

稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性

王昌全¹, 代天飞^{1,3}, 李 冰¹, 李焕秀², 杨 娟¹

(四川农业大学 1. 资源环境学院, 2. 林学院园艺学院, 四川雅安 625014 3. 成都土壤肥料分析测试中心, 四川成都 610041)

摘要: 在成都平原稻麦轮作下 86 个土样中重金属全量和各形态含量分析的基础上, 采集分析相应点位上种植的主要粮食作物小麦和水稻籽粒的重金属含量, 通过描述性统计分析、相关性分析及线性回归方程的模拟, 研究了土壤中重金属的形态分布特征及其生物有效性。统计分析结果表明: 土壤中 Cr、Cu、Pb、Zn 各形态含量的分配顺序为: 残渣态 > 有机物结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态, 而 Cd 各形态含量的分配顺序为: 铁锰氧化物结合态 > 残渣态 > 碳酸盐结合态 > 有机物结合态 > 可交换态。若以活性态 (非残渣态含量) 而论, Cd 的活性最高, Cr 的活性最低。除 Cr 外, 各元素全量与各活性形态之间的关系较为密切。土壤中全 Cd 含量与 4 种活性形态 Cd 含量间的相关性均达极显著水平; Cu、Zn 全量分别与其铁锰氧化物和有机物结合态含量, Pb 全量分别与其可交换态和铁锰氧化物含量间的相关系数达显著或极显著水平。用卫生部颁布的食品中重金属限量卫生标准评价稻麦籽粒重金属累积情况, 其结果表明, 小麦籽粒 (旱作) 中的 Cd、Cr、Cu、Pb 分别超标 14.7%、8.70%、6.50% 和 17.40%, 而水稻籽粒 (水作) 仅有 Pb 和 Cd 含量超标 10.90% 和 8.70%。不同形态重金属对水稻和小麦籽粒中重金属累积的影响效应不同, 从多元线性回归方程的回归系数来看: 稻-麦籽粒中 Cd 含量受到土壤中各活性形态 Cd 含量的影响。除铁锰氧化态 Cd 和有机物结合态 Cd 含量分别对小麦和水稻籽粒中 Cd 的累积表现出负效应外, 其余均为正效应。可交换态 Cu 含量对稻-麦籽粒 Cu 累积的效应最大, 其次受碳酸盐结合态 Cu 含量的影响。稻-麦籽粒 Pb 含量的累积受土壤各活性态 Pb 含量影响效应的差异不甚明显。稻-麦籽粒 Zn 含量与土壤各活性态 Zn 含量间无显著线性关系。

关键词: 稻麦轮作; 水稻土; 重金属形态; 累积效应

文章编号: 1000-0933(2007)03-0889-09 中图分类号: S344.17 X503.231 文献标识码: A

The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation

WANG Chang-Quan¹, DAI Tian-Fei^{1,3}, LI Bing¹, LI Huan-Xiu², YANG Juan¹

¹ College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China

² College of Forest and Horticulture, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China

³ Chengdu Testing Center of Soil and Fertilizer, Chengdu 610041, China

Acta Ecologica Sinica 2007, 27(3): 0889~0897

Abstract The speciations of the heavy metals (Cu, Cd, Cr, Pb and Zn) in paddy soils under the rice-wheat rotation cultivation in Chengdu Plain were determined with the chemical fractionation method. The contents of heavy metals in seeds of both rice and wheat grown in these soils at the same sampling sites were also determined to estimate the bioavailability of these heavy metal fractions. Statistical analyses including correlation analysis and multiple linear regression revealed that concentrations of Cr, Cu, Pb and Zn in all the paddy soils decreased in the following order: Residue > Bound to Organic

基金项目: 国家教育部重点支持资助项目 (03110); 四川省教育厅重点支持资助项目

收稿日期: 2006-04-20; 修订日期: 2006-12-30

作者简介: 王昌全 (1962~), 男, 四川新都人, 博士, 教授, 主要从事土壤质量与植物营养研究. E-mail: wcquan@sicau.edu.cn

Foundation item: The project was financially supported by the National Key Sustentions Foundation of Education Ministry of China (No. 03110), the Key Sustentions Foundation of Education Office of Sichuan

Received date 2006-04-20 **Accepted date** 2006-12-30

Biography: WANG Chang-Quan, Ph.D., Professor, mainly engage in soil quality and plant nutrition. E-mail: wcquan@sicau.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Matter> Bound to Iron and Manganese Oxides> Bound to Carbonates> Exchangeable while that for Cd decreased in a different order Bound to Iron and Manganese Oxides> Residue> Bound to Carbonates> Bound to Organic Matter> Exchangeable. Regarding the labile fractions (sum of all fractions excluding the residue), the content of Cd is the highest while that for Cr the lowest in those paddy soils. Except for Cr, the contents of the labile fractions of all the heavy metals studied were correlated with their total contents. This is especially true for Cd with the correlation between the total content of Cd and that of all fractions significant at a 99% confidence level. Significant correlations at 95% to 99% confidence levels were also found between the content of the fraction "Bound to Iron and Manganese Oxides" or "Bound to Organic Matter" and the total contents for Cu and Zn, and between the content of "Exchangeable" or "Bound to Iron and Manganese Oxides" fraction and the total content for Pb. Relative to the national standards on heavy metals in foods by the Chinese Ministry of Health, the contents of Cd, Cr, Cu and Pb in the wheat seeds exceed the upper limit by 14.71%、8.70%、6.50% and 17.40%, respectively. In the rice seeds, however, only the contents of Pb and Cd were over the upper limits (by 10.90% and 8.70%, respectively). The speciation of these heavy metals in the paddy soils apparently affected the accumulation of the different heavy metals in the seeds of wheat and rice, but the exact effect varied for different elements. For example, regarding the regression coefficients in these multiple linear regression equations, the content of Cd in seeds of both rice and wheat were positively related to the contents of all labile fractions of Cd except two fractions "Bound to Iron and Manganese Oxides" and "Bound to Organic Matter", while a negative correlation was found between the Cd contents in seeds and these two fractions. The content of Cu in the seeds of rice and wheat was highly correlated to that of the Exchangeable Cu, but also related to that of the Cu fraction bound to carbonate as well. The correlation between the content of Pb in the seeds and any labile fractions was weak and no difference was found between the various fractions in this regard. Finally, there was no significant relationship between the content of Zn in the seeds and that of any fractions of Zn in the paddy soils.

Key Words rice-wheat rotation; paddy soil; heavy metal forms; accumulation effect

工业“三废”的排放、城市生活污水、农业耕种过程中的化肥和农药不合理使用等已使我国农田土壤环境日益恶化,其中进入农田土壤的重金属经过溶解、沉淀、凝聚、络合、吸附等各种反应,形成了不同形态的重金属,从而表现出不同的活性和生物毒性^[1,2],通过稻谷、小麦等粮食作物的吸收和累积而直接进入食物链,威胁到人类的健康和生命安全。有关土壤中重金属的有效性研究已越来越受到各国科学工作者的关注^[3,4],过去对重金属有效性的研究主要集中在其全量的有效性及如何利用高等植物毒理试验、微生物活性等评价重金属的生物有效性^[5~7],而土壤中重金属元素的存在形态才是衡量其环境效应的关键参数^[8,9]。因此,很有必要开展重金属各形态的生物有效性研究。

成都平原是我国的粮食主产区之一,该区域的主要耕种制度稻-麦轮作制,是我国南方稻田中典型的水旱轮作制度。目前,有关水旱轮作下水肥综合管理及其环境效应方面的研究,主要集中于水旱轮作下土壤氮素高效利用的机理与影响因素^[10],水旱轮作与温室气体排放的关系^[11,12]等方面,而有关该种植制度下的土壤重金属在土壤-植物体系中的运移和累积特征却很少涉及,特别是成都平原典型的稻-麦轮作制下土壤中重金属的生物有效性方面的研究至今未见报道。因此,本文以成都平原区典型的水旱轮作制度——稻-麦轮作下的土壤重金属形态分布特征、主要粮食作物(水稻和小麦籽粒)中重金属的累积特征,以及它们之间的关系为研究重点,力求为成都平原土壤重金属污染控制和粮食的安全生产提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2002年9月在成都平原(广汉、德阳、新都等)13个市(县、区)稻麦轮作区,综合考虑区域社会经济状况、距离河流和公路远近、土壤污染状况等,随机布设样点采集0~20 cm灰色冲积水稻土耕层样品86个。根据土

壤重金属形态含量空间分布状况, 对活性态 (可交换态 + 碳酸盐结合态 + 有机物结合态 + 铁锰氧化物结合态) 重金属含量进行高、中、低综合分区, 于 2003 年 4 月和 8 月分别在活性态重金属含量高、中、低综合区域内, 在原有样点基础上抽取样点 46 个, 分别采集小麦和水稻籽粒样品。所有样点的采集均用全球定位系统 (GPS) 定位 (图 1)。

1 2 样品分析及数据处理方法

土壤重金属全量的分析参考鲁如坤主编的《土壤农业化学分析方法》(2000 年)^[13]。重金属形态参考 Tessier 法^[14]分成: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态。连续提取过程参考文献^[15 16]进行, 具体的操作步骤如下: (1) 可交换

态: 称取土壤样品 1.0000g 于 25ml 离心管中, 加入 $1\text{mol L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液 8ml ($\text{pH} = 7.0$), 在 18°C 恒温振荡器中以 200 次 /min 的速度振荡 1h, 然后在离心机上沉淀分离, 清液待测重金属, 沉淀留在离心管中; (2) 碳酸盐结合态: 在原离心管中加入 $1.0\text{mol L}^{-1}\text{NaAc}$ 8ml (用 HAc 调到 $\text{pH} = 5$), 在 20°C 恒温振荡器中以 200 次 /min 的速度振荡 1.5h, 然后改变振荡速度至 100 次 /min 振荡 16h, 用与上述相同的方法离心分离, 清液待测, 沉淀留在原离心管中; (3) 铁锰氧化物结合态: 在原离心管中加入 $0.04\text{mol L}^{-1}\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的 HAc (4.5mol L^{-1}) 溶液 20ml 在 96°C 的恒温箱中保持 3h (期间每隔 10min 搅动 1 次), 用前述的方法离心分离, 清液待测, 沉淀留在离心管中; (4) 有机物结合态: 在原离心管中加入 $0.02\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ 3ml 再加入 30% 的 H_2O_2 5ml (HNO_3 调到 $\text{pH} = 2$), 在 83°C 的恒温箱中保持 1.5h (期间每隔 10min 搅动 1 次); 然后再加入 30% 的 H_2O_2 3ml 继续在 83°C 的恒温箱中保持 1.1h (期间每隔 10min 搅动 1 次); 取出冷却到室温后加入 $3.2\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$ 5ml 并将样品的体积稀释到 20ml 放入 20°C 恒温箱中, 静置 10h。用前述的方法离心分离, 清液待测。前面 4 种形态之和为活性态总量^[20], 残渣态含量等于全量减去以上 4 种形态的量^[17]。以上所有形态分析的待测溶液均用石墨炉原子吸收法测定。作物重金属分析采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消煮, Cu、Zn 用 ICP-AES (IRIS Intrepid) 测定, Cd、Pb、Cr 采用石墨炉原子吸收法测定。整个分析过程在成都土壤肥料分析测试中心完成, 重金属全量分析中执行质量控制, 每 10 个测定样品间用标准样 (GBW 07403) 检测结果, 以确保测定精度, 均设两次重复。实验数据采用 EXCEL、SPSS 11.0 等软件进行统计分析、相关分析及回归方程的模拟。

2 结果与分析

2 1 土壤重金属含量的统计特征

表 1 的统计结果显示, 单从重金属全量来说, 以 Cr 最高, Cd 最小。变异系数较大的分别是 Cd、Pb 和 Cr, Cu 和 Zn 在整个研究区域内的变异系数相对较小。土壤重金属的偏度和峰度均较小, 5 种重金属元素在土壤中均呈基本正态分布, 满足统计学分析的必要条件。

表 1 成都平原土壤重金属全量的描述性统计

Table 1 Descriptive statistics of the total content of heavy metals in Chengdu Plain						
元素 Element	平均值 Mean (mg kg ⁻¹)	标准差 Std	变异系数 Variance	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	分布类型 Distribution
Cd	0.27	0.16	0.65	0.06	-1.36	正态
Cu	35.51	10.28	0.31	0.98	3.16	正态
Pb	67.04	27.77	0.50	0.21	-1.26	正态
Cr	106.26	41.59	0.42	0.78	-0.05	正态
Zn	94.01	21.33	0.23	-0.15	-0.65	正态

表中数据为 86 个土壤样品的统计分析结果 The data was the statistic analysis of 86 soil samples in the table



图 1 样点分布图
Fig 1 Sample distribution of soils and plants

表 2是土壤中重金属各形态含量的描述性统计结果。从样本的偏度和峰度检验可以看出, 各形态重金属含量均有一定的正偏或负偏, 但其偏度较小, 说明成都平原稻麦轮作下的水稻土中各形态重金属含量基本符合正态分布。从各形态重金属的标准差分析结果可以看出, 除残渣态含量的标准差较大外, 其余各形态重金属含量的标准差变化不大, 说明这几种形态重金属含量的绝对值差异不大, 其平均值完全能代表样本的均值。

可交换态 Cd Cu Pb Cr Zn在全量中所占比例较小, 且标准差较小, 其平均值的代表性较好, 能充分反映样本的统计特征。相对而言, 在全量中所占比例较大的是 Cd 占 10.11%; 其次是 Pb和 Zn, 其平均含量分别为 2.21mgkg⁻¹和 1.37mgkg⁻¹, 占全量的 3.30%和 1.46%; 最低的是可交换态 Cr和 Cu, 仅占全量的 0.83%和 0.68%。

在重金属各形态中, 碳酸盐结合态含量在全量中所占比例差异较大, 最大的是碳酸盐结合态 Cd 在全量中占 20%左右, 而最低的是碳酸盐结合态 Cr, 仅占全量的 0.97%。碳酸盐结合态 Pb的平均含量为 3.29mgkg⁻¹, 占全量的 5%左右, 碳酸盐结合态 Cu和 Zn的平均含量分别为 0.77mgkg⁻¹和 1.96mgkg⁻¹, 均占全量的 2%左右。

5种重金属的铁锰氧化物结合态含量在全量中占有较大的比例, 其中铁锰氧化物结合态 Cd Pb Zn在全量中占的比例较大, 均超过了 10%。其中, 所占比例最大的是铁锰氧化物结合态 Cd, 占全量的 32.21%; 铁锰氧化物结合态 Cu和 Cr在全量中所占比例相对较低, 其平均含量分别为 1.24mgkg⁻¹、1.52mgkg⁻¹, 占全量的 3.49%和 1.43%。

表 2 土壤中 Cd Cu Pb Cr Zn各形态的描述性统计

Table 2 Descriptive statistics of different forms of Cd Cu Pb Cr and Zn in soil						
形态 Form	元素 Element	平均值 Mean(mgkg ⁻¹)	标准差 S.D.	所占比例 Percent	偏度 Skew.	峰度 Kurt
Ex	Cd	0.03	0.02	10.11%	1.47	1.29
	Cu	0.24	0.10	0.68%	-0.06	0.22
	Pb	2.21	0.93	3.30%	-0.02	0.54
	Cr	0.88	0.38	0.83%	0.26	-0.42
	Zn	1.37	0.68	1.46%	0.66	0.56
B.C.	Cd	0.05	0.06	19.85%	2.39	4.75
	Cu	0.77	0.38	2.17%	1.05	1.40
	Pb	3.29	1.14	4.91%	0.50	0.90
	Cr	1.03	0.19	0.97%	0.53	-0.25
	Zn	1.96	0.73	2.08%	1.23	1.84
B.I.M.	Cd	0.09	0.04	32.21%	1.52	1.96
	Cu	1.24	1.28	3.49%	2.55	8.49
	Pb	8.53	3.77	12.72%	-0.05	-0.72
	Cr	1.52	0.84	1.43%	0.64	0.30
	Zn	10.22	6.46	10.87%	1.10	0.56
B.O.M.	Cd	0.03	0.01	10.49%	1.88	4.52
	Cu	6.30	4.22	17.74%	1.39	2.51
	Pb	13.38	3.45	19.96%	0.23	0.21
	Cr	4.40	1.40	4.14%	0.00	-0.11
	Zn	12.62	4.80	13.42%	0.39	0.33
Re	Cd	0.07	0.11	27.34%	2.11	3.93
	Cu	26.96	11.39	75.92%	2.23	6.43
	Pb	39.63	38.15	59.11%	-0.23	-0.84
	Cr	98.43	47.10	92.63%	0.62	0.77
	Zn	67.84	22.16	72.16%	1.34	1.89

Ex 可交换态 Exchangeable; B.C. 碳酸盐结合态 Bound to Carbonates; B.I.M. 铁锰氧化物结合态 Bound to Iron and Manganese Oxides; B.O.M. 有机物结合态 Bound to Organic Matter; Re 残渣态 Residue= 全量 Total- Ex - B.C. - B.I.M. - B.O.M. N= 86

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有机物结合态是土壤中重金属的主要赋存形态, 其量大, 占全量的比例高。在全量中所占比例超过 10% 的有 Cd、Cu、Pb、Zn, 而有机物结合态 Cr 在全量中所占比例与其它 4 种元素相差较大且在全量中所占比例最低, 仅 4.14%。

稻麦轮作下水稻土中重金属的残渣态含量均较高, 除 Cd 外, 其余几种重金属的残渣态含量均超过 50%, 其中所占比例最高的是 Cr, 高达 90% 以上。残渣态 Cu 和 Zn 的相对含量较高, 所占比例均超过了 70%。

从以上的分析可以看出, 成都平原稻麦轮作水稻土壤中 Cr、Cu、Pb、Zn 各形态的分配顺序为: 残渣态 > 有机物结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态; 而 Cd 各形态的分配顺序为: 铁锰氧化物结合态 > 残渣态 > 碳酸盐结合态 > 有机物结合态 > 可交换态。

表 3 土壤重金属全量与各形态含量间的相关系数					
Table 3 Correlation coefficient between the content of total and different forms of the heavy metals					
元素 Elements	可交换态 Ex	碳酸盐结合态 B.C.	铁锰氧化物结合态 B.I.M.	有机物结合态 B.O.M.	残渣态 Re
Cd	0.90**	0.81*	0.84**	0.45*	0.58
Cu	0.23	0.12	0.34*	0.62*	0.74**
Pb	0.32*	0.08	0.29*	0.10	0.96**
Cr	-0.16	0.05	0.26	0.14	1.00**
Zn	-0.08	0.25	0.32*	0.46*	0.82**

“*” and “**” indicated significance at 5% and 1% level respectively; N = 86

土壤重金属形态分布与其自身特性有关, 重金属总量与各形态相关系数能够反映土壤重金属负荷水平对重金属形态的影响。从成都平原土壤重金属全量与各形态含量的 Pearson 相关性分析结果 (表 3) 可以看出, 除 Cr 外, 各元素全量与各形态之间的关系较为密切, 但不同元素间存在一定的差异。土壤中全 Cd 含量与 5 种形态 Cd 含量间的相关性均达极显著水平; Cu 与 Zn 的全量分别与其铁锰氧化物、有机物结合态和残渣态含量的相关系数达显著或极显著水平; 而 Pb 的全量分别与其可交换态、铁锰氧化物结合态和残渣态含量间的相关系数达显著或极显著 (表 3)。

2.2 稻-麦籽粒中重金属的累积特征分析

从稻-麦籽粒中重金属含量的统计分析和采用卫生部颁布的食品中重金属元素限量标准评价结果 (表 4) 可以看出, Pb 和 Cd 在水稻和小麦籽粒中绝对含量不高且相差不大, 但根据相应的食品限量标准评价, 部分样点的超标现象较为严重, 其最高含量分别为限量标准的 1.76 和 1.69 倍。统计分析结果表明, 水稻籽粒中 Pb 和 Cd 含量分别有 10% 和 8% 左右的样点超标, 小麦籽粒中的 Pb 和 Cd 含量超标样点分别达 17.40% 和 14.70%, 而且从其平均含量来看, 旱作 (小麦籽粒) 比水作 (水稻籽粒) 更容易累积 Cd 和 Pb。

表 4 稻-麦籽粒中重金属含量的描述性统计					
Table 4 Description statistic of heavy metals in seeds of rice and wheat					
元素 Element	作物 Crop	范围 Range	平均值 Mean (mg kg ⁻¹)	标准差 S.D.	超标率 Excess standard ratio (%)
Pb	小麦 Wheat	0.21~1.76	0.75	0.40	17.40
	水稻 Rice	0.12~1.71	0.65	0.38	10.90
Cr	小麦 Wheat	0.18~2.78	0.74	0.57	8.70
	水稻 Rice	0.01~0.50	0.18	0.10	0.00
Cd	小麦 Wheat	0.03~0.23	0.09	0.04	14.71
	水稻 Rice	0.01~0.22	0.11	0.06	8.70
Cu	小麦 Wheat	3.37~13.20	6.72	2.47	6.50
	水稻 Rice	2.21~7.57	4.71	1.11	0.00
Zn	小麦 Wheat	23.60~46.70	32.36	5.53	0.00
	水稻 Rice	13.94~29.19	19.71	2.80	0.00

其余几种污染元素在稻-麦籽粒中的累积特征(表4)显示,Cr和Cu在小麦籽粒中的累积效应高,用食品Cr,Cu限量标准来评价,分别有87%和65%的样点超标,而这两种元素在水稻中累积率相对较低,无样点超标,其籽粒中Cr,Cu平均含量大致为小麦籽粒的25%和70%左右。Zn对人类健康影响意义较大,其限量标准相对较高,故稻麦籽粒中的Zn含量均未超标,但其累积效应仍有较大的差异,小麦籽粒中的Zn含量平均值是水稻籽粒中的1.5倍以上。

2.3 土壤中各形态重金属的生物有效性

由于残渣态重金属在土壤中的移动性较小,对植物而言几乎是无效的。现将作物可食部分重金属含量作为因变量Y,自变量(影响因子)分别为活性形态中的可交换态重金属(X_1)、碳酸盐结合态重金属(X_2)、铁锰氧化物结合态重金属(X_3)、有机物结合态重金属(X_4)含量,进行多元线性回归方程的模拟,其结果如表5。

表5 稻-麦籽粒中重金属含量与各形态重金属含量间的线性回归模拟方程

Table 5 Regression equations between heavy metals content in seeds of rice or wheat and speciation in soils

元素 Element	作物 Crop	回归方程 Regression equation	F
Cd	小麦 Wheat	$Y = 0.08 + 0.76X_1 + 0.26X_2 - 0.49X_3 + 0.05X_4$	2.10 [*]
	水稻 Rice	$Y = 0.04 + 1.42X_1 + 0.08X_2 + 0.23X_3 - 0.52X_4$	8.35 ^{**}
Cr	小麦 Wheat	$Y = -0.24 + 0.48X_1 + 0.08X_2 + 0.12X_3 + 0.07X_4$	5.10 ^{**}
	水稻 Rice	$Y = -0.05 + 0.03X_1 + 0.15X_2 + 0.04X_3$	3.60 [*]
Cu	小麦 Wheat	$Y = 5.63 + 10.24X_1 - 1.83X_2 + 0.19X_3$	2.17 [*]
	水稻 Rice	$Y = 3.14 + 3.23X_1 + 1.33X_2 - 0.03X_3 - 0.03X_4$	2.23 [*]
Pb	小麦 Wheat	$Y = 0.37 + 0.15X_1 - 0.05X_2 + 0.02X_4$	2.60 [*]
	水稻 Rice	$Y = 0.22 + 0.04X_1 - 0.02X_2 - 0.02X_3 + 0.04X_4$	4.40 ^{**}
Zn	小麦 Wheat	$Y = 26.67 + 1.51X_1 + 0.78X_2 - 0.18X_3 + 0.24X_4$	1.36
	水稻 Rice	$Y = 17.74 + 0.56X_1 - 0.17X_2 - 0.04X_3 + 0.20X_4$	1.52

Y indicated the content of heavy metals in the seed of wheat or rice; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 indicated the different speciation content of exchangeable, bound to carbonates, bound to iron and manganese oxides, bound to organic matter in the paddy soil, respectively; * and ** indicated the significance at 5% and 1% level, respectively. The regression coefficients which less than 0.01 were not listed in the equations. N = 46.

表5的线性回归模拟分析结果显示,小麦、水稻籽粒中的重金属含量除Zn外,均可与土壤中活性态重金属含量间建立显著或极显著的直线方程。

小麦籽粒中的Cd含量主要受到可交换态Cd、碳酸盐结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd含量的影响,其中受可交换态和铁锰氧化物结合态Cd含量的影响相对较大。水稻籽粒Cd含量主要受到可交换态Cd、有机物结合态Cd和铁锰氧化物结合态Cd的影响,以可交换态Cd、有机物结合态Cd含量的影响作用较大。这说明,无论是旱作还是水作,可交换态Cd的活性均较大。除此之外,旱作下铁锰氧化物结合态Cd和水作下有机物结合态Cd含量分别对小麦和水稻籽粒中Cd的吸收累积具有明显的负效应。

对于土壤中活性较差的Cr而言,小麦籽粒Cr含量主要受到可交换态Cr含量的影响,而水稻籽粒Cr含量主要受到碳酸盐结合态Cr含量的影响。这说明可交换态Cr的有效性高,在旱作条件下容易在小麦籽粒中累积,是影响小麦中Cr含量的主要形态;水稻中的Cr含量与碳酸盐结合态Cr含量间的偏回归系数最大,也即是说,水作条件下碳酸盐结合态Cr活性比可交换态Cr的活性更大。

从模拟方程的偏回归系数大小来看,小麦籽粒Pb含量主要受到可交换态Pb含量的影响,而水稻籽粒Pb受各活性形态Pb含量的影响作用不大,且差异不明显。这说明,虽然Pb在土壤中的活性态含量较大,其转化迁移进入作物籽粒的机率不大,其籽粒累积与土壤活性成分间的关系不明显,作物籽粒累积的铅很可能来自其他途径。

既是植物营养必需元素又是重金属污染元素的Cu和Zn,在小麦和水稻籽粒中的含量与土壤各活性形态含量的关系不明显。小麦和水稻籽粒中Cu仅在10%的显著水平下与各活性形态间建立线性方程,主要与可交换态和碳酸盐结合态Cu间关系密切,而碳酸盐结合态Cu对小麦籽粒Cu的累积表现出负效应,对水稻籽

粒累积 Cu产生正效应。但整体看来, Cu在旱作下的累积效应仍比水作高(表 4)。小麦和水稻籽粒 Zn与土壤各活性态含量间无法得到显著的线性方程, 这可能主要是因为成都平原历来重视锌肥的施用, 从而扰乱了土壤各形态组分 Zn的分布规律, 因此无法准确量化土壤活性成分 Zn与作物籽粒 Zn含量间的关系。

3 讨论

3 1 土壤重金属的活性形态特征

土壤中重金属总量分析仅能给出重金属在土壤中的富集信息, 不能反映该元素在土壤中的存在状态、迁移能力及其生物有效性^[18]。本研究中稻、麦籽粒重金属含量与土壤重金属全量间的相关性分析结果也证明了这一点(表 6)。

土壤中重金属的生物有效性与其赋存形态有关, 目前 Tessier浸提法是一种通用的方法, 被广泛用于评价土壤重金属污染效应^[8]。早已有研究表明, 重金属的生物活性随着每一步连续浸提步骤的进行而下降^[19], 水溶态和可交换态重金属对环境而言相对活性是最高的, 残渣态重金属由于被强烈吸附, 在通常情况下难于释放出来^[20]。因此, 土壤重金属各形态

中, 非残渣态的总量可以作为活性态重金属的一种指标, 在一定程度上表示重金属对作物的有效性^[21]。本文的研究结果表明, 若以活性态(可交换态+碳酸盐结合态+铁锰氧化物结合态+有机物结合态)含量高低来评价成都平原稻麦轮作下水稻土重金属活性, Cd的活性最大, 活性态含量所占比例超过 70%, 其次是 Pb活性态含量所占比例超过 40%, 活性最低的是 Cr相对含量仅占 8%左右。5种重金属的活性大小顺序为 Cd> Pb> Zn> Cu> Cr, 因此, 成都平原土壤中 Cd Pb具有较高的活性, 对作物存在较大的潜在危害。

3 2 不同重金属对稻麦籽粒的生物有效性

结合重金属的形态分布特征、稻麦籽粒中重金属累积情况及其与土壤各活性态重金属含量间的关系分析可以看出, 重金属在土壤中的活性对其生物有效性影响较大, 对于活性态含量占全量比率较高的 Cd来说, 其生物有效性最高, 且其累积效应受水旱轮作方式的改变, 其差异相对较小。稻-麦籽粒 Pb含量超标现象明显(表 4), 而其含量与土壤各活性态重金属含量间偏回归系数较小(表 5), 这说明土壤各活性态 Pb含量对稻-麦籽粒 Pb的累积贡献效应较小。其原因可能是由于大气漂尘中 Pb的点源污染造成的, 如 Tiller等认为至少有 20%的汽车尾气排放 Pb可散播至 50km 以外^[22], 而本研究的采样区均分布在主要交通干道两边的 50km 以内的平原区。对于在土壤中活性较差的 Cr来说, 由于它在土壤中的移动性差, 其生物有效性也较低, 但旱作(小麦)比水作(水稻)更容易吸收和累积。总的来说, 土壤中活性态占全量的比率越小, 其水旱轮作的累积效应差异就越大(表 4), 说明可以用活性态含量来表征土壤重金属的生物有效性。

对于成都平原区典型的水旱轮作(稻麦轮作)而言, 土壤中重金属对小麦籽粒的有效性比水稻大。所以, 在同等条件下, 旱作更容易累积重金属, 受污染的可能性更高。其原因是否由于耕作条件(旱作与水作)的不同导致重金属价态及形态的变化, 其有效性相应地发生了变化? 或者是由于水稻和小麦在生物量和作物种类上的差异而导致的结果? 其具体的作用机理还有待于进一步的探讨。

3 3 稻麦轮作下不同形态重金属的生物累积效应

尽管活性态重金属含量与比率是影响作物籽粒累积重金属的重要因素, 但在不同的耕作条件下, 重金属不同活性形态的累积效应也不同。在水旱轮作下, 土壤中水分含量和状态、氧化还原状况、pH 值等发生了变化, 不同重金属在水作和旱作作物中的累积效应也表现出了差异。有关水旱轮作下土壤重金属的形态变化及其生物有效性方面的报道很少。但已有研究结果表明, 水旱轮作消除了因长期淹水对土壤结构的不良影响, 随着种植年限增加, 土壤有机质含量呈上升趋势, 而 pH 呈下降趋势^[23]。在有机质和含硫化合物较丰富的土壤中, 水旱轮作改变了土壤的氧化还原条件, 从而增加了旱季时土壤重金属的活性^[24]。

表 6 稻-麦籽粒重金属含量与土壤重金属全量间的相关系数

Table 6 Correlation coefficient between the content of heavy metals in the rice-wheat seeds and the soil

作物 Crop	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
小麦 Wheat	0.198	-0.017	0.058	0.038	-0.114
水稻 Rice	0.532**	-0.014	0.120	0.068	0.081

* * 表示相关显著 indicated the significance at 1%; N = 46

本文的研究结果表明:土壤中4种活性态Cd含量对稻-麦籽粒中Cd含量均有不同程度的影响,其中铁锰氧化态Cd和有机物结合态Cd分别对旱作的小麦和水作的水稻表现出负效应。铁锰氧化态Cd有效性较高的原因主要是由于在淹水条件下,活性锰还原被释放出来,并向交换态Cd转化,提高了Cd对水稻的有效性^[25],而旱作条件下铁锰氧化物发生氧化与重金属Cd形成沉淀而阻止其向可溶态转化。稻田处于淹水环境时,由于停滞水的遮蔽效应形成了还原性环境,其氧化还原电位较低,有机物厌氧分解而产生硫化氢,水田土壤都含有铁离子,会产生FeS,此时CdS与FeS发生共沉淀,以CdS的累积占优势,降低了Cd的有效性。当排水造成氧化淋溶环境时,硫化物易氧化成硫酸而引起pH降低,镉溶解在土壤溶液中,易被植物根系吸收^[24]。由此可见,长期的水旱轮作增加了Cd的释放,不仅在水作条件下表现出较大的有效性,而且具有明显的后效,加剧了Cd在小麦籽粒中的累积,其超标现象比水稻更明显。

在还原性土壤上,三价铬易被土壤粘土矿物固定,或被铁铝氢氧化物所封闭。土壤的氧化还原电位高,三价铬氧化成六价铬较容易,而六价铬易被植物吸收利用^[20],这可能是小麦籽粒Cr含量比水稻籽粒高的原因。可交换态Cr对作物的活性最大,其次是碳酸盐结合态Cr的影响(表5),其原因可能是土壤在酸化过程中随着pH的降低,水作时碳酸盐结合态Cr水解释放而被水稻吸收,而旱作随着碳酸盐的沉淀而失活^[20]。

土壤中的铅主要以 $Pb(OH)_2$ 、 $PbCO_3$ 和 $PbSO_4$ 固体形式存在,在土壤溶液中的可溶性Pb含量很低,在土壤中的迁移性弱^[20]。这可能是本文中作物籽粒Pb含量与土壤各活性态含量间的关系不大的原因。而大气中的铅一部分经雨水淋洗进入土壤,一部分落在叶面上,有些植物叶表面有一层角质层保护,铅不易被植物吸收,但散布在空气中的铅,可以通过张开的气孔进入叶内,这可能也是Pb污染的一条主要途径^[20]。这说明,对某些重金属元素而言,土壤中的活性态成分高,并不一定作物籽粒累积量就高,还会受到大气沉降等因素的影响。小麦和水稻籽粒中Pb的累积量与土壤可交换态Pb含量间的关系相对密切(表5)的原因,或许是由于当植物生长时,根从土壤溶液中吸收 Pb^{2+} 而迁移到植物体内,然后Pb从固体化合物中补充到土壤溶液,补充的速度决定着植物的供给量^[20]。

4 结论

(1)成都平原稻麦轮作下土壤重金属(Cd、Cr、Pb、Cu、Zn)中,Cr含量最高,Cd含量最低,变异系数较大的分别是Cd、Pb和Cr、Cu和Zn的变异系数相对较小。除Cd外,其余4种重金属均以残渣态含量最高(占70%以上),可交换态含量最低(占3%以下);土壤中Cd各形态分布较为均匀,且以铁锰氧化物结合态含量(占32.12%)为主。若以活性态(非残渣态含量)而论,Cd的活性最高,Cr的活性最低,各重金属元素的活性大小顺序为: Cd > Pb > Zn > Cu > Cr。

(2)不同重金属在稻-麦籽粒中的累积效应不同,5种重金属中累积效应最为明显的是Pb和Cd。Pb在稻麦籽粒中的超标率分别为17.4%(小麦)和10.90%(水稻),Cd分别为14.71%(小麦)和8.70%(水稻)。综合分析不同重金属在稻-麦籽粒中的累积和土壤中重金属各形态含量分布特征可以看出,旱作(小麦)比水作(水稻)更容易吸收累积重金属,且土壤中活性态含量占全量的比率越小,其水旱轮作的累积效应差异越大。

(3)多元线性回归分析结果表明,除Zn外,稻-麦籽粒重金属含量均能与土壤中相应重金属各形态间建立显著或极显著线性回归方程。从偏回归系数的大小可以看出土壤中重金属各活性形态含量对稻-麦籽粒重金属累积的影响效应差异较大。稻-麦籽粒中Cd含量受到土壤中各活性形态Cd含量的影响均较明显;小麦籽粒Cr含量主要受到可交换态Cr含量的影响,而水稻籽粒Cr含量主要受到碳酸盐结合态Cr含量的影响;可交换态Cu含量对稻-麦籽粒Cu累积的效应最大;稻-麦籽粒Pb含量的累积受土壤各活性态Pb的影响较小且差异不明显。

References

- [1] He Z L. Soil chemical balances of pollution and beneficial elements. Beijing: China Environmental Science Press, 1998.
- [2] Pierzynski G M, Schwab A P. Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal-contaminated alluvial soil. Environ. Qual., 1993, 22: 247-254.

- [3] Peter M C, Feijue W, Colin R J. Conducting ecological risk assessment of inorganic metals and metalloids: current status. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2003, 9(4): 641-697.
- [4] Shuman L M. Fraction method for soil microelements. *Soil Sci*, 1985, 140: 11-12.
- [5] Mishra A, Choudhury M A. Monitoring of Phytotoxicity of lead and mercury from germination and early seedling growth indices in two rice cultivators. *Water, Air and Soil Pollut*, 1999, 110: 340-345.
- [6] Lei M, Yue Q L, Chen T B, *et al*. Heavy metal concentrations in soils and plants around Shizhuoyuan mining area of Hunan Province. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(5): 1146-1151.
- [7] Wang H B, Shu W S, Lan C Y. Ecology for heavy metal pollution: recent advances and future prospects. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(3): 596-605.
- [8] D'Amore J J, A H A Bed S R, Scheckel K G, *et al*. Methods for speciation of metals in soils: a review. *J Environ Qual*, 2005(34): 1707-1745.
- [9] Ramos L. Sequential fractionation of copper, cadmium and zinc in soils from or near Bbnana National Park. *J Environ Qual*, 1994, 23: 50-57.
- [10] Fan M S, Liu X J, Jing R F, *et al*. Effects of non-flooded mulching cultivation and N rates on productivity and N utilization in rice-wheat cropping systems. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(11): 2591-2596.
- [11] Li Y, Xu G Q, Huang G H, *et al*. Effects of free-air CO₂ enrichment (FACE) on soil microbial under rice-wheat rotation. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(10): 1847-1850.
- [12] Hu F, Wang X, Li H X, *et al*. Effects of earthworms on soil microbial biomass carbon in rice-wheat rotation agro-ecosystem. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6): 965-969.
- [13] Lu R K. *Analysis Methods in Soil Agro-Chemistry*. Beijing: Agricultural Science and Technology Press of China, 1999.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844-851.
- [15] Zhang H, Ma D S. The distribution and phases of heavy metals in present sediment from Yangtse River (Nangjing Section). *Environmental Chemistry*, 1997, 16(5): 429-434.
- [16] Wang Y P, Pei T, Cheng H X, *et al*. Research on the distribution characters of heavy metals in column profile of soil within B city. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(2): 144-148.
- [17] Liu X, Liu S Q, Tang Z H. The relationship between Cd and Pb forms and their Availability to rape in major soils of Hebei Province. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(10): 1688-1694.
- [18] Yang J, Chen T B, Zheng Y M, *et al*. Dynamic of heavy metals in wheat grains collected from the Langfeng Irrigated Area: Bering and adiscussion of availability and human health risks. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(12): 1661-1668.
- [19] Lena Q M, Gade N R. Chemical fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in contaminated soils. *J Environ Qual*, 1997, 26: 259-264.
- [20] Liao Z J. *The ham and transform of heavy metals in the environment*. Beijing: Science Press, 1989.
- [21] Xue J L, Yang J R. *The heavy metal in the land ecosystem*. Beijing: Environment Science Press of China, 1995.
- [22] Tiller K G. The ecology relationship of themainly heavy metal and poisonous heavy metal in soil. *Progress in Soil Science*, 1993, 21(4): 28-31.
- [23] Wang Z F, Gao M, Qin J C, *et al*. Effect of long-term "Paddy-Upland" on soil fertility of paddy fields. *J of Southwest Agri Univ. (Nat Sci)*, 2003, 25(6): 514-517, 521.
- [24] Terry R. (Tu X H translated). *Heavy metals in soils and phosphatic fertilizers*. Chengdu: Sichuan University Press, 2002.
- [25] Yang Y G, Paterson E, Campbell C. Accumulation of heavy metals in urban soils and impacts on microorganisms. *Environment Science*, 2001, 22(3): 44-48.

参考文献:

- [1] 何振立 主编. 污染及有益元素的土壤化学平衡. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [6] 雷梅, 岳庆玲, 陈同斌, 等. 湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征. *生态学报*, 2005, 25(5): 1146~1151.
- [7] 王宏宾, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望. *生态学报*, 2005, 25(3): 596~605.
- [15] 张辉, 马东升. 长江(南京段)现代沉积物中重金属的分布特征及其形态研究. *环境化学*, 1997, 16(5): 429~434.
- [16] 王亚平, 裴韬, 成杭新, 等. B城近郊土壤柱状剖面中重金属元素分布特征研究. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(2): 144~148.
- [17] 刘霞, 刘树庆, 唐兆宏. 河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系. *生态学报*, 2002, 22(10): 1688~1694.
- [18] 杨军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉水河灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析——兼论土壤重金属有效性测定指标的可靠性. *环境科学学报*, 2005, 25(12): 1661~1668.
- [20] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化. 北京: 科学出版社, 1989.
- [23] 王子芳, 高明, 秦建成, 等. 稻田长期水旱轮作对土壤肥力的影响研究. *西南农业大学学报(自然科学版)*, 2003, 25(6): 514~517, 521.
- [24] Terry Robert 著 涂仕华译. 土壤和磷肥中的重金属. 成都: 四川大学出版社, 2002.
- [25] 杨元根, Paterson E, Campbell C. 城市土壤中重金属元素的积累及微生物效应. *环境科学*, 2001, 22(3): 44~48.