

唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):18-26.

TANG Dou-dou, YUAN Xu-yin, WANG Yi-min, et al. Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):18-26.

地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测

唐豆豆¹, 袁旭音^{1*}, 汪宜敏¹, 季峻峰², 文宇博², 赵万伏²

(1.河海大学环境学院, 南京 210098; 2.南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023)

摘要:为了解地质高背景农田重金属的行为特征,对两个不同地区(浙江北部丘陵地区和广西中部岩溶地区)土壤和水稻子实中As、Cd、Pb、Ni、Cu和Zn的含量进行了分析,研究重金属的迁移富集差异及其主要影响因素,并以土壤理化参数和有效态重金属(EDTA提取态)为变量,建立两个研究地区水稻子实中重金属含量的最优经验预测方程。结果表明,在浙江研究区土壤中Cd和As超标明显,广西研究区土壤Pb、As和Cd超标严重;但从水稻子实重金属含量结果来看,只有Cd在浙江研究区超标。两个研究区重金属元素在水稻中的生物富集因子均较低,明显低于人为污染的农田;相关性分析和回归预测表明,土壤有效态重金属、pH、有机质和CaO是影响水稻子实重金属含量的主要因子。

关键词:重金属;土壤;水稻;风险预测;地质高背景农田

中图分类号:S511 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)01-0018-26 doi:10.11654/jaes.2017-0801

Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background

TANG Dou-dou¹, YUAN Xu-yin^{1*}, WANG Yi-min¹, JI Jun-feng², WEN Yu-bo², ZHAO Wan-fu²

(1.College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2.School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract:In this study, we determined the concentrations of As, Cd, Pb, Ni, Cu and Zn in paddy soils and rice grains from two study areas (Zhejiang and Guangxi) and analyzed the bioaccumulation factors and influencing factors in the soil-rice system. The optimal empirical equations to predict heavy metals in rice grains were established, which include available heavy metals (EDTA-extractive content) and the physicochemical parameters of soils. The results showed that the main excessive elements in soils were Cd and As in Zhejiang, whereas Pb, As and Cd concentrations in soils markedly exceeded the background values in Guangxi. However, only the Cd contents in rice grains from Zhejiang were greater than the national standard level. The bioaccumulation factors of heavy metals in rice grains were fairly low, and were significantly different from those of farmlands contaminated by anthropogenic sources. Correlation analysis and the regression prediction equation showed that available heavy metals, along with the pH, organic matters, and CaO values in soils were the key factors affecting the bioaccumulation of heavy metals in rice grains of the study areas.

Keywords:heavy metal; soil; rice; risk prediction; high geological background farmland

收稿日期:2017-06-06 录用日期:2017-09-19

作者简介:唐豆豆(1993—),女,河南汝州人,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染与控制。E-mail:doubled_tang@163.com

*通信作者:袁旭音 E-mail:yxy_hjy@hhu.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划专项(2017YFD0800302);国家自然科学基金项目(41372354,41601540);江苏省自然科学基金项目(BK20160859);中国地质调查局工作项目(201111021)

Project supported:The Special Project of National Major Research and Development Plan of China(2017YFD0800302);The National Natural Science Foundation of China(41372354,41601540);The Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China(BK20160859);The Project of China Geological Survey(201111021)

重金属含量是反映土壤环境质量状况的一个重要因素,对区域土地资源的合理开发和利用有着重要意义^[1]。土壤中重金属主要有两种来源:一是源自地质背景,主要由于成土母质本身重金属含量高而导致土壤重金属富集,如某些基性岩和超基性岩发育形成的土壤中Cr和Ni含量远远高于其他母质发育的土壤^[2];二是源自人为活动,主要是工业、农业生产和城市生活带来的污染,如废弃尾矿的排放、污水灌溉、大气沉降及生活垃圾的焚烧和填埋等^[3]。人为活动带来的重金属大多为外源,且多以离子态形式存在,容易被植物直接吸收、富集^[4]。自然成土过程中的重金属,一般累积在土壤表层,虽然总量超标,但生物有效性总体上较弱^[5]。我国有27%的耕地用来种植水稻,是世界上最大的水稻生产国,而地质高背景造成的土壤重金属超标状况对水稻土壤的影响更为普遍,分析不同区域地质高背景农田中重金属在土壤-水稻体系的迁移转化对保障国民粮食安全生产有着重要的指导意义。

污染物的生态环境风险是以其生物有效性为基础的,而土壤中重金属的有效态往往是影响元素被作物吸收的主要因子,研究表明土壤重金属有效态含量能够较好地预测水稻子实中重金属的含量^[6-7]。不同重金属元素在土壤-作物系统中的迁移转化规律有着明显差异^[8]。As作为一种类金属元素,在土壤中主要以阴离子形式存在,随着土壤pH的升高,As的解吸量增大,生物有效性增强^[9]。朱姗姗等^[10]的研究表明,土壤中Cd的迁移转化受水稻根际作用的影响显著,表现出高活性、高迁移性的特点,而Pb、Cu和Zn的生物有效性则较低,不易被水稻利用。Ni是一种亲铁元素,在土壤中多与铁伴生,生物活性并不高,但受土壤中Ni含量升高,pH和CEC降低的影响,其迁移能力会明显增强,并易于富集在作物新叶、子实等部位^[11]。由于农作物对重金属的吸收、累积和再分布过程不仅受土壤重金属含量的影响,也受土壤性质,如pH、有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)和铁铝氧化物等的影响^[12],因此考虑作物自身特性和土壤因子的经验模型,可以很好地预测大田农作物中重金属的含量^[13]。目前我国农田土壤环境状况不容乐观,对人为重金属污染农田的研究已有较多^[6-7,14],但针对高背景地区农田土壤和农作物中重金属的研究较为少见。

为了探讨地质高背景下重金属在土壤和水稻中的累积特点,本文选取两个不同高背景重金属农田区,对土壤和水稻子实中As、Cd、Pb、Ni、Cu和Zn的

含量进行分析,研究重金属富集的特征差异及其主要影响因素,建立两个地区水稻子实中重金属含量的最优经验预测模型,以了解地质高背景土壤重金属的迁移转化规律及其潜在生态风险,旨在为土壤的合理开发利用和粮食的安全生产提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区背景

研究区分别位于浙江北部丘陵地区(东经119°14'~119°53',北纬30°23'~30°53')和广西中部岩溶地区(东经109°07'~109°39',北纬23°15'~23°33'),研究区示意图如图1所示。调查资料显示,与浙江^[15]和广西^[16]土壤重金属背景含量相比,两个研究区均为典型的地质高背景带。浙江丘陵地区土壤呈酸性,由黑色岩系强烈的风化作用形成;广西岩溶地区土壤呈弱碱性,主要由碳酸盐岩风化成土作用形成,两地区农田土壤质地均为粘壤土,常年种植水稻种类为籼稻,区内无发达工业,未见显著的区域性人为污染,成土母质带来的高背景重金属是农田土壤超标的主要成因。

1.2 样品采集与前处理

于水稻收获季节,在浙江研究区的水稻农田中按网格(根据实际地形设定采样密度基本为每平方千米1个)部署采样点,采集配套样品80组,即水稻子实和土壤表层(0~15 cm)样品各80件;在广西岩溶地区以同样方法采集水稻子实和土壤表层(0~15 cm)配套样品90组。土壤样品自然风干后除去石块、碎屑等杂质,研磨、过20目筛,储存于纸质样品袋中,用于理化分析;样品预处理前全部磨细至100目以下。水稻子实样品脱粒后,去壳取糙米,用自来水冲洗干净,10 mmol·L⁻¹ Na₂-EDTA浸泡10 min,超纯水冲洗两遍后,置于烘箱中,70℃烘干至恒重,磨细至200目以下,储存于纸质样品袋中用于化学分析。

1.3 样品分析

土壤主要理化性质参照《土壤农业化学分析方法》^[17],测定方法如下:pH值采用玻璃电极法,水土比为2.5:1;OM含量采用水合热重铬酸钾氧化比色法;CEC采用乙酸铵交换-火焰光度测定;常量元素(Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Mn)含量使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)进行分析,并换算为对应的氧化物含量。

土壤和水稻子实样品中元素含量分析均采用全消解的预处理方法^[18]。土壤样品在250℃下加入HF-HClO₄-HNO₃(体积比=1:2:2)进行消解,子实样品在

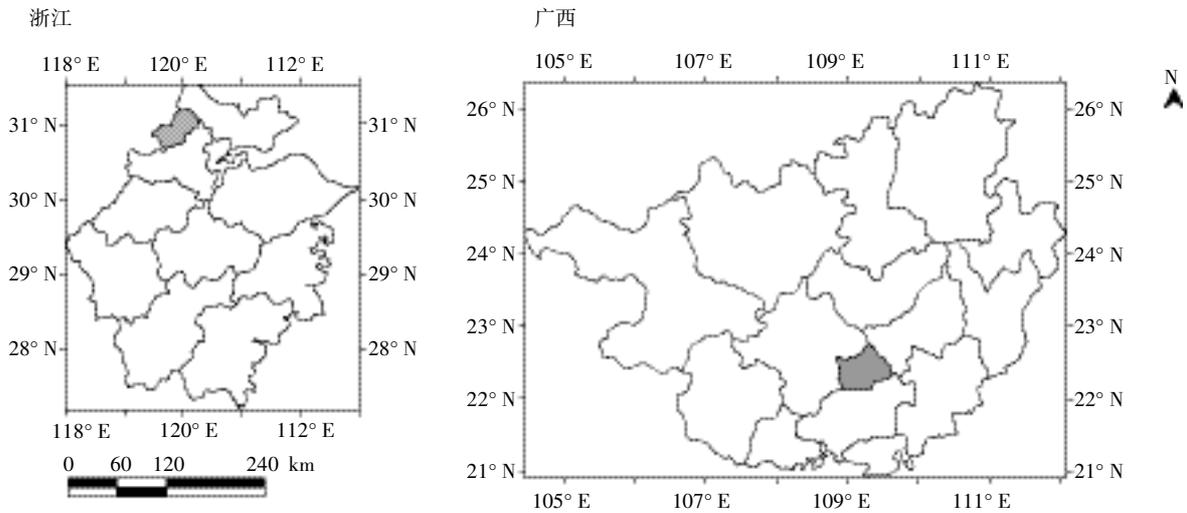


图 1 研究区示意图

Figure 1 Sketch map of the two studied areas

200 °C下加 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (体积比=2:1) 进行消解,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定 Cd、Pb、Ni、Cu 和 Zn 的含量;土壤 As 全量采用王水浸提-原子荧光光谱仪(AFS)测定,子实样品 As 采用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ 高压密闭消解法测定,分析过程所用试剂均为优级纯,实验用水均为超纯水。分析过程中设置 3 组平行,以国家标准物质 GSS-2 和 GSV-2 控制测定质量,样品回收率在 95%以上。

络合剂 EDTA 能够与土壤中的金属离子形成络合物进入提取液中,因此常被用来探讨重金属在土壤环境中的活性和生物有效性^[19]。本研究参考 Manouchehri 等^[20]研究中的 EDTA 浸提法来表示研究区农田土壤中重金属的有效态含量。

1.4 数据处理

依据浙江^[15]和广西^[16]土壤重金属背景含量,分别对两个研究区农田土壤重金属的超标状况进行评价。超标率为土壤样本中元素含量超过背景值的样本所占的百分比,平均超标倍数为农田土壤重金属平均值与相应背景值的比值。

实验所得数据均录入 Microsoft Office Excel 2016 并进行初步整理,采用 CorelDRAW X7 和 Origin 9.0 进行图形处理,方差比较分析、相关系数计算和多元线性逐步回归分析使用 SPSS 21.0 完成。为了保持结果的一致性,将原始数据转换为 $\lg(x+1)$ 用以计算相关系数和逐步回归分析^[21]。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本理化性质

两个研究区农田土壤的主要理化性质见表 1。由表可知,除铁氧化物外,两个研究区农田土壤的理化性质均存在显著性差异。浙江丘陵研究区土壤 pH 值为 5.84,与成土黑色岩系的酸性有关;广西岩溶研究区土壤呈弱碱性(pH=7.65)。一般来说,除 As 外,作物中的重金属含量与土壤 pH 呈负相关关系,但并不是单一的递减关系^[22],还受其他土壤因子的影响。浙江研究区土壤 OM 和 CEC 分别为 $21.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.9 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,各类氧化物含量也低于广西研究区,可能是由于该地土壤粒径较细,受到明显的酸性岩风化成土作用的影响^[23];广西采样区土壤 OM、CEC 含量较高,肥力更好,比较适宜作物的生长^[24],碳酸盐岩风化成土作用是该地区的主要成土机制,钙氧化物含量(2.03%)也明显高于浙江研究区。土壤有机质通常在重金属的有效性和迁移性方面扮演着重要的角色,大分子的固相有机物会与土壤中的粘土矿物一起吸附重金属,限制其移动,减弱作物对重金属元素的吸收^[25];土壤常量元素氧化物固体黏粒有着较大的比表面积,对重金属有很强的吸附能力,因此土壤中粘性物质占比大,也将减弱重金属的生物有效性,且作用最为强烈^[5]。由此可见,不同研究地区土壤理化性质对重金属的生物活性和迁移性有着重要作用,进而会影

表1 研究区土壤的主要理化性质

Table 1 Major physicochemical properties of soils from studied areas

研究区	pH	OM/mg·g ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	常量元素/10 ⁴ mg·kg ⁻¹			
				Al ₂ O ₃	FeO _x	CaO	MnO ₂
浙江(n=80)	5.84±0.56b	21.8±5.92b	11.9±3.38b	12.5±1.20b	4.39±0.94a	0.66±0.42b	0.06±0.03b
广西(n=90)	7.65±0.72a	38.0±2.41a	29.5±4.98a	20.0±1.91a	4.59±1.19a	2.03±1.33a	0.18±0.11a

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$).

响水稻作物对重金属的吸收和富集能力。

2.2 研究区土壤重金属含量的特征

两个研究区土壤样品中6种重金属含量如表2所示,依据浙江^[15]和广西^[16]土壤重金属背景含量计算超标状况。结果表明,在浙江研究区的80个农田土壤样本中,重金属超标率大小为Cd>Cu>Zn>As>Ni>Pb,除Pb外,其他元素的超标率均高达80%以上;广西研究区农田土壤重金属的超标率次序为Pb>Cu>Cd>Zn>As>Ni,6种元素的超标率全部大于75%。范允慧等^[15]的研究也指出,浙江省部分地区土壤Sn、As、Hg和Cd元素位于全国的高背景带。本研究数据表明,这两个研究区多数土壤样本重金属含量都高于对应的背景含量,是典型的地质高背景区域,但由于成土母岩、大地构造位置等不同,浙江研究地区和广西研究地区富集的元素组合有所不同。

为更准确地了解地质高背景带来的重金属超标状况,除了考虑元素的样本超标率,还需要参考样本元素的平均超标倍数。对浙江土壤样本而言,元素超标倍数大小顺序为Cd、As、Cu、Zn、Ni和Pb,结合上面

的超标率可知,Cd为该地区的首要初始污染性和丰富性元素;土壤As含量超标的样本百分比虽然只排第四位,但其平均超标倍数位列第二,也需要重点关注;虽然80%的土壤样本中Ni含量都超标,但超标倍数较低;Pb在该地区的污染状况最轻。广西研究区土壤样本中元素的超标倍数大小次序为Pb、As、Cd、Zn、Ni和Cu,与浙江研究区不同,该区域的首要初始污染性和丰富性元素为Pb;土壤As含量超标的样本数虽然相对较少,但超标倍数高达2.99,与之相似的还有Cd,这两种元素也是该区域需要重点关注的污染物;Ni在该区域的污染状况最轻。

虽然地质异常区土壤重金属元素普遍超标,但两个研究区土壤重金属富集情况有所不同,与各自的成土母岩和风化机制有关。受酸性黑色岩系风化成土作用影响,土壤As、Cd在浙江省部分地区处于全国的高背景带^[15];而碳酸盐系石灰岩发育而来的土壤中Pb、Cd和As的含量则较高^[16]。同时,受两个研究区土壤理化性质差异的影响,除As外,广西研究区农田土壤中有有效态重金属含量通常低于浙江研究区。

表2 研究区土壤重金属含量

Table 2 Heavy metal concentrations in soils from studied areas

研究区	重金属	总量/mg·kg ⁻¹			背景含量 ^[15-16] /mg·kg ⁻¹	超标状况		EDTA提取量/mg·kg ⁻¹
		平均值	标准差	变异系数		超标率/%	平均超标倍数	
浙江(n=80)	As	20.6	19.0	0.93	6.88	88.8	2.99	0.10±0.02b
	Cd	0.96	1.49	1.55	0.17	100	5.66	0.21±1.09a
	Pb	42.3	41.6	0.98	35.7	48.8	1.18	15.2±18.6a
	Ni	30.3	7.59	0.25	23.9	80.0	1.27	4.39±2.43a
	Cu	37.2	11.5	0.31	22.6	98.8	1.65	17.6±23.2a
	Zn	124	45.2	0.36	83.1	93.8	1.50	19.5±9.41a
广西(n=90)	As	61.4	42.8	0.70	20.5	78.9	2.99	2.82±1.66a
	Cd	0.80	0.71	0.89	0.27	82.2	2.97	0.15±0.67b
	Pb	77.6	54.2	0.70	24.0	98.9	3.23	10.9±5.63b
	Ni	51.6	30.6	0.59	26.6	76.7	1.94	1.20±0.84a
	Cu	42.3	17.5	0.41	27.8	91.1	1.52	8.17±8.05b
	Zn	177	132	0.75	75.6	80.0	2.34	2.64±1.54b

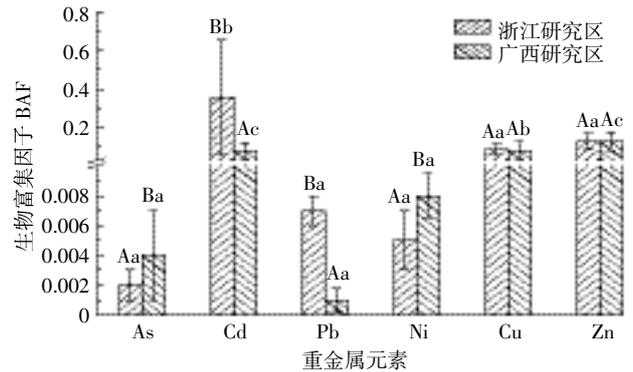
注:同一元素的小写字母不同表示两研究区之间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in the same elements indicate significant differences between the two studied areas. The same below.

2.3 水稻子实重金属含量的特征

本研究分析了浙江和广西两个研究地区水稻子实中重金属含量,并与中华人民共和国食品安全国家标准(GB2762—2012)中的限值进行比较(表3)。从表中可以看出不同研究区水稻子实中 As、Cd 和 Pb 含量具有显著性差异, Ni、Cu 和 Zn 含量差异则不明显。在浙江研究区,作为土壤首要污染元素的 Cd 在水稻子实样品中含量为 $(0.34 \pm 0.47) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,仅次于作物必需元素 Zn 和 Cu; As 虽然在土壤中超标状况严重,但在子实中的含量最低,只有 $(0.06 \pm 0.03) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在广西研究区,土壤中超标状况最为严重的 Pb、Cd 和 As 三种重金属在水稻子实中的含量水平则处于后三位,分别为 (0.04 ± 0.02) 、 $(0.07 \pm 0.08) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(0.23 \pm 0.07) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与标准限值相比,除浙江研究区的 Cd 外,其他水稻子实样品中的重金属元素均未超标。这种水稻子实与土壤重金属含量间的巨大差异主要与两个研究区元素主要来源于地质母岩有关,成土母质残留的重金属在土壤中以相对稳定的形态存在,生物有效性较弱^[5]。

为了解重金属在农田土壤-水稻系统中的迁移富集情况,计算了生物富集因子 BAF(BAF=水稻子实重金属含量/表层土重金属含量)。BAF 是一个无量纲的数值,用以定量分析作物对土壤重金属的生物富集效应^[27]。每种重金属的 BAF 统计分析结果如图 2 所示。两地区土壤 As、Cd、Pb 和 Ni 的迁移和富集有显著性差异,这与土壤性质的不同有关。从土壤酸碱度来看,浙江研究区的酸性土壤环境有利于 Cd 的溶出,生物活性明显高于广西研究区,因此子实中富集较多;而在广西研究区,弱碱性的土壤环境有利于以阴离子形式存在的 As 的解吸,因此 As 的 BAF 高于浙江地区。从土壤 OM 和 CEC 来看,较高的有机质和 CEC 使土壤吸附和保持 Cd 的能力增强^[26],也更加减弱了广西研究区土壤中 Cd 的生物有效性。从土壤矿物组成来看,土壤中的铁锰氧化物通过共价键或配位键将 Pb 结合在固体表面,使得本就难以溶解和迁移



不同大写字母表示同一元素不同地区之间的显著性差异,不同小写字母表示同一地区不同元素之间的显著性差异
Differences capital letters indicate significant differences between the same element of different studied areas, while different lower-case letters indicate significant differences among different elements in the same studied areas

图2 研究区水稻重金属生物富集因子

Figure 2 Bioaccumulation factors of heavy metals in rice grains of studied areas

的 Pb 变得更加稳定^[26],在广西研究区表现尤为显著;碳酸盐含量高能够增大 Ni 的潜在可利用性^[28],因而广西研究区土壤中 Ni 在水稻中的累积高于浙江研究区。作为植物必需微量元素的 Cu 和 Zn 在两个研究区的迁移能力则基本一致,都处于较高水平。

与人为污染“外源”重金属不同,地质高背景“内源”重金属的生物有效性显著降低。表4是基于文献的不同来源农田土壤重金属的生物富集因子比较,从中可以看出,由成土母岩发育而来的高背景农田土壤虽然重金属含量较高,但其生物富集因子都明显低于人类活动带来的重金属,表现出较低的生物有效性,这也是两个研究区多数水稻子实没有表现出重金属含量超出国家食品安全标准限值的主要原因。人类活动引入的“外源”重金属大都在土壤中不太稳定,有着较高的生物有效性;而本研究中的高背景重金属主要是成土母岩风化发育带来的“内源”重金属,稳定性较强,不容易被植物吸收利用^[8]。值得注意的是,浙江农田土壤中 Cd 虽然源自黑色岩系母岩,仍表现出稍高

表3 水稻子实中6种元素标准限量及研究区水稻子实重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 Limited concentrations of the six elements in rice grains and heavy metal concentrations in rice grains from studied areas ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

重金属	As	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
限量	≤ 0.7	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 1.0	≤ 10	≤ 50
浙江	$0.06 \pm 0.03\text{b}$	$0.34 \pm 0.47\text{a}$	$0.07 \pm 0.04\text{a}$	$0.25 \pm 0.14\text{a}$	$3.09 \pm 0.72\text{a}$	$16.3 \pm 2.99\text{a}$
广西	$0.23 \pm 0.07\text{a}$	$0.07 \pm 0.08\text{b}$	$0.04 \pm 0.02\text{b}$	$0.29 \pm 0.24\text{a}$	$3.05 \pm 1.00\text{a}$	$23.7 \pm 3.19\text{a}$

注:该限量来自中华人民共和国食品安全国家标准(GB 2762—2012)中对水稻籽粒重金属限量的规定。

Note: The limited values refer to the thresholds for heavy metals in grains of "the national food safety standard"(GB 2762—2012).

的生物有效性,这可能与该地区土壤中作物必需元素钙的含量偏低,土壤呈现弱酸性有关。前人的研究表明,矿质营养元素会影响作物对Cd的吸收和富集,介质中较高含量的必需元素(如Ca、Fe和Zn)能够显著降低作物对Cd的吸收速率,而当介质中缺乏这些矿质营养元素时,Cd由于具有与之相似的水合半径等物化性质,会通过Ca等矿质养分元素的载体蛋白被主动运输进入细胞内^[31]。

2.4 水稻子实重金属含量与土壤性质和有效态重金属的相关性

表5描述了两个研究区水稻子实重金属含量与土壤理化参数和有效态重金属的相关系数。结果表明,只有两个地区子实As和广西研究区水稻子实Zn含量与土壤pH呈现极显著正相关或负相关($P<0.01$),同时,也只有浙江研究区子实Pb与土壤OM在 $P<0.05$ 水平上表现出显著相关。虽然有研究指出土壤pH和OM是重金属生物有效性的主要影响因子^[14],但显然不同来源和成因的重金属存在差异,地质背景形成的

土壤高含量重金属稳定性较强,缓解了pH降低引起的重金属溶解效应;土壤中大分子固相有机质能够限制金属离子的迁移^[25],但在水稻生长过程中根系也会分泌小分子有机酸,促进根系吸收重金属^[32],因此表现出或正或负的相关性。常量元素氧化物是土壤矿物和黏粒的重要组成部分,对重金属起到吸附固着作用,限制金属离子的迁移,对子实重金属累积表现出负的相关关系;在地质高背景土壤中,重金属与矿物的结合更加紧密,如在石灰性土壤中,重金属可以形成一些碳酸盐矿物,反而比与黏土结合的重金属容易迁移^[33]。从表5也可以看出,两个研究区水稻子实重金属含量与土壤有效态重金属呈现显著正相关,表明土壤中有有效态重金属对子实中重金属富集有关键影响;但浙江研究区的活性重金属对水稻子实的富集影响更显著,显然与其土壤性质有关^[34]。

2.5 水稻子实中重金属含量的预测

在不同土壤背景下,水稻子实对重金属的富集程度有所不同,本文以农田土壤EDTA提取态重金属为

表4 不同来源研究区土壤重金属生物富集因子

Table 4 Bioaccumulation factors of heavy metals in studied area soils from different pollution sources

污染源	BAF _{As}	BAF _{Cd}	BAF _{Pb}	BAF _{Ni}	BAF _{Cu}	BAF _{Zn}	参考文献
人为活动		0.245	0.009		0.175	0.250	Chen 等 ^[12]
人为活动		0.36	0.042				陈慧茹等 ^[29]
人为活动	0.04	0.32	0.13	0.02	0.09	0.33	金亮等 ^[30]
地质背景	0.002	0.357	0.007	0.005	0.083	0.132	浙江研究区
地质背景	0.004	0.083	0.001	0.008	0.071	0.131	广西研究区

表5 水稻子实重金属含量与土壤性质和有效态重金属的相关系数

Table 5 Correlations coefficients of heavy metal concentrations in rice grains with various soil properties and bioavailable fractions of heavy metal

研究区	子实重金属	pH	OM	CEC	AlO ₃	FeO _x	CaO	MnO ₂	有效态重金属
浙江(n=80)	As	0.537**	-0.205	-0.449*	-0.206	-0.360	-0.202	-0.209	0.458*
	Cd	-0.232	0.398	0.253	-0.201	-0.328	-0.385	-0.390	0.495**
	Pb	-0.331	-0.449*	0.301	-0.372	-0.305	-0.257	-0.248	0.465*
	Ni	-0.294	0.319	-0.228	-0.253	-0.340	-0.342	-0.240	0.470*
	Cu	-0.352	0.278	0.267	-0.291	-0.231	-0.290	-0.212	0.508**
	Zn	-0.221	-0.314	-0.222	-0.263	-0.250	-0.256	-0.214	0.388
广西(n=90)	As	0.490**	0.382	-0.204	-0.236	-0.340	-0.231	-0.213	0.409
	Cd	-0.352	-0.319	-0.375	-0.262	-0.380	-0.487**	-0.232	0.450*
	Pb	-0.379	-0.300	-0.418*	-0.259	-0.258	-0.303	-0.232	0.435*
	Ni	-0.205	-0.332	0.215	-0.204	-0.292	-0.367	-0.442*	0.330
	Cu	-0.298	-0.340	-0.203	-0.273	-0.268	-0.513**	-0.273	0.434*
	Zn	-0.476**	0.247	0.201	-0.268	-0.319	-0.333	-0.246	0.411

注:*表明在0.05水平(双侧检验)上显著相关;**表明在0.01水平(双侧检验)上显著相关。

Note: Single asterisk indicates a significant correlation at 0.05 level (two-sided test); Double asterisk indicates a significant correlation at 0.01 level (two-sided test).

基础,结合土壤基本理化性质,进行多元逐步线性回归,建立两个不同地质高背景地区农田中水稻子实重金属含量的最优经验预测模型,见表6。

前人研究表明,野外采样条件下干扰因子诸多,回归模型对水稻子实重金属含量的预测能力普遍没有实验室控制条件下的好^[35]。我们的数据也证实了这一结果,回归方程的预测能力 R^2 介于 0.467 和 0.688 之间,但这也是比较好的预测结果。在浙江研究区,水稻子实重金属含量都可以用土壤有效态重金属和 pH 或 OM 进行有效预测,受土壤常量元素氧化物的影响则较小,表明土壤 pH 和 OM 在地质高背景地区对子实重金属的富集有一定影响。在广西研究区,水稻子实样品中重金属含量都可以用土壤有效态重金属、pH、OM 以及常量元素氧化物,特别是 CaO 进行有效预测。总体来看,基于土壤有效态重金属的预测模型对浙江研究区子实重金属含量的预测性更好,这与活性态重金属和土壤性质都有关联。从不同重金属元素来看,两个研究区子实 As 和 Zn 都只受对应的土壤有效态含量和 pH、OM 的影响,子实中 Cd、Ni 和 Cu 则受相应的土壤有效态含量以及土壤化学组分的影响。这些结果表明,土壤中有有效态重金属是影响水稻吸收累积重金属元素的关键因子,而土壤理化性质对重金属累积也有较大影响。

3 结论

(1)地质高背景使农田土壤重金属普遍超标,不同成土母质和风化作用导致的土壤富集元素也不同。浙江研究区土壤主要是 Cd 和 As 超标,广西研究区 Pb、As 和 Cd 的超标较为严重,但土壤有效态重金属

含量均较低。

(2)两个研究区土壤中严重超标的重金属有效态含量和生物富集因子普遍偏低,在水稻中富集含量较少,只有浙江研究区水稻子实 Cd 含量超标,而不同重金属富集程度的差异明显受到土壤性质和重金属内在性质的影响,地质高背景农田中重金属的生物有效性明显低于人为污染的农田。

(3)土壤有效态重金属含量、pH、OM 和 CaO 是影响水稻子实重金属累积的主要因子。在浙江的酸性土壤环境中,子实重金属含量的经验模型预测性较好,而土壤中不同金属由于赋存条件的不同其预测效果也存在差异。

参考文献:

- [1] 唐 将,王世杰,付绍红,等. 三峡库区土壤环境质量评价[J]. 土壤学报, 2008, 45(4):601-607.
TANG Jiang, WANG Shi-jie, FU Shao-hong, et al. Evaluation of soil environmental quality in Three Gorges Reservoir Area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(4):601-607.
- [2] Lü J, Liu Y, Zhang Z L, et al. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: Spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 107(9):140-147.
- [3] 戴 彬,吕建树,战金成,等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(2):507-515.
DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, et al. Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong Province, eastern China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2):507-515.
- [4] 裘高扬. 改良剂对稻田土壤中镉形态及有效性的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
QIU Gao-yang. Effects of amendments on cadmium speciation and

表6 水稻子实重金属含量多元逐步回归预测方程

Table 6 Stepwise multiple linear regression equations for predicting metal concentrations in rice grains from studied areas

地区	回归方程	R^2	P
浙江($n=80$)	$As_{\text{子实}} = 0.144 \times As_{\text{EDTA}} - 0.091 \times pH + 0.133$	0.646	<0.005
	$Cd_{\text{子实}} = 0.326 \times Cd_{\text{EDTA}} - 0.185 \times pH - 0.450 \times FeO_x - 0.478$	0.688	<0.005
	$Pb_{\text{子实}} = 0.013 \times Pb_{\text{EDTA}} - 0.031 \times OM + 0.101$	0.620	<0.05
	$Ni_{\text{子实}} = 0.129 \times Ni_{\text{EDTA}} - 0.208 \times pH + 0.222$	0.568	<0.05
	$Cu_{\text{子实}} = 0.128 \times Cu_{\text{EDTA}} - 0.302 \times pH - 0.223 \times FeO_x + 0.536$	0.591	<0.05
	$Zn_{\text{子实}} = 0.120 \times Zn_{\text{EDTA}} - 0.088 \times OM + 1.292$	0.537	<0.05
广西($n=90$)	$As_{\text{子实}} = 0.117 \times As_{\text{EDTA}} - 0.162 \times pH + 0.046$	0.524	<0.005
	$Cd_{\text{子实}} = 0.137 \times Cd_{\text{EDTA}} + 0.101 \times pH - 0.092 \times CaO + 0.021$	0.510	<0.05
	$Pb_{\text{子实}} = 0.012 \times Pb_{\text{EDTA}} - 0.023 \times CEC + 0.159$	0.542	<0.05
	$Ni_{\text{子实}} = 0.135 \times Ni_{\text{EDTA}} - 0.328 \times OM + 0.142 \times MnO_2 + 0.581$	0.467	<0.05
	$Cu_{\text{子实}} = 0.131 \times Cu_{\text{EDTA}} - 0.596 \times OM - 0.103 \times CaO + 1.711$	0.480	<0.05
	$Zn_{\text{子实}} = 0.132 \times Zn_{\text{EDTA}} + 0.448 \times pH + 0.994$	0.533	<0.01

- availability in paddy soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [5] 杨洁, 瞿攀, 王金生, 等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(2):217-223.
YANG Jie, QU Pan, WANG Jin-sheng, et al. Review on analysis methods of bioavailability of heavy metal in soil and its influence factors[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(2):217-223.
- [6] 陈红燕, 袁旭音, 李天元, 等. 不同污染源对水稻土及水稻籽粒的重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):684-690.
CHEN Hong-yan, YUAN Xu-yin, LI Tian-yuan, et al. Heavy metal pollution in paddy soil and rice grains from different pollution sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):684-690.
- [7] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84-91.
- [8] Liu W X, Shen L F, Liu J W, et al. Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soil near Zhengzhou City, People's Republic of China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79(2):209-213.
- [9] 杨文毅, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. 环境科学, 2015, 36(2):694-699.
YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, et al. Transformation and mobility of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2):694-699.
- [10] 朱姗姗, 张雪霞, 王平, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(5):944-952.
ZHU Shan-shan, ZHANG Xue-xia, WANG Ping, et al. Effect of rhizospheric environment of rice on bioavailability and mobility of Cd, Cu, Pb and Zn in AMD polluted paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(5):944-952.
- [11] 王宇. 干旱区灰钙土壤中外源Ni污染对小麦矿质营养元素吸收和转运的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
WANG Yu. The effects of adding Ni to sierozem on the uptake and translocation of mineral elements in wheat plants in arid region[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016.
- [12] Chen H Y, Yuan X Y, Li T Y, et al. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil-crop systems of the industrialization region, China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 126(2):193-201.
- [13] Ye X X, Li H Y, Ma Y B, et al. The bioaccumulation of Cd in rice grains in paddy soils as affected and predicted by soil properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(8):1407-1416.
- [14] 吴迪, 杨秀珍, 李存雄, 等. 贵州典型铅锌矿区水稻土壤和稻中重金属含量及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10):1992-1998.
WU Di, YANG Xiu-zhen, LI Cun-xiong, et al. Concentrations and health risk assessments of heavy metals in soil and rice in zinc-lead mining area in Guizhou Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(10):1992-1998.
- [15] 范允慧, 王艳青. 浙江省四大平原区土壤元素背景值特征[J]. 物探与化探, 2009, 33(2):132-134.
FAN Yun-hui, WANG Yan-qing. Background characteristics of soil elements in four plains of Zhejiang Province[J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 2009, 33(2):132-134.
- [16] 郑武. 广西桂东北地区农业土壤环境若干重金属元素背景值的调查[J]. 农村生态环境, 1993(4):39-42.
ZHENG Wu. Study on background values of some heavy metals in agricultural soils in Northeast Guangxi Province[J]. *Rural Eco-Environment*, 1993(4):39-42.
- [17] 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. Analytical methods for soil and agro-chemical[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [18] Zhao K, Liu X, Xu J, et al. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3):778-787.
- [19] 豆长明, 徐德聪, 周晓铁, 等. 铜陵矿区周边土壤-蔬菜系统中重金属的转移特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):920-927.
DOU Chang-ming, XU De-cong, ZHOU Xiao-tie, et al. Transfer of heavy metals in soil and vegetable systems nearby Tongling mining area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):920-927.
- [20] Manouchehri N, Nguyen T M L, Besancon S, et al. Use of sequential, single and kinetic extractive schemes to assess cadmium(Cd) and lead(Pb) availability in Vietnamese urban soils[J]. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5(17):1214-1227.
- [21] Xiao L, Guan D S, Peart M R, et al. The influence of bioavailable heavy metals and microbial parameters of soil on the metal accumulation in rice grain[J]. *Chemosphere*, 2017, 185:868-878.
- [22] 尚爱安, 刘玉荣, 梁重山, 等. 土壤中重金属的生物有效性研究进展[J]. 土壤, 2000, 32(6):294-300.
SHANG Ai-an, LIU Yu-rong, LIANG Chong-shan, et al. Review on the bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Soils*, 2000, 32(6):294-300.
- [23] 蔡方平, 胡雪峰, 杜艳, 等. 安徽郎溪黄棕色土-红土二元结构土壤剖面的成因与长江流域第四纪晚期古气候演变[J]. 土壤学报, 2012, 49(2):220-229.
CAI Fang-ping, HU Xue-feng, DU Yan, et al. Pedogenesis of yellow-brown earth-red clay profile in Langxi county, Anhui Province and paleoclimatic change in the Yangtze River Valley, Southeast China in the late quaternary period[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(2):220-229.
- [24] 李阳兵, 王世杰, 王济. 岩溶生态系统的土壤特性及其今后研究方向[J]. 中国岩溶, 2006, 25(4):285-289.
LI Yang-bing, WANG Shi-jie, WANG Ji. Soil characteristics of karst ecosystems and their future research directions[J]. *Carsologica Sinica*, 2006, 25(4):285-289.
- [25] Liu L N, Chen H S, Peng C, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3):563-567.
- [26] 何腾兵, 董玲玲, 李广枝, 等. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要重金属含量差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27

- (1):188-193.
- HE Teng-bing, DONG Ling-ling, LI Guang-zhi, et al. Differences of heavy metal contents in soils derived from different parent materials/rocks in karst mountain area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1):188-193.
- [27] Green I D, Tibbett M. Differential uptake, partitioning and transfer of Cd and Zn in the soil-pea plant-aphid system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2):450-455.
- [28] 白英, 刘铮, 刘占刚, 等. 外源 Ni 在干旱区绿洲土壤-小麦系统中的迁移及其生物有效性[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(7):1801-1807.
- BAI Ying, LIU Zheng, LIU Zhan-gang, et al. Translocation and bioavailability of Ni in arid oasis soil-wheat system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(7):1801-1807.
- [29] 陈慧茹, 董亚玲, 王琦, 等. 重金属污染土壤中 Cd, Cr, Pb 元素向水稻的迁移累积研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(12):236-241.
- CHEN Hui-ru, DONG Ya-ling, WANG Qi, et al. Distribution and transportation of Cd, Cr, Pb in rice with contamination in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(12):236-241.
- [30] 金亮, 李恋卿, 潘根兴, 等. 苏北地区土壤-水稻系统重金属分布及其食品安全风险评估[J]. *生态与农村环境学报*, 2007, 23(1):33-39.
- JIN Liang, LI Lian-qing, PAN Gen-xing, et al. Distribution of heavy metals in the soil-rice system and food exposure risk assessment of north Jiangsu, China[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2007, 23(1):33-39.
- [31] Reeves P G, Chaney R L. Bioavailability as an issue in risk assessment and management of food cadmium: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 398(1):13-19.
- [32] Wang S L, Mulligan C N. Effects of three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and pH on the mobilization of arsenic and heavy metals (Cu, Pb, and Zn) from mine tailings[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 35(1):111-118.
- [33] 胡省英, 冉伟彦, 范宏瑞. 土壤-作物系统中重金属元素的地球化学行为[J]. *地质与勘探*, 2003, 39(5):84-87.
- HU Sheng-ying, RAN Wei-yan, FAN Hong-rui. Geochemical behavior of heavy metal elements in soil-crop system[J]. *Geology and Prospecting*, 2003, 39(5):84-87.
- [34] Li B, Wang C Q, Dai T F, et al. Accumulation of heavy metals in rice seeds as influenced by metal speciation and soil properties[J]. *Plant Nutrition & Fertilizer Science*, 2007, 13(4):602-610.
- [35] 田园. 土壤重金属的老化效应及对水稻生物可利用性的预测方法研究[D]. 南京: 南京大学, 2008.
- TIAN Yuan. Aging effects of heavy metals in soil and prediction methods of bioavailability for rice[D]. Nanjing: Nanjing University, 2008.