

曹雲清, 徐晓燕, 韩磊, 等. 全生育期淹水联合钝化材料对重度Cd污染下水稻生长和镉富集的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2498–2506.

CAO Yun-qing, XU Xiao-yan, HAN Lei, et al. Effects of continuous flooding associated immobilizing treatments on growth and Cd accumulation in rice in heavy Cd polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2498–2506.

全生育期淹水联合钝化材料对重度Cd污染下水稻生长和镉富集的影响

曹雲清^{1,2}, 徐晓燕^{1*}, 韩磊², 王瑞刚^{2*}, 冯人伟², 徐应明²

(1. 天津农学院农学与资源环境学院, 天津 300384; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为解决中重度污染农田利用问题,本研究采集Cd含量为 $3.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤,应用盆栽试验方法,研究了全生育期淹水条件下,赤泥、海泡石、凹凸棒石和腐植酸四种钝化材料16个单一及复合配方对水稻产量、净光合速率、精米和米糠中Cd含量、铁膜Fe和Mn含量、土壤pH值和土壤有效态Cd含量的影响,以期为联合调控的效果提供数据支持。结果表明,四种钝化材料单施及复配均能不同程度增加稻米的产量和叶片的净光合速率,稻米产量与净光合速率呈显著正相关。所有钝化处理均显著降低了精米和米糠中Cd含量,0.5%赤泥、1.0%赤泥、1.0%海泡石、0.5%海泡石+0.5%赤泥、1.0%海泡石+1.0%赤泥、1.0%凹凸棒石+1%赤泥、0.5%海泡石+0.5%赤泥+0.5%腐植酸、1.0%海泡石+1.0%赤泥+1.0%腐植酸等9个处理均能使精米中Cd含量达食品中污染物限量标准(GB 2762—2017)($<0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中0.5%海泡石+0.5%赤泥处理不仅对稻米Cd含量的降幅最大,而且投入量和经济成本较低。除单施腐植酸外,其他14个钝化处理均提高了土壤的pH值,显著降低了土壤有效态Cd的含量。土壤有效态Cd含量与土壤pH呈显著负相关。精米Cd含量与土壤pH呈负相关,与土壤有效态Cd含量呈正相关。所有钝化材料显著降低了水稻根系铁膜上Fe、Mn和Cd的含量,且精米Cd含量与铁膜Fe、Mn和Cd含量呈正相关,铁膜Cd含量与Fe含量呈显著正相关。这说明,16种钝化处理均能促进水稻的光合作用,进而增加水稻的产量;均能通过提高pH,降低土壤Cd有效态含量来减少水稻籽粒对Cd的富集(除单施腐植酸外);均能通过减少铁膜上Fe和Mn的含量,阻止铁膜对Cd的吸收,进而减少水稻对Cd的吸收和富集。0.5%海泡石+0.5%赤泥处理最佳。

关键词:水稻;Cd污染土壤;全生育期淹水;钝化材料;产量;Cd富集

中图分类号:S511 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)11-2498-09 doi:10.11654/jaes.2018-0348

Effects of continuous flooding associated immobilizing treatments on growth and Cd accumulation in rice in heavy Cd polluted soil

CAO Yun-qing^{1,2}, XU Xiao-yan^{1*}, HAN Lei², WANG Rui-gang^{2*}, FENG Ren-wei², XU Ying-ming²

(1. College of Agriculture, Resources and Environmental Sciences, Tianjin Agriculture University, Tianjin 300384, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: The aim of this study is to better understand the problems associated with the utilization of heavy polluted farmland. A soil culture experiment was performed to examine the effects of continuously flooded soil that is heavily polluted with Cd on rice over the entire growth period. There were 16 single and compounded treatments in soil that was heavily polluted with Cd by using red mud, sepiolite, palygorskite, and humic acid to estimate grain yield, photosynthesis rate, Cd concentration in polished rice and rice bran, Fe and Mn concentration in the iron plaque on the root surface, soil pH, and the available Cd concentration. The 16 single and compounded immobilizing agents increased

收稿日期:2018-03-15 录用日期:2018-06-27

作者简介:曹雲清(1992—),男,天津人,硕士研究生,主要从事重金属污染防治研究。E-mail:871690896@qq.com

*通信作者:徐晓燕 E-mail:xuxy6699@163.com;王瑞刚 E-mail:3761520835@sina.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0800904)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2017YFD0800904)

grain yield and leaf photosynthesis rate. There was a significant positive correlation between grain yield and net photosynthetic rate. All immobilizing treatments had a significant decrease in Cd concentration in the polished rice and rice bran. The Cd concentration in polished rice was below the contaminants limit for food (GB 2762—2017) ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) for 9 of the immobilizing treatments, including 0.5% red mud, 1.0% red mud, 1.0% sepiolite, 0.5% sepiolite + 0.5% red mud, 1.0% sepiolite + 1.0% red mud, 1.0% attapulgite + 1.0% red mud, 0.5% sepiolite + 0.5% red mud + 0.5% humic acid, 1.0% attapulgite + 1.0% red mud + 1.0% humic acid and 1.0% sepiolite+1.0% red mud+1.0% humic acid. The largest decline of Cd concentration for polished rice was in the 0.5% sepiolite + 0.5% red mud treatment. The treatment used lower amounts, which reduced the economic cost. With the exception of the single treatments of humic acid, the other 14 immobilizing treatments increased soil pH and decreased the available Cd concentration in the soil. There was a significant negative correlation between soil pH and available Cd concentration in the soil. There was a significant negative correlation between Cd concentration in the polished rice and soil pH, and a significant positive correlation between Cd concentration in the polished rice and the available Cd concentration of the soil. Surprisingly, all immobilizing treatments had a decrease in Fe, Mn, and Cd concentration in the iron plaque. There was a positive correlation between the Cd concentration in the polished rice and the Fe, Mn, and Cd concentration in the iron plaque, and there was a positive correlation between the Fe and Mn concentration in the iron plaque. These results indicated that the 16 different immobilizing agents increased rice photosynthesis, which increased rice production. An increase in soil pH, then a decrease in available Cd concentration in the soil caused Cd to accumulate in the grain (except for the single humic acid treatments). There was a decrease in the Fe and Mn concentration in the iron plaque, then a decrease in Cd absorption in the iron plaque, which resulted in a decrease of Cd absorption and accumulation in rice. The combination of 0.5% sepiolite + 0.5% red mud treatment was the best immobilizing agent.

Keywords: rice; Cd polluted soil; continuous flooding; immobilizing agents; yield; Cd accumulation

水稻是我国第一大粮食作物,约占我国粮食总产量的40%。然而,随着我国工业化进程的加速和社会经济的发展,采矿、工业排放和农业活动使我国土壤镉(Cd)污染日益严重,再加上水稻是对土壤Cd吸收最强的大宗谷类作物之一^[1],水稻生产受Cd污染的影响日益加剧,严重威胁着粮食安全。2002年,农业部稻米及制品质量监督检验测试中心曾对全国市场稻米进行安全性抽检,结果显示,稻米中Cd的超标率10.3%^[2]。因此,如何控制Cd进入稻米是当今Cd污染农田水稻安全生产中迫切需要解决的主要问题。目前,水分管理(如全生育期淹水)和原位钝化修复技术因见效快、成本低、操作简单、利于推广而备受关注,具有广泛的应用前景。

水分管理是影响水稻吸收和富集Cd的主要措施^[3]。淹水条件下,一方面造成土壤氧化还原电位降低, SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} ,而 S^{2-} 易与Cd形成CdS沉淀;另一方面能使土壤pH值升高,增强了土壤有机质官能团对Cd的络合能力;同时土壤阳离子浓度降低,与Cd对胶体吸附的竞争减小,促进土壤胶体对Cd的吸附,最终导致土壤中Cd的有效性显著降低,水稻对Cd的吸收和转运降低^[3-5]。我们的前期研究发现,在所有的水分管理中,全生育期淹水对水稻富集Cd的抑制作用最明显,且发现不同生育期淹水对水稻富集Cd抑制效果不同,并证明拔节孕穗期和乳熟灌浆期淹水是控制稻米富集Cd的关键时期^[6]。

国内外关于钝化材料的研究较多,涉及的钝化材料种类有石灰、生物质炭、黏土矿物、有机肥、工业废弃物等。结合本研究团队多年来的研究结果以及国内外文献的查询结果,我们发现海泡石、赤泥、凹凸棒石、腐植酸等四种钝化材料具有降Cd效果好、钝化持续时间长、成本低、产量高、易获取和施用简便等特点,具有很好的应用前景^[7-14]。本团队前期的大量研究发现,海泡石能通过增加土壤pH、降低土壤Cd的有效性,最终显著降低作物可食部位Cd含量,促进作物生长,同时能改善土壤质量^[7-10]。刘绍兵等^[11]也发现施用赤泥能显著提高土壤pH,降低土壤有效态Cd含量和减少水稻Cd累积,同时还可以使水稻增产12.4%,达到显著水平。本团队也在广西、浙江等地的Cd污染农田进行了赤泥钝化效果研究,结果发现施用0.3%~1.0%的赤泥可以显著提高土壤pH、降低土壤Cd有效态,进而显著降低糙米中Cd的含量,最高可达90%,且施用一次钝化效果可以持续3年(数据未发表)。另外,本团队的研究也发现凹凸棒石与海泡石相似,能有效降低土壤Cd的有效态,显著降低稻米Cd含量,同时能增加产量和改善土壤质量^[12-13]。腐植酸因其带负电荷且阳离子代换量高,对土壤Cd离子有显著的络合吸附作用,可有效地阻止Cd离子进入水稻体内,减轻Cd离子对农作物的毒害作用^[14]。

关于单一水分管理和钝化材料的研究主要针对轻度Cd污染农田,而针对重度Cd污染农田采用单一

技术已不能满足水稻安全生产的目标,水分管理和钝化材料联合修复技术开始受到关注^[5],但相关研究还比较少,且大多针对轻度污染土壤。为此,本论文针对湖南重度Cd污染(Cd含量为 $3.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)农田,开展全生育期淹水联合不同钝化材料对水稻富集Cd的影响研究,为重度Cd污染农田的安全利用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自湖南郴州某地重度Cd污染农田(0~20 cm),经自然风干、过筛、去杂质和充分混匀后备用。按照张春燕等^[6]测定方法对供试土壤的理化性质进行测定,测得的土壤基本理化性状如下:pH 6.53、CEC $24.5\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、有机质 $31.41\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全氮 $3.22\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效磷 $16.18\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效钾 $40.64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全Cd含量 $3.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Cd含量是土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的11.37倍,属重度污染。

赤泥来源于中国铝业中州分公司,为拜耳-烧结联合法赤泥,赤泥的pH值为10.50,Cd含量为 $0.37\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,K含量为 $370.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mg含量为 $147.85\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Fe含量为 $698.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mn含量为 $9.81\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Zn含量为 $16.84\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,SiO₂含量21.45%,过100目筛。海泡石为河北易县海泡石公司生产,pH值9.15,Cd含量为 $0.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,K含量为 $3\ 682.93\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mg含量为 $11\ 056.08\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Fe含量为 $852.45\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mn含量为 $177.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Zn含量为 $7.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,SiO₂含量约56.78%,比表面积为 $22.32\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径为1.4 nm。供试黏土矿物凹凸棒石采购于江苏盱眙,属于土状坡缕石,为白色粉末,pH为8.56,Cd含量为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,K含量为 $1\ 079.70\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mg含量为 $6\ 904.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Fe含量为 $2\ 648.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mn含量为 $105.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Zn含量为 $18.71\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,SiO₂含量约52.65%。腐植酸来源于沈阳瑞元德生物科技有限公司,pH为6.14,有机质含量为70%,腐植酸含量为51%,Cd含量为 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

供试植物为Y两优696,两系杂交迟熟中粳,全生育期143 d左右,属于本团队筛选的一个Cd低积累品种。

1.2 试验处理及样品采集

供试水稻种子用2%次氯酸钠溶液浸泡20 min,自来水冲净后,于50%珍珠岩、50%蛭石混合配料育苗盘中育种。待幼苗3叶期时,选取长势相近的幼苗

进行插秧,移栽至充分淹水PVC盆的土壤中,每盆一株苗。每盆装7 kg干土,并施入底肥过磷酸钙 $0.26\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,尿素 $0.26\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,硝酸钾 $0.08\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,于温室中培养。每个处理设置3个重复,分别于分蘖期、拔节孕穗期测定土壤pH。待水稻成熟后,于收获24 h内收集根系铁膜溶液,提取方法为DCB法^[6]。收获地上部记录干质量,并将籽粒脱壳去糠粉碎,待消煮后用ICP-MS(美国,热电公司)测定Cd含量。水分管理采用全生育期淹水处理(保持液面3~5 cm)。试验共设置16个钝化材料处理和一个对照处理,具体如下:CK,不添加任何钝化材料的对照;T1,0.5%凹凸棒石;T2,1.0%凹凸棒石;T3,0.5%海泡石;T4,1.0%海泡石;T5,0.5%赤泥;T6,1.0%赤泥;T7,0.5%腐植酸;T8,1.0%腐植酸;T9,0.5%凹凸棒石+0.5%赤泥;T10,1.0%凹凸棒石+1.0%赤泥;T11,0.5%海泡石+0.5%赤泥;T12,1.0%海泡石+1.0%赤泥;T13,0.5%凹凸棒石+0.5%赤泥+0.5%腐植酸;T14,1.0%凹凸棒石+1.0%赤泥+1.0%腐植酸;T15,0.5%海泡石+0.5%赤泥+0.5%腐植酸;T16,1.0%海泡石+1.0%赤泥+1.0%腐植酸。

1.3 叶片净光合速率测定

在抽穗扬花期,使用LI-COR 6400xt光合作用测定仪(美国,基因公司)测定旗叶的净光合速率,具体测定方法参考文献[17]。

1.4 精米和米糠中Cd含量测定

称取精米和米糠烘干样品0.100 0 g,放入消煮管中,用湖南大米成分分析标准物质设置标准品[GBW 10045(GSB-23)],并设置空白,加入微电子级浓硝酸10 mL,在智能电热消解仪消煮(ED54, LabTech, 中国),具体流程为80 ℃煮1.5 h,120 ℃煮1.5 h,150 ℃煮2 h,175 ℃赶酸至消煮液体积小于1 mL,用1%硝酸溶液转移定容至50 mL容量瓶中,定量滤纸过滤后用ICP-MS(美国,热电公司)测定Cd元素含量^[18]。

1.5 土壤pH和有效态Cd含量的测定

分别在分蘖期和拔节期的中期采集土壤,不进行烘干,根据土壤的含水量,按照干土:水1:5的比例加入去CO₂去离子水,然后搅拌,用pH计测定土壤pH值。测定pH后,对土水混合液进行过滤,滤液测定Cd含量,剩余的土壤烘干后称质量,最后计算出土壤Cd的有效态含量^[19]。

1.6 铁膜提取及Cd、Fe和Mn含量的测定

水稻成熟后,经收获,根洗净,吸水纸吸干表面水分,然后称取1.0 g完整根,放入盛有30 mL DCB提取

液的烧杯里,将根全部浸入提取液里,加入0.5 g 保险粉后,轻轻摇匀,开始计时,浸泡1h后,将提取液过滤,去离子水冲洗根3遍,滤液和根冲洗液过滤到50 mL容量瓶定容,4℃保存待测。然后利用ICP-MS(美国,热电公司)测定Cd、Fe和Mn的含量^[18]。

1.7 数据分析

所有数据均用SPSS17.0进行分析,多重比较采用Duncan法,并利用Origin 8.5软件进行作图。

2 结果与分析

2.1 不同钝化材料对水稻产量的影响

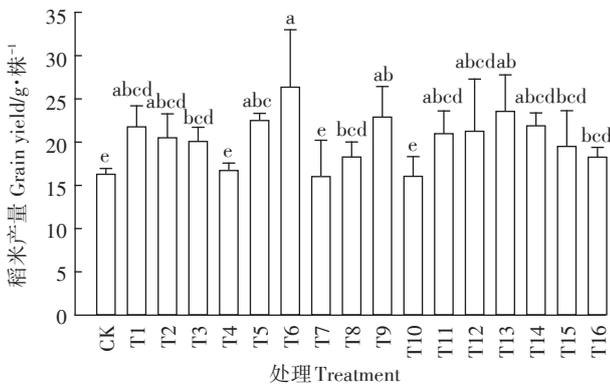
如图1所示,与对照相比,不同钝化材料处理均不同程度增加了稻米产量,且除T4、T7和T10外,其他钝化处理均达到了显著水平,其中T5、T6、T9、T13处理增加幅度最大,增幅达38.0%、61.7%、40.5%和44.5%。而对于稻草生物量,除T4、T7、T14、T15外,大部分的钝化处理后有所增加,但均没有达到显著水平。

2.2 不同钝化材料对水稻光合速率的影响

图2为抽穗扬花期水稻剑叶光合速率,与对照相比,除T2和T9处理Pn稍微降低外,其他处理后Pn均有所增加,其中T5、T6、T12、T14、T15处理对Pn的增加达到了显著水平。Pn与稻米产量呈显著正相关($r=0.356^*$),与稻草生物量呈正相关,但不显著($r=0.042$)。

2.3 不同钝化材料对土壤pH值的影响

如图3所示,在分蘖期,与对照相比,T8处理显著降低了土壤的pH值,而其他处理均不同程度地增加了土壤的pH值,其中除T1、T3、T5、T7和T9增加不显著外,其余处理均达到了显著水平。在拔节期,所有



不同字母表示不同处理间存在显著差异($P<0.05$)

Different letters mean significant difference among different treatments ($P<0.05$)

图1 不同钝化材料处理对稻米产量和稻草生物量的影响

Figure 1 Effects of the different immobilizing agents on rice production and ground biomass

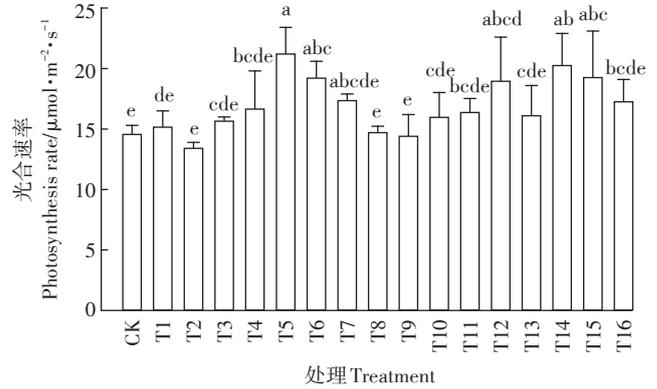


图2 不同钝化材料处理对水稻叶片净光合速率Pn的影响

Figure 2 Effects of the different immobilizing agents on leaf photosynthesis rate

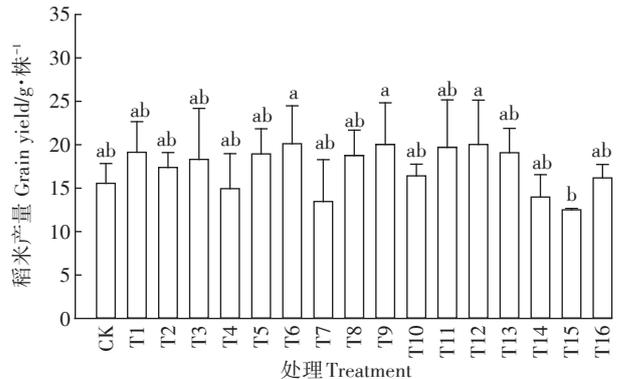
钝化材料处理均不同程度增加了土壤pH值,其中T5、T6、T10、T12均达到显著水平。另外,整体上看,拔节期土壤pH值低于分蘖期。

2.4 不同钝化材料对根系铁膜上Fe、Mn和Cd含量的影响

如图4所示,与对照相比,不同钝化材料均显著降低了水稻根系铁膜上Fe的含量;同样也不同程度的降低了根系铁膜上Mn的含量,其中,除T1、T2、T4外,其他处理均达到了显著水平。与对照相比,添加钝化材料也不同程度的降低了铁膜上的Cd含量,其中T12~T16处理达到了显著水平。铁膜上Cd含量与Fe含量呈极显著正相关($r=0.419^{**}$),与Mn含量也呈正相关,但没有达到显著水平($r=0.268$)。

2.5 不同钝化材料对土壤Cd有效态含量的影响

在分蘖期,T7、T8处理后土壤中有效态Cd含量显著升高(图5),而其他钝化处理均不同程度地降低了土壤中有效态Cd含量,其中T1、T6、T9、T11、T12、



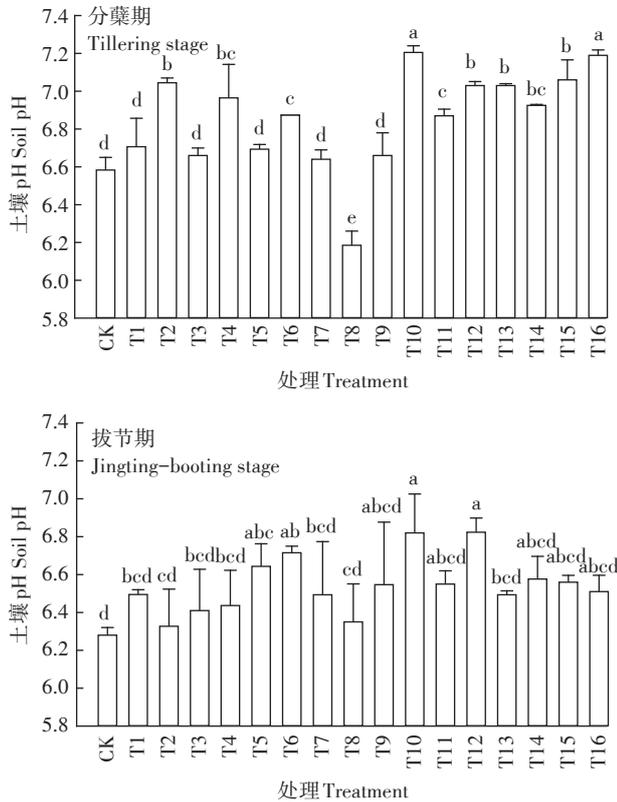


图3 不同钝化材料处理对分蘖期和拔节期土壤pH的影响
Figure 3 Effects of the different immobilizing agents on soil pH at the tillering stage and jointing-booting stage

T13和T16的降低未达显著水平,其余处理有效态Cd与对照相比降低显著。在拔节期,对照的有效态Cd较分蘖期有所增加,除T1外,所有钝化处理与对照相比土壤中有有效态Cd均显著降低,其中T5和T6,以及T9~T16的下降幅度最大。分蘖期、拔节期土壤有效态Cd分别与分蘖期、拔节期土壤pH呈极显著负相关($r=-0.590^{**}$, $r=-0.559^{**}$)。

2.6 不同钝化材料对精米和米糠Cd含量的影响

如图6所示,与对照相比,16种钝化材料处理均显著降低了精米和米糠中Cd的含量,其中9个处理将精米降至了可食用标准($Cd=0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)以下,分别为T4、T5、T6、T10、T11、T12、T14、T15和T16,其中精米中Cd含量分别比对照降低了68.6%、64.6%、74.6%、75.1%、80.0%、81.9%、66.6%和67.9%,降幅最大的是T11和T14。

如表1所示,在精米和米糠中Cd含量与土壤pH和有效态Cd的相关性中,精米和米糠中Cd含量与分蘖期和拔节期的土壤pH呈负相关,与分蘖期和拔节期的土壤有效态Cd含量呈正相关,除精米Cd含量与拔节期土壤pH和分蘖期土壤有效态Cd外,其他均达

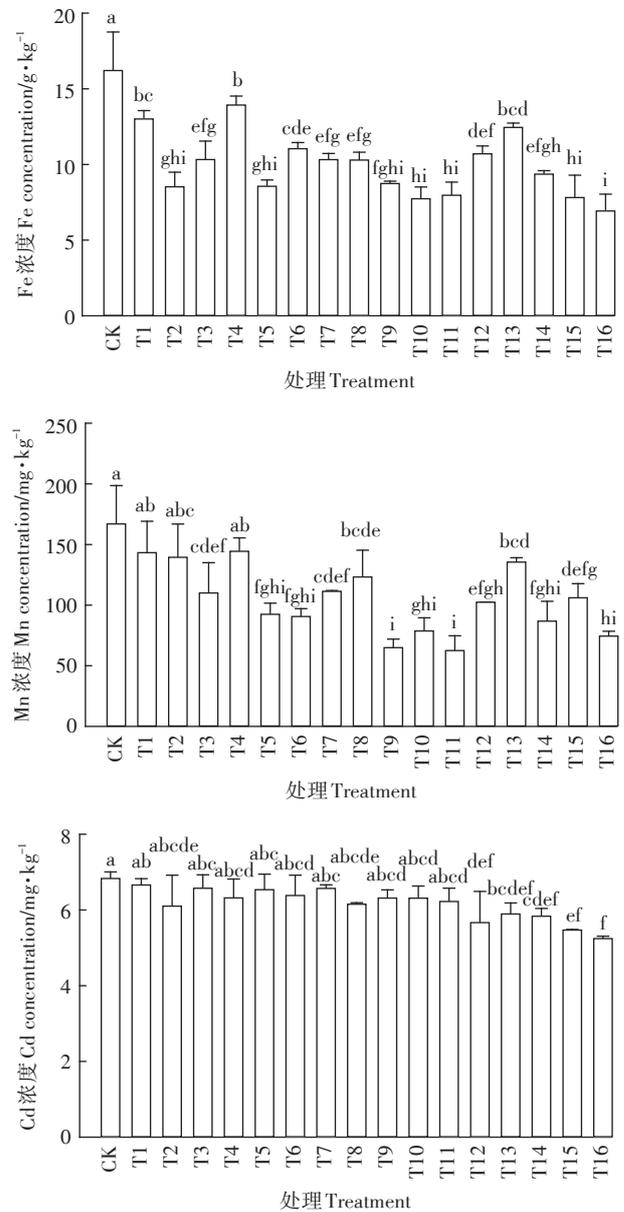


图4 不同钝化材料处理对根系铁膜上Fe、Mn和Cd含量的影响
Figure 4 Effects of the different immobilizing agents on Fe, Mn and Cd content of iron plaque on root surface

到显著水平。另外,精米和米糠Cd含量与铁膜上Cd含量呈显著正相关,米糠Cd含量还与铁膜上Fe和Mn的含量呈显著正相关。精米和米糠中Cd含量和稻草产量和稻草生物量没有显著相关性。

3 讨论

3.1 不同钝化材料对水稻生长的影响

众多研究表明,添加钝化材料可以通过两种途径增加作物产量,一是添加钝化材料可以通过降低重金属的毒性,使作物生长良好,从而提高产量^[20-23];二是

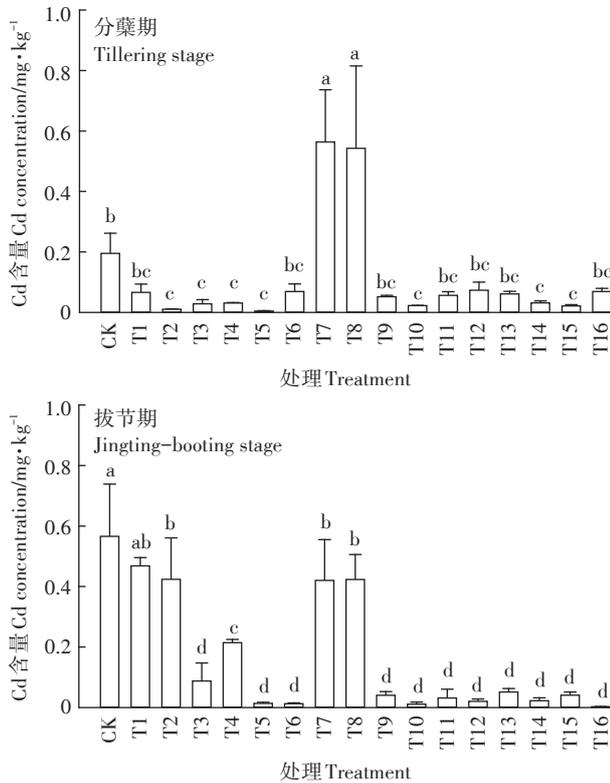


图5 不同钝化材料处理对分蘖期和拔节期土壤有效态Cd含量的影响

Figure 5 Effects of the different immobilizing agents on available Cd in soil at the tillering stage and jointing-booting stage

钝化材料中含有植物生长所需的元素,如赤泥中含有K、Ca、Mg、Fe^[24];海泡石含有Mg和Si等;腐植酸中含有大量的有机质和能促进植物生长的多种官能团^[25];凹凸棒石中含有Mg、Si等^[12]。本研究发现,与对照相比,不同钝化材料处理均不同程度地增加了稻米产量,且除T4、T7和T10外,其他钝化处理均达到了显

表1 相关性分析

Table 1 Correlation analysis

项目	精米Cd含量	米糠Cd含量
稻米产量	0.056	-0.097
稻草生物量	0.213	0.073
铁膜Cd含量	0.417**	0.278*
铁膜Fe含量	0.275	0.424**
铁膜Mn含量	0.275	0.454**
分蘖期土壤pH值	-0.512**	-0.364**
拔节期土壤pH值	-0.238	-0.296*
分蘖期土壤有效态Cd	0.186	0.365**
拔节期土壤有效态Cd	0.336*	0.556**

注:*表示显著差异($P<0.05$),**表示极显著差异($P<0.01$)。

Note: * mean significant difference ($P<0.05$), ** mean extremely significant difference ($P<0.01$).

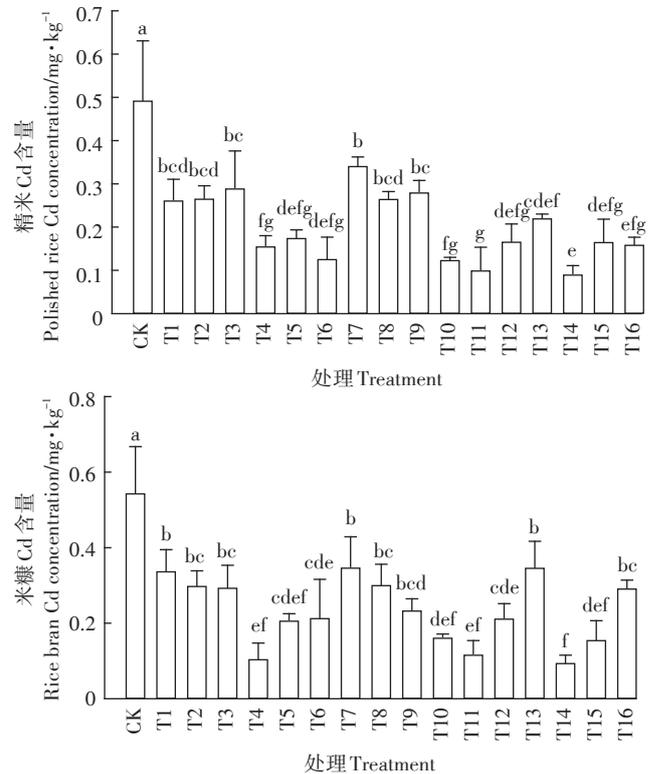


图6 不同钝化材料处理对精米和米糠中Cd含量的影响

Figure 6 Effects of the different immobilizing agents on Cd concentration in polished rice and rice bran

著水平,其中T5、T6、T9、T13处理增加幅度最大,增幅达38.0%、61.7%、40.5%和44.5%。这说明添加的赤泥、海泡石、凹凸棒石和腐植酸单施和复配均能不同程度地增加稻米的产量,其中添加赤泥(T5和T6)以及0.5%凹凸棒石+0.5%赤泥(T9)和0.5%凹凸棒石+0.5%赤泥+0.5%腐植酸(T13)对稻米的产量增加最多。许多研究表明,重金属污染土壤上施用海泡石^[9-10]、赤泥^[11]、凹凸棒石^[12]和腐植酸^[25]能不同程度地增加作物的产量。但也有一些报道发现,添加海泡石会降低水稻产量或者对作物产量没有显著影响^[23]。本研究还发现,精米和米糠中Cd含量与稻米产量没有呈线性负相关(见表1),这说明添加钝化剂对稻米产量的增加不是因为添加钝化剂减少Cd对水稻的毒性而造成的。同时,本试验所用的赤泥、海泡石和凹凸棒石均不同程度地带入了K、Mg、Zn、Mn和Si元素,腐植酸带入了有机质,因此添加这四种钝化材料促进水稻增产的主要原因可能与这些材料提供了植物生长所需的元素有关。田杰等^[27]发现添加赤泥可能通过其中的硅元素促进水稻形成硅化细胞从而提高水稻产量。但也有研究发现,过量的添加赤泥也导致水

稻产量降低,可能与赤泥导致土壤pH过高超过了水稻最适生长范围有关^[28]。而本文由于土壤呈酸性且添加量较少,故未产生不良影响。因此施用赤泥等钝化材料要考虑土壤酸碱性及用量,才能保证增产。另外,我们的研究还发现,稻米产量与稻草生物量和净光合速率呈显著正相关,这说明添加钝化材料促进了水稻的光合作用,进而增加了水稻的产量。

3.2 不同钝化材料对水稻吸收富集Cd的影响

本团队及其他团队的大量研究表明,添加海泡石、赤泥、凹凸棒石能不同程度地提高土壤pH、促进Cd离子沉淀,增强对土壤有效态Cd的吸附固定能力,而腐植酸中含有羧基、羟基和醌基等活性官能团,能通过吸附、络合和螯合重金属离子有效降低土壤Cd的有效态含量,最终显著降低稻米Cd的含量^[7-13,29-30]。过去的研究多是针对轻度Cd污染农田和传统水管理。本论文是针对重度Cd污染农田,探讨不同钝化材料联合全生育期淹水对水稻吸收富集Cd的影响。结果显示,所有钝化处理均显著降低了精米和米糠中Cd的含量,0.5%和1.0%赤泥、1.0%海泡石、0.5%海泡石+0.5%赤泥、1.0%海泡石+1.0%赤泥、1.0%凹凸棒石+1.0%赤泥、0.5%海泡石+0.5%赤泥+0.5%腐植酸、1.0%海泡石+1.0%赤泥+1.0%腐植酸等8个处理均能使精米中Cd含量达标,其中0.5%海泡石+0.5%赤泥和1%凹凸棒石+1%赤泥+1%腐植酸使精米Cd含量降低幅度最大,分别达80.0%和81.9%。但从投入量和经济技术成本分析来看,0.5%海泡石+0.5%赤泥复合处理更适合推广。除单施腐植酸(T7和T8)处理在分蘖期显著降低了土壤pH值和提高了土壤有效态Cd外,其他14个钝化处理均不同程度地提高了分蘖期和拔节期土壤的pH值,显著降低了土壤有效态Cd的含量。这说明除单施腐植酸外(T7和T8),14种钝化处理均能通过提高pH,降低土壤Cd有效态含量来减少水稻籽粒对Cd的富集。而单施腐植酸导致稻米Cd含量降低可能与拔节期土壤pH升高及土壤有效态Cd含量降低有关,因为拔节期是稻米Cd富集的重要时期(数据未发表)。另外,精米和米糠中Cd含量与分蘖期和拔节期的土壤pH呈负相关,与分蘖期和拔节期的土壤有效态Cd含量呈正相关,另外两个时期土壤有效态Cd含量与土壤pH呈显著负相关,这进一步说明了添加四种钝化材料降低稻米Cd含量与土壤pH增加导致有效态Cd含量降低有关。在所有钝化材料处理中,拔节期土壤有效态Cd含量与分蘖期和拔节期土壤pH呈显著负相

关,而分蘖期土壤有效态Cd含量仅与分蘖期土壤pH呈显著负相关(表1),这说明同一时期的土壤有效态Cd含量与土壤pH呈显著负相关,而后一个生育期的土壤有效态Cd的含量还与前一个时期的土壤pH有关。

长期淹水条件下,水稻根系表面形成的大量铁膜是影响水稻吸收Cd的重要因素之一,它既可以促进也可以抑制水稻根系对Cd的吸收,其作用程度取决于水稻根表铁膜的厚度。当根表铁膜较薄时,促进水稻对Cd的吸收,且在Fe达到20 825 mg·kg⁻¹时促进作用最大,而后随着铁膜厚度的增加,反而会抑制水稻根系对Cd的吸收^[3,31]。本研究的结果显示,所有处理条件下,水稻根系铁膜的Fe含量均低于20 000 mg·kg⁻¹,且不同钝化材料显著降低了水稻根系铁膜上Fe、Mn和Cd的含量,且精米和米糠Cd含量与铁膜Fe、Mn和Cd含量呈正相关,铁膜Cd含量与Fe含量呈显著正相关。这进一步说明了,当水稻根系铁膜较薄时会促进铁膜对Cd的吸收,添加不同钝化材料减少了铁膜上Fe和Mn的含量,进而减少了铁膜对Cd的吸收,最终抑制了水稻根系对Cd的吸收和向地上部转运。

本论文主要是探讨了四种钝化材料对土壤Cd的钝化效果及减少稻米Cd含量的作用,但如果在大田使用时,还应该对四种材料可能产生的二次污染风险以及相应的环境风险进行全面评估。一些研究也发现添加海泡石会增加大团聚体中土壤有机碳的贡献率,以及土壤过氧化氢酶、脲酶和蔗糖酶的活性^[32-33]。赤泥作为工业废弃物,在使用时一定要对其可能带来的二次污染风险进行评估,不同原料产地,不同炼制方法都会影响赤泥的质量,本次试验所选用赤泥是在前期试验的基础上确定的,Cd含量为0.37 mg·kg⁻¹,也显著低于二级土壤环境质量标准(0.6 mg·kg⁻¹,pH>7.5),带来二次污染的风险比较小。经我们前期测定,凹凸棒石和腐植酸带入重金属的风险比较小。

4 结论

(1)赤泥、海泡石、凹凸棒石和腐植酸四种钝化材料16个单一和复配处理均能促进水稻的光合作用,进而增加了水稻的产量,且水稻产量的增加与添加钝化材料减少Cd对水稻的毒性无关,而可能与钝化材料增加了水稻生长所需的元素有关。

(2)除单施腐植酸外(T7和T8),14种钝化处理均能通过提高pH,降低土壤Cd有效态含量来减少水稻

籽粒对Cd的富集。另外,16种钝化处理均能通过减少铁膜上Fe和Mn的含量,阻止铁膜对Cd的吸收,进而减少水稻对Cd的吸收和富集。

(3)0.5%和1.0%赤泥、1.0%海泡石、0.5%海泡石+0.5%赤泥、1.0%海泡石+1.0%赤泥、1.0%凹凸棒石+1.0%赤泥、0.5%海泡石+0.5%赤泥+0.5%腐植酸、1.0%海泡石+1.0%赤泥+1.0%腐植酸等8个处理均能使精米中Cd含量达标,其中0.5%海泡石+0.5%赤泥处理最佳,不仅对稻米Cd含量的降幅最大,而且投入量和经济成本较低。但精米Cd含量的降低与铁膜的阻隔无关。

参考文献

- [1] 江巧君,周 琴,韩亮亮,等. 有机肥对镉胁迫下不同基因型水稻镉吸收和分配的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 9-14.
JIANG Qiao-jun, ZHOU Qin, HAN Liang-liang, et al. Effects of organic manure on uptake and distribution of cadmium in different rice genotypes under cadmium stress[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 9-14.
- [2] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济, 2011, 36(4): 14-17.
LU Zi-xian. The influence of heavy metal pollution of grain on food security and human health[J]. *Grain Science and Technology and Economy*, 2011, 36(4): 14-17.
- [3] 纪雄辉,梁永超,鲁艳红. 污染稻田水分管理对水稻吸收积累镉的影响及其作用机理[J]. 生态学报, 2007(9): 3930-3939.
JI Xiong-hui, LIANG Yong-chao, LU Yan-hong. 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(9): 3930-3939.
- [4] Zhao L L, Zhou L X. Cadmium transport mediated by soil colloid and dissolved organic matter: A field study[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(1): 106-115.
- [5] 龙灵芝,李忠武,罗宁临,等. 水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 900-906.
LONG Ling-zhi, LI Zhong-wu, LUO Ning-lin, et al. Effects of water management and phosphate application on the transformation of Cd in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 900-906.
- [6] 隗立仕. 水分管理影响水稻生长和富集镉砷的机制研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2015.
WEI Li-shi. Mechanism of effects of the growth and enrichment of cadmium, arsenic of the rice by water management[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2015.
- [7] 梁学峰,韩 君,徐应明. 海泡石及其复配原位修复镉污染稻田[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4571-4577.
LIANG Xue-feng, HAN Jun, XU Ying-ming. In-situ remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and combined amendments[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(9): 4571-4577.
- [8] 王润珑,王 农,徐应明. 海泡石对镉污染土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(6): 176-182.
WANG Run-long, WANG Nong, XU Ying-ming. Effects of sepiolite on the stability of aggregate and content of organic carbon in Cd contaminated soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(6): 176-182.
- [9] 孙约兵,王朋超,徐应明,等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4720-4726.
SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, et al. Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: Emediation potential and soil environment quality[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4720-4726.
- [10] 徐应明,梁学峰,孙国红,等. 海泡石表面化学特性及其对重金属Pb²⁺Cd²⁺Cu²⁺吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2057-2063.
XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, SUN Guo-hong, et al. Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10): 2057-2063.
- [11] 刘昭兵,纪雄辉,王国祥,等. 赤泥对Cd污染稻田水稻生长及吸收累积Cd的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 692-697.
LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, WANG Guo-xiang, et al. Effects of red-mud on rice growth and cadmium uptake in cadmium polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 692-697.
- [12] 徐 奕,李剑睿,黄青青,等. 坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1633-1641.
XU Yi, LI Jian-rui, HUANG Qing-qing, et al. Effect of palygorskite immobilization combined with foliar silicon fertilizer application on Cd accumulation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(9): 1633-1641.
- [13] 韩 君,梁学峰,徐应明. 黏土矿物原位修复镉污染稻田及其对土壤氮磷和酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11): 2853-2860.
HAN Jun, LIANG Xue-feng, XU Ying-ming, et al. In-situ remediation of Cd-polluted paddy soil by clay minerals and their effects on nitrogen, phosphorus and enzymatic activities[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(11): 2853-2860.
- [14] 王 晶,张旭东,李 彬,等. 腐植酸对土壤中Cd形态的影响及利用研究[J]. 土壤通报, 2002(3): 185-187.
WANG Jing, ZHANG Xu-dong, LI Bin, et al. The effect of humic acid on the cadmium transformation and the mechanism[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002(3): 185-187.
- [15] Li J R, Xu Y M. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment[J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 131-136.
- [16] 张春燕,王瑞刚,范稚莲,等. 杨树和柳树富集Cd、Zn、Pb的品种差异性[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 530-538.
ZHANG Chun-yan, WANG Rui-gang, FAN Zhi-lian, et al. Difference in cadmium, zinc and lead accumulation of poplar and willow species[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 530-

- 538.
- [17] Guo B, Dai S, Wang R, et al. Combined effects of elevated CO₂ and Cd-contaminated soil on the growth, gas exchange, antioxidant defense, and Cd accumulation of poplars and willows[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2015, 115: 1-10.
- [18] 张亚经, 马成仓, 郭军康, 等. 接种伯克氏菌 D54 对东南景天吸收富集 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 449-457.
ZHANG Ya-jing, MA Cheng-cang, GUO Jun-kang, et al. The effect of inoculating *Burkholderia* sp. D54 on cadmium uptake and accumulation in *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3): 449-457.
- [19] 陈 齐, 邓 潇, 陈 珊, 等. 典型土壤不同提取态 Cd 与水稻吸收累积的关系[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2538-2545.
CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, et al. Correlations between different extractable cadmium levels in typical soils and cadmium accumulation in rice[J]. *Environment Science*, 2017, 38(6): 2538-2545.
- [20] 杜彩艳, 木 霖, 王红华. 不同钝化剂及其组合对玉米 (*Zea mays*) 生长和吸收 Pb Cd As Zn 影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8): 1515-1522.
DU Cai-yan, MU Lin, WANG Hong-hua, et al. Effects of different amendments on growth and Pb, Cd, As, Zn uptake by *Zea mays*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(8): 1515-1522.
- [21] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1): 47-57.
- [22] Friesl W, Platzer K, Horak O, et al. Immobilising of Cd, Pb, and Zn contaminated arable soils close to a former Pb/Zn smelter: A field study in Austria over 5 years[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31(5): 581-594.
- [23] Lombi E, Zhao F J, Zhang G Y, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 435-443.
- [24] 丁 琼, 杨俊兴, 华 璐, 等. 不同钝化剂配施硫酸锌对石灰性土壤中镉生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 312-317.
DING Qiong, YANG Jun-xing, HUA Luo, et al. Cadmium phytoavailability to cowpea decreased by rape straw and red mud with zinc sulphate in a calcareous soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 312-317.
- [25] 张沁怡, 李文蔚, 阳 晶. 腐植酸对水稻剑叶光合特性、必需元素和产量的影响及其相关性研究[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2015, 30(2): 185-191.
ZHANG Qin-yi, LI Wen-wei, YANG Jing. Effects of humic acid on the photosynthetic characteristics, essential elements and yield of *Oryza sativa* L. and their correlation analysis[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2015, 30(2): 185-191.
- [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[J]. 水土保持学报, 2009(1): 111-116.
ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effects and mechanism of lime and sepiolite on remediation of Cd contaminated soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009(1): 111-116.
- [27] 田 杰, 罗 琳, 范美蓉, 等. 赤泥对污染土壤中 Cd, Pb 和 Zn 形态及水稻生长的影响[J]. 土壤通报, 2012(1): 195-199.
TIAN Jie, LUO Lin, FAN Mei-rong, et al. Effects of red mud addition on fractions of Cd, Pb and Zn and rice growth in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012(1): 195-199.
- [28] 黄嵩霞, 许 超, 吴启堂, 等. 赤泥对重金属污染红壤修复效果及其评价[J]. 水土保持学报, 2012, 26(1): 267-272.
HUANG Ai-xia, XU Chao, WU Qi-tang, et al. Remediation effects and their evaluation of red mud amendment in heavy metal polluted red soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(1): 267-272.
- [29] 单瑞娟, 黄占斌, 柯 超, 等. 腐植酸对土壤重金属镉的淋溶效果及吸附解吸机制研究[J]. 腐植酸, 2015(1): 13-17.
SHAN Rui-juan, HUANG Zhan-bin, KE Chao, et al. Study on humic acid for leaching effect of cadmium in soil and its adsorption-desorption mechanism[J]. *Humic Acid*, 2015(1): 13-17.
- [30] 李 通, 魏玉莲, 陈士更, 等. 含腐植酸风化煤对镉污染土壤理化性质及小白菜生理指标的研究[J]. 腐植酸, 2017(05): 27-34.
LI Tong, WEI Yu-lian, CHEN Shi-geng, et al. Study on physicochemical properties of cadmium contaminated soil and physiological indexes of Chinese cabbage by the weathered coal including humic acid[J]. *Humic Acid*, 2017(5): 27-34.
- [31] 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(4): 598-602.
LIU Min-chao, LI Hua-fen, XIA Li-jiang, et al. Effect of Fe, Mn coating formed on roots on Cd uptake by rice varieties[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001(4): 598-602.
- [32] 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-bin, 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.
- [33] 王润珑, 王 农, 徐应明, 等. 海泡石对镉污染土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(6): 176-182.
WANG Run-long, WANG Nong, XU Ying-ming, et al. Effects of sepiolite on the stability of aggregate and content of organic carbon in Cd contaminated soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(6): 176-182.