

# Cd 胁迫下 As 污染土壤对农作物生长及农产品安全性的影响

王新<sup>1</sup>, 贾永锋<sup>1</sup>, 姜若峤<sup>2</sup>

1. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 辽宁 沈阳 110016; 2. 沈阳农业大学食品科学与工程, 辽宁 沈阳 110161

**摘要:** 采用盆栽实验的方法研究了在 Cd 胁迫下 As 污染物对水稻(*Oryza sativa* L.)、大豆(*Glycine max* L.) 生长发育及重金属吸收积累的影响, As-Cd 污染土壤采用不同改性剂对农产品安全性的影响研究。研究结果表明: 单元素 As 处理与对照相比水稻株高降低了 10.3 cm、产量下降了 9.8%, 而大豆株高、产量分别增加了 6 cm、36.9%, 在实验设计污染物浓度范围内, As 对大豆生长发育有刺激作用。As-Cd 处理与对照相比水稻的株高、产量分别下降了 2.3 cm、1.75%, 而大豆株高、产量分别下降了 12 cm、5.6%, As-Cd 污染处理抑制了作物的生长发育; As-Cd 处理比单元素 As 处理其水稻籽实、茎叶、根中 As 含量分别多 4.2 倍、1.14 倍、1.7 倍, As-Cd 处理比单元素 As 处理大豆籽实、茎叶、根中 As 含量分别多 4.63 倍、2.82 倍、1.85 倍, Cd 元素的存在对水稻、大豆吸收 As 具有协同作用; 采用腐殖酸 4%、pH4 处理改性措施使土壤中有效态 As 含量降低, 降低了 As 对农作物的健康风险。

**关键词:** As-Cd 污染; 农作物; As 吸收; 农产品安全

**中图分类号:** X53

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2009) 06-2132-05

土壤环境中 As、Cd 污染所引起的不良生态效应已引起环境科学工作者的广泛关注。环境中的 As、Cd 可以通过自然风化和人类的生产活动进入土壤环境。自然土壤中 As 的背景值一般为 6 mg·kg<sup>-1</sup>[1], 未污染土壤 Cd 含量平均为 0.35 mg·kg<sup>-1</sup>[1]。通过矿山开采、冶炼等人类生产活动可不断地向土壤环境释放 As、Cd, Nriagu (1988) 认为[2], 全球每年向土壤中输入的 As 总量为 0.94×10<sup>8</sup> kg, 全球大约有数万个 As 污染点, 最高土壤 As 含量可达 26 500 mg·kg<sup>-1</sup>[3], 孟加拉和印度两国将有近 1 亿人生活在 As 污染区, 大面积的农田土壤因高 As 水灌溉遭到了污染[4,5]。在中国因土法采矿和私营企业炼 As 造成小范围 As 污染土壤问题相当突出, 在某些采矿点附近土壤 As 含量可高达 28 522 mg·kg<sup>-1</sup>[6], 我国已知有 10 个省市的 17 个地区土壤和作物出现不同程度的 As 污染[7]。据统计, 每年在世界范围内进入土壤的 Cd 总量为 2.2×10<sup>7</sup> kg (Dudka, 1999)[8], 1992 年我国约有 1.3 万 hm<sup>2</sup> 耕地受到 Cd 的污染, 涉及 11 个省市的 25 个地区[9]。土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一, 也是人类生态环境的重要组成部分。随着国家经济的快速发展, 加速了污染物向环境的释放, 土壤成为污染物环境迁移过程中的一个重要源和汇。当土壤遭受 As、Cd 污染可直接导致土壤退化, 生产力下降, 而且污染物可以通过食物链进入人体, 增加了对人体健康的污染风险。

在 As 污染土壤上, 以往更多地是关注 As 对植

物生长发育及污染危害的影响及水稻 As 污染的健康风险研究[10-13], 而在草甸棕壤上 Cd 胁迫下土壤 As 对作物的生长发育及毒害的研究甚少, 因此本文采用盆栽实验的方法, 研究了 As 污染土壤在 Cd 胁迫下不同农作物水稻、大豆对 As 吸收和积累的影响; Cd 元素的存在对 As 在土壤-植物系统迁移积累的影响; 采用不同改性措施对重金属污染土壤的风险分析, 本研究为重金属污染土壤对农作物生长发育的影响及农产品安全分析提供了科学依据。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 供试作物

选择北方具有代表性的水、旱两种耕作方式下栽种的农作物大豆 (铁丰 24<sup>#</sup>) 和水稻 (241) 开展实验研究。

### 1.2 供试污染物

供试污染物选择 As、Cd 两种元素, 污染物的浓度设计以接近国内外土壤环境质量标准为依据 (Cd 含量水平的设计依据以二级土壤环境质量标准 0.3 mg·kg<sup>-1</sup> 的 5 倍为污染胁迫浓度, As 含量水平的设计依据以二级土壤环境质量标准 30 mg·kg<sup>-1</sup> 的 1.5 倍为土壤浓度), 污染物的含量水平见表 1。

表 1 供试污染物

Table 1	Combined pollutants concentration	mg·kg <sup>-1</sup>
污染物	污染物含量水平	
As(Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> )	45	
Cd (CdCl <sub>2</sub> )	1.5	

**基金项目:** 中国科学院百人计划项目(C15BBR0501); 国家自然科学基金项目 (40773076); 中国科学院开放实验室基金项目

**作者简介:** 王新 (1961 年生), 女, 副研究员, 主要从事重金属污染生态研究。通讯联系人, E-mail: wangxin@iae.ac.cn

**收稿日期:** 2009-09-15

表 2 盆栽土壤理化性质及土壤重金属背景含量

Table 2 Basic physical and chemical property and heavy metals contents in pot soil

pH	有机质含量/(g·kg <sup>-1</sup> )	CEC m.e/100 g 土	机械组成/%			重金属背景含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
			砂粒	粉粒	粘粒	As	Cd
6.4	17.8	23.7	25.4	47.7	26.9	10.4	0.13

### 1.3 盆栽土壤的制备

采集沈阳生态实验站(位于沈阳近郊)表层土壤样品(土壤类型为草甸棕壤,土壤理化性质见表 2),将土壤自然风干,压碎,剔除根系,过 2 mm 筛,而后称取 2.5 kg 土壤与设计不同含量水平的 As、Cd 污染物充分混合搅拌均匀,同时分别添加 1.0 g·kg<sup>-1</sup> 尿素和钾肥,装入能容纳 3.0 kg 土重实验用陶瓷盆中,待平衡两周后,栽种大豆和水稻。

### 1.4 盆栽实验设计

盆栽实验选择两种作物(水稻,大豆)及两种重金属元素(As, Cd),重金属对作物生长发育及吸收积累的盆栽实验共设三种处理:对照、As 处理、As-Cd 处理(Cd 胁迫 As 污染处理)。不同改性措施对作物吸收重金属影响实验共设 5 种处理:As-Cd 污染处理;As-Cd + 石灰 1.5 g·kg<sup>-1</sup>;As-Cd + 石灰 3.0 g·kg<sup>-1</sup>;As-Cd + 腐殖酸 2%;As-Cd + 腐殖酸 4%;As-Cd + 酸 pH5.0;As-Cd + 酸 pH4.0。水稻每盆栽种 3 穴,每穴 5 株,每个处理重复 3 次,水稻全生育期保持在淹水条件下,直到水稻完全成熟。大豆每盆栽种 8 粒,最后定苗 4 株,且每个处理重复 3 次。

### 1.5 分析测定方法

土壤样品 As 分析采用 1:1 的 HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (V/V) 进行消化,消煮液定容到 10 ml 的比色管中,采用氢化物发生-原子荧光吸收光谱仪(AFS-2202,北京科创海光公司)测定土壤样品中的 As 浓度<sup>[14]</sup>。

植物样品 As 的分析采用 HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为 16:1 比例(V/V)对样品进行消煮,消煮液定容至 25 ml 比色管中,用氢化物发生-原子荧光吸收光谱(AFS-2202,北京科创海光公司)测定植物样品中的 As 浓度<sup>[15]</sup>。

为了保证土壤、植物样品分析数据的准确可靠,测定过程中采用土壤标准物质(GBW07408)、植物标准物质(GBW07604)进行质量控制。分析过程中加入平行样,平行样的数量占总样品量的 20%,平行样分析结果的相对偏差均小于 10%。所获得的实验数据采用 SPSS11.0 进行统计分析。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 Cd 胁迫下 As 对作物生长发育的影响

As 对植物的危害主要是阻碍植株体内水分的运行,影响植物对水分和养分的吸收。As 能通过影响磷的代谢使植物生长发育受到抑制并造成叶绿

素的破坏。通过水稻、大豆盆栽实验观察单元素 As 及 Cd 胁迫下 As 对作物生长发育的影响(参见图 1-2)。

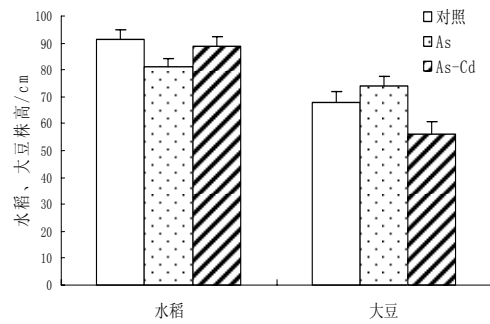


图 1 As、As-Cd 不同处理对水稻、大豆株高的影响

Fig.1 Rice and soybean plant height in As, As-Cd treatment

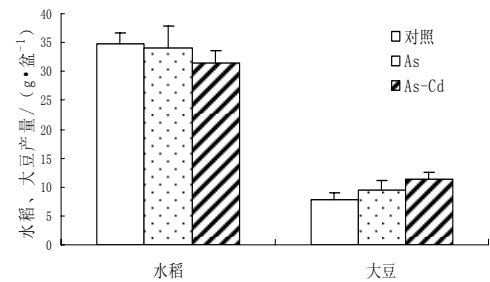


图 2 As、As-Cd 处理对水稻、大豆产量的影响

Fig.2 Rice and soybean plant yield in As, As-Cd treatment

由图 1、2 直观显示,单元素 As 处理水稻株高、产量与对照相比分别下降了 10.3 cm、9.8%。As-Cd 复合处理,水稻株高、产量与对照相比分别下降了 2.3 cm、1.75%。水稻单元素 As 处理的毒性要大于 As-Cd 污染共同作用的毒性,这主要是由于在水田土壤环境条件下,土壤呈现出还原状态,土壤中的 As 被还原成 As(III),As(III)比 As(V)易溶解,从而使部分固定的 As 获得释放进入到土壤溶液,且 As(III)的毒性要大于 As(V)的毒性,大大增加了植物 As 的毒性,因此在水田土壤环境条件下 As 抑制了水稻的生长发育,减少了作物的产量。而 As-Cd 处理时,在水田土壤还原条件下 Cd 的活性和毒性降低,同时 Cd 的存在抑制了 As 的毒性,As-Cd 处理水稻生长要好于单元素 As 处理的生长。本实验设计的 Cd 浓度,降低了 As 对农作物的污染风险。

单元素 As 处理大豆株高、产量与对照相比分

别增加了 6 cm、36.69%，这主要是由于在旱田土壤环境条件下，As 主要以 As(V) 存在，且 As(V) 的毒性要小于 As(III) 的毒性，同时一定浓度范围内 As 对大豆生长具有刺激作用。As-Cd 处理株高、产量与对照相比下降了 12 cm、5.6%，As-Cd 处理对大豆生长的抑制要大于单元素 As 的抑制，由于 Cd 元素在旱田土壤条件下以氧化状态为主，Cd 的活性和毒性要比水田土壤环境条件下的强，因此 As-Cd 作用的毒性大于单元素 As 的毒性，因此在旱田土壤条件下，不同处理对农作物大豆食品安全的风险的大小依次为 As-Cd 处理>单元素 As 处理。

### 2.2 不同处理水稻、大豆体内重金属吸收积累及分布特性

陆地植物对营养元素的吸收主要是通过植物根部从土壤中摄取，与此同时一些有毒有害的重金属元素也会通过土壤进入到植物体内。在重金属 As、Cd 污染土壤上，As、Cd 可由土壤进入水稻、大豆体内，而进入作物体内的重金属进行再分配，本实验中重金属在水稻、大豆体内的再分配结果见图 3、4。

由图 3、图 4 结果显示，水稻、大豆不同部位重金属吸收量大小依次为根>茎叶>籽实。As-Cd

处理水稻籽实、茎叶、根中 As 含量比单元素 As 处理籽实、茎叶、根中 As 含量分别多 4.2 倍、1.14 倍、1.7 倍。As-Cd 处理大豆籽实、茎叶、根中 As 含量分别比单元素 As 处理籽实、茎叶、根 As 含量多 4.63 倍、2.82 倍、1.85 倍，由此说明 Cd 元素的存在促进了农作物水稻、大豆对 As 的吸收，Cd 对 As 的吸收具有协同效应。Cd 的存在增大了 As 对农作物污染风险。

图 3、图 4 两种作物对 As 吸收结果表明，水稻体内 As 的吸收量要大于大豆体内 As 的吸收量，单元素 As 处理，水稻根系、茎叶、籽实 As 含量分别是大豆根、茎叶、籽实 As 含量的 8.64、4.29、2.71 倍，As-Cd 处理水稻根、茎叶、籽实 As 含量分别是大豆根、茎叶、籽实 As 含量的 7.91、1.69、2.46 倍。在水田淹水还原条件下，As(III) 的迁移能力强，As 不断地被水稻根系所吸收，并向地上部迁移并积累在水稻籽实中。

### 3 Cd 胁迫下 As 污染土壤采用不同改性措施对土壤、农作物污染风险分析

本文通过不同改性剂施入土壤后，探讨 Cd 胁迫下 As 污染物对土壤及农作物的风险分析。实验中选用的改性剂有石灰、酸、腐殖酸，土壤改性剂的施入，可以改变土壤中重金属的活性、稳定性和生物有效性，进而改变重金属在土壤及农产品中的污染风险。不同的改性剂对农作物吸收 As 的影响见图 5。

由图 5 结果显示，水稻籽实中的 As 含量在 0.34~0.56 mg·kg<sup>-1</sup> 范围内，水稻籽实 As 含量已超过了粮食卫生标准(GB2715-2005)大米的限量值 0.15 mg·kg<sup>-1</sup>，而大豆籽实中的 As 含量在 0.11~0.19

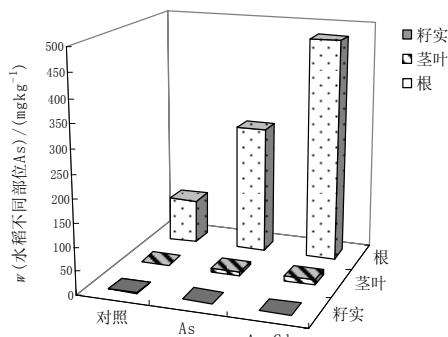


图 3 水稻体内不同处理重金属含量分布状况

Fig.3 Heavy metal content in rice plant with different treatment

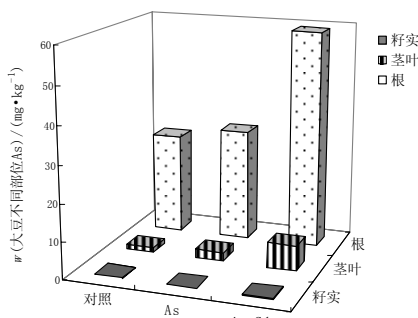


图 4 大豆体内不同处理重金属含量分布状况

Fig.4 Heavy metal content in soybean plant with different treatment

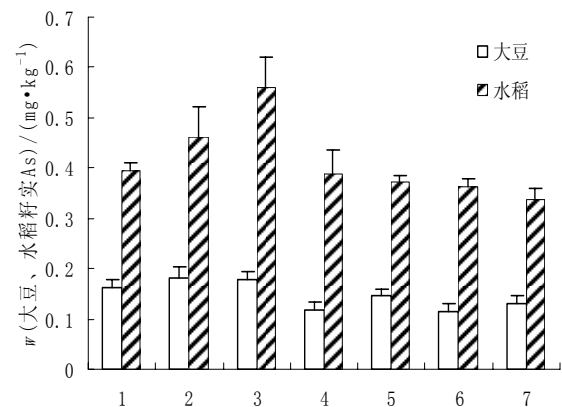


图 5 不同改性剂处理水稻、大豆籽实中 As 含量变化

Fig.5 Heavy metal content in grain of soybean and rice plant with different modifier treatment

1 As-Cd 处理, 2 As-Cd + 石灰 1.5 g·kg<sup>-1</sup>, 3 As-Cd + 石灰 3.0 g·kg<sup>-1</sup>, 4 As-Cd + 腐殖酸 2%, 5 As-Cd + 腐殖酸 4%, 6 As-Cd + 酸 pH5.0, 7 As-Cd + 酸 pH4.0

mg·kg<sup>-1</sup> 范围内, 大豆籽实 As 含量均没有超过粮食卫生标准的限量值 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>。污染物 As-Cd 处理在设计含量范围内, 水稻籽实中的 As 含量已超过食品卫生标准, 水稻籽实已出现 As 污染, 存在明显的食品健康风险。采用 As-Cd + 石灰 1.5 g·kg<sup>-1</sup>、3.0 g·kg<sup>-1</sup> 改性剂处理水稻籽实中的 As 含量分别比 As-Cd 处理增加了 20.3%、40.35%, 大豆分别增加了 11.73%、9.88%, 这主要是由于采用石灰处理后栽种水稻的土壤 pH 由原来的 6.4 上升到 7.46, 栽种大豆的土壤由原来的 6.4 上升到 6.72~7.42。pH 是影响土壤 As 解吸的重要因素, 土壤 pH 的升高, 其负电荷随之增加, 被土壤吸持的 As 就减少, 解吸的 As 就增加, 使土壤溶液中可溶性 As 量显著增加, 致使实验中土壤有效态 As 含量从原来的 1.9 mg·kg<sup>-1</sup> 上升到 9.9 mg·kg<sup>-1</sup>, 土壤有效态 As 含量增加, 作物体内积累的 As 含量增加, 加大了土壤 As 的污染风险及农作物的食品安全风险。

水稻和大豆采用酸处理及腐殖酸处理其作物体内的 As 含量降低, 水稻籽实 pH5.0、4.0 酸处理与对照相比 As 含量分别下降了 14.29%、7.52%, 而腐殖酸处理 2%、4% 水稻籽实 As 含量分别下降了 2.25%、6.52%。大豆籽实腐殖酸 2%、4% 处理与对照相比籽实 As 含量分别下降了 26.54%、9.16%, 大豆籽实酸处理 pH4.0、5.0 与对照相比分别下降了 27.16%、20.99%, 这一方面是由于采用腐殖酸处理后土壤的 pH 有所下降, 由原来的 6.4 降低到 5.06~5.53, 另一方面采用酸及腐殖酸处理使土壤中 As 有效态含量由原来的 7.77 降到 4.4 mg·kg<sup>-1</sup>。采用酸和腐殖酸处理降低了土壤中有效态 As 含量, 减少了土壤中 As 的移动性, 进而减少了 As 向植物体内的迁移, 因此本实验中采用酸及腐殖酸处理后降低了 As 在土壤中的污染风险及农作物中的健康风险。

#### 4 结论

(1) 单元素 As 处理, 水稻株高、产量与对照相比分别下降了 10.3 cm、9.8%, As-Cd 处理, 水稻株高、产量与对照相比分别下降了 2.3 cm、1.75%, 不同处理对水稻毒性的大小依次为单元素 As 处理>As-Cd 处理。单元素 As 处理大豆株高、产量与对照相比分别增加了 6 cm、36.69%, As-Cd 处理株高、产量下降了 12 cm、5.6%, 不同处理对大豆生长发育的毒性大小依次为 As-Cd 处理>单元素 As 处理。单元素 As 处理, 水稻受污染危害的程度要大于大豆。As-Cd 处理, 大豆受污染危害的程度要大于水稻。As、Cd 具有交互、协同、拮抗作用, Cd 的存在加大了 As 对大豆生长发育的抑制, 对水稻而言, Cd 的存在抑制了 As 对水稻的生长发育。

(2) 水稻体内籽实、茎叶、根 As 含量 As-Cd 处理比单元素 As 处理分别多 4.2 倍、1.14 倍、1.7 倍。大豆体内籽实、茎叶、根 As 含量 As-Cd 处理比单元素 As 处理分别多 4.63 倍、2.82 倍、1.85 倍, Cd 元素的存在促进了水稻、大豆对 As 的吸收, Cd 对 As 的吸收具有协同效应。

(3) 采用腐殖酸 2% 或 pH4.0 处理后, 使土壤有效态 As 含量降低, 更多的 As 被吸附固定在土壤胶体上, 降低了 As 的污染风险。而水稻采用石灰 1.5 g·kg<sup>-1</sup> 处理后, 土壤中有有效态 As 含量增加, 其向作物体内迁移的 As 含量增加, 土壤中有更多的 As 迁移进入植物体内, 加大了 As 对农作物的污染风险, 因此采用添加腐殖酸或降低土壤 pH 值的改性措施有利于降低土壤及作物的 As 污染风险。

#### 参考文献:

- [1] BOWEN H J M. Environmental Chemistry of the Element[M]. London: Academic Press, 1979, 176-180.
- [2] NRIAGU J O, PACYNA J M. Quantitative assessment of world wide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. Nature, 1988, 333: 134-139.
- [3] HINGSTION J A, COLLINS C D, MURPHY R J, et al. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review[J]. Environment Pollution, 2001, 111(1): 53-66.
- [4] MEHARG A A, RAHMAN M M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(2): 229-234.
- [5] ROYCHOWDHURY T, UCHINO T, TOKUNAGA H, et al. Arsenic and other heavy metals in soils from an arsenic affected area of west Bengal, India[J]. Chemosphere, 2002, 49(6): 605-618.
- [6] LIAO X Y, CHEN T B, LEI Z C, et al. Root distributions and element accumulations of Chinese brake (*Pteris vittata* L.) from As-contaminated soils[J]. Plant and soil, 2004, 261(1-2): 109-116.
- [7] DEBA P S S. Arsenic poisoning in West Bengal[J]. Science, 1996, 274: 1285-1289.
- [8] DUDKA S, MILLR W P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human Chain[J]. J Environ Sci and Health, 1999B, 84(4): 681-708.
- [9] 张从, 夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000: 1-42.  
ZHANG Cong, XIA Lijiang. Bioremediation Technology of Polluted Soil[M]. Beijing, Chinese Environmental Sciences Press, 2000: 1-42.
- [10] 常思敏, 马新明, 蒋媛媛, 等. 土壤砷污染及其对作物的毒害研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(2): 161-166, 186.  
CHANG Simin, MA Xinming, JIANG Yuanyuan, et al. Research progress on arsenic contamination in soils and arsenic toxicity in crops[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2005, 39(2): 161-166, 186.
- [11] 刘志彦, 杨俊兴, 陈桂珠, 等. 砷污染土壤对不同品种水稻生长的影响[J]. 生态环境, 2007, 16(6): 1700-1704.  
LIU Zhiyan, YANG Junxing, CHEN Guizhu, et al. Influence of arsenic

- in soil on the growth of different rice(*Oryza sativa* L.) varieties[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(6): 1700-1704.
- [12] 段桂兰, 王利红, 陈玉, 等. 水稻砷污染健康风险与砷代谢机制的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 430-435.
- DUAN Guilan, WANG Lihong, CHEN Yu, et al. Health risk from consumption of rice with elevated arsenic and studies of arsenic metabolism in rice plants[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 430-435.
- [13] 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. 生态学报, 2004, 24(4): 711-717.
- CAI Baosong, CHEN Tongbin, LIAO Xiaoyong, et al. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hunan Province[J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(4): 711-717.
- [14] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25: 117-122.
- CHEN Tongbin, ZHENG Yuanming, CHEN Huang, et al. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing[J]. Environmental Science, 2004, 25: 117-122.
- [15] GB/T 5009. 11-2003. 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会, 2003.
- GB/T 5009. 11-2003. Determination of Total Arsenic and Abio-Arsenic in Food[S]. Standardization Administration of the People's Republic of China, 2003.

## Effects of As pollutant in soil on crop growth and safety of agricultural products under Cd stress

WANG Xin<sup>1\*</sup>, JIA Yongfeng<sup>1</sup>, JIANG Ruoqiao<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Terrestrial Ecosystems Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016, China;

2. Shenyang Agriculture University, Food Science and Engineering, Shenyang 110161, China

**Abstract:** Pot experiments of rice and soybean plants have been conducted to study the effects of As pollutant under Cd stress on the growth of crops, the absorption of As and the safety of agricultural products of different modifier in As-Cd polluted soils. The results showed that in single As treatment rice plant decreased in height and yield by 10.3 cm and 9.8% respectively compared with control; soybean plant decreased in height and yield by 12 cm and 5.6% respectively compared with control. It is thus evident that As-Cd treatment inhibits the growth and development of the plants. In As-Cd treatment the As contents in root, stalk with leave, grain of rice plant exceeded those of single As treatment by factors of 4.2, 1.14 and 1.7 respectively; the As contents in grain, stalk with leave, root of soybean plant exceeded those of single As treatment by factors of 4.63, 2.82 and 1.85 respectively. For the soybean and rice plants the Cd promote As absorption synergistically. The available fraction of As content in soil was decreased in the treatment of 2% of humic acid, humic acid and acid treatment (soil acidity adjusted to pH 4) could decrease As health risk for crops.

**Key words:** As-Cd pollution; crops; As absorption; safety of agricultural products