

大田生产条件下锆在土壤-水稻系统中的迁移累积

刘道荣, 周 漪, 侯建国, 李良传

(中化地质矿山总局浙江地质勘查院, 浙江 杭州 310002)

摘 要: 为探究大田生产条件下锆在土壤-水稻系统中的迁移累积规律, 在浙江常山县棋盘山采集了水稻表层土壤及籽实样品各 28 件, 测试了土壤的锆、镉等重金属、有机质含量及 pH 值和水稻籽实锆及重金属含量, 并对土壤、水稻籽实锆含量进行了相关分析, 研究了水稻锆元素生物吸收系数的影响因素。结果表明, 研究区表层土壤锆含量平均值为 1.48×10^{-6} , 低于我国土壤锆含量平均值 (1.70×10^{-6}); 水稻籽实中锆元素平均含量仅为 0.031×10^{-6} 。研究区水稻锆元素生物吸收系数较低, 仅为 0.64% ~ 3.75%, 表明大田条件下土壤锆较难在水稻籽实中富集。相关分析表明, 在 pH 值 5.20 ~ 6.90 条件下, 水稻对锆的吸收能力与土壤 pH 值呈正相关, 与土壤锆含量呈负相关, 而与土壤中其他重金属无相关性。

关键词: 锆; 土壤-水稻系统; 影响因素; 生物吸收系数

锆是典型的分散性稀有元素, 多与硫化物伴生, 在含煤岩系中含量也较高^[1-2]。锆的化合物分无机锆和有机锆两种, 无机锆毒性较大, 有机锆如羧乙基锆倍半氧化物 (简称 Ge-132), 具有杀菌、消炎、抑制肿瘤、延缓衰老等医疗保健功能, 被誉为“生命的奇效元素”, 曾经是国内外研究的热点^[3-7]。世界土壤锆元素含量为 0.5×10^{-6} ~ 34×10^{-6} , 中值为 1.0×10^{-6} , 中国土壤锆含量平均值为 1.7×10^{-6} ^[8]。亦有研究认为^[9], 中国土壤锆含量平均值为 1.3×10^{-6} 。天然有机锆是许多药用植物成分之一, 汉方中滋补强壮药类功效与其中的锆含量有密切关系, 富锆作物种植开发已取得一些进展^[7], 研究土壤锆含量与作物吸收的关系, 提高作物及其果实中有机锆的含量, 具有重要意义。

前人在温室盆栽条件下, 对锆在土壤-水稻系统中的迁移富集规律做了大量的研究^[10-12], 认为土壤中的锆能迅速向地上迁移, 大量地被水稻吸收, 锆在水稻体内的积累规律为茎叶 > 根 > 糙米。李明堂等^[10]发现, 当土壤中锆含量为 40.0×10^{-6} 时, 糙米中锆的平均含量可达 17.8×10^{-6} 。但对实际大田生产条件下水稻的锆含量及其在土壤-水稻系统的迁移累积规律等相关报道甚少^[13]。本文依

托“浙江常山县土地质量地质调查 (1:5 万)”项目, 分析常山县棋盘山一带水稻籽实及表层土壤中锆的含量, 探讨大田条件下, 锆在土壤-水稻系统中的迁移规律及其影响因素, 以期对锆的生物地球化学行为研究提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

常山县地处浙西山地丘陵区, 位于赣、皖、闽、浙四省交界处, 面积 1 097 km²。棋盘山位于常山县西南部, 地貌类型为平畈及河谷平原, 属亚热带季风性气候, 四季分明, 光照充足, 温暖湿润, 雨量充沛。多年平均气温 16.8℃, 极端最高气温 40.7℃, 极端最低气温 -9.2℃, 年均降水量 1 729.8 mm。成土母质类型以石灰性紫泥岩类风化物及洪冲积物为主, 土壤质地以砂质粘土为主。主要种植水稻、油菜、蔬菜等。

1.2 样品采集与处理

2017 年 9 ~ 10 月, 在研究区内采集了水稻及表层土壤样品, 采用 GPS 定位, 尽可能确保水稻及表层土壤样点位置的一致性 (图 1)。共采集 28 件表层土壤样品, 每个表层土壤样品由 5 个子样点的表层土壤 (深度 0 ~ 20 cm) 组合而成, 样品原始重量大于 2 kg。自然风干后, 去除岩屑石块、植物根系等杂物, 过 2 mm 尼龙筛, 混匀, 分送检样 (>200 g) 和副样 (≥ 500 g) 装入塑料瓶中备用。分析指标为 Ge、Se、Cd 等重金属、pH 值、有机质。

收稿日期: 2019-06-06; 录用日期: 2019-07-21

基金项目: 中化地质矿山总局“土地质量调查与污染防治团队建设计划”项目; 浙江省常山县土地质量地质调查项目。

作者简介: 刘道荣 (1982-), 男, 福建宁德人, 正高级工程师, 硕士, 主要从事矿产地质、农业地质调查研究。E-mail: liudaorong0@163.com。

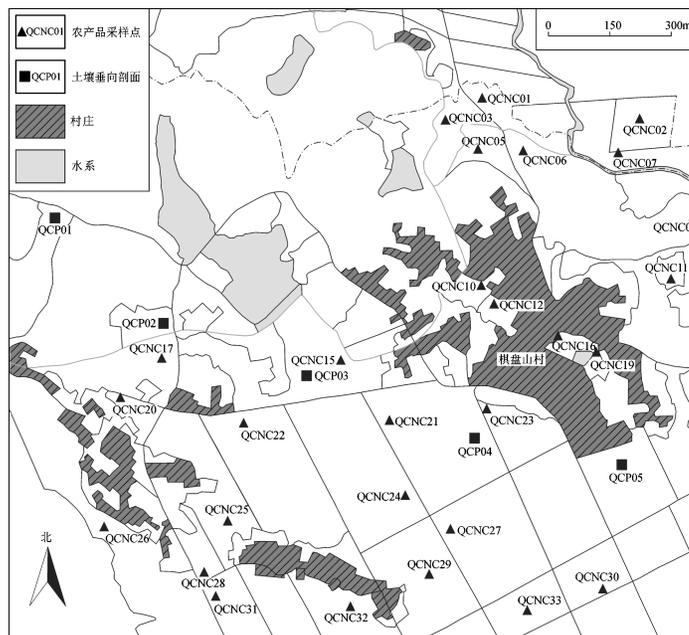


图1 研究区样点布置图

在每个表层土壤子样点，同步采集水稻籽实样品。选择代表性植株摘取稻穗，等量混匀，组成一个混合样品，样品重大于 1 kg，共采集水稻样品 28 件。水稻样品在通风处阴干后，送湖北地质实验测试中心测试。分析指标为 Ge、Se 及 Cr、Cu、Pb、Zn 等重金属。

为了解锗元素含量在土壤垂向剖面变化特征，在水田中布设 5 条剖面，按土壤发生层次采样，每条剖面采集 3 ~ 4 件样品，分析指标与表层土壤样

品一致。

1.3 分析测试

表层土壤样品分析测试由华北有色地质勘查局燕郊中心实验室完成，测试时插入标准样进行质量监控。经检查，所有样品报出率为 100%，准确度和精密度监控样合格率 100%，重复样合格率 100%，达到《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)^[14]的要求，数据可靠。分析方法及检出限见表 1。

表 1 土壤地球化学指标的分析方法与检出限

分析指标	分析方法	检出限	单位	分析指标	分析方法	检出限	单位
As	氢化物-原子荧光光谱法	0.2	10 ⁻⁶	Ni	X-射线荧光光谱法	1	10 ⁻⁶
Cd	等离子体质谱法	0.03	10 ⁻⁶	Pb	等离子体质谱法	2	10 ⁻⁶
Cr	X-射线荧光光谱法	2	10 ⁻⁶	Se	氢化物-原子荧光光谱法	0.01	10 ⁻⁶
Cu	等离子体质谱法	1	10 ⁻⁶	Zn	X-射线荧光光谱法	2	10 ⁻⁶
Ge	氢化物-原子荧光光谱法	0.1	10 ⁻⁶	有机质	容量法	0.1	%
Hg	冷蒸汽-原子荧光光谱法	2	10 ⁻⁹	pH 值	玻璃电极法	0.1	

水稻籽实脱壳后，经微波消解，用氢化物-原子荧光光谱法测定 As、Ge、Se；等离子体质谱法测定 Cd、Cu、Pb；X-射线荧光光谱法测定 Cr、Ni、Zn；冷蒸汽-原子荧光光谱法测定 Hg。采用标准物质和密码重复样监控分析质量，所有元素相对偏差均 <20%，分析质量符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)^[14] 农作物样品的分析质量要求。

1.4 数据分析

生物吸收系数 (A_x) 常用来表征生物选择吸收元素的能力，用于评价土壤对植物的作用和影

响^[15-16]。A_x (%) = 植物元素含量 / 土壤元素含量 × 100。生物吸收系数可分为 4 个等级^[16]：①强烈摄取 (A_x > 100%)；②中等摄取 (10% < A_x ≤ 100%)；③微弱摄取 (1% < A_x ≤ 10%)；④极弱摄取 (A_x ≤ 1%)。

2 结果与分析

2.1 表层土壤元素含量统计特征

将研究区表层土壤样品重金属 Se、Ge 等及有机质、pH 值分析结果进行地球化学参数统计 (表 2)。研究区表层土壤 As、Hg、Pb、Cd、Se 含量略大于

中国土壤背景值^[8], 其余皆小于中国土壤背景值。其中 Ge 含量范围为 $1.28 \times 10^{-6} \sim 1.67 \times 10^{-6}$, 平均值为 1.48×10^{-6} , 低于中国土壤背景值, 变异系数仅为 6.90%, 土壤 Ge 元素分布较均匀, 空间变化小。

表 2 研究区表层土壤元素含量特征

元素	As	Hg	Cu	Pb	Zn	Cr	Mo	Cd	Se	Ge	有机质	pH 值
最大值	40.40	201.48	33.20	46.69	92.40	75.71	4.86	0.58	0.54	1.67	4.28	6.90
最小值	5.62	52.00	12.88	24.27	41.16	33.37	0.60	0.06	0.22	1.28	1.29	5.20
平均值	12.85	112.59	19.91	31.72	57.54	58.99	1.26	0.20	0.38	1.48	2.38	6.02
中位数	11.65	111.50	18.65	31.35	55.20	60.75	1.05	0.18	0.37	1.49	2.35	5.97
标准差	6.68	34.71	4.73	5.00	13.38	10.82	0.78	0.09	0.08	0.10	0.65	
变异系数 (%)	52.00	30.83	23.76	15.75	23.26	18.34	62.45	45.15	19.89	6.90	27.20	
中国土壤背景值	11.2	65	22.6	26.0	74.2	61.0	2.0	0.097	0.29	1.70	3.1	

注: 中国土壤背景值参考文献 [8]。含量单位: Hg 为 10^{-9} , 有机质为 %, pH 值为无量纲, 其余为 10^{-6} 。

2.2 土壤垂向剖面锗含量特征

研究区 5 个水田土壤剖面锗含量随深度变化曲线见图 2。将 5 条剖面样品分为浅部 (深度 ≤ 35 cm)、中部 (深度为 70 ~ 80 cm)、深部 (深度 ≥ 100 cm) 3 类样品, 其平均值分别为 1.56×10^{-6} 、 1.62×10^{-6} 、 1.61×10^{-6} , 差异不明显。从每条剖面看, QCP01、QCP02、QCP05 剖面土壤锗含量垂向差异较小, QCP03 剖面土壤锗含量随深度增加而增加, QCP04 剖面土壤锗含量先略微增加, 在深度 100 cm 处明显变小。由此可见, 土壤锗含量垂向变化较复杂。

2.3 水稻籽实元素含量特征

研究区水稻籽实元素含量统计结果见表 3。水稻籽实 As、Hg、Pb、Cr 等重金属平均含量均未超过国家标准, Se 含量平均值为 0.10×10^{-6} , 达到了富硒稻谷标准^[17]。锗的含量最大值为 0.050×10^{-6} , 最小值为 0.010×10^{-6} , 平均值为 0.031×10^{-6} ,

变异系数达 40.6%, 说明锗元素在水稻籽实中的含量波动较大 (表 3)。

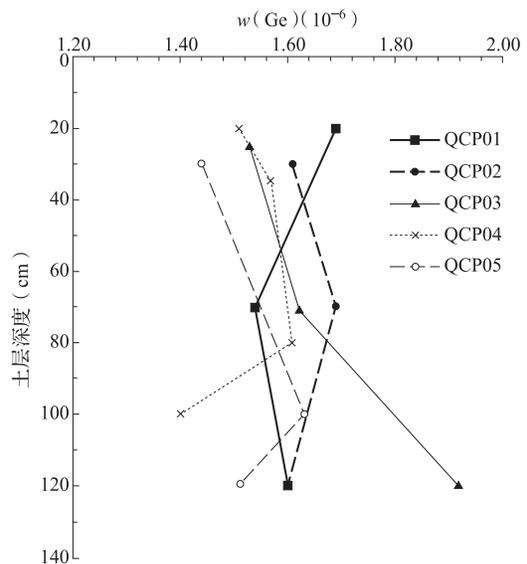


图 2 土壤剖面锗含量垂直变化

表 3 研究区水稻籽实元素含量特征

元素	As	Hg	Cu	Pb	Zn	Cr	Mo	Cd	Se	Ge
最大值	0.52	6.49	5.39	0.34	35.87	0.22	2.08	0.793	0.38	0.050
最小值	0.12	1.26	2.30	<0.050	21.82	0.11	0.45	0.015	0.03	0.010
平均值	0.24	3.06	3.82		27.36	0.13	0.91	0.195	0.10	0.031
标准差	0.09	1.35	0.83		3.90	0.02	0.43	0.210	0.07	0.013
变异系数 (%)	36.34	44.22	21.59		14.27	17.12	46.72	108.12	69.62	40.60

注: 含量单位 Hg 为 10^{-9} , 其余为 10^{-6} 。

2.4 土壤-水稻系统锗迁移累积

2.4.1 土壤 pH 值及其他元素对水稻籽实锗含量的影响

研究表明^[11-12], 低浓度的锗对水稻生长发育具有促进作用, 而高浓度的锗对水稻生长具有抑制或毒害作用。随着土壤中锗含量的增加, 糙米中锗含量增加非常明显^[10]。但相关分析结果 (表 4) 显示, 研究区水稻籽实 Ge 含量与表层土壤 Ge、Hg、

Pb、Cr、有机质等含量无相关性; 与土壤 pH 值呈显著正相关 ($P < 0.05$), 表明在酸性-中性条件下, 随着土壤 pH 值增加, 水稻籽实中的锗含量也逐渐增加。这可能与酸性条件下, 锗的有效性较低有关。由于酸性介质中, 锗主要以 Ge^{4+} 形式存在, 与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 等半径相近, 易置换土壤矿物中的这些离子^[1], 对植物的可给性降低。

表4 水稻籽实锗含量 ($Ge_{\text{稻}}$) 与表层土壤 pH 值及其他元素相关系数

组分	As	Hg	Cu	Pb	Zn	Cr	Mo	Se	Ge	Cd	有机质	pH 值
$Ge_{\text{稻}}$	-0.11	-0.22	-0.05	-0.22	0.01	-0.22	0.02	-0.09	-0.26	-0.18	-0.36	0.37*

注: * 表示在置信度为 95% 时显著相关。下同。

2.4.2 研究区水稻锗元素生物吸收系数

研究区水稻锗元素生物吸收系数最大值为 3.75%，最小值为 0.64%，平均值为 2.13%。其中微弱摄取的样品有 24 件，极弱摄取的样品有 4 件。研究区水稻锗平均生物吸收系数较低，表明大田生产条件下，锗并未大量地从土壤向水稻籽实中迁移累积。

表5 锗元素生物吸收系数与表层土壤 pH 值及其他组分相关系数

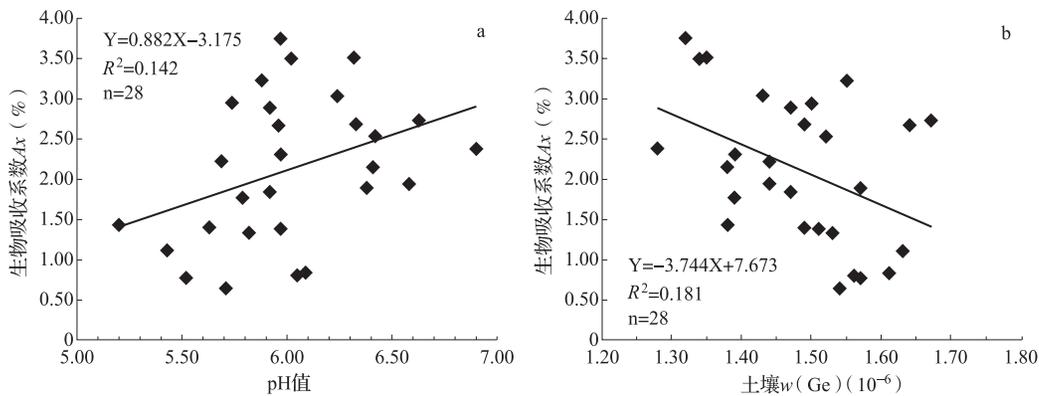
组分	As	Hg	Cu	Pb	Zn	Cr	Mo	Se	Ge	Cd	有机质	pH 值
A_x	-0.04	-0.15	0.01	-0.19	0.04	-0.16	0.07	-0.02	-0.42*	-0.10	-0.33	0.38*

2.4.3 土壤理化性质对锗元素迁移累积的影响

土壤 pH 值在一定程度上决定元素在土壤中的赋存形态和有效性，控制着元素的迁移和富集^[9]，进而影响作物对元素的吸收^[20]。研究区表层土壤 pH 值与锗元素生物吸收系数 (A_x) 相关系数为 0.38 (表 5)，呈显著正相关关系 ($P < 0.05$)。表

一般认为^[18-19]，元素在土壤-植物系统中的迁移累积，除受植物本身机制影响外，还与土壤理化性质、元素生物地球化学行为等因素有关。为此，本研究讨论了土壤理化性质及重金属元素对土壤-水稻系统锗元素迁移累积的影响。锗元素生物吸收系数 (A_x) 与表层土壤 pH 值、有机质及重金属含量的相关系数见表 5。

明在酸性-中性条件下 (pH 值 5.20 ~ 6.90)，水稻对锗的迁移累积能力，随着 pH 值增大而增大 (图 3a)。这与小麦锗的迁移累积能力相似^[21]，可能是由于土壤 pH 值升高，铁、铝等倍半氧化物对 $HGeO_3^-$ 吸附能力减弱^[22]，其他重金属活动性降低。

图3 水稻锗生物吸收系数 (A_x) 与表层土壤 pH 值、Ge 含量相关关系

土壤有机质能富集锗^[23]，有机质的大量积累会降低锗对作物的有效性。余飞等^[13]发现重庆南川区水稻锗生物吸收系数与土壤有机质无明显相关性。与之相同，棋盘山研究区表层土壤有机质含量与锗生物吸收系数亦无相关性 (相关系数为 -0.33)，即土壤有机质含量增加对锗在土壤-水稻系统中的迁移累积能力影响较小。

2.4.4 土壤重金属对锗元素迁移累积的影响

在动物体内，锗对部分重金属 (如 Cd、Zn、Se) 有拮抗作用^[3]，但在植物上的研究报道较少。为研究土壤重金属对水稻吸收锗能力的影

响，应用相关分析研究水稻样品锗元素生物吸收系数与土壤重金属的关系 (表 5)，结果表明，锗生物吸收系数 (A_x) 与表层土壤 As、Cu、Zn、Hg、Pb、Cr、Cd 等重金属含量无相关性；与 Ge 存在显著负相关 ($r = -0.42$)，表明随着土壤锗含量增加，水稻吸收锗的能力下降 (图 3b)。

3 结论

常山地区表层土壤锗含量变化范围为 $1.28 \times 10^{-6} \sim 1.67 \times 10^{-6}$ ，平均含量为 1.48×10^{-6} ；土壤垂向剖面上锗含量变化的规律性不强；水稻籽实中锗

含量变化范围为 $0.010 \times 10^{-6} \sim 0.050 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.031×10^{-6} , 水稻籽实中锗元素含量波动较大。

水稻籽实锗含量与表层土壤 Ge、Hg、Pb、Cr、有机质等含量无相关性, 与土壤 pH 值呈显著正相关 ($P < 0.05$)。

水稻锗元素生物吸收系数最大值为 3.75%, 最小值为 0.64%, 平均值为 2.13%, 水稻对锗的吸收能力属微弱-极弱。

在酸性-中性 (pH 值 5.20 ~ 6.90) 条件下, 水稻对锗的吸收能力与土壤 pH 值呈显著正相关性, 与有机质含量无相关性。土壤锗含量增高, 降低了水稻对锗元素的吸收能力。

致谢: 中化地质矿山总局浙江地质勘查院宋元青工程师、翁雍蓉高级工程师参与了项目野外工作; 审稿专家在本文修改过程中提出了宝贵意见, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 章明, 顾雪祥, 付绍洪, 等. 锗的地球化学性质与锗矿床 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22 (1): 82-87.
- [2] 杜刚, 汤达祯, 武文, 等. 内蒙古胜利煤田共生锗矿的成因地球化学初探 [J]. 现代地质, 2003, 17 (4): 453-458.
- [3] 朱立贤, 林海. 锗的研究进展 [J]. 饲料研究, 2000, (3): 20-23.
- [4] 杨利, 黄仁录. 锗与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22 (3): 60-61.
- [5] 叶铁林, 徐宝财. 化学元素的奇妙世界 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [6] 李景岩. 有机锗与人体健康 [J]. 现代预防医学, 2007, 34 (13): 2465-2467.
- [7] 姬丙艳, 许光, 姚振, 等. 锗的研究进展及开发前景 [J]. 中国矿业, 2016, 25 (S1): 22-24.
- [8] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [9] 鄢明才, 顾铁新, 迟清华, 等. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征 [J]. 物探与化探, 1997, 21 (3): 161-167.
- [10] 李明堂, 张月, 赵晓松. 锗在土壤-水稻系统内的迁移和积累规律 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (1): 126-129.
- [11] 李桂珠, 赵丽丽. 金属锗在水稻体内的植物化研究 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (22): 9434-9435.
- [12] 李桂珠, 许运新. 锗在水稻-土壤体系内的迁移转化规律研究 [J]. 长春师范学院学报 (自然科学版), 2007, 26 (1): 62-66.
- [13] 余飞, 贾中民, 李武斌, 等. 锗在土壤-水稻系统的迁移累积及其影响因素 [J]. 三峡生态环境监测, 2018, 3 (1): 66-74.
- [14] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范 [S].
- [15] 王立军, 胡霁堂, 周权锁, 等. 稀土元素在土壤-水稻体系中的迁移与吸收累积特征 [J]. 中国稀土学报, 2006, 24 (1): 91-97.
- [16] 李新虎. 土壤地球化学环境对宁夏枸杞品质的制约影响研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [17] GB/T 22499-2008, 富硒稻谷 [S].
- [18] Wiche O, Székely B, Moschner C, et al. Germanium in the soil-plant system—a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 31938-31956.
- [19] 潘丽萍, 刘永贤, 黄雁飞, 等. 土壤-植物体系中硒与重金属镉的相互作用 [J]. 生物技术进展, 2017, 7 (5): 480-485.
- [20] 袁园. 理化性质对土壤-农作物系统重金属生物有效性影响研究进展 [J]. 地球科学前沿, 2014, 4 (4): 214-223.
- [21] 陈启航. 不同品种小麦中铜、锗、铬的含量及其与生长土壤的相关性研究 [D]. 郑州: 河南农业大学, 2008.
- [22] 魏显有, 刘云惠, 王秀敏, 等. 土壤中锗的形态提取和形态分布研究 [J]. 环境化学, 2000, 19 (3): 250-255.
- [23] 刘艳, 侯龙鱼, 赵广亮, 等. 锗对植物影响的研究进展 [J]. 中国生态农业学报, 2015, 23 (8): 931-937.

Translocation and accumulation of germanium in soil-rice system under field conditions

LIU Dao-rong, ZHOU Yi, HOU Jian-guo, LI Liang-chuan (Zhejiang Geological Prospecting Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Hangzhou Zhejiang 310002)

Abstract: In order to study the translocation and accumulation of germanium in soil-rice system under field conditions, 28 samples of paddy soil and rice samples were collected in Qipanshan, Changshan county, Zhejiang province. The contents of germanium, cadmium and other heavy metals, organic matter and pH value in paddy soil, as well as the contents of heavy metals and germanium in rice seed were tested. The correlation analysis of germanium content in soil and rice seeds was carried out, and the influencing factors of germanium biological absorption coefficient were studied. The results showed that the average germanium content in paddy soil was 1.48×10^{-6} , which was lower than the mean abundance of 1.70×10^{-6} in China. The average germanium content in rice seeds was only 0.031×10^{-6} . The biological absorption coefficient of germanium in rice in the study area was only 0.64% ~ 3.75%, which indicated that soil germanium was difficult to enrich in rice seeds under field conditions. The correlation analysis showed that the germanium absorption ability of rice was positively correlated with soil pH value, negatively correlated with soil germanium content, and no correlation with other heavy metals in soil at pH value 5.20 ~ 6.90.

Key words: germanium; soil-rice system; influence factor; biological absorption coefficient