刘鸣达,张婧婷,马 聪,等.施硅降低碱性土壤铅生物有效性的机制研究[J].农业环境科学学报,2019,38(3):555-562.

LIU Ming-da, ZHANG Jing-ting, MA Cong, et al. Preliminary study on the mechanism by which silicon application reduces lead bioavailability in alkaline soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 555–562.



开放科学(资源服务)标识码(OSID)

# 施硅降低碱性土壤铅生物有效性的机制研究

刘鸣达1,张婧婷1,马聪1,王耀晶1,2\*

(1.沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2.沈阳农业大学理学院, 沈阳 110866)

摘 要:为明确硅降低碱性土壤铅生物有效性的机制,在中和硅酸钠碱性和消除钠离子影响的基础上,采取吸附-解吸试验、红外分析和盆栽试验相结合的方式,研究了硅对碱性土壤液相、固相和固液界面铅行为以及水稻产量与稻米铅含量的影响。结果表明,加硅降低了碱性土壤吸附铅的容量和强度,增强了铅吸附-解吸过程中的滞后效应;应用红外光谱表征溶液中硅铅反应产物,发现Si-O弯曲振动吸收峰和Si-O-Si反对称伸缩振动特征峰均出现了红移,暗示硅酸或聚硅酸与铅发生了配位反应,生成了水溶性复合物;施硅使土壤酸可提取态和可还原态铅含量分别降低了11.18%、18.54%;可氧化态和残渣态铅分别提高了42.56%、7.84%;与对照相比,铅胁迫下水稻产量降低了64.5%(P<0.01),糙米铅含量明显升高(P<0.01),达到了0.31 mg·kg<sup>-1</sup>;与铅胁迫处理相比,施硅使水稻产量提高了152.3%(P<0.01),明显降低糙米铅的含量(P<0.01),并符合国家标准的安全要求。综上,在碱性土壤中,促进土壤液相、固相铅向无效态转化,抑制固相铅解吸是施硅降低铅生物有效性的土壤化学机制。

关键词:硅;铅;水稻;碱性土壤;生物有效性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)03-0555-08 doi:10.11654/jaes.2018-1414

# Preliminary study on the mechanism by which silicon application reduces lead bioavailability in alkaline soil

LIU Ming-da<sup>1</sup>, ZHANG Jing-ting<sup>1</sup>, MA Cong<sup>1</sup>, WANG Yao-jing<sup>1,2\*</sup>

(1.College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2.College of Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

**Abstract:** In order to clarify the mechanism of silicon reduces the bioavailability of lead in alkaline soils, by neutralizing the effects of sodium silicate alkalinity and eliminating sodium ions, the effects of silicon affected the behavior of lead, liquid, solid-liquid, and solid-liquid interfaces in alkaline soils, rice yields and lead content in rice were studied. Testing included adsorption-desorption testing, infrared analyses and pot experiments. The results showed that silicon addition reduced the capacity and strength of lead adsorption in alkaline soils, while enhancing the lag effect in lead adsorption-desorption processes. The reaction products of silicon-lead in solution were characterized by infrared spectroscopy, and it was found that both the bending vibration absorption peak of Si-O, and the anti-symmetric stretching vibration characteristic peak of Si-O-Si appeared to red shift, suggesting that the coordination reactions of either silicic acid or polysilicic acid with lead resulted in the formation of water-soluble complexes. Silicon addition reduced the contents of acid extractable and reducible lead by 11.18% and 18.54% respectively. Oxidizable lead and residual lead were observed to increase by 42.56% and 7.84% respectively, while compared with the control, rice yield decreased by 64.5% (*P*<0.01), and the lead content of brown rice increased significantly (*P*<0.01),

收稿日期:2018-11-09 录用日期:2019-01-29

作者简介:刘鸣达(1970—),男,内蒙古赤峰人,教授,研究方向为污染土壤修复与利用。E-mail:mdsausoil@163.com

\*通信作者:王耀晶 E-mail:wyjsau@163.com 基金项目:国家自然科学基金项目(41101290)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41101290)

reaching  $0.31~\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Compared with lead stress treatment, silicon addition increased rice yield by 152.3%(P<0.01), while the lead content in brown rice decreased significantly, to the extent that the content of lead in brown rice (P<0.01) met the safety requirements specified in the applicable national standard. In conclusion, the experiments showed that silicon addition promoted the transformation of soil liquid and solid lead to an ineffective state and inhibited desorption of solid lead, thus demonstrating the chemical mechanism which reduced the bioavailability of lead in alkaline soils.

Keywords: silicon; lead; rice; alkaline soil; bioavailability

关于硅缓解重金属元素对作物的胁迫作用已得到各国学者的广泛认同。多数研究集中在其生物学机制方面[1-3]。对此,Liang等[4]做过较为详细的综述,主要归结为激活植物抗氧化系统、抑制重金属元素向植物地上部运转、与重金属在植物根部外层细胞壁发生共沉淀、促进重金属离子的细胞内区室化等作用。

从土壤化学角度探讨硅缓解植物重金属胁迫机制的研究并不多,且多集中在硅与镉的关系方面。普遍认为,硅提高了土壤的pH值,使硅酸根等与重金属形成硅酸盐沉淀,从而抑制其活性[5-7]。但陈怀满[8]认为活性硅本身可能是抑制镉吸收的一个重要因素。也有学者认为施硅酸钙等增加了土壤中硅酸根的浓度,促进了硅酸镉沉淀生成,降低了植物体内镉的含量[9-10]。陈晓婷等[11]则认为,施硅抑制小白菜吸收镉的主要机制是促进土壤吸附镉而降低其有效性。

有关土壤-植物系统中硅与铅关系的研究不多 且结论尚存在一定的矛盾。何电源四采集湖南省内 有代表性的8种土壤进行水稻盆栽试验,设置施无定 形二氧化硅和不施硅的2种处理,发现一般施硅都可 降低糙米的铅含量;赵明柳等四研究证明,施用硅酸 钠可降低铅从根到茎(分蘖期)、从茎和叶到糙米(成 熟期)的转移;Li等[14]研究发现硅可以将铅固定于土 壤中、抑制根向枝叶的转运及抑制抗氧化酶的活性进 而提高香蕉幼苗对铅毒性的耐受性。但王凯荣等[15] 的研究结果显示施硅对土壤铅有效性影响不显著,也 不能抑制水稻对铅的吸收。值得注意的是,上述试验 中多加入了高炉渣、硅酸钠等含硅碱性物质,同时还 引入了相应的伴随离子;而钙、镁、钾、钠等元素均能 抑制植物对重金属的吸收转运凹或影响重金属的土 壤化学行为。因此,未消除pH和伴随离子影响的试 验结果未必能反映硅对铅的真正作用。显然,硅对土 壤中铅生物有效性的影响机制尚不清楚。

我们前期在消除pH和伴随离子影响的基础上研究了硅对土壤吸附铅的影响,结果表明:加硅促进酸性土壤对铅的吸附,抑制碱性土壤对铅的吸附<sup>[17]</sup>。初

步的推测是:在碱性土壤中,硅和铅形成了不能被水稻吸收的水溶性复合物。但这一推测尚未被生物试验证实。以上研究尚不能明确硅降低碱性土壤铅生物有效性的机制。

为此,本研究拟通过室内模拟试验和生物试验, 在消除pH和伴随离子影响的基础上,开展硅对碱性 土壤铅化学行为影响及硅抑制水稻吸收铅效应的研 究,从土壤化学角度探讨施硅降低碱性土壤铅生物有 效性的机制。

# 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

供试土壤采自辽宁省沈阳市康平县,为种稻多年的水田土壤,采样深度为 0~20~cm。土壤 pH 8.15,有机质  $59.47~g\cdot kg^{-1}$ ,碱解氮  $181.73~mg\cdot kg^{-1}$ ,速效磷  $38.94~mg\cdot kg^{-1}$ ,速效钾  $310.36~mg\cdot kg^{-1}$ ,有效硅( $SiO_2$ )  $300.68~mg\cdot kg^{-1}$ ,全铅  $23.01~mg\cdot kg^{-1}$ 。试验用尿素含 N 46%,过磷酸钙含  $P_2O_5$  12%,氯化钾含  $K_2O$  60%;硝酸铅、硝酸钠和硅酸钠均为分析纯试剂。供试水稻(Oryza~sativa~L.)品种为沈农 265。

#### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 盆栽试验

水稻盆栽试验在沈阳农业大学土地与环境学院盆栽试验场进行。试验设3个处理,即无硅无铅的对照处理(CK)、单加铅处理(以Pb计,加铅量为1000 mg·kg<sup>-1</sup>土,用Pb表示)、加硅加铅处理(以SiO<sub>2</sub>计,加硅量为120 mg·kg<sup>-1</sup>土,加铅量为1000 mg·kg<sup>-1</sup>土,用Pb+Si表示)。

选用体积为15.0 L的塑料桶,首先放入1 kg干净的鹅卵石;然后装入10.00 kg风干的土壤;接着将硝酸铅溶液施入盆栽土壤中,陈化一周后施入硅酸钠溶液,用硝酸中和硅酸钠的碱性,处理间硝酸根和钠离子的差异用硝酸钠补齐。各处理设4次重复,均施入氮(0.15 g·kg<sup>-1</sup>)、磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,0.10 g·kg<sup>-1</sup>)、钾(K<sub>2</sub>O,0.15 g·kg<sup>-1</sup>)。其中磷肥、钾肥和70%的氮肥作为底肥施人,

采取与盆栽土壤混匀的方式施入,平衡一周后,种植 水稻,每盆一穴,每穴两株,追施的氮肥以水溶液的形 式施入。整个生育期定量浇灌蒸馏水,按常规管理。 水稻成熟后采集植物和土壤样品,风干脱粒测产后测 定糙米铅含量及土壤中不同形态铅含量。

# 1.2.2 吸附试验

称取1.25 g(烘干质量)过1 mm 筛的供试土壤若 干份于已知重量的50 mL离心管中,分别加入以0.01  $mol \cdot L^{-1}$  硝酸钠为电解质的不同浓度(0、150、300、 450、600、750、900 mg·L<sup>-1</sup>,以Pb计)的硝酸铅溶液和 不同浓度(0、120 mg·L<sup>-1</sup>,以SiO<sub>2</sub>计)的硅酸钠溶液(用 硝酸中和其碱性)共25 mL。各处理间钠离子和硝酸 根的差异用硝酸钠补齐。试验共设14个处理,每个 处理3次重复。各处理密闭后在25℃下振荡2h(振 速为 200 r·min<sup>-1</sup>),恒温培养 24 h后,离心 5 min(4000 r·min-1),用原子吸收分光光度法测定上清液铅浓度 (C<sub>1</sub>),根据吸附平衡前后溶液中铅含量之差计算出吸 附量。计算公式如下:

#### $X=(C_0-C_1)\times V/m$

式中:X为土壤对铅的吸附量, $mg \cdot kg^{-1}$ ; $C_0$ 为铅的初始 浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ;  $C_1$ 为铅的吸附平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ; V为吸 附反应溶液的体积,mL;m为土壤质量,g。

#### 1.2.3 解吸试验

在1.2.2试验结束后,称量离心管及样品质量,然 后向离心管中加入0.01 mol·L<sup>-1</sup>硝酸钠溶液(补足到 原始溶液质量),然后按照1.2.2中条件重复振荡、培 养、离心步骤,取上清液,测定平衡溶液中铅浓度  $(C_2)$ , 计算其中的铅含量, 公式如下:

#### $X_d = (C_2 \times V_d - C_1 \times V_r)/m$

式中: $X_d$ 为铅的解吸量, $mg \cdot kg^{-1}$ ; $C_1$ 为铅的吸附平衡 浓度,mg·L<sup>-1</sup>;V<sub>a</sub>为解吸反应溶液的体积,mL;V<sub>a</sub>为残 留液的体积,mL;m为称取的土壤质量,g。根据吸附 量和解吸量差值计算铅的剩余吸附量。

#### 1.2.4 土壤溶液中硅铅复合物筛分

称取5.00 g(烘干质量)过1 mm 筛的供试土壤于 150 mL离心管中,分别加入以 0.01 mg·L⁻¹硝酸钠为 支持电解质的120 mg·L-1的硅酸钠溶液(以SiO2计) 和 1500 mg·L<sup>-1</sup>的硝酸铅溶液(以 Pb 计)共 100 mL,振 荡2h,培养24h,离心5 min后过滤获得平衡液。

取吸附平衡液,低温真空旋转浓缩后,进行冷冻 干燥,得到粉末,加5 mL去离子水溶解,吸取1 mL浓 缩后的液体添加到填充Sephadex G-10树脂的分子筛 柱中,在确定最佳洗脱条件的基础上,以去离子水洗 脱,每组分3 mL,获得100个不同组分;分别测定不同 组分中硅、铅的含量。

#### 1.2.5 土壤溶液中硅铅复合物的红外光谱测定

试验共设3个处理,分别为1000 mg·L-1的硝酸铅 溶液(以Pb计,用Pb表示),120 mg·L-1硅酸钠溶液 (以SiO<sub>2</sub>计,用Si表示),1000 mg·L<sup>-1</sup>的硝酸铅溶液和 120 mg·L<sup>-1</sup>的硅酸钠溶液的混合液(以Pb和SiO<sub>2</sub>计, 用Pb+Si表示),混合前用硝酸中和硅酸钠的碱性,各 处理间钠离子和硝酸根的差异用硝酸钠补齐。各处 理均在常温下 200 r·min<sup>-1</sup>振荡 48 h, 恒温培养 48 h, 接着冷冻干燥,最后利用傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum GX,美国)测量样品的红外光谱。

#### 1.3 测定方法

# 1.3.1 土壤基本理化性质

土壤理化性质测定参照鲍士旦的方法[18]。土壤 pH值:土水比为1:2.5,酸度计法;土壤有机质:重铬 酸钾-外加热法:土壤碱解氮:碱解扩散法:土壤速效 磷:碳酸氢钠提取-钼锑抗比色法;土壤速效钾:醋酸 铵提取-火焰光度法;土壤有效硅:醋酸-醋酸钠缓冲 液提取-硅钼蓝比色法。

#### 1.3.2 植株中全铅含量测定

取 1.000 g 植物样品于三角瓶中,加入 9:1 的硝 酸-高氯酸 10 mL 静置过夜。放在通风橱内缓慢加 热,待大量棕色气体逸出时,适当提高炉温,直至液体 清亮,瓶内有高氯酸白色烟雾出现后,取下冷却后转 移定容,采用石墨炉原子吸收分光光度计(Spectr AA220,美国)测定铅含量。

#### 1.3.3 土壤中不同形态铅的测定

土壤全铅采用王水高氯酸消煮,土壤不同形态 铅应用改进的BCR 连续提取法[19],均采用石墨炉原 子吸收分光光度计(同上)测定。

#### 1.4 数据分析

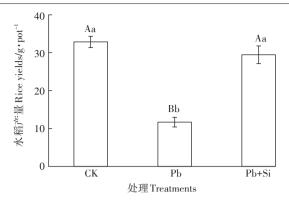
试验数据采用 SPSS 20.0 和 Excel 2003 软件进行 统计分析,用Origin 2016绘图。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 铅胁迫下硅对水稻产量及铅含量的影响

#### 2.1.1 铅胁迫下硅对水稻产量的影响

水稻收获后,测定各处理产量,所得结果如图1 所示。可以看出,施硅处理水稻产量显著高于单加铅 处理(P<0.05)而略低于对照处理;但施硅处理与对照 处理间的差异未达到统计学上的显著水平。说明施 硅可以缓解铅对水稻的毒害作用,减轻铅胁迫导致水



大写字母表示在 0.01 水平差异显著, 小写字母表示在 0.05 水平 差异显著。下同

Upper case letters indicate significant difference at 0.01, lower case letters indicate significant difference at 0.05. The same below

#### 图1 铅胁迫下硅对水稻产量影响

Figure 1 Effect of Si application on rice yield under lead stress

稻减产的影响程度。

#### 2.1.2 铅胁迫下硅对水稻糙米铅含量的影响

测定了不同处理糙米中铅的含量,结果如图2所示。可以看出,与对照处理相比,单加铅处理的糙米铅含量明显升高(P<0.01),施硅则能显著地降低糙米铅含量(P<0.01);尽管施硅处理糙米铅含量仍显著高于对照(P<0.05),但其含量已低于国家规定的糙米中

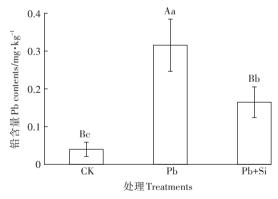


图 2 铅胁迫下硅对水稻糙米中铅含量的影响

Figure 2 Effect of Si application on Pb content in rice

Pb含量的限量标准 0.20 mg·kg<sup>-1</sup>(GB 2762—2017)<sup>[20]</sup>。 说明土壤遭受铅污染条件下,施用适量的硅可以实现 水稻安全生产。

#### 2.2 硅对碱性土壤铅化学行为的影响

# 2.2.1 硅对碱性土壤铅吸附-解吸特征的影响

图 3 为不同硅水平下土壤对铅的吸附-解吸等温线。由图可知,无论加硅与否,铅的吸附量均随平衡浓度增大而增大,吸附量增幅随吸附平衡浓度增大有变缓的趋势;加硅则抑制了碱性土壤对铅的吸附解吸。

采用Langmuir、Freundlich、Temkin模型对试验获得的数据进行拟合,3种方程都能很好地描述不同硅水平下土壤吸附-解吸铅的特征(表1),综合考虑吸附和解吸方程相关系数的显著水平以及硅酸的聚合特性,采用Freundlich模型探讨硅对碱性土壤铅吸附-解吸的影响。

表 2 为硅对土壤铅吸附-解吸 Freundlich 方程常数和滞后系数的影响。其中 $n_a$ 和 $k_a$ 为吸附方程常数; $n_a$ 和 $k_a$ 为解吸方程常数。k与吸附容量有关,其值越

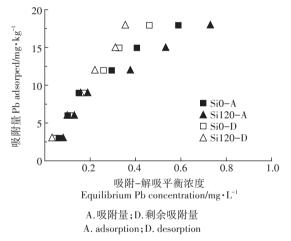


图 3 硅对土壤铅的吸附-解吸特征的影响

Figure 3 Isotherms of Pb adsorption and desorption in soils at different Si levels

# 表1 不同硅水平下土壤对铅的等温解吸吸附直线型方程

Table 1 The Pb isothermal adsorption equation by soils at different Si level

	硅浓度 Concentration of Si (SiO <sub>2</sub> ,mg·L <sup>-1</sup> )	Langmuir方程Langmuir equation C/X=1/KXm+C/Xm	Freundlich 方程 Freundlich equation $\lg X = \lg K + n \lg C$	Temkin方程Temkin equation X=K+KlnC
吸附	0	y=3E-05x+2E-05, r=0.940**	y=0.743 7x+4.470 0,r=0.973**	y=6 425.1x+20 767,r=0.995**
	120	y=3E-05x+2E-05, r=0.918**	y=0.751 6x+4.394 1, r=0.970**	y=6 498.6x+19 267, r=0.994**
解吸	0	y=2E-05x+1E-05, r=0.976**	y=0.780 6 $x$ +4.535 5, $r$ =0.999**	y=6 413.2x+21 499,r=0.972**
	120	y=3E-05x+1E-05, r=0.887*	y=0.734 1x+4.553 1,r=0.996**	<i>y</i> =5 872.2 <i>x</i> +21 536, <i>r</i> =0.945**

注:\*\*表示在 0.01 水平差异显著,\*表示在 0.05 水平差异显著。

Note: \*\* indicate significant difference at 0.01, \* indicate significant difference at 0.05.

#### 表2 硅对土壤铅吸附-解吸 Freundlich 方程常数和滞后系数的影响

Table 2 Parameters of Freundlich equation and hysteretic coefficients of soils at different Si levels

硅浓度 Concentration of Si/	吸附方程常数 Adsorption equation constants		解吸方程常数 Desorption equation constants		滞后系数 Hysteretic coefficient
$SiO_2$ , $mg \cdot L^{-1}$		$n_{\mathrm{a}}$	$ k_{ m d}$	$n_{ m d}$	$\Delta k + \Delta n$
0	29 512.09	0.743 7	34 316.26	0.780 6	34 316.30
120	24 779.93	0.751 6	35 735.51	0.734 1	35 735.49

大则吸附容量越大;n表征吸附强度,其值越大则土壤对离子的吸附能力越弱。加硅后 $k_a$ 值变小、 $n_a$ 值变大,说明铅的吸附容量和吸附强度降低。 $\Delta k = k_d - k_a$ 和  $\Delta n = n_d - n_a$ 可反映土壤对铅吸附-解吸反应的可逆性程度,将 $\Delta k + \Delta n$ 称为滞后系数。滞后系数越大,吸附解吸的可逆性越小<sup>[21]</sup>。加硅后滞后系数变大,说明铅的解吸受到抑制。

#### 2.2.2 硅铅复合物筛分与红外特征

为探讨土壤溶液中硅、铅的相互作用关系,了解硅对土壤液相中铅形态的影响,将获得的吸附平衡液低温浓缩,然后将浓缩液加入填充有 Sephadex G-10 树脂的分子筛层析分离柱中,用 pH 7.0 的去离子水洗脱进行层析分离,共收集 100个组分。测定各组分铅和硅的浓度,绘制如图 4 所示。

可以看出,在第10~20 min之间的组分同一位置都出现铅和硅的洗脱峰,说明吸附平衡液中存在着铅和硅浓度同时升高的组分,推测可能是硅酸和铅以一定的方式结合且具有水溶性的特点。为此利用IR研究溶液中复合物官能团的变化特征,进一步探讨碱性条件下,硅与铅形成水溶性配合物的可能。

图 5 是纯溶液硅-铅反应傅里叶红外光谱图。图中从上至下分别为 Pb 处理、Si 处理和 Pb+Si 处理的红外光谱图。其中 460 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为 Si-O 弯曲振动吸收峰<sup>[22]</sup>,1100~1000 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为 Si-O-Si 反

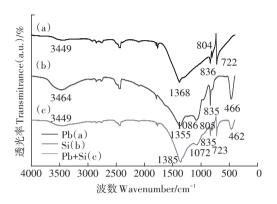


图 5 硅-铅反应产物傅里叶红外光谱图

Figure 5 FTIR spectra of Si-Pb reaction product

对称伸缩振动特征峰。

对比Si处理与Pb+Si处理发现,位于466 cm<sup>-1</sup>处的Si-O的弯曲振动特征吸收峰向低波数偏移至462 cm<sup>-1</sup>,位于1086 cm<sup>-1</sup>处的Si-O-Si的反对称伸缩振动特征峰向低波数方向偏移至1072 cm<sup>-1</sup>;说明铅的加入影响到Si-O和Si-O-Si特征峰的振动频率,暗示硅酸或聚硅酸与铅可能发生配位反应,形成可溶性复合物。

#### 2.2.3 施硅对碱性土壤固相铅形态的影响

收获水稻后,采取各处理土壤样品,风干处理后应用改进的BCR连续提取法测定了土壤中不同形态铅的含量。结果如图6所示。

由图可知,施硅后土壤酸可提取态铅、可还原态

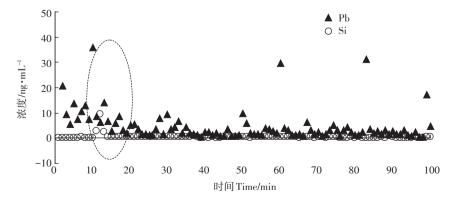


图 4 吸附平衡液中硅和铅的Sephadex G-10分子筛柱层析图谱

Figure 4 The tomographic map of Si and Pb Sephadex G-10 molecular sieve column in the adsorption equilibrium liquid

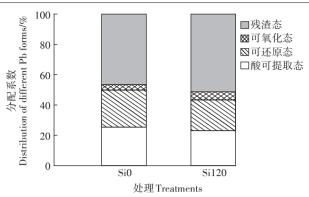


图 6 硅对土壤固相不同形态铅含量的影响

Figure 6 Effect of Si application on the distribution of Pb in soil

铅含量分别比单加铅处理降低了11.18%、18.54%,其中酸可提取态铅含量的差异达到了统计学上的5%显著水平;土壤可氧化态铅、残渣态铅分别比单加铅处理升高了42.56%、7.84%,其中可氧化态铅含量达到了统计学上的5%显著水平。这说明施硅有利于土壤中的铅向无效态转化。

# 3 讨论

硅缓解植物重金属胁迫的机制包括生物学和土壤化学两个方面。从生物学角度来看,通常植物对重金属的吸收和分配有明显的基因型差异[23]。但对于同一品种而言,采取一定的改良措施则是减轻植物重金属毒害的主要原因。研究表明,硅在柳蒿根部淀积可以阻碍铅向地上部分迁移,因此加硅降低了柳蒿地上部铅的吸收量[24];添加硅材料的磷酸盐矿处理显著降低水稻根、茎、叶质外体和共质体中铅的含量[25],说明硅影响了铅的质外体运输过程。也有研究表明,施用硅酸钠可使水稻植株中各种形态的铅含量降低,特别是乙醇和去离子水提取态铅的比例显著下降[26];此外,上述研究中,施硅后生物量都明显增加,故铅胁迫得到缓解也可能是"稀释效应"所致。本研究中,施硅显著降低了水稻植株中的铅,进而提高了稻谷产量,应该与上述机制有关。

本文主要探讨其土壤化学机制。重金属在土壤中的化学形态和行为决定其生物有效性。通常可以从土壤固、液界面的重金属吸附-解吸特征、重金属在土壤固、液相中的赋存形态等方面综合考虑其环境风险。吸附解吸是土壤胶体重要的化学性质之一,是控制土壤溶液中重金属浓度的关键过程。它受制于土壤固相物质的组成、含量、形态和溶液中离子的种类、含量、形态,以及酸碱性、温度、水分状况等条件及

其变化情况<sup>[27]</sup>。研究表明,自由态离子浓度是决定重 金属生物有效性和毒性的关键因子<sup>[28]</sup>,离子态铅毒性 远大于络合态铅,且络合物越稳定,毒性越低<sup>[29]</sup>。

本研究是在消除了硅酸钠的碱性和钠离子对吸 附的影响基础上进行的,结果表明,加硅抑制了碱性 土壤对铅的吸附,导致土壤液相铅浓度升高。但这并 不能单纯地看作是自由态铅离子浓度升高。笔者以 前推测,碱性土壤中加入的硅可能同铅离子形成了可 溶性的配合物,从而造成水溶态铅浓度升高[17];而通 常植物主要是以单硅酸的形式吸收硅[30],并不吸收以 配合物形态存在的铅,故而不会加剧植物毒害。盆栽 试验和硅铅复合物筛分与红外特征研究的结果印证 了这种推测。盆栽试验结果显示,铅胁迫下施硅处理 水稻产量增加且糙米铅含量降低并达到国家食品安 全标准要求,说明水溶态铅浓度升高不但未加剧胁 迫,反而是减轻了毒害。从溶液化学角度来看,分离 吸附平衡液过程中发现了铅、硅浓度同时升高的组 分,进一步应用红外光谱表征溶液中硅铅反应产物, 发现Si-O弯曲振动吸收峰和Si-O-Si 反对称伸缩振 动特征峰均出现了红移。具体来说,硅共价半径为 111 pm, 而铅的共价半径为147 pm, 若铅进入硅氧四 面体骨架,由于铅的共价半径大于硅的共价半径,因 此振动更加困难,会使Si-O的弯曲振动峰红移[31];伸 缩振动是原子沿着价键方向来回运动[32],影响其特征 峰的主要因素是键长。Si-O键长为1.61 Å, 而Pb-O 键长为2.54 Å,若Pb-O形成,会引起键的力常数减 少,从而使振动频率降低,导致Si-O-Si反对称伸缩 振动特征峰红移。上述红移现象说明了Pb2+与Si-O 及Si-O-Si成键的可能,在一定程度上证实了硅酸或 聚硅酸与铅生成水溶性复合物的可能。

从解吸的角度来看,加硅后滞后系数变大,说明铅的解吸受到抑制。这可能是因为当土壤溶液中硅浓度较高时,过量的硅酸会发生聚合反应,沉淀在土壤或铁、铝氧化物表面,其结合能力强,解吸困难<sup>[33]</sup>;此外,聚合反应生成的硅凝胶表面有大量的羟基<sup>[34]</sup>,会与铅离子进行配位交换,形成氧与铅结合的双配体螯合物而难以解吸。显然,这种情况对于降低铅生物有效性有积极的意义。

从土壤固相铅形态来看,BCR法中酸可提取态主要是指土壤中可交换的离子和碳酸盐结合的形态,该形态迁移能力较强,在中性和酸性条件下极易被活化释放,是植物最容易吸收的状态。实际上,酸可提取态也包含了水溶态重金属。可还原态铅主要是铁锰

氧化物结合的铅,可氧化态铅主要是有机物和硫化物 结合的铅,这两种形态都可以被植物吸收利用。残渣 态主要是硅酸盐矿物结合态铅,其迁移能力较弱且不 易被生物所利用[19]。本研究中施硅显著降低土壤酸 可提取态铅、可还原态铅含量,提高可氧化态铅、残渣 态铅含量,这在一定程度上降低了铅的生物有效性。

# 结论

- (1)铅胁迫下水稻产量显著降低, 糙米铅含量明 显升高,施硅则显著提高了水稻产量,降低糙米铅含 量,并达到了国家标准的安全要求。
- (2)加硅降低了碱性土壤吸附铅的容量和强度, 增强了铅吸附-解吸过程中的滞后效应;降低了土壤 酸可提取态和可还原态铅含量,提高了可氧化态与残 渣态铅含量;加硅可使溶液中硅酸或聚硅酸与铅发生 配位反应,生成水溶性复合物。

因此,在碱性土壤中,促进土壤液相、固相铅向无 效态转化,抑制固相铅解吸是施硅降低铅生物有效性 的土壤化学机制。

#### 参考文献:

- [1] Guo L, Chen A, He N, et al. Exogenous silicon alleviates cadmium toxicity in rice seedlings in relation to Cd distribution and ultrastructure changes[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(4):1691-1700.
- [2] Li L, Ai S, Li Y, et al. Exogenous silicon mediates alleviation of cadmium stress by promoting photosynthetic activity and activities of antioxidative enzymes in rice[J]. Journal of Plant Growth Regulation, 2018, 37
- [3] 李江遐, 张 军, 马友华, 等. 硅对镉胁迫条件下两个水稻品种镉亚 细胞分布、非蛋白巯基物质含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6):1066-1071.
  - LI Jiang-xia, ZHANG Jun, MA You-hua, et al. Effects of silicon on cadmium accumulation and non-protein thiol content in the seedlings of two rice varieties under cadmium stress[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(6):1066-1071.
- [4] Liang Y, Sun W, Zhu Y G, et al. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(2):422-428.
- [5] Ma J F, Sasaki M, Matsumoto H. Al-induced inhibition of root elongation in corn, Zea mays L. is overcome by Si addition[J]. Plant & Soil, 1997, 188(2):171-176.
- [6] Cocker K M, Evans D E, Hodson M J. The amelioration of aluminium toxicity by silicon in higher plants: Solution chemistry or an in planta mechanism?[J]. Physiologia Plantarum, 2010, 104(4):608-614.
- [7] 蔡德龙, 陈常友, 小林均. 硅肥对水稻镉吸收影响初探[J]. 地域研究 与开发, 2000, 19(4):69-71.
  - CAI De-long, CHEN chang-you, XIAO Lin-jun. The influence of the

- silicon fertilizer on the Cd absorption by paddy[J]. Areal Research and Development, 2000, 19(4):69-71.
- [8] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
  - CHEN Huai-man. Heavy metal contamination in soil-plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996:115-125.
- [9] Neumann D, Nieden U Z. Silicon and heavy metal tolerance of higher plants[J]. Phytochemistry, 2001, 56(7):685-692.
- [10] Ping L, Wang X X, Zhang T L, et al. Distribution and accumulation of copper and cadmium in soil-rice system as affected by soil amendments[J]. Water Air & Soil Pollution, 2009, 196(1-4):29-40.
- [11] 陈晓婷, 王 果, 梁志超, 等. 钙镁磷肥和硅肥对 Cd、Pb、Zn污染土 壤上小白菜生长和元素吸收的影响[J]. 福建农林大学学报(自然 科学版), 2002, 31(1):109-112.
  - CHEN Xiao-ting, WANG Guo, LIANG Zhi-chao, et al. Effects of calcium magesium phosphate and silicon fertilizer on the growth and element uptake of pakchoi in cadmium, lead and zinc contaminated soil [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2002, 31(1):109-112.
- [12] 何电源. 湖南主要农田土壤硅的形态含量和有效性及炉渣硅肥的 开发研究[J]. 农业现代化研究, 1993(1):43-47. HE Dian-yuan. Study on the form and availability of silicon in the
  - main farmland soils of Hunan Province and the development of slag silicon fertilizer[J]. Research of Agricultural Modernization, 1993(1): 43-47
- [13] 赵明柳, 唐守寅, 董海霞, 等. 硅酸钠对重金属污染土壤性质和水 稻吸收 Cd Pb Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1653-1659.
  - ZHAO Ming-liu, TANG Shou-yin, DONG Hai-xia, et al. Effects of sodium silicate on soil properties and Cd, Pb and Zn absorption by rice plant[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(9): 1653-1659.
- [14] Li L, Zheng C, Fu Y, et al. Silicate-mediated alleviation of Pb toxicity in banana grown in Pb-contaminated soil[J]. Biological Trace Element Research, 2012, 145(1):101-108.
- [15] 王凯荣, 张玉烛, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤 上水稻糙米铅镉含量的作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 476-481.
  - WANG Kai-rong, ZHANG Yu-zhu, HU Rong-gui. Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soils[J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(2):476-481.
- [16] 周 卫, 汪 洪, 李春花, 等. 添加碳酸钙对土壤中镉形态转化与 玉米叶片镉组分的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(2):219-225. ZHOU Wei, WANG Hong, LI Chun-hua, et al. Effect of calcium carbonate addition on transformation of cadmium species in soil and cadmium in leaves of maize[J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38 (2):
- [17] 刘鸣达, 陈蕾蕾, 王耀晶. 外源硅对不同 pH水田土壤吸附铅的影 响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5):1658-1662.
  - LIU Ming-da, CHEN Lei-lei, WANG Yao-jing. Influence of silicon

- in adsorption of lead on paddy soil with different pH[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(5):1658–1662.
- [18] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社,2000. BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd edition Beijing: Chinese Agriculture Press, 2000.
- [19] 刘甜田,何 滨, 王亚韩,等. 改进 BCR 法在活性污泥样品重金属 形态分析中的应用[J]. 分析试验室, 2007, 26(增刊1):17-20. LIU Tian-tian, HE Bin, WANG Ya-han, et al. Application of amended sequential extraction procedure of BCR in sludge for heavy metals determination[J], Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26 (Suppl 1):17-20.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量 GB 2762—2017 [S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
  - National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard-limit of contaminants in food GB 2762—2017[S]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [21] 朱端卫, 皮美美, 刘武定. 硼在土壤中的吸附-解吸及其对植物吸收硼的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(1): 70-75.
  - ZHU Duan-wei, PI Mei-mei, LIU Wu-ding. Adsorption-desorption of boron in soils its effect on boron uptake of plant[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(1):70-75.
- [22] Yang H, Xu R, Xue X, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2):690-698.
- [23] 李坤权, 刘建国, 陆小龙, 等. 水稻不同品种对镉吸收及分配的差异[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5):18-21.
  - LI Kun-quan, LIU Jian-guo, LU Xiao-long, et al. Uptake and distribution of cadmium in different rice cultivars[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*. 2003, 22(5):529–532.
- [24] 毛金梅, 翟飞飞, 刘俊祥, 等. 硅对蒿柳铅胁迫的调控[J]. 林业科学, 2018, 54(2):60-67.
  - MAO Jin-mei, ZHAI Fei-fei, LIU Jun-xiang, et al. The regulation of silicon to lead stress in *Salix viminalis*[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2018, 54(2):60-67.
- [25] 柳赛花, 黄 涓, 纪雄辉, 等. 不同硅材料处理的磷酸盐矿对水稻 生长及体内重金属含量的影响[J]. 作物研究, 2014(增刊2):896-900.
  - LIU Sai-hua, HUANG Juan, JI Xiong-hui, et al. Effects of phosphate

- ore treated with different silicon materials on rice growth and heavy metal contents in rice[J]. *Crop Research*, 2014(Suppl 2):896-900.
- [26] 鲍娜娜, 王中阳. 硅对水稻体内铅化学形态的影响[J]. 农业科技与装备, 2014(4):12-13.

  BAO Na-na, WANG Zhong-yang. Effects of Si on chemical form of Pb in two kinds of rice[J]. Agricultural Science & Technology and
- [27] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001. LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: High Education Press, 2000.

Equipment, 2014(4):12-13.

- [28] Parker D R, Pedler J F. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants[J]. *Plant and Soil*, 1996, 196 (2):223-228.
- [29] 谢正苗. 土壤环境中铅的化学[J]. 广东微量元素科学, 1996(11): 24-28.
  - XIE Zheng-miao. Chemistry of lead in the environment[J]. Guang-dong Trace Elements Science, 1996(11):24-28.
- [30] Takahashi E, Hino K. Silica uptake by rice plant with special reference to the forms of dissolved silica[J]. Journal of the Science of Soil and Manure Japan, 1978, 49:357–360.
- [31] 葛学贵, 马广伟, 黄少云, 等. La 骨架负载中孔分子筛的合成与表征[J]. 稀土, 2004, 25(6):1-4.
  GE Xue-gui, MA Guang-wei, HUANG Shao-yun, et al. Synthesis
  - and characterization of materials La-MCM-41 mesoporous molecular sieves with La skeleton adulteration[J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, 25 (6):1-4.
- [32] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
  - WENG Shi-fu. Fourier transform infrared spectrometer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [33] 高 明, 魏朝富, 陈世正, 等. 紫色水稻土对硅酸盐的吸附与解吸特性研究[J]. 土壤通报, 1998, 29(4):179-181.
  - GAO Ming, WEI Chao-fu, CHEN Shi-zheng, et al. Characteristics of silicate adsorption and desorption in purple paddy soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1998, 29(4):179–181.
- [34] 戴安邦, 江 龙. 硅酸及其盐的研究 I. 硅酸聚合的速度和机制 [J]. 化学学报, 1957, 2:90-98.
  - DAI An-bang, JIANG Long. Studies on silicic acid and its salts: I . Rate of gelation and mechanism of polymerization of silicic acid[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1957, 2:90–98.