

水分调控和钝化剂处理对水稻 土镉的钝化效应及其机理

李剑睿^{1,2}, 徐应明^{1,2*}, 林大松^{1,2}, 梁学峰^{1,2}, 孙国红³, 孙约兵^{1,2}

(1.农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 天津 300191; 2.中国农业科学院农田重金属污染修复创新团队, 天津 300191;
3.天津农学院技术学院, 天津 300384)

摘要:采用盆栽试验,研究了水分管理和钝化剂处理对红壤性水稻土重金属镉的钝化效应及其作用机理。结果表明,在土壤镉含量为 $0.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下,添加海泡石复配磷肥可以显著提高土壤 pH 值,长期淹水、常规管理水分条件下,土壤交换态 Cd 分别降低了 20.4% 和 15.7%,碳酸盐结合态 Cd 分别下降了 15.5% 和 14.1%,糙米 Cd 分别降低了 52.3% 和 46.0%。未添加钝化剂条件下,长期淹水处理处理的根表 Fe(II) 含量比常规处理增加了 1.2 倍,根表 Cd 含量则是常规处理的 82.6%。土壤经钝化处理后,长期淹水和常规管理水分条件下,根表 Fe(II) 分别增加了 40.1% 和 70.0%,而根表 Cd 分别降低了 35.3% 和 42.4%。糙米 Cd 含量与根表 Fe(II) 含量呈显著负相关,与根表 Cd 含量呈显著正相关。土壤 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 对水稻根表吸附点位的竞争以及土壤镉较低的生物有效性是钝化处理组糙米镉含量下降的主要原因。

关键词:长期淹水;常规管理;土壤;镉;钝化修复

中图分类号: 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)07-1316-06 doi:10.11654/jaes.2014.07.009

Immobilization of Cadmium in a Paddy Soil Using Moisture Management and Amendments

LI Jian-rui^{1,2}, XU Ying-ming^{1,2*}, LIN Da-song^{1,2}, LIANG Xue-feng^{1,2}, SUN Guo-hong³, SUN Yue-bing^{1,2}

(1.Department of Pollution Control, Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2.Innovative Team of Heavy Metal Contaminated Farmland of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Tianjin 300191, China; 3.College of Technology, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: In situ immobilization is one of remediation techniques for soil heavy metals. Here a pot experiment was conducted to study the effects and mechanisms of moisture management and amendments in Cd immobilization in a paddy soil. At $0.75 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$, application of sepiolite combined with phosphate fertilizer significantly increased soil pH and reduced exchangeable Cd by 20.4% and 15.7%, carbonate bound Cd by 15.5% and 14.1%, and brown rice Cd by 52.3% and 46.0%, under continuous flooding and conventional irrigation, respectively, compared to the control. Under no amendments, the content of Fe(II) in the root coating was 1.2 times higher in continuous flooding than in conventional irrigation, but Cd content in the root coating in the continuous flooding treatment was only 82.6% of that in the conventional irrigation treatment. Applying amendments increased Fe(II) content in the root coating by 40.1% and 70.0%, but reduced the Cd content in the root coating by 35.3% and 42.4% under continuous flooding and conventional irrigation, respectively. Cadmium in brown rice was significantly negatively correlated with Fe(II) in root coating, but positively with Cd in the root coating. In conclusion, the competition for sorption sites in root coating between Fe^{2+} and Cd^{2+} and lower soil Cd bioavailability were main factors leading to lower Cd concentrations in brown rice for the amended soils.

Keywords: continuous flooding; conventional irrigation; paddy soil; Cd; immobilization remediation

收稿日期:2014-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(201107056);中国农业科学院创新团队资金项目

作者简介:李剑睿(1981—),男,山西朔州人,博士研究生,主要从事农田重金属污染钝化修复技术研究。E-mail:jianrui-419@163.com

* 通信作者:徐应明 E-mail:ymxu1999@126.com

镉(Cd)是生物毒性最强的重金属元素,在美国毒物管理委员会(ATSDR)黑名单上名列第六,在环境中的化学活性强、移动性大、毒性持久,易通过食物链的富集作用危及人类健康,能诱发肝、肾、骨骼病变,还有致癌作用^[1-2]。水稻是我国第一大粮食作物,稻米年产量1.85亿t,约占粮食总产的40%^[3]。由工业“三废”、城市交通、畜禽粪便、城市污泥、农药化肥等引起的土壤重金属污染日益突出,据统计,我国镉污染耕地面积已达 1.3×10^4 hm²,每年约有 5.0×10^7 kg的稻米镉含量超标^[4]。2003年农业部稻米及制品质量监督检验测试中心对我国各地稻米质量安全普查结果表明,按照我国稻米Cd含量 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的限量标准(GB 15201—1994),镉的超标率超过10%,一些镉污染地区的稻米Cd含量高达 $0.4 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远远超过我国谷物中镉的最高许可量标准^[5]。

稻田重金属污染涉及面大,一般要经历修复成本和修复效率两个瓶颈。土壤重金属污染治理方法有物理法、化学法、生物法等,原位钝化修复技术因成本较低、操作简单、见效快而适合大面积中轻度重金属污染土壤治理,受到环境工作者广泛关注^[6-7]。其中,黏土矿物、生物炭、有机物料、含磷物质等是常用的几类重金属污染土壤钝化剂^[8-10],课题组利用天然粘土矿物复配含磷材料修复重金属污染土壤,已经取得了较好的效果,并且确定了钝化修复材料的最佳配比^[8-9],本文以前期研究获得的最佳海泡石、磷肥配比为钝化复配材料的组合比,在长期淹水、常规水分管理下,研究了钝化修复对南方水稻土镉污染的土壤镉形态、水稻镉含量变化的影响及其作用机理,为在合理土壤水分管理下开展大田镉污染钝化修复治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤采自湖南省某地水稻田,土壤类型为红壤性水稻土,基本理化性质为pH值5.61,有机质 $19.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮 $1.03 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效磷 $5.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾 $53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,全量铁 $19.37 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,阳离子交换量 $17.1 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,总镉 $0.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试植物为水稻(武津梗1号),所用钝化材料为海泡石和磷肥。

1.2 试验设计

本试验包含钝化剂和水分两个因子。钝化剂设海泡石(0.5%)、磷肥(0.4%)、复配(SP+P)和对照CK(不施加)。土壤水分管理设:①长期淹水,整个生育期内,土面上始终保持3~4 cm水层;②常规管理,水稻分蘖

后期、灌浆期土表保持无明显水层,其他生育阶段土表保持3~4 cm水层。试验共设长期淹水处理(未钝化组)(CK_{ys})、常规管理(未钝化组)(CK_{gs})、长期淹水处理(钝化组)(SP+P_{ys})、常规管理(钝化组)(SP+P_{gs})4个处理。

供试土壤风干过2 mm筛后,加入海泡石和磷肥,充分混匀后装入塑料盆钵,每盆装土7.5 kg,平衡30 d后,将育好的水稻秧苗移入盆内,每盆4株。试验用盆采用随机区组排列。

1.3 土壤和植物样品分析

水稻收获后采集盆中土样,风干过1 mm筛后混匀备用,单独测定各盆茎叶、稻穗生物量。土壤基本性状包括pH值、有机质、全氮、有效磷、速效钾、全量铁、有效铁、CEC等采用常规方法测定^[11]。

土样全镉采用 $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4\text{--HF}$ 消化、原子吸收法测定。土样镉形态分析采用Tessier连续提取法^[12],获得交换态(SE)、碳酸盐结合态(WSA)、铁锰氧化物结合态(OX)和有机结合态(OM),以差减法获得残渣态(RES)含量。

植物样采取 $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$ 消化、石墨炉法测定。水稻根表还原态Fe(Ⅱ)采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝溶液浸提、光度法^[11]测定,浸提后的根系继续用盐酸羟胺-柠檬酸浸提、光度法^[13]测定根表氧化态Fe(Ⅲ),将上述两个提取液的镉浓度相加作为根表镉含量。

1.4 统计方法

试验所有数据均采用3次重复的平均值±标准偏差来表示,数据采用SAS 9.2进行统计分析,利用最小显著差法(LSD)进行均值比较,采用OriginPro 8.5进行数据绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤pH值和镉形态

pH值是影响土壤重金属形态的重要因素,控制着土壤中重金属的吸附-解吸、沉淀-溶解平衡等过程,pH值升高会促进土壤胶体对重金属离子的吸附,有利于生成重金属沉淀,降低土壤重金属的迁移性和生物有效性^[14]。由表1可知,CK_{ys}比CK_{gs}处理的pH值增加了0.31个单位,钝化后,土壤pH值分别增加了1.03和1.29个单位($P < 0.05$),钝化剂的较强碱性是引起土壤pH值升高的主要原因。土壤镉各形态中,交换态比例最高,有机结合态比例最低。CK_{ys}的交换态Cd显著低于CK_{gs}处理,而铁锰氧化物结合态Cd显著高于CK_{gs}处理($P < 0.05$)。Kashem等^[15]研

表1 土壤 pH 值和镉形态
Table 1 Soil pH and Cd chemical fractions

处理 Treatment	土壤 pH 值 Soil pH	镉形态 Cd fractions/mg·kg ⁻¹				
		交换态 SE	碳酸盐 WSA	氧化物 OX	有机态 OM	残渣态 RES
CKys	5.59±0.31ab	0.25±0.03b	0.19±0.01ab	0.13±0.01b	0.05±0.01ab	0.14±0.01bc
SP+Pys	6.62±0.24a	0.20±0.02c	0.16±0.02c	0.17±0.02a	0.06±0.01a	0.19±0.02a
CKgs	5.28±0.21b	0.31±0.04a	0.21±0.01a	0.08±0.02c	0.04±0.01c	0.11±0.02c
SP+Pgs	6.57±0.24a	0.26±0.01ab	0.18±0.01bc	0.13±0.02b	0.04±0.01bc	0.15±0.01b

注: 同列数据后的不同小写字母表示各处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters within a column indicate significant differences ($P<0.05$) between treatments.

究发现,长期淹水后,土壤交换态镉占总镉的比例显著下降,下降的部分向活性较低的铁锰氧化物结合态转化,可能由淹水后新形成的铁锰矿物表面对镉的吸附所致,此转化在酸性土壤中尤其明显^[16]。

从土壤 pH 和镉形态关系看,海泡石复配磷肥在提升土壤 pH 值的同时,也促进了土壤镉由活性较高的交换态、碳酸盐结合态向活性较低的铁锰氧化物结合态、残渣态转化,对有机结合态影响不大,王林等^[8]在利用海泡石和磷酸盐修复镉污染黄棕壤的研究中也发现,钝化剂的添加使土壤交换态 Cd 显著降低,残渣态 Cd 显著升高。长期淹水、常规管理水分条件下,土壤钝化后,交换态 Cd 分别下降了 20.4% 和 15.7%,碳酸盐结合态 Cd 分别下降了 15.5% 和 14.1% ($P<0.05$),土壤镉的生物有效性显著降低。

2.2 水稻地上部生物量

图1可以看出,CKgs 的稻谷产量是 CKys 的 1.1 倍($P<0.01$),长期淹水、常规管理水分条件下,钝化处理后,稻谷生物量没有变化,可能在土壤中轻度镉污染下,钝化剂对水稻生物量的影响不明显,与 Yu 等^[17]的研究结果是一致的。因此,水稻产量和生物量不宜作为判断水稻土镉污染轻重的指示指标,这也增加了稻田镉污染发现的难度和重金属镉进入食物链的潜

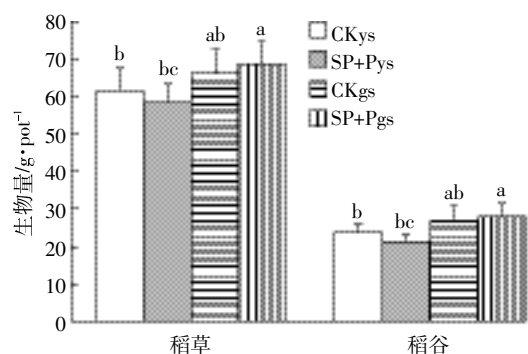


图1 水稻地上部生物量

Figure 1 Aboveground biomass of rice plant in different treatments

在风险。

2.3 土壤氧化还原电位(Eh)

土壤氧化还原电位表征土壤氧化性或还原性的相对程度,是土壤中氧化物质、还原物质相对数量的重要指标,对土壤重金属的有效性有重要影响。土壤 Eh 受到土壤水分、钝化处理等因素影响。水稻秧苗移栽后,利用氧化还原电位全自动测定仪(FJA-6)原位测定了塑料盆钵中部土壤的氧化还原电位,之后每隔 20 d 测定一次,共 6 次(图2)。总体来看,长期淹水处理的土壤 Eh 低于常规处理,钝化后,土壤 Eh 显著下降($P<0.05$),可能因钝化剂与土壤组分的相互作用增加了土壤中还原物质的相对数量,引起土壤 Eh 降低。

2.4 水稻体内镉含量

土壤未钝化时,长期淹水处理的水稻体内镉含量显著低于常规处理;钝化处理后,水稻地上部镉含量显著下降。由图3可知,CKys 的稻米、稻壳和稻草 Cd 含量分别为 0.15、0.22 mg·kg⁻¹ 和 0.69 mg·kg⁻¹,钝化后,镉含量分别下降了 52.3%、55.6% 和 61.3% ($P<0.05$);CKgs 的稻米、稻壳和稻草 Cd 含量分别为 0.29、0.71 mg·kg⁻¹ 和 1.42 mg·kg⁻¹,钝化后,镉含量分别下降了 46.0%、47.9% 和 51.1% ($P<0.05$),钝化处理

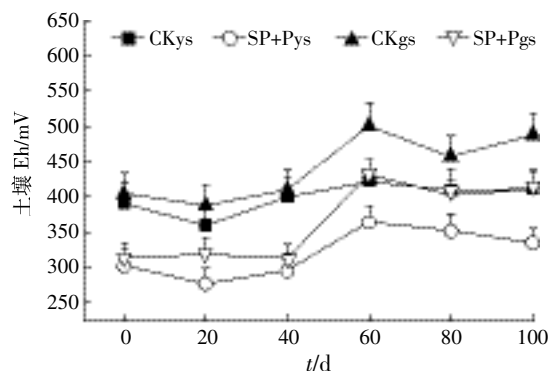


图2 盆栽土壤氧化还原电位

Figure 2 Eh of soils in pots in different treatments

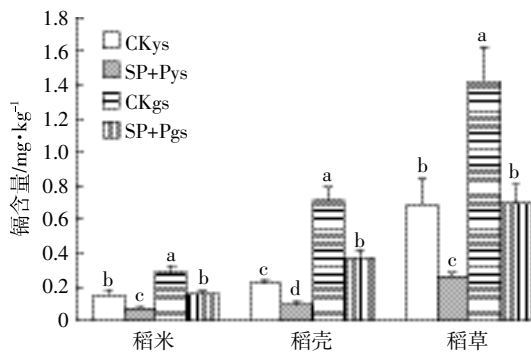


图3 不同处理的水稻体内镉含量

Figure 3 Cadmium concentrations in rice plant in different treatments

的稻米 Cd 均低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{DW})$, 达到国家食品卫生标准中的要求。总之, 长期淹水下各处理的水稻体内镉含量显著低于常规管理下各相应处理, 主要因长期淹水各处理土壤镉的生物有效性显著低于常规管理。

再将水稻地上部分成茎秆、叶、稻壳、稻米四大部分, 同时将茎秆自上而下按天然结节细分成上、中、下三段, 分别测定各部分的镉含量。由图 4 知, 下段茎秆的镉含量显著大于上段茎秆 ($P<0.05$), 水稻叶与茎秆镉含量相当, 说明镉在水稻体内的含量是按照茎秆、叶、稻壳、稻米的顺序逐步递减的。土壤钝化处理后, 虽然可以有效降低水稻地上部镉含量, 但对镉在水稻地上各部位的分配规律没有影响。稻草平均镉含量是稻米的 4.5 倍, 稻壳镉含量也显著高于糙米, 表明水稻根系吸收并运输到地上部的镉主要分配在稻草中, 糙米中所占的比例最小, 相关研究^[18]也证实了这一结果。

2.5 水稻根表铁和根表镉含量

土壤长期淹水和钝化处理下, 水稻根表 Fe(II) 含量显著增加, 而根表 Cd 含量显著下降。研究^[19]认为, 可能由 Cd^{2+} 与 Fe^{2+} 对根表吸附点位的竞争作用导

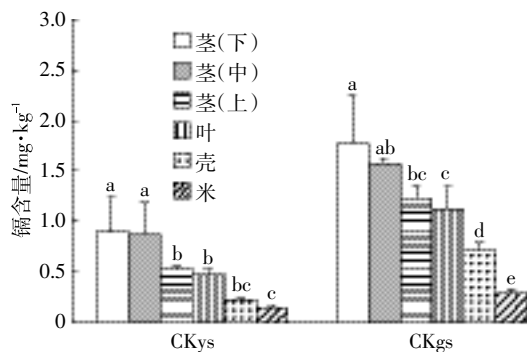


图4 水稻地上各部位镉含量

Figure 4 Concentrations of Cd in different parts of rice plant

致根表 Cd 含量下降。由图 5 知, CKys 的根表 Fe(II) 比 CKgs 增加了 1.2 倍 ($P<0.01$), 土壤钝化后, 根表 Fe(II) 分别增加了 40.1% 和 70.0% ($P<0.01$), CKys 的根表 Fe(III) 是 CKgs 的 1.2 倍 ($P<0.01$), 钝化后, 根表 Fe(III) 没有显著变化。土壤钝化后, 在水稻根表 Fe(III) 无显著改变的前提下, 根表 Fe(II) 却显著增加, 可能因钝化处理土壤 Eh 显著下降 (2.3 节) 引起的土壤 Fe(II) 浓度升高, 进而导致水稻根表 Fe(II) 含量增加。相关分析发现, 根表 Fe(II) 与 Fe(III) 呈显著正相关 ($R^2=0.5643$, $P=0.0049$), 土壤长期淹水后, 还原态铁急剧增加, 在根系输送氧气的作用下, 促进了根表氧化铁胶膜的形成。由图 6 知, CKys 的根表 Cd 为 CKgs 的 82.6% ($P<0.05$), 钝化处理的根表 Cd 分别降低了 35.3% 和 42.4% ($P<0.01$)。相关分析表明, 糙米 Cd 和根表 Cd 呈正相关 ($R^2=0.7576$, $P=0.0002$), 和根表 Fe(II) 呈负相关 ($R^2=0.7974$, $P<0.0001$)。

3 讨论

镉由土壤向植物体内的转移主要受控于土壤中镉的生物有效性, 降低重金属镉在土壤中的生物有效

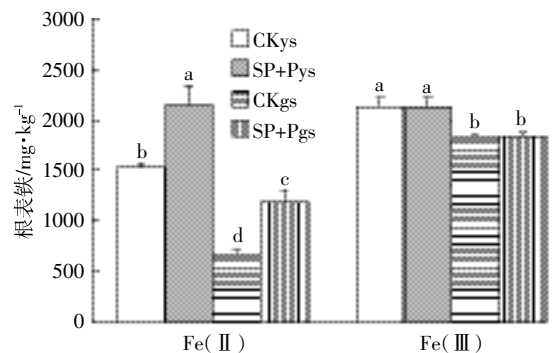


图5 水稻根表铁含量

Figure 5 Content of Fe in root coating of rice plant

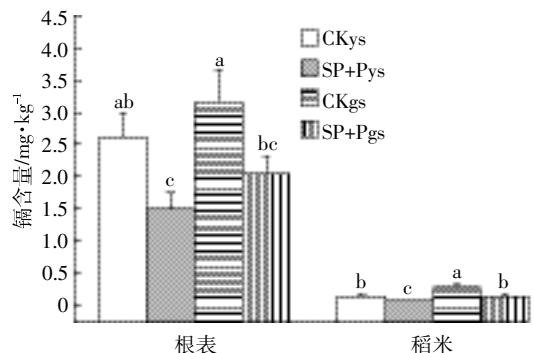


图6 水稻根表镉含量

Figure 6 Content of Cd in root coating of rice plant

性是减少作物对镉吸收的关键,土壤 pH、Eh 是影响镉生物有效性的重要因素。水稻作为耐浸水作物的重要特征之一是根系具有较强的氧化能力,能把大气中的氧高效率地输送到根尖,使根际处于氧化状态,使稻田土壤中大量的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等在根表被氧化而沉积下来,形成具有较强吸附能力的铁锰氧化物胶膜,这些铁锰氧化物对水稻养分、有毒元素的吸收有重要影响^[20-21]。

本文研究表明,从常规管理到长期淹水,随着土壤淹水程度的提高,水稻地上各部位的镉含量显著下降。钝化处理后,水稻茎叶、稻壳和糙米镉含量显著下降。究其原因:

首先,由 2.1、2.3 和 2.4 节知,土壤长期淹水和钝化处理下,影响土壤镉生物有效性的因子 Eh 显著降低、pH 值显著升高,使土壤镉的生物有效性显著降低,导致镉在水稻体内的含量下降。其次,由 2.5 节知,土壤长期淹水和钝化处理下,水稻根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 显著增加,根表 Cd 显著下降,糙米 Cd/根表 Cd 的正相关关系和糙米 Cd/根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 的负相关关系表明根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 可能通过影响根表 Cd 来间接地达到影响水稻地上部的镉含量,而根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 和根表 Cd 的负相关关系说明它们之间应该存在对根表吸附点位的竞争关系。

也有研究^[22-23]认为,土壤重金属与根表 $\text{Fe}(\text{III})$ 铁膜共沉淀或被其吸附是土壤镉等重金属有效性降低的原因。由 2.5 节知,土壤未钝化时,长期淹水处理的根表 $\text{Fe}(\text{III})$ 显著高于常规处理,似乎证实了这点,但根表 $\text{Fe}(\text{III})$ 与水稻体内镉含量无明显相关关系,有待深入研究。另有研究^[24-25]表明,根表 $\text{Fe}(\text{III})$ 铁膜对土壤镉有富集作用,促进了水稻根系对镉的吸收和向地上部的转移,本研究中,土壤未钝化时,长期淹水处理的根表 $\text{Fe}(\text{III})$ 是常规处理的 1.2 倍,而长期淹水处理的根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 是常规处理的 2.3 倍($P < 0.05$),与常规处理相比,长期淹水处理下,土壤镉通过根表进入水稻根系以及根系镉向水稻地上部转移的几率降低;土壤钝化后,水稻根表 $\text{Fe}(\text{III})$ 无显著变化, $\text{Fe}(\text{II})$ 显著增加,由于 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 对根表吸附点位竞争的存在,增加了钝化处理下土壤镉通过根表进入水稻根系的阻力。也有文献^[11]报道,水稻根表铁膜是促进还是抑制水稻根系对土壤镉的吸收,取决于根表铁膜的厚度,当根表铁膜较薄时,促进水稻对镉的吸收,当根表铁膜数量超过某一临界值($20\ 825\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)时,反而抑制水稻根系对镉的吸收,本研究中水稻根表的铁膜

厚度远低于此临界值。

4 结论

土壤未钝化时,长期淹水处理的土壤交换态、碳酸盐结合态镉,植株生物量和水稻体内镉含量显著低于常规处理;钝化处理后,土壤镉的生物有效性显著降低,水稻体内镉含量显著下降,植株生物量没有变化。土壤未钝化时,长期淹水处理的根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量显著高于常规处理,根表镉含量显著低于常规处理;土壤钝化后,根表 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量显著增加,根表镉含量则显著降低。总之,土壤 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 对水稻根表吸附点位的竞争以及土壤镉较低的生物有效性是钝化处理组水稻体内镉含量下降的主要原因。

参考文献:

- [1] Moreno C J, Moral R, Perrez E A, et al. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant[J]. *Plant Nutr*, 2000, 23(2): 243-250.
- [2] Moriarty F. Ecotoxicology; the study of pollutants in ecosystems [M]. London, Academic Press, 1999: 29-35.
- [3] 唐绍清. 稻米蒸煮和营养品质性状的 QTL 定位[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [4] TANG Shao-qing. QTL mapping for cooking and nutrient quality traits of rice[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [5] 吴燕玉, 周启星, 田均良. 制定我国环境质量标准(汞、镉、铅和砷)的探讨[J]. *应用生态学报*, 1991, 2(4): 334-339.
- [6] WU Yan-yu, ZHOU Qi-xing, TIAN Jun-liang. An approach to enactment of soil-environmental standards (Hg, Cd, Pb and As) in China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1991, 2(4): 334-339.
- [7] 杨春刚, 廖西元, 章秀福, 等. 不同基因型水稻籽粒对镉积累的差异[J]. *中国水稻科学*, 2006, 20(6): 660-662.
- [8] YANG Chun-gang, LIAO Xi-yuan, Zhang Xiu-fu, et al. Genotypic difference in cadmium accumulation in brown rice[J]. *Chinese J Rice Sci*, 2006, 20(6): 660-662.
- [9] Guo G L, Zhou Q X, 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: 513-528.
- [10] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(8): 1467-1473.
- [11] SUN Yue-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The immobilization remediation of Cd contaminated soils in wastewater irrigation region and its ecological effects[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(8): 1467-1473.
- [12] 王林, 徐应明, 孙扬, 等. 海泡石及其复配材料钝化修复镉污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(9): 2093-2098.
- [13] WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Yang, et al. Immobilization of cadmium contaminated soils using sepiolite and its compound materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(9): 2093-2098.
- [14] 梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(5): 1011-1018.

- LIANG Xue-feng, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. In-situ immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(5):1011-1018.
- [10] Sizmur T, Wingate J, Hutchings T, et al. *Lumbricus terrestris* L. does not impact on the remediation efficiency of compost and biochar amendments[J]. *Pedobiologia*, 2011, 54(Suppl):211-216.
- [11] 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 Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science Technology Press, 2000.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-850.
- [13] 龚琦, 蒋新建. 盐酸羟胺-柠檬酸体系提取土壤中的游离氧化铁[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4):299-302.
- GONG Qi, JIANG Xin-jian. Extraction of free iron oxide from soil by hydroxylamine hydrochloride-citric acid system[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1998, 17(4):299-302.
- [14] Singh B R, Myhr K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84:185-194.
- [15] Kashem M A, Singh B R. Transformations in solid phase species of metals as affected by flooding and organic matter[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2004, 35(9/10):1435-1456.
- [16] Gambrell R P, Patrick W H. Fe, Cu, Zn and Cd availability in a sludge amended soil under controlled pH and redox potential conditions[M]// B Baryuref, et al. ed., *Inorganic contaminants in the Vadose Zone*. Berlin: Springer Verlag, 1987:125-141.
- [17] Yu H, Wang J L, Fang W, et al. Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(2/3):302-309.
- [18] 赵步洪, 张洪熙, 奚岭林, 等. 杂交水稻不同器官镉浓度与累积量[J]. 中国水稻科学, 2006, 20(3):306-312.
- ZHAO Bu-hong, ZHANG Hong-xi, XI Ling-lin, et al. Concentrations and accumulation of cadmium in different organs of hybrid rice[J]. *Chinese J Rice Sci*, 2006, 20(3):306-312.
- [19] 纪雄辉, 梁永超, 鲁艳红, 等. 污染稻田水分管理对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 生态学报, 2007, 27(9):3930-3939.
- JI Xiong-hui, LIANG Yong-chao, LU Yan-hong, et al. The effect of water management on the mechanism and rate of uptake and accumulation of cadmium by rice growing in polluted paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(9):3930-3939.
- [20] Armstrong W. The oxidizing activity of roots in waterlogged soils[J]. *Physiological Plant*, 1967, 20:540-543.
- [21] Otte M L. Heavy metal and arsenic in vegetation of salt marshes and flood plains[D]. Doctoral Thesis, Vrije University, Amsterdam, The Netherlands, 1991:36-45.
- [22] Kuo S. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium or calcium by a hydrous ferric oxide[J]. *Soil Science of American Progress*, 1986, 35:722-725.
- [23] Treeby M. Mobilization of iron and micronutrient cations from a calcareous soil by plant borne, microbial and synthetic metal chelators[J]. *Plant and Soil*, 1989, 114:217-226.
- [24] 刘文菊, 张西科, 张福锁. 根表铁氧化物和缺铁根分泌物对水稻吸收镉的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(4):463-469.
- LIU Wen-ju, ZHANG Xi-ke, ZHANG Fu-suo. Effects of iron oxides and root exudates on cadmium uptake by rice[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(4):463-469.
- [25] 刘敏超, 李花粉, 夏立江, 等. 根表铁锰氧化物胶膜对不同品种水稻吸收镉的影响[J]. 生态学报, 2001, 21(4):598-602.
- LIU Min-chao, LI Hua-fen, XIA Li-jiang, et al. Effect of Fe, Mn coating formed on roots on Cd uptake by rice varieties[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(4):598-602.