

doi: 10.11720/wtyht.2022.1317

赵筱媛,杨忠芳,程惠怡,等.四川邻水县华蓥山—西槽土壤 Cu 地球化学特征与生态健康[J].物探与化探,2022,46(1):238-249.http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1317

Zhao X Y, Yang Z F, Cheng H Y, et al. Geochemical characteristics and ecological health-related ranges of Copper in soil in Huaying Mountain-Xicao in Linshui County, Sichuan Province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2022, 46(1): 238-249. http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1317

四川邻水县华蓥山—西槽土壤 Cu 地球化学特征与生态健康

赵筱媛¹, 杨忠芳¹, 程惠怡¹, 马旭东¹, 王珏¹, 李志坤¹, 王琛¹, 李明辉², 雷风华²
(1. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质调查局 成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要: 铜(Cu)是人体所必需的微量元素,目前我国还没有农作物 Cu 含量的推荐值,更缺少开发富 Cu 土地资源的土壤 Cu 含量标准。本文以四川省邻水县华蓥山—西槽耕地区为研究区,根据 1:5 万土地质量地球化学调查获取的表层土壤、农作物及根系土中 Cu 含量数据调查结果,研究了土壤与农作物中 Cu 的含量及分布特征,分析了玉米籽实 Cu 生物富集系数(BAF)的影响因素,构建了玉米籽实 Cu 的 BAF 预测模型,提出了开发富 Cu 玉米和富 Cu 土地资源的 Cu 含量最佳赋值范围。研究结果显示:①研究区表层土壤 Cu 含量范围为 $(3.33 \sim 173) \times 10^{-6}$, 平均值、中位值分别为 26.85×10^{-6} 、 25.60×10^{-6} 。土壤 Cu 高值区主要分布在邻水县华蓥山玄武岩、碳酸盐岩与炭质页岩为成土母岩的地区,土壤 Cu 低值区分布在西槽侏罗系砂页岩为成土母岩的地区。②研究区玉米籽实 Cu 含量范围为 $(0.80 \sim 2.71) \times 10^{-6}$, 平均值为 1.76×10^{-6} , 中位值为 1.82×10^{-6} 。③为保证人体摄入 Cu 安全,研究区玉米籽实中 Cu 含量最佳范围为 $(0.756 \sim 10.080) \times 10^{-6}$, 土壤中 Cu 含量最佳范围为 $(12.67 \sim 169.00) \times 10^{-6}$ 。

关键词: 玉米籽实 Cu; 预测模型; 四川邻水县; 生态健康; 土壤地球化学; 膳食营养

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2022)01-0238-12

0 引言

铜(Cu)是人体必需的微量元素之一,是人体内多种酶的化学成分之一,缺乏和过量 Cu 摄入都会对健康产生不利影响^[1],如缺乏 Cu 会引起白细胞锐减,动脉组织亏弱及神经脱髓鞘现象,还会使人体中骨骼缺少盐分、贫血,严重损害人体健康^[2]。但人体摄入 Cu 过量又可以引起 Cu 中毒、急性溶血及肾功能异常^[3]。Cu 对植物生长发育的影响同样不可忽视,农作物缺少 Cu 时,轻则使其生长发育受阻、种子不实,重则使叶片产生畸变现象,同时也会令叶片缺少叶绿素而黄化,最终导致植株死亡^[4]。农作物摄入过量的 Cu 会导致根系生长受到阻碍,

出现“鸡爪根”,叶片出现褐色斑点,麦类农作物如青稞、燕麦、莜麦等叶片前端扭折弯曲。农作物内多余的 Cu 还会严重妨碍对铁元素的吸收,出现缺铁现象^[4]。

农作物吸收 Cu 等元素的主要来源是土壤,进入农作物籽实的 Cu 等元素最终通过食物链的传递进入人体。土壤中 Cu 全量、Cu 生物有效性、Cu 生物富集系数等都是影响农作物籽实 Cu 含量高低的因素。

成土母质类型决定土壤 Cu 的原始储量。一般来说,不同成土母质发育的土壤 Cu 的全量由高到低为:花岗岩>砂页岩>石灰岩。除了成土母质岩性对土壤中 Cu 含量有显著影响外,土壤中有有机质、质地、粘土矿物、铁锰氧化物等也是影响 Cu 含量的重

收稿日期: 2021-05-27; 修回日期: 2021-07-19

基金项目: 中国地质调查局成都地质调查中心“四川广安综合资源环境地质调查项目”子项目“四川广安耕地区土地质量地球化学调查”(DD20190524-06)

第一作者: 赵筱媛(2000-),女,在读本科生,地球化学专业,主要从事环境地球化学研究工作。Email: zhaoxiaoyuan@cugb.edu.cn

通讯作者: 杨忠芳(1961-),女,教授,博士生导师,地球化学专业,主要从事生态地球化学教学和科研工作。Email: zfyang01@126.com

要因素,如 Brian^[5]研究发现土壤背景 Cu 浓度与土壤质地和有机质含量有关,含有大量粘土矿物(如黑土)和有机质的土壤(如有机土)一般具有较高的自然 Cu,例如美国矿质表层土壤 Cu 平均浓度高达 $(6.0 \sim 37.6) \times 10^{-6}$,而有机层 Cu 平均浓度高达 97.9×10^{-6} 。土壤组分对 Cu 最大吸附量的一般顺序为:锰氧化物>有机质>铁氧化物>粘土矿物^[5],但一般情况下,土壤有机质在土壤中对 Cu 的特异性吸附占主导地位^[6]。孔维屏等^[7]对矿区污染土壤的研究表明,对于 Cu 来说,铁锰氧化物对其有相当强的富集效应,在研究区域内其富集系数在 7.5~13.9, Cu^{2+} 在其中的含量要比土壤背景值高出几倍甚至几十倍。

土壤中 Cu 的生物有效性影响因素很多,如成土母质、土壤有机质、pH、Eh、铁锰氧化物等。成土母质不仅影响土壤中 Cu 的全量,也影响土壤有效 Cu 含量,花岗岩发育而来的土壤粒度较粗,从而使大量 Cu 淋失,因此有效 Cu 可给性低;玄武岩抗风化能力强,主要发生物理风化,发育的土壤贫瘠,有机质含量不高,导致有效 Cu 含量低。总体来说,以不同成土母质发育的土壤中有有效 Cu 含量从高到低的排序为:砂页岩、洪积物>河流冲积物>硅质页岩>石灰岩>第四纪红土>玄武岩>花岗岩^[8]。土壤中重金属的活动性很大程度上取决于土壤中的有机质,究其原因有机质含量升高可以改变重金属元素的形态。Sauvé 等^[9]对 66 个不同污染程度的田间土壤提取物中的 Cu 形态进行了研究,发现在大多数土壤中,98%以上的可溶性 Cu 与有机配体结合,溶解有机质的数量和种类控制着土壤中 Cu 的流动性。金属的固液分配是评估其在土壤中的流动性和有效性的关键参数。与其他金属(Cd、Ni、Pb、Zn)相比,pH 对土壤中总溶解 Cu 固液分配的影响相对有限,可能与 Cu 对有机物有非常高的亲和力有关。pH 升高时,游离 Cu^{2+} 离子对固体有机质的吸附增加,但 Cu 与溶解有机质的络合增加,对总溶液浓度净影响较小(或为零)^[10]。土壤 Eh 也是影响土壤 Cu^{2+} 活性的重要因素之一,Eh 降低能导致土壤 Cu 活性下降。Cu 是亲硫元素,其在还原环境中高度不溶,会沉淀成金属或非常稳定的硫化物。在淹水土壤中,硫化物的形成确实是在决定 Cu 的流动性方面起着主导作用^[11-12]。Kelderman 等^[13]发现河道沉积物中 Eh 增大会使 Cu 交换态及碳酸盐结合态比例升高。铁锰氧化物具有巨大的比表面,其对 Cu^{2+} 有很强的吸附能力。前人的盆栽试验研究表明,Cu 的铁锰氧化物结合态是潜在的可利用形态,它们的

含量与黑麦草吸收量之间呈明显正相关关系^[14],吸附于铁锰氧化物中的 Cu^{2+} 惰性很强,在一般的条件下难以被置换。Gibbs 指出,只有化学变化才会释放出吸附于金属氢氧化物中的重金属离子^[15]。铁锰氧化态和有机结合态金属在强氧化环境下可以被释放,从而增加 Cu 的生物有效性^[16]。

不同农作物对 Cu 的生物富集系数不同,从而造成农作物对土壤中 Cu 的吸收量有所差异。对于玉米农作物来说,不同的玉米品种也会影响玉米籽实中 Cu 的含量^[17]。

重金属进入人体主要有 3 种途径:食物摄入、皮肤接触和呼吸吸入,而经口食物摄入量占比高达 90%^[18-19]。广安邻水县为典型的西南丘陵地区,玉米是主要的粮食作物,成人玉米摄入量为 0.15 kg/d^[20],占每日食物总摄入量 18.9%。

目前,对于农田土壤的重金属地球化学特征研究调查主要集中于环境污染与风险评估,而对 Cu、Zn 等微量元素的膳食摄入阈值与富 Cu、富 Zn 土地资源开发研究不多,并且近年来在影响人体健康的微量元素的研究中调查富硒(Se)土地较为火热,而同样重要的 Cu 元素的研究则远远不足。因此,本文以四川邻水县华蓥山—西槽土壤为研究对象,进行了系统的土壤、玉米与根系土等各类样品采集和测试工作,研究了玉米籽实 Cu 的 BAF 影响因素,建立了玉米籽实 Cu 的 BAF 预测模型,并进行了验证,结果表明模型给出的玉米籽实 BAF 具有较高的精密性与准确度,从而为人体摄入 Cu 提供了重要依据,保证人体的 Cu 摄入健康。同时也给出了开发富 Cu 土地资源的土壤 Cu 含量最佳范围,为该区域开发富 Cu 土地资源提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

邻水县位于广安市东部(图 1),位于东经 $106^{\circ}41' \sim 107^{\circ}18'$,北纬 $30^{\circ}01' \sim 30^{\circ}33'$ 之间。邻水县内由西向东近平行展布华蓥山、铜锣山、明月山,形成“三山两槽”的独特地貌。

华蓥山与铜锣山之间流有御临河,大洪河蜿蜒在铜锣山与明月山之间,形成“东槽、西槽”地势相对较低的农业耕作区。邻水县出露的地层有:志留系、石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系及第四系(图 2)。其中,华蓥山主要出露地层为三叠系、二叠系、石炭系和志留系地层,三叠系须家河组岩性主要为页岩、泥岩、砂岩夹煤层;雷口坡组、嘉陵江组和飞仙

关组岩性主要为碳酸盐岩、膏盐、煤层以及泥岩、泥页岩、砂岩等。二叠系长兴组主要为灰岩夹燧石条带;龙潭组为黄灰至黑色细粉砂岩,炭质页岩,夹灰岩、泥质灰岩及煤层、硫铁矿;峨嵋山玄武岩组为灰黑色、灰绿色具杏仁状及气孔状构造的玄武岩。石炭系黄龙组为黄灰色块状白云岩,层间夹薄层浅灰色页岩。志留系韩家店组和龙马溪组为紫红色泥质灰岩与杂色泥岩互层,紫红色泥质粉砂岩夹粉砂质泥岩、生物灰岩、灰色薄层状泥质白云岩。在西槽丘陵地区(向斜核部)主要分布有侏罗系粉砂质泥岩、杂色泥岩、泥质粉砂岩及长石砂岩,灰岩、钙质粉砂岩与页岩互层等,为一套红色的陆源碎屑岩地层,是邻水县人居生活和农业生产的主要区域。

受土壤母质类型、地形地貌等因素影响,邻水县内土壤分为石灰土、水稻土、紫色土、黄壤 4 类。研究区内石灰土分布在华蓥山的碳酸盐岩分布区,土层很薄,主要为针叶林植物生长的土壤。紫色土、黄壤、冲积土地区均有水稻土分布,随母质、地形、水文特点的差异,从支沟到正冲沟,依次分布着淹育性、潜育性、潜育性水稻土,并与旱地土壤成复区分布。紫色土广泛分布于成土母岩为侏罗系红层的西槽丘陵地区,是农业种植的主要土壤类型。黄壤呈带状分布于邻水县华蓥山背斜的石灰岩和黄色砂页岩地区。研究区农作物种植较为细碎,有旱地种玉米、水田种水稻的特征,玉米为当地的主要种植作物之一。

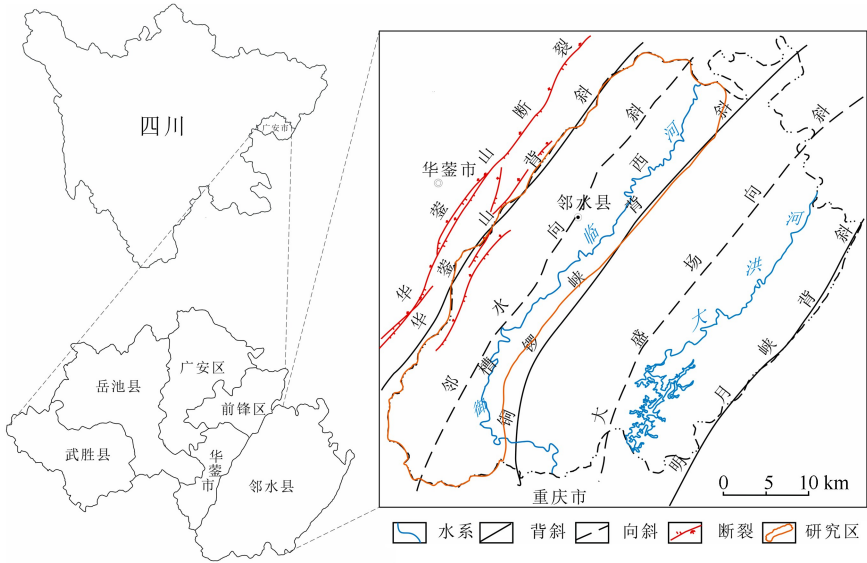


图 1 研究区位置
Fig.1 Location of the study area

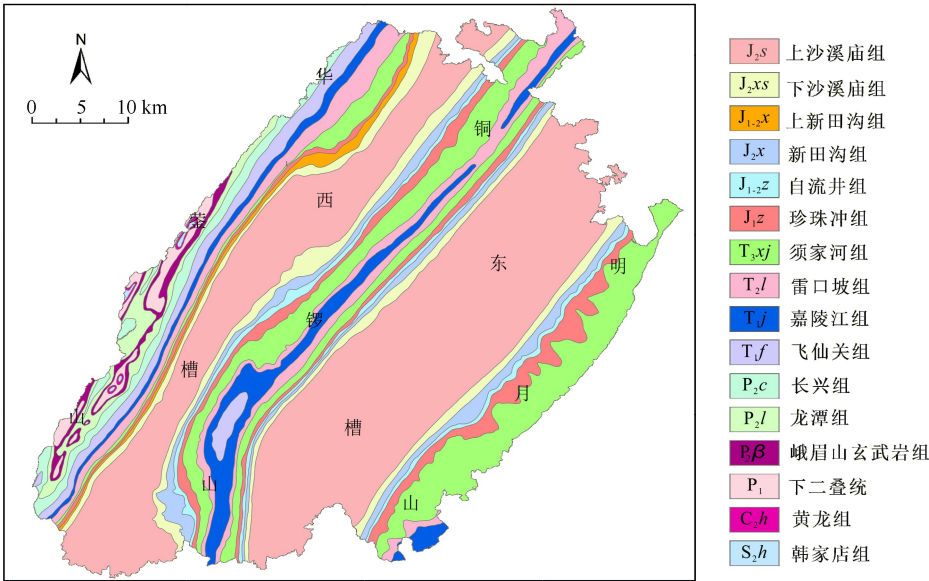


图 2 邻水县地质图
Fig.2 Geological map of Linshui County

1.2 样品采集方法

2019 年,按照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)要求,在研究区进行 1 : 5 万土地质量地球化学调查,共采集表层土壤 3 306 件,玉米及根系土 59 套,样品分布图见图 3。

表层土壤样品采集深度为 0~20 cm,在 GPS 定点点位周围 50~100 m 范围内,采用梅花状或蛇形由 5 个子样等量混合组成一件样品。采集后的土壤样品除去杂草、草根、砾石、砖块、肥料团块等非土壤物质,装入干净的布袋中,在布袋上写上样品编号,并进行详细记录。

每个玉米样品由 3 个分样点玉米组成,每个分样点采集 2 株玉米。将每个分样点的两株玉米上的玉米棒掰下后,装入干净布袋中,写上分样号。将采集了玉米棒的玉米连根拔出,将根系周围的泥土(根系土)抖落到干净的塑料布上,最后采用四分法,将六株玉米根系土等量混合为一件样品,装入布袋内,并写上编号,做好各项记录。

表层土壤、根系土和玉米棒采集后,放置在干净、通风的无污染场地中进行阴干。玉米棒上的籽实晾干后,戴一次性塑料手套,将玉米粒揉搓下来,装入干净的布袋中,送实验室测试。表层土壤、根系土样品阴干过程中,多次用木槌敲打样品,以免结块,阴干后的样品全部过 10 目尼龙筛,随后送实验室测试。

1.3 样品化学分析方法

面积性土壤样品送交成都综合岩矿测试中心,农作物和根系土样品送交安徽地质实验研究所测试。

表层土壤和根系土样品分析方法配套方案及检出限见表 1,分析方法和检出限均达到或优于《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)的规定,Cu 等元素报出率均大于 99.52%,符合规范要求。农作物样品分析方法配套方案及检出限见表 1,分析方法和检出限均达到或优于《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD 2005-03)的规定,Cu 报出率为 100%,符合规范要求。

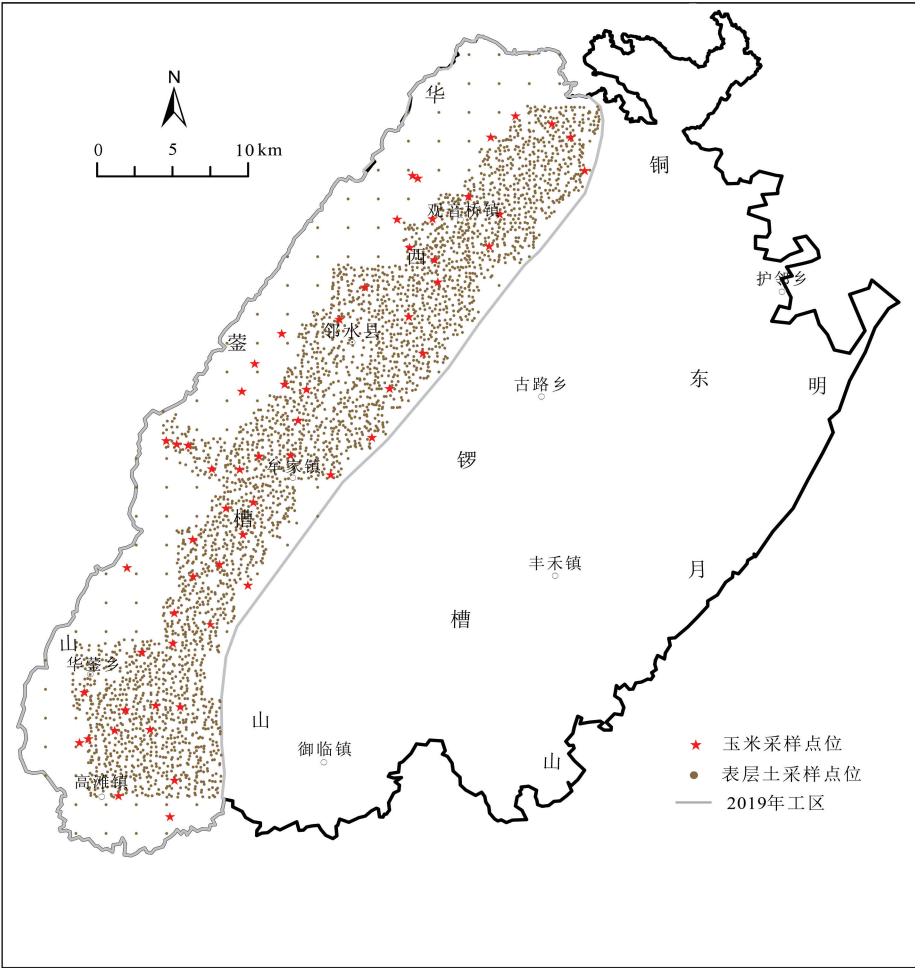


图 3 研究区样品分布
Fig.3 Sample distribution map of the study area

表 1 样品分析方法配套方案及检出限
Table 1 Analysis methods and detect limits for samples

样品类型	元素	处理方法	分析方法	项目要求检出限/10 ⁻⁶	检出限/10 ⁻⁶
表层土	Cu	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 溶样	ICP-MS	1	1
农作物	Cu	微波消解法	ICP-MS	1	0.005
根系土	Al ₂ O ₃	粉末压片法	XRF	0.05 *	0.05 *
	SiO ₂	粉末压片法	XRF	0.1 *	0.05 *
	TFe ₂ O ₃	粉末压片法	XRF	0.05 *	0.05 *
	Corg	重铬酸钾氧化	VOL	0.1 *	0.05 *
	Cu	HCl - HNO ₃ -HF-HClO ₄ 溶样	ICP-AES	1	0.8

注：“*”表示质量分数为 10⁻²。

每 50 件土壤样品插入 4 件国家一级标准物质 (GSS17、GSS22、GSS25、GSS27), 计算 4 个标准物质的对数误差的标准偏差, 用以衡量样品的精密度。每 500 件土壤样品插入 12 件国家一级标准物质 (GSS04、GSS07 ~ GSS09、GSS12、GSS17、GSS21 ~ GSS22、GSS24 ~ GSS27), 计算实际测定值与标准值之间的对数误差 ΔlgC 的值, 用来衡量样品的准确度。土壤样品元素全量分析方法精密度和准确度要求见表 2, 土壤样品各元素精密度和准确度符合相关规范要求。

表 2 土壤样品分析方法准确度和精密度要求
Table 2 Requirements for accuracy and precision of soil sample analysis methods

含量范围	准确度(ΔlgC)	精密度(RSD)/%
检出限 3 倍以内	≤±0.10	≤17
检出限 3 倍以上	≤±0.05	≤10
1%~5%	≤±0.04	≤8
>5%	≤±0.02	≤3

农作物样品采用 4 件国家一级生物样品标准物质 (GSB1、GSB4、GSB5、GSB7), 每份样品分析 12 次, 计算测定平均值与标准物质推荐值的相对误差 RE 来代表准确度, 计算 Cu 元素 12 次测定值间的相对标准偏差 RSD 来代表精确度。Cu 元素 RE ≤ 10%, RSD ≤ 15%, 均符合相关规范要求。

2 结果

2.1 土壤 Cu 含量特征

研究区土壤 Cu 含量范围为 (3.33~173) × 10⁻⁶, 平均值、中位值分别为 26.85 × 10⁻⁶、25.60 × 10⁻⁶ (表 3)。研究区土壤 Cu 平均含量高于我国土壤 Cu 背景值 22.60 × 10⁻⁶ [21], 低于四川省土壤 Cu 背景值 29.70 × 10⁻⁶ [22]。研究区内表层土壤 Cu 标准差为 13.65, 说明研究区内表层土壤 Cu 含量差异较大 (图 4), 高值区主要分布在研究区西部的华蓥山区, 土壤中 Cu 的高异常含量主要由该区出露的玄武岩、碳酸盐岩与炭质页岩形成的土壤引起。而在西槽广泛出露的侏罗系砂页岩形成的土壤, Cu 含量相对较低, 平均值和中位值分别为 24.53 × 10⁻⁶、25.3 × 10⁻⁶ (图 4 和表 4)。

根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018) [23] 给出的农用地土壤污染 Cu 的风险筛选值 (表 5), 土壤 Cu 含量低于此值划分为优先保护区, 土壤 Cu 含量高于此值划分为安全利用区。结果显示, 研究区土壤 Cu 含量划分为优先保护区的样本比例高达 93%, 广泛分布在西槽御临河两岸耕地区; 安全利用区为 7%, 主要分布在华蓥山玄武岩和碳酸盐岩出露区。

表 3 研究区表层土壤 Cu 含量统计
Table 3 Cu content of topsoil sampling in the study area

样品数	最大值	最小值	中位值	平均值	全国值 [21]	四川省 [22]
3306	173	3.33	25.6	26.85	22.6	29.7

表 4 不同成土母质土壤 Cu、pH 参数统计
Table 4 Content of Cu and pH of different parent material

指标	砂页岩 n = 3039		石灰岩 n = 200		炭质页岩 n = 43		玄武岩 n = 24	
	中位值	平均值	中位值	平均值	中位值	平均值	中位值	平均值
w(Cu)/10 ⁻⁶	25.3	24.53	38.95	47.49	63.7	68.03	79.3	74.44
pH	5.25		6.64		5.17		5.73	

表 5 GB 15618—2018 农用地土壤 Cu 生态风险筛选值
Table 5 Risk screening values of Cu pollution in soil

用地类型	pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
果园	150	150	200	200
其他	50	50	100	100

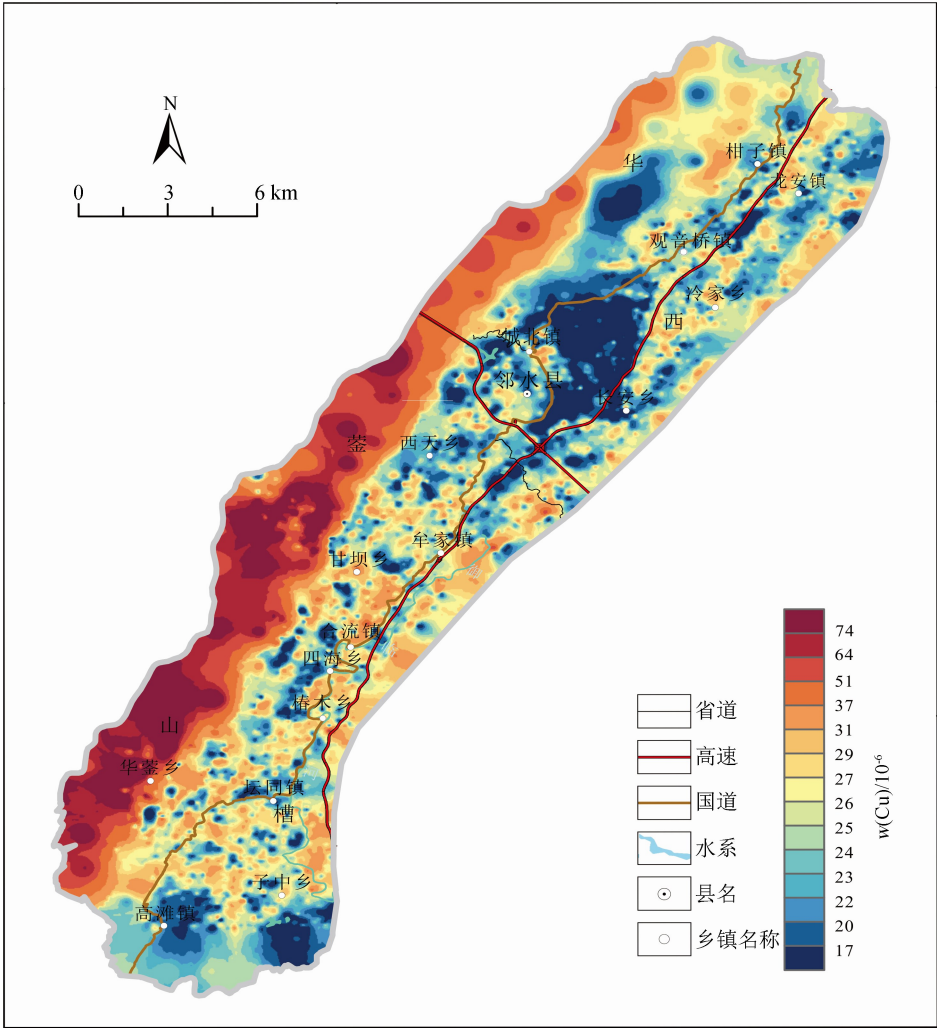


图 4 研究区表层土壤 Cu 含量地球化学分布
Fig.4 Geochemical map of Cu content of topsoil in the study area

2.2 玉米籽实 Cu 含量特征

研究区 59 件玉米籽实 Cu 含量范围为 (0.80~2.71) × 10⁻⁶, 平均值为 1.76 × 10⁻⁶, 中位值为 1.82 × 10⁻⁶, 标准差为 0.4。《粮食 (含谷物、豆类、薯类) 及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量》(NY 861—2004) 中规定 Cu 在谷物中的限值为 10.0 × 10⁻⁶ [24], 研究区玉米籽实 Cu 含量远小于限值, 无超标样本。

图 5 为玉米籽实 Cu 与根系土 Cu 含量散点图。由图可见, 玉米籽实 Cu 与土壤中 Cu 含量呈现较弱的负相关关系, 即随着根系土 Cu 含量的升高, 玉米

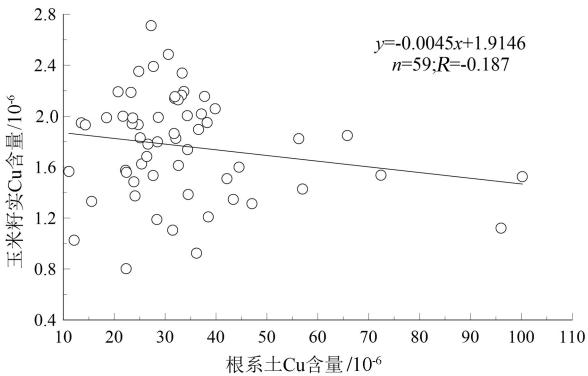


图 5 玉米籽实与根系土 Cu 含量散点图
Fig.5 Scatter plot of Cu content in corn seeds and soil

籽实 Cu 含量呈下降趋势。这说明玉米籽实吸收 Cu 并不完全取决于根系土中的 Cu 含量,影响玉米籽实吸收 Cu 的因素还应与土壤理化性质、化学成分与物理性质等诸多因素有关。

2.3 土壤—玉米籽实 BAF 预测模型

土壤 Cu 含量并不完全决定玉米籽实中的 Cu 含量,因此研究建立土壤—玉米籽实 Cu 含量预测模型具有重要意义。本文利用 31 套玉米籽实—根系土数据,建立了玉米籽实 Cu 的生物富集系数与根系土 Cu、Corg 等参数的多元线性回归方程,并利用剩余的 28 套玉米籽实—根系土数据,对该模型进行准确度与精密度检验。

生物富集系数(BAF)反映了生物富集重金属元素的能力^[25]。其计算公式为:

$$BAF = \frac{C_{\text{植物}}}{C_{\text{土壤}}}, \tag{1}$$

式中: $C_{\text{植物}}$ 为重金属在植物中的含量; $C_{\text{土壤}}$ 为重金属在土壤中的含量。

利用 SPSS 22.0 分析玉米籽实 Cu 元素 BAF 值与土壤其他元素、理化性质之间的相关性,得出皮尔森系数(表 6),结果表明土壤 Corg、SiO₂/Al₂O₃(含量比值,下同)、TF_{e2}O₃ 与 BAF 值有明显的相关性,故选择根系土 Corg、SiO₂/Al₂O₃、TF_{e2}O₃ 作为自变量,BAF 作为因变量,建立 BAF 与根系土 Corg、SiO₂、TF_{e2}O₃ 含量的关系模型为:

$$BAF = 10^{-2.452} \times (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)^{0.069} / (\text{TF}_{\text{e}2}\text{O}_3^{0.754} \times \text{Corg}^{0.146})。 \tag{2}$$

表 6 富集系数(BAF)与土壤元素皮尔森系数(n=59)

Table 6 Correlation analysis of BAF with soil elements

土壤理化性质	Corg	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	TF _{e2} O ₃
生物富集系数(BAF)	-0.472 **	0.437 *	-0.801 **

注:“*”为在 $p=0.05$ 条件下显著相关;“**”为在 $p=0.01$ 条件下显著相关。

用归一化平均误差(NME)和归一化均方根差(NRMSE)判断模型的准确度与精密度,公式如下所示:

$$NME = \frac{\bar{e} - \bar{o}}{\bar{o}}, \tag{3}$$

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (e_i - o_i)^2}}{\bar{o}}, \tag{4}$$

式中: $\bar{e}$ 为预测值的平均值; $\bar{o}$ 为实测值的平均值; e_i 为第 i 件样品的预测值; o_i 为第 i 件样品实测值; N 为实测的样品数量。计算得出准确度 NME 值为 0.018,精密度 NRMSE 值为 0.294。由图 6 也可看出,预测值与实测值具有显著的正相关性。

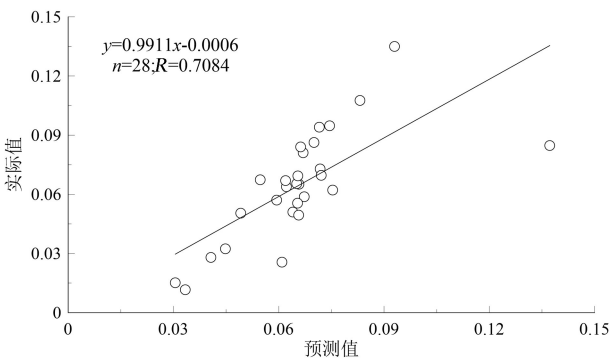


图 6 BAF 实际值与预测值散点图

Fig.6 Scatter plot of BAF predicted value and measured value

2.4 玉米籽实 Cu 与土壤 Cu 含量最佳范围

根据《四川省居民膳食营养状况分析》,成人每日食物总摄入量为 792.62 g^[26],研究区成人每日玉米摄入量占成人每日食物总摄入量 18.9%。因此,研究区内居民的 Cu 摄入健康风险与玉米摄入有关。本文采用的广安居民膳食营养数据取自 2010~2012 年中国营养与健康监测项目四川省监测点数据,其中包括 3 个城市监测点(成都市金牛区、广安市华蓥市、乐山市市中区)和 4 个农村监测点(阿坝藏族羌族自治州黑水县、广元市旺苍县、雅安市名山县、内江市隆昌县)。四川省居民膳食营养状况调查采用连续 3 天 24 小时膳食回顾法。有 1 239 户居民家庭参与了该膳食调查,共计 3 276 人。其中城市居民 1 308 人(39.92%),农村居民 1 968 人(60.08%),男性 1 580 人(48.22%),女性 1 696 人(51.78%);年龄结构,2~5 岁 157 人,6~17 岁 304 人,18~44 岁 1 001 人,45~59 岁 854 人,60 岁以上 960 人。根据《四川省居民膳食营养状况分析》得到四川省居民各类食物平均摄入量(g/d)详见表 7。

表 7 四川省居民各类食物平均摄入量

Table 7 The average intake of all kinds of food in Sichuan Province

g/d

食品种类	城市	农村	合计
粮谷薯类	246.67	259.72	254.5
蔬菜类	295.96	245.53	265.67
水果类	28.09	8.94	16.58
畜禽肉类	139.84	134.08	136.38
鱼虾水产类	9.68	5.74	7.31
蛋类	26.95	10.52	17.08
奶及其制品类	59.64	9.97	29.80
大豆及其制品类	14.64	5.40	9.08
食用油	43.65	51.59	48.42
食盐	8.17	7.56	7.80

注:数据引自《四川省居民膳食营养状况分析》^[26]。

前文所述,研究区成人每日食物总摄入量为 792.62 g。根据《中国居民膳食营养素参考摄入量》(WS/T 578.3—2017),成人 Cu 推荐摄入量(RNI)为 0.8 mg/d,可耐受最高摄入量(UL)为 8 mg/d,平均需要量(EAR)为 0.6 mg/d^[27]。按照下式,计算可得出通过食用某种食物*i*获取的 Cu 日摄入量(EDI)为:

$$EDI = C_i \times IR_i, \tag{5}$$

式中:EDI 为 Cu 的日摄入量(mg/d);*C_i* 为食物*i*中 Cu 含量,10⁻⁶;IR_{*i*} 为食物*i*的每日摄入量,kg/d。

假设摄入的每种食物 Cu 含量相同,那么人体每日摄入 Cu 的量只与摄入食物总量有关。取成人平均需要量 EAR 为 0.6 mg/d,通过式(5)计算得出,研究区内玉米籽实 Cu 含量阈值为 0.756×10⁻⁶。

依据上文所得出的土壤—玉米籽实 Cu 含量预测模型,将根系土中 Corg、SiO₂/Al₂O₃、TFe₂O₃ 平均含量代入,得出土壤 Cu 含量阈值为 12.67×10⁻⁶。

3 讨论

3.1 影响玉米籽实吸收 Cu 的理化因素

玉米籽实中 Cu 含量并不完全取决于土壤中的 Cu 含量,它还与土壤中其他元素、理化性质密切相关。BAF 与 SiO₂/Al₂O₃、Corg、TFe₂O₃ 含量关系见图 7~9。

石英(SiO₂)是硅化合物在土壤中分布最普遍的一种形态^[28]。而石英的抗风化能力很强,经常以粗的土粒存在。与石英恰恰相反,云母、长石、角闪石等易于风化,成为高岭土、蒙脱石。高岭土、蒙脱石属于粘土矿物,粘土矿物的晶面很独特,带有负电荷,可以和阳离子进行交换,从而吸附溶液中的重金属离子^[29],所以粘土矿物成为影响植物吸收重金属元素的重要因素。硅铝比(SiO₂/Al₂O₃)可以表征表生化学风化作用的程度^[30]。脱硅富铝化程度越大,表明土壤中粘土矿物越多,对 Cu 的吸附量越大。

有机质是土壤的最重要的组成部分之一。有机质与土壤中重金属元素结合形成络合物后显著影响了元素的移动性与活性^[31]。大量研究表明,土壤 Cu 库中 90% 以上的有效 Cu 为有机螯合态 Cu^[31],并且前人利用缺 Cu 土壤作盆栽试验的结果表明,由于植物根系分泌有机酸及植物残体分解产生的有机物使土壤中有效 Cu 明显提高^[32]。Cu 比其他元素具有更强的形成络合物的倾向,且有机物与 Cu 结合形成的螯合物具有很强的稳定性^[33]。因此,土壤中 Corg 的含量也是影响玉米吸收 Cu 的重要因素。

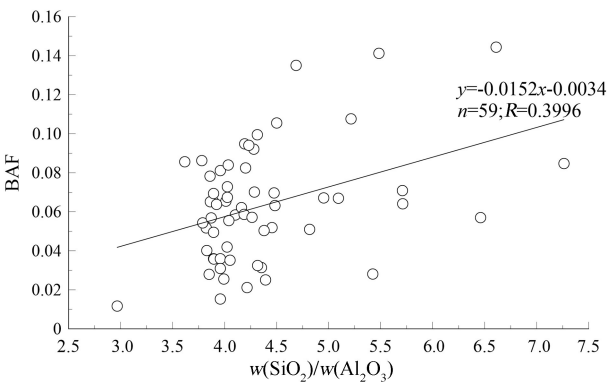


图 7 BAF 与 SiO₂/Al₂O₃ 含量散点图
Fig.7 Scatter plot of BAF and SiO₂/Al₂O₃ content

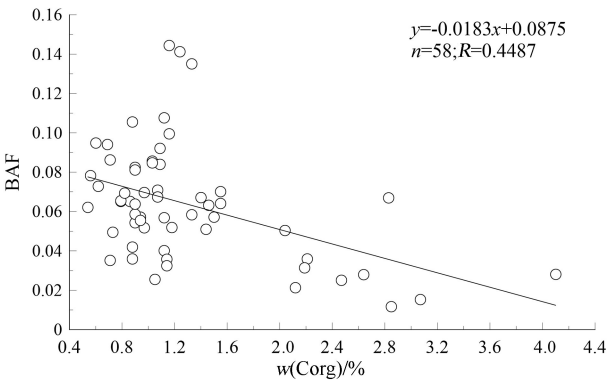


图 8 BAF 与 Corg 含量散点图
Fig.8 Scatter plot of BAF and Corg content

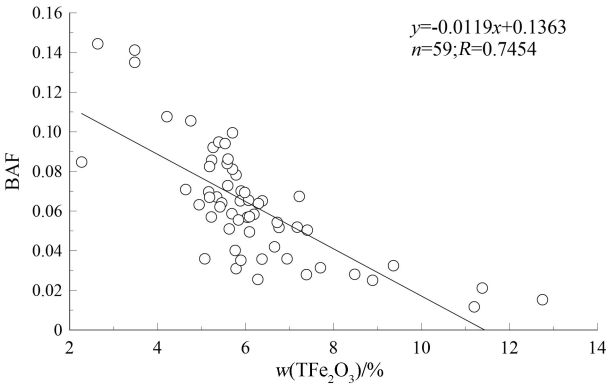


图 9 BAF 与 TFe₂O₃ 含量散点图
Fig.9 Scatter plot of BAF and TFe₂O₃ content

崔妍等^[34]研究发现,铁氧化物极大的比表面积有利于其吸附土壤中的 Cu²⁺。当 Cu²⁺ 结合铁氧化物后,它们之间的化学键性较强,Cu²⁺ 被稳定地束缚在铁氧化物表面,不易被利用,导致 Cu 的生物有效性下降。Apul 等^[35]研究发现,铁氧化物因为具有大比表面积、多维孔隙结构从而有许多结合点位,重金属离子易与这些点位结合,对元素的活动迁移产生了重要影响。在这些结合重金属的吸附质中,单配位的羟基基团最为活跃。McBride 等^[36]指出无定形

铁氧化物与结晶氢氧化物均易于吸附 Cu^{2+} , 并且不受存在的过量碱金属离子的影响。事实证明, 铁氧化物以及氢氧化物吸附的二价重金属中, Cu^{2+} 的被吸附能力仅次于 Pb^{2+} , 并且这种吸附机制与粘土矿物特殊表面的吸附不同, Cu^{2+} 直接在氧化物表面形成 Cu-O-Fe 键, 程度比以松弛的静电缔合作用更强, 因此表面羟基的数量决定着这种吸附形式的最高水平。总体来说, 土壤中铁元素在表生环境中主要形成各种含水的氧化物, 如褐铁矿、针铁矿等, 这些铁氧化物对 Cu 的富集及生物活性具有重要影响。

3.2 玉米籽实 Cu 含量适用性

就 Cu 推荐摄入量 (RNI) 为 0.8 mg/d , 可耐受最高摄入量 (UL) 为 8 mg/d 而言, 计算得出玉米籽实 Cu 含量为 $(1.008 \sim 10.080) \times 10^{-6}$, 土壤 Cu 含量范围为 $(16.90 \sim 169.00) \times 10^{-6}$ 。上文给出的玉米籽实 Cu 阈值 0.756×10^{-6} , 土壤 Cu 含量阈值为 12.67×10^{-6} , 此值为开发富 Cu 土地的最低 Cu 含量值, 按照该值研究区内玉米样品全部符合 Cu 阈值要求, 有 92.5% 的土地符合富 Cu 土地开发最低要求。如果以 Cu 推荐摄入量 (RNI) 为标准, 玉米样品中有 94.9% 符合要求, 有 84.3% 的土地符合开发要求。另外, 按照 Cu 可耐受最高摄入量 (UL) 进行推测, 研究区土壤 Cu 含量最大值都低于 169.00×10^{-6} , 玉米籽实 Cu 含量也未达到可耐受最高摄入量 (UL) 对应的数值, 说明研究区内开发富 Cu 土地资源是非常安全的。

在《四川省居民膳食营养状况分析》中, 四川省居民各类食物平均摄入量是按照年龄、性别、劳动强度把个体折合成 18 岁轻体力活动成年男子, 折合后的数值具有普遍代表性。本文依据《中国居民膳食营养素参考摄入量》(WS/T 578.3—2017) 所采取人均 Cu 日摄入量为 $0.6 \sim 8 \text{ mg/d}$, 此范围为 18~50 岁成人的日摄入量值, 不包括儿童、孕妇、乳母、老人这一特殊群体。实际上, 地区、年龄与性别都会对人群的生理和行为特点产生影响, 因此人群摄入食物种类和数量也会有所不同, 进而每日 Cu 摄入量也会不同^[37]。

在计算玉米籽实 Cu 含量最佳范围时, 假设每种食物 Cu 含量相同, 故 Cu 摄入量只与食物的摄入量有关, 而与食物种类无关。事实上, 不同农作物对 Cu 的富集系数不同, 而造成农作物体内的 Cu 含量不同。故 Cu 日摄入量不仅与摄入食物量有关, 还与摄入食物的种类有关。以蔬菜为例, 根菜类蔬菜 (萝卜) 对 Cu 表现为高富集; 叶菜类 (大白菜、西芹) 对 Cu 表现为中富集; 茎菜类对 Cu 呈现出低富

集的现象^[38-39]。粮食作物 Cu 含量差异也很明显, 水稻籽实 Cu 含量高于玉米籽实, 小麦籽实 Cu 含量是水稻籽实的 3 倍左右^[40]。根据《四川省居民营养与健康现状报告——2002 年四川省居民营养与健康状况调查》, 米面类食物约占每日食物摄入量的 $1/5$ ^[41], 因此米面类食物对当地居民每日 Cu 摄入量的影响要大于玉米摄入量的影响。

综上所述, 由于研究数据所限, 本文仅给出了成人摄食玉米的最佳 Cu 含量范围, 因此, 研究思路给出的确定玉米 Cu 含量方法技术的科学意义远高于其值本身。

3.3 关于预测模型稳健性的讨论

有研究表明, 玉米对重金属的累积与分布在不同的玉米品种存在差异^[42-43]。农作物对重金属的累积与分配不仅与富集系数有关, 还与农作物对重金属的转运系数有关。转运系数与富集系数越大, 表明农作物对重金属吸收和转运的能力越强。吴传星^[44]研究了 5 种玉米籽实 Cu 的富集系数和 21 种玉米籽实 Cu 的转运系数。玉米籽实 Cu 富集系数由大到小依次为: 川单 428、正红 311、隆单 8、成单 30、川单 418。金玉 308、川单 15、雅玉 10 等 21 种玉米籽实对 Cu 的转运系数存在差异。玉米籽实对土壤中 Cu 的吸收和富集与玉米品种也有关系, 本文的预测模型只适用于研究区内种植的玉米品种, 对于其他的玉米品种还应另外讨论。

成土母质是土壤中的 Cu 含量及 Cu 的生物有效性的重要影响因素, 所以当成土母质不同时, 土壤中的元素迁移和转化情况不同, 则对 Cu 的吸附能力和有效含量也不同。因此本文模型仅在研究区的特定岩性情况下适用, 对于不同成土母质的地区应另行讨论。

由图 6 可看出, 大多数样品点落在了拟合线附近, 只有极少数点偏离拟合线。从宏观来看, 本文模型已经可以在一定程度上进行有效预测。但是就落在拟合线附近样品点来说, 有些样品点的预测值与实际值仍然有较大偏差, 所以本文模型还可以不断改进, 从而使预测值与实际值偏差更小。

4 结论

1) 研究区土壤 Cu 含量范围为 $(3.33 \sim 173) \times 10^{-6}$, 平均值、中位值分别为 26.85×10^{-6} 、 25.60×10^{-6} , 高值区主要分布在研究区西部的华蓥山区, 土壤中 Cu 的高异常含量主要由该区出露的玄武岩、碳酸盐岩与炭质页岩形成的土壤引起。在西槽广泛

出露的侏罗系砂页岩形成的土壤,Cu 含量相对较低。玉米籽实 Cu 含量范围为 $(0.80\sim2.71)\times10^{-6}$,平均值为 1.76×10^{-6} ,中位值为 1.82×10^{-6} ,无超标样本。

2)构建了 Cu 生物富集系数(BAF)的预测模型,根据预测模型得出,研究区内玉米籽实 Cu 含量最佳范围为 $(0.756\sim10.080)\times10^{-6}$ 。该范围适用于18~50 岁的成年人,未考虑儿童、孕妇、乳母、老人这一特殊群体。

3)为了人体摄入 Cu 安全,研究区土壤 Cu 含量最佳范围为 $(12.67\sim169.00)\times10^{-6}$ 。这一范围仅适用于研究区内种植的玉米品种,对于其他的玉米品种当另行讨论。

参考文献(References):

[1] Bonnie R S, Marc S, Daniel K, et al. Copper and human health: Biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 2007, 10(3): 157-222.

[2] McBride M B. Trace metals and sulfur in soils and forage of a chronic wasting disease locus[J]. Environmental Chemistry, 2007, 4(2): 134-139.

[3] 郭小燕, 杨玉霞.环境地球化学与人体健康的关系 [J]. 环境与发展, 2012, 24(2): 210-213.

Guo X Y, Yang Y X. Environmental geochemistry in relation to human health [J]. Environment and Development, 2012, 24(2): 210-213.

[4] 马国瑞, 石伟勇.农作物营养失调症原色图谱[M]. 北京:中国农业出版社, 2002:76-77.

Ma G R, Shi W Y. Primary color map of crop malnutrition disease [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2002: 76-77.

[5] Brian J A. Heavy metals in soils:Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability[M]. Third Edition. Berlin: Springer Netherlands, 2013:100-103.

[6] McLaren R G, Crawford D V. Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils[J]. European Journal of Soil Science, 2006, 24(2): 172-181.

[7] 孔维屏, 武玫玲.土壤铁锰氧化物对铜离子富集作用的初步研究[J]. 土壤, 1992, 24(1): 41-42.

Kong W P, Wu M L. Preliminary study on the enrichment of copper ions by iron and manganese oxides in soil [J]. Soils, 1992, 24(1): 41-42.

[8] 刘斌, 黄玉溢, 陈桂芬.广西耕地土壤铜的含量及其影响因素[J]. 南方农业学报, 2006, 37(6): 91-93.

Liu B, Huang Y Y, Chen G F. Study on Cu content in cultivated soils and its influence factors in Guangxi [J]. Journal of Southern Agriculture, 2006, 37(6): 91-93.

[9] Sauvé S, McBride M B, Norvell W A, et al. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils:Effects of copper level, pH and organic matter[J]. Water Air & Soil Pollution, 1997, 100(1-2): 133-149.

[10] Degryse F, Smolders E, Parker D R.Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils:Concepts, methodologies, prediction and applications—a review[J]. Cheminform, 2010, 41(4): 590-612.

[11] Du L G, Vanthuyne D R J, Vandecasteele B, et al. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil [J]. Environmental Pollution, 2007, 147(3): 615-625.

[12] Weber F A, Voegelin A, Kretzschmar R. Multi-metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(19): 5513-5527.

[13] Kelderman P, Osman A A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands) [J]. Water Research, 2007, 41(18): 4251-4261.

[14] 蒋廷惠, 胡蔼堂, 秦怀英.土壤中锌, 铜, 铁, 锰的形态与有效性的关系[J]. 土壤通报, 1989, 5(12): 228-231.

Jiang T H, Hu A T, Qin H Y. Relationship between the forms and availability of Zn, Cu, Fe and Mn in soil [J]. Chinese Journal of Soil Science, 1989, 5(12): 228-231.

[15] 孔维屏.土壤中铜的形态及转化的研究概况 [J]. 土壤学进展, 1986(6): 15-22.

Kong W P. Study on the form and transformation of Cu in soil [J]. Progress in Soil Science, 1986(6): 15-22.

[16] 隆茜, 张经.陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用 [J]. 海洋湖沼通报, 2002(3): 25-35.

Long Q, Zhang J. The method of heavy metals study in shelf sediments and it's application [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2002(3): 25-35.

[17] 郭晓方, 卫泽斌, 丘锦荣, 等.玉米对重金属累积与转运的品种间差异 [J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(4): 367-371.

Guo X F, Wei Z B, Qiu J R, et al. Differences between corn cultivars in accumulation and translocation of heavy metals [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(4): 367-371.

[18] 常玉虎, 赵元艺, 曹冲, 等.德兴铜矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评价[J]. 地质学报, 2015, 89(5): 889-908.

Chang Y H, Zhao Y Y, Cao C, et al. Characteristics of heavy metals content and assessment of health risk in different environment media in the Dexing copper mining area[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(5): 889-908.

[19] Hou S N, Zheng N, Tang L, et al. Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018 [J]. Environment International, 2019, 128: 430-437.

[20] 杨刚, 沈飞, 钟贵江, 等.西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9): 2014-2021.

Yang G, Shen F, Zhong G J, et al. Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc-lead mining area in southwest mountainous regions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(9): 2014-2021.

[21] 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: 86-87.
- China National Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:86-87.
- [22] 曾昭华.四川省土壤元素含量和生态农业地质研究[J]. 四川地质学报, 2005, 25(1):44-50.
- Zeng Z H. A study of elemental contents in soil and ecologic and agricultural geology in Sichuan[J]. Acta Geologica Sichuan, 2005, 25(1):44-50.
- [23] 生态环境部, 国家市场监督管理总局.GB 15618—2018 土壤环境质量农用地污染风险管控标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2018:1-4.
- Ministry of ecological environment, State Administration for Market Regulation. GB 15618—2018 Soil environmental quality-risk control standard for soil contamination of agricultural land [S]. Beijing: China Standards Press, 2018:1-4.
- [24] 中华人民共和国农业部.NY 861—2004 粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量[S]. 北京:中国标准出版社, 2005:1-4.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY 861—2004 Limits of eight elements in cereals, legume, tubes and it products[S]. Beijing: China Standards Press, 2005:1-4.
- [25] Chopra A K, Pathak C. Accumulation of heavy metals in the vegetables grown in waste water irrigated areas of Dehradun, India with reference to human health risk[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2015, 187(7): 1-8.
- [26] 刘敏, 颜玲, 刘蒙蒙, 等.四川省居民膳食营养状况分析[J]. 预防医学情报杂志, 2018, 34(3): 357-361.
- Liu M, Yan L, Liu M M, et al. The dietary status of residents in Sichuan province[J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2018, 34(3): 357-361.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.WS/T578.3—2017 中国居民膳食营养素参考摄入量第3部分:微量元素[S]. 北京:中国标准出版社, 2017:1-4.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. WS/T 578.3—2017 Chinese dietary reference intake—Part 3: Trace element [S]. Beijing: China Standards Press, 2017:1-4.
- [28] 南京大学.土壤学基础与土壤地理学[M]. 北京:人民教育出版社, 1980: 28-30.
- Nanjing University. Fundamentals of soil science and soil geography[M]. Beijing: People's Education Press, 1980:28-30.
- [29] 尚爱安, 刘玉荣, 梁重山.土壤中重金属的生物有效性研究进展[J]. 土壤, 2000, 32(6):294-300.
- Shang A A, Liu Y R, Liang Z S. Research progress on bioavailability of heavy metals in soil [J]. Soils, 2000, 32(6):294-300.
- [30] 冯志刚, 王世杰, 孙承兴.引起红土表层硅铝比值增大原因的可能性探讨[J]. 地球与环境, 2002, 30(4):7-14.
- Feng Z G, Wang S J, Sun C X. Discussion on possible causes of increases in Si/Al ratio in surface layers of some lateritic profiles [J]. Geology Geochemistry, 2002,30(4):7-14.
- [31] Geering H R, Hodgson J F. Micronutrient cation complexes in soil solution: III. characterization of soil solution ligands and their complexes with Zn^{2+} and Cu^{2+} [J]. Soil Science Society of America Journal, 1969, 33(1): 54-59.
- [32] Nielsen N E. The effect of plants on the copper concentration in the soil solution [J]. Plant & Soil, 1976,45(3): 679-687.
- [33] 袁可能.土壤化学[M]. 北京:农业出版社, 1990: 117-119.
- Yuan K N. Soil chemistry[M]. Beijing: Agriculture Press, 1990: 117-119.
- [34] 崔妍, 丁永生, 公维民, 等.土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报, 2005,31(2):59-63.
- Cui Y, Ding Y S, Gong W M, et al. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant[J]. Journal of Dalian Maritime University, 2005, 31(2): 59-63.
- [35] Apul D, Gardner K, Eighmy T T, et al. Simultaneous application of dissolution/precipitation and surface complexation/surface precipitation modeling to contaminant leaching[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(15):5736-5741.
- [36] McBride M B, 葛旦之. 土壤固相和液相中铜的形态和分布[J]. 土壤学进展, 1987(1):50-55.
- McBride M B, Ge D Z. Morphology and distribution of Cu in solid and liquid phases of soil[J]. Progress in Soil Science, 1987(1): 50-55.
- [37] 王懿铮, 杨忠芳, 刘旭, 等.广西贵港市覃塘区土壤 Cu 地球化学特征与生态健康研究[J/OL]. 中国地质:1-18[2021-04-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200529.1230.002.html>
- Wang Y Z, Yang Z F, Liu X, et al. Geochemical characteristics of Copper in soil and ecological health research in Qintang district of Guigang City in Guangxi[J]. Geology in China:1-18[2021-04-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200529.1230.002.html>
- [38] 汪雅谷, 张四荣.无污染蔬菜生产的理论与实践[M]. 北京:中国农业出版社, 2001: 290-291.
- Wang Y G, Zhang S R. Theory and practice of pollution-free vegetable production [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2001: 290-291.
- [39] 祖艳群, 李元, 陈海燕, 等.蔬菜中铅镉铜锌含量的影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3):289-292.
- Zu Y Q, Li Y, Chen H Y, et al. Research on factors influencing concentrations of Pb, Cd, Cu and Zn in vegetables[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(3):289-292.
- [40] 王新, 吴燕玉.不同作物对重金属复合污染物吸收特性的研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(5):193-195.
- Wang X, Wu Y Y. Study on the absorption characteristics of heavy metal compound pollutants by different crop [J]. Agro-Environmental Protection, 1998, 17(5):193-195.
- [41] 康均行, 吴先萍.四川省居民营养与健康现状报告——2002年四川省居民营养与健康状况调查[M]. 成都:四川大学出版社, 2006: 1-2.
- Kang J X, Wu X P. Report on nutrition and health status of residents in Sichuan province-survey on nutrition and health status of residents in Sichuan province in 2002[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2006:1-2.

[42] 刘建国.水稻品种对土壤重金属镉铅吸收分配的差异及其机理[D]. 扬州:扬州大学, 2004: 1-12.
Liu J G. Variations among rice cultivars in the uptake and translocation of cadmium and lead from soil, and the mechanisms[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2004: 1-12.

[43] 邵云, 姜丽娜, 李向力, 等.五种重金属在小麦植株不同器官中的分布特征[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 204-207.
Shao Y, Jiang L N, Li X L, et al. Distribution of five heavy metals in different organs of wheat[J]. Ecology and Environment, 2005, 14(2): 204-207.

[44] 吴传星.不同玉米品种对重金属吸收累积特性研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2010: 50-51.
Wu C X. Study on characteristics of heavy metal absorption and accumulation in the different maize varieties[D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2010: 50-51.

Geochemical characteristics and ecological health-related ranges of Copper in soil in Huaying Mountain-Xicao in Linshui County, Sichuan Province

ZHAO Xiao-Yuan¹, YANG Zhong-Fang¹, CHENG Hui-Yi¹, MA Xu-Dong¹,
WANG Jue¹, LI Zhi-Kun¹, WANG Chen¹, LI Ming-Hui², LEI Feng-Hua²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

Abstract: Copper (Cu) is an essential trace element for the human body. However, there is no recommended value for Cu content in crops in China, and there is no standard on Cu content in soil for developing Cu-rich land resources. This paper takes the Huaying Mountain-Xicao cultivated land areas in Linshui County, Sichuan Province as the study area. Based on the survey results of the Cu contents in surface soil, crops, and root soil obtained from the 1 : 50 000 land quality geochemical survey, this study investigated the contents and distribution of Cu in soil and crops and analyzed the influencing factors of the biological enrichment coefficient (BAF) of Cu in corn seeds. Moreover, it established a BAF prediction model of Cu in corn seeds and proposed the optimal ranges of Cu contents for developing Cu-rich corn and land resources. The study results are as follows. The Cu content in the surface soil of the study area ranges from 3.33×10^{-6} to 173×10^{-6} , with an average and a median of 26.85×10^{-6} and 25.60×10^{-6} , respectively. The soil with high Cu content is mainly distributed in the areas in Huaying Mountain in Linshui County where basalts, carbonate rocks, and carbonaceous shales are soil-forming rocks. In contrast, the soil with low Cu content is distributed in areas in Xicao where Jurassic sandshales serve as soil-forming rocks. The Cu content in corn seeds in the study area ranges from 0.80×10^{-6} to 2.71×10^{-6} , with an average and a median of 1.76×10^{-6} and 1.82×10^{-6} respectively. To ensure the safety of human beings in terms of Cu intake, the optimal Cu contents in corn seeds and soil in the study area should be $0.756\times10^{-6}\sim10.080\times10^{-6}$ and $12.67\times10^{-6}\sim169.00\times10^{-6}$, respectively.

Key words: Cu content in corn seeds; prediction model; Linshui County, Sichuan Province; ecological health; soil geochemistry; dietary nutrition

(本文编辑:蒋实)