



玉米植株及其耕地土壤中重金属的分布特征

姜 淼,高一娜,徐 晶,郭淑杰

(哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心,黑龙江 哈尔滨 150070)

摘要:为合理布局黑龙江省内无公害农产品生产,于2015年秋季,在哈市周边部分县市采集了相关样品,测定样品中As、Hg、Pb、Cr、Cd、Ni、Cu和Zn的含量,使用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法对玉米土壤中重金属含量水平进行了风险评价,计算分析了玉米不同器官的富集系数。结果表明:采样区土壤基本处于安全水平,适于粮食生产;玉米植株对7种重金属元素平均富集系数的顺序为镉>铜>锌>铬>汞>砷>铅,玉米植株不同器官对重金属的平均富集系数顺序为根>秸秆>玉米棒>玉米粒,所以说重金属累积与生长时间有一定相关性,因而用玉米修复重金属污染土壤存在一定的应用前景。

关键词:玉米植株;耕地土壤;重金属;富集系数

大量资料显示我国近些年来农业用地重金属含量在不断增加,这就导致了耕地生产力的不断降低,而且还由此引发了愈发严重的农产品污染等问题^[1]。目前我国已有2 500万hm²以上的农业用地遭到了重金属污染^[2],甚至占全国耕地总面积的1/5以上,而因此受污染的粮食每年达1 200万t以上,减产的粮食更多达1 000万t以上,经济损失巨大。

土壤的重金属污染因其积蓄性、隐蔽性、不可逆性和长期性等特点会对生态系统构成巨大的潜在威胁,并通过食物链进一步影响动物和人体健康。近些年我国南方不断出现的“镉米”等事件更为我们敲响了警钟,使大家清醒的意识到土壤重金属污染问题已经迫在眉睫,此后与食品安全密切相关的土壤重金属污染方面的研究和报道也越来越多。但选取的观察及研究对象一般是稻米,这可能主要由于稻米是水田作物,相对而言更易积蓄重金属元素。而玉米作为世界三大主粮之一,还是我国第一大旱田作物,在我国粮食安全中起着极其重要的作用。自从我国实行临储玉米托底政策,10年来黑龙江省玉米种植面积由330多万hm²增长到670多万hm²,翻了一番,居于全国各省之首。所以说对黑龙江省的玉米植株及其耕地土壤重金属污染状况进行相应的分析和评价,对农作物生产及粮食安全具有重要的指导意义。综上所述,本研究针对黑龙江省主要作物之一的玉米植株及其耕地土壤中的重金属元

素(As、Hg、Pb、Cr、Cd、Cu、Zn)的分布特征进行综合的评价分析,以期为后期合理布局黑龙江省内无公害农产品的生产提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

土壤样本采样时间为秋收季节,取自黑龙江省哈尔滨市双城区及巴彦和五常两个县市。主要试剂及仪器有美国Agilent公司的7700e型号电感耦合等离子体质谱分析仪、德国耶拿公司700P型号原子吸收分光光度计、北京海光仪器有限公司的9780型号原子荧光分光光度计,美国CEM公司Mars系列高通量微波消解系统,国家标准物质研究中心出产的1 000 μg·mL⁻¹砷、汞、铅、铬、镉、铜、锌标准溶液,高纯硝酸和高氯酸,实验用水为超纯水。

1.2 方法

1.2.1 制备样品 土壤样品采集完成后风干,半干后压碎土块,清除杂物。然后进一步烘干,干燥后将其粉碎,过筛,采用四分法称取100 g左右的土壤装袋,记为S1-S10、B1-B10和W1-W11,待测。

玉米植株样品用自来水、去离子水冲洗干净,按不同器官(根、秸秆、玉米棒和玉米粒)分离后,用不锈钢剪刀剪碎放入恒温干燥箱(80℃恒温24 h以上),干样分别装入密封袋中保存备用。

1.2.2 样品测定 ①土壤pH测定:采用国标方法电极法测定土壤样品的pH。②土壤中铅、铬、镉、铜和锌等5种重金属元素的测定:准确称取0.50 g土样置于聚四氟乙烯消解管中,加两滴超纯水湿润,然后加入2 mL氢氟酸、9 mL硝酸和

收稿日期:2018-02-08

第一作者简介:姜淼(1983-),女,硕士,高级农艺师,从事农产品检验检测研究。E-mail:416819159@qq.com。

1 mL高氯酸混匀,预消解过夜,使用微波消解仪快速消解。完成微波消解加热赶酸至余2 mL,冷却至室温后将消解液转入 50 mL 容量瓶,超纯水定容,摇匀,原子吸收分光光度计测定。③土壤中砷和汞 2 种重金属元素的测定:准确称取0.20 g 土壤置于比色管中,加两滴超纯水湿润,再加入 5 mL王水后沸水浴 1 h,中间要取出震荡 2 次,待浸提液冷却后转入 25 mL 容量瓶中,使用超纯水(或0.05%重铬酸钾溶液)定容,原子荧光光谱仪测定。④玉米植株样品中砷、汞、铅、铬、镉、铜和锌等 7 种重金属元素的测定:首先将烘干后的玉米植株的根、秸秆、玉米棒和玉米籽粒粉碎,制成粉末,分别记为 G1~G40、J1~J40、B1~B40、Z1~Z40。准确称取试样各0.50 g于 50 mL 高硼硅消解管中,加入 8 mL 硝酸和 1 mL 高氯酸预消解一晚,然后升温至 120 ℃消解 120 min,然后升温至 150 ℃消解至澄清透明,赶酸后将试液定容入 50 mL 容量瓶中,摇匀后使用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。每个样品做 3 个平行样,同时做样品试剂空白,样品结果取 3 个样平均值。

1.2.3 评价方法与标准 ①土壤的评价标准与方法:以我国 HJ/T332-2006《食用农产品产地环境质量评价标准》^[3]为耕地土壤重金属元素限量标准。本试验采用单因子污染指数法^[4-5]和内梅罗综合污染指数法^[4]来评价玉米土壤重金属污染情况。

单因子污染指数法是将目标的一种重金属污染元素的检测浓度与其标准限量相除,其结果 P_i 即为土壤中第 i 种重金属元素的污染指数,其公式为:

$$P_i = \frac{c_i}{s_i}$$

(1)

内梅罗污染指数法能够同时评价土壤中多种重金属元素的综合污染情况,其计算公式中 P_{ave} 和 P_{max} 分别为第 i 个样品中 n 种元素(n 为实测的元素数)的相应单因子污染指数的平均值和其中的最大值,其公式如下:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{\text{max}}^2 + P_{\text{ave}}^2}{2}}$$

(2)

②污染分级标准:以 NY/T 395-2000《农田土壤环境质量监测技术规范》中的分级方法为准,土壤重金属单项污染评价及综合污染评价见表 1。

表 1 土壤污染程度分级标准

Table 1 The classification-standards of the pollution extent in soil

质量等级	污染指数	污染等级	污染水平
Quality grade	Pollution index	Pollution grade	Pollution levels
I	$P_i \leq 0.7$	安全	清洁
II	$0.7 < P_i \leq 1$	警戒级	尚清洁
III	$1 < P_i \leq 2$	轻污染	土壤轻污染,作物开始受污染
IV	$2 < P_i \leq 3$	中污染	土壤、作物均中度受污染
V	$P_i > 3$	重污染	土壤、作物已严重受污染

1.2.4 玉米不同器官中富集系数计算 通过玉米不同器官中重金属元素的含量与土壤中同一重金属含量的比值来获得富集系数,该系数体现玉米从土壤中吸收指定元素的难易程度,也在一定程度上表明农作物对其食物链上端的潜在危害。

2 结果与分析

2.1 耕地土壤中重金属含量统计分析

通过测定获得了采样区内稻田土壤中重金属含量和 pH。其中土壤 pH 小于 6.5 的有 28 个,其余 pH 均处于 6.5~7.5。由表 2 可知,砷、汞、铅、铬、镉、铜和锌这 7 种重金属元素中锌元素含量最高,为 49.97~82.28 mg·kg⁻¹,与之相反汞元素含量最低,仅为 0.024~0.169 mg·kg⁻¹。本批次土壤样品重金属变异系数相差较小,其中变异系数最大的汞元素为 43%,而铬元素和锌元素的变异系数最小,均为 11%,整体看来金属元素含量较低的元素变异系数大,反之含量较高的元素变异系数就较小。7 种重金属元素的变异系数顺序为:汞>铅>镉>砷>铜>铬=锌,除了汞元素外的其它元素的变异系数都较小,这在一定程度上可以看出当地土壤化学组成受外在人为环境影响较少。

2.2 土壤重金属污染状况评价

表 3 中记录了计算后得到的采样区土壤重金属元素的单因子污染指数和内梅罗综合污染指数的结果。通过单因子污染指数评价可以看出,采样区耕地土壤重金属单因子污染指数大于 0.7 的只有一个样品的镉元素,也就是说处于 0.7< P_{Cd} ≤1.0 的警戒级土壤样品数仅占土壤总样品数的 3.23%,而其余样品的所有单因子污染指数均小于 0.7,即均处于安全水平。而采样区内综合污染指数处于 0.32~0.59,即采样区考察的土

壤中 7 种重金属元素的污染指数均小于 0.7,说明该区域土壤基本处于清洁状态,未受污染。

表 2 土壤重金属含量统计结果

Table 2 The statistical results of heavy metal content from soil samples

元素统计结果 Element Statistics	砷 As	汞 Hg	铅 Pb	铬 Cr	镉 Cd	铜 Cu	锌 Zn
平均值/(mg•kg ⁻¹) Average	30.83	58.06	0.14	8.84	0.031	13.27	67.21
标准差 Standard deviation	8.89	6.44	0.036	2.06	0.013	2.69	7.45
最大值/(mg•kg ⁻¹) Maximum	13.28	0.169	51.87	71.08	0.23	18.47	82.28
最小值/(mg•kg ⁻¹) Minimum	6.18	0.024	15.06	43.17	0.077	7.14	49.97
变异系数/% Variation coefficient	23	43	29	11	26	20	11
超标样品/个 Excess samples	0	0	0	0	0	0	0

表 3 土壤重金属污染指数

Table 3 The soil heavy metal pollution index

样品号 Sample number	单因子污染指数(P_i) Single factor contamination index							综合污染指数($P_{综}$) Integrated pollution index	
	P_{As}	P_{Hg}	P_{Pb}	P_{Cr}	P_{Cd}	P_{Cu}	P_{Zn}	$P_{综}$	等级
S1	0.19	0.12	0.65	0.41	0.41	0.33	0.35	0.52	I
S2	0.17	0.09	0.61	0.40	0.60	0.27	0.41	0.50	I
S3	0.21	0.16	0.60	0.36	0.27	0.24	0.31	0.48	I
S4	0.18	0.07	0.56	0.39	0.56	0.37	0.35	0.47	I
S5	0.29	0.14	0.43	0.42	0.42	0.37	0.31	0.39	I
S6	0.31	0.042	0.51	0.46	0.45	0.34	0.34	0.44	I
S7	0.24	0.075	0.44	0.42	0.37	0.26	0.37	0.38	I
S8	0.30	0.13	0.44	0.47	0.40	0.31	0.40	0.41	I
S9	0.31	0.073	0.39	0.35	0.54	0.26	0.37	0.45	I
S10	0.20	0.077	0.39	0.34	0.54	0.24	0.30	0.44	I
B1	0.30	0.087	0.26	0.40	0.56	0.20	0.34	0.45	I
B2	0.33	0.084	0.41	0.42	0.30	0.28	0.29	0.37	I
B3	0.29	0.060	0.33	0.39	0.43	0.25	0.38	0.37	I
B4	0.27	0.083	0.38	0.33	0.46	0.31	0.36	0.39	I
B5	0.20	0.046	0.43	0.40	0.56	0.25	0.34	0.46	I
B6	0.19	0.13	0.37	0.34	0.37	0.21	0.25	0.32	I
B7	0.17	0.16	0.33	0.44	0.35	0.22	0.32	0.37	I
B8	0.19	0.13	0.32	0.41	0.26	0.26	0.27	0.34	I
B9	0.21	0.092	0.31	0.36	0.45	0.29	0.29	0.38	I
B10	0.19	0.08	0.28	0.29	0.77	0.33	0.34	0.59	I
W1	0.21	0.11	0.29	0.37	0.55	0.25	0.35	0.44	I
W2	0.19	0.10	0.34	0.31	0.69	0.24	0.32	0.54	I
W3	0.20	0.11	0.21	0.39	0.55	0.16	0.33	0.44	I
W4	0.20	0.072	0.19	0.42	0.26	0.14	0.37	0.34	I
W5	0.15	0.28	0.41	0.43	0.41	0.31	0.37	0.39	I
W6	0.17	0.12	0.35	0.35	0.43	0.27	0.30	0.36	I
W7	0.18	0.10	0.34	0.37	0.57	0.32	0.33	0.46	I
W8	0.21	0.06	0.30	0.42	0.45	0.27	0.37	0.38	I
W9	0.21	0.11	0.27	0.35	0.44	0.25	0.32	0.39	I
W10	0.19	0.13	0.42	0.38	0.38	0.23	0.36	0.36	I
W11	0.20	0.10	0.35	0.43	0.36	0.21	0.31	0.36	I

2.3 玉米不同器官中重金属含量

通过对表 4 中玉米不同器官中重金属含量进行分析可以得出,玉米植株整体(根、秸秆、玉米棒和玉米粒之和)对各重金属元素的富集量总量大小顺序为锌>铬>铜>铅>砷>镉>汞,其中锌元素最高,其值为 40.19 mg·kg⁻¹,其后依次为铬和铜元素,此外总富集量较低的砷、汞、铅和镉的含量排序与它们在玉米植株不同器官中重金属元素的顺序一致。玉米植株不同器官中重金属元素平均含量的顺序有一定规律,其中根和玉米棒中为铬>锌>铜>铅>砷>镉>汞,秸秆中为铜>锌>铬>铅>砷>镉>汞,玉米粒中为锌>铜>铬>铅>砷>镉>汞,明显可以看出含量较低的 4 种元素砷、汞、铅和镉排序一致,只有含量较高的元素铬、铜和锌顺序产生了一点变化。玉米不

同器官对这 7 种重金属元素的总富集量的顺序为根>玉米棒>玉米粒>秸秆,其中富集总量值分别为 33.552 6、23.129 8、15.210 6 和 14.979 6 mg·kg⁻¹。锌元素在玉米器官中的富集顺序为玉米粒>根>玉米棒>秸秆,除了锌元素以外,其它 6 种重金属元素在玉米粒中的含量均低于其他器官,即锌元素较易在玉米粒中富集,也就是说该元素在玉米植株中易于迁移;铅元素在玉米器官中的富集顺序为根>秸秆>玉米棒>玉米粒,最高含量器官根和最小含量器官玉米粒的差值接近玉米粒中含量的两倍,这说该元素在玉米植株内分布较均匀;其余砷、汞、镉和铜 4 种重金属元素在玉米器官中的富集顺序大体均为根≥秸秆>玉米棒>玉米粒,可以看出玉米植株中的这些元素总体来看相对不爱迁移,果实玉米粒受影响也最小。

表 4 玉米植株各器官中重金属的平均含量

Table 4 Average content of heavy metals in the organs of maize plants

项目 Items	含量/(mg·kg ⁻¹) Content							总和 Total
	砷 As	汞 Hg	铅 Pb	铬 Cr	镉 Cd	铜 Cu	锌 Zn	
根 Root	0.28	0.0026	0.36	15.61	0.11	6.21	10.98	33.5526
秸秆 Straw	0.10	0.0026	0.26	0.65	0.087	7.57	6.31	14.9796
玉米棒 Corn cob	0.086	0.0018	0.18	11.36	0.012	2.16	9.38	23.1298
玉米粒 Niblet	0.018	-	0.13	0.61	0.0026	0.88	13.52	15.2106
总和 Total	0.484	0.007	0.93	28.23	0.2116	16.82	40.19	-

2.4 玉米不同器官中重金属元素富集系数比较

通过对表 5 中玉米不同器官中重金属元素富集系数分析可以看出,玉米植株平均富集系数的大小顺序为镉>铜>锌>铬>汞>砷>铅,富集系数值均低于 1.000。其中镉元素的平均富集系数最大,为 0.385,其根的富集系数为 0.801;然后是平均富集系数为 0.317 的铜元素,但其根和秸

秆的富集系数均超过了 0.400;铅元素的平均富集系数最小,平均富集系数仅为 0.007 54。玉米植株不同器官对 7 种重金属元素的平均富集系数顺序为根>秸秆>玉米棒>玉米粒,其值均较低,都小于 0.300。其中平均富集系数最大的器官为根,达 0.261,玉米粒的平均富集系数最小,仅为 0.043 5,可以看出随着玉米植株各器官的生长,重

表 5 玉米植株各器官中重金属的富集系数

Table 5 Concentration coefficient of heavy metals in various organs of maize plants

项目 Items	富集系数 Concentration coefficient							总和 Total
	砷(As)	汞(Hg)	铅(Pb)	铬(Cr)	镉(Cd)	铜(Cu)	锌(Zn)	
根 Root	0.0317	0.0835	0.0117	0.269	0.801	0.468	0.163	0.261
秸秆 Straw	0.0113	0.0835	0.00843	0.0112	0.634	0.570	0.0939	0.202
玉米棒 Corn cob	0.00973	0.05781	0.00422	0.196	0.0874	0.163	0.140	0.0939
玉米粒 Niblet	0.00204	0	0.00584	0.0105	0.0189	0.0663	0.201	0.0435
平均值 Average	0.0137	0.0562	0.00754	0.122	0.385	0.317	0.149	-

金属逐渐富集,因而最晚成长的果实部分玉米粒重金属元素富集最少。玉米植株各器官对重金属元素的富集程度也不相同,各重金属元素富集系数在根中顺序为镉>铜>铬>锌>汞>砷>铅,秸秆中为镉>铜>锌>汞>砷>铬>铅,玉米棒中为铬>铜>锌>镉>汞>砷>铅,玉米粒中为锌>铜>镉>铬>铅>砷>汞。玉米植株中镉元素在根部的富集系数为 0.801,是玉米粒富集系数的 42.38 倍,这说明采样区的玉米植株对镉元素具有较强的耐受性。

3 结论

采样区 31 个土样中 7 种重金属内梅罗指数均小于 0.7,单因子污染指数处于警戒级的也仅占土壤总样品数的 3.23%,说明该区域土壤基本处于清洁状态,适于粮食生产。

玉米植株对 7 种重金属元素平均富集系数的顺序为镉>铜>锌>铬>汞>砷>铅;玉米植株不同器官对 7 种重金属元素的平均富集系数顺序为根>秸秆>玉米棒>玉米粒,所以说重金属累积与生长时间有一定相关性,因而最晚生长的玉米粒重金属元素富集最少,这可看出用玉米修复重金属污染的土壤存在一定前景。

建议农业相关部门应加强对农业环境监控力度,严格控制工业“三废”和生活垃圾对农业用地的污染,时刻关注农田土壤环境质量变化,进而控制农产品质量及受污染程度。同时农业推广系统等相关部门应提供更多针对性培训,如化肥和农药的合理使用等,在农户中持续有效的推进无公害农产品生产,尽量减少农产品生产环节中的污染,更多促进有机肥使用。而对于已经在不同程度上受到重金属元素污染的农业用地,要大力采取可行性措施,以减少因土地污染而造成的农产品污染。

参考文献:

- [1] 国家环保总局. 中国环境保护 21 世纪议程[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1995.
- [2] 王晓蓉、郭红岩,林仁漳,等. 污染土壤修复中应关注的几个问题[J]. 农业环境科学学报,2006,25(2):277-280.
- [3] HJ/T332-2006 食用农产品产地环境质量评价标准[S].
- [4] 杨国义,罗薇,高家俊,等. 广东省典型区域蔬菜重金属含量特征与污染评价[J]. 土壤通报,2008,39(1):133-136.
- [5] 师荣光,周启星,刘凤枝,等. 天津郊区土壤-蔬菜系统中 Cd 的积累特征及污染风险[J]. 中国环境科学,2008,28(7):634-639.

Distribution Characteristics of Heavy Metals in Maize Plants and Their Cultivated Land

JIANG Miao,GAO Yi-na,XU Jing,GUO Shu-jie

(Harbin Determination Institute for Quality and Safety of Agricultural Products, Harbin 150070,China)

Abstract: In order to reasonably arrange the production of pollution-free agricultural products in Heilongjiang province,maize plants and their cultivated land samples were collected from some counties around Harbin city in the fall of 2015. Concentrations of As,Hg,Pb,Cr,Cd,Cu and Zn in the samples were determined and the risk assessment of heavy metal content in cultivated soil was carried out by using single pollution index method and N. L. Nemerow pollution index method respectively. The enrichment coefficient of different organs of maize was analyzed and some suggestions were given. The results showed that,the soil in the sampling area is basically safe and suitable for food production. The average enrichment coefficient of the seven heavy metal elements in the maize plant was Cd>Cu>Zn>Cr>Hg>As>Pb. The average enrichment coefficient of different organs of maize plants was root > straw > corn cob>niblet. Therefore,the accumulation of heavy metals had a certain correlation with the growth time,so it had a certain prospect to use maize to repair the soil contaminated by heavy metals.

Keywords: maize plants;cultivated land;heavy metal;enrichment coefficient