

紫云英还田配施生物炭对水稻镉和铜吸收积累的影响

杨媛媛, 王豪龙, 耿明建, 朱强, 黄丽*

(华中农业大学, 国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 土壤重金属污染已成为威胁我国南方土壤生态环境和水稻食品安全的主要问题之一。冬季种植并翻压紫云英可培肥土壤和降低土壤重金属的生物有效性。生物炭因其发达的孔隙结构和丰富的表面官能团被广泛应用于重金属土壤污染修复中。然而, 紫云英还田配施生物炭对土壤重金属复合污染的影响尚不清楚。以大冶市 Cu 矿区重金属 Cd、Cu 污染的土壤为对象, 通过水稻盆栽试验, 研究单独施用 22500、30000 kg/hm² 的紫云英 (MV1, MV2) 与 5 g/kg 的生物炭 (B), 以及紫云英与生物炭配施 (MV1B, MV2B) 的处理对土壤性质、土壤有效态 Cd、Cu 含量及水稻对 Cd、Cu 吸收转运的影响。结果表明: 相较于 CK, 单施生物炭以及生物炭与紫云英配施的处理 (B、MV1B、MV2B) 增产效果显著, 分别增产了 15.1%、19.5%、20.9%。紫云英和生物炭的联合施用使土壤 pH 显著提高了 0.15 ~ 0.25; 土壤中 Cd、Cu 的赋存形态由活性较低的氧化物结合态和残渣态转化为活性较高的有机结合态和交换态。施用紫云英可以显著降低 Cd、Cu 由水稻根部向茎叶的转运系数, 降低地上部的富集系数, 并促进根表铁膜的形成, 增加根表铁膜中 Cd 的含量, 从而减少 Cd、Cu 向水稻地上部运输。B 处理比 MV2 处理增加了 9.2% 的土壤有机质, 分别提高了糙米中 12.90%、64.89% 的 Cd、Cu 含量; MV2B 处理比 MV2 处理增加了 10.28% 的土壤有机质, 分别降低了糙米中 48.39%、53.55% 的 Cd、Cu 含量。MV2B 处理相较于其他处理, 有更高增产和降低糙米中 Cd、Cu 含量的效果。

关键词: 紫云英; 生物炭; 土壤; 重金属污染; 水稻

随着经济的高速发展, 土壤的重金属污染日益严重^[1]。2014 年公布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国的耕地土壤受污染的点位超标率为 19.4%, 重金属为主要污染物, 其中 Cd、Cu 的超标率分别达到 7.0%、2.1%。研究显示, 我国 Cd 污染农田土壤面积已达 2000 万 hm², 约占总耕地面积的 1/6^[2], 相比于 20 世纪 90 年代初, Cd 污染农田面积已增加 20 多倍^[3]。Cu 是植物必需的营养元素, 但当土壤中 Cu 的含量超过一定限值时就会造成严重的生物毒性^[4]。近年来, 随着 Cu 矿的开采、有色金属的冶炼、含 Cu 农药化肥的施用, 大量 Cu 超标的“三废”被不合理排放^[5], 使一些土壤 Cu 含量远远超过土壤环境容量^[6]。在人类膳食中, 全球一半以上的人口将水稻作为主要的能量来源, 而 Cd 和 Cu 的迁移性和毒性较高, 可

通过食物链进入人体^[7]。土壤的受污染程度直接影响糙米中的重金属含量^[8-9]。农作物对不同重金属的积累效应不同, 但受 Cd、Cu 等重金属污染的水稻相比于其他作物更容易对人体的健康造成威胁^[10-11]。据第五次中国总膳食研究报告, 中国有 20 多个地区的稻米重金属含量超标, 存在严重的安全风险, 尤其是在东南地区^[12]。因此, 降低土壤和稻米中的重金属含量成为当今迫切需要解决的问题。

在水稻生产中, 冬季绿肥可以提高水稻的产量, 改善土壤肥力, 减少化肥的施用^[13], 可在我国南方下一季水稻生产中替代 20% ~ 40% 的氮肥^[14-15], 其中紫云英是广泛种植且应用的主要绿肥作物之一^[16]。紫云英在腐解过程中会产生种类繁多的可溶性有机质 (DOM), DOM 可以与土壤中的游离重金属离子相互作用, 形成 DOM- 重金属的络合物^[17], 从而减少游离态重金属的含量^[18]; 但也有研究发现, DOM 可以被土壤优先吸附, 并与重金属离子竞争土壤的有效吸附点位^[19], 导致其流动性和生物有效性增加。

水稻根表铁膜在重金属从土壤向水稻地上部

收稿日期: 2024-07-25; 录用日期: 2024-10-20

基金项目: 国家绿肥产业技术体系 (CARS-22)。

作者简介: 杨媛媛 (1997-), 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复的研究。E-mail: yangyuanyuan765@163.com。

通讯作者: 黄丽, E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn。

的运输中起着关键作用^[20]。根表铁膜也被称为铁斑,是 Fe^{2+} 被根表释放出的氧气及氧化性物质氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 附着在根系表面形成的光滑红色沉淀物^[21]。施用紫云英可以促进根表铁膜的形成,并使铁膜中的 Fe/Mn 比例显著增加^[17]。以往的研究证实,根表铁膜对无机阴离子有很强的吸附能力,能够截留部分重金属进入到水稻根内部,所以可以防止水稻在生长发育期间吸收有毒的金属^[22-23]。此外,紫云英对于土壤中重金属活性的影响除与紫云英的矿化分解过程有关,也与紫云英的施用量密切相关。当紫云英施用量达到 $45000\text{ kg}/\text{hm}^2$ 时,会产生大量的DOM,从而增加土壤中有效态Cd的含量,使水稻各部位中Cd的含量增加^[24]。因此,施用紫云英对土壤重金属有效性的影响尚无明确的结论。有研究发现,紫云英腐解后,会使土壤溶液中游离态的Cd含量显著增加^[25];也有研究发现,紫云英还田可以使土壤全Cd含量降低45.4%,且Cd主要累积在生物量较小的地下部^[26]。

目前,已有大量研究利用紫云英+调理剂的模式来改善土壤-水稻体系中重金属的污染问题,这些调理剂包括石灰、赤泥、生物炭等^[27-28]。其中,生物炭更加绿色环保,且具有丰富的表面官能团和较大的比表面积^[29],可以有效吸附土壤中的重金属,更适合与紫云英联合施用来降低水稻对土壤中重金属的吸收利用。研究表明,共同施用紫云英、水稻秸秆和生物炭能有效地降低水稻对Cd的吸收^[30]。也有研究发现,5 g/kg的生物炭与紫云英配施较2.5和10 g/kg生物炭施用量更能降低水稻糙米中Cd的含量^[31]。还有研究表明,Cd污染土壤中添加紫云英,水稻生长旺盛,略微提高产量和糙米中的Cd含量。Cu污染土壤中添加紫云

英,促进水稻的生长,提高潮土上水稻的产量,降低红壤上水稻的产量,降低潮土上糙米的Cu含量,但对红壤上糙米Cu含量没有显著影响^[32]。有人发现紫云英和水稻秸秆单独和混合添加到土壤中均有助于提高主要土壤养分含量,同时也均能降低土壤有效Cu含量,提高Cu的稳定性,其中添加水稻秸秆与紫云英质量比为3:1对Cu的稳定效果最佳^[33]。可见,紫云英翻压还田配施生物炭是一项富有前景的土壤修复技术,研究其对土壤重金属污染修复的效果有重要理论意义与实用价值。

近年来,随着绿色清洁概念的提出,有较多关于紫云英还田配施钝化剂修复土壤重金属污染的研究,但大多聚焦于重金属Cd,缺乏对多种重金属元素复合污染的研究;且紫云英只有 $22500\text{ kg}/\text{hm}^2$ 的单一施用量,无法揭示还田量是否是影响紫云英修复重金属污染的关键。因此,本文以Cu矿区重金属(Cd、Cu)污染土壤为研究对象,设置低($22500\text{ kg}/\text{hm}^2$)、高($30000\text{ kg}/\text{hm}^2$)2个紫云英还田量配施生物炭处理,通过水稻种植的盆栽试验,探究不同还田量的紫云英配施生物炭对土壤重金属有效性和水稻生长的影响,为污染土壤的绿色修复和水稻的安全生产提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验土壤选取自湖北省大冶市($30^{\circ}5'3''\text{ N}$, $114^{\circ}55'26''\text{ E}$)Cu矿区重金属污染土壤,该地区属亚热带湿润季风气候,全年平均气温 17.5°C ,全年降水量 1495.2 mm 。供试土壤理化性质及Cd、Cu含量如表1所示。

表1 供试土壤的理化性质及镉、铜含量

pH	有机质 (g/kg)	碱解N (mg/kg)	有效P (mg/kg)	速效K (mg/kg)	全Cd (mg/kg)	全Cu (mg/kg)	有效Cd (mg/kg)	有效Cu (mg/kg)
6.61	24.37	77.00	57.27	217.20	1.95	527.30	0.461	96.97

根据《土壤环境质量标准农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),供试土壤的Cd、Cu全量(表1)远远超过土壤风险筛选值(Cd $0.30\text{ mg}/\text{kg}$ 、Cu $100\text{ mg}/\text{kg}$),对农作物生长、农产品的质量及安全及土壤生态环境可能存在风

险,原则上应采取安全利用措施。供试水稻品种为‘广两优476’,由湖北省农业科学院提供。紫云英品种为‘弋江籽’,地上部采集自华中农业大学试验田,将新鲜的紫云英用去离子水冲洗干净,切碎至1~2 cm备用。在干重状态下紫云英的养分

含量如下, 总 C 含量为 43.05%, 全 N 为 31.5 g/kg, 全 P 为 3.2 mg/kg, 全 K 为 15.6 mg/kg。本试验所用秸秆生物炭 (pH 9.23, C 含量 54.12%) 购买于南京智融联合科技有限公司, 由小麦、玉米等秸秆在 500℃ 限氧条件下烧制。

1.2 试验设计

盆栽试验种植水稻, 设置 6 个处理, 3 次重复。采用新鲜的紫云英还田, 设置 22500 kg/hm² (10.00 g/kg)、30000 kg/hm² (13.33 g/kg) 2 个还田量, 记为 MV1 和 MV2。生物炭施加量为 5 g/kg, 记为 B, 盆栽试验设计见表 2。

表 2 盆栽试验设计方案

处理	方案
CK	不施加紫云英和生物炭
B	5 g/kg 生物炭
MV1	10.00 g/kg (22500 kg/hm ²) 紫云英
MV2	13.33 g/kg (30000 kg/hm ²) 紫云英
MV1B	10.00 g/kg (22500 kg/hm ²) 紫云英 + 5 g/kg 生物炭
MV2B	13.33 g/kg (30000 kg/hm ²) 紫云英 + 5 g/kg 生物炭

挑选均匀饱满的水稻种子, 用 10% 的双氧水浸泡 30 min, 消毒杀菌, 用去离子水洗净后继续用去离子水浸泡 8 h, 均匀地放在打湿的纱布上催芽^[28]。出芽后, 移栽到装有珍珠岩基质的秧苗盘中, 期间保持水分, 待生长到三叶期后移栽到直径 26 cm、高 30 cm 的橡胶桶内。每桶装入 7.5 kg 风干土, 人工移栽秧苗, 每桶 3 穴, 每穴 3 株。施加紫云英的处理于紫云英盛花期收割地上部分, 将其用去离子水冲洗干净, 全部切碎至 1 ~ 2 cm 小段后翻压归还。施加生物炭的处理将生物炭过 0.15 mm 筛后与土壤混合均匀。水稻秧苗移栽前 15 d 施入紫云英和生物炭, 并淹水处理 (水面高 3 cm)。所有处理水稻施肥量相同, 分别为尿素 (N 46%)、磷酸二氢钾 (P₂O₅ 52%、K₂O 34%)、氯化钾 (K₂O 60%)。氮肥 60% 作基肥, 40% 作追肥在灌浆期施入, 磷肥和钾肥均在移栽前作基肥施入。水稻于 2023 年 5 月初移栽, 9 月中旬收获, 于水稻成熟期采集土壤和水稻样品。

1.3 样品采集和分析

在水稻成熟后, 将各处理中的籽粒用脱粒机

脱粒, 称取每个处理水稻籽粒的质量, 测定籽粒产量。

土壤 Cd 和 Cu 的全量采用盐酸、硝酸和高氯酸消解土壤^[34], 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定。土壤 Cd 和 Cu 的二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 有效态含量采用 DTPA 浸提 (GB 23739—2009), ICP-OES 测定。土壤 Cd 和 Cu 的形态采用 Tessier 五步提取法测定^[35]。

水稻在成熟期收割后, 分为根和地上部, 将其用自来水冲洗掉表面的土壤和杂质, 然后用去离子水洗净, 在 105℃ 下杀青 1 h, 80℃ 烘干至恒重。将地上部分为茎叶、籽粒和稻壳 3 部分, 粉碎后采用硝酸-高氯酸 (体积比 4:1) 消解^[36], 采用 ICP-OES 测定各部位的重金属含量。水稻收获后, 根系上的铁膜用 DCB 法提取^[37]。首先将水稻根系用自来水洗净, 吸干水分后剪下, 放入 100 mL 的烧杯中, 加入 0.03 mol/L 柠檬酸三钠和 0.125 mol/L 碳酸氢钠的混合溶液 30 mL, 再加入 1 g 保险粉 (连二亚硫酸钠), 均匀混合后, 在室温下继续浸泡 1 h, 然后将浸提液转入 100 mL 容量瓶中, 并用去离子水冲洗 3 次后定至 100 mL, 将浸提液过滤后用 ICP-OES 测定其中的重金属浓度。

1.4 数据处理

利用富集系数表征水稻地上部对土壤重金属的富集能力, 其计算公式为 $BCF=C_i/C_j$, 式中, BCF 为富集系数, C_i 为水稻地上部的重金属含量 (mg/kg); C_j 为土壤中的重金属含量 (mg/kg)。

利用转运系数表征重金属从水稻的前一个部位运输到后一个部位的迁移转运能力, 其计算公式^[16]为 $TF=C_m/C_n$, 式中, TF 为转运系数, C_m 为水稻前一部分中重金属含量 (mg/kg); C_n 为水稻后一部分重金属含量 (mg/kg)。

使用 Office 2011 和 SPSS 25.0 进行试验数据的计算与分析, 使用 Origin 2021 绘图。

2 结果与分析

2.1 水稻秸秆产量及籽粒产量

不同处理对水稻秸秆产量和籽粒产量的影响如表 3 所示。相比于 CK, 秸秆产量均有不同程度的增加, 施加了紫云英的处理增加效果显著, 这可能与新鲜的紫云英具有较高的有机质有关, 紫云英翻压进土壤可为水稻的生长提供更多的有机养分。其

中, MV2B 处理秸秆产量达到最大, 为 273.23 g/盆。紫云英的单独施用 (MV1、MV2) 并没有对籽粒产量产生显著影响, 分别增加了 2.1%、3.3%。生物炭的施用进一步提高了籽粒产量, B、MV1B、MV2B 处理增加效果显著, 分别增加了 15.1%、19.5%、20.9%。这表明, 生物炭的施用可以有效提高籽粒产量, 且高还田量的紫云英配施生物炭对籽粒产量的增产效果最显著。

表 3 不同处理的水稻秸秆产量和籽粒产量 (g/盆)

处理	秸秆产量	籽粒产量
CK	213.66 ± 12.08b	47.25 ± 2.49b
B	237.74 ± 27.43ab	54.40 ± 2.66a
MV1	256.41 ± 21.45a	48.26 ± 1.38b
MV2	261.19 ± 23.94a	48.81 ± 5.68b
MV1B	251.50 ± 15.54a	56.48 ± 1.08a
MV2B	273.23 ± 16.05a	57.14 ± 0.68a

注: 同列不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

2.2 水稻各部位镉、铜含量及富集、转运系数

水稻成熟期根、茎叶、糙米、稻壳部分 Cd 含量如表 4 所示。B 处理根部 Cd 含量有所降低, 但效果并不显著, 其茎叶和稻壳中的 Cd 含量分别显著降低 0.12 和 0.01 mg/kg, 而糙米中的 Cd 含量未有显著差异。MV1 处理使茎叶中的 Cd 含量显著降低 0.17 mg/kg, 而稻壳中的 Cd 含量显著增加 0.02 mg/kg, 对糙米的 Cd 含量未有显著影响。MV2 处理显著降低茎叶中的 Cd 含量, 降低了 0.24 mg/kg, 而水稻根部、稻壳和糙米的差异不显著。不同处理之间, 紫云英配施生物炭的处理使茎叶和糙米中的 Cd 含量显著降低, 高还田量紫云英配施生物炭的降低幅度大于低还田量, MV2B 处理分别降低 0.25 和 0.02 mg/kg。B 处理比高还田量的 MV2 处理使糙米中 Cd 含量提高 12.90%; MV2B 比 MV2 处理降低了糙米中 48.39% 的 Cd 含量。

表 4 水稻各部位镉含量

(mg/kg)

处理	根	茎叶	稻壳	糙米
CK	0.280 ± 0.074ab	0.330 ± 0.057a	0.037 ± 0.007b	0.035 ± 0.004ab
B	0.254 ± 0.072ab	0.209 ± 0.035b	0.025 ± 0.003c	0.035 ± 0.006ab
MV1	0.206 ± 0.044bc	0.159 ± 0.114b	0.059 ± 0.005a	0.041 ± 0.007a
MV2	0.366 ± 0.081a	0.092 ± 0.020c	0.035 ± 0.001b	0.031 ± 0.007b
MV1B	0.174 ± 0.024bc	0.126 ± 0.030c	0.054 ± 0.004a	0.017 ± 0.001c
MV2B	0.093 ± 0.064c	0.085 ± 0.009c	0.057 ± 0.001a	0.016 ± 0.003c

由表 5 可知, 紫云英和生物炭的施用降低了水稻茎叶、稻壳和糙米中的 Cu 含量。B 处理使水稻根部的 Cu 含量显著增加了 26.46 mg/kg, 稻壳中 Cu 含量显著降低了 3.36 mg/kg, 而茎叶和糙米中的未达到显著差异。MV1、MV2 处理使根部的 Cu 含量分别显著增加了 12.00、7.35 mg/kg, 而茎叶、稻壳和糙米中的 Cu 含量均显著降低。高还田量的紫云英单施对于茎叶中 Cu 含量的降低效果大于低还田量, 显著降低了 5.52 mg/kg; MV1 处理对茎叶、稻壳和糙米中 Cu 含量的降低效果显著, 分别降低了 4.43、4.10 和 1.42 mg/kg。MV2B 处理对于茎叶和糙米中 Cu 含量降低效果最显著, 分别降低了 77.7% 和 66.1%。不同处理之间, B 处理比 MV2 处理提高了糙米中 64.89% 的 Cu 含量;

MV2B 处理比 MV2 处理降低了糙米中 53.55% 的 Cu 含量。

富集系数可以反映水稻地上部对重金属的吸收富集能力, 而转运系数反映重金属在不同部位的迁移转运能力。各处理水稻地上部 Cd 的富集系数和各部位之间的转运系数如表 6 所示。紫云英与生物炭的单独或联合施用都可以降低水稻 Cd 的富集系数, 下降了 19.0% ~ 60.6%, 且富集系数随着紫云英施用量的增加而下降, 其中 MV2B 处理降低效果最显著。与 CK 相比, 不同处理的转运系数根 - 茎叶均降低, 降低了 3.8% ~ 79.1%, MV2 处理降低效果最显著。转运系数茎叶 - 稻壳所有处理均高于 CK。转运系数稻壳 - 糙米仅在 B 处理升高 48.0%, 其余处理下降 7.7% ~ 70.8%。整体而言, MV2B 处

表 5 水稻各部位铜含量

(mg/kg)

处理	根	茎叶	稻壳	糙米
CK	10.18 ± 3.80d	14.70 ± 0.20a	6.52 ± 0.85a	3.86 ± 0.85a
B	36.64 ± 3.10a	13.47 ± 0.20a	3.16 ± 0.10b	4.65 ± 0.50a
MV1	22.18 ± 0.70c	10.27 ± 0.30b	2.42 ± 0.10bc	2.44 ± 0.49b
MV2	17.53 ± 4.80b	9.18 ± 0.37c	2.03 ± 0.13c	2.82 ± 0.30b
MV1B	8.08 ± 0.59d	8.57 ± 1.92c	1.91 ± 0.40c	2.48 ± 0.77b
MV2B	20.94 ± 3.90c	3.28 ± 0.88d	1.77 ± 0.39c	1.31 ± 0.03c

理可以抑制 Cd 在水稻植株内的富集和转运能力。

表 6 不同处理水稻镉的富集和转运系数

处理	富集系数	转运系数		
		根 - 茎叶	茎叶 - 稻壳	稻壳 - 糙米
CK	0.2107a	1.2760a	0.1163d	0.9557b
B	0.1407b	0.8756ab	0.1188d	1.4146a
MV1	0.1706b	1.1463a	0.2673cd	0.6966b
MV2	0.0834c	0.2670b	0.3947bc	0.8819b
MV1B	0.1036c	0.7367ab	0.4573b	0.3171c
MV2B	0.0830c	1.2271a	0.6858a	0.2787c

水稻 Cu 的富集系数和转运系数如表 7 所示, 紫云英和生物炭的施用降低了水稻 Cu 的富集系数, 降低了 15.3% ~ 77.2%, 且施用了紫云英处理的降低幅度相比于单施生物炭更显著。各个处理转运系数根 - 茎叶均降低, 下降了 35.7% ~ 90.4%。MV2B 处理使转运系数茎叶 - 稻壳上升了 30.2%, 其余处理均下降, MV2 处理显著下降了 50.1%。不同处理间水稻 Cu 从稻壳向糙米的转移均上升, B 处理上升的效果最

表 7 不同处理对水稻铜富集和转运系数的影响

处理	富集系数	转运系数		
		根 - 茎叶	茎叶 - 稻壳	稻壳 - 糙米
CK	0.0476a	1.6382a	0.4433a	0.6115d
B	0.0403b	0.3691c	0.2346b	1.4765a
MV1	0.0287c	0.4630c	0.2570b	1.0158bc
MV2	0.0266c	0.3385c	0.2213b	1.3997ab
MV1B	0.0246c	1.0536b	0.2235b	1.2835ab
MV2B	0.0121d	0.1572c	0.5771a	0.7631cd

显著。

2.3 水稻根表铁膜的重金属含量

由图 1 可知, 紫云英和生物炭的施用可以加强水稻根表铁膜对 Cd 的固定作用, B 处理的 DCB-Cd 含量较 CK 显著增加了 0.04 mg/kg, MV1 处理对 DCB-Cd 含量的增加效果并不显著, MV1B 处理使 DCB-Cd 含量显著增加了 0.07 mg/kg。相比于 CK, 不同处理使 DCB-Cu 含量有不同程度的降低, 施加紫云英的处理之间差异并不显著, B 处理使 DCB-Cu 含量显著降低了 1.43 mg/kg, MV2 处理使 DCB-Cu 含量显著减少了 3.30 mg/kg。紫云英配施生物炭处理的 DCB-Fe、DCB-Mn 含量较 CK 均显著增加, 增加幅度大于二者单独施用, MV2B 处理使 DCB-Fe、DCB-Mn 含量分别显著增加 0.67 g/kg、21.5 mg/kg。这表明紫云英与生物炭的联合施用可以增加水稻根表铁膜中的 Fe、Mn 含量, 从而有助于根表铁膜的形成。

2.4 土壤基本性质和镉、铜的形态

盆栽试验水稻成熟期的土壤 pH、电导率、有机质如表 8 所示。与 CK 相比, 除 MV1 处理 pH 降低 0.04 外, 其余处理均显著升高, 但处理间差异并不显著。相比于 CK, MV1B 处理

表 8 盆栽试验不同处理对土壤 pH、电导率、有机质的影响

处理	pH	电导率 (μS/cm)	有机质 (g/kg)
CK	7.06 ± 0.07b	247.83 ± 25.71a	24.61 ± 0.55c
B	7.32 ± 0.09a	151.83 ± 30.41c	27.30 ± 0.71a
MV1	7.02 ± 0.10b	205.35 ± 21.51b	24.37 ± 0.32c
MV2	7.21 ± 0.10a	192.95 ± 22.54b	24.30 ± 0.60c
MV1B	7.31 ± 0.14a	235.78 ± 14.88a	25.97 ± 0.83b
MV2B	7.21 ± 0.07a	219.82 ± 24.31ab	27.57 ± 1.64a

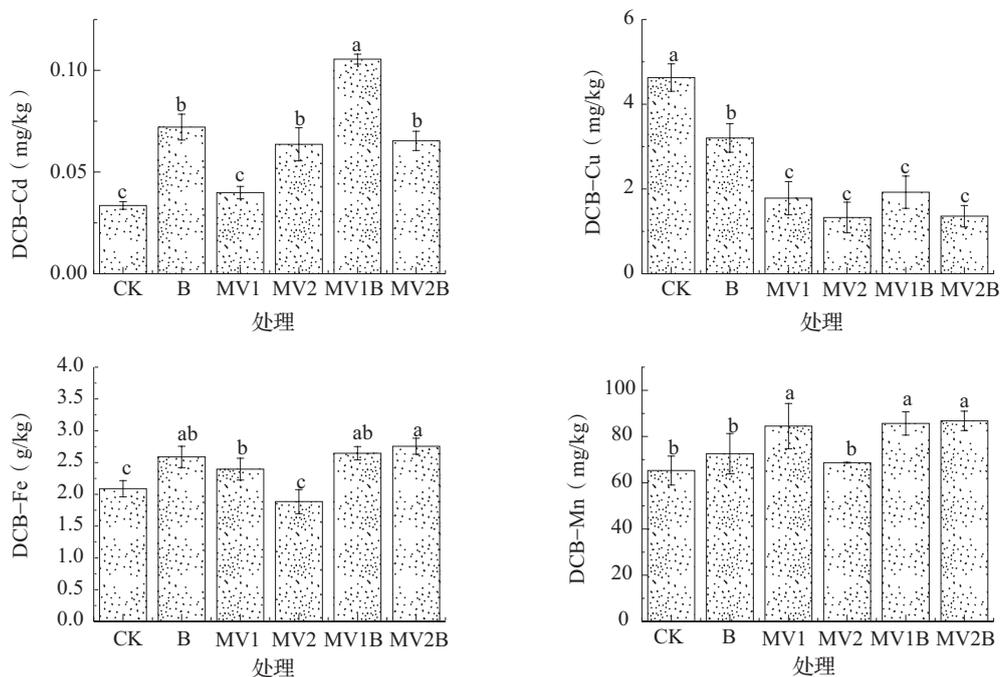


图 1 不同重金属在水稻根表铁膜中的含量

注: 不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

显著增加 0.25。盆栽试验水稻成熟后各处理的土壤 pH 略有升高, 但最高 pH 不超过 7.5。

相比于 CK, 盆栽试验水稻成熟期土壤电导率均下降, B 处理土壤电导率下降最显著, 降低 $96 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。单独翻压紫云英的处理 (MV1、MV2) 之间差异不显著, 分别下降 42.48 、 $54.88 \mu\text{S}/\text{cm}$, MV1B、MV2B 处理使土壤电导率分别降低 12.05 、 $28.01 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

相比于 CK, 盆栽试验在水稻成熟后, 施加了生物炭的处理 (B、MV1B、MV2B) 土壤有机质含量均显著增加, 分别增加 10.9% 、 5.5% 、 12.0% , MV2B 处理的土壤有机质含量增加最显著。MV1、MV2 处理土壤有机质含量分别下降 1.0% 、 1.3% , 显著不差异。不同处理之间, B 处理比 MV2 处理、MV2B 处理比 MV2 处理、MV2B 处理比 B 处理分别增加 9.2% 、 10.3% 、 1.0% 的土壤有机质。可见, 紫云英与生物炭配施比单独施用生物炭或紫云英可以增加更多土壤有机质。

水稻收获后土壤中重金属有效态含量如图 2 所示。与 CK 相比, 生物炭和紫云英的施用显著增加了土壤中 DTPA-Cd 的含量, 但处理之间无显著差异。B 处理 DTPA-Cd 含量增加 5.3% , 施加紫云英后 DTPA-Cd 含量增加了 $7.9\% \sim 13.2\%$ 。DTPA-Cu 的含量相比于 CK 增加了 $9.7\% \sim 26.3\%$, MV2 处

理对 Cu 的活化效果最显著。

由图 3 可知, 翻压紫云英的处理交换态 Cd 含量相较于 CK 除 MV2B 处理下降外均上升, 占比增加了 $1.3 \sim 3.5$ 个百分点, 碳酸盐结合态 Cd 下降了 $0.4 \sim 1.3$ 个百分点, 这说明紫云英可以使土壤中的 Cd 由潜在的碳酸盐结合态向交换态转化。不同处理之间, B 处理比 MV2 处理使交换态 Cd 降低 1.5 个百分点, 残渣态 Cd 提高 1.4 个百分点; MV2B 处理比 MV2 处理使交换态 Cd 降低 1.4 个百分点, 残渣态 Cd 提高 0.7 个百分点。说明紫云英配施生物炭可使土壤中交换态 Cd 向残渣态转化。对于重金属 Cu, 交换态 Cu 含量并没有显著变化, 主要由氧化物结合态向有机结合态转化, 氧化物结合态含量降低了 $8.09 \sim 26.53 \text{ mg}/\text{kg}$, 占比降低了 $0.7 \sim 7.2$ 个百分点; 有机结合态含量增加了 $9.83 \sim 26.54 \text{ mg}/\text{kg}$, 占比增加了 $1.2 \sim 6.3$ 个百分点。其中, MV2B 处理下的土壤有机结合态 Cu 占总形态的 53.5% , 比其他处理高 $2.9 \sim 6.5$ 个百分点。说明高还田量的紫云英配施生物炭更能促进氧化物结合态的 Cu 向有机结合态转化。

2.5 镉、铜生物有效性的影响因素分析

土壤 Cd、Cu 的生物有效性与土壤理化性质的 Pearson 相关分析如图 4 所示。Cd 在水稻根部的

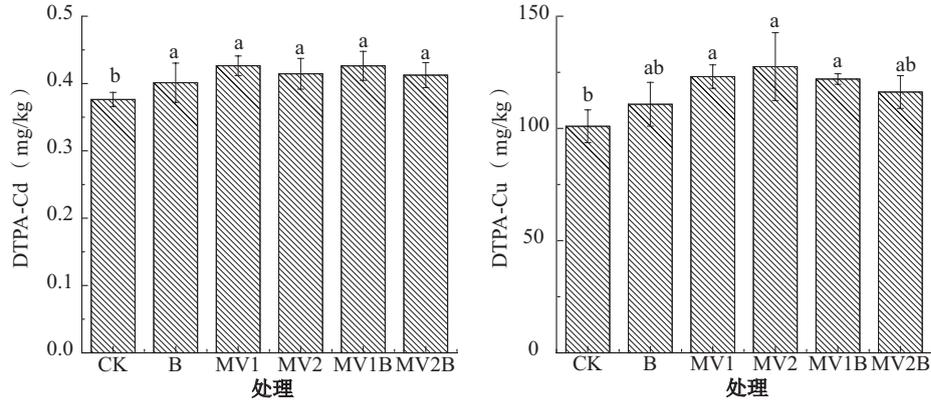


图2 盆栽试验土壤的镉、铜有效态含量

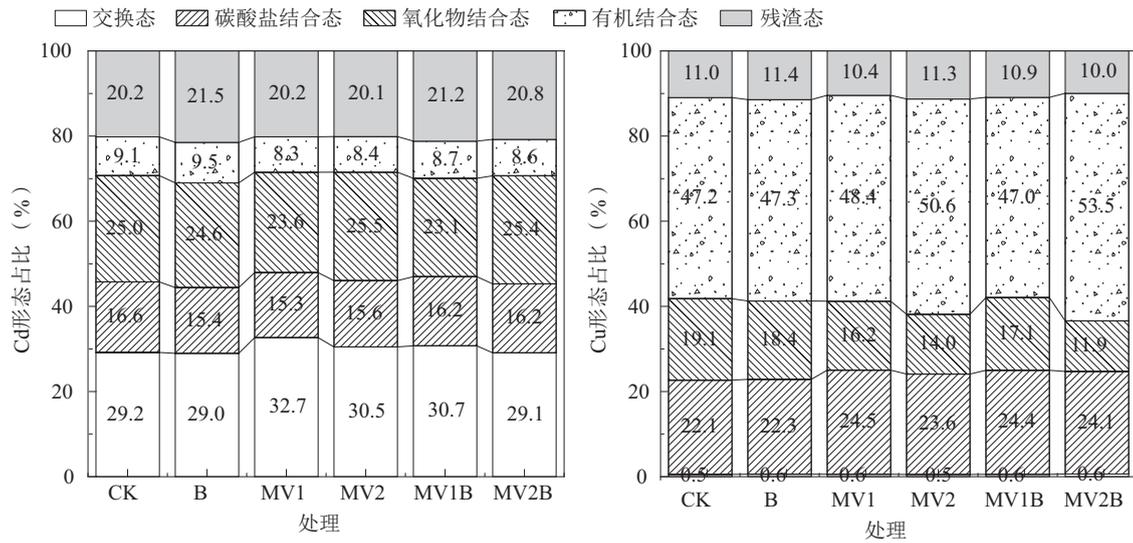


图3 盆栽试验土壤的镉、铜赋存形态

含量与根表铁膜中 Fe、Mn 的含量呈极显著的负相关；Cd 在茎叶中的含量与其在糙米中的含量呈显著正相关，与 DTPA-Cd、DCB-Cd 含量呈负相关；糙米中的 Cd 含量与 DCB-Cd 含量呈显著正相关。这说明根表铁膜可以固定土壤中部分的 Cd，抑制其进入到水稻根内部，进而减少向上运输到茎叶与糙米中的 Cd 含量。DCB-Cd、DCB-Fe 含量与土壤有机质含量呈显著正相关，表明紫云英和生物炭的施入可以增加土壤中的有机质含量，而土壤有机质可以促进根表铁膜的形成，固化土壤中的 Cd。

根部 Cu 含量与土壤电导率呈极显著负相关，茎叶、稻壳和糙米中的 Cu 含量与 DCB-Mn 含量呈极显著负相关，这表明根表铁膜的形成可以阻碍土壤中的 Cu 进入到水稻地上部。根表铁膜的 Cu 含量与 DTPA-Cu、碳酸盐结合态的 Cu 含量呈显著负相

关，与氧化物结合态的 Cu 含量呈显著正相关。土壤中 Cu 的交换态含量与有机质含量呈极显著正相关，Fe 在根表铁膜中的含量与土壤有机质的含量呈显著正相关，这表明土壤有机质可以促进根表铁膜的形成，但会使土壤中的 Cu 向活性更高的形态转化。

3 讨论

3.1 紫云英还田配施生物炭对水稻镉、铜的富集转运作用

生物炭单独施用对糙米中的 Cd 含量无显著影响 (表 4)，这是因为生物炭虽然降低了 Cd 在根、茎叶和稻壳中的含量，却增加了稻壳-糙米的转运系数 (表 6)。施用了紫云英的处理显著降低 Cd 在根部、茎叶和糙米中的含量，可能是：(1) 谷物产量增加产生的“稀释效应”在一定程度上降低了糙米中 Cd 的浓

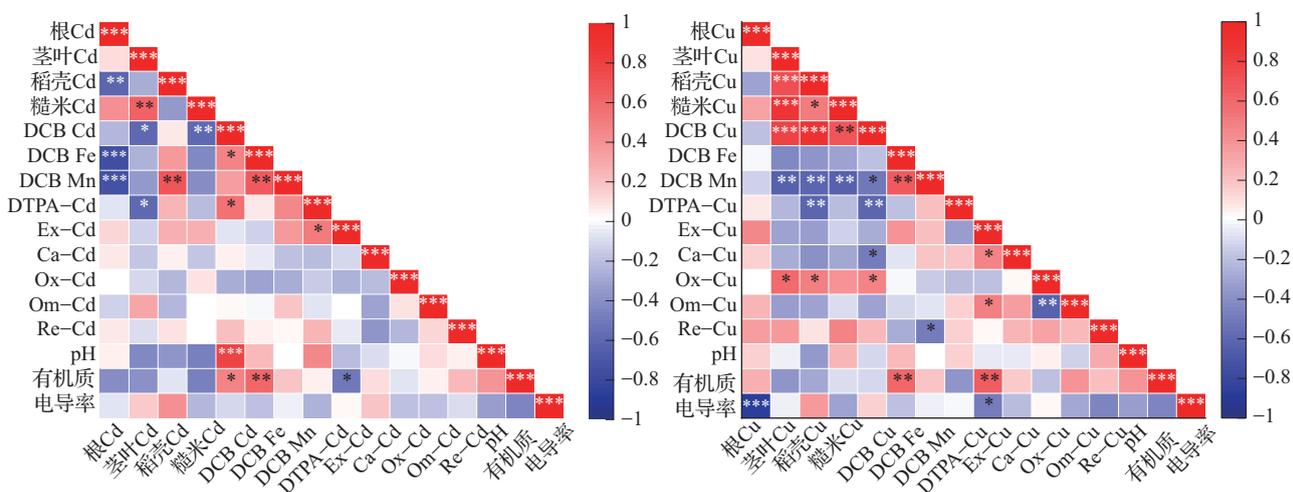


图4 土壤与水稻中镉、铜的含量与土壤理化性质间的 Pearson 相关分析

注: Ex、Ca、Ox、Om、Re 分别表示变交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机结合态、残渣态。红色代表正相关, 蓝色代表负相关, 颜色越深相关性越高。* 表示 $P \leq 0.05$, ** 表示 $P \leq 0.01$, *** 表示 $P \leq 0.001$ 。

度^[38]; (2) 水稻根部对于土壤中 Cd 的吸收受到抑制, 向上运输的 Cd 减少。本研究施用紫云英后, 根到茎叶的转运系数(根-茎叶)与稻壳到糙米的转运系数(稻壳-糙米)显著降低, 使得 Cd 从根部到茎叶、从稻壳到糙米的转移受到抑制。

水稻各部分的含 Cu 量表现为根 > 茎叶 > 稻壳 > 糙米(表 5), 说明根系吸收的 Cu 只有小部分被运输至水稻地上部。单施紫云英增加水稻根系对 Cu 的吸收, 但降低其从根到茎叶的转运系数; 紫云英还田后增加了土壤中有效 Cu 的含量, 但糙米中的未增加, 这主要是通过降低其在水稻体内的转运系数而实现^[39]。结合之前的研究结果, 重金属在水稻体内的迁移转运因绿肥品种、水稻品种和重金属离子类型有差异, 使重金属元素从根部到地上部或在水稻体内的运输可能增强也可能减弱。

水稻根表铁膜在重金属从土壤向根部的运输过程起着重要作用, 一般来说, 铁膜会在根表吸附重金属离子, 阻止其向根内部运输^[40]。水稻根部在氧化酶、分泌物、氧气和微生物的作用下, 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 并沉积在水稻根表形成铁膜^[41]。有机物料在腐化分解时产生的 DOM, 可以促进 Fe 和 Mn 发生还原反应, 从而在水稻根表形成铁膜。Fe 和 Mn 被认为是根表铁膜中的主要元素, 常用根表铁膜中 Fe 和 Mn 的浓度来表征铁膜的形成。在本研究中, 紫云英和生物炭的联合施用(MV1B、MV2B)显著增加了 DCB-Fe、DCB-Mn 的含量, 说明二者的施用促进了铁膜的形成; DCB-Cd 含量也呈增加趋势, 而水

稻根部的 Cd 含量显著下降, 说明紫云英和生物炭的施用增强了铁膜对 Cd 的吸附作用, 阻止其运输至水稻根部。可能是由于: (1) 有机物质分解使土壤中的溶解氧减少形成厌氧环境, 促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 当 Fe^{2+} 抵达根际土壤时, 被水稻根系释放出的氧气还原为 Fe^{3+} , 并在根表形成铁膜^[42]; (2) 紫云英和生物炭为土壤中的微生物提供了可利用的有效碳源, 提高了根际参与 Fe 氧化还原反应的微生物活性^[43], 从而促进了根表铁膜的形成。施用绿肥可以提高土壤中铁还原菌的活性, 可以将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 增加 Fe^{2+} 的浓度^[44]。

3.2 紫云英还田配施生物炭对土壤镉、铜有效性的影响

水稻成熟后各处理的土壤 pH 略有升高, 但最高 pH 不超过 7.5。实际上, 土壤 pH 会受到土壤氧化还原状态的影响, 而氧化还原状态可能受到水分管理的影响。在淹水条件下, 土壤 pH 趋于中性, 这主要归因于还原条件下质子的消耗及二氧化碳的积累导致 $H_2CO_3-HCO_3^-$ 的缓冲作用^[45-46]。

土壤 Cd 和 Cu 的生物有效性不仅和总量有关, 还和它在土壤中的赋存形态有关, Cd 和 Cu 元素在土壤中经过物理、化学和生物等作用, 以多种化学形态存在。其中交换态和碳酸盐结合态 Cd 和 Cu 对环境变化敏感, 在条件改变时易发生迁移转化, 是植物吸收的主要形态, 而其他形态 Cd 和 Cu 活性及生物有效性较差, 难以被作物吸收利用^[47]。相比于 CK, 施用紫云英后种植水稻的土壤中 DTPA-Cd 含

量升高。这可能是因为紫云英在腐解过程中产生大量的可溶性有机碳 (DOC), 将部分氧化物结合态 Cd 活化, 进而形成络合物, 使得有机结合态 Cd 的含量增加^[18]。也有研究认为, 有效态重金属含量增加的原因在于 DOC 与重金属离子竞争吸附点位, 导致土壤对其的吸附减少。以往的研究发现, 在水稻收获后采集的土壤样品中, 有效 Cd 含量下降, 有效 Pb 含量增加^[23]。这种不同重金属有效态含量之间的差异与其自身的化学特性有关^[48]; 也与水稻种植后根系对不同重金属的吸收和微生物作用有关^[49]。

单独施用紫云英使土壤中 DTPA-Cu 的含量升高, 这可能是紫云英分解产生的 DOC 会促进水稻根系的生长, 增加水稻根系分泌物的形成, 且根系分泌物中的 DOC 可以与土壤中的 Cu^{2+} 络合, 使其生物有效性增强^[50]; 土壤中的微生物在分解有机质的过程中会将部分吸附的 Cu 重新释放出来, 使其由非有效态的 Cu 转化为有效态^[51]。土壤 Cu 形态分析结果表明, 紫云英和生物炭配施提高了土壤的 pH, 降低了碳酸盐结合态 Cu 含量, 而显著提高了有机结合态 Cu 含量, 从而降低 Cu 的有效性。可见, 紫云英主要是通过影响土壤 pH 和有机结合态 Cu 含量, 进而改变碳酸盐结合态 Cu 和氧化物结合态 Cu 含量, 并影响水稻对 Cu 的吸收。

重金属复合污染土壤中, 不同重金属离子对土壤表面存在竞争吸附, 即一种离子的存在会对共存的其他离子的吸附产生抑制作用。多种重金属共存时, 土壤对各离子的吸附量比单一离子存在的情况下明显下降 (30% ~ 50%)^[52]; 在竞争条件下, 与非竞争相比, Cu 和 Cd 的吸附量均有明显降低, 这主要是因为土壤的总吸附点位是一定的, 离子间对吸附点位的竞争使各离子的吸附量降低^[53]。

施用紫云英对土壤有效重金属的影响有两方面: 一方面, 施入紫云英可以加速有机质的矿化分解, 增加土壤中 DOC 的含量, 促进 DOC 与土壤 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的螯合, 或与 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 竞争吸附点位, 减少土壤对其的吸附, 从而增加有效态 Cd、Cu 的含量^[54]。另一方面, 紫云英的腐解使得土壤形成厌氧环境, 阴离子被还原后, 与 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 发生沉淀作用, 从而减少有效态 Cd、Cu 的含量, 增加残渣态 Cd、Cu 的含量^[55]。紫云英的施用对不同重金属的作用效果不同, 即使是同一种金属元素, 在紫云英腐解不同阶段的形态占比也不同。这说明土壤中重金属的有效性不仅受紫云英施用量的影响, 还与金属

元素的种类、施用时间以及土壤环境密切相关。

4 结论

(1) 紫云英和生物炭的施用对于土壤 pH 的影响较小; 施用生物炭可以显著降低土壤电导率; 高还田量的紫云英配施生物炭使土壤有机质的含量增加 12.0%。

(2) 种植水稻后, 低还田量的紫云英单施使有效态镉含量显著增加 13.3%; 高还田量的紫云英单施使有效态 Cu 含量增加 26.3%。

(3) 相比于紫云英和生物炭的单独施用, 二者联合施用对糙米中重金属的降低效果更显著。高还田量的紫云英配施生物炭使糙米中 Cd、Cu 的含量分别降低 54.29%、66.06%, 且显著降低 Cd、Cu 由水稻根部向茎叶的转运系数, 降低地上部的富集系数, 并促进根表铁膜的生成, 从而减少重金属向水稻地上部的运输。

参考文献:

- [1] Drobnik T, Greiner L, Keller A, et al. Soil quality indicators—From soil functions to ecosystem services [J]. *Ecological Indicators*, 2018, 94: 151–169.
- [2] 彭炜东. 农田土壤镉污染现状与修复技术 [J]. *云南化工*, 2019, 46 (3): 88–89, 92.
- [3] 黄卫, 庄荣浩, 刘辉, 等. 农田土壤镉污染现状与治理方法研究进展 [J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2022, 45 (1): 49–56.
- [4] Poschenrieder C, Bech J, Llugany M, et al. Copper in plant species in a copper gradient in Catalonia (north east Spain) and their potential for phytoremediation [J]. *Plant and Soil*, 2001, 230 (2): 247–256.
- [5] 王萌, 李杉杉, 李晓越, 等. 我国土壤中铜的污染现状与修复研究进展 [J]. *地学前缘*, 2018, 25 (5): 305–313.
- [6] Bona E, Marsano F, Cavaletto M, et al. Proteomic characterization of copper stress response in *Cannabis sativa* roots [J]. *Proteomics*, 2007, 7 (7): 1121–1130.
- [7] 曹迟, 鲍广灵, 陶荣浩, 等. 不同调理剂对富硒高镉农田水稻降镉增硒效果研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42 (10): 2155–2164.
- [8] Williams P N, Villada A, Deacon C, et al. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (19): 6854–6859.
- [9] 曾海岑, 杨启豪, 潘素, 等. 钝化材料应用于稻田土壤镉污染治理的研究进展 [J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40 (8): 111–114.
- [10] Kong X, Liu T, Yu Z, et al. Heavy metal bioaccumulation in

- rice from a high geological background area in Guizhou province, China [J]. *International Journal of Environmental Reserach and Public Health*, 2018, 15 (10): 2281.
- [11] Zhang D, Yao P, Zhao N, et al. Building up the soil carbon pool via the cultivation of green manure crops in the Loess Plateau of China [J]. *Geoderma*, 2019, 337: 425-433.
- [12] Wei J, Gao J, Cen K. Levels of eight heavy metals and health risk assessment considering food consumption by China's residents based on the 5th China total diet study [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1141-1148.
- [13] 季国军, 纪洪亭, 程琨, 等. 江苏稻田轮作模式碳、氮足迹分析 [J]. *南京农业大学学报*, 2023, 46 (3): 510-521.
- [14] Yu Y, Xue L, Yang L. Winter legumes in rice crop rotations reduces nitrogen loss, and improves rice yield and soil nitrogen supply [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2014, 34 (3): 633-640.
- [15] 陈正刚, 崔宏浩, 张钦, 等. 光叶苕子与化肥减量配施对土壤肥力及玉米产量的影响 [J]. *江西农业大学学报*, 2015, 37 (3): 411-416, 496.
- [16] 肖敏, 范晶晶, 王华静, 等. 紫云英还田配施石灰对水稻镉吸收转运的影响 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42 (1): 276-284.
- [17] Xie J, Dong A, Liu J, et al. Relevance of dissolved organic matter generated from green manuring of Chinese milk vetch in relation to water-soluble cadmium [J]. *Plant and Soil*, 2019, 302 (1-2): 1-17.
- [18] Wang Y, Liang H, Li S, et al. Co-utilizing milk vetch, rice straw, and lime reduces the Cd accumulation of rice grain in two paddy soils in south China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150622.
- [19] Giusquiani P L, Concezzi L, Businelli M, et al. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27 (2): 364-371.
- [20] Zheng S, Liao Y, Xu C, et al. Milk vetch returning reduces rice grain Cd concentration in paddy fields: roles of iron plaque and soil reducing-bacteria [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136158.
- [21] Liu H, Zhang J, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 394 (2-3): 361-368.
- [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 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22 (7): 1067-1072.
- [23] 王阳, 刘恩玲, 王奇赞, 等. 紫云英还田对水稻镉和铅吸收积累的影响 [J]. *水土保持学报*, 2013, 27 (2): 189-193.
- [24] 祖艳群, 李元, 陈海燕, 等. 蔬菜中铅镉铜锌含量的影响因素研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22 (3): 289-292.
- [25] 王赞, 徐昌旭, 周国朋, 等. 连续种植翻压紫云英减施化肥对江西早稻产量、品质及土壤肥力的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2021, 27 (10): 1735-1745.
- [26] 郑沈. 稻草/紫云英还田配施石灰水稻降镉效应及土壤微生物响应 [D]. 南昌: 江西农业大学, 2022.
- [27] 范美蓉, 彭辉辉, 刘妍妍, 等. 紫云英-赤泥联合修复对中轻度镉污染稻田土壤性质和水稻产量的影响 [J]. *中国土壤与肥料*, 2023 (2): 122-128.
- [28] Zhou Z, Huang L, Wang H C, et al. Efficient removal of cadmium and lead in water by using nano-manganese oxide-loaded hydrochloric acid pretreated biochar [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (5): 113548.
- [29] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [30] Liang T, Zhou G, Chang D, et al. Co-incorporation of Chinese milk vetch (*Astragalus sinicus* L.), rice straw, and biochar strengthens the mitigation of Cd uptake by rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 850: 158060.
- [31] 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.
- [32] 王果, 陈建斌, 庄卫民. 有机物料对镉、铜污染土壤上水稻生长及镉、铜吸收的影响 [J]. *福建农业学报*, 1998, (S1): 27-32.
- [33] 王慧, 程文龙, 卜容燕, 等. 添加紫云英和水稻秸秆对土壤养分含量和铜形态的影响 [J]. *土壤通报*, 2022, 53 (3): 682-689.
- [34] 王慧, 程文龙, 卜容燕, 等. 添加紫云英和水稻秸秆对稻田污染土壤 Cd 形态的影响 [J]. *中国土壤与肥料*, 2022 (11): 154-159.
- [35] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51 (7): 844-851.
- [36] 江巧君, 周琴, 韩亮亮, 等. 有机肥对镉胁迫下不同基因型水稻镉吸收和分配的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32 (1): 9-14.
- [37] 胡莹, 黄益宗, 黄艳超, 等. 不同生育期水稻根表铁膜的形成及其对水稻吸收和转运 Cd 的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32 (3): 432-437.
- [38] 尹炳奎, 黄满红, 张大磊, 等. 菜籽饼施加对镉-铜污染土壤中重金属形态转化及其植物有效性的影响 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11 (6): 3879-3883.
- [39] 高金涛, 王晓玥, 周兴, 等. 调理剂配合紫云英还田降低水稻土镉的生物有效性 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28 (10): 1828-1839.
- [40] 傅友强, 于智卫, 蔡昆争, 等. 水稻根表铁膜形成机制及其生态环境效应 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2010, 16 (6): 1527-1534.
- [41] Peng C, Chen S, Shen C, et al. Iron plaque: a barrier layer to the uptake and translocation of copper oxide nanoparticles by rice plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (21): 12244-12254.
- [42] Zhang T, Xu W, Lin X, et al. Assessment of heavy metals

- pollution of soybean grains in north Anhui of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 914–922.
- [43] 贺前锋, 桂娟, 刘代欢, 等. 淹水稻田中土壤性质的变化及其对土壤镉活性影响的研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35 (12): 2260–2268.
- [44] Zhang Q, Zhang L, Liu T, et al. The influence of liming on cadmium accumulation in rice grains via iron-reducing bacteria [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 109–118.
- [45] Sun L, Chen S, Chao L, et al. Effects of flooding on changes in Eh, pH and speciation of cadmium and lead in contaminated soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79 (5): 514–518.
- [46] Pan Y, Bonten L T C, Koopmans G F, et al. Solubility of trace metals in two contaminated paddy soils exposed to alternating flooding and drainage [J]. *Geoderma*, 2016, 261: 59–69.
- [47] 黄国棣. 植物和钝化剂配合修复垃圾填埋场土壤重金属污染 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2022.
- [48] 许仙菊, 陈丹艳, 张永春, 等. 水稻不同生育期重金属污染土壤中镉铅的形态分布 [J]. *江苏农业科学*, 2008 (6): 253–255, 280.
- [49] Yang W T, Gu J F, Zou J L, et al. Impacts of rapeseed dregs on Cd availability in contaminated acid soil and Cd translocation and accumulation in rice plants [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23 (20): 20853–20861.
- [50] 吕本春, 付利波, 湛方栋, 等. 绿肥作物矿化分解对土壤镉有效性的影响研究进展 [J]. *农业资源与环境学报*, 2021, 38 (3): 431–441.
- [51] 陈建斌. 有机物料对土壤的外源铜和镉形态变化的不同影响 [J]. *农业环境保护*, 2002, 21 (5): 450–452.
- [52] Flogeac K, Guillon E, Aplincourt M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies [J]. *Geoderma*, 2007, 139: 180–189.
- [53] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 II. 铜与镉在褐土中竞争吸附动力学 [J]. *土壤肥料*, 2000 (3): 10–15.
- [54] Li T, Di Z, Yang X, et al. Effects of dissolved organic matter from the rhizosphere of the hyperaccumulator *Sedum alfredii* on sorption of zinc and cadmium by different soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192 (3): 1616–1622.
- [55] Zhou L, Wu L, Li Z, et al. Influence of rapeseed cake on heavy metal uptake by a subsequent rice crop after phytoextraction using *sedum plumbizincicola* [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2015, 17 (1): 76–84.

Effects of Chinese milk vetch returning combined with biochar on cadmium and copper uptake and accumulation in rice

YANG Yuan-yuan, WANG Hao-long, GENG Ming-jian, ZHU Qiang, HUANG Li* (State Key Laboratory of Soil Health Diagnosis and Green Remediation for Environmental Protection, Huazhong Agricultural University, Wuhan Hubei 430070)

Abstract: Soil heavy metal pollution has become one of the main problems threatening the soil ecological environment and rice food safety in southern China. Planting and turning Chinese milk vetch in winter can fertilize the soil and reduce the bioavailability of heavy metals in the soil. Biochar is widely used in the remediation of heavy metal soil pollution due to its well-developed pore structure and abundant surface functional groups. However, the effect of Chinese milk vetch returning to field and biochar application on soil heavy metal compound pollution is still unclear. This article focused on the soil contaminated with heavy metals cadmium (Cd) and copper (Cu) in the Cu mining area of Daye city. Through pot experiments of rice, the effects of applying 22500 and 30000 kg/hm² of Chinese milk vetch (MV1, MV2) alone and 5 g/kg of biochar (B), as well as the combination of Chinese milk vetch and biochar (MV1B, MV2B), on soil properties, soil available Cd and Cu contents, and the absorption and transport of Cd and Cu by rice were studied. The results showed that compared with CK, the treatments of biochar alone and Chinese milk vetch and biochar (B, MV1B, MV2B) increased the yield by 15.1%, 19.5% and 20.9%, respectively. The combined application of Chinese milk vetch and biochar significantly increased the soil pH by 0.15–0.26, and the occurrence forms of Cd and Cu in the soil changed from the oxide-bound state and residue state with low activity to the organic binding state and exchange state with high activity. The application of Chinese milk vetch could significantly reduce the transport coefficient of Cd and Cu from rice roots to stems and leaves, reduce the enrichment coefficient of shoots, promote the formation of root surface iron film, increase the content of Cd in root surface iron film, and reduce the transport of Cd and Cu to rice shoots. Compared with MV2 treatment, B treatment increased soil organic matter by 9.2%, and increased the contents of Cd and Cu in brown rice by 12.90% and 64.89%, respectively. Compared with MV2 treatment, the MV2B treatment increased the soil organic matter by 10.28%, and decreased the contents of Cd and Cu in brown rice by 48.39% and 53.55%, respectively. Compared with other treatments, the application of high returning amount of Chinese milk vetch combined with biochar (MV2B) had a higher yield increase and a lower effect on the contents of Cd and Cu in brown rice.

Key words: Chinese milk vetch; biochar; soil; heavy metal pollution; rice