

胡含秀,周晓天,王 垚,等. 修复复合肥与钝化剂对镉污染农田水稻安全生产的效果研究[J]. 江苏农业科学,2023,51(23):203-210.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2023.23.030

修复复合肥与钝化剂对镉污染农田水稻安全生产的效果研究

胡含秀¹,周晓天¹,王 垚¹,刘 莹¹,马中文¹,陈 勇²,马友华¹

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

2. 中盐安徽红四方肥业股份有限公司,安徽合肥 231602)

摘要:为探究修复复合肥与钝化剂对镉污染农田水稻的安全生产效果,对镉污染耕地进行安全利用和修复治理,保障水稻粮食安全,筛选出耕地安全利用经济可行的农艺方法,在某镉污染耕地开展修复复合肥与钝化剂修复水稻田间试验,对土壤 pH 值、有效态镉含量、水稻籽粒、秸秆镉含量、土壤养分含量及水稻养分含量进行测定。结果发现,空白处理的籽粒镉含量超出国家食品安全限量值(Cd 含量 >0.2 mg/kg),经复合钝化剂、修复复合肥、石灰+有机肥、竹炭、修复复合肥+竹炭、紫云英、修复复合肥+紫云英等处理后水稻籽粒镉含量均可至国家食品安全限量值以下,各处理较 CK 降低水稻籽粒镉含量 40.18%~59.10%,降低水稻秸秆镉含量 25.39%~48.20%,提升土壤 pH 值 0.55~0.88,降低土壤镉有效态镉含量 13.38%~34.45%,降低水稻籽粒镉富集系数 37.31%~57.17%,降低土壤镉的生物有效性系数 8.87%~31.60%,综合提升土壤养分含量和植株养分含量,对水稻产量没有显著性影响。修复复合肥和选用的钝化剂对镉轻度污染耕地水稻均具有较好的安全利用效果,综合安全利用效果、经济效益和环境效益分析,修复复合肥具有更强的经济性和可操作性,实现了施肥与镉污染农田安全利用的结合,同时综合提升土壤全氮、有效磷、碱解氮、速效钾和有机质等养分含量,促进水稻对氮磷钾等养分吸收。研究结果可为长江流域中轻度镉污染耕地安全生产提供技术支持。

关键词:修复复合肥;竹炭;镉污染;水稻;安全利用

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2023)23-0203-08

近年来,我国工业迅速发展,矿产、电镀、冶金等工业排放、汽车尾气排放及农业投入品过量使用导致土壤中大量重金属的人为输入^[1-2]。目前,中国耕地重金属污染问题较为突出,镉是造成我国土壤污染面积最大、危害最严重的重金属^[3-4]。该元素富集性强,降解难度高,容易经农产品富集进入人体,造成人体慢性镉中毒。当农田土壤镉含量超出正常水平时,易造成作物光合作用抑制,从而导致作物减产^[5-8]。农产品镉含量若超出 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》所规定的限量值(Cd 含量 <0.2 mg/kg),将无法作为

商品粮销售,给农民造成经济损失^[9]。本研究通过修复复合肥与选取的多种钝化剂进行田间试验比较研究,探索环境效益、经济效益与食品安全效益相结合的新模式,为当前镉污染耕地的安全利用提供有效依据,为镉污染农田水稻的安全生产提供新思路。目前在土壤镉污染治理中,通常采用 2 种途径:一是改变镉在土壤中的赋存形态和化学形态,降低其生物有效性;二是减少土壤中镉的总量,使其降低至农用地土壤污染风险筛选值以下^[10-16]。其中原位钝化技术在镉污染土壤修复实践中得到广泛应用,采用钝化剂来降低污染物在土壤中的活性,抑制作物对土壤污染物的吸收,其修复周期短、效果好^[17-22]。原位钝化修复常使用石灰、有机肥、生物炭等钝化剂。相关研究表明,在偏酸性农田土壤中,采用石灰等碱性修复材料,能够显著降低土壤中镉离子生物有效性,但是石灰长期单施易导致土壤有机质和速效钾含量降低^[23]。有机肥可以提升土壤中有机质等养分含量,同时降低土壤中的水溶性和可交换态重金属^[24],石灰与有机肥复配较石

收稿日期:2023-03-01

基金项目:国家重点研发计划(编号:2018YFD0800203);安徽省科技重大攻关项目(编号:17030701053)。

作者简介:胡含秀(1997—),女,安徽长丰人,硕士,主要从事土壤重金属修复研究。E-mail:464529592@qq.com。

通信作者:马友华,博士,教授,主要从事土壤重金属修复、农业面源污染、农业资源环境与信息技术研究。E-mail: yhma@ahau.edu.cn。

灰单施对土壤中的镉可以产生更佳的钝化效果^[25-26]。竹炭表面附着大量含氧官能团,带有大量的负电荷,可以吸附固定土壤中的重金属离子^[27]。复合材料是近年来兴起的钝化剂,通常无机材料养分含量低,单独施用易造成土壤板结、破坏土壤团聚体结构,而有机材料可以补充土壤腐殖酸,同时也在一定程度上与重金属发生络合作用,固定土壤重金属^[28]。紫云英作为绿肥,同时也是一种有机钝化剂。相关研究表明,在紫云英翻压后的农田中种植水稻,水稻籽粒中镉含量明显降低^[29]。优化施肥是农业农村部推荐的《轻中度污染耕地安全利用与治理修复技术名录》中的一种农艺调控措施,以钙镁磷肥替代磷酸一铵,以硫酸钾替代氯化钾,优化铵态氮与硝态氮的施用比例。国内外研究表明,钙镁磷肥与硫酸钾能够与重金属离子形成难溶性沉淀物来降低重金属离子的生物有效性,减少植物对重金属的吸收^[30-31]。在实际的农业生产中,原位钝化修复时钝化剂的施用不仅额外增加了农民的耕作成本,在施用基肥前额外施用钝化剂还导致操作不便。修复复合肥是以“优化施肥”为技术指导,对相应的氮、磷、钾肥进行合理配比的新型降镉肥料,同时该肥料具备作物生长的必需养分,不必额外施用钝化剂和基肥,减轻了作物生产成本,一次性施用肥料更加省时省力,操作简单。目前修复复合肥与钝化剂原位钝化修复的技术模式缺乏安全利用效果比较研究。本试验在安徽省池州市贵池区某地开展镉污染耕地田间小区试验,选取多种钝化剂与修复复合肥进行水稻籽粒镉含量、水稻产量、水稻养分含量、土壤有效态镉含量及土壤养分含量等试验效果比较,并对其经济效益进行分析,以评价多种技术模式对耕地镉污染的修复作用。

1 材料与方法

1.1 试验地概况与供试材料

本试验为田间试验,试验时间是 2021 年 5—9 月的水稻生长季节,在安徽省池州市贵池区进行。试验地土壤为黄棕壤水稻土,土壤基本理化性质为 pH 值 5.08,镉含量为 0.60 mg/kg,汞含量为 0.131 mg/kg,砷含量为 21.8 mg/kg,铅含量为 46 mg/kg,铬含量为 47 mg/kg,镉含量超出《土壤污染风险管控标准 农用地土壤污染风险筛选值和管制值(试行)》中所规定的农用地土壤污染风险筛选值(pH 值≤5.5,全量 Cd 含量>0.3 mg/kg),属于

轻中度镉污染土壤,供试水稻品种为和两优 1177。供试材料为修复复合肥、复合钝化剂、竹炭、石灰、有机肥、紫云英。修复复合肥购买于中盐安徽红四方股份有限公司,材料的主要成分为钙镁磷肥(20%)、硫酸钾(10%)、尿素(15%);复合钝化剂购买于安徽省合肥市农用品市场,主要成分为膨润土(5%)、海泡石(10%)、有机肥(20%)。修复复合肥与复合钝化剂的具体成分配比受国家发明专利保护。竹炭、石灰、有机肥、复合肥(N、P₂O₅、K₂O 含量均为 17%)在池州市贵池区当地农用品市场购买。

1.2 试验设计

试验共设置 8 个处理,每个处理 3 次重复:空白对照、复合钝化剂、修复复合肥、石灰+有机肥、竹炭、修复复合肥+竹炭、紫云英、修复复合肥+紫云英,试验材料及施用量见表 1。

表 1 土壤调理剂、基肥种类及施用量

处理类型	土壤调理剂		基肥(复合肥) 施用量(kg/hm ²)
	名称	施用量 (kg/hm ²)	
CK	—	—	450
FH	复合钝化剂	3 000	450
XF	修复复合肥	450	0
SF	石灰+有机肥	2 250+3 000	360
ZT	竹炭	2 999	405
XT	修复复合肥+竹炭	450+300	0
AS	紫云英	22 489	360
XS	修复复合肥+紫云英	360+22 489	0

注:CK、FH、XF、SF、ZT、XT、AS、XS 处理组分蘖肥施用尿素 150 kg/hm²。

小区试验设计采用区组随机分布,每个小区为 20 m²,各小区用塑料薄膜覆盖的埂分开,保证每个处理均清水灌溉,截断污染源。水稻种植密度为 13 cm×30 cm,栽培方式采用移栽。

2021 年 6 月,施用复合肥作基肥,钝化剂等与肥料先施入各小区,加入钝化剂时,水田为稀泥状态,用旋耕机混匀,翻耕期间直至种植作物前,田中水不外排,翻耕后 7 d 移栽水稻,20 d 后追施分蘖肥,于水稻孕穗期追施穗肥。

1.3 样品采集

水稻成熟后每个小区单独测产,测定每个小区的实际产量,并同步采集土壤和水稻样品。土壤样品按小区内多点随机取样法采集,采集 0~20 cm 耕层土壤,经自然风干后,研磨过 100 目筛(0.150 mm)

和 10 目筛(2 mm),各样品研磨粉碎后过 100 目筛保存备用。水稻成熟期进行实际测产,并按梅花形取样法每个小区采取水稻 5 株,分籽粒和秸秆两部分收集,秸秆样品用超纯水清洗后,在烘箱于 105 ℃ 下杀青 30 min,籽粒部分在 70 ℃ 烘干,脱粒去壳后制得籽粒(糙米)样品,研磨粉碎过 100 目筛保存备用。

1.4 样品分析方法

土壤 pH 值采用蒸馏水浸提(土水质量比 1:2.5),精密 pH 计测定。土壤有效态镉测定参照 GB/T 23739—2009《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》,水稻秸秆、籽粒样品测定参照 GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测定》。采用原子吸收分光光度计进行土壤及水稻植株镉含量测定。土壤有效态镉、铅测定参照 GB/T 23739—2009《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》。水稻植株氮、磷、钾的测定采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ 消煮法。

1.5 数据统计分析

数据统计分析分别采用 Excel 2020 和 SPSS 26.0,采用单因素方差分析(ANOVA),处理间的差异用 Duncan's 法进行显著性检验($\alpha = 0.05$ 和 $\alpha = 0.01$)。可视化分析作图采用 Origin 2022。

水稻某部位镉含量富集系数(BCF) = 水稻某部位镉含量/土壤全量镉含量。

水稻某部位镉含量有效富集系数(BAF) = 水稻某部位镉含量/土壤有效态镉含量。

转运系数(TF) = 水稻籽粒中镉含量/水稻秸秆中镉含量。

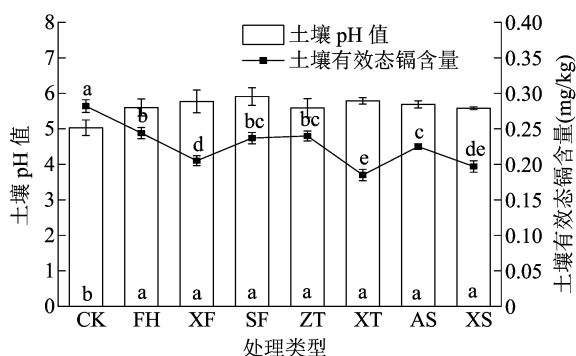
土壤重金属生物有效性系数(K) = 土壤有效态镉含量/土壤全量镉含量。

2 结果与分析

2.1 修复复合肥与钝化剂对土壤 pH 值、有效态镉含量的影响

水稻成熟期的土壤 pH 值和有效态镉含量如图 1 所示。试验表明,经修复复合肥与钝化剂处理后,各土壤调理剂处理的土壤 pH 值较 CK 处理显著提升了 0.55~0.88,各土壤调理剂处理之间不存在显著性差异。同时,各小区土壤有效态镉含量相较于空白处理有不同程度的下降,降幅为 13.38%~34.45%,其中 XT 相较于其他处理对土壤有效态镉含量的降低效果最为显著,与其他处理(XS 除外)均存在显著差异性,其数值为 0.185 mg/kg,XS 的降

低效果次之。XT、XS 为修复复合肥与竹炭、紫云英的联合施用处理,较修复复合肥、竹炭或紫云英单独施用的降低土壤有效态镉效果更佳。



数值为 3 个相同处理的试验小区田块测定的平均值。误差棒表示标准偏差的值。不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同

图1 土壤 pH 值和有效态镉含量

2.2 修复复合肥与钝化剂对水稻重金属吸收的抑制效果

水稻各部分镉含量如图 2 所示。水稻秸秆镉含量为 0.218~0.420 mg/kg,各土壤调理剂处理水稻秸秆镉含量与 CK 相比均显著降低,降幅为 25.39%~48.20%,其中 XT、XS 与其他处理存在显著差异,对水稻秸秆镉含量有更佳的降低效果。水稻籽粒镉含量为 0.113~0.277 mg/kg,各土壤调理剂处理水稻籽粒镉含量与 CK 相比同样均显著降低,降幅为 40.18%~59.10%,其中 XT 对籽粒镉含量的降低效果最明显,其数值仅为 CK 的 40.87%,其次是 ZT。上述结果表明,经修复复合肥与钝化剂处理后,秸秆对土壤中镉的吸收量明显降低,进而抑制了籽粒对镉的吸收量。该污染土壤中 CK 的水稻籽粒镉含量超国家食品安全限量值,经修复复合肥与钝化剂等处理后的水稻籽粒镉含量符合该标准。

水稻籽粒与秸秆的富集系数、转运系数及生物有效性系数如表 2 所示。修复复合肥与钝化剂处理较 CK 均显著降低了秸秆的富集系数,降幅为 21.25%~46.87%,其中 XS 只与 XT 间不存在显著性差异,与其他处理间均存在显著性差异;各处理相较于 CK 对水稻籽粒镉的富集也存在显著的抑制,显著降低了镉在籽粒中的富集系数,降幅为 37.31%~57.17%,其中 XT 只与 ZT 间不存在显著性差异,与其他处理间均存在显著性差异。上述结果说明各处理对于水稻秸秆和籽粒对土壤镉的富集均有抑制作用,其中 XT、XS 相较于其他处理对秸秆富集镉的抑制作用更强,XT、ZT 相较于其他处理

对籽粒镉富集具有更强的抑制作用。对于土壤镉的有效态富集, SF、ZT、XT 与 XS 显著降低了水稻秸秆的有效富集系数, 各处理均显著降低了水稻籽粒的有效富集系数, 降幅分别为 17. 22% ~ 25. 55%、15. 20% ~ 41. 12%, 表明 SF、ZT、XT 与 XS 抑制土壤镉的有效态向秸秆的富集, 各处理均抑制了土壤镉的有效态向籽粒的富集, 水稻籽粒、秸秆对有效态镉的富集作用高于全量镉。ZT、XT 显著降低了水稻镉从籽粒向秸秆的转运系数, 降幅分别为 22. 22%、22. 07%, 表明 ZT、XT 对镉从秸秆向籽粒的转运起到了明显的截留作用。整体上, 经修复复合肥与钝化剂处理后土壤中镉的生物有效性系数较 CK 均呈现显著降低, 降低 8. 87% ~ 31. 60%, 其

中 XF、XT、XS 与其他处理间均存在显著性差异, 表明 XF、XT、XS 降低土壤镉的生物有效性的效果高于其他 6 个处理。

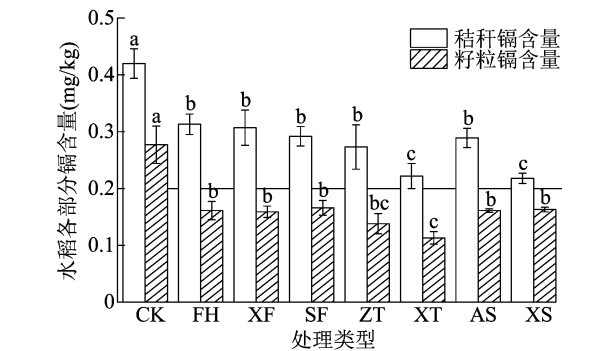


图2 水稻各部分镉含量

表 2 水稻籽粒与秸秆的富集系数、转运系数及生物有效性系数

处理类型	全量镉含量 (mg/kg)	富集系数		有效富集系数		转运系数	生物有效性系数
		BCF(籽粒)	BCF(秸秆)	BAF(籽粒)	BAF(秸秆)		
CK	0.611 ± 0.007a	0.453 ± 0.052a	0.687 ± 0.038a	0.980 ± 0.096a	1.487 ± 0.060a	0.657 ± 0.040ab	0.462 ± 0.011a
FH	0.580 ± 0.012a	0.277 ± 0.030bc	0.541 ± 0.039b	0.657 ± 0.054cd	1.286 ± 0.113ab	0.515 ± 0.066bc	0.421 ± 0.011b
XF	0.610 ± 0.019a	0.261 ± 0.016bc	0.504 ± 0.057b	0.778 ± 0.064bc	1.499 ± 0.147a	0.528 ± 0.093bc	0.336 ± 0.007d
SF	0.583 ± 0.010a	0.284 ± 0.018b	0.501 ± 0.031b	0.701 ± 0.078bcd	1.231 ± 0.072b	0.571 ± 0.066bc	0.407 ± 0.019bc
ZT	0.592 ± 0.021a	0.232 ± 0.027cd	0.463 ± 0.077bc	0.577 ± 0.090d	1.142 ± 0.174b	0.511 ± 0.089c	0.405 ± 0.021bc
XT	0.584 ± 0.018a	0.194 ± 0.023d	0.381 ± 0.041cd	0.615 ± 0.074d	1.203 ± 0.098b	0.512 ± 0.055c	0.316 ± 0.010d
AS	0.578 ± 0.005a	0.278 ± 0.006bc	0.500 ± 0.030b	0.713 ± 0.020bed	1.282 ± 0.083ab	0.558 ± 0.022bc	0.390 ± 0.010c
XS	0.597 ± 0.008a	0.274 ± 0.007bc	0.365 ± 0.015d	0.831 ± 0.023b	1.107 ± 0.048b	0.751 ± 0.014a	0.330 ± 0.010d

注: 同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。表 4、表 5 同。

2.3 土壤有效态镉含量与土壤 pH 值以及水稻秸秆、籽粒镉含量、富集系数、转运系数的相关性分析

土壤有效态镉含量与土壤 pH 值及水稻秸秆、籽粒镉含量的相关性分析如表 3 所示。土壤有效态镉含量与土壤 pH 值呈极显著负相关 ($P < 0.01$), 与水稻籽粒镉、秸秆镉含量、BCF(籽粒)、BCF(秸秆)均呈极显著正相关 ($P < 0.01$)。水稻籽粒镉含量与

秸秆镉含量、BCF(籽粒)、BCF(秸秆)均呈极显著正相关 ($P < 0.01$), 与 TF 呈显著正相关。BCF(籽粒)与 TF 呈显著正相关 ($P < 0.05$)。上述结果表明, 土壤 pH 值对土壤有效态镉含量有较强的影响; 土壤有效态镉含量影响水稻秸秆、籽粒镉含量及其富集土壤镉的强度; 镉由秸秆向籽粒中的转运量影响籽粒对土壤镉的富集量。

表 3 土壤有效态镉含量与土壤 pH 值以及水稻秸秆、籽粒镉含量、富集系数、转运系数的相关性分析

试验指标	相关系数						
	籽粒镉含量	秸秆镉含量	土壤有效态镉含量	土壤 pH 值	BCF(籽粒)	BCF(秸秆)	TF
籽粒镉含量	1.000	0.790 **	0.714 **	-0.693 **	0.996 **	0.742 **	0.510 *
秸秆镉含量	0.790 **	1.000	0.800 **	-0.585 **	0.799 **	0.991 **	-0.109
有效态镉含量	0.714 **	0.800 **	1.000	-0.549 **	0.725 **	0.792 **	0.017
土壤 pH 值	-0.693 **	-0.585 **	-0.549 **	1.000	-0.680 **	-0.537 **	-0.29
BCF(籽粒)	0.996 **	0.799 **	0.725 **	-0.680 **	1.000	0.762 **	0.494 *
BCF(秸秆)	0.742 **	0.991 **	0.792 **	-0.537 **	0.762 **	1.000	-0.171
TF	0.510 *	-0.109	0.017	-0.29	0.494 *	-0.171	1.000

注: *, ** 分别表示在 0.05、0.01 级别(双尾)相关性显著。

2.4 修复复合肥与钝化剂对土壤养分含量的影响

水稻成熟期试验土壤养分含量如表 4 所示。试验结果表明,经修复复合肥和钝化剂等处理后土壤碱解氮含量与 CK 相比显著提升了 10.12% ~ 23.70%;除 ZT 外,其他处理对土壤全氮含量均有显著性提升,增幅为 18.10% ~ 85.71%;除 XF 外,其他处理均能显著提升土壤速效钾含量,增幅为

12.05% ~ 26.10%;FH、AS 和 XS 对土壤有效磷含量呈现显著性提升,增幅为 21.66% ~ 69.34%,各处理对土壤有机质含量有略微提升,但是未呈现显著性差异。通过对结果综合比较发现,各处理对土壤氮磷钾和有机质等养分指标均有不同程度的提升,能够在降低水稻籽粒镉含量的同时,提升土壤肥力。

表 4 土壤养分含量

处理类型	全氮含量 (g/kg)	碱解氮含量 (mg/kg)	有效磷含量 (mg/kg)	速效钾含量 (mg/kg)	有机质含量 (g/kg)
CK	2.10 ± 0.11e	146.93 ± 4.20e	7.11 ± 0.25d	74.7 ± 1.31f	21.98 ± 3.26a
FH	2.93 ± 0.13b	172.41 ± 1.59b	8.65 ± 0.44e	94.2 ± 1.43a	24.57 ± 1.55a
XF	2.81 ± 0.20bc	161.80 ± 3.12d	7.63 ± 0.79cd	76.8 ± 2.39f	26.41 ± 2.44a
SF	2.48 ± 0.08d	163.92 ± 1.59cd	7.86 ± 0.37cd	90.3 ± 1.43bc	24.01 ± 1.70a
ZT	2.10 ± 0.05e	171.14 ± 2.62b	7.60 ± 0.42cd	84.7 ± 1.93de	24.68 ± 0.99a
XT	3.90 ± 0.16a	172.84 ± 3.18b	7.98 ± 0.92cd	83.7 ± 1.03e	25.19 ± 1.86a
AS	2.67 ± 0.06cd	168.59 ± 3.18bc	10.58 ± 0.66b	87.5 ± 0.82cd	26.77 ± 6.25a
XS	2.61 ± 0.31cd	181.76 ± 3.94a	12.04 ± 0.66a	92.2 ± 1.25ab	24.48 ± 2.32a

2.5 修复复合肥与钝化剂对水稻产量及植株养分吸收的影响

水稻产量和水稻成熟期测定的水稻秸秆和水稻籽粒中营养元素氮、磷、钾含量如表 5 所示。总体上,经修复复合肥与钝化剂处理后水稻秸秆、籽粒中的氮磷钾含量较 CK 均提升。其中,XF、ZT、XT、AS 与 XS 对籽粒氮含量呈现显著性提升,增幅为 10.75% ~ 21.98%;各土壤调理剂处理对籽粒磷含量和籽粒钾含量呈现显著性提升,增幅分别为

12.15% ~ 29.55%、9.52% ~ 27.62%。上述结果表明:各土壤调理剂处理均可提升水稻秸秆对氮、磷、钾等营养元素的吸收,进而提升养分元素向水稻籽粒的转运,其中,XF、ZT、XT 与 XS 可综合提升水稻籽粒的氮、磷、钾含量;各处理水稻产量为 9 870 ~ 10 462 kg/hm²,无显著性差异;虽然修复复合肥处理综合提升了土壤养分含量与水稻植株氮磷钾,但是对水稻产量未体现明显的增产;经修复复合肥与钝化剂处理后水稻产量没有显著性变化。

表 5 水稻秸秆和籽粒养分元素含量

处理类型	水稻产量 (kg/hm ²)	氮含量(mg/kg)		磷含量(mg/kg)		钾含量(mg/kg)	
		籽粒	秸秆	籽粒	秸秆	籽粒	秸秆
CK	10 347 ± 1 206a	1.051 ± 0.054d	0.654 ± 0.007a	0.247 ± 0.005c	0.112 ± 0.006c	0.315 ± 0.022d	1.725 ± 0.014e
FH	9 870 ± 298a	1.125 ± 0.006cd	0.685 ± 0.009b	0.284 ± 0.008b	0.145 ± 0.002a	0.345 ± 0.015c	1.879 ± 0.033b
XF	10 117 ± 561a	1.169 ± 0.033bc	0.719 ± 0.006c	0.295 ± 0.010b	0.135 ± 0.004ab	0.385 ± 0.010a	1.804 ± 0.027cd
SF	10 268 ± 457a	1.053 ± 0.013d	0.667 ± 0.006ab	0.293 ± 0.008b	0.124 ± 0.012bc	0.356 ± 0.017bc	1.757 ± 0.048de
ZT	10 278 ± 371a	1.228 ± 0.041ab	0.737 ± 0.006bc	0.299 ± 0.005ab	0.133 ± 0.002ab	0.345 ± 0.012c	1.961 ± 0.032a
XT	10 292 ± 800a	1.185 ± 0.002bc	0.730 ± 0.020bc	0.320 ± 0.020a	0.134 ± 0.003ab	0.402 ± 0.012a	1.855 ± 0.012bc
AS	10 462 ± 621a	1.164 ± 0.030bc	0.787 ± 0.015a	0.296 ± 0.009b	0.127 ± 0.005b	0.385 ± 0.010a	1.906 ± 0.010b
XS	10 387 ± 393a	1.282 ± 0.080a	0.743 ± 0.016b	0.277 ± 0.015b	0.129 ± 0.007b	0.381 ± 0.010ab	1.811 ± 0.010c

2.6 修复复合肥与钝化剂的经济效益比较

通过农产品及土壤样品检测结果发现,对受污染耕地采用修复复合肥和钝化剂进行修复,均使受污染耕地达到安全利用的各项指标。根据食品安全国家标准,经安全利用措施处理的水稻籽粒镉含

量达标,但 CK 处理后的稻谷镉含量不达标。小区试验及示范试验的经济效益对比如表 6 所示。试验结果显示,农民当季的生产总成本为 9 220 ~ 22 165 元/hm²,根据当地水稻产量及商品粮价格,超标的稻谷按饲料价格售卖,净利润为 3 206 元/hm²;

经安全利用措施达标后,净利润为 3 497 ~ 17 082 元/hm² (扣除农业成本;超标稻谷符合饲料标准,当地收购价按 1.3 元/kg 计;达标稻谷符合食品安全国家标准,当地收购价按 2.6 元/kg 计;水稻产量为 9 870 ~ 10 463 kg/hm²)。各处理的净利润由高到低为 XF > XS > XT > AS > SF > ZT > FH > CK,产投比由高至低为 XF > XT > XS > AS > SF > CK > ZT > FH。其中,XF、XS、XT 和 AS 每季的净利润均超过 1 万元/hm²,相较于空白处理增收

11 602 ~ 13 876 元/hm²。综上可知,安全利用措施投入低于治理达标后的农耕收益,表明通过修复复合肥和钝化剂的施用,减少了农民因耕地重金属污染造成的商品粮无法销售引起的损失。XF 在这些处理中具有最高的净利润和产投比,具有更可观的经济收益,更易推广。修复复合肥的施用不仅在上述试验结果中对水稻籽粒具有较好的降镉效果,而且大幅度增加了农民收入。

表 6 经济效益比较

处理类型	复合肥成本 (元/hm ²)	土壤调理剂 成本(元/hm ²)	其他成本 (元/hm ²)	材料撒施肥 (元/hm ²)	总成本 (元/hm ²)	产量 (kg/hm ²)	总产出 (元/hm ²)	净利润 (元/hm ²)	产投比
CK	2 375	0	7 496	375	10 246	10 348	13 452	3 206	1.31
FH	2 375	11 544	7 496	750	22 165	9 870	25 662	3 497	1.16
XF	0	1 349	7 496	375	9 220	10 116	26 302	17 082	2.85
SF	1 900	8 246	7 496	750	18 391	10 267	26 695	8 304	1.45
ZT	2 138	10 795	7 496	750	21 178	10 278	26 723	5 545	1.26
XT	0	2 849	7 496	750	11 094	10 052	26 136	15 042	2.36
AS	1 900	2 249	7 496	750	12 395	10 463	27 203	14 808	2.19
XS	0	3 328	7 496	750	11 574	10 385	27 001	15 427	2.33

注:水稻单价为 2.6 元/kg,若水稻镉含量超标,则单价按照 50% 计算;其他成本包括水稻种苗费及田间管理费(含翻地、除草剂、农药、水分管理、收割水稻等);示范试验中其他成本还包括叶面硅肥喷施费用;总成本 = 复合肥 + 调理剂 + 其他成本 + 材料撒施肥;总产出 = 2.6 × 产量;产投比 = 总产出/总成本。

3 讨论与结论

镉从土壤向籽粒中的转运,需要经过水稻根系的吸收,在该过程少量镉会被水稻根系区隔化到液泡细胞中^[32-33]。当镉离子进入秸秆时,由于水稻在维管束木质部薄壁细胞分泌植株防御素,大量镉离子将在木质部薄壁细胞中被截留,在此镉形成螯合物,不再向水稻籽粒中转运,因此通常水稻秸秆的富集量高于水稻籽粒^[34]。本试验中 BCF(秸秆) > BCF(籽粒)、BAF(秸秆) > BAF(籽粒)与 TF(籽粒/秸秆) < 1 可证明上述研究。镉在土壤的有效态主要为水溶态和可交换态,极易被水稻植株吸收,水稻对有效态镉的富集量高于全量镉,本试验中 BAF(秸秆) > BCF(秸秆)、BAF(籽粒) > BCF(籽粒)可证实上述研究。

相关研究表明,钝化剂主要通过影响土壤中镉的生物有效性来降低籽粒对镉的富集^[35]。本试验中各土壤调理剂处理均显著降低了 K,但是仅有 ZT、XT 显著降低了 TF,可知各处理抑制水稻籽粒镉富集的主要机制仍然是通过降低土壤镉的生物有效性;同时竹炭单施、修复复合肥和竹炭联合施用

主要通过抑制镉在土壤中的生物有效性和减少镉从秸秆向籽粒中的转运途径来降低水稻籽粒对镉的富集量。相关性研究表明,降低土壤中镉的生物有效性的主要机制是提高土壤 pH 值^[36-37]。本试验中土壤有效态镉含量与土壤 pH 值呈极显著负相关($r = -0.549^{**}$),本试验中相关性分析结果与上述研究结果一致。

本试验中的修复复合肥富含硫酸钾与钙镁磷肥。相关研究结果显示,施用钙镁磷肥可以通过磷酸根离子与重金属形成难溶性的磷酸盐沉淀,降低重金属在土壤中的生物有效性和迁移性^[38]。Luo 等研究发现,钙镁磷肥以 37.5 g/m² 的施用量可降低水稻籽粒镉含量 56.14%^[39]。韩雷等的研究表明,钙镁磷肥的施用对镉的钝化率达 87.7% 以上^[40]。硫酸钾的施用量与土壤中有有效态镉含量成反比关系,可明显降低植株对镉的吸收^[41]。Chen 等的研究表明,硫酸钾的施用降低了小麦对镉的植物利用度。本试验中钙镁磷肥与硫酸钾的施用可降低水稻籽粒镉含量 42.61%,降低土壤有效态镉含量 27.43%,与相关研究结果^[42] 基本一致。

相关研究结果显示,竹炭作为生物炭的一种,

具有较高的比表面积,内部疏松多孔,表面附着大量含氧官能团,带有大量的负电荷,既可通过表面吸附直接吸附土壤中的重金属,也可以与重金属离子发生螯合反应来降低其对植物的毒性^[43-45]。倪幸等研究表明,当竹炭添加量为 5.0% 时,抑制了土壤重金属向小麦根部的转运,小麦籽粒镉含量显著降低了 23.33%^[27]。本试验中竹炭可降低水稻籽粒镉含量 50.35%,略高于小麦籽粒镉含量,这可能是由于水稻较于小麦对镉具有更强的富集作用^[46],施用钝化剂作用效果更加明显。

本试验中对水稻籽粒镉含量降低效果最为显著的为 XT,其次为 ZT。经 XT 作用的水稻籽粒镉含量为 CK 的 59.10%,土壤有效态镉含量较 CK 降低 34.45%,说明修复复合肥和竹炭联合施用比单施修复肥料或者竹炭对水稻籽粒镉含量的降低效果效果更显著,这可能是由于修复复合肥和竹炭联合作用下土壤中的镉离子形成螯合物并在竹炭表面或内部被吸附,土壤中的镉被牢固地固定且难以分解^[47]。

本试验中 AS、XS 也具有出色的降镉效果和经济效益,对水稻籽粒镉的降低率为 42.00%、41.05%,对土壤有效态镉含量为 20.06%、30.22%。AS 与 XS 均采用了紫云英,紫云英为目前国内常用的优质绿肥,有利于改善土壤环境。朱启东等研究表明,紫云英可以通过降低土壤有效态镉含量和降低镉从秸秆向籽粒中的转运来降低水稻籽粒镉含量,施用紫云英降低成熟期水稻籽粒镉含量 57.6%,降低水稻镉从籽粒向秸秆的转运系数 52.2%^[48]。该研究中紫云英降低水稻籽粒镉的效果基本与本试验结果一致,但是本试验中紫云英施用降低水稻镉从籽粒向秸秆的转运系数仅达 15.07%,修复复合肥+紫云英提升了水稻镉从籽粒向秸秆的转运系数 14.31%,且均未呈现显著性,该结果与本试验结果不符,有待进一步深入探究。

综上所述,可以得出如下结论:(1)复合钝化剂、修复复合肥、石灰+有机肥、竹炭、修复复合肥+竹炭、紫云英、修复复合肥+紫云英均可有效降低土壤镉的生物有效性,抑制镉从土壤向水稻地上部的富集,使产出的水稻籽粒达到国家食品安全标准。(2)修复复合肥和竹炭联合施用相较于其他处理降低水稻籽粒镉含量的效果最佳,降幅可达 40.18%;其次是竹炭单施、修复复合肥单施,这可能是由于修复复合肥与竹炭联合作用于土壤时对于

镉离子的螯合及吸附具有更强的协同作用。(3)采用修复复合肥安全利用镉污染耕地产生了最佳的经济效益,不仅显著降低了水稻籽粒镉含量,同时具有较高的净利润和产投比,分别达到了 17 082 元/hm²、2.85,相较于空白处理每季增收 13 876 元/hm²,可大幅度增加农民收入,宜在污染农田应用。(4)综合对比空白、复合钝化剂、修复复合肥、石灰+有机肥、竹炭、修复复合肥+竹炭、紫云英、修复复合肥+紫云英等处理产生的环境效益、经济效益与食品安全效益,修复复合肥单独施用具有最佳的综合效果,其可操作性强,减轻了农民的生产成本与人工成本,能够有效降低水稻籽粒镉含量,同步提升土壤养分含量和水稻植株养分含量,能够达到轻中度镉污染耕地的安全利用,更适宜长期开展并进一步推广。

参考文献:

- [1] 于元赫,吕建树,王亚梦. 黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 环境科学,2018,39(6):2865-2874.
- [2] 张路,唐婵,余海英,等. 稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应[J]. 环境科学,2023,44(3):1698-1705.
- [3] 赵方杰,谢婉滢,汪鹏. 土壤与人体健康[J]. 土壤学报,2020,57(1):1-11.
- [4] 姜月华,倪化勇,周权平,等. 长江经济带生态修复示范关键技术及其应用[J]. 中国地质,2021,48(5):1305-1333.
- [5] Wan Y N, Wang K, Liu Z, et al. Effect of selenium on the subcellular distribution of cadmium and oxidative stress induced by cadmium in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(16):16220-16228.
- [6] 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 [J]. Journal of Experimental Botany, 2009, 60(9):2677-2688.
- [7] Li B, He W X, Wang C Q, et al. Effect of cadmium stress on ammonium assimilation enzymes and polyamine in the roots of rice (*Oryza sativa*) with different cadmium resistance [J]. International Journal of Applied Environmental Sciences, 2013, 8(17):2203-2214.
- [8] Zeng T, Fang B H, Huang F L, et al. Mass spectrometry-based metabolomics investigation on two different indica rice grains (*Oryza sativa* L.) under cadmium stress [J]. Food Chemistry, 2021, 343:128472.
- [9] 杨琼,杨忠芳,张起钻,等. 中国广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统 Cd 等重金属生态风险评价[J]. 中国科学(地球科学),2021,51(8):1317-1331.
- [10] 曾晓舵,王向琴,涂新红,等. 农田土壤重金属污染阻控技术研究进展[J]. 生态环境学报,2019,28(9):1900-1906.

- [11] 徐露露, 马友华, 马铁铮, 等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6): 25–29.
- [12] Abedi T, Mojiri A. Cadmium uptake by wheat (*Triticum aestivum* L.); an overview[J]. Plants, 2020, 9(4): 500.
- [13] Zhang J, Kong F Y, Lu S. Remediation effect and mechanism of inorganic passivators on cadmium contaminated acidic paddy soil[J]. Environmental Science, 2022, 43(10): 4679–4686.
- [14] Bashir S, Rizwan M S, Salam A, et al. Cadmium immobilization potential of rice straw – derived biochar, zeolite and rock phosphate; extraction techniques and adsorption mechanism[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 100(5): 727–732.
- [15] Li H, Liu Y, Zhou Y Y, et al. Effects of red mud based passivator on the transformation of Cd fraction in acidic Cd – polluted paddy soil and Cd absorption in rice[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641: 736–745.
- [16] Yang X, Zhang W Y, Qin J H, et al. Role of passivators for Cd alleviation in rice – water spinach intercropping system[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 205: 111321.
- [17] 许璐, 周春海, 刘梅, 等. 石灰海泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复[J]. 环境科学, 2022, 43(6): 3299–3307.
- [18] 宋文恩, 陈世宝, 唐杰伟. 稻田生态系统中镉污染及环境风险管理[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9): 1669–1678.
- [19] 王娟, 苏德纯. 基于文献计量的小麦玉米重金属污染农田修复治理技术及效果分析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 493–500.
- [20] 孟龙, 黄涂海, 陈睿, 等. 镉污染农田土壤安全利用策略及其思考[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2019, 45(3): 263–271.
- [21] Jin Z H, Zhang M, Li R, et al. Spent mushroom substrate combined with alkaline amendment passivates cadmium and improves soil property[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(14): 16317–16325.
- [22] Tang B, Xu H P, Song F M, et al. Effect of biochar on immobilization remediation of Cd – contaminated soil and environmental quality[J]. Environmental Research, 2022, 204: 111840.
- [23] 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.
- [24] 周悦, 褚克坚, 苏良湖, 等. 农艺措施对土壤可溶性有机质的影响研究进展[J]. 土壤, 2022, 54(3): 437–445.
- [25] 陈德, 赵首萍, 叶雪珠, 等. 不同钝化剂对小米椒吸收和积累镉的影响[J]. 浙江农业学报, 2021, 33(10): 1921–1930.
- [26] 骆文轩, 宋肖琴, 陈国安, 等. 田间施用石灰和有机肥对水稻吸收镉的影响[J]. 水土保持学报, 2020, 34(3): 232–237.
- [27] 倪幸, 黄其颖, 叶正钱. 竹炭施用对土壤镉形态转化和小麦镉积累的影响[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(4): 818–824.
- [28] 梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1011–1018.
- [29] 汤建, 倪国荣, 王婉菁, 等. 紫云英翻压条件下生物炭施用量对水稻 Cd 迁移积累的影响[J]. 江西农业大学学报, 2021, 43(6): 1232–1240.
- [30] Yang W T, Zhou H, Gu J F, et al. Effects of a combined amendment on Pb, Cd, and As availability and accumulation in rice planted in contaminated paddy soil[J]. Soil and Sediment Contamination; an International Journal, 2017, 26(1): 70–83.
- [31] Wang G B, Zhang Q Q, Du W C, et al. *In-situ* immobilization of cadmium – polluted upland soil: a ten – year field study[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 207: 111275.
- [32] 胡莹, 黄益宗, 段桂兰, 等. 镉对不同生态型水稻的毒性及其在水稻体内迁移转运[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(6): 664–670.
- [33] 吴博晗, 吴向阳, 李霞, 等. 镉对水稻及种植土壤影响的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(18): 25–33.
- [34] 黄新元, 赵方杰. 植物防御素调控水稻镉积累的新机制[J]. 植物学报, 2018, 53(4): 451–455.
- [35] 王天宇, 陈睿, 施加春, 等. 镉污染耕地大豆安全生产模式的探究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1629–1635, 1614.
- [36] 林欣颖, 谭伟, 历红波. 稻米镉积累的影响因素与阻控措施[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1530–1543.
- [37] 马杰, 孙向阳, 索琳娜, 等. 两种改良剂对北方石灰性土壤中镉的钝化及小白菜生长的影响[J]. 华北农学报, 2022, 37(2): 152–159.
- [38] 姚臻晖, 涂理达, 周慧平, 等. 稻田镉污染原位钝化修复及磷积累与迁移特征[J]. 中国环境科学, 2021, 41(5): 2374–2379.
- [39] 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.
- [40] 韩雷, 陈娟, 杜平, 等. 不同钝化剂对 Cd 污染农田土壤生态安全的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(7): 1289–1295.
- [41] 贾倩, 胡敏, 张洋洋, 等. 钾硅肥施用对水稻吸收铅、镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12): 2245–2251.
- [42] Chen S, Sun L N, Sun T H, et al. Interaction between cadmium, lead and potassium fertilizer (K_2SO_4) in a soil – plant system[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29(5): 435–446.
- [43] 马建伟, 王慧, 罗启仕. 电动力学 – 新型竹炭联合作用下土壤镉的迁移吸附及其机理[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1829–1834.
- [44] 隋凤凤, 王静波, 吴昊, 等. 生物质炭钝化农田土壤镉的若干研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1468–1474.
- [45] 王义, 王勃然, 周文涛, 等. 生物炭与水分管理耦合对晚稻镉迁移与积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1479–1485.
- [46] Sui F Q, Chang J D, Tang Z, et al. Nramp5 expression and functionality likely explain higher cadmium uptake in rice than in wheat and maize[J]. Plant and Soil, 2018, 433(1): 377–389.
- [47] 宋波, 曾炜铨. 土壤有机质对镉污染土壤修复的影响[J]. 土壤通报, 2015, 46(4): 1018–1024.
- [48] 朱启东, 鲁艳红, 廖育林, 等. 翻压紫云英对双季稻产量、镉吸收及转运的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2021, 27(11): 1949–1958.