

陈思慧, 张亚平, 李 飞, 等. 钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(3): 563–572.

CHEN Si-hui, ZHANG Ya-ping, LI Fei, et al. Remediation of Cd-polluted paddy soils using amendments combined with agronomic measures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 563–572.

钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土

陈思慧, 张亚平*, 李 飞, 沈 凯, 岳修鹏

(东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

摘 要:为研究镉污染土壤修复方法,选取粉煤灰、磷矿粉、生物炭3种钝化剂单独施加或与叶面喷施硅肥联合开展田间试验,研究它们对水稻产量、水稻籽粒吸收镉与土壤有效态镉的影响,同时采用比表面积孔径孔容(BET)、表面形貌(SEM)、红外光谱(FIR)、元素组成(EDS)等多种表征手段研究钝化剂的表现性质。结果表明:生物炭具有疏松多孔的结构特征和较大的BET比表面积(达 $146.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),且含有较多的羧基等含氧官能团,这种官能团能与镉形成络合物而使得重金属有效态降低。田间试验结果表明,各处理均可升高土壤pH和降低土壤镉的有效性,其中,生物炭处理降低土壤有效态镉含量的效果最好,降低幅度达41.53%,其次为粉煤灰和磷矿粉,有效态镉含量分别降低了27.92%和25.97%。在降低土壤有效镉含量方面,钝化剂与叶面硅肥配施的处理与钝化剂单施的处理无显著差异。此外,各处理均降低了水稻籽粒中镉的含量,其中生物炭与叶面硅肥配施的处理降低籽粒镉含量的能力最强,降低幅度达17.59%。在水稻产量的方面,除了单施生物炭处理,单施磷矿粉和粉煤灰处理均不能提高产量,钝化剂与叶面硅肥配施的处理均能显著提高产量。研究表明,生物炭与叶面硅肥配施能同时显著降低土壤中有效态镉含量和水稻籽粒镉含量,并具有显著的增产作用。

关键词:钝化剂;农艺措施;土壤修复;镉;水稻

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2019)03-0563-10 doi:10.11654/jaes.2018-0587

Remediation of Cd-polluted paddy soils using amendments combined with agronomic measures

CHEN Si-hui, ZHANG Ya-ping*, LI Fei, SHEN Kai, YUE Xiu-peng

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Field experiments were conducted to investigate the effects of three amendments (fly ash, phosphate rock, and biochar) combined with foliar silicon fertilizer on the available Cd content in soil and Cd uptake by rice grain, as well as rice growth. BET surface area, scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and energy dispersive spectrometer (EDS) were employed to characterize the textural properties of three immobilizing agents. The combination of characterization techniques showed that the biochar had loose and porous structure with larger BET surface area ($146.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and higher amount of oxygen-containing functional groups, such as carboxyl group, which can reduce the available Cd content by forming a complex with Cd. In comparison with those of the control treatment, all treatments increased the pH values and reduced the available Cd content in soil. The treatment with biochar resulted in the highest reduction in available Cd content, which was 41.53%, followed by the single use of fly ash and phosphate rock with the reduction of 27.92% and 25.97%, respectively. Additional spraying of foliar silicon fertilizer did not affect the available Cd content evidently, which maybe because foliar silicon fertilizer was applied by foliar spraying and silicon precipitated with heavy metal mainly in rice. All treatments reduced the Cd content in rice grains, in which the combination of biochar and foliar silicon fertilizer had the highest efficiency

收稿日期:2018-05-04 录用日期:2018-09-07

作者简介:陈思慧(1993—),女,江苏泰州人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:406842123@qq.com

*通信作者:张亚平 E-mail:amflora@seu.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0800304);省土地开发整理财政专项资金项目(苏财建[2015]447号)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2018YFD0800304); The Special Fund NO.2015-447 from Land Development and Consolidation of Jiangsu Province

with 17.59% reduction compared with that of the control. Furthermore, only biochar increased rice yield in terms of single use of amendments, whereas, biochar combined with foliar silicon fertilizer exhibited a better effect on rice growth. It is concluded that biochar combined with foliar silicon fertilizer can simultaneously reduce the available Cd content in soil and Cd content in rice grains, as well as increase rice yield, presenting a good prospect of application.

Keywords: amendments; agronomic measure; soil remediation; Cd; paddy rice

土壤是我国经济和社会发展以及人民生活不可替代的重要资源,近年来随着人类社会生产活动的高速发展,土壤环境面临着严重污染的现状。对此,我国于2016年制定了《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”)对土壤进行控制和修复^[1]。

重金属作为典型的无机污染物,不能被降解,只能被转化^[2]。土壤镉具有很强的迁移性,容易被植物吸收,其能通过食物链进而危害人类健康^[3]。原环保部与国土资源部联合公布的全国土壤污染公报显示,全国耕地土壤点位超标率高达19.4%,其中以镉污染最为严重,样点超标率达到7.0%。水稻是我国第一大粮食作物,每年稻米产量1.85亿t,约占粮食总产量的40%。近年来,由于污水灌溉、农业废弃物堆放、农药和化肥的施用,国内外“镉米”事件频发,严重影响了人们的生活^[4]。

目前常见的重金属污染土壤修复技术主要包括物理、化学或者物化联用以及生物法^[5-6]。在耕地土壤修复技术中,原位钝化技术因周期相对较短、见效快、修复效果稳定,被公认为是对重金属镉行之有效且成本低的方法^[7],其作用机理是通过增加土壤有机质、阳离子代换量、Eh值和电导率等理化性质,使土壤中的镉发生氧化/还原、沉淀、吸附等作用,将镉由生物活性高的可交换态和碳酸盐结合态向生物有效性低的有机结合态和残渣态转化,降低其生物有效性^[8]。

磷矿粉为磷酸盐类物质,Matusik等^[9]研究发现磷酸盐对镉的钝化作用主要受pH影响,而几乎不受磷酸盐的种类影响,其可通过改变土壤pH、化学反应等使土壤溶液中的重金属离子形成磷酸盐类重金属沉淀,进而降低污染土壤中重金属的有效性,减少植物的吸收。段然等^[10]采用室内培养实验,发现草酸活化磷矿粉的施加可提高土壤pH,土壤中镉和镍均由弱酸提取态逐渐向可还原态、可氧化态和残渣态转化,生物有效性降低。

硅肥含有硅酸根离子,能够改变土壤中重金属的赋存形态^[11]。这种离子能够与重金属发生化学反应,形成新的不易被植物吸收的硅酸化合物而沉淀下来,还能降低重金属的活性,提高植物根际和土壤的

pH^[12]。郭伟等^[13]通过盆栽试验研究在2种砷污染土壤中施加硅对水稻幼苗吸收砷的影响,结果表明,施加2种浓度的外源硅均显著降低水稻植株地上部和地下部砷浓度。

粉煤灰作为碱性物质,可快速提高土壤的pH值,增加土壤表面负电荷,使土壤对重金属的亲性和增加,降低土壤镉的生物有效性,抑制植物对镉的吸收,同时还可促进土壤中的重金属形成氢氧化物或碳酸盐结合态沉淀或共沉淀,降低有效态镉含量^[14]。张鸿龄等^[15]通过添加不同比例的粉煤灰对城市污泥进行钝化,研究表明,粉煤灰钝化污泥人工土壤中除了粉煤灰与污泥以1:1配比时Ni含量较高,为187.67 mg·kg⁻¹外,其他各处理中重金属Cd、Pb、Cu、Zn、Cr含量都显著低于国家农用标准(GB 4284—1984、GB 8173—1987)。

生物炭是一类难溶、稳定、高度芳香化、富含碳素的固态物质,孔隙结构发达,表面含氧官能团丰富,能吸附大量可交换态阳离子,是一种很好的镉吸附材料^[16]。Uchimiya等^[17]研究发现,土壤因施加生物炭导致pH升高,提高了Cd²⁺和Ni²⁺的固定效果。Park等^[18]将生物炭添加到土壤中发现生物炭不能降低土壤中重金属的总量,但降低Cd、Pb、Zn的生物活性和Cr、Cd、Pb的移动性。

对于轻度重金属污染的农田,采用农艺措施(施肥技术)治理,可有效减轻土壤中重金属对农作物的危害,降低其进入食物链的风险,改善农产品的品质。然而,单一的修复方式通常很难满足安全生产的要求,而且修复周期长。同时,针对镉污染稻田土壤,使用钝化剂与农艺措施联合修复的研究相对较少。因此,本试验以水稻和水稻土为研究对象,研究粉煤灰、磷矿粉、生物炭单独施加或与叶面喷施硅肥联合施用对降低土壤镉的有效态含量及水稻籽粒中镉含量的效果,以探索一种行之有效的镉污染土壤修复方法。

1 材料与方法

1.1 试验地与试验材料

试验地位于江苏省某地,污染由附近的蓄电池厂

(已停产)污水直排导致,该农田土壤pH值为 5.39 ± 0.55 ,Cd含量高于国家土壤质量标准。试验地污染状况见表1。

表1 试验地主要重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Concentrations of main heavy metals in the soil($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素 Element	含量 Content	国家农用标准 Standards for farmland
全Cd	0.62 ± 0.06	0.3
全Pb	45.14 ± 4.34	80
全Cu	30.85 ± 5.05	50
全Zn	74.74 ± 14.86	200
全Cr	35.98 ± 16.58	150
全As	7.67 ± 1.06	40
全Hg	0.13 ± 0.04	0.3

供试作物水稻武运粳-30为当地推广品种,属早熟晚粳稻品种,于2015-06-03播种,2015-11-03收获。

供试钝化剂包括生物炭、粉煤灰、磷矿粉,阻隔剂有叶面硅肥。粉煤灰、磷矿粉均为市面采购,叶面硅肥购于广州土壤研究所,生物炭为自制,利用水稻秸秆通过缺氧不完全燃烧制成。炭化过程的温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为1 h,之后浸泡于 FeCl_3 溶液24 h进行改性,烘干备用。

1.2 材料表征

材料的性能与构成对其品性有很大影响,对材料的比表面积孔径孔容(BET)、表面形貌(SEM)、红外光谱(FTIR)、元素组成(EDS)等进行表征,目的是探究材料的表观特征及对金属的作用机制。

1.2.1 基本性质

为了测定pH,生物炭、粉煤灰和磷矿粉3种材料各取0.2 g于50 mL的玻璃瓶中,加入20 mL去离子水,恒温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)振荡($180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)4 h后过滤(微孔滤膜为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$),收集滤液用雷磁pHS-25仪测滤液pH。3种材料主要成分的具体比例使用美国Thermo Fisher公司,型号为Noran system7的能谱分析仪(EDS)测定。

1.2.2 比表面积及孔径孔容

BET比表面积和孔径孔容分析由北京金埃谱公司V-Sorb 2800P比表面积及孔径分析仪测量。样品在真空状态下, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理120 min,再在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行吸脱附处理,吸附质为液氮(南京大学),用99.999%的高纯 N_2 回填充气。

1.2.3 红外分析DRIFTS

分析采用Nicolet 6700傅里叶原位红外光谱仪

(Thermo Electron Corporation)。常温下压片扫描钝化剂表面的峰型变化,波长 $1000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32。

1.2.4 扫描电镜

分别取生物炭、粉煤灰和磷矿粉3种材料,将其分散在含有导电胶的铜柱表面,为了使其导电,将样品喷金处理,然后利用日本日立(Hitachi)S-4800型冷场扫描电镜(Scanning electron microscopy)进行扫描分析。

1.2.5 本体重金属含量测定

测定生物炭、粉煤灰和磷矿粉3种材料本身的Cd含量:分别称取材料0.5 g于石英坩埚中,加入硝酸、高氯酸各5 mL,在高压反应釜内,放置于烘箱中, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下消解2 h,冷却后再在电热板上赶酸,同时做空白实验,向每个坩埚中均加3 mL的氢氟酸以去除材料中的硅。待坩埚中溶液约1 mL时倒入离心管中定容至10 mL,再过滤测全量Cd。另外再分别称取0.2 g材料于50 mL玻璃瓶中,加入 CaCl_2 溶液($0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),振荡4 h,滤液测其提取态的Cd。

1.2.6 Boehm滴定

用去离子水配制浓度均为 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 标准溶液,精确称取0.1 g样品放入玻璃瓶中,分别加入20 mL标准碱液,24 h后过滤洗涤,收集所有滤液。用 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液滴至滤液由绿变为酒红色且30 s内不变色记为终点,以溴甲酚绿-甲基红混合为终点指示剂。

碱溶液反应消耗炭中酸性含氧官能团,所用碱溶液为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠的稀溶液来中和材料表面含氧酸性基团。用 NaHCO_3 溶液中和羧基($-\text{COOH}$),用 Na_2CO_3 溶液中和羧基($-\text{COOH}$)和羰基($-\text{C}=\text{O}$),用 NaOH 溶液中和值表示羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)和羰基($-\text{C}=\text{O}$),各含氧基团的具体含量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)分别由3种碱中和酸量做差值来表示。

1.3 实验方法

田间实验设计:采用单因素随机区组设计,设6个处理,3次重复,共计18个田间实验小区,每个小区面积为 24 m^2 ,各小区随机排列。小区田埂用防渗聚乙烯塑料薄膜包裹,防止生育期内串水。埂宽0.3 m,高出地面0.2 m,地下深度0.3 m。

实验处理:以磷矿粉、粉煤灰、生物炭、粉煤灰+叶面硅肥、生物炭+叶面硅肥为钝化剂的处理分别记为DR1、DR2、DR3、DR4、DR5,施加的钝化剂质量分别为小区耕作层土壤质量的2%、1%、1%、1%和1%

(耕作层厚度按 20 cm 计算)。考虑到经济性,各处理施加量的选择都是根据前期实验得出的能够有效降低土壤中有效 Cd 含量 30% 的最小用量。另设空白对照处理 CK(即不添加任何钝化剂)。各小区施肥、播种等田间管理方式一致。

实验过程:于 2015 年 6 月 3 日开始施底肥和钝化剂,同时喷施叶面硅肥阻隔剂 $7.5 \text{ L} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。试验为等量复合肥、尿素处理:水稻种植当日按 $375 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的比例施复合底肥,然后于 2015 年 7 月 10 日按 $225 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的比例追施尿素一次。2015 年 11 月 3 日水稻收获,其他按当地水稻高产优质栽培措施进行。

1.4 样品分析

在钝化剂添加后的第 6、10、14、18 周分别采集各处理表层土(0~20 cm),自然风干后过 1 mm 筛,混匀。土壤有效态 Cd 的测定采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提,土液比 1:50,振荡时间 30 min,提取液经离心,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,用原子吸收分光光度法测定。测定样品包括试剂空白和标准土壤样品。

水稻成熟后,各处理均采集水稻植株,先用自来水冲洗干净,再用去离子水冲洗,105 ℃杀青 30 min,然后在 65 ℃下烘干。将水稻分为根系、秸秆、籽粒 3 部分,用不锈钢研磨机粉碎。采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 法消解各部分 Cd 含量,用原子吸收分光光度法测定。

水稻种植前和收获后采集各处理表层土(0~20 cm),自然风干后过 0.149 mm 筛,混匀。采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ 法消解,原子吸收分光光度法测定土壤样品中 Cd 总量。消解样品中包括试剂空白和标准土壤样品,用以验证消解及分析过程中方法的准确性和精密密度。

1.5 数据分析

应用 SPSS 17.0 进行单因素方差分析和 LSD 多重比较,检验不同处理间差异程度,进行相关数据统计分析,文图中不同小写字母表示差异具有统计学意义($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果

2.1.1 基本性质

3 种材料的 pH 以及元素分析见表 2 和表 3。由表 2 可知,生物炭、粉煤灰和磷矿粉的 pH 均在碱性范围内。

由表 3 可知,生物炭含 C 57.91%,其次 O 含量为 22.13%,也与接下来含氧官能团测定结果有关,再次

表 2 3 种材料的 pH

Table 2 pH of three materials

样品 Sample	生物炭 Biochar	粉煤灰 Fly ash	磷矿粉 Phosphate rock
pH	8.18±0.1	7.82±0.2	7.86±0.2

表 3 3 种材料的元素组成(%)

Table 3 Element composition of three materials(%)

元素 Element	生物炭 Biochar		粉煤灰 Fly ash		磷矿粉 Phosphate rock	
	Wt	At	Wt	At	Wt	At
C	57.91	71.27	—	—	—	—
O	22.13	20.44	52.66	66.87	37.30	55.93
Mg	1.59	1.02	—	—	4.41	6.01
Si	3.85	2.03	20.19	14.61	1.21	1.03
P	0.26	0.13	—	—	8.78	6.80
Cl	0.29	0.12	—	—	0.36	0.24
K	2.23	0.84	—	—	—	—
Ca	—	—	1.72	0.87	41.82	25.03
Mn	—	—	—	—	—	—
Pb	0.09	0.01	0.22	0.04	0.24	0.05
Cd	0.00	0.00	0.30	0.06	0.68	0.14
Al	0.58	0.32	21.69	16.33	0.44	0.39
Fe	7.10	1.88	2.26	0.82	—	—
F	—	—	—	—	4.76	6.01
Ti	—	—	0.95	0.40	—	—
总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

注:“—”指未检测出,Wt 指质量分数,At 指原子分数。

Notes: “—” means undetected, Wt means mass fraction, At means atom fraction.

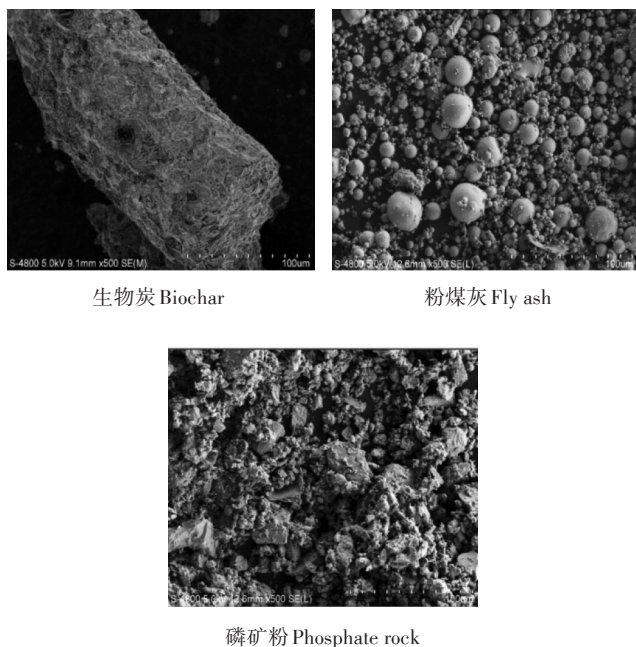
是 Fe 含量为 7.10%,因为此生物炭在制备过程中经过金属改性转变为铁基生物炭,也与事实吻合。Si 含量少。

粉煤灰不含 C,含 O 质量分数 52.66%,其次含 Al 21.69%,含 Si 20.19%,还含有 Ti 0.95%,Ca 1.72%,Fe 2.26%,这也证实了粉煤灰主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 CaO 、 TiO_2 等。含 Pb、Cd 等金属可能是因为在电厂中的金属富集所致。

磷矿粉的 O 含量是 37.30%,Ca 含量 41.82%,P 含量 8.78%,F 含量 4.76%,充分证实了磷矿粉主要成分是氟-磷灰石。磷矿粉中含有的 Pb、Cd 等金属需要进一步测定。

2.1.2 比表面积及孔径孔容分析

3 种材料扫描电镜照片($\times 500$)如图 1 所示,对比可以分析出 3 种材料的表观物理特征。生物炭黏合非常紧密、表面粗糙度较低、大孔和中孔数量少,可能



生物炭 Biochar

粉煤灰 Fly ash

磷矿粉 Phosphate rock

图1 3种材料的SEM

Figure 1 SEM of three materials

由于铁基改性致使炭表面原本打开的孔道堵截,形成很密集很厚实的孔墙,可能需要继续在气体作用下吹扫才能使得孔道增多。粉煤灰由于颗粒物的密集存在,使电镜结果表现下饱和的颗粒形似吸水,粉煤灰的吸水性很强,粉状颗粒大小在 $10\ \mu\text{m}$ 以上的炭粒较多且存在几十微米以上的大粒,粒间黏合不够紧密的孔洞数量少、吸附能力不强,并非所有颗粒均呈现出蜂窝状的形态,其中有可能包含一些孤立炭和磁性颗粒,所以比表面积并不大^[9]。而磷矿粉的电镜结果显示,其表面的细小颗粒物堆积形成一层层泥状物,大孔和中孔数量多,与表4所示的比表面积小、孔径大相符合。

由表4可看出,生物炭的BET比表面积比较大,是其他两种钝化剂材料的100~200倍,因为在制备过程中有氮气的作用,吹出大小不一的孔结构。另外,生物炭的孔径在3~4 nm,属于介孔材料范畴,具有很强的吸附性,单位质量所占的体积较大。但也不能单

表4 3种材料的比表面积以及孔容孔径

Table 4 Specific surface area, pore volume and pore size of three materials

样品 Sample	比表面积 Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容 Pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	孔径 Pore size/nm
生物炭	146.83	0.114 3	3.113
粉煤灰	1.28	0.006 3	19.531
磷矿粉	0.72	0.007 0	38.587

纯由比表面积来比较对物质的吸附特性;粉煤灰比表面积相对较小,珠壁具有多孔结构,有很强的吸水性;磷矿粉主要成分是氟-磷灰石,比表面积很小,孔径很大,是一种难溶性磷肥,可以作为酸性土壤的基肥。

2.1.3 红外光谱

如图2所示的生物炭的红外光谱,在 $3847\ \text{cm}^{-1}$ 处出现振动是由外羟基吸收引起的,此处为醇酚的-OH伸缩振动;在 $3429\sim 3520\ \text{cm}^{-1}$ 处伸缩振动峰可能是酚羟基或者醇羟基,由图可看出此处存在大量的以分子间的氢键缔合-OH伸缩振动峰,这可能归因于生物炭的吸附水;另外在 $1644\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰,初步认为是普通脂肪酸 $\text{R}-\text{COOH}$ 的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 以及 $\text{C}=\text{C}$ 振动。在 $1452\ \text{cm}^{-1}$ 处是芳香或脂肪族,生物炭的极性基团 ($\text{C}-\text{O}$) 明显很低。可推断出具有高效吸附性能的吸附剂对Cd的选择性去除可归因于吸附剂的官能团的存在。在 $1680\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1475\sim 1503\ \text{cm}^{-1}$ 存在两个很强烈的峰带,可以被 $\text{C}=\text{O}$ 共轭,可能是酮的振动、羧基、酯类和酚醛树脂(酚类物质),因为他们可以分配给平面环取代苯的动作。

如图3所示,粉煤灰的红外光谱在 $3480\ \text{cm}^{-1}$ 处存

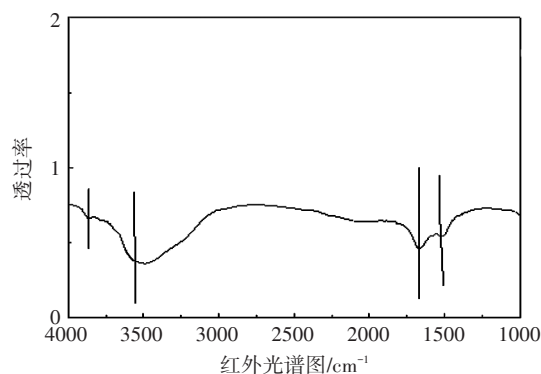


图2 生物炭的红外光谱

Figure 2 Infrared spectra of biochar

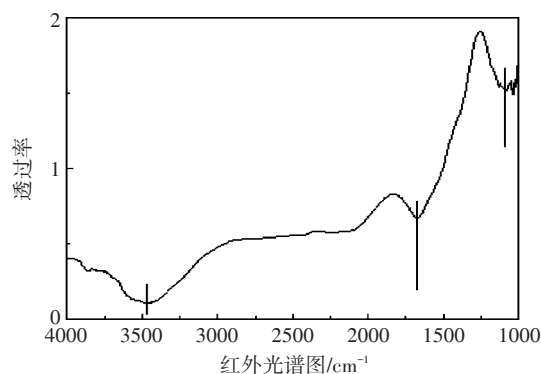


图3 粉煤灰的红外光谱

Figure 3 Infrared spectra of fly ash

在酚羟基(-OH)的伸缩振动;在1704 cm^{-1} 处出现峰,初步认为是普通脂肪酸R-COOH的羰基-C=O振动;在1104 cm^{-1} 处出现伸缩振动,可能是羧基官能团所致,即-COOH的O-H,可能与其很强的吸水性有关。

如图4所示,磷矿粉的红外光谱在2754 cm^{-1} 处存在对称碳氢键拉伸,1532 cm^{-1} 处是苯环或脂肪族振动峰。

2.1.4 本体重金属含量

由表5数据可知,粉煤灰含全量Cd 0.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、提取态Cd 0.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;磷矿粉含全量Cd 1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、提取态Cd 0.50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而生物炭不含Cd。这些数据也跟EDS结果吻合。

2.1.5 Boehm滴定

大多数钝化材料都具有离子交换能力和吸附能力,可以和电解质阳离子或阴离子发生离子交换^[20]。

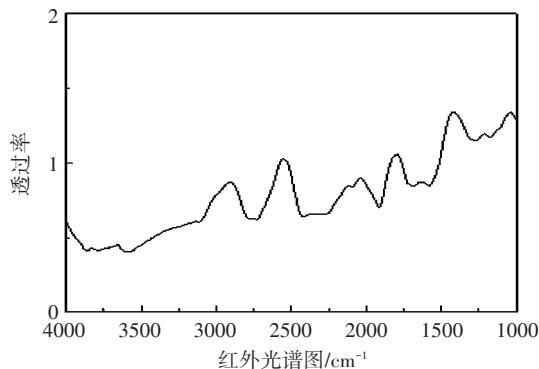


图4 磷矿粉的红外光谱

Figure 4 Infrared spectra of phosphate rock

表5 3种材料本体重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 5 Heavy metal content of three materials($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

样品 Sample	生物炭 Biochar	粉煤灰 Fly ash	磷矿粉 Phosphate rock
全量Cd	0	0.75	1.00
提取态Cd	0	0.20	0.50

钝化剂表面含氧官能团对钝化剂的表面反应、亲水性、疏水性和表面电荷等均具有很大影响,从而影响钝化剂的吸附行为。钝化剂的含氧官能团还能与Cd形成络合物而使得重金属含量降低^[21],可以有效地降低土壤中Cd的生物有效性。由表6可见,生物炭较其他钝化剂的优点就是比表面积大,表观结构明显,含羧基等含氧官能团较多,已成为当今水土修复的主要方法。

2.2 钝化剂对土壤有效态Cd的影响

土壤对重金属的吸附随pH降低而减弱,移动性变大,随着pH值升高,土壤吸附重金属的能力增强,金属碳酸盐和氢氧化物沉淀形成,土壤重金属的有效性下降^[22]。由表7可知,收获期处理组土壤的pH均高于CK,3种钝化剂均达到了提高土壤pH的目的,这可能与3种钝化剂都属于碱性材料有关。其中DR5(生物炭+叶面硅肥)的pH上升幅度最大,比CK提高了0.35个单位,其次是DR3(生物炭),比CK提高了0.32个单位。

钝化剂添加6周和10周时,各处理间组显著高于CK组,且第10周测得的有效态Cd含量均高于第6周。在水稻生育期间,植物体内养分循环较快,土壤钝化后,水稻根表Fe(Ⅲ)无显著变化,Fe(Ⅱ)显著增加,由于 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 对根表吸附点位的竞争,增加了钝化处理下土壤Cd通过根表进入水稻根系的阻力,由此推断,CK处理土壤根系附近的Cd没有这种阻力作

表6 3种材料含氧官能团含量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 6 Content of oxygen functional groups in three materials ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品官能团 Oxygen functional group	生物炭 Biochar	粉煤灰 Fly ash	磷矿粉 Phosphate rock
酸性	4.72	4.38	3.95
R-COOH	2.29	2.04	1.80
R-OH	2.61	2.70	2.66

表7 土壤pH以及有效态Cd含量

Table 7 soil pH and bioavailable Cd

处理 Treatments	有效态Cd含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					收获期土壤pH Soil pH at harvest time
	0周(初始值) 0 week (Initial value)	6周 6 weeks	10周 10 weeks	14周 14 weeks	18周(收割) 18 weeks (Harvest)	
CK	44.332±1.82a	15.83±1.12b	13.42±1.37c	17.51±0.93bc	40.36±2.06a	5.87±0.60c
DR1	44.332±1.82a	21.26±3.05a	27.643±1.88b	14.68±1.85c	29.09±2.82b	6.14±0.35b
DR2	44.332±1.82a	23.81±2.19a	38.62±3.75a	9.54±0.91d	29.88±3.05b	6.09±0.38b
DR3	44.332±1.82a	22.93±2.11a	27.63±2.89b	19.23±1.29ab	23.61±2.79b	6.19±0.55b
DR4	44.332±1.82a	22.95±2.23a	31.69±2.46b	11.53±2.41d	27.68±1.53b	6.15±1.15b
DR5	44.332±1.82a	23.46±2.65a	29.18±1.91b	19.39±1.23a	21.09±6.12b	6.22±0.52a

用,通过水稻根部进入水稻体内,使得修复前期、水稻生育期的CK处理土壤Cd有效态含量低于处理组。

随着采样时间的推延,土壤中有有效Cd含量有所降低,但在水稻收获后明显上升。在第14周后,各处理有效态Cd含量出现显著差异,相对于第10周,有效态Cd含量出现明显降低,这可能与土壤淹水状况改变有关。第10周和第14周分别属于淹水前期和淹水后期,郭京霞等^[23]研究表明,在淹水植稻前期土壤溶液pH值与水溶态Cd浓度之间的相关性较差,而后期则相关性极显著,说明可能由于土壤pH升高而导致的Cd溶解性降低需要一定的时间。已有研究表明^[24-25],淹水期土壤pH值较高,不利于Cd的游离,土壤中有有效态Cd含量出现下降。淹水条件还会导致土壤形成较多的有机还原物质,在强烈还原条件下,土壤中的Fe/Mn氧化物会被还原溶解而释放出水溶态 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ^[26],同时也释放出原来被Fe/Mn氧化物吸附固定的 Cd^{2+} ,从而提高了有效Cd的浓度。而施加钝化剂使土壤pH提高,从而可以抑制Fe/Mn氧化物的还原溶解,促进水溶态 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的沉淀^[38],所以CK处理的土壤在第14周没有下降反而上升。当水稻排水后,Eh值逐渐升高,有利于Cd的游离,使有效态Cd含量再次升高。这与郑绍建等^[27]的研究结果一致。与CK组相比,添加钝化剂的处理收割后土壤中有有效态Cd含量都有明显降低。在第18周,即水稻收割后,与CK相比,DR3(生物炭)处理效果最好,有效Cd下降41.53%,DR2与DR1处理下,有效Cd分别降低了27.92%、25.97%。粉煤灰、磷矿粉施入后一方面改变土壤的pH值,另一方面可与Cd反应形成稳定的磷酸盐沉淀从而降低土壤Cd有效性。生物炭的修复机理主要有:(1)生物炭呈弱碱性,可以提高土壤的pH值,促进Cd的沉淀;(2)生物炭表面官能团与Cd结合形成金属配合物,降低Cd的移动性^[28];(3)生物炭表面电荷与Cd产生静电作用,有效吸附重金属^[29]。

钝化剂与叶面硅肥同时施用的处理,与钝化剂单独施用相比差异不显著,这主要是因为硅肥是作为叶面肥喷洒,硅与重金属形成的沉淀主要在水稻体内,对土壤中Cd有效态影响较小。

不同钝化剂处理后,土壤pH值及有效态Cd含量呈现出极显著负相关关系,相关系数为 $-0.652(P<0.01, n=18)$ 。钝化剂对土壤重金属Cd有效态的影响除了吸附解吸、氧化还原等作用外,改变土壤pH值也是其重要的机制。土壤pH值上升,一方面增加了土壤表面的可变负电荷,促进土壤胶体对重金属离子的

吸附,降低吸附态重金属的解吸量;另一方面,由于溶液中的氢离子浓度降低,氢离子的竞争作用减弱,作为土壤吸附重金属的主要载体,如碳酸盐、有机质和铁锰氧化物等与重金属结合得更加牢固,从而使重金属生物有效性降低^[30-31]。

2.3 钝化剂对水稻不同部位富集Cd的影响

2.3.1 不同处理对水稻籽粒中Cd含量的影响

不同处理下水稻籽粒Cd含量见图5。各处理的水稻籽粒Cd含量均低于国家规定的稻米Cd安全限量标准($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。与CK相比,添加磷矿粉的处理籽粒Cd含量下降33.68%,添加粉煤灰的处理下降32.63%,添加生物炭的处理下降44.21%。可见,生物炭的效果最好。同时喷施叶面硅肥的处理与单施钝化剂的处理差异不显著,DR4处理相比DR2,籽粒Cd含量降低15.63%,DR5与DR3相比,籽粒Cd含量降低了21.70%。DR4与DR5相比,DR5处理水稻籽粒Cd含量降低23.15%。生物炭与叶面硅肥联合施用的处理效果最好。叶面硅肥的施用一定程度上降低了Cd向水稻籽粒的转移。据报道,硅可与重金属形成复合物沉淀,并聚集于水稻生理活动较弱的组织,减缓重金属对植物的毒害。此外,加硅可以促进水稻根部内皮层中的沉淀作用,抑制重金属由茎部向叶部的转运^[32]。

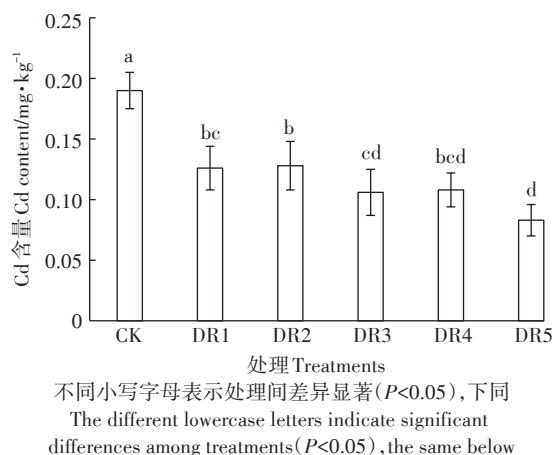


图5 不同处理水稻籽粒Cd含量

Figure 5 Cd contents in the grains of different treatments

2.3.2 不同处理对水稻秸秆中Cd含量的影响

不同处理下水稻秸秆中Cd含量见图6。由图6可知,不同钝化剂单独处理下水稻秸秆中Cd含量存在显著差异。与CK相比,单施钝化剂后,水稻秸秆Cd含量均显著降低,磷矿粉处理下秸秆Cd降低38.44%,粉煤灰处理降低50.78%,生物炭处理降低68.18%,下降幅度为 $\text{DR3}>\text{DR2}>\text{DR1}$,可能是由于土

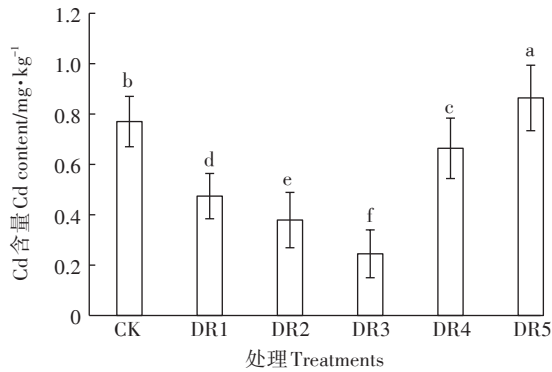


图6 不同处理水稻秸秆Cd含量

Figure 6 Cd contents in rice straws of different treatments

壤中Cd形态向残渣态的转移,使水稻可吸收的有效态Cd含量降低。

钝化剂与叶面硅肥配施的处理,DR4比DR2处理秸秆Cd含量高42.92%,DR5比DR3处理秸秆Cd含量高71.64%,都达到显著差异。叶面硅肥添加后,抑制了Cd向水稻籽粒的转移,主要是由于叶面硅肥的主要成分硅酸盐对Cd的吸附和共同沉淀作用^[33]。

2.3.3 不同处理对水稻根系中Cd含量的影响

根系是重金属污染土壤中Cd进入水稻地上部的主要通道,根系Cd含量是判断水稻地上部Cd含量高低的依据^[22]。Cd在水稻各部位的累积为根系>秸秆>籽粒。不同处理下水稻根部中Cd含量见图7。单施钝化剂的处理,根系Cd含量较CK相比有所降低,DR1处理降低9.97%,DR2处理降低21.93%,DR3处理降低22.59%,其中生物炭处理效果最好。

施加叶面硅肥的处理,根系Cd含量与单施钝化剂相比明显增加,且达到显著差异。DR4比DR2处理根系Cd含量高43.40%,DR5比DR3处理根系Cd含量高42.49%。叶面硅肥添加后,抑制了Cd在水稻体内的迁移,这与Cd在水稻中的富集规律一致。李剑

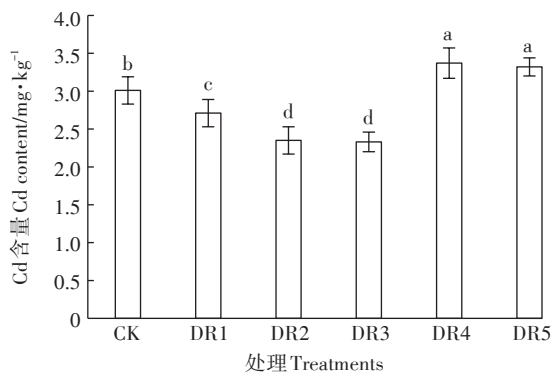


图7 不同处理下水稻根系Cd含量

Figure 7 Cd contents in rice roots of different treatments

睿^[22]认为硅主要是通过维持膜结构和功能的稳定性等途径来增强植物抵抗重金属的毒害,硅通过叶面喷施进入水稻体内后,在植物体内养分循环系统的作用下部分返回根部,与根系中的Cd发生共沉淀作用而减少了根系Cd向地上部的迁移。

2.4 不同处理对水稻产量的影响

不同处理对产量的影响如表8,各处理差异显著。与CK相比,DR1处理的产量降低5.68%,粉煤灰对产量影响不大,添加生物炭明显提高了水稻产量,较CK增加7.30%。磷矿粉溶解性差,能提供的有效磷有限,因此对水稻产量没有明显的促进作用,而生物炭含有丰富的矿质营养元素(如N、P、K等),有机碳含量可以高达90%,具有更高的生物化学和热稳定性,可增强土壤肥力,增加作物产量。钝化剂与叶面硅肥同时施用的处理,产量也有不同程度的提高。DR4处理较CK增加了6.95%,DR5较CK增加了12.95%。

表8 不同处理水稻的产量(kg)

Table 8 Rice yield of different treatments (kg)

处理 Treatments	产量 Yield
CK	620.03±4.87c
DR1	584.83±4.86c
DR2	616.40±5.67c
DR3	665.33±4.25ab
DR4	663.13±5.95b
DR5	700.30±5.65a

钝化剂、叶面硅肥配施较单施钝化剂的施用效果更佳。DR4比DR2产量增加7.58%,DR5比DR3产量增加5.26%。水稻产量的增加主要是叶面硅肥中硅对水稻的生长发育具有良好作用,可增加水稻植株机械强度,改善群体光照条件,提高光合效率,促进叶片合成的光合产物运输到根系,促进根系生长发育,增加水稻产量^[34]。

添加钝化剂后水稻产量总体上不仅没有减产,反而呈增加的趋势,说明虽然经过一年期的水稻种植,带走了土壤中的一部分作物营养,但是,钝化修复改善了土壤环境质量,有利于水稻的生长;另外,残留在土壤中的大量水稻根系分解后,会对土壤有机质产生明显的提升作用,是维持土壤肥力和水稻稳产的主要原因^[22]。

3 结论

(1)除粉煤灰和磷矿粉单施外,施用钝化剂及与

叶面硅肥配施均可以不同程度地提高水稻的产量,其中生物炭+叶面硅肥处理水稻增产幅度最大。总体上,水稻产量呈增加的趋势。

(2)单施不同的钝化剂及与叶面硅肥配施可以提高土壤的pH,降低Cd在土壤中的生物有效性,从而减少Cd在水稻中的迁移积累。不同的钝化剂处理后,土壤pH值及有效态Cd含量呈现了很好的相关性,pH值越高,土壤的有效Cd含量越低。所有处理中,生物炭+叶面硅肥处理使得收获期土壤pH增幅最大,有效Cd含量降低幅度最大,其次是生物炭处理,粉煤灰处理对土壤有效Cd的降低效果最差。

(3)单施不同的钝化剂及与叶面硅肥配施均显著降低水稻籽粒对Cd的吸收、积累,其中,生物炭+叶面硅肥处理效果最明显。所有处理的水稻籽粒Cd含量均低于国家规定的稻米Cd安全限量标准($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

(4)在淹水状态下,Cd的形态有明显的改变,施加钝化剂的土壤有效Cd含量明显降低,在实际应用中可根据灌溉条件的调整来保障农产品的安全,不失为一项好的农田土壤修复手段,但不同水分管理影响水稻Cd吸收累积的机理还有待研究。

参考文献:

- [1] 杨悦锁,陈煜,李盼盼,等.土壤、地下水中重金属和多环芳烃复合污染及修复研究进展[J].化工学报,2017,68(6):2219-2232.
YANG Yue-suo, CHEN Yu, LI Pan-pan, et al. Research progress on co-contamination and remediation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and groundwater[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(6):2219-2232.
- [2] Gauthier P T, Norwood W P, Prepas E E, et al. Metal-PAH mixtures in the aquatic environment: A review of co-toxic mechanisms leading to more-than-additive outcomes[J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 154(5):253-269.
- [3] Turgut C, Pepe M K, Cutright T J. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(1):147-154.
- [4] 曾希柏,李莲芳,梅旭荣.中国蔬菜土壤重金属含量及来源分析[J].中国农业科学,2007,40(11):2507-2517.
ZENG Xi-bo, LI Lian-fang, MEI Xu-rong. Heavy metal content in soils of vegetable-growing lands in China and source analysis[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(11):2507-2517.
- [5] 周东美,郝秀珍,薛艳,等.污染土壤的修复技术研究进展[J].生态环境,2004,13(2):234-242.
ZHOU Dong-mei, HAO Xiu-zhen, XUE Yan, et al. Advances in remediation technologies of contaminated soils[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2):234-242.
- [6] 李跃鹏,尹华,叶锦韶,等.外源微生物对土壤中镉形态及微生物多样性的影响[J].化工学报,2012,63(6):1850-1858.
LI Yue-peng, YIN Hua, YE Jin-shao, et al. Effects of exogenous micro-organisms on speciations of cadmium and microbial diversity in soil[J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(6):1850-1858.
- [7] 王冬柏,朱健,王平,等.环境材料原位固定修复土壤重金属污染研究进展[J].中国农学通报,2014,30(8):181-185.
WANG Dong-bai, ZHU Jian, WANG Ping, et al. A review *in situ* immobilization of heavy metals contaminated soil using environmental material[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(8):181-185.
- [8] 景鑫鑫.几种钝化剂修复铅镉污染石灰性土壤的效果研究[D].郑州:河南农业大学,2015.
JING Xin-xin. Effects of different stabilizers on the remediation for heavy metal contaminated alkaline soil[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2015.
- [9] Matusik J, Bajda T, Manecki M. Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3):1332-1339.
- [10] 段然,胡红青,付庆灵,等.生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J].环境科学,2017,38(11):4836-4843.
DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, et al. Remediation of Cd/Ni contaminated soil by biochar and oxalic acid activated phosphate rock[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11):4836-4843.
- [11] 杨超光,豆虎,梁永超,等.硅对土壤外源镉活性和玉米吸收镉的影响[J].中国农业科学,2005,8(1):116-121.
YANG Chao-guang, DOU Hu, LIANG Yong-chao, et al. Influence of silicon on cadmium availability and cadmium uptake by maize in cadmium-contaminated soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2005, 8(1):116-121.
- [12] 苏以荣.硅缓解亚铁对水稻根系毒害的研究[J].热带亚热带土壤科学,1993,2(3):171-174.
SU Yi-rong. Effect of Si on alleviation of Fe^{2+} toxicity to rice roots[J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1993, 2(3):171-174.
- [13] 郭伟,朱永官,梁永超,等.土壤施硅对水稻吸收砷的影响[J].环境科学,2006,27(7):1393-1397.
GUO Wei, ZHU Yong-guan, LIANG Yong-chao, et al. Effects of application of silicon on arsenic uptake by rice seedlings in soil[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(7):1393-1397.
- [14] 单世平,郭照辉,付祖姣,等.降低水稻镉吸收原位钝化修复技术及其作用机理[J].生态科学,2015,34(4):175-179.
SHAN Shi-ping, GUO Zhao-hui, FU Zu-jiao, et al. Research on *in situ* immobilization remediation and its mechanism of reducing cadmium absorption by rice [J]. *Ecological Science*, 2015, 34(4):175-179.
- [15] 张鸿龄,孙丽娜,孙铁珩.粉煤灰钝化污泥人工土壤理化性质研究[J].环境科学,2008,29(7):2068-2072.
ZHANG Hong-ling, SUN Li-na, SUN Tie-heng. Principal physico-chemical properties of artificial soil composed of sewage stabilized by fly ash[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7):2068-2072.
- [16] 李丹,李俊华,何婷,等.不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响[J].农业环境科学学报,2015,34(9):1679-1685.
LI Dan, LI Jun-hua, HE Ting, et al. Effects of different amendments on soil Cd forms and Cd uptake by Chinese cabbage in Cd-contami-

- nated calcareous soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1679-1685.
- [17] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58 (9):5538-5544.
- [18] Park J H, Choppala G K, Bolan N S, et al. Biochar reduces the bio-availability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 2011, 348(1/2):439-451.
- [19] 王学琴, 樊慧明, 朱高鹏, 等. 改性粉煤灰颗粒的表征及性能评价[J]. *造纸科学与技术*, 2017, 36(6):75-78.
- WANG Xue-qin, FAN Hui-ming, ZHU Gao-peng, et al. The characterization and performance evaluation of modified fly ash[J]. *Paper Science & Technology*, 2017, 36(6):75-78.
- [20] 段立杰, 谷 蕾. 生物炭减轻土壤重金属污染研究进展[J]. *低碳世界*, 2017(7):14-15.
- DUAN Li-jie, GU Lei. Research progress of biochar in reducing heavy metal pollution in soil[J]. *Low Carbon World*, 2017(7):14-15.
- [21] Karlsson T, Elgh-Dalgren K, Björn E, et al. Complexation of cadmium to sulfur and oxygen functional groups in an organic soil[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(3):604-614.
- [22] 李剑睿. 农艺措施联合钝化技术对水稻土镉污染修复效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- LI Jian-rui. Immobilization of Cd in a paddy soil under different agronomy[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [23] 郭京霞, 冯莲莲, 张起佳. 不同钙质钝化剂对稻田土壤溶液中Cd浓度的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10):1984-1991.
- GUO Jing-xia, FENG Lian-lian, ZHANG Qi-jia. Effects of limestone, slaked lime and dolomite on cadmium concentration in the solution of paddy rice soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10):1984-1991.
- [24] 张丽娜, 宗良纲, 付世景, 等. 水分管理方式对水稻在Cd污染土壤上生长及其吸收Cd的影响[J]. *安全与环境学报*, 2006, 6(5):49-52.
- ZHANG Li-na, ZONG Liang-gang, FU Shi-jing, et al. Effects of water control on rice growth and its intake of cadmium on Cd contaminated soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(5):49-52.
- [25] Kashem M A, Singh B R. Metal availability in contaminated soils: II. Uptake of Cd, Ni and Zn in rice plants grown under flooded culture with organic matter addition[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2001, 61(3):257-266.
- [26] Jr W H P, Mahapatra I C. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1968, 20:323-359.
- [27] 郑绍建, 胡霭堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响[J]. *环境科学学报*, 1995, 15(2):142-147.
- ZHENG Shao-jian, HU Ai-tang. Effects of flooding on the transformation of cadmium fractions in contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15(2):142-147.
- [28] Krishnani K, Ayyappan S. Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agro wastes[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 188:59-84.
- [29] Lehmann J, Da Silva J P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(2):343-357.
- [30] 雷 鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. *生态环境*, 2007, 16(5):1551-1556.
- LEI Ming, LIAO Bo-han, QIN Pu-feng. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. *Ecology and Environmental*, 2007, 16(5):1551-1556.
- [31] 张 茜, 徐明岗, 张文菊, 等. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J]. *生态环境*, 2008, 17(3):1037-1041.
- ZHANG Qian, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, et al. Effects of phosphate and lime on passivating of Cu and Zn in single and combined contaminated red and paddy soils[J]. *Ecology and Environmental*, 2008, 17 (3):1037-1041.
- [32] 陈 喆, 铁柏清, 雷 鸣, 等. 施硅方式对水稻镉阻隔潜力研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(7):2762-2770.
- CHEN Zhe, TIE Bai-qing, LEI Ming, et al. Phytoexclusion potential studies of Si fertilization modes on rice cadmium[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7):2762-2770.
- [33] 陈桂芬, 雷 静, 黄雁飞, 等. 广西稻田镉污染状况及硅对稻米镉的消减作用[J]. *南方农业学报*, 2015, 46(5):772-776.
- CHEN Gui-fen, LEI Jing, HUANG Yan-fei, et al. Status of heavy metal contamination of paddy soil in Guangxi and effect of silicon fertilizer to reduce Cd content of brown rice[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2015, 46(5):772-776.
- [34] 秦淑琴, 黄庆辉. 硅对水稻吸收镉的影响[J]. *新疆环境保护*, 1997, 19(3):51-53.
- QIN Shu-qin, HUANG Qing-hui. Effect of silicon on cadmium uptake by rice[J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 1997, 19(3):51-53.