

# 不同类型钙化合物对污染土壤水稻吸收累积 Cd Pb 的影响及机理

刘昭兵<sup>1,2</sup>, 纪雄辉<sup>1,2</sup>, 彭 华<sup>1,2</sup>, 石丽红<sup>1,2</sup>, 李洪顺<sup>3</sup>

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

**摘 要:**以潮泥田和红黄泥为供试土壤,利用盆栽试验研究了施用不同类型钙化合物(CaO、CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>)对水稻吸收累积 Cd、Pb 的影响及机理。结果表明,潮泥田施用 CaO 和 CaCO<sub>3</sub> 后,土壤 pH 值明显升高。当 CaO 施用量达到 0.36 gCa·kg<sup>-1</sup> 时土壤有效态 Cd 含量显著降低,水稻糙米 Cd 含量也随之显著下降,降幅达 26.3%;施用 CaCO<sub>3</sub>(0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>)和 CaSO<sub>4</sub>(0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>)后水稻糙米 Cd 含量降幅分别为 23.7%(*P*<0.05)和 18.4%(*P*<0.05)。红黄泥施用 CaO、CaCO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 后,土壤 pH 值变化趋势与潮泥田相同。当 CaO 施用量达到 0.24 gCa·kg<sup>-1</sup> 时土壤有效态 Cd 含量显著降低,但水稻糙米 Cd 含量反而上升,当 CaO 施用量达到 0.36 gCa·kg<sup>-1</sup> 时,与对照相比水稻糙米 Cd 含量增加 34.5%(*P*<0.05);当 CaO 施用量增至 0.48 gCa·kg<sup>-1</sup> 时土壤有效态 Pb 含量明显增加,水稻糙米 Pb 含量也随之显著增加,增幅达 41.7%。在等钙(0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>)条件下,潮泥田及红黄泥施用 CaO、CaCO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 后因 pH 变幅较小导致水稻糙米 Cd、Pb 含量无明显差异。综合分析认为,利用钙化合物控制污染土壤上水稻对 Cd、Pb 的吸收累积时,需要根据土壤 Cd、Pb 含量和 pH 综合考虑合理的钙化合物类型和用量。

**关键词:**钙化合物;重金属污染;水稻糙米;Cd;Pb

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)01-0078-07

## Effects of Calcium Compounds on Uptake and Accumulation of Cd and Pb by Rice and Its Mechanism in Polluted Soils

LIU Zhao-bing<sup>1,2</sup>, JI Xiong-hui<sup>1,2</sup>, PENG Hua<sup>1,2</sup>, SHI Li-hong<sup>1,2</sup>, LI Hong-shun<sup>3</sup>

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

**Abstract:** Different types of calcium compounds (CaO, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>) were applied in Alluvial Paddy Soil (APS) and Reddish Yellow Paddy Soil (RPS) polluted by cadmium (Cd) and lead (Pb) to study the uptake and accumulation of Cd and Pb by rice and its mechanism through a pot experiment. The results showed that pH value was increased significantly after CaO and CaCO<sub>3</sub> being applied in APS. Available Cd in soil was significantly lessened and Cd content in brown rice was decreased by 26.3% when application of CaO reached 0.36 g Ca·kg<sup>-1</sup>. Cd content in brown rice was declined by 23.7% (*P*<0.05) and 18.4% (*P*<0.05) after CaCO<sub>3</sub> (0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>) and CaSO<sub>4</sub> (0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>) being applied in APS respectively. The change trend of soil pH value affected by application of CaO, CaCO<sub>3</sub> and CaSO<sub>4</sub> in RPS was the same as that in APS. Available Cd in soil was decreased remarkably when application of CaO reached 0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>. But Cd content in brown rice was increased by 34.5% (*P*<0.05) as the application of CaO was amounted to 0.36 gCa·kg<sup>-1</sup>. Available Pb in soil was increased remarkably, and Pb in brown rice was increased by 41.7% with the application of CaO up to 0.48 gCa·kg<sup>-1</sup>. There were no significant differences of Cd or Pb contents in brown rice among application of CaO, CaCO<sub>3</sub> and CaSO<sub>4</sub> with equivalent calcium (0.24 gCa·kg<sup>-1</sup>) in those two soils. It was illustrated that there was slight effect of pH on uptake and accumulation of Cd and Pb by rice at 0.24 gCa·kg<sup>-1</sup> application due to relative low pH change among the three equivalent calcium treatments. It could conclude that the types and amount of Ca compounds should be considered rationally to control the uptake and accumulation of Cd and Pb according to content of Cd, Pb and pH in polluted soil.

**Keywords:** calcium compounds; heavy metal pollution; brown rice; Cd; Pb

收稿日期:2009-05-13

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,主要研究方向为农业生态环境。E-mail:liuzhaobing\_168@yahoo.com.cn

通讯作者:纪雄辉 E-mail:jixionghui@sohu.com

随着工农业的迅速发展,受工业“三废”和农业活动自身的影响,我国农用土壤重金属污染问题日趋严重<sup>[1-3]</sup>。有资料表明,1980 年我国受工业“三废”污染的耕地面积为 266.7 万 hm<sup>2</sup>,1992 年增至 1 000 万 hm<sup>2</sup>,而目前受重金属污染的耕地面积已超过 0.2 亿 hm<sup>2</sup>,其中 Cd、Pb 污染较为突出<sup>[4]</sup>。据调查,湖南省主要工矿区稻田土壤 Pb 含量为 52.4~1 021 mg·kg<sup>-1</sup>,比同类母质发育土壤的背景值高 0.6~37.0 倍;土壤 Cd 含量为 2.8~51.3 mg·kg<sup>-1</sup>,比背景值高 23~572 倍<sup>[5]</sup>。Cd、Pb 同为重要的环境污染物,可通过食物链等途径进入人体,对人体构成严重危害。镉能抑制生长,引起高血压等疾病,以及对酶系统、生育力和某些必需元素的不良影响,甚至可能影响胎儿的性别<sup>[6]</sup>;而铅一旦进入人体后,可对骨髓造血系统和神经系统造成损害,引起贫血、末梢神经炎和心血管、肾脏等器官的病变<sup>[7]</sup>。

在土壤-植物系统中,重金属污染具有多源性、隐蔽性、一定程度上的长距离传输性和污染后果的严重性<sup>[8]</sup>。植物对铅的吸收表现出极强的隐蔽性,即使在严重污染的土壤中(> 4 000 mg·kg<sup>-1</sup>),作物大量吸收铅后也没有表现出植株的表观病症<sup>[9]</sup>。水稻作为主要的粮食作物,在我国广泛种植,对南方地区尤为重要,而土壤重金属污染引起的稻米超标问题已屡见报道,重金属污染已严重威胁到粮食安全。一直以来,施用石灰被认为是抑制重金属污染土壤上植株吸收 Cd 的有效措施,此类研究在国内外已有大量的相关报道<sup>[10-16]</sup>,但研究重点多集中在对土壤 pH 的调控作用及重金属形态的影响方面,涉及 Ca<sup>2+</sup>作用机理的探讨甚少,大多数农田一旦发现重金属污染,便大量施用石灰,不仅容易造成土壤因碱性过强而不能生长植物,还导致难以采取生物修复等技术。本研究以不同 pH 条件下 Cd、Pb 污染的潮泥田和红黄泥为供试土壤,利用盆栽条件添加不同类型钙化合物(CaO、CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>)及其用量,探讨 pH 和 Ca<sup>2+</sup>对水稻吸收积累 Cd、Pb 的影响及其作用机理,从而为重金属污染土壤上稻米的安全生产和土壤治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为采自湖南省岳阳市某矿区 Cd、Pb 污染的水稻土(第四纪红壤发育的红黄泥)和湖南省湘阴县 Cd、Pb 污染的水稻土(河流冲积物形成的潮泥田)。土壤采回后经风干、磨细、过 5 mm 筛后待用,土壤基本理化性状见表 1。

1.2 供试水稻

水稻品种为湘早籼 31 号。水稻育秧于无重金属污染土壤上进行,3 月中旬播种,4 月下旬移栽秧苗,每盆 2 茖,每茖 2 株。水稻于 7 月中旬收获。

1.3 研究方法

1.3.1 盆栽试验

试验在湖南省土壤肥料研究所网室进行,共设置 7 个处理,3 次重复。每盆加入经过前处理的土壤 5 kg,施用钙化合物均为分析纯试剂,加入土壤后拌匀,基肥用量为每盆加入尿素 1.63 g、磷酸二氢钾 0.72 g、氯化钾 1.25 g,淹水 1 周后移栽秧苗。水稻生长期间追肥 1 次,肥料品种同基肥,用量为基肥量的 1/4。试验设计方案见表 2。

表 2 试验设计方案  
Table 2 Design of the experiments

代码	处理	盆栽用量/g·kg <sup>-1</sup>	相当 Ca 量/g·kg <sup>-1</sup>
Ca-0	不施钙化合物	0	0
Ca-1	CaO	0.17	0.12
Ca-2	CaO	0.33	0.24
Ca-3	CaO	0.50	0.36
Ca-4	CaO	0.67	0.48
Ca-C	CaCO <sub>3</sub>	0.60	0.24
Ca-S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.02	0.24

1.3.2 样品分析

水稻收获时对土壤和稻谷进行取样。土壤全量 Cd、Pb 采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF 消煮。土壤有效态 Cd、Pb 和交换性 Ca 使用新鲜土壤测定,并折算成干土含量,有效态 Cd、Pb 采用 DTPA 提取<sup>[17]</sup>,交换性 Ca 采用乙酸铵浸提(振荡 5 min)<sup>[18]</sup>。稻谷经去糙打粉后全量 Cd、Pb 采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 湿法消煮,并带标准物质进

表 1 供试土壤理化性质  
Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils

土壤类型	pH	有机质/ g·kg <sup>-1</sup>	碱解 N/ mg·kg <sup>-1</sup>	有效 P/ mg·kg <sup>-1</sup>	速效 K/ mg·kg <sup>-1</sup>	全量 Cd/ mg·kg <sup>-1</sup>	全量 Pb/ mg·kg <sup>-1</sup>	有效态 Cd/ mg·kg <sup>-1</sup>	有效态 Pb/ mg·kg <sup>-1</sup>	交换性 Ca/ g·kg <sup>-1</sup>
潮泥田	5.04	36.6	348	33.0	242	2.93	66.9	0.25	8.49	1.15
红黄泥	7.20	22.4	131	5.0	76.0	6.27	347	2.91	119	1.67

行质量控制。分析所用器皿均以稀硝酸溶液浸泡过夜, Cd、Pb 和 Ca 使用原子吸收光谱法测定(AA240FS 型, 美国瓦里安)。其他指标的测定采用常规方法<sup>[19]</sup>。

### 1.3.3 数据处理与统计

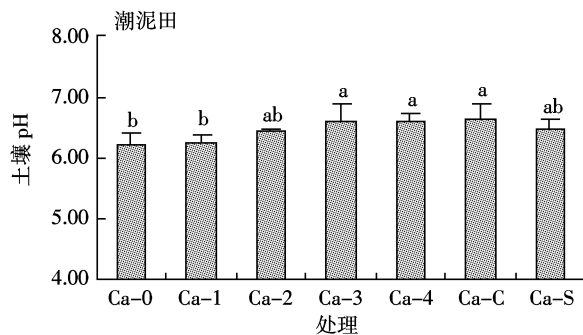
试验数据为 3 次重复平均值, 运用 Excel2003 和 DPS3.01 专业版进行统计和方差分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 施用不同类型钙化合物对土壤 pH、有效态 Cd、Pb 及交换性 Ca 含量的影响

#### 2.1.1 土壤 pH

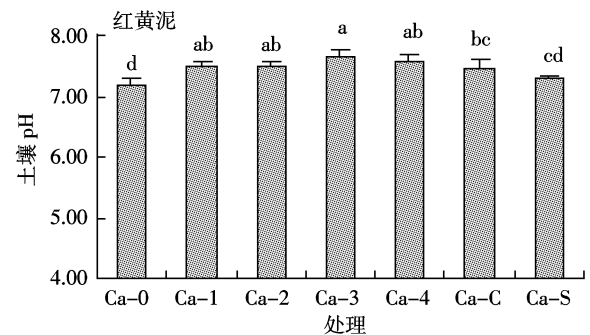
图 1 为水稻收获时各处理土壤 pH 值变化情况。结果表明, 除  $\text{CaSO}_4$  外, 施用  $\text{CaO}$  及  $\text{CaCO}_3$  均能对土壤 pH 起一定调控作用。其中, 酸性潮泥田上随着  $\text{CaO}$  施用量的增加土壤 pH 上升, 当施用量达到  $0.36 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时土壤 pH 明显升高;  $\text{CaCO}_3$  施用量为  $0.24 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时土壤 pH 增加也达到了显著水平。在 pH 已达微碱性的红黄泥上施用  $\text{CaO}$  对土壤 pH 影响更为明显, 随着  $\text{CaO}$  施用量的增加土壤 pH 上升, 当施用量为  $0.12 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时对土壤 pH 的影响就已达到显著性水平;  $\text{CaCO}_3$  施用量为  $0.24 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时对提高土壤 pH 有较显著的作用效果。



#### 2.1.2 土壤有效态 Cd、Pb

施用不同类型钙化合物后, 两种供试土壤有效态 Cd 含量表现出相同的变化趋势(图 2)。除  $\text{CaSO}_4$  外, 施用  $\text{CaO}$  和  $\text{CaCO}_3$  对土壤有效态 Cd 含量均有一定影响, 其中, 施用  $\text{CaO}$  的效果最为明显, 随着其施用量的增加, 两种供试土壤有效态 Cd 含量下降。潮泥田上  $\text{CaO}$  施用量达到  $0.36 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 土壤有效态 Cd 含量比对照降低了 22.3% ( $P < 0.05$ ); 红黄泥上  $\text{CaO}$  用量为  $0.24 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 土壤有效态 Cd 含量比对照降低了 21.4% ( $P < 0.05$ ), 但施用  $\text{CaO}$  至  $0.48 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 土壤有效态 Cd 含量反而有上升的趋势, 这与杨忠芳等得出土壤 pH 接近 8 时水溶态 Cd 反而有升高趋势的结论相符<sup>[20]</sup>。

两种供试土壤在施用不同类型钙化合物后, 有效态 Pb 含量变化有所不同(图 3)。潮泥田上施用  $\text{CaO}$  对土壤有效态 Pb 含量无显著影响, 但在红黄泥上土壤有效态 Pb 含量随着  $\text{CaO}$  施用量的增加而增加, 当  $\text{CaO}$  施用量增至  $0.48 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时土壤有效态 Pb 含量显著增加, 而  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{CaSO}_4$  的施用对两种供试土壤有效态 Pb 含量均无显著影响。微碱性的红黄泥随着 pH 继续升高其有效态 Pb 含量反而增加的原因可能与 Cd 的情况相似, 只是导致土壤有效 Pb 显著下降



图柱上不同字母代表 LSD 法多重比较差异显著 ( $P < 0.05$ ), 下同。

图 1 施用不同类型钙化合物的土壤 pH 变化

Figure 1 The change of pH values after soil was applied with different kinds of calcium compounds

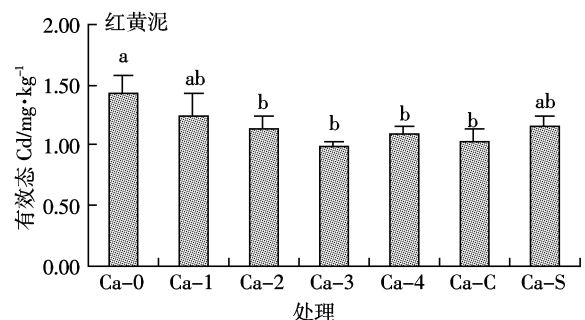
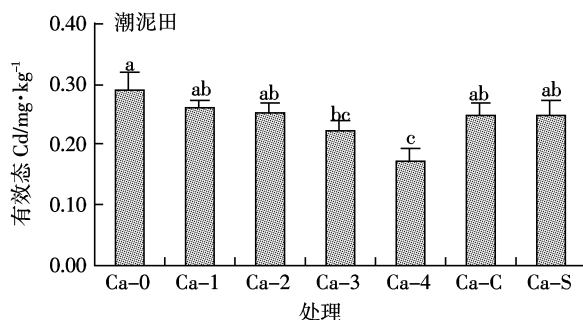


图 2 施用不同类型钙化合物的土壤有效态 Cd 含量变化

Figure 2 The change of available Cd contents after soil was applied with different kinds of calcium compounds

的 pH 拐点低于 Cd。

由以上分析结果可以看出,不同类型钙化合物的施用对两种供试土壤有效态 Cd、Pb 含量的影响存在较大差异,而造成两者差异明显的原因可能与土壤 pH 以及 Cd、Pb 元素之间的差异等有关。

### 2.1.3 土壤交换性 Ca

两种供试土壤的交换性 Ca 含量存在较大差异,红黄泥交换性 Ca 含量( $1.67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )明显高于潮泥田( $1.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )含量。试验结果表明,潮泥田和红黄泥施用不同类型钙化合物后,土壤交换性 Ca 含量比对照均有增加,但无显著差异(图 4)。其原因可能是 Ca 施入土壤后,在土壤中易与  $\text{PO}_4^{3-}$  等阴离子发生沉淀反应和被作物吸收,导致经过一季作物种植后土壤交换性 Ca 含量差异不明显。

## 2.2 施用不同类型钙化合物对水稻糙米 Cd、Pb 含量的影响

### 2.2.1 水稻糙米 Cd

由表 3 可以看出,施用不同类型钙化合物对水稻糙米 Cd 含量有一定影响,但在两种供试土壤上表现的效果相反。潮泥田上随着 CaO 施用量的增加水稻糙米 Cd 含量降低,当 CaO 施用量达到  $0.36 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,水稻糙米 Cd 含量比对照降低 26.3% ( $P < 0.05$ )。

表 3 施用不同类型钙化合物的水稻糙米 Cd、Pb 含量变化 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Table 3 The change of Cd and Pb contents in brown rice after soil was applied with different kinds of calcium compounds ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

处理代码	潮泥田		红黄泥	
	糙米 Cd	糙米 Pb	糙米 Cd	糙米 Pb
Ca-0	$0.38 \pm 0.04\text{a}$	$0.64 \pm 0.07\text{a}$	$0.58 \pm 0.02\text{cd}$	$1.08 \pm 0.10\text{bc}$
Ca-1	$0.34 \pm 0.03\text{ab}$	$0.55 \pm 0.05\text{a}$	$0.55 \pm 0.03\text{d}$	$1.04 \pm 0.04\text{c}$
Ca-2	$0.32 \pm 0.03\text{ab}$	$0.65 \pm 0.06\text{a}$	$0.69 \pm 0.09\text{bc}$	$1.25 \pm 0.18\text{bc}$
Ca-3	$0.28 \pm 0.04\text{bc}$	$0.62 \pm 0.07\text{a}$	$0.78 \pm 0.06\text{ab}$	$1.33 \pm 0.00\text{ab}$
Ca-4	$0.24 \pm 0.02\text{c}$	$0.64 \pm 0.07\text{a}$	$0.90 \pm 0.05\text{a}$	$1.53 \pm 0.15\text{a}$
Ca-C	$0.29 \pm 0.05\text{bc}$	$0.64 \pm 0.03\text{a}$	$0.66 \pm 0.09\text{bcd}$	$1.14 \pm 0.19\text{bc}$
Ca-S	$0.31 \pm 0.03\text{bc}$	$0.63 \pm 0.08\text{a}$	$0.70 \pm 0.12\text{bc}$	$1.19 \pm 0.17\text{bc}$

注:表中同列数值后不同小写字母代表 LSD 法多重比较差异显著 ( $P < 0.05$ )。

与对照相比,  $\text{CaCO}_3$  ( $0.24 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和  $\text{CaSO}_4$  ( $0.24 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 处理的水稻糙米 Cd 含量的降幅分别为 23.7% ( $P < 0.05$ ) 和 18.4% ( $P < 0.05$ )。红黄泥上施用不同类型钙化合物后水稻糙米 Cd 含量反而增加,当 CaO 施用量达到  $0.36 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$  时水稻糙米 Cd 含量显著增加。与对照相比,施用  $\text{CaCO}_3$  ( $0.24 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和  $\text{CaSO}_4$  ( $0.24 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 后水稻糙米 Cd 含量有上升趋势,但均未达到显著水平。酸性土壤(潮泥田)施用碱

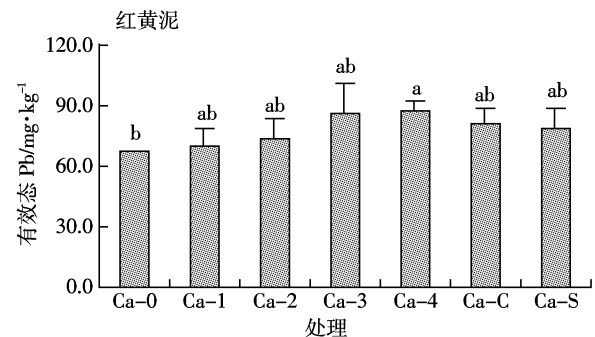
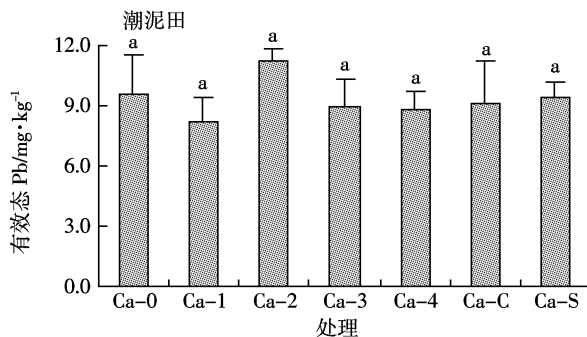


图 3 施用不同类型钙化合物的土壤有效态 Pb 含量变化

Figure 3 The change of available Pb contents after soil was applied with different kinds of calcium compounds

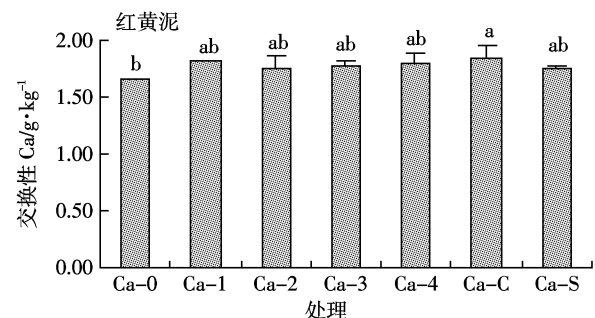
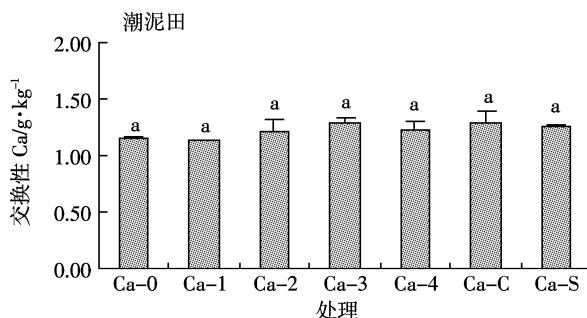


图 4 施用不同类型钙化合物的土壤交换性 Ca 含量变化

Figure 4 The change of exchangeable Ca contents after soil was applied with different kinds of calcium compounds

性物质能降低糙米 Cd 累积已有较多报道,主要是降低了土壤中 Cd 的生物有效性。中性或偏碱性土壤施用 CaO 反而促进糙米 Cd 累积,其可能的解释是:虽然土壤有效态 Cd 含量随 pH 的升高而降低(图 2),但大量  $\text{Ca}^{2+}$  与土壤吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  竞争吸附反而促进了土壤中 Cd 的释放;此外,由于土壤环境胁迫(高 pH、Cd 毒害等)促使水稻根系分泌低分子量有机酸等,将促进碳酸盐结合态镉在根际区被溶解,从而提高了 Cd 在土壤-根系界面的迁移性,导致糙米 Cd 含量增加。

### 2.2.2 水稻糙米 Pb

试验结果表明(表 3),潮泥田上施用不同类型钙化合物后水稻糙米 Pb 含量无明显差异,而红黄泥上施用不同类型钙化合物后水稻糙米 Pb 含量的变化趋势与 Cd 基本相同,即水稻糙米 Pb 含量随着 CaO 施用量的增加而增加,当 CaO 施用量达到  $0.48 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时水稻糙米 Pb 含量显著增加。施用  $\text{CaCO}_3$  ( $0.24 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和  $\text{CaSO}_4$  ( $0.24 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 后,水稻糙米 Pb 含量与对照相比均有增加,但无显著差异。可能由于潮泥田 Pb 含量较低( $66.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),导致施用不同类型钙化合物后水稻糙米 Pb 含量变化不明显。红黄泥施用不同类型钙化合物后,土壤有效态 Pb 含量增加是导致水稻糙米 Pb 含量增加的主要原因。

### 2.2.3 等钙条件下不同类型钙化合物对水稻糙米 Cd、Pb 含量的影响

Ca-2、Ca-C 与 Ca-S 为等钙处理。在等钙条件下,与对照(Ca-0)相比,潮泥田上施用 CaO、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  后水稻糙米 Cd 含量分别降低 15.8%、23.7% ( $P < 0.05$ ) 和 18.4% ( $P < 0.05$ ),即施用  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  能显著降低水稻糙米 Cd 含量,但施用不同类型钙化合物对糙米 Pb 含量无显著影响。在等钙条件下,与不施钙化合物(对照)相比,红黄泥上施用 CaO、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  后水稻糙米 Cd 含量增加,增幅分别达 19.0%、13.8% 和 20.7%,糙米 Pb 含量也分别增加 15.7%、5.6% 和 10.2%,但均未达到显著性水平。分析认为,3 种类型的钙化合物中, $\text{CaSO}_4$  只存在  $\text{Ca}^{2+}$  效应,而 CaO 和  $\text{CaCO}_3$  除  $\text{Ca}^{2+}$  效应外还存在 pH 效应,施用不同类型钙化合物所引起的水稻糙米 Cd、Pb 含量变化与土壤 pH 及  $\text{Ca}^{2+}$  效应有关,在等钙条件下,各处理的  $\text{Ca}^{2+}$  对植株吸收 Cd、Pb 的影响相当。因此,土壤 pH 的变化成为不同类型钙化合物影响水稻吸收累积 Cd、Pb 的关键,潮泥田等钙各处理的土壤 pH 在 6.4~6.6 之间,红黄泥在 7.3~7.5 之间,此条件下各处理的水稻糙米 Cd、Pb 含量无明显差异,说明不同钙化合

物处理在钙用量为  $0.24 \text{ gCa} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,较小的 pH 变幅导致水稻吸收累积 Cd、Pb 差异较小。

## 3 讨论

### 3.1 施用不同类型钙化合物对土壤有效态 Cd、Pb 含量的影响

从土壤化学的观点看,重金属有效态不仅包括水溶态、酸溶态、螯合态和吸附态,还应包括能在短期内释放为植物可吸收利用的某些形态,如某些易分解的有机态,某些易风化的矿化态等<sup>[21]</sup>。土壤中 Pb 主要以矿物态、水溶态、吸附态和有机络合态等形式存在,在土壤溶液中的水溶性和交换态 Pb 含量很少<sup>[22]</sup>。有研究表明,酸度对各形态 Pb 分布的影响较大,可直接改变有效态含量<sup>[23]</sup>。本试验中,微碱性的红黄泥上施用不同类型钙化合物后土壤有效态 Pb 含量均有所增加,可能与土壤 pH 的变化和钙的加入有关。红黄泥因 pH(7.2)较高,土壤中交换态 Pb 含量可能很少,随着 CaO 和  $\text{CaCO}_3$  的加入,一方面土壤 pH 升高,土壤中 Pb 的形态分配发生变化,可能导致碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态及有机态 Pb 含量增加;另一方面随着大量  $\text{Ca}^{2+}$  释放进入土水体系,与土壤中吸附的 Pb 发生交换作用,导致 Pb 的再度释放。酸性潮泥田上施用不同类型钙化合物后土壤有效态 Pb 含量无明显变化,可能与土壤 pH 以及 Pb 含量相对较低有关。

随着不同类型钙化合物的加入,两种供试土壤有效态 Cd 含量表现出相同的变化趋势。其中酸性潮泥田有效态 Cd 含量降低,且随 CaO 施用量的增加效果更为明显。对于微碱性的红黄泥而言,因本身 pH 较高,水溶性和交换态 Cd 含量可能很少,虽然有效态 Cd 含量随不同类型钙化合物的加入而降低,但因大量  $\text{Ca}^{2+}$  释放进入土水体系,与土壤吸附态 Cd 发生交换作用,可能导致土壤中生物有效态镉含量增加。廖敏等<sup>[24]</sup>认为,在土水体系中,pH 6 以上被吸附的镉中生物有效态镉量随 pH 升高而降低。

### 3.2 施用不同类型钙化合物对水稻糙米 Cd、Pb 含量的影响

汤丽玲<sup>[25]</sup>的研究认为,土壤总 Cd 含量和 pH 值是影响农作物籽实 Cd 含量的两个主要因子。熊礼明<sup>[13]</sup>的研究指出, $\text{Ca}^{2+}$  由于其价态高,离子半径与  $\text{Cd}^{2+}$  接近,对  $\text{Cd}^{2+}$  在土壤中的化学行为影响很大,因此,土壤施用石灰( $\text{CaCO}_3$ )后,除 pH 效应外, $\text{Ca}^{2+}$  的作用不能不考虑。

对于供试潮泥田而言,属酸性土壤(pH 5.04),施

用CaO和CaCO<sub>3</sub>后势必提高土壤pH值。一方面随着土壤静电吸附能力的增强,土壤交换态镉含量减少,Cd的迁移性降低。廖敏等<sup>[26]</sup>的研究表明,土壤交换态镉在pH>5.5时随石灰用量增加而急剧减少。另一方面,不同类型钙化合物(CaO、CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>)的加入随着大量Ca<sup>2+</sup>释放进入土水体系,迁移性较强的Ca<sup>2+</sup>与土壤中Cd<sup>2+</sup>竞争水稻根际吸收位点,从而导致水稻对Cd吸收量的减少。由潮泥田上水稻糙米Pb含量的变化趋势推测,可能因该土壤Pb含量较低(66.9 mg·kg<sup>-1</sup>),导致施用不同类型钙化合物后水稻糙米Pb含量无显著变化。

红黄泥因pH(7.20)本身较高,属微碱性土壤,加入CaO和CaCO<sub>3</sub>后土壤pH更高,大量水溶态Cd、Pb已被土壤所吸附。虽然土壤有效态Cd含量随CaO和CaCO<sub>3</sub>的加入而降低,但是其生物有效态含量却有可能在增加。土壤有效态Pb含量则随不同类型钙化合物的加入而增加。水稻对pH的最适范围为6.0~7.0,超出该范围太多则生长受阻,甚至死亡<sup>[27]</sup>。该供试土壤上添加CaO和CaCO<sub>3</sub>后pH明显升高,已超出了水稻生长的最适范围,加上土壤Cd、Pb含量较高,已对其正常生长构成威胁。分析认为,导致该土壤上水稻糙米Cd、Pb含量增加的因素主要有两个:

一方面随着不同类型钙(CaO、CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>)的加入,大量Ca<sup>2+</sup>释放进入土水体系,与土壤吸附的Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>竞争吸附位点,从而促进了土壤中Cd、Pb的释放。杨忠芳等研究pH对3种土壤水溶态Cd的影响表明,水溶态Cd在pH弱碱性和中性时下降至最低,但pH升高接近8时水溶态Cd反而有升高的趋势<sup>[20]</sup>。在较低石灰水平下,升高pH引起可变电荷的增加将相对地降低土壤中镉的专性吸附的比例,并且由于带入的Ca<sup>2+</sup>占据吸附点位及与Cd<sup>2+</sup>的竞争吸附,将降低土壤对Cd<sup>2+</sup>的吸附强度<sup>[9]</sup>。

另一方面可能由于土壤环境胁迫(高pH、Cd、Pb毒害)促使水稻根系分泌低分子量有机酸等,与土壤中Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>发生螯合作用,虽然螯合物的形成降低了Cd、Pb的生物毒性,但因其迁移性强反而促进了水稻的吸收累积。Kramer等<sup>[28]</sup>研究发现,植物根际区域螯合重金属的有机酸主要包括柠檬酸、苹果酸和草酸等,此类有机酸易与金属离子发生螯合作用,增加了重金属在植物内的移动性。Cieslinski G等<sup>[29]</sup>认为,植物根系分泌的低分子量有机酸等对重金属具有增溶的作用,从而增加了作物对重金属的吸收累积。

## 4 结论

(1)施用不同类型钙化合物(CaO、CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>)后,酸性潮泥田上均能降低水稻糙米Cd含量,而微碱性红黄泥上反而导致水稻糙米Cd、Pb含量增加,其影响程度与施用量密切相关。

(2)酸性潮泥田上导致水稻糙米Cd含量降低主要与加入CaO、CaCO<sub>3</sub>和CaSO<sub>4</sub>后,Ca<sup>2+</sup>同Cd<sup>2+</sup>竞争水稻根际吸收位点以及土壤pH升高降低了Cd的移动性有关。微碱性红黄泥上水稻糙米Cd、Pb含量增加主要与Ca<sup>2+</sup>同吸附态Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>竞争土壤吸附位点而促进了Cd、Pb的释放,以及土壤环境胁迫可能促使水稻根系分泌低分子量有机酸等螯合Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>从而增强了Cd、Pb的迁移性有关。

(3)在重金属Cd、Pb污染的土壤上,施用不同类型钙化合物可能因土壤pH不同而对作物吸收累积Cd、Pb表现出不同的效果,即在酸性土壤上抑制作物吸收,而在碱性土壤上有促进作用。因此,利用钙化合物控制污染土壤上水稻对Cd、Pb的吸收累积,需要根据土壤Cd、Pb含量和pH综合考虑合理的钙化合物类型和用量。

## 参考文献:

- [1] 张 民, 龚子同. 我国菜园土壤中某些重金属元素的含量与分布[J]. 土壤学报, 1996, 33(1): 85-93.  
ZHANG Min, GONG Zi-tong. Contents and distribution of some heavy metal elements in the vegetable cultivated soils in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1996, 33(1): 85-93.
- [2] 陈怀满, 郑春荣, 涂 从, 等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. 人类环境杂志, 1999, 28(2): 130-134.  
CHEN Huai-man, ZHENG Chun-rong, TU Cong, et al. Heavy metal pollution in soils in China: Status and countermeasures[J]. *Ambio-A Journal of the Human Environment*, 1999, 28(2): 130-134.
- [3] 李 想, 张 勇. 我国农产品和农用土壤的重金属污染现状与一般规律[J]. 四川化工, 2008, 11(1): 44-47.  
LI Xiang, ZHANG Yong. The status and general rule of heavy metal pollution of agriculture products and farm soil in China[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2008, 11(1): 44-47.
- [4] 张 从, 夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.  
ZHANG Cong, XIA Li-jiang. *Bioremediation of contaminated soils*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2000.
- [5] 王凯荣, 郭 焱, 何电源, 等. 重金属污染对稻米品质影响的研究[J]. 农业环境保护, 1993, 12(6): 254-257.  
WANG Kai-rong, GUO Yan, HE Dian-yuan, et al. Studies on the influences of heavy metal pollution on the qualities of brown rice[J]. *Agro-Environ Prot*, 1993, 12(6): 254-257.

- [6] 陈怀满, 等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 1-15.  
CHEN Huai-man, et al. The pollution of heavy metals in soil-plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996: 1-15.
- [7] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.  
LIAO Zi-ji. Environmental chemistry of microelements and their biology effects[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1993.
- [8] 王慎强, 陈怀满, 司友斌. 我国土壤环境保护研究的回顾与展望[J]. 土壤, 1999(5): 255-260.  
WANG Shen-qiang, CHEN Huai-man, SI You-bin. Review and progress of study on soil environment protection in China[J]. Soil, 1999(5): 255-260.
- [9] 匡少平, 徐仲, 张书圣. 农村土壤环境激素污染与防治[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 66-69.  
KUANG Shao-ping, XU Zhong, ZHANG Shu-sheng. Pollution and re-mediation of country soil environment[J]. Environmental Engineering, 2002, 20(6): 66-69.
- [10] Hooda P S, Alloway B. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge applied soils[J]. J Agric Sci (Cambridge), 1996, 127: 289-294.
- [11] Chireje T, Ma L Q, LY L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2006, 171: 301-314.
- [12] 熊礼明, 鲁如坤. 几种物质对水稻吸收镉的影响及机理[J]. 土壤, 1992, 4: 197-200.  
XIONG Li-ming, LU Ru-kun. Some material on cadmium absorption by rice and its mechanism[J]. Soil, 1992, 4: 197-200.
- [13] 熊礼明. 石灰对土壤吸附镉行为及有效性的影响[J]. 环境科学研究, 1994, 7(1): 35-38.  
XIONG Li-ming. Cadmium absorption and availability as affected by soil liming[J]. Research of Environmental Sciences, 1994, 7(1): 35-38.
- [14] 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.  
CHEN Hong, CHEN Yu-cheng, YANG Xue-chun. Regulation of phyto-availability of Hg, Cd, Pb in soil by limestone[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(5): 549-552.
- [15] 张晓熹, 罗泉达, 郑瑞生. 石灰对重金属污染土壤上镉形态及芥菜镉吸收的影响[J]. 福建农业学报, 2003, 18(3): 151-154.  
ZHANG Xiao-xi, LUO Quan-da, ZHENG Rui-sheng. Effects of liming on soil Cd fractionation and Cd uptake by vegetable in heavy metal contaminated soil[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2003, 18(3): 151-154.
- [16] 王凯荣, 张玉烛, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 476-481.  
WANG Kai-rong, ZHANG Yu-zhu, HU Rong-gui. Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 476-481.
- [17] 刘铭, 刘凤枝, 刘保峰. 土壤中有态铅和镉的测定[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 300-302.  
LIU Ming, LIU Feng-zhi, LIU Bao-feng. Determination of available lead and cadmium in soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(Supplement): 300-302.
- [18] 刘雪鸿, 王京平, 陈万明, 等. 酸性、中性土壤交换性钙镁测定方法的探讨[J]. 湖南农业科学, 2004(3): 26-27.  
LIU Xue-hong, WANG Jing-ping, CHEN Wan-ming, et al. Methods for determining exchangeable calcium and magnesium in Acidic and neutral soil[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2004(3): 26-27.
- [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.  
LU Ru-kun. Method of analysis in soil and agro-chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [20] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱锺, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 252-260.  
YANG Zhong-fang, CHEN Yue-long, QIAN Xun, et al. A study of the effect of soil pH on chemical species of cadmium by simulated experiments[J]. Earth Science Frontier, 2005, 12(1): 252-260.
- [21] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6): 246-251.  
HE Jian-qun, XU Jia-lin, YANG Ju-rong, et al. Study of the extrac-tants for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. Agro-Environ Prot, 1994, 13(6): 246-251.
- [22] 符建荣. 土壤中铅的积累及污染的农业防治[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 223-226, 232.  
FU Jian-rong. The accumulation of lead in soil and agricultural pollu-tion control[J]. Agro-Environ Prot, 1993, 12(5): 223-226, 232.
- [23] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541-545.  
WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(5): 541-545.
- [24] 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. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(1): 81-86.
- [25] 汤丽玲. 作物吸收 Cd 的影响因素分析及籽实 Cd 含量的预测[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 699-703.  
TANG Li-ling. Effects of soil properties on crop Cd uptake and predic-tion of Cd concentration in grains[J]. Journal of Agro-Environment Sci-ence, 2007, 26(2): 699-703.
- [26] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(3): 101-103.  
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. The mechanism of detoxification of cadmium after liming in soils[J]. Agro-Environ Prot, 1998, 17(3): 101-103.
- [27] 马三思. 水稻施点石灰能高产[J]. 农家之友, 2007, 10: 30.  
MA San-si. Rice high-yielding with lime application[J]. Nong Jia Zhi You, 2007, 10S: 30.
- [28] Kramer U, Cotter-Howells J D, Charnock J M, et al. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel[J]. Nature, 1996, 379: 635-638.
- [29] Cieslinski G, Van Rees K C J, Szmigielska A M, et al. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation[J]. Plant Soil, 1998, 203: 109-117.