

董海霞, 赵明柳, 唐守寅, 等. 石灰对土壤中 Cd 和 Zn 形态及对水稻有效性的影响[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(6): 1320-1328.  
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2016.06.020

## 石灰对土壤中 Cd 和 Zn 形态及对水稻有效性的影响

董海霞, 赵明柳, 唐守寅, 李荭荭, 陈炎辉, 谢团辉, 王 果  
(福建农林大学资源与环境学院, 福建 福州 350002)

**摘要:** 为了明确石灰对土壤中 Cd、Zn 形态的影响, 探讨 Cd、Zn 各形态含量与水稻糙米中 Cd、Zn 含量之间的关系, 本研究采用盆栽试验, 通过 BCR 法提取不同化学形态的 Cd、Zn。结果表明, 施用石灰明显提高了土壤的 pH 值, 减少了土壤中弱酸提取态 Cd、Zn 含量, 增加了土壤可还原态和残渣态 Cd、Zn 含量。土壤 pH 值与弱酸提取态 Cd、Zn 含量之间呈极显著性负相关, 而与残渣态 Cd、Zn 含量呈极显著性正相关, 表明石灰通过提高土壤 pH 值促使 Cd、Zn 从弱酸提取态向残渣态转化, 从而降低土壤中 Cd、Zn 的有效性。弱酸提取态 Cd、Zn 含量与水稻糙米中 Cd、Zn 含量呈显著正相关, 因此, 通过施用石灰降低土壤弱酸提取态 Cd、Zn 含量, 可减少土壤中 Cd、Zn 在糙米中的累积。石灰的施用也降低了根表铁膜中 Cd、Zn 的含量, 但铁膜中 Cd、Zn 含量与土壤弱酸提取态 Cd、Zn 含量、根系中 Cd、Zn 含量之间的关系较复杂, 表明了根表铁膜对水稻吸收 Cd、Zn 影响的复杂性。石灰对土壤中 Cd 有效性的抑制程度大于 Zn。

**关键词:** 水稻; 形态; 石灰; Cd; Zn; pH 值

**中图分类号:** S158.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4440(2016)06-1320-09

## The effects of liming on the fraction and bioavailability to rice of Cd and Zn in a contaminated soil

DONG Hai-xia, ZHAO Ming-liu, TANG Shou-yin, LI Hong-hong, CHEN Yan-hui, XIE Tuan-hui, WANG Guo

(College of Resource and Environmental Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Pot experiments using a Cd-Pb-Zn contaminated soil were conducted to study the effects of liming on BCR-extractable fractions of Cd and Zn in the soil, and the uptake and accumulation of Cd and Zn by two rice cultivars. The results showed that liming significantly increased soil pH, reduced weak acid extractable (Aci-) Cd and Zn, and rose reducible and residual Cd and Zn in the soil. Soil pH had a significantly negative correlation with Aci- Cd and Zn, and a positive correlation with residual Cd and Zn, which indicated that liming could transform Aci-Cd and Zn into residual forms through increasing soil pH. The content of Cd and Zn in brown rice was positively correlated with Aci- Cd and Zn. It was obviously that liming reduced the content of Aci- Cd and Zn and then led to a less accumulation of Cd and Zn in the brown

rice. The contents of Cd and Zn in iron plaques on root surface were also decreased by liming. However, the contents of Cd and Zn in iron plaques showed complicated relationships with Aci- Cd and Zn, and Cd and Zn in the brown rice, which indicated uncertainty of iron plaque on uptake and accumulation of Cd and Zn by rice. The availability of Cd was more significantly depressed than that of Zn by liming.

**Key words:** rice; soil fraction; lime; Cd; Zn; pH

收稿日期: 2016-03-06

基金项目: 国家自然科学基金促进海峡两岸科技合作联合基金项目(u1305232)

作者简介: 董海霞(1986-), 女, 河南太康人, 硕士, 主要从事土壤重金属污染生态方面的研究。(E-mail) 1282774085@qq.com

通讯作者: 王 果, (E-mail) 1400619353@qq.com

耕地土壤污染是导致农产品质量不安全的主要原因之一,其中重金属污染是中国耕地污染的主要类型并且比较严重<sup>[1-2]</sup>。植物并非吸收土壤中重金属的全量,只是吸收其中有效性较高形态的重金属<sup>[3]</sup>。土壤中重金属元素在介质中的存在形态是衡量其环境效应的关键参数,土壤重金属的环境效应和生态效应与其在土壤中存在的形态密不可分<sup>[4-5]</sup>。连续提取法是研究土壤重金属形态的主要方法<sup>[6]</sup>。欧共体标准物质局(European community bureau of reference, BCR)在 Tessier 方法的基础上提出并建立了 BCR 三步连续提取法,该方法已被许多研究者采用<sup>[7-8]</sup>。BCR 方法能较好地反映土壤中重金属不同形态的分布情况,并且对提取剂的选择和土壤标准样的制备进行了多方面均衡考虑,因而更适合广泛使用。

Cd 是中国耕地土壤中最主要的重金属污染元素。Zn 虽然是一种植物必需的营养元素,但在一些重金属污染严重的土壤中(如:铅锌矿区周边),也常因 Zn 的浓度高于正常浓度而产生污染效应。水稻是中国第一大粮食作物,是土壤中 Cd 吸收最强的大宗谷类作物<sup>[9-10]</sup>,水稻籽粒中 Cd 含量高会增加人体 Cd 摄入,并对 Zn 起到排斥作用<sup>[11-13]</sup>,因此抑制稻米中 Cd 的富集已成为中国 Cd 污染耕地土壤修复和安全利用的首要目标。虽然中国现行的食品污染物限量标准中没有 Zn 的限量,但食品中 Zn 浓度过高也会危害人体健康,因此当耕地土壤中 Zn 污染严重时,对 Zn 污染的控制也是土壤修复的目标之一。施用石灰是修复重金属污染土壤的常用措施。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

pH	有机质 (g/kg)	速效磷 (mg/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	全镉 (mg/kg)	全锌 (mg/kg)	全铅 (mg/kg)	全铜 (mg/kg)	有效镉 (mg/kg)	有效锌 (mg/kg)	有效铅 (mg/kg)	有效铜 (mg/kg)
6.02	21.86	29.01	17.00	5.88	2 132.00	1 602.00	77.20	3.70	650.60	650.60	14.65

## 1.2 盆栽试验

盆栽试验共设 4 个处理,2 个水稻品种(特优 009 和东联 5 号),石灰添加量分别为 0 g/kg、4 g/kg、16 g/kg、32 g/kg。在水稻移栽前添加石灰并与肥料(尿素 2.1 g、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1.2 g、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.1 g)混合均匀。土培用盆为市售瓷盆(高 25 cm,内径 25 cm),每盆装土 7.5 kg。每个处理重复 3 次。水稻育苗、催芽,稻种催芽后先在育秧盆上育秧,25 d 后

施用石灰可以改变土壤 Cd、Zn 的形态<sup>[14]</sup>,增强土壤表面对 Cd、Zn 离子的吸附作用并促进碳酸盐沉淀的形成<sup>[15-16]</sup>,降低重金属的溶解性<sup>[17]</sup>。因此,石灰可以抑制植物对土壤中 Cd、Zn 的吸收<sup>[14-18]</sup>。本研究拟探讨在施用石灰的条件下,土壤 pH 值、土壤中 Cd 和 Zn 形态、水稻根系及糙米中 Cd、Zn 含量之间的关系,以期为重污染耕地的土壤修复和安全利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试水稻品种是特优 009 和东联 5 号,由福建农嘉种业股份有限公司提供。供试石灰的主要成分是 Ca(OH)<sub>2</sub>,pH 值为 12.80,Cd、Pb 含量分别为 1.34 mg/kg、0.29 mg/kg。盆栽用土取自福建省三明市尤溪县某矿区周边 Cd-Pb-Zn 复合污染稻田的耕作层。土壤从田间取回后去除杂物,经风干、研磨后过 1 cm 筛备用。土壤的基本理化性质和重金属含量见表 1。土壤 Cd、Zn 等重金属全量的测定:先用王水-高氯酸消煮,然后采用美国 Perkin Elmer 公司的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION300X)进行测定。空白和标准物质 GBW07402(国家标准物质中心提供)的处理与样品同步进行,以保证结果的准确性。供试土壤呈酸性,肥力为中等水平,全镉、全锌含量分别超过《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中酸性(≤6.5)土壤的Ⅱ级标准值的 19 倍和 10 倍,污染严重(表 1)。

取生长一致的水稻苗进行盆栽试验,每盆 5 株,水稻生育期间保持淹水状态(土面持有 2~3 cm 水层)。在有效分蘖期(移栽后 45 d)每盆采集 3 株水稻,同时采集约 100 g 土壤。至水稻成熟时,在采样前 5 d 晾田,采集剩下的 2 株水稻,并采集约 100 g 土壤。

水稻生长期追施复合肥(N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O:18-10-10)2 次,每盆施用量为分蘖期 3.75 g,抽穗期 2.25 g。采集水稻后先用自来水冲洗然后用去离子水洗

净,根系提取根表铁膜后与茎、叶、稻米在 70 ℃烘箱中烘至恒重(约 72 h),称量后用不锈钢粉碎机粉碎。土壤经风干磨碎后分别过 2.00 mm 和 0.15 mm 的尼龙筛,供化学分析用。

### 1.3 分析方法

土壤 pH 值用 pH 计测定(水:土=2.5:1.0),土

壤有机质采用重铬酸钾-外加热法测定,土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法测定,土壤速效磷采用  $\text{NaHCO}_3$  法测定,土壤机械组成采用激光粒度仪测定。

土壤重金属形态分级采用修正的 BCR 的 4 步提取法<sup>[19-20]</sup>(表 2)。

表 2 土壤重金属形态 BCR 连续提取方法<sup>[21]</sup>

Table 2 Sequential extraction procedure for heavy metals in the soil

步骤	形态	提取剂	试剂用量	操作步骤
1	Aci	0.1 mol/L HOAc	20.0 ml	(22.0±5.0) ℃振荡 16.0 h
2	FeMnOX	0.5 mol/L $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$	20.0 ml	(22.0±5.0) ℃振荡 16.0 h
3	OM	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30.0%), 1.0 mol/L $\text{NH}_4\text{OAc}$	25.0 ml	(22.0±5.0) ℃振荡 16.0 h
4	Res	王水	15.0 ml	$\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HCl}$ 消化

Aci:弱酸提取态;FeMnOX:可还原态;OM:可氧化态;Res:残渣态。

水稻根表铁膜用 DCB(Dithionite-citrate-bicarbonate)法进行浸提<sup>[22]</sup>,首先将水稻根系用自来水洗净,吸干水分后从基部将根剪下,放到 100 ml 的烧杯中,置于 0.030 mol/L 柠檬酸钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和 0.125 mol/L 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )的混合溶液中,10 min 后再加入 1 g 保险粉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )混合均匀,在室温下(20~25 ℃)继续浸泡 1 h,然后将浸提液转入 100 ml 容量瓶中,并用去离子水冲洗根系 3 次后定容至 100 ml。对浸提液进行过滤后用火焰原子吸收光谱仪(AAS)测定其中的 Fe、Cd、Pb 浓度。经 DCB 法浸提后的根系和籽粒于 70 ℃烘箱中烘干至恒质量,然后分别磨碎。称取 0.25 g 左右的样品放入 100 ml 的三角瓶中,加入 5 ml 优级纯的浓硝酸后放在电热板上进行消解。同时加入标准物质(GBW07605,国家标准物质中心提供)进行质量控制(标准物质中 Fe、Cd、Zn 回收率分别为 95%、90%~115%、95%~110%)。消解液用去离子水定容至 100 ml 容量瓶,过滤后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Cd、Zn 含量。

### 1.4 数据处理

试验数据用统计软件 SPSS 19.1 进行方差分析和 LSD 多重比较,检验不同处理间差异的显著性,用逐步回归法确定水稻各部位的重金属含量与土壤各形态含量之间的关系。用 SigmaPlot12.5 对数据的图表进行处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 石灰对土壤 Cd、Zn 形态的影响

由表 3 可知,随石灰用量的增加,2 种水稻种植土壤的弱酸提取态 Cd 含量均逐渐下降,可还原态 Cd 含量和残渣态 Cd 含量均逐渐增加。在分蘖期和成熟期,从对照(0 g/kg)到高量石灰处理(32 g/kg),特优 009 土壤弱酸提取态 Cd 含量分别降低了 8.60%~14.48% 和 1.32%~28.19%,可还原态 Cd 含量分别增加了 3.51%~10.53% 和 16.22%~51.35%,东联 5 号土壤弱酸提取态 Cd 含量分别降低了 2.62%~18.34% 和 4.66%~30.93%,可还原态 Cd 含量分别增加了 7.30%~16.06% 和 14.08%~50.70%。从对照(0 g/kg)到高量石灰处理(32 g/kg),特优 009 土壤残渣态 Cd 含量分别增加了 37.38%~45.79% 和 19.28%~30.12%,东联 5 号土壤残渣态 Cd 含量分别增加了 1.48%~21.48% 和 36.84%~59.21%。在分蘖期石灰处理土壤的可氧化态 Cd 含量与对照无显著差异,在成熟期石灰处理土壤的可氧化态 Cd 含量则显著增多。

由表 4 可知,土壤弱酸提取态 Zn 含量随石灰用量的增加逐渐下降。在分蘖期和成熟期,特优 009 土壤的弱酸提取态 Zn 含量分别降低了 3.45%~9.81% 和 3.50%~13.50%,东联 5 号的弱酸提取

态 Zn 含量分别降低了 6.69 ~ 10.86% 和 7.87% ~ 14.75%。随石灰用量的增加,土壤可还原态 Zn 含量和残渣态 Zn 含量均呈逐渐增加(除石灰用量 4.00 g/kg 处理外)趋势。在分蘖期和成熟期,特优 009 土壤可还原态 Zn 含量分别增加了 7.57% ~ 12.29% 和 5.08% ~ 13.88%,残渣态 Zn 含量分别增加了 12.63% ~ 25.23% 和 1.70% ~ 19.72%;东

联 5 号土壤的可还原态 Zn 含量分别增加了 8.86% ~ 12.17% 和 1.80% ~ 10.87%,残渣态 Zn 含量分别增加了 29.03% ~ 33.29% 和 18.08% ~ 22.39%。在分蘖期,特优 009 土壤的可氧化态 Zn 含量增加了 5.04% ~ 6.21%,东联 5 号土壤的可氧化态 Zn 含量增加了 1.71% ~ 2.99%。在成熟期,石灰处理对土壤可氧化态 Zn 无显著性影响。

表 3 不同石灰处理条件下土壤中 Cd 的形态

Table 3 Effects of lime rates on the fractions of soil Cd at different stages

品种	石灰处理 (g/kg)	分蘖期不同形态 Cd 含量 (mg/kg)				成熟期不同形态 Cd 含量 (mg/kg)			
		Aci	FeMnOX	OM	Res	Aci	FeMnOX	OM	Res
特优 009	0	2.21±0.11a	1.14±0.01a	0.26±0.02a	1.07±0.08a	2.27±0.16a	0.37±0.09a	0.25±0.01a	0.83±0.06a
	4	2.02±0.08b	1.18±0.07ab	0.25±0.01a	1.50±0.08b	2.24±0.22ab	0.43±0.06ab	0.28±0.01b	0.99±0.12b
	16	2.01±0.03bc	1.26±0.04b	0.25±0.01a	1.47±0.26b	1.96±0.13b	0.45±0.01b	0.29±0.01bc	1.00±0.06b
	32	1.89±0.08c	1.23±0.05b	0.25±0.01a	1.56±0.14b	1.63±0.05c	0.56±0.02c	0.32±0.01c	1.08±0.04b
东联 5 号	0	2.29±0.07a	1.37±0.24a	0.25±0.01a	1.35±0.05a	2.36±0.05a	0.71±0.08a	0.26±0.03a	0.76±0.06a
	4	2.23±0.05ab	1.56±0.07b	0.25±0.02a	1.37±0.06ab	2.25±0.16ab	0.81±0.07ab	0.28±0.01ab	1.05±0.07bc
	16	1.96±0.18bc	1.47±0.15ab	0.27±0.01a	1.64±0.07b	2.07±0.09b	1.07±0.12c	0.32±0.02c	1.04±0.05b
	32	1.87±0.09c	1.59±0.08b	0.26±0.01a	1.60±0.03b	1.63±0.04c	0.97±0.20bc	0.29±0.02bc	1.21±0.16c

Aci、FeMnOX、OM、Res 见表 2 注。同一列相同品种间不同小写字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

表 4 不同石灰处理条件下土壤中 Zn 的形态

Table 4 Effects of lime rates on the fractions of soil Zn at different stages

品种	石灰处理 (g/kg)	分蘖期不同形态 Zn 含量 (mg/kg)				成熟期不同形态 Zn 含量 (mg/kg)			
		Aci	FeMnOX	OM	Res	Aci	FeMnOX	OM	Res
特优 009	0	113.1±0.98a	129.4±3.19a	111.1±3.07a	2 295.2±125.90a	120.0±2.45a	126.1±1.11a	112.5±2.08a	2 036.7±138.30a
	4	109.2±2.08b	139.2±2.12b	116.7±1.89b	2 874.3±180.20b	115.8±1.70a	132.6±3.65b	114.0±1.27a	2 404.0±247.50ab
	16	105.2±1.08b	139.6±6.18bc	118.0±2.28b	2 585.0±108.10c	108.7±5.37b	132.5±5.98b	113.1±0.89a	2 383.8±45.62b
	32	102.0±1.02c	145.3±1.95c	117.8±2.22b	2 614.1±127.20c	103.8±1.73b	143.6±0.98c	114.9±3.40a	2 438.3±105.30b
东联 5 号	0	115.1±1.65a	129.8±1.83a	116.9±3.58a	2 114.2±108.30a	120.7±1.00a	127.9±1.09a	116.9±8.74a	2 125.7±180.80a
	4	107.4±4.15b	141.3±3.93bc	120.4±2.40a	2 777.1±70.25b	111.2±2.84b	130.2±0.83a	110.9±2.09a	2 549.8±77.06b
	16	104.8±3.57b	143.4±3.92c	118.9±2.24a	2 727.9±129.50b	108.8±5.37c	141.8±2.90b	119.2±4.01a	2 510.0±139.90b
	32	102.6±0.64b	145.6±1.78c	119.4±0.82a	2 818.0±269.00b	102.9±4.41c	136.9±3.64c	108.5±2.25a	2 601.7±76.47b

Aci、FeMnOX、OM、Res 见表 2 注。同一列相同品种间不同小写字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

## 2.2 石灰对水稻根表铁膜中 Cd、Zn 含量的影响

由表 5 可知,根表铁膜中 Cd、Zn 的含量随石灰用量的升高而降低。不同石灰处理水平下,特优 009 铁膜中 Cd 的含量在分蘖期和成熟期分别降低了 10.48% ~ 70.48% 和 4.01% ~ 53.21%,东联 5 号铁膜中 Cd 含量分别降低了 59.60% ~ 68.00% 和 27.36% ~ 60.69%。特优 009 铁膜中

Zn 含量在分蘖期和成熟期分别降低了 41.09% ~ 70.57% 和 20.62% ~ 51.62%,东联 5 号分别降低了 56.72% ~ 60.61% 和 5.88% ~ 54.02%。显然,石灰的施用可以降低根表铁膜中 Cd 和 Zn 的含量,特优 009 根表铁膜中 Zn 含量降低的比例大于 Cd 含量,东联 5 号中 Cd 含量降低的比例大于 Zn 含量。



表 5 不同石灰处理下水稻根表铁膜中 Cd、Zn 的含量

Table 5 The contents of Cd and Zn in the iron plaques on rice root under different treatments of lime

品种	石灰处理 (g/kg)	根表铁膜中 Cd、Zn 含量 (mg/kg)			
		分蘖期		成熟期	
		Cd	Zn	Cd	Zn
特优 009	0	1.05±0.10a	308.44±14.29a	3.74±0.12a	366.50±36.98a
	4	0.94±0.31a	181.71±26.41b	3.59±1.03ab	290.94±59.35ab
	16	0.31±0.21b	90.76±33.35b	3.12±0.38b	235.14±26.99b
	32	0.65±0.36ab	108.02±13.43b	1.75±0.40b	177.30±36.16b
东联 5 号	0	2.50±0.66a	500.03±75.74a	5.19±0.70a	343.93±6.61ab
	4	0.80±0.60b	204.72±119.70b	3.77±0.68ab	323.70±47.02ab
	16	1.01±0.16b	196.98±81.57b	2.26±0.28bc	299.09±60.93b
	32	0.95±0.11b	216.42±20.78b	2.04±1.40c	158.13±47.20c

同一列相同品种不同小写字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

### 2.3 石灰对水稻根系中 Cd、Zn 含量的影响

由表 6 可知,不同石灰处理降低了特优 009 和东联 5 号根系中 Cd、Zn 含量,在分蘖期和成熟期特优 009 根系中 Cd 含量分别降低了 51.75% ~ 57.65% 和 13.73% ~ 22.29%, Zn 含量分别降低

4.77% ~ 29.26% 和 30.81% ~ 42.23%, 东联 5 号根系中 Cd 含量分别降低了 25.85% ~ 35.38% 和 32.52% ~ 36.86%, Zn 含量在成熟期降低了 30.50% ~ 44.47%。

表 6 不同石灰处理下水稻根系中 Cd、Zn 的含量

Table 6 The contents of Cd and Zn in rice root under different treatments of lime

品种	石灰处理 (g/kg)	根系中 Cd、Zn 含量 (mg/kg)			
		分蘖期		成熟期	
		Cd	Zn	Cd	Zn
特优 009	0	15.42±6.05a	606.28±123.50a	6.19±1.22a	589.82±249.20a
	4	7.44±0.53b	577.36±98.98ab	5.34±1.04a	398.75±101.70ab
	16	7.28±1.35b	576.84±14.81ab	4.81±1.24a	408.07±31.41ab
	32	6.53±0.70b	428.89±149.90b	5.08±0.87a	340.73±98.36b
东联 5 号	0	9.75±3.20a	500.94±174.00a	8.98±1.78a	576.70±14.38a
	4	6.30±2.99a	696.74±0.10a	6.06±2.82ab	400.79±114.40ab
	16	6.79±2.08a	668.41±302.80a	5.95±1.10b	396.73±85.88ab
	32	7.23±3.31a	452.73±181.90a	5.67±1.80b	320.26±144.20b

同一列相同品种间不同小写字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

### 2.4 石灰对糙米中 Cd、Zn 含量的影响

不同石灰处理对糙米中 Cd、Zn 含量的影响如表 7 显示,石灰的施用在不同程度上降低了糙米中 Cd、Zn 的含量。特优 009 糙米的 Cd、Zn 含量分别降低了 10.53% ~ 60.53% 和 14.99% ~ 31.17%, 东联 5 号糙米的 Cd、Zn 含量分别降低了 36.76% ~ 69.12% 和 17.62% ~ 29.75%。增加石灰用量有利

于抑制糙米中 Cd 和 Zn 的累积,只有石灰添加量为 32 g/kg 处理的特优 009 糙米中 Cd 含量低于大米 Cd 的限量 (0.2 mg/kg), 其余处理的糙米中 Cd 含量虽有降低,但仍然高于大米 Cd 的限量。目前中国并未对食品中的 Zn 含量做出限量规定,但一般认为食品中 Zn 含量 50 mg/kg 为食用安全的临界值<sup>[10,23]</sup>, 所有糙米中 Zn 含量均低于此临界值。

表 7 不同石灰处理条件下糙米中 Cd、Zn 的含量

Table 7 The contents of Zn and Cd in brown rice treated with different rates of lime

品种	石灰处理 (g/kg)	Cd 含量 (mg/kg)	Cd 降低 比例 (%)	Zn 含量 (mg/kg)	Zn 降低 比例 (%)
特优 009	0	0.38±0.17a	—	25.09±3.02a	—
	4	0.25±0.06ab	34.21	21.33±3.41ab	14.99
	16	0.34±0.09a	10.53	18.87±2.17b	24.79
	32	0.15±0.10b	60.53	17.27±1.04b	31.17
东联 5 号	0	0.68±0.21a	—	38.93±1.62a	—
	4	0.43±0.26ab	36.76	32.07±3.78bc	17.62
	16	0.28±0.06b	58.82	27.61±1.80e	29.08
	32	0.21±0.04b	69.12	27.35±2.17e	29.75

同一列相同品种不同小写字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

## 2.5 土壤 pH 与土壤 Cd、Zn 形态的关系

石灰处理提高了土壤的 pH 值 (图 1)。分蘖期土壤 pH 与弱酸提取态 Cd 含量之间呈极显著负相关 ( $r = -0.772^{**}$ ,  $n = 24$ ), 与残渣态 Cd 含量呈显著

正相关 ( $r = 0.430^{*}$ ,  $n = 24$ ); 在成熟期, 土壤 pH 与弱酸提取态 Cd 含量之间呈极显著负相关 ( $r = -0.807^{**}$ ,  $n = 24$ ), 与可氧化态 Cd 含量和残渣态 Cd 含量之间均呈极显著正相关 ( $r = 0.762^{**}$ ,  $r = 0.701^{**}$ ,  $n = 24$ ), 与可还原态 Cd 含量相关不显著 (图 2)。由图 3 可知, 分蘖期土壤 pH 值与土壤弱酸提取态 Zn 含量呈极显著负相关 ( $r = -0.901^{**}$ ,  $n = 24$ ), 与土壤可还原态和残渣态 Zn 含量呈极显著正相关 ( $r = 0.857^{**}$ ,  $r = 0.653^{**}$ ,  $n = 24$ ), 与土壤可氧化态 Zn 含量呈显著正相关 ( $r = 0.500^{*}$ ,  $n = 24$ ); 成熟期土壤 pH 值与土壤弱酸提取态 Zn 含量呈极显著性负相关 ( $r = -0.849^{**}$ ,  $n = 24$ ), 与土壤可氧化态 Zn 含量和残渣态 Zn 含量分别呈极显著和显著正相关 ( $r = 0.778^{**}$ ,  $r = 0.610^{*}$ ,  $n = 24$ )。显然, 土壤 pH 值的升高, 降低了土壤 Cd、Zn 的弱酸提取态含量, 提高了残渣态含量, 说明 pH 值升高, 有效性较高的弱酸提取态 Cd、Zn 主要转变为有效性很低的残渣态, 这与已有文献的结果<sup>[24-26]</sup>一致。

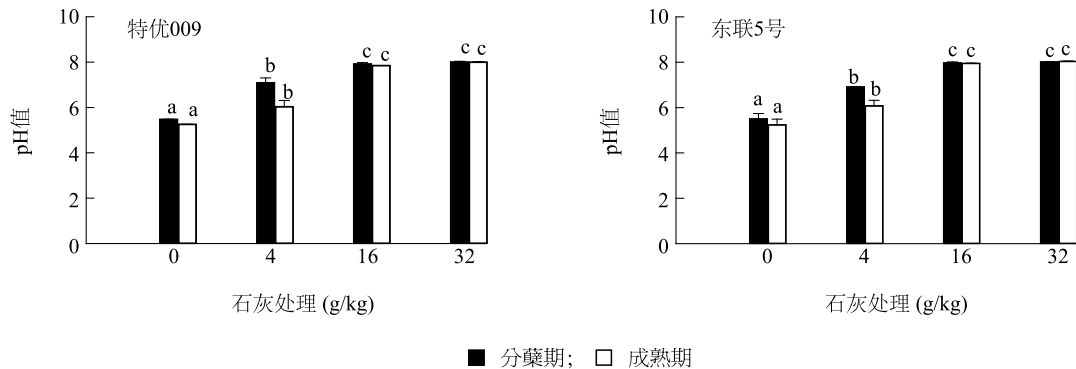


图 1 不同石灰处理条件下土壤的 pH 值

Fig. 1 pH values of the soils treated with different rates of lime

## 2.6 土壤 Cd、Zn 形态与根表铁膜、根系和糙米中 Cd、Zn 含量的关系

在本研究中, 土壤弱酸提取态的 Cd、Zn 含量与 2 个水稻品种糙米中 Cd、Zn 含量之间均存在显著正相关性 (表 8), 说明弱酸提取态的 Cd、Zn 含量能很好地反应糙米中 Cd、Zn 含量变化趋势。弱酸提取态 Cd、Zn 含量与根表铁膜和根系中 Cd、Zn 含量之间的相关性较差。在植物根系吸收土壤重金属的过程中, 根表铁膜既能促进根系的吸收, 也能阻碍根系

的吸收<sup>[27-28]</sup>, 这可能是弱酸提取态 Cd、Zn 与铁膜和根系中 Cd、Zn 之间相关性不高的原因。土壤残渣态 Cd、Zn 含量与根系中 Cd、Zn 含量呈显著负相关 ( $r_{\text{分蘖期 Cd}} = -0.464^{*}$ ,  $r_{\text{分蘖期 Zn}} = -0.323$ ,  $r_{\text{成熟期 Cd}} = -0.584^{*}$ ,  $r_{\text{成熟期 Zn}} = -0.585^{*}$ ,  $n = 24$ ), 土壤中可氧化态 Zn 含量与糙米中 Zn 含量呈显著负相关 ( $r = -0.523$ ,  $n = 24$ ), 残渣态 Cd、Zn 含量与糙米中 Cd、Zn 含量呈显著负相关 ( $r = -0.523^{*}$ ,  $r = -0.569^{**}$ ,  $n = 24$ )。

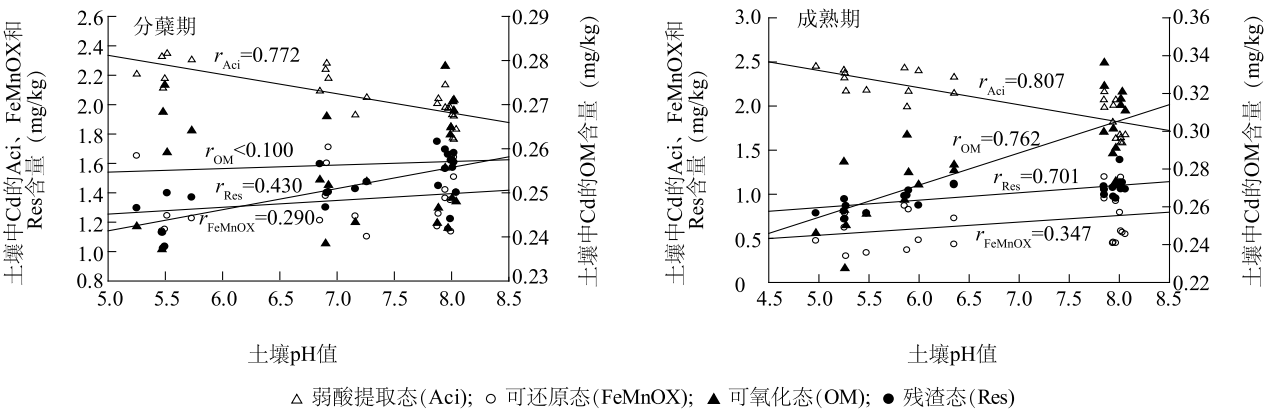


图2 土壤 pH 值与土壤中 Cd 各形态的相关关系  
Fig. 2 Relationship between soil pH values and the content of different forms of Cd in the soil

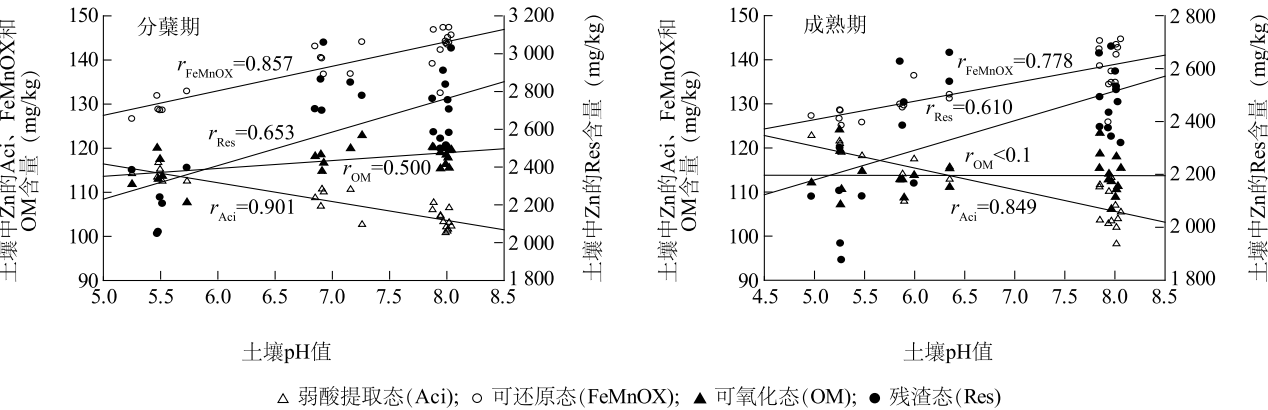


图3 土壤 pH 值与土壤中 Zn 各形态的相关关系  
Fig. 3 Relationship between soil pH values and the content of different forms of Zn in the soil

表 8 土壤弱酸提取态 Cd、Zn 含量与根表铁膜和糙米中 Cd、Zn 含量之间的相关性

Table 8 Correlation between the content of Aci-Cd and Zn in the soil and the content of Cd, Zn in the iron plaques on rice root and brown rice

生长 时期	部位	土壤弱酸提取态 (Aci)			
		特优 009		东联 5 号	
		Cd	Zn	Cd	Zn
分蘖期	铁膜	0.750 *	0.219	0.409	0.725 *
	根系	0.462	0.543	0.201	0.244
成熟期	铁膜	0.202	0.932 **	0.697 *	0.831 *
	根系	0.601 *	0.172	0.243	0.602 *
	糙米	0.963 **	0.601 *	0.672 *	0.739 *

\* 表示相关性达 0.05 显著水平, \*\* 表示相关性达 0.01 极显著水平, n=12。

3 讨论

土壤重金属可交换态容易发生转化, 可被植物直接吸收<sup>[29]</sup>, 而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物态属于潜在可利用态, 当介质条件 (如: pH、Eh) 变化时, 部分可以释放出来成为有效态, 而残渣态属于生物不可利用态<sup>[30]</sup>。石灰处理降低土壤重金属有效性的主要原因是石灰提高了土壤的 pH 值<sup>[1,31]</sup>, 促进重金属生成碳酸盐、氢氧化物沉淀<sup>[32-33]</sup>。可氧化态 Cd、Zn 主要是指与有机质结合的 Cd 和 Zn, 石灰处理既可以增加有机质的可变负电荷, 增强对 Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附能力, 又可因提高土壤 pH 值而促进有机质的降解, 从而降低土壤有机质结合 Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的能力, 所以石灰处理对可氧化态

Cd、Zn 的影响较复杂。土壤中 Cd 形态变化程度大于 Zn,这与张良运等的结论<sup>[10]</sup>一致。综上可知,施用石灰使土壤中弱酸提取态的 Cd、Zn 向土壤可氧化态、可还原态及残渣态 Cd、Zn 转化,降低了土壤中 Cd、Zn 的有效性,从而减少水稻植株对 Cd、Zn 的吸收,降低糙米中 Cd、Zn 的含量。

石灰的施用可显著降低 Cd-Pb-Zn 复合污染土壤上水稻糙米中 Cd、Zn 的含量,主要机理在于石灰显著提高了土壤 pH 值,降低了土壤弱酸提取态 Cd、Zn 的含量,从而抑制了水稻对土壤中 Cd、Zn 的吸收。施用石灰后,土壤 Cd 形态的变化程度和生物有效性的被抑制程度均大于 Zn,因此糙米中 Cd 含量降低的程度大于 Zn 含量。东联 5 号对 Cd、Zn 的富集能力优于特优 009,其糙米中 Cd 的含量虽有降低,但仍然高于 Cd 的限量标准。

施用石灰是治理 Cd 污染土壤的有效办法,但对于 Cd 严重污染的稻田土壤,施用石灰未必可以使稻米 Cd 含量降低到限量标准以下,应结合其他措施进行综合治理。

#### 参考文献:

- [1] 代允超,吕家珑,曹莹菲,等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3):514-519.
- [2] 潘琼,潘峰. 湖南省冶矿城市土壤重金属污染现状及评估[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(10):405-410.
- [3] WALLACE A, BERRY W L. Dose-response curves for zinc, cadmium, and nickel in combinations of one, two, or three[J]. Soil Science, 1989, 147(6):401-410.
- [4] 窦磊,周永章,高全洲,等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报, 2007, 38(3):576-583.
- [5] MCBRIDE M B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils[M]. Springer New York: Advances in Soil Science, 1989: 1-56.
- [6] 曹会聪,王金达,张学林. BCR 法在污染农田黑土重金属形态分布研究中的应用[J]. 水土保持学报, 2006, 20(6):163-166.
- [7] 王狄,李锋民. 铜的植物毒性与植物蓄积的关系[J]. 土壤与环境, 2000(2):146-148.
- [8] BRANQUINHO C, BROWN D H, CATARINO F. The cellular location of Cu in lichens and its effects on membrane integrity and chlorophyll fluorescence[J]. Environmental & Experimental Botany, 1997, 38(2):165-179.
- [9] CHANEY R L, REEVES P G, RYAN J A, et al. An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks[J]. Biometals an International Journal on the Role of Metal Ions in Biology Biochemistry & Medicine, 2004, 17(5):549-553.
- [10] 张良运,李恋卿,潘根兴. 南方典型产地大米 Cd、Zn、Se 含量变异及其健康风险探讨[J]. 环境科学, 2009, 30(9):2792-2797.
- [11] SIMMONS R W, PONGSAKUL P, CHANEY R L, et al. The relative exclusion of zinc and iron from rice grains in relation to rice grain cadmium as compared to soybean: implications for human health[J]. Plant & Soil, 2003, 257(1):163-170.
- [12] KUKIER U, CHANEY R L. Growing rice grain with controlled cadmium concentrations[J]. Journal of Plant Nutrition, 2002, 25(8):1793-1820.
- [13] NAN Z, LI J, ZHANG J, et al. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions[J]. Science of the Total Environment, 2002, 285(1/2/3):187-195.
- [14] 杜彩艳,祖艳群,李元. 施用石灰对 Pb、Cd、Zn 在土壤中的形态及大白菜中累积的影响[J]. 生态环境, 2007, 16(6):1710-1713.
- [15] OLIVER D P, TILLER K G, ALSTON A M, et al. Effects of soil pH and applied cadmium concentration in wheat grain[J]. Australian Journal of Soil Research, 1998, 36(4):571-583.
- [16] 廖敏,黄昌勇,谢正苗,等. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998(3):101-103.
- [17] CASTALDI P, SANTONA L, MELIS P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. Chemosphere, 2005, 60(3):365-371.
- [18] TSE M L, HUNG Y L, ZUENG S C. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils[J]. Chemosphere, 2004, 57(10):1459-1471.
- [19] GAO X, CHEN C T A, WANG G, et al. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2010, 86(3):369-378.
- [20] RAURET G, RUBIO R, LOPEZ-SANCHEZ J F. Optimization of tesserproce-dure for metal solid speciation in river sediments[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1989, 36(2):69-83.
- [21] CHEN C, CHEN Y, XIE T, et al. Removal, redistribution, and potential risks of soil Cd, Pb, and Zn after washing with various extractants[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(21):1-8.
- [22] 胡莹,黄益宗,黄艳超,等. 不同生育期水稻根表铁膜的形成及其对水稻吸收和转运 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 3(3):432-437.
- [23] 甄燕红,成颜君,潘根兴,等. 中国部分市售大米中 Cd、Zn、Se 的含量及其食物安全评价[J]. 安全与环境学报, 2008(1):119-122.
- [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.
- [25] 王 林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(2): 314-320.
- [26] 高译丹, 梁成华, 裴中健, 等. 施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2): 258-261.
- [27] 刘侯俊, 张俊伶, 韩晓日, 等. 根表铁膜对元素吸收的效应及其影响因素[J]. 土壤, 2009, 41(3): 335-343.
- [28] 刘侯俊, 李雪平, 韩晓日, 等. 镉处理根表铁膜对水稻吸收镉、锰、铜、锌的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2013, 19(6): 1356-1365.
- [29] 李宇庆, 陈 玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154-155.
- [30] 崔 妍, 丁永生, 公维民, 等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报(自然科学版), 2005, 31(2): 59-63.
- [31] 丁 园, 刘运坤, 郝双龙, 等. 改良剂对复合污染土壤重金属形态的影响[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(2): 306-309.
- [32] 陈晓婷, 王 果, 张亭旗, 等. 石灰与泥炭配施对重金属污染土壤上小白菜生长和营养元素吸收的影响[J]. 农业环境保护, 2002, 21(50): 453-455.
- [33] 陈 宏, 陈玉成, 杨学春. 石灰对土壤中 Hg、Pb 的植物可利用性的调控研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 549-552.

(责任编辑:王 妮)