

# 淹水还原作用对红壤镉生物有效性的影响

陈莉娜<sup>1</sup>, 葛 滢<sup>1,2</sup>, 张春华<sup>3</sup>, 周权锁<sup>1</sup>

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤与农业持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 3.南京农业大学生命科学学院分子生物技术示范试验室, 江苏 南京 210095)

**摘 要:**用添加 20 mg·kg<sup>-1</sup> 镉(Cd)的红壤(pH 4.46)室温淹水培养 41 d,研究淹水还原作用对 Cd 溶解性的影响,同时设置水稻培养试验,在红壤淹水初期(1~11 d)和后期(淹水 31~41 d)植入水稻秧苗,以比较不同淹水时段红壤 Cd 对水稻的有效性。结果表明,红壤淹水后 1~25 d 水溶性 Cd 浓度由 0.210 mg·L<sup>-1</sup> 上升到 0.254 mg·L<sup>-1</sup>, 淹水 28~40 d 水溶性 Cd 浓度由 0.221 mg·L<sup>-1</sup> 下降到 0.092 mg·L<sup>-1</sup>,在淹水 1~11 d 和 31~41 d 水稻茎叶 Cd 含量分别为 48.37 和 16.25 mg·kg<sup>-1</sup>。说明淹水初期红壤 Cd 活性和生物有效性高于淹水后期。通过红壤淹水过程 Fe、Cd 溶解性及 CEC、阳离子饱和度等的研究,表明红壤淹水后氧化铁的还原溶解作用导致 pe+pH 下降和 pH 上升,由此控制着 Cd 活性和生物有效性的升降。

**关键词:**红壤;水稻;Cd;还原作用;pe+pH;pH

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)11-2333-05

## Effect of Submergence on the Bioavailability of Cd in a Red Soil

CHEN Li-na<sup>1</sup>, GE Ying<sup>1,2</sup>, ZHANG Chun-hua<sup>3</sup>, ZHOU Quan-suo<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3.Demonstration Laboratory of Molecular Biological Techniques, Laboratory Centre of Life Science, College of Life Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** Bioavailability of Cd may be strongly affected by the redox processes in soils after submergence. In this study a red soil (pH 4.46) was spiked with 20 mg·kg<sup>-1</sup> Cd and was incubated under submerged condition for 41 days. At the same time, rice seedlings were cultured during the initial (1<sup>st</sup>~11<sup>th</sup> day) and later periods (31<sup>st</sup>~41<sup>st</sup> day) after the soil was flooded in order to study the effect of soil redox processes on the Cd bioavailability. Results showed that the dissolved Cd concentration increased from 0.210 to 0.254 mg·L<sup>-1</sup> until the 25<sup>th</sup> day after submergence, and then decreased from 0.221 to 0.092 mg·L<sup>-1</sup>. Cadmium content in rice shoot harvested at the 11<sup>th</sup> day and 41<sup>st</sup> day of incubation were 48.37 and 16.25 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. These results indicated that Cd activity and bioavailability at the beginning of submergence were higher than the later period. Through the research on the solubility of Fe and Cd, CEC and saturation of exchangeable cations of the soil, it was found that the decrease of pe+pH and the increase of pH were caused by the reductive dissolution of iron oxides, which controlled the variations of the activity and bioavailability of Cd in the red soil.

**Keywords:** red soil; rice; Cd; reduction; pe+pH; pH

以往研究表明,在淹水还原作用下,土壤 Cd 由交换态迅速转化成碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态,导致了土壤 Cd 活性和水稻 Cd 吸收量的下降<sup>[1-3]</sup>。然而,近年有试验指出,酸性土壤淹

水后可能出现 Cd 活性和生物有效性升高的情况。例如,用酸性紫色土模拟淹水还原条件下 Cd 的释放特征时,就出现 Eh 降低而水溶性 Cd 含量上升的结果<sup>[4]</sup>。更有多个酸性红壤的淹水试验表明,同在还原作用之下,土壤 Cd 的活性及水稻 Cd 的吸收量有的减少,有的增加<sup>[5-9]</sup>。这些结果无疑给红壤生态和稻田环境的安全防控带来新的考量,例如,淹水红壤为什么会出现 Cd 活性的增加,红壤性水稻土在什么条件下会造成水稻 Cd 含量的升高等等,都是环境科学需

收稿日期:2009-05-07

基金项目:国家自然科学基金(30700479);中国科学院南京土壤研究所土壤与农业持续发展国家重点实验室开放基金项目(0751010005)

作者简介:陈莉娜(1984—),女,江苏常州人,硕士生,研究方向为土壤重金属污染控制。

通讯作者:葛 滢 E-mail:yingge711@njau.edu.cn

要解决的问题。为此,本试验采用添加 Cd 的红壤旱作土壤进行淹水培养,同时在不同的淹水时段栽培水稻,以研究淹水还原过程中土壤理化性质、氧化还原状况和 Cd 生物有效性的变化,以及制约这些变化的机理。显然,这些工作对深入认识淹水土壤 Cd 的化学行为有着重要的意义。

## 1 材料和方法

### 1.1 Cd 污染土壤制备

试验用红壤采自湖南长沙旱地耕作层(0~15 cm), pH(水:土=5:1) 4.46, <0.01mm 粘粒 64%, 有机质 25.61 g·kg<sup>-1</sup>, CEC 9.78 cmol·kg<sup>-1</sup>, 活性 Fe 78.4 g·kg<sup>-1</sup>。土壤风干磨碎后过 1 mm 筛,加入 CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 粉末和去离子水,与土搅拌均匀,制成含 Cd 20 mg·kg<sup>-1</sup> 的污染土壤,风干后放置半年以上。

### 1.2 土壤培养试验

取 Cd 污染红壤 30 g 放入 100 mL 塑料离心管中,加去离子水 60 mL,搅拌均匀,于(25±1)℃下培养,每天向离心管中添加去离子水以保持恒重。从第 1 d 起,每隔 3 d 设置一处理,直至第 40 d,包括淹水当天的处理,共 15 个处理。设置 6 个重复,其中 3 个重复用于红壤 pH、Eh 和溶液电导率测定,其他 3 个重复在培养时间到达预定时间后,离心,上清液用于红壤溶液中 Cd、Fe 含量的测定,离心后剩余湿土用于红壤 CEC 和交换性阳离子等项目的测定。

### 1.3 水稻栽培试验

水稻种子选用杨辐粳 7 号,种子经晒种、消毒、浸种、培养至三叶期时开始移苗。取 Cd 污染红壤 500 g 放入小桶中,加去离子水 1 L,搅拌均匀,放于温室中,设置 6 个重复,其中 3 个重复在淹水开始时移栽水稻幼苗(每桶 15 株),另外 3 个重复于淹水 30 d 时移栽,移栽水稻幼苗后定时向桶内补给去离子水。移栽后第 11 d 收获水稻,用大量自来水洗净,再将根部放入 0.2%EDTA 溶液中浸泡 2 h,再用大量自来水冲洗干净,然后用去离子水润洗,吸干水分,记录鲜重,然后放入烘箱经杀青(90℃、15 min)和烘干(70℃、24 h),称量干重。取一定水稻干样,粉碎,用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>(5:1)混合酸消煮,定容,用 ICP-AES (Perkin-Elmer Optimal 2100DV)测定植株 Cd、Fe 含量。

### 1.4 测定方法

土壤 pH 和 Eh 用复合电极和铂电极-甘汞电极在 PHS-3C 型酸度计测定,每次 pH 和 Eh 测定前,先用 pH 标准溶液校正仪器及 pH 电极,同时对铂电极

作脱膜处理,再用 Zorbell 溶液对电极进行校正,测定时将电极插入土水体系中平衡 10 min,待读数稳定后再取测定值。pe 通过 Eh(mV)/59.2 换算而得。水溶性 Cd、Fe 用 ICP-AES 测定。电导率用电导电极在 DDS-11A 电导率仪上测定,由溶液电导率测定值和 Davies 方程计算出离子活度系数,再乘以测定浓度得出 Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>活度。

土壤阳离子交换量(CEC)和交换性阳离子的测定采用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> BaCl<sub>2</sub> 提取法<sup>[10]</sup>,具体步骤为:称取 5 g 鲜土,加入 20 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> BaCl<sub>2</sub> 溶液,振荡 2 h, 2 500 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min,过滤,上清液中的 Ca、Mg、Na、K、Al、Mn、Fe 离子浓度用 ICP-AES 测定,这些交换性阳离子浓度之和即为土壤 CEC<sup>[10]</sup>。

其他所有土壤理化性状的分析按文献[11]进行。数据处理和作图分别采用 SPSS13.0 和 SigmaPlot 10.0 软件。

## 2 结果和讨论

红壤淹水后,氧化铁(Ⅲ)的还原溶解生成 Fe(Ⅱ),消耗电子(e<sup>-</sup>)和质子(H<sup>+</sup>)<sup>[11]</sup>,引起土壤 pe+pH 下降和 pH 值上升。虽然 Cd 不参加氧化还原反应,但土壤在还原过程中溶液和固相的性质都发生了改变,因此 Cd 的活性受到土壤 pe+pH、pH 值、Fe(Ⅱ)、CEC 等因素的制约。

### 2.1 红壤淹水还原作用对 pe+pH、pH、水溶性 Fe(Ⅱ)的影响

用加 Cd 的红壤进行淹水培养 41 d,结果表明,随着还原作用的加强土壤 pe+pH 持续下降,从淹水第 1 d 的 12.02 一直下降到淹水 40 d 的 7.71(表 1)。与此同时,土壤的 pH 则相应地从 4.79 持续升高到 6.14(表 1)。以淹水初期(1~10 d)与淹水后期(31~40 d)的平均值比较,pe+pH 分别为 11.48 和 8.29, pH 分别为 4.96 和 5.99, *t* 检验表明其差异都达到极显著(*P*<0.01)。土壤溶液中 Fe(Ⅱ)的浓度在淹水 1~34 d 中由 0.072 mg·L<sup>-1</sup> 上升到 2.32 mg·L<sup>-1</sup>,此后便迅速下降,到淹水 40 d 降到 1.66 mg·L<sup>-1</sup>。这些试验结果与先前的报道大体一致<sup>[9]</sup>。

红壤中常见的氧化铁(Ⅲ)有无定形氧化铁 Fe(OH)<sub>3</sub>(amorp)和针铁矿 α-FeOOH (goethite)等矿物<sup>[12-13]</sup>,土壤淹水后它们还原溶解生成水溶性 Fe(Ⅱ),在这些反应中要消耗 H<sup>+</sup>和 e<sup>-</sup>,由此造成土壤 pH 的升高和 pe+pH 的降低<sup>[14-15]</sup>。表 2 相关分析结果表明,在淹水 1~31 d 中,lg Fe<sup>2+</sup>随 pe+pH 降低和 pH

表 1 红壤淹水后 pe+pH、pH、水溶性 Fe(Ⅱ)和 Cd 浓度的变化

| 淹水天数/d     | pe+pH                   | pH                     | Fe(Ⅱ)/mg·L <sup>-1</sup> | Cd/mg·L <sup>-1</sup>    |
|------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1          | 12.02                   | 4.79                   | 0.072                    | 0.210                    |
| 4          | 11.83                   | 4.92                   | 0.093                    | 0.198                    |
| 7          | 11.27                   | 5.01                   | 0.16                     | 0.205                    |
| 10         | 10.78                   | 5.12                   | 0.60                     | 0.208                    |
| 13         | 10.65                   | 5.17                   | 0.40                     | 0.200                    |
| 16         | 10.44                   | 5.27                   | 0.79                     | 0.209                    |
| 19         | 10.33                   | 5.61                   | 1.22                     | 0.202                    |
| 22         | 9.56                    | 5.58                   | 1.62                     | 0.244                    |
| 25         | 9.62                    | 5.53                   | 1.11                     | 0.254                    |
| 28         | 9.06                    | 5.67                   | 2.33                     | 0.221                    |
| 31         | 8.89                    | 5.75                   | 2.32                     | 0.162                    |
| 34         | 8.62                    | 5.92                   | 2.79                     | 0.152                    |
| 37         | 7.95                    | 6.13                   | 2.54                     | 0.121                    |
| 40         | 7.71                    | 6.14                   | 1.66                     | 0.092                    |
| 1~10 d 均值  | 11.48±0.55 <sup>A</sup> | 4.96±0.14 <sup>B</sup> | 0.23±0.25 <sup>B</sup>   | 0.205±0.005 <sup>A</sup> |
| 31~40 d 均值 | 8.29±0.56 <sup>B</sup>  | 5.97±0.19 <sup>A</sup> | 2.33±0.48 <sup>A</sup>   | 0.132±0.032 <sup>B</sup> |

注:表中 A、B 表示差异极显著 ( $P<0.01$ )。

表 2 红壤淹水不同时段 pe+pH、pH、lgFe<sup>2+</sup>之间的相关分析

| 淹水时段                        | 1~31 d   |          |          | 34~40 d  |          |          |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                             | <i>n</i> | <i>r</i> | <i>P</i> | <i>n</i> | <i>r</i> | <i>P</i> |
| pe+pH vs lgFe <sup>2+</sup> | 11       | -0.944   | <0.001   | 3        | 0.841    | 0.364    |
| pH vs lgFe <sup>2+</sup>    | 11       | 0.933    | <0.001   | 3        | -0.705   | 0.502    |
| pe+pH vs pH                 | 11       | -0.956   | <0.001   | 3        | -0.977   | 0.138    |

注:表中 *n*、*r*、*P* 分别表示观察值个数、相关系数、概率。

升高而直线上升,各项相关系数都达到了极显著水平( $P<0.001$ ),在淹水的 34~40 d 中,lgFe<sup>2+</sup>逐步下降,但与 pe+pH 和 pH 的相关性不显著。由此说明,红壤淹水前期 pe+pH、pH 和水溶性 Fe(Ⅱ)浓度的变化是氧化铁(Ⅲ)还原溶解带来的结果,而后期溶液中的 Fe(Ⅱ)减少与 Fe 组分的转化有关,这也与众多研究结果一致<sup>[1,2,5,12-14,16]</sup>。

虽然 Fe(OH)<sub>3</sub>(amorp)和 α-FeOOH(goethite)都是氧化铁(Ⅲ),但前者系非晶形铁后者属晶形铁<sup>[12]</sup>,在淹水还原作用下前者比后者更容易被还原<sup>[14]</sup>。因此当红壤淹水后,Fe(OH)<sub>3</sub>(amorp)就先参与还原溶解反应,且随着还原作用的加强带来溶液 Fe(Ⅱ)浓度的持续升高。由表 1 可以看到,从淹水的 1~28 d,随着 pe+pH 下降和 pH 升高,实测的溶液 Fe<sup>2+</sup>活度由 10<sup>-5.77</sup> mol·L<sup>-1</sup> 上升到 10<sup>-4.48</sup> mol·L<sup>-1</sup>。在淹水 34~40 d 中,随

着 pe+pH 继续下降和 pH 继续升高,Fe<sup>2+</sup>活度由 10<sup>-4.38</sup> mol·L<sup>-1</sup> 降低到 10<sup>-4.53</sup> mol·L<sup>-1</sup>。只有在淹水 28~34 d 的时段中,Fe<sup>2+</sup>活度为 10<sup>-4.48</sup> mol·L<sup>-1</sup> 左右,pe+pH 和 pH 分别接近 9 和 6,按 pe+pH 和 pH 两个参数计算出的 Fe(OH)<sub>3</sub>(amorp)和 α-FeOOH(goethite)的 Fe<sup>2+</sup>活度分别为 10<sup>-4.42</sup> mol·L<sup>-1</sup> 和 10<sup>-7.98</sup> mol·L<sup>-1</sup>。将 Fe<sup>2+</sup>活度的实测值与计算值进行比较,表明此时段 Fe<sup>2+</sup>活度已接近 Fe(OH)<sub>3</sub>(amorp)的溶解度而远高于 α-FeOOH(goethite)的溶解度,受两矿物的共同影响<sup>[14]</sup>,亚铁的溶解与沉淀接近平衡<sup>[14,16]</sup>。pe+pH、pH 和 Fe<sup>2+</sup>活度都基本保持定值。由此可认为,此时段之前,淹水红壤 Fe<sup>2+</sup>活度由 Fe(OH)<sub>3</sub>(amorp)控制,亚铁以水溶态为主,水溶性 Fe(Ⅱ)浓度增加;在此时段之后,淹水红壤 Fe<sup>2+</sup>活度由 α-FeOOH(goethite)控制,亚铁由水溶态更多地转化为沉淀态<sup>[5,12,14]</sup>,致使水溶性 Fe(Ⅱ)浓度下降。所以,红壤在淹水过程中,结晶程度不同的氧化铁(Ⅲ)的还原溶解作用既带来 pe+pH 持续下降和 pH 持续升高,也因溶解度的差别造成水溶性 Fe(Ⅱ)浓度在淹水前期上升和淹水后期下降。

## 2.2 红壤淹水还原作用对 CEC、交换性阳离子含量及饱和度的影响

由表 3 可以看到,在红壤的淹水过程中,随着淹水时间的延长,CEC 及交换性 Fe<sup>2+</sup>含量和饱和度持续增加,交换性 Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>含量大体不变而饱和度持续减少。以淹水第 1 d 和 40 d 为例,CEC 由 4.76 cmol·kg<sup>-1</sup> 上升到 7.91 cmol·kg<sup>-1</sup>,交换性 Fe<sup>2+</sup>的含量和饱和度分别由 0.04 cmol·kg<sup>-1</sup> 和 0.84% 上升到 2.85 cmol·kg<sup>-1</sup> 和 36.0%。试验结果表明,氧化铁(Ⅲ)的还原溶解带来了土壤表面活化和可变负电荷增加,交换态 Fe<sup>2+</sup>含量和活性增大,同时,非变价元素 Ca、K 的离子含量基本不变,由此带来它们的饱和度的降低,也就降低了它们的解离度和活性<sup>[15]</sup>。同理,属于非变价元素的

表 3 红壤淹水期间 CEC 及几种交换性阳离子含量与饱和度的变化

Table 3 Variation of CEC and some exchangeable cations and their saturation in the red soil during submergence

| 淹水<br>天数/d | CEC                    | Fe <sup>2+</sup>       |      | Ca <sup>2+</sup>       |      | K <sup>+</sup>         |      |
|------------|------------------------|------------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|
|            | /cmol·kg <sup>-1</sup> | /cmol·kg <sup>-1</sup> | /%   | /cmol·kg <sup>-1</sup> | /%   | /cmol·kg <sup>-1</sup> | /%   |
| 1          | 4.76                   | 0.04                   | 0.84 | 2.06                   | 43.2 | 0.73                   | 15.3 |
| 10         | 5.53                   | 0.19                   | 3.34 | 2.34                   | 42.3 | 0.74                   | 13.4 |
| 19         | 6.07                   | 1.12                   | 18.5 | 2.13                   | 35.1 | 0.73                   | 12.0 |
| 31         | 7.34                   | 2.45                   | 33.4 | 2.15                   | 29.3 | 0.69                   | 9.40 |
| 40         | 7.91                   | 2.85                   | 36.0 | 2.21                   | 27.9 | 0.72                   | 9.10 |

Cd 离子的饱和度也会随还原作用的加强而降低,这与先前研究的淹水红壤交换态 Fe 与交换态 Cd 之间有显著负相关的结果一致<sup>[5]</sup>。

### 2.3 红壤淹水还原作用对水溶性 Cd 浓度的影响

表 1 数据表明,红壤淹水后水溶性 Cd 浓度也表现为先升高后降低的趋势。从淹水开始到第 19 d, Cd 浓度一直保持在  $0.198\sim 0.210\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,到淹水 25 d 上升至最高值  $0.254\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,然后便逐渐下降,到淹水 40 d Cd 浓度降为  $0.092\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。淹水前后比较, Cd 浓度减少了  $0.118\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,淹水初期(1~10 d)与淹水后期(31~40 d)比较,平均 Cd 浓度分别为  $0.205$  和  $0.132\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,前期显著高于后期( $P<0.01$ )。

红壤淹水后  $\text{pe}+\text{pH}$ 、 $\text{pH}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度对水溶性 Cd 浓度的影响见表 4。不难看出,在淹水的 1~25 d 中,lgCd 随  $\text{pe}+\text{pH}$  下降和  $\text{pH}$  上升而增加,在淹水 28~40 d 中,lgCd 随  $\text{pe}+\text{pH}$  下降和  $\text{pH}$  上升而减少,它们的相关系数都达到显著( $P<0.05$ )或较显著水平,这结果与以前的报道一致<sup>[5]</sup>。不过,从相关分析结果看,淹水后期  $\text{Fe}^{2+}$  与 Cd 浓度的相关性比前期更显著一些,这是在不同还原条件下固相 Fe、Cd 形态转化不同所造成的结果<sup>[5,14-15,17]</sup>。这些工作进一步印证了先前文献的研究结果:红壤中的 Cd 虽不参与氧化还原反应,但它的活性仍受氧化铁(Ⅲ)还原溶解反应影响,在溶液中 Cd 的活度受  $\text{Fe}^{2+}$  活度的控制,在土壤表面上 Cd 的形态转化受 Fe 形态转化的制约,两者的变化都与  $\text{pe}+\text{pH}$  下降和  $\text{pH}$  上升有关<sup>[5-9,12-17]</sup>。

表 4 红壤淹水不同时段  $\text{pe}+\text{pH}$ 、 $\text{pH}$ 、 $\text{lgFe}^{2+}$  与  $\text{lgCd}$  的相关分析

Table 4 Correlation analyses between  $\text{pe}+\text{pH}$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{lgFe}^{2+}$  and  $\text{lgCd}$  in the red soil at different stages after submergence

| 淹水时段                                   | 1~25 d   |          |          | 28~40 d  |          |          |
|----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                        | <i>n</i> | <i>r</i> | <i>P</i> | <i>n</i> | <i>r</i> | <i>P</i> |
| $\text{pe}+\text{pH}$ vs $\text{lgCd}$ | 9        | -0.715   | 0.030    | 5        | 0.930    | 0.022    |
| $\text{pH}$ vs $\text{lgCd}$           | 9        | 0.581    | 0.101    | 5        | -0.930   | 0.022    |
| $\text{lgFe}^{2+}$ vs $\text{lgCd}$    | 9        | 0.665    | 0.050    | 5        | 0.413    | 0.490    |

注:表中 *n*、*r*、*P* 分别表示观察值个数、相关系数、概率。

### 2.4 不同淹水时段红壤 Cd 对水稻的有效性

在红壤淹水的不同时段进行水稻培养,通过测定水稻茎叶 Cd 吸收量来检验土壤 Cd 的生物有效性。由图 1 可见,水稻茎叶平均 Cd 含量在淹水 1~11 d 为  $48.37\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,在淹水 31~41 d 为  $16.25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,显然,前期 Cd 含量高于后期。与前面土壤 Cd 活性变化

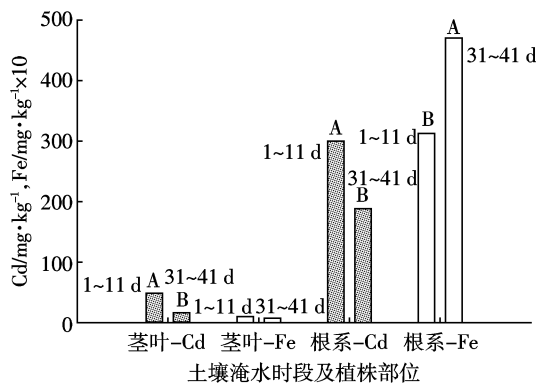


图 1 红壤不同淹水时段水稻茎叶及根系 Cd、Fe 含量比较

Figure 1 Cd and Fe contents in rice shoot and root during different stages of submergence for the red soil

相比,表明红壤淹水土壤 Cd 的活性与生物有效性是一致的。

水稻 Cd 的吸收受根系表面 Fe 膜的影响<sup>[18-19]</sup>。水稻根系有泌氧能力,在根际微区域可形成一个氧化态根圈,由此带来根际溶液的  $\text{pe}+\text{pH}$  高于土壤溶液,而  $\text{pH}$  则与土壤溶液相近<sup>[13]</sup>。这样,土壤溶液中一些还原性物质如亚铁等在根表被氧化沉淀(或吸附)形成 Fe 膜,由此影响水稻 Cd 的吸收<sup>[18-19]</sup>。根表 Fe、Cd 的沉积同样受  $\text{pH}$ 、 $\text{pe}+\text{pH}$  的影响,特别在根圈高  $\text{pe}+\text{pH}$  情况下, $\text{pH}$  的高低对 Fe、Cd 根表的沉积影响更大<sup>[14-15,17]</sup>。所以,在淹水初期进入根圈的  $\text{Fe}(\text{II})$  和 Cd 会因较低的  $\text{pH}$  致使它们在根表的沉积(或吸附)较少,进入根系再转运到茎叶的 Fe 和 Cd 相对较多;在淹水后期则因较高的  $\text{pH}$  致使它们在根表的沉积(或吸附)较多,进入茎叶的 Fe 和 Cd 则相对较少。

## 3 结论

(1)在红壤淹水培养的 1~40 d 中,随着还原作用的加强,红壤  $\text{pe}+\text{pH}$  持续降低和  $\text{pH}$  持续上升,水溶性 Cd 浓度也随之上升,并在淹水的 25 d 达到最高值,然后逐渐下降,至淹水结束时降到最低。由此表明红壤 Cd 的活性在淹水初期高于淹水后期。

(2)红壤淹水后,结晶程度不同的氧化铁(Ⅲ)的还原溶解作用造成了  $\text{pe}+\text{pH}$  下降和  $\text{pH}$  上升,它们溶解度的差别导致水溶性  $\text{Fe}(\text{II})$ 、Cd 浓度在淹水前期增加和淹水后期下降。

(3)在红壤淹水初期(1~11 d)与淹水后期(31~41 d)植入水稻秧苗,经过 10 d 的生长,淹水初期水稻茎叶吸收 Cd 为淹水后期的 2.98 倍,由此说明红壤 Cd 的生物有效性在淹水初期高于淹水后期。

## 参考文献:

- [1] Kashem M A, Singh B R. Transformations in solid phase species of metals as affected by flooding and organic matter[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2004, 35(9&10):1435-1456.
- [2] Kashem M A, Singh B R. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2001, 61(3): 247-255.
- [3] 郑绍建, 胡露堂. 淹水对污染土壤 Cd 形态转化的影响[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2):142-147.  
ZHENG Shao-jian, HU Ai-tang. Effects of flooding on the transformation of Cd fractions in contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15(2):142-147.
- [4] 魏世强, 青长乐, 木志坚. 模拟淹水条件下紫色土 Cd 的释放特征及影响因素[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6):696-700.  
WEI Shi-qiang, QING Chang-le, MU Zhi-jian. Transport of cadmium in purple soil under simulated submerging conditions and the influencing factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6):696-700.
- [5] 黄丹丹, 葛滢, 周权锁. 淹水条件下土壤还原作用对 Cd 活性消长行为的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2):373-380.  
HUANG Dan-dan, GE Ying, ZHOU Quan-suo. Effect of redox processes on soil Cd activity under submerged conditions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(2):373-380.
- [6] 张秋芳, 王果, 杨佩艺, 等. 有机物料对土壤镉形态及生物有效性的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(22):1659-1662.  
ZHANG Qiu-fang, WANG Guo, YANG Pei-yi, et al. Effects of organic manure on the conformation and biological availability of soil Cd[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(22):1659-1662.
- [7] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染行为[M]. 北京: 科学出版社, 1996.  
CHEN Huai-man. Heavy metal pollution in soil-plant system [M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [8] 熊礼明, 鲁如坤. 几种物质对水稻吸收镉的影响及机理 [J]. 土壤, 1992, 24(2):197-200.  
XIONG Li-ming, LU Ru-kun. Effect of several substances on the uptake of Cd by rice and their mechanisms[J]. *Soils*, 1992, 24(2):197-200.
- [9] 李瑞美, 王果, 方玲. 钙镁磷肥与有机物料配施对作物镉铅吸收的控制效果[J]. 土壤与环境, 2000, 11(4):348-351.  
LI Rui-mei, WANG Guo, FANG Ling. Effects of complexation of calcium, magnesium, phosphate with organic manure on Cd, Pb uptake by crop[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2000, 11(4):348-351.
- [10] Hendershot W H, Duquette M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations[J]. *Soil Science Society America Journal*, 1986, 50:605-608.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.  
LU Ru-kun. Agro-chemical analysis methods for soil[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [12] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.  
LI Xue-yuan. Soil chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [13] 李庆远. 中国水稻土[M]. 北京: 科学出版社, 1992.  
LI Qing-kui. Paddy soils in China[M]. Beijing: Science Press, 1992.
- [14] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils [M]. New York, NY: John Wiley & Sons, 1979.
- [15] Brennan E W, Lindsay W L. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19):3609-3618.
- [16] 于天仁. 水稻土的物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 1983.  
YU Tian-ren. Physicochemistry of paddy soils[M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [17] Maes A, Vanthuyne M, Caunbery P, et al. Metal partitioning in a sulfidic canal sediment metal solubility as a function of pH combined with EDTA extraction in anoxic conditions[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 312:181-193.
- [18] 刘文菊, 张西科, 尹君, 等. 镉在水稻根际的生物有效性[J]. 农业环境保护, 2000, 19(3):184-187.  
LIU Wen-ju, ZHANG Xi-ke, YIN Jun, et al. Cadmium bioavailability in rhizosphere of paddy soil[J]. *Agroenvironmental Protection*, 2000, 19(3):184-187.
- [19] 刘侯俊, 胡向白, 张俊玲, 等. 水稻根表 Fe 膜及植株吸收 Cd 的动态[J]. 应用生态学报, 2007, 18(2):425-430.  
LIU Hou-jun, HU Xiang-bai, ZHANG Jun-ling, et al. Dynamics of Cd adsorption on rice seedlings root surface with iron coating and Cd uptake by plant[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(2):425-430.