

田间条件下不同钝化材料对玉米吸收镉的影响研究

宋正国, 唐世荣*, 丁永祯, 冯人伟, 张长波

(农业部环境保护科研监测所生态毒理与环境修复研究中心, 农业部产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191)

摘要:选取 4 种钝化材料(赤泥、海泡石、钙镁磷肥和磷矿粉)开展田间试验,研究它们对玉米吸收镉与土壤有效态镉的影响。结果表明,除海泡石外,施用其他 3 种钝化材料均能促进玉米生长,增加玉米叶、茎与籽粒的重量。4 种钝化材料都能降低玉米对镉的吸收,其中:高量赤泥(用量 1.5%)能明显降低玉米茎、叶片及籽粒中镉的含量,较对照分别降低 60.6%、33.6%与 49.3%;高量钙镁磷肥(用量 900 kg·hm⁻²)明显降低玉米籽粒中镉含量,较对照降低 57.4%。4 种钝化剂明显降低土壤 EDTA 提取态镉、DGT 提取态镉的含量。其中,高量海泡石处理的 EDTA 提取态镉含量最低,高量赤泥次之;高量赤泥处理的 DGT 提取态镉含量最低。本试验结果表明,1.5%用量的赤泥是最佳的功能钝化材料。

关键词:钝化材料;镉;有效性;玉米

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)11-2152-08

Effects of Different Amendments on Cadmium Uptake by Maize Under Field Conditions

SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong*, DING Yong-zhen, FENG Ren-wei, ZHANG Chang-bo

(Institute of Environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Key Laboratory of Production Environment and Agro-Product Safety, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Field experiments were conducted to investigate the effects of four amendments (red mud, sepiolite, calcium magnesium phosphate and phosphate rock) on cadmium uptake by maize and the cadmium availability in soil. The results showed that with the except of sepiolite, three amendments could improve maize growth, increase the dry weight of leaves, stems and grains. All four amendments reduced cadmium uptake by maize. Compared to the control treatment, high application rate of red mud (the dosage was 22.5 t·hm⁻²) reduced cadmium concentration in stems, leaves and grains of the maize by 60.6%, 33.6% and 49.3% respectively. Especially, high application rate of calcium magnesium phosphate (the dosage was 0.9 t·hm⁻²) decreased cadmium concentration in grains by 57.4%. Four amendments significantly decreased the EDTA and DGT extracted Cd concentration in soil. The EDTA extracted Cd concentration was lowest in the treatment of high application rate sepiolite. The DGT Cd concentration was lowest in the treatment of high application rate of red mud. It demonstrated that red mud (the dosage was 22.5 t·hm⁻²) was the best functional amendments.

Keywords: amendments; cadmium; availability; maize

镉污染在世界范围内广泛存在并日益严重,我国受镉污染的土地面积已超过 1.33×10⁴ hm²^[1]。作物吸收镉的数量与镉在土壤中的赋存形态密切相关。其

中,镉的可交换态组分在土壤中的可移动性和生物有效性最强,是评价镉污染程度的重要指标^[2]。采取何种手段降低土壤中镉交换态比例,进而减少作物对镉的吸收一直是镉污染土壤治理的难点和热点。原位化学固定修复技术是治理土壤中重金属污染,特别是镉污染的重要途径之一。通过向污染土壤中加入不同的钝化材料,可调控镉在土壤中的赋存形态,降低其在土壤中的迁移性,从而减少镉对动植物的毒害^[2]。钝化材料较为常用主要有磷酸盐类、粘土矿物和氧化物类、石灰类等^[3-8]。不同钝化材料降低镉有效性的机制存在

收稿日期:2011-05-14

基金项目:国家自然科学基金项目(30900924);农业部项目“农产品产地重金属污染阈值应用与配套技术集成与示范”(200903015);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资助

作者简介:宋正国(1975—),男,山东曲阜人,博士,副研究员,主要从事污染环境的生物化学修复研究。

E-mail:forestman1218@163.com

* 通讯作者:唐世荣 E-mail:tangshir@hotmail.com

差别,如石灰类主要是通过改变土壤 pH 降低镉的有效态含量;磷酸盐类物质主要通过改变土壤 pH、与镉发生化学反应等显著降低镉在土壤中的有效性,从而降低其在植物中的积累^[9];铁铝锰氧化物主要是通过自身具有对重金属强大的吸附容量,与重金属产生化学专性吸附后,可将其较稳定地固定到氧化物晶格层间,从而降低重金属的有效态含量^[10]。研究表明,向土壤施入石灰会显著提高土壤 pH,土壤有效镉含量下降至极低水平,籽粒苋吸收的镉量较对照下降约 56%^[11]。进入土壤的磷酸盐类可与金属离子直接形成溶解度很小的金属磷酸盐沉淀^[12-13],降低重金属在土壤中的有效态含量,从而有效降低植物对镉的吸收和毒性。Liu 等^[14]发现赤泥对 Cd、Cu 与 Zn 等重金属有很大的吸附容量,达 22 250 mg·kg⁻¹ 以上。Lombi 等^[15-16]也证实赤泥可显著降低重金属的可交换态含量、迁移性和生物毒性。朱奇宏等报道了向 3 种水稻土中添加海泡石,会增加镉的吸附量 20% 以上,有效降低吸附 Cd 的解吸率^[17]。

近年来,国内外在工业副产品、粘土矿物粉末、农用碱性物质等钝化材料在镉污染原位钝化应用等方面进行了较多的研究,对钝化材料降低镉有效性的相关机制进行了较为详细的阐述,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镉在土壤中赋存形态与有效性的研究则较缺乏,对其相关作用机制也鲜有报道。本研究在湖南湘潭市某 Cd 污染区开展野外大田试验,探讨 4 种钝化材料对镉有效态变化及玉米对镉吸收的影响,以期为镉污染土壤上筛选适宜的钝化材料及用量提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验点位于湖南省湘潭市某镉污染区(N:112°58.281',E:27°54.580'),土壤类型为第四纪发育红壤,当地常年引用湘江水(经鱼塘蓄积)灌溉,土壤的基本理化性质见表 1,测定方法参见土壤农业化学分

析方法^[18]。土壤中 Cd 的全量为(2.03±0.13) mg·kg⁻¹,超过国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)0.3 mg·kg⁻¹(pH 小于 6.5)的 6 倍。土壤中镉严重超标的原因是村庄周边化工厂排放的含镉废水。土壤中镉的分析质量以国家标准物质(GBW08303)内标控制。

供试玉米品种为掖单 13,由湘潭市蔬菜种子公司提供。

供试钝化材料为海泡石、赤泥、钙镁磷肥、磷矿粉。根据文献查阅结果,钝化材料添加剂用量分别为:赤泥(0.5%和 1.0%)、海泡石(0.3%和 0.5%)、磷矿粉(30 kg·667 m⁻²和 60 kg·667 m⁻²)、钙镁磷(30 kg·667 m⁻²和 60 kg·667 m⁻²)。赤泥由中国长城铝业集团提供,为拜耳-烧结联合赤泥,海泡石购自湖南海泡石厂,钙镁磷肥、磷矿粉购自云南三环中化嘉吉化肥有限公司。钝化材料的基本性质见表 2。分析方法参见土壤农业化学分析方法^[18]。

表 2 供试钝化材料中重金属含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 The concentrations of heavy metals in four amendments(mg·kg⁻¹)

钝化材料	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd
赤泥	30.99	91.07	119.32	4.5	未检出
海泡石	2.75	2.69	未检出	3.35	未检出
钙镁磷肥	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
磷矿粉	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

1.2 试验设计

试验小区面积 20 m²,采用单一随机种植模式。共设 9 个处理,分别是 CK(不施钝化材料)、低量赤泥(0.5%)、高量赤泥(1.0%)、低量海泡石(0.3%)、高量海泡石(0.5%)、低量磷矿粉(30 kg·667 m⁻²)、高量磷矿粉(60 kg·667 m⁻²)、低量钙镁磷肥(30 kg·667 m⁻²)、高量钙镁磷肥(60 kg·667 m⁻²);各处理设独立灌溉沟渠,重复 4 次。钝化材料于 2010 年 6 月撒施于土壤表面,利用旋耕设备将钝化材料翻入土壤(深度 15~20 cm),充分混匀。供试玉米于 2010 年 7 月直播种植,播种前施油菜饼肥和氮钾复合肥做基肥,幼苗期追施

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the used soils

土壤类型	pH 值	CEC/cmol·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹	有效养分/mg·kg ⁻¹			有效态 Cd/ mg·kg ⁻¹	全 Cd/ mg·kg ⁻¹
				碱解 N	速效 P	速效 K		
红壤	5.17	18.80	15.22	46.40	24.11	42.95	0.942	2.03±0.23
CNEQS	<6.5	—	—	—	—	—	—	0.3

注:CNEQS 为中国国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)。

尿素和钾肥。田间管理按大田常规操作进行,于成熟期采集土壤样品、玉米植株样品。

1.3 样品采集与处理

土壤、植株样品采集于 2010 年 10 月中旬(玉米成熟期)进行,采用“S”形取样法分别对 36 个小区取样。各小区取 4 个点,每点采集 1 株玉米,即每个处理小区采 4 株玉米,所采玉米尽量保持长势一致,同时原位采集土壤样品。玉米植株先用自来水小心洗净根系泥土,然后用蒸馏水清洗整个植株。将植株根系、茎叶、籽粒分离,在 105 ℃杀青 20 min,70 ℃烘至恒重,粉碎过 100 目筛。玉米穗风干脱粒后,在 70 ℃烘至恒重,磨碎过 100 目筛。土壤样品风干后,过 2 mm 尼龙筛,备用。

1.4 土壤样品分析

1.4.1 土壤有效态提取

称取过 2 mm 筛的风干土 5.00 g,放入 50 mL 塑料瓶中,加入 25 mL 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 EDTA,密封后置于往复振荡器中,在(25±0.5)℃以 180 r·min⁻¹ 振荡 2 h,以 Whatman No.42 滤纸过滤,用原子吸收光谱仪(Jena-ZEEnit 700)测定滤液中的镉含量。

1.4.2 土壤 DGT 态提取

扩散梯度薄膜法(DGT)是用于研究土壤/沉积物重金属植物有效性以及金属从固相到液相的释放通量的一个重要方法,可有效模拟农作物对土壤重金属的吸收^[7]。

称取过 2 mm 筛的风干土 70.0 g,放入 100 mL 塑料容器中,使土层厚度为 1 cm。添加超纯水使待测土壤中土壤持水量达到 60%,混匀,密封后放置 2 d。再次添加超纯水使土壤持水量达到 100%,混匀,使土壤呈黏糊状且表面光滑;密封后放置土壤 24 h,使土壤达到平衡。将 DGT 装置(C-LSDU)用超纯水冲洗后,用少量待测土壤轻轻涂抹于 DGT 装置的窗口(滤膜处)表面,用手轻轻扭转将装置压入土壤表面,确保 DGT 装置和土壤接触良好。DGT 装置放置后,立即记录时间和环境温度。放置 24 h 后,迅速(几分钟内)取出 DGT 装置,用超纯水缓缓冲洗 DGT 装置,再用滤纸将装置表面的水分擦去。移去 DGT 盖帽,剥离滤纸和扩散相层,使结合相露出。取 1.5 mL 离心管,加入 0.8 mL 的 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液,将结合相移入离心管中,使之完全浸没于硝酸溶液中,静置 24 h 待用。从离心管中取部分溶液,用超纯水稀释 5 倍后,用 ICP-MS 分析待测液。具体方法参见文献^[7]。

利用方程式(1)计算结合相层(M)富集的重金

属量:

$$M = Ce(V_{HNO_3} + V_{gel}) / fe \quad (1)$$

式中:Ce(μg·L⁻¹)为 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液中重金属浓度;

V_{HNO₃} 为浸泡结合相的 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液体积;

V_{gel} 为结合相体积,一般为 0.15 mL;

fe 为每种金属的洗脱因子,一般为 0.8。

利用方程式(2)计算 DGT 测量通量(F):

$$F = M / (tA) \quad (2)$$

式中:t(s)为放置时间;

A 为装置(膜)接触面积,A=2.54 cm²。

利用方程式(3)计算 DGT 富集的重金属浓度:

$$C_{DGT} = F \Delta g / D \quad (3)$$

Δg 为扩散层的厚度(0.08 cm);

F 为滤膜厚度(0.014 cm);

D 为凝胶层中重金属的扩散系数(为 E-6, cm²·s⁻¹)。

1.5 植物样品分析

所有玉米茎、叶、籽粒等样品加入 5 mL 浓硝酸与 2 mL 双氧水后,放置在微波消解仪(MARS, CEM)内进行消解。植物样品消解完全后,超纯水定容,用原子吸收光谱仪(Jena-ZEEnit 700)、ICP-MS 测定溶液中 Cd 含量,以国家标准物质 GBW07603 GSV-2)为内标控制样品分析质量。

1.6 数据处理

采用 Excel 2003 和 SPSS 16.0 统计软件进行数据处理,并利用新复极差法(Duncan 法)进行差异显著性检验(P<0.05)。

2 结果与分析

2.1 钝化材料对玉米生物量的影响

施用钝化材料会在不同程度上影响玉米的生长(表 3)。与对照相比,赤泥等 4 种钝化材料及其不同施用量对玉米茎、叶与籽粒的干物质量均有一定影响。除海泡石处理外,施用其余钝化材料均会在不同程度上促进玉米的生长,增加玉米叶、茎与籽粒的重量。其中,施用高量赤泥与钙镁磷肥处理玉米叶、茎与籽粒的增加最为明显,分别增加 30.2%、43.1%、40.4%与 44.7%、22.6%、141%。

不同用量钝化材料对玉米生长影响的效果不同。不同用量赤泥处理间玉米叶、茎重差异显著(P<0.05),籽粒重差异不显著(P>0.05);高量赤泥处理玉米叶、茎干重比低量处理增加 20.3%、31.2%。显示高用量赤泥会在一定程度促进玉米的生长。不同用量磷

矿粉、钙镁磷肥处理间玉米叶、茎重差异不显著($P>0.05$),籽粒重差异显著($P<0.05$);高量钙镁磷肥处理玉米籽粒干重比低量处理增加 133%,低量磷矿粉处理玉米籽粒干重比高量处理增加 63.4%。

表 3 不同钝化材料及不同用量下玉米生物量

Table 3 The biomass of maize treated by four amendments at different dosages

处理	叶重/g·株 ⁻¹	茎重/g·株 ⁻¹	粒重/g·穗 ⁻¹
对照	22.23±3.85b	16.20±4.54bc	35.80±0.35bc
0.5% 赤泥	24.05±4.01b	17.67±2.61b	48.80±2.16bc
1.0% 赤泥	28.94±6.11a	23.18±5.72a	50.28±4.83bc
0.3% 海泡石	17.99±3.49c	15.96±3.93bc	26.88±8.33 c
0.5% 海泡石	21.09±4.40bc	13.34±1.72c	27.63±2.37 c
30 kg·667 m ⁻² 磷矿粉	24.46±2.22b	14.64±1.29bc	57.08±9.33b
60 kg·667 m ⁻² 磷矿粉	23.12±5.65b	19.07±4.51b	34.94±6.46c
30 kg·667 m ⁻² 钙镁磷肥	28.27±4.07a	17.35±1.67b	36.94±8.56bc
60 kg·667 m ⁻² 钙镁磷肥	32.16±4.89a	19.86±5.17b	86.38±4.53a

注:同列数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$, Duncan 法)。下同。

2.2 钝化材料对玉米不同部位吸收镉的影响

赤泥、海泡石等 4 种钝化材料及其不同施用量,在不同程度上均能降低玉米叶片中镉的含量(图 1)。其中,施用赤泥、高量海泡石与高量钙镁磷肥处理降低镉含量的效果最为明显,分别降低 60.6%、54.3%与 47.5%、38.7%。显示上述钝化材料在降低玉米叶片中镉含量均有一定的效果。不同用量钝化材料(钙镁磷肥除外)对玉米叶片中镉含量的影响效果有所差异,但不同用量间差异不显著($P>0.05$)。除钙镁磷肥外,施用钝化材料降低玉米叶片中镉含量的趋势是:随着用量的增加,玉米叶片中镉含量均降低。不同用量的钙镁磷肥处理间差异显著($P<0.05$);与低量钙镁磷肥相比,高量钙镁磷肥增加了玉米叶片对镉的吸收。钝化材料降低玉米叶片中镉含量的次序为:高量赤泥>低量赤泥>高量海泡石>高量磷矿粉>低量钙镁磷肥>低量磷矿粉>低量海泡石>高量钙镁磷肥。

不同钝化材料及其不同施用量对玉米茎中镉含量的影响不同(图 1)。施用低、高量赤泥处理降低镉含量的效果最为明显,分别降低 37.6%、33.6%。显示赤泥在降低玉米茎中镉含量有较强的效果。不同用量钝化材料(钙镁磷肥除外)对玉米茎中镉含量的影响效果有所差异,但不同用量间差异不显著($P>0.05$)。施用磷矿粉、海泡石降低玉米茎中镉含量的趋势是:随着用量的增加,玉米茎中镉含量降低。施用赤泥降低玉米茎中镉含量的趋势是:随着用量的增加,玉米茎中镉含量增加。与低量钙镁磷肥相比,高量钙镁磷

肥增加了玉米茎对镉的吸收。钝化材料降低玉米茎中镉含量的次序为:高量赤泥>低量赤泥>高量海泡石>高量磷矿粉>低量磷矿粉>低量海泡石>低量钙镁磷肥>高量钙镁磷肥。

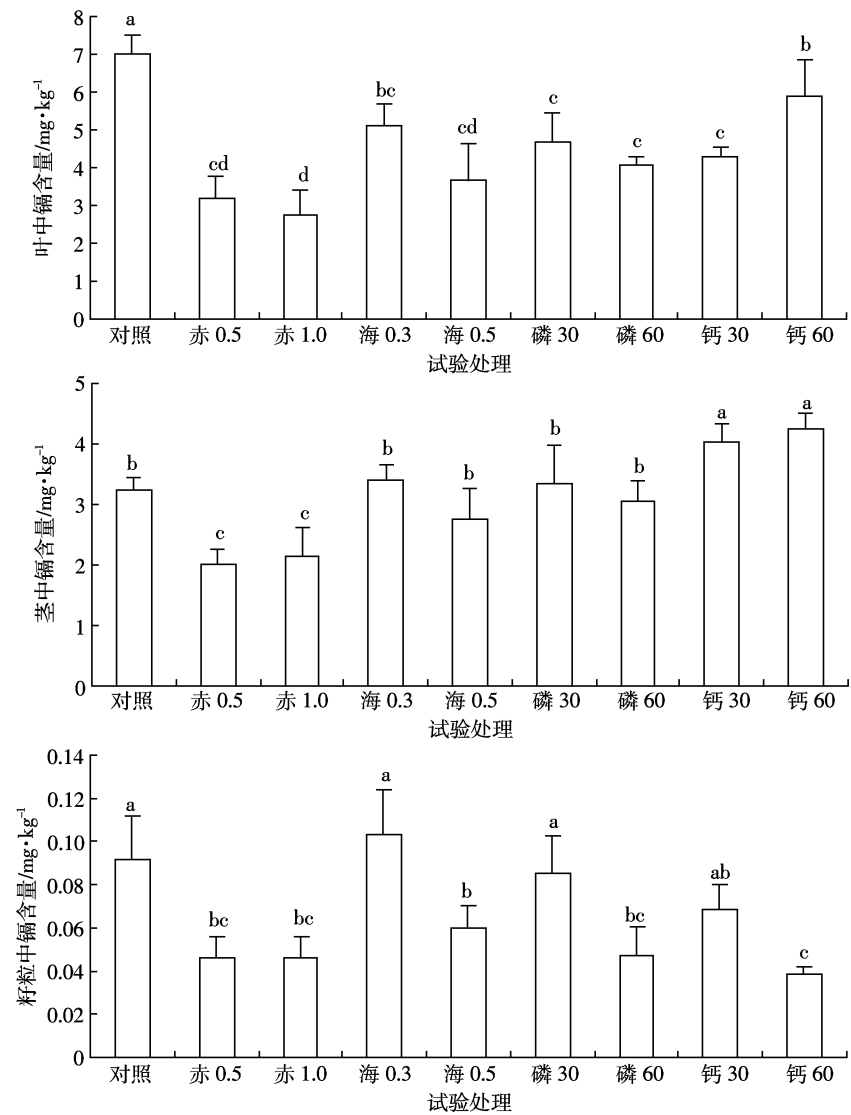
不同钝化材料对玉米籽粒中镉含量的影响不同(图 1)。施用高量钙镁磷肥与低、高量赤泥处理降低镉含量的效果最为明显,分别降低 57.4%和 49.3%、49.7%。显示高量钙镁磷肥与赤泥在降低玉米籽粒中镉含量有较强的效果。不同用量钝化材料(赤泥除外)对玉米籽粒中镉含量的影响效果有所差异,不同用量间差异显著($P<0.05$)。施用钙镁磷肥、磷矿粉与海泡石降低玉米茎中镉含量的趋势是:随着钝化材料用量的增加,玉米籽粒中镉含量降低。施用赤泥降低玉米籽粒中镉含量的趋势是:随着用量的增加,玉米籽粒中镉含量变化不大。钝化材料降低玉米籽粒中镉含量的次序为:高量钙镁磷肥>高量赤泥>低量赤泥>高量磷矿粉>高量海泡石>低量钙镁磷肥>低量磷矿粉>低量海泡石。

2.3 钝化材料对土壤 pH 的影响

不同钝化材料及其不同施用量对土壤 pH 的影响不同(图 2)。施用赤泥后,土壤 pH 明显提高,其中施用高量、低量赤泥处理增加效果最为明显,与对照相比,土壤 pH 分别提高 1.22、0.73 个单位。而施用海泡石后,对土壤 pH 影响不大。与对照相比,施用钙镁磷肥、磷矿粉后,土壤 pH 有所降低。

2.4 钝化材料对土壤 EDTA 提取态-镉的影响

不同钝化材料及其不同施用量对土壤有效态镉含量的影响明显不同,均在不同程度上降低了土壤中有有效态镉的含量(表 4)。施用高量赤泥与海泡石处理降低效果最为明显,分别降低 18.6%、20.0%。不同用量钝化材料对土壤有效态镉含量的影响效果不同。其中,不同用量赤泥处理间差异显著($P<0.05$),高量赤泥处理的土壤有效态镉含量较低量赤泥处理降低 9.09%,显示高用量赤泥会在一定程度降低土壤有效态镉含量。不同用量海泡石处理间差异显著($P<0.05$),高量海泡石处理的土壤有效态镉含量较低量海泡石处理降低 17.2%。不同用量磷矿粉、钙镁磷肥处理间差异虽不显著($P>0.05$),但随着磷矿粉、钙镁磷肥施用量增加,土壤有效态镉含量有降低的趋势。从试验结果看,钝化材料降低土壤有效态镉含量的效果次序为:高量海泡石>高量赤泥>高量钙镁磷肥>低量钙镁磷肥>低量赤泥>高量磷矿粉>低量磷矿粉>低量海泡石。



图中不同字母表示差异达显著水平 ($P < 0.05$, Duncan 法), 下同

图 1 不同钝化材料对玉米叶、茎与籽粒吸收镉的影响

Figure 1 The effects of different amendments on the contents of cadmium in the leaves, stems and grains of maize

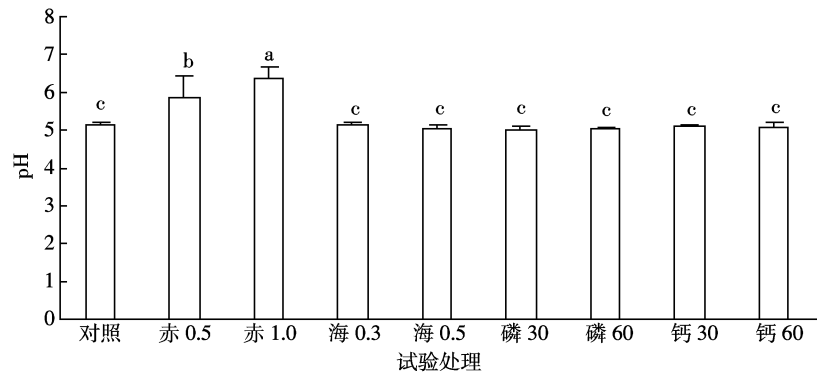


图 2 加入不同钝化材料后土壤 pH 值的变化

Figure 2 The effects of different amendments on soil pH values

2.5 钝化材料对土壤 DGT 提取态-镉的影响

赤泥、海泡石等 4 种钝化材料及其不同施用量对

土壤 DGT 提取态-镉含量的影响明显不同, 均在不同程度上降低了土壤中 DGT 提取态镉的含量 (表 5)。

表 4 加入不同钝化材料后土壤 EDTA 提取态镉含量

Table 4 The extracted concentration of EDTA-Cd from soil with applied different amendments

处理	含量/mg·kg ⁻¹	减少百分率/%
对照	0.962±0.05a	—
0.5% 赤泥	0.861±0.03b	10.5
1.0% 赤泥	0.783±0.14c	18.6
0.3% 海泡石	0.929±0.01ab	3.4
0.5% 海泡石	0.769±0.12c	20.0
30 kg·667 m ⁻² 磷矿粉	0.917±0.07b	4.6
60 kg·667 m ⁻² 磷矿粉	0.879±0.09b	8.5
30 kg·667 m ⁻² 钙镁磷肥	0.832±0.04c	13.5
60 kg·667 m ⁻² 钙镁磷肥	0.807±0.06c	16.2

表 5 加入不同钝化材料后土壤 DGT 提取态镉含量

Table 5 The extracted concentration of DGT-Cd from soil with applied different amendments

处理	含量/mg·kg ⁻¹	减少百分率/%
对照	0.053±0.003a	—
0.5% 赤泥	0.023±0.008c	57.5
1.0% 赤泥	0.013±0.015d	75.1
0.3% 海泡石	0.056±0.01a	-6.4
0.5% 海泡石	0.049±0.012ab	7.5
30 kg·667 m ⁻² 磷矿粉	0.047±0.017ab	10.0
60 kg·667 m ⁻² 磷矿粉	0.040±0.012b	23.8
30 kg·667 m ⁻² 钙镁磷肥	0.049±0.016ab	7.3
60 kg·667 m ⁻² 钙镁磷肥	0.039±0.01b	27.2

其中,施用赤泥处理降低的效果最为明显,分别降低 57.56%(低量),75.1%(高量),其次是钙镁磷肥处理,海泡石处理的效果最差。不同用量钝化材料对土壤有效态镉含量的影响效果不同,随着钝化材料用量的增加,DGT 提取态镉的含量明显降低。不同用量赤泥处理间差异显著($P<0.05$),高量赤泥处理的土壤有效态镉含量较低量赤泥处理降低了 18.6%。显示高用量赤泥降低土壤 DGT 态镉含量的效果最好。不同用量磷矿粉、钙镁磷肥处理间差异虽不显著($P>0.05$),但随着磷矿粉、钙镁磷肥施用量增加,土壤 DGT 提取态镉含量有降低的趋势。从试验结果看,钝化材料降低土壤 DGT 提取态镉含量的效果次序为:高量赤泥>低量赤泥>高量钙镁磷肥>高量磷矿粉>低量磷矿粉>高量海泡石>低量钙镁磷肥>低量海泡石。

3 讨论

在偏酸性土壤中,施入钝化材料如钙镁磷肥、石灰、粉煤灰等会降低镉对作物的毒害作用,促进作物

对养分的吸收,提高作物产量。肖振林和李延^[20]的研究结果表明,施用钙镁磷肥、猪粪、粉煤灰等可促进小白菜的养分吸收,提高小白菜产量。本试验中,施用不同钝化剂后,除海泡石外,玉米的生物量与产量均有不用程度的增加。不同的钝化材料对玉米的生长影响有所差异,这可能与改良剂自身的特性以及施用量有关。其中,施用钙镁磷肥处理的效果最好,这是因为钙镁磷肥在改善玉米镉毒害的同时,还会为玉米生长提供磷素。磷矿粉作为难溶性磷肥,其肥效释放较慢,因而在促进玉米生长上的效果逊于钙镁磷肥。

植物对镉的吸收受 pH 值、CEC、有机质以及离子间的作用等诸多因素影响,钝化材料可以改变这些因素,影响土壤中镉的有效态,进而影响植物对镉的吸收,其可能的机理在于钝化材料会改变土壤的 pH 值。一般来说,土壤 pH 越高,镉的有效性越弱,原因是 pH 升高可促进镉由有效态向络合态与残渣态转化。研究表明植物中镉含量与土壤 pH 呈负相关^[21]。Gavi 等^[22]的试验结果表明,土壤 pH 从 4.5 增加到 6.2,小麦籽实中镉的含量下降近 4 倍。本试验中,添加赤泥后,玉米茎、叶、籽粒中的镉含量均降低(图 1),这是由于赤泥的碱性较强($pH>10$),赤泥添加到土壤中后,会导致土壤中的 pH 显著上升。Gray 等^[23]的研究发现,添加 5%赤泥会使土壤 pH 增加 4 个单位左右。本实验中,添加赤泥后,土壤的 pH 提高了 1.22、0.73 个单位(图 2),与已有报道的结论一致。Lombi 等^[16]的研究表明,土壤中添加赤泥而导致土壤 pH 上升是重金属移动性降低的主要因素。另外,赤泥中富含铁氧化物(25%~40%)和铝氧化物(15%~20%),由于铝氧化物都含有表面活性位点,对镉产生化学专性吸附,使镉被固定到氧化物晶格层间,形成难以被植物所吸收利用的铁铝氧化物结合态重金属^[15]。

添加钝化材料改变植物对镉吸收的机理还在于钝化材料如磷酸盐等可与镉发生表面共沉淀作用,形成相应的复合物,减少土壤中镉的活性。在酸性土壤上施用磷石膏能显著提高 Cd、Cu、Pb 在土壤固相组分中的稳定性,降低其迁移和生物有效性^[24]。Cao 等^[25]通过 XRD、扫描电镜和 X 射线能谱分析(SEM-EDX)证实磷酸盐通过共沉淀作用在土壤矿物及植物根表面形成了稳定的磷氯铅矿。在本试验中,施用磷矿粉、钙镁磷肥虽未明显减少玉米茎、叶中镉的含量,但显著减少了籽粒中镉的含量,尤以高量钙镁磷肥处理的效果最为明显(图 1)。这可能是磷酸盐与镉在植物体内形成磷酸镉盐沉淀,降低了镉离子在玉米体内的活

度,减少了镉由茎叶向籽粒转移的效率。有研究发现,在不同磷酸盐处理土壤中,铅以不同的磷酸盐化合物的形式沉淀在植物的细胞壁及细胞间隙,从而有效地阻止了铅离子向原生质细胞及植物中柱内的迁移^[2],而在本研究中,玉米茎叶中是否有磷酸镉盐存在还需进一步研究验证。

钝化材料施入土壤后,通过调节土壤理化性质以及沉淀、吸附、络合等一系列反应,改变重金属元素在土壤中的化学形态和赋存状态,降低其在土壤中可移动性。在本试验中,添加4种钝化材料均会降低土壤有效态镉的含量(表3、表4),其中高量海泡石处理的土壤EDTA提取态镉效果最好,高量赤泥处理的DGT提取态镉效果最好。一般来说,重金属EDTA提取态的镉包括交换态和水溶态、络合态的镉,而DGT提取态镉与交换态碳酸盐及铁锰结合态的镉存在较明显的相关关系。4种钝化材料对土壤EDTA提取态镉、DGT提取态镉的影响存在差异,是不同材料改变镉有效态的机制不同所致。海泡石主要是通过溶液中Cd离子与海泡石八面体边缘的Mg发生置换作用,增加了土壤对Cd的专性吸附能力^[26];赤泥主要是通过改变土壤pH值与自身具备的吸附能力来降低镉的有效态含量。Liu等^[14]发现赤泥对Cd、Cu及Zn等重金属有很强的吸附容量,达22 250 mg·kg⁻¹以上。Lombi等^[16]也证实赤泥可显著降低重金属的可交换态含量、迁移性,同时指出铁铝氧化物对重金属产生化学专性吸附并可将其较稳定地固定到氧化物晶格层间。这是DGT提取态镉的含量较其他处理均低的一个重要原因。磷酸盐通过改变土壤表面电荷数量,增加土壤/矿物对重金属的吸附或与重金属在土壤表面形成共生沉淀^[9,27]。曹仁林等^[28]的研究表明,施用钙镁磷肥后,土壤交换态镉的分配系数降低,而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态镉的分配系数提高,即施用钙镁磷肥可促进土壤有效态镉向迟效或无效态转化。

4 结论

(1)除海泡石外,施用其他3种钝化材料都不同程度的促进玉米生长,增加玉米叶、茎与籽粒的重量。施用高量赤泥、高量钙镁磷肥处理玉米叶、茎与籽粒的增加最为明显,较对照分别增加30.2%、43.1%、40.4%与44.7%、22.6%、141%。

(2)4种钝化材料都能不同程度的降低玉米对镉的吸收量。其中,赤泥处理降低玉米茎、叶片中镉含量的效果最佳;1.0%赤泥用量效果最好。高量钙镁磷肥

处理降低玉米籽粒中镉含量的效果最佳,其用量为60 kg·667 m⁻²的效果最好。

(3)4种钝化剂降低土壤EDTA提取态镉,DGT提取态镉的含量有明显作用。其中,高量海泡石处理的EDTA提取态镉含量最低,高量赤泥次之。高量赤泥处理的DGT提取态镉含量最低。综合来看,高量赤泥处理降低土壤镉有效性的效果最佳。

参考文献:

- [1] 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, 1996:71-125.
CHEN Huai-man, et al. Heavy metal pollution in the soil-plant system [M]. Beijing: Science Press, 1996:71-125.
- [2] 宋正国,徐明岗,刘平,等. 钙钾钾共存对赤红壤镉吸附的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(5):993-996.
SONG Zheng-guo, XU Ming-gang, LIU Ping, et al. Effects of co-existing cations, Ca, K, and Zn on adsorption of cadmium in lateritic red soil [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5):993-996.
- [3] 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.
- [4] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China [J]. *Environment*, 2004, 30:351-356.
- [5] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134:74-79.
- [6] Brown S L, Chaney R L, Hallfrish J G, et al. In situ soil treatments to reduce the bioavailability of lead, zinc and cadmium [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33:522-531.
- [7] Jiao Y, Grant C A, Bailey L D. Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in flax and durum wheat [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, 84:777-785.
- [8] Zhang L Y, Shen Q R, Jiang Y. Effects of organic manure on the amelioration of Cd-polluted soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 212-218.
- [9] 周世伟,徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(7):3043-3050.
ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7):3043-3050.
- [10] 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.
- [11] 邱静,李凝玉,胡群群,等. 石灰与磷肥对籽粒苋吸收镉的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1):187-192.

- QIU Jing, LI Ning-yu, HU Qun-qun, et al. Effects of lime and phosphate fertilizer application on the cadmium uptake by grain amaranth [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(1): 187-192.
- [12] Raicevic S, Kaludjerovic Radoicic T, Zouboulis A I. Insitu stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117: 41-53.
- [13] 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: 34-45.
- [14] Liu Y, Lin C, Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined bayer process and bauxite calcination method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 255-261.
- [15] Lombi E, Zhao FJ, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 435-443.
- [16] Lombi E, Zhao FJ, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Biological effects[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 445-452.
- [17] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 海泡石对典型水稻土镉吸附能力的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2318-2323.
- ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effect of sepiolite on sorption of Cd by typical paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2318-2323.
- [18] 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. Analytical methods of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: Agriculture Science and Technology Press of China, 2000.
- [19] DGT Research Ltd. DGT for measurements in waters, soils and sediments[R].
- [20] 肖振林, 李 延. 几种改良剂对蔬菜镉吸收的影响[J]. 闽西职业大学学报, 2003(4): 64-66.
- XIAO Zhen-lin, LI Yan. Effects of several ameliorations on uptake of cadmium by vegetables[J]. *Journal of Minxi Vocational College*, 2003(4): 64-66.
- [21] He QB, Singh B R. Crop up take of cadmium from phosphorus fertilizers. I: Yield and cadmium content[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1994, 74: 251-265.
- [22] Gavi F, Basta N T, Raun W R. Wheat grain cadmium as affected by long-term fertilization and soil acidity[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(1): 265-271.
- [23] 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.
- [24] Illera V, Garrido F, Serrano S, et al. Immobilization of soil the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum and lime rich industrial by products [J]. *European Journal of Soil Science*, 2004, 55: 135-145.
- [25] Cao RX, Ma LQ, Chen M, et al. Phosphate induced metal immobilization in a contaminated site[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 19-28.
- [26] Alvarez Ayuso E, García Sánchez A. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 205: 1-12.
- [27] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 磷对降低土壤中铅的生物有效性的 X-衍射及电镜分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(6): 924-929.
- CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, MA Yi-bing. Studies on the mechanisms of lead immobilization by phosphorus in soil by XRD, SEM and TEM[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(6): 924-929.
- [28] 曹仁林, 霍文瑞, 何宗兰, 等. 钙镁磷肥对土壤中镉形态转化与水稻吸镉的影响[J]. 重庆环境科学, 1993, 15(6): 6-9.
- CAO Ren-lin, HUO Wen-rui, HE Zong-lan, et al. Effect of calcium magnesium phosphate fertilizer on chemical forms and translocations of cadmium and cadmium up-take by rice in soil[J]. *Chongqing Environmental Science*, 1993, 15(6): 6-9.