

重金属 Cd 在树仔菜-土壤系统中的富集迁移及安全阈值研究

范琼, 冯剑, 邹冬梅, 酒元达, 苏初连, 吴小芳, 吴彬, 赵敏

(中国热带农业科学院分析测试中心·海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室·农业农村部亚热带果品蔬菜质量安全控制重点实验室 海口 571101)

摘要: 为建立树仔菜产地土壤的镉(Cd)安全阈值, 保障树仔菜安全生产, 通过盆栽试验分析树仔菜在不同 Cd 浓度土壤下对 Cd 的富集迁移规律, 利用相关性分析和多元线性回归分析等方法研究树仔菜 Cd 迁移积累的关键环境制约因子, 建立树仔菜可食部位与土壤 Cd 总量的模型, 推导出树仔菜土壤的 Cd 安全阈值。结果表明, 树仔菜的积累系数大于 1, 当土壤 Cd 浓度(w , 后同) $<0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 树仔菜各部位积累表现为叶>茎>根>嫩梢, 迁移系数大小为 $\text{TF}_2 > \text{TF}_3 > \text{TF}_1 > \text{TF}_4$; 当 Cd 浓度为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 树仔菜各部位积累顺序为根>叶>茎>嫩梢; Cd 浓度 $\geq 0.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 树仔菜各部位迁移系数顺序为 $\text{TF}_1 > \text{TF}_3 > \text{TF}_2 > \text{TF}_4$, 说明树仔菜是一种易富集土壤 Cd 的蔬菜。但随着土壤 Cd 浓度增加, Cd 从根部和茎部向叶子迁移能力逐渐下降, 在根部富集较多。除了土壤 Cd 总量的影响外, 土壤 pH 值和 Cd 有效态含量是影响树仔菜 Cd 积累的关键因子; 通过树仔菜可食部位的 Cd 含量与土壤 Cd 总量构建回归模型推导出树仔菜土壤 Cd 安全阈值为 $0.087 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远低于现行标准, 为树仔菜安全种植和风险管控提供了理论依据。

关键词: 树仔菜; 镉; 富集; 迁移; 安全阈值

中图分类号: S636.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-2871(2022)11-086-07

Accumulation and transformation of heavy metal Cadmium in *Sauropus androgynus*-soil system and its safety thresholds

FAN Qiong, FENG Jian, ZOU Dongmei, JIU Yuanda, SU Chulian, WU Xiaofang, WU Bin, ZHAO Min
(Analysis and Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences/Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables/Key Laboratory of Quality and Safety Control for Subtropical Fruit and Vegetable, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Haikou 571101, Hainan, China)

Abstract: To build the Cd safety threshold of *Sauropus androgynus* soil and ensure its safe production, in this study a pot experiment with different Cd concentration were used to analyze regularities of Cd accumulation and migration of *Sauropus androgynus*. Correlation analysis and multiple linear regression analysis were used to study the key environmental constraints of Cd accumulation and migration. Cd safety thresholds were calculated by the regression models between the Cd concentration in edible parts of *S. androgynus* and soils. The results indicated the accumulation coefficient of *S. androgynus* was greater than 1, when the soil Cd concentration was less than $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the accumulation of *S. androgynus* in various parts showed as follows: leaf>stem>root>tender shoot, Cd transformation coefficients of *S. androgynus* was $\text{TF}_2 > \text{TF}_3 > \text{TF}_1 > \text{TF}_4$, when Cd concentration was $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the accumulation order of each part of *S. androgynus* was root>leaf>stem>tender shoot. When Cd concentration $> 0.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the order of Cd transformation coefficients was $\text{TF}_1 > \text{TF}_3 > \text{TF}_2 > \text{TF}_4$, indicating that *S. androgynus* is a kind of vegetable that is easy to accumulate soil Cd. However, with the increase of soil Cd concentration, the ability of Cd migration from roots and stems to leaves gradually decreased, and it was more accumulated in roots. Expect for soil Cd content, the soil pH value and available Cd content were the key factors affecting Cd accumulation in *S. androgynus*. The Cd content of *S. androgynus* and soil Cd content build the regression

收稿日期: 2022-01-26; 修回日期: 2022-08-18

基金项目: 海南省自然科学基金(320QN301); 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室开放课题(KFKT2021001); 五指山市生态科技特派员项目(WZSKTPXM2021006)

作者简介: 范琼, 女, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全研究。E-mail: joanhee@126.com

通信作者: 赵敏, 女, 副研究员, 主要从事土壤改良和产地环境控制研究。E-mail: zmhb313@163.com

analysis method, which was used to calculate the safety threshold of Cd in soil were $0.087 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was far lower than the current standard. The results provided a theoretical basis for the safe planting and risk control of *S. androgynus*.

Key words: *Sauropus androgynus*; Cadmium; Accumulation; Transformation; Safety threshold

镉(Cd)是广泛存在于环境中的毒性较大的重金属之一,Cd在土壤-植物系统中相对移动较强且易被农作物吸收,Cd在植株内累积后会干扰正常的细胞功能和代谢,造成一系列不良反应,如生长迟缓、中断植物水分关系、抑制光合作用、抑制部分酶的合成、造成游离自由基的形成和各级超微结构的改变,严重影响作物的品质和产量^[1-3]。尤其是作物中过量Cd积累后,作物中可食用组织的Cd会转移到食物链,虽然人体摄入Cd后的吸收量只有3%~5%,但由于Cd的生物半衰期很长,在人体肾脏和肝脏中能够有效保留10~30年,Cd的长期暴露会导致人体许多疾病,如肾功能不全、骨质疏松症甚至癌症等,严重威胁了食品安全和人体健康^[4-6]。

树仔菜(*Sauropus androgynus* L. Merr.)为大戟科守宫木属植物,又名守宫木,别名天绿香、泰国枸杞、五指山野菜等^[7]。在我国海南、云南、广东、广西、福建和台湾等地栽培或者野生^[8]。树仔菜色泽翠绿、口感清香嫩脆、野味浓香、独具风味,且树仔菜营养价值高,含有丰富的蛋白质、维生素、钙、铁等元素^[9-10]。树仔菜四季均可采收,耐旱、生命周期长,栽培过程中几乎无病虫害,无需农药防治,具有天然野生的特点,是最具有特色的海南野菜之一^[7]。但是,2005年华南农业大学报道树仔菜含有超出国家标准4倍的重金属Cd,随后有不少研究表明树仔菜比其他蔬菜确实更容易富集Cd^[8]。李永忠等^[11]研究表明,树仔菜的Cd含量显著高于其他蔬菜的Cd含量;杨奕等^[8]研究表明,树仔菜土壤Cd含量在国家标准限定值范围内,但树仔菜的地上部比其他蔬菜更容易富集Cd、Zn、Cu 3种重金属。由此可见,树仔菜比其他蔬菜更易富集土壤中Cd,因此采用与其他蔬菜同样的重金属安全阈值指导树仔菜种植不是很准确。近年来,有不少研究者针对不同作物种植系统进行土壤重金属安全阈值的推导。穆德苗等^[12]推导出适合绝大部分蔬菜种植的西南地区产地土壤Pb安全阈值为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;孟媛等^[13]研究出7种叶类蔬菜土壤Cd和As安全临界值分别为0.33~17.11、62.31~105.06 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。目前对土壤重金属安全阈值的研究越来越全面,推导土壤重金属安全阈值要综合考虑作物种类、品种、土壤类型、重金属总量及有

效态含量等因素^[14-16]。因此,研究Cd在树仔菜-土壤中的迁移积累规律,建立树仔菜安全种植的土壤Cd安全阈值,是保障树仔菜安全生产的一道重要屏障。

笔者通过人工添加不同浓度的Cd进行树仔菜土壤盆栽试验,研究树仔菜不同部位对Cd的富集迁移规律,利用相关性分析和多元线性回归分析等方法研究Cd积累迁移的关键制约环境因子,根据GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[17]中根茎类蔬菜Cd含量限值($0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),推导出树仔菜安全生产的产地土壤Cd安全阈值,为树仔菜的安全生产及农田土壤Cd环境质量标准的细化提供理论支撑和参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤:盆栽试验用土壤采自海南省五指山市畅好乡树仔菜基地土壤(0~20 cm),土壤类型为红砂壤土。供试作物:海南五指山市广泛栽培的马来西亚品种树仔菜,由五指山市汇通农业综合开发有限公司提供幼苗,选择苗龄40 d左右、大小均匀、无病虫害、无损伤的幼苗进行盆栽试验。

主要试剂:高纯液氩(99.999%)、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 镉标准溶液[坛墨质检标准物质中心,编号GBM(E)082822],重铬酸钾和硫酸亚铁均为分析纯,其他试剂均为优级纯。仪器与设备:植物粉碎机(飞利浦电子公司)、水浴恒温振荡器(SHZ-B,常州诺基仪器有限公司)、热风循环式烘箱(FD53,德国Binder宾得公司)、离心机(上海安亭科学仪器厂)、电子天平[AE200,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]、pH计(FE20实验室pH计,METTLER TOLEDO公司)、凯氏定氮仪(Kjeltec 8420,FOSS公司)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP Mass Spectrometer NexION 300X,美国PerkinElmer公司)。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 在温室大棚内开展盆栽试验,试验地点为海南省海口市中国热带农业科学院,试验时间为2020年8—12月,试验盆为内径17.5 cm、高16 cm的塑料花盆,选用体积比为1:1的红壤土和椰糠混合土样作为盆栽土壤,每盆3 kg土壤。盆

栽土基本理化性质如下:pH值5.2、有机质含量(OMC)(w ,后同)73.8 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、阳离子交换量(CEC)9.2 $\text{cmol}^{(+)} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、碱解氮含量103.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、速效钾含量1.33 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、有效磷含量59.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、交换性钙含量20.7 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、交换性镁含量1.90 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、重金属Cd含量0.10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、锌(Zn)42.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

Cd胁迫的外源Cd浓度设定为0.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水平1)、0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水平2)、0.60 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水平3)、1.50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水平4)、3.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水平5),含量范围在中国土壤环境报告中被认为是实际存在的^[18]。计算配置相应浓度所需试剂质量和土壤60%田间持水量所需水量,采用喷雾的方式将CdCl₂水溶液分别以5个浓度梯度均匀喷洒至土壤中,用扎

有细孔的保鲜膜盖住瓶口,在室温下老化两周,期间采用称质量法补充丢失的水分,老化平衡后取少量样品测定重金属总量和重金属有效态含量,重金属实际浓度以老化平衡后为准(表1)。老化平衡后施入质量比为15:15:15的复合肥(1.25 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),1周后移栽树仔菜苗,每盆种植1株,种树仔菜的处理为试验组,不种树仔菜的处理为对照组,试验组和对照组各5个水平,每个水平各3株,试验进行3次重复。种植4个月后收获,分别采集土壤和植物样品,其中土壤样品经自然风干、磨细,分别过60目和100目筛,保存待测;植物样品洗净后,分成根、茎、叶、可食用部位嫩梢(茎顶部前10 cm)4个部分,在60℃烘24 h后,称量其干质量,再粉碎后备用。

1.2.2 测定方法 采用去离子水按照 $V_{\text{水}}:V_{\text{土}}=2.5:$

表1 盆栽试验土壤Cd总量和有效态浓度

指标	浓度梯度				
	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5
$w(\text{Cd 总量})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.10±0.011	0.28±0.011	0.65±0.012	1.26±0.021	2.18±0.041
$w(\text{Cd 有效态})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.05±0.003	0.15±0.011	0.50±0.011	0.95±0.011	1.83±0.021

1 浸提后,用pH计测定土壤pH值;采用重铬酸钾容量法^[19]测定土壤OMC;采用标准HJ 889—2017中的三氯化六氨合钴浸提-分光光度法^[20]测定阳离子交换量(CEC);采用钼锑抗比色法^[21]测定土壤有效磷含量;采用蒸馏法^[22]测定土壤速效氮含量;采用1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵浸提-原子吸收分光光度法^[23]测定土壤速效钾含量,总镉含量采用湿法消解-电感耦合等离子体质谱仪测定^[24][土壤标准物质GBW07457(GSS28)和GBW07428(GSS14)为质控样品,植物标准物质以GBW10022(GSB13)和GBW10047(GSB25)为质控样品];土壤镉有效态采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)以 $V_{\text{土}}:V_{\text{液}}=1:5$ 进行浸提,室温下振荡2 h后离心过滤,滤液采用电感耦合等离子体质谱仪测定[标准物质GBW07416a(ASA-5a)为质控样品]。

1.3 数据处理及分析

1.3.1 数据分析 使用Excel 2007进行作图,采用SPSS22.0软件进行数据的相关性分析和逐步回归分析,Spearman相关性分析用来评估土壤属性与重金属含量在蔬菜中的相关性。

1.3.2 富集系数计算 富集系数(BCF)反映重金属从土壤向树仔菜转移的有效系数,是植物上部重金属含量和土壤中重金属含量的比值,也是评价树仔

菜从土壤中吸收重金属能力的指标之一^[25]。

$$BCF_{\text{Total}}=C_{\text{plant}}/C_{\text{total}} \quad (1)$$

式(1)中, BCF_{Total} 表示重金属全量在树仔菜中的富集系数; C_{plant} 为地上部植物中重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{total} 为土壤中金属元素的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

1.3.3 转运系数计算 转运系数(TF)是指重金属从植物某组织通过植物生长转运的方式在植物其他部位积累的有效系数^[25]。

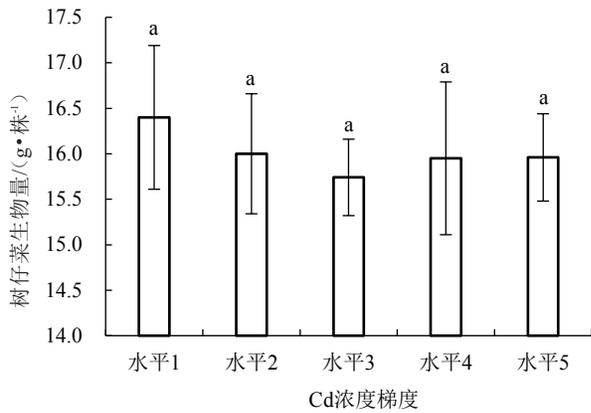
$$TF=C_i/C_j \quad (2)$$

式(2)中TF为生物转运系数, C_i 为树仔菜某组织部位中重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_j 为树仔菜其他组织部位中重金属的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

2 结果与分析

2.1 不同Cd浓度土壤对树仔菜生物量的影响

由图1可以看出,土壤镉浓度5个处理水平下树仔菜的生物量分别为16.40、16.00、15.74、15.95、15.96 $\text{g} \cdot \text{株}^{-1}$,各处理间差异不显著,说明土壤中Cd含量为0.10~2.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 对树仔菜的生长影响不显著,即使Cd含量为2.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超过土壤Cd的风险筛选值(0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的情况下,树仔菜的生长表现仍没有显著差异,说明了树仔菜对重金属Cd具有一定的抗逆性。



注: 不同小写字母表示不同处理间在 0.05 水平差异显著。

图1 Cd胁迫下树仔菜的生物量

2.2 树仔菜土壤在 Cd 胁迫下理化性质和 Cd 含量变化特征

从表 2 中可以看出,树仔菜土壤 Cd 胁迫 4 个月,与表 1 结果相比,对照组的 5 个 Cd 胁迫浓度水平的土壤 Cd 总量虽然下降(水平 5 除外),但是有效态 Cd 含量均增加了,表明经过农艺措施后土壤的 Cd 活性增强;而试验组土壤 Cd 总量和有效态含量均有所下降,土壤 Cd 总量分别下降了

20.00%、39.29%、27.69%、23.02%、1.83%,Cd 有效态含量下降率分别为 20.00%、46.67%、16.0%、5.26%、25.14%,这可能与树仔菜吸收了土壤中的 Cd 有关。试验组中,随着土壤中 Cd 浓度的增加,土壤 pH 值和 CEC 总体呈先下降再上升再下降趋势,OMC 总体呈现了增加趋势,与水平 1 相比,水平 5 的土壤 pH 和 CEC 分别下降了 6.33%和 14.42%,有机质含量显著增加了 39.94%,而对照组各水平之间土壤 pH 值和有机质含量差异不显著。从植株 Cd 总量可以看出,随着土壤中 Cd 浓度的增加,树仔菜中 Cd 含量也逐渐增加,并且超过了土壤中 Cd 含量,水平 5 中树仔菜土壤 Cd 含量为 2.14 mg·kg⁻¹,有效态 Cd 含量为 1.37 mg·kg⁻¹时,树仔菜植株中总 Cd 含量达 69.45 mg·kg⁻¹,表明了树仔菜有富集土壤中 Cd 的特性。在土壤 Cd 水平 1 条件下树仔菜嫩梢 Cd 含量为 0.069 mg·kg⁻¹,未超过现行食品污染物限量标准(根茎类蔬菜 Cd≤0.1 mg·kg⁻¹),但是当土壤 Cd 浓度达到水平 2 后,树仔菜嫩梢 Cd 含量分别为 0.40、1.24、3.38、1.90 mg·kg⁻¹,均超过限量标准,表明了土壤 Cd 浓度较高时树仔菜嫩梢存在食用安全风险。

表 2 Cd 胁迫下树仔菜土壤理化性质和 Cd 含量

处理	pH 值	w(有机质)/(g·kg ⁻¹)	阳离子交换量/(cmol ⁽⁺⁾ ·kg ⁻¹)	w(土壤 Cd)/(mg·kg ⁻¹)	w(土壤 Cd 有效态)/(mg·kg ⁻¹)	w(植株 Cd)/(mg·kg ⁻¹)	w(嫩梢 Cd)/(mg·kg ⁻¹)
试验组	水平 1	7.11±0.151 a	50.90±0.311 c	11.37±0.402 a	0.08±0.004 e	0.04±0.002 e	2.63±0.033 e
	水平 2	6.84±0.072 b	52.79±1.483 c	11.33±0.123 a	0.17±0.005 d	0.08±0.007 d	5.22±0.052 d
	水平 3	6.76±0.091 b	57.59±1.022 b	10.07±0.124 b	0.47±0.031 c	0.42±0.033 c	15.96±0.132 c
	水平 4	6.83±0.041 b	57.93±1.522 b	10.27±0.651 b	0.97±0.032 b	0.90±0.041 b	37.77±0.052 b
	水平 5	6.66±0.052 c	71.23±0.711 a	9.73±0.211 b	2.14±0.091 a	1.37±0.031 a	69.45±0.031 a
对照组	水平 1	6.99±0.141 a	54.41±0.092 c	11.61±0.103 a	0.08±0.004 e	0.07±0.004 e	0.069±0.004 e
	水平 2	7.14±0.111 a	54.19±0.031 c	10.89±0.094 b	0.27±0.022 d	0.20±0.014 d	0.400±0.013 d
	水平 3	6.98±0.122 a	54.11±0.222 c	11.01±0.204 b	0.49±0.022 c	0.54±0.006 c	1.240±0.014 c
	水平 4	6.99±0.153 a	54.61±0.551 c	10.02±0.071 c	0.99±0.052 b	0.96±0.006 b	3.380±0.022 a
	水平 5	6.96±0.151 a	55.00±0.142 c	10.03±0.071 c	2.29±0.023 a	1.84±0.002 a	1.900±0.024 b

注: 同列不同小写字母表示相同处理不同 Cd 浓度水平在 0.05 水平差异显著。

2.3 树仔菜各部位对 Cd 迁移和积累特征

由表 3 可知,当土壤中 Cd 浓度较低时(水平 1),树仔菜 Cd 主要积累在叶中,积累系数大小为叶>茎>根>嫩梢,但是当土壤 Cd 浓度升高至水平 2 后,积累系数大小顺序发生了改变,为根>叶>茎>嫩梢,表明树仔菜中的 Cd 主要集中在根部位。迁移系数包括了根转运到茎(TF1)、根转运到叶(TF2)、茎转运到叶(TF3)、根转运到嫩梢(TF4),当土壤 Cd 浓度在水平 1 时,树仔菜各部位对 Cd 的迁移系数为 TF2>TF3>TF1>TF4,随着土壤 Cd 浓度升高达到

水平 3 时,树仔菜各部位对 Cd 的迁移系数为 TF1>TF3>TF2>TF4,这说明随着 Cd 浓度的增加,Cd 从根部向叶子迁移系数能力下降,在根部富集较多。

2.4 土壤理化性质与树仔菜 Cd 迁移积累变化的关系

从表 4 可以看出,树仔菜各部位的 Cd 含量与种植土壤的 Cd 含量和 Cd 有效态含量均呈极显著正相关,表明 Cd 总量和有效态含量易于从土壤向树仔菜体内迁移转运。树仔菜中根和茎 Cd 含量与土壤 pH 呈极显著负相关,树仔菜中各部位 Cd 含量

表3 树仔菜各部位对Cd的积累系数和迁移系数

处理	积累系数 BCF				迁移系数 TF			
	根	茎	叶	嫩梢	根→茎 TF1	根→叶 TF2	茎→叶 TF3	根→嫩梢 TF4
水平 1	5.44±	7.40±	12.04±	0.89±	1.36±	2.22±	1.63±	0.16±
	0.321 cE	0.032 bE	0.432 aA	0.091 dD	0.072 cA	0.101 aA	0.062 bA	0.012 dC
水平 2	9.92±	8.59±	9.73±	2.34±	0.87±	0.98±	1.13±	0.24±
	0.301 aD	0.233 bD	0.041 aC	0.042 cC	0.022 cC	0.011 bB	0.012 aB	0.012 dB
水平 3	11.11±	10.55±	9.67±	2.64±	0.95±	0.87±	0.92±	0.24±
	0.902 aC	0.804 aC	0.671 bC	0.193 cB	0.012 aB	0.011 cC	0.013 bC	0.004 dB
水平 4	13.19±	11.94±	10.46±	3.49±	0.91±	0.79±	0.88±	0.26±
	0.453 aB	0.263 bB	0.322 cB	0.122 dA	0.013 aC	0.003 cD	0.012 bD	0.001 dA
水平 5	14.80±	13.41±	3.33 ±	0.89±	0.91±	0.22±	0.25±	0.06±
	0.444 aA	0.433 bA	0.113 cD	0.021 dD	0.004 aC	0.001 cE	0.001 bE	0.001 dD

注:不同小写字母表示树仔菜不同部位在 0.05 水平差异显著,不同大写字母表示不同处理间在 0.01 水平差异显著。

表4 土壤理化性质与树仔菜各部位Cd含量的相关性

指标	pH 值	CEC	OM	土壤 Cd 总量	土壤 Cd 有效态含量	Cd 根	Cd 茎	Cd 叶	Cd 嫩梢
pH 值	1.000	0.672**	-0.745**	-0.727**	-0.760**	-0.788**	-0.735**	-0.527*	-0.576*
CEC		1.000	-0.860**	-0.823**	-0.792**	-0.825**	-0.834**	-0.682**	-0.687**
OMC			1.000	0.966**	0.968**	0.971**	0.971**	0.861**	0.868**
土壤 Cd 总量				1.000	0.962**	0.953**	0.973**	0.868**	0.862**
土壤 Cd 有效态含量					1.000	0.979**	0.979**	0.864**	0.879**
Cd 根						1.000	0.964**	0.871**	0.875**
Cd 茎							1.000	0.882**	0.868**
Cd 叶								1.000	0.957**
Cd 嫩梢									1.000

注:**表示在 0.01 水平差异极显著,*表示 0.05 水平差异显著。

与土壤 CEC 呈极显著负相关,与 OMC 呈极显著正相关,说明土壤 pH 值和 OMC 以及阳离子交换量能够对 Cd 生物有效性及迁移积累产生影响。为进一步阐明土壤重金属 Cd 污染对树仔菜迁移积累的影响,探究土壤属性和树仔菜各部位中重金属 Cd 的关系,利用 SPSS22.0 逐步回归,拟合树仔菜各部位 Cd 含量及其富集系数与土壤理化性质(pH 值、OMC、CEC、土壤 Cd 含量、土壤 Cd 有效态含量),构建树仔菜各部位 Cd 及其富集系数的逐步回归方程。结果显示(表 5),树仔菜根和茎中的 Cd 含量与土壤中的 OMC 和 Cd 含量相关,相关系数 R² 均为

0.998,说明在土壤理化性质指标中,OMC 和土壤 Cd 含量是控制根和茎中 Cd 含量的重要影响因素。而叶和嫩梢中 Cd 含量主要受到土壤中 OMC、Cd 含量、Cd 有效态含量 3 个因子影响,逐步回归方程的确定系数 R² 分别为 0.983、0.975。树仔菜各部位 Cd 富集系数的逐步回归方程结果显示土壤 pH 是控制树仔菜各部位富集 Cd 的一个重要影响因素,此外,OMC 也是影响树仔菜根部 Cd 富集的主要因素之一,土壤 Cd 有效态含量是影响树仔菜茎、叶和嫩梢中的 Cd 富集的重要因素。由此可以看出,除了土壤 Cd 总量外,土壤中 pH 值以及 Cd 有

表5 树仔菜各部位 Cd 和 Cd 富集系数的逐步回归方程

回归方程	相关系数 R ²	P
Y(Cd-根)=4.836+16.347 Cd-0.116 OM	0.998	0.01
Y(Cd-茎)=4.736+14.801 Cd-0.110 OM	0.998	0.01
Y(Cd-叶)=-17.556+0.370 OM-7.027 Cd+9.825 Cd 有效态	0.983	0.01
Y(Cd-嫩梢)=-8.113+0.164 OM-2.7 Cd+3.036 Cd 有效态	0.975	0.01
Y(BCF-根)=61.385+0.229 OM-9.395 pH	0.939	0.01
Y(BCF-茎)=32.059+6.175 Cd 有效态-3.464 pH-1.912 Cd	0.977	0.01
Y(BCF-叶)=-19.434-8.921 Cd+9.067 Cd 有效态+4.413 pH	0.967	0.01
Y(BCF-嫩梢)=22.985+1.223 Cd 嫩梢-2.852 Cd 有效态-3.075 pH	0.950	0.01

效态含量也是影响 Cd 在树仔菜-土壤系统中积累迁移的重要因素。

2.5 树仔菜土壤生态安全阈值的推算

树仔菜主要食用的是嫩梢部位, 笔者的研究中, 树仔菜种植 4 个月后虽然可以采摘嫩梢部位, 但是整个植株仍处于生长发育的前期, 茎部依然娇嫩, 因此对树仔菜嫩梢和茎中 Cd 分别采用回归分析方法建立其与土壤 Cd 总量之间的线性、多项式、指数和对数等回归模型, 选择拟合相关系数 R^2 最大的方程, 确定为拟合最优方程(表 6), 根据 GB 2672-2017《食品中污染物限量》^[17]中规定的根茎类 Cd 限量值为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对应带入表 6 的回归方程中, 推导出树仔菜土壤中 Cd 总量的安全阈值。结果显示, 根据嫩梢和茎中的 Cd 含量推导的土壤安全阈值分别为 $0.087 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.086 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 二者之间差异不显著, 说明了回归模型能很好地预测树仔菜土壤 Cd 安全阈值。

表 6 树仔菜嫩梢和茎与土壤 Cd 总量的回归方程及安全阈值

树仔菜部位	Cd 重金属形态	回归方程	相关系数	安全阈值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
嫩梢	总量	$y = 0.5305x^{0.7873}$	0.8285	0.087 a
茎	总量	$y = 0.0727x + 0.0786$	0.9963	0.086 a

注: 不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著。

3 讨论与结论

3.1 树仔菜对重金属 Cd 的富集迁移规律

当土壤中 Cd 含量为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 经过 4 个月种植后, 土壤 Cd 含量变为 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 树仔菜可食部位嫩梢的 Cd 含量为 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超出了 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的根茎类蔬菜 $\text{Cd} \leq 0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 限值, 也就是说树仔菜种植土壤 Cd 含量在未超过 GB 15618-2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中对 $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 的旱地土壤中 Cd 的风险筛选值 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的情况下, 树仔菜吸收积累土壤 Cd 存在超标食用风险。同时, 笔者的研究结果显示, 树仔菜茎和叶的积累系数大于 1, 表明了树仔菜是一种易超量吸收 Cd 并将向上迁移的蔬菜, 但是在土壤中 Cd 含量较低时, 树仔菜 Cd 易富集在叶中, 随着土壤浓度水平的增加, 树仔菜大部分 Cd 积累在根部, 根部和茎部向叶的迁移系数逐渐减, 转运能力下降, 树仔菜嫩梢 Cd 含量和 TF4 呈现出现“升-降”变化趋势, 当土壤 Cd 浓度为水平 5 时, 叶

和嫩梢部位的 Cd 含量下降, 说明树仔菜并不属于超积累植物, 高浓度 Cd 可能会使树仔菜根部代谢受损, 对树仔菜的生长有一定的抑制作用, 只是在笔者的研究结果中, Cd 浓度范围内的树仔菜观生物量变化尚不显著。

3.2 树仔菜-土壤系统中 Cd 迁移积累与土壤理化性质的关系

土壤的理化性质也是影响重金属迁移积累的关键因素, 其中 pH 值、OMC 和 CEC 这 3 种性质的影响最为显著^[26]。本研究中基于土壤性质、Cd 总量和有效态含量构建了树仔菜各部位 Cd 含量及 Cd 积累吸收模型, 显示除了 Cd 总量的影响外, pH 值和 OMC、Cd 有效态含量是影响树仔菜 Cd 积累和迁移的关键因子。这是由于 pH 值增加后土壤胶体表面负电荷增加, 导致土壤中 Fe、Mn 氧化物形成增多, 对重金属的吸附能力增强从而降低了重金属有效态含量^[27]。而 OMC 从两方面对土壤中重金属有效性和迁移性产生重要的作用, 一是 OMC 通过吸附或者与腐殖质形成稳定的络合物, 降低土壤中重金属的生物有效性^[28]; 另一方面是有机质参与了向土壤溶液提供有机化学物质的过程, 这些化学物质可以作为螯合物, 提高植物对重金属的利用率^[4]。Zeng 等^[41]对 pH 值和 OMC 对重金属有效性和迁移性研究中显示重金属有效态含量与 pH 值之间存在显著负相关, 与 OMC 存在显著正相关; 窦韦强等^[26]研究叶菜类蔬菜和土壤中 Cd 与土壤基本理化性质之间的关系, 结果表明, 蔬菜 Cd 总量与 pH 值呈极显著负相关, 与 OMC 呈极显著正相关, 与本研究结果一致。

3.3 树仔菜地土壤重金属 Cd 安全阈值

本研究用树仔菜茎和嫩梢中 Cd 含量与土壤 Cd 总量构建回归模型, 推导出树仔菜种植系统中土壤 Cd 总量的安全阈值分别为 0.086 、 $0.087 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远低于 GB 15618-2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中对 $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 的旱地土壤中 Cd 的风险筛选值 ($0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 表明了树仔菜不宜在中高 Cd 土壤中种植。在其他研究论文中, 不同蔬菜 Cd 富集系数和安全阈值等都有显著差异, 孟媛等^[13]研究菠菜、油菜、生菜、油麦菜、苋菜、空心菜和茼蒿土壤 Cd 安全阈值分别为 0.33 、 0.38 、 0.46 、 1.15 、 $0.59 \sim 1.79$ 、 $1.49 \sim 8.16$ 、 $8.98 \sim 17.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。许芮等^[29]推导出设施黄瓜全量 Cd 的风险阈值为 $2.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。董明明^[30]研究华南与西南冬春蔬菜推导出土壤 Cd 的生态安全阈值在酸性、中性和碱

性土壤中分别为 0.29、0.39、0.55 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上结果表明针对不同蔬菜种类,为特定区域的种植蔬菜制定合理科学的土壤限量值标准十分必要。由于树仔菜具有富集 Cd 的特性,其种植土壤条件要求需更加严格,需在低 Cd 土壤种植的同时,种植过程中还要严格要求农业投入产物带来的重金属污染,并采用农艺调控技术、土壤修复技术等安全生产技术,以保障树仔菜的安全生产。但本研究结果仅为盆栽模拟试验推导结果,树仔菜属于多年生植物,还需考虑多年生树仔菜积累重金属 Cd 的变化,因此在后续的研究中,可以对大田种植区的树仔菜和土壤进行长年跟踪监测,以获得更加准确的树仔菜土壤安全阈值。

参考文献

- [1] SHEKARI L, AROIEE H, MIRSJEKARI A, et al. Protective role of selenium on cucumber (*Cucumis sativus* L.) exposed to cadmium and lead stress during reproductive stage role of selenium on heavy metals stress[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2019, 42(5):529-542.
- [2] ROMERO P M C, RODRÍGUEZ S M, CORPAS J, et al. Cadmium-induced subcellular accumulation of O_2^- and H_2O_2 in pea leaves[J]. *Plant, Cell and Environ*, 2004, 27(9):1122-1134.
- [3] GALLEGOS M, PENA L B, BARCIA R A, et al. Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2012, 83:33-46.
- [4] KJELLSTRÖM T, NORDBERG G F. A kinetic model of cadmium metabolism in the human being[J]. *Environmental Research*, 1978, 16(1/3):248-269.
- [5] ÅKESSON A, BARREGARD L, BERGDAHL I A, et al. Non-renal effects and the risk assessment of environmental cadmium exposure[J]. *Environ Health Perspect*, 2014, 122(5):431-438.
- [6] CLEMENS S, PALMGREN M G, KRAMER U. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation [J]. *Trends in Plant Science*, 2002, 7(7):309-315.
- [7] 李毓敬,林初潜,潘文斗.木本野菜守宫木[J]. *广东农业科学*, 1998, 25(4):18-19.
- [8] 杨奕,何玉生,莫位任,等.海南五指山树仔菜重金属镉的生态地球化学研究[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(4):264-268.
- [9] 周聪,罗金辉,李建国,等.海南树仔菜中镉含量测定及质量安全风险评估[J]. *热带作物学报*, 2009, 30(9):1378-1382.
- [10] 王松林.海南岛野生蔬菜种质资源经济研究[D].海口:海南大学,2014.
- [11] 李永忠,杨斌,林浴.海南省树仔菜镉含量检测及相关性分析[J]. *中国公共卫生*, 2008, 24(9):1123-1124.
- [12] 穆德苗,孙约兵.西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分[J]. *环境科学*, 2022, 43(2):965-974.
- [13] 孟媛,张亮,王林权,等.复合污染土壤上几种叶类蔬菜对 Cd 和 As 的富集效应[J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(6):972-981.
- [14] ZENG F R, ALI S, ZHAGN H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84-91.
- [15] 管伟豆.北方农田土壤重金属镉(Cd)污染区小麦、玉米安全生产阈值研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2021.
- [16] 潘攀,刘贝贝,吴琳,等.香蕉对砷镉铅的富集转运特征及土壤重金属安全阈值[J]. *热带作物学报*, 2021, 42(1):267-274.
- [17] 中华人民共和国卫生部.食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762-2012[S].北京:中国标准出版社,2012.
- [18] LU J H, YANG X P, MENG X C, et al. Predicting cadmium safety thresholds in soils based on cadmium uptake by Chinese cabbage[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(3):475-481.
- [19] 中华人民共和国农业部.土壤检测 第6部分 土壤有机质的测定:NY/T 1121.6-2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [20] 环境保护部.土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法:HJ 889-2017[S].北京:中国环境科学出版社,2017.
- [21] 中华人民共和国农业部.土壤检测 第7部分 土壤有效磷的测定:NY/T 1121.7-2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [22] 国家林业局.森林土壤氮的测定:LY/T 1228-2015[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [23] 中华人民共和国农业部.土壤速效钾和缓效钾含量的测定:NY/T 889-2004[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [24] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理局.食品安全国家标准 食品中多元素的测定:GB 5009.268-2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [25] 张景茹,周永章,叶脉,等.土壤-蔬菜中重金属生物可利用性及迁移系数[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(12):256-266.
- [26] 窦伟强,安毅,秦莉,等.叶菜类蔬菜产地镉环境质量类别划分技术研究[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(9):3942-3951.
- [27] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, et al. Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266:141-166.
- [28] LIU L N, CHEN H S, CAI P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3):563-567.
- [29] 许芮,曹石,刘猛,等.设施黄瓜菜田土壤镉污染预测模型及阈值研究[J]. *中国生态农业学报(中英文)*, 2020, 28(10):1630-1636.
- [30] 董明明.叶菜类蔬菜产地土壤镉生态安全阈值的研究[D].北京:中国农业科学院,2021.