

酸性矿石废水短期污染对水稻土的影响^①

邓冬梅, 邱玉龙, 王银杏, 易敏, 孙宇飞*

(广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006)

摘要:以受酸性矿石废水(ARD)污染 1 年的水稻田为研究对象, 根据“ARD-土壤-水稻”体系中 Cu、Cd、Pb 和 Zn 等重金属含量, 评价污染风险, 分析 ARD 初期污染土壤中重金属的迁移特性; 并分析土壤酸化潜力、理化性质和土壤脱氢酶含量, 研究其与土壤重金属间的关系, 探讨土壤污染特征, 为酸性矿石废水(ARD)短期污染土壤的治理提供依据。结果表明: ARD 的 pH 在 2~3, 其 Cu 和 Cd 分别超过国家 V 类水标准 8.53 倍和 13 倍。受 ARD 污染 1 年后, 土壤中已有不同程度的 Cu 的富集, 其中污染最严重的污 1 土壤中 Cu(64.0 mg/kg)均超过国家二级标准(50.0 mg/kg), 但污染土壤上水稻中的重金属大部分富集在根中, 稻米中的重金属均远低于国家食品卫生标准。ARD 污染也造成不同程度的土壤酸化和功能衰减, 污 1 样地酸化和功能衰减最严重, 其土壤 pH 和净产酸量(ANG)分别为 3.5 和 H₂SO₄ 12.4 kg/t, 土壤脱氢酶活性已降为 TBF 0.002 mg/(kg[±]·24h)。此外, 土壤中重金属含量和土壤酸化及土壤其他理化性质有一定关系, 如土壤中总 Cu 和有效态 Cu 均和土壤中 pH、NAGPH、Fe 和 SO₄²⁻ 极显著相关($P < 0.01$), 而土壤中 Cu 和 Cd 均和有效硅和电导率极显著相关($P < 0.01$)。

关键词:酸性矿石废水; 水稻土; 短期污染; 重金属

中图分类号: X53

酸性矿石废水(acid rock drainage, ARD), 也称为酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD), 是硫化矿物暴露于地表, 与水、大气及微生物相互作用发生氧化性溶解而形成的废水, pH 通常在 3 以下, 并含有高浓度的 Fe、Cu 等重金属阳离子和 SO₄²⁻ 阴离子^[1]。我国重金属矿大部分为金属硫化矿, ARD 广泛存在。已有研究表明, ARD 是我国农田重金属污染的主要来源之一, ARD 周边很多农田已受到严重重金属污染^[2-3]。ARD 造成的农田土壤污染为酸化重金属协同污染, 还会导致土壤功能退化、农作物产量和品质降低, 而且酸化加剧重金属离子的溶出和毒性, 危害十分严重^[4-7]。因此, 对酸性重金属污染土壤的治理和安全利用是我国当前生态环境保护所面临的紧迫任务之一。

了解 ARD 对土壤的污染特征, 是 ARD 污染土壤的治理的必要前提。目前对 ARD 污染土壤的污染特征已进行很多研究, 但基本都针对多年污染的土壤, 对 ARD 污染初期对土壤的污染特征没有研究。由于 ARD 和其他土壤重金属污染源不同, 具有易

识别性, 因此了解 ARD 初期污染对土壤性质的影响, 不仅是 ARD 污染机理的一部分, 也对突发 ARD 污染土壤的应急治理有重要作用。

因此, 本研究以受 ARD 污染 1 年的水稻田为研究对象, 分析土壤酸化潜力及“矿石-ARD-土壤-水稻”体系中 Cu、Cd、Pb、Zn 等重金属含量, 评价土壤污染风险, 并研究土壤酸化潜力、理化性质、脱氢酶和土壤重金属间关系, 探索 ARD 初期污染土壤中重金属的迁移累积规律, 为 ARD 污染土壤治理提供依据。

1 实验方法

1.1 样品采集

样品采自广西柳州融水县上坡村公路两侧 1 km 范围的水稻田(25°05'N, 109°11'E)。公路路基裸露的路基石为硫化矿石, 含有 Cu、Cd、Pb、Zn、As 等重金属。自 2011 年 7 月路基建设完成后, 因雨水浸泡, 路基石酸化产生大量 ARD 进入周边水稻田, 约

基金项目: 广西自然科学基金项目(2014GXNSFBA118249, 2013GXNSFBA019040), 广西高校科学技术研究项目(YB2014201), 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(桂教人〔2014〕7 号)和 2013 年度广西科技大学大学生创新创业计划项目资助。

* 通讯作者(sunyf@gxut.edu.cn)

作者简介: 邓冬梅(1980—), 女, 山东曹县人, 博士, 副教授, 研究方向为环境生态学。E-mail: deng-dongmei@163.com

1 km 范围的水稻生长受到不同程度损害。2012 年 7 月,采集路边 5 个酸化废水,并沿废水流向选取 4 个典型污染采样点,另取附近一未受 ARD 污染的对照采样点,每个点选取 5~11 块水稻田取样。每块田按“S”形采集 1 个 0~15 cm 表层土壤的混合样,同时采集土壤上对应生长的水稻^[8]。

1.2 酸性矿石废水中重金属分析

依据《水和废水分析监测方法》(第四版),利用石墨炉原子吸收法测定水样中 Pb、Zn、Cu、Cd 含量,依据 GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法金属指标》利用原子荧光法测定水中 As。

1.3 土壤重金属分析

土壤样品用 HNO₃-HCl 方法消煮后,采用石墨炉-原子吸收分光光度法测定其中 Pb、Zn、Cu、Cd 含量。分析过程中加入国家标准参比物质土壤样品(GBW08303)进行质量分析控制,各种元素测定值均在国家标准参比物质的允许误差范围内。以 0.1 mol/L 冰醋酸为 TCLP 提取溶液,30 r/min 常温下振荡 18 h,浸提土壤中有效态重金属。TCLP 提取液中重金属含量测定方法同重金属总量。

1.4 水稻重金属分析

采集的水稻植株冲洗干净后,分为根部、茎鞘、叶部以及糙米 4 个部分,70℃下杀青烘干至衡重,过 100 目筛,经微波消解后,采用石墨炉原子吸收分光光度法测其中的 Pb、Zn、Cu、Cd 含量,并计算水稻根中重金属富集系数,计算方法为:根中重金属富集系数=根中重金属含量/土壤中重金属含量。

1.5 土壤理化性质及土壤脱氢酶分析

土壤 pH 和电导率值用去离子水浸提测定,土:水=1:2.5;有机质含量采用重铬酸钾氧化法测定;全氮含量采用半凯氏定氮法测定;土壤有效磷采用

0.5 mol/L NaHCO₃ 浸提-钼锑抗分光光度法测定;土壤阳离子交换量、铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)和有效硅含量测定参照文献[10]。土壤脱氢酶活性测定采用 TTC 比色法。

1.6 土壤酸化潜力及相关离子分析

利用净产酸量(net acid generation, NAG)、NAG-pH 和酸中和能力(acid neutralization capacity, ANC),表征土壤的酸化潜力,并测定土壤中总 Fe、Fe²⁺、Fe³⁺及 SO₄²⁻ 等相关离子含量。

NAG 测定时,土壤样品中加入过量 H₂O₂(4.5 mol/L),反应悬浮液的 pH 即为 NAG-pH,然后用 NaOH 滴定反应液,根据 NaOH 的滴定用量计算样品的 NAG。ANC 测定时,用过量 HCl 浸泡土壤样品,并加热至近沸腾状态后,用 NaOH 反滴定反应液,根据 HCl 及 NaOH 滴定用量计算土壤的 ANC^[11]。土壤中总 Fe、Fe²⁺、Fe³⁺ 用邻菲罗啉方法测定,土壤中 SO₄²⁻ 用氯化钡-比浊法测定。

1.7 统计分析及相关评价

数据分析采用 Excel 2003 和 SPSS 15.0 进行,显著性水平为 P<0.05,极显著性水平为 P<0.01。采用土壤环境质量标准(GB15618-1995)评价土壤重金属污染,作物中重金属的评价参考国家食品卫生相关标准:Cu<10 mg/kg(GB5199-1994)、Pb<0.2 mg/kg(GB2762-2005)、Cd<0.2 mg/kg(GB2762-2005)。

2 结果与讨论

2.1 酸性矿石废水和土壤中重金属富集

如表 1 所示,路边采集的 ARD 中重金属 Pb、Zn、Cu、Cd 及 As 均超过国家地表水环境标准的 V 类标准,其中 Cu 和 Cd 分别超标 8.53 倍和 13 倍,且其 pH 在 2.53~3.11,重金属离子易迁移入土壤中。

表 1 广西融水酸性矿石废水 pH 和重金属含量
Table 1 pH and heavy metal concentrations of ARD from Rongshui, Guangxi

采样点	统计值	pH	Pb(mg/L)	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	As(mg/L)
ARD (n=6)	平均值	2.67	0.112	5.16	8.53	0.13	0.18
	最小值	2.53	0.040	2.40	4.37	0.06	0.07
	最大值	3.11	0.130	8.28	11.00	0.27	0.27
地表水 V 类标准值			0.1	2.0	1.0	0.01	0.1

尽管受污染时间仅 1 年,污染土壤中已呈现明显的 Cu 的富集(表 2)。污 1~污 4 样点的土壤中 25% 采样点中 Cu 含量超过土壤环境质量标准(GB15618-1995)二级标准(50 mg/kg)其中污 1 样地超标最严重,土壤中的 Cu 为 64.0 mg/kg,显著高于对照土壤(P<0.05),为防止 Cu 的进一步富集,需要尽早切断污染

源。尽管 ARD 中 Pb、Zn 和 Cd 也有明显超标,但污染土壤中 Pb、Zn 和 Cd 无明显富集,只有污 2 样地中 2 个采样点的 Cd 超过土壤环境质量标准(GB15618-1995)二级标准,此外,本研究样地土壤中的 4 种重金属含量均低于国家土壤环境质量的三级标准,表明在 ARD 污染初期,土壤重金属污染程度为轻微污染。

表 2 广西融水酸性矿石废水污染水稻土中重金属总量及 TCLP 提取态含量 (mg/kg)
Table 2 Total and TCLP-extractable heavy metal concentrations in paddy soil samples polluted by ARD from Rongshui, Guangxi

采样点	统计值	Pb	Zn	Cu	Cd	有效 Pb	有效 Zn	有效 Cu	有效 Cd
污 1 (n=5)	平均值	28.2 a*	61.2 ab	64.0 a	0.166 b	0.072 a	1.028 b	0.932 a	0.094 a
	最小值	24.7	58.5	50.7	0.110	0.000	0.000	0.229	0.062
	最大值	35.7	63.4	81.6	0.205	0.190	2.778	1.330	0.423
污 2 (n=7)	平均值	24.7 a	75.2 ab	40.6 b	0.267 a	0.085 a	2.765 a	0.812 a	0.109 a
	最小值	15.0	42.2	26.8	0.079	0.000	0.000	0.000	0.021
	最大值	30.1	104.0	66.3	0.484	0.219	4.588	1.985	0.334
污 3 (n=11)	平均值	28.9 a	61.1 b	28.2 bc	0.100 bc	0.089 a	0.000 c	0.431 ab	0.024 b
	最小值	23.6	46.9	9.93	0.059	0.000	0.000	0.000	0.010
	最大值	53.9	99.2	86.0	0.159	0.390	0.000	1.616	0.044
污 4 (n=7)	平均值	28.8 a	70.6 ab	28.2 c	0.119 bc	0.133 a	0.142 bc	0.251 b	0.018 b
	最小值	22.1	43.3	22.2	0.098	0.000	0.000	0.000	0.009
	最大值	33.59	103	34.8	0.153	0.345	0.995	0.586	0.026
CK (n=5)	平均值	29.7 a	81.6 a	31.1 c	0.081 c	0.060 a	0.000 bc	0.185 b	0.013 b
	最小值	24.9	67.8	27.5	0.068	0.000	0.000	0.000	0.008
	最大值	33.6	114	38.3	0.090	0.173	0.000	0.439	0.019
二级国标值 ^[32]		250	200	50	0.3				
三级国标值 ^[32]		35	100	35	0.2				
国际标准值 ^[35]						5	25	15	0.5

注：*根据 LSD 检验，在同一列中，不同字母之间表示差异在 $P < 0.05$ 水平显著。下同。

与此不同，受 ARD 长期污染的土壤一般有严重的重金属污染，如在粤北大宝山 ARD 多年污染水稻田中，土壤中 Cu 为 733 mg/kg，达我国土壤环境二级标准的 16 倍^[12-13]。

TCLP 法是表征 ARD 污染土壤中有有效态重金属含量的有效方法^[14]。TCLP 分析表明，ARD 污染初期，土壤重金属迁移风险极低(表 2)，所有样地中 TCLP 提取的重金属 Pb、Zn、Cu 和 Cd 有效态最高也仅达 0.390、4.588、1.985 mg/kg 和 0.423 mg/kg，均远低于污染标准。本研究中 Pb、Zn 和 Cu 的 TCLP 提取态含量分别占总量的 0.3%、1.0% 和 1.4%，均低于长期 ARD 污染的水稻田土壤，这可能是由于污染时间短，土壤和酸水中的吸附尚未完全平衡，随酸水进入的重金属主要吸附在土壤基团上^[14-15]。此外，本研究中，TCLP 对 Cd 的提取比例(28%)远高于 Pb、Zn 和 Cu，这可能与土壤表面对不同重金属的吸附差异有关，这也可能是土壤中 Cd 富集量少的的原因之一。Qian 等^[16]、刘早春等^[17]采用 TCLP 法浸提提取土壤 Cd、Pb、Cu 和 Zn 等重金属的生物有效态也得到相类似的结果。

2.2 污染土壤酸化性质

污 1 样地的土壤酸化最严重，pH 显著低于对照，属于极酸性土壤，其 ANG 和 ANC-pH 分别为 H_2SO_4 12.40 kg/t 和 3.4，总 Fe、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等指标也显著高于对照土壤($P < 0.05$)，具有一定酸化潜

力(表 3)。此外，污 2 和污 3 样地中的 ANC-pH 范围也在 2.5~5，根据 Shu 等^[18]和 Liao 等^[19]的研究，其土壤也具有再酸化可能性，因此对 ARD 污染初期土壤修复中，需持续观察土壤性质的变化。土壤酸化是影响重金属形态的一个重要因素，如表 4 所示，土壤中 Cu、Cd 和 Zn 均和土壤中酸化相关因素有相关关系，如土壤中总 Cu 和有效态 Cu 均和土壤中 pH、NAGPH、Fe 和 SO_4^{2-} 极显著相关($P < 0.01$)。

2.3 污染土壤理化性质

长期 ARD 污染土壤中，土壤的极端酸化，往往伴随有电导率、阳离子交换量、有机质和氮等理化性质变化^[20-22]。本研究表明，短期 ARD 污染，也造成土壤电导率、阳离子交换量、有效硅、有效磷等性质变化，但变化幅度不显著，这可能和污染时间较短有关(表 3)。此外，污染样地的总氮均低于对照土壤总氮量(2.296 g/kg)，而 NH_4^+ -N 均高于对照，其中污 2 样地的 NH_4^+ -N 与对照土壤的差异达显著水平($P < 0.05$)，和文献[22]结果相符。

如表 5 所示，土壤有效硅和 Cu、Zn 和 Cd 总量及有效态含量均极显著负相关($P < 0.01$)，这与 Gu 等^[23]报道的硅能显著降低 ARD 污染水稻土壤中有有效态重金属结果相符，因此，钢渣等含硅调理剂在 ARD 污染土壤修复中有较强应用潜力。据报道，土壤阳离子交换量和有机质与土壤重金属含量和形态往往有紧密

表 3 广西融水酸性矿石废水污染水稻土的基本理化性质、酸化指标及相关离子

Table 3 Basic properties, soil acidification properties and related ions in paddy soil samples polluted by ARD from Rongshui, Guangxi

采样点	统计值	污 1(n=5)	污 2(n=7)	污 3(n=11)	污 4(n=7)	CK(n=5)
阳离子交换量 (mmol/kg)	平均值	121 c	162 bc	121 a	144 ab	154 a
	最小值	60.6	53.9	40.4	47.1	80.8
	最大值	195	310	330	259	249
有机质(mg/kg)	平均值	43.1c	53.7 ab	45.1 bc	47.3 b	63.7 a
	最小值	30.5	46.6	18.6	37.2	55.1
	最大值	52.6	60.7	58.5	60.6	93.1
有效磷(mg/kg)	平均值	15.4 ab	19.0 a	23.2 a	20.3 b	16.7 ab
	最小值	5.54	10.7	5.54	6.40	13.7
	最大值	27.4	27.9	51.5	39.5	21.4
有效硅(mg/kg)	平均值	211 a	263 a	329 a	314 a	308 a
	最小值	144	218	76.8	135	250
	最大值	311	337	439	500	372
电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	平均值	907 a	596 c	190 b	202 b	73.7 b
	最小值	516	141	65.7	46.5	65.8
	最大值	1291	1033	482	359	87.4
总氮(mg/kg)	平均值	1.38 d	1.61 c	2.32 a	1.04 ab	2.30 b
	最小值	0.701	1.15	1.15	0.215	1.44
	最大值	1.72	1.87	5.38	2.51	3.95
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (g/kg)	平均值	7.59 d	10.5 abc	6.728 c	5.57 b	5.91 a
	最小值	3.00	5.25	2.62	3.13	4.50
	最大值	14.07	14.80	13.16	7.51	7.23
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (g/kg)	平均值	0.836 a	0.655 e	0.698 b	1.24 c	0.620 d
	最小值	0.477	0.367	0.202	0.220	0.257
	最大值	1.32	1.43	1.59	3.98	1.11
pH	平均值	3.50 c	3.90 bc	4.35 a	4.20 ab	5.20 a
	最小值	2.80	3.50	3.60	4.00	4.21
	最大值	4.60	4.60	4.80	4.60	5.80
NAG-pH	平均值	3.40 c	3.60 bc	3.80 b	4.10 ab	5.00 a
	最小值	3.00	3.80	3.20	3.70	4.80
	最大值	3.80	3.90	4.40	4.50	5.30
NAG(H_2SO_4 , kg/t)	平均值	12.4 a	11.3 ab	12.3 a	9.7 b	10.8 ab
	最小值	10.4	9.80	9.78	7.13	9.10
	最大值	14.5	13.7	13.8	12.7	12.5
ANC(H_2SO_4 , kg/t)	平均值	16.8 a	15.5a	17.8 a	17.1a	20.5 a
	最小值	10.7	8.33	10.7	7.53	16.7
	最大值	32.7	18.6	25.5	21.7	24.0
SO_4^{2-} (g/kg)	平均值	2.69 a	1.17 c	0.404 b	0.301 b	0.131 b
	最小值	0.805	0.238	0.122	0.122	0.122
	最大值	4.51	3.03	0.994	0.544	0.166
Fe(mg/kg)	平均值	82.8 a	10.1 b	4.8 b	1.6 b	4.7 b
	最小值	6.41	3.59	2.65	0.77	2.42
	最大值	181	33.2	7.59	2.65	8.29
Fe^{2+} (mg/kg)	平均值	61.1 a	8.26 b	2.67 b	0.698 b	3.78 b
	最小值	3.83	2.66	0.000	0.000	1.95
	最大值	122	26.9	6.18	2.65	7.82
Fe^{3+} (mg/kg)	平均值	21.7 a	1.88 b	2.12 b	0.883 b	0.940 b
	最小值	2.58	0.235	0.000	0.000	0.000
	最大值	58.7	6.34	4.93	2.11	1.65

表 4 广西融水酸性矿石废水污染水稻土的重金属含量和产酸性质的相关分析
Table 4 Correlation coefficients between acidification properties and heavy metal concentrations in soils

	pH	NAGpH	NAG	ANC	SO ₄ ²⁻	TFe	Fe ²⁺	Fe ³⁺
总 Pb	0.007	0.256	-0.051	0.084	-0.152	-0.014	-0.033	0.034
总 Zn	-0.010	0.117	0.037	-0.177	-0.070	-0.095	-0.084	-0.118
总 Cu	-0.748**	-0.587**	0.018	-0.035	0.716**	0.623**	0.625**	0.585**
总 Cd	-0.385*	-0.402*	0.176	-0.288	0.406*	0.090	0.121	0.007
有效态 Pb	0.125	0.175	-0.352*	-0.035	-0.117	-0.210	-0.224	-0.165
有效态 Zn	-0.421*	-0.542**	0.304	-0.336*	0.440**	0.164	0.210	0.038
有效态 Cu	-0.478**	-0.492**	0.158	-0.216	0.642**	0.492**	0.501**	0.445**
有效态 Cd	-0.300	-0.567**	0.195	-0.348*	0.728**	0.469**	0.535**	0.276

注：*、**分别表示在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 水平显著和极显著相关。

表 5 广西融水酸性矿石废水污染水稻土的重金属含量和土壤理化性质的相关分析
Table 5 Correlation coefficients between basic properties and heavy metal concentrations in soils

	总氮	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	有效磷	有效硅	阳离子交换量	电导率	有机质
总 Pb	0.087	0.172	-0.014	0.009	-0.420*	0.036	-0.177	0.347*
总 Zn	0.040	0.21	-0.153	0.019	-0.431**	0.358*	0.033	0.368*
总 Cu	-0.097	0.335*	-0.064	-0.113	-0.503**	0.138	0.785**	-0.045
总 Cd	-0.113	0.491**	-0.096	-0.06	-0.430**	0.363*	0.588**	0.071
有效态 Pb	0.071	-0.031	-0.112	0.048	0.092	0.098	-0.096	0.093
有效态 Zn	-0.164	.361*	-0.162	-0.109	-0.370*	0.296	0.610**	0.105
有效态 Cu	-0.215	0.202	-0.147	-0.021	-0.379*	0.233	0.667**	-0.143
有效态 Cd	-0.168	0.158	-0.062	-0.201	-0.383*	0.220	0.733**	-0.133

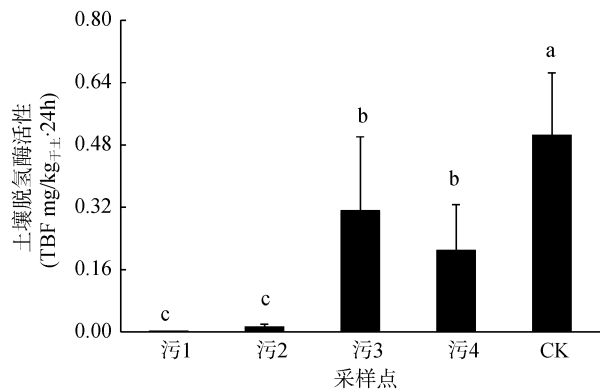
关系^[24-26]。本研究中,有机质仅和总 Pb 和总 Zn 显著相关,而阳离子交换量仅和总 Zn 和总 Cd 显著相关(表 5),这可能和土壤性质不同有关。此外,本研究中 Cu 和 Cd 的总量及 Zn、Cu 和 Cd 的有效态含量均和土壤中电导率极显著相关,这可能是由于 ARD 中 H⁺使土壤中金属离子活化溶出导致。

2.4 污染土壤脱氢酶活性

土壤酶活性反映土壤微生物系统健康情况,是衡量土壤质量的重要指标之一^[27-28]。重金属污染能显著抑制土壤中酶活性,其中脱氢酶对 ARD 污染土壤的响应最为显著^[29]。如图 1 所示,污 1 和污 2 土壤中脱氢酶活性仅为 TBF 0.002 和 0.013 mg/(kg_±24h),显著低于对照土壤($P<0.05$),表明 ARD 初期污染即可严重损害水稻田的微生物系统,对 ARD 早期污染土壤的治理评价也要考虑土壤酶功能和微生物生态系统的恢复。此外,本研究中脱氢酶活性与土壤中总 Cu、总 Cd、pH、NAG-pH 及电导率极显著相关,说明土壤酸化及重金属污染和脱氢酶活性降低很可能有直接关系(表 6)。

2.5 水稻中重金属富集

调查表明,水稻中 Pb、Cu 和 Cd 主要分布在根中,Zn 主要分布在茎中,而糙米中重金属含量极



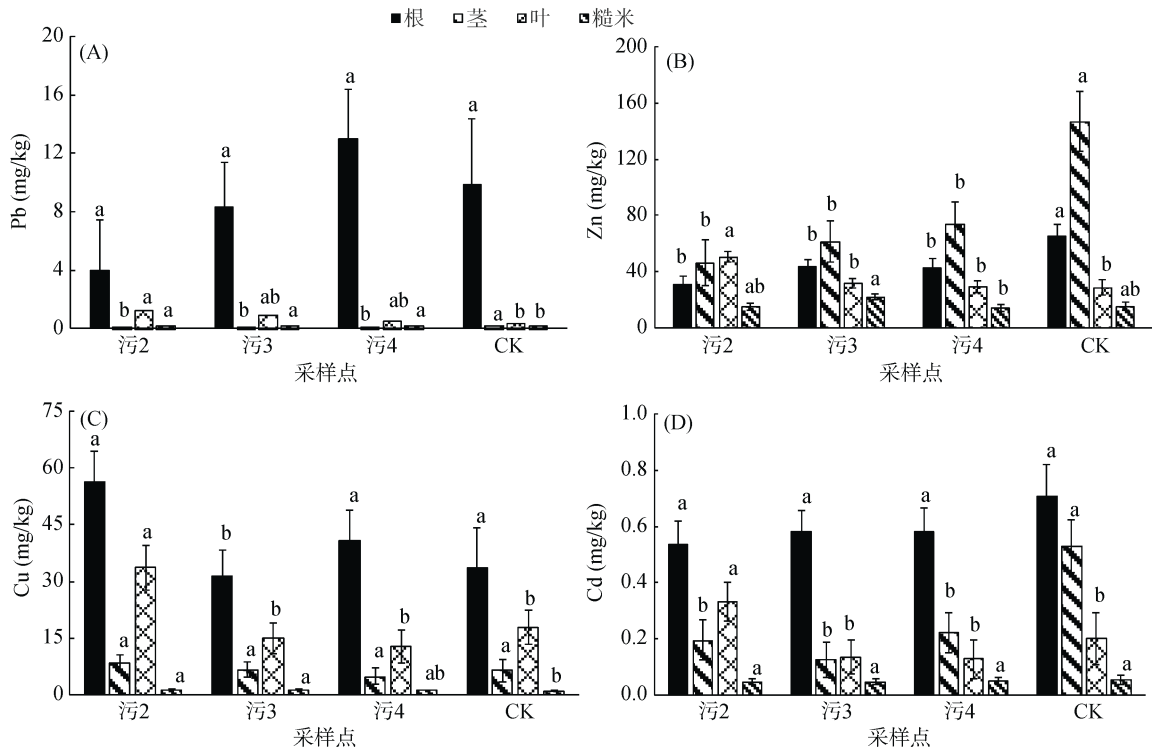
(图中误差线为 SE, 根据 LSD 检验, 不同小写字母表示样品间差异在 $P<0.05$ 水平显著)

图 1 广西融水酸性矿石废水污染水稻田土壤脱氢酶活性
Fig. 1 Activity of soil dehydrogenase in paddy soils polluted by ARD from Rongshui, Guangxi

低,其 Pb 和 Cd 含量均低于《食品安全国家标准》(GB2762-2012)中的限值(0.2 mg/kg)(图 2)。水稻根部对土壤中 Cu 和 Cd 的富集能力最强,根部对土壤的富集系数均超过 1 (表 7)。由于土壤中 Cd 含量少,所以根中 Cd 仍低于土壤二级标准,但是部分土壤中 Cu 超标,由于根部的富集作用,46% 的水稻根中 Cu 超过 50 mg/kg,对这部分水稻根的处置必须谨慎。

表 6 广西融水酸性矿石废水污染水稻土中脱氢酶活性相关影响因子分析
Table 6 Correlation coefficients between soil properties and dehydrogenase activities in soils

因子	相关系数	因子	相关系数	因子	相关系数	因子	相关系数
总 Pb	-0.019	有效态 Pb	-0.098	pH	0.488**	总氮	0.059
总 Zn	-0.072	有效态 Zn	-0.33	NAGPH	0.443**	NH ₄ ⁺ -N	-0.341*
总 Cu	-0.451**	有效态 Cu	-0.295	NAG	-0.106	NO ₃ ⁻ -N	-0.094
总 Cd	-0.345*	有效态 Cd	-0.289	ANC	0.125	有效磷	0.275
总 As	-0.188	有效态 As	0.584**	SO ₄ ²⁻	-0.32	有效硅	0.247
总 Hg	-0.312	有效态 Hg	-0.034	TFe	-0.21	阳离子	-0.067
Fe ³⁺	-0.188	有机质	0.130	Fe ²⁺	-0.214	电导率	-0.475**



(图中误差线为 SE, 根据 LSD 检验, 不同小写字母表示不同采样点同一部位样品间差异在 P<0.05 水平显著)

图 2 广西融水酸性矿石废水污染水稻田中水稻体内富集的 Pb、Zn、Cu 和 Cd

Fig. 2 Concentrations of Zn, Pb, Cu and Cd in rice grown in paddy soils polluted by ARD from Rongshui, Guangxi

表 7 广西融水酸性矿石废水污染水稻土中水稻根部对重金属的富集系数

Table 7 Bioaccumulation coefficients of rice root to heavy metal in paddy soils polluted by ARD from Rongshui, Guangxi

采样点	统计值	Pb	Zn	Cu	Cd
污 2	平均值	0.16 a	0.44 b	1.67 a	3.31 c
	最小值	0.09	0.25	1.17	1.36
	最大值	0.22	1.06	2.39	6.00
污 3	平均值	0.30 a	0.74 ab	1.43 a	5.65 b
	最小值	0.07	0.29	0.69	2.53
	最大值	0.65	1.11	2.31	9.00
污 4	平均值	0.43 a	0.63 ab	1.74 a	4.77 bc
	最小值	0.13	0.31	0.78	2.36
	最大值	1.42	1.22	2.70	7.14
CK	平均值	0.32 a	0.90 a	1.09 a	8.34 a
	最小值	0.18	0.62	0.70	4.50
	最大值	0.44	1.13	1.52	10.60

3 结论

1) 酸性矿石废水短期污染已造成水稻土壤明显酸化和 Cu 的富集, 其中污染严重的采样地已具有持续产酸能力, 其中 Cu 已超过国家二级标准。

2) 酸性矿石废水短期污染的水稻田中重金属迁移风险较小, 其 TCLP 有效态重金属和水稻中重金属均低于相关标准。

3) 酸性矿石废水短期污染显著降低土壤中脱氢酶活性, 其土壤脱氢酶活性和土壤中 Cu 和 pH 显著相关。

4) 酸性矿石废水短期污染对土壤理化性质有一定影响, 其中有效硅等和土壤重金属显著相关。

参考文献:

- [1] Alpers C, Blowes D. Environmental geochemistry of sulfide oxidation[M]. Columbus, American Chemical Society, 1994: 752
- [2] Navarro M C, Perez-Sirvent C, Martinez-Sanchez M J, et al. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2008, 96: 183–193
- [3] Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407: 1 551–1 561
- [4] 许超, 夏北成, 秦建桥, 等. 广东大宝山矿山下游地区稻田土壤的重金属污染状况的分析与评价[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 549–553
- [5] 付善明, 周永章, 赵宇, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 805–812
- [6] 许超, 夏北成, 冯涓. 酸性矿山废水污染对稻田土壤酶活性影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1 803–1 808
- [7] Lei M, Zhang Y, Khan S, et al. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 168: 215–222
- [8] 王斌, 张震. 天津近郊农田土壤重金属含量特征及潜在生态风险评价[J]. 中国环境监测, 2012, 28(3): 23–26
- [9] Sun Y F, Xie Z M, Li J, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28: 73–78
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 1999
- [11] Yang S X, Li J T, Yang B, et al. Effectiveness of amendments on re-acidification and heavy metal immobilization in an extremely acidic mine soil[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13: 1 876–1 883
- [12] 李永涛, 张池, 刘科学. 粤北大宝山高含硫多金属矿污染的水稻土壤污染元素的多元分析[J]. 华南农业大学学报, 2005, 26(2): 22–34
- [13] 张新英, 刘勇, 吴浩东, 等. 广西河池大环江板力村近岸农田重金属污染分析[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29: 80–83
- [14] 许超, 夏北成. TCLP 法评价酸性矿山废水污染稻田土壤重金属的生态风险[J]. 生态环境, 2008, 17(6): 2 264–2 266
- [15] Tsang D C W, Olds W E, Weber P A, et al. Soil stabilization using AMD sludge, compost and lignite: TCLP leachability and continuous acid leaching[J]. Chemosphere, 2013, 93: 2 839–2 847
- [16] Qian G R, Chen W, Lim T T, et al. In-situ stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 1 093–1 100
- [17] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 等. 重金属污染评价方法(TCLP)评价资江流域土壤重金属生态风险[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1 582–1 589
- [18] Liao B, Huang L, Ye Z H, et al. Cut-off net acid generation pH in predicting acid-forming potential in mine spoils[J]. Journal of Environmental Quality, 2007, 36: 887–891
- [19] Shu W S, Ye Z H, Lan C Y, et al. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility[J]. Environment International, 2001, 26: 389–394
- [20] Yang S X, Liao B, Li J T, et al. Acidification, heavy metal mobility and nutrient accumulation in the soil-plant system of a revegetated acid mine wasteland [J]. Chemosphere, 2010, 80(8): 852–859
- [21] 张春辉, 吴永贵, 付天岭, 等. 矿山废水污染对稻田土壤环境特征及不同形态氮含量的影响[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(1): 122–126
- [22] 俞映惊, 薛利红, 杨林章, 等. 生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 759–767
- [23] Gu H H, Qiu H, Zhan S S, et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. Chemosphere, 2011, 83(9): 1 234–1 240
- [24] Zeng F R, Ali S, Zhang H T. 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: 84–91
- [25] Li Y T, Becquer T, Dai J, et al. Ion activity and distribution of heavy metals in acid mine drainage polluted subtropical soils[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(4): 1 249–1 257
- [26] Wang Y P, Shi J Y, Wang H, et al. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 67: 75–81
- [27] Manzano R, Esteban E, Peñalosa J M, et al. Amendment application in a multi-contaminated mine soil: Effects on

- soil enzymatic activities and ecotoxicological characteristics[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 4 539–4 550
- [28] 高扬, 高小丽, 张东旗, 等. 连作对芥麦产量、土壤养分及酶活性的影响[J]. *土壤*, 2014, 46(6): 1 091–1 096
- [29] Li Y T, Rouland C, Benedetti M, et al. Microbial biomass, enzyme and mineralization activity in relation to soil organic C, N and P turnover influenced by acid metal stress[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41: 969–977

Response of Paddy Soil Polluted by Acid Rock Drainage for a Short Time

DENG Dongmei, QIU Yulong, WANG Yinxing, YI Min, SUN Yufei*

(College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi 545006, China)

Abstract: To provide bases for paddy soil restoration polluted suddenly by acid rock drainage(ARD), a field investigation were carried out in a paddy soil polluted by ARD for about 1 year in Rongshui, Guangxi. The soil characteristics including acidification, fertility parameters, activity of dehydrogenase and the accumulation of Cu, Cd, Pb and Zn in the ARD-soil-plant systems were monitored, and the relationships among these properties were explored to find the pollution characteristics. The results showed that pH of ARD was 2 – 3, while Cu and Cd in ARD were even reached 8.53 and 13 times of the standard V class of national water standard. There was different Cu accumulation in the polluted soils, and the pollution in site 1 was most seriously, as Cu (64.0 mg/kg) in the soils were all exceeded the II class of national soil standard (50 mg/kg). While, the heavy metals absorbed by rice were mostly accumulated in roots, and the metals in grains were lower than the National Food & Health Standard. Varying degrees of acidification and degradation of soil function were also found in polluted soils. For example, pH and the net acid generation (NAG) in site 1 was 3.5 and H₂SO₄ 11.27 kg/t respectively, while dehydrogenase in the soil was as low as TBF 0.002 mg/kg_{soil}·24h. The contents of total Cu and available Cu were both significantly correlated to pH, NAG-pH, Fe and SO₄²⁻ in the soils ($P < 0.01$). Moreover, the available Si and conductivity of the soils were both significantly correlated to Cu and Cd ($P < 0.01$). These results might provide bases for the remediation of similar soils.

Key words: Acid rock drainage; Paddy soil; Short-term pollution; Heavy metal