

芜湖钢铁厂周边土壤及油菜籽中镉、铜、锌、铅含量和形态分布研究*

王兴明 刘登义** 涂俊芳 李 征 王友保

(安徽师范大学生物多样性研究中心,重要生物资源保护与利用安徽省重点实验室,芜湖 241000)

【摘要】 研究了污染土壤、油菜籽中 Cd、Cu、Zn、Pb 含量、形态分布特征和重金属富集状况及可能存在的生物毒性。结果表明,土壤中 Cd、Zn、Pb 以铁锰氧化物结合态、Cu 以残留态占 5 种形态最高比例,分别为 31.81%、39.83%、53.79%、46.24%;Cd、Pb 交换态比例较高,为 23.47%、16.32%,Cu、Zn 的交换态比例较小,为 3.14%、0.54%;土壤中不同重金属与各重金属形态相关关系有差别,5 种重金属形态转化为有效态重金属难易程度不同;油菜籽和油菜籽壳中不同重金属累积趋势有差异,Cu 易在油菜籽壳中累积,Cd、Zn、Pb 易在油菜籽中累积;油菜籽中不同重金属累积率不同,Cd 累积率最高,为 0.56。油菜籽中重金属累积率与土壤中重金属总量呈显著负相关关系($P < 0.05$),土壤中重金属的形态、转化差异是此种负相关关系的主要原因;油菜籽中 Cd、Cu、Pb 以氯化钠态为主,分别为 32.50%、22.94%、34.69%,Zn 以 EDTA 态为主,为 45.97%。油菜籽中重金属形态可能影响其毒性,但其毒性的人类膳食风险还需进一步研究证实。油菜籽中重金属形态与油菜中重金属总量相关性不好。

关键词 形态 油菜籽 毒性

文章编号 1001-9332(2005)10-1924-08 **中图分类号** X132 **文献标识码** A

Cd, Cu, Zn and Pb contents and forms in soils and rapeseeds around Wuhu Plant. WANG Xingming, LIU Dengyi, TU Junfang, LI Zheng, WANG Youbao (*Provincial Key Laboratory of Conservation and Exploitation of Biological Resources in Anhui, Biodiversity Research Center, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China*). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2005, 16(10):1924~1931.

The study showed that around Wuhu Plant, soil Cd, Zn and Pb mainly existed in Fe-Mn oxide form, and Cu in residual form, with the percentage of 31.81%, 39.83%, 53.79%, and 46.24%, respectively. Soil exchangeable Cd and Pb had a higher proportion (23.47% and 16.32%) than soil exchangeable Cu and Zn (3.14% and 0.54%). The correlations between soil heavy metals and their forms, as well as their transformation to available form were different. Different heavy metals had different accumulation trends in rapeseed and its hull. Cu easily accumulated in hull, while Cd, Zn and Pb had a higher accumulation in seed. The accumulation rate of heavy metals in rapeseed and hull was also different, being the highest for Cd. There was a significantly negative correlation ($P < 0.05$) between the accumulation rate of heavy metals and their contents in soil. In rapeseed, Cd, Cu and Pb were mainly in sodium hydroxide form, with the percentage of 32.50%, 22.94% and 34.69%, respectively, while Zn was mainly in EDTA form, with a percentage of 45.97. The existed forms of heavy metals in rapeseed probably affected their toxicity, but the toxicity to human food could not be inferred from this research, and needed to be studied further. There was a weak relation between heavy metals contents and their existed forms in rapeseed.

Key words Form, Rapeseed, Toxicity.

1 引 言

重金属污染对土壤-植物生态系统危害相当突出^[20,22,24]。重金属进入土壤后对植物、动物、微生物形成永久性潜在危害,而土壤中重金属总量分布分析可以给出关于土壤中重金属可能富集的信号,但不能表明该元素在土壤中的存在状态、迁移能力以及植物吸收的有效性,也不能作为评估它们对生物影响的标准^[13]。重金属进入土壤后,常与土壤中相关物质反应而呈不同的化学形态,并表现出不同活性^[8]。许多研究表明,交换态重金属是植物可吸收

利用的主要形态^[16],且毒性最大,它一旦被植物吸收而减少,便从其它形态来补充;残留态的活性毒性最小^[19]。有效态重金属主要指土壤中能为植物所迅速吸收与同化的那部分重金属总量^[30]。Williams等^[17]认为,在重金属污染土壤中,有效态含量比总量更能反映污染物对农作物的危害程度。从土壤化学的观点看,有效态不仅包括水溶态、酸溶态和吸附

* 国家重点基础研究发展规划项目(2004CB418503)和国家自然科学基金资助项目(30470270)。

** 通讯联系人。E-mail: ldy@mail.ahnu.edu.cn

2004-11-15 收稿,2005-04-07 接受。

态,而且还应包括能在短期内释放为植物可吸收利用的各种形态^[3,5];农作物中的重金属也以多种复杂形态而存在.不同农作物,不同生长发育阶段,不同部位,重金属的形态分布特征也并不相同^[22],这种形态的不同也必然牵涉各种重金属形态的迁移能力、活性有显著差异,从而导致其往下一营养级传递时的质和量上的差异以及由此而引起的生物有效性的变化.

20 世纪 90 年代以来,国际上对重金属元素的环境标准越来越严格^[14].最近 10 年来,关于土壤环境中重金属有效性研究已由环境化学制约性转向植物制约性研究,并试图按照不同作物对不同元素的生育期全程积累特点进行估计^[11],而一般认为,人类摄取的重金属主要通过土壤-作物-食物传递^[2],最近,又提出了通过土壤-作物污染物迁移分配模型结合食物结构进行人类污染物的食物摄取的风险评价方法^[12].因此,研究重金属元素含量及形态沿着食物链的传递有着十分重要的意义.本文通过污染区采样,研究污染地区重金属含量与形态在土壤和油菜籽中分布以及油菜籽中重金属富集状况,由此说明重金属形态在重金属迁移、转化中的重要性,为预测土壤重金属的临界含量、生物有效性及其动态转化提供更准确的科学依据,为油菜食物安全标准提供依据.

2 研究地区与研究方法

2.1 研究地区概况

芜湖市地处长江沿江平原丘陵区,年均温 15.7~16.0℃,年降雨量 1 198~1 413 mm,以 6 月最多,平均 200~300 mm,12 月最少,仅 35~60 mm,无霜期 220~240 d.马塘区位于芜湖市南部,北依青弋江,西临长江,南滨漳河,东至荆山河,面积 64 km²,芜湖市马塘区内有多家大型工矿企业,芜湖钢铁厂就在此区中.经阎伍玖等^[28]调查,此区内有重金属污染,且 Cd 污染较严重.

2.2 样品采集

在芜湖钢铁厂周边选取 2 km 的典型污染区,采用棋盘式布点法,选 10 个采样点,每样点采集油菜籽及相应点油菜根际土壤,土样深度在 25 cm 以内,多个子样混成一样.另在远离芜湖钢铁厂典型污染区外 5 km 无污染区采集油菜籽和油菜根际土壤作为对照样.

2.3 测定方法

常规分析项目均按照土壤理化分析方法^[7]测定.基本理化性质见表 1.土壤中重金属的形态分级采用朱燕婉 1989 年修改后的 Tessier 连续提取法^[31].交换态用 MgCl₂ 提取,碳酸盐结合态用 NaAc 溶液提取,铁锰氧化物结合态用 HOAc 溶液提取,有机结合态用 HNO₃ 和 H₂O₂ 提取,残留态

用差减法计算.土壤中重金属有效态提取:0.1 mol·L⁻¹ HCl,土液比 1:5^[5].油菜籽中重金属形态的提取^[27]:将各样点油菜籽在室温下风干,粉碎,以提取剂:籽实为 20:1 比例,在室温下加入提取剂,搅拌 1 h,提取 17~18 h,离心,分离,回收上清液于烧杯中;然后再加入提取剂,搅拌,提取 2 h,离心,分离,回收上清液.共 4 次,将提取液合并于烧杯中,蒸发至干后,用一定比例的强酸(硝酸-高氯酸-硫酸)消化,用 10% 的硝酸定容,即得一定提取液所选择提取的重金属形态.提取剂依次为去离子水、0.1 mol EDTA、1% 醋酸、2.5% 氯化钠、0.2% 氢氧化钠、70% 乙醇.各提取剂主要提取形态为:去离子水,提取游离态重金属离子及与作物中水溶性结合的部分;0.1 mol EDTA,为强螯合剂,提取络合态重金属;1% 醋酸,提取作物中金属的弱结合形态,包括与氨基、羧基等结合的部分、游离还原糖以及难溶于水的金属磷酸盐等;2.5% 氯化钠,提取蛋白质结合态,特别是与球蛋白的结合态,以及果胶酸盐等;0.2% 氢氧化钠,提取与碱性蛋白质结合的形态;70% 乙醇,以提取醇溶性蛋白质为主及少量无机盐、氨基酸盐等.

表 1 供试土样的基本性质

Table 1 Some physical and chemical properties of tested soils

编号 No.	pH	有机质 O.M. (g·kg ⁻¹)	EC (μs·cm ⁻¹)	重金属含量 Content of heavy metal(mg·kg ⁻¹)			
				Cd	Cu	Zn	Pb
CK	6.42	8.57	114.26	0.88	53.25	88.98	66.87
1	6.69	16.33	96.50	6.69	92.20	504.81	150.00
2	6.84	7.43	234.00	3.36	51.00	135.87	40.70
3	6.62	10.33	93.30	4.75	63.86	196.89	51.13
4	6.06	10.52	34.90	3.68	55.14	90.63	28.92
5	5.80	7.98	53.00	4.09	57.58	73.13	44.24
6	6.74	9.60	184.10	5.80	78.17	427.70	91.22
7	6.72	10.12	79.10	4.86	52.64	423.51	114.81
8	5.64	7.82	93.60	4.45	58.06	103.17	42.24
9	6.46	8.57	211.00	4.23	16.55	124.15	43.55
10	6.13	7.23	159.00	4.82	95.88	144.83	45.87

每个样品 3 次重复,土壤及油菜体内 Cd、Cu、Zn、Pb 含量及各形态提取液中 Cd、Cu、Zn、Pb 含量用原子吸收法测定,用国家环保总局 Cd、Cu、Zn、Pb 标准样品校正.

2.4 数据分析

一元线性回归方法,方程模型: $y = a + bx$.累积量分析采用 *t* 检验,明确差异显著性.多元逐步回归分析方法: $y = b_0 + b_i x_i (i = 1, 2, 3, 4, 5)$,式中, x 为各重金属形态含量, y 为有效态重金属含量,油菜籽重金属累积率, i 为形态编号.

3 结果与分析

3.1 Cd、Cu、Zn、Pb 在污染土壤中形态分布

由表 2、3 可知,对照和污染土壤中, Cd 交换态比例都很大,对照土壤中 25.56%, 污染土壤中 20.42%~27.36%, 并且各样点都有交换态 > 有机态 > 残留态; Cu 交换态在对照土壤和污染土壤中都占 5 种形态最低比例,对照土壤中 2.47%, 污染土壤中 1.99%~4.86%, 并且各样点有残留态或有

机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>交换态;Zn交换态比例同Cu一样,在对照土壤和污染土壤中都占5种形态最低比例,对照土壤中0.99%,污染土壤中0.22%~1.15%,对照土壤Zn以残留态占比例最大,污染土壤5、8、9、10样点Zn与对照土壤一样残留态占比例最大,污染土壤其余

样点Zn以铁锰氧化物结合态占比例最大;Pb交换态比例在污染土壤5种重金属形态中变化较大,变幅为5.61%~40.30%,对照土壤中14.67%,对照土壤Pb以残留态占比例最大,污染土壤因样点不同而呈现以铁锰氧化物结合态或残留态或交换态占最大比例.

表2 土壤中各形态Cd、Cu分布

Table 2 Distribution of each Cd and Cu form in the soil(mg·kg⁻¹, %)

样点 Plot	Cd					Cu				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
CK	0.23 (25.56)	0.26 (29.39)	0.23 (25.99)	0.12 (13.37)	0.05 (5.69)	1.31 (2.47)	3.04 (5.71)	7.15 (13.42)	20.40 (38.31)	21.35 (40.09)
1	1.40 (20.84)	1.80 (26.80)	1.99 (29.78)	1.11 (16.50)	0.41 (6.08)	1.83 (1.99)	3.81 (4.14)	8.72 (9.46)	42.45 (46.04)	35.39 (38.38)
2	0.85 (25.20)	1.03 (30.71)	0.85 (25.20)	0.45 (13.39)	0.19 (5.51)	1.58 (3.10)	3.45 (6.75)	7.37 (14.46)	13.39 (26.26)	25.21 (49.42)
3	1.21 (25.35)	1.33 (27.92)	1.36 (28.51)	0.62 (13.07)	0.25 (5.15)	2.04 (3.19)	2.67 (4.18)	8.76 (13.72)	16.00 (25.06)	34.39 (53.85)
4	0.96 (25.89)	1.04 (28.18)	0.99 (26.72)	0.49 (13.36)	0.22 (5.85)	2.68 (4.86)	4.33 (7.85)	8.28 (15.02)	13.05 (23.67)	26.80 (48.60)
5	1.12 (27.36)	1.10 (26.91)	1.14 (27.80)	0.61 (14.80)	0.13 (3.14)	1.89 (3.28)	2.74 (4.76)	7.19 (12.49)	12.21 (21.20)	33.55 (58.26)
6	1.19 (20.42)	1.57 (26.97)	2.37 (40.84)	0.49 (8.43)	0.19 (3.33)	2.37 (3.04)	5.98 (7.65)	11.07 (14.16)	33.68 (43.09)	25.07 (32.07)
7	1.02 (20.89)	0.99 (20.42)	2.03 (41.67)	0.65 (13.45)	0.17 (3.56)	1.91 (3.64)	3.89 (7.38)	9.21 (17.49)	19.97 (37.94)	17.66 (33.54)
8	1.19 (26.67)	1.32 (29.70)	1.12 (25.05)	0.58 (12.93)	0.25 (5.66)	2.16 (3.72)	3.71 (6.40)	7.73 (13.31)	11.43 (19.69)	33.03 (56.89)
9	0.89 (20.89)	0.87 (20.42)	1.77 (41.67)	0.57 (13.46)	0.15 (3.56)	0.53 (3.18)	1.86 (11.26)	5.35 (32.34)	5.37 (32.42)	3.44 (20.79)
10	1.18 (24.47)	1.47 (30.42)	1.28 (26.57)	0.61 (12.59)	0.29 (5.94)	2.53 (2.64)	6.57 (6.85)	15.78 (16.46)	18.31 (19.10)	52.68 (54.95)

表中数据均为均值 Data in the table are mean value. 括号中数据表示各形态百分含量 Data in the bracket represent the percentage of each form. I. 交换态 Exchangeable form; II. 碳酸盐结合态 Carbonate form; III. 铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide form; IV. 有机结合态 Organic form; V. 残留态 Residual form. 下同 The same below.

表3 土壤中各形态Zn、Pb分布

Table 3 Distribution of each Cd and Cu form in the soil(mg·kg⁻¹, %)

样点 Plot	Zn					Pb				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
CK	0.88 (0.99)	5.48 (6.15)	27.40 (30.79)	11.14 (12.52)	44.08 (49.54)	9.81 (14.67)	6.24 (9.34)	31.26 (46.76)	3.78 (5.65)	15.77 (23.58)
1	2.43 (0.48)	30.08 (5.96)	195.35 (38.70)	131.83 (26.11)	145.12 (28.75)	15.11 (10.07)	13.47 (8.98)	106.15 (70.76)	3.55 (2.36)	11.74 (7.83)
2	1.56 (1.15)	8.16 (6.01)	75.77 (55.77)	21.52 (15.84)	28.86 (21.24)	10.89 (26.74)	3.86 (9.49)	15.24 (37.45)	6.88 (16.89)	3.83 (9.42)
3	1.03 (0.52)	5.47 (2.78)	82.20 (41.75)	28.15 (14.30)	80.03 (40.65)	16.21 (31.71)	2.42 (4.72)	23.87 (46.68)	4.81 (9.40)	3.83 (7.49)
4	0.67 (0.74)	5.71 (6.30)	35.89 (39.60)	13.07 (14.42)	35.29 (38.93)	7.17 (24.81)	0.69 (2.40)	5.33 (18.42)	3.66 (12.66)	12.06 (41.70)
5	0.82 (1.12)	3.88 (5.31)	18.49 (25.29)	8.28 (11.32)	41.65 (56.95)	17.83 (40.30)	2.34 (5.30)	17.26 (39.01)	5.56 (12.57)	1.25 (2.82)
6	1.09 (0.26)	63.44 (14.83)	198.18 (46.34)	88.12 (20.60)	76.87 (17.97)	5.12 (5.61)	6.22 (6.82)	66.36 (72.75)	6.43 (7.05)	7.09 (7.77)
7	0.92 (0.22)	55.78 (13.17)	174.40 (41.18)	93.44 (22.06)	98.97 (23.37)	13.50 (11.76)	3.60 (3.14)	69.99 (60.97)	2.20 (1.92)	25.51 (22.22)
8	1.15 (1.11)	6.83 (6.62)	27.81 (26.96)	12.06 (11.69)	55.31 (53.61)	10.10 (23.90)	9.91 (23.46)	8.80 (20.83)	4.32 (10.23)	9.11 (21.56)
9	1.26 (1.01)	13.82 (11.13)	47.83 (38.53)	13.08 (10.54)	48.15 (38.79)	5.83 (13.39)	5.22 (11.99)	15.00 (34.44)	4.82 (11.06)	12.68 (29.12)
10	1.04 (0.72)	6.38 (4.41)	30.27 (20.90)	13.74 (9.49)	93.39 (64.48)	4.77 (10.40)	3.16 (6.89)	23.11 (50.37)	4.89 (10.66)	9.95 (21.69)

污染土壤中 4 种重金属形态分布各不相同. Cd 的分布为铁锰氧化物结合态(31.81%)>碳酸盐结合态(26.74%)>交换态(23.47%)>有机结合态(13.19%)>残留态(4.78%); Cu 的分布为残留态(46.24%)>有机结合态(29.93%)>铁锰氧化物结合态(14.40%)>碳酸盐结合态(6.28%)>交换态(3.14%); Zn 的分布为铁锰氧化物结合态(39.83%)>残留态(31.63%)>有机结合态(19.02%)>碳酸盐结合态(8.97%)>交换态(0.54%). Pb 的分布为铁锰氧化物结合态(53.79%)>交换态(16.32%)>残留态(14.87%)>碳酸盐结合态(8.97%)>有机结合态(7.22%).

3.2 重金属总量与各重金属形态的关系

由表 4 可知, Cd、Cu、Zn 总量与各重金属形态含量显著呈相关($P < 0.05$); Pb 总量与铁锰氧化物结合态呈极显著正相关($P < 0.01$), 与有机结合态呈负相关($P > 0.05$), 而与交换态、碳酸盐结合态、残留态呈正相关($P > 0.05$), 说明 Cd、Cu、Zn 总量与各重金属形态相关关系的显著性比 Pb 好, 而铁锰氧化物结合态与 Cd、Cu、Zn、Pb 总量相关性好于其它形态.

表 4 重金属总量与各重金属形态含量的相关系数

Table 4 Correlation coefficient between the content of total heavy metal and its each form in polluted soils

重金属形态 Forms of heavy metal	Cd	Cu	Zn	Pb
I	0.825**	0.739**	0.524**	0.287
II	0.835**	0.783**	0.850**	0.628
III	0.786**	0.735**	0.978**	0.990**
IV	0.755*	0.847**	0.986**	-0.472
V	0.671*	0.829**	0.809**	0.473

** $P < 0.01$; * $P < 0.05$. 下同 The same below

3.3 重金属有效态和重金属总量及 5 种重金属形态的关系

有效态重金属主要指土壤中能为植物所迅速吸收与同化的那部分重金属总量. Cd、Cu、Zn、Pb 有效态重金属含量与重金属总量相关系数分别为 0.980**、0.829**、0.995**、0.999** (表 5). 这说明有效态重金属含量与重金属总量呈显著的正相关, 土壤中重金属越多, 有效态重金属含量也越多. 为了探究到底是哪种重金属形态最易于转化为有效态重金属, 将 5 种重金属形态含量与有效态含量做逐步回归方程(表 6). 对于不同重金属, 其转化为有效态重金属难易程度不同. 从表 6 可见, Cd 的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态易于转化成其有效态; Cu 的交换态本身就是其有效态或与其呈正相关

关系; Zn 的铁锰氧化物结合态易于转化成其有效态; Pb 的铁锰氧化物结合态和残留态比较易于转化成其有效态.

表 5 有效态重金属含量对重金属总量的相关与回归分析结果

Table 5 Results of regression and correlation analysis of the content of available form to total concentration of Cd, Cu, Zn and Pb forms in polluted soils

重金属 Heavy metal	线性回归方程 Equation of linear regression	R 值 R value	R ² 值 R ² value
Cd	$y = 0.09x + 0.034$	0.980**	0.961
Cu	$y = 0.025x + 0.990$	0.829**	0.687
Zn	$y = 0.201x + 1.839$	0.995**	0.990
Pb	$y = 0.03x + 0.212$	0.999**	0.999

表 6 有效态重金属含量对 Cd、Cu、Zn、Pb 各形态含量的逐步回归分析结果

Table 6 Results of step regression analysis of the content of available form to the concentration of Cd, Cu, Zn and Pb forms in polluted soils

重金属 Heavy metal	逐步回归方程 Equation of step regression	R ² 值 R ² value	P 值 P value
Cd	$y = 0.191x_2 + 0.097x_3 + 0.07$	$R^2 = 0.969$	$P < 0.01$
Cu	$y = 0.92x_1 + 0.749$	$R^2 = 0.649$	$P < 0.01$
Zn	$y = 0.035x_3 + 934$	$R^2 = 0.974$	$P < 0.01$
Pb	$y = 0.36x_3 + 0.249x_5 - 2.868$	$R^2 = 0.992$	$P < 0.01$

x_1 : 交换态 Exchangeable form; x_2 : 碳酸盐结合态 Carbonate form; x_3 : 铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide form; x_4 : 有机结合态 Organic form; x_5 : 残留态 Residual form. 下同 The same below.

3.4 土壤中 Cd、Cu、Zn、Pb 在油菜籽壳与油菜籽中的累积量

由表 7 可见, 通过 t 检验, 可以得出 Cd、Zn、Pb 在对照土壤中易累积于油菜籽 ($P < 0.05$), Cu 在对照土壤中易累积于油菜籽壳 ($P < 0.01$). 而在污染土壤中, Cd 只在样点 2、5、6、7、10 显著累积于油菜籽, Cu 在除 6、10 样点的其它样点显著累积于油菜籽壳, Zn 在各样点显著累积于油菜籽中, Pb 在除 1、8、10 样点的其它样点显著累积在油菜籽中. 将各污染样点综合在一起分析, 发现污染土壤中 Cd、Zn、Pb 易于累积在油菜籽中 ($P < 0.05$), Cu 易于累积在油

表 7 Cd、Cu、Zn、Pb 在油菜籽壳与油菜籽中的累积量

Table 7 Accumulation of Cd, Cu, Zn and Pb in the hull of rapeseeds and rapeseeds ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

样点 Plot	Cd		Cu		Zn		Pb	
	A	B	A	B	A	B	A	B
CK	0.27	0.33*	12.89	8.41**	42.36	45.73**	14.84	16.30**
1	1.14	1.13	16.33	7.89**	73.61	52.20**	17.61	15.90
2	1.00	1.36**	13.43	9.85**	55.88	65.02**	14.72	16.82**
3	1.01	1.01	8.32	7.36**	30.21	55.55**	15.37	16.95**
4	1.13	1.25	13.13	7.77**	25.16	43.05**	20.82	16.75**
5	0.84	1.10**	11.37	7.99**	82.50	45.65**	11.07	16.42**
6	1.26	1.54*	7.94	8.08	126.69	70.94**	13.74	16.04**
7	1.04	1.37**	6.95	8.30**	82.17	69.52**	14.04	16.24**
8	1.16	1.10	9.19	7.06**	19.42	48.51**	15.46	15.73
9	1.01	1.22	8.91	7.47**	18.31	49.38**	15.03	16.92**
10	1.34	1.61**	10.56	9.76	33.80	61.56**	16.12	18.30

A: 油菜籽壳 Hull of rapeseed; B: 油菜籽 Rapeseed. * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$

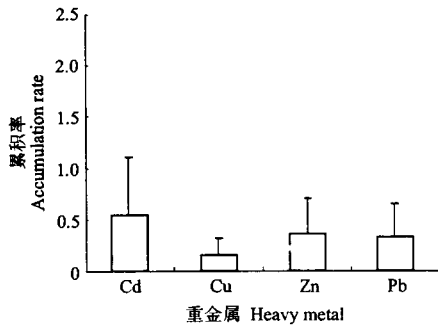


图1 Cd、Cu、Zn、Pb在油菜籽中的累积率

Fig.1 Accumulate rate of Cd, Cu, Zn and Pb in the rapeseeds.

表8 土壤中Cd、Cu、Zn、Pb总量和油菜籽累积率的相关与回归分析

Table 8 Results of regression and correlation analysis of total concentration of Cd, Cu, Zn and Pb forms in polluted soils to the accumulation rate in rapeseeds

重金属总量 Total concentration of heavy metal	线性回归方程 Equation of linear regression	R 值 R value	R ² 值 R ² value
Cd	$y = -0.103x + 1.044$	-0.76 *	0.578
Cu	$y = -0.004x + 0.406$	-0.842 **	0.709
Zn	$y = -0.001x + 0.578$	-0.942 **	0.887
Pb	$y = -0.03x + 0.547$	-0.92 **	0.846

菜籽壳中($P < 0.05$).这与对照土壤中Cd、Cu、Zn、Pb在油菜籽壳和油菜籽中累积趋势相同.油菜籽壳与油菜籽中重金属累积量有差别,说明Cd、Zn、Pb比Cu更易通过油菜果实向食物链传递并在人体内累积.

3.5 Cd、Cu、Zn、Pb和油菜籽累积率的关系

4种重金属在油菜籽中累积率各不相同($F = 13.49956, P < 0.01$).排列各重金属在油菜籽中累积率有 $Cd > Zn > Pb > Cu$ (图1),说明Cd更易被油菜籽吸收.虽然累积率以Cd最高,但各重金属在油菜籽中累积率都是随着重金属浓度变化而变化,由表8得出油菜籽累积率与土壤中重金属浓度成显著负相关关系($P < 0.05$),说明土壤中重金属浓度增大,油菜籽对Cd、Cu、Zn、Pb吸收量相对于土壤中重金属增加量来说是降低的.通过油菜籽重金属累积率对污染土壤中重金属形态逐步回归发现(表9),对于Cd与Cu来说,交换态是油菜籽累积率的主要原因,并且交换态越多,油菜籽累积率越低.这可能因为土壤中Cd和Cu含量越多,交换态Cd和Cu也越多(表4),虽然交换态重金属是植物可吸收利用的主要形态,但其在量上已超过了油菜籽本身的吸收能力,多余重金属离子不被植物体吸收,油菜籽累积率下降;对于Zn与Pb,逐步回归方程说明铁锰氧

化物结合态是其累积率降低的主要原因,并且有铁锰氧化物结合态越多,油菜籽累积率越低.这说明土壤中Zn和Pb含量较多时,有大量重金属离子转变成铁锰氧化物结合形态(表4),即植物体难以吸收的重金属形态,直接导致了油菜籽吸收量的降低,从而油菜籽累积率降低.

表9 污染土壤油菜籽累积率对土壤Cd、Cu、Zn、Pb各形态逐步回归结果

Table 9 Results of step regression analysis of the accumulation rate of rapeseeds to the concentration of Cd, Cu, Zn and Pb forms in polluted soils

重金属 Heavy metal	逐步回归方程 Equation of step regression	R ² 值 R ² value	P 值 P value
Cd	$y = -0.633x_1 + 1.255$	0.644	$P < 0.01$
Cu	$y = -0.153x_1 + 0.459$	0.746	$P < 0.01$
Zn	$y = -0.002x_3 + 0.551$	0.854	$P < 0.01$
Pb	$y = -0.004x_3 + 0.466$	0.835	$P < 0.01$

3.6 油菜籽中Cd、Cu、Zn、Pb的形态分布与毒性

3.6.1 Cd的形态分布与毒性 排列各提取剂的提取顺序有氯化钠态(32.50%) > 氢氧化钠态(14.94%) > 水溶态(13.32%) > 乙醇态(11.65%) > EDTA态(7.80%) > 醋酸态(6.22%)(图2),说明Cd与油菜籽中蛋白质,特别是球蛋白和碱性蛋白质结合相对较多^[25].有关食品中重金属形态与人体吸收、代谢关系的直接报道至今不多,但通过采用投加不同形态重金属进行动物及人体的毒性实验,已证实生物对不同形态重金属的吸收、运输与代谢有着显著差别,吸收的难易影响着毒性的大小^[27].内山的研究证明^[15],大豆中的Cd是与蛋白质结合的形态存在,约占大豆总Cd的30%,分子量在15~20万以上,并用此解释,在高Cd地区的居民虽食用含Cd豆浆而甚少受害的原因在于大豆蛋白质可络合Cd从而缓解了毒性.有研究者比较了无机镉和硫蛋白型镉在老鼠体内的分布,结果注射的硫蛋白型镉在1h内大约有60%的Cd从尿中排出,而注射的氯化镉67%累积在肝脏中,仅有0.03%从尿中排出^[27].但何孟常等^[6]曾通过模拟实验研究谷物经过蒸煮进入胃后蛋白质Cd结合形态的变化,结果显示蛋白质形态Cd经过蒸煮和消化酶作用后主要以小分子结合形态存在,它们对动物和人体毒性的强弱,还缺乏毒理学实验数据,有待进一步研究证实.油菜籽中大部分Cd与蛋白质结合,说明此油菜籽如果被食用,其中Cd可能大部分被排出体外,少数累积在人体中,累积的Cd对人体毒性大小还需进一步研究确定.

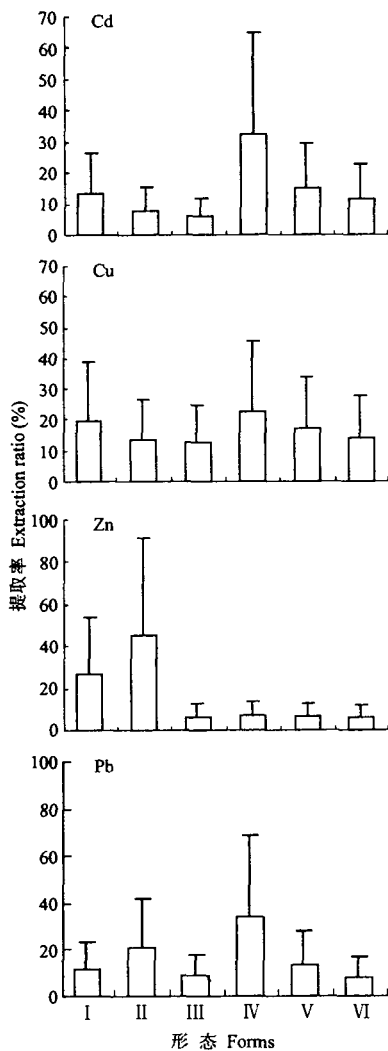


图2 油菜籽中 Cd、Cu、Zn、Pb 在不同提取剂中的溶解性
Fig.2 Extraction ratio of Cd, Cu, Zn and Pb in rapeseed with different solvent.

I. 水溶态 Water soluble form; II. EDTA 态 EDTA form; III. 醋酸态 Acetic acid form; IV. 氯化钠态 Sodium chloride form; V. 氢氧化钠态 Sodium hydroxide form; VI. 乙醇态 Ethanol form.

3.6.2 Cu 的形态分布与毒性 排列各提取剂的提取顺序有氯化钠态(22.94%)>水溶态(19.63%)>氢氧化钠态(17.08%)>乙醇态(14.27%)>EDTA 态(13.37%)>醋酸态(12.72%)(图 2),说明 Cu 在油菜籽中也主要与蛋白质结合.据报道,Cu 盐的毒性因其形态不同而有差异,硫酸铜和醋酸铜的毒性较大,特别是硫酸铜,经口服即使微量也会引起中毒^[10,26].至于 Cu 与食品成分相结合形成螯合物后,其毒性与铜盐比,是轻还是重,目前未见到系统报道.这也就意味着 Cu 的水溶态和醋酸态更易于被人体吸收和累积,因此它的毒性较其它几种提取态大.油菜籽中的水溶态 Cu 所占比例较大(19.63%),这极有可能会增加人们摄入的铜量使其在人体内积累引起相应毒性;相比而言,醋酸态 Cu

所占比例较小(12.72%),其毒性对人体影响较小.但总的来说,Cu 在油菜籽中引起的毒性可能会因为氯化钠态所占比例最大而受影响.

3.6.3 Zn 的形态分布与毒性 Zn 在不同提取剂中的溶出比例为 EDTA 态(45.97%)>水溶态(27.12%)>氯化钠态(7.34%)>氢氧化钠态(6.78%)>醋酸态(6.49%)>乙醇态(6.30%)(图 2),说明 Zn 在油菜籽中存在的主要形态是络合态.植物组织中,Zn 主要与低分子量的阴离子化合物结合而存在.素食饮食中锌有效性低,因为禾谷类和豆制品中含有一些抑制 Zn 有效性的物质,干扰 Zn 的吸收^[4,23].由此可以推断,尽管 Zn 在油菜籽中以各种形态存在,但当人们在食用含高 Zn 食物时,由于素食饮食中有其它成分干扰了 Zn 有效性,人体最终只能有微量吸收.因此,油菜籽中各种形态 Zn 毒性不好确定,至少是其毒性难以发挥.

3.6.4 Pb 的形态分布与毒性 排列各提取剂的提取顺序 Pb 在不同提取剂中的溶出比例为氯化钠态(34.69%)>EDTA 态(21.08%)>氢氧化钠态(14.30%)>水溶态(11.83%)>醋酸态(9.29%)>乙醇态(8.79%)(图 2),说明 Pb 在油菜籽中主要与蛋白质结合^[25].有研究表明^[27],人体受 Pb 的毒害因其形态不同而异,大鼠毒性实验表明,经腹腔注射不同形态铅化合物,其 LD₅₀(mg·kg⁻¹体重)值差异很大,氧化铅为 400、硫化铅为 1 600、磷酸铅为 800,醋酸铅为 150,Pb 的吸收与其溶解度密切相关.硝酸铅、醋酸铅易溶于水,易被吸收,毒性强;Pb 以络合物形式存在时,易随尿排出,这也是治疗 Pb 中毒的一种方式.这些研究都说明了 Pb 的水溶态和醋酸态毒性较大,EDTA 态毒性较小.油菜籽中 Pb 以氯化钠态为主,蛋白质结合态占最大,对于此种形态的 Pb,杨居荣^[6]等通过模拟消化酶实验表明其在消化酶作用下可分解为小分子结合体,其结合形态以及其中有无游离态 Pb,尚需进一步研究,它们在人体各器官内的蓄积、吸收及排泄情况对毒性影响较大,也应作进一步研究.因此,油菜籽中 Pb 生物毒性还需进一步研究确定.

3.7 油菜籽中 Cd、Cu、Zn、Pb 总量与油菜籽中各重金属形态的相关关系

由表 10 可见,油菜籽中重金属总量与各重金属形态之间的相关性不好,除 Cu 总量与水溶态、EDTA 态、氢氧化钠态、乙醇态呈显著正相关,Zn 总量与水溶态、EDTA 态、乙醇态呈显著正相关外,其余都没有显著相关关系,说明油菜籽中重金属总量与

重金属形态之间关系复杂,并非单纯线性,可能还有其它因素在起作用,这同时也表明以重金属总量去规定食品中重金属限量卫生标准还存在缺陷,重金属总量并非代表可被吸收的那部分重金属,同时,有一定量的重金属,也不意味着有大量有害的可被吸收的那些形态的重金属。

表 10 油菜籽中重金属总量与油菜籽中各重金属形态的相关系数
Table 10 Correlation coefficient between total content of heavy metal and its each form in the rapeseeds in polluted soil

重金属形态 Forms of heavy metal	Cd	Cu	Zn	Pb
I	0.227	0.838**	0.641*	0.690
II	0.055	0.881**	0.811**	-0.207
III	0.252	0.400	0.393	0.574
IV	-0.021	0.492	0.462	-0.038
V	0.576	0.788**	0.115	0.555
VI	0.038	0.761*	0.643*	0.595

4 讨 论

交换态重金属是植物可吸收利用的主要形态^[16],污染区土壤中 Cu、Zn 交换态比例比 Cd、Pb 低,说明 Cu、Zn 较 Cd、Pb 不易被植物体吸收利用。Zn、Pb 的铁锰氧化物结合态高,说明土壤中氧化铁锰胶体对它们有较强吸附和富集作用^[29]。Cd 交换态占各形态比例较大,Cu、Zn 交换态占各形态比例最低,Zn、Pb 以铁锰氧化物结合态为主,这与王新等^[21]研究的外源镉铅铜锌在土壤中形态分布结果相同。通常采用适当的提取剂来反映土壤重金属有效性^[1],本研究采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 提取剂提取土壤重金属量作为有效态含量反映重金属有效性,发现有效态重金属含量与土壤重金属总量呈显著正相关关系,这与贺建群等^[5]选择 HCl 提取水稻土中有效态重金属含量与土壤重金属总量呈显著正相关关系的结论相同,同时也说明重金属污染严重时,土壤中植物可利用重金属的绝对量增多,作物必将受到影响,从总量上控制重金属污染以减少有效态重金属是可行的。研究发现,不同重金属转化为有效态的形态不同,这证实了有效态不仅包括水溶态、酸溶态、螯合态和吸附态,而且还应包括能在短期内释放为植物可吸收利用的各种形态(如易分解的有机结合态、某些易分化的矿化态等)的观点^[5],这也为通过控制重金属形态从而控制土壤中重金属污染提供了理论依据。

汪金舫等^[18]研究发现 Cu、Zn 易累积油菜籽中而非油菜籽壳,本研究结果与此不同,认为 Cu 易累积油菜籽壳,而 Zn 易累积于油菜籽。另外,Cd、Pb 也易累积于油菜籽。究其原因,很可能与油菜品种和种

植环境差异有关,因此,应当开展各油菜品种重金属富集差异研究,明确重金属在油菜不同品种中富集差异,筛选那些不易富集重金属的油菜品种,以减轻重金属污染对食物链造成的危害。本研究中,油菜籽累积率与重金属含量呈显著负相关是重金属形态方面因素造成的,但刘霞等^[9]认为,可能是重金属离子对细胞膜的机能造成损害,使其通透性发生改变,金属离子以无序状态通过,浓缩率下降引起的,这两方面因素是协同还是各自造成油菜籽累积率下降,需进一步研究证实。本研究采用风干油菜籽直接消化和提取方法研究重金属各形态生物毒性,其结果可为油菜籽食品卫生标准提供参考,但其毒性对人类膳食风险大小还很难从本次实验结果确定,还需进一步做毒理实验。有研究表明^[26],随着加工深度的加大,重金属去除率也在增大,如稻谷加工成精米后,Cu 的取出率达到 41%,面粉经过深加工后,其去除率可达 78%;对大豆及传统大豆制品豆腐、豆浆和豆芽中 Cu 浓度进行了对比分析,发现豆制品中 Cu 浓度均有不同程度的降低,其中尤以豆腐中 Cu 含量最低,由此可见,加工深度影响重金属含量。油菜籽最终会被加工成菜油,加工后重金属含量和形态如何,还鲜见报道,菜油中的重金属含量与形态应该与人类膳食风险最为息息相关,这方面还有待深入研究。

参考文献

- Dudka S, Kabata A. 1990. Effects of solid-phase speciation on metal mobility and phyto-availability in sludge amended soil. *Water Air Soil Poll*, 51: 153~161
- Dudka S, Miller WP. 1999. Accumulation of potentially toxic elements to plants and their transfer to human food chain. *J Environ Sci Health*, B34(4): 681~708
- Korcak RF, Fanning DS. 1978. Extractability of cadmium, copper, nickel and zinc by double acids vs DTPA and plant content at excessive soil level. *J Environ Qual*, 5(7): 506~512
- Hambidge KM, Casey CE, Krebs NF. 1986. Zinc. In: Mertz W, ed. Trace Elements in Human and Animals Nutrition. 5th Edition. New York: Academic Press Inc. 1137
- He J-Q(贺建群), Xu J-l(许嘉琳), Yang J-R(杨居荣), et al. 1994. Study of the extractants for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils. *Agro-Environ Prot* (农业环境保护), 13(6): 246~251 (in Chinese)
- He M-C(何孟常), Yang J-R(杨居荣). 2001. The protein-binding forms of Cd and Pb in polluted rice seed and their stability. *Acta Environ Sci* (环境科学学报), 21(2): 213~217 (in Chinese)
- Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences(中国科学院南京土壤研究所). 1978. The Physical and Chemical Analysis Methods of Soil. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press. 112~350 (in Chinese)
- Kong Q-X(孔庆新). 1994. The distribution of a few heavy metals' chemical forms in soil body. *Environ Prot Agric* (农业环境保护), 13(4): 152~157 (in Chinese)
- Liu X(刘霞), Liu S-Q(刘树庆), Tang Z-H(唐兆宏). 2002. The relationship between Cd and Pb forms and their availability to

- rape in major soils of Hebei Province. *Acta Ecol Sin* (生态学报), 22(10):1688~1694(in Chinese)
- 10 Liao Z-J(廖自基). 1992. The Environment Chemical and Biological Effect of Microelement. Beijing: China Environmental Science Press. 231~237(in Chinese)
- 11 Peijnenburg W, Baerselman K, de Groot A, et al. 2001. Quantification of metal bioavailability for lettuce (*Lactuca sativa* L.) in field soils. *Environ Cont Toxic*, 39:420~430
- 12 Pan G-X(潘根兴), Chang AC, Page AL. 2002. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil-crop system for human food security. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 13(7):854~858(in Chinese)
- 13 Ramos L, Hernandez LM, Gonzalez MJ. 1994. Sequential fractionation of copper, cadmium and zinc in soil from or near Donana Nation Park. *J Environ Qual*, 23:50~57
- 14 Swartjes FA. 1999. Risk-based assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands: Stands and remediation urgency. *Risk Anal*, 19(6):1235~1249
- 15 Shan GJH(山根靖弘), Gao W(高伍), Nei SC(内山充). 1981. The Contamination and Toxicity in the Environment. Chengdu: Sichuan People's Press. 28~37(in Chinese)
- 16 Tu C(涂从). 1997. The study of biological availability of Ni forms in soils. *Acta Sci Circ* (环境科学学报), 17(2):179~185(in Chinese)
- 17 Williams DE. 1980. Trace element accumulation, movement and distribution in the soil profile from massive application of sewage sludge. *Soil Sci*, 129(2):112~114
- 18 Wang J-F(汪金舫), Zhu Q-Q(朱其清), Liu Z(刘铮). 2000. A primary study on chemical bound forms of copper and zinc in wheat and rape. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 11(4):629~630(in Chinese)
- 19 Wang PX, Qu EF, Li ZB. 1997. Fractions and availability of nickel in Loessial soil amended with sewage sludge or sewage. *J Environ Qual*, 26:795~800
- 20 Wu J-Y(吴家燕), Xia Z-L(夏增禄), Ba Q(巴青), et al. 1991. The effect of Cd, Cu, Pb, As in purple soil to the enzyme existed in the root of crop. *Rural Eco-Environ* (农村生态环境), 10(6):244~247(in Chinese)
- 21 Wang X(王新), Zhou Q-X(周启星). 2003. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influence by modifier. *J Agro-Environ Sci* (农业环境科学学报), 22(5):541~545(in Chinese)
- 22 Xu J-L(许嘉琳), Bao Z-P(鲍子平), Yang J-R(杨居荣), et al. 1991. Chemical forms of Pb, Cd and Cu in crops. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 2(3):244~248(in Chinese)
- 23 Xu X-Y(徐晓燕), Yang X-E(杨肖娥), Yang Y-A(杨玉爱). 1996. Transfer of zinc from soils to food chain. *Guangdong Trace Elements Sci* (广东微量元素科学), 3(7):21~29(in Chinese)
- 24 Xu Z(徐卓). 1993. The effect of Cd and Cu in soil to the growth of paddy. *Rural Eco-Environ* (农村生态环境), (3):48~50(in Chinese)
- 25 Yang J-R(杨居荣), Zha Y(查燕), Liu H(刘虹). 1999. The distribution and chemical forms of Cd, Cu and Pb in polluted seeds. *China Environ Sci* (中国环境科学), 19(6):500~504(in Chinese)
- 26 Yang J-R(杨居荣), Zha Y(查燕), Liu H(刘虹), et al. 2001. Distribution, binding forms of Cu in polluted seeds of crops and its toxicity. *Agro-Environ Prot* (农业环境保护), 20(4):199~201(in Chinese)
- 27 Yng J-R(杨居荣), Zha Y(查燕). 1999. Existing forms of heavy metals and their toxicity in foods. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 10(6):766~770(in Chinese)
- 28 Yan W-J(阎伍玖). 1999. Heavy metal pollution in the soil in the suburbs of Wuhu city, Anhui Province. *Acta Sci Circ* (环境科学学报), 19(3):339~341(in Chinese)
- 29 Zhu B(朱波), Qing C-L(清长乐), Mou S-S(牟树森). 2002. Bioavailability of exotic zinc and cadmium in purple soil. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 13(5):555~558(in Chinese)
- 30 Zhou L-K(周礼恺), Zhang Z-M(张志明), Cao C-J(曹承锦), et al. 1985. Heavy metal pollution in soils and soil enzymic activities. *Acta Sci Circ* (环境科学学报), 5(2):176~184(in Chinese)
- 31 Zhu Y-W(朱燕婉), Shen W-S(沈王水), Qian Q-W(钱钦文). 1989. Successive extraction method of five fractions of heavy metals in soils. *Soils* (土壤), 21(3):163~166(in Chinese)

作者简介 王兴明,男,1981年出生,硕士生.主要从事环境生态学与污染生态学研究. Tel: 13855303495; E-mail: xmwang-2004@126.com
