

水分管理配施锰肥对牡蛎壳粉调控水稻镉吸收的影响

曾涛, 武永福, 孟媛, 张亮, 李科, 韩萍, 姚志龙

引用本文:

曾涛, 武永福, 孟媛, 张亮, 李科, 韩萍, 姚志龙. 水分管理配施锰肥对牡蛎壳粉调控水稻镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1017-1028.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0956>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水分管理、铁硅材料与生物炭对不同水稻品种吸收镉的影响及其机制

罗小丽, 鞠琳, 姚爱军, 刘冲, 杨燕花, 曹健, 汤叶涛, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1506-1513 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1319>

不同形态硫对水稻吸收积累镉的影响

刘颖, 苏广权, 郭湘, 杨燕花, 姚爱军, 仇荣亮, 汤叶涛

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1208-1218 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1164>

基施钢渣及生物炭结合水分管理阻控水稻镉砷吸收研究

曹健, 陈喆, 吴箐, 吴灼浩, 董汉英, 姚爱军, 仇荣亮, 王诗忠, 何尔凯, 汤叶涛

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1475-1483 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0719>

水分状况对水稻镉砷吸收转运的影响

吴佳, 纪雄辉, 魏维, 谢运河

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1427-1434 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0299>

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, 徐晓燕, 韩磊, 王瑞刚, 冯人伟, 徐应明

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2498-2506 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0348>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

曾涛, 武永福, 孟媛, 等. 水分管理配施锰肥对牡蛎壳粉调控水稻镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1017-1028.
ZENG T, WU Y F, MENG Y, et al. Effect of water management combined with manganese fertilizer on regulation of cadmium uptake by rice with application of oyster shell powder[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024, 43(5): 1017-1028.



开放科学 OSID

水分管理配施锰肥对牡蛎壳粉调控水稻镉吸收的影响

曾涛, 武永福, 孟媛, 张亮, 李科, 韩萍, 姚志龙

(陇东学院农林科技学院, 甘肃 庆阳 745000)

摘要:为研究水分管理配施锰肥对牡蛎壳粉调控水稻Cd吸收转运的效果,采用盆栽试验,在两种水分管理(持续淹水、干湿交替)条件下,分析了水稻抽穗前后牡蛎壳粉配施不同用量硫酸锰肥(0、50、100 mg·kg⁻¹)对根际土壤Cd、Mn形态及含量和水稻Cd、Mn含量分布以及水稻根系Cd吸收转运*OsNramp5*基因表达的影响。结果表明:单施牡蛎壳粉(OS处理)在两种水分条件下均显著降低了土壤有效态Cd和有效态Mn含量,在持续淹水条件下对糙米Cd含量没有显著影响,但在干湿交替条件下显著降低了糙米中Cd含量。在持续淹水条件下,与OS处理相比,牡蛎壳粉配施锰肥(OSMn处理)可使土壤有效态Mn含量显著增加5.4%~10.9%;OSMn处理根*OsNramp5*相对表达量上调85.6%~105.9%,促进了水稻对Cd的吸收;OSMn50处理铁膜、根和秸秆中Cd含量分别增加了46.9%、52.9%、33.7%,但秸秆-糙米中Cd的转移系数降低了47.8%,糙米中Cd含量降低了30.0%,随着Mn肥添加量增加,OSMn100处理铁膜-根、秸秆-糙米中Cd的转移量分别增加了35.3%、23.9%,糙米中Cd含量增加了25.2%。在干湿交替条件下,随着Mn肥添加量增加,OSMn处理土壤有效态Mn、土壤无定形和游离态Mn氧化物含量显著增加,而土壤有效态Cd含量逐渐降低;与OS处理相比,OSMn50处理根*OsNramp5*的相对表达量增加了256.8%~322.8%,显著增加了水稻不同部位Mn含量,但对糙米和根中Cd含量没有显著影响;OSMn100处理秸秆-糙米中Cd的转移系数增加了38.9%,水稻糙米中Cd含量增加了15.3%。研究表明,在持续淹水条件下,牡蛎壳粉配施50 mg·kg⁻¹Mn肥可进一步降低水稻糙米中Cd含量,但过量配施Mn肥会促进水稻籽粒中Cd的累积,与干湿交替相比,牡蛎壳粉配施Mn肥在持续淹水条件下能更有效地降低糙米Cd累积。

关键词:水稻;镉吸收转运;牡蛎壳粉;锰肥

中图分类号:X53;S511 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)05-1017-12 doi:10.11654/jaes.2023-0956

Effects of water management combined with manganese fertilizer on regulation of cadmium uptake by rice with application of oyster shell powder

ZENG Tao, WU Yongfu, MENG Yuan, ZHANG Liang, LI Ke, HAN Ping, YAO Zhilong

(College of Agriculture and Forestry, Longdong University, Qingyang 745000, China)

Abstract: This study was conducted to study the effect of water management combined with Mn fertilizer on the regulation of Cd uptake and transport in rice. In this study, oyster shell powder was applied to a pot experiment under different water management conditions (continuous flooding and alternating flooding and drying). The effects of oyster shell powder combined with different amounts of manganese sulfate fertilizer (0, 50, 100 mg·kg⁻¹) on the morphology and content of Cd and Mn in rhizosphere soil, content of Cd and Mn in rice, and the expression of *OsNramp5* gene in root were analyzed. The results showed that a single application of oyster shell powder (OS treatment) could significantly decrease soil available Cd and available Mn contents under both water management conditions. Under continuous flooding conditions, OS treatment had no significant effect on Cd content in brown rice, but significantly reduced Cd content in brown rice under alternating flooding and drying conditions compared with CK treatment. Under continuous flooding conditions, compared with OS treatment, oyster shell powder combined with manganese sulfate fertilizer (OSMn treatment) could significantly increase the soil

收稿日期:2023-11-13 录用日期:2024-01-17

作者简介:曾涛(1985—),男,湖北天门人,博士,副教授,从事农田土壤重金属生态修复研究。E-mail:972722925@qq.com

基金项目:陇东学院博士基金项目(XYBYZK2204);国家自然科学基金青年科学基金项目(32001200)

Project supported: Doctoral Foundation of Longdong University (XYBYZK2204); Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (32001200)

available Mn content by 5.4%–10.9%. The relative expression of *OsNramp5* in roots treated with OSMn was upregulated by 85.6%–105.9%, which promoted the absorption of Cd in rice. OSMn50 treatment increased the content of Cd in iron plaque, root and straw by 46.9%, 52.9%, and 33.7%, respectively, but decreased the transfer coefficient of Cd in straw–brown rice by 47.8% and the content of Cd in brown rice by 30.0%. The transfer coefficients of Cd in iron plaque–root and straw–brown rice were increased by 35.3% and 23.9%, respectively, and the content of Cd in brown rice increased by 25.2% when treated with OSMn100. Under alternating flooding and drying, OSMn treatment significantly increased the content of available Mn, amorphous, and free Mn oxides in soil, while the content of soil available Cd decreased gradually with the increase of Mn fertilizer addition. Compared with OS treatment, OSMn50 treatment up-regulated the relative expression of *OsNramp5* in root by 256.8%–322.8%, which significantly increased Mn content in different parts of rice, but had no significant effect on Cd content in brown rice and root. The transfer coefficient of Cd in straw–brown rice increased by 38.9%, and the Cd content in straw–brown rice increased by 15.3% when treated with OSMn100. The above results showed that oyster shell powder combined with 50 mg · kg⁻¹ Mn fertilizer further reduced the Cd content in brown rice, but excessive Mn fertilizer promoted the accumulation of Cd in rice grains under continuous flooding conditions. In addition, compared with alternate flooding and drying, oyster shell powder combined with Mn fertilizer was more effective in reducing the accumulation of Cd in brown rice under continuous flooding conditions.

Keywords: rice; Cd uptake and translocation; oyster shell powder; manganese fertilizer

我国南方酸性水稻土壤中Cd的有效性较高,很容易被水稻吸收进入食物链,从而增加人体Cd暴露风险^[1]。从我国南方和北方20个省市的市场采集160个精米样本测定Cd含量水平,结果显示稻米Cd含量超过我国限量标准(0.2 mg · kg⁻¹)的比例达10%,超标率呈现从北到南递增的趋势,导致以稻米为主食的南方地区人群Cd暴露毒害的健康风险显著提高^[2]。近年来的实践表明,筛选低Cd积累水稻品种淹水种植和原位钝化降低土壤有效态Cd含量是控制水稻Cd积累的重要农艺措施^[3]。目前,大多数农业生产中Cd污染水稻土壤主要通过施用碱性钙质钝化剂(如石灰)提高土壤pH值,降低土壤Cd有效性,以减少作物Cd积累^[4–6]。牡蛎壳是我国沿海地区废弃的贝壳,其主要成分为CaCO₃,且含有许多矿质营养元素如Fe、Mn、Ca、Mg、K、P^[7]。已有研究表明,牡蛎壳粉可用于改良旱地土壤的酸性,恢复土壤的生化 and 微生物特性^[8–9]。与白云石粉相比,牡蛎壳粉能更有效地提高土壤pH,降低水稻土壤Cu、Zn、Ni的生物有效性,且价格便宜^[10],易于推广使用。

研究发现,Cd污染土壤中水稻的Cd吸收和累积与土壤Mn的生物有效性有关^[11–12]。田间试验结果表明,增加土壤Mn含量能有效降低水稻根系Cd的吸收及籽粒中Cd的吸收系数,提高土壤pH和Mn含量是控制水稻籽粒Cd含量的主要因素^[13]。然而,长期施用碱性钙质钝化剂会引起土壤中活性Mn含量及其生物有效性降低,导致与水稻组织中吸收转运Mn、Cd相关的基因表达上调,影响水稻的生长和稻米籽粒

Cd含量的累积^[14]。长期的水稻种植过程中,水分管理影响土壤中Cd和Mn的生物有效性^[15]。土壤中的Mn主要以多种氧化物或水合的形式存在,可以通过氧化还原和吸附/共沉淀过程来影响土壤中的Cd形态和含量^[16]。在淹水条件下,土壤pH和Eh降低有利于增加土壤中Mn²⁺含量,提高植物Mn的生物有效性^[17];水分排干后,土壤Eh和pH增加,促进Mn以较高价态(Mn³⁺和Mn⁴⁺)的氧化物形式存在,这容易导致植物缺Mn^[18],降低水稻Mn的生物有效性和吸收。此外,水稻根系向根际环境释放氧气,Mn²⁺在根际土壤和根表形成的Mn氧化物对Cd具有固定作用,进而影响Cd的有效性和水稻Cd的吸收。Deng等^[19]研究发现水稻分蘖期追施碱性Mn肥能增加根表铁锰膜中Mn含量和Cd固存,可以作为修复Cd污染水稻土的一种经济有效的农艺措施。前期研究结果也表明淹水条件下单施牡蛎壳粉在增加土壤pH的同时降低了土壤Mn生物有效性,从而影响了水稻Cd的吸收和转运^[20]。基于以上研究结果,能否通过牡蛎壳粉配施锰肥调控水稻Cd吸收和转运有待进一步研究。此外,在不同水分管理措施下牡蛎壳粉钝化土壤配施Mn肥,对土壤中活性Mn含量、Mn形态变化及其固定污染土壤中Cd和阻控水稻Cd吸收分布的研究报道较少。因此,通过盆栽试验,以水稻为研究对象,在持续淹水和干湿交替两种水分管理措施下,研究能否通过牡蛎壳粉配施Mn肥来改变土壤中Cd的有效性及其形态,通过水稻Mn的吸收累积调控水稻Cd的吸收和分布,探讨其相关的机理,以期对牡蛎壳粉钝化修复Cd污染土壤与水稻安全生产提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤取自福建省南平建瓯县某Cd污染的水稻田表层土壤(0~20 cm),土壤类型为第四纪红土发育的潴育性水稻土,土样自然晾干后过1 cm筛,混匀后备用。从混匀的土壤中取出部分土壤继续磨细,分别过2 mm和0.149 mm筛,用于土壤理化性质的测定,测定方法参照《土壤农业化学分析方法》^[21]。供试土壤的基本理化性质为:pH值5.35,有机质含量24.4 g·kg⁻¹,阳离子交换量(CEC)16.85 cmol·kg⁻¹;砂粒46.2%,粉粒42.1%,黏粒11.7%;总Cd含量0.91 mg·kg⁻¹,总Fe含量50.50 g·kg⁻¹,总Mn含量0.99 g·kg⁻¹。

供试材料:牡蛎壳粉购自福建省玛塔发展有限公司,将其过100目筛后备用。元素含量分析方法同供试土壤,其基本理化性质为:pH值8.95,总Cd 0.22 mg·kg⁻¹,总Fe 7.14 g·kg⁻¹,总Mn 0.36 g·kg⁻¹,总Ca 316.43 g·kg⁻¹,总K 4.08 g·kg⁻¹。供试Mn肥为优级纯硫酸锰,购自国药集团化学试剂有限公司。

供试水稻为浙优18(籼粳杂交稻),由福建农嘉种业股份有限公司提供。

1.2 试验设置

本试验设置两个水分管理组:(1)持续淹水(CF),全程保持淹水层4 cm;(2)干湿交替(AFD),保持淹水层4 cm,自然风干至无水层再添去离子水至淹水层4 cm,交替水分管理,直到水稻收获。每个水分管理组设置4个处理:(1)对照处理(CK),不添加牡蛎壳粉和Mn肥;(2)牡蛎壳粉处理(OS),添加0.6%(m/m)牡蛎壳粉作基肥,不添加Mn肥;(3)牡蛎壳粉+Mn肥(OSMn50),添加0.6%(m/m)牡蛎壳粉作基肥与土壤混合,在水稻抽穗期前一周和后一周分两次分别添加25 mg·kg⁻¹ Mn肥;(4)牡蛎壳粉+Mn肥(OSMn100),添加0.6%(m/m)牡蛎壳粉作基肥与土壤混合,在水稻抽穗期前一周和后一周分两次分别添加50 mg·kg⁻¹ Mn肥。上述Mn肥溶于400 mL去离子水后倒入盆钵中。牡蛎壳粉与土壤混匀装盆(直径18 cm、深18 cm),每盆装土3 kg,底肥包括1.2 g尿素、0.6 g NH₄H₂PO₄和1.2 g K₂SO₄,淹水层按照水分管理组措施,平衡30 d待用。每个处理设置3个重复,共计24盆,随机区组排列。

水稻育苗:先用悬浮法去除不实粒,用30%(V/V) H₂O₂溶液进行种子表面消毒30 min,再用去离子水彻底清洗,然后在酸洗干净的石英砂中发芽2周。

所有幼苗转移到1/2强度霍格兰营养液中生长1周,调节pH为5.8,每3 d更换一次营养液,待长出3~4片叶后,挑选健壮且长势一致的秧苗移栽于盆栽土壤中,每盆种植2株水稻。

1.3 样品采集与分析

1.3.1 土壤样品分析

在水稻收获期间用氧化还原电位仪(FJA-6,传滴,南京)测定水稻根际区域5 cm土层深度的Eh。将水稻根际土壤样品冷冻干燥,分别过60目筛和100目筛后备用。土壤有效态Cd采用CaCl₂浸提,土壤有效态Mn采用DTPA浸提^[21]。

土壤游离态氧化锰的提取^[21]:称取过60目筛的根际土壤样品0.5 g置于50 mL离心管中,加0.3 mol·L⁻¹柠檬酸钠溶液20 mL和1 mol·L⁻¹重碳酸钠溶液2.5 mL,在80℃下水浴加热5 min,然后加入约0.5 g连二亚硫酸钠,振荡15 min,冷却后放入离心机中以2 500 r·min⁻¹速率离心,收集上清液待测。

土壤无定形Mn氧化物(非晶质氧化锰)的提取^[21]:称取过60目筛的土壤样品2 g于三角瓶中,用黑色塑料袋遮光,按土液比1:50加入0.2 mol·L⁻¹草酸铵缓冲液100 mL,在恒温[(25±2)℃]条件下180 r·min⁻¹振荡2 h后移入离心管,以2 500 r·min⁻¹速率离心,收集上清液待测。

土壤酸提取态、可还原态Cd形态分级采用BCR逐步提取法^[22]。(1)弱酸提取态Cd(Aci-Cd)含量测定:称取1 g过100目筛的土壤样品于100 mL离心管,加入40 mL浓度为0.11 mol·L⁻¹的CH₃COOH溶液,在25℃、250 r·min⁻¹摇床上连续振荡16 h后,放入离心机中4 000 r·min⁻¹离心15 min,收集上清液待测。在残余土样中加入20 mL蒸馏水振荡15 min,4 000 r·min⁻¹离心15 min,弃去洗涤液,残余土样供下一步试验使用。(2)可还原态Cd(Red-Cd)含量测定:在残留的土样中加入0.5 mol·L⁻¹盐酸羟胺和0.05 mol·L⁻¹ HNO₃的混合液40 mL,于25℃、250 r·min⁻¹连续振荡16 h后,4 000 r·min⁻¹离心15 min,收集上清液待测。

所有土壤浸提液和待测液中Mn含量采用原子吸收分光光度仪(AAS, PinAAcle 900F, PerkinElmer, 美国)测定,Cd含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION300X, PerkinElmer, 美国)测定。

1.3.2 植物样采集与分析

在水稻成熟期采集水稻植株样品,按根、秸秆(茎和叶)、糙米将不同部位分开,并用超纯水将各部位清

洗干净。新鲜干净的水稻根分成两份,一份存储在液氮中,转移至实验室内-80℃储存备用,另一份存于4℃冰箱用于根表铁膜浸提;秸秆和糙米于70℃烘箱烘干至恒质量后称量,其中稻谷采用脱壳磨具将谷壳和糙米分开,最后粉碎,密封于自封袋中待用。

水稻根表铁膜Mn与Cd的测定:水稻根表铁膜采用DCB法提取,将用去离子水冲洗干净的新鲜水稻根系放入100 mL烧杯中,加入70 mL浓度为0.03 mol·L⁻¹的Na₃C₆H₅O₇·2H₂O和浓度为0.125 mol·L⁻¹的NaHCO₃的混合液,最后添加Na₂S₂O₄ 0.6 g在25℃条件下浸提60 min,最后用去离子水冲洗,将所有溶液转移至100 mL容量瓶中定容。浸提液中Mn的含量采用AAS测定,Cd含量采用ICP-MS测定。浸提后的水稻根系放在烘箱中烘至恒质量,称量其干质量。

水稻样品中Mn与Cd的测定:水稻各部位采用HNO₃-H₂O₂(体积比4:1)微波消解,Cd、Mn含量分别采用ICP-MS和AAS测定。

水稻根重金属转运蛋白基因相对表达量的测定方法^[23]:水稻根系总RNA采用TIANGEN植物总RNA提取试剂盒(cat#DP431)提取,用PrimeScript™ RT reagent Kit with gDNA Eraser(Perfect Real Time)(TAKARA, cat#RR047A)定量反转录试剂盒逆转录为cDNA。实时定量PCR体系按照TAKARA(cat#RR820A)TB Green® Premix Ex Taq™ II(Tli RNaseH Plus)定量试剂盒的要求配制,并用ABI7500进行定量分析,反应步骤如下:95℃下预变性30 s;95℃下变性5 s,60℃下退火30 s,共40个循环;熔解曲线分析仪器默认,以*OsActin*基因作为内参基因,采用2^{-ΔΔCt}法估算各个处理下根系样品中重金属转运蛋白基因的表达水平。所用基因引物均能单扩增其各自的基因,且熔解曲线均为单峰,引物序列见表1,生物学重复3次。

1.4 数据分析

水稻Cd转移系数(TF_{a-b})=b部位中Cd含量(mg·kg⁻¹)/a部位中Cd含量(mg·kg⁻¹)

采用Microsoft Excel 2010进行数据采集和初步分析,采用Origin 9.0绘制图形,数据处理、显著性分析及相关性分析均由SPSS 20.0完成。

2 结果与分析

2.1 水分管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理土壤pH、Eh的影响

水稻成熟期水分管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理土壤pH、Eh的影响如图1所示。在两种水分条件下,OS处理和OSMn处理均能显著增加土壤pH($P<0.05$)。在持续淹水和干湿交替条件下,OS处理使土壤pH分别显著增加了0.87和0.69,OSMn处理土壤pH分别增加了0.74~0.82和0.54~0.67。与OS处理相比,OSMn100处理在持续淹水条件下对土壤pH没有显著影响,但在干湿交替条件下降低了土壤pH。OS处理土壤pH在两种水分条件之间没有显著差异,而OSMn100处理在持续淹水条件下的土壤pH显著高于干湿交替($P<0.05$)。由图1可以看出,干湿交替条件下各处理土壤Eh要高于持续淹水。在持续淹水条件下,各处理间土壤Eh差异不显著;在干湿交替条件下,与CK处理相比,OS、OSMn50和OSMn100处理的土壤Eh分别降低了50.1、27.6 mV和40.9 mV。在两种水分条件下,OS处理和OSMn处理之间土壤Eh差异不显著。

2.2 水分管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理土壤有效态Cd及Cd形态的影响

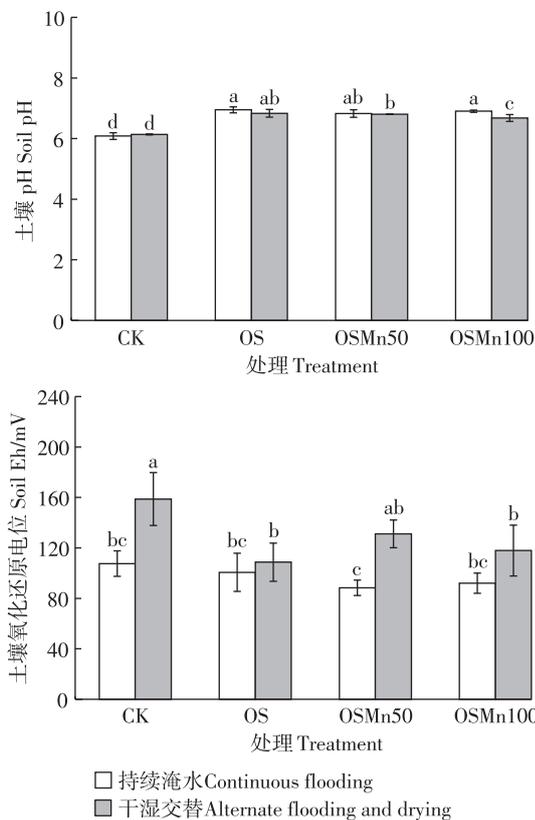
水分管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理土壤CaCl₂提取态Cd和酸溶态Cd、还原态Cd的影响如图2所示。在两种水分条件下,OS处理和OSMn处理均能显著降低土壤有效态Cd含量($P<0.05$);持续淹水条件下,OS处理和OSMn处理之间差异不显著,但在干湿交替条件下,OSMn处理土壤有效态Cd含量随着Mn肥添加量的增加而显著降低($P<0.05$),表明干湿交替条件下增加Mn肥施入量会进一步降低土壤有效态Cd含量。

从图2分析可以看出,在持续淹水条件下,与CK处理相比,OS处理土壤酸溶态Cd含量显著增加了11.7%($P<0.05$);OSMn处理还原态Cd含量随着Mn肥添加量的增加而显著增加,与OS处理相比,OSMn100处理还原态Cd含量显著增加了11.1%,这表明持续

表1 内参及重金属转运蛋白基因引物序列

Table 1 Sequences of primers of reference and heavy metal transporter genes

基因 Genes	正向引物序列 Forward primer sequence	反向引物序列 Reverse primer sequence
<i>OsActin</i>	5'-ACCGATAGAGAAAGCAGAGGT-3'	5'-ACATTCGCTGTGCCTGAAGA-3'
<i>OsNramp5</i>	5'-TTCGTGATGGCGCGTGCTT-3'	5'-CCCGTCCTTGATTCCTCTGACTGAT-3'



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

图1 水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理土壤 pH 和 Eh 的影响
Figure 1 Effects of water management combined with manganese fertilizer on soil pH and Eh by application oyster shell powder

淹水配施 Mn 肥能促进土壤还原态 Cd 形成。在干湿交替条件下, OS 处理较 CK 处理显著降低了酸溶态 Cd 含量, 但显著增加了还原态 Cd 含量, 这表明干湿交替条件促进 OS 处理土壤中酸溶态 Cd 向还原态 Cd 转变; 随着 Mn 肥添加量的增加, OSMn 处理酸溶态 Cd 和还原态 Cd 含量逐渐增加, 较 OS 处理分别增加了 8.5%~13.7% 和 3.8%~12.5%。干湿交替条件下 OSMn 处理土壤酸溶态 Cd 和还原态 Cd 含量均显著高于持续淹水 ($P < 0.05$)。上述结果表明在不同的水分条件下 OS 处理添加 Mn 肥可改变土壤中 Cd 赋存形态含量。

2.3 水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理土壤有效态 Mn 及 Mn 氧化物的影响

水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理土壤 DTPA 提取态 Mn 及 Mn 氧化物的影响如图 3 所示。各处理中土壤有效态 Mn 含量在持续淹水条件下均显著低于干湿交替 ($P < 0.05$)。与 CK 处理相比, OS 处理在持续淹水和干湿交替条件下均显著降低土壤有效态 Mn 含

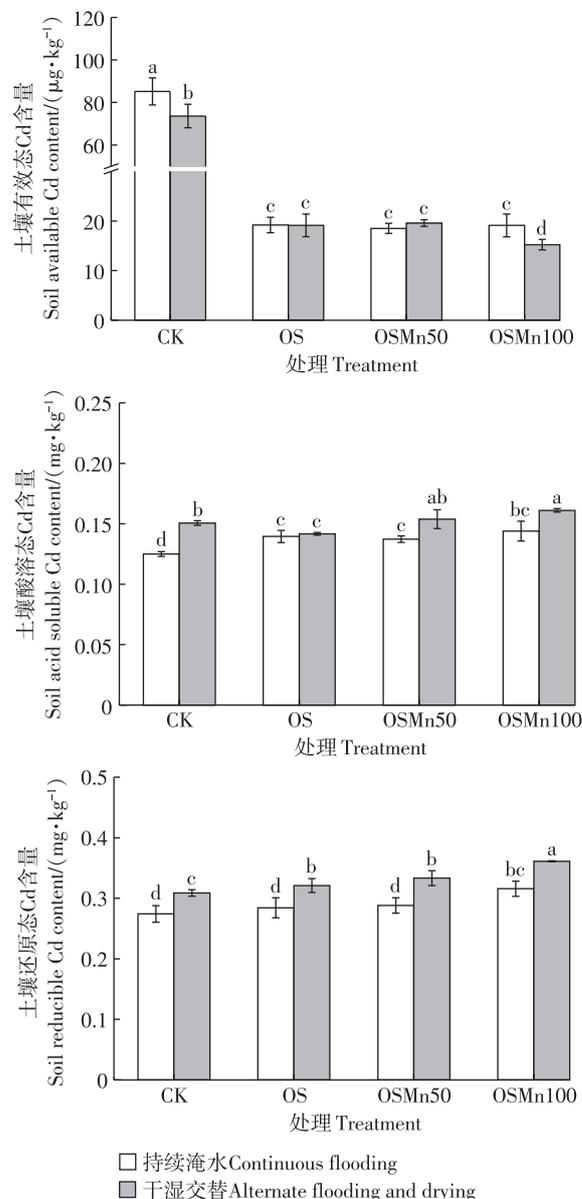


图2 水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理土壤有效态 Cd 含量、弱酸提取态 Cd 含量和可还原态 Cd 含量的影响
Figure 2 Effects of water management combined with manganese fertilizer on soil available Cd contents, acid soluble Cd and reducible Cd contents by application oyster shell powder

量 ($P < 0.05$), 降幅分别为 18.4% 和 20.9%。OS 处理配施 Mn 肥后在两种水分条件下均显著增加土壤有效态 Mn 含量 ($P < 0.05$); 与 OS 处理相比, OSMn50 处理和 OSMn100 处理土壤有效态 Mn 含量在持续淹水条件下分别增加了 5.4% 和 10.9%, 在干湿交替条件下分别增加了 11.9% 和 21.1%, 上述分析说明 OS 处理配施 Mn 肥在干湿交替条件下更能有效提高土壤有效态 Mn 含量。

由图 3 可以看出, 在持续淹水条件下, 各处理间土壤游离态 Mn 氧化物和无定形 Mn 氧化物含量均没有

显著差异。在干湿交替条件下,与CK处理相比,OS处理和OSMn50处理显著降低土壤游离态Mn氧化物含量但显著增加土壤无定形Mn氧化物含量;其中OSMn处理土壤游离态Mn氧化物和无定形Mn氧化物的含量随Mn肥添加量的增加而显著增加($P<0.05$);与OS处理相比,OSMn100处理土壤游离态Mn氧化物和无定形Mn氧化物含量分别增加了9.6%和10.5%。表明在OS处理基础上提高Mn肥施用量在干湿交替条件下能促进土壤游离态和无定形Mn氧化物含量增加。

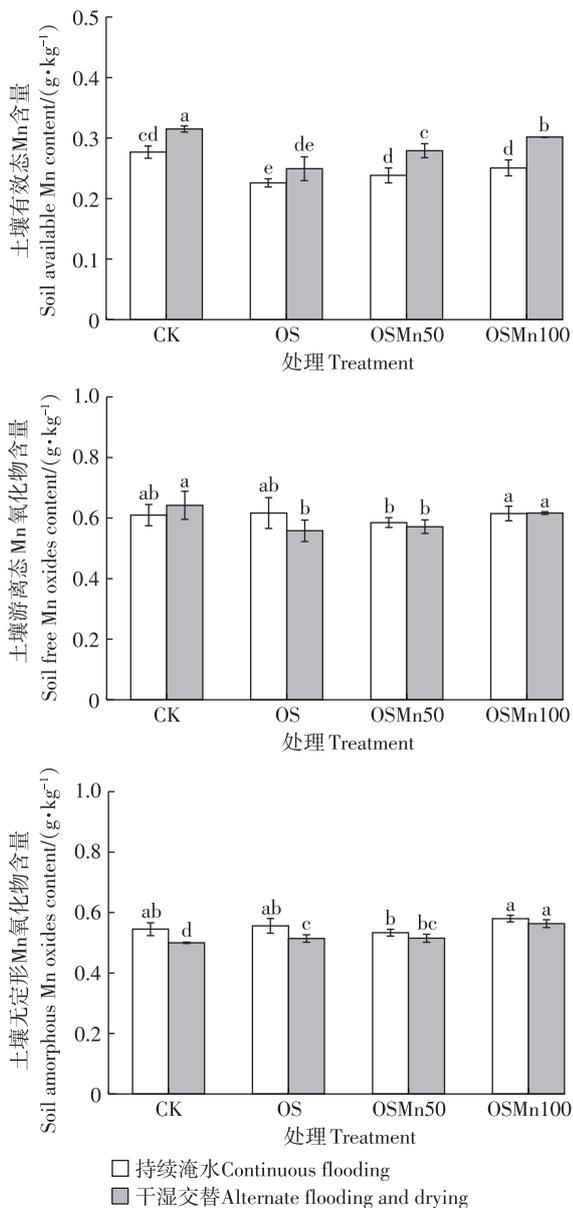


图3 水管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理土壤有效态Mn含量、游离态Mn氧化物和无定形Mn氧化物含量的影响

Figure 3 Effects of water management combined with manganese fertilizer on soil available Mn contents, free Mn oxides and amorphous Mn oxides contents by application oyster shell powder

2.4 水管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理水稻各部位Cd、Mn含量和转移系数的影响

水管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理水稻各部位Cd、Mn含量的影响如图4所示。由图4A和图4B分析可知,在持续淹水条件下,OS处理对水稻根表铁膜中Cd、Mn含量没有显著影响($P>0.05$),但OSMn处理铁膜中Cd和Mn的含量分别显著增加了21.4%~34.0%和59.4%~63.4%;与OS处理相比,OSMn处理铁膜中Cd和Mn的含量分别增加了33.0%~46.9%和44.7%~48.3%。在干湿交替条件下,OS处理水稻根表铁膜中Cd和Mn的含量分别增加了52.7%和22.1%,OSMn处理铁膜中Cd和Mn的含量分别增加了76.1%~80.8%和34.0%~46.0%;与OS处理相比,OSMn处理铁膜中Cd和Mn的含量分别增加了15.3%~18.4%和9.71%~19.6%。OS处理和OSMn处理在持续淹水条件下水稻根表铁膜中Cd含量显著高于干湿交替($P<0.05$)。

由图4C和图4D可知,在两种水分条件下,OS处理对水稻根中Mn的含量没有显著影响。在持续淹水条件下,OSMn处理根中Cd和Mn的含量较CK处理分别增加了52.7%~64.3%和114.2%~150.8%,较OS处理分别增加了42.0%~52.9%和99.7%~134.0%。在干湿交替条件下,OSMn处理根中Cd含量降低了25.5%~36.5%,而根中Mn含量增加了90.5%~116.8%,与OS处理相比,根中Cd含量降低了16.0%~28.7%,Mn含量增加了102.1%~123.9%。OS处理根中Cd含量在持续淹水条件下显著低于干湿交替($P<0.05$),OSMn100处理根中Cd含量和Mn含量在持续淹水条件下显著高于干湿交替($P<0.05$)。

由图4E和图4F可知,在持续淹水条件下,OS处理中水稻秸秆中Cd和Mn的含量分别显著降低了26.8%和21.7%,但OSMn处理对秸秆中Cd和Mn的含量没有显著影响;与OS处理相比,OSMn处理秸秆中Cd和Mn的含量分别增加了23.7%~33.7%和33.2%~54.5%。在干湿交替条件下,OS处理水稻秸秆中Cd和Mn的含量分别降低了45.8%和25.0%;OSMn处理秸秆中Cd和Mn的含量分别降低了33.5%~55.0%和16.7%~22.3%。随着Mn肥添加量的增加,OSMn处理秸秆中Cd、Mn含量逐渐降低,与OS处理相比,OSMn100处理秸秆中Cd含量降低了17.0%,但对秸秆中Mn没有显著影响($P>0.05$)。OSMn处理秸秆中Cd和Mn的含量在持续淹水条件下均显著低于干湿交替($P<0.05$)。

水稻糙米中Cd、Mn含量如图5所示。由图5可知,

在持续淹水条件下,OS处理对水稻糙米中Cd含量没有显著影响($P>0.05$),Mn含量降低了26.2%;OSMn50处理糙米中Cd含量降低了37.4%,但OSMn100处理糙米中Cd含量增加了16.2%;OSMn处理对糙米中Mn含量没有显著影响,但与OS处理相比,OSMn50处理糙米中Cd含量降低了30.0%,OSMn100处理增加了25.2%,而OSMn处理糙米中Mn含量增加了15.6%~21.7%。以上表明OS配施Mn肥能降低水稻糙米中Cd含量,但随着Mn肥添加量的增加会促进水稻糙米中Cd的累积。在干湿交替条件下,OS处理水稻糙米中Cd和Mn的含量分别降低了43.5%和2.6%;OSMn处理Cd含量降低了34.8%~45.8%,而Mn含量增加了

33.7%~38.7%,但与OS处理相比,糙米中Cd和Mn的含量随着Mn肥添加量的增加而提高,分别增加了0.4%~15.3%和38.5%~58.6%。OSMn处理糙米中Cd含量和Mn含量在持续淹水条件下均显著低于干湿交替($P<0.05$)。以上结果表明OS配施Mn肥促进糙米中Mn含量增加,但在干湿交替条件下添加Mn肥增加了Cd在水稻糙米中的累积,而适量添加Mn肥在持续淹水条件下会降低糙米中Cd含量。

表2为水分管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理的水稻中各部位Cd转移系数的影响。由表2可知,在持续淹水条件下,与CK相比,OS处理TF_{根-秸秆}降低了31.3%,TF_{秸秆-糙米}增加了23.9%($P<0.05$),OSMn50处理

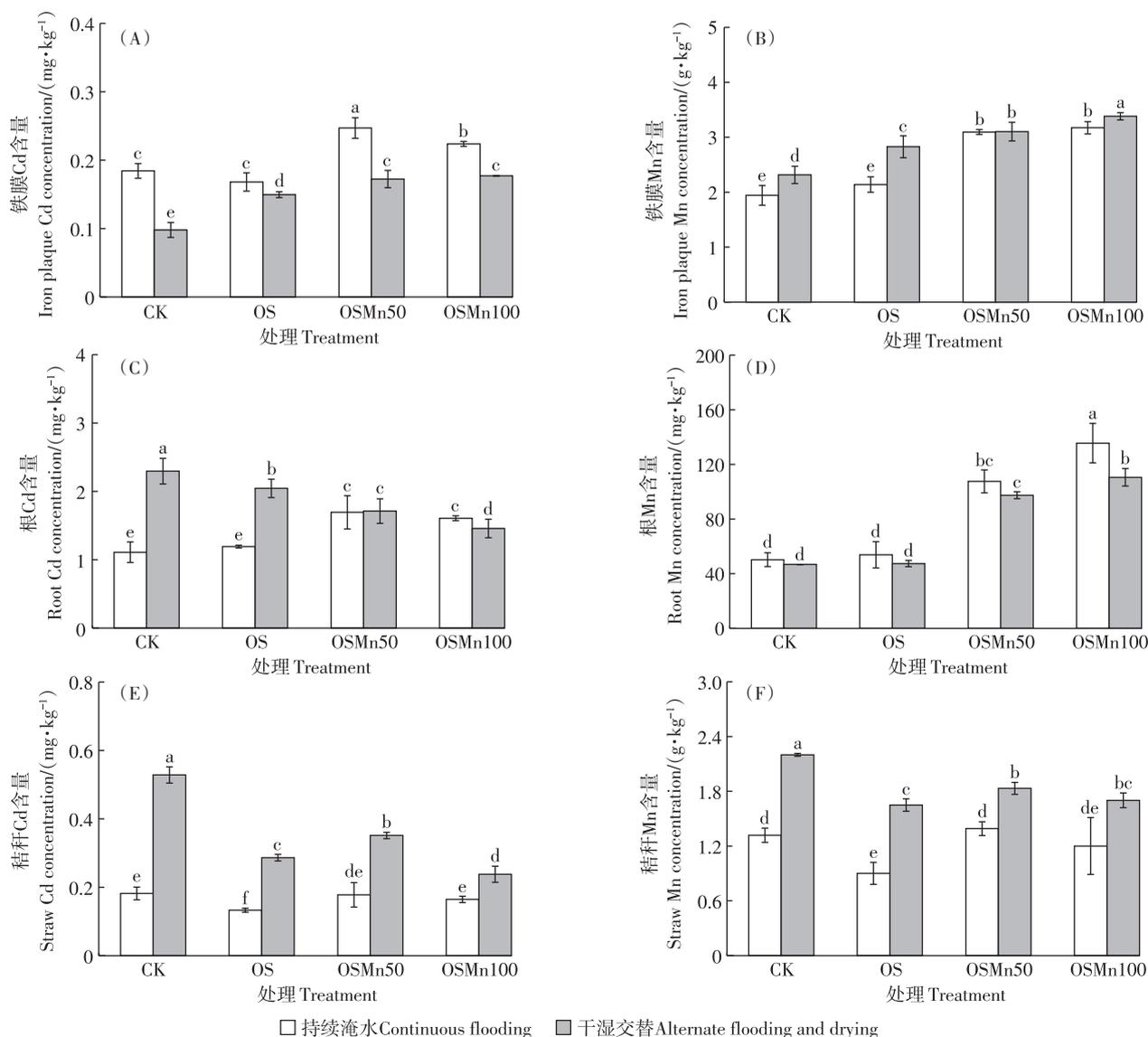


图4 水分管理配施Mn肥对牡蛎壳粉处理水稻根表铁膜、根和秸秆中Cd和Mn含量的影响

Figure 4 Effects of water management combined with manganese fertilizer on Cd and Mn contents in iron plaque, root and straw by application oyster shell powder

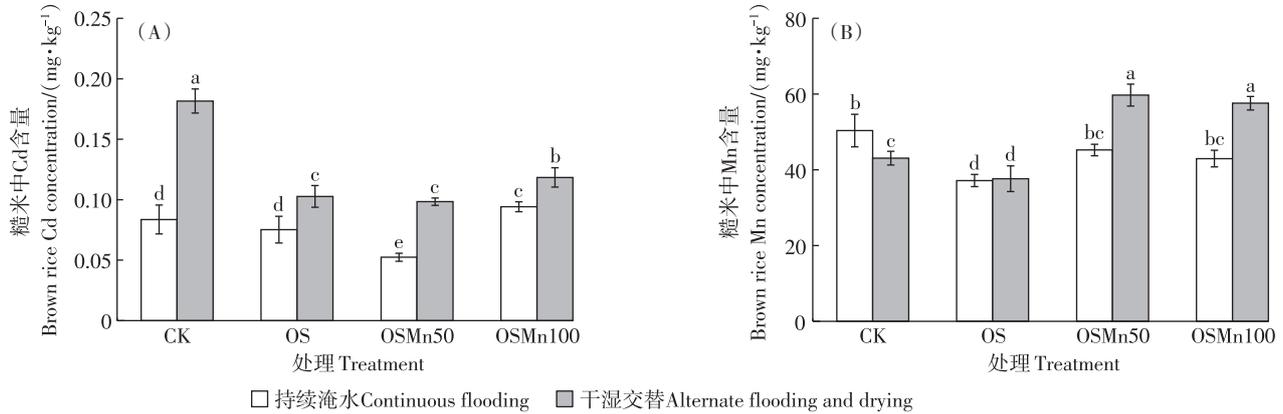


图5 水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理水稻糙米中 Cd 含量和 Mn 含量的影响

Figure 5 Effects of water management combined with manganese fertilizer on Cd and Mn contents in brown rice by application oyster shell powder

TF_{秸秆-糙米}降低了47.8%，而 OSMn100 处理 TF_{铁膜-根}和 TF_{秸秆-糙米}分别增加了35.3%和23.9%，但 TF_{根-秸秆}降低了43.8%。在干湿交替条件下，OS 处理显著降低了 TF_{铁膜-根}和 TF_{根-秸秆}，但对 TF_{秸秆-糙米}没有显著影响，OSMn50 处理 TF_{铁膜-根}和 TF_{秸秆-糙米}分别降低了57.7%和17.6%，OSMn100 处理 TF_{铁膜-根}和 TF_{根-秸秆}分别降低了64.9%和30.4%，但 TF_{秸秆-糙米}增加了47.1%。各处理中 TF_{铁膜-根}和 TF_{根-秸秆}在持续淹水条件下均低于干湿交替，但 TF_{秸秆-糙米}高于干湿交替。

2.5 土壤-水稻系统中 Cd 与 Mn 的相关性分析

利用相关性热图(图6)分析了水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理土壤-水稻系统中 Cd 与 Mn 的关系，热图中每个圆圈大小表示土壤-水稻系统中 Cd 与 Mn 的相关系数，相关性越大颜色越深。由图6可知，在持续淹水条件下，无定形 Mn 氧化物和游离态 Mn 氧化物与土壤有效态 Cd、水稻糙米 Cd 均呈正相关，但与水稻其他部位 Cd 呈负相关，说明持续淹水条件下降低土壤 Mn 氧化物含量会降低土壤有效态 Cd 和水稻糙米中 Cd 含量，但会增加水稻其他部位的 Cd 累积；水稻铁膜、根和秸秆中 Cd 与 Mn 均呈正相关，表明水稻吸收 Cd 和 Mn 存在协同作用。在干湿交替条件下，土壤无定形 Mn 氧化物和游离态 Mn 氧化物与土壤有效态 Cd(相关系数分别为-0.99、-0.95)、水稻根 Cd(相关系数分别为-0.83、-0.93)和秸秆 Cd(相关系数分别为-0.81、-0.68)呈负相关，但和水稻糙米中 Cd 呈正相关(相关系数分别为0.98、0.91)，表明干湿交替条件下增加土壤 Mn 氧化物含量会降低土壤 Cd 有效性和水稻根 Cd、秸秆 Cd 的吸收，但会促进水稻糙米中 Cd 的累积；水稻根中 Cd 与 Mn 的相关系数

表2 不同水分条件下牡蛎壳粉配施 Mn 肥对水稻 Cd 转移系数的影响

Table 2 Effects of oyster shell powder with Mn fertilizer application on transfer factors(TF) of Cd in rice under different water condition

水分条件 Water condition	处理 Treatment	转移系数 Transfer factor		
		TF _{铁膜-根}	TF _{根-秸秆}	TF _{秸秆-糙米}
持续淹水 Continuous flooding	CK	6.02±0.79b	0.16±0.02a	0.46±0.01b
	OS	7.08±0.49b	0.11±<0.01b	0.57±0.02a
	OSMn50	6.86±0.59b	0.13±0.03ab	0.24±0.09c
	OSMn100	8.15±0.21a	0.09±<0.01c	0.57±0.07a
干湿交替 Alternate flooding and drying	CK	23.45±4.21a	0.23±0.03a	0.34±0.02b
	OS	13.68±0.69b	0.14±0.01b	0.36±0.01b
	OSMn50	9.93±1.84c	0.21±0.03a	0.28±0.01c
	OSMn100	8.23±0.74c	0.16±0.02b	0.50±0.05a

注：同一列不同小写字母表示不同处理之间差异显著(P<0.05)。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among treatments(P<0.05).

为-0.97，呈负相关，说明水稻根对 Mn 的吸收与对 Cd 的累积存在拮抗作用。

2.6 水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理水稻根 Cd 相关转运蛋白基因表达的影响

图7为水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理的水稻根 *OsNramp5* 相对表达量的影响。由图7可知，在持续淹水条件下，OS 处理对水稻根中 *OsNramp5* 相对表达量没有显著影响，OSMn 处理根中 *OsNramp5* 相对表达量上调了45.9%~61.9%；与 OS 处理相比，OSMn50 和 OSMn100 处理根中 *OsNramp5* 相对表达量分别上调了85.6%和105.9%。在干湿交替条件下，OS 处理水稻根中 *OsNramp5* 相对表达量下调了37.6%，OSMn 处理根中 *OsNramp5* 相对表达量上调了122.7%~

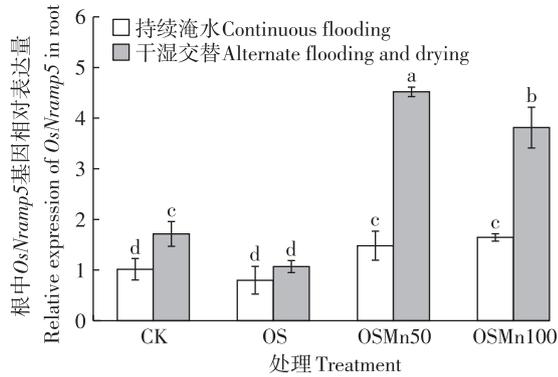


图7 水分管理配施 Mn 肥对牡蛎壳粉处理水稻根 *OsNramp5* 相对表达量的影响

Figure 7 Effects of water management combined with manganese fertilizer on the relative expression of *OsNramp5* in rice root by application oyster shell powder

3 讨论

3.1 水分管理配施 Mn 肥对土壤 Cd 有效性的影响

土壤 pH 和 Eh 是影响土壤 Cd 有效性及化学形态的重要因素。本试验结果表明,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施 Mn 肥处理在两种水分条件下对土壤 pH 和 Eh 没有显著影响(图 1)。土壤 CaCl_2 提取态 Cd 含量在持续淹水条件下没有显著变化,但在干湿交替条件下随着 Mn 肥添加量增加而降低(图 2),说明与持续淹水相比,干湿交替更能有效降低土壤有效态 Cd 含量,这可能与干湿交替条件下土壤中 Mn 氧化物的形成与转化对 Cd 的吸附和共沉淀有关。在干湿交替条件下,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施 Mn 肥处理能增加土壤无定形 Mn 氧化物含量(图 3),土壤中无定形 Mn 氧化物含量与土壤有效态 Cd 含量均呈显著负相关(图 6B),说明牡蛎壳粉添加 Mn 肥可促进无定形 Mn 氧化物含量增加,降低土壤 Cd 有效性。这主要是因为干湿交替增加土壤 Eh,促进土壤中 Mn 从离子态 \rightarrow 非晶态 \rightarrow 晶态方向转变,在转变过程中形成无定形的土壤 Mn 氧化物,由于 Mn 氧化物比表面积较大和电荷零点低,对 Cd 具有很强的吸附能力,从而降低土壤有效态 Cd 含量^[16,21,24]。

相关研究也表明,淹水条件下添加硫酸锰有利于 Mn 不同氧化物的生成,促进土壤碳酸盐结合态 Cd 向铁锰氧化物结合态 Cd 转变,从而增加铁锰氧化物结合态 Cd 含量,降低土壤 Cd 的生物有效性^[24]。但有研究表明,持续不超过 2 周的土壤排干或淹水不会引起土壤 Mn 氧化物的水合程度、氧化状态和结晶形式的显著变化,对土壤中水溶态 Cd 的提取量也没有显著

影响^[25]。本试验中,与单施牡蛎壳粉处理相比,加施 Mn 肥处理增加了成熟期土壤弱酸提取态 Cd 和可还原态 Cd 含量,但可还原态 Cd 含量明显高于弱酸提取态 Cd 含量(图 2),表明牡蛎壳粉加施 Mn 肥比单施牡蛎壳粉能更有效促进土壤铁锰氧化物结合态 Cd 的形成,降低碳酸盐结合态 Cd 含量,这与前人研究结果一致^[24,26]。牡蛎壳粉加施 Mn 处理中土壤可还原态 Cd 含量在持续淹水条件下显著低于干湿交替,说明干湿交替条件下牡蛎壳粉加施 Mn 肥有利于促进土壤铁锰氧化物结合态 Cd 含量提高,更进一步有效降低土壤 Cd 的活性,这主要是因为铁锰氧化物在持续淹水条件下被还原生成 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的同时也释放 Cd^{2+} ,抑制铁锰氧化物结合态 Cd 形成,有利于向其他形态 Cd 转化,而在排干好氧的条件下, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 重新氧化形成高价态的铁锰氧化物与 Cd^{2+} 共吸附沉淀,从而有利于促进铁锰氧化物结合态 Cd 生成^[16]。

3.2 水分管理配施 Mn 肥对水稻 Cd 吸收转运的影响

水稻根表铁膜中 Mn 氧化物是影响水稻 Cd 吸收转运的重要因素^[27]。在水稻根表铁膜中, Mn 氧化物含量远低于 Fe 氧化物,但与铁膜相比,水稻根表铁膜中 Mn 氧化物的存在会增加 Cd 的吸附能力,此外形成的锰膜具有更大的表面活性和更强的催化能力,对金属的吸附和富集强于铁膜^[28]。Deng 等^[19]的研究结果表明追施 Mn 肥能提高水稻根表铁膜中 Mn 含量,并增加铁膜中 Cd/Mn 质量比和铁膜对 Cd 的固定能力,限制水稻根系对 Cd 的吸收和转移。本试验发现,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施 Mn 肥均显著增加了根表铁膜中 Mn 和 Cd 的含量(图 4A 和图 4B),且两者呈显著正相关(图 6),说明牡蛎壳粉加施 Mn 肥有利于水稻根表铁膜中 Mn 氧化物形成,并增加 Cd 的吸附。在持续淹水条件下,水稻根表铁膜中 Cd 与根 Cd 呈正相关(图 6A),但两者在干湿交替下呈负相关(图 6B),说明根表铁膜中吸附累积的 Cd 在持续淹水条件下会促进水稻根 Cd 增加,但在干湿交替条件下根表铁膜阻隔 Cd 向水稻根转运,推测这主要是因为水稻根表铁膜中铁锰氧化物在持续淹水条件下还原溶解释放出吸附的部分 Cd^{2+} ,增加了 Cd 的移动性,有利于水稻根 Cd 的吸收;但在干湿交替条件下根际土壤和根表铁膜中 Mn 氧化物还原溶解释放出 Mn^{2+} ,根际 Mn^{2+} 在水稻根系泌氧和好氧作用下发生氧化,在根表形成 Mn 氧化物,其可吸附和固定根际区域的 Cd,抑制 Cd 的活性,从而降低根 Cd 的吸收^[25,29]。董明芳等^[27]的研究发现添加 Mn^{2+} 可能通过竞争根部表面及

铁膜中二价金属离子吸附位点,减少Cd在铁膜中累积。本试验中,牡蛎壳粉配施Mn肥后根表铁膜中Mn含量在干湿交替条件下高于持续淹水(图4B),但铁膜中Cd含量显著低于持续淹水,水稻根表铁膜中Cd含量与土壤无定形Mn氧化物含量在持续淹水条件下呈负相关(图6A),而在干湿交替条件下呈显著正相关(图6B),说明干湿交替条件下牡蛎壳粉加施Mn肥有利于增加水稻根表铁膜Mn氧化物,但是由于Cd更多地被固定在土壤的Mn氧化物中,并且土壤 Mn^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争了铁膜的吸附位点,因此会减少铁膜对Cd的吸附,降低根Cd吸收^[26]。

土壤Mn生物有效性是影响水稻根系对Cd的植物吸收系数和水稻籽粒富集Cd的另一个重要因素^[13]。Yang等^[13]的研究结果表明在南方酸性水稻土壤中施用Mn肥可以有效降低水稻对Cd的吸收,水稻根系吸收系数和籽粒Cd含量分别降低27.2%和44.5%。在本试验中,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施Mn肥处理增加了土壤有效态Mn含量,在持续淹水条件下增加了根Mn和Cd的含量,但在干湿交替条件下,增加了水稻根Mn含量,降低了Cd含量(图4C和图4D),这说明不同水分条件下增加土壤Mn有效性对水稻根Cd吸收的机制不一样。在Cd和Mn共存的条件下,水稻根系吸收转运Cd主要通过共用 Mn^{2+} 载体蛋白(*OsNramp5*)和离子通道来完成^[30]。与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施Mn肥处理在两种水分条件下都显著上调水稻根*OsNramp5*相对表达量(图7),这表明在持续淹水条件下水稻根Mn的吸收对Cd产生协同作用,而在干湿交替条件下Mn吸收对Cd吸收产生拮抗作用。Yang等^[31]的研究结果表明淹水条件下施用石灰石降低土壤无定形Mn氧化物含量,促进水稻籽粒对Mn和Cd的协同吸收。也有研究结果表明石灰添加导致植株Mn生物有效性降低,削弱Mn对Cd从土壤向水稻籽粒转移的抑制作用,不能有效降低水稻籽粒中Cd含量^[32]。但在本试验中,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施Mn肥处理能增加水稻秸秆和糙米中Mn含量,表明配施Mn肥能提高牡蛎壳粉处理土壤中Mn的生物有效性,促进水稻Mn的吸收与分布。在持续淹水条件下,水稻根和秸秆中Cd与Mn均呈正相关,说明水稻根和秸秆中Cd、Mn的吸收存在协同作用。当Mn肥添加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,水稻糙米Cd含量降低,当Mn肥添加量为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,糙米Cd含量(图5A和图5B)增加,糙米Cd累积差异可能与水稻Cd从秸秆向籽粒的转运能力有

关。牡蛎壳粉适量配施Mn肥能显著降低秸秆向糙米中的Cd转移系数,但转移系数随着Mn肥添加量增加而显著增加(表2),从而增加水稻糙米中Cd的累积,说明适量配施Mn肥可以提高植株Mn与Cd的拮抗作用,降低水稻籽粒中Cd含量。但在干湿交替条件下,糙米中Cd、Mn含量随Mn肥施加量的增加而增加,且显著高于持续淹水,这表明持续淹水条件配施Mn肥比干湿交替更有利于牡蛎壳粉降低水稻糙米中的Cd含量,但是过量添加Mn肥会增加糙米Cd的累积,这可能是由于过量增加水稻植株体内Mn,会诱导相关Mn转运蛋白基因的表达上调,促进水稻Cd的吸收^[33]。此外,水稻秸秆中Mn与Cd的拮抗和协同吸收作用可能与水稻植株Mn含量的变化有关^[30]。

4 结论

(1)与持续淹水相比,干湿交替条件下牡蛎壳粉加施Mn肥能更有效地增加土壤有效态Mn含量,降低有效态Cd含量。

(2)在持续淹水条件下,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Mn肥可促进根表铁膜中Cd的累积,上调水稻根系*OsNramp5*基因的相对表达量,提高水稻Mn的吸收,但降低秸秆-糙米中Cd的转移系数,有效降低糙米中Cd的累积,随着Mn肥添加量增加,糙米中Cd含量增加。

(3)在干湿交替条件下,与单施牡蛎壳粉相比,牡蛎壳粉加施Mn肥钝化处理上调水稻根系*OsNramp5*基因的相对表达量,当Mn肥施加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,糙米中Cd累积未受到显著影响,当Mn肥施加量为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,根-秸秆、秸秆-糙米中Cd的转移系数提高,水稻糙米中Cd的累积显著增加。与干湿交替相比,牡蛎壳粉加施Mn肥在持续淹水条件下可更有效降低糙米Cd累积。

参考文献:

- [1] JING H, YANG W, CHEN Y, et al. Exploring the mechanism of Cd uptake and translocation in rice: future perspectives of rice safety[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 897: 165369.
- [2] CHEN H, TANG Z, WANG P, et al. Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 482-490.
- [3] ZHAO F J, MA Y, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [4] 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 reme-

- dying paddy soil polluted with heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130: 163–170.
- [5] YAN B H, DAO Y H, QI H Z, et al. A three-season field study on the *in-situ* remediation of Cd-contaminated paddy soil using lime, two industrial by-products, and a low-Cd-accumulation rice cultivar[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 136: 135–141.
- [6] CHEN H, ZHANG W, YANG X, et al. Effective methods to reduce cadmium accumulation in rice grain[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 699–707.
- [7] MOON D H, CHANG Y Y, OK Y S, et al. Amelioration of acidic soil using various renewable waste resources[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 774–780.
- [8] LEE C H, LEE D K, ALI M A, et al. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials[J]. *Waste Management*, 2008, 28(12): 2702–2708.
- [9] SAM A E A, AHMAD M, USMAN A, et al. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials[J]. *Earth Science*, 2013, 70(7): 3411–3420.
- [10] HUANG T H, LAI Y J, HSEU Z Y. Efficacy of cheap amendments for stabilizing trace elements in contaminated paddy fields[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 130–138.
- [11] 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.
- [12] HUANG Q N, AN H, YANG Y J, et al. Effects of Mn–Cd antagonistic interaction on Cd accumulation and major agronomic traits in rice genotypes by different Mn forms[J]. *Plant Growth Regulation*, 2017, 82: 317–331.
- [13] YANG Y, WANG M, CHEN W, et al. Cadmium accumulation risk in vegetables and rice in southern China: insights from solid–solution partitioning and plant uptake factor[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(27): 5463–5469.
- [14] YANG Y, CHEN J, HUANG Q, et al. Can liming reduce cadmium (Cd) accumulation in rice (*Oryza sativa*) in slightly acidic soils? A contradictory dynamic equilibrium between Cd uptake capacity of roots and Cd immobilisation in soils[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 547–556.
- [15] ZHANG Q, CHEN H, HUANG D, et al. Water managements limit heavy metal accumulation in rice: dual effects of iron–plaque formation and microbial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 790–799.
- [16] SUDA A, MAKINO T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: a review[J]. *Geoderma*, 2016, 270: 68–75.
- [17] HAQUE K S, EBERBACH P L, WESTON L A, et al. Pore Mn²⁺ dynamics of the rhizosphere of flooded and non-flooded rice during a long wet and drying phase in two rice growing soils[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 16–24.
- [18] PITTMAN J K. Managing the manganese: molecular mechanisms of manganese transport and homeostasis[J]. *New Phytologist*, 2005, 167(3): 733–742.
- [19] DENG X, CHEN Y, YANG Y, et al. Cadmium accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) alleviated by basal alkaline fertilizers followed by topdressing of manganese fertilizer[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114289.
- [20] ZENG T, GUO J, LI Y, et al. Oyster shell amendment reduces cadmium and lead availability and uptake by rice in contaminated paddy soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(29): 44582–44596.
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. LU R K. Soil agrochemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [22] PÉREZ-MORENO S, GÁZQUEZ M, PÉREZ-LÓPEZ R, et al. Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 397–408.
- [23] SASAKI A, YAMAJI N, YOKOSHO K, et al. *Nramp5* is a major transporter responsible for manganese and cadmium uptake in rice[J]. *The Plant Cell*, 2012, 24(5): 2155–2167.
- [24] CHEN H, LEI J, TONG H, et al. Effects of Mn(II) on the oxidation of Fe in soils and the uptake of cadmium by rice (*Oryza sativa*) [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019, 230(8): 1–13.
- [25] TACK F, VAN RANST E, LIEVENS C, et al. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: the role of hydrous oxides of Fe and Mn[J]. *Geoderma*, 2006, 137(1/2): 83–89.
- [26] 顾明华, 李志明, 陈宏, 等. 施锰对土壤锰氧化物形成及镉固定的影响[J]. 生态环境学报, 2020, 29(2): 360–368. GU M H, LI Z M, CHEN H, et al. Effects of manganese application on the formation of manganese oxides and cadmium fixation in soil[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2020, 29(2): 360–368.
- [27] 董明芳, 郭军康, 冯人伟, 等. Fe²⁺和Mn²⁺对水稻根表铁膜及镉吸收转运的影响[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(3): 249–253. DONG M F, GUO J K, FENG R W, et al. Effects of Fe²⁺ and Mn²⁺ on rice root iron plaque formation and Cd uptake and transportation[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(3): 249–253.
- [28] YE Z, CHEUNG K, WONG M H. Copper uptake in *Typha latifolia* as affected by iron and manganese plaque on the root surface[J]. *Canadian Journal of Botany*, 2001, 79(3): 314–320.
- [29] WANG M Y, CHEN A K, WONG M H, et al. Cadmium accumulation in and tolerance of rice (*Oryza sativa* L.) varieties with different rates of radial oxygen loss[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1730–1736.
- [30] CAI Y, WANG M, CHEN B, et al. Effects of external Mn²⁺ activities on *OsNRAMP5* expression level and Cd accumulation in indica rice [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113941.
- [31] YANG Y, LI Y, WANG M, et al. Limestone dosage response of cadmium phytoavailability minimization in rice: a trade-off relationship between soil pH and amorphous manganese content[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123664.
- [32] YANG Y, WANG M, CHANG A C, et al. Inconsistent effects of limestone on rice cadmium uptake: results from multi-scale field trials and large-scale investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 136226.
- [33] YANG M, ZHANG Y, ZHANG L, et al. *OsNRAMP5* contributes to manganese translocation and distribution in rice shoots[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2014, 65(17): 4849–4861.