

廖启林, 刘聪, 王轶, 等. 水稻吸收Cd的地球化学控制因素研究——以苏锡常典型区为例[J]. 中国地质, 2015, 42(5): 1621–1632.
Liao Qilin, Liu Cong, Jin Yang, et al. Geochemical characteristics of rice uptake of cadmium and its main controlling factors: A case study of the Suxichang (Suzhou-Wuxi-Changzhou) typical area[J]. Geology in China, 2015, 42(5): 1621–1632(in Chinese with English abstract).

水稻吸收Cd的地球化学控制因素研究 ——以苏锡常典型区为例

廖启林¹ 刘 聪² 王 轶³ 金 洋¹ 朱伯万¹ 任静华¹ 曹 磊¹

(1.江苏省地质调查研究院,江苏南京 210018;2.江苏省国土资源厅,江苏南京 210029;

3.中国地质环境监测院,北京 100081)

提要:对苏锡常地区416套稻米-耕层土样品Cd等元素含量的解剖研究,证实了土壤Cd、Zn、Se、pH、OM、CEC等是控制稻米Cd的重要地球化学因素。相关统计分析结果显示:1)酸性土壤环境中当稻米Cd的BCF值大于10%时,稻米Cd与土壤Cd、Zn呈显著正相关,相关系数大于0.67。土壤Cd的生物有效量普遍较高,土壤中酸可溶态Cd与稻米Cd含量的相关系数大于0.7,接近或稍高于稻米与土壤Cd的相关性;2)土壤Se、OM、CEC均能抑制水稻对土壤Cd的吸收,在一定条件下稻米Cd与土壤Se、OM、CEC之间显著负相关,相关系数均小于-0.5;3)土壤酸化可促进稻米对土壤Cd的吸收,当土壤Cd>0.2 mg/kg、OM变化于2.5%~6.5%时,稻米Cd与土壤pH呈显著负相关,相关系数为-0.6;4)水稻不同器官中Cd含量不同,从根部→地上部→稻米Cd含量渐次降低,指示根部水稻器官在稻米从土壤吸收Cd的过程中发挥了更大作用、水稻根系吸收的Cd多积聚于根部。

关 键 词:水稻;吸收;Cd;地球化学控制因素;土壤

中图分类号:P596; X142 文献标识码:A 文章编号:1000-3657(2015)05-1621-12

Geochemical characteristics of rice uptake of cadmium and its main controlling factors: A case study of the Suxichang (Suzhou-Wuxi-Changzhou) typical area

LIAO Qi-lin¹, LIU Cong², WANG Yi³, JIN Yang¹, ZHU Bai-wan¹,
REN Jing-hua¹, CAO Lei¹

(1. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Bureau of Land Resources, Nanjing 210017, Jiangsu, China; 3. China Geological Environmental Monitoring Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: On the basis of collecting and testing about 416 couples of rice seeds and the cultivated soil samples from Suxichang typical area of Jiangsu Province, a series of geochemical data related to Cd distribution and other relative elements concentrations

收稿日期:2015-06-01 改回日期:2015-07-28

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201111021)和江苏省科技支撑计划项目(BE2013720)共同资助。

作者简介:廖启林,男,1964年生,博士,研究员级高工,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: 1043034588@qq.com。

since 2011 was obtained. By studying and analyzing these data, the authors confirmed that rice uptake of Cd from soil is mainly controlled by such geochemical factors as cadmium, zinc, selenium, pH, organic matter (OM) and cation exchange capacity (CEC) within the cultivated soil. Some conclusions have been reached: 1) When the pH is lower than 7.0 in soil and BCF (Bioconcentration Factor) is larger than 10% in milled rice, there exists obvious positive correlative relationship between Cd concentration of milled rice and Cd and Zn content within soil, and their correlation coefficients are above 0.67; bioactivity of cadmium in farmland soils is higher in most cases; there exists more significant correlative relationship between Cd of rice and bioavailable Cd of soil than total Cd within soil if cadmium content from the cultivated soil reflects only exchangeable and weak acid-soluble fraction, with the correlation coefficient larger than 0.7; 2) Se, OM and CEC could inhibit the rice uptake of Cd from the cultivated soil, and there exists a significant negative correlation between Cd concentration of milled rice and Se, OM and CEC concentrations within the soil under some limited conditions, with the correlation coefficients being less than -0.5; 3) Soil acidification could stimulate the increase of Cd content in the milled rice, when Cd concentration of milled rice is larger than 0.2mg/kg and its OM is equal to 2.5%~6.5%, and there yet exists significant negative correlation between Cd concentration of milled rice and pH in the cultivated soil, with the correlation coefficient smaller than -0.6; 4) the Cd distribution in different rice organs is not uniform, from the roots to the upper rice organs, the Cd content in rice gradually reduced, and it is obvious that root rice organs could play a greater role in absorption of Cd from the cultivated soil during the rice growth.

Key words: rice; uptake; cadmium; geochemical controlling factor; soil

About the first author: LIAO Qi-lin, male, born in 1964, doctor and senior researcher, majors in geochemistry and mineral deposits and mainly engages in the study of eco-geochemistry; E-mail: 1043034588@qq.com.

重金属污染与食品安全密切相关,土壤重金属污染问题^[1~7]正越来越为全社会所高度关注。在中国南方地区稻米作为绝大多数居民的主食,土壤重金属污染对稻米的影响就更值得研究。镉是危害暴露比较严重的重金属之一,“镉米”现象一直是最近几十年来生态环境领域研究报道的热点课题,围绕土壤Cd富集与水稻(或稻米,余同)Cd吸收的文献^[4,6,8~15]十分常见,农业、环境、地学、材料、水利等不同学科与领域的科技人员都在探索这个问题。自从我国开展大规模的区域生态地球化学调查(或目标地球化学调查)以来,国内环境地球化学领域对包括Cd在内的土壤重金属污染及其危害研究讨论也日趋活跃,一些核心地学期刊登载与重金属污染有关论文^[16~28]的热潮更有增无减,证明土壤重金属污染及其对农产品的影响在当代环境地球化学研究中的确占有重要地位。

耕地土壤Cd富集与水稻Cd超标是目前一个很敏感的议题,尽管前人已经做了大量相关探究,分别从交通^[2]、采矿选矿^[7,16]、施肥^[3]、污水灌溉^[4,11,21]、城市工业^[1,18,20,22]、农田土壤重金属分布差异^[6,17]等层面对Cd等重金属污染来源及其对农产品的影响做了富有成效的解剖,还依据有关模拟实验提出了有关水稻吸收Cd的控制机理解释^[8,14~15],有些研究还特别强调了水稻基因、品种等对“镉米”成因的贡献^[9~10,12~13]。由于控

制稻米从土壤吸收Cd的主要地球化学因素或机理极为复杂,已有研究并没有完全解答土壤Cd富集影响稻米Cd吸收的所有科学问题,定量描述土壤Cd如何转移到达水稻器官的过程,建立稻米Cd与土壤Cd总量、生物有效量及相关微量元素的定量关系,难以解释土壤Cd超标稻米Cd不一定超标、稻米Cd超标土壤Cd又不一定超标的现状,表明,因此,选择典型地区深入剖析水稻吸收Cd的地球化学控制因素甚有必要。通过近几年的土壤环境调查及持续研究,证实在中国东部的长三角局部地区存在一定的“镉米”现象。作者所在的科研团队通过近10年的资料收集与跟踪调查,掌握了长三角典型地区数百个稻米-土壤样点的Cd分布等地球化学数据。本文即将以这批实地调查数据为基础,分析稻米从土壤中吸收Cd的地球化学控制因素,探究土壤镉富集对稻米Cd吸收的影响,为类似研究提供借鉴。

1 研究区背景

研究区位于江苏省东南部,长三角腹地苏锡常一带,是我国经济较发达、人均耕地资源量低、城镇化起步早、地质工作程度比较高的代表性地区。本区属于扬子陆块北缘的一部分,在长期的地壳持续性上升、下降以及江河湖海的共同作用下,形成了

以平原为主,低山、残丘为辅的地形地貌特征,地势总体呈西南、西北高,中间、东南低,基岩出露区比例远小于第四系覆盖区,依据当地第四纪地层的沉积分布特征、地形高差及微地貌特征,可分为构造侵蚀低山残丘、高亢平原、低洼湖荡水网平原及沿江新三角洲平原等四个次级地貌类型;属于亚热带海洋性气候,受季风环流控制,气候温和湿润,四季分明,冬季寒冷干燥,夏季高温多雨。区内地表水系发育,江、河、湖、荡密布,彼此连通,水网化对土地利用影响明显。当地主要土壤类型有黏壤质与黏质黄泥土、乌棚土、青泥土和白土等,经长期深耕细作,形成了潴育型、渗育型为主的肥沃水稻土,土壤质地以亚粘土、亚砂土为主,耕层土先天肥力较高,大宗农作物主要有水稻、小麦、油菜等,目前大多实行一年两熟制。

苏锡常早在2005年就覆盖了多目标地球化学调查。自2003年以来,开展了多项生态地球化学评价研究工作,作者也先后报道过相关研究成果^[19,26-28],耕地重金属污染及其对粮食安全的影响一直备受关注。当地绝大部分耕地土壤都呈酸性(通常pH小于7、最低pH小于5),有些酸性土壤的pH还在继续下降,部分地区耕地土壤酸化与重金属富集相互重

叠。耕地重金属污染中以Cd危害最为明显,最近几年来已经在多个地区多次检测到稻米Cd超标,稻米Cd最高含量已经超过限定标准数倍。目前本研究团队已经收集到典型水稻籽实-耕层土壤配套样品元素地球化学数据上万个,用于本次研究的样点主要分布在研究区的西南部与东北部(图1)等地,全部为2010年以来所采集。

2 基本研究方法

2.1 样品采集

依据苏锡常水稻产地基本分布状况,结合以往生态地球化学调查评价所掌握的有关耕地土壤元素分布特点,选择典型地区部署水稻籽实-耕层土壤采样点,在收割季节系统采取水稻籽实-耕层土壤配套样品,土壤与水稻籽实样同步采集、每个样点控制一个代表性田块。自2010年以来,分年度累计采集水稻籽实-耕层土样品416套,基本控制了以前发现的耕地土壤重金属超标的主要区域,同时还对非超标区的正常耕地采集了少量对照样品,在严重超标区域还进行了一定比例的重复核查采样。上述416套水稻籽实-耕层土样品的采集与分布情况见表1。

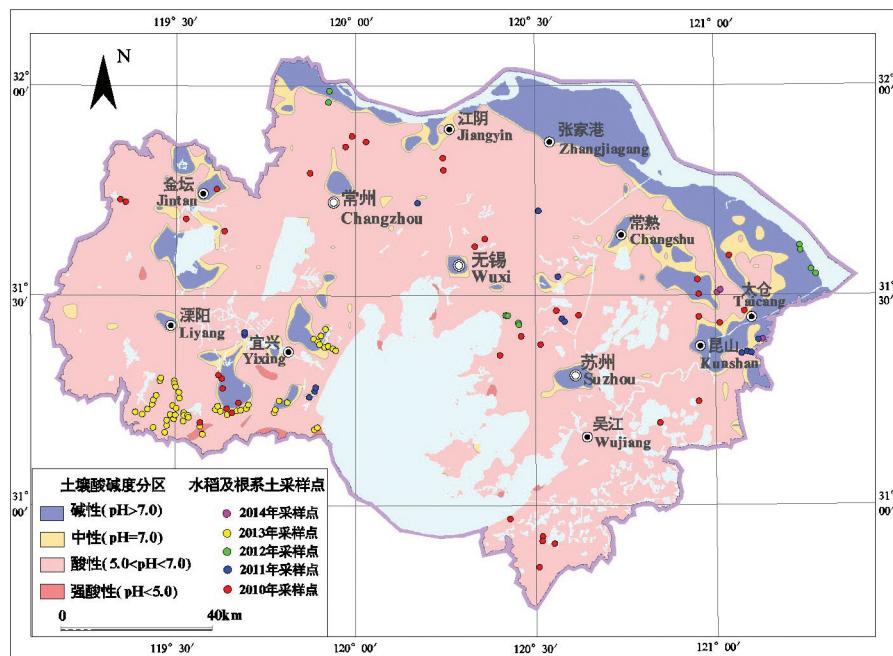


图1 苏锡常地表土壤酸碱度分区概况及有关水稻样点分布图
Fig.1 Topsoil pH distribution and the typical rice seeds sampling locations in Suxichang area

表1 参与研究的416套水稻-土壤样品采集过程

Table 1 Sampling processes about the 416 suites of rice-soil samples in the study area

采样年份	样品数量(套)	分析测试指标	控制区域	分析测试单位
2014	65	Cd等22项	苏锡常西部、北部	国土资源部南京矿产资源监督检测中心
2013	157	Cd等16项	苏锡常西偏南部	国土资源部南京矿产资源监督检测中心
2012	28	Cd等14项	苏州、常州局部地区	国土资源部南京矿产资源监督检测中心
2011	128	Cd等20项	苏州、无锡局部地区	国土资源部南京矿产资源监督检测中心
2010	38	Cd等13项	太湖流域	国土资源部南京矿产资源监督检测中心

注:表中样品全部经过了系统的分析测试质量验收,样品分析测试质量全部达到优秀等级。

水稻籽实用剪刀截取整株谷穗,装于专用网兜,由若干株谷穗组成一个样品(散点采样范围与土壤完全相同),尽量采集完全成熟的饱满籽粒,保证每个样品脱粒、去皮后糙米重量大于300 g,由专人在固定点进行脱粒和晾晒。耕层土壤用竹签取各样点所控制田块内5处表土(一般采集15~20 cm以上深度的田中土)、每处取土约200 g,现场采集约1000 g田中土壤组成1个样品,各散点所取土壤完全相同,点和点之间的距离一般大于10 m,整个采样过程都严禁人为污染、避免偶然因素的干扰。土壤与水稻籽实采样范围相同,实地全部用GPS定点,记录样点环境、样品特性等。

2.2 样品加工与分析测试

土壤样自然晾干,统一过20目尼龙筛。然后按照混匀后缩分出200 g送实验室进行分析化验。分出部分样品,测定土壤pH。测定元素全量的样品在石英玛瑙瓶中磨细至200目。

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,采用专用设备磨细至200目,然后再按照标准流程进行溶样,分析测试相关指标。

稻米样分析指标包括Cd、Hg、Pb、Zn、As、Cr、Ni、Se、Fe、Mn等,土壤样分析指标除上述元素外另加pH、TOC、CEC。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%国家一级标标准物质进行质量监控,稻米样分析的超标数据经第三方仲裁后才能出最终结果。

2.3 评价标准选定

耕地土壤污染(重金属超标)判定执行《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332-2006)(农田土壤Cd最严格限标为0.3 mg/kg),稻米Cd超标判

定执行《食品污染物量限量》(GB2762-2005)(稻米Cd含量量限值为≤0.2 mg/kg)。本文所用到所有原始数据均来自上述380套稻米-耕层土样品的相关元素含量等分析结果。

3 稻米Cd含量特征

对上述416套稻米-耕层土样品的Cd含量统计,发现:

(1)稻米Cd含量范围为0.0038~1.68 mg/kg、平均值为0.163 mg/kg,Cd超标样点数占总抽查样点的比例为21.6%。在稻米Cd超标的样点中,其耕层土样Cd超标的样点占90%,土壤与稻米Cd同时超标的吻合率为85%。

(2)耕层土样的Cd分布范围为0.07~18.3 mg/kg、平均值为0.9 mg/kg,Cd超标样点占总抽查样点的45.5%。在土壤Cd超标的样点中,其稻米Cd超标的样点数占50%,稻米与耕层土同时超标的吻合率为42.8%。

(3)耕层土壤样品的酸碱度即pH=4.7~8.2、平均值为6.1,稻米Cd超标样点所对应土壤的pH=4.7~8.2、平均值也为6.1,其中土壤pH≤6.5的样点占比为69.5%。

(4)耕层土壤样的有机质(OM)含量=1.33%~9.64%、平均含量为3.75%。在稻米Cd超标样点中,其土壤的OM=1.98%~6.43%、平均值为3.82%,其中OM>3.75%的样点占比为51.2%。

(5)耕层土壤样品的阳离子交换量(CEC)介于71.8~274 mmol/kg、平均值为168 mmol/kg,稻米Cd超标样点所对应土壤的CEC=95~228 mmol/kg、平均值也为181 mmol/kg,其中土壤CEC>168 mmol/kg的样点占比为67.1%。

(6)稻米Cd的生物富集系数即BCF值^[25]大多介于10%~60%,BCF均值为20.2%,与稻米Zn、Se的

BCF均值相近。与Pb、Zn、Cu等相比,Cd在土壤与稻米中的超标率均最高(表2)。

4 控制稻米Cd的地球化学因素

4.1 土壤Cd的影响

前人已经证实土壤中Cd、特别是其生物有效态含量对稻米吸收Cd有显著影响^[29~34]。从研究区稻米-耕层土Cd相关性分析来看,若不限定其他条件,在耕层土壤Cd与稻米Cd之间无显著相关性(图2);当限定土壤pH<6.5、稻米Cd的生物富集系数(BCF,余同)介于10%~90%时,发现稻米Cd含量与耕层土壤Cd含量之间存在显著正相关、相关系数为0.813(图2),满足此条件的样点占比为50%。说明土壤Cd对稻米Cd含量(或水稻吸收Cd,余同)有较大影响,但这种影响不是无条件的。当土壤环境为酸性、稻米对土壤Cd的BCF值相对稳定时,土壤Cd与稻米Cd之间才存在显著正相关性。

与土壤Cd总量相比,土壤Cd的生物有效量对稻米Cd的影响更受重视^[31~35]。采用欧盟推荐的土壤重金属形态分析BCR方法^[35],对上述416套样点中的部分土样进行了Cd的BCR法形态分析,分别测试了土壤的酸可溶态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)等形态Cd含量,表3列出了其中24个样品的分析结果。可发现土壤Cd的酸可溶态含量(F1)与稻米Cd含量的正相关性很显著,其相关系数为0.722,而此时土壤Cd总量与稻米Cd之间也有正相关性,其相关系数为0.71。在其余3个形态的土壤Cd含量中,可还原态F2与稻米Cd含量之间的相关系数为0.65,可氧化态F3、残渣态F4与稻米Cd的相关系数分别为0.45、0.41。按照相关系数大小排序,土壤中Cd分布与稻米Cd的相关性密切程度依次为F1>总量>F2>F3>F4,其中土壤Cd形态分析的前三态之和FA(FA=F1+F2+F3)与稻米Cd的相关系数为0.71,与土壤Cd总量与稻

表2 参与研究的稻米-土壤样品中Cd、Zn、Pb、Cu含量分布情况统计

Table 2 Statistics of Cd, Zn, Pb and Cu concentrations within milled rice and its soil samples from the study area

元素	稻米元素含量/(mg/kg)				土壤元素含量/(mg/kg)				平均BCF(%)
	Min	Max	X	超标率	Min	Max	X	超标率	
Cd	0.0038	1.53	0.127	17.04	0.074	18.30	0.93	44.97	20.2
Pb	0.04	4.29	0.120	5.01	20.90	306	47.07	8.18	0.25
Zn	12.2	38.7	21.1	0	41.40	496	92.81	2.37	27.1
Cu	1.52	7.78	3.82	0	13.10	234	35.01	5.01	12.9

注:表中Min为最低含量,Max为最高含量,X为平均含量,超标率为超标样点占总样点的百分数,BCF为元素生物富集系数,即稻米元素含量/土壤元素含量的百分数。

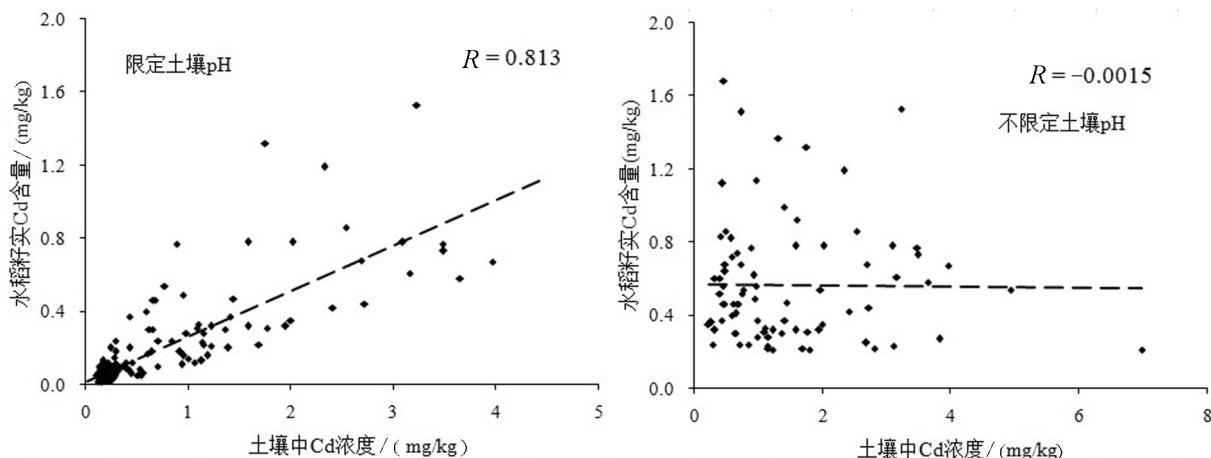


图2 稻米Cd与土壤Cd相关性分析结果

Fig.2 Correlation between Cd concentrations of milled rice and Cd concentrations within soil

表3 典型地区稻米Cd含量及其根系土壤Cd形态分析结果(10^{-6})Table 3 Analytical results of Cd concentrations (10^{-6}) within milled rice and its cultivated soils in some typical places

样号	稻米 Cd	土壤Cd形态分析				土壤 Cd	pH	OM/%	CEC/ (mmol/kg)		
		F1	F2	F3	F4						
XT01	0.054	0.92	0.44	0.1	0.045	1.51	1.46	1.60	7.79	2.24	198
XT03	0.045	1.32	0.4	0.09	0.0625	1.87	1.81	1.97	7.03	5.41	218
XT04	0.062	0.44	0.16	0.029	0.08	0.71	0.63	0.75	6.77	4.62	211
XT06	0.2	0.84	0.2	0.0365	0.1	1.18	1.08	1.58	5.06	3.31	148
XT08	0.3	1.72	0.56	0.055	0.08	2.42	2.34	3.11	5.76	5.19	211
XT09	0.22	0.72	0.228	0.0255	0.0825	1.06	0.97	1.15	5.93	4.62	208
XT10	0.83	1.84	0.56	0.05	0.055	2.51	2.45	2.81	5.76	5.40	218
XT11	0.23	0.92	0.312	0.046	0.0875	1.37	1.28	1.39	6.53	3.43	188
XT13	0.12	0.92	0.4	0.065	0.1	1.49	1.39	1.58	6.73	2.57	234
XT14	0.62	1.16	0.44	0.075	0.065	1.74	1.68	1.75	6.66	3.95	254
XT15	0.22	1.64	0.6	0.125	0.1075	2.47	2.37	2.51	7.33	3.28	239
XT16	0.86	4.00	1.32	0.175	0.13	5.63	5.50	6.18	6.02	4.64	274
XT17	0.16	0.16	0.048	0.009	0.0275	0.24	0.22	0.3	5.03	4.36	155
XT18	0.13	0.18	0.048	0.009	0.055	0.30	0.24	0.36	5.52	3.64	130
XT19	0.64	2.44	0.52	0.08	0.11	3.15	3.04	4.69	4.95	3.28	128
XT20	0.46	3.20	0.68	0.11	0.1225	4.11	3.99	5.39	5.03	3.57	140
XT21	0.72	3.36	0.8	0.13	0.1125	4.40	4.29	6.11	4.79	3.67	145
XT23	0.32	0.92	0.308	0.047	0.1	1.38	1.28	1.66	6.13	3.48	223
XT25	0.6	2.16	0.52	0.09	0.105	2.88	2.77	3.87	7.15	3.93	157
XT26	0.46	0.84	0.188	0.03	0.1275	1.19	1.06	1.45	5.67	2.69	120
XT28	0.46	0.32	0.084	0.0165	0.105	0.52	0.42	0.48	5.26	3.98	173
XT29	0.56	2.80	1.04	0.15	0.1	4.09	3.99	4.13	6.27	2.24	256
XT31	0.41	2.08	0.72	0.18	0.1425	3.12	2.98	3.13	6.62	3.64	246
XT50	0.046	0.68	0.124	0.035	0.09	0.93	0.84	1.04	7.78	4.29	144

注:表中F1为酸可溶态,F2为可还原态,F3为可氧化态,F4为残渣态,总量=F1+F2+F3+F4,FA=F1+F2+F3。

米相关系数相近。当上述土壤Cd形态分析的F1与稻米Cd呈显著正相关时,土壤pH已不受限定,说明用土壤Cd酸可溶态含量F1来判断土壤Cd对水稻吸收Cd的影响应优于其总量。

研究水稻不同器官的Cd分布^[36]有助于研究水稻对Cd的吸收及其体内运移和积聚规律。在某典型Cd污染耕地中,采集了10套水稻器官样品及其根际土样品,测试了不同水稻器官中的重金属含量(表4)。从该表可看出,稻米与稻壳的Cd含量较接近,而稻根与土壤Cd含量具有可比性,根部稻杆的Cd含量普遍高于枝部稻杆,稻根与根部稻杆的Cd含量接近,枝部稻杆与稻叶的Cd含量接近,稻枝与稻壳的Cd含量接近,从水稻根部→杆部→枝叶部→稻壳→稻米,其Cd含量总体呈下降趋势。除稻根及根部稻杆外,水稻其他器官的Cd含量低于土壤Cd,表明稻根对于毒性重金属元素Cd在水稻体内的运移起到阻截作用。

表5列出了上述10套样品的Pb等检测结果,可看出稻米的Pb远低于稻壳,且稻壳的Pb普遍高于稻根,就平均含量而言,稻叶与稻壳的Pb要明显高于稻根与根部稻杆,水稻各器官的Pb远低于其土壤的含量,据此推断稻米Pb主要不是来自土壤Pb的吸收。由此,将上述同一产地的10套水稻样品不同器官的Cd、Pb分布差异进行对比,可以反证土壤Cd对水稻Cd有更直接的影响。

4.2 土壤pH的影响

前人大量研究表明,农作物对土壤重金属的吸收受土壤酸碱度(pH)的影响^[27~28,37~38]。但本次研究资料显示,对于全部样本来说,土壤pH与稻米Cd含量之间并不存在显著相关性,两者间的相关系数仅为0.024(图3);当限定土壤Cd>0.2 mg/kg、OM介于2.5%~6.5%时,发现稻米Cd与土壤pH之间存在显著负相关性,其相关系数为-0.6(图3),说明酸性土壤环境有利于稻米对Cd的吸收富集,但土壤pH

表4某污染区水稻-土壤系列样品Cd含量(10^{-6})对比Table 4 Cd concentrations (10^{-6}) of different rice organs and soil in some polluted places

样号	土壤	稻根	根部稻杆	枝部稻杆	稻叶	稻枝	稻壳	稻米	BCF	土壤 pH
PJ1	3.48	4.96	0.58	0.26	0.12	0.16	0.18	0.19	5.5	6.71
PJ2	1.3	2.89	0.54	0.26	4.13	0.14	0.17	0.14	10.8	6.62
PJ3	2.68	4.8	2.49	1.36	6.34	1.22	0.78	0.51	19.0	5.98
PJ4	1.61	1.0	3.05	2.3	0.8	2.26	1.85	1.14	70.8	5.95
PJ5	1.33	1.19	2.68	1.5	0.65	1.58	1.12	0.62	46.6	5.98
PJ6	7.2	5.94	8.85	4.39	1.55	0.97	1.22	0.92	12.8	6.84
PJ7	3.89	7.65	8.13	2.44	1.02	2.82	2.64	1.65	42.4	5.65
PJ8	3.36	6.52	7.46	5.43	1.26	1.74	1.86	1.2	35.7	6.08
PJ9	2.62	6.61	8.99	0.19	1.16	1.11	1.6	1.16	44.3	6.23
PJ10	2.14	6.84	6.67	0.038	0.85	1.12	1.19	0.97	45.3	6.25
平均值	2.96	4.84	4.94	1.82	1.79	1.31	1.26	0.85	28.7	6.23

注:表中土壤即出产水稻的根际土;稻根即土中的根须;根部稻杆即连接稻根的下半截稻杆、一般约15 cm高;枝部稻杆即连接稻枝、稻叶的上半截稻杆。植物中元素含量均为干重。BCF为生物富集系数,取稻米与根系土元素含量比值的百分数。

表5某污染区水稻-土壤样品Pb含量(10^{-6})对比Table 5 Pb concentrations (10^{-6}) of different rice organs and soil in some polluted places

样号	根系土	稻根	根部稻杆	枝部稻杆	稻叶	稻枝	稻壳	稻米	BCF	土壤 pH
PJ1	43.9	2.68	0.3	0.62	1.92	0.74	2.49	0.12	0.27	6.71
PJ2	43.7	1.54	0.16	0.33	1.13	0.61	2.66	0.12	0.27	6.62
PJ3	42.2	1.68	0.26	0.58	0.83	0.29	2.46	0.12	0.28	5.98
PJ4	44.9	1.31	0.29	0.45	2.13	0.73	2.64	0.14	0.31	5.95
PJ5	42.5	2.23	0.3	0.51	2.4	0.79	2.65	0.12	0.28	5.98
PJ6	33.6	1.18	0.21	0.65	2.15	0.2	2.57	0.25	0.74	6.84
PJ7	33.7	1.08	0.3	0.74	2.53	0.32	2.78	0.14	0.42	5.65
PJ8	33	1.3	0.34	0.91	2.04	0.82	2.99	0.14	0.42	6.08
PJ9	33.4	0.81	0.2	1.19	1.88	0.29	3.06	0.17	0.51	6.23
PJ10	31.7	1.26	0.44	1.32	1.94	0.78	2.65	0.12	0.38	6.25
平均值	38.3	1.51	0.28	0.73	1.90	0.56	2.70	0.14	0.38	6.23

注:表中土壤即出产水稻的根际土;稻根即土中的根须;根部稻杆即连接稻根的下半截稻杆、一般约15 cm高;枝部稻杆即连接稻枝、稻叶的上半截稻杆。植物中元素含量均为干重。BCF为生物富集系数,取稻米与根系土元素含量比值的百分数。

制约稻米Cd吸收不是无条件的,只有在土壤OM相对稳定、Cd较高时,pH对稻米从土壤吸收Cd才有显著影响,总体趋势是土壤越偏酸性、出现“镉米”的概率越大,在土壤Cd超标严重且严重酸化的地区最容易产出“镉米”,对此必须引起高度重视。

4.3 土壤OM与CEC的影响

土壤有机质(OM)与阳离子交换量(CEC)同pH一样,也对稻米从土壤中吸收Cd具有一定影响。相关分析显示,当限定土壤pH<6.5、Cd>0.3 mg/kg时,土壤OM与稻米Cd之间具有显著负相关关系(相关系数为-0.546,图4右图);当不限定土壤pH、且土壤Cd≤0.3 mg/kg时,稻米Cd与土壤OM之间

的相关性不甚明显、相关系数为0.145,如图4左图所示。在土壤Cd超标($>0.3 \text{ mg/kg}$)的酸性土壤环境中,增加土壤OM能显著抑制稻米从土壤中吸收Cd,在土壤Cd含量不超标($\leq 0.3 \text{ mg/kg}$)的前提下,增加土壤OM则有可利于水稻从土壤中吸收Cd。

从稻米Cd与土壤CEC之间的相关性分析结果(图5),可看出,当限定土壤Cd $>0.4 \text{ mg/kg}$ 、pH=5.0~7.8时,土壤CEC与稻米Cd具有显著负相关性(相关系数为-0.554);当不限定pH、且土壤Cd $\leq 0.3 \text{ mg/kg}$ 时,土壤CEC与稻米Cd不存在显著相关性(相关系数为-0.05)。总体看来,土壤CEC的作用与OM类似,在土壤Cd含量偏高时增加CEC可抑

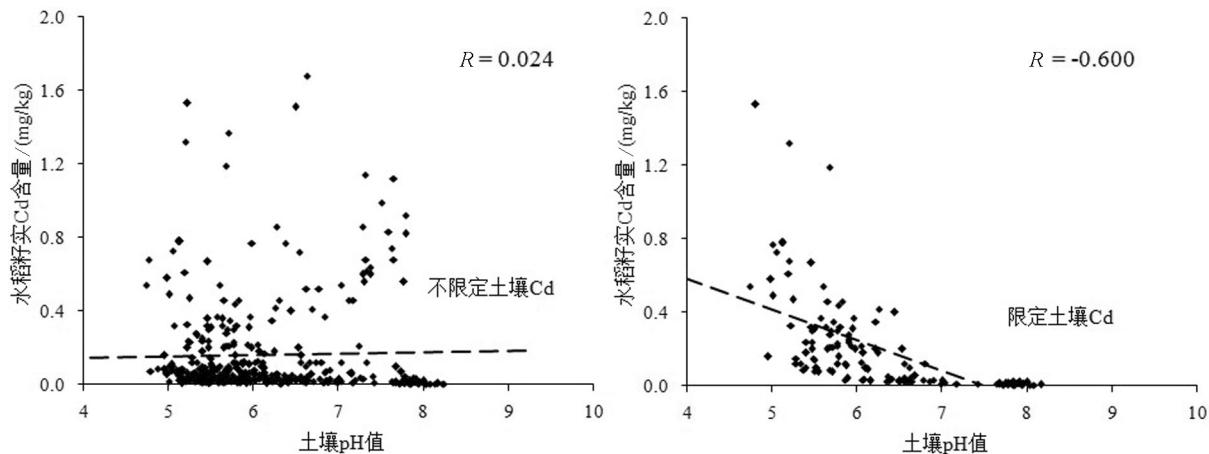


图3 稻米Cd与土壤pH相关性分析结果
Fig.3 Correlation between Cd concentration of milled rice samples and pH of cultivated soils

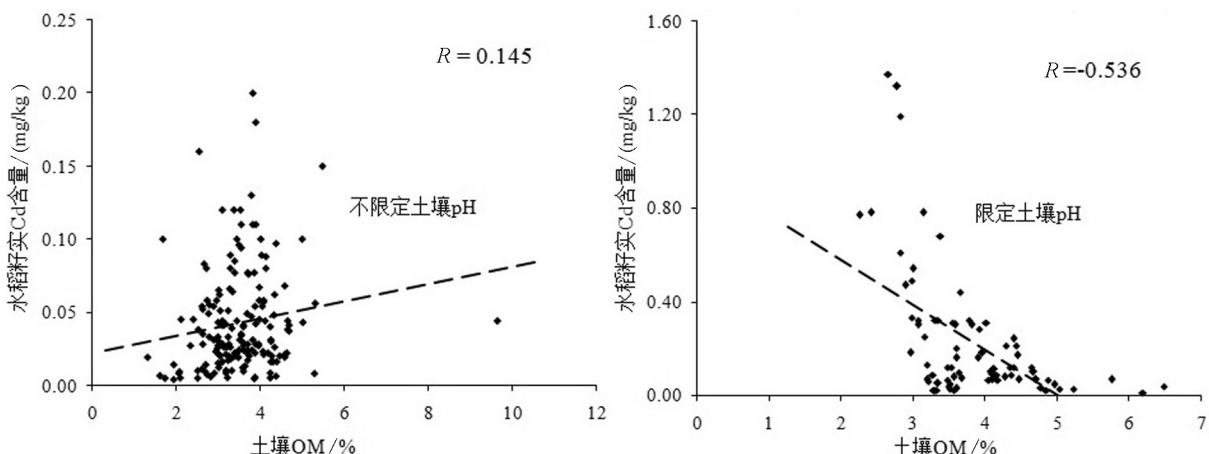


图4 稻米Cd与土壤OM相关性分析结果
Fig.4 Correlation between Cd concentrations of milled rice samples and organic matter of cultivated soils

制稻米从土壤中吸收Cd。但在土壤Cd含量不超标时不论土壤酸碱度如何变化,增加土壤CEC都对抑制或刺激稻米从土壤吸收Cd难以产生显著的影响,在这点上OM与CEC的表现行为又有所不同。

4.4 微量元素Zn与Se的影响

前人研究证实,土壤中的微量元素对农产品吸收重金属也有影响,目前报道比较多的微量元素有Zn与Se^[39-42]。已有学者认识到稻米中应存在稳定的Cd与Zn的比值,认为Zn与Cd的相互作用可以影响稻米对Cd的吸收^[37]。本次研究显示,当限定土壤pH<7.0、稻米Cd的BCF=12%~80%时,稻米Cd与土壤Zn之间具有显著正相关关系(相关系数为0.677,图6左图),此时参与统计的样点数接近总数

的50%,说明在酸性土壤环境下、增加土壤Zn含量可以显著刺激稻米从土壤中吸收Cd。酸性土壤环境下,稻米Cd与土壤Cd、Zn之间均存在显著正相关性,这与土壤中Cd与Zn有相似的表生地球化学习性、自然界Cd与Zn多呈密切共生关系有一定联系,也为用土壤中的Zn预测土壤Cd的危害提供了一定的理论依据。

微量元素Se对稻米Cd吸收的影响已引起多人关注^[40-42],有不同学者发现Se对稻米吸收Cd有明显抑制作用^[41-42]。本次研究未发现土壤Se与稻米Cd之间存在显著负相关关系,当限定土壤Cd含量大于0.2 mg/kg、Se含量大于0.3 mg/kg、稻米Cd的BCF值介于12%~80%时,发现稻米Cd与土壤Se之间存在

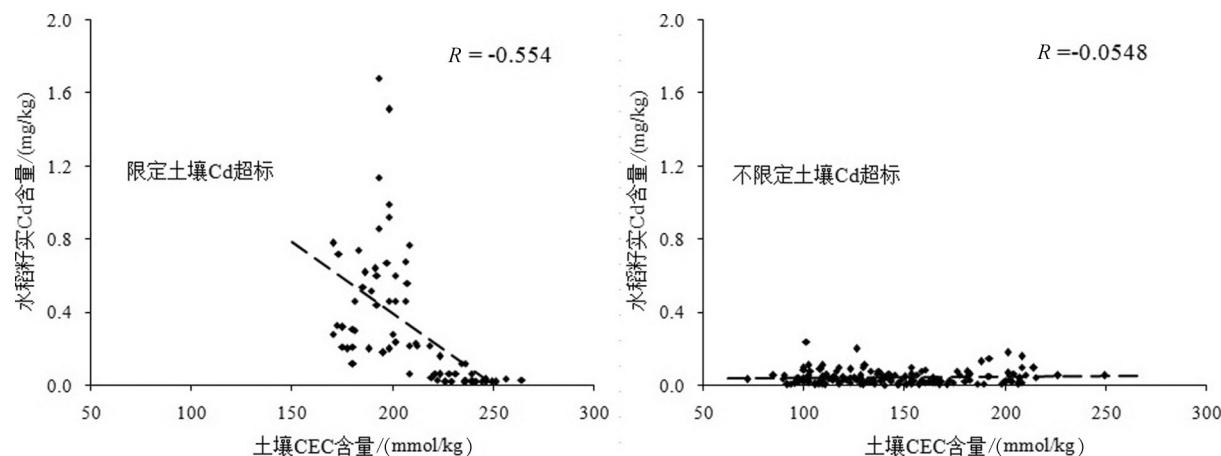


图5 稻米Cd与土壤CEC相关性分析结果

Fig.5 Correlation between Cd concentration of milled rice samples and cation exchange capacity of soils

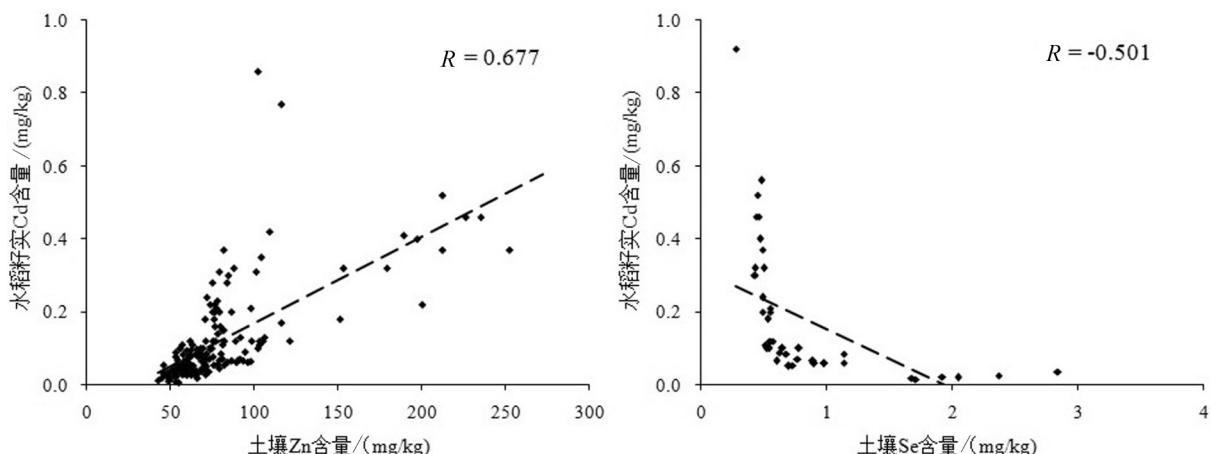


图6 稻米Cd与土壤Se(左)、Zn(右)相关性分析结果

Fig.6 Correlation between Cd concentrations of milled rice and Se (L) and Zn (R) concentrations within the topsoil

显著负相关(相关系数为-0.501, 图6右图), 此时参与统计的样点数只占样本总数的12%, 说明土壤相对富Se可在一定程度上抑制稻米从土壤中吸收Cd, 与前人的相关结论完全一致。但土壤富Se能抑制稻米吸收Cd也有严格的条件限制, 本次研究发现能完全满足前述所限条件的样点占比在所有参与统计的土壤环境地球化学指标中都是最低的。

综上所述, 稻米从土壤中吸收Cd受多个地球化学因子或指标的控制, 土壤的Cd、Zn、Se等微量元素含量(特别是土壤中Cd的酸可溶态含量)及土壤pH、OM、CEC等都对稻米Cd含量有一定影响, 它们均属于控制水稻吸收Cd的重要地球化学因素, 但不

同因子或指标控制水稻吸收Cd的机理不一样、作用效果也有较大差异, 即使证实了上述地球化学因子或指标对稻米吸收Cd有显著影响, 但也都是有具体条件限制的。

5 结 论

(1) 土壤Cd、Zn、Se、pH、OM、CEC等均是控制稻米从土壤吸收Cd的地球化学因素。在土壤pH<6.5、稻米Cd的BCF介于10%~90%时, 稻米Cd与土壤Cd呈显著正相关、相关系数为0.813; 在土壤pH<7.0、稻米Cd的BCF介于10%~80%时, 稻米Cd与土壤Zn也呈显著正相关、相关系数为0.677; 土壤

富 Se 能抑制稻米从土壤中吸收 Cd, 当土壤 Cd > 0.2 mg/kg、Se > 0.3 mg/kg、稻米 Cd 的 BCF 介于 12% ~ 80% 时, 稻米 Cd 与土壤 Se 呈现显著负相关, 相关系数为 -0.501。

(2) 通常情况下土壤 pH 与稻米 Cd 不存在显著相关性, 当土壤 Cd > 0.2 mg/kg、土壤 OM = 2.5% ~ 6.5% 时, 稻米 Cd 与土壤 pH 呈显著负相关, 其相关系数为 -0.6, 表明土壤酸化仍是导致稻米 Cd 含量增长的重要原因。

(3) 土壤 OM 与 CEC 可以抑制稻米从土壤中吸收 Cd, 当土壤 Cd 超标(多大于 0.3 mg/kg)、pH 多小于 7.0 时, 土壤 OM、CEC 与稻米 Cd 之间均存在显著负相关, 相关系数一般都小于 -0.5。

(4) 在不限定土壤 pH 的条件下, 土壤 Cd 的酸可溶态含量(F1)与稻米 Cd 的相关系数可达到 0.7 以上。

(5) 土壤 Cd 超标与稻米 Cd 超标之间的关系复杂, 相比 Pb 而言, 与土壤直接接触的水稻器官对稻米从土壤中吸收 Cd 发挥了更突出的作用, 从水稻的根部 → 杆部 → 枝叶部 → 稻壳 → 稻米, 其 Cd 含量总体呈下降趋势。

致谢: 参加该项研究的还有项目组华明、翁志华、蔡玉曼、常青、李明等, 江苏省地质调查研究院、省国土资源厅有关领导与专家、同事对该项研究给予了大力支持帮助, 南京大学环境学院王晓蓉教授、中国地质环境监测院李瑞敏和徐慧珍研究员等给予了诸多指教, 谨一并致谢!

参考文献 (References):

- [1] Cambra K, Martínez T, Urzelai A, et al. Risk analysis of a farm area near a lead- and cadmium-contaminated industrial site[J]. Journal of Soil Contamination, 1999, 8:527~540.
- [2] Jinfei Feng, Yinxin Wang, Jian Zhao, et al. Source attributions of heavy metals in rice plant along highway in Eastern China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(7): 1158~1164.
- [3] Kassir L N, Lartiges B, Ouaini N. Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: A case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast [J]. Environmental Technology, 2012, 33 (8): 873~885.
- [4] Sun Y, Sun G, Xu Y, et al. In situ stabilization remediation of cadmium contaminated soils of wastewater irrigation region using sepiolite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24 (10): 1799~1805.
- [5] 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, 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).
- [6] Merrington G, Alloway B J. Cadmium accumulation in agricultural soils in Western Australia[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 141: 281~297.
- [7] Sanghoon Lee. Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea[J]. Geoderma, 2006, 135:26~37.
- [8] 叶新新, 孙波. 品种和土壤对水稻镉吸收的影响及镉生物有效性预测模型研究进展[J]. 土壤, 2012, 44(3):360~365.
- Ye Xinxin, Sun Bo. Reviews on the effect of rice cultivars and soil types on Cd absorption and prediction model for Cd bioavailability [J]. Soils, 2012, 44(3):360~365 (in Chinese with English abstract).
- [9] Arao T, Ae N. Genotypic variations in cadmium levels of rice grain[J]. Soil Sci. Plant Nutr., 2003, 94 (4): 473~479.
- [10] Li Zhengwen, Li Lianqing, Pan Genxing, et al. Bioavailability of Cd in a soil-rice system in China: soil type verus genotype effects[J]. Plant and Soil, 2005, 271: 165~173.
- [11] Yang Q W, Lan C Y, Wang H B, et al. Cadmium in soil-rice system and health risk associated with the use of untreated mining wastewater for irrigation in Lechang, China[J]. Agricultural Water Management, 2006, 84 (1/2): 147~152.
- [12] Liu W X, Shen L F, Liu J W, et al. Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa L.*) cultivated in the agricultural soil near Zhengzhou City, People's Republic of China[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2007, 79: 209~213.
- [13] Cui Y S, Du X, Weng L P, et al. Effects of rice straw on the speciation of cadmium (Cd) and copper (Cu) in soils[J]. Geoderma, 2008, 146: 370~377.
- [14] Masaharu Murakami, Fumihiro Nakagawa, Noriharu Ae, et al. Phytoextraction by rice capable of accumulating Cd at high levels: reduce of Cd content of rice grain[J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 5878~5883.
- [15] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 水稻、小麦籽粒砷、镉、铅富集系数分布特征及规律[J]. 环境科学, 2010, 31(2):488~495.
- Zhang Hongzhen, Luo Yongming, Zhang Haibo, et al. Characterizing the plant uptake factor of As, Cd and Pb for rice and wheat cereal [J]. Environmental Science, 2010, 31(2):488~495 (in Chinese with English abstract).
- [16] 李航, 叶霖, 肖唐付, 等. 云南金顶超大型铅锌矿区镉的地球化学特征及其环境效应[J]. 矿物学报, 2007, 27(2):225~232.
- Li Hang, Ye Lin, Xiao Tangfu, et al. Geochemistry and environmental effect of cadmium in Jinding Pb-Zn deposit of Yunnan [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(2):225~232 (in Chinese with English abstract).
- [17] 唐文春, 张秀芝, 何玉生, 等. 成都盆地平原区浅层土壤 Cd、Pb、Zn 分布特征及其成因初探[J]. 地球化学, 2007, 36(1): 89~97.

- Tang Wenchun, Zhang Xizhi, He Yusheng, et al. Distribution and origin of Cd, Pb and Zn in topsoils of plain region of Chengdu Basin[J]. *Geochimica*, 2007, 36(1): 89– 97 (in Chinese with English abstract).
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] 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 Fugui, 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).
- [21] 崔刑涛, 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).
- [22] 管后春, 李运怀, 彭苗芝, 等. 黄山城市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. *中国地质*, 2013, 40(6): 1949–1958.
- Guan Houchun, Li Yunhuai, Peng Miaozi, et al. The evaluation of heavy metal pollution and its potential ecological risk of urban topsoil in Huangshan City[J]. *Geology in China*, 2013, 40(6): 1949–1958 (in Chinese with English abstract).
- [23] 王文俊. 福建省寿宁县1:25万土地质量地球化学评估[J]. *中国地质*, 2014, 41(2): 665–674.
- Wang Wenjun. 1: 250000 land quality geochemical assessment of Shouning County, Fujian Province[J]. *Geology in China*, 2014, 41 (2): 665–674 (in Chinese with English abstract).
- [24] 代杰瑞, 祝德成, 庞绪贵, 等. 济南市土壤元素地球化学特征及环境质量[J]. *中国地质*, 2015, 42(1): 308–316.
- Dai Jierui, Zhu Decheng, Pang Xugui, et al. Geochemical characteristics and environmental quality of soil elements in Jinan City[J]. *Geology in China*, 2015, 42(1): 308–316 (in Chinese with English abstract).
- [25] 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 Xingtao, Wang Xuqiu, Luan Wenlou. 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 with English abstract).
- [26] 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).
- [27] 廖启林, 刘聪, 蔡玉曼, 等. 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[J]. *中国地质*, 2013, 40 (1): 330–339.
- Liao Qilin, Liu Cong, Cai Yuman, et al. A preliminary study of element bioconcentration factors within milled rice and wheatmeal in some typical areas of Jiangsu Province [J]. *Geology in China*, 2013, 40 (1): 330–339 (in Chinese with English abstract).
- [28] 廖启林, 刘聪, 朱伯万, 等. 凹凸棒石调控Cd污染土壤的作用及其效果[J]. *中国地质*, 2014, 41 (5): 1320–1331.
- Liao Qilin, Liu Cong, Zhu Baiwan, et al. The role and effect of applying attapulgite to controlling Cd-contaminated soil[J]. *Geology in China*, 2014, 41 (5): 1320–1331 (in Chinese with English abstract).
- [29] 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.
- Zhao Xiong, Li Fuyan, Zhang Dongming, et al. Relationship between paddy soils cadmium pollution and cadmium content in rice [J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2009, 28(11): 2236–2240 (in Chinese with English abstract).
- [30] Huang Janghung, Wang Shanli, Lin Jinhao, et al. Dynamics of cadmium concentration in contaminated rice paddy soils with submerging time[J]. *Paddy Water Environ.* 2013, 11: 483–491
- [31] 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: 778–787.
- [32] 查燕, 杨居荣, 刘红, 等. 污染稻麦籽实中镉和铅的分布及其存在形态[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 36 (2): 268–273.
- Cha Yan, Yang Jurong, Liu Hong, et al. Distribution and existing forms of Cadmium and Lead in polluted seeds of rice and wheat [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2000, 36 (2): 268–273 (in Chinese with English abstract).
- [33] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. *生态环境*, 2007, 16 (5): 1551–1556.
- Lei Ming, Liao Bohan, Qin Pufeng. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16 (5): 1551–1556 (in Chinese with English abstract).

- [34] 赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅-镉-铬-砷的分布特征和生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1573–1577.
Zhao Xingmin, Dong Deming, Hua Xiuyi, et al. Distribution characters and bioactivity of Lead, cadmium, chromium and arsenic in farmland soils near pollution sources [J]. Journal of Agro- Environmental Science, 2009, 28(8): 1573– 1577 (in Chinese with English abstract).
- [35] Roberta Ferri, Dana Hsshim, Donald R Smith, et al. Metal contamination of home garden soils and cultivated vegetables in the province of Brescia, Italy: implications for human exposure [J]. Science of the Total Environment, 2015, 518–519: 507–517.
- [36] 居学海, 张长波, 宋正果, 等. 水稻籽粒发育过程中各器官镉积累量的变化及其与基因型和土壤镉水平的关系[J]. 植物生理学报, 2014, 50(5): 634–640.
Ju Xuehai, Zhang Changbo, Song Zhengguo, et al. Changes in Cadmium accumulation in rice organs during grain development and their relationship with genotype and Cadmium levels in soil [J]. Plant Physiology Journal, 2014, 50(5): 634– 640 (in Chinese with English abstract).
- [37] 刘丹青, 陈雪, 杨亚洲, 等. pH值和Fe、Cd处理对水稻根际及根表Fe、Cd吸附行为的影响[J]. 生态学报, 2013, 33(14): 4306–4314.
Liu Danqing, Chen Xue, Yang Yazhou, et al. Effects of pH, Fe and Cd concentrations on the Fe and Cd absorption in the rhizosphere and on the root surfaces of rice [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(14): 4306– 4314 (in Chinese with English abstract).
- [38] Li Wanlu, Xu Binbin, Song Qiuji, et al. The identification of ‘hotspots’ of heavy metal pollution in soil–rice systems at a regional scale in eastern China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 472: 407–420.
- [39] Williams P N, Zhang H, Davison W, et al. Evaluation of in situ DGT measurements for predicting the concentration of Cd in Chinese field–cultivated rice: impact of soil Cd:Zn ratios [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (15): 8009–8016.
- [40] 郑淑华, 朱凰榕, 李榕, 等. 自然富硒土中Se对不同水稻籽粒吸收Cd的影响 [J]. 环境保护科学, 2014, 40(5):74–76.
Zheng Shuhua, Zhu Huangrong, Li Rong, et al. Effect of Se in the natural Selenium-rich soils on absorption of Cd in rice grains [J]. Environmenta Protection Science, 2014, 40(5) :74–76 (in Chinese with English abstract).
- [41] Lin Li, Zhou Weihui, Dai Huixin, et al. Selenium reduces Cadmium uptake and mitigates Cadmium toxicity in rice [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235–236: 343–351.
- [42] Feng Renwei, Wei Chaoyang, Tu Shuxin, et al. A dual role of Se on Cd toxicity: Evidences from uptake of Cd and some essential elements and the growth responses in paddy rice [J]. Biol Trace Elem Res, 2012, 151: 113–121.