

长江三角洲典型地区土壤-水稻系统中 Cd 的分布及其迁移制约因素

陈岭啸¹, 宋垠先¹, 袁旭音², 杨忠芳³, 陈 旻¹, 陈 骏¹, 季峻峰¹

(1. 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210024;

3. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 为了弄清楚长江三角洲土壤-水稻系统中 Cd 污染和迁移制约因素, 采集了典型地区的水稻土壤、秸秆、籽实等样品共 66 组, 测试了这些样品中重金属元素和常量元素的含量、土壤 pH 值和总有机碳含量等参数指标, 并对这些参数进行相关性分析, 评估水稻土壤与籽实中的 Cd 污染, 探讨 Cd 空间分布, 讨论土壤中 pH 值和有机质以及其他金属元素对 Cd 在水稻中积累的制约作用。结果表明: 长江三角洲典型地区水稻土壤和籽实都存在 Cd 含量超标现象, 土壤样品中 Cd 质量分数为 $(81.39 \sim 1441.00) \times 10^{-9}$, 平均值 277.40×10^{-9} , 而水稻籽实样品中 Cd 质量分数为 $(10.44 \sim 692.40) \times 10^{-9}$, 平均值 55.63×10^{-9} ; 根据土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的二级标准, 水稻土壤超标率为 9.09%, 超标样品主要分布在苏州、镇江和常州; 根据食品中污染物的限量标准(GB 2762—2005), 水稻籽实 Cd 含量超标率为 4.55%, 超标样品集中在苏州和无锡; 影响水稻积累 Cd 的因素有土壤中总有机碳、CaO、MgO、P 的含量和 pH 值; 水稻中 S 和 Se 含量与 Cd 含量关系密切, Cd 与 Zn 表现为协同作用, 土壤中 S、Se 和 Zn 的含量对水稻积累 Cd 无明显影响; 提高土壤中 pH 值以及增加土壤总有机碳含量, 能适当降低水稻中 Cd 的积累, 适当增加土壤中 Ca、Mg 和 P 的含量能在一定程度上降低水稻对 Cd 的吸收。

关键词: Cd; 水稻; 重金属; 土壤; 富集; 长江三角洲

中图分类号: X825; X826 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2011)03-0288-08

Distribution of Cd and Impact Factors on the Migration in Soil-rice System in Typical Area of Yangtze River Delta Region

CHEN Ling-xiao¹, SONG Yin-xian¹, YUAN Xu-yin², YANG Zhong-fang³,
CHEN Yang¹, CHEN Jun¹, JI Jun-feng¹

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China;

2. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210024, Jiangsu, China; 3. School of

the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to find the Cd pollution and impact factors on the migration in soil-rice system in Yangtze River Delta Region, 66 groups of soil, rice shoot and rice grain from typical area were sampled; contents of heavy metals and major elements, soil pH, soil total organic carbon of those samples were measured; Cd pollution in soil and rice grain were evaluated by the means of relevance analysis, and the distribution of Cd were shown; impacts of soil pH and organic carbon, and other metal elements on Cd accumulation in rice were discussed. The results showed that mass fraction of Cd for the soil samples in typical area of Yangtze River Delta Region were $(81.39 \sim 1441.00) \times 10^{-9}$ with the average of 277.40×10^{-9} , and those of the grain samples were $(10.44 \sim 692.40) \times 10^{-9}$ with the average of 55.63×10^{-9} ; according to the secondary level of Soil Environmental Quality Standard(GB 15618—1995), 9.09% of the soil exceeded the standard level for Cd content, and most of the Cd-polluted samples were from Suzhou, Zhenjiang and Changzhou; according to Maximum Levels of Contaminants in Foods Standard(GB 2762—2005), 4.55% of rice grains exceeded the standard level for Cd content, and most of the Cd-polluted samples were from Suzhou and Wuxi; impact factors on Cd accumulation in rice were soil pH and contents of total organic carbon,

收稿日期: 2010-12-30

基金项目: 中国地质调查局项目(TRZX04)

作者简介: 陈岭啸(1986-), 女, 江苏南通人, 理学硕士研究生, 从事地球化学研究。E-mail: chenlingxiaoshine@gmail.com

CaO, MgO and P; contents of S and Se were closely related with that of Cd, and Cd cooperated with Zn in rice, but contents of S, Se, Zn in soil had no significant influence on Cd accumulation in rice; increasing soil pH and content of total organic carbon could reduce Cd accumulation in rice, and increasing contents of CaO, MgO and P in soil could decrease Cd absorption in a certain extent.

Key words: Cd; rice; heavy metal; soil; accumulation; Yangtze River Delta

0 引言

Cd 具有较高的生物毒性,能破坏人体的中枢神经系统,引起肾衰竭及引发癌症^[1-2]。1968年,Cd 被指出是引发日本骨痛病的原因^[3]。Cd 虽然不是生物必需的元素,但能被某些农作物吸收聚集在植物的可食用部分。有报道指出,除了一些特殊职业外,食物链中 Cd 的危害远胜于 Cd 在大气中对人类的危害^[4-5]。水稻是 Cd 吸收最强的大宗谷类作物之一,多数亚洲国家以稻米为主食,中国的水稻产量占粮食总产量的 40% 左右,60% 以上的人口以稻米为主食^[6]。长江三角洲地区历来是中国最大的粮食生产基地之一,在工业飞速发展的同时带来了一系列环境污染问题;有报道指出,近几年来长江三角洲地区农田中的重金属有明显升高^[7-8]。有关资料表明,江苏省的土壤出现局部重金属污染,有 25% 处于潜在危险级别,5% 属于危险级别,Cd 与 Hg 为主要致危因子^[9],为江苏省粮食中的重金属污染提供了潜在来源。

Cd 在土壤-作物-膳食系统中的迁移过程是 Cd 环境污染以及人类健康风险研究的重点和热点问题之一^[10]。Cd 在稻米中的积累可分为 3 个过程:吸收到根部、再通过木质部将 Cd 运输到秸秆,最后通过韧皮部将 Cd 运输到籽实^[11]。前人在实验室条件下对 Cd 在土壤-作物体系中迁移的影响因素做了相关研究,发现目前已明确影响 Cd 迁移的因素主要包括土壤性质、其他金属元素、阴离子 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等^[12]。对在自然条件下土壤-作物系统中的 Cd 迁移及其影响因素也有相关报道。Williams 等发现在采矿活动影响下,稻米更容易富集重金属 Cd、As、Pb^[13];Zhao 等研究了浙江温岭地区土壤-水稻体系中的重金属空间分布关系,指出水稻对重金属的富集系数与土壤中重金属、土壤的理化性质密切相关^[14]。但是对于长江三角洲江苏和上海一带的农田土壤-水稻系统的研究鲜有文献。笔者以长江三角洲典型地区的土壤-水稻系统为研究对象,初步揭示研究区土壤-水稻系统中的 Cd 污染状况,探讨 Cd 在水稻中迁移积累及其影响因素。

1 研究区域与研究方法

1.1 研究区域

采样点位于南京、扬州、常州、泰州、镇江、无锡、苏州、南通、上海等 9 个城市。研究区土壤类型主要为水稻土、潮土、滨海盐土、黄棕壤、棕壤、褐土等,其中水稻土、潮土占绝大部分。水稻土主要分布在太湖流域及苏中里下河一带,潮土主要分布在南通地区^[15]。

1.2 研究方法

1.2.1 采样方法

采样点分布于江苏和上海的部分地区,采样点总数 66 个,其中江苏 62 个,上海 4 个。在水稻的成熟期进行采样。采样点选择远离点、线、面源的污染源的稻田,所选稻田应具有代表性,即为当地面积较大、长势较好的稻田。采样要成对采集,在选定的农田里随机采集 4 个子样,每个子样由 50 cm×50 cm 面积的水稻根系土、整株的水稻样品(包括秸秆和水稻籽实)组成。对于根系土,在每个样方用铲子刮去表土,采集 0~15 cm 的土壤 300~500 g 样品放到布袋中。整体的水稻根系土和水稻样品由 4 个子样合并成一个样品,土壤样品总质量约 1 kg。

1.2.2 样品处理与测试方法

土壤样品:将土壤样品自然风干,用孔径为 2 mm 筛网筛去土壤中的植物根茎和杂质,然后选取 500 g 装袋。

植物样品:采集回来的水稻样品在室外太阳下自然干燥约 5 d,让水稻干燥以保证植物样本不会腐烂。将稻穗剪下用去离子水冲洗秸秆和稻穗上面的土壤及其他可能污染样品的物质,然后将水稻在室温下干燥。将干燥的稻穗脱粒去壳,将没有精磨的水稻籽实和秸秆继续干燥粉碎。

元素测定由安徽省地质实验研究所完成,测试方法如下。

土壤样品:将样品粉末压片用 X 荧光光谱法 (ARF) 测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFE_2O_3 、Cl、Cr、P、Pb、S、Zn;将样品用 HNO_3 、HCl 溶样后用等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定 K_2O 、 Na_2O 、CaO、MgO、Cu、Mn、Ni;样品经 HF 、 HNO_3 、 HClO_4 溶样处理后,用石墨炉原子吸收法测定 Cd;将样品经 KBH_4

还原-氢化法处理后,用原子荧光法(AFS)测定 As、Hg;将样品经过盐酸酸化-KBH₄还原-氢化法处理后,用原子荧光法测定 Se;将样品用高频炉灼烧管式炉后,用红外吸收光谱法测定全碳;将样品经重铬酸钾氧化后,用氧化还原容量法测定总有机碳(TOC)含量;将样品用水浸取法直接测定 pH 值。

植物样品:将样品经微波消解,用等离子质谱法(ICP-MS)测定 Cr、Ni、Cu、Pb、Cd、Mo;将样品经微波消解,用等离子光谱法(ICP-OES)测定 Pb、S、Zn、K、Na、Ca、Mg;将样品经微波消解,用原子荧光法测定 Hg、Se;将样品(1:1)HCl 水浴提取,用原子荧光法测定 As。

所有测试数据要每 10 个样品做一次重复检验。数据分析的精确性通过质量控制来确保,这包括空白样、重复样和标准物质校正。大米标准物质 GBW10010 被用来校正植物样品中元素质量分数;土壤形态成分分析标准物质 GBW07442 和 GBW07443 被用来校正土壤中重金属元素含量,土壤成分分析标准物质栗钙土 GBW07402,土壤成分分析标准物质-黄棕壤 GBW07403,土壤成分分析标准物质石灰岩土 GBW07404,土壤成分分析标准物质黄色红壤 GBW07406 用于土壤中 CaO 与 K₂O 含量以及 pH 值等的校准。

1.3 数据处理

重金属富集系数(I)是指植物中某元素含量与土壤中元素之比^[16]。该变量表征土壤-植物体系中元素迁移的难易程度,是反映植物将重金属吸收转移能力的评价指标,可以表示为

$$I_{(\text{shoot-soil})} = w_{\text{shoot}}/w_{\text{soil}}$$

$$I_{(\text{grain-soil})} = w_{\text{grain}}/w_{\text{soil}}$$

$$F_{(\text{grain-shoot})} = w_{\text{grain}}/w_{\text{shoot}}$$

表 2 土壤及水稻秸秆、籽实中 Cd 含量的统计结果

Tab. 2 Statistical Results of Cd Contents in Soil, Shoot and Grain

类别	最小值	最大值	算术平均值	中值	变异系数/%	超标率/%
土壤	81.39	1 441.00	277.40±30.500	215.95	89.46	9.09 ^①
水稻秸秆	36.89	4 152.21	291.28±66.352	153.78	185.06	
水稻籽实	10.44	692.40	55.63±10.969	33.96	160.20	4.55 ^② ;12.12 ^③

注:①以土壤环境质量标准(GB 15618—1995)(二级)^[18]为标准;②以食品中污染物的限量(GB 2762—2005)^[19]为标准;③以欧洲联盟委员会条例(ECNO 1881—2006)规定的谷物中重金属的最高含量^[20]为标准;Cd 质量分数/ 10^{-9} 。

样品统计结果表明,水稻土壤中 $w(\text{Cd})$ 为 $(81.39 \sim 1\,441.00) \times 10^{-9}$, 平均值 277.40×10^{-9} , 超过 GB 15618—1995(一级)规定的 200×10^{-9} 。根据 GB 15618—1995 的二级标准,植株样品中 9.09% 的样品超标,从图 1a 可以看出,有 2 个样品

式中:富集系数 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 为秸秆与土壤中的元素质量分数之比;富集系数 $I_{(\text{grain-soil})}$ 为籽实与土壤中的元素质量分数之比;吸收系数 $F_{(\text{grain-shoot})}$ 为籽实与秸秆中的元素质量分数之比^[17]; w_{soil} 、 w_{shoot} 、 w_{grain} 分别为土壤、秸秆、籽实中的元素质量分数。

2 实验结果

2.1 水稻土壤与籽实中的 Cd 污染评估

表 1 为土壤环境质量标准(GB 15618—1995)、食品中污染物限量(GB 2762—2005)、欧洲联盟委员会条例(ECNO 1881—2006)分别对 Cd 在土壤、稻米中元素含量的限量标准。根据土壤环境质量标准^[18],土壤分为三级:一级土壤为 Cd 质量分数低于自然背景(200×10^{-9})的土壤,适用于国家规定的自然保护区;二级土壤适用于一般农田、蔬菜地等土壤;三级土壤适用于林地土壤及污染物容量较大的高背景值土壤和矿产附近等的农田土壤。本研究区土壤为江苏农田水稻土,适用二级进行评估。籽实分别用食品中污染物的限量^[19]、欧洲联盟委员会条例^[20]规定的谷物中重金属元素最高含量对 Cd 元素的限定进行评估(表 2)。

表 1 土壤、水稻籽实中 Cd 含量的限量标准

Tab. 1 Limit Standard of Cd Contents in Soil and Grain

样品类别	标准名称	标准分级	$w(\text{Cd})/10^{-9}$
土壤	土壤环境质量标准	一级	自然背景
			200
			pH<6.5
			300
土壤	土壤环境质量标准	二级	$6.5 \leq \text{pH} \leq 7.5$
			300
			pH>7.5
土壤	土壤环境质量标准	三级	pH>6.5
			600
			1 000
籽实	食品中污染物的限量		200
	欧洲联盟委员会条例		100

中 $w(\text{Cd})$ 超过 $1\,000 \times 10^{-9}$, 为比较严重的污染。籽实中 $w(\text{Cd})$ 为 $(10.44 \sim 692.40) \times 10^{-9}$, 平均值 55.63×10^{-9} (表 2)。质量分数超过 200×10^{-9} ^[18] 的样品数占 4.55%, 超过 100×10^{-9} ^[20] 的样品数占 12.12%, 从图 1c 可以看出, 4.55% 的超标样品中,

有2个样品中 $w(\text{Cd})$ (200.79×10^{-9} 、 204.60×10^{-9}) 稍大于 200×10^{-9} 的标准,另有1个样品 (692.40×10^{-9}) 则远远大于该标准,可见研究区水稻籽实受到一定程度污染,有1个样品污染较为严重。

2.2 Cd含量在水稻土壤、秸秆、籽实中频数及空间分布

表2中土壤、秸秆、籽实Cd含量的变异系数均受到一定的干扰。图1中土壤Cd含量为右偏正态分布,秸秆与籽实Cd含量的分布形态类似,均为对

数正态分布。分别有一异常值偏离,为同一组样品的秸秆与籽实。

图2、3分别为土壤和籽实中Cd的空间分布。土壤中Cd含量较高的样品均出现在长江以南的苏州、常州、镇江地区,其中土壤 $w(\text{Cd})$ 超过 1000×10^{-9} 的3个样品在常州、镇江。籽实Cd含量超标的样品也均出现在长江以南。籽实 $w(\text{Cd})$ 超过 100×10^{-9} 的8个样品中,1个样品分布在南京,7个样品均分布在苏州,其中包括3个籽实 $w(\text{Cd})$ 超过 200×10^{-9} 的样品,与苏州地区土壤污染有关。

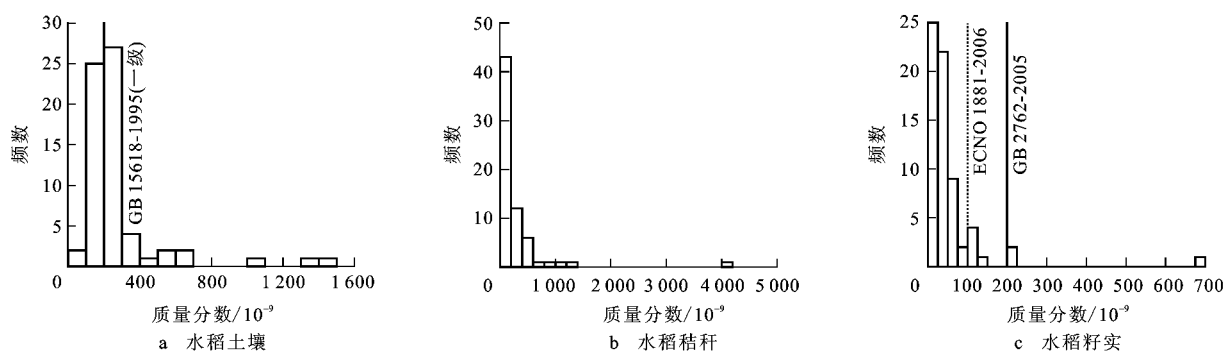


图1 水稻土壤、秸秆、籽实中Cd含量的频数分布

Fig. 1 Frequency Distribution of Cd Contents in Soil, Shoot and Grain

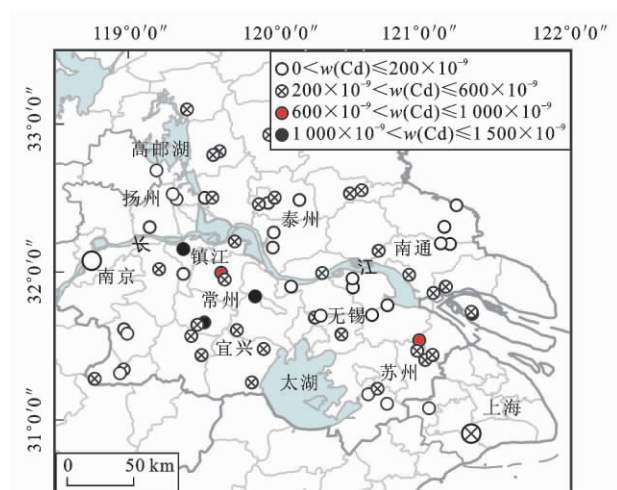


图2 土壤中Cd含量的空间分布

Fig. 2 Spatial Distribution of Cd Contents in Soil

2.3 Cd与其他元素含量的相关性

剔除籽实Cd质量分数异常点数据 (692.40×10^{-9}) 后,共65组数据,Cd与其他元素含量的相关性分析结果如表3。

土壤中的Cd含量与Pb、Zn、Se、P、S、CaO、总有机碳和pH值呈显著的正相关性,土壤中Cd与P含量呈正相关,与SiO₂呈负相关性。

秸秆中Cd含量与Pb、Zn、Se、S有良好的正相关性,而且秸秆中Cd与Zn含量的相关性比土壤中

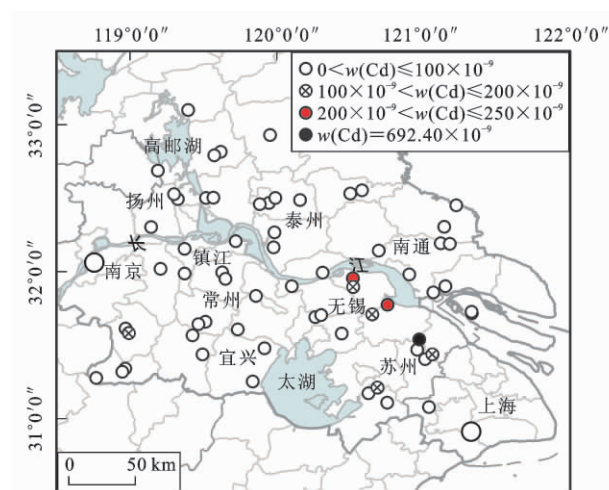


图3 水稻籽实中Cd含量的空间分布

Fig. 3 Spatial Distribution of Cd Contents in Grain

的相关性有所增高。与土壤中的相关性相比,秸秆中Cd与S含量的正相关性要低,同时秸秆中Cd与P、Ca含量没有相关性,Cd与Cu含量存在相关性。

籽实中Cd与Zn、Se、S含量为正相关,并且秸秆中Cd与Zn含量的相关性比籽实中要高。Cd与Se含量在土壤、秸秆、籽实中的相关性无显著变化。Cd与S含量在秸秆和籽实中的正相关性相似,但比土壤中低。从土壤到秸秆再到籽实中,Cd与Cu含量的正相关性有增大的趋势。

表 3 土壤、秸秆、籽实中 Cd 含量与各参数的相关性

Tab. 3 Correlativity Between Cd Content and Different Parameters in Soil, Shoot and Grain

参数	$r_{(\text{soil-soil})}$	$r_{(\text{shoot-shoot})}$	$r_{(\text{grain-grain})}$	$r_{(\text{shoot-soil})}$	$r_{(\text{grain-shoot})}$	$r_{(\text{grain-soil})}$
$w(\text{Cd})$	1.00	1.00	1.00	-0.14	0.54**	-0.05
$w(\text{Zn})$	0.40**	0.79**	0.49**	-0.09	0.50**	0.13
$w(\text{Pb})$	0.55**	0.50**	0.20	-0.02	0.31*	0.05
$w(\text{Cu})$	0.17	0.26*	0.49**	-0.08	-0.03	0.03
$w(\text{Se})$	0.37**	0.39**	0.35**	-0.02	0.22	0.07
$w(\text{S})$	0.55**	0.30*	0.25*	-0.16	0.20	-0.01
$w(\text{P})$	0.31*	0.09	0.16	-0.32**	0.14	-0.10
$w(\text{CaO})$	0.55**			-0.36**		-0.30*
$w(\text{MgO})$	-0.02			-0.32**		-0.24
$w(\text{SiO}_2)$	-0.31*			0.25*		0.14
$w(\text{TOC})$	0.43**			-0.14		-0.04
pH	0.37**			-0.63**		-0.41**

注： $r_{(\text{soil-soil})}$ 为土壤中 Cd 质量分数与各参数的相关系数； $r_{(\text{shoot-shoot})}$ 为秸秆中 Cd 质量分数与各参数的相关系数； $r_{(\text{grain-grain})}$ 为籽实中 Cd 质量分数与各参数的相关系数； $r_{(\text{shoot-soil})}$ 为秸秆中 Cd 质量分数与土壤中各参数的相关系数； $r_{(\text{grain-shoot})}$ 为籽实中 Cd 质量分数与秸秆中各参数的相关系数； $r_{(\text{grain-soil})}$ 为籽实中 Cd 质量分数与土壤中各参数的相关系数；** 为 0.01 显著水平下；* 为 0.05 显著水平下。

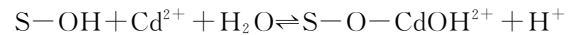
秸秆与土壤中 Cd 含量没有表现出显著相关性，与土壤 CaO、MgO 和 P 含量呈负相关性，与土壤 pH 值呈明显负相关性。籽实中 Cd 含量与土壤中 CaO 含量、pH 值呈负相关性，与其他元素没有明显相关性。籽实中 Cd 含量与秸秆中 Cd、Zn 含量呈显著正相关性，并且与秸秆中 Pb 含量呈现正相关性。

3 讨论

3.1 土壤中 pH 值、有机质对 Cd 在水稻中积累的制约作用

植物中重金属主要来源于土壤，重金属元素在稻米中富集的机理比较复杂。在植物富集重金属的 3 个过程中，根部对 Cd 的吸收作用最关键^[21]。因而土壤中重金属元素含量是影响稻米安全性的重要因素，但不是决定因素和唯一因素^[9]。本研究中土壤与籽实中 Cd 含量，土壤与秸秆中 Cd 含量几乎不存在任何相关性（表 3），表明土壤中重金属元素含量不是决定植物中重金属元素含量的绝对因素^[22]。但秸秆与籽实中 Cd 含量存在显著的正相关性，可见秸秆对 Cd 的富集能力是籽实中 Cd 富集程度的关键。Uraguchi 等发现水稻籽实中 Cd 含量取决于 Cd 通过木质部从根到秸秆的输送过程，而与根部对培养液的吸收能力关系不大^[23]。

土壤中重金属元素的生物有效性及其对生物毒性主要依赖于该金属自由离子的活性。Romkens 等研究了台湾 3 198 株水稻，发现水稻根中的 Cd 与其对应的土壤中有有效态 Cd 含量存在极显著的正相关关系^[24]。土壤中 pH 值与有机质含量是影响土壤中 Cd 迁移转化的重要因子^[25]。Cd 在土壤中的吸附为专性吸附，可以用表面络合模型来描述



式中：S 为吸附表面；-OH 为土壤吸附表面的羟基团^[26]。当 pH 值增高时上述反应会向右进行，形成比较稳定的 S-O-CdOH²⁺ 化合物，土壤吸附 Cd 的能力会随着 pH 值增高而增大。在本研究中表现为土壤中 Cd 含量与土壤中 pH 值呈现良好的正相关性。然而秸秆中 Cd 含量与土壤中 pH 值、籽实中 Cd 含量与土壤中 pH 值均表现出显著的负相关性（表 3），因为土壤中 Cd 的有效性很大程度上受土壤中 pH 值的调节。土壤中 pH 值增高，土壤胶体电荷增加，H⁺ 的竞争能力减弱，使重金属被胶体结合得更牢固，多以难溶的氢氧化物、碳酸盐及磷酸盐的形式存在，因此 Cd 的有效性就显著降低，从而难以被植物吸收。表 4 中植物中 Cd 的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 、 $I_{(\text{grain-soil})}$ 与土壤中 pH 值具有显著负相关性，进一步说明土壤中 pH 值升高抑制了植物对 Cd 的吸收。土壤酸化将加速 Cd 在土壤中的迁移和转化，增强植物对 Cd 的吸收作用是促进 Cd 在植物中积累的一个重要因素。因此，在 Cd 污染严重的酸性土壤地区，适当提高土壤 pH 值是治理 Cd 污染的一项有效措施。

表 4 水稻中 Cd 富集系数、吸收系数与各参数的相关性

Tab. 4 Correlativity Between the Enrichment and Absorption Coefficients of Cd in Rice and Different Parameters in Soil and Grain

参数	Cd		
	$I_{(\text{shoot-soil})}$	$F_{(\text{grain-shoot})}$	$I_{(\text{grain-soil})}$
Zn 的 $I_{(\text{grain-soil})}$	0.83**	0.34**	0.18
Se 的 $I_{(\text{grain-soil})}$	0.33**	0.41**	0.12
P 的 $I_{(\text{grain-soil})}$	-0.34**	0.10	-0.22
$w(\text{CaO})$	-0.39**	0.13	-0.38**
$w(\text{MgO})$	-0.30*	0.20	-0.24
$w(\text{SiO}_2)$	0.31*	-0.08	0.23
$w(\text{TOC})$	-0.27*	-0.05	-0.22
pH	-0.66**	0.29*	-0.56**

注：** 为 0.01 显著水平下；* 为 0.05 显著水平下。

土壤中有有机质含量以离子交换、络合和吸附等形式影响重金属元素的地球化学行为。研究发现，

在一定的pH值下,土壤Cd最大吸附量与有机质、铁铝氧化物含量具有显著正相关性^[27]。表3中土壤Cd含量与有机质表现出显著的正相关性与该结论相符合。但是表4中土壤有机碳含量与Cd的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 、 $I_{(\text{grain-soil})}$ 存在一定的负相关性,主要因为有机质中腐殖质含有的大量官能团与重金属形成较为稳定的螯合物,抑制Cd被植物吸收。

3.2 其他金属元素对Cd在水稻中积累的制约作用

植物中Cd的迁移常常受到其他金属离子(如 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)的制约。 Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 离子半径十分接近,在自然界内很容易发生置换现象。Mani等通过对芸苔的实验发现,增加土壤中Ca的含量能降低芸苔根和秸秆对Cd的吸收^[28]。本研究中Ca对水稻吸收Cd起抑制作用,具体表现为土壤中CaO含量和秸秆中Cd含量呈负相关关系以及土壤中CaO含量和Cd的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 呈负相关关系(表3、4)。在重金属污染的土壤中,向土壤施加生石灰是目前应用较多的土壤修复技术。这种方法有效提高了土壤中pH值,使重金属形成难溶性氢氧化物沉淀下来,从而降低重金属在土壤中的迁移能力,同时增加土壤中Ca的含量,抑制重金属元素从根部到秸秆的迁移^[29]。但是,生石灰作为修复剂,会导致土壤中可交换的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 的失衡,影响作物正常生长。

与Ca同属于第Ⅱ主族的Mg也能在一定程度上抑制水稻对Cd的吸收。表现为研究区土壤中MgO含量与秸秆中Cd含量呈负相关关系,以及土壤中MgO含量与Cd的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 呈具有一定的负相关性(表3、4)。Kikuchi等发现向土壤中加入MgO可以降低水稻对Cd的吸收,该结论可作为支持本研究的证据^[30];Kikuchi等认为MgO的加入提高了土壤中pH值,而且Mg与土壤中大量存在的 SiO_2 容易形成镁的硅酸盐矿物,致使土壤中的重金属进入这些矿物的晶格,不能被植物吸收。因而含MgO物质可以考虑作为土壤修复剂,既能抑制植物对Cd的吸收又不致使土壤中的可交换性离子失衡,影响作物正常生长。

Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 的核外电子排布极为相似,自然界中二者往往伴生。从表3可以看出,Cd与Zn含量在水稻土存在良好的相关性。根据国内外大量的研究结果,Zn与Cd交互作用主要表现为拮抗作用^[31]、协同作用^[32]和无影响^[33]3种结果,而对其机理的研究则无定论。大量实验结果表明,植物在缺锌的条件下更容易吸收和积累Cd。赵中秋等对小

麦进行盆栽实验发现,Zn在较高质量分数($1\,000\times 10^{-9}$)下与Cd发生共同拮抗作用^[12]。而笔者研究结果显示,在土壤-水稻系统中,Cd与Zn表现为协同作用;无论秸秆中还是籽实中,Cd与Zn含量均具有良好的正相关性(表3)。

Cd与Zn具有相似的化学性质,因而在植物中的代谢过程比较相似。Hart等通过同位素示踪方法研究认为,Zn与Cd在吸收和运输过程中可能共用细胞质上的同一个转运子,两者共同存在时出现竞争,这种转运子可能存在于陪伴细胞的质膜上,所以含量高的Zn可能在竞争中占优势,从而阻止Cd向韧皮部的转运,降低Cd在籽实中的积累;在缺锌条件下,Cd通过韧皮部向籽实运输就畅通无阻,从而在籽实中更容易富集^[34]。研究区土壤中Zn质量分数为 $(47.6\sim 196.4)\times 10^{-9}$,比缺锌临界值 0.5×10^{-9} 高出很多^[35],而相比赵中秋等实验中的 $1\,000\times 10^{-9}$ 低很多,因而研究区土壤不属于缺Zn土壤,也不属于Zn含量很高的土壤^[12]。研究区土壤中Zn含量还不足以达到运输过程中与Cd竞争的程度,因而Cd与Zn未出现拮抗作用。相反,由于Cd、Zn化学性质的相似性,代谢过程极为相似,表现为协同作用。表4中Cd与Zn的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 以及Cd与Zn的 $F_{(\text{grain-shoot})}$ 呈现显著的正相关性进一步说明在水稻中Cd、Zn迁移行为的相似性。

Cd是亲硫元素,Cd、S的关系比较密切,Cd、Se在植物中迁移的时候均附着在某些蛋白质中的半胱氨酸的硫醇基上^[36-37],因而植物中Se与Cd、S与Cd的关系较为密切,表现在土壤、秸秆、籽实中Se与Cd含量、S与Cd含量都存在一定的正相关关系(表3),Cd与Se的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 以及Cd与Se的 $F_{(\text{grain-shoot})}$ 存在一定的正相关关系(表4)。但是土壤中S与秸秆中Cd含量、土壤中Se与秸秆中Cd含量、土壤中S与籽实中Cd含量、土壤中Se与籽实中Cd含量均无相关性(表3),这说明土壤中S、Se含量不影响水稻对Cd的吸收。Grant等对小麦的研究也表明,增加小麦土壤中Se含量不影响小麦对Cd的积累^[38]。尽管Se无法减少或者去除植物对Cd的吸收,但是Se的存在能降低Cd的毒性,降低Cd带来的氧化反应对细胞的伤害^[38]。

磷肥的大量施用,尤其是一些含Cd磷肥的施用加剧了Cd在土壤中的积累,同时磷肥可以通过影响土壤pH值、离子强度、Zn的有效性、植物的生长等来间接影响Cd的有效性^[12]。水稻秸秆中Cd含量与土壤中P呈一定的负相关性(表3),水稻秸

秆中 Cd 的 $I_{(\text{shoot-soil})}$ 与土壤中 P 也显示为一定的负相关关系(表 4),说明土壤中 P 对水稻积累 Cd 有一定的阻碍作用。Kirkham 将野外采集的土壤在实验室加入磷肥培育并测定植株中 Cd 含量,发现磷肥的加入降低了植株中 Cd 的含量^[39]。但 P 阻碍植物吸收 Cd 的机理尚不明确,也有学者认为 P 可以促进植物对 Cd 的吸收。Choudhary 等在培养小麦土壤中添加 Cd 含量极微的磷酸铵肥料,小麦植株中 Cd 含量显著增高^[40]。土壤中 P 影响植物对 Cd 积累的机理还需进一步研究。

4 结语

(1)研究区水稻土和水稻籽实受到一定程度的 Cd 污染。根据土壤环境质量标准(二级),该区土壤 Cd 含量的超标率为 9.09%;根据食品中污染物的限量标准,水稻籽实中 Cd 含量的超标率为 4.55%。土壤样品 Cd 污染集中于镇江、常州、苏州一带,水稻籽实的污染集中在苏州地区。

(2)土壤中 Cd 含量不是籽实中 Cd 含量的唯一决定因素,土壤中 pH 值、有机质、CaO、MgO、P 含量与水稻秸秆、籽实中 Cd 含量均呈负相关关系。提高土壤中 pH 值以及增加土壤中有机碳含量,能适当降低水稻中 Cd 的积累;适当增加土壤中 Ca、Mg、P 含量能在一定程度上降低水稻对 Cd 的吸收。改善土壤中 pH 值,调节土壤中有机质、Ca、Mg、P 含量可以考虑作为治理水稻 Cd 污染的方法。

本研究得到南京大学表生地球化学研究所盛雪芬副教授,刘连文副教授,姚远和何同博士研究生,都凯、张婷、朱莉莉硕士研究生,河海大学环境学院葛明霞硕士研究生,以及中国地质大学(北京)地球科学与资源学院侯青叶老师的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Bandara J M R S, Senevirathna D M A N, Dasanayake D M R S B, et al. Chronic Renal Failure Among Farm Families in Cascade Irrigation Systems in Sri Lanka Associated with Elevated Dietary Cadmium Levels in Rice and Freshwater Fish (Tilapia)[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, 30(5): 465-478.
- [2] Yang Q W, Shu W S, Qiu J W, et al. Lead in Paddy Soils and Rice Plants and Its Potential Health Risk Around Lechang Lead/zinc Mine, Guangdong, China[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 883-889.
- [3] Arao T, Ishikawa S, Murakami M, et al. Heavy Metal Contamination of Agricultural Soil and Countermeasures in Japan [J]. *Paddy and Water Environment*, 2010, 8(3): 247-257.
- [4] Moon C S, Zhang Z W, Shimbo S, et al. Dietary Intake of Cadmium and Lead Among the General Population in Korea[J]. *Environmental Research*, 1995, 71(1): 46-54.
- [5] Watanabe T, Zhang Z W, Qu J B, et al. Urban-rural Comparison on Cadmium Exposure Among General Populations in Shandong Province, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 217(1/2): 1-8.
- [6] 史 静, 李正文, 龚伟群, 等. 2 种常规水稻 Cd、Zn 吸收与器官分配的生育期变化: 品种、土壤和 Cd 处理的影响[J]. *生态毒理学学报*, 2007, 2(1): 32-40.
- [7] Cheng F M, Zhao N C, Xu H M, et al. Cadmium and Lead Contamination in Japonica Rice Grains and Its Variation Among the Different Locations in Southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 359(1/2): 156-166.
- [8] Hang X S, Wang H Y, Zhou J M, et al. Risk Assessment of Potentially Toxic Element Pollution in Soils and Rice (*Oryza Sativa*) in a Typical Area of the Yangtze River Delta[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9): 2542-2549.
- [9] 廖启林, 范迪富, 金 洋, 等. 江苏农田土壤生态环境调查与评价[J]. *江苏地质*, 2006, 30(1): 32-40.
- [10] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, et al. An Improved Understanding of Soil Cd Risk to Humans and Low Cost Methods to Phytoextract Cd from Contaminated Soils to Prevent Soil Cd Risks[J]. *Biometals*, 2004, 17(5): 549-553.
- [11] Clemens S, Palmgren M G, Kramer U. A Long Way Ahead: Understanding and Engineering Plant Metal Accumulation [J]. *Trends in Plant Science*, 2002, 7(7): 309-315.
- [12] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. *生态环境*, 2005, 14(2): 282-286.
- [13] Williams P N, Lei M, Sun G X, et al. Occurrence and Partitioning of Cadmium, Arsenic and Lead in Mine Impacted Paddy Rice: Hunan, China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(3): 637-642.
- [14] Zhao K L, Liu X M, Xu J M, et al. Heavy Metal Contaminations in a Soil-rice System: Identification of Spatial Dependence in Relation to Soil Properties of Paddy Fields[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2): 778-787.
- [15] 夏学齐. 苏南沿江地区镉生态地球化学特征及其反射光谱研究[D]. 南京: 南京大学, 2007.
- [16] 蒋敬业, 程建萍. 应用地球化学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2006.
- [17] 曾路生. 土壤-水稻/蔬菜作物系统中镉、铅的生态效应研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [18] GB 15618—1995, 土壤环境质量标准[S].
- [19] GB 2762—2005, 食品中污染物的限量[S].
- [20] ECNO 1881—2006, Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs[S].
- [21] Hart J J, Welch R M, Norvell W A. Characterization of Cadmium Binding, Uptake and Translocation in Intact Seedlings of Bread and Durum Wheat Cultivars[J]. *Plant Physiology*, 1998, 116(4): 1413-1420.
- [22] Simmons R W, Noble A D, Pongsakul P, et al. Analysis of

- Field-moist Cd Contaminated Paddy Soils During Rice Grain Fill Allows Reliable Prediction of Grain Cd Levels[J]. *Plant and Soil*, 2008, 302(1/2): 125-137.
- [23] Uraguchi S, Mori S, Kuramata M, et al. Root-to-shoot Cd Translocation Via the Xylem Is the Major Process Determining Shoot and Grain Cadmium Accumulation in Rice[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2009, 60(9): 2677-2688.
- [24] Romkens P F, Guo H Y, Chu C L, et al. Characterization of Soil Heavy Metal Pools in Paddy Fields in Taiwan: Chemical Extraction and Solid-solution Partitioning[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9(3): 216-228.
- [25] 余涛, 杨忠芳, 钟坚, 等. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. *地学前缘*, 2008, 15(5): 67-73.
- [26] 张会民, 吕家珑, 徐明岗, 等. 土壤镉吸附的研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, 2006(6): 8-12.
- [27] Bolton A, Evans L J. Cadmium Adsorption Capacity of Selected Ontario Soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 76(2): 183-189.
- [28] Mani D, Kumar C, Srivastava R K. Effect of Calcium, Zinc and Organic Matter on the Uptake of Cadmium[C]//Brassica R L. *Proceedings of the Indian National Science Academy Part B: Biological Sciences*. New Delhi: Indian National Science Academy, 2007: 263-276.
- [29] Bolan N S, Adriano D C, Mani P A, et al. Immobilization and Phytoavailability of Cadmium in Variable Charge Soils II: Effect of Lime Addition[J]. *Plant and Soil*, 2003, 251(2): 187-198.
- [30] Kikuchi T, Okazaki M, Motobayashi T. Suppressive Effect of Magnesium Oxide Materials on Cadmium Accumulation in Winter Wheat Grain Cultivated in a Cadmium-contaminated Paddy Field Under Annual Rice-wheat Rotational Cultivation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 89-93.
- [31] Oliver D P, Hannam R, Tiller K G, et al. Heavy Metals in the Environment: the Effects of Zinc Fertilization on Cadmium Concentration in Wheat Grain[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(4): 705-711.
- [32] Abdelilah C, Mohamed H G, Ezzedine E F, et al. Effects of Cadmium-zinc Interactions on Hydroponically Grown Bean (*Phaseolus Vulgaris* L.) [J]. *Plant Science*, 1997, 126(1): 21-28.
- [33] White M C, Chaney R L. Zinc, Cd and Mn Uptake by Soybean from Two Zn- and Cd-amended Coastal Plain Soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(2): 308-313.
- [34] Hart J J, Welch R M, Norvell W A, et al. Transport Interactions Between Cadmium and Zinc in Roots of Bread and Durum Wheat Seedlings[J]. *Physiologia Plantarum*, 2002, 116(1): 73-78.
- [35] 买文选, 田霄鸿, 李生秀. 石灰性土壤小麦缺锌矫正及锌营养品质改善的途径[J]. *广东微量元素科学*, 2007, 14(11): 1-10.
- [36] Schützendübel A, Schwanz P, Teichmann T, et al. Cadmium-induced Changes in Antioxidative System, Hydrogen Peroxide Content, and Differentiation in Scots Pine Roots[J]. *Plant Physiology*, 2001, 127(3): 887-898.
- [37] Hatfield D, Choi I S, Mischke S, et al. Selenocysteyl-tRNAs Recognize UGA in Beta Vulgaris, a Higher Plant, and in Gliocladium Virens, a Filamentous Fungus[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1992, 184(1): 254-259.
- [38] Grant C A, Buckley W T, Wu R G. Effect of Selenium Fertilizer Source and Rate on Grain Yield and Selenium and Cadmium Concentration of Durum Wheat[J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 2007, 87(4): 703-708.
- [39] Kirkham M B. Cadmium in Plants on Polluted Soil: Effects of Soil Factors, Hyperaccumulation, and Amendments[J]. *Geoderma*, 2006, 137(1/2): 19-32.
- [40] Choudhary M, Bailey L D, Grant C A. Effect of Zinc on Cadmium Concentration in the Tissue of Durum Wheat[J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 1994, 74(3): 549-552.

《成都理工大学学报(自然科学版)》征订启事

《成都理工大学学报(自然科学版)》创办于1960年,原名《成都地质学院学报》(1960—1993年)、《成都理工学院学报》(1994—2002年)。现今为双月刊,国内外公开发行。本刊为中文核心期刊,并且被多种中外科技文摘期刊和数据库收录。

主要栏目有:地质与矿产;油气地质与工程;水文与工程地质;核科学与工程;环境科学与工程;材料科学与工程;计算机科学与技术;地球探测与信息技术;数学与应用数学;化学与应用化学等。欢迎广大作者踊跃投稿。

发行方式: 邮局发行,全国各地邮局(所)均可办理订购(邮发代码:62-24)

编辑部地址: 四川成都理工大学学报(自然科学版)编辑部

邮政编码: 610059

电话号码: 028-84078973; 传真: 028-84076298

投稿 E-mail: xuebaoz@cdut.edu.cn