



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104041362 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201410201881. 3

(22) 申请日 2014. 05. 13

(73) 专利权人 农业部环境保护科研监测所
地址 300191 天津市南开区复康路 31 号

(72) 发明人 梁学峰 徐应明 韩君 孙约兵
王林

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司 12209
代理人 赵瑶瑶

(51) Int. Cl.

A01G 16/00(2006. 01)

A01B 79/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102274717 A, 2011. 12. 14,

CN 103238440 A, 2013. 08. 14,

CN 101664757 A, 2010. 03. 10,

JP 特开 2005-255737 A, 2005. 09. 22,

JP 特开 2005-254077 A, 2005. 09. 22,

JP 特开 2006-272145 A, 2006. 10. 12,

CN 102284476 A, 2011. 12. 21,

朱奇宏等. 海泡石对典型水稻土镉吸附能力的影响.《农业环境科学学报》. 2009, 第 28 卷 (第 11 期), 第 2318-2323 页.

朱奇宏等. 石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究.《水土保持学报》. 2009, 第 23 卷 (第 01 期), 第 111-116 页.

周歆. 重金属低积累水稻品种筛选及稻田化学改良技术研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 农业科技辑》. 2013, (第 S1 期), 第 D047-13 页.

审查员 怀慧明

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

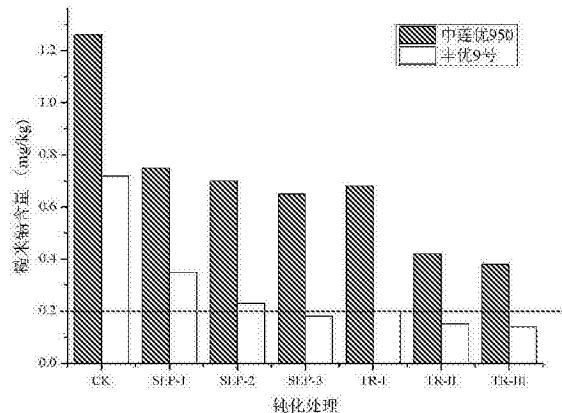
(54) 发明名称

一种镉重度污染稻田稻米安全生产的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法,包括以下步骤:在对镉重度污染稻田土壤翻耕施肥前,将复合钝化材料均匀的撒施在土壤表层,翻耕拌匀,使复合钝化材料与稻田土壤充分混合,平衡 30 天,再插秧移栽镉低吸收水稻品种,水稻生长过程中采用常规水肥管理,成熟后获得稻米的镉含量符合国家标准,食用安全;所述重度污染稻田土壤中 Cd 总量为 1.0-1.6mg/kg;所述钝化材料为天然海泡石与巯基修饰海泡石、羧基修饰海泡石的混合物;所述镉低吸收水稻品种为丰优 9 号;所述天然海泡石:巯基修饰海泡石:羧基修饰海泡石的结合比例为 100:2-6:1-2。本发明原料丰富,成本低廉,操作简单,在不影响产量情况下,有效降低糙米镉含量,满足现行国家标准。

CN 104041362 B



1. 一种镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法,其特征在于:包括以下步骤:在对镉重度污染稻田土壤翻耕施肥前,将复合钝化材料均匀的撒施在土壤表层,翻耕拌匀,使复合钝化材料与稻田土壤充分混合,平衡 25—35 天,再插秧移栽镉低吸收水稻品种,水稻生长过程中采用常规水肥管理,成熟后获得稻米的镉含量符合国家标准,食用安全;

所述重度污染稻田土壤中 Cd 总量为 1.0—1.6mg/kg;

所述镉低吸收水稻品种为丰优 9 号;所述复合钝化材料为天然海泡石、巯基修饰海泡石、羧基修饰海泡石的混合物;

所述天然海泡石的组成为 65% CaCO₃、8% Mg₃Si₂(OH)₄O₅、9% Si₃O₆ · H₂O 和 18% CaMgSi₂O₆;

所述羧基修饰海泡石重金属吸附剂,具体制备方法如下:步骤如下:

(1) 将天然海泡石和乙醇分散于去离子水中,形成海泡石悬浊液;

(2) 将上述海泡石悬浊液在分散机上,以 10000 转 / 分钟的速度高速搅拌 15—20 分钟,形成海泡石凝胶;

(3) 量取 20mL 质量分数为 45wt% 的氮 -3- 三甲基丙基乙二胺三乙酸三钠盐溶液,加入 1mL 浓盐酸,加入 80mL 去离子水,5000 转 / 分钟的速度高速搅拌 5 分钟,之后再 96℃ 加热 60 分钟,形成羧基化表面修饰前驱物;

(4) 高速搅拌条件下向海泡石凝胶中加入羧基化表面修饰前驱物,继续高速搅拌 10 分钟形成羧基修饰海泡石凝胶体系;

(5) 将凝胶从凝胶体系中取出,在 65℃ 烘干,研磨后即得到羧基修饰海泡石;

所述天然海泡石 : 乙醇的重量比 = 2 : 3—5 ; 所述天然海泡石 : 氮 -3- 三甲基丙基乙二胺三乙酸三钠盐重量比 = 20 : 2—5 ;

所述复合钝化材料天然海泡石 : 巍基修饰海泡石 : 羧基修饰海泡石的重量比 100 : 2—6 : 1—2。

2. 根据权利要求 1 所述镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法,其特征在于:所述复合钝化材料施用量为每亩 1.2—1.8 吨。

3. 根据权利要求 1 所述的镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法,其特征在于:所述常规水肥管理为:在水稻插秧前,对施加复合钝化材料处理后的污染田进行灌溉,初次灌水 2—5 厘米,3—5 天后将育秧田的秧苗插在此田块土,水稻生长期间的追肥、灌溉管理与植保措施与稻田所在地管理模式相同。

4. 根据权利要求 1 所述的镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法,其特征在于:所述巯基修饰海泡石重金属吸附剂,具体制备方法如下:步骤如下:

(1) 将天然海泡石分散于去离子水中,形成海泡石悬浊液;

(2) 将上述海泡石悬浊液在分散机上,以 12000 转 / 分钟的速度高速搅拌 5—10 分钟,形成海泡石凝胶;

(3) 高速搅拌条件下向海泡石凝胶中加入巯丙基三甲氧基硅烷,继续高速搅拌形成巯基修饰海泡石凝胶体系;

(4) 将上述凝胶体系在 80℃ 下恒温 24—36 小时;

(5) 将凝胶从凝胶体系中取出,在 65℃ 烘干,研磨后即得到巯基修饰海泡石。

一种镉重度污染稻田稻米安全生产的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境污染治理和农产品质量安全技术领域,具体公开了一种镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法。

背景技术

[0002] 我国受镉(Cd)、砷(As)、铬(Cr)、铅(Pb)等重金属污染的耕地面积达2000多公顷,约占总耕地面积的五分之一。每年因土壤污染而减产粮食约1000万吨,另外还有1200万吨粮食污染物超标,两者的直接经济损失达200多亿元。农业部全国污灌区调查结果显示,在约140万公顷的污水灌区中,遭受重金属污染的土地面积占污水灌区面积的64.8%,其中轻度污染土地占46.7%,中度污染占9.7%,严重污染占8.4%,其中以Cd污染面积最大,农产品Cd污染对人体健康的风险最大。近年来,农田重金属环境污染防治和农产品污染公害事件不断出现,控制农田重金属污染和保障农产品重金属安全生产的技术已越来越成为关系国计民生的科技需求。

[0003] 以往重金属污染土壤的修复主要有两个途径:钝化修复通过土壤施用农化产品钝化土壤重金属,从而达到减少作物吸收的目的;生物修复通过大生物量超积累植物、土壤微生物或者土壤动物生物富集和钝化而减少土壤中有效态重金属含量,从而达到作物安全生长和减少作物潜在吸收重金属的目的。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供了一种重度镉污染稻田水稻安全生产的方法,本方法采用复合钝化材料对重金属Cd进行吸附,配合种植镉低吸收水稻品种,从而达到作物正常生长并大幅度降低作物对Cd吸收和籽粒积累的目的,在镉重度污染稻田上种出安全的稻米。

[0005] 本发明为了实现以上目的,采用如下技术方案:

[0006] 一种镉重度污染稻田上稻米安全生产的方法,包括以下步骤:在对镉重度污染稻田土壤翻耕施肥前,将复合钝化材料均匀的撒施在土壤表层,翻耕拌匀,使复合钝化材料与稻田土壤充分混合,平衡25-35天,再插秧移栽镉低吸收水稻品种,水稻生长过程中采用常规水肥管理,成熟后获得稻米的镉含量符合国家标准,食用安全;

[0007] 所述重度污染稻田土壤中Cd总量为1.0-1.6mg/kg;

[0008] 所述镉低吸收水稻品种为丰优9号;所述复合钝化材料为天然海泡石、巯基修饰海泡石、羧基修饰海泡石的混合物。

[0009] 而且,所述复合钝化材料天然海泡石:巯基修饰海泡石:羧基修饰海泡石的重量比100:2-6:1-2。

[0010] 而且,所述复合钝化材料施用量为每亩1.2—1.8吨。

[0011] 而且,所述常规水肥管理为:在水稻插秧前,对施加复合钝化材料处理后的污染田进行灌溉,初次灌水2-5厘米,3-5天后将育秧田的秧苗插在此田块土,水稻生长期的追肥、灌溉管理与植保措施与稻田所在地管理模式相同。

[0012] 而且，所述天然海泡石的组成为 65% CaCO_3 、8% $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$ 、9% $\text{Si}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 18% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 。

[0013] 而且，所述巯基修饰海泡石重金属吸附剂，具体制备方法如下：步骤如下：

[0014] (1)将天然海泡石分散于去离子水中，形成海泡石悬浊液；

[0015] (2)将上述海泡石悬浊液在分散机上，以 12000 转 / 分钟的速度高速搅拌 5-10 分钟，形成海泡石凝胶；

[0016] (3)高速搅拌条件下向海泡石凝胶中加入巯丙基三甲氧基硅烷，继续高速搅拌形成巯基修饰海泡石凝胶体系；

[0017] (4)将上述凝胶体系在 80℃ 下恒温 24-36 小时；

[0018] (5)将凝胶从凝胶体系中取出，在 65℃ 烘干，研磨后即得到巯基修饰海泡石。

[0019] 而且，所述羧基修饰海泡石重金属吸附剂，具体制备方法如下：步骤如下：

[0020] (1)将天然海泡石和乙醇分散于去离子水中，形成海泡石悬浊液；

[0021] (2)将上述海泡石悬浊液在分散机上，以 10000 转 / 分钟的速度高速搅拌 15-20 分钟，形成海泡石凝胶；

[0022] (3)量取 20mL 质量分数为 45% 的氮 -3- 三甲基丙基乙二胺三乙酸三钠盐溶液，加入 1mL 浓盐酸，加入 80mL 去离子水，5000 转 / 分钟的速度高速搅拌 5 分钟，之后再 96℃ 加热 60 分钟，形成羧基化表面修饰前驱物；

[0023] (4)高速搅拌条件下向海泡石凝胶中加入羧基化表面修饰前驱物，继续高速搅拌 10 分钟形成羧基修饰海泡石凝胶体系；

[0024] (5)将凝胶从凝胶体系中取出，在 65℃ 烘干，研磨后即得到羧基修饰海泡石。

[0025] 而且，所述天然海泡石 : 乙醇的重量比 = 2 : 3-5。

[0026] 而且，所述天然海泡石 : 氮 -3- 三甲基丙基乙二胺三乙酸三钠盐重量比 = 20:2-5。

[0027] 而且，所述氮 -3- 三甲基丙基乙二胺三乙酸三钠盐采用溶液的方式使用，浓度为 45wt%。

[0028] 本发明的优点以及有益效果如下：

[0029] 1、本发明首次使用的复合钝化材料对稻田进行镉钝化，使镉重度污染的稻田重新焕发生机，能够生产出镉含量安全的稻米，不仅解决了土地的污染问题，还提高了粮食供应，意义重大。

[0030] 2、本发明的复合钝化材料施用简单，成本低廉，对环境无不良影响，可重复使用，同时不影响水稻正常生长，产量不会受到影响，使用频率是施用一次效果能维持 3-4 年，施用一次复合钝化材料后，连续监测三年效果发现，第三年糙米中镉含量有部分上升，TR-I 组丰优 9 号糙米平均镉含量 0.28mg/kg，TR-II 组 0.19mg/kg，TR-III 组 0.17mg/kg。

[0031] 3、本发明通过在稻田上施加镉复合钝化材料后，减少水稻镉吸收效果十分显著，此方法生产的糙米 Cd 含量满足现行国家标准《GB2762-2012 食品中污染物限量》。

[0032] 本发明的工作原理：天然海泡石、巯基修饰海泡石、羧基修饰海泡石比表面积大，可以通过生成氢氧化物、碳酸盐等沉淀和表面络合吸附等机理完成对镉吸附固定，从而降低土壤中可交换态镉含量，减少其生物有效性及生物可利用性，缓解重金属对作物的毒害作用，完成钝化修复目的。

附图说明

[0033] 图 1 为本发明中丰优 9 号与中莲优 950 糙米 Cd 含量的对比图。

具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0035] 本发明以下的百分比均为重量百分比,特殊标明的除外。

[0036] 本申请使用籼型三系杂交水稻丰优 9 号。

[0037] 本申请在湖南省东南部某重金属污染区进行示范实验,该示范点处亚热带气候带,日照时数 220~290 小时,属于大陆性气候。受有色金属冶炼等历史原因影响,农田土壤不同程度受到重金属污染,相应农产品中重金属含量超过国家食品卫生标准。示范区土壤理化性质见表 1。

[0038] 表 1 示范区稻田土壤基本性质

[0039]	土层深度/ cm	土壤重金属含量/mg·kg ⁻¹						土壤有效态养分含量 /mg·kg ⁻¹		有机质 /mg·kg ⁻¹	pH	CEC /cmol·kg ⁻¹
		Cd	Pb	As	Hg	Cr	N	P	K			
	0~20	1.48	73.8	24	0.239	71.4	164.4	21	83.2	52.3	5.5	15.07

[0040] 本申请使用的一种钝化材料之一为天然海泡石 (SEP) 采购于河北易县,其组成为 65% CaCO₃、8% Mg₃Si₂(OH)₄O₅、9% Si₃O₆·H₂O 和 18% CaMgSi₂O₆。水稻品种为丰优 9 号,属籼型三系杂交水稻,全生育期平均 113.4 天,另以当地普通水稻品种中莲优 950 作为对照组。

[0041] 本发明使用的另一种钝化材料组分为巯基修饰海泡石重金属吸附剂,具体制备方法如下:步骤如下:

[0042] (1)将 8g 天然海泡石分散于 192g 去离子水中,形成海泡石悬浊液;

[0043] (2)将上述海泡石悬浊液在分散机上,以 12000 转 / 分钟的速度高速搅拌 5 分钟,形成海泡石凝胶;

[0044] (3)高速搅拌条件下向海泡石凝胶中加入 8g 巯丙基三甲氧基硅烷,继续高速搅拌 20 分钟形成巯基修饰海泡石凝胶体系;

[0045] (4)将上述凝胶体系在 80℃下恒温 24 小时;

[0046] (5)将凝胶从凝胶体系中取出,在 65℃烘干,研磨后即得到巯基修饰海泡石。

[0047] 本发明使用的另一种钝化材料组分为羧基修饰海泡石重金属吸附剂,具体制备方法如下:步骤如下:

[0048] (1)将 60g 天然海泡石和 100mL 乙醇分散于 1900mL 去离子水中,形成海泡石悬浊液;

[0049] (2)将上述海泡石悬浊液在分散机上,以 10000 转 / 分钟的速度高速搅拌 15 分钟,形成海泡石凝胶;

[0050] (3)量取 20mL 质量分数为 45% 的氮 -3- 三甲基丙基乙二胺三乙酸三钠盐溶液,加入 1mL 浓盐酸,加入 80mL 去离子水,5000 转 / 分钟的速度高速搅拌 5 分钟,之后再 96℃加热 60 分钟,形成羧基化表面修饰前驱物。

[0051] (4)高速搅拌条件下向海泡石凝胶中加入羧基化表面修饰前驱物,继续高速搅拌 10 分钟形成羧基修饰海泡石凝胶体系;

[0052] (5)将凝胶从凝胶体系中取出,在 65℃烘干,研磨后即得到羧基修饰海泡石。

[0053] 使用前将三者以重量比天然海泡石 :巯基修饰海泡石 :羧基修饰海泡石 = 100 :2 :1 进行混合均匀。

[0054] 为了叙述方便,以下使用时均以复合钝化材料作为三者混合物的简称。

[0055] 复合钝化材料设置 3 个处理,分别为 0.75kg/m²(TR-I)、1.50kg/m²(TR-II)、2.25kg/m²(TR-III),设置天然海泡石 3 个处理作为对照,0.75kg/m²(SEP-I)、1.50kg/m²(SEP-II)、2.25kg/m²(SEP-III)另设不添加任何钝化修复材料的对照组 CK,每个处理重复 3 次,共计 21 个试验小区,每个小区面积约为 50m²左右,长 × 宽为 5m×10m 左右。采用单因素设计、随机区组田间排列,采用覆塑料薄膜(埋深 20cm)的泥巴埂分隔,外设保护区。

[0056] 示范点耕作习惯为单季稻与油菜轮作。修复示范工作于 2010 年 4 月,采用人工撒施方法将钝化剂均匀施入小区,然后翻耕混匀(深度 20cm)并平整土地,同时开始水稻育苗。5 月插秧,日常水肥管理和当地正常生产一致,8 月中旬收获水稻。

[0057] 分别在施用黏土矿物钝化材料前和水稻收获后,采用 S 形采样法,在每个小区采集 5 点耕层(0~20cm)土样,混匀后作为小区土样,风干、研磨后分别过 1.0 和 0.15mm 孔径筛,备用。水稻收获时,在每个小区取 2 个 1m²样方,收割地上部,分成稻谷和秸秆(茎叶)2 个部分,自然风干后稻谷经砻谷机脱壳后分为谷壳和糙米 2 个部分,在烘箱中 70℃烘干至恒重,粉碎备用。

[0058] 对照组未添加任何修复材料的普通水稻品种中莲优 950 糙米 Cd 含量为 1.3mg/kg,镉低积累品种丰优 9 号糙米 Cd 含量为 0.7mg·kg⁻¹,远远大于现行国家标准《GB2762-2012 食品中污染物限量》规定的谷物 0.2mg·kg⁻¹的限量值。复合钝化材料海泡石可不同程度降低糙米镉含量。

[0059] 与对照相比,使用天然海泡石也具有一定的钝化修复效果,普通品种中莲优 950 的糙米镉含量仍然超过现行国家标准,低积累品种丰优 9 号只有高剂量海泡石 SEP-III 使糙米镉含量降低至国家标准最大限量值以下。

[0060] 与对照相比,复合钝化材料可以使普通品种中莲优 950 糙米镉含量降低 46.1~69.8%;最低含量降至 0.38mg/kg,仍超过现行国家标准中的限定值;镉低积累品种丰优 9 号糙米含量在施用复合钝化材料后,降幅达 70.8~80.5%,Cd 含量降低至 0.2mg·kg⁻¹以下,满足国家标准。复合材料与对照相比,与天然海泡石相比,优势非常明显。

[0061] 表 2 钝化材料对稻米中 Cd 含量的影响

[0062]

处理	糙米镉含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
	丰优 9 号	中莲优 950
CK	0.72 ± 0.01^a	1.26 ± 0.02^A
SEP-1	0.35 ± 0.05^{cd}	0.75 ± 0.05^B
SEP-2	0.23 ± 0.02^d	0.70 ± 0.13^B
SEP-3	0.18 ± 0.01^d	0.65 ± 0.05^B
TR-I	0.20 ± 0.01^d	0.68 ± 0.07^B
TR-II	0.15 ± 0.02^e	0.42 ± 0.09^C
TR-III	0.14 ± 0.01^e	0.38 ± 0.07^C

[0063] * 表内同一列中字母相同表示处理间无显著差异, 字母不同表示有显著差异

[0064] ($p > 0.05$)

[0065] 重复试验:

[0066] 施用一次复合钝化材料后, 连续监测三年效果发现, 第三年糙米中镉含量有部分上升, TR-I 组丰优 9 号糙米平均镉含量 $0.28\text{mg}/\text{kg}$, TR-II 组 $0.19\text{mg}/\text{kg}$, TR-III 组 $0.17\text{mg}/\text{kg}$ 。整体表现优异, 连续三年作用效果明显。

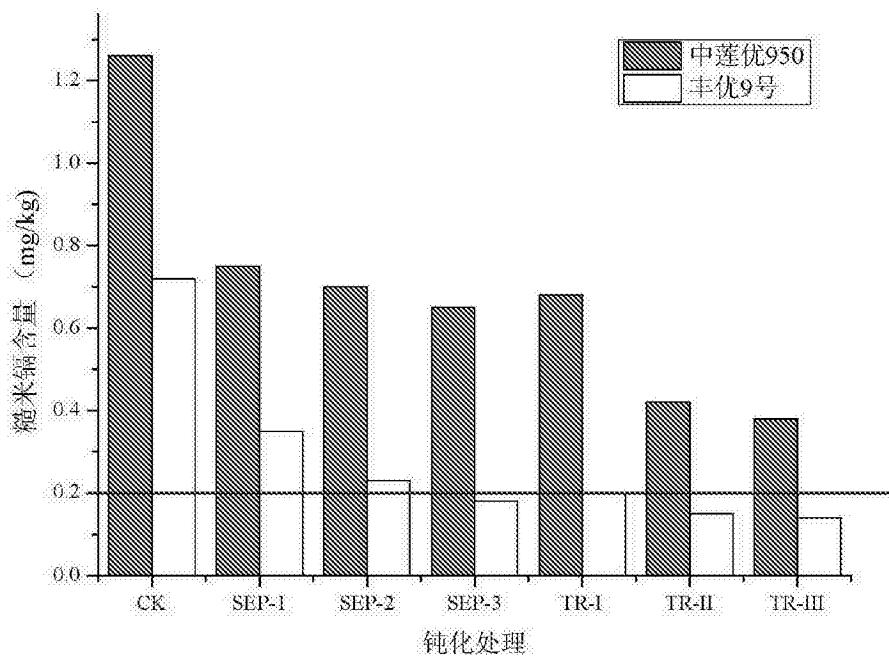


图 1