

DOI:10.19826/j.cnki.1009-3850.2021.11002

富硒、高镉地质背景下水稻种植实验研究

徐克全^{1,2}, 金立新^{1,2}, 张 华^{1,2}, 时章亮^{1,2}, 刘晓波^{1,2}, 徐 洲^{1,2}
包雨涵^{1,2}, 邓 欢^{1,2}

(1. 四川省地质调查院, 四川 成都 610081; 2. 稀有稀土战略资源评价与利用 四川省重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要:富硒(Se)的土地常常富镉(Cd),如何从该类土地中过滤掉Cd而安全地利用Se是农业生产的关键。本文以水稻种植为切入点,选取了7种水稻品种,以硅肥调节和农家常规种植方式作为对照进行了实验田与对照田实验。实验结果发现:(1)硅肥具有通过调节土壤理化性质、促进Se和Cd有效态的释放以及通过与Cd²⁺反应降低Cd有效态的双重效果,使水稻更有利于富集Se而不富集Cd;(2)“深两优5814”和“C两优华占”水稻品种,在富集Se和抑制Cd方面的效果上较好。

关键词:农业地质;富Se高Cd土地;硅肥;土壤理化性质;水稻品种

中图分类号:P534;TE122

文献标识码:A

0 序言

人体中适量Se有利于人体健康,而缺Se会引起某些身体疾病,如克山病(Combs et al., 1987; Yang, 1987; Burk, 1994),但过量Se也会引发脱发、指甲变脆等疾病(林年丰, 1991)。土地中较高含量Se,能通过“农作物—人体”食物链,使人体摄入适量Se,而不会因农作物施用硒肥后使人体摄入过量Se而产生疾病(张玉革等, 2005)。重金属Cd的毒性在日本“痛痛病”被发现以来,受到广为关注(Friberg et al., 1974; 赵伯阳, 1983; 王克跃等, 1994; 程金金等, 2013)。水稻是我国第一大粮食作物,全国有60%以上的人口以大米为主食,也是全人类的主要的粮食作物。随着物质生活水平的提高,在满足水稻食物属性的基础上,对水稻的营养和安全性提出了更高的要求。四川省宜宾市山区普遍高Cd和高Se(张华等, 2015)。该地区水稻在富集有益Se的同时,也易富集重金属Cd,产生生态健康风险(刘才泽等, 2020; 曾琴琴等, 2020)。前人的研究工作

大多集中在土壤的理化性质对水稻Cd富集的影响,但较少考虑水稻品种间的差异造成的Cd或Se的富集差异。本文通过种植实验,采用施用硅肥来调节水稻种植土壤的理化性质,改变Se和Cd的有效态的含量,调控水稻对Se和Cd的吸收效果;此外通过多水稻品种对比,以此方式探讨更有利于Se富集而不利Cd富集的种植方式和水稻品种,从而实现高Cd富Se地区的富硒土地安全利用。

1 研究区概况

研究区位于四川省宜宾市兴文县熨王山镇境内,区域上受珙背斜的影响,白垩系、侏罗系紫色岩层分布在县境南北两翼,基本对称;三叠系、二叠系及志留系在区内南北对称,形成一个倒“V”字形;寒武、奥陶系位于背斜核部,区域上出露地层从新到老依次有:第四系(Q)冲洪积砾石细沙,中侏罗系沙溪庙组(J_{2s})紫红色砂质泥岩等,下侏罗系自流井组(J_{1-2z})紫红色、暗紫色泥岩、砂质泥岩等,中上三叠系雷口坡组和须家河组(T₂₋₃l+xj)白云岩、灰岩

收稿日期: 2021-04-22; 改回日期: 2021-08-28

作者简介: 徐克全(1986—),男,硕士,从事土地质量地球化学调查、生态农业地球化学调查、地球化学勘查等工作。

Email: xukqsa@163.com

资助项目: 省地勘基金项目; 四川省“金土地工程”2010年度18个土地整理区农业地质调查(川国土资函[2010]942号); 宜宾市农业科技创新专项资金项目; 宜宾市农工委科兴办[2013]1号

等,下三叠系嘉陵江组(T_{1j})白云岩、灰岩等和飞仙关组(T_{1f})暗紫红色粉砂岩、泥岩等,二叠系栖霞组、茅口组、龙滩组和长兴组($P_{1-2}q+m+l+c$)灰褐、灰黑色砂岩、深灰色灰岩、生物碎屑灰岩等,志留系龙马溪组、石牛栏组和韩家店组($S_{1-2}l+s+h$)黑色笔石页岩夹黑色泥灰质透镜体、灰绿色砂质页岩等,奥陶系宝塔组、红花组和湄潭组($O_{1-3}b+h+m$)石英砂岩、灰绿色页岩、灰色瘤状灰岩等,中上寒武系娄山关组($\epsilon_{2-3}ls$)白云岩等(图1)。区内有断层分布。根据《四川省宜宾市兴文县农业地质调查评价

报告》,该地区奥陶系的灰岩地层分布区土壤 Se 元素平均含量 0.55 mg/kg ,达到了《天然富硒土地划定与标识(试行)》(DD 2019—10)的富硒土地标准,但土壤 Cd 元素平均含量 0.47 mg/kg ,处于《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)的风险筛查值边缘。

研究区水稻田主要分布在丘陵沟部的第四系沉积物上,其成土母质来自周边地势相对较高的志留系和奥陶系岩石,继承了高 Se 和高 Cd 的地球化学特征。

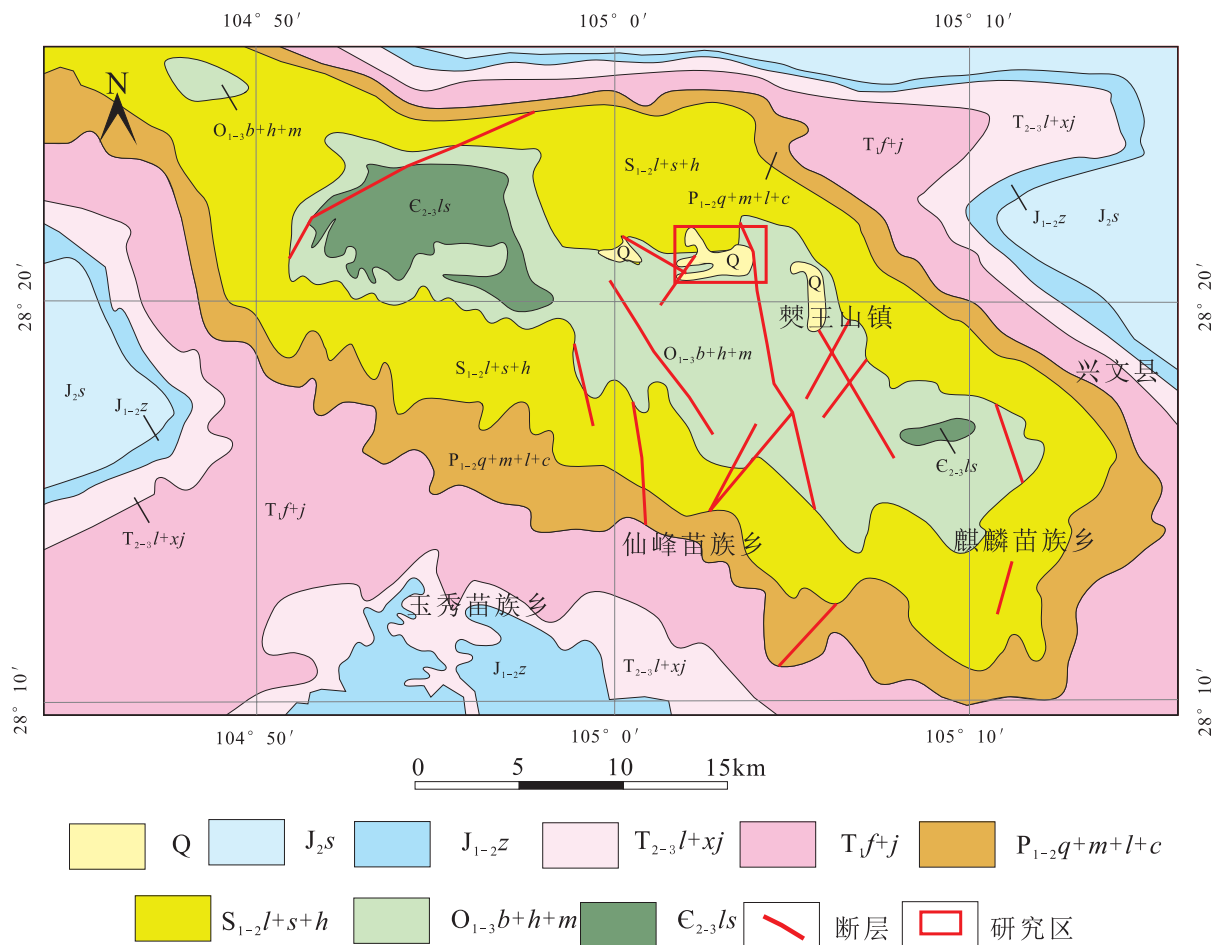


图1 研究区区域地质图

Fig. 1 Regional geological map of the study area

2 实验及样品采样、测试方法

2.1 实验方法

分别对研究区实验田和对照田,采用不同的施肥方案和水稻品种进行实验,方法如下:

实验田:(1)施肥方案:播种前,亩施“57%复合肥(19-12-26)”25kg、“30%螯合颗粒锌”0.25kg、底

肥“27%颗粒硅”1kg,秧苗移栽后15天,亩施追肥“尿素”6kg;(2)水稻品种:“C两优华占”、“深两优5814”、“丰两优四号”、“德优4727”、“准两优1102”、“川优8377”、“田丰粳10号”共7种。

对照田:施肥方案和水田品种选择均为普通农户自主选择,通常农户施用肥料为复合肥和尿素,没有锌和硅肥。

2.2 采样方法

1m²范围内,等量获取3株水稻谷穗,以及相应根系土,分别混匀组合成1套样品。在实验田中,分别对7种品种水稻,各采集5套样品,共35套;在对照水田中,共采集72套样品,对照区采样点位见图2。

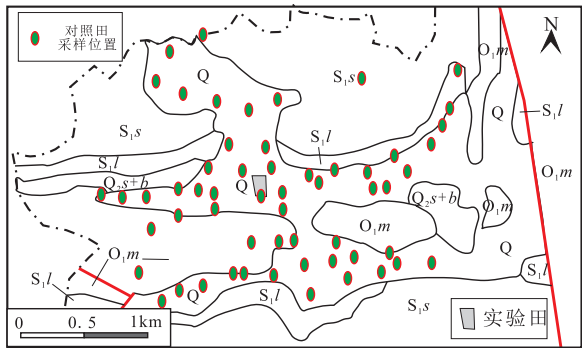


图2 实验区采样相对位置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sampling positions in the test area

2.3 测试方法及质量控制

根系土与水稻谷穗样品由四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心分析测试。

根系土样品经烘干、捣碎、拌匀、四分法分样及玛瑙研磨机研磨至0.074 mm前处理后,采用王水融样,利用电感耦合等离子体质谱法测试Cd元素

和氢化物,利用原子荧光光谱法测试Se元素。Cd和Se检出限分别为0.07 mg/kg和0.01 mg/kg,其报出率和合格率均为100%。

水稻谷穗经四分法分样、砻谷机脱壳、清水清洗、去离子水冲洗3遍后晾干,用专用粉碎机无污染加工至0.25 mm,再分析测试。其分析测试方法与根系土样品测试Cd和Se元素的方法相同,且其Cd和Se元素的报出率和合格率均为100%。

3 结果

作者对研究区水稻样品的Se和Cd元素,分别以《富硒稻谷》(GB/T 22499—2008)和《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)标准评价,对根系土Se和Cd元素分别以《天然富硒土地划定与标识(试行)》(DD 2019—10)和《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)标准评价。

实验田所有品种大米Se含量0.04~0.12 mg/kg,均为富硒大米;Cd最大值为0.14 mg/kg,均为绿色食品。根系土Se含量的中位数为0.57 mg/kg,总体为富硒土壤,但存在小于0.4 mg/kg的非富硒土壤样品;而Cd元素含量中位数为0.51 mg/kg,总体高于风险筛查限量值。见表1。

表1 实验田水稻及根系土分析结果

Table 1 Test results of rice and root soil in the experimental field

统计参数	水稻		根系土			富集系数	
	ZSe	ZCd	TSe	TCd	TpH	ZSe/TSe	ZCd/TCd
范围	0.04~0.12	0.01~0.14	0.24~0.78	0.15~0.63	4.39~5.38	0.07~0.5	0.02~0.93
均值	0.07	0.03	0.56	0.49	4.74	0.14	0.08
中位数	0.07	0.01	0.57	0.51	4.74	0.11	0.02
标准差	0.02	0.03	0.12	0.1	0.21	0.08	0.16
变异系数	0.29	1	0.21	0.2	0.04	0.57	2

注:元素前Z代表植物样品,T代表根系土样品。元素含量单位为mg/kg,pH无量纲。

表2 对照田水稻及根系土检测结果

Table 2 Test results of rice and root soil in the control field

统计参数	水稻		根系土			富集系数	
	ZSe	ZCd	TSe	TCd	TpH	ZSe/TSe	ZCd/TCd
范围	0.04~0.12	0.01~0.8	0.3~1.3	0.2~0.98	4.34~7.82	0.05~0.28	0.01~1.62
均值	0.07	0.07	0.71	0.54	5.25	0.11	0.15
中位数	0.07	0.02	0.69	0.52	5.07	0.1	0.05
标准差	0.02	0.12	0.21	0.14	0.72	0.05	0.26
变异系数	0.27	1.8	0.29	0.26	0.14	0.43	1.8

注:元素前Z代表植物样品,T代表根系土样品。元素含量单位为mg/kg,pH无量纲。

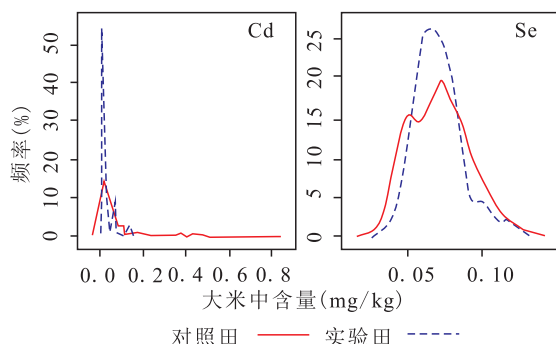


图3 实验田大米和对照田大米中 Cd 和 Se 含量频率分布图

Fig. 3 Frequency distribution of Cd and Se contents in rice from experimental and control fields

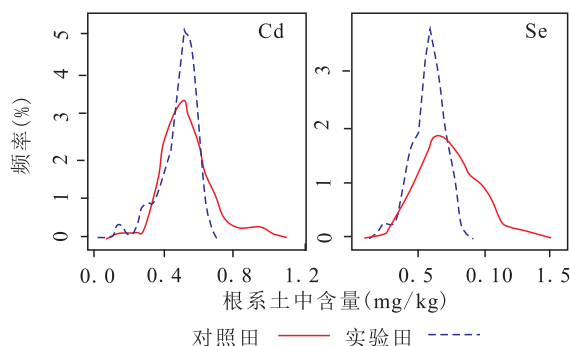


图4 实验田根系土和对照田根系土中 Cd 和 Se 含量频率分布图

Fig. 4 Frequency distribution of Cd and Se contents in root soil of test and control fields

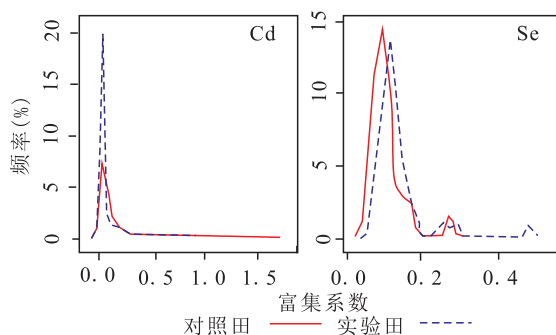


图5 实验田大米和对照田大米对 Cd 和 Se 富集系数的频率分布图

Fig. 5 Frequency distribution of Cd and Se enrichment coefficients of rice samples in the test and control fields

对照田中所有品种的大米样品 Se 含量 0.04 ~ 0.12 mg/kg, 均为富硒大米; Cd 含量范围为 0.01 ~ 0.8 mg/kg, 存在大于 0.2 mg/kg 的超标大米。根系土 Se 含量的中位数为 0.69 mg/kg, 总体为富硒土壤样品, 但存在小于 0.4 mg/kg 的非富硒样品; Cd 元

素含量总体高于风险筛查值。见表 2。

此外, 实验田大米较对照田大米 Cd 含量更集中分布在低于 0.2 mg/kg 的未超标区域, 而实验田大米与对照田大米的 Se 含量分布相似, 均接近正态分布(图 3)。实验田根系土与对照田根系土的 Cd 与 Se 含量分布相似, 均接近正态分布, 但实验田比对照田的 Cd 和 Se 含量方差小而更集中分布(图 4)。实验田大米 Cd 的富集系数比对照田的富集系数低, 而 Se 的富集系数较高(图 5)。

4 讨论

4.1 对照条件

虽然对照实验是在富硒且高镉的较大空间范围的土壤环境条件下进行, 而非以盆栽方式进行, 但研究区水稻土壤具有相同的成因和物源, 因而空间因素不会造成土壤成分的较大差异。根据实验田根系土与对照田根系土中 Se 和 Cd 的含量, 分别剔除异常值后, 其试验田与对照田根系土 Se 含量的方差分析结果 p 值为 0.98, 而 Cd 含量的方差分析结果 p 值为 0.07。其 p 值均大于 0.05, 说明在 95% 置信区间上试验田和对照田根系土 Se 含量之间和 Cd 含量之间差异不显著(图 6), 也说明对照条件可靠。

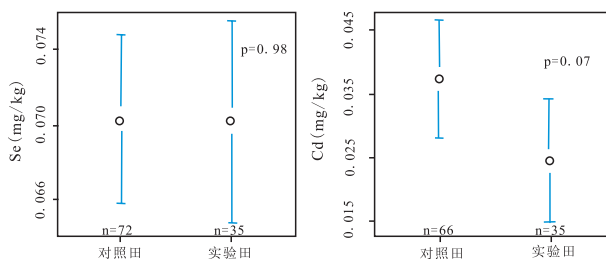


图6 实验田根系土与对照田根系土中 Se 和 Cd 含量均值图(置信区间为 95%)

Fig. 6 Average values of Se and Cd in the experimental and control fields, with 95% confidence interval

4.2 相关性分析

施肥和田间管理方式统一的实验田较普通农户自行管理的对照田, 大米样品与根系土样品指标间的相关性更好, 且相关性检验更显著可靠(图 7 和图 8)。在实验田或对照田中, 大米样品的 Se 和 Cd 间的相关系数(r)值较大, 且相关性检验结果的 p 值远小于 0.001, 显示较好且可靠的正相关性, 水稻对 Se 和 Cd 具有相似的吸收富集效应。但实验田大米 Se 和 Cd 的含量与对应根系土中元素含量总体

呈显著性的负相关关系(见图7),而对照田大米 Se 和 Cd 的含量与对应根系土中元素含量的相关性不

显著。可见,施用硅肥的实验田与未施用硅肥的对照田中水稻对 Se 和 Cd 元素的吸收效率不同。

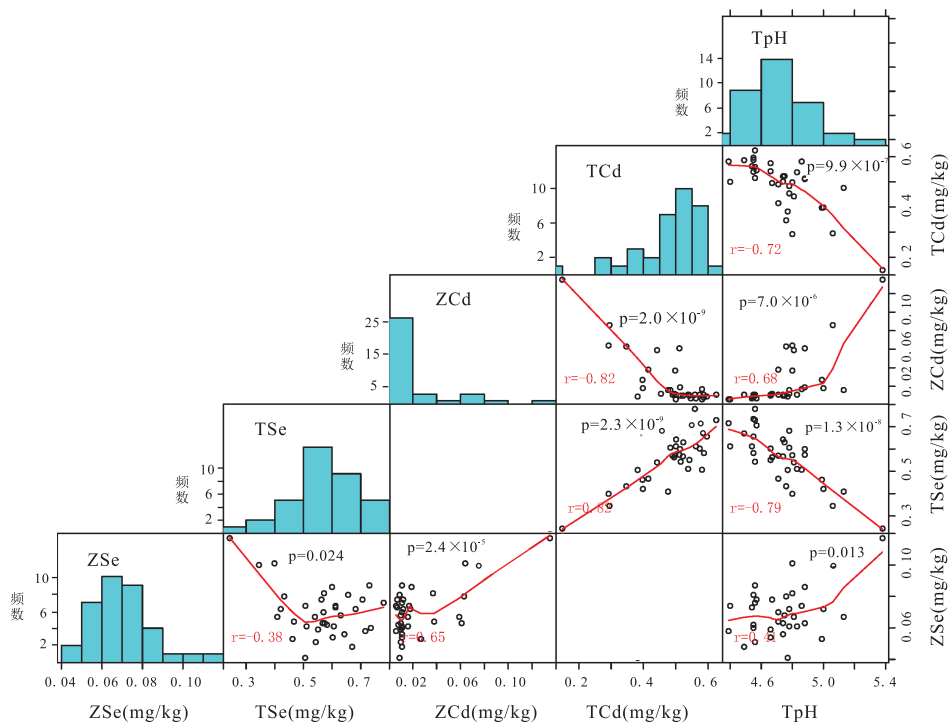


图7 试验田中大米及根系土指标间相关性对角矩阵图

Fig. 7 Diagonal matrix diagram of correlation between rice and root soil indexes in experimental field

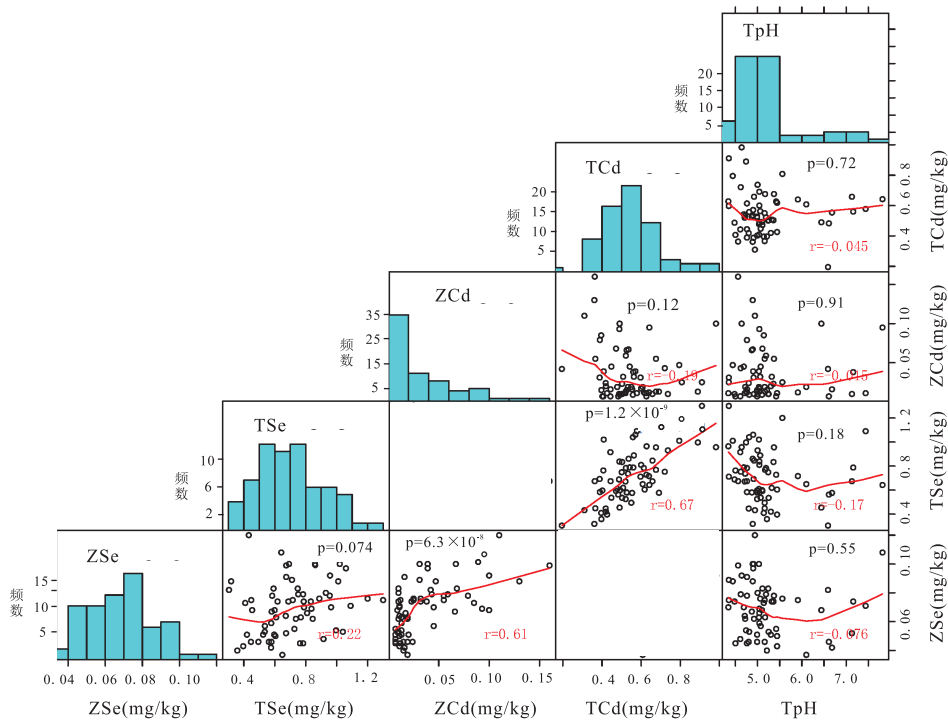


图8 对照田中大米及根系土指标间相关性对角矩阵图

Fig. 8 Diagonal matrix diagram of the correlation between rice and root soil indexes in the control field

4.3 硅肥的影响

元素的存在形式会受到土壤环境的理化性质的影响,而达到一定的平衡状态(图9;图10)。硅肥作为硅酸类的碱性物质可以提高土壤 pH(高宇等,2017),影响相平衡。王松山等(2010)认为 Se 在土壤中的迁移转化及生物有效性不仅取决于含量,还依赖于化学形态和价态,受到多种因素的影响。Se 有多种存在形式,能够被水稻较好吸收的水溶态和可交换态的 Se 是以亚硒酸盐(四价硒)和硒酸盐(六价硒)形式存在,因而虽然根系土 Se 含量增加,但可吸收的有效态 Se 含量没有明显增加,所以大米中的 Se 含量没有随着根系土 Se 含量的增加而增加。

此外,土壤的 Eh 值一般在 $-0.07 \sim 0.67$ V(丁昌璞,2008),且实验田根系土 pH 值介于 $4 \sim 6$ 之间,在 Se 和 Cd 的 Eh—pH 相图中,位于随着 pH 值升高,Se 元素的有效态 HSeO_3^- 和 Cd 元素有效态 Cd^{2+} 面积更大的区域,即位于该 Eh 值和 pH 值范围内,pH 值越高,Se 和 Cd 元素的有效态总量占比越高,越有利于水稻的吸收(图9,图10)。根据实验结果显示,在一定范围内,根系土 pH 值与大米 Se 和 Cd 含量呈显著正相关(图7),这样印证了 pH 值越高,Se 可溶性越强(沈燕春,2011)。

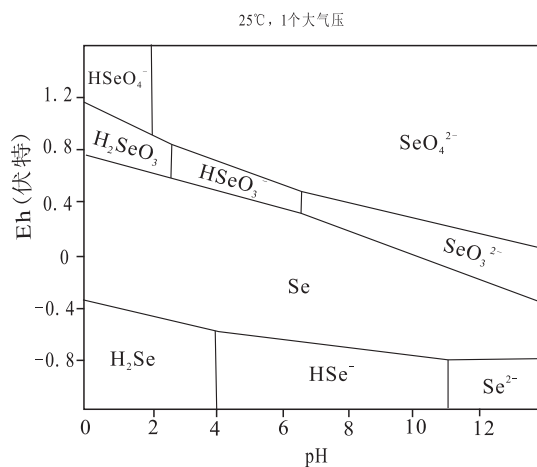


图9 Se 元素相图

Fig. 9 Phase diagram of Se elements (Li et al, 2001)

施用过硅肥的实验田 Se 与 Cd 的富集系数方差检验显著 ($p = 0.045$),说明实验田中水稻对 Se 的富集效果比对 Cd 好;而没有施用过硅肥的对照田,Se 与 Cd 的富集系数方差检验不显著 ($p = 0.21$),说明对照田水稻总体对 Cd 的富集效果比对 Se 好(图

11)。虽然硅肥中碱性物质能通过提高土壤 pH 值,促进 Cd 和 Se 元素活动态生成,不利于水稻降低 Cd 元素富集,但硅肥中的硅酸根离子能与 Cd^{2+} 发生反应,产生不利于水稻吸收的硅酸化合物(Liang et al, 2001; Song A et al, 2009; 黄秋婵等, 2011; 黄崇玲等, 2013)。此外,施有硅肥的实验田 Cd 富集系数总体低于未施硅肥的对照田 Cd 的富集系数(图5),这与硅肥可以降低水稻中 Cd 含量的观点一致(佟倩, 2008; 文晓慧等, 2011; 黄崇玲等, 2013)。

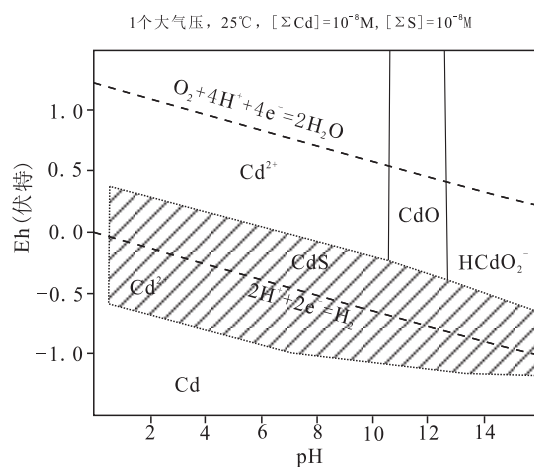


图10 Cd 元素相图

Fig. 10 Phase diagram of Cd elements (Sao et al., 1980)

因此,硅肥通过其中所含的碱性物质调节土壤理化性质来促进 Se 的富集,通过硅酸根离子与 Cd^{2+} 发生化学反应来抑制 Cd 的吸收,从而促使水稻富 Se 贫 Cd。

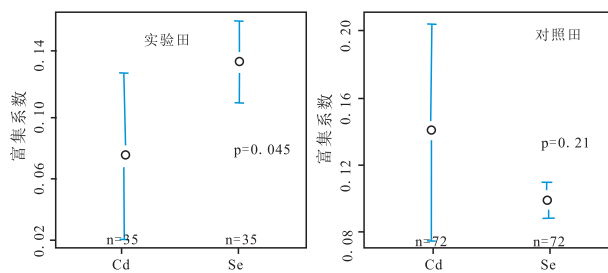


图11 试验田与对照田 Se 富集系数和 Cd 富集系数含 95% 置信区间均值图

Fig. 11 Average values of Se enrichment coefficient and Cd enrichment coefficient in the test and control field, with 95% confidence interval

4.4 水稻品种影响

不同植物对元素的吸收具有差异性,不同的水稻品种对 Se 和 Cd 富集效应也具有差异性。在根系

土 pH 值介于 4.5 ~ 4.9 之间(数据集中分布的区间,图 12 和图 13 红色虚线间),“丰两优四号”和“德优 4727”水稻品种对 Se 和 Cd 的富集效果都较其他品种要好;“田丰粳 10 号”水稻品种对 Cd 富集效果较其他品种要好,对 Se 富集效果相对较差;“深两优 5814”和“C 两优华占”水稻品种对 Se 富集效果相对较好,对 Cd 富集效果相对较差。

总的来说,“深两优 5814”和“C 两优华占”相较于其余水稻品种,在富集 Se 和抑制 Cd 的效果上最优。

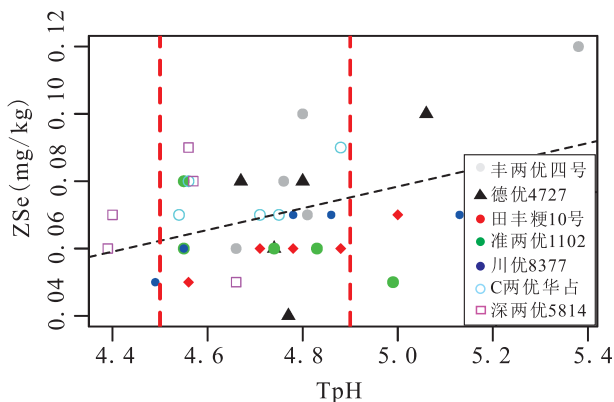


图 12 实验田根系土 pH 值与各品种大米中 Se 含量关系图
Fig. 12 Relationship between pH of root soil and Se content various kinds of rice in experimental field

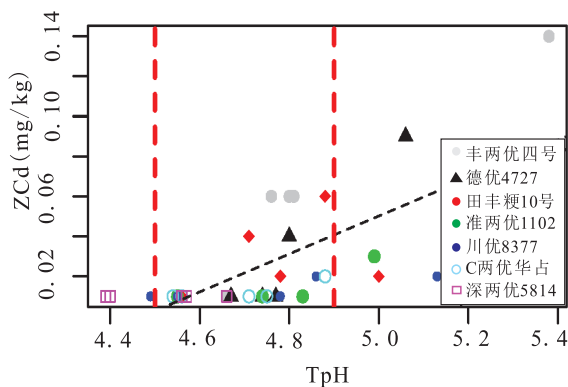


图 13 实验田根系土 pH 与各品种大米中 Cd 含量关系图
Fig. 13 Relationship between pH of root soil and Cd content in various kinds of rice in experimental field

5 结论

硅肥的使用有利于改变土壤理化性质,促进水稻富 Se 贫 Cd,其中“深两优 5814”和“C 两优华占”,这两种水稻具有产出大米富 Se 贫 Cd 的特性,可以作为研究区建议种植的水稻品种。

注释:

- ①张华,时章亮,徐克全,等,2015. 四川省宜宾市兴文县农业地质调查评价报告[R]. 四川省自然资源资料馆.
- ②中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 富硒稻谷[Z]. 2009-01-20.
- ③国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中污染物限量[Z]. 2017-03-17.
- ④自然资源部中国地质调查局. 天然富硒土地划定与标识(试行)[Z]. 2019-11.
- ⑤生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[Z]. 2018-06-22.

参考文献(References):

- Burk R F, 1994. Selenium in Biology and Human Health [M]. Springer-Verlag, New York.
- Combs G F, 1987. The role of selenium in nutrition [J]. Quarterly Review of Biology, 46(1):124-125.
- Friberg L, Piscator M, Nordberg G F, et al., 1974. Cadmium in the environment (2nd ed.) [M]. CRC, Boca Raton, Florida, USA.
- Liang Y, Yang C, Shi H, 2001. Effects of silicon on growth and mineral composition of barley grown under toxic levels of Aluminum [J]. Journal of Plant Nutrition, 24(2):229-243.
- Song A, Li Z, Jie Z, et al., 2009. Silicon-enhanced resistance to cadmium toxicity in Brassica chinensis L. is attributed to Si-suppressed cadmium uptake and transport and Si-enhanced antioxidant defense capacity [J]. Journal of Hazardous Materials, 172(1):74-83.
- Yang G Q, 1987. Research on selenium-related problems in human health in China [J]. Van Nostrand Reinhold.
- 蔡德龙, 陈常友, 小林均, 2000. 硅肥对水稻镉吸收影响初探 [J]. 地域研究与开发(4):69-71.
- 程金金, 宋静, 陈文超, 等, 2013. 镉污染对红壤和潮土微生物的生态毒理效应 [J]. 生态毒理学报, 8(4):577-586.
- 丁昌璞, 2008. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点 [J]. 土壤学报, 45(1):66-75.
- 高宇, 程潜, 张梦君, 等, 2017. 镉污染土壤修复技术研究 [J]. 生物技术通报, 33(10):103-110.
- 黄秋婵, 韦友欢, 韦方立, 等, 2011. 硅对镉胁迫下水稻幼苗茎叶生物量及其镉含量的影响 [J]. 广东农业科学, 38(4):33-35.
- 黄崇玲, 雷静, 顾明华, 等, 2013. 土施和喷施硅肥对镉污染农田水稻不同部位镉含量及富集的影响 [J]. 西南农业学报, 026(4):1532-1535.
- 李辉勇, 2001. 土壤溶液中硒的价态变换及其影响因素 [J]. 湖南农业大学学报(自科版), 27(2):139-142.
- 林年丰, 1991. 医学环境地球化学 [M]. 长春:吉林科学技术出版社. 306.
- 刘才泽, 王永华, 赵禁, 等, 2020. 川东北地区水稻镉积累与生态健康风险评估 [J/OL]. 中国地质:1-13 [2021-12-27].
- 佟倩, 李军, 王喜艳, 2008. 硅肥和磷肥配合施入对水稻土吸附镉的影响 [J]. 西北农业学报(1):199-202.

- 王克跃, 金泰, 刘起展, 等, 1994. 镉对肾脏的毒作用[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 12(3):24-26.
- 王松山, 吴雄平, 梁东丽, 等, 2010. 不同价态外源硒在石灰性土壤中的形态转化及其生物有效性[J]. 环境科学学报, 30(12):2499-2505.
- 文晓慧, 蔡昆争, 葛少彬, 等, 2011. 硅对镉和锌复合胁迫下水稻幼苗生长及重金属吸收的影响[J]. 华北农学报, 26(5):153-158.
- 邵惟俊, 1980. 汞、镉、钛、铬化合物的 Eh-pH 图[J]. 长安大学学报(地球科学版), (00):30-38.
- 沈燕春, 周俊, 2011. 土壤硒的赋存状态与迁移转化[J]. 安徽地质, 21(3):186-191.
- 曾琴琴, 王永华, 刘才泽, 等, 2020. 四川省南部县土壤地球化学元素分布特征研究[J/OL]. 沉积与特提斯地质:1-11. <https://doi.org/10.19826/j.cnki.1009-3850.2020.10007>.
- 张蕾, 尹力初, 易亚男, 等, 2014. 红壤性水稻土 Eh 动态变化及其影响因素初探[J]. 中国土壤与肥料(5):11-15.
- 张玉革, 刘艳军, 张玉龙, 2005. Se 和 Cd 在土壤-植物系统中的迁移与食品安全[J]. 土壤通报, 36(5):778-784.
- 赵伯阳, 1983. 日本镉毒理研究现况[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, (4):242-244.
- 赵美芝, 1991. 影响土壤中硒有效性的若干因子[J]. 土壤, 023(5):236-240.

Rice planting experiment under Se-rich and Cd-high geological background

XU Kequan^{1,2}, JIN Lixin^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2}, SHI Zhangliang^{1,2}, LIU Xiao bo^{1,2}, Xu Zhou^{1,2}, BAO Yuhan^{1,2}, Deng Huan^{1,2}

(1. *Sichuan Geological Survey, Chengdu 610081, China*; 2. *Sichuan Key Laboratory of Rare earth Strategic Resources Evaluation and Utilization, Chengdu 610081, China*)

Abstract: To make full use of the results of Se-rich soil found in agro-geological survey and develop the safe utilization of Se-rich land in Se-rich and high Cadmium (Cd) areas, 7 rice varieties, silicon fertilizer regulation and conventional farming methods have been select as the control parameters by setting up the test field and the control field. The results show that: (1) The Silicon fertilizer has dual effects on promoting the release of available states of Se and Cd by regulating soil physical and chemical properties and on reducing available states of Cd by reacting with Cd²⁺, making rice more conducive to the enrichment of Se but less conducive to the enrichment of Cd. (2) The rice kinds of "Shenliangyou 5814" and "C liangyou huazhan" have better effects on enrichment of Se and on inhibition of enrichment of Cd.

Key words: agrogeology; Se; Cd; silicon fertilizer; soil physicochemical properties; rice