稻田重金属镉污染农艺修复治理理论与技术

主　编◎敖和军
副主编◎肖　欢　易镇邪　穰中文

湖南科学技术出版社



稻田重金属镉污染农艺修复治理理论与技术

主　编◎敖和军
副主编◎肖　欢　易镇邪　穰中文
编写人员（按姓氏拼音排序）◎
陈　博　罗　芬　聂凌利　田　伟　汪泽钱　吴勇俊
伍　湘　向炎簧　肖　峰　杨小粉　尹林芝　袁　洋
张　文　张小毅　张玉盛　郑海飘

湖南科学技术出版社

图书在版编目（CIP）数据

稻田重金属镉污染农艺修复治理理论与技术 / 敖和军主编. — 长沙 : 湖南科学技术出版社, 2022.1
ISBN 978-7-5710-0357-9

Ⅰ. ①稻… Ⅱ. ①敖… Ⅲ. ①稻田－镉－土壤污染－重金属污染－修复－研究 Ⅳ. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 248667 号

DAOTIAN ZHONGJINSHU GEWURAN NONGYIXIUFU ZHILI LILUN YU JISHU

稻田重金属镉污染农艺修复治理理论与技术

主　　编：敖和军
出 版 人：潘晓山
责任编辑：王　斌
出版发行：湖南科学技术出版社
社　　址：长沙市湘雅路 276 号
　　http://www.hnstp.com
湖南科学技术出版社天猫旗舰店网址：
　　http://hnkjcbs.tmall.com
印　　刷：湖南省众鑫印务有限公司
　　（印装质量问题请直接与本厂联系）
厂　　址：湖南省长沙市长沙县榔梨街道保家村
邮　　编：410129
版　　次：2022 年 1 月第 1 版
印　　次：2022 年 1 月第 1 次印刷
开　　本：710mm*1000 mm　1/16
印　　张：27.75
字　　数：408 千字
书　　号：ISBN 978-7-5710-0357-9
定　　价：180.00 元
（版权所有·翻印必究）

目 录

第一部分 降镉理论

第 1 章 湖南省稻田土壤与稻米镉污染现状 …… （1）
1. 稻田土壤镉污染现状 …… （2）
2. 稻田土壤的主要镉污染来源 …… （3）
3. 稻田镉污染土壤的主要修复治理技术措施 …… （5）
4. 稻米镉含量超标现状 …… （8）
5. 稻米镉含量超标的主要原因 …… （9）
6. 降低稻米镉含量的主要技术措施 …… （11）
7. 建议 …… （13）
8. 结语 …… （14）

第 2 章 外部条件对水稻镉吸收的影响研究进展 …… （21）
1. 土壤环境对水稻镉吸收的影响 …… （22）
2. 根系分泌物对水稻吸收土壤镉的影响 …… （24）
3. 水分管理模式对水稻镉积累的影响 …… （25）
4. 温度对水稻镉积累的影响 …… （26）
5. 展望 …… （27）

第 3 章 肥料运筹对水稻镉吸收积累的影响 …… （34）
1. 水稻镉污染途径 …… （34）
2. 镉污染治理技术措施 …… （35）

3. 展望 …… （41）

第 4 章　水分管理对水稻重金属镉吸收的影响研究进展 …… （47）
1. 稻田重金属污染现状 …… （47）
2. 农田重金属污染来源 …… （48）
3. 重金属镉的危害 …… （50）
4. 重金属镉污染的治理措施 …… （52）
5. 水稻对重金属镉的吸收、积累与转运 …… （53）
6. 水分管理对作物镉分布的影响 …… （55）
7. 水稻根表铁膜形成及对重金属镉吸收的影响 …… （57）

第 5 章　叶面控制对水稻镉吸收的影响研究 …… （69）
1. 非金属元素型叶面控制剂 …… （70）
2. 金属元素型叶面控制剂 …… （73）
3. 有机型叶面控制剂 …… （75）
4. 叶面控制措施的展望 …… （76）

第 6 章　温度变化对水稻生长发育及重金属植物有效性的研究进展
…… （85）
1. 温度变化对水稻生长发育及产量的影响 …… （86）
2. 温度变化对重金属植物有效性的影响 …… （95）
3. 展望 …… （98）

第 7 章　稻田种植制度研究现状与展望 …… （106）
1. 稻田高产高效种植模式的研究进展 …… （107）
2. 南方稻田主要种植制度 …… （109）
3. 不同种植模式的特点 …… （111）
4. 稻田多熟种植存在的突出问题 …… （115）

5. 对策 …… （119）
6. 稻田耕作制度发展趋势 …… （121）
7. 土壤重金属来源、危害及不同种植方式对作物吸收重金属的影响
…… （124）

第 8 章 镉污染农田生物修复技术研究进展 …… （133）
1. 生物修复特点及分类 …… （134）
2. 生物修复技术 …… （135）
3. 展望 …… （141）

第二部分 降镉技术

第 9 章 不同水分管理模式对水稻镉吸收转运的影响 …… （147）
前言 …… （147）
1. 材料与方法 …… （148）
2. 结果与分析 …… （151）
3. 讨论 …… （169）
4. 结论 …… （173）

第 10 章 不同氮肥种类及用量对水稻产量及重金属吸收积累的影响
…… （178）
引言 …… （178）
1. 材料与方法 …… （180）
2. 结果 …… （182）
3. 总结与讨论 …… （190）

第 11 章 氮肥后移对水稻重金属镉吸收的影响 …… （193）
引言 …… （193）

1. 材料与方法 …… （194）
2. 结果与分析 …… （196）
3. 讨论与结论 …… （202）

第 12 章　蘖肥运筹对水稻镉吸收的影响及其机制 …… （206）
前言 …… （206）
1. 材料与方法 …… （208）
2. 结果与分析 …… （210）
3. 结论与讨论 …… （229）

第 13 章　粒肥施用时期对水稻镉积累的影响初探 …… （233）
1. 材料与方法 …… （234）
2. 结果与分析 …… （236）
3. 讨论 …… （241）
4. 结论 …… （243）

第 14 章　一种土壤改良剂对土壤有效态镉及米镉含量的影响初探
…… （247）
引言 …… （247）
1 材料与方法…… （248）
2. 结果分析 …… （250）
3. 讨论 …… （253）
4. 小结 …… （255）

第 15 章　温度变化对水稻生长发育及重金属 Cd 积累的影响研究
…… （258）
1. 材料与方法 …… （261）
2. 结果与分析 …… （262）

3. 讨论 …… （268）
4. 小结 …… （278）
5. 小结 …… （295）
6. 结论 …… （295）

第 16 章 不同类型高粱对重金属吸收积累的动态变化研究 …… （298）
1. 材料与方法 …… （300）
2. 结果与分析 …… （301）
3. 讨论 …… （311）
4. 结论 …… （314）

第 17 章 农艺综合调控措施在稻田镉污染治理上的应用及机理研究
…… （318）
1. 前言 …… （318）
2. 材料与方法 …… （320）
3. 结果与分析 …… （324）
4. 结论与讨论 …… （334）

第 18 章 水稻镉污染控制综合“4D”技术的理论与技术…… （339）
1. 材料与方法 …… （340）
2. 结果与分析 …… （340）
3. 小结 …… （343）
4. 关于“4D”综合降镉技术的思考 …… （344）

第 19 章 玉米对中度镉污染稻田水稻季节性替代种植效应研究
…… （347）
前言 …… （348）
1. 材料与方法 …… （349）

2. 结果与分析 …… （351）
3. 小结与讨论 …… （370）
4. 结论 …… （373）
5. 研究展望 …… （373）

第 20 章　土壤耕作方式对镉污染稻田水稻产量与镉积累分配的影响
…… （380）
1. 前言 …… （381）
2. 材料与方法 …… （383）
3. 结果与分析 …… （385）
4. 结论与讨论 …… （427）

第一部分　降镉理论

第 1 章　湖南省稻田土壤与稻米镉污染现状

摘要：由于稻田土壤镉污染，严重影响了稻米质量安全。本文主要综述了稻田土壤镉污染的现状、原因及修复治理技术措施，以及稻米镉含量超标的现状、可能的原因机理及降镉技术体系。为镉污染稻田的修复治理提供参考。

关键词：稻田土壤，稻米镉含量，重金属镉，镉污染，农艺措施

镉（Cd），位于元素周期表中第五周期第ⅡB族，是一种具有金属光泽的非典型过渡性重金属。镉元素是一种生物蓄积性强、毒性持久、具有“三致”作用（致突变作用、致畸作用、致癌作用）的剧毒元素，摄入过量的镉对生物体的危害极其严重，会导致肾脏、肝脏、肺部、骨骼、生殖器官的损伤，对免疫系统、心血管系统等具有毒性效应，进而引发多种疾病。目前，水体、土壤、大气以及动物、植物、人体的调查数据均提示潜在镉暴露风险。人类食用的蔬菜、粮食、肉类、海鲜等也检测出镉。在以大米为主食的我国，据不完全统计，遭受不同程度镉污染的耕地面积已接近2000 万公顷，约占耕地总面积的五分之一，稻田土壤中含镉 5 ~ 7 mg/kg，某些地区生产的糙米中镉含量超过 0.4 mg/kg。2002 年农业部稻米制品质量监督检验测试中心对全国稻米市场安全性抽检结果显示，我国有四分之一的稻米镉含量超标。如何消减作物可食用器官中的积累，现已成为保障农产品质量安全的一项首要科学任务。

1. 稻田土壤镉污染现状

1.1 污染程度

湖南省素有“有色金属之乡”和“鱼米之乡”的美称。根据这几年在全省范围内的稻田镉污染 VIP 控制技术的推广示范结果来分析，发现湖南省稻谷产地土壤重金属污染以镉为主，点位超标率为 2/3 左右。轻度污染（土壤镉含量 0.3 ~ 0.6 mg/kg）占 45%；中度污染（土壤镉含量 0.6 ~ 1 mg/kg）占 15%；重度污染（土壤镉含量 >1 mg/kg）占 10%。湖南省的稻田土壤镉污染主要为轻、中度污染。

1.2 污染分布

湖南省稻田的镉污染呈现出污染面积大、范围广的特点。污染物主要为镉、铅，呈“一线（京广铁路沿线）一片（湘西北片）”的区域分布特征，且多以镉 – 铅复合污染为主。其中衡阳和郴州的镉、铅排放量占全省的 76%，又以株洲市最为显著。截至 2013 年，株洲市镉污染超标 5 倍以上的土地面积超过 160 km^2，其中重度污染土地面积达 34.41 km^2。从污染程度的分布来看，以湘江流域（株洲、湘潭、娄底、衡阳和郴州等市）为最高，其次是资水（益阳市和邵阳市）、澧水（常德市、张家界市）和沅江流域（怀化市、湘西自治州），而洞庭湖尾闾（岳阳市）相对污染较轻。土壤重金属污染主要分布于工矿企业周边农区和污水灌区。

1.3 污染趋势

根据笔者从 2010 年开始在湖南省湘阴县农业科学研究所的试验结果来看，稻田镉污染程度加重的趋势比较明显。湖南省湘阴县农业科学研究所位于湘阴县白泥湖乡，距湘江 100 m 左右，共有 400 亩（1 亩≈ 666.67 平方米，下同）的试验稻田，2010 年的分析结果显示，其稻田土壤的全镉含量为 0.35 ~ 0.45 mg/kg，平均 0.388 mg/kg（n=73）。2019 年，其土壤镉含量为 0.67 ~ 0.82 mg/kg，平均 0.737 mg/kg（n=47），平均每年增加了 0.039 mg/kg。

2. 稻田土壤的主要镉污染来源

湖南省农产品产地土壤镉污染的可能来源主要是工矿废弃物排放与污水灌溉，其次是肥料等农用品投入。

2.1 工矿污染

湖南是全国有名的有色金属之乡，矿业发达，有株洲化工集团有限公司、湘潭钢铁集团有限公司等一大批有色金属冶炼企业。许多企业管理粗放且工艺落后，采冶过程中的废水、废气、废渣未经任何处理直接排放，造成了湘江流域周围水电、土壤、农作物受重金属污染严重。目前，湘江流域重金属污染已由汞转为镉和砷，污染重灾区是郴州、衡阳和株洲 3 个江段。数据显示，2011 年湖南省工业废水镉排放量居全国首位，占全国的工业废水镉总排放量的 70% 以上。雷鸣等对湖南省 9 个县市的矿区进行了水稻土样品重金属分析，结果显示，在衡阳常宁市水口山铅锌矿区、株洲清水塘冶炼区水稻土中重金属含量最高。2012 年，在工业园密布的湖南省衡东县新民村，由于工业排污，土壤镉含量超标，水稻种植浇灌水被污染，最后收割的稻谷品质差、结实率低，镉等重金属含量偏高。郭朝晖等从湖南湘江中下游衡阳至长沙段采集了 200 多个土壤和蔬菜样品，结果表明，农田土壤中的镉含量远大于标准含量，达到了 2.44 mg/kg，超标 7.97 倍。同样的情况还分别出现在湖南省长沙县常乐村、株洲市新霞湾村。

2.2 大气沉降

大气沉降是土壤重金属污染的主要因素之一，也是严重影响农田生态系统循环的重要因子。工业废气、车辆尾气、化石燃料燃烧后产生大量含镉的有害气体和粉尘，经过雨水的淋洗和自身重力的沉降而进入土壤。这些污染物主要以矿业烟囱、废弃物堆、公路为原点，逐步向四周及两侧扩散。研究表明，阿根廷科尔多瓦省小麦和农田地表土中主要重金属含量与当地工业、交通和空气中大气污染物的沉降关系密切。对泉州至塘头段 324 国

道两侧土壤进行重金属监测分析，结果表明，铅、镉等主要来源于交通污染。

2.3 农业污染

农药、化肥、地膜等农业生产资料的不合理施用，也有可能导致农田重金属污染。个别农药成分中含有汞、镉等重金属，农户缺乏合理施药的科学理念，滥用农药，在造成残毒污染的同时，也带来了土壤的重金属污染。近年来，随着设施农业的大面积推广使用，大量的塑料地膜残片滞留地中，造成土壤的白色污染，同时由于地膜生产过程中加入了含有镉、铅的热稳定剂，也加重了土壤重金属污染。化肥主要包含氮、磷、钾元素，除此之外，还有钙、镁等其他中微量元素，施入土壤后不仅能增加农作物产量，还能影响土壤中重金属的形态和含量。一是化肥生产过程中，原料矿石的带入；二是提供营养，增强植株抗逆性，从而有效地减少植株对重金属的富集；三是化肥施入土壤后，通过改变土壤性质影响重金属在土壤中的形态。目前普遍认为，生产原料的带入是肥料对土壤镉等重金属污染报道最多的原因，其中又以磷肥报道最多。就湖南省现有磷肥生产企业来说，过磷酸钙、钙镁磷肥中镉含量分别为 1.55 mg/kg、0.67 mg/kg，处于较低水平，磷肥施用对土壤镉污染贡献率较小。但湖南省的酸性土壤环境对磷肥中的镉却有着迁移转化作用，存在潜在的安全风险。另外，以城市生活垃圾等为原料的低等有机肥或者养殖源有机肥大量施用和动物饲料中重金属成分的添加，成为湖南地区土壤重金属镉超标的另一个重要诱因。

2.4 农业污灌

农业污灌是指利用未经处理或者处理不达标的工业废水、城市生活污水以及受到污染的河水进行的农业灌溉活动。人口的增加和农业生产规模的扩大，导致了农业生产用水的紧缺，农业污水灌溉在满足农业生产用水的同时，也造成了污灌区的重金属超标；数据显示，几个世纪以来柏林、伦敦、米兰和巴黎都有使用污水农灌来处理废水的习惯；通过对沈阳市主要河流周边农田表层土中镉等主要重金属污染指标进行质量分数测定，发

现均值都高于当地土壤背景值，大部分样点镉严重超出国家土壤环境质量二级标准值。

2.5 环境累积

环境重金属累积引起的历史污染是湖南省重金属镉污染现状的另一个主要原因。河泥是水域环境中重金属的最后沉积地，当水域环境发生变化，尤其是发生洪水时，河底沉积的重金属会重新溶解或悬浮进入水体，造成水体及周边灌溉区域的重金属污染，其中湘江流域最为明显。王晓丽分析了湘江流域沉积物中重金属铜、镉等的含量和赋存状态，发现沉积物中镉的污染等是重要环境污染问题；唐晓燕等曾对湘江干流河道表层沉积物中紫金山的富集特征和状态等进行分析，数据显示，湘江沉积物受到镉、铅、汞等重金属污染，其中镉污染较严重。唐文清等报道了湘江衡阳段底泥中重金属综合污染指数为重度污染，污染程度的顺序为铅 > 镉 > 砷 > 锌 > 汞 > 铜 > 铬。李军等采集湘江长株潭段 10 个断面的表层沉积物，并测定沉积物中镉元素的总量变化，发现其范围变化较大，在 3.28 ~ 423.26 mg/kg 之间，且有一定的季节规律性。

3. 稻田镉污染土壤的主要修复治理技术措施

虽然科技、工业、经济等在不断发展，但是镉污染情况却日益严峻，对镉污染土壤的防治迫在眉睫。如何对镉污染土地进行有效修复并快速恢复受污染土壤是当前重金属污染土壤修复治理中的重难点问题。目前，对镉污染土壤的修复措施主要分为三类：物理修复措施、化学修复措施、生物修复措施。

3.1 物理修复措施

镉污染土壤的物理修复措施是指利用物理方法对受污染的土壤进行修复，将土壤中的镉去除或分离，从而降低土壤中镉浓度。主要的措施有客土法、换土法、清洗法、深耕翻土法、电修复技术等。物理修复的优点在于效率高、见效快，能将污染土壤彻底修复；但物理修复有工程量较大、成本昂贵，易造成土体结构的破坏，影响土壤肥力等局限性。本文主要介

绍客土法、换土法、清洗法、电修复技术以及介绍一些能改良土壤的矿物材料。

客土法又叫作排土客地法。是指将大量无污染土壤盖在污染土壤表层或与污染土壤混合，使土壤中的镉浓度降至临界危害浓度以下或减少植物根系与镉的接触，从而达到治理镉污染土地的目的。换土法是将干净土壤直接替换原有的污染土壤，该方法适用于小面积镉污染土壤，可以有效防止污染范围扩大。但客土、换土等方法工程量大，需要耗费大量的人力物力且可能造成二次污染，难以大规模推广。清洗法是指运用水或某些水溶液将土壤污染物冲至植物根部外层，然后利用特定试剂与重金属结合，形成较稳定的络合物或沉淀，降低土壤中重金属的毒性并防止污染范围扩大。但利用清洗法进行土壤修复时应慎重，例如蒋先军等研究发现，将 EDTA 加入镉污染土壤，一周后土壤中镉形态发生了改变，水溶态镉增加了数百倍，印度芥菜地上部和地下部的生长都受到了抑制，可能是因为添加 EDTA 反而增加了镉对植物的毒害作用。电修复技术是指在土壤外加上直流电场，土壤中的重金属会在电场作用下发生一系列变化，例如电渗、电解、扩散等，再通过收集系统将重金属收集并治理。

3.2 化学修复措施

化学修复措施是指向污染土壤施加化学试剂、改良剂，改变镉在土壤中的存在形态和土壤氧化还原电位、pH 等，通过分离、吸附、转化、降解等作用降低镉的生物有效性，减少镉对其他生物的危害。目前，化学修复措施主要包括化学氧化 / 还原技术、溶剂浸提技术、化学淋洗技术、施入改良剂或抑制剂等（环境保护部自然生态保护司，2011）。化学修复镉污染土壤的常用物质有磷酸盐、石灰、硅酸盐等。化学修复具有原位修复、简单易操作等优点，但由于其仅改变土壤中镉的存在形态，在特定情况下镉可能会被再次活化，难以达到永久性修复的目的。因此，化学修复措施仅适用于镉污染程度较低的地区。

除上述方法外，还可以利用一些材料对镉污染的土壤进行改良，例如钠基膨润土、膨润土、沸石、硅藻土、海泡石等。其原理是使重金属在矿

物材料的表面或内部孔道内赋存，通过矿物的表面吸附、孔道过滤、结构调整、离子交换等作用，不仅可以抑制植物对镉的吸收，降低镉的生物有效性，还可以对土壤进行改良。

3.3 生物修复措施

生物修复是利用某些特定的动、植物和微生物吸收或降解土壤中的污染物，从而降低土壤中污染物含量。其主要分为三类：植物修复、微生物修复和动物修复。生物修复是一种绿色环保的修复方法，具有操作简单、适用性广、成本低，不会造成二次污染，符合生态发展规律等优点。但由于生物的一些自身因素，例如植物根系生长范围有限，动物生长易受环境等因素影响，生物修复也有一定的局限性。

植物修复是指利用超富集植物来吸收、富集、分解污染土地的金属镉，属于原位修复方法。植物修复技术应用较广，除操作相对简单、成本低的优点外，还能与城市美化设计相结合，具有环境美学性。但是，植物修复也有其局限性，因为植物根系一般生长在土壤表层，对深层土壤污染的修复能力较差，且大多数超积累植物主要积累某种重金属，在复合污染的土壤中修复效果不佳。植物修复主要包括植物提取、植物挥发、植物稳定、根际圈生物降解和根系过滤。近年来，科研工作者们寻找到了许多能有效富集镉的超富集植物。

微生物修复是利用土壤中微生物（主要包括细菌、真菌、藻类微生物等）通过生物氧化 – 还原和生物吸附作用于土壤中重金属污染物。微生物通过生物氧化 – 还原作用改变镉的氧化 – 还原的状态，或通过对环境中镉进行生物吸附，降低重金属含量和毒性。微生物修复成本低，对环境危害小，操作简单并且易于管理，具有良好的研究价值和运用前景。例如，江春玉等研究发现一种具有良好铅镉抗性的细菌 WS34，在镉 100 mg/kg 的土壤中接种细菌后，种植的油菜地上部镉质量分数为 242.6 mg/kg，比对照组高 58.4%。盛下放等从土壤中分离得到细菌 RJ16，将其接种到镉 200 mg/kg 的土壤中并进行番茄盆栽试验，与对照组相比番茄镉质量分数分别增加 64.2%、46.3%、107.8%。

动物修复是指利用土壤中某些低等动物的代谢活动吸收、转化和分解土壤中重金属污染物，改善土壤理化性质，从而达到修复污染土壤的目的。例如，俞协治等通过模拟实验发现，蚯蚓活动可以显著提高镉污染土壤上黑麦草地上部的生物量从而间接影响植物对镉的修复效率。Ramseier 等研究发现在土壤镉含量为 3 mg/kg 时，蚯蚓可以富集镉 120 mg/kg，具有良好的镉富集能力。成杰民等研究发现，加入蚯蚓能使菌根的侵染率提高 9%，对镉污染土壤进行蚯蚓 – 菌根处理可以提高土壤中黑麦草的生物量及土壤中镉的生物有效性。

4. 稻米镉含量超标现状

湖南省是全国土壤镉污染最严重的省份之一，也是全国镉污染事件发生频率最高的省份之一，影响大、涉及广，尤其是稻米镉污染。2013 年，媒体曝光了抽检的 8 批次镉大米及品牌全部来自湖南；2013 年 5 月，湖南省株洲市攸县出口的大米在广东省抽检时发现重金属镉含量严重超标；有研究表明，湖南省稻米镉超标状况有上升趋势。以 2011 年湖南稻米重金属镉超标状况为例，湘西、湘北、湘南、湘中 4 个地区镉超标率均高于 2010 年，其中湘西地区增幅最大，增长 13.8%，达到 43.3%。2009 年，湖南省浏阳市长沙湘和化工厂随意排放工业废渣、废水等工业原料造成附近水域和土壤镉含量超标；2014 年，湖南省衡阳市衡东县大浦镇衡阳美仑颜料化工有限公司在环评时弄虚作假，铅尘排放点未配备净化装置，不仅造成了 300 多名儿童血铅超标，还使得该工业园周围稻谷、稻田土壤及地表水样本的重金属超标严重，超标最严重的稻米样本中的镉含量超过国家标准近 21 倍。

近年来，稻米镉超标事件在全国各地均有发生。2010 年，雷鸣等分析了湖南市场 112 份大米样品镉含量，平均为 0.28 mg/kg，超过国家标准。2011 年，杨菲等调查了 840 份广东省市售稻米样品，5.5% 的大米镉超标。2012 年，陈若虹等检测了广东省 108 份大米样品，14.8% 的大米超过镉限量标准。2012 年，高丽芳报道了宁夏自治区吴忠市 65 份大米样品中有