许　瑶，肖　亨，伍　钧，等. 基于灰色关联分析法的Cd污染土壤-植物系统安全生产评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5)：1051-1059.
XU Yao, XIAO Heng, WU Jun, et al. Grey relational analysis for evaluating the safety of products from a plant-soil system contaminated with Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5)：1051-1059.

基于灰色关联分析法的Cd污染土壤-植物系统安全生产评价

许　瑶[1]，肖　亨[1]，伍　钧[1*]，孟晓霞[2]，徐　敏[1]，李　炎[1]，赖　星[1]
（1.四川农业大学环境学院，成都 611130；2.四川省环境保护科学研究院，成都 610041）

摘　要：为探究施用石灰对土壤-植物系统的影响，实现耕地重金属污染修复和粮食安全生产，本研究以水稻-小麦轮作为研究对象，连续3年施加不同量石灰（T0、T1、T2、T3、T4：0、750、1500、2250、3000 kg·hm^{-2}），分析不同石灰用量对中轻度Cd污染农田的改良效果，并采用灰色关联法（Grey relational analysis, GRA）评估土壤-植物系统，以筛选最佳石灰用量。结果表明：施用石灰后稻麦籽粒Cd积累量变化趋势为T0>T1>T2>T3>T4；与空白（T0）相比，施用石灰使土壤pH从5.33提高到8.36，pH越高土壤Cd可交换态向残渣态的转化越明显。T4处理下土壤pH最高，与T0相比土壤可交换态Cd减少12.45%；与试验前土相比，3年连施石灰对土壤肥力无显著影响，且处理间土壤肥力无明显差异；GRA分析可知，石灰用量为2250 kg·hm^{-2}更适合中轻度Cd污染土壤-植物系统的改良。

关键词：土壤；镉；石灰；稻-麦轮作；灰色关联分析
中图分类号：X53　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1672-2043(2019)05-1051-09　　doi:10.11654/jaes.2018-1164

Grey relational analysis for evaluating the safety of products from a plant-soil system contaminated with Cd

XU Yao[1], XIAO Heng[1], WU Jun[1*], MENG Xiao-xia[2], XU Min[1], LI Yan[1], LAI Xing[1]
(1.College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Sichuan Research Institute of Environmental Protection, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to explore the impact of lime application on soil-plant systems for the restoration of soils that were contaminated with heavy metal, and the safety of the resultant food products, a three-year field experiment was conducted in Cd-contaminated soil that was under rice-wheat rotation to observe the effect of adding different doses of lime[T0, T1, T2, T3, T4: 0(control), 750, 1500, 2250, 3000 kg·hm^{-2}] on soil remediation. The grey relational analysis(GRA) was used to investigate the effects. The results showed that the order of Cd accumulation in the rice and wheat grains after lime application was T0>T1>T2>T3>T4. Compared with T0, soil pH increased from 5.33 to 8.36 in the lime treatments. Higher pH values reduced the Cd exchangeable fraction but promoted the residual one. The highest pH value was determined at T4. The soil exchangeable Cd decreased by 12.45% in T4 treatment compared with T0. Compared with the soil before the experiment, the application of lime over three years had no significant effect on the soil fertility, and the soil fertility under T1, T2, T3, and T4 treatments showed no obvious change(P<0.05). According to the GRA evaluation, the application of lime at a dosage of 2250 kg·hm^{-2} was more suitable for improving the holistic plant-soil system with moderately mild Cd-contamination.

Keywords: soil; Cd; lime; rice-wheat rotation; grey relational analysis

收稿日期：2018-09-10　　**录用日期：**2018-11-27
作者简介：许　瑶（1994—），女，四川攀枝花人，硕士研究生，主要从事土壤重金属污染治理与修复研究。E-mail：xuyao941102@163.com
*__通信作者：__伍　钧　E-mail：wuj1962@163.com
基金项目：四川省科技支撑计划项目（2016NZ0039）
Project supported: The Science and Technology Support Program of Sichuan Province, China(2016NZ0039)

农田的Cd会通过食物链进入人体，威胁人体健康[1]。Cd因其毒性强、移动性大、污染面积较广等特点，在土壤重金属修复中备受关注[2]。成都平原地区农田重金属污染以Cd为主，调查显示成都郊区土壤Cd超过国家农用地土壤污染风险管控标准（筛选值），总体存在中等程度潜在生态风险[3]。在众多修复手段中，化学钝化修复具有经济廉价、适用范围广、不影响生产等优点，使得其在土壤修复中具有重要的地位。

石灰是典型的碱性无机化学钝化剂，来源广泛，廉价易得。施用石灰可提高土壤pH值，促进重金属形成碳酸盐、氢氧化物沉淀等，降低土壤中Cd的生物有效性[4]。Caires等[5]发现向耕层土壤施用石灰，降酸作用会逐步向深层土壤移动。石灰也能改善土壤结构，促进作物根系生长和对养分的吸收[6]。研究表明石灰降低作物籽粒Cd含量的主要机理在于石灰降低了Cd活性[7]，但石灰修复只是暂时性地降低了Cd的有效态，并未直接去除土壤中的Cd，随着时间的推移，活性铁锰被还原和有机质分解，可还原态及可氧化态Cd可能被释放出来并向可交换态Cd转化。因此，石灰对土壤中Cd固化效果的持久性就值得重点探讨。Prietzel等[8]发现向酸性土壤施加超高剂量（4 t·hm^{-2}）的石灰能使土壤在40年后仍保持较高pH。姜洋等[9]通过盆栽与田间试验结合发现，常见碱性无机钝化剂配施0.2%（石灰与土壤干质量的百分比）的钝化效果最多保持3年。可见，石灰用量的多少直接影响其在土壤中钝化效果的持久性，筛选适合的石灰用量具有必要性。此外，以往的研究多以短期化学试验和室内盆栽试验为主，与田间环境相比差异大，因此，有必要进行长期的田间试验以验证石灰的试验效果，为Cd污染土壤的改良提供数据支撑。

灰色关联分析（Grey relational analysis，GRA）源于灰色系统理论[10]。GRA是灰色系统理论中十分活跃的一个分支，是通过对“部分”已知信息的生成、开发实现对现实世界的确切描述和认识，用有限的定量数据从相关因素环境中计算出关联度[11]。经计算，灰色关联度较高的处理具有最佳综合性能。近年来，广义GRA模型由于形式简洁，计算方便，已被应用于工业、农业和环境等多个领域[12]。因此，GRA可用于对土壤-植物系统的评价。大田试验受土壤、作物、气候、耕作等多方面因素影响，复杂多变，因此，将大田整体视为土壤-植物系统，采用GRA筛选合适的石灰施用量。

本研究以水稻-小麦轮作为研究对象，采用大田试验，通过分析3年连施石灰对稻麦籽粒中Cd含量、土壤理化性质及Cd形态的影响，同时集合土壤理化特性、Cd迁移系数（*MF*-Cd）和Cd生物富集系数（*BF*-Cd）、稻麦产量及籽粒Cd含量等因素，利用GRA综合评估给定系统的最适石灰用量，探讨向耕地长期连施石灰的可行性，为施用石灰改良耕地Cd污染提供科学依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于四川盆地西北部，成都平原西北边缘二级阶地上。属亚热带湿润气候区，气候温和，降水充沛，四季分明，夏无酷暑，冬无严寒，无霜期长。

1.2 供试材料

供试土壤属冲积性水稻土，土壤质地为中壤，土层厚度>60 cm。农业主产水稻、大麦、小麦、油菜籽，田块通风向阳，排灌方便，地力均一，无明显障碍因素。土壤基本理化性质见表1。

水稻品种为泸香104；小麦品种为川麦104；供试石灰钝化剂由当地农业局提供，氧化钙含量>95%。

1.3 试验设计

田间试验设置5个梯度石灰处理，记为T0、T1、T2、T3、T4，每个处理3个重复。采用抛撒方式施用石灰，在种植前翻地时施加，3年共施加6次，施用量分别为：0、750、1500、2250、3000 kg·hm^{-2}。随机区组排列，每个处理小区面积为20 m^2，长6 m，宽3.3 m，各重复之间间隔距离为60 cm，各处理之间间隔距离30 cm，且每个处理小区之间用土夯实并用黑色薄膜隔离开，以免相互渗透。5个处理均采用相同的常规施肥方式，其中每公顷施N 180 kg、P_2O_5 135 kg、K_2O 90 kg。水稻每年5月下旬移栽，10月上旬收获；小麦每年10月底11月初播种，次年4月底5月初收获。稻麦栽培期间，各小区所有农事操作（灌溉、施肥、病虫害

表1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the original soil

pH	有机质OM Organic matter/g·kg^{-1}	碱解氮AN Available nitrogen/mg·kg^{-1}	速效磷AP Available phosphorus/mg·kg^{-1}	速效钾AK Available potassium/mg·kg^{-1}	全氮 Total nitrogen/g·kg^{-1}	Cd/ mg·kg^{-1}
5.30	33.4	253.4	26.3	76.4	0.84	0.76

防治)均一致，各小区独立灌排水。

1.4 样品采集与测定

1.4.1 样品采集

水稻和小麦成熟后，随机采集植株10穴，用去离子水冲洗并晒干得到籽粒。水稻籽粒用微型脱粒机分离出籽粒，并用粉碎机粉碎，小麦籽粒则人工拨出后用粉碎机粉碎。籽粒过100目筛备用。稻麦各产量构成因子(产量、有效穗、每穗实粒数、千粒重)根据小区实测进行统计。

土样的采集根据多点分布原则，按梅花形分别采集0~20 cm土样，去除石砾及动植物残渣，缩分至2 kg，经自然风干后混匀研磨，过20目和100目尼龙筛，备用。

1.4.2 样品测定

籽粒采用湿法消解，用0.45 μm滤膜过滤后，用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS，美国Agilent公司，型号7700x)测定Cd含量。

土壤Cd的形态分析采用Rauret等[13]改进的BCR连续提取法。将土壤重金属形态分为可交换态、可还原态、可氧化态以及残渣态[14-15]。土壤pH、AP(有效磷)、AK(速效钾)、AN(碱解氮)、TN(全氮)、OM(有机质)的测定参照鲍士旦《土壤农化分析》[16]。土壤有效Fe、Mn、Cu、Zn、B、Mo以及CEC的测定参照鲁如坤《土壤农业化学分析方法》[17]。

1.5 迁移系数和富集系数的计算

本文采用Cd的迁移系数(MF-Cd)和稻麦籽粒的Cd生物富集系数(BF-Cd)描述石灰钝化Cd的效果。其计算公式如下：

$$MF = \frac{Fex + Fre + Fox}{Fex + Fre + Fox + Fres} \times 100\% \tag{1}$$

$$BF = \frac{PC_{ion}}{SC_{ion}} \tag{2}$$

式中，Fex代表可交换态Cd含量，Fre代表可还原态Cd含量，Fox代表可氧化态Cd含量，$Fres$代表残渣态Cd含量；PC_{ion}代表植物中的Cd积累量，SC_{ion}代表土壤中的Cd含量。

1.6 灰色关联分析

Xu等[18]对前人关于GRA的研究进行归纳优化，将基本的GRA按6个步骤进行：确定评价指标；建立评估系统的优先顺序模型；对原始数据进行标准化处理；计算灰色关联度的绝对偏差；计算灰色关联度；评估出最理想的处理组。

1.6.1 确定评价指标

评价指标的选择有两个标准。第一，选择指标应尽可能全面，本文选择土壤、植物指标共26个，分别设为$X(k)$，k=1，2，3，…，26；二是各指标应独立，避免叠加效应。

1.6.2 建立优先序列

优先序列是由系统中各评价指标的最优值组成的理想比较标准。数值越大影响越好的指标称为“越大越好”优先顺序指标，而数值越少影响越好的指标称为“越小越好”优先顺序指标。优先序列中的各评价指标最优值用X_0表示。

1.6.3 原始数据标准化

原始数据标准化公式如下[19]：

(1)如果是“越大越好”优先顺序指标，则根据公式(3)计算$X_i(k)$：

$$X_i(k)=\frac{X(k)-\min X_i(k)}{\max X_i(k)-\min X_i(k)} \tag{3}$$

(2)如果是“越小越好”优先顺序指标，则根据公式(4)计算$X_i(k)$：

$$X_i(k)=\frac{\max X(k)-X(k)}{\max X_i(k)-\min X_i(k)} \tag{4}$$

式中：$X(k)$为原始数据，$X_i(k)$为标准化数据，$\max X_i(k)$为最大值，$\min X_i(k)$为最小值。

1.6.4 求灰色关联度的绝对偏差

用以下公式求出绝对偏差序列[20]：

$$\Delta\min=\min_i \min_k \left| X_i(k)-X_0(k) \right|=0 \tag{5}$$

$$\Delta\max=\max_i \max_k \left| X_0(k)-X_i(k) \right|=1 \tag{6}$$

式中：$X_0(k)$为优先序列，$X_i(k)$是对原始数据标准化的结果(即比较序列)，$\Delta\max$为最大偏差，$\Delta\min$为最小偏差。

1.6.5 求灰色关联系数

优先序列$X_0(k)$和比较序列$X_i(k)$之间的灰色关联系数$\eta_i(k)$计算公式如下[20]：

$$\eta_i(k)=\frac{\min_i \min_k \left| X_0(k)-X_i(k) \right| + \rho \max_i \max_k \left| X_0(k)-X_i(k) \right|}{\left| X_0(k)-X_i(k) \right| + \rho \max_i \max_k \left| X_0(k)-X_i(k) \right|} \tag{7}$$

式中：ρ为分辨系数，ρ取0.5最佳[18,21]。

1.6.6 灰色关联度计算

$X_0(k)$和$X_i(k)$之间的灰色关联度r的计算公式如下[19]：

$$r=\frac{1}{n}\sum_{i=0}^{n}\eta_i(k) \tag{8}$$

1.7 数据处理

运用SPSS 20.0进行多重差异显著性分析，运用

Excel 2016进行图表处理。

2 结果与讨论

2.1 不同用量石灰对水稻、小麦籽粒累积Cd的影响

与T0相比，随着石灰用量的增加，稻麦籽粒中Cd含量均呈现逐渐减少趋势。T1、T2、T3、T4水稻籽粒Cd含量分别降低了7.58%、20.47%、58.66%和72.21%，其中T3、T4处理下，水稻籽粒Cd含量低于食品安全国家标准限值（0.2 mg·kg^{-1}）；小麦籽粒Cd含量分别降低了30.77%、44.62%、50.77%和70.77%，其中T4处理下，小麦籽粒Cd含量低于食品安全国家标准限值（0.1 mg·kg^{-1}）。由表2可知，T1、T2、T3、T4四组稻麦籽粒Cd含量与T0相比在P<0.05水平全部表现出显著差异，表明施用石灰对稻麦籽粒Cd含量的减少产生了明显效果，且随着石灰用量的增大，减少幅度增大，稻麦籽粒的Cd含量在3000 kg·hm^{-2}的石灰用量时最低。

2.2 不同用量石灰对土壤pH值的影响

从图1可知，T0土壤pH值较低，经过3年连续施用等量石灰，施用石灰后土壤pH有不同程度的提高，且其变化趋势与石灰用量的梯度一致。施用石灰使土壤pH从5.33提高到8.36，且与T0相比T1、T2、T3、T4差异性显著（P<0.05）。然而随着石灰用量的增加，土壤pH值提升幅度逐渐减小，罗婷[22]也得到了相似的结果。高译丹等[23]研究指出，由于石灰本身pH值较高，土壤中有机质的主要官能团-OH/ -COOH与OH^-反应促使其带负电荷，土壤中的可变电荷增加，Cd的有机结合态较多，Cd^{2+}可与CO_3^{2-}、SiO_3^{2-}、OH^-等结合生成难溶的$CdCO_3$、$CdSiO_3$、$Cd(OH)_2$等沉淀[24]，但土壤pH随着酸碱反应结束而稳定下来，pH值增幅因而表现出下降的趋势[25]。

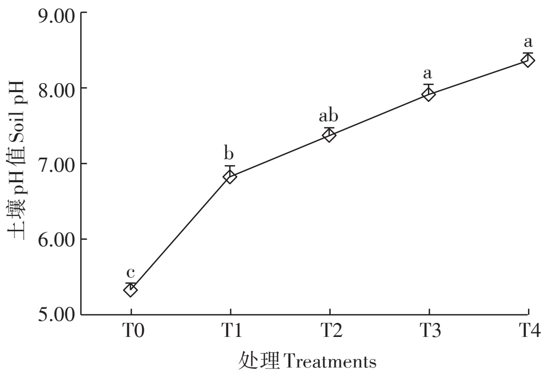

图1 不同用量石灰对3年末土壤pH的影响

Figure 1 Effect of different liming dosages on soil pH at the end of 3 years

2.3 不同用量石灰对土壤Cd赋存形态的影响

不同用量石灰处理下土壤Cd形态含量如表3所示。与T0相比，其余四个不同石灰施用量处理下可交换态Cd含量均明显减少，且随着石灰施用量的增加，可交换态Cd含量越低，减少量越多，T4处理减少最显著，相较于T0减少12.45%。由表3看出，在P<0.05水平T2、T3、T4三组与T0差异均显著，T1与T0差异不显著。可见，T2、T3、T4三组处理下土壤可交换态Cd含量降低，且随着石灰用量增加，降低幅度增大，施用效果更佳，在施用量为3000 kg·hm^{-2}时交换态Cd含量最低。由表3可知，T1、T2、T3、T4与T0相比可还原态和可氧化态Cd差异均不显著，由此说明，石灰施加量的不同对于土壤可还原态和可氧化态Cd含量变化的影响不明显。土壤残渣态Cd含量的变化趋势与可交换态相反，随着石灰用量的增加残渣态Cd含量逐渐增加，最多增加12.12%（T4），和T0相比仅T4差异显著，说明土壤中Cd的赋存形态根据石灰用量增多而趋于稳定，其中T4处理对残渣态Cd含量影响最为敏感，其处理效果也最佳。

四种形态Cd在T0土壤中的含量大小为：可交换态>可还原态>残渣态>可氧化态，随着石灰施加量的增加，可交换态含量逐渐减少，可还原态与残渣态含量更加接近。石灰用量越多土壤pH值升高越明显，可交换态和残渣态Cd含量变化趋势与土壤pH改变趋势相符，这是由于重金属在土壤固相中的吸附能力随pH值的升高而增强，其生物有效性随pH值的升高

表2 不同用量石灰对3年末稻麦籽粒中Cd含量的影响（mg·kg^{-1}）

Table 2 Effect of different lime dosage on Cd content in rice and wheat grains at the end of 3 years（mg·kg^{-1}）

作物Crops	处理Treatments				
	T0	T1	T2	T3	T4
水稻Rice	0.29±0.032a	0.27±0.010b	0.23±0.058c	0.12±0.021c	0.08±0.231c
小麦Wheat	0.22±0.032a	0.15±0.010b	0.12±0.265b	0.11±0.058b	0.06±0.231c

注：同行数据后不同字母表示差异显著（P<0.05）。

Note：Different letters in the same line show significant difference among a row of data（P<0.05）.

表3　不同石灰用量对3年末土壤中Cd形态的影响

Table 3　Effect of different lime dosages on the form of Cd in the soils at the end of 3 years

处理 Treatments	Cd形态百分比 Percentage of Cd fraction/%			
	可交换态 Exchangeable Cd	可还原态 Reducible Cd	可氧化态 Oxidizable Cd	残渣态 Residual Cd
T0	40.35±6.54a	30.89±2.69a	5.67±0.55a	23.09±8.11b
T1	38.25±6.67ab	32.41±1.01a	5.40±0.19a	23.95±6.12b
T2	32.68±3.21bc	33.77±1.80a	5.65±0.31a	27.90±4.80ab
T3	29.33±3.77c	32.59±2.01a	5.98±0.93a	32.11±4.94ab
T4	27.90±2.59c	30.99±3.79a	5.91±0.53a	35.21±5.75a

注：同列数据后不同字母表示差异显著（P<0.05）。

Note：Different letters in the same column show significant difference（P<0.05）.

而降低，因此Cd稳定性增强毒性随之降低[26]。T4处理下土壤可交换态Cd含量最低，残渣态含量最高，说明，在石灰施用量3000 kg·hm^{-2}时对土壤中Cd赋存形态的稳定最有利。

2.4　稻麦籽粒Cd含量、土壤Cd形态及土壤pH之间的相关性分析

如图2所示，土壤可交换态Cd含量与土壤pH呈极显著负相关关系，回归方程为y=−0.037 5x+0.526 3，R^2=0.743 3；土壤残渣态Cd含量与土壤pH呈极显著正相关关系，回归方程为y=0.043x−0.086 4，R^2=0.797 9。稻麦籽粒Cd含量与土壤pH呈极显著负相关。说明随着pH的升高，稻麦籽粒中Cd含量逐渐降低，促进了不稳定的可交换态逐渐向稳定态的转化。

Martínez等[27]研究表明，pH在极大程度上影响着土壤中的吸附-解吸和溶解-沉淀反应，并对土壤重金属溶解度和滞留度的影响超过任何其他单一因素，由此可见，其对于土壤中Cd赋存形态变化的显著影响。当环境酸度发生变化时，可交换态的金属元素容易被生物体吸收，迁移性强；可还原态和可氧化态主要为氧化物、硫化物和有机物的结合态，可被生物间接吸收，其环境迁移性较弱；残渣态主要是硅酸盐类，迁移性很小，并且很难被生物体吸收利用，因此，在自

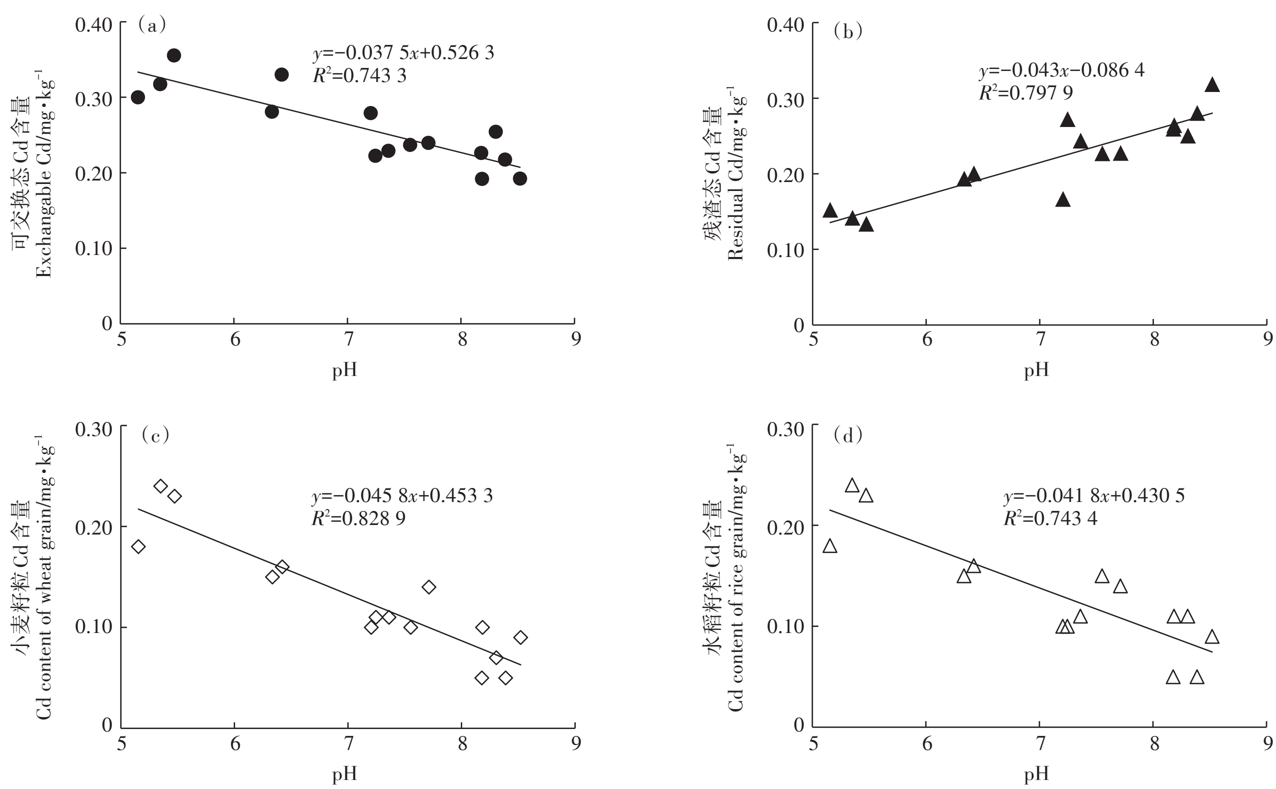

图2　可交换态Cd、残渣态Cd以及稻麦籽粒Cd含量与土壤pH值的关系

Figure 2　Relationship between soil pH and Exc. Cd，Res. Cd and Cd content of rice and wheat grains

然条件下，Cd进入生物体中的几率取决于可交换态、可还原态、可氧化态含量的多少[27]。石灰使土壤pH值升高，促进土壤表面胶体所带负电荷量增加，进而增加重金属离子的电性吸附，同时导致金属阳离子羟基态的形成，羟基态金属离子与土壤吸附点位的亲和力强于自由态金属离子，因而pH值的变化对Cd可交换态和残渣态含量产生显著影响，进而影响稻麦籽粒对Cd的吸收。可见，施加石灰对于酸性中轻度Cd污染耕地的修复具有显著的效果，且根据相关性方程可知，石灰用量越大钝化效果越明显。

2.5 连施石灰对土壤养分的影响

根据表4可知，土壤TN含量变化不显著，这与胡敏等[28]研究结果一致。T1、T2、T3土壤AN含量均低于T0，这是由于土壤pH的提高使土壤的反硝化作用增强，使得硝酸盐还原成氮气，从而降低了土壤中氮素营养的含量[29]。T0、T1、T2土壤AP含量基本一致，而T3、T4土壤AP含量随石灰用量的增加而提高。其中T0、T1、T2土壤为酸性和中性，T3、T4土壤为碱性，说明土壤碱性越强，AP含量越高。这是因为施用石灰改变了土壤酸碱性，增强了土壤微生物活性，从而促进有机磷（OP）的矿化，使土壤中OP含量减少，AP含量增加。随着石灰施用量的增加，AK含量呈先上升后下降的趋势，说明施用一定量的石灰，有利于提高土壤AK含量，利于作物生长，但超过一定限值，AK含量降低，并逐渐达到一个稳定状态。土壤OM含量随石灰用量的增加呈先上升后下降趋势，一般来说，施石灰可提高土壤微生物的活性，可提高酸性土壤中的呼吸率和生物量中C的水平[30]，而Huber等[31]研究发现，施用过量石灰会加速土壤表层腐殖质的矿化，分别损失50%的C和46%的N，进而降低了土壤OM含量。

根据全国第二次土壤普查推荐的土壤肥力分级标准，将试验后土壤养分与试验前土壤比较可知，3年连施石灰后土壤TN比原始土壤增加8.33%~

表4 大田试验中不同施加量石灰处理的原始数据

Table 4 Original data of different lime dosages in field experiment

	项目 Items	T0	T1	T2	T3	T4
X_1	pH	5.33	6.82	7.37	7.91	8.36
X_2	Fe/mg·kg^{-1}	248.3	187.0	107.5	66.7	60.7
X_3	Mn/mg·kg^{-1}	15.09	5.55	4.29	4.08	2.99
X_4	Cu/mg·kg^{-1}	2.48	3.07	2.85	3.01	2.96
X_5	Zn/mg·kg^{-1}	10.78	6.32	5.37	6.43	5.28
X_6	B/mg·kg^{-1}	0.58	0.61	0.60	0.63	0.55
X_7	Mo/mg·kg^{-1}	0.31	0.26	0.25	0.21	0.20
X_8	AP/mg·kg^{-1}	23.06	22.50	22.61	28.91	36.80
X_9	AK/mg·kg^{-1}	85.59	112.52	83.42	66.86	76.05
X_{10}	AN/mg·kg^{-1}	249.33	214.85	220.70	265.18	238.28
X_{11}	TN/g·kg^{-1}	0.91	0.91	0.92	0.93	0.94
X_{12}	OM/g·kg^{-1}	34.47	34.62	37.87	37.83	34.62
X_{13}	CEC/cmol·kg^{-1}	13.46	14.17	13.90	13.38	13.61
X_{14}	*MF*-Cd/%	76.91	76.05	72.10	67.89	64.80
X_{15}	水稻籽粒Cd Rice grain Cd/mg·kg^{-1}	0.29	0.27	0.23	0.12	0.08
X_{16}	水稻籽粒*BF*-Cd Rice grain *BF*-Cd	0.39	0.36	0.31	0.16	0.11
X_{17}	水稻有效穗 Rice effective panicles/10^5-panicle·hm^{-2}	262.0	261.0	247.3	260.6	246.8
X_{18}	水稻每穗实粒数 Grain number of per rice panicle/grain	132.6	132.6	136.5	132.0	132.3
X_{19}	水稻千粒重 Rice 10^3-grain weight/g	25.3	27.4	26.1	25.9	26.2
X_{20}	水稻产量 Rice yield/kg·hm^{-2}	7480	8060	7481	7236	7269
X_{21}	小麦籽粒Cd Wheat grain Cd/mg·kg^{-1}	0.22	0.15	0.12	0.11	0.06
X_{22}	小麦籽粒*BF*-Cd Wheat grain *BF*-Cd	0.29	0.20	0.16	0.14	0.08
X_{23}	小麦有效穗 Wheat effective panicles/10^5-panicle·hm^{-2}	317.1	323.9	325.1	321.2	318.4
X_{24}	小麦每穗实粒数 Grain number of per wheat panicle/grain	40.1	38.9	38.5	36.8	36.7
X_{25}	小麦千粒重 Wheat 10^3-grain weight/g	43.8	43.1	44.8	45.7	43.8
X_{26}	小麦产量 Wheat yield/kg·hm^{-2}	4733	4617	4765	4589	4345

13.10%,达到四级,为中等水平;AN比原始土壤增加-15.21%~2.18%,均达到一级极丰水平;AP比原始土壤增加-14.41%~39.92%,均达到二级丰富水平;AK比原始土壤增加-16.16%~39.01%,达到四~三级中等水平;OM比原始土壤增加3.35%~15.00%,达到二级丰富水平,由此说明,3年连施石灰未破坏土壤肥力。因此,3年连施石灰的钝化方式可应用于Cd污染农田实际农耕活动中。

2.6 土壤-植物系统GRA评价

由表4可知,石灰用量为750 kg·hm^{-2}时适合于水稻高产,因为低用量石灰抑制了水稻根系对土壤重金属的吸收,促进了籽粒产量形成,而高用量石灰加速土壤的板结与矿化,影响根系吸收营养元素,降低籽粒质量;石灰用量为1500 kg·hm^{-2}时适合小麦高产,因为虽然石灰利于增加小麦的有效分蘖,但大量石灰会使土壤pH值升高,降低土壤中P、Zn等元素的有效性,从而抑制小麦产量。因此均是低用量石灰更适于稻、麦高产。石灰用量为3000 kg·hm^{-2}时稻麦籽粒Cd含量均低于国家标准限值,同时该用量也最适合于土壤Cd钝化,因为石灰用量越大,土壤pH升高越多,钝化效果越明显。本文旨在探讨中轻度Cd污染农田安全生产的最适石灰用量,因此需兼顾作物产量和Cd钝化改良效果,而GRA能利用有限个指标,经计算评估出灰色关联度最高的结果,即拥有最佳综合性能的结果。农业生产受土壤特性、微生物、耕作、气候等因素的不同程度影响,生产过程中呈现次序,使得土壤与植物构成了系统,因此采用GRA评价这一系统是可行的。近年来GRA被逐渐应用于各学科,如Shao等[32]将其用于土壤重金属污染的评价。本研究选取土壤理化特性、*MF*-Cd和*BF*-Cd的估计值、稻麦产量及籽粒Cd含量等26个指标作为评估指标,利用GRA对土壤-植物系统进行评价,各步骤计算结果详见表5和表6。由图3可知,石灰处理对于土壤Cd的稳定及稻麦籽粒Cd含量的降低有明显效果,其中T3灰色关联度(r)最高。可见,石灰的施加对土壤-植物系统具有显著的影响,石灰用量为2250 kg·hm^{-2}时,最适合本研究系统。

3 结论

(1)施石灰能显著降低稻麦籽粒Cd含量,随着石灰用量的增加,降低幅度增大。石灰用量为3000 kg·hm^{-2}时,稻麦籽粒Cd含量均低于国家标准限值。

(2)施石灰能有效提高土壤pH值,随着石灰用量

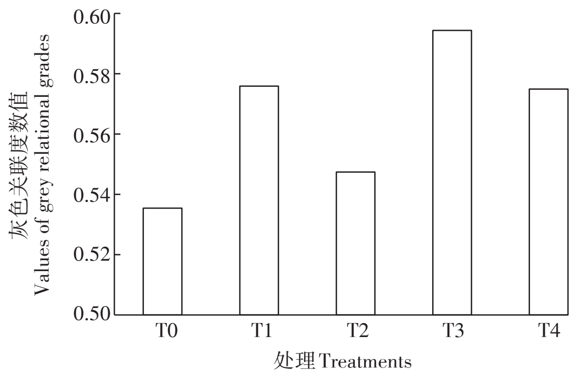

图3 不同石灰用量下土壤-植物系统灰色关联度的比较

Figure 3 Comparison of grey relational grades of soil-plant system under different lime dosages

表5 原始数据标准化处理

Table 5 Original data standardization processing results

项目 Items	T0	T1	T2	T3	T4	项目 Items	T0	T1	T2	T3	T4
X_1	0	0.493 4	0.674 5	0.852 4	1.000 7	X_{14}	0	0.070 6	0.397 2	0.744 7	1.000 0
X_2	1.000 0	0.673 3	0.249 2	0.032 0	0	X_{15}	0	0.104 9	0.283 5	0.812 3	1.000 0
X_3	1.000 0	0.211 3	0.107 3	0.090 4	0	X_{16}	0	0.104 9	0.283 5	0.812 3	1.000 0
X_4	0	1.000 0	0.628 4	0.898 4	0.813 0	X_{17}	1.000 0	0.934 2	0.029 6	0.907 9	0
X_5	1.000 0	0.189 5	0.017 6	0.209 4	0	X_{18}	0.296 1	1.000 0	0.297 3	0	0.040 0
X_6	0.326 9	0.804 9	0.605 0	1.000 0	0	X_{19}	0.133 3	0.133 3	1.000 0	0	0.066 7
X_7	1.000 0	0.502 9	0.475 6	0.066 9	0	X_{20}	0	1.000 0	0.372 0	0.275 4	0.405 8
X_8	0.039 2	0	0.007 3	0.447 8	1.000 0	X_{21}	0	0.434 8	0.630 4	0.717 4	1.000 0
X_9	0.410 2	1.000 0	0.362 8	0	0.201 4	X_{22}	0	0.434 8	0.630 4	0.717 4	1.000 0
X_{10}	0.685 2	0	0.116 2	1.000 0	0.465 6	X_{23}	0	0.855 3	1.000 0	0.515 7	0.157 2
X_{11}	0	0.006 5	0.392 3	0.667 0	1.000 0	X_{24}	1.000 0	0.647 1	0.529 4	0.029 4	0
X_{12}	0	0.044 7	1.000 0	0.985 7	0.045 5	X_{25}	0.269 2	0	0.653 8	1.000 0	0.269 2
X_{13}	0.106 9	1.000 0	0.656 9	0	0.292 3	X_{26}	0.923 8	0.647 6	1.000 0	0.581 0	0

表6 灰色关联系数的计算值 $\eta_i(k)$

Table 6 The calculated values of grey relational coefficient $\eta_i(k)$

项目 Items	T0	T1	T2	T3	T4	项目 Items	T0	T1	T2	T3	T4
X_1	0.332 9	0.496 0	0.604 9	0.771 1	1.000 0	X_{14}	0.333 3	0.349 8	0.453 4	0.662 0	1.000 0
X_2	1.000 0	0.604 8	0.399 8	0.340 6	0.333 3	X_{15}	0.333 3	0.358 4	0.411 0	0.727 0	1.000 0
X_3	1.000 0	0.388 0	0.359 0	0.354 7	0.333 3	X_{16}	0.333 3	0.358 4	0.411 0	0.727 0	1.000 0
X_4	0.333 3	1.000 0	0.573 6	0.831 1	0.727 8	X_{17}	1.000 0	0.883 7	0.340 0	0.844 4	0.333 3
X_5	1.000 0	0.381 5	0.337 3	0.387 4	0.333 3	X_{18}	0.415 3	1.000 0	0.415 7	0.333 3	0.342 5
X_6	0.426 2	0.719 3	0.558 7	1.000 0	0.333 3	X_{19}	0.365 9	0.365 9	1.000 0	0.333 3	0.348 8
X_7	1.000 0	0.501 5	0.488 1	0.348 9	0.333 3	X_{20}	0.333 3	1.000 0	0.443 3	0.408 3	0.457 0
X_8	0.342 3	0.333 3	0.335 0	0.475 2	1.000 0	X_{21}	0.333 3	0.469 4	0.575 0	0.638 9	1.000 0
X_9	0.458 8	1.000 0	0.439 7	0.333 3	0.385 0	X_{22}	0.333 3	0.469 4	0.575 0	0.638 9	1.000 0
X_{10}	0.613 6	0.333 3	0.361 3	1.000 0	0.483 4	X_{23}	0.333 3	0.775 6	1.000 0	0.508 0	0.372 4
X_{11}	0.333 3	0.334 8	0.451 4	0.600 2	1.000 0	X_{24}	1.000 0	0.586 2	0.515 2	0.340 0	0.333 3
X_{12}	0.333 3	0.343 6	1.000 0	0.972 3	0.343 8	X_{25}	0.406 2	0.333 3	0.590 9	1.000 0	0.406 2
X_{13}	0.358 9	1.000 0	0.593 0	0.333 3	0.414 0	X_{26}	0.867 8	0.586 6	1.000 0	0.544 0	0.333 3

的增多，土壤可交换态Cd含量明显降低，残渣态Cd含量明显升高，Cd稳定性显著提高。3年连施石灰未破坏耕地原有肥力。

（3）GRA分析表明石灰用量为2250 kg·hm^{-2}时总体改良效果最佳。

参考文献：

[1] 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(3):530-539.

[2] 王京文, 李　丹, 柳　俊, 等. 耐镉菌株对土壤镉形态及土壤微生物群落结构的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9):1693-1699.
WANG Jing-wen, LI Dan, LIU Jun, et al. Effects of cadmium tolerant bacteria on soil cadmium forms and microbial community structure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1693-1699.

[3] 李启权, 张少尧, 代天飞, 等. 成都平原农地土壤镉含量特征及来源研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):898-906.
LI Qi-quan, ZHANG Shao-yao, DAI Tian-fei, et al. Contents and sources of cadmium in farmland soils of Chengdu Plain, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):898-906.

[4] 代允超, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3):514-519.
DAI Yun-chao, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Effects of lime and organic amendments of Cd availability in Cd-contaminated soils of different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3):514-519.

[5] Caires E F, Garbuio F J, Churka S, et al. Effects of soil acidity amelioration by surface liming on no-till corn, soybean, and wheat root growth and yield[J]. *European Journal of Agronomy*, 2008, 28(1):57-64.

[6] 胡　敏, 向永生, 鲁剑巍. 不同调理剂对酸性土壤降酸效果及大麦幼苗生长的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2017(3):118-124.
HU Min, XIANG Yong-sheng, LU Jian-wei. Effects of soil conditioner on acid reduction and the seedling growth of barley[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017(3):118-124.

[7] 谢运河, 纪雄辉, 黄　涓, 等. 赤泥、石灰对Cd污染稻田改制玉米吸收积累Cd的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11):2104-2110.
XIE Yun-he, JI Xiong-hui, HUANG Juan, et al. Effects of red-mud and lime on Cd uptake of corn in dryland converted form cadmium polluted paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11):2104-2110.

[8] Prietzel J, Rehfuess K E, Stetter U, et al. Changes of soil chemistry, stand nutrition, and stand growth at two Scots pine(*Pinus sylvestris* L.) sites in Central Europe during 40 years after fertilization, liming, and lupine introduction[J]. *European Journal of Forest Research*, 2008, 127(1):43-61.

[9] 姜　洋, 罗远恒, 顾雪元. 农田土壤镉污染的原位钝化修复及持久性研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2017, 53(2):265-274.
JIANG Yang, LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan. In situ immoblization of cadmium in soil and persistence study[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Science)*, 2017, 53(2):265-274.

[10] 刘思峰, 杨英杰. 灰色系统研究进展(2004—2014)[J]. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(1):1-18.
LIU Si-feng, YANG Ying-jie. Advances in grey system research (2004—2014)[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2015, 47(1):1-18.

[11] 刘思峰, 杨英杰, 吴利丰. 灰色系统理论及其应用[M]. 第7版. 北京:科学出版社, 2014:11-12.
LIU Si-feng, YANG Ying-jie, WU Li-feng. Grey system theory and its application[M]. 7th Edition. Beijing:Science Press, 2014:11-12.

[12] Ahmad N, Kamal S, Raza Z A, et al. Multi-response optimization in the development of oleo-hydrophobic cotton fabric using Taguchi based grey relational analysis[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367(1):370-381.

[13] Rauret G, Lópezsánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the

BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring Jem*, 1999, 1(1):57-61.

[14] Li X, Shen Q, Zhang D, et al. Functional groups determine biochar properties(pH and EC) as studied by two-dimensional ^{13}C NMR correlation spectroscopy[J]. *PLoS One*, 2013, 8(6):e65949.

[15] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11):1881-1884.
ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1881-1884.

[16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京:中国农业出版社, 2000:25-114.
BAO Shi-dan. Soil agrochemical analysis[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000:25-114.

[17] 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, 2000:22-28, 205-226.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:22-28, 205-226.

[18] Xu M, Zhu Q, Wu J, et al. Grey relational analysis for evaluating the effects of different rates of wine lees-derived biochar application on a plant-soil system with multi-metal contamination[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 25(7):1-12.

[19] Kadier A, Abdeshahian P, Simayi Y, et al. Grey relational analysis for comparative assessment of different cathode materials in microbial electrolysis cells[J]. *Energy*, 2015, 90(Part 2):1556-1562.

[20] Fang F, Jiang H, Wang J, et al. Identifying the influential priority of the factors governing PHB production by activated sludge with integration of uniform design and grey relational analysis[J]. *Separation & Purification Technology*, 2014, 136:111-114.

[21] 邓聚龙. 灰色系统与农业[J]. 山西农业科学, 1985(5):34-37.
DENG Ju-long. Grey system and agriculture[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 1985(5):34-37.

[22] 罗 婷. 镁、锌和石灰等物质抑制土壤镉有效性及水稻吸收镉的研究[D]. 成都:四川农业大学, 2013.
LUO Ting. Availability of soil cadmium and its uptake by rice as restrained by using magnesium, zinc, lime, and their combinations[D]. Chengdu:Sichuan Agricultural University, 2013.

[23] 高译丹, 梁成华, 裴中健, 等. 施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2):258-261.
GAO Yi-dan, LIANG Cheng-hua, PEI Zhong-jian, et al. Effects of biochar and lime on fraction transform of cadmium forms in contaminated soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2): 258-261.

[24] O′Dell R, Silk W, Green P, et al. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.)[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(1):115-124.

[25] 詹绍军, 喻 华, 冯文强, 等. 有机物料与石灰对土壤pH和镉有效性的影响[J]. 西南农业学报, 2011, 24(3):999-1003.
ZHAN Shao-jun, YU Hua, FENG Wen-qiang, et al. Effects of different organic material and lime on soil pH and available cadmium[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2011, 24(3):999-1003.

[26] 廖 敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1):81-86.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effects of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1):81-86.

[27] Martínez C E, Motto H L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(1):153-158.

[28] 胡 敏, 向永生, 鲁剑巍. 石灰用量对酸性土壤pH值及有效养分含量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2017(4):72-77.
HU Min, XIANG Yong-sheng, LU Jian-wei. Effects of lime application rates on soil pH and available nutrient content in acidic soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017(4):72-77.

[29] 杨 红, 徐唱唱, 曹丽花, 等. 米林县不同种植年限蔬菜大棚土壤pH和无机氮变化特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12):2397-2404.
YANG Hong, XU Chang-chang, CAO Li-hua, et al. Research on the variation characteristics of pH and mineral nitrogen concentrations in different planting time polytunnel soils of Milin county in Tibet[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12):2397-2404.

[30] 何电源. 关于稻田施用石灰的研究[J]. 土壤学报, 1992, 29(1):87-93.
HE Dian-yuan. Study on the application of lime in rice fields[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(1):87-93.

[31] Huber C, Baier R, Göttlein A, et al. Changes in soil, seepage water and needle chemistry between 1984 and 2004 after liming an N-saturated Norway spruce stand at the Höglwald, Germany[J]. *Forest Ecology and Management*, 2006, 233(1):11-20.

[32] Shao X Y, Li X, Li L L. The methods of soil heavy metal pollution evaluation using GRA[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 282-283:637-640.