

江苏典型地区水稻与小麦籽实中元素生物富集系数(BCF)初步研究

廖启林^{1,2} 刘 聪³ 蔡玉曼^{1,2} 朱伯万^{1,2} 王 成⁴ 华 明^{1,2} 金 洋^{1,2}

(1.江苏省地质调查研究院,江苏南京 210018; 2.国土资源部地裂缝地质灾害重点实验室,江苏南京 210018;
3.江苏省国土资源厅,江苏南京 210029; 4.南京大学地球科学与工程学院,江苏南京 210093)

摘要:在分析研究了约 500 套水稻籽实-耕层土及约 300 套小麦籽实-耕层土样品相关元素含量等地球化学调查数据基础上,报道了江苏典型地区水稻与小麦籽实中 Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Cr、As、Se、Mo、Mn、Fe、K、Ca、Mg 等 14 个元素的生物富集系数(BCF)分布状况,统计结果显示,各元素的 BCF 值差异较大,通常 Pb、Cr、Fe 等元素 BCF 多小于 1%,Hg、As、Mn、Ca 等元素 BCF 多为 1%~10%,Mo 的平均 BCF 最大、Fe 的平均 BCF 最小。研究发现,水稻与小麦籽实中 Pb 与 Cd 超标率分别超过 15%、6%,BCF 值差异与稻谷、小麦的元素含量无直接关系,部分元素的 BCF 与土壤 pH、TOC、CEC、B 含量等具有统计上的相关性,其中土壤 pH 与 Cd、Ca、Mg 元素的 BCF 呈显著负相关,而土壤的有机碳含量、阳离子交换量及 B 含量等也对部分元素的 BCF 值有一定影响。

关键词:元素;生物富集系数;水稻籽实;小麦籽实;江苏

中图分类号:P596;X142 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2013)01-0331-10

研究土壤中微量元素、特别是重金属对生态环境的影响一直是现代环境地球化学、农业地质、第四纪等诸多学科的研究热点^[1-10]之一,而研究土壤环境的元素分布对农产品质量、特别是对粮食生产安全的影响更为包括地质环境调查在内的诸多学科领域所持续关注^[1,3,4,14]。农产品中元素含量分布与其所生存的土壤环境元素含量分布之间的关系是考察农作物能否在土壤中安全生长的一个重要因素,表征元素含量在土壤-农作物之间分配规律的生物富集系数则属于评价土壤环境质量的基础性指标,对于评价土壤-农产品之生态安全具有直接指示意义。因为以前地质环境调查较少能同时获取大量有关土壤-农产品的元素含量分布数据,所以在地质环境调查研究领域专门探讨与土壤环境有关的元素生物富集系数之文献并不常见。但随着中国农业地质环

境调查研究的不断深入,元素在土壤-农产品之间的分布特性或相关基础性研究应得到加强,典型元素的生物富集系数当在其中之列,而像水稻、小麦籽实等大宗农产品的生物富集系数更应被优先研究。

按照经典定义,生物富集系数(Bioconcentration Factor,简称为 BCF)在环境学上又被称为生物浓缩系数,是表征化学物质被生物浓缩或富集在体内程度的指标,即某种化学物质在生物体内积累达到平衡时的浓度与生物所处环境介质中该物质浓度的比值,是一个无量纲的数值^[17]。元素生物富集系数就是某元素在生物体内的含量与该元素在环境(以土壤为主)中含量的比值,水稻或小麦籽实的元素生物富集系数就是这些农产品中的元素含量同该元素在对应的耕作层土壤中含量的比值,表示为:BCF=水稻或小麦籽实中的元素含量/土壤中的元素含量。元

收稿日期:2012-09-04;改回日期:2012-12-14

基金项目:国家自然科学基金(40873081)及国土资源公益性行业科研专项经费项目(201111021)联合资助。

作者简介:廖启林,男,1964年生,研究员级高级工程师,地球化学与矿床学专业,现从事生态地球化学调查研究;

E-mail:liaoqilin64@yahoo.com.cn。

素生物富集系数属于表征土壤中元素含量分布对食物链影响程度的参数,客观反映了农产品从土壤环境中吸收或摄取微量元素的能力,是现代环境地球化学研究土壤元素行为的常用指标之一。本文以近期江苏境内所获取的500多套水稻籽实-土壤样品及约300套小麦籽实-土壤样品的之元素含量调查数据为基础,对江苏典型地区水稻或小麦籽实的元素生物富集系数及其相关问题做一专门探讨,期望能为有关同行认识相关元素在土壤-农产品之间的分布分配规律提供部分参考或借鉴。

1 研究区概况

江苏省位于中国东部沿海,地处长江与淮河南游,其地理坐标介于东经 $116^{\circ}18' \sim 121^{\circ}57'$ 、北纬 $30^{\circ}45' \sim 35^{\circ}20'$,全省陆域国土面积约 10.26万 km^2 ,80%以上为第四系覆盖,是全国人均耕地较少、人口密度最高的省区之一,经济社会发展水平相对高于中国中西部地区。江苏还是中国地势最为低平的一个省区,最高海拔仅 624.4 m ,从北向南被划分为7大地貌单元,依次为沂沭丘陵平原、徐淮黄泛平原、苏北滨海平原、里下河洼地、宁镇丘岗、长江三角洲平原

和太湖水网平原。现由13个省辖市组成,其中位于太湖流域的苏州、无锡、常州是目前全省经济最发达地区(简称苏锡常地区),也是国土资源开发利用程度相对更高的地区。全省粮食作物主要为水稻和小麦,一年两熟,大部分为稻、麦轮种植,苏中和苏南的水稻多属高产,苏北的小麦产量则普遍高于苏南和苏中。因土地珍贵、加上地质工作历史悠久,江苏围绕地表国土所开展的地质环境调查及其研究起步较早,于2009年结束的以 $1:250000$ 多目标区域地球化学填图为基本内容的全省国土生态地球化学调查评价就是近期所完成的一项代表性工程,笔者曾多次报道过其相关研究成果^[14-16,18-20]。本次研究所涉及到的500多套水稻籽实-土壤样品及约300套小麦籽实-土壤样品主要分布在太湖水网平原(苏锡常一带)、里下河洼地、徐淮黄泛平原、沂沭丘陵平原、宁镇丘岗等局部地区,分跨苏南、苏中、苏北,其中太湖水网平原是样点相对最集中的地段(图1)。

2 研究方法

(1) 样品采集

依据江苏境内主要稻谷、小麦产地种植状况,结

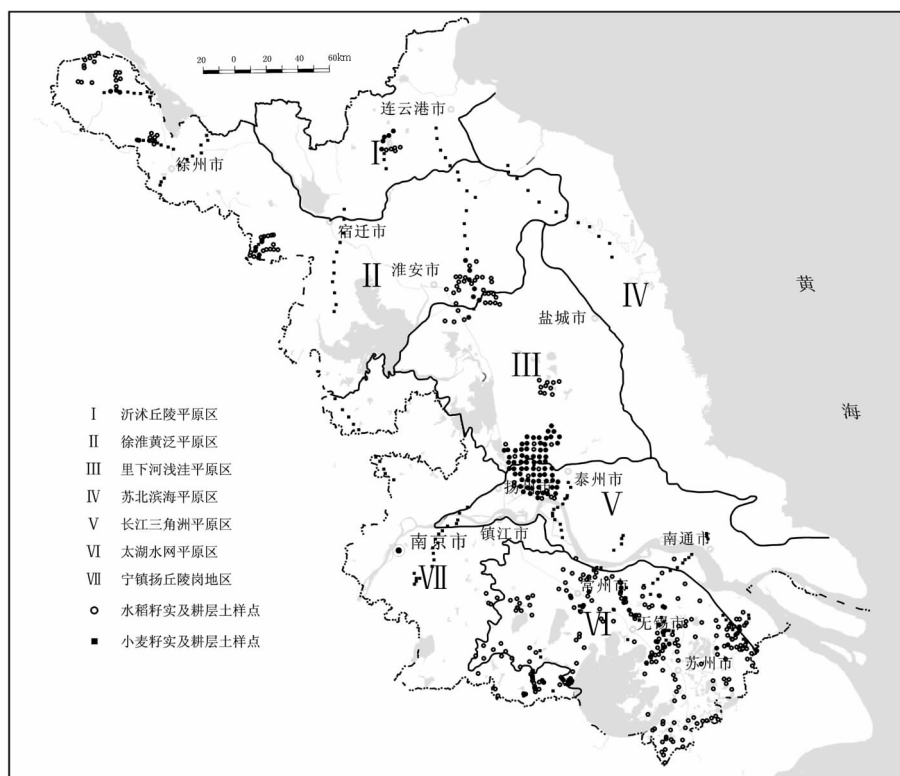


图1 江苏典型地区水稻籽实-土壤和小麦籽实-土壤采样点分布图

Fig.1 Sampling locations of rice, wheat seed and their topsoil in local typical areas of Jiangsu Province

合全省地表土壤元素含量分布特征,选择典型地区部署采样点,在收割季节采取水稻(或小麦)籽实-土壤配套样品,土壤与水稻(或小麦)籽实样点控制田块一一对应。分多次、多年度,共采集水稻籽实-耕层土样品 589 套,小麦籽实-耕层土样品 315 套。

土壤用竹签或专用无污染采样工具采集设计样点所控制区域内 5 处 15~20 cm 以上深度的表土,每处取土约 200 g,现场采集约 1 000 g 土壤组成 1 个样品,各散点所取土壤必须一致,点和点之间的距离一般大于 50 m,整个采样过程都严禁人为污染尽量避免偶然因素的干扰。

水稻籽实采样是用专用剪刀截取整株谷穗,装于专门网兜,由若干株谷穗组成 1 个样品(散点采样范围与土壤相同),保证每个样品脱粒、去皮后糙米重量不得低于 500 g,由专人在固定点进行脱粒和晾晒。小麦籽实采样方法也基本类似,用专用剪刀采集麦穗,统一将麦穗放置在自封口塑料袋中,并安排专人随时进行晾晒。谷籽与麦籽都尽量采集饱满颗粒,同一个样品必须是同一品种、同一耕种方式。

实地采样全部用 GPS 现场定点,用统一的记录卡对采样过程、样点背景、样品特性等进行规范化记录。为保证采样质量,还专门插入了约 5%的重复采样。

(2) 样品加工与分析测试

土壤样自然晾干,统一过 20 目尼龙筛,然后按照均匀缩分法分出 200 g 送实验室进行分析化验,做元素含量分析的样品预处理前统一在石英玛瑙瓶中磨细至 200 目以下。

谷籽样品脱粒后,自然晾干,去皮前先用清水(自来水)清洗 2 遍,再用纯净水(实验室提供)清洗 1 遍,最后晒干后用专用设备去皮,每个样均匀分取 200 g 糙米送实验室进行分析化验。实验室在进行化验之前,先用专用设备磨细至 200 目左右,然后再按照标准流程进行溶样、预处理和上机分析测试。麦籽样品脱粒后,清水洗 2 遍、自然晾干,用专用设备去皮,然后磨细至 200 目左右,每个样均匀分取 200 g 面粉送实验室进行分析测试。溶样、预处理和上机分析测试同糙米样品。

以上所有样品分析测试工作由国土资源部南京矿产资源监督检测中心完成,为了保证分析质量,插入 5%密码样和 2%国家标样进行质量监控,农产品分析的异常数据经第三方仲裁后出最终结果。

(3) 分析数据筛选

在对上述样品分析测试所获得数据进行核对的基础上,确定不同时期分析数据的有效性和准确性,对于不同时间分析的元素含量明显存在系统误差、农产品中元素含量明显高于其对应土壤的样点或元素直接剔除,对于碱性土壤环境下(如苏北黄泛平原区)突然出现的土壤 pH 小于 6.0 的样点直接剔除,最后选定 505 套水稻籽实-耕层土样品、286 套小麦籽实-耕层土样品参与统计分析,每个样品均有 Cd、Hg、Se 等 14 个元素的有效含量数据,土壤样的有效含量数据还包括有机碳(TOC)、阳离子交换量(CEC)、pH、B 含量等。

3 结果与讨论

3.1 土壤、水稻与小麦籽实的元素含量分布

对上述水稻籽实-耕层土和小麦籽实-耕层土样品的有关元素含量测试结果进行对比分析,发现:

(1)不同地区的元素含量分布差异较明显,如水稻耕层土的 Cd 含量最低不到 0.1 mg/kg,最高超过 10.0 mg/kg,相差达 100 倍以上。又如水稻籽实中的 Se 含量最低不足 0.03 mg/kg,最高超过 1.5 mg/kg,相差达 50 倍以上。还有小麦耕层土的 Hg 含量最多也相差达到 100 倍以上,小麦籽实中的 Pb 含量最多也相差达 50 倍以上。表 1 列出了苏锡常地区某次 50 多组水稻籽实-耕层土样品的 Cd、Hg、Pb、Se 含量调查结果,清晰地显示了其不均匀分布特征。

(2)除 Mo 等极少量元素外,大多数元素在水稻与小麦籽实中的含量要明显低于其耕作层土壤的含量,像 Fe、Ca 等常量元素,其正常情况下在水稻与小麦籽实中的含量不足其土壤的 1%。本次研究的 Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Cr、As、Se、Mo、Mn、Fe、K、Ca、Mg 等 14 个元素中,仅发现水稻、小麦籽实中的 Mo 含量与土壤相当、甚至略高,另有极个别样品存在水稻、小麦籽实中 Cd 与 Se 含量高于土壤的现象,其他元素全部在农产品中的含量明显低于土壤,而水稻、小麦籽实中 Cd 与 Se 含量偶尔大于其耕层土的特例已发现当地存在特定的人为污染源。

(3)不论是农田中的土壤,还是水稻与小麦籽实本身,都发现 Cd、Pb 等多个元素存在超标现象,以糙米与面粉中元素含量超标、或土壤中相关元素含量超过了《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)之 3 级限量为污染论,太湖流域无疑是 Cd、Hg、Pb 等重金属污染相对最集中的地段。

表 1 苏锡常地区典型水稻籽实-耕层土样品 Cd、Hg、Pb、Se 元素含量分析结果(mg/kg)
Table 1 Element concentrations (10^{-6}) of Cd, Hg, Pb and Se within milled rice and its
cultivated soil in Suxichang area

样号	Cd			Hg			Pb			Se		
	土	稻	BCF	土	稻	BCF	土	稻	BCF	土	稻	BCF
P001	0.46	0.12	26.09	0.59	0.0058	0.98	48.6	0.11	0.23	0.37	0.032	8.65
P003	0.96	0.12	12.50	0.76	0.0078	1.03	52.4	0.13	0.25	0.36	0.038	10.56
P007	0.49	0.085	17.35	0.66	0.0076	1.15	52.7	0.068	0.13	0.36	0.028	7.78
P009	0.57	0.02	3.51	0.67	0.0047	0.70	55.2	0.09	0.16	0.34	0.034	10.00
P010	0.67	0.036	5.37	0.81	0.0062	0.77	55.1	0.08	0.15	0.4	0.05	12.50
P012	0.48	0.024	5.00	0.66	0.0037	0.56	49	0.048	0.10	0.32	0.044	13.75
P014	0.48	0.0082	1.71	0.51	0.005	0.98	59.1	0.062	0.10	0.34	0.038	11.18
P016	0.4	0.024	6.00	0.72	0.0057	0.79	80.6	0.053	0.07	0.49	0.068	13.88
P018	0.45	0.016	3.56	0.75	0.0052	0.69	77.7	0.052	0.07	0.54	0.082	15.19
P020	1.97	0.045	2.28	1.09	0.0058	0.53	109	0.072	0.07	0.54	0.058	10.74
P022	0.4	0.02	5.00	0.75	0.011	1.47	85.9	0.1	0.12	0.46	0.079	17.17
P024	0.66	0.035	5.30	0.86	0.007	0.81	86.1	0.071	0.08	0.54	0.053	9.81
P026	0.46	0.021	4.57	0.81	0.006	0.74	83.8	0.1	0.12	0.56	0.048	8.57
P028	0.64	0.024	3.75	0.63	0.0038	0.60	68.5	0.078	0.11	0.52	0.049	9.42
P030	0.99	0.026	2.63	0.7	0.011	1.57	92.5	0.07	0.08	0.49	0.069	14.08
P033	0.26	0.065	25.00	0.097	0.0081	8.35	62.2	0.42	0.68	0.28	0.098	35.00
P034	0.32	0.12	37.50	0.16	0.014	8.75	65.1	0.48	0.74	0.42	0.13	30.95
P035	1.22	0.56	45.90	0.14	0.0039	2.79	91.1	0.44	0.48	0.43	0.067	15.58
P037	1.95	1.51	77.44	0.14	0.0036	2.57	278	1.12	0.40	0.5	0.082	16.40
P038	0.62	0.27	43.55	0.19	0.0058	3.05	95.7	0.36	0.38	0.42	0.11	26.19
P040	0.98	0.46	46.94	0.35	0.0035	1.00	223	1.62	0.73	0.55	0.078	14.18
P044	0.71	0.082	11.55	0.22	0.004	1.82	40.7	0.084	0.21	0.7	0.1	14.29
P046	1.15	0.22	19.13	0.19	0.0041	2.16	42.3	0.084	0.20	0.91	0.1	10.99
P049	1.39	0.23	16.55	0.35	0.0034	0.97	40.9	0.09	0.22	0.9	0.2	22.22
P052	0.29	0.098	33.79	0.16	0.0042	2.63	41.1	0.093	0.23	0.53	0.081	15.28
P054	0.27	0.10	37.04	0.17	0.012	7.06	41.7	0.094	0.23	0.5	0.1	20.00
P056	1.44	0.32	22.22	0.12	0.0036	3.00	50.6	0.092	0.18	0.46	0.07	15.22
P058	1.75	0.62	35.43	0.12	0.0044	3.67	67.8	0.11	0.16	0.57	0.07	12.28
P061	0.5	0.12	24.00	0.2	0.0048	2.40	38.4	0.16	0.42	0.55	0.069	12.55
P063	0.26	0.11	42.31	0.15	0.0079	5.27	38.4	0.16	0.42	0.54	0.083	15.37
P065	0.36	0.13	36.11	0.18	0.0065	3.61	37.1	0.18	0.49	0.5	0.071	14.20
P067	0.53	0.24	45.28	0.2	0.0061	3.05	41	0.14	0.34	0.68	0.092	13.53
P073	1.01	0.16	15.84	0.17	0.0052	3.06	38.2	0.13	0.34	0.77	0.11	14.29
P075	0.98	0.084	8.57	0.17	0.017	10.00	28.8	0.13	0.45	0.63	0.18	28.57
P077	1.68	0.12	7.14	0.22	0.0054	2.45	84.2	0.1	0.12	0.59	0.073	12.37
P079	1.14	0.071	6.23	0.17	0.0054	3.18	61.8	0.091	0.15	0.52	0.057	10.96
P083	1.68	0.82	48.81	0.22	0.0053	2.41	36.7	0.086	0.23	0.9	0.17	18.89
P085	1.45	0.46	31.72	0.14	0.005	3.57	30.9	0.099	0.32	0.73	0.14	19.18
P095	4.13	0.56	13.56	0.65	0.0061	0.94	42.5	0.077	0.18	0.27	0.05	18.52
P097	3.13	0.41	13.10	1.79	0.0042	0.23	60	0.074	0.12	0.42	0.046	10.95
P099	0.45	0.058	12.89	1.58	0.0072	0.46	52.7	0.054	0.10	0.36	0.046	12.78
P101	0.5	0.054	10.80	2.08	0.017	0.82	57.8	0.066	0.11	0.34	0.058	17.06
P104	0.49	0.02	4.08	1.17	0.0054	0.46	52.9	0.058	0.11	0.44	0.048	10.91
P106	0.33	0.02	6.06	2.47	0.012	0.49	71.9	0.079	0.11	0.33	0.04	12.12
P108	1.02	0.064	6.27	1.24	0.012	0.97	50.1	0.068	0.14	0.3	0.048	16.00
P111	0.65	0.052	8.00	1.56	0.01	0.64	62	0.06	0.10	0.34	0.05	14.71
P114	0.75	0.077	10.27	1.38	0.0067	0.49	58	0.06	0.10	0.28	0.052	18.57
P115	0.48	0.02	4.17	1.43	0.017	1.19	54.9	0.072	0.13	0.36	0.048	13.33
P117	0.16	0.06	37.50	0.8	0.014	1.75	50.1	0.057	0.11	0.38	0.078	20.53
P119	0.21	0.021	10.00	1.43	0.0094	0.66	54.9	0.044	0.08	0.44	0.06	13.64
P121	0.25	0.028	11.20	0.27	0.006	2.22	32.7	0.12	0.37	0.42	0.064	15.24
P123	0.21	0.018	8.57	0.26	0.0066	2.54	32.8	0.12	0.37	0.39	0.072	18.46
P125	0.22	0.02	9.09	0.2	0.0062	3.10	33.7	0.085	0.25	0.36	0.071	19.72
P127	0.18	0.012	6.67	0.32	0.012	3.75	32.5	0.064	0.20	0.34	0.044	12.94

注:土是指出产稻谷的土壤,稻指去皮后的糙米,BCF即各元素的生物富集系数,统一取百分比。

(4)同一地区不同年代采样分析的结果相对稳定,如在太湖边某片耕地,6年内3次采样分析其结果都完全一致,其土壤的Cd含量都超过1.5 mg/kg,而其水稻、小麦籽实中的Cd含量也都超过了0.2 mg/kg。

3.2 元素生物富集系数(BCF)分布特征

从上述14个元素的生物富集系数即BCF值统计结果(表2)可看出:

(1)就水稻籽实而言,其Cd、Cu、Zn、Se、Mo、K、Mg等元素的BCF值一般都大于10%,以Mo的生物富集能力相对最强、其BCF一般大于50%,而Pb、Cr、Fe等元素BCF一般小于1%,Hg、As、Mn、Ca等元素的BCF一般介于1%~10%。按照参加统计样品的各元素BCF平均值排序,从大到小依次为Mo>Zn>Se>Mg>Cd>Cu>K>Hg>Mn>Ca>As>Cr>Pb>Fe。

(2)就小麦籽实而言,也是Mo的生物富集能力相对最强、其平均BCF达到65.7%,上述14元素的平均BCF从大到小排序为:Mo>Zn>Cd>>Cu>K>Se>Mg>Mn>Ca>Hg>Cr>Pb>As>Fe。Mo排在最前、Fe在最后,这一点与水稻籽实完全一致。

(3)各元素在水稻与小麦籽实中的BCF值分布范畴未发现数量级上的差异,二者的平均BCF值排

序有较大可比性。

3.3 BCF与农产品元素含量超标统计

上述糙米样品中出现了Cd、Hg、Pb、Cu、Cr、Se等超标现象,以Pb的超标率最高、达15.8%,其次为Cd、Cr,超标率分别为10.2%、6.1%。小麦面粉样品中出现了Pb、Cd、Cr、Cu、Se等超标现象,也是Pb的超标率最高、Cd的超标率次高,分别达到17.5%、6.6%。对上述超标样品的元素BCF分布范围同各自正常样品BCF分布范围进行比较,发现Cu、Cr这两个元素的超标样BCF值要明显偏高,而Hg、Pb这两个元素超标样的BCF值与正常样品一致,Cd、Se这两个元素超标样的BCF值与正常样品接近、部分略偏高(表3)。依据上述元素的BCF值差异,不足以判定水稻与小麦籽实样品是否会出现Cd、Hg、Pb、Se等元素含量超标?因为农产品中微量元素含量超标涉及到标准合理性等非客观因素,加上现今大气环境对农产品的影响越发明显,导致依据BCF来判定的难度加大。

3.4 影响BCF分布的有关因素

影响元素BCF的控制因素有哪些目前这方面的研究尚无定论。依据上述水稻与小麦籽实样品之BCF数据及各自对应的有关土壤质量调查数据,分

表2 江苏典型地区水稻与小麦籽实中有关元素生物富集系数统计结果(%)
Table 2 Statistical results of BCF (%) of some elements within milled rice and wheatmeal in typical areas of Jiangsu province

元素	稻 谷					小 麦				
	N	Min	Max	X	80%以上样值域	N	Min	Max	X	80%以上样值域
Cd	501	0.43	100.00	13.48	2.68~35.71	286	1.63	81.3	27.59	7.20~55.56
Hg	505	0.15	50.00	6.78	0.98~15.00	286	0.05	6.00	1.18	0.24~2.61
Cu	505	0.57	53.52	13.06	7.16~19.89	286	1.82	54.12	21.44	11.91~32.34
Pb	505	<0.01	2.49	0.47	0.12~0.90	286	0.04	6.67	0.54	0.20~0.90
Zn	505	3.29	62.56	21.75	12.44~33.17	285	7.91	81.76	37.52	23.3~56.09
Cr	412	0.06	9.00	0.55	0.16~1.20	254	0.15	6.22	0.70	0.36~0.99
As	412	<0.01	7.16	1.50	0.57~2.63	286	0.10	1.94	0.46	0.19~0.78
Se	504	3.33	79.07	19.92	10.0~34.09	282	5.38	100.00	16.67	25.3~39.09
Mo	412	14.29	214.00	73.61	45.95~105.77	286	1.30	264.29	65.7	11.76~123.33
Mn	412	0.18	13.91	4.35	1.73~7.61	254	1.10	55.17	5.39	2.71~8.48
Fe	505	<0.01	0.84	0.09	0.04~0.14	286	0.04	0.37	0.13	0.19~0.08
K	505	4.51	30.32	12.5	7.85~17.75	286	9.42	47.01	20.67	15.08~26.51
Ca	412	0.15	19.41	1.68	0.27~2.98	286	0.43	28.25	3.70	0.75~6.63
Mg	283	2.94	62.31	14.53	5.22~26.35	254	3.52	40.42	13.52	6.94~22.06

注: N为参加统计样品数,Min为BCF最小值,Max为BCF最大值,X为BCF算术平均值,80%以上样值域为剔除最高10%与最低10%样品后剩余80%样品的BCF值分布范围。

表3 江苏粮食样品中典型元素 BCF 与超标率统计结果对比

Table 3 Statistical data of BCF and ratios over limited-standard of some element values in foods in Jiangsu Province

元素	稻 谷					小 麦				
	N	限量标准 (mg/kg)	超标率/%	超标样 BCF/%	正常样 BCF/%	N	限量标准 (mg/kg)	超标率/%	超标样 BCF/%	正常样 BCF/%
Cd	501	≤0.2	10.2	2.9~45.8	2.7~35.7	286	≤0.1	6.6	21~64	7.2~55.6
Hg	505	≤0.02	3.0	1.3~16.0	1.0~15.0	286	≤0.02	0		0.24~2.6
Pb	505	≤0.2	15.8	0.3~1.0	0.1~0.9	286	≤0.2	17.5	0.2~1.5	0.2~0.9
Cr	412	≤1.0	6.1	1.1~9.0	0.2~1.2	254	≤1.0	5.2	1.0~6.2	0.4~1.0
Cu	505	≤10.0	0.4	32~36	7.2~20	286	≤10.0	1.0	32~53	12~32
Se	504	≤0.3	1.6	13~33	10~34.1	282	≤0.3	1.7	12~40	25~39

注：N 为参加统计样品数，超标率为超标样品占参加统计总样品数的百分比，空白表示无此项数据。食品中 Cd 限量标准引自 GB15201-1994, Hg 限量标准引自 GB2762-1994, Pb 限量标准引自 GB2762-2005, Cr 限量标准引自 GB14961-1994, Cu 限量标准引自 GB15199-1994, Se 限量标准引自 GB13105-1991。

别进行了有关元素 BCF 与土壤 pH、TOC (也称 OC, 余同)、CEC、B 含量等地球化学指标的相关性分析, 结果发现:

(1)就水稻籽实而言, Cd、Ca、K、Mn 等 4 元素的 BCF 与土壤 pH 呈显著负相关, 其中 Cd 的 BCF 与土壤 pH 之间的相关系数为-0.94, Mn 的 BCF 与土壤 pH 之间的相关系数为-0.92, 如图 2 所示, Ca、K BCF 同土壤 pH 的相关系数都在-0.8 左右, Mg 的 BCF 也与土壤 pH 存在显著负相关性。另外, 还发现 Se 的 BCF 同土壤 TOC(总有机碳)之间存在显著负相关、相关系数为-0.93(图 3); As 与 Cu 的 BCF 与土壤阳离子交换量(CEC)存在负相关性, 相关系数分别为-0.8、-0.81, Cu 的 BCF 与土壤 CEC 的相关性分析结果见图 4。水稻籽实中 Cd 元素 BCF 同土壤 pH 存在负相关性有曾报道, 如杨忠芳

等 2005 年曾发现成都地区稻谷样品中 Cd 元素 BCF 与土壤 pH 有显著负相关性^[2], 表明土壤酸碱度(pH)可控制水稻籽实从耕层土中吸收 Cd 可能具有普遍性。

(2)就小麦籽实而言, 其 Ca 的 BCF 与土壤 B 含量存在正相关性、相关系数大于 0.8, Hg 之 BCF 同土壤 B 含量存在负相关性、相关系数为-0.81(图 5)。另外, 还发现其 Mg 之 BCF 同土壤 pH 存在负相关性、相关系数为-0.9; Mo 之 BCF 值同土壤 pH 存在正相关性、相关系数为 0.82(图 6)。Cu 之 BCF 值同土壤 pH 存在负相关, 相关系数为-0.76。Ca 与 Mg 类似, 其 BCF 也与土壤 pH 存在较显著负相关性, 相关系数为-0.75。

(3)上述各元素的 BCF 与土壤 pH、TOC、CEC、B 含量之间存在的相关分析统计结果, 都是在一定条

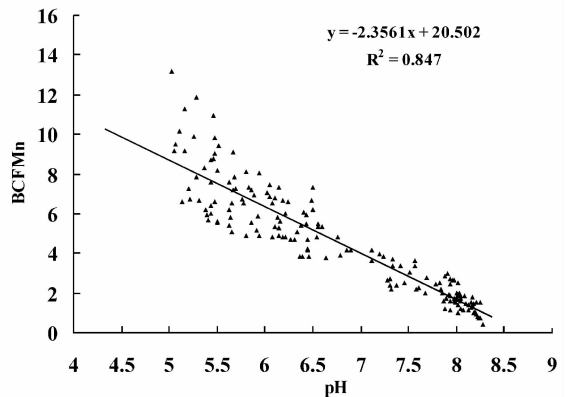
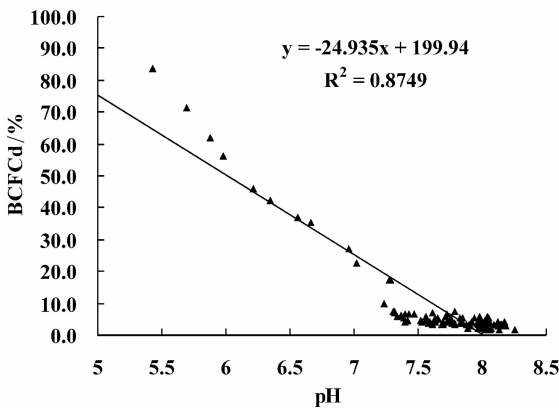


图 2 江苏典型区水稻籽实中 Cd(左)与 Mn(右)生物富集系数(BCF)与土壤酸碱度(pH)相关性分析 (图中 BCF+元素符号指该元素生物富集系数, 如 BCF_Cd 表示 Cd 的生物富集系数, 余同。)

Fig.2 Correlation between bioconcentration factors of Cd (left) and Mn (right) within milled rice and soil pH in typical areas of Jiangsu Province

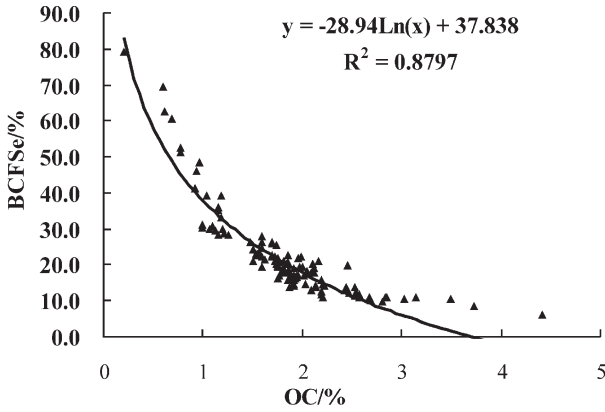


图 3 江苏典型区水稻籽实中 Se 生物富集系数(BCF)与土壤有机碳含量(OC)相关性分析

Fig.3 Correlation between bioconcentration factor of Se within milled rice and total organic carbon content of topsoil in typical areas of Jiangsu Province

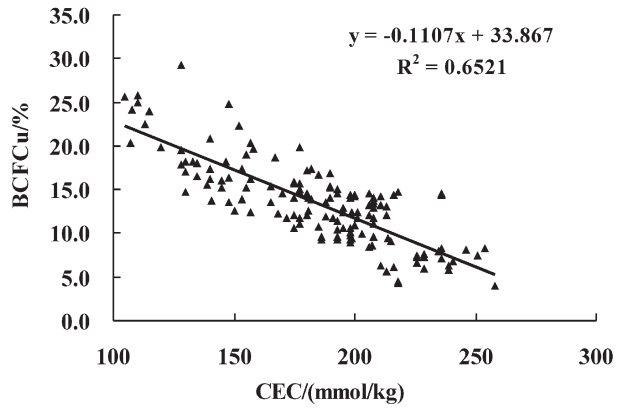


图 4 江苏典型区水稻籽实中 Cu 生物富集系数(BCF)与土壤阳离子交换量(CEC)相关性分析

Fig.4 Correlation between bioconcentration factor of Cu within milled rice and cation exchange capacity of topsoil in typical areas of Jiangsu Province

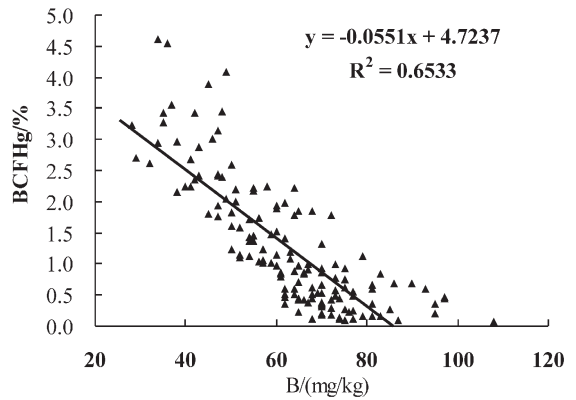
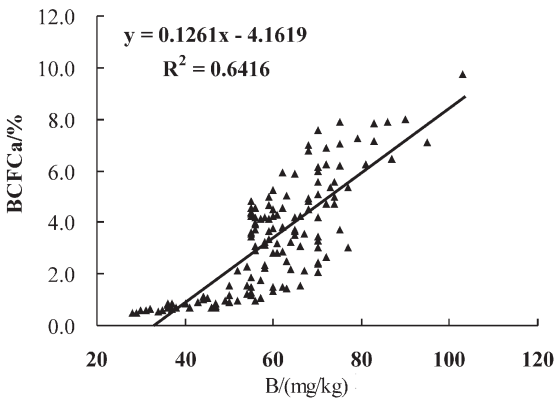


图 5 江苏典型区小麦籽实中 Ca(左)与 Hg(右)生物富集系数(BCF)与土壤 B 含量相关性分析

Fig.5 Correlation between bioconcentration factors of Ca (left) and Hg (right) within wheatmeal and soil B concentrations in typical areas of Jiangsu province

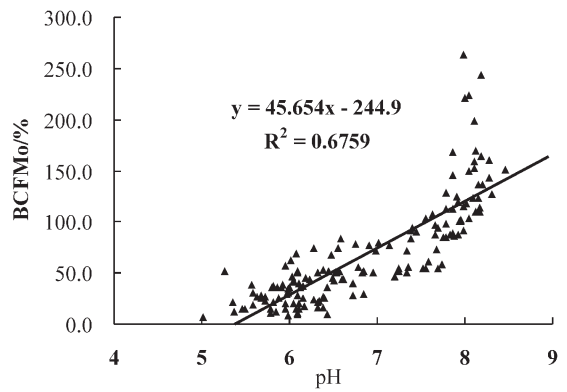
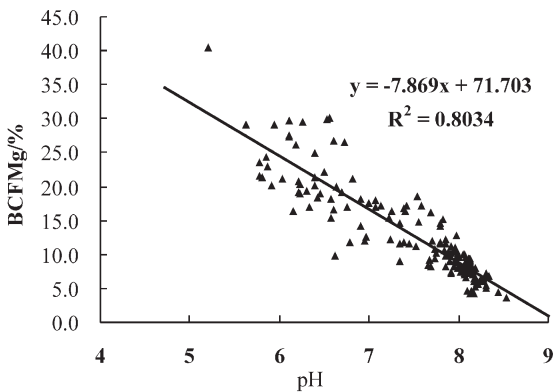


图 6 江苏典型区小麦籽实中 Mg(左)与 Mo(右)生物富集系数(BCF)与土壤酸碱度(pH)相关性分析

Fig.6 Correlation between bioconcentration factors of Mg (left) and Mo (right) within wheatmeal and soil pH in typical areas of Jiangsu Province

件限制下取得的,只有在农作物品种相近、耕种条件类似、成熟期相同的条件下,才能出现上述较显著的相关性。一些本次研究未发现相关性的元素,若能将条件限制的更严些,样品代表范围更广泛些,选用的相关因素更多些,也可能还会找到某种新的相关性。

本次初步统计分析结果表明,水稻与小麦籽实中某些元素 BCF 与其土壤的 pH、TOC、CEC、B 含量等地球化学指标之间存在一定程度的关联,上百个甚至几百个样品的相关系数绝对值大于 0.7、0.8 甚至是 0.9 就是直接证明,但同一个土壤环境地球化学指标对不同元素的生物富集行为的影响结果是不一样的,以土壤 B 含量为例,对 Hg 的影响是 B 含量增加可以阻止土壤中的 Hg 向小麦籽实迁移,而对 Ca 的影响则表现为土壤 B 含量增加可以增加小麦籽实从土壤中吸收 Ca 的能力。与此相似的还有土壤 pH,总体而言,土壤酸化即 pH 值下降有助于土壤中的多数元素向水稻、小麦籽实迁移,但也有例外,如小麦籽实中 Mo 的 BCF 值同土壤 pH 就是正相关关系,说明土壤越碱性(pH 值增加)、小麦籽实从土壤中吸收 Mo 的能力越强。另外,还发现水稻籽实中 Se 的 BCF 与土壤 TOC 含量存在负相关性。控制土壤中 Cd、Hg、Pb、Zn、Se、Mo、Cu、Mn、As 等微量元素向水稻、小麦籽实中迁移或富集的因素不仅限于上述所讨论的土壤 pH、TOC、CEC、B 含量等地球化学指标,但本次研究能够初步确定这些土壤地球化学指标对上述相关元素的 BCF 有一定影响,这对于认识元素的生物地球化学行为、进一步研究相关元素在土壤-农作物之间的迁移转化都可做参考。

元素富集系数近年来在土壤重金属污染评价方面的应用有日益增加的趋势^[21-23],而元素的生物富集系数也早已被应用到生态安全风险评价、超累计植物研究、重金属污染修复等相关研究领域^[24-26],随着人们对粮食生产安全环境的研究日趋深入,包括稻谷中有机污染物的生物富集问题也将逐步提上现代环境地球化学的研究日程^[27]。上述所讨论的江苏境内水稻与小麦籽实中 14 个元素的生物富集系数等相关资料,既是对江苏近 10 年来生态地质环境调查期间所获取的相关元素生物地球化学特性研究成果的一个初步小结,也是对江苏粮食安全生产相关土壤环境研究的进一步深入。将元素生物富集系数直接用于江苏土壤环境质量评价可能还需要一个过程,但随着人们对农产品-土壤之间相关元素地球

化学研究的不断深化,有关生态地球化学调查研究成果的开发利用也会越来越深入。

4 结 论

(1)因为土壤及水稻、小麦籽实等大宗农产品中元素含量分布不均匀,导致了研究区水稻与小麦籽实中 Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Cr、As、Se、Mo、Mn、Fe、K、Ca、Mg 等元素的 BCF 存在一定变化范围,但大多数元素的 BCF 值都有一个相对稳定范畴,水稻与小麦籽实中同一元素相对稳定的 BCF 值分布范围不存在数量级的差别。Mo 的 BCF 相对最大,Fe 的 BCF 相对最小。正常情况下,Mo 的 BCF 大于 50%,Pb、Cr、Fe 等元素 BCF 多小于 1%,Hg、As、Mn、Ca 等元素 BCF 多介于 1%~10%,其他元素的 BCF 也都在 0.1%~50%。除 Mo 外,其他元素的 BCF 甚少超过 100%,说明正常情况下农产品从土壤环境中摄取微量元素的潜能是有限的。

(2)水稻与小麦籽实样品中都存在 Cd、Pb、Cu、Cr、Se 等元素含量超标,水稻籽实中还存在 Hg 含量超标。Pb、Cd 是超标率最高的 2 个重金属元素,水稻与小麦籽实中 Pb 的超标率均大于 15%,Cd 的超标率均大于 6%。超标样品中 Pb、Hg、Cd、Se 之 BCF 分布范围与各自正常样品的 BCF 分布范围无实质性差别,若仅依据 BCF 值差异来判定水稻与小麦籽实中微量元素含量超标难易情况,目前还不准确。

(3)土壤 pH、TOC、CEC、B 含量等均对水稻、小麦籽实中部分元素 BCF 的分布有一定影响。在品种、耕种条件、成熟期等一致的情况下,水稻籽实中 Cd、Ca、K、Mn、Mg 等 BCF 与土壤 pH 呈较显著负相关性,Se 的 BCF 与土壤 TOC 也具有负相关性,As、Cu 之 BCF 与土壤 CEC 具有负相关性。小麦中 Mg 之 BCF 与土壤 B 含量呈正相关性,Hg 之 BCF 与土壤 B 含量呈负相关性,而其 Ca、Mg 之 BCF 与土壤 pH 也呈负相关性,Mo 之 BCF 与土壤 pH 存在显著正相关性。

致谢:本研究工作的顺利完成得到了江苏省国土资源厅、地质调查研究院有关领导与专家的大力支持帮助,南京大学王晓蓉教授、中国地质大学(北京)杨忠芳教授给予了重要指教,谨致诚谢!

参考文献 (References):

- [1] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京:科学出版社

- 社, 2002:23-45.
- Chen Huaiman. Behavior of Chemicals in Soils and Its Relation to Environmental Quality [M]. Beijing: Science Press, 2002:23-45 (in Chinese).
- [2] 赵振华. 微量元素地球化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 178-193.
- Zhao Zhenhua. Geochemical Principles of Trace Elements [M]. Beijing: Science Press, 1997:178-193(in Chinese).
- [3] 胡星明, 王丽平, 李恺, 等. 城市交通大气与土壤重金属对小蜡生物富集作用的影响[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5):154-157.
- Hu Xingming, Wang Liping, Li Kai, et al. Bioaccumulation effect in *Ligustrum Sincense* affected by urban-traffic atmosphere and soil heavy metals [J]. Research of Environmental Sciences, 2008, 21(5): 154-157 (in Chinese with English abstract).
- [4] 郑冬梅, 王起超, 张仲胜, 等. 葫芦岛市五里河土壤—植物系统中汞的迁移[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5):676-680.
- Zheng Dongmei, Wang Qichao, Zhang Zhongsheng, et al. Transfer of mercury in soil-plant system of Wuli River, Huludao City [J]. China Environmental Sciences, 2007, 27 (5):676-680 (in Chinese with English abstract).
- [5] 徐友宁, 张江华, 刘瑞平, 等. 金矿区农田土壤重金属污染的环境效应分析[J]. 中国地质, 2007, 34(4):716-722.
- Xu Youning, Zhang Jianghua, Liu Ruiping, et al. Environmental effects of heavy metal pollution of farmland soils in gold mining areas [J]. Geology in China, 2007, 34(4):716-722 (in Chinese with English abstract).
- [6] 崔荆涛, 栾文楼, 石少坚, 等. 石家庄污灌区土壤元素评价[J]. 中国地质, 2010, 37(6):1753-1759.
- Cui Xintao, Luan Wenlou, Shi Shaojian, et al. The evaluation of soil elements in topsoil of the sewage irrigation area in Shijiazhuang [J]. Geology in China, 2010, 37 (6):1753-1759 (in Chinese with English abstract).
- [7] 息朝庄, 戴塔根, 黄丹艳. 湖南株州市土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 中国地质, 2008, 35(3):524-530.
- Xi Chaozhuang, Dai Tagen, Huang Danyan. Distribution and pollution assessments of heavy metals in soils in Zhuzhou, Hunan [J]. Geology in China, 2008, 35 (3):524-530 (in Chinese with English abstract).
- [8] 姚德, 孙梅, 杨富贵, 等. 青岛城区土壤重金属环境地球化学研究 [J]. 中国地质, 2008, 35(3):539-550.
- Yao De, Sun Mei, Yang Fu-gui, et al. Environmental geochemistry of heavy metals in urban soils of Qingdao City [J]. Geology in China, 2008, 35(3):539-550 (in Chinese with English abstract).
- [9] Gäbler H-E, Schneider J. Assessment of heavy-metal contamination of floodplain soils due to mining and mineral processing in the Harz Mountains, Germany [J]. Environ. Geol., 2000, 39:774-782.
- [10] Larcoque A C, Rasmussen P E. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation [J]. Environ. Geol., 1998, 33(2/3):85-90.
- [11] Sanghoon Lee. Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea [J]. Geoderm., 2006, 135:26-37.
- [12] Calace N, Campisi T, Iacondini A, et al. Metal-contaminated soil remediation by means of paper mill sludge addition: chemical and ecotoxicological evaluation [J]. Environ. Pollut., 2005, 136:485-492.
- [13] Thibault Sterckeman, Francis Douay, Denis Baize, et al. Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France [J]. Applied Geochemistry, 2004, 19:89-103.
- [14] 廖启林, 黄顺生, 范迪富, 等. 微量元素在湖积物、土壤的垂向分布与稻谷中的分配[J]. 第四纪研究, 2005, 25(3):331-339.
- Liao Qilin, Huang Shunsheng, Fan Difu, et al. Vertical distribution in lake sediments and soils and partition within paddy for relevant trace elements: Preliminary testing results from eco-geochemical survey in Jiangsu [J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(3):331-339 (in Chinese with English abstract).
- [15] 廖启林, 金洋, 黄顺生, 等. 江苏省耕作层土壤磷素分布特征初步研究[J]. 中国地质, 2006, 33(6):1411-1417.
- Liao Qilin, Jin Yang, Huang Shunsheng et al. Distribution characteristics of phosphorus in topsoil of Jiangsu [J]. Geology in China, 2006, 33(6):1411-1417(in Chinese with English abstract).
- [16] 廖启林, 华明, 金洋, 等. 江苏省土壤重金属分布特征与污染源初步研究[J]. 中国地质, 2009, 36(5):1163-1174.
- Liao Qilin, Hua Ming, Jin Yang, et al. A preliminary study of the distribution and pollution sources of heavy metals in soils of Jiangsu Province [J]. Geology in China, 2009, 36 (5):1163-1174 (in Chinese with English abstract).
- [17] 方如康. 环境学词典[M]. 北京: 科学出版社, 2003:127-128.
- Fang Rukang. Dictionary of Environmental Science [M]. Beijing : Science Press, 2003:127-128(in Chinese).
- [18] 廖启林, 吴新民, 翁志华, 等. 南京地区多目标地球化学调查基本成果及其相关问题初探[J]. 中国地质, 2004, 31(1):70-77.
- Liao Qilin, Wu Xinmin, Weng Zhihua, et al. Basic results of multi-target geochemical survey of the Nanjing area and its relevant problems [J]. Geology in China, 2004, 31 (1):70-77(in Chinese with English abstract).
- [19] Liao Qilin, Les J. Evans, Gu Xueyuan, et al. A regional geochemical survey of soils in Jiangsu Province, China: Preliminary assessment of soil fertility and soil contamination [J]. Geoderm., 2007, 142:18-28.
- [20] Huang S S, Liao Q L, Hua M, et al. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China [J]. Chemosphere, 2007, 67:2148-2155.
- [21] 杨忠芳, 奚小环, 成杭新等. 区域生态地球化学评价核心与对策 [J]. 第四纪研究, 2005, 25(3):275-284.
- Yang Zhongfang, Xi Xiaohuan, Cheng Hangxin et al. The core and countermeasures of regional ecological geochemical assessment. Quaternary Sciences, 2005, 25 (3):275-284 (in Chinese with English abstract).

- [22] 滕彦国, 庾先国, 倪师军, 等. 攀枝花工矿区土壤重金属人为污染的富集因子分析[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1):13-16.
Teng Yanguo, Tuo Xainguo, Ni Shijun, et al. Application of an enrichment factor in determining anthropogenic pollution of heavy metal in topsoil [J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(1):13-16 (in Chinese with English abstract).
- [23] 张秀芝, 鲍征宇, 唐俊红. 富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用[J]. 地质科技情报, 2006, 25(1):65-73
Zhang Xiuzhi, Bao Zhengyu, Tang Junhong. Application of the enrichment factor in evaluating of heavy metals contamination in the environmental geochemistry [J]. Geological Science and Technology Information, 2006, 25 (1):65-73 (in Chinese with English abstract).
- [24] Melgar M j, Alonso J, García M A. Mercury in edible mushrooms and underlying soil: Bioconcentration factors and toxicological risk [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407:5328-5334.
- [25] Campos J A, Tejera N A. Bioconcentration factors and trace elements bioaccumulation in sporocarps of fungi collected from quartzite acidic soils [J]. Biol Trace. Elem. Res., 2011, 143:540-554.
- [26] Satoshi Soda, Takeshi Hamada, Yuriko Yamaoka, et al. Constructed wetlands for advanced treatment of wastewater with a complex matrix from a metal-processing plant: Bioconcentration and translocation factors of various metal in *Acorus gramineus* and *Cyperus alternifolius* [J]. Biol Ecological Engineering, 2012, 39: 63-70.
- [27] Lourival Costa Paraíba, Sônia Cláudia Nascimento Queiroz, Aline de Holanda Nunes Maia, et al. Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408:3270-3276.

A preliminary study of element bioconcentration factors within milled rice and wheatmeal in some typical areas of Jiangsu Province

LIAO Qi-lin^{1,2}, LIU Cong³, CAI Yu-man^{1,2},
ZHU Bai-wan^{1,2}, WANG Cheng⁴, HUA Ming^{1,2}, JIN Yang^{1,2}

(1. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, Jiangsu, China; Key Laboratory for Earth Fissures Geological Disaster of MLR, Nanjing 210018, Jiangsu, China; 3. Jiangsu Provincial Department of Land Resources, Nanjing 210029, Jiangsu, China; 4. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract: On the basis of studying related geochemical data of element distribution in 500 sets of rice seed samples and the cultivated soil and 300 sets of wheat seed samples and the root soil from some typical areas of Jiangsu Province, this paper has reported the bioconcentration factors (BCF) of Cd, Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, As, Se, Mo, Mn, Fe, K, Ca and Mg which are distributed in milled rice and wheatmeal. Statistical results show that there exist obvious differences in BCF of different elements; usually BCF of Pb, Cr, Fe etc. is lower than 1%, BCF of Hg, As, Mn, Ca etc. is equal to 1% - 10%, the average BCF of Mo is the largest and the average BCF of Fe is the smallest. It is found that element content exceeds limited-standard in the studied milled rice or wheatmeal samples; for example, Pb content is 15% higher than the limited-standard proportion, and the Cd content is 6% higher than the limited-standard proportion. According to statistical data, there is not direct relationship between BCF distribution differences of related elements and element content exceeding the limited-standard within the above-stated milled rice or wheatmeal samples. Furthermore, it is pointed out that the controlling indicators of BCF distribution include probably soil pH, total organic carbon (TOC), cation exchange capacity (CEC), boron (B) concentration, and so on. There exists obvious negative correlation between the BCF of such elements as Ca and Mg and soil pH, and the correlated coefficient of the BCF of Cd versus soil pH is -0.94 related to the milled rice. The same environmental indicator in soil probably has different effects on BCF of different elements, their correlation can be positive or negative, but all correlations have to be set up with certain condition limits.

Key words: element; bioconcentration factor; rice seed; wheat seed; Jiangsu

About the first author: LIAO Qi-lin, male, born in 1964, doctor and senior researcher, majors in geochemistry and mineral deposit geology and mainly engages in the study of eco-geochemistry at present; E-mail: liaoqilin64@jssmail.com.cn.