

杂优水稻对土壤中铅和镉的吸收与分配

Uptake and distribution of Pb and Cd by hybrid rice in soils

王晶云¹ 李娟²

WANG Jing-yun¹ LI Juan²

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(School of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and
Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:研究在长沙市金星村采集的普通红壤、加石灰红壤,以及于两种土壤生长的杂优水稻,检测土壤、根、茎叶、壳及糙米中 Pb 和 Cd 的含量,分析水稻出穗前,向土壤中加入石灰对 Pb 和 Cd 在水稻各部位分配的影响。结果表明:在普通红壤中,Pb 有 94.20% 在根中分配,Cd 只有 54.00% 在根中分配;在加石灰红壤中,Pb 和 Cd 在根及茎叶中总的分配分别增加 2.20%,17.20%,在糙米中的分配分别降低 0.78%,11.30%;加石灰红壤中糙米 Pb 和 Cd 的富集系数分别降低 0.02%,2.60%。因此在水稻出穗前向土壤中加入石灰能有效降低 Pb 和 Cd 在糙米中的富集。

关键词:水稻;土壤;铅;镉;重金属;富集

Abstract: In Jingxing village, Changsha city, soil samples and their respective hybrid rice samples were collected. Based on the content of Pb and Cd in the soils and hybrid rice, whether put in lime before heading had an effect on the accumulation and distribution of Pb and Cd was analyzed. The results showed that, in the common red soil, 94.20% of Pb was distributed in root, only 54.00% of Cd was distributed in root. In red soil with lime, the total distribution of Pb and Cd in root, stem and leaf were increased 2.20% and 17.20%, but the distribution decreased by 0.78% and 11.30% in unpolished rice. In red soil with lime, the bioaccumulation factor in unpolished rice was 0.02% and 2.60% less than the common red soil. Therefore, lime can be added to the common red soil before heading to decrease the accumulation of Pb and Cd in the unpolished rice, which provided a measure that was affordable and suitable for farmers to reduce the content of heavy metals.

Keywords: rice; soil; Pb; Cd; heavy metal; enrichment

湖南是水稻大省之一,有着丰富的粮食储备。作为“有色金属之乡”的湖南,由于受到有色金属冶炼厂和化工厂长时间的影响,湘江流域大部分水质、土壤、农作物以及淡水鱼受到了不同程度的重金属污染^[1-2]。在 2013 年的“湖南镉大米”事件后,人们迅速将目光聚焦到 Cd 对大米的危害上来。同时,Pb 也是毒性很大的重金属元素之一,对动植物会产生较大的危害^[3]。Pb 和 Cd 污染不仅抑制作物生长^[4],严重影响农产品质量,而且可以通过食物链在人体内富集,危害人体健康^[5]。为减轻重金属对人体的危害,湖南省政府将实施湘江流域保护及治理工作列入“一号重点工程”,并请专家运用“离子矿化稳定化技术”修复土壤^[6]。有研究表明,在土壤中添加石灰可以升高土壤 pH 值^[7]和降低土壤中 Cd 的有效性^[8-9],从而降低水稻对 Cd 的吸收与富集^[10-13]。

长沙市望城区金星村是坐落在湘江边上的一个小村落,在当地专家的指导下,部分村民在水稻出穗前向土壤中撒入了适量石灰,以期降低水稻中重金属含量。由于水稻品种繁多,对重金属的吸收富集也存在品种差异^[14-15],而前人大部分的研究^[16-18]都没有针对 Y 两优 1 号进行研究,为减少水稻品种差异带来的误差,本试验拟研究该村 Y 两优 1 号杂优水稻这一品种对普通红壤和加石灰红壤中 Pb 及 Cd 的吸收、富集与分配,并分析石灰降低 Y 两优 1 号杂优水稻重金属含量的实际效用。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

石墨消解仪:SH220N 型,济南海能仪器股份有限公司;
光学双光束原子吸收分光光度计:AA-6300 型,岛津国际贸易(上海)有限公司;

火焰原子吸收光谱仪:Aurora A11200 型,加拿大欧罗拉生物科技有限公司。

1.2 样品的采集

2014 年 10 月水稻收割前,在长沙望城区靖港镇金星村

基金项目:国家科技支撑计划课题(编号:2012BAD29B05)

作者简介:王晶云,女,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通讯作者:李娟(1982—),女,中南林业科技大学讲师,硕士。

E-mail:49350586@qq.com

收稿日期:2016-01-07

一共选取 10 块种植 Y 两优 1 号杂优水稻的农田,普通红壤、加石灰红壤各占一半。在每块农田中确定一个取样点作为中心,再向 4 个不同方向辐射 50 m 确定 4 个取样点,在 5 个取样点分别采集深度 5~20 cm 的土壤和该土壤上方的水稻,并将 5 个取样点混合均匀作为一个样品,并用四分法将土壤缩分至 1 kg^[19]。每块农田采集 3 个平行样,一共 30 个样品。

1.3 样品的前处理

1.3.1 杂优水稻根、茎叶、壳、糙米的前处理 将采集的杂优水稻样品分袋包装,贴好标签,带回实验室。把根、茎叶、稻穗分开,用不锈钢垄谷机将稻穗脱壳分成壳和糙米。用自来水简单冲洗各个部位,再用超纯水充分清洗干净。将各部位先在 110 ℃下杀青 15 min,然后在 70 ℃下烘干至恒重^[20]。再粉碎、研磨、过筛(1 mm 筛孔)、保存在密封塑料袋中。为避免人为原因的污染,所有过程均使用木制品、玛瑙或塑料袋等^[21]。

1.3.2 土壤的前处理 将采集的土壤样品分袋包装,贴好标签,带回实验室。首先除去碎石、昆虫、植物残体等,然后将土壤平铺在地,自然风干。当土壤半干时,可将凝结的大土块敲碎并继续风干。整个过程不间断翻动土壤以加速干燥。取一定量土壤于 60 ℃烘箱烘至恒重后,用研钵研磨成细末,过 100 目尼龙筛后混合均匀,并密封在自封袋中待用^[22]。

1.4 试验方法

1.4.1 土壤和水稻的消解

(1) 土壤样品的消解:称取 0.500 0 g 土壤样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,先加少量水润湿,以防直接加酸时土壤飞溅起来。加入盐酸 10 mL,于电热板上 120 ℃加盖加热,使样品初步分解,蒸发至 5 mL 左右时,取下稍冷。然后加入 HNO₃ 15 mL,于电热板上 300 ℃加盖加热至 5 mL 左右,取下稍冷。再加入 HNO₃ 10 mL、HF 10 mL 和 HClO₄ 5 mL,于 300 ℃加盖加热 1 h 左右,然后不间断揭盖摇动坩埚以除硅,直到出现浓厚 HClO₄ 白烟时,加盖继续加热,若未消解完,可加入 HNO₃ 4 mL、HF 4 mL 和 HClO₄ 2 mL 继续消解。待坩埚内壁的黑色物质消失后,开盖并分次加入 15~20 mL 超纯水赶酸。消解剩下 5 mL 左右时取下稍冷,用超纯水冲洗坩埚盖和内壁,并将消解液和洗涤液转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,同时做空白。

(2) 水稻样品的消解:表 1 为石墨消解仪的升温程序。

称取 0.100 0 g 根,0.500 0 g 茎叶、壳或糙米于石墨消解仪配套的消解管中,加入 HNO₃ 15 mL 和 HClO₄ 2.0 mL,混匀并放在石墨消解仪的加热孔中,消解管上方加盖弯颈漏斗便于回流,消解。消解完毕后内容物为白色或淡黄色,若未消解完全可加入 HNO₃ 5.0 mL 继续消解。消解完后取下冷却,用超纯水转移至 50 mL 容量瓶中,定容,摇匀备用,同时做空白样。

表 1 石墨消解仪的升温程序
Table 1 Temperature raising procedure of graphite digestion device

消解步骤	时间/h	温度/℃
1	0.5	120
2	2.0	160
3	3.0	190
4	0.5	210

1.4.2 土壤和水稻样品的检测 用火焰原子吸收光谱仪测定土壤中的 Pb 和 Cd 的含量。用石墨炉原子吸收分光光度计测定水稻根、茎叶、壳及糙米的 Pb 和 Cd 的含量。

2 结果与分析

2.1 杂优水稻不同部位对 Pb 和 Cd 吸收富集的差异

根据湖南省土壤环境背景值^[23],土壤中 Pb 和 Cd 的含量分别为 27.300,0.080 mg/kg。由表 2 可知:土壤样品中 Pb 和 Cd 的含量都超过了湖南省土壤环境背景值;根据 GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》,普通红壤中杂优水稻糙米 Cd 的含量为 0.444 mg/kg,超过了标准限量(0.200 mg/kg)的 2 倍,但加石灰红壤中杂优水稻糙米 Cd 的含量只有 0.001 mg/kg,远远低于标准限量;普通红壤和加石灰红壤中杂优水稻糙米 Pb 的含量分别为 0.022,0.006 mg/kg,均未超过标准限量,加石灰红壤中杂优水稻糙米 Pb 的含量远远低于普通红壤。

无论是普通红壤还是加石灰红壤,Pb 和 Cd 在根、茎叶、壳及糙米的分布都有明显的区别。杂优水稻各部位对 Pb 和 Cd 的吸收富集能力为:根>茎叶>壳>糙米,这与许多报道^[19,24]的结论相似,重金属在新陈代谢旺盛器官的蓄积量较营养储存器官(如糙米)大。根的吸收能力最强是因为根系属于吸收器官,同时根系分泌物会促使 Cd 在根际环境的沉淀^[25]。

表 2 土壤—杂优水稻系统 Pb 和 Cd 的含量
Table 2 The content of Pb and Cd in soil-hybrid rice system

种类	红壤 Pb		加石灰 Pb		红壤 Cd		加石灰 Cd	
	平均值	变异系数	平均值	变异系数	平均值	变异系数	平均值	变异系数
土壤	53.443	0.038	33.731	0.089	17.045	0.094	13.892	0.075
根	17.904	0.053	5.590	0.252	2.105	0.331	0.651	0.083
茎叶	0.586	0.078	0.236	0.278	0.842	0.165	0.153	0.178
稻壳	0.364	0.223	0.028	0.198	0.505	0.057	0.061	0.186
糙米	0.022	0.478	0.006	0.201	0.444	0.119	0.001	0.421

2.2 杂优水稻糙米富集 Pb 和 Cd 与土壤的关系

由表 3 可知:加石灰红壤的 pH 值高于普通红壤土约 0.71,这与矫威^[26]的报道相似,说明石灰确实能提高土壤的 pH。表 4 为两种土壤中糙米 Pb 和 Cd 的富集系数。富集系数(BF)是指重金属在作物各个部位的浓度除以土壤中对应该重金属的浓度^[27]。加石灰红壤中 Pb 和 Cd 的 BF 值都比普通红壤的低,这与此前研究的石灰能抑制 Cd 吸收的结论一致^[28]。有研究^[29]表明,随着土壤 pH 的增大,糙米重金属的富集逐渐下降。

土壤 Pb 和 Cd 的形态分为 5 种:水溶可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态。其中,水溶可交换态生物活性最高、最易被植物吸收且对植物毒害最大,而残渣态则不容易迁移、活性低、毒害小。植物中重金属的含量主要由水溶可交换态决定。土壤在中性及碱性时,水溶可交换态含量较低,在酸性时,水溶可交换态含量随 pH 减小而迅速增大。这是因为土壤 pH 会影响土壤中粘土矿物、水合氧化物、有机质表面负电荷的数量,从而影响着土壤重金属的水溶可交换态及土壤对重金属的吸附—解吸反应^{[30]55}。随着土壤 pH 的升高,土壤胶体表面的可变电荷增加,专性吸附点位的去质子化能力加强,土壤对重金属的吸附能力增强,同时,pH 升高会促使重金属与磷酸盐、碳酸盐、氢氧化物等形成难溶化合物而在土壤中沉降,使重金属溶解度降低;而当土壤 pH 降低时,重金属易从土壤中解吸,溶解度增加,残渣态向水溶可交换态转化^{[30]56}。

表 3 土壤样品的 pH 值

Table 3 The pH value of soils

土壤类别	pH	变异系数
普通红壤土	4.64±0.10	0.02
加石灰红壤土	5.35±0.16	0.03

表 4 土壤样品中糙米 Pb 和 Cd 的富集系数

Table 4 The bioaccumulation factor of Pb and Cd in soils %

土壤类别	Pb	Cd
普通红壤	0.040±0.018	2.600±0.100
加石灰红壤	0.019±0.002	0.009±0.003

2.3 Pb 和 Cd 在杂优水稻各部位分配比例的变化

由表 5 可知:Pb 和 Cd 在杂优水稻各器官的分配比例是根>茎叶>壳>糙米,这与此前对 Pb 的研究^[31]结果相似。在普通红壤中,Pb 有 94.20% 富集在根中,而 Cd 只有 54.00% 富集在根中。根从土壤中吸收重金属,并在杂优水稻各部位进行分配,重金属在各部位的分配受到环境、生理、重金属浓度、吸收部位、吸收时期等因素的影响^[32]。Pb 的迁移能力没有 Cd 强,可能是根中螯合物的种类及在土壤中的吸附强度,使进入水稻体内的 Pb 大部分富集在根部,难以迁移到地上部分,而 Cd 在偏酸性土壤中溶解度会增大,从而具有比较强的移动性,使得植物对其的吸收能力增加^[33],同时

Cd 作为叶绿体的组成元素,易在光合作用强的地上部分富集^[23]。许嘉林等^[34]的研究表明 Pb 和 Cd 在水稻体内的迁移与其在水稻体内的化学形态有关。Pb 在根中以活性较低的醋酸可提取态和盐酸可提取态为主,在根部聚集形成盐类沉淀,难以向地上部分迁移;Pb 在叶中以盐酸可提取态为主,其次是活性较高的氯化钠提取态,叶中 Pb 的富集量并不会随根中 Pb 的增加而明显增加。Cd 在根和叶中以氯化钠提取态为主,叶中 Cd 含量会随着根中 Cd 的增加而明显增加,所以 Cd 比 Pb 更容易由根向地上部分迁移。

在加石灰红壤中,Pb 和 Cd 在根及茎叶中总的分配分别增加 2.20%,17.20%,在糙米中的分配分别降低 0.78%,11.30%,其中 Cd 的变化最明显。Pb 和 Cd 能抑制原叶绿素酸酯还原酶活性,影响植物光合作用;Pb 能影响植物细胞壁多糖的合成,抑制植物生长;Cd 能通过影响钙调蛋白而阻止细胞的分裂,阻碍植物生长,以及损害线粒体结构,抑制 ATP 合成,同时 Cd 对蛋白质中的巯基及其它侧链有较强的亲和力,可与酶的半胱氨酸残基结合或直接替代酶活性中心的金属元素,抑制过氧化物酶和超氧化物歧化酶等酶的活性。

Pb 和 Cd 的解毒方法有 3 种:①“区域化作用”是指将重金属运输到代谢不活跃的器官或亚细胞区域,是一种很有效的解毒方法,细胞壁是保护植物细胞的第一道屏障,其组成成分木质素和纤维素等含有丰富的羟基、醛基和羧基等活性基团,能与 Pb 和 Cd 结合形成沉淀,阻止 Pb 和 Cd 进入原生质内;②植物体内的螯合剂如金属硫蛋白、有机酸、植物络合素及氨基酸可与 Pb 和 Cd 螯合,避免 Pb 和 Cd 与细胞器接触;③植物体内抗氧化酶系统能够清除 Pb 和 Cd 胁迫产生的活性自由基,从而保护细胞免受伤害。钙是细胞壁胞间层内果胶酸钙的成分,能够稳定细胞壁,同时钙是磷脂中蛋白质羧基与磷酸连接的桥梁,能够稳定膜结构。钙也是一些酶的活化剂,能够调节水稻体内的酶、调节或制止细胞内生理生化反应以及阴阳离子的平衡等。土壤中钙的浓度增加可以促进区域化作用、促进 Pb 和 Cd 与金属硫蛋白等螯合剂的结合,进而阻止 Pb 和 Cd 向水稻地上部分转运。

表 5 Pb 和 Cd 在杂优水稻各部位的分配

Table 5 The distribution of Pb and Cd in hybrid rice organs %

部位	红壤 Pb	加石灰 Pb	红壤 Cd	加石灰 Cd
根	94.20	95.50	54.00	75.10
茎叶	3.10	4.00	21.60	17.70
壳	1.90	0.48	13.00	7.10
糙米	0.80	0.02	11.40	0.10

3 结论

(1) 土壤样品中 Y 两优 1 号杂优水稻各部位对 Pb 和 Cd 的富集能力都为根>茎叶>壳>糙米。

(2) 石灰能通过提高土壤 pH,促使 Pb 和 Cd 在土壤中形成难溶化合物而沉降,从而减少糙米对 Pb 和 Cd 在糙米中

的富集,说明石灰对水稻富集 Pb 和 Cd 的抑制作用发生在土壤中。

(3) 在根中,Pb 以活性较低的醋酸可提取态和盐酸可提取态为主,在根部聚集形成盐类沉淀,而 Cd 以活性较高的氯化钠提取态为主,所以 Cd 比 Pb 更容易向地上部分迁移。石灰中的钙能够稳定细胞壁、膜结构、酶活性从而促使 Pb 和 Cd 在根部沉淀,导致 Pb 和 Cd 在根及茎叶中总的分配增加、在糙米的分配降低,说明石灰对水稻富集 Pb 和 Cd 的抑制作用也发生在水稻中。

参考文献

[1] 杨梦昕,付湘晋,李忠海,等. 湘江流域重金属污染情况及其对食物链的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 103-106.

[2] 彭湘莲,刘宗敏,刘云. 湘江长沙段水中铅、镉、铬含量对淡水鱼的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(5): 68-71.

[3] Mishra S, Seema M, Srivastava S, et al. Lead detoxification by coontail (*Cerato phyllum demer- sum* L.) involves induction of phytochelatins and antioxidant system in response to its accumulation[J]. Chemosphere, 2006, 65: 1 027-1 039.

[4] Moriary F. Ecotoxicology: The study of pulluants in ecosystems [M]. London: Academic Press, 1999: 29-35.

[5] Wang Wen-xiong. Interaction of trace metals and different marine food chains [J]. Mar. Ecol. Prog. Ser, 2002 (243): 295-309.

[6] 刘立平. 镉田如何种出健康庄稼[N]. 中国环境报, 2014-05-20 (012).

[7] 王秀斌,唐栓虎,荣勤雷,等. 不同措施改良反酸田及水稻产量效果[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(2): 404-412.

[8] 郭蓉蓉,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.

[9] 代允超,吕家珑,刁展,等. 改良剂对不同性质镉污染土壤中有有效镉和小白菜镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1): 80-86.

[10] 宗良纲,张丽娜,孙静克,等. 3 种改良剂对不同土壤—水稻系统中 Cd 行为的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 834-840.

[11] Li Ping, Wang Xing-xiang, Zhang Tao-lin, et al. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20: 449-455.

[12] 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): 1 164-1 169.

[13] Chirenje Tait, Lena Q Ma, Lu Li-ping. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust[J]. Water Air & Soil Pollution, 2006, 171(1/4): 301-314.

[14] 吴亮,孙波. 不同品种对水稻铅汞耐性和富集能力的影响[J]. 土壤, 2014, 46(6): 1 061-1 068.

[15] Yu Hui, Wang Jun-li, Wei Fang, et al. Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice[J]. Science of the Total Environment, 2006, 370

(2): 302-309.

[16] 陈喆. 改良剂对稻米 Cd 污染控制及土壤重金属流失影响研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013: 17.

[17] 陈新红,叶玉秀,潘国庆,等. 杂交水稻不同器官重金属铅浓度与累积量[J]. 中国水稻科学, 2014, 28(1): 57-64.

[18] 曹方彬. 水稻重金属积累的品种与环境效应及调控技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 14.

[19] 沈体忠,朱明祥,肖杰. 天门市土壤—水稻系统重金属迁移累积特征及其健康风险评估[J]. 土壤通报, 2014, 45(1): 221-226.

[20] 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.

[21] 艾海舰,张雄,刘翠英,等. 陕蒙高速两旁粮食作物中重金属含量分析[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(18): 8 669-8 671.

[22] 张鑫楠. 天津污灌区小麦和水稻重金属的含量及健康风险评价[D]. 天津: 天津师范大学, 2014: 19.

[23] 袁烈江,杨梦昕,李萌立,等. 湘江长沙段叶菜类蔬菜重金属富集规律及污染评价[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 59-63.

[24] 陈新红,叶玉秀,潘国庆,等. 杂交水稻不同器官重金属铅浓度与累积量[J]. 中国水稻科学, 2014, 28(1): 57-64.

[25] 娄庭,杨丽娟. 土壤重金属的生物有效性及对植物的毒害作用[J]. 吉林农业科学, 2009, 34(5): 28-32.

[26] 矫威. 不同改良剂对作物生长发育及酸性土壤理化性状的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014: 23.

[27] 吴传星. 不同玉米品种对重金属吸收累积特性研究[D]. 四川: 四川农业大学, 2010: 32.

[28] 罗婷. 镁、锌和石灰等物质抑制土壤镉有效性及水稻吸收镉的研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2013: 36.

[29] 王本伟. 长江中下游典型地区土壤—水稻系统重金属积累状况及影响因素分析[D]. 南京: 南京农业大学, 2012: 37.

[30] 李其林. 重庆市土壤—作物系统重金属特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.

[31] 甘国娟,朱晓龙,刘妍,等. 田间条件下 Pb 在土壤—水稻中的迁移特征[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 514-519.

[32] 李正文. 镉处理下不同水稻品种对两种土壤中铅、镉的吸收及其生育期动态[D]. 南京: 南京农业大学, 2003: 15.

[33] 李兵. 土壤中重金属的污染与危害[J]. 金属世界, 2005(5): 43, 53.

[34] 许嘉林,鲍子平,杨居荣,等. 农作物体内铅、镉、铜的化学形态研究[J]. 应用生态学报, 1991, 2(3): 244-248.