

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

刘昭兵^{1,2}, 纪雄辉^{1,2*}, 田发祥^{1,3}, 彭华^{1,2}, 吴家梅^{1,3}, 石丽红^{1,2}

(1. 湖南省土壤肥料研究所, 长沙 410125; 2. 湖南省农业环境研究中心, 长沙 410125; 3. 中南大学研究生院隆平分院, 长沙 410125)

摘要:采用盆栽方法,以石灰作对比研究了 2 种碱性废弃物(纸厂滤泥和赤泥)及添加锌肥对酸性镉污染稻田土壤的修复效应及其相关机制,同时利用大田试验进行了验证.结果表明,盆栽条件下施用石灰、纸厂滤泥和赤泥($2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)后土壤 pH 显著提高,在淹水平衡 7 d 和水稻移栽后 30 d 时土壤交换性钙含量显著高于不施的对照,增幅分别为 33.1%~76.0% 和 31.0%~78.3%,同时土壤有效态镉含量显著降低,淹水平衡 7 d 时降幅为 38.4%~45.0%,水稻移栽后 30 d 和 60 d 时降幅分别为 37.4%~52.9% 和 33.2%~38.7%,水稻根系和糙米镉含量显著降低,降幅分别为 24.0%~48.5% 和 26.3%~44.7%.等量碱性物质对提高土壤 pH 和降低水稻镉累积的效果为石灰>赤泥>纸厂滤泥.纸厂滤泥和赤泥添加锌肥($0.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)对降低水稻镉累积的效果均比两者单施更明显.大田试验结果趋势基本相同,施入不同量的纸厂滤泥、赤泥及与锌肥配施后两季作物镉累积量显著减少,当季水稻糙米和第二季油菜籽粒镉含量分别较对照降低了 27.1%~65.1% 和 16.4%~41.6%,糙米镉含量基本达到国家粮食卫生标准(GB 2715-2005).因此,对于中轻度酸性镉污染稻田土壤,利用纸厂滤泥、赤泥及与锌肥配合施用是一种可行的修复方法,通过构建与土壤镉污染程度等特征相适应的碱性废弃物用量与锌肥配施比例,可确保稻米质量安全.

关键词:碱性废弃物; 锌肥; 污染土壤; 镉; 生物有效性

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)04-1164-07

Effects and Mechanism of Alkaline Wastes Application and Zinc Fertilizer Addition on Cd Bioavailability in Contaminated Soil

LIU Zhao-bing^{1,2}, JI Xiong-hui^{1,2}, TIAN Fa-xiang^{1,3}, PENG Hua^{1,2}, WU Jia-mei^{1,3}, SHI Li-hong^{1,2}

(1. Hunan Soil and Fertilizer Institute, Changsha 410125, China; 2. Hunan Agriculture and Environment Research Center, Changsha 410125, China; 3. Longping Branch of Graduate School of Central South University, Changsha 410125, China)

Abstract:The effects of paper mill sludge, red mud and zinc fertilizer addition on remediation of acid cadmium contaminated paddy soil were studied in a pot experiment, and their beneficial effects were verified in a field experiment, by using lime as comparison. The pot experiment results showed that a single application ($2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) of lime, paper mill sludge or red mud increased soil pH significantly. Compared with no applying alkaline substances, the soil exchangeable Ca content was increased by 33.1%~76.0% at 7 days after applying alkaline substances and 31.0%~78.3% at 30 days after rice transplanting, respectively. The soil available Cd content was significantly decreased by 38.4%~45.0% at 7 days after the three alkaline substances applications, and was decreased by 37.4%~52.9% and 33.2%~38.7% at 30 days and 60 days after rice transplanting, respectively. The Cd content in rice root and brown rice was decreased by 24.0%~48.5% and 26.3%~44.7%, respectively. With equal applications of lime, paper mill sludge and red mud, the effects on increase of soil pH and decrease in Cd accumulation by rice was lime > red mud > paper mill sludge. Compared with a single application ($2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) of paper mill sludge or red mud, Cd accumulation decreased significantly following the application of zinc fertilizer ($0.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). The field experimental results were similar to the pot experiment that Cd accumulation apparently declined in the first and second crops (late rice and autumn rape) following the application of paper mill sludge, red mud and addition of zinc fertilizer. The Cd content in brown rice and rape seeds was decreased by 27.1%~65.1% and 16.4%~41.6%, respectively, compared with no alkaline substances application. The Cd content in brown rice reached the National Hygienic Standard for Grains (GB 2715-2005). Therefore, combined application of paper mill sludge or red mud with zinc fertilizer was a feasible method to remediate acid cadmium contaminated paddy soil. Rice quality was guaranteed by determination of rational amount of alkaline wastes and a proportion of zinc fertilizer which was in accord with soil Cd contamination level and chemical properties, etc.

Key words:alkaline wastes; zinc fertilizer; contaminated soil; cadmium; bioavailability

收稿日期:2010-05-12; 修订日期:2010-06-18

基金项目:国家科技支撑计划项目(2006BAD17B06 2007BAD89B11)

作者简介:刘昭兵(1979~),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为污染土壤修复及废弃物资源化利用, E-mail:liuzhaobing_168@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: jixionghui@sohu.com

随着工业的迅猛发展,受“三废”排放及含重金属农用化学品不合理使用的影响,农田重金属污染呈加剧趋势,农产品超标事件也屡见报道。有调查表明,20世纪末我国遭受镉污染的耕地面积已达1.33万 hm^2 ^[1]。土壤是一个复杂的体系,一旦遭受重金属污染将难以彻底清除,具有长期性和不可逆性。镉(Cd)是一种极具生物毒性的环境污染元素,其在土壤中的累积不仅影响土壤的生态功能,还可通过土壤-植物系统危害作物生长以及通过食物链途径最终危害人类健康^[2-5]。镉污染地区的粮食生产普遍存在镉超标风险,如沈阳张氏灌区部分镉污染稻田生产的稻米已经达到被称为“镉米”的程度^[6],湖南的重污染地区也曾出现“镉米”。由此可见,镉污染农田的粮食品质安全至关重要,如何有效阻断其食物链传递途径,一直是科学界致力研究的热点。对于镉污染土壤的修复,目前主要有客土法、化学修复、生物修复和农艺措施等^[7],而利用廉价钝化剂的化学修复是经济可行的方法之一。

石灰(lime)对部分金属元素的钝化效果已众所周知,被广泛应用于重金属污染土壤的修复^[8-12]。纸厂滤泥(paper mill sludge)和赤泥(red mud)为造纸和炼铝过程中产生的工业废渣,因具有一定碱度和二次污染风险较低可用于酸性重金属污染土壤的修复^[13-18]。合理利用不仅能解决其处置问题,还将为重金属污染土壤的修复提供更多的可选材料。目前国内外关于赤泥和纸厂滤泥修复污染土壤的研究报道较少,并鲜见与其他钝化或拮抗物质组合应用于土壤-植物系统的研究报道,其影响机制也尚待明确。本研究以石灰作对比,在盆栽条件下研究了赤泥、纸厂滤泥单施及与锌肥配合对酸性镉污染土壤的修复效应,阐述了相关机制,并对其修复效果进行

了大田验证,以期为镉污染土壤的治理和粮食安全生产提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

盆栽试验:供试赤泥取自郑州中国长城铝业集团,为联合法炼铝残渣,施用赤泥风干过2 mm筛,少量样品风干磨细过20目和100目筛待用。赤泥化学性质为pH 12.20, CaO 39.9%, SiO₂ 21.7%, Fe₂O₃ 9.2%, Al₂O₃ 5.9%, K₂O 0.4%, 全镉0.09 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全铅173.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和全锌73.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。纸厂滤泥为岳阳造纸厂利用石灰回收烧碱后的白色粉末状废渣, pH 12.50, CaO 0.5%, 有效硅0.11%, 全铁0.13%, 有效磷231.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和全镉0.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。石灰为分析纯Ca(OH)₂试剂, 锌肥为ZnSO₄·7H₂O。水稻品种为丰源优299, 育秧在无重金属污染土壤上进行, 7月下旬移栽秧苗, 每盆2蔸, 每蔸2株, 水稻于10月下旬收割。供试土壤(I)为镉污染水稻土(河流冲积物发育的酸性潮泥田), 采自湖南省湘阴县白泥湖乡, 为0~20 cm耕层土壤, 采回后风干、磨碎过5 mm筛混匀后备用, 基本理化性质见表1。

大田试验:水稻品种为K优451, 油菜品种为湘杂油7号。纸厂滤泥、赤泥及锌肥同盆栽试验。试验在湘潭市岳塘区滴水村(E 112°57'47", N 27°53'04")进行, 该区域属中亚热带季风湿润气候, 年降水量为1200~1500 mm, 平均日照时数1640~1700 h, 平均气温16.7~17.4℃。试验点距湘江约600 m, 水资源丰富, 但由于过去长年灌溉受污染的湘江水导致土壤镉含量超标。土壤(II)为河流冲积物形成的潮泥田, 基本理化性质见表1。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the test soils

土壤类型	pH	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全氮 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	碱解氮 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效磷 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效钾 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全镉 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效镉 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	交换性钙 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
I	5.40	35.7	2.07	275.0	1.3	189.0	2.46	0.56	1.37
II	5.50	46.7	2.15	222.0	10.5	85.0	1.98	0.32	—

1.2 试验设计

盆栽试验:在湖南省土壤肥料研究所网室内进行。设置6个处理:(1)CK, 不施;(2)L, 施用石灰2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;(3)PMS, 施用纸厂滤泥2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;(4)RM, 施用赤泥2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;(5)PMS + Zn, 施用纸厂滤泥2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和锌肥0.2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;(6)RM + Zn, 施用赤泥2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和锌肥0.2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。每盆装入土壤5 kg, 加入

上述物质与基肥充分混匀, 基肥为尿素(0.32 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、磷酸二氢钾(0.14 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和氯化钾(0.25 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。随机区组排列, 并设置保护行。加水浸泡1周后插秧, 插秧2周后追施一次尿素, 用量为0.10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。灌溉使用自来水, pH 6.67, 重金属镉含量未检出。水分管理采取乳熟期晒田, 其他措施与大田相同。

大田试验:设置 7 个处理,(1)CK,不施;(2)PMS1,施用纸厂滤泥 $1\ 500\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$;(3)PMS2,施用纸厂滤泥 $3\ 000\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$;(4)PMS2 + Zn,施用纸厂滤泥 $3\ 000\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和锌肥 $75\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$;(5)RM1,施用赤泥 $3\ 750\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$;(6)RM2,施用赤泥 $7\ 500\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$;(7)RM1 + Zn,施用赤泥 $3\ 750\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和锌肥 $75\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$.小区面积 $5\ \text{m}\times 4\ \text{m}=20\ \text{m}^2$,随机区组排列,外设保护行,小区田埂使用塑料膜包裹.采取第一季作物(晚稻)施用纸厂滤泥、赤泥及锌肥,第二季作物(油菜)不施用.水稻插秧前 1 周施用纸厂滤泥、赤泥及锌肥,基肥为复合肥(NPK 11-11-11),用量 $600\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,水稻生长期追施一次尿素($75\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$),田间管理按照当地习惯.冬油菜基肥品种同水稻,用量 $675\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$.水稻于 7 月中旬插秧,10 月下旬收割,油菜 10 月播种,次年 5 月收割.灌溉水为湘江水,pH 6.52,镉 $6.7\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3 样品处理

盆栽试验分别于土壤淹水浸泡 7 d、水稻移栽后 30 d 和 60 d 时取土样.水稻收获时取植株样(含根系)根系用自来水洗净后再以去离子水润洗 2 遍,70℃烘干后粉碎,稻谷晒干后去糙粉碎.大田试验于作物收获时取样,稻谷经晒干后去糙粉碎,油菜籽粒晒干后粉碎.所有植株样品粉碎后过 100 目筛.盆栽和大田试验均在水稻生长期取一次灌溉水样.

1.4 分析方法

盆栽土壤 pH 采用 IQ150 (IQ Scientific Instrument, USA) 原位测定.灌溉水样镉含量测定采用螯合萃取法(GB 7475-87).土壤有效态镉和交换性钙的测定使用鲜样,最后结果以干土含量计算,有效态镉采用 DTPA-TEA 提取,交换性钙采用乙酸铵浸提(振荡 5 min).土壤、纸厂滤泥和赤泥全镉等采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消煮,水稻根系镉、钙以及水稻糙米、油菜籽粒镉采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿法消煮,并以杨树叶(GBW 07604)为内标进行质量控制,样品消煮完全后赶酸至近干,加少量稀硝酸溶液溶解后转移定容.分析所用试剂均为优级纯,分析器皿均以 5% 硝酸溶液浸泡过夜,以去离子水洗净.镉使用石墨炉原子吸收光谱法测定(ZEEnit 600,德国耶拿公司),钙等的测定使用火焰原子吸收光谱法.其它指标的测定采用常规方法^[19].

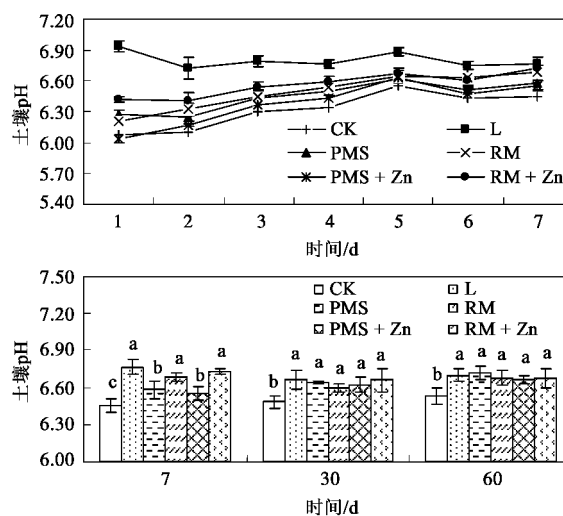
1.5 数据处理与统计

试验数据为 3 次重复平均值,运用 Excel 2003 和 DPS 3.0 进行统计和方差分析(LSD 法).

2 结果与分析

2.1 土壤 pH 变化

利用盆栽试验监测了不同时期各处理土壤 pH 动态(图 1)结果表明,淹水平衡 7 d 的过程中土壤 pH 变化表现出一定规律性,石灰处理的土壤 pH 在初期迅速升高,随后又迅速下降并趋于稳定,其他各处理均表现为随时间的推移土壤 pH 呈上升趋势,在第 6 d 基本达到稳定.3 种碱性物质(石灰、纸厂滤泥和赤泥)无论单施还是与锌肥配合施用,均能显著提高土壤 pH.在施用量相同的条件下,3 种碱性物质对提高土壤 pH 的作用表现为石灰 > 赤泥 > 纸厂滤泥.在水稻移栽后 30 d 和 60 d 时,各处理的土壤 pH 仍显著高于对照,但处理间已无明显差异.由此可见,在水稻生长期内,石灰、赤泥、纸厂滤泥及添加锌肥处理的土壤 pH 明显升高,初期处理间差异较大,但随着时间的推移,可能受水稻生长的影响导致处理间差异缩小.



不同小写字母代表同一时期处理间差异显著($p < 0.05$),下同

图 1 不同时期各处理的土壤 pH 变化

Fig. 1 Changes of soil pH values in each treatment in different periods

2.2 土壤有效态镉含量变化及与 pH 的相关关系

图 2 为盆栽条件下不同时期各处理的土壤有效态镉含量变化.可以看出,石灰、赤泥、纸厂滤泥及添加锌肥处理的有效态镉含量显著降低.在淹水平衡 7 d 时,与对照相比,各处理土壤有效态镉含量降幅为 38.4% ~ 67.8%,其中纸厂滤泥添加锌肥处理的降幅最大,比单施纸厂滤泥降低了 45.3% ($p < 0.05$).与单施赤泥相比,赤泥添加锌肥处理的土壤有效态镉含量降低 8.4%,但差异不显著.在水稻移

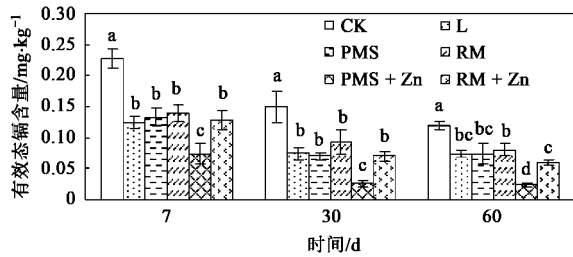


图2 不同时期各处理的土壤有效态镉含量变化
Fig. 2 Changes of soil available Cd content in each treatment in different periods

栽后 30 d 时,各处理土壤有效态镉含量仍显著低于对照,降幅为 37.4% ~ 81.8%。在水稻移栽后 60 d 时,各处理土壤有效态镉含量变化趋势与 30 d 时基

本相同,与对照相比石灰、赤泥、纸厂滤泥及添加锌肥处理的土壤有效态镉含量降幅为 33.2% ~ 80.6%。可见,在一定用量下,3 种碱性物质无论单施还是与锌肥配合施用,均能显著降低土壤有效态镉含量,且在水稻生长期内的效果非常明显,其中以纸厂滤泥添加锌肥的效果最好。随着时间的推移,各处理土壤有效态镉含量呈下降趋势,可能与作物吸收有关。

对盆栽条件下 3 种碱性物质单独施用后引起的土壤 pH 变化与土壤有效态镉含量进行相关性分析(图 3),结果表明,在水稻生长期内,3 个不同时期两者之间的相关性均达到或接近极显著水平,随着土壤 pH 的升高,有效态镉含量下降,说明 pH 变化是影响土壤有效态镉含量的一个重要因素。

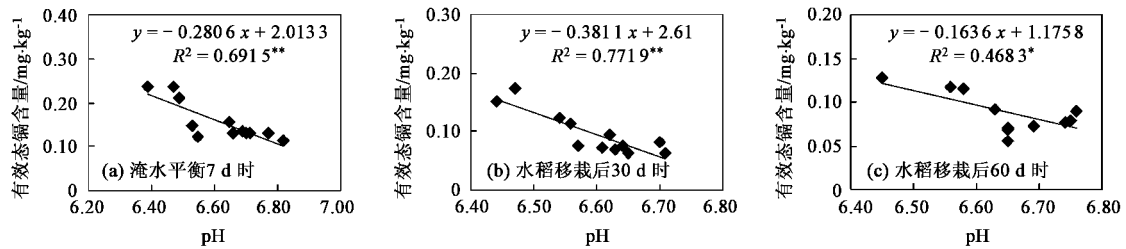


图3 不同时期各处理土壤有效态镉含量与 pH 的相关关系
Fig. 3 Regression analysis on available Cd in soil and soil pH value in each treatment in different periods

2.3 土壤交换性钙含量变化

由于 3 种碱性物质钙含量较高,而土壤中 Ca^{2+} 与植物吸收累积镉存在一定相关性,因此不同时期各处理的土壤交换性钙含量变化会对水稻吸收累积镉产生影响。通过监测盆栽条件下不同时期各处理的土壤交换性钙含量变化可知,同时期各处理土壤交换性钙含量差异显著(图 4)。在淹水平衡 7 d 时,3 种碱性物质单施及添加锌肥处理的土壤交换性钙含量显著高于对照,增幅在 29.1% ~ 76.0%,其中以石灰处理的土壤交换性钙含量最高。在水稻移栽后 30 d 时,各处理的土壤交换性钙含量仍显著高于对照,分别高出 28.0% ~ 78.3%。在水稻移栽后 60 d 时,除赤泥单施及添加锌肥处理与对照相比土壤交换性钙含量已无明显差异外,其他 3 个处理仍显著高于对照。上述结果表明,3 种碱性物质提高土壤中交换性钙含量的作用为石灰 > 纸厂滤泥 > 赤泥,但随着时间的推移,土壤中交换性钙含量下降,可能与土壤固定及水稻吸收有关。

2.4 水稻镉、钙含量变化及与土壤中镉、钙含量的相关关系

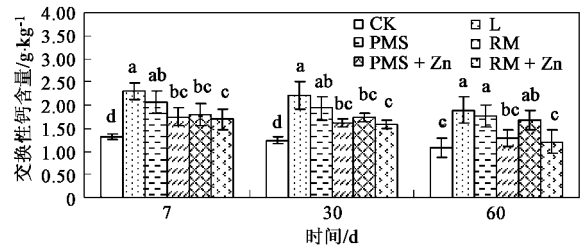


图4 不同时期各处理的土壤交换性钙含量变化
Fig. 4 Changes of soil exchangeable Ca content in each treatment in different periods

从表 2 可以看出,盆栽条件下不同处理水稻根系和糙米的镉含量变化趋势基本相同,纸厂滤泥、赤泥及添加锌肥处理的水稻根系和糙米镉含量显著低于对照。与单施相比,纸厂滤泥添加锌肥的水稻根系和糙米镉含量分别降低了 17.5% ($p < 0.05$) 和 23.3% ($p < 0.05$),赤泥添加锌肥的水稻根系和糙米镉含量降低了 21.0% ($p < 0.05$) 和 37.8% ($p < 0.05$)。石灰、纸厂滤泥、赤泥及添加锌肥处理的水稻糙米镉含量均在 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,达到国家粮食卫生标准(GB 2715-2005)。在纸厂滤泥、赤泥和石

灰施用量相同的条件下,以石灰降低水稻镉累积的效果最明显.赤泥的效果相对优于纸厂滤泥.不同处理水稻对钙的吸收累积量也不相同,其变化与土壤中交换性钙含量的趋势基本一致,表现为石灰、纸厂滤泥及添加锌肥处理的水稻根系钙含量显著高于对照,其中石灰处理的高出对照 28.2%.

表 2 不同处理水稻镉、钙含量变化¹⁾

Table 2 Changes of Cd and Ca contents in rice in different treatments

处理	根镉/mg·kg ⁻¹	根钙/g·kg ⁻¹	糙米镉/mg·kg ⁻¹
CK	1.95 ± 0.21a	3.03 ± 0.23b	0.260 ± 0.032a
L	1.00 ± 0.12cd	3.89 ± 0.31a	0.144 ± 0.021c
PMS	1.48 ± 0.07b	3.79 ± 0.13a	0.192 ± 0.014b
RM	1.13 ± 0.21cd	3.62 ± 0.47ab	0.153 ± 0.017c
PMS + Zn	1.22 ± 0.08bc	3.74 ± 0.35a	0.147 ± 0.014c
RM + Zn	0.89 ± 0.20d	3.51 ± 0.42ab	0.095 ± 0.013d

1) 同列数据后不同小写字母代表 LSD 法多重比较差异显著 ($p < 0.05$)

对石灰、纸厂滤泥、赤泥单施和对照 4 个处理的土壤、水稻中镉、钙含量进行相关性分析(表 3),结果表明,各处理水稻根系和糙米镉含量与不同时期土壤有效态镉含量的相关性达到或接近极显著水平,说明水稻吸收累积镉与土壤中其有效态含量密切相关.根系钙含量与不同时期土壤交换性钙含量均为显著或极显著相关.随着土壤中交换性钙含量的增加,水稻对钙的吸收累积量也随之增加.根系、糙米中镉含量与不同时期(7 d、30 d)土壤交换性钙含量的相关性显著,根系中镉与钙含量的相关性也达到显著水平($R^2 = -0.372$, $p = 0.0353$),说明土壤中交换性钙含量对水稻吸收累积镉存在一定影响.施用石灰、纸厂滤泥及赤泥后土壤交换性钙含量显著增加,大量 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争水稻根际吸收位点可减少水稻对镉的吸收累积.

表 3 水稻中镉、钙与土壤中有效态镉、交换性钙的线性相关分析¹⁾

Table 3 Linear correlation between Cd, Ca contents in rice and available Cd, exchangeable Ca contents in soil

项目	土壤有效态镉			土壤交换性钙		
	7 d	30 d	60 d	7 d	30 d	60 d
根镉	0.616**	0.493*	0.505**	-0.399*	-0.434*	-0.232
糙米镉	0.765**	0.406*	0.641**	-0.465*	-0.483*	-0.144
根钙	—	—	—	0.474*	0.369*	0.549**

1)* 代表显著相关($p < 0.05$), ** 代表极显著相关($p < 0.01$) $n = 12$

2.5 大田条件下水稻糙米及油菜籽粒镉含量变化

大田试验结果表明,赤泥、纸厂滤泥单施及与锌肥配合施用均能显著降低作物对镉的吸收累积(图 5).与对照相比,各处理水稻糙米镉含量降低了

27.1% ~ 65.1%,油菜籽粒镉含量降低了 16.3% ~ 41.6%.从当季作物来看,随着赤泥和纸厂滤泥施用量的增加,水稻糙米镉含量显著降低.在等量施用的条件下,纸厂滤泥和赤泥添加锌肥处理较其单独施用糙米镉含量分别降低了 24.3% 和 21.3%,但均未达到显著水平.当纸厂滤泥施用量为 1 500 kg·hm⁻² 和 3 000 kg·hm⁻² 时,与对照相比水稻糙米镉含量分别降低了 27.1% ($p < 0.05$) 和 50.8% ($p < 0.05$);当赤泥施用量为 3 750 kg·hm⁻² 和 7 500 kg·hm⁻² 时,水稻糙米镉含量分别低于对照 46.7% ($p < 0.05$) 和 65.1% ($p < 0.05$).其中 PMS2、PMS2 + Zn、RM2 和 RM1 + Zn 的糙米镉含量均达到国家粮食卫生标准(GB 2715-2005),说明纸厂滤泥和赤泥在一定用量水平下可使酸性镉污染稻田生产的稻米达到粮食卫生标准,且与锌肥配合施用的效果要优于其单独施用.

由图 5 可以看出,赤泥、纸厂滤泥单施及添加锌肥处理对第二季作物冬油菜籽粒镉累积的影响显著.在不同用量水平下,施用纸厂滤泥 3 000 kg·hm⁻² 较 1 500 kg·hm⁻² 的油菜籽粒镉含量降低了 18.4% ($p < 0.05$),施用赤泥 7 500 kg·hm⁻² 较 3 750 kg·hm⁻² 的油菜籽粒镉含量降低了 4.5% ($p > 0.05$).在纸厂滤泥和赤泥施用量相等的条件下,添加锌肥处理与单施相比油菜籽粒镉含量呈下降趋势,但差异不显著.以上结果表明,纸厂滤泥、赤泥单施及与锌肥配合施用不仅对降低当季作物镉累积的效果显著,还对第二季作物存在明显的后效作用.

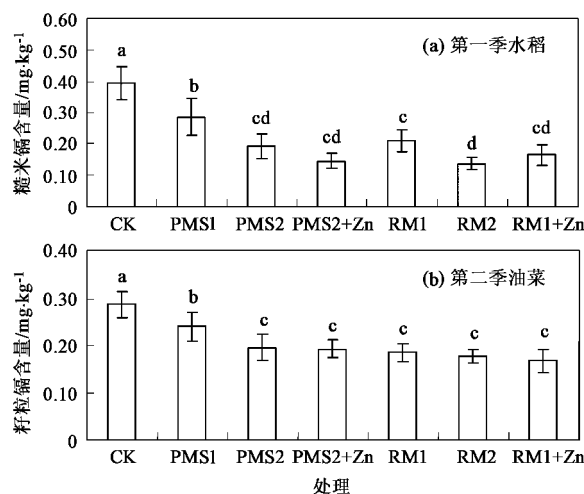


图 5 不同处理水稻糙米、油菜籽粒镉含量变化

Fig. 5 Changes of Cd contents in brown rice and rapeseed in different treatments

3 讨论

3.1 纸厂滤泥、赤泥及锌肥对土壤镉有效性的影响

土壤中镉活性与土壤 pH 密切相关^[20, 21]。纸厂滤泥和赤泥均为碱性物质,施入土壤后必将引起土壤 pH 的变化,并且两者中钙含量相对较高,因此除 pH 效应外,钙离子效应也可能是影响土壤镉活性的一个重要因素,其作用效果与石灰类似。赤泥对土壤镉有效性的影响可能存在 3 种主要途径,一方面是通过土壤 pH 的变化影响镉的活性,另一方面是通过其较为特殊的理化性状(较大的比表面积等)影响土壤对镉的吸附能力,此外赤泥较高的钙含量可通过钙与镉的竞争效应影响土壤对镉的吸附。纸厂滤泥对土壤镉有效性的影响主要通过其对 pH 的调控作用来实现,其次纸厂滤泥中较高的钙、硅含量也会对土壤镉的有效性产生影响。笔者前期的研究表明,赤泥对土壤 pH 的调控作用是影响土壤镉活性的一个重要原因^[20]。本试验中,施用石灰、纸厂滤泥及赤泥的土壤有效态镉含量与 pH 在 3 个不同时期的相关性达到或接近极显著水平,说明这 3 种物质的 pH 效应是影响镉活性的一个重要原因。同时土壤交换性钙含量显著增加,两者在土壤中的竞争吸附也将对土壤镉活性产生影响。在淹水还原条件下土壤中硫是影响镉有效性的一个重要因素^[22],因此,对于含硫锌肥而言,除通过 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争土壤胶体上的吸附位点影响土壤中镉的有效性外,还通过 SO_4^{2-} 在淹水还原条件下形成的 S^{2-} 与 Cd^{2+} 共沉淀影响土壤中镉的活性。与单施相比,盆栽条件下赤泥添加锌肥处理的土壤有效态镉含量呈下降趋势,纸厂滤泥添加锌肥处理的土壤有效态镉含量显著降低,说明添加锌肥对土壤镉活性存在一定影响。综上所述,纸厂滤泥和赤泥的 pH 效应及钙离子效应是影响土壤镉活性的 2 个重要因素,与含硫锌肥配合施用通过 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 竞争及淹水还原条件下 S^{2-} 与 Cd^{2+} 共沉淀影响土壤镉活性,因此对土壤镉活性的影响是多种效应综合作用的结果。

3.2 纸厂滤泥、赤泥及锌肥对作物吸收累积镉的影响

纸厂滤泥和赤泥施用主要通过土壤中有效态镉含量的变化来影响作物对镉的吸收累积,此外两者中较高的钙含量也可能是影响作物吸收累积镉的一个重要因素,因为钙与镉在进入植物的根表细胞时存在竞争作用^[23]。大量研究表明,添加钙可显著提高植物中的钙含量,同时减少植物对镉的吸收

累积量^[24-26]。本试验结果表明,施用纸厂滤泥和赤泥后土壤交换性钙含量显著增加,水稻根系中钙含量也随之增加,而根系与糙米中的镉含量却显著降低。分析认为,由于 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的竞争作用,土壤中大量 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 竞争植物根细胞膜上的吸收位点,从而导致对镉的吸收累积量减少。添加含硫锌肥不仅通过 SO_4^{2-} 在淹水还原条件下形成的 S^{2-} 影响土壤中镉的活性, Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 存在拮抗作用,可竞争土壤胶体上的吸附位点和根细胞膜上的吸收位点,因此,两者均会影响作物对镉的吸收累积。本研究中盆栽和大田试验都表明,在施用量相等的条件下,纸厂滤泥和赤泥添加锌肥对降低水稻糙米镉累积的效果优于其单独施用,但盆栽试验中两者配合施用的效果较大田试验明显,可能与纸厂滤泥、赤泥及锌肥的用量有关,大田试验中锌肥的用量相对较低,导致效果不明显。因此,在两者配合施用时代纸厂滤泥、赤泥与锌肥的合理用量可能是影响作物镉累积的关键。刘昭兵等^[20]的研究结果表明,施用一定量赤泥能显著降低酸性镉污染稻田的水稻镉累积。黄凤球等^[18]的研究发现,酸性镉污染稻田施用一定量纸厂滤泥也能明显降低水稻糙米的镉累积。笔者进一步的研究表明,纸厂滤泥和赤泥单施不仅对降低当季作物的镉累积有显著效果,而且对第二季作物仍存在明显的后效作用,与适量锌肥配合降低作物吸收累积镉的效果更明显,这也与以往研究得出施用锌肥能有效降低植物对镉的吸收累积的结论相符^[27-29]。

4 结论

(1)酸性镉污染稻田土壤施用一定量石灰、纸厂滤泥或赤泥,不仅能显著提高土壤 pH 和交换性钙含量,还能显著降低土壤有效态镉含量及水稻的镉累积,3 种碱性物质在等量条件下对提高土壤 pH 和降低水稻镉累积的效果表现为石灰 > 赤泥 > 纸厂滤泥。与单施相比,纸厂滤泥、赤泥与锌肥配合施用对降低水稻镉累积的效果更好。

(2)大田试验证实,纸厂滤泥和赤泥不论单施还是与锌肥配施,均能显著降低两季作物的镉累积,其中以添加锌肥较两者单施对降低当季作物镉累积的效果更明显,而两者与锌肥的合理用量是影响作物吸收累积镉的关键。表明施用纸厂滤泥或赤泥均存在一定后效作用,对降低第二季作物镉累积的效果显著。因此,纸厂滤泥、赤泥及锌肥通过合理施用,可有效降低酸性镉污染土壤中作物的镉累积。

参考文献:

- [1] 赵中秋,朱永官,蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, **14**(2): 282-286.
- [2] 陈英旭. 环境学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005. 113-114.
- [3] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, *et al.* An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks [J]. *Biometals*, 2004, **17**(5): 549-553.
- [4] 崔岩山,陈晓晨. 土壤中镉的生物可给性及其对人体的健康风险评估[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 403-408.
- [5] 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.
- [6] 徐晟徽,郭书海,胡筱敏,等. 沈阳张士灌区重金属污染再评价及镉的形态分析[J]. 应用生态学报, 2007, **18**(9): 2144-2148.
- [7] 顾继光,周启星. 镉污染土壤的治理及植物修复[J]. 生态科学, 2002, **21**(4): 352-356.
- [8] Chirenje T, Ma L Q, Lu L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2006, **171**(1-4): 301-314.
- [9] 陈宏,陈玉成,杨学春. 石灰对土壤中 Hg Cd Pb 的植物可利用性的调控研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, **22**(5): 549-552.
- [10] Bolan N S, Adriano D C, Mani P A, *et al.* Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition[J]. *Plant and Soil*, 2003, **251**(2): 187-198.
- [11] Garau G, Castaldi P, Santona L, *et al.* Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, **142**(1-2): 47-57.
- [12] 徐明岗,张青,曾希柏. 改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1361-1366.
- [13] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(1): 215-225.
- [14] Bertocchi A F, Ghiani M, Peretti R, *et al.* Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **134**(1-3): 112-119.
- [15] 王林江,谢襄满,文小年. 赤泥在环境污染修复中的应用[J]. 桂林工学院学报, 2004, **24**(3): 381-383.
- [16] 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.
- [17] Brown S, Christensen B, Lombi E, *et al.* An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **138**(1): 34-45.
- [18] 黄凤球,纪雄辉,鲁艳红,等. 不同工业废弃物对稻田土壤中镉 铅生物有效性及其形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(4): 1316-1321.
- [19] 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, 1999.
- [20] 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.
- [21] 甲卡拉铁,喻华,冯文强,等. 淹水条件下不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3414-3421.
- [22] 刘昭兵,纪雄辉,彭华,等. 水分管理模式对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 应用生态学报, 2010, **21**(4): 908-914.
- [23] Roosens N, Verbruggen N, Meerts P, *et al.* Natural variation in cadmium tolerance and its relationship to metal hyperaccumulation for seven populations of *Thlaspi caerulescens* from western Europe [J]. *Plant, Cell and Environment*, 2003, **26**(10): 1657-1672.
- [24] Suzuki N. Alleviation by calcium of cadmium-induced root growth inhibition in Arabidopsis seedlings [J]. *Plant Biotechnology*, 2005, **22**(1): 19-25.
- [25] Österås A H, Greger M. Interactions between calcium and copper or cadmium in Norway spruce [J]. *Biologia Plantarum*, 2006, **50**(4): 647-652.
- [26] 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.
- [27] McKenna I M, Channey R L, Williams F M. The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach [J]. *Environmental Pollution*, 1993, **79**(2): 113-120.
- [28] 宋正国,徐明岗,刘平,等. 锌对土壤镉有效性的影响及其机制[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(3): 889-893.
- [29] Khoshgoftar A H, Shariatmadari H, Karimian N, *et al.* Salinity and zinc application effects on phytoavailability of cadmium and zinc [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, **68**(6): 1885-1889.