

刘志豪,胡宇聪,张家鹏,等.不同钝化剂对镉污染稻田的修复效果比较[J].华中农业大学学报,2024,43(3):176-184.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2024.03.018

不同钝化剂对镉污染稻田的修复效果比较

刘志豪,胡宇聪,张家鹏,高大林,张国漪,鲁洪娟

农田生态保育与污染防治安徽省重点实验室/安徽农业大学资源与环境学院,合肥 230036

摘要 为农田土壤修复筛选合适的镉钝化剂,通过盆栽试验,设置10个钝化剂处理:T1(矿石、纳米生物炭等)、T2(生石灰)、T3(牡蛎壳等)、T4(CaO)、T5(硅钙肥)、T6(羊粪有机肥)、T7(枯草芽孢杆菌等)、T8(猪粪有机肥)、T9(牡蛎壳)及T10(微生物等),比较研究10种钝化剂对镉污染稻田的修复效果及水稻生长的影响。结果显示,钝化剂可以提高稻田土壤的pH,并改变土壤镉的赋存形态。各处理土壤可交换态镉含量较对照下降4.6%~44.8%,其中T8(44.8%)、T6(36%)、T1(31.15%)、T10(28.4%)下降幅度较大;碳酸盐结合态含量上升;铁锰氧化物结合态及有机物结合态的含量变化不明显;残渣态镉的比例呈现上升趋势,T6处理上升幅度最大,较CK增加53.85%。各钝化剂处理水稻籽粒生物量增加5.75%~25.30%。水稻籽粒、稻壳和秸秆的Cd含量呈现秸秆>籽粒>稻壳的规律,籽粒镉含量在0.068~0.254 mg/kg, T2(0.152 mg/kg)、T5(0.143 mg/kg)、T6(0.088 mg/kg)、T7(0.126 mg/kg)、T8(0.072 mg/kg)、T9(0.068 mg/kg)和T10(0.071 mg/kg)7个钝化剂处理低于国家限量标准(0.2 mg/kg),其中T6、T8、T9、T10籽粒镉含量较CK分别下降了61.90%、68.83%、70.56%、69.26%,降幅较大。综合土壤镉形态转化、水稻生物量和籽粒镉含量来看,钝化效果较好的是T2(生石灰)、T6(羊粪有机肥)和T8(猪粪有机肥)处理。

关键词 镉污染;钝化剂;土壤修复;镉形态;水稻

中图分类号 X53; S511 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2024)03-0176-09

工矿企业的发展和农用化学品用量的递增使得大量重金属,尤其是镉(Cd)进入了农田。2014年国家环境保护部与国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》(https://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm)显示,我国土壤中镉污染物点位超标率为7.0%,约有34%的农田土壤存在不同程度的镉污染问题,导致每年粮食产量直接减少约100亿kg。水稻是我国主要的粮食作物之一,由于水稻对镉的生理耐受性和积累能力均较强^[1-2],导致稻田镉污染状况尤为严重,污染面积达1.27万hm²,我国几大主要粮食产区的稻米镉超标率达10.3%,直接威胁着粮食安全和人类健康^[3-4],稻田镉污染问题成为土壤重金属污染与防治的重中之重^[5-6]。

目前镉污染土壤治理方法分为物理修复法、化学修复法、生物修复法等^[7-8]。原位钝化技术因操作

简便、方法高效、能实现边生产边修复等优点,是农田镉污染治理较为有效和实用的策略之一^[9-10]。原位钝化技术指向土壤中添加钝化材料,通过改变土壤pH值、氧化还原电位和根际微生物反应等条件,对镉进行吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等反应,改变镉的赋存形态,降低镉的生物有效性和迁移性,常见的化学钝化材料有金属及其氧化物、含硫物质、含磷物质、硅钙物质、黏土矿物、有机物料、生物炭等^[13-15]。由于镉钝化剂种类多样,修复效果存在一定差异性,本研究采用土壤盆栽试验,选用不同地区所优选的10种镉钝化剂,比较它们在镉污染稻田上的修复效果,分析镉在水稻籽粒、稻壳和秸秆中的分布、积累规律,旨在筛选出适合镉污染稻田的钝化剂,为镉钝化剂应用于农田土壤修复提供参考,并为耕地农田重金属污染治理及安全利用提供方案。

收稿日期:2023-04-30

基金项目:农田生态保育与污染防治安徽省重点实验室开放基金项目(FECP201905);安徽省大学生创新训练项目(S202110364123);校级大学生创新训练项目(XJDC2021404)

刘志豪,E-mail:zhihaoliu2022@163.com

通信作者:鲁洪娟,E-mail:hjlu@ahau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 供试土壤

取自某矿区附近的镉污染稻田表层(0~20 cm)土壤,将杂质剔除、混匀,自然风干,过筛,测定土壤基本性质为:pH($m_{\text{水}}:m_{\text{土}}=2.5:1$)6.82,有机质 29.18 g/kg、全氮 1.83 g/kg、全磷 0.57 g/kg、全钾 19.16 g/kg、碱解氮 161.55 mg/kg、速效钾 140.00 mg/kg、有效磷 8.20 mg/kg,总镉含量为 4.70 mg/kg(有效态 0.91 mg/kg),超过农用地土壤污染风险管制值(3.0 mg/kg)。

1.2 水稻育苗试验

供试水稻品种为两优8106,是安徽荃银高新种业有限公司育成的籼型两系杂交水稻品种。

水稻种子消毒、漂洗,去离子水中冲洗、浸泡后,悬浮于尼龙纱网上发芽。幼苗萌发后,置于Kimura营养液培养30 d。光源为阳光,光照时间为(13.5±0.03) h,环境平均温度是24℃,平均湿度是60%。为补充水稻生长所需的水分和养分,每隔5 d更换1次营养液,共更换6次。其中前2周使用1/4浓度营养液,第3周使用1/2浓度营养液,之后使用全营养液。

1.3 盆栽试验

采用10种钝化剂进行盆栽模拟试验,同时设置对照(CK),每个处理重复3次,共33盆,不同钝化剂材料组成见表1。每盆加入磨细后的风干土2 kg,钝化剂的添加量为土壤质量的0.80%,即16 g/盆(其中T10为1.2 mL/盆)。每盆加入基肥为N(尿素)0.60 g/kg、P₂O₅(过磷酸钙)0.2 g/kg、K₂O(氯化钾)0.60 g/kg。

表1 钝化剂主要成分

Table 1 Main components of the passivators

处理 Treatment	主要材料 Main materials	处理 Treatment	主要材料 Main materials
T1	矿石、纳米生物炭等	T6	羊粪有机肥
T2	生石灰	T7	枯草芽孢杆菌、胶冻样类芽孢杆菌
T3	牡蛎壳、石灰石、矿源腐殖酸甜叶菊渣	T8	猪粪有机肥
T4	CaO	T9	牡蛎壳
T5	硅钙肥	T10	微生物、菌类、玉米淀粉、氯化钠、蛋白胨

土壤加入钝化剂和基肥后,按 $m_{\text{水}}:m_{\text{土}}=2.5:1$ 加入去离子水,模拟水稻土田间水分状况,保持淹水状态培养1周,之后移入培育好的水稻幼苗。水稻生

长过程中及时防治病虫害并除草。

1.4 测定项目与方法

分别于水稻生长的分蘖期(移栽后15~20 d)、孕穗期(移栽后30 d左右)、抽穗期(水稻穗随茎秆生长而伸出顶部叶)、成熟期采用三点法取0~20 cm表层土样,自然风干、研磨、过筛,测定土壤pH和镉形态。其中土壤pH用酸度计测定($m_{\text{水}}:m_{\text{土}}=2.5:1$)。土壤总镉依据GB/T 17141-1997《土壤质量铅、镉的测定石墨烯原子吸收分光光度法》测定。土壤镉形态采用 Tessier 连续提取法进行提取测定^[16]。

水稻收获后,分成籽粒、稻壳、秸秆3部分并测定鲜质量,杀青后烘干至恒质量,测定并记录不同部位干质量及镉含量。水稻秸秆、稻壳、籽粒中的镉根据GB 5009.15-2014《食品安全国家标准食品中镉的测定》测定。

1.5 数据统计与分析

使用WPS Office和SPSS19软件进行数据处理与统计分析,使用单因素方差分析多重比较确定处理间的统计学差异,所有数据均为3次重复测定结果的平均值,并用Excel作图。

2 结果与分析

2.1 施用钝化剂对水稻不同生育期土壤镉形态分布的影响

1)分蘖期。由图1可见,水稻处于分蘖期时,与CK相比,加入钝化剂后土壤可交换态镉含量较CK下降4.30~11.00百分点。各钝化剂处理中土壤可交换态镉含量下降幅度最大的是T10处理,下降幅度最小的是T7,均未达到差异显著水平。各钝化剂处理碳酸盐结合态镉下降26.18%~30.98%,其中T3、T4、T10处理与CK差异显著($P<0.05$)。土壤铁锰

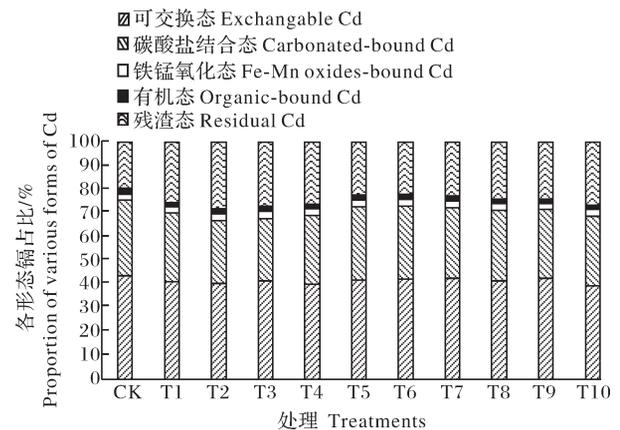


图1 分蘖期土壤Cd形态分布

Fig.1 Forms distribution of soil Cd during tillering stage

氧化物结合态镉含量变化不显著。各处理有机结合态镉含量均低于CK,除T2和T7之外的处理与CK相比均差异显著($P<0.05$)。残渣态镉含量较对照增加了9.67%~42.97%,其中T2处理的增加趋势最大,与CK相比差异显著($P<0.05$)。总之,钝化剂的加入促进了水稻分蘖期土壤中的镉由可交换态、碳酸盐结合态、有机结合态转化为残渣态。

2)孕穗期。由图2可见,孕穗期时,钝化剂处理的土壤交换态镉含量较对照下降0.02%~22.90%,但差异不显著。各处理碳酸盐结合态镉、铁锰氧化物镉和有机结合态镉含量差异性均不显著。与CK相对比,残渣态镉含量除T8、T9处理外,其他处理较对照均存在不同程度上升,但均不存在显著差异。总之,钝化剂的加入促进了孕穗期土壤镉由交换态向残渣态转化。

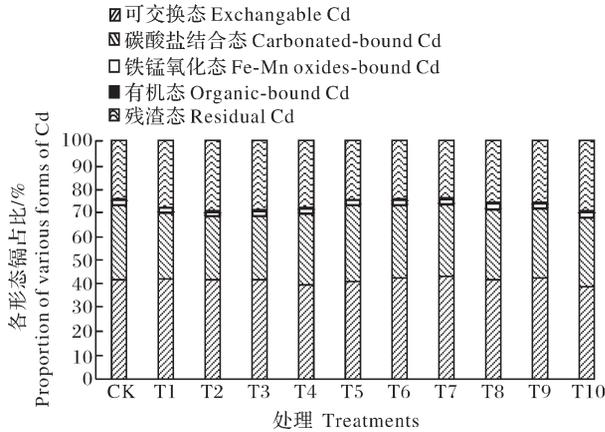


图2 孕穗期土壤Cd形态分布
Fig.2 Forms distribution of soil Cd during the booting period

3)抽穗期。图3显示,水稻抽穗期时,各钝化剂处理土壤可交换态镉含量较对照下降0.99%~44.75%,其中T8处理降幅最大,与CK相比差异显著($P<0.05$)。碳酸盐结合态镉和有机态镉含量变化不明显。铁锰氧化物结合态镉含量变化不一,T7、T9较对照有所增高,其他处理均呈现不同程度下降趋势。各钝化剂处理土壤的残渣态镉含量均呈现上升趋势,但处理间无显著差异。总之,钝化剂的加入促进了水稻抽穗期土壤中的镉由可交换态向其他形态尤其是残渣态进行转化。

4)成熟期。由图4可见,除T7、T8之外,各钝化剂处理土壤中的交换态镉含量均呈下降趋势,下降幅度为3.95%~31.15%,其中T1与CK相比差异显著($P<0.05$)。除T1和T4处理外,其他钝化剂处理土壤的碳酸盐结合态镉含量均显著高于对照($P<$

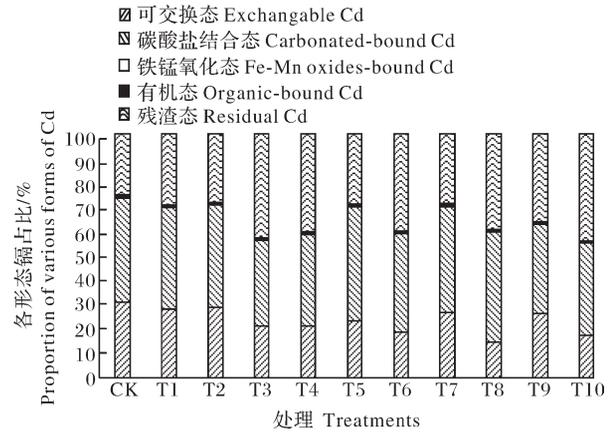


图3 抽穗期土壤Cd形态分布
Fig.3 Forms distribution of soil Cd during the heading stage

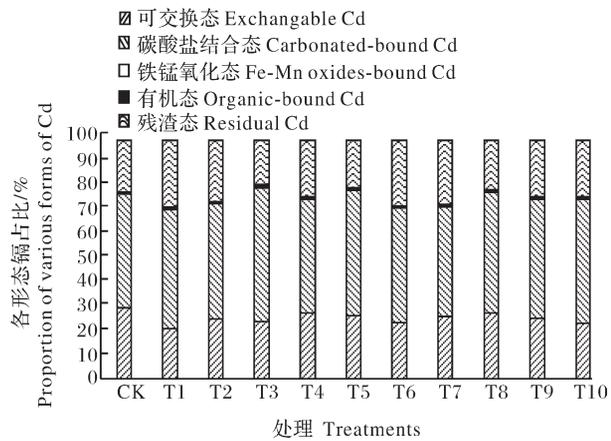


图4 成熟期土壤Cd形态分布
Fig.4 Forms distribution of soil Cd during the maturity stage

0.05)。各处理中铁锰氧化物结合态镉的含量与CK相比变化规律不明显。残渣态镉含量呈现上升趋势,上升幅度为2.56%~53.85%,T3、T4、T6、T8、T10与CK相比均差异显著($P<0.05$)。表明钝化剂的加入促进了水稻成熟期土壤中的镉由可交换态转化为其他形态,尤其是碳酸盐结合态和残渣态。

2.2 施用钝化剂对水稻不同生育期土壤pH的影响

由表2可见,在施用钝化剂后,各处理土壤的pH较对照均出现不同程度升高,其中T8处理pH上升最为显著,其次是T2和T6处理。与CK相比,各钝化剂处理土壤pH分蘖期、孕穗期、抽穗期、成熟期分别提高0.17~0.64、0.23~1.13、0.13~1.02和0.48~1.30个pH单位。除抽穗期T1处理外,加入钝化剂后的处理,各时期土壤pH均显著高于CK($P<0.05$)。

表 2 不同钝化剂对水稻生长各时期土壤 pH 的影响
Table 2 Effects of different passivators on soil pH at different growth stages of rice

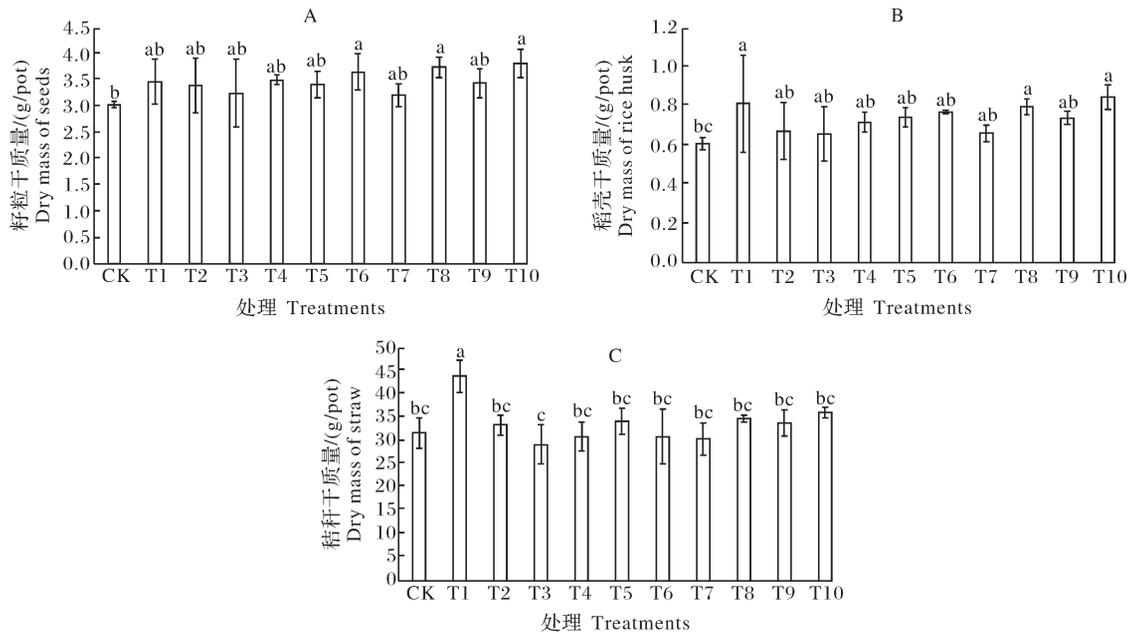
处理 Treatment	分蘖期 Tillering stage	孕穗期 Booting period	抽穗期 Heading stage	成熟期 Maturity stage
CK	6.81±0.02e	6.86±0.04d	7.02±0.05d	6.84±0.05d
T1	7.08±0.12cd	7.10±0.06c	7.15±0.29cd	7.43±0.07bc
T2	7.32±0.07ab	7.43±0.09b	7.35±0.08bc	7.56±0.08b
T3	6.98±0.05d	7.19±0.12c	7.40±0.16bc	7.43±0.15bc
T4	7.12±0.03cd	7.23±0.05c	7.52±0.03b	7.51±0.06b
T5	7.07±0.09cd	7.19±0.06c	7.60±0.02b	7.32±0.04c
T6	7.20±0.04bc	7.20±0.06c	7.62±0.25b	7.56±0.04b
T7	7.10±0.08cd	7.09±0.11c	7.56±0.09b	7.41±0.12bc
T8	7.45±0.06a	7.99±0.04a	8.24±0.13a	8.14±0.06a
T9	7.05±0.07cd	7.14±0.02c	7.56±0.25b	7.44±0.18bc
T10	7.07±0.08cd	7.11±0.07c	7.42±0.21bc	7.46±0.07bc

注：同列不同小写字母代表不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同。 Note: Different lowercase letters after the same data in the same columns indicate significant differences($P<0.05$). The same as below.

2.3 施用钝化剂对水稻生物量的影响

如图 5 所示,各钝化剂处理的籽粒干质量较对照增加 5.75%~25.30%,其中 T6、T8 和 T10 处理显著高于对照($P<0.05$)。稻壳生物量较对照提高了

10.58%~42.91%,其中 T1、T8、T10 处理与对照差异显著($P<0.05$)。T1 处理的水稻稻壳生物量较对照增加 38.22%,差异显著($P<0.05$),其他处理的稻壳生物量与对照无显著差异。



柱子上不同小写字母代表不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同。 Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences($P<0.05$). The same as below.

图 5 成熟期不同钝化剂处理下水稻籽粒(A)、稻壳(B)和秸秆(C)干质量

Fig.5 Dry mass of seeds(A), husk(B) and straw(C) of rice at maturity stage under different passivators

2.4 施用钝化剂对水稻不同部位吸收、积累镉的影响

1)施用钝化剂对水稻籽粒、稻壳、秸秆镉含量的

影响。由表 3 可以看出,水稻籽粒、稻壳和秸秆的 Cd 含量呈现秸秆>籽粒>稻壳的规律,籽粒镉含量在 0.068~0.254 mg/kg,其中 T2 (0.152 mg/kg)、T5

(0.143 mg/kg)、T6 (0.088 mg/kg)、T7 (0.126 mg/kg)、T8(0.072 mg/kg)、T9(0.068 mg/kg)和T10 (0.071 mg/kg)7个处理的镉含量均低于GB 2762—2022镉含量的限定标准(0.2 mg/kg)。与CK相比,除T3和T4处理外,其他各处理水稻籽粒镉含量均有不同程度下降,其中T6、T8、T9、T10分别较CK分别下降了61.90%、68.83%、70.56%、69.26%,差异显著($P<0.05$)。

表3 不同钝化剂对水稻不同部位镉含量的影响

处理 Treatment	秸秆 Straw	稻壳 Rice husk	籽粒 Seeds
CK	2.42±0.087d	0.175±0.085abc	0.231±0.079abc
T1	2.85±0.008cd	0.194±0.052ab	0.219±0.052ab
T2	3.66±0.56a	0.120±0.046bcd	0.152±0.05bcd
T3	3.52±0.273ab	0.224±0.126a	0.254±0.127a
T4	3.03±0.667bc	0.170±0.026abc	0.240±0.026ab
T5	0.97±0.1f	0.125±0.026bcd	0.143±0.026bcd
T6	0.84±0.136f	0.053±0.042d	0.088±0.046d
T7	1.17±0.187f	0.082±0.034cd	0.126±0.033cd
T8	3.79±0.176a	0.058±0.009d	0.072±0.009d
T9	1.88±0.062e	0.039±0.013d	0.068±0.012d
T10	1.91±0.37e	0.041±0.035d	0.071±0.025d

2)施用钝化剂对水稻籽粒、稻壳、秸秆镉积累量的影响。由图6A可见,水稻籽粒部分的镉积累量以T8、T9和T10处理最低,较CK分别降低了60.9%、65.2%和60.8%,均与CK存在显著差异($P<0.05$)。稻壳的镉积累量(图6B)以T1和T3较高,T9处理最低,较CK下降了72.6%,与CK差异显著($P<0.05$)。秸秆的镉积累量(图6C)以T5、T6、T7 3个处理为最低,与CK相比分别下降了56.4%、66.0%、53.7%,且和CK具有显著差异($P<0.05$)。

3 讨论

3.1 不同钝化剂对土壤镉形态分布及pH的影响

据 Tessier 等^[16]的研究,可交换态的镉最易被植物吸收,是对植物产生镉毒害的主要形态。碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物态被称为生物潜在可利用态;而残渣态镉在土壤中迁移、转化的作用力弱,难以被植株吸收^[17]。本研究中,加入钝化剂后,各生育期土壤可交换态镉在总镉中所占比例均

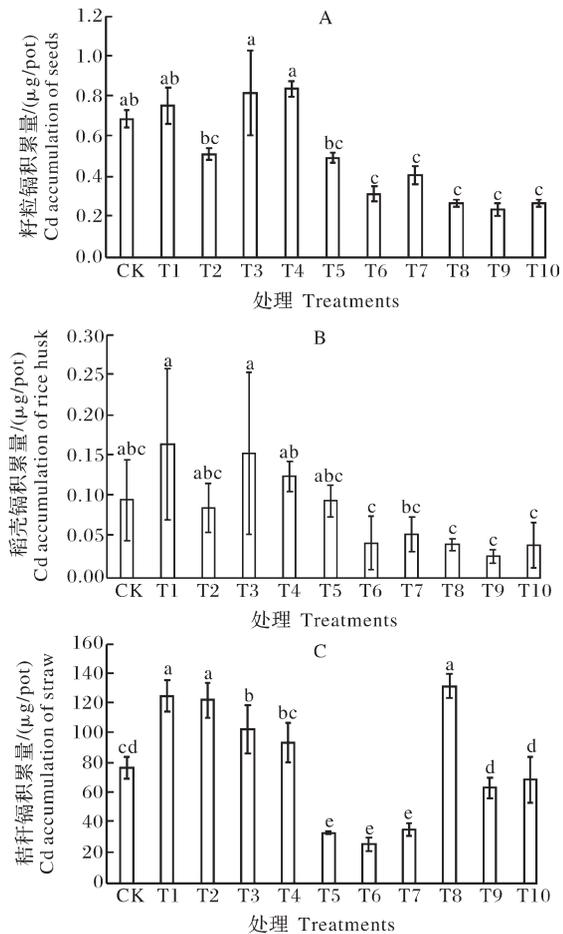


图6 不同钝化剂处理下水稻不同部位镉积累量
Fig.6 Cadmium accumulation of rice under different passivators treatments

低于CK,最高下降44.75%;碳酸盐结合态含量上升,铁锰氧化物结合态及有机物结合态的含量变化不明显;残渣态镉的比例呈现上升趋势,最高较CK增加53.85%。袁林^[14]研究发现,施用钝化剂会使土壤中交换态镉向可氧化态和残渣态转化。本试验结果表明,钝化剂施用后,镉的形态转化发生了明显的变化,镉由活性较高的可交换态转化为活性较低的其他形态,尤其是残渣态,使土壤中镉的迁移性降低,有效地钝化了土壤中的镉,减轻了镉对植物的危害,从而抑制了植物对镉的吸收。

大量研究表明,pH和土壤镉的迁移转化、赋存形态及生物有效性等因素密切相关,pH变化是镉污染修复效果的关键因素^[18]。H⁺的增加会置换土壤胶体吸附的重金属离子,促进土壤重金属由铁锰结合态和残渣态等非活性态向交换态和碳酸盐结合态等高活性态的转化^[19],因此,通过提高土壤pH降低土壤镉活性是修复镉污染土壤的最常见途径^[20-22]。本

研究中,施加不同钝化剂均能一定程度提高土壤pH,其中T2、T6和T8处理pH上升最为显著。添加生石灰后,土壤pH上升幅度最大,其可能原因一方面是生石灰中 Ca^{2+} 替换了土壤胶体中对 H^+ 吸附较大的 Al^{3+} ,土壤盐基饱和度增加,导致土壤pH上升^[23]。pH上升增加了土壤表面负电荷,促进了土壤胶体和黏粒负电荷对重金属离子的吸附;另一方面通过水解产生 OH^- 和 CO_3^{2-} ,与镉形成氢氧化物沉淀、碳酸盐沉淀或金属氧化物等溶解度较低的化合物,使镉的生物有效性降低^[24-25]。此外,丰富的 Ca^{2+} 能够与 Cd^{2+} 形成竞争机制,减少作物对镉的吸收^[26]。有机质则是通过离子交换、吸附、螯合、絮凝和沉淀等一系列反应,与Cd形成难溶的絮凝态物质^[27],依靠粘土矿物对腐殖质与Cd所形成配位化合物的吸附作用实现土壤对Cd的固定^[28-30],阻碍作物对Cd的吸收,最终降低Cd的毒性^[31]。

3.2 不同钝化剂对水稻生长及镉吸收积累镉的影响

本研究中,各钝化剂均不同程度增加了水稻的产量和生物量,钝化剂处理的籽粒生物量较对照增加5.75%~25.30%,稻壳生物量提高了10.58%~42.91%。综合水稻生长指标,钝化剂效果最为显著的是T1、T2和T8。钝化剂成分大部分为有机质、硅钙肥和微生物制剂等,不同程度改善了水稻的土壤环境质量,增加了土壤的营养供应,促进了水稻的生长和发育^[32-33]。王林等^[34]的研究显示改性海泡石、石灰等钝化材料处理能增加油菜的总生物量,刘秀春等^[35]研究表明,施用生物炭和生物有机肥后,盆栽水稻产量比对照也均有提升,本试验也得到了类似的结果。

水稻籽粒、稻壳和秸秆的Cd含量呈现秸秆>籽粒>稻壳的规律,籽粒镉含量在0.068~0.254 mg/kg,其中T2(0.152 mg/kg)、T5(0.143 mg/kg)、T6(0.088 mg/kg)、T7(0.126 mg/kg)、T8(0.072 mg/kg)、T9(0.068 mg/kg)和T10(0.071 mg/kg)7个处理的镉含量均低于GB 2762—2022镉含量的限定标准(0.2 mg/kg),且T6、T8、T9及T10处理籽粒镉含量分别较CK下降了61.90%、68.83%、70.56%、69.26%。水稻秸秆的镉积累量以T5、T6及T7处理为最低,与CK相比分别下降了56.4%、66.0%、53.7%。蔡秋玲等^[36]研究发现水稻对镉的积累规律为根系>茎>叶>籽粒,本试验研究结果类似,这与镉在植物体内营养储存器官含量较低、代谢旺盛的

组织器官含量较高的分布规律是一致的^[37]。钝化剂处理除T3和T4外,均降低了水稻籽粒的镉含量,从土壤相关结果看,钝化剂的加入提高了土壤的pH,促进了土壤中的镉由活化状态转化为非活化状态,降低了镉的有效性,抑制了土壤中镉向水稻的迁移,从而降低了水稻各个组织的镉含量和积累量。

综上,镉污染土壤中添加钝化剂可以有效增加土壤的pH,改变土壤镉的赋存形态,促进活性较强的可交换态镉转变为其他相对比较稳定的形态尤其是残渣态,降低土壤中镉的有效性,减少镉向水稻地上部分的迁移和积累从而降低籽粒中镉的富集。施用钝化剂可增加水稻产量,降低水稻的镉含量。综合土壤中镉赋存形态的改变、水稻农艺性状及水稻镉含量,10种钝化剂中,镉污染土壤修复效果最好的是T2(生石灰)、T6(羊粪有机肥)和T8(猪粪有机肥)。

参考文献 References

- [1] 柳赛花,陈豪宇,纪雄辉,等.高镉累积水稻对镉污染农田的修复潜力[J].农业工程学报,2021,37(10):175-181.LIU S H, CHEN H Y, JI X H, et al. Remediation potential of rice with high cadmium accumulation to cadmium contaminated farmland[J]. Transactions of the CSAE, 2021, 37(10): 175-181 (in Chinese with English abstract).
- [2] 李芹,张曼,张锡洲,等.水稻镉安全材料分蘖期根部镉积累分布特征[J].植物营养与肥料学报,2019,25(3):443-452. LI Q, ZHANG M, ZHANG X Z, et al. Accumulation and distribution characteristics of Cd in roots of cadmium-safe rice line at tillering stage[J]. Journal of plant nutrition and fertilizers, 2019, 25(3): 443-452 (in Chinese with English abstract).
- [3] 曾思燕,于昊辰,马静,等.中国耕地表层土壤重金属污染状况评判及休耕空间权衡[J].土壤学报,2022,59(4):1036-1047. ZENG S Y, YU H C, MA J, et al. Identifying the status of heavy metal pollution of cultivated land for tradeoff spatial fallow in China[J]. Acta pedologica sinica, 2022, 59(4): 1036-1047 (in Chinese with English abstract).
- [4] 戴宏博,陈克云,杨京民,等.富硅稻壳灰施用对土壤镉活性和不同品种水稻镉积累的影响[J].农业工程学报,2023,39(4):200-207. DAI H B, CHEN K Y, YANG J M, et al. Effects of silica-rich rice hull ash on soil Cd activity and Cd accumulation in different varieties of rice[J]. Transactions of the CSAE, 2023, 39(4): 200-207 (in Chinese with English abstract).
- [5] 陈晨,李方敏,杨利,等.不同类型生物炭对稻田镉污染修复的机制与应用[J].环境化学,2022,41(12):4165-4179. CHEN C, LI F M, YANG L, et al. Mechanism and application

- of different types of biochar to remediation of Cd contaminated paddy soils: a review [J]. *Environmental chemistry*, 2022, 41 (12):4165-4179 (in Chinese with English abstract).
- [6] 詹旭芳,叶雨,吴聪聪,等.土壤钝化剂与叶面阻控剂修复酸性镉污染土壤[J]. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 46(3):298-306.ZHAN X F, YE Y, WU C C, et al. Remediation of cadmium-contaminated soil with low pH by soil passivator and foliar barrier agent [J]. *Journal of Zhejiang Normal University (natural sciences edition)*, 2023, 46 (3) : 298-306 (in Chinese with English abstract).
- [7] 谢厦.改性海泡石对Cd污染修复效应及机理研究[D].北京:中国农业科学院,2020.XIE S. Study on remediation effect and mechanism of modified sepiolite on Cd pollution [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020 (in Chinese with English abstract).
- [8] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7):1441-1453.CAO X D, WEI X X, DAI G L, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: a review [J]. *Chinese journal of environmental engineering*, 2011, 5 (7) : 1441-1453 (in Chinese with English abstract).
- [9] WILLIAMS P N, LEI M, SUN G X, et al. Occurrence and partitioning of cadmium, arsenic and lead in mine impacted paddy rice: Hunan, China [J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(3):637-642.
- [10] 巩龙达,陈凯,李丹,等.复合钝化剂施用水平对镉污染农田土壤的修复效果[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2022, 48(3):359-368.GONG L D, CHEN K, LI D, et al. Remediation effects of mixed amendment at different application levels on cadmium-contaminated farmland soil [J]. *Journal of Zhejiang University (agriculture and life sciences)*, 2022, 48 (3):359-368 (in Chinese with English abstract).
- [11] 吴秋梅,刘刚,王慧峰,等.水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(12):5540-5549.WU Q M, LIU G, WANG H F, et al. Hydrocalumite passivation effect and mechanism on heavy metals in different Cd-contaminated farmland soils [J]. *Environmental science*, 2019, 40(12):5540-5549 (in Chinese with English abstract).
- [12] CHEN Z Q, FU Q Q, CAO Y S, et al. Effects of lime amendment on the organic substances changes, antibiotics removal, and heavy metals speciation transformation during swine manure composting [J/OL]. *Chemosphere*, 2021, 262:128342[2023-04-30]. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128342>.
- [13] 胡灿洋.铁硫复合试剂对砷镉污染农田土壤的钝化修复[D].大连:大连理工大学,2019.HU C Y. Immobilization remediation of arsenic-cadmium contaminated farmland soil by iron-sulfur complex reagent [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019 (in Chinese with English abstract).
- [14] 袁林.不同钝化剂对Cd污染农田土壤生态安全及水稻吸收镉的影响[D].成都:四川农业大学,2019.YUAN L, Effects of different amendments on ecological security in Cd polluted farmland and cadmium uptake by rice in soil [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2019 (in Chinese with English abstract).
- [15] 余杰,邓灵,李逸飞,等.FeMnCa-LDHs材料对不同程度砷镉复合污染土壤的钝化修复[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(11):3632-3641.YU J, DENG L, LI Y F, et al. Passivation remediation of arsenic-cadmium contaminated soils with different pollution levels by FeMnCa-LDHs materials [J]. *Chinese journal of environmental engineering*, 2021, 15 (11) : 3632-3641 (in Chinese with English abstract).
- [16] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [17] 袁昌权,周政,龚思同,等.不同钝化剂对黄棕壤旱地严格管控类土壤镉的钝化效果[J]. *福建农业学报*, 2023, 38(1):81-89.YUAN C Q, ZHOU Z, GONG S T, et al. Cadmium decontamination of polluted yellow-brown dryland soil by passivator [J]. *Fujian journal of agricultural sciences*, 2023, 38(1) : 81-89 (in Chinese with English abstract).
- [18] CHEN S B, XU M G, MA Y B, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2007, 67 (2):278-285.
- [19] 唐世琪,刘秀金,杨柯,等.典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(8):3913-3923.TANG S Q, LIU X J, YANG K, et al. Migration, transformation characteristics, and ecological risk evaluation of heavy metal fractions in cultivated soil profiles in a typical carbonate-covered area [J]. *Environmental science*, 2021, 42(8):3913-3923 (in Chinese with English abstract).
- [20] 张剑,孔繁艺,卢升高.无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制[J]. *环境科学*, 2022, 43(10):4679-4686.ZHANG J, KONG F Y, LU S G. Remediation effect and mechanism of inorganic passivators on cadmium contaminated acidic paddy soil [J]. *Environmental science*, 2022, 43 (10) : 4679-4686 (in Chinese with English abstract).
- [21] 刘冬冬,李素霞,刘海霞.酸性农田土壤镉污染修复钝化材料筛选研究[J]. *土壤通报*, 2022, 53(1):213-220.LIU D D, LI S X, LIU H X. Screening of passivating materials for remediation of cadmium pollution in acid farmland soil [J]. *Chinese journal of soil science*, 2022, 53(1) : 213-220 (in Chinese with English abstract).
- [22] 贺前锋,桂娟,刘代欢,等.淹水稻田中土壤性质的变化及其对土壤镉活性影响的研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(12):2260-2268.HE Q F, GUI J, LIU D H, et al. Research progress of soil property's changes and its impacts on soil cadmium activity in flooded paddy field [J]. *Journal of agro-environment science*, 2016, 35 (12) : 2260-2268 (in Chinese

- with English abstract).
- [23] ZHANG X, SHAN R R, LI X G, et al. Effective removal of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by sodium alginate intercalated MgAl-layered double hydroxide: adsorption properties and mechanistic studies [J]. *Water science and technology*, 2021, 83 (4): 975-984.
- [24] ZHAI W W, DAI Y X, ZHAO W L, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum [J/OL]. *Environmental pollution*, 2020, 258: 113790 [2023-04-30]. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113790>.
- [25] 邹紫今, 周航, 吴玉俊, 等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(1): 45-52. ZOU Z J, ZHOU H, WU Y J, et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils [J]. *Journal of agro-environment science*, 2016, 35(1): 45-52 (in Chinese with English abstract).
- [26] LUO W X, YANG S N, KHAN M A, et al. Mitigation of Cd accumulation in rice with water management and calcium-magnesium phosphate fertilizer in field environment [J]. *Environmental geochemistry and health*, 2020, 42(11): 3877-3886.
- [27] 唐舒庭, 卢一铭, 肖盛柏, 等. 稻田土壤砷、镉复合污染阻控技术研究进展 [J]. *环境科学*, 2023, 44(10): 5704-5717. TANG S T, LU Y M, XIAO S B, et al. Research advances in barrier technology of paddy soil co-contaminated with As and Cd [J]. *Environmental science*, 2023, 44(10): 5704-5717 (in Chinese with English abstract).
- [28] DING X, LI Z W, XU W H, et al. Promotion and mechanisms of DOM on copper adsorption by suspended sediment particles [J]. *Huan Jing Ke Xue*, 2021, 42(8): 3837-3846.
- [29] 安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展 [J]. *土壤*, 2020, 52(2): 234-246. AN L H, LIU M C, ZHANG J Q, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: a review [J]. *Soils*, 2020, 52(2): 234-246 (in Chinese with English abstract).
- [30] 汪鹏, 赵方杰. 土壤-水稻系统中镉迁移与阻控 [J]. *南京农业大学学报*, 2022, 45(5): 990-1000. WANG P, ZHAO F J. The transfer and control of cadmium in the soil-rice systems [J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2022, 45(5): 990-1000 (in Chinese with English abstract).
- [31] 赵明, 陈雪辉, 赵征宇, 等. 鸡粪等有机肥料的养分释放及对土壤有效铜、锌、铁、锰含量的影响 [J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15(2): 47-50. ZHAO M, CHEN X H, ZHAO Z Y, et al. Releasing of N, P and K of organic fertilizers and their effects on the contents of available Cu, Zn, Fe and Mn in soil [J]. *Chinese journal of eco-agriculture*, 2007, 15(2): 47-50 (in Chinese with English abstract).
- [32] 房贤涛, 何花榕, 谢祖钦, 等. 不同施氮量对杂交稻茎秆性状及抗倒伏性的影响 [J]. *福建农业学报*, 2016, 31(10): 1034-1038. FANG X T, HE H R, XIE Z Q, et al. The effect of different nitrogen rates on culm traits and lodging resistance of hybrid rice [J]. *Fujian journal of agricultural sciences*, 2016, 31(10): 1034-1038 (in Chinese with English abstract).
- [33] TAN Y, ZHOU X, PENG Y T, et al. Effects of phosphorus-containing material application on soil cadmium bioavailability: a meta-analysis [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2022, 29(28): 42372-42383.
- [34] 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 with English abstract).
- [35] 刘秀春, 高艳敏, 范业宏, 等. 生物有机肥对重金属的吸附解吸作用的影响 [J]. *土壤通报*, 2008, 39(4): 942-945. LIU X C, GAO Y M, FAN Y H, et al. Adsorption and desorption of heavy metal ions by organic fertilizers [J]. *Chinese journal of soil science*, 2008, 39(4): 942-945 (in Chinese with English abstract).
- [36] 蔡秋玲, 林大松, 王果, 等. 不同类型水稻镉富集与转运能力的差异分析 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(6): 1028-1033. CAI Q L, LIN D S, WANG G, et al. Differences in cadmium accumulation and transfer capacity among different types of rice cultivars [J]. *Journal of agro-environment science*, 2016, 35(6): 1028-1033 (in Chinese with English abstract).
- [37] KLOTZBÜCHER T, MARXEN A, VETTERLEIN D, et al. Plant-available silicon in paddy soils as a key factor for sustainable rice production in Southeast Asia [J]. *Basic and applied ecology*, 2015, 16(8): 665-673.

Comparison of remediation effects of different passivators on cadmium-contaminated rice paddy

LIU Zhihao, HU Yucong, ZHANG Jiapeng, GAO Dalin, ZHANG Guoyi, LU Hongjuan

*Anhui Province Key Lab of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention/
College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China*

Abstract Cadmium pollution in soil brings a serious threat to food security and human health, and the problem of cadmium pollution in paddy fields is a priority for heavy metal pollution and prevention in soil. Pot experiments were conducted to screen suitable cadmium passivators for soil remediation in farmland. 10 passivators including T1 (anomaterials, etc.), T2 (lime), T3 (oyster shells, etc.), T4 (CaO), T5 (silica-calcium fertilizers), T6 (organic fertilizers of goat dung), T7 (*Bacillus cereus*, etc.), T8 (organic fertilizers of pig manure), T9 (oyster shells), and T10 (microorganisms, etc.) were used to compare the remediation effect of 10 passivators on cadmium contaminated rice paddy and the growth of rice. The results showed that passivators increased the pH of soil in rice paddy and altered the form of cadmium stored in the soil. The content of exchangeable cadmium in the soil treated with each passivator decreased by 4.6% to 44.8% compared to the control, with significant decrease in T8 (44.8%), T6 (36%), T1 (31.15%), and T10 (28.4%). The content of carbonate bound states increased. The changes in the content of Fe-Mn oxide-bound state and organic matter bound state were not significant. The proportion of residual cadmium showed an overall upward trend, with T6 having the largest increase, increasing by 53.85% compared to that of the control. The biomass of rice seeds treated with various passivators increased by 5.75% to 25.30%. The content of cadmium in the seeds, husks, and straw of rice was in the decreasing order of straw > grain > husk. The content of cadmium in the rice seeds ranged from 0.068 to 0.254 mg/kg, with T2 (0.152 mg/kg), T5 (0.143 mg/kg), T6 (0.088 mg/kg), T7 (0.126 mg/kg), T8 (0.072 mg/kg), T9 (0.068 mg/kg), and T10 (0.071 mg/kg) being lower than the national limit standard (0.2 mg/kg). The content of cadmium in rice seeds of T6, T8, T9, and T10 significantly decreased by 61.90%, 68.83%, 70.56%, and 69.26%, respectively, compared to that of the control. T2, T6, and T8 had better effects of passivation based on analyzing the transformation of cadmium form in soil, rice biomass, and the content of cadmium in rice seeds.

Keywords cadmium pollution; passivation; soil remediation; the form of cadmium; rice

(责任编辑:张志钰)