

赤泥、石灰对 Cd 污染稻田改制玉米吸收积累 Cd 的影响

谢运河^{1,2,3}, 纪雄辉^{1,2,3*}, 黄涓^{2,3}, 彭华^{1,2,3}, 田发祥^{1,3}, 刘昭兵^{1,3}

(1.湖南省土壤肥料研究所,长沙 410125; 2.中南大学研究生院隆平分院,长沙 410125; 3.农业部长江中游平原农业环境重点实验室,长沙 410125)

摘要:利用 Cd 污染稻田改制玉米的大田试验,研究了施用赤泥、石灰对玉米吸收积累 Cd 的影响。结果表明,施用赤泥、石灰对春玉米、秋玉米产量无显著影响,但与施用石灰相比,施用赤泥能显著增加玉米产量和生物量;施用赤泥、石灰皆显著提高了土壤 pH 值、显著降低了土壤有效态 Cd 含量,减少了玉米对 Cd 的吸收积累;春玉米、秋玉米施用赤泥后其籽粒 Cd 含量分别比对照降低了 27.5%和 21.1%,施用石灰后则分别降低了 26.4%和 31.1%;施用赤泥、石灰皆抑制了玉米对 Cd 的富集和转运,且赤泥抑制玉米茎、叶、籽粒富集 Cd 的能力优于石灰,但石灰阻控玉米由茎向籽粒及叶片中转运 Cd 的能力优于赤泥。大田试验结果还表明,稻田改制玉米结合赤泥、石灰等钝化剂的施用可能是一条实现 Cd 污染农田安全可持续利用的有效途径,也利于保障国家粮食安全和农产品质量安全。

关键词:镉;玉米;石灰;赤泥;稻田改制

中图分类号:X171.5 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)11-2104-07 doi:10.11654/jaes.2014.11.005

Effects of Red-mud and Lime on Cadmium Uptake of Corn in Dryland Converted from Cadmium Polluted Paddy Field

XIE Yun-he^{1,2,3}, JI Xiong-hui^{1,2,3*}, HUANG Juan^{2,3}, PENG Hua^{1,2,3}, TIAN Fa-xiang^{1,3}, LIU Zhao-bing^{1,3}

(1.Soil and Fertilizer Institute of Hunan Province, Changsha 410125, China; 2.Longping Branch of Graduate School, Central South University, Changsha 410125, China; 3.Ministry of Agriculture Key Lab of Agri-Environment in the Midstream of Yangtze River Plain, Changsha 410125, China)

Abstract:Chemical fixation is one of remediation techniques for heavy metal polluted soils that reduces heavy metal availability in soil through increasing soil pH and enhancing soil adsorption. In this study, a field experiment was conducted to study Cd absorption and accumulation in corn grown in dryland soil converted from Cd polluted paddy soil with applications of red mud and lime. Applying red-mud and lime had no significantly effects on yields of spring and autumn corn compared to the control. However, the yields and stalk dry weights of corn were significantly higher in red-mud than in lime treatments. Soil pH values increased but soil available Cd and corn Cd absorption decreased after application of red-mud and lime, and Cd content in spring and autumn corn decreased by 27.5% and 21.1% by red-mud, and decreased by 26.4% and 31.1% by lime respectively. Red-mud reduced Cd in corn stem, leaf and grain greater than lime did, but lime showed stronger ability to inhibit Cd transportation from stem to leaf and to grain than red-mud did. The present results show that an effective and safety option to utilize Cd-polluted paddy soil would be to grow corn in combination with red-mud and lime additions.

Keywords: cadmium; corn; lime; red-mud; cropping system change

重金属镉(Cd)是生物毒性极强的环境污染元素之一^[1],我国农田 Cd 污染土壤面积大、污染重,1980

年中国农业环境报告显示我国农田土壤 Cd 污染面积为 $0.9 \times 10^4 \text{ hm}^2$,1989 年为 $1.3 \times 10^4 \text{ hm}^2$,目前已达到 $2.8 \times 10^5 \text{ hm}^2$ ^[2],在各类 Cd 污染农田中有 5%~10%的面积严重减产^[3]。同时,土壤 Cd 污染还造成稻米品质下降,严重威胁人体健康,进而影响农业的可持续发展^[4],治理任务已刻不容缓。

重金属污染土壤治理的传统方法主要有化学钝

收稿日期:2014-04-02

基金项目:国家科技支撑计划课题(2012BAD14B17-1);湖南省科技重大专项(2011FJ1002-3)

作者简介:谢运河(1982—),男,湖南新化人,在职博士,主要从事农业生态环境研究。E-mail:yunhexie@163.com

*通信作者:纪雄辉 E-mail:jixionghui@sohu.com

化法,通过施用赤泥、石灰等碱性物质治理Cd等重金属污染土壤的原位化学固定修复技术,可通过提高土壤pH值,调控Cd在土壤中的赋存形态,降低其在土壤中的迁移性,减少作物对重金属的吸收^[5-7],因其简便、快速、高效等优点,是修复大面积重金属污染农田土壤的较好选择。石灰主要是通过改变土壤pH而降低Cd的有效态含量;赤泥除了具有改变土壤pH值的强碱性作用外,还含有铁铝锰硅氧化物,主要通过其自身对重金属强大的吸附容量,与重金属产生物理化学专性吸附,将其较稳定地固定到氧化物晶格层间,降低有效态重金属含量^[8]。近年来,国内外对工业副产品、粘土矿物粉末、农用碱性物质等钝化材料在Cd污染原位钝化应用等方面进行了较多的研究,对钝化材料降低Cd有效性的相关机制进行了较为详细的阐述。王立群等^[9]研究表明,赤泥可显著降低土壤中可交换态Cd含量,钝化比例为15%~25%;刘昭兵等^[7]研究表明施用赤泥可使水稻糙米Cd含量降低40.8%;宋正国等^[10]研究显示赤泥可使玉米籽粒Cd含量降低49.3%,表明赤泥等碱性钝化剂对玉米吸收积累Cd具有较好的抑制效果。

玉米对Cd的耐受程度较高,富集系数较低,且稻田改制玉米作为农业产业结构调整的一个重要内容,无论是在调节土壤结构、改善土壤肥力状况和促进作物生长发育、增加作物产量、提高经济效益方面,还是提高农业生态系统的生产力、减轻作物病虫害、增加土壤微生物数量和酶活性、降低农田环境污染等方面都有十分显著的效果^[11-15]。但大多研究结果都是在条件相对稳定的盆栽试验中获得,在大田环境下探讨钝化材料影响Cd在土壤中赋存形态与有效性的研究则较为缺乏,尤其是与南方水旱轮作配套的玉米Cd钝化技术研究更少。本研究在前人研究的基础上,结合本地域双季稻稻田改制模式,设置水旱轮作模式下的大田试验,研究施用赤泥、石灰等碱性钝化剂对春玉米、秋玉米吸收积累Cd的影响,以期为南方Cd污染稻田改制玉米以及Cd污染土壤的安全可持续利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试玉米:湖南省作物研究所选育的“湘康玉2号”,生育期110d,株型半紧凑,耐密性好,抗病性强。

供试土壤:花岗岩发育的麻砂泥水稻土,地处长沙县北山镇(N 28°26' 38", E 113°03' 50")。土壤

pH 5.1,土壤全氮 2.76 g·kg⁻¹,全磷 0.92 g·kg⁻¹,全钾 31 g·kg⁻¹,有机质 54 g·kg⁻¹,碱解氮 152 mg·kg⁻¹,有效磷 47.2 mg·kg⁻¹,速效钾 111 mg·kg⁻¹。土壤全Cd含量 1.08 mg·kg⁻¹,土壤有效态Cd含量 0.63 mg·kg⁻¹(土壤Cd超标原因为20世纪70年代上游2km处化工厂排污所致,工厂已于20世纪80年代关闭)。秋玉米前茬为早稻,早稻收割后土壤pH 5.0,土壤有效态Cd含量 0.54 mg·kg⁻¹,较早稻种植前下降 0.09 mg·kg⁻¹。

供试赤泥:取自郑州中国长城铝业集团,为联合法炼铝残渣。其pH 12.2, CaO 399 g·kg⁻¹, SiO₂ 217 g·kg⁻¹, Fe₂O₃ 92 g·kg⁻¹, Al₂O₃ 59 g·kg⁻¹, K₂O 4.0 g·kg⁻¹, Zn 73.8 mg·kg⁻¹, Cd 0.06 mg·kg⁻¹。

供试石灰:取自长沙县北山镇, CaO 573 g·kg⁻¹, Cd 0.40 mg·kg⁻¹。

1.2 试验方法

试验分稻田改种春玉米、稻田改种秋玉米进行。试验于2013年3月初选取土壤肥力均匀的田块,平整后从中间分开,一半种植春玉米,另一半种植秋玉米(秋玉米前茬种植早稻,品种为中国水稻研究所选育的“中早39”)。小区面积5m×6m=30m²,分2m开厢,每小区3厢,玉米行距50cm,株距30cm,随机区组排列,外设保护区,小区间田埂采用塑料包膜。春玉米与秋玉米各设3个处理(春玉米与秋玉米处理相同),分别为:对照(CK),常规施肥;赤泥(R),常规施肥+赤泥3000kg·hm⁻²;石灰(L),常规施肥+石灰1500kg·hm⁻²。每处理3次重复。赤泥、石灰于玉米播种前1周均匀撒入土壤并耙匀,使赤泥、石灰与表层土充分混匀,再人工翻地2次,整平并浇水使土壤湿透,连续浇水3d以上,使赤泥、石灰与耕层土壤的理化反应充分平衡。

春玉米于3月15日播种,7月17日收获;秋玉米于7月21日播种,10月28日收获。水肥及病虫害管理按当地习惯进行。

春玉米、秋玉米在成熟期分小区测定产量和生物量,采用5点取样法取长势均匀的玉米5株,分籽粒、茎、叶烘干后测定Cd含量,并在玉米取样对应点两边10cm处各取表层15cm土1钻,混合风干后去除石头、秸秆等杂质,过20目筛测定土壤有效态Cd含量及土壤pH值,同时从过20目筛土样中均匀取土50g左右磨碎,除去碎砂、碎石等过100目筛测定土壤Cd全量。

1.3 分析方法

土壤有效态Cd含量:称10.00g过20目筛土样,

加入 DTPA(二乙三胺五醋酸)浸提液(土:水=1:5)50 mL,振荡 2 h 后过滤,稀释 20 倍后用 ICP-MS 测定溶液 Cd 浓度。

土壤 Cd 含量:称样 0.3 g 左右于消煮管中,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 微波消解,定容至 100 mL 后过滤,用 ICP-MS 测定溶液 Cd 浓度。

玉米植株 Cd 含量:称样 0.3 g 左右于消煮管中,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 微波消解,定容后过滤,用 ICP-MS 测定 Cd 含量。

为确保数据的可靠性和稳定性,土壤及植株 Cd 含量测定时每个样品做 1 次平行,取平均值,每 40 个样带 1 个质控样;ICP-MS 检测采用铑(Rh)做内标,回收率 95%~105%。其他土壤基本理化性质按《土壤农业化学分析方法》^[16]进行测定。

数据处理:采用 SPSS 17.0 及 Microsoft Excel 2003 进行数据的统计分析。

2 结果与分析

2.1 施用赤泥、石灰对玉米产量及生物量的影响

Cd 污染稻田改制玉米,施用赤泥有增产趋势,而施用石灰则有减产作用(表 1)。施用赤泥,春玉米产量和秸秆干重分别比对照增加 1.99%、1.56%,秋玉米产量和秸秆干重分别比对照增加 10.31%、8.28%;施

表 1 施用赤泥、石灰后玉米产量及秸秆干重($\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$)

Table 1 Grain yields and stalk dry weights of corn under red-mud and lime additions($\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$)

处理 Treatment	春玉米 Spring corn		秋玉米 Autumn corn	
	秸秆干重 Stalk dry weight	玉米产量 Corn yield	秸秆干重 Stalk dry weight	玉米产量 Corn yield
CK	6.52±0.16ab	7.56±0.12ab	6.07±0.23ab	4.84±0.48ab
R	6.65±0.16a	7.68±0.09a	6.58±0.39a	5.34±0.35a
L	6.36±0.07b	7.40±0.06b	5.66±0.49b	4.59±0.26b

注:表中同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters within a column indicate significant differences ($P<0.05$). CK-Control without amendments, R-Red-mud, and L-Lime. The same below.

表 2 施用赤泥、石灰后玉米茎、叶、籽粒 Cd 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Contents of Cd in corn stem, leaf, and grain under red-mud and lime additions($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理 Treatment	春玉米 Spring corn			秋玉米 Autumn corn		
	茎 Stem	叶 Leaf	籽粒 Grain	茎 Stem	叶 Leaf	籽粒 Grain
CK	0.173 7±0.010 9a	0.630 4±0.023 8a	0.065 1±0.001 5a	0.546 9±0.044 2a	0.794 0±0.019 1a	0.063 6±0.006 5a
R	0.118 5±0.006 2b	0.403 9±0.016 8c	0.047 2±0.001 6b	0.484 5±0.012 2b	0.630 1±0.014 4b	0.050 2±0.006 0b
L	0.135 0±0.013 0b	0.492 0±0.004 4b	0.047 9±0.001 4b	0.470 5±0.015 8b	0.573 4±0.039 7c	0.043 8±0.002 0b

用石灰,春玉米产量和秸秆干重分别比对照降低 2.04%、2.45%,秋玉米产量和秸秆干重分别比对照降低 5.08%、6.74%;赤泥处理春玉米产量和秸秆干重比石灰处理高 3.67%、4.56%,秋玉米产量和秸秆干重比石灰处理高 16.10%、16.22%。可见,不管是春玉米还是秋玉米,施用赤泥、石灰对玉米产量的影响不显著,但与施用石灰相比,施用赤泥具有显著的增产作用。

2.2 施用赤泥、石灰对玉米 Cd 含量的影响

测定玉米籽粒、茎、叶 Cd 含量结果表明(表 2),春、秋玉米籽粒 Cd 含量相当,春玉米籽粒 Cd 含量为 0.047 2~0.065 1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,秋玉米籽粒 Cd 含量为 0.043 8~0.063 6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,皆低于国家食品卫生标准限值(0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),可安全食用。与对照相比,施用赤泥、石灰皆显著降低了玉米籽粒 Cd 含量,春玉米籽粒 Cd 含量分别降低 27.50%和 26.42%,秋玉米籽粒 Cd 含量则分别降低 21.07%和 31.13%。

春、秋玉米各器官 Cd 含量为叶>茎>籽粒,表明在玉米地上部,Cd 具有向叶富集的趋势。秋玉米茎、叶 Cd 含量高于春玉米,表明秋玉米对 Cd 的富集能力高于春玉米。施用赤泥、石灰可显著降低春、秋玉米茎和叶 Cd 含量,且赤泥降低春玉米 Cd 含量的效果优于石灰,而石灰降低秋玉米 Cd 含量的效果优于赤泥。

2.3 施用赤泥、石灰对土壤 pH 值及有效态 Cd 含量的影响

施用赤泥、石灰显著增加了土壤 pH 值,显著降低了土壤有效态 Cd 含量(表 3)。春玉米成熟期赤泥、石灰处理的土壤 pH 值分别比对照增加 0.82、0.84 个单位,土壤有效态 Cd 含量分别比对照降低 17.89%、19.20%;秋玉米成熟期赤泥、石灰处理的土壤 pH 值分别比对照增加 0.91、0.94 个单位,土壤有效态 Cd 含量分别比对照降低 3.91%、27.36%。石灰提高土壤 pH 值以及降低土壤有效态 Cd 含量的效果优于赤泥。

玉米成熟期土壤 pH 值与土壤有效态 Cd 含量的相关性分析表明,土壤 pH 值与土壤有效态 Cd 含量呈显著负相关,春玉米成熟期的土壤 pH 值与土壤有效态 Cd 含量相关系数为-0.961,秋玉米为-0.668。这表明 Cd 污染稻田改种玉米的土壤有效态 Cd 含量也

表3 施用赤泥、石灰后玉米收获期土壤pH值及土壤有效态Cd含量(mg·kg⁻¹)
Table 3 Soil pH and available Cd contents after red-mud and lime additions(mg·kg⁻¹)

处理 Treatment	春玉米 Spring corn		秋玉米 Autumn corn	
	pH	有效态 Cd 含量 Soil available Cd	pH	有效态 Cd 含量 Soil available Cd
CK	4.96±0.12b	0.582 3±0.001 8a	4.49±0.09b	0.539 2±0.015 5a
R	5.78±0.13a	0.478 1±0.003 4b	5.40±0.07a	0.518 1±0.014 3ab
L	5.80±0.42a	0.470 5±0.007 4b	5.43±0.12a	0.444 5±0.008 6b

与土壤pH值呈负相关,土壤pH值越高,土壤有效态Cd含量越低。

2.4 玉米茎、叶、籽粒Cd含量与土壤有效态Cd含量、pH值之间的相关性分析

玉米籽粒Cd含量与土壤pH值及土壤有效态Cd含量的相关性分析表明(表4),玉米籽粒Cd含量与土壤pH值显著负相关,与土壤有效态Cd含量显著正相关。这表明土壤pH值越高,土壤有效态Cd含量越低,土壤向玉米籽粒中转运积累的Cd越少。

玉米茎、叶Cd含量与土壤pH值呈显著负相关,与土壤有效态Cd含量呈显著正相关,且玉米茎与土壤pH值、土壤有效态Cd含量的相关性低于叶Cd含量。这表明在Cd的吸收、转运与储藏过程中,茎更多的作为玉米吸收积累Cd的中间转运环节,而叶则是Cd的主要储藏库,玉米叶Cd含量比茎Cd含量更能有效反应土壤Cd的生物有效性。

通过对玉米籽粒Cd含量(y)与土壤有效态Cd含量(x)进行线性回归可得下列方程:

$$\text{春玉米 } y=0.144 6x-0.020 4(r=0.926, P=0.000)$$

$$\text{秋玉米 } y=0.171 8x-0.033 5(r=0.813, P=0.008)$$

由以上回归方程计算可得,当土壤有效态Cd含

量分别超过0.83、0.78 mg·kg⁻¹时,春、秋玉米籽粒Cd含量才超过0.1 mg·kg⁻¹的食品中污染物限量国家标准,而我国大部分Cd污染稻田土壤有效态Cd含量皆低于此范围。因此,稻田改制玉米并配合赤泥、石灰等钝化剂的施用可以充分利用土地资源,生产更多安全可食用的粮食,是一条安全可持续利用Cd污染农田的有效途径,也利于保障国家粮食安全和农产品质量安全。

2.5 玉米茎、叶、籽粒对Cd的富集与叶、籽粒对茎Cd的转运分析

通过玉米茎、叶、籽粒Cd含量与土壤有效态Cd含量比值计算玉米对土壤Cd的富集系数结果(表5)可知,玉米地上部各器官对Cd的富集系数为叶>茎>籽粒,秋玉米高于春玉米;施用赤泥显著降低了春、秋玉米籽粒及叶Cd的富集系数,施用石灰也降低了玉米籽粒及叶Cd的富集系数,但只有秋玉米达显著差异水平。这表明施用赤泥、石灰皆降低了春、秋玉米对Cd的富集,且赤泥效果优于石灰。

通过叶、籽粒Cd含量与茎Cd含量比值计算玉米的转运系数结果(表6)表明,春玉米叶、籽粒Cd的转运系数高于秋玉米;对照处理春玉米Cd由茎向叶

表4 玉米茎、叶、籽粒Cd含量与土壤pH值及土壤有效态Cd含量的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between soil pH and soil available Cd and Cd concentrations in stem, leaf and grain of corn

项目 Item	春玉米 Spring corn			秋玉米 Autumn corn		
	茎 Stem	叶 Leaf	籽粒 Grain	茎 Stem	叶 Leaf	籽粒 Grain
pH	-0.714*	-0.825**	-0.822**	-0.850**	-0.919**	-0.887**
土壤有效态 Cd 含量 Soil available Cd	0.779*	0.850**	0.926**	0.662*	0.773*	0.813**

注:*为0.05水平显著相关;**为0.01水平显著相关。

Note: * and ** indicate significance at 5% and 1% level, respectively.

表5 玉米富集系数

Table 5 Enrichment coefficients of Cd by corn

处理 Treatment	春玉米 Spring corn			秋玉米 Autumn corn		
	茎/土 Stem/soil	叶/土 Leaf/soil	籽粒/土 Grain/soil	茎/土 Stem/soil	叶/土 Leaf/soil	籽粒/土 Grain/soil
CK	0.30±0.02a	1.08±0.04a	0.11±0.00a	1.01±0.08ab	1.47±0.08a	0.12±0.01a
R	0.25±0.01a	0.85±0.04b	0.10±0.00b	0.94±0.02b	1.22±0.04b	0.10±0.01b
L	0.29±0.04a	1.05±0.07a	0.10±0.01ab	1.06±0.06a	1.29±0.09b	0.10±0.01b

表6 玉米转运系数

Table 6 Transportation coefficients of Cd in corn

处理 Treatment	春玉米 Spring corn		秋玉米 Autumn corn	
	叶/茎 Leaf/stem	籽粒/茎 Grain/stem	叶/茎 Leaf/stem	籽粒/茎 Grain/stem
CK	3.63±0.17a	0.38±0.03a	1.46±0.12a	0.12±0.01a
R	3.41±0.17a	0.40±0.02a	1.30±0.05ab	0.10±0.01ab
L	3.67±0.38a	0.36±0.03a	1.22±0.11b	0.09±0.00b

的转运系数为 3.63, 由茎向籽粒的转运系数为 0.38, 分别是秋玉米的 2.49、3.17 倍;施用赤泥、石灰对春玉米叶、籽粒 Cd 的转运系数无显著影响,但降低了秋玉米叶、籽粒的转运系数。该结果还表明,玉米由茎向叶的Cd 转运系数高于由茎向籽粒的 Cd 转运系数,其原因可能是春玉米生育后期的高温天气,玉米蒸腾作用旺盛,水分运输带动了 Cd 从茎向其上层部分尤其是向叶中的转运。

综上所述,施用赤泥、石灰皆可抑制玉米叶、籽粒对 Cd 的富集和转运,秋玉米地上部富集 Cd 的能力高于春玉米,而秋玉米 Cd 由茎向籽粒及叶中的转运能力低于春玉米;赤泥抑制玉米地上部富集 Cd 的能力优于石灰,石灰阻控玉米由茎向叶、籽粒中转运 Cd 的能力优于赤泥。

3 讨论

在偏酸性 Cd 污染土壤中,施用赤泥、石灰等碱性钝化剂,可改良土壤酸性,降低土壤有效态 Cd 含量,减轻 Cd 对作物的伤害,促进作物生长,提高产量和生物量。本试验结果表明,Cd 污染稻田(全 Cd 含量 $1.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)施用赤泥、石灰显著提高了春、秋玉米成熟期土壤 pH 值,显著降低了土壤有效态 Cd 含量;与施用石灰相比,施用赤泥显著增加了玉米产量和生物量,主要原因是赤泥除了其碱性作用(pH12.2)能改良土壤酸性,减轻土壤中 Cd 对玉米的伤害外,还含有大量的 Si、Fe 以及其他微量元素等,可促进玉米的生长,提高玉米生物量和产量;而石灰可能是由于碱性太强,旱地土壤对石灰缓冲能力有限,石灰的强碱性在玉米生长前期可能对玉米根系造成一定伤害,抑制了玉米生长,降低了玉米生物量和产量。

玉米吸收积累 Cd 受土壤 pH 值、CEC、有机质以及离子间作用等诸多因素影响。施用赤泥、石灰等钝化剂可改变这些因素,通过影响土壤中 Cd 的形态而抑制植物对 Cd 的吸收。其可能的机理在于钝化剂会改变土壤 pH 值,降低土壤有效态 Cd 含量和土壤 Cd

的生物有效性。土壤 pH 值是土壤化学性质的综合反映,土壤 pH 值的改变导致土壤中重金属化学形态的变化,在低 pH 值时尤其明显。土壤中 Cd^{2+} 浓度随土壤 pH 值的上升而下降,原因是土壤 pH 值的升高促进了 Cd 由有效态向络合态与残渣态转化^[17]。刘昭兵等^[18]研究水稻土表明,当土壤 pH 值为 5 左右时土壤有效镉含量为 $0.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,当土壤 pH 值提高至 6 左右时,土壤有效镉降低到 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;同时水稻糙米 Cd 含量则随土壤 pH 值的升高而降低 27.1%~65.1%。本试验结果也表明,施用赤泥、石灰使春、秋季玉米成熟期土壤 pH 值比对照增加 0.82~0.94 个单位,土壤有效态 Cd 含量比对照降低 3.91%~27.36%,与已有报道结论一致。

赤泥、石灰等钝化剂影响植物对 Cd 吸收的机理还在于其含有大量的 Ca^{2+} 。由于 Ca^{2+} 价态高,离子半径与 Cd^{2+} 接近, Ca^{2+} 可以与 Cd^{2+} 竞争土壤粘土矿物、氧化物及有机质上的阳离子交换吸附位点,降低土壤对 Cd 的吸附,增加土壤溶液中 Cd 的质量浓度;另一方面, Ca^{2+} 又会与 Cd^{2+} 竞争根系表面吸收位点,土壤 Cd 的有效性高低受这两种机制共同控制。大量研究表明,添加 Ca 可显著提高植物中的 Ca 含量,同时减少植物对 Cd 的吸收累积量^[19-20];孙光闻等^[21]研究表明小白菜中 Cd 浓度低时 Cd 与 Ca 表现为协同作用,浓度高时则表现为拮抗作用;周卫等^[22]用连续提取法研究 Ca 对土壤 Cd 形态的影响,发现添加 CaCO_3 处理比不加 Ca 处理土壤交换态 Cd 含量下降,而专性吸附态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 和残余态 Cd 含量显著提高,表明加 Ca 促进了土壤有效态 Cd 向无效态 Cd 的转化,降低了土壤 Cd 的活性。此外,赤泥还含有大量对 Cd 具有高吸附能力的硅氧化物、铁氧化物、铝氧化物等,可吸附土壤中的 Cd,降低土壤有效态 Cd 含量; SiO_2 还可通过减少质外体对 Cd 的运输显著抑制 Cd 向地上部转运^[23], Fe_2O_3 则可在作物根系表面形成铁膜,阻止土壤中的 Cd 进入根系^[24-26],进一步减少作物对 Cd 的吸收与积累。本试验结果也表明,施用赤泥、石灰显著降低土壤中有效态 Cd 的含量和玉米地上部的 Cd 含量,并影响 Cd 在玉米地上部的分配比例。施用赤泥、石灰还降低了玉米叶、籽粒对 Cd 的富集和转运,且赤泥抑制玉米富集 Cd 的能力优于石灰,石灰阻控玉米转运 Cd 的能力优于赤泥。

由于赤泥、石灰皆含有一定的 Cd、Pb 等重金属,且来源不同其 Cd、Pb 等重金属含量也不同,在实际应用过程中,为避免其造成对农田土壤的二次污染,

需选用Cd、Pb等重金属含量低的赤泥、石灰作为钝化剂,但其中Cd、Pb等重金属的安全含量限值还有待深入研究。

4 结论

(1)施用赤泥、石灰对春玉米、秋玉米产量无显著影响;与施用石灰相比,施用赤泥能显著增加玉米产量和生物量。

(2)玉米地上部各器官Cd含量为叶>茎>籽粒。施用赤泥、石灰显著增加了土壤pH值,降低了土壤有效态Cd含量,显著降低了玉米Cd含量。

(3)秋玉米富集系数高于春玉米,转运系数低于春玉米。施用赤泥、石灰皆可抑制玉米叶、籽粒对Cd的富集和转运,且赤泥抑制玉米地上部富集Cd的能力优于石灰;石灰阻控玉米由茎向叶、籽粒中转运Cd的能力优于赤泥。

(4)稻田改制玉米可能是一条安全可持续利用Cd污染农田的有效途径,也利于保障国家粮食安全和农产品质量安全。

参考文献:

- [1] 陈朗,宋玉芳,张薇,等.土壤镉污染毒性效应的多指标综合评价[J].环境科学,2008,29(9):2606-2612.
CHEN Lang, SONG Yu-fang, ZHANG Wei, et al. Assessment of toxicity effects for cadmium contamination in soils by means of multi-indexes[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2008, 29(9):2606-2612.
- [2] 国家环境保护总局.中东部地区生态环境现状调查报告[J].环境保护,2003,8:3-8.
State Environmental Protection Agency. Investigation report of eco-environmental situation in China's mid-east regions[J]. *Environmental Protection*, 2003, 8:3-8.
- [3] 徐良将,张明礼,杨浩.土壤重金属镉污染的生物修复技术研究进展[J].南京师范大学学报:自然科学版,2011,34(1):102-106.
XU Liang-jiang, ZHANG Ming-li, YANG Hao. Research progress of bioremediation technology of cadmium polluted soil[J]. *Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition)*, 2011, 34(1):102-106.
- [4] 宋波,陈同斌,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J].环境科学学报,2006,26(8):1343-1353.
SONG Bo, CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, et al. A survey of cadmium concentrations in vegetables and soils in Beijing and the potential risks to human health[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(8):1343-1353.
- [5] Chen H M, Zheng C R, Tu C, et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1):229-234.
- [6] Elouear Z, Bouhamed F, Bouzid J. Evaluation of different amendments to stabilize cadmium, zinc, and copper in a contaminated soil: Influence on metal leaching and phytoavailability[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2014, 23(6):628-640.
- [7] 刘昭兵,纪雄辉,王国祥,等.赤泥对Cd污染稻田水稻生长及吸收累积Cd的影响[J].农业环境科学学报,2010,29(4):692-697.
LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, WANG Guo-xiang, et al. Effects of red-mud on rice growth and cadmium uptake in cadmium polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4):692-697.
- [8] Baste N T, Ryan J A, Channey R L. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1):49-63.
- [9] 王立群,罗磊,马义兵,等.不同钝化剂和培养时间对Cd污染土壤中可交换态Cd的影响[J].农业环境科学学报,2009,28(6):1098-1105.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6):1098-1105.
- [10] 宋正国,唐世荣,丁永祯,等.田间条件下不同钝化材料对玉米吸收镉的影响研究[J].农业环境科学学报,2011,30(11):2152-2159.
SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong, DING Yong-zhen, et al. Effects of different amendments on cadmium uptake by maize under field conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2152-2159.
- [11] 曾希柏,孙楠,高菊生,等.双季稻田改制对土壤剖面构型及性质的影响[J].应用生态学报,2008,19(5):1033-1039.
ZENG Xi-bai, SUN Nan, GAO Ju-sheng, et al. Influence of double rice cropping system innovation on paddy soil profile form and soil characteristics[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(5):1033-1039.
- [12] 王淑彬,黄国勤,黄海泉,等.稻田水旱轮作的生态经济效应研究[J].江西农业大学学报(自然科学版),2002,24(6):757-761.
WANG Shu-bin, HUANG Guo-qin, HUANG Hai-quan, et al. Studies on effects of ecology and economy on paddy-upland rotation[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2002, 24(6):757-761.
- [13] 王淑彬,黄国勤,刘隆旺.稻田水旱轮作(第2年度)对农田杂草的影响[J].江西农业大学学报,2002,24(1):20-23.
WANG Shu-bin, HUANG Guo-qin, LIU Long-wang. The effects of paddy-upland rotation (the second year) on weeds growth in paddy fields[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2002, 24(1):20-23.
- [14] 王淑彬,黄国勤,李年龙,等.稻田水旱轮作(第3年度)的土壤微生物效应[J].江西农业大学学报,2002,24(3):320-323.
WANG Shu-bin, HUANG Guo-qin, LI Nian-long, et al. The effects of paddy-upland rotation on microorganisms of soil (the third year)[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2002, 24(3):320-323.
- [15] 黄国勤,熊云明,钱海燕,等.稻田轮作系统的生态学分析[J].土壤学报,2006,43(1):69-78.
HUANG Guo-qin, XIONG Yun-ming, QIAN Hai-yan, et al. Ecological analysis of crop rotation systems in paddy field[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1):69-78.

- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. The analysis method of soil agrochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [17] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142: 530-539.
- [18] 刘昭兵, 纪雄辉, 田发祥, 等. 碱性废弃物及添加锌肥对污染土壤镉生物有效性的影响及机制[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1164-1170.
LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, TIAN Fa-xiang, et al. Effects and mechanism of alkaline wastes application and zinc fertilizer addition on Cd bioavailability in contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1164-1170.
- [19] Suzukin. Alleviation by calcium of cadmium-induced root growth inhibition in Arabidopsis seedlings[J]. *Plant Biotechnology*, 2005, 22(1): 19-25.
- [20] ÖSTERÅS A H, GREGER M. Interactions between calcium and copper or cadmium in Norway spruce[J]. *Biologia Plantarum*, 2006, 50(4): 647-652.
- [21] 孙光闻, 朱祝军, 方学智. 小白菜镉和钙的亚细胞分布及钙、镉互作的影响[J]. 华北农学报, 2010, 25(6): 229-232.
SUN Guang-wen, ZHU Zhu-jun, FANG Xue-zhi. Cadmium uptake and subcellular distribution in shoots of pakchoi and Cd-Ca interaction[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2010, 25(6): 229-232.
- [22] 周卫, 汪洪, 李春花, 等. 添加碳酸钙对土壤中镉形态转化与玉米叶片镉组分的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 219-225.
ZHOU Wei, WANG Hong, LI Chun-hua, et al. Effects of calcium carbonate adding on transformation of cadmium species in soil and cadmium forms in leaves of maize[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 219-225.
- [23] 史新慧, 王贺, 张福锁. 硅提高水稻抗镉毒害机制的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1112-1116.
SHI Xin-hui, WANG He, ZHANG Fu-suo. Research on the mechanism of silica improving the resistance of rice seedlings to Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5): 1112-1116.
- [24] 何春娥, 刘学军, 张福锁. 植物根表铁膜的形成及其营养与生态环境效应[J]. 应用生态学报, 2004, 15(6): 1069-1073.
HE Chun-e, LIU Xue-jun, ZHANG Fu-suo. Formation of iron plaque on root surface and its effect on plant nutrition and ecological environment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(6): 1069-1073.
- [25] 纪雄辉, 梁永超, 鲁艳红, 等. 污染稻田水分管理对水稻吸收积累镉的影响及其作用机理[J]. 生态学报, 2007, 27(9): 3930-3939.
JI Xiong-hui, LIANG Yong-chao, LU Yan-hong, et al. The effect of water management on the mechanism and rate of uptake and accumulation of cadmium by rice growing in polluted paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(9): 3930-3939.
- [26] Lai Y, Xu B, He L, et al. Cadmium uptake by and translocation within rice (*Oryza sativa* L.) seedlings as affected by iron plaque and Fe₂O₃ [J]. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2012, 44(5): 1557-1561.



新书推荐

土壤与固体废物监测技术

王立章主编。本书采用问答的形式,从实用的角度着手,汇总了土壤与固体废物监测中的各项技术内容,包括土壤与固体废物污染的基本知识,土壤污染物的采集、预处理和项目分析,固体废物的采集、预处理、有害特性鉴别、有害成分分析,生活垃圾特性分析以及常用监测仪器的操作方法,最后还介绍了各类土壤与固体废物污染的特点及监测要点。

※书号:9787122217707

※定 价:48.0 元

※开本:16

※出版日期:2014年11月



如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn

服务电话:010-64518888,64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店:<http://hxgyCBS.tmall.com>

邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街13号化学工业出版社

如要出版新著,请与编辑联系,联系电话:010-64519525。