

王亚波, 魏思雨, 孙月, 等. 大气臭氧胁迫对稻季土壤 Cd 生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1462-1469.

WANG Ya-bo, WEI Si-yu, SUN Yue, et al. Atmospheric ozone stress improving biological availability of Cd in soil during the rice season[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1462-1469.

大气臭氧胁迫对稻季土壤 Cd 生物有效性的影响

王亚波, 魏思雨, 孙月, 党婷婷, 尹微琴, 王圣森, 王小治*

(扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:为明确大气 O₃ 浓度升高对稻季土壤 Cd 生物有效性的影响,利用开顶式气室(OTCs)设置正常大气和臭氧浓度升高(比周围大气高 40 nmol·mol⁻¹)处理,土壤设置外源加入 0、5、50 mg·kg⁻¹ Cd 处理,研究水稻生长期不同深度土壤 Cd 含量的动态变化以及成熟期植株生物量和体内 Cd 含量的变化情况。在水稻分蘖期、拔节期、抽穗期和成熟期分别采集耕层 0~5、5~10、10~15 cm 深度土样,同时利用 BCR 连续提取法和 DTPA 提取法评价盆栽水稻土壤 Cd 生物有效性。结果表明,臭氧熏蒸显著降低了无污染土壤处理水稻籽粒生物量,降幅达 2.92%,但却有增加植株各器官 Cd 含量的趋势,中度和重度污染土壤处理水稻的籽粒 Cd 含量较对照分别增加了 20.20%和 6.67%,差异不显著;臭氧熏蒸加剧了水稻生长对残渣态 Cd 的活化,营养生长期更加明显,臭氧熏蒸不利于水稻的生长,在 Cd 污染土壤上会加剧 Cd 对作物的毒害,可能增加其通过生物富集进入食物链的风险。

关键词:开顶式气室;臭氧浓度升高;镉;稻季;生物有效性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)08-1462-08 doi:10.11654/jaes.2017-0254

Atmospheric ozone stress improving biological availability of Cd in soil during the rice season

WANG Ya-bo, WEI Si-yu, SUN Yue, DANG Ting-ting, YIN Wei-qin, WANG Sheng-sen, WANG Xiao-zhi*

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: The objective of this study was to determine the changes in the bioavailability of Cd in soil exposed to elevated atmospheric O₃ during the rice season. Open-top chambers (OTCs) were used to set up normal atmospheric conditions and an elevated atmospheric O₃ condition (elevated 40 nmol·mol⁻¹ more than normal atmospheric conditions). We added 0 mg·kg⁻¹, 5 mg·kg⁻¹, and 50 mg·kg⁻¹ extrinsic Cd to soil to study the dynamic changes of Cd in the soil while the rice was growing. The changes in plant biomass and Cd content in different plant organs at the maturity period were recorded. Soil samples were collected at 0~5 cm, 5~10 cm, and 10~15 cm depths of topsoil at tillering, jointing, heading, and maturity stages. The bioavailability of soil Cd was evaluated by the Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction and the DTPA extraction. The results showed that ozone fumigation significantly reduced the grain yield of rice in the treatment of non-polluted soil, with a decrease of 2.92%. However, Cd content tended to increase in plant organs from contaminated soil—20.20% (moderately polluted soil) and 6.67% (heavily polluted soil), respectively. Ozone fumigation aggravated the activation of residual Cd in rice growth, and the vegetative growth period. Ozone fumigation demonstrated a negative effect on the growth of rice, while the presence of Cd pollution did more harm to the crops, which may increase the risk of Cd biological enrichment into the food chain.

Keywords: OTCs; elevated O₃ concentration; cadmium; rice season; biological availability

大气中氮氧化物作为光化学污染物,是产生近地层臭氧的前驱体,其含量随着人类活动的加剧而急剧增加,导致近地层大气臭氧浓度升高。全球平均近地

层臭氧浓度以每年 0.5%~2.0%^[1]的增幅由最初的仅 10 nmol·mol⁻¹ 增加到了 50 nmol·mol⁻¹, 预计在 2050 年臭氧浓度还将增加 20%~25%, 在 2100 年将增加

收稿日期:2017-03-01

作者简介:王亚波(1991—),男,江西吉安人,硕士研究生,主要研究方向为全球变化与农业生态环境。E-mail:w_yabo@163.com

*通信作者:王小治 E-mail:xzwang@yzu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41371294)

Project supported: The National Science Foundation of China(41371294)

40%~60%^[2-4]。Cd是一种能通过生物富集和生物放大作用危害高等动物的重金属^[5-6],能直接与酶活性中心结合,改变生物大分子构象,使酶活性丧失^[7],干扰细胞正常生理代谢^[8],其对植物也有抑制光合作用^[9]、破坏植物呼吸系统和造成营养代谢紊乱的影响^[10-11]。尽管重金属总量常作为评价土壤重金属污染程度的常用指标,但其有效性主要与其化学形态有关^[12-13]。研究人员对稻田Cd的研究,主要集中在水稻的生理特性、产量和籽粒的Cd含量上,但对臭氧浓度升高条件下水稻-土壤系统中Cd的形态转化研究尚未见报道。我国Cd污染农田面积大、范围广,特别是污灌区污染严重^[14],威胁粮食安全。研究臭氧浓度升高条件下稻季土壤Cd生物有效性,可以为预测未来气候条件下水稻的食用安全提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验设计

本研究设置两个臭氧浓度,分别为正常大气处理和臭氧浓度升高处理,以对应当下和可预测未来大气臭氧浓度。利用OTC-1型开顶式气室(边长1 m、高2 m的正八面体)进行研究,以高纯氧气供氧条件下的臭氧发生器提供臭氧,使臭氧升高处理气室比对照处理臭氧浓度高 $40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$,用美国2B公司Model 205臭氧检测仪实时监测气室中冠层高度臭氧浓度,整个熏气过程真实浓度误差不超过10%,臭氧熏蒸期间浓度变化见图1。熏气时间自2015年6月21日至2015年10月12日,晴天8:30—17:30熏气,对照(Ambient,用A表示,下同)处理日平均臭氧浓度为 $41.3 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$,臭氧浓度升高(Elevated O_3 ,用E表示,下同)处理日平均浓度为 $83.2 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

本实验为盆栽实验,利用 CdCl_2 设置3个Cd浓度处理,分别为无添加、外源 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和外源 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,每个处理3个重复,以对应正常农田、中度Cd污染和重度Cd污染土壤。实验在扬州大学环境科学与工程学院(北纬 32.31° ,东经 119.41°)进行,所用土壤取自江苏省扬州市小纪镇稻麦轮作农田,总Cd $1.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (实际生产中该农田产品Cd含量并未超标),土壤常规指标:pH(H_2O)6.6,有机碳 $18.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全N $1.45 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全P $0.63 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全K $14.02 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效P $10.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效K $70.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,容重 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,土壤质地为砂壤(2~0.02 mm砂粒57.8%,0.02~0.002 mm粉粒28.5%,<0.002 mm黏粒13.7%),常规方法测定。施肥按5:2:3的比例分为基肥、蘖肥、穗肥,基肥

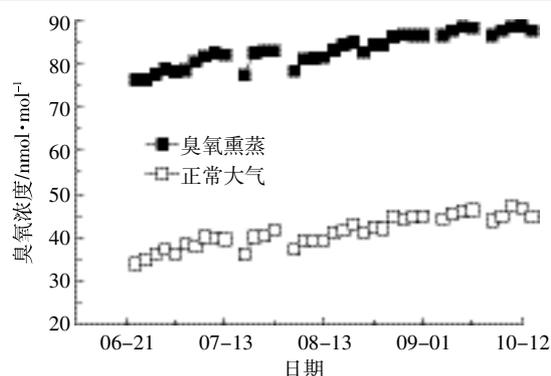


图1 臭氧熏蒸期间臭氧浓度变化

Figure 1 Ozone concentration during ozone fumigation

(按纯N $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, P_2O_5 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_2O $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 计)在栽种(淮稻9号)6 d后施入,在分蘖初期追施蘖肥,抽穗初期追施穗肥。

1.2 采样与分析

2015年6月18日进行水稻移栽插秧,活棵3 d后(6月21日)进行熏气,6月24日施基肥,7月4日追施蘖肥,8月25日追施穗肥。分别在分蘖期(7月13日)、拔节期(8月13日)、抽穗期(9月1日)和成熟期(10月13日)采集各处理3盆土壤样品,成熟期采集3盆植株样品(每盆约有20株水稻)。土壤采样分0~5、5~10、10~15 cm 3个深度。

用BCR连续提取法处理土样,分析土壤样品中不同形态Cd浓度^[15],其生物有效性由弱酸溶解态、可还原态、可氧化态到残渣态逐渐降低,用DTPA提取法提取DTPA有效态Cd浓度^[16],均用原子吸收分光光度计(Thermo M939QZ/989QZ)测定。

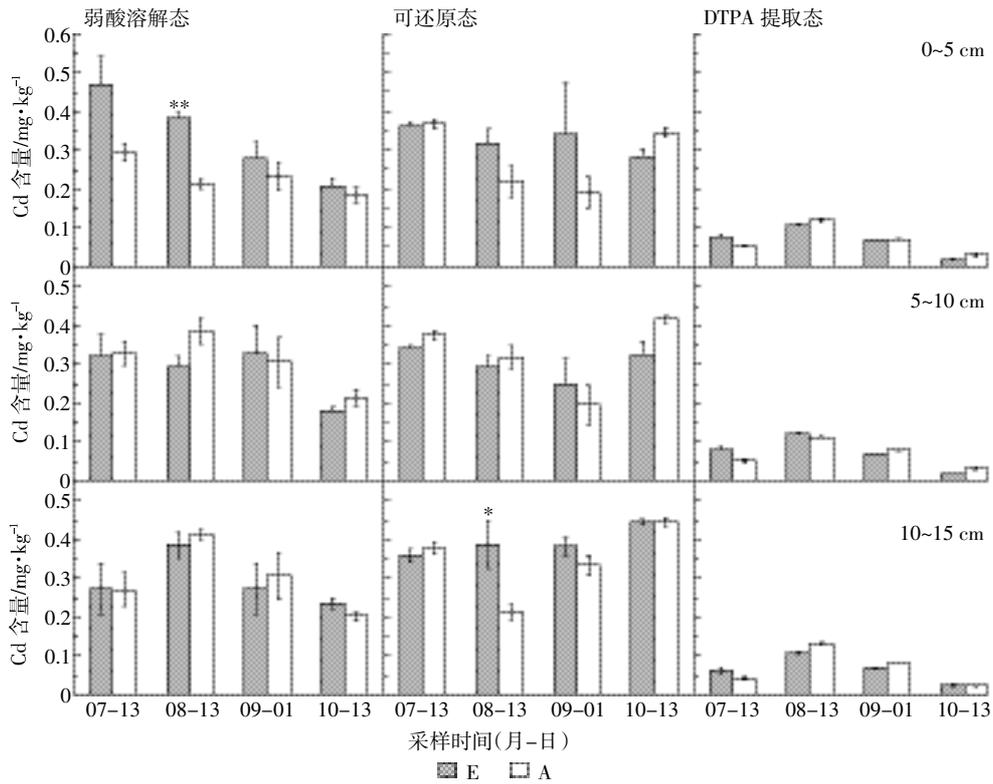
1.3 数据处理

利用Excel 2010对数据进行处理,Origin 8.5绘图,SPSS 19.0进行单因素ANOVA分析,Duncan进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 无污染土壤耕层各深度Cd浓度变化

图2显示,各土层DTPA提取态Cd的含量随生育期进行均呈现先升高后降低的趋势;在分蘖期各深度和拔节期5~10 cm、成熟期10~15 cm,臭氧熏蒸处理(E)含量较对照处理(A)有增大的趋势,但差异不显著。弱酸溶解态Cd含量在拔节期0~5 cm土层臭氧熏蒸处理比对照处理高79.16%。由浅层到深层土壤,各生育期弱酸溶解态Cd含量呈降低的趋势。在拔节期和抽穗期,臭氧熏蒸有增大0~5、10~15 cm土层中可还原态Cd含量的趋势。



图中 * 表示两处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$), ** 表示存在极显著差异 ($P < 0.01$), 无标注表示差异不显著。下同

图 2 无污染土壤各深度弱酸溶解态、可还原态及 DTPA 提取态 Cd 浓度

Figure 2 The concentration of EX, RED of BCR sequential extraction and DTPA-Cd at different depth of non-polluted soil

图 3 显示随着生育期进行,生物有效性最高的弱酸溶解态和最低的残渣态 Cd 含量所占比例逐渐减小,可还原态 Cd 含量所占比例先减小后增大,可氧化态 Cd 含量所占比例增大。就土壤中 Cd 总量而言,有降低的趋势但差异不显著(数据未列出)。这表明水稻的生长会导致土壤 Cd 由残渣态向可氧化态转化,有一定的活化作用,臭氧熏蒸加速了这一过程,在拔节期已出现较大程度的变化。

2.2 外源 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 污染土壤耕层各深度 Cd 浓度变化

如图 4 所示,DTPA 提取态 Cd 含量在拔节期和成熟期 0~5 cm 土层中差异显著,经臭氧熏蒸后分别增大了 17.70% 和 39.33%,在抽穗期 5~10 cm 土层中,臭氧熏蒸显著降低了 DTPA 提取态 Cd 含量,降幅达 14.89%。分蘖期 0~5、5~10 cm 和 10~15 cm 各深度及拔节期 0~5 cm 和 10~15 cm 深度土层,臭氧熏蒸均增大了弱酸溶解态 Cd 含量,增幅分别为 19.29%、48.67%、16.53%、23.53% 和 35.42%,在抽穗期 0~5、5~10 cm 和拔节期 5~10 cm 土层中,臭氧熏蒸显著降低了弱酸溶解态 Cd 含量,降幅分别达 33.59%、15.76% 和 14.37%。

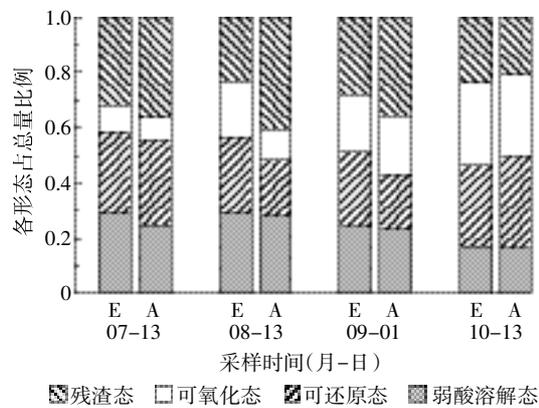


图 3 无污染土壤耕层 BCR 连续提取各形态 Cd 占总量比例
Figure 3 The each form from BCR sequential extraction proportion of total in the non-polluted soil

图 5 显示,弱酸溶解态 Cd 含量所占比例随生育期进行逐渐减小,拔节期残渣态比例降低而生物活性较高的弱酸溶解态和可还原态比例略有升高,与无污染土壤规律相似;可氧化态 Cd 所占比例总体升高,也与无污染土壤处理规律相似;但残渣态比例先减小后增大,与无污染土壤处理规律不同,可能是由于 Cd 总量较大造成的。臭氧熏蒸增大了拔节期残渣态向其

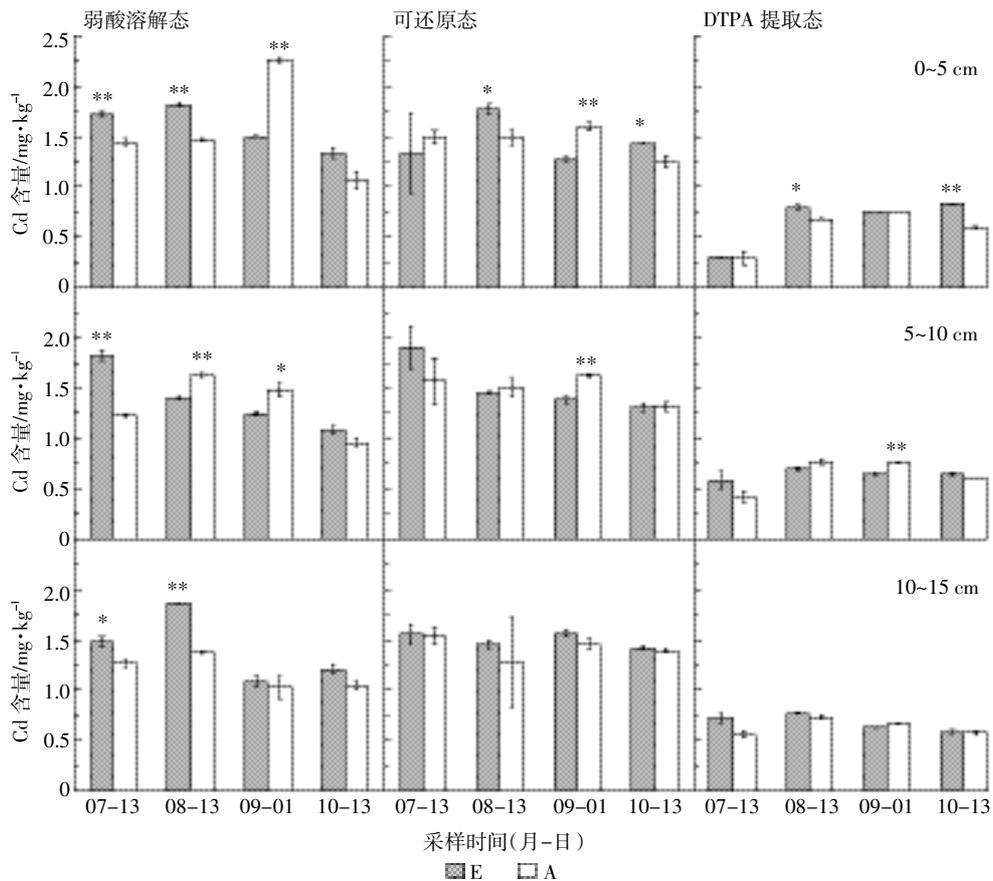


图4 5 mg·kg⁻¹ 污染土壤各深度弱酸溶解态、可还原态及 DTP 提取态 Cd 浓度

Figure 4 The concentration of EX, RED of BCR sequential extraction and DTPA-Cd at different depth of soil with 5 mg·kg⁻¹ extrinsic Cd

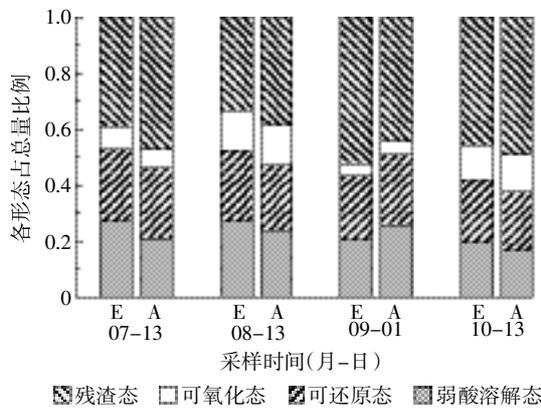


图5 5 mg·kg⁻¹ 污染土壤耕层 BCR 连续提取各形态 Cd 占总量比例

Figure 5 The each form from BCR sequential extraction proportion of total in the soil with 5 mg·kg⁻¹ extrinsic Cd

他形态的转化,抽穗期却显著促进了残渣态的增多,可能表明臭氧熏蒸加速了土壤Cd在土壤-植株生态系统中的变化进程。

2.3 外源 50 mg·kg⁻¹ 污染土壤耕层各深度 Cd 浓度变化

从图6可以看出,DTPA提取态Cd含量在抽穗期0~5、5~10 cm和10~15 cm各深度土层中,臭氧熏

蒸处理分别显著降低了52.11%、38.98%、32.88%,在成熟期0~5、10~15 cm和拔节期5~10 cm土层中,臭氧熏蒸处理分别增加了12.34%、7.23%和16.98%。弱酸溶解态Cd含量在抽穗期0~5、5~10 cm和成熟期5~10 cm土层中,臭氧熏蒸处理分别降低了25.11%、28.78%和6.45%,在0~5 cm土层的分蘖期、5~10 cm的拔节期和10~15 cm的分蘖、拔节、成熟期,臭氧熏蒸处理分别增大了15.92%、18.12%、32.03%、6.84%和13.58%。

图7显示,随着生育期进行,弱酸溶解态Cd含量所占比例呈现先增大后减小的总体减小趋势;可氧化态比例呈波动增大的趋势,但其比例一直较小;残渣态比例基本不变,仅在抽穗期臭氧熏蒸增大了其比例,与低污染土壤处理规律相似。

2.4 耕层土壤有效态Cd含量变化

通过计算0~5、5~10、10~15 cm土层Cd平均含量得出的整个耕层土壤(0~15 cm)Cd含量列于表1。无论是否外源添加Cd,臭氧熏蒸处理在大多数采样时间均有增加耕层土壤BCR弱酸溶解态Cd含量

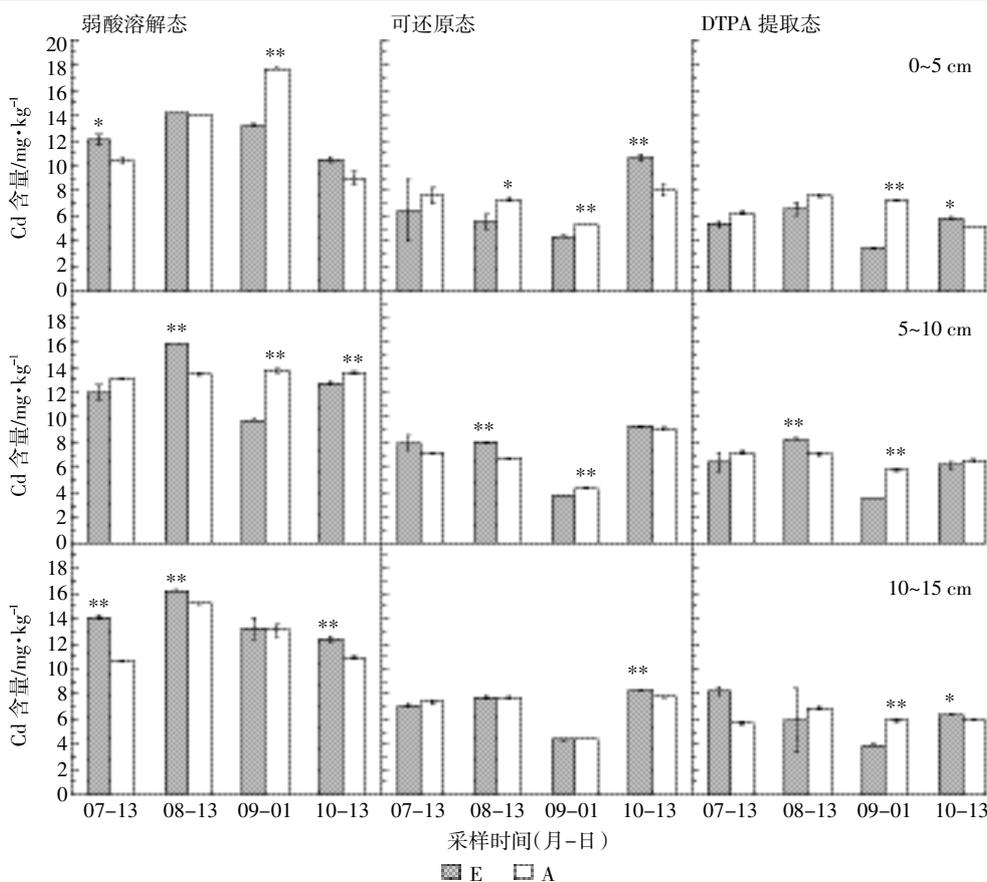


图 6 50 mg·kg⁻¹ 污染土壤各深度弱酸溶解态、可还原态及 DTPA 提取态 Cd 浓度

Figure 6 The concentration of EX, RED of BCR sequential extraction and DTPA-Cd at different depth of soil with 50 mg·kg⁻¹ extrinsic Cd

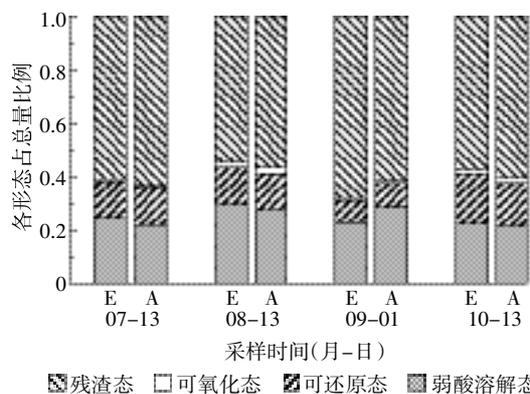


图 7 50 mg·kg⁻¹ 污染土壤耕层 BCR 连续提取各形态 Cd 占总量比例

Figure 7 The each form from BCR sequential extraction proportion of total in the soil with 50 mg·kg⁻¹ extrinsic Cd

的趋势, 在外加 Cd 5 mg·kg⁻¹ 的分蘖期差异显著, 增幅达 27.56%, 且仅在该处理的拔节期有降低弱酸溶解态 Cd 含量的趋势, 但差异不显著; 从整个生育期来看, 臭氧熏蒸有增加各初始 Cd 含量土壤弱酸溶解态 Cd 含量的趋势, 但差异均不显著。DTPA 提取态

Cd 含量在整个耕层差异不显著, 但低污染和高污染的趋势不同, 且臭氧熏蒸显著降低了高污染土壤处理在拔节期 DTPA 提取态 Cd 的含量, 降幅达 42.11%, 而在无污染土壤处理中, 臭氧熏蒸显著增加分蘖期 DTPA 提取态 Cd 含量 48.45%。

2.5 成熟期植株生物量和 Cd 含量变化

表 2 显示, 在各土壤处理中, 臭氧熏蒸对水稻各器官生物量均有降低趋势, 显著降低了无污染土壤处理水稻籽粒的生物量, 降幅为 2.92%。在无污染土壤处理中, 臭氧熏蒸有增加秸秆 Cd 含量的趋势, 但差异不显著, 在高污染土壤处理中, 臭氧熏蒸对水稻各器官 Cd 含量均有增加的影响趋势, 其中秸秆中显著增加了 66.32%。在低污染时, 臭氧熏蒸有增加籽粒 Cd 含量的趋势。从显著性分析结果看, 不同 Cd 添加量对植株生物量的影响更加显著, 臭氧仅对秸秆生物量有显著影响; Cd 处理对非食用部分的 Cd 含量有显著影响, 臭氧处理则对根和籽粒部分影响显著; 两因素交互主要对生物量影响显著, 对器官中 Cd 含量影响未达到显著水平。

表1 两种方法测得耕层不同初始Cd浓度土壤中有效态Cd含量变化

Table 1 The change of the available Cd content in topsoil with different initial concentration of Cd measured by two methods

生育期	处理	BCR-弱酸溶解态 Cd/mg·kg ⁻¹			DTPA 有效态 Cd/mg·kg ⁻¹		
		无外源 Cd	外源 Cd 5 mg·kg ⁻¹	外源 Cd 50 mg·kg ⁻¹	无外源 Cd	外源 Cd 5 mg·kg ⁻¹	外源 Cd 50 mg·kg ⁻¹
分蘖期	E	0.35±0.06	1.68±0.10(P<0.05)	12.73±0.68	0.07±0.01(P<0.05)	0.53±0.13	6.69±0.85
	A	0.30±0.02	1.31±0.07	11.40±0.85	0.05±0.00	0.43±0.08	6.38±0.45
拔节期	E	0.35±0.03	1.69±0.15	15.44±0.63	0.11±0.00	0.75±0.03	6.91±0.71
	A	0.34±0.06	1.49±0.08	14.24±0.51	0.12±0.01	0.72±0.02	7.20±0.23
抽穗期	E	0.29±0.02	1.28±0.12	12.09±1.16	0.07±0.00	0.68±0.04	3.67±0.14(P<0.01)
	A	0.28±0.02	1.59±0.36	14.84±1.45	0.08±0.01	0.73±0.03	6.33±0.46
成熟期	E	0.21±0.02	1.21±0.07	11.84±0.69	0.02±0.00	0.69±0.07	6.14±0.18
	A	0.20±0.01	1.02±0.03	11.15±1.32	0.03±0.00	0.59±0.01	5.90±0.41
全生育期	E	0.30±0.03	1.46±0.13	13.02±0.83	0.07±0.02	0.66±0.05	5.85±0.75
	A	0.28±0.03	1.35±0.12	12.91±0.95	0.07±0.02	0.62±0.07	6.45±0.27

注:表中数据为平均值±标准误。下同。

表2 臭氧熏蒸对成熟期植株不同器官生物量及Cd含量的影响和相关性分析

Table 2 Effect of elevated ozone concentration on biomass and Cd content of different organs in plants and correlation analysis

外源加入 Cd 量	处理	生物量/g·5 株 ⁻¹			Cd 含量/mg·kg ⁻¹		
		根部	秸秆	籽粒	根部	秸秆	籽粒
0 mg·kg ⁻¹	A	1.29±0.02	6.99±0.18	7.16±0.04	5.77±0.16	0.80±0.02	0.66±0.03
	E	1.23±0.04	6.70±0.18	6.95±0.06	5.22±0.41	0.81±0.02	0.66±0.03
	增幅	-4.91%	-4.12%	-2.92%	-9.55%	0.66%	-0.151%
	P 值	0.247	0.321	0.048	0.281	0.854	0.982
5 mg·kg ⁻¹	A	1.28±0.03	6.55±0.13	7.08±0.02	18.81±1.44	3.17±0.25	5.40±0.66
	E	1.16±0.06	6.46±0.04	6.92±0.09	19.50±0.53	3.12±0.07	6.48±0.54
	增幅	-9.32%	-1.34%	-2.315%	3.64%	-1.65%	20.20%
	P 值	0.141	0.566	0.163	0.680	0.848	0.270
50 mg·kg ⁻¹	A	1.01±0.02	6.33±0.09	7.00±0.01	38.99±1.31	6.73±0.54	5.87±0.07
	E	1.01±0.02	6.25±0.05	6.90±0.09	44.81±2.06	11.19±0.45	6.27±0.21
	增幅	-0.10%	-1.23%	-1.35%	14.93%	66.32%	6.67%
	P 值	0.971	0.484	0.354	0.075	0.003	0.156
显著性分析	[O ₃]	0.064	<0.001	0.119	0.050	0.166	0.009
	[Cd]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.251
	[O ₃ ×Cd]	0.046	<0.001	0.342	0.268	0.651	0.655

注:[O₃]指臭氧熏蒸与否的显著性分析 Sig 值;[Cd]指不同 Cd 添加的显著性分析 Sig 值;[O₃×Cd]指臭氧与 Cd 不同处理互作的显著性分析 Sig 值。

3 讨论

OTC-1 型开顶式气室作为一种常见的研究大气环境变化的方法,具有较好的稳定性和均一性^[17-18]。DTPA 浸提法是一种常见的土壤微量元素浸提方法,对元素的生物有效性有一定的指示能力^[19-20]。BCR 连续提取法是一种土壤金属元素的分级提取方法,在一定程度上可以反映生物有效性^[21-22]。研究发现,生长于不同初始 Cd 含量土壤的植株,臭氧熏蒸均降低了不同部位的生物量。这与其他研究一致^[23-24],其中无污染

处理籽粒生物量显著降低了 2.92%,而在污染土壤上差异不显著。这可能是由于臭氧与 Cd 胁迫同时存在时,Cd 对水稻影响力更大,Cd 也能诱导植物的自由基过氧化损伤,加剧植物体内膜脂过氧化作用^[25]。土壤无污染和高污染情况下,水稻各器官 Cd 含量为根部>茎叶部>籽粒,与龙思斯等^[26]的研究结果一致;低污染情况下,Cd 含量则为根部>籽粒>茎叶部,可能是因为土壤 Cd 含量在一定的范围时,籽粒中容易富集较多的 Cd。实验发现,Cd 污染处理籽粒中 Cd 含量均显著高于对照处理,但 50 mg·kg⁻¹ 和 5 mg·kg⁻¹ 处理

差异不显著。有研究指出,水稻体内 Cd 进入籽粒与同化物的积累是同步的^[27],在一定范围内土壤 Cd 污染会让籽粒富集 Cd,但过高的 Cd 污染并不会进一步增加籽粒 Cd 浓度,它可能会随着同化物累积量的饱和而不再增加。本实验还发现臭氧熏蒸有增加籽粒 Cd 含量的趋势,表明臭氧熏蒸条件下,水稻更易累积 Cd,且食用部分具有一定风险。

臭氧熏蒸有增加土壤中 Cd 生物有效性的趋势,无论初始 Cd 含量高低,臭氧熏蒸在各时期以至整个生育期均增加了土壤弱酸溶解态 Cd 的含量,DTPA 提取态 Cd 含量仅在高污染处理土壤中存在降低的现象,整体仍呈现增大的趋势。由于 pH 是影响重金属形态的重要因素,pH 越低残渣态重金属就越易转化为生物有效性高的形态^[28-29],臭氧熏蒸有降低土壤 pH 的趋势,在成熟期,臭氧熏蒸土壤 pH 按 Cd 初始浓度由低到高分别为 6.06、5.94 和 5.92,对照土壤 pH 对应为 6.11、6.03 和 5.96,差异均不显著。

各土壤处理实验结果均表明,在水稻生长初期,可氧化态 Cd 均低于成熟期,与先前麦季实验(另文发表)有相同的规律,其可能的原因是麦季之后土壤的“休养”,使土壤中的有机酸及其他配体减少,而 Cd 与有机配体形成配合物、与铁锰氧化物结合的能力较差^[30]。拔节期弱酸溶解态 Cd 所占比例均有增加,可氧化态比例增加,残渣态比例减小,且臭氧熏蒸处理变化更大,可能是因为水稻生长分泌了有机酸等,降低 pH 的同时使土壤酶活性得到提高^[31],降低土壤氧化还原状况,进而促使残渣态向其他形态转化,最终导致土壤 Cd 的活化。抽穗期结果表明,臭氧熏蒸降低了污染土壤中弱酸溶解态 Cd 的比例,在无污染土壤中却有相反现象,可还原态比例均增大。到成熟期,弱酸溶解态比例均增大(无污染土壤处理增幅较小),仅无污染土壤中的可还原态比例被减小。其可能原因是:水稻在抽穗期由营养生长转为生殖生长^[32],此时土壤可还原态 Cd 比例增加,臭氧熏蒸和 Cd 的污染可能加速了水稻物质分配的进程,而该进程的加快又导致污染土壤中 Cd 的活化,故污染土壤更早表现出可还原态 Cd 比例的增加,导致在产量形成的重要阶段(成熟期),臭氧熏蒸增加了污染土壤中 Cd 的生物有效性,从而加大了水稻植株 Cd 含量过高的风险。

4 结论

(1)臭氧熏蒸降低了无污染土壤处理中水稻的产量,Cd 污染也有降低水稻产量的趋势,两者具有一定

的协同作用。

(2)水稻生长能活化土壤中的残渣态 Cd,可还原态和可氧化态 Cd 含量均有增大的趋势,臭氧浓度升高会强化这一过程。

(3)水稻籽粒易富集 Cd,臭氧熏蒸有加剧富集的趋势,污染情况下这种富集更为严重。

参考文献:

- [1] Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(21):3431-3442.
- [2] Fiscus E L, Booker F L, Burkey K O. Crop responses to ozone: Uptake, modes of action, carbon assimilation and partitioning[J]. *Plant, Cell & Environment*, 2005, 28(8):997-1011.
- [3] Fuhrer J, Skärby L, Ashmore M R. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe[J]. *Environmental Pollution*, 1997, 97(1):91-106.
- [4] Meehl G A, Stocker T F, Collins W D, et al. Global climate projections [J]. *Climate Change*, 2007, 3495:747-845.
- [5] 陈爱葵,王茂意,刘晓海,等.水稻对重金属镉的吸收及耐性机理研究进展[J]. *生态科学*, 2013, 32(4):514-522.
CHEN Ai-kui, WANG Mao-yi, LIU Xiao-hai, et al. Research progress on the effect of cadmium on rice and its absorption and tolerance mechanisms[J]. *Ecological Science*, 2013, 32(4):514-522.
- [6] Shah K, Kumar R G, Verma S, et al. Effect of cadmium on lipid peroxidation, superoxide anion generation and activities of antioxidant enzymes in growing rice seedlings[J]. *Plant Science*, 2001, 161(6):1135-1144.
- [7] 郭智,原海燕,陈留根,等.镉胁迫对龙葵幼苗氮代谢及其相关酶活性的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(5):1087-1091.
GUO Zhi, YUAN Hai-yan, CHEN Liu-gen, et al. Effect of cadmium on nitrogen metabolism and relative enzymes activity in *Solanum nigrum* L. seedlings[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(5):1087-1091.
- [8] 倪才英,李华,骆永明,等.铜、镉及其交互作用对泡泡草细胞超微结构的影响[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(2):343-348.
NI Cai-ying, LI Hua, LUO Yong-ming, et al. The influence of copper, cadmium and their combined pollution on ultrastructure of *Commelinabengalensis* Linn. [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(2):343-348.
- [9] 张杰,梁永超,娄运生,等.镉胁迫对两个水稻品种幼苗光合参数、可溶性糖和植株生长的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(6):774-780.
ZHANG Jie, LIANG Yong-chao, LOU Yun-sheng, et al. Effect of cadmium on photosynthesis parameters, leaf soluble sugar and plant growth in two rice cultivars[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6):774-780.
- [10] 李欢,陈亮,潘琼,等.水稻重金属生态毒性诊断研究进展[J]. *环境与可持续发展*, 2012, 37(6):80-84.
LI Huan, CHEN Liang, PAN Qiong, et al. Research progress of heavy metal ecotoxicity diagnosis on rice[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2012, 37(6):80-84.
- [11] Liu J, Cao C, Wong M, et al. Variations between rice cultivars in iron and manganese plaque on roots and the relation with plant cadmium

- uptake[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(7):1067-1072.
- [12] Tüzen M. Determination of trace metals in the River Yeşilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure[J]. *Microchemical Journal*, 2003, 74(1):105-110.
- [13] Tandy S, Healey J R, Nason M A, et al. Heavy metal fractionation during the co-composting of biosolids, deinking paper fibre and green waste[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18):4220-4226.
- [14] 冉烈, 李会合. 土壤镉污染现状及危害研究进展[J]. 重庆文理学院学报:自然科学版, 2011, 30(4):69-73.
RAN Lie, LI Hui-he. Progress in the research of present situation of soil cadmium pollution and its hazards [J]. *Journal of Chongqing University of Arts and Sciences (Natural Science Edition)*, 2011, 30(4):69-73.
- [15] Quevauviller P, Rauret G, López-Sánchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material(CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 205(2):223-234.
- [16] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山区重金属污染水田土壤的Cu、Pb、Zn、Cd全量与DTPA浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6):1110-1114.
LI Yong-tao, LIU Ke-xue, ZHANG Chi, et al. Relationship between total and DTPA extractable contents of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6):1110-1114.
- [17] 王春乙, 高素华, 潘亚茹, 等. OTC-1型开顶式气室物理性能测试与评价[J]. 气象, 1993, 19(5):23-26.
WANG Chun-yi, GAO Su-hua, PAN Ya-ru, et al. Test and evaluation of physical performance of OTC-1 open top chamber[J]. *Meteorological*, 1993, 19(5):23-26.
- [18] Fang C, Moncrieff J B. An open-top chamber for measuring soil respiration and the influence of pressure difference on CO₂ efflux measurement[J]. *Functional Ecology*, 1998, 12(2):319-325.
- [19] 姜勇, 梁文举, 张玉革. 温室蔬菜栽培对土壤DTPA浸提态铁锰铜锌含量的影响[J]. 土壤通报, 2007, 37(6):1184-1187.
JIANG Yong, LIANG Wen-ju, ZHANG Yu-ge. Influence of vegetable cultivation in greenhouse on DTPA extractable soil Fe, Mn, Cu and Zn [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 37(6):1184-1187.
- [20] Rounsevell M D A, Evans S P, Bullock P. Climate change and agricultural soils: Impacts and adaptation[J]. *Climatic Change*, 1999, 43(4):683-709.
- [21] 徐圣友, 叶琳琳, 朱燕, 等. 巢湖沉积物中重金属的BCR形态分析[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9):20-23.
XU Sheng-you, YE Lin-lin, ZHU Yan, et al. Chemical speciation of heavy metals from Chaohu Lake sediments using BCR procedure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(9):20-23.
- [22] 冯素萍, 高连存, 叶新强. 河流底泥沉积物分子形态综合分析[J]. 环境科学研究, 2003, 16(3):27-30.
FENG Su-ping, GAO Lian-cun, YE Xin-qiang. Comprehensive speciation analysis of river sediment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16(3):27-30.
- [23] 郑启伟, 王效科, 冯兆忠, 等. 用旋转布气法开顶式气室研究臭氧对水稻生物量和产量的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(1):170-175.
ZHENG Qi-wei, WANG Xiao-ke, FENG Zhao-zhong, et al. Effects of elevated ozone on biomass and yield of rice planted in open-top chamber with revolving ozone distribution[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(1):170-175.
- [24] 郑飞翔, 王效科, 张巍巍, 等. 臭氧胁迫对水稻光合作用与产量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2217-2223.
ZHENG Fei-xiang, WANG Xiao-ke, ZHANG Wei-wei, et al. Influences of elevated ozone on rice photosynthesis and yield[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2217-2223.
- [25] 黄玉山, 罗广华, 关荣文. 镉诱导植物的自由基过氧化损伤[J]. 植物学报, 1997, 39(6):522-526.
WONG Yu-shan, LUO Guang-hua, KWAN K M Frances. Peroxidation damage of oxygen free radicals induced by cadmium to plant[J]. *Journal of Integrative Plant*, 1997, 39(6):522-526.
- [26] 龙思斯, 宋正国, 雷鸣, 等. 不同外源镉对水稻生长和富集镉的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(3):419-424.
LONG Si-si, SONG Zheng-guo, LEI Ming, et al. Growth and Cd accumulation of rice grown in soils amended with Cd from different pollution sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(3):419-424.
- [27] 程旺大, 张国平, 姚海根, 等. 晚粳稻籽粒中砷、镉、铬、镍、铅等重金属含量的品种和粒位效应[J]. 中国水稻科学, 2005, 19(3):273-279.
CHENG Wang-da, ZHANG Guo-ping, YAO Hai-gen, et al. Effect of grain position in a panicle and varieties on As, Cd, Cr, Ni, Pb contents in grain of late japonica rice[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2005, 19(3):273-279.
- [28] 高连存, 何桂华, 冯素萍, 等. 模拟酸雨条件下降尘中Cu、Pb、Zn、Cr各形态的溶出和转化研究[J]. 环境化学, 1994, 13(5):448-452.
GAO Lian-cun, HE Gui-hua, FENG Su-ping, et al. Solubility and exchange of Cu, Pb, Zn, Cr species in simulant acid rain[J]. *Environmental Chemistry*, 1994, 13(5):448-452.
- [29] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同pH下两种可变电荷土壤中Cu(II)、Pb(II)和Cd(II)吸附与解吸的比较研究[J]. 土壤, 2007, 39(6):992-995.
LIANG Jing, XU Ren-kou, JIANG Xin, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in two variable charge soils different in pH[J]. *Soils*, 2007, 39(6):992-995.
- [30] 莫争, 王春霞. 重金属Cu Pb Zn Cr Cd在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境保护, 2002, 21(1):9-12.
MO Zheng, WANG Chun-xia. Form distribution and transformation of heavy metals of Cu Pb Zn Cr and Cd in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(1):9-12.
- [31] 余永昌, 林先贵, 冯有智, 等. 近地层臭氧浓度升高对稻麦轮作农田土壤生物学特性的影响[J]. 土壤, 2012, 44(3):450-455.
YU Yong-chang, LIN Xian-gui, FENG You-zhi, et al. Effects of elevated surface O₃ concentration on soil biological properties in a rice/wheat rotation field[J]. *Soils*, 2012, 44(3):450-455.
- [32] 邵彩虹, 谢金水, 黄永兰, 等. 孕穗期水稻不同功能叶的发育蛋白质组学分析[J]. 中国水稻科学, 2009, 23(5):456-462.
SHAO Cai-hong, XIE Jin-shui, HUANG Yong-lan, et al. Developmental proteomics analysis of different functional leaves in rice at the booting stage[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2009, 23(5):456-462.