

李嘉琳, 梁金明, 陈波华, 等. 叶面肥与不同类型钝化材料组合施用对水稻累积镉效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2338–2345.

LI Jia-lin, LIANG Jin-ming, CHEN Bo-hua, et al. Effect of integrative remediation measures, based on foliar fertilizer and several passivation materials, on Cd accumulation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10): 2338–2345.

叶面肥与不同类型钝化材料组合施用 对水稻累积镉效应研究

李嘉琳¹, 梁金明², 陈波华², 李永涛¹, 王进进^{1*}

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 中山市农业科技推广中心, 广东 中山 528400)

摘要:为应对复杂的重金属污染来源与现状,采用叶面肥与钝化措施组合技术进行重金属污染农田的安全利用田间验证。结果表明,单独施用叶面肥对水稻各部位中Cd的累积效应无显著影响,而“改性钼矿”“叶面肥+改性钼矿”“叶面肥+石灰”“叶面肥+羟基磷灰石”等组合修复技术在不影响水稻产量的前提下,均能显著降低水稻各部位中Cd的累积,其中根系Cd含量下降幅度为23.1%~47.9%,茎叶Cd含量下降幅度为37.5%~64.3%,籽粒Cd含量下降幅度为25.2%~48.8%。除单施叶面肥处理外所有修复处理后水稻籽粒Cd含量均低于国家食品安全标准限量值。改性钼矿的作用主要是通过降低土壤浸提态Cd含量及根系Cd含量,即通过减少Cd从土壤中向水稻体内的迁移过程来实现水稻籽粒降Cd的目的;而含有叶面硅肥的处理能够显著影响Cd在水稻体内的分配,其主要作用机理是减少Cd从水稻地下部位向地上部位的迁移。叶面肥+改性钼矿组合处理相比单施叶面肥处理表现出显著的应用优势,但是相比改性钼矿处理无显著差异,这可能与当地的低污染风险等级以及叶面肥的施用时期有关。研究表明,叶面肥+改性钼矿是一种适合于珠三角地区重金属Cd污染农田安全利用技术。

关键词:镉;叶面肥;钝化;水稻;安全利用技术体系

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2019)10-2338-08 **doi:**10.11654/jaes.2019-0306

Effect of integrative remediation measures, based on foliar fertilizer and several passivation materials, on Cd accumulation in rice

LI Jia-lin¹, LIANG Jin-ming², CHEN Bo-hua², LI Yong-tao¹, WANG Jin-jin^{1*}

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Zhongshan Agricultural Science and Technology Extension Center, Zhongshan 528400, China)

Abstract: In order to deal with the current status of soil pollution, involving complex sources, we conducted a series of field experiments; in particular, we investigated the effect of integrative remediation measures (based on foliar fertilizer and several passivation materials) on Cd accumulation in rice. The results indicated that the tested ‘foliar fertilizer’ had no significant impact on Cd accumulation in different parts of the rice plant. The integrative treatments (i.e., ‘modified molybdenum ore’, ‘foliar fertilizer + modified molybdenum ore’, ‘foliar fertilizer + lime’, and ‘foliar fertilizer + hydroxyapatite’) could instead reduce Cd concentrations in all parts of the rice plant, but had no significant effect on rice yields: root Cd decreased from 47.9% to 23.1%, straw Cd from 37.5% to 64.3%, and the Cd concentration in rice grain decreased from 48.8% to 25.2%. Notably, the Cd content in rice grain was lower than the National Food Safety Standard Limit ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) under all treatments, except in the case of the ‘foliar fertilizer’ treatment. The main effect of the modified molybdenum ore was to reduce soil available Cd concentration and Cd concentration in roots; it reduced the migration of Cd from soil to rice, successfully reducing

收稿日期: 2019-03-21 录用日期: 2019-06-20

作者简介: 李嘉琳(1991—), 女, 广东惠州人, 硕士研究生, 从事重金属污染农田修复技术研究。E-mail: 452442400@qq.com

*通信作者: 王进进 E-mail: wangjinjin@scau.edu.cn

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B05); 中山市中轻度重金属污染农田修复试点示范项目(0692-179CZS750094)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAD05B05); Remediation Project for Moderately Heavy Metal Polluted Farmland in Zhongshan (0692-179CZS750094)

the Cd content in rice grains. The treatments containing foliar fertilizer significantly affected the distribution of Cd in rice, mainly by reducing Cd migration from rice root to shoot. The combined application of foliar fertilizer and modified molybdenum ore provided significant application advantages compared with that of simple foliar fertilizer; however, no significant difference was found between 'foliar fertilizer + modified molybdenum ore' and single application of 'modified molybdenum ore'. Perhaps, these results were due to the low pollution risk level and the period of application of the foliar fertilizer. A comprehensive consideration of the remediation effect, its additive amount, and potential long-term effects, a systematic measure of 'foliar fertilizer + silicon passivation' is an effective passivation method for safe utilization of Cd contaminated paddy soil in Pearl River Delta. The great significance of this study lies in providing solid data for the establishment of a technology system that would allow the safe utilization of heavy metal-contaminated soils in China.

Keywords: cadmium; foliage fertilizer; passivation; rice; integrative technology

矿山开采、工业废弃物排放以及农业投入品的不合理使用等一系列人类活动导致农田土壤重金属镉(Cd)逐渐累积^[1-2],而Cd被公认为是一种高毒性致癌物质,会对人类健康产生很大威胁^[3-4]。特别在南方水稻产区,水稻作为一种易吸收Cd的主要粮食作物,更增加了Cd的环境风险^[5-6]。针对Cd污染土壤,特别是中轻度污染土壤(占Cd超标土壤点位的94%,《全国土壤污染状况调查公报》,2014)的修复,降低土壤Cd活性或有效性以达到安全生产的目的是目前的研究热点^[7-12]。目前,污染土壤修复的安全利用技术包括钝化、低累积作物、水分管理、叶面肥等。

钝化措施是一种通过添加固定化材料,以吸附、沉淀、离子交换、腐殖化、氧化-还原等一系列反应来降低土壤重金属移动性的技术,常用的无机钝化材料包括硅酸盐类(膨润土、蒙脱石、海泡石、沸石等)、磷酸盐类(羟基磷灰石、磷矿粉、骨炭等)以及碳酸盐类(石灰、粉煤灰、白云石等)等^[4,13-14]。如Liang等^[15]在田间试验条件下用海泡石修复Cd污染土壤,在0.75、1.50、2.25 kg·m⁻²的添加量下两个品种的稻米(FY-9和ZLY-950)对Cd的吸收量下降52.3%~73.6%和40.2%~47.9%。硅酸盐黏土矿物一般具有巨大的比表面积且通常带有负电荷,可通过静电引力吸引重金属阳离子,并在胶体表面完成化学吸附,形成络合物或者螯合物,达到钝化的效果。另外由于其巨大的比表面积,还可以促进对重金属的物理吸附^[7,16]。Thawornchaisit等^[17]研究了过磷酸钙、磷酸氢二铵和磷矿粉对土壤中Cd的钝化效果,经过60 d的钝化后,可浸出态Cd的浓度从对照的306 mg·kg⁻¹分别下降到140、34 mg·kg⁻¹和12 mg·kg⁻¹。磷酸盐类矿物对重金属Pb的吸附较强烈且吸附机理比较明确^[18],而对Cd的吸附机理尚不明确。最近有报道指出,羟基磷灰石去除Cd的机理主要包括表面吸附和形成共沉淀^[19]。Lee等^[20]在盆栽试验条件下采用碳酸钙钝化土壤中的

Cd,在15 g·盆⁻¹(砂土)和30 g·盆⁻¹(黏土)的添加量下,4种土壤溶液中的Cd含量下降了60%~98.6%。对于碳酸盐类矿物,调控土壤pH值以及与重金属离子形成沉淀可能是其最主要的吸附机制^[21]。

除钝化措施以外,叶面肥也是一种常用的污染土壤修复农艺措施。水稻作为一种喜硅作物,有研究指出,叶面喷施微量元素能够显著影响其对重(类)金属的吸收^[22-26]。其中叶面喷施硅肥能够显著促进作物生长、增强作物抗逆性^[27],以及能够显著抑制Cd向稻米中的迁移^[23]。此外,叶面喷施含硒(Se)肥料能够降低作物对重(类)金属的吸收,减轻重(类)金属的毒性效应^[28-32],促进作物生长及增产^[33-34]。

近年来,许多研究集中在重金属单项控制技术研发及修复机理研究上,但面对复杂的土壤污染来源及现状,需要将各种单项修复技术进行合理的集成,形成污染耕地过程控制技术体系^[7]。因此,本研究在田间试验条件下,通过不同种类的钝化处理(硅酸盐类、磷酸盐类及碳酸盐类)和叶面喷施微肥进行技术集成,验证不同组合的修复效果,筛选出一种适用于南方中轻度污染土壤的安全利用技术模式,为污染农田主要粮食的安全和区域农业的可持续发展提供保障。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验地位于广东省中山市大涌镇某地水稻田(22°26'19" N, 113°15'34" E),供试土壤属于红壤性水稻土。该试验地位于珠江三角洲冲积平原地区,长期受西江水灌溉影响。在之前的农业生产中,当地经常以生鸡粪作为有机肥施入到土壤中,而未经腐熟的生鸡粪可能含有大量的重金属等有害物质。此外,该试验地毗邻当地的一条交通主干道——古神公路,由大气沉降导致的重金属累积也可能是当地土壤重金属超标的原因之一。该试验点土壤总Cd含量为

0.376±0.053 mg·kg⁻¹,前期调查采集的水稻籽粒中的总Cd含量为0.215±0.003 mg·kg⁻¹,根据《全国土壤污染状况评价技术规定》(环发[2008]39号)中关于土壤污染风险的规定,该试验点属于轻度污染风险等级。供试土壤的基础理化性质指标见表1。

供试水稻(*Oryza sativa* L.)品种为当地常用品种——珍香丝苗。供试改性钼矿为课题组前期研制的产品,该钝化剂以天然低品位钼矿和白云石为原料,经“高温熔融+冷萃活化+分散改性”后制得^[16],钝

化剂为白色粉末,pH为12.0,其组成为24% CaO、13% MgO、15% SiO₂,Cd含量未检测出。供试石灰和羟基磷灰石为市场购买,pH分别约为12.0和9.0。供试叶面肥为市场采购,有效硅含量≥100 g·L⁻¹,pH 7.0~9.0,兑水稀释后进行喷施。

1.2 田间试验设计

本试验于2018年3—7月在中山市大涌镇某地水稻田进行。试验区布置及各处理添加量见图1和表2。试验共设置5种不同的修复处理,每种处理设置3个重复,每个重复的小区面积为30 m²,采用随机区组设计:CK,常规施肥处理,采用当地推荐施肥用量,即50%的N:P₂O₅:K₂O=24:7:19复合肥(300 kg·hm⁻²),分基肥(45%)、回青肥(30%)和分蘖肥(25%)3次施用;Ⅰ,常规施肥+喷施7.5 L·hm⁻²叶面肥;Ⅱ,常规施肥+增施3000 kg·hm⁻²改性钼矿;Ⅲ,常规施肥+增施3000 kg·hm⁻²改性钼矿+喷施7.5 L·hm⁻²叶面肥;Ⅳ,常规施肥+增施1500 kg·hm⁻²石灰+喷施7.5 L·hm⁻²叶面肥;Ⅴ,常规施肥+增施4500 kg·hm⁻²羟基磷灰石+喷施7.5 L·hm⁻²叶面肥。各种类型的钝化剂产品在水稻插秧前一次性施入,后续不再施用;叶面肥每0.5 L用水稀释至约100 L后喷施,在水稻分蘖期到拔节期(秧

表1 供试土壤基础理化性质

Table 1 Physic-chemical parameters of the experimental soil

理化指标 Physic-chemical parameters	数值 Values
pH值	6.37±0.04
碱解氮 Alkeline N/mg·kg ⁻¹	171±18
全氮 Total N/g·kg ⁻¹	1.52±0.13
有效磷 Available P/mg·kg ⁻¹	11.5±1.0
全磷 Total P/g·kg ⁻¹	0.54±0.21
速效钾 Rapid available K/mg·kg ⁻¹	18.7±1.5
全钾 Total K/g·kg ⁻¹	25.3±0.9
CEC/cmol(+)·kg ⁻¹	6.83±0.30
有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	55.2±3.1
土壤Cd含量 Total Cd concentration/mg·kg ⁻¹	0.376±0.053

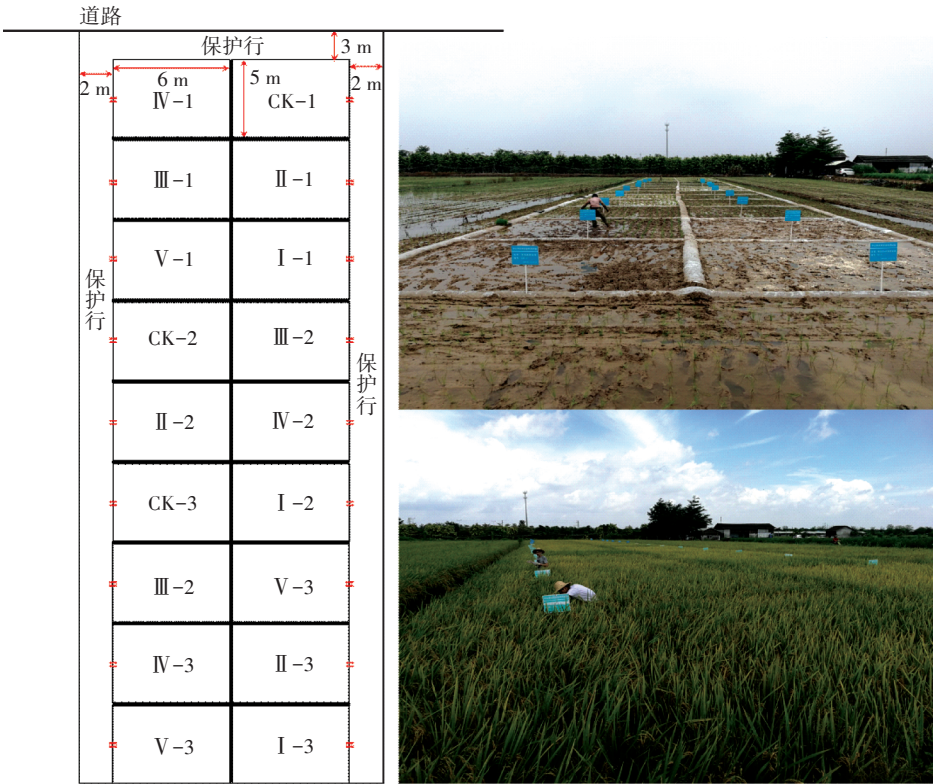


图1 试验地处理示意图及田间种植情况

Figure 1 Schematic diagram of experimental treatments and field planting

表2 田间试验各处理添加量

Table 2 The designed experimental addition amount

处理 Treatments	面积 Area/m ²	叶面肥 Foliar fertilizer/L	钝化材料 Passivation materials/ kg
对照 CK	30	—	—
叶面肥 I	30	0.025	—
改性钼矿 II	30	—	9
叶面肥+改性钼矿 III	30	0.025	9
叶面肥+石灰 IV	30	0.025	4.5
叶面肥+羟基磷灰石 V	30	0.025	13.5

龄大约 60~70 d 左右),选择晴天或多云天气的午后 4:00 左右进行喷施,如喷后 24 h 下雨,需再补喷一次。

1.3 样品采集与测试

试验前基础土样于 2018 年 2 月底在田间采集,试验后田间试验样品采集工作于 2018 年 7 月下旬进行。每个试验小区采集 3~5 株长势均匀的水稻植株及对应的土壤样品,水稻植株样品洗净后分成根系、茎叶和稻谷 3 部分,将稻谷洗净、吸干水分,风干后脱壳取出籽粒,水稻植株各部位风干研磨后待测。土壤样品自然风干后,研磨分别过 2 mm 和 0.149 mm 筛,用于土壤 pH 值和重金属 Cd 的测定。

水稻籽粒产量采用试验小区全收全测的方式测定,按比例换算成每公顷产量。土壤 pH 值采用玻璃电极法 (PHS-3C, China) 测定 (水土比为 2.5:1)^[35]。土壤重金属 Cd 总量采用三酸 (HNO₃+HF+HClO₄, 体积比为 5:5:3) 消解^[36],并用国家一级标样 (土壤样 GSS-16) 进行质量控制。水稻籽粒中的 Cd 含量采用 HNO₃+HClO₄(4:1) 进行消解^[36]。所有样品测试全程同步做试剂空白,土壤及籽粒 Cd 待测液采用石墨炉原子吸收分光光度计 (ZEE nit 650P, 德国) 进行测定。

1.4 数据分析

Cd 在水稻体内的分布特征以生物富集系数 (BCF) 和转运系数 (TF) 来表征:

$$BCF = \frac{C_{\text{grain}}}{C_{\text{soil}}} \quad (1)$$

$$TF_{\text{shoot/root}} = \frac{C_{\text{shoot}}}{C_{\text{root}}} \quad (2)$$

$$TF_{\text{grain/shoot}} = \frac{C_{\text{grain}}}{C_{\text{shoot}}} \quad (3)$$

式中: C_{grain} 为水稻籽粒中 Cd 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_{soil} 为土壤中 Cd 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_{shoot} 为水稻茎叶中 Cd 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_{root} 为水稻根系中 Cd 的质量

分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

所有试验数据为 3 次重复的平均值±标准误差,试验数据采用 Excel 2013 及 SPSS Statistics 23 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 技术集成措施对水稻产量的影响

本研究中各处理水稻籽粒产量见表 3。单独喷施叶面肥处理 (I) 的水稻籽粒产量相比于常规施肥处理 (CK) 下降了 0.8%, 单独施用改性钼矿处理 (II) 相比于 CK 下降了 2.7%, 叶面肥和改性钼矿组合处理 (III) 相比于 CK 下降了 4.5%, 叶面肥和石灰组合处理 (IV) 相比于 CK 下降了 2.4%, 叶面肥和羟基磷灰石组合处理 (V) 相比于 CK 下降了 5.7%。所有修复处理的水稻籽粒产量均低于 CK, 但差异均未达到显著水平 ($P>0.05$)。说明本研究中采用的各种修复处理对试验地水稻籽粒产量没有显著影响。

2.2 技术集成措施对土壤 pH 值的影响

不同修复措施对土壤 pH 值的影响如图 2 所示。CK 组土壤 pH 值为 6.48 ± 0.03 , 呈中性, 经过修复处理后, 土壤 pH 值变化范围在 6.48~6.98 之间, 其中单独施用叶面肥以及叶面肥+改性钼矿组合处理下土壤 pH 值与 CK 处理无显著差异, 而单独施用改性钼矿、叶面肥与石灰或羟基磷灰石组合施用, 土壤 pH 值较 CK 处理均显著增加 ($P<0.05$)。

2.3 技术集成措施对水稻各部位 Cd 累积的影响

不同修复措施土壤浸提态 Cd 含量以及水稻根系、茎叶和籽粒中的 Cd 含量如图 3 所示, 图中实线为 Cd 的国家食品安全标准限量值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2017)。从浸提态 Cd 含量变化来看, 除叶面肥+羟基

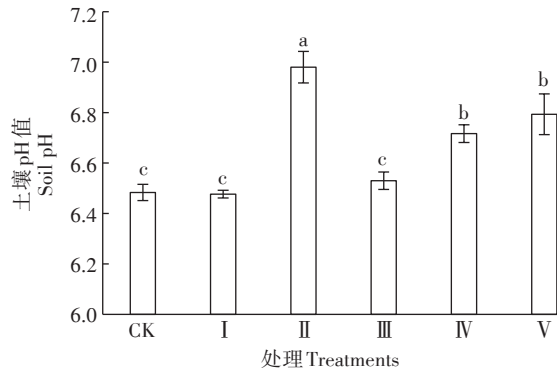
表3 各集成措施处理下水稻籽粒产量

Table 3 Rice yields under different treatments

编号 Number	处理 Treatments	产量 Rice yields/ $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$	增产率 Percentage of increase/%
CK	对照	7800±735a	—
I	叶面肥	7740±450a	-0.8
II	改性钼矿	7590±448a	-2.7
III	叶面肥+改性钼矿	7455±930a	-4.5
IV	叶面肥+石灰	7620±390a	-2.4
V	叶面肥+羟基磷灰石	7365±495a	-5.7

注:不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。下同。

Note: The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below.



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同
The different lowercase letters indicate significant differences among treatments($P<0.05$). The same below

图2 各集成措施处理下土壤pH值

Figure 2 Soil pH values under different treatments

磷灰石组合处理外,其他修复处理土壤浸提态Cd含量均有所降低,降幅为15.6%~22.8%,但均未达到显著差异水平。

在所有处理下,水稻各部位Cd含量的顺序均为根系>茎叶>籽粒,且均达到显著差异水平($P<0.05$)。从各处理对比来看,CK处理和单独施用叶面肥处理的水稻籽粒Cd含量分别为 $0.251\pm0.048\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.240\pm0.025\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超标幅度分别为25.5%和19.9%,单独施用改性钼矿处理及各种组合技术处理后水稻籽粒中Cd含量相对于CK处理均显著下降($P<0.05$),且处理后籽粒Cd含量均低于Cd的国家食品安全标准限量值。其中,改性钼矿处理降低37.8%,叶面肥+改性钼矿组合处理降低46.4%,叶面肥+石灰组合处理降低48.8%,叶面肥+羟基磷灰石组合处理降低25.2%。根系和茎叶中Cd含量范围分别

为 $0.699\sim1.342\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.303\sim0.848\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,从根系和茎叶中Cd含量的变化来看,各处理的变化规律一致,处理后水稻根系和茎叶中的Cd含量均显著低于CK处理,下降幅度分别为12.9%~47.9%和37.5%~64.3%,各修复处理间改性钼矿、叶面肥+改性钼矿和叶面肥+羟基磷灰石组合技术处理后根系Cd含量显著低于单独施用叶面肥处理,而茎叶中Cd含量在各修复处理间无显著差异($P>0.05$)。

2.4 技术集成措施对水稻籽粒BCF和TF的影响

不同修复措施对水稻籽粒BCF的影响如图4所示,各处理对水稻籽粒的BCF影响不一。相较于CK处理,单独施用叶面肥以及叶面肥+羟基磷灰石处理对水稻籽粒的BCF无显著影响($P>0.05$),而改性钼矿、叶面肥+改性钼矿和叶面肥+石灰处理显著降低了籽粒的BCF($P<0.05$),下降幅度分别为25.9%、31.3%和47.3%。

从Cd在根系到茎叶中的转运系数($TF_{\text{shoot/root}}$)的变化来看,除单独施用改性钼矿处理下 $TF_{\text{shoot/root}}$ 与CK无显著差异外($P>0.05$),其他修复处理均显著降低了 $TF_{\text{shoot/root}}$ ($P<0.05$);从Cd在茎叶到籽粒中的转运系数($TF_{\text{grain/shoot}}$)的变化来看,与CK组相比,除单独施用叶面肥处理显著增加了 $TF_{\text{grain/shoot}}$ 外($P<0.05$),其他修复处理下 $TF_{\text{grain/shoot}}$ 与CK无显著差异($P>0.05$)。综合考虑以上研究结果、土壤浸提态Cd含量及Cd在水稻各部位中的含量发现,本研究中采用的改性钼矿的作用主要是通过降低土壤浸提态Cd含量及根系Cd含量,即通过减少Cd从土壤中向水稻体内的迁移过程来实现水稻籽粒降Cd的目的;叶面硅肥处理能够显著影响Cd在水稻体内的分配,可能会通过降低Cd从根系向茎叶的转运以及增加向籽粒中的转运来减少Cd在

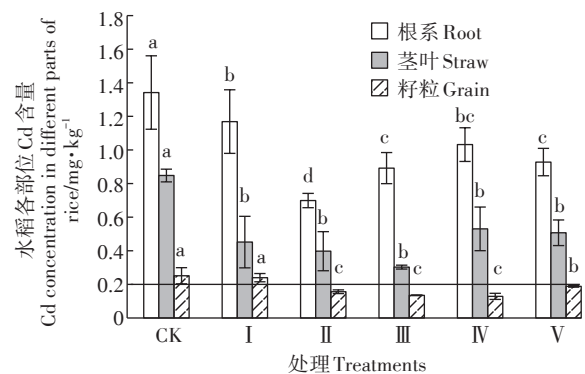
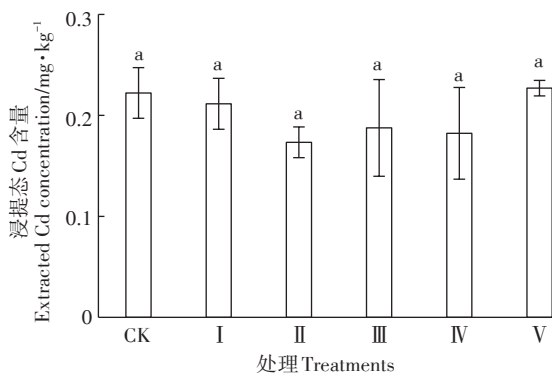


图3 各集成措施处理下土壤浸提态Cd含量及水稻各部位Cd含量

Figure 3 Extracted soil Cd concentration and Cd in roots, straws and grains under different treatments

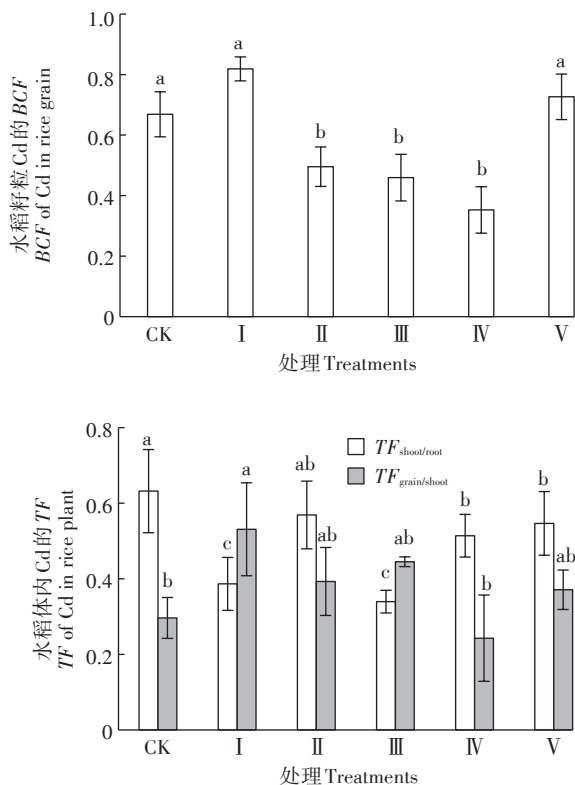


图4 各集成措施处理下水稻籽粒的生物富集因子(BCF)和转运系数(TF)

Figure 4 Bioconcentration factors (BCF) and transfer factor (TF) of rice grain under different treatments

水稻茎叶中的滞留。

3 讨论

本研究中采用的叶面肥为含硅叶面肥,水稻作为一种喜硅作物,有效硅的施用会促进污染胁迫下水稻的生长^[23,37],特别在水稻生育后期(抽穗期-成熟期),叶面肥具有显著的促生效果^[38]。然而在本研究中叶面肥在分蘖期-拔节期之间施用,对水稻无显著促生作用,这说明施用期的选择可能会影响叶面硅肥的促生效果,因此在实地应用时,应结合待修复地的土壤性质和水稻品种开展叶面肥喷施量及喷施时间的试验,以确定最佳施用方式。对于叶面肥施用抑制作物吸收Cd的机制,前人的研究指出,可能是Si进入水稻体内后,随着养分循环系统运移至根部,与根系中的Cd发生了共沉淀反应而减少了Cd向籽粒中的迁移^[39]。也有研究指出可能是因为Si会影响Cd进入水稻体内后的再分布,通过降低Cd的向上转运来达到抑制Cd毒性的目的^[25]。在本研究中叶面肥处理表现出与前人研究相似的作用,能够显著降低试验地水稻

根系中的Cd向地上部位迁移的能力,但对Cd从茎叶到籽粒中的转运无显著影响。

本研究中采用的3种钝化材料均为碱性无机材料,可通过提高土壤pH值来达到修复土壤的目的^[40]。特别是羟基磷灰石和石灰中含有大量的CaO,施用到土壤中会显著降低土壤的交换性酸和铝含量,本研究中添加羟基磷灰石和石灰的处理相较于其他处理,土壤pH值显著增加($P<0.05$)。然而供试土壤为中性($pH\ 6.37\pm0.04$)时,pH值的增加引起的可溶性Cd的降低作用可能不显著,所以在本研究中含有羟基磷灰石的处理下,Cd在籽粒中的BCF相较于CK处理并无显著差异,该处理对Cd在水稻各个部位的累积虽相比CK具有显著的降低作用,但对于Cd在籽粒中的累积效应仍显著高于叶面肥与改性钼矿硅质钝化剂或与石灰的配合施用。石灰在相对较小的添加量(小于 $1.5\ kg\cdot m^{-2}$)时也表现出与其他处理接近的修复效果,说明在珠三角地区,石灰也是一种适宜的Cd污染土壤修复材料,也得到了诸多的研究和应用。但是关于石灰长期施用带来的不利影响也受到了众多学者的关注,因此在具体应用过程中应考虑待修复土壤的类型、施用量和施用方式等问题。本研究中采用的改性钼矿硅质钝化剂为课题组前期研制的钝化材料^[16],其具有良好的化学机械稳定性和环境兼容性。该钝化材料主要成分为硅酸钙镁,具有巨大的比表面积且提供了大量的可交换性 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,可以与土壤中的 Cd^{2+} 发生交换吸附从而使得 Cd^{2+} 被固定在材料表面;另外,材料释放出的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会与 Cd^{2+} 竞争作物根系的吸收通道^[41],从而减少作物对Cd的吸收。此外,材料中丰富的Si也会抑制作物根系对Cd的吸收^[42]。在本研究中,改性钼矿处理在不降低作物产量的情况下(表3),显著降低了水稻根系、茎叶和籽粒对Cd的吸收,对籽粒Cd的BCF也具有显著的降低作用,表现出良好的应用前景。

本研究中未经修复的CK组水稻籽粒Cd含量为 $0.251\pm0.048\ mg\cdot kg^{-1}$,在单独施用叶面肥时修复效果不显著,对Cd在籽粒中的累积相较于CK来说均没有显著影响,但是单独施用改性钼矿处理能够显著降低籽粒中Cd的累积,说明针对本研究中轻度污染的耕地,在选择适宜修复技术的情况下,单一技术能够实现Cd超标农田安全利用的目的。叶面肥与3种不同类型的钝化材料组合施用时对Cd在水稻根系、茎叶和籽粒中的累积效应均表现出显著的降低作用,且处理后水稻籽粒Cd含量均低于国家食品安全标准限量

值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2017)。面对我国目前的污染现状,可根据实地需要,将各种单项修复技术进行合理的集成,形成污染耕地过程控制技术体系^[7]并开展验证讨论,才是实现重金属污染可持续安全利用、应对人口迅速增长、耕地面积减少、环境日趋恶化局面的必然选择。

4 结论

通过在田间试验条件下使用叶面肥和不同类型的钝化剂(硅酸盐类、碳酸盐类、磷酸盐类)进行Cd污染农田安全利用的试验表明:与对照相比,单独施用叶面肥对籽粒吸收Cd无显著降低作用;而单独施用改性钼矿以及叶面肥+改性钼矿、叶面肥+石灰、叶面肥+羟基磷灰石等组合处理均能显著降低稻米中的Cd含量,降幅达到25.2%~48.8%。改性钼矿和石灰处理均可通过减少Cd从土壤中向水稻体内的迁移过程来实现水稻籽粒降Cd的目的,叶面硅肥通过降低Cd从根系向茎叶的转运以及增加向籽粒中的转运来减少Cd在水稻茎叶中的滞留。在本研究中,叶面肥+改性钼矿和叶面肥+石灰组合处理相比单施叶面肥处理表现出显著的应用优势,但是相比单施改性钼矿处理无显著差异。

参考文献:

- [1] Cheng S. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003, 10(3): 192–198.
- [2] Niazi N K, Singh B, Minasny B. Mid-infrared spectroscopy and partial least-squares regression to estimate soil arsenic at a highly variable arsenic-contaminated site[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(6): 1965–1974.
- [3] Huang G, Su X, Rizwan M S, et al. Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 16845–16856.
- [4] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215–225.
- [5] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 84–91.
- [6] Pan Y, Bonten L T C, Koopmans G F, et al. Solubility of trace metals in two contaminated paddy soils exposed to alternating flooding and drainage[J]. *Geoderma*, 2016, 261: 59–69.
- [7] 王进进, 杨行健, 胡 峥, 等. 基于风险等级的重金属污染耕地土壤修复技术集成体系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 249–256.
- [8] Wang Jin-jin, Yang Xing-jian, Hu Zheng, et al. Research on the risk level-based technology integration for the remediation of heavy metals polluted farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 249–256.
- [9] Guo G, Zhou Q, 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.
- [10] Li S, Islam E, Peng D, et al. Accumulation and localization of cadmium in moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) grown hydroponically[J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2015, 37(3): 56.
- [11] Hu P, Huang J, Ouyang Y, et al. Water management affects arsenic and cadmium accumulation in different rice cultivars[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 35(6): 767–778.
- [12] Friesl W, Lombi E, Horak O, et al. Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166(2): 191–196.
- [13] Zahedi H, Noormohannadi G, Shirani Rad A H, et al. Effect of zeolite and foliar application of selenium on growth, yield and yield component of three canola cultivar under conditions of late season drought stress[J]. *Notulae Scientia Biologicae*, 2009, 1(1): 73–80.
- [14] Xu Y, Liang X, Xu Y, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193–204.
- [15] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141–166.
- [16] Liang X, Han J, Xu Y, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236: 9–18.
- [17] 胡 峥. 钼尾砂改性及其对酸性土壤镉的钝化机制研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2017.
- [18] HU Zheng. Modification of molybdenum tailing and its immobilizing mechanism on cadmium in acid soil[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.
- [19] Thawornchaisit U, Polprasert C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1): 1109–1113.
- [20] Chen X B, Wright J V, Conca J L, et al. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 624–631.
- [21] Wang M L, Wu S J, Guo J A, et al. Immobilization of cadmium by hydroxyapatite converted from microbial precipitated calcite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 684–693.
- [22] Lee T M, Lai H Y, Chen Z S. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10): 1459–1471.
- [23] Hamid Y, Tang L, Sohail M I, et al. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660: 80–96.
- [24] Liao G, Wu Q, Feng R, et al. Efficiency evaluation for remediating paddy soil contaminated with cadmium and arsenic using water man-

- agement, variety screening and foliage dressing technologies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 170:116–122.
- [23] Liu C, Li F, Luo C, et al. Foliar application of two silica sols reduced cadmium accumulation in rice grains[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2):1466–1472.
- [24] Nwugo C C, Huerta A J. Silicon-induced cadmium resistance in rice (*Oryza sativa*)[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(6):841–848.
- [25] 王世华, 罗群胜, 刘传平, 等. 叶面施硅对水稻籽实重金属积累的抑制效应[J]. *生态环境*, 2007, 16(3):875–878.
- WANG Shi-hua, LUO Qun-sheng, LIU Chuan-ping, et al. Effects of leaf application of nanometer silicon to the accumulation of heavy metals in rice grains[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(3):875–878.
- [26] 黄崇玲, 雷 静, 顾明华, 等. 土施和喷施硅肥对镉污染农田水稻不同部位镉含量及富集的影响[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(4):1532–1535.
- HUANG Chong-ling, LEI Jing, GU Ming-hua, et al. Effects of soil and foliar applications of silicon fertilizer on Cd content and its bio-concentration factors in different parts of rice growing in cadmium contaminated soil[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2013, 26(4):1532–1535.
- [27] Bogdan K, Schenk M K. Arsenic in rice (*Oryza sativa* L.) related to dynamics of arsenic and silicic acid in paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21):7885–7890.
- [28] Feng R, Wei C, Tu S. The roles of selenium in protecting plants against abiotic stresses[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2013, 87:58–68.
- [29] Feng R, Wei C, Tu S, et al. A dual role of Se on Cd toxicity: Evidences from the uptake of Cd and some essential elements and the growth responses in paddy rice[J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, 151(1):113–121.
- [30] Feng R, Wei C, Tu S, et al. Interactive effects of selenium and antimony on the uptake of selenium, antimony and essential elements in paddy-rice[J]. *Plant and Soil*, 2013, 365(1):375–386.
- [31] He P P, Lv X Z, Wang G Y. Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables[J]. *Environment International*, 2004, 30(2):167–172.
- [32] Shah K, Kumar R G, Verma S, et al. Effect of cadmium on lipid peroxidation, superoxide anion generation and activities of antioxidant enzymes in growing rice seedlings[J]. *Plant Science*, 2001, 161(6):1135–1144.
- [33] Terry N, Zayed A M, De Souza M P, et al. Selenium in higher plants[J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 2000, 51(1):401–432.
- [34] 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.
- [35] Xu S, Zhao Y, Wang M, et al. Comparison of multivariate methods for estimating selected soil properties from intact soil cores of paddy fields by Vis-NIR spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2018, 310(Suppl C):29–43.
- [36] 李冬琴. 水分调控下 Fe 和 DOM 对重金属高背景土壤 Cd 活性形态的影响机制[D]. 广州:华南农业大学, 2018.
- LI Dong-qin. Effect mechanisms of Fe and DOM on Cd lability in high heavy metal background soil under water regulations[D]. Guangzhou:South China Agricultural University, 2018.
- [37] Liang Y, Sun W, Zhu Y G, et al. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2):422–428.
- [38] 郭 彬, 娄运生, 梁永超, 等. 氮硅肥配施对水稻生长、产量及土壤肥力的影响[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(6):33–36.
- GUO Bin, LOU Yun-sheng, LIANG Yong-chao, et al. Effects of nitrogen and silicon applications on the growth and yield of rice and soil fertility[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(6):33–36.
- [39] Mora M de la L, Pinilla L, Rosas A, et al. Selenium uptake and its influence on the antioxidative system of white clover as affected by lime and phosphorus fertilization[J]. *Plant and Soil*, 2008, 303(1):139–149.
- [40] Madejon E, Madejon P, Burgos P, et al. Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soils under assisted natural remediation: A 4-year field study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3):931–938.
- [41] Wu Y J, Zhou H, Zou Z J, et al. A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130:163–170.
- [42] Liu J, Zhang H, Zhang Y, et al. Silicon attenuates cadmium toxicity in *Solanum nigrum* L. by reducing cadmium uptake and oxidative stress[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2013, 68:1–7.