

土壤外源铜形态的动态变化:5 年定位试验

赵江宁¹, 王云霞¹, 沈春晓^{1,2}, 杨连新¹, 王余龙^{1*}

(1.扬州大学 江苏省作物遗传生理重点实验室, 江苏 扬州 225009; 2.光明种业有限公司, 上海 崇明 202150)

摘要:土壤铜污染的危害性不仅取决于总量,还与其在土壤中的形态有关。选用未受污染的粘质壤土,设置对照(32 mg·kg⁻¹)、200、400 mg·kg⁻¹ 铜处理模拟土壤铜污染,进行持续 5 年(2006—2010 年)的稻/麦轮作土壤试验。参照 Tessier 的方法测定小麦和水稻成熟期土壤中不同形态铜含量,研究耕作层土壤中各种形态铜含量的动态变化。结果表明:(1)试验期内清洁土壤中总铜以及可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态铜含量变化均很小,铜处理使上述参数均大幅增加。(2)污染土壤各形态铜含量随时间推移而变化,其中可交换态浓度持续下降最为显著,5 年分别累计下降 66%(200 mg·kg⁻¹)、67%(400 mg·kg⁻¹)。(3)土壤处于旱作条件有利于碳酸盐结合态和有机物结合态铜向铁锰氧化物结合态转化,淹水条件下转化方向相反。(4)铜处理改变了土壤中铜元素的形态分布,清洁土壤主要以残渣态存在(平均占 57%),污染土壤中碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态铜所占的比例明显增加(合计平均占 58%)。本研究表明,外源铜进入土壤后,易被植物吸收利用的可交换态浓度持续大幅降低,其他形态则因不同年度和不同耕作方式而相互转化。

关键词:土壤;铜;赋存形态;定位试验

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)05-0926-08

Dynamic Variations of Distribution Forms of Exogenous Copper in Soil: A 5-Years Located Experiment

ZHAO Jiang-ning¹, WANG Yun-xia¹, SHEN Chun-xiao^{1,2}, YANG Lian-xin¹, WANG Yu-long^{1*}

(1.Key Laboration of Crop Genetics and Physiology of Jiangsu Province, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China; 2.Bright seed Industry Co. Ltd., Chongming 202150, China)

Abstract: Copper (Cu) is an essential micronutrient for crops meanwhile it is also a heavy metal when soil Cu availability exceeds plant's normal requirement. The risk of soil copper contamination was related to total Cu concentration and different forms of Cu in soil. In order to investigate the dynamic changes of Cu added into soil, a 5-years experiment (2006—2010) was conducted using cement-tank to avoid Cu leaching into local soil. A clay loam soil was treated with 3 different Cu levels (CK, 32 mg·kg⁻¹; 200 mg·kg⁻¹; and 400 mg·kg⁻¹). A rice-wheat rotation cropping system was adopted in this long-term experiment. After each harvest of wheat or rice, the soils were analysed by using the method of Tessier 5-continuous extraction. Results showed that: (1) During whole experiment period of 5 years, the clean soil did not show much variation in the concentrations of total Cu and its 5 fractions; changeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxide, bound to organic matter and residual Cu, but in polluted soil these parameters increased largely; (2) Cu concentration of different forms in polluted soil changed with time, especially the exchangeable Cu decreased 66% and 67% for Cu treatments of 200 mg·kg⁻¹ and 400 mg·kg⁻¹ in 5 years, respectively; (3) Cu bound to carbonates and organic matter could transform to Fe-Mn oxide-bound Cu under dry conditions, but in reverse under wet conditions; (4) Cu treatments also changed the distribution of different Cu forms in soil, the majority of Cu in clean soil was residual Cu (57%), while in polluted soil the percentage of Cu bound to carbonates and Fe-Mn oxide increased to 58% in total. This study indicated that after Cu entered into soil, the exchangeable-Cu which plant could uptake and utilize readily decreased significantly, which implies that Cu toxicity to plants can be greatly reduced by time.

Keywords: soil; copper; combined forms; located experiment

收稿日期:2011-12-30

基金项目:江苏省科学技术厅社会发展计划(BS2006019);江苏省“333 高层次人才培养工程”项目(2009);江苏省“六大人才高峰”项目(07-G-023);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:赵江宁(1984—),男,江苏淮安人,在读博士研究生,主要从事土壤重金属污染和水稻逆境生理方面的研究。E-mail:zhaojn@foxmail.com

* 通讯作者:王余龙 E-mail:ylwang@yzu.edu.cn

铜(Cu)是植物生长的必需元素,但是土壤中过量的铜会对植物产生毒害作用,因此铜也是导致环境污染的重金属元素之一^[1],冶炼工业产生的大量污水和尾矿管理不善、农用化学品的使用以及污水灌溉技术的应用等原因导致了日趋严重的农田土壤铜污染问题^[2-5]。我国土壤环境质量标准对不同用途农田土壤的铜浓度有严格的限定^[6],但是重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上取决于其在土壤中的形态^[7]。目前普遍使用的土壤重金属形态分析的方法是选择性连续提取法,即利用一系列提取剂从土壤中依次提取出不同形态的重金属。前人研究利用的提取方法有多种,对所提取的各种重金属形态也有不同命名,但普遍认为提取难度越大的重金属形态其生物可给性越低^[7-9]。已有报道多是针对某个时间点土壤中铜形态分布及其有效性的研究^[10-15],或结合某种作物的种植,研究其一个生长季内土壤铜形态及其生物毒性的变化^[16-17],对外源铜进入土壤后连续多年不同形态之间转化规律的研究未见报道,而明确土壤外源铜赋存形态的年度间变化规律对了解铜元素在土壤中的迁移和生物有效性的变化具有更加重要的现实意义。

本研究选用江苏省里下河地区未受污染的粘质壤土,将铜元素可溶性盐溶液作为铜污染源投放到供试土壤中,将所得污染土壤置于一定面积和深度的水泥池中连续定点进行稻麦轮作试验(2006—2010年),采用 Tessier 连续提取法划分和测定土壤耕作层(0~15 cm)重金属形态,探讨稻麦轮作条件下铜元素在土壤中的形态分布及随时间变化的趋势,阐述外源铜进入土壤以后的形态转化规律及其时间进程,以期对铜污染农田土壤的利用和治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验设计与污染土壤的制备

试验于 2006—2010 年在扬州大学网室进行(32°23.3'N, 119°25.0'E)。供试土壤为里下河地区粘质壤土,符合 GB 15618—1995 一级农田土壤标准,背景铜含量 31.9 mg·kg⁻¹。土壤基本理化性状如表 1 所示。

采用土培池模拟土壤铜污染,土培池长 3.8 m、宽

1.33 m、深 0.45 m(面积 5.05 m²、体积 2.3 m³),为防止水分渗漏造成土壤铜流失,对水泥池四壁及底部进行防水处理。铜处理设对照(CK,不添加铜)、200、400 mg·kg⁻¹ 3 个水平,重复 2 次。以分析纯氯化铜(CuCl₂, 国药集团)的水溶液作为模拟污染物,根据土壤背景铜浓度和目标浓度计算用量,于 2006 年 5 月一次性加入到供试土壤中并充分混匀,测得污染土壤实际铜浓度分别为 202.2、400.8 mg·kg⁻¹。将污染土壤分别装入水泥池中,以常规肥水管理进行稻麦轮作试验。试验期间若遇降雨天气,酌情对试验场地进行遮蔽,防止水分漫溢造成系统铜元素损失。

1.2 取样方法及土壤样品前处理

从 2006 年水稻成熟期开始,小麦和水稻收获后(每年 6 月、10 月)及时清理残余的作物秸秆,采集土壤样品。每个土培池五点法取耕作层土壤(0~15 cm),经自然风干、去除土壤生物残骸和石块等异物,用木杵碾压使之全部通过 1 mm 分样筛,用牛皮纸袋封存备用(用于土壤全铜含量测定的土样过 100 目筛)。土样处理过程中避免使用含铜器具。

1.3 土壤不同形态铜测定

土壤铜形态参考 Tessier 法^[18]分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态,具体的操作步骤如表 2 所示。每一步提取的同时进行空白试验。

土壤总铜含量测定:称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)土样,装入特氟龙耐压罐中,加入新配的王水 5 mL、去离子水 3 mL 和两滴 30% 双氧水,密闭后放入微波消解仪(MARS 5,美国 CEM 公司)中进行消解,完成后定容到 50 mL,重复 3 次。

各种形态的提取液及微波消解得到的原液经定量滤纸过滤后,用 IRIS 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP, Thermo Elemental, 美国)测定溶液的铜浓度。同时测定风干土样的含水率,将最终结果折算成干土重。为了保证分析的精确性,随机抽取一个样品重复实验 5 次,铜元素的相对标准偏差小于 5%。

1.4 数据分析

所有数据经 Excel 处理,用 SPSS(V19.0)进行统计分析。多重比较采用 SPSS 提供的 S-N-K 法。

2 结果与分析

2.1 土壤总铜含量随时间的变化

本试验土壤铜处理浓度设为 31.9(对照,不添加铜)、200、400 mg·kg⁻¹ 3 个水平,实际土壤总铜浓度的

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test soil

土壤颗粒组成/Soil particle composition(%)			铜元素浓度/Copper concentrations/mg·kg ⁻¹
砂粒/Sand	粉砂粒/Silt	粘粒/Clay	
54.5±0.7	22.3±2.2	23.2±2.9	31.9±0.1

注:砂粒>0.05 mm; 粉砂粒 0.002~0.05 mm; 粘粒<0.002 mm。

表 2 各形态铜连续提取操作方法

Table 2 Sequential extraction procedure and conditions for copper extraction

形态	试剂	操作过程
可交换态	1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ (pH = 7.0)10 mL	18 ℃、200 r·min ⁻¹ 振荡 1 h,4 500 r·min ⁻¹ 离心 15 min 取上清液,沉淀保留
碳酸盐结合态	1 mol·L ⁻¹ NaAc(用 HAc 调节 pH=5)10 mL	20 ℃、200 r·min ⁻¹ 振荡 1.5 h 后 100 r·min ⁻¹ 振荡 16 h,4 500 r·min ⁻¹ 离心 15 min 取上清液,沉淀保留
铁锰氧化物结合态	0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl(用 4.5 mol·L ⁻¹ HAc 配制)20 mL	96 ℃保温 3 h(每隔 10 min 搅动 1 次),4 500 r·min ⁻¹ 离心 15 min 取上清液,沉淀保留
有机物结合态	0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac	先加 HNO ₃ 3 mL、H ₂ O ₂ 5 mL,83 ℃保持 1.5 h(每隔 10 min 搅动 1 次);再加 H ₂ O ₂ 3 mL,继续保温 1.1 h(每隔 10 min 搅动 1 次);冷却后加 NH ₄ Ac 5 mL,定容到 25 mL 容量瓶中,20 ℃静置 10 h。过滤取清液待测
残渣态	土壤总铜含量减去上述 4 种形态铜含量之和	

动态变化如图 1 所示。2006 年 6 月污染土壤制备后测定铜浓度分别为 31.9、202.2、400.8 mg·kg⁻¹。随时间推移,耕作层铜浓度(以下简称土壤铜浓度)呈缓慢下降趋势,至 2010 年 10 月水稻成熟期分别为 31.5、187.1、393.6 mg·kg⁻¹,与 2006 年相比分别下降 1.3%、7.5%和 1.8%,降幅较小但均达到了显著水平。

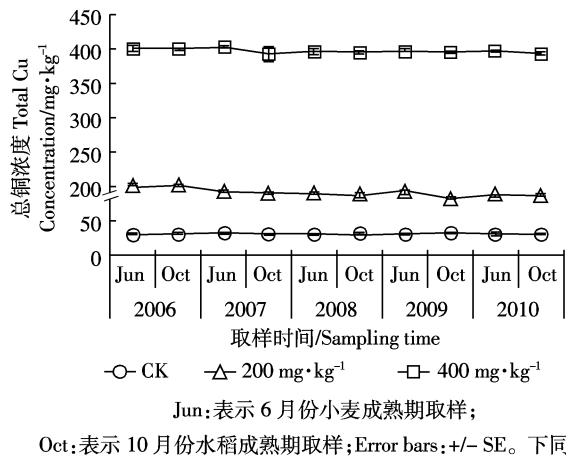
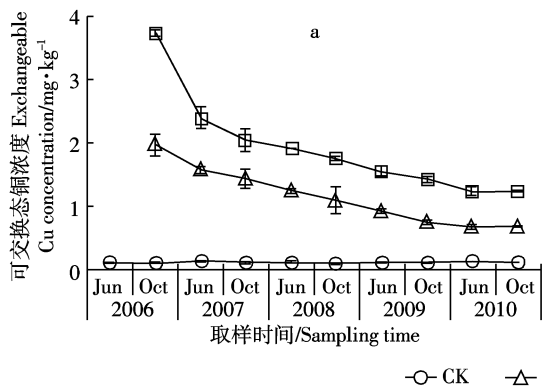


图 1 表层土壤总铜浓度随时间变化情况

Figure 1 The time course of total Cu concentration in top soil



2.2 可交换态铜浓度及其占总铜比例的变化

2006—2010 年土壤可交换态铜浓度及其占土壤总铜含量百分比的动态变化见图 2。

(1)5 年内对照土壤可交换态铜浓度变幅极小,为 0.12~0.14 mg·kg⁻¹,平均为 0.12 mg·kg⁻¹(图 2a)。污染土壤中可交换态铜浓度在第一年大幅下降,之后 3 年(2007—2009 年)降幅趋缓,最后一年(2010 年)则基本稳定。铜处理为 200、400 mg·kg⁻¹ 土壤中的可交换态铜浓度分别由第一次测定(2006 年 10 月)的 1.97、3.74 mg·kg⁻¹ 连续降至最后一次测定(2010 年 10 月)的 0.68、1.3 mg·kg⁻¹,降幅分别达 66%和 67%。因此,尽管铜处理使土壤可交换态铜浓度极显著增高,但增幅随时间推移明显减小。

(2)对照土壤中约有 0.38%的铜为可交换态,污染土壤中可交换态比例极显著提高,且 200 mg·kg⁻¹ 处理的提高幅度大于 400 mg·kg⁻¹ 处理,但二者均随着时间推移明显减少,至 2010 年水稻成熟期与对照土壤差异很小,变化趋势与可交换态铜浓度一致(图 2b)。开始至最后一次测定,200、400 mg·kg⁻¹ 污染土壤中可交换态铜占总铜的比例由 0.96%连续下降为

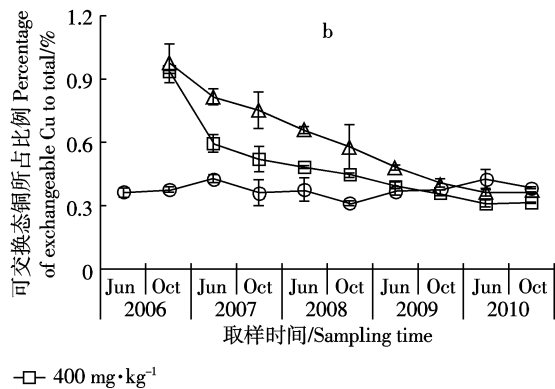


图 2 表层土壤可交换态铜浓度(a)及其所占土壤总铜含量百分比(b)的动态变化

Figure 2 The time course of exchangeable Cu concentration(a) and the percentage of exchangeable Cu to total Cu content(b) in top soil

0.37%和 0.32%。

可见, 试验期内对照土壤中可交换态铜浓度及其所占总铜的比例基本稳定, 但污染土壤中这两个参数均随时间推移明显下降, 导致最终较对照的增幅明显减少(可交换态铜浓度)或与对照没有差异甚至低于对照(可交换态铜占总铜的比例)。

2.3 碳酸盐结合态铜浓度及其占总铜比例的变化

图 3 为土壤碳酸盐结合态铜浓度(图 3a)以及其占总铜含量百分比(图 3b)随时间的变化趋势。

(1) 对照土壤碳酸盐结合态铜浓度 5 年内变幅为 $1.3 \sim 1.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。污染土壤中碳酸盐结合态铜浓度随铜处理浓度升高而极显著升高, $200, 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 铜处理 5 年平均分别为 $38.3, 97.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从不同生长季看, 水稻成熟期污染土壤中碳酸盐结合态铜浓度显著高于相邻的小麦成熟期: 水稻成熟期 $200, 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 铜处理 5 年平均分别比小麦成熟期增加 $8.16, 18.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。水稻和小麦成熟期碳酸盐结合态铜浓度随时间均呈先升高后略降低的趋势, 且相邻两季间的差距随年度逐渐加大。

(2) 对照土壤中碳酸盐结合态铜占总铜含量的百分比 5 年内变幅为 $3.9\% \sim 5.9\%$, 平均为 4.4% 。污染土壤中碳酸盐结合态铜占总铜的比例随铜处理浓度升高大幅上升, $200, 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 铜处理 5 年平均分别为 $20\%, 24\%$ 。水稻成熟期污染土壤中碳酸盐结合态铜占总铜含量的百分比显著高于相邻的小麦成熟期: 5 年平均, 水稻成熟期 $200, 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 铜处理碳酸盐结合态铜浓度分别为 $22\%, 27\%$, 而小麦成熟期分别为 $18\%, 22\%$ 。水稻和小麦成熟期碳酸盐结合态占总铜的比例也均有随时间先升高后降低的趋势。

综上所述, 试验期内对照土壤中碳酸盐结合态铜的浓度及其所占总铜的比例基本稳定, 铜处理使这两个参数极显著增高, 且稻季的增幅明显大于相邻的麦季; 随着时间推移, 水稻和小麦成熟期这两个参数均呈“先升后降”的趋势, 且两季间的差异随年度逐渐加大。

2.4 铁锰氧化物结合态铜浓度及其占总铜比例的变化

图 4 为土壤铁锰氧化物结合态铜浓度(图 4a)及其占总铜含量百分比(图 4b)的动态变化。

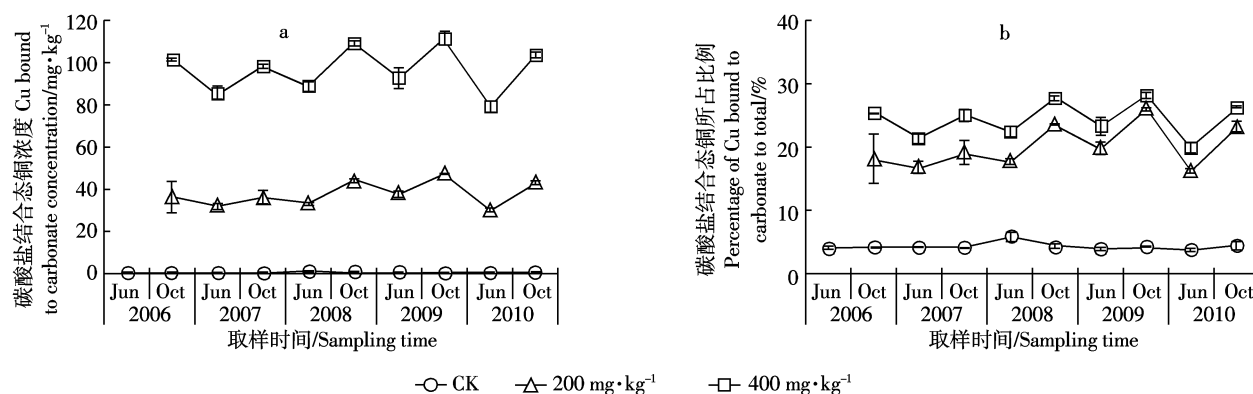


图 3 表层土壤碳酸盐结合态铜浓度(a)及其所占土壤总铜含量百分比(b)的动态变化

Figure 3 The time course of carbonate-bound-Cu concentration(a) and its percentage to total Cu content(b) in top soil

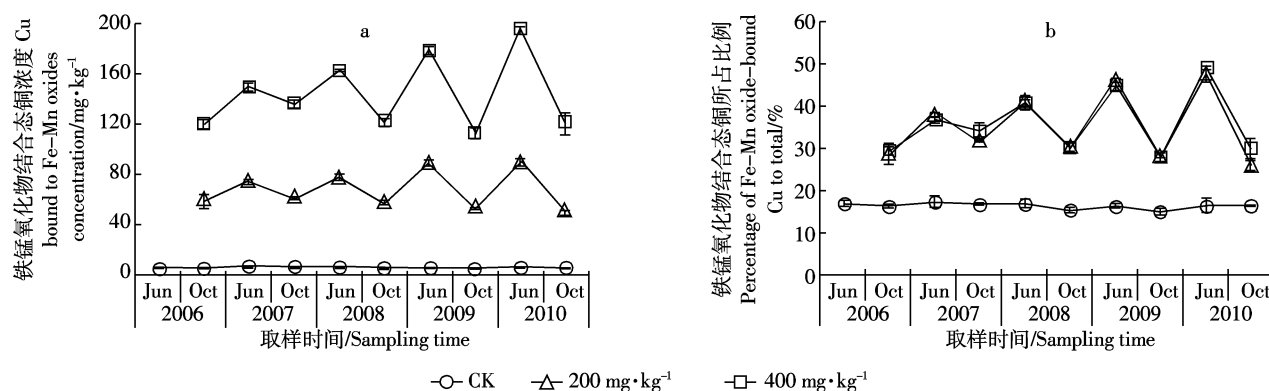


图 4 表层土壤铁锰氧化物结合态铜浓度(a)及其所占土壤总铜含量百分比(b)的动态变化

Figure 4 The time course of the concentration of Fe-Mn Oxides-bound Cu(a) and its percentage to total Cu content(b) in top soil

(1)对照土壤铁锰氧化物结合态铜浓度变幅为 $4.9\sim 5.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $5.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。污染土壤中铁锰氧化物结合态铜的浓度随铜处理浓度升高大幅上升,200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理5年平均分别为67.9、144.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。从不同生长季看,小麦成熟期铁锰氧化物结合态铜浓度明显高于相邻的水稻成熟期:5年内200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理分别平均增加26.6、50.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。小麦成熟期污染土壤碳酸盐结合态铜浓度逐年升高,而水稻成熟期随时间推移呈先升后降的趋势,二者之间差距随年度逐渐增大。

(2)对照土壤铁锰氧化物结合态铜占总铜的百分比变幅为15.6%~18.0%,平均为17.1%。200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理后提高的幅度相近,5年平均较对照增加1.1倍。从不同生长季看,小麦成熟期污染土壤中铁锰氧化物结合态铜所占的百分比(平均为43%)明显高于水稻成熟期(30%)。小麦成熟期污染土壤碳酸盐结合态铜占总铜的比例逐年升高,而水稻成熟期随时间呈先升后降的趋势,且相邻两季间差距逐年加大。

由此可见,试验期内对照土壤中铁锰氧化物结合态铜浓度及其所占总铜的比例基本稳定,而铜处理使这两个参数均大幅增加,且麦季的增幅明显大于相邻的稻季;随时间推移,小麦成熟期两参数均逐年增加,而水稻成熟期表现出先增后降的趋势,且相邻两季间的差异逐年加大。

2.5 有机物结合态铜浓度及其占总铜比例的变化

土壤有机物结合态铜浓度及其占总铜含量百分比的动态变化见图5。

(1)对照土壤有机物结合态铜浓度5年内变幅为 $6.5\sim 7.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $6.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图5a)。污染土壤中有机物结合态铜浓度显著升高,5年平均,200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理分别为46.7、90.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同生长季

之间,水稻成熟期有机物结合态铜浓度显著高于小麦成熟期,水稻成熟期污染土壤有机物结合态铜浓度逐年增高,而小麦成熟期呈先降后升的趋势。

(2)对照土壤中有有机物结合态铜占总铜含量的百分比5年内变幅为20.4%~22.6%,平均为21.3%(图5b)。试验前期(2006—2007年)200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理土壤中有有机物结合态比例高于400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理,试验后期(2008—2010年)两处理土壤中有有机物结合态比例逐渐接近,但水稻成熟期(27.1%)始终高于小麦成熟期(19.4%);水稻成熟期污染土壤碳酸盐结合态比例逐年升高且大于对照,而小麦成熟期随时间先下降后略升高,前期与对照接近,2008年后低于对照。

由此可见,铜处理极显著提高了土壤有机物结合态铜浓度,其中水稻成熟期有机物结合态铜浓度及其所占总铜的比例逐年提高,而小麦成熟期有机物结合态铜浓度及其所占总铜的比例逐渐降低。

2.6 残渣态铜浓度及其占总铜比例的变化

土壤残渣态铜浓度及其占土壤总铜含量百分比的动态变化见图6。

(1)对照土壤残渣态铜浓度变幅较小,为 $17.5\sim 19.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $18.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图6a)。污染土壤残渣态铜的浓度随铜处理浓度升高大幅增高。污染土壤中残渣态铜浓度随时间持续下降,5年内200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理土壤残渣态铜分别下降37%、50%,后者降幅明显大于前者。

(2)试验期内,对照土壤残渣态铜占总铜百分比的变幅为54.9%~57.9%,平均为57%(图6b)。污染土壤中残渣态铜占总铜比例极显著降低,5年平均,200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理分别为19%、16%。污染土壤中残渣态铜占总铜比例随时间持续缓慢下降;200、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 铜处理土壤中残渣态铜占总铜比例由

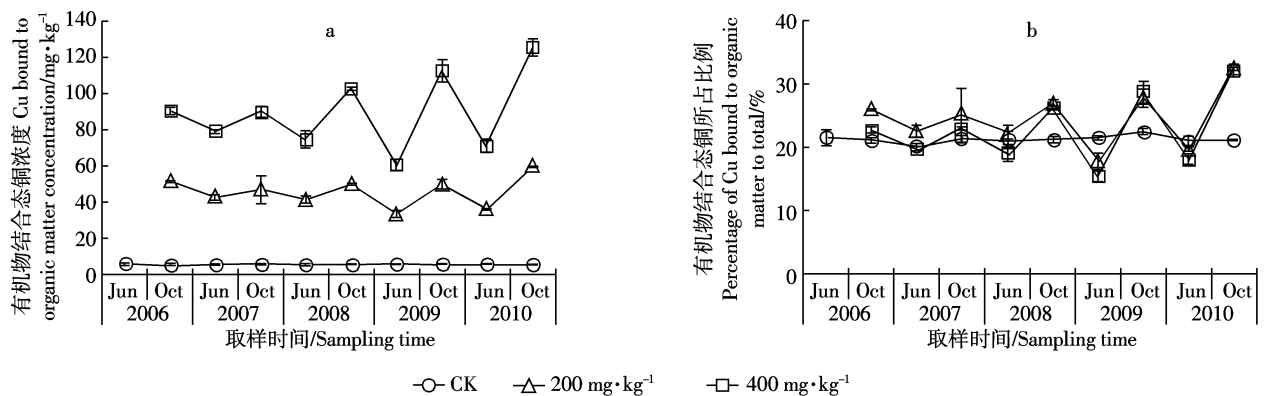


图5 表层土壤有机物结合态铜浓度(a)及其所占总铜含量百分比(b)的动态变化

Figure 5 The time course of the concentration of organic matter-bound Cu(a) and its percentage to total copper content(b) in top soil

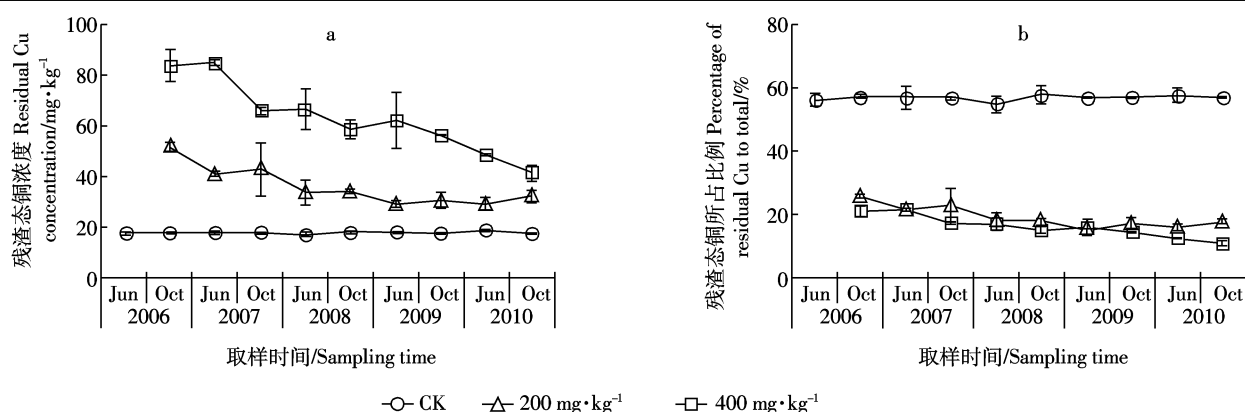


图 6 表层土壤残渣态铜浓度(a)及其所占土壤总铜含量百分比(b)的动态变化

Figure 6 The time course of residual-Cu concentration(a) and the percentage of residual-Cu to total Cu content(b) in top soil

2006 年 6 月份的 26%、21%分别下降到 2010 年 10 月份的 17%、11%。

由此可见,试验期对照土壤残渣态铜浓度及其所占总铜的比例基本稳定。土壤残渣态铜浓度随铜处理浓度升高而升高,但其所占总铜的比例呈相反趋势。随着时间推移,污染土壤中残渣态铜浓度及其所占总铜的比例均有显著降低的趋势。

3 讨论

本研究中,对照土壤总铜及可交换态(包括可溶态)、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态铜浓度在试验期间变化很小。200、400 mg·kg⁻¹ 铜污染土壤中总铜浓度 5 年间分别累计下降 7.5%和 1.8%(图 1),虽达极显著,但降低幅度并不大,符合土壤重金属污染较难迁移、残留时间长的特点^[8]。本实验中污染土壤总铜的变化量与作物吸收所带走的铜量(数据未列出)基本吻合。污染土壤中各形态铜因时间和耕作方式的变化而不断变化。可交换态、残渣态铜含量呈现明显的递减趋势,其中可交换态铜 5 年累计降幅达 65%以上(图 2b)。可交换态铜在土壤中活性最高^[8,19],最易于植物吸收利用^[9,17],因此其浓度降低有利于铜污染土壤危害的减轻。其他铜形态,如碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态等的浓度在水稻/小麦生长季间上下波动(图 3a、图 4a、图 5a),而且幅度逐年增加。根据前人研究结果,这些形态的铜吸附于碳酸盐、活性铁锰氧化物以及土壤有机质,植物对它们吸收利用的难度逐渐增加^[7-8]。

莫争等认为外源铜进入土壤后,在一个水稻生长季内,可交换态铜浓度的下降的原因是添加到土壤中的可溶性铜离子被土壤吸附、络合、矿化为其他形态,

而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态与土壤 pH、氧化还原电位(Eh)以及土壤有机质含量密切相关^[16]。本研究发现,土壤铜形态之间的转化是一个长期的过程,多年内土壤可交换态铜均随时间持续降低,但降低的幅度逐步变小,到污染后 5 年(2010 年)基本稳定,而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态浓度还受土壤耕作方式影响。当种植小麦时,土壤处于旱作、好气条件,土壤 Eh 升高^[20]而导致铁锰氧化物增多,可吸附更多的铜离子,有利于碳酸盐结合态、有机物结合态铜向铁锰氧化物结合态转化;在水稻生长季,淹水厌氧条件和水稻根系活动使土壤 Eh 降低^[20],碳酸盐浓度升高,以及有机腐植酸类物质增多^[16],有利于铁锰氧化物结合铜向碳酸盐结合态和有机物结合态转化。土壤 Eh、碳酸盐浓度以及土壤有机质等理化性质还与作物根系活力、土壤微生物活动有关^[21],随着土壤有效态铜浓度的降低,作物根系和土壤微生物受到的胁迫减小,当处于水稻生长期时,土壤 Eh 降低,碳酸盐浓度以及土壤有机质含量增加,可能是碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态等铜浓度和比例在相邻小麦和水稻成熟期之间的差异均随试验的进行而加大的主要原因。残渣态铜原指自然土壤不容易释放到土壤溶液中,被原生、次生矿物晶格包裹的铜元素^[18],当外源铜进入土壤,污染土壤的残渣态铜浓度实际为连续提取 4 次后的剩余部分,包含原来的残渣态部分,还包含一些提取难度大于有机物结合态的其他共生吸附形态,可能正是这部分形态的铜元素不断转化为其他形态而导致污染土壤测得的残渣态浓度逐渐降低。由此可见,铜污染土壤中铜元素的赋存形态在时间尺度上的变化并不是趋于稳定的过程,而处于不同形态之间动态

转化的过程之中^[8]。

在对照土壤中,铜元素主要以残渣态形式存在(占总铜57%),且各形态的比例在试验期间基本稳定,铜处理显著提高了土壤碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态铜所占的比例(二者合计58%),有机物结合态铜比例在水稻成熟期也有所提高,但小麦成熟期只在试验中前期(2006—2008年)略高于对照。土壤不同形态铜占总铜百分比随时间的变化趋势与对应浓度的变化趋势基本一致。

4 结论

土壤总铜以及各形态铜浓度随着铜处理浓度升高均显著升高,但提高幅度因时间和耕作方式不同而不断变化。其中易于植物吸收利用的可交换态铜浓度在试验期间的持续大幅下降,说明非重复性铜污染土壤存在一定程度的“自我修复”能力;而不同耕作方式下土壤碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态的铜呈逐年加大的波动趋势。因此,有必要对同期种植的作物生长发育、物质积累及产量等情况做进一步研究,探讨土壤铜污染对作物影响的年度间变化趋势。

参考文献:

- [1] 常红岩,孙百晔,刘春生.植物铜素毒害研究进展[J].山东农业大学学报(自然科学版),2000,31(2):227-230.
CHANG Hong-yan, SUN Bai-ye, LIU Chun-sheng. Advances in the study of plants copper toxicity[J]. *Journal of Shandong Agricultural University(Natural Science Edition)*, 2000, 31(2):227-230.
- [2] Cao Z H, Hu Z Y. Copper contamination in paddy soils irrigated with wastewater[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(2):3-6.
- [3] Conesa H M, Faz A, Arnaldos R. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain)[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(1):1-11.
- [4] 辛术贞,李花粉,苏德纯.我国污灌污水中重金属含量特征及年代变化规律[J].农业环境科学学报,2011,30(11):2271-2278.
XIN Shu-zhen, LI Hua-fen, SU De-chun. Concentration characteristics and changes of heavy metals in irrigation swage in China[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2011, 30(11):2271-2278.
- [5] Boularbah A, Schwartz C, Bitton G, et al. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco:2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(5):811-817.
- [6] 国家环境保护局. GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,1995.
General Administration of Environmental Protection of P. R. C. GB 15618-1995, Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [7] 钱进,王子健,单孝全.土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J].环境科学,1995,16(6):73-75.
QIAN Jin, WANG Zi-jian, SHAN Xiao-quan. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. *Environmental Science*, 1995, 16(6):73-75.
- [8] 韩春梅,王林山,巩宗强,等.土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J].生态学报,2005,24(12):1499-1502.
HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12):1499-1502.
- [9] 刘霞,刘树庆.土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J].农业环境科学学报,2006,25(增刊):407-410.
LIU Xia, LIU Shu-qing. Progress in research on relationship between heavy metal speciation and bioavailability in soils[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2006, 25(Suppl):407-410.
- [10] 胡瑞霞,高柏,孙占学,等.某铀矿山尾矿坝下游土壤重金属形态分析[J].金属矿山,2009(2):160-162.
HU Rui-xia, GAO Bai, SUN Zhan-xue, et al. Analysis of the forms of heavy metals in the soil downstream of a uranium mine's tailing Dam[J]. *Metal Mine*, 2009(2):160-162.
- [11] 许超,夏北成,吴海宁.尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J].农业环境科学学报,2009,28(11):2293-2296.
XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Speciation and bioavailability of heavy metals in tailings and agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2009, 28(11):2293-2296.
- [12] 马祥爱,秦俊梅,冯两蕊.长期污水灌溉条件下土壤重金属形态及生物活性的研究[J].中国农学通报,2010,26(22):318-322.
MA Xiang-ai, QING Jun-mei, FENG Liang-rui. Chemical fractions and bioavailability of heavy metals in long-term sewage-irrigated soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(22):318-322.
- [13] 万红友,周生路,赵其国,等.苏南经济快速发展区土壤Cu、Ni、Pb、Zn形态及其有效性定量分析:以昆山市为例[J].土壤学报,2010,47(4):652-658.
WAN Hong-you, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo, et al. Chemical forms of soil Cu, Ni, Pb and Zn and quantitative analysis of their availabilities in regions rapid in economic development in south Jiangsu: A case study of Kunshan City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4):652-658.
- [14] 杨维,沈爱莲,李璇,等.大孤山矿区土壤重金属形态分布特征及影响因素[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2011,27(1):130-134.
YANG Wei, SHEN Ai-lian, LI Xuan, et al. Distribution characteristic of heavy metal chemical form and its influencing factors around the Dagushan Mine district[J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2011, 27(1):130-134.
- [15] 张春娜,鲁叶江,李良玉.唐山市南湖城市中央生态公园土壤重金属形态特征研究[J].中国农学通报,2011,27(1):286-289.
ZHUANG Chun-na, LU Ye-jiang, LI Liang-yu. Study on chemical form distribution characteristic of soil heavy metals in Nanhu Ecological Park in Tangshan[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011,

- 27(1):286-289.
- [16] 莫 争, 王春霞, 陈 琴, 等. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境保护, 2002, 20(1):9-12.
MO Zheng, WANG Chun-xia, CHEN Qin, et al. Form distribution and transformation of heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in soils [J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 20(1):9-12.
- [17] 王诗宇, 马义兵, 黄占斌. 外源铜和镍在土壤中的化学形态及其老化研究[J]. 中国土壤与肥料, 2009(6):18-23.
WANG Shi-yu, MA Yi-bing, HUANG Zhan-bin. Chemical forms of exogenous copper and nickel in field soils and the effect of aging[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009(6):18-23.
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [19] 李宇庆, 陈 玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2):154-155.
LI Yu-qing, CHEN Ling, QIU Yan-ling, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai Chemical Industry Park[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2004, 13(2):154-155.
- [20] 丁昌璞. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点[J]. 土壤学报, 2008, 45(1):66-75.
DING Chang-pu. Oxidation-reduction regimes and characteristics of natural soil, upland soil and paddy soil in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(1):66-75.
- [21] 林英华, 张夫道, 杨学云, 等. 农田土壤动物与土壤理化性质关系的研究[J]. 中国农业科学, 2004, 37(6):871-877.
LIN Ying-hua, ZHANG Fu-dao, YANG Xue-yun, et al. Study on the relationship between agricultural soil fauna and soil physicochemical properties[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2004, 37(6):871-877.