

不同钝化剂组合对土壤铬铜赋存形态及在水稻中积累的影响

韦小了¹, 牟力², 付天岭^{3,4}, 李相楹^{3,4}, 何腾兵^{1,3,4}, 何季¹, 曾庆庆¹

(1.贵州大学农学院, 贵阳 550025; 2.贵州大学生命科学学院, 贵阳 550025;

3.贵州大学新农村发展研究院, 贵阳 550025; 4.贵州省山地畜禽养殖污染控制与资源化技术工程实验室, 贵阳 550025)

摘要: 为了筛选出能有效抑制水稻各部位吸收积累 Cr 和 Cu 的有机和无机材料钝化剂组合, 选取水稻土以盆栽试验研究了 15 种钝化剂组合对土壤 Cr 和 Cu 赋存形态及水稻各部位吸收积累 Cr 和 Cu 的影响。结果表明: 15 种钝化剂组合施用使土壤 pH 上升 0.25~1.04, 土壤阳离子交换量增加 2.65%~50.96%, 土壤有机质含量增加 0.22%~17.20%, 土壤可交换态 Cr 含量降低 35.21%~55.63%; 除生石灰+钝化剂 4+鸡粪组合使土壤可还原态显著增加外, 其他组合的土壤可还原态 Cr 无显著变化; 土壤可氧化态和残渣态 Cr 均无明显变化; 土壤可交换态 Cu 含量降低 6.66%~33.42%; 土壤可还原态和可氧化态 Cu 无明显变化; 土壤残渣态 Cu 增加 0.32%~5.04%, 其中钝化剂 3、生石灰+钝化剂 1+鸡粪、生石灰+钝化剂 4+鸡粪 3 个组合能显著增加土壤残渣态含量。根系对 Cr 和 Cu 的富集能力最大, 15 种钝化剂组合可使水稻根系、秸秆、稻壳和糙米中 Cr 含量分别下降 4.59%~49.41%, 39.84%~76.87%, 7.14%~31.60%, 17.32%~67.10%, 水稻根系、秸秆、稻壳和糙米中 Cu 含量分别下降 10.57%~48.41%, 7.99%~52.53%, 21.12%~45.11%, 14.39%~66.92%。15 种钝化剂组合均可降低糙米中 Cr 和 Cu 的含量, 其中以生石灰+钝化剂 2+鸡粪的效果最佳。

关键词: 铬铜; 钝化剂; 水稻; 形态分析; 富集系数; 水稻土

中图分类号: S156

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)05-0349-09

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.05.051

Effects of Different Passivator Combinations on Chromium and Copper Speciation in Soil and Accumulation in Rice

WEI Xiaoliao¹, MOU Li², FU Tianling^{3,4}, LI Xiangying^{3,4}, HE Tengbing^{1,3,4}, HE Ji¹, ZENG Qingqing¹

(1.College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025; 2.College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025; 3.Institute of New Rural Development, Guizhou University, Guiyang 550025; 4.Guizhou Provincial Livestock and Poultry Breeding Pollution Control and Resource Technology Engineering Laboratory, Guiyang 550025)

Abstract: In order to screen out the passivator combination of organic and inorganic materials, which could effectively inhibit the absorption and accumulation of chromium (Cr) and copper (Cu) in various parts of rice, a pot experiment in paddy soil was conducted to study the effects of 15 combinations of passivators on occurrence forms of Cr and Cu in soil and absorption and accumulation of Cr and Cu in rice. The results showed that combined application of 15 kinds of passivators increased the soil pH, soil cation exchange capacity (CEC) and soil organic matter by 0.25~1.04, 2.65%~50.96% and 0.22%~17.20%, respectively, and reduced the exchangeable Cr content by 35.21%~55.63%. Except for the combination of quicklime (L) + passivator 4 (D4) + chicken manure (M) which could significantly increase the soil reducible Cr, other combinations had no significant effect on soil reducible Cr. After application of passivator, soil oxidizable Cr and residual Cr had no significant change, content of exchangeable Cu decreased by 6.66~33.42% in the soil, soil reducible Cu and Oxidizable Cu had no significant change. The combination of 15 kinds of passivators increased the soil residual Cu content by 0.32%~5.04%, and the combinations of D3, L+D1+M and L+D4+M could significantly increase the content of soil residual fraction. Root system showed the highest enrichment capacity for Cr and Cu. After application of passivator, the contents of Cr in rice roots, straw, rice husk and brown rice decreased by 4.59%~49.41%, 39.84%~76.87%, 7.14%~36.10% and 17.32~67.10%, respectively. After application of passivator, the contents of Cu in rice roots, straw, rice husk and

收稿日期: 2019-03-27

资助项目: 国家自然科学基金项目(U1612442)

第一作者: 韦小了(1993—), 女, 贵州三都人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染和生态修复研究。E-mail: 1285733928@qq.com

通信作者: 何腾兵(1963—), 男, 贵州松桃人, 教授, 主要从事土壤污染和生态修复研究。E-mail: hetengbing@163.com

brown rice decreased by 10.57%~48.41%, 7.99%~52.53%, 21.12%~45.11% and 14.39%~66.92%, respectively. The combinations of 15 kinds of passivator could reduce the content of Cr and Cu in brown rice, and the combination of L+D2+M was the best.

Keywords: chromium and copper; passivators; rice; chemical form analysis; enrichment coefficient; paddy soil

土壤重金属污染主要源于农业生产中化肥、农药的过量施用、长期污水灌溉以及人类活动造成的大气沉降等^[1]。铬是环境污染中的“五毒”元素之一^[1],重金属铬及其化合物在生产过程中产生的含铬废水、废渣、废气的排放可导致土壤环境的污染^[2]。20 世纪 50 年代以来,约有 9.39×10^5 t 的 Cu 释放到环境中^[3],长期摄入过多的 Cu 和 Cr 会使人出现中毒现象,表现为肝脏、肾脏的损伤、胃肠消化道功能紊乱等^[4]。2014 年环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染土壤调查公报》^[5]指出全国土壤污染状况非常严峻,铜和铬的点位超标率分别为 2.1%和 1.1%,是耕地和工业废弃地中的主要污染物。水稻作为我国三大主粮之一,全国近 1/2 人口以大米为主食^[6],而我国面临的农田土壤重金属污染问题日益严重,受重金属 Cd、Cr 和 Cu 等污染的耕地约占耕地总面积的 10%以上^[7],重金属因具有毒性强、长期性和非生物降解性等特点,毒害作用的大小不仅与其总量有关,而且与其形态有更为直接的关系^[8]。因此,如何治理重金属污染稻田和减少重金属向水稻中迁移再分配,保障稻米安全生产,已经成为研究热点之一^[6]。化学原位钝化技术通过添加化学改良剂,直接或者间接改变重金属形态及其生物有效性,是一种低成本、高效率的治理重金属污染的方法^[9]。不少科研工作者采用原位钝化技术开展了将多种钝化剂混合或组配来修复重金属污染土壤的研究。譬如,几种有机残留物(动物粪便、生物固体等)已被广泛用于修复土壤重金属污染^[10];石灰石+海泡石混配复合改性后施入土壤,能够有效减少土壤重金属在植物中的积累^[11];但迄今关于重金属污染土壤中无机和有机材料在不同混合模式下钝化剂组合固定化效率的研究较少^[12]。

为验证有机和无机材料钝化剂在不同混合模式下降低土壤铬和铜有效性的效果,本文以盆栽试验研究无机和有机材料组合对水稻各部位吸收累积铬和铜的影响,分析不同钝化剂组合对减少水稻各部位铬和铜的可行性,以期筛选出有效的无机和有机材料的重金属铬和铜钝化剂组合,为贵州山区稻田重金属污染土壤改良及安全利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤来源于贵州省遵义市播州区鸭溪镇内(106°36′25″E,27°34′47″N),由砂页岩风化物发育而成的黄壤经水耕熟化形成的潴育型水稻土,土壤肥力高。将土壤运回盆栽场进行自然风干,剔出根系和碎石等,过 2 cm 筛混匀,用于盆栽试验。取 1 kg 土壤样品备用。供试土壤 pH 为 6.45,有机质(OM)含量为 60.25g/kg,阳离子交换量(CEC)为 12.66 cmol/kg,总 Cr 和总 Cu 含量分别为 238.834,62.470 mg/kg,可交换态、可还原态、可氧化态及残渣态 Cr 和 Cu 含量分别为 0.156,0.395,4.467,233.816 mg/kg 和 3.106,2.862,2.991,53.511 mg/kg。

供试水稻品种为“宜香优 725”。该品种是绵阳市农科所利用“宜香 1A”与自选恢复系“绵恢 725”组配而成,籼型杂交水稻。株高 106.2 cm,穗长 24.8 cm,穗粒数 130.3 粒,结实率 78.2%。

供试商品钝化剂及来源:鸡粪(贵州省镇远县黔发复合肥厂,鸡粪以干重计算)、生石灰(镇远县龙朝杰石灰厂)、钝化剂 1(深圳百乐宝公司)、钝化剂 2(广东大众农科公司)、钝化剂 3(湖南美鑫隆环保科技有限公司)和钝化剂 4(湖南测智科技有限公司)。钝化剂基本性状见表 1。

表 1 钝化剂基本性状

钝化剂	主要组成成分	pH	Cr/ (mg·kg ⁻¹)	Cu/ (mg·kg ⁻¹)
鸡粪	N+P ₂ O ₅ +K ₂ O≥6%;有机质≥45%	7.80	17.38	87.81
生石灰	CaO	12.73	3.37	26.17
钝化剂 1	含有≥45%的巯基硅有效成分	11.30	6.40	2.84
钝化剂 2	CaO≥20%;SiO ₂ 4%;K ₂ O 4%;MgO 5%;S 2%;水分(游离水)8%;有机碳 8%	11.32	15.43	16.72
钝化剂 3	CaO 24%;SiO ₂ 3%;水分(游离水)8%;有机碳 8%	12.59	20.16	22.67
钝化剂 4	CaO 30%;SiO ₂ 35%;MgO 5%;Fe(OH) ₂ 3%;水分(游离水)5%;有机碳 8%	9.01	23.67	25.25

1.2 试验设计

盆栽试验于 2017 年 5—10 月在贵州大学农学院

盆栽场进行,设置了 1 个空白对照和 15 种不同钝化剂组合,分别为空白(CK)、生石灰(L)、鸡粪(M)、钝

化剂 1(D1)、钝化剂 2(D2)、钝化剂 3(D3)、钝化剂 4(D4)、生石灰+鸡粪(L+M)、生石灰+钝化剂 1(L+D1)、生石灰+钝化剂 2(L+D2)、生石灰+钝化剂 3(L+D3)、生石灰+钝化剂 4(L+D4)、生石灰+钝化剂 1+鸡粪(L+D1+M)、生石灰+钝化剂 2+鸡粪(L+D2+M)、生石灰+钝化剂 3+鸡粪(L+D3+M)、生石灰+钝化剂 4+鸡粪(L+D4+M),3 次重复,钝化剂施用量见表 3。

表 2 盆栽试验设计方案

类型	钝化剂 组合	生石灰/ (g·kg ⁻¹)	鸡粪/ (g·kg ⁻¹)	钝化剂/ (g·kg ⁻¹)
一元	CK	0	0	0
	L	2.82	0	0
	M	0	2.82	0
	D1	0	0	0.22
	D2	0	0	1.78
	D3	0	0	2.14
	D4	0	0	2.82
	L+M	2.82	2.82	0
二元复合	L+D1	2.82	0	0.22
	L+D2	2.82	0	1.78
	L+D3	2.82	0	2.14
	L+D4	2.82	0	2.82
三元复合	L+D1+M	2.82	2.82	0.22
	L+D2+M	2.82	2.82	1.78
	L+D3+M	2.82	2.82	2.14
	L+D4+M	2.82	2.82	2.82

前期准备与材料施用:2017 年 5 月 23 日,将风干土样过 2 cm 筛,反复搅拌均匀。采用直径 20 cm,高 22 cm 白色塑料盆承装土样,每盆装土 5 kg,共 48 盆。按试验设计要求基施鸡粪和钝化剂,化肥分 2 次施用,尿素 1 g、过磷酸钙 0.74 g、氯化钾 0.93 g 作基肥,插秧 7 天前与土壤混施;在水稻孕穗初期每盆追施尿素 1 g。采用农业部推荐的“VIP+n”技术方案(选种低重金属累积水稻品种(Variety)、改革稻田灌溉(Irrigation)模式、施用生石灰调节土壤酸度(pH),同时在此基础上配合土壤钝化剂(有机肥)(“+n”)),生石灰在水稻分蘖末期(移栽后约 1 个月),按表 3 的用量一次性撒施。

水稻移栽与水分管理:2017 年 5 月 31 日,将水稻移栽于塑料盆中,每盆 2 株水稻,生育期间保持淹水状态,水层 3~4 cm,2017 年 10 月 6 日收割水稻,全生育期为 129 天。

1.3 样品采集与保存

土壤样品:水稻收获后,将每盆土壤样品倒在白色塑料薄膜上,充分混合后用四分法取舍,保留 1 kg 土壤装入布袋并标记,共 48 个;将土壤样品摊放在洁

净牛皮纸上,清除根系、砾石等,在阴凉处自然风干;将试验后的土样研磨,分别过 2,0.25,0.149 mm 尼龙筛,密封 4 ℃保存、备用。

水稻样品:水稻成熟时,用不锈钢剪刀收割水稻,将每盆水稻全部采集混合,并记录水稻有效穗和无效穗数量,然后把每盆水稻样品全部连根拔起,用超纯水反复冲洗至根系干净,将根装入尼龙网袋中并标记,共 48 个;于 105 ℃杀青 2 h 后再在 70 ℃烘干,然后将籽粒去壳;得到根系、秸秆、稻壳和糙米;根系和秸秆样品用不锈钢植物粉碎机粉碎,稻壳和糙米样品用玛瑙研钵磨成粉末状,过 0.425 mm 尼龙筛并分别装入密封袋 4 ℃保存。

1.4 重金属富集系数计算方法

通过生物富集系数(Bioconcentration Factor, BCF)来研究重金属在水稻各部位中的累积。富集系数是水稻根系中重金属含量与土壤中重金属含量的比值,用于评估水稻从土壤中富集重金属能力。

$$BCF_{A-\pm} = A \text{ 部位重金属含量} / \text{土壤重金属含量}$$

1.5 测定方法

土壤可交换态、可还原态、可氧化态 Cr、Cu 采用改进 BCR 法^[13]提取,土壤残渣态 Cr、Cu 采用差值法计算。土壤总 Cr 和 Cu 采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解,水稻各部位中 Cr、Cu 含量用 HNO₃-H₂O₂ 消解,均采用电感耦合等离子体光谱仪测定。土壤 pH 用酸度计测定(水土比为 2.5:1),阳离子交换量用乙酸铵-EDTA 交换法测定、有机质用重铬酸钾-硫酸消化法^[14]测定。

1.6 数据处理

试验数据采用 SPSS 21.0 和 Microsoft Excel 2010 软件分析与作图。

2 结果与分析

2.1 不同钝化剂组合对水稻土基本理化性质的影响

由表 3 可知,施用钝化剂影响土壤 pH、CEC 和有机质。施用 15 种不同钝化剂组合使土壤 pH 上升 0.25~1.04,除 M 组合外,其他组合的土壤 pH 与 CK 之间均存在显著差异,其中,M 组合土壤 pH 最低,为 6.84,L+D4+M 组合土壤 pH 最高,达到了 7.63。不同钝化剂组合使土壤 CEC 提高 2.65%~50.96%,除 L、M、D1、D2、D3、L+D2 组合外,其他组合的土壤 CEC 与 CK 之间均存在显著差异。其中,M 组合的土壤 CEC 最低,L+D2+M 组合的土壤 CEC 最高;施用 15 种钝化剂组合的土壤有机质上升 0.22%~17.20%,但各处理间无显著差异。L+D4 组合土壤有机质含量最低,L+D3+M 组合土壤有机质含量最高。施用 15 种钝化剂组合与 CK 对比土壤 Cr 和 Cu 无明显变化。

表 3 不同钝化剂组合对盆栽土壤基本理化性质及总 Cr 及总 Cu 的影响

钝化剂组合	pH	CEC/ (cmol · kg ⁻¹)	OM/(g · kg ⁻¹)	总 Cr/ (mg · kg ⁻¹)	总 Cu/ (mg · kg ⁻¹)
CK	6.59±008d	13.58±2.75c	60.18±1.66a	240.389±0.955a	61.492±1.105abc
L	7.43±0.29abc	17.50±0.99abc	62.78±4.20a	237.134±1.457a	62.593±0.979ab
M	6.84±0.11d	13.94±1.20c	63.95±5.15a	235.087±5.412a	60.967±0.477abc
D1	7.20±0.16c	15.51±1.98bc	63.42±4.89a	238.174±2.538a	60.871±0.425abc
D2	7.31±0.27abc	16.36±2.04abc	60.41±3.03a	238.963±1.125a	60.168±0.466c
D3	7.29±0.29abc	17.35±0.81abc	60.32±8.67a	240.812±1.443a	62.365±1.147ab
D4	7.45±0.06abc	18.99±3.32ab	62.28±6.17a	235.538±2.068a	60.680±1.316bc
L+M	7.22±0.23bc	20.28±1.32a	67.41±6.48a	236.303±1.402a	60.481±1.518bc
L+D1	7.55±0.10abc	19.53±1.02ab	63.86±7.50a	240.151±5.983a	61.056±0.559abc
L+D2	7.45±0.38abc	17.60±3.24abc	64.22±4.22a	241.011±4.992a	61.566±0.882abc
L+D3	7.55±0.34abc	19.49±2.99ab	61.18±9.06a	236.970±3.864a	61.523±0.923abc
L+D4	7.54±0.13abc	18.86±2.19ab	60.31±9.58a	239.262±4.882a	62.073±0.401abc
L+D1+M	7.48±0.11abc	19.31±2.80ab	67.61±9.04a	239.377±0.550a	63.011±0.520a
L+D2+M	7.61±0.22ab	20.50±3.49a	69.94±11.40a	239.723±4.141a	61.284±2.337abc
L+D3+M	7.58±0.08abc	19.50±0.99ab	70.53±8.28a	237.795±3.228a	62.020±1.585abc
L+D4+M	7.63±0.12a	19.94±1.42a	67.54±11.39a	240.083±0.627a	62.411±0.819ab

注：表中数据为平均值±标准差；同列数据后不同小字母表示处理间差异显著（*p*＜0.05）。下同。

2.2 不同钝化剂组合对水稻土 Cr、Cu 形态的影响

由表 4 可知,施用 15 种钝化剂组合均使土壤可交换态 Cr 存在显著性差异,钝化剂组合施用使土壤可交换态 Cr 降低 35.21%~55.63%,其中钝化剂 L 最大幅度降低土壤中可交换态 Cr,L+D2+M 最小幅度降低土壤中可交换态 Cr;土壤可还原态 Cr 增加 1.41%~10.70%,L+D4+M 最大幅度增加土壤中可还原态 Cr,D4 最小幅度增加土壤中可还原态 Cr,除 L+

D4+M 外,其他钝化剂组合对土壤可还原态 Cr 无显著影响;土壤可氧化态 Cr 降低 0.09%~9.69%,其中钝化剂 L+D4 和 L+D4+M 最大幅度降低土壤中可氧化态 Cr,L+D1+M 最小幅度降低土壤 Cr 可氧化态,施用钝化剂对土壤 Cr 可氧化态无显著影响;施用钝化剂对土壤残渣态 Cr 无显著影响,但 D3、L+D2、L+D4+M 可使土壤残渣态 Cr 增加 0.07%~0.35%。钝化剂组合施用主要降低土壤可交换态 Cr 含量。

表 4 不同钝化剂组合对盆栽土壤不同形态 Cr 影响

单位:mg/kg

钝化剂组合	可交换态 Cr	可还原态 Cr	可氧化态 Cr	残渣态 Cr
CK	0.142±0.006a	0.355±0.030a	4.427±0.131a	235.466±0.898a
L	0.063±0.008h	0.378±0.019ab	4.351±0.324a	232.341±.171a
M	0.090±0.002bc	0.372±0.009ab	4.262±0.188a	230.363±5.512a
D1	0.085±0.004cd	0.374±0.017ab	4.338±0.255a	233.377±2.803a
D2	0.084±0.001de	0.384±0.012ab	4.338±0.056a	234.107±1.127a
D3	0.078±0.001ef	0.381±0.015ab	4.354±0.253a	235.999±1.410a
D4	0.085±0.002cd	0.360±0.011ab	4.124±0.712a	230.969±2.159a
L+M	0.084±0.002de	0.371±0.016ab	4.264±0.110a	231.585±1.518a
L+D1	0.090±0.002bc	0.380±0.031ab	4.358±0.138a	235.324±6.028a
L+D2	0.083±0.003de	0.371±0.023ab	4.263±0.313a	236.294±4.682a
L+D3	0.084±0.003de	0.372±0.018ab	4.035±0.103a	232.479±3.785a
L+D4	0.076±0.003fg	0.364±0.023ab	3.998±0.420a	234.824±5.260a
L+D1+M	0.078±0.002ef	0.383±0.020ab	4.423±0.331a	234.492±0.392a
L+D2+M	0.092±0.003b	0.371±0.020ab	4.158±0.322a	235.102±3.922a
L+D3+M	0.073±0.003fg	0.378±0.028ab	4.133±0.008a	233.211±3.195a
L+D4+M	0.072±0.001g	0.393±0.014b	3.998±0.122a	235.620±0.531a

由表 5 可知,15 种钝化剂组合使土壤可交换态 Cu 降低 6.66%~33.42%,其中钝化剂 L+D2 最大幅度降低土壤可交换态 Cu,L 最小幅度降低土壤可交换态 Cu,除钝化剂 L、L+D1+M 外,施用其他钝

化剂的土壤可交换态 Cu 存在显著性差异;土壤可还原态 Cu 增加 2.41%~12.11%,但无显著变化,其中 D4 最大幅度增加土壤可还原态 Cu,L+D2 最小幅度增加土壤可还原态 Cu;施用钝化剂后土壤可氧化态

Cu 无显著变化;土壤残渣态 Cu 增加 0.32%~5.04%, L+D1+M钝化剂最大幅增加土壤残渣态 Cu,D2 最小幅度增加土壤残渣态 Cu 含量,D3、L+D1+M、L+D4+M 钝化剂组合能显著增加土壤残渣态。钝化剂组合施用主要影响土壤可交换态 Cu 含量,而对土壤 Cu 其他 3 种形态几乎没有影响。

表 5 不同钝化剂组合对盆栽土壤不同形态 Cu 影响 单位:mg/kg

钝化剂组合	可交换态 Cu	可还原态 Cu	可氧化态 Cu	残渣态 Cu
CK	3.049±0.200a	2.610±0.046a	2.807±0.027abc	52.125±0.110c
L	2.846±0.550ab	2.855±0.015a	2.764±0.280abc	54.127±1.786abc
M	2.243±0.142c	2.856±0.011a	2.517±0.081bc	53.351±0.664abc
D1	2.319±0.348bc	2.909±0.080a	3.092±0.751a	52.551±0.041bc
D2	2.427±0.289bc	2.785±0.166a	2.665±0.236abc	52.291±0.714c
D3	2.223±0.117c	2.821±0.073a	2.811±0.252abc	54.510±1.037ab
D4	2.309±0.124bc	2.926±0.176a	2.678±0.170abc	52.768±1.179abc
L+M	2.238±0.166c	2.850±0.015a	2.432±0.026c	52.960±1.632abc
L+D1	2.186±0.232c	2.699±0.137a	2.967±0.053abc	53.204±0.304abc
L+D2	2.030±0.079c	2.673±0.321a	2.708±0.132abc	54.155±0.588abc
L+D3	2.300±0.214bc	2.659±0.304a	2.704±0.279abc	53.861±0.251abc
L+D4	2.221±0.099c	2.806±0.047a	3.006±0.455ab	54.039±0.588abc
L+D1+M	2.554±0.532abc	2.686±0.255a	3.016±0.294ab	54.754±0.657a
L+D2+M	2.273±0.192bc	2.747±0.243a	2.779±0.140abc	53.485±2.378abc
L+D3+M	2.325±0.609bc	2.706±0.164a	2.990±0.143ab	53.999±1.195abc
L+D4+M	2.334±0.227bc	2.778±0.147a	2.810±0.186abc	54.488±0.704ab

2.3 不同钝化剂组合对水稻各部位 Cr、Cu 含量的影响

由表 6 可知,施用不同钝化剂均能在一定程度上降低水稻各部位 Cr 的含量。施用钝化剂使根系 Cr 含量降低 4.59%~49.41%,其中 D3 钝化剂的降低效果较好,M 钝化剂效果较差,除钝化剂 M 外,其他 14 种钝化剂均能显著降低水稻根系 Cr 的含量;水稻秸秆 Cr 含量降低 39.84%~76.87%,其中 L+D2+M 钝化剂的降低效果较好,D3 钝化剂效果较差,施用钝

化剂均能显著降低水稻秸秆 Cr 含量;钝化剂能使稻壳 Cr 含量降低 7.14%~31.60%,其中 L+M 钝化剂的降低效果较好,L+D4 钝化剂效果较差,M、D4、L+D1、L+D2、L+D4、L+D1+M、L+D2+M、L+D3+M钝化剂组合对降低稻壳中 Cr 含量的作用不明显;钝化剂组合施用可使糙米 Cr 含量降低 17.32%~67.10%,其中 L+D2+M 钝化剂的降低效果较好,D2 钝化剂效果较差。

表 6 不同钝化剂组合对盆栽水稻各部位 Cr 含量的影响 单位:mg/kg

钝化剂组合	根	秸秆	稻壳	糙米
CK	8.460±0.160a	2.460±0.312a	1.541±0.055a	0.918±0.062a
L	6.155±0.484bc	1.402±0.190bc	1.275±0.118bcde	0.332±0.037g
M	8.072±0.283a	1.440±0.101b	1.300±0.098abcde	0.463±0.042f
D1	6.008±0.147bcd	1.116±0.100cde	1.133±0.047cde	0.342±0.027g
D2	6.057±0.670bc	0.740±0.046fg	1.210±0.304bcde	0.759±0.031b
D3	4.280±0.324g	1.480±0.127b	1.096±0.109de	0.515±0.138ef
D4	4.590±0.100fg	1.191±0.180bcd	1.350±0.120abcd	0.632±0.052cd
L+M	6.265±0.400fb	0.754±0.052fg	1.054±0.177e	0.518±0.078ef
L+D1	6.489±0.299b	0.971±0.154def	1.406±0.095ab	0.511±0.026ef
L+D2	5.548±0.204cde	0.881±0.060ef	1.307±0.041abcde	0.527±0.049def
L+D3	5.279±0.375e	1.445±0.037b	1.076±0.060e	0.605±0.059cde
L+D4	5.352±0.584e	1.297±0.410bc	1.431±0.209ab	0.535±0.019def
L+D1+M	5.574±0.158cde	0.965±0.124def	1.293±0.079abcde	0.470±0.089f
L+D2+M	5.397±0.247de	0.569±0.051g	1.401±0.169ab	0.302±0.036g
L+D3+M	4.644±0.369fg	1.200±0.062bcd	1.387±0.105abc	0.656±0.042c
L+D4+M	5.124±0.007ef	0.678±0.082fg	1.191±0.083bcde	0.321±0.032g

由表 7 可知,施用不同钝化剂均能在一定程度上影响水稻各部位 Cu 的含量。施用 15 种钝化剂组合可使根系 Cu 含量降低 10.57%~48.41%,其中 L+D3+M 钝化剂的降低效果较好,L+D1 钝化剂效果较差;施用 15 种钝化剂可使秸秆 Cu 含量降低 7.99%~52.53%,其中 L+D4+M 钝化剂的降低效果较好,L 钝

化剂效果较差;施用 15 种钝化剂使稻壳 Cu 含量降低 21.12%~45.11%,其中 L+D3+M 钝化剂的降低效果较好,L 钝化剂效果较差;施用 15 种钝化剂组合可使糙米 Cu 含量降低 14.39%~66.92%,M 钝化剂效果较差,L+D2+M 钝化效果较好,钝化剂组合降低糙米 Cu 含量的效果表现为三元>二元>一元。

表 7 不同钝化剂组合对盆栽水稻各部位 Cu 含量的影响 单位:mg/kg

钝化剂组合	根	秸秆	稻壳	糙米
CK	10.830±0.172a	6.147±0.405a	6.932±0.304a	2.355±0.370a
L	8.725±0.088de	5.656±0.517b	5.468±0.463b	1.760±0.081bc
M	9.004±0.192bcd	5.585±0.071b	5.269±0.092bc	2.016±0.109b
D1	8.263±0.498e	4.595±0.238cd	4.470±0.499cdefg	1.466±0.170cdef
D2	9.503±0.293bc	4.549±0.311cd	3.943±0.531fg	1.705±0.288c
D3	6.807±0.180f	5.022±0.091c	5.033±0.656bcd	1.472±0.090cde
D4	6.940±0.405f	3.913±0.410ef	4.396±0.535defg	1.582±0.164d
L+M	9.442±0.269bc	4.194±0.146de	4.755±0.803bcdef	1.333±0.061defg
L+D1	9.685±0.465b	4.623±0.106cd	4.616±0.501bcdefg	1.321±0.167defg
L+D2	8.857±0.611cde	4.477±0.343d	5.436±0.586b	0.994±0.100hi
L+D3	8.239±0.295e	4.130±0.237de	4.104±0.202efg	1.126±0.127gh
L+D4	6.439±0.306fg	4.231±0.020de	4.553±0.258cdefg	1.299±0.213defgh
L+D1+M	6.081±0.612gh	4.509±0.185d	4.938±0.407bcde	1.151±0.164fgh
L+D2+M	5.742±0.617gh	3.646±0.321f	4.520±0.165cdefg	0.779±0.033i
L+D3+M	5.587±0.366h	4.225±0.246de	3.805±0.176g	1.119±0.116gh
L+D4+M	5.990±0.302gh	2.918±0.212g	4.793±0.192bcdef	1.227±0.094efgh

2.4 不同钝化剂组合对水稻各部位 Cr、Cu 富集能力的影响

由图 1 可知,施用不同钝化剂均在一定程度上影响水稻各部位 Cr 及 Cu 的富集系数。15 种钝化剂组合可使根系 Cr 富集系数降低 2.86%~48.57%,其 Cr 富集系数为 0.018~0.034,M 富集系数最大,D3 最小;使秸秆 Cr 富集系数降低 40.00%~80.00%,其 Cr 富集系数范围为 0.002~0.006,D3、L、M、L+D3 富集系数最大,L+D2+M 最小;使稻壳 Cr 富集系数降低 0~33.33%,其 Cr 富集系数范围为 0.004~0.006,M、D4、L+D1、L+D4、L+D3+M 富集系数最大,L+M 最小;使糙米 Cr 富集系数降低 25.00%~75.00%,其富集系数范围为 0.001~0.003,D2 富集系数最大,L、D1、L+D2+M、L+D4+M 最小。15 种钝化剂组合可使根 Cu 富集系数降低 9.66%~48.86%,其富集系数范围为 0.090~0.159,L+D1 富集系数最大,L+D3+M 最小;使秸秆 Cu 富集系数降低 8.00%~53.00%,其富集系数范围为 0.047~0.092,M 富集系数最大,L+D4+M 最小;使稻壳 Cu 富集系数降低 22.12%~46.02%,其富集系数范围为 0.061~0.088,L+D2 富集系数最大,L+D3+M 最小;使糙米 Cu 富集系数降低 13.16%~65.79%,其富集系数范围为 0.013~0.033,M 富集系数最大,L+D2+M 最小。

2.5 土壤中可交换态 Cr、Cu 与水稻各部位 Cr、Cu 含量的相关系数

为进一步探讨土壤可交换态 Cr、Cu 与水稻各部

位中 Cr、Cu 含量的关系,分别进行相关性分析。结果表明,土壤可交换态 Cr 与水稻各部位 Cr 含量呈正相关关系(表 8),土壤可交换态 Cr 含量与根系 Cr、秸秆 Cr、糙米 Cr 含量之间均呈极显著相关关系($p<0.01$),与稻壳 Cr 含量呈显著相关关系($p<0.05$)。土壤可交换态 Cu 与水稻各部位 Cu 含量呈正相关关系(表 8),土壤可交换态 Cu 与秸秆 Cu、稻壳 Cu 呈达到显著相关关系($p<0.05$),与土壤可交换态 Cu 与糙米之间呈极显著相关关系($p<0.01$),土壤可交换态 Cu 与根系中 Cu 呈正相关关系。这表明本试验中水稻各部位 Cr、Cu 含量分别与土壤中 Cr、Cu 可交换态含量之间存在相关性;就糙米而言,土壤中交换态 Cr 和交换态 Cu 含量越低,则糙米中 Cr、Cu 含量越低。

表 8 土壤可交换态 Cr、Cu 与水稻各部位中 Cr、Cu 含量的相关性

相关系数	可交换态 Cr	可交换态 Cu
根系中 Cr/Cu	0.656**	0.231
秸秆中 Cr/Cu	0.581**	0.343*
稻壳中 Cr/Cu	0.354*	0.351*
糙米中 Cr/Cu	0.580**	0.488**

注: ** 表示 $p<0.01$; * 表示 $p<0.05$ 。

3 讨论

施用 15 种钝化剂组合不仅能显著提高土壤 pH,不同幅度增加土壤 CEC 和 OM,并且显著降低土壤可交换态 Cr 和 Cu 的含量及水稻各部位 Cr 和 Cu 的含量。本试验施用的钝化剂组合本身主要是生石灰、鸡粪、MgO、Fe(OH)₂ 等都为碱性物质,再加

上钝化剂中含有 K、Ca、Mg、Fe、Si 等元素,这些物质的投入会使土壤 pH 升高^[15]。有研究^[16]表明,在一定条件下土壤 pH 的升高可以增加土壤 CEC,有利于土壤盐基离子的保持,提高土壤保肥能力,同时也有研究^[17]表明,施用改良剂后土壤 CEC 增加 22.1%~60.4%,这与本研究结果相同。本试验施用钝化剂组合后 OM 增加,是因为施用的钝化剂材料除 L 和 D1 之外,其他钝化剂均含有一定量的有机碳,钝化剂组合之后因钝化剂种类不同而导致组合中 OM 含量不同是施用后土壤 OM 增加幅度不同的原因。此外,当土壤 pH 升高时,土壤中 Cu、Cr 易形成聚合的羟基金属化合物,如 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})^+$ 等,羟基金属化合物的形成使交换态 Cu、Cr 向碳酸盐态、铁锰氧化物结合态、残渣态转化,从而减小重金属在土壤中的有效性和迁移性,致使植物中的 Cu、Cr 含量下降^[4]。再加上石灰中的 Ca 离子与土壤中的 Cu 离子发生同晶替代作用,进一步强化石灰钝化土壤中 Cu 的作用,从而降低植物对重金属的吸收累积^[18]。另一方面钝化剂中含有鸡粪,鸡粪中含有一定量的有机质,有机质降解后产生的配位体与土壤胶体的表面活性

位点相结合,形成了更多的重金属离子交换中心,而酚羟基、羰基等具有络合或螯合重金属的作用^[20],有研究^[19]表明,腐殖酸、磷酸盐均能增强土壤对重金属离子的吸附能力。此外鸡粪在土壤中形成腐殖酸,腐殖酸中的羧基、羟基降低重金属的有效性和植物可利用性,鸡粪复配效果优于单一效果^[21],与本研究结果相似。采用 BCR 分级连续提取法,将重金属形态分为可交换态、可还原态、可氧化态和残渣态,根据生物利用性大小可将各种形态分为有效态、潜在有效态和不可利用态^[22]。其中可交换态最易为植物吸收,为有效态。潜在有效态包括可还原态和可氧化态,属于较易被植物吸收的形态。施用钝化剂后土壤可交换态 Cr 显著减低,除 L+D4+鸡粪组合使土壤可还原态 Cr 显著增加外,其他组合对土壤可还原态 Cr 含量均无显著影响;土壤可氧化态和残渣态 Cr 含量无明显变化;施用钝化剂后土壤可交换态 Cu 含量降低,土壤可还原态和可氧化态 Cu 无明显变化,土壤残渣态 Cu 含量增加 0.32%~5.04%。说明施用钝化剂后土壤重金属形态发生改变,可交换态向稳定无毒形态转化,生物有效性降低^[22]。

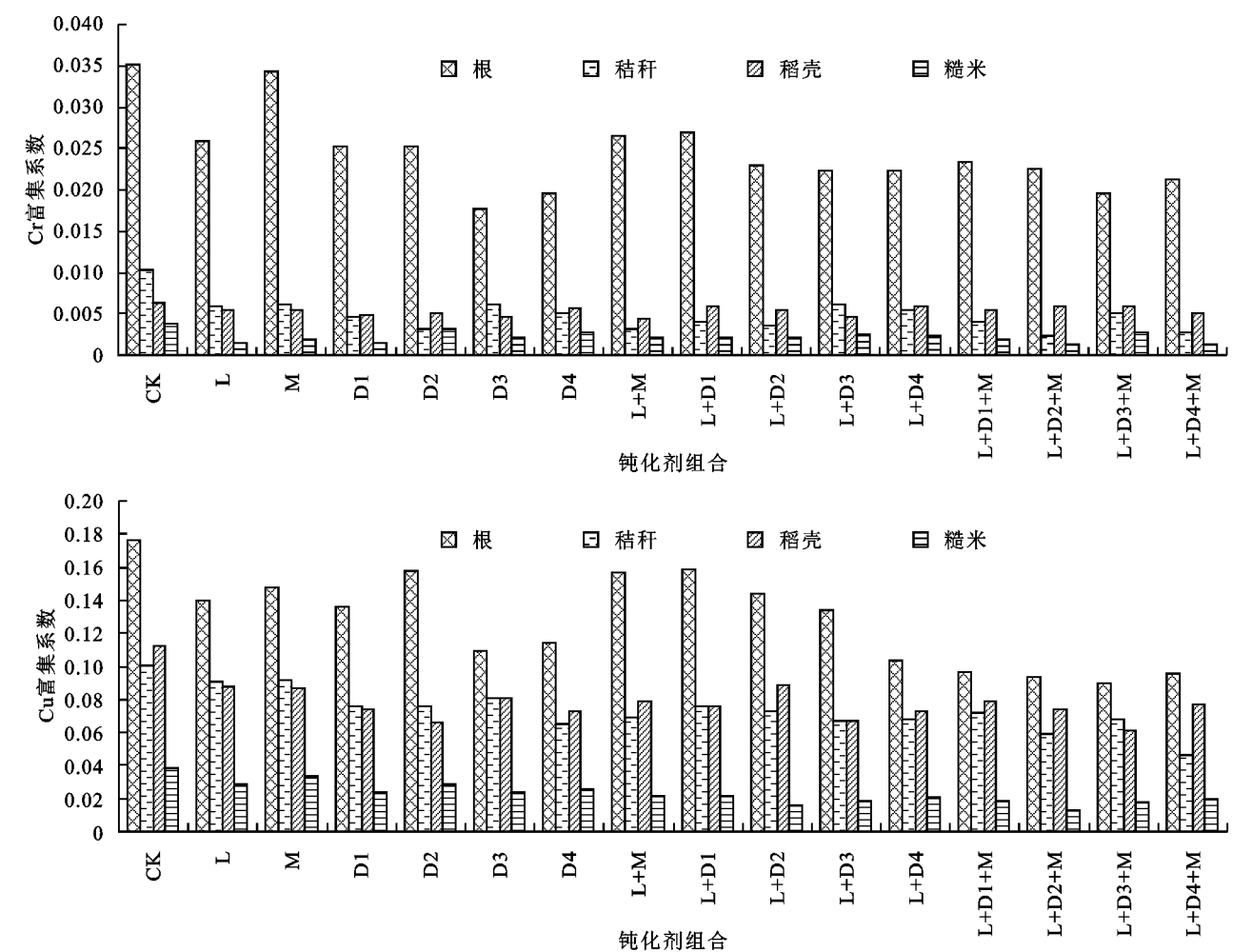


图 1 不同钝化剂组合对水稻各部位 Cr 和 Cu 富集系数的影响

本研究表明,糙米 Cu 的含量基本表现为三元>二元>一元,韦小了等^[23]研究结果与本试验相似,其

原因是不同钝化剂组合后的作用机理不同,三元钝化剂中具有多种钝化剂的重合作用,不同程度降低土壤可交换态 Cu,抑制土壤有效 Cu 向水稻中富集转移,导致水稻各部位吸收积累的 Cu 含量也不同。施用 15 种钝化剂均能不同程度地降低糙米 Cr 含量,但糙米 Cr 含量未表现出三元>二元>一元的规律,具体原因需要进一步研究验证。富集系数用于评估植物从土壤中富集 Cd 能力,富集系数越大,说明富集能力越强^[24],由图 1 可知,施用钝化剂后降低了水稻各部位 Cr 和 Cu 富集系数,水稻中各部位 Cr 和 Cu 富集系数大小的排序说明根是最容易积累 Cr 和 Cu 的部位,从而减少 Cr 和 Cu 由地下部向地上部转运,重金属积累在根、茎、叶中,进而降低糙米中的积累毒害^[25]。本研究中,土壤可交换态 Cr 和 Cu 含量与水稻各部位 Cr 和 Cu 含量具有显著相关关系(表 9),这与王丹等^[26]的研究结果一致。表明施用钝化剂后抑制土壤中可交换态 Cr 和 Cu 向植物中迁移转运,较好地降低了土壤 Cr 和 Cu 的生物有效性,进而有助于降低水稻各部位 Cr 和 Cu 含量。本研究结果表明,15 种钝化剂组合降低糙米 Cu 的效果表现为三元>二元>一元,钝化剂的施用量也是三元>二元>一元,如果将一元、二元组合的用量增加到三元组合,是否还具有相同效果,即不同钝化剂组合的最佳施用量及修复效果有待进一步研究验证。

4 结论

(1)15 种钝化剂组合使土壤 pH 上升 0.25~1.04,土壤阳离子交换量增加 2.65%~50.96%,土壤有机质含量增加 0.22%~17.20%,促进可交换态 Cr 和 Cu 向其他 3 种形态转化,进而钝化土壤中 Cr 和 Cu。

(2)施用 15 种钝化剂组合均能显著降低水稻各部位中的 Cr 和 Cu 含量,其中降低糙米中 Cu 的含量表现为三元>二元>一元;此外 L+D2+M 钝化剂组合即生石灰+钝化剂 2+鸡粪对降低糙米中 Cr 和 Cu 含量的效果最佳。

(3)土壤可交换态 Cr、Cu 与水稻各部位 Cr、Cu 的含量呈正相关关系,与糙米中 Cr、Cu 的含量呈极显著正相关关系。

参考文献:

[1] Huang Y, Hu Y, Liu Y. Heavy metal accumulation in iron plaque and growth of rice plants upon exposure to single and combined contamination by copper, cadmium and lead [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(6): 320-326.

[2] 王婉华,陈丽红,方征,等.土壤铬(VI)对赤子爱胜蚓的生态毒性效应[J].*环境科学研究*, 2013, 26(6): 653-657.

[3] 宋伟,陈百明,刘琳.中国耕地土壤重金属污染概况[J].*水土保持研究*, 2013, 20(2): 293-298.

[4] 李张伟,庄东红.粤东凤凰山茶区土壤铜、铬化学形态分布及茶叶有效性研究[J].*农业环境科学学报*, 2011, 30(7): 1314-1320.

[5] 全国土壤污染调查公报.[EB/OL]. (2014-04-17) [2018-12-30]. <http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/782bcb88840814ba158d01.pdf>

[6] 刘巍,陈效民,景峰,等.生物质炭对土壤-水稻系统中 Cd 迁移累积的影响[J].*水土保持学报*, 2019, 33(1): 323-327.

[7] 陈璐,刘宇斌,党秀丽,等.牛粪与秸秆配施对棕壤镉赋存形态及玉米吸收镉的影响[J].*水土保持学报*, 2018, 32(5): 316-320, 327.

[8] 郑向群,郑顺安,李晓辰,等.外源铬(Ⅲ)在潮土和红壤中的形态转变特征及模型拟合[J].*环境化学*, 2012, 31(12): 2008-2009.

[9] O'Connor D, Peng T, Zhang J, et al. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 619: 815-826.

[10] Pardo T, Clemente R, Alvarenga P, et al. Efficiency of soil organic and inorganic amendments on the remediation of a contaminated mine soil: II. Biological and ecotoxicological evaluation [J]. *Chemosphere*, 2014, 107: 101-108.

[11] Wu Y J, Zhou H, Zou Z J, et al. A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130: 163-170.

[12] Guo F, Ding C, Zhou Z, et al. Effects of combined amendments on crop yield and cadmium uptake in two cadmium contaminated soils under rice-wheat rotation [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2017, 148: 303-310.

[13] Ahmadipour F, Bahramifar N, Ghasempouri S M. Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method [J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2014, 26(1): 31-36.

[14] 张甘霖,龚子同.土壤调查实验室分析方法[M].北京:科学出版社, 2012.

[15] 李平,王兴祥,郎漫,等.改良剂对 Cu、Cd 污染土壤重金属形态转化的影响[J].*中国环境科学*, 2012, 32(7): 1241-1249.

[16] 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 rota-

tion in an effluent irrigated field [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 560-568.

[17] 辜娇峰,周航,杨文弢,等.复合改良剂对镉砷化学形态及在水稻中累积转运的调控[J].*土壤学报*, 2016, 53(6): 1576-1585.

[18] 施培俊,王冠华,吴迪,等.几种有机、无机钝化剂对铜污染土壤的钝化效果研究[J].*环境工程*, 2016, 34(6): 173-176.

[19] Tang J, Zhu W, Kookana R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6): 653-659.

[20] 刘维涛,周启星.不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J].*环境科学学报*, 2010, 30(9): 1846-1853.

[21] 钟振宇,赵庆圆,陈灿,等.腐殖酸和含磷物质对模拟铅污染农田土壤的钝化效应[J].*环境化学*, 2018, 37(6): 1327-1336.

[22] 宋琳琳,铁梅,张朝红,等.施用污泥对土壤重金属形态分布和生物有效性的影响[J].*应用生态学报*, 2012, 23(10): 2701-2707.

[23] 韦小了,牟力,付天岭,等.不同钝化剂组合对水稻各部位吸收积累 Cd 及产量的影响[J].*土壤学报*, 2019, 56(4): 863-894.

[24] 宋波,唐丽嵘.桂林市土壤和蔬菜镉含量调查及食用安全性评估[J].*生态与农村环境学报*, 2012, 28(3): 238-242.

[25] 段桂兰,王芳,岑况,等.秸秆及生物炭添加对猪粪沼渣施肥水稻重金属积累的影响[J].*环境科学学报*, 2017, 37(11): 4287-4295.

[26] 王丹,魏威,梁东丽,等.土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J].*环境科学*, 2011, 32(10): 3113-3120.

(上接第 342 页)

[15] Nickolov Z S, Nikolay Goutev A, Matsuura H. Hydrogen bonding in concentrated aqueous solutions of 1, 2-dimethoxyethane: Formation of water clusters [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(48): 10884-10889.

[16] Chang K T, Weng C I. The effect of an external magnetic field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(4): 43917-43920.

[17] 杨晓红.磁化水及在农业上应用的磁化机理分析[J].*德州学院学报*, 2003, 19(6): 42-45.

[18] 王录,郭建曜,刘秀梅,等.磁化水灌溉对盐渍化土壤生化性质的影响[J].*核农学报*, 2018, 32(1): 150-156.

[19] 李春艳,张巨松,向雁玲,等.密度与氮肥对机采棉生长特性及产量的影响[J].*南京农业大学学报*, 2018, 41(4): 633-639.

[20] 韩秋成,任爱民,张玉娟,等.不同耕作方式对棉花生长发育的影响[J].*河北农业科学*, 2014, 18(2): 7-9.

(上接第 348 页)

[14] 国家林业局. LY/T 1215-1999.森林土壤水分—物理性质的测定[S].北京:中国标准出版社,1999:22-24.

[15] 鲁如坤.土壤农化分析方法[M].北京:中国农业科学技术出版社,2000:12,24,107,146-195.

[16] 高雪峰,韩国栋,张国刚.短花针茅荒漠草原土壤微生物群落组成及结构[J].*生态学报*, 2017, 37(15): 5129-5136.

[17] 赵爱花,杜晓军,臧婧,等.宝天曼落叶阔叶林土壤细菌多样性[J].*生物多样性*, 2015, 23(5): 649-657.

[18] 王昭艳,左长清,曹文洪,等.红壤丘陵区不同植被恢复模式土壤理化性质相关分析[J].*土壤学报*, 2011, 48(4): 715-724.

[19] 李裕元,邵明安,陈洪松,等.水蚀风蚀交错带植被恢复对土壤物理性质的影响[J].*生态学报*, 2010, 30(16): 4306-4316.

[20] 刘洋,侯占山,赵爽,等.太行山片麻岩山区造地边坡植被恢复过程中植物多样性与土壤特性的演变[J].*生态学报*, 2018, 38(15): 5331-5339.

[21] 寇文伯,黄正云,张杰,等.鄱阳湖湖泊细菌群落组成及结构:以松门山为例[J].*生态学报*, 2015, 35(23): 7608-7614.

[22] 何苑皞,周国英,王圣洁,等.杉木人工林土壤真菌遗传多样性[J].*生态学报*, 2014, 34(10): 2725-2736.

[23] Christina W, Heikki S. Do plant species of different resource qualities form dissimilar energy channels belowground [J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, 44(3): 270-278.

[24] Pascual J A, Garcia C, Hernandez T, et al. Soil microbial activity as a biomarker of degradation and remediation processes [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(13): 1877-1883.