

赵玉婷, 王耀晶, 应博, 等: 硅对不同 pH 水田土壤镉吸附热力学特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10):2000–2006.
 ZHAO Yu-ting, WANG Yao-jing, YING Bo, et al. Effect of silicon additives on the adsorption thermodynamics of cadmium in paddy soil with different pH levels[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(10):2000–2006.

硅对不同 pH 水田土壤镉吸附热力学特征的影响

赵玉婷¹, 王耀晶^{1,2}, 应博³, 杨丹¹, 何娜¹, 刘鸣达^{1*}

(1.沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2.沈阳农业大学理学院, 沈阳 110866; 3.辽宁省环境监测实验中心, 沈阳 110161)

摘要:以硅酸钠为硅源,在中和其碱性和消除钠离子影响的基础上,进行不同温度条件下的吸附等温试验,探讨了加硅对土壤镉吸附热力学特征的影响。结果表明:不同硅水平下,Freundlich 方程均可较好地描述三种温度下(25、35、45 °C)两种土壤镉的吸附特征;在不同的温度下,加硅均降低了碱性土壤镉的吸附容量、增大了其吸附强度,增加了酸性土壤镉的吸附容量、降低了其吸附强度;两种土壤吸附镉的热力学参数均为 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$,说明土壤对镉的吸附均是吸热、熵增的自发过程;加硅后,碱性土壤对镉吸附过程的 ΔG 变大、 ΔH 变小、 ΔS 变小,酸性土壤对镉吸附过程的 ΔG 变小、 ΔH 变大、 ΔS 变大,说明与对照相比,加硅使碱性土壤吸附镉的自发性降低,使酸性土壤吸附镉的自发性提高。

关键词:硅;镉;pH;水田土壤;吸附热力学

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)10-2000-07 doi:10.11654/jaes.2017-0245

Effect of silicon additives on the adsorption thermodynamics of cadmium in paddy soil with different pH levels

ZHAO Yu-ting¹, WANG Yao-jing^{1,2}, YING Bo³, YANG Dan¹, HE Na¹, LIU Ming-da^{1*}

(1.College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2.College of Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 3.Liaoning Environmental Monitoring and Experiment Center, Shenyang 110161, China)

Abstract: In previous studies, most silicon additives for soil were alkaline compounds that increased soil pH and introduced potential interfering ions. In this study, the effect of silicon on the adsorption thermodynamics of Cd in paddy soil with different pH levels was investigated through adsorption isotherm experiments. HNO_3 was used to neutralize the alkalinity of Na_2SiO_3 , while different concentrations of NO_3^- and Na^+ between treatments were balanced with NaNO_3 . The results showed that Freundlich adsorption models could fit well to simulate the Cd adsorption characteristics at three different temperatures (25 °C, 35 °C, 45 °C) in two types of soils. Cd adsorption was restricted in alkaline soil but enhanced in acidic soil at different temperatures after the addition of silicon. Thermodynamic parameters showed that the adsorption processes were endothermic and spontaneous, and entropy increased. At increased levels of silicon, ΔG increased and ΔH and ΔS decreased in alkaline soil, whereas ΔG decreased, and ΔH and ΔS increased in acidic soil. This phenomenon indicates that the spontaneity of Cd adsorption decreased in alkaline soil, but increased in acidic soil, with the addition of silicon.

Keywords: silicon; cadmium; pH; paddy soil; adsorption thermodynamics

镉是毒性最大的重金属之一,早在 1993 年,国际癌症研究机构已将镉列于人类致癌物,联合国环境规

划署已将镉列入重点研究的环境污染物,WHO 已将镉列为优先研究的食品污染物。随着镉在工业中的广

收稿日期:2017-02-28 录用日期:2017-06-15

作者简介:赵玉婷(1985—),女,辽宁鞍山人,博士研究生,研究方向为污染土壤修复与利用。E-mail:winner4321@163.com

*通信作者:刘鸣达 E-mail:mdsausoil@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(31040070, 41371306)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(31040070, 41371306)

泛应用,大量的镉通过大气沉降、污水灌溉和含镉化肥施用的途径进入农田土壤中,使农田土壤的镉污染日益严重。镉不仅影响作物的产量品质,且易通过食物链积累到人类体内^[1-2],危害人类健康。2014年4月环境保护部和国土资源部所公布的全国土壤污染状况调查公报显示,镉的点位超标率最高,成为我国土壤的首要污染物^[3]。

国内外关于硅缓解植物镉毒害作用已有较多报道,其机制包含两个方面,一是生物生理学机制也称为耐逆作用,二是土壤化学机制也称为避逆作用。耐逆作用表现:施硅会影响镉在植物内的转移和积累,使植物各部位镉含量均有所降低^[4-6];施硅会激活植物的抗氧化系统缓解镉毒害作用^[7-11];硅与镉在植物体内生成沉淀,抑制镉的转运降低镉的生物活性^[12-13];硅还会促进镉离子在植物体内区隔化分布,使镉结合到细胞壁或进入液泡中^[14];有研究表明,施硅还会调控镉在植物体内转运基因表达^[15-16];硅会通过改变植物的结构形态来降低镉的生物活性^[17-18]。避逆作用表现为硅可以通过降低植物生长介质中镉的生物有效性来缓解植物镉毒害作用^[19-21]。如施硅后土壤(介质)pH值的升高会改变镉的形态,使其沉淀于土壤中或根系周围,从而减少植物镉的吸收^[22-23];再如施硅会促进土壤对镉的吸附从而降低镉的生物有效性^[24];还有研究表明施加外源硅可以使土壤中的镉从有效态向无效态转化,转化成铁锰氧化态镉或有机态镉^[25]。Shim等^[26]研究表明,硅与铅会生成硅酸铅沉淀,那么镉可能也会与硅发生类似反应生成硅酸镉沉淀从而降低镉的生物有效性。此外,陈怀满^[27]认为活性硅本身可能是抑制镉吸收的重要因素之一。因此,含硅物料抑制水稻吸收镉包括提高土壤pH和硅本身的双重作用^[28-30]。前人在试验中加入的硅酸钠、钢渣、硅肥等含硅物料均为碱性物质,同时还引入了相应的伴随离子,而已有研究表明钙、镁、钾、钠等元素会对植物吸收或转运镉产生一定的影响^[31]。显然,上述研究并不能完全解释施硅对土壤镉活性影响的化学机制。

吸附解吸是土壤胶体界面反应的重要物理化学

过程,也是决定养分或毒物离子生物效应化学行为的影响机制,开展硅对土壤镉吸附解吸特征的影响,对研究镉在土壤-植物系统内的迁移、转化、富集规律十分必要。本文在消除pH及伴随离子影响的基础上,研究加硅对土壤吸附镉的热力学特征的影响,以期为揭示硅对土壤镉化学行为的影响机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品A(碱性)采自辽宁省沈阳市康平县($123^{\circ}24'48.8''E, 42^{\circ}56'0.1''N$),土样B(酸性)采自辽宁省抚顺市新宾县($125^{\circ}20'44.4''E, 41^{\circ}34'9.1''N$),均为种植多年的水田土壤。采样深度为0~20 cm,样品经自然风干后去除植物残体、砾石,过筛后备用。土壤的基本理化性质如表1所示。

1.2 热力学试验方法

称取供试土壤1.25 g(烘干重)若干份置于50 mL塑料离心管中,分别加入0、10、20、40、60、80、100 mg·L⁻¹(以Cd²⁺计)的CdCl₂溶液和0、120 mg·L⁻¹(以SiO₂计)的Na₂SiO₃溶液共25 mL,用HNO₃中和Na₂SiO₃的碱性,以0.01 mol·L⁻¹NaNO₃为支持电解质并补齐各处理间的离子差异。以上共14个不同硅镉组合,每个处理做3次重复。各处理先在25℃(298K)条件下振荡2 h(200 r·min⁻¹),培养24 h后离心(4000 r·min⁻¹)5 min,倒出上清液测定其中镉浓度,残液和土样用于解吸试验。镉的吸附量计算公式如下:

$$X_a = (C_0 - C_1) \times V_1 / m$$

式中: X_a 为土壤对镉的吸附量,mg·kg⁻¹; C_0 为镉的初始浓度,mg·L⁻¹; C_1 为镉的吸附平衡浓度,mg·L⁻¹; V_1 为吸附反应溶液的体积,mL; m 为土样质量,g。

再分别于35℃和45℃(308 K和318 K)下进行试验,步骤同上。

1.3 测定方法

土壤pH值采用酸度计法测定^[32];土壤有机质采用重铬酸钾-外加热法测定^[32];碱性土壤阳离子交换量采用乙酸钠-火焰光度法测定,酸性土壤阳离子交

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test soils

土壤	pH(1:2.5)	有机质/g·kg ⁻¹	CEC/cmol·kg ⁻¹	有效硅(SiO ₂)/mg·kg ⁻¹	全镉/mg·kg ⁻¹	砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%
A	8.15	59.47	31.99	300.68	0.219 8	10.50	64.85	24.65
B	5.44	26.65	5.47	156.89	0.337 1	54.36	32.09	13.55

注:A为康平县土壤;B为新宾县土壤。下同。

Note: A: Kangping County soil; B: Xinbin County soil. The same below.

换量采用乙酸铵交换法测定^[33];土壤有效硅采用1 mol·L⁻¹醋酸-醋酸钠(pH 4)缓冲液提取,硅钼蓝比色法测定^[32];土壤全镉采用氢氟酸-硝酸消化,电感耦合等离子体发射光谱仪测定^[32];吸附解吸平衡液中的镉用原子吸收分光光度计测定;土壤机械组成采用比重计法测定^[32]。

1.4 数据分析

试验数据采用Excel 2007统计软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下硅对土壤镉吸附的影响

不同温度条件下两种土壤对镉的吸附等温线如图1所示。可以看出,两种土壤对镉的吸附量均随平衡浓度的增大而增加,相同平衡浓度下,碱性土壤镉

的吸附量高于酸性土壤。碱性土壤中,298 K条件下土壤对镉的吸附量先是随着平衡浓度的增加而增加,随后增加量趋于平缓,在308 K和318 K的条件下,随着平衡浓度的增加,土壤对镉的吸附量急剧增加;酸性土壤在298 K和308 K的条件下,随着平衡浓度的增加,镉的吸附量增加较为平缓,但在318 K条件下,土壤对镉的吸附量随着平衡浓度的增加而急剧增加。

采用不同直线型吸附等温模型对试验数据进行拟合,得到的方程列于表2。可以看出,在不同温度下,三种方程的相关系数均达到统计学上的显著水平,说明Langmuir、Freundlich和Temkin直线模型均可以较好地描述不同温度下土壤吸附镉的特征。综合来看,其中以Freundlich直线模型效果最佳。

根据Freundlich直线型方程计算的参数n和k

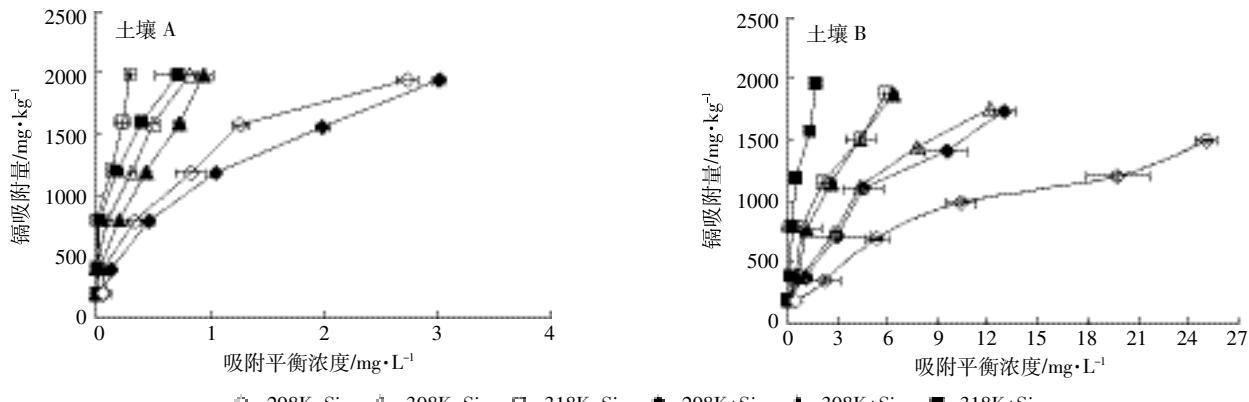


图1 不同温度下两种土壤对镉的吸附等温线

Figure 1 Isotherms of Cd adsorption at different temperature of the two soils

表2 不同硅浓度下土壤对镉的等温吸附方程参数

Table 2 The Cd isothermal adsorption equation parameter of two soils at different Si levels

土壤	温度/K	硅浓度/mg·L ⁻¹	Langmuir 方程 $C/X=1/KX_m+C/X_m$	Freundlich 方程 $\lg X=\lg k+n\lg C$	Temkin 方程 $X=K_1+K_2 \cdot \ln C$
A	298	0	$y=0.0004x+0.0003, r=0.987^{**}$	$y=0.5356x+3.1069, r=0.964^{**}$	$y=422.83x+1404.5, r=0.981^{**}$
		120	$y=0.0004x+0.0004, r=0.991^{**}$	$y=0.5799x+3.0396, r=0.987^{**}$	$y=446.77x+1274, r=0.984^{**}$
	308	0	$y=0.0005x+3E-05, r=0.979^{**}$	$y=0.4427x+3.3246, r=0.993^{**}$	$y=502.97x+2099.2, r=0.997^{**}$
		120	$y=0.0005x+5E-05, r=0.978^{**}$	$y=0.4527x+3.2612, r=0.991^{**}$	$y=441.24x+1900.4, r=0.983^{**}$
	318	0	$y=0.0005x+1E-05, r=0.963^{**}$	$y=0.2667x+3.386, r=0.982^{**}$	$y=329.68x+2151, r=0.916^{*}$
		120	$y=0.0005x+2E-05, r=0.988^{**}$	$y=0.2710x+3.3123, r=0.988^{**}$	$y=345.98x+1984.5, r=0.979^{**}$
B	298	0	$y=0.0006x+0.0041, r=0.974^{**}$	$y=0.5269x+2.4294, r=0.995^{**}$	$y=322.87x+270.12, r=0.958^{**}$
		120	$y=0.0005x+0.0017, r=0.943^{**}$	$y=0.4131x+2.7212, r=0.970^{**}$	$y=272.1x+713.33, r=0.889^{*}$
	308	0	$y=0.0005x+0.0016, r=0.947^{*}$	$y=0.5918x+2.6255, r=0.995^{**}$	$y=292.36x+712.93, r=0.890^{*}$
		120	$y=0.0004x+0.0009, r=0.944^{**}$	$y=0.5138x+2.8351, r=0.983^{**}$	$y=363.37x+907.21, r=0.922^{**}$
	318	0	$y=0.0005x+0.0007, r=0.949^{**}$	$y=0.5824x+2.8362, r=0.972^{**}$	$y=294.06x+1082.8, r=0.872^{*}$
		120	$y=0.0004x+0.0002, r=0.947^{**}$	$y=0.5125x+3.1542, r=0.974^{**}$	$y=346.62x+1357.3, r=0.917^{**}$

注:** 表示在0.01水平差异显著;* 表示在0.05水平差异显著。

Note:** indicate significant difference at 0.01,* indicate significant difference at 0.05.

列于表3。 k 值反映土壤表面的吸附点位数,是与吸附容量有关的常数,其数值越大,则吸附容量越大; n 值代表吸附强度, n 值越大,吸附剂对吸附质的吸附作用越强^[34]。

两种土壤不同处理的 k 值均随温度的升高而增大, n 值则表现为碱性土壤降低、酸性土壤升高的趋势。同一温度下,加硅后碱性土壤的 k 值降低、 n 值升高,酸性土壤 k 值升高、 n 值降低。研究表明,在中性或碱性条件下,硅酸可与铜离子发生反应,生成可溶性配合物^[35];镉与铜均属于ds区元素,故当碱性土壤中加入硅时可能也会发生类似反应。这导致土壤表面物理吸附的镉比例降低,化学吸附的镉比例相对提高,故吸附容量相应降低,而吸附强度提高。在酸性条件下,硅酸会聚合生成硅凝胶,且硅凝胶在一定pH范围内产生负电荷^[36],相当于增加了土壤的负电荷表面,因此增加了酸性土壤的吸附容量。此外还有研究表明,加入的硅酸可与培养液中的铝离子形成高分子硅酸铝复合物并产生沉淀。若硅酸与镉存在着类似反应,则也会导致可溶态镉浓度的降低,而镉在硅凝胶表面的吸附可能多为表面物理吸附,致使相应的化学吸附态镉的比例相对降低,所以镉的吸附容量增大,而吸附强度降低。

2.2 外源硅对土壤镉吸附热力学特征的影响

通常,吸附反应的吸附自由能变($\Delta G, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、焓变($\Delta H, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和熵变($\Delta S, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),可通过以下公式计算:

$$\Delta G = -RT\ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中: R 为摩尔气体常数,其值为 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T 为开氏温度, K 为吸附平衡常数^[37]。

在实际计算中,常用Freundlich方程中的吸附常数 k 代替 K ; ΔH 和 ΔS 可通过Gibbs-Helmholtz等温式^[38]的 ΔG 对 T 作图拟合的直线方程求得。其结果列于表3。

$\Delta G, \Delta H, \Delta S$ 可直接反应吸附剂与吸附质分子之间的作用。根据 ΔG 值的正负可判断吸附反应为非自发反应或自发反应^[39]。在通常情况下,物理吸附的自由能变小于化学吸附,物理吸附的自由能变范围在 $-20\sim 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,化学吸附自由能变在 $-400\sim 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间^[40]。 ΔS 为吸附过程中的总熵变,其值为溶质的吸附(伴随熵减小)与溶剂的脱附两者(伴随熵增加)的总和,取决于溶质和溶剂固体表面作用的强弱及它们体积的大小^[41]。 ΔH 为标准吸附热,通过其值可推断吸附机理。

在不加硅的条件下,两种土壤各处理的 ΔG 均为负值,表明吸附反应为自发反应,镉倾向于被土壤表面吸附。两种土壤不同处理的 ΔG 值的范围在 $-20.63\sim -13.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明土壤对镉的吸附既包括物理吸附也包括化学吸附。三种温度条件下, ΔG 均呈现出碱性土壤小于酸性土壤。两种土壤自由能变的这种差异与土壤的理化性质有关。碱性土壤的pH和有机质含量均高于酸性土壤,因此土壤中可变负电荷数量多、土壤比表面积大,导致碱性土壤镉吸附的自发程度高于酸性土壤。随着温度的升高,两种土壤不同处理的 ΔG 均有所降低,说明土壤对镉的吸附量随温度的升高而增大,升温有利于吸附反应的自发进行。两种土壤中不同处理的 ΔS 均大于零,说明镉吸附反应的混乱度增加,其原因一是镉在离子交换位点

表3 Freundlich方程常数及相应的热力学参数

Table 3 Constant of Freundlich and values of thermodynamic parameters

土壤	温度/K	硅浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	k	n
A	298	0	-17.72	25.172	144.4	1 279.087	0.535 6
	308		-19.60			2 111.543	0.442 7
	318		-20.63			2 432.204	0.226 7
	298	120	-17.34			1 095.469	0.579 9
	308		-19.23			1 824.736	0.452 7
	318		-20.16			2 052.580	0.271 0
B	298	0	-13.86	36.927	170.3	268.782	0.526 9
	308		-15.48			422.182	0.591 8
	318		-17.27			685.804	0.582 0
	298	120	-15.52			526.260	0.413 1
	308		-16.72			684.069	0.513 8
	318		-19.20			1 426.264	0.512 5

置换出更活泼的离子^[42],二是在固液吸附的过程中,土壤表面存在亲水基团,水会首先覆盖在土壤表面,镉离子为阳离子,要吸附到土壤表面必须先将水分子解吸下来,这种作用为“置换作用”。因水分子的摩尔体积比镉的摩尔体积小很多,故在置换的过程中,土壤上脱附的水分子少,而吸附的镉离子多,因此熵值为正值^[43]。pH较低时,土壤表面的吸附点位被H⁺占据较多,镉离子可以当量取代两个氢原子,氢离子脱附引起的熵值增加大于镉离子吸附引起的熵值减小,因此熵值较大^[44];而在pH升高时,镉离子可能会形成羟基配合物或沉淀,置换下来的氢离子数量减少,故因置换作用产生的熵值增加小于酸性土壤。两种土壤的ΔH均为正值,说明两种土壤对镉的吸附均为吸热反应。碱性土壤ΔH小于酸性土壤,显然是由于相应的ΔG与ΔS变化的综合作用所致。

在相同温度条件下,加硅后碱性土壤ΔG变大,说明土壤吸附镉的自发性降低。这可能是硅酸与镉离子生成了可溶性配合物,使镉的吸附受到抑制,吸附反应的自发性降低。对于酸性土壤来说,加硅后ΔG变小,说明土壤吸附镉的自发性升高。在酸性条件下,硅酸会聚合成带有负电荷的凝胶,相当于增加了土壤的负电荷表面,使镉的吸附自发性提高。加硅后碱性土壤ΔS降低的原因可能是由于硅镉配合物的形成导致体系内镉离子数量减少,混乱程度有所降低;而加硅后酸性土壤ΔS增大则是由于硅酸聚合成凝胶,体系负电荷表面增加,吸附的位点增多,吸附的形式更为丰富,导致镉离子的微观状态数增大的缘故。加硅后碱性土壤ΔH有所减小,可能是由于镉与硅形成水溶性复合物,而参与吸附反应的镉离子数量减少,致使反应ΔH降低;酸性土壤的ΔH有所增大,可能是镉在土壤和硅胶两种介质上发生吸附反应的ΔH叠加的结果。

3 结论

(1)3种温度下,Langmuir、Freundlich、Temkin方程均可描述碱性土壤和酸性土壤的等温吸附特征,但以Freundlich方程最佳;加硅降低碱性土壤吸附镉的容量、增加了其强度,增加了酸性土壤吸附镉的容量、降低了其强度。

(2)随着温度的升高,两种土壤吸附镉反应的ΔG降低;加硅后,碱性土壤吸附镉反应的ΔG变大、ΔH变小、ΔS变小,而酸性土壤吸附镉反应的ΔG变小、ΔH变大、ΔS变大;两种土壤对镉的吸附均为吸

热、熵增的自发反应。

参考文献:

- Tudoreanu L, Phillips C J C. Modeling cadmium uptake and accumulation in plants[J]. *Advances in Agronomy*, 2004, 84(4):121-157.
- Cheng W W L, Gobas F A P C. Assessment of human health risks of consumption of cadmium contaminated cultured oysters[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2007, 13(2):370-382.
- 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京:中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部,2014:1-2.
Environmental Protection Department of the People's Republic of China, The Ministry of Land and Resources of People's Republic of China. The soil pollution condition investigation communiqué[R]. Beijing: Environmental Protection Department of the People's Republic of China, The Ministry of Land and Resources of People's Republic of China, 2014:1-2.
- 秦淑琴,黄庆辉.硅对水稻吸收镉的影响[J].新疆环境保护,1997,19(3):51-52.
QIN Shu-qin, HUANG Qing-hui. Effect of silicon on cadmium uptakes by rice[J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 1997, 19(3):51-52.
- 陈秀芳,赵秀兰,夏章菊,等.硅缓解小麦镉毒害的效应研究[J].西南农业大学学报(自然科学版),2005,27(4):447-450.
CHEN Xiu-fang, ZHAO Xiu-lan, XIA Zhang-ju, et al. Alleviation of cadmium toxicity of wheat plants by silicon[J]. *Journal of Southwest Agricultural University(Natural Science)*, 2005, 27(4):447-450.
- 杨超光,豆虎,梁永超,等.硅对土壤外源镉活性和玉米吸收镉的影响[J].中国农业科学,2005,38(1):116-121.
YANG Chao-guang, DOU Hu, LIANG Yong-chao, et al. Influence of silicon on cadmium availability and cadmium uptake by maize in cadmium-contaminated soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2005, 38(1): 116-121.
- Nwugo C C, Huerta A J. Effects of silicon nutrition on cadmium uptake, growth and photosynthesis of rice plants exposed to low-level cadmium [J]. *Plant and Soil*, 2008, 311(1):73-86.
- Nwugo C C, Huerta A J. Silicon-induced cadmium resistance in rice(*Oryza sativa* L.)[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2010, 171(6):841-848.
- Feng J P, Shi Q H, Wang X F, et al. Silicon supplementation ameliorated the inhibition of photosynthesis and nitrate metabolism by cadmium (Cd) toxicity in *Cucumis sativus*[J]. *Scientia Horticulturae*, 2010, 123(4):521-530.
- 刘鸣达,王丽丽,李艳利.镉胁迫下硅对水稻生物量及生理特性的影响[J].中国农学通报,2010,26(13):187-190.
LIU Ming-da, WANG Li-li, LI Yan-li. Effect of Si on biomass and physiological characteristics of rice under Cd stress[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(13):187-190.
- 王耀晶,付田霞,苏瑛,等.镉胁迫下硅对草莓生长及生理特性的影响[J].农业环境科学学报,2012,31(12):2335-2339.
WANG Yao-jing, FU Tian-xia, SU Ying, et al. Effect of silicon on

- growth and physiological characteristics of strawberry (*Fragaria ananassa Duch.*) under cadmium stress[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(12):2335–2339.
- [12] Shi X H, Zhang C C, Wang H, et al. Effect of Si on the distribution of Cd in rice seedlings[J]. *Plant and Soil*, 2005, 272(1):53–60.
- [13] Liu J, Ma J, He C W, et al. Inhibition of cadmium ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells by a wall-bound form of silicon[J]. *New Phytologist*, 2013, 200(3):691–699.
- [14] Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa L.*)[J]. *Environmental & Experimental Botany*, 2008, 62(3):300–307.
- [15] Neugo C C, Huerta A J. The effect of silicon on the leaf proteome of rice (*Oryza sativa L.*) plants under cadmium-stress[J]. *Journal of Proteome Research*, 2011, 10(2):518–528.
- [16] Kim Y H, Khan A L, KIM D H, et al. Silicon mitigates heavy metal stress by regulation P-type heavy metal ATPases, *Oryza sativa* low silicon genes, and endogenous phytohormones[J]. *BMC Plant Biology*, 2014, 14(1):13.
- [17] Vaculik M, Lux A, Luxova M, et al. Silicon mitigates cadmium inhibitory effects in young maize plants[J]. *Environmental & Experimental Botany*, 2009, 67(1):52–58.
- [18] Tripathi D K, Singh V P, Kumar D, et al. Rice seedlings under cadmium stress: Effect of silicon on growth, cadmium uptake, oxidative stress, antioxidant capacity and root and leaf structures[J]. *Chemistry & Ecology*, 2012, 28(3):281–291.
- [19] Liang Y C, Wong J W C, Wei L. Silicon-mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays L.*) grown in cadmium contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4):475–483.
- [20] Da Cunha K P V, Do Nascimento C W A. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays L.*) grown on contaminated soil[J]. *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 2008, 171(6):849–853.
- [21] Naeem A, Ullah S, Ghafoor A. Suppression of cadmium concentration in wheat grain by silicon is related to its application rate and cadmium accumulating abilities of cultivars[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2014, 95(12):2467–2472.
- [22] Neumann D, Nieden U. Silicon and heavy metal tolerance of higher plants[J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(7):685–692.
- [23] Li P, Wang X X, Zhang T L, et al. Distribution and accumulation of copper and cadmium in soil–rice system as affected by soil amendments[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2009, 196(1):29–40.
- [24] 陈晓婷, 王果, 梁志超, 等. 钙镁磷肥和硅肥对Cd、Pb、Zn污染土壤上小白菜生长和元素吸收的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2002, 31(1):109–112.
CHEN Xiao-ting, WANG Guo, LIANG Zhi-chao, et al. Effect of calcium magnesium phosphate and silicon fertilizer on the growth and element uptake of pakchoi in cadmium, lead and zinc contaminated soil[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science)*, 2002, 31(1):109–112.
- [25] 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.
- [26] Shim J, Shea P J, Oh B T. Stabilization of heavy metals in mining site soil with silica extracted from corn cob[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(10):2152.
- [27] 陈怀满. 土壤植物系统的重金属污染[M]. 北京:科学出版社, 1996: 115–125.
CHEN Huai-man. Heavy metal pollution in soil-plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996: 115–125.
- [28] Liang Y C, Wong J W, Wei L. Silicon-mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays L.*) grown in cadmium contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4):475–483.
- [29] Zhao X L, Masahiko S. Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2007, 183(1):309–315.
- [30] Rizwan M, Meunier J D, Miche H, et al. Effect of silicon on reducing cadmium toxicity in durum wheat (*Triticum turgidum L.* cv. Claudio W.) grown in a soil with aged contamination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210:326–334.
- [31] 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 addition on transformation of cadmium species in soil and cadmium forms in leaves of maize[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 219–225.
- [32] 劳家桂. 土壤农化分析手册[M]. 北京:农业出版社, 1988.
LAO Jia-cheng. Soil agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: Agriculture Press, 1988.
- [33] 刘雷, 杨帆, 刘足根, 等. 微波消解ICP-AES法测定土壤及植物中的重金属[J]. 环境化学, 2008, 27(4):511–514.
LIU Lei, YANG Fan, LIU Zu-gen, et al. Determination of heavy metals in soils and plants with microwave digestion and ICP-AES[J]. *Environment Chemistry*, 2008, 27(4):511–514.
- [34] 林玉锁, 薛家骅. 由Freundlich方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律[J]. 土壤学报, 1991, 28(4):390–395.
LIN Yu-suo, XUE Jia-hua. Using of Freundlich equation for studying mechanism and movement of Zn added in calcareous soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(4):390–395.
- [35] 李瑞延, 王金晞, 郭腊梅, 等. Cu²⁺与硅酸、硅胶表面硅羟基的反应及其平衡常数[J]. 无机化学学报, 1996, 12(1):50–54.
LI Rui-yan, WANG Jin xi, GUO La-mei, et al. Reaction of Cu²⁺ with silicic acid and surface silanol groups and their equilibrium constants [J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1996, 12(1):50–54.
- [36] 袁可能. 土壤化学[M]. 北京:农业出版社, 1990.
YUAN Ke-neng. Soil chemistry[M]. Beijing: Agriculture Press, 1990.
- [37] Xu M C, Shi Z Q. Adsorption of phenol in non-aqueous system based on hydrogen-bonding[J]. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, 2000, 9(1):17–22.
- [38] Juang R S, Shiao J Y, Shao H J. Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto nonionic polymeric resins [J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(9):1819–1831.
- [39] 何小超, 郑经堂, 于维钊, 等. 活性炭臭氧化改性及其对噻吩的吸附

- 热力学和动力学 [J]. 石油学报 (石油加工), 2008, 24 (4): 426-432.
- HE Xiao-chao, ZHENG Jing-tang, YU Wei-zhao, et al. Modification of activated carbon by ozone and its thermodynamics and kinetics of the adsorption for thiophene[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2008, 24(4): 426-432.
- [40] 谢显传, 张少华, 王冬生, 等. 阿维菌素土壤吸附特性研究[J]. 中国农业科学, 2007, 40(9): 1959-1963.
- XIE Xian-chuan, ZHANG Shao-hua, WANG Dong-sheng, et al. Adsorption of Abamectin in soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40 (9): 1959-1963.
- [41] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 1012-1017.
- PENG Shu-chuan, WANG Shi-sheng, CHEN Tian-hu, et al. Thermo-
- dynamics study of adsorption of water soluble dyestuffs onto purified palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(8): 1012-1017.
- [42] Unlu N, Ersoz M. Adsorption characteristic of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2): 272-280.
- [43] 周涛发, 陶春军, 李湘凌, 等. 磷酸根对水稻土中重金属镉汞铅吸附特性的影响研究[J]. 资源调查与环境, 2009, 30(2): 130-138.
- ZHOU Tao-fa, TAO Chun-jun, LI Xiang-ling, et al. Effect of phosphate on adsorption properties of heavy metals Cd, Hg, Pb in paddy-soil[J]. *Resources Survey & Environment*, 2009, 30(2): 130-138.
- [44] Meunier N, Laroulandie J, Blais J F, et al. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 90 (3): 255-263.



固体废物堆肥原理与技术(第二版)

赵天涛、梅娟、赵由才 主编

本书是《固体废物处理与资源化丛书》中的一分册, 内容共分为 11 章, 主要介绍了固体废物简述、固体废物堆肥原理、固体废物堆肥工艺、堆肥过程的物料和能量衡算、有机无机复混肥生产工艺、堆肥的过程控制、堆肥腐熟度评价、堆肥设备、堆肥质量标准与应用、堆肥在控制污染等领域的应用、堆肥系统及运行。书中结合典型实例介绍, 对实际工程设计和运行管理有指导作用。

※书号:9787122280237

※定 价:68.0 元

※开本:16

※出版日期:2017 年 3 月



固体废物焚烧技术(第二版)

张弛、柴晓利、赵由才 主编

本书共分八章, 内容包括固体废物的特征、固体废物处理处置技术概述、固体废物焚烧技术基本原理、固体废物焚烧的政策及项目规划、生活垃圾焚烧技术概述、生活垃圾焚烧工艺、生活垃圾焚烧厂设备, 以及危险废物焚烧处理等。

※书号:9787122279859

※定 价:80.0 元

※开本:16

※出版日期:2017 年 3 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。