

冶炼厂污灌区土壤-水稻系统重金属积累特征的研究^①

王广林^{1, 2} 刘登义¹

(1 安徽师范大学生物多样性研究中心 安徽芜湖 241000; 2 皖西学院生物系 安徽六安 237000)

摘 要 冶炼厂对周围的农田土壤造成了污染, 其中 Cu 的污染最严重, 100 m 处的全量和提取态 Cu 分别是 182.45 mg/kg 和 81.91 mg/kg, 是对照的 10.3 倍和 35 倍。污灌区水稻各器官重金属 Cu、Zn 的分布规律: Cu 为根>茎叶>籽粒; Zn 为茎叶>根>籽粒, Zn 在水稻体内的移动能力大于 Cu, Cu 主要累积在水稻的根部; 水稻茎叶中 Cu 的浓度和土壤中 Cu 的浓度密切相关。

关键词 土壤; 水稻; 重金属污染

中图分类号 X53

土壤-植物系统是生物圈的基本结构单元,也是土壤环境研究的主要对象。它作为环境的重要成分和可更新的珍贵资源,与人类形成了生存层次上的关系。随着工农业的发展,大量含有重金属的废水、废渣通过各种途径污染农田。重金属是一类有潜在危害的重要污染物^[1],因其难被微生物降解、不易移动等特点使得进入土壤环境中的重金属元素即成为永久性的污染物在土壤中不断累积^[2],当重金属通过在土壤-植物中迁移转化,经过食物链的积累和放大作用以后,对生物将产生更大的毒害作用。目前我国受重金属污染的耕地面积已近 2000 万 hm^2 ,占全国耕地总面积的近 1/5;其中工业“三废”污染耕地 1000 万 hm^2 ,污水灌溉的农田面积已达 330 万 hm^2 ^[3]。每年超过食品卫生标准的农产品损失 150 亿元,畜产品损失 160 亿元,重金属污染问题比较严重,随着加入世贸组织,农产品市场国际化,农业生产“绿色食品”、“有机食品”、“安全食品”,深入研究重金属污染问题将越来越受到高度重视。国内已开展了耕地与农产品安全方面的研究^[4, 5]。

土壤-植物系统中的污染多具伴生性和综合性,即多种污染物形成的复合污染^[6],且随着污染时间的推移而呈现增加的趋势^[7]。有关土壤-植物系统中重金属的生态效应及其移动机制已有不少研究^[8-11],但多为实验阶段,本研究以安徽省芜湖市冶炼厂附近污灌农田为例,探讨冶炼厂排放的重金属污染物对周围土壤的污染状况,探讨大田条件下水稻对相关重金属的积累特征,旨在调控工业污染物

的排放标准,合理规划农业布局以及制定保护农业生态环境的对策提供科学依据。

1 研究方法

1.1 自然地理概况

芜湖市地处长江沿江平原丘陵区,年均气温 15.7~16.0℃,极端高温 41℃,极端低温-15℃,降雨量 1198.1~1413.2 mm,以 6 月最多,平均 200~300 mm,12 月最少,仅 35~60 mm,无霜期 220~240 d。芜湖冶炼厂位于市北郊,西临长江,北为污灌农业区,以冶炼 Cu 为主。该厂在生产中对周边的农业区造成了一定的污染。

1.2 样品采集

样地为水稻耕作土。水稻(均为“国丰一号”品种)成熟期(9月)在冶炼厂北边的农业污灌区设 6 个样区,分别距冶炼厂 100 m、200 m、400 m、800 m、1600 m、3000 m,记为 1~6 号样。另外选 10 km 外的无污染农业区作为对照(CK)。每样区均选取多个样点组成 1 个混合样,取 0~20 cm 的表层土和同位水稻植株。土样装入无菌塑料袋中,在室内自然风干后研磨、过 120 目筛备用。水稻植株用自来水冲洗干净,再用去离子水冲洗、烘干、研磨、过 50 目筛备用。1 年中分多次取排污口污水测其化学性质。

1.3 污水、土壤及植物化学性质分析

测定污水、土壤的 pH 值、EC 值以及土壤的 N、P、K 含量^[12];土样经硫酸-高氯酸消化后,火焰原

^①安徽省自然科学基金(03043501)、安徽省教育厅自然科学基金重点项目(2000j1094zd)、重要生物资源保护与利用研究安徽省重点实验室基金共同资助。

子吸收光谱法测定 Cu、Zn、Pb、Ni 的全量^[13]；土样用 0.1 mol/L 的 HCl 提取后,火焰原子吸收光谱法测定提取态重金属的含量^[13]。植物用湿灰化法即三酸(HNO₃-H₂SO₄-HClO₄)消化后,火焰原子吸收光谱法测定重金属的含量^[13]。污水酸化后原子吸收光谱法测定重金属含量^[13]。

2 结果与分析

2.1 污水与土样的基本理化性质

对 1 年中多次取回的污水进行测定,结果取其均值如下:pH 5.04, EC 562 μ S/cm, 全 Cu 1.96 mg/L, 全 Zn 1.39 mg/L。其排放全 Cu、全 Zn 分别符合污水综合排放的三级标准(全 Cu $\leq$ 2.0 mg/L)和一级标准(全 Zn $\leq$ 2.0 mg/L)(GB8978-1996)。但污水的全 Cu 含量已超过了农田灌溉水质标准(全 Cu $\leq$ 1.0 mg/L)(GB5084-92)。

土壤的 pH 值有明显的变化,冶炼厂近处的土壤呈酸性,其酸性随着距冶炼厂距离的增加而接近中性,100 m 处为 5.82,而到 3000 m 处时是 6.65,已近中性。土壤的 EC 值也表现出类似的变化,100 m 处为 177 μ S/cm,是 3000 m 处的 1.8 倍(表 1)。说明冶炼厂近处的土壤已明显受污水的影响致土壤酸化、EC 值增高。随着与冶炼厂距离的增加,污水

对土壤的影响明显减弱,3000 m 处的 EC 值已和对照相近。可见,冶炼厂污水灌溉是污灌区土壤性质改变的主要原因。

2.2 土壤重金属污染状况

由表 2 可见,与远离冶炼厂的对照区相比,冶炼厂附近的农田土壤明显地受到了 Cu 和 Zn 的污染。1 号样与 CK 相比,全 Cu 是 CK 的 10.3 倍,全 Zn 为 CK 的 2.4 倍;提取态 Cu 是 CK 的 35 倍,提取态 Zn 为 CK 的 4 倍。对所调查的重金属元素及其形态间的相关性统计结果表明(表 3,本文所有数据分析均不包括对照),Cu 和 Zn 的全量和提取态及其之间存在着显著或极显著的相关关系,且随着采样点离冶炼厂距离的增加,土壤 Cu、Zn 全量和提取态都明显的降低(图 1)。可见,Cu、Zn 是冶炼厂周围土壤污染的主要重金属元素。和土壤环境质量二级标准(Cu $\leq$ 100 mg/kg, Zn $\leq$ 250 mg/kg, Pb $\leq$ 300 mg/kg, Ni $\leq$ 50 mg/kg)(PH 6.5~7.5)(GB15618-1995)比较,1 号、2 号样的 Cu 含量已超标,其中 1 号样的 Cu 含量是土壤环境质量二级标准的 1.8 倍,提取态 Cu 高达 81.91 mg/kg,说明冶炼厂酸性的含 Cu 废水是污染的主要原因,这也是污染区土壤的 pH 值偏低,EC 值偏高的主要原因。

表 1 土壤的化学性质

Table 1 Chemical properties of the soil samples

项目	样号						
	1	2	3	4	5	6	CK
全 N (g/kg)	1.74	1.96	2.18	1.77	1.58	1.12	1.68
全 P (P ₂ O ₅ , g/kg)	1.16	0.91	1.18	1.10	0.94	1.37	1.20
全 K (mg/kg)	1.09 $\times 10^4$	1.08 $\times 10^4$	9.91 $\times 10^3$	8.86 $\times 10^3$	9.13 $\times 10^3$	1.09 $\times 10^4$	9.39 $\times 10^3$
pH	5.82	6.05	6.41	6.28	6.60	6.65	7.36
EC (μ S/cm)	177	146	135	125	118	96	94

表 2 土壤重金属 (mg/kg)

Table 2 Heavy metal contents in the soil

样号	样距(m)	全量				提取态			
		Cu	Zn	Pb	Ni	Cu	Zn	Pb	Ni
1	100	182.45	98.43	33.15	44.25	81.91	18.22	10.56	2.89
2	200	103.60	54.77	31.00	39.30	48.75	6.58	6.38	1.65
3	400	89.05	49.95	30.98	42.65	39.80	7.28	6.17	1.78
4	800	47.92	42.17	35.67	36.30	20.19	7.88	7.19	2.04
5	1600	46.90	44.18	35.75	39.22	19.14	6.17	6.62	1.69
6	3000	32.80	40.90	31.95	39.35	8.92	7.19	2.84	2.18
CK	10000	17.70	40.45	30.21	38.75	2.31	4.55	2.80	1.92

表3 土壤重金属间的关系以及重金属总量与提取态量间的相关关系

Table 3 Relationship between heavy metals and correlation between total and extractable forms of heavy metals in tested soils

	全 Cu	提取态 Cu	全 Zn	提取态 Zn	全 Pb	提取态 Pb	全 Ni
全 Cu							
提取态 Cu	0.997**						
全 Zn	0.961**	0.940**					
提取态 Zn	0.852*	0.815*	0.952**				
全 Pb	-0.317	-0.316	-0.168	-0.002			
提取态 Pb	0.810	0.820	0.814*	0.772	0.267		
全 Ni	0.781	0.755	0.763	0.673	-0.538	0.460	
提取态 Ni	0.623	0.567	0.788	0.928**	0.057	0.528	0.513

*表示在 $P<0.05$ 水平下显著, **表示在 $P<0.01$ 水平下显著(下同)。

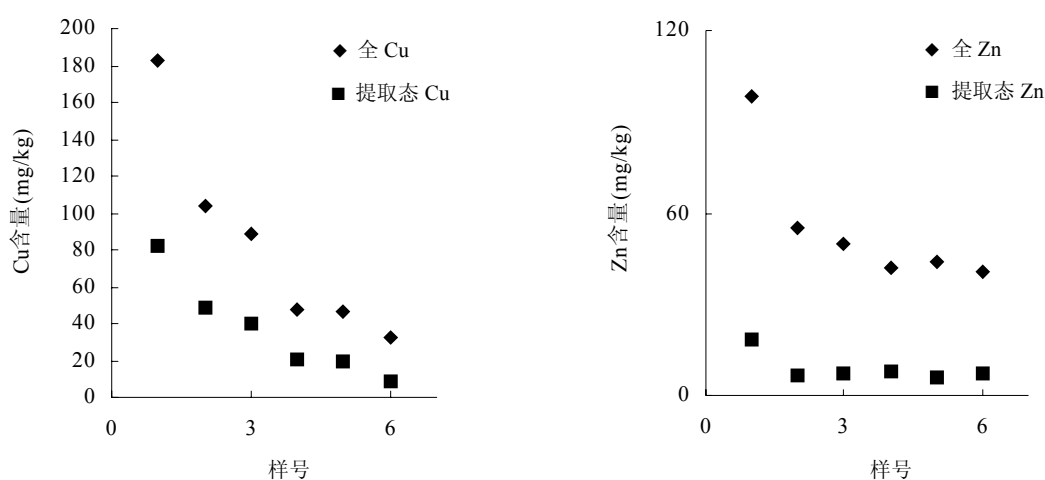


图1 Cu、Zn 的全量和提取态在土样中的分布图

Fig. 1 Contents of total and extractable Cu and Zn in the soil samples

2.3 重金属 Cu、Zn 在土壤-水稻系统中的累积和分配关系

外源重金属进入土壤后,作物可通过根系吸收土壤中的重金属。进入根细胞的重金属,一部分滞留在根中,还有一部分随原生质的流动运移给邻近的细胞,并通过细胞间的运输,横穿过根的中柱鞘输送到导管中,随作物蒸腾作用向地上部分移动,并积累在作物茎叶、籽实中。为了说明元素在作物体内的移动趋势,可利用吸收系数来说明重金属元素在作物体内的行为过程。所谓吸收系数是指作物某器官累积元素的浓度与土壤中该元素浓度之比,它可代表作物系统中元素移动的难易程度。

由表4可见,Cu在水稻体内的分布规律是根>茎叶>籽粒,根的平均吸收系数是茎的5.5倍、叶的6倍、籽粒的16.6倍,说明进入水稻体内的Cu从根向上运输常常受到某种阻碍,因此茎叶及籽粒中的Cu含量低于根系中的含量,其主要积累于水

稻的根部。这一结果同王新^[14]的研究结论是一致的。Zn的分布规律是茎叶>根>籽粒,茎的平均吸收系数是根的1.4倍、叶的2.3倍、籽粒的4.4倍。

同一元素在不同样点水稻体内的吸收系数不同,表现为土壤重金属浓度高的靠近冶炼厂处的吸收系数较小,但从绝对吸收积累的量看,土壤中重金属浓度高的样区水稻积累的重金属多。污灌区各样点根、茎、叶、籽粒中Cu的平均浓度分别是对照的3.1、4.0、1.3和2.1倍;Zn的浓度分别是对照的1.9、2.1、2.2和1.3倍。这说明水稻对重金属元素的吸收受生理功能的影响而有一定的限量;也可能是因为有毒元素在土壤溶液中浓度过高时,当其进入水稻根系后,会对根毛表皮细胞产生毒害作用,导致根系元素吸收功能下降。研究表明,因Cu、Zn含量过高而引起植物中毒所表现的失绿症影响作物的生长、发育^[15]。另外,各测试样点水稻籽粒中Cu浓度均超过国家规定限定标准 $Cu \leq 10 \text{ mg/kg}$ (GB

表 4 水稻体内各器官 Cu、Zn 浓度 (mg/kg) 及其吸收系数

Table 4 Cu and Zn concentrations in different parts of the rice (mg/kg) and the absorption coefficients (AC)

		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	平均	CK
Cu	根	401.56	361.57	388.22	377.00	311.52	240.55	346.74	111.52
	AC _根	2.20	3.49	4.36	7.87	6.64	7.33	5.3	6.30
	茎	92.50	64.90	62.47	60.34	57.42	47.70	64.22	15.86
	AC _茎	0.51	0.63	0.70	1.26	1.22	1.45	0.96	0.89
	叶	72.23	68.15	61.89	50.86	49.10	48.55	58.46	43.44
	AC _叶	0.39	0.66	0.69	1.06	1.05	1.48	0.89	2.45
	籽粒	32.86	39.07	34.40	15.88	13.97	11.40	24.59	11.97
	AC _{籽粒}	0.18	0.38	0.39	0.33	0.29	0.35	0.32	0.68
Zn	根	160.65	147.12	123.90	102.78	109.95	70.65	119.18	62.25
	AC _根	1.63	2.69	2.48	2.44	2.49	1.73	2.24	1.54
	茎	217.08	238.15	187.78	179.32	104.85	90.35	169.59	81.15
	AC _茎	2.20	4.35	3.76	4.25	2.37	2.21	3.19	2.01
	叶	86.20	79.43	68.92	65.57	65.97	58.80	70.82	31.76
	AC _叶	0.88	1.45	1.38	1.55	1.49	1.44	1.37	0.79
	籽粒	39.10	41.94	37.79	37.96	33.59	29.65	36.64	29.08
	AC _{籽粒}	0.39	0.77	0.76	0.90	0.76	0.72	0.72	0.72

15199-94), 应引起当地有关部门的重视。

Cu、Zn 在水稻各器官的吸收系数比值 (污灌区均值) 分别为 Cu: 根:茎:叶:籽粒为=16.6:3:2.8:1; Zn: 根:茎:叶:籽粒为=3.11:4.43:1.90:1, 可见在水稻体内的迁移能力 $Zn > Cu$ 。说明水稻对 Zn 的吸收积累能力较强, Zn 元素是极易向水稻上部迁移积累的物质。这一结论与许嘉琳等^[16]用水稻幼苗同位素实验所得的结论相一致。Zn 的吸收一般认为是主动过程, 是受控于新陈代谢机理的, 但可能也有非代谢的被动吸收存在, 尤其对于生长在高 Zn 土壤中的作物。根系吸收的 Zn 大多数由木质部运输到作物的其他部位。Zn 可被结合到可溶性的低分子量蛋白质上, 作物中一半以上的 Zn 是与带负电荷的复合体结

合而存在, 使得 Zn 具有较强的移动性。特别是当 Zn 的供应处于奢侈状态时, 则有大量的 Zn 从老组织向新组织转移。Cu 是作物生长的必需营养元素之一, 但在自然条件下, 很少有游离 Cu 被作物从土壤溶液中吸收^[15]。尽管作物根对 Cu 的吸收机制还远未弄清, 但用根系进行的研究都充分地证明了作物可以被动地吸收 Cu。这一吸收机制可能是作物吸收 Cu 的能力相对较弱的原因。

我们对水稻各器官 Cu、Zn 浓度与土壤中不同态 Cu、Zn 浓度进行回归分析 (表 5), 可见水稻茎、叶中 Cu 的浓度与土壤中 Cu 的浓度密切相关, 而与土壤中提取态 Cu 的相关性多数大于全量 Cu 的相关性。

表 5 土壤中不同形态 Cu、Zn 浓度 (X) 与水稻各器官中 Cu、Zn 浓度 (Y) 之间的回归分析

Table 5 Regression analysis of Cu and Zn concentrations in the paddy soils and different parts of the rice

	Cu 回归方程	相关系数 (r)	Zn 回归方程	相关系数 (r)
提取态	$Y_{\text{根}} = 286.64 + 1.649x$	$r_{\text{根}} = 0.725$	$Y_{\text{根}} = 82.474 + 4.130x$	$r_{\text{根}} = 0.589$
	$Y_{\text{茎}} = 44.475 + 0.542x$	$r_{\text{茎}} = 0.957^{**}$	$Y_{\text{茎}} = 123.067 + 5.235x$	$r_{\text{茎}} = 0.404$
	$Y_{\text{叶}} = 44.964 + 0.370x$	$r_{\text{叶}} = 0.951^{**}$	$Y_{\text{叶}} = 56.970 + 1.558x$	$r_{\text{叶}} = 0.711$
	$Y_{\text{米}} = 11.504 + 0.359x$	$r_{\text{米}} = 0.788$	$Y_{\text{米}} = 34.355 + 0.261x$	$r_{\text{米}} = 0.275$
全量	$Y_{\text{根}} = 283.908 + 0.750x$	$r_{\text{根}} = 0.686$	$Y_{\text{根}} = 55.519 + 1.156x$	$r_{\text{根}} = 0.782$
	$Y_{\text{茎}} = 42.315 + 0.261x$	$r_{\text{茎}} = 0.962^{**}$	$Y_{\text{茎}} = 85.618 + 1.525x$	$r_{\text{茎}} = 0.558$
	$Y_{\text{叶}} = 43.820 + 0.164x$	$r_{\text{叶}} = 0.934^{**}$	$Y_{\text{叶}} = 48.604 + 0.403x$	$r_{\text{叶}} = 0.874^{*}$
	$Y_{\text{米}} = 10.827 + 0.164x$	$r_{\text{米}} = 0.751$	$Y_{\text{米}} = 31.736 + 0.090x$	$r_{\text{米}} = 0.449$

3 结论

(1) 冶炼厂污水灌溉对附近的农田造成了 Cu、Zn 的污染, 其中 Cu 的污染最严重, 一定程度地导致了土壤的酸化。

(2) 水稻对 Cu 的累积规律是根>茎叶>籽粒, 对 Zn 的累积规律是茎叶>根>籽粒; 相比较而言, 水稻对 Cu、Zn 的转运能力是 Zn>Cu, Cu 主要积累于水稻的根部; 水稻茎叶中 Cu 的浓度与土壤中 Cu 的浓度密切相关; 应该注意的是各样区水稻籽粒中 Cu 含量已出现超标现象。

参考文献

- 1 周启星. 复合污染生态学. 北京: 中国环境科学出版社, 1995, 5~6
- 2 张乃明, 陈建军, 常晓冰. 污灌区土壤重金属累积影响因素研究. 土壤, 2002, 34 (2): 90~93
- 3 祖艳群, 李元. 土壤重金属污染的植物修复技术. 云南环境科学, 2003, 22 (增刊): 58~61
- 4 赵其国, 周炳中, 杨浩, 刘世亮. 中国耕地资源安全问题及相关对策思考. 土壤, 2002, 34 (6): 293~302
- 5 赵其国, 周炳中, 杨浩. 江苏省环境质量与农业安全问题研究. 土壤, 2002, 34 (1): 1~8
- 6 郑振华, 周培疆, 吴振斌. 复合污染研究的新进展. 应用生态学报, 2001, 12 (3): 469~473
- 7 张乃明, 李保国, 胡克林. 污水灌区耕层土壤中铅、镉的空间变异特征. 土壤学报, 2003, 40 (1): 151~154
- 8 莫争, 王春霞, 陈琴, 王海, 薛传金, 王子健. 重金属 Cu, Pb, Zn, Cr, Cd 在水稻植株中的富集和分布. 环境化学, 2002, 21 (2): 110~116
- 9 王新, 梁仁禄, 周启星. Cd-Pb 复合污染在土壤-水稻系统中生态效应的研究. 农村生态环境. 2001, 17 (2): 41~44
- 10 Xu MG, Zhang YP, Sun BH. Mechanisms for the movement of Fe, Mn, Cu and Zn to plant roots in Loessal soil and Lou soil. Pedosphere, 1996, 6 (3): 245~254
- 11 周启星, 吴燕玉, 熊先哲. 重金属 Cd-Zn 对水稻的复合污染和生态效应. 应用生态学报, 1994, 5 (4): 438~441
- 12 南京农学院主编. 土壤农化分析. 北京: 农业出版社, 1983
- 13 中国科学院南京土壤所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
- 14 王新, 吴燕玉. 重金属在土壤-水稻系统中的行为特征. 生态学杂志, 1997, 16 (4): 10~14
- 15 陈怀满, 陈能场, 陈英旭. 土壤植物系统中重金属污染. 北京, 科学出版社, 1996, 182~192, 288~292
- 16 许嘉琳, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属. 北京, 中国环境科学出版社, 1995, 157~206

CHARACTERISTICS OF HEAVY METALS ACCUMULATION IN SOIL-RICE SYSTEM IN THE SEWAGE IRRIGATED AREA NEAR A SMELTER

WANG Guang-lin^{1, 2} LIU Deng-yi¹

(1 Biodiversity Research Center, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000;

2 Department of Biology, West Anhui University, Lu'an, Anhui 237000)

Abstract Soil samples gathered from farmlands in the neighborhood of a smelter were analyzed for pH, EC and contents of elements of different forms, such as N, P, K, Cu, Zn, Pb and Ni. The results showed that the soil was polluted by heavy metals. The total and extractable Cu in the soil within the radius of 100m were 182.45 mg/kg and 81.91 mg/kg, respectively, which were 9.3 times and 34 times as high as that in the control. The distribution of heavy metals in rice in the sewage irrigated area varied from metal to metal and from part to part. Cu concentration was in the order of root>leaf-stem>rice and Zn concentration, leaf-stem>root>rice. Zn was more mobile than Cu, which was likely to accumulate in the root of rice. The concentration of Cu in the stem and leaf of rice was significantly related to Cu content in the soil of the sewage irrigated area.

Key words Soil, Rice, Heavy metal pollution