DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017.05.2016082202

徐奕,李剑睿,徐应明,等.膨润土钝化与不同水分灌溉联合处理对酸性稻田土镉污染修复效应及土壤特性的影响[J].环境化学,2017, 36(5):1026-1035.

XU Yi, LI Jianrui, XU Yingming, et al. Effects of bentonite combined with different water management on immobilization remediation and soil properties of cadmium contaminated paddy soils [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(5):1026-1035.

膨润土钝化与不同水分灌溉联合处理对酸性稻田 土镉污染修复效应及土壤特性的影响*

徐 奕1 李剑睿^{2,3,4} 徐应明^{3,4**} 梁学峰^{3,4} 黄青青^{3,4} 孙约兵^{3,4}

(1. 湖南农业大学资源环境学院,长沙,410128; 2. 太原工业学院,太原,030008;
3. 农业部环境保护科研监测所,农田重金属污染修复创新团队,天津,300191;
4. 农业部产地环境污染防控重点实验室,天津,300191)

摘 要 采用盆栽实验方法,研究了膨润土钝化与不同水分灌溉联合处理对酸性稻田土 Cd 污染修复效应,以及对土壤脲酶活性和氮、磷有效性的影响及其机制.结果表明,与干湿灌溉相比,长期淹水和湿润灌溉可明显降低稻谷生物量.膨润土钝化修复与不同水分灌溉联合处理时稻谷和稻草生物量总体上虽略有增加,但与对照相比并无明显差异.干湿灌溉、湿润灌溉和长期淹水灌溉下,稻米 Cd 含量分别为 0.29、0.38、0.18 mg·kg⁻¹,其中与干湿灌溉相比,长期淹水可使稻米镉降低 37.93%,而湿润灌溉则使稻米 Cd 含量增加 31.03%.添加膨润土 钝化修复后,与干湿灌溉联合处理相比,长期淹水灌溉可使稻米 Cd 降低 45.29%,而湿润灌溉可使稻米 Cd 增加 23.53%.与未钝化处理相比,膨润土钝化修复下,水稻根表 Fe(Ⅱ)含量显著增加,但水稻根表 Fe(Ⅲ)含量间无明显差异,水稻根表 Cd 含量显著降低.在未添加膨润土和添加膨润土钝化修复下,长期淹水灌溉处理时土壤脲酶活性比干湿灌溉处理分别降低 21.05%和 15.79%.在未添加膨润土钝化修复下,不同水分灌溉处理对土壤碱解氮含量无明显影响,但长期淹水灌溉处理比干湿灌溉处理土壤有效磷增加 34.92%,而湿润灌溉下土壤有效磷则降低 16.99%.不同水分灌溉处理下,膨润土钝化修复对土壤碱解氮和有效磷含量无明显影响. 关键词 膨润土,灌溉水分,稻田土,镉污染,钝化修复效应.

Effects of bentonite combined with different water management on immobilization remediation and soil properties of cadmium contaminated paddy soils

XU Yi¹ LI Jianrui^{2,3,4} XU Yingming^{3,4}^{**} LIANG Xuefeng^{3,4} HUANG Qingqing^{3,4} SUN Yuebing^{3,4}

(1. College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, 410128, China;
2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan, 030008, China;
3. Innovative Team of Remediation for Heavy Metal Contaminated Farmland, Ago-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Tianjin, 300191, China;
4. Key Laboratory of Original Environmental Pollution Control of Ministry of Agriculture, Tianjin, 300191, China)

* * 通讯联系人,Tel: 022-23618060, E-mail: ymxu1999@126.com

Corresponding author, Tel: 021-23618060, E-mail: ymxu1999@126.com

²⁰¹⁶年8月22日收稿(Received: August 22, 2016).

^{*} 中国农业科学院创新工程项目(2014-cxgc-xym, 2015-cxgc-xym),国家自然科学基金(21177068),天津市科技支撑计划项目 (14ZCZDSF00004)和天津市农业科技成果转化与推广项目(201404100)资助.

Supporter by the Innovation plan project of Chinese Academy of Agricultural Sciences (2014-cxgc-xym, 2015-cxgc-xym), National Natural Science Foundation of China (21177068), Tianjin Science and Technology Support Program (14ZCZDSF00004) and Agricultural Science and Technology Achievements Transformation and Extension Project in Tianjin City (201404100).

Abstract: Pot experiments were conducted to investigate the effects of bentonite and different water managements on remediation of Cd contaminated acid paddy soil, soil urease activity, and the contents of alkaline hydrolysis nitrogen and available phosphorus. The results showed that the biomass of rice grain was significantly decreased under the treatments of continuous flooding irrigation and humid irrigation in contrast to wet-dry cycles irrigation. Although there was no significant difference among the treatments of bentonite and water managements, the biomass of rice grain and straw was slightly increased. Under wet-dry cycle irrigation, humid irrigation and continuous flooding irrigation, the contents of Cd in brown rice were 0.29, 0.38 and 0.18 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively. When compared with wet-dry cycle irrigation, the concentration of Cd in brown rice under the continuous flooding irrigation was decreased by 37.93%, and while it was increased by 31.03% under the humid irrigation. The content of Cd in brown rice was inhibited by 45.29% for the combined treatments of bentonite and continuous flooding irrigation, and by 23.53% for the combined treatments of bentonite and the humid irrigation, respectively, compared with wet-dry cycles irrigation. The content of Fe(II) in the root surface of rice was significantly increased, but there was no obvious difference in the content of Fe(III) between the treatments of bentonite and water managements, and meanwhile the contents of Cd in the root surface of rice were significantly decreased. The activity of urease under continuous flooding irrigation experienced a 21.05% and 15.79% reduction, respectively, compared with bentonite and non-bentonite treated soils. Under non-bentonite treated soil, there was no significant difference on the content of alkaline hydrolysis nitrogen in soils under different treatments of water management. The content of soil available phosphorus under the continuous flooding irrigation was 34.92% higher than that of the wet-dry cycle irrigation, while it suffered 16.99% reduction under the humid irrigation. Under different water managements, the treatments of bentonite had no remarkable difference on the concentrations of soil alkaline hydrolysis nitrogen and available phosphorus.

Keywords: bentonite, water management, paddy soil, cadmium pollution, immobilization remediation.

目前,我国农田土壤重金属污染形势严峻,特别是农田土壤重金属镉污染呈现出区域性和流域性发展态势,导致农产品质量安全受到严重威胁,但目前能够满足我国大面积重金属污染,特别是镉污染的治理技术仍然缺乏,迫切需要加强相关修复技术的研发.农田土壤重金属污染原位钝化技术特别适应于我国大面积中轻度重金属污染农田修复治理,为此国内外开展了大量有关黏土矿物材料^[1-2]、碳材料^[3]、含磷材料^[4-5]等研究工作.膨润土在我国储藏丰富,其由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的2:1型晶体结构组成,晶胞形成的层状结构间存在某些阳离子易被其它阳离子交换.因此,有关膨润土或改性膨润土对水体重金属的吸附开展了较多研究^[69].在土壤重金属隔污染修复方面,目前开展的主要工作包括添加膨润土对土壤重金属镉、铅等有效性的影响^[10],以及对重金属镉污染菜地土^[11-13]、汞矿区污染菜地^[14]等钝化修复效应研究.试验结果表明,添加膨润土可以不同程度地降低土壤重金属有效性和作物地上可食部重金属含量,但从现有研究结果看,膨润土对农田土壤重金属镉、铅、汞等钝化效率仍然偏低,尚不能完全满足轻中度重金属镉污染农田土壤的修复需求.而对膨润土进行改性虽然可以提高其钝化修复效率^[15-16],但将会显著增加修复成本的基础上,可以达到对轻中度镉污染酸性水稻田的治理目的.

本文通过盆栽试验,研究了重金属镉污染酸性稻田土在膨润土钝化修复下,不同水分灌溉对水稻生物量、土壤 pH、镉形态分布,以及水稻地上部镉吸收累积量的影响;揭示其对水稻根表铁含量及根表和 根系镉含量的影响机制;探讨膨润土钝化修复下,不同水分灌溉对土壤脲酶活性及氮、磷有效性的影响, 为膨润土钝化与水分灌溉措施联合修复重金属镉污染酸性水稻田提供一定的技术支撑.

36卷

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试验材料

供试土壤采自湖南省某地水稻田,属于红壤性水稻土,取自 0—20 cm 的表土层,土样自然风干后, 过 2 mm 筛备用.供试土壤基本理化性质为 pH 5.61,阳离子交换量(CEC)17.10 cmol·kg⁻¹,全氮量 1.03 g·kg⁻¹,总磷量 0.51 g·kg⁻¹,有机质量 19.80 g·kg⁻¹,总镉量 0.71 mg·kg⁻¹.钝化材料膨润土主要化学 组成为:SiO₂ 57%、MgO 1%、CaO 5%、Al₂O₃ 19%、Fe₂O₃ 6%、H₂O 12%,pH 7.60,总镉量 0.12 mg·kg⁻¹.供 试尿素、碳铵均为实验室分析纯试剂;供试水稻品种为武津粳 1 号,购自天津市农业科学院作物研究所. 1.2 试验设计

试验中钝化材料膨润土(BN)添加量为0.90%,对照(CK)为不施加膨润土处理.土壤灌溉水分共设 3个处理:①长期淹水灌溉,水稻整个生育期内,土表始终保持3—4 cm 水层;②干湿交替灌溉,水稻分 糵期开始,盆内土壤先灌3—4 cm 水层,待土面开裂时再灌下一次水,循环往复.③湿润灌溉,全生育期 内,土表始终保持湿润状态.试验共设长期淹水灌溉(未钝化组)(CKys)、干湿交替灌溉(未钝化组) (CKgs)和湿润灌溉(未钝化组)(CKsr),以及长期淹水灌溉(钝化组)(BNys)、干湿交替灌溉(钝化组) (BNgs)和湿润灌溉(钝化组)(BNsr).

供试土样风干过 2 mm 筛后,加入膨润土,充分混匀后装入塑料盆钵,每盆装土 7.50 kg;同时施入氮肥(尿素,N 200 mg·kg⁻¹)、磷肥(过磷酸钙,P₂O₅ 150 mg·kg⁻¹)和钾肥(硫酸钾,K₂O 150 mg·kg⁻¹)作为 底肥,平衡 30 d 后将育好的水稻秧苗移入盆内,每盆定植 4 株.试验所用塑料盆钵采用随机区组排列,在 温室大棚内进行,每个处理 3 次重复.

1.3 样品分析

水稻收获后采集盆中土样,风干过1 mm 筛后混匀备用,单独测定各盆水稻茎叶、稻穗生物量.土壤 基本性状测试包括 pH 值、有机质、全氮、全磷、阳离子交换量(CEC)等,采用土壤农化常规分析方法测 定^[17].pH 值:1:2.5 土水比浸提,酸度计测定上清液的 pH;有机质:重铬酸钾容量法;全氮:半微量开氏 法;全磷:氢氧化钠熔融-钼锑抗比色法;阳离子交换量:氯化钡-硫酸镁交换法.

土壤样品全 Cd 量采用 HNO₃-HClO₄-HF 消化、原子吸收法测定.植物样采取 HNO₃-HClO₄消化、石墨 炉法测定.土壤样品 Cd 形态分析采用 Tessier 分级提取方法^[18],分为可交换态 EX-Cd(以 pH = 7 的 1 mol·L⁻¹ MgCl₂溶液浸提)、碳酸盐结合态 CB-Cd(以 pH = 5 的 1 mol·L⁻¹ NaOAc 溶液浸提)、铁锰氧化物 结合态 OX-Cd(以 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl 溶液(pH = 2,25% HOAc 溶液)为浸提液)、有机物结合态 OM-Cd(以 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃和 pH = 2 的 30% H₂O₂为浸提液)和残渣态 RES-Cd(HClO₄-HNO₃-HF 消解 测定).

水稻根表 Fe(Ⅱ)采用 0.1 mol·L⁻¹硫酸铝溶液浸提,紫外分光光度法测定^[19],浸提后的根系继续用 盐酸羟胺-柠檬酸浸提、紫外分光光度法测定根表 Fe(Ⅲ)含量.在第一步提取水稻根表 Fe(Ⅱ)时可以提 取出部分可提取态 Cd,第二步提取水稻根表 Fe(Ⅲ)时同样可以再提取出部分可提取态 Cd,将上述两个 提取液中测定的 Cd 含量相加可以获得水稻根表 Cd 含量(水稻根表 Cd 含量 = 根表总 Cd 量/根系重 量),根系 Cd 含量为根表 Cd 含量和经上述两步提取后的根系消解测得的 Cd 含量之和.

1.4 数据分析

试验所有数据均采用 3 次重复的平均值±标准偏差来表示,数据采用 SAS 9.2 进行统计分析,利用 最小显著差法(LSD)进行均值比较,采用 SigmaPlot 软件进行数据绘图.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同处理对水稻地上部生物量的影响

图 1 为钝化修复与不同水分措施联合对稻谷和稻草生物量的影响.由图 1 可见,膨润土钝化修复与 不同水分灌溉联合处理时的稻谷和稻草生物量总体上虽略有增加,但与未钝化修复时相比并无明显差 异.土壤未添加膨润土钝化处理时,与干湿灌溉水分处理的稻谷生物量相比,长期淹水和湿润灌溉处理下,稻谷生物量分别降低11.59%和23.67%,稻草生物量分别降低6.65%和19.96%.与膨润土钝化和干湿灌溉联合处理的稻谷生物量相比,膨润土钝化修复与长期淹水灌溉和湿润灌溉联合处理的稻谷生物量分别降低9.06%和25.50%,稻草生物量分别降低6.88%和21.67%.表明土壤添加膨润土钝化修复对水稻生物量无明显影响,也说明稻谷和稻草生物量的降低主要是由于长期淹水灌溉和湿润灌溉所造成,其中导致水稻地上部生物量降低的不同水分灌溉处理顺序为:湿润灌溉>长期淹水>干湿灌溉.





2.2 不同处理对土壤 pH 和镉形态分布的影响

pH 控制着土壤中重金属 Cd 的吸附-解吸、沉淀-溶解平衡等过程.土壤 pH 值低,土壤中游离 Cd 浓度高;而在高 pH 值下,则有利于促进土壤胶体对重金属 Cd 的吸附,同时重金属 Cd 容易生成沉淀,降低重金属 Cd 的生物有效性.当土壤从碱性到弱碱性时,Cd 的交换态占总量的比例可以从 10% 直线上升至 50%;当 pH<6.0 时,Cd 的交换态占总量的比例稳定在 50% 左右,变化范围一般为 40%—60%.所以,土壤 pH 值被认为是影响农作物 Cd 吸收的最重要因素之一.图 2 为膨润土钝化修复与不同水分灌溉联合 对土壤 pH 值的影响.由图 2 可见,土壤未添加膨润土钝化处理时长期淹水灌溉、干湿灌溉和湿润灌溉分别比未钝化修复时土壤 pH 值增加 0.94、1.16 和 1.20.此外,在膨润土钝化修复下,长期淹水灌溉比干湿灌溉和湿润灌溉时的土壤 pH 值分别增加 0.09 和 0.12.说明添加膨润土钝化修复可以有效提高土壤 pH 值.图 3 为膨润土钝化修复与不同水分灌溉联合对土壤镉形态分布的影响.



由图 3 可见,在未添加膨润土钝化修复下,湿润灌溉、干湿灌溉和长期淹水灌溉处理,土壤有效态 Cd 含量分别占总 Cd 量的 56.02%、50.93%和 43.86%;铁锰氧化物结合态 Cd 含量分别占总 Cd 量的 9.10%、10.79%和 15.86%;碳酸盐结合态 Cd 含量分别占总 Cd 量的 10.92%、10.85%和 7.89%;残渣态 Cd

含量分别占总 Cd 量的 10.13%、15.20%和 18.19%.由此说明,长期淹水处理的土壤交换态 Cd 和碳酸盐 结合态 Cd 含量最低,铁锰氧化物结合态 Cd 和残渣态 Cd 含量最高.膨润土钝化与长期淹水灌溉、干湿灌 溉和湿润灌溉联合处理下,与各单一水分灌溉处理相比,土壤交换态 Cd 含量分别下降 8.20%、7.16%和 7.05%;铁锰氧化物结合态 Cd 含量分别增加 5.02%、3.96%和 3.87%;残渣态 Cd 分别增加 5.83%、6.79% 和 7.90%;碳酸盐结合态 Cd 变化不明显.表明添加膨润土可明显降低土壤重金属 Cd 的有效性,增加铁 锰氧化物结合态 Cd 和残渣态 Cd 含量.

2.3 不同处理对土壤氧化还原电位及根表铁含量的影响

土壤氧化还原电位(ORP)大小可以用来反映土壤环境的氧化性或还原性能力的相对程度,是土壤 中氧化物质和还原物质相对数量多少的重要指标,且土壤水分状况对 ORP 的升降有着重要作用,同时, 氧化还原电位对土壤中 Fe²⁺、Mn²⁺等还原性离子浓度高低还存在着重要影响.图 4 为水稻生长期不同处 理对 ORP 变化的影响.由图 4 可见,湿润灌溉、干湿灌溉和长期淹水灌溉下,ORP 变化范围分别为 465.80—510.67 mV、388.39—500.72 mV 和 359.42—421.40 mV;而膨润土钝化修复与不同水分灌溉联合 处理时,ORP 变化范围分别为 388.26—415.78 mV、313.10—421.76 mV 和 280.23—364.90 mV.ORP 大小 变化顺序总体为:湿润灌溉>干湿灌溉>长期淹水灌溉.由图 4 同样可以发现,在水稻生长 20—60 d 阶 段,ORP 逐渐升高,这可能为该生长阶段水稻生长逐渐变得旺盛,地上部向根际输送氧气量增加,导致 水稻根际泌氧能力增强,土壤氧化性增加,从而氧化还原电位上升.添加膨润土后 ORP 普遍降低,这可 能与膨润土自身呈弱碱性,添加后导致土壤 pH 升高,而引起 ORP 进一步下降有关.一般情况下,水稻田 ORP 值在 200—400 mV 之间,若 ORP 经常在 180 mV 以下或低于 100 mV,则水稻分蘖或生长发育将受 阻;若土壤通气性良好,ORP 可增至 500 mV 以上.表明膨润土钝化修复与不同水分灌溉处理对水稻正常 生长发育不会产生不利影响.

图 5 为不同处理对水稻根表铁含量的影响.由图 5 可见,土壤未添加膨润土钝化修复时,长期淹水 灌溉处理的水稻根表 Fe(Ⅱ)含量分别比干湿灌溉和湿润灌溉下增加 124.45%和 262.41%,Fe(Ⅲ)含量 增加 16.61%和 69.55%;而湿润灌溉处理的水稻根表 Fe(Ⅲ)含量比干湿灌溉降低 38.07%.与干湿灌溉 处理相比,在膨润土钝化与长期淹水灌溉联合处理下,水稻根表 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)含量分别增加79.98% 和 15.36%;但在膨润土钝化与湿润灌溉联合处理下,水稻根表 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)含量分别降低 36.26% 和 30.89%.从试验结果可以发现,膨润土钝化与不同水分灌溉联合处理下,水稻根表 Fe(Ⅲ)含量与未添 加膨润土时相比无显著性差异,但 Fe(Ⅱ)含量显著增加.



土壤氧化还原电位是影响重金属氧化态和还原态的关键因素之一.土壤处于渍水状态,由于物理、 化学及生物的还原作用,使得土壤中 Fe²⁺、Mn²⁺的浓度急剧增加.同时,由于水稻通过其根系的输氧组 织,促使稻田土壤中的 Fe²⁺、Mn²⁺在根表被氧化而在根表淀积起来,形成明显可见的氧化物、氢氧化物胶 膜,可以减少 Fe²⁺、Mn²⁺的过量吸收,它们对水稻根系吸收重金属 Cd 有重要影响.由于水稻植株从上到 下的渗氧作用,水稻根系释放氧气进入根际,导致水稻根表铁膜厚度和组成也在发生变化^[20].同时,在 水稻分蘖阶段,根际铁膜达到最厚,随后逐渐降低.这与水稻在不同生长阶段根系氧气释放量不同 有关[21].

研究表明,土壤 pH 值为 4.5—7.2 时,土壤中水溶性 Cd 含量与 pH 值呈显著负相关,当 pH 值为 4 时,Cd 的溶出率可以达到 50%,pH 值升至 7.5 时,就很难溶出^[22].土壤中 Fe²⁺含量在一定程度上可以表 征土壤的氧化还原状况,而 Fe 的形态及活性等会对土壤中 Cd 的有效性及植物吸收累积 Cd 产生影响. 淹水土壤中 Fe 的存在形态繁多复杂(如 Fe₂O₃、Fe(OH)₃·nH₂O、α-FeOOH、γ-FeOOH、Fe₃(OH)₈),淹水 条件下土壤氧化铁的还原溶解,会导致固相 Fe 组分再分配和液相 Fe²⁺溶解性的改变.实验显示红壤淹 水后土壤固相中 4 种 Fe 组分再分配比例都有所增加,其中,氧化态 Fe 增幅最大,有机态 Fe 升降幅度最 小,可交换态 Fe 和碳酸盐态 Fe 的比例因土壤而异,红壤中它们随淹水时间而增加^[23].土壤 Fe²⁺含量随 土壤淹水程度的提高极显著增加,这种变化必然引起水稻根表铁膜的变化,从而影响水稻吸收累积 Cd^[24].而水稻根表铁膜对土壤中 Cd 的吸收及其在水稻体内的转移起重要作用.它既可以促进也可抑制 水稻根系对 Cd 的吸收,其作用程度取决于水稻根铁膜的厚度^[25].此外,植物根系对 Cd 的吸收借助于 Fe 的运输蛋白,而淹水条件下大量的 Fe²⁺与 Fe 的运输蛋白优先结合,这将极大地降低 Cd 与其结合的几 率,从而减少了水稻对 Cd 的吸收累积^[26].

2.4 不同处理对水稻地上部镉含量的影响

图 6 为钝化修复与不同水分灌溉联合处理对水稻成熟期镉含量的影响.由图 6 可见,土壤未添加膨润土时,与干湿灌溉相比,长期淹水灌溉处理的稻米、稻壳和稻草中重金属 Cd 含量分别降低 37.93%、61.97%和 41.55%;而湿润灌溉的稻米、稻壳和稻草中重金属 Cd 含量则分别增加 31.03%、25.35%和 35.21%.其中干湿灌溉、湿润灌溉和长期淹水灌溉下,稻米镉含量分别为 0.29、0.38、0.18 mg·kg⁻¹,说明长期淹水处理可以将稻米中的 Cd 含量降低到国家食品安全标准限量值 0.2 mg·kg⁻¹以下,而湿润灌溉处理不利于稻米降 Cd 作用.



图 6 不同处理对水稻成熟期稻米(a)、稻壳(b)和稻草(c)镉含量影响 Fig.6 Effect of different treatments on Cd concentration in brown rice (a), husk (b) and straw (c)

与单一水分灌溉处理相比,膨润土钝化与长期淹水、干湿灌溉和湿润灌溉联合处理时的稻米 Cd 含量分别降低 48.33%、41.38%和 44.74%.其中与干湿灌溉相比,长期淹水处理时的稻米、稻壳和稻草中 Cd 含量分别降低 45.29%、65.00%和 49.32%;但湿润灌溉处理时的稻米、稻壳和稻草中 Cd 含量则分别增加

23.53%、22.50%和 24.66%.其中膨润土钝化与长期淹水联合处理可以将稻米 Cd 含量降低到 0.093 mg·kg⁻¹,修复效果极为显著.因此,在酸性水稻田重金属 Cd 污染钝化修复下,保持稻田土壤长期 淹水可以显著提高钝化修复效率.

Kuo 等^[27]研究认为,重金属 Cd 与根表铁膜共沉淀或被其吸附是土壤重金属 Cd 有效性降低的重要 原因之一.土壤长期淹水灌溉处理的根表 Fe²⁺和 Fe³⁺含量显著高于干湿交替灌溉和湿润灌溉处理,而长 期淹水灌溉处理下水稻体内 Cd 含量显著低于干湿交替灌溉和湿润灌溉处理便验证了这点.由于水稻根 表 Fe³⁺化合物的较强吸附性,在一定浓度范围内,可以促进土壤 Cd 进入水稻体内的过程,相当于增加了 土壤 Cd 的植物有效性.但水稻根表 Fe³⁺化合物具体作用方向主要依赖于其浓度的范围.试验中由于水 稻根表 Fe³⁺化合物对土壤 Cd 的吸附作用远低于 Fe²⁺和土壤 Cd 的竞争吸附作用,导致长期淹水处理的 水稻体内 Cd 含量显著低于干湿交替灌溉和湿润灌溉处理,土壤添加膨润土钝化处理后,根表 Fe³⁺含量 没有明显改变,根表 Fe²⁺含量显著增加,导致水稻体内 Cd 含量下降.此外,土壤在长期淹水条件下处于 强还原状态,大量的氧化物被还原为低价态物质,如 SO²⁺ 被还原为 S²⁺,由于 Cd²⁺可与 S²⁻生成难溶性的 CdS 沉淀,从而同样可以达到降低土壤重金属 Cd 活性的目的.有研究发现^[28],水稻土淹水 5 周后,Cd²⁺ 和 S²⁻的离子活度积接近于 CdS 的溶度积,说明淹水土壤中可形成固相的 CdS. 2.5 不同处理对水稻根表和根系 Cd 含量的影响

图 7 为不同处理对水稻根表和根系 Cd 含量的影响.由图 7 可见,与未添加膨润土钝化处理相比,在 膨润土钝化与长期淹水灌溉、干湿灌溉和湿润灌溉联合处理下,水稻根表 Cd 含量分别降低 37.79%、 30.91%和 31.83%,水稻根系 Cd 含量分别降低 39.09%、34.41%和 35.63%.膨润土钝化修复与长期淹水 灌溉联合处理的水稻根表 Cd 含量分别仅为其与干湿灌溉和湿润灌溉联合处理的 73.97%和 66.94%,根 系 Cd 含量分别仅为 54.92%和 50.12%.未添加膨润土钝化修复下,长期淹水灌溉处理时水稻根系 Cd 含 量显著低于干湿灌溉和湿润灌溉处理;同时,膨润土钝化修复下的水稻根系 Cd 含量均显著降低.研究表 明,长期淹水灌溉处理通过降低土壤 ORP 来增加土壤 Fe²⁺等还原态阳离子浓度,以及在淹水灌溉后增 加的 pH 作用下,促进了土壤中 Fe²⁺与 Cd²⁺对根表位点的竞争吸附.水稻根表 Fe²⁺浓度与根表 Cd 含量呈 显著负相关,糙米 Cd 累积量和根表 Cd 含量同样呈显著正相关.统计相关分析表明,根表 Fe(Ⅱ)和根表 Cd 呈显著负相关(r=0.56),糙米 Cd 和根表 Cd 呈显著正相关(r=0.51),与根表 Fe(Ⅱ)呈显著负相关 (r=0.48).





2.6 不同处理对土壤脲酶活性及氮磷有效性的影响

土壤酶在土壤形成过程中及土壤环境质量评价中均起着重要的作用,能维持土壤中碳、氮、磷等元素的循环,保持土壤中生物化学平衡,是土壤肥力的重要指标,同时还能表征土壤的污染状况等.脲酶是一种可以将土壤中酰胺态有机氮化物水解为植物可以直接利用的无机态氮化物的酶,其活性在一定程度上反映了土壤的供氮水平与能力.土壤碱解氮、有效磷等是农作物生长最重要的养分,它们是评价土壤生态环境质量好坏的重要指标.表1为不同处理对土壤脲酶活性和碱解氮、有效磷含量的影响.由表1可见,土壤未添加膨润土钝化修复下,与干湿灌溉处理相比,长期淹水灌溉和湿润灌溉处理时土壤脲酶

活性分别降低 21.05%和 5.26%.说明长期淹水灌溉处理会造成土壤脲酶活性显著下降,而湿润灌溉处理 下的土壤脲酶活性与干湿灌溉处理相比无明显差异.在膨润土钝化修复下,与干湿灌溉处理相比,长期 淹水灌溉处理时土壤脲酶活性降低 15.79%,而干湿灌溉处理下土壤脲酶活性无变化.

土壤酶的主要成分是蛋白质,当土壤遭受重金属 Cd 污染后,重金属 Cd 可占据土壤酶的活性中心 或与酶分子中的巯基、胺基、羧基结合,破坏酶活性基团的空间结构,使酶本身失去催化能力,并抑制酶 的合成从而影响土壤酶活性;或者通过影响土壤微生物的生长繁殖,减少微生物体内酶的合成及分泌, 间接影响土壤酶活性^[29].施加膨润土钝化修复后,土壤环境质量得到了改善,脲酶活性获得不同程度地 提高,表明土壤中部分酶代谢反应得到了恢复.

Table 1 Effect of different freatment on soil urease activity and alkaline hydrolysis hitrogen and available phosphorus contents			
处 理	脲酶	碱解氮	有效磷
Tteatment	Urease activity/($mg \cdot g^{-1} \cdot 24h^{-1}$)	Alkaline hydrolysis nitrogen/($mg \cdot kg^{-1}$)	Available phosphorus/($mg \cdot kg^{-1}$)
CKys	$0.15 \pm 0.06 \text{ d}$	157.03±6.03 a	30.10±2.86 a
BNys	$0.16 {\pm} 0.04$ c	153.41±7.21 a	30.48±1.62 a
CKgs	0.19 ± 0.02 ab	165.83±5.38 a	22.31±2.53 b
BNgs	$0.19 \pm 0.02a$	161.92±5.67 a	23.00±3.18 b
CKsr	$0.18 \pm 0.03 \mathrm{b}$	161.79±6.15 a	18.52±2.39 с
BNsr	0.19±0.02 a	156.30±8.29 a	18.01 ± 1.84 c

表1 不同处理对土壤脲酶活性及碱解氮和有效磷含量的影响

1 11 12 1 1 1 2 2.

由表1可以发现,未添加膨润土钝化修复下,与干湿灌溉处理相比,长期淹水灌溉和湿润灌溉处理 的土壤碱解氮含量分别降低5.31%和2.44%.说明在试验条件下,不同水分灌溉处理对土壤碱解氮含量 影响不明显.水分、氮素是调控水稻生长发育的两个重要环境因子.通过"以水调氧"增加根际溶氧量(如 干湿交替、好氧栽培等)能够提升土壤硝化势和氧化还原电位,刺激土壤氮的矿化作用,使水稻处于 NH⁴₄与 NO⁵₃ 混合营养中,降低土壤氮素挥发,调控氮素在各器官间的转移,有利于植物生长发育^[30].长 期淹水下土壤碱解氮含量明显低于干湿灌溉处理,即说明淹水灌溉不利于水稻氮素吸收利用,会导致稻 谷不同程度的减产,但膨润土钝化修复下,长期淹水灌溉可以显著降低稻米中重金属 Cd 含量,提高水稻 品质.所以,在兼顾水稻稻米重金属 Cd 污染及稻谷产量可能存在的适度减产方面需要平衡考虑,但从提 高稻米品质,避免稻米重金属 Cd 污染出发,稻谷适度的减产是可以接受的.

表1试验结果表明,与干湿灌溉处理相比,长期淹水灌溉时土壤有效磷含量增加34.92%,湿润灌溉 时土壤有效磷含量则降低16.99%.说明不同水分灌溉处理对土壤有效磷含量影响较大,其中长期淹水 灌溉有利于土壤中磷的活化而转变成作物可以吸收利用的水溶态磷.在土壤添加膨润土钝化修复下,与 干湿灌溉处理相比,长期淹水灌溉和湿润灌溉处理时土壤碱解氮含量分别降低5.26%和3.47%.表明膨 润土钝化修复对土壤碱解氮含量无明显影响.而长期淹水灌溉处理时土壤有效磷含量增加32.52%,湿 润灌溉处理时土壤有效磷含量降低21.70%,但均与未添加膨润土钝化修复时单一水分灌溉处理下的土 壤有效磷含量变化无明显差异.说明添加膨润土钝化修复对土壤碱解氮和有效磷的有效性均不会产生 明显影响,而土壤有效磷含量的变化主要是由不同水分灌溉处理所造成.

长期淹水灌溉处理下,土壤有效磷含量显著高于干湿灌溉和湿润灌溉处理,其主要原因是长期淹水 灌溉处理下,土壤 pH 值均显著高于干湿灌溉和湿润灌溉处理,造成 ORP 降低,使 Fe-P 和 Al-P 溶解而 释放出来^[31].然而在添加膨润土钝化修复下,土壤 pH 明显升高,ORP 进一步降低,但土壤有效磷含量与 单一水分灌溉相比无明显变化,便没有随 pH 升高或 ORP 降低进一步增加.所以,pH 和 ORP 对土壤有 效磷含量的影响机制仍需进一步研究.但在酸性条件下,土壤有效磷含量的高低对重金属 Cd 的有效性 不会有明显影响,因为酸性条件下有效态无机磷主要以 H₂PO₄ 形式存在,与 Cd²⁺结合形成水溶性的 Cd(H₂PO₄)₂,仍然无法通过磷的沉淀作用来有效地降低土壤 Cd 的活性.而淹水能够增加土壤有效磷含 量,提高土壤磷素有效性和溶解性.

3 结论(Conclusion)

(1)长期淹水灌溉和湿润灌溉处理可明显降低水稻稻谷和稻草生物量,降低顺序为湿润灌溉>长期 淹水灌溉>干湿灌溉,而膨润土钝化修复对稻谷和稻草水稻地上部生物量影响不明显.

(2) 膨润土钝化修复与不同水分灌溉联合处理可以有效提高土壤 pH 值,其中膨润土钝化与长期淹 水灌溉联合处理土壤 pH 值升高最为明显.长期淹水处理的土壤交换态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 含量最 低,铁锰氧化物结合态 Cd 和残渣态 Cd 含量最高.添加膨润土可显著降低土壤重金属 Cd 的有效性,增加 铁锰氧化物结合态 Cd 和残渣态 Cd 含量.

(3)与干湿灌溉处理相比,湿润灌溉处理可以显著增加水稻稻米 Cd 含量;但长期淹水灌溉可以显 著降低水稻稻米 Cd 含量.与单一水分灌溉处理相比,膨润土钝化修复与不同水分灌溉联合处理可以更 为显著地降低稻米 Cd 含量.因此,在酸性水稻田重金属 Cd 污染钝化修复下,保持稻田土壤长期淹水可 以明显提高钝化修复效率.

(4)酸性水稻土长期淹水灌溉处理时,土壤脲酶活性与干湿灌溉和湿润灌溉相比下降明显,添加膨润土钝化修复后土壤脲酶活性获得了一定的恢复.与干湿灌溉处理相比,长期淹水灌溉和湿润灌溉处理 对土壤碱解氮含量影响不明显;但长期淹水灌溉可以显著增加土壤有效磷含量,湿润灌溉下则可以降低 土壤有效磷含量.添加膨润土钝化修复对土壤碱解氮和有效磷的有效性均无明显影响.

参考文献(References)

- [1] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite, Geoderma, 2014, 235-236:9-18.
- [2] 朱奇宏,黄道友,刘国胜.改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J].中国生态农业学报,2010,18(4):847-851.
 ZHU Q H, HUANG D Y, LIU G S, et al. Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils
 [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(4):847-851(in Chinese).
- [3] BEESLEY L, MARMIROLI M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 474-480.
- [4] RAICEVIC S, KALUDJEROVIC-RADOICIC T, ZOUBOULIS A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117: 41-53.
- [5] 王林,徐应明,孙国红,等.海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J].生态环境学报,2012,21(2): 314-320.

WANG L, XU Y M, SUN G H, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(2): 314-320(in Chinese).

[6] 史明明, 刘美艳, 曾佑林, 等. 硅藻土和膨润土对重金属离子 Zn²⁺、Pb²⁺及 Cd²⁺的吸附特性[J]. 环境化学, 2012, 31(2): 162-167.

SHI M M, LIU M Y, ZENG Y L, et al. Study on adsorption of Zn²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ on diatomite and bentonite [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(2); 162-167(in Chinese).

- [7] EREN E.Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms[J].Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 63-70.
- [8] 杨秀红,胡振琪,高爱林,等. 钠化改性膨润土对 Cd²⁺的吸附研究[J]. 环境化学, 2004, 23(5): 506-509.
 YANG X H, HU Z Q, GAO A L, et al. Study on adsorption of Cd²⁺ with Na-modified bentonite[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23 (5): 506-509(in Chinese).
- [9] 李媛媛,刘文华,陈福强,等. 巯基化改性膨润土对重金属的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 3013-3018.
 LI Y Y, LIU W H, CHEN F Q, et al. Adsorption properties of thiol-functionalized bentonite for heavy metals[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(8): 3013-3018(in Chinese).
- [10] 吕高明,陈炳睿,徐超,等.两种改良剂对矿区重金属污染土壤中 Pb、Cd、Zn 的固定效果[J].中南林业科技大学学报,2011,31 (7):140-144.

LU G M, CHEN B R, XU C, et al. Fixing effects of Pb, Cd, Zn in heavy metals pol luted soil of mining area by two modifying agents [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2011, 31(7): 140-144(in Chinese).

- [11] 王林,徐应明,孙扬,等. 天然黏土矿物原位钝化修复镉污染土壤的研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(3): 35-38.
 WANG L, XU Y M, SUN Y, et al. Immobilization of cadmium contaminated soils using natural clay minerals[J]. Journal of Safety and Environment, 2010, 10(3): 35-38(in Chinese).
- [12] 梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J].环境科学学报, 2011, 31(5):

1011-1018.

LIANG X F, XU Y M, WANG L, et al. *In-situ* immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(5): 1011-1018(in Chinese).

- [13] 刘秀珍,赵兴杰,马志宏. 膨润土和沸石在镉污染土壤治理中的应用[J]. 水土保持学报,2007,21(6):83-85,91.
 LIU X Z, ZHAO X J, MA Z H. Application of bentonite and zeolite in dealing soil contaminated by Cd[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2007, 21(6):83-85,91(in Chinese).
- [14] 谢园艳,冯新斌,王建旭. 膨润土联合磷酸氢二铵原位钝化修复汞污染土壤田间试验[J]. 生态学杂志, 2011, 31(5): 1011-1018.
 XIE Y Y, FENG X B, WANG J X. *In-situ* immobilization of mercury in soil using bentonite and diammonium phosphate from a field study
 [J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(7): 1935-1939(in Chinese).
- [15] 朱凰榕, 陈亚刚, 李媛媛, 等. 改性膨润土钝化土壤 Cd 对不同水稻品种安全生产研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(16): 96-99, 123.

ZHU H R, CHEN Y G, LI Y Y, et al. Study on thiol-functionalized bentonite for reducing cadmium uptake by rice in contaminated soils [J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2015, 43(16): 96-99, 123(in Chinese).

- [16] 李增新, 王彤, 黄海兰, 等. 壳聚糖改性膨润土修复土壤镉污染的研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(1): 176-178.
 LI Z X, WANG T, HUANG H L, et al. Adsorption of cadmium (II) in soil with modified bentonite-chitosan adsorbent[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, 40(1): 176-178(in Chinese).
- [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.
- LU R K. Analysis methods of soil agricultural chemistry [M]. Beijing: Chinese Agricultural Science Technology Press, 2000 (in Chinese).
- [18] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-850.
- [19] 龚琦. 盐酸羟胺-柠檬酸体系提取土壤中的游离氧化铁[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4): 299-302.
 GONG Q. Extraction of free iron oxide from soil by hydroxylamine hydrochloride-citric acid system[J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, 17(4): 299-302(in Chinese).
- [20] ZHANG C H, GE Y, YAO H, et al. Iron oxidation-reduction and its impacts on cadmium bioavailability in paddy soils: A review [J]. Frontier Environmental Science and Engineering, 2012, 6(4): 509-517.
- [21] NANZYO M, YAGNUMA H, SASAKI K, et al. Identification of vivianite formed on the roots of paddy rice grown in pots[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2010, 56(3): 376-381.
- [22] 刘文菊,张西科,尹君,等. 镉在水稻根际的生物有效性[J]. 农业环境保护, 2000, 19(3):184-187.
 LIU W J, ZHANG X K, YIN J, et al. Cadmium bioavailability in rhizosphere of paddy soil[J]. Agro-environmental Protection, 2000, 19 (3): 184-187(in Chinese).
- [23] 黄丹丹, 葛滢, 周权锁. 淹水条件下土壤还原作用对镉活性消长行为的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2):373-380.
 HUANG D D, GE Y, ZHOU Q S. Effect of redox processes on soil Cd activity under submerged conditions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(2):373-380(in Chinese).
- [24] 刘昭兵,纪雄辉,彭华,等.水分管理模式对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J].应用生态学报,2010,21(4):908-914.
 LIU Z B, JI X H, PENG H, et al. Effects and action mechanisms of different water management modes on rice Cd absorption and accumulation[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(4): 908-914(in Chinese).
- [25] 刘文菊,张西科,张福锁. 根表铁氧化物和缺铁根分泌物对水稻吸收镉的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(4):463-469.
 LUI W J, ZHANG X K ZHANG F S. Effects of iron oxides and root exudates on cadmium uptake by rice[J]. Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(4): 463-469(in Chinese).
- [26] THOMINE S, WANG R C, WARD J M, et al. Cadmium and iron transport by members of a plant metal transporter family in Arabidopsis with homology to Nramp genes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2000, 97: 4991-4996.
- [27] KUO S. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium or calcium by a hydrous ferric oxide[J]. Soil Science of American Progress, 1986, 35:722-725.
- [28] 陈怀满. 土壤圈物质循环系列专著:土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社, 1996:7-113.
 CHEN H M. The monograph of material cycles in pedosphere: Heavy metal pollution in soil-plant systems[M]. Beijing: Science Press, 1996: 7-113(in Chinese).
- [29] 杜志敏,郝建设,周静,等.四种改良剂对Cu、Cd复合污染土壤中Cu、Cd形态和土壤酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20 (10):1507-1512.
 DU Z M, HAO J S, ZHOU J, et al. Effects of four amendments on Cu and Cd forms and soil enzyme activity in Cu-Cd polluted soil[J].
- Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(10):1507-1512(in Chinese).
 [30] 王绍华,曹卫星,丁艳锋,等.水氮互作对水稻氮吸收与利用的影响[J].中国农业科学, 2004, 37(4):497-501.
 WANG S H, CAO W X, DING Y F, et al. Interactions of water management and nitrogen fertilizer on nitrogen absorption and utilization in rice[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2004, 37(4):497-501(in Chinese).
- [31] 夏建国,仲雨猛,曹晓霞. 干湿交替条件下土壤磷释放及其与土壤性质的关系[J]. 水土保持学报, 2011, 25(4):237-242,248. XIA J G, ZHONG Y M, CAO X X. Relation between phosphorous release and soil character with alternative dry-wet conditions[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(4): 237-248(in Chinese).