



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104956802 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201510399072. 2

C09K 101/00(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 08

C09K 109/00(2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院华南植物园

地址 510650 广东省广州市天河区五山乐意居

(72) 发明人 吴靖滔 李志安 夏汉平 庄萍

李应文 邹碧 卢焕萍

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司

公司 44001

代理人 刘明星

(51) Int. Cl.

A01B 79/00(2006. 01)

A01B 79/02(2006. 01)

C09K 17/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法。它是在维持农田镉污染土壤含水量于田间持水量水平的条件下,对农田镉污染土壤应用硅灰石进行钝化处理,待钝化材料硅灰石失效后;再测定此钝化材料硅灰石失效后的土壤中有效态微量元素含量水平,评估微量元素钝化程度,并依据中国农业土壤微量元素分级标准进行分级,再依据微量元素常规施用水平,计算补充微量元素的用量;以水溶液形态施用微量元素肥料至该钝化材料硅灰石失效后的土壤中,补充微量元素,使土壤中的微量元素供应达到或超过正常土壤水平。利用本发明能使钝化处置农田上种植的农作物能吸收到正常水平的微量元素,确保作物产量与品质。

1. 一种农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法,其特征在于,包括以下步骤:

在维持农田镉污染土壤含水量于田间持水量水平的条件下,对农田镉污染土壤应用硅灰石进行钝化处理,待钝化材料硅灰石失效后;再测定此钝化材料硅灰石失效后的土壤中有效态微量元素含量水平,评估微量元素钝化程度,并依据中国农业土壤微量元素分级标准进行分级,再依据微量元素常规施用水平,计算补充微量元素的用量;以水溶液形态施用微量元素肥料至该钝化材料硅灰石失效后的土壤中,补充微量元素,使土壤中的微量元素供应达到或超过正常土壤水平。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的待钝化材料硅灰石失效后是自钝化处理 1 周后,得到钝化材料硅灰石失效后的土壤。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的微量元素肥料是以硫酸锌与硫酸锰补充锌与锰。

4. 一种提高农田镉污染钝化治理后的土壤栽种作物产量的方法,其特征在于,包括以下步骤:在维持农田镉污染土壤含水量于田间持水量水平的条件下,对农田镉污染土壤应用硅灰石进行钝化处理,待钝化材料硅灰石失效后;再测定此钝化材料硅灰石失效后的土壤中有效态微量元素含量水平,评估微量元素钝化程度,并依据中国农业土壤微量元素分级标准进行分级,再依据微量元素常规施用水平,计算补充微量元素的用量;以水溶液形态施用微量元素肥料至该钝化材料硅灰石失效后的土壤中,补充微量元素,使土壤中的微量元素供应达到或超过正常土壤水平,然后栽种作物于该补充微量元素的土壤上。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述的待钝化材料硅灰石失效后是自钝化处理 1 周后,得到钝化材料硅灰石失效后的土壤。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述的微量元素肥料是以硫酸锌与硫酸锰补充锌与锰。

一种农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于农田镉污染治理领域，具体涉及一种农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法。

背景技术：

[0002] 针对我国面积广阔的镉污染农田，一个可行的治理技术方案是土壤重金属钝化（殷飞等 2015），就是向土壤中添加钝化材料，使重金属活性显著下降，作物难于吸收，从而生产出合格的农产品。农田土壤重金属钝化技术应用前景非常广阔，它有多方面的优势，一是不影响农业生产，可在耕种过程中使用，二是成本较低，一些钝化材料还有明显的增产增收效果，极易推广应用，三是应用技术简单，易于被农民接受。

[0003] 添加钝化剂可有效减少作物对重金属的吸收，但是许多微量元素如铜、锌、铁、锰也被同步钝化了（殷飞等 2015, Tan 2009），导致作物对铜、锌、铁、锰的吸收量下降，使得作物生长迟缓，植株矮小，叶黄枯萎，或生物量减少等（范美蓉 2011）。有些材料没有使作物产量明显下降，但体内营养元素水平有明显的下降，包括本试验的结果亦是如此。针对这一问题，并没有其他人提出相应的解决办法，原因一是多数研究只专注于钝化效果本身，对作物产量下降问题采取回避态度，对造成产量下降的钝化材料弃之不用，而转向其它材料的寻找，许多关于钝化的论文甚至不提作物产量下降的问题（李剑睿 2014），二是多数研究对钝化造成作物产量下降的原因没有全面的理解，以致无法提出应对措施。因而，当前没有针对钝化处置造成作物产量下降的应对技术，无相关报导或可用专利。

发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法，利用该方法能使钝化处置农田上种植的农作物能吸收到正常水平的微量元素，确保作物产量与品质。

[0005] 本发明的农田镉污染钝化治理后维持作物微量元素供应的方法，其特征在于，包括以下步骤：

[0006] 在维持农田镉污染土壤含水量于田间持水量水平的条件下，对农田镉污染土壤应用硅灰石进行钝化处理，此时可实现土壤重金属镉的有效钝化，待钝化材料硅灰石失效后；再测定此钝化材料硅灰石失效后的土壤中有效态微量元素含量水平，评估微量元素钝化程度，并依据中国农业土壤微量元素分级标准进行分级（奚振邦 2008），再依据微量元素常规施用水平，计算补充微量元素的用量；以水溶液形态施用微量元素肥料至该钝化材料硅灰石失效后的土壤中，补充微量元素，使土壤中的微量元素供应达到或超过正常土壤水平。

[0007] 所述的待钝化材料硅灰石失效后，一般自钝化处置 1 周后，钝化材料自身老化而失去进一步钝化效能，此时就可得到钝化材料硅灰石失效后的土壤。

[0008] 一般施用微量元素肥料肥料后，3 天后就可以种植植物，此时土壤中的微量元素供应达到或超过正常土壤的水平，从而促进作物生长。

[0009] 优选,所述的微量元素肥料是以硫酸锌与硫酸锰补充锌与锰,其它微量元素被钝化的程度较弱,可以不作补充。

[0010] 本发明的第二个目的是提供一种提高农田镉污染钝化治理后的土壤栽种作物产量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0011] 在维持农田镉污染土壤含水量于田间持水量水平的条件下,对农田镉污染土壤应用硅灰石进行钝化处理,待钝化材料硅灰石失效后;再测定此钝化材料硅灰石失效后的土壤中有效态微量元素含量水平,评估微量元素钝化程度,并依据中国农业土壤微量元素分级标准进行分级,再依据微量元素常规施用水平,计算补充微量元素的用量;以水溶液形态施用微量元素肥料至该钝化材料硅灰石失效后的土壤中,补充微量元素,使土壤中的微量元素供应达到或超过正常土壤水平,然后栽种作物于该补充微量元素的土壤上。

[0012] 本发明采用的钝化剂为硅灰石,理论化学成分为 $\text{CaO } 48.25\%$ 、 $\text{SiO}_2 \text{ } 51.75\%$,结构式为 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$,属于一种链状偏硅酸盐,来源广泛,价格低廉。由于硅酸根离子可以与土壤中镉离子形成难溶性硅酸盐沉淀,提升 pH 值,促使镉形态向难溶性惰性形态转变,增加土壤表面负电荷,加强对镉离子吸附,从而降低土壤中镉离子的有效性。同时硅灰石中的钙离子能对作物吸收镉离子时起拮抗作用,对作物生长也有促进作用。而镉污染土壤添加常规的钝化剂如硅酸钠、硅酸钾、石灰等,虽然能有效降低土壤中镉的有效性,降低对植物吸收,但是土壤往往会出现板结情况,作物生长迟缓,蜘蛛矮小。因此添加硅灰石能有效减少作物对镉离子的吸收,同时不影响土壤原有结构,促进植物生长。对农田镉污染土壤应用硅灰石进行钝化处理,本领域技术人员可以根据农田镉污染土壤中镉的含量通过常规试验得知硅灰石的用量。

[0013] 本发明中微量元素铜、锌、铁、锰的添加量是根据土壤微量元素分级标准 [中国农业土壤微量元素分级标准进行分级 (奚振邦 2008)] 来确定的,按等级施加可以避免过少的添加不起效果,或者过多的添加对作物产生毒害,因此具有科学性。

[0014] 由于钝化剂添加后会对微量元素如铜、锌、铁、锰产生同步钝化作用,虽然作物对镉的吸收降低了,但是对部分微量元素的吸收也降低了,使得作物叶片发黄,植株矮小,光合速率减少,对重金属抗逆性减弱等问题出现。因此镉污染土壤添加钝化剂过后要按土壤微量元素分级标准补充相应微量元素来维持作物体内的养分水平,在一定的水平内提高对镉的抗逆性,促进植物生长。

[0015] 针对重金属污染耕地修复,当前一个重要的技术方向是利用重金属钝化材料,使土壤中的重金属无效化,从而使农作物不会吸收或少吸收重金属,确保农产品质量安全。但钝化处置普遍造成作物产量下降,我们发现,其主要原因是钝化导致了关键微量营养元素的同步钝化,作物吸收的微量元素养分不足。本发明针对此问题,在重金属镉污染土壤施用钝化材料,使重金属钝化后,再平衡 1 周使钝化材料本身老化失效,再施用微量元素肥料,微量元素施用量必须依据钝化处置后的含量水平与标准,从而实现土壤正常的微量元素供应水平,保证作物的正常生长。本发明最大的创新是发现钝化造成作物生长不良的原因在于土壤微量元素被同步钝化,可以在钝化材料自身失效后,人为补充微量元素于土壤,从而纠正作物生长障碍,使钝化处置农田上种植的农作物能吸收到正常水平的微量元素,确保作物产量与品质。

具体实施方式：

[0016] 以下实施例是对本发明的进一步说明，而不是对本发明的限制。

[0017] 实施例 1：

[0018] 本实施例中的土壤为受多年镉污染的农田土，镉含量为 5.9mg/kg。

[0019] 一、

[0020] 采集镉污染农田土，风干后过 1cm 的筛，在常规施肥的基础上，分别取 3kg 的镉污染农田土按照 2g、4g、8g 硅灰石 /kg 镉污染农田土的量将镉污染农田土和硅灰石充分混合，装盆于直径为 23cm，高 15cm 的花盆中，加水保持常规田间持水量，平衡一周后取土，测定土壤中有效态镉、锌、锰、铜的含量。

[0021] 实验结果如下：与对照组（CK，未添加硅灰石的镉污染农田土）相比，W4 的处理能降低土壤中镉有效态含量 91%（表 1），已经高度有效，考虑到经济效益，每千克镉污染农田土施用 4 克硅灰石的施用量已经比较合适。然后根据表 2 中有效微量元素分级指标，确定土壤中锌、锰、铜的肥力等级分别为 4、2、5 级。然后根据表 3 有相应的土壤微量元素的施用量。因此，每千克土施用 4 克硅灰石后，应该进行每亩 2kg 锌和 4kg 锰的补充。

[0022] 表 1、不同硅灰石施用量下土壤中有效态镉、锌、锰、铜的含量（mg/kg）

[0023]

处理	镉	锌	锰	铜
CK	0.297a	3.8913a	5.906a	2.6707a
W2	0.0705b	2.4863b	5.0115a	2.465a
W4	0.0265b	2.5183b	2.1967b	2.1993b
W8	0.011d	2.3033b	2.0772b	2.199b

[0024] CK 为对照组，W2 为每千克镉污染农田土施用 2 克硅灰石的处理，W4 为每千克镉污染农田土施用 4 克硅灰石的处理，W8 为每千克镉污染农田土施用 8 克硅灰石的处理；表格中的数字为 4 个重复的平均值，数字后相同的字母代表通过 LSD 检验在同一列中没有显著差异（ $P = 0.05$ ）

[0025] 表 2、有效微量元素分级指标（mg/kg）

[0026]

元素	等级					提取剂
	1	2	3	4	5	
锌	<0.3	0.3~0.5	0.5~1.0	1.0~3.0	>3.0	DTPA(pH=7.3)
锰	<1	1~5	5~15	15~30	>30	DTPA(pH=7.3)
铜	<0.1	0.1~0.2	0.2~1.0	1.0~1.8	>1.8	DTPA(pH=7.3)

[0027] 表 3、土壤微量元素施用量标准

[0028]

元素	土壤测试等级	施用量(kg/亩)
[0029] 锌	1	7
	2	5
	3	3
	4	2
	5	0
锰	1	4.5
	2	4
	3	2
	4	1
	5	0
铜	1	1.5
	2	0.8
	3	0.5
	4	0
	5	0

[0030] 二、

[0031] 对照组 (CK) :直接在镉污染的农田土上面播种红苋,进行常规管理。

[0032] Zn 组 :在常规施肥的基础上,在镉污染的农田土施用每亩 2kg 锌 (以硫酸锌水溶液形式施加),然后保持常规的田间持水量,3 天后播种红苋,进行常规管理。

[0033] Mn 组 :在常规施肥的基础上,在镉污染的农田土施用每亩 4kg 锰 (以硫酸锰水溶液形式施加),然后保持常规的田间持水量,3 天后播种红苋,进行常规管理。

[0034] Zn+Mn 组 :在常规施肥的基础上,在镉污染的农田土施用每亩 2kg 锌 (以硫酸锌水溶液形式施加)和每亩 4kg 锰 (以硫酸锰水溶液形式施加),然后保持常规的田间持水量,3 天后播种红苋,进行常规管理。

[0035] W 组 :在常规施肥的基础上,将硅灰石按每亩 744kg 的施用量施加到镉污染农田土中,与 20cm 耕种层充分混匀后,加水保持常规的田间持水量,平衡一周后,播种红苋,进行常规管理。

[0036] W+Zn 组 :在常规施肥的基础上,将硅灰石按每亩 744kg 的施用量施加到镉污染农田土中,与 20cm 耕种层充分混匀后,加水保持常规的田间持水量,平衡一周后,施用每亩 2kg 锌 (以硫酸锌水溶液形式施加),保持常规的田间持水量,3 天后播种红苋,进行常规管理。

[0037] W+Mn 组 :在常规施肥的基础上,将硅灰石按每亩 744kg 的施用量施加到镉污染农田土中,与 20cm 耕种层充分混匀后,加水保持常规的田间持水量,平衡一周后,施用每亩 4kg 锰(以硫酸锰水溶液形式施加),保持常规的田间持水量,3 天后播种红苋,进行常规管理。

[0038] W+Zn+Mn 组 :在常规施肥的基础上,将硅灰石按每亩 744kg 的施用量施加到镉污染农田土中,与 20cm 耕种层充分混匀后,加水保持常规的田间持水量,平衡一周后,根据上述步骤一的测算,施用每亩 2kg 锌(以硫酸锌水溶液形式施加)和 4kg 锰(以硫酸锰水溶液形式施加)的补充。然后保持常规的田间持水量,3 天后,播种红苋,进行常规管理。

[0039] 实验结果如下:

[0040] 与对照组相比,单独施加硅灰石(W)红苋总干重增长 36%,总鲜重增长 25%。施加硅灰石后再施用锌和锰的组合(W+Zn+Mn),红苋总干重能增长 171%,总鲜重增长 135%(表 4)。

[0041] 对于红苋体内镉的含量,与对照组相比,单独施加硅灰石(W)根部镉含量下降 58%,茎部下降 70%,叶部下降 71%。施加硅灰石、锌和锰的组合(W+Zn+Mn),根部镉含量下降 81%,茎部下降 83%,叶部下降 83%(表 5)。

[0042] 对于红苋体内锌含量,与对照组相比,单独施加硅灰石(W)根部锌含量下降 61%,茎部下降 76%,叶部下降 70%。施加硅灰石、锌和锰的组合(W+Zn+Mn),根部锌含量下降 31%,茎部下降 57%,叶部增加 3%(表 5)。

[0043] 对于红苋体内锰含量,与对照组相比,单独施加硅灰石(W)根部锰含量下降 62%,茎部下降 80%,叶部下降 88%。施加硅灰石、锌和锰的组合(W+Zn+Mn),根部锰含量增加 24%,茎部持平,叶部增加 28%(表 5)。

[0044] 大部分实验表明,施加碱性钝化剂在较高的施用量上虽然会大幅度降低作物对镉的吸收,但是会对土壤造成板结,对植物生长产生抑制效果和毒害。本实验采用的钝化剂为硅灰石,能够降低作物体内镉含量 50%以上,并且对作物生长有一定促进作用。由于碱性钝化剂对部分微量元素的同步钝化,需要按照土壤需求量补充微量元素。在施加硅灰石后再补充锌和锰,作物能进一步减少对镉的吸收,降低幅度到达 80%,并且能使作物对微量元素的吸收恢复到原有水平,作物大幅度增产,增产量能到 2 倍以上。但是在不施加硅灰石的前提下单独施加锌和锰,或使得作物体内对锌和锰的吸收大幅度上升,产生毒害,生物量减少。因此,要严格按照钝化后土壤微量元素的肥力标准配施微肥,才能取得大幅度增产和降低镉吸收的双功效。

[0045] 表 4 :各处理下作物产量(kg/亩,作物为红苋)

[0046]

处理	干重				鲜重			
	根	茎	叶	总重	根	茎	叶	总重
CK	13de	22cd	63b	98d	106c	162de	440b	708bc
Zn	7e	12d	39c	57e	77d	98e	292c	467c
Mn	19cde	25cd	60b	104d	143c	165de	420b	728bc
Zn+Mn	14de	23cd	73b	110d	115c	159de	434b	708bc
[0047]								
W	21cd	33c	78b	133cd	161c	199cd	526b	886b
W+Zn	35ab	54b	130a	220b	255b	353b	926a	1533a
W+Mn	29bc	47b	78b	154c	153c	268c	508b	929b
W+Zn+Mn	44a	77a	146a	266a	324a	454a	892a	1670a

[0048] CK 为对照组, Zn 为硫酸锌单独添加处理, Mn 为硫酸锰单独添加处理, Zn+Mn 为硫酸锌和硫酸锰组合添加处理, W 为硅灰石单独添加处理, W+Zn 为硅灰石和硫酸锌组合添加处理, W+Mn 为硅灰石和硫酸锰组合添加处理, W+Zn+Mn 为硅灰石、硫酸锌和硫酸锰组合添加处理; 表格中的数字为 4 个重复的平均值, 数字后相同的字母代表通过 LSD 检验在同一列中没有显著差异 ($P = 0.05$)

[0049] 表 5、各处理下作物镉、锌、锰含量 (mg/kg, 干重)

[0050]

处理	根			茎			叶		
	镉	锌	锰	镉	锌	锰	镉	锌	锰
CK	52ab	61b	45bc	54c	127b	40c	132ab	149bc	130b
Zn	63a	210a	44bc	77a	301a	41c	152a	434a	102b
Mn	48b	54b	66ab	55bc	98bc	68b	137a	171b	185a
Zn+Mn	58ab	228a	75a	67ab	304a	86a	111b	416a	174a
W	22c	24b	17d	16d	31d	8d	38c	45d	16c
W+Zn	19cd	41b	17d	17d	72c	10d	35c	123c	26c
W+Mn	18cd	21b	42d	16d	34d	32c	34c	52d	100b
W+Zn+Mn	10d	42b	56abc	9d	55d	40c	22c	153bc	166a

[0051] 表格中的数字为 4 个重复的平均值, 数字后相同的字母代表通过 LSD 检验在同一列中没有显著差异 ($P = 0.05$)

[0052] 三、

[0053] 在作物生长完成, 收获后 (80 天) 分别采集各处理的根际土和非根际土, 提取有效

态镉、锌、锰,测定含量。

[0054] 实验结果如下:与对照组相比,单独施加硅灰石(W)根际土中有效态镉含量下降78%,非根际土中下降78%。施加硅灰石、锌和锰的组合(W+Zn+Mn),根际土中有效态镉含量下降77%,非根际土下降44%(表7)。

[0055] 对于锌和锰,单独施加硅灰石(W)非根际土中有效态锌含量下降51%,锰下降54%。但是施加硅灰石后再施用锌和锰的组合(W+Zn+Mn),非根际土中有效态锌含量增加138%,锰增加74%(表7)。

[0056] 结果表明,单独施加硅灰石会使得土壤中有有效态镉、锌、锰含量都下降了,满足不了作物正常生长的需要。而施加硅灰石后再施用锌和锰的组合,不仅使土壤中有有效态镉下降了,并且使得土壤中微量元素含量维持到较高而又不对作物产生毒害的水平。

[0057] 表7、各处理土壤中有有效态镉、锌、锰含量(mg/kg)

[0058]

处理	根际土			非根际土		
	镉	锌	锰	镉	锌	锰
CK	0.3909b	4.169c	3.7815de	0.4026b	4.9203e	5.598c
Zn	0.4205a	16.4088a	3.811de	0.3538c	30.5762a	2.9853d
Mn	0.377b	4.5188c	12.9423a	0.3073d	4.1773e	15.0543a
Zn+Mn	0.3823b	16.1963a	11.343b	0.4429a	18.7228b	10.3003b
W	0.0861c	2.1988d	4.1178d	0.0874g	2.4075f	2.5895d
W+Zn	0.07c	8.269b	2.9495e	0.1676f	10.3233d	3.0418d
W+Mn	0.0651c	2.8313d	7.5817c	0.0886g	2.8097f	10.6172b
W+Zn+Mn	0.088c	2.7765d	7.4842c	0.2257e	11.7113c	9.7408b

[0059] 表格中的数字为4个重复的平均值,数字后相同的字母代表通过LSD检验在同一列中没有显著差异(P = 0.05)。