生方知库
Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例

胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2021年1月
第42卷 第1期
Vol.42 No.1

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第42卷 第1期
2021年1月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第42卷第1期 2021年1月
Vol.42, No.1 Jan., 2021

三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态和糙米镉砷累积的调控效应

蒋毅[1], 刘雅[1], 辜娇峰[1,2*], 杨世童[1], 曾雄[1], 王轩宁[1], 周航[1,2*], 廖柏寒[1,2]
(1. 中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 稻米品质安全控制湖南省工程实验室, 长沙 410004)

摘要: 为研究三元复合调理剂(石灰石 + 硅藻土 + 硫酸铁,LDF)对稻田土壤 Cd 和 As 赋存形态及水稻糙米 Cd 和 As 累积的影响,开展水稻盆栽试验. LDF 按质量比设置 7 个施用水平(0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 和 16.0 g·kg^{-1}),种植 2 种水稻(黄华占和 T 优 272). 结果表明:①施用 LDF 分别提高黄华占和 T 优 272 根际土壤 pH 0.01 ~ 0.42 和 0.11 ~ 0.54 单位,降低土壤交换态 Cd 含量 11.1% ~ 61.1% 和 26.5% ~ 52.9%,同时降低土壤交换态 As 含量 8.2% ~ 60.0% 和 5.6% ~ 49.9%; ②施用 LDF 能促进 Cd、As 向难溶态的转变,尽管 2 种水稻根际变化趋势不一致,但都可降低土壤 Cd 的酸可提取态占比,而增大铁锰结合态、有机结合态和残渣态占比,同时可降低 As 的交换态占比,而增大钙结合态占比; ③LDF 的施用能降低根表铁膜中 Cd、As 和 Fe 含量而增大 Mn 含量,Mn 的最大增幅可达 124.2%; ④LDF 施用下 2 种水稻糙米中 Cd 含量最大降低 64.6% 和 65.9%,总 As 含量最大降低 37.0% 和 42.5%,对无机 As 含量影响不显著. LDF 施用量在 2 ~ 16 g·kg^{-1}水平时,T 优 272 糙米中 Cd 和无机 As 含量同时低于 0.2 mg·kg^{-1},而黄华占仅在 16 g·kg^{-1}水平时,糙米中 Cd 和无机 As 含量同时低于 0.2 mg·kg^{-1}. 在实际农业生产过程中,可根据土壤 Cd 和 As 污染程度和水稻品种确定 LDF 施用量.

关键词:镉; 砷; 糙米; 三元复合调理剂; 土壤; 赋存形态
中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2021)01-0378-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202006126

Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice

JIANG Yi[1], LIU Ya[1], GU Jiao-feng[1,2*], YANG Shi-tong[1], ZENG Xiong[1], WANG Xuan-ning[1], ZHOU Hang[1,2*], LIAO Bo-han[1,2]
(1. College of Environment Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Engineering Laboratory for Control of Rice Quality and Safety, Changsha 410004, China)

Abstract: A pot experiment was conducted to identify the effect of a tribasic amendment (limestone + diatomite + ferric sulfate, LDF) on chemical fractions of Cd and As in paddy soils and their accumulation in brown rice. LDF was set to seven levels (0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, and 16.0 g·kg^{-1}) based on the quality ratio, and two genotypes of rice were planted (Huanghuazhan and T-you 272). The results show that: ① The application of LDF increased the rhizosphere soil pH of two varieties of rice, Huanghuazhan and T-you 272, by 0.01-0.42 and 0.11-0.54, respectively, and decreased the concentrations of EX-Cd by 11.1%-61.1% and 26.5%-52.9%, respectively, and the concentrations of EX-As by 8.2%-60.0% and 5.6%-49.9%, respectively. ② Application of LDF promoted the transformation of soil Cd and As from soluble to insoluble forms. Although the trends of the rhizosphere soils of the two rice varieties were not consistent, the application of LDF could decrease the proportion of EX-Cd and increase the proportion of Fe/Mn-Cd, Org-Cd, and O-Cd, which was accompanied by the reduction of the proportion of EX-As and an increase in the proportion of Ca-As. ③ The concentrations of Cd, As, and Fe in the iron plaque decreased by applying LDF, while the concentration of Mn increased, and the maximum increase of Mn could reach 124.2%. ④ Application of LDF decreased the concentrations of Cd in brown rice of the two varieties of rice by 64.6% and 65.9%, respectively, and decreased that of As by 37.0% and 42.5%, respectively. The effect on the concentrations of inorganic As was not significant. When the application amount of LDF was 2-16 g·kg^{-1}, the concentrations of Cd and inorganic As in T-you 272 brown rice were both under 0.2 mg·kg^{-1}, and when the application amount was 16 g·kg^{-1}, the concentrations of Cd and inorganic As in Huanghuazhan brown rice were both under 0.2 mg·kg^{-1}. In actual agricultural production, the application amount of LDF can be adjusted according to the soil pollution levels and the rice varieties.

Key words: cadmium; arsenic; brown rice; tribasic amendment; soil; chemical fractions

2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤污染点位超标率 16.1%,重金属 Cd、As、Cu、Hg 和 Pb 等元素污染突出,污染点位超标率分别为 7.0%、3.0%、2.1%、1.6% 和 1.5%[1],其中 Cd 和 As 是污染稻田常见元素,且其复合污染较难治理与修复[1,2]. 土壤中 Cd 和 As,不仅阻碍水稻健康生长,更严重的是通过食物链危害人体健康. 因此,能否降低土壤 Cd 和 As 的生物有效性,降低稻米 Cd 和 As

收稿日期: 2020-06-12; **修订日期**: 2020-07-13
基金项目: 国家自然科学基金项目(41907126); 湖南省自然科学基金项目(2018JJ3880, 2018JJ3881); 长沙市科技计划项目(kq1901138)
作者简介: 蒋毅(1997 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染控制,E-mail: jiangyi102836@163.com
* 通信作者,E-mail: gujiaofeng@163.com; zhouhang4607@163.com

含量,使之符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)[3]要求,是亟需解决的环境问题.

有研究表明,石灰石能够降低重金属有效性和迁移性,减少 Cd 在水稻各部位的累积[4,5]. 向 Cd 含量为 6.79 $mg \cdot kg^{-1}$ 的土壤施用石灰石后,水稻根、秸秆和籽粒中 Cd 含量分别降低 38.8%、68.4% 和 45.1%[5]. 硅藻土孔隙度高、比表面积大和吸附能力强,能有效降低 Cd 的生物有效性[6,7]. 施用不同产地硅藻土(施用量 30 $g \cdot kg^{-1}$)于 Cd 污染土壤(Cd 含量约 15 $mg \cdot kg^{-1}$),土壤有效态 Cd 含量降低 27.7%~57.2%[6]. 硫酸铁水解产生新的铁氧化物,对土壤中重金属产生吸附作用[8,9],加之 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-},能降低有效态 Cd 含量[10]. 向 Cd 含量约 5.7 $mg \cdot kg^{-1}$ 的土壤施用硫酸铁,可使 TCLP 提取态 Cd 含量降低 0.1%~3.9%[9]. 对于元素 As,石灰石及硅藻土中的钙可降低土壤 As 活性[11,12],施用石灰石于 As 污染土壤(As 含量约 144 $mg \cdot kg^{-1}$),土壤有效态 As 含量减少 63.7%,交换态 As、铝结合态 As 和铁结合态 As 含量均降低[12]. 同时,硫酸铁也能钝化土壤 As[13,14],向 As 含量约 309 $mg \cdot kg^{-1}$ 土壤,施用硫酸铁 22 d 后,土壤有效态 As 含量降低 85.5%[14]. 另外,硫酸铁施加到土壤中的 Fe^{3+} 是水稻根表铁膜的主要组成[15],而根表铁膜显著影响水稻植株 Cd 和 As 的累积[16,17].

水稻糙米 Cd 和 As 含量与土壤 Cd 和 As 的赋存形态紧密相关[18]. 石灰石、硅藻土及硫酸铁的施用影响 Cd 和 As 在土壤中的迁移,进而影响糙米 Cd 和 As 的累积. 当前治理 Cd 和 As 污染土壤的研究中,多侧重于单一污染研究,将上述物质组配用于治理 Cd 和 As 复合污染稻田的研究则需更加深入. 本研究从调控土壤 Cd 和 As 赋存形态以及根表铁膜量 2 个角度,将石灰石、硅藻土和硫酸铁按质量比组配形成三元复合调理剂,种植 2 种不同基因型水稻,探讨其对稻田土壤 Cd 和 As 赋存形态及水稻累积 Cd 和 As 的影响,以期为 Cd 和 As 复合污染土壤的治理提供参考.

1　材料与方法

1.1　试验材料

供试土壤取自湖南省柿竹园铅锌矿区附近稻田耕作 0~20 cm 土壤(25°48.797′N, 113°06.044′E),土壤类型是普通潜育水耕人为土,土壤碱解氮、有效磷和速效钾分别为 73.32、19.73 和 123.35 $mg \cdot kg^{-1}$. 石灰石(100 目)为重质碳酸钙,天津市大茂化学试剂厂生产; 硅藻土(100 目)和硫酸铁为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产. 黄华占(常规稻)和 T 优 272(3 系杂交籼稻)分别由湖南农丰种业有限公司和湖南亚华种业有限公司生产. 供试材料基本理化性质见表 1.

表 1　供试材料基本性质1)

Table 1　Physical and chemical properties of the tested materials

供试材料	pH	有机质 /$g \cdot kg^{-1}$	阳离子交换量 /$cmol \cdot kg^{-1}$	比表面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	重金属总量/$mg \cdot kg^{-1}$						
					Pb	Cd	Cu	Zn	As	Fe	Mn
水稻土	5.84	36.91	12.67	—	256.61	4.17	45.28	430.97	133.48	3.08×10^4	347.89
石灰石	9.75	0	—	9.60	1.06	ND	ND	7.76	6.66	ND	ND
硅藻土	5.46	0	—	46.20	2.85	ND	ND	6.88	9.50	ND	ND
硫酸铁	3.22	0	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	2.8×10^5	ND
LDF	4.27	0	—	35.15	ND	ND	ND	ND	ND	1.12×10^5	ND

1) —表示未做检测,ND 表示未检出; 比表面积采用 BET 法计算; LDF 表示 limestone + diatomite + ferric sulfate

1.2　三元复合调理剂的配制和盆栽试验

本试验采用硅钙物质和铁盐物质组配,经前期筛选确定石灰石、硅藻土和硫酸铁按 2∶1∶2的质量比混合,形成三元复合调理剂(limestone + diatomite + ferric sulfate,LDF).

水稻盆栽试验在中南林业科技大学校内水稻种植场进行,环境条件均为自然状态. 采用内径 25 cm,高 29 cm 的塑料桶种植水稻,每桶装混合均匀的干土 4.0 kg. LDF 按质量比设置 7 个施用量水平(0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 和 16.0 $g \cdot kg^{-1}$),每个水平设置 3 个平行, 0 $g \cdot kg^{-1}$ 施用量为对照 CK,共 42 盆. LDF 施用后与土壤混合均匀,在田间持水率下培养 20 d. 禾苗移栽前施用基肥尿素(按 N 计算) 0.28 $g \cdot kg^{-1}$, $(NH_4)_3PO_4$ (按 P_2O_5 计算) 0.21 $g \cdot kg^{-1}$, K_2CO_3 (按 K_2O 计算) 0.22 $g \cdot kg^{-1}$. 继续培养 2 d 后,取无污染土壤培育、长势良好的黄华占和 T 优 272 禾苗(五叶一心)移栽,每盆 1 穴 2 株. 水稻 7 月 22 日移栽, 10 月 26 日收获,种植过程中,根据长势补施上述基肥,常规病虫害防治. 水稻种植期自来水灌溉,模拟常规农田水分管理,即秧苗期,水层深 4 cm; 分蘖期,水层深 2 cm; 育穗、抽穗期和灌浆期,淹水灌溉,水层深 4 cm; 灌浆末期至成熟期干湿交替,灌溉时水层深 2 cm,然后当天自然落干,第 2 d 再次灌溉使水层深 2 cm,水稻收割前 2~3 d 停止

灌溉至表层土壤发白. 水稻成熟后,采集植株样品,用超纯水洗净,采集根表铁膜后, 105℃杀青再70℃烘干,分根、茎叶、穗、谷壳和糙米这 5 个部位,称干重,粉碎保存备用. 同时采集水稻根系 0 ~2 cm 处根际土壤,预处理后保存待测.

1.3 样品分析测定方法

用文献[19]所述测定土壤基本理化性质. 土壤 Cd 的交换态用 1 $mol \cdot L^{-1}$ $Mg(NO_3)_2$ 溶液提取[20],总 Cd 用王水-高氯酸消解[19],总 As 用(1 + 1)王水水浴法消解[21]. 修正 BCR 法[22]分析土壤 Cd 赋存形态,SEPs 法[22]分析土壤 As 赋存形态. 水稻各部位 Cd 和 As 总量采用干灰法消解[20],糙米无机 As 用 6 $mol \cdot L^{-1}$ HCl 浸提[20]. 水稻根部根表铁膜用 Dithionite-citrate-bicarbonate 试剂提取[22]. 土壤样品、植株样品(不含糙米)及根表铁膜溶液中 Cd 含量用 ICP-AES(ICP 6300,Thermo)测定,糙米溶液 Cd 含量用石墨炉原子吸收分光光度计(iCE-3500,Thermo)测定; 土壤 As 含量和水稻样品溶液中总 As 和无机 As 含量均用 AFS-8220 原子荧光分光光度计(北京吉天仪器有限公司)测定. 所有样品分析过程中以国家标准物质土壤[GBW(E)-070009]和湖南大米[GBW 10045(GSB-23)]进行质量控制分析,同时做空白试验. Cd 和 As 回收率分别为 90.1% ~ 105.3% 和 90.0% ~ 110.0%.

1.4 数据统计与分析

软件 SPSS 22.0 统计与分析数据,文中数据表示为平均值 ± 标准偏差($n = 3$),ANOVA 中 Duncan 多重比较法($P < 0.05$)分析处理间差异,图表中不同小写字母表示差异具有统计学意义,并使用 Spearman 指数分析数据间相关关系. 软件 OriginPro 9.0 绘图.

2 结果与分析

2.1 三元复合调理剂对土壤基本理化性质及土壤交换态镉砷的影响

由表 2 可知,随 LDF 施用量(0.5 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$)的增大,与对照相比,黄华占和 T 优 272 根际土壤 pH 均呈增大趋势,分别增大 0.01 ~ 0.42 和 0.11 ~ 0.54 单位, 4 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$施用量处理达到显著差异($P < 0.05$); LDF 施用对土壤 CEC 也有增大效应, 4 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$施用处理,可增大 T 优 272 土壤 CEC 1.6% ~ 51.4%; LDF 施用对 2 种水稻根际土壤 OM 无显著影响. 黄华占和 T 优 272 根际土壤交换态 Cd 和 As 含量随 LDF 施用量(0.5 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$)的增大而降低,与对照相比,交换态 Cd 含量分别降低 11.1% ~ 61.1% 和 26.5% ~ 52.9%,交换态 As 含量分别降低 8.2% ~ 60.0% 和 5.6% ~ 49.9%.

表 2 三元复合调理剂对土壤基本理化性质及土壤交换态 Cd 和 As 含量的影响1)

Table 2 Effects of LDF on the basic physiochemical properties of the tested soil and the concentrations of exchangeable Cd and As in the soil

施用量 /$g \cdot kg^{-1}$	黄华占					T 优 272				
	pH	CEC /$cmol \cdot kg^{-1}$	OM /$g \cdot kg^{-1}$	交换态 Cd /$mg \cdot kg^{-1}$	交换态 As /$mg \cdot kg^{-1}$	pH	CEC /$cmol \cdot kg^{-1}$	OM /$g \cdot kg^{-1}$	交换态 Cd /$mg \cdot kg^{-1}$	交换态 As /$mg \cdot kg^{-1}$
CK	5.86 ± 0.03b	13.72 ± 1.75ab	3.87 ± 0.32ab	0.36 ± 0.04a	0.05 ± 0.01a	5.80 ± 0.14c	13.12 ± 0.51b	3.92 ± 0.01ab	0.34 ± 0.04a	0.04 ± 0.01a
0.5	5.87 ± 0.21b	10.24 ± 1.84c	3.68 ± 0.17b	0.32 ± 0.02a	0.02 ± 0.01c	5.91 ± 0.31c	11.67 ± 0.75bc	3.90 ± 0.23ab	0.25 ± 0.06ab	0.03 ± 0.01ab
1	5.91 ± 0.16b	14.88 ± 0.82ab	4.01 ± 0.18ab	0.32 ± 0.07a	0.03 ± 0.01c	5.93 ± 0.13c	10.67 ± 1.04c	3.76 ± 0.25b	0.23 ± 0.09b	0.02 ± 0.00b
2	6.01 ± 0.13ab	11.80 ± 0.68bc	4.11 ± 0.05a	0.18 ± 0.04b	0.04 ± 0.01abc	6.04 ± 0.15abc	12.51 ± 1.72bc	4.13 ± 0.06b	0.17 ± 0.00b	0.03 ± 0.00ab
4	6.26 ± 0.20a	14.63 ± 2.75ab	3.88 ± 0.03ab	0.14 ± 0.01b	0.04 ± 0.00abc	6.02 ± 0.06bc	18.02 ± 1.28a	3.87 ± 0.13ab	0.17 ± 0.02b	0.03 ± 0.01ab
8	6.27 ± 0.19a	15.39 ± 1.46a	3.78 ± 0.12ab	0.17 ± 0.04b	0.05 ± 0.01ab	6.31 ± 0.17ab	19.87 ± 1.76a	3.98 ± 0.19ab	0.16 ± 0.04b	0.04 ± 0.00a
16	6.28 ± 0.07a	15.83 ± 2.18a	3.84 ± 0.34ab	0.18 ± 0.05b	0.03 ± 0.01bc	6.34 ± 0.06a	13.33 ± 1.00b	3.99 ± 0.20ab	0.20 ± 0.07b	0.04 ± 0.01a

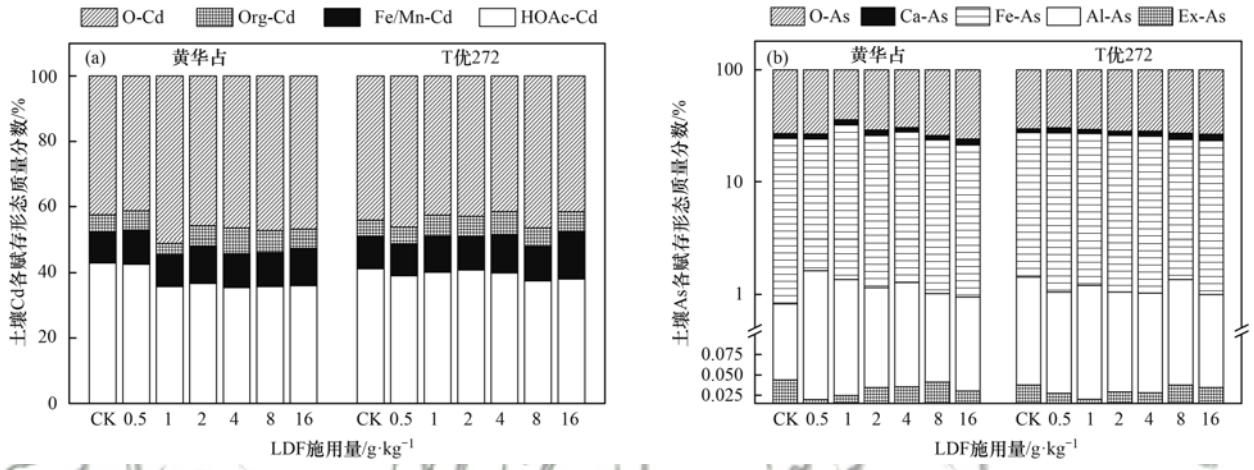
1) 数据为平均值 ± 标准偏差; 同列数据不同字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)

2.2 三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态的影响

由图 1(a)可知,LDF 较低施用量时(0 和 0.5 $g \cdot kg^{-1}$),黄华占根际土壤 Cd 赋存形态以酸可提取态(43.0% 和 42.6%)为主,其次是残渣态(42.5% 和 41.3%),铁锰结合态(9.4% 和 10.3%)和有机结合态(5.2% 和 5.9%); 随 LDF 施用量提高(1 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$), Cd 的赋存形态以残渣态(45.9% ~ 51.1%)为主,其次是酸可提取态(35.4% ~ 36.8%),铁锰结合态(9.2% ~ 11.4%)和有机结合态(3.4% ~ 7.7%); 与对照相比,LDF 施用(1 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$)可显著降低土壤 Cd 酸可提取态占比,降低 14.5% ~ 17.6% ($P < 0.05$),也可增大有机结合态和残渣态占比,分别增大 11.3% ~ 48.9% 和 7.9% ~ 20.2%, 4 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$的 LDF 施用处理与对照差异显著($P < 0.05$); 土壤 Cd 的铁锰结合态占比也略有增大,但各处理与对照差异不显著. 水稻 T 优 272,土壤 Cd 赋存形态以残渣态(41.5% ~ 46.5%)为主,其次是酸可提取态(37.5% ~ 41.2%),铁锰结合态(9.8% ~ 14.4%)和有机结合态(4.8% ~ 7.0%); 与对照相比,LDF 施用(0.5 ~ 16 $g \cdot kg^{-1}$)使得土壤 Cd 铁锰结合态和有机结合态占比分别增大 3.3% ~ 47.0% 和 2.3% ~ 44.1%, 16 $g \cdot kg^{-1}$施用

量处理增幅最显著($P<0.05$)；土壤 Cd 酸可提取态占比呈现降低趋势,残渣态占比呈现增大趋势,但与对照差异不显著.

由图 1(b)可知,黄华占和 T 优 272 根际土壤 As 赋存形态主要是残渣态(64.3%～76.0% 和 69.8%～73.5%),其次是铁结合态(20.3%～30.7% 和 22.3%～26.3%),钙结合态(2.2%～3.7% 和 2.1%～3.3%),铝结合态(0.8%～1.6% 和 1.0%～1.4%)和交换态(0.02%～0.04% 和 0.02%～0.04%).水稻黄华占根际土壤与对照相比,LDF 0.5 和 1 $g\cdot kg^{-1}$施用量处理可降低土壤 As 交换态赋存占比,降低 43.5%～55.1%,而增大铝结合态占比,增大 70.5%～105.1%($P<0.05$);LDF 施用(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)也增大了铁结合态和钙结合态占比,分别增大 5.0%～30.5% 和 1.9%～42.4%,1 $g\cdot kg^{-1}$施用处理增幅最显著($P<0.05$),但对残渣态占比无显著影响.水稻 T 优 272 根际土壤,与对照相比,LDF 施用(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)有降低 As 交换态、铝结合态和铁结合态占比的趋势,分别降低 0.5%～47.7%、5.0%～30.9% 和 1.6%～14.7%,1 $g\cdot kg^{-1}$施用量处理差异显著($P<0.05$);LDF 施用(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)显著增大 As 钙结合态占比,增大 16.6%～61.0%($P<0.05$),残渣态占比也呈增大趋势,但与对照差异不显著.



O-Cd:残渣态 Cd,Org-Cd:有机结合态 Cd,Fe/Mn-Cd:铁锰结合态 Cd,HOAc-Cd:酸可提取态 Cd;
O-As:残渣态 As,Ca-As:钙结合态 As,Fe-As:铁结合态 As,Al-As:铝结合态 As,Ex-As:交换态 As

图 1　三元复合调理剂对水稻根际土壤 Cd 和 As 赋存形态的影响

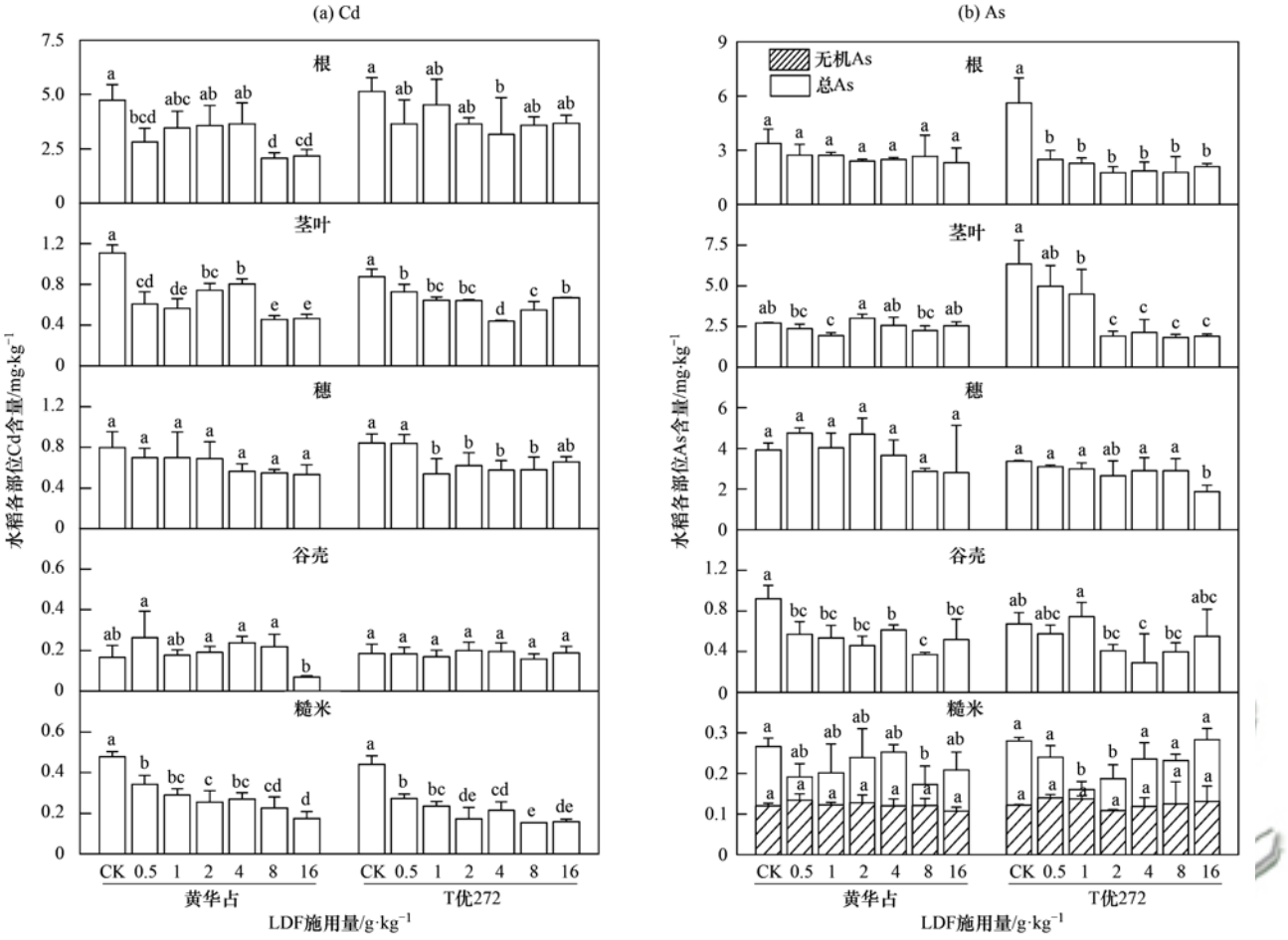
Fig. 1　Effects of the application of LDF on the percentage of various fractions of Cd and As in the soils

2.3　三元复合调理剂对水稻镉砷吸收累积的影响

由图 2(a)可知,施用 LDF 对 2 种水稻各部位 Cd 含量有降低效应,但不同水稻品种,各部位降低效应的规律不一致.与对照相比,LDF 施用(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)能显著降低黄华占根、茎叶和糙米 Cd 含量($P<0.05$),分别降低 23.2%～56.4%、27.9%～58.6% 和 29.2%～64.6%,而对穗和谷壳 Cd 含量的降低效应不显著,尽管 16 $g\cdot kg^{-1}$施用量时显著降低了谷壳 Cd 含量.对水稻 T 优 272,LDF 施用(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)能显著降低茎叶和糙米 Cd 含量($P<0.05$),分别降低 18.2%～50.0% 和 36.6%～65.9%,且 LDF 在 1～8 $g\cdot kg^{-1}$施用量时能显著降低穗 Cd 含量($P<0.05$),降低 26.3%～35.7%.

由图 2(b)可知,施用 LDF 对 2 种水稻糙米无机 As 含量降低效应不显著,但对水稻各部位总 As 含量有降低效应.与对照相比,LDF 施用(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)能显著降低水稻黄华占谷壳总 As 含量($P<0.05$),降低 33.7%～59.8%,茎叶和糙米总 As 含量也有降低,降低了 5.5%～28.8% 和 7.4%～37.0%.水稻 T 优 272 处理中,LDF 施用降低根、茎叶总 As 含量的效应较显著,LDF 0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$施用量能显著降低根部总 As 含量 55.6%～68.8%($P<0.05$),1～16 $g\cdot kg^{-1}$施用量显著降低茎叶总 As 含量 29.3%～71.3%($P<0.05$);随 LDF 施用量(0.5～16 $g\cdot kg^{-1}$)的增大,谷壳和糙米总 As 含量呈现先降低后增大趋势,与对照相比,2～8 $g\cdot kg^{-1}$施用量能显著降低谷壳总 As 含量 38.8%～56.7%($P<0.05$),仅在 1 $g\cdot kg^{-1}$和 2 $g\cdot kg^{-1}$施用量能显著降低糙米总 As 含量 42.5% 和 33.2%($P<0.05$).

当 LDF 施用量在 16 $g\cdot kg^{-1}$时,黄华占糙米 Cd 含量从 0.48 $mg\cdot kg^{-1}$降低到 0.17 $mg\cdot kg^{-1}$,无机 As 含量降低为 0.11 $mg\cdot kg^{-1}$,同时符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)对糙米 Cd 和 As 的要求,是安全的.对水稻 T 优 272,LDF 施用量为 2～16 $g\cdot kg^{-1}$时,糙米 Cd 含量从 0.44 $mg\cdot kg^{-1}$降低到 0.15 $mg\cdot kg^{-1}$,与糙米无机 As 含量同时符合国家标准要求,也是安全的.



同字母表示 $P<0.05$ 水平上差异显著,下同

图 2 三元复合调理剂对水稻各部位 Cd 和 As 含量的影响

Fig. 2 Effects of LDF on the concentrations of Cd and As in various rice organs

2.4 三元复合调理剂对水稻根表铁膜中镉、砷、铁、锰的影响

由图 3(a)可知,随 LDF 施用量(0.5 ~ 16 g·kg^{-1})增大,水稻黄华占和 T 优 272 根表铁膜中 Cd 含量呈现降低趋势,分别降低 13.8% ~ 38.6% 和 21.1% ~ 53.5%. 根表铁膜 As 含量, 2 种水稻也呈降低趋势,黄华占仅在 0.5 g·kg^{-1}施用量降低为最低值 714.4 mg·kg^{-1},与对照差异显著($P<0.05$),而 T 优 272 整体呈现降低趋势,降低 23.6% ~ 84.8%,且各处理与对照差异显著($P<0.05$).

由图 3(b)可知,施用 LDF(0.5 ~ 16 g·kg^{-1})能显著提高 2 种水稻根表铁膜 Mn 含量,而对根表铁膜 Fe 含量有降低效应. 与对照相比,黄华占和 T 优 272 的根表铁膜 Mn 含量分别增大 45.2% ~ 124.2% 和 56.9% ~ 97.7% ($P<0.05$),Fe 含量则可最大降低 23.2% 和 42.0% ($P<0.05$).

2.5 糙米中镉砷含量与根表铁膜中镉、砷、铁、锰含量的关系

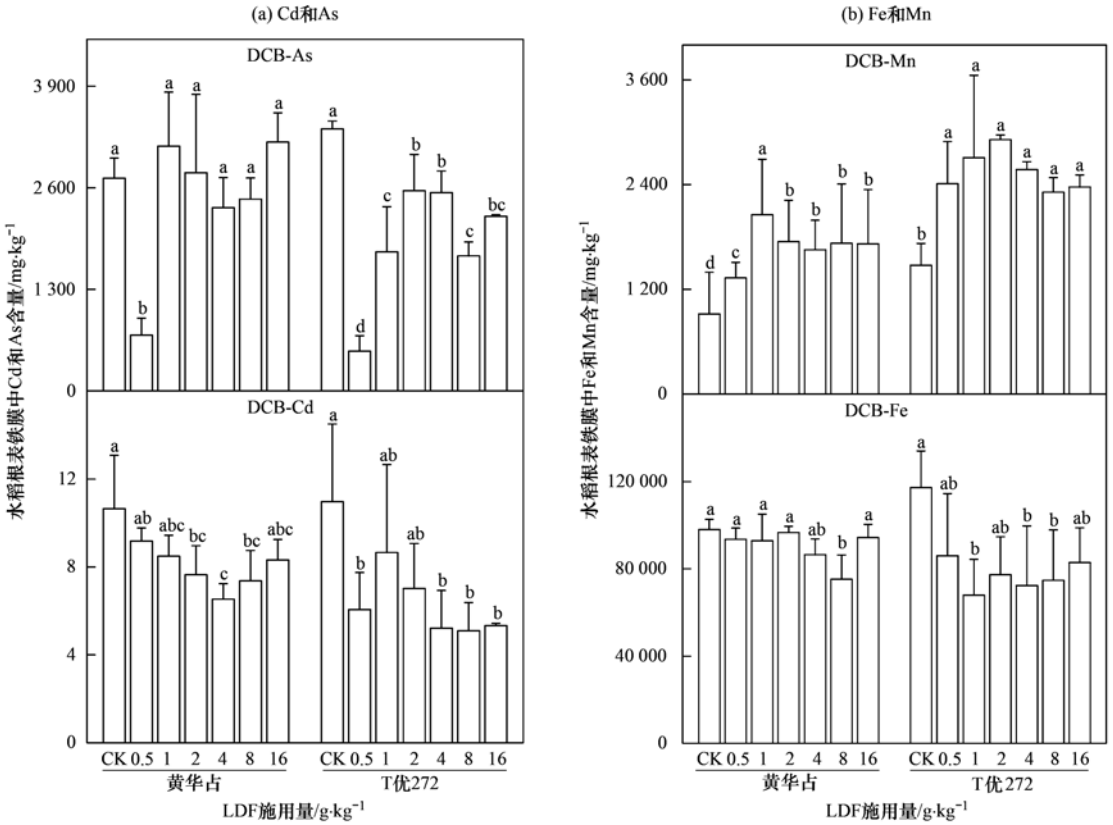
施用 LDF 影响水稻糙米 Cd 和 As 含量与根表铁膜 Cd、As、Fe 和 Mn 含量. 为进一步探讨它们的关系,分别进行相关性分析(表 3). 结果表明,黄华占糙米 Cd 含量与 DCB-Cd 含量极显著正相关关系,与 DCB-Mn 含量极显著负相关关系; 糙米总 As 含量则与DCB-Fe极显著正相关关系. T优272糙米

表 3 糙米中 Cd、As 含量与根表铁膜 Cd、As、Fe 和 Mn 含量的相关系数1)

Table 3 Correlation coefficients of the concentrations Cd and As in brown rice and the concentrations of Cd, As, Fe, and Mn in the iron plaque

水稻	糙米	黄华占根表铁膜浸提液				T 优 272 根表铁膜浸提液			
		DCB-Cd	DCB-As	DCB-Fe	DCB-Mn	DCB-Cd	DCB-As	DCB-Fe	DCB-Mn
黄华占	Cd	0.582 **		0.404	−0.668 **				
	总 As		−0.053	0.559 **	−0.208				
T 优 272	Cd					0.676 **		0.613 **	−0.605 **
	总 As						0.123	0.270	−0.473 *

1) * 表示 $P<0.05$, ** 表示 $P<0.01$



DCB-Cd：根表铁膜 Cd，DCB-As：根表铁膜 As，DCB-Fe：根表铁膜 Fe，DCB-Mn：根表铁膜 Mn

图 3　三元复合调理剂对水稻根表铁膜 Cd、As、Fe 和 Mn 含量的影响

Fig. 3　Effects of LDF on the concentrations of Cd, As, Fe, and Mn in the iron plaque

Cd 含量与 DCB-Cd 和 DCB-Fe 同时极显著正相关关系，与 DCB-Mn 含量极显著负相关关系；糙米总 As 含量与 DCB-Mn 含量显著负相关关系. 这表明，降低根表铁膜 Cd 和 Fe 含量而增大 Mn 含量，有利于糙米 Cd 和 As 含量的降低.

3　讨论

本研究表明，施用 LDF 能降低黄华占和 T 优 272 根际土壤交换态 Cd 含量（表 2），原因是，LDF 施用后显著提高土壤 pH（表 2），土壤 pH 的提高能增大带负电荷的土壤胶体对重金属阳离子的吸附能力；同时，LDF 中的硫酸铁成分促进土壤中 Fe 和 Mn 离子与羟基结合形成羟基化合物，为 Cd 离子提供更多吸附位点[8,9]，有利于土壤对 Cd 的吸附，加之 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-}，形成硫化镉沉淀[10]，降低 Cd 离子的迁移性. 另外，硅藻土比表面积大（表 1），除可物理吸附游离 Cd 离子[6,23]，降低交换态 Cd 含量外，其含有的活性硅成分能与土壤有效态 Cd 形成聚硅酸凝胶的硅镉复合物，使酸可提取态 Cd 向残渣态转变[24]. 石灰石更可促进金属离子形成沉淀，降低土壤中 Cd 等重金属的活性[25]. 对 2 种水稻根际土壤 Cd 赋存形态的分析，也证明了 LDF 的施用能促进酸可提取态 Cd 向难溶的铁锰结合态、有机结合态和残渣态的转变（图 1），较好地降低土壤 Cd 的生物有效性.

土壤 As 的生物有效性从大到小依次是交换态 As > 钙结合态 As > 铝结合态 As > 铁结合态 As > 残渣态 As[26]，后 4 种 As 的形态均为难溶态. 试验结果表明，LDF 施用使得 2 种水稻根际土壤中 As 的交换态占比降低，而钙结合态和残渣态占比增大，其原因是石灰石和硅藻土的施用增大了土壤中 Ca 离子，游离 As 与 Ca 离子结合，使得钙结合态 As 占比提高. 硫酸铁促进了硫铁矿物的形成，增大了对 As 的吸附[13]以及 Fe 离子进入土壤生成铁氧化物或氢氧化物，吸附土壤中的 As，使其转化为残渣态 As[27,28]，同时游离 As 直接与 Fe 离子反应生成难溶的铁结合态 As[29]，从而降低交换态 As 占比. 本试验中 T 优 272 根际土壤中铁结合态 As 占比降低，残渣态占比上升的主要原因则可能是土壤中 Fe 离子多生成铁氧化物或氢氧化物，吸附的 As 大于结合反应的 As.

本试验数据显示，施用 LDF 后，水稻黄华占和 T 优 272 根表铁膜 Cd 含量降低，T 优 272 根表铁膜 As 含量降低，原因是稻田土壤 Cd 和 As 迁移至水稻根表的量与 Cd 和 As 的赋存形态密切相关[30]，LDF 施用降低了土壤交换态 Cd 和 As 含量（表 2），增大了

难溶态 Cd 和 As 占比(图 1),故降低了根表铁膜累积的 Cd 和 As. 施用 LDF 后, 2 种水稻根表铁膜 Fe 含量呈现降低趋势(图 3),这是因为土壤中 Fe 离子更多地与羟基结合形成羟基化合物或与土壤 As 反应生成难溶性铁结合态 As,从而使得根表铁膜吸收的 Fe 减少,对 2 种水稻根际土壤 Cd 和 As 的赋存形态的分析(图 1)也证明了这点. 2 种水稻的根表铁膜 Mn 含量显著提高,则是因为试验水稻分蘖期至灌浆前期均为淹水灌溉,土壤处还原条件,氧化还原电位(Eh)降低,高价 Fe 和 Mn 还原为二价 Fe 和 Mn,使得土壤溶液中二价 Fe 和 Mn 增多[31],土壤溶液中二价 Fe 更多地与可溶性 Cd 和 As 生产难溶的化合物,其反应过程可以用公式(1)和(2)表示,基于解离平衡和溶解平衡常数,土壤溶液中 Fe 含量降低,促进更多的高价 Mn 被还原解吸成二价 Mn,在水稻叶片运送到根系氧气的作用下氧化成高价 Mn,被根表铁膜吸收,从而铁膜中 Mn 含量增大.

$$Fe^{2+} + AsO_3^{3-} + 3H^+ \longrightarrow FeHAsO_3(\text{或 } FeH_3AsO_4) + H_2O \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + Cd^{2+} + 4H_2O \longrightarrow FeCd(OH)_4 + 4H^+ \quad (2)$$

本试验供试土壤 Cd 和 As 含量分别为 4.17 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 133.48 $mg\cdot kg^{-1}$,Cd 污染程度远超出农用地土壤污染风险管控值(GB 15618-2018),而 As 超出农用地土壤污染风险筛选值,Cd 污染程度较重. LDF 施用量在 16 $g\cdot kg^{-1}$ 水平时,常规稻黄华占糙米 Cd 和无机 As 含量均符合国家标准要求; 三系杂交籼稻 T 优 272,当 LDF 施用控制在 2 ~ 16 $g\cdot kg^{-1}$ 水平时,糙米 Cd 和无机 As 含量也符合国家标准要求. 虽 LDF 施用(2 ~ 16 $g\cdot kg^{-1}$)降低了糙米总 As,对糙米无机 As 含量的降低效应不显著(图 2),但由此可知 LDF 施用可降低糙米有机 As,间接降低糙米在烹饪过程中有机 As 中 DMA(二甲基砷酸)反向转化为无机 As 的量[32],有利于减小食用此糙米对人体健康的影响. 本试验对照组糙米无机 As 含量未超过 0.2 $mg\cdot kg^{-1}$,但也接近 0.15 $mg\cdot kg^{-1}$,当土壤环境条件和外源输入等因素变化时,就有超标的风险,尤其是在治理土壤 Cd 和 As 复合污染时,降低土壤 Cd 交换态含量的土壤调理剂一般会提高土壤 pH,而过高的 pH 会导致土壤中 As 的活化. 因此,针对此复合污染土壤,在治理 Cd 污染降低水稻糙米 Cd 含量的同时不能忽略对 As 的调控,不能提高糙米 As 含量,尤其是无机 As 含量.

LDF 的施用降低了土壤交换态 Cd 和 As 含量(表 2),提高了土壤 CEC 和 OM(表 2),缓解 Cd 和 As 对水稻毒害[33]的同时增大了土壤肥力,既利于水稻生长也有利于降低水稻吸收累积 Cd 和 As(图 2); 本试验 LDF 施用显著降低糙米 Cd 含量且降低糙米总 As 含量,也降低了水稻因累积过量 As 产生水稻直穗病[34]的概率,这为治理 Cd 和 As 复合污染土壤以及 LDF 的施用提供了数据参考.

4 结论

LDF 的施用,能增大水稻黄华占和 T 优 272 根际土壤 pH,降低土壤交换态 Cd 和 As 含量,促进酸可提取态 Cd 向铁锰结合态、有机结合态和残渣态的转变,也促进 As 从可溶的交换态向难溶的钙结合态的转变. LDF 的施用,能降低根表铁膜中 Cd、As 和 Fe 含量而增大 Mn 含量,有利于糙米 Cd 和 As 含量的降低. 施用 LDF 能够降低 2 种水稻各部位 Cd 和总 As 含量,施用量在 2 ~ 16 $g\cdot kg^{-1}$ 时,水稻糙米 Cd 和无机 As 含量同时低于国家标准限定值.

参考文献:

[1] 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.

[2] Roy M, McDonald L M. Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils [J]. Land Degradation & Development, 2015, **26**(8): 785-792.

[3] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].

[4] Rehman M Z U, Khalid H, Akmal F, *et al*. Effect of limestone, lignite and biochar applied alone and combined on cadmium uptake in wheat and rice under rotation in an effluent irrigated field[J]. Environmental Pollution, 2017, **227**: 560-568.

[5] Li P, Wang X X, Zhang T L, *et al*. Distribution and accumulation of copper and cadmium in soil-rice system as affected by soil amendments[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, **196**(1-4): 29-40.

[6] 朱健, 王平, 林艳, 等. 不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 717-725.
Zhu J, Wang P, Lin Y, *et al*. Differential effect and mechanism of *in situ* immobilization of cadmium contamination in soil using diatomite produced from different areas [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 717-725.

[7] 王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(2): 325-332.
Wang J L, Xie S B, Tu G Q, *et al*. Comparison of several amendments for in-situ remediation of lead-and cadmium-contaminated farmland soil [J]. Journal of Agro-environment Science, 2019, **38**(2): 325-332.

[8] 卢明, 屠乃美, 胡华勇. 氯化铁和硫酸铁对酸性土壤中有效态镉和铅污染的修复作用[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 469-476.
Lu M, Tu N M, Hu H Y. Remediation of available Cd and Pb contamination in acidic soil by ferric chloride and ferric sulfate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(1): 469-476.

[9] 田桃, 雷鸣, 周航, 等. 两种钝化剂对土壤 Pb、Cd、As 复合污染的菜地修复效果[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2553-2560.

Tian T, Lei M, Zhou H, *et al*. Effects of two amendments on remedying garden soil complexly contaminated with Pb, Cd and As[J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2553-2560.

[10] Huang J H, Wang S L, Lin J H, *et al*. Dynamics of cadmium concentration in contaminated rice paddy soils with submerging time[J]. Paddy and Water Environment, 2013, **11**(1-4): 483-491.

[11] Moon D H, Dermatas D, Menounou N. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils[J]. Science of the Total Environment, 2004, **330**(1-3): 171-185.

[12] 张敏. 化学添加剂对土壤砷生物有效性调控的效果和初步机理研究[D]. 武汉：华中农业大学, 2009.
Zhang M. Influence of chemical additives on bioavailability of soil arsenic and its preliminary mechanisms[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009.

[13] Jia Y, Bao P, Zhu Y G. Arsenic bioavailability to rice plant in paddy soil: influence of microbial sulfate reduction[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, **15**(9): 1960-1967.

[14] 向猛, 黄益宗, 蔡立群, 等. 改良剂对土壤 As 钝化作用及生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2016, **35**(2): 317-322.
Xiang M, Huang Y Z, Cai L Q, *et al*. Influence of amendments on inactivation and bio-accessibility of arsenic in soils[J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(2): 317-322.

[15] 于晓莉, 傅友强, 甘海华, 等. 干湿交替对作物根际特征及铁膜形成的影响研究进展[J]. 土壤, 2016, **48**(2): 225-234.
Yu X L, Fu Y Q, Gan H H, *et al*. Impacts of drying-wetting cycles on changes of rhizosphere characteristic and the formation of iron plaque: a review[J]. Soils, 2016, **48**(2): 225-234.

[16] Fu Y Q, Yang X J, Shen H. Root iron plaque alleviates cadmium toxicity to rice (*Oryza sativa*) seedlings[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **161**: 534-541.

[17] Seyfferth A L, Webb S M, Andrews J C, *et al*. Arsenic localization, speciation, and co-occurrence with iron on rice (*Oryza sativa* L.) roots having variable Fe coatings[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(21): 8108-8113.

[18] 杨文弢, 周航, 邓贵友, 等. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 257-263.
Yang W T, Zhou H, Deng G Y, *et al*. Effects of combined amendment on bioavailability of Pb, Cd, and As in polluted paddy soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(1): 257-263.

[19] 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.

[20] 辜娇峰, 周航, 贾润语, 等. 三元土壤调理剂对田间水稻镉砷累积转运的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1910-1917.
Gu J F, Zhou H, Jia R Y, *et al*. Effects of a tribasic amendment on cadmium and arsenic accumulation and translocation in rice in a field experiment[J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1910-1917.

[21] 李园星露, 叶长城, 刘玉玲, 等. 硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 944-952.
Li Y X L, Ye C C, Liu Y L, *et al*. Bioavailability of silicon fertilizer coupled water management on soil bioavailability and cumulative control of rice in compound contaminated paddy soils[J]. Environmental Science, 2018, **39**(2): 944-952.

[22] Gu J F, Zhou H, Yang W T, *et al*. Effects of an additive (hydroxyapatite-biochar-zeolite) on the chemical speciation of Cd and As in paddy soils and their accumulation and translocation in rice plants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(9): 8608-8619.

[23] Zhu J, Wang P, Lei M J, *et al*. Analysis of the adsorption behaviour of cadmium on aluminium-pillared diatomite in a solid/liquid system using classical adsorption theory[J]. Adsorption Science & Technology, 2013, **31**(8): 659-670.

[24] 陈喆, 张淼, 叶长城, 等. 富硅肥料和水分管理对稻米镉污染阻控效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 4003-4011.
Chen Z, Zhang M, Ye C C, *et al*. Mitigation of Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) with Si fertilizers and irrigation managements[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(12): 4003-4011.

[25] Mahar A, Wang P, Li R H, *et al*. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review[J]. Pedosphere, 2015, **25**(4): 555-568.

[26] Cao X D, Ma L Q, Shiralipour A. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L.[J]. Environmental Pollution, 2003, **126**(2): 157-167.

[27] Aredes S, Klein B, Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, **60**: 71-76.

[28] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review[J]. Waste Management, 2008, **28**(1): 215-225.

[29] 徐文义. 含铁材料对砷污染土壤的稳定化效果研究[D]. 上海：华东师范大学, 2018.
Xu W Y. The study on stabilization effect of arsenic contaminated soil by iron containing materials[D]. Shanghai: East China Normal University, 2018.

[30] 于焕云, 崔江虎, 乔江涛, 等. 稻田镉砷污染阻控原理与技术应用[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(7): 1418-1426.
Yu H Y, Cui J H, Qiao J T, *et al*. Principle and technique of arsenic and cadmium pollution control in paddy field[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(7): 1418-1426.

[31] 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.

[32] Kersten M, Daus B. Silicic acid competes for dimethylarsinic acid (DMA) immobilization by the iron hydroxide plaque mineral goethite[J]. Science of the Total Environment, 2015, **508**: 199-205.

[33] 杨文弢, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 694-699. Yang W T, Wang Y J, Zhou H, *et al*. Transformation and mobility of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 694-699.

[34] Limmer M A, Wise P, Dykes G E, *et al*. Silicon decreases dimethylarsinic acid concentration in rice grain and mitigates straighthead disorder[J]. Environmental Science and Technology, 2018, **52**(8): 4809-4816.

HUANJING KEXUE Vol. 42 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2021

CONTENTS