DOI：10.11766/trxb201601260044

复合改良剂对镉砷化学形态及在水稻中累积转运的调控*

辜娇峰　周　航　杨文弢　曾　敏　彭佩钦　张　平　廖柏寒†
（中南林业科技大学环境科学与工程学院，长沙　410004）

摘　要　为治理镉砷污染农田土壤，选取湘南某矿区镉砷复合污染稻田土壤，以水稻盆栽实验研究了复合改良剂HZB（羟基磷灰石+沸石+改性秸秆炭）对土壤中镉（Cd）、砷（As）赋存形态以及水稻累积转运Cd和As的影响。结果表明，施用HZB能提高土壤pH 0.19～0.79个单位，阳离子交换量增加22.1%～60.4%；施用HZB使活性较大的酸提取态Cd含量降低了6.5%～22.9%，促进了Cd向难溶态的转变，可使有机结合态Cd增加2.5%～56.5%；施用HZB促进活性As向难溶型的钙型As转化，钙型As 含量增加2.8%～53.3%，也可使交换态As含量降低7.0%～39.5%，但当施用量超过4.0 g kg^{-1}时则会增加交换态As含量。水稻根系对Cd的富集系数在0.65～1.21之间，对As的富集系数在0.033～0.049之间，富集Cd的能力大于As；谷壳对Cd的转运能力最大，而根系对As的转运能力最大；施用HZB有降低水稻根系富集Cd和As的能力。施用0.5～2.0 g kg^{-1}的HZB 能降低水稻地上各部位中Cd和As含量；在2 g kg^{-1}施用水平，水稻糙米中Cd和As含量均低于0.2 mg kg^{-1}，达到国家食品污染物限量标准。

关键词　复合改良剂；镉砷；形态分析；富集与转运；水稻；土壤
中图分类号　X53　　**文献标识码**　A

我国耕地受镉（Cd）和砷（As）等重金属污染的问题日益严重，造成的经济损失也日益增大[1-2]。由于Cd和As在性质以及土壤中存在形态的差异，治理Cd污染土壤的方法与材料通常不适于As污染的治理[3]。因此，能否同时治理镉砷（Cd-As）污染稻田土壤，能否同时控制Cd-As向水稻转移，实现稻田系统Cd-As污染的有效控制和农业安全利用，是一个亟需解决的环境问题。研究发现，磷酸盐能通过改变重金属在土壤—植物系统中的赋存形态，降低重金属的生物有效性和毒性[4]；施加沸石能够提高土壤pH，降低土壤中交换态铅（Pb）、Cd、铜（Cu）、锌（Zn）含量，减少土壤中 Pb、Cd、Cu、Zn的毒性浸出量[5]；生物炭也可使土壤中Pb、Cd、Cu、Zn交换态含量降低，随着添加量的增加，重金属交换态含量降低幅度增大[6]。秸秆炭[7]和含磷材料[8]等能够改变土壤中As赋存形态，适当施用对土壤As具有良好的固化效果。基于前人的研究成果，本课题组自行研发了一种由羟基磷灰石、沸石和改性秸秆炭3种成分按一定比例组合而成的复合改良剂HZB。将HZB施用于Cd-As污染的稻田土壤中，通过水稻盆栽实验，研究HZB对土壤中Cd和As赋存形态与生物有效性以及对水稻累积转运Cd和As的影响，希望能够同时固化土壤中的Cd和As，降低水稻糙米中Cd和As含量，为我国Cd-As污染水稻土的修复和粮食作物安全生产提供参考。

* 国家自然科学基金项目（41501344）、农业部与财政部科研专项（农办财函［2015］38号）和湖南省教育厅项目（15K148）资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China（No.41501344），the Science Research Project jointly sponsored by the Ministry of Agriculture and the Ministry of Finance, PRC（Document［2015］No. 38）and the Science Research Project of the Education Department in Hunan Province（No. 15K148）

† 通讯作者 Corresponding author，E-mail：liaobh1020@163.com
作者简介：辜娇峰（1979—），女，湖北武汉人，博士研究生，讲师，研究方向为土壤污染与控制。E-mail：gujiaofeng@163.com

收稿日期：2016-01-26；收到修改稿日期：2016-03-25；优先数字出版日期（www.cnki.net）：2016-05-06

1　材料与方法

1.1　实验材料

盆栽土壤取自湘南某矿区（25°48.8′N，113°06.0′E）附近稻田耕作层（0～20 cm）土壤，属于普通潜育水耕人为土（Ordinary gleyic hydragric anthrosols），pH为5.60，阳离子交换量（CEC）为12.67 cmol kg^{-1}，土壤全氮2.12 g kg^{-1}，全磷0.39 g kg^{-1}，全钾2.05 g kg^{-1}，碱解氮73.32 mg kg^{-1}，有效磷19.73 mg kg^{-1}，速效钾123.35 mg kg^{-1}。土壤总Cd含量为4.11 mg kg^{-1}，为土壤环境质量Ⅱ级标准的13.7倍；总As含量为133.48 mg kg^{-1}，为土壤环境质量Ⅱ级标准的3.34倍，属于中等偏重度复合污染土壤。水稻秸秆取自湖北省京山县永兴镇；羟基磷灰石（$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$，100目）由广西省桂林红星生物科技有限公司提供；沸石（10～40目）及其他试剂均为分析纯，由国药集团化学试剂公司提供。水稻品种为三系杂交稻T优272，属于湖南省大面积种植品种之一，由湖南亚华种业有限公司提供。

1.2　复合改良剂的制备

改性秸秆炭的制备方法如下：取水稻秸秆，去杂质，超纯水洗净，烘干、粉碎，在氮气保护下500℃炭化4 h；粉碎秸秆炭，过100目筛后加入1.0 mol L^{-1} HCl搅拌1 h，连续3次，用超纯水洗至接近中性后烘干至恒重。复合改良剂HZB由羟基磷灰石、沸石和改性秸秆炭按质量比2∶1∶2混合制成，其基本理化性质见表1。

表1　供试材料基本理化性质

Table 1　Physical and chemical properties of the tested materials

材料类型 Materials	pH	有机质 OM（g kg^{-1}）	阳离子交换量 CEC（cmol kg^{-1}）	比表面积 Specific surface area（m^2 g^{-1}）	总Cd Total Cd（mg kg^{-1}）	总As Total As（mg kg^{-1}）
羟基磷灰石Hydroxyhistidinet	8.21	0	70.90	20.49	0.001	7.10
沸石Zeolite	10.61	0	85.00	44.50	0.001	7.62
改性秸秆炭Modified biochar	6.13	57.63	28.93	79.57	0.22	2.30
复合改良剂HZB Combined amendment HZB	7.27	21.24	73.00	–	0.05	5.28

注：比表面积采用氮气吸附法（BET）法计算，“–”表示未检测 Note：Specific surface area was calculated using the Brurauer Emmerr Teller（BET）Procedure，“–”was not detected

1.3　水稻盆栽实验

采用无盖圆柱形塑料盆（内径250 mm，高290 mm）种植水稻，每盆装自然风干混合均匀的土壤4.0 kg。HZB设置7个施用水平（0、0.5、1、2、4、8、16 g kg^{-1}），每处理3个重复，共21盆，与土壤混合均匀后加入自来水，在田间持水率状态下熟化20 d，然后进行水稻秧苗的移栽。移栽前添加基肥K_2CO_3 0.22 g kg^{-1}（按K_2O计算），$(NH_4)_3PO_4$ 0.21 g kg^{-1}（按P_2O_5计算），尿素0.28 g kg^{-1}（按N计算），生育期间根据长势补充上述基肥。每盆移栽水稻秧苗1穴2株，随机区组排列，露天种置于中南林业科技大学校内实验基地，全程自来水灌溉，常规水分管理（苗期水深3～4 cm；分蘖期水深1.5 cm，达到常规茬数排水露田；育穗抽穗期水深3～4 cm；扬花至成熟期干湿交替，灌溉水深2 cm，自然落干约2 d后再次灌溉；收割前晒田至表层土发白），同期常规病虫害防治。水稻成熟后采集水稻植株及根系0～2 cm处根际土壤，进行后续分析测定。

1.4　样品分析

土壤基本理化性质及氮磷钾含量采用文献［9］中方法测定。供试材料比表面积采用比表面积—孔隙分析仪测定（ASAP2020 V4.02，Micromeritics公司，美国）。修正BCR法[10]分析土壤中Cd的赋存形态，SEPs法[11]分析土壤中As的赋存形态；水稻糙米中Cd和As总量采用干灰法消解（GB/T 5009.15–2003，GB/T 5009.11–2003）；连二亚硫酸钠–柠檬酸三钠–碳酸氢钠（DCB）[12]试剂提取

水稻根部根表铁膜。采用 ICP-AES（ICP 6300，Thermo公司，美国）测定土壤样品中Cd含量，石墨炉原子吸收分光光度计（iCE-3500，Thermo公司，美国）测定水稻样品中Cd含量，AFS-8220原子荧光分光光度计（北京吉天仪器有限公司）测定土壤和水稻样品中As含量。生物富集系数（bioaccumulation factor，BAF，水稻根系中重金属含量与土壤中重金属含量的比值）和转运系数（translocation factor，TF，水稻后一部位中重金属含量与前一部位中重金属含量的比值）研究Cd和As在水稻各部位中的累积和转运能力[13]。分析过程以国家标准物质土壤（GBW（E）-070009）和湖南大米GBW10045（GSB-23）进行质量控制，Cd和As的回收率为90.0%～110.0%，同时做空白实验。

1.5 数据处理

所有数据均采用Microsoft Excel 2007和 SPSS 19.0进行统计分析，文中数据为3个重复样的平均值。采用显著性F测验和Duncan多重比较法（$p < 0.05$和$p < 0.01$）分析各处理间差异，文图中不同字母表示差异具有统计学意义。图形采用OriginPro 8.5进行处理。

2 结 果

2.1 HZB对土壤理化性质的影响

从表2可知，HZB的施加影响土壤pH、CEC和有机质含量。与0 g kg^{-1}施用量相比，随着施用量的增加，土壤pH逐渐升高了0.19～0.79单位；土壤CEC呈现上升趋势，增加了22.1%～60.4%；土壤有机质各处理间差异不显著。

表2 复合改良剂HZB对稻田土壤基本理化性质的影响

Table 2 Effects of application of combined amendment HZB on basic properties of the tested paddy soils

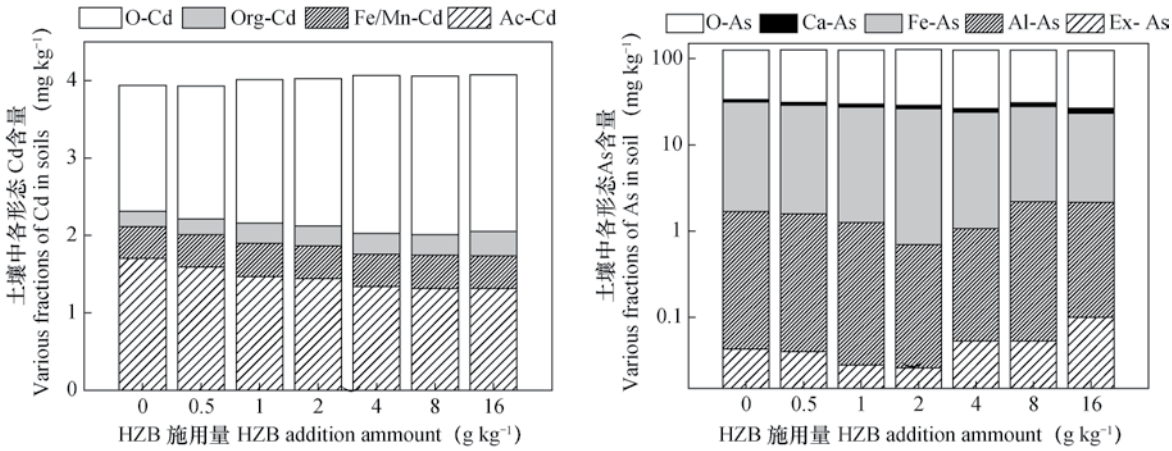
施用量 Addition amount（g kg^{-1}）	pH	阳离子交换量 CEC（cmol kg^{-1}）	有机质 OM（g kg^{-1}）
0	5.80d	13.12d	39.18b
0.5	5.99cd	16.02c	40.99ab
1	6.00cd	19.38b	40.66ab
2	6.14bc	20.20ab	41.95ab
4	6.20bc	20.48ab	40.88ab
8	6.34ab	20.93a	43.21ab
16	6.59a	21.04a	41.03ab

注：同一列数据后不同字母表示处理间差异达5%的显著水平（$p < 0.05$），下同 Note：Values affixed with different lowercase letter in the same line means significant difference between treatments（$p < 0.05$），the same below

2.2 HZB对土壤中Cd和As赋存形态的影响

图1左图显示，土壤中重金属Cd形态以残渣态为主（41.3%～50.5%），其次为酸提取态（32.2%～43.3%），之后为铁锰氧化物结合态（10.3%～10.8%），有机结合态（5.1%～ 7.7%）所占比例最低。与0 g kg^{-1}施用量相比，随着施用量的增大，Cd的酸提取态含量下降了6.5%～22.9%；有机结合态和残渣态含量分别增大了2.5%～56.5%和5.5%～35.6%，各处理间存在显著差异（$p < 0.05$）；铁锰氧化物结合态含量差异不显著；总Cd含量无显著变化。当施用量在16 g kg^{-1}水平时，土壤中Cd酸提取态含量下降至最低值1.31 mg kg^{-1}，有机结合态含量上升至最大值0.31 mg kg^{-1}。

图1右图表明，土壤中的As主要以残渣态（73.1%～78.9%）存在，其次是铁型As（17.1%～ 23.8%），之后为钙型As（1.7%～2.6%）和铝型As（0.5%～1.7%），交换态As（0.02%～ 0.08%）所占比例最小。与0 g kg^{-1}施用量相比，随着施用量的增大，土壤中交换态As和铝型As呈现出先下降后增大的趋势，施用量在2 g kg^{-1}水平，交换态As和铝型As分别下降到最低值0.026 mg kg^{-1}和0.67 mg kg^{-1}，下降幅度分别为39.5%和37.0%，随后两者含量呈现增



注：O-Cd：残渣态Cd，Org-Cd：有机结合态Cd，Fe/Mn-Cd：铁锰结合态Cd，Ac-Cd：酸提取态Cd，O-As：残渣态As，Ca-As：钙型As，Fe-As：铁型As，Al-As：铝型As，Ex-As：交换态As Note：O-Cd：residual Cd，Org-Cd：organic-bound Cd，Fe/Mn-Cd：Fe/Mn-bound Cd，Ac-Cd：acid soluble Cd，O-As：residual As，Ca-As：Ca-bound As，Fe-As：Fe-bound As，Al-As：Al-bound As，Ex-As：exchangeable As

图1　水稻收获后复合改良剂对土壤中镉砷各形态含量的影响

Fig. 1　Effects of application of the combined amendment on contents of various fractions of Cd and As in the soils after harvesting

大趋势，各处理间存在显著差异（$p < 0.05$）；铁型As随着施用量的增大其含量逐渐降低了9.0%～29.0%；而钙型As和残渣态As含量分别增大了2.8%～53.3%和2.6%～7.9%；总As含量无显著变化。

2.3　HZB对水稻累积Cd和As及生物量的影响

随着HZB施用量的增加，水稻各部位Cd含量均低于不施HZB的（表3）。与之相比，根系、茎叶、谷壳和糙米中Cd含量分别降低了21.2%～44.7%、29.5%～82.1%、33.3%～61.1%和38.6%～75.0%。HZB在0.5 g kg^{-1}施用量就可以显著降低水稻各部位中Cd含量（$p < 0.05$）；但随着施用量的增大，根系、谷壳和糙米中处理间差异不显著（$p > 0.05$）。HZB使根表铁膜中Cd含量增加了2.1%～44.3%，在16 g kg^{-1} 处理时最大达到12.45 mg kg^{-1}。

HZB的施用对水稻各部位累积As有显著影响（表3），且与土壤中As的交换态含量（图1）呈现相同趋势。0.5～2 g kg^{-1}施用量对根表铁膜、根系、茎叶和糙米中As含量有降低作用，可分别降低53.2 %～ 65.3%、10.9%～30.9%、25.0%～42.4%和3.6%～64.7%；但在4～16 g kg^{-1}处理下则增大了各部位中As含量。实验中各处理对谷壳中As含量均有降低作用，降幅为10.4%～37.3%。

当HZB在2 g kg^{-1}水平时，糙米中Cd和As含量分别为0.14 mg kg^{-1}、0.17 mg kg^{-1}，同时低于0.2 mg kg^{-1}，达到国家食品污染物限量标准。

HZB的施用对水稻的生物量（每盆稻谷和稻草的干重）有一定的降低趋势。从表3可发现，HZB施加量在0.5～8 g kg^{-1}之间，稻谷和稻草产量差异不显著，但当施加量增大至16 g kg^{-1}后稻谷和稻草产量显著下降。

2.4　HZB对水稻富集转运Cd和As的影响

重金属通过根系的吸收富集在水稻根系中，再从根系通过木质部运输至水稻茎叶等部位，这个过程是重金属从地下部转运至地上部的关键[13-14]。富集系数（BAF）用于评估水稻从土壤中富集重金属的能力，富集系数越大，对重金属的富集能力越强。转运系数（TF）则用于评估水稻各部位之间对于重金属的转运能力，转运系数越大，说明该部位对重金属的转运能力越强。

表4中水稻根系Cd的富集系数（BAF_{Cd}）为0.65～1.21，As的富集系数（BAF_{As}）在0.033～0.049之间。与0 g kg^{-1}施用量相比，HZB施加对BAF_{Cd}有减小趋势，各处理间差异不显著（$p > 0.05$）；BAF_{As} 则在0.5～2 g kg^{-1}处理下先减小，随后随施用量增大而增大，各处理间差异也不显著。

表4同时显示了HZB各处理Cd、As根表铁膜至根系、根系至茎叶、茎叶至谷壳以及谷壳

表3 HZB对水稻各部位中Cd和As含量及水稻生物量的影响

Table 3 Effects of application of combined amendment HZB on contents of Cd and As in and biomass of various rice organs

施用量 Addition amount ($g\ kg^{-1}$)	Cd含量Contents of Cd ($mg\ kg^{-1}$)					As含量Contents of As ($mg\ kg^{-1}$)					生物量Biomass ($DW\ g\ pot^{-1}$)	
	根表铁膜 Iron plaque	根系 Roots	茎叶 Straw	谷壳 Husk	糙米 Brown rice	根表铁膜 Iron plaque	根系 Roots	茎叶 Straw	谷壳 Husk	糙米 Brown rice	稻谷 Grain	稻草 Straw
0	8.63b	4.76a	0.78a	0.18a	0.44a	3753a	6.06a	5.83a	0.67a	0.28ab	47.20a	47.37a
0.5	8.81b	3.75b	0.55b	0.12b	0.27b	1755c	5.40a	4.33b	0.55bc	0.27ab	42.83ab	45.63a
1	8.47b	3.73b	0.46c	0.12b	0.25b	1390c	5.36a	4.37b	0.54bcd	0.17c	40.30abc	42.73a
2	9.05b	3.63bc	0.31d	0.08b	0.14c	1304c	4.19a	3.36c	0.60ab	0.17c	40.27abc	40.50ab
4	9.89b	3.21bc	0.21e	0.07b	0.14c	1541c	5.13a	4.76b	0.50bcd	0.31a	37.23bc	37.50ab
8	10.33ab	3.09bc	0.22e	0.07b	0.12c	2741b	5.80a	4.73b	0.42d	0.28ab	35.50bc	36.53ab
16	12.45a	2.63c	0.14f	0.08b	0.11c	4160a	6.12a	5.10ab	0.47cd	0.25b	33.70c	31.50b

表4 HZB对Cd和As在水稻中富集转运的影响

Table 4 Effects of application of combined amendment HZB on bioaccumulation and translocation factors of Cd and As in various rice organs

施用量 Addition amount ($g\ kg^{-1}$)	Cd					As				
	BAF_{-Cd} ①	TF_{Cd-ir} ②	TF_{Cd-rs} ③	TF_{Cd-sh} ④	TF_{Cd-hb} ⑤	BAF_{-As} ⑥	TF_{As-ir} ⑦	TF_{As-rs} ⑧	TF_{As-sh} ⑨	TF_{As-hb} ⑩
0	1.21a	0.55a	0.16ab	0.24b	2.48a	0.049a	0.002c	0.98a	0.11b	0.42cd
0.5	0.96ab	0.35bc	0.19a	0.22b	2.24a	0.043a	0.003ab	0.81a	0.13b	0.50bc
1	0.93ab	0.44b	0.13bc	0.27b	2.21a	0.043a	0.004a	0.84a	0.12b	0.33de
2	0.90ab	0.36bc	0.10cd	0.26b	1.90a	0.033a	0.004a	0.86a	0.19a	0.28e
4	0.79b	0.38bc	0.06ce	0.32b	2.08a	0.038a	0.004ab	1.06a	0.11b	0.62ab
8	0.76b	0.27c	0.08cde	0.33b	1.77a	0.046a	0.003c	0.83a	0.09b	0.67a
16	0.65b	0.29c	0.04e	0.57a	1.56a	0.049a	0.003c	0.87a	0.09b	0.53bc

注：①根系Cd的富集系数；② Cd根表铁膜至根系的转运系数；③Cd根系至茎叶的转运系数；④Cd茎叶至谷壳的转运系数；⑤Cd谷壳至糙米的转运系数；⑥根系As的富集系数；⑦As根表铁膜至根系的转运系数；⑧As根系至茎叶的转运系数；⑨As茎叶至谷壳的转运系数；⑩As谷壳至糙米的转运系数 Note：①Cd bioaccumulation factor of rice root；②translocation factor of Cd from iron plaque to roots；③translocation factor of Cd from roots to straw；④translocation factor of Cd from straw to husk；⑤translocation factor of Cd from husk to brown rice；⑥ As bioaccumulation factor of rice root；⑦translocation factor of As from iron plaque to roots；⑧translocation factor of As from roots to straw；⑨translocation factor of As from straw to husk；⑩translocation factor of As from husk to brown rice

至糙米的转运系数。由表4可知，各处理Cd、As的的转运系数除TF_{Cd-hb}外，其他均小于1，其中TF_{Cd-hb}最大（2.48～1.77），TF_{As-ir}则非常小（0.002～0.004）；各处理间对Cd的转运系数为$TF_{Cd-hb} > TF_{Cd-ir} > TF_{Cd-sh} > TF_{Cd-rs}$，对As的转运系数为$TF_{As-rs} > TF_{As-hb} > TF_{As-sh} > TF_{As-ir}$。

2.5 水稻各部位中Cd、As含量与其土壤中赋存形态的关系

随着HZB施用量的增加，土壤中Cd、As赋存形态与水稻各部位中Cd、As含量均明显变化（图1，表3）。土壤中Cd酸提取态含量以及As交换态含量生物有效性较高[15-16]，为进一步探讨水稻各

部位中Cd、As含量与其关系，分别进行相关性分析（表5）。结果表明，糙米、谷壳、茎叶和根系中Cd含量与土壤中Cd酸提取态含量之间存在线性正相关关系（相关系数r见表5）。糙米和茎叶中As含量与土壤中交换态As含量存在指数正相关关系（$p < 0.05$），谷壳中As含量与之存在线性负相关（$p < 0.01$），根表铁膜中As含量与之存在线性正相关（$p < 0.01$），而根系中As含量与之线性关系不显著。这表明，本实验中水稻各部位Cd、As含量分别与土壤中Cd酸提取态、As交换态含量间存在相关性；就糙米而言，土壤中Cd酸提取态和As交换态含量越低，则糙米中Cd、As含量越低。

表5　水稻各部位中Cd、As含量与土壤中Cd、As各提取态含量的相关系数

Table 5　Correlation coefficients of Cd and As contents in various rice organs and the contents of various extractable forms of Cd and As in the soil

	土壤中酸提取态Cd Acid soluble Cd in soil	土壤中交换态As Exchangeable As in soil
糙米中Cd/As　Cd/As in brown rice	0.850**	0.531*△
谷壳中Cd/As　Cd/As in husk	0.840**	−0.594**
茎叶中Cd/As　Cd/As in straw	0.864**	0.475*△
根系中Cd/As　Cd/As in roots	0.740**	0.415
根表铁膜中Cd/As　Cd/As in iron plaque	−0.400	0.699**

注：*和**分别表示$p < 0.05$和$p < 0.01$显著水平，n=21，$r_{0.05}$=0.433，$r_{0.01}$=0.549；△表示相关性分析是用指数分析进行拟合

Note：* Significant at $p < 0.05$，** Significant at $p < 0.01$，n=21，$r_{0.05}$=0.433，$r_{0.01}$=0.549，△ exponent correlation

3　讨　论

研究表明，随着HZB施用量的增大，土壤中Cd的赋存形态发生了明显变化：生物有效性较大的酸提取态含量下降明显，而相对稳定的铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态均有一定程度的增加，且有机结合态增幅较大（图1）。原因之一是HZB能显著提高土壤pH（表2），提高了土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力，也使得土壤中的铁（Fe）和锰（Mn）等离子与OH^-结合形成大量羟基化合物，为重金属离子提供了更多的吸附位点[17]，从而降低了重金属的生物有效性；二是羟基磷灰石能与土壤中Cd形成表面络合吸附和共沉淀[4]，沸石可交换并吸附大量的Cd^{2+}[5]；三是秸秆炭含有一定的有机质，有机质离解后产生的配体与土壤胶体的表面活性位点相结合，形成了更多的重金属离子交换中心，从而增强土壤对重金属离子的吸附能力[18]，增大土壤中有机结合态Cd含量。此外，改性后秸秆炭比表面积增大，除可物理吸附重金属外，其表面富含的含氧官能团，羧基和酚羟基可通过络合或螯合作用与土壤溶液中的Cd^{2+}反应形成难溶性络合物，进而钝化土壤中游离的Cd[19]，降低其生物有效性。

土壤中不同赋存形态的As，生物有效性从大到小依次是交换态As > 钙型As > 铝型As > 铁型As > 残渣态As，而后4种常称为难溶性As[16]。施用HZB对土壤中各形态As的含量也有影响（表4），随施加量的增大，活性较大的交换态As含量呈现先下降后升高的趋势，铝型As也呈现相同趋势。其原因可能是，羟基磷灰石和秸秆炭中均含有大量钙物质[4, 7]，能够将土壤中交换态As向难溶的钙型As转化，进而使得土壤中钙型As含量增大；改性秸秆炭和沸石均具有丰富的孔洞及较大的比表面积，对As具有较强的吸附作用，能够将土壤中As离子固定在孔洞内；此外，改性秸秆炭富含的羟基、羧基和内酯基含氧官能团能够与As共价结合[20]，从而固化As，这是土壤中As的生物有效性下降的原因。但是，土壤pH对土壤中As活性有较大影响，pH越高As活性越大[21]。当HZB施用量在0.5 ~ 2 g kg^{-1}时，土壤pH变化不明显（表2），因此HZB固化和吸附As效应大于活化As效应，进而降低了土壤中交换态As含量（图1）；当HZB施用量达到4 ~ 16 g kg^{-1}时，土壤pH大幅度提高，土壤中被活化的As多于被固化吸附的As，因此土壤中交换态As含量和铝结合态含量也随之逐渐升高。

HZB的施用使大量Cd富集在根表铁膜上，阻隔

其进入水稻木质部，进而降低了根系、茎叶和谷壳中Cd含量，最终降低了糙米中Cd含量（表3），实验结果与Liu等[22]和Zhou等[23]一致。根表铁膜富集了大量As，仅有少量转运至水稻体内（表3），这与Liu 等[12]和Hossain 等[24]实验结果相符。适量的HZB施用使得土壤中As向钙型As转化，生物有效性降低，减少了被根表铁膜固化而形成的无定型和结晶型铁氧化物的As含量[12]，进而减少根表铁膜中As含量，减少进入水稻体内As含量，最终降低糙米中As的累积量。

本研究中水稻根系对Cd富集系数在0.65～1.21之间，对As的富集系数在0.033～0.049之间，这表明水稻根系对Cd的富集能力大于As。实验中0.5～2 g kg^{-1} HZB施用，可同时降低水稻根系对Cd、As的富集系数，即可同时降低水稻对Cd和As的富集能力。水稻各部位对重金属的转运能力是不同的，在本实验中，谷壳至糙米的Cd转运系数最大，说明谷壳具有较强的将Cd转运至糙米中的能力；根系至茎叶的As转运系数最大，说明根系转运As的能力最强，能将更多的As向地上部位转运。实验证实，尽管水稻根表铁膜富集了大量的Cd和As，但仅有少部分Cd和As通过根表铁膜转运至水稻植株中，因此根表铁膜是水稻富集Cd和As的主要部位。HZB的施用，使更多的Cd、更少的As富集在根表铁膜，降低其向根系的转运，从源头控制并降低了被转运Cd、As的总量。

实验中发现HZB施用超过8 g kg^{-1}时对水稻生物量有减产趋势，这与供试土壤本身碱解氮含量偏低有关；而含有秸秆炭的HZB会进一步提高土壤碳氮比，影响植物根系对营养元素的吸收[25]；此外，秸秆炭在稀HCl改性过程中洗掉了原有的一部分钙镁钾等营养物质[26]，从而影响到水稻的生长。

实验结果表明，水稻各部位Cd、As含量与土壤中酸提取态Cd含量和交换态As含量间存在相关性（表5），降低土壤中Cd和As生物有效性，可以降低水稻地上各部位Cd、As含量，但土壤中Cd和As的生物有效性随着环境条件的改变是有差异的。虽然HZB施加量越大降低Cd生物有效性的效果越显著，但因其逐渐升高了土壤pH，故又增大了As的生物有效性。0.5～2 g kg^{-1} HZB的施用，同时降低了土壤中Cd和As生物有效性，降低了水稻地上部位对Cd、As的累积。在2 g kg^{-1}施用量，糙米中Cd和As含量同时低于0.2 mg kg^{-1}，达到国家食品污染物限量标准。因此，利用低剂量HZB在土壤pH略微升高、土壤中As被活化的临界点前，固化土壤中大部分Cd和As，以达到同时降低Cd和As生物有效性的效果，降低糙米中Cd、As含量是可行的，这也为治理Cd-As复合污染稻田土壤提供了可能。

4 结 论

施用HZB能提高土壤pH 0.19～0.79个单位，土壤CEC增加22.1%～60.4%。施用HZB使酸提取态Cd含量降低了 6.5%～22.9%，促进了Cd向难溶型态的转变，使有机结合态Cd增加2.5%～56.5%；同时，促进As向难溶型态转变，使钙型As含量增加2.8%～53.3%，也可使交换态As含量降低7.0%～39.5%，但当施用量超过4 g kg^{-1}时则会增加交换态As含量；水稻根系对Cd的富集系数在0.65～1.21之间，对As的富集系数在0.033～0.049之间，富集Cd的能力大于富集As，施用HZB可降低水稻根系对Cd和As的富集能力。在水稻各部位中，谷壳对Cd的转运能力最大，而根系对As的转运能力最大。土壤中酸提取态Cd含量和交换态As含量均与水稻各部位中Cd、As含量存在相关关系，较好地表征了土壤Cd和As的生物有效性。HZB施用量在0.5～2 g kg^{-1}水平，可同时降低土壤中Cd、As的生物有效性，同时降低糙米中Cd和As含量。在2 g kg^{-1}水平时，稻谷产量无明显变化，糙米中Cd、As含量分别为0.14 mg kg^{-1}、0.17 mg kg^{-1}，同时低于0.2 mg kg^{-1}，达到国家食品污染物限量标准。在实际农业生产中，可根据稻田土壤镉砷污染的程度，施用适量的HZB来治理污染土壤。

参 考 文 献

[1] 国土资源部. 关于第二次全国土地调查主要数据成果的公报. 2013. http：//www.gov.cn/jrzg /2013-12/31/content.htm
Ministry of Land and Resources. Bulletin the main date for the second national land resource investigation (In Chinese). 2013. http：//www.gov.cn/jrzg/2013-12/31/content.htm

[2] 曾希柏，徐建明，黄巧云，等. 中国农田重金属问题的若干思考. 土壤学报，2013，50（1）：186—194
Zeng X B，Xu J M，Huang Q Y，et al. Some

deliberations on the issues of heavy mental in farmland of China（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2013，50（1）：186—194

［3］ 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系. 生态学报，1996，16（2）：147—153
Chen T B. Arsenic in soil solution and its relationship with rice growth effect（In Chinese）. Acta Ecologica Sinica，1996，16（2）：147—153

［4］ 梁媛，王晓春，曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展. 环境化学，2012，31（1）：16—25
Liang Y，Wang X C，Cao X D. Immobilization of heavy metals in contaminated soils with phosphate-，carbonate-，and silicate-based amendments：A review（In Chinese）. Environment Chemistry，2012，31（1）：16—25

［5］ 陈炳睿，徐超，吕高明，等. 6种固化剂对土壤Pb、Cd、Cu、Zn的固化效果. 农业环境科学学报，2012，31（7）：1330—1336
Chen B R，Xu C，Lv G M，et al. Effects of six kinds of curing agents on lead，cadmium，copper，znic stabilization in the tested soil（In Chinese）. Journal of Agro-Environment Science，2012，31（7）：1330—1336

［6］ 张小凯，何丽芝，陆扣萍，等. 生物炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展. 土壤，2013，45（6）：970—977
Zhang X K，He L Z，Lu K P，et al. Use of biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants：A review（In Chinese）. Soils，2013，2013，45（6）：970—977

［7］ 孙媛媛. 几种调理剂对土壤砷形态及生物有效性的影响研究. 北京：中国农业科学院，2011
Sun Y Y. Studies of effectiveness of several amendments on arsenic speciation and bioavailability（In Chinese）. Beijing：Chinese Academy of Agricultural Sciences，2011

［8］ 雷鸣，曾敏，廖柏寒，等. 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响. 环境科学，2014，35（8）：3149—3154
Lei M，Zeng M，Liao B H，et al. Effects of phosphorus-containing substances on arsenic uptake by rice（In Chinese）. Environmental Science，2014，35（8）：3149—3154

［9］ 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京：中国农业科技出版社，2000
Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry（In Chinese）. Beijing：China Agricultural Science and Technology Press，2000

［10］ Rauret G，López-Sánchez J F，Sahuquillo A，et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. Journal of Environmental Monitoring，1999，1（1）：57—61

［11］ 武斌，廖小勇，陈同斌，等. 石灰性土壤砷形态分级方法的比较及其最佳方案. 环境科学学报，2006，26（9）：1467—1473
Wu B，Liao X Y，Chen T B，et al. Comparison of five methods for fractionation of calcareous soil contaminated with arsenic（In Chinese）. Acta Scientiae Circumstantiae，2006，26（9）：1467—1473

［12］ Liu W J，Zhu Y G，Hu Y，et al. Arsenic sequestration in iron plaque，its accumulation and speciation in mature rice plants（*Oryza sativa* L.）. Environmental Science and Technology，2006，40（18）：5730—5736

［13］ Uraguchi S，Mori S，Kuramata M，et al. Root-to-shoot Cd translocation via the xylem is the major process determining shoot and grain cadmium accumulation in rice. Journal of Experimental Botany，2009，60（9）：2677—2688

［14］ Zhou H，Zeng M，Zhou X，et al. Heavy metal translocation and accumulation in iron plaques and plant tissues for 32 hybrid rice（*Oryza sativa* L.）cultivars. Plant and Soil，2015，386（1）：317—329

［15］ 周歆，周航，曾敏，等. 石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响. 土壤学报，2014，51（3））：555—563
Zhou X，Zhou H，Zeng M，et al. Effects of combined amendment（limestone + sepiolite）on heavy metal accumulation in brown rice（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2014，51（3）：555—563

［16］ Cao X D，Ma L Q，Shiralipour A. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator，*Pteris Vittata* L. Environment Pollution，2003，126（2）：157—167

［17］ 朱奇宏，黄道友，刘国胜，等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究. 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（In Chinese）. Chinese Journal of Eco-Agriculture，2010，18（4）：847—851

［18］ Tang J，Zhu W，Kookana R，et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. Journal of Bioscience and Bioengineering，2013，116（6）：653—659

［19］ 王汉卫，王玉军，陈杰华，等. 改性纳米碳黑用于重

金属污染土壤改良的研究. 中国环境科学，2009，29（4）：431—436
Wang H W，Wang Y J，Chen J H，et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution（In Chinese）. China Environmental Science，2009，29（4）：431—436
［20］ 李大成. 国家饮用水标准与砷、镉去除技术. 污染防治技术，2009，22（2））：74—76
Li D C. The technologies of removal of arsenic and cadmium and national drinking water standard（In Chinese）. Pollution Control Technology，2009，22（2）：74—76
［21］ 陈同斌，刘更另. 土壤中砷的吸附和砷对水稻的毒害效应与 pH 值的关系. 中国农业科学，1993，26（1）：63—68
Chen T B，Liu G L. Effects of soil pH on arsenic adsorption in soil and its toxicity to rice（*Oryza sativa* L.）（In Chinese）. Scientia Agricultura Sinica，1993，26（1）：63—68
［22］ Liu J，Cao C，Wong M，et al. Variations between rice cultivars in iron and manganese plaque on roots and the relation with plant cadmium uptake. Journal of Environmental Science，2010，22（7）：1067—1072
［23］ Zhou H，Zhou X，Zeng M，et al. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice（*Oryza sativa* L.）planted on contaminated paddy soil. Ecotoxicology and Environmental Safety，2014，101：226—232
［24］ Hossain M B，Jahiruddin M，Loeppert R H，et al. The effects of iron plaque and phosphorus on yield and arsenic accumulation in rice. Plant and Soil，2009，317（1/2）：167—176
［25］ 李晓，张吉旺，李恋卿，等. 施用生物质炭对黄淮海地区玉米生长和土壤性质的影响. 土壤，2014，46（2）：269—274
Li X，Zhang J W，Li L Q，et al. Effects of biochar amendment on maize growth and soil properties in Huang-Huai-Hai Plain（In Chinese）. Soils，2014，46（2）：269—274
［26］ 徐楠楠，林大松，徐应明，等. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用. 农业环境与发展，2013，30（4）：29—34
Xu N N，Lin D S，Xu Y M，et al. Application of biochar on soil improvement and heavy metal pollution abatement（In Chinese）. Agro-Environment and Development，2013，30（4）：29—34

Effect of Combined Soil Amendment Regulating Chemical Forms of Cadmium and Arsenic in Paddy Soil and Their Bioaccumulation and Translocation in Rice

GU Jiaofeng ZHOU Hang YANG Wentao ZEN Min PENG Peiqin ZHANG Ping LIAO Bohan†
（*College of Environment Science and Engineering*，*Central South University of Forestry and Technology*，*Changsha* 410004，*China*）

Abstract For remediation of paddy soil complexly contaminated with cadmium and arsenic，a pot experiment with rice planting in the paddy soil collected from southern Hunan Province，China，was conducted to study effects of a combined soil amendment，HZB（hydroxyhistidinet + zeolite + biochar）on chemical forms of Cd and As in the tested soil and on accumulation and translocation of Cd and As in rice. Results show that application of HZB significantly increased soil pH（by 0.19 ~ 0.79）and soil CEC（by 22.1% ~ 60.4%）. In addition，it reduced the content of labile soil acid soluble Cd by 6.5% ~ 22.9% by promoting transformation of soil Cd from soluble to insoluble ones. As a result，the content of soil organic Cd increased by 2.5% ~ 56.5%. Application of HZB also promoted transformation of soil As from soluble to insoluble，thus increasing the content of calcium-bonded As by 2.8% ~ 53.3%，and reducing the content of soil exchangeable As by 7.0% ~ 39.5%. However，when the application rate of HZB reached beyond 4.0 g kg^{-1}，the content of soil exchangeable As turned upwards again. It was found in this experiment that Cd bioaccumulation factor（BAF）of rice roots varied in the range of 0.65 ~ 1.21，while As BAF in the range of 0.033 ~ 0.049，showing obviously that bioaccumulation capacity of the plants was greater for Cd than for As；that among various rice organs，rice husk was the highest in Cd transferring capacity，while root was in

As transferring capacity; that application of HZB decreased the Cd and As bioaccumulation capacity of rice roots; that the application of, HZB at a rate of 0. 5 ~ 0.2 g kg^{-1} could significantly lower Cd and As contents in various rice organs; and that when 2 g kg^{-1} of HZB was applied, Cd and As contents in brown rice were both lower than 0.2 mg kg^{-1}, meeting the requirement set in the National Food Standards (GB 2762-2012).

Key words　Combined soil amendment; Cadmium and arsenic; Chemical form analysis; Bioaccumulation and translocation; Rice; Paddy soil

（责任编辑：陈荣府）