

引用格式:

江慧芳, 马莉, 杜林森, 李奎, 肖智华, 王华. 水分管理下虾壳粉还田对土壤和水稻中镉累积的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 51–59.

JIANG H F, MA L, DU L S, LI K, XIAO Z H, WANG H. Effects of crayfish shell powder returning to paddy field under water management on cadmium accumulation in soil and rice[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2025, 51(2): 51–59.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



水分管理下虾壳粉还田对土壤和水稻中镉累积的影响

江慧芳, 马莉, 杜林森, 李奎, 肖智华, 王华*

(湖南农业大学环境与生态学院, 湖南 长沙 410128)

摘要: 在干湿交替(FD)和全程淹水(FL)两种水分管理方式下, 添加0 g(CKFD/CKFL)、20 g(FD20/FL20)、40 g(FD40/FL40)、60 g(FD60/FL60)虾壳粉处理, 开展水稻盆栽试验, 探究小龙虾壳粉对稻田土壤和水稻镉(Cd)累积的影响。结果表明: 在两种水分管理方式下, 添加虾壳粉均可以提高土壤pH, 且随着添加量的增加而提高; 与CKFD相比, 在水稻成熟期, FD下添加虾壳粉处理的铁锰氧化物结合态Cd和无定形氧化态Mn占比均减小, 从而增加了DTPA–Cd质量分数, 导致进入水稻根、茎、叶及稻米的Cd质量分数增加(FD60的稻米除外), 其中, FD20和FD40处理显著提高了稻米中的Cd质量分数, 分别增加了38.53%和40.70%, 且FD下的稻米Cd质量分数均超过国家安全标准限值(0.2 mg/kg); 与FD相比, 在水稻成熟期, 同一虾壳粉添加量下, FL下添加虾壳粉处理的土壤pH升高, 氧化还原电位(Eh)和氧化还原特征参数(pe+pH)下降, 并提高了铁锰氧化物结合态Cd、无定形氧化态Fe和无定形氧化态Mn的占比, 显著降低了土壤DTPA–Cd质量分数; 与CKFL相比, FL下添加虾壳粉处理的水稻根、茎、叶及稻米中Cd质量分数减小, 且稻米Cd质量分数均低于国家安全标准限值, 以FL60处理最佳。

关键词: 水稻; 虾壳粉; 土壤; 镉; 干湿交替; 全程淹水

中图分类号: X53; S156.2 文献标志码: A 文章编号: 1007–1032(2025)02–0051–09

Effects of crayfish shell powder returning to paddy field under water management on cadmium accumulation in soil and rice

JIANG Huifang, MA Li, DU Linsen, LI Kui, XIAO Zhihua, WANG Hua*

(College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: The rice pot experiments were designed under two water management methods, alternation of flooding and dry(FD) and full flooding(FL) with adding 0 g(CKFD/CKFL), 20 g(FD20/FL20), 40 g(FD40/FL40), 60 g(FD60/FL60) crayfish shell powder, to investigate the effects of crayfish shells on cadmium(Cd) accumulation in paddy soil and rice. The results showed that adding crayfish shell powder could increase soil pH under both kinds of water management over the adding amount. Compared with CKFD, the proportion of iron-manganese oxide bound Cd and amorphous Mn oxide decreased after addition of crayfish shell with FD water management for rice at mature stage, thereby increasing DTPA–Cd mass fraction and resulting in increased Cd mass fraction in rice roots, stems, leaves and rice(except FD60 rice). Among them, FD20 and FD40 treatments significantly increased the Cd mass fraction in rice by 38.53% and 40.70%, respectively. The Cd mass fraction of rice under FD water management exceeded the national safety standard(0.2 mg/kg). Compared with FD water management, during the rice ripening period, with the same amount of crayfish shell powder added, FL treatment with crayfish shell powder increased soil pH value, decreased Eh value and

收稿日期: 2024–04–18

修回日期: 2024–06–18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1700103); 湖南省水利厅项目(XSKJ2022068–32); 湖南省自然科学基金项目(2023JJ30308); 长沙市自然科学基金项目(kq2208078)

作者简介: 江慧芳(1999—), 女, 湖南郴州人, 硕士研究生, 主要从事农业重金属污染研究, 984959695@qq.com; *通信作者, 王华, 博士, 教授, 主要从事农业生态和环境生态研究, wangchina926@hunau.edu.cn

pe+pH value, which led to an increase in the proportion of iron-manganese oxide bound Cd, amorphous Fe oxide and amorphous Mn oxide, significantly reduced soil DTPA-Cd mass fraction. Compared with CKFL, with crayfish shell treatment the mass fraction of Cd in the roots, stems, leaves and rice decreased, and the mass fraction of Cd in rice were lower than the national safety standard, and FL60 was the optimal condition.

Keywords: rice; crayfish shell powder; soil; cadmium; alternation of flooding and dry; full flooding

土壤中的重金属镉(Cd)易被水稻吸收而积累^[1],从而使作物可食用部分的Cd质量分数可能超过国家标准限值(0.2 mg/kg),危害人类安全^[2],因此,对Cd污染稻田的治理修复并有效减少Cd在水稻中的积累,是当下亟待解决的难题。

稻虾生态种养模式已成为现代生态农业的重要方向之一^[3],是中国应用面积和比例最大的稻渔模式^[4]。范滢等^[5]研究表明,稻渔综合种养田(上半年养殖小龙虾,下半年种植一季稻)的稻谷活性Cd含量比常规一季稻田的下降了13.2%。在稻虾模式下,需要采用全生育期淹水来保证小龙虾的生存,全程淹水是一种安全且成本低的治理Cd污染的方法。已有研究^[6]表明,在Cd污染的稻田采用全生育期淹水灌溉比湿润灌溉或间歇灌溉等节水措施更有利于降低土壤Cd生物有效性和稻米Cd含量。而中国传统的水稻种植模式为水稻单作,通常采用干湿交替的水分管理措施。

在小龙虾的生长过程中,会不断蜕壳,从幼体阶段到商品虾一般需要经过11~12次蜕壳,虾壳是小龙虾的重要副产物。虾壳中的营养成分含量较多,还含有一定的功能性成分,如5%~30%的蛋白质,30%~35%的甲壳素以及微量脂类物质。此外,虾壳中的钙含量也较高,是天然的优质钙源之一,大概含有40%的碳酸钙(CaCO₃)^[7]。研究^[8]表明,在土壤质地均为黏壤土时,添加石灰石粉可显著降低中高污染土壤的水溶性Cd和可交换态Cd含量,同时也使糙米与秸秆中Cd含量显著降低。纪艺凝等^[9]研究表明,施用贝壳粉可使土壤中Cd由水溶态和还原态向氧化态和残渣态转化,施加贝壳粉后油菜地上部和地下部Cd含量较对照的下降,施加量达1%时,可食部分Cd含量低于食品中污染物限量标准(GB 2762—2022)。虾壳富含CaCO₃,类似于石灰石和贝壳。

基于此,本研究中,选取受Cd污染的稻田土壤,添加不同量的虾壳粉,采用全程淹水(FL)与干湿交替(FD)两种水分管理方式,研究不同水分管理方式

和虾壳粉施用量对Cd在土壤和水稻中累积的影响,以期为稻虾种养全程淹水模式下Cd污染稻田的治理修复和合理利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自湖南省长沙市湖南农业大学耘园的稻田表层(0~10 cm)土。土壤置于通风处自然风干,剔除杂物,研磨过孔径2.00 mm的筛,混匀后储存备用。供试土壤的pH为(6.16±0.05),有机质、总氮、总磷、总钾质量分数分别为(13.83±0.89)、(0.85±0.05)、(0.96±0.12)、(11.25±1.02) g/kg,铵态氮、速效磷、Cd质量分数分别为(16.26±0.56)、(8.68±0.86)、(1.54±0.12) mg/kg。

供试水稻品种为湖南常规稻品种‘农香42’,经育苗盘育苗后,于6月中旬移栽到试验盆(40 cm×30 cm×20 cm)中。试验虾壳粉加工方法如下:将海鲜市场丢弃的克氏原螯虾(小龙虾)身体部位(如虾头、虾壳)回收后,人工去除小龙虾的肉质部分,再将剩余的虾壳用自来水冲洗3遍,滤干水后置于70 °C烘箱烘干,再研磨过孔径0.85 mm的筛,备用。虾壳粉的Cd含量低于ICP-MS7500a的检出值,pH为8.86。

1.2 试验设计

在FD和FL两种水分管理方式下,分别添加20、40、60 g 虾壳粉处理,分别记为FD20/FL20、FD40/FL40、FD60/FL60,以不加虾壳粉为空白处理(CKFD/CKFL),共8个处理,每个处理3个重复,共计24盆。每盆土15 kg,种植4蔸水稻,每蔸3株。

水稻移栽后苗期(第1~25天)内所有处理保持浅层淹水。从水稻分蘖期到成熟期,FL水分管理为盆内一直保持淹水状态,水层深度始终保持3~5 cm;FD水分管理则是盆内土壤先灌3 cm水层,等土面开裂时再灌3 cm水层,不断循环反复。同期开展常规

病虫害防治。所有试验盆随机排列摆放。

1.3 样品采集与指标测定

在水稻分蘖期、抽穗期和成熟期，分别采用铂组合电极和pH计对土壤的，氧化还原电位(Eh)和pH进行原位测定，并计算土壤的氧化还原特征参数(pe+pH)^[10]；同时采集土壤样品，用于测定土壤有效态Cd含量及Cd、铁(Fe)、锰(Mn)形态。采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)提取有效态Cd(DTPA-Cd)^[11]；采用Tessier法提取Cd形态^[12-13]；采用连二亚硫酸钠-碳酸氢盐-柠檬酸盐(DCB)溶液、草酸铵溶液、焦磷酸钠溶液分步提取Fe、Mn的游离态氧化物、无定形氧化物、络合态氧化物，结晶态氧化物含量用游离态氧化物与无定形氧化物的差值表示^[10]。

在水稻成熟期采集水稻植株样品，将其分为根、茎、叶、穗4部分，其中，一部分鲜根采用DCB方法^[14]提取根部的根表铁膜(DCB-Fe)和根表Cd(DCB-Cd)；剩余水稻各部位洗净、烘干、粉碎，并采用体积比为5:1的HNO₃-HClO₄消解^[15]后利用ICP-MS测定Cd含量。

1.4 数据统计分析

运用Excel 2023、SPSS 25.0和Origin 2021等进行数据统计分析和绘图。对同一虾壳粉剂量不同水管理方式的数据进行*t*检验；对同一水管理方式不同虾壳粉剂量处理的数据进行方差分析，选用Duncan法进行多重比较。选用皮尔逊相关法分析不同参数之间的关系。

2 结果与分析

2.1 两种水管理下虾壳粉添加对土壤Eh和pH及pe+pH的影响

由图1可知，土壤的Eh在-148 mV到367 mV之间变化，在水稻分蘖期、抽穗期和成熟期，FD下的土壤Eh均大于FL的。随着虾壳粉添加量的增加，各生育期内FD下的土壤Eh均先逐渐增加，FD40处理的最大，随后又有所降低；FL下的土壤Eh则逐渐降低(分蘖期的除外)。

土壤pH为6.2~7.5，在水稻的3个生育期中，同一虾壳粉添加量下，抽穗期的pH均最低(空白处理除外)。随着虾壳粉添加量的增加，在水稻的3个生

育期中，两种水管理下的土壤pH均逐渐增加，其中，以水稻分蘖期的变化最大。在水稻成熟期，同一虾壳粉添加量下，FL处理的pH均高于FD的。

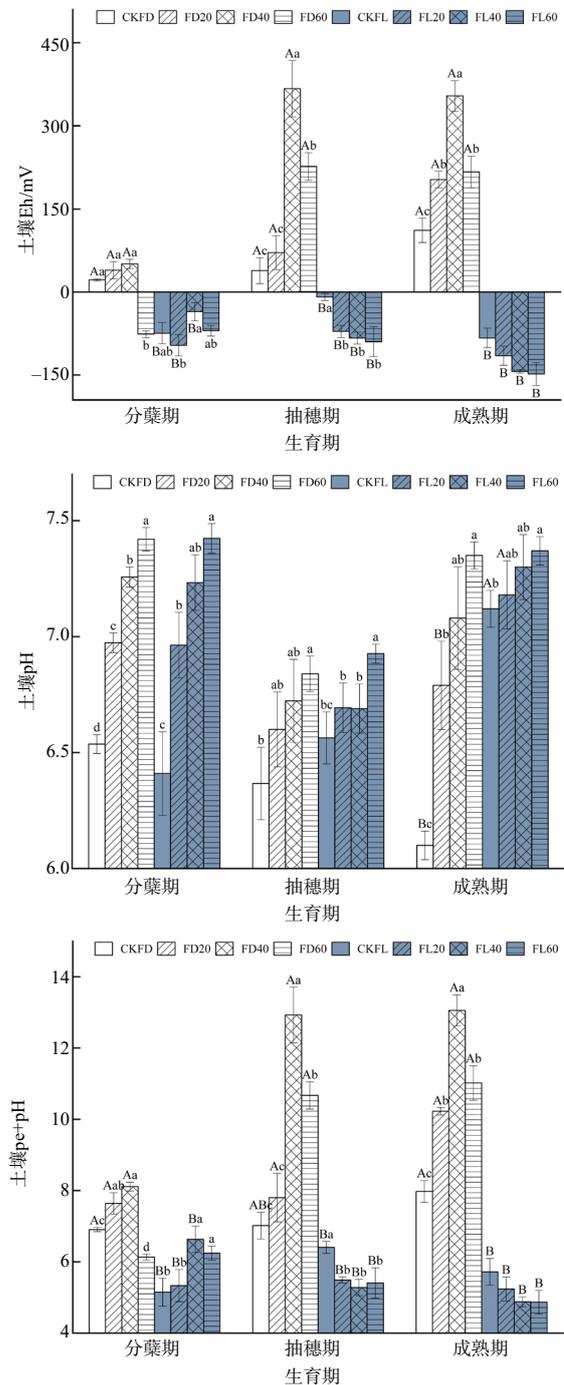


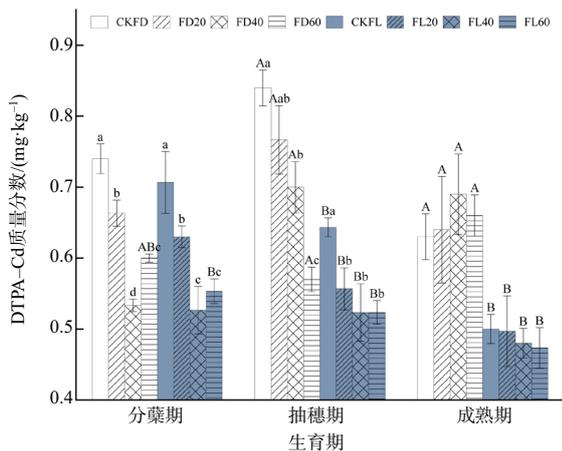
图1 两种水管理及不同虾壳粉添加量下水稻各生育期的土壤Eh和pH及pe+pH

Fig.1 The soil Eh, pH and pe+pH in different periods of rice by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management

从图1还可知,在水稻的3个生育期中,同一虾壳粉添加量下,FD下土壤pe+pH显著高于FL下的(分蘖期添加60 g虾壳粉的处理除外)。与同一水分管理下的空白处理相比,在水稻分蘖期,两种水分管理下添加虾壳粉均增加了土壤pe+pH(FD60除外);在水稻抽穗期和成熟期,添加虾壳粉增加了FD下土壤pe+pH,降低了FL下土壤pe+pH,其中,FD40的土壤pe+pH增幅最大,土壤氧化性最强,而FL40的土壤pe+pH降幅最大,土壤还原性最强。

2.2 两种水分管理下虾壳粉添加对土壤DTPA-Cd质量分数的影响

从图2可知,随着水稻生育期的进展,同一虾壳粉添加量下,FD下土壤DTPA-Cd质量分数整体呈现先上升后降低的趋势(FD60除外),而FL下的则呈现逐渐降低的趋势,且FD下的DTPA-Cd质量分数均高于FL下的,尤其是在水稻抽穗期和成熟期,两种水分管理间的差异有统计学意义。在水稻分蘖期和抽穗期,两种水分管理下添加虾壳粉处理均显著降低了土壤DTPA-Cd质量分数(抽穗期的FD20除外)。与分蘖期对比,成熟期的FD40和FD60的土壤DTPA-Cd质量分数明显增加,这表明虾壳粉的添加存在活化Cd的趋势。



图柱上同一生育期不同大写字母表示同一虾壳粉添加量不同水分管理方式间的差异有统计学意义($P < 0.05$),不同小写字母表示同一水分管理方式不同虾壳粉添加量处理间的差异有统计学意义($P < 0.05$)。

图2 两种水分管理及不同虾壳粉添加量下水稻各生育期的土壤DTPA-Cd质量分数

Fig.2 The DTPA-Cd mass fraction of soil in different periods of rice by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management

2.3 两种水分管理下虾壳粉添加对土壤Cd形态的影响

由表1可知,在水稻分蘖期各个处理的Cd形态占比变化最为明显,与同一水分管理下的空白处理相比,在两种水分管理下,添加虾壳粉处理的土壤可交换态Cd占比均明显降低,降幅为5~20个百分点,碳酸盐结合态Cd占比则均明显升高,FL下铁锰氧化物结合态和残渣态Cd占比也均升高。与水稻分蘖期相比,水稻抽穗期土壤可交换态Cd占比增加,碳酸盐结合态Cd占比减小(FD20除外),这表明各个处理的Cd均被活化。至水稻成熟期时,与同一水分

表1 两种水分管理及不同虾壳粉添加量下水稻各生育期的土壤Cd形态占比

Table1 The proportions of soil Cd forms in different periods of rice by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management %

时期	处理	可交换态 镉占比	碳酸盐 结合态 镉占比	铁锰氧化 物结合态 镉占比	有机结合 态镉占比	残渣态镉 占比
分蘖期	CKFD	43	16	33	1	7
	FD20	38	18	32	2	10
	FD40	28	25	38	3	6
	FD60	25	33	33	2	7
	CKFL	49	18	26	2	5
	FL20	33	21	31	2	13
抽穗期	FL40	28	26	36	2	8
	FL60	29	31	32	2	6
	CKFD	55	16	25	1	3
	FD20	47	19	28	2	4
	FD40	45	19	30	2	4
	FD60	35	22	36	2	5
成熟期	CKFL	49	13	33	2	3
	FL20	41	16	39	1	3
	FL40	35	17	41	2	5
	FL60	38	16	39	2	5
	CKFD	41	18	33	3	5
	FD20	42	19	32	2	5
FD40	45	27	21	2	5	
FD60	42	25	25	2	6	
CKFL	40	16	38	2	4	
FL20	36	20	35	1	8	
FL40	35	20	35	3	7	
FL60	29	23	42	2	4	

管理下的空白处理相比,FD下添加虾壳粉处理均增加了土壤可交换态Cd占比,以FD40的增幅最大;而FL下添加虾壳粉处理均降低了土壤可交换态Cd占比,同时增加了碳酸盐结合态Cd占比,增幅为4~7个百分点,降低和增加的幅度均与虾壳粉添加量成正比,此外FL20和FL40的土壤残渣态Cd占比增加,这表明FL下添加虾壳粉促进了可交换态Cd向残渣态Cd转化。

2.4 两种水管理下虾壳粉添加对Fe和Mn形态的影响

从表2和表3可知,在水稻分蘖期,相比于FL处

表2 两种水管理及不同虾壳粉添加量下水稻各生育期的土壤Fe形态占比

Table2 The proportions of Fe forms in different periods of rice by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management %

时期	处理	游离氧化铁占比	无定形氧化铁占比	络合态氧化铁占比	结晶态铁氧化物占比
分蘖期	CKFD	45	12	10	33
	FD20	47	14	6	33
	FD40	48	15	3	34
	FD60	49	16	2	33
	CKFL	49	10	2	39
	FL20	41	11	17	31
	FL40	42	11	16	31
	FL60	42	11	16	31
抽穗期	CKFD	43	7	14	36
	FD20	43	8	15	34
	FD40	43	6	14	37
	FD60	43	7	14	36
	CKFL	43	12	14	31
	FL20	43	11	13	33
	FL40	43	13	15	29
	FL60	50	17	17	16
成熟期	CKFD	42	5	16	37
	FD20	42	5	16	37
	FD40	42	4	16	38
	FD60	43	5	15	37
	CKFL	43	12	15	30
	FL20	42	12	16	30
	FL40	42	13	16	29
	FL60	43	12	14	31

理,同一虾壳粉添加量下,FD处理的土壤无定形氧化态Fe、无定形氧化态Mn占比均更高。从水稻分蘖期至成熟期,FL下土壤无定形氧化态Fe、无定形氧化态Mn占比均增高,其中以FL40和FL60的增幅较为明显,FL40和FL60的土壤无定形氧化态Mn占比分别增加了48个百分点和43个百分点;而FD下土壤无定形氧化态Fe占比降低,无定形氧化态Mn占比呈现先上升再降低的趋势;除此之外,FD下土壤游离氧化态Fe和FL下游离氧化态Mn占比均呈降低趋势(FL60除外),FL下添加虾壳粉处理的土壤游离氧化态Fe呈先升后降的趋势,而FD下游离氧化态Mn占

表3 两种水管理及不同虾壳粉添加量下水稻各生育期的土壤Mn形态占比

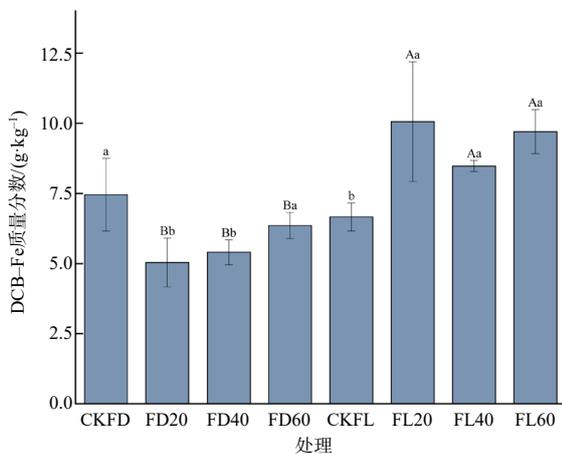
Table3 The proportions of Mn forms in different periods of rice by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management %

时期	处理	游离氧化锰占比	无定形氧化锰占比	络合态氧化锰占比	结晶态锰氧化物占比
分蘖期	CKFD	48	6	4	42
	FD20	49	7	2	42
	FD40	50	10	1	39
	FD60	50	11	1	38
	CKFL	50	4	0	46
	FL20	48	6	4	42
	FL40	48	6	5	41
	FL60	47	9	7	37
抽穗期	CKFD	38	38	24	0
	FD20	34	43	23	0
	FD40	44	29	13	14
	FD60	37	39	24	0
	CKFL	28	47	25	0
	FL20	30	35	35	0
	FL40	23	49	28	0
	FL60	25	52	23	0
成熟期	CKFD	43	26	14	17
	FD20	44	24	11	21
	FD40	46	18	9	27
	FD60	45	23	10	22
	CKFL	25	50	25	0
	FL20	23	51	26	0
	FL40	22	54	24	0
	FL60	27	52	21	0

比则呈先降后升的趋势。在水稻成熟期,同一虾壳粉添加量下,FL处理的土壤无定形氧化态Fe、无定形氧化态Mn占比均高于FD的,其中,FL处理的无定形氧化态Fe占比相较于FD的高了7~9个百分点,无定形氧化态Mn占比高了24~36个百分点;与同一水分管理下的空白处理相比,FD下添加虾壳粉处理的无定形氧化态Mn占比降低,而FL下添加虾壳粉处理的无定形氧化态Mn占比均增加,其中FL40的增幅最明显。

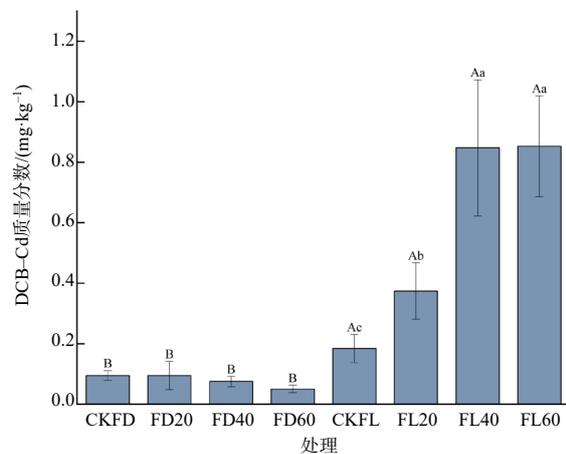
2.5 两种水分管理下虾壳粉添加对水稻根表Fe膜的影响

从图3可知,FL下添加虾壳粉处理的DCB-Fe



质量分数显著高于FD的。与同一水分管理下的空白处理相比,FL下添加虾壳粉处理的DCB-Fe质量分数均显著增加,其中,FL20的最高,增加了33.80%;而FD下添加虾壳粉处理的DCB-Fe质量分数均显著降低,其中,FD20的最低,降低了32.48%。

从图3还可知,FL下DCB-Cd质量分数为0.18~0.90 mg/kg,均显著高于FD的,FL促使DCB-Fe质量分数增加的同时,也会增加DCB-Cd质量分数。与同一水分管理下的空白处理相比,FD下添加虾壳粉处理有降低DCB-Cd质量分数的趋势;而FL下添加虾壳粉处理显著提高了DCB-Cd质量分数,其中FL60的最高。



图柱上不同大写字母表示同一虾壳粉添加量不同水分管理间的差异有统计学意义($P < 0.05$),不同小写字母表示同一水分管理不同虾壳粉添加量处理间的差异有统计学意义($P < 0.05$)。

图3 两种水分管理及不同虾壳粉添加量下水稻成熟期的DCB-Fe和DCB-Cd质量分数

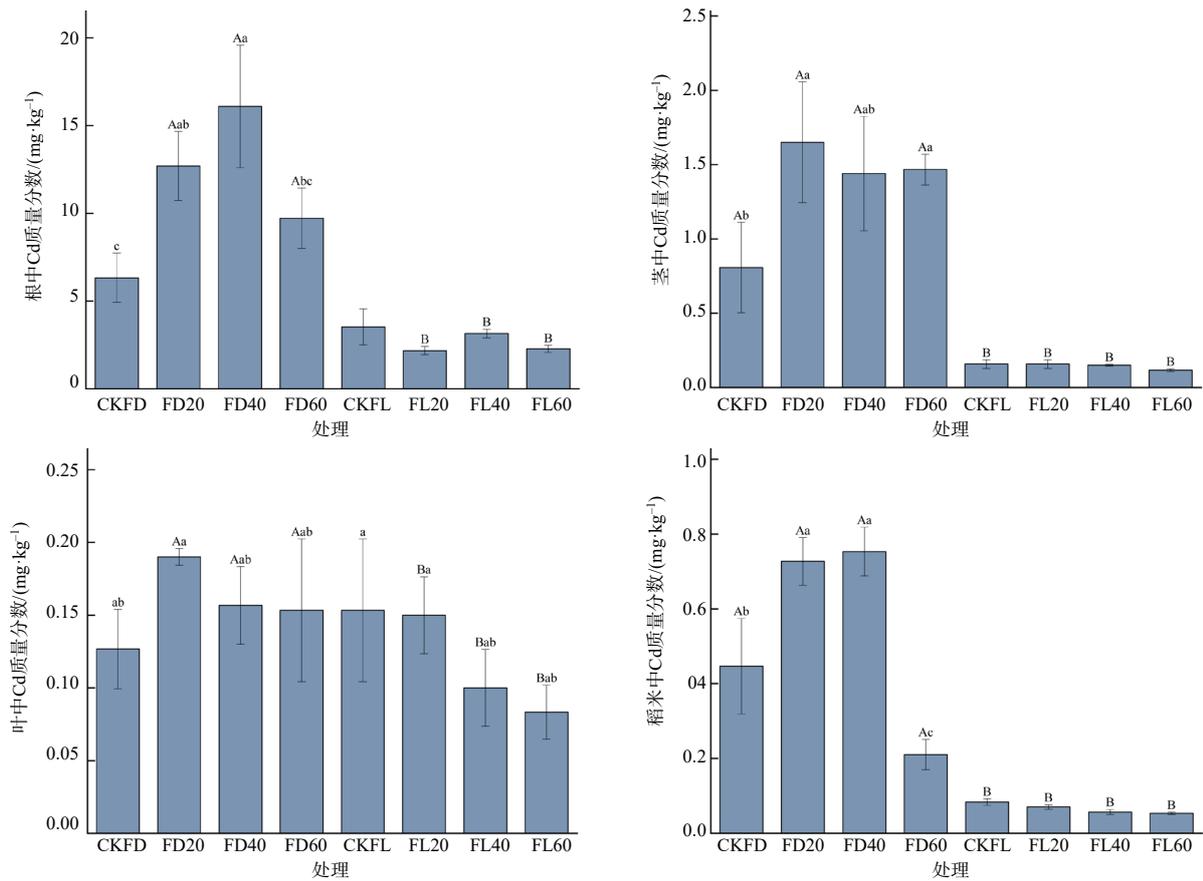
Fig.3 The DCB-Fe and DCB-Cd mass fractions of rice at mature stage by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management

2.6 两种水分管理下虾壳粉添加对水稻不同部位中Cd质量分数的影响

由图4可知,两种水分管理下,Cd在水稻根、茎、叶中的积累量均逐渐降低;相比于FD处理,FL下添加虾壳粉处理的水稻根、茎、叶中Cd质量分数均显著降低,水稻根中FL40的Cd质量分数降幅最大,降低了80.37%,茎中FL20的Cd质量分数降幅最大,降低了91.52%,叶中FL60的Cd质量分数降幅最大,降低了84.03%。与同一水分管理下的空白处理相比,FL下添加虾壳粉处理,均降低了水稻根、茎、叶中Cd质量分数;然而,FD下添加虾壳粉处理均

提高了水稻根、茎、叶中的Cd质量分数,其中FD20处理显著提高了根和茎中Cd质量分数。

由图4还可知,FL下稻米中Cd质量分数显著低于FD的。与同一水分管理下的空白处理相比,FL下添加虾壳粉处理均降低了稻米的Cd质量分数,降低幅度与虾壳粉的添加量成正比,且稻米中Cd质量分数均低于国家安全标准限值(0.2 mg/kg);而FD20和FD40处理均显著增加了稻米Cd质量分数(分别增加了38.53%和40.70%),且稻米中Cd质量分数均高于国家安全标准限值。



图柱上不同大写字母表示同一虾壳粉添加量不同水管理间的差异有统计学意义($P < 0.05$), 不同小写字母表示同一水管理不同虾壳粉添加量处理间的差异有统计学意义($P < 0.05$)。

图4 两种水管理下不同虾壳粉添加量下水稻成熟期不同部位中的Cd质量分数

Fig.4 The Cd mass fraction in different parts of rice at mature stage by adding different amounts of crayfish shell powder under two kinds of water management

3 讨论

本研究中, FD下添加虾壳粉处理的土壤Eh较CKFD处理的升高(分蘖期时FD60除外), 原因可能是虾壳粉中富含有机质, 添加到土壤后, 会被微生物迅速分解形成低分子有机酸和其他有机物(如腐殖质等), 这些物质可与土壤中的Fe、Mn等元素络合, 降低土壤的还原性, 继而提高土壤的Eh。而FL下, 土壤处于缺氧状态, 微生物活动受到抑制, 添加虾壳粉后, 分解有机质需要消耗O₂, 分解速度减慢, 导致土壤中的还原剂积累, Eh降低^[16]。罗雪婷等^[17]研究表明, 无论厌氧还是好氧, 添加秸秆处理使得有机质更丰富, 土壤Eh普遍低于空白处理的。本研究的结果与其不一致, 可能是因为在不同水管理条件下, 虾壳粉进入土壤的作用机制有所不同, 土壤Eh的影响也具有一定的复杂性。

本研究中, 同一虾壳粉添加量下, FL的水稻各部位Cd质量分数显著低于FD的(空白处理的根、叶

除外), FL下稻米的Cd质量分数低于0.2 mg/kg, 符合国家安全标准; FL下添加虾壳粉处理均降低了水稻各部位的Cd质量分数, 但FD下添加虾壳粉处理增加了水稻各部位的Cd质量分数(FD60的稻米除外)。GAMBRELL等^[18]研究表明, 与还原条件下相比, Cd在氧化条件下更容易转化为生物可利用态。虾壳粉分解形成的腐殖质组分会影响形成螯合物的水溶性, 若组分主要为具有较大水溶性的富里酸, 则与Cd形成的络合物更易被水稻吸收^[19], 此外, 张敬锁等^[20]研究表明, 有机酸会增强Cd的生物有效性, 这可能是由于土壤条件不同, 有机酸对Cd的活性存在不同影响。

在水稻分蘖期和抽穗期, 添加虾壳粉处理显著降低了DTPA-Cd质量分数, 影响Cd的活性, 这是由于虾壳粉pH为8.86, 呈碱性, 且虾壳粉中的主要成分CaCO₃进入土壤后, 可以缓慢地释放出Ca²⁺和HCO₃⁻来中和土壤酸性, 提高土壤pH, 从而降低土

壤Cd活性。纪艺凝等^[9]通过盆栽试验表明,施用贝壳粉可以降低有效态Cd含量,最高钝化率可达64.13%。同时虾壳粉作为有机物添加至土壤,增加了土壤养分和有机质,对降低DTPA-Cd也有一定的影响。郭碧林等^[21]研究表明,在红壤性水稻土中,施用畜禽粪便与秸秆堆肥发酵的有机肥后,土壤的CEC、pH、全N含量升高趋势明显,使土壤中DTPA-Cd含量显著降低。在水稻成熟期,FL下的DTPA-Cd质量分数明显降低,这可能是因为在淹水条件下,土壤Eh降低、pH升高,pe+pH显著降低,形成还原环境,土壤中Fe、Mn、S发生还原反应,消耗了大量的H⁺,导致pH上升,同时产生大量Fe²⁺、Mn²⁺,它们与Cd²⁺竞争吸收通道,从而减少植物对Cd的吸收,而SO₄²⁻被还原为S²⁻,容易形成CdS沉淀,且能产生大量的还原性有机酸,与Cd形成络合物,降低Cd的有效性,影响水稻对Cd的吸收利用率^[22]。有研究^[23]报道,在FL下,土壤中有机质的氧化和土壤成分的减少导致土壤Eh显著降低;土壤中氧化还原敏感元素(如Fe)的减少,消耗了H⁺,导致酸性土壤pH增加。

本研究中,FL下可交换态Cd占比随虾壳粉添加量的增加而呈降低趋势,碳酸盐结合态Cd占比呈相反趋势,这是由于添加虾壳粉增加了CaCO₃含量,游离态的Cd会与碳酸盐结合生成碳酸盐结合态Cd。孙涛等^[24]研究表明,虾壳生物炭可有效降低可交换态Cd含量,增加土壤残渣态Cd含量。而FL下的可交换态Cd占比低于FD的,这是由于水稻为了适应淹水条件,通过叶片将大气中的O₂输送到根系,其根系的氧化作用可在根表形成明显的铁氧化物胶膜^[25],随着淹水时间的延长,铁锰氧化物结合态Cd占比增加。郑绍建等^[26]对稻田水旱轮作各时段土壤Cd形态进行了连续测定,结果表明,稻田淹水后土壤pH增大,有机质和铁锰氧化物对Cd的吸持能力增强,这是土壤Cd生物有效性降低的主要原因。铁氧化物具有显著的Cd吸附能力,且可有效固定Cd^[27]。本研究中,FL下无定形氧化态Fe占比增加,其具有较大的表面积和丰富的官能团,能为Cd提供更多的吸附位点,有利于吸附游离态Cd^[28]。LI等^[29]研究表明,在缺氧和还原条件(低pe+pH)下,土壤中一些Fe³⁺还原为Fe²⁺,抑制了其向结晶形态的转化,从而促进了无定形氧化铁的形成。

水稻根表Fe膜是土壤有效态Cd进入水稻植株的第一道天然屏障,在淹水条件下,水稻可以向根际释放氧气和氧化性物质,使根际中大量存在的Fe²⁺氧化成Fe³⁺,并沉积在水稻根表面,形成铁氧化物胶膜^[25]。本研究中,FL下的水稻根际会形成更多的根表Fe膜,在Fe膜上吸附更多的游离态Cd。在低pe+pH条件下,水稻根系向根际土壤释放氧(径向氧损失),以及Fe³⁺还原为Fe²⁺,可能有利于根表Fe膜的形成^[30]。FL下的水稻根表Fe膜上DCB可提取的Cd质量分数为0.18~0.90 mg/kg,表明根表Fe膜吸附了部分Cd,减少了Cd的向上运输量。据报道^[31],根表Fe膜具有较大的比表面积和丰富的—OH官能团,提供Cd的吸附位点,将Cd固定在根际。

4 结论

1) 两种水分管理方式下,随着虾壳粉添加量的增加土壤pH升高;干湿交替下添加虾壳粉的土壤Eh均高于未添加的(分蘖期添加60 g虾壳粉的处理除外),而全程淹水处理的则呈现相反的趋势。

2) 与空白处理相比,在水稻成熟期,干湿交替下添加虾壳粉处理的铁锰氧化物结合态Cd和无定形氧化态Mn占比减小,可交换态Cd占比增加,从而增加了DTPA-Cd质量分数;DCB-Fe质量分数降低,DCB-Cd质量分数随之减小,Cd迁移至水稻根、茎、叶及稻米中,导致稻米Cd质量分数增加(添加60 g虾壳粉处理的稻米除外),稻米Cd质量分数均超过了国家安全标准限值。

3) 在水稻成熟期,与干湿交替相比,全程淹水更有利于土壤pH的提高,同时提高铁锰氧化物结合态Cd、无定形氧化态Fe、无定形氧化态Mn占比,降低可交换态Cd占比,从而显著减小土壤DTPA-Cd质量分数;与空白处理相比,全程淹水下添加虾壳粉可以使水稻DCB-Fe质量分数增加,DCB-Cd质量分数也随之提高,使得转运至水稻根、茎、叶及稻米中的Cd质量分数减小,稻米Cd质量分数均低于国家安全标准限值;随着虾壳粉添加量的增加,Cd质量分数减小,以全程淹水并添加60 g虾壳粉的处理最佳。

参考文献:

- [1] WANG Q Y, ZHANG J B, ZHAO B Z, et al. The influence of long-term fertilization on cadmium(Cd) accumulation in soil and its uptake by crops[J]. Environ-

- mental Science and Pollution Research International, 2014, 21(17): 10377–10385.
- [2] SIDDIQUE A B, RAHMAN M M, ISLAM M R, et al. Influences of soil pH, iron application and rice variety on cadmium distribution in rice plant tissues[J]. Science of the Total Environment, 2022, 810: 152296.
- [3] 方应, 夏慧婷, 吴小文, 等. 稻田不同生态综合种养模式及效益分析[J]. 安徽农学通报, 2020, 26(15): 41–42.
- [4] 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. “十三五”中国稻渔综合种养产业发展报告[J]. 中国水产, 2022(1): 43–52.
- [5] 范滢, 刘畅汝, 黄佳龙, 等. 稻渔综合种养稻田对稻谷镉污染的控效作用[J]. 河南农业, 2022(2): 12–13.
- [6] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 水管理模式对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 应用生态学报, 2010, 21(4): 908–914.
- [7] 张炜毅. 甲壳素的提取及其废液的综合利用[J]. 食品安全导刊, 2016(33): 128–129.
- [8] 张耿苗, 项佳敏, 章明奎. 4类调理剂对中性农田土壤镉钝化的效果[J]. 江西农业学报, 2019, 31(6): 102–106.
- [9] 纪艺凝, 徐应明, 王农, 等. 贝壳粉对农田土壤镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 233–240.
- [10] 李杉杉. 水稻土中非稳态 $pe+pH$ 介导的Fe形态转化对水稻Cd吸收的影响机制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [11] 徐祥云, 刘小林, 黄子卿, 等. 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效态镉[J]. 湖南有色金属, 2023, 39(5): 99–102.
- [12] 邓晓霞, 米艳华, 黎其万, 等. 利用改进的BCR法和 Tessier法提取稻田土壤中Pb、Cd的对比研究[J]. 江西农业学报, 2016, 28(9): 64–68.
- [13] 陈卓. 基施两种不同硫肥对土壤中镉形态和水稻吸收积累镉的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2021.
- [14] FU Y Q, YANG X J, SHEN H. Root iron plaque alleviates cadmium toxicity to rice(*Oryza sativa*) seedlings[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 534–541.
- [15] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方典型稻区稻米镉累积量的预测模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 22–28.
- [16] 张晓绪. 外源有机质对重金属镉在水稻中迁移转化的影响[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- [17] 罗雪婷, 周丰武, 詹娟, 等. 秸秆和Eh对稻田土壤溶解性有机质组成及金属释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1221–1229.
- [18] GAMBRELL R P. Trace and toxic metals in wetlands: a review[J]. Journal of Environmental Quality, 1994, 23(5): 883–891.
- [19] 何雨帆, 刘宝庆, 白厚义, 等. 腐殖酸对污染土壤中镉解吸的影响[J]. 广西农学报, 2006, 21(5): 1–3.
- [20] 张敬锁, 李花粉, 衣纯真. 有机酸对水稻镉吸收的影响[J]. 农业环境保护, 1999, 18(6): 278–280, 286.
- [21] 郭碧林, 陈效民, 景峰, 等. 施用生物有机肥对红壤水稻土中重金属及微生物量的影响[J]. 土壤通报, 2019, 50(4): 952–957.
- [22] 龙灵芝, 李忠武, 罗宁临, 等. 水管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 900–906.
- [23] HUANG B Y, ZHAO F J, WANG P. The relative contributions of root uptake and remobilization to the loading of Cd and as into rice grains: Implications in simultaneously controlling grain Cd and as accumulation using a segmented water management strategy[J]. Environmental Pollution, 2022, 293: 118497.
- [24] 孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 等. 虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1675–1685, 1606.
- [25] 马微, 鲍艳宇. 根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(6): 2259–2265.
- [26] 郑绍建, 胡霁堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2): 142–147.
- [27] LIU R, ALTSCHUL E B, HEDIN R S, et al. Sequestration enhancement of metals in soils by addition of iron oxides recovered from coal mine drainage sites[J]. Soil and Sediment Contamination: an International Journal, 2014, 23(4): 374–388.
- [28] JIANG J, DAI Z X, SUN R, et al. Evaluation of ferrollysis in arsenate adsorption on the paddy soil derived from an Oxisol[J]. Chemosphere, 2017, 179: 232–241.
- [29] LI S S, CHEN S B, WANG M, et al. Iron fractions responsible for the variation of Cd bioavailability in paddy soil under variable $pe+pH$ conditions[J]. Chemosphere, 2020, 251: 126355.
- [30] LI C C, YI X Y, DANG Z, et al. Fate of Fe and Cd upon microbial reduction of Cd-loaded polyferric flocs by *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. Chemosphere, 2016, 144: 2065–2072.
- [31] ZHANG Q, CHEN H F, XU C, et al. Heavy metal uptake in rice is regulated by pH-dependent iron plaque formation and the expression of the metal transporter genes[J]. Environmental and Experimental Botany, 2019, 162: 392–398.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正