

唐守寅, 董海霞, 赵明柳, 等. 羟基磷灰石对铅、镉在土壤-水稻体系中吸收和转移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2):266–273.

TANG Shou-yin, DONG Hai-xia, ZHAO Ming-liu, et al. Effects of hydroxyapatite on absorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2):266–273.

羟基磷灰石对铅、镉在土壤-水稻体系中吸收和转移的影响

唐守寅, 董海霞, 赵明柳, 李荭荭, 王 果*

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘要:为研究羟基磷灰石(HAP)对 Pb、Cd 在土壤-水稻系统中转移的影响,在 Cd-Pb-Zn 复合污染的土壤中施用不同用量(0、2、4、8、16、32 g·kg⁻¹)的羟基磷灰石,进行了水稻的盆栽试验。结果表明,施用 HAP 显著提高了土壤 pH,使水稻分蘖期和成熟期土壤中有效 Pb 含量分别降低 13.47%~44.38%和 8.72%~40.10%,使有效 Cd 含量分别降低 9.75%~42.20%和 8.50%~45.79%;施用 HAP 使宜优 673 糙米 Pb 含量降低了 17.55%~88.74%,但使糙米 Cd 含量增加了 45.63%~148.2%;施用 HAP 使分蘖期从茎到叶、成熟期从茎到糙米、成熟期从叶到糙米 Pb 的转移系数分别降低 26.35%~71.62%、28.42%~74.74%和 25.49%~82.35%,但使成熟期 Cd 从叶到糙米的转移系数增加了 48.78%~182.93%。另外,施用 HAP 后土壤有效 Zn 含量也有所降低。以上结果说明,HAP 通过降低土壤中 Pb 的有效性和抑制分蘖期 Pb 从茎到叶及成熟期从茎和叶到糙米的转移能力来降低籽粒中 Pb 的富集;HAP 虽可以显著降低土壤中 Cd 的有效性,但成熟期 Cd 从叶到糙米转移能力的增强以及 Cd、Zn 之间可能的交互作用导致了籽粒中 Cd 的增加。因此,评价土壤重金属钝化剂的效果时不仅要考虑其对土壤重金属的钝化效果,也要考虑其对重金属在植物体内转移和分配的影响。

关键词:羟基磷灰石;水稻;重金属;吸收;转移

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)02-0266-08 **doi:**10.11654/jaes.2016.02.009

Effects of hydroxyapatite on absorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system

TANG Shou-yin, DONG Hai-xia, ZHAO Ming-liu, LI Hong-hong, WANG Guo*

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

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) is effective in reducing heavy metal availability to plants. Here the effects of hydroxyapatite (HAP) on availability of Pb and Cd in soil, absorption of Pb and Cd by Yiyou 673 (*Indica*, *Oryza sativa* Linn. subsp. *indica* Kato), and transfer of Pb and Cd within rice plant were studied in a pot experiment. HAP was applied to a Pb-Cd-Zn contaminated paddy soil at a rate of 0, 2, 4, 8, 16 and 32 g·kg⁻¹. Results showed that HAP amendment significantly increased soil pH. Compared with the control, available Pb (DTPA-extractable) and Cd were decreased by 13.47%~44.38% and 9.75%~42.20% at tillering stage and 8.72%~40.10% and 8.50%~45.79% at maturing stage, respectively. Applying HAP significantly lowered Pb concentrations in brown rice by 17.55%~88.74%, but increased Cd concentrations in brown rice by 45.63%~148.2%, as compared with the control. The transfer factor of Pb from stem to leaf at tillering stage and from stem to grain and from leaf to grain at mature stage was respectively 26.35%~71.62% and 28.42%~74.74% and 25.49%~82.35% lower in HAP treatments than in the control. However, Cd transfer factor from leaf to grain at mature stage was 48.78%~182.93% higher in HAP than in the control. Soil available Zn was also significantly decreased by HAP amendments. Our results indicate that evaluating the feasibility of amendments for immobilizing heavy metals in soils must consider not only their abilities to reduce the availability of soil heavy metals, but also their effects on the transfer of heavy metals within plant.

Keywords: hydroxyapatite; rice; heavy metals; absorption; transfer

收稿日期:2015-09-20

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(u1305232)

作者简介:唐守寅(1990—),男,硕士研究生,从事环境生态学研究。E-mail:569142500@qq.com

*通信作者:王 果 E-mail:1400619353@qq.com

重金属污染是我国农业土壤面临的一个严峻的环境问题。《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤 Pb、Cd 的点位超标率分别达到 1.5%和 7.0%^[1]。水稻是世界第二大粮食作物,我国第一大粮食作物^[2]。近十年来,我国水稻种植面积维持在 $(2.8\sim 3.2)\times 10^7$ hm²,约占农作物播种面积的 20%,我国有一半以上的人口以水稻为主食。然而,矿山开采及有色金属冶炼等人类活动使得大量 Pb、Cd 等重金属释放到环境中,导致了土壤特别是农地土壤的污染,从而引起蔬菜及粮食作物中重金属的超标^[3]。Pb 和 Cd 是稻米中主要的重金属污染物。在我国南方地区已有很多地方出现了稻米中 Pb、Cd 超标的现象^[4-7]。

重金属污染的农业土壤的主要修复方法包括钝化法、植物提取法、化学淋洗法、电动力学法和客土法等^[8]。化学钝化技术是一种简单、廉价、见效快的修复方法,是重金属污染农业土壤修复中普遍采用的方法之一,其原理是向土壤中添加钝化剂来降低土壤重金属的有效性,减少植物对重金属的吸收和积累。土壤钝化材料的种类很多,主要有含磷材料、含钙材料、含硅材料和有机物料等^[9-10]。羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)是含磷钝化剂的一种,1981年 Suzuki 等^[11]发现其可以有效去除溶液中 Pb 离子。目前已有不少研究表明,HAP 对稳定土壤中 Pb、Cd、Zn 等重金属^[13-17]、降低重金属的植物有效性^[14-15]具有很好的效果。然而,施到土壤中的钝化剂不仅影响土壤重金属的化学行为,同时也影响植物的生长及生理过程,从而影响重金属在植物体内的转移和累积。现有的研究大都集中在磷酸盐对 Pb、Cd 在土壤中的形态和有效性的钝化效果以及植物对 Pb、Cd 的吸收和富集的影响上,对钝化剂作用下 Pb、Cd 在植物体内的转移及其对最终富集的意义鲜见报道。本文试图通过水稻盆栽试验,探讨添加羟基磷灰石对土壤 Pb、Cd 在土壤-水稻系统中的转移规律及其对稻米 Pb、Cd 累积的影响,以期对 Pb、Cd 污染的农业土壤的钝化修复技术的完善提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

盆栽用土采自福建省三明市尤溪县某矿区周边 Cd-Pb-Zn 复合污染的稻田耕作层。土壤从田间取回后去除杂物,自然风干后用木棍捣碎,过 1 cm 尼龙筛混合均匀后备用。土壤基本性质如表 1 所示。供试水稻品种为宜优 673,由福建农嘉种业股份有限公司提供,是福建省普遍栽培的籼稻品种。供试的 HAP 购自西安瑞盈生物科技有限公司,医药级,粒径 29 μm, pH 7.15,其中 Pb、Cd 的含量分别为 1.69 mg·kg⁻¹和 0.02 mg·kg⁻¹。

1.2 盆栽试验

盆栽试验在塑料大棚中进行,共设 6 个处理,各处理添加 HAP 的量(g·kg⁻¹土)分别为:0(对照,CK)、2(P1)、4(P2)、8(P3)、16(P4)、32(P5)。各处理均 3 次重复,完全随机排列。每盆(内径 25 cm,高 25 cm)加入风干土壤 7.5 kg,加 HAP 的同时加入尿素 2.1 g、NH₄H₂PO₄ 1.2 g、K₂SO₄ 2.1 g,充分混匀后加水平衡 7 d。

将水稻种子先用清水悬浮去除不实粒,再用 30% H₂O₂ 浸泡 30 min,清水洗净后继续用清水浸泡 10 h,催芽。稻种催芽后先在育秧盆上育秧,25 d 后将秧苗移栽到盆内,每盆 5 株。移栽后全生育期土面保持 2~3 cm 水层。水稻生长期间追施复合肥(N 18%~20%, P₂O₅ 8%~12%, K₂O 8%~15%) 2 次:分蘖期每盆施 3.75 g,抽穗前每盆施 2.25 g。

到有效分蘖期(秧苗移栽后 40 d),每盆采集 3 株水稻及 100 g 土壤。水稻植株用去离子水洗净,根系提取表面铁膜后与茎、叶烘干(70 ℃)至恒重并测定干重,然后用不锈钢粉碎机粉碎。土壤经风干、磨碎后分别过 2 mm 和 0.149 mm 的尼龙筛,供化学分析用。在水稻成熟后,采集剩余的两株水稻及 100 g 土壤。稻谷经小型脱壳机将稻壳和糙米分开,再用不锈钢粉碎机粉碎。其他处理与分蘖期样品相同。

表 1 供试土壤物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimented soil

基本性质	数值	机械组成	占比/%	元素	背景值/mg·kg ⁻¹
pH	6.020	石砾	44.41	全 Pb(有效 Pb)	1602(650.6)
有机质/g·kg ⁻¹	21.86	砂粒	44.71	全 Cd(有效 Cd)	5.880(3.700)
CEC/cm ² ·kg ⁻¹	17.00	粉粒	9.324	全 Zn(有效 Zn)	2132(147.9)
速效磷/mg·kg ⁻¹	29.01	粘粒	1.554		

1.3 分析方法

土壤 pH 值用 pH 计测定(水土比 2.5:1), 土壤有机质采用重铬酸钾-外加热法测定, 土壤 CEC 采用乙酸铵交换法测定, 土壤速效磷采用 NaHCO_3 法测定^[18], 土壤机械组成采用激光粒度仪测定。

水稻根系铁膜中重金属含量用 DCB(Dithionite-bicarbonate)法浸提^[19], ICP-MS (NexION300X 美国 PerkinElmer 公司)测定。根(去铁膜后)、茎、叶及糙米中 Pb、Cd 的含量采用混酸消煮^[20], ICP-MS 测定。土壤 Pb、Cd、Zn 的有效态含量采用 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA+ $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEA (pH=7.3) 浸提 [$W(\text{土}):V(\text{提取剂})=1:5$], ICP-MS 测定 Cd, 用 AAS (PinAAcle 900F 美国 PerkinElmer 公司)测定 Pb、Zn^[21]。

1.4 数据处理

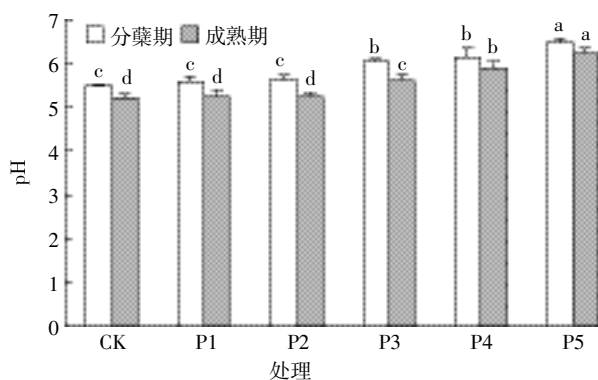
$$\text{转移系数 } TF_{A \rightarrow B} = \frac{B \text{ 中重金属含量}}{A \text{ 中重金属含量}}$$

实验数据为 3 次重复平均值, 采用 Excel 2010 和 SPSS 19.0 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 HAP 用量对土壤 pH 的影响

pH 对土壤中 Pb 和 Cd 的活性和行为有很大的影响。酸性土壤中 Pb 和 Cd 的植物有效性会随土壤 pH 的升高而降低^[22-23]。从图 1 可见, 施用 2~32 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HAP 处理的 pH 在水稻分蘖期较对照分别上升了 0.1、0.14、0.56、0.67、1.01, 在成熟期分别上升了 0.03、0.01、0.41、0.67、1.01, 与对照相比均存在显著差异, 说明施用 HAP 可以有效增加土壤 pH。



不同字母表示同一时期处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
Different letters indicate significant differences between treatments in the same stage ($P < 0.05$). The same below

图 1 不同 HAP 用量处理下水稻土壤 pH 值的变化

Figure 1 Soil pH at different rates of HAP

2.2 HAP 用量对土壤有效态 Pb 和 Cd 的影响

从图 2 可见, 随着 HAP 添加量的升高, 分蘖期和成熟期土壤的有效态 Pb 和 Cd 含量依次降低。分蘖期 P1~P5 处理的土壤有效 Pb 含量较对照分别降低 13.47%、17.10%、23.57%、34.12%、44.38%, 在成熟期较对照分别降低 8.72%、10.99%、29.09%、31.46%、40.10%, 与对照相比均有显著差异。另外, CK、P1、P2、P4、P5 处理成熟期的有效 Pb 含量均略高于分蘖期, 增幅分别为 3.20%、8.87%、9.76%、7.37%、10.04%。分蘖期 P1~P5 处理的土壤有效 Cd 含量较对照分别降低 9.75%、11.54%、19.13%、31.70%、42.20%, 在成熟期较对照分别降低 8.50%、7.79%、27.88%、35.61%、45.79%, 除个别处理外, 施用 HAP 处理的有效 Cd 含量与对照相比均有显著差异。与 Pb 相反的是, P1~P5 处理成熟期有效态 Cd 的含量均略低于分蘖期 Cd 的含量, 降幅分别为 4.50%、3.20%、0.46%、14.86%、9.97%、10.42%。这说明向土壤中添加 HAP 可有效降低 Pb 和 Cd 的有效性。

2.3 HAP 用量对水稻各部位 Pb、Cd 含量的影响

不同 HAP 用量处理下水稻各部位 Pb 和 Cd 的含量分别见表 2 和表 3。对 Pb 而言, 在分蘖期, 虽然大

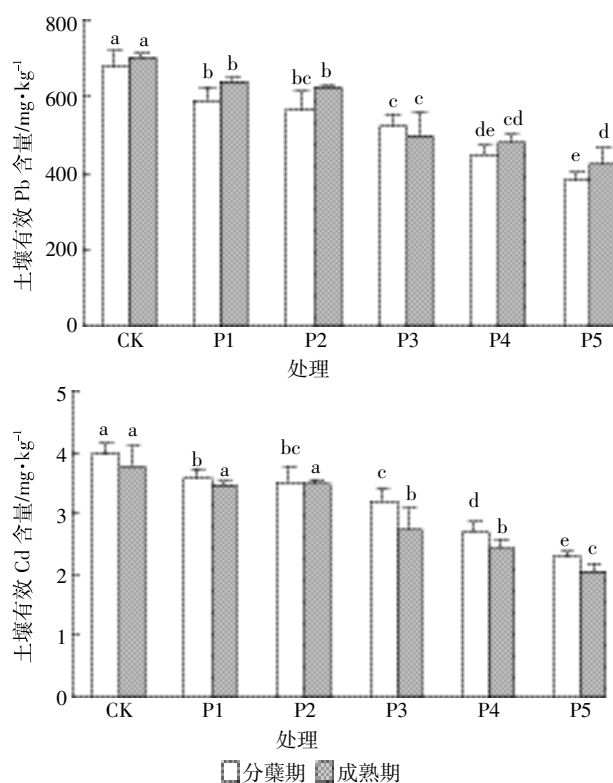


图 2 不同 HAP 用量处理下土壤 Pb、Cd 有效态含量的变化

Figure 2 Available Pb and Cd in soil treated with different rates of HAP

表2 不同 HAP 用量处理下水稻各部分 Pb 的含量(mg·kg⁻¹)Table 2 Lead concentrations in different parts of rice plant at different rates of HAP(mg·kg⁻¹)

处理	分蘖期			成熟期		
	根	茎	叶	根	茎	叶
CK	840.2±196.5a	26.89±5.00a	35.51±4.38a	801.0±100.6a	36.45±18.98a	67.93±32.81a
P1	1195±14.79a	14.02±1.33c	9.56±1.06c	860.8±93.91a	32.77±3.67ab	58.38±13.96ab
P2	1104±107.2a	15.62±3.02bc	16.68±2.61b	766.9±173.1ab	30.11±7.58ab	72.86±33.56a
P3	901.5±341.7a	22.24±3.68ab	11.08±4.88c	580.1±43.06bc	17.52±2.83bc	38.47±16.20ab
P4	930.0±12.27a	16.43±4.57bc	9.38±3.06c	511.7±163.6c	17.33±1.78bc	48.53±22.00ab
P5	755.1±4.50a	15.99±5.00bc	6.32±1.39c	381.7±48.81c	4.903±0.98c	20.33±6.39b

注:同一列中,数据后不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters in a row indicate significant differences($P<0.05$). The same below.

表3 不同 HAP 用量处理下水稻各部分 Cd 的含量(mg·kg⁻¹)Table 3 Cadmium concentrations in different parts of rice plant at different rates of HAP(mg·kg⁻¹)

处理	分蘖期			成熟期		
	根	茎	叶	根	茎	叶
CK	6.99±3.64a	1.03±0.27a	0.47±0.04a	6.24±2.48a	2.71±0.48a	0.76±0.26ab
P1	7.49±2.06a	0.89±0.32a	0.24±0.03b	9.72±0.92a	3.80±2.68a	1.00±0.73ab
P2	4.87±1.52a	1.10±0.25a	0.45±0.12a	5.83±0.86a	4.25±0.18a	0.98±0.25ab
P3	4.17±0.18a	0.76±0.20a	0.21±0.05b	8.36±1.36a	4.87±0.85a	1.23±0.11a
P4	5.18±1.62a	0.73±0.08a	0.26±0.03b	7.71±2.03a	4.01±1.80a	0.95±0.36ab
P5	6.73±3.69a	0.70±0.07a	0.24±0.03b	6.63±2.36a	2.63±1.40a	0.34±0.11b

部分处理水稻根部 Pb 的含量较对照有所增加,但没有显著性差异。P1、P2、P4、P5 处理水稻茎的 Pb 含量均显著低于对照,降幅分别为 47.86%、41.91%、38.90%、40.54%;所有 HAP 处理的水稻叶的 Pb 含量均比对照显著降低,降幅分别为 73.08%、53.03%、68.80%、73.58%、82.21%。在成熟期,与对照相比,P3、P4、P5 处理的水稻根、茎中 Pb 含量均显著降低,其中根中 Pb 含量降幅分别为 27.58%、36.12%、52.35%,茎中 Pb 含量降幅分别为 51.60%、52.46%、86.55%。对于水稻叶 Pb 含量,P5 处理较对照显著降低。上述结果说明,HAP 可以有效降低水稻地上部 Pb 的含量,与一些研究结果^[22,24]一致。HAP 对 Cd 吸收富集的影响与 Pb 不同。在分蘖期,P1、P3、P4 和 P5 处理的水稻叶 Cd 含量较对照显著降低,降幅分别为 73.38%、68.80%、73.59%和 82.22%。在成熟期,施用 HAP 同样降低了水稻叶中 Cd 含量,但仅 P5 处理达到显著水平,表明水稻生长后期叶片 Cd 含量有回升趋势。此外,施用 HAP 对分蘖期和成熟期的根、茎及成熟期叶 Cd 含量均无显著影响。

不同 HAP 用量处理下糙米中 Pb、Cd 的含量见表 4。与对照相比,添加 HAP 的处理糙米 Pb 含量均显著降低,其中 P2、P3、P4 和 P5 处理的糙米 Pb 含量降幅

表4 不同 HAP 用量处理下糙米中 Pb、Cd 的含量

Table 4 Lead and cadmium concentrations in brown rice grains at different rates of HAP

处理	Pb/mg·kg ⁻¹	增减比例/%	Cd/mg·kg ⁻¹	增减比例/%
CK	0.302±0.023a		0.309±0.126b	
P1	0.249±0.119ab	-17.55	0.758±0.525ab	145.3
P2	0.148±0.024bc	-50.99	0.588±0.055ab	90.29
P3	0.054±0.019cd	-82.12	0.767±0.123a	148.2
P4	0.039±0.003d	-87.09	0.703±0.239ab	127.5
P5	0.034±0.001d	-88.74	0.450±0.128ab	45.63

注:增减比例指相对于对照处理而言的增加(+)或降低(-)比例。

均超过 50%,P5 处理的糙米 Pb 的降幅最大,达 88.74%。添加 HAP 后,除 P1 外,其他处理的糙米 Pb 含量均低于我国食品中污染物限值(GB 2762—2012)。与 Pb 相反的是,P1~P5 处理的糙米 Cd 含量均较对照升高,增幅分别为 145.3%、90.3%、148.2%、127.5%、45.5%,其中 P3 处理糙米 Cd 含量与对照之间存在显著差异。这说明添加 HAP 可显著抑制 Pb 在水稻籽粒的富集,但反而促进 Cd 在水稻籽粒的富集。

从图 3 可见,无论是分蘖期还是成熟期,随着土壤有效 Pb 含量的增加,糙米中 Pb 含量均逐渐增加,

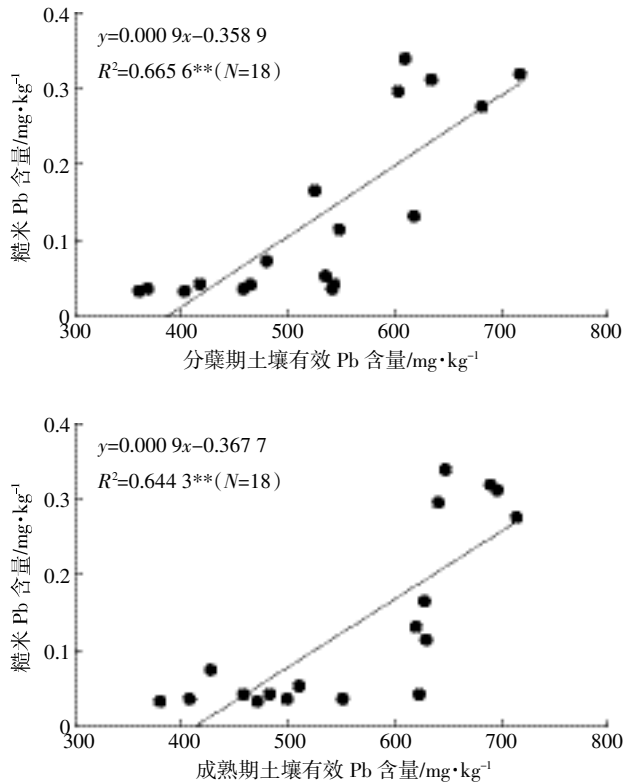


图3 土壤有效Pb含量与糙米中Pb含量之间的相关性
Figure 3 Correlation between available soil Pb and brown rice Pb concentration

土壤有效Pb含量与糙米中的Pb含量均有极显著的线性相关性, R^2 分别达到0.6656和0.6443, 说明降低土壤有效Pb含量是HAP抑制糙米中Pb富集的重要机制之一, 这与前人的研究结果^[22,25]相同。与Pb不同的是, 土壤有效Cd含量的变化对糙米Cd累积的影响不大, 糙米中Cd含量与分蘖期或成熟期土壤有效态Cd含量之间几乎都没有相关性。从土壤有效Cd含量和糙米Cd含量的变化也可以看出, 土壤有效Cd含量与糙米Cd含量的变化趋势完全不同。

表5 不同HAP用量处理下Pb在土壤-水稻系统中的转移系数

Table 5 Transfer factors of Pb between soil-rice system under different HAP treatments

转移系数	CK	P1	P2	P3	P4	P5
分蘖期 TF _{土壤-铁膜}	0.31±0.06b	0.20±0.08b	0.47±0.12a	0.30±0.02b	0.27±0.08b	0.27±0.13b
分蘖期 TF _{铁膜-根}	4.23±1.60b	12.5±2.76a	4.93±1.13b	5.98±2.49ab	9.38±2.19ab	10.3±6.90ab
分蘖期 TF _{根-茎} /×10 ⁻²	3.31±0.95a	1.12±0.07b	1.50±0.16b	2.76±1.17ab	2.01±0.33ab	2.00±0.90ab
分蘖期 TF _{茎-叶}	1.48±0.40a	0.68±0.01bc	1.09±0.24ab	0.52±0.29c	0.60±0.22c	0.42±0.12c
成熟期 TF _{土壤-铁膜}	0.30±0.11a	0.32±0.11a	0.38±0.15a	0.35±0.29a	0.53±0.27a	0.36±0.17a
成熟期 TF _{铁膜-根}	4.24±1.83a	4.56±1.31a	3.49±1.05a	5.19±3.64a	2.27±1.16a	3.15±2.08a
成熟期 TF _{根-茎} /×10 ⁻¹	0.48±0.32a	0.36±0.03ab	0.39±0.04ab	0.30±0.05ab	0.29±0.00ab	0.12±0.01b
成熟期 TF _{茎-叶}	1.89±0.35b	1.67±0.66b	3.04±0.93ab	2.18±0.71ab	2.16±0.85ab	3.45±0.03a
成熟期 TF _{茎-糙米} /×10 ⁻²	0.95±0.37a	0.31±0.02b	0.35±0.14b	0.33±0.17b	0.24±0.02b	0.68±0.14b
成熟期 TF _{叶-糙米} /×10 ⁻²	0.51±0.20a	0.38±0.16ab	0.12±0.05c	0.16±0.09bc	0.09±0.05c	0.17±0.05bc

2.4 HAP用量对Pb、Cd在土壤-水稻系统迁移的影响

重金属在土壤-水稻系统的转移基本遵循土壤→铁膜→根→茎→叶→糙米或者土壤→铁膜→根→茎→糙米的顺序^[26]。重金属在土壤-水稻系统相邻部位之间的转移是其从土壤到糙米转运过程中的组成环节, 每个环节的转运能力都会影响糙米中Pb和Cd的富集。不同HAP用量处理下Pb、Cd在土壤-水稻系统中各个环节的转移系数分别如表5、表6所示。

由表5可知, 在分蘖期, 添加HAP降低了Pb的TF_{土壤-铁膜}、TF_{根-茎}, P1、P2处理Pb的TF_{根-茎}较对照显著降低; P1~P5处理Pb的TF_{茎-叶}分别比对照降低54.05%、26.35%、64.86%、59.46%、71.62%, 其中P1、P3、P4、P5处理与对照相比差异显著。在成熟期, 所有处理Pb的TF_{土壤-铁膜}、TF_{根-茎}及TF_{茎-叶}与对照相比几乎均无显著差异。P1~P5处理Pb的TF_{茎-糙米}分别比对照降低了67.37%、63.16%、65.26%、74.74%、28.42%, Pb的TF_{叶-糙米}分别降低25.49%、76.47%、68.63%、82.35%、66.67%, 其中, P2~P5处理Pb的TF_{茎-糙米}、TF_{叶-糙米}与对照之间差异显著。这说明HAP可有效抑制Pb在水稻植株的转移, 特别是分蘖期从茎到叶以及成熟期从茎和叶到糙米的转移。

表6表明, 在分蘖期, 所有处理Cd的TF_{土壤-铁膜}、TF_{铁膜-根}、TF_{根-茎}与对照相比几乎都没有显著差异。P1、P3、P4、P5处理Cd的TF_{茎-叶}均较对照显著降低, 分别降低46.30%、50.00%、35.19%、40.74%。在成熟期, 所有处理Cd的TF_{土壤-铁膜}、TF_{根-茎}、TF_{茎-糙米}与对照相比都有所增加, 但几乎均无显著差异; 所有处理Cd的TF_{叶-糙米}均较对照显著提高, 增幅分别为87.80%、48.78%、53.66%、82.93%、182.93%。上述结果表明, 添加HAP虽然抑制了分蘖期Cd在水稻体内的转移, 但显著促进了成熟期Cd在植株内的转移, 特别是从叶

表6 不同 HAP 用量处理下 Cd 在土壤-水稻系统中的转移系数

Table 6 Transfer factors of Cd between soil-rice system under different HAP treatments

转移系数	CK	P1	P2	P3	P4	P5
分蘖期 TF _{土壤-铁膜}	0.44±0.07a	0.25±0.11a	0.44±0.22a	0.26±0.10a	0.23±0.04a	0.37±0.28a
分蘖期 TF _{铁膜-根}	4.47±3.13b	9.58±5.15ab	3.97±1.68b	6.86±1.32ab	8.52±2.61ab	19.7±14.6a
分蘖期 TF _{根-茎}	0.20±0.13ab	0.12±0.02b	0.24±0.05a	0.18±0.04ab	0.15±0.03ab	0.16±0.03ab
分蘖期 TF _{茎-叶}	0.54±0.06a	0.29±0.11b	0.37±0.14ab	0.27±0.01b	0.35±0.00b	0.32±0.04b
成熟期 TF _{土壤-铁膜}	0.76±0.17b	1.77±0.90ab	1.51±0.72ab	1.33±0.63b	2.80±1.40a	1.72±0.43ab
成熟期 TF _{铁膜-根}	2.24±1.02a	2.34±0.67a	1.54±0.28a	2.57±0.94a	1.22±0.26a	2.07±1.26a
成熟期 TF _{根-茎}	0.38±0.06a	0.38±0.24a	0.49±0.43a	0.58±0.07a	0.50±0.10a	0.42±0.28a
成熟期 TF _{茎-叶}	0.34±0.09a	0.26±0.01ab	0.23±0.05ab	0.26±0.06ab	0.24±0.04ab	0.18±0.01b
成熟期 TF _{茎-糙米}	0.14±0.01a	0.20±0.00a	0.14±0.01a	0.16±0.01a	0.19±0.05a	0.19±0.05a
成熟期 TF _{叶-糙米}	0.41±0.09c	0.77±0.04b	0.61±0.10b	0.63±0.15b	0.75±0.08b	1.16±0.00a

到糙米的转移。

3 讨论

施用 HAP 后,土壤 Pb 和 Cd 的有效性都有所降低。土壤 Pb 和 Cd 有效性降低的可能机理包括 pH 升高和 HAP 对 Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附作用。在本研究中,不论是分蘖期还是成熟期,土壤有效 Pb 和有效 Cd 含量与土壤 pH 均呈显著负相关(未列出),相关系数分别为-0.973** (分蘖期,有效 Cd)、-0.957** (分蘖期,有效 Pb)、-0.978** (成熟期,有效 Cd)和-0.947** (成熟期,有效 Pb)。这表明 pH 升高效应是引起土壤有效 Cd 和有效 Pb 降低的重要原因。成熟期土壤 pH 略低于分蘖期而土壤有效 Pb 略高于分蘖期,也体现出土壤 pH 变化对土壤有效 Pb 的影响。不少研究均表明,羟基磷灰石可以通过与 Pb²⁺形成氯磷铅矿等沉淀而降低土壤 Pb 的溶解性,且这类沉淀在酸性条件下依然稳定^[17,27-28],这种机理对土壤 Pb 有效性有一定的影响。与 Pb 不同的是,成熟期大部分处理的土壤有效 Cd 略高于分蘖期,因为 Cd 不会与羟基磷灰石形成难溶的氯磷铅矿类的沉淀物,离子吸附是其主要机制^[29-30]。因此当土壤 pH 有所升高时,土壤 Cd 的有效性变化比 Pb 明显。

本研究结果显示,施用 HAP 后,糙米中 Pb 含量显著降低,其原因之一是 HAP 的施用显著降低了土壤中 Pb 的有效性,减少了水稻可利用 Pb 的来源;另一方面,HAP 抑制了分蘖期 Pb 从茎到叶、成熟期 Pb 从茎和叶到糙米的输送(表 5)。土壤重金属在植物地上部中的最终累积量,不仅取决于土壤重金属的供应量(有效态含量),还取决于进入根部的重金属向地上部转移的数量。如果钝化剂降低了土壤重金属的有效态含量,同时也抑制了重金属在植物体内的转运,则

最终在植物地上部的累积量会明显降低;钝化剂如果仅仅降低土壤重金属的有效态含量,而促进了重金属在植物体内的转运,最终重金属在植物地上部的累积量则有可能降低,也有可能反升。本研究中,羟基磷灰石不仅降低了土壤有效 Pb 含量,也抑制了 Pb 在水稻体内的转运,所以,在水稻糙米中累积的 Pb 明显降低,糙米 Pb 含量大都降至我国食品中污染物限值以下,与以往的一些研究结果一致^[22,24]。

研究表明,施用磷酸盐后,土壤 pH 升高,有效 Cd 含量减少,从而降低水稻各部位 Cd 含量^[22,24]。而本研究中 Cd 的情况则不同。与对照相比,施用 HAP 虽然降低了土壤有效 Cd 含量,但并未降低分蘖期和成熟期的根、茎 Cd 含量及成熟期的叶中 Cd 含量,糙米中 Cd 含量反而比对照有所增加。在一些关于含磷物质对其他植物富集 Cd 的研究中也可以见到类似的结果^[31-32]。其可能原因是,Cd 和 Zn 属于同族元素,Cd 可以利用 Zn 的根细胞膜转运系统,因此在植物吸收过程中二者可能会竞争转运通道^[33-34],两者的交互作用表现为拮抗效应^[35]。向 Cd 污染土壤中加入适量 Zn,调节 Cd/Zn,可以减少 Cd 在水稻体内的富集^[36-37]。从图 4 可知,随着 HAP 用量的增加,分蘖期土壤有效 Zn 含量分别较对照降低 6.31%、5.70%、13.62%、22.23%、33.20%,成熟期土壤有效 Zn 含量分别较对照降低 9.25%、6.34%、23.44%、28.38%、37.83%,其中 P3、P4、P5 处理两个时期的土壤有效 Zn 含量均较对照显著降低,这意味着相比于对照,添加 HAP 以后,Cd 可能有更多的转运通道可以进入到水稻根细胞中。这样,即使 HAP 降低了土壤有效 Cd,但土壤 Zn 对其的拮抗作用减小,Cd 可用的转移通道增加,所以进入到水稻植株的 Cd 并不一定会减少。此外,从表 6 可以看出,施用 HAP 提高了土壤-水稻系统中多个环

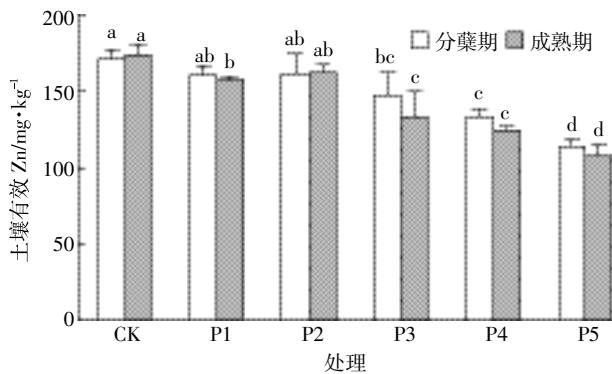


图4 不同HAP用量处理下土壤有效Zn含量的变化

Figure 4 Changes of available Zn in soil amended with different rates of HAP

节的转移系数,特别是成熟期Cd从叶到糙米的转移系数,说明在本研究条件下HAP促进了Cd在水稻体内的输送和转移,但其机理有待于进一步的研究。

4 结论

(1)在Cd-Pb-Zn复合污染土壤条件下,HAP可显著降低宜优673糙米Pb含量。这主要是由于HAP不但可以降低土壤有效Pb含量,还可以抑制分蘖期Pb从茎到叶以及成熟期Pb从茎和叶到糙米的转移。

(2)在Cd-Pb-Zn复合污染土壤条件下,HAP提高了宜优673糙米Cd含量。这一方面可能是由于施用HAP后,土壤有效Zn含量的减少削弱了其对水稻吸收Cd的竞争;另一方面可能是由于HAP的施用促进了Cd在水稻体内的转移,特别是促进了成熟期Cd从叶到籽粒的转移。

(3)在农田土壤重金属的钝化修复中,对钝化剂效果进行评价时,不仅要考虑钝化剂对土壤重金属有效性的影响,也要考虑其对重金属在植物体内转移和分配的影响。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部,国土资源部, 2014.
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. The investigation communique of soil pollution condition of China[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources, 2014.
- [2] 王军,朱金燕,周勇,等. 基于染色体单片段代换系的水稻粒形QTL定位[J]. 作物学报, 2013, 39(4): 617-625.
WANG Jun, ZHU Jin-yan, ZHOU Yong, et al. Mapping of QTLs for grain shape using chromosome single segment substitution lines in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2013, 39(4): 617-625.
- [3] Boisson J, Ruttens A, Mencha M, et al. Evaluation of hydroxyapatite as a

- metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils: Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104(2): 225-233.
- [4] 谢晓丽,陈仁忠,冯晔. 广州市不同区域水稻质量状况及其污染源探讨[J]. 土壤与环境, 2002, 11(3): 264-267.
XIE Xiao-li, CHEN Ren-zhong, FENG Ye. A discussion of the quality and pollution sources of paddy in different areas in Guangzhou City[J]. *Soil and Environment*, 2002, 11(3): 264-267.
- [5] Yang Q W, Lan C Y, Wang H B, et al. Cadmium in soil-rice system and health risk associated with the use of untreated mining wastewater for irrigation in Lechang, China[J]. *Agricultural Water Management*, 2006, 84(1/2): 147-152.
- [6] 王昌全,代天飞,李冰,等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(3): 890-897.
WANG Chang-quan, DAI Tian-fei, LI Bing, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(3): 890-897.
- [7] Zhai L M, Liao X Y, Chen T B, et al. Regional assessment of cadmium pollution in agricultural lands and the potential health risk related to intensive mining activities: A case study in Chenzhou City, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(6): 696-703.
- [8] Li J R, Xu Y M. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment[J]. *Chemosphere*, 2015, 122(7): 131-136.
- [9] 曹心德,魏晓欣,代革联,等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. The multiple pollution of soil heavy metals and the recent trends of chemical remediation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [10] 王立群,罗磊,马义兵,等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1214-1222.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: An review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [12] Suzuki T, Hatsushika T, Hayakawa Y. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation exchangers[J]. *Chem Soc Faraday Trans*, 1981, 77(5): 1059-1062.
- [13] Chen S B, Xu M G, Ma Y B, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 278-285.
- [14] 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.
- [15] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui China[J]. *Environmental International*, 2004, 30(3): 351-356.
- [16] Tang X Y, Zhu Y G, Chen S B, et al. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb-contaminated soil us-

- ing *in vitro* test[J]. *Environment International*, 2004, 30(4):531-537.
- [17] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb and Zn[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4):354-360.
- [18] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京:中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Soil agricultural chemistry analysis[M]. The third version. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [19] 刘侯俊, 胡向白, 张俊伶, 等. 水稻根表铁膜吸附镉及植株吸收镉的动态[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(2):425-430.
LIU Hou-jun, HU Xiang-bai, ZHANG Jun-ling, et al. The dynamic condition of cadmium absorbed by rice iron plaque outside roots and rice plant[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(2):425-430.
- [20] 张亚玉, 孙海, 高明, 等. 吉林省人参土壤中重金属污染水平及生物有效性研究[J]. *土壤学报*, 2011, 48(6):1306-1313.
ZHANG Ya-yu, SUN Hai, GAO Ming, et al. Pollution level and bioavailability of heavy metals in ginseng soil Jilin Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(6):1306-1313.
- [21] 中华人民共和国农业部. GB/T 23739—2009 土壤质量有效态铅和镉的测定 原子吸收法[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. GB/T 23739—2009 Soil quality. The analytical method of available lead and cadmium. Atomic absorption method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [22] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6):1527-1533.
LEI Ming, ZENG Min, HU Li-qiong, et al. Effects of different phosphorus-containing substances on heavy metals migration in soil-rice system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6):1527-1533.
- [23] 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.
WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2):314-320.
- [24] 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. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2):437-444.
- [25] 范中亮, 季辉, 杨菲, 等. 不同土壤类型下 Cd 和 Pb 在水稻籽粒中累积特征及其环境安全临界值[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(4):792-797.
FAN Zhong-liang, JI Hui, YANG Fei, et al. Accumulation characteristics of Cd and Pb in rice grain and their security threshold values in paddy field under different soil types[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(4):792-797.
- [26] 潘瑞炽. 植物生理学[M]. 六版. 北京:高等教育出版社, 2008.
PAN Rui-chi. *Phytophysiology*[M]. The sixth version. Beijing: Higher Education Press, 2008.
- [27] Wang L J, Putnis C V, Ruiz-Agudo E. Coupled dissolution and precipitation at the cerussite-phosphate solution interface: Implications for immobilization of lead in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23):13502-13510.
- [28] Juhasz A L, Gancarz D, Herde C, et al. *In situ* formation of pyromorphite is not required for the reduction of *in vivo* Pb relative bioavailability in contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12):7002-7009.
- [29] Waterlot C, Pruvot C, Ciesielski H, et al. Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(7):1081-1093.
- [30] Ahmad M, Hashimoto Y, Moon D H, et al. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: An integrated mechanistic approach[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 209-210(4):392-401.
- [31] Jiao Y, Grant C A, Bailey L D. Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in durum wheat[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, 84(8):777-785.
- [32] Singh B P. Cadmium and fluoride uptake by oats and rape from phosphorus fertilizers in two different soils[J]. *Norwegian Journal of Agricultural Science*, 1990, 4(3):239-250.
- [33] Hart J J, Norvell W A, Welch R M, et al. Characterization of zinc uptake, binding, and translocation in intact seedlings of bread and durum wheat cultivars[J]. *Plant Physiol*, 1998, 118(1):219-226.
- [34] Hart J J, Welch R M, Norvell W A, et al. Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings[J]. *Physiologia Plantarum*, 2002, 116(1):73-78.
- [35] 杨志敏, 郑绍建, 胡霏堂. 植物体内磷与重金属元素锌、镉交互作用的研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*, 1999, 5(4):366-376.
YANG Zhi-min, ZHENG Shao-jian, HU Ai-tang. Advances on the study of interactions of phosphorus with zinc and cadmium in plants[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1999, 5(4):366-376.
- [36] 董慕新, 张辉. 锌、镉在水稻植株吸收积累中的相互作用[J]. *植物生理学通讯*, 1992, 28(2):111-113.
DONG Mu-xin, ZHANG Hui. Effects of zinc and cadmium on growth of rice and their interaction in absorption and accumulation of plants[J]. *Plant Physiology Communications*, 1992, 28(2):111-113.
- [37] 周启星, 吴燕玉, 熊先哲. 重金属 Cd-Zn 对水稻的复合污染和生态效应[J]. *应用生态学报*, 1994, 5(4):438-441.
ZHOU Qi-xing, WU Yan-yu, XIONG Xian-zhe. Compound pollution of Cd and Zn and its ecological effect on rice plant[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1994, 5(4):438-441.