及业环境计学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址: http://www.aes.org.cn

赤铁矿与巯基坡缕石复配对砷镉复合污染土壤修复效应研究

景睿, 裴楠, 狄雪荣, 梁学峰, 秦旭, 彭云英, 徐应明, 黄青青, 孙约兵

引用本文:

景睿, 裴楠, 狄雪荣, 梁学峰, 秦旭, 彭云英, 徐应明, 黄青青, 孙约兵. 赤铁矿与巯基坡缕石复配对砷镉复合污染土壤修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 285–293.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0305

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

巯基坡缕石-硫酸锰复配对碱性土壤镉污染钝化阻控效应

雍莹莹,徐应明,黄青青,梁学峰,孙约兵,王林,秦旭,赵立杰 农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2681-2692 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0426

柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应

王雅乐,徐应明,彭云英,赵立杰,秦旭,黄青青农业环境科学学报. 2020, 39(1): 78-86 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0941

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

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

巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应

何丽质,徐应明,宋常志,吴义茜,黄青青,梁学峰

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 319-328 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1060



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

景睿, 裴楠, 狄雪荣, 等. 赤铁矿与巯基坡缕石复配对砷镉复合污染土壤修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 285-293.

JING R, PEI N, DI X R, et al. Effects of combination treatments of mercapto palygorskite and hematite on remediation of Cd-As contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(2): 285-293.



开放科学OSID

赤铁矿与巯基坡缕石复配对砷镉复合污染 土壤修复效应研究

景睿1,2, 裴楠1,2, 狄雪荣2, 梁学峰2, 秦旭2, 彭云英2, 徐应明2, 黄青青2, 孙约兵1,2*

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

摘 要:为探讨巯基坡缕石(MPAL)和赤铁矿(Fe₂O₃)对土壤重金属污染钝化阻控效应,以江西某农田 Cd-As复合污染水稻土为供试土壤,采用盆栽试验研究了巯基坡缕石、赤铁矿单一以及复配处理下土壤 pH值、Cd-As有效态与形态分布及水稻生物量和 Cd、As、Fe 含量。结果表明:施加不同材料后水稻籽粒生物量较对照显著增加了 2.37~2.45 倍,土壤中 DTPA-Cd 含量显著降低 16.94%~22.57%(P<0.05)。土壤连续浸提形态分析显示, MPAL和 Fe₂O₃复配处理提高了土壤中无定形态铁氧化物结合态 Cd、As含量。MPAL和 Fe₂O₃复配处理下水稻根系 Cd和 As含量降幅分别达 7.14%、25.13%,不同处理下稻米 Cd含量降幅为 40.00%~60.00%,但籽粒 As含量处理间差异不显著。研究表明,巯基坡缕石和赤铁矿复配材料可以有效降低土壤中 Cd和 As含量,减少水稻对 Cd和 As的吸收,具备 Cd-As复合污染农田修复和安全利用的潜在应用价值。

关键词:巯基坡缕石;赤铁矿;水稻;镉砷复合污染;土壤

中图分类号:P579;X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)02-0285-09 doi:10.11654/jaes.2023-0305

Effects of combination treatments of mercapto palygorskite and hematite on remediation of Cd-As contaminated soil

JING Rui^{1,2}, PEI Nan^{1,2}, DI Xuerong², LIANG Xuefeng², QIN Xu², PENG Yunying², XU Yingming², HUANG Qingqing², SUN Yuebing^{1,2*}
(1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Key Laboratory of Original Agro–Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs / Tianjin Key Laboratory of Agro–Environment and Agro–Product Safety, Agro–Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: A pot experiment was performed to investigate the remediation effects of single and combination treatments of mercapto palygorskite (MPAL) and hematite (Fe₂O₃) on Cd-As contaminated soil. The soil pH value, availability and speciation distribution of Cd and As in the soil, biomass of different parts of rice, and contents of Cd, As, and Fe in the rice parts were determined. The results showed that all treatments significantly increased the biomass of rice grains by 2.37-2.45 times in comparison to the control. The DTPA-Cd content in the soil was reduced by 16.94%-22.57% (P<0.05). The combination treatment of MPAL and Fe₂O₃ increased the proportion of amorphous iron oxide-bound Cd/As in the soil, as demonstrated by sequential extraction results. The combination treatment significantly reduced Cd and As concentrations in roots by 7.14% and 25.13%, respectively. All treatments reduced the Cd concentration in grain by

收稿日期:2023-04-19 录用日期:2023-06-25

作者简介:景睿(1999—),男,黑龙江人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:jrqwertyop@163.com

^{*}通信作者:孙约兵 E-mail:sunyuebing2008@126.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800300); 国家自然科学基金项目(31971525,41601343)

 286
 农业环境科学学报 第43卷第2期

40.00%-60.00%, but they had no significant effect on the As concentration in grain. These results showed that combination treatment of MPAL and Fe₂O₃ can effectively reduce the available Cd and As contents in soil and the Cd and As concentrations in rice, indicating that the combination treatment has potential application value for remediation and safe utilization of Cd-As contaminated farmland.

Keywords: mercapto palygorskite; hematite; rice; cadmium-arsenic co-contamination; soil

随着工业化和城市化的快速发展,土壤重金属污染成为严重的环境问题,其中镉(Cd)与砷(As)是我国土壤中共存的 I 类致癌物,点位超标率分别达到7.0%和2.7%^[1]。Cd、As主要来源于工矿采矿、金属冶炼等工业活动,长期污水灌溉、化肥农药不合理施用等农业活动,以及由成土母质分化形成地质高背景的自然源。据统计我国所有粮食作物中稻米 Cd-As超标率最高^[2],Cd可导致肾脏、骨骼、心血管等多种系统疾病,而长期摄入As可影响人体的免疫系统、神经系统等,导致免疫力下降、内分泌紊乱,甚至致癌等问题。因此亟需开展 Cd和 As 受污染耕地修复和安全利用研究。

在Cd-As复合污染土壤中,pH及氧化还原电位 对土壤重金属Cd和As活性的影响呈不同趋势。当 土壤pH降低时,Cd的活性增加,As的活性降低,而 pH升高时则相反[3-4]。在氧化条件下Cd的活性增加, As 的活性降低,而在还原条件下则相反[5]。Cd和As 在水稻土中相反的地球化学行为,使得Cd-As复合污 染土壤修复存在难点。化学原位钝化修复有着成本 低、简单易行、钝化效果优异等特点,在农田污染土壤 治理中得到了广泛的应用[6]。金属及其氧化物具有 较大的比表面积以及表面富含羟基基团,可通过吸 附、氧化还原、络合和沉淀等作用稳定土壤中重金 属^[7]。含铁材料对土壤理化性质影响较小,同时 As (Ⅲ)/As(V)与Fe(Ⅲ)之间有强烈结合作用^[8],因此被 广泛用作 As 污染土壤化学修复材料。其中,氧化铁 对As具有较强的吸附作用及长期的稳定化效果[9],零 价铁与生物炭复配对Cd-As复合污染的稻米中Cd、 As 的降低量高达 50.2% 和 35.6%[10],远高于单独施加 零价铁或生物炭的处理。巯基坡缕石是一种新型、高 效的黏土性钝化材料,对酸性和碱性土壤中的重金属 Cd 均有较好的钝化效果[11]。Liang 等[12]发现 0.1% 巯 基坡缕石添加量可以显著降低糙米中的Cd含量,降 幅达76.92%。Wang等[13]也发现0.1%巯基坡缕石添 加量可以使土壤中DTPA-Cd含量显著降低73.92%, 研究表明巯基改性坡缕石钝化处理后铁锰氧化物结 合态 Cd和Pb的含量显著增加,推测土壤中的铁氧化 物在巯基坡缕石钝化修复过程中发挥了作用[14]。

本研究以江西某农田 Cd-As复合污染土壤为研究对象,研究了巯基坡缕石和赤铁矿单一及复配作为钝化修复材料对 Cd-As复合污染土壤的钝化修复效应。采用 DTPA 提取法和七步形态分级提取法分析了不同处理下土壤 Cd、As有效态含量和形态分布特征,同时研究单一及复配处理下水稻生物量以及籽粒、颖壳、茎叶、根部和根表铁膜中的 Cd、As含量,探究了水稻不同部位重金属含量与土壤理化性质之间的关系,以及 Cd、As吸收转运特征,以期为 Cd-As复合污染农田土壤修复提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自江西省某水稻田 $0\sim20~\mathrm{cm}$ 的土层,基础理化性质: pH 值为 7.56; 有机质含量为 $31.55~\mathrm{g}$ kg⁻¹; 碱解氮、速效磷和速效钾含量分别为 83.94、 $12.60~\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ 和 $44.06~\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$; 总 Cd 、As 含量分别为 $0.77~\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ 和 $46.38~\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ 。

供试水稻品种为中早25。

钝化材料: (1) 巯基坡缕石 (Mercapto-palygorskite, MPAL) 是团队自主研发的一种黏土性钝化材料^[11], pH 值为 7.68, Cd 含量为 0.12 mg·kg⁻¹。(2) 赤铁矿 (α-Fe₂O₃, 粒径 30 nm) 购自天津市某生化公司, 质量分数为 99.5%。

1.2 试验设计

供试土壤经自然风干、充分混合后,过5 mm 筛,并施入基肥,其中氮(NH4NO3)、磷(K2HPO4)、钾(K2HPO4)的添加量分别为150、25 mg·kg⁻¹和30 mg·kg⁻¹,将土壤和基肥充分混匀。将2.5 kg供试土壤与一定量的钝化材料充分混匀,装入塑料圆盆中,加水平衡10 d后进行水稻移栽。试验共设置4个处理:(1)CK,不添加任何钝化剂;(2)根据课题组前期研究^[11],施加0.1%巯基坡缕石(钝化剂占土壤总质量的比例,下同);(3)施加100 mg·kg⁻¹赤铁矿;(4)施加0.1%巯基坡缕石+100 mg·kg⁻¹赤铁矿。每个处理重复3次,共12盆水稻。

植物培养:选择适量籽粒饱满、颗粒大小相当的水稻种子,用30%的过氧化氢浸泡20 min 消毒,然后

在饱和的氯化钙溶液中浸泡 24 h, 待种子吸涨后,将 种子转移至育苗盘中。待水稻幼苗叶子完全展开后, 挑选3株大小一致的水稻幼苗移入盆中。在水稻移 栽后,所有花盆都定期(每天)添加去离子水,确保水 稻在生长期间处于淹水状态。

1.3 样品采集及处理方法

在水稻生长100 d后收获,水稻成熟后在根茎连 接处剪断,分别采集地上部分和地下部分。将新鲜根 系洗净后,装入自封袋中保存待测根表铁膜,清洗根 系部分时尽量减少根系损伤。将水稻分为籽粒、颖 壳、穗轴、茎和叶,用自来水和超纯水洗净,在105℃ 烘箱中杀青30 min,65 ℃烘干至恒质量后称质量,将 水稻籽粒用脱壳机分离出糙米和谷壳,分别称量各部 位于质量,将各部位研磨成粉末后装入密封袋保存待 测。新鲜土壤立即用冷冻干燥机(Scientz-18n,中国) 冻干以保持氧化还原状态,然后剔除杂质,粉碎过20 目和100目筛后进行土壤相关指标分析。

1.4 测定项目及方法

(1)土壤样品的测定

土壤pH值:称取2g土,加5mL去离子水,混匀 离心后,使用pH计测定(PB-10,Sartorius,德国)水悬 浮液中的土壤pH。

土壤重金属有效态含量:采用DTPA溶液浸提 $(0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ DTPA} + 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ CaCl}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ TEA),用ICP-MS(iCAP Q, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA,美国)测定有效态的含量。

土壤重金属形态分级提取:采用七步连续提取法 测定土壤中Cd-As形态[15],土壤中Cd和As的七步形 态分级提取是将土壤中Cd或As依次分为水溶态+可 交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、锰氧化物结合态 (F3)、无定型铁氧化物结合态(F4)、结晶态铁氧化物 结合态(F5)、有机结合态(F6)和残渣态(F7)。Cd和 As的七步形态分级提取过程见表1。

(2)植物样品的测定

根表铁膜:水稻根表铁膜采用DCB法提取[16]。水 稻收获时将根系移入100 mL锥形瓶中,加入60 mL 0.03 mol·L⁻¹ Na₃C₆H₅O₇和 0.125 mol·L⁻¹ NaHCO₃,并加 人 1.2 g Na₂S₂O₄混合均匀,振荡 3 h后过滤上清液保存 待测。采用ICP-MS分别测定提取液中Fe、Cd和As的 浓度。水稻根表铁膜提取后,用去离子水冲洗根系, 75 ℃烘干至恒质量,然后记录根系干质量。

水稻样品测定:为了测定水稻组织中Cd、As和Fe 的含量,称取 0.25 g植物样品用 8 mL HNO3溶液消解 (ED54, LabTech, 中国), 80 ℃加热 1.5 h, 120 ℃加热 1.5 h, 150 ℃加热 3 h, 然后升温赶酸至剩余 1 mL溶 液,去离子水定容至50 mL过滤后,用ICP-MS测定消 化液中Cd、As和Fe的浓度。采用菠菜标样(GBW 10015 GSB-6)和空白样品进行全程质量控制,回收 率为85%~105%。

1.5 数据处理

转运系数(TF)计算公式:

 $TF_{i-i}=C_i/C_i$

式中:i表示根、茎叶或穗轴;j表示茎叶、颖壳或籽粒; C_i 和 C_i 分别表示i和i中Cd、As和Fe的含量。

试验数据以3个重复样本的均值±标准差表示, 不同处理间的差异程度采用 SPSS (IBM SPSS Statistics 26.0)进行分析,图表中不同小写字母表示不同处 理间差异具有统计学意义(P<0.05),所有数据使用 Microsoft Office 2021和Origin 2021进行处理和制图。

2 结果和讨论

2.1 不同钝化处理对土壤 pH、重金属有效态和各形 态分布的影响

在土壤中,pH的变化会影响重金属的形态和可

表1 Cd和As的七步形态分级

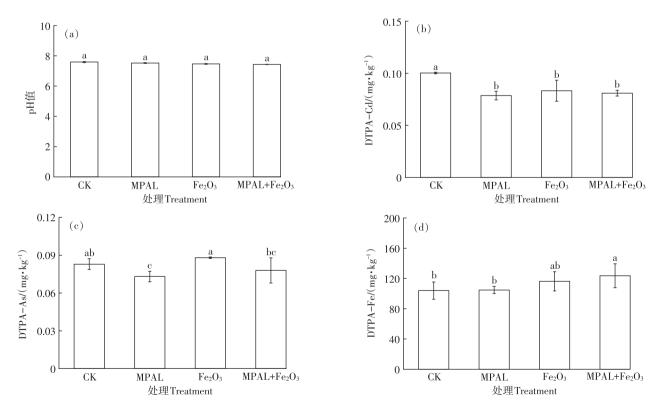
Table 1 The sequential extraction procedure for soil Cd and As

| 提取步骤Step | 形态Speciation | 提取剂 Extractant | 提取条件 Conditoin |
|----------|----------------|--|--|
| 1 | 水溶态+可交换态(F1) | 1 mol·L⁻¹ 醋酸铵(pH 7.00) | 室温振荡 24 h |
| 2 | 碳酸盐结合态(F2) | 1 mol·L ⁻¹ 醋酸铵(pH 6.00) | 室温振荡 24 h |
| 3 | 锰氧化物结合态(F3) | 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸羟胺+1 mol·L⁻¹醋酸铵(pH 6.00) | 室温振荡 0.5 h |
| 4 | 无定型铁氧化物结合态(F4) | 0.1 mol·L⁻¹草酸铵缓冲液(pH 3.25) | 室温振荡4h |
| 5 | 结晶态铁氧化物结合态(F5) | 0.1 mol·L⁻¹抗坏血酸溶液+0.2 mol·L⁻¹草酸铵缓冲液(pH 3.25) | 96 °C 水浴 0.5 h |
| 6 | 有机结合态(F6) | 3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ 醋酸+5 mL 30% 双氧水, +5 mL 30% 双氧水 +5 mL 3.2 mol·L ⁻¹ 醋酸铵(20% 硝酸) | 85 °C 水浴 2 h 85 °C 水浴 3 h 室温振荡 0.5 h |
| 7 | 残渣态(F7) | 王水 | 微波消解 |

溶性,进而影响它们在土壤中的迁移和生物有效性^[17]。而在本研究中,不同处理对土壤的pH值均没有显著影响(P>0.05,图 1a)。土壤中 Cd 和 As 的有效态含量是影响水稻吸收 Cd 和 As 的关键。如图 1b 所示,与对照处理相比,添加不同钝化剂会显著降低土壤 DTPA-Cd 含量(P<0.05),降幅为 16.94%~22.57%,但不同钝化剂处理之间的土壤 DTPA-Cd 含量没有显著差异。然而,不同钝化材料对 DTPA-As 呈现不同的效果。相比对照处理,巯基坡缕石处理可以显著降低 DTPA-As 含量,降幅为 11.84%,巯基坡缕石和赤铁矿复配处理降低效果不显著,赤铁矿处理反而会增加土壤中 DTPA-As 含量。土壤中 DTPA-Fe 含量会随着赤铁矿的添加而提高。

土壤中重金属的形态分布是评估重金属在土壤环境中迁移率和毒性的标准[18]。如图2所示,土壤中的Cd与As都主要以残渣态存在,占比分别为31%~48%和75%~80%。另外,赤铁矿处理以及巯基坡缕石与赤铁矿的复配处理增加了无定型铁氧化物结合态的Cd含量,增幅分别为8个和5个百分点,但是显著降低了结晶态铁氧化物结合态Cd含

量,降幅分别为5个和6个百分点。土壤中的As形 态也呈现类似趋势。通常来说,黏土矿物会通过 改变土壤pH来降低土壤中的重金属有效态。然 而, 巯基坡缕石可以在不改变 pH 的情况下降低土 壤的有效态 Cd 含量,这是因为巯基坡缕石不仅可 以通过自身的巯基和羟基络合重金属,还能改变 重金属在土壤中的存在形式,将可迁移态Cd转化 为稳定形态[19]。土壤中的无定型铁氧化物活性 高,其具有巨大的比表面积,可以对重金属污染物 产生较强的吸附作用[20]。施加铁基材料可以使土 壤中无定型铁氧化物的增加,促进其对 As 和 Cd 的 吸附。而本研究中,赤铁矿施加提高 DTPA-As 的 原因可能是由于在淹水条件下发生的Fe(Ⅲ)羟基 氧化物的还原溶解导致吸附的 As 释放到土壤溶液 中[21]。本研究中巯基坡缕石与赤铁矿复配可以在 不改变pH的情况下显著降低土壤中的有效态Cd 和有效态 As 含量(P<0.05)。这是由于巯基坡缕石 与赤铁矿复配处理促进了土壤中无定型铁氧化物 形成,增加了对As和Cd的吸附性能,最终降低了 土壤中Cd和As活性。



不同小写字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。下同。 The different letters indicate significant differences at the 0.05 level. The same below.

图1 不同钝化处理对土壤 pH、有效态 Cd 含量、有效态 As 含量和有效态 Fe 含量的影响

Figure 1 Effects of different treatments on soil pH, available Cd, available As and available Fe content

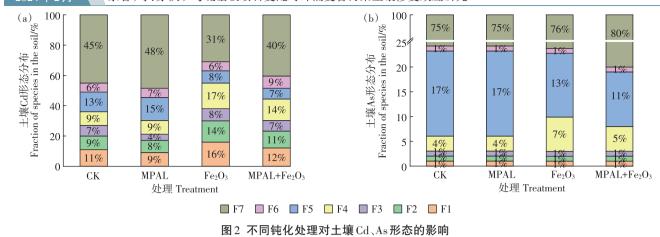


Figure 2 Effects of different treatments on species of Cd, and As in soil

2.2 不同钝化处理下水稻生物量及 Cd、As 和 Fe 的含量 2.2.1 水稻不同部位生物量

重金属进入植物体后引起活性氧自由基含量上升,在长期和高浓度胁迫下会导致根系代谢酶受损。进入叶片中的重金属引起的超量活性氧自由基将叶绿素作为靶分子,致使叶绿素结构破坏、叶片失绿,从而降低植物生物量[^{22]}。添加钝化材料会降低土壤中重金属活性,从而提高水稻各部位生物量。在本研究中,不同钝化处理显著提高了籽粒生物量,施加单一巯基坡缕石和赤铁矿处理的籽粒产量分别为14.90、15.20 g,分别是对照处理的2.37、2.42 倍(表2)。将巯基坡缕石与赤铁矿复配后,籽粒生物量是对照的2.45 倍,且复配处理籽粒生物量高于单一巯基坡缕石和赤铁矿的处理,表明不同钝化材料的添加对水稻的生长都具有促进作用,这与赖星等^[23]的研究结果相似。

2.2.2 水稻不同部位 Cd、As 和 Fe 的含量

水稻各部分 Cd含量分布规律为根表铁膜>根系>茎叶>籽粒>颖壳(表3)。与对照组相比,所有钝化处理均显著降低了籽粒 Cd含量,降幅为40.00%-60.00%(P<0.05)。巯基坡缕石处理以及其与赤铁矿的复配处理对颖壳和根系中 Cd含量有显著降低效

表2 不同处理下水稻各部位生物量(g)

Table 2 Effects of different treatments on the dry weights of rice(g)

| 处理 | 籽粒 | 颖壳 | 茎叶 | 根系 |
|-------------------------------------|----------------------------|------------|-------------|-------------------|
| Treatment | Grain | Glume | Shoot | Root |
| CK | $6.28 \pm 1.10 \mathrm{b}$ | 5.15±1.13a | 22.60±5.19a | 0.74±0.22a |
| MPAL | 14.90±2.43a | 5.92±0.94a | 22.97±7.53a | 0.71±0.18a |
| $\mathrm{Fe_2O_3}$ | 15.20±1.66a | 5.83±0.59a | 24.83±2.74a | $0.80 \pm 0.15 a$ |
| MPAL+Fe ₂ O ₃ | 15.40±1.39a | 6.05±0.54a | 28.17±0.31a | 0.74±0.10a |

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。下同。 Note: Different letters in the same column indicate significant differences at the 0.05 level. The same below.

表3 不同处理下水稻籽粒、颖壳、茎叶、根部和根表铁膜 Cd、As 和 Fe 的含量(mg·kg⁻¹)

Table 3 Effects of different treatments on Cd, As and Fe content in rice, glume, leaf stem, root and iron plaque (mg·kg-1)

| 元素 | 处理Treatments | 籽粒 Grain | 颖壳 Glume | 茎叶 Shoot | 根系Root | 根表铁膜Root iron plaque |
|----|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Cd | CK | 0.05±<0.01a | 0.03±0.01a | 0.11±0.01a | 0.14±0.01b | 0.21±0.07a |
| | MPAL | $0.03 \pm < 0.01 \mathrm{b}$ | $0.01 \pm < 0.01 \mathrm{b}$ | 0.07±0.01a | $0.07 \pm 0.01 d$ | 0.19±0.01a |
| | $\mathrm{Fe_2O_3}$ | $0.03 \pm 0.01 \mathrm{b}$ | 0.03±0.01a | $0.08\pm0.03a$ | 0.17±0.01a | $0.24 \pm 0.01a$ |
| | MPAL+Fe ₂ O ₃ | $0.02 \pm < 0.01 \mathrm{b}$ | $0.02 \pm 0.01 \mathrm{b}$ | 0.06±<0.01a | $0.13 \pm < 0.01c$ | $0.12 \pm < 0.01 \mathrm{b}$ |
| As | CK | 1.50±0.16a | 2.05±0.32a | 11.26±0.41ab | 23.91±5.78a | 63.94±11.87a |
| | MPAL | 1.35±0.21a | $1.60 \pm 0.11 \mathrm{b}$ | 8.63±0.68c | 9.04±0.50b | 69.31±18.48a |
| | $\mathrm{Fe_2O_3}$ | 1.64±0.32a | 2.29±0.02a | 12.77±1.61a | $13.93 \pm 1.07 \mathrm{b}$ | 81.42±11.26a |
| | MPAL+Fe ₂ O ₃ | 1.35±0.01a | $1.52 \pm 0.18 \mathrm{b}$ | $9.26{\pm}0.9{\rm bc}$ | 10.01±2.54b | 72.78±12.01a |
| Fe | CK | 7.54±0.29a | $2.65 \pm 0.85 \mathrm{b}$ | 175.12±17.71a | 4 288.05±662.06a | 8 656.25±463.03b |
| | MPAL | $4.25 \pm 0.32e$ | 8.32±0.33a | 170.23±22.18a | 980.40±158.10b | 14 819.26±3 285.80a |
| | $\mathrm{Fe_2O_3}$ | $6.33 \pm 0.67 \mathrm{b}$ | 8.28±0.74a | 186.44±26.95a | 1 080.73±76.12b | 15 634.10±1 392.12a |
| | MPAL+Fe ₂ O ₃ | $6.02 \pm 0.65 \mathrm{b}$ | $3.95 \pm 0.97 \mathrm{b}$ | 155.28±35.66a | 1 083.91±168.20b | 15 989.82±2 298.81a |

果,颖壳降幅分别为66.67%、33.33%,根系降幅分别为50.00%、7.14%。然而,赤铁矿处理对颖壳Cd含量无显著影响,却增加了根系Cd含量,增幅为21.43%。不同钝化处理对茎叶Cd含量均无显著影响。另外,与对照相比,仅有巯基坡缕石与赤铁矿的复配处理显著降低了铁膜中的Cd含量,降幅为42.86%。

水稻中As含量趋势如表3所示,分布规律为根表铁膜>根系>茎叶>颖壳>籽粒。与对照处理相比,不同钝化处理显著降低根系As含量,较对照处理降低了41.74%~62.19%(P<0.05)。巯基坡缕石处理显著降低了颖壳和茎叶As含量,较对照处理降低了21.95%、23.36%。所有处理对籽粒和根表铁膜As含量均无显著影响。水稻中Fe含量表现为根表铁膜>根系>茎叶>籽粒>颖壳(表3)。与对照组相比,不同钝化处理显著降低了籽粒和根系中Fe含量,籽粒降低了16.05%~43.63%(P<0.05),根系降低了74.72%~77.14%。单一巯基坡缕石和赤铁矿处理显著增加了颖壳中的Fe含量,分别为对照的3.14倍和3.12倍。此外,所有钝化处理均显著增加了根表铁膜Fe含量,根表铁膜Fe含量是对照处理的1.71~1.85倍。所有处理对茎叶中的Fe含量无显著影响。

水稻根系是阻止土壤中重金属向地上部转运的 主要屏障。本研究结果发现Cd、As、Fe在水稻各部位 的含量整体呈现出根表铁膜>根系>茎叶>籽粒和颖 壳,这与辜娇峰[24]的研究结果相符。有研究表明,赤 铁矿钝化土壤中重金属的主要机理是增加土壤中游 离态氧化铁和晶质氧化铁含量[25]。同时,在水培实验 中发现,不同外源铁的施加显著增加根表铁膜中的 Fe和Cd含量,且二者呈正相关关系[26]。在单独赤铁 矿处理的试验中,根表铁膜中Fe、Cd和As含量增加。 但将巯基坡缕石与赤铁矿复配后,根表铁膜中Cd的 含量显著降低,Fe和As的含量则有所提高,这是因为 巯基坡缕石能促进土壤中Cd的形态转化,降低土壤 中的可交换态 Cd,从而减少根表铁膜中的 Cd 含量。 同时, 巯基坡缕石与赤铁矿复配能增加土壤溶液中 Fe2+的含量,使水稻根表铁膜厚度增加,并增加 As 的 含量[27]。因此,巯基坡缕石与赤铁矿复配能促进水稻 根表铁膜形成,减少水稻植株中As的累积。

2.2.3 不同参数的相关性分析

植物不同部位Cd含量与土壤理化性质之间的关系如图 3(a)所示。结果显示土壤DTPA-Cd与籽粒 Cd(P<0.01)、颖壳 Cd(P<0.05)和pH(P<0.05)呈显著

的正相关关系,与根表铁膜 Fe 含量呈显著的负相关关系(P<0.05)。根表铁膜 Fe 与籽粒 Cd(P<0.01)、叶片 Cd(P<0.05)和 pH(P<0.01)呈显著的负相关关系。图 3(b)为植物不同部位 As 含量与土壤理化性质之间的关系。DTPA-As 含量与籽粒 As(P<0.05)、颖壳 As(P<0.01)和叶片 As 含量(P<0.05)呈显著的正相关关系,根表铁膜 Fe 含量与根表铁膜 As 含量呈显著的负相关关系(P<0.01)。

2.3 不同钝化处理对水稻 Cd、As 和 Fe 转运的影响

转运系数是指植物各部位之间的重金属转运能力,转运系数越大说明重金属的转运能力越强。由表4可知,巯基坡缕石处理较对照处理使Cd的TF_{根-茎叶}显著增加51.94%,而赤铁矿及赤铁矿与巯基坡缕石复配处理使TF_{根-茎叶}降低46.75%和29.87%,所有处理均降低了TF_{穆փ-将粒},赤铁矿与巯基坡缕石复配处理显著提高了TF_{茎叶-穆轴},其值是对照的2.69倍,巯基坡缕石及赤铁矿与巯基坡缕石复配处理使TF_{穆փ-蔣光}较对照处理显著降低了53.85%和46.15%。所有处理均提高了As的TF_{根-茎叶}和TF_{茎叶-穆փ},均降低了TF_{穆փ-蔣光}、对TF_{穆փ-将粒}影响不显著。所有处理均显著提高了Fe的TF_{根-茎叶},巯基坡缕石处理使TF_{穆փ-将粒}显著降低了51.22%,赤铁矿处理显著提高了TF_{穆փ-将粒}。其值是对照处理的3.13倍。

水稻Cd、As和Fe的转运系数中,水稻根系到茎 叶的转运系数最小,水稻根系是Cd和As含量最高的 部位,同时在向地上部转运的过程中,只有少量的Cd 和As转运到了茎部。根系的细胞壁被认为是阻止重 金属进入的首要屏障,细胞壁中的多种官能团可以与 Cd和As发生络合反应,使得重金属在细胞壁中累 积[28]。 巯基坡缕石处理增加了 Cd、As 和 Fe 的 TF_{R-3rt} 。有研究发现,在土壤中加入EDTA-Fe后,水 稻各部位间的转运系数随着Fe含量的增加而增 大[25]。巯基坡缕石与赤铁矿复配后, Fe、As 和 Cd 的 TF_{R-茎}呈现相反的变化趋势,其中复配处理降低了Cd 从根系向地上部的转运系数但是增加了As和Fe从 根系向地上部的转运系数。巯基坡缕石与赤铁矿复 配处理增加了土壤溶液中Fe的浓度,增加了根表铁 膜Fe含量以及水稻根系对Fe的吸收和转运。同时, Cd 是植物的非必需元素,只能通过化学性质相近的 Fe、Zn等元素的转运体被植物根系吸收和转运[29]。研 究表明,与Fe转运相关的IRT家族的OsIRTI和 OsIRT2会参与Cd的转运[30]。因此,我们推测Cd和Fe 在向籽粒转运时,与Cd形成竞争关系,且Fe与Cd共

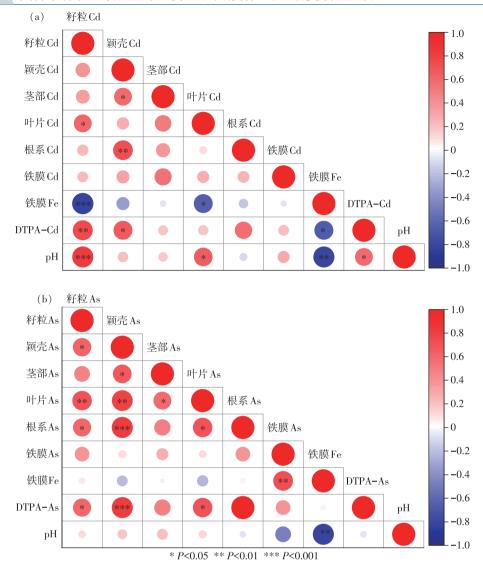


图3 植物各部位Cd、As含量与土壤不同指标之间相关性分析

Figure 3 Correlation analysis between Cd and As content in different parts of plant and soil indexes

表 4 不同处理对 Cd、As 和 Fe 转移系数的影响

Table 4 Effects of different treatments on the TF value of Cd, As and Fe

| 元素 Element | 处理Treatment | TF 根-茎叶 TF _{Root-Stem} | TF 茎叶-穗轴 TF Shoot-Cob | TF 穆轴-籽粒 TF Cob-Grain | TF 總轴-顯売 TF Cob- Glume |
|------------|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Cd | CK | $0.77 \pm 0.10 \mathrm{b}$ | $0.45 \pm 0.08 \mathrm{b}$ | 1.07±0.22a | 0.52±0.01a |
| | MPAL | 1.17±0.22a | $0.74 \pm 0.50 \mathrm{ab}$ | $0.57 \pm 0.28 \mathrm{b}$ | $0.24 \pm 0.12 \mathrm{b}$ |
| | $\mathrm{Fe_2O_3}$ | $0.41 \pm 0.02 c$ | $0.67 \pm 0.24 ab$ | $0.42 \pm 0.09 \mathrm{b}$ | 0.54±0.17a |
| | MPAL+Fe ₂ O ₃ | $0.54 \pm 0.04 c$ | 1.21±0.05a | $0.27 \pm 0.03 \mathrm{b}$ | $0.28 \pm 0.08 \mathrm{b}$ |
| As | CK | $0.49 \pm 0.11 \mathrm{b}$ | $0.15 \pm 0.06 \mathrm{b}$ | 0.32±0.06a | 0.44±0.08a |
| | MPAL | 0.96±0.17a | 0.29±0.03a | 0.25±0.08a | $0.34 \pm 0.04 \mathrm{b}$ |
| | $\mathrm{Fe_2O_3}$ | 0.84±0.11a | 0.27±0.03a | 0.23±0.03a | $0.29 \pm 0.04 \mathrm{b}$ |
| | MPAL+Fe ₂ O ₃ | 0.96±0.15a | 0.33±0.06a | 0.19±0.07a | $0.26 \pm 0.03 \mathrm{b}$ |
| Fe | CK | $0.04 \pm 0.01 \mathrm{b}$ | 0.11±0.02a | 0.41±0.09a | $0.15 \pm 0.08 \mathrm{b}$ |
| | MPAL | 0.18±0.03a | $0.14\pm0.05a$ | $0.20 \pm 0.06 \mathrm{b}$ | 0.39±0.15ab |
| | $\mathrm{Fe_2O_3}$ | 0.20±0.05a | 0.10±0.03a | $0.36 \pm 0.10 ab$ | 0.47±0.11a |
| | MPAL+Fe ₂ O ₃ | 0.14±0.02a | 0.11±0.02a | $0.35 \pm 0.05 ab$ | 0.23±0.06ab |

存的状态下,优先转运Fe,从而降低了Cd向地上部的转运系数。

3 结论

- (1) 巯基坡缕石与赤铁矿复配可以在不改变 pH 值的情况下显著降低土壤中的有效态 Cd和有效态 As含量(P<0.05), 巯基坡缕石处理能够促进土壤中 Cd由可交换态向铁氧化物结合态转化。
- (2) 巯基坡缕石、赤铁矿及其复配处理整体上增加了水稻各部分生物量,水稻籽粒、颖壳、茎叶、根部Cd、As和Fe含量则有所抑制,根表铁膜中As含量增加幅度较小,而Fe含量显著增加。
- (3)土壤 DTPA-Cd 与籽粒 Cd、颖壳 Cd 和 pH之间表现出显著正相关关系,与根表铁膜 Fe 含量呈现显著负相关关系; DTPA-As 含量与籽粒、颖壳和叶片中As 含量间呈显著正相关关系,根表铁膜 Fe 含量与根表铁膜 As 含量呈显著负相关关系。

参考文献:

- [1] QI H, ZHAO B, LI L, et al. Heavy metal contamination and ecological risk assessment of the agricultural soil in Shanxi Province, China[J]. Royal Society Open Science, 2020, 7(10):200538.
- [2] ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(2):750-759.
- [3] YU H, LIU C, ZHU J, et al. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: the effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J]. Environmental Pollution, 2016, 209:38–45.
- [4] MA J, GUO H, LEI M, et al. Arsenic adsorption and its fractions on aquifer sediment: effect of pH, arsenic species, and iron/manganese minerals[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226(8):260.
- [5] QIN S, LIU H, NIE Z, et al. Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: a review[J]. *Pedosphere*, 2020, 30(2):168-180.
- [6] PALANSOORIVA K N, SHAHEEN S M, CHEN S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: a critical review[J]. *Environment International*, 2020, 134: 105046
- [7] KOMAREK M, VANEK A, ETTLER V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: a review[J]. Environmental Pollution, 2013, 172:9–22.
- [8] COUTURE R M, ROSE J, KUMAR N, et al. Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: a kinetic and spectroscopic investigation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11):5652-5659.
- [9] QIAO J, LIU T, WANG X, et al. Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and bio-

- $char \ to \ contaminated \ paddy \ soils [J]. \ \textit{Chemosphere}, 2018, 195 \\ \vdots 260 \\ -271.$
- [10] 张晓峰, 方利平, 李芳柏, 等. 水稻全生育期内零价铁与生物炭钝化土壤镉砷的协同效应与机制[J]. 生态环境学报, 2020, 29(7): 1455-1465. ZHANG X F, FANG L P, LI F B, et al. Synergistic passivating effects and mechanisms of zero valent iron and biochar on cadmium and arsenic in paddy soil over a whole growth period of rice [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(7): 1455-1465.
- [11] LIANG X F, LI N, HE L Z, et al. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercaptomodified attapulgite[J]. Science of the Total Environment, 2019, 688:818-826.
- [12] LIANG X F, QIN X, HUANG Q Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: a novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil[J]. RSC Advances, 2017, 7:39955–399601.
- [13] WANG Y L, XU Y M, LIANG X F, et al. Effects of mercapto-palygorskite on Cd distribution in soil aggregates and Cd accumulation by wheat in Cd contaminated alkaline soil[J]. Chemosphere, 2021, 271: 129590
- [14] LIANG X, XU Y, TAN X, et al. Heavy metal adsorbents mercapto and amino functionalized palygorskite: preparation and characterization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 426:98-105.
- [15] KRISHNAMURTI G S R, NAIDU R. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils[J]. *Environmental Science* & Technology, 2002, 36(12):2645-2651.
- [16] TAYLOR G J, CROWDER A A, RODDEN R. Formation and morphology of an iron plaque on the roots of *Typha Latifolia* L. grown in solution culture[J]. *American Journal of Botany*, 1984, 71 (5): 666–675.
- [17] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(10):1669-1676. MAO L C, YE H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: a review[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(10):1669-1676
- [18] BACON J R, DAVIDSON C M. Is there a future for sequential chemical extraction?[J]. *Analyst*, 2008, 133(1):25-46.
- [19] 何丽质, 徐应明, 宋常志, 等. 巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2):319-328. HE L Z, XU Y M, SONG C Z, et al. Using thiolated palygorskite to remediate Cd contaminated alkaline soil via rapid immobilization[J].

 Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(2):319-328.
- [20] 葛云思. 土壤中铁氧化物对铅吸附特性的影响研究[D]. 上海:华东师范大学, 2016. GE Y S. Study on the influence of iron oxides on the adsorption characteristics of Pb in soils[D]. Shanghai: East China Normal University, 2016.
- [21] RAWSON J, PROMMER H, SIADE A, et al. Numerical modeling of arsenic mobility during reductive iron-mineral transformations[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50:2459.
- [22] 何翠屏, 王慧忠. 重金属镉、铅对草坪植物根系代谢和叶绿素水平的影响[J]. 湖北农业科学, 2003(5):60-63. HE C P, WANG H Z. Effect of cadmium and lead on the roots metabolizm and chlorophyll

- of lawn plant[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2003(5):60-63.
- [23] 赖星, 袁林, 黄银春, 等. 钝化处理对 Cd 污染水稻种植系统影响的 能值效益分析[J]. 生态学杂志, 2019, 38(10):2989-2996. LAI X, YUAN L, HUANG Y C, et al. Emergy benefit analysis of Cd polluted rice plantation system by using stabilizing amendments[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2019, 38(10):2989-2996.
- [24] 辜娇峰. 组配改良剂对稻田镉砷复合污染的调控效果及机制研究 [D]. 长沙:中南林业科技大学, 2017. GU J F. Mechanisms and effects of combined amendment regulating[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2017.
- [25] 张竞颐. 纳米铁生物炭对水稻根表铁膜形成及 Cd 吸收累积的影响[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2020. ZHANG J Y. Effects of nano Fe₃O₄-modified biochar on iron plaque for mation and Cd accumulation in rice[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2020.
- [26] 吴求刚. 淹水条件下赤铁矿对 HAP 钝化土壤铜镉的影响[D]. 淮南:安徽理工大学, 2019. WU Q G. Effect of hematite on HAP immobilization of copper and cadmium under flooding conditions[D].

- Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2019.
- [27] RAHMAN M A, HASEGAWA H, RAHMAN M M, et al. Effect of iron (Fe²⁺) concentration in soil on arsenic uptake in rice plant(*Oryza sati-va* L.) when grown with arsenate[As(V)] and dimethylarsinate(DMA)
 [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(7):1-11.
- [28] 王学华, 戴力. 作物根系镉滞留作用及其生理生化机制[J]. 中国农业科学, 2016, 49(22):4323-4341. WANG X H, DAI L. Immobilization effect and its physiology and biochemical mechanism of the cadmium in crop roots[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2016, 49(22):4323-4341.
- [29] 汪月. 有机物料对水稻土铁形态及水稻镉吸收的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2019. WANG Y. Effects of organic materials on iron morphology in paddy soil and cadmium absorption in rice[D]. Chongqing:Southwest University, 2019.
- [30] NAKANISHI H, OGAWA I, ISHIMARU Y, et al. Iron deficiency enhances cadmium uptake and translocation mediated by the Fe²⁺ transporters OsIRT1 and OsIRT2 in rice[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2006, 52(4): 464–469.