农业环境科学学报 2008,27(2):497-501
Journal of Agro-Environment Science

饲养环境中土壤对牛饲料重金属元素含量影响

蔡 秋[1], 龙梅立[2], 朱 明[1], 周庆珍[2], 邓一德[2], 李 颖[1], 蔡青松[1], 田应君[2]

(1. 贵州出入境检验检疫局综合技术中心, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001)

摘 要: 通过设立研究区的方法,研究了贵州不同污染条件下土壤和牛饲料中 Cu、Zn、Pb、Cd 污染状况和饲料与土壤重金属含量的相关性。结果表明:(1)贵州地表介质具有高 Cd 含量的背景分布特征,3 个研究区内土壤中 Cd 的含量均超过我国《土壤环境质量标准》中三级土壤的最高限量值,非污染区、中度污染区和污染区土壤 Cd 含量分别是一级土壤的 15.10 倍、23.15 倍和 50.70 倍,4 种重金属的污染程度为 Cd>Pb>Zn>Cu。(2)除非污染区外,牛饲料存在着 Pb、Cd 元素的污染,污染区饲料中 Pb、Cd 的含量分别是限量标准的 16.50 倍和 13.16 倍。(3)饲料中 Zn、Pb、Cd 含量与土壤元素之间呈显著的正相关, r>0.95,饲料中 Cu 元素与土壤元素之间含量呈负相关,相关系数 r=-0.69。(4)随污染程度的增加,Cu 元素在土壤-饲料之间的迁移系数逐步降低,Zn 元素随污染程度的增加迁移系数逐步增加,而 Pb、Cd 两元素的迁移系数在中度污染区最高,在污染区中有所下降。

关键词:土壤;饲料;重金属

中图分类号:X171.5 **文献标识码**:A **文章编号**:1672-2043(2008)02-0497-05

Effect of Soil on Levels of Heavy Metal Elements in Cattle Feeds in Rearing Environment

CAI Qiu[1], LONG Mei-li[2], ZHU Ming[1], ZHOU Qing-zhen[2], DENG Yi-de[2], LI Ying[1], CAI Qing-song[1], TIAN Ying-jun[2]

(1. Technical Center, Guizhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guiyang 550004, China; 2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China)

Abstract: Through setting up a research area, the concentrations of heave metals, copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb) and cadmium (Cd) in soil and feed samples and their relations were studied under different pollution levels in Guizhou. The results showed that high cadmium concentration existed in Guizhou earth surface, and the mean concentration of Cd in soil samples were over the highest limit quantity of the Soil Environment Quality Standard Class Ⅲ, around research areas. The Cd concentrations in non-polluted area, moderate polluted area and polluted area were 15.10, 23.15 and 50.70 times of Class Ⅰ soil, respectively. The pollution levels of four heavy metals in the soil samples were in an order: Cd>Pb>Zn>Cu. In moderate polluted area and polluted area, there existed the pollution of Cd and Pb in cattle feed, the Cd and Pb concentrations in cattle feed in polluted area were 16.50 times and 13.16 times of limit quantity value of the standard. The concentration of Zn, Pb and Cd in feed closely correlated to those in soil (r>0.95). There was negative correlation between the concentration of Cu in feed and in soil. With pollution degree increasing, the migration coefficient of Cu elements from soil to feeds decreased, but that of Zn increased. The migration coefficients of Pb and Cd were highest in moderate polluted area and decreased somewhat in polluted area.

Keywords: soil; feed; heavy metals

贵州地处喀斯特高原山地,气候温和,雨量充沛,天然草场资源丰富。食用牛的饲养以分散养殖为主,饲料主要是天然草料和作物秸杆,兽药滥用情况较少,是生产无公害动物源性产品的理想之地。据贵州出入境检验检疫局 2001—2005 年对贵州省动物源性食品残留监控对象抽样分析结果,94.3%牛肾脏中 Cd 含量和 31.6%的 Pb 元素含量超过残留监控限量标准。由于在传统的牛饲养方式中,牛体内的重金属是通过食物链在土壤-牧草-肉牛之间传递,牛组织中重金属元素主要来源于作为饲料的牧草,牧草重金属含量很大程度上受土壤重金属含量的影响,而土壤中重金属主要决定于母岩的性质和成土过程,采矿、冶炼和交通等人为活动产生的环境污染也造成土壤中重金属含量的增加。因此,饲养环境中金属元素的污染及牛饲料金属元素的含量引起了研究人员的高度重视。

本研究通过测定贵州不同饲养环境中土壤和饲

收稿日期:2007-04-13
基金项目:贵州省省长基金资助项目[黔省专合字(2005-94)号]
作者简介:蔡 秋(1963—),女,学士,高级工程师,从事进出口食品理化分析和食品卫生工作。E-mail:caiqiu1029@126.com

料的 Cu、Zn、Pb、Cd 含量，探讨土壤金属元素对牛饲料重金属元素的影响,进而为制定针对性措施提供切实可靠的依据,对建立食用牛饲料安全体系具有重要意义。

1 研究方法

1.1 实验区的设置

综合分析贵州地表土壤及沉积物中地球化学背景,环境污染对饲养环境重金属元素的影响。在畜牧业,尤其是肉牛养殖业比重较大的地区,设立非污染区(远离工矿企业,没有人为的环境污染,覆盖面积约 50 km^2),中度污染区(离工矿生产企业 3~5 km,在公路沿线附近,面积约 40 km^2),污染区(在工矿生产企业附近和公路沿线旁,面积约 40 km^2)作为本项目的实验区。

1.2 样品的采集和制备

实验样品为实验区内的土壤和饲料,严格控制二者来源的同点性。

土壤样品：耕地土壤采 0~20 cm 的耕作层土壤,自然土采集 0~10 cm 的表层土壤。根据采样点的面积和地形,确定采样位置和采样点数,在布样点用铁铲斜向下切取得土壤,混合均匀,用四分法缩减至 1 kg 左右风干,清除石砾和根茎等杂物,用木棒碾碎过 2 mm 筛,然后混匀,取 50 g 研磨,过 100 目筛后,装入牛皮纸袋,待测。每个研究区采集 15~20 个样品。

饲料样品:在采集土壤样品的地块上,同时随机采集该土地上生长的牧草(白花草 *Eragrostis autumnalis*、斑茅草 *Saccharum arundinaceum*、牛鞭草 *Hemarthria compressa* var.*fasciculata*、紫云英 *Astragalus sinicus* L.、黑麦草 *Lolium perenne* L.等)和作物秸杆(水稻、玉米),剪取地上部分 2 kg 左右,除去杂质,装入洁净的样品采集袋中,室内风干,磨碎,过 1 mm 筛,混匀待测。每个研究区采集 15~20 个样品。

1.3 检测项目和检测方法

土壤样品根据《GB15618-1995 土壤环境质量标准》[1]采用 HCl、HF 和 HNO_3-$HClO_4$ 消化处理,饲料样品根据 GB 5009-13~15-2003[2]用 HNO_3-$HClO_4$ 混合酸消化处理，用 PE Analyst 600 和 PE Analyst 200 原子吸收光谱仪测定其 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量。每一个样品采用 3 个平行样进行分析,重复测定 3 次,标准曲线相关系数 $r > 0.999$。Cu 的检出限为 0.008 4 $mg \cdot kg^{-1}$,Zn 的检出限为 0.008 6 $mg \cdot kg^{-1}$,Pb 的检出限为 0.005 $mg \cdot kg^{-1}$,Cd 的检出限为 0.000 1 $mg \cdot kg^{-1}$。

2 结果与分析

2.1 土壤中 4 种重金属元素的含量和污染状况分析

表 1 列出 3 个研究区土壤中 4 种重金属元素含量和与土壤母质和贵州省地球化学背景值[3]相比的污染系数。从表中可看出,4 种重金属元素在不同研究区内的含量均具有显著性差异($P < 0.01$)。3 个研究区内土壤中 Cd 的含量均超过我国《土壤环境质量标准》中三级土壤的最高限量值(≤ 1.00 $mg \cdot kg^{-1}$),非污染区、中度污染区和污染区土壤 Cd 含量分别超过三级土壤质量标准最高限量值的 2.66 倍、4.15 倍和

表 1 土壤中重金属元素的含量和污染系数 ($mg \cdot kg^{-1}$)

Table 1 Contents of heavy metals in soil and pollution coefficients ($mg \cdot kg^{-1}$)

重金属元素	统计项目	研究区		
		非污染区	中度污染区	污染区
Cu	$\bar{x} \pm S$	27.22 ± 9.76^{C}	44.69 ± 10.38^{BD}	148.78 ± 32.05^{A}
	MS/BV	1.13/0.92	1.08/1.52	1.08/5.05
Zn	$\bar{x} \pm S$	103.43 ± 39.00^{C}	185.04 ± 35.25^{BD}	$1\,100.40 \pm 382.61^{A}$
	MS/BV	1.02/1.15	2.27/2.06	8.14/12.23
Pb	$\bar{x} \pm S$	37.84 ± 16.37^{C}	67.50 ± 9.85^{BD}	467.70 ± 223.70^{A}
	MS/BV	1.00/1.29	2.57/2.03	6.02/15.91
Cd	$\bar{x} \pm S$	2.66 ± 1.34^{C}	4.15 ± 0.60^{BD}	10.19 ± 2.66^{A}
	MS/BV	1.56/8.50	1.73/13.24	2.88/32.52

注:①同行角标表示差异显著性,不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),不同大写字母表示差异极显著($P<0.01$),下同。

②MS 代表某元素平均测定值与土壤母质之比的污染系数(某元素测定值/土壤母质中该元素含量),BV 代表某元素平均测定值与贵州省地球化学背景值相比的污染系数(某元素测定值/贵州省该元素地球化学背景值)。

Note: ①Values followed by different small or capital letters in the same row indicate significant different ($P<0.05$) or very significant different ($P<0.01$), the same below. ②MS indicates pollution coefficient, the ratio of measured values of one element to its content in soil parent material; BV shows pollution coefficient, the ratio of measured values of one element to the geochemical background value of this element in Guizhou province.

表 2　饲料中重金属元素的含量和污染状况(mg·kg^{-1})

Table 2　Contents of heavy metals in feeds and pollution index (mg·kg^{-1})

重金属元素	统计项目	研究区		
		非污染区	中度污染区	污染区
Cu	$\bar{x}\pm S$	16.86±5.28	13.89±2.28	13.50±2.18
Zn	$\bar{x}\pm S$	40.85±15.24^{C}	140.61±56.63^{BD}	894.08±596.06^{A}
Pb	$\bar{x}\pm S$	3.60±1.93^{C}	32.23±19.77^{BD}	131.99±56.70^{A}
	PI	0.45	4.03	16.50
Cd	$\bar{x}\pm S$	0.32±0.14^{C}	3.29±1.22^{BD}	6.58±4.17^{A}
	PI	0.64	6.18	13.16

10.19 倍,是一级土壤的 15.10 倍、23.15 倍 50.70 倍。

在非污染区,Cu、Zn、Pb 3 个元素基本达到一级土壤的标准。在中度污染区,Cu、Zn、Pb 3 个元素基本达到二级土壤的标准。在污染区,Cu、Zn 达到三级土壤的标准,Pb、Cd 超过三级土壤质量标准最高限量值。3 个研究区土壤重金属含量均为 Zn > Pb > Cu > Cd,但从污染程度看,4 种重金属的污染程度以 Cd 最大,其次是 Pb、Zn、Cu。

从表中可明显看出,在 3 个研究区中,土壤中 Cu 的污染较少,而都存在着 Cd 的污染。在非污染区,除 Cd 元素外,其余 3 种元素基本没有污染或污染较少。中度污染区和污染区,都存在 Cu、Zn、Pb、Cd 的污染。

2.2 饲料中 4 种重金属元素的含量和污染状况分析

表 2 列出 3 个研究区的饲料中 4 种重金属元素含量和污染指数 PI (某元素平均测定值与评价标准值之比)。由于国家饲料卫生标准(GB13078-91)[4]对饲料中 Pb、Cd 作出了限量规定 (Pb≤8 mg·kg^{-1}, Cd≤0.5 mg·kg^{-1}),Cu、Zn 未作出规定, 表中只列出 Pb、Cd 的污染指数。

表 2 显示,饲料中 Cu 的含量在 3 个研究区内无显著性差异($P>0.05$),其余 3 种重金属元素的含量均具有显著性差异($P<0.01$)。非污染区牛饲料没超出限量范围,而在中度污染区和污染区,随着环境污染的加重,饲料中 Pb、Cd 含量呈明显增长态势。虽然国家饲料卫生标准未对饲料中 Zn 元素的含量作出规定,但在研究区内 Zn 的污染是比较严重的,研究结果表明, 污染区饲料中 Zn 的含量是非污染区的 21.89 倍,中度污染区是非污染区的 3.44 倍,应引起重视。

2.3 饲料与土壤元素含量的相关性

通过对饲料和土壤 4 种元素含量的相关性分析表明, 饲料中 Zn、Pb、Cd 与土壤中 Zn、Pb、Cd 的含量呈显著的正相关, 相关系数 r 分别为 0.999、0.988 和 0.954, 饲料中 Cu 元素与土壤中 Cu 元素含量呈负相关,相关系数 r=-0.691,即饲料中 Cu 元素的含量随土壤中 Cu 的含量增加而减少。

表 3 土壤元素向饲料迁移的转移系数

Table 3 Migration coefficient of heavy metal elements from soil to feed

	非污染区	中度污染区	污染区
Cu	0.62	0.31	0.09
Zn	0.39	0.71	0.90
Pb	0.095	0.48	0.31
Cd	0.12	0.82	0.74

表 3 列出了 3 个研究区土壤元素向饲料迁移的转移系数(元素在饲料内的浓度与土壤中的浓度之比)。

从表中可看出,Cu 元素在污染区、中度污染区和污染区之间的迁移系数逐步降低,Zn 元素在 3 个区的迁移系数逐步增加, 而 Pb、Cd 两元素的迁移系数在中度污染区最高,在污染区中有所下降。这可能与土壤和饲料中元素的组合、相对浓度、比例关系和相互作用有关[5-7],但 Cu 与其他元素之间的相互作用机理有待进一步研究。

3　讨论

3.1 不同污染水平地区土壤重金属元素环境质量状况

从研究结果看,3 个研究区内土壤中 Cd 的含量均超过我国《土壤环境质量标准》中三级土壤的最高限量值,具有高 Cd 含量地质背景,这与其他学者研究一致[8]。从污染程度看,4 种重金属的污染程度以 Cd 最大,其次是 Pb、Zn、Cu。这可能是贵州地表偏酸性,pH≤6.5,在 Ca、Mg、K、Na 均被游离出来带走的条件下,Cd 的活动能力很弱,易于被粘土矿物吸附而留在原地。Cd 是显著的亲硫(铜)元素和分散元素(一般指地壳丰度很低,多为 10^{-9} 级,而且在岩石中极易分散为特征的元素,包括镉、锗、硒、铟、碲、铊、镓、铼 8 个元素),Cd 和 Zn 的地球化学性质很相似,两者有

着共同的地球化学行为。在大多数情况下,Cd 以类质同像(指物质结晶时,其晶体结构中本应由某种离子或原子占有的位置被另一种性质相似的离子或原子所替代,共同结晶成均匀的混合晶体,并能保持原晶体结构形式的基本特征。如在镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$晶格中,镁离子可为相似的亚铁离子所替代,从而结晶成均匀的混晶($MgFe)_2[SiO_4]$,这种现象叫类质同像)置换其他相应离子而存在于各种含 Cd 矿物中,其中以闪锌矿最高。在硫化物中 Cd 主要进入锌的硫化物内[9]。贵州广泛分布铅锌矿、铜铁矿等矿产,由于矿产的开采、冶炼和交通运输产生的废渣、废气和粉尘,造成环境土壤中的 Cu、Zn、Pb、Cd 含量增加。

3.2 不同污染水平地区饲料卫生质量状况

植物体内重金属含量是土壤重金属污染状况的直接反映,从理论上分析,它较土壤重金属含量更能客观说明土壤重金属污染对生态系统和动物性产品的影响。从研究结果来看,在非污染区,牛饲料生产是安全的,但在中度污染区和污染区都存在着 Zn、Pb、Cd 的污染,尤其是污染区,其饲料中 Cd 的含量严重超过国家限量标准。由于牛体内的重金属是通过食物链在土壤-牧草-肉牛之间传递,牛组织中重金属元素主要来源于作为饲料的牧草,饲料中 Cd 和 Pb 的含量超标是贵州牛肾脏组织 Cd 和 Pb 含量超标的主要原因。

3.3 土壤元素对饲料重金属元素的影响

通过对同点土壤和饲料作物调查表明,饲料作物对土壤重金属元素的吸收与该元素在土壤中的总量有明显的相关性,除 Cu 外,其余元素都有饲料含量随土壤含量增加而增加的规律,这一点与其他研究一致[10~12]。Cu 元素随土壤污染程度的增加迁移系数逐步降低,而 Pb、Cd 两元素的迁移系数在中度污染区最高,在污染区中有所下降。这可能是在土壤-植物生态系统中,重金属元素迁移是一个极其复杂的过程,植物对土壤重金属的吸收和在体内的积累不仅与该元素的含量有关,其迁移过程还受植物种类、土壤 pH、土壤氧化还原电位、元素的组合、相对浓度和比例关系、土壤有机质、土壤 Cl^- 等因素的影响[12,13]。Cd 的土壤环境容量比 Pb、Cu、Zn 等元素要小得多,Cd 在土壤中稍有增加,作物中 Cd 就会相应提高[14]。有学者在不同的温室和田间试验中观察到[15,16],当施加 Cd^{2+} 使土壤 Cd 增加时,植物 Cd 的吸收即会随着土壤 Cd 的增加而成比例增多,这种呈线性增加的趋势保持在一定环境范围内,超过这个范围,就会成曲线趋势[17]。这与 Pb、Cd 两元素的迁移系数在中度污染区最高,在污染区中有所下降的研究结果相吻合。饲料重金属元素中除 Cu 外,其余 3 种元素的变异系数相对较大,分析其原因,饲草种类差异影响较大。因此,虽然饲料中的重金属与土壤元素之间存在显著的相关性,但这并不意味着作物重金属可以简单地通过土壤的重金属含量进行预测。

3.4 建立食用牛饲料安全生产体系,降低牛组织重金属含量的措施

针对贵州地区牛饲养环境特点和饲料重金属污染状况,在贵州高 Cd 地质背景条件下,以保障牛肉组织质量安全为目标,建立食用牛饲料安全体系,避免环境污染和使用重金属超标的饲料给牛肉产品带来的影响,应从以下几方面着手:①食用牛养殖场应严格按《无公害畜禽肉产地环境要求》[18],选择适当的位置,远离对产地环境产生污染的大型化工、冶炼厂矿和交通干线、城镇等污染源,使饲料、饮用水源和养殖场空气环境符合相关要求。并进行家畜生境安全和控制技术研究,包括不同环境条件下动物产品安全生产的环境质量标准,操作规范技术,重点开展重金属污染的源头控制。②加强对饲料卫生指标的检测工作,杜绝重金属污染饲料的使用。开展利用植物生物技术选育低积累 Cd 的植物基因型的生物学控制技术研究,采取相应的土壤改良和农艺措施,防止植物在被重金属污染的土壤中吸收高含量的重金属元素,从而在食物链中迁移[14,19],提高饲料安全生产能力。③饲料中镉在动物体内的积累与饲料中 Cd 的生物可给性和动物体内的微量元素有关。许多动物试验表明,在动物组织中,Cd 与 Ca、Se、Cu、Fe、Zn 等元素之间具有复杂的交互作用,这可能与金属硫蛋白竞争结合有关。被喂养高矿物质食物的动物对 Cd 的吸收减少,反之,对 Cd 的吸收增多[20~23]。可根据元素之间的交互关系,在高 Cd 饲料中适度提高 Ca、Zn、Se、Fe 等矿物元素的供给水平,寻求降低 Cd 从家畜饲养环境系统向家畜体内迁移和积累的途径,建立高 Cd 含量的地质背景地区、家畜安全生产的理论和控制技术,消除动物产品的安全隐患,保证动物源性食品持续健康发展,保障人民的消费安全。

参考文献:

[1] GB15618-1995,土壤环境质量标准[S].

[2] 中华人民共和国国家标准.食品卫生检验方法 理化部分[M]. 北京.中国标准出版社,2004.85-120.

[3] 何邵麟. 贵州表生沉积物地球化学背景特征[J],贵州地质,1998,15(2): 149-156.

[4] GB13078-91,饲料卫生标准[S].

[5] 安志装,王校常,施卫明,等. 重金属与营养元素交互作用的植物生理效应[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 392-396.

[6] 席冬梅,邓卫东,高宏光,等. 云南省土壤和植物性饲料中矿质元素含量及相关性研究[J]. 水土保持学报, 2006,20(6):187-191.

[7] 叶海波,林　琴,陈建弟,等. 重金属复合污染的研究进展[J]. 台州学院学报, 2005, 27(6): 64-68.

[8] 何邵麟,龙超林,刘应忠,等. 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题[J].贵州地质,2004,21(4): 245-250.

[9] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984.

[10] 丁元中. 重金属元素在土壤-作物中分布规律研究[J].环境科学,1989,10(5): 78-80.

[11] 陈昌琦,马成林,孔从华,等. 吉林省土壤、饲料、猪体内镉、铬、汞、铅、砷含量及相关性分析[J].兽医大学学报,1992,12(3): 271-275.

[12] 崔玉静,赵中秋,刘文菊,等. 镉地土壤-植物-人体系统中迁移积累及其影响因子[J].生态学报,2003,23(10):2133-2142.

[13] 艾伦弘,汪模辉,李鉴伦,等. 镉及镉锌交互作用的植物效应[J]. 广东微量元素科学,2005,12(12):6-11.

[14] 李晓丽,何万领,董淑丽. 重金属对饲料污染的分析及防治措施[J]. 饲料工业,2006,27(17):48-51.

[15] Brown S L,Chaney R L,Angle J S, et al. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term bisolidsamended soils[J].*J environ Qual*,1998,27: 1-8.

[16] Kadar I.Effect of heavy metal load on soil and crop[J]. *Acta Agronomica Hungarica*,1995,43: 3-9.

[17] Haghiri F. Cadmium up take by plants[J]. *J Environ Qual*,1973,2: 93-95.

[18] GB/T18407.3,农产品安全质量 无公害畜禽肉产地环境要求[S].

[19] 刁维萍,倪吾钟,等. 利用植物生物技术和农艺措施控制镉在食物链中的迁移[J]. 广东微量元素科学, 2003,10(2):1-5.

[20] Alonso M L, Benedito J L, Miranda M, et al. Interactions between toxic and essential trace metals in cattle from a region with low levels of pollution[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2002,42: 165-172.

[21] Wentink G H, Wensing T, Bars A J, et al. Effects of cadmium on some clinical and biochemical measurements in heifers[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1988,40:131-138.

[22] Sedki A, Lekouch N , Gamon S, et al. Toxic and essential trace metals in muscle, liver and kidney of bovines from a polluted area of Morocco[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003,317:201-205.

[23] Bremner I. Mammalian absorption transport and excretion of cadmium[C]. //Webb M, editor. The chemistry, Biochemistry and biology of cadmium. Topics in environmental health. Amsterdam: Elsevier, 1979.175-193.