不同水分管理下镉污染红壤钝化修复稳定性及其对氮磷有效性的影响

孙国红[1], 李剑睿[2,3], 徐应明[2,3*], 秦 旭[2,3], 梁学峰[2,3], 孙约兵[2,3], 杨 磊[1], 董晋峰[1]

(1.天津农学院工程技术学院, 天津 300384;2.农业部环境保护科研监测所, 农田土壤重金属污染修复创新团队, 天津 300191;3.农业部产地环境质量重点实验室, 天津 300191)

摘 要:采用连续两年盆栽试验,研究在不同水分管理(淹水灌溉、干湿交替灌溉和湿润灌溉)条件下,生物炭和鸡粪复配对红壤镉污染钝化修复效应和稳定性及其土壤氮磷有效性的影响机制。结果表明,经过连续两年钝化修复处理,与第一年实验各相应处理相比,第二年的稻谷产量增加幅度为 2.7%~5.1%(P>0.05)。长期淹水灌溉、干湿交替灌溉和湿润灌溉下,钝化处理后土壤交换态镉含量显著降低,连续两年钝化修复土壤有效镉含量间变化无显著性差异(P>0.05)。钝化处理可以显著降低稻米中 Cd 含量,第一年降低率为 34.5%~44.4%,第二年降低率为 31.7%~45.0%,水稻根镉含量最大分别降低了 33.6%和 25.1%(P<0.05)。钝化处理下,与对照组相比,长期淹水处理、干湿灌溉和湿润灌溉下水稻根表 Fe(Ⅱ)含量分别增加 27.3%、59.1%和 65.0%(P<0.05)。相关性分析表明,水稻根表 Fe(Ⅱ)含量和根表 Cd 含量呈显著负相关性(r=0.61),糙米中 Cd 含量和根表 Cd 含量呈显著正相关性(r=0.56),与根表 Fe(Ⅱ)含量呈显著负相关性(r=0.51)。连续两年钝化修复,各处理的土壤碱解氮和有效磷含量间无显著变化。

关键词:水分;生物碳;鸡粪;钝化修复;镉;土壤污染

中图分类号:X53 **文献标志码**:A **文章编号**:1672-2043(2015)11-2105-09 doi:10.11654/jaes.2015.11.010

Effects of Water Management on Cadmium Stability and Nitrogen and Phosphorus Availability in Cadmium Polluted Red Soil After Immobilization Remediation

SUN Guo-hong[1], LI Jian-rui[2,3], XU Ying-ming[2,3*], QIN Xu[2,3], LIANG Xue-feng[2,3], SUN Yue-bing[2,3], YANG Lei[1], DONG Jin-feng[1]

(1.College of Engineering and Technology, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2.Innovative Team of Remediation for Heavy Metal Contaminated Farmland, Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3.Key Laboratory of Original Environmental Quality of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract:Immobilization is a low cost technique of remediating heavy metal-polluted soils. However, the efficiency of this technique is greatly influenced by soil water, oxidation-reduction and pH. Here a two-year pot experiment was conducted to investigate the impact of different water management(continuous flooding, wet-dry cycling and moist irrigation) on immobilization stability and nitrogen and phosphorus availability of cadmium polluted red soil after immobilization remediation with biochar and chicken manure. Compared with wet-dry cycling irrigation, continuous flooding and moist irrigation inhibited the aboveground biomass of rice in non-remediated soils during two year period. In remediated soils, however, the yields of rice grains in the second year were 2.7%~5.1% higher than those of the first year. Remediation significantly decreased exchangeable Cd content under continuous flooding, wet-dry cycling and moist irrigation, but there was no statistical difference in soil Cd availability between two years(P>0.05). Immobilization resulted in 34.5%~44.4% and 31.7%~45.0% reduction in Cd concentrations in brown rice, and 33.6% and 25.1% decrease in root Cd, for the first and second year, respectively. The content of Fe(Ⅱ) on rice root surface under remediation treatments increased by 27.3%, 59.1% and 65.0%, respectively, in continuous flooding,

收稿日期:2015-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21177068);中国农业科学院创新工程项目(2014-cxgc-xym);农业部产地环境质量重点实验室开放基金项目(2013-KFJJ-01);公益性行业(农业)科研专项(201203045)

作者简介:孙国红(1967—),女,天津市人,教授,从事土壤-植物系统重金属污染行为模拟研究。E-mail:sgh1999@126.com

*通信作者:徐应明 E-mail:ymxu1999@126.com

wet-dry cycling and moist irrigation, as compared with non-remediated soils. Correlation analysis revealed a significant negative linear relationship between Fe(Ⅱ) and Cd contents in the root coating of rice(r=0.61). There was a positive relationship between Cd content in brown rice and root coating(r=0.56), but there was a negative relationship between Cd concentration in brown rice and Fe(Ⅱ) in root coating(r=0.51). No significant changes in the content of soil available nitrogen and phosphorus were found in two-year experiment.

Keywords: water management; biochar; chicken manure; immobilization remediation; cadmium; polluted soil

镉在土壤中具有移动性、生物有效性较强等特性,不仅可以影响农作物的生长发育,还会被农作物吸收并在其可食部位累积,进而通过食物链进入人体,影响人体健康[1]。近年来,随着采矿、冶炼及镉处理等工业的发展,我国土壤镉污染点位超标率达 7.0%,局部地区甚至更高。南方水稻主产区酸性农田土壤镉污染问题更为突出[2],严重影响稻米安全生产,引起社会各界广泛关注。因此,加强南方酸性水稻土镉污染修复技术研究,已经成为镉污染水稻土综合防控的重大需求。

目前,农田土壤重金属污染修复方法主要包括农艺调控措施、钝化修复技术和植物修复技术等。农艺调控主要指采取水肥管理、低累积品种替换、土壤 pH 调节、叶面调理剂拮抗抑吸等措施来控制土壤重金属污染,直接或间接达到降低农产品对重金属吸收累积的目的[3-4]。农艺调控措施具有操作简单、费用低、技术较成熟等优点,但受地域环境、季节、土壤性质等影响较大,存在修复效果不稳定,修复效率较低等缺点。植物修复技术主要是利用富集植物或超富集植物吸收土壤重金属并将其运移到地上部,从而去除土壤中有害重金属[5-6],该项技术具有修复成本低、适应性广、耐受性强和不破坏土壤理化性质等优点,但超积累植物通常矮小,生物量低,生长缓慢,修复效率低,不易于机械化作业,植物无害化处理难度大。此外,受不同地区气候等自然条件不同影响,超积累植物在不同地区生长也受到影响。钝化修复技术与其他修复技术相比具有修复速率快、稳定性好、费用较低、操作简单、不影响农业生产等优点,可以适用于大面积中轻度重金属污染农田土壤修复治理,目前该项研究主要集中在土壤重金属钝化修复材料筛选及效应研究方面[7-9]。在大田实际应用中,水肥管理等农艺措施对土壤重金属钝化稳定性影响研究,目前国内外报道很少,如何发挥农艺措施等对钝化修复作用的协同强化作用,提高钝化修复效应及长期稳定性,应该成为农田土壤重金属污染钝化修复研究未来重点方向之一。

本文在项目组前期研究获得的生物炭和有机肥最佳配比作为钝化材料研究基础上[10],进一步研究不同水分管理对镉污染红壤连续两年钝化修复稳定性及氮、磷养分有效性影响行为与机制,为南方酸性水稻田镉污染钝化修复水分管理提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料性质

试验土样采自湖南省某地农田土壤,土壤类型为红壤,基本理化性质见表 1。供试作物水稻(*Oryza saliva*),品种为武津粳 1 号,由天津市农业科学院农作物研究所提供。钝化剂为前期实验室筛选研发的生物炭(孔径 3.8 nm,比表面积 64.3 $m^2 \cdot g^{-1}$)和有机肥(鸡粪堆肥)复配材料,最佳施用剂量为 1%。

1.2 盆栽试验

钝化剂因子设生物炭(1.0%)和有机肥(1.0%)复配(BC+OF)以及对照 CK(不添加);土壤水分控制因子设长期淹水(水稻生育期内,土表保持 3~4 cm 水层)、干湿交替(分蘖期开始,盆内土壤先灌 3~4 cm 水层,待土面开裂时再灌下一次水,循环往复)以及湿润灌溉(保持土壤一直处于湿润状态)。第一年水稻收获后,盆中土壤放置于玻璃温室中至第二年继续种植,在此期间土壤处于干燥状态。试验设对照组:长期淹水处理(CKys)、干湿交替处理(CKgs)、湿润灌溉处理(CKsr)和钝化组:长期淹水处理(BC+OFys)、干湿交替处理(BC+OFgs)、湿润灌溉处理(BC+OFsr)。供试土样风干过 2 mm 筛后,加入生物炭和有机肥复配材料,混匀后装入塑料盆内,每盆装土 7.5 kg,同时施入氮肥(尿素,N 200 $mg \cdot kg^{-1}$)、磷肥(过磷酸钙,P_2O_5 150

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

pH 值	有机质/%	全 N/g·kg^{-1}	有效 P/mg·kg^{-1}	速效 K/mg·kg^{-1}	总 Fe/g·kg^{-1}	有效 Fe/mg·kg^{-1}	CEC/cmol·kg^{-1}	总 Cd/mg·kg^{-1}	有效 Cd/mg·kg^{-1}
5.61	19.8	1.03	5.91	53	1.93	46.91	17.1	0.76	0.31

mg·kg^{-1})和钾肥(硫酸钾,K_2O 150 mg·kg^{-1})作为底肥,平衡 30 d 后将育好的水稻秧苗移入盆内,每盆 4 株。试验所用塑料盆钵采用随机区组排列,在温室大棚内进行。

1.3 样品测试

水稻生长 120 d 后收获,然后采集盆中土样,风干过 1 mm 筛后备用,测定各盆水稻地上部生物量。土壤 pH 值、有机质、全氮、有效磷、速效钾、全量铁、有效铁、CEC 等采用干湿分析方法测定[11],土样全镉采用 HNO_3–$HClO_4$–HF 消化、原子吸收分光光度法测定。土样镉形态分析采用 Tessier 连续提取法[12]测定,土壤脲酶活性采用苯酚–次氯酸钠比色法[13]测定,单位为 mg NH_4^+–N·g^{-1}·d^{-1}。

植物样采取 HNO_3–$HClO_4$ 消化、石墨炉法测定。水稻根表还原态 Fe(Ⅱ)采用 0.1 mol·L^{-1} 硫酸铝溶液浸提,紫外分光光度法[12]测定,浸提后的根系继续用盐酸羟胺–柠檬酸浸提、紫外分光光度法[14]测定根表氧化态 Fe(Ⅲ)。在提取的同时会提取出部分镉,即得到根表镉含量,根系总镉量为根表镉含量和经上述两步浸提后的根系消解测得的镉含量之和。

1.4 数据分析

所有数据均采用 3 次重复的平均值±标准偏差来表示,采用 SAS 9.2 进行数据统计分析,利用最小显著差法(LSD)进行均值比较,采用 OriginPro 8.5 作图。

2 结果与分析

2.1 盆栽土壤 pH 值和镉有效性

土壤 pH 值对土壤重金属形态和生物有效性有重要影响,控制着土壤中重金属的吸附–解吸、沉淀–溶解平衡等过程,pH 值升高会促进土壤胶体对重金属离子的吸附,有利于生成重金属沉淀,降低重金属的生物有效性[15-16]。由表 2 可知,湿润灌溉下土壤 pH 最低,由原土的 5.61 分别降至第一年的 5.21 和第二年的 5.15;干湿交替灌溉下土壤 pH 值第一年降低至 5.28,第二年降至 5.21;而长期淹水下,土壤 pH 变化不明显;钝化处理下,土壤 pH 升高显著,增加值在 0.8~1.2 个单位之间(P<0.05)。生物炭的偏碱性特征是导致土壤 pH 升高的主要原因。

连续两年钝化修复对比发现,第二年土壤 pH 值整体上低于第一年各处理,但降低幅度并不显著,其中钝化处理的土壤 pH 值降幅仅在 0.05~0.08 个单位之间。这可能与盆栽土壤在第一年实验后,放置过程中土壤一直处于干燥状态,导致土壤中硫化物被氧化,进而造成土壤酸化[17-18],pH 进一步下降,在第二年重新开始淹水实验时,土壤 pH 仍然较低。土壤有效镉含量则高于第一年各处理(表 3)。相关分析表明,土壤 pH 值和有效镉含量间存在显著负相关性(r=0.49,P<0.05)。

就不同水分处理来看,钝化处理之间的有效镉含量是不稳定的,差异大且呈显著水平。连续两年钝化修复对比发现,第二年土壤有效镉含量均比第一年各处理略有增加(表 3),但方差分析表明,两年有效镉含量间变化无显著性差异(P>0.05),但第二年土壤有效镉含量相比第一年略有增加。这可能与第一年盆栽水稻收获后,土壤在放置到第二年继续种植水稻期间,土壤一直处于干燥状态,使得土壤由还原状态变为氧化状态,导致在还原状态下形成的 CdS 会发生氧化,部分已钝化的重金属镉元素会重新释放出来,造成土壤中镉的有效性增加,影响了第二年土壤镉钝化稳定性。所以,在第一年水稻收获后,应继续保持盆栽土壤适当持水量有利于第二年镉的钝化稳定性。

2.2 水稻地上部生物量

水稻生物量的大小反应了其对污染土壤环境的忍耐能力。通过对重金属镉污染土壤进行钝化修复处

表 2 土壤 pH 值

Table 2 pH values in soil

处理	CKys	BC+OFys	CKgs	BC+OFgs	CKsr	BC+OFsr
第一年	5.59±0.31ab	6.43±0.35a	5.28±0.21b	6.31±0.33a	5.21±0.23b	6.30±0.28a
第二年	5.42±0.25b	6.36±0.31a	5.21±0.21bc	6.23±0.24a	5.15±0.18c	6.23±0.33a

表 3 连续两年修复后土壤有效镉含量(mg·kg^{-1})

Table 3 Available Cd in soil after two-consecutive-year remediation(mg·kg^{-1})

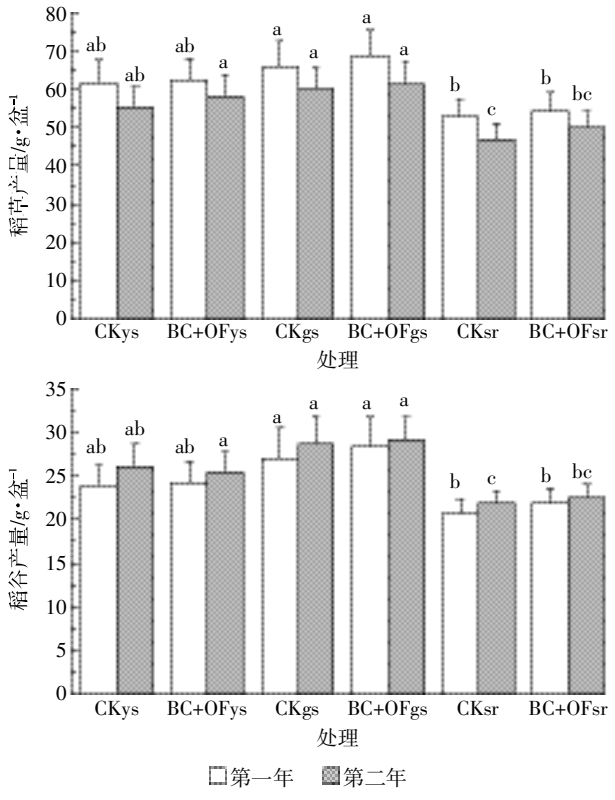
处理	CKys	BC+OFys	CKgs	BC+OFgs	CKsr	BC+OFsr
第一年	0.33±0.02bc	0.29±0.03c	0.38±0.02ab	0.35±0.02b	0.42±0.03a	0.39±0.02ab
第二年	0.36±0.02c	0.32±0.02d	0.42±0.01b	0.38±0.03bc	0.47±0.01a	0.44±0.03ab

理,能够有效地降低土壤重金属镉的迁移性和生物毒性,使得水稻生长环境得到有效改善。由图 1 可知,土壤未进行钝化修复时,三种土壤水分管理条件下,与干湿灌溉相比,长期淹水处理和湿润灌溉第一年稻米产量分别下降了 11.5%和 23.7%(P<0.05),稻草产量分别下降了 6.7%和 17.7%(P<0.05),说明长期淹水处理和湿润灌溉可导致水稻地上部生物量不同程度的降低。土壤钝化修复处理后,同一土壤水分管理条件下,稻谷产量增加 1.2%~5.8%,稻草产量增加 1.1%~4.2%(P>0.05)。连续两年钝化修复处理表明,与第一年试验各相应处理相比,第二年的稻谷产量增加幅度为 2.7%~5.1%(P>0.05),说明连续两年钝化修复后土壤环境质量获得了进一步改善。

显然,在农田土壤中轻度镉污染水平下,与水分因子相比,钝化修复处理可以增加水稻地上部生物量,但增加不显著。

2.3 水稻稻草和稻谷镉含量

研究发现长期淹水处理下,水稻体内镉含量显著低于(P<0.05)干湿灌溉和湿润灌溉相应处理(表 4),



同一图例,不同字母表示各处理与对照比较差异显著(P<0.05)
Different letters within same part indicate significant difference between treatments according to LSD test(P<0.05)

图 1 不同处理下水稻地上部生物量

Figure 1 Aboveground biomass of rice under different treatments

而且稻米中镉含量一般为稻草中镉含量的 20%~25%。长期淹水、湿润灌溉和干湿灌溉下,第一年钝化处理可使稻米中镉含量分别比对照降低 44.4%、42.1%和 34.5%,第二年钝化处理的稻米中镉含量分别比对照降低 45.0%、40.2%和 31.7%,可见钝化处理后稻米中镉含量降低显著(P<0.05)。

连续两年试验研究表明,未钝化处理的长期淹水、干湿灌溉和湿润灌溉下,第二年稻米中镉含量相比第一年分别增加 6.1%、7.6%和 6.1%(P<0.05);钝化处理的长期淹水、干湿灌溉和湿润灌溉下,第二年稻米镉含量相比第一年分别增加 0.5%(P>0.05)、12.1%和 8.7%(P<0.05)。说明钝化处理后,水稻生育期长期淹水,有利于提高水稻土镉钝化修复的稳定性,而干湿灌溉对镉钝化稳定性存在不利影响。

表 4 两年期水稻地上部镉含量(干重)

Table 4 Cadmium in aboveground parts of rice in two-year pot experiments(DW)

处理	第一年		第二年	
	稻米/mg·kg⁻¹	稻草/mg·kg⁻¹	稻米/mg·kg⁻¹	稻草/mg·kg⁻¹
CKys	0.18±0.04d	0.83±0.19d	0.19±0.03d	0.93±0.22c
BC+OFys	0.10±0.02e	0.42±0.04e	0.11±0.03e	0.46±0.03e
CKgs	0.29±0.06b	1.42±0.21b	0.31±0.04b	1.55±0.18b
BC+OFgs	0.19±0.03d	0.76±0.08de	0.21±0.02cd	0.82±0.06d
CKsr	0.38±0.11a	1.92±0.31a	0.40±0.09a	2.01±0.38a
BC+OFsr	0.22±0.08c	0.92±0.18c	0.24±0.05c	0.94±0.23c

2.4 水稻根表铁含量

土壤氧化还原电位(ORP)可用来表征土壤氧化性或还原性的相对程度,是土壤中氧化物质和还原物质相对数量的重要指标。土壤氧化还原电位受到土壤水分状况等因素的影响,同时对土壤中 Fe^{2+}、Mn^{2+}等还原性离子浓度有重要影响。图 2 为第一年实验测定的土壤 ORP 随水稻生长期变化情况。在土壤未进行钝化处理时,土壤 ORP 总体上按湿润灌溉、干湿灌溉和长期淹水处理的次序逐级递减,钝化处理后的土壤 ORP 显著降低(P<0.05),可能是因钝化材料和土壤组分的相互作用增加了土壤还原物质的相对数量,造成土壤氧化还原电位的下降。不同土壤水分管理条件下,水稻进入分蘖期后,钝化处理的土壤 ORP 降低幅度较大,可能与钝化材料中有机物分解引起的土壤氧化还原电位显著下降有关。

对于水稻根表铁含量(图 3),土壤未进行钝化处理时,长期淹水处理的水稻根表 Fe(Ⅱ)含量分别比

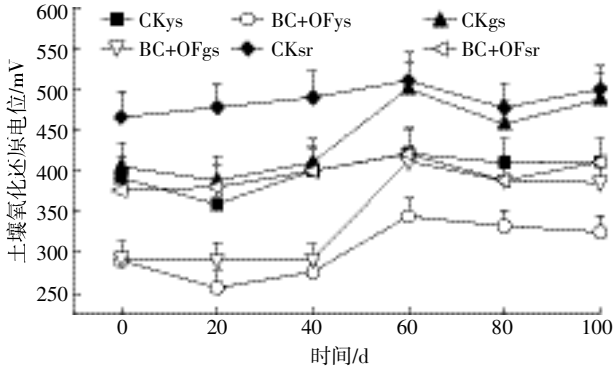


图 2 土壤氧化还原电位

Figure 2 Oxidation-reduction potentials in soil

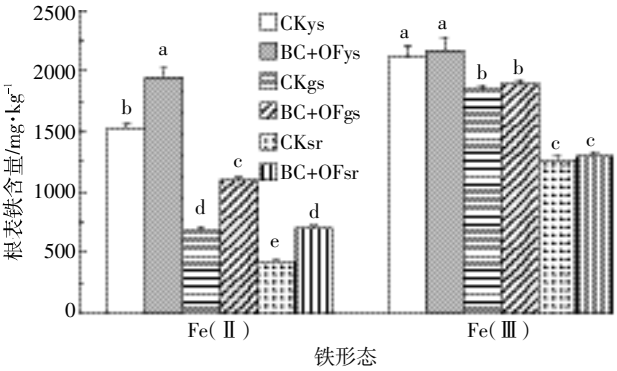


图 3 水稻根表铁含量

Figure 3 Content of Fe in root coating of rice

干湿灌溉和湿润灌溉下增加 1.3 倍和 2.6 倍。与对照组相比,长期淹水处理、干湿灌溉和湿润灌溉下,钝化处理的水稻根表 Fe(Ⅱ)含量分别增加 27.3%、59.1%和 65.0%(P<0.05)。这是由于钝化处理下,土壤较低氧化还原电位引起的土壤亚铁含量升高,造成水稻根表 Fe(Ⅱ)含量显著增加。土壤未进行钝化处理时,长期淹水处理的水稻根表 Fe(Ⅲ)含量分别比干湿灌溉和湿润灌溉处理增加 0.2 倍和 0.7 倍,钝化处理的水稻根表 Fe(Ⅲ)含量与各自对照相比无显著变化,根表 Fe(Ⅱ)含量与 Fe(Ⅲ)含量间存在显著相关性(r=0.53)。

2.5 水稻根表和根系镉含量

由表 5 得知,土壤进行钝化处理时,长期淹水处理的水稻根表镉含量(干重)分别仅为干湿灌溉和湿润灌溉处理的 74.6%和 65.4%(P<0.05)。与对照相比,长期淹水处理、干湿灌溉和湿润灌溉下,土壤钝化处理的水稻根表镉含量分别降低了 33.6%、26.5%和 25.1%(P<0.05)。

土壤未进行钝化处理时,水稻根表镉含量按长期淹水处理、干湿灌溉和湿润灌溉的次序逐渐增加。与对照相比,土壤钝化处理的水稻根表镉含量显著降低。土壤钝化处理后,重金属镉由水稻根系向地上部的转移系数显著降低,镉由水稻根系向地上部的转移能力下降。相关性分析表明,水稻根表 Fe(Ⅱ)含量和根表 Cd 含量呈显著负相关性(r=0.61),糙米中 Cd 含量和根表 Cd 含量呈显著正相关性(r=0.56),与根表 Fe(Ⅱ)含量呈显著负相关性(r=0.51)。

表 5 水稻根表和根系镉含量

Table 5 Content of Cd in root coating and roots of rice

处 理	根表 Cd/mg·kg⁻¹	根系 Cd/mg·kg⁻¹	转移因子		
			稻草/根	稻壳/稻草	稻米/稻壳
CKys	2.62±0.37c	3.30±0.57d	0.25	0.32	0.67
BC+OFys	1.74±0.26e	2.18±0.33e	0.19	0.35	0.66
CKgs	3.17±0.51b	5.58±0.71b	0.21	0.51	0.41
BC+OFgs	2.33±0.31d	3.92±0.70cd	0.18	0.56	0.46
CKsr	3.55±0.60a	6.23±0.81a	0.31	0.45	0.42
BC+OFsr	2.66±0.38c	4.36±0.80c	0.22	0.57	0.41

2.6 土壤氮磷有效性

土壤氮、磷养分在水稻产量形成过程中起着重要作用。由表 6 可知,连续两年钝化修复,实验各处理的土壤碱解氮间无显著差异(P>0.05);长期淹水处理土壤有效磷高于干湿灌溉和湿润灌溉,添加生物炭/有机肥复配材料后,土壤有效磷含量无显著变化(P>0.05),说明钝化修复不会影响土壤碱解氮和有效磷的有效性。两年的研究表明,钝化修复下,第二年实验的土壤碱解氮和有效磷均呈升高趋势,可能与生物炭的添加带入氮、磷营养成分[19],以及有机肥中所含氮、磷等营养的矿化分解释放等有关[20]。

表 6 土壤碱解氮和有效磷含量

Table 6 Content of hydrolyzable N and available P in soil

处理	第一年		第二年	
	碱解氮/mg·kg⁻¹	有效磷/mg·kg⁻¹	碱解氮/mg·kg⁻¹	有效磷/mg·kg⁻¹
CKys	157±7a	30.1±2.6a	171±9a	31.0±2.5b
BC+OFys	155±8a	32.2±2.3a	182±7a	36.5±2.1a
CKgs	166±5a	22.3±3.1b	169±8a	21.8±3.1de
BC+OFgs	168±8a	21.8±2.8b	181±5a	24.9±2.5c
CKsr	162±6a	18.5±2.1c	173±6a	19.2±2.3e
BC+OFsr	165±5a	18.1±2.1c	178±8a	22.3±1.8d

3 讨论

土壤镉的化学形态和有效性是影响其在作物体内累积的重要因素,土壤 pH 值、氧化还原电位是影

响镉生物有效性的关键主控因子之一。土壤处于渍水状态,由于物理、化学及生物的还原作用,各种高价氧化物被还原,其溶解度不断提高,使得土壤中 Fe^{2+}、Mn^{2+}的浓度急剧增加;同时,由于水稻通过其根系的输氧组织,促使稻田土壤中的 Fe^{2+}、Mn^{2+}在根表被氧化而在根表淀积,形成明显可见的氧化物、氢氧化物胶膜,以减少 Fe^{2+}、Mn^{2+}的过量吸收[21],它们对水稻根系吸收重金属有重要影响[22]。到目前为止,已发现多种植物的根表在渍水条件下可形成铁锰氧化物胶膜。但是不同的植物根表所形成铁锰胶膜的数量有明显的差异,而且同一植物在不同土壤条件下形成的铁锰胶膜数量也不同[23]。不同品种水稻根表形成的铁锰氧化物的数量存在显著性差异,与水稻根系的氧化能力不同有关[24]。此外,随着水稻的生长,由于水稻根系释放氧气进入根际,水稻根表铁膜厚度和组成也在发生变化[25]。有研究表明[26],在水稻分蘖阶段,根际铁膜达到最厚,随后逐渐降低,这与水稻在不同生长阶段根系氧气释放量不同有关。

pH 值是影响土壤中重金属元素溶解度及生物有效性的主要因素之一。土壤 pH 值为 4.5~7.2 时,介质中水溶性镉含量与 pH 值呈显著负相关,当 pH 值为 4 时,镉的溶出率为 50%,pH 值升至 7.5 时就很难溶出了[27]。因此,可以通过采取一些具体措施,改变水稻根际的酸度状况,从而降低镉的生物有效性,减小镉对植物的毒害。随着土壤淹水程度的提高和钝化材料的加入,土壤氧化还原电位下降、pH 值升高,使土壤镉的生物有效性降低。土壤由干湿交替灌溉处理到全生育期淹水处理,水稻体内镉含量显著降低,土壤钝化处理后,镉在稻草、稻壳和稻米中的累积量显著下降。

土壤长期淹水及钝化处理后,水稻根表 Fe(Ⅱ)增加、根表和根系 Cd 含量显著下降。研究认为[28],可能是因 Cd^{2+}与 Fe^{2+}在根表的竞争吸附作用导致了根表 Cd 含量下降,等同于降低了土壤镉的生物有效性,通过根表进入水稻体内的镉随之下降。一些研究表明,水稻根表铁膜对介质中 Cd 的吸收及其在水稻体内的转移起重要作用,它既可以促进也可抑制水稻根系对 Cd 的吸收,其作用程度取决于水稻根铁膜的厚度[23,29]。铁氧化物胶膜的厚度和介质中元素离子浓度影响着根系对这些元素的吸收。一定厚度的铁膜可促进植物根系对周围介质中元素的吸收,如果厚度太大,铁膜则成为元素吸收的阻碍层。当根表铁膜较薄时,促进水稻对镉的吸收,在铁膜数量达到 20 825 $mg\cdot kg^{-1}$ 根干重时,这种促进作用达到最大;而后随着铁膜数量的继续增加,将会阻碍水稻根系对 Cd 的吸收[28]。研究表明[24],在 Cd 污染水稻土上通过长期淹水管理使根膜氧化铁 Fe(Ⅲ)数量显著提高,但远没达到这个临界值,水稻根膜中的 Cd 含量与糙米 Cd 呈显著正相关。然而,通过对不同水分管理下黄泥田和潮泥田两个土壤之间的根膜 Cd 和糙米 Cd 的分析比较,发现黄泥田的根膜 Cd 含量高于潮泥田的相应处理,而糙米 Cd 含量则显著低于潮泥田的相应处理,说明根膜 Cd 含量并不是影响糙米 Cd 的主要因素。但也有研究表明,水稻根表铁膜对水稻吸收 Cd 可能起到促进或阻碍作用,甚至对水稻根系吸收 Cd 没有影响[24,30-32]。但即使水稻根膜、根及地上部的含镉量与根膜中的铁含量相关性不显著,铁氧化物胶膜在水稻富集镉方面还是有一定的作用[24]。实际上,Cd 对水稻的有效性可能受到 Fe(Ⅱ)在水稻根际、根表和根组织中分配的影响[28]。就沼生植物而言,铁锰氧化物胶膜对介质中金属元素的富集作用对植物仍具有重要的生态学意义。

由本文研究可以发现,水稻根表 Fe(Ⅱ)与根表 Cd 呈显著负相关,糙米 Cd 和根表 Cd 同样呈显著正相关。此外,Kuo 等[33-34]认为,重金属与根表铁膜共沉淀或被其吸附是土壤重金属有效性降低的重要原因之一。本研究中,土壤长期淹水处理时的根表 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)显著高于干湿交替灌溉处理,而长期淹水处理下水稻体内镉含量显著低于干湿交替灌溉处理便证明了这点。也有研究[29]表明,水稻根表 Fe(Ⅲ)对土壤镉有富集作用,促进了水稻根系对镉的吸收和向地上部的转移,本研究中全生育期淹水处理的根表 Fe(Ⅲ)是干湿交替灌溉处理的 1.2 倍,而根表 Fe(Ⅱ)是干湿交替灌溉处理的 2.3 倍($P<0.05$),显然,水稻根表 Fe(Ⅲ)对土壤镉的富集作用远低于 Fe(Ⅱ)和土壤镉的竞争吸附作用,导致长期淹水处理的水稻体内镉含量显著低于干湿交替灌溉处理,土壤钝化处理后,根表 Fe(Ⅲ)没有明显改变,根表 Fe(Ⅱ)显著增加,引起水稻体内镉含量下降。

此外,土壤在长期淹水条件下处于强还原状态,大量的高价态氧化性物质可被还原为低价态物质,如 SO_4^{2-}被还原为 S^{2-},由于 Cd 在土壤中具有很强的亲硫性质,与 S^{2-}生成难溶性的 CdS 沉淀[3],这是一种高度难溶性物质,即使在酸性介质中其溶解量也很少,从而同样可以降低镉的活性。有研究发现,水稻土淹水 5 周,Cd^{2+}和 S^{2-}的离子活度积接近于 CdS 的溶度积,

表明淹水土壤中可能存在固相的 CdS[35]。

磷酸根离子作为土壤有效磷的重要组成部分,可以与多种重金属离子形成溶解度极低的金属磷酸盐沉淀,从而降低土壤中重金属镉的生物有效性[36-37]。Loganathan 等[38]研究认为,低镉磷肥能降低牧草中镉含量;Wang 等[39]发现,磷矿粉、钙镁磷肥和过磷酸钙均可显著减少污染土壤中小白菜对镉的吸收累积量。还有研究发现,添加过磷酸钙可显著降低大白菜中镉含量[40],施用钙镁磷肥能有效降低水稻籽粒镉含量[41]。刘绍兵等[42]研究表明,不同磷肥对污染土壤中镉有效性的影响存在差异。施磷量为 0.20 g $P_2O_5 \cdot kg^{-1}$ 时,钙镁磷肥、磷酸氢钙和磷酸二氢钾均能显著提高土壤 pH 值,显著降低污染土壤中镉的生物有效性,而过磷酸钙和磷酸一铵对土壤 pH 和镉的生物有效性的影响不明显。此外,有研究表明,随着淹水时间的延长,过磷酸钙和磷酸二铵可以增加土壤 Cd 活性[43]。

由于化学性质存在差异,不同磷肥对降低污染土壤中作物累积镉的效果不同。钙镁磷肥和过磷酸钙等含钙磷肥在降低水稻吸收累积镉的效果上优于磷酸氢钙、磷酸一铵和磷酸二氢钾,但过磷酸钙属于生理性酸性肥料,可以导致土壤酸化,提高土壤 Cd 活性,在实际生产中应尽可能采用钙镁磷肥替代。本研究发现长期淹水处理下,土壤有效磷含量显著高于干湿交替灌溉处理,但在酸性条件下,土壤有效磷含量的高低对 Cd 的有效性不会有太大影响,因为酸性条件下有效态无机磷主要以 $H_2PO_4^-$ 形式存在,与 Cd^{2+} 结合形成水溶性的 $Cd(H_2PO_4)_2$,仍然无法通过磷的沉淀作用来有效地降低土壤 Cd 的活性。

总之,酸性水稻土镉污染农艺调控和钝化修复中存在着复杂的机理过程,进一步深入开展修复过程中土壤-植物根际重金属迁移行为及其影响因素, 对于科学指导修复工作,因势利导地利用农艺调控措施提高钝化修复效应及其稳定性具有重要的理论意义和实用价值。

4 结论

(1)钝化处理下,维持水稻生育期长期淹水,有利于增加水稻土镉钝化稳定性,而干湿灌溉对镉钝化稳定性存在一定的不利影响。

(2)连续两年钝化处理后,土壤镉活性仍然保持较好的稳定性,与第一年相比变化不显著,而且土壤经钝化处理后可以不同程度增加稻谷产量。

(3)钝化处理对土壤碱解氮和磷的有效性不会产生明显影响,而且第二年钝化处理的土壤碱解氮和有效磷含量还呈升高趋势。

(4)在水稻土镉污染钝化处理下,结合良好的水分调控措施将会对钝化处理起到协同强化作用,进一步提高土壤镉污染钝化修复效应及长期稳定性。

参考文献:

[1] Moriarty F. Ecotoxicology: The study of pollutants in ecosystems[M]. London: Academic Press, 1999: 29-35.

[2] Zhen Y H, Cheng Y J, Pan G X, et al. Cd, Zn and Se content of polished rice samples from some Chinese open markets and their relevance to food safety[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(1): 119-122.

[3] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭 华, 等. 水分管理模式对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 应用生态学报, 2010, 21(4): 908-914.
LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Effects and action mechanisms of different water management modes on rice Cd absorption and accumulation[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(4): 908-914.

[4] Li J R, Xu Y M, Lin D S, et al. Immobilization of Cd in a paddy soil under different moisture management[J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 131-136.

[5] 卫泽斌, 吴启堂, 龙新宪, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 和磷素活化剂促进东南景天提取土壤重金属的潜力[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1402-1404.
WEI Ze-bin, WU Qi-tang, LONG Xin-xian, et al. Efficiency of biodegradable chelate GLDA and phosphorus activators on heavy metals phytoextraction with *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1402-1404.

[6] 廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 等. 提高植物修复效率的技术途径与强化措施[J]. 环境科学学报, 2007, 27(6): 881-893.
LIAO Xiao-yong, CHEN Tong-bin, YAN Xiu-lan, et al. Enhancement of heavy metal removal in phytoremediation of soils contaminated with heavy metals[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(6): 881-893.

[7] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the *in situ* remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1): 513-528.

[8] Liang X F, Han J, Xu Y M, et al. *In situ* field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014 (235/236): 9-18.

[9] 孙约兵, 徐应明, 史 新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1467-1473.
SUN Yue-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The immobilization remediation of Cd contaminated soils in wastewater irrigation region and its ecological effects[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(8): 1467-1473.

[10] 王 林, 徐应明, 梁学峰, 等. 生物炭和鸡粪对镉低积累油菜吸收镉的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2851-2858.
WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Effects of biochar and chicken manure on cadmium uptake in pakchoi cultivars with low

cadmium accumulation[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(11):2851-2858.

[11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing:Chinese Agricultural Science Technology Press, 2000.

[12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-850.

[13] 关松荫. 土壤酶及其研究方法[M]. 北京:农业出版社, 1987.
GUAN Song-yin. Soil enzyme and research methods[M]. Beijing:Agricultural Science Technology Press, 1987.

[14] 龚 琦. 盐酸羟胺-柠檬酸体系提取土壤中的游离氧化铁[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4):299-302.
GONG Qi. Extraction of free iron oxide from soil by hydroxylamine hydrochloride-citric acid system[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1998, 17(4):299-302.

[15] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants[M]. Boca Raton, USA:CRC Press, 1992.

[16] Singh B R, Myhr K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84(1/3):185-194.

[17] Morse J W, Millero F J, Cornwell J C, et al. The chemistry of hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters[J]. *Earth-Science Reviews*, 1987, 24(1):1-42.

[18] 李义纯, 葛 滢. 淹水土壤中镉活性变化及其制约机理[J]. 土壤学报, 2011, 48(4):840-846.
LI Yi-chun, GE Ying. Variation of cadmium activity in flooded soils and its controlling mechanisms[J]. *ACTA Pedologica Sinica*, 2011, 48(4):840-846.

[19] 周桂玉, 窦 森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10):2075-2080.
ZHOU Gui-yu, DOU Sen, LIU Shi-jie. The structural characteristics of biochar and Its effects on soil available nutrients and humus composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10):2075-2080.

[20] 高峻岭, 宋朝玉, 李祥云, 等. 不同有机肥配比对蔬菜产量和品质及土壤肥力的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2008(1):48-51.
GAO Jun-ling, SONG Chao-yu, LI Xiang-yun, et al. Effect of different combinations of organic manure vegetables yield, quality and soil fertility[J]. *China Soil and Fertility*, 2008(1):48-51.

[21] Chen C C, Dickson J B, Turner F T. Iron coatings on rice roots:Morpholgy and models of development[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(5):1113-1119.

[22] Otte M L. Heavy metal and arsenic in vegetation of salt marshes and flood plains[D]. *Vrije University, Amsterdam, The Netherlands*, 1991:36-45.

[23] Macfie S M, Crowder A A. Soil factors influencing ferric hydroxide plaque formation on roots of *Typha latifolia* L.[J]. *Plant and Soil*, 1987, 102(2):177-184.

[24] 刘敏超, 李花粉, 夏立江, 等. 根表铁锰氧化物胶膜对不同品种水稻吸镉的影响[J]. 生态学报, 2001, 21(4):598-602.
LIU Min-chao, Li Hua-fen, XIA Li-jiang, at al. Effect of Fe, Mn coating formed on roots on Cd uptake by rice varieties[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(4):598-602.

[25] Zhang C H, Ge Y, Yao H, et al. Iron oxidation-reduction and its impacts on cadmium bioavailability in paddy soils:A review[J]. *Frontier Environmental Science and Engineering*, 2012, 6(4):509-517.

[26] Nanzyo M, Yaginuma H, Sasaki K, et al. Identification of vivianite formed on the roots of paddy rice grown in pots[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2010, 56(3):376-381.

[27] 刘文菊, 张西科, 尹 君, 等. 镉在水稻根际的生物有效性[J]. 农业环境保护, 2000, 19(3):184-187.
LIU Wen-ju, ZHANG Xi-ke, YIN Jun, et al. Cadmium bioavailability in rhizosphere of paddy soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(3):184-187.

[28] 纪雄辉, 梁永超, 鲁艳红, 等. 污染稻田水分管理对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 生态学报, 2007, 27(9):3930-3939.
JI Xiong-hui, LIANG Yong-chao, LU Yan-hong, et al. The effect of water management on the mechanism and rate of uptake and accumulation of cadmium by rice growing in polluted paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(9):3930-3939.

[29] 刘文菊, 张西科, 张福锁. 根表铁氧化物和缺铁根分泌物对水稻吸收镉的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(4):463-469.
LIU Wen-ju, ZHANG Xi-ke, ZHANG Fu-suo. Effects of iron oxides and root exudates on cadmium uptake by rice[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(4):463-469.

[30] 刘敏超, 李花粉, 夏立江, 等. 不同基因型水稻吸镉差异及其与根表铁氧化物胶膜的关系[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5):592-596.
LIU Min-chao, LI Hua-fen, XIA Li-jiang, et al. Differences of cadmium uptake by rice genotypes and-relationship between the iron oxide plaque and cadmium uptake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5):592-596.

[31] Liu H J, Zhang J L, Zhang F S. Role of iron plaque in Cd uptake by and translocation within rice(*Oryza sativa* L.) seedlings grown in solution culture[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2007, 59(3):314-320.

[32] Liu H J, Zhang J L, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice(*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil[J]. *The Science of the Total Environment*, 2008, 394(2/3):361-368.

[33] Kuo S. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium or calcium by a hydrous ferric oxide[J]. *Soil Science of American Progress*, 1986, 50(6):1412-1419.

[34] Treeby M. Mobilization of iron and micronutrient cations from a calcareous soil by plant borne, microbial and synthetic metal chelators[J]. *Plant and Soil*, 1989, 114(2):217-226.

[35] 陈怀满. 土壤圈物质循环系列专著:土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社, 1996:7-113.
CHEN Huai-man. The monograph of material cycles in pedosphere:Heavy metal pollution in soil-plant systems[M]. Beijing:Science Press, 1996:7-113.

[36] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, et al. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bio-availability of lead, zinc and cadmium[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2):522-531.

[37] Bolan N S, Naidu R, Khan M A R, et al. The effects of anion sorption on sorption and leaching of cadmium[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1999, 37(3):445-460.

[38] Loganathan P, Hedley M J, Gregg P E H, et al. Effect of phosphate fertilizer type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 46(3):169-178

[39] Wang B L, Xie Z M, Chen J J, et al. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage(*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9):1109-1117.

[40] 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[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9):1846-1853.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9):1846-1853.

[41] 张良运, 李恋卿, 潘根兴, 等. 磷、锌肥处理对降低污染稻田水稻籽粒 Cd 含量的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3):909-913.
ZHANG Liang-yun, LI Lian-qing, PAN Gen-xing, et al. Effects of phosphorus and foliar zinc fertilizers on reducing grain Cd concentration of rice grown in a polluted paddy[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(3):909-913.

[42] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭 华, 等. 磷肥对土壤中镉的植物有效性影响及其机理[J]. 应用生态学报, 2012, 23(6):1585-1590.
LIU Zhao-bing, JI XIONG-hui, PENG Hua, et al. Effects and action mechanisms of different water management modes on rice Cd absorption and accumulation[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(6):1585-1590.

[43] 甲卡拉铁, 喻 华, 冯文强, 等. 淹水条件下不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响研究[J]. 环境科学, 2009, 30(11):3414-3421.
JIA Ka-la-tie, YU Hua, FENG Wen-qiang, et al. Effect of different N, P and K fertilizers on soil pH and available Cd under waterlogged conditions[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(11):3414-3421.

欢迎订阅 2016 年《农业环境科学学报》

《农业环境科学学报》是由农业部主管、农业部环境保护科研监测所、中国农业生态环境保护协会主办的全国性学术期刊。是中国科学引文数据库核心期刊、中文核心期刊、中国科技核心期刊,列于被引频次最高的中国科技期刊 100 名之内并入编《中国学术期刊(光盘版)》。本刊还被国外多家著名检索机构收录,如美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ),美国《剑桥科学文摘社网站:水系统、水科学与渔业文摘、环境工程、水资源文摘及环境科学与污染管理》等 7 种国际检索系统列为来源期刊。本刊主要刊登农业生态环境科学领域具有创新性的研究成果,包括新理论、新技术和新方法。读者对象为从事农业科学、环境科学、林业科学、生态学、医学和资源保护等领域的科技人员和院校师生。

《农业环境科学学报》为月刊,每月 20 日出版,大 16 开,208 页,每本定价 75.00 元,全年定价 900.00 元。国内外公开发行,全国各地邮局征订,邮发代号 6-64。如读者在当地邮局漏订,可通过邮局汇款至本刊编辑部补订。

编辑部地址: 天津市南开区复康路 31 号 **邮编**:300191
电话:(022)23674336 **传真**:(022)23674336
电子信箱:caep@vip.163.com nyhjkxxb@vip.163.com **网址**:http//www.aes.org.cn