绿色食品产地环境质量标准；而玉米籽实中各元素的含量均较低，Cr、As、Cd、Hg、Pb 的含量均在谷物污染物限量的限定值内，玉米中不存在此五种元素的污染，As、Cd、Hg、Pb 的含量未超过绿色食品玉米标准，符合绿色食品的标准；研究区内采集的六件玉米样品 Se 元素含量也较高，其中有四件玉米样品的 Se 含量符合富硒稻谷的含量标准，可发展富硒玉米。

Table 4. Elements content and standard of corn rhizosphere (mg/kg)**表 4.** 玉米 - 根系土元素含量及标准(mg/kg)

样品编号	Cr	Cu	As	Se	Cd	Hg	Pb	Zn
121D 玉米	0.18	2.43	0.32	0.033	0.016	0.001	0.05	18.7
121D 根系土	207	78.4	18.8	0.641	0.968	0.333	39.6	131
095C 玉米	0.16	2.04	0.05	0.042	0.011	0.001	0.08	23.7
095C 根系土	154	98.6	6.25	0.648	0.518	0.128	31.5	139
243 玉米	0.16	2.06	0.03	0.030	0.038	0.002	0.09	19.7
243 根系土	149	46.4	11.9	0.598	1.53	0.313	35.8	116
186 玉米	0.14	2.35	0.03	0.047	0.018	0.001	0.06	22.2
186 根系土	160	62.1	15.3	0.683	1.72	0.276	30.3	133
065B 玉米	0.16	2.02	0.02	0.041	0.007	0.002	0.05	21.22
065B 根系土	148	131	8.27	0.647	0.284	0.106	25.2	143
086A 玉米	0.35	2.53	0.03	0.061	0.005	0.002	0.06	20.85
086A 根系土	132	123	12.7	0.602	0.524	0.131	27.3	142
谷物污染物限量	1		0.5		0.1	0.02	0.2	
绿色食品玉米标准			0.5		0.1	0.01	0.2	
富硒稻谷				0.04~0.3				
绿色食品产地	120	60	25		0.3	0.3	50	

3.2. 谷物 Cd 元素积累与根系土中 Se、Zn 元素的关系

研究区内谷物籽实中 Cd 元素的含量与根系土中的 Se 和 Zn 元素均呈负相关关系,在一定浓度内,根系土中的 Se 和 Zn 元素越高,谷物中 Cd 元素的积累越少(图 2);根系土中 Se 和 Zn 的高含量具有一定抑制水稻、玉米籽实对 Cd 元素的吸收的作用。

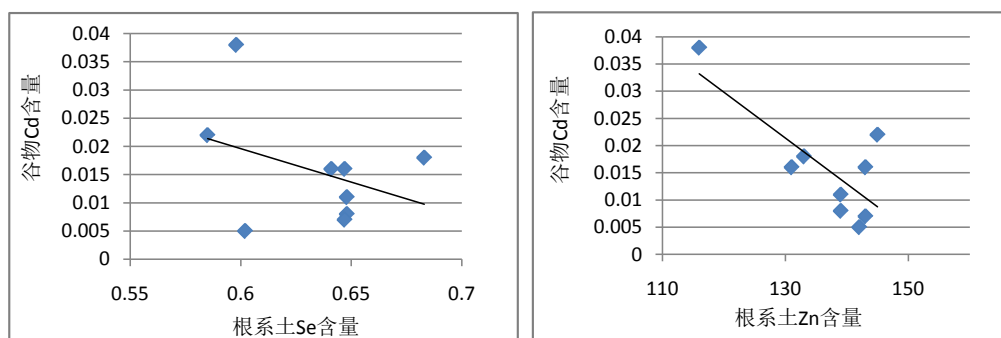


Figure 2. Correlation between accumulation of Cd elements in grain and elements of Zn and Se in the rhizosphere

图 2. 谷物 Cd 元素积累与根系土中 Se、Zn 元素相关性

3.3. 蔬菜 - 根系土元素含量特征

采集了研究区内的主要种植的几种蔬菜样品,其中有 5 件青菜样品,1 件莴笋样品,1 件白菜样品,1 件萝卜样品,2 件红薯样品,同时采集了样品相应的根系土,参照食品(蔬菜)污染物限量标准(GB2762-2012)和绿色食品产地环境质量标准(NY/T 391-2013),具体的各元素含量及标准见表 5。

Table 5. Elements content and standard of vegetables to rhizosphere (mg/kg)
表 5. 蔬菜 - 根系土元素含量及标准(mg/kg)

样品编号	Cr	Cu	As	Se	Cd	Hg	Pb	Zn
GL01 青菜	0.04	0.40	0.02	0.019	0.120	0.002	0.04	1.93
GL01 根系土	261	105	20.5	0.58	4.49	0.5	38.1	162
GL05 青菜	0.02	0.67	0.01	0.017	0.120	0.002	0.03	2.08
GL05 根系土	155	59.6	24.3	1.03	2.16	0.48	39.7	158
GL08 青菜	0.08	0.36	0.02	0.022	0.034	0.003	0.05	1.77
GL08 根系土	95.6	55.1	16.9	1.29	1.08	0.17	27.9	95.4
GL09 青菜	0.08	0.33	0.01	0.020	0.019	0.002	0.04	1.45
GL09 根系土	136	77.9	8.08	0.49	0.62	0.15	33.6	117
GL06 青菜	0.04	0.43	0.01	0.019	0.140	0.003	0.04	4.2
GL06 根系土	148	65.8	17.9	0.89	1.65	0.3	34.7	128
GL02 红薯	0.04	0.78	0.01	0.015	0.038	0.001	0.05	1.55
GL02 根系土	136	54.2	18.9	0.62	0.85	0.26	38.5	103
GL04 红薯	0.07	1.81	0.02	0.020	0.021	0.001	0.02	2.32
GL04 根系土	155	59.6	24.3	1.03	2.16	0.48	39.7	158
GL03 莴笋	0.03	2.08	0.01	0.015	0.250	0.002	0.04	3.27
GL03 根系土	155	59.6	24.3	1.03	2.16	0.48	39.7	158
GL07 白菜	0.07	0.43	0.01	0.016	0.044	0.001	0.01	1.77
GL07 根系土	148	65.8	17.9	0.89	1.65	0.3	34.7	128
GL10 萝卜	0.02	0.30	0.01	0.015	0.048	0.001	0.01	1.35
GL10 根系土	157	36.3	19.2	0.32	0.68	0.34	29.8	88.5
蔬菜污染物限量	0.5		0.5		0.1	0.01	0.1 (0.2*)	
绿色食品产地	120	60	25		0.3	0.3	50	

注：蔬菜污染物限量标准中带*的数值为红薯的 Pb 污染物限量值。

研究区蔬菜根系土中 As、Pb 元素含量均在绿色食品产地环境质量标准限值之内，没有超标，根系土中 Cd 含量高，均大大高于绿色食品产地环境质量标准，最大值达 4.49 mg/kg，约为绿色食品产地环境质量标准的 14.97 倍，大部分根系土样品的 Cr、Cu 和 Hg 含量高于绿色食品产地环境质量标准，因此，蔬菜根系土中 Cd 污染较重；蔬菜中 Cr、As、Hg、Pb 的含量均未超过蔬菜污染物限量标准，四种元素在蔬菜中不具有污染，虽然根系土 Cd 含量高，但所取蔬菜样品中仅有 3 件青菜样品和 1 件莴笋样品的 Cd 含量超过蔬菜污染物限量标准，以莴笋中 Cd 含量最高，达 0.25 mg/kg，是蔬菜污染物限量标准的 2.5 倍；块根类如红薯、萝卜中各元素含量均较低，均未超过蔬菜污染物限量标准，可以放心食用；在同一位置的不同时间取的 GL05 青菜、GL04 红薯和 GL03 莴笋样品 Cd 含量显示，莴笋中 Cd 含量最高，更易吸收土壤中的 Cd，红薯中 Cd 含量最低，红薯对 Cd 的吸收最弱。

3.4. 元素生物富集特征

为了描述农作物可食部分与根系土之间的相关性特征，采用了生物富集系数，即生物体中的元素浓度/根系土中的元素浓度 $\times 100\%$ ，研究区内水稻、玉米及蔬菜的生物富集系数见表 6~8。

Table 6. Bioconcentration coefficient of rice
表 6. 水稻的生物富集系数

样品编号	Cr	Cu	As	Se	Cd	Hg	Pb	Zn
095 水稻	0.117	0.882	1.280	8.025	1.544	1.563	0.159	9.065
024 水稻	0.113	1.557	2.448	8.376	4.356	5.747	0.165	11.931
065 水稻	0.115	2.802	1.088	18.547	5.634	1.887	0.120	14.545
平均值	0.115	1.747	1.606	11.649	3.845	3.065	0.148	11.847

Table 7. Bioconcentration coefficient of corn
表 7. 玉米的生物富集系数

样品编号	Cr	Cu	As	Se	Cd	Hg	Pb	Zn
121D 玉米	0.087	3.099	1.702	5.148	1.653	0.300	0.126	14.275
095C 玉米	0.104	2.069	0.800	6.481	2.124	0.781	0.254	17.050
243 玉米	0.107	4.440	0.252	5.017	2.484	0.639	0.251	16.983
186 玉米	0.088	3.784	0.196	6.881	1.047	0.362	0.198	16.692
065B 玉米	0.108	1.542	0.242	6.337	2.465	1.887	0.198	14.839
086A 玉米	0.265	2.057	0.236	10.133	0.954	1.527	0.220	14.683
平均值	0.126	2.832	0.571	6.666	1.788	0.916	0.208	15.754

Table 8. Bioconcentration coefficient of vegetables
表 8. 蔬菜的生物富集系数

样品编号	Cr	Cu	As	Se	Cd	Hg	Pb	Zn
GL01 青菜	0.015	0.381	0.098	3.276	2.673	0.400	0.105	1.191
GL05 青菜	0.013	1.124	0.041	1.650	5.556	0.417	0.076	1.316
GL08 青菜	0.084	0.653	0.118	1.705	3.148	1.765	0.179	1.855
GL09 青菜	0.059	0.424	0.124	4.082	3.065	1.333	0.119	1.239
GL06 青菜	0.027	0.653	0.056	2.135	8.485	1.000	0.115	3.281
GL02 红薯	0.029	1.439	0.053	2.419	4.471	0.385	0.130	1.505
GL04 红薯	0.045	3.037	0.082	1.942	0.972	0.208	0.050	1.468
GL03 莴笋	0.019	3.490	0.041	1.456	11.574	0.417	0.101	2.070
GL07 白菜	0.047	0.653	0.056	1.798	2.667	0.333	0.029	1.383
GL10 萝卜	0.013	0.826	0.052	4.688	7.059	0.294	0.034	1.525
平均值	0.035	1.268	0.072	2.515	4.967	0.655	0.094	1.683

研究区土壤多呈弱酸性或中性, 在此种土壤环境下不同生物对元素富集作用不同, 水稻籽实中主要以 Zn、Se 元素最为富集, 其次是 Cd 和 Hg 的富集; 而在玉米中最为富集 Zn, Se 元素也较富集, Cu 和 Cd 富集系数也较高; 蔬菜中最为富集 Cd 元素, Se 和 Zn 元素也较为富集。选取 Cd、Se 和 Zn 元素进行不同生物富集作用对比如图 3, 生物体对 Se 元素的富集作用主要表现为水稻 > 玉米 > 萝卜 > 青菜 > 红薯 > 白菜 > 莴笋, 对 Cd 元素富集作用表现为莴笋 > 萝卜 > 青菜 > 水稻 > 红薯 > 白菜 > 玉米, 对 Zn 元素富集作用以玉米和水稻最为富集, 其余生物种类对 Zn 元素富集作用相当。

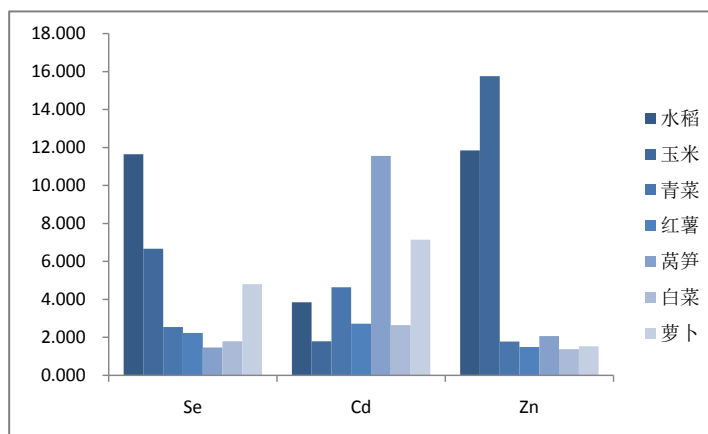


Figure 3. Enrichment of different crops
图 3. 不同农作物的富集作用

3.5. 蔬菜根系土 Cd 形态分析

研究区内采集的蔬菜样品对应的根系土中 Cd 含量非常高, 同时部分蔬菜的 Cd 超标, 几种生物样品中以蔬菜对 Cd 元素的生物富集最高, 本文分析了根系土中 Cd 的水溶态、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、有机结合态、残渣态, 各含量具体见表 9。

Table 9. Speciation analysis of cadmium in the rhizosphere of vegetables (mg/kg)
表 9. 蔬菜根系土中镉形态分析(mg/kg)

样品编号	水溶态	离子交换态	碳酸盐结合态	腐殖酸结合态	铁锰结合态	强有机结合态	残渣态	加总	全量
GL01	0.001	0.72	0.70	0.380	0.90	0.330	1.16	4.191	4.49
GL02	0.005	0.21	0.04	0.053	0.16	0.047	0.20	0.715	0.85
GL03	0.010	0.84	0.11	0.120	0.21	0.083	0.47	1.843	2.16
GL06	0.008	0.50	0.12	0.068	0.18	0.083	0.42	1.379	1.65
GL08	0.002	0.24	0.16	0.089	0.14	0.062	0.24	0.933	1.08
GL09	0.001	0.07	0.15	0.072	0.18	0.067	0.09	0.630	0.62
GL10	0.004	0.15	0.027	0.037	0.08	0.044	0.23	0.572	0.68

蔬菜根系土中 Cd 水溶态含量非常低, 各样品 Cd 水溶态占全量的比例均不超过 1%; Cd 离子交换态含量较高, 所占全量比例大, 介于 10.8%~38.95%之间; 由于研究区土壤大部分呈弱酸性, 碳酸盐结合态的含量普遍不高, 仅占全量 Cd 比例的 3.97%~24.19%; 铁锰结合态和有机结合态的含量也不高, 而残渣态的含量特别高、所占比例大, 在 14.97%~34.94%之间。虽然根系土中 Cd 残渣态的含量高, 这类 Cd 性质稳定, 固定在土壤中, 不易迁移释放, 对生物的有效性小, 对环境没多大影响, 但 Cd 大多以离子交换态的赋存形式存在于土壤中, 这类 Cd 的活性较大, 在自然界中易于迁移转化, 能够被植物吸收, 是造成部分蔬菜 Cd 的含量高从而超过食品安全标准的主要原因。

4. 讨论

研究认为植物体中 Cd 浓度不仅仅受土壤 Cd 浓度的影响, 还受土壤有机质、pH、Eh、Zn、Se 等多种因素的影响[27] [28] [29], 同时 Cd 元素在土壤中的植物有效性及吸收量在很大程度上取决于 Cd 在土

壤中存在的形式[30], 研究区内土壤 Cd 浓度普遍较高, 尤其以种植蔬菜的土壤 Cd 浓度最高, 而蔬菜根系土中的 Cd 又主要以离子交换态和残渣态的形态存在, Cd 离子交换态易被植物吸收, 造成植物体内 Cd 富集, 从而导致蔬菜中部分样品 Cd 含量超标, 人或动物食用后对健康具有很大危害; 虽然蔬菜根系土中 Cd 含量较高, 但因根系土中 Cd 离子交换态含量不是特别高, 从而蔬菜中 Cd 含量并没超标太多。

水稻中 Cd 的积累量与土壤中 Cd 积累量具有一致性, 但水稻的不同器官对 Cd 的积累具有很大差异, 以水稻籽实中的积累量最低[31] [32], 研究表明, 水稻中 Cd 与 Se 元素之间存在负相关关系[33], 土壤中富 Se 会降低农作物对 Cd 元素的吸收[34]-[40]; 研究区内谷物中的 Cd 含量与根系土中 Se 存在负相关关系, 根系土中的 Se 元素的高含量能抑制谷物对 Cd 的吸收, 与前人研究一致。研究区内谷物种植区的土壤 Cd 含量并不算高, 而水稻中又以水稻籽实的 Cd 最低, 加之土壤高 Se 浓度降低了水稻及玉米对 Cd 的吸收, 同时水稻籽实中 Se 的高含量的多重作用, 最终导致水稻籽实及玉米中的 Cd 含量非常低, 完全符合水稻及玉米的食品标准。

Zn 元素对植物吸收镉也具有抑制作用, 土壤缺 Zn 会使作物对 Cd 的吸收能力增强[41] [42] [43], 研究区土壤 Zn 含量普遍偏高, 对水稻、玉米及蔬菜 Cd 元素的吸收具有一定的抑制作用。研究表明, 只要作物中的 Cd/Zn 比率 < 0.01 , 食用该种作物的大多数家畜和野生动物组织中的 Cd 含量就不会增高, 即使实际上该作物的 Cd 含量已经较高, 作物中的 Zn 对 Cd 在动物体内甚至于肝、肾组织的吸收和积累具有抑制作用[44] [45]。水稻及玉米中的 Zn 含量高, Cd/Zn 比率均 < 0.01 , 而蔬菜中 Cd/Zn 比率普遍高于 0.01, 人或动物食用 Cd 含量超标的蔬菜可能对身体健康具有一定的影响。

不同种类农作物对同一元素的富集不同, 在同一位置取的不同蔬菜样品 GL03 莴笋、GL04 红薯、GL05 青菜, 以莴笋中 Cd 含量最高, 富集系数也最高, Cd 含量超标最为严重, 三种蔬菜对 Cd 元素的富集表现为莴笋 $>$ 青菜 $>$ 红薯; GL06 青菜及 GL07 白菜也取自同一位置, 两种蔬菜中青菜富集作用 $>$ 白菜富集作用; 相对来说, 在研究区高 Cd 土壤污染区域更适宜种植块根或块茎类如红薯、萝卜等蔬菜, 最不宜种植莴笋。

5. 结论

1) 水稻籽实样品符合稻谷污染物限量标准; 除了样品编号为 024 水稻的样品不符合无公害食品标准外, 其余两件样品符合无公害稻米食品标准; 水稻根系土的 Cr、Cu 元素不符合绿色食品产地环境质量标准, 部分根系土 Cd 元素含量高于绿色食品产地环境质量标准; 三件样品的 Se 元素含量均较高, 满足富硒稻谷的硒含量标准, 可发展富硒稻谷。

2) 玉米籽实中各元素的含量均较低, Cr、As、Cd、Hg、Pb 的含量均在谷物污染物限量的限定值内, 玉米中不存在此五种元素的污染, 玉米根系土中 As 和 Pb 的含量较低, 符合绿色食品产地环境质量标准, Cr、Cd 明显高于绿色食品产地环境质量标准, 部分根系土样品的 Cu 和 Hg 含量高于绿色食品产地环境质量标准。玉米样品 Se 元素含量也较高, 可发展富硒玉米。

3) 蔬菜根系土中 As、Pb 符合绿色食品产地环境质量标准, Cd 含量高, 均大大高于绿色食品产地环境质量标准, 根系土中 Cd 污染较重; 蔬菜中 Cr、As、Hg、Pb 含量未超标, 不具有污染, 有 3 件青菜样品和 1 件莴笋样品的 Cd 含量超过蔬菜污染物限量标准, 以莴笋中 Cd 含量超标最为严重, 块根类如红薯、萝卜可以放心食用。

4) 不同种类植物对同一元素的富集不同, 在研究区土壤环境多呈弱酸性或中性条件下, 生物体对 Se 元素的富集作用主要表现为水稻 $>$ 玉米 $>$ 萝卜 $>$ 青菜 $>$ 红薯 $>$ 白菜 $>$ 莴笋, 对 Cd 元素富集作用表现为莴笋 $>$ 萝卜 $>$ 青菜 $>$ 水稻 $>$ 红薯 $>$ 白菜 $>$ 玉米, 对 Zn 元素富集作用以玉米和水稻最为富集, 其余生物种类对 Zn 元素富集作用相当。

5) 蔬菜根系土中 Cd 大多以离子交换态的赋存形式存在于土壤中, 这类 Cd 的活性较大, 在自然界中易于迁移转化, 能够被植物吸收, 是造成部分蔬菜 Cd 的含量高从而超过食品安全标准的主要原因。研究区内土壤中 Se 和 Zn 的含量普遍较高, 具有一定抑制水稻及玉米等作物 Cd 的吸收。

基金项目

复垦土地标准检验方法样品采集、运输保存及加工制备标准研制(2017YFF0206804)。

参考文献

- [1] 武海涛, 吕宪国, 杨青, 等. 土壤动物主要生态特征与生态功能研究进展[J]. 土壤学报, 2006, 43(2): 314-323.
- [2] 郭平. 长春市土壤重金属污染机理与防治对策研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2005: 1-3.
- [3] 贺迪. 重金属污染土壤的植物修复及钙离子的调节作用研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [4] 潘澄, 滕应, 骆永明, 等. 香薷及伴矿景天对多氯联苯与重金属复合污染土壤的修复作用[J]. 土壤学报, 2012, 49(5): 1062-1067.
- [5] 董峰光, 王朝霞, 宫春波, 等. 烟台市售蔬菜的重金属含量及食用安全性评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 3000-3005.
- [6] 廖敏. 重金属镉、铅、汞对土壤作物系统的生态效应[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2013.
- [7] Vries, W.D., Römkens, P.F.A.M. and Schütze, G. (2007) Critical Soil Concentrations of Cadmium, Lead, and Mercury in View of Health Effects on Humans and Animals. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, **191**, 91-93. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69163-3_4
- [8] Zhao, X.L., Jing, T. and Du, B. (2014) Effect of Organic Matter and Calcium Carbonate on Behaviors of Cadmium Adsorption-Desorption on/from Purple Paddy Soils. *Chemosphere*, **99**, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.030>
- [9] 李艳艳, 熊光仲. 汞中毒的毒性机制及临床研究进展[J]. 中国急救复苏与灾害医学杂志, 2008, 3(1): 57-59.
- [10] 赵立强, 沈江, 游全程, 等. 汞中毒肾脏损害的早期监测指标筛选[J]. 四川大学学报(医学版), 2008, 39(3): 461-463.
- [11] Obata, H. and Umebayashi, M. (1997) Effects of Cadmium on Mineral Nutrient Concentrations in Plants Differing in Tolerance for Cadmium. *Journal of Plant Nutrition*, **20**, 97-105. <https://doi.org/10.1080/01904169709365236>
- [12] Basta, N.T., Raun, W.R. and Gavi, F. (1998) Wheat Grain Cadmium under Long-Term Fertilization and Continuous Winter Wheat Production. *Better Crops*, **82**, 14-15.
- [13] 厉有名, 姜玲玲. 铅中毒病理生理机制的若干研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2001, 8(9): 8-11.
- [14] 孔庆新, 吴燕玉, 陈涛, 等. 土壤中重金属形态变化的试验研究[J]. 土壤通报, 1985(5): 230-231.
- [15] Tack, F.M.G. and Verloo, M.G. (1995) Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **59**, 225-238. <https://doi.org/10.1080/03067319508041330>
- [16] 秦鱼生, 詹绍军, 喻华, 等. 镉在不同质地水稻土剖面中的分布特征及与作物吸收的关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 476-480.
- [17] 刘文长, 马玲, 刘洪青, 等. 生态地球化学土壤样品元素形态分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2005, 24(3): 181-188.
- [18] Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844 -851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [19] 马玲, 刘文长, 查立新, 等. 土壤样品中镉的形态分析研究[J]. 安徽地质, 2010, 20(4): 273-276.
- [20] Ellis, D.R., Sors, T.G., Brunk, D.G., et al. (2004) Production of Se-Methylselenocysteine in Transgenic Plants Expressing Selenocysteine Methyltransferase. *BMC Plant Biology*, **4**, 1-11. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-4-1>
- [21] 刘达, 涂路遥, 赵小虎, 等. 镉污染土壤施硒对植物生长及根际镉化学行为的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3): 999-1005.
- [22] 庞晓辰, 王辉, 吴泽赢, 等. 硒对水稻镉毒性的影响及其机制的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9): 1679-1685.
- [23] 彭玲, 贾芬, 田小平, 等. 硒对油菜根尖镉胁迫的缓解作用[J]. 环境科学学报, 2015, 35(8): 2597-2604.

- [24] Prado, C., Rodríguez-Montelongo, L., González, J.A., *et al.* (2010) Uptake of Chromium by *Salvinia Minima*: Effect on Plant Growth, Leaf Respiration and Carbohydrate Metabolism. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 546-553. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.067>
- [25] Qing, X.J., Zhao, X.H., Hu, C.X., *et al.* (2015) Selenium Alleviates Chromium Toxicity by Preventing Oxidative Stress in Cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *Pekinensis*) Leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **114**, 179-189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.026>
- [26] Yadav, S.K., Dhote, M., Kumar, P., *et al.* (2010) Differential Antioxidative Enzyme Responses of *Jatropha curcas* L. to Chromium Stress. *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 609-615. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.077>
- [27] Smolders, E. (2001) Cadmium Uptake by Plants. *International Journal Occupational Medicine and Environmental Health*, **14**, 177-183.
- [28] Eriksson, J., Oeborn, I. and Jansson, G. (1996) Factors Influencing Cd-Content in Crops. Results from Swedish Field Investigations. *Swedish Journal of Agricultural Research*, **26**, 125-133.
- [29] Mench, M., Baize, D. and Mocquot, B. (1997) Cadmium Availability to Wheat in Five Soil Series from the Yonne District, Burgundy, France. *Environmental Pollution*, **95**, 93-103. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00078-4)
- [30] 崔玉静, 赵中秋, 刘文菊, 等. 镉在土壤-植物-人体系统中迁移积累及其影响因子[J]. 生态学报, 2003, 23(10): 2133-2143.
- [31] 刘侯俊, 梁吉哲, 韩晓日, 等. 东北地区不同水稻品种对 Cd 的累积特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 220-227.
- [32] 赵雄, 李福燕, 张冬明, 等. 水稻土镉污染与水稻镉含量相关性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2236-2240.
- [33] 李正文, 张艳玲, 潘根兴, 等. 不同水稻品种籽粒 Cd、Cu 和 Se 的含量差异及其人类膳食摄取风险[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 112-115.
- [34] 于洋, 罗盛旭, 肖钰杰, 等. 富硒土壤-蔬菜中硒、镉含量和镉形态的分布及其相关性[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 798-800.
- [35] 林莉. 硒缓解水稻镉毒害的机理研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2011: 16-18.
- [36] Cary, E.E. (1981) Effect of Selenium and Cadmium Additions to Soil on Their Concentrations in Lettuce and Wheat. *Agronomy Journal*, **73**, 703-708. <https://doi.org/10.2134/agronj1981.00021962007300040033x>
- [37] 于淑慧, 周鑫斌, 王文华, 等. 硒对水稻幼苗吸收镉的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(9): 17-22.
- [38] 谭周磁, 陈嘉勤, 薛海霞. 硒(Se)对降低水稻重金属 Pb、Cd、Cr 污染的研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2000, 23(3): 80-83.
- [39] Lin, L., Zhou, W.H., Dai, H.X., *et al.* (2012) Selenium Reduces Cadmium Uptake and Mitigates Cadmium Toxicity in Rice. *Journal of Hazardous Materials*, **235-236**, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.012>
- [40] 梁程, 林匡飞, 张雯, 等. 不同浓度硫处理下硒镉交互胁迫对水稻幼苗的生理特性影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5): 857-866.
- [41] Oliver, D.P., Hannam, R., Tiller, K.G., *et al.* (1994) The Effects of Zinc Fertilization on Cadmium Concentration in Wheat Grain. *Journal of Environmental Quality*, **23**, 705-711. <https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300040013x>
- [42] Guo, D.S., Xi, Y.Y., Ding, X.C., *et al.* (1994) Effect of La and Zn on Content of Cd and Pb in Maize Seedlings. *Agro-Environmental Protection*, 135-136.
- [43] Chaney, R.L., Ryan, J.A., Li, Y.M., *et al.* (2001) Transfer of Cadmium through Plants to the Food Chain. In: Syers, J.K. and Goldfeld, M., Eds., *Environmental Cadmium in the Food Chain: Source, Pathways and Risks. Proceeding of the Sc Pope Workshop*, Scientific Committee on Problems of the Environment/International Council of Scientific Unions, SCOPE, Paris, 76-81.
- [44] Reeves, P.G. and Chaney, R.L. (2001) Mineral Status of Female Rats Affects the Absorption and Organ Distribution of Dietary Cadmium Derived from Edible Sunflower Kernels (*Helianthus annuus* L.). *Environmental Research*, **85**, 215-225. <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4236>
- [45] McKenna, I.M., Chaney, R.L., Tao, S.H., *et al.* (1992) Interactions of Plant Zinc and Plant Species on the Bioavailability of Plant Cadmium to Japanese Qualified Lettuce and Spinach. *Environmental Research*, **57**, 73-87. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(05\)80020-9](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(05)80020-9)