

DOI: 10. 11766/trxb201306050279

石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响*

周 歆^{1,3} 周 航^{1,2} 曾 敏¹ 胡 森¹ 杨文骏¹ 刘 丽¹ 廖柏寒^{1†}

(1 中南林业科技大学环境科学与工程研究所,长沙 410004)

(2 湖南农业大学生物科学技术学院,长沙 410128)

(3 湖南博世科华亿环境工程有限公司,长沙 410005)

摘 要 为了研究组配改良剂(石灰石+海泡石,LS)对于重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 复合污染稻田的修复效果,在湘南某矿区附近稻田中进行了组配改良剂的田间试验。结果表明:施用 0~1.8 kg m⁻² 的组配改良剂 LS 使土壤 pH 和 CEC 显著增加,使土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量显著降低。土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量的降低是 pH 升高,土壤胶体的 CEC 增加及土壤吸附能力增强的共同作用。施用组配改良剂 LS 显著降低了 3 个水稻品种(黄华占、丰优 9 号、II 优 93)糙米中 Pb、Cd 和 Cu 的累积量,最大降幅分别为 55.8%、66.9%、37.4%,而对糙米中 Zn 的含量没有明显影响。当 LS 施用量为 1.8 kg m⁻² 时,能使丰优 9 号糙米中 Cd 含量(0.195 mg kg⁻¹)达到国家食品中污染物限量标准(0.20 mg kg⁻¹)以下。土壤中交换态 Pb、Cd 和 Cu 含量的降低是糙米中重金属累积量减少的原因。土壤交换态 Pb、Cd 和 Cu 含量的对数值(lnC_{交换态})与其糙米中含量(lnC_{糙米})的对数值之间存在显著的线性相关关系。

关键词 修复;水稻;重金属;组配改良剂;石灰石;海泡石

中图分类号 X53;S153 **文献标识码** A

水稻(*Oryza sativa* L.)是世界上最主要的粮食作物,全球 50% 以上的人口以大米为主食^[1]。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”,有色金属矿产的大规模开发对矿区周围生态环境以及农业耕地造成了严重的污染和破坏。据 Liu 等^[2]的报道,湖南郴州柿竹园矿区附近农田存在重金属 Pb、Cd、Zn 复合污染,其含量范围分别为 321.1~1 088、2.70~7.57、416.6~1 001 mg kg⁻¹。甘国娟等^[3]在湖南中部某矿区采集 201 个农田土壤,其 Pb、Cd、Zn 平均含量分别为 883.1、16.1、1 053 mg kg⁻¹,均显著高于湖南省土壤重金属平均背景值。重金属在土壤中不能被微生物降解,可通过农作物吸收累积而进入食物链,对人体健康造成危害^[4-5]。调查研究表明,湖南省一些重要的工矿区附近(如株洲、衡阳、郴州等)的重金属污染农田所产的大米中重金属严重超标,尤其是 Cd 含量超标严重^[6-8]。由此可见,农业耕地的重金属污染严重地制约着湖南省广大地区水稻生产和水稻食用安全。如何治理重金属污

染稻田以及如何控制土壤重金属向水稻中转移是一个亟待解决的问题。

化学改良技术或化学稳定化技术是一种原位化学固定修复技术,是当前土壤重金属污染治理最有效的方法之一,旨在重金属污染土壤中施用改良剂,改变土壤的理化性质,通过吸附、沉淀等作用降低土壤中重金属的迁移能力和生物有效性,即稳定化(stabilization)^[9]。常用的改良剂有石灰、磷酸盐、堆肥、高炉渣、铁盐、硅酸盐、沸石等^[10-13]。近年来,针对单一改良剂固定土壤中重金属效果的不同,采用多种改良剂配施或组配已有一些研究。徐明岗等^[14]利用石灰、有机肥、海泡石改良土壤的盆栽试验发现,石灰和有机肥配施降低小油菜对 Cd 和 Zn 的吸收效果大于石灰和海泡石配施。朱奇宏等^[15]利用石灰、海泡石、钙镁磷肥、腐殖酸等改良材料处理 Cd 污染稻田,结果表明,对于降低糙米中 Cd 浓度的效果依次为海泡石>石灰+海泡石>石灰>石灰+钙镁磷肥>石灰+腐殖酸≥腐殖酸>

* 国家环保部公益性科研专项(No. 201009047)、国家自然科学基金项目(No. 41201530)、湖南省科技计划项目(No. 2013FJ3042)共同资助
† 通讯作者,E-mail:liaobh1020@163.com

作者简介:周 歆(1988—),女,湖南长沙人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染修复技术。E-mail:zhouxin916916@163.com

收稿日期:2013-06-05;收到修改稿日期:2013-10-07

钙镁磷肥。刘维涛和周启星^[16]的盆栽小白菜试验表明,石灰+鸡粪+过磷酸钙组配能显著降低小白菜地上部分中 Pb 和 Cd 含量。然而这些研究大部分为控制土壤中的单一 Cd 或 Pb 和 Cd 污染,对于多种重金属(Pb、Cd、Cu 和 Zn)复合污染的研究还鲜有报道。前期关于改良剂的组配研究发现,石灰石和海泡石组配对于 Pb、Cd、Cu 和 Zn 复合污染的土壤具有较好的修复效果^[17],因此,本研究以石灰石和海泡石组配,研究其对 Pb、Cd、Cu 和 Zn 复合污染土壤以及不同类型水稻吸收累积重金属的影响,以期为重金属复合污染稻田土壤的治理提供一些科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

湖南某矿区由于 1985 年特大暴雨冲垮尾砂坝导致附近农田受到严重污染^[2],近年来该矿区采矿冶炼活动日益频繁,农田土壤重金属污染问题日渐严重。该地区位于中亚热带季风湿润气候区,年平均气温在 15.6~18.3℃,平均降水量在 1 400~1 700 mm。于 2012 年 4 月,在该矿区附近污染稻田(25°48.797' N, 113°06.044' E)进行组配改良剂原位修复试验,该水稻田土壤基本理化性质见表 1。

土壤化学改良剂为海泡石和石灰石(均由湖南

省宁乡县道林镇尚杰矿石粉厂提供),其基本性质见表 2。水稻品种选用黄华占(常规稻,湖南农丰种业有限公 司)、丰优 9 号(杂交稻,湖南民生种业有限公 司)和Ⅱ优 93(杂交稻,湖南亚华种业有限公 司)。

1.2 试验方法

将两种改良材料石灰石和海泡石按 2:1 的质量比混合均匀,组配成为改良剂(LS)。在重金属污染稻田中施用组配改良剂(LS),3 个水稻品种种植土壤均分别设置 4 个添加水平(0.00、0.45、0.90、1.80 kg m⁻²),每个添加水平面积为 9 m²(3 m×3 m),重复 3 次,共计 36 个样方。所有样方均随机区组排列,施用改良剂 LS 的土壤保持田间含水率直至插秧。2012 年 4 月中旬进行催芽及育秧,5 月初进行水稻的插秧移栽,每个样方四周均设置 3 行水稻作为保护行。种植密度参照农业生产的实际情况。

2012 年 8 月中旬水稻成熟,在每个种植样方中随机采集 3 株水稻植株,置于尼龙网袋中,同时采集相应的根际土壤样品。水稻植株带回实验室后,分为 3 个部分(根、茎叶、谷粒)用自来水和蒸馏水洗净,晾干后放入烘箱,105℃杀青 30 min,然后在 70℃下烘干至恒重,使用小型脱壳机将水稻谷粒脱壳,收集糙米,使用小型粉碎机粉碎,过 100 目尼龙筛,用塑料封口袋保存待测。土壤采回后自然风干、磨碎后过 10 目和 100 目尼龙筛,保存待测。

表 1 试验田土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of experimental paddy soil

试验田 Experiment field	pH	有机质 OM (g kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
稻田 Paddy field	5.39	36.62	19.93	256.7	3.03	43.85	349.4
国家二级标准 Class 2 of soil National standards	—	—	—	250	0.3	50	200

表 2 改良剂基本性质

Table 2 Basic properties of amendments

改良材料 Amendments	pH	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
海泡石 Sepiolite	5.54	2.75	—	—	48.19
石灰石 Limestone	9.13	1.63	—	—	7.755

1.3 样品分析

土壤 pH 用酸度计(雷磁, PHS-3C)测定, 固液比为 $m(g):V(mL) = 1:2.5$, 有机质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定, 土壤 CEC 采用乙酸铵法测定, 土壤中重金属 Pb、Cd、Cu、Zn 总量采用王水-高氯酸消煮^[18], 土壤重金属交换态含量采用 $MgCl_2$ 提取^[18]。水稻各部位中重金属 Pb、Cd、Cu、Zn 用干灰化法消解(GB/T 5009-2003)。所有样品溶液中重金属用原子吸收分光光度计(Z-2000, Hitachi)及 ICP-OES(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)进行质量控制分析, 同时全程做空白实验。

1.4 数据处理

试验中的数据结果均为平均值 \pm 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 SPSS 19.0 进行处理。

2 结 果

2.1 组配改良剂 LS 对土壤理化性质及重金属交换态含量的影响

表 3 为组配改良剂 LS 对 3 个水稻品种土壤理

化性质的影响。从表中可以看出, 随着 LS 添加量的增加, 3 个水稻品种土壤的 pH、CEC 均而呈逐渐上升趋势, 而土壤有机质含量则变化不明显。与对照相比, 水稻黄华占、丰优 9 号和 II 优 93 土壤中 pH 分别增加了 1.11 ~ 1.95、0.87 ~ 1.78 和 0.54 ~ 1.64 个单位。3 个水稻品种各处理之间存在极显著的差异性($p < 0.01$)。CEC 分别较对照(0.00 kg m^{-2})增加了 42.8% ~ 91.4%、0.6% ~ 164.8% 和 18.8% ~ 74.9%, 仅 LS 添加量中等水平时(0.90 kg m^{-2}), 丰优 9 号和 II 优 93 土壤中 CEC 与对照之间存在极显著的差异; 而当 LS 添加量较高时(1.80 kg m^{-2})黄华占土壤中 CEC 与对照之间才存在极显著的差异。经相关分析表明, 改良剂 LS 添加量与土壤 pH 和 CEC 之间存在极显著的线性相关关系($R_{\text{pH}}^2 = 0.944, R_{\text{CEC}}^2 = 0.641; n = 12, R_{0.01}^2 = 0.501$)。由此可见, 除土壤有机质外, 在稻田土壤中添加 LS 显著地提高了土壤的 pH 和 CEC, 不同水稻品种之间表现的变化规律一致。

在土壤中添加组配改良剂 LS 对 3 个水稻品种土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的交换态含量影响显著(表 4)。随着改良剂添加量的增加, 3 个水稻品种土壤中交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的含量逐渐降低, 当 LS 添加量在 $0.00 \sim 1.80 \text{ kg m}^{-2}$ 时, 3 个水稻品种土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的交换态含量最大分别降低了

表 3 组配改良剂 LS 对稻田土壤基本理化性质的影响

Table 3 Effects of combined amendment on basic properties of paddy soil

水稻品种 Varieties of rice	改良剂添加量 Addition amounts of combined amendment (kg m^{-2})	pH	阳离子交换量 CEC (cmol kg^{-1})	有机质 OM (g kg^{-1})
黄华占 Huanghuazhan	0.00	5.38 \pm 0.09D	14.53 \pm 3.55Bb	35.92 \pm 7.51a
	0.45	6.49 \pm 0.08C	20.75 \pm 4.61ABab	41.19 \pm 9.33a
	0.90	6.76 \pm 0.13B	23.25 \pm 4.60ABa	35.91 \pm 4.84a
	1.80	7.33 \pm 0.13A	27.82 \pm 3.74Aa	36.43 \pm 1.51a
丰优 9 号 Fengyou 9	0.00	5.37 \pm 0.08C	18.84 \pm 3.08C	39.67 \pm 2.19a
	0.45	6.24 \pm 0.18B	18.95 \pm 1.72C	39.95 \pm 3.68a
	0.90	6.55 \pm 0.17B	36.64 \pm 5.88B	34.87 \pm 2.54a
	1.80	7.15 \pm 0.33A	49.88 \pm 5.98A	40.28 \pm 1.33a
II 优 93 II You 93	0.00	5.43 \pm 0.03D	20.24 \pm 2.83C	34.27 \pm 2.44a
	0.45	5.97 \pm 0.13C	24.05 \pm 3.69BC	32.84 \pm 5.57a
	0.90	6.42 \pm 0.06B	29.38 \pm 3.11AB	34.85 \pm 3.32a
	1.80	7.07 \pm 0.17A	35.39 \pm 4.44A	42.05 \pm 9.03a

注: 数据后不同字母表示差异显著, 其中大写字母表示极显著差异($p < 0.01$), 小写字母表示显著差异($p < 0.05$), 下同 Note: The different letters indicate significant difference, the capital letters indicate extremely significant difference at $p < 0.01$, and the lowercase letters indicate significant differences at $p < 0.05$, the same below

9.86、0.63、0.58 和 23.81 mg kg^{-1} , 最大降幅分别为 99.1%、98.4%、69.9% 和 99.9%。在土壤中添加低浓度 LS (0.45 kg m^{-2}) 即对黄华占和丰优 9 号土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的交换态含量产生极显著 ($p < 0.01$)

影响, 对 II 优 93 土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的交换态含量产生显著 ($p < 0.05$) 影响。LS 添加量为中浓度 (0.90 kg m^{-2}) 时才对 II 优 93 土壤中 Cd 和 Zn 的交换态含量产生极显著 ($p < 0.01$) 影响。

表 4 组配改良剂 LS 对土壤中重金属交换态含量的影响

Table 4 Effects of combined amendment on concentrations of exchangeable heavy metals in soil

水稻品种 Varieties of rice	改良材料添加量 Addition amounts of combined amendment (kg m^{-2})	Pb (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
黄华占 Huanghuazhan	0.00	$4.24 \pm 0.55 \text{ Aa}$	$0.55 \pm 0.10 \text{ Aa}$	$0.59 \pm 0.08 \text{ Aa}$	$23.84 \pm 0.26 \text{ Aa}$
	0.45	$0.11 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$0.06 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$0.35 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$3.05 \pm 0.55 \text{ Bb}$
	0.90	$0.05 \pm 0.003 \text{ Bb}$	$0.02 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$0.27 \pm 0.04 \text{ Bbc}$	$1.42 \pm 0.38 \text{ Cc}$
	1.80	$0.01 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$0.01 \pm 0.004 \text{ Bb}$	$0.23 \pm 0.07 \text{ Bc}$	$0.03 \pm 0.01 \text{ Dd}$
丰优 9 号 Fengyou 9	0.00	$9.95 \pm 0.88 \text{ Aa}$	$0.64 \pm 0.01 \text{ Aa}$	$0.83 \pm 0.13 \text{ Aa}$	$20.33 \pm 3.33 \text{ Aa}$
	0.45	$0.60 \pm 0.36 \text{ Bb}$	$0.06 \pm 0.02 \text{ Bb}$	$0.54 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$6.50 \pm 1.45 \text{ Bb}$
	0.90	$0.15 \pm 0.04 \text{ Bb}$	$0.04 \pm 0.01 \text{ Cc}$	$0.36 \pm 0.05 \text{ Cc}$	$2.38 \pm 0.14 \text{ Cc}$
	1.80	$0.09 \pm 0.01 \text{ Bb}$	$0.01 \pm 0.01 \text{ Dd}$	$0.25 \pm 0.03 \text{ Cd}$	$0.75 \pm 0.18 \text{ Cc}$
II 优 93 II You 93	0.00	$5.77 \pm 0.29 \text{ Aa}$	$0.39 \pm 0.02 \text{ Aa}$	$0.66 \pm 0.11 \text{ Aa}$	$23.69 \pm 0.57 \text{ Aa}$
	0.45	$0.63 \pm 0.05 \text{ Bb}$	$0.27 \pm 0.11 \text{ Ab}$	$0.36 \pm 0.19 \text{ Ab}$	$19.33 \pm 3.06 \text{ Ab}$
	0.90	$0.15 \pm 0.06 \text{ Cc}$	$0.07 \pm 0.01 \text{ Bc}$	$0.39 \pm 0.17 \text{ Ab}$	$6.17 \pm 4.46 \text{ Bc}$
	1.80	$0.02 \pm 0.02 \text{ Cc}$	$0.05 \pm 0.02 \text{ Bc}$	$0.27 \pm 0.07 \text{ Ab}$	$0.39 \pm 0.29 \text{ Bd}$

2.2 组配改良剂 LS 对水稻产量及重金属在糙米中积累的影响

在稻田中施用组配改良剂 LS 对水稻产量有一定的影响 (图 1)。可以看出, 3 个水稻品种种植在未添加 LS 的土壤中, 其产量有明显的差异, 顺序为黄华占 > II 优 93 > 丰优 9 号。随着 LS 施用量的增加, 黄华占和丰优 9 号产量均高于对照, 最大产量分别增加了 10.4% 和 35.3%, 而 II 优 93 产量呈一定的降低趋势, 最多减产了 23.2%, 3 个品种各处理之间均不存在显著差异 ($p > 0.05$)。

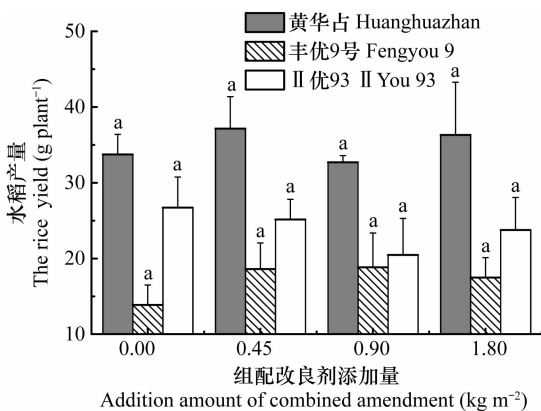
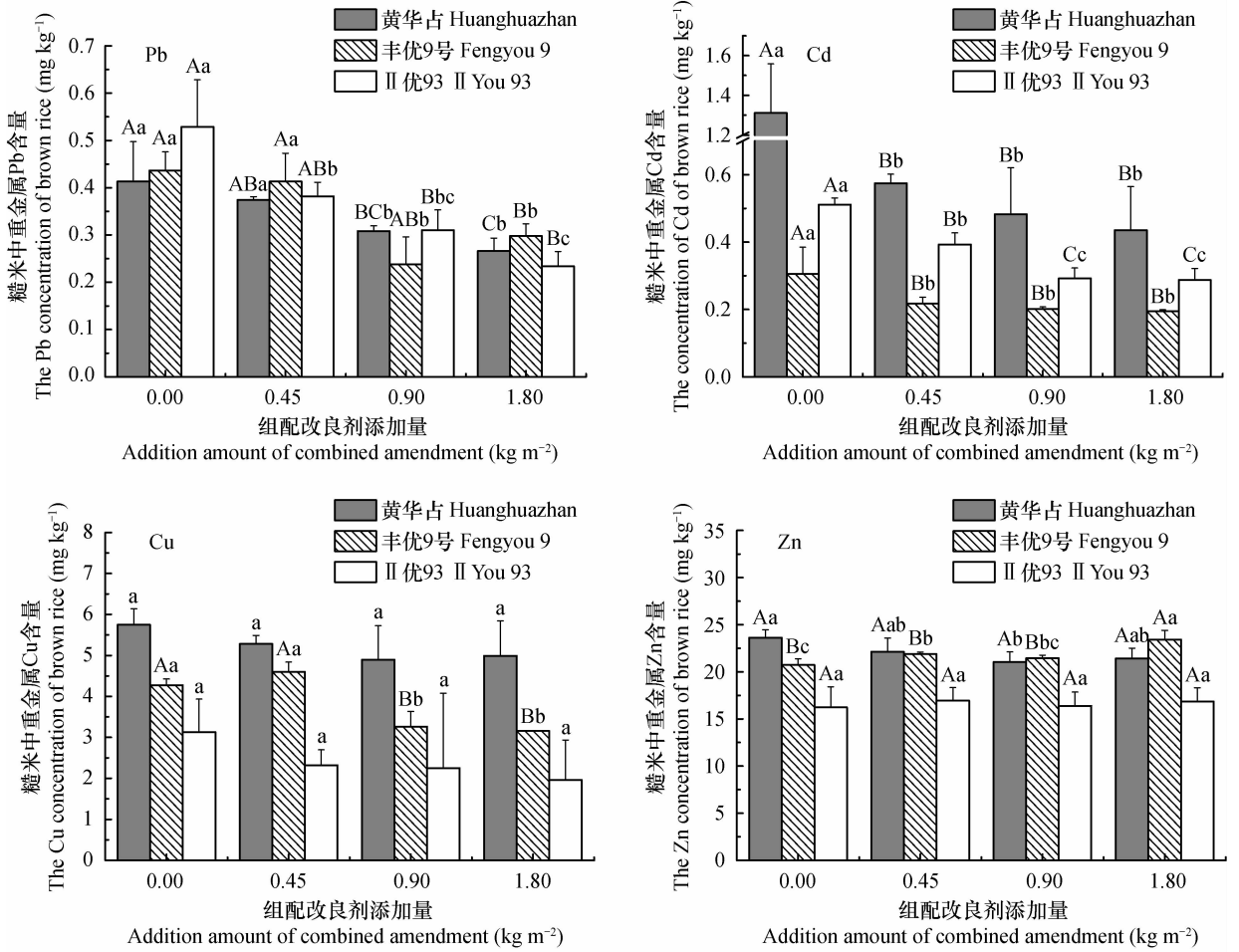


图 1 组配改良剂对 3 种水稻产量的影响

Fig. 1 Effects of combined amendment on rice yields

图 2 为组配改良剂 LS 对 3 种水稻糙米中重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 吸收累积的影响。在未施用 LS 的土壤中, 3 个水稻品种由于基因型不同, 对重金属毒性的抗性、耐性和积累均不相同。从图 2 可以看出, 黄华占对 Cd、Cu 和 Zn 具有较高的积累, 而 II 优 93 对 Pb 的富集高于黄华占和丰优 9 号。随着 LS 添加量的增加, 3 个水稻糙米中 Pb 和 Cd 的含量逐渐降低, Pb 含量分别降低了 9.4%~35.6%、5.3%~31.8%、27.8%~55.8%, Cd 含量分别降低了 56.2%~66.9%、29.0%~36.3%、23.2%~43.8%。LS 的添加对黄华占糙米中 Cd 含量降低效果明显, 当施用量为 0.45 kg m^{-2} 时即与对照之间存在显著差异, 而当施用量为 0.90 kg m^{-2} 时, 丰优 9 号和 II 优 93 糙米中 Cd 含量与对照之间存在显著差异, LS 最大施用量 (1.80 kg m^{-2}) 能使丰优 9 号糙米中 Cd 含量 (0.195 mg kg^{-1}) 达到国家食品中污染物限量标准 (0.20 mg kg^{-1}) 以下。图 2 中还可以看出, 施用 LS 对 3 个水稻品种糙米中 Cu 含量有一定的控制作用, 当 LS 施用量为 $0.45 \sim 1.8 \text{ kg m}^{-2}$ 时, 3 个水稻糙米中 Cu 含量分别降低了 8.1%~14.8%、23.6%~26.2%、25.9%~37.4%, LS 的施用对糙米中 Zn 含量没有明显的影响。



注: 数据后不同字母表示差异显著, 其中大写字母表示极显著差异 ($p < 0.01$), 小写字母表示显著差异 ($p < 0.05$), 下同
 Note: The different letters indicate significant difference, the capital letters indicate extremely significant difference at $p < 0.01$, and the lowercase letters indicate significant differences at $p < 0.05$, the same below

图 2 组配改良剂对 3 种水稻糙米中重金属含量的影响

Fig. 2 Effects of combined amendment on contents of heavy metal in brown rice

2.3 土壤 pH 与交换态重金属含量的关系

在土壤中添加组配改良剂 LS 对土壤理化性质产生了显著的影响(表 3),使土壤中重金属的交换态显著降低(表 4)。分别对 3 个水稻品种各处理土壤中重金属的交换态含量与土壤 pH 进行了相关分析(图 3)。可以看出,随着土壤 pH 的增加,土壤中交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量显著降低,Pb 和 Cd 交换态含量与土壤 pH 之间均存在极显著的幂函数相关关系, R^2 分别为 $R^2_{Pb} = 0.945$ 和 $R^2_{Cd} = 0.911$ ($n = 12, R^2_{0.01} = 0.507$)。而 Cu 和 Zn 交换态含量与土壤 pH 之间存在极显著的负的线性相关关系($R^2_{Cu} = 0.813, R^2_{Zn} = 0.941; n = 12, R^2_{0.01} = 0.507$)。土壤 pH 在 5.50 ~ 6.25 时,交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量急剧降低;当 pH 大于 6.25 时,这种降低趋势逐渐趋势平缓。将土壤中 Pb 和 Cd 交换态含量取自然对

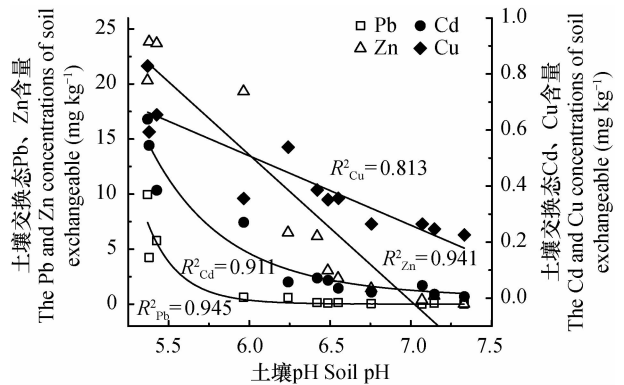


图 3 土壤 pH 与重金属交换态含量的关系

Fig. 3 Correlations of soil pH and concentrations of soil exchangeable heavy metals

数 ($\ln C$), 土壤 pH 取自然对数 ($\ln (pH)$) 我们可以发现, Pb 和 Cd 交换态含量的自然对数 ($\ln C$) 与土

壤 pH 的自然对数 ($\ln(pH)$) 之间均存在极显著的负的线性相关关系 (图 4), 决定系数分别为 $R^2_{Pb} = 0.945$ 和 $R^2_{Cd} = 0.911$ ($n = 12, R^2_{0.01} = 0.507$)。

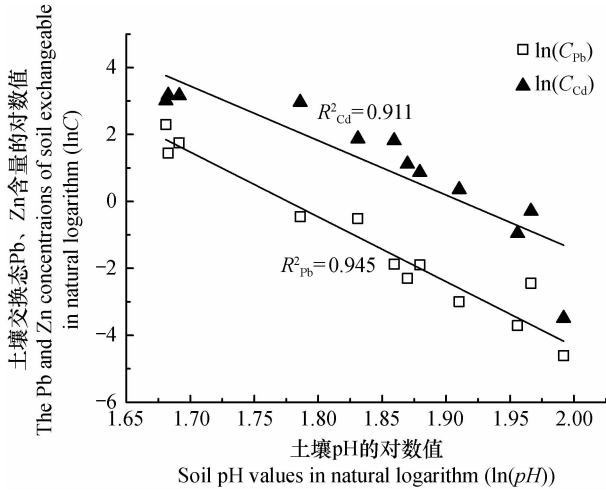


图 4 土壤 pH 的对数值 ($\ln(pH)$) 与土壤重金属交换态含量的对数值 ($\ln C$) 的关系

Fig. 4 Correlations of soil pH and concentrations of soil exchangeable heavy metals in natural logarithm

2.4 土壤 CEC 与交换态重金属含量的关系

土壤 CEC 与土壤交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量的关系如图 5。可以看出, 两者之间的关系同土壤 pH 与土壤交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量的关系相似 (图 3)。随着土壤中 CEC 的增加, 土壤交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量的逐渐降低。Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量与土壤 CEC 之间均存在幂函数相关关系, R^2 分别为 $R^2_{Pb} = 0.412$ 、 $R^2_{Cd} = 0.438$ 、 $R^2_{Cu} = 0.499$ 和 $R^2_{Zn} = 0.341$ ($n = 12, R^2_{0.05} = 0.332, R^2_{0.01} = 0.507$)。将土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量取自然对数 ($\ln C$), 土壤 CEC 取自然对数 ($\ln(CEC)$) 可以发现, 交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量的自然对数 ($\ln C$) 与土

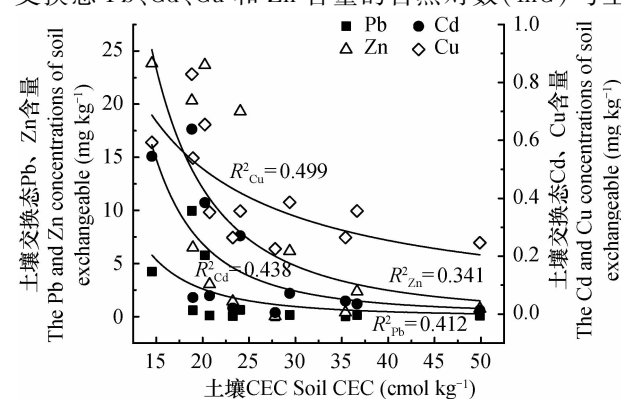


图 5 土壤 CEC 与土壤重金属交换态含量的关系

Fig. 5 Correlations of soil CEC and concentrations of soil exchangeable heavy metals

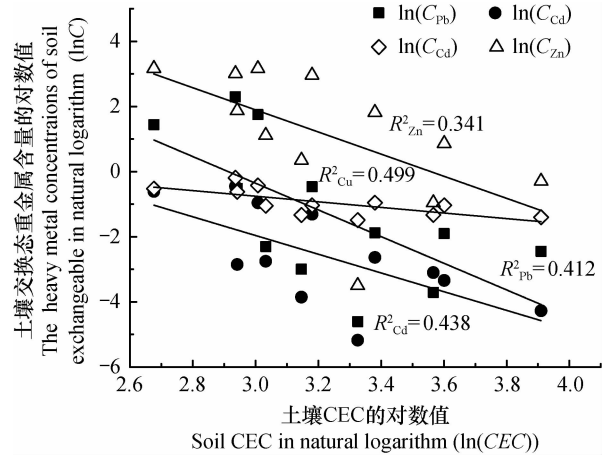


图 6 土壤 CEC 的对数值 ($\ln(CEC)$) 与土壤重金属交换态含量的对数值 ($\ln C$) 的关系

Fig. 6 Correlations of soil CEC and concentrations of soil exchangeable heavy metals in natural logarithm

壤 CEC 的自然对数 ($\ln(CEC)$) 之间均存在显著的负的线性相关关系 (图 6), 决定系数 R^2 分别为 $R^2_{Pb} = 0.412$ 、 $R^2_{Cd} = 0.438$ 、 $R^2_{Cu} = 0.499$ 和 $R^2_{Zn} = 0.341$ ($n = 12, R^2_{0.05} = 0.332, R^2_{0.01} = 0.507$)。

2.5 交换态与水稻糙米中重金属含量的关系

在土壤中施用组配改良剂 LS, 显著降低了重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量 (表 4); 对 3 个水稻品种糙米中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的吸收累积产生了显著的影响 (图 2)。3 个水稻品种糙米中 Pb、Cd 和 Cu 含量的自然对数 ($\ln C_{糙米}$) 与其土壤交换态含量的自然对数 ($\ln C_{交换态}$) 存在显著 ($p < 0.05$) 或极显著 ($p < 0.01$) 的正的线性相关关系, 而丰优 9 号糙米中 Zn 含量的对数与其土壤交换态含量的对数存在极显著负的线性相关关系 ($R^2 = 0.658$) (表 5)。其原因可能是不同水稻品种对重金属之间的积累具有差异性, 此外, 与 Pb 和 Cd 等毒性元素不同, Zn 是水稻植株生长所需要的微量元素之一, 糙米中 Pb、Cd 含量的降低减少了其对糙米中 Zn 积累的竞争作用。

3 讨论

组配改良剂 LS 的加入对土壤的理化性质产生了显著的影响, 其中 pH 是影响土壤中重金属生物有效性的一个重要因素。研究表明, 土壤中的 pH 的变化能显著影响土壤中重金属交换态含量, 随着土壤 pH 升高, Pb、Cd 和 Zn 交换态含量逐渐降低, 且 Pb、Cd 和 Zn 交换态含量与土壤 pH 之间存在显

表 5 重金属交换态含量的对数值 ($\ln C_{\text{交换态}}$) 与糙米重金属含量的对数值 ($\ln C$) 的关系

Table 5 Correlations of heavy metal concentrations in soil exchangeable fraction and in brown rice in natural logarithm

水稻品种 Varieties of rice	糙米中重金属含量的对数值 ($\ln C_{\text{糙米}}$) The heavy metal concentrations of brown rice in natural logarithm ($\ln C_{\text{br}}$)		土壤中交换态重金属含量的对数值 ($\ln C_{\text{交换态}}$) The heavy metal concentrations of soil exchangeable in natural logarithm ($\ln C_{\text{ef}}$)			
			Pb	Cd	Cu	Zn
黄华占 Huanghuazhan	Pb		0.712 **			
	Cd			0.780 **		
	Cu				0.428 *	
	Zn					0.256
丰优 9 号 Fengyou 9	Pb		0.472 *			
	Cd			0.656 **		
	Cu				0.630 **	
	Zn					0.658 **
II 优 93 II You 93	Pb		0.906 **			
	Cd			0.867 **		
	Cu				0.219	
	Zn					0.013

注: * 和 ** 分别表示 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$ 显著水平, $n = 12$, $R_{0.05}^2 = 0.332$, $R_{0.01}^2 = 0.507$ Note: * and ** represent significant difference at $p < 0.05$ and $p < 0.01$, respectively, and $n = 12$, $R_{0.05}^2 = 0.332$, $R_{0.01}^2 = 0.507$

著的负的线性相关关系^[19-20]。本研究中交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量随 pH 增加而下降的趋势与这些研究结果相一致,而土壤中 Pb、Cd 和 Cu 交换态含量与 pH 之间是幂函数相关关系(图 3),交换态含量的对数值 ($\ln C$) 与 pH 的对数值 ($\ln(pH)$) 之间是极显著的负的线性相关关系(图 4)。其原因可能是本研究中组配改良剂 LS 中石灰石为碱性物质(表 2),能显著提高土壤 pH,土壤中的 OH^- 与重金属形成金属氢氧化物沉淀,同时重金属与 Fe、Mn 氧化物结合的更为牢固^[21-22],此外海泡石具有较大比表面积,增加了土壤胶体的吸附性能,其层状结构单元之间含有大量的可交换的阳离子(Ca、Mg、Si)^[20,23],组配改良剂施入土壤中增加了土壤胶体的阳离子交换量(表 3),能显著降低土壤中重金属的交换态含量(图 5)。多元回归分析结果表明,相比于土壤 CEC, pH 对土壤重金属交换态含量的影响更为显著,且 pH 与 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量之间的相关系数均显著大于 CEC 与这 4 种重金属交换态含量之间的决定系数(图 3 ~ 图 6)。因此,LS 施入土壤后显著降低土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量是土壤 pH 升高,土壤胶体的 CEC 增加及土壤吸附能力增强的共同作用,而土壤 pH 升高是主要影响因素。

土壤中重金属交换态是在土壤中易于移动能

被作物直接吸收利用的形态,是用来评价土壤中重金属的污染程度的指标之一^[24-25]。土壤中重金属交换态含量的降低能显著降低糙米中重金属的累积(图 2),组配改良剂 LS 的施用降低了土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量,是水稻糙米中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 累积量降低的原因。这与徐明岗等^[14]的研究结果相一致,石灰、有机肥、海泡石的加入降低了土壤中交换态 Cd、Zn 的含量,小油菜地上部分对 Cd、Zn 的累积量显著降低。朱奇宏等^[26]的研究也表明,石灰和海泡石配施可以显著降低土壤有效性较高的酸提取态 Cd 的含量,降低了水稻和萝卜菜对 Cd 的吸收。

4 结 论

组配改良剂 LS 的施用,使 3 个水稻种植品种(黄华占、丰优 9 号、II 优 93)土壤 pH 和 CEC 显著增加,并与 LS 添加量之间存在显著的线性相关关系,而对土壤有机质含量基本没有影响。3 个水稻品种土壤交换态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 随着组配改良剂 LS 施用量的增加而降低,并与土壤 pH 和 CEC 之间存在显著的相关关系, Pb、Cd、Cu 和 Zn 交换态含量降低是土壤 pH 升高,土壤胶体的 CEC 增加及土壤吸附能力增强的共同作用。施用 LS 显著降低了 3

个水稻品种糙米中 Pb、Cd 和 Cu 的累积量,当施用量为 1.80 kg m^{-2} 时,能使丰优 9 号糙米中 Cd 含量 (0.195 mg kg^{-1}) 达到国家食品中污染物限量标准 (0.20 mg kg^{-1}) 以下。土壤中交换态 Pb、Cd 和 Cu 含量的降低是糙米中其累积量减少的原因,土壤中交换态 Pb、Cd 和 Cu 含量的对数值 ($\ln C_{\text{交换态}}$) 与其糙米中含量的对数值 ($\ln C_{\text{糙米}}$) 之间存在显著的线性相关关系。

参考文献

- [1] Huang J H, Hsu S H, Wang S L. Effects of rice straw ash amendment on Cu solubility and distribution in flooded rice paddy soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2): 1801—1807
- [2] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination in soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of the Total Environment*, 2005, 339(1/3): 153—166
- [3] 甘国娟, 刘伟, 邱亚群, 等. 湘中某冶炼区农田土壤重金属污染及生态风险评价. *环境化学*, 2013, 32(1): 132—138. Gan G J, Liu W, Qiu Y Q, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils in a smelting area in Central Hunan (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2013, 32(1): 132—138
- [4] Sharma R K, Agrawal M, Marshall F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 66(2): 258—266
- [5] Boularbah A, Schwartz C, Bitton G, et al. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants. *Chemosphere*, 2006, 63(5): 811—817
- [6] 曾敏, 廖柏寒, 曾清如, 等. 湖南郴州、石门、冷水江 3 个矿区 As 污染状况的初步调查. *农业环境科学学报*, 2006, 25(2): 418—421. Zeng M, Liao B H, Zeng Q R, et al. Investigation of arsenic pollution of 3 mining areas in Chenzhou, Shimen, and Lengshuijiang, 3 cities in Hunan (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2): 418—421
- [7] 雷鸣, 曾敏, 郑袁明, 等. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价. *环境科学学报*, 2008, 28(6): 1212—1220. Lei M, Zeng M, Zheng Y M, et al. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(6): 1212—1220
- [8] 雷鸣, 曾敏, 王利红, 等. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评价. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2314—2320. Lei M, Zeng M, Wang L H, et al. Arsenic, lead, and cadmium pollution in rice from Hunan markets and contaminated areas and their health risk assessment (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(11): 2314—2320
- [9] Basta N T, McGowenb S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 2004, 127(1): 73—82
- [10] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3): 530—539
- [11] Theodoratos P, Papassiopi N, Xenidis A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(2): 135—146
- [12] Qian G, 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. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1093—1100
- [13] Chlopecha A, Adriano D C. Influence of zeolite, apatite and Ferric oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Science of the Total Environment*, 1997, 30(2/3): 195—206
- [14] 徐明岗, 张青, 曾希柏. 改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究. *环境科学*, 2007, 28(6): 1361—1366. Xu M G, Zhang Q, Zeng X B. Effects and mechanism of amendments on remediation of Cd-Zn contaminated paddy soil (In Chinese). *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1361—1366
- [15] 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. *中国生态农业学报*, 2010, 18(7): 847—851. Zhu Q H, Huang D Y, Liu G S, et al. Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils (In Chinese). *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(7): 847—851
- [16] 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. *环境科学学报*, 2010, 30(9): 1846—1853. Liu W T, Zhou Q X. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1846—1853
- [17] 曾卉, 徐超, 周航, 等. 几种固化剂组配修复重金属污染土壤. *环境化学*, 2012, 31(9): 1368—1374. Zeng H, Xu C, Zhou H, et al. Effects of mixed curing agents on the remediation of soils with heavy metal pollution (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1368—1374
- [18] 鲁如坤. 土壤农化分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 13, 22, 29, 108. Lu R K. Analytical methods for soil agriculture and chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 13, 22, 29, 108
- [19] Chen S B, Xu M G, Ma Y B, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 278—285
- [20] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究. *环境科学学报*, 2012, 32(6): 1465—1472. Sun Y B, Xu Y M, Shi X, et al. The effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd contaminated red soil (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6): 1465—1472
- [21] Xu Y, Schwartz F W, Traina S J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces. *Environment Science & Technology*, 1994, 28(8): 1472—1480
- [22] 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. *水土保持学报*, 2010, 24

- (4):123—126. Zhou H, Zeng M, Liu J, et al. Influence of application CaCO_3 on content of Pb, Cd, Zn exchangeable in soil and the cumulative distribution of soybean plants (In Chinese). *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(4):123—126
- [23] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 性能的影响. *环境科学*, 2010, 31(6):1560—1567. Xu Y M, Liang X F, Sun G H, et al. Effects of acid and heating treatments on the structure of sepiolite and its adsorption of lead and cadmium (In Chinese). *Environmental Science*, 2010, 31(6):1560—1567
- [24] 林文杰, 肖唐付, 周晚春, 等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征. *环境科学*, 2009, 30(7):2065—2070. Lin W J, Xiao T F, Zhou W C, et al. Environmental concerns on geochemical mobility of lead, zinc and cadmium from zinc smelting areas; western Guizhou, China (In Chinese). *Environmental Science*, 2009, 30(7):2065—2070
- [25] Hseu Z Y. Extract ability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere*, 2006, 63(5):762—771
- [26] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究. *水土保持学报*, 2009, 23(1):111—116. Zhu Q H, Huang D Y, Liu G S, et al. Effects and mechanism of lime and sepiolite on remediation of Cd contaminated soils (In Chinese). *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(1):111—116

EFFECTS OF COMBINED AMENDMENT (LIMESTONE + SEPIOLITE) ON HEAVY METAL ACCUMULATION IN BROWN RICE

Zhou Xin^{1,3} Zhou Hang^{1,2} Zeng Min¹ Hu Miao¹ Yang Wentao¹ Liu Li¹ Liao Bohan^{1†}

(1 Institute of Environment Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

(2 College of Bioscience and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

(3 Hunan Bossco Huyi Environmental Engineering Co., Ltd., Changsha 410005, China)

Abstract In order to study the effects of applying combined amendment (prepared by mixing limestone and sepiolite at a mass ratio of 2:1, LS) on remediation results in heavy metal contaminated paddy soils, a field experiment was conducted in a paddy soil near a mining area in southern Hunan, China. The experiment results indicated that applying 0 ~ 1.8 kg m^{-2} of LS significantly increased soil pH and CEC, and decreased exchangeable contents of soil Pb, Cd, Cu and Zn. With increasing in applying amount of LS, the remediation results became more notable. The reduction of exchangeable Pb, Cd, Cu and Zn was an outcome of rising soil pH, CEC and soil colloid adsorption capacity due to addition of limestone and sepiolite. Meanwhile, applying LS resulted obviously in reducing contents of Pb, Cd and Cu in brown rice of the three tested rice varieties (Hanghuazhan, Fengyou 9, and II You 93 in Chinese system), and the maximum reduction of Pb, Cd and Cu contents in brown rice were 55.8%, 66.9%, and 37.4%, respectively. However, applying LS had no significant effects on Zn contents in brown rice. As a result of applying 1.8 kg m^{-2} of LS to the paddy soil, the Cd content in brown rice of Fengyou 9 could be decreased to 0.195 mg kg^{-1} , lower than the limits stipulated in the National Standard GB 2762-2012, Maximum Content of Contaminants in Food (0.20 mg kg^{-1}). The reduction of Pb, Cd and Cu accumulation in brown rice was due to LS reduced exchangeable contents of soil heavy metals, and there were significantly positive linear correlations between the exchangeable contents of Pb, Cd, Cu in soil and contents of Pb, Cd, Cu in brown rice in natural logarithm.

Key words Remediation; Rice; Heavy metal; Combined amendment; Limestone; Sepiolite

(责任编辑:汪叔生)