

石灰、生物炭配施硅/多元素叶面肥对水稻 Cd 积累的影响

赵首萍¹, 陈 德¹, 叶雪珠¹, 张 棋¹, 肖文丹¹, 伍少福², 张耿苗³

(1.农业农村部农产品信息溯源重点实验室,浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所,杭州 310021;
2.浙江省绍兴市粮油作物技术推广中心,浙江 绍兴 312000;3.诸暨市农业技术推广中心,浙江 诸暨 311800)

摘要:为探明钝化剂配合叶面肥对水稻 Cd 积累的影响,在浙江典型 Cd 污染稻田,采用小区试验方式分析了对照(CK)、石灰 4 500 kg/hm² (LM)、石灰+生物炭 1 : 1 混施 9 000 kg/hm² (LC) 3 种模式基础上喷施含 Si 和多元素(DYS)叶面肥对水稻植株 Cd 积累的影响。结果表明:与 CK 相比,LM 和 LC 处理糙米 Cd 含量分别降低 70.1%和 88.3%;LM 配施含 Si 和 DYS 叶面肥使糙米 Cd 含量进一步降低 45.3%和 28.9%;LC 配施含 Si 和 DYS 叶面肥则使糙米 Cd 含量进一步降低 14.5%和 13.7%。与 LM 和 LC 相比,加喷叶面肥使茎秆—稻谷 Cd 转运降低 42.4%~62.7%,茎秆 Cd 浓度增加 81.9%~123.0%,稻谷 Cd 浓度降低 14.6%~64.2%。与 CK 相比,LC 和 LM 处理显著提高土壤 pH,降低土壤 DTPA 提取态 Cd,且 LC 处理效果更好;LC 处理使微生物碳、有机质、脲酶和蔗糖酶活性分别增加 6.08%,7.92%,11.90%和 0.72%,而 LM 则分别降低 8.33%,14.30%,29.20%和 12.10%;LM 和 LC 分别使土壤黏粒含量降低 5.73%和 4.53%,且 LM 处理使砂粒含量增加 29.70%,粉砂粒含量降低 11.70%;LC 则使土壤砂粒含量降低 1.50%,而粉砂粒含量增加 2.17%。综合分析,LC 配施含 Si 或 DYS 叶面肥能够在有效降低稻米 Cd 含量的基础上保持土壤质量良性发展。

关键词: 水稻; 镉; 石灰; 生物炭; 叶面肥

中图分类号: X53;S511

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2021)06-0361-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2021.06.048

Effects of Lime and Biochar Combined with Silicon/Multi-element Foliar Fertilizer on Cd Accumulation in Rice

ZHAO Shouping¹, CHEN De¹, YE Xuezh¹, ZHANG Qi¹,

XIAO Wendan¹, WU Shaofu², ZHANG Gengmiao³

(1.Key Laboratory of Information Traceability for Agricultural Products, Ministry of

Agriculture and Rural Affairs of China, Institute of Agro-product Safety and Nutrition, Zhejiang

Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021; 2.Shaoxing Grain and Oil Crop Technology Extension

Center, Shaoxing, Zhejiang 312000; 3.Zhuji Agricultural Technology Extension Center, Zhuji, Zhejiang 311800)

Abstract: To study the effects of passivating agents combined with foliar fertilizer on Cd accumulation in rice plant, field plot experiments were carried out in typical Cd contaminated soil in Zhejiang. Foliar fertilizer containing Si and multi-element (DYS) were sprayed base on three soil treatment modes, which were control (CK), lime 4 500 kg/hm² (LM) and lime+ biochar 1 : 1 mixture 9 000 kg/hm² (LC), respectively. The results showed that compared with CK, Cd content in brown rice decreased by 70.1% and 88.3% in the treatments of LM and LC, respectively. LM combined with foliar fertilizer containing Si and DYS further reduced Cd content in brown rice by 45.3% and 28.9%, respectively, while LC combined with foliar fertilizer containing Si and DYS further reduced Cd content in brown rice by 14.5% and 13.7%, respectively. Compared with LM or LC, the addition of foliar fertilizer reduced straw-grain Cd transfer by 42.4%~62.7%, increased Cd content in straw by 81.9%~123.0%, then reduced Cd content in grain by 14.6%~64.2%. Compared with CK, both treatments of LM and LC significantly increased soil pH, reduced soil DTPA-Cd, and the effect of LC treatment was better. Furthermore, compared with CK, soil microbial

收稿日期: 2021-06-21

资助项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LGN20D01004, LGN21D010003)

第一作者: 赵首萍(1976—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事植物营养研究。E-mail: zhaospaper@163.com

通信作者: 叶雪珠(1974—), 女, 副研究员, 主要从事农业环境安全研究。E-mail: rosecome123@163.com

carbon, organic matter, activities of urease and sucrose increased by 6.08%, 7.92%, 11.90% and 0.72% in the treatment of LC, respectively, while the above parameters decreased by 8.33%, 140.30%, 29.20% and 12.10% in the treatment of LM, respectively. The content of soil clay reduced by 5.73% and 4.53% in the treatments of LM and LC, respectively. In the treatment of LM, the content of sand increased by 29.70% and the content of silty sand decreased by 11.70%. In the treatment of LC, soil sand reduced by 1.50%, while silty sand increased by 2.17%. All results showed that LC or its combine with spraying foliar fertilizer could effectively reduce Cd in rice and maintain the healthy development of soil quality.

Keywords: rice; cadmium; lime; biochar; foliar fertilizer

近年来,随着土壤重金属污染及粮食安全的社会关注度日益高涨,相应的技术调控措施也得到广泛的研究。镉(Cd)是土壤中生物毒性最强、最活跃的重金属之一,自然和人为因素都可以导致土壤中的 Cd 浓度增加。据 2014 年环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国耕地土壤有 19.4% 的点位超过土壤环境质量标准^[1],主要污染物为 Cd、Cr、Pb、Hg 和 As 等,而土壤重金属污染对植物、土壤生物乃至通过食物链对人体都会产生危害。

钝化剂对土壤重金属的固定作用是当前研究的热点,包括土施钝化剂和叶面喷施重金属转运吸收阻控剂等措施。常见的钝化材料包括硅钙材料、碳材料、黏土矿物及相应的纳米材料等^[2-3]。其中,石灰因其成本低,能显著提高土壤 pH,降低土壤重金属有效性^[4-5],显著降低水稻籽粒 Cd 含量而得到广泛应用^[5-6],生物炭和黏土矿物因其具有比表面积大及环境友好等特性,同样得到广泛应用和研究^[7-8]。目前,调控重金属吸收的叶面阻控剂主要包括金属元素叶面阻控剂、非金属元素叶面阻控剂和有机型叶面阻控剂 3 种^[9]。有研究^[10]指出,抽穗期和灌浆期施用含 Si 叶面肥能抑制水稻对镉的吸收和转运,从而缓解 Cd 毒害,含 Se 叶面肥也可以显著降低稻米中 Cd 含量^[11],同时增加稻米中 Fe 和 Mn 元素含量^[12],提高稻米品质^[13]。尽管大量报道发现,钝化剂和叶面肥均能显著降低土壤重金属有效态含量,并降低稻米 Cd 含量,但近期的研究发现,多种调控措施的联合应用是解决稻米重金属污染问题的有效途径,且有报道认为比单一技术能够取得更好的效果,同时可以减缓单施钝化剂,如石灰等导致的土壤板结等副作用。如刘领等^[14]研究报道,生物炭配合锌/钾叶面肥对降低烟草 Cd 富集具有明显的协同作用;谭骏等^[15]研究认为,叶面喷施氨基酸螯合硒营养液肥的同时基施硅钙肥能更有效地阻隔水稻对镉的吸收和转运,降低水稻籽粒镉的含量;黄青青等^[16]也认为,叶面硒肥配合海泡石钝化处理能作为一种非常有效的水稻镉污染阻控和稻米富硒技术。

然而,土壤原位钝化技术及叶面阻控技术仍处于早期发展阶段,这些钝化剂对土壤质量,尤其是土壤生态环境的影响还不清楚;同时,各种叶面阻控剂在水稻植株重金属吸收、转运和积累过程中作用机理还有待于深入研究。本研究选用目前普遍使用的土壤重金属钝化剂石灰和生物炭,研究其与含 Si 或多元素氨基酸类叶面肥配施对水稻 Cd 吸收、积累及土壤质量的影响,以期寻找兼顾土壤良性发展的重金属污染稻田防控措施,为稻米安全生产提供实用技术。

1 材料与方法

1.1 试验地点与试验材料

田间试验于 2019 年 5—10 月在浙江省诸暨市次坞镇红旗村进行。试验地点土壤为黄泥土,土壤 pH 为 5.33,有机质含量 35.4 g/kg,速效氮含量 109 mg/kg,速效磷含量 30.9 mg/kg,阳离子交换量为 11.8 cmol/kg,土壤重金属 Cd 含量为 0.362 mg/kg,土壤性质为黏壤土,黏粒、砂粒和粉砂粒含量分别为 28.2%,38.4%和 33.4%。

供试水稻品种为浙江省主栽杂交稻品种“甬优 15”水稻。供试钝化剂为市售石灰和生物炭(小麦秸秆),Cd 含量分别为 0.11,0.13 mg/kg,叶面肥为市售液体硅肥(有效 Si 效肥为 ≥ 100 g/L)和爱农氨基酸多元素肥(氨基酸 ≥ 100 g/L,Cu+Fe+Mn+Zn+B ≥ 20 g/L)。

1.2 试验设计

选取肥力均匀的平坦地块进行小区试验,试验设置对照(CK)、石灰 4 500 kg/hm² (LM)、石灰+生物炭 1:1 混施 9 000 kg/hm² (LC)3 个土壤处理,于水稻灌浆期分别喷施含 Si 和多元素(DYS)叶面肥,共计 9 个处理(表 1),每个处理 3 个重复,共计 27 个小区随机排列,每个小区面积 30 m² (6 m $\times$ 5 m)。

钝化剂石灰和生物炭于 5 月 30 日施用,施用时将钝化剂均匀撒施于土壤表面,同时进行土壤表层土翻耕,使钝化剂与土壤混合均匀。叶面肥分别于 7 月 22 日、8 月 20 日、9 月 15 日进行叶面喷施,液体硅肥每次施用量为 750 mL/hm²,爱农氨基酸多元素肥每次施用量为 1 500 mL/hm²。水稻种植采用育苗—插秧的方式进行,于 2019 年 5 月 30 日播种育苗,6

月 20 日插秧。水稻种植密度约 1.0~1.2 万株/亩,行距 20 cm,株距 18 cm,田间常规水肥管理。

表 1 田间小区试验处理与具体措施

处理组	处理	具体措施
对照组	CK	对照
	CK-Si	叶面喷施液体硅肥
	CK-DYS	叶面喷施爱农氨基酸多元素肥
石灰组	LM	石灰 4 500 kg/hm ²
	LM-Si	石灰 4 500 kg/hm ² +叶面喷施液体硅肥
	LM-DYS	石灰 4 500 kg/hm ² +叶面喷施爱农氨基酸多元素肥
石灰+生物炭组	LC	石灰+生物炭 1:1,9 000 kg/hm ²
	LC-Si	石灰+生物炭 1:1 混施,9 000 kg/hm ² +叶面喷施液体硅肥
	LC-DYS	石灰+生物炭 1:1 混施,9 000 kg/hm ² +叶面喷施爱农氨基酸多元素肥

1.3 样品采集与各指标测定

水稻成熟期(10 月 20 日)采集 CK、LM 和 LC 处理土壤、水稻植株根系、茎秆和籽粒样品,CK-Si、CK-DYS、LM-Si、LM-DYS、LC-Si 和 LC-DYS 处理采集地上部茎秆和籽粒样品。每个处理采集水稻植株 3~5 株混合,植株分根系、茎秆和籽粒三部分,用自来水冲洗干净之后用蒸馏水冲洗 3 次,吸水纸吸干水分后,80 ℃烘干,粉碎制样,常温保存。其中,籽粒样品按照稻谷和糙米分别制样。

土壤、根系、茎秆、稻谷和糙米样品 Cd 含量测定均采用 ICP-MS 法进行。土壤样品风干、研磨过筛后,采用玻璃电极法测定 pH;按照《土壤农业化学分析方法》^[17],采用氯仿熏蒸法测定微生物碳,采用酶联免疫法测定脲酶、磷酸酶、蔗糖酶活性;DTPA 提取法测定土壤有效态 Cd(DTPA-Cd);容量法测定有机质、碱解氮和阳离子交换量(CEC);比色法测定有效磷;火焰光度计测定有效态钾;按照《森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定》(LY/T 1225—1999)密度计法测定土壤黏粒、砂粒和粉砂粒含量。采样同时采集田间 1 m²产量计算水稻产量。

土壤 Cd 活化率、土—根 Cd 转运、根—茎秆 Cd 转运、茎秆—稻谷 Cd 转运以浓度比值进行计算,其中:

土壤 Cd 活化率(%)=(土壤 DTPA-Cd(mg/kg)/土壤总 Cd(mg/kg))×100%

土—根 Cd 转运(倍数)=根 Cd 浓度(mg/kg)/土壤 DTPA-Cd(mg/kg)

根—茎秆转运(%)=茎秆 Cd 浓度(mg/kg)/根 Cd 浓度(mg/kg)×100%

茎秆—稻谷 Cd 转运(%)=稻谷 Cd 浓度(mg/kg)/茎秆 Cd 浓度(mg/kg)×100%

1.4 数据统计

数据用计算机软件 Microsoft Excel 2010 作图及 SPSS 18.0 软件进行统计分析,方差分析利用 SPSS 18.0 软件,采用 Duncan 法分析。

2 结果与分析

2.1 水稻产量及糙米 Cd 含量

从产量变化来看,对照组、石灰组和石灰+生物炭组间水稻产量没有显著差异(表 2)。供试所有处理产量在 7 500~8 415 kg/hm²,平均产量为 7 947 kg/hm²。虽然统计上没有显著差异,但不同钝化剂处理产量稍有不同。对照组 3 个处理平均产量为 7 805 kg/hm²,石灰组 3 个处理平均产量为 7 715 kg/hm²,而石灰+生物炭组的 3 个处理平均产量为 8 320 kg/hm²,分别比对照组和石灰组增加 6.5%和 7.8%,可见石灰+生物炭配合施用对水稻产量的提高有促进作用。

表 2 不同处理水稻产量及糙米 Cd 含量

处理组	处理	糙米 Cd/ (mg·kg ⁻¹)	产量/ (kg·hm ⁻²)
对照组	CK	0.213±0.0195a	7875±620a
	CK-Si	0.120±0.0103b	7725±549a
	CK-DYS	0.129±0.0990b	7815±654a
石灰组	LM	0.064±0.0053c	7500±442a
	LM-Si	0.035±0.0030e	7695±462a
	LM-DYS	0.045±0.0040d	7950±658a
石灰+生物炭组	LC	0.025±0.0020f	8415±527a
	LC-Si	0.021±0.0019f	8145±653a
	LC-DYS	0.021±0.0020f	8400±499a

注:表中数据为平均值±标准差;同列数据后不同字母表示处理间显著差异(P<0.05)。下同。

从糙米 Cd 含量变化总体情况来看,单独喷施叶面肥、土施钝化剂或二者配合施用均能够显著降低糙米 Cd 含量(表 2)。供试处理中,石灰+生物炭组糙米 Cd 含量最低,平均为 0.022 6 mg/kg,对照组最高,平均值为 0.154 mg/kg;石灰组糙米 Cd 含量介于二者之间,平均值为 0.047 9 mg/kg。说明在本试验条件下,土施石灰+生物炭同时灌浆期配合施用叶面肥对糙米 Cd 降低效果最好。

从单施钝化剂施用效果来看,与 CK 相比,LM

和 LC 处理糙米 Cd 分别降低 70.1% 和 88.3%，均达到显著差异 ($P<0.05$)，但 LC 处理降低幅度更大。从加喷叶面肥效果来看，CK-Si 和 CK-DYS 分别使糙米 Cd 降低 43.7% 和 39.4%，均达到显著水平 ($P<0.05$)；石灰组处理中，LM-Si 和 LM-DYS 使糙米 Cd 含量进一步降低 45.3% 和 28.9%，达到差异显著水平 ($P<0.05$)；石灰+生物炭组处理中，LC-Si 和 LC-DYS 使糙米 Cd 含量进一步降低 14.5% 和 13.7%，与 LC 处理间未达到显著差异，这可能是因为 LC 处理糙米 Cd 含量同 CK 相比降低幅度较大的缘故。综合分析钝化剂与叶面肥的配施效果发现，与 CK 相比，CK-Si/DYS 使糙米 Cd 降低 30.0% 以上；LM 和 LC 也使糙米 Cd 降低 70% 以上；LM-Si/DYS 对糙米 Cd 的降低幅度可达 78% 以上，比 LM 处理多降低 8 个百分点左右；LC-Si/DYS 则使糙米 Cd 降低幅度达到 89% 以上，比 LC 多降低 10 个百分点。可见，虽然在 LC 基础上喷施叶面肥对糙米 Cd 持续降低的幅度不如 LM 基础上施用叶面肥的持续降低幅度大，但与 CK 相比，LC-Si/DYS 对糙米 Cd 的降低幅度更大，效果更显著。这也说明钝化剂和叶面肥虽均对糙米 Cd 有显著降低作用，但二者配合施用的效果因钝化剂而有差异，在一定程度上，叶面肥促进钝化剂基础上的糙米 Cd 的降低，但当钝化剂对糙米 Cd 的降低作用达到一定程度时，叶面肥的促进效果则不明显，寻找钝化剂与叶面阻控剂的最佳配合施用可以实现在稻米 Cd 含量安全的前提下减少钝化剂施用量，以减少对土壤质量的影响。

2.2 钝化剂配施叶面肥对水稻 Cd 吸收及其地上部转运的影响

水稻植株 Cd 的吸收转运包括 Cd 在土—根、根—茎秆、茎秆—稻谷转运等层面。数据分析发现，LM 或 LC 对水稻根系 Cd 含量，土—根 Cd 转运及 Cd 由根系到茎秆的转运均有影响(表 3)。与 CK 相比，LM 和 LC 显著降低水稻根系 Cd 浓度，土—根 Cd 转运及根—茎秆 Cd 转运(表 3)。但各指标降低情况不同，LM 和 LC 处理水稻根系 Cd 浓度分别比 CK 降低 64.1% 和 74.3%，均达到显著差异 ($P<0.05$)，且 LC 处理比 LM 处理的根系 Cd 含量多降低 10.2%，LC 与 LM 之间也达到显著差异 ($P<0.05$)。而对土—根 Cd 转运和根—茎秆 Cd 转运来说，与 CK 相比，LM 和 LC 处理均显著降低 Cd 的土—根和根—茎秆的转运，但 LM 和 LC 处理间则没有显著差异。

稻谷 Cd 含量变化趋势与糙米基本一致(表 4)，茎秆 Cd 浓度的变化不同于籽粒，除 CK-DYS 处理外，供试其他处理茎秆 Cd 浓度均显著低于 CK。与 CK 相比，LM 和 LC 处理茎秆 Cd 浓度分别降低

75.1% 和 79.3%，达到显著差异 ($P<0.05$)，说明土施钝化剂可以降低水稻植株整体的 Cd 浓度。对照组中，CK-Si 的茎秆 Cd 浓度降低 74.0%，达到显著差异水平 ($P<0.05$)；CK-DYS 的茎秆 Cd 浓度则增加 36.9%，也达到显著差异 ($P<0.05$)。石灰处理组中，LM-DYS 的茎秆 Cd 浓度则比 LM 处理增加 81.9%，差异达到显著水平 ($P<0.05$)。而石灰+生物炭的处理组中，与 LC 相比，LC-Si 和 LC-DYS 分别使茎秆 Cd 浓度增加 123% 和 108%，差异也达到显著水平 ($P<0.05$)。这说明喷施叶面肥，尤其是多元素叶面肥促进 Cd 元素在水稻茎秆中的积累，且 LC 基础上施用叶面肥效果更显著，即与钝化剂降低植株各部位 Cd 浓度的效果不同，叶面肥的配合施用在一定程度上改变水稻植株地上部 Cd 的再分配过程，促进 Cd 在水稻茎秆中的积累。

表 3 不同处理水稻根 Cd 含量和土—根、根—茎秆 Cd 转运

处理	根 Cd 含量/ (mg · kg ⁻¹)	土—根 Cd 转运	根—茎秆 Cd 转运/%
CK	2.040±0.101a	13.08±1.25a	57.9±3.91a
LM	0.733±0.043b	5.64±0.461b	40.1±3.58b
LC	0.525±0.041c	4.57±0.399b	46.7±3.94b

表 4 不同处理水稻植株地上部 Cd 含量及其转运效率

处理组	处理	稻谷 Cd 含量/ (mg · kg ⁻¹)	茎秆 Cd/ (mg · kg ⁻¹)	茎秆—稻谷 Cd 转运/%
对照组	CK	0.205±0.015a	1.183±0.121b	17.3±1.6b
	CK-Si	0.113±0.014b	0.307±0.021d	36.8±3.2a
	CK-DYS	0.121±0.011b	1.620±0.151a	7.5±0.8d
石灰组	LM	0.058±0.004c	0.294±0.025d	19.7±2.0b
	LM-Si	0.031±0.003e	0.274±0.022d	11.4±1.3c
	LM-DYS	0.041±0.003d	0.535±0.045c	7.7±0.6d
石灰+生物炭组	LC	0.027±0.003e	0.245±0.023d	10.9±0.9c
	LC-Si	0.022±0.003f	0.546±0.047c	4.1±0.3e
	LC-DYS	0.023±0.002f	0.509±0.053c	4.5±0.4e

从茎秆—稻谷的 Cd 转运变化来看，与 CK 相比，LM 使茎秆—稻谷 Cd 转运增加 13.8%，但稻谷的 Cd 浓度仍然是 LM 显著低于 CK，说明 LM 处理的植株低 Cd 浓度对稻谷的 Cd 积累起到关键作用。同样，CK-Si 处理的茎秆—稻谷的 Cd 转运比 CK 也增加 113%，而稻谷 Cd 浓度也比 CK 降低 44.8%，也进一步验证 LM 导致的根低 Cd 浓度对稻谷 Cd 积累的作用，同时也说明钝化剂更主要的作用在于吸收，而非转运。在石灰组处理中，与 LM 相比，LM-Si 和 LM-DYS 使茎秆—稻谷 Cd 转运分别降低 42.4% 和 60.8%；石灰+生物炭处理组中，与 LC 相比，LC-Si 和 LC-DYS 则使茎秆—稻谷 Cd 转运分别降低 62.7% 和 58.8%，变化均达到显著差异水平 ($P<$

0.01)。可见,在钝化剂基础上施用叶面肥对水稻茎秆—稻谷 Cd 转运有降低效果,且趋势比较稳定,但作用效果与钝化剂种类有交互影响(表 4)。

综合分析水稻植株 Cd 转运积累发现,茎秆 Cd 浓度与茎秆—稻谷 Cd 转运变化趋势大致相反,稻谷 Cd 含量则与茎秆—稻谷 Cd 转运变化趋势基本一致(表 4)。总体来看,与 LM 和 LC 相比,LM—Si/DYS 或 LC—Si/DYS 的茎秆—稻谷 Cd 转运能力都显著降低,同时茎秆的 Cd 浓度均有所增加(除 LM—Si 稍有降低外),从而产生更低的稻谷 Cd 浓度。但 LC 和 LM 有差别,虽然 LC—Si/DYS 稻谷 Cd 仅进一步降低 14.6%~17.2%,而 LM—Si/DYS 则使稻谷 Cd 进一步降低 28.5%~46.2%,但与 CK 相比,稻谷 Cd 含量则是 LC—Si/DYS 低于 LM—Si/DYS。同时 LC—Si/DYS 比 LM—Si/DYS 在更大幅度上降低茎秆—稻谷 Cd 转运和增加茎秆 Cd 浓度。可见,钝化剂配施叶面肥可以降低 Cd 由茎秆向稻谷的转运,将更多的 Cd 截留在茎秆中,同时 LC—Si/DYS 可能更加适合于污染较严重的稻田或钝化剂效果有限的情况。

2.3 石灰、生物炭对土壤理化性质影响

石灰和生物炭的施用对土壤 pH、DTPA 提取态 Cd(DTPA—Cd)及土壤 Cd 活化率有显著的影响(表 5)。LM 或 LC 处理均显著增加土壤 pH,同时降低土壤 DTPA—Cd 和 Cd 活化率。LM 和 LC 处理使土壤 pH 分别增加 2.55 和 2.58 个单位,均达到显著差异($P<0.05$)。LM 处理使土壤 DTPA—Cd 降低 16.7%,LC 使土壤 DTPA—Cd 降低 26.3%,均达到显著差异($P<0.05$)。土壤 Cd 活化率对钝化剂处理的反应与土壤 DTPA—Cd 不同,即 LM 处理使土壤 Cd 活化率降低 17.4%,差异未达显著水平;而 LC 处理使土壤 Cd 活化率降低 26.3%,达到显著差异水平($P<0.05$)。可见,从土壤 DTPA—Cd 及 Cd 活化率的变化可以看出,LC 对土壤 Cd 的固定作用比 LM 效果更好,且差异显著。

表 5 不同处理的土壤 pH、DTPA—Cd 及土壤 Cd 活化率

处理	pH	DTPA—Cd/ (mg·kg ⁻¹)	土壤 Cd 活化率/%
CK	5.15±0.221b	0.156±0.0110a	36.4±3.15a
LM	7.70±0.519a	0.130±0.0094b	30.0±2.99ab
LC	7.73±0.503a	0.115±0.0141c	26.8±2.27c

石灰、生物炭等钝化剂的施用,对土壤理化指标有不同的影响(图 1)。从土壤微生物碳和脲酶、蔗糖酶活性,以及土壤有机质变化来看,LM 处理分别使这 4 个参数降低 8.3%,29.2%,12.1%和 14.3%;而 LC 处理则相应提高 6.1%,11.9%,0.7%和 7.9%,尤

其是脲酶活性和有机质含量,在 LM 和 LC 处理间存在显著差异($P<0.05$)。磷酸酶活性和土壤阳离子交换量(CEC)在施用钝化剂后略有增加趋势,但变化幅度均在 10%以下(图 1)。说明 LC 可能对土壤某些微生物及其活性有较好的促进作用,而 LM 则可能有某些抑制作用。

土壤速效养分碱解氮、有效磷和速效钾在 LM 或 LC 处理后,均有增加趋势,但不同钝化剂的效果有差异(图 1)。LM 处理土壤碱解氮、有效磷和速效钾分别增加 6.9%,20.0%和 11.9%;而 LC 处理则相应增加 10.1%,82.8%和 8.7%,尤其是 LC 处理的土壤有效磷含量显著高于 CK 和 LM 处理,可能 LC 处理刺激了某些与磷活化有关的因素。

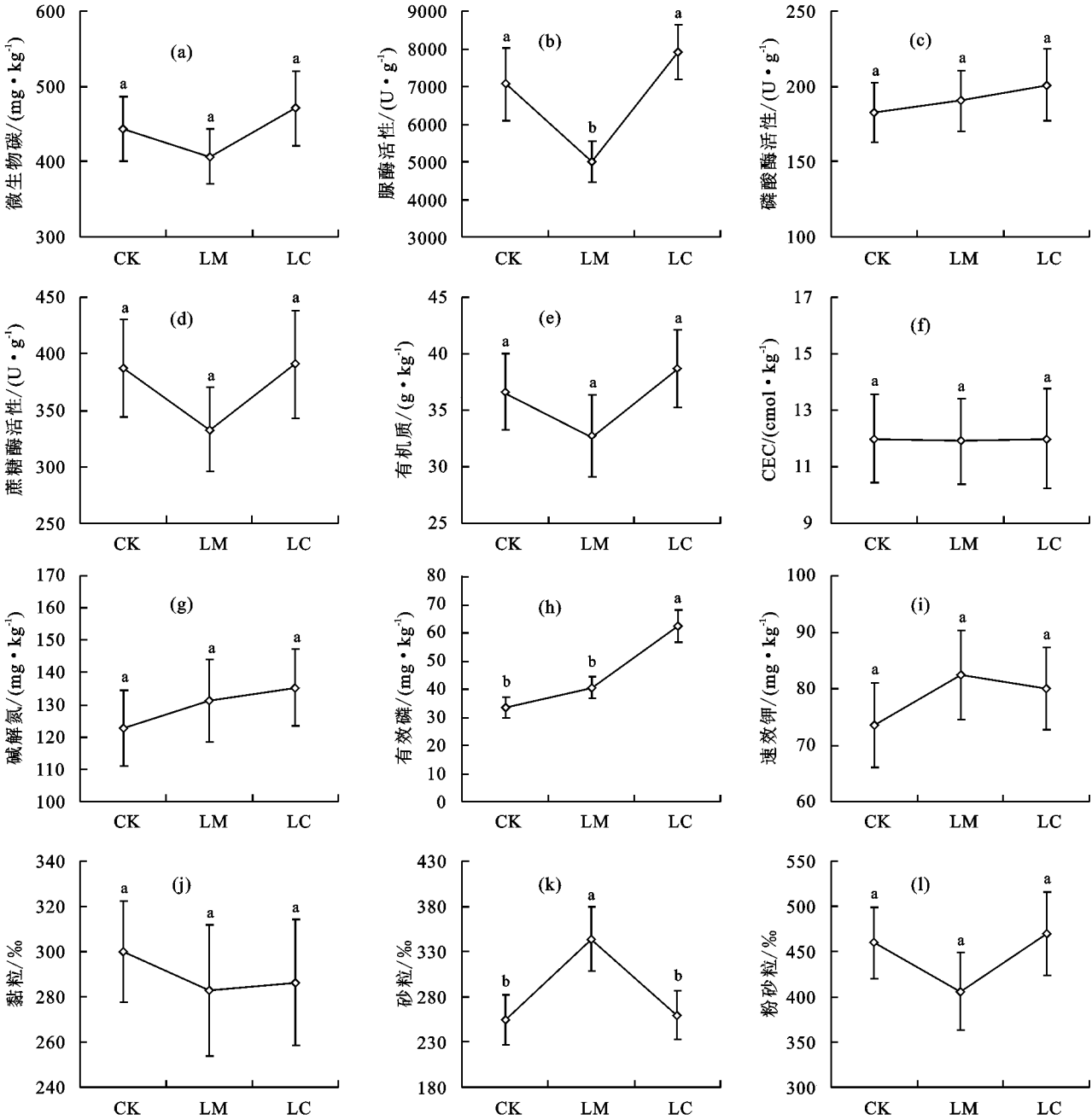
钝化剂的施用对土壤机械组成有影响(图 1)。LM 或 LC 处理在一定程度上改变土壤团粒结构,黏粒含量在钝化剂施用后有所降低,LM 和 LC 处理分别使黏粒含量降低 5.7%和 4.5%;LM 处理使砂粒增加 29.7%,粉砂粒降低 11.7%;LC 则使土壤砂粒降低 1.5%,而粉砂粒增加 2.2%。总的来看,与对照 CK 相比,LM 处理对土壤团粒结构影响较大,土壤砂粒增加达到显著水平($P<0.05$),而粉砂粒降低在 10%以上;LC 处理则可以较好保持土壤结构,使黏粒、砂粒和粉砂粒的变化均在 5%以内,与 CK 没有明显差异。

3 讨论

目前,关于土壤修复治理的研究大多只着眼于稻米重金属含量变化,或从土壤修复的角度仅关注土壤有效态重金属含量的变化。一些报道^[18-19]虽然关注到了土壤理化性质的变化,但也只是本着提高钝化剂实施效果的目的,较少关注各类钝化剂的施用对土壤质量的影响,尤其是土壤可耕性的不利影响。虽然钝化剂包括石灰、生物炭、黏土矿物、肥料及一些土壤调理剂能够显著降低土壤重金属的有效性及其在植物中的积累,但弊端不可忽略,钝化剂的不正确施用也会导致一些土壤问题。合理施用钝化剂可以发挥最大的效率并能弥补钝化剂自身缺陷,形成一种低成本、环境友好且兼顾绿色可持续发展的技术^[19-20]。钝化剂的合理配合施用不仅降低土壤中的有效态 Cd 和水稻籽粒中的 Cd,同时也增加土壤微生物的多样性尤其是物种的丰富度^[19]。如海泡石配合施用有机材料使土壤有效磷、有效钾,有机质、微生物碳和脱氢酶活性分别比对照增加 9.6%~68.2%,1.2%~28.3%,37.5%~70.5%,4.1%~121.0%和 6.8%~56.8%^[21]。本研究结论证实,石灰单独作为

重金属钝化剂施入土壤的 LM 处理能够使土壤微生物碳、脲酶、蔗糖酶活性和土壤有机质含量分别降低 8.33%,29.2%,12.1%和 14.3%,尤其是脲酶的降低幅度达到显著差异($P<0.05$);相反,以石灰和生物

炭 1:1 混合作为钝化剂施入土壤的 LC 处理,土壤微生物碳、脲酶、蔗糖酶活性及土壤有机质含量则增加 6.08%,11.90%,0.72%和 7.92%(图 1),这可能主要来源于生物炭的作用。



注:图柱上不同小写字母代表差异显著($P<0.05$);数据为 3 次重复平均值,误差线代表标准偏差 SE。

图 1 石灰、生物炭处理土壤理化—生物性状变化

此外,LC 还使土壤有效磷显著增加($P<0.05$),可能 LC 对土壤某些微生物群落有一定的促进作用,尤其是与土壤磷转化有关的酶类,从而对土壤养分的转化过程产生影响。有报道^[22]认为,Cd 污染条件下,生物质炭的添加提高土壤中微生物群落的碳源代谢活性及功能多样性,同时土壤酶活性也有所变化,且与土壤团聚体粒径的大小有关^[23]。本研究仅发现微生物碳及土壤酶活性的变化,对其机理还需要深入研究。实际上,

混合钝化剂的优点早有报道,钝化剂的混合施用对土壤有效态重金属的降低效果有叠加影响,且优于任何一种钝化剂单独施用。例如,石灰与生物炭配合施用对土壤有效态 Pb 及其的糙米中的积累量降低作用均优于石灰或生物炭的单独施用^[24]。在本试验中,LM 和 LC 处理均显著增加土壤 pH,降低土壤 DT-PA—Cd、土壤 Cd 活化率及稻米 Cd 含量,且 LC 处理效果优于 LM 处理(表 3、表 4、表 5),证实石灰与

生物炭混合施用的叠加效应。同时,还进一步发现石灰和生物炭混合施用的优点不仅局限于水稻 Cd 含量的大幅度降低,更表现在土壤的理化性质层面。除了上面提到的微生物碳、土壤酶、有机质和速效养分外,单独施用石灰似乎也在一定程度上破坏了土壤团粒结构(图 1)。虽然黏粒含量没有显著变化,但 LM 处理土壤砂粒含量比对照 CK 显著增加,增幅达 29.7%,这意味着土壤保水保肥能力在一定程度上的下降。持续过量施用石灰可能破坏土壤团粒和土壤微生物群落结构,使土壤板结,从而降低土壤的可耕性^[19],而砂粒含量的增加可能是长期施用石灰造成土壤板结并降低可耕性的原因之一。

混合钝化剂的施用不仅包括土壤中施用多种混合钝化剂,也包括土施与叶面喷肥的配合施用。生物炭、硅钙肥及海泡石等土壤重金属钝化材料配施叶面肥对烟草、水稻 Cd 富集的协同作用已有报道^[14-16]。本研究结果证实,在土施石灰(LM)基础上再喷施叶面肥,稻谷和糙米的 Cd 含量均显著降低($P<0.05$);在石灰和生物炭混施(LC)基础上再喷施叶面肥虽然也使水稻籽粒 Cd 浓度再降低 10%以上,但差异未达到显著水平(表 2、表 4)。这说明土施钝化剂配施叶面肥降低稻籽粒 Cd 的效果与钝化剂种类有关,当土施钝化剂使糙米 Cd 降低到一定程度以后,再喷施叶面肥的效果就会有所下降。如 LC 和 LM 使糙米 Cd 分别降低 88.3%和 70.1%的基础上再加喷叶面肥之后,LC—Si/DYS 不如 LM—Si/DYS 对稻谷 Cd 的持续降低幅度大,但与 CK 处理的稻谷 Cd 相比,仍然是 LC—Si/DYS 稻谷 Cd 最低,这也从侧面说明 LC—Si/DYS 方式可能适合土壤污染较严重地区。

进一步分析发现,在 LM 和 LC 基础上,LM—Si/DYS 虽然也降低水稻茎秆—稻谷的 Cd 转运效率(42.4%~60.8%),但 LC—Si/DYS 在更大程度上降低水稻茎秆—稻谷 Cd 转运效率(58.8%~62.7%),也大幅度增加茎秆 Cd 浓度(1.08~1.23 倍),同时形成更低的稻谷 Cd 浓度(表 4)。当然,这其中除叶面肥与钝化剂的交互效应外,不排除 LC 和 LM 本身的差异贡献(表 2、表 3、表 4)。关于叶面肥对水稻植株 Cd 转运的影响,王小蒙^[25]报道,土施钙镁磷肥与叶喷硅/硒联合处理显著降低水稻根—秸秆和秸秆—籽粒 Cd 转运系数,相关机理研究认为叶面吸收的硅提高细胞壁对 Cd 的吸附固定能力,而抑制 Cd 向地上部和籽粒中转运,叶面硅肥也可能通过降低植株蒸腾

速率进而降低镉的迁移。有机型多元素叶面阻控剂如 DYS 的作用机理,可能是进入叶片的氨基酸直接与重金属形成络合物沉淀,也可能氨基酸的增加促进植物体内重金属相关络合蛋白的合成,间接促进络合态重金属的沉淀,还有可能叶面肥的喷施锁住叶面的水分,减弱植物的蒸腾拉力,降低重金属向地上部的转运效率^[9,26-27],同时也不排除 DYS 中含有的 Cu、Fe 和 Mn 等元素与重金属的竞争拮抗作用。本研究没有涉及喷施叶面肥对水稻根—茎秆的 Cd 转运影响,仅证实在土施钝化剂的基础上,加喷叶面肥有效降低 Cd 由茎秆向水稻籽粒的转运,降低 Cd 在水稻籽粒中的积累。水稻植株各部位的 Cd 吸收、转运过程作为一个互相影响的整体,由叶面肥导致的茎秆向水稻的 Cd 转运的降低,必将通过倒逼作用对水稻的根部的 Cd 吸收及其向地上部的转运产生影响。可见,喷施叶面肥在调控水稻植株 Cd 再分配的作用机理还有待于进一步深入研究。

4 结 论

(1)与对照 CK 相比,LC 和 LM 处理均能显著提高土壤 pH,降低土壤 DTPA—Cd 和土壤 Cd 活化率;同时,LC 处理增加了土壤微生物碳、有机质、脲酶和蔗糖酶活性,LM 则相反;LM 处理下土壤砂粒含量显著增加($P<0.05$),而 LC 处理对土壤团粒结构没有显著影响。

(2)LC 和 LM 使稻谷 Cd 分别降低 69.3%和 85.7%,水稻茎秆—籽粒 Cd 转运分别降低 13.8%和 36.9%;配施含 Si 或多元素叶面肥能使水稻茎秆—籽粒 Cd 转运进一步降低 42.4%~62.7%,使稻谷 Cd 浓度进一步降低 14.6%~46.2%;与 CK 相比,LC 基础上喷施叶面肥效果较好。

(3)综合分析认为,LC 处理及其加喷含 Si 或多元素的叶面肥处理能够在有效降低稻米 Cd 含量的基础上保持土壤质量良性发展。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部、国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R/OL].[2018-02-13]. [Http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm).
- [2] 袁林,赖星,杨刚,等.钝化材料对镉污染农田原位钝化修复效果研究[J].环境科学与技术,2019,42(3):90-97.
- [3] Zhang Y, Zhang Y, Akakuru O U, et al. Research progress and mechanism of nanomaterials-mediated in-situ remediation of cadmium-contaminated soil: A critical review[J].Journal of Environmental Sciences,2021,104:

351-364.

[4] 张迪,吴晓霞,丁爱芳,等.生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J].环境化学,2019,38(11):2526-2534.

[5] Yang Y, Li Y L, Wang M, et al. Limestone dosage response of cadmium phytoavailability minimization in rice: A trade-off relationship between soil pH and amorphous manganese content[J].Journal of Hazardous Materials,2021,403:e123664.

[6] 周亮,肖峰,肖欢,等.施用石灰降低污染稻田上双季稻镉积累的效果[J].中国农业科学,2021,54(4):780-791.

[7] 周涵君,韩秋静,马静,等.生物炭对红壤和褐土中镉形态的影响[J].植物营养与肥料学报,2019,25(3):433-442.

[8] O'Connor D, Peng T Y, Zhang J L, 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,2018,619/620:815-826.

[9] 向焱赟,伍湘,张小毅,等.叶面阻控剂对水稻吸收和转运镉的影响研究进展[J].作物研究,2020,34(3):290-296.

[10] 邓晓霞,黎其万,李茂萱,等.土壤调控剂与硅肥配施对镉污染土壤的改良效果及水稻吸收镉的影响[J].西南农业学报,2018,31(6):1221-1226.

[11] 刘春梅,罗盛国,刘元英.硒对镉胁迫下寒地水稻镉含量与分配的影响[J].植物营养与肥料学报,2015,21(1):190-199.

[12] 高敏,周俊,刘海龙,等.叶面喷施硅硒联合水分管理对水稻镉吸收转运特征的影响[J].农业环境科学学报,2018,37(2):215-222.

[13] 段门俊,田玉聪,吴芸紫,等.叶面喷施亚硒酸钠对再生稻产量及品质的影响[J].中国水稻科学,2018,32(1):96-102.

[14] 刘领,悦飞雪,李继伟,等.镉胁迫下生物炭与锌/钾叶面肥促进烟草生长降低镉富集的协同效应[J].植物营养与肥料学报,2019,25(6):982-990.

[15] 谭骏,潘丽萍,黄雁飞,等.叶面阻隔联合土壤钝化对水稻镉吸收转运的影响[J].农业资源与环境学报,2020,37(6):981-987.

[16] 黄青青,刘艺芸,徐应明,等.叶面硒肥与海泡石钝化对水稻镉硒累积的影响[J].环境科学与技术,2018,41(4):116-121.

[17] 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,2000:231-254.

[18] Chen H P, Wang P, Chang J D, et al. Producing Cd-safe rice grains in moderately and seriously Cd contaminated paddy soils [J]. Chemosphere, 2021, 267: e128893.

[19] Gong L D, Wang J W, Abbas T, et al. Immobilization of exchangeable Cd in soil using mixed amendment and its effect on soil microbial communities under paddy upland rotation system [J]. Chemosphere, 2021, 262: e127828.

[20] Kumuduni N P, Shaheen S M, Chen S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review[J].Environment International,2020,134:e105046.

[21] Pei P G, Sun Y B, Wang L, et al. In-situ stabilization of Cd by sepiolite co-applied with organic amendments in contaminated soils[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2021,208:e111600.

[22] 张秀,夏运生,尚艺婕,等.生物质炭对镉污染土壤微生物多样性的影响[J].中国环境科学,2017,37(1):252-262.

[23] 张秋,尚艺婕,史静.生物质炭对 Cd 污染土壤团聚体酶活性的影响[J].中国环境科学,2021,41(1):307-315.

[24] Li H H, Xu H, Zhou S, et al. Distribution and transformation of lead in rice plants grown in contaminated soil amended with biochar and lime[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,165:589-596.

[25] 王小蒙.根区与叶面调理联合阻控水稻镉吸收研究[D].北京:中国农业科学院,2016.

[26] 宋安军.镉污染条件下叶面喷施水杨酸、镁、谷氨酸对水稻镉等元素积累的影响[D].成都:四川农业大学,2015.

[27] 戴力.叶面喷施 BSO 对水稻耐镉积镉特性的影响[D].长沙:湖南农业大学,2017.