



昌晓宇, 涂田华, 卢坚雯, 等. 不同水分管理措施配施生石灰对大米硒及其他金属元素积累的影响[J]. 江西农业大学学报, 2023, 45(4): 806–818.

CHANG X Y, TU T H, LU J W, et al. Effects of different water management measures combined with lime on the accumulation of selenium and other metal elements in rice[J]. Acta agriculturae universitatis Jiangxiensis, 2023, 45(4): 806–818.

不同水分管理措施配施生石灰对大米硒及其他金属元素积累的影响

昌晓宇¹, 涂田华¹, 卢坚雯², 张标金^{1*}

(1. 江西省农业科学院 农产品质量安全与标准研究所, 江西 南昌 330200; 2. 宜春市农业农村局 农产品质量安全检验检测中心, 江西 宜春 336000)

摘要:【目的】硒、铜、锌等微量元素通过酶参与人体内多种反应,是机体保持健康不可或缺的重要元素,而重金属元素(Cd、Pb、Hg、As)通过食物链作用于人体,是危害人体的有毒物质。大米作为国民主粮是人体摄入这些元素的重要渠道。本试验探究不同农艺措施与石灰改良剂对水稻籽粒中重金属积累及微量元素含量变化影响。【方法】选用莲红香占为对象,使用不同浓度(10, 20, 30, 40 g/桶)的石灰及不同的水分管理措施(淹水、湿润、间歇灌溉)的盆栽试验,研究对大米中微量元素(Se、Mn、Fe、Zn、Cu)及重金属元素(Cd、Pb、Hg、As)变化影响。【结果】湿润灌溉模式可显著提高大米中总硒含量,当湿润灌溉且石灰添加量为10 g/桶与30 g/桶时,大米中的总硒含量显著增加。采用双因素方差分析结果显示,灌溉方式与生石灰用量二因素单独及交互皆对大米总硒含量影响极显著。在间歇灌溉模式下,添加不同含量的石灰对稻谷籽粒中Zn含量增加影响效果显著。生石灰用量因素对大米中Zn含量影响效果极显著,灌溉方式与生石灰用量交互对Zn含量影响效果极显著。湿润灌溉时添加石灰可显著降低稻谷中Cd浓度,灌溉方式与生石灰用量交互对Cd含量影响效果极显著。淹水灌溉模式下添加20 g/桶至40 g/桶石灰,对籽粒中Pb含量降低影响效果显著。【结论】在水稻种植过程中采用正确水分管理措施配合适宜浓度石灰改良剂促进水稻微量元素Se与Zn富集及减少重金属元素Cd与Pb对水稻的危害具有重要作用。

关键词: 大米; 水分管理; 生石灰; 硒; 有效硒; 金属元素

中图分类号: S511 文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 1000-2286(2023)04-0806-13



Effects of Different Water Management Measures Combined with Lime on the Accumulation of Selenium and Other Metal Elements in Rice

CHANG Xiaoyu¹, TU Tianhua¹, LU Jianwen², ZHANG Biaojin^{1*}

(1. Institute of Quality safety and Standard of Agricultural Products, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China; 2. Agricultural Product Quality and Safety Inspection and Testing Center, Yichun Agriculture and Rural Bureau, Yichun, Jiangxi 336000, China)

收稿日期: 2023-03-29 修回日期: 2023-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(32260067)和江西省重点研发计划项目(20202BBF62001)

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (32260067) and the Key R&D Project of Jiangxi Province (20202BBF62001)

作者简介: 昌晓宇, 助理研究员, 硕士, orcid.org/0009-0005-4322-608X, 785422714@qq.com; *通信作者: 张标金, 副研究员, 主要从事作物学研究, orcid.org/0009-0007-5160-6079, zhangbiaojin@126.com。

Abstract: [Objective] Trace elements such As selenium, copper and zinc participate in various reactions in human body through enzymes and they are essential elements for maintaining health, while heavy metals (Cd, Pb, Hg and As) act on human body through food chain and they are harmful to human body. Rice, as the staple food, is an important channel for human intake of these elements. The purpose of this study is to investigate the effects of different agronomic measures and amendments on the accumulation of heavy metals and the content of trace elements in rice. [Method] In this study, Lianhongxiangzhan was selected as the research object, and different concentrations of lime and different water management measures (flooding, wetting, intermittent irrigation) were used to study the effects of trace elements (Se, Mn, Fe, Zn, Cu) and heavy metals (Cd, Pb, Hg, As) on rice. [Result] The total selenium content in rice was significantly increased by wetting irrigation. The total selenium content in rice was significantly increased when the lime dosage was 10 g/barrel and 30 g/barrel under wet irrigation. The results of two-factor variance analysis showed that irrigation method and lime consumption had significant effects on the total selenium content of rice. Under intermittent irrigation, adding different contents of lime had significant effect on the increase of Zn content in rice grains. The influence of the amount of lime on the content of Zn in rice is extremely significant, and the interaction between irrigation mode and the amount of lime has an extremely significant effect on the content of Zn. The addition of lime in wet irrigation significantly reduced the concentration of Cd in rice, and the interaction between the irrigation method and the amount of lime has a extremely significant effect on the Cd content. The addition of 20 to 40 g/barrel lime under flooding irrigation had a significant effect on the reduction of Pb content in rice. [Conclusion] It is important to adopt proper water management measures in combination with suitable concentration of lime amendments to promote the enrichment of trace elements Se and Zn in rice and reduce the damage of heavy metals Cd and Pb to rice.

Keywords: rice; water management; lime; selenium; effective selenium; metallic element

【研究意义】水稻是我国居民第一主粮,也是我国第一大农作物,大米营养品质及产品安全性与国民密切相关。微量元素是维持机体正常运转的基本矿物质,在免疫功能、保护细胞免受损伤等方面发挥重要作用,在日常饮食中摄入适量微量元素有助于维持身体健康。重金属危害人体健康可导致多种疾病发生,在主粮中减少重金属摄入是保护机体的有效措施。通过适宜农艺措施富集大米中有益微量元素,使人体微量元素得到补充,或减少大米中重金属成分比例,对于保护国民健康具有重要作用。【前人研究进展】硒类型为无机硒(亚硒酸盐和硒酸盐)与有机硒(硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸、硒氰基乙酸钾等),无机硒生物毒性强,有机硒生物毒性较低^[1],食品中有机硒是评价安全性的重要指标,富硒大米中的硒为有机硒,富硒大米安全性可得到保证^[2]。研究表明,土壤总硒含量是评价农作物对土壤中硒利用度的重要指标,然而中国大部分县市属于缺硒状态,导致土壤中农作物对有效硒吸收程度很低,硒不能有效在农作物中富集造成国民膳食硒含量不足^[3]。江西天然富硒土壤资源非常丰富,全省已探明富硒土壤面积265万hm²,为富硒水稻在江西培育与推广提供良好条件,但江西红壤pH 5.5~5.7在全国范围比较偏低,并且红壤中有效硒含量偏少,对于植物富集硒元素不利^[4]。石灰作为一种土壤改良剂,广泛应用于南方酸性土壤,可以提高土壤pH,增加土壤颗粒表面负电荷,降低植物对阳性金属离子富集,施用改良剂对提升水稻营养品质,保障粮食安全具有重要作用^[5]。并且,不同生长期水稻对水分要求不同,可采用不同的水分管理模式(例如干湿交替灌溉和土壤湿润灌溉)应用到水稻生产中,既提高水稻产量与水资源利用率,也可对土壤中微量元素的吸收、改善土壤理化指标、降低重金属富集程度产生积极影响^[6]。【本研究切入点】土壤pH对土壤有效硒有正向影响,硒在酸性环境中生物利用度降低,为提升土壤硒在植物中的富集程度,采用施用石灰方式改变土壤环境,提升土壤中农作物可吸收有效硒含量,进一步提高稻米硒含量与富硒稻米品质。同时,水分管理对土壤溶液中硒的种类和浓度也有很大影响^[7]。采用适宜石灰及水分管理措施对于增加富硒水稻硒含量具有实际应用价值,同时富硒水稻生产是改善国民缺硒这一状况的良好途径。【拟解决的关键问题】本试验拟采用不同水分管理模式(间歇灌溉、湿润灌溉、淹水灌溉)及不同浓度石灰处理,探究水稻中微量

元素(Mn、Fe、Zn、Cu、Se)及重金属(As、Cd、Hg、Pb)积累变化。为寻找高效水稻富硒方法,研究不同处理模式对水稻重金属与微量元素富集规律,为提高水稻附加值及安全性提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试水稻为项目组自有品种莲红香占。供试土壤采自江西省农业科学院高安基地稻田表层(0~20 cm),供试土壤经自然晾晒后过筛,搅拌均匀后作为实验栽培基质。测定土壤Se 1.65 mg/kg、Zn 8.82 mg/kg、Cu 2.20 mg/kg、As 0.55 mg/kg、Cd 18.9 μ g/kg、Hg 17.0 μ g/kg、Pb 62.9 μ g/kg。

1.2 试验设计

采用盆栽试验,采用圆形塑料水桶(高28 cm,上部直径32 cm,容积18 L),每盆装干土15 kg,每处理3盆,每盆种水稻苗4株。每盆加氮磷钾三元复合肥2 g、18 mg硒(以亚硒酸钠水溶液形式添加),以及分别添加0(CK)、10、20、30、40 g/桶的生石灰,反复混匀后装盆。

设置3种水分管理方式。间歇灌溉:每次浇水至水层厚度为3~5 cm,自然落干后再次浇水。湿润灌溉:保持浅水层至秧苗返青后,在水桶上与土壤表面齐平位置钻孔3个,每天浇水1~2次,保持土壤湿润。淹水灌溉:长期保持水层厚度3~5 cm。

1.3 分析测试

水稻成熟后,每盆分别收取全部稻谷,晒干后碾制出糙米,粉碎,过80目筛,在干燥箱60 $^{\circ}$ C烘干至恒重。同时取对应的每盆土壤样品1 kg,自然晾干,磨碎,过60目筛。采用GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》方法检测大米硒含量,采用GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》方法检测大米铁、锰、锌、铜、砷、镉、汞、铅等元素含量。分别采用NY/T 1104—2006《土壤中全硒的测定》、NY/T 3420—2019《土壤有效硒的测定》、NY/T 1377—2007《土壤pH的测定》方法检测土壤全硒、有效硒含量和pH。

1.4 主要仪器与试剂

原子荧光分光光度计(4-10,购自上海仪电分析仪器有限公司),原子吸收分光光度计[Z2000,购自日立(中国)有限公司],ICP-MS[7800,购自安捷伦科技(中国)有限公司]。

盐酸(AR,36.0%~38.0%),硝酸(AR,65.0%~68.0%),硼氢化钾(AR,95%),氢氧化钾(AR, $\geq$ 85.0%),铁氰化钾(AR, $\geq$ 99.5%),试剂品牌均为沪试(购自国药集团化学试剂有限公司)。

1.5 数据统计与分析

所有测定样品设3个平行样,测定结果以(平均数 $\pm$ 标准差)计。试验数据采用SPSS 19.0统计软件进行双因素方差分析与单因素方差分析,显著水平 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 不同农艺处理对大米硒含量的影响

石灰添加浓度为10~40 g/桶时,无论灌溉方式如何,土壤中pH值均明显增加($P<0.05$),且pH值随添加石灰的量增加而升高(表1)。按照pH增加趋势幅度大小,对灌溉方式排序依次为:间歇灌溉、淹水灌溉、湿润灌溉。3种灌溉模式中pH最高值出现在间歇模式中7.78。石灰改良剂在土壤中产生氢氧化钙,在与氢离子结合后使土壤pH升高,进而影响土壤酸碱度,导致土壤中的内环境变化,改变土壤微量营养元素比例及化学元素的相互转化情况。

间歇灌溉模式下,稻米硒及土壤中有效硒含量与石灰施用量显著负相关,相关系数分别为-0.941与-0.888(表1)。此灌溉模式下未添加石灰时稻米硒含量为0.740 mg/kg,随着石灰含量的增加稻米中的硒含量随之降低,当添加量为40 g/桶时稻米中硒含量降为0.257 mg/kg。湿润灌溉模式下添加10 g/桶和30 g/桶石灰,稻米中硒含量明显增加。淹水灌溉模式下,添加石灰组稻米硒含量明显降低,并且石灰量添加越多硒含量降幅越大。未添加石灰时土壤有效硒含量由高到低依次为:间歇灌溉、湿润灌溉、淹水灌溉。湿润灌溉模式下添加石灰,导致土壤中水分含量与pH值发生改变,使硒元素较多转化为易于迁移的四价硒元素,四价硒元素是土壤中有效硒主要成分,添加石灰有助于稻谷硒元素富集。

表 1 稻米总硒、土壤有效硒含量和 pH
Tab.1 Total selenium content in rice,available selenium content in soil and pH

试验处理 Experimental treatment	稻米硒含量/(mg·kg ⁻¹) Selenium content in rice			土壤有效硒含量/(μg·kg ⁻¹) Available selenium content in soil			土壤 pH Soil pH		
石灰施用量/ (g·桶 ⁻¹) Lime dosage	间歇灌溉 Intermittent irrigation	湿润灌溉 Wetting irrigation	淹水灌溉 Flooding irrigation	间歇灌溉 Intermittent irrigation	湿润灌溉 Wetting irrigation	淹水灌溉 Flooding irrigation	间歇灌溉 Intermittent irrigation	湿润灌溉 Wetting irrigation	淹水灌溉 Flooding irrigation
0	0.740±0.300	0.845±0.314	0.423±0.226	60.22±7.59	58.62±11.49	36.04±35.13	5.56±0.07	5.53±0.06	5.50±0.14
10	0.579±0.089	1.487 [*] ±0.345	0.180 [*] ±0.015	42.77±27.94	24.30±5.29	55.09±18.20	5.97±0.18	6.06 ^{**} ±0.17	6.08 ^{**} ±0.15
20	0.356 [*] ±0.180	1.210±0.201	0.174 ^{**} ±0.050	39.32±29.81	82.46±12.18	41.79±10.43	6.93 ^{**} ±0.52	6.76 ^{**} ±0.13	6.94 ^{**} ±0.27
30	0.400 [*] ±0.131	1.372 [*] ±0.523	0.163 [*] ±0.016	40.51±33.53	54.47±39.29	59.07±28.52	7.52 ^{**} ±0.28	7.22 ^{**} ±0.21	7.37 ^{**} ±0.10
40	0.257 ^{**} ±0.066	1.304±0.125	0.162 [*] ±0.027	31.98±24.96	43.54±5.36	49.71±1.79	7.78 ^{**} ±0.29	7.57 ^{**} ±0.19	7.66 ^{**} ±0.19
与石灰施用量 相关系数 Coefficient of correlation with lime application	-0.941 ^{**}	0.520	-0.749	-0.888 [*]	0.000	0.525	0.983 ^{**}	0.993 ^{**}	0.984 ^{**}

*表示差异 5% 水平显著性;**表示差异 1% 水平显著性。
*significant at 0.05 level,**significant at 0.01 level.

灌溉方式对大米硒含量影响效果极显著,生石灰用量同样对稻米硒含量影响极显著,在灌溉与石灰交互对大米硒含量影响极显著(表 2)。说明灌溉方式与生石灰使用量二因素,无论在单一作用还是交互作用于大米中硒含量时均有显著影响。灌溉方式和生石灰使用量联合起来对大米硒含量误差的处理效应为 88.1%,剩余的为随机误差。生石灰用量对土壤 pH 影响效果极显著。

表 2 灌溉方式和施用生石灰对大米硒含量、土壤有效硒含量、pH 影响双因素方差分析
Tab.2 Two-factor variance analysis of effects of irrigation method and lime application
on selenium content in rice,available selenium content in soil and pH

参数 Parameter	P 值 P value			R ²
	灌溉方式 Irrigation method	生石灰用量 Lime dosage	灌溉方式*生石灰用量 Irrigation method * lime dosage	
大米硒含量 Selenium content in rice	0.000 ^{**}	0.029 [*]	0.002 ^{**}	0.881
土壤有效硒含量 Available selenium content in soil	0.846	0.748	0.154	0.339
土壤 pH Soil pH	0.340	0.000 ^{**}	0.907	0.951

*表示差异 5% 水平显著性;**表示差异 1% 水平显著性。
* significant at 0.05 level,** significant at 0.01 level.

2.2 不同农艺处理对土壤及籽粒中微量元素变化研究

如表 3 所示,3 种灌溉模式下稻米中 Mn 在未加石灰时,湿润模式下含量最高为 23.68 mg/kg,间歇灌溉下含量最低。3 种灌溉模式下各添加石灰组与对照组比,大米中 Mn 含量均降低,且降低幅度随添加石灰量增加而降低,当添加石灰量为 40 g/桶时对大米中 Mn 含量影响极显著。可能由于石灰的加入使土壤中氧化还原电位增加,促使 Mn 向含 Mn 氧化物形态转变,使水稻吸收有效 Mn 含量降低,籽粒中 Mn 含量也会随之减少。

如表 3 所示,未添加石灰时,间歇灌溉模式下大米中 Fe 含量最低 16.20 mg/kg,其余两组 Fe 含量相差不大。间歇灌溉模式籽粒 Fe 含量在添加石灰量 20 g/桶时显著增加(P<0.05),约为对照组的 1.3 倍。另两种灌溉模式下,添加石灰组与对照组相比大米中 Fe 含量未见明显变化。土壤中 Fe(Ⅱ)比 Fe(Ⅲ)更有利于植物吸收,在间歇模式下加入 20 g/桶石灰,可能使土壤中酸碱度有利于 Fe(Ⅱ)生成,促进籽粒中 Fe 的富集。

如表 3 所示,间歇灌溉模式下添加不同浓度石灰对稻谷籽粒中 Zn 含量增加影响效果显著($P<0.05$),且石灰添加量为 20 g/桶时籽粒中富集 Zn 含量最高达 35.11 mg/kg。在湿润灌溉模式下添加不同浓度石灰对稻谷籽粒中 Zn 含量影响与间歇模式相同,添加石灰对 Zn 含量增加影响效果显著($P<0.05$),但添加 30 g/桶石灰时同组内富集 Zn 含量最高 30.93 mg/kg。淹水模式添加 20 与 30 g/桶石灰时会使富集 Zn 含量显著增加($P<0.05$)。3 种灌溉模式下,稻谷籽粒中 Zn 富集情况随石灰量升高呈先上升后下降趋势,证明添加适宜浓度石灰有助于籽粒中 Zn 含量的提升。

如表 3 所示,淹水灌溉模式施用不同浓度石灰后大米中 Cu 含量显著降低($P<0.05$),并且随石灰用量增加,大米中 Cu 含量随之降低,当添加石灰量为 40 g/桶时与对照组相比 Cu 含量降低约 2 倍。可能由于土壤中水分含量增加与土壤酸碱性的改变,导致土壤中可交换 Cu 含量降低,使稻谷籽粒中 Cu 的富集含量降低。

表 3 不同处理下大米中微量元素含量

Tab.3 Contents of trace elements in rice under different treatments

	灌溉方式 Irrigation method	石灰浓度/(g·桶 ⁻¹) Lime concentration				
		0	10	20	30	40
Mn/(mg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	20.61±0.84	22.03±2.08	21.87±0.32	20.40±0.68	17.55**±0.66
	湿润 Wetting	23.68±2.30	25.90±0.54	24.20±0.84	23.28±1.83	19.45**±0.92
	淹水 Flooding	22.27±0.24	22.63±0.54	21.85±0.81	20.99±1.14	18.81**±0.73
Fe/(mg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	16.20±1.96	18.19±0.81	20.73*±2.67	17.36±1.10	20.34±3.97
	湿润 Wetting	17.27±2.79	19.99±7.16	16.69±1.00	17.55±0.33	16.86±1.25
	淹水 Flooding	17.62±1.33	17.26±0.30	17.65±1.27	18.46±0.71	17.23±0.63
Zn/(mg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	24.19±0.23	27.53**±1.95	35.11**±0.98	30.21**±0.74	26.42*±1.32
	湿润 Wetting	24.08±1.85	27.05±0.47	29.59**±2.83	30.93**±0.33	27.63*±1.54
	淹水 Flooding	24.84±0.70	25.15±0.70	31.64**±1.71	30.68**±2.00	27.06±0.29
Cu/(mg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	2.49±0.30	2.04±0.46	2.97±0.78	1.93±0.19	1.95±0.37
	湿润 Wetting	4.11±0.81	4.93±0.81	3.97±0.17	4.49±0.74	4.02±1.04
	淹水 Flooding	2.77±0.30	2.23*±0.30	2.14*±0.12	1.81**±0.14	1.40**±0.43

*表示差异 5% 水平显著性;**表示差异 1% 水平显著性。

* significant at 0.05 level, ** significant at 0.01 level.

如表 4 所示,灌溉方式对大米中 Mn 含量影响效果极显著,生石灰用量作用于大米 Mn 含量影响效果极显著,但灌溉方式与生石灰用量交互对 Mn 含量影响效果不显著。说明单独采用最佳灌溉方式或单独添加石灰对大米 Mn 含量增加有积极作用。生石灰用量因素对大米中 Zn 含量影响效果极显著,灌溉方式与生石灰用量交互对 Zn 含量影响效果极显著。说明单独添加生石灰或者在添加生石灰时采用适宜的灌溉方式均能有效促进大米中 Zn 含量增加。灌溉方式对大米中 Cu 含量影响效果极显著,生石灰用量因素对大米中 Cu 含量影响效果不显著,说明对大米中 Cu 富集相对于添加生石灰,灌溉方式的改变更能影响大米中 Cu 含量。

2.3 不同农艺处理对土壤及籽粒中重金属变化研究

如表 5 所示,在加入石灰对稻谷籽粒中 As 元素富集研究中,间歇模式加入 20 g/桶石灰对 As 含量升高具有显著影响($P<0.05$),其他两种灌溉模式再加入石灰改良剂后对稻谷籽粒中 As 含量影响效果不显著($P>0.05$)。间歇环境中加入石灰会促进水稻富集 As。在 Cd 元素研究中湿润灌溉下添加不同浓度石灰均可显著降低稻谷中 Cd 浓度($P<0.05$),在间歇灌溉时添加 30 g/桶石灰可使 Cd 浓度显著降低($P<0.05$),并且未添加石灰时对 3 种灌溉模式对富集 Cd 研究表明湿润模式下籽粒中 Cd 浓度最高,大约为其他两种灌溉模式的 4 倍。土壤中石灰的加入会使氢氧化物形态 Cd 或碳酸盐残渣态形态 Cd 含量升高,降低土壤中可吸收 Cd 的含量,使稻谷籽粒中富集 Cd 含量有效降低。

表 4 灌溉方式和施用生石灰对大米锰、铁、锌、铜含量影响的双因素方差分析
Tab.4 Two-factor variance analysis of effects of irrigation method and application of quick lime on contents of Mn,Fe,Zn and Cu in rice

参数 Parameter	P 值 P value			R ²
	灌溉方式 Irrigation method	生石灰用量 Lime dosage	灌溉方式*生石灰用量 Irrigation method * lime dosage	
Mn	0.000**	0.000**	0.628	0.836
Fe	0.520	0.343	0.600	0.294
Zn	0.189	0.000**	0.006**	0.877
Cu	0.000**	0.071	0.083	0.858

*表示差异 5% 水平显著性;**表示差异 1% 水平显著性。
* significant at 0.05 level,** significant at 0.01 level.

如表 5 所示,在未添加石灰时,淹水灌溉模式对稻谷籽粒中 Hg 元素富集度最高,在添加 20 g/桶石灰对 Hg 含量升高影响效果显著($P<0.05$),浓度达 29.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在对籽粒中 Pb 富集研究中表明,淹水灌溉模式下添加 20 g/桶与 40 g/桶石灰对 Pb 含量降低影响效果显著($P<0.05$)淹水环境对于降低稻谷籽粒中 Pb 的含量更为有利,且随添加石灰浓度升高 Pb 降低效果越明显。石灰的加入会增加土壤颗粒表面负电荷,加速带正电荷的重金属离子向不易移动的形态转变,降低重金属含量。

表 5 不同处理下稻谷籽粒中重金属含量
Tab.5 Content of heavy metals in rice grains under different treatments

灌溉方式 Irrigation method		石灰浓度/(g·桶 ⁻¹) Lime concentration				
		0	10	20	30	40
As/(mg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	0.50±0.09	0.69±0.15	0.78 [*] ±0.14	0.59±0.02	0.57±0.12
	湿润 Wetting	0.51±0.03	0.58±0.18	0.49±0.10	0.53±0.13	0.40±0.10
	淹水 Flooding	0.76±0.22	0.70±0.16	0.57±0.07	0.70±0.11	0.48±0.20
Cd/(μg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	9.90±3.40	6.90±1.70	8.70±1.90	4.44 ^{**} ±0.80	6.64±1.10
	湿润 Wetting	37.50±2.00	30.20 ⁺ ±5.50	22.60 ^{**} ±4.50	16.60 ^{**} ±2.30	22.40 ^{**} ±3.80
	淹水 Flooding	9.20±1.10	6.40±1.10	7.40±1.30	6.70±1.00	6.20±4.80
Hg/(μg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	15.20±2.70	22.80±3.80	29.70 ^{**} ±8.90	20.20±3.00	16.30±4.60
	湿润 Wetting	10.40±3.10	8.40±1.40	8.80±2.70	8.70±1.30	8.50±4.80
	淹水 Flooding	26.10±8.19	25.69±2.81	22.31±4.76	28.53±4.96	15.71±6.57
Pb/(μg·kg ⁻¹)	间歇 Intermittent	62.50±3.00	46.80±15.20	50.60±15.00	24.50±22.10	39.20±19.90
	湿润 Wetting	62.80±3.30	42.40±15.90	49.30±14.00	38.40±21.10	69.00±19.60
	淹水 Flooding	73.50±15.7	58.20±13.10	44.00 ⁺ ±1.10	37.50 ⁺ ±23.9	28.60 ^{**} ±7.70

*表示差异 5% 水平显著性;**表示差异 1% 水平显著性。
* significant at 0.05 level,** significant at 0.01 level.

如表 6 所示,灌溉方式对大米中 As 含量影响效果极显著,生石灰用量对其影响效果不显著。对于大米中 Cd 含量分析显示,灌溉方式及生石灰用量均对 Cd 含量影响效果极显著,并且灌溉方式与生石灰用量交互对 Cd 含量影响效果极显著,说明采用改变灌溉方式和添加生石灰方法两种方式并用可以对大米中 Cd 含量产生影响,且单独采用一种方法也可达到相同效果。灌溉方式及两种因素结合对大米中 Hg 含量影响效果极显著,而施用生石灰对其影响效果不显著,说明灌溉方式结合生石灰可对大米中 Hg 含量产生影响,并且二因素中灌溉方式对 Hg 含量影响占据主要地位。

表 6 灌溉方式和施用生石灰对大米锰、铁、锌、铜含量影响的双因素方差分析
Tab.6 Two-factor variance analysis of effects of irrigation method and application of quick lime on contents of Mn,Fe,Zn and Cu in rice

参数 Parameter	P 值 P value			R^2
	灌溉方式 Irrigation method	生石灰用量 Lime dosage	灌溉方式*生石灰用量 Irrigation method * lime dosage	
As	0.013*	0.100	0.210	0.503
Cd	0.000**	0.000**	0.000**	0.947
Hg	0.000**	0.091	0.033*	0.728
Pb	0.490	0.050	0.145	0.461

*表示差异 5% 水平显著性;**表示差异 1% 水平显著性。

* significant at 0.05 level, ** significant at 0.01 level.

3 讨 论

3.1 不同农艺处理对土壤及籽粒中硒变化研究

硒元素主要以硒酸盐(+6价)、亚硒酸盐(+4价)、元素硒(0价)和硒化物(-2价)4种价态广泛分布在自然界土壤中。研究表明,元素态、可溶态、有机物—硫化物结合态、铁—锰氧化物结合态、可交换态及碳酸盐结合态和残渣态是硒土壤中的主要表现形式,水溶态和可交换态硒是土壤有效硒主要成分^[5]。硒以硒酸盐形态主要存在于氧含量较高的中性或碱性土壤中,亚硒酸盐及硒化物主要在厌氧的酸性土壤环境中存在。土壤中有有机硒是影响植物中硒含量的主要因素,研究表明通过添加外源硒使植物硒含量增加是通过增加土壤中有效硒含量实现的^[8]。在土壤水分、酸碱度等外界环境发生变化时土壤中的硒形态也会随之变化,进而影响植物对硒的富集。狄雪荣等^[9]研究表明,湿润灌溉条件下水稻籽粒中总硒含量显著高于常规灌溉方式的实验样本,而且湿润灌溉可以显著增加水稻内部器官之间转运系数。Zhou等^[7]研究表明,湿润灌溉模式下,施加硒源对于稻谷籽粒富集硒比淹水灌溉模式下更为有利,有氧灌溉和淹水与有氧灌溉方式处理的籽粒硒含量分别是淹灌处理的2.44倍和1.84倍。由于湿润灌溉条件有利于土壤中亚硒酸盐(IV)转化为硒酸盐(VI),并且土壤中IV价硒较易吸附在固相上,而VI价硒对于土壤结合能力较低,有助于VI价硒在植物内部的迁移^[10]。间歇灌溉与淹水灌溉模式下土壤表面会形成水层,长期缺氧状态使土壤的还原性增强、氧化还原电位降低,则有利于厌氧微生物将氧化态硒转化为稳定的 Se^0 与很难迁移的 Se^{-2} ,使土壤有效硒含量降低进而影响植物中硒的富集^[11-12]。本试验中湿润灌溉模式显著提高水稻籽粒中的总硒含量,而间歇灌溉与淹水灌溉条件下稻谷籽粒中总硒含量未有增加(表1),也证实以上结论,说明湿润灌溉模式在水稻籽粒总硒富集方面更具有优势。

张丰娥^[13]研究表明,土壤中施加石灰有助于水稻中硒与土壤中有效硒含量的增加。安梦鱼^[14]研究表明,土壤中pH值与有效硒含量呈正相关关系。施加石灰会升高土壤pH值,进而影响硒元素形态的改变及土壤对硒的吸附情况,使土壤中 SeO_4^{2-} 或 SeO_3^{2-} 含量增加,促进植物对硒的吸收^[15]。本文中,湿润灌溉模式下添加10 g/桶和30 g/桶石灰,稻米中硒含量明显增加(表1),说明湿润灌溉模式添加适宜浓度石灰可以改变土壤氧化还原电位及pH,有助于土壤有效硒含量增高。但研究表明水分管理模式不同,在植物生长周期内会导致土壤pH产生动态变化,湿润灌溉模式最终导致土壤pH增加,而干湿交替灌溉或长期淹水灌溉模式pH变化不明显,并且间歇模式与淹水模式土壤表面水层也会一定程度导致土壤有效硒含量降低^[14,16]。本试验中间歇灌溉模式下,石灰施用量与稻米硒及土壤中有效硒含量负相关,淹水灌溉模式下添加石灰组稻米硒含量明显降低(表2),可能由于土壤性质及灌溉方式不同所致。

3.2 不同农艺处理对大米中微量元素变化研究

作物所吸收的微量元素主要与土壤微量元素全量及有效态有关,还与作物类型、品种特性、施肥、管理措施有关。锌元素形式多样,广泛分布于自然界中,在机体代谢与维持生命活动中扮演着重要角色。土壤中的锌元素存在形式包括:可溶性、可交换态、与有机质结合态、与次生矿物质共沉淀或与倍半氧化物结合态,以及作为原生矿物的结构部分^[17]。这些锌的不同形态控制着锌对植物的溶解度和有效性^[18]。

植物对有效 Zn 利用,主要以土壤中吸附和解吸反应为渠道^[19]。而土壤化学性质例如 pH 值、氧化还原电位、有机质等对锌的吸附和解吸反应都有很强的影响,同时也对土壤中锌的溶解度和分馏起着至关重要的调节作用^[20]。研究表明石灰能显著降低潜育性稻田土壤活性还原性物质总量,提高土壤氧化还原电位,pH 值升高,可以导致微量营养素的变化^[21]。侯文峰等^[22]研究表明,在类似加入石灰的碱性钙质土壤中,随着 pH 的增加,会导致 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 析出。水稻生长发育期石灰的加入可能对土壤中锌的溶解度和植株吸收锌有效性有显著影响。本研究中,在 3 种灌溉模式下,添加不同含量的石灰对稻谷籽粒中 Zn 含量变化影响效果显著(表 3),并且单独添加生石灰或者在添加生石灰时采用适宜的灌溉方式均能有效促进大米中 Zn 含量增加(表 4),表明石灰对土壤中 pH 值、氧化还原电位产生影响,使 Zn 向利于植物吸收价态转变,进而促进水稻对 Zn 含量吸收。

锰是人体必需的金属营养素,其与蛋白质结合参与人体多种生命活动,具有抗氧化,调节血糖,维持人体免疫力等多种功能。同时 Mn 也是植物生长的必要元素,在光合作用中作为光诱导水氧化的催化中心发挥重要作用。土壤中的土壤氧化还原状态和 pH 值的不同,导致 Mn 存在形式不同(Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+}),其中 Mn^{2+} 是植物根系吸收的有效形态。在土壤强还原性与低 pH 条件下利于 Mn 向 Mn^{2+} 转化,而在强氧化和高 pH 条件下 Mn 通常以高价形式存在(Mn^{3+} 和 Mn^{4+}),在土壤强氧化性与高 pH 条件下容易造成植物缺锰^[23]。Gao 等^[24-25]研究表明,Mn 对植物的有效性取决于它的氧化状态,而氧化状态取决于土壤溶液的 pH 值,添加石灰导致土壤中氧化还原电位的增加,会促进 Mn 氧化反应形成其氧化物,降低土壤中 Mn 的有效性,进而影响水稻对 Mn 的富集。本研究中,3 种灌溉模式下各添加石灰组与对照组相比,大米中 Mn 含量均降低,且降低幅度随添加石灰量增加而降低(表 3),可能与锰氧化物的形成有关。

Cu 是人体生命活动必需的元素,但在作物中的浓度超标则对人体健康与维持生态系统稳定产生不利影响^[26]。自然界中 Cu 的主要形式有 +1 价态与 +2 价态^[27],土壤中植物对 Cu 的吸收利用主要受 Cu 价态、氧化还原电位、土壤酸碱度及根际微生物环境等因素影响^[28-29]。植物主要吸收 Cu^{2+} , Cu^{2+} 是植物吸收 Cu 的有效形式。土壤酸碱度对 Cu 的迁移率影响巨大,越酸性土壤中 Cu^{2+} 越容易迁移,Cu 的稳定性越低^[30]。本研究中淹水灌溉模式施用不同浓度石灰后大米中 Cu 含量显著降低,并且随石灰用量增加后大米中 Cu 含量随之降低(表 3),是因为土壤 pH 影响 Cu 迁移率。在湿润灌溉模式下土壤表面发生多次干湿循环,使土壤具有较高的氧化还原电位,使酸可溶态和可氧化态铜含量增加,残留态铜含量较低,会促进铜在水稻根茎中的迁移,促进水稻对铜离子的吸收。Xu 等^[31]研究结果表明,湿润土壤中 Cu 的吸收增加了 8.1% 并且促进了 Cu 从残余形态向可氧化和酸萃取形态的转变。有助于提高 Cu 在未污染水稻土壤中的有效性和减少 Cu 淋失,但导致水稻中 Cu 的富集。淹水模式下,可交换态 Cu 含量会降低,并且钙离子会通过拮抗作用与铜离子竞争植物根系上的吸收位点,植物对铜离子吸收能力降低,所以淹水环境下施用石灰会进一步导致铜离子富集含量降低^[32],灌溉方式对大米中 Cu 含量有显著影响(表 4)。

土壤质地、有机质含量、铁氧化物矿物学和含量、碳酸盐矿物学、碱度、可溶性盐、pH 值、土壤水分含量、氧化还原电位、土壤微生物活性和养分竞争等都与影响植物对铁的有效性有关。李明远^[33]发现,淹水可使结晶态铁向无定形态铁和络合态铁转化,间歇灌溉模式则反向转化。在土壤中铁(Ⅱ)可能更容易被植物直接获取,可能淹水模式有利于铁元素的吸收。但在水浸体系中,氧化还原电位实际上可能很低,以至于平衡浓度铁(Ⅱ)含量高到足以对植物有毒。并且 $\text{Fe}(\text{Ⅱ})$ 比 $\text{Fe}(\text{Ⅲ})$ 更有可能以更结晶的相析出, $\text{Fe}(\text{Ⅲ})$ 可能提供更容易获得的不稳定铁来源。在土壤的 pH 值为 7.4 至 8.5 时,总溶解铁远远低于营养培养中植物最佳生长所需浓度时,植物可以通过分泌质子和螯合物和/或增加将 $\text{Fe}(\text{Ⅲ})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{Ⅱ})$ 的能力来应对铁胁迫^[34-35]。间歇灌溉模式下添加适量石灰会对水稻富集 Fe 可能更为有利。

3.3 不同农艺处理大米中重金属变化研究

自然界中对重金属大致可分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机态和残渣态,其中可交换态重金属最易迁移,容易被农作物吸收^[36-37]。利用石灰或碳酸钙治理重金属污染土壤是农业生产中常见方式。在植物对重金属砷、铅富集研究中发现,使用石灰对于降低重金属在籽粒中的富集具有积极作用。

研究^[38-39]表明,改变土壤水分管理模式可使土壤 pH 与氧化还原电位发生变化,进而改变土壤有效性 Cd 含量,影响水稻对 Cd 富集。施用石灰同样是一种改变土壤理化性质,有效降低 Cd 含量的方式,石灰

可以使土壤pH上升,促进氢氧化物形态镉或碳酸盐残渣态形态镉的生成。从而减少土壤中可溶性镉的含量,降低土壤中有效Cd的浓度。可溶性Cd是植物吸收镉的主要成分,所以升高pH值对于降低水稻籽粒中镉含量有显著效果。并且石灰中的碳酸盐成分对镉的吸附能力较强,在土壤中施加石灰是许多农业科学家探究降低镉污染的途径之一^[40-41]。耕作中使用水分管理配合石灰的使用是降低农作物富集重金属能力的新思路。史磊等^[42]在研究中通过采用水稻全生育期淹水和施用石灰两种农艺措施,显著提高了土壤的pH值从而使土壤有效态Cd含量降低,特别是施用石灰后稻谷籽粒Cd的富集系数明显降低。由于淹水后土壤中产生的化学与物理变化都将影响Cd在土壤中的吸附和解吸过程,例如形成硫镉沉淀物、形成不溶物CdS及有机质螯合Cd²⁺等。虽然淹水处理会暂时降低土壤中镉含量,但淹灌的水资源浪费、无效分蘖不能抑制、僵苗不发、病虫害危害加剧等弊端也是不容忽视的^[43-44]。本研究中,湿润灌溉模式下施加石灰影响效果显著(表5),通过控制水分管理配合石灰是一种降低稻谷中镉富集的有效途径。

植物对Pb利用度及Pb迁移率受土壤中多种因素影响,包括土壤酸碱度、氧化还原电位、根际微生物、Pb形态、阳离子交换量等^[45]。在土壤中相对于与铁锰氧化物或硫化物结合的形式,可交换态形式Pb具有更高的迁移性和有效性,更易于被植物吸收,可交换态形式是植物利用Pb的主要形态。研究^[46-47]表明,施用石灰不但对降低植株Pb效果明显,并且相对于使用有机肥修复水稻土的作用,石灰的表现效果更为优质。董海霞^[48]研究表明,水稻全生育期石灰的添加会降低酸性土壤中Pb的有效性,并且在水稻成熟期石灰的添加会导致茎-糙米与叶-糙米间Pb的转移系数降低。Harter^[49]研究表明,土壤对Pb吸附能力受土壤pH值影响,当土壤pH值超过7.5时,土壤中Pb吸附量与pH值呈正相关关系。由于石灰的加入一方面土壤碳酸盐结合铅受土壤pH值波动明显,pH上升会使Pb离子形成氢氧化物与碳酸盐的沉淀,降低可交换态Pb的含量,另一方面pH的升高会使土壤胶体带有负电荷离子,加强对带正电荷重金属离子的吸附,使Pb的有效性降低。并且在淹水灌溉条件下,土壤氧化还原电位低,pH值升高,淹水环境有利于石灰在土壤中溶解,导致Pb有效性降低。本研究中,在对籽粒中Pb富集研究中表明,淹水环境对于降低稻谷籽粒中Pb的含量更为有利(表5),且随添加石灰浓度升高Pb降低效果越明显结论与以上研究结果一致。

As在自然界中主要以4种价态存在,土壤中砷多为无机砷,在水稻中积累砷相关研究中+3价与+5价砷元素在水稻中富集及迁移研究最为广泛。As(Ⅲ)相对于As(Ⅴ)易于在土壤中迁移及被植物所吸收,对水稻的毒害作用更为明显^[50]。砷价态受土壤中氧化还原条件影响,不同氧化还原条件砷价态不同,有氧碱性环境中砷主要以氧化态形式As(V)存在,缺氧添加下还原态砷占据主导地位^[51]。土壤氧化还原电位是影响土壤As形态的重要因素。研究表明,淹水时土壤胶体中的铁被还原,使得吸附态砷释放进入土壤溶液中,使土壤中砷含量增加^[52]。杨小粉等^[53]水稻淹水灌溉试验中同样发现发现砷含量会升高。可能由于稻田淹水环境下根表铁膜量的增多导致水稻根内砷含量增加^[54]。间歇灌溉是反复淹水落干过程,在落干时水分会迫使水稻根系生长,根系内部砷受水分影响而发生变化,研究表明在水分胁迫情况下砷会随着水分减少呈先降低而后增长趋势^[55]。可能为间歇灌溉模式下大米中As含量增加原因。

Hg对生态环境和生命健康有极强的毒害作用,主要通过食物链在动植物中的积累导致动物的神经毒害及植物中酶失活^[56]。在自然环境中汞主要是以化合物形式存在,包括甲基汞、单质汞、硝酸汞、硫化汞与氯化汞等。大部分汞化合物具有难溶性,因而汞易于在土壤中固定,随着食物链积累长时间危害动植物健康。土壤中汞的相互转化受多种因素影响,包括:有机质含量、氧化还原电位、pH、温度等。水稻谷壳和麸皮主要富集汞的种类为IHg,米粒部分富集主要为甲基汞^[57]。对水稻富集汞的研究表明,土壤有氧条件会促进水稻根系生长,导致水稻吸收汞的程度增加,但同时也会促进铁膜的形成,铁膜会阻碍汞向水稻地上部分的转运^[58-59]。干湿交替可能导致水稻土壤中甲基汞浓度增加,在缺氧土壤中,提高土壤pH值可增加离子交换态汞浓度,促进无机汞的微生物甲基化,在连续淹水处理的土壤中甲基汞含量增加会导致水稻对汞吸收增强^[60-61]。但Peng等^[62]研究表明有氧生长显著降低水稻中汞和甲基汞的总浓度,同时降低甲基汞在籽粒中的比例,水稻籽粒中甲基汞含量降低也可能由于铁膜含量增加导致。本研究中灌溉方式及结合添加石灰对大米中Hg含量影响效果极显著(表5),说明适当的控制水分可对水稻汞富集有积极作用。

4 结 论

在水稻生长期施用适宜浓度的石灰改良剂及选择正确的灌溉模式,可使水稻中有益微量元素富集,并且减少土壤中Cd与Pb在稻谷籽粒中的富集。本研究中,采用湿润灌溉模式可以使水稻籽粒中的总硒含量增加,并且当石灰添加量为10 g/桶和30 g/桶时稻米中硒含量增加明显。对稻谷籽粒中Zn含量研究表明,添加不同含量的石灰均对籽粒中Zn增加产生显著影响。在对土壤及籽粒中重金属研究表明,石灰改良剂的添加会降低籽粒中Cd与Pb富集,尤其对于Cd影响效果显著。并且添加适宜浓度石灰对籽粒与土壤中Pb含量降低影响效果显著。在水稻种植过程中采用适宜的水分管理措施及石灰改良剂对水稻微量元素富集及降低土壤中重金属元素对水稻的危害具有重要作用。

参考文献 References:

- [1] 王雪儿,王玲,杨欣宇,等.不同化学形态硒的毒理学研究[J].湖北民族大学学报(自然科学版),2022,40(2):150-156.
WANG X E, WANG L, YANG X Y, et al. Toxicological studies on different chemical forms of selenium[J]. Journal of Hubei minzu university(natural science edition), 2022, 40(2): 150-156.
- [2] LIU N N, WANG M, ZHOU F, et al. Selenium bioavailability in soil-wheat system and its dominant influential factors: a field study in Shaanxi province[J]. Science of the total environment, 2021, 770: 144664.
- [3] LI J, PENG Q, LIANG D L, et al. Effects of aging on the fraction distribution and bioavailability of selenium in three different soil[J]. Chemosphere, 2016, 144: 2351-2359.
- [4] 邓铁金.江西红壤利用与改良[J].土壤,1975(2):61-67.
DENG T J. Utilization and improvement of red soil in Jiangxi Province[J]. Soil, 1975(2): 61-67.
- [5] MASSCHELEYN P H, DELAUNE R D, PATRICK W H. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation reduction potential and pH[J]. Environmental science technology, 1990, 24: 91-96.
- [6] MOSTAFAZADEH-FARD B, JAFARI F, MOUSAVI S F. Effects of irrigation water management on yeild and water use efficiency of rice in cracked paddy soils[J]. Australian journal of crop science, 2011, 4(3): 136-141.
- [7] ZHOU X B, LI Y Y, LAI F, et al. Effects of different water management on absorption and accumulation of selenium in rice [J]. Saudi journal of biological sciences, 2018, 25(6): 1178-1182.
- [8] 段曼莉,付冬冬,王松山,等.亚硒酸盐对四种蔬菜生长、吸收及转运硒的影响[J].环境科学学报,2011,31(3):658-665.
DUAN M L, FU D D, WANG S S, et al. Effects of different selenite on plant growth, absorption and transport of selenium in four different vegetables[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2011, 31(3): 658-665.
- [9] 狄雪荣,管远清,丁永祯,等.不同水分条件下水稻对硒的吸收与转运[J].农业环境科学学报,2019,38(10):2263-2269.
DI X R, GUAN Y Q, DING Y Z, et al. Effects of different water managements on the uptake and transport of selenium in rice exposed to different selenium species[J]. Journal of agro-environmental science, 2019, 38(10): 2263-2269.
- [10] LI H F, MCGRATH S P, ZHAO F J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite[J]. New phytologist, 2008, 178(1): 92-102.
- [11] 李永华,王五一.硒的土壤环境化学研究进展[J].土壤通报,2002,33(3):230-233.
LI Y H, WANG W Y. Research progress of soil environmental chemistry of selenium [J]. Chinese journal of soil science, 2002, 33(3): 230-233.
- [12] 刘鹏,杨志辉,葛旦之,等.淹水条件下土壤硒迁移行为的研究,还原淋溶作用下土壤硒的溶液迁移[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2000,26(1):1-4.
LIU P, YANG Z H, GE D Z, et al. Transport behavior of selenium in soil under waterlogging•selenium transport in soil solution under reductive leaching[J]. Journal of Hunan agricultural university(natural science edition), 2000, 26(1): 1-4.
- [13] 张丰娥.不同石灰用量对水稻吸收硒元素的影响[J].安徽农学通报,2021,27(3):88-91.
ZHANG F E. Effects of different dosage of lime on selenium absorption in rice[J]. Anhui agricultural science bulletin, 2021, 27(3): 88-91.

- [14] 安梦鱼.富硒土壤硒形态转化的主要影响因子及对作物吸收的研究[D].福州:福建农林大学,2017.
AN M Y.The main influencing factors of Selenium transformation in Se-rich soil and its effect on plant absorption [D].Fuzhou:Fujian Agriculture and Forestry University,2017.
- [15] 赵少华,宇万太,张璐,等.环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J].生态学杂志,2005,24(10):1197-1203.
ZHAO S H,YU W T,ZHANG L,et al.Biogeochemical cycling of selenium,nutrition adjustment and differentiation cause in environment[J].Chinese journal of ecology,2005,24(10):1197-1203.
- [16] 李翊君.不同水分管理对水稻重金属含量的影响[D].长沙:湖南农业大学,2017.
LI Y J.Effects of different water management on heavy metal content in rice[D].Changsha:Hunan Agricultural University,2017.
- [17] SHUMAN L M.Chemical forms of micronutrients in soils[M]//MORTVEDT J J,COXFR,SHUMAN L M,et al.Micronutrients in agriculture.Wisconsin:soil science of society of America,1991,113-144.
- [18] ALMENDROS P,GONZALEZ D,OBRADOR A,et al.Residual zinc forms in weakly acidic and calcareous soils after an oil-seed flax crop[C].EGU General Assembly,2008,10:12479.
- [19] TAKKAR P N,SIDHU B S.Kinetics of Zn transformations in submerged alkaline soils in the rice growing tracts of Punjab [J].Journal of agricultural research,1977,93:441-451.
- [20] ALLOWAY B J.Soils factors associated with zinc deficiency in crops and humans [J].Environmental geochemistry and health,2009,31(5):537-548.
- [21] RENKOU X,ZHAO A,LI Q,et al.Acidity regime of the Red Soils in a subtropical region of southern China under field conditions[J].Geoderma,2003,115:75-84.
- [22] 侯文峰,李小坤,王思潮,等.石灰与秸秆配施对冷浸田水稻产量与土壤特性的影响[J].华中农业大学学报,2015,34(5):58-62.
HOU W F,LI X K,WANG S C,et al.Effects of lime and straw combined application on rice yield and soil characteristics in cold soaking field [J].Journal of Huazhong agricultural university,2015,34(5):58-62.
- [23] HUANG Q N,AN H,YANG Y J,et al.Effects of Mn-Cd antagonistic interaction on Cd accumulation and major agronomic traits in rice genotypes by different Mn forms[J].Plant growth regulation,2017,82,317-331.
- [24] GAO S,TANJI K K,SCARDACI S C,et al.Comparison of redox indicators in a paddy soil during rice growing season[J].Soil science society of America journal,2002,66:805-817.
- [25] PITTMAN J K.Managing the manganese:molecular mechanisms of manganese transport and homeostasis [J].New phytologist,2005,167:733-742.
- [26] 贺子俨,刘瑛,甘豪,等.硫、硅肥配施对铜胁迫下水稻产量和品质的影响[J].江西农业大学学报,2022,44(3):519-528.
HE Z Y,LIU Y,GAN H,et al.Effects of combined application of sulfur and silicon fertilizers on rice yield and quality under copper stress[J].Acta agriculturae universitatis Jiangxiensis,2022,44(3):519-528.
- [27] YRUELA I.Copper in plants:acquisition,transport and interactions[J].Functional plant biology,2009,36(5):409-430.
- [28] KUMAR V,PANDITA S,SINGH SIDHU G P,et al.Copper bioavailability,uptake,toxicity and tolerance in plants:a comprehensive review[J].Chemosphere,2021,262:127810.
- [29] SHABBIR Z,SARDAR A,SHABBIR A,et al.Copper uptake,essentiality,toxicity,detoxification and risk assessment in soil-plant environment[J].Chemosphere,2020,259:127436.
- [30] 李思民,王豪吉,朱曦,等.土壤pH和有机质含量对重金属可利用性的影响[J].云南师范大学学报(自然科学版),2021,41(1):49-55.
LI S M,WANG H J,ZHU X,et al.Effects of soil pH and organic matter content on the availability of heavy metals[J].Journal of Yunnan normal university(natural science edition),2021,41(1):49-55.
- [31] XU J,WEI Q,YU Y,et al.Influence of water management on the mobility and fate of copper in rice field soil[J].Journal of soils and sediments,2013,13:1180-1188.
- [32] 张茜,徐明岗,张文菊,等.磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J].生态环境,2008(3):1037-1041.
ZHANG Q,XU M G,ZHANG W J,et al.Effects of phosphate and lime on the passivation of heavy metals copper and zinc in polluted red soil and yellow soil[J].Ecology and environment,2008(3):1037-1041.

- [33] 李明远.水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与镉活性变化的耦合关系[D].重庆:西南大学,2022.
LI M Y.Effects of water management on the transformation of iron oxide forms in paddy soils and its coupling with changes in cadmium activity[D].Chongqing:Southwest University,2022.
- [34] LOEPPERT R H, HOSSNER L R.Reactions of Fe (II) and Fe (III) with calcite[J].Clays and clay minerals, 1984, 32: 213-222.
- [35] LOEPPERT R H.Reactions of iron and carbonates in calcareous soils[J].Journal of plant nutrition, 1986, 9(3): 195-214.
- [36] SHUMAN L M.Fraction method for soil micro elements[J].Soil science, 1985, 140: 11-12.
- [37] 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.
- [38] HUANG J, WANG S, LIN J, et al.Dynamics of cadmium concentration in contaminated rice paddy soils with submerging time[J].Paddy and water environment, 2013, 11: 483-491.
- [39] 李义纯, 葛滢.淹水土壤中镉活性变化及其制约机理[J].土壤学报, 2011, 48(4): 840-846.
LI Y C, GE Y.Cadmium activity in flooded soil and its restriction mechanism [J].Acta pedologica Sinica, 2011, 48(4): 840-846.
- [40] 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.
ZHENG S J, HU A T.Effect of flooding on cadmium form transformation in contaminated soil[J].Acta scientiae circumstantiae, 1995, 15(2): 142-147.
- [41] 昭兵, 纪雄辉, 田发祥, 等.石灰氮对镉污染土壤中镉生物有效性的影响[J].生态环境学报, 2011, 20(10): 1513-1517.
SHAO B, JI X H, TIAN F X, et al.Effects of lime nitrogen on the bioavailability of cadmium in cadmium-contaminated soil [J].Ecology and environment, 2011, 20(10): 1513-1517.
- [42] 史磊, 郭朝晖, 梁芳, 等.水分管理和施用石灰对水稻镉吸收与运移的影响[J].农业工程学报, 2017, 33(24): 111-117.
SHI L, GOU Z H, LIANG F, et al.Effects of lime and water management on uptake and translocation of cadmium in rice [J].Transactions of the Chinese society of agricultural engineering, 2017, 33(24): 111-117.
- [43] 张丽娜, 宗良纲, 付世景, 等.水分管理方式对水稻 Cd 污染土壤上生长及其吸收 Cd 的影响[J].安全与环境学报, 2006, 6(5): 49-52.
ZHANG L N, ZONG L G, FU S J, et al.Effects of water management on growth and absorption of rice Cd in Cd contaminated soil[J].Journal of safety and environment, 2006, 6(5): 49-52.
- [44] 周君雷, 吴碧球, 黄所生, 等.淹水胁迫对水稻品种次生物质的影响及其与褐飞虱取食量关系[J].西南农业学报, 2015, 28(1): 115-119.
ZHOU J L, WU B Q, HUANG S S, et al.Effect of flooding stress on secondary metabolites of rice variety and relationship with feeding amount of rice brown planthopper (BPH) [J].Southwest China journal of agricultural sciences, 2015, 28(1): 115-119.
- [45] KOHLI S K, HANDA N, BALI S, et al.Current scenario of Pb toxicity in plants: unraveling plethora of physiological responses[J].Reviews of environmental contamination and toxicology, 2020, 249: 153-197.
- [46] 王凯荣, 张玉焯, 胡荣桂.不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用[J].农业环境科学学报, 2007, 26(2): 476-481.
WANG K R, ZHANG Y Z, HU R G.Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soils[J].Journal of agro-environment science, 2007, 26(2): 476-481.
- [47] 孙波, 孙华, 张桃林.红壤重金属复合污染修复的生态环境效应与评价指标[J].环境科学, 2004, 25(2): 104-110.
SUN B, SUN H, ZHANG T L.Bioenvironmental effects and evaluation index of remediation of polluted red soils.[J].Environmental science, 2004, 25(2): 104-110.
- [48] 董海霞.石灰对不同籼稻吸收富集 Cd、Pb、Zn 的抑制效果[D].福州: 福建农林大学, 2016.
DONG H X.Inhibition of liming on absorption and accumulation of Cd, Pb and Zn by three indica rice varieties [D].Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2016.
- [49] HARTER R D.Effect of soil-pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel[J].Soil science society of America journal, 1983, 47: 47-51.
- [50] 龙水波, 曾敏, 周航, 等.不同水分管理模式对水稻吸收土壤砷的影响[J].环境科学学报, 2014, 34(4): 1003-1008.
LONG S B, ZENG M, ZHOU H, et al.Effects of different water management modes on soil arsenic uptake by rice plants [J].

- Chinese journal of environmental sciences, 2014, 34(4): 1003-1008.
- [51] HUANG J H, FECHER P, ILGEN G. Speciation of arsenite and arsenate in rice grain-verification of nitric acid based extraction method and mass sample survey[J]. Food chemistry, 2012, 130: 453-459.
- [52] MCGEEHAN S L, NAYLOR D V. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils[J]. Soil science society of America journal, 1994, 58(2): 337-342.
- [53] 杨小粉, 伍湘, 汪泽钱, 等. 水分管理对水稻镉砷吸收积累的影响研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(10): 2091-2101.
- YANG X F, WU X, WANG Z Q, et al. Effects of water management on the absorption and accumulation of cadmium and arsenic in rice[J]. Ecology and environmental sciences, 2020, 29(10): 2091-2101.
- [54] 牟晓宇. 水分管理对土壤-水稻系统砷铅迁移转化的影响探究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- MU X Y. Influence of water management on as and Pb migration and transformation in paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [55] 吴龙龙, 田仓, 张露, 等. 稻田水氮氧环境因子对水稻生长发育、光合作用和氮利用的调控研究进展[J]. 应用生态学报, 2021, 32(4): 1498-1508.
- WU L L, TIAN C, ZHANG L, et al. Research advance in the roles of water-nitrogen-oxygen factors in mediating rice growth, photosynthesis and nitrogen utilization in paddy soils[J]. Chinese journal of applied ecology, 2021, 32(4): 1498-1508.
- [56] 杨艳华, 陈国样, 刘少华, 等. Hg^{2+} 胁迫下两优培九和武运梗7号水稻幼苗抗性差异的研究[J]. 农业生态环境, 2002, 18(3): 34-37.
- YANG Y H, CHEN G X, LIU S H, et al. Difference in resistance between Liangyoupei9 and Wuyunjing No.7 under Hg^{2+} stress[J]. Rural eco-environment, 2002, 18(3): 34-37.
- [57] MENG B, FENG X, QIU G, et al. Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for pan-Asian public health[J]. Environmental science technology, 2014, 48(14): 7974-7981.
- [58] MEI X Q, YE Z H, WONG M H, et al. The relationship of root porosity and radial oxygen loss on arsenic tolerance and uptake in rice grains and straw[J]. Environmental pollution, 2009, 157: 2550-2557.
- [59] 杜心. 汞砷复合污染及铁膜对水稻吸收汞的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2004.
- DU X. The effects of Hg-As co-contamination and iron plaque on mercury uptake by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2004.
- [60] ROTHENBERG S E, FENG X. Mercury cycling in a flooded rice paddy[J]. Journal of geophysical research, 2012, 117: G03003.
- [61] SKYLLBERG U, QIAN J, FRECH W, et al. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment[J]. Biogeochemistry, 2003, 64: 53-76.
- [62] PENG X Y, LIU F J, WANG W X, et al. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars[J]. Environmental pollution, 2012, 162: 202-208.