

邹紫今, 周航, 吴玉俊, 等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 45-52.

ZOU Zi-jin, ZHOU Hang, WU Yu-jun, et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 45-52.

羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响

邹紫今, 周航, 吴玉俊, 周歆, 朱维, 曾敏, 彭佩钦, 廖柏寒*

(中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:为研究组配改良剂羟基磷灰石+沸石(简称 HZ)对稻田土壤 Pb 和 Cd 生物有效性以及糙米中 Pb 和 Cd 累积的影响,在湖南两矿区附近污染稻田中施用不同添加量(0、0.45、0.9、1.8 kg·m⁻²)的组配改良剂 HZ,进行了水稻种植的田间试验。结果表明:与对照相比,当施用量为 1.8 kg·m⁻²时,土壤 A 中 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量分别降低 69.6%和 62.0%, TCLP 提取态含量分别降低 80.0%和 41.8%, MgCl₂ 提取态含量分别降低 87.4%和 19.4%;土壤 B 中 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量分别降低 73.8%和 82.7%, TCLP 提取态含量分别降低 65.8%和 65.1%, MgCl₂ 提取态含量分别降低 99.8%和 94.5%。施用 0.45~1.8 kg·m⁻²的 HZ 能使土壤 A 水稻糙米中 Pb 和 Cd 的含量分别降低 36.4%~48.5%和 4.9%~17.0%;土壤 B 水稻糙米中 Pb 和 Cd 的含量分别降低 5.0%~41.3%和 16.7%~20.2%。分析土壤 pH 和糙米中重金属含量与 3 种重金属提取态含量的关系得知,土壤 pH 增加是 HZ 降低土壤中 Pb 和 Cd 生物有效性的关键因素之一;比较得知,DTPA 提取方法更合适表达重金属生物有效性,可用于糙米重金属含量的风险评估。

关键词:重金属;组配改良剂;生物有效性;水稻;土壤

中图分类号:X503.231 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)01-0045-08 doi:10.11654/jaes.2016.01.006

Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils

ZOU Zi-jin, ZHOU Hang, WU Yu-jun, ZHOU Xin, ZHU Wei, ZENG Min, PENG Pei-qin, LIAO Bo-han*

(College of Environmental Sciences and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Hydroxyapatite and zeolite have been used to reduce bioavailability of heavy metals in soils. Here a plot experiment was designed to examine the effects of hydroxyapatite plus zeolite (HZ) on the bioavailability and brown rice bioaccumulation of Pb and Cd in two paddy soils near mining areas in southern Hunan, China. HZ was applied to the surface soil at rates of 0, 0.45, 0.9 kg·m⁻² and 1.8 kg·m⁻². Results indicated that: Compared with the control, applying 1.8 kg·m⁻² of HZ reduced soil extractable Pb by 69.6%, 80.0%, and 87.4% in Soil A, and 73.8%, 65.8%, and 99.8% in Soil B, respectively for DTPA, TCLP, and MgCl₂, while DTPA, TCLP, and MgCl₂-extractable Cd respectively decreased by 62.0%, 41.8%, and 19.4% in Soil A, and 82.7%, 65.1%, and 94.5% in Soil B. Adding HZ at 0.45~1.8 kg·m⁻² decreased Pb and Cd content in brown rice by 36.4%~48.5% and 4.9%~17.0% in Soil A and 5.0%~41.3% and 16.7%~20.2% in Soil B, respectively, as compared with the control. Correlation analysis showed that soil pH was one of key factors decreasing migration and bioavailability of Pb and Cd in soils after HZ applications. DTPA-extractable Pb and Cd were a better indicator of their bioavailability in soils.

Keywords: heavy metal; combined amendment; bioavailability; rice; soil

收稿日期:2015-07-03

基金项目:农业部公益性行业科研专项(201503104);国家自然科学基金项目(41201530);湖南省农业厅项目(湘农业联 2014-137-2);湖南省重点学科建设项目(2006180)

作者简介:邹紫今(1991—),女,湖南张家界人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染治理研究。E-mail:18874882145@163.com

*通信作者:廖柏寒 E-mail:liaobh1020@163.com

湖南省是中国的“鱼米之乡”,同时又是享誉世界的“有色金属之乡”,然而有色金属矿产的大规模开发对矿区周围耕地以及生态环境造成了严重的污染和破坏^[1-2]。重金属是土壤环境中重要的污染物,和其他类型的污染物相比,重金属污染的特殊性在于它不能被土壤微生物降解而从环境中彻底消除,并且污染土壤中重金属离子大多以非溶解态存在,当其在土壤中积累到一定程度时,就会对土壤-植物系统产生毒害和破坏作用^[3]。为保障农产品质量和人体健康,土壤重金属污染防治研究刻不容缓。

近几年来,学术界围绕添加化学物质降低农田土壤重金属有效性的方法开展了大量研究^[4],由于这种重金属污染的治理方法具有经济可行而且不破坏土壤结构的优势而被广泛应用^[5]。前期关于改良剂的筛选与组配实验发现,羟基磷灰石+沸石组配对于 Pb、Cd 污染的土壤具有较好的修复效果^[6]。因此,本研究以羟基磷灰石+沸石组配,研究其对湖南两个典型铅锌矿区附近污染土壤 Pb 和 Cd 的固定以及对水稻糙米吸收累积 Pb 和 Cd 的影响,以期为重金属铅镉复合污染稻田土壤的治理和粮食质量安全的保障提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

研究选用的 2 块实验稻田均为黄红壤,分别位于湘南铅锌矿区 A 附近(25°48.8'N, 113°06.0'E, 简称土壤 A)和铅锌矿区 B 附近(26°34.7'N, 112°35.6'E, 简称土壤 B)。土壤 A 的机械组成为粘土 37.8%, 壤土 44.7%, 砂土 17.5%; 土壤 B 的机械组成为粘土 19.7%, 壤土 46.1%, 砂土 34.2%。实验稻田土壤的基本性质见表 1。

土壤改良剂包括羟基磷灰石和沸石,其基本性质见表 2。羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, 过 100 目筛)由广西桂林红星生物科技有限公司提供,属碱性材料;沸石(斜发沸石,过 100 目筛)由湖南省宁乡县道林镇尚杰矿石粉厂提供,属粘土矿物。水稻品种选用杂交

表 2 改良剂基本性质

Table 2 Basic properties of amendments

改良材料	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	pH	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Zn/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
羟基磷灰石	61.77	8.21	1.18	—	10.46
沸石	9.29	10.61	3.19	—	135.1

稻 II 优 93,由湖南亚华种业有限公司提供。

1.2 试验方法

通过前期组配改良剂的筛选研究^[7],本试验选用羟基磷灰石和沸石按 1:2 的比例混合成组配改良剂(HZ),添加浓度设置为 0、0.45、0.9、1.8 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。在种植水稻前将组配改良剂均匀撒施于土壤表面,通过多次翻耕使其与耕作层土壤充分混合。每处理样方面积为 9 m^2 (3 m × 3 m),设置 3 次重复,共 12 个样方,随机区组排列。水稻的耕作管理措施与农民正常耕作生产保持一致。待水稻成熟后,收获两地区水稻植株,采集相应的土壤样品,用于相关指标测定。

1.3 样品分析测试方法

土样采回后自然风干,碾压后过 2 mm 和 0.149 mm 尼龙筛,保存待测。用酸度计(PHS-3C, 雷磁)测定土壤 pH 值^[8],固液比为 1:2.5。采用美国 Lindsay 研究的 DTPA(二乙三胺五乙酸)方法测定土壤中的 Pb、Cd 含量^[14],采用美国 EPA 的方法提取土壤中 Pb、Cd 的 TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)浸提态^[11-12],土壤重金属 Pb 和 Cd 交换态采用 MgCl_2 提取^[13]。水稻各部位(根、茎叶、谷壳、糙米)使用小型粉碎机粉碎,过 100 目尼龙筛,用塑料封口袋密封保存,用干灰化法(GB/T 5009—2003)消解分析其中重金属 Pb 和 Cd 含量^[10]。溶液样品中重金属用 ICP-AES(ICP 6300, Thermo)进行测定。所有样品分析过程中以国家标准物质土壤(GBW(E)-070009)和湖南大米 GBW 10045(GSB-23)进行质量控制。

1.4 数据统计分析方法

试验中的数据结果均为平均值±标准偏差,所有数据采用显著性 F 测验和 Duncan 多重比较法 ($P < 0.05$ 和 $P < 0.01$) 进行统计分析,应用 Excel 2010 和

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of tested soils

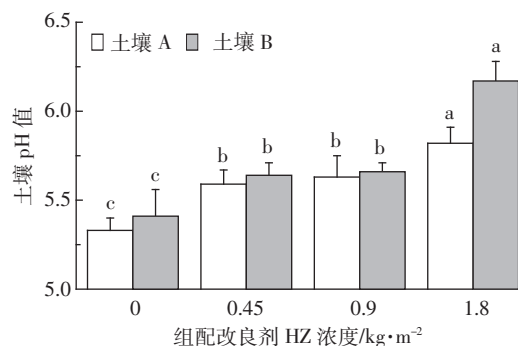
试验地点	pH	有机质 OM/%	阳离子 CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Zn/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	DTPA 提取态		TCLP 提取态		MgCl_2 提取态	
							Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
土壤 A	5.39	3.66	19.93	256.68	3.03	430.97	60.21	1.00	3.85	0.67	8.17	0.36
土壤 B	5.41	2.90	17.50	1054	19.30	918.58	329.42	10.64	76.11	6.33	105.73	7.34
国家二级标准	—	—	—	250	0.3	200						

SPSS 19.0 进行处理。

2 结果与分析

2.1 HZ 对稻田土壤 pH 值的影响

施用 HZ 对两地区土壤的 pH 值有明显的影响(图 1)。随着 HZ 添加量的增加,两地区土壤的 pH 值逐渐增加。与对照相比,施用 $0.45\sim 1.8\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的 HZ 使土壤 A 的 pH 值增加了 $0.26\sim 0.49$ 个单位,使土壤 B 的 pH 值增加了 $0.23\sim 0.76$ 个单位,且各处理与对照之间均存在显著差异($P<0.05$),但施用量 $0.45\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.9\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间并无差异。经相关分析表明, HZ 添加量与土壤 pH 存在极显著的正线性相关关系($R^2_{\text{pH 土壤 A}}=0.693, R^2_{\text{pH 土壤 B}}=0.701; n=12, R^2_{0.01}=0.501$)。由此可见,在稻田土壤中添加 HZ 显著提高了土壤的 pH 值,且两地区土壤表现的变化规律一致。



柱状图上不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同

图 1 组配改良剂 HZ 对稻田土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effects of combined amendment HZ on paddy soil pH

2.2 HZ 对稻田土壤 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量的影响

用螯合剂 DTPA 同时提取土壤中有效态 Pb 和 Cd 的方法是由美国 Lindsay 与 Nonvell 于 1965 年开始研究的,自 1978 年开始该方法得到学术界一致肯定,普遍认为 DTPA 提取方法的络合性很强,可以客观表现改良剂的固化能力,并将其广泛应用于中性或石灰性土壤中提取有效态 Pb 和 Cd^[14]。随着 HZ 施用量的增加,土壤 A 中 Pb 的 DTPA 提取态含量降低了 $38.2\%\sim 69.6\%$,Cd 的 DTPA 提取态含量降低了 $28.0\%\sim 62.0\%$;土壤 B 中 Pb 的 DTPA 提取态含量降低了 $54.0\%\sim 73.8\%$,Cd 的 DTPA 提取态含量降低了 $63.4\%\sim 82.7\%$ 。土壤 A 各处理 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量与对照相比都存在显著差异($P<0.05$),但 $0.9\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $1.8\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的施用量之间无明显差异;土壤 B

各处理 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量与对照相比都存在显著差异($P<0.05$),但 HZ 处理间都无明显差异(图 2)。由此可见, HZ 能显著降低土壤 A 中 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量,其降低效果随着 HZ 添加量的增加而增大;土壤 B 中施用量达到 $1.8\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 时降低效果最明显。

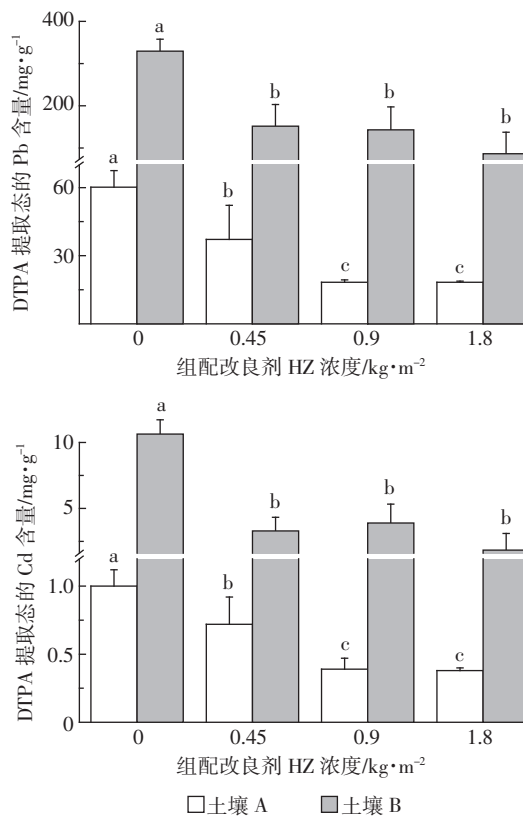


图 2 组配改良剂 HZ 对稻田土壤 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量的影响

Figure 2 Effects of combined amendment HZ on DTPA-extractable Pb and Cd in soils

2.3 HZ 对稻田土壤 Pb 和 Cd 的 TCLP 提取态含量的影响

美国 EPA 的 TCLP 方法是当前国际上最常用的一种生态风险评价方法,主要用于检测固体介质或废弃物中重金属元素的溶出性和迁移性^[11-12]。结果表明,组配改良剂 HZ 能逐渐降低不同地区土壤中 Pb 和 Cd 的 TCLP 提取态含量(图 3)。随着 HZ 施用量的增加,土壤 A 中 Pb 的 TCLP 提取态含量降低了 $57.7\%\sim 80.0\%$,Cd 的 TCLP 提取态含量降低了 $7.4\%\sim 41.8\%$;土壤 B 中 Pb 的 TCLP 提取态含量降低了 $8.8\%\sim 65.8\%$,Cd 的 TCLP 提取态含量降低了 $31.8\%\sim 65.1\%$ 。在土壤 A 中,各处理 Pb 的 TCLP 提取态含量

与对照之间均存在明显差异, Cd 的 TCLP 提取态含量在 HZ 施用量为 $1.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 时才与对照之间存在明显差异; 在土壤 B 中, 当 HZ 施用量大于 $0.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, Pb 和 Cd 的 TCLP 提取态含量均与对照之间存在明显差异 ($P < 0.05$)。由此可见, HZ 能显著降低两地区土壤中 Pb 和 Cd 的 TCLP 提取态含量, 且施用量越大, 降低幅度越大。

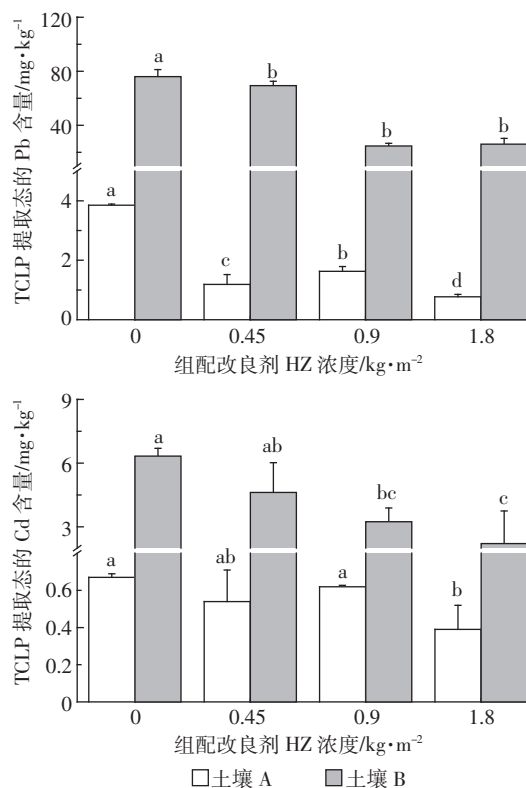


图 3 组配改良剂 HZ 对稻田土壤 Pb 和 Cd 的 TCLP 提取态含量的影响

Figure 3 Effects of combined amendment HZ on TCLP-extractable Pb and Cd in soils

2.4 HZ 对稻田土壤 Pb 和 Cd 的 MgCl_2 提取态含量的影响

土壤中重金属 MgCl_2 提取态是在土壤中易于移动并能被作物直接吸收利用的形态, 是用来评价土壤中重金属污染程度的指标之一^[17-18]。结果表明, 组配改良剂 HZ 能逐渐降低不同地区土壤中 Pb 和 Cd 的 MgCl_2 提取态含量(图 4)。随着 HZ 施用量的增加, 土壤 A 中 Pb 的 MgCl_2 提取态含量显著降低, Cd 的 MgCl_2 提取态含量无显著变化; 土壤 B 中 Pb 和 Cd 的 MgCl_2 提取态含量均有显著降低。0.45~ $1.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 HZ 施用量使土壤 A 中 Pb 的 MgCl_2 提取态含量最多降低了 87.4%, 使土壤 B 中 Pb 和 Cd 的 MgCl_2 提取态含量最多分别降低了 99.8%、94.5%。由此可见, 除土壤 A 中

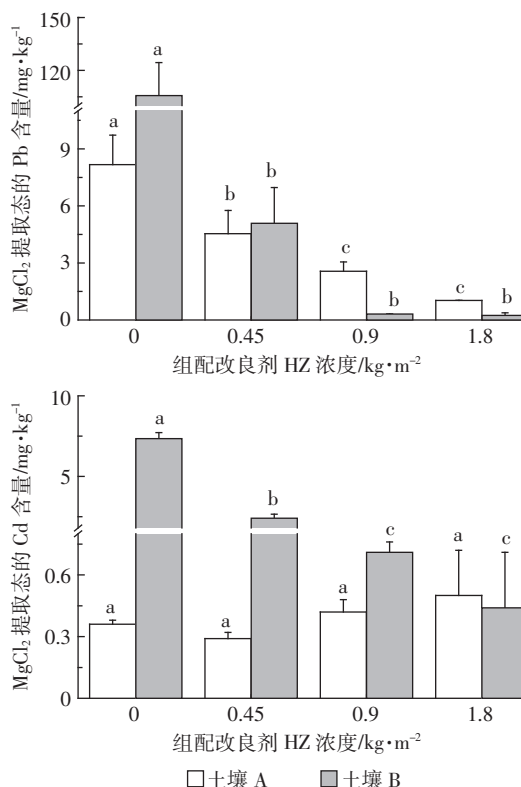


图 4 组配改良剂 HZ 对稻田土壤 Pb 和 Cd 的 MgCl_2 提取态含量的影响

Figure 4 Effects of combined amendment HZ on MgCl_2 -extractable Pb and Cd in soils

Cd 含量无明显降低外, HZ 均能降低两地土壤中 Pb 和 Cd 的 MgCl_2 提取态含量, 且降低效果随着组配改良剂添加量的增加而增大。

2.5 HZ 对水稻糙米中 Pb 和 Cd 含量的影响

在施用 HZ 的两种土壤中, 水稻 II 优 93 对重金属的积累是不相同的。图 5 表明, 随着 HZ 施用量的增加, 土壤 A 中水稻糙米 Pb 含量降低了 36.4%~48.5%, Cd 含量降低了 4.9%~17.0%; 土壤 B 中水稻糙米 Pb 含量降低了 5.0%~41.3%, Cd 含量降低了 16.7%~20.2%。施用 HZ 时, 土壤 A 中水稻糙米 Pb 含量与对照之间有明显差异, 当施用量大于 $0.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, II 优 93 糙米中 Pb 含量 ($0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 达到国家食品中污染物限量标准 ($0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 当 HZ 施用量大于 $0.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 土壤 B 中水稻糙米的 Pb 和 Cd 含量与对照有明显差异。

2.6 土壤 pH 与土壤重金属 3 种提取态含量之间的关系

在土壤中添加 HZ 使两种土壤的 pH 显著增加(图 6), 且土壤重金属的 3 种提取态含量变化明显。对于土壤 A: 土壤 pH 与 3 种提取态的 Pb 含量存在显著 ($P < 0.05$) 的负线性相关关系, R^2_{DTPA} 、 R^2_{TCLP} 和 $R^2_{\text{MgCl}_2}$ 分

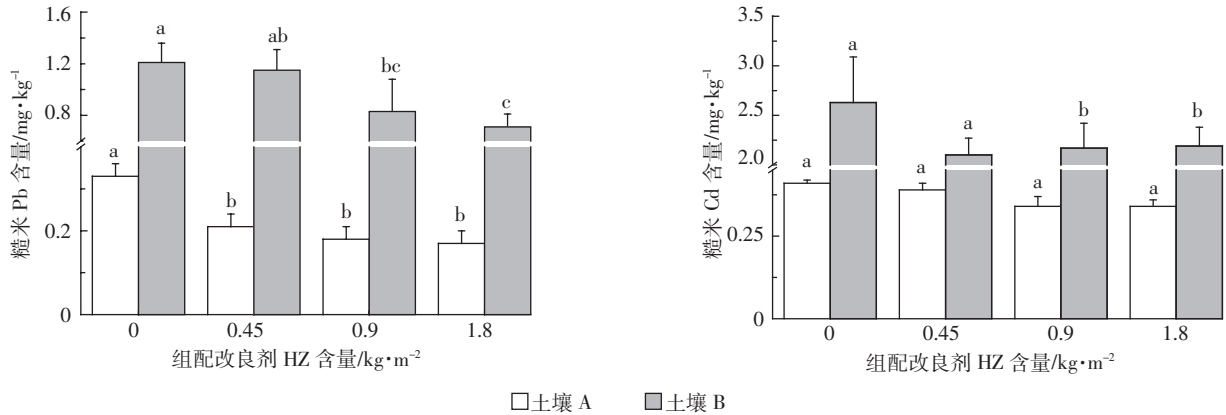


图 5 组配改良剂 HZ 对水稻糙米中 Pb 和 Cd 含量的影响

Figure 5 Effects of combined amendment HZ on Pb and Cd content in brown rice

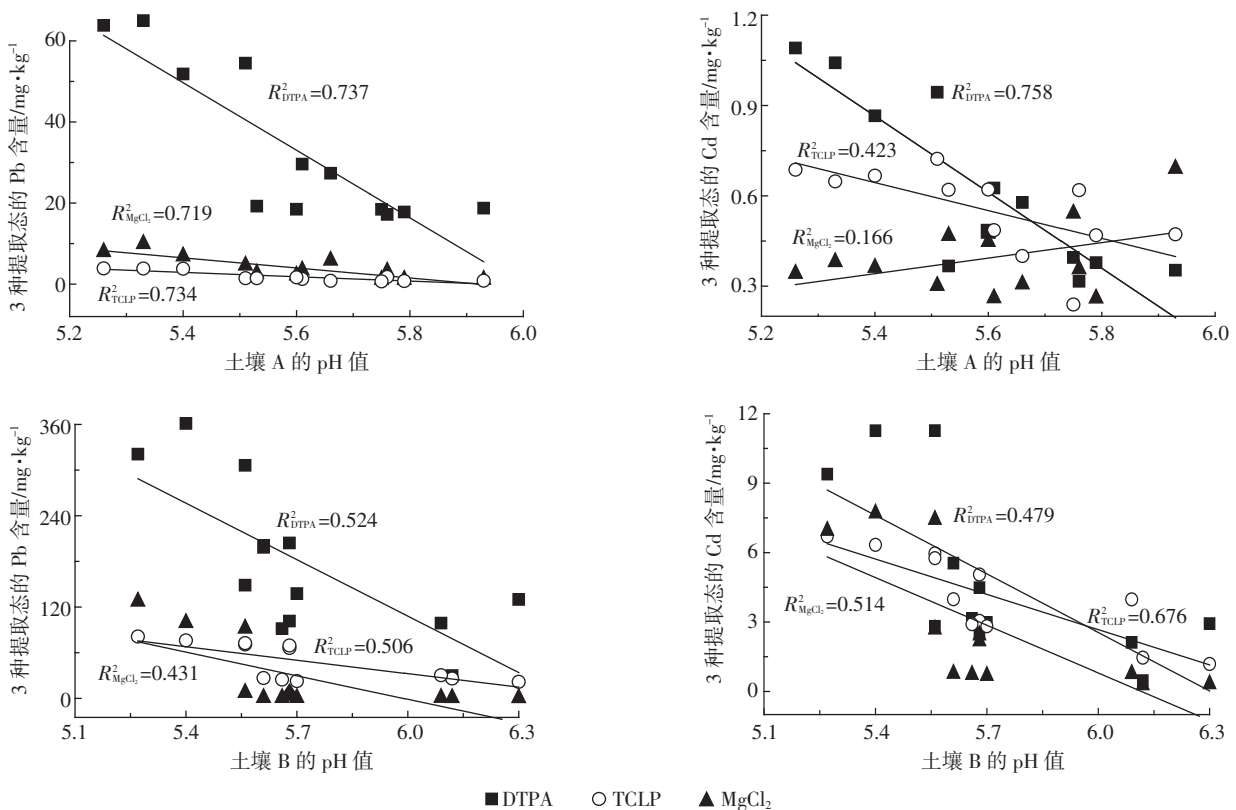


图 6 土壤 pH 与土壤重金属 3 种提取态含量之间的关系

Figure 6 Correlations between soil pH values and extractable Pb and Cd in soils

别为 0.737**、0.734** 和 0.719** ($n=12, R_{0.01}^2=0.501, R_{0.05}^2=0.332$); 土壤 pH 与 3 种提取态的 Cd 含量存在极显著或显著的负线性相关关系, R_{DTPA}^2 、 R_{TCLP}^2 和 $R_{MgCl_2}^2$ 分别为 0.758**、0.423*、0.166。对于土壤 B: 土壤 pH 与 3 种提取态的 Pb 含量均存在显著的负线性相关关系, R_{DTPA}^2 、 R_{TCLP}^2 和 $R_{MgCl_2}^2$ 分别为 0.524**、0.506** 和 0.431* ($n=12, R_{0.05}^2=0.332, R_{0.01}^2=0.501$); 土壤 pH 与 3 种提取态 Cd 含量的 R_{DTPA}^2 、 R_{TCLP}^2 和 $R_{MgCl_2}^2$ 分别为 0.479*、0.676** 和 0.514**。

由此可见, 土壤重金属 3 种提取态含量与两种土壤 pH 值之间存在极显著或显著的负线性相关关系, 其相关系数 DTPA 提取态 > TCLP 提取态 > MgCl₂ 提取态。

2.7 糙米中重金属含量与土壤重金属 3 种提取态含量的关系

在土壤中添加 HZ 使两地区水稻糙米中重金属含量显著降低(图 7), 对 3 种提取态的 Pb 和 Cd 含量都产生了显著的影响。对于土壤 A: 3 种提取态的 Pb 含量与糙米中 Pb 含量存在极显著的正线性相关

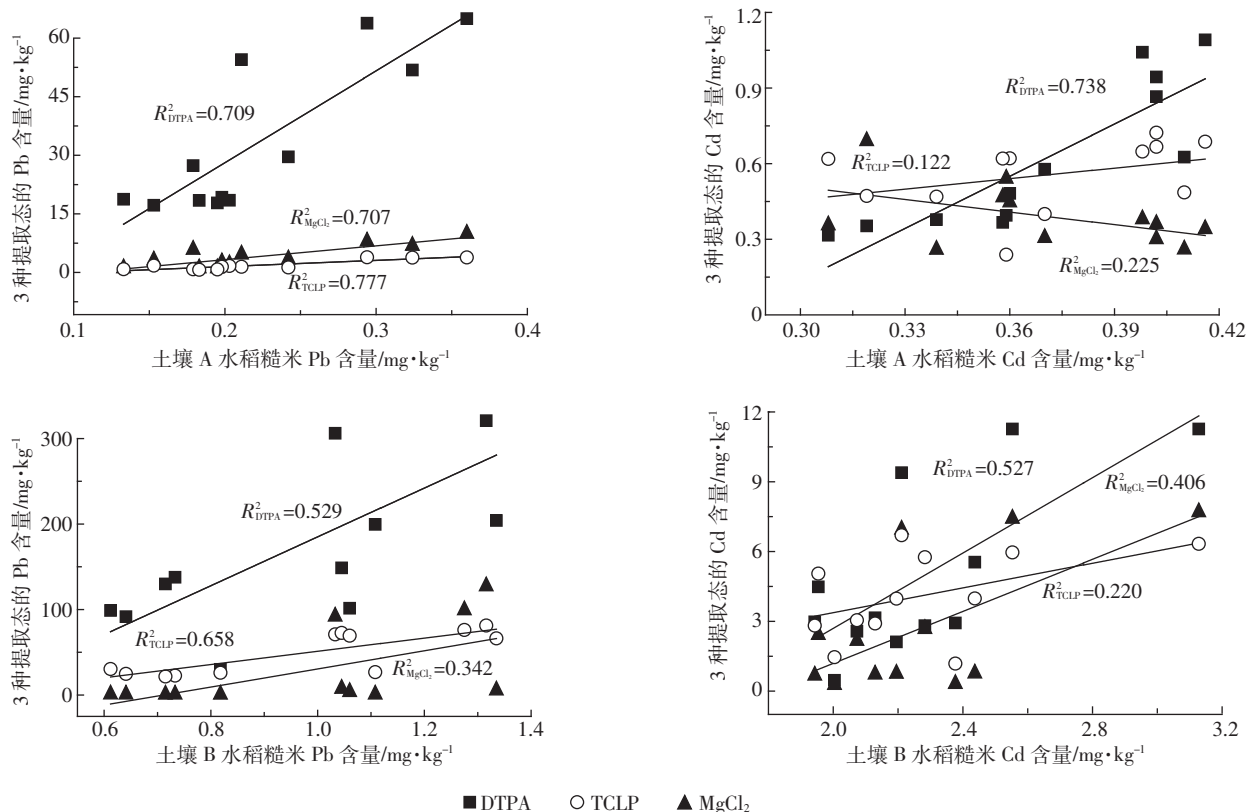


图7 糙米中重金属含量与土壤重金属3种提取态含量的关系

Figure 7 Correlations between Pb and Cd in brown rice and soil extractable Pb and Cd

系, R^2_{DTPA} 、 R^2_{TCLP} 和 $R^2_{MgCl_2}$ 分别为 0.709^{**} 、 0.777^{**} 和 0.707^{**} ($n=12$, $R^2_{0.01}=0.501$); DTPA 提取态的 Cd 含量与糙米中的 Cd 含量存在极显著的正线性相关关系, $R^2_{DTPA}=0.738^{**}$; 而 TCLP 提取态和 $MgCl_2$ 提取态的 Cd 含量均与糙米中的 Cd 含量不存在相关关系。对于土壤 B: 糙米中 Pb 含量与 3 种 Pb 提取态含量均存在极显著或显著的正线性相关关系, R^2_{DTPA} 、 R^2_{TCLP} 和 $R^2_{MgCl_2}$ 分别为 0.529^{**} 、 0.658^{**} 和 0.342^{*} ($n=12$, $R^2_{0.05}=0.332$, $R^2_{0.01}=0.501$), 糙米中 Cd 含量与 3 种 Cd 提取态含量的 R^2_{DTPA} 、 R^2_{TCLP} 和 $R^2_{MgCl_2}$ 分别为 0.527^{**} 、 0.220 和 0.406^{*} 。由此可见, 糙米中重金属含量与土壤重金属 3 种提取态含量基本呈正线性相关关系, 其相关系数 DTPA 提取态>TCLP 提取态> $MgCl_2$ 提取态。

3 讨论

本研究中羟基磷灰石(H)和沸石(Z)均为碱性物质, 加入土壤中显著增加了土壤 pH 值(图 1), 降低了土壤中重金属的迁移能力。研究表明^[15-16], 单一的改良剂, 如碳酸钙、海泡石、羟基磷灰石、沸石、膨润土、硅藻土等均能不同程度地降低土壤中重金属活性。陈炳瑞等^[6]向 Pb、Cd 含量分别为 3479 、 5.26 mg·kg⁻¹ 的稻

田土壤中施用沸石和羟基磷灰石发现, 施用 1.8 kg·m⁻² 的沸石, Pb 和 Cd 的交换态含量分别减少 48.7% 和 56.2% , 施用 1.8 kg·m⁻² 的羟基磷灰石, Pb 和 Cd 的交换态含量分别减少 41.0% 和 64.5% 。曾卉等^[7]比较组配改良剂和单一改良剂的固化效果发现, 沸石、硅藻土与石灰石的组配中, 效果最好的是硅藻土+石灰石(1:2)和沸石+石灰石(2:1), 分别使浸提液中 Pb 含量降低 54.3% 和 40.8% , 由此认为组配改良剂效果优于单一改良剂。已有的研究表明, 使用上述材料组配的改良剂固化土壤重金属的效果比单一材料改良剂效果更好, 与一些学者的研究结果相同^[21-22]。这可能是因为沸石具有孔道结构和离子交换性能, 对 Pb 和 Cd 等元素具有很强的吸附能力^[23-24]; 而羟基磷灰石等含磷材料能与土壤中的 Pb^{2+} 形成 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀, 从而降低 Pb^{2+} 的迁移能力^[28-29]。

施用不同量的组配改良剂(HZ)在一定程度上降低了土壤 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量、TCLP 提取态含量、 $MgCl_2$ 提取态含量(图 2、图 3 和图 4)。通过分析土壤 pH 与重金属 3 种提取态含量的关系发现(图 6), 土壤 pH 分别与 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态含量、TCLP 提取态含量、 $MgCl_2$ 提取态含量之间存在显

著或极显著的负线性相关关系($P<0.05$)。这说明,土壤 pH 的增加是组配改良剂 HZ 降低土壤中 Pb 和 Cd 生物有效性的主要因素之一。大量研究发现,随着土壤 pH 值的升高,带负电荷的土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力增加,土壤中 Fe、Mn 等离子与 OH⁻结合形成的羟基化合物为重金属离子提供了更多的吸附位点^[19-20]。

随着 HZ 施用量的增加,两地区糙米中 Pb 和 Cd 的含量呈现递减趋势(图 5),应该是在土壤中这两种元素生物有效性降低的情况下,糙米对其吸收随之降低。通过分析糙米与重金属 DTPA 提取态含量、TCLP 提取态含量、MgCl₂ 提取态含量的关系发现(图 7),糙米中 Pb 和 Cd 含量分别与土壤中 Pb 和 Cd 的 3 种提取态含量之间存在显著或极显著的正线性相关关系($P<0.05$),与王林等^[25]和王汉卫等^[26]的研究结果相一致。这说明,糙米中 Pb 和 Cd 的累积与土壤中 Pb 和 Cd 的提取态含量正相关,土壤重金属的 3 种提取态含量均能在一定程度上反映土壤中重金属的生物有效性。

徐亚平等^[28]研究表明,DTPA 提取的有效态 Pb 和 Cd 的含量与糙米中相对应的重金属含量线性相关是 7 种提取剂中最高的。这是因为 DTPA 通过螯合作用,将吸附在土壤颗粒及胶体表面的重金属离子解吸下来,然后再利用自身较强的螯合作用和 Pb、Cd 离子形成较强的螯合体,从土壤中分离出来^[30]。本实验结果中,不同类型的提取方法对土壤中 Pb 和 Cd 的生物有效性提取效率不同,且同一种提取方法对 Pb 和 Cd 的提取效率也不同,但无论是从显著性水平还是相关系数来看,Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态基本上都优于 TCLP 提取态和 MgCl₂ 提取态,故 DTPA 提取方法能够更好地反映 Pb 和 Cd 的生物有效性。

4 结论

(1)施用 HZ 能使两种供试土壤 pH 值有不同程度的升高,同时能使土壤 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取态、TCLP 提取态、MgCl₂ 提取态含量不同程度的降低。

(2)施用 0.45~1.8 kg·m⁻² 的 HZ 能使土壤 A 水稻糙米中 Pb 和 Cd 的含量分别降低 36.4%~48.5% 和 4.9%~17.0%,土壤 B 水稻糙米中 Pb 和 Cd 的含量分别降低 5.0%~41.3% 和 16.7%~20.2%。

(3)分析土壤 pH 和糙米中重金属含量与 3 种重金属提取态含量的关系得知,土壤 pH 增加是 HZ 降低土壤中 Pb 和 Cd 生物有效性的关键因素之一。

比较得知,DTPA 提取方法更适合表达土壤 Pb 和 Cd 的生物有效性,可用于糙米重金属含量的风险评估。

参考文献:

- [1] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination in soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 339(1/3): 153-166.
- [2] 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(1-4): 215-222.
- [3] 徐洁, 侯万国, 台培东, 等. 东北污灌区草甸棕壤吸附重金属铅的形态分布及解吸行为[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 210-214.
XU Jie, HOU Wan-guo, TAI Pei-dong, et al. Speciation distribution and desorption of lead adsorbed on meadow brown soil in northeastern sewage irrigation district of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(2): 210-214.
- [4] 招启柏, 朱卫星, 胡钟胜, 等. 改良剂对土壤重金属 (Cd、Pb) 的固定以及对烤烟生长影响[J]. 中国烟草学报, 2009, 15(4): 2-3.
ZHAO Qi-bai, ZHU Wei-xing, HU Zhong-sheng, et al. Cadmium and lead immobilization by applying amendments in polluted soils and their effects on tobacco growth [J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2009, 15(4): 2-3.
- [5] Chen H M, Zheng C R, Tu C, et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1/2): 229-234.
- [6] 陈炳瑞, 徐超, 吕高明, 等. 6 种固化剂对土壤 Pb Cd Cu Zn 的固化效果[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1335-1336.
CHEN Bing-rui, XU Chao, LÜ Gao-ming, et al. Effects of six kinds of curing agents on lead, cadmium, copper, zinc stabilization in the tested soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7): 1335-1336.
- [7] 曾卉, 徐超, 周航, 等. 几种固化剂组配修复重金属污染土壤[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1368-1374.
ZENG Hui, XU Chao, ZHOU Hang, et al. Effects of mixed curing agents on the remediation of soils with heavy metal pollution [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1368-1374.
- [8] 鲁如坤. 土壤农化分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
LU Ru-kun. Analysis methods of soil agriculture and chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2005.
BAO Shi-dan. Agricultural and chemical analysis of soil [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.
- [10] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
CHEN Huai-man. Environmental soil science [M]. 3rd edition. Beijing: Science Press, 2005.
- [11] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 152-156.
SUN Ye-fang, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Science*, 2005, 26(3): 152-156.
- [12] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1467-1473.

- SUN Yue-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The immobilization re-mediation of Cd contaminated soils in waste water irrigation region and its ecological effects[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(8): 1467-1473.
- [13] Zhou H, Zeng M, Zhou X, et al. Assessment of heavy metal contamination and bioaccumulation in soybean plants from mining and smelting areas of southern Hunan Province, China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2719-2727.
- [14] 潘安堡, 周鸣铮. DTPA 提取测定酸性土壤中有效 Zn Cu Mn 与 Fe 的适用性研究[J]. 土壤通报, 1987(2): 91-92.
PAN An-bao, ZHOU Ming-zheng. The applicability of the research about DTPA extraction of effective zinc in acidic soil Cu, Mn and Fe[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1987(2): 91-92.
- [15] 魏 樵, 杜立宇, 梁成华, 等. 秸秆炭和沸石对土壤吸附 Cd(II) 的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2): 255-256.
WEI Jiao, DU Li-yu, LIANG Cheng-hua, et al. Effects of straw biochar and zeolite on adsorption of Cd(II) by soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2): 255-256.
- [16] 郭荣荣, 黄 凡, 易晓媚, 等. 混合无机改良剂对酸性多重金属污染土壤的改良效应[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(4): 686-694.
GUO Rong-rong, HUANG Fan, YI Xiao-mei, et al. Remediation of multi-metals contaminated acidic soil by mixed inorganic amendments [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(4): 686-694.
- [17] 林文杰, 唐肖付, 周晚春, 等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 2065-2070.
LIN Wen-jie, XIAO Tang-fu, ZHOU Wan-chun, et al. Environmental concerns on geochemical mobility of lead, zinc and cadmium from zinc smelting areas; Western Guizhou, China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(7): 2065-2070.
- [18] Hseu Z Y. Extract ability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(5): 762-771.
- [19] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(7): 847-851.
ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(7): 847-851.
- [20] 周 航, 曾 敏, 刘 俊, 等. 施用石灰石对土壤铅、镉、锌交换态含量及在大豆中累积分布的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4): 123-126.
ZHOU Hang, ZENG Min, LIU Jun. et al. Influence of application CaCO_3 on content of Pb, Cd, Zn exchangeable in soil and the cumulative distribution of soybean plants [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(4): 123-126.
- [21] 刘维涛, 周启星. 不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1846-1853.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1846-1853.
- [22] Zhou H, Zeng M, Zhou X, et al. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 101: 226-232.
- [23] 王春峰, 李健生, 王连军, 等. 粉煤灰合成 NaA 型沸石对重金属离子的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2009, 29(1): 36-41.
WANG Chun-feng, LI Jian-sheng, WANG Lian-jun, et al. Adsorption kinetics of heavy metal ions on NaA zeolite synthesized from fly ash[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(1): 36-41.
- [24] 金兰淑, 佟亚欧, 林国林, 等. 4A 沸石对土壤铅浓度及形态的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(6): 177-180.
JIN Lan-shu, TONG Ya-ou, LIN Guo-lin, et al. Effect of 4 A-type zeolite on soil Pb concentration and form changes[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(6): 177-180.
- [25] 王 林, 徐应明, 梁学峰, 等. 广西刁江流域 Cd 和 Pb 复合污染稻田土壤的钝化修复[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 563-568.
WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Remediation of contaminated paddy soil by immobilization of pollutants in the Diaojiang catchment, Guangxi[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5): 563-568.
- [26] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.
WANG Han-wei, WANG Yu-jun, CHEN Jie-hua, et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(4): 431-436.
- [27] 徐亚平, 刘凤枝, 陈怀满, 等. 土壤中铅镉有效态提取剂的选择[J]. 监测分析, 2005(4): 46-48.
XU Ya-ping, LIU Feng-zhi, CHEN Huai-man, et al. Selection of lead and cadmium in soil[J]. *Monitoring*, 2005(4): 46-48.
- [28] Liu J, Ma X, Wang M, et al. Genotypic differences among rice cultivars in lead accumulation and translocation and the relation with grain Pb levels[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 90: 35-40.
- [29] 周 航, 周 歆, 曾 敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 437-444.
ZHOU Hang, ZHOU Xin, ZENG Min, et al. The effect of two combined amendments on bioavailability of heavy metal in soil and bioaccumulation in rice[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2): 437-444.
- [30] Finžgar N, Leštan D. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(5): 824-832.