



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

绿肥作物矿化分解对土壤镉有效性的影响研究进展

吕本春, 付利波, 湛方栋, 杨志新

引用本文:

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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0331>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同肥源、施氮量对土壤-作物系统中铬、镉含量的影响

李顺江, 李鹏, 李新荣, 赵丽平, 马茂亭, 赵同科

农业资源与环境学报. 2015(3): 235–241 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2014.0291>

油菜绿肥翻压还田对新疆盐碱土壤的改良效果研究

刘慧, 李子玉, 白志贵, 刘建国

农业资源与环境学报. 2020, 37(6): 914–923 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0566>

豆科禾本科作物间作的根际生物过程研究进展

姜圆圆, 郑毅, 汤利, 肖靖秀, 曾婕, 张可欣

农业资源与环境学报. 2016, 33(5): 407–415 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0121>

植物根系细胞抑制镉转运过程的研究进展

赵艳玲, 张长波, 刘仲齐

农业资源与环境学报. 2016, 33(3): 209–213 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0011>

生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应

王期凯, 郭文娟, 孙国红, 林大松, 徐应明, 刘静茹, 于士雷

农业资源与环境学报. 2015(6): 583–589 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0149>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

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.
LÜ Ben-chun, FU Li-bo, ZHAN Fang-dong, et al. Research advance on the effect of mineralization and decomposition of green manure crops on soil cadmium availability[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(3): 431-441.



开放科学 OSID

绿肥作物矿化分解对土壤镉有效性的影响研究进展

吕本春^{1,2}, 付利波², 湛方栋¹, 杨志新^{1*}

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2. 云南省农业科学院农业环境资源研究所, 昆明 650205)

摘要: 绿肥是一种生物有机肥, 其矿化分解是绿肥作物翻压进入土壤中被微生物分解产生植物可直接利用的物质的过程。绿肥矿化分解可影响土壤镉(Cd)有效性, 但绿肥与Cd有效性两者并非简单的线性相关。本文综述分析了绿肥作物矿化分解对土壤Cd有效性的影响及其作用机理。结果表明: 在绿肥翻压进入土壤被微生物分解的过程中, 土壤中的可溶性有机质、pH值与Eh值、铁还原和微生物群落均影响重金属Cd在土壤中的迁移, 可以使重金属Cd固定在土壤中或在植物根系表面沉淀; 作物细胞拦截可降低Cd向地上部分的转运, 最终只有极少量Cd到达作物的可食用部分。但由于受到绿肥用量、作物品种、土壤理化性状等其他因素的干扰, 绿肥对土壤中Cd的修复效果具有不确定性。最后, 通过总结分析绿肥对土壤性质的影响和其他因素对绿肥的干扰, 阐明了绿肥对土壤中Cd有效性的影响机制。

关键词: 绿肥; 矿化分解; 镉有效性; 作物

中图分类号: S156; S55

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2021)03-0431-11

doi: 10.13254/j.jare.2020.0331

Research advance on the effect of mineralization and decomposition of green manure crops on soil cadmium availability

LÜ Ben-chun^{1,2}, FU Li-bo², ZHAN Fang-dong¹, YANG Zhi-xin^{1*}

(1. College of Resource and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2. Institute of Agricultural Environment & Resources, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China)

Abstract: Green manure is a kind of bio-organic fertilizer, and its process of mineralization and decomposition produces substances that plants can directly use and affect the soil Cd availability upon decomposition by microorganisms in the soil. Green manures have different effects on Cd availability; however, there is no simple linear relationship between them. In this study, the effect of dissolved organic matter, pH and Eh, iron reduction, and microbial communities on Cd availability and accumulation in green manure crops were reviewed. Results showed that upon application of green manure decomposed by microorganisms in soil, the soil dissolved organic matter, pH and Eh, iron reduction and microbial communities influenced the migration of Cd (soil heavy metal), which could be immobilized in the soil or precipitated on the ground of plant roots. Above-ground part of Cd decreased after many interceptions by miscellaneous cells, and only a very small amount of Cd finally reached the edible part of crop. However, there was an uncertain effect of green manure on soil Cd repaired, which was disturbed by other factors such as green manure dosage, crop varieties, and soil physical and chemical properties. In this study, we investigated the effect of green manure on different soil conditions, and green manure was disturbed by other factors in clarifying the mechanism of its effect on Cd availability.

Keywords: green manure; mineralization and decomposition; cadmium availability; crop

收稿日期: 2020-06-21 录用日期: 2020-09-01

作者简介: 吕本春(1997—), 男, 福建南平人, 硕士研究生, 主要从事植物环境生态研究。E-mail: 1402495348@qq.com

*通信作者: 杨志新 E-mail: 1213594226@qq.com

基金项目: 国家绿肥产业技术体系昆明综合试验站项目(CARS-22-Z-14)

Project supported: Kunming Comprehensive Experimental Station for National Green Manure Industrial Technology System of CARS(CARS-22-Z-14)

<http://www.aed.org.cn>

镉(Cd)是植物体内非必需金属元素,具有很强的毒性。全球土壤中Cd的背景含量为0.01~2.00 mg·kg⁻¹,中位数为0.35 mg·kg⁻¹[11]。土壤Cd向植物的转移是土壤污染的主要暴露途径,即使是极低浓度的Cd也会形成对植物、动物和人类有害的高生态毒性[12]。当Cd进入植物体内并积累至一定浓度时,会伤害植物的矿物营养吸收系统,对Ca、Mg、Fe等矿物代谢起拮抗作用,使植株矮小,叶片枯黄,产量降低,甚至会导致植物死亡[13]。土壤中Cd的活性及其生物有效性不仅与Cd总量有关,更大程度上取决于Cd的有效态含量[14]。施加有机肥可以增加土壤中有机的含量,但是土壤中有机的增加并不一定总是能够降低土壤中重金属的活性,这是由于土壤中重金属的活性除了受到土壤中有机的影响外,还与土壤pH、交换性阳离子、氧化还原电位和铁锰氧化物等因素有关。

绿肥是最清洁的有机肥资源之一,无残留危害。作为一种经济作物形成的肥料,主要用作后续作物的营养来源,并作为一种微生物土壤改良剂,以提高作物质量和产量[15]。绿肥一般可分为豆科绿肥和非豆科绿肥,豆科绿肥主要有紫云英、苜蓿、苕子等,而非豆科绿肥主要有油菜、黑麦草等。施加绿肥最常见的做法是在播种或种植后茬经济作物之前直接种植绿肥作物[16],待绿肥植株成熟后就地翻压,在土壤中矿化分解,形成一种丰富的生物有机肥料。由于其本体含有作物所需要的多种营养物质,可作为种植作物的基肥,用于培肥土壤,改善土壤理化性质,并及时供应作物生长养分,促进作物根系的发育[17]。

本文旨在归纳和评述绿肥作物在土壤中矿化分解对土壤Cd有效性的影响及其作用机理,为相关的研究提供支撑。

1 绿肥对作物Cd吸收的影响

绿肥在土壤中的分解产物对土壤-植物系统中重金属Cd的影响非常复杂,其产生的有机质吸附重金属的能力受土壤条件的影响,包括pH、Eh、溶解性有机质[18],以及水稻根系等[19-20],故需探究绿肥对作物Cd吸收的影响。

绿肥被认为是固定和减少重金属Cd在作物籽粒中迁移和积累的适宜措施[11-13]。如以紫云英作绿肥[14],翻压后使水稻土壤有效Cd含量降低21.9%,稻草Cd含量降低39.1%,稻谷Cd含量降低43.5%。以油菜作绿肥[15],翻压后土壤中可溶态Cd减少了5%~14%,水稻叶片、茎和壳中的Cd浓度分别降低了

20%、18%和34%。而Yang等[16]发现油菜的施加在水稻种植后使土壤中Cd活性增强,从而增加水稻对Cd的吸收,这可能归因于水稻根系的作用。综上,土壤中有有效态Cd含量的变化可直接影响作物对Cd的吸收,且土壤中有有效态Cd含量与作物中Cd的含量呈正相关。

但通过上述研究实例发现,土壤有效态Cd降低的量与作物各部分Cd降低的量存在一定的差距,故有学者认为,绿肥对作物吸收Cd的影响,不仅与土壤中有有效态Cd含量有关,还可能与作物对Cd的转运能力密切相关。转运系数用于表征重金属通过根部进入地上部及地上部不同器官之间转运的能力,转运系数越大表明重金属从根系向地上部器官转运能力越强,或在器官之间的转运能力越强[17]。王阳等[18]研究表明紫云英还田对土壤中有有效态Cd含量无显著影响,但可使水稻糙米中Cd含量降低达80%。说明绿肥施加可以降低Cd在水稻体内转运系数,从而降低水稻糙米中Cd的含量。而范晶晶等[19]研究发现施加紫云英对土壤中DTPA-Cd含量无显著影响,但水稻根对Cd的吸收量增加4.24%,水稻稻谷Cd含量显著增加33.45%。这说明绿肥对水稻体内Cd转运系数影响可能会受到其他因素的干扰,如土壤条件、水稻品种等,使得作物体内Cd转运系数增加。正如江巧君等[20]发现施用有机肥后Cd在水稻植株内的分配和转运因水稻品种差异而不同,Cd由根部向地上部的转运既可能出现增强效应,也可能出现减弱的现象。而且Cd在水稻植株内的转运过程受到土壤氧化还原条件、pH、养分供应状况以及水稻品种等多种因素的共同作用[21]。

综上,绿肥对作物Cd吸收的影响一方面是通过降低土壤Cd有效性,另一方面主要是通过降低作物体内Cd转运系数,从而使作物籽粒中Cd的含量降低。但其容易受到土壤条件、作物根系、作物品种等其他因素影响,故需对这些影响因素进行分析,进而阐明绿肥对土壤中Cd有效性影响的机制。

2 绿肥的种类对重金属Cd有效性的影响

绿肥翻压进入土壤中会影响土壤中重金属Cd有效性,然而不同种类的绿肥对Cd的有效性影响存在差异。大量的研究表明,绿肥进入土壤后可以降低土壤中有有效Cd的含量。Yong等[15]发现绿肥(油菜)的施入使Cd形态在污染水稻土中重新分布,导致重金属向更稳定的形态转化,与N肥处理相比,可溶态Cd减

少了5%~14%。说明油菜的加入通常会降低可溶态Cd含量,使其转化为难溶态Cd,从而降低土壤中Cd有效性。Mohamed等^[22]发现施加绿肥(花生植株)显著降低了土壤中可溶态/交换态Cd的含量,增加了土壤中有机关态和无机沉淀态Cd的含量。吴浩杰等^[23]研究表明施加紫云英能使福临地区的试验田有效Cd降低1.8%~12.1%,醴陵地区的试验田有效Cd降低1.5%~9.0%。

然而,也有研究认为绿肥会增加土壤有效态Cd的含量,促进后茬作物对Cd的吸收。高山等^[24]研究发现在培养90 d后,紫云英处理下红壤、潮土两种土壤交换态Cd含量分别从3.08、4.50 mg·kg⁻¹增加至7.07、8.13 mg·kg⁻¹。Wang等^[25]发现在0~20 cm土层中,施加绿肥(蚕豆地上部分)后可溶性Cd浓度为12.6 μg·L⁻¹,比对照高8.75 μg·L⁻¹。Yang等^[16]发现将油菜用作绿肥对土壤-水稻系统Cd有效性的影响可分为两个过程:第一个稳定期,油菜的施用可能通过吸附和与腐殖质形成稳定的络合物而降低Cd在土壤中的生物有效性;第二个释放期,水稻种植后,土壤有机质对Cd的吸收可能通过根系和微生物作用逐渐释放。

相比于前文表述的绿肥施加可能会增加或者减少重金属Cd的有效性,一些学者认为绿肥的施加对重金属Cd有效性无明显影响。以紫云英使海州香薷茎叶中Cd的含量提高57%为对比^[26-27],唐明灯等^[28]研究发现紫云英的施加对供试生菜和苋菜地上部Cd含量没有显著影响。

综上所述,不同的绿肥对土壤中有效态的Cd作用效果不同,即使是相同的绿肥对土壤Cd活性转化也具有不同的影响,说明绿肥对土壤Cd有效性的影响,不仅受到绿肥种类的影响,还与土壤条件、作物品种等密切相关。

3 绿肥对土壤中重金属Cd有效性的影响机理

3.1 绿肥对土壤中可溶性有机质(配体)的影响

可溶性有机质(DOM)是土壤环境中最为活跃的化学成分之一。DOM不仅可以影响污染物的迁移,其C、N、S、P等营养元素还是微生物生长代谢、土壤有机质分解和转化过程中重要影响因素^[29]。DOM能与金属离子相互作用,形成金属-有机络合物,影响金属的形态,从而控制重金属在土壤环境中的迁移、转化^[30]。以往大多数的研究表明,具有亲水性的低分子量DOM不易被土壤颗粒吸附。这表明这些DOM

组分具有较高的迁移率和形成重金属络合物的能力^[31]。同时土壤中DOM还会与重金属离子竞争土壤的吸附位点,从而减少土壤对重金属Cd离子的吸附^[32-33]。绿肥作物就地翻压进入土壤,在土壤微生物的作用下分解产生大量的DOM,DOM容易与土壤中Cd结合,提高Cd的生物有效性。同时随着土壤DOM含量增加,土壤中Cd的有效性也会随之增加并促进作物对Cd的吸收。徐龙君等^[34]研究表明外源DOM含量增加使藤菜对Cd的吸收量增加,也证实了这一结论^[34]。王良梅等^[35]研究发现绿肥(蚕豆苗期地上部分)施用后根际及土体土壤中交换态及有机关态Cd含量显著增加,是只施化肥处理的1.2~2.0倍。Grüter等^[36]发现绿肥(三叶草和芥菜)的施加增加了土壤中DGT有效态Cd浓度,可能是由于氨基酸和其他低分子有机酸等化合物随着绿肥的分解而释放,与重金属Cd形成可溶性配合物^[37]。Xie等^[38]发现紫云英产生的DOM促进了Cd的溶解,主要原因是DOM分子的芳香性较低,且含有大量的类蛋白成分。这些结果证实了鲜紫云英产生的DOM具有很高的化学活性,因而在污染农田施用鲜紫云英至少应在下一季前10 d进行。

然而,也有研究认为DOM可以促进土壤对Cd的吸附,从而降低Cd的有效性。一方面,绿肥的施加提高了土壤中DOM的浓度,由于土壤对DOM的吸附改变了土壤中重金属的结合位点和黏土矿物表面的电荷,从而提高了土壤颗粒对重金属Cd离子的吸附能力^[39]。另一方面,DOM降低Cd的有效性也与作物地上部分对其稀释效应有关^[40],绿肥增加了作物地上部分生物量,同时提高其对重金属Cd毒性的耐受性,从而降低Cd的生物有效性。

绿肥植株在经历一段时间腐解后,其中的大部分易分解有机物已被分解,随着处理时间的增加,土壤氧化还原电位降低、溶解氧减少,从而创造出厌氧环境使阴离子发生还原反应(如硫酸盐还原成硫),然后与重金属Cd形成沉淀,促进可交换态Cd向有机关态Cd转化,这也在一定程度上降低了Cd有效性^[41]。Wang等^[25]在水稻田中施加绿肥(蚕豆地上部分)后发现,绿肥施加在水稻生长前期会产生大量可溶性有机碳(DOC),使得水稻土可溶性Cd的含量升高,随着水稻生长发育进行,DOC含量逐渐降低,可溶性Cd的含量也随之降低。王阳等^[18]研究表明,紫云英还田后在土壤中的分解具有明显的阶段性,前期紫云英矿化有机质后产生水溶性有机质、有机酸,致使重金属的有

效性提高;而在后期,由于易矿化的有机物矿化分解,再加上复杂的有机物对土壤重金属的吸附固定,土壤重金属的有效性下降。王阳等^[18]研究证实,适度施加绿肥后,随着绿肥不断分解,土壤有机质含量增加,在一定范围内可使作物中重金属含量降低。但过量使用绿肥会使有机质含量过高,可能会导致重金属Cd有效性提高^[42]。也就是说土壤中重金属Cd有效性与施加绿肥含量存在阈值效应。如王阳等^[18]研究发现,紫云英还田量以 $30\,000\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 为最佳,超过该阈值,会对Cd修复产生相反效果^[14,23]。

综上,绿肥的施加可使土壤中DOM增加,从而影响土壤中Cd的有效性,DOM易被土壤中微生物分解,最终可降低土壤中有效态Cd含量。但绿肥施量与土壤中重金属Cd有效性存在阈值效应,应该注重合理施用,过量施加绿肥会使土壤中DOM分解时间大大增加,DOM分解时间一旦超过作物的生长周期,当作物成熟时,绿肥所产生的有机质大部分仍为可溶性,这反而可能会增加重金属Cd对作物的毒性。

3.2 绿肥对土壤pH和Eh(氧化还原电位)的影响

土壤pH值对土壤表面电荷性质、土壤固相中Cd的保留能力和金属阳离子的水解作用具有重要影响,其被认为是控制Cd在土壤-植物系统中转移的最关键因素之一^[43]。在高pH值下,金属离子在土壤中的吸附和表面沉淀有助于降低土壤中重金属的有效性^[44]。与调控土壤pH值相配合,添加含有高比例腐殖化有机质的物质(如菜籽),可通过与腐殖物质形成络合物,来影响土壤中重金属的生物有效性^[45]。当土壤中pH值增加时, OH^- 可能将土壤中的Cd转化为更稳定或易溶的形式。Mohamed等^[22]研究发现施加绿肥(花生植株)后土壤pH从6.04增加到6.91,使得可交换态Cd从 $1.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少至 $0.39\sim 0.03\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而Wang等^[25]研究发现施加绿肥(蚕豆地上部分)后水稻根区土壤pH高于非根区土壤,但水稻各部位重金属Cd含量增加。这是由于绿肥的施加有利于水稻根系的生长,促进水稻分泌出更多根系分泌物,根系分泌物中DOC与Cd的络合作用是提高可溶性Cd浓度的主要过程,这一过程足以抵消 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 结合在较高pH值下降低可溶性Cd浓度的影响,使得可溶态Cd增加。也有学者认为植物中Cd的含量与土壤pH的正相关性与土壤的零点电荷(ZPC)有关。ZPC是指土壤胶体不带电(永久电荷和可变电荷相等,电荷密度为零)时的pH值。当 $\text{pH}<\text{ZPC}$ 时,土壤胶体表面带正电,土壤对阳离子重金属Cd的吸附随着正电荷增

加而削弱;当 $\text{pH}>\text{ZPC}$ 时,土壤胶体表面带负电,促进土壤对重金属Cd的吸附从而降低Cd有效性^[46]。绿肥对土壤酸碱性的调节作用表现在绿肥还田后使土壤的pH值趋于中性,有利于调节作物生长pH值^[47-48]。土壤pH之所以升高,是由于土壤铁氧化物还原溶解的作用和有机氮矿化释放 NH_4^+ ^[49-50]。而有机质降解产生有机酸和 CO_2 累积是土壤pH降低的主要原因^[32]。Zhang等^[51]通过开展长期的水稻-水稻-绿肥轮作试验发现,种植并翻压紫云英、油菜、黑麦草等绿肥相比于对照会使土壤中pH值从5.98上升至6.24~6.28。王艮梅等^[35]研究表明施加蚕豆地上部分作为绿肥,使得土壤中pH值从7.35降至5.69。

绿肥还田可使土壤pH值趋于中性,一般来说,土壤pH值的增加,容易降低有效态Cd的含量,但是由于绿肥的施加促进后茬作物根系分泌物的分泌,同时作物对Cd的吸收量还与ZPC密切相关,这些因素易使Cd的有效态含量增加。当这些因素对Cd有效态含量的影响超过土壤pH值对其的影响时,往往会增加Cd对作物的毒性。故实际研究中需要根据不同情况进行具体分析。

Eh在作物吸收Cd的主要形态(Cd^{2+})方面具有重要作用。当土壤Eh为负时,土壤有效态Cd含量与土壤Eh值呈正相关;土壤Eh为正时,土壤有效态Cd含量与土壤Eh值呈负相关^[52]。在还原性土壤环境下,Eh值为负值时,植物对Cd的吸收受到抑制^[53]。绿肥进入土壤增加土壤有机质时,由于有机质被氧化,土壤成分由于厌氧微生物呼吸作用而减少,所以还原强度更高。这可能是有机质含量较高的土壤中Eh值较低且为负值造成的^[54]。杨宾等^[55]研究发现当氧气被有机物降解消耗时,Eh值下降,土壤中有效Cd含量降低。这是由于土壤中 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-} , S^{2-} 与重金属Cd结合生成金属CdS沉淀^[56]。硫化物通常被认为是稳定的形态而不易溶出,这是重金属Cd有效性下降的原因之一^[32]。金鑫等^[57]发现有机物料还田可使土壤Eh值降低3.6%~22.4%。在还原性土壤中,Eh降低,Cd的有效性降低。然而高山等^[24]研究表明,当土壤Eh值降低时,土壤有效Cd含量也可能增加,其研究发现向稻作土壤施加紫云英会使土壤中交换态Cd增加,氧化铁结合态的Cd减少。这是由于当Eh降低时,土壤氧化铁结合态的Cd被还原,结合在土壤氧化铁上的Cd被重新释放到土壤中,同时在水稻根区土壤中,水稻根系会释放氧气,抑制CdS的形成,使得被释放的Cd向交换态转移,土壤有效态Cd增加。

绿肥在非根区土壤分解消耗土壤中氧气,土壤 Eh 值降低,使土壤中有效态 Cd 的含量降低。当重金属 Cd 到达作物根区土壤时,作物根系释放氧气使根区土壤 Eh 值增加,若后者影响超过前者时,在非根区土壤中被还原释放的 Cd 向交换态转移,容易使 Cd 的有效性增加。

一般来说,土壤溶液的 pH 值与 Eh 值的变化密切相关。在土壤溶液中,Eh 的降低通常伴随着 pH 的升高^[58]。土壤 pH 值和 Eh 值的改变导致铁锰氧化物和有机质的溶解^[59],增强土壤对 Cd 的吸附能力。随着土壤 pH 值的升高,Fe-Mn 氧化物结合态变得更加稳定。然而,当 Eh 值降低时,其变得不稳定。说明 Eh 的影响相对大于 pH 的影响^[60]。绿肥的施加通常会使土壤 pH 值升高、Eh 值降低。范美蓉等^[14]研究表明翻压紫云英使土壤中 pH 值升高、Eh 值降低,从而使土壤中有效态 Cd 含量显著降低,减少了水稻在生长过程中对 Cd 的累积。

综上,Eh 值影响大于 pH 值,在非根区土壤中绿肥的施加可以使土壤中 pH 值升高、Eh 值降低,从而降低土壤中 Cd 有效性。然而在根区土壤中由于作物根系的作用,土壤中 Eh 值增加,可能会提高土壤中 Cd 有效性,从而抑制后茬作物的生长。

3.3 绿肥对土壤中铁还原的影响

Fe³⁺还原主要发生在缺氧土壤和沉积物中^[61]。作为铁还原的主要产物,Fe²⁺的积累可以反映还原能力^[62]。绿肥翻压进入土壤后在好氧微生物的分解下会大量消耗土壤中氧气,容易形成厌氧还原环境,从而增加土壤中还原性物质,促进 Fe³⁺还原。Fe³⁺的还原溶解在消耗土壤中 H⁺的同时也使土壤可溶 Fe²⁺浓度增加。土壤 Fe 形态的变化影响铁锰氧化物结合态 Cd 的变化,从而控制 Cd 的活性。由前文可知,铁锰氧化物结合态 Cd 还原后受土壤 Eh 值的影响,当 Eh 值减少时,被还原的 Cd 向难溶态 Cd 转移。反之,则向可溶态 Cd 转移。Muehe 等^[63]发现 Fe³⁺的还原伴随着土壤 pH 值的升高、溶解无机碳的增加和 Cd 迁移率的降低。当稻田土壤处于长期淹水环境时,Eh 值会进一步降低,Fe²⁺离子可能会沉淀为 FeCO₃或 FeS 化合物。这是由于当土壤处于极度还原状态并提供足够的电子时,SO₄²⁻可能会还原为 HS⁻,而 Fe 可能首先以 FeS 的形式沉淀^[64]。陈莉娜等^[65]研究表明,Cd 的形态受 Fe 形态转化的制约,Fe 形态的再分配决定了 Cd 形态的再分配,其研究淹水还原作用对红壤 Cd 生物有效性的影响,发现水溶性 Fe²⁺浓度在淹水前期增大而

后期减小,Cd 的生物有效性在淹水初期高于后期。因为 Fe²⁺与 S²⁻生成 FeS 沉淀,使得水溶性 Fe²⁺转变成难溶性的 Fe²⁺,Cd 与 Fe²⁺共沉淀,从而降低 Cd 有效性。当 Fe²⁺到达根区土壤时,作物根系会分泌出氧气,容易在根系表面形成铁斑。

铁斑是作物根系释放氧气与可溶性 Fe²⁺氧化反应共同作用下在根表面形成的一种光滑、规则的红色沉淀物或不规则的斑块涂层^[66-68]。目前,人们普遍认为铁斑可以在根表面隔离有毒金属 Cd 等,从而影响作物对金属的吸收和耐受性^[69-70]。Dong 等^[71]研究发现,在根表面形成铁斑块可以显著抑制 Cd 向水稻地上部分转运,并且铁斑块中累积的 Cd 超过 30%。Xu 等^[72]发现铁斑量的增加促进了金属在根表面的沉积,从而限制了 Cd 在水稻组织中的吸收和转移。Sebastian 等^[73]研究发现,在硫酸亚铁(FeSO₄)施用过程中,水稻根部表面诱导产生了铁斑,并且随着铁斑形成量的增加,水稻中的 Cd 含量降低。Chen 等^[74]发现,水稻吸收 Cd 的减少可以通过从根部渗出的低分子量有机酸增加和铁斑形成量增加来解释。一些研究发现,绿肥的施用可以通过改善水稻根系的通气组织,提高土壤微生物活性,促进水稻根系的生长,从而促进水稻幼苗根部表面铁斑的形成^[75-76]。这种施用导致更多的重金属吸附在铁斑上,并显著降低了水稻根部和地上部分的重金属浓度^[77]。Yang 等^[78]研究发现油菜的应用有助于诱导铁斑的形成,铁斑块的“屏障”作用导致水稻不同组织中 Cd 的积累量减少。

土壤系统中铁的水平对铁斑形成量具有重要的影响,相同水稻基因型在高铁含量的水稻土上种植可能比在低铁含量的水稻土上种植形成更多的铁斑块^[79]。一般来说,作物根系铁斑形成量越高,土壤中 Cd 的有效态含量越低,更有助于降低作物对 Cd 的吸收。这也间接说明了外源添加含有铁的改良剂对土壤中 Cd 的修复具有积极意义^[80-81]。但若土壤中铁的含量过高,可能会相应地使作物根系铁斑形成量过高,高密度的铁斑可能会限制 O₂向根际扩散,而与作物生长和健康促进有关的根际微生物可能受到不利影响,铁的沉淀也可能进一步阻碍作物根部吸收养分,对作物生长产生抑制作用^[82]。绿肥的施加虽然有助于诱导铁斑的形成,但若在含有高浓度铁的土壤中施加绿肥可能会影响作物的生长。因此在绿肥与含铁改良剂配施时应注意后者的施加量,从而防止其对后茬作物产生负面效果。

综上所述,绿肥进入土壤后,容易降低土壤中的

Eh值,增加土壤中可溶 Fe^{2+} 浓度,使土壤中有效态Cd含量降低,但绿肥对Eh值影响有限,这是由于绿肥一般在早耕时翻压,只有在长期淹水土壤环境下,才可能进一步降低Eh值,使土壤中 Fe^{3+} 大量还原,得到FeS沉淀并使Cd与其共沉淀,降低土壤Cd的有效性。但在长期淹水环境下,可能会不利于作物的生长。当剩余可溶 Fe^{2+} 到达根区土壤时,会在作物根系表面形成铁斑,使重金属Cd吸附在铁斑上,阻止其进入作物的根系中,降低作物中Cd含量,然而在土壤铁含量过高时配施绿肥也可能会抑制作物的生长,因此应控制外源施加含铁改良剂的含量,防止其对作物生长产生负作用。

3.4 绿肥对土壤中微生物群落的影响

土壤生物多样性,特别是土壤微生物多样性已成为近年来农田生态系统研究的一个热点。微生物含有胞外聚合物(EPS),它是微生物为了适应外界条件变化而分泌的物质,重金属Cd胁迫会刺激EPS的产生^[83]。EPS中存在着大量阴离子基团(羧基、羟基及氨基等),对不同类型金属离子表现出强烈的亲和性^[84],可以和金属离子发生吸附或螯合作用,从而有效地去除土壤溶液中含有的金属或重金属离子^[85-86]。绿肥作物进入土壤中被土壤中的微生物分解产生有机酸,有机酸促进土壤中一些腐殖质的形成,在增加土壤有机质含量的同时也增加土壤微生物的活性,从

而影响土壤中Cd有效性。Yang等^[78]发现施加油菜后,土壤中有机质和微生物生物量碳、氮的含量增加,微生物活性增强,使得可溶态的Cd转变为难溶态Cd,有效减轻Cd在土壤中的毒性(图1)。Stark等^[87]发现,在试验初期,绿肥的添加显著提高了土壤微生物生物量和活性,改变了土壤微生物群落。基于可培养菌落计数法,通过6年的豆科绿肥休耕和谷物种植,土壤微生物种群得到了改善^[88]。施绿肥后土壤还原条件有利于厌氧型微生物的生长,如硫酸盐还原菌(SRB)和铁还原菌(IRB)等^[89]。

SRB是指一类能把硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等硫氧化物及元素硫还原成硫化氢的细菌统称^[90]。SRB在厌氧条件下利用有机物作为电子供体还原硫酸根产生硫化氢,硫化氢与金属Cd反应生成金属CdS沉淀,从而实现Cd的去除^[91]。董净等^[90]研究发现SRB对初始浓度为10、20、30、40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 去除率分别为95%、94%、83.4%、75%。当 Cd^{2+} 浓度为40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,菌株仍能去除30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} ,充分表明SRB对 Cd^{2+} 具有较高的去除能力。范文宏等^[89]研究表明土壤中Cd在硫酸盐还原菌的作用下,使不稳定的可交换态Cd转化为更加稳定的铁锰氧化物结合态Cd,可交换态Cd的去除率可达60%~80%。绿肥施入土壤后可在作物的整个生育期发挥作用。当土壤处于淹水环境时,SRB的活性增强,可将绿肥分解产物作为电

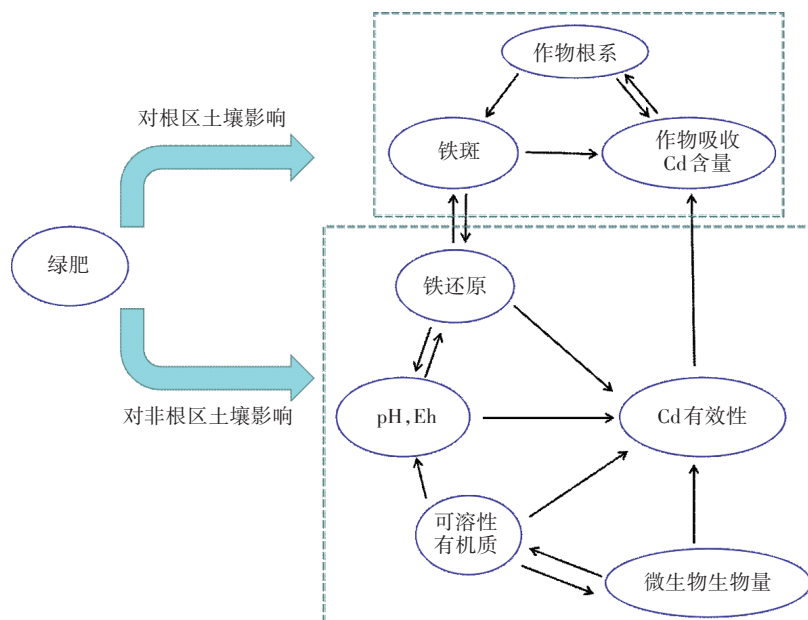


图1 绿肥对根区土壤和非根区土壤Cd有效性相关影响^[78]

Figure 1 Related effects of green manure on soil Cd availability in root soil and non-root soil^[78]

子供体,有效实现土壤中Cd的去除。

IRB在厌氧生长环境下能结合并氧化有机物以其作为电子供体,同时将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,在Fe还原过程中降低Cd有效性。在IRB培养前期,同属发酵型的梭菌和芽孢杆菌丰度上升,对铁还原的贡献较大;在培养后期,地杆菌和厌氧黏细菌成为 Fe^{2+} 浓度持续增长的重要因素^[32]。因此,铁还原菌通过影响Fe的还原进而影响对Cd的吸附。Zhang等^[92]研究表明,绿肥的施加可提高IRB的活性,进而影响土壤中Cd的有效性,其研究发现施加有机物料能为土壤中的微生物提供可有效利用的碳源,能够提高微生物的活性,尤其是参与铁氧化还原的功能微生物(如铁的异化还原菌)活性的提高会促进根表铁斑的形成,而铁斑形成则会阻止植物吸收过多的Cd。

由于IRB与SRB同属于土壤还原菌,两者表现为协同效应,绿肥的施加增强了IRB和SRB的活性,从而促进铁氧化物还原成 Fe^{2+} 和硫酸盐还原成 S^{2-} 。在淹水土壤环境下, Fe^{2+} 和 S^{2-} 反应生成铁硫化物,在消除硫化氢对SRB的毒害的同时促进SRB还原。金鑫等^[93]研究表明,铁氧化物的存在促使反应过程中pH值逐步升高,有利于体系中溶解的钙离子和产物 CO_2 发生沉淀反应生成 CaCO_3 ,有利于硫酸盐还原反应的进行。故IRB和SRB这两种还原菌对降低Cd有效性起到了重要的作用。

4 结论与展望

在农田生态系统中,绿肥的施加不仅可以减少农作物化肥的使用,还可以通过影响土壤性质来改变根区土壤和非根区土壤Cd的有效性,但绿肥影响Cd有效性的过程可能受到其他因素的干扰,如绿肥的用量、作物品种、土壤理化性状等。通过分析绿肥对土壤性质的影响和其他因素对绿肥的干扰发现:

(1)绿肥翻压进入土壤后可在短时间增加土壤中可溶性有机质,可溶性有机质在被微生物分解后期转变为难溶性有机质并与Cd结合,可以有效将Cd固定在土壤中,但应控制绿肥使用量,防止产生负面的效果。

(2)绿肥还田后容易使土壤中pH值升高、Eh值降低。一般来说,土壤pH值升高、Eh值降低会使有效态Cd含量降低。但由于土壤中pH值与Eh值受到作物根系的影响,同时土壤Eh值影响大于pH值。故在根区土壤中,作物根系释放的氧气易使在非根区土壤中被还原释放的Cd向可溶态转化,从而使土壤中

有效态Cd的含量增加。

(3)绿肥的施加可降低土壤中Eh值进而促进土壤中 Fe^{3+} 还原, Fe^{3+} 还原后可增加土壤中可溶态 Fe^{2+} 含量,还原过程中会消耗土壤中 H^+ ,使得土壤中pH值增加,有效态Cd含量降低。若土壤处于淹水环境下,土壤中Eh值还可进一步降低,产生FeS沉淀,同时Cd与其共沉淀,有效降低Cd有效性。但作物长期处于淹水环境下,可能会不利于其生长。当剩余可溶态 Fe^{2+} 到达根区土壤时,会在作物根系表面形成铁斑,使重金属Cd吸附在铁斑上,阻止其进入作物的根系中,降低作物中Cd含量,同时也间接说明了外源施加铁改良剂有助于增加铁斑的含量,从而有效降低土壤中Cd的有效性,但应控制其施加量,防止与绿肥配施不利于作物的生长。

(4)绿肥进入土壤中可增加土壤中微生物的活性。土壤中微生物在促进可溶性有机质分解的同时,还可以直接或者间接影响土壤中Cd的有效性,而硫酸盐还原菌和铁还原菌对降低土壤中Cd有效性起到了重要的作用。

绿肥作为一种外源有机质不仅对后茬作物的生长有促进的作用,还对土壤中重金属Cd的修复十分重要。这是由于绿肥不仅可以通过影响土壤中Cd有效性来对作物Cd吸收产生影响,还可以通过影响作物对Cd的转运,进而影响作物可食部分Cd含量。未来对绿肥的研究仍需在以下3个方面进一步加强。

(1)绿肥对Cd的修复效果及机理。大多数绿肥对Cd的修复效果不显著,且由于受到其他因素的影响,往往容易产生负面的效果,故需对绿肥进行筛选或添加一些辅助材料,提升绿肥对Cd的修复效果,消除外在因素的干扰,尽可能发挥绿肥的优势,使后茬作物生长良好同时免受Cd的毒害。

(2)绿肥的适宜施加量。绿肥的施用量并不是越多越好,绿肥的施用量过多,可能使可溶性有机质分解时间超过后茬作物的生长周期,增加Cd对作物的毒性。故需采用一种合理的计算方法,计算出绿肥的最佳施用量,才能有效降低作物中Cd的积累。

(3)绿肥对农田土壤的二次污染。绿肥作物在种植的过程中,其发达的根系在将深层土壤养分带到表层土壤的同时,也容易将深层土壤的重金属带到表层土壤,增加表层土壤重金属的含量,产生二次污染。但由于绿肥作物根系在受Cd胁迫下,会产生根系分泌物并与Cd产生螯合作用,对Cd的修复具有正向作用,故需进一步探究绿肥对农田Cd有效性的正负效应。

参考文献:

- [1] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286. ZHAO Zhong-qiu, ZHU Yong-guan, CAI Yun-long. Transport and transformation of cadmium in soil-plant systems and the influence factors[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(2): 282-286.
- [2] Qian Y Z, Chen C, Zhang Q, et al. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk[J]. *Food Control*, 2010, 21(12): 1757-1763.
- [3] 迟春宁, 丁国华. 植物耐重金属的分子生物学研究进展[J]. 生物技术通报, 2017, 33(3): 6-11. CHI Chun-ning, DING Guo-hua. Research progress of the molecular biology in heavy metal tolerance of plants[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2017, 33(3): 6-11.
- [4] 于玲玲, 朱俊艳, 黄青青, 等. 油菜-水稻轮作对作物吸收累积镉的影响[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(1): 1-6. YU Ling-ling, ZHU Jun-yan, HUANG Qing-qing, et al. Bioavailability of cadmium in the rotation system of oilseed rape and rice grown in Cd-contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1): 1-6.
- [5] Cherr C M, Scholberg J M S, McSorley R. Green manure approaches to crop production: A synthesis[J]. *Agronomy Journal*, 2006, 98(2): 302-319.
- [6] Elfstrand S, Båth B, Mårtensson A. Influence of various forms of green manure amendment on soil microbial community composition, enzyme activity and nutrient levels in leek[J]. *Applied Soil Ecology*, 2007, 36(1): 70-82.
- [7] 尹梅, 洪丽芳, 付利波, 等. 不同施肥时期对玉米产量和质量的影响[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2012, 27(1): 123-128. YIN Mei, HONG Li-fang, FU Li-bo, et al. Effects of fertilizer application by different stages on yield and quality of maize[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2012, 27(1): 123-128.
- [8] Marchand C, Lallier-Verges E, Allenbach M, et al. Redox conditions and heavy metals distribution in mangrove forests receiving effluents from shrimp farms (Teremba Bay, New Caledonia)[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(3): 529-541.
- [9] Lin H, Shi J, Chen X, et al. Effects of lead upon the actions of sulfate-reducing bacteria in the rice rhizosphere[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2010, 42(7): 1038-1044.
- [10] Zhou H, Zeng M, Zhou X, et al. Heavy metal translocation and accumulation in iron plaques and plant tissues for 32 hybrid rice (*Oryza sativa* L.) cultivars[J]. *Plant and Soil*, 2015, 386(1): 317-329.
- [11] Juang K, Ho P, Yu C, et al. Short-term effects of compost amendment on the fractionation of cadmium in soil and cadmium accumulation in rice plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1696-1708.
- [12] Lee S S, Lim J, Elazeem S A, et al. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(3): 1719-1726.
- [13] Nawab J, Khan S, Aamir M, et al. Organic amendments impact the availability of heavy metal (loid)s in mine-impacted soil and their phytoremediation by *Penistum americanum* and *Sorghum bicolor*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(3): 2381-2390.
- [14] 范美蓉, 张春霞, 廖育林, 等. 不同品种紫云英对镉污染土壤水稻生长累积效应的研究[J]. 中国农学通报, 2020, 36(20): 72-76. FAN Mei-rong, ZHANG Chun-xia, LIAO Yu-lin, et al. Chinese milk vetch varieties: Accumulation effect on the rice growth in cadmium contaminated soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2020, 36(20): 72-76.
- [15] Yong S O, Usman A R A, Lee S S, et al. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(4): 677-682.
- [16] Yang W, Gu J, Zou J, 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.
- [17] 杜彩艳, 张乃明, 雷宝坤, 等. 不同玉米 (*Zea mays*) 品种对镉锌积累与转运的差异研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 16-23. DU Cai-yan, ZHANG Nai-ming, LEI Bao-kun, et al. Differences of cadmium and zinc accumulation and translocation in different varieties of *Zea mays*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 16-23.
- [18] 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. WANG Yang, LIU En-ling, WANG Qi-zan, et al. Effect of milk vetch on cadmium and lead accumulation in rice[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(2): 189-193.
- [19] 范晶晶, 许超, 王辉, 等. 3种有机物料对土壤镉有效性及水稻镉吸收转运的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2143-2150. FAN Jing-jing, XU Chao, WANG Hui, et al. Effects of three organic materials on the availability of cadmium in soil and cadmium accumulation and translocation in rice plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2143-2150.
- [20] 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. JIANG Qiao-jun, ZHOU Qin, HAN Liang-liang, et al. Effects of organic manure on uptake and distribution of cadmium in different rice genotypes under cadmium stress[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 9-14.
- [21] Li H, Luo N, Li Y W, et al. Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 622-630.
- [22] Mohamed I, Ahamadou B, Li M, et al. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(6): 973-982.
- [23] 吴浩杰, 周兴, 鲁艳红, 等. 紫云英翻压对稻田土壤镉有效性及水稻镉积累的影响[J]. 中国农学通报, 2017, 33(16): 105-111. WU Hao-jie, ZHOU Xing, LU Yan-hong, et al. Effects of *Astragalus smicus* on cadmium effectiveness in paddy soil and cadmium accumulation

- in rice plant[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2017, 33(16): 105-111.
- [24] 高山, 陈建斌, 王果. 有机物料对稻作与非稻作土壤外源镉形态的影响研究[J]. 中国生态农业学报, 2004, 12(1): 95-98. GAO Shan, CHEN Jian-bin, WANG Guo. Effects of organic matter on the forms of added Cd and its dynamic transformation in soil with or without growth of rice[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2004, 12(1): 95-98.
- [25] Wang G, Zhou L. Application of green manure and pig manure to Cd-contaminated paddy soil increases the risk of Cd uptake by rice and Cd downward migration into groundwater: Field micro-plot trials[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(1): 1-15.
- [26] 汤海燕, 倪才英, 龙安华, 等. 土壤植物修复调控效果研究[J]. 江西化工, 2007(4): 182-185. TANG Hai-yan, NI Cai-ying, LONG An-hua, et al. Research on restoration and activation effect of edaphophyt[J]. *Jiang Xi Hua Gong*, 2007(4): 182-185.
- [27] 龙安华, 倪才英, 曹永琳, 等. 土壤重金属污染植物修复的紫云英调控研究[J]. 土壤, 2007, 39(4): 545-550. LONG An-hua, NI Cai-ying, CAO Yong-lin, et al. Effect of *Astragalus sinicus* L. on phytoremediation of heavy-metals-polluted soil[J]. *Soils*, 2007, 39(4): 545-550.
- [28] 唐明灯, 艾绍英, 李盟军, 等. 紫云英对污染土壤上叶菜生长及其镉和铅含量的影响[J]. 中国环境科学, 2011, 31(3): 461-465. TANG Ming-deng, AI Shao-ying, LI Meng-jun, et al. Effect of *Astragalus sinicus* on the growth, Cd and Pb concentration of leafy vegetables[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(3): 461-465.
- [29] Liu Y, Li F B, Xia W, et al. Association between ferrous iron accumulation and pentachlorophenol degradation at the paddy soil-water interface in the presence of exogenous low-molecular-weight dissolved organic carbon[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11): 1547-1555.
- [30] Sun F S, Li Y Q, Wang X, et al. Using new hetero-spectral two-dimensional correlation analyses and synchrotron-radiation-based spectromicroscopy to characterize binding of Cu to soil dissolved organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 457-465.
- [31] Schmitt D, Saravia F, Frimmel F H, et al. NOM-facilitated transport of metal ions in aquifers: Importance of complex-dissociation kinetics and colloid formation[J]. *Water Research*, 2003, 37(15): 3541-3550.
- [32] 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. HE Qian-feng, GUI Juan, LIU Dai-huan, et al. Research progress of soil property's changes and its impacts on soil cadmium activity in flooded paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2260-2268.
- [33] 郭微, 戴九兰, 王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 761-768. GUO Wei, DAI Jiulan, WANG Ren-qing. Progress in the effect of dissolved organic matter on adsorption of heavy metals by soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3): 761-768.
- [34] 徐龙君, 袁智. 外源镉污染及水溶性有机质对土壤中Cd形态的影响研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(6): 1442-1445. XU Long-jun, YUAN Zhi. Effect of exogenous cadmium pollution and dissolved organic matter on forms of Cd in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(6): 1442-1445.
- [35] 王良梅, 周立祥, 占新华, 等. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响: 田间微区试验[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 858-864. WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, ZHAN Xin-hua, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on metal availability in paddy soil: Field micro-plot trials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(5): 858-864.
- [36] Grüter R, Costerousse B, Bertoni A, et al. Green manure and long-term fertilization effects on soil zinc and cadmium availability and uptake by wheat (*Triticum aestivum* L.) at different growth stages[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1330-1343.
- [37] Jones D L, Healey J R, Willett V B, et al. Dissolved organic nitrogen uptake by plants? [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(3): 413-423.
- [38] 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]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(16): 16409-16421.
- [39] Yin B, Zhou L, Yin B, et al. Effects of organic amendments on rice (*Oryza sativa* L.) growth and uptake of heavy metals in contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(2): 537-546.
- [40] 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. YIN Bing-kui, HUANG Man-hong, ZHANG Dalei, et al. Effects of rapeseed cake on cadmium and copper forms and its phytoavailability in heavy metals contaminated paddy soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6): 3879-3883.
- [41] 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.
- [42] 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. ZU Yan-qun, LI Yuan, CHEN Hai-yan, et al. Research on factors influencing concentration of Pb, Cd, Cu and Zn in vegetables[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(3): 289-292.
- [43] White P J, Brown P H. Plant nutrition for sustainable development and global health[J]. *Annals of Botany*, 2010, 105(7): 1073-1080.
- [44] Janoš P, Vávrová J, Herzogová L, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study[J]. *Geoderma*, 2010, 159(3): 335-341.
- [45] Clemente R, Escobar Á, Bernal M P. Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(15): 1894-1901.
- [46] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(4): 539-543. DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural*

- University, 2005, 20(4):539-543.
- [47] 官会林, 刘士清, 张无敌, 等. 紫云英轮作与退化山地红壤肥力恢复研究[J]. 农业现代化研究, 2007, 28(4):494-497. GUAN Hui-lin, LIU Shi-qing, ZHANG Wu-di, et al. Fertility resilience of degraded upland red soil in relation to *Astragalus sinicus* intercropping[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2007, 28(4):494-497.
- [48] 吴增琪, 朱贵平, 张惠琴, 等. 紫云英结荚翻耕还田对土壤肥力及水稻产量的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(15):270-273. WU Zeng-qi, ZHU Gui-ping, ZHANG Hui-qin, et al. Effect of *Astragalus sinicus* returning to field in maturity on soil fertility and yield of rice[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(15):270-273.
- [49] Escobar O M E, Hue N V. Temporal changes of selected chemical properties in three manure: Amended soils of Hawaii[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18):8649-8654.
- [50] Kiiya W W, Mwonga S, Obura R K, et al. Effect of incorporation of legumes on selected soil chemical properties and weed growth in a potato cropping system at Timbora, Kenya[J]. *African Journal of Agricultural Research*, 2010, 5:2392-2398.
- [51] Zhang X, Zhang R, Gao J, et al. Thirty-one years of rice-rice-green manure rotations shape the rhizosphere microbial community and enrich beneficial bacteria[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 104:208-217.
- [52] 田桃, 曾敏, 周航, 等. 水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(1):343-351. TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, et al. Effects of different water managements and soil Eh on migration and accumulation of Cd in rice[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):343-351.
- [53] Honma T, Ohba H, Kaneko-kadokura A, et al. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8):4178-4185.
- [54] 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.
- [55] 杨宾, 罗会龙, 刘士清, 等. 淹水对土壤重金属浸出行为的影响及机制[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4):936-943. YANG Bin, LUO Hui-long, LIU Shi-qing, et al. Effect and mechanism of water inundation on the leaching behavior of heavy metals in contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(4):936-943.
- [56] Fang H W, Huang L, Wang J Y, et al. Environmental assessment of heavy metal transport and transformation in the Hangzhou Bay, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302:447-457.
- [57] 金鑫, 蔡林运, 李刚华, 等. 小麦秸秆全量还田对水稻生长及稻田氧化还原物质的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2013(5):80-85. JIN Xin, CAI Lin-yun, LI Gang-hua, et al. Effects of all wheat crop straw application on rice growth and redox substance in rice fields[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2013(5):80-85.
- [58] Han Y S, Park J H, Kim S J, et al. Redox transformation of soil minerals and arsenic in arsenic-contaminated soil under cycling redox conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378:120745.
- [59] 王浩, 章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(3):538-541. WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Effects of organic matter accumulation and acidification on release potential of heavy metals from polluted soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(3):538-541.
- [60] 吉芳英, 王图锦, 胡学斌, 等. 三峡库区消落区水体-沉积物重金属迁移转化特征[J]. 环境科学, 2009, 30(12):3481-3487. JI Fang-ying, WANG Tu-jin, HU Xue-bin, et al. Movement and transformation of heavy metals in water-sediment in water-level-fluctuating zone of Three Gorges reservoir area[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(12):3481-3487.
- [61] Roden E E. Geochemical and microbiological controls on dissimilatory iron reduction[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2006, 338(6/7):456-467.
- [62] Gao S, Cao W, Gao J, et al. Effects of long-term application of different green manures on ferric iron reduction in a red paddy soil in southern China[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2017, 16(4):959-966.
- [63] Muehe E M, Adaktylou I, Obst M, et al. Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23):13430-13439.
- [64] Zhang C, Ge Y, Yao H, et al. Iron oxidation-reduction and its impacts on cadmium bioavailability in paddy soils: A review[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, 6(4):509-517.
- [65] 陈莉娜, 葛滢, 张春华, 等. 淹水还原作用对红壤镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2333-2337. CHEN Li-na, GE Ying, ZHANG Chun-hua, et al. Effect of submergence on the bioavailability of Cd in a red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2333-2337.
- [66] Hu M, Sun W M, Krumins V, et al. Arsenic contamination influences microbial community structure and putative arsenic metabolism gene abundance in iron plaque on paddy rice root[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649:405-412.
- [67] Zhou H, Zeng M, Zhou X, et al. Heavy metal translocation and accumulation in iron plaques and plant tissues for 32 hybrid rice (*Oryza sativa* L.) cultivars[J]. *Plant and Soil*, 2015, 386(1/2):317-329.
- [68] Amils R, Fuente V D L, Rodríguez N, et al. Composition, speciation and distribution of iron minerals in *Imperata cylindrica*[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2007, 45(5):335-340.
- [69] Cheng H, Wang M, Wong M H, et al. Does radial oxygen loss and iron plaque formation on roots alter Cd and Pb uptake and distribution in rice plant tissues?[J]. *Plant and Soil*, 2014, 375(1/2):137-148.
- [70] Mei X Q, Wong M H, Yang Y, et al. The effects of radial oxygen loss on arsenic tolerance and uptake in rice and on its rhizosphere[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165:109-117.
- [71] Dong M F, Feng R W, Wang R G, et al. Inoculation of Fe/Mn-oxidizing bacteria enhances Fe/Mn plaque formation and reduces Cd and As accumulation in rice plant tissues[J]. *Plant Soil*, 2016, 404:75-83.
- [72] Xu B, Yu S. Root iron plaque formation and characteristics under N₂ flushing and its effects on translocation of Zn and Cd in paddy rice

- seedlings (*Oryza sativa*) [J]. *Annals of Botany*, 2013, 111 (6): 1189–1195.
- [73] Sebastian A, Ahmad I, Prasad M N V. Iron plaque decrease cadmium accumulation in *Oryza sativa* L. by acting as a source of iron in addition to obstructing cadmium uptake[J]. *Plant Biology*, 2016, 18 (6): 1008–1015.
- [74] Chen X, Yang Y, Liu D, et al. Do soil Fe transformation and secretion of low-molecular-weight organic acids affect the availability of Cd to rice? [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22 (24): 19497–19506.
- [75] Zheng R, Cai C, Liang J, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89 (7): 856–862.
- [76] Syu C, Jiang P, Huang H, et al. Arsenic sequestration in iron plaque and its effect on As uptake by rice plants grown in paddy soils with high contents of As, iron oxides, and organic matter[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2013, 59 (3): 463–471.
- [77] Peng C, Chen S, Chen 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.
- [78] Yang W T, Zhou H, Gu J F, et al. Application of rapeseed residue increases soil organic matter, microbial biomass, and enzyme activity and mitigates cadmium pollution risk in paddy fields[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114681.
- [79] Mei X, Ye Z, Wong M. The relationship of root porosity and radial oxygen loss on arsenic tolerance and uptake in rice grains and straw[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157 (8): 2550–2557.
- [80] Suda A, Baba K, Akahane I, et al. Use of water-treatment residue containing polysilicate-iron to stabilize arsenic in flooded soils and attenuate arsenic uptake by rice (*Oryza sativa* L.) plants[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2016, 62 (2): 111–116.
- [81] Yun S W, Park C G, Jeon J H, et al. Dissolution behavior of As and Cd in submerged paddy soil after treatment with stabilizing agents[J]. *Geoderma*, 2016, 270: 10–20.
- [82] Ultra V U, Nakayama A, Tanaka S, et al. Potential for the alleviation of arsenic toxicity in paddy rice using amorphous iron-(hydr) oxide amendments[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2009, 55 (1): 160–169.
- [83] Sheng G, Yu H, Yue Z. Production of extracellular polymeric substances from *Rhodopseudomonas acidophila* in the presence of toxic substances[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 69 (2): 216–222.
- [84] 康春莉, 苏春彦, 郭平, 等. 自然水体生物膜胞外蛋白质吸附铅和镉的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27 (7): 1245–1246. KANG Chun-Li, SU Chun-Yan, GUO Ping, et al. Studies on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption by extracellular protein of natural biofilm[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27 (7): 1245–1246.
- [85] Zheng Y, Fang X, Ye Z, et al. Biosorption of Cu (II) on extracellular polymers from *Bacillus* sp. F19[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20 (11): 1288–1293.
- [86] 田禹, 黄俊, 郑蕾, 等. 剩余活性污泥胞外聚合物对水中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附效能[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2006, 42 (5): 543–548. TIAN Yu, HUANG Jun, ZHENG Lei, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} in water by extracellular polymeric substances from waste activated sludge[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2006 (5): 543–548.
- [87] Stark C, Condron L M, Stewart A, et al. Influence of organic and mineral amendments on microbial soil properties and processes[J]. *Applied Soil Ecology*, 2007, 35 (1): 79–93.
- [88] Biederbeck V O, Zentner R P, Campbell C A. Soil microbial populations and activities as influenced by legume green fallow in a semiarid climate[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37 (10): 1775–1784.
- [89] 范文宏, 姜维, 王宁. 硫酸盐还原菌修复污染土壤过程中镉的地球化学形态分布变化[J]. 环境科学学报, 2008, 28 (11): 2291–2298. FAN Wen-hong, JIANG Wei, WANG Ning. Changes of cadmium geochemical speciation in the process of soil bioremediation by sulfate-reducing bacteria[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28 (11): 2291–2298.
- [90] 董净, 代群威, 赵玉连, 等. 硫酸盐还原菌的分纯及对 Cd^{2+} 钝化研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42 (5): 34–40. DONG Jing, DAI Qun-wei, ZHAO Yu-lian, et al. Isolation of sulfate-reducing bacteria and study on its passivation of Cd^{2+} [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42 (5): 34–40.
- [91] Li M, Cheng X H, Guo H X, et al. Biomineralization of carbonate by *Terrabacter Tumescens* for heavy metal removal and biogrouting applications[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142 (9): C4015005.
- [92] 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.
- [93] 金鑫, 王进, 陈天虎, 等. 铁氧化物对硫酸盐还原菌分解硫酸盐矿物的协同作用[J]. 矿物学报, 2010, 30 (3): 343–348. JIN Xin, WANG Jin, CHEN Tian-hu, et al. The synergistic influence of iron oxide on the dissolution of sulfate mineral[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, 30 (3): 343–348.