

# 有机酸、EDTA 对不同水稻品种 Cd 吸收及土壤 Cd 形态的影响

张海波<sup>1</sup>, 李仰锐<sup>1</sup>, 徐卫红<sup>1\*</sup>, 陈贵青<sup>1</sup>, 王慧先<sup>1</sup>, 韩桂琪<sup>1</sup>, 张晓璟<sup>1</sup>, 熊治庭<sup>2</sup>, 张进忠<sup>1</sup>, 谢德体<sup>1</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 武汉大学资源环境学院, 武汉 430079)

**摘要:** 采用盆栽试验研究了重金属 Cd (0、1 和 5 mg·kg<sup>-1</sup>) 污染下, 外源有机酸、EDTA 对不同水稻品种产量、品质、Cd 吸收以及土壤 Cd 形态和含量的影响. 结果表明, 加入有机酸、EDTA 提高了高 Cd 积累型水稻秀水 63 和常规品种 II 优 527 产量, 作用大小为有机酸、有机酸 + 1/2EDTA > EDTA. 加入有机酸、EDTA 降低了 2 个水稻品种的土壤交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态 Cd 含量, 但增加了土壤有机结合态和残渣态含量. 加入有机酸、EDTA 使 2 个品种水稻秸秆、根系、籽粒 Cd 含量明显降低, 其中, 籽粒 Cd 含量分别下降了 9.0% ~ 49.3% 和 16.5% ~ 30.6% (1 mg·kg<sup>-1</sup> Cd 污染)、12.7% ~ 28.5% 和 4.3% ~ 19.1% (5 mg·kg<sup>-1</sup> Cd 污染), 效果为 EDTA > 有机酸 + 1/2EDTA > 有机酸. 秸秆、根、籽粒 Cd 含量和积累量及土壤全 Cd 含量则以秀水 63 > II 优 527, 品种间差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ ). 有机酸 + 1/2EDTA 既可降低 Cd 污染土壤上水稻籽粒中 Cd 含量, 同时也提高了水稻的产量和品质.

**关键词:** 有机酸; EDTA; 镉累积; 土壤镉形态; 水稻

中图分类号: X173; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2625-07

## Cd Uptake in Rice Cultivars and Cd Fractions in Soil Treated with Organic Acids and EDTA

ZHANG Hai-bo<sup>1</sup>, LI Yang-rui<sup>1</sup>, XU Wei-hong<sup>1</sup>, CHEN Gui-qing<sup>1</sup>, WANG Hui-xian<sup>1</sup>, HAN Gui-qi<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-jing<sup>1</sup>, XIONG Zhi-ting<sup>2</sup>, ZHANG Jin-zhong<sup>1</sup>, XIE De-ti<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** A pot experiment was conducted to examine the yield, quality and cadmium (Cd) uptake in different rice cultivars, and Cd speciation in soil after exposing to Cd (0, 1 and 5 mg·kg<sup>-1</sup>) in the presence of organic acids and ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA). The results showed that general increase in the yield for cultivars Xiushui63 and II you527 was observed. Yield of two rice cultivars were in order of organic acids treatment or organic acids + 1/2EDTA treatment > EDTA treatment. The exchangeable, carbonate related and ferric-manganese oxidation related Cd increased; while organic complexation Cd and residues decreased in the presence of organic acids and EDTA. Cadmium concentrations in grain, straw and roots of both cultivars markedly reduced in the presence of organic acids and EDTA. Grain Cd concentration was the lowest for plants treated with EDTA, followed by organic acids + 1/2EDTA, and the highest Cd concentration in grain was found in the treatment with organic acids. Grain Cd concentration decreased by 9.0% to 49.3% and 16.5% to 30.6% at 1 mg·kg<sup>-1</sup> Cd in the presence of organic acids and EDTA, and by 12.7% to 28.5% and 4.3% to 19.1% at 5 mg·kg<sup>-1</sup> Cd. Cadmium concentration and accumulation in plants and total Cd content in soil were higher in Xiushui63 than in that in II you527. Grain Cd concentration decreased, and yield and quality of two rice cultivars increased at the same time in the presence of organic acids + 1/2EDTA.

**Key words:** organic acid; EDTA; Cd uptake; Cd speciation in soil; rice

镉(Cd)是自然界中广泛分布的一种重金属微量元素<sup>[1]</sup>. 由于长期大量使用磷肥、城市垃圾、污泥及污灌等, 我国农田 Cd 污染问题日趋严重<sup>[2,3]</sup>. 近年来, 在长三角地区也已经发现“镉米”(Cd > 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>), 大米中的重金属 Cd 超标非常严重, 其中最严重的大米 Cd 含量竟然超标达到 15 倍. Cd 在植物性食品中的残留量直接影响食用的安全性, 进而通过食物链影响人类的健康. 如何有效降低稻米中 Cd 的含量, 确保稻米的安全性成为亟待解决的

问题.

由于 Cd 污染具有隐蔽性、潜伏性、长期性和不可逆性, 土壤 Cd 污染的治理一直是国际研究的难点和热点<sup>[4]</sup>. Cd 污染土壤的治理方法包括工程

收稿日期: 2010-10-19; 修订日期: 2010-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477032); 国家科技支撑计划项目(2007BAD87B10); 现代农业产业技术体系建设专项(Nycytx-35-gw16); 行业计划项目(20090305604)

作者简介: 张海波(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为植物营养与农产品安全, E-mail: zhanghaibo@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: xuwei\_hong@163.com

法、植物修复和农艺调控方法等<sup>[5]</sup>. 工程法成本均较为昂贵,而且还会破坏土壤结构及微生物区系,也容易引起“二次污染”. 土壤重金属植物修复和农艺调控近年来得到了特别的重视. 但自然界中已发现的绝大多数重金属超富集植物往往生长周期长、生物量少、植株矮小,因而限制了其对污染土壤重金属的移除效率,也不利于大面积的机械化操作. 近年来,低分子量有机酸与 Cd 生物积累的关系越来越受到关注<sup>[6]</sup>. 研究表明,外源有机酸和 EDTA 能显著影响 Cd 在土壤中的形态,从而降低了植物对 Cd 的吸收<sup>[7,8]</sup>. 但也有相反报道<sup>[9,10]</sup>. 同时也发现,稻米中 Cd 的含量与水稻品种呈显著相关<sup>[11-13]</sup>. 目前,有关有机酸、EDTA 对植物 Cd 吸收积累仍没达成统一认识,而外源有机酸、EDTA 对不同品种水稻的 Cd 吸收积累差异及机制研究也报道较少. 为此,采用土壤盆栽试验方法,探讨了外源有机酸、EDTA 等化学改良剂对 Cd 污染土壤上不同 Cd 富集水稻品种产量、品质、Cd 吸收以及土壤 Cd 形态的影响,以期为水稻安全生产及农业的可持续发展提供理论依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

供试作物为水稻 (*Oryza sativa* L.), 品种分别为秀水 63 (高 Cd 积累型)、II 优 527 (常规品种). 土壤为中性紫色土,系侏罗系沙溪庙组紫色沙页岩母质上发育而来的灰棕紫泥,采自重庆市北碚区西南大学农场. 土壤全 N、有机质分别为 0.53、10.4 g·kg<sup>-1</sup>,有效 N、有效 P、速效 K 和全 Cd 分别为 78.5、12.3、97.0 和 0.52 mg·kg<sup>-1</sup>,pH 为 6.5,有效 Cd < 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>.

### 1.2 试验方案

土培试验设 3 个 Cd 浓度梯度,分别为 0、1.0 和 5.0 mg·kg<sup>-1</sup>,其中以不施 Cd 为对照,分别用 Cd<sub>0</sub>、Cd<sub>1</sub> 和 Cd<sub>5</sub> 表示. 有机酸和 EDTA 组合分别为:柠檬酸 + 草酸(代号为 O),EDTA(代号为 E),柠檬酸 + 草酸 + 1/2EDTA(代号为 O + 1/2E),柠檬酸、草酸和 EDTA 浓度分别为 1.0、3.0 和 2.0 mmol·L<sup>-1</sup>. 所用 Cd 为 CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O,EDTA 为 EDTA-Na<sub>2</sub>. 将 2.5 kg 经过 Cd 处理的过 40 目筛的风干土装入内衬塑料袋的塑料桶内(直径 × 高 = 30 cm × 25 cm),用去离子水浸泡 2 ~ 3 周后,进行水稻幼苗移栽,每钵 2 株. 于开花盛期连续 5 d,待桶内水分落干后,浇入有机酸和 EDTA,总量 1 500 mL,不加

有机酸和 EDTA 的处理用去离子水代替. 水稻全生育期用去离子水浇灌,保持 1 ~ 2 cm 高的水面. 肥底 N 150 mg·kg<sup>-1</sup>,P 100 mg·kg<sup>-1</sup>,K 150 mg·kg<sup>-1</sup>,分别以尿素、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KCl 施入. 试验所用的药品、肥料均采用分析纯. 共设 3 次重复,随机排列. 水稻收获后测定产量,并分析稻米品质. 水稻分秸秆、籽粒和根部分别取样,根用自来水冲洗干净,再用蒸馏水冲洗,在 105℃ 杀青 15 min,65℃ 烘干至恒重,用于分析植物 Cd 含量.

### 1.3 分析方法

土壤基本理化性质按常规方法测定<sup>[14]</sup>. 植株 Cd、土壤全 Cd 含量经 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消化后,原子吸收分光光度计 (Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA) 测定. 土壤 Cd 形态采用蒋廷慧的方法进行分级测定<sup>[15]</sup>. 植株氮磷钾含量经浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮,分别用蒸馏法、钒钼黄比色法、火焰光度法测定<sup>[14]</sup>. 粗蛋白采用凯氏法测定,直链淀粉用酸水解法,粗脂肪采用抽提法测定<sup>[14]</sup>.

本研究所列结果为 3 次重复的测定值,数据采用 SPSS 12.0 统计软件进行方差分析和多重比较.

## 2 结果与分析

### 2.1 有机酸、EDTA 对水稻产量的影响

由表 1 可以看出,随 Cd 污染程度的增加,水稻糙米千粒重逐渐降低. 在低 Cd 浓度 (1.0 mg·kg<sup>-1</sup>) 下,加入有机酸、EDTA 后,2 个水稻品种的千粒重各处理间无明显差异;而在高 Cd 浓度 (5.0 mg·kg<sup>-1</sup>) 下,有机酸、EDTA 的加入不同程度地提高了常规品种 II 优 527 的千粒重,以 EDTA 处理的千粒重提高最大,为 4.82%,但高 Cd 积累型品种秀水 63 千粒重则降低了 2.71% ~ 7.24%,以加入有机酸的千粒重降低最为显著.

随着 Cd 污染浓度的增加,水稻实粒重也明显下降(表 1). 在低 Cd 浓度 (1.0 mg·kg<sup>-1</sup>) 下,加入有机酸、EDTA 增加了高 Cd 积累型水稻秀水 63 的实粒重,增幅为 4.6% ~ 9.8%,作用大小为有机酸 + 1/2EDTA > 有机酸 > EDTA,常规品种 II 优 527 仅施加有机酸增加了水稻实粒重 (8.3%). 在高 Cd 浓度 (5.0 mg·kg<sup>-1</sup>) 下,施加有机酸、EDTA 使 2 个水稻品种的实粒重增加了 0.4% ~ 6.8% 和 25.8% ~ 68.0%,作用大小为有机酸 > 有机酸 + 1/2EDTA > EDTA. 实粒重在 2 个水稻品种之间的差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ ),相同处理下,以 II 优 527 > 秀水 63.

表 1 有机酸、EDTA 对水稻产量的影响

Table 1 Effects of organic acids and EDTA on yield in different rice cultivars

处理	千粒重/ $\text{g} \cdot (1000 \text{ 粒})^{-1}$		实粒重/ $\text{g} \cdot \text{株}^{-1}$		秸秆重/ $\text{g} \cdot \text{株}^{-1}$		经济系数		谷草比	
	Ⅱ优 527	秀水 63	Ⅱ优 527	秀水 63	Ⅱ优 527	秀水 63	Ⅱ优 527	秀水 63	Ⅱ优 527	秀水 63
Cd0	25.0	23.8	29.4	15.5	16.2	35.7	0.65	0.30	1.82	0.43
Cd1	24.8	23.6	28.0	15.3	23.4	38.2	0.55	0.29	1.20	0.40
Cd1 + E	24.9	23.5	27.6	16.0	20.9	35.4	0.57	0.31	1.16	0.45
Cd1 + O	24.6	23.1	30.3	16.5	20.3	32.1	0.60	0.34	1.49	0.51
Cd1 + O + 1/2E	24.8	23.2	26.5	16.8	19.6	34.5	0.58	0.33	1.35	0.48
Cd5	22.8	22.1	23.6	9.7	22.9	25.7	0.51	0.27	1.04	0.37
Cd5 + E	23.9	21.5	23.7	12.2	16.3	33.1	0.59	0.27	1.45	0.36
Cd5 + O	23.5	20.5	25.2	16.3	18.6	28.9	0.58	0.36	1.35	0.56
Cd5 + O + 1/2E	23.7	20.7	24.3	14.8	22.8	40.5	0.52	0.27	1.06	0.36

probability ( $p$ )

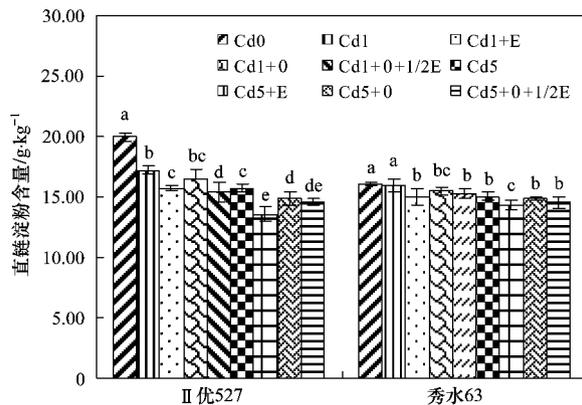
Cd	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1
品种	0.082	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1
螯合剂	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1
Cd × 螯合剂	0.848	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	0.068	< 0.000 1
Cd × 品种	0.024	0.001	< 0.000 1	< 0.000 1	0.005	< 0.000 1
螯合剂 × 品种	0.010	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	0.161	< 0.000 1
Cd × 螯合剂 × 品种	0.086	< 0.000 1	< 0.000 1	< 0.000 1	0.179	< 0.000 1

由表 1 可见,加入有机酸、EDTA 使常规品种 Ⅱ优 527 秸秆重明显降低,也降低了低 Cd 污染 ( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 下的秀水 63 秸秆重,但 Cd 积累型品种秀水 63 的秸秆重在高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 下施加有机酸、EDTA 反而增加.水稻的经济系数和谷草比也随着 Cd 污染浓度的增加呈下降趋势(见表 1).有机酸和 EDTA 的施加,不同程度地提高了 2 个水稻品种的经济系数 ( $2.0\% \sim 15.7\%$  和  $0 \sim 33.3\%$ ) 和谷草比(除低 Cd 污染下 Ⅱ优 527 的 EDTA 处理,高 Cd 污染下高 Cd 积累型品种秀水 63 的有机酸 + 1/2EDTA 和 EDTA 处理外),增幅为  $1.9\% \sim 39.4\%$  和  $12.5\% \sim 51.4\%$ . 秸秆重、经济系数和谷草比在 2 个水稻品种之间的差异均达到显著水平 ( $p < 0.05$ ),相同处理下,水稻经济系数和谷草比以常规品种 Ⅱ优 527 > 高 Cd 积累型品种秀水 63,秸秆重以秀水 63 > Ⅱ优 527.

## 2.2 有机酸、EDTA 对稻米品质的影响

### 2.2.1 有机酸、EDTA 对 Cd 污染土壤上水稻籽粒直链淀粉含量的影响

由图 1 可以看出,Cd 污染不同程度地降低了 2 个水稻品种籽粒中直链淀粉的含量,且随 Cd 污染程度的增加水稻籽粒中直链淀粉的含量降低幅度越大.加入有机酸、EDTA 均不同程度降低了 2 个水稻品种籽粒中直链淀粉的含量,以 EDTA 降低幅度较大(除  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Cd 污染下的 Ⅱ优 527 品种外),较未加有机酸、EDTA 的 Cd 污染处理籽粒中直链淀粉的含量降低了  $4.6\% \sim 10.2\%$ .



图中小写字母为同一品种不同处理之间差

异达 0.05% 的显著水平 ( $p < 0.05$ ),下同

图 1 有机酸、EDTA 对水稻籽粒直链淀粉含量的影响

Fig. 1 Effects of organic acids and EDTA on the concentrations of starch in two rice cultivars

### 2.2.2 有机酸、EDTA 对 Cd 污染土壤上水稻籽粒蛋白质含量的影响

根据一般蛋白质中约含  $16\% \text{ N}$  的原理,采用凯氏法测得稻米中全氮含量,再乘以换算系数 6.25,即得籽粒粗蛋白的含量.由图 2 可知,Cd 污染显著降低了常规品种 Ⅱ优 527、高 Cd 积累型品种秀水 63 籽粒中蛋白质的含量,且随 Cd 污染程度的增加水稻籽粒中粗蛋白的含量降幅越大.有机酸、EDTA 的加入明显提高了常规品种 Ⅱ优 527 籽粒蛋白质的含量,EDTA、有机酸、有机酸 + 1/2EDTA 分别较对照增加  $12.5\%$ 、 $5.3\%$  和  $2.1\%$  ( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Cd),

5.8%、3.8% 和 4.6% ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ), 效果以 EDTA > 有机酸或有机酸 + 1/2EDTA. 加入有机酸、EDTA 虽然略提高了高 Cd 积累型品种秀水 63 籽粒中蛋白质含量, 但仅在低 Cd 污染下加入有机酸的效果较明显, 其它处理间差异不大. 相同处理下, 籽粒蛋白质含量以 II 优 527 > 秀水 63.

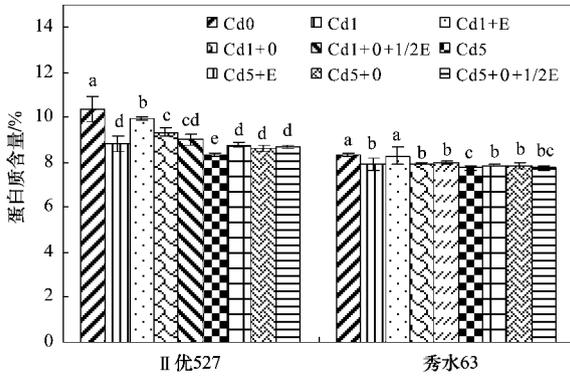


图 2 有机酸、EDTA 对水稻籽粒蛋白质含量的影响

Fig. 2 Effects of organic acids and EDTA on the concentrations of coarse protein in two rice cultivars

### 2.2.3 有机酸、EDTA 对 Cd 污染土壤上水稻籽粒粗脂肪含量的影响

Cd 污染降低了 2 个水稻品种籽粒中粗脂肪的含量, 且随 Cd 污染程度的增加水稻籽粒中粗脂肪的含量降低幅度越大(图 3). 有机酸、EDTA 的加入不同程度地降低了 2 个水稻品种籽粒中粗脂肪的含量, 尤以高 Cd 污染下加入 EDTA、有机酸降低水稻籽粒中粗脂肪的含量更为明显. 比较 2 个水稻品种, 以高积累品种秀水 63 籽粒中粗脂肪的含量受 EDTA、有机酸的影响较大, 降幅为 13.3% ~ 25.5% ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ) 和 5.4% ~ 45.5% ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ), 效果以 EDTA > 有机酸 + 1/2EDTA > 有机酸. 相同处理下, 籽粒粗脂肪含量以 II 优 527 > 秀水 63.

### 2.3 有机酸、EDTA 对水稻 Cd 含量和积累量的影响

由表 2 可知, 随着 Cd 污染浓度的增加, 水稻籽粒中 Cd 的含量和积累量显著增加. 加入有机酸、EDTA 后, 2 个水稻品种糙米中 Cd 含量分别下降了 9.0% ~ 49.3% 和 16.5% ~ 30.6% ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ), 12.7% ~ 28.5% 和 4.3% ~ 19.1% ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ), 效果以 EDTA > 有机酸 + 1/2EDTA > 有机酸. 在低 Cd 污染 ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 土壤上, 加入有机酸、EDTA 使 2 个水稻品种籽粒 Cd 积累量降低了 1.5% ~ 50.0% 和 9.9% ~ 27.4%; 在高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 土壤上, 添加有机酸、EDTA 使 II 优

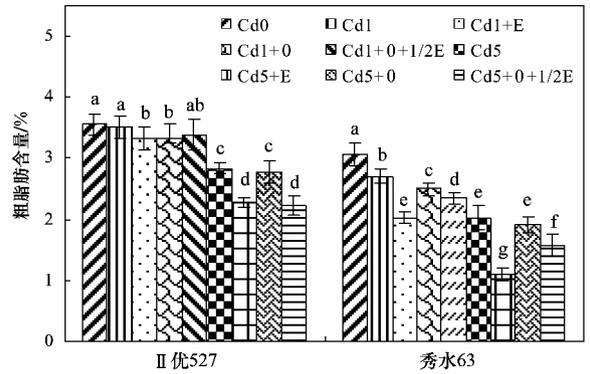


图 3 有机酸、EDTA 对水稻籽粒粗脂肪含量的影响

Fig. 3 Effects of organic acids and EDTA on the concentrations of coarse protein in two rice cultivars

527 籽粒 Cd 积累量降低了 6.7% ~ 28.2%, 但使秀水 63 籽粒 Cd 积累量增加了 1.7% ~ 60.8%. 相同处理下, 水稻根的 Cd 含量和积累量均以秀水 63 > II 优 527, 品种间差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ ).

水稻秸秆、根 Cd 含量和 Cd 积累量随 Cd 污染浓度的增加明显增加(表 2). 加入 EDTA、有机酸使 2 个水稻品种秸秆 Cd 含量别较对照降低了 17.3% ~ 26.6% 和 10.2% ~ 38.2% ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ), 5.2% ~ 31.1% 和 5.3% ~ 32.9% ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ), 效果以有机酸 > 有机酸 + 1/2EDTA > EDTA ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ )、以有机酸 + 1/2EDTA、EDTA > 有机酸 ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ ). 加入 EDTA、有机酸降低了常规品种 II 优 527 秸秆 Cd 积累量和低 Cd 污染处理中高 Cd 积累型品种秀水 63 的秸秆 Cd 积累量, 但有机酸和有机酸 + 1/2EDTA 使高 Cd 污染下的高 Cd 积累型品种秀水 63 的秸秆 Cd 积累量增加了 6.5% 和 5.7%. 加入有机酸、EDTA 也降低了 Cd 污染水稻根中 Cd 含量和积累量(表 2). 相同处理下, 水稻秸秆、根 Cd 含量和积累量均以秀水 63 > II 优 527, 品种间差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ ).

### 2.4 有机酸、EDTA 对 Cd 污染土壤中 Cd 形态及含量的影响

由表 3 可知, 在高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 土壤上, 土壤各形态 Cd 以残渣态 > 交换态 > 碳酸盐结合态 > 有机结合态 > 铁锰结合态. 添加外源有机酸、EDTA 使 2 个水稻品种土壤交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态 Cd 含量分别降低了 11.7% ~ 19.0% 和 0.8% ~ 17.5%、14.7% ~ 35.3% 和 25.1% ~ 41.3%、25.0% ~ 75.0% 和 9.5% ~ 21.4%, 效果以 EDTA > 有机酸 + 1/2EDTA、有机酸; 但添加有机

酸、EDTA 使土壤有机结合态和残渣态含量增加了 21.1% ~ 39.5% 和 6.5% ~ 17.4%、30.4% ~ 51.9% 和 27.4% ~ 40.3%，作用大小以 EDTA > 有

机酸 + 1/2EDTA、有机酸。相同处理下,土壤全 Cd 含量以 II 优 527 > 秀水 63, 品种间差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ )。

表 2 有机酸、EDTA 对水稻 Cd 积累的影响

Table 2 Effects of organic acids and EDTA on accumulation of Cd in different rice cultivars

处理	Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$						积累量 Cd 积累量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					
	稻米		秸秆		根系		稻米		秸秆		根系	
	II 优 527	秀水 63	II 优 527	秀水 63	II 优 527	秀水 63	II 优 527	秀水 63	II 优 527	秀水 63	II 优 527	秀水 63
Cd0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd1	0.67	0.85	4.67	7.07	22.01	29.05	18.76	13.01	109.3	270.1	128.3	275.5
Cd1 + E	0.34	0.59	3.43	4.37	16.85	17.12	9.38	9.44	71.7	154.7	87.8	151.0
Cd1 + O	0.61	0.71	3.86	6.35	14.78	27.60	18.48	11.72	78.46	203.8	75.6	221.4
Cd1 + O + 1/2E	0.45	0.68	3.77	4.98	14.93	19.40	11.93	11.42	73.9	171.8	73.0	169.4
Cd5	2.21	2.77	10.79	14.46	108.17	115.89	52.16	26.87	247.1	371.6	608.5	967.7
Cd5 + E	1.58	2.24	7.44	10.14	49.42	96.01	37.45	27.33	121.3	335.6	206.3	802.4
Cd5 + O	1.93	2.65	10.23	13.70	97.76	98.88	48.64	43.20	190.3	395.9	464.4	734.9
Cd5 + O + 1/2E	1.84	2.25	8.14	9.70	73.70	78.81	44.71	33.30	185.6	392.9	421.3	778.3
probability ( $p$ )												
Cd	< 0.001		< 0.001		< 0.001		< 0.001		< 0.001		< 0.001	
品种	< 0.001		< 0.001		0.047		< 0.001		< 0.001		< 0.001	
螯合剂	< 0.001		< 0.001		< 0.001		0.181		< 0.001		< 0.001	
Cd × 螯合剂	0.073		0.072		0.007		0.288		0.162		0.001	
Cd × 品种	0.001		0.009		0.610		< 0.001		< 0.001		< 0.001	
螯合剂 × 品种	0.851		0.180		0.586		0.004		0.474		0.968	
Cd × 螯合剂 × 品种	0.935		0.873		0.489		0.046		< 0.001		0.245	

表 3 有机酸、EDTA 对土壤 Cd 形态的影响/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Effect of organic acids and EDTA on forms of Cd in soil/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

处理	交换态		碳酸盐结合态		铁锰结合态		有机结合态		残渣态		全 Cd	
	II 优 527	秀水 63										
	Cd5	1.37	1.20	1.02	0.92	0.40	0.42	0.38	0.46	1.35	1.24	4.52
Cd5 + E	1.11	0.99	0.66	0.54	0.10	0.33	0.53	0.54	2.05	1.74	4.45	4.14
Cd5 + O	1.17	1.19	0.87	0.68	0.30	0.36	0.46	0.49	1.76	1.58	4.56	4.30
Cd5 + O + 1/2E	1.21	1.07	0.69	0.66	0.22	0.38	0.48	0.52	1.88	1.69	4.48	4.32
probability ( $p$ )												
品种	< 0.000 1		< 0.000 1		< 0.000 1		< 0.000 1		< 0.000 1		< 0.000 1	
螯合剂	< 0.000 1		< 0.000 1		< 0.000 1		0.001		< 0.000 1		0.118	
螯合剂 × 品种	0.008		0.003		< 0.000 1		0.093		0.059		0.554	

### 3 讨论

Cd 污染对水稻产量的抑制效应是十分显著的, 且随 Cd 污染程度的增加, 这种抑制效应也明显增强(表 1)。由于 2 个品种的基因型差异, 2 个水稻品种的的千粒重、实粒重、经济系数、谷草比和秸秆重差异均达到显著水平 ( $p < 0.05$ ), 千粒重、实粒重、经济系数、谷草比以 II 优 527 > 秀水 63, 秸秆重则以秀水 63 > II 优 527。可见, 不同基因型水稻的经济产量, 由其本身的遗传学特性决定<sup>[16]</sup>。在 Cd 污染土壤上, 添加有机酸、EDTA 提高了高 Cd 积累型品种秀水 63 以及常规品种 II 优 527 ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  Cd) 的产量(实粒重), 以有机酸、有机酸 + 1/2EDTA >

EDTA。可见, 外源有机酸、EDTA 可以提高 Cd 污染土壤上水稻的产量, 但不同 Cd 积累型水稻对有机酸、EDTA 的反应不同。就常规品种 II 优 527 而言, 加入有机酸、EDTA 提高了高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 土壤上 II 优 527 的实粒重、千粒重、谷草比、经济系数, 降低了秸秆重, 但在低 Cd 污染 ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 上, 仅加入有机酸增加了常规品种 II 优 527 的产量, EDTA 处理还降低了谷草比, 各处理的千粒重差异也不大。说明有机酸、EDTA 对常规品种 II 优 527 缓解高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的效果高于低 Cd 污染 ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。相反, 在低 Cd 污染 ( $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 土壤上, 加入有机酸、EDTA 提高了高 Cd 积累型品种秀水 63 的经济系数和谷草比, 而在高

Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 土壤上, 加入有机酸、EDTA 使高 Cd 积累型品种秀水 63 千粒重显著降低, 仅加入有机酸提高了经济系数和谷草比, 说明有机酸、EDTA 对秀水 63 缓解 Cd 污染的效果以低 Cd 污染 ( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 高于高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

2 个水稻品种的秸秆、根及籽粒 Cd 含量随 Cd 污染程度的增加而显著增加 (表 2)。在高 Cd 污染 ( $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 土壤上, 常规品种 II 优 527 和高积累品种秀水 63 得籽粒 Cd 含量为分别为 2.21 和 2.77  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 远远高于 FAO/WHO 对农产品质量要求 ( $\text{Cd} \leq 0.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。而目前, 包括中国在内的许多国家的土壤 Cd 含量超过了  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  [17,18], 远远高于本试验的 Cd 污染浓度, 其籽粒 Cd 含量也必然高于本试验条件下的籽粒 Cd 含量。稻田 Cd 污染严重影响着这些国家稻米的卫生品质。研究显示, 糙米中 Cd 的来源有二: 一是由根部吸收进入叶片, 和光合作用产物一起向穗运输, 二是开花期水稻表层根系吸收的 Cd 可以直接进入籽实。而孕穗前期吸收的 Cd 对籽粒贡献大约是 30%, 籽粒中 Cd 总量的 70% 来自孕穗期以后 [10]。本试验研究结果表明, 在水稻开花期加入有机酸、EDTA 后, 降低了 Cd 污染水稻的秸秆、根系含量, 而且籽粒中 Cd 含量也不同程度的下降, 说明有机酸、EDTA 不但降低了水稻对 Cd 的吸收, 还抑制了 Cd 向水稻籽粒中的转移以及在籽粒中的累积, 其中以 EDTA 降低籽粒 Cd 的含量幅度最大, 其次是有机酸 + 1/2EDTA。原因可能是有机酸、EDTA 降低了土壤中有效态 Cd 的含量 (表 3), 从而降低了 Cd 的生物有效性以及植物对 Cd 的吸收, 此结果与 Jiang 等 [19] 报道的结果一致。比较 2 个水稻品种, 秸秆、根系及籽粒 Cd 含量和积累量以秀水 63 > II 优 527, 该结果与种植水稻后土壤全 Cd 含量以 II 优 527 > 秀水 63 相对应 (表 3)。秀水 63 的秸秆、根系及籽粒 Cd 含量和积累量显著高于 II 优 527, 显示秀水 63 对 Cd 具有较强的吸收、富集和转运能力, 同时也说明水稻吸收、富集和转运 Cd 的效率与基因型相关, 该结果与 Liu 等 [20] 的研究报道相似。

Cd 污染不同程度地降低了水稻籽粒中直链淀粉、蛋白质、粗脂肪的含量, 且随 Cd 污染程度的增加水稻籽粒中直链淀粉、蛋白质、粗脂肪的含量降低幅度越大, 严重影响了稻米食用品质。在 Cd 污染土壤中, 添加外源有机酸、EDTA 提高了 Cd 污染水稻籽粒蛋白质的含量, 效果以 EDTA > 有机酸、有机酸 + 1/2EDTA, 但不同程度降低了水稻籽粒中直链

淀粉、粗脂肪的含量, 以 EDTA 降低幅度较大。此结果显示, 有机酸、EDTA 可能对碳水化合物代谢有抑制, 但对氮素代谢作用明显。比较 2 个水稻品种, 相同处理下, 常规水稻品种 II 优 527 水稻籽粒的粗脂肪、蛋白质的含量明显高于高积累品种秀水 63, 而籽粒 Cd 含量则明显低于秀水 63。可见, 在 Cd 污染土壤上常规水稻品种 II 优 527 较高积累品种秀水 63 更易获得高产优质商品。

#### 4 结论

(1) 在 Cd 污染土壤上, 添加外源有机酸、EDTA 明显增加了供试 2 个水稻品种的产量 (实粒重), 以有机酸、有机酸 + 1/2EDTA > EDTA。相同处理下, 2 个水稻品种的千粒重、实粒重、经济系数、谷草比均以 II 优 527 > 秀水 63。

(2) 水稻吸收、富集和转运 Cd 的效率与基因型相关, 秀水 63 的秸秆、根系及籽粒 Cd 含量和积累量显著高于 II 优 527。加入有机酸、EDTA 明显降低了 Cd 污染水稻的秸秆、根系、籽粒 Cd 含量, 以 EDTA > 有机酸 + 1/2EDTA > 有机酸。

(3) 添加外源有机酸、EDTA 提高了 Cd 污染水稻籽粒蛋白质的含量, 但对水稻籽粒中直链淀粉、粗脂肪形成不利。综合水稻产量、食用品质及卫生品质 (籽粒 Cd 含量), 认为有机酸代替部分 EDTA (即有机酸 + 1/2EDTA) 有利于提高 Cd 污染土壤上水稻的产量和品质, 同时降低水稻籽粒中 Cd 的含量。

#### 参考文献:

- [1] Moreno-Caselles J, Moral R, Perez-Espinos A, et al. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant [J]. Plant Nutrition, 2000, 23(2): 243-250.
- [2] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] 龚伟群, 李恋卿, 潘根兴. 杂交水稻对 Cd 的吸收与籽粒积累: 土壤和品种的交互影响[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1647-1653.
- [4] McGrath S P, Lombi E, Gray C W, et al. Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri* [J]. Environmental Pollution, 2006, 141(1): 115-125.
- [5] Li P, Wang X X, Zhang T L, et al. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4): 449-455.
- [6] Wu L J, Luo Y M, Christie P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil [J]. Chemosphere, 2003, 50(6):

- 819-822.
- [ 7 ] Gao Y Z, He J Z, Li W T, *et al.* Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils [ J ]. *Environment International*, 2003, **29**(5): 613-618.
- [ 8 ] 林琦, 陈英旭, 陈怀满, 等. 有机酸对 Pb, Cd 的土壤化学行为 and 植株效应的影响 [ J ]. *应用生态学报*, 2001, **12**(4): 619-622.
- [ 9 ] Chen Y X, Lin Q, Luo Y M, *et al.* The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil [ J ]. *Chemosphere*, 2003, **50**(6): 807-811.
- [ 10 ] Wu Q T, Deng C, Long X X, *et al.* Selection of appropriate organic additives for enhancing Zn and Cd phytoextraction by hyperaccumulators [ J ]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, **18**(6): 1113-1118.
- [ 11 ] Hu H, Wang J, Fang W, *et al.* Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2006, **370**(2-3): 302-309.
- [ 12 ] Wu F B, Dong J, Jia G X, *et al.* Genotypic difference in the responses of seedling growth and Cd toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) [ J ]. *Agricultural Sciences in China*, 2006, **5**(1): 68-76.
- [ 13 ] Xue D W, Chen M C, Zhang G P. Mapping of QTLs associated with cadmium tolerance and accumulation during seedling stage in rice (*Oryza sativa* L.) [ J ]. *Euphytica*, 2009, **165**(3): 587-596.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] 蒋廷慧. 土壤锌的形态及分级方法 [ J ]. *土壤通报*, 1989, **20**(2): 86-89.
- [ 16 ] Jeng T L, Tseng T H, Wang C S, *et al.* Yield and grain uniformity in contrasting rice genotypes suitable for different growth environments [ J ]. *Field Crop Research*, 2006, **99**(1): 59-66.
- [ 17 ] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants* [ M ]. Boca Raton: CRC Press Inc., 2001. 73-98.
- [ 18 ] Wang Q, Dong Y, Cui Y, *et al.* Instances of soil and crop heavy metal contamination in China [ J ]. *Journal of Soil Contamination*, 2001, **10**(5): 497-510.
- [ 19 ] Jiang X J, Luo Y M, Zhao Q G, *et al.* Soil Cd availability to Indian mustard and environmental risk following EDTA addition to Cd-contaminated soil [ J ]. *Chemosphere*, 2003, **50**(6): 813-818.
- [ 20 ] Liu J, Zhu Q, Zhang Z, *et al.* Variations in cadmium accumulation among rice cultivars and types and the selection of cultivars for reducing cadmium in the diet [ J ]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, **85**(1): 147-153.