

徐奕, 赵丹, 徐应明, 等. 膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(1): 38-46.

XU Yi, ZHAO Dan, XU Ying-ming, et al. Immobilization and Remediation of Low-level Cd Contaminated Soil Using Bentonite[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, 34(1): 38-46.

膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究

徐奕^{1,2}, 赵丹^{2,3}, 徐应明², 孙约兵^{2*}

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128; 2. 农业部环境保护科研监测所, 农业部产地环境质量重点实验室, 天津 300191; 3. 河南农业大学资源与环境学院, 河南 郑州 450002)

摘要:通过盆栽和大田小区试验,研究了膨润土对Cd污染土壤修复效应。结果表明,盆栽和大田条件下施用膨润土后土壤Cd交换态含量分别较对照降低了41.3%~86.1%和7.9%~24.6%,铁锰氧化物结合态(OX)和残渣态(RES)Cd含量则有所上升。水稻各部分Cd含量总体上随膨润土投加量的增加而降低,与对照相比,盆栽条件下根、茎、叶、糙米中Cd含量最大降幅分别达到46.0%、49.8%、54.2%和71.8%,大田小区条件下水稻各部分Cd含量最大降幅分别达到35.3%、48.8%、36.0%和40.9%。投加不同浓度膨润土后,水稻幼苗叶片SOD酶活性和可溶性蛋白含量在一定程度上有所促进,而POD酶活性和MDA含量则表现为明显的抑制效应($P<0.05$)。在盆栽和大田实验中,施用膨润土显著提高土壤过氧化氢酶活性($P<0.05$),与之相反,在盆栽实验中,土壤Cd蔗糖酶活性较对照处理显著降低($P<0.05$),降幅达44.3%~52.3%,而大田条件下各处理间差异不显著($P>0.05$);脲酶活性随膨润土施加量的增加呈现出先降低后增加的趋势。

关键词:膨润土;镉;钝化修复;水稻;土壤

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2017)01-0038-09

doi: 10.13254/j.jare.2016.0208

Immobilization and Remediation of Low-level Cd Contaminated Soil Using Bentonite

XU Yi^{1,2}, ZHAO Dan^{2,3}, XU Ying-ming², SUN Yue-bing^{2*}

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Key Laboratory of Original Environmental Quality, Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Pot experiments and field trials were conducted to investigate the effects of bentonite on immobilization and remediation of low-level Cd contaminated soils. The results showed that under pot and field experiments the concentrations of exchangeable Cd after applied bentonite to soils decreased by 41.3%~86.1% and 7.9%~24.6%, respectively, when compared with the control group, while the contents of Fe-Mn oxides (OX) and residual (RES) fraction of Cd were increased. Cd concentration in the parts of *Oryza sativa* L. decreased with the increment of bentonite, with the maximal Cd reduction of 46.0%, 49.8%, 54.2% and 71.8%, respectively under pot experiment and of 35.3%, 48.8%, 36.0% and 40.9%, respectively under field experiments in roots, stems, leaves and brown rice in contrast to the CK. SOD and soluble protein (SP) in leaves of rice seedlings was enhanced to some extents, but POD and MDA were significantly inhibited ($P<0.05$). The activities of catalase were remarkably increased under bentonite treated soils ($P<0.05$). On the contrary, the invertase activity in pot experiments was significantly prohibited ($P<0.05$), with the reduction of 44.3%~52.3% in comparison with the control. However, there was no significant difference among the treatments of bentonite under field trials ($P>0.05$). The activities of urease first decreased and then increased with the increasing of bentonite contents.

Keywords: bentonite; cadmium; immobilization and remediation; *Oryza sativa* L.; soil

收稿日期: 2016-09-05

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201203045); 天津市科技支撑计划重点项目(14ZCZDSF00004); 天津市农业科技成果转化与推广项目(201404100)

作者简介: 徐奕(1994—), 女, 天津人, 主要研究方向为污染土壤修复技术。E-mail: 279129258@qq.com

* 通信作者: 孙约兵 E-mail: sunyuebing2008@126.com

我国土壤重金属 Cd 污染形势严峻,环保部和国土部联合发布《全国土壤污染状况调查公报》指出,全国土壤重金属点位超标率达到 16.1%,其中 Cd 点位超标率最高为 7.0%,局部地区甚至更高。据统计,Cd 污染耕地面积达到 1.4 万 hm^2 ,涉及 11 个省(市)的 25 个地区^[1]。由于 Cd 在土壤中具有较强的移动性和生物有效性,极易被水稻根系吸收并在籽粒中累积^[2]。涂杰峰等^[3]调查福建省 1 458 份稻米样品发现,5%稻米 Cd 含量超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的国家食品卫生限量标准(GB 2762—2005)。雷鸣等^[4]研究发现,湖南各地稻米 Cd 含量范围为 $0.002 \sim 3.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,稻米 Cd 超标率高达 36%。农业部稻米及其制品质量监督检验测试中心对全国稻米质量安全普查结果表明,稻米 Cd 超标较为严重,达到 10.3%^[5],使得我国每年约有 $5.0 \times 10^7 \text{ kg}$ 稻米超标^[1],对人体健康、社会稳定以及农业可持续发展均构成较大威胁,国务院颁发的《土壤污染防治行动计划》要求,在江西、湖北、湖南等重金属污染水稻主产区开展修复治理工作^[6]。

膨润土(Bentonite)是以蒙脱石(Montmorillonite)为主要矿物组成的黏土岩,化学结构式为 $(\text{MgCa})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。膨润土的结构单位为 Si-O 四面体和 Al-O₄(OH)₂ 八面体组成^[7-9],具有较大的比表面积、阳离子交换能力和吸附性能,被广泛用于重金属污染水体修复实践。20 世纪 80 年代初就有利用膨润土作重金属离子吸附剂的研究报道。Lo 等^[9]利用 0.1% 膨润土修复 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的重金属溶液, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率分别达到 84.5%、80.8% 和 90.7%。在 pH 值为 5 时,膨润土对 Pb、Zn 和 Cd 的吸附量仍达到 411.2、163.4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 71.8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。加入适量聚丙烯酰胺后,膨润土对 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率分别为 83.1%、92.7% 和 85.4%^[10]。前期研究发现,添加膨润土能有效缓解 Cd 胁迫对作物幼苗的毒害作用,抗胁迫能力一定程度上有所提升^[11-12],且对 Cd 单一以及 Cd-Pb 复合污染土壤具有较好的修复效果^[8, 13]。本研究在此基础上,通过盆栽实验和小区试验,研究膨润土对 Cd 污染水稻土的钝化修复效应,阐明其施用后对水稻生长、土壤 Cd 形态含量、土壤酶活性以及对 Cd 的吸收特征,以期实现 Cd 污染土壤农田修复大面积示范和推广应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

盆栽实验土壤来自天津市郊农田,土壤类型为潮

土,其理化性质:pH 值为 8.2,黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 29.0%、61.6% 和 9.4%,CEC(阳离子交换量)为 $14.7 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机质含量为 $20.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全 N 为 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效 P 为 $66.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效 K 为 $328.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cd 含量为 $0.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。大田小区试验位于湖南省湘阴县,土壤类型为红壤,其理化性质为 pH 值为 6.2,黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 43.71%、40.83% 和 15.46%,CEC(阳离子交换量)为 $9.16 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机质含量为 $10.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全 N 为 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效 P 为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效 K 为 $159 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Cd 含量为 $2.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤基本理化性质按土壤农化常规分析方法测定。膨润土购自燕东矿产公司,主要化学组成为: SiO_2 56%, MgO 1%, CaO 6%, Al_2O_3 19%, Fe_2O_3 6%, H_2O 12%,比表面积 $209 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,CEC 为 $0.56 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

盆栽实验水稻(*Oryza sativa* L.)品种为津原 47,购自天津市农业科学院种子公司。大田小区实验水稻品种为湘晚灿 12 号,由湖南省种子管理站提供。

1.2 试验方法

参照我国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)和大田小区土壤 Cd 污染状况,将盆栽实验 Cd 浓度设为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的形式加入,模拟轻度 Cd 污染土壤,陈化 20 d。分别添加 0%、0.5%、1%、3% 和 5% 膨润土,混匀后装入塑料盆(半径为 25 cm,高为 21 cm),保持田间含水量的 75%,平衡 20 d 待用。水稻种子经浸种 8 h 后于 40°C 恒温培养箱中催芽,出芽后播种到苗床上,当秧苗长至约 30 cm 高时选取健壮、均一的秧苗移栽到塑料盆内,每盆 3 株,于自然光照及温度条件下生长,每日用蒸馏水补充水分,60 d 后测定水稻幼苗叶片生理生化特征,140 d 成熟后采集水稻各部分样品和土壤样品,每个处理 3 次重复。

每 30 m^2 划为一个小区,膨润土施加浓度分别为 0、0.5%、1% 和 1.5% (按 0~20 cm 表土质量计算,每个小区需分别加入 0、22.5、45.0 kg 和 67.5 kg 膨润土),每个处理 6 次重复。施入膨润土 60 d 后插秧,按照稻田日常管理,水稻成熟期采样测定。

1.3 土壤植物样品分析

1.3.1 水稻幼苗理化性质测定

称 0.2 g 新鲜水稻幼苗叶片(按鲜重计),液氮粉碎,加 3 mL 预冷的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷素缓冲液,于冰浴中研磨,定溶 5 mL ,在 4°C 、 $13\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 30 min,上清液测定各项指标^[8, 14]。SOD 酶活性测定参照氮蓝四唑(NBT)法,在 560 nm 波长下测定光密度,单位为 $\text{KU} \cdot \text{g}^{-1}$ 。POD 酶活性测定采用愈创木酚法,

以 470 nm 波长下测定光密度, 单位为 $\text{U} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。MDA 含量测定采用硫代巴比妥酸(TBA)法, 单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。可溶性蛋白(SP)采用考马斯亮蓝法测定, 单位 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3.2 土壤 Cd 形态分析

采用 Tessier 等方法测定土壤样品中 Cd 形态。采用 8 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 提取 1 h, 获得交换态(soluble and exchangeable fraction, SE); 采用 8 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ (pH=5.0) 提取 5 h, 获得碳酸盐结合态(bond to carbonate or weakly specifically adsorbed fraction, WSA); 采用 20 mL $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (pH=2.0) 96°C 下提取 6 h, 获得铁锰氧化物结合态(bond to Fe-Mn oxides fraction, OX); 采用 3 mL 30% H_2O_2 和 20% HNO_3 (pH 值=2.0) 在 85°C 提取 2 h, 加入 3 mL 30% H_2O_2 (pH=2.0) 85°C 提取 3 h, 然后加 5 mL $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 和 20% HNO_3 调整到 20 mL 常温下提取 0.5 h, 获得有机结合态(bond to organic matter, OM), 以差减法获得 Cd 残渣态(residual, RES)含量。

1.3.3 土壤酶活性测定

采用 2, 3, 5-三苯基四唑氯化物显色法(TTC 法)测定过氧化氢酶活性, 于波长 485 nm 处比色, 单位为 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [15]。

采用苯酚-次氯酸钠比色法测定脲酶活性, 于波长 578 nm 处比色, 单位为 $\text{NH}_4\text{-N} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [15]。

采用 3, 5-二硝基水杨酸比色法测定蔗糖酶活性, 于波长 508 nm 处比色, 单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [15]。

1.3.4 土壤和植物重金属测定

将收获的水稻分为根、茎、叶和糙米, 用自来水充分冲洗以去除黏附于植物样品上的泥土和污物, 然后再用去离子水冲洗, 在 105°C 杀青 10 min, 然后在 70°C 下烘干至衡重, 将植物样品粉碎备用, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法消化(体积比为 3:1), 土壤样品采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解, 原子吸收分光光度计(SOLAAT M6, Thermo Fisher Scientific, USA)测定。

2 结果与讨论

2.1 膨润土处理对土壤 Cd 形态含量的影响

相较于土壤中重金属总量, 重金属赋存形态更能清楚反映土壤重金属污染状况, 从而评估重金属迁移能力和生物有效性 [16]。一般认为土壤中各形态的 Cd 的生物有效性大小表现为: 交换态(SE) > 碳酸盐结合态(WSA) > 铁锰氧化物结合态(OX) $\geq$ 有机结合态(OM) > 残渣态(RES) [17]。图 1 表示的是不同剂量膨润土对土壤 Cd 形态含量的影响。在未添加膨润土盆栽

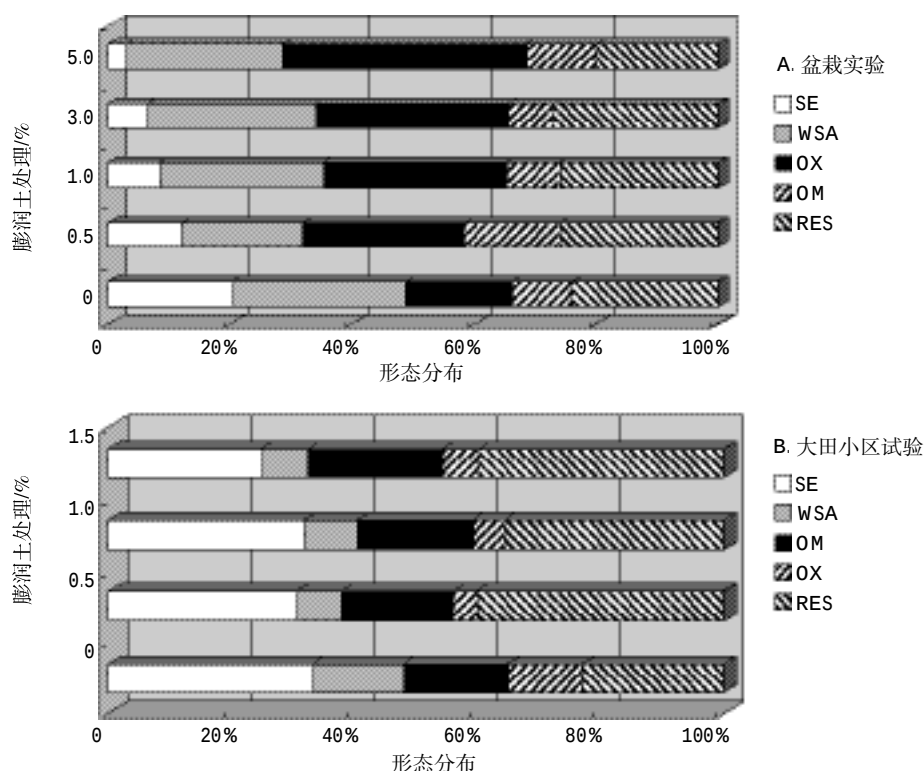


图 1 膨润土对土壤 Cd 形态分布的影响
Figure 1 Effects of bentonite on Cd fractions

土壤中(图 1A),Cd 形态含量高低依次为 WSA(28.5%)、RES (23.8%)、SE (20.3%)、OX (17.4%) 和 OM (10.1%)。随膨润土施用量的增加,土壤中 SE-Cd 含量也随之降低,且较对照相比明显减少($P<0.05$),降低了 41.3%~86.1%。与之相对应,Cd 难容态含量逐渐增加,尤其是 OX-Cd 和 RES-Cd 比例总体有所上升,分别达到 26.5%~39.9%和 26.0%~27.1%。在大田条件下,未添加膨润土时 Cd 形态比例高低依次表现为 SE>RES>OM>WSA>OX(图 1B)。施用膨润土后,土壤 SE-Cd 含量有所减少,与未施加膨润土对照相比,交换态(SE)Cd 分别减少了 7.9%~24.6%。而 OM-Cd 和 RES-Cd 含量有所增加,分别较对照增加了 7.5%~29.8%和 56.2%~75.2%。膨润土通过离子交换、表面络合、层间水解沉淀、表面吸附等机制作用于重金属离子^[8,18],促进 Cd 由活性较高的形态向活性低的形态转化,从而降低其有效性。这与吕高明等^[19]的研究结果相一致,SE-Cd 和 WSA-Cd 含量随膨润土施用量的增加而降低,最大分别可降低 7.8%和 1.0%,而 OX-Cd、OM-Cd 和 RES-Cd 含量则不同程度上有所增加,分别提高了 0.2%~0.7%、1.6%~2.1%和 3.9%~6.3%^[19]。前期研究也发现,投加 0.5%~5%膨润土时,可交换态 Cd 和 Pb 含量分别减少了 11.1%~42.5%和 20.3%~49.3%^[8]。另外,将膨润土与其他修复材料复配

处理能够协同钝化修复效果,膨润土-鸡粪复配处理下,土壤 Cd 有效态和可交换态含量分别较对照降低了 37.0%和 12.2%,而 OX-Cd、OM-Cd 和 RES-Cd 含量分别增加 5.3%、8.2%和 7.3%^[20]。

2.2 膨润土处理对水稻体内 Cd 吸收累积的影响

盆栽条件下,不同浓度膨润土处理下水稻各部位 Cd 含量见图 2A。总体上而言,盆栽条件下水稻各部位 Cd 累积量大小表现为根>茎>叶>糙米,这是由于进入水稻根部的 Cd 首先与植物体内蛋白质类、核酸类、多糖类等物质结合沉积在细胞壁和液泡中,部分 Cd 离子通过载体蛋白、非选择阳离子通道等途径跨膜进入植物地上部,因而分配到糙米中比例较低,一般仅为整个植株的 3.3%~9.7%^[4, 21-22]。未施加膨润土条件下,水稻糙米中 Cd 含量为 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超出我国食品卫生标准规定的稻米中 Cd 含量限定值($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 1.89 倍。施用膨润土后,水稻体内各部分 Cd 含量总体上随膨润土施加量的增加而逐渐降低,与对照相比,根、茎、叶和糙米中 Cd 含量分别减少了 40.2%~46.0%、17.8%~49.8%、39.0%~54.2%和 0.9%~71.8%,尤其是对水稻根部 Cd 含量的抑制作用最为明显,从而减少 Cd 在水稻地上部营养器官中的运输和积累。当膨润土施加量 $\geq 1\%$ 时,水稻茎和叶中 Cd 含量明显降低($P<0.05$),而糙米中 Cd 含量在膨润土投

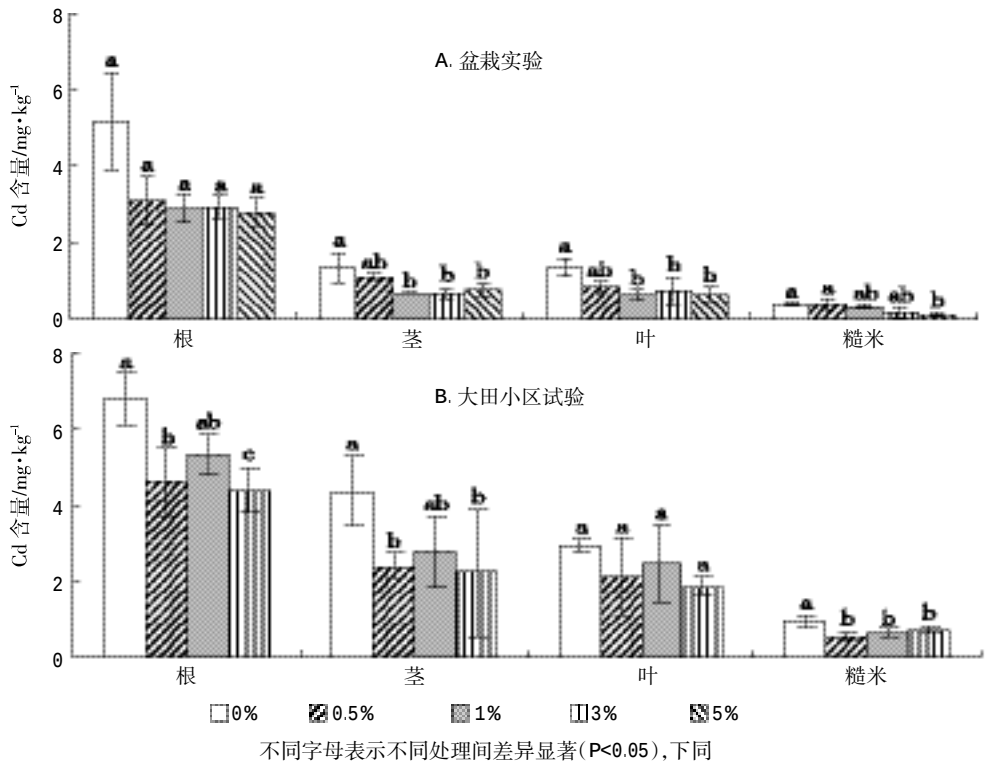


图 2 不同膨润土处理下水稻体内 Cd 含量变化

Figure 2 The concentrations of Cd in rice under different treatments of bentonite

加量达到 5% 时才显著降低 ($P < 0.05$)。当膨润土添加量达到 3% 和 5% 时,糙米 Cd 含量分别为 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均达到国家卫生标准。

在小区试验条件下,施加膨润土水稻各部分 Cd 含量均有所降低(图 2B),与对照相比,根、茎、叶和糙米中 Cd 含量分别减少 21.5%~35.3%、36.1%~48.8%、15.5%~36.0% 和 24.1%~40.9%,其中,投加膨润土后糙米中 Cd 含量显著降低 ($P < 0.05$),但施用不同膨润土后,糙米 Cd 含量仍然超过国家食品卫生标准 2.7~3.5 倍,其修复效果明显低于盆栽实验,这与王凯荣等^[23]研究结果较为一致,盆栽条件下,施用碱煤渣使得糙米 Cd、Pb 含量显著降低,分别较对照处理降低 78.6% 和 75.4%;施用石灰后糙米中 Cd、Pb 含量分别减少 47.7% 和 58.8%,而在衡阳大田试验点,施用碱煤渣后糙米 Cd、Pb 含量降低幅度分别为 39.9% 和 22.5%;施用石灰使得糙米 Cd、Pb 含量分别降低 33.8% 和 38.4%。这是因为盆栽实验使用清水灌溉,而大田实验采用湘江水灌溉,流域内采矿冶炼等工业活动频繁,湘江水系重金属污染问题十分突出^[24-25],沉积物中 Cd 含量高达 $8.6 \sim 19.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ^[26],其在水体污染中扮演着源与汇的作用,通过再悬浮会造成重金属的二次释放^[27]。因而,在污染源头尚未完全控制下,重金

属污染农田的修复效果较为有限。

2.3 膨润土处理对水稻幼苗生理特征的影响

当环境中 Cd 含量达到一定浓度时,就产生毒害,导致大量的 ROS(活性氧, reactive oxygen species)在植物体内积累,ROS 对细胞膜系统、蛋白质、核酸等生物大分子具有强烈的破坏作用,抑制各种参与植物生理生化过程的酶活性与蛋白的生物合成,从而影响植物正常生长^[8, 28]。超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化物酶(POD)能够清除植物体内过量的氧自由基和过氧化物,丙二醛(MDA)是膜脂过氧化产物,其含量上升表明氧化胁迫产生,可溶性蛋白(SP)含量变化是外界胁迫下生物生长发育受到影响的直接指示^[29-30]。由图 3 可知,投加不同浓度膨润土,水稻幼苗叶片 SOD 酶活性在一定程度上有所促进,但不明显 ($P > 0.05$),与对照相比,增加了 0.1%~2.7%。而 POD 酶活性和 MDA 含量表现为抑制效应,其中,在膨润土施加量达到 5% 和 0.5% 时,POD 酶活性和 MDA 含量明显降低 ($P < 0.05$)。SP 含量在膨润土施加量为 0.5%~3% 时较对照处理增加 7.7%~21.1%,且在膨润土含量为 0.5%~1% 时显著增加 ($P < 0.05$),在 3% 时有所抑制,但不明显。施加污染土壤修复剂后在一定程度上提高植物的抗逆性^[12],研究发现,施用膨润土后蹋棵

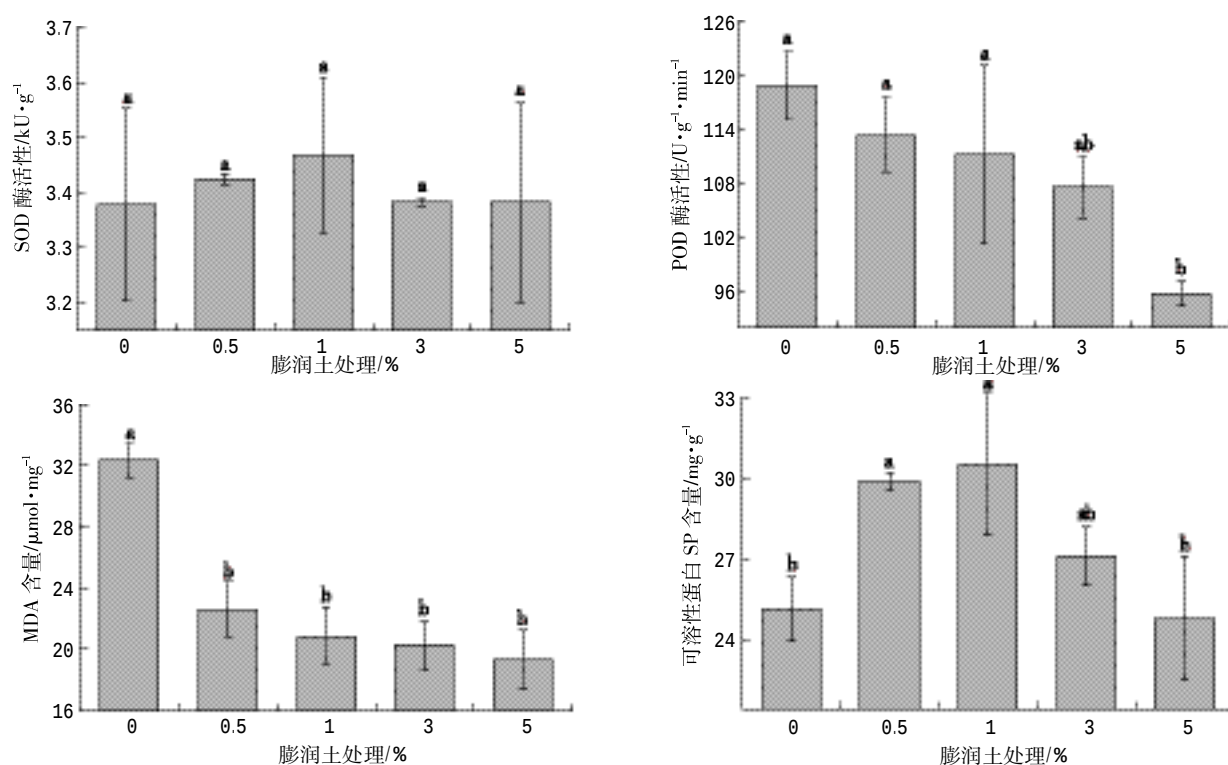


图 3 不同膨润土处理下水稻幼苗生理生化特征

Figure 3 The physiological mechanisms in leaves of rice seedlings under the bentonite treatments

菜体内脯氨酸和 MDA 含量均有所下降增加;施用腐植酸后明显提升豇豆叶片 SOD 活性,而 MDA 含量比对照降低 26.8%^[31];低浓度的石灰+活性炭施入能显著缓解 Cd 对小白菜抗氧化酶系统的毒害作用^[32]。课题组前期研究表明,稻米中 Cd 含量与 POD 酶活性存在具有极显著负相关关系($P<0.01$),而与叶中 MDA 和 SP 含量呈正相关关系^[29]。这是由于降低了土壤中 Cd 的有效性,有效减少植物对 Cd 的吸收和富集,从而缓解了 Cd 对水稻幼苗的毒害效应。

2.4 膨润土处理对土壤酶活性的影响

土壤酶来源于土壤中动物、植物和微生物细胞分泌物及其残体的分解物,是土壤结构、物理形状演变与保持的驱动力,可以用来反映土壤肥力状况和污染程度的重要指标之一^[8,15]。在盆栽实验中,膨润土对土壤过氧化氢酶活性表现为一定程度上的明显的促进效应($P<0.05$)(图 4),总体上随膨润土施加量的增加,呈现出先增加后降低的趋势,显示出施加膨润土能够有效降低土壤中 H_2O_2 的含量,维持根际和微生物的正常功能,增加植物抵抗逆境环境的能力^[13]。与对照相比,盆栽和大田条件土壤过氧化氢酶活性分别增加 31.8%~48.9%和 16.5%~17.7%。与之相反,在盆栽实验中,土壤蔗糖酶活性较对照处理显著降低($P<0.05$),降幅达到 44.3%~52.3%;而在大田条件下,土壤蔗糖酶活性随膨润土施加量增加而减少,各处理间差异不显著($P>0.05$)。脲酶活性随膨润土施加量的增加,均呈现出先降低后增加的趋势。与对照相比,盆栽条件下,土壤脲酶活性降低 7.6%~19.5%,其中膨润土浓度为 1%~3%时,显著受到抑制($P<0.05$);在大田条件下,施加 3%膨润土后,土壤脲酶明显低于对照处理,3%膨润土处理后,则土壤脲酶活性显著高于其他处理,增加了 15.1%~25.9%,这与贾嵘嵘等^[33]研究发现膨润土的施加显著提高脲酶活性结果不同。前期

研究发现,施用海泡石、膨润土、磷肥及其复配处理材料后土壤脲酶和蔗糖酶活性分别降低 1.0%~23.2%和 21.1%~62.5%^[13]。这可能是酶被黏粒矿物吸附后,导致一系列酶学性质和生物学稳定性变化,研究发现,矿物吸附的酶越少,酶活性降低越显著^[34]。另外由于膨润土具有很强的吸水性能,施用膨润土后土壤保水和持水能力提高,孔隙度减小,有机质分解速度变慢,使得脲酶和蔗糖酶活性降低^[35]。

2.5 相关性分析

由表 1 可知,盆栽条件下,水稻根部 Cd 含量与其他部位 Cd 含量呈正相关关系,其中与茎 Cd 含量、MDA 含量表现为极显著正相关关系($P<0.01$),与叶 Cd 含量和有效 Cd 含量表现为显著相关关系($P<0.05$)。根系对 Cd 的吸收转运能力决定了水稻地上部各营养器官 Cd 含量,与此同时,水稻体内的阻控机制有效调控 Cd 由根向茎、叶和籽粒的转移^[24]。土壤有效 Cd 含量与根 Cd 和茎 Cd 含量呈显著正相关关系。MDA 含量与根 Cd、茎 Cd、叶 Cd 和有效 Cd 呈极显著正相关关系($P<0.01$),可以用来评价膨润土钝化修复 Cd 污染土壤修复效率的指标。然而,在大田条件下,土壤有效 Cd 含量与根 Cd 和茎 Cd 含量呈正相关关系,与叶 Cd 和糙米 Cd 含量呈负相关关系,但都不明显($P>0.05$)。过氧化氢酶活性与土壤有效 Cd 以及茎 Cd 含量之间表现为显著负相关关系($P<0.05$),而茎 Cd 与糙米 Cd 含量以及脲酶活性之间表现为显著正相关关系($P<0.05$)。

3 结论

(1)在盆栽和大田条件下,施用膨润土降低土壤 Cd 交换态含量,最大降幅分别达到 86.1%和 24.6%,与此同时,OX-Cd 和 RES-Cd 比例总体有所上升,其中 RES-Cd 含量增加了 26.0%~27.1%和 56.2%~75.2%。

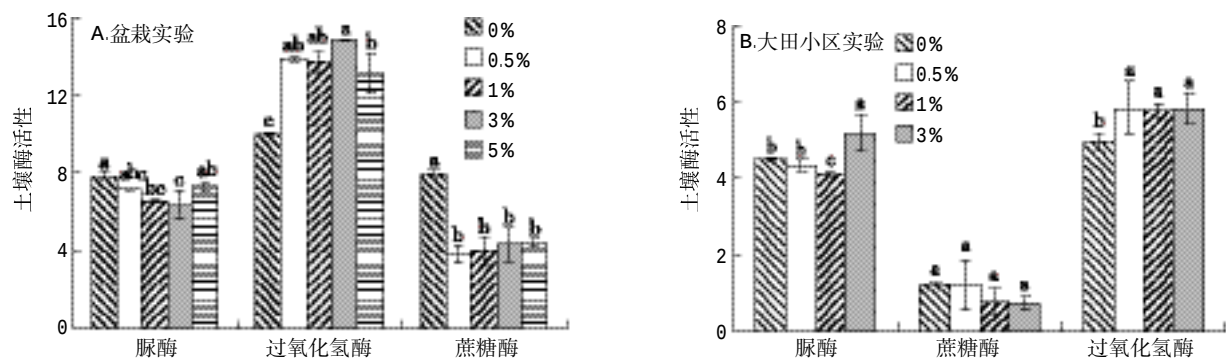


图 4 不同浓度膨润土处理对土壤酶活性的影响

Figure 4 The effects of bentonite on soil enzyme activities

表 1 不同参数间的相关性分析

Table 1 Correlation relationship of the different parameters

盆栽实验	根 Cd	茎 Cd	叶 Cd	糙米 Cd	有效 Cd	SOD	POD	MDA	SP	脲酶	过氧化氢酶	蔗糖酶
根 Cd	1.00	0.84**	0.67*	0.51	0.71*	-0.33	0.54	0.87**	-0.41	0.23	-0.53	0.47
茎 Cd		1.00	0.60	0.55	0.70*	-0.22	0.63	0.80**	-0.21	-0.20	-0.22	0.27
叶 Cd			1.00	0.59	0.50	-0.06	0.57	0.83**	-0.34	-0.18	0.04	-0.01
糙米 Cd				1.00	0.47	0.30	0.73*	0.47	0.38	-0.17	-0.18	-0.02
有效 Cd					1.00	-0.04	0.64	0.78**	-0.01	0.21	-0.27	0.08
SOD						1.00	0.18	-0.29	0.67*	-0.39	0.40	-0.70
POD							1.00	0.60	0.36	-0.07	-0.09	-0.03
MDA								1.00	-0.42	0.13	-0.32	0.34
SP									1	-0.18	0.18	-0.44
脲酶										1.00	-0.80**	0.65*
过氧化氢酶											1.00	-0.88*
蔗糖酶												1
大田试验	根 Cd	茎 Cd	叶 Cd	糙米 Cd	有效 Cd	脲酶	过氧化氢酶	蔗糖酶				
根 Cd	1.00	0.38	0.24	0.38	0.28	0.27	-0.07	-0.08				
茎 Cd		1.00	0.27	0.56*	0.18	0.54*	-0.59*	-0.05				
叶 Cd			1.00	0.40	-0.10	0.05	-0.11	-0.23				
糙米 Cd				1.00	-0.20	0.03	-0.08	0.11				
有效 Cd					1.00	-0.16	-0.67*	0.45				
脲酶						1.00	-0.18	-0.31				
过氧化氢酶							1.00	-0.46				
蔗糖酶								1.00				

注：“***”为 $P<0.01$ ，“**”为 $P<0.05$ 。

(2)添加膨润土抑制了水稻对 Cd 的吸收和转运,水稻体内各部分 Cd 含量总体上随膨润土施加量的增加而逐渐降低。与对照相比,在盆栽条件下,水稻根、茎、叶和糙米中 Cd 含量分别减少 40.2%~46.0%、17.8%~49.8%、39.0%~54.2%和 0.9%~71.8%;大田条件下分别降低 21.5%~35.3%、36.1%~48.8%、15.5%~36.0%和 24.1%~40.9%。

(3)施用膨润土后一定程度上缓解了 Cd 对水稻幼苗的毒害效应。SOD 酶活性在一定程度上有所促进,但不明显($P>0.05$),POD 酶活性和 MDA 含量表现为抑制效应,而 SP 含量在膨润土施加量为 0.5%~1%时显著增加($P<0.05$)。

(4)与对照相比,盆栽和大田条件土壤过氧化氢酶活性分别增加 31.8%~48.9%和 16.5%~17.7%,与之相反,土壤脲酶和蔗糖酶活性总体上有所降低。

参考文献:

- [1] 顾继光,周启星,王 新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(2): 143-151.
- [2] Hu Y, Cheng H, Tao S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. Environment International, 2016, 92-93: 515-532.
- [3] 涂杰峰,刘兰英,罗 钦,等. 福建省稻米镉含量及其健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2015, 3(4): 695-701.
- [4] 雷 鸣,曾 敏,王利红,等. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2314-2320.
- [5] 程旺大,姚海根,吴 伟,等. 土壤-水稻体系中的重金属污染及其控制[J]. 中国农业科技导报, 2005, 7(4): 51-54.
- [6] 国务院. 土壤污染防治行动计划[R]. 2016.

- The State Council of China. The action plan on prevention and control of soil pollution[R]. 2016. (in Chinese)
- [7] Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, et al. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 686-691.
- [8] Sun Y B, Li Y, Xu Y M, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 105: 200-206.
- [9] Lo I M C, Luk A F T, Yang X. Migration of heavy metals in saturated sand and bentonite/soil admixture[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130(8): 906-909.
- [10] 史明明, 刘美艳, 曾佑林, 等. 硅藻土和膨润土对重金属离子 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2012, 31(2): 162-167.
- SHI Ming-ming, LIU Mei-yan, ZENG You-lin, et al. Study on adsorption of Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} on diatomite and bentonite[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(2): 162-167. (in Chinese)
- [11] 史 新, 徐应明, 谢忠雷, 等. 膨润土对镉胁迫下水稻幼苗生理生化特性的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(6): 687-693.
- SHI Xin, XU Ying-ming, XIE Zhong-lei, et al. Effects of bentonite on physiological and biochemical characteristics of rice seedling under Cd stress[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(6): 687-693. (in Chinese)
- [12] 郭丽娜, 刘秀珍, 赵兴杰. 镉胁迫下膨润土对塌棵菜生长及抗性生理的影响[J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2007, 27(1): 33-35.
- GUO Li-na, LIU Xiu-zhen, ZHAO Xing-jie. Effects of bentonite on growth and the resistance physiology of *Brassica Narinosa bailey* under cadmium stress[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2017, 27(1): 33-35. (in Chinese)
- [13] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, et al. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium-contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 166(4-6): 204-210.
- [14] Wang M E, Zhou Q X. Joint stress of chlorimuron-ethyl and cadmium on wheat *Triticum aestivum* at biochemical levels[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2): 572-580.
- [15] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1986.
- GUAN Song-yin. Soil enzyme and its study methods[M]. Beijing: Agricultural Press, 1986. (in Chinese)
- [16] Morera M T, Echeverría J C, Mazkiarán C, et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113(2): 135-144.
- [17] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Contaminated soil remediation: Principles and methods[M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
- [18] Ayari F, Srasra E, Trabelsi-Ayadi M. Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents[J]. *Desalination*, 2007, 206(1-3): 270-278.
- [19] 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.
- LV Gao-ming, CHEN Bing-rui, XU Chao, et al. Fixing effects of Pb, Cd, Zn in heavy metals polluted soil of mining area by two modifying agents[J]. *Journal of Central South University of Forestry Technology*, 2011, 31(7): 140-144. (in Chinese)
- [20] 王 林, 秦 旭, 徐应明, 等. 污灌区镉污染菜地的植物阻隔和钝化修复研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(11): 2111-2117.
- WANG Lin, QIN Xu, XU Ying-ming, et al. Phytoexclusion and in-situ immobilization of cadmium in vegetable field in sewage irrigation region[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11): 2111-2117. (in Chinese)
- [21] 文志琦, 赵艳玲, 崔冠男, 等. 水稻营养器官镉积累特性对稻米镉含量的影响[J]. *植物生理学报*, 2015, 51(8): 1280-1286.
- WEN Zhi-Qi, ZHAO Yan-ling, CUI Guan-nan, et al. Effects of cadmium accumulation characteristics in vegetative organs on cadmium content in grains of rice[J]. *Plant Physiology Journal*, 2015, 51(8): 1280-1286. (in Chinese)
- [22] Qiu C H, Li H, Li J, et al. Isolation and characterization of three cadmium-inducible promoters from *Oryza sativa*[J]. *Journal of Biotechnology*, 2015, 216: 11-19.
- [23] 王凯荣, 张玉烛, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 476-481.
- WANG Kai-rong, ZHANG Yu-zhu, HU Rong-gui. Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 474-481. (in Chinese)
- [24] 龙思斯, 杨益新, 宋正国, 等. 种类型阻控剂对不同品种水稻富集镉的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(5): 459-465.
- LONG Si-si, YANG Yi-xin, SONG Zheng-guo, et al. Effects of three inhibitors on the accumulation of cadmium in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5): 459-465. (in Chinese)
- [25] 朱余银, 戴塔根, 吴玺虹. 湘江长株潭段底泥重金属污染现状评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(9): 3710-3717.
- ZHU Yu-yin, DAI Ta-gen, WU Qian-hong. Assessment on heavy metals contamination in sediments of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan section of Xiangjiang River[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(9): 3710-3717. (in Chinese)
- [26] 曾祥英, 王 晨, 于志强, 等. 湘江岳阳段沉积物重金属污染特征及其初步生态风险评估[J]. *地球化学*, 2012, 41(1): 63-69.
- ZENG Xiang-ying, WANG Chen, YU Zhi-qiang, et al. The occurrence, distribution and preliminary risk assessment of heavy metals in sediments from Xiangjiang River (Yueyang Section)[J]. *Geochimica*, 2012, 41(1): 63-69. (in Chinese)
- [27] Redwan M, Elhaddad E. Seasonal variation and enrichment of metals in sediments of Rosetta branch, Nile River, Egypt[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2016, 188(6): 1-12.
- [28] Ranieri A, Castagna A, Scebbà F, et al. Oxidative stress and phytochelatin characterisation in bread wheat exposed to cadmium excess

- [J]. *Plant Physiology & Biochemistry*, 2005, 43 (43): 45-54.
- [29] 孙约兵, 王永昕, 李 烨, 等. Cd-Pb 复合污染土壤钝化修复效率与生物标记物识别[J]. *环境科学研究*, 2015, 28 (6): 951-958.
SUN Yue-bing, WANG Yong-xin, LI Ye, et al. Effectiveness of immobilization remediation of Cd and Pb combined contaminated soil and biomarker identification[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(6): 951-958. (in Chinese)
- [30] Ruley A T, Sharma N C, Sahi S V. Antioxidant defense in a lead accumulating plant, *Sesbania drummondii*[J]. *Plant Physiology & Biochemistry*, 2004, 42 (11): 899-906.
- [31] 王意锟, 郝秀珍, 周东美, 等. 改良剂施用对重金属污染土壤溶液化学性质及豇豆生理特性的影响研究[J]. *土壤*, 2011, 43(1): 89-94.
WANG Yi-kun, HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei, et al. Amendments on chemical characteristics of soil solution in heavy metal contaminated soil and on physiological characteristics of cowpea[J]. *Soils*, 2011, 43 (1): 89-94. (in Chinese)
- [32] 刘 丽, 王玉军, 杨 林, 等. 不同改良剂对铬污染土壤中小白菜生理、生化特性的影响[J]. *水土保持学报*, 2011, 25 (1): 96-100.
LIU Li, WANG Yu-jun, YANG Lin, et al. Effects of different soil amendments on physiological and biochemical characteristics of Brassica parachinensis in chromium contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(1): 96-100. (in Chinese)
- [33] 贾峥嵘, 李永山, 郝佳丽, 等. 膨润土对铜污染土壤酶活性的影响[J]. *农学学报*, 2014, 4 (8): 39-42.
JIA Zheng-rong, LI Yong-shan, HAO Jia-li, et al. Effects of bentonite on soil enzyme activity in copper contaminated soil[J]. *Journal of Agriculture*, 2014, 4(8): 39-42. (in Chinese)
- [34] 黄巧云, 李学垣. 粘粒矿物、有机质对酶活性的影响[J]. *土壤学进展*, 1995(4): 12-18.
HUANG Qiao-yun, LI Xue-yuan. Effects of clay and organic matter on soil enzyme activity[J]. *Progress in Soil Science*, 1995(4): 12-18. (in Chinese)
- [35] 于 寒, 梁焯赫, 张玉秋, 等. 不同秸秆还田方式对玉米根际土壤微生物及酶活性的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2015, 32 (3): 305-311.
YU Han, LIANG Xuan-he, ZHANG Yu-qiu, et al. Effects of different straw returning modes on the soil microorganism and enzyme activity in corn field[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32 (3): 305-311. (in Chinese)