

西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征

刘意章¹, 肖唐付^{1, 2*}, 熊燕^{1, 3}, 宁增平¹, 双燕⁴, 李航⁴, 马良^{1, 5}, 陈海燕^{1, 5}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 3. 贵阳学院生物与环境工程学院, 贵阳 550005; 4. 重庆地质矿产研究院外生成矿与矿山环境重庆市重点实验室, 重庆 400042; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为探明高地质背景区农田土壤与农作物系统中重金属富集与转运特征, 通过对采自重庆黑色岩系高镉地质背景区的土壤和农作物样品进行分析, 并与其他典型黑色页岩区域进行对比研究. 发现研究区部分农田土壤 pH 极低; Cd、Cr、Ni 和 Zn 显著富集. 土壤样品 Cd 的超标率为 100%, 其次为 Cr 和 Ni, 91.3% 的土壤样品 Cd 污染级别为严重污染及以上. 土壤 Zn、Cu、Cr 和 Ni 的残渣态占比为 80% 以上, Cd 和 Pb 较低; 弱酸提取态 Cd 占比 27.0% ± 6.4%, Zn 和 Ni 次之. 黑色岩系母质风化导致研究区土壤重金属富集, Cd 是区域内的特征污染元素, 其生物有效性较高, 并易于在农作物中富集. Cd 的转运系数高于其他元素, 农作物中 Cd 的富集和污染程度最高, 特别是叶类蔬菜, 平均 Cd 含量(干重)高达 11.5 mg·kg⁻¹, 不适于种植和食用; 部分农作物 Cr 超标, 存在一定风险. 因此, 有必要对研究区农田土壤进行污染等级划分, 实行科学管控, 并进行农作物种植结构调整, 以保障当地人群健康.

关键词: 黑色岩系; 农田土壤; 农作物; 重金属; 赋存形态

中图分类号: X171; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2877-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201811108

Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China

LIU Yi-zhang¹, XIAO Tang-fu^{1, 2*}, XIONG Yan^{1, 3}, NING Zeng-ping¹, SHUANG Yan⁴, LI Hang⁴, MA Liang^{1, 5}, CHEN Hai-yan^{1, 5}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 3. College of Biology and Environmental Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China; 4. Chongqing Key Laboratory of Exogenic Mineralization and Mine Environment, Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to investigate the accumulation and transfer of heavy metals in agricultural soils and crops in an area with a high geochemical background of cadmium, soil and crop samples from a black shale outcropped area in Chongqing were collected and analyzed, and the results were then compared with those from other representative black shale outcropped areas. The results showed that some soil samples had a very low pH, and the metals Cd, Cr, Ni, and Zn were enriched. Cadmium concentrations in soil samples exceeded the safety limit, followed by Cr and Ni. Overall, 91.3% of soil samples were heavily to extremely polluted by Cd. The residual fractions accounted for more than 80% of the total metals, except for Cd and Pb. The weak acid soluble fraction of Cd accounted for 27.0% ± 6.4% of the total Cd, followed by Zn and Ni. The results demonstrate that weathering of black shales can result in elevated heavy metals in soils, and Cd is the primary contaminant in local soils. The high bioavailability of Cd and the high acidity of soils induced the enrichment of Cd in local crops. Cadmium has a higher transfer factor than other metals, and the crops were seriously polluted by Cd, particularly the leaf vegetables, which presented a high concentration of 11.5 mg·kg⁻¹ based on dry weight, and thus, these vegetables are not suitable for cultivating as food stuff. In addition, the risks from Cr should be of concern as well. Therefore, it is recommended that countermeasures be carried out to address the pollution situation, for example, by classifying the pollution levels of agricultural soils and adjusting the planting structures accordingly to reduce the health risks to local inhabitants.

Key words: black shale; agricultural soils; crops; heavy metals; speciation

土壤是人类赖以生存的重要资源, 是粮食安全生产的物质基础^[1, 2]. 随着我国工业化和城市化的快速发展, 土壤重金属污染的问题逐渐凸显, 并呈现现阶段式暴发的局面. 我国耕地土壤点位超标率达 19.4%, 以重金属等无机污染为主^[3]. 据估计, 我国农田土壤重金属污染面积约 2 000 万 hm², 被重金

收稿日期: 2018-11-16; 修订日期: 2018-12-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0800302); 国家自然科学基金项目(41503121); 重庆市国土资源和房屋管理局科技计划项目(CQGT-KJ-2014002, KJ-2015041)

作者简介: 刘意章(1986~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤环境地球化学, E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn

* 通信作者 E-mail: tfxiao@gzhu.edu.cn

属污染的粮食多达1 200万 t^[4]。近十年来,工业生产、矿业开发与加工和污水灌溉等人为活动输入导致的农田土壤和农作物的重金属污染问题,得到了较为广泛的关注,取得的成果为污染防治与健康调控提供了理论基础和依据。总体来看,我国土壤重金属污染具有较强的区域差异性,如长江三角洲和珠江三角洲等工业密集区,土壤重金属污染主要受人为源输入影响;而西南地区则是我国典型的高地质背景区^[5],在西南山区地形条件下,富 Cd 等重金属的碳酸盐岩和黑色岩系等母岩风化,或原地堆存形成残坡积土,或异地搬运后形成冲积土;这些地区在接受自然风化输入的同时,也受到了农业耕作及矿产开发等人为扰动,是典型的自然过程与人为活动交互影响的区域。土壤中的重金属分布特征受成土母质和成土及运移过程等因素的影响,而基于典型人为源污染区域的研究所取得的认识,难以直接用于阐明这类土壤中重金属的富集、形态、迁移、转运特征和机制;不同母质风化的土壤中重金属的地球化学赋存形态差异明显^[6],并可能影响重金属的迁移活性和生物有效性,从而影响农作物对重金属的吸收累积特征。因此,研究这类地区土壤与农作物中的重金属富集和转运特征,对于深入了解西南高地质背景区农田土壤重金属污染机制、食用农作物安全以及重金属污染防治及安全生产等方面具有重要意义。本文较为系统地对我国西南地区典型黑色岩系高地质背景区农田土壤和作物进行了分析,对重金属的富集和吸收转运特征进行了探讨,以期为我国正在大力实施的土壤重金属污染防治工作提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域简介

研究区域位于重庆市巫山县建平地区,离巫山县城约 15 km,处于三峡库区上游的长江右岸,整体为南面高、北面低的山坡地形。该地区属于亚热带季风性湿润气候,立体气候特征明显,雨量充沛^[7,8]。土壤类型主要为黄壤和石灰土,区内土地利用主要为旱地农用地,种植用于满足日常生活的农作物。前期研究表明^[7],研究区土壤的主要矿物为石英和黏土矿物等,Al、Fe 含量略高于全国平均值,受母岩成分影响,Ca 的含量变化较大(0.02%~4.28%),表层耕作土壤的有机质所占质量分数为 0.95%~6.20%。该地区为典型的高 Cd 地质背景区,环境中 Cd 等重金属主要源于二叠纪黑色岩系(含石煤)的自然风化过程,同时部分受到人为源输入(石煤开采利用等活动)的叠加^[7],为典型的

自然过程-人为活动交互影响的区域,土壤中 Cd 等重金属富集,污染风险较高。

1.2 样品采集与分析

基于前期工作基础,较系统地采集了研究区内的耕作土壤及其上覆种植的农作物。受地形条件制约,样品采集以地块为单位,每一地块按梅花点法采集 0~20 cm 的表层土 3~5 处,混匀后组成一个复合样品以代表该地块,同时采集该地块上种植的多株农作物的可食用部分以组成复合样本;部分地块种植多种农作物,则采集一份组合土壤,分别采集多份组合农作物样本。共采集农田表层土壤样本 57 件,农作物可食用部分样本 69 件。

土壤样品室温下自然风干,经分选粉碎过筛至 ≤200 目密封保存。农作物样品用去离子水洗净后,置于烘箱中烘干后用植物碎样机粉碎并密封保存。准确称取 100 mg 样品置于 Teflon 罐中,加入适量 HNO₃ + HF,置于钢套中高温高压密闭消解,溶液样品在环境地球化学国家重点实验室配备的 ICP-MS 仪器(Agilent 7700X,美国)上分析重金属含量。样品的测试采用重复样、空白样和标样(GSS-5 和 GSB-5)的质量控制方式,分析结果误差在 95% 置信水平上均控制在 10% 以内。土壤 pH 由 1:2.5 (土/水)的比例混匀后由水质多参数仪器测定(Hach,美国)。土壤重金属赋存形态的提取方法采用改进的 BCR 连续提取法^[8,9]。土壤中重金属元素地积累指数:

$$I_{\text{geo}} = \log_2(C_i/1.5B_i)$$

式中, C_i 为重金属元素的测试含量; B_i 为重金属元素的地球化学背景值,本文采用三峡库区土壤背景值;1.5 为校正系数,用于校正自然波动与人为影响^[10,11]。污染等级划分为:无污染($I_{\text{geo}} < 0$),无污染至中度污染($0 < I_{\text{geo}} < 1$),中度污染($1 < I_{\text{geo}} < 2$),中度污染至严重污染($2 < I_{\text{geo}} < 3$),严重污染($3 < I_{\text{geo}} < 4$),严重污染至极严重污染($4 < I_{\text{geo}} < 5$),极严重污染($I_{\text{geo}} > 5$)^[10]。污染累积指数为土壤重金属元素测试值与三峡库区土壤重金属背景值之比^[12];单项污染指数(PI)为土壤重金属元素测试值与我国农用地土壤污染风险筛选值之比^[12],筛选值的选择基于研究区土地利用类型(旱地)和土壤 pH 值。Pearson 相关性分析采用 SPSS(18.0)软件完成;图表制作由 Excel(Microsoft Office 2016)和 SigmaPlot(10.0)软件完成。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属富集特征

研究区农田土壤 pH 值为强酸性到弱碱性

(3.75 ~ 7.68, 平均为 5.83), 与研究区的土壤类型(黄壤、石灰土)较为一致。强酸性($\text{pH} < 4.5$)、酸性($4.5 < \text{pH} < 5.5$)、弱酸性($5.5 < \text{pH} < 6.5$)、近中性($6.5 < \text{pH} < 7.5$)和弱碱性($7.5 < \text{pH} < 8.5$)土壤分别占比 7.1%、33.9%、28.6%、26.8% 和 3.6%; 近 70% 的样品属于酸性土壤。土壤 pH 与 Ca 含量呈一定的正相关($R^2 = 0.26$), 说明土壤 pH 受母质的影响明显, 碳酸盐矿物对土壤酸度起到了缓冲作用。土壤的酸化, 可能受多重因素影响: 其一, 施用氮肥等农业活动可能降低土壤 pH, 但根据调研结果, 当地种植的农作物多为满足自用, 肥料使用量较小; 其二, 风化淋滤和作物收获等作用导致土壤中 Ca、Mg 等盐基离子淋失, Fe、Al 等离子富集, 以及农作物根系分泌酸性物质等作用, 也可能导致土壤 pH 值降低^[13]; 其三, 富含硫化物(黄铁矿)的黑色岩系风化产酸, 可能是部分土壤样品出现较低 pH 值(< 4.5)的重要原因, 如本研究中 pH 最低的土壤, 其 Ca 含量为 1.24%, 其他 pH 在 4.5 左右的土壤样品中 Ca 含量也并不低; 前两种酸化理论难以解释这些样品的低 pH。类似情况也出现在其他地区, 如赵万伏等^[14]报道的浙江黑色岩系风化土壤 pH 低至 4.23, Park 等^[15]报道的韩国中部黑色页岩风化的部分土壤 pH 低至 3.7, 极可能源于该过程。pH 是土壤重要的理化参数, 影响重金属的潜在生物有效性及植物吸收等^[16, 17]。黑色岩系风化导致的土壤低 pH 可能对重金属的潜在生物有效性、迁移和归趋产生重要影响。

研究区农田土壤重金属元素含量的结果列于表 1, 从中可知, 土壤 Cd 含量为 $0.88 \sim 42.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Zn 为 $73.1 \sim 544 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu 为 $20.8 \sim 53.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb 为 $23.2 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cr 为 $92.5 \sim 1200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Ni 为 $27.9 \sim 248 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

表 1 土壤中重金属元素统计值、背景值与标准限值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Concentrations of heavy metals in the study area, background levels, and safety limits/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

统计量	Cd	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni
最小值	0.88	73.1	20.8	23.2	92.5	27.9
最大值	42.4	544	53.1	100	1200	248
算术平均值	9.16	193	33.2	54.9	344	93.9
几何平均值	5.65	173	32.2	51.7	271	84.2
中位值	5.15	158	30.2	52.4	232	82.5
标准偏差	9.9	98.8	8.53	19.1	263	48.0
变异系数(C. V.) / %	108	51.1	25.7	34.7	76.4	51.1
中国土壤背景值 ^[18]	0.10	74.2	22.6	26.0	61.0	26.9
三峡库区背景值 ^[19]	0.13	69.88	25.0	23.9	78.0	29.5
农用地土壤污染风险筛选值 ^[20]	0.30	200	50	70	150	60
农用地土壤污染风险管制值 ^[20]	1.5	—	—	400	800	—
污染累积指数范围(平均值)	6.8 ~ 326(70.5)	1.1 ~ 7.8(2.8)	0.93 ~ 4.0(2.2)	0.87 ~ 2.2(1.4)	1.2 ~ 15.4(4.4)	0.95 ~ 8.4(3.2)
单项污染指数范围(平均值)	2.9 ~ 141(30.5)	0.37 ~ 2.1(0.97)	0.46 ~ 2.0(1.1)	0.30 ~ 0.76(0.47)	0.62 ~ 8.0(2.3)	0.47 ~ 4.2(1.6)

相对于我国土壤环境背景值^[18], 各重金属元素呈不同程度的富集特征, 且异质性明显, 可能受到母岩地球化学特征、地形等因素的影响。Cd 和 Cr 的变异系数较高, 分别为 108% 和 76.4%, Cu (25.7%) 和 Pb (34.7%) 的变异系数较低, 这与母岩和土壤 Cd 和 Cr 明显富集、Cu 和 Pb 相对较低的特点基本一致^[7]。我国各地区成土母质差异大, 导致土壤环境背景值有一定差异性。如唐将等^[19]对三峡库区土壤重金属背景值的研究表明, Cd、Cu、Cr 和 Ni 高于全国背景值, Zn 和 Pb 略低于全国背景值(表 1), 与本研究区土壤重金属的分布状况基本一致, 采用该背景值计算得到研究区土壤重金属污染累积指数变化顺序为: Cd(70.5) > Cr(4.4) > Ni(3.2) > Zn(2.8) > Cu(2.2) > Pb(1.4); Cd 的污染累积最为严重, 高于其他元素一个数量级。采用文献[20]计算得到的平均单项污染指数的变化趋势为 Cd(30.5) > Cr(2.3) > Ni(1.6) > Cu(1.1) > Zn(0.97) > Pb(0.47), 对应的土壤样品重金属超标率为 Cd(100%) > Cr(83%) > Ni(74%) > Cu(59%) > Zn(40%) > Pb(0%), Cd 的 PI 值高于其他元素一个数量级, 超标率达 100%, 且 91% 的土壤样品 Cd 含量超过了污染风险管制值^[20]($1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 农田 Cd 污染的环境与健康风险极高, 且由于 Cd 的分配系数较低, 倾向于进入土壤溶液^[21], 易于被农作物吸收累积, 可能对当地农产品质量安全构成威胁。原则上有必要采取适当的管制措施以保障食品安全和人体健康。Cr 具有一定风险, 11% 的土壤样品 Cr 超过风险管控值; 而 Zn、Ni、Cu 和 Pb 风险较低。

土壤各重金属元素的 Pearson 相关系数(表 2)分析表明, 除 Pb 外(仅与 Zn 显著正相关), 其他重金属元素之间均呈显著正相关($P < 0.01$), 表明土壤中重金属具有相似的来源, 而 Cr 和 Ni 通常认为

来源于母质风化,说明土壤重金属主要来自于研究区黑色岩系母岩的自然风化过程^[7]. 农田土壤除受自然过程的影响外,也不同程度地受到人为因素的作用,在进行污染程度分级时有必要对这些影响因素进行校正,本研究采用地积累指数(I_{geo})进行污染程度分级(图1),土壤重金属的平均 I_{geo} 变化趋势为 Cd(4.9) > Cr(1.2) > Ni(0.91) > Zn(0.67) > Cu(0.49) > Pb(-0.17), Cd 的 I_{geo} 全部高于2(中度污染以上),显著高于其他元素(主要为中度污染以下); 93% 土壤样品 Cd 的污染级别为严重污染及以上,其中极严重污染占 45.6%; 66.7% 样品 Zn 属于无污染至中度污染水平,中度污染样品比例为 29.8%; 86% 样品 Cu 属于无污染至中度污染水平; 75.4% 样品 Pb 为无污染; 43.8% 样品 Cr 为无污染至中度污染,其余为中度至严重污染; 63.2% 土壤 Ni 为无污染至轻度污染,中度污染样品达 26.3%. 可见研究区农田土壤样品重金属处于不同程度的污染水平,其中 Cd 污染最为严重, Cr 和 Ni 次之. Pb 虽然存在一定污染,但并未超过安全标准限值. 各元素的污染水平基本与地球化学背景值呈相似趋势,说明主要控制因素为母岩风化成土过程.

表2 土壤样品各重金属间的 Pearson 相关系数¹⁾

	Cd	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni
Cd	1					
Zn	0.621 **	1				
Cu	0.592 **	0.366 **	1			
Pb	0.180	0.504 **	0.205	1		
Cr	0.615 **	0.489 **	0.607 **	0.017	1	
Ni	0.806 **	0.809 **	0.510 **	0.242	0.687 **	1

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

受黑色岩系(页岩)地球化学性质差异影响,风化土壤的特征污染元素差异明显,常见的富集元素包括 Cd、Zn、Cr、Ni、V、Mo 和 Se 等. 本研究区农田土壤的特征污染元素为 Cd,其平均含量高于其他一些地区黑色岩系风化的土壤,如韩国 Okchon 黑色页岩风化土壤 Cd 含量为 0.2 ~ 5.7 mg·kg⁻¹^[15],浙江安吉县黑色岩系高 Cd 地区土壤 Cd 的含量(0.11 ~ 1.33 mg·kg⁻¹)^[22],赵万伏等^[14]报道的浙江黑色岩系风化土壤 Cd 含量 0.07 ~ 13.03 mg·kg⁻¹(平均值 0.81 mg·kg⁻¹). 相比于其他高 Cd 地质背景区,如美国加利福尼亚州页岩风化土壤 Cd 含量^[23]为 0.59 ~ 28 mg·kg⁻¹(平均值 8.0 mg·kg⁻¹),瑞士富 Cd 石灰岩风化土壤 Cd 含量^[24]为 0.33 ~ 2.00 mg·kg⁻¹(平均值 0.82 mg·kg⁻¹),本研究区土壤样品 Cd 的富集程度也极高. 研究区海拔落差大,出露地层岩性较复杂,加

之为山坡地形,母岩风化后多为就地堆存形成残坡积土;因此,母岩的地球化学组成差异、局域小地形等因素引起的混合作用,以及煤矿开采和废渣堆存等人为因素的干扰,这些自然过程与人为作用的交互影响可能是影响研究区土壤重金属含量分布的重要原因.

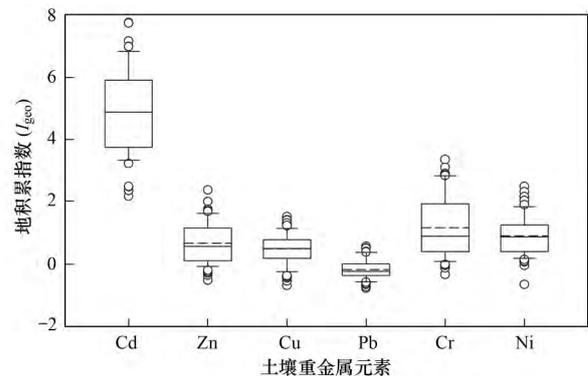


图1 土壤重金属元素地积累指数

Fig. 1 Geo-accumulation factors of heavy metals in soils

2.2 土壤重金属赋存形态特征

土壤是农作物中重金属的主要来源,土壤重金属总量在解释农作物对重金属的吸收转运方面有一定的局限性,因此许多研究开展对其生物有效态的提取分析. 通过对研究区的 10 个表层土壤样品进行连续化学提取形态分析,将各元素的平均形态分布比例列于图 2,结果表明,研究区土壤 Cd 的残渣态最低(43.8% ± 11.8%), Pb 次之,占比 66.3% ± 11.9%, Zn、Cu、Cr 和 Ni 残渣态所占比例均在 80% 以上,这可能说明这些元素主要来源于母岩自然风化过程,如 Liu 等^[25]的研究证实地质源的 Cr 和 Ni 残渣态比例极高. Cd 和 Pb 的可还原态占比分别为 24.2% ± 9.7% 和 27.1% ± 8.4%,其他元素均低于 8%. 值得注意的是, Cd 的弱酸提取态可达 27.0% ± 6.4%, Zn(4.6% ± 3%) 和 Ni(2.4% ± 1.11%) 次之, Cu 和 Pb 低于 0.5%, Cr 仅为 0.01%; 各元素水溶态占比均低于 1%,其中 Cd (0.62%) 最高. Lee 等^[26]对韩国 Okchon 黑色页岩风化土壤重金属的形态研究结果表明,残渣态 Zn 和 Cu 的比例基本在 80% 以上,而残渣态 Pb 略低,约在 60% 左右,残渣态 Cd 的比例基本低于 40%,与本研究区土壤重金属的形态分布特征类似. 可交换态 Cd 的比例约为 20% 左右,略低于本研究中的弱酸提取态; 可还原态 Cd 与本研究类似,但可氧化态 Cd 的比例高于本研究; 浙江西部黑色岩系风化土壤中重金属的形态分析结果^[22]也表明, Cd 的活性态部分(水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态)占比 22.5%, Pb 次之,占比 10.4%, Zn 和 Ni 占比

极低。赵万伏等^[14]对浙江黑色岩系风化土壤采用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液进行提取, 结果表明生物有效态 Cd 平均占比 15.9%, 远高于其他重金属元素。对于典型人为源污染土壤, 如江苏昆山的土壤^[27]和云南的某些农田土壤^[28], Cd 和 Pb 相对较低的残渣态比例以及相对高的活性态比例这一特征同样存在, 但 Zn、Cu、Cr 和 Ni 的活性态比例高于本研究区的自然源污染土壤。这说明土壤中重金属的形态特征, 一方面取决于元素本身的化学性质, 另一方面元素来源也有重要影响。总体而言, 不同区域黑色岩系风化土壤中重金属的形态赋存特征可能具有一定相似性, Cd 的活性态部分所占比例约为 20%~30%, 迁移性较高, 潜在生物有效态高; 其他重金属(Pb 除外) 主要赋存于残渣态中。虽然 Cd 的总量远低于其他重金属, 但其生物有效态所占比例较高, 且固-液分配系数低^[21], 易于进入土壤溶液并被农作物吸收, 可能导致农作物中 Cd 的富集和超标, 成为研究区农田土壤风险最高的特征污染元素。

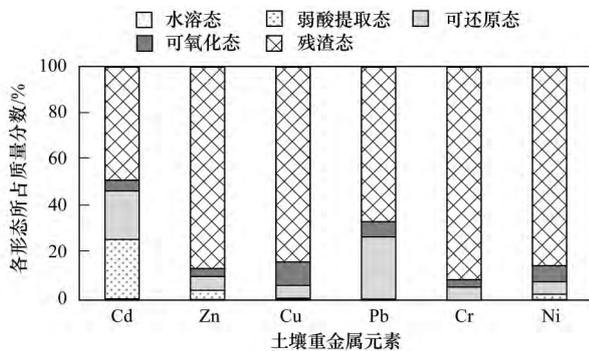


图 2 土壤重金属赋存形态分布

Fig. 2 Geochemical partitioning of heavy metals in soils

2.3 农作物重金属富集特征

农田重金属超标, 其种植的农作物势必存在重金属污染风险, 本文采集了研究区种植的常见农作物的可食用部分, 并将农作物按照可食用部位分为叶类、根类、果实种子类、茎类及谷物。因元素含量结果基于农作物干重, 故采用 0.085 的转换系数用于鲜重与干重换算^[29], 以便与食品污染物标准限值进行对比分析。由表 3 可知, Cd、Zn 和 Pb 的变化趋势为叶类 > 茎类 > 根类 > 果实种子类 > 谷物, 叶类作物中 Cd 的平均含量高达 $11.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 富集最为显著; Cu、Cr 和 Ni 则在茎类和果实种子类作物中较为富集, 而在叶类和根类作物中含量差异很小。通过将换算的鲜重含量与文献^[30](Cd、Pb 和 Cr) 进行比对, 结果表明, 农作物中 Cd 的超标最为严重, 叶类蔬菜 Cd 的超标率为 84% (标准值为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 超标倍数为 1.3~23 倍(平均

5.7 倍)。薯类仅 1 件样品 Cd 含量 ($0.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 略超过标准(标准值 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); 其他作物 Cd 的超标率为 61.8% (标准值 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 超标倍数为 1~72 倍(平均 8.5 倍), 未超标的为豆类和部分辣椒及油菜籽。除 1 件莴笋样品 Pb 含量 ($0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 略高于标准 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外, 其他农作物 Pb 均未超标。作物 Cr 的超标率为 49% (标准值为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 叶类作物超标达 44%, 其他作物超标率则为 52%, 除 1 件油菜籽样品超标达 20 倍外, 其他样品超标倍数为 1~7.02 倍(平均 2.1 倍), 超标程度低于 Cd。玉米中各重金属均未超标, 处于安全水平, 但值得注意的是, 由于玉米含水率较其他蔬菜低, 本文中采用 0.085 系数计算的结果, 可能低估了玉米样品中的重金属元素含量。叶类作物因其较大的叶片面积、蒸腾作用及较快的生长率, 通常易于富集 Cd 等重金属元素^[31], 如 Lee 等^[26]在韩国黑色页岩区域的研究发现, Cd 趋向于富集于白菜等叶类作物中, Khan 等^[29]在巴基斯坦污灌区的研究发现, Cd 和 Cr 在叶类蔬菜中的含量最高; 由此可见, 不同农作物对不同元素的富集能力具有明显的差异, 植物生理特性在重金属的累积过程中起到了重要作用。

通常在高 Cd 胁迫下, 农作物 Zn 等营养元素的吸收会不同程度地降低^[32], 然而相关性分析表明, 本研究的农作物样品 Zn 与 Cd 含量呈显著正相关 ($0.661, P < 0.01$), 其中根类作物 ($0.714, P < 0.01$) 与叶类作物 ($0.756, P < 0.01$) 中的相关性高, 而果实种子类作物无明显相关性。说明 Cd 和 Zn 可能为协同变化的关系, 这与 Li 等^[33]对 Cd 胁迫下大葱对营养元素吸收的研究结果相似。此外, 有意思的是, Pb、Ni 与 Cd 和 Zn 之间也存在正相关关系 ($P < 0.01$), 其中根类作物中 Cd 与 Pb ($0.578, P < 0.05$)、Cr ($0.626, P < 0.05$) 和 Ni ($0.996, P < 0.01$) 相关性极高; 说明这些阳离子可能没有对根际表面吸附点位和吸收载体形成竞争作用, 其可能的原因是, 虽然土壤重金属总量高, 但可能多以非活性态存在, 而土壤溶液中的浓度并不高(图 2)。整体来看, 研究区大部分新鲜蔬菜均存在极高的 Cd 超标情况, Cr 的超标率次之; 茎类和叶类蔬菜 Cd 和 Cr 的超标率高, 不适于种植和食用; 红薯和玉米相对较安全, 属于可种植的作物, 但在严重污染地块种植仍然存在一定风险; 辣椒等果实和种子类作物虽然超标情况不严重, 但仍具有一定风险, 在污染程度低的地块下种植也需谨慎对待。超标农作物可能通过食物链进入人体, 特别是叶类蔬菜, 其日常摄入量较高, 如 Yang 等^[34]对重庆市的调查

估算表明,人群每天白菜和小白菜的摄入量分别为 100 g 和 200 g, Cd 的富集将对当地人群健康产生潜在危害. 因此,有必要对研究区的农作物种植结

构进行调整,在针对不同地块进行污染分级的基础上,科学的调整农作物种植种类,以进一步降低人群健康风险.

表 3 农作物重金属元素含量(干重)与转运系数¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 3 Concentrations of heavy metals in crops (dry weight) and transfer factors/mg·kg⁻¹

分类	农作物	Cd	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni
叶类	白菜 (n=3)	23.8~53.2	85.07~116	3.72~6.07	0.79~1.88	2.22~5.09	8.00~19.3
	甘蓝 (n=15)	1.25~14.3	19.5~90.4	1.12~6.44	0.18~0.95	0.90~14.3	0.38~14.5
	牛皮菜 (n=2)	1.43~2.95	39.61~41.8	9.58~11.2	0.55~1.3	6.54~10.8	1.59~2.78
	油麦菜 (n=4)	8.25~32.0	35.63~91.4	6.22~30.9	0.49~1.88	6.95~11.5	1.69~5.96
	平均值	11.5	52.8	5.77	0.69	5.54	5.82
	转运系数	0.20~12.17	0.10~0.84	0.03~0.64	0.01~0.08	0.002~0.07	0.004~0.16
根类	萝卜 (n=4)	1.60~42.5	54.7~161	3.63~5.14	0.30~1.04	nd.~21.6	2.76~46.5
	土豆 (n=4)	0.17~1.38	24.7~58.6	5.48~10.9	0.05~1.06	nd.~19.3	1.48~9.35
	红薯 (n=8)	0.06~1.36	4.43~131	4.36~14.0	0.05~0.69	nd.~8.38	0.89~3.30
	平均值	3.75	40.5	6.31	0.35	6.05	5.80
	转运系数	0.02~1.45	0.02~0.89	0.05~0.26	0.002~0.03	0.002~0.08	0.01~0.19
果实种子类	辣椒 (n=7)	0.46~5.82	12.6~40.7	9.22~12.9	0.05~0.41	nd.~6.11	1.11~11.6
	油菜 (n=11)	0.11~5.40	15.3~68.9	3.75~7.94	0.21~4.34	7.69~117	0.84~20.9
	豆类 (n=5)	0.20~1.84	36.5~47.5	10.91~14.3	nd.~0.46	0.52~7.38	3.04~17.2
	平均值	1.44	36.8	9.06	0.52	16.6	6.66
	转运系数	0.002~1.53	0.05~0.94	0.03~0.62	0.001~0.13	0.002~0.26	0.01~0.31
茎类	莴笋 (n=2)	3.7~13.8	39.1~40.3	23.3~25.9	0.44~1.78	7.27~17.7	2.76~78.3
	平均值	8.75	39.7	24.6	1.11	12.5	40.5
	转运系数	1.70~1.92	0.35	0.42~0.50	0.06~0.01	0.05~0.09	0.05~1.20
谷物类	玉米 (n=4)	0.01~0.05	23.32~32.81	1.04~1.87	nd.~0.13	2.57~21.14	0.07~1.17
	平均值	0.03	26.5	1.38	0.05	8.15	0.64
	转运系数	0.002~0.01	0.20~0.28	0.04~0.032	0.003	0.02~0.05	0.001~0.01

1) n 表示样本数量; nd. 表示低于检测限

2.4 重金属在土壤-农作物系统的吸收转运

因土壤理化性质、污染物类型、植物种类等多重因素的影响,使得土壤-植物系统重金属转运的相关研究较为复杂,且导致农作物与土壤重金属(总量、生物有效态)之间的关系极不确定,难以得到普适性的结论,从而使得基于吸收转运模型的农作物重金属含量预测几乎不可能. 转运系数(TF = 农作物重金属干重含量/土壤重金属含量)可反映重金属从土壤向作物的转运迁移能力,从本研究区的情况来看,不同元素 TF 值的变化趋势为 Cd (0.99) > Zn (0.29) > Cu (0.16) > Ni (0.08) > Cr ≈ Pb (0.02),这基本与形态分析中弱酸提取态的变化一致,也与其他类似研究得到的结论^[26]基本一致. 不同农作物中,叶类蔬菜 TF 值最高,倾向于富集重金属,其中 Cd 的 TF 为 0.20~12.17(平均值 2.05)最高, Cr 和 Pb 最低,为 0.02; Wang 等^[35]的研究表明叶类蔬菜中 Cd 的转运系数比 Pb 至少高 50 倍,且叶类蔬菜对 Cd 的富集高于其他蔬菜. Khan 等^[29]发现 Cd 的转运系数高于其他重金属元素,在珠江三角洲地区的研究结果也表明,蔬菜对 Cd 的富集能力高于其他重金属^[36],这说明叶类蔬

菜对 Cd 具有较强的富集能力. 土壤重金属总量与作物重金属含量之间的耦合关系,往往因研究区和作物种类差异而不同,本研究区农作物与土壤总含量的相关分析表明, Cd 和 Ni 存在显著正相关关系,相关系数分别为 0.381 ($P < 0.01$) 和 0.284 ($P < 0.05$),其他元素并无明显相关性. 本研究选取特征污染元素 Cd,按照可食用部位将农作物分类后对土壤重金属总量作图(图 3),结果表明:根类作物与对应土壤总 Cd 相关性极高, R^2 可达 0.691;果实种子类作物次之($R^2 = 0.2861$),其中辣椒 Cd 与土壤总 Cd 相关性极高($R^2 = 0.7953$),油菜籽 Cd 含量与土壤相关性较低($R^2 = 0.2597$);而茎叶类蔬菜线性关系最差. Cd 进入作物根系后,通过茎(木质部)转运至叶等组织中储存,如 Cd 在锌的超富集植物中的分配特征为叶 > 茎 > 根^[37];另有针对生菜和菠菜的研究表明,老叶中 Cd 含量高于新叶^[38],类似于 Tl 在甘蓝中的分配特征,研究认为叶是 Tl 的主要储存组织^[39], Salt 等^[40]对印度芥菜的研究表明, Cd 在叶片中的富集可能是其解毒机制. 而对于根类作物,其根系内部与土壤溶液中的 Cd 等重金属元素处于相对动态平衡状态,吸收、

富集过程相对稳定,因此显示出较好的相关性。一般来说,对于同一区域内来源一致的某一元素,其生物有效态所占比例的变化相对较小,土壤总量应当能够指示农作物中重金属的含量,而事实是不同研究得出的结论并不一致,除需要考虑不同作物品种对重金属元素的吸收富集能力的生理差异外,可能还需要考虑重金属元素(如 Cd)在植物体内的转运及富集过程与机制。

土壤理化性质对农作物重金属的吸收累积具有重要作用,其中 pH 是影响农作物吸收 Cd 等重金属的关键因子之一^[16,17],在本研究区,农作物样品中 Cd、Zn、Cr 和 Ni 含量与土壤 pH 值具有一定的负相关,但相关系数不高,仅与 Cd 和 Zn 在 $P < 0.05$ 水平上与 pH 值呈显著负相关,相关系数分别为 -0.311 和 -0.252 ,且不同作物差异明显,可能是由于 pH 值的降低在一定程度上提高了重金属水溶态(如 Cd)的比例^[6],从而使得植物吸收增加。此外,研究区作物 Cd 的 TF 值与 pH 值之间也存在一定的负相关性,相关系数为 -0.252 ($P < 0.05$),这一结果与珠江三角洲地区的研究^[36]类似,其发现土壤 pH 与某些重金属元素(如 Cd、Hg 和 As)的 TF 值之间存在显著的负相关性。鉴于研究区土壤的低 pH 值特征,调节土壤(特别是适当改善强酸性土壤)的酸度,可能将有助于降低土壤 Cd 等重金属元素的活性,从而适度减少农作物的吸收转运。

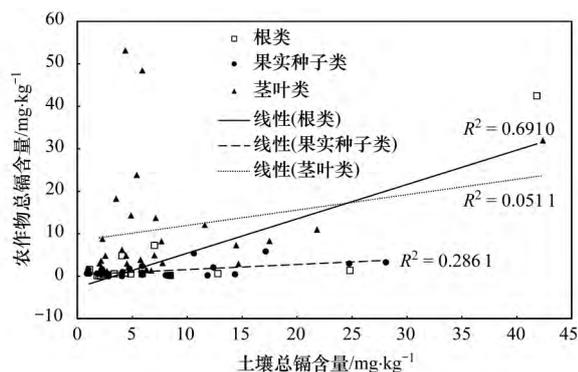


图3 农作物 Cd 含量与土壤 Cd 含量关系

Fig. 3 Relationship between the total Cd in crops and in soils

3 结论

(1) 受黑色岩系风化成土影响,研究区农田土壤 Cd 和 Cr 等重金属元素富集显著,部分土壤 pH 极低。Cd 的超标率和污染程度最高,是研究区的特征污染元素。土壤中 Zn、Cu、Cr 和 Ni 元素 80% 以上存在于残渣态中,活性低; Cd 的弱酸提取态比例为 $27.0\% \pm 6.4\%$,生物有效性最高。

(2) 农作物中 Cd 的累积和污染程度最高,叶类蔬菜 Cd 明显富集,干重含量高达 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,

健康风险高;薯类和玉米 Cd 含量相对安全,部分农作物 Cr 超标;有必要对研究区进行农产品种植结构调整,停止种植和食用叶类蔬菜。

(3) 农作物对重金属元素的吸收为非竞争关系,转运系数因作物种类及元素而异。农作物对 Cd 的富集可能受土壤理化性质以及农作物对重金属的吸收转运过程的影响。土壤 pH 值是影响农作物重金属吸收的重要因素之一。

参考文献:

- [1] 赵其国, 骆永明. 论我国土壤保护宏观战略[J]. 中国科学院院刊, 2015, **30**(4): 452-458.
Zhao Q G, Luo Y M. The macro strategy of soil protection in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, **30**(4): 452-458.
- [2] 徐建明, 孟俊, 刘杏梅, 等. 我国农田土壤重金属污染防治与粮食安全保障[J]. 中国科学院院刊, 2018, **33**(2): 153-159.
Xu J M, Meng J, Liu X M, et al. Control of heavy metal pollution in farmland of China in terms of food security[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, **33**(2): 153-159.
- [3] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm, 2014-04-17.
- [4] 赵其国, 黄国勤, 钱海燕. 生态农业与食品安全[J]. 土壤学报, 2007, **44**(6): 1127-1134.
Zhao Q G, Huang G Q, Qian H Y. Ecological agriculture and food safety[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, **44**(6): 1127-1134.
- [5] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, **33**(2): 145-152.
Luo Y M, Teng Y. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, **33**(2): 145-152.
- [6] Liu Y Z, Xiao T F, Perkins R B, et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, **176**: 42-49.
- [7] Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability[J]. Applied Geochemistry, 2013, **37**: 149-156.
- [8] 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 等. 三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2390-2398.
Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. Cadmium and selected heavy metals in soils of Jianping area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and source recognition[J]. Environmental Science, 2013, **34**(6): 2390-2398.
- [9] Žemberyová M, Barteková J, Hagarová I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins[J]. Talanta, 2006, **70**(5): 973-978.
- [10] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, **2**(3): 108-118.
- [11] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China

- [J]. *Microchemical Journal*, 2010, **94**(2): 99–107.
- [12] HJ/T 166–2004, 土壤环境监测技术规范[S].
- [13] Strawn D G, Bohn H L, O'Connor G A. *Soil chemistry* (4th ed.) [M]. New York: Wiley Blackwell, 2015.
- [14] 赵万伏, 宋垠先, 管冬兴, 等. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(7): 1332–1341.
Zhao W F, Song Y X, Guan D X, *et al.* Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(7): 1332–1341.
- [15] Park M, Chon H T, Marton L. Mobility and accumulation of selenium and its relationship with other heavy metals in the system rocks/soils-crops in areas covered by black shale in Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, **107**(2): 161–168.
- [16] Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue [J]. *Geoderma*, 2004, **122**(2–4): 143–149.
- [17] Zhang J R, Li H Z, Zhou Y Z, *et al.* Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **235**: 710–719.
- [18] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991, **12**(4): 12–19.
Wei F S, Chen J S, Wu Y Y, *et al.* Study on the background contents on 61 elements of soils in China [J]. *Environmental Science*, 1991, **12**(4): 12–19.
- [19] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. *中国生态农业学报*, 2008, **16**(4): 848–852.
Tang J, Zhong Y P, Wang L. Background value of soil heavy metal in the Three Gorges reservoir district [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2008, **16**(4): 848–852.
- [20] GB 15618–2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S].
- [21] Loganathan P, Vigneshwaran S, Kandasamy J, *et al.* Cadmium sorption and desorption in soils: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, **42**(5): 489–533.
- [22] 宋明义. 浙西地区下寒武统黑色岩系中硒与重金属的表生地球化学及环境效应[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [23] Lund L J, Betty E E, Page A L, *et al.* Occurrence of naturally high cadmium levels in soils and its accumulation by vegetation [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1981, **10**(4): 551–556.
- [24] Quezada-Hinojosa R P, Matera V, Adatte T, *et al.* Cadmium distribution in soils covering Jurassic oolitic limestone with high Cd contents in the Swiss Jura [J]. *Geoderma*, 2009, **150**(3–4): 287–301.
- [25] Liu G N, Wang J, Liu X, *et al.* Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions [J]. *Geoderma*, 2018, **312**: 104–113.
- [26] Lee J S, Chon H T, Kim K W. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okcheon Zone, Korea [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, **65**(1): 61–78.
- [27] Zhong X L, Zhou S L, Zhu Q, *et al.* Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta—A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **198**: 13–21.
- [28] Yang S L, Zhou D Q, Yu H Y, *et al.* Distribution and speciation of metals (Cu, Zn, Cd, and Pb) in agricultural and non-agricultural soils near a stream upriver from the Pearl River, China [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **177**: 64–70.
- [29] Khan M U, Malik R N, Muhammad S. Human health risk from heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(10): 2230–2238.
- [30] GB 2762–2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [31] Luo C L, Liu C P, Wang Y, *et al.* Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 481–490.
- [32] Rizwan M, Ali S, Adrees M, *et al.* A critical review on effects, tolerance mechanisms and management of cadmium in vegetables [J]. *Chemosphere*, 2017, **182**: 90–105.
- [33] Li X H, Zhou Q X, Sun X Y, *et al.* Effects of cadmium on uptake and translocation of nutrient elements in different welsh onion (*Allium fistulosum* L.) cultivars [J]. *Food chemistry*, 2016, **194**: 101–110.
- [34] Yang Q W, Xu Y, Liu S J, *et al.* 2011. Concentration and potential health risk of heavy metals in market vegetables in Chongqing, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, **74**(6): 1664–1669.
- [35] Wang G, Su M Y, Chen Y H, *et al.* Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(1): 127–135.
- [36] Chang C Y, Yu H Y, Chen J J, *et al.* Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, **186**(3): 1547–1560.
- [37] Yang X E, Long X X, Ye H B, *et al.* Cadmium tolerance and hyperaccumulation in a new Zn-hyperaccumulating plant species (*Sedum alfredii* Hance) [J]. *Plant and Soil*, 2004, **259**(1–2): 181–189.
- [38] McKenna I M, Chaney R L, Williams F M. The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach [J]. *Environmental Pollution*, 1993, **79**(2): 113–120.
- [39] Jia Y L, Xiao T F, Zhou G Z, *et al.* Thallium at the interface of soil and green cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.): Soil-plant transfer and influencing factors [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **450–451**: 140–147.
- [40] Salt D E, Prince R C, Pickering I J, *et al.* Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian Mustard [J]. *Plant Physiology*, 1995, **109**(4): 1427–1433.