

徐 奕, 李剑睿, 黄青青, 等. 坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1633–1641.
XU Yi, LI Jian-rui, HUANG Qing-qing, et al. Effect of palygorskite immobilization combined with foliar silicon fertilizer application on Cd accumulation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(9): 1633–1641.

坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究

徐 奕¹, 李剑睿^{2,3}, 黄青青^{3,4}, 梁学峰^{3,4}, 彭 亮¹, 徐应明^{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. 农业部产地环境质量重点实验室, 天津 300191)

摘 要: 采用盆栽试验, 研究了坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合处理对水稻吸收累积 Cd 效应的影响。试验结果表明, 单独喷施叶面硅肥能够增加水稻产量, 可以不同程度地降低水稻地上部 Cd 含量及 Cd 从根系向地上部的转运能力。与空白对照相比, 糙米、颖壳和秸秆中 Cd 含量最大可分别降低 34.9%、30.1% 和 34.0%, 且在水稻不同生育期喷施硅肥对 Cd 在地上部累积的抑制效果依次为分蘖期+齐穗期>分蘖期>齐穗期。盆栽试验中添加 1.0% 的坡缕石后能够显著降低土壤中 Cd 的生物有效性, 糙米、颖壳、秸秆以及根系中 Cd 含量分别比空白对照降低 39.5%、28.6%、35.3% 和 20.9%。坡缕石钝化处理并联合在水稻分蘖期和齐穗期分别喷施 0.1%~0.4% 叶面硅肥结果表明, 钝化处理与叶面阻 Cd 联合能更加有效地降低水稻地上部对 Cd 的吸收, 其中稻米、颖壳和秸秆中重金属 Cd 含量最大分别可降低 58.1%、63.3% 和 68.7%, 糙米中 Cd 含量可由对照的 0.43 mg·kg⁻¹ 降低到低于稻谷 Cd 的食品安全国家标准限量值 0.20 mg·kg⁻¹ 以下, 但对根系中重金属 Cd 的含量降低仅为 17.8%, 与坡缕石单一钝化相比无显著差异。

关键词: 坡缕石; 钝化; 叶面硅肥; 镉; 水稻

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)09-1633-09 doi:10.11654/jaes.2016-0838

Effect of palygorskite immobilization combined with foliar silicon fertilizer application on Cd accumulation in rice

XU Yi¹, LI Jian-rui^{2,3}, HUANG Qing-qing^{3,4}, LIANG Xue-feng^{3,4}, PENG Liang¹, XU Ying-ming^{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, Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 4. Key Laboratory of Original Environmental Quality of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Pot experiments were conducted to investigate the effect of palygorskite immobilization combined with foliar silicon fertilizer application on cadmium accumulation in rice. The results showed that foliar application of Si obviously increased the dry weight of grain (with husk) and straw in rice grown in Cd contaminated soil, reduced Cd concentrations in grain, husk and straw and the Cd translocation to shoot, while Cd was more sequestered in root. In comparison with the control treatment, the foliar application of Si led to a maximal decrease in the Cd concentrations of 34.9% for the grain, 30.1% for the husk and 34.0% for the straw, respectively. And from the foliar application period of Si, the order of Cd reduction effect was spraying Si at the tillering stage plus full heading period > tillering stage > full heading period. Pot ex-

收稿日期: 2016-06-24

基金项目: 中国农业科学院创新工程项目(2013-cxgc-xym, 2014-cxgc-xym); 国家自然科学基金项目(21177068)

作者简介: 徐 奕(1994—), 女, 天津市人, 本科在读, 环境科学专业。E-mail: 279129258@qq.com

* 通信作者: 徐应明 E-mail: ymxu1999@126.com

periments results showed that the application of palygorskite could increase soil pH, reduce the bioavailability of Cd in soil and Cd concentration in rice. The addition of palygorskite decreased Cd contents by 39.5% for the grain, 28.6% for the husk, 35.3% for the straw and 20.9% for the root compared with the control, respectively. In addition, the combined effect of foliar application of Si and palygorskite immobilization were more effectively on Cd accumulation in rice, Cd contents in grain were reduced from $0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to less than national food safety standards of the rice cadmium $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the Cd concentration in rice root, straw, husk and rice decreased by 17.8%, 68.7%, 63.3% and 58.1%, respectively.

Keywords: palygorskite; immobilization; foliar silicon fertilizer; cadmium; rice

随着我国经济的迅猛发展,农田土壤重金属污染形势越发严峻,尤以重金属 Cd 污染最为严重,约占总污染面积的 40%^[1-2]。水稻是我国第一大粮食作物,也是对重金属 Cd 吸收最强的大宗谷类作物^[3],近年来频频曝光的“镉米”问题使我国稻米的食品安全问题越来越突出。因此,加强重金属 Cd 污染农田土壤修复,降低稻米中 Cd 含量,提高稻米品质和保障稻米质量安全已经成为当前农业生产上急需解决的问题之一。

钝化修复技术因具有修复速率快、效果高、操作简单等优点特别适应于大面积中轻度重金属污染农田修复治理^[4-5]。硅是一种对植物生长有益的元素,能促进植物生长,提高植物对干旱、盐害以及重金属等逆境胁迫的抵御能力^[6]。研究发现,外源施加硅能够减轻或缓解重金属对植物的毒害,降低植物体内重金属的含量^[7-9]。水稻是典型的喜硅作物,硅在抑制水稻对 Cd 的吸收和累积方面的作用受到了越来越多的关注^[10-14],但喷施叶面硅肥对作物重金属污染防治效果有限,仅适应于稻米轻微 Cd 超标时的防控。目前,有关稻田重金属 Cd 污染钝化修复及水稻植株喷施叶面肥单一阻隔阻隔研究较多,主要侧重于钝化阻隔与阻隔效应方面研究^[15]。在这两种技术中,钝化修复技术主要适应于轻度重金属 Cd 污染稻田土壤修复治理,而叶面阻隔技术主要适应于轻微重金属 Cd 污染稻田安全生产;对于中度重金属 Cd 污染酸性水稻田采用单一修复技术很难达到修复效果,但目前有关钝化阻隔与叶面阻隔联合修复技术研究较少,尚无法满足对中度重金属 Cd 污染酸性水稻田修复治理需要。坡缕石又称凹凸棒土、凹土,在我国具有储量丰富、分布广和价格低廉等优势,它是一种品质水合镁铝硅酸盐黏土矿物,具有独特的层链状结构特征,其结构中存在晶格置换等特殊的晶体结构所赋予的优异特性,近年来一些研究人员将其应用于土壤重金属污染修复治理,取得了较好的效果^[16-18]。本文在课题组前期研究的工作基础上^[13,16],开展坡缕石钝化阻隔与

喷施叶面硅肥阻隔技术联合处理对稻米重金属 Cd 吸收累积的综合防控效果研究,以期为中度 Cd 污染酸性水稻田修复治理提供一定的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自湖南省某地水稻田 0~20 cm 的表土层,属于红壤性水稻土。供试土壤理化性质为:pH 6.00,有机质含量 $52.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总氮 $1.25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总磷 $0.62 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,阳离子交换量(CEC) $12.60 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾 $53.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总 Cd $1.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效态 Cd $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试植物为水稻(*Oryza sativa* L.),品种为丰优 9 号,属于籼型三系杂交水稻,由湖南省农科院作物所提供。供试黏土矿物坡缕石(PAL)采购于江苏盱眙,属于土状坡缕石,为白色粉末,pH 为 8.00,其组成为 1.2% CaO、10.4% Al_2O_3 、1.5% Na_2O 、20.5% MgO 、64.4% SiO_2 ,Cd 含量为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试叶面肥为市售液体硅肥,pH 7.20,Cd 含量未检出,按照兑水稀释浓度进行喷施。

1.2 试验设置与样品采集

本试验于 2013 年 6—10 月和 2014 年 6—10 月在农业部环境保护科研监测所玻璃温室内进行。第一年盆栽试验主要研究喷施叶面硅肥对水稻 Cd 吸收累积的阻隔效应,确定叶面硅肥的最佳喷施时期,为第 2 年叶面阻隔与钝化阻隔联合实验提供基础。叶面硅肥设置了 3 个喷施浓度(0.10%、0.20%、0.40%)和 3 个喷施时期(分蘖期、齐穗期、分蘖期+齐穗期),具体处理设置如下:不喷施硅肥(CK)、0.10% Si(分蘖期喷施,T1)、0.20% Si(分蘖期喷施,T2)、0.40% Si(分蘖期喷施,T3)、0.10% Si(齐穗期喷施,T4)、0.20% Si(齐穗期喷施,T5)、0.4% Si(齐穗期喷施,T6)、0.10% Si 分蘖期+0.10% Si 齐穗期喷施(T7)、0.20% Si 分蘖期+0.20% Si 齐穗期喷施(T8)、0.40% Si 分蘖期+0.40% Si 齐穗期喷施(T9)。第二年盆栽试验是在第一年试验基础上,开展叶面硅肥阻隔联合坡缕石钝化阻隔处理对

稻米 Cd 的吸收累积效应及机制研究。实验处理设置如下:对照试验(CK)、1.00%(W/W)坡缕石(PAL)、0.10% Si 分蘖期+0.10%齐穗期喷施+1.00%坡缕石(Si+PAL-1)、0.20% Si 分蘖期+0.20% Si 齐穗期喷施+1.00%坡缕石(Si+PAL-2)、0.40% Si 分蘖期+0.40% Si 齐穗期喷施+1.00%坡缕石(Si+PAL-3)。

供试土壤风干后,过 2 mm 筛,分别将不同添加量的坡缕石与土壤充分混匀后,装入塑料盆钵,每盆装土 6.00 kg,平衡 30 d 后,将事先育好的水稻秧苗移入盆内,每盆 4 株,最后在水稻成熟期(120 d)收样。

收样时,将水稻从土壤中取出,在自来水下冲洗根系,然后去离子水清洗整个植株,用吸水纸吸干,在 105 ℃烘箱中杀青 30 min,65 ℃烘干至恒重;最后将成熟期水稻样品分为根系、秸秆、颖壳和籽粒,并将样品粉碎后装入自封袋中密封保存待测。另外,取植物样同时取土壤样品,将土壤样品风干,研磨后过 20 目的尼龙网筛,密封存放于自封袋,用于测定土壤 pH 值和有效态 Cd 的含量。

1.3 样品测试

植物样品 Cd 的测定:称取 0.250 0 g 植物样品,采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 方法消解,消解液用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP Q,美国赛默飞世尔仪器公司)测定。在测定过程中植物样品采用湖南大米[GBW10045(GSB-23)]和空白样品进行全程质量控制。

土壤 pH 的测定:称取过 20 目的风干土样 10.00 g,加入无二氧化碳蒸馏水 25 mL,轻轻摇动使水土充分混合,搅拌 1 min,静置 30 min 后,用 pH 酸度计(PB-10,Sartorius)测定。

土壤有效态 Cd 含量的测定:称取过 20 目筛的风干土样 5.00 g,加入 0.025 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液 25

mL(水土比 5:1),以 180 r·min⁻¹ 的速度在室温(25 ℃)下振荡 2 h,然后用原子吸收分光光度计(ZEEnit 700P)测定上清液中 Cd 的含量。

1.4 数据分析

所有试验数据为 3 次重复的平均值和标准误差,采用 SAS 软件进行方差分析(多重比较采用 Duncan 法),采用 Sigmaplot10.0 绘图。

2 结果与分析

2.1 叶面硅肥处理对水稻地上部生物量的影响

表 1 为叶面喷施硅肥对水稻籽粒和秸秆生物量的影响。喷施叶面硅肥对水稻生长发育具有一定的促进作用,分蘖期、齐穗期和分蘖期+齐穗期分别喷施叶面硅肥,水稻籽粒生物量分别比对照增加 10.7%~17.2%、12.8%~21.4%和 16.8%~24.6%,水稻秸秆生物量分别比对照增加 11.9%~20.0%、0~11.9%和 15.6%~23.4%。说明在水稻不同生育期喷施硅肥对籽粒和秸秆的增产效果不同。在齐穗期喷施硅肥对籽粒生物量的增幅要高于分蘖期,而在分蘖期喷施硅肥则对秸秆增产效果要好。此外,与分蘖期或齐穗期各单独喷施叶面硅肥相比,在水稻分蘖期和齐穗期分别各喷施一次叶面硅肥能够进一步提高籽粒和秸秆的生物量。

2.2 叶面硅肥处理对水稻 Cd 累积的影响

图 1 为叶面喷施硅肥对水稻各部分中 Cd 含量的影响。在水稻不同生育期喷施叶面硅肥对水稻地上部 Cd 累积量存在一定的影响($P<0.05$),但对根系中 Cd 含量影响不显著($P>0.05$)。与对照相比,喷施叶面硅肥能够降低糙米、颖壳以及秸秆中 Cd 含量,且随叶面硅肥浓度的增加降低幅度增大(图 1a、图 1b、图 1c)。在对照处理中,糙米中 Cd 的含量为 0.43 mg·kg⁻¹,超

表 1 叶面喷施硅肥对水稻籽粒和秸秆生物量的影响

Table 1 Effect of foliar application of silicon on over-ground biomass of rice

试验处理	籽粒生物量/g·盆 ⁻¹	增加率/%	秸秆生物量/g·盆 ⁻¹	增加率/%
对照(CK)	24.93±0.52b	—	31.62±1.40b	—
分蘖期 0.1%Si(T1)	27.61±0.99ab	10.75	35.40±1.37ab	11.95
分蘖期 0.2%Si(T2)	29.22±1.40a	17.21	37.02±1.36a	17.08
分蘖期 0.4%Si(T3)	28.81±2.00a	15.56	37.96±1.49a	20.05
齐穗期 0.1%Si(T4)	28.13±1.17ab	12.83	31.63±0.59b	0.03
齐穗期 0.2%Si(T5)	30.27±0.91a	21.42	35.38±1.63ab	11.89
齐穗期 0.4%Si(T6)	30.03±1.28a	20.45	32.02±1.84b	1.27
分蘖期+齐穗期 0.1%Si(T7)	29.11±1.04a	16.77	36.55±1.40a	15.59
分蘖期+齐穗期 0.2%Si(T8)	31.06±0.94a	24.59	38.56±1.41a	21.95
分蘖期+齐穗期 0.4%Si(T9)	30.28±0.89a	21.46	39.03±1.85a	23.43

注:表中同一列不同字母表示差异性显著($P<0.05$)。下图和表中意义相同。

过了食品安全国家标准食品污染物限量(GB 2762—2012)中规定的糙米 Cd 限量值 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。喷施叶面硅肥后,糙米中 Cd 含量范围为 $0.28 \sim 0.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比对照降低 2.3%~34.9%(图 1a), 颖壳和秸秆中 Cd 含量分别比对照降低 4.7%~30.1%和 4.7%~34.0%(图 1b、图 1c)。另外,喷施时期不同,叶面硅肥对 Cd 在植物地上部中累积的抑制效应也不同,不同生育期喷施硅肥抑制 Cd 在地上部累积的效果依次为分蘖期+齐穗期>分蘖期>齐穗期(图 1a、图 1b、图 1c)。但由试验还可以发现,在稻米轻中度 Cd 超标情况下,仅仅依靠喷施叶面硅肥难以将稻米 Cd 含量降低到食品安全国家标准食品污染物限量值以下。

转运系数(TF)是指植物地上部分某种重金属元素与植物地下部分该种元素的含量的比值,主要用来评价植株由根部向地上部转运重金属的能力,转运系数越大反映根系向地上部转运重金属的能力越强。表 2 为叶面喷施硅肥对水稻 Cd 的转运系数、土壤 pH 以及有效态 Cd 含量的影响。在水稻不同生育期喷施叶面硅肥均可降低 Cd 的转运系数,即喷施硅肥抑制了根系吸收的 Cd 向地上部迁移转运能力,其中在齐穗期喷施叶面硅肥对抑制水稻根系 Cd 向地上部迁移转运效果最好。另外,在水稻不同生育期喷施叶面硅肥对土壤 pH 和 Cd 有效态含量没有明显影响。

表 2 叶面喷施硅肥对 Cd 的转运系数、土壤 pH 以及有效态 Cd 含量的影响

Table 2 Effect of foliar application of silicon on Cd transfer factor in rice, the pH value and available Cd in soil

试验处理	转运系数	土壤 pH 值	土壤有效态 Cd 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
对照(CK)	$0.14 \pm 0.006\text{a}$	$5.91 \pm 0.02\text{a}$	$0.65 \pm 0.03\text{a}$
分蘖期 0.1%Si(T1)	$0.12 \pm 0.006\text{bc}$	$5.89 \pm 0.02\text{a}$	$0.64 \pm 0.02\text{a}$
分蘖期 0.2%Si(T2)	$0.092 \pm 0.00\text{de}$	$5.93 \pm 0.01\text{a}$	$0.65 \pm 0.02\text{a}$
分蘖期 0.4%Si(T3)	$0.087 \pm 0.002\text{e}$	$5.90 \pm 0.01\text{a}$	$0.65 \pm 0.02\text{a}$
齐穗期 0.1%Si(T4)	$0.13 \pm 0.011\text{ab}$	$5.95 \pm 0.01\text{a}$	$0.65 \pm 0.02\text{a}$
齐穗期 0.2%Si(T5)	$0.12 \pm 0.005\text{bc}$	$5.93 \pm 0.02\text{a}$	$0.65 \pm 0.02\text{a}$
齐穗期 0.4%Si(T6)	$0.11 \pm 0.009\text{bc}$	$5.88 \pm 0.01\text{a}$	$0.64 \pm 0.03\text{a}$
分蘖期+齐穗期 0.1%Si(T7)	$0.11 \pm 0.003\text{cd}$	$5.89 \pm 0.01\text{a}$	$0.65 \pm 0.02\text{a}$
分蘖期+齐穗期 0.2%Si(T8)	$0.086 \pm 0.007\text{e}$	$5.96 \pm 0.02\text{a}$	$0.66 \pm 0.02\text{a}$
分蘖期+齐穗期 0.4%Si(T9)	$0.079 \pm 0.005\text{e}$	$5.92 \pm 0.01\text{a}$	$0.66 \pm 0.02\text{a}$

2.3 坡缕石钝化与叶面硅肥联合处理对水稻地上部生物量的影响

表 3 为叶面硅肥联合坡缕石钝化处理对水稻籽粒和秸秆生物量的影响。单独钝化修复处理虽然可以增加水稻籽粒和秸秆生物量,但与对照相比无显著性差异。在土壤坡缕石钝化处理下,同时在水稻分蘖期和齐穗期各喷施一次叶面硅肥,试验结果表明,水稻籽粒和秸秆生物量与对照相比均显著增加($P < 0.05$),

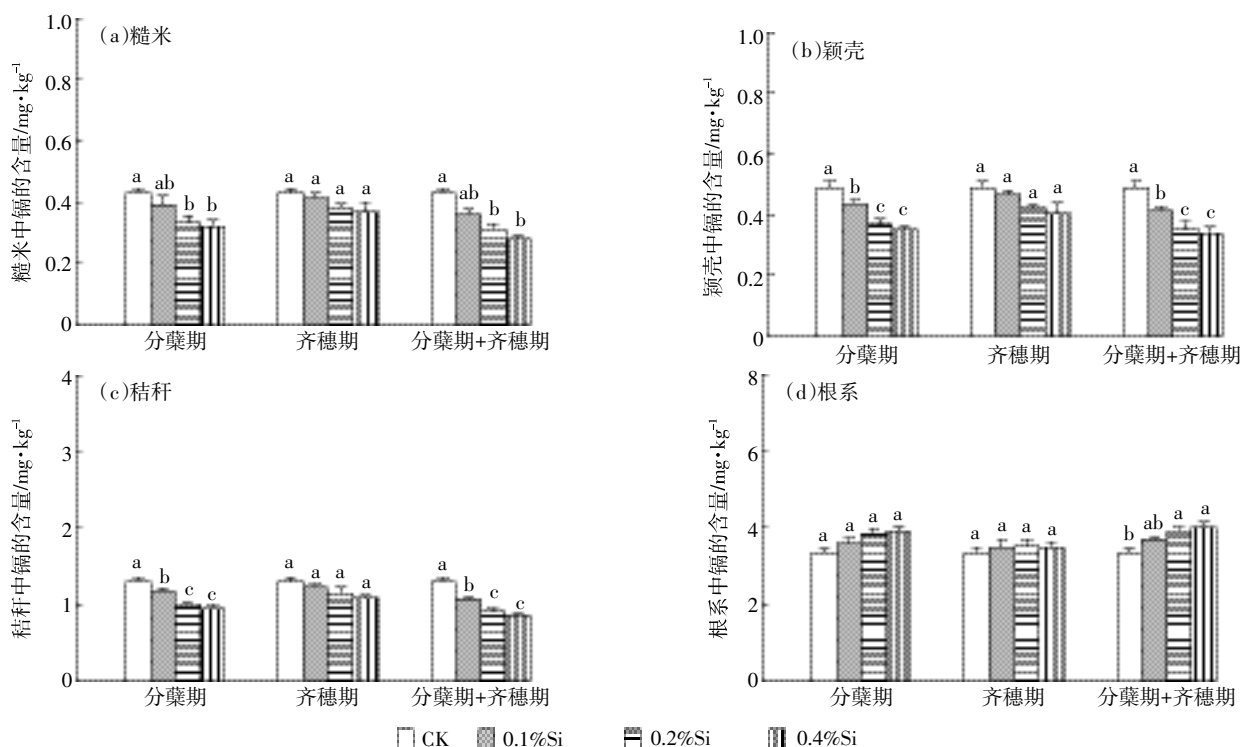


图 1 叶面喷施硅肥对水稻各部分中 Cd 含量的影响

Figure 1 Effect of foliar application of silicon on Cd concentration in rice

表 3 叶面硅肥配合坡缕石钝化处理对水稻籽粒和秸秆生物量的影响

Table 3 The combined effect of foliar application of Si and palygorskite immobilization on over-ground biomass of rice

试验处理	籽粒/g·盆 ⁻¹	增加率/%	秸秆/g·盆 ⁻¹	增加率/%
对照(CK)	24.93±0.67b	—	31.62±1.37e	—
1.0%坡缕石(PAL)	26.52±1.97b	6.38	32.23±1.50e	1.93
0.1%Si+1.0%坡缕石(Si+PAL-1)	29.06±1.35ab	16.57	36.01±1.82c	13.88
0.2%Si+1.0%坡缕石(Si+PAL-2)	32.01±0.98a	28.40	38.12±3.72ab	20.56
0.4%Si+1.0%坡缕石(Si+PAL-3)	31.11±1.61a	24.79	38.33±2.55ab	21.22

当喷施 0.10%、0.20%和 0.40% Si 时,水稻籽粒生物量分别增加 16.6%、28.4%和 24.8%,水稻秸秆生物量分别增加 13.9%、20.6%和 21.2%。

2.4 叶面硅肥配合坡缕石钝化处理对水稻 Cd 累积的影响

从图 2 可见,与对照相比,在水稻生育期喷施叶面硅肥同时配合土壤坡缕石钝化处理能够显著降低水稻各部分中 Cd 的含量($P<0.05$),且在相同处理条件下,成熟期水稻各部分中 Cd 含量高低顺序为:根系>秸秆>颖壳>糙米。土壤中单施坡缕石(PAL),糙米中 Cd 含量由对照的 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降到了 $0.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降幅达到 39.5%;而坡缕石联合叶面硅肥处理后,糙米中 Cd 含量降低幅度更为显著,最大降幅可达 58.1%;其中,Si+PAL-1、Si+PAL-2 和 Si+PAL-3 处理的水稻糙米中 Cd 含量由对照的 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别降到了 0.19、0.19、0.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均低于糙米中 Cd 的食品安全国家标准限量值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 2)。另外,PAL 处理也使水稻根、秸秆和颖壳中 Cd 含量分别比对照降低了 20.9%、35.3%和 28.6%;坡缕石联合 0.1%~0.4%叶面硅肥处理使水稻根、秸秆和颖壳中 Cd 含

量分别比对照降低 15.1%~17.8%、56.5%~68.7%和 57.1%~63.3%(图 2)。表 4 显示了叶面硅肥联合坡缕石钝化处理下水稻对 Cd 转运系数的变化情况,其中 Si+PAL-1、Si+PAL-2 和 Si+PAL-3 处理的水稻对 Cd 转运系数显著低于对照,降幅可达 33.3%~53.8%,而单施坡缕石处理(PAL)与对照相比水稻对 Cd 的转运系数没有显著差异。

施用坡缕石对土壤 pH 和 Cd 有效态含量也有一定的影响,坡缕石能够在一定程度上提高土壤 pH 值、降低土壤有效态 Cd 的含量。试验表明(表 4),与对照相比,施用 1.00%的坡缕石能够使土壤 pH 平均提高约 0.42 个单位,且使土壤有效态 Cd 的含量平均降低约 18.75%;而单施坡缕石处理与坡缕石联合叶面硅肥处理时,土壤 pH 值和有效态 Cd 含量间没有显著性的差异。相关性分析结果显示(表 5),土壤 pH 值与糙米、颖壳以及秸秆中 Cd 含量呈极显著负相关性($P<0.01$);而土壤 Cd 有效态含量与糙米、颖壳、秸秆以及根系中 Cd 含量呈显著正相关性($P<0.05$)。此外,土壤 Cd 有效态与土壤 pH 直接呈极显著负相关性($P<0.01$),糙米 Cd 含量、颖壳 Cd 含量以及秸秆 Cd 含量间也存在显著正相关性关系($P<0.05$)。说明稻米 Cd 含量不仅受到土壤 Cd 有效态含量影响,而且与土壤 pH 及水稻根系 Cd 含量间紧密相关,同时与根系 Cd 向地上部转运能力密切相关。因此,对稻米 Cd 含量的控制需要尽可能采取综合防控措施,以利于提高修复效率。

3 讨论

在水稻不同生育期喷施不同浓度叶面硅肥均能增加水稻产量(表 2 和表 3),且能较为显著地降低糙米、颖壳和秸秆中 Cd 的含量(图 1 和图 2)以及 Cd 向地上部的转运系数(表 4)。水稻是典型的喜硅作物,硅在水稻的生长发育过程中发挥着非常重要的作用^[19-20]。研究证实,硅通过促进水稻根系生长,增强根系活力,增强

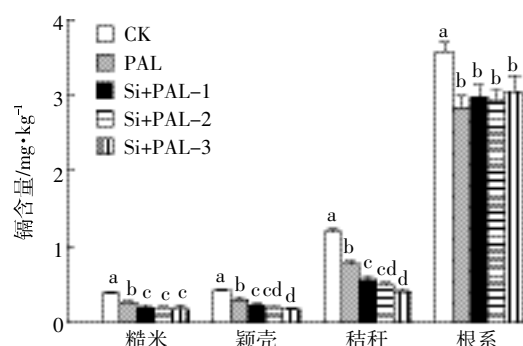


图 2 叶面硅肥配合坡缕石钝化处理对水稻植株各部位 Cd 含量的影响

Figure 2 The combined effect of foliar application of Si and palygorskite immobilization on Cd concentration in rice

表4 叶面硅肥配合坡缕石钝化处理对土壤 pH 和有效态 Cd 含量的影响

Table 4 The combined effect of foliar application of Si and palygorskite immobilization on pH and available Cd in soil

试验处理	转运系数	土壤 pH 值	有效态 Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
对照(CK)	0.21±0.006a	6.03±0.67b	0.64±1.37a
1.0%坡缕石(PAL)	0.19±0.007a	6.45±0.02a	0.52±0.03b
0.1%Si+1.0%坡缕石(Si+PAL-1)	0.14±0.007b	6.44±0.03a	0.54±0.02b
0.2%Si+1.0%坡缕石(Si+PAL-2)	0.12±0.009b	6.46±0.03a	0.54±0.02b
0.4%Si+1.0%坡缕石(Si+PAL-3)	0.097±0.010c	6.51±0.01a	0.53±0.02b

表5 水稻植株各部位 Cd 含量、土壤 pH 和土壤 Cd 有效态之间的相关关系

Table 5 Correlation analysis of Cd content in rice, soil pH and soil available Cd

项目	糙米 Cd 含量	颖壳 Cd 含量	秸秆 Cd 含量	根系 Cd 含量	土壤 pH	土壤 Cd 有效态
糙米 Cd 含量	1					
颖壳 Cd 含量	0.923**	1				
秸秆 Cd 含量	0.928**	0.965**	1			
根系 Cd 含量	0.342	0.374	0.389	1		
土壤 pH	-0.914**	-0.920**	-0.930**	-0.389	1	
土壤 Cd 有效态	0.687**	0.672**	0.535*	0.756*	-0.761**	1

叶片光合能力,提高水稻对水分和养分的吸收量,从而促进水稻的生长和生物量的增加^[7,21-22]。大量研究表明,硅不仅可以改善水稻的生长,硅还可以缓解重金属 Cd 对水稻的毒害,减少 Cd 在水稻体内的累积,提高水稻对 Cd 的抵抗能力^[7-12]。郭彬等^[23]研究表明,施硅后齐穗期-成熟期水稻各器官干物质积累量明显高于分蘖期和拔节期。由此可见,施用硅肥对水稻后期的生长发育的影响明显高于前期,表明生殖生长期硅素所起的作用大于营养生长期。研究表明^[24],硅进入水稻叶片后,主要沉积在叶表皮层细胞内,使叶片挺立,叶片与茎秆夹角减小,植株紧凑,从而改善水稻群体冠层对光的接受姿态,增大最适叶面积,增加群体光能截获率,水稻施用硅肥还可以改善水稻叶片结构和生理活性,从而提高叶片光合能力,增加水稻生物量。此外,稻谷产量的增加还表明施用坡缕石后减轻了重金属 Cd 对水稻的毒害作用,这与前期相关大田试验的研究结果一致^[16,25]。

硅缓解植物 Cd 累积的机理,主要包括抑制植物根系对 Cd 的吸收^[26],影响 Cd 在植物体内的分配以及抑制 Cd 向地上部的转移运输等^[10]。相关研究认为^[27-28],硅结合蛋白通过诱导硅在水稻根表皮下的纤维层细胞及内皮层附近与重金属镉共沉淀,阻塞细胞壁孔隙度,影响镉的质外体运输,抑制镉向地上部的转运,从而增加了镉在根部的累积,减少了镉向水稻茎叶和稻米中的迁移。其作用机制可能是硅通过叶面喷施进入水稻体内后,在植物体内养分循环系统的作

用下部分运移到根部,与根系中的镉发生共沉淀作用而减少了根系镉向地上部的迁移。X 射线能谱(EDX)分析显示^[28],Cd 分布在水稻根的内皮层和表皮附近,而 Si 主要沉积在内皮层,表皮沉积较少。这在一定程度上说明硅在水稻根系内皮层的沉积阻塞了根部的质外体旁通流量,限制了 Cd 的质外体运输过程。喷施叶面硅后,共质体镉和质外体镉的分布比例并没有很大影响,但其在地上部和地下部的浓度均有所降低,而其中的吸收、转化机制仍有待研究。本文研究还发现,水稻分蘖期叶面硅处理降低稻米镉的效果要明显好于齐穗期,说明与齐穗期相比,分蘖期植物体内养分循环较快、较活跃,通过叶面进入水稻体内的硅会以较大的百分比运移到根部,使更多的硅与镉形成沉淀,而相应处理的根系镉含量数据也证实了这一点。这是因为硅改变了根细胞中镉的分布,增加镉在细胞壁中沉积,形成 Si-Cd 的复合物,减少镉在共质体中的比重,并促进了质外体自由空间中的镉向交换态转化,而镉进入共质体的受阻和对自由空间中的镉的束缚和钝化,对于提高根细胞对镉毒害的抵御能力,进而减轻 Cd 向果穗部的迁移及其在穗部的积累^[29]。

Wang 等^[30]在探讨施硅对水稻苗耐 Cd^{2+} 能力的影响时发现,硅修饰的细胞壁具有对 Cd^{2+} 较强的亲合性,明显抑制了 Cd^{2+} 毒害。这是由于 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 上羟基与细胞壁多糖上的羟基通过亲水/亲水分子间弱相互作用,在细胞质外体空间内形成了有序的 SiO_2 胶体,而有序的 SiO_2 胶体表面态具有硅醇的配体性质,可

与 Cd^{2+} 等金属离子配合形成 Cd-Si 复合氧化物,从而降低了 Cd^{2+} 毒害。此外,由于硅对水稻植株蒸腾作用的抑制作用,减少了土壤镉随蒸腾流进入水稻地上部的相对数量,同样可以降低稻米中镉累积量^[20]。硅作为水稻的有益元素,可以提高水稻叶片叶绿素含量、提高根系活力、降低细胞膜的透性,从而提高水稻对重金属毒害的抵抗能力^[31]。

试验结果表明,叶面喷施硅肥能在一定程度上降低水稻地上部 Cd 的含量和 Cd 从根系向植物地上部的转运系数,但对根系中 Cd 含量没有显著影响(图 1、表 4)。也即喷施叶面硅肥对根系 Cd 的吸收没有显著影响,但是对 Cd 从水稻根系向地上部迁移转运和分配具有明显的抑制作用。这可能是喷施叶面硅肥增加了水稻根系细胞壁对 Cd 的吸附固定能力,从而阻止了 Cd 由根系向地上部运输^[10]。另外,喷施叶面硅肥对水稻 Cd 的阻控效应在不同时期可能存在着不同的效果,从而最终导致稻米 Cd 含量存在不同的控制效应。在水稻分蘖期喷施叶面硅肥对糙米的降 Cd 效果要高于齐穗期,且在水稻分蘖期和齐穗期分两次喷施,增加喷施次数能进一步提高降 Cd 效果(图 1)。这主要是由于水稻在不同生育时期对 Cd 和硅的吸收能力有关,在水稻分蘖期根系吸收的硅占整个生育期吸收总量的三分之二^[32],而水稻在幼穗分化至抽穗期对 Cd 的吸收速率最高^[33],但是具体影响机理还仍然需要进一步开展试验详细研究。

在 Cd 污染酸性水稻土中添加坡缕石能够有效地降低水稻对 Cd 的吸收(图 2)。坡缕石属于弱碱性黏土矿物材料,土壤中添加坡缕石后能够使土壤 pH 提高约 0.4 个单位,且土壤 pH 与糙米、颖壳、秸秆以及根系中 Cd 含量呈负相关关系(表 4 和表 5)。土壤 pH 是影响土壤中 Cd 的形态和有效性的重要影响因素^[34],提高土壤 pH 值,会增加土壤胶体负电荷,促进土壤胶体和黏粒对重金属离子的吸附,使重金属被结合得更牢固,且多以难溶的氢氧化物或碳酸盐及磷酸盐的形式存在,大幅降低土壤重金属的有效性和可迁移性^[35-36]。试验表明,土壤中添加坡缕石能够显著降低 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 提取态 Cd 含量(表 4),HCl 提取态 Cd 含量则能较好地反映水稻对酸性土壤中 Cd 的吸收,且与水稻植株各部分 Cd 含量呈显著正相关关系(表 5)。另外,坡缕石可以吸附土壤中的重金属 Cd 离子,降低土壤中重金属 Cd 离子的有效性。在钝化阻控修复与叶面阻隔技术联合中,钝化阻控主要是降低土壤中有有效态 Cd 含量,减少水稻根系对土壤中 Cd

的吸收,而叶面喷施硅肥主要是从水稻自身出发抑制水稻植株从根系向地上部运移 Cd 的能力,由此从土壤和水稻植株两方面着手,实现水稻地下根系减吸、地上植株降吸的双重效果,达到控制稻米中重金属 Cd 的吸收累积目的。

此外,课题组在前期大田采用坡缕石钝化修复酸性 Cd 污染稻田研究结果表明^[16],未经钝化修复的对照组水稻糙米 Cd 含量为 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施加坡缕石 $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 处理时,糙米 Cd 含量由钝化修复前的 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 可降至 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但降低率仅为 22.9%;当坡缕石施用量增加到 $2.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 处理时,可使糙米 Cd 含量降至 $0.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低率达 54.6%。这说明增加坡缕石施用量可以促进土壤中 Cd 由活性较高的可提取态向活性低的有机结合态、铁锰氧化物结合态以及残渣态转化,提高钝化修复效率,但将会大幅度增加修复成本,同时随着坡缕石施用量的增加会加大对稻田土壤环境的扰动行为,有可能对水稻生长和土壤理化性质及微生物生活环境带来负面影响。本文试验表明,坡缕石钝化处理结合在水稻分蘖期和齐穗期喷施叶面硅肥能够进一步降低稻米中的 Cd 含量,其中坡缕石联合喷施 0.10%~0.40% 叶面硅肥能使糙米中 Cd 含量降低至国家食品安全标准限量值以下。因此,在实际大田修复中,对中度 Cd 污染酸性水稻田修复治理,一般不建议大幅度增加钝化剂施用量,而采取以钝化修复技术为核心,辅助集成如叶面阻隔技术、农艺调控技术或低累积品种种植等措施,在没有大幅度增加修复成本的基础上,实现对稻米中 Cd 累积量的控制,达到修复目标。

4 结论

(1) 叶面喷施硅肥可以提高水稻稻谷和秸秆的生物量,不同程度地降低稻米中 Cd 的含量,且在水稻分蘖期和齐穗期分两次喷施对稻米吸收 Cd 的抑制效果较好。

(2) 土壤中施加坡缕石可以提高土壤 pH 值,显著降低酸性 Cd 污染水稻土中有效态 Cd 含量,减少水稻根系对土壤中 Cd 的吸收,从而有效降低稻米中 Cd 累积量。

(3) 坡缕石钝化处理联合喷施叶面硅肥辅助措施,与单一钝化处理相比,能够有效地降低稻米中 Cd 含量,其中坡缕石钝化处理联合喷施 0.1%~0.4% 叶面硅肥能使糙米 Cd 含量降低到食品安全国家标准食品中污染物糙米中 Cd 限量值以下。

参考文献:

- [1] Wu F, Zhang G, Dominy P, et al. Differences in yield components and kernel Cd accumulation in response to Cd toxicity in four barley genotypes[J]. *Chemosphere*, 2007, 70(1):83-92.
- [2] Chen F, Wu F, Dong J, et al. Cadmium translocation and accumulation in developing barley grains[J]. *Planta*, 2007, 227(1):223-232.
- [3] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, et al. An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks[J]. *Biometals*, 2004, 17(5):549-553.
- [4] Liang X F, Han J, Xu Y M, et al. *In situ* field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235-236:9-18.
- [5] Sun Y B, Xu Y M, Wang L, 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*, 2016, 166:204-210.
- [6] Ma J F. Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2004, 50(1):11-18.
- [7] Liang Y, Wong J W C, Wei L. Silicon-mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4):475-483.
- [8] Sun J, Cui J, Luo C, et al. Contribution of cell walls, nonprotein thiols, and organic acids to cadmium resistance in two cabbage varieties[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 64(2):243-252.
- [9] Wang S, Wang F, Gao S. Foliar application with nano-silicon alleviates Cd toxicity in rice seedlings[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(4):2837-2845.
- [10] 王世华, 罗群胜, 刘传平, 等. 叶面施硅对水稻籽实重金属积累的抑制效应[J]. *生态环境*, 2007, 16(3):875-878.
WANG Shi-hua, LUO Qun-sheng, LIU Chuan-ping, et al. Effects of leaf application of nanometer silicon to the accumulation of heavy metals in rice grains[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(3):875-878.
- [11] Nwugo C C, Huerta A J. Silicon-induced cadmium resistance in rice (*Oryza sativa*) [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(6):841-848.
- [12] Liu C, Li F, Luo C, et al. Foliar application of two silica sols reduced cadmium accumulation in rice grains[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2):1466-1472.
- [13] 黄崇玲, 雷静, 顾明华, 等. 土施和喷施硅肥对镉污染农田水稻不同部位镉含量及富集的影响[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(4):1532-1535.
HUANG Chong-ling, LEI Jing, GU Ming-hua, et al. Effects of soil and foliar applications of silicon fertilizer on Cd content and its bioconcentration factors in different parts of rice growing in cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Southwest Agriculture*, 2013, 26(4):1532-1535.
- [14] 陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 等. 施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(7):2762-2770.
- CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, et al. Phytoexclusion potential studies of Si fertilization modes on rice cadmium[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7):2762-2770.
- [15] 董如茵, 徐应明, 王林, 等. 土施和喷施锌肥对镉低积累油菜吸收镉的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8):2589-2596.
DONG Ru-yin, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. Effects of soil application and foliar spray of zinc fertilizer on cadmium uptake in a pak-choi cultivar with low cadmium accumulation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8):2589-2596.
- [16] 韩君, 梁学峰, 徐应明, 等. 黏土矿物原位修复镉污染稻田及其对土壤氮磷和酶活性的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(11):2853-2860.
HAN Jun, LIANG Xue-feng, XU Ying-ming, et al. *In-situ* remediation of Cd-polluted paddy soil by clay minerals and their effects on nitrogen, phosphorus and enzymatic activities [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(11):2853-2860.
- [17] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3):438-448.
YIN Fei, WANG Hai-juan, LI Yan-yan, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3):438-448.
- [18] 林云青, 章钢娅, 许敏, 等. 添加凹凸棒土和钠基蒙脱石对铜锌镉污染红壤的改良效应研究[J]. *土壤*, 2009, 41(6):892-896.
LIN Yun-qing, ZHANG Gang-ya, XU Min, et al. Studies on modified effects of attapulgite and Na-montmorillonite on Cu-Zn-Cd contaminated Red Soil[J]. *Soils*, 2009, 41(6):892-896.
- [19] Epstein E. Silicon[J]. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 1999, 50:641-664.
- [20] Ma J F, Tamai K, Yamaji N, et al. A silicon transporter in rice[J]. *Nature*, 2006, 440(7084):688-691.
- [21] 刘辉, 张静, 杜彦修, 等. 不同硅吸收效率水稻品种根系对硅素水平的响应[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(2):320-324.
LIU Hui, ZHANG Jing, DU Yan-xiu, et al. Responses of rice genotypes with different silicon uptake efficiency to different silicon supply[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(2):320-324.
- [22] 龚金龙, 张洪程, 龙厚元, 等. 水稻中硅的营养功能及生理机制的研究进展[J]. *植物生理学报*, 2012, 48(1):1-10.
GONG Jin-long, ZHANG Hong-cheng, LONG Hou-yuan, et al. Progress in research of nutrition functions and physiological mechanisms of silicon in rice[J]. *Plant Physiology Journal*, 2012, 48(1):1-10.
- [23] 郭彬, 娄运生, 梁永超, 等. 氮硅肥配施对水稻生长、产量及土壤肥力的影响[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(6):33-36.
GUO Bin, LOU Yun-sheng, LIANG Yong-chao, et al. Effects of nitrogen and silicon applications on the growth and yield of rice and soil fertility[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(6):33-36.
- [24] Seebold K W, Kucharek T A, Datnoff L E, et al. The Influence of silicon on components of resistance to blast in susceptible, partially resistant, and resistant cultivars of rice[J]. *Phytopathology*, 2001, 91(1):63-69.
- [25] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 广西刁江流域 Cd 和 Pb 复合污染稻田

- 土壤的钝化修复[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5):563-568.
- WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Remediation of contaminated paddy soil by immobilization of pollutants in the Diaojiang Catchment, Guangxi Province[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5):563-568.
- [26] Liu J, Zhang H, Zhang Y, et al. Silicon attenuates cadmium toxicity in *Solanum nigrum* L. by reducing cadmium uptake and oxidative stress[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2013, 68:1-7.
- [27] Neumann D, Nieden U Z, Schwieger W, et al. Heavy metal tolerance of *Minuartia verna*[J]. *Plant Physiology*, 1997, 151:101-108.
- [28] 史新慧, 王 贺, 张福锁. 硅提高水稻抗镉毒害机制的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5):1112-1116.
- SHI Xin-hui, WANG He, ZHANG Fu-suo. Research on the mechanism of silica improving the resistance of rice seedlings to Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5):1112-1116.
- [29] Shi X H, Zhang C C, Wang H, et al. Effect of Si on the distribution of Cd in rice seedlings[J]. *Plant and Soil*, 2015b, 272:53-60.
- [30] Wang L J, Wang Y H, Chen Q, et al. Silicon induced cadmium tolerance of rice seedlings[J]. *J Plant Nutr*, 2000, 23(10):1397-1406.
- [31] Galvez L, Clark R B, Gourley L M, et al. Silicon interaction with manganese and aluminum toxicity in sorghums[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1987, 10:1139-1147.
- [32] Ma J, Takahashi E. Effect of silicon on the growth and phosphorus uptake of rice[J]. *Plant and Soil*, 1990, 126(1):115-119.
- [33] 王凯荣, 龚惠群. 不同生育期镉胁迫对两种水稻的生长, 镉吸收及糙米镉含量的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(6):1197-1203.
- WANG Kai-rong, GONG Hui-qun. Effects of cadmium exposures in different stages on plant growth, Cd uptake and Cd concentrations in brown rice of a hybrid and conventional rice variety[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(6):1197-1203.
- [34] Murray B, McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH[J]. *Soil Science*, 2002, 167(1):62-67.
- [35] Singh B R, Myhr K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84(1):185-194.
- [36] 孙约兵, 徐应明, 史 新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8):1467-1473.
- SUN Yue-bin, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The immobilization remediation of Cd contaminated soils in wastewater irrigation region and its ecological effects[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(8):1467-1473.