

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.06.017

王月梅, 王作鹏, 李承骏, 等. 锰改性猪粪炭对水稻吸收累积土壤中汞镉的影响. 土壤, 2022, 54(6): 1225–1232.

锰改性猪粪炭对水稻吸收累积土壤中汞镉的影响^①

王月梅^{1,2}, 王作鹏^{1,2}, 李承骏^{1,2}, 赵 玲^{1,2*}, 滕 应^{1,2}, 骆永明^{1,2}

(1 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; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 为了探明 KMnO_4 改性猪粪炭对水稻吸收累积复合污染土壤中汞(Hg)、镉(Cd)的阻控效果, 通过盆栽试验研究添加不同量的锰改性猪粪炭(MZC)对水稻中 Hg、Cd 累积分布特征, 根际土壤有效态 Hg、Cd 含量和土壤理化性质的影响, 并探讨了 MZC 阻控水稻籽粒吸收累积 Hg、Cd 的可能机制。结果表明: 与空白对照相比, 添加 0.5% 的 MZC 使水稻籽粒的总汞(THg)、甲基汞(MeHg)和总镉(TCd)含量分别降低了 50.4%、58.4% 和 79.3%, 同时降低了 31.1% 和 39.9% 根际土壤有效态 Hg、Cd 的含量, 但增加了 70.3% 根际土壤总锰含量; 且添加 0.5% 的原始猪粪炭对水稻籽粒中 THg、MeHg 和 TCd 含量的降幅显著小于 MZC, 表明经过 KMnO_4 改性可以显著增强猪粪炭对土壤 Hg、Cd 的钝化能力。水稻籽粒和茎叶中的 Hg、Cd 含量和根际土壤有效态 Hg、Cd 含量都随着 MZC 添加量的增加呈明显的降低趋势。相关分析显示, 水稻籽粒和茎叶中的 THg、MeHg、TCd 含量与根际土壤有效态 Hg、Cd 含量呈显著正相关, 而土壤有效态 Hg、Cd 含量与土壤 pH、CEC 呈负相关。添加 MZC 使土壤 pH、CEC 升高, 降低了根际土壤中 Hg、Cd 的生物有效性, 从而减少了水稻地上部分对 Hg、Cd 的吸收累积。因此, 锰改性猪粪炭是一种具有应用潜力的能保障 Hg、Cd 复合污染农田水稻安全生产的土壤修复剂。

关键词: 锰改性猪粪炭; 水稻; 汞; 镉; 复合污染土壤

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Effect of Mn Modified Pig Manure Biochar on Uptake and Accumulation of Hg and Cd in Rice

WANG Yuemei^{1,2}, WANG Zuopeng^{1,2}, LI Chengjun^{1,2}, ZHAO Ling^{1,2*}, TENG Ying^{1,2}, LUO Yongming^{1,2}

(1 CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to determine the inhibitory effect of the application of KMnO_4 -modified pig manure biochar (MZC) on the uptake and accumulation of Hg and Cd in rice from a combined pollution soil, pot experiments were carried out to investigate the effects of different dosages of MZC on the accumulation and distribution characteristics of Hg and Cd in rice, the concentrations of available Hg and Cd in soil and soil physiochemical properties, and the possible inhibitory mechanism of MZC on the heavy metals in rice grains was also discussed. Results show that compared to the blank control, the addition of 0.5% MZC reduces the concentrations of total Hg, methyl Hg and total Cd in rice grains by 50.4%, 58.4% and 79.3%, respectively, and the concentrations of available Hg and Cd in rhizosphere soil also are decreased by 31.1% and 39.9%, respectively; however, the concentration of total Mn in rhizosphere soil is increased by 70.3%. Furthermore, the addition of 0.5% pristine pig manure biochar decreases total Hg, methyl Hg and total Cd in rice grains significantly less than the addition of 0.5% MZC, indicating that the modification of KMnO_4 can significantly enhance the ability of pristine pig manure biochar to passivate Hg and Cd in soil. The concentrations of Hg and Cd in rice grains, stems and leaves and the concentrations of available Hg and Cd in rhizosphere soil are decreased significantly with increasing the addition dosage of MZC. Correlation analysis shows that the concentrations of THg, MeHg and TCd in rice grains, stems and leaves are significantly positively correlated with the concentrations of available Hg and Cd in soil, but the concentrations of available Hg and Cd in soil show negative correlation with soil pH and CEC. The addition of MZC increases soil pH and CEC, which decreases the bioavailability of Hg and Cd in rhizosphere soil, and thereby

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1803705)资助。

* 通讯作者(zhaoling@issas.ac.cn)

作者简介: 王月梅(1995—), 女, 内蒙古乌兰察布人, 硕士研究生, 主要从事农田重金属污染修复研究。E-mail: wangyuemei@issas.ac.cn

reduces the uptake or accumulation of Hg and Cd by the aboveground parts of rice from polluted soil. Therefore, MZC is a promising remediation agent to ensure the safe production of rice in the Hg and Cd contaminated paddy.

Key words: Mn-modified pig manure biochar; Rice; Hg; Cd; Combined pollution soil

当前,我国部分地区农田土壤遭受了严重的重金属污染,且多为重金属复合污染。如贵州省铜仁市由于长期从事的汞矿开采及冶炼活动,造成周边农田土壤汞(Hg)镉(Cd)复合污染较为严重, Hg 和 Cd 的平均含量达到 14.15 和 0.87 mg/kg^[1], 均超过 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[2]的风险筛选值。农田土壤重金属污染不仅会降低农产品的产量,还会通过农产品可食部位累积重金属,使其进入食物链,进而对人体健康造成严重危害。研究表明, Hg、Cd 复合污染土壤种植的水稻籽粒中 Hg、Cd 的含量最高可达 0.027、1.48 mg/kg^[3], 均超出了 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[4]规定的 Hg、Cd 含量限值。因此,探究经济可行的重金属复合污染农田的修复方法,保障农产品安全生产尤为重要。

生物质炭具有比表面积大、孔隙多、性质稳定等特点,常被用于改善土壤质量或降低土壤重金属的生物有效性。研究表明,添加生物质炭改善了土壤性质和微生物代谢活性^[5],使玉米粒中 Cd 含量下降 47.3%^[6];添加水稻秸秆炭可以明显降低水稻籽粒中的甲基汞含量^[7-8]。但是这些都是基于 3%~5% 生物质炭添加量的研究结果,其对应的田间修复成本远大于 5 000 元/亩(1 亩≈667 m²),很难实际应用于农田重金属污染修复。因此,研究人员开展了一系列改性生物炭的研究。如经硫脲改性的生物质炭增强了对 Cd 的吸附能力,最大吸附量增加了近 3 倍^[9];硒改性生物炭可以抑制土壤甲基汞的产生和减少水稻籽粒富集甲基汞,且生物质炭组成及用量对汞甲基化影响的差异较大^[10];锰改性生物炭对 Hg^[11]和 Cd^[12]表现出较高的吸附容量。然而,目前大多数研究还是基于单一重金属污染土壤的修复,对于 Hg、Cd 复合

污染土壤的修复研究较少。

猪粪生物质炭是畜禽粪污处置利用的新途径。猪粪炭比其他原料制成的生物质炭含有更多易降解有机质、养分元素和微量元素,能显著提高土壤中微生物的活性,是一种应用前景广泛的生物质炭有机肥。而对猪粪炭进行锰改性处理,可以通过锰氧化物将重金属离子还原^[13]或与重金属形成稳定的络合物^[14],提高其对重金属的吸附能力。为了考察锰改性猪粪炭对复合重金属污染土壤的修复潜力,本文通过盆栽试验,研究 KMnO₄ 改性猪粪炭对 Hg、Cd 复合污染农田水稻安全生产的实际应用效果,并初步探究锰改性猪粪炭对水稻籽粒吸收累积重金属的阻控机制,为评估锰改性猪粪炭在 Hg、Cd 复合污染农田水稻安全生产上应用的可行性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 锰改性猪粪炭的制备

原始猪粪生物质炭(ZC)在 N₂ 气氛条件下 550℃ 热解 6 h 制得。将 500 g 原始猪粪炭在 1 000 ml 0.1 mol/L 的 KMnO₄ 溶液中超声浸泡 2 h 后抽滤,将固体部分用去离子水冲洗数次,置于烘箱内 80℃ 干燥 24 h,再置于管式炉内通入 N₂,550℃ 复烧 0.5 h 制成锰改性猪粪炭(MZC)。

两种猪粪炭的理化性质如表 1 所示,经过 KMnO₄ 改性之后, MZC 的比表面积是 ZC 的 10 倍。同样, MZC 的总孔隙约是 ZC 的 5 倍,平均孔径从 9.03 nm 减小到 3.84 nm。MZC 的 C、N 含量降低, O 含量增加,由 36.2% 增加到 38.9%, pH 由改性前的 7.97 降为 7.55。猪粪炭中总汞(THg)、总镉(TCd)含量都远低于 NY884—2012《生物有机肥》^[15]要求的 THg≤2 mg/kg 和 TCd≤3 mg/kg 的限值。

表 1 原始和锰改性猪粪炭的组成和性质
Table 1 Compositions and properties of pristine and Mn-modified pig manure biochars

材料	THg (μg/kg)	TCd (μg/kg)	Mn (g/kg)	比表面积 (m ² /g)	总孔隙 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	pH	C(%)	N(%)	O(%)	P(%)	K(%)
ZC	10.3	32.4	0.11	4.35	0.01	9.03	7.97	60.43	3.33	36.24	0.48	2.09
MZC	10.2	37.7	2.43	48.25	0.05	3.84	7.55	52.79	1.06	38.92	0.56	4.31

1.2 供试土壤准备

试验所用土壤取自贵州省铜仁市,土壤的 Hg 和 Cd 总量分别为 8.30 mg/kg 和 1.23 mg/kg,其有效态

含量分别为 0.084 mg/kg 和 0.63 mg/kg, pH 为 6.92, 有机质含量为 21.48 g/kg, 全氮含量为 1.46 g/kg, 全磷含量为 0.58 g/kg, 全钾含量为 18.27 g/kg, 碱解氮

含量为 142.11 mg/kg, 有效磷含量为 8.18 mg/kg, 速效钾含量为 257.41 mg/kg, 阳离子交换量(CEC)为 8.51 cmol/kg。试验前, 采集到的农田表层土(0 ~ 20 cm)自然风干后挑除石块、根系等杂物, 过 10 目筛混匀备用。

1.3 盆栽试验

于南京土壤研究所温室中进行盆栽试验。MZC 设置 3 个添加量处理, 分别为土壤质量的 0.125%、0.25% 和 0.5%(对应田间用量为 2 812.5、5 625 和 11 250 kg/hm², 分别记作 0.125%MZC、0.25%MZC 和 0.5%MZC), 同时设置 ZC 添加量为土壤质量的 0.5% 处理(记作 0.5%ZC), 以及空白对照处理(记作 CK), 共 5 个处理, 每个处理 3 个重复。所有盆栽在温室中随机摆放, 以减少试验误差。试验使用自制的 PVC 材质塑料盆, 底部铺一块尼龙网, 将 4.0 kg 污染土壤与设置的生物质炭混匀后装入盆中, 并添加 0.14 g/kg CO(NH₂)₂ 和 0.44 g/kg K₂HPO₄ 作为氮磷钾基肥。

采用铜仁本地水稻品种“晶两优·华占”作为试验用水稻品种。水稻种子用 30.0% H₂O₂ 消毒 15 min 后, 采用营养液育苗 25 d 至水稻幼苗高度约 10 ~ 15 cm 后移栽入盆, 每盆 3 株。在水稻幼苗期(移栽后 15 d 内)保持淹水状态, 其余生长期保持间歇淹水状态, 淹水时盆栽水面高于土壤约 1 cm。

在水稻收获期, 将整个植株从盆中取出, 抖掉根系周围松散的土壤后, 收集附着于植物根表面的土壤, 作为根际土。土壤样品采集后冷冻干燥, 再经研磨后过 100 目筛保存备用。植物样品采集水稻的根部、茎叶、籽粒 3 部分, 将采集的植物样品先用自来水冲洗去除表面灰尘, 再用去离子水冲洗 3 遍后, 冷冻干燥、研磨、过 60 目筛, 放在 4℃ 条件下保存备用。

1.4 测定项目与方法

土壤 THg 测定: 参照 HJ 923—2017《土壤和沉积物总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法》^[16]。土壤 TCd 和 TMn(总锰)测定: 参照 HJ 803—2016《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》^[17]。土壤有效态 Hg 测定: 参照《土壤中有效态汞的测定方法》^[18]。土壤有效态 Cd、Mn 测定: 参照 HJ 804—2016《土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》^[19]。植物样品 THg 测定参照: GB 5009.17—2021《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》^[20]。植物样品 TCd 测定: 参照 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中

镉的测定》^[21]。甲基汞(MeHg)的测定: 参照《贵州典型汞污染区土壤-稻米汞分布特征及农艺调控效果》^[22], 即称取籽粒样品 0.2 g 于 50 ml 离心管中, 加入 250 g/L KOH-CH₃OH 溶液, 80℃ 条件下水浴消解 3 h, 消解液再用 CH₂Cl₂ 萃取、浓缩后采用乙基化试剂处理, 用 Tenax 管氮吹富集后经气相色谱-冷原子荧光检测仪联用测定含量。

土壤理化性质的测定: 参照鲁如坤编《土壤农业化学分析方法》^[23], 采用电位法测定土壤 pH; 采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定土壤有机质; 采用开氏消煮法测定土壤全氮; 采用碳酸钠熔融法测定土壤全磷; 采用氢氧化钠熔融法测定土壤全钾; 采用碱解扩散法测定土壤碱解氮; 采用碳酸氢钠法测定土壤有效磷; 采用乙酸铵提取法测定土壤速效钾。

1.5 数据分析

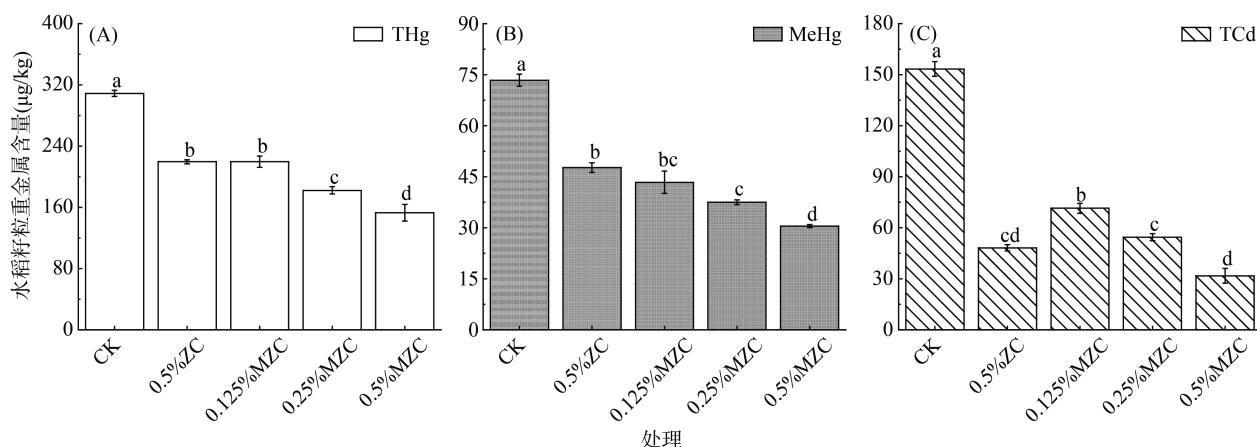
文中数据采用 SPSS 28 进行统计分析, Pearson 相关系数法进行相关性分析, LSD 法进行多重比较差异显著性检验; 采用 OriginPro 2019 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 添加猪粪炭对水稻各部位 Hg、Cd 含量的影响

如图 1 所示, 添加猪粪炭的处理, 水稻籽粒中总汞(THg)、甲基汞(MeHg)和总镉(TCd)的含量均低于 CK 处理, 且 MZC 处理效果明显优于 ZC 处理。同时, 随着 MZC 添加量从 0.125% 增加到 0.5%, 籽粒中 THg、MeHg、TCd 的含量分别降低了 28.9% ~ 50.4%、40.9% ~ 58.4% 及 53.4% ~ 79.3%。徐振涛等^[24]施用 5% 的污泥生物质炭也使水稻籽粒中的无机 Hg 和 MeHg 含量分别下降了 81.9% 和 73.4%; 而张丽等^[25]却发现, 水稻糙米中的 Cd 含量随生物质炭用量的增加呈先降低后升高的趋势。本研究发现, MZC 对稻米中 THg、MeHg 和 TCd 的含量降低效果显著, 且随用量增加其降低效果稳定。

水稻茎叶中的 THg、TCd 分布情况(图 2)与籽粒中的结果相似。与 CK 处理相比, 添加猪粪炭处理都显著降低了茎叶中 THg、TCd 含量; 但 0.5%MZC 与 0.5%ZC 处理的茎叶中 THg 含量无显著差异, 而 TCd 含量存在显著差异。同时随着 MZC 添加量的增加, 水稻茎叶中 THg 含量降低了 15.1% ~ 35.7%, TCd 含量降低了 47.6% ~ 83.6%。与 CK 处理相比, 0.5% ZC 和 0.125%MZC 处理水稻根中 THg 含量有所增加, 但随着 MZC 添加量的增加, 水稻根中 THg 含量明显降低; 而 0.5%ZC 处理和 3 个用量的 MZC 处理都增加了水稻根中 TCd 含量。这与刘冲^[26]在油麦菜生长过



(柱图上方不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$), 下同)

图 1 不同处理下水稻籽粒重金属含量

Fig. 1 Concentrations of heavy metals in rice grains under different treatments

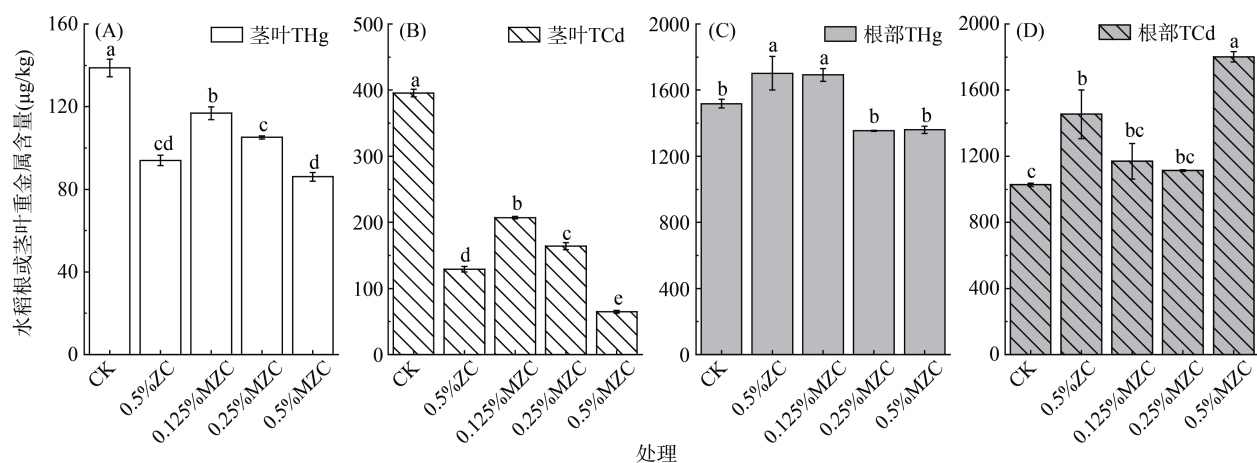


图 2 不同处理下水稻根和茎叶中重金属含量

Fig. 2 Concentrations of heavy metals in rice stems and leaves under different treatments

程中施加钙镁磷肥和桉树炭发现其根部重金属 Cd 含量升高的研究结果一致。综上可知,添加 0.5%的 MZC 能有效降低水稻地上部对 Hg、Cd 的富集能力,降低水稻籽粒中 Hg、Cd 含量。

2.2 添加猪粪炭对根际土壤有效态汞、镉含量和土壤理化性质的影响

相比 CK 处理, ZC 和 MZC 处理都降低了土壤 Hg、Cd 的总量和有效态含量,且随着 MZC 添加量的增加,降低效果更明显(图 3)。其中, MZC 处理的土壤中 THg 含量显著下降,而 TCd 含量略微下降; 0.5% MZC 处理对土壤有效态 Hg、Cd 含量的降低效果明显强于 0.5%ZC 处理。但是, 0.125%MZC 处理土壤有效 Hg 含量略微增加,徐振涛^[27]也观察到低量的生物炭提高了土壤中 Hg 的有效性。MZC 处理对有效态 Cd 的降低率为 31.1% ~ 39.9%,相比于文献报道的湿润和淹水条件下生物炭施用降低了 20.0%^[28]和 37.5%^[29]的土壤有效态 Cd,本试验所用的

MZC 对土壤 Cd 有效性的降低效果更好。

同时,与 CK 及 ZC 处理相比, MZC 处理显著增加了根际土壤 TMn、有效态 Mn 含量,其中 0.5%MZC 处理较 CK 处理 TMn 含量提高了 70.3%;而随土壤中 TMn 的增加,有效 Mn 的比例也显著升高;。

生物炭能改变土壤的 pH、CEC、有机质等理化性质,进而改变重金属在土壤中的有效性。不同处理下土壤的理化性质如表 2 所示。与 CK 处理相比, MZC 和 ZC 处理增加了土壤 pH、CEC、有效磷和速效钾含量,且随着 MZC 添加量增加而呈现明显上升趋势; 0.5%ZC 和 0.125%MZC 处理对土壤有机质含量的影响不显著,而 0.25%MZC、0.5%MZC 处理明显增加土壤有机质含量。

已有的研究表明,生物炭在施入土壤后,通过改善土壤理化性质及本身具有的多孔径结构和巨大的比表面积,使其具有强大的吸附能力,丰富的官能团

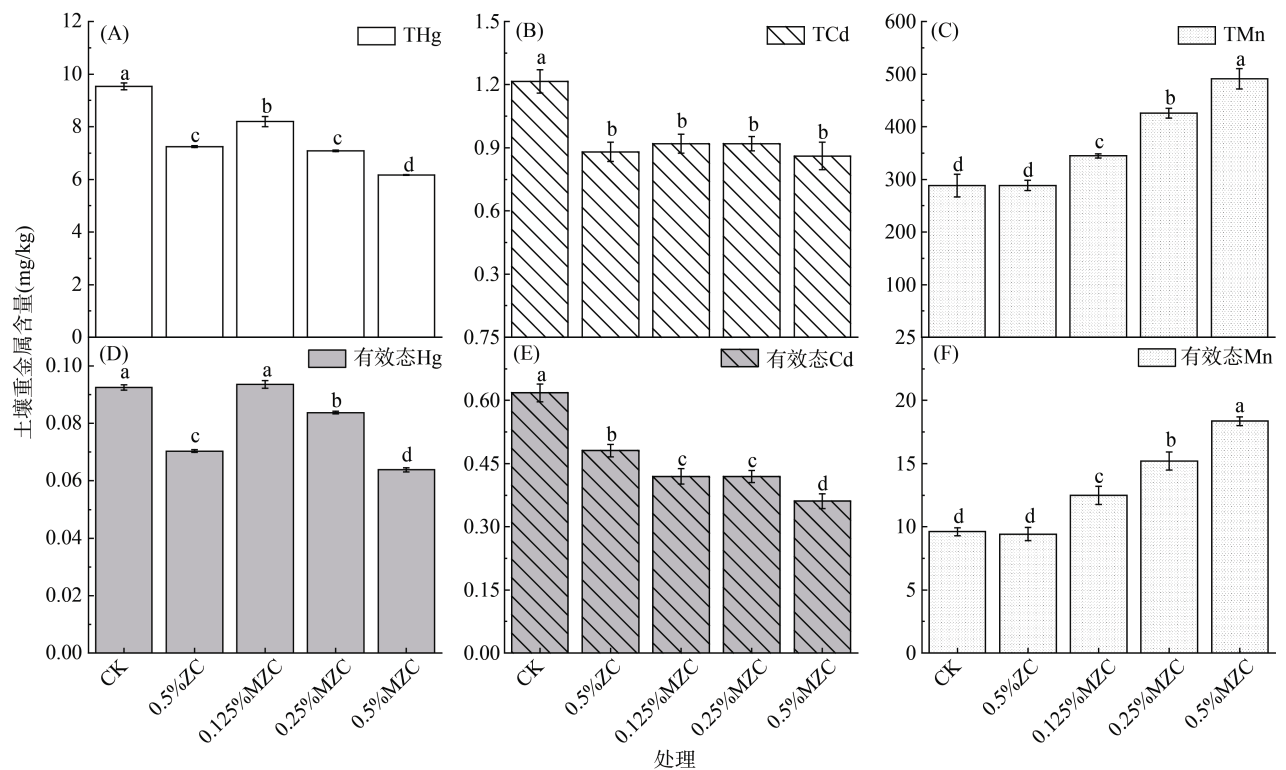


图 3 不同处理下土壤重金属含量及有效性
Fig. 3 Concentrations of total and available heavy metals in soils under different treatments

表 2 不同处理下土壤的理化性质变化
Table 2 Changes of soil properties under different treatments

理化性质	CK	0.5%ZC	0.125%MZC	0.25%MZC	0.5%MZC
pH	6.96 ± 0.12 b	7.16 ± 0.12 a	7.12 ± 0.13 ab	7.17 ± 0.10 a	7.24 ± 0.10 a
CEC(cmol/kg)	8.90 ± 0.39 c	9.85 ± 0.44 ab	9.43 ± 0.41 b	9.77 ± 0.31 ab	10.37 ± 0.39 a
有机质(g/kg)	21.39 ± 2.53 b	20.59 ± 1.73 b	21.48 ± 2.51 b	27.03 ± 3.44 a	25.33 ± 1.97 a
碱解氮(mg/kg)	152.48 ± 11.24 a	110.62 ± 11.46 c	121.53 ± 11.75 b	120.09 ± 11.67 b	123.34 ± 11.53 b
有效磷(mg/kg)	12.11 ± 1.43 d	45.93 ± 2.98 bc	56.12 ± 3.75 b	57.19 ± 3.21 b	68.56 ± 4.03 a
速效钾(mg/kg)	240.12 ± 14.09 b	263.98 ± 11.32 b	261.76 ± 12.13 b	270.14 ± 11.63 b	310.98 ± 13.27 a

注：同行不同小写字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。

与重金属离子发生络合反应和共沉淀反应,降低土壤中 Hg、Cd 的生物有效性,影响水稻对 Hg、Cd 的吸收,进而降低水稻各部位中 Hg、Cd 的含量^[30-31]。重金属在水稻各部位的分布与生物质炭的性质密切相关,还受到生物炭的原材料、土壤理化性质及水稻生长环境等多种因素影响,其影响的关键因素还需进一步探讨。

2.3 影响水稻各部位 Hg、Cd 分布的关键因素

2.3.1 水稻各部位 Hg、Cd 含量的相关性 水稻各部位 Hg、Cd 含量的相关性分析结果如表 3 所示。水稻籽粒 THg、MeHg 和 TCd 含量与水稻茎叶 THg 和 TCd 含量有显著的正相关性,说明水稻茎叶中的 Hg、Cd 转移到籽粒中的较多。不同的是,水稻茎叶和籽

粒中的 THg、TCd 含量与其在水稻根部的含量有微弱的负相关性,可能是水稻根部作为一种天然的屏障阻止了 Hg、Cd 的向上迁移。有研究表明,根表铁膜有阻碍根部重金属向上部转移的作用^[32]。

为了探究 Hg、Cd 共存对其在水稻各部位分布的影响,本文进行了交叉相关性分析,发现水稻茎叶中 Hg、Cd 分布与籽粒中 Cd、Hg 分布存在极显著的正相关性,二者在累积过程中存在协同作用。

2.3.2 水稻各部位 Hg、Cd 含量与土壤重金属含量的相关性 如表 4 所示,水稻籽粒、茎叶中 THg、MeHg 含量与土壤中 THg 含量存在极显著正相关性,说明水稻主要吸收累积土壤中的 Hg;水稻籽粒和茎叶中的 TCd 含量与土壤中有效态 Cd 含量存在极显著

表 3 水稻各部位 Hg、Cd 含量的相关性(*n*=15)
Table 3 Correlations between Hg and Cd contents in various parts of rice

	籽粒 THg	籽粒 MeHg	茎叶 THg	根部 THg	籽粒 TCd	茎叶 TCd	根部 TCd
籽粒 THg	—	0.980**	0.907**	−0.045	0.891**	0.940**	−0.745
籽粒 MeHg	0.980**	—	0.858*	0.073	0.879**	0.922**	−0.692
茎叶 THg	0.907**	0.858*	—	−0.153	0.911**	0.975**	−0.867*
根部 THg	−0.045	0.073	−0.153	—	−0.116	−0.084	0.108
籽粒 TCd	0.891**	0.879**	0.911**	−0.116	—	0.970**	−0.649
茎叶 TCd	0.940**	0.922**	0.975**	−0.084	0.970**	—	−0.799*
根部 TCd	−0.745	−0.692	−0.867*	0.108	−0.649	−0.799*	—

注：*表示在 $P<0.05$ 水平相关性显著(双尾)；**在 $P<0.01$ 水平相关性显著(双尾)；下同。

表 4 水稻各部位 Hg、Cd 含量与土壤重金属含量的相关性(*n*=15)
Table 4 Correlation between Hg and Cd contents in various parts of rice and heavy metals in soil

	籽粒 THg	籽粒 MeHg	茎叶 THg	根部 THg	籽粒 TCd	茎叶 TCd	根部 TCd
土壤 THg	0.961**	0.903**	0.969**	−0.158	0.866*	0.944**	−0.841*
土壤有效态 Hg	0.704	0.636	0.897**	0.019	0.694	0.812*	−0.918**
土壤 TCd	0.622	0.57	0.812*	−0.012	0.554	0.717	−0.972**
土壤有效态 Cd	0.945**	0.987**	0.794*	0.123	0.845*	0.883**	−0.66
土壤 TMn	−0.819*	−0.822*	−0.606	−0.353	−0.537	−0.64	0.62
土壤有效态 Mn	−0.805*	−0.818*	−0.583	−0.363	−0.519	−0.625	0.617

的正相关性，说明水稻中 Cd 的累积受土壤中 Cd 有效性的强烈影响。从相关性分析还可以看出，土壤中 THg 含量与水稻籽粒、茎叶 TCd 含量，土壤有效态 Cd 含量与水稻籽粒、茎叶 THg 含量之间存在显著的相关性，但这种相关性需要进一步研究。

对土壤中 Mn 分析发现，水稻籽粒和茎叶 THg、MeHg、TCd 含量与 TMn、有效态 Mn 含量呈明显的负相关性，说明土壤中的 Mn 抑制了水稻各部位对 Hg、Cd 的累积，这可能是由于 MZC 中的锰氧化物对 Hg、Cd 的吸附作用降低了水稻对 Hg、Cd 的生物可利用性。已有的研究也表明，增加土壤中 Mn 含量，能够抑制水稻对 Hg、Cd 的吸收累积^[33-34]。

2.3.3 水稻各部位 Hg、Cd 含量与土壤理化性质的相关性 如表 5 所示，水稻籽粒、茎叶中 THg、MeHg、

TCd 分布与土壤 pH 呈极显著负相关关系。相关研究表明，土壤中有有效 Hg 含量只有在 pH 4.82 ~ 7.11 范围内随着 pH 的升高而增加^[35]；水稻组织中 Cd 含量随 pH 的变化呈抛物线型，pH 为 6.5 时，Cd 吸收能力最强^[36]。本试验中，土壤样品 pH>6.5，水稻中 Cd 累积随着土壤 pH 增加而减少。表 5 结果还显示，水稻籽粒各部位 THg、MeHg、TCd 含量与土壤 CEC 的相关性与 pH 的结果相一致。

在对碱解氮、有效磷、速效钾含量和水稻各部位 Hg、Cd 含量进行相关性分析后发现，水稻籽粒和茎叶中 THg、MeHg、TCd 含量与有效磷、速效钾含量存在显著负相关性，而仅有籽粒 TCd 含量与碱解氮含量存在显著正相关性，这与已有报道的土壤溶液中 Cd 浓度随着施氮量增加而显著增加的结果一致^[37]。

表 5 土壤性质与水稻各部位 Hg、Cd 含量的相关性(*n*=15)
Table 5 Correlation between soil properties and Hg and Cd contents in various parts of rice

	籽粒 THg	籽粒 MeHg	茎叶 THg	根部 THg	籽粒 TCd	茎叶 TCd	根部 TCd
pH	−0.951**	−0.91**	−0.947**	0.2	−0.972**	−0.977**	0.736
CEC	−0.944**	−0.897**	−0.98**	0.059	−0.892**	−0.967**	0.889**
有机质	−0.703	−0.681	−0.462	−0.303	−0.374	−0.463	0.366
碱解氮	0.582	0.598	0.667	−0.188	0.871*	0.754	−0.293
有效磷	−0.932**	−0.968**	−0.804*	−0.087	−0.914**	−0.909**	0.612
速效钾	−0.862*	−0.846*	−0.815*	−0.211	−0.766*	−0.844*	0.836*

2.4 影响土壤 Hg、Cd 有效性的关键因素

如表 6 所示，土壤有效 Hg 含量与土壤 CEC 呈显著负相关，而土壤有效 Cd 含量与土壤 pH、CEC、TMn 含量和有效态 Mn 含量呈显著负相关，表明 MZC 施用提高了土壤 pH、CEC、有效磷、速效钾、TMn 和有效 Mn 含量，进而降低了土壤中有效态 Hg、Cd 含量，从而抑制了水稻籽粒对土壤 Hg、Cd 的吸收累积。基于以上对土壤、水稻籽粒和茎叶 Hg、Cd 分布影响因素的相关性分析，MZC 阻控对水稻籽粒 Hg、Cd 累积的可能机制包括：①施加 ZC，尤其是 MZC 增加了土壤 pH、CEC 和有效磷、速效钾的含量，进而降低了土壤中有效态 Hg、Cd 的含量，从而减少水稻籽粒对 Hg、Cd 的吸收；②MZC 的施用，增加了土壤中有效 Mn 含量，由于 Mn 和 Cd 在水稻中的转运蛋白相同^[34]，因此 Mn 与 Cd 的竞争作用促使水稻减少了对 Cd 的吸收。

表 6 土壤 Hg、Cd 有效性与土壤性质的相关性($n=15$)
Table 6 Correlation between availability of soil Hg and Cd and soil properties

	pH	CEC	有机质	TMn	有效态 Mn
有效态 Hg	-0.74	-0.893**	-0.374	-0.545	-0.519
有效态 Cd	-0.864*	-0.847*	-0.636	-0.823*	-0.830*

3 结论

1)添加锰改性猪粪炭，能显著提高土壤 pH、CEC、有效磷和速效钾含量，进而降低了土壤中有效态 Hg 和 Cd 的含量，从而减少了水稻地上部对 Hg、Cd 的吸收累积。

2)锰改性猪粪炭的施用还能增加土壤中 TMn 和有效 Mn 含量，并通过 Mn 与 Cd 在水稻吸收转运中的竞争作用，进一步提高了锰改性猪粪炭对水稻吸收累积土壤中 Cd 的阻控效果。本研究结果表明，锰改性猪粪炭是一种潜在的能保障 Hg、Cd 污染农田水稻安全生产的土壤修复剂。

参考文献：

[1] 胡国成, 张丽娟, 齐剑英, 等. 贵州万山汞矿周边土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 生态环境学报, 2015, 24(5): 879-885.

[2] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

[3] 张庭艳, 何腾兵, 田茂苑, 等. 贵州喀斯特山区水稻土与稻米重金属含量的关联性探究[J]. 山地农业生物学报, 2021, 40(2): 60-66.

[4] 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.

[5] Qi X, Gou J L, Chen X M, et al. Application of mixed bacteria-loaded biochar to enhance uranium and cadmium immobilization in a co-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123823.

[6] Xu P, Sun C X, Ye X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 94-100.

[7] 赵伟, 丁弈君, 孙泰朋, 等. 生物质炭对汞污染土壤吸附钝化的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(11): 192-196.

[8] Shu R, Wang Y J, Zhong H. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 1-8.

[9] 宋佳颖, 刘君, 宗海英, 等. 硫脲改性猪粪生物质炭对模拟农田径流中镉和草甘膦吸附特征[J]. 环境科学研究, 2021, 34(2): 356-364.

[10] 王明星. 不同改性生物炭的反应活性特性及其对水稻汞积累的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2021.

[11] Shi Y J, Ma W B, Wang D Y. Study on mercury adsorption and desorption on different modified biochars[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 108(4): 629-634.

[12] Liang J, Li X M, Yu Z G, et al. Amorphous MnO₂ modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5049-5058.

[13] Lin L N, Qiu W W, Wang D, et al. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 144: 514-521.

[14] Wu Y, Li W, Sparks D L. The effects of iron(II) on the kinetics of arsenic oxidation and sorption on manganese oxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 457: 319-328.

[15] 中华人民共和国农业部. 生物有机肥: NY884—2012[S]. 北京: 中国农业出版社, 2012.

[16] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法: HJ 923—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.

[17] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法: HJ 803—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.

[18] 王宏康, 王征, 李萍. 土壤中有效态汞的测定方法[J]. 环境科学, 1983, 4(4): 61-62, 76.

[19] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 804—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.

[20] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定: GB 5009.17—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

- [21] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB 5009.15—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [22] 杜静静. 贵州典型汞污染区土壤—稻米汞分布特征及农艺调控效果[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [23] 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, 1999.
- [24] 徐振涛, 梁鹏, 吴胜春, 等. 不同生物质炭对土壤中有毒态汞的影响及其吸附特征分析[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 832–841.
- [25] 张丽, 侯萌瑶, 安毅, 等. 生物炭对水稻根际微域土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 665–671.
- [26] 刘冲. 生物炭基肥对水稻土中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的钝化效应研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- [27] 徐振涛. 生物质炭对水稻富集汞的效应研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2019.
- [28] Wang T, Sun H W, Mao H J, et al. The immobilization of heavy metals in soil by bioaugmentation of a UV-mutant *Bacillus subtilis* 38 assisted by NovoGro biostimulation and changes of soil microbial community[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 483–490.
- [29] Wang Q, Chen L, He L Y, et al. Increased biomass and reduced heavy metal accumulation of edible tissues of vegetable crops in the presence of plant growth-promoting *Neorhizobium huautlense* T1-17 and biochar[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2016, 228: 9–18.
- [30] Uchimiya M, Bannon D I, Wartelle L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(7): 1798–1809.
- [31] 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.
- [32] Higuera P, Oyarzun R, Biester H, et al. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 80(1): 95–104.
- [33] Huang Y, Wang M X, Li Z J, et al. *In situ* remediation of mercury-contaminated soil using thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 783–790.
- [34] Sasaki A, Yamaji N, Yokosho K, et al. Nramp5 is a major transporter responsible for manganese and cadmium uptake in rice[J]. The Plant Cell, 2012, 24(5): 2155–2167.
- [35] Yang Y K, Zhang C, Shi X J, et al. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(11): 1349–1354.
- [36] Zhang Q, Chen H F, Xu C, et al. Heavy metal uptake in rice is regulated by pH-dependent iron plaque formation and the expression of the metal transporter genes[J]. Environmental and Experimental Botany, 2019, 162: 392–398.
- [37] Mitchell L G, Grant C A, Racz G J. Effect of nitrogen application on concentration of cadmium and nutrient ions in soil solution and in durum wheat[J]. Canadian Journal of Soil Science, 2000, 80(1): 107–115.