胡翔宇，向秋洁，罗伯林，等. 施加脱硫石膏对紫色土壤-水稻系统重金属累积的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(5): 459-466.
HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie LUO Bo-lin, et al. Effect of gypsum application on heavy metal content in purple soil-rice system[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(5): 459-466.

施加脱硫石膏对紫色土壤-水稻系统重金属累积的影响

胡翔宇[1,2]，向秋洁[1,2]，罗伯林[1,2]，尚二凤[1,2]，木志坚[1,2,3*]

（1.西南大学资源环境学院，重庆 400716；2.重庆市农业资源与环境研究重点实验室，重庆 400716；3.三峡库区生态环境教育部重点实验室，重庆 400716）

摘　要：采用田间试验研究了施加不同用量（2、4、8、16 t·hm^{-2}）的脱硫石膏对紫色水稻土重金属（Cd、Pb、Zn、Cu）全量、形态分布和水稻重金属吸收及分配的影响，为脱硫石膏农用的安全性提供科学依据。结果表明：施加脱硫石膏后，土壤Pb全量较对照显著增加14.00%~68.77%（P<0.05），脱硫石膏用量低于4 t·hm^{-2}时土壤Cd全量与对照差异不显著，超过该用量时Cd全量较对照显著增加16.28%~19.94%，而土壤Zn、Cu全量与对照无显著差异，且土壤重金属全量均符合《土壤环境质量标准》（GB 15618—1995）；同时施加脱硫石膏后，土壤中Cd可交换态占比降低，残渣态占比增高，并促进Pb的可交换态向有机结合态和铁锰氧化态转化，Zn铁锰氧化态占比增高，对Cu的赋存形态无明显影响；脱硫石膏处理组水稻根、茎叶和籽粒中重金属含量有不同程度的降低，水稻根、茎叶及籽粒对Cd、Pb的富集系数下降，且籽粒中Cd、Pb、Zn、Cu含量均符合我国《食品安全国家标准食品中污染物限量》（GB 2762—2012）。水稻各部分对Cd、Pb的积累与其可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机结合态含量均呈正相关，其中籽粒Cd含量与可交换态Cd含量呈极显著正相关（P<0.01）。在脱硫石膏2~16 t·hm^{-2}用量范围内，稻田土壤Cd、Pb全量有所增加，Zn、Cu全量无变化，Cd、Pb赋存形态向稳定态转化，水稻各部分Cd、Pb、Zn、Cu含量有不同程度降低，脱硫石膏可在水稻田安全利用。

关键词：脱硫石膏；紫色土；重金属；形态；水稻；富集系数

中图分类号：X53　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-6819（2018）05-0459-08　　**doi**: 10.13254/j.jare.2018.0044

Effect of gypsum application on heavy metal content in purple soil-rice system

HU Xiang-yu[1,2], XIANG Qiu-jie[1,2], LUO Bo-lin[1,2], SHANG Er-feng[1,2], MU Zhi-jian[1,2,3*]

(1.College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2.Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China; 3.Key Laboratory of the Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400716, China)

Abstract: A plot experiment was performed to investigate the effects of desulfurized gypsum on heavy metal (Cd, Pb, Zn, Cu) accumulation in soil, speciation, rice absorption and redistribution in purple paddy soil. The results showed that after desulfurated gypsum application, the total amount of Pb in soil increased significantly by 14.00%~68.77% (P<0.05). While with less than 4 t·hm^{-2} desulfurized gypsum application, the total amount of Cd in soil was not significantly different from that of control. With over 4 t·hm^{-2} application, the total amount of Cd increased significantly by 16.28%~19.94% compared with that of control (P<0.05). However, the total amount of Zn and Cu had no significant difference with that of control, and the total amount of heavy metals in soil met the Soil Environmental Quality Standard (GB 15618—1995). Meanwhile, after application of desulfurized gypsum, the proportion of exchangeable Cd in soil decreased and the proportion of residual Cd increased, which also promoted the transformation of exchangeable Pb to organic-bound and ferromanganese oxidation Pb. And the proportion of Zn ferromanganese oxidation state increased, while there was no obvious effect on the occurrence form of Cu. The content of heavy metals in roots, stems, and grains had different reducing rates with the increase of the desulfurized gypsum treatment. The enrichment coefficients of Cd and Pb in roots, stems, and grains decreased, and the contents of Cd, Pb, Zn and Cu of rice met

收稿日期：2018-02-26　　**录用日期**：2018-03-18
基金项目：国家自然科学基金项目（41371211）
作者简介：胡翔宇（1991—），男，四川宜宾人，硕士研究生，主要从事土壤环境保护研究。E-mail：617270180@qq.com
*__通信作者__：木志坚　E-mail：muzj@swu.edu.cn

national limit index(GB 2762—2012). Accumulation of Cd and Pb in rice was positively correlated with exchangeable, carbonate bound, ferromanganese oxidation and organic bound, and grain Cd content was positively correlated with exchangeable Cd significantly(P<0.01). Gypsum could be used safely in paddy fields within the range of 2~16 $t\cdot hm^{-2}$. The contents of Cd and Pb in paddy soils increased, while the contents of Zn and Cu showed no change. The form of Cd and Pb varied to stable state. Cd, Pb, Zn, Cu contents decreased to varying degrees.

Keywords: desulfurized gypsum; purple soil; heavy metal; morphology; paddy rice; enrichment coefficient

脱硫石膏是燃煤电厂烟气脱硫的副产物，随着国家对燃煤发电机组提出二氧化硫超低排放35 $mg\cdot m^{-3}$限值的要求，煤电机组配套脱硫装置将快速增长，脱硫石膏的年产量将会达到8000万t以上[1]。如果脱硫石膏不能得到妥善处理，不仅是对资源的浪费，还会造成占用大量土地、地下水污染等二次环境污染，而农业利用是其资源化途径之一。

脱硫石膏的主要成分是二水硫酸钙($CaSO_4\cdot 2H_2O$)，因为含有丰富的硫、钙、硅、铁、硼等可以影响植物生长和土壤理化性质的元素，使得其在农业上的应用得到发展[2]，国务院于2016年5月31号印发的《全国土壤污染防治行动计划》中，也明确提出要推进脱硫石膏在农业领域上的示范应用工作[3]。目前，脱硫石膏在农业上主要应用于土壤改良和旱地植物生长等方面，而在湿地应用方面的研究还较少。王立志等[4]研究表明利用脱硫石膏改良盐碱地能更好地开发利用山西省后备耕地盐碱地、提升山西省粮食产量，对发展循环经济具有重要意义。肖国举等[5]发现在碱性土壤中施用脱硫石膏不仅能够降低土壤碱化度，还能提高水稻的出苗率和产量。马甜等[6]利用脱硫石膏改良盐碱地种植四翅滨藜，并通过对叶片荧光特性的研究结果表明，施用脱硫石膏可以减弱土壤盐碱胁迫对四翅滨藜叶片光合电子传递活性的影响，增强植物抗逆性，提高光合作用效率，促进植物生长。然而脱硫石膏还含有微量的Pb、Cd、Zn、Cu等重金属元素，对环境和农产品安全存在着潜在威胁[7]。国内外已有关于施用脱硫石膏对旱地作物重金属累积的研究，如李彦等[8]施用3 $kg\cdot m^{-2}$脱硫石膏改良碱化土壤并种植油葵，连续5年监测土壤中的重金属含量，结果发现利用脱硫石膏改良碱化土壤不影响重金属的含量。徐胜光等[9]通过盆栽试验表明，施加8~10 $g\cdot kg^{-1}$的脱硫石膏，花生、萝卜和甘蔗可食用部分均不存在重金属的超常累积现象。Liu等[10]发现脱硫石膏改良矿山土壤并没增加土壤重金属含量。Sakai等[11]进行安全评估表明脱硫石膏应用对玉米籽粒中重金属含量没有影响。虽然脱硫石膏在改良碱化土壤应用方面比较普遍，且在适量范围内不存在重金属污染等问题，但是资源化程度还是很低，探求其新的农业应用方向很有必要。脱硫石膏因主要成分是硫酸盐，而研究表明硫酸盐能抑制稻田温室气体CH_4的排放[12]，所以脱硫石膏具有在稻田上应用的潜力。与小麦、玉米等旱作植物相比，水稻等作物对重金属的吸附能力更强，其籽粒累积的重金属含量也更高[13]。将脱硫石膏应用到水稻田等人工湿地，是否会引起重金属污染，还鲜有报道。确保脱硫石膏在水稻田中施用的安全性是其农业资源化利用的前提，因此，本文采用田间试验和室内分析测定相结合的方法，研究施加不同用量的脱硫石膏对土壤和水稻中重金属含量及其在土壤-水稻系统中迁移与分配的影响，旨在为脱硫石膏的稻田安全利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验地点位于重庆市璧山区八塘镇前进村(29°50′08″N，106°19′27″E)。试验田土壤为重庆市典型紫色土，基本理化性质为：pH值6.12，有机碳13.20 $g\cdot kg^{-1}$，全氮1.31 $g\cdot kg^{-1}$，全硫0.72 $g\cdot kg^{-1}$，有效磷11.60 $mg\cdot kg^{-1}$。水稻种植历史已超过50年，以人工耕作方式为主，一年一季，每年4月底到5月初播种，8月中下旬收获。试验种植水稻为本地中熟品种“荣优”，脱硫石膏取自重庆华能珞璜电厂，pH值7.24。试验田土壤与脱硫石膏的重金属含量见表1。

1.2 试验设计

试验设置5个施加脱硫石膏处理梯度，即0、2、4、8、16 $t\cdot hm^{-2}$，标记为CK、T1、T2、T3、T4，每个处理3次重复，共15个田间小区，随机排列，每个试验田小区面积为2 m×10 m=20 m^2。为防止水肥交互渗透且能独立排灌，每个小区周围筑有高约20 cm的田埂，小

表1 供试材料重金属本底值($mg\cdot kg^{-1}$)

Table 1 Heavy metal contents of the test materials($mg\cdot kg^{-1}$)

材料	Cd	Pb	Zn	Cu
紫色土	0.060	42.4	88.4	16.3
脱硫石膏	0.144	12.4	10.8	4.8

区之间有1 m宽的隔离畦。水稻移栽前1 d,试验田排水后将脱硫石膏(粉末状)和肥料(碳酸氢铵:过磷酸钙=3:1)一次性均匀播撒在土壤中,并翻耕充分混均,然后灌水,此后不再追肥。后期晒田、水分管理等农作活动与当地农民习惯保持一致。

1.3 样品采集与分析

1.3.1 样品的采集

在水稻成熟期采集各区长势均匀的代表性植株样,带回实验室用去离子水清洗干净,并将根、茎叶、籽粒分离,置于烘箱中105 ℃杀青30 min,60 ℃下烘干至恒重。使用小型脱壳机将水稻谷粒脱壳,收集糙米。水稻各部位(根、茎叶、糙米)使用小型粉碎机粉碎,过100目尼龙筛,密封保存待用。每个小区采用5点交叉取样法采集表层0~20 cm土壤,土样带回实验室,自然风干,研磨过100目尼龙筛,密封保存待用。

1.3.2 分析方法

土壤样品pH值采用1:2.5土水比测定;土壤样品经$HCl-HNO_3-HClO_4$消化后,用石墨炉原子吸收光谱法测定Cd和Pb全量(石墨炉原子吸收光谱仪PerkinElmer Analyst 600,Cd和Pb检出限为0.05 μg·L^{-1},下同),用火焰原子吸收分光光度法测定Cu、Zn全量(原子吸收分光光度计TAS-990普析,Zn和Cu检出限分别为0.005、0.01 mg·L^{-1},下同)。植株样品经$HCl-HNO_3-HClO_4$消化后,用石墨炉原子吸收光谱法测定其重金属Cd和Pb含量;经HNO_3-HClO_4消化,用火焰原子吸收分光光度法测定其重金属Cu、Zn含量。每个样品分析均重复3次,同时采用加标回收法进行质量控制,各元素加标回收率高于96%~102%。

采用Tessier五步连续提取法[13]对土壤重金属进行形态分级:可交换态用1.0 mol·L^{-1} $MgCl_2$溶液提取,碳酸盐结合态用1.0 mol·L^{-1} NaAc溶液提取,铁锰氧化态用0.04 mol·L^{-1} $NH_2OH·HCl$溶液提取,有机结合态用0.02 mol·L^{-1} HNO_3和30%H_2O_2溶液提取,残渣态用$HF-HNO_3-HClO$消解。Pb、Cd用石墨炉原子吸收光谱法测定,Cu、Zn用火焰原子吸收分光光度法测定。

1.4 数据处理

采用Microsoft Excel 2010和SPSS 22.0进行数据处理,并利用Origin Pro 8.0进行作图。数据比较分析采用SPSS单因素方差分析(One-way ANOVA),相关性分析采用SPSS中Pearson相关分析法。

2 结果与讨论

2.1 脱硫石膏对稻田土壤pH值和重金属全量的影响

表2是施加脱硫石膏后,稻田土壤pH值和重金属全量变化情况。由表2可知,脱硫石膏处理组土壤pH值较对照显著提高(P<0.05),这与Guo等[14]的研究结果一致。土壤pH值提高的原因可能是脱硫石膏本身含有少量$CaCO_3$,能中和土壤中的H^+;此外脱硫石膏本身为碱性,且具有一定的类石灰性[15],能提高土壤pH值。CK对照组土壤中Cd全量为76.12 μg·kg^{-1},T1和T2处理土壤Cd全量分别为75.46 μg·kg^{-1}和78.67 μg·kg^{-1},与CK无明显差异,而T3和T4处理土壤Cd全量分别显著(P<0.05)增加16.28%、19.94%,但各处理组土壤Cd全量远低于国家土壤环境质量一级标准限值0.2 mg·kg^{-1}(GB 15618—1995)。原因可能是土壤中水溶性Cd^{2+}在降雨和径流的作用下,会较多地向土壤深层迁移或向外流失[16],但随着脱硫石膏用量增加,土壤中SO_4^{2-}浓度增多,在淹水厌氧还原条件下,SO_4^{2-}被还原成S^{2-},与Cd^{2+}结合形成难溶性CdS[17],沉淀在土壤中。脱硫石膏处理组土壤Pb全量显著高于CK(P<0.05),且随着用量的增加呈增加趋势,较对照增幅为14.00%~68.77%,但各处理组土壤Pb全量均低于国家土壤环境二级标准限值250 mg·kg^{-1}。这是因为脱硫石膏中Pb含量较高且Pb元素进入土壤后很快转化为$Pb(OH)_2$、$PbCO_3$、PbS等难溶化合物,其移动性较小[18];同时,脱硫石膏也增加了土壤中SO_4^{2-}、OH^-、S^{2-}等离子浓度,使Pb^{2+}大量沉淀,形成不易迁移且难以被植物吸收的物质累积在土壤中[19];再加上

表2 土壤pH值和重金属全量变化

Table 2 Changes of the total amount of heavy metal and pH in soil

处理	pH	Cd/μg·kg^{-1}	Pb/mg·kg^{-1}	Zn/mg·kg^{-1}	Cu/mg·kg^{-1}
CK	5.36±0.03c	76.12±3.12b	39.93±1.38c	71.98±2.85a	16.46±1.66a
T1	6.06±0.05ab	75.46±1.80b	45.52±5.04b	73.81±4.49a	16.78±2.32a
T2	6.22±0.14a	78.67±1.53b	51.52±2.55ab	73±2.96a	15.07±1.80a
T3	5.78±0.21b	88.51±2.00ab	50.52±0.79ab	74.01±3.12a	14.11±3.25a
T4	6.21±0.40a	91.3±1.77a	67.39±1.83a	74.20±1.87a	15.10±1.91a

注:表中同列不同小写字母表示在0.05水平差异显著,下同。

前茬作物翻耕留田，土壤有机质丰富，含有大量的无机、有机胶体，土壤对Pb的吸附能力较强[20]。施加脱硫石膏对土壤Zn、Cu全量无明显影响且各处理组土壤Zn、Cu全量分别符合国家土壤环境二级标准（200 mg·kg^{-1}）和一级标准（35 mg·kg^{-1}）。脱硫石膏中Zn和Cu的含量远低于土壤背景值，所以对土壤Zn、Cu全量无显著影响。

2.2 脱硫石膏对稻田土壤重金属形态分布的影响

图1是各处理稻田土壤中重金属形态分配占比。由图1可知，与CK相比，脱硫石膏处理组土壤中Cd的可交换态占比降低至2.63%~11.21%，其中T1、T2、T3处理统计差异显著（$P<0.05$），而土壤中Cd的碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机结合态波动较小，土壤中Cd的残渣态占比增加，增加至38.80%~54.17%。脱硫石膏处理组Pb可交换态占比显著降低至1.61%~3.11%（$P<0.05$），土壤Pb碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机结合态没有明显变化，但铁锰氧化态和有机结合态占比之和较大，达到50.67%~55.87%。土壤中Zn和Cu主要以残渣态和有机结合态的形式存在，与CK处理相比，脱硫石膏处理组Zn铁锰氧化态占比显著提高（$P<0.05$），而Cu的形态分布无显著变化。一方面，脱硫石膏施入土壤后，Cd^{2+}、Pb^{2+}转化为难溶性的CdS、PbS沉淀；另一方面，随着水稻的逐渐旺盛，根系组织发达，分泌物增加，并与Cd、Pb等发生沉淀、络合和螯合反应[21]，促使向残渣态、有机结合态和铁锰氧化态转化。如林娜娜等[22]发现厌氧条件下，硫酸盐加入电子垃圾拆解地，污染土壤Cd不稳定态向稳定态转化率增加6%，土壤Pb不稳定态向稳定态转化了约7%。而刘昭兵等[23]的试验研究表明，在酸性土壤中，当土壤pH值由5.0升高到6.0时，土壤有效态Cd含量降低45.90%。本研究中脱硫石膏使土壤pH值增高，土壤胶体对重金属离子的吸附能力增强，OH^-与Cd^{2+}结合生成难溶性的氢氧化物沉淀[24]，可交换态向残渣态转化；此外，Fe、Mn氧化物对Zn具有较强的吸附作用，土壤pH值的提高能促进这一吸附效果[25-26]。由此可见，施加脱硫石膏后，稻田土壤中部分重金属（Cd、Pb）由不稳定态向稳定态转化，降低了生物有效性，其生态风险降低。

2.3 脱硫石膏对水稻植株各部位重金属吸收富集的影响

图2是各处理重金属在水稻根、茎叶和籽粒累积规律。由图2可见，脱硫石膏处理组籽粒Cd和Pb含

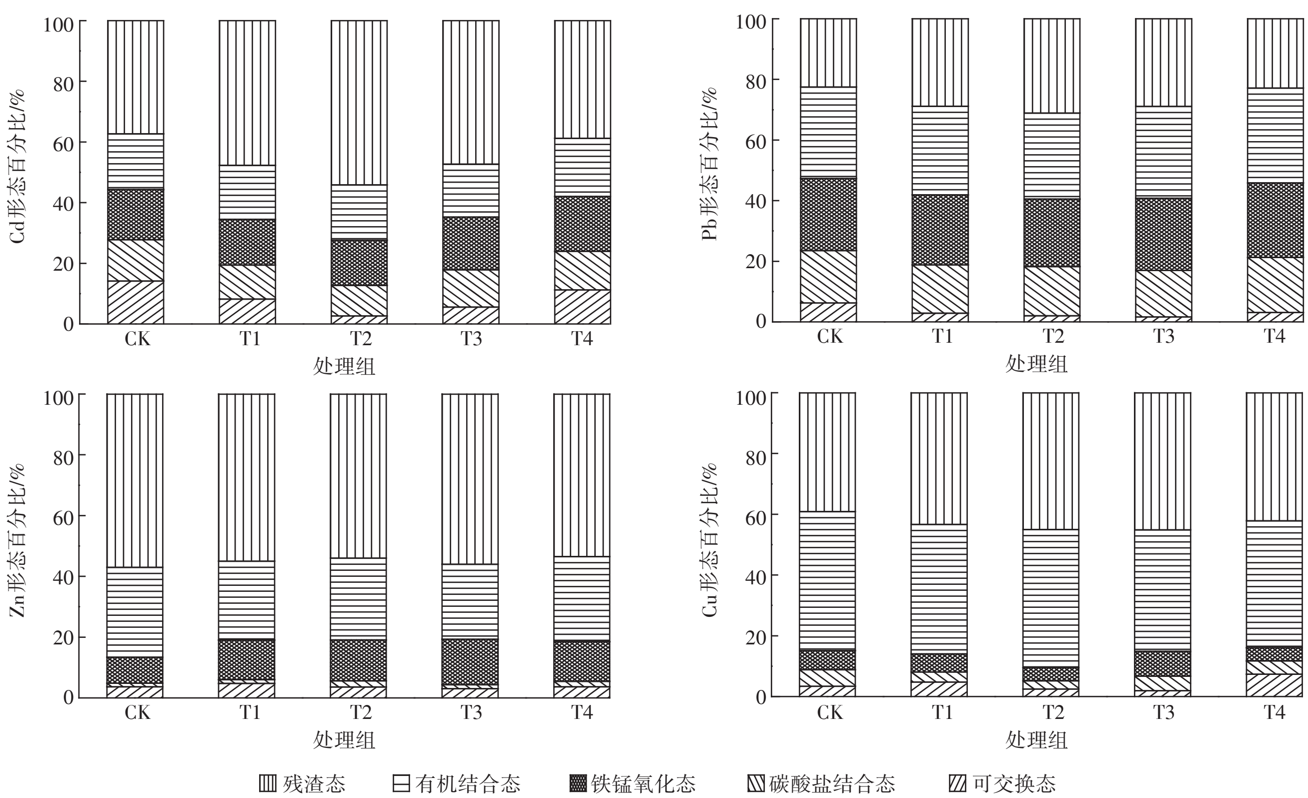

图1 土壤重金属形态分布

Figure 1 Soil heavy metal forms distribution

量分别为32.67~47.67 μg·kg^{-1}和58.1~83.73 μg·kg^{-1}，均符合国家粮食安全标准0.20 mg·kg^{-1}（GB 2762—2017）限值。施加脱硫石膏后，水稻根、茎叶Cd含量分别显著（$P<0.05$）减少26.36%~70.54%和26.06%~65.41%，而籽粒Cd含量较对照下降4.66%~34.66%。水稻根部Pb含量显著（$P<0.05$）减少15.16%~33.80%，但对水稻茎叶和籽粒Pb含量无显著影响。T3、T4处理根部Zn含量显著降低（$P<0.05$），T2处理茎叶Zn含量明显增加（$P<0.05$），而籽粒Zn含量无明显变化。水稻根部Cu含量显著降低23.44%~45.85%（$P<0.05$），T1、T2和T3处理茎叶和籽粒中的Cu含量显著减少（$P<0.05$），T4处理无明显变化。

以上结果表明，施加脱硫石膏可降低水稻根部的Cd、Pb和Cu含量。原因可能是脱硫石膏促进稻田土壤中不稳定态Cd、Pb等向稳定态转化；脱硫石膏还含有Ca、Mg、Ni等营养元素，能改变土壤和根系周围的微生物群落结构，钝化重金属，也减小其移动性和生物有效性[27]，从而削弱水稻根部对重金属的吸收能力。水稻茎叶和籽粒中Cd和Cu含量的变化趋势与根部大致相同，这主要与植物的转运能力有关，而Pb属于惰性元素，多以$Pb_3(PO_4)_2$、$PbCO_3$和$PbSO_4$等形式存在根部[28]，难以向地上部转移，因此，施加脱硫石膏对茎叶和籽粒中的Pb含量无显著影响。对于Zn而言，随着脱硫石膏施加量的增大，水稻根部Zn含量先升后降。这是由于水稻长期淹水，而根系处于氧化状态，能够氧化土壤中的Fe^{2+}、Mn^{2+}，在根表形成铁锰胶膜物质，增加土壤对Zn的吸附位点[29]，促进水稻根系对Zn的吸收。但随着脱硫石膏施加量的增大，根表铁膜数量不断增加，由于铁膜外所吸附的Zn需要经过解吸和跨越铁膜等复杂过程才能达到根表，若铁膜数量过多或过厚，反而会阻碍水稻对Zn的吸收[30]，使根部Zn全量降低。同时Zn的迁移能力较强，能较易从根部被转移运输到水稻茎叶部[31]，使茎叶Zn含量变化趋势与根部相似。但水稻茎节对Zn具有较强的积累和阻碍作用[32]，导致籽粒Zn含量与CK处理不存在显著差异。而且，Cu和Zn作为水稻生长的必需营养元素，植株体会根据实际情况进行适时适量地吸收和自我调节[33]。此外，Cd、Pb、Cu和Zn在水稻植株中的累积情况表现为根>茎叶>籽粒，这与陈慧茹等[13]、莫争等[32]研究结果一致。一方面，重金属进入根部皮层细胞后，与根部蛋白质、多肽、多糖类、核糖类及核酸等化合物形成稳定的大分子络合物或不溶性的有

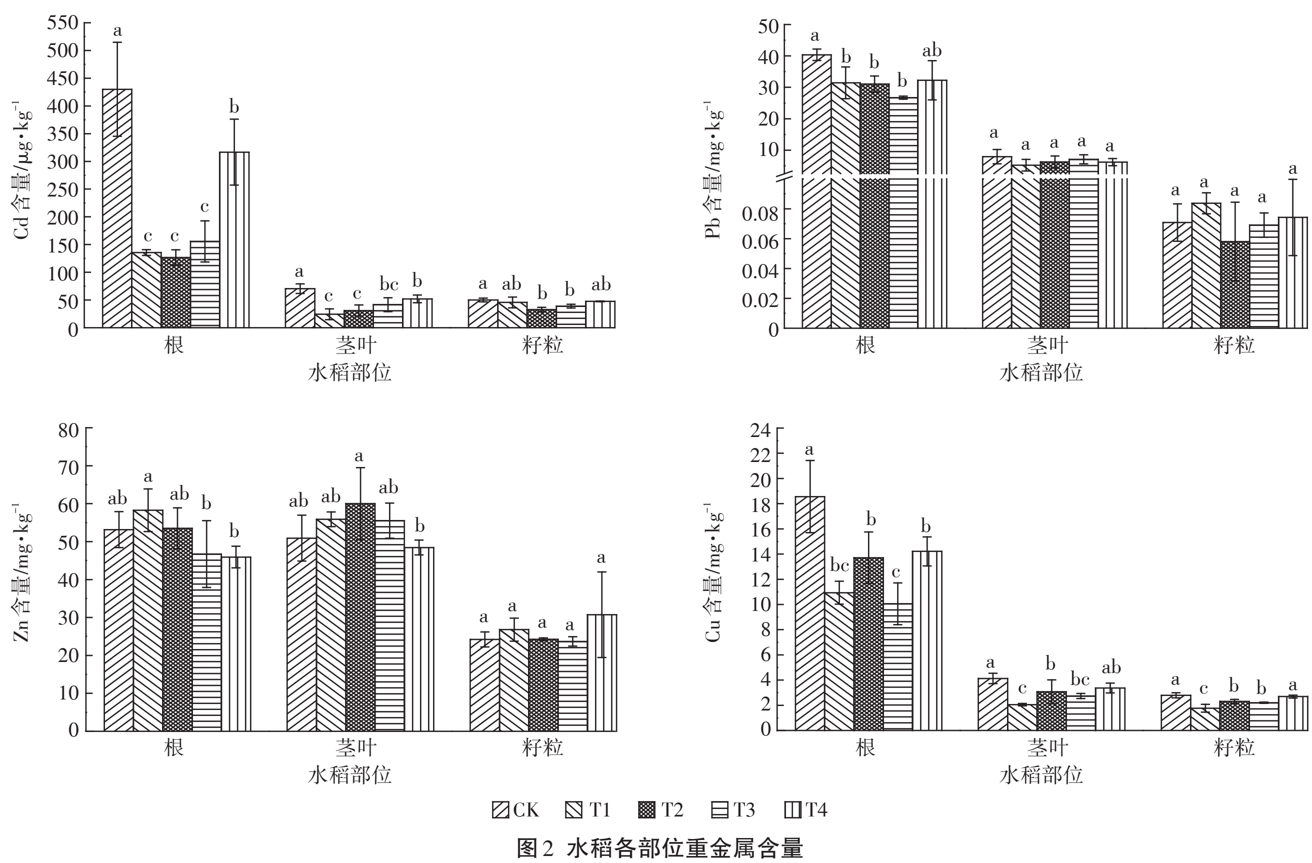

图2 水稻各部位重金属含量

Figure 2 The content of heavy metals in parts of rice

机大分子而沉积下来，大量累积在水稻根部[34]；另一方面，根系组织能有效阻止重金属在质外体和共生体间的转运，阻碍重金属向植株地上部的转移[35]，从而导致新陈代谢旺盛的器官蓄积量大，而营养储存器官较少。

重金属的富集系数是指作物某部分的重金属含量与土壤相应重金属含量之比，它可评价土壤-作物系统中元素迁移的难易程度[36]。水稻成熟期植株各部分重金属富集系数见表3。由表3可见，水稻各部分对Cd的富集系数最大，即在土壤-水稻体系中重金属Cd比Pb、Zn和Cu的移动性强。重金属在水稻各部分的富集系数表现为根>茎叶>籽粒，与水稻各部分的重金属含量规律相同。重金属元素在根系部分的富集系数较高，一方面可能在微生物的作用下促进了根对于重金属的吸收和固定，另一方面重金属元素进入根内又受到蛋白质、核酸等影响而沉积，使得根成为植物体内重金属富集最高的器官[37]。脱硫石膏处理组水稻植株各部分对重金属的富集系数均有所下降，可能是因为脱硫石膏提高了土壤pH值，降低了土壤酸性，使重金属活性降低，迁移性相对较弱[38]；此外，由于脱硫石膏降低了土壤中作物容易吸收的可交换态Cd、Pb量，降低了其生物有效性。

表3 各处理水稻各部分重金属吸收富集系数

Table 3 Bioconcentration factors of heavy metal in parts of rice under different treatments

重金属	处理	根	茎叶	籽粒
Cd	CK	5.65±1.09a	0.92±0.12a	0.66±0.01a
	T1	1.80±0.14c	0.32±0.02c	0.61±0.07a
	T2	1.61±0.27c	0.39±0.07c	0.42±0.10b
	T3	1.76±0.11c	0.47±0.11bc	0.44±0.04b
	T4	3.47±0.32b	0.57±0.03b	0.52±0.12ab
Pb	CK	1.01±0.17a	0.20±0.01a	0.001 8±0.00a
	T1	0.69±0.02b	0.11±0.01b	0.001 8±0.00a
	T2	0.60±0.02b	0.12±0.02b	0.001 3±0.00b
	T3	0.53±0.01c	0.14±0.01b	0.001 4±0.00b
	T4	0.51±0.01c	0.09±0.01bc	0.001 1±0.00c
Zn	CK	0.74±0.14b	0.71±0.02b	0.34±0.03bc
	T1	0.79±0.22a	0.76±0.02b	0.36±0.11b
	T2	0.73±0.09b	0.82±0.04a	0.33±0.06bc
	T3	0.63±0.02c	0.75±0.17b	0.32±0.02c
	T4	0.62±0.01c	0.65±0.02c	0.41±0.10a
Cu	CK	1.13±0.15a	0.25±0.01a	0.17±0.02a
	T1	0.65±0.00c	0.12±0.00c	0.11±0.02b
	T2	0.91±0.03b	0.20±0.02ab	0.15±0.01ab
	T3	0.71±0.12c	0.19±0.04b	0.16±0.02ab
	T4	0.94±0.13b	0.22±0.02a	0.18±0.01a

2.4 水稻植株各部位重金属含量与土壤重金属形态的关系

重金属的离子交换态是最易于植物体吸收的形态，碳酸盐结合态随土壤pH值变化而发生变化，铁锰氧化态还原条件下不稳定，有机结合态在氧化条件下能够发生降解，而残渣态由于在自然状态下一定时期内不易溶解而认为其不能够被生物所利用[39]。

表4为水稻植株不同部位重金属含量与土壤中可利用形态含量的相关分析，由表4可知，水稻各器官对Cd、Pb的积累与可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机结合态均呈正相关，其中水稻根Cd含量与可交换态Cd呈显著正相关（$P<0.05$），籽粒Cd含量与可交换态Cd呈极显著正相关（$P<0.01$），茎叶Cd含量与碳酸盐结合态Cd呈显著正相关（$P<0.05$）；水稻根Pb累积量与可交换态Pb呈显著正相关（$P<0.05$）。对于Zn，碳酸盐结合态和铁锰氧化态与根Zn含量呈负相关，有机结合态与茎叶Zn含量呈负相关。而水稻各部分对Cu含量除了与铁锰氧化态呈负相关，与其余形态均呈正相关。说明水稻各部分对重金属Cd、Pb累积与其在土壤中重金属形态密切相关，特别是可交换态和碳酸盐结合态等活性态，也暗示了不同元素在土壤中与作物的吸收之间存在较大差异[40]。

3 结论

（1）施加脱硫石膏对土壤Cd、Pb全量影响较大，

表4 土壤重金属形态与水稻各器官重金属含量的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between soil heavy metal forms and heavy metal contents in parts of rice

重金属	部位	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机结合态
Cd	根	0.908*	0.863	0.517	0.574
	茎叶	0.786	0.884*	0.608	0.433
	籽粒	0.964**	0.805	0.438	0.385
Pb	根	0.956*	0.735	0.266	0.240
	茎叶	0.555	0.182	0.283	0.312
	籽粒	0.199	0.081	0.437	0.358
Zn	根	0.794	−0.259	−0.327	0.072
	茎叶	0.057	0.265	0.452	−0.575
	籽粒	0.339	0.297	0.095	0.215
Cu	根	0.141	0.423	−0.332	0.760
	茎叶	0.038	0.600	−0.160	0.522
	籽粒	0.229	0.597	−0.239	0.336

注：**在0.01水平（双侧）上显著相关；*在0.05水平（双侧）上显著相关。

且随脱硫石膏用量增大而增加,而对土壤Zn、Cu全量无明显影响。

(2)水稻各部分重金属含量与土壤中重金属形态含量密切相关,特别是可交换态与碳酸盐结合态。而脱硫石膏降低土壤中Cd、Pb的可交换态,但对Cu、Zn的赋存形态无明显影响。

(3)不同量脱硫石膏均能降低水稻各部分对Cd、Pb、Cu和Zn的富集系数,重金属在水稻中的累积情况均表现为根>茎叶>籽粒。施加脱硫石膏,可降低水稻各部位中Cd和Cu的含量,减少根部Pb含量,但对茎叶、籽粒中的Pb含量无显著影响。随脱硫石膏施加量的增大,水稻根、茎叶Zn含量呈先增后降的趋势,而籽粒Zn含量无显著变化。

(4)脱硫石膏在短期内不会对土壤环境造成重金属污染,水稻籽粒重金属含量也符合我国粮食安全食用标准。长期风险评估待后续试验研究。

参考文献:

[1] 洪 燕. 我国脱硫石膏综合利用分析及建议[J]. 中国资源综合利用, 2013(9):42-43.
HONG Yan. Analysis and suggestions on comprehensive utilization of gypsum in China[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2013(9):42-43.

[2] Arthur Wallace. Use of gypsum on soil where needed can make agriculture more sustainable[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1994, 25(1/2):109-116.

[3] 李发生. 土壤污染防治行动计划[J]. 农村实用技术, 2016, 1(10):12-13.
LI Fa-sheng. Action plan for prevention and control of soil pollution[J]. *Journal of Rural Practicality*, 2016, 1(10):12-13.

[4] 王立志, 陈明昌, 张 强, 等. 脱硫石膏及改良盐碱地效果研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(20):241-245.
WANG Li-zhi, CHEN Ming-chang, ZHANG Qiang, et al. Study on effect of desulfurized gypsum and improving saline-alkali soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(20):241-245.

[5] 肖国举, 罗成科, 白海波, 等. 脱硫石膏改良碱化土壤种植水稻施用量研究[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6):2376-2380.
XIAO Guo-ju, LUO Cheng-ke, BAI Hai-bo, et al. Study on application of desulfurized gypsum to improve rice planting in alkalized soil[J]. *Chinese Journal of Eco-Environment*, 2009, 18(6):2376-2380.

[6] 马 甜, 谢寅峰, 徐秀梅. 脱硫废弃物改良盐碱地四翅滨藜荧光特性的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(14):8147-8149.
MA Tian, XIE Yin-feng, XU Xiu-mei. Study on fluorescence characteristics of *Atriplex canescens* from saline-alkalil land using desulfurization waste[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(14):8147-8149.

[7] Chen Q, Wang S, Li Y, et al. Influence of flue gas desulfurization gypsum amendments on heavy metal distribution in reclaimed sodic soils[J]. *Environmental Engineering Science*, 2015, 32(6):470.

[8] 李 彦, 张峰举, 王淑娟, 等. 脱硫石膏改良碱化土壤对土壤重金属环境的影响[J]. 中国农业科技导报, 2010, 12(6):86-89.
LI Yan, ZHANG Feng-ju, WANG Shu-juan, et al. Environmental impact on alkali soil amelioration using FGD gypsum[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2010, 12(6):86-89.

[9] 徐胜光, 蓝佩玲, 廖新荣, 等. 燃煤烟气脱硫副产物的重金属环境行为[J]. 生态环境学报, 2005, 14(1):38-42.
XU Sheng-guang, LAN Pei-ling, LIAO Xin-rong, et al. Environmental behavior of heavy metals in by-product of coal flue gas desulfurization [J]. *Chinese Journal of Eco-Environment*, 2005, 14(1):38-42.

[10] Liu R, Lal R. A Laboratory study on amending mine soil quality[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2013, 224(9):1679.

[11] Sakai Y, Matsumoto S, Sadakata M. Alkali soil reclamation with flue gas desulfurization gypsum in China and assessment of metal content in corn grains[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2010, 13(1):65-80.

[12] 章 宪, 马永跃, 王维奇. 外源硫酸盐添加对福州平原稻田甲烷与氧化亚氮排放的影响[J]. 福建师大学报(自然科学版), 2014(4):111-117.
ZHANG Xian, MA Yong-yue, WANG Wei-qi. Effects of exotic sulfate addition on methane and nitrous oxide emissions from paddy fields of Fuzhou plain[J]. *Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition)*, 2014(4):111-117.

[13] 陈慧茹, 董亚玲, 王 琦, 等. 重金属污染土壤中Cd、Cr、Pb元素向水稻的迁移累积研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(12):236-241.
CHEN Hui-ru, DONG Ya-ling, WANG Qi, et al. Distribution and transportation of Cd, Cr, Pb in rice with contamination in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(12):236-241.

[14] 郭继勋, 祝延成. 羊草草原生态系统的分解者与枯枝落叶分解的研究[J]. 草业学报, 1994, 3(1): 13-17.
Guo Ji-xun, Zhu Yan-cheng. The studies on decomposers and litter decomposition in *Aneurolepidium chinense* grassland ecosystem[J]. *Acta Prataculturae sinica*, 1994, 3(1):13-17.

[15] Sumner M E. Gypsum and acid soils:The world scene[J]. *Advances in Agronomy*, 1993, 51:1-32.

[16] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境学报, 2003, 12(3):331-335.
ZONG Liang-gang, XU Xiao-yan. Research progress on cadmium adsorption and desorption in soil[J]. *Chinese Journal of Eco-Environment*, 2003, 12(3):331-335.

[17] 王 洋, 刘景双, 王金达, 等. 土壤pH值对冻融黑土重金属Cd赋存形态的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 27(1):163-167.
WANG Yang, LIU Jing-shuang, WANG Jin-da, et al. Effects of soil pH on speciation of Cd in freeze-thawed soils[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2010, 27(1):163-167.

[18] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001:394-395.
LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001:394-395.

[19] Sauvé S, Martínez C E, Mcbride M, et al. Adsorption of free lead (Pb^{2+}) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(2):595-599.

[20] 李 波, 周正宾. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治污中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2000, 19(6):375-

377.
LI Bo, ZHOU Zheng-bin. Effects of nitrogen and phosphorus and organic matter in fertilizers on soil heavy metal behavior and its application in soil pollution control[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2000, 19(6):375-377.

[21] 常学秀, 段昌群. 根分泌作用与植物对金属毒害的抗性[J]. 应用生态学报, 2000, 11(2):315-320.
CHANG Xue-xiu, DUAN Chang-qun. Root excretion and plant resistance to metal toxicity[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2000, 11(2):315-320.

[22] 林娜娜, 任 源, 周卓为. 硫酸盐对电子垃圾拆解地底泥中重金属形态的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1):503-508.
LIN Na-na, Ren Yuan, ZHOU Zhuo-wei. Effects of sulfate on the forms of heavy metals in ground mud by electronic waste[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1):503-508.

[23] 刘昭兵, 纪雄辉, 田发祥, 等. 碱性废弃物及添加锌肥对污染土壤镉生物有效性的影响及机制[J]. 环境科学, 2011, 32(4):1164-1170.
LIU Shao-bing, JI Xiong-hui, Tian Fa-xiang, et al. Effects and mechanism of alkaline wastes application and zinc fertilizer addition on Cd bioavailability in contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4):1164-1170.

[24] 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(4):847-851.
ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Remediation effect and mechanism of improver on Cd polluted acidic paddy soil[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(4):847-851.

[25] 孙 娜, 商和平, 茹淑华, 等. 连续施用污泥堆肥土壤剖面中重金属积累迁移特征及对小麦吸收重金属的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(2):815-824.
SUN Na, SHANG He-ping, RU Shu-hua, et al. Effects of continuous application of sewage sludge compost on heavy metals accumulation and mobility characteristics in soil profile and on heavy metals uptake of wheat[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(2):815-824.

[26] Lu D, Wang L, Yan B, et al. Speciation of Cu and Zn during composting of pig manure amended with rock phosphate[J]. *Waste Management*, 2014, 34(8):1529-1536.

[27] 李淑仪, 蓝佩玲, 徐胜光, 等. 燃煤烟气脱硫副产物在酸性土壤的农业资源化利用[J]. 生态科学, 2003, 22(3):222-226.
LI Shu-yi, LAN Pei-ling, XU Sheng-guang, et al. Utilization of agricultural flue gas by-products of flue gas desulfurization in acid soils[J]. *Ecologic Science*, 2003, 22(3):222-226.

[28] 许嘉琳. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1995.
XU Jia-lin. Heavy metals in terrestrial ecosystems[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.

[29] 徐德福, 李映雪, 赵晓莉, 等. 3种湿地植物对锌的吸收分配及其与根表铁氧化物胶膜的关系[J]. 西北植物学报, 2009, 29(1):116-121.
XU De-fu, LI Ying-xue, ZHAO Xiao-li, et al. Relationship between zinc uptake and accumulation of wetland plant and iron plaque on the root surface[J]. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 2009, 29(1):116-121.

[30] 张西科, 张福锁, 毛达如. 根表铁氧化物胶膜对水稻吸收Zn的影响[J]. 应用生态学报, 1996, 7(3):262-266.
ZHANG Xi-ke, ZHANG Fu-suo, MAO Da-ru. Effect of root iron plaque on zinc uptake by rice[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1996, 7(3):262-266.

[31] 虞银江, 廖海兵, 陈文荣, 等. 水稻吸收、运输锌及其籽粒富集锌的机制[J]. 中国水稻科学, 2012, 26(3):365-372.
YU Yin-jiang, LIAO Hai-bing, CHEN Wen-rong, et al. Mechanism of Zn uptake, translocation in rice plant and Zn-enrichment in rice grain[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2012, 26(3):365-372.

[32] 莫 争, 王春霞, 陈 琴, 等. 重金属Cu, Pb, Zn, Cr, Cd在水稻植株中的富集和分布[J]. 环境化学, 2002, 21(2):110-116.
MO Zheng, WANG Chun-xia, CHEN Qin, et al. Enrichment and distribution of heavy metals Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in rice plants[J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(2):110-116.

[33] Cai K, Luan W L, Song Z F, et al. Soil heavy metal existence form in Langfang area and its validity analysis[J]. *Geoscience*, 2011, 25(4):813-818.

[34] 于 辉, 杨中艺, 杨知建, 等. 不同类型镉积累水稻细胞镉化学形态及亚细胞和分子分布[J]. 应用生态学报, 2008, 19(10):2221-2226.
YU Hui, YANG Zhong-yi, YANG Zhi-jian, et al. Calcium chemical forms, subcellular and molecular distribution of cadmium accumulated in different types of cadmium[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(10):2221-2226.

[35] Reddy A M, Kumar S G, Jyothsnakumari G, et al. Lead induced changes in antioxidant metabolism of horsegram(*Macrotyloma uniflorum* (Lam.) Verdc.) and bengalgram(*Cicer arietinum* L.)[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(1):97-104.

[36] Azpiazu M N, Romero F, Diaz J M. Metal distribution and interaction in plant cultures on artificial soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1986, 28(1/2):1-26.

[37] 韦绪好, 孙庆业, 程建华, 等. 焦岗湖流域农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12):2304-2311.
WEI Xu-hao, SUN Qing-ye, CHENG Jian-hua, et al. Pollution and potential ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils in Jiaogang Lake Basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(12):2304-2311.

[38] 方至萍, 廖 敏, 张 楠, 等. 施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(7):3028-3035.
FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, et al. Effect of sepiolite application on the migration and redistribution of Pb and Cd in soil rice system in soil with Pb and Cd combined contamination[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7):3028-3035.

[39] 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.

[40] Wang Q, Li R, Cai H, et al. Improving pig manure composting efficiency employing Ca-bentonite[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 87:157-161.