

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2022.01.005

引用格式:杨琼,杨忠芳,刘旭,等.广西典型酸性火成岩地质低背景区土壤-水稻重金属积累特征及生态风险[J].华东地质,2022,43(1):49-60.(YANG Q, YANG Z F, LIU X, et al. Transfer characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice system in typical granite area with low geochemical background of Guangxi[J]. East China Geology, 2022, 43(1): 49-60.)

广西典型酸性火成岩地质低背景区土壤-水稻重金属积累特征及生态风险

杨 琼^{1,2},杨忠芳¹,刘 旭¹,余 涛³,王 磊^{4,5},吴天生⁶,张起钻^{4,7},季峻峰⁸

(1.中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083; 2.郑州大学农学院,河南 郑州 450001;
3.中国地质大学(北京)数理学院,北京 100083;
4.广西壮族自治区地质矿产勘查开发局,广西 南宁 530023;
5.广西壮族自治区第四地质队,广西 南宁 530031; 6.广西壮族自治区地质调查院,广西 南宁 530023;
7.中国地质调查局天津地质调查中心,天津 300170;
8.南京大学地球科学与工程学院表生地球化学教育部重点实验室,江苏 南京 210023)

摘要:为了解地质低背景区农田土壤-作物系统中重金属的富集及迁移特征,采集了广西钦北区 878 km² 酸性火成岩出露区的 30 套水稻籽实及根系土样品作为研究对象,研究酸性火成岩地质低背景区土壤和水稻中重金属(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn)分布特征、土壤 Cd 等重金属的赋存状态及其生物有效性。结果显示:研究区土壤呈酸性,pH 值为 4.66~5.36;Cd、As、Cr 等重金属元素含量较低,均低于或远低于我国土壤环境质量标准规定的风险筛选值,水稻籽实中 As、Cr、Hg 和 Pb 均未超标,但 Cd 超标率为 16.7%。土壤中 As 和 Pb 主要以残渣态存在,Hg 主要以残渣态和强有机结合态存在,而 Cd 的生物富集系数和生物有效性最高,水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态的比例总和为 32%。水稻籽实吸收 Cd 等重金属主要与土壤 pH 值、Fe、Mn 和土壤质地有关。酸性火成岩地质低背景区农田酸性、强酸性土壤 Cd 等重金属元素含量低,但生物有效性高,其生态风险值得关注。

关键词:酸性火成岩区;地质低背景;土壤;水稻籽实;重金属;生态风险

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:2096-1871(2022)01-049-12

重金属由于具有毒性、长期潜伏性和生物不可降解性以及对环境对人体造成的危害而备受关注^[1-3]。以往人们更多关注的是人类生产和生活等人为活动引起的土壤重金属污染^[4-5],近年来土壤重金属污染的生态修复技术也在不断提高和进步^[6-8]。然而,随着全国尺度的多目标区域地球化学调查、土地质量地球化学评价、土壤重金属污染详查工作

的陆续展开,由地质体和成土过程造成的土壤 Cd 和 Pb 等异常分布的地质高背景问题引起了广泛关注,研究的热点逐渐转向碳酸盐岩^[9-10]、黑色岩系^[11-12]和玄武岩^[13]等地质体分布区,发现不同岩性地质体形成的土壤重金属生态风险差异极其明显。某些地质体,如碳酸盐岩原岩 As 和 Pb 等重金属含量不一定高,但它们形成的土壤中 As 和 Pb 等重金属含量异常富集,但生态风险较低;黑色岩系原岩

* 收稿日期:2021-11-03 修订日期:2022-01-18 责任编辑:谭桂丽

基金项目:中国地质大学(北京)地调成果转化基金(编号:202001)、国家重点研发计划项目(编号:2017YFD0800300)、“广西中东部地区土壤硒元素和重金属元素地球化学研究(编号:桂国土资函[2015]44号)”、“广西土壤 Se、Ge、Cd 等元素异常成因与生态效应研究(编号:桂国土资函[2017]2676号)”、“广西典型土壤重金属生态地球化学研究(编号:桂环函[2018]275号)”、“《全国土壤污染状况详查示范》委托业务“广西土壤重金属地质高背景区污染识别与生态风险评价(编号:IGGEW2018005)”项目联合资助。

第一作者简介:杨琼,1990年生,女,博士研究生,主要从事环境地球化学研究。Email:yangqiong9011@163.com。

通信作者简介:杨忠芳,1961年生,女,教授,博士生导师,主要从事生态地球化学与教学工作。Email:yangzf@cugb.edu.cn。

Cd、As 和 Pb 等重金属富集,其形成的土壤中不一定富集这些重金属,但这些元素的生物有效性高,生态风险大。花岗岩类岩石是大陆地壳广泛出露的岩石类型之一,约占我国陆地面积的 9%^[14]。郑国东等^[15-16]对广西北部湾地区岩石和土壤中重金属研究显示,中酸性火成岩(主要为花岗岩类)原岩中除 Cd 外,As、Pb 和 Cr 等重金属元素含量水平均高于碳酸盐岩而低于碎屑岩,但与碳酸盐岩和碎屑岩形成的土壤相比,中酸性火成岩形成的土壤中 Cd、As、Pb 和 Cr 等重金属元素含量相对较低。前人对广东、湖北和贵州等地区的酸性火成岩区岩石和土壤中重金属分布研究也得出了类似结果^[17-21]。以上研究表明,酸性火成岩区土壤的重金属元素水平属于地质低背景,但由于其土壤的 pH 值相对较低^[22],故酸性火成岩地质低背景区土壤重金属的生态风险同样不容忽视。因此,本文选择广西典型酸性火成岩分布区水稻籽实及根系土作为对象,研究酸性火成岩分布区土壤-作物系统重金属的积累和迁移规律以及生物有效性的影响因素,为实现土地资源合理利用和农田粮食安全生产提供依据。

1 研究区概况

研究区位于广西钦州市西北部钦北区,临近北部湾,区位优势,交通便利,享有“中国黑叶荔之乡”和“中国果园鸡之乡”的美誉。研究区属海洋性热带季风气候,年均气温 22℃,年均降雨量约 2 000 mm。土壤类型主要为赤红壤和水稻土。研究区岩浆活动剧烈且频繁,岩浆岩分布较广(出露面积 484 km²),以中三叠世酸性火成岩为主,包括流纹质碎斑熔岩、连斑状紫苏花岗斑岩、中细粒斑状石榴紫苏堇青黑云二长花岗岩以及中粒、中粗粒斑状紫苏堇青黑云二长花岗岩。区内出露的其他地层以白垩纪罗文组和古近纪邕宁群陆源碎屑岩为主,泥盆纪官桥组白云岩和黄獐山组白云岩次之,主要分布在研究区东南部和中部(图 1)。酸性火成岩分布区属于低山、丘陵山地地貌亚区,土地利用类型为林地、耕地和园地,其中耕地占酸性火成岩区总面积的 36.8%。水田和旱地分别占酸性火成岩区耕地总面积的 82.1%和 17.9%,水田主要呈不规则网带状分布。

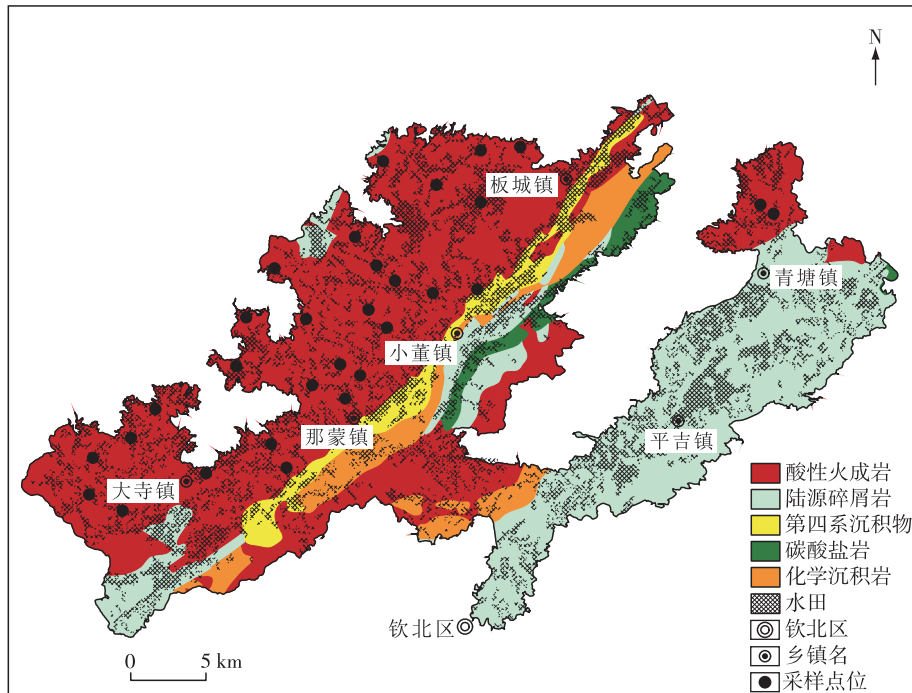


图 1 研究区岩性、水田及样点分布图(据广西壮族自治区地质图(1:500 000)和广西钦北区土地利用现状图(1:100 000)修编)

Fig. 1 Distribution map of lithology, paddy field and sampling sites in study area

2 样品采集与分析测试

2.1 样品采集及前处理

选择研究区广泛分布的酸性火成岩出露区(岩性主要为中三叠世碎斑熔岩和花岗斑岩)作为采样区域,综合考虑土地利用现状、土壤类型和地形地貌等因素,在区内布设了 30 个采样点(图 1)。采样时选择地势相对平坦的地块,避开沟渠、田埂、路边、粪堆和明显污染源,远离工矿企业。水稻收获盛期,在采样地块内进行多点取样,然后等量混匀组成混合样品。采集时避开病虫害和其他特殊植株,每个采样点采集 5~20 株稻穗,将植株连根拔起,将稻穗剪下放进干净的网兜内,对应植株根部的土壤抖落至干净的棉布袋内。稻穗自然风干后,脱粒、去壳、磨碎,混匀备用。根系土剔除非土壤成分,自然风干,全部过 10 目尼龙筛混匀备用^[23]。

2.2 元素总量分析

每件根系土样品分析 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TOC 、 Mn 、 As 、 Cd 、 Cr 、 Cu 、 Hg 、 Ni 、 Pb 、 Zn 和 pH 值等 18 项指标;每件水稻籽实测定 Cd 、 Cr 、 Cu 、 Hg 、 Ni 、 Pb 、 Zn 和无机 As 等 8 项指标。水稻籽实和根系土的测试工作在安徽省地质实验研究所完成,测定时分别采用国家一级标准物质 GBW 07451、GBW 07454、GBW 07456 和 GBW 10010 及重复样进行质量监控。根系土各指标分析方法的准确度控制在 0.01~0.09,精密度控制在 8%以下;水稻籽实各指标分析方法的准确度控制在 0.1~3.34,精密度控制在 13%以下,均符合规范要求^[23],数据可靠。

2.3 重金属形态分析

对研究区 10 件土壤样品采用改进的 Tessier 顺序提取法^[24-25]进行 As 、 Cd 、 Hg 和 Pb 等重金属元素不同形态提取。重金属元素形态分为水溶态(F1)、离子交换态(F2)、碳酸盐结合态(F3)、腐殖酸结合态(F4)、铁锰氧化物结合态(F5)、强有机结合态(F6)和残渣态(F7)等 7 种,前 6 种形态的提取剂分别为蒸馏水、氯化镁溶液(1 M MgCl_2)、醋酸钠溶液(1 M NaAc)、焦磷酸钠溶液(0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、盐酸羟胺-盐酸混合溶液(0.25 M NH_3OHCl 和 0.25 M HCl)、过氧化氢溶液(30% H_2O_2)。残渣态用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸混合液($\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$)溶解。各

种形态 As 和 Hg 用原子荧光法(AFS)测定, Cd 和 Pb 用全谱直读电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)测定。水稻籽实和根系土测试工作在安徽省地质实验研究所完成。各元素形态分析的回收率控制在 81%~102%,准确度为 0%~19%,精密度控制在 13%以下,均符合相关要求^[23,25]。

3 数据处理及分析

3.1 生物富集系数

生物富集系数(BCF)是环境学作为描述化学物质在生物体内积累趋势的重要指标。元素生物富集系数通常指元素在植物体内和环境中(以土壤为主)的含量比值,常用来评价元素从土壤到植物的转运能力^[26]。本文土壤-水稻系统重金属元素的 BCF 值计算公式为

$$\text{BCF}_i = \frac{C_{i-\text{rice}}}{C_{i-\text{soil}}}, \quad (1)$$

式中: $C_{i-\text{rice}}$ 和 $C_{i-\text{soil}}$ 分别代表元素重金属 i 在水稻籽实和根系土中的含量实测值, 10^{-6} 。 BCF 值越大,表明水稻籽实吸收元素 i 的能力越强。

3.2 重金属生物可利用性和迁移能力

土壤重金属的生物活性包括生物可利用性和迁移能力^[27],其中生物可利用性用系数 K 描述,迁移能力大小用迁移能力系数 M 来表示,计算公式为

$$K = \frac{\text{F1} + \text{F2} + \text{F3}}{\text{F1} + \text{F2} + \text{F3} + \text{F4} + \text{F5} + \text{F6} + \text{F7}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$M = \frac{\text{F1} + \text{F2}}{\text{F1} + \text{F2} + \text{F3} + \text{F4} + \text{F5} + \text{F6} + \text{F7}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: F1 — F7 分别代表某重金属元素各形态的含量, 10^{-6} 。其中 $0\% < K < 100\%$, $0\% < M < 100\%$ 。元素 K 值和 M 值越大,代表该元素的生物活性越高,越容易被植物吸收利用;反之,则表示生物活性越低。

3.3 数据统计

实验数据采用 SPSS 22.0 和 Excel 2010 进行统计分析,采样点位图采用 MapGIS 6.7 软件绘制。所有图件经 CorelDRAW X7 整饰处理。

4 结果与讨论

4.1 土壤理化性质

研究区土壤各理化性质含量统计如表 1 所示。

土壤 pH 值为 4.66~5.36, 中位值为 5.03, 属于酸性土壤。研究区土壤中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量平均值分别为 71.90% 和 15.21%, 均高于中国表层土壤背景值^[28], 而 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 和 MgO 含量均低于中国表层土壤背景值^[28], 表明广西炎热多雨的气候条件, 使土壤中碱金属和碱土金属大量淋失。同

时, 研究区土壤中的 CaO 和 MgO 含量平均值分别为 0.14% 和 0.20%, 均低于广西表层土壤背景值^[28] 和广西岩溶区土壤平均值^[9], 而 SiO_2 和 Al_2O_3 含量相对明显较高, 一方面说明成土母质类型对土壤成分的控制作用, 另一方面表现出强烈的化学风化作用导致的土壤富硅和富铝作用。

表 1 研究区土壤理化性质及重金属含量统计结果 (n=30)

Table 1 Summary statistics of soil chemical properties and heavy metal concentrations in the soil samples (n=30)

指标	pH 值	主量元素含量/%							TOC/ %	微量元素含量/ 10^{-6}								
		SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO		Mn	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
最小值	4.66	53.42	10.39	1.19	0.09	0.03	0.38	0.14	1.13	42.1	2.20	0.082	9.70	5.44	0.036	4.32	22.3	28.1
最大值	5.36	79.66	21.79	7.29	0.21	0.57	3.75	0.40	3.56	405	23.6	0.293	70.1	27.1	0.122	28.5	80.1	79.2
平均值		71.90	15.21	2.54	0.14	0.13	1.35	0.20	2.21	146	5.75	0.186	24.5	11.3	0.074	8.99	34.4	43.3
中位值	5.03	72.32	15.64	2.26	0.14	0.10	1.35	0.19	1.98	134	4.73	0.183	19.8	10.5	0.072	7.10	33.7	43.4
标准差		5.05	2.57	1.28	0.03	0.12	0.74	0.06	0.63	72	4.01	0.054	13.7	4.75	0.018	5.22	10.2	10.1
变异系数 ^a		7	17	50	23	95	55	31	29	49	70	29	56	42	24	58	30	23
广西岩溶区 ^b	6.6	66.26	13.33	6.4	2.08	0.11	1.08	0.6	2.41	458	26.3	1.004	147	31	0.185	38	47.8	130
广西表层土壤 ^c	5.15	73.67	13.07	3.63	0.17	0.09	1.12	0.44	1.29	159	8	0.144	50	18	0.083	15	24	43
中国表层土壤 ^c	7.67	64.96	12.96	4.35	2.79	1.27	2.36	1.46	1.07	552	9.1	0.15	63	23	0.05	26	25	67
土壤风险筛选值 ^d											30	0.3	250	50	0.5	60	80	200
土壤风险管制值 ^d											200	1.5	800		2		400	

注:^a代表变异系数(%)=100×(标准差/平均值);^b代表广西岩溶区土壤中 pH 值为中位值,其余各指标数值均为平均值^[9]; ^c代表中国表层土壤、广西表层土壤中 pH 值为中位值,其余各指标数值均为剔除异常值后的算术平均值^[28]; ^d代表土壤环境质量标准《GB 15618—2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》规定的水田土壤(pH 值≤5.5)各重金属元素的风险筛选值和风险管制值^[29]。

4.2 土壤重金属元素地球化学特征

研究区土壤重金属元素含量统计如表 1 所示。土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 5.75×10^{-6} 、 0.186×10^{-6} 、 24.5×10^{-6} 、 11.3×10^{-6} 、 0.074×10^{-6} 、 8.99×10^{-6} 、 34.4×10^{-6} 和 43.3×10^{-6} , 均远低于广西岩溶区土壤的平均水平^[9], 而 Cd 和 Pb 含量平均值均高于广西表层土壤背景值和中国表层土壤背景值^[28]。整体上, 30 件土壤样品的 8 种重金属含量变化范围较小, 只有 As、Cr 和 Ni 元素含量的变异系数为 50%~70%, 其余重金属元素含量的变异系数均在 50% 以下(表 1), 说明这些重金属元素的含量分布较集中, 离散程度较小。土壤 Cd 元素含量空间分布较均匀, 无明显高值或低值集中区; Cr、Cu 和 Ni 元素空间分布状态较一致, 含量高值集中分布在钦北区大寺镇东部和那蒙镇一小董镇中部一带; Hg 元素含量高值主要分布在大寺镇西部和青塘镇北部; As 和 Pb 元素空间分布较相似, 含量高值集中

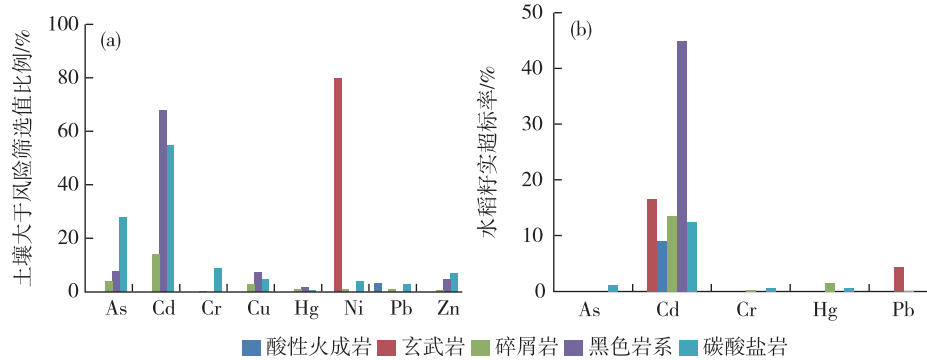
在大寺镇西北部和那蒙镇一小董镇一板城镇的北部区域。

根据《GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[29], 对研究区 30 件土壤样本 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni 和 Zn 元素含量进行统计, 发现 8 种重金属含量最大值均低于或远低于风险筛选值, 仅有 1 件样本 Pb 含量稍高于风险筛选值(表 1), 即 Pb 大于风险筛选值的比例为 3.3%, 其余元素的比例为 0%。因此, 研究区土壤重金属污染风险极低。

自然条件下, 重金属元素在土壤中的分布受成土母质的影响(图 2(a))。WANG H X 等^[13]对江苏盱眙 22 件玄武岩区土壤重金属调查发现, Ni 元素大于风险筛选值的比例高达 80%, 其余重金属元素大于风险筛选值的比例均为 0%。赵万伏等^[11]和唐豆豆等^[30]对浙江安吉黑色岩系区土壤进行研究, 发现 Cd 元素大于风险筛选值的比例高达 67.8%, As 等其他元素大于风险筛选值的比例均 < 8%。

DUAN Y R 等^[12]、刘意章等^[31]在广西来宾和重庆建平黑色岩系区对土壤重金属研究时也发现 Cd 富集显著。对广西岩溶区 1 090 件土壤样本调查表明,岩溶区土壤异常富集 Cd、As 等重金属^[9]。广西碎屑岩区土壤中 Cd 大于风险筛选值的比例为

14.2%,As 等其他重金属元素大于风险筛选值的比例均<5%^[32]。玄武岩区、黑色岩系区和岩溶区均属于地质高背景区,而酸性火成岩区和碎屑岩区属于地质低背景区,因为自然条件下,后者形成的土壤中 Cd 等重金属积累程度较低。



水稻籽实超标率计算的 As 为无机 As。酸性火成岩区数据样本 30 套;碳酸盐岩区数据样本 1 090 套^[9];黑色岩系区数据样本 80 套^[11,30];玄武岩区样本 22 套^[13];碎屑岩区样本 1 924 套^[32]

图 2 不同成土母质类型区的土壤(a)和水稻籽实(b)重金属超标率对比柱状图

Fig. 2 Histogram of heavy metal levels in soils (a) and rice grains (b) from different parent materials

不同地区酸性火成岩形成的土壤/沉积物中 Cd 等重金属含量统计如表 2 所示。与广东、海南、湖北和贵州酸性火成岩区土壤/沉积物相比^[17-20],研究区土壤重金属中 As、Cd、Ni、Pb 和 Zn 含量平均值

稍高于广东省,但 Cr、Cu 和 Hg 含量平均值均相对较低。海南和湖北酸性火成岩区土壤/沉积物中相对富集 Cd 等重金属,广东明显富集 Cr 元素,而研究区土壤重金属含量基本处于中等水平。

表 2 不同地区酸性火成岩区土壤/沉积物重金属分布情况

Table 2 Distribution of heavy metals in soils/sediments derived from acid magmatic rock in different regions

序号	样品数/件	重金属元素含量/ 10^{-6}								地点及数据来源
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
1	1	3.14	0.15	325	—	0.084	5.69	21.3	33.7	广东台山 ^[18]
2	1	4.48	0.043	419	—	0.11	7.69	19.0	38.2	广东中山 ^[18]
3	2	—	2.03	33.6	13.9	—	19.2	15.2	—	海南儋州 ^[19]
4	5	—	4.42	48.2	57.6	—	19.1	60.9	—	湖北通城、浠水、罗田 ^[19]
5	3	—	—	74.8	45.2	—	35.7	—	94.7	湖北东北部 ^[17]
6	22	—	0.15	—	—	—	—	—	—	贵州 ^[20]
7	30	5.75	0.19	24.5	11.3	0.074	8.99	34.4	43.3	广西钦北(本文)

注:“—”表示该元素在所引用的文献中未测定。

4.3 水稻籽实重金属积累

按照《GB 2762—2017 食品安全国家标准:食品中污染物限量》^[33],对研究区 30 件水稻籽实样本重金属的超标率进行计算(表 3)。研究区水稻籽实无机 As、Cr、Hg 和 Pb 的含量最大值均低于或者远低于限量值,未见超标现象,且含量的变异系数均

在 50%以下,离散程度不高,含量变化范围较小。水稻籽实 Cd 含量为 $(0.013\sim0.35)\times10^{-6}$,平均值和中位值 $(0.10\times10^{-6}$ 和 $0.066\times10^{-6})$ 均低于限量值 (0.20×10^{-6}) ,但整体存在 5 件样本 Cd 含量超标,超标率为 16.7%(表 3)。研究表明,与其他重金属相比,水稻对 Cd 元素的吸收和积累能力相对较

强, Cd 超标率通常也是最高的^[12-13, 30] (图 2(b))。与其他作物相比, 水稻籽实 Cd 等重金属含量平均值仅次于花生^[10, 31, 34-36]。成土母质类型不同, 其形成的土壤上种植的水稻中重金属积累程度也有所差异。水稻籽实 Cd 超标率在不同类型母岩区按照从大到小顺序依次为: 黑色岩系>酸性火成岩>碎屑岩>碳酸盐岩>玄武岩(图 2(b)), 而 As 等其他

重金属元素的超标整体不突出。地质低背景非岩溶区(如酸性火成岩和碎屑岩)的生态风险高于土壤重金属异常富集的岩溶区(碳酸盐岩), 此现象应引起重视。研究区土壤中 Cd 等重金属超标率极低, 但其生长的水稻 Cd 却存在超标现象(图 2(a), (b)), 生物有效性相对较高。因此, 土壤中重金属总量的高低不能直接评价其生态风险性。

表 3 研究区水稻籽实重金属含量统计结果(n=30)

Table 3 Summary statistics of heavy metal concentrations in rice grain samples (n=30)

指标	重金属元素含量/ 10^{-6}							
	无机 As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
最小值	0.065	0.013	0.083	0.49	0.002	0.058	0.046	14.0
最大值	0.14	0.35	0.10	5.54	0.006	0.50	0.18	27.8
平均值	0.11	0.10	0.092	2.67	0.003	0.17	0.077	18.5
中位值	0.11	0.066	0.091	2.74	0.003	0.16	0.071	17.3
标准差	0.018	0.091	0.004	1.06	0.001	0.088	0.032	3.20
变异系数/%	17	89	5	40	27	51	42	17
限量值 ^a	0.2	0.2	1	—	0.02	—	0.2	—
超标率/%	0	16.7	0	—	0	—	0	—
BCF ^b	0.024	0.656	0.005	0.269	0.047	0.024	0.002	0.452

注:^a代表中国食品中污染物限量中稻米的重金属元素限量值^[33], 其中 Cu、Ni 和 Zn 的限量值未规定, 用“—”表示;^b代表本文中 BCF 系数的平均值, BCF 为比值, 无单位。

4.4 土壤重金属赋存形态

土壤重金属生物有效性取决于其存在形态^[37], 不同成土母质发育的土壤中重金属赋存状态有所差异。黑色岩系区土壤中 Cd 等重金属虽均以残渣态为主, 但 Cd 的有效态比例为 20%~30%, 甚至高达 37.2%^[11, 31]; 岩溶区土壤虽然异常富集重金属^[9], 但多以较稳定的铁锰氧化态存在, 同时残渣态的积累程度也会随着风化程度和土壤成熟度的增加而增加^[10]。

了解研究区土壤中重金属的赋存状态, 对研究区 10 件土壤样品进行连续提取形态分析。由于研究区水稻籽实中 Cr 含量最大值远低于限量值, 且其富集系数(BCF 值)也极低(表 3), 因此, 本文只对重金属元素 As、Cd、Hg 和 Pb 进行形态测定, 结果如图 3 所示。研究区土壤各重金属均以残渣态为主, 但占比不同, 其中 Cd 的残渣态占比最低(25.4%±8.9%), Hg 的残渣态占比次之(45.8%±21.4%), As 和 Pb 的残渣态占比相近, 分别为 62.1%±15.1%和 61.0%±12.7%。除残渣态外,

As 主要以腐殖酸结合态为主, Hg 主要以强有机结合态为主, As 和 Hg 的生物可利用性系数(K)以及迁移能力系数(M)均在 6%以下(表 4), 表明 As 和 Hg 的活动性和迁移性较弱, 很难被植物吸收和利用。除残渣态外, Cd 和 Pb 主要以铁锰氧化物结合态为主, Pb 的 K 值和 M 值分别为 4.1%~11.2%和 2.1%~7.8%, Pb 虽然残渣态占比高, 但其活动性和迁移性较 As 和 Hg 高。研究区土壤 Cd 的 K 值和 M 值最高, 平均值分别为 31.5%和 21.3%, 表明其活动性和迁移性均较高, 这与研究区 Cd 元素的 BCF 值(平均值为 0.656)结果一致(表 3)。研究区土壤 Cd 和 Pb 的形态分布特征与 WEN Y B 等^[10]对广西岩溶区土壤的研究结果类似, 说明在广西炎热多雨的气候条件下, 岩石风化程度和土壤成熟度较高, 而成土母岩类型对土壤重金属活性的影响在一定程度上会被弱化, 导致重金属赋存状态趋于相似。

4.5 土壤理化性质对水稻籽实吸收重金属的影响

生物富集系数(BCF)反应了重金属从土壤到植物的转运能力^[26]。研究区水稻不同重金属 BCF

值的变化趋势为 $\text{Cd}(0.656) > \text{Zn}(0.452) > \text{Cu}(0.269) > \text{Hg}(0.047) > \text{无机 As}(0.024) \approx \text{Ni}(0.024) > \text{Cr}(0.005) > \text{Pb}(0.002)$ (表 3), 其中 Cd、Hg、As 和 Pb 的 BCF 值基本与形态分析中残渣态的占比变化相反(图 3), 即残渣态占比越低, BCF 值越高, 转运能力越强。

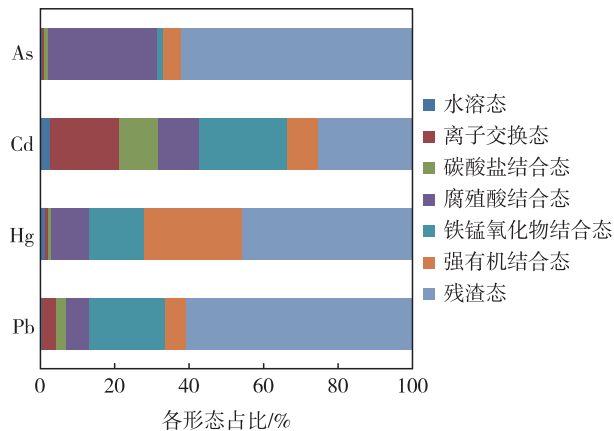


图 3 土壤重金属形态分布特征

Fig. 3 Distributions of heavy metal fractions in the soil samples

表 4 研究区土壤重金属生物可利用性系数(K)及迁移能力系数(M)统计结果(n=10)

Table 4 Summary statistics of the bioavailability and mobility coefficients (K and M) for heavy metals in the soil samples (n=10)

元素/ 指标	As		Cd		Hg		Pb	
	K/%	M/%	K/%	M/%	K/%	M/%	K/%	M/%
最小值	1.0	0.6	23.1	15.2	1.2	0.7	4.1	2.1
最大值	4.6	2.0	38.2	26.4	5.7	4.4	11.2	7.8
平均值	2.1	1.1	31.5	21.3	3.0	2.1	7.0	4.2
中位值	1.8	0.9	30.9	21.9	2.4	1.8	7.0	4.1
标准差	1.2	0.5	4.5	3.1	1.7	1.3	2.3	1.5

重金属在土壤-植物系统中的迁移转化是非常复杂的过程, 且受诸多因素影响, 其中土壤理化性质是非常重要的影响因素。为了解研究区土壤理化性质对水稻吸收和累积重金属的影响程度, 对各氧化物、TOC、Mn 元素和各重金属元素的 BCF 值进行对数处理后, 计算各指标间的 Pearson 相关系数(表 5)。土壤 pH 值与各重金属 BCF 值均未见显著相关性, 但土壤 pH 值既可以控制重金属与土壤组分(Fe、Al 和 Ca 等离子)的吸附和解析过程, 也

可以间接地通过氧化还原电位, 以及矿物对重金属的吸附量等影响重金属的形态^[38]。通常, 土壤 pH 值越低, 重金属在矿物表面的吸附量越少, 重金属的活性和迁移能力也越强^[39-41]。土壤酸化导致重金属生物有效性增强, 作物重金属超标率增加已被广泛报道^[42-43]。土壤有机碳(TOC)通常也被认为是土壤重金属富集的重要影响因素之一, 其含有的大量含氧官能团和其他官能团能与重金属发生吸附、络合和螯合等作用, 从而将重金属固定在土壤中, 降低重金属的活性^[44], 但研究区土壤 TOC 指标与各重金属间均未见明显相关性。

整体上, Cd 等重金属与 TFe_2O_3 、Mn 和土壤质地($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)均呈显著的负相关关系($p < 0.01$), 这与研究区土壤重金属元素形态结果一致(图 3)。土壤中 Fe 可以在植物根系表面形成铁膜, 而铁膜会促进 Cd 等重金属在根系表面的固定和沉淀, 从而抑制重金属向植物的转运^[45]。研究发现, 水稻根系吸收 Mn^{2+} 和 Cd^{2+} 均主要通过膜转运蛋白 *OsNramp5*^[46]。研究区水稻 Cd 超标的 5 件样本对应的土壤 TFe_2O_3 和 Mn 含量均不高(图 4(a), (b)), 尤其是土壤 Mn 含量较低(图 4(b)、表 1), 研究区水稻 Cd 超标可能是由于土壤 Mn 含量低, 水稻吸收 Mn 的含量减少, 吸收了较多 Cd, 从而导致 Cd 在水稻籽实内的积累量增加。这表明, 研究区土壤 pH 值、Fe 和 Mn 的氧化物/氢氧化物比值以及土壤质地对重金属的影响相对明显。

土壤除了 pH 值、Fe、Mn 和 Al 等各种化学性质外, 物理性质(如土壤含水量、容重、密度、孔隙度、粒度、渗透系数)等指标的变化均能改变土壤性质, 进而影响土壤重金属的生物有效性。适当的田间水分管理措施可降低重金属有效性, 如干湿交替可显著降低重金属有效性^[47]。土壤容重越低, 土壤孔隙度越高, 持水性越强^[48], 相同灌溉和降雨量条件下土壤含水量越高; 土壤黏粒含量越高, 质地越细, 孔隙度越高^[48-49], 渗透系数越高^[50], 在一定程度上会影响重金属的有效态^[49]。

5 结论

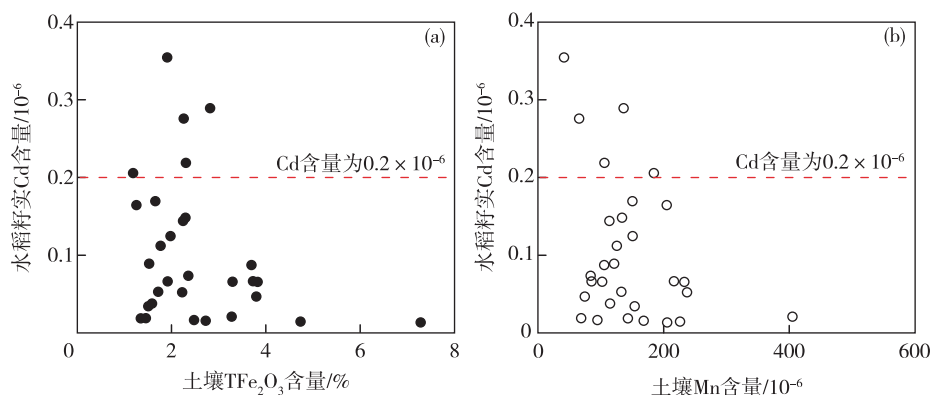
(1) 广西钦北酸性火成岩区属地质低背景区, 土壤呈酸性, 重金属 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 含量低, 水稻籽实 Cd 超标率为 16.7%, As、Cr、Hg 和 Pb 未超标。

表 5 研究区土壤重金属 BCF 值与土壤成分对数的 Pearson 相关系数表 (n=30)

Table 5 Pearson correlation coefficients between major components and BCF values of heavy metal elements in studied area (n=30)

指标	pH ^{b)}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TF _{e2} O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TOC	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Mn
As ^{a)}	-0.031	0.340	-0.308	-0.644**	0.333	0.514**	0.385*	-0.221	0.086	-0.327	0.009
Cd	0.263	0.351	-0.195	-0.265	-0.009	-0.189	-0.239	-0.142	0.080	-0.250	-0.375*
Cr	0.160	0.645**	-0.440*	-0.819**	0.306	0.371*	0.401*	-0.281	-0.241	-0.518**	-0.263
Cu	0.128	0.462*	-0.332	-0.465**	0.222	0.187	0.215	-0.238	0.109	-0.383*	-0.431*
Hg	-0.005	0.267	-0.304	-0.353	-0.041	0.233	0.152	-0.205	-0.069	-0.301	-0.051
Ni	0.123	0.527**	-0.329	-0.558**	0.322	0.118	0.283	-0.167	0.044	-0.401*	-0.681**
Pb	0.124	0.250	-0.214	-0.113	-0.099	0.076	-0.056	0.055	0.090	-0.232	-0.009
Zn	-0.033	0.673**	-0.533**	-0.631**	-0.079	0.200	0.043	-0.450*	-0.083	-0.593**	-0.236

注:^{a)}代表参与 As 的 BCF 值计算的为无机 As 含量;^{b)}代表 pH 值未进行对数处理; ** 代表 $p < 0.01$, 在 0.01 水平上显著相关; * 代表 $p < 0.05$, 在 0.05 水平上显著相关。

图 4 研究区水稻籽实 Cd 含量与土壤 TF_{e2}O₃ (a)、Mn 含量 (b) 关系图Fig. 4 The relationship between Cd in rice grains and TF_{e2}O₃ (a) and Mn (b) in soils

(2) 研究区土壤 Cd 元素约 25.4% 以残渣态存在, 生物可利用态比例约为 32%, 生物有效性最高。As 和 Pb 约 60% 以上存在于残渣态, Hg 主要以残渣态和强有机结合态为主, 生物有效性均较低。

(3) 研究区土壤 Cd 生物富集系数平均值 0.656, 生物有效性高, 土壤 pH 值、TF_{e2}O₃、Mn 含量和土壤质地是影响水稻吸收重金属的重要因素。

参考文献

- [1] 范鹏. 重金属对人体健康的影响[J]. 解放军健康, 2004(1): 40.
FAN P. Effects of heavy metals on human health[J]. PLA Health, 2004(1): 40.
- [2] 李法云, 胡成, 张营, 等. 沈阳市街道灰尘中重金属的环境影响与健康风险评价[J]. 气象与环境学报, 2010, 26(6): 59-64.
LI F Y, HU C, ZHANG Y, et al. Environmental im-

pact and health risk assessment of heavy metals in street dust in Shenyang, Liaoning Province[J]. Journal of Meteorology and Environment, 2010, 26(6): 59-64.

- [3] LARBI N, MEROUANI D R, AGUEDAL H, et al. Removal of heavy metals Cd(II) and Al(III) from aqueous solutions by an eco-friendly biosorbent[J]. Key Engineering Materials, 2019, 800: 181-186.
- [4] 吴迪, 杨秀珍, 李存雄, 等. 贵州典型铅锌矿区水稻土壤和水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 D, YANG X Z, LI C X, 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.
- [5] 李朋飞, 杜国强, 刘超, 等. 安徽淮北平原农田土壤酸碱度特征及酸化趋势研究[J]. 华东地质, 2019, 40

- (3): 234-240.
- LI P F, DU G Q, LIU C, et al. Acidity and basicity characteristics and acidification trend of the farmland soil in Huaibei Plain, Anhui Province[J]. East China Geology, 2019, 40(3): 234-240.
- [6] 樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(10): 1727-1736.
- FAN T, YE W L, CHEN H Y, et al. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(10): 1727-1736.
- [7] 叶晟, 赵静. 矿区土壤重金属污染生态修复综述[J]. 区域治理, 2020(3): 120-122.
- YE S, ZHAO J. A review of soil heavy metal pollution and eco-remediation in mining area[J]. Regional Governance, 2020(3): 120-122.
- [8] AHMED M. Remediation of metalliferous soils through the heavy metal resistant plant growth promoting bacteria: Paradigms and prospects[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(7): 1365-1377.
- [9] 杨琼, 杨忠芳, 张起钻, 等. 中国广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统 Cd 等重金属生态风险评价[J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(8): 1317-1331.
- YANG Q, YANG Z F, ZHANG Q Z, et al. Ecological risk assessment of Cd and other heavy metals in soil-rice system in the karst areas with high geochemical background of Guangxi, China [J]. Science China: Earth Sciences, 2021, 64 (7): 1126-1139.
- [10] WEN Y B, LI W, YANG Z F, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. Chemosphere, 2020, 245: 125620.
- [11] 赵万伏, 宋根先, 管冬兴, 等. 典型黑色岩系分布区土壤重金属污染与生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1332-1341.
- ZHAO W F, SONG Y X, GUAN D X, et al. Pollution status and bioavailability of heavy metals in soils of a typical black shale area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7): 1332-1341.
- [12] DUAN Y R, YANG Z F, YU T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi [J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 113905.
- [13] WANG H X, LI X M, CHEN Y, et al. Geochemical behavior and potential health risk of heavy metals in basalt-derived agricultural soil and crops: A case study from Xuyi County, eastern China[J]. Science of The Total Environment, 2020, 729: 139058.
- [14] 洪大卫, 王涛, 童英. 中国花岗岩概述[J]. 地质论评, 2007, 53(增刊 1): 9-16.
- HONG D W, WANG T, TONG Y. An outline about granitoids in China[J]. Geological Review, 2007, 53 (S1): 9-16.
- [15] 郑国东. 广西北部湾地区表层土壤重金属分布特征及其影响因素研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- ZHENG G D. Factors influencing the distribution and accumulation of heavy metals in topsoil across Beibu Gulf of Guangxi [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016.
- [16] 郑国东, 覃建勋, 付伟, 等. 广西北部湾地区表层土壤 As 分布特征及其影响因素[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2018, 48(1): 181-192.
- ZHENG G D, QIN J X, FU W, et al. Influencing factors on distribution and accumulation of arsenic in topsoil in Beibu Gulf of Guangxi[J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2018, 48(1): 181-192.
- [17] 张朝生, 章申, 王立军, 等. 若干典型岩性区域沉积物金属元素地球化学特征比较研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2): 172-176.
- ZHANG C S, ZHANG S, WANG L J, et al. Comparison of geochemistry of metals in sediments from some typical rock areas[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1998, 18(2): 172-176.
- [18] 王海荣, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 广东省典型花岗岩成土剖面元素垂向分布特征[J]. 中国地质, 2013, 40(2): 619-628.
- WANG H R, HOU Q Y, YANG Z F, et al. Vertical distribution of some elements in typical weathering-soil profiles of granite in Guangdong Province[J]. Geology in China, 2013, 40(2): 619-628.
- [19] 卢胜, 张志毅, 黄丽, 等. 花岗岩和片麻岩发育土壤性状的垂直地带性分异[J]. 土壤通报, 2015, 46(2): 272-279.
- LU S, ZHANG Z Y, HUANG L, et al. Horizontal distinction of granite and gneiss derived soils[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2015, 46(2): 272-279.
- [20] 夏学齐, 季峻峰, 杨忠芳, 等. 母岩类型对土壤和沉积物镉背景的控制: 以贵州为例[J/OL]. (2021-12-05) [2022-01-18]. <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2021.11.2>.

- XIA X Q, JI J F, YANG Z F, et al. Controlling of parent rock type on cadmium background in soil and sediment: an example from Guizhou Province [J/OL]. (2021-12-05) [2022-01-18]. <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2021.11.2>.
- [21] COBELO-GARCÍA A, PREGO R. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): Background values and recent contamination[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(10): 1253-1262.
- [22] 赵凯丽, 王伯仁, 徐明岗, 等. 我国南方不同母质土壤 pH 剖面特征及酸化因素分析[J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(8): 1308-1315.
- ZHAO K L, WANG B R, XU M G, et al. Changes in pH with depths of soils derived from different parent materials and analysis of acidification in Southern China[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(8): 1308-1315.
- [23] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范[S]. 北京: 地质出版社, 2016: 1-59.
- MLR (Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China). DZ/T 0295—2016 Specification of land quality geochemical assessment[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2016: 1-59.
- [24] 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.
- [25] 中国地质调查局. DD 2005—03 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S]. 北京: 地质出版社, 2005: 1-33.
- China Geological Survey. DD 2005—03 Geological Survey Technical Standard-The Technical Requirements for Eco-Geochemical Analysis of Sample[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 1-33.
- [26] DING C F, MA Y B, LI X G, et al. Derivation of soil thresholds for lead applying species sensitivity distribution: A case study for root vegetables[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 21-27.
- [27] 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 等. 成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J]. *地学前缘*, 2008, 15(5): 36-46.
- HOU Q Y, YANG Z F, YANG X Y, et al. Study of distribution of geochemical speciation of cadmium and factors controlling the distribution in paddy soil profiles, Chengdu Plain, Southwest China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5): 36-46.
- [28] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020: 16-17.
- HOU Q Y, YANG Z F, YU T, et al. Soil geochemical dataset of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020: 16-17.
- [29] 中国生态环境部, 国家市场监督管理总局. GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-4.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 15618—2018 Soil Environment Quality-Risk control standard for soil contamination of agricultural land [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1-4.
- [30] 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 D D, YUAN X Y, WANG Y M, 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.
- [31] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2877-2884.
- LIU Y Z, XIAO T F, XIONG Y, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium, Southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2877-2884.
- [32] 杨忠芳, 季峻峰, 刘旭, 等. 广西土壤 Se、Ge、Cd 等元素异常成因与生态效应研究成果报告[R]. 2021.
- YANG Z F, JI J F, LIU X, et al. Study on the genesis and ecological effect of Se, Ge and Cd in soil of Guangxi, China[R]. 2021.
- [33] 中国卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 2762—2017 食品安全国家标准: 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-17.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, National Medical Products Administration. GB 2762—2017 Foodstuff Safety National Criteria—Maximum Levels for Contaminants in Foodstuff[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 1-17.
- [34] 陈京都, 戴其根, 许学宏, 等. 江苏省典型区农田土壤及小麦中重金属含量与评价[J]. *生态学报*, 2012, 32

- (11): 3487-3496.
- CHEN J D, DAI QI G, XU X H, et al. Heavy metal contents and evaluation of farmland soil and wheat in typical area of Jiangsu Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(11): 3487-3496.
- [35] 赵辛金, 吴天生, 钟晓宇, 等. 广西典型岩溶区重金属高背景区农田土壤生态风险综合评价[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(22): 252-261.
- ZHAO X J, WU T S, ZHONG X Y, et al. Comprehensive evaluation of ecological risk of farmland soil in typical karst area of Guangxi area with high heavy metal background[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(22): 252-261.
- [36] GU Q B, YU T, YANG Z F, et al. Prediction and risk assessment of five heavy metals in maize and peanut: A case study of Guangxi, China [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, 70: 103199.
- [37] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. *中国环境监测*, 2005, 21(4): 21-27.
- LI F L, LIU C Q, SONG Z L. A review of fractionation of heavy metals in soils[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, 21(4): 21-27.
- [38] GOH K H, LIM T T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 849-859.
- [39] 王砚, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿对几种重金属离子的吸附及其与锰氧化度和吸附位点的关系[J]. *环境科学*, 2011, 32(10): 3128-3136.
- WANG Y, TAN W F, FENG X H, et al. Adsorption of heavy metals on the surface of birnessite relationship with its Mn average oxidation state and adsorption sites[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10): 3128-3136.
- [40] WEERASOORIYA R, WIJESEKARA H K D K, BANDARA A. Surface complexation modeling of cadmium adsorption on gibbsite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 207(1/3): 13-24.
- [41] SWEDLUND P J, WEBSTER J G, MISKELLY G M. Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(6): 1548-1562.
- [42] 王存龙, 郑伟军, 王红晋, 等. 山东烟台环境介质中重金属元素富集特征及与酸化土壤的关系[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 361-369.
- WANG C L, ZHENG W J, WANG H J, et al. The relationship between heavy metals enrichment characteristics and soil acidification for environmental media in Yantai of Shandong Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 361-369.
- [43] WANG C, LI W, YANG Z F, et al. An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on heavy metal bioavailability[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12735.
- [44] 陈子扬, 孙孝龙. 土壤中有有机质与重金属关系的研究进展[J]. *环境与发展*, 2017, 29(8): 141-142.
- CHEN Z Y, SUN X L. Research progress on the relationship between organic matter and heavy metals in soils[J]. *Environment and Development*, 2017, 29(8): 141-142.
- [45] CHENG H, WANG M Y, WONG M H, et al. Does radial oxygen loss and iron plaque formation on roots alter Cd and Pb uptake and distribution in rice plant tissues? [J]. *Plant and Soil*, 2014, 375: 137-148.
- [46] SASAKI A, YAMAJI N, YOKOSHO K, et al. Nramp5 is a major transporter responsible for manganese and cadmium uptake in rice[J]. *The Plant Cell*, 2012, 24(5): 2155-2167.
- [47] 邓林, 李柱, 吴龙华, 等. 水分及干燥过程对土壤重金属有效性的影响[J]. *土壤*, 2014, 46(6): 1045-1051.
- DENG L, LI Z, WU L H, et al. Influence of moisture and drying process on soil heavy metal availability[J]. *Soils*, 2014, 46(6): 1045-1051.
- [48] 朱纯, 熊咏梅, 贺漫媚, 等. 广州绿地土壤理化特性及其相关性 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(8): 1868-1871.
- ZHU C, XIONG Y M, HE M M, et al. Soil physico-chemical properties and their correlations in a greenbelt in Guangzhou [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(8): 1868-1871.
- [49] 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 等. 不同土壤孔隙度对DGT提取Cd有效态含量的影响研究[J]. *中国农学通报*, 2016, 32(12): 139-144.
- SONG Z T, ZHAO Y J, ZHOU Q W, et al. Effect of soil porosity on available Cd content extracted by DGT[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(12): 139-144.
- [50] 王小纯, 马新明, 郑谨, 等. 粉煤灰施入砂姜黑土对麦田重金属元素分布影响的研究[J]. *土壤通报*, 2002, 33(3): 226-229.

WANG X C, MA X M, ZHENG J, et al. The accumulation and distribution of heavy metal in various organs of wheat after applying coal fly ash to Saijiang

black soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, 33(3):226-229.

Transfer characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice system in typical acid magmatic rock area with low geochemical background of Guangxi

YANG Qiong^{1,2}, YANG Zhongfang¹, LIU Xu¹, YU Tao³, WANG Lei^{4,5}, WU Tiansheng⁶, ZHANG Qizuan^{4,7}, JI Junfeng⁸

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. School of Agricultural Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China;

3. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

4. Guangxi Bureau of Geology & Mineral Prospecting & Exploitation, Nanning 530023, Guangxi, China;

5. Geology Team No.4 of Guangxi Zhuang Autonomic Region, Nanning 530031, Guangxi, China;

6. Guangxi Institute of Geological Survey, Nanning 530023, Guangxi, China;

7. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

8. Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

Abstract: In order to understand the transfer characteristics of heavy metals in farmland soil-crop system with low geochemical background, 30 paired rice grain and soil samples from 878 km² acid magmatic rock area outcropped in Qinbei district of Guangxi were collected. Specifically, the distribution of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) in the soils and rice grains, the fractionations and influencing factors on bioavailability of Cd and other metals in the soils were studied. The results showed that soil pH values in studied area ranged from 4.66 to 5.36, which was acidic. The concentrations of Cd, As, Cr and other heavy metals were all lower than or far below the risk screening values specified in Chinese soil environmental quality standard (GB15618—2018). In rice grains from the studied area, As, Cr, Hg and Pb did not exceed the standard; but for Cd an exceedance rate of 16.7% was observed. In soils, As and Pb mainly existed in the residual fraction, Hg mainly existed in the residual and strong organic binding fractions. Moreover, the bioconcentration factor (BCF) and bioavailability of Cd were the highest with 32% being the water soluble, ion exchangeable and carbonate binding fractions. The transfer of heavy metals from soil to rice grains is mainly related to soil pH value, Fe, Mn, and soil texture. Therefore, the ecological risk of heavy metals in farmland in acid magmatic rock area with low geochemical background is worthy of attention due to its acidic/strongly acidic soil with heavy metals being of low levels but high bioavailability.

Key words: acid magmatic rock area; low geochemical background; soil; rice grain; heavy metals; ecological risk