

张庆沛, 李 冰, 王昌全, 等. 秸秆还田配施无机改良剂对稻田土壤镉赋存形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2345-2352.

ZHANG Qing -pei, LI Bing, WANG Chang -quan, et al. Effects of combined application of straw and inorganic amendments on cadmium speciation and bioavailability in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2345-2352.

秸秆还田配施无机改良剂对稻田土壤镉赋存形态及生物有效性的影响

张庆沛¹, 李 冰^{1*}, 王昌全¹, 杨 兰¹, 肖 瑞¹, 郑顺强¹, 郭 勇²

(1.四川农业大学资源学院, 成都 611130; 2.四川省德阳市旌阳区农业局, 四川 德阳 643000)

摘 要:以成都平原德阳市旌阳区 Cd 污染稻田土为研究对象,通过大田试验研究了秸秆还田下配施无机改良剂对污染稻田土壤 Cd 形态分布特征及水稻生物有效性的影响。结果表明,秸秆(油菜秆、小麦秆)配合改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)施用均显著降低水稻糙米 Cd 含量,其中油菜秸秆配合海泡石效果较优,降低幅度为 36.75%;油菜秸秆配合改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)施用提升了茎秆 Cd 含量(31.46%~140.73%),可能会影响秸秆还田利用。对土壤可交换态 Cd 含量影响表现为:水稻分蘖期,小麦秸秆配合石灰处理降低 50.47%,效果较佳;水稻成熟期,小麦秸秆配合钙镁磷肥处理降低 58%,效果较优。回归分析结果表明,土壤 Cd 形态由有效性较高的形态(可交换态)向有效性较低的形态(铁锰氧化物结合态、有机结合态等)转化,有助于减少水稻根系对 Cd 的吸收,降低糙米 Cd 的累积。综上,在抑制土壤活性态 Cd,降低水稻 Cd 积累方面,油菜秸秆还田配合海泡石和小麦秸秆还田配合石灰效果均较优。

关键词:镉;秸秆还田;无机改良剂;水稻

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)12-2345-08 doi:10.11654/jaes.2016-0553

Effects of combined application of straw and inorganic amendments on cadmium speciation and bioavailability in paddy soil

ZHANG Qing -pei¹, LI Bing^{1*}, WANG Chang -quan¹, YANG Lan¹, XIAO Rui¹, ZHENG Shun - qiang¹, GUO Yong²

(1.College of Resource, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Jingyang Agricultural Department, Deyang City, Deyang 643000, China)

Abstract: To investigate effects of straw and inorganic amendments on cadmium (Cd) speciation and bioavailability in paddy soil, field experiments were conducted in Jingyang County, Deyang. The results showed that Cd content decreased significantly by combined application of straw - returning (rape straw and wheat straw) and inorganic amendments (sepiolite, lime and calcium magnesium phosphate fertilizer) in brown rice. Cd content in brown rice was decreased by 36.75% under rape straw and sepiolite, co - treatment. However, Cd content in the stem increased by 31.46%~140.73% after the combination application of rape straw with three inorganic amendments. The increasing might have a negative effect on straw returning and utilization. At the tillering stage of rice, the combination use of wheat straw and lime exhibited more efficient in decreasing exchangeable Cd in soil, which was decreased by 50.47%. At the mature stage of rice, the combination use of wheat straw with calcium magnesium phosphate fertilizer exhibited more efficiency in decreasing exchangeable Cd in soils, which was decreased by 58%. According to the regression analysis, soil Cd speciation transformed from higher availability to lower availability, thus reducing Cd accumulation in rice. Therefore, the combination application of rape straw with sepiolite, and wheat straw with lime application showed more efficiency in decrease of soil Cd availability, as well as the Cd accumulation in rice.

Keywords: Cd; straw - returning; inorganic amendments; rice

收稿日期:2016-04-20

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAD14B18);四川省科技支撑计划项目(2012JZ0003)

作者简介:张庆沛(1993—),男,四川成都人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复治理研究。E-mail:qingpeiz@163.com

*通信作者:李 冰 E-mail:benglee@163.com

随着现代工业和农业的迅速发展,土壤重金属污染问题日趋严重^[1]。2014年由环境保护部和国土资源部共同发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,土壤Cd点位超标率最高为7.0%。土壤Cd因其不易被微生物降解、毒性高、移动性大和在土壤中滞留时间长,可通过食物链进入人体并严重危害人类健康^[2-4],引起了人们的广泛关注。土壤中Cd的形态是其所处环境化学物理状态的反映,镉(Cd)进入土壤后,通过溶解、沉淀、络合、吸附等作用,与土壤中各种固相物质表面产生复杂的化学反应,形成不同化学形态的Cd^[5-6]。化学改良措施由于其操作便利和价格低廉常应用于重金属污染土壤修复^[7-8]。国内外修复重金属污染土壤的技术很多,其中改良剂原位修复技术在实际中应用最为广泛^[9]。目前,常用的改良剂种类包括有机物料、碱性材料、含磷材料、铁锰氧化物以及黏土矿物等^[10]。

研究表明,将改良剂施入污染土壤后可降低重金属对农田土壤造成的污染,具有较明显的经济和环境效益^[11-12]。有机物可以降低植物对Cd的吸收^[13],如秸秆的施用,可以促使土壤中Cd等重金属元素从可交换态向铁锰氧化物结合态、有机结合态等转化,从而降低土壤中Cd等重金属的生物有效性,减少植物对其吸收^[14-15]。石灰、钙镁磷肥等能提高土壤pH,降低土壤重金属有效性^[16];海泡石因具有较强的表面吸附和离子交换能力,能降低土壤重金属有效性,减少作物对重金属的吸收^[17]。目前,改良剂在污染土壤改良方面研究较多,但在不同秸秆还田下的有机物料与无机改良剂配合施用对土壤改良效果研究较少。本研究采用大田试验的方式在不同轮作(稻油、稻麦)条件下,通过施用秸秆(油菜、小麦)与改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)的混配处理,探讨有机无机混合改良剂对稻田污染土壤中重金属Cd的形态分布及生物有效性的影响,为土壤Cd污染防治和保障农产品安全提供理论依据与技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及材料

1.1.1 供试土壤

采用田间试验,试验地为德阳市旌阳区轻度-中度污染土壤,其土壤类型为灰色冲积物发育的潴育水稻土,土壤质地为中壤土,基本理化性质如表1所示。可以看出,试验区土壤Cd含量接近国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的二级标准值(0.30 mg·kg⁻¹, pH<6.5)的2倍。

1.1.2 供试材料

所采用的无机改良剂为海泡石、石灰、钙镁磷肥,其pH分别为9.63、12.06、7.49,海泡石与钙镁磷肥全Cd含量分别为0.08、1.34 mg·kg⁻¹,秸秆直接还田材料为油菜秸秆、小麦秸秆,全Cd含量分别为0.29、0.18 mg·kg⁻¹,常规化肥选取尿素和复合肥。

1.2 试验设计

1.2.1 试验处理

在稻-麦/稻-油轮作区分别进行田间试验,试验设计5个处理,采用完全区组,每个小区面积为30 m² (5 m×6 m),3次重复,共计30个试验小区。改良剂在水稻种植前15 d与秸秆(小麦或油菜)一起翻耕(0~15 cm)压入各试验田内,小麦秸秆9 t·hm⁻²,油菜秸秆9.6 t·hm⁻²,海泡石1.13 t·hm⁻²,石灰600 kg·hm⁻²,钙镁磷肥227 kg·hm⁻²。基础化学肥料投入量分别为:40%复合肥(28:6:6)367 kg·hm⁻²,尿素(N 46.1%)200 kg·hm⁻²,其中30%尿素在水稻移栽后10 d以追肥施入。试验设计方案见表2。移栽水稻秧苗为五叶一心,品种为cv. YLY-1,移栽株行距为20 cm×30 cm。

水稻和土壤样品采集分别在移栽后30 d(分蘖期,淹水状态)和90 d(成熟期,排水状态)进行,土壤样品采集深度为0~20 cm,每个小区按“S”型采集5~8个点并将其混合均匀构成1个处理土样,室内自然风干,分别过1 mm和0.149 mm孔径筛备用;每个小区采集5株水稻样品,水稻样品采集后,先用自来水冲洗,再用去离子水反复冲洗干净,根系、茎秆在105℃杀青15~20 min,然后在70~80℃烘干至恒重(48 h),样品烘干后磨碎过0.25 mm孔径筛,籽粒按照稻谷的常规方法晒干。

1.2.2 测定方法

表1 供试土壤基本理化性质
Table 1 The properties of the tested soil

前作 Proceeding crop	pH(1:2.5)	有机质含量 OM/ g·kg ⁻¹	全氮含量 Total N/ g·kg ⁻¹	碱解氮含量 Ava. N/mg·kg ⁻¹	有效磷含量 Ava. P/mg·kg ⁻¹	速效钾含量 Ava. K/mg·kg ⁻¹	全Cd含量 Total Cd/mg·kg ⁻¹
油菜 Rapeseed	6.58±0.07	35.69±0.58	2.41±0.22	101.33±3.74	39.69±0.81	107.81±0.15	0.536±0.003
小麦 Wheat	6.45±0.12	40.68±1.47	2.47±0.16	86.54±2.39	32.34±0.49	72.75±0.65	0.558±0.001

表 2 试验方案设计
Table 2 Experimental design

处理 Treatment	稻-油轮作 Rice-rapeseed	处理 Treatment	稻-麦轮作 Rice-wheat
CK	常规化肥	CK	常规化肥
R	油菜秸秆+常规化肥	W	小麦秸秆+常规化肥
RS	油菜秸秆+常规化肥+海泡石	WS	小麦秸秆+常规化肥+海泡石
RL	油菜秸秆+常规化肥+石灰	WL	小麦秸秆+常规化肥+石灰
RP	油菜秸秆+常规化肥+钙镁磷肥	WP	小麦秸秆+常规化肥+钙镁磷肥

水稻样品 Cd 含量用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (3:1, V:V) 消解法分析测定, 同时添加消煮空白和标准样品进行质量控制, 使用石墨炉-火焰原子吸收光谱法^[18]测定水稻根系、秸秆、籽粒中 Cd 的含量, 其回收率为 85.3%~105.8%。土壤理化性质测定参考鲁如坤方法^[19], 土壤中 Cd 全量采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ (2:2:1, V:V:V) 硝化处理, 土壤 Cd 形态分组按 Tessier^[20]连续提取方法测定。

1.3 统计分析方法

数据处理采用 Excel 2013 和 SPSS 17.0, 选择 LSD 法进行多重比较, 显著性水平为 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 不同改良剂对 Cd 污染稻田土壤理化性质的影响

2.1.1 秸秆配施无机改良剂对 Cd 污染稻田土壤 pH 值的影响

稻-油/稻-麦轮作下, 秸秆配施改良剂处理均不同程度提升了土壤 pH (图 1)。稻-油轮作中, 各处理分蘖期土壤 pH 高于成熟期, 与对照组 (常规施肥) 相比 RS 和 RL 处理在分蘖期使土壤 pH 显著上升, 成熟期添加改良剂各处理 (RS、RL、RP) 使土壤 pH 明显升高, 在水稻生育期中以 RL 处理效果最佳, 分别上升了 0.4 (分蘖期)、0.79 (成熟期) 个单位; 稻-麦轮作中, WL 处理与对照组相比使分蘖期与成熟期土壤 pH 显著性上升, 分别上升 0.67、0.53 个单位。

2.1.2 秸秆配施无机改良剂对稻田 Cd 污染土壤有机碳含量的影响

稻-油/稻-麦轮作下, 大部分处理与对照相比显著增加了水稻生育期土壤有机碳的含量 (图 2), 稻-油轮作分别提高了 7.07%~27.71% (分蘖期)、6.27%~24.04% (成熟期), 稻-麦轮作分别提高了 3.23%~29.10% (分蘖期)、3.61%~27.63% (成熟期)。稻-油轮作中, 与对照相比, RP 处理在分蘖期和成熟期对土壤有机碳含量的促进较佳; 稻-麦轮作中, WS 处理在分蘖期和成熟期较对照提升土壤有机碳含量最为明显。总体来看, 秸秆与改良剂配施增加了土壤有机碳含量

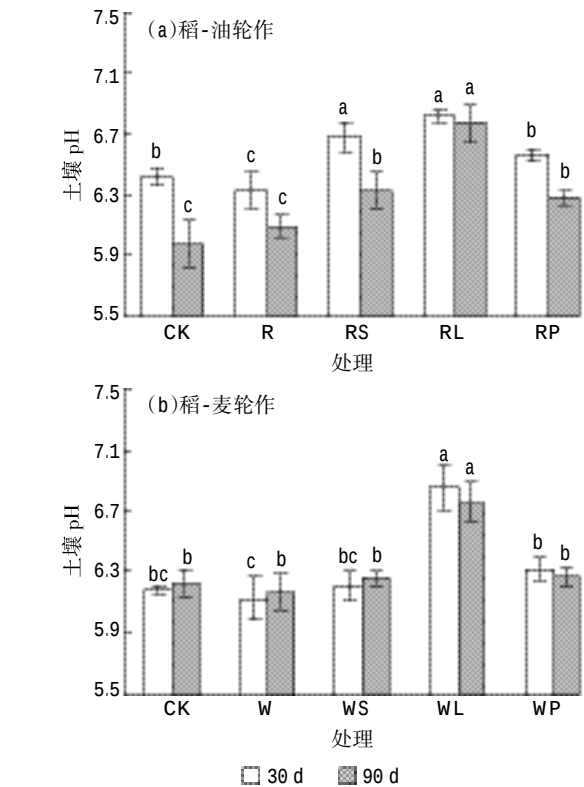


图 1 秸秆配合改良剂对不同时期稻油/稻麦轮作中土壤 pH 变化的影响
Figure 1 Effect of combination application of straw with inorganic amendments on soil pH in rice-rape and rice-wheat rotation

2.1.3 秸秆配施无机改良剂对稻田 Cd 污染土壤可溶性碳含量 (DOC) 的影响

且成熟期较分蘖期土壤有机碳含量有所下降。
稻-油轮作中, 分蘖期 RL 处理较对照组 (常规施肥) 相比, 土壤 DOC 含量显著提高了 22.84%, 而其余处理较对照组差异不显著 (图 3); 成熟期, 秸秆与改良剂配施处理与对照相比, 土壤 DOC 含量增加了 2.47%~19.76%。稻-麦轮作中, 与对照组相比, 分蘖期

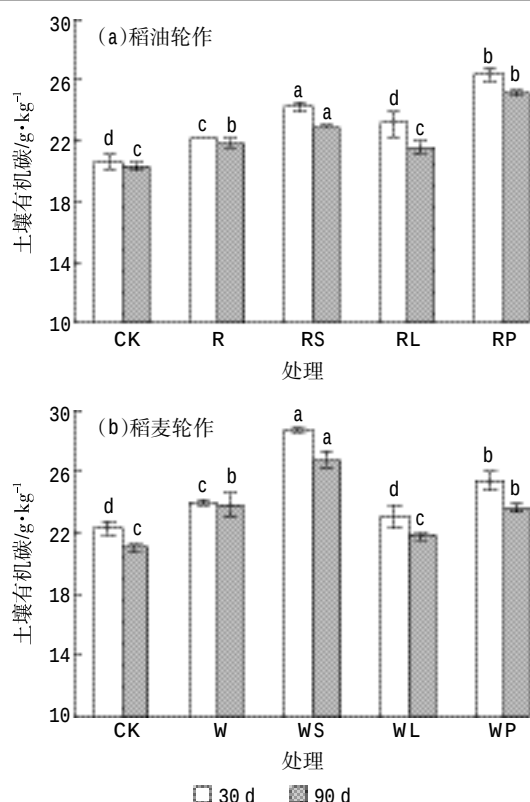


图2 秸秆配合改良剂对不同时期稻油/稻麦轮作中土壤有机碳含量变化的影响

Figure 2 Effect of straw with inorganic amendments on soil organic carbon content in rice-rape and rice-wheat rotation

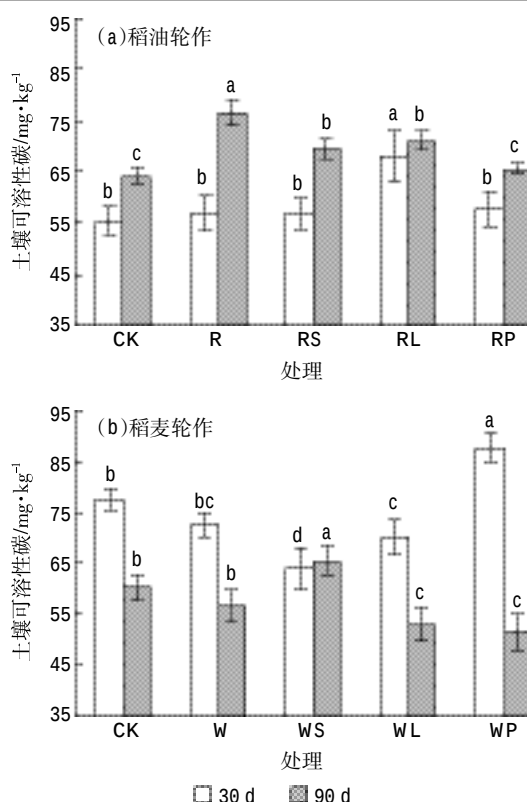


图3 秸秆配合改良剂对不同时期稻油/稻麦轮作中土壤可溶性碳含量变化的影响

Figure 3 Effect of straw with inorganic amendments on soil soluble carbon content in rice-rape and rice-wheat rotation

WS 和 WL 处理土壤 DOC 含量分别显著降低了 17.35% 和 9.18%, 而 WP 处理显著提高了 13.26%; 成熟期 WS 处理土壤 DOC 含量显著提高了 8.96%, 而 WL 和 WP 处理分别显著降低了 11.84%、14.47%。

2.2 不同改良剂的施用对土壤 Cd 形态的影响

2.2.1 秸秆配施无机改良剂对分蘖期土壤 Cd 形态的影响

秸秆及其配合改良剂处理与对照组(常规施肥)相比,土壤中可交换态 Cd 含量均呈降低趋势,稻-油轮作中以 RS 和 RP 处理较佳,均降低了 32.47%,在稻-麦轮作中以 WL 处理最佳降低了 50.47%;稻-油轮作中,与对照相比,各处理中碳酸盐结合态 Cd 含量无显著性差异,RS 和 RP 处理铁锰氧化物结合态 Cd 分别降低了 29.89%、40.23%,RS 处理对土壤有机结合态含量稍有降低,而其他处理较对照均提升了土壤有机结合态含量;稻-麦轮作中,秸秆配合改良剂处理均提高了碳酸盐结合态 Cd 含量,尤以 WL 和 WP 处理最为显著,分别提高 77.36%、54.71%,秸秆配合改良剂处理铁锰氧化物结合态 Cd 含量均显著升高

了 45%~47.5%; 残渣态 Cd 含量在稻-油/稻-麦轮作中,与对照组相比,秸秆及其配合改良剂处理均提高了其含量,以 RS 处理最为显著,增加了 113%(表 3)。

2.2.2 秸秆配施无机改良剂对成熟期土壤 Cd 形态的影响

在稻-油/稻-麦轮作中,秸秆及其配合改良剂处理与对照组(常规施肥)相比均显著降低可交换态 Cd 含量,其中 RL 处理在稻-油轮作中较佳,降低了 51.39%,在稻-麦轮作中以 WP 处理较佳,降低了 58%。稻-麦轮作中,秸秆及其配合改良剂较对照均提高了碳酸盐结合态 Cd 含量,尤以 WP 处理增加 153.06% 较佳,WL、WS、WP 处理较对照小幅提升铁锰氧化物结合态 Cd 含量,秸秆及秸秆配合改良剂处理使有机结合态 Cd 含量显著上升了 43.75%~118.75%,WP 处理与对照组相比增加了 55.67% 的残渣态 Cd 含量。稻-油轮作中,与对照相比,各处理中有机态 Cd 含量无显著性差异,R 处理和 RS 处理与对照相比分别提高了 80.52% 和 255.84% 的残渣态 Cd 含量(表 4)。

表 3 有机无机改良剂配施对分蘖期土壤 Cd 形态的变化
Table 3 Effect of organic and inorganic amendments combination on soil Cd speciation in the tillering stage of rice

轮作 Rotation	处理 Treatment	可交换态含量 Ex-Cd/mg·kg ⁻¹	碳酸盐结合态含量 Carb-Cd/mg·kg ⁻¹	铁锰氧化物结合态含 量 Ox-Cd/mg·kg ⁻¹	有机结合态含量 Org-Cd/mg·kg ⁻¹	残渣态含量 Res-Cd/mg·kg ⁻¹
稻-油轮作 Rice-rapeseed	CK	0.077±0.012a	0.048±0.011a	0.087±0.010a	0.069±0.006ab	0.068±0.012c
	R	0.064±0.016ab	0.045±0.006a	0.083±0.007a	0.085±0.012a	0.066±0.006c
	RS	0.052±0.006b	0.043±0.006a	0.061±0.006bc	0.065±0.006b	0.145±0.022a
	RL	0.056±0.012b	0.047±0.014a	0.072±0.006ab	0.071±0.020a	0.077±0.007c
	RP	0.052±0.006b	0.042±0.006a	0.052±0.012c	0.087±0.012a	0.117±0.008b
稻-麦轮作 Rice-wheat	CK	0.107±0.009a	0.053±0.016b	0.080±0.009b	0.078±0.011b	0.108±0.024b
	W	0.078±0.009b	0.053±0.008b	0.093±0.009b	0.088±0.033b	0.108±0.009b
	WS	0.055±0.008c	0.074±0.016ab	0.116±0.017a	0.125±0.010a	0.137±0.006a
	WL	0.053±0.016c	0.094±0.013a	0.118±0.010a	0.082±0.018b	0.113±0.009ab
	WP	0.059±0.008c	0.082±0.010a	0.117±0.009a	0.089±0.009b	0.127±0.017ab

注: 同一列数据不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。
Note: Small letters in the same column indicated significant difference among treatments at the level of P<0.05. The same below.

表 4 有机无机改良剂配施对成熟期土壤 Cd 形态的变化
Table 4 Effect of organic and inorganic amendments combination on soil Cd speciation in the mature stage of rice

轮作 Rotation	处理 Treatment	可交换态含量 Ex-Cd/mg·kg ⁻¹	碳酸盐结合态含量 Carb-Cd/mg·kg ⁻¹	铁锰氧化物结合态含 量 Ox-Cd/mg·kg ⁻¹	有机结合态含量 Org-Cd/mg·kg ⁻¹	残渣态含量 Res-Cd/mg·kg ⁻¹
稻-油轮作 Rice-rapeseed	CK	0.072±0.005a	0.060±0.006ab	0.082±0.012a	0.073±0.007a	0.077±0.013c
	R	0.048±0.014b	0.067±0.012a	0.073±0.007a	0.078±0.026a	0.139±0.021b
	RS	0.046±0.006b	0.072±0.014a	0.087±0.007a	0.073±0.030a	0.274±0.021a
	RL	0.035±0.006b	0.073±0.012a	0.081±0.007a	0.084±0.014a	0.077±0.007c
	RP	0.038±0.012b	0.054±0.006b	0.075±0.007a	0.086±0.007a	0.089±0.007c
稻-麦轮作 Rice-wheat	CK	0.100±0.015a	0.049±0.016c	0.094±0.017ab	0.080±0.016c	0.097±0.028b
	W	0.067±0.008b	0.072±0.024b	0.080±0.009b	0.115±0.010b	0.081±0.016b
	WS	0.050±0.008bc	0.063±0.008b	0.122±0.009a	0.171±0.022a	0.068±0.008c
	WL	0.052±0.017bc	0.056±0.008bc	0.103±0.028ab	0.175±0.018a	0.097±0.019b
	WP	0.042±0.016c	0.124±0.017a	0.094±0.017ab	0.163±0.039a	0.151±0.017a

2.3 不同改良剂施用对水稻各部分 Cd 吸收累积的影响

稻-油轮作中, 与对照相比, RP 处理显著降低了 13.49% 的水稻根系 Cd 含量; RS 和 RP 处理分别促进了 100.33%、140.73% 的水稻茎秆对 Cd 累积; RS、RL、RP 处理促进了 4.1%~48.72% 的谷壳 Cd 累积量。稻-麦轮作中, 与对照相比, WS 处理使水稻根系 Cd 累积量较显著下降了 22.95%, 而 WL、WP 处理促进根系对 Cd 的吸收; W、WS 和 WL 处理降低了 6.28%~19.63% 的茎秆 Cd 累积量, 但 WP 处理较对照增加了 33.77%; WS、WL、WP 处理显著降低了 58.64%~70.45% 的水稻谷壳 Cd 累积量。对于糙米 Cd 含量而言, 秸秆及其配合改良剂处理在稻-油/稻-麦轮作较对照均显著降低其 Cd 累积量, 稻-油轮作中 RS 处理较佳, 降低了 36.75%, 而稻-麦轮作中 WL 处理较佳, 降低了 33.87% (表 5)。

2.4 土壤 Cd 形态与水稻各部位 Cd 积累回归分析

土壤中 Cd 形态之间的迁移转化, 导致水稻各部分对 Cd 吸收积累有一定的差异。逐步回归分析显示 (表 6), 水稻根系 Cd 含量随分蘖期碳酸盐结合态 Cd 含量减少而降低, 同时也随有机结合态 Cd 含量的增加而减少, 水稻茎秆主要随分蘖期铁锰氧化物结合态 Cd 含量的增加而降低, 并随成熟期有机结合态 Cd 含量的降低而减少, 糙米 Cd 积累随成熟期可交换态 Cd 含量的减少而降低。这说明土壤 Cd 形态由有效性较高的形态 (可交换态) 向有效性较低的形态 (铁锰氧化物结合态、有机结合态等) 转化有助于减少水稻根系对 Cd 的吸收, 降低糙米 Cd 的累积。

3 讨论

秸秆配合改良剂施用, 可以促进水稻生长发育,

表 5 有机无机改良剂配施处理下水稻各部分 Cd 吸收累积的影响
Table 5 Effect of organic and inorganic amendments combination on Cd accumulation in different tissues of rice

轮作 Rotation	处理 Treatment	根含量 Root/ mg·kg ⁻¹	茎秆含量 Stems/ mg·kg ⁻¹	谷壳含量 Chaff/ mg·kg ⁻¹	糙米含量 Brown rice/ mg·kg ⁻¹
稻-油轮作 Rice-rapeseed	CK	2.150±0.133b	0.302±0.013c	0.195±0.008b	0.351±0.015a
	R	2.436±0.124a	0.232±0.010d	0.127±0.005b	0.309±0.013b
	RS	2.034±0.086bc	0.605±0.026b	0.269±0.011a	0.222±0.009c
	RL	2.065±0.087b	0.397±0.017c	0.203±0.015ab	0.273±0.012c
	RP	1.860±0.079c	0.727±0.031a	0.290±0.012a	0.275±0.012c
稻-麦轮作 Rice-wheat	CK	2.004±0.085b	0.382±0.016b	0.220±0.100a	0.431±0.018a
	W	1.752±0.062c	0.312±0.013c	0.204±0.009a	0.253±0.011c
	WS	1.544±0.065d	0.358±0.015b	0.091±0.004b	0.340±0.014b
	WL	2.851±0.150a	0.307±0.013c	0.065±0.003b	0.285±0.012c
	WP	2.860±0.121a	0.511±0.022a	0.074±0.002b	0.306±0.013b

表 6 水稻各部位 Cd 含量与土壤 Cd 形态含量间的逐步回归分析
Table 6 The stepwise regression analysis of rice Cd content and Cd speciation in soils(n=30)

水稻部位 Rice parts	逐步回归方程 Stepwise regression equation
根 Root	Y=2.14+12.79 CarbCd ₃₀ -8.57OrgCd ₃₀
茎秆 Straw	Y=0.7-5.75FeMnOxCd ₃₀ +1.99OrgCd ₃₀
糙米 Brown rice	Y=0.21+1.72ExCd ₃₀

注:仅列出方差检验达显著水平的逐步回归方程。Y 表示水稻各部位 Cd 含量。
Note: Stepwise regression equations that showed significant F test were available. Y represents the Cd concentration in different tissues of rice.

影响 Cd 的迁移转化,改变 Cd 在水稻体内的分配。本研究结果表明,Cd 在水稻体内分布为:根系>茎秆>糙米>谷壳。这一特点说明 Cd 进入水稻后主要集中在根部,与唐非等^[24]研究结论一致。稻-油/稻-麦轮作中,改良剂的施入使茎秆 Cd 含量普遍上升,可能是因为在 Cd 污染胁迫下,累积在根的 Cd 逐渐向地上部转移,而重金属主要聚集在植株营养器官,随着茎秆对 Cd 代谢机制的弱化,根部转移上来的 Cd 在茎部累积^[22]。秸秆(油菜秸秆、小麦秸秆)配合改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)的施用,与对照相比均显著降低了糙米 Cd 累积量,降幅为 11.97%~41.3%,虽然秸秆与改良剂配合施用均显著降低了糙米 Cd 累积量,但糙米 Cd 含量仍略高于国家食品安全标准(GB 2762—2012)的 Cd 限制值(0.2 mg·kg⁻¹)。这可能是由于土壤 Cd 含量较高且所添加秸秆与无机改良剂自身携带一定量的 Cd,导致各处理的糙米 Cd 累积量尚不能降低到食品安全限定值以下。

一些研究表明,有机物能够通过和重金属离子发生吸附、沉淀、络合/螯合作用来影响土壤 Cd 形态分

配情况,进一步影响 Cd 对植物的有效性^[23]。秸秆与改良剂的配合施用促使土壤可交换态 Cd 含量显著性降低,从而降低 Cd 的生物毒性^[24]。本研究中秸秆(油菜秸秆、小麦秸秆)配施改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)均显著降低了土壤可交换态 Cd 含量。这是因为秸秆中的巯基化合物与 Cd 发生螯合作用,在植物体内形成植物络合素(PC)和类金属硫蛋白(MTs)等化合物,而且秸秆在腐解过程中可提高土壤微生物数量以及产生腐植酸,从而降低土壤可交换态 Cd 含量^[25-26]。海泡石具有巨大比表面积,主要通过同晶替代和表面络合来减少土壤可交换态 Cd 含量,降低土壤 Cd 的移动性^[19,27]。钙镁磷肥利用了磷酸根与 Cd 发生沉淀反应来降低土壤 Cd 生物有效性^[18]。在水稻生育期,大部分残渣态 Cd 含量有所增加,因为残渣态 Cd 主要赋存于硅酸盐、原生和次生矿物等晶格中,而改良剂的添加使有效态 Cd 向残渣态转化,从而降低了其生物可利用性^[28]。总体来看,在水稻成熟期,秸秆配合改良剂施用促使了土壤 Cd 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态含量升高,说明改良剂的施用可以使土壤 Cd 活性态向潜在有效态或无效态转化,对水稻吸收有效态 Cd 起到了抑制作用,有助于稻米安全生产。

土壤环境因素对 Cd 形态分配影响强于化学组成的影响,土壤 pH 是众多土壤理化性质中影响 Cd 化学形态分布、各种化学形态之间转化以及 Cd 有效性最活跃的一个因素^[29-30]。一般而言,土壤 pH 值越小,其重金属离子的生物有效性越大^[31];有机碳含量升高,土壤中高分子聚合物含量增加,能降低活性态重金属离子的释放^[32];可溶性碳含量增加,生物活性

态土壤可交换态 Cd 含量也会随之增大^[33]。本研究表明,秸秆(油菜秸秆、小麦秸秆)与无机改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)混配施用不同程度提升土壤 pH。秸秆与石灰配合施用使土壤 pH 上升最大。这是因为石灰在几种无机改良剂中 pH 最高,而土壤 pH 升高可以增加土壤胶体表面负电荷量,同时能导致金属阳离子羟基态的形成,增加重金属在土壤中的固定^[34],在一定程度上降低了土壤 Cd 的转移能力,使水稻对土壤中 Cd 的生物利用性降低,从而降低了 Cd 向地上部分的迁移,有助于减少糙米中 Cd 含量。秸秆与改良剂的施入使土壤有机碳含量增加,且分蘖期增加量高于成熟期。这是由于在秸秆施入初期腐解速率较快,而在水稻分蘖期淹水条件下也会促进秸秆的腐解,随着时间的增加秸秆矿化分解加剧,在水稻成熟期土壤有机碳含量有所下降,但总体上土壤有机碳含量高于对照。土壤有机碳含量增加有助于增强高分子物质对土壤 Cd 的络合、螯合,降低了 Cd 在土壤中的有效性。

4 结论

(1)稻-油轮作体系下,秸秆与改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)的混配施用降低了土壤可交换态 Cd 含量,以秸秆混配海泡石、石灰改良剂效果较优;同时秸秆与改良剂的混配施用均降低了糙米中的 Cd 累积量,尤以海泡石处理效果较佳,可作为推荐使用的农艺调控措施。

(2)稻-麦轮作体系下,秸秆与改良剂(海泡石、石灰、钙镁磷肥)的混配施用降低了糙米中 Cd 累积量,以秸秆混配石灰改良剂效果较优,秸秆配合石灰改良剂施用提升了土壤 pH、有机碳含量,土壤可交换态 Cd 含量在水稻分蘖期减少较显著,可作为推荐使用的农艺调控措施。

参考文献:

- [1] 张 敏,王美娥,陈卫平,等.湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析[J].环境科学,2015,36(4):1425-1430.
ZHANG Min, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, et al. Characteristics and inputs of Cd contamination in paddy soils in typical mining and industrial areas in Youxian county, Hunan Province[J]. Environmental Science, 2015, 36(4):1425-1430.
- [2] 陈 涛,常庆瑞,刘 京,等.长期污灌农田土壤重金属污染及潜在环境风险评估[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2152-2159.
CHEN Tao, CHANG Qing-rui, LIU Jing, et al. Pollution and potential environment risk assessment of soil heavy metals in sewage irrigation area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(11):2152-2159.
- [3] Seshadri B, Bolan N S, Wijesekara H, et al. Phosphorus-cadmium interactions in paddy soils[J]. Geoderma, 2016, 270:43-59.
- [4] Varalakshmi L R, Ganeshamurthy A N. Phytotoxicity of cadmium in radish and its effects on growth, yield, and cadmium uptake[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2013, 44(9):1444-1456.
- [5] 蔡 轩,龙新宪,种云霄,等.无机-有机混合改良剂对酸性重金属复合污染土壤的修复效应[J].环境科学学报,2015,35(12):3991-4002.
CAI Xuan, LONG Xin-xian, ZHONG Yun-xiao, et al. Inorganic-organic amendments for immobilization of metal contaminants in an acidic soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(12):3991-4002.
- [6] 余 垚,张 敏,万亚男,等.猪粪对生菜和菠菜吸收和累积镉的影响[J].环境科学与技术,2015,38(7):71-76.
YU Yao, ZHANG Min, WAN Ya-nan, et al. Effects of pig manure on cadmium speciation in soil and accumulation in lettuce and spinach[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(7):71-76.
- [7] 郭晓芳,卫泽斌,周建利,等.废料碳酸钙对低累积作物玉米吸收重金属的影响:田间实例研究[J].土壤学报,2010,47(5):888-895.
GUO Xiao-fang, WEI Ze-bin, ZHOU Jian-li, et al. Effect of waste-CaCO₃ on heavy metals uptake of low-accumulating maize: Field study[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(5):888-895.
- [8] Cheng S F, Hseu Z Y. In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils[J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, 140(1-4):73-84.
- [9] 徐应明,林大松,吕建波,等.化学调控作用对 Cd Pb Cu 复合污染菜地土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(2):326-330.
XU Ying-ming, LIN Da-song, LU Jian-bo, et al. Effects of organic manure and molecular sieve material on speciation of Cd, Pb and Cu in soil and bioavailability[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(2):326-330.
- [10] 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 Lin, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(2):314-320.
- [11] 李 丹,李俊华,何 婷,等.不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响[J].农业环境科学学报,2015,34(9):1679-1685.
LI Dan, LI Jun-hua, HE Ting, et al. Effects of different amendments on soil Cd forms and Cd uptake by Chinese cabbage in Cd-contaminated calcareous soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(9):1679-1685.
- [12] 罗远恒,顾雪元,吴永贵,等.钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J].农业环境科学学报,2014,33(5):890-897.
LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan, WU Yong-gui, et al. In-situ remediation of cadmium-polluted agriculture land using stabilizing amendments[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(5):890-897.
- [13] Zwieter L V, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. Plant and Soil, 2010, 327(1/2):235-246.

- [14] 胡星明, 袁新松, 王丽平, 等. 磷肥和稻草对土壤重金属形态微生物活性和植物有效性的影响[J]. 环境科学研究, 2012, 25(1): 77-82.
HU Xing-ming, YUAN Xin-song, WANG Li-ping, et al. Effects of phosphate fertilizer and rice straw on soil heavy metal fraction, microbial activity and phytoavailability[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(1): 77-82.
- [15] 贾乐, 朱俊艳, 苏德纯. 秸秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1992-1998.
JIA Le, ZHU Jun-yan, SU De-chun. Effects of crop straw return on soil cadmium availability in different cadmium contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(10): 1992-1998.
- [16] 钱海燕, 王兴祥, 黄国勤, 等. 钙镁磷肥和石灰对受 Cu Zn 污染的菜园土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 235-239.
QIAN Hai-yan, WANG Xing-xiang, HUANG Guo-qin, et al. Melioration effect of calcium magnesium phosphate and calcar- eousness on vegetable garden soil polluted by Cu and Zn[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(1): 235-239.
- [17] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 $Pb^{2+}Cd^{2+}Cu^{2+}$ 吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2057-2063.
XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, SUN Guo-hong, et al. Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(10): 2057-2063.
- [18] 孙聪, 陈世宝, 宋文恩, 等. 不同品种水稻对土壤中镉的富集特征及敏感性分布(SSD)[J]. 中国农业科学, 2014, 47(12): 2384-2394.
SUN Cong, CHEN Shi-bao, SONG Wen-en, et al. Accumulation characteristics of cadmium by rice cultivars in soils and its species sensitivity distribution[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(12): 2384-2394.
- [19] 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. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [20] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [21] 唐非, 雷鸣, 唐贞, 等. 不同水稻品种对镉的积累及其动态分布[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(6): 1092-1098.
TANG Fei, LEI Ming, TANG Zhen, et al. Accumulation characteristic and dynamic distribution of Cd in different genotypes of rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(6): 1092-1098.
- [22] 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 重金属 Cu, Pb, Zn, Cr, Cd 在水稻植株中的富集和分布[J]. 环境化学, 2002, 21(2): 110-116.
MO Zheng, WANG Chun-xia, CHEN Qin, et al. Distribution and enrichment of heavy metals of Cu, Pb, Cr and Cd in paddy plant[J]. Environmental Chemistry, 2002, 21(2): 110-116.
- [23] Eriksson J E. The effects of clay, organic matter and time on adsorption and plant uptake of cadmium added to the soil[J]. Water Air and Soil Pollution, 1988, 40(3/4): 359-373.
- [24] 李平, 王兴祥, 郎漫, 等. 改良剂对 Cu、Cd 污染土壤重金属形态转化的影响[J]. 中国环境科学, 2012, 32(7): 1241-1249.
LI Ping, WANG Xing-xiang, LANG Man, et al. Effects of amendments on the fraction transform of heavy metals in soil contaminated by copper and cadmium[J]. China Environmental Science, 2012, 32(7): 1241-1249.
- [25] 孙晓铎, 黄益宗, 肖可青, 等. 磷矿粉、骨炭和油菜秸秆对重金属复合污染土壤细菌和古菌数量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 565-571.
SUN Xiao-hua, HUANG Yi-zong, XIAO Ke-qing, et al. Effects of phosphate rock, bone char and rape straw on quantity of bacteria and archaea in soils combined polluted heavy metals[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3): 565-571.
- [26] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6): 1098-1105.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(6): 1098-1105.
- [27] 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 Yue-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd contaminated red soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(6): 1465-1472.
- [28] 刘晶晶, 杨兴, 陆扣萍, 等. 生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3679-3687.
LIU Jing-jing, YANG Xing, LU Kou-ping, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11): 3679-3687.
- [29] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, 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.
- [30] 王展, 张玉龙, 虞娜, 等. 不同冻融处理土壤对镉的吸附能力及其影响因子分析[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4): 708-713.
WANG Zhan, ZHANG Yu-long, YU Na, et al. Soil Cd adsorption ability under different freeze/thawing treatments and its influencing factors[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(4): 708-713.
- [31] 刘丽娟, 董元华, 刘云, 等. 不同改良剂对污染土壤中 Cd 形态影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9): 1778-1781.
LIU Li-juan, DONG Yuan-hua, LIU Yun, et al. Effects of various amendments on the fractions of cadmium in a polluted soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(9): 1778-1781.
- [32] Diagbaya P N, Olu-Owolabi B I, Adebawale K O. Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(13): 10331-10339.
- [33] Pérez-Esteban J, Escolástico C, Masague A, et al. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils[J]. Chemosphere, 2014, 103(5): 164-171.
- [34] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.
WANG Han-wei, WANG Yu-jun, CHEN Jie-hua, et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. China Environmental Science, 2009, 29(4): 431-436.