

海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性

裴楠, 梁学峰, 秦旭, 赵立杰, 黄青青, 徐应明, 孙约兵

引用本文:

裴楠, 梁学峰, 秦旭, 等. 海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 277–284.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0738>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

蚕沙与海泡石联合施用对水稻根际土壤Cd生物有效性及籽粒Cd富集的影响

刘顺翔, 胡钧铭, 吴昊, 林大松, 张俊辉, 李婷婷, 韦翔华, 蒋鑫, 刘斌

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1686–1695 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1403>

水肥耦合对海泡石钝化修复镉污染土壤效率的影响

刘艺芸, 徐应明, 黄青青, 秦旭, 赵立杰

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2086–2094 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0026>

不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究

袁兴超, 李博, 朱仁凤, 药栋, 湛方栋, 陈建军, 祖艳群, 何永美, 李元

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 807–817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0672>

不同粒径贝壳粉对水稻吸收镉与硒的影响

潘丽萍, 谭骏, 刘斌, 邢颖, 黄雁飞, 陈锦平, 刘永贤

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2134–2140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0244>

土壤重金属钝化效果评估——基于大田试验的研究

何赢, 杜平, 石静, 秦晓鹏, 徐刚, 吴明红

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1734–1740 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1423>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

裴楠, 梁学峰, 秦旭, 等. 海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 0277–0284.

PEI N, LIANG X F, QIN X, et al. Remediation and persistent stability effects of sepiolite on cadmium-contaminated paddy soil[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 0277–0284.



开放科学 OSID

海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性

裴楠^{1,2}, 梁学峰¹, 秦旭¹, 赵立杰¹, 黄青青^{1*}, 徐应明¹, 孙约兵¹

(1. 农业农村部产地环境污染防控重点实验室, 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

摘要:为探究海泡石对镉污染稻田土壤的钝化修复效果及其稳定性影响,通过开展连续两年4季的大田试验,分析成熟期稻米镉含量和土壤有效态镉含量,研究海泡石在异地对镉污染水稻土壤修复的适应性以及其修复效果的持久性效应,并通过分析稻米品质以及土壤酶活性,考察海泡石钝化修复对稻米品质和土壤环境的影响。结果表明:一次性施用不同剂量海泡石后,海泡石对镉污染稻田具有持续的钝化效果,能够显著降低糙米镉含量,但是其钝化作用随着时间延长有减弱趋势。海泡石钝化处理使第一年早稻和晚稻糙米镉含量分别比对照降低了21.0%~79.0%和63.8%~88.0%,其中当海泡石的添加量达到1.00 kg·m⁻²时,可以使第一年早稻糙米镉含量降到我国食品中污染物限量标准(GB 2762—2017)中规定的限值(0.20 mg·kg⁻¹)以下,但只有海泡石的添加量达到最大2.00 kg·m⁻²时,才能使第一年晚稻糙米镉含量降到该标准限值以下;第二年,海泡石钝化处理使早稻和晚稻糙米镉含量分别比对照降低了4.0%~73.5%和21.4%~81.0%,但是只有海泡石施用剂量达到最大2.00 kg·m⁻²时,才能使第二年早稻糙米镉含量降到标准限值0.20 mg·kg⁻¹以下,达到安全生产的目的,而其余处理的早稻和晚稻糙米镉含量均高于限量标准。研究表明,海泡石对镉污染稻田土壤镉具有较好的钝化修复效果,可以保障水稻的安全生产,但是在田间修复过程中,需要跟踪监测海泡石的钝化效果,必要时需要复施以确保其修复效果的持久稳定性。

关键词:水稻;镉;海泡石;钝化修复;持久性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)02-0277-08 doi:10.11654/jaes.2021-0738

Remediation and persistent stability effects of sepiolite on cadmium-contaminated paddy soil

PEI Nan^{1,2}, LIANG Xuefeng¹, QIN Xu¹, ZHAO Lijie¹, HUANG Qingqing^{1*}, XU Yingming¹, SUN Yuebing¹

(1. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. School of Resource and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In the present study, a 2-year field experiment was conducted to investigate the immobilization efficiency and remediation stability effects of sepiolite on Cd-contaminated paddy soil. Concentration of Cd in rice grain and available Cd in soil were determined along rice grain quality, soil Cd fractions, and soil enzyme activity. The results showed that sepiolite effectively and persistently immobilized Cd in paddy soils. However, the immobilization efficiency weakened over time. In the first year, sepiolite application significantly reduced the content of Cd in brown grain of early and late rice by approximately 21.0%~79.0% and 63.8%~88.0%, respectively, when compared with the control treatment. In addition, the content of Cd in brown grain of early rice was below the

收稿日期:2021-06-28 录用日期:2021-09-02

作者简介:裴楠(1996—),女,山西忻州人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:peinan_018@163.com

*通信作者:黄青青 E-mail:hqcauedu@126.com

基金项目:中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-CXGC-xym-2018);国家现代农业产业技术体系项目(CARS-03);国家自然科学基金项目(41601343)

Project supported: Program of Knowledge Innovation of the Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS-CXGC-xym-2018); China Agricultural Research System(CARS-03); The National Natural Science Foundation of China(41601343)

recommended tolerable level ($0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) at sepiolite application rates up to $1.00 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$. The content of Cd in brown grain of late rice was below the recommended tolerable level only when sepiolite application rate was the highest (i.e., $2.00 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$). In the second year, sepiolite application significantly reduced the Cd content in brown grain of early and late rice by approximately 4.0%~73.5% and 21.4%~81.0%, respectively. Moreover, the Cd content in brown grain of early rice was below $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ only with the highest sepiolite application rate. Therefore, the results of the 2-year field experiment show the continuous effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd-contaminated paddy soil; this could guarantee the safety of produced rice. Nonetheless, the remediation efficiency of sepiolite on Cd-contaminated paddy soil needs to be tracked and monitored during the field remediation process; sepiolite should be reapplied, if necessary, to ensure the persistence of the remediation effect.

Keywords: rice; cadmium; sepiolite; immobilization remediation; persistence

随着我国社会经济迅猛发展,我国耕地土壤重金属污染形势越发严峻。2014年原国家环境保护部和原国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国耕地土壤污染点位超标率为19.4%,且以重金属镉污染最为严重,镉的点位超标率高达7.0%。镉是农作物生长发育非必需的金属元素,由于其在土壤中具有较高的迁移性和生物可给性,因极易被农作物根系吸收并在体内积累,影响农作物的生长和发育,并通过食物链在人体内富集,对人体健康构成严重威胁^[1-3]。水稻是我国第一大粮食作物,全国65%以上的人口以稻米为主食。研究已经证实水稻是对镉吸收最强的大宗谷类作物,是人体镉暴露的主要途径^[4]。SONG等^[5]调查发现我国居民饮食中大约56%的镉通过大米摄入,其中南方地区居民大米镉摄入量占总饮食镉摄入量的65%,北方地区居民大米镉摄入量占总饮食镉摄入量的38%。因此,推进镉污染土壤的修复进程,尤其是针对我国南方地区镉污染酸性水稻田的修复,降低稻米中的镉含量,从根本上保障农产品的质量安全,是农业生产上急需解决的问题。

近年来,我国针对南方地区水稻田土壤镉污染问题开展了大量研究工作,研究者也提出了一系列修复技术,如钝化修复^[6-7]、植物修复^[8-9]、微生物修复^[10-11]、土壤淋洗^[12-13]、农艺调控^[14-15]以及替代种植与安全利用等^[6,16]。其中,基于钝化材料的原位钝化修复技术因其成本低、操作简单、修复效率高,以及不影响农业生产,可以实现边修复边生产等特点,而被广泛应用于治理中、轻度镉污染农田土壤^[17]。原位化学钝化修复是通过向土壤中添加钝化材料,降低重金属在土壤环境中的移动性和生物有效性,从而降低农作物体内重金属含量。原位钝化修复技术的关键在于钝化材料的选择。海泡石是一种天然黏土矿物,具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构以及较强的离子交换能力

量,对镉污染农田土壤具有较大的修复潜力^[17]。课题组前期利用海泡石在湖南和广西地区镉污染酸性水稻田修复中取得了较好的效果,研究结果显示海泡石钝化修复能够显著降低土壤中镉的生物有效性,最终显著降低糙米中镉含量^[18-20]。但是目前对于海泡石在异地修复的稳定性以及修复效果的持久性的研究较少。因此本文主要通过对在江西地区设置的两年大田试验中双季稻的追踪检测,考察海泡石在异地对镉污染水稻土壤修复的适应性以及其修复效果的持久性效应,并通过分析稻米品质以及土壤酶活性考察海泡石钝化修复对稻米品质和土壤环境的影响,以期在海泡石钝化修复的大面积推广应用提供科学依据,同时为原位钝化修复技术治理镉污染农田土壤提供有效的理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验地点与材料

试验地位于江西省南昌县莲塘镇涂埠村($28^{\circ}34'10.56'' \text{ N}$, $115^{\circ}59'5.28'' \text{ E}$),试验田土壤的基本理化性质:土壤pH约5.60,土壤有机质含量 $38.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总氮含量 $3.69 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总磷含量 $0.33 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总钾含量 $14.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,阳离子交换量(CEC) $12.73 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,总镉含量 $0.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,依据我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)限量值($\text{pH} < 6.5$,镉为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),试验地土壤总镉含量是标准限值的3.27倍,属于中度污染土壤。

田间试验中选用海泡石(Sep)作为钝化剂,海泡石属于天然黏土矿物材料,含少量的滑石和白云石,pH 10.1,孔径 1.4 nm, BET 比表面积 $22.3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CEC $18 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,其主要组分为 CaO 41.7%、MgO 16.8%、 Al_2O_3 7.4%、 SiO_2 32.5%,且未检出 Cd。海泡石于2015年3月在水稻插秧前30 d一次性均匀施入各个小区内。试验田种植作物为水稻,采用一年两季的

种植模式,早稻和晚稻的品种分别为湘早籼45号和黄华占。早稻在每年4月下旬移栽秧苗,7月上旬收获,晚稻于7月中旬移栽秧苗,11月上旬收获。

1.2 试验设置与样品采集

田间小区试验中海泡石设置3个不同的施用剂量,分别为 $0.50\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ (Sep1)、 $1.00\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ (Sep2)和 $2.00\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ (Sep3),同时设置不添加海泡石的处理为空白对照(CK),共计4个处理,每个处理重复3次,共计12个小区,每个小区面积为 25 m^2 ,各处理随机区组排列。另外,各小区采取单独排灌,且各小区间田埂使用塑料包膜隔开以防止灌水和降雨时相互串流。

水稻成熟期收样时在每个小区随机采集20~30株水稻穗,放置于尼龙袋中,剩余水稻用收割机收获以统计每个小区的水稻产量。水稻穗在实验室用去离子水清洗,用吸水纸吸干表面的水分后,置于烘箱中烘干至质量恒定。将烘干的水稻子粒脱壳粉碎后装入自封袋中密封待用。

在2016年晚稻收获后,采用S型采样法在每个处理小区采集耕层0~20 cm土壤样品,土壤样品风干后,研磨过筛,密封存放于自封袋,用于土壤pH、有效态镉含量、土壤镉形态分级提取以及土壤酶活性测定。

1.3 分析方法

糙米中镉含量测定:采用 HNO_3 体系消解,消解液用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP Q,美国赛默飞世尔仪器公司)测定。植物样品采用湖南大米[GBW10045(GSB-23)]和空白样品进行全程质量控制。

稻米品质测定:稻米中粗蛋白、灰分以及粗脂肪的含量分别采用凯氏定氮法(GB/T 5009.5—2010)、高温灼烧称重法(GB/T 5009.4—2010)和索氏抽提法(GB/T 5512—2008)测定。

土壤pH测定:用除去二氧化碳的去离子水浸提(土水比1:2.5)后,用pH酸度计(PB-10, Sartorius)测定。

土壤有效态镉含量测定:采用DTPA浸提液($0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA+ $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 + $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEA)提取后,用电感耦合等离子体质谱仪测定上清液中的镉含量。

土壤镉形态分级提取采用Tessier连续浸提法^[21]。土壤中镉的赋存形态分为可交换态[Exc-Cd,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 (pH 7)溶液浸提],碳酸盐结合态[CB-Cd,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOAc (pH 5)溶液提取],铁锰氧化物结合态[OX-Cd,用 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 2,

$25\%\text{ HOAc}$)溶液浸提],有机物结合态[OM-Cd,用 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 和 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ (pH 2)溶液浸提]和残渣态(Res-Cd,用 HClO_4 - HNO_3 -HF体系消解)5种形态。上述待测液镉含量均采用电感耦合等离子体质谱仪测定。

土壤酶活性测定:采用风干后的土样进行土壤酶活性测定,土壤脲酶(UA)、过氧化氢酶(CA)、蔗糖酶(SA)和酸性磷酸酶(ACP)活性分别采用高锰酸钾滴定法、苯酚钠-次氯酸钠靛酚蓝比色法、二硝基水杨酸比色法和对硝基苯磷酸二钠比色法测定^[22]。

1.4 数据分析

钝化材料对土壤重金属镉的钝化效率(IE)的计算公式:

$$IE = \left(1 - \frac{C_T}{C_{CK}} \right) \times 100\%$$

式中: C_T 为钝化处理区土壤镉有效态含量(DTPA提取态), $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_{CK} 为修复对照区土壤镉有效态含量(DTPA提取态), $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

试验数据以3次重复的平均值±标准误差表示,采用SAS软件进行双因素方差分析(多重比较采用Duncan法)。采用Origin 2019b完成相关性分析。

2 结果与分析

2.1 对水稻产量和稻米营养品质的影响

早稻和晚稻的水稻产量分别为 $7\ 614\sim 8\ 534\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $7\ 920\sim 8\ 493\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,海泡石钝化处理对水稻产量没有显著影响($P>0.05$)(表1)。对稻米营养品质的测定结果表明(表2),海泡石钝化处理对稻米品质也没有显著影响。

2.2 对水稻镉累积的影响

一次性向土壤中施用不同剂量的海泡石后,连续两年种植双季稻的糙米镉含量如图1所示,与CK相

表1 海泡石钝化处理对水稻产量的影响($\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)

Table 1 Effects of Sep treatments on the rice grain yield($\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)

处理 Treatment	早稻 Early rice		晚稻 Late rice	
	2015年	2016年	2015年	2016年
CK	7 614±294a	8 344±428a	7 920±529a	7 992±529a
Sep1	8 027±232a	7 860±260a	7 956±441a	8 244±617a
Sep2	7 960±129a	8 534±578a	8 172±500a	8 172±382a
Sep3	8 000±253a	8 200±604a	8 493±147a	8 100±252a

注:表中同一列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters in a column indicate significant differences among treatments at $P<0.05$. The same below.

表2 海泡石钝化处理对稻米品质的影响

Table 2 Effects of Sep treatments on the quality of rice grain

处理 Treatment	2015年早稻 Early rice in 2015			2015年晚稻 Late rice in 2015		
	粗蛋白 Crude protein/%	灰分 Ash/%	粗脂肪 Crude fat/%	粗蛋白 Crude protein/%	灰分 Ash/%	粗脂肪 Crude fat/%
CK	7.26±1.00a	11.00±0.47a	4.20±0.46a	7.29±0.61a	10.10±0.07a	4.62±0.46a
Sep1	7.45±0.60a	11.70±0.79a	4.14±0.16a	7.49±1.210a	10.50±0.07a	4.23±0.16a
Sep2	7.30±1.09a	10.10±0.53a	4.75±0.29a	7.64±0.83a	10.60±0.42a	4.50±0.29a
Sep3	7.84±1.54a	10.60±0.66a	4.27±0.40a	8.00±0.87a	10.30±0.27a	5.17±0.40a

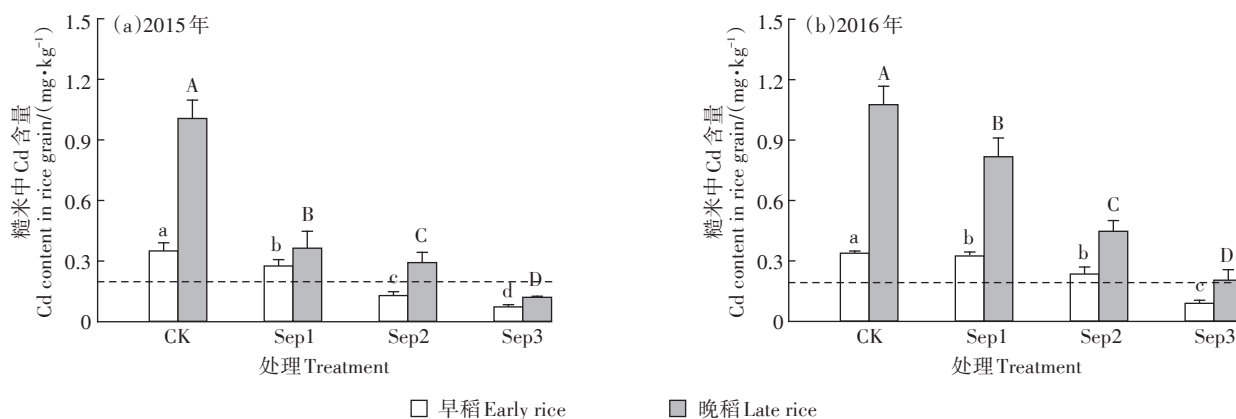
比,海泡石处理能够显著降低每季水稻糙米的镉含量($P<0.05$)。对于2015年早稻和晚稻,海泡石钝化处理使早稻和晚稻糙米镉含量分别比CK降低了21.0%~79.0%和63.8%~88.0%,其中当海泡石的添加量达到 $1.0\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,可以使早稻糙米镉含量降到我国食品中污染物限量标准(GB 2762—2017)中规定的限值($0.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)以下,但只有海泡石的添加量达到最大 $2.0\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,才能使2015年收获的晚稻糙米镉含量降到标准限值以下(图1a)。土壤中施加的海泡石,不仅对当年双季水稻镉吸收具有抑制作用,而且该抑制效果具有持续性,在未继续施加海泡石的情况下,仍然可显著降低第二年早稻和晚稻糙米的镉含量,但是抑制作用相比第一年有所减弱。试验结果显示(图1b),2016年收获的早稻和晚稻糙米镉含量都显著高于2015年,分别增加了17.8%~87.4%和53.0%~124.0%。此外,对于2016年早稻和晚稻,海泡石钝化处理使早稻和晚稻糙米镉含量分别比CK降低了4.0%~73.5%和21.4%~81.0%,且只有海泡石添加量为 $2.0\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 时早稻糙米镉含量在限值以下,其余早

稻和晚稻糙米镉含量均超过了限值。另外,每一年的晚稻糙米镉含量均显著高于早稻,2015年和2016年收获的晚稻糙米镉含量分别是同一年早稻的1.32~2.87倍和1.90~3.18倍。

2.3 对土壤pH、镉赋存形态、土壤酶活性的影响

如图2a所示,海泡石钝化处理能够显著提高土壤pH,但该影响随着时间的延长而减弱。在2015年晚稻收获时,海泡石处理的土壤pH比CK高出0.47~1.06个单位;2016年晚稻收获时,海泡石处理的土壤pH比CK高出0.31~0.97个单位,且较2015年降低了0.14~0.37个单位。

水稻对土壤镉的吸收主要取决于土壤中有有效态镉含量,本研究采用DTPA溶液对土壤中有有效态镉进行提取测定。如图2b所示,与土壤pH的变化相反,海泡石钝化处理能够显著降低土壤有效态镉的含量,且随海泡石施用量增加钝化效果更显著。此外,海泡石对土壤镉的钝化效应具有持续性,但是钝化效应随着时间的延长而减弱。2015年晚稻收获时,海泡石对土壤镉的钝化效率为26.2%~50.7%;而到2016年晚



图中虚线代表稻米中镉的限量标准 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2017)。不同大写字母表示晚稻处理之间的差异显著,不同小写字母表示早稻处理之间的差异显著

The dotted line in the figure represents the Cd limit standard of $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in rice (GB 2762—2017). Different capital letters indicate differences among treatments of late rice, different lowercase letters indicate differences among treatments of early rice ($P<0.05$)

图1 海泡石钝化处理对双季稻糙米镉含量的影响

Figure 1 Effects of Sep treatments on Cd concentrations in rice grain

稻收获时,海泡石对土壤镉的钝化效率降为15.7%~31.6%。

Tessier连续浸提法结果显示(图3),在CK处理小区,土壤镉主要以Exc-Cd和Res-Cd存在,这两者约占总镉含量的87.6%。土壤中施用不同剂量的海泡石可显著降低Exc-Cd所占百分比,增加CB-Cd和Res-Cd所占百分比,但是对OX-Cd和OM-Cd所占百分比没有显著影响。

土壤酶活性是评价土壤肥力和土壤质量的重要指标之一。如表3所示,海泡石钝化处理对土壤酶活性有一定的影响。与CK相比,海泡石钝化处理能够显著提高土壤脲酶、过氧化氢酶以及酸性磷酸酶的活性,但是对蔗糖酶的活性没有显著影响。

2.4 相关性分析

Pearson相关性分析结果显示,水稻糙米镉含量(Cd_{grain})与土壤有效态镉(DTPA-Cd)和Exc-Cd呈显著正相关关系($P<0.05$),与土壤pH、CB-Cd、Res-Cd

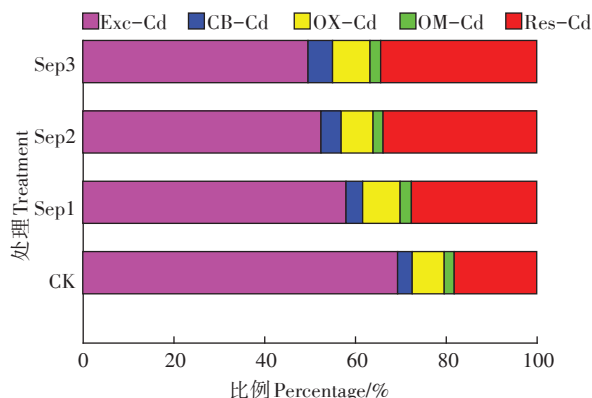


图3 海泡石钝化处理对土壤镉形态的影响

Figure 3 Effects of Sep treatments on species of Cd in soil

表3 海泡石钝化处理对土壤酶活性的影响

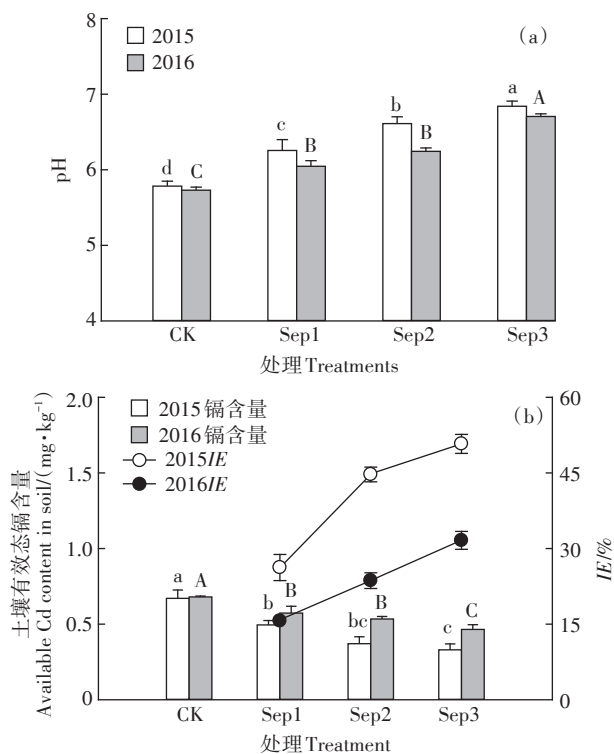
Table 3 Effects of Sep treatments on soil enzymatic activity

处理 Treatment	脲酶 Urease ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	过氧化氢酶 Catalase ($\mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	蔗糖酶 Sucrase/ ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	酸性磷酸酶 Acidphosphatase/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)
CK	475.0±17.7b	24.9±2.8b	23.2±0.8a	1.09±0.09b
Sep1	590.0±31.2a	25.8±2.2b	23.1±1.3a	1.11±0.09b
Sep2	673.0±31.1a	30.6±2.1a	22.3±0.6a	1.34±0.02a
Sep3	598.0±32.7a	34.1±2.5a	23.7±1.1a	1.34±0.06a

以及土壤UA、CA和ACP活性呈显著负相关关系(图4)。土壤DTPA-Cd与土壤pH、CB-Cd、ACP活性呈显著负相关关系,与Exc-Cd呈显著正相关关系($P<0.05$)。另外,土壤UA、CA和ACP活性与Exc-Cd呈显著负相关关系,而与CB-Cd和Res-Cd呈显著正相关关系。由此可见,土壤酶活性可以作为重金属钝化修复污染土壤的评价指标。

3 讨论

本研究主要是验证海泡石在异地修复的适应性以及持续稳定效应,大田试验结果显示,在江西南昌酸性镉污染水稻田上,海泡石对土壤镉具有较好的钝化效果和持续稳定的钝化效应,且最终能显著降低糙米镉含量(图1)。海泡石钝化处理能够显著降低土壤中镉的生物有效性,促进土壤中镉由活性较高的交换态向活性低的碳酸盐结合态和残渣态转化(图3)。海泡石属于碱性黏土矿物材料,具有较高的pH(10.1),土壤施用海泡石后,土壤pH提高了0.31~1.06个单位,而土壤pH是影响农田土壤重金属生物有效性的重要因素之一。相关性分析结果显示,土壤pH与土壤有效态和可交换态镉呈显著负相关,而与碳酸盐结合态镉呈显著正相关(图4)。土壤pH主要从两



不同大写字母表示2016年处理之间的差异显著,不同小写字母表示2015年处理之间的差异显著

Th Different capital letters indicate differences among treatments in 2016, different lowercase letters indicate differences among treatments in 2015 ($P<0.05$)

图2 海泡石钝化处理对土壤pH和有效态镉含量及其钝化效率的影响

Figure 2 Effects of Sep treatments on soil pH and available Cd content and immobilization efficiency

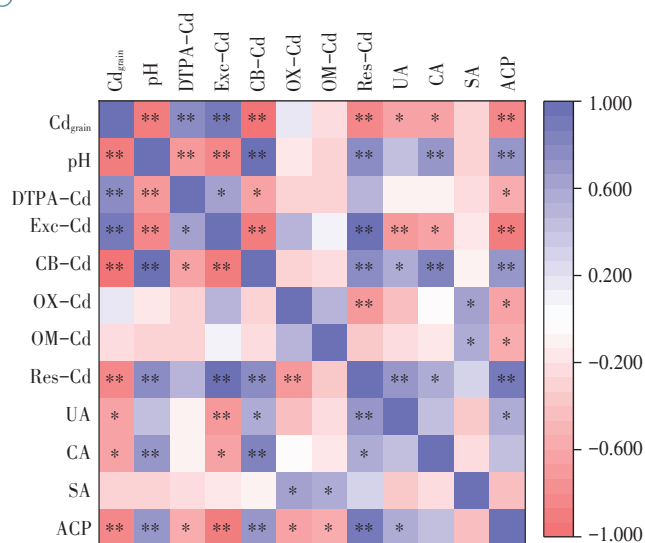


图4 糙米镉含量与土壤不同指标之间的相关性分析

Figure 4 Correlation analysis of Cd content in brown rice with different soil indexes

个方面影响土壤重金属的生物有效性:一是土壤pH提高会使土壤胶体和黏粒表面的负电荷增加,从而增加土壤对重金属的吸附能力,而且土壤溶液中OH⁻浓度提高,会促进土壤中的Fe、Mn等离子与OH⁻结合形成羟基化合物,从而为重金属离子提供了更多的吸附位点^[23-24];二是促进重金属离子与土壤溶液中的OH⁻等形成重金属氢氧化物或碳酸盐结合态等盐类沉淀^[25-27]。此外,海泡石表面存在的大量羟基,可以与溶液中的OH⁻共同作用,促使土壤溶液中的重金属镉离子在海泡石表面沉淀生成氢氧化镉,且海泡石中伴生碳酸钙为碱性材料,亦可促使土壤溶液中的镉离子形成碳酸镉沉淀,降低土壤中镉的生物有效性^[19,28]。通过对海泡石的XRD分析也证实,海泡石含有调节酸碱度的固定剂CaCO₃,从而可实现对镉的特殊吸附^[19]。另外,海泡石比表面积大,对重金属具有较强的吸附能力(包括表面络合吸附和离子交换吸附),可以吸附土壤溶液中的重金属离子,从而降低土壤重金属有效性^[28-29]。

化学钝化修复的机理是通过改变重金属在土壤中的赋存形态,从而降低土壤重金属的可迁移性以及生物有效性,但并没有将重金属从土壤中去除,由于土壤环境的复杂性以及土壤本身的缓冲调节能力,钝化剂自身形态结构以及钝化剂与重金属的结合也会受环境影响而发生变化,因此钝化剂对土壤重金属的钝化效果可能会随着时间的延长而减弱^[30]。因此需要开展钝化修复持续稳定性效果研究以确定钝化剂

的最佳施用剂量以及施用周期和频率。本研究结果显示,海泡石的钝化作用随时间延长而逐渐减弱。第二年晚稻成熟期,海泡石处理的土壤pH比空白对照高0.3~1.0个单位,比第一年晚稻成熟期土壤pH低0.1~0.2个单位,且钝化效率相比第一年有所降低。在海泡石的施用量为2.00 kg·m⁻²时,第一年的早稻和晚稻糙米以及第二年的早稻糙米镉含量低于0.2 mg·kg⁻¹,达到安全生产的目的,但是第二年的晚稻糙米镉含量高于限量标准。因此为了保证水稻的安全生产,根据大田污染情况,以及结合水稻籽粒质量测定分析结果,在第一年早稻种植前施用2.00 kg·m⁻²的海泡石,在连续种植三季水稻后即第二年晚稻种植之前,需要增施一定剂量的海泡石。

土壤酶活性是评价土壤环境质量的重要指标之一^[31]。本研究结果显示海泡石钝化修复提高了土壤脲酶、过氧化氢酶以及酸性磷酸酶的活性(表3),这与本课题组前期的盆栽试验结果一致^[32]。相关性分析结果显示,土壤脲酶、过氧化氢酶、酸性磷酸酶与土壤pH呈显著正相关,与土壤有效态镉含量呈显著负相关。王涵等^[33]的研究结果也发现土壤pH变化对土壤酶活性有较大的影响,且认为pH变化对微生物活性的影响是造成土壤酶活性变化的主要原因。孙约兵等^[32]的研究发现,土壤中添加海泡石后土壤过氧化氢酶和脲酶活性以及细菌和放线菌数量有所增加。张迪等^[26]的研究发现,海泡石处理提高了微生物的碳源利用能力,增强了微生物代谢活性。因此,我们推断海泡石主要是通过降低土壤中镉的生物有效性,缓解镉对土壤微生物的毒害作用,提高细胞活性,促进微生物生长,进而提高了土壤酶活性。

4 结论

(1)土壤中一次性施用海泡石对镉污染稻田具有持续的钝化修复效果,且能够提高土壤过氧化氢酶和脲酶的活性,在一定程度上可改善土壤环境质量。

(2)海泡石钝化处理能够显著降低连续两年4季水稻糙米的镉含量,可以保障镉污染水稻田的安全生产,但是其钝化作用随着时间延长有减弱趋势。在田间修复过程中,需要跟踪监测海泡石的钝化修复效果,必要情况下需要复施海泡石以确保修复效果的持久稳定性。

参考文献:

[1] AZIZ R, RAFIQ M T, LI T, et al. Uptake of cadmium by rice grown on

- contaminated soils and its bioavailability/toxicity in human cell lines (Caco-2/HL-7702)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(13):3599-3608.
- [2] HUI L, NA L, YAN W L, et al. Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224:622-630.
- [3] CHEN H P, ZHANG W W, YANG X P, et al. Effective methods to reduce cadmium accumulation in rice grain[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 699-707.
- [4] 汪鹏, 王静, 陈宏坪, 等. 我国稻田系统镉污染风险与阻控[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1409-1417. WANG P, WANG J, CHEN H P, et al. Cadmium risk and mitigation in paddy systems in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1409-1417.
- [5] SONG Y, WANG Y, MAO W, et al. Dietary cadmium exposure assessment among the Chinese population[J]. *PLoS ONE*, 2017, 12(5):1-12.
- [6] 胡鹏杰, 李柱, 吴龙华. 我国农田土壤重金属污染修复技术、问题及对策倡议[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(4):535-542. HU P J, LI Z, WU L H. Current remediation technologies of heavy metal polluted farmland soil in China: Progress, challenge and countermeasure[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2018, 39(4):535-542.
- [7] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6):1676-1685. HU H Q, HUANG Y Z, HUANG Q Y, et al. Research progress of heavy metals chemical immobilization in farm land[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(6):1676-1685.
- [8] DENG L, LI Z, WANG J, et al. Long-term field phytoextraction of zinc/cadmium contaminated soil by *Sedum plumbizincicola* under different agronomic strategies[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2016, 18(2):134-140.
- [9] HOU J Y, LIU W X, WU L H, et al. Modulation of the efficiency of trace metal phytoremediation by *Sedum plumbizincicola* by microbial community structure and function[J]. *Plant and Soil*, 2017, 421(1/2): 285-299.
- [10] RUCHITA D, WASIULLAH, DEEPTI M, et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes[J]. *Sustainability*, 2015, 7(2):2189-2212.
- [11] HE S, HE Z, YANG X, et al. Chapter four: Soil biogeochemistry, plant physiology, and phytoremediation of cadmium-contaminated soils[J]. *Advances in Agronomy*, 2015, 134:135-225.
- [12] HU P, YANG B, DONG C, et al. Assessment of EDTA heap leaching of an agricultural soil highly contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2014, 117:532-537.
- [13] 郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 等. 混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7):1486-1493. GUO X F, HAN W, ZHAO G H, et al. Effect of mixed leaching agents on removal of heavy metals from contaminated soil and plant growth[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7): 1486-1493.
- [14] LIU Y, ZHANG C, ZHAO Y, et al. Effects of growing seasons and genotypes on the accumulation of cadmium and mineral nutrients in rice grown in cadmium contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579:1282-1288.
- [15] 沈欣, 朱奇宏, 朱捍华, 等. 农艺调控措施对水稻镉积累的影响及其机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1449-1454. SHEN X, ZHU Q H, ZHU H H, et al. Effects of agronomic measures on accumulation of Cd in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(8):1449-1454.
- [16] WAN X, LEI M, CHEN T, et al. Safe utilization of heavy-metal-contaminated farmland by mulberry tree cultivation and silk production[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600:1867-1873.
- [17] XU Y, LIANG X, XU Y M, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2):193-204.
- [18] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 广西刁江流域Cd和Pb复合污染稻田土壤的钝化修复[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5):563-568. WANG L, XU Y M, LIANG X F, et al. Remediation of contaminated paddy soil by immobilization of pollutants in the Diaojiang catchment, Guangxi[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5): 563-568.
- [19] 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.
- [20] 梁学峰, 韩君, 徐应明, 等. 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 X F, HAN J, XU Y M, et al. *In-situ* remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and combined amendments[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(9):4571-4577.
- [21] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry(Washington)*, 1979, 51(7):844-851.
- [22] 陈玲玲. 土壤酶活性对土壤重金属污染的指示研究[D]. 西安:西安科技大学, 2012:20-22. CHEN L L. Indication of soil enzymes activity on the pollution of heavy metals in soil[D]. Xi'an:Xi'an University of Science and Technology, 2012:20-22.
- [23] 辜娇峰. 组配改良剂对稻田镉砷复合污染的调控效果及机制研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2017:10-11. GU J F. Mechanisms and effects of combined amendment regulating paddy soil complexly contaminated with cadmium and arsenic[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2017:10-11.
- [24] ZHU Q H, HUANG D Y, LIU S L, et al. Flooding-enhanced immobilization effect of sepiolite on cadmium in paddy soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(2):169-177.
- [25] 陶雪, 杨璇, 季荣, 等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤, 2016, 48(1):1-11. TAO X, YANG H, JI R, et al. Stabilizers and their applications in remediation of heavy metal-contaminated soil[J]. *Soil*, 2016, 48(1):1-11.
- [26] 张迪, 李婷, 方炫, 等. 钝化剂对土壤镉铅有效性和微生物群落多样性影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2729-2737. ZHANG D, LI T, FANG X, et al. Effects of passivating agents on the availability of Cd and Pb and functional diversity of the microbial

- community in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12):2729-2737.
- [27] 王林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2):314-320. WANG L, XU Y M, SUN G H, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2012, 21(2):314-320.
- [28] 韩君, 梁学峰, 徐应明, 等. 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 J, LIANG X F, XU Y M, 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.
- [29] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6):1465-1472. SUN Y B, XU Y M, SHI X, et al. The effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd contaminated red soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1465-1472.
- [30] 邢金峰, 仓龙, 任静华. 重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定
- 性研究进展[J]. *土壤*, 2019, 51(2):224-234. XING J F, CANG L, REN J H. Remediation stability of *in situ* chemical immobilization of heavy metals contaminated soil: A review[J]. *Soils*, 2019, 51(2):224-234.
- [31] 陈彦芳, 曹柳, 马建华, 等. 土壤重金属复合污染钝化修复对酶活性的影响[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2020, 50(1):1-10. CHEN Y F, CAO L, MA J H, et al. Effect of *in-situ* remediation of soil contaminated with multiple heavy metals on enzyme activities[J]. *Journal of Henan University: Natural Science*, 2020, 50(1):1-10.
- [32] 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 Y B, WANG P C, XU Y M, et al. Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: Remediation potential and soil environmental quality[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4720-4726.
- [33] 王涵, 王果, 黄颖颖, 等. pH变化对酸性土壤酶活性的影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(6):2401-2406. WANG H, WANG G, HUANG Y Y, et al. The effects of pH change on the activities of enzymes in an acid soil[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(6):2401-2406.