

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.03.018

吴拓铮, 詹娟, 周嘉文, 等. 不同调理剂对农田镉污染稳定效果及水稻吸收的影响. 土壤, 2022, 54(3): 572–578.

不同调理剂对农田镉污染稳定效果及水稻吸收的影响^①

吴拓铮¹, 詹娟², 周嘉文², 蒋玉根³, 胡鹏杰², 骆永明², 黄化刚¹, 张锡洲^{1*}

(1 四川农业大学资源学院, 成都 611130; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 3 浙江省杭州市富阳区农业技术推广中心, 浙江富阳 311400)

摘要: 采集浙江杭州郊区富春江沿岸镉(Cd)污染水稻土, 选择前期试验筛选的对土壤 Cd 钝化效果良好、可显著降低稻米 Cd 的 4 种调理剂, 开展室内培养试验和温室盆栽试验, 探讨不同调理剂种类(袁梦 YM、祝天峰 ZTF、天象一号 TX1、永清 YQ)、用量(推荐用量、3 倍推荐用量)和调理剂与生石灰配施对污染水稻土 Cd 的稳定效果及对水稻生长和糙米 Cd 含量的影响。室内培养试验结果发现, 添加调理剂能使土壤 pH 显著升高, 落干条件下土壤 pH 增幅较淹水条件下更为明显; 施用推荐用量调理剂, 土壤硝酸铵提取态 Cd 显著下降, 调理剂推荐用量+生石灰处理较调理剂推荐用量处理下降更为显著; 总体上, 同一调理剂 3 倍推荐用量处理下硝酸铵提取态 Cd 降幅更大, 表明硝酸铵提取态 Cd 受土壤 pH 影响显著, 且 YM、TX1 调理剂对硝酸铵提取态 Cd 的降低效果更好。盆栽试验结果显示, 施用石灰和商品调理剂均可实现水稻稳产或增产, 并显著降低水稻糙米 Cd 含量, 与调理剂施用后土壤 Cd 有效性降低相一致。含钙、能调节土壤 pH 并辅以有机质和养分的复合调理剂因兼具养分作用, 对水稻稳产增产、糙米 Cd 含量降低更为有效。

关键词: 镉污染; 调理剂; 有效性; 淹水; 水稻

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Effects of Different Passivators on Immobilizing Cadmium in Soil and Reducing Cadmium Uptake by Rice (*Oryza sativa* L.) in Contaminated Paddy Soil

WU Tuo Zheng¹, ZHAN Juan², ZHOU Jiawen², JIANG Yugen³, HU Pengjie², LUO Yongming², HUANG Huagang¹, ZHANG Xizhou^{1*}

(1 College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 Center for Agricultural Technology Extension in Fuyang District of Hangzhou City Zhejiang Province, Fuyang, Zhejiang 311400, China)

Abstract: A lab incubation experiment and a pot experiment were conducted to investigate the effects of four recommended passivators (Yuanmeng(YM), Zhutianfeng(ZTF), Tianxiang 1(TX1), Yongqing(YQ)), application dosage (recommended dosage, triple-recommended dosage), and the combination of the four passivators with lime (CaO) on immobilizing cadmium (Cd) in soil and Cd uptake by rice (*Oryza sativa* L.). The soil used for the experiments was Cd contaminated and collected from the suburb of Hangzhou, near Fuchun River. The four recommended passivators were selected from a previous experiment and have significant effects on immobilizing Cd and reducing Cd uptake by rice. The results show that soil pH increases significantly after the application of different passivators, and a greater increase is found under aerobic condition compared with flooded condition. Soil NH₄NO₃ extractable Cd decreases obviously after the application of the recommended dosages of passivators. Generally, the treatment of triple-recommended dosage shows a greater decrease for soil Cd extractability than the treatment of recommended dosage + CaO, followed by the treatment of recommended dosage. It indicates that soil NH₄NO₃-Cd is greatly affected by soil pH. The passivators of YM and TX1 show better Cd immobilization efficiency in general. Moreover, it is found that the application of lime and commercial passivators significantly reduces Cd concentration in brown rice along with an obvious decrease for soil Cd availability but without reduction and even a promotion for rice yield. The combination of the four passivators with lime shows a

①基金项目: 国家现代农业产业技术体系项目资助。

* 通讯作者(zhangxizhou@163.com)

作者简介: 吴拓铮(1997—), 男, 浙江平湖人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染与修复研究。E-mail: wtzplant@163.com

greater efficiency in reducing Cd concentration in brown rice and yield guarantees by increasing soil pH as well as providing some soil nutrients, especially calcium, organic matter and macronutrients.

Key words: Cadmium contamination; Passivator; Availability; Water flooding; *Oryza sativa* L.

镉(Cd)是生物毒性极强的环境污染元素之一,我国农田 Cd 污染面积大、程度严重。2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,耕地土壤污染物点位超标率高达 19.4%,其中以 Cd 污染最为突出,点位超标率达 7.0%^[1]。目前,针对农田土壤 Cd 污染采取的措施主要包括物理修复、化学修复、生物修复及农艺调控等。而化学修复中的原位钝化修复技术,是通过向污染土壤中添加钝化剂,改变重金属在土壤中的存在形态,降低其作物有效性,以实现安全生产,现已被诸多学者广泛研究。研究表明,随着土壤 pH 的降低,土壤对重金属的吸附性减弱,其生物有效性提高;反之,随着土壤 pH 升高,重金属在土壤上的吸附能力增强,同时重金属可形成沉淀,生物有效性降低^[2]。不同类型调理剂可能具有不同的土壤 Cd 稳定作用和作物吸收调控机理。已有文献对调理剂筛选及其降低稻米 Cd 吸收性的报道较多,但对不同类型调理剂降低农田土壤重金属有效性的比较研究相对较少^[3]。浙江杭州郊区因长期受乡镇企业污水排放影响,农田土壤重金属污染问题突出,稻米 Cd 超标情况也较为严重^[4]。因此,本研究拟选择文献报道及其他课题组试验筛选的对 Cd 稳定效果较好的土壤调理剂,包括含钙、含硅、或者复配有机质和大量元素(如钾)

的调理剂,以浙江杭州郊区富春江沿岸某污染水稻土为研究对象,通过室内培养试验和温室盆栽试验,比较研究不同调理剂对污染土壤 pH 变化和 Cd 有效性以及对水稻生长和 Cd 吸收的影响,以期为高效优质调理剂的选用及我国 Cd 超标农田土壤的安全利用提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自浙江杭州富阳郊区富春江沿岸,为河流冲积物母质发育的水稻土。取 0~20 cm 耕层土壤,自然风干,去除杂物,研磨后过 10 目尼龙筛,备用。土壤 pH(H₂O)为 5.57,有机质含量为 40.3 g/kg,土壤全量 Cd 为 0.69 mg/kg。

1.2 供试调理剂

土壤重金属调理剂也称钝化剂,本试验选择中国科学院亚热带农业生态研究所推荐的产品,均为在湖南进行了多季且对稻米降 Cd 效果较好的产品,一类主要成分为钙、镁、硅,加入少量钾、有机质,另一类是单纯以氧化硅为主要成分。另外,选择分析纯氧化钙作为调理剂的对比材料。4 种商品化调理剂的代号及主要成分等信息见表 1。

表 1 供试调理剂性质
Table 1 Properties of tested passivators

调理剂商品名及代号	推荐用量(g/kg)	调理剂主要成分
袁梦(YM)	2	氧化钙(CaO)≥38%、氧化镁(MgO)≥4%、二氧化硅(SiO ₂)≥3%、氧化钾(K ₂ O)≥4%
祝天峰(ZTF)	1	SiO ₂ ≥20%
天象一号(TX1)	2	CaO≥25.0%、MgO≥5%、SiO ₂ ≥10%、有机质≥5%
永清(YQ)	2	CaO≥20.0%、MgO≥2.0%、SiO ₂ ≥2.5%

1.3 试验设计与实施

试验一: 不同调理剂对土壤 pH 及提取态镉的影响。准确称取 100.00 g 供试土壤于黑色小塑料盆中,加入表 1 列出的 4 种供试调理剂,每种调理剂设置推荐用量、3 倍推荐用量和推荐用量+生石灰 3 个处理。生石灰用量根据前期预备试验结果得到,即将土壤 pH 调高 1 个单位,生石灰(CaO)的平均用量为 1.40 g/kg。试验同时设置不加调理剂对照和单加生石灰两个处理。每个处理 3 次重复,共计 42 盆。调理剂与土壤混匀后向小塑料盆中加入 70 ml 去离子水,

放置在自然通风处培养 14 d,每 2 d 用竹棒搅拌一次并加水保持水层在土面上约 2 cm,以模拟土壤淹水条件。培养室温度在 10~25 °C。培养结束时,先将土壤搅拌均匀,放置 0.5 h,以倾倒方式提取土壤悬液,并用 0.45 μm 滤膜过滤,滤液用于测定 pH。称取约 10 g 新鲜土样,记录实际重量,用于测定土壤含水量;同时,称取新鲜土样,用于二乙三胺五乙酸-三乙醇胺(DTPA-TEA,简称 DTPA 法)和硝酸铵(pH 7.0、1 mol/L NH₄NO₃)提取态 Cd 的测定,土壤干重利用所测土壤含水量结果予以换算,以计算鲜土

提取态 Cd 含量。

在称取上述土样后, 将 CK、3 倍 YM 和 3 倍 TX1 处理土样自然风干 7 d 后采集样品以测定土壤 NH_4NO_3 和 DTPA 提取态 Cd, 以比较淹水与落干条件下土壤 pH 和 Cd 有效性的差异。

试验二: 不同调理剂对水稻生长和镉吸收的影响。该试验在中国科学院南京土壤研究所玻璃温室进行, 共设 10 个处理, 分别为: ①对照, 不施用石灰或调理剂; ②~⑤按照推荐用量施用选取的 4 种供试调理剂, 分别是 YM、ZTF、TX1、YQ; ⑥施用 1.40 g/kg 生石灰(CaO); ⑦~⑩在②~⑤的基础上再分别施用 1.40 g/kg 生石灰。试验每处理 3 次重复, 共计 30 盆, 每盆装土 0.80 kg。供试水稻品种为甬优 15, 2020 年 4 月 3 日播种、4 月 23 日移栽, 每盆 2 株。在盆栽装土时每盆施入 0.50 g 尿素、0.50 g 磷酸二氢钾作为基肥(均为分析纯化学试剂)。由于盆栽试验用土量较少, 因此后续每月下旬施少量追肥, 5 月 21 日第一次追肥(每盆施入 0.30 g 磷酸氢二铵、0.20 g 氯化钾), 6 月 8 日第二次追肥(每盆施入 0.50 g 尿素、0.50 g 磷酸二氢钾), 7 月 22 日第三次追肥(每盆施入 0.50 g 尿素、0.30 g 磷酸二氢钾), 8 月 23 日第四次追肥(每盆施入 0.20 g 尿素、0.20 g 磷酸二氢钾), 9 月 22 日第五次追肥(每盆施入 0.20 g 尿素、0.20 g 磷酸二氢钾)。试验每天浇去离子水, 保持土面水层约 2 cm。6 月 3 日分蘖期结束后统一采集 1 株水稻地上部; 10 月 26 日收获所有的成熟期水稻样品, 并将其分为秸秆和糙米两部分。水稻收获后, 将每盆土壤风干至适当含水量, 倒至一大塑料盆, 破摔、混匀, 每盆取约 300 g, 风干, 用于土壤含水量和提取态重金属测定。

1.4 测定项目与方法

土壤 pH 的测定: 采用玻璃电极法(土液质量比为 1 : 2.5)。

土壤全量 Cd 的测定: 准确称量 0.200 0 g 左右过 0.149 mm 尼龙筛的土样并转移至消解罐中, 同时加入 5 ml HNO_3 和 5 ml HCl 在 105 °C 下密封消解 6 h, 后置于电热板上蒸干至约 1 ml, 定容, 测定消解液中 Cd 浓度。土壤有效态 Cd 的测定: 利用 DTPA 和 NH_4NO_3 两种提取剂提取, 详细步骤见文献[5]。消解液及提取液中 Cd 浓度用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Nexion 2000 PE, Shelton, CA, USA)测定。为保证分析质量, 每个消解批次均使用从中国国家标准研究中心购买的土壤标准物质 GSS-5 做参比, 测定的该标准物质 Cd 浓度与其参考 Cd 浓度的误差在

100% ± 10% 之内。每个批次消煮的样品中还包括空白对照, 用以检验消解过程中可能存在的污染, 同时样品上机测定过程中每 2 h 插入分析空白, 用以观察空白的变异。所有测定数值经土壤含水量校正, 换算成烘干基。

植物样品中全量 Cd 的测定: 将收获的水稻籽粒和秸秆用自来水洗净, 再用去离子水冲洗 2~3 次, 吸水纸吸干表面水分后称取鲜重, 随后放入烘箱 105 °C 杀青 30 min, 75 °C 烘干至恒重, 称重, 将烘干的植物样品用不锈钢粉碎机粉碎。植物样品采用 8 ml 1 : 3(V/V)的 H_2O_2 - HNO_3 混合液进行消解, 等离子体质谱仪测定。

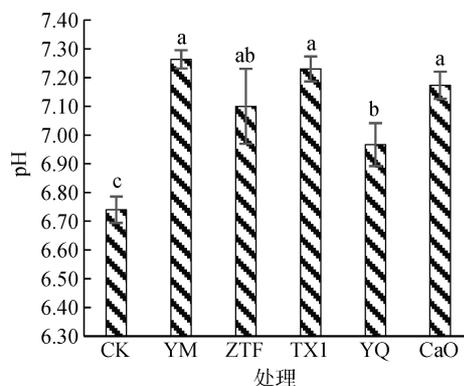
1.5 数据处理

所有数据均使用 Microsoft Excel 2016 和 SPSS 16.0 进行处理和分析, 采用单因素方差分析法(ANOVA)和最小显著性差异法(LSD)对处理间的差异进行检验($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 不同调理剂对土壤 pH 和提取态镉的影响

在推荐用量下, 施加调理剂的各处理土壤 pH 均为中性, 且较 CK 处理均显著升高(图 1)。其中, 调理剂 YM 和 TX1 处理下, 土壤 pH 升高幅度最大, 较 CK 处理分别提高了 0.52 和 0.49 个单位, 与等量生石灰(CaO)处理效果相似。YQ 调理剂对土壤 pH 调控效果略差, 但土壤 pH 也提高了 0.23 个单位, 显著高于 CK 处理。施用调理剂处理与 CK 处理土壤 pH 均高于供试原始土壤(5.57), 这可能是由于淹水条件下土壤 pH 趋于中性的原因。



(图中不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$), 下同)

图 1 淹水培养条件下推荐用量调理剂对土壤 pH 的影响
Fig. 1 Effects of recommended dosage of passivators on soil pH under flooded condition

如表 2 所示, 在推荐用量下, 施用调理剂可显

著降低土壤 NH_4NO_3 提取态 $\text{Cd}(\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd})$ 含量, YM 和 TX1 处理较 CK 处理降低幅度较大, 达 82.3% 和 85.3%。这是由于 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 主要为水溶态和部分可交换态 Cd, 调理剂通过提高土壤 pH(图 1), 降低可交换态 Cd 含量。施调理剂的各处理土壤 DTPA 提取态 Cd (DTPA-Cd) 含量均较 CK 处理有所升高, 其中 CaO 和 ZTF 处理上升显著(表 2)。DTPA 对土壤中吸附 Cd 的浸提能力较强, 可置换出土壤中大部分可解吸的 $\text{Cd}^{[6]}$, 而随着调理剂中 Ca^{2+} 以及有

机质组分进入土壤, 与 Cd^{2+} 竞争土壤表面的吸附位点, 部分可氧化态 Cd 进入土壤溶液, 导致土壤有效态 Cd 含量增加^[7]。

施加调理剂 3 倍推荐量处理和推荐用量+生石灰处理相较于推荐用量处理, 其 DTPA-Cd 含量均略有升高(表 2), 说明调理剂产生的石灰效应导致土壤 DTPA-Cd 含量呈上升趋势。调理剂推荐用量+石灰处理 DTPA-Cd 含量略低于调理剂 3 倍用量处理, 但差异并不显著。

表 2 调理剂不同用量对土壤 DTPA-Cd 和 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量的影响 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 2 Effects of different dosages of passivators on DTPA-Cd and $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ concentrations in soil

处理	DTPA-Cd			$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$		
	推荐用量	3 倍推荐用量	推荐用量+生石灰	推荐用量	3 倍推荐用量	推荐用量+生石灰
CK	53.64 ± 0.57 b	—	—	12.32 ± 3.98 a	—	—
CaO	70.81 ± 6.15 a	—	—	2.18 ± 0.40 c	—	—
YM	67.1 ± 13.3 ab	71.5 ± 10.2 ab	75.1 ± 6.6 a	2.18 ± 0.78 c	1.00 ± 0.04 c	1.39 ± 0.08 c
ZTF	70.8 ± 8.7 a	86.1 ± 6.9 a	71.8 ± 9.7 a	5.35 ± 0.91 b	3.38 ± 0.29 a	1.86 ± 0.17 b
TX1	66.3 ± 8.7 ab	64.4 ± 3.3 b	74.0 ± 9.0 a	1.81 ± 0.49 c	1.07 ± 0.10 c	1.26 ± 0.11 c
YQ	64.3 ± 5.4 ab	72.7 ± 4.8 b	63.6 ± 3.0 b	4.17 ± 2.54 b	1.61 ± 0.30 b	3.57 ± 1.08 a

注: 同列不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$), 下同。

对于 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$, 施加 3 倍推荐用量的调理剂处理相较于推荐用量处理呈现降低趋势, 3 倍推荐用量的 YQ 调理剂处理下 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量降低幅度最大(表 2)。说明该提取态 Cd 受土壤 pH 影响较大, 因调理剂施用而使土壤 pH 升高、Cd 有效性降低。而与 3 倍推荐用量处理相比, 推荐用量+生石灰处理 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量的变化规律不明显, 其中 ZTF 调理剂处理显著降低, YQ 调理剂处理则显著上升。总体上, 土壤 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量较 DTPA-Cd 含量低得多, 约为后者的 2%~7%。

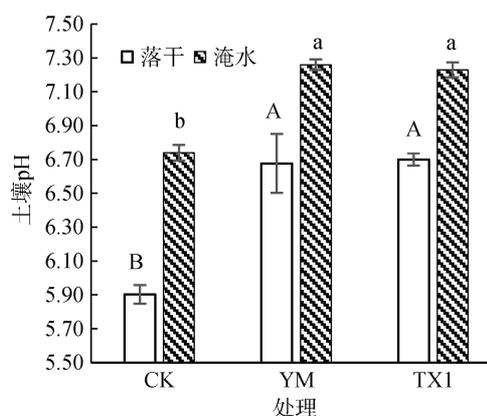
落干水分后土壤 pH 明显低于淹水条件(图 2)。落干条件下调理剂推荐用量处理土壤 pH 较不施调理剂的 CK 处理显著上升, 且其增幅大于淹水条件, 说明在调理剂作用下土壤 pH 升高, 且在旱作情形下更为显著。

由图 3 可见, 淹水后土壤 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 和 DTPA-Cd 含量均远低于落干条件, 这与淹水后土壤 pH 趋于中性化即酸性土壤 pH 升高有关; 其次, 淹水使土壤氧化还原电位(Eh)下降, 硫(S)被还原, 生成 CdS 沉淀, 这可能也是 Cd 有效性下降的又一原因^[8-9]。

2.2 不同调理剂对水稻生长及糙米镉吸收的影响

从表 3 可见, 施用调理剂的各处理相较于未施调理剂 CK 处理, 其糙米生物量均有所上升, 但仅

CaO+YQ 处理的糙米生物量显著上升, 较 CK 提高了 41.7%; ZTF 处理上升幅度最小, 较 CK 仅提高了 5.99%, 这可能与 ZTF 调理剂的性质有关, 其硅酸盐含量较高, 对于土壤养分状况的改善效果不如其他调理剂。各处理的秸秆生物量没有显著性变化。

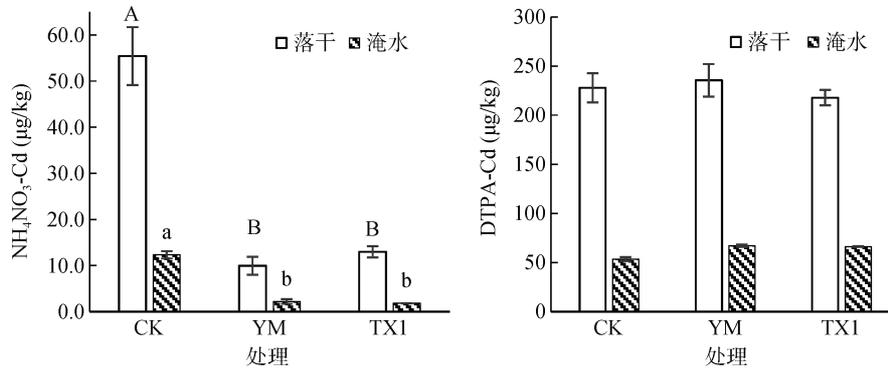


(图中不同小写、大写字母分别表示淹水、落干条件下处理间差异显著($P < 0.05$); 下同)

图 2 淹水与落干条件下不同调理剂 3 倍推荐用量对土壤 pH 的影响

Fig. 2 Effects of triple-recommended dosage of passivators on soil pH under flooded and aerobic conditions

除 YM、ZTF 处理外, 其余施用调理剂的处理均显著降低了水稻糙米 Cd 含量(表 3), 所有施调理剂



(图中无标记字母, 表示各处理间差异不显著($P>0.05$))

图 3 淹水与落干条件下不同调理剂 3 倍推荐用量对 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 和 DTPA-Cd 含量的影响

Fig. 3 Effects of triple-recommended dosage of passivators on $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ and DTPA-Cd concentrations in soil under flooded and aerobic conditions

表 3 不同调理剂对水稻生物量及镉含量的影响

Table 3 Effects of different passivators on biomass and Cd concentration of rice

处理	水稻生物量(g/盆)			水稻 Cd 含量(mg/kg)		
	糙米	分蘖期秸秆	成熟期秸秆	糙米	分蘖期秸秆	成熟期秸秆
CK	5.99 ± 1.04 b	8.35 ± 0.39 b	20.5 ± 2.8 a	0.082 ± 0.004 a	0.748 ± 0.283 a	0.426 ± 0.045 a
YM	7.91 ± 0.87 ab	9.65 ± 0.35 a	19.6 ± 1.3 a	0.052 ± 0.019 ab	0.020 ± 0.020 c	0.188 ± 0.037 bc
ZTF	6.46 ± 0.77 ab	8.38 ± 0.12 b	19.6 ± 1.2 a	0.071 ± 0.011 ab	0.143 ± 0.057 bc	0.244 ± 0.049 b
TX1	7.43 ± 0.63 ab	9.70 ± 0.29 a	17.3 ± 2.8 b	0.049 ± 0.008 bc	0.129 ± 0.080 c	0.180 ± 0.040 bc
YQ	7.40 ± 1.50 ab	9.46 ± 0.34 a	19.6 ± 1.1 a	0.047 ± 0.012 bc	0.209 ± 0.197 bc	0.160 ± 0.024 bc
CaO	7.97 ± 0.79 ab	9.07 ± 0.72 a	20.5 ± 1.3 a	0.032 ± 0.002 c	0.210 ± 0.128 bc	0.172 ± 0.036 bc
CaO+YM	8.12 ± 0.88 ab	9.71 ± 0.04 a	19.5 ± 2.1 a	0.025 ± 0.003 c	0.213 ± 0.281 bc	0.140 ± 0.108 bc
CaO+ZTF	7.22 ± 0.85 ab	9.68 ± 0.28 a	18.4 ± 1.2 b	0.023 ± 0.005 c	0.183 ± 0.345 bc	0.089 ± 0.018 c
CaO+TX1	7.58 ± 0.25 ab	9.81 ± 0.18 a	21.6 ± 2.9 a	0.020 ± 0.003 c	0.284 ± 0.102 b	0.093 ± 0.019 c
CaO+YQ	8.49 ± 0.70 a	9.76 ± 0.13 a	17.9 ± 1.2 b	0.022 ± 0.018 c	0.225 ± 0.097 bc	0.120 ± 0.031 bc

的水稻糙米 Cd 含量都低于 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[10]中 0.2 mg/kg 限值, 且调理剂与生石灰复合施用能更有效降低糙米 Cd 吸收, 钝化效果更显著; 而对比处理间水稻秸秆中 Cd 含量变化也能得到类似的结论。相对而言, 分蘖期水稻秸秆中 Cd 含量总体高于成熟期(表 3); 复合施用处理相对于单施处理, 成熟期水稻秸秆 Cd 含量下降幅度可达 25.0%~63.5%; 在 4 个单施调理剂处理中, ZTF 处理水稻秸秆 Cd 含量显著高于其他 3 种调理剂处理, 这是由于 ZTF 调理剂中氧化硅成分占比较高, 对土壤 Cd 的钝化效果较其他调理剂略低。

2.3 不同调理剂对水稻收获后土壤 pH 和提取态镉的影响

水稻收获后, 调理剂与生石灰复合施用处理相较于单施调理剂以及生石灰处理更能显著提高土壤 pH, 而复合施用各处理间以及单施调理剂处理间的差异并不显著(表 4)。施用调理剂的处理相较于未施调理剂的处理, 其 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量都有显著性下降;

4 种不同类型的调理剂处理间, ZTF 处理的 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量较其他 3 种调理剂处理高且差异相对显著, 而各处理间的 DTPA-Cd 含量并没有显著差

表 4 盆栽水稻收获后土壤 pH 及 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 和 DTPA-Cd 含量

Table 4 Soil pH and $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ and DTPA-Cd concentrations in soil after rice harvest

处理	土壤 pH	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ (µg/kg)	DTPA-Cd (µg/kg)
CK	5.60 ± 0.06 c	59.9 ± 16.7 a	84.3 ± 13.8 a
YM	6.21 ± 0.08 b	20.9 ± 10.3 bc	89.4 ± 20.2 a
ZTF	6.12 ± 0.05 b	32.8 ± 5.2 b	80.2 ± 11.9 a
TX1	6.14 ± 0.07 b	12.1 ± 3.6 c	86.5 ± 19.0 a
YQ	6.11 ± 0.09 b	12.4 ± 6.0 c	98.2 ± 14.5 a
CaO	6.00 ± 0.26 bc	15.2 ± 8.6 c	89.7 ± 21.5 a
CaO+YM	6.59 ± 0.08 a	2.72 ± 2.68 d	80.5 ± 1.9 a
CaO+ZTF	6.52 ± 0.09 a	4.57 ± 0.39 d	99.5 ± 19.3 a
CaO+TX1	6.43 ± 0.12 a	2.42 ± 2.00 d	86.0 ± 28.3 a
CaO+YQ	6.62 ± 0.02 a	2.84 ± 1.22 d	97.7 ± 6.9 a

异。结合表2可以看出, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量相较于 DTPA-Cd 含量能更好地表征土壤 Cd 的有效性。

综合比较本试验所选择的4种商品调理剂以及生石灰,其施用后土壤 pH 均显著升高,而土壤 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量则显著下降,因此,水稻秸秆和糙米中 Cd 含量也呈降低趋势,且以含石灰、有机质和养分的调理剂类型对水稻 Cd 吸收的降低作用更为显著,含硅为主的调理剂则降 Cd 效果略低。

3 讨论

3.1 调理剂类型对土壤 pH 及提取态镉影响的机理

由于土壤性质的差异,土壤重金属与其他元素直接存在复杂的相互作用和界面过程。因此,针对不同类型土壤中的重金属选择调理剂进行修复时其钝化效果不尽相同^[11]。施入土壤中的调理剂主要通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等方式,使重金属转化为有效性较低的形态^[12],降低土壤重金属的植物有效性。

石灰施入土壤中能有效提高土壤 pH,而土壤 pH 与 Cd 有效性有着密切的联系。詹绍军^[13]研究表明,添加石灰后土壤有效 Cd 含量随时间的增加而降低,培养 60 d 后有效态 Cd 从 0.112 mg/kg 降至 0.061 mg/kg。土壤 pH 升高将使土壤颗粒表面负电荷增加,促使土壤中 Cd、Cu、Hg、Zn 等元素通过表面吸附、形成氢氧化物或碳酸盐结合态盐类沉淀^[14]。生石灰施用于土壤中还会使土壤中 Ca^{2+} 浓度增加,从而影响土壤溶液中 Cd 的吸附-解吸动态平衡,阳离子浓度升高,与 Cd 产生拮抗作用降低溶液 Cd 浓度^[15]。本研究表明,施用调理剂使土壤 pH 上升, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量降低,说明调理剂能通过调节土壤 pH 影响土壤 Cd 的吸附-解吸,降低 Cd 有效性。

硅酸盐调理剂也广泛应用于生产实践^[16],与石灰性调理剂相比具有来源广泛、不破坏土壤结构、改良酸性土壤和不引入二次污染物等优点。硅酸盐调理剂主要通过大量有效硅溶解后产生的硅酸根离子与弱酸溶态 Cd 结合形成难溶性的硅酸镉和偏硅酸镉,从而降低土壤 Cd 的有效性^[17-18]。另外,该类调理剂也提高了土壤 pH,增加了土壤胶体和矿物表面的负电荷量,促使重金属向氢氧化物沉淀和碳酸盐结合态沉淀转化^[19]。

3.2 调理剂中有机质与养分的作用机理

有机质可以通过改变土壤 pH、Eh、阳离子交换量等土壤理化性质,提高土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力,使 Cd^{2+} 被吸附到土壤胶体表面,增强土壤对 Cd^{2+} 的

固持能力^[20]。在调理剂中添加有机质不仅可以提高土壤肥力水平,改善土壤性质,还可以通过络合反应与土壤中的 Cd^{2+} 形成稳定的络合物,降低 Cd 的有效性,从而达到安全生产的目的^[21]。但有机质和石灰等碱性物质的复合施用也会导致土壤溶液中可溶性有机碳含量升高,可溶性的重金属有机质络合增加,从而使土壤中 Cd 的有效性升高^[22]。

本试验中, YM 和 TX1 调理剂含有养分物质,如氧化钾。钾是植物必需的大量营养元素之一,参与植物的多种生命活动与酶的代谢等过程,施用足量的钾肥可促进植物根系生长,提高作物的生物量^[23]。钾也是土壤主要的盐基饱和离子之一,通过与 Cd^{2+} 竞争土壤的吸附点位影响土壤对 Cd^{2+} 的吸附。施入适量的钾肥可以增加土壤中水溶性钾的含量,随着土壤溶液中钾含量增加, Cd 的解吸量也会随之升高^[24]。因此,有机质和养分物质的加入,可能在增大作物养分吸收性、增强作物抗逆性的同时,解吸作用可能会增大土壤 Cd 的有效性。从本试验结果看,可能在促进水稻生长方面的作用更为明显。

3.3 淹水对土壤镉有效性的影响

土壤淹水作为一种调控措施,可以调控土壤 pH 和 Eh,进一步降低土壤重金属有效性。淹水会使土壤处于还原状态,土壤 Eh 下降,淹水初期变化尤为显著^[25]。而淹水条件下,酸性土壤 pH 升高主要是因为土壤铁氧化物的还原溶解作用,碱性土壤 pH 降低则主要由于土壤中大量碳酸盐的溶解作用以及土壤中 CO_2 的累积所导致^[26-27]。土壤 pH 能够影响土壤对 Cd 的吸附,一方面铁锰氧化物溶解生成新的铁锰氧化物会改变土壤对 Cd 的吸附能力,影响土壤有效态 Cd 浓度^[28];另一方面,土壤 pH 升高将增加土壤表面胶体所带负电荷量,从而增加重金属离子的静电吸附,同时导致金属阳离子羟基态的形成,产生更多的土壤吸附点位^[29]。此外,土壤 pH 升高还会使重金属以氢氧化物的形式沉淀,降低重金属有效态浓度^[30]。从本试验结果可以看出,落干后土壤 Cd 有效性较淹水条件下显著上升,且 pH 也有显著下降。因此,本试验对土壤 pH 的调控是淹水和施调理剂双重作用的结果。

4 结论

本研究培养试验所选调理剂,在推荐用量下对土壤 pH 和 Cd 有效性均有较好的调控效果。施用调理剂后土壤 pH 显著上升,土壤 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量下降,其中 YM、TX1 等含石灰、有机质及养分的复合

调理剂对 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量的降低效果较好；但 DTPA-Cd 含量上升。调理剂用量增加，进一步降低 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Cd}$ 含量，但提高土壤 DTPA-Cd 含量，进一步混施生石灰效果介于两个用量效果之间。落干水分后土壤 pH 相较于淹水条件下显著下降，DTPA-Cd 含量显著上升。

盆栽试验结果显示，调理剂和生石灰混施相比于调理剂单施更能显著提升水稻籽粒产量，并降低水稻糙米 Cd 含量，与调理剂和生石灰配施后土壤 Cd 有效性降低相一致，是生石灰提高土壤 pH 及调理剂降低土壤 Cd 有效性共同作用的结果。此外，含钙、能调节土壤 pH 并辅以有机质和养分的复合调理剂因兼具养分作用，对水稻增产和糙米 Cd 含量的降低更为有效。

参考文献：

- [1] 国土资源部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J]. 资源与人居环境, 2014(4): 26-27.
- [2] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
- [3] 韩熙, 张锡洲, 余海英. 钝化材料复配对土壤 Cd 生物有效性的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2884-2891.
- [4] 索琳娜, 马杰, 刘宝存, 等. 土壤调理剂应用现状及施用风险研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6): 1141-1149.
- [5] 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.
- [6] 王建乐, 谢仕斌, 王冠, 等. 不同提取剂提取土壤中重金属能力的对比研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(1): 55-62.
- [7] 邹星莹, 黄介生, 姜伟成, 等. DTPA 浸提条件下土壤性质对镉浸提效果的影响[J]. 水电与新能源, 2018, 32(12): 68-72, 75.
- [8] Kitagishi K, Yamane I. Heavy metal pollution in soils of Japan[M]. Heavy metal pollution in soils of Japan. Japan Scientific Societies Press, 1981, 426.
- [9] Gambrell R P, Wiesepape J B, Patrick W H, et al. The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 57/58(1): 359-367.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [11] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 438-448.
- [12] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4720-4726.
- [13] 詹绍军. 有机物料与石灰性物质对土壤镉有效性及小麦吸收镉的影响[D]. 雅安: 四川农业大学, 2011.
- [14] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(5): 979-984.
- [15] 张蓉蓉, 蒋代华, 史鼎鼎, 等. 岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 554-562.
- [16] 张信宝, 王世杰, 曹建华. 西南喀斯特山地的土壤硅酸盐矿物物质平衡与土壤流失[J]. 地球与环境, 2009, 37(2): 97-102.
- [17] 武成辉, 李亮, 晏波, 等. 新型硅酸盐钝化剂对镉污染土壤的钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 2007-2013.
- [18] 武成辉, 李亮, 雷畅, 等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用[J]. 土壤, 2017, 49(3): 446-452.
- [19] 陈杰, 宋靖珂, 张晶, 等. 不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化修复[J]. 土壤, 2016, 48(4): 742-747.
- [20] 宋波, 曾炜铨. 土壤有机质对镉污染土壤修复的影响[J]. 土壤通报, 2015, 46(4): 1018-1024.
- [21] 叶俊文, 金耀铭, 李兴杰, 等. 土壤质地、pH、有机质含量对镉存在形态的影响及其机理研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2019, 37(3): 29-33.
- [22] 李本银, 黄绍敏, 张玉亭, 等. 长期施用有机肥对土壤和糙米铜、锌、铁、锰和镉积累的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(1): 129-135.
- [23] 陶远征, 李海平, 丁梦娇, 等. 不同配方富钾土壤调理剂施用对土壤钾素及烟叶品质的影响[J]. 西南农业学报, 2021, 34(1): 94-99.
- [24] 宋正国, 徐明岗, 丁永祯, 等. 钾对土壤镉有效性的影响及其机理[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(3): 453-458.
- [25] Sun L N, Chen S, Chao L, et al. Effects of flooding on changes in Eh, pH and speciation of cadmium and lead in contaminated soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 79(5): 514-518.
- [26] 陈莉娜, 葛滢, 张春华, 等. 淹水还原作用对红壤镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2333-2337.
- [27] 朱丹妹, 刘岩, 张丽, 等. 不同类型土壤淹水对 pH、Eh、Fe 及有效态 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1508-1517.
- [28] 贺前锋, 桂娟, 刘代欢, 等. 淹水稻田中土壤性质的变化及其对土壤镉活性影响的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2260-2268.
- [29] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. European Journal of Soil Science, 1994, 45(4): 419-429.
- [30] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对 Cu、Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤, 2016, 48(1): 123-130.