

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.04.2014121708

于洋, 罗盛旭, 肖钰杰, 等. 富硒土壤-蔬菜中硒、镉含量和镉形态的分布及其相关性[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 798-800

富硒土壤-蔬菜中硒、镉含量和镉形态的分布及其相关性*

于 洋¹ 罗盛旭^{1**} 肖钰杰¹ 罗 璋¹ 胡珊瑚¹ 罗天翔²

(1. 海南大学热带生物资源教育部重点实验室, 材料与化工学院, 海口, 570228; 2. 武汉大学动力与机械学院, 武汉, 430072)

摘 要 本文以海口富硒土壤及其主栽的芥菜、卷心菜为对象, 同时与非富硒区对照, 对富硒土壤-蔬菜系统中硒镉含量和镉形态及其相关性研究表明: 系统中硒镉两种元素以不同的表现形式体现一定的相互影响效应。

关键词 富硒土壤, 蔬菜, 硒, 镉, 分布, 相关性。

海南依托富硒土地资源开发富硒农作物, 对于提高缺硒居民群体的健康水平具有重要的现实意义. 由于富硒土壤往往伴生重金属^[1], 因此富硒区农作物开发过程中应高度关注重金属污染的潜在风险. 海南省土壤中镉具有较高的背景值, 其污染风险较大. 而硒对金属元素具有较强的亲和能力, 可能会影响到重金属在土壤-农作物系统中的分布和富集转移性.

本文以南渡江流域富硒土壤为对象, 并针对种植量较大的芥菜、卷心菜, 采集 11 个代表点的蔬菜地上部、蔬菜根、根际和非根际土壤样品, 对富硒土壤-蔬菜系统中硒镉含量和镉形态的分布及其相关性进行研究, 为本地富硒土壤的合理开发和镉污染防治提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

以南渡江流域 6 片富硒地带中 11 块 (GPS 定位) 同期大量种植卷心菜和芥菜地为研究对象, 每块地按 S 型布点法采集 7 个点样混合作为代表样, 包括非根际与根际土壤、蔬菜根与蔬菜地上部. 根际土壤为松散黏附在根系表面 1—4 mm 范围内的土壤; 非根际土壤为距离根系 4 mm 外的耕作层土壤. 在 2013 年 6 月 30 日、10 月 28 日、12 月 1 日和 2014 年 3 月 26 日分 4 次共采集了 128 个样品. 同时, 以海口市业里村蔬菜基地作为非富硒区采集 32 个样品作对照. 将土壤样品自然风干, 粉碎, 均匀混合, 以四分法取一定量的分析样, 用玛瑙研磨仪磨碎过 80 目筛待测. 蔬菜样品, 先后用自来水、超纯水洗净后, 置于干燥箱 60 °C 烘干至恒重, 研磨过 40 目筛备用.

1.2 样品中硒、镉含量和镉形态的分析

采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和蔬菜中硒含量; 采用高压密封消解-石墨炉原子吸收光谱法^[2]测定土壤和蔬菜中镉含量; 以土壤 (GSS-4、5、6) 和菠菜 (GBS-6) 标准参考物质对上述方法进行了验证, 所建立方法可靠性高. 采用改进的欧盟 BCR^[3] 三步连续提取法将土壤样品中 Cd 形态分为: 酸提取态 (F_{1土壤})、可还原态 (F_{2土壤})、可氧化态 (F_{3土壤}) 和残渣态 (F_{4土壤}); 采用连续化学两步提取法将蔬菜样品中 Cd 形态分为: 乙醇提取态 (F_{1菜})、盐酸提取态 (F_{2菜}) 和残渣态 (F_{3菜}); 以石墨炉原子吸收光谱法对分离的镉形态进行分析.

1.3 统计分析

采用 IBM SPSS Statistics 19.0 (n=14) 进行数据统计分析.

2 结果与讨论

2.1 富硒土壤-蔬菜系统中硒、镉含量分布

土壤-蔬菜系统中硒、镉含量见表 1. 按富硒土壤硒标准 $\geq 0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 南渡江流域所采集的两种菜地土壤均属富硒土壤. 按富硒蔬菜及制品中硒标准在 0.01—0.10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (DBD36/T566—2009), 该区域富硒土壤上种植的蔬菜并非富硒蔬菜, 但其高值接近富硒蔬菜的低值. 芥菜和卷心菜的非根际土壤镉含量高于 GB15618—1995 中 I 级土壤限制值 0.10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于 II 级土壤限制值 0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 两种蔬菜的硒或镉分布均具有一定相似性. 硒呈现: 根际土 > 非根际土 > 蔬菜根 > 蔬菜地上部; 镉呈现: 根际土 $\approx$ 非根际土 > 蔬菜根 $\approx$ 蔬菜地上部. 从平均含量角度, 两种菜中硒或镉含量差异较大的是根系, 其中卷心菜根比芥菜根对硒、镉的富集吸收更强; 非根际、根际土壤中硒均明显高于镉, 而蔬菜体系中两者差别较小, 土壤中镉被蔬菜吸收的量相对较高.

2014 年 12 月 17 日收稿.

* 海南省自然科学基金项目 (214016), 海南省高等学校科学研究专项 (Hnkzyx2014-01), 海南省教育厅高等学校科学研究项目 (Hjkj2013-01) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 13307687933; E-mail: shxluo525@126.com

表 1 富硒土壤-蔬菜系统中硒镉的含量平均值 (mg·kg⁻¹)

	芥菜 Se X±SD	卷心菜 Se X±SD	芥菜 Cd X±SD	卷心菜 Cd X±SD
根际土	0.4981±0.0570	0.5048±0.0722	0.2033±0.0205	0.1993±0.0209
非根际土	0.4547±0.0733	0.4834±0.0680	0.2064±0.0309	0.2066±0.0368
蔬菜 (DW)	0.1284±0.0474	0.1415±0.0606	0.1341±0.0572	0.1362±0.0536
蔬菜 (FW)	0.0076±0.0016	0.0071±0.0020	—	—
蔬菜根	0.1690±0.0812	0.2204±0.0588	0.1205±0.0540	0.1541±0.0322

注:DW 指蔬菜干重含量;FW 指蔬菜的鲜重含量。

2.2 富硒土壤和蔬菜中镉形态分布

由图 1 富硒区显示,芥菜和卷心菜的非根际、根际土壤镉形态分布类似,即残渣态(F_{4菜})>酸提取态(F_{1菜})>可还原态(F_{2菜})>可氧化态(F_{3菜});F_{4菜}最高,占比约为 47%,即土壤镉以惰性形态占优,但 F_{1菜}含量也较高,占比约为 26%,说明土壤镉活性形态也不容忽视。值得注意的是,两种蔬菜均表现出,根际土壤 F_{1菜}含量不同程度小于非根际土壤,而 F_{2菜}含量则相反,同时 F_{1菜}与 F_{2菜}之和在根际和非根际土壤中占比接近,表明从非根际到根际可能存在某种影响因素导致 F_{1菜}到 F_{2菜}转换,使镉形态活性有所降低。同时,图 1 非富硒区显示,镉形态分布及其变化与富硒区情况类似,说明两种菜土壤中镉的形态分布特征与土壤是否富硒关系并不大,可能更多跟琼北土壤母质特性有关。

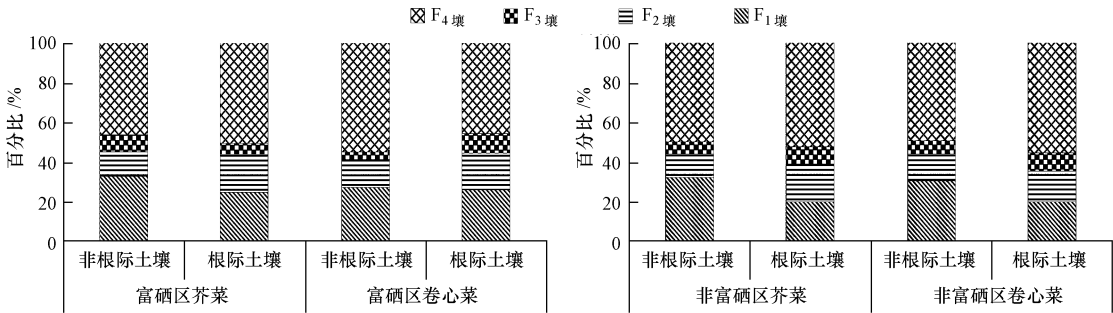


图 1 富硒区与非富硒区土壤中镉形态分布示意图

植物中元素乙醇提取态(F_{1菜})为无机盐和氨基盐态,在植物加工中易损失;盐酸提取态(F_{2菜})为草酸盐结合形式,容易被人体消化吸收;残渣态(F_{3菜})主要为植物自身螯合态,活性低且稳定。由表 2 可见,富硒区种植芥菜和卷心菜地上部镉形态分布基本一致,均为 F_{2菜}>F_{1菜}>F_{3菜},且两种蔬菜各形态平均占比相近。其中, F_{2菜}最大,平均占比达 62%—65%;F_{3菜}很小,平均占比 8%—9%;F_{1菜}为 21%—25%。由于 F_{3菜}态镉不易被人体吸收,F_{1菜}态镉在被加工过程易损失,因此富硒区种植的两种植菜地上部镉主要赋存形态为 F_{2菜},危害性大。

表 2 芥菜和卷心菜地上部分镉形态分布占比

	芥菜平均占比/%	芥菜占比范围/%	卷心菜平均占比/%	卷心菜占比范围/%
F _{1菜}	25	17.56—31.65	21	16.33—30.50
F _{2菜}	62	54.94—64.64	65	58.20—70.01
F _{3菜}	8	2.54—13.27	9	1.46—12.86

2.3 富硒土壤-蔬菜系统中硒、镉的富集与转移性

由图 2 可见,元素不同,其富集转移性差异明显,即元素性质是决定元素在土壤-蔬菜系统富集转移的关键因素之一。镉在两种菜中的富集转移性明显强于硒。就富集性和转移性相比,硒和镉在同种蔬菜中的转移性明显强于富集性,表明影响元素在富硒区蔬菜地上部分布的因素中,富集性比转移性优先。对于硒或镉来说,不同蔬菜的富集转移性有别,富集系数较高的,其转移系数较低,反之亦然。

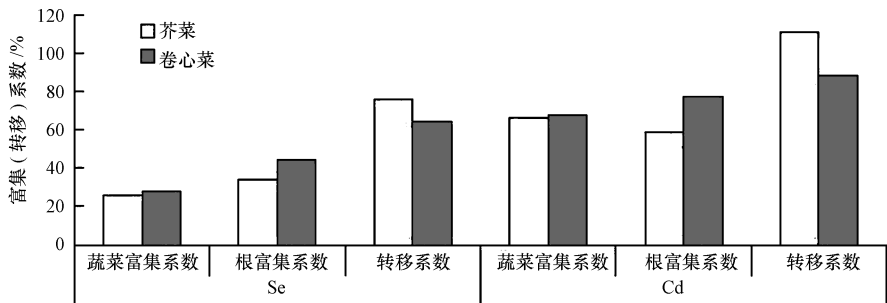


图 2 芥菜和卷心菜中硒、镉元素的富集转移系数

2.4 富硒土壤-蔬菜系统中镉含量及形态分布与硒含量分布的相关性

用 SPSS 19 对 11 个代表点土壤-蔬菜系统中各部分镉含量与硒含量,部分蔬菜硒、镉富集及转移系数与 F_2 态镉之间进行交互相关性分析(表 3、4、5).表 3 显示相关性强弱为:硒与硒>硒与镉>镉与镉,而植物内部、土壤内部>植物与土壤之间.如非根际土与根际土中硒显著正相关,芥菜地上部与其根中 Se 在 0.05 水平上呈显著正相关,芥菜根中 Cd 与其地上部 Se 在 0.01 水平上呈显著正相关,蔬菜与土壤之间硒和镉均无明显相关关系.同时,芥菜根中 Cd 与 Se 在 0.01 水平上呈显著正相关,卷心菜地上部 Cd 与 Se 在 0.01 水平上显著正相关,都在某种程度上表明硒与镉存在一定的相互影响.

表 3 系统中各部分元素全量相关性关系

	卷心菜							
	根际土硒	非根际土硒	蔬菜根硒	蔬菜地上部硒	根际土镉	非根际土镉	蔬菜根镉	蔬菜地上部镉
根际土硒	—	0.538 *	0.390	-0.123	0.046	0.087	0.589 *	-0.190
非根际土硒	0.789 **	—	0.190	0.012	0.164	-0.140	0.436	-0.042
蔬菜根硒	0.308	0.534	—	0.123	-0.187	0.068	0.249	-0.132
芥菜 蔬菜地上部硒	0.094	0.100	0.634 *	—	-0.405	0.418	0.136	0.855 **
根际土镉	-0.075	-0.160	-0.090	-0.248	—	-0.121	-0.349	-0.445
非根际土镉	0.428	0.508	0.152	-0.542	0.414	—	0.155	0.377
蔬菜根镉	0.479	0.472	0.847 **	0.789 **	-0.226	-0.125	—	0.207
蔬菜地上部镉	-0.032	0.020	0.522	0.522	0.136	-0.006	0.566	—

注:n=14,* 在 0.05 水平上显著相关,** 在 0.01 水平上显著相关.

由表 4 和表 5 可见,两种蔬菜均呈现蔬菜地上部 $F_{2菜}$ 形态 Cd 与蔬菜地上部 Cd 在 0.01 水平上呈显著正相关,说明蔬菜地上部 Cd 主要以盐酸提取态为主,其危害性较大.两种蔬菜 Cd 富集系数与其根际土壤 Cd $F_{2壤}$ 在 0.05 水平上呈显著负相关.表明在一定根际土壤镉含量下,由于根际土壤中存在某种影响因素,使镉的形态由 $F_{1壤}$ 向 $F_{2壤}$ 转化,降低其生物有效性,使进入蔬菜地上部镉的比例降低.此结论与 2.2 节一致.同时,蔬菜 Se 与 Cd 富集系数在 0.01 或 0.05 水平上呈显著正相关,也表明硒与镉间存在一定程度相互影响,与表 3 结论相呼应.

表 4 蔬菜地上部盐酸提取态 $F_{2菜}$ 中 Cd 含量与蔬菜地上部 Cd 总量、蔬菜 Cd 富集系数的相关性

	芥菜地上部分 Cd 含量	卷心菜地上部分 Cd 含量	芥菜 Cd 富集系数	卷心菜 Cd 富集系数
相关性	0.991 **	0.831 **	0.967 **	0.966 **

注:n=14,* 在 0.05 水平上显著相关,** 在 0.01 水平上显著相关.

表 5 蔬菜 Cd 富集系数与根际土可还原态 $F_{2壤}$ Cd 含量、蔬菜 Se 富集系数的相关性

	芥菜根际土可还原态 $F_{2壤}$ Cd 含量	卷心菜根际土可还原态 $F_{2壤}$ Cd 含量	芥菜 Se 富集系数	卷心菜 Se 富集系数
相关性	-0.622 *	-0.553 *	0.665 **	0.777 *

注:n=14,* 在 0.05 水平上显著相关,** 在 0.01 水平上显著相关.

3 结论

以南渡江流域 6 片富硒土壤及其种植芥菜、卷心菜为对象,同时与非富硒区作对照,对富硒土壤-蔬菜中硒、镉含量和镉形态的分布及其相关性的研究表明,富硒土壤-蔬菜系统中,元素(硒、镉)不同对其含量分布影响较大;两种菜地土壤镉形态分布相似度高,以残渣态为最高,但酸提取态也较高;两种蔬菜地上部镉的主要赋存形态即乙醇提取态的危害性大;镉在两种菜中的富集转移性明显强于硒;同种元素,富集性弱于转移性;不同蔬菜,富集系数较高的,其转移系数较低,反之亦然;系统中各部分元素含量的相关性强弱为:硒与硒>硒与镉>镉与镉,而植物内部、土壤内部>植物与土壤之间;系统中硒、镉间存在一定的相互影响.

参 考 文 献

[1] 张运强,毛德玲.金华富硒区菜地土壤重金属污染程度模糊综合评判[J].湖南农业科学,2012,12(1):47-49

[2] 贾振亚,罗盛旭,杜兵兵,等.石墨炉 AAS 法分析冬青科苦丁茶树系统中镉及其分布[J].环境科学与技术,2010,17(5):119-122

[3] Quevauviller P, Rauret G, López Sanchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM601) following a three-step sequential extraction procedure[J].Sci Total Environ,1997,205(6):223-234