

刘冬, 贺灵, 文雪琴, 等. 金衢盆地典型地区土壤 - 稻米重金属含量及土壤酸碱度的影响研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 883 - 893.

LIU Dong, HE Ling, WEN Xue-qin, et al. Concentration of Heavy Metals in Soils and Rice and Its Influence by Soil pH in Jinqiu Basin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 883 - 893. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.20211100139】

金衢盆地典型地区土壤 - 稻米重金属含量及土壤酸碱度的影响研究

刘冬^{1,2,3}, 贺灵^{1,2*}, 文雪琴³, 孙彬彬^{1,2}, 曾道明^{1,2}, 吴超^{1,2}, 成晓梦^{1,2}

1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000;
3. 太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 作物对土壤中重金属的吸收受作物种类、采集部位及土壤理化性质等多方面因素的影响。近年来, 金衢盆地土壤酸化面积逐年增大, 酸化程度逐渐加深, 其对土壤 - 作物系统中重金属元素的活动影响尚不明确。本文基于金衢盆地典型地区 264 组根系土壤 - 稻米样品分析数据, 开展土壤、作物的重金属含量特征及其影响因素的研究, 重点讨论了土壤 pH 对作物吸收重金属的影响。结果表明: ① 264 件土壤中多数重金属元素的变异系数大于 0.5, As、Cd、Cr、Cu、Ni 和 Zn 元素之间呈显著正相关 ($P < 0.01$)。土壤 Cd 超标样品 23 件, 超标率为 8.7%; As、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 超标样品均未超过 2 件。② 稻米中 Cu、Zn 与 Cd 含量呈显著正相关, Cd 的富集系数 (BCF) 高于植物营养元素 Cu、Zn。③ 稻米中 Zn 和 Cu 在 $P < 0.1$ 水平上与 pH 值呈显著正相关。Cd、Cr、Hg 的 BCF 与 pH 值之间存在一定的负相关性。研究认为, 适当调低土壤的酸碱度会削减土壤中 Cd、Hg 等重金属元素的活性, 从而减少农作物对重金属的吸收转运。研究结果可为当地粮食安全生产决策提供科学数据, 为土地管护提供参考依据。

关键词: 土壤; 农作物; 重金属含量; 富集系数; 影响因素

要点:

- (1) 查明金衢盆地典型地区稻米 - 根系土中重金属含量特征与相互关系。
- (2) 探讨了土壤酸碱度对重金属在土壤 - 稻米系统中迁移的影响。
- (3) 研究成果为土壤酸化地区的重金属污染防治和生态风险评估提供了参考依据。

中图分类号: S151.93 **文献标识码:** A

土壤是人类生存发展的重要资源, 是粮食安全生产的必要基础^[1-2]。随着中国工业化和现代化的快速推进, 土壤重金属污染问题逐渐显现, 呈现出阶段性递增的趋势^[3]。据统计, 中国农田土壤重金属污染面积约 2000 万 hm^2 , 每年生产重金属超标的粮食约达 1200 万吨^[4]。造成土壤重金属污染或超标的原因主要有两方面: 一是地质高背景和成土过程

次生富集; 二是工业活动、矿业开发、污水灌溉等人类活动^[5-8]。研究表明, 土壤中重金属可通过食物链对人体健康产生威胁^[9], 作物籽实中的重金属主要来源于土壤, 经根系吸收进入根部, 迁移进入茎、叶、籽实; 部分来源于大气沉降, 经叶面吸收进入作物体内^[10]。作物对土壤重金属的吸收总量、累积富集指数等指标, 不仅与作物品种、采集部位等生物学

收稿日期: 2020 - 11 - 10; 修回日期: 2021 - 03 - 05; 接受日期: 2021 - 09 - 10

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160320, DD20190522 - 03)

第一作者: 刘冬, 硕士研究生, 主要从事生态地球化学研究。E-mail: 1095046245@qq.com。

通信作者: 贺灵, 高级工程师, 主要从事生态地球化学调查与研究。E-mail: lingh1237@163.com。

因素有关,而且与土壤的环境条件密切相关。Halim 等^[11]认为有机质可以结合并固定土壤中的重金属,降低其毒性;Romero 等^[12]、Madrid 等^[13]认为土壤黏粒中重金属的含量与其生物有效性显著相关;Moreno 等^[14]认为土壤 pH 值会对土壤有机质的溶解性产生影响,从而影响元素的行为和活性;Vega 等^[15]认为土壤的酸性降低,会增强土壤对重金属的吸附;夏伟等^[16]、李杰等^[17]、刘意章等^[18]研究表明作物不同、采集部位不同,重金属的富集程度不同;潘永敏等^[19]、温晓华等^[20]、胡留杰等^[21]、曹宁等^[22]研究了土壤重金属含量、酸碱度以及有机质对作物吸收重金属含量的影响;王腾云等^[23]开展了土壤铅含量、pH 值、有机碳对稻米铅含量的影响;马宏宏等^[24]研究表明,土壤 TFe_2O_3 和 MnO 含量是土壤-作物系统镉迁移转运的主要影响因素;周亚龙等^[25]对雄安新区土壤-作物系统重金属迁移研究表明,农作物中的重金属含量与土壤 pH 值呈负相关,作物对土壤中重金属的吸收受到土壤有机质和阳离子交换量的双向影响。通过总结前人在不同地区对土壤-作物系统中的元素迁移研究可以发现,重金属的迁移转化受多方面因素的影响,其中土壤酸碱度是关键指标之一,且区域不同,所处地质背景不同,这些因素的影响程度也会发生很大变化。

近年来,浙江省金衢盆地酸化土壤面积逐渐扩大,酸化程度日益增加^[26]。以浙江省龙游县为例,1984—2009 年该县土壤酸碱度不断提高,2018 年龙游县土壤表现出进一步酸化的趋势^[27]。因此,酸碱度可能成为影响当地农作物吸收重金属元素的关键指标之一。土壤酸化会引起土壤 pH 值减小、养分

有效性降低、重金属有效性增强,提高农作物重金属超标的风险,使农产品的质量下降。因此,对作物-土壤系统中的重金属特征进行研究,探讨土壤酸碱度的影响,显得十分必要。

本文以金衢盆地典型地区为研究区,根据区内根系土-稻米采样分析结果,研究土壤-稻米重金属含量关系,探究土壤酸碱度对土壤-作物系统中重金属元素活动的影响。研究结果可为当地粮食安全生产决策提供科学数据,为土地管护提供参考依据。

1 研究区概况

研究区位于浙江省龙游县和江山市的主要粮食种植区,属金衢盆地(图 1)。区内土地利用类型多样,以水田、旱地、林地、果园、茶园为主;作物以粮食作物水稻为主,其他作物为辅。龙游县采样区位于龙游县北部,地貌以低山、丘陵、岗地、沿溪平川为主,广泛分布着由第四纪亚黏土、亚黏土及红砂土、紫砂土、红紫砂土发育而成的水稻土。江山市位于金衢盆地西南部,总体地势东南高、西北低,中部为河谷地带。北部地层主要为高坞组酸性、中酸性火山碎屑岩,南部主要为晚侏罗世石英-碱长正长岩。土壤类型以水稻土为主。

2 实验部分

2.1 样品采集与处理

以大宗粮食作物水稻为研究对象,在当地主要水稻种植区域内按照空间分布大致均匀的原则布设采样点。在采样点所在田块内选定 5 个以上采样片区,每个片区采集 10~20 株水稻的稻穗,形成组合

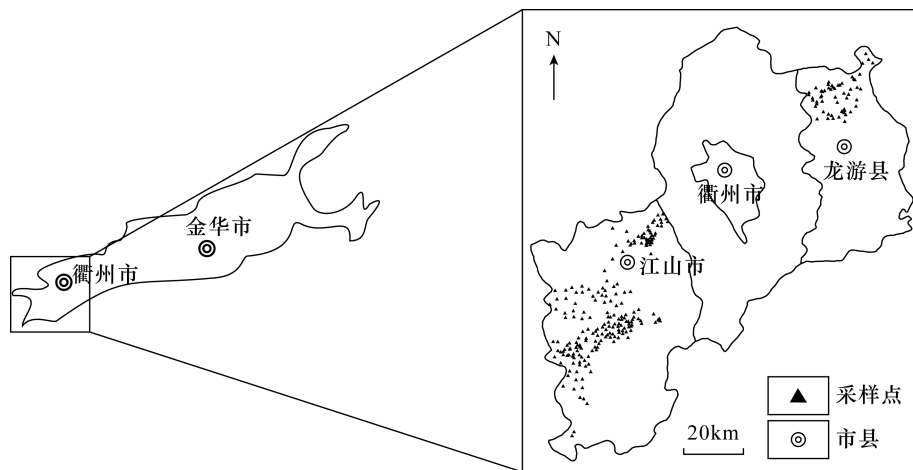


图 1 研究区位置示意图

Fig. 1 Sketch map of the study area

样,每件样品稻穗质量大于500g,采集个体应生长正常,未受明显的病虫害和机械损伤。稻穗装入布袋,回驻地后用自来水和去离子水彻底洗净附着的尘土后晒干。稻米样品脱壳后送至实验室,每个样品取200g粉碎至40目后备用。在采集稻穗的植株根部采集根系土壤样,样品质量不少于1.0kg。将根系土壤样装于洁净布袋内,自然风干,用木锤充分破碎后过10目(<2mm)尼龙筛,混匀。采样、加工、晾晒过程中避免污染。共采集稻米及根系土样品264组。

2.2 样品分析测试

称取1.0g稻米样品,依据食品卫生检验方法理化标准(GB/T 5009—2008),经微波消解后采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb含量;电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定Zn含量;原子荧光光谱法(AFS)测定As含量。

取过10目筛的根系土壤样品50g,按森林土壤pH值的测定标准(LY/T 1239—1999)测定pH值。取80g土壤样品研磨至200目,用ICP-MS法测定Cd、Cu、Ni、Pb、Zn含量;氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定As含量;压片制样X射线荧光光谱法(XRF)测定Cr含量;冷蒸气原子荧光光谱法(CV-AFS)测定Hg含量。

稻米及根系土样品的测定由国土资源部合肥矿产资源监督检测中心及中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室完成。样品分析质量控制按照《区域生态地球化学评价规范》(DZ/T 0289—2015)和《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005-03)执行。样品的分析方法及质量参数见表1,精密度和准确度符合规范要求,分析数据质量可靠。

2.3 土壤环境质量评价方法和数据处理

选用污染累积指数、单项污染指数(P_i)来评价研究区土壤环境质量。

污染累积指数为土壤多种污染物的实测值与金衢盆地土壤重金属背景值^[28]之比,反映各污染物的累积程度。

单项污染指数法是根据评价标准对单项指标进行逐个分析评价,通过指数计算,选取各指标中最大类别为样本的总体评价结果。其计算方法简单,逻辑关系明确,可以清晰地反映出评价指标与评价标准的比值关系,易于判断评价区主要污染指标及污

表1 土壤及作物样品分析方法

Table 1 Analysis methods of the soil and rice samples

样品类型	测定指标或元素	分析方法	检出限	标样	重复样
				合格率 (%)	合格率 (%)
土壤	pH	电位法	0.1	100.0	100.0
	As	HG-AFS	1	100.0	100.0
	Cd	ICP-MS	30	100.0	100.0
	Cr	压片制样,XRF	5	100.0	100.0
	Cu	ICP-MS	1	100.0	100.0
	Hg	CV-AFS	0.5	100.0	100.0
	Ni	ICP-MS	2	100.0	100.0
	Pb	ICP-MS	2	100.0	100.0
	Zn	ICP-MS	2	100.0	100.0
	作物	As	微波消解,AFS	0.1	100.0
Cd		微波消解,ICP-MS	10	100.0	100.0
Cr		微波消解,ICP-MS	0.2	100.0	100.0
Cu		微波消解,ICP-MS	1	100.0	100.0
Hg		微波消解,ICP-MS	0.5	100.0	100.0
Ni		微波消解,ICP-MS	0.2	100.0	100.0
Pb		微波消解,ICP-MS	0.5	100.0	100.0
Zn		微波消解,ICP-OES	2	100.0	100.0

注: Cd、Hg元素含量检出限单位为ng/g,其余元素均为mg/kg。

染程度。污染评价标准为:无污染($P_i < 1$),轻微污染($1 < P_i \leq 2$),轻度污染($2 < P_i \leq 3$),中度污染($3 < P_i \leq 5$),重度污染($P_i \geq 5$)。本文污染指数为土壤重金属元素测试值与中国农用地土壤污染风险筛选值之比,筛选值基于研究区土地利用类型(水田)和土壤pH值来选择。

采用SPSS(20.0)完成Pearson相关性分析;采用Excel(Microsoft Office 2010)及CorelDRAW X8完成图表制作。

2.4 土壤环境质量评价标准

根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),结合根系土壤pH值确定的水田土壤二级标准重金属元素限值,与重金属元素测定值进行比较,评价土壤环境质量。

根据糙米中重金属元素浓度实测值与国家标准《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中稻米(糙米)重金属限值的比较结果,评价稻米食用的安全性。

3 结果与讨论

3.1 水稻根系土重金属含量特征

研究区根系土壤重金属含量统计参数列于表2。从表中数据可知,与全国土壤元素含量背景值^[29]相比,研究区Cd、Hg平均含量为全国土壤元

表2 土壤中重金属元素统计值($N=264$)、区域背景值与标准限值

Table 2 Concentrations of heavy metals from study area, regional background and the safety limits

统计量	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
最大值(mg/kg)	39.6	2.65	223.2	113.3	2.02	77.5	127.3	583.7
最小值(mg/kg)	1.5	0.10	11.6	6.1	0.02	1.03	21.8	42.9
平均值(mg/kg)	6.0	0.28	50.7	22.6	0.13	17.9	36.2	84.8
中位数(mg/kg)	4.8	0.23	44.3	20.4	0.11	14.2	35.1	76.3
标准差(mg/kg)	4.0	0.24	28.7	12.3	0.14	11.7	9.7	46.1
变异系数(%)	0.67	0.83	0.57	0.55	1.02	0.65	0.27	0.54
全国土壤背景值(mg/kg)	11.2	0.097	53.9	20.0	0.047	23.4	23.6	67.7
金衢盆地背景值(mg/kg)	6.49	0.19	39.1	18.03	0.098	12.45	35.12	72.13
污染累积指数范围	0.23~6.10	0.51~13.67	0.30~5.71	0.34~6.28	0.23~20.65	0.00~6.22	0.62~3.63	0.59~8.09
(平均值)	(0.93)	(1.46)	(1.30)	(1.26)	(1.34)	(1.44)	(1.03)	(1.18)
单项污染指数范围	0.05~1.32	0.29~3.11	0.07~0.72	0.12~2.27	0.08~4.05	0.00~0.89	0.12~0.64	0.23~1.87
(平均值)	(0.24)	(0.76)	(0.19)	(0.41)	(0.29)	(0.25)	(0.39)	(0.40)

素含量背景值的近3倍;As、Cr、Ni平均含量略高于全国土壤元素含量背景值;Cu、Pb、Zn平均含量低于全国土壤元素含量背景值。与金衢盆地土壤背景值相比,研究区Cd、Hg平均含量为金衢盆地土壤背景值的1.5倍;其余元素平均值均略高于金衢盆地土壤背景值。研究区内各重金属的富集特征不同,异质性明显,可能受到区内可溶性沉积母岩地球化学特征、地形等因素的影响^[30]。研究区土壤重金属变异系数排序为:Hg(1.02) > Cd(0.83) > As(0.67) > Ni(0.65) > Cr(0.57) > Cu(0.55) > Zn(0.54) > Pb(0.27)。Hg的变异系数最大,Pb的变异系数最小,7种重金属的变异系数超过0.5,元素含量空间变异性较大。这与本次采样点分布范围广、地质背景和成土母质存在差异等因素有关。

中国各地区成土母质差异大,导致土壤环境背景值有一定的差异。本文选取研究区所处的金衢盆地土壤重金属背景值来计算土壤重金属污染累积指数,得出研究区土壤重金属的污染累积指数平均值

的变化顺序为: Cd(1.46) > Ni(1.44) > Hg(1.34) > Cr(1.30) > Cu(1.26) > Zn(1.18) > Pb(1.03) > As(0.93),各元素污染累积指数处于同一数量级且数值相差不大。

以GB 15618—2018中对应pH值条件下的污染风险筛选值为标准,计算得到各重金属污染指数平均值的变化次序为: Cd(0.76) > Cu(0.41) > Zn(0.40) > Pb(0.39) > Hg(0.29) > Ni(0.25) > As(0.24) > Cr(0.19)。根据单项污染指数评价标准,轻微污染样品中Cd为19件,As为2件,Zn为2件;轻度污染样品中Cd为2件,Cu为2件;中度污染样品中Cd为2件,Hg为2件;无重度污染样品中,Cd的超标样品数量共有23件,其余元素超标样品数量均未超过2件,超标率为8.7%。由于Cd的分配系数(土壤颗粒/溶液)较低^[31],进入土壤溶液中的比例较高,容易被农作物吸收富集,Cd超标的土壤有可能产出Cd含量较高的稻米。

由土壤各重金属元素的Pearson相关系数(表3)

表3 土壤重金属之间的Pearson相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficients of heavy metals in soils

重金属元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.179**	1	-	-	-	-	-	-
Cr	0.298**	0.360**	1	-	-	-	-	-
Cu	0.192**	0.555**	0.630**	1	-	-	-	-
Hg	0.113	0.186**	0.062	0.099	1	-	-	-
Ni	0.243**	0.404**	0.764**	0.625**	0.121	1	-	-
Pb	0.094	0.581**	-0.033	0.173**	0.162**	0.044	1	-
Zn	0.164**	0.719**	0.367**	0.613**	0.047	0.451**	0.525**	1

注:标注“**”表示在0.01水平(双侧)上显著相关。

表明,除 Hg 元素(仅与 Cd、Pb 显著正相关)、Pb 元素(仅与 Cd、Cu、Hg 显著正相关)以外,其他重金属元素之间均为显著正相关($P < 0.01$),说明土壤重金属很可能具有相似的来源。结合研究区环境特征与地质背景,推测土壤重金属主要来源于成土母质的自然风化。

3.2 稻米重金属含量及安全评价

以国家标准 GB 2762—2017 中稻米(糙米)重金属限值: Pb (0.2mg/kg)、Cd (0.2mg/kg)、Hg (0.02mg/kg)、Cr(1mg/kg)为依据,评价研究区稻米样品的超标情况,结果见表4。本次采集的264件稻米样品中 Cd 超标55件, Cr 超标1件, Pb 超标6件,超标率分别为20.83%、0.38%和2.27%。由于本次样品测定的是稻米总砷浓度,GB 2762—2017给出了糙米无机砷限量为0.2mg/kg,未给出稻米(糙米)总砷浓度限量值,故无法准确评定稻米砷的超标状况。但本次采集的264件稻米样品中,有207件样品总砷浓度均小于0.2mg/kg,据此可以推测研究区稻米无机砷超标的概率很小。

表4 稻米重金属含量与超标情况统计($N=264$)

Table 4 Contents and statistical characteristics of heavy metals in rices

统计项目	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
含量平均值 (mg/kg)	0.154	0.125	0.196	3.157	0.005	0.428	0.071	20.308
稻米安全标准值 (mg/kg)	-	0.2	1	-	0.02	-	0.2	-
超标件数(件)	-	55	1	-	0	-	6	-
稻米超标率(%)	-	20.83	0.38	-	0	-	2.27	-
平均富集系数	0.033	0.543	0.005	0.161	0.049	0.031	0.002	0.266

通常在高浓度 Cd 的胁迫作用下,农作物对 Cu、Zn 等植物营养元素的吸收会呈不同程度的降低趋势^[32]。但相关分析表明,研究区稻米 Cu、Zn 含量与 Cd 含量为显著正相关(0.406, 0.273, $P < 0.01$),这与 Li 等^[33]在 Cd 胁迫作用下,大葱对植物营养元素吸收的研究结论相符,说明 Cd、Zn、Cu 可能没有在根际表面吸附点位和吸收载体之间形成竞争作用。其原因可能是,虽然土壤中的重金属总量高,但可能其中很大一部分均为非活性态,而存在于土壤溶液中活性态的含量不高,故 Cu、Zn 和 Cd 之间可能存在着协同变化的关系。

重金属含量超标的稻米,可能引起人体中重金

属累积,对居民健康产生潜在的威胁。但研究区稻米和根系土壤中 Cd 超标倍数均不高,其生态危害可能较轻。

3.3 土壤-稻米系统重金属含量关系

通常根据重金属富集系数(作物与根系土中的元素含量比值,即 BCF)来反映作物对土壤重金属元素吸收富集的能力。计算结果(表4)得出,稻米对土壤重金属元素的富集系数排序为: Cd(0.543) > Zn(0.266) > Cu(0.161) > Hg(0.049) > As(0.033) > Ni(0.031) > Cr(0.005) > Pb(0.002)。植物营养元素 Cu、Zn 的富集系数低于 Cd,这表明土壤中 Cd 元素的生物有效性高于植物营养元素 Cu、Zn。大量研究表明土壤中水溶态、离子交换态、碳酸盐态等有效态或潜在可利用态 Cd 比例较高^[34-36]。土壤有机质对作物吸收土壤中重金属的影响较为复杂,有学者研究表明,稻田长久施加某类有机肥料会显著提高 Cd 的全量、有效态含量及活化率^[37],研究区大部分耕地均施加有机肥,可能会增加 Cd 污染的风险。Cd 对生物的危害相比其他元素较大,稻米对 Cd 元素明显的富集能力及由此所引发的“镉米”效应,可能会对环境和人类健康产生影响。与 Cd 相比,As、Cr、Hg、Ni、Pb 的富集系数很小,表明稻米对这些重金属元素的富集率较低。

作物与土壤中重金属含量之间存在耦合关系,这种关系通常因研究区位置和作物类别差异而表现出不同的特征。研究区土壤与稻米重金属含量的相关性分析表明:龙游县 Hg 元素在土壤-稻米之间存在显著正相关,相关系数为0.324($P < 0.05$),其余元素并无显著相关性;江山市土壤-稻米之间 As、Cd、Hg、Zn 元素存在显著正相关,相关系数分别为:0.286($P < 0.01$),0.138($P < 0.05$),0.159($P < 0.05$),0.196($P < 0.01$)。

龙游县与江山市存在的上述差异,可能与研究区地质背景差异性有关。从地质背景来看,龙游县与江山市均属于第四系成土母质。Cd、Hg 在第四系沉积物中的含量最高,主要是因第四系沉积物发育的土壤受人为影响最大。而江山市发育着大量的可溶岩、硬质块状火山岩和次火山岩,基岩中的重金属经风化淋滤作用进入土壤的可能性较高,导致该地区多种重金属在土壤和作物中呈显著正相关。

3.4 土壤酸碱度对土壤-作物系统中重金属的影响

研究区土壤 pH 值为酸性到弱碱性(4.73 ~ 7.84),平均值为5.66,其中酸性(4.5 ~ 5.5)、弱酸

性(5.5~6.5)、近中性(6.5~7.5)和弱碱性(7.5~8.5)的土壤样品占比分别为54.3%、32.4%、11.6%和1.7%,近90%的样品属于酸性土壤。土壤理化性质对农作物重金属的吸收、转运、累积有很大的影响,其中pH值是影响农作物吸收重金属的关键指标之一^[38]。由研究区农作物Cd含量与土壤pH的相关关系(图2)可知,稻米样品中Cd元素含量与土壤pH值呈一定负相关,但相关性系数不高。这是由于随着pH值的降低,增加了Cd²⁺在土壤溶液中的溶解度,即增加了生物有效态Cd的含量,导致稻米吸收Cd含量较高^[39]。这与魏建宏等^[40]采用盆栽种植水稻过程中对Cd的生物有效性研究得到的结果一致。

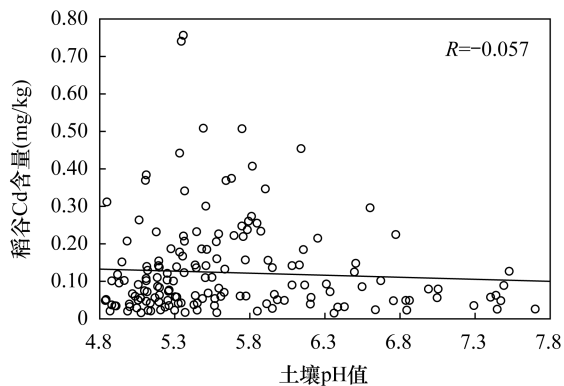


图2 农作物中Cd含量与土壤pH值的相关关系

Fig. 2 Relationship between Cd in rices and pH of soil

由农作物中Zn、Cu含量与土壤pH的相关关系(图3)可知,稻米中植物营养元素Zn和Cu与土壤pH值呈显著正相关($P < 0.1$),相关系数分别为0.370和0.304。

由研究区农作物中Cd、Cr、Hg的富集系数与土壤pH的相关关系(图4)可知,稻米Cd、Cr、Hg的富集系数(BCF)与pH值之间存在一定的负相关性,相关系数分别为: -0.151 ($P < 0.05$), -0.165 ($P < 0.05$), -0.287 ($P < 0.1$)。珠江三角洲地区相关研究发现土壤pH值与稻米中某些重金属(如Cd、Hg和As)富集系数之间存在显著的负相关关系^[41],这与本次研究结果相似。说明土壤低的pH值能够增加稻米对重金属的吸收,其原因可能是在较低pH环境下,提高了固相盐类的溶解度,进而提高土壤溶液中Fe²⁺、Mn²⁺、H⁺、Zn²⁺等离子含量。土壤中这些离子与重金属竞争吸附点位,从而减少了土

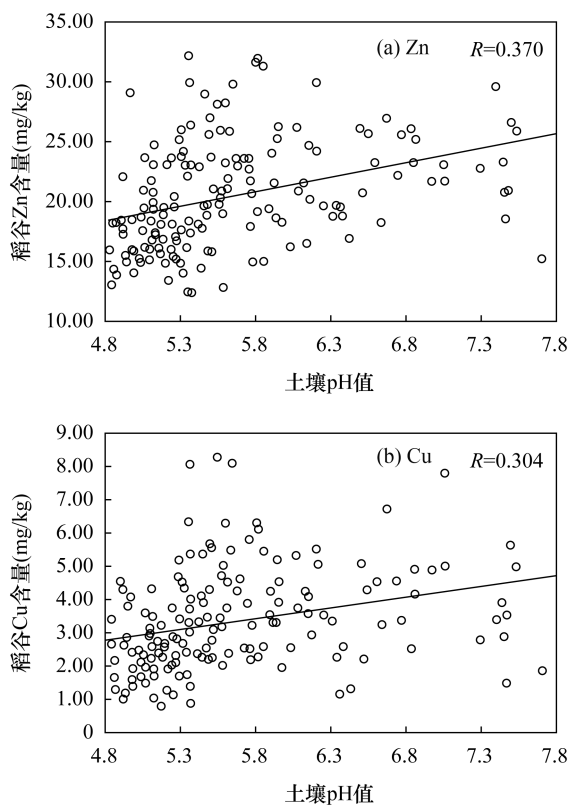


图3 农作物中(a)Zn、(b)Cu含量与土壤pH值相关关系

Fig. 3 Relationship between (a) Zn and (b) Cu in rices and pH of soil

壤对重金属的吸附,提高重金属有效性;在较高pH环境下,重金属较易形成氢氧化物沉淀,进入土壤溶液中的比例降低,从而降低了重金属的有效性^[42]。

考虑到研究区以酸性土壤为主的特性,采取适当措施,降低土壤酸性强度,提升土壤pH值,可降低土壤中Cd、Hg等重金属的活性,从而尽量减少农作物对重金属的吸收富集。

4 结论

对金衢盆地典型地区根系土-稻米样品的研究表明,根系土壤中Cd元素存在一定的污染与健康风险。同时,根系土壤pH值较低,近90%的样品属于酸性土壤,在此背景下,土壤pH对稻米吸收富集土壤中的重金属存在一定的影响,如研究区稻米Cd、Cr、Hg的富集系数(BCF)与pH值之间存在一定的负相关性。采取科学的措施来降低稻田土壤酸碱度,提高土壤pH值,可降低土壤中Cd、Hg等重金属元素的活性,从而达到尽量减少农作物对重金属元素吸收富集的目标。

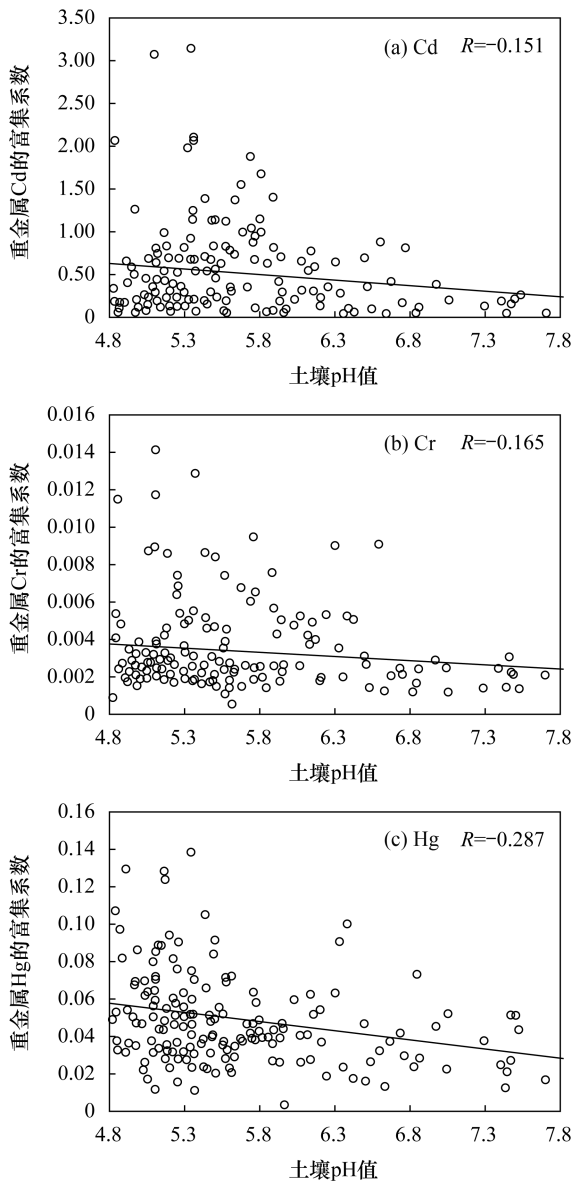


图4 农作物中重金属(a)Cd、(b)Cr、(c)Hg的富集系数与土壤pH值的相关关系

Fig. 4 Relationship between bioconcentration factors of (a)Cd, (b)Cr, (c)Hg in rices and pH of soil

致谢: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室、国土资源部合肥矿产资源监督检测中心的工作人员在样品测试中付出了辛勤的劳动,在此表示诚挚谢意。

5 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 the 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 the Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(2): 153-159.

[3] 庄国泰. 我国土壤污染现状与防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 476-483.
Zhuang G T. Current situation of national soil pollution and strategies on prevention and control [J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(4): 476-483.

[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] 张桃林. 科学认识和防治耕地土壤重金属污染[J]. 土壤, 2015, 47(3): 435-439.
Zhang T L. More comprehensive understanding and effective control of heavy metal pollution of cultivated soils in China [J]. Soils, 2015, 47(3): 435-439.

[6] 黎承波. 重金属在土壤-植物系统中的迁移转化研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(14): 186-187.
Li C B. Research advance in the migration and transformation of heavy metals in soil-plant system [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(14): 186-187.

[7] 周国华, 孙彬彬, 贺灵, 等. 安溪土壤-茶叶铅含量关系与土壤铅临界值研究[J]. 物探与化探, 2016, 40(1): 148-153.
Zhou G H, Sun B B, He L, et al. The relationship of lead concentration between soils and tea leaves and the critical value of lead for soil in Anxi, Fujian Province [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2016, 40(1): 148-153.

[8] 赵东杰, 王学求. 滇黔桂岩溶区河漫滩土壤重金属含量、来源及潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1609-1619.
Zhao D J, Wang X Q. Distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in the floodplain soils of the Karst area of Yunnan, Guizhou, Guangxi [J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1609-1619.

[9] 李坤权, 刘建国, 陆小龙, 等. 水稻不同品种对镉的吸收及分配的差异[J]. 农业环境科学报, 2003, 22(5): 529-532.

- Li K Q, Liu J G, Lu X L, et al. Uptake and distribution of cadmium in different rice cultivars[J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2003, 22(5): 529 - 532.
- [10] 周国华, 汪庆华, 董岩翔, 等. 土壤 - 农产品系统中重金属含量关系的影响因素分析[J]. *物探化探计算技术*, 2007, 29(1): 227 - 231.
- Zhou G H, Wang Q H, Dong Y X, et al. Factors affecting heavy metal concentrations in the soil - agricultural product system [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2007, 29(1): 227 - 231.
- [11] Halim M, Conte P, Piccolo A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced exogenous humic substances[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(1): 265 - 275.
- [12] Romero F M, Villalobos M, Aguirre R, et al. Solid - phase control on lead bioaccessibility in smelter - impacted soils [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 55: 566 - 575.
- [13] Madrid F, Diaz - Barrientos E, Madrid L. Availability and bio - accessibility of metals in the clay fraction of urban soils of Sevilla [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 605 - 610.
- [14] Moreno A M, Quintana J R, Pérez L, et al. Factors influencing lead sorption - desorption at variable added metal concentrations in rhodoxeralfs [J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 758 - 763.
- [15] Vega F A, Covelo E F, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils; Influence of mine soil characteristics [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 298(2): 582 - 592.
- [16] 夏伟, 吴冬妹, 袁知洋. 土壤 - 农作物系统中重金属元素迁移转化规律研究——以湖北宣恩县为例[J]. *资源环境与工程*, 2018, 32(4): 563 - 568.
- Xia W, Wu D M, Yuan Z Y. Study on the migration and transformation law of heavy metals in soil - crop system [J]. *Resources Environment & Engineering*, 2018, 32(4): 563 - 568.
- [17] 李杰, 朱立新, 康志强. 南宁市郊周边农田土壤 - 农作物系统重金属元素迁移特征及其影响因素[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(1): 43 - 52.
- Li J, Zhu L X, Kang Z Q. Characteristics of transfer and their influencing factors of heavy metals in soil - crop system of peri - urban agricultural soils of Nanning, South China [J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(1): 43 - 52.
- [18] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 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[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2877 - 2884.
- Liu Y Z, Xiao T F, Xiong Y, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium, southwestern China [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2019, 40(6): 2877 - 2884.
- [19] 潘永敏, 廖启林, 华明, 等. 江苏南部典型地区耕作层土壤及农作物中重金属评价[J]. *物探与化探*, 2014, 38(2): 319 - 324.
- Pan Y M, Liao Q L, Hua M, et al. An evaluation of the heavy metal content in the plough layer and crops in southern Jiangsu Province [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2014, 38(2): 319 - 324.
- [20] 温晓华, 张琢, 何中发. 根系土中重金属元素分布特征及在农作物中的迁移[J]. *上海国土资源*, 2012(2): 34 - 38.
- Wen X H, Zhang Z, He Z F. The distribution of heavy metals in the rhizosphere and their migration in crops [J]. *Shanghai Land & Resources*, 2012(2): 34 - 38.
- [21] 胡留杰, 廖敦秀, 马连杰, 等. 西南茶区土壤 - 茶树系统重金属研究现状与趋势[J]. *农学学报*, 2017(11): 19 - 22.
- Hu L J, Liao D X, Ma L J, et al. Heavy metals of soil - tea system in southwest tea area; Research status and trend [J]. *Chinese Countryside Well - off Technology*, 2017(11): 19 - 22.
- [22] 曹宁, 孙彬彬, 曾道明, 等. 珠江三角洲西部典型乡镇稻米与根系土重金属元素含量关系研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 739 - 752.
- Cao N, Sun B B, Zeng D M, et al. Study on the relationship between the contents of heavy metals in rice and root soils in typical townships in the western Pearl River Delta [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 739 - 752.
- [23] 王腾云, 周国华, 孙彬彬, 等. 福建沿海地区土壤 - 稻谷重金属含量关系及影响因素研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(3): 295 - 301.
- Wang T Y, Zhou G H, Sun B B, et al. The relationship between heavy metal contents of soils and rice in coastal areas, Fujian Province, including influencing factors [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3): 295 - 301.
- [24] 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 等. 广西典型岩溶区农田土壤 - 作物系统 Cd 迁移富集影响因素[J]. *环境科学*, 2020, 42(3): 1514 - 1522.

- Ma H H, Peng M, Guo F, et al. Factors affecting the translocation and accumulation of cadmium in a soil - crop system in a typical karst area of Guangxi Province, China [J]. *Environmental Science*, 2020, 42 (3): 1514 - 1522.
- [25] 周亚龙,杨志斌,王乔林,等. 雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析 [J]. *环境科学*, 2021, 42(4):2003 - 2015.
- Zhou Y L, Yang Z B, Wang Q L, et al. Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil - crop system in Xiong' an New District [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4):2003 - 2015.
- [26] 章明奎,常悦畅. 近50年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征 [J]. *环境科学*, 2013, 34 (11): 4399 - 4404.
- Zhang M K, Chang Y C. Changing characteristics of organic matter and pH of cultivated soils in Zhejiang Province over the last 50 years [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2013, 34(11):4399 - 4404.
- [27] 朱真令. 基于GIS的龙游县土壤pH值时空演变 [J]. *浙江农业科学*, 2020, 61(1):183 - 185.
- Zhu Z L. Temporal and spatial changing of farmland pH value in Longyou Country based on GIS [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2020, 61(1):183 - 185.
- [28] 汪庆华,董岩翔,周国华,等. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值 [J]. *生态与农村环境学报*, 2007, 26(5):591 - 597.
- Wang Q H, Dong Y X, Zhou G H, et al. Soil geochemical baseline and environmental background values of agricultural regions in Zhejiang Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2007, 26 (5): 591 - 597.
- [29] 魏复盛,陈静生. 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. Study on the background contents on 61 elements of soils in China [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1991, 12(4):12 - 19.
- [30] 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.
- [31] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Cadmium sorption and desorption in soils: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42:489 - 533.
- [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] 鄢明才,迟清华. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究 [J]. *物探与化探*, 1997, 21 (6): 451 - 459.
- Yan M C, Chi Q H. Chemical compositions of continental crust and rocks in eastern China [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 1997, 21(6):451 - 459.
- [35] 周通,潘根兴,李恋卿,等. 南方几种水稻土重金属污染下的土壤呼吸及微生物学效应 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(12):2568 - 2573.
- Zhou T, Pan G X, Li L Q, et al. Effects of heavy metals on soil respiration and microbial indices in paddy field of South China [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2009, 28(12):2568 - 2573.
- [36] 谢丹,徐仁扣,蒋新,等. 不同体系中不同土壤对Cu(II)、Pb(II)和Cd(II)吸附能力的比较 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 25(3):704 - 710.
- Xie D, Xu R K, Jiang X, et al. Adsorption ability for Cu(II), Pb(II) and Cd(II) among different soils under different systems [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2005, 25(3):704 - 710.
- [37] 王岚,王亚平,许春雪,等. 水稻土中重金属元素Cd、Pb的竞争吸附——以长株潭地区水稻土为例 [J]. *地质通报*, 2012, 31(4):601 - 607.
- Wang L, Wang Y P, Xu C X, et al. Competitive adsorption of cadmium and lead in paddy soils: A case study of paddy soils in Changsha—Zhuzhou—Xiangtan area of Hunan Province [J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(4):601 - 607.
- [38] 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.
- [39] Hu Y N, Cheng H F, Tao S. The challenges and solutions for cadmium - contaminated rice in China: A critical review [J]. *Environment International*, 2016, 92: 515 - 532.
- [40] 魏建宏,罗琳,刘艳,等. 赤泥颗粒和赤泥对污染土壤镉形态分布及水稻吸收的效应 [J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2):318 - 324.

Wei J H, Luo L, Liu Y, et al. Effects of red mud granules and red mud on the distribution of Cd fractions and Cd uptake by the paddy rice in a contaminated soil[J]. Journal of Agro - Environment Science, 2012, 31(2) :318 - 324.

[41] 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: 1547 - 1560.

[42] 王亚婷, 党媛, 杜焰玲, 等. 成都平原典型稻作土壤重金属镉有效性及主要驱动机制 [J]. 江苏农业科学, 2020, 48(1) :225 - 231.

Wang Y T, Dang Y, Du Y L, et al. Availability and main driving mechanism of heavy metal Cd in typical paddy soils in Chengdu Plain [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2020, 48(1) :225 - 231.

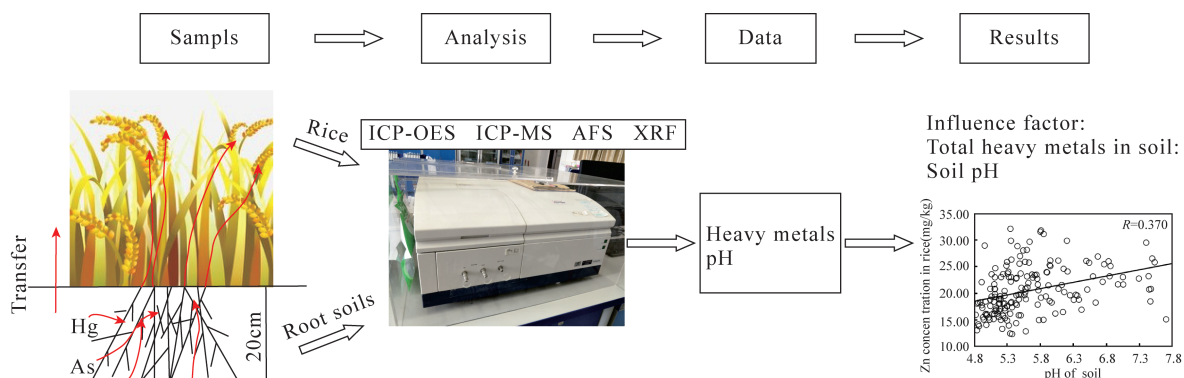
Concentration of Heavy Metals in Soils and Rice and Its Influence by Soil pH in Jinqu Basin

LIU Dong^{1,2,3}, HE Ling^{1,2*}, WEN Xue - qin³, SUN Bin - bin^{1,2}, ZENG Dao - ming^{1,2}, WU Chao^{1,2}, CHENG Xiao - meng^{1,2}

- (1. Institute of Geophysics and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
- 2. International Centre on Global - scale Geochemistry, UNESCO, Langfang 065000, China;
- 3. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The characteristics and mutual relationship of heavy metals in rice and root soil in typical areas of Jinqu Basin were investigated.
- (2) The effect of pH on the transport of heavy metals in soil - rice system was discussed.
- (3) The research results provide reference and basis for the prevention and control of heavy metal pollution and ecological risk assessment in soil acidification areas.



ABSTRACT

BACKGROUND: The absorption of heavy metals in soil by crops is affected by various factors such as crop types, collection sites and physical and chemical soil properties. In recent years, soil acidification of an area in the Jinqu Basin has increased year by year, and the degree of acidification has gradually deepened.

OBJECTIVES: In order to find out the content characteristics of heavy metals in soil and crops, the influence of soil acidification on the absorption of heavy metals by crops was studied.

METHODS: Based on 264 samples of root soil - rice samples from a typical area of the Jinqu Basin, the characteristics and influencing factors of heavy metal content in soil and crops were studied.

RESULTS: The results showed that: (1) The variation coefficient of most heavy metal elements in 264 soil samples was greater than 0.5. Significant positive correlations ($P < 0.01$) occurred among the elements of As, Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn in soil. 23 soil samples of Cd exceeded the standard, and the over - standard rate was 8.7%. The soil samples number of other elements(As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) exceeding the standard were no more than 2. (2) The contents of Cu, Zn and Cd in rice were positively correlated, and the enrichment coefficient of the toxic heavy metal element Cd was higher than that of plant nutrient elements Cu and Zn. (3) Zn and Cu in rice were positively correlated with soil pH at $P < 0.1$. Bioconcentration factor (BCF) of Cd, Cr and Hg were negatively correlated with pH.

CONCLUSIONS: It is believed that adjusting soil acidity will reduce the activity of Cd, Hg and other heavy metal elements in the soil, in order to achieve the goal of minimizing the absorption and transport of heavy metal elements in crops. The research results provide scientific data for local food production safety decision and reference for land management and protection.

KEY WORDS: soil; crops; heavy metal content; bioconcentration factor; influencing factors