

多金属硫化物矿区水稻根际土壤中 重金属形态的迁移转化

朱姗姗¹, 张雪霞^{2*}, 王 平^{1*}, 张晓霞², 陈能场², 郑煜基², 王荣萍²

(1.中南林业科技大学生命科学与技术学院, 长沙 410004; 2.广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

摘 要:选取酸性矿山废水污灌形成的多重金属污染水稻土,采用多格层根际箱模拟水稻根际环境,运用BCR连续提取法研究水稻生育中后期的4个不同时期(分蘖期、孕穗期、扬花期、乳熟期)中根际土壤中重金属Cd、Cu、Pb和Zn的形态分布和迁移转化特征。结果表明,在4个时期中Cu、Pb和Zn均以生物有效性较低的形态为主,未发现Cu、Pb和Zn在各土层明显的迁移转化,在根际S0层Cu总量略有增加,Pb和Zn略有降低。这3种元素的弱酸提取态也在根际S0层有所增加,但变化不显著;而弱酸提取态Cd明显在根际土壤中富集,其在S0层的含量约为其他土层的3倍。此外,研究结果还指出,随着生育期的延长Cd含量在不同土层都呈现出先增加后降低再增加的变化趋势,而Cu、Pb和Zn的变化不明显。研究表明,在水稻生育中后期根系仍然能影响根际中金属形态的变化和迁移能力,但对Cd比对Cu、Pb和Zn的影响更大;并且在生育期的中后期水稻对Cu、Pb和Zn几乎不再吸收,但对Cd的吸收能力依然很强。

关键词:酸性矿山废水;重金属;水稻;根际

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)05-0944-09 doi:10.11654/jaes.2013.05.010

Effect of Rhizospheric Environment of Rice on Bioavailability and Mobility of Cd, Cu, Pb and Zn in AMD Polluted Paddy Soil

ZHU Shan-shan¹, ZHANG Xue-xia^{2*}, WANG Ping^{1*}, ZHANG Xiao-xia², CHEN Neng-chang², ZHENG Yu-ji², WANG Rong-ping²

(1.College of Life Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2.Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The effects of root system of rice plants on the fractionation of cadmium, copper, lead and zinc were investigated using rhizobox system from tillering to milk ripe state. The soil samples were taken from the multimetal-contaminated paddy soils due to the irrigation of acid mine drainage for more than 40 years. BCR method was used to evaluate the forms and mobilization of heavy metals in the rhizosphere soil. The results showed that copper, lead and zinc were dominated mainly by the form of lower bioavailability and their mobility was not observed different obviously from non-rhizospheric soil to the rhizosphere soil. However, there was a significant change in the forms of cadmium. The acetic acid extractable Cd in the root compartment was 3 times higher than that in the other compartments. Cd content in different soil layers showed an initial increase and then a decrease and a final increase pattern with the growth stages. Furthermore, it showed that, unlike Cu, Pb and Zn, Cd concentration in root compartment decreased significantly at the milk ripe stage indicating a rapid uptake of Cd in the later growth stage.

Keywords: acid mine drainage; heavy metals; rice; rhizosphere

收稿日期:2012-09-25

基金项目:国家自然科学基金项目(41071300, 41101212);广东省科学院野外科学实验站基金项目(sytz 2010 11);广东省环保专项资金项目(广东省重金属污染农田综合治理技术研究及其应用示范)

作者简介:朱姗姗(1987—),女,硕士研究生,主要从事土壤重金属与酶活性研究。E-mail:zhushanshan@163.com

* 通信作者:张雪霞 E-mail:xxzhang@soil.gd.cn;

王 平 E-mail:csfuwp@163.com

矿业开采对矿山的地球化学环境及其周围的生态系统带来巨大的影响,如废矿尾矿的排放堆积、酸性矿山废水的排放、河流与土壤重金属污染、地下水和大气污染及生态环境破坏等。多金属硫化物矿山开采过程中金属硫化物的氧化释放出大量的重金属离子和酸性废水,流入河流等自然水体^[1-2]造成矿区下游农田土壤的酸化和重金属积累,被农作物吸收导致农产品如水稻、玉米等的重金属含量超标^[3-5]。

植物根际是土壤中受植物根系及其生长活动显著影响的微域环境,其区域的重金属形态直接影响到重金属对植物的有效性,涉及到生物的吸收作用和毒性作用;反过来,植物根系作用也改变重金属的含量与形态,影响重金属的生物有效性及生物毒性^[6-9]。研究表明重金属的毒性效应并不与重金属的总量呈正比关系,而是与重金属的形态相关^[6,10]。目前关于水稻对重金属吸收积累的研究主要集中在苗期,对中长期研究较少,而前人的研究已经发现水稻对镉的吸收主要来自于中后期,籽粒中总镉量的 70%来自幼穗期以后^[11]。

因此,本研究选取广东省典型——大宝山多金属硫化物矿区水稻土,采用多隔层根际箱进行水稻土培实验,利用 BCR 连续提取法对 4 种主要污染重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的赋存形态及含量进行测定,考察在水稻中后期的分蘖期、孕穗期、扬花期和乳熟期水稻根际土壤中 4 种重金属从非根际向根际土壤的迁移变化趋势,以评估水稻根系作用对不同重金属在土壤中生物有效性的影响。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

供试土壤采自位于广东省韶关市的大宝山矿区下游的上坝村重金属污染水稻田表层 0~20 cm 土壤,土壤质地为粘壤土。土样风干后,除去植物残枝和石块等,研磨后过 20 目和 100 目筛,20 目用于测定土壤 pH 值和根际箱培养实验,100 目用于 HF-HClO₄-HNO₃ 消化后测定重金属含量。重金属总量如表 1 所示。

1.2 水稻根际箱的构造

模拟水稻根际环境的多格层根际箱由有机玻璃

制成,隔层用 400 目尼龙网隔开,具体规格如图 1 所示,该装置长高为 200 mm×200 mm,中间层宽 2 cm,以保证水稻根系的生长,从中间层向外设置 5 层,每层宽 2 mm,最外层宽 3 cm,为非根际土壤层。各层的密封用 502 强力胶粘结,并在根际箱外侧用布基胶布缠绕密封,防止漏水。根际箱左右对称,从水稻根际向外分别称为 S0、S1、S2、S3、S4、S5 和 B 层。

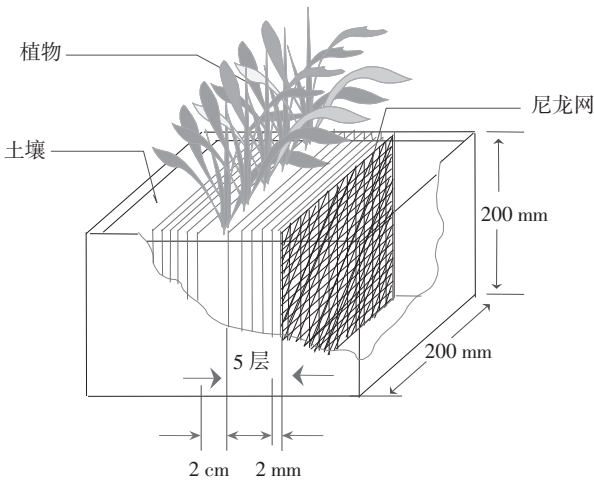


图 1 根际环境模拟装置

Figure 1 The simulative equipment of the environment of the basic root

1.3 水稻的培养与采集

供试水稻品种为长香谷,种子于水中浸泡 24 h 后,覆上湿润纱布在培养皿中培养发芽,芽长 2~3 cm 时移植 2 棵于根际箱中部 S0 层,对称栽培,待水稻长出 3~4 片叶后移至温室大棚培养。分蘖期开始前在每个根际箱施加 0.214 g 尿素,分蘖期开始一周后再追肥一次,在水稻培育期间一直保持土面 2~3 cm 水层,直至取样。

在水稻发育中后期的分蘖期、孕穗期、扬花期、乳熟期分别进行取样,每个时期取两个多格层根际箱,取出离根不同距离的土壤,每打开一层,迅速刮下土壤放置在洁净的自封袋中,充分混匀于-20℃保存,冷冻干燥后用于后续处理。

1.4 重金属形态分析

重金属形态分析采用 BCR 三步连续提取法,分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态^[12]。

表 1 供试土壤的基本性质

Tabel 1 Basic properties of studied soil

项目	Cu/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹	Fe/mg·kg ⁻¹	Mn/mg·kg ⁻¹	Cr/mg·kg ⁻¹	Pb/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	pH
供试土壤基本性质	278.43	376.63	34 001.80	172.92	14.85	180.76	0.396	3.99
国家土壤重金属二级标准 ^[9]	50.00	200.00			250.00	250.00	0.300	<6.5

Cu、Pb 和 Zn 3 种重金属含量使用 WFX-130 火焰原子吸收分光光度计测定, Cd 的含量用 AAS ZEENIT 60 石墨原子吸收分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 水稻生长不同时期根际箱土层 pH 值变化

如图 2 所示, 水稻不同生育时期, 根际不同区域土层的 pH 值变化基本一致, 都呈现距离根系越近 pH 值越低的趋势, 变化范围在 5.6 到 6.4 之间。在水稻种植期间, 土壤 pH 值均增加明显, 这是由于大宝山当地土壤的酸化主要是由于硫酸盐的原因, 在淹水种植的情况下, 硫酸盐会被还原生成硫化物, 造成土壤 pH 值升高。图 2 还指出在根系所在的 S0 层各时期期间的 pH 值相差较大, 而在远离根系的 S5 层 pH 值相差较小。乳熟期的 pH 值显著高于其他 3 个时期 ($P<0.05$), 分蘖期从外层向根际 pH 降低的最快。产生这种现象的原因是水稻处于淹水状态, 水稻需要的大量营养元素氮大部分以铵态氮(NH_4^+)形态为水稻所吸收, 为了保持植物体内的电中性, 水稻根系必须分泌氢离子(H^+)而使根际呈酸性; 此外, 根际酸化还有另外一个过程, 即根系分泌的 O_2 对亚铁(Fe^{2+})的氧化:

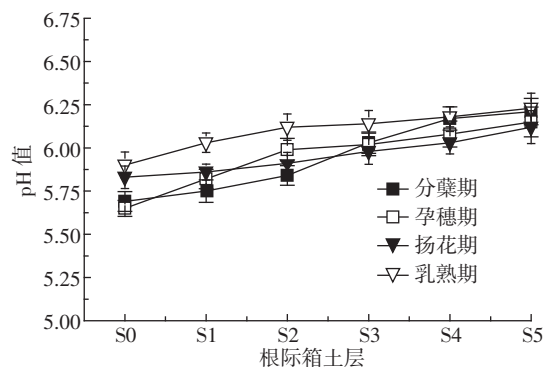
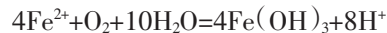


图 2 水稻生长不同时期不同土层的 pH 变化

Figure 2 The change of pH in different soil in different grown time of paddy

这一反应促使水稻的根际呈酸性发展。也就造成越靠近水稻根部的土壤 pH 越低。

2.2 水稻不同生育时期不同土层中 Zn 的迁移变化

如图 3 所示, 在水稻不同生育期 Zn 的总量除在 S0 和 S1 有所下降外, 其他各分层的 Zn 总量基本保持不变, 这表明在水稻生育期间 Zn 没有发生明显的迁移作用, S0 和 S1 层 Zn 含量的减少可能是由水稻的吸收积累导致的。对不同生育期各个分层不同形态的 Zn 含量进行分析, 结果均表现为残渣态>弱酸提取态>可氧化态>可还原态。残渣态 Zn 含量约占土壤

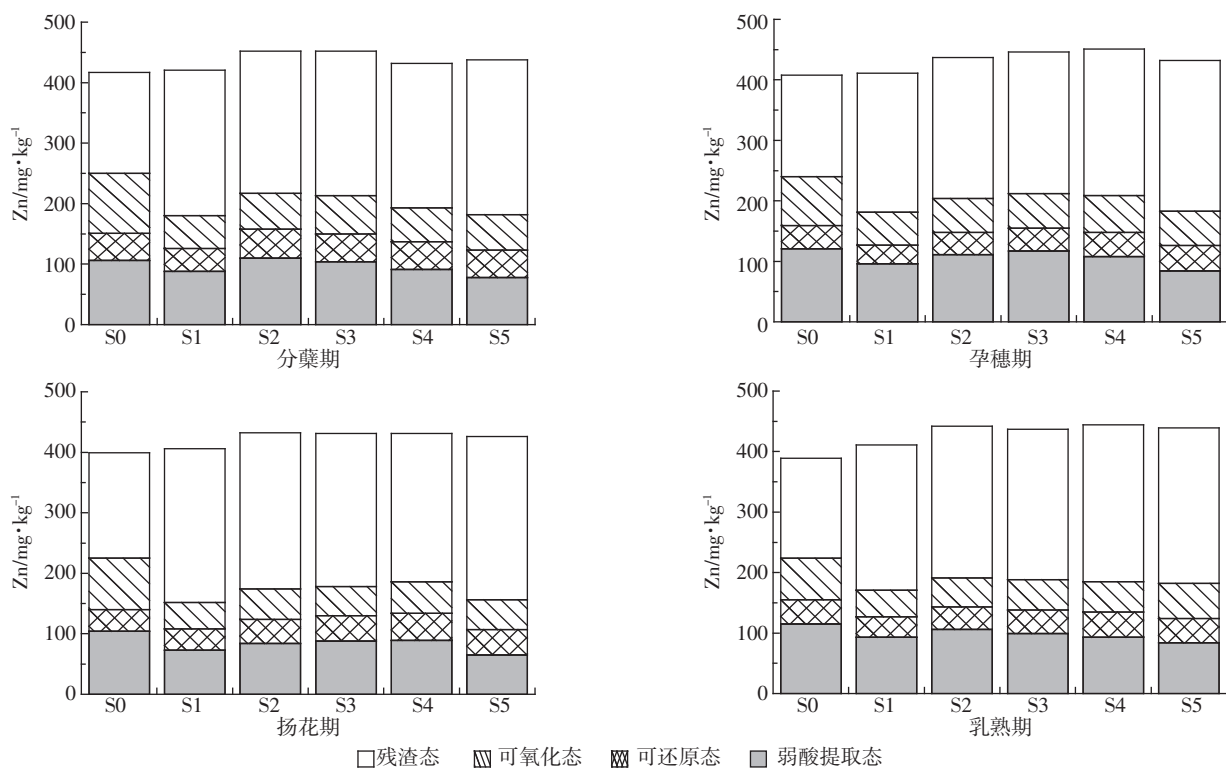


图 3 水稻不同生长时期土壤中 Zn 含量的变化

Figure 3 Content of Zn in soil in different growth times of paddy

中 Zn 总量的 50% 以上,是 Zn 在土壤中的主要存在形式,在土壤中的生物有效性较低,对植株的威胁较小。在长期的调查中发现,虽然实验采样地区存在土壤 Zn 含量超标问题,但稻米中却很少发现 Zn 超标现象,这可能就是土壤中 Zn 的生物有效性较低的原因。

图 3 的结果也指出,土壤中不同形态的 Zn 含量随着距离水稻根系的远近有着明显的变化,在水稻根际的 S0 层,可氧化态和弱酸提取态的 Zn 含量比其他各层均有明显升高,可还原态 Zn 含量变化不大,而残渣态的 Zn 含量显著降低,最大降低幅度为 36%。残渣态 Zn 迁移性很差,水稻根际 S0 层残渣态 Zn 含量的减少主要是由于水稻根系 pH 值降低、根系分泌物和根际微生物的作用,使得残渣态 Zn 向生物有效性较强的可氧化态和弱酸提取态转化的结果^[6]。

在水稻生育后期的 4 个不同时期,在 S0 层 Zn 的总量从分蘖后期到乳熟期慢慢从 $417 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $389 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低幅度不足 7%;S1 和 S2 层 Zn 的总量从分蘖期到孕穗期也略微降低,从孕穗期到乳熟期总量的变化不大,而 S4 和 S5 层在整个生育后期均无明显变化。该结果表明水稻对 Zn 的吸收积累主要是在分蘖后期以前完成的,生育后期对 Zn 在水稻中的吸收积累影响不大。

图 4 为水稻不同生育期各层的弱酸提取态 Zn 含量的变化。在水稻不同生育期弱酸提取态 Zn 含量变化均呈现由 S0 层至 S1 层逐渐减少,S2 层显著增加,之后随土层远离根部,弱酸提取态 Zn 含量逐渐减少的趋势。Shuman 和 Wang^[13]曾利用根际袋在 3 种不同类型的土壤种植水稻,结果指出,在水稻苗期未发现根际与非根际 Zn 总量的明显变化,但水稻的种植

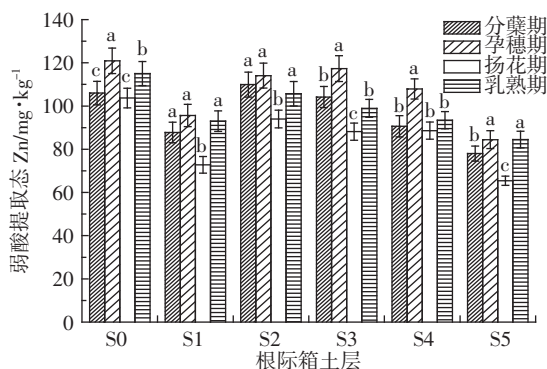
增加了根际土壤中可交换态 Zn 的含量,降低了可还原态 Zn 的含量。本研究中,在水稻的 4 个生育期 S2 层比 S3~S5 层中弱酸提取态的 Zn 含量都高,并随着与水稻根系距离的增加,弱酸提取态的 Zn 含量逐步减少,这一结果与 Shuman 和 Wang^[13]的结论一致,说明水稻根际作用可能使 Zn 从生物有效性低的形态向生物有效性高的形态转变。而 S0 层和 S1 层弱酸提取态的 Zn 含量减少,尤其是 S1 层比 S2 层要低 13%~24%,其主要原因可能在于 Shuman 和 Wang 只研究了水稻苗期,而本实验研究的是水稻生育期的中后期,此时水稻生长量大,能够从土壤中带走一部分 Zn,导致水稻根际土壤中总 Zn 和弱酸提取态 Zn 含量减少。

如图 4 所示,对水稻同一根际层不同时期进行显著性分析。在水稻生育的中后期,随着生育期延长弱酸提取态 Zn 含量都呈现先升高,再降低,随后含量再次升高。分蘖期至孕穗期含量增加,平均增幅 11%,孕穗期至扬花期弱酸提取态 Zn 含量出现了明显的降低,降幅平均达到 21%,扬花期至乳熟期含量逐渐增加,平均增加 19%。关公凌^[14]有报道关于水稻-土系统中不同时期重金属的迁移,本文研究指出水稻分蘖期重金属在根茎叶的积累达到最大,随着时间的延续,茎和叶积累的重金属在拔节期降至最小,随后又慢慢上升。本文中弱酸提取态 Zn 含量在水稻分蘖期、孕穗期、扬花期、乳熟期呈现低-高-低-高的分布,其原因可能是水稻在分蘖期生长旺盛,对重金属吸收量最大,弱酸提取态易被植物所吸收,所以弱酸提取态 Zn 在分蘖期含量降低,随即水稻对 Zn 的吸收发生变化,影响到土壤中弱酸提取态 Zn 的含量变化。

2.3 水稻不同生育时期不同土层中 Cu 的迁移变化

由图 5 所示,在水稻的不同生长时期,水稻根际箱中与水稻根部不同距离的土层中 Cu 的总量除 S0 层 Cu 的总量升高,S1 和 S2 层略有降低,其余各层 Cu 含量基本保持不变,与土壤最初的 Cu 含量相当,该结果表明 Cu 在水稻根际土壤中的迁移能力较差,只有 S1 和 S2 层少量的 Cu 向根际迁移,距离根际 4 cm 以上,水稻根际作用对 Cu 则无太大影响。这一结果也符合我们对上坝村农田土壤的调查结果,Cu 的分布是沿着灌溉渠的走向而逐步降低的,距离灌溉渠越远土壤中 Cu 的总量就越低。

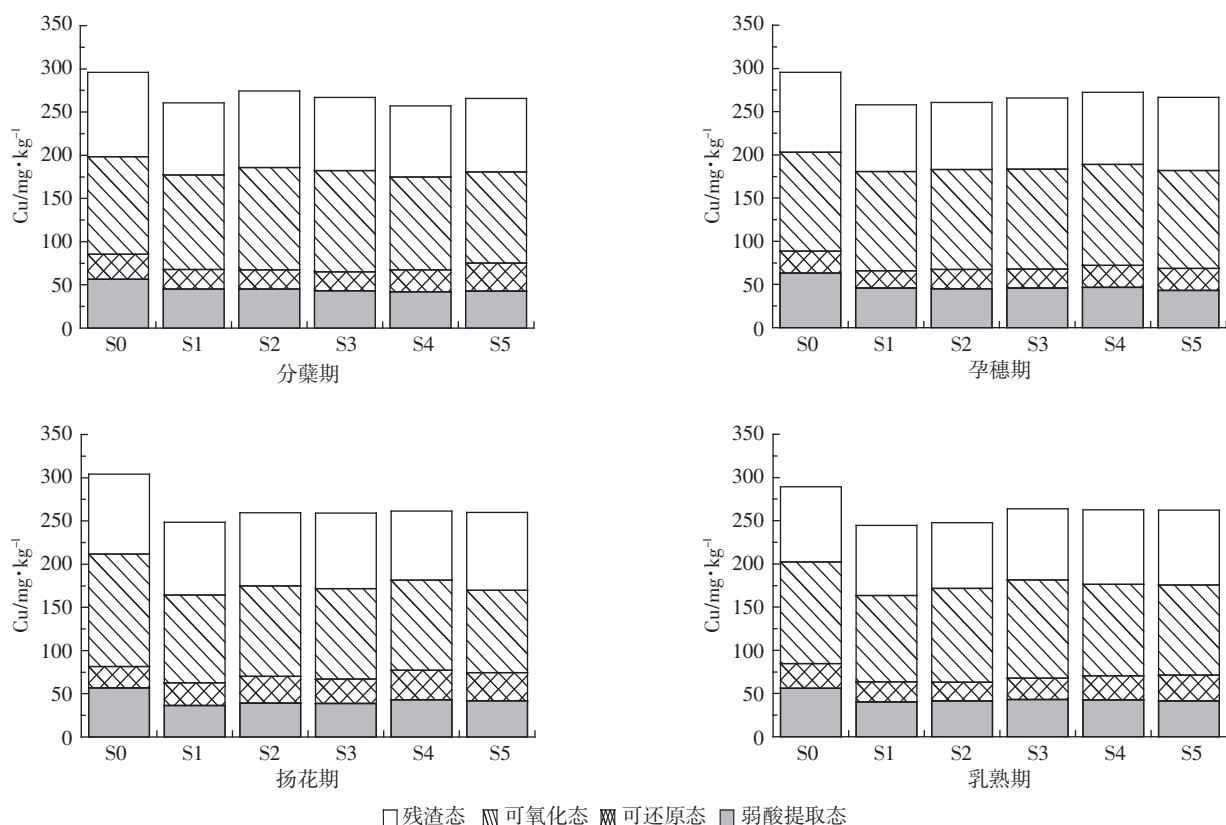
S0 层总 Cu 含量升高主要是由于水稻根际作用引起的弱酸提取态 Cu 含量的增加。不同生育时期各形态 Cu 的含量均表现为可氧化态>残渣态>弱酸提



表中不同字母表示同一土层不同时期差异显著($P < 0.05$),下同

图 4 弱酸提取态 Zn 的含量变化

Figure 4 The change content of acid extraction state Zn



□ 残渣态 ▨ 可氧化态 ▩ 可还原态 ■ 弱酸提取态

图5 水稻不同生长时期土壤中 Cu 含量的变化

Figure 5 Content of Cu in soil in different growing times of paddy

取态>可还原态。其中,可氧化态 Cu 约占 Cu 总量的 42%,残渣态 Cu 约占 Cu 总量的 31%,弱酸提取态 Cu 约占 Cu 总量的 17%,可还原态 Cu 约占 Cu 总量的 10%。在本实验中的土壤 Cu 超出国家二级土壤标准 5.57 倍,但其在土壤中多以生物有效性较低的可氧化态和残渣态的形式存在,迁移能力也很低,因此在水稻中积累较少,很少造成稻米的 Cu 超标。这一结论与 Wang 等^[15]的结论相似,他们曾采集了全国各地 15 种不同类型的土壤,并利用根际箱培养考察小麦根际土壤中重金属的不同形态,结果均表明可交换态和可还原态的 Cu 含量之和不足总 Cu 含量的 10%,不会造成小麦铜含量的超标。本研究中这两者含量合计为 27%,这是酸性矿山废水长期污灌的结果。

对图 5 的分析发现,在水稻的不同生育期各层土壤中 Cu 的形态变化并不明显,Cu 总量变化也不大,说明水稻对 Cu 的吸收基本在分蘖后期之前已经结束,分蘖后期之后的变化并不大;也说明在水稻生育期的中后期 Cu 对该种水稻所产生的 pH、Eh、有机物含量变化并不敏感,铜形态变化和迁移能力几乎不受水稻根系和吸收作用的影响。

2.4 水稻不同生育时期不同土层中 Cd 的迁移变化

图 6 是水稻中后期的 4 个生育期的根际土壤中 Cd 的浓度变化,结果表明水稻分蘖期、孕穗期、扬花期、乳熟期 4 个时期中 S1 层 Cd 总量较低,这是由于 S1 层离水稻根系过近,造成向根系的迁移。在 S2 层 Cd 总量上升,之后又逐渐开始降低,这种变化与可氧化态 Cd 含量的变化一致(图 8)。S0 层 Cd 总量的增加主要是弱酸提取态 Cd 的增加引起的,弱酸提取态 Cd 含量在 S0 层的分布约是其他土层的 3 倍,可能是因其他土层 Cd 向 S0 层迁移所致。Shuman 和 Wang^[13]曾报道在水稻苗期可交换态 Cd 会在根际富集,本实验结果指出弱酸提取态 Cd 在根际富集现象明显。

各层土壤不同形态 Cd 的含量在 4 个生育期均表现为可氧化态>可还原态>残渣态>弱酸提取态。残渣态 Cd 在水稻生长不同时期和距离根部不同距离的含量稳定,表明残渣态的 Cd 并不参与 Cd 的迁移,但其所占份额非常少,不足总量的 20%。土层中的 Cd 主要以可氧化态和可还原态形式存在,可氧化态 Cd 和可还原态 Cd 占 Cd 总量的 80%以上,其中可氧化态 Cd 约占 Cd 总量的 55%。可氧化态 Cd 主要是有机

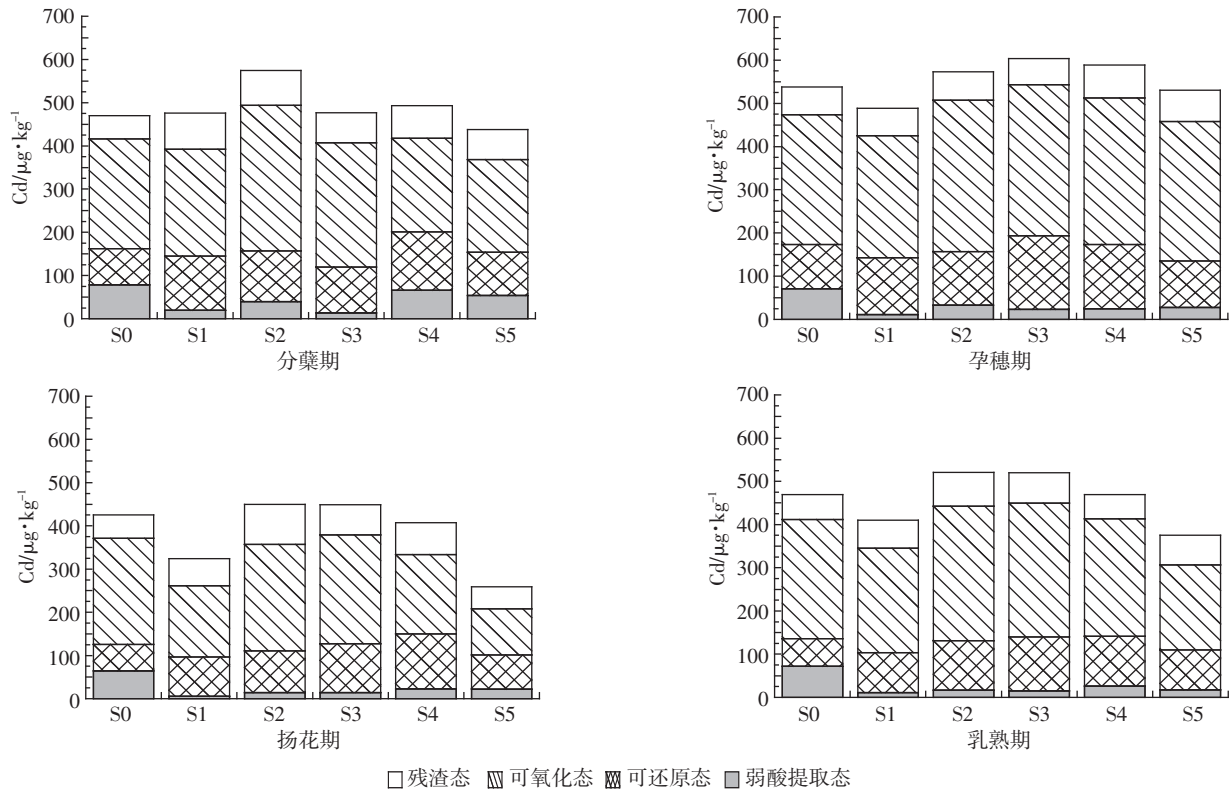


图 6 水稻不同生长时期土壤中 Cd 含量的变化

Figure 6 Content of Cd in soil in different growing times of paddy

质结合态和硫化物结合态的 Cd, 长期酸性矿山废水污灌造成的土壤硫含量的增加必然造成硫化物结合态 Cd 的增加, 从而增加了可氧化态 Cd 在总 Cd 中的份额。

除此之外, 图 6 的结果还显示, 随着水稻生育期的延长, Cd 的总量变化在分蘖期-孕穗期-扬花期-乳熟期呈现出先升高后降低随后再升高的变化趋势。以 S0 层为例, Cd 的总量从分蘖期的 $470.09 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到孕穗期的 $537.53 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 升高了 14%, 至扬花期

总量下降为 $425.53 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 降低了近 20%, 随后乳熟期含量又增加至 $469.28 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 该结果主要是由于可还原态 Cd 和可氧化态 Cd 含量的变化 (图 7、图 8)。在水稻生育期间根际泌氧作用会造成根际硫的氧化, 降低硫化物结合态 Cd 的含量, 但与 Cu、Pb 和 Zn 3 种重金属元素可氧化态变化进行比较, 硫化物的氧化更容易影响到 Cd 的迁移转化, 对 Cu、Pb 和 Zn 的影响不大。根际硫的氧化同时会造成弱酸提取态 Cd 的增加, 但本实验中未发现 S0 层明显的弱酸提取态

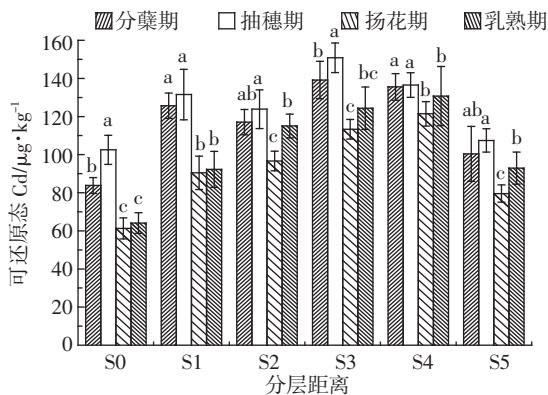


图 7 可还原态镉含量的变化

Figure 7 The change content of reducible state Cd

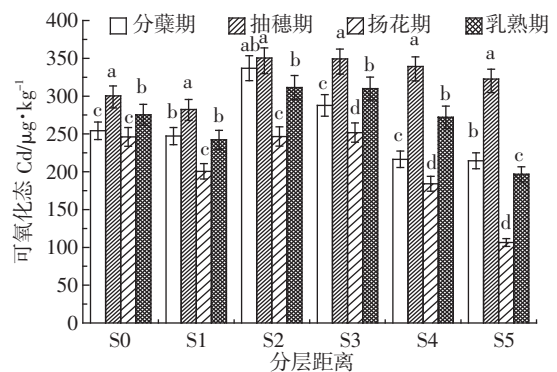


图 8 可氧化态镉含量的变化

Figure 8 The change content of oxidation state Cd

Cd 含量的增加,这表明在水稻发育的中后期对 Cd 的吸收能力依然很强。

图 7 和图 8 分别是水稻中后期不同土层可还原态 Cd 和可氧化态 Cd 含量的变化,且对同一土层不同时期金属含量进行显著差异性分析。在同一生育期,沿 S2~S5 层随着与水稻根际距离的增加可氧化态 Cd 含量逐渐降低,该结果符合 Shuman 和 Wang^[13] 以及林琦等^[16] 的报道,有机结合态 Cd 的含量会在水稻根际富集。但在 S0 层和 S1 层,水稻中后期根系强烈的泌氧会造成硫化物结合态 Cd 的氧化,而降低可氧化态 Cd 含量,同时由于很多根系在 S0 和 S1 层之间生长,S1 层也会受到明显的影响,此外,由图 8 还可以看出,S0~S5 土层可氧化态 Cd 的变化规律均表现为:从分蘖期到孕穗期含量有所增加,扬花期时总量减少,到乳熟期总量又略微增加。图 7 结果显示可还原态 Cd 在 S0~S3 层含量逐渐增加,到 S3 层增至最大值随后含量略微降低。而在 S1~S5 层的变化趋势与可氧化态相似,只是在 4 个不同的生育期变化不太强烈。

此外,弱酸提取态和可还原态是容易被植物所吸收的形态,这两种形态含量的增加可能与土壤中 pH 的变化有关。土壤 pH 值是对 Cd 形态和有效性影响

最重要的因素。水稻土越靠近根部,pH 值越低。土壤 pH 值降低,土壤胶体负电荷降低,H⁺ 的竞争力增强,使重金属释放出来,Cd 的有效性显著增加^[17-18]。

2.5 水稻不同生育时期不同土层中 Pb 的迁移变化

由图 9 可知,在水稻中后期的不同时期和不同土层中,Pb 的总量并未出现明显的变化,说明水稻的种植在中后期对 Pb 没有太大的影响,但 S0 层中 Pb 的总量比其他土层含量略少。水稻 4 个不同生育期各形态 Pb 的含量大小均为残渣态>可还原态>可氧化态>弱酸提取态。残渣态和可还原态 Pb 是水稻根际土壤中 Pb 的主要形态,共占 Pb 总量的 80% 以上,其中残渣态约为 47%,可还原态约为 33%。弱酸提取态 Pb 含量最少,在 S0 层其占总 Pb 含量比例不足 10%,S1~S5 层弱酸提取态 Pb 含量更低,尤其是 S1 层,由于受到根系的干扰作用,在 4 个时期中其含量均为最低;而在扬花期和乳熟期,S1~S5 层弱酸提取态 Pb 含量也可忽略不计。Lin 等^[9] 的研究曾指出弱酸提取态的 Pb 含量会在根际富集,但富集效果不明显,约占总 Pb 含量的 33%~56%,可还原态 Pb 占 17%~24%,没有检测出可氧化态 Pb。在他们的研究中,弱酸提取态 Pb 远高于本实验结果,残渣态 Pb 含量则低于本实验,这

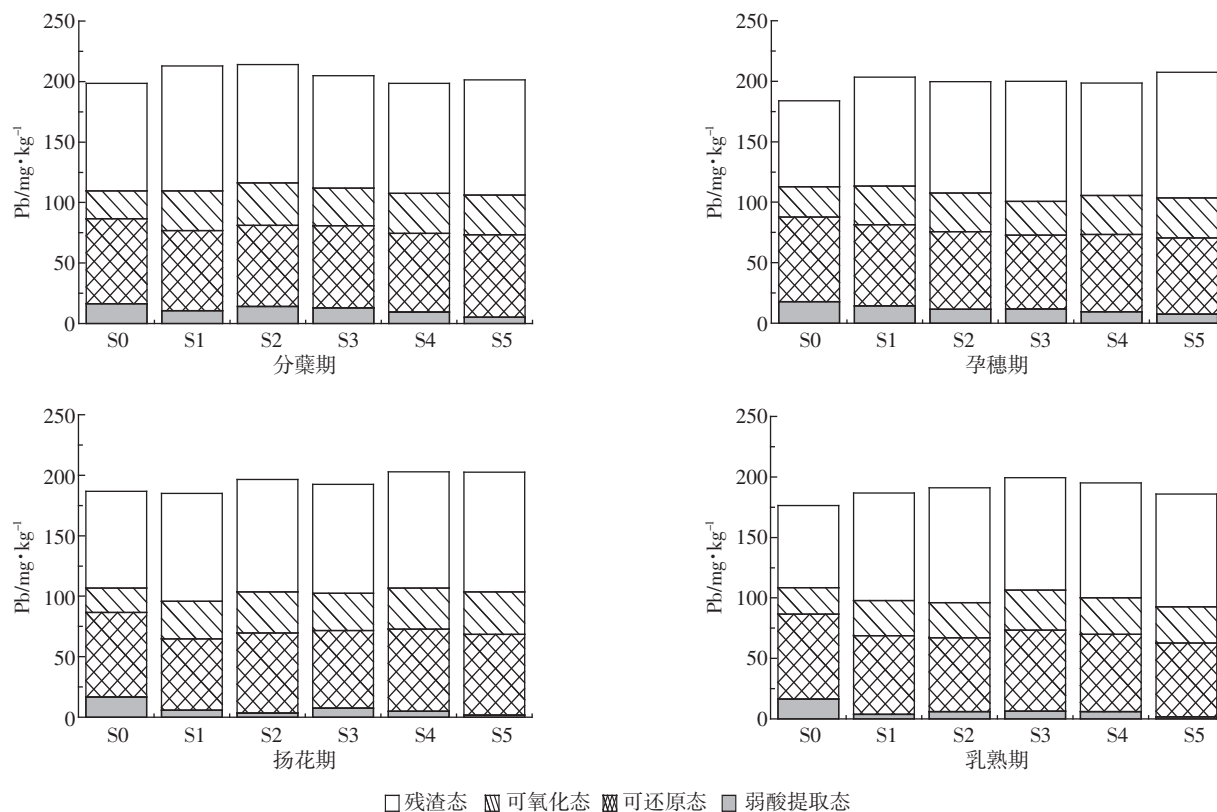


图 9 水稻不同生长时期土壤中 Pb 含量的变化

Figure 9 Content of Pb in soil in different growing times of paddy

种差异可能主要来源于 Lin 等^[9]的实验土壤中 Pb 是以溶液形式加入的,所以活性较高,短时间内不易形成生物有效性比较低的形态,而本实验中的土壤 Pb 是由于 40 余年的酸性矿山废水污灌形成的,稳定性较强。但两组实验都指出,Pb 在自然界中较少以有机质结合态形式存在,更主要的是以残渣态和铁锰氧化物结合态形式存在。本实验中,可氧化态 Pb 可能主要来源于硫化物结合态 Pb,这是因为在淹水状态下,很容易形成 PbS 等难溶性物质,而大宝山属于多硫矿区,土壤中硫含量较高,而 Pb 的硫化物要比 Pb 氧化物稳定性更高。

图 9 的结果还指出,水稻生长过程中,土壤中的 Pb 多以不易为植物吸收的、生物有效性较低的形态为主,其迁移性不强,也不易被植物利用。该结果与我们在上坝村长期的大田试验观察结果相符,很少发现稻米的 Pb 超标。同样的,与 Cu 和 Zn 相似,对上坝农田的调查发现,Pb 主要分布于灌溉渠两侧,并沿灌溉渠走向浓度逐步降低,这也是 Pb 迁移性较低的原因。

3 结论

本研究通过选取广东省典型的具有 40 余年酸性矿山废水污灌史,存在 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等多金属复合污染的水稻土为研究对象,利用根际箱在水稻生育中后期的分蘖期、孕穗期、扬花期和乳熟期,考察水稻根际作用下重金属在水稻根际的存在形态和迁移转化特征,结果表明:

(1)Cd、Cu、Pb 和 Zn 在水稻根际土壤中的含量随与根系的距离变化有所不同,Pb 和 Zn 在根系所在的 S0 层略有降低,Cu 则略有增加,但并不显著,表明水稻根系作用并没有对 Cu、Pb 和 Zn 的迁移产生大的作用。不同生育期各个分层重金属形态分析的结果均为:Cu 的可氧化态>残渣态>弱酸提取态>可还原态;Zn 的残渣态>弱酸提取态>可氧化态>可还原态;Pb 的残渣态>可还原态>可氧化态>弱酸提取态。残渣态与可氧化态之和占总 Cu 的 73%,其中:残渣态 Cu 占总 Cu 含量的 31%;残渣态 Pb 占总 Pb 含量的 47%;残渣态 Zn 占总 Zn 含量 50%以上。该结果表明,即使在水稻根际作用下,Cu、Zn、Pb 的生物有效性也很低,不易被水稻利用。

(2)在水稻生长的 4 个不同时期,根际作用显著影响土壤中 Cd 的形态转变和迁移,弱酸提取态 Cd 向 S0 层迁移现象明显,S0 层弱酸提取态 Cd 含量约是其他土层的 3 倍;可还原态 Cd 在 S0 层的含量要

比其他土层略少,残渣态 Cd 含量在各时期和各层含量稳定。水稻生长的 4 个不同时期中不同形态 Cd 的含量均表现为可氧化态>可还原态>残渣态>弱酸提取态。因此,在水稻生育的中后期,Cd 在水稻根系作用下依然存在显著的迁移转化。

(3)从水稻生长的 4 个不同时期分析,Cu、Pb 和 Zn 的总量和形态在各时期并没有明显变化,这表明在生育中后期水稻对这 3 种元素的吸收积累较少。但 Cd 在水稻生长的分蘖期-孕穗期-扬花期-乳熟期,总量变化均表现为先升高-后降低-再升高,说明在生育中后期水稻对 Cd 的吸收依然非常旺盛。

针对华南地区典型的酸性矿山废水污灌导致的水稻土多重金属污染问题,本实验揭示了 Cd、Cu、Pb 和 Zn 4 种重金属在水稻生育中后期根际土壤中的迁移转化行为的差异性,阐明了 Cd 在水稻根际作用下的高活性、高迁移性,以及高积累能力是造成水稻 Cd 污染的主要原因,采取有效的措施控制 Cd 在水稻根际土壤中的迁移对增加水稻生产安全有着重大意义。

参考文献:

- [1] 付善明,周永章,高全洲,等.金属硫化物矿山环境地球化学研究述评[J].地球与环境,2006,34(3):23-29.
FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, GAO Quan-zhou, et al. Environmental geochemistry of metallic sulfide mines: A review[J]. *Earth and Environment*, 2006, 34(3):23-29.
- [2] 周建民,党志,蔡美芳,等.大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J].环境科学研究,2005,18(3):5-10.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, CAI Mei-fang, et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around Dabaoshan Mine[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(3):5-10.
- [3] 李永涛,张池,刘科学,等.粤北大宝山高含硫多金属矿污染的水稻土壤污染元素的多元分析[J].华南农业大学学报,2005,26(2):22-25.
LI Yong-tao, ZHANG Chi, LIU Ke-xue, et al. Multivariate analysis of contaminants in paddy soils polluted by Dabaoshan sulfur-polymetallic mines in the north of Guangdong[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2005, 26(2):22-25.
- [4] 郑佳佳,姜晓,张晓军.广东大宝山矿区周围土壤重金属污染状况评价[J].环境科学与技术,2008,31(11):137-139.
ZHENG Jia-jia, JIAN Xiao, ZHANG Xiao-jun. Pollution assessment of heavy metals in soil around dabaoshan polymetallic ore deposit[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 31(11):137-139.
- [5] 许超,夏北成,秦建桥,等.广东大宝山矿下游地区稻田土壤的重金属污染状况的分析和评价[J].农业环境科学学报,2007,26(10):549-553.
XU Chao, XIA Bei-cheng, QIN Jian-qiao, et al. Analysis and evaluation

- on heavy metal contamination in paddy soils in the lower stream of Dabaoshan area, Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(10):549-553.
- [6] 曹秋华, 普绍苹, 徐卫红, 等. 根际重金属形态与生物有效性研究进展[J]. 广州环境科学, 2006, 21(3):1-4.
- CAO Qiu-hua, PU Shao-ping, XU Wei-hong, et al. Progress in research on speciation and bio-availability of heavy metals in rhizosphere[J]. *Guangzhou Environmental Sciences*, 2006, 21(3):1-4.
- [7] Jacob D L, Otte M L. Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: Metal retention or mobilization[J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2003, 3(1):91-104.
- [8] 徐加宽, 杨连新, 王余龙, 等. 水稻对重金属元素的吸收与分配机理的研究进展[J]. 植物学通报, 2005, 22(5):614-622.
- XU Jian-kuan, YANG Lian-xin, WANG Yu-long, et al. Advances in the study uptake and accumulation of heavy metal in rice and its mechanisms[J]. *Chinese Bulletin of Botany*, 2005, 22(5):614-622.
- [9] Lin Q, Chen Y X, He Y F, et al. Root-induced changes of lead availability in the rhizosphere of *Oryza sativa* L.[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2004, 104(3):605-613.
- [10] 朱志勤, 孙宏飞, 王五一, 等. 土壤中重金属的形态及其生物有效性[J]. 现代农业科技, 2008, 12:178-180.
- [11] 陈涛, 吴燕玉, 孔庆新, 等. 张士灌区土壤中镉形态的探讨[J]. 生态学报, 1985, 5(4):300-305.
- CHEN Tao, WU Yan-yu, KONG Qing-xin, et al. Study on cadmium forms in Zhang-Shi irrigation area[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1985, 5(4):300-305.
- [12] Rauret G, Lopez-Sanchez J, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *J Environ Monit*, 1999, 1(1):57-61.
- [13] Shuman L, Wang J. Effect of rice variety on zinc, cadmium, iron, and manganese content in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997, 28(1-2):23-36.
- [14] 关公凑, 徐颂, 黄金国. 重金属在土壤-水稻体系中的分布、变化及迁移规律分析[J]. 生态环境, 2006, 15(2):315-318.
- GUAN Gong-cou, XU Song, HUANG Jin-guo. The regularity of distribution, change and migration of heavy metals in soil-rice plant system[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(2):315-318.
- [15] WANG Zhong-wen, SHAN Xiao-quan, ZHANG Shu-zhen. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils[J]. *Chemosphere*, 2002, 46:1163-1171.
- [16] 林琦, 陈怀满. 根际环境中镉的形态转化[J]. 土壤学报, 1998, 35(4):461-467.
- LIN Qi, CHEN Huai-man. Transformation of cadmium species in rhizosphere[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(4):461-467.
- [17] Murray B, McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH[J]. *Soil Science*, 2002, 167(1):62-67.
- [18] Singh B R, Kristen M. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84:185-194.
- [19] GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S].
- GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S].