

# 不同钝化剂配施硫酸锌对石灰性土壤中镉生物有效性的影响研究

丁 琼<sup>1,2</sup>, 杨俊兴<sup>2</sup>, 华 珞<sup>1</sup>, 左余宝<sup>2</sup>, 马义兵<sup>2\*</sup>

(1.首都师范大学资源环境与旅游学院 资源环境与地理信息系统北京市重点实验室,北京 100048; 2.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 农业部作物营养与施肥重点实验室,北京 100081)

**摘要:**为了降低轻度镉(Cd)污染土壤中 Cd 的生物有效性以确保农产品安全,以低吸收豆类蔬菜(豇豆)作为供试植物,通过田间试验研究了在轻度 Cd 污染( $Cd 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )石灰性土壤中施加赤泥、油菜秸秆、玉米秸秆、赤泥+油菜秸秆等钝化处理并配施硫酸锌肥料对土壤中 Cd 的生物有效性的影响。结果表明,与对照相比,不同钝化处理可显著( $P<0.05$ )降低豇豆豆角中 Cd 浓度和土壤中可溶态 Cd 浓度;钝化处理条件下豇豆豆角中 Cd 浓度降低了 27%(玉米秸秆)~83%(赤泥+油菜秸秆)。在施加钝化剂的基础上,配施硫酸锌肥料可进一步降低豇豆对 Cd 的吸收,各钝化处理在配施锌肥后,豇豆豆角中 Cd 平均浓度与未施锌肥相比降低了 27%。对不同作物秸秆而言,富含巯基的油菜秸秆比富含纤维素的玉米秸秆钝化效果好。由此可见,在轻度 Cd 污染的石灰性土壤中,无机钝化剂赤泥和富含巯基的油菜秸秆复合使用是一种高效且环境友好的钝化手段。同时,合理施用锌肥可能会进一步降低作物对 Cd 的吸收。

**关键词:**镉;石灰性土壤;豇豆;钝化剂;修复

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)02-0312-06

## Cadmium Phytoavailability to Cowpea Decreased by Rape Straw and Red Mud with Zinc Sulphate in a Calcareous Soil

DING Qiong<sup>1,2</sup>, YANG Jun-xing<sup>2</sup>, HUA Luo<sup>1</sup>, ZUO Yu-bao<sup>2</sup>, MA Yi-bing<sup>2\*</sup>

(1.The Key Lab of Resource Environment and GIS, the College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2.The Key Lab of Crop Nutrition and Fertilization of Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To reduce Cd phytoavailability in calcareous soils, the effects of soil amendments of red mud, rape straw, corn straw and red mud plus rape straw in combination with zinc fertilization on Cd extractability and phytoavailability to cowpea were investigated in a calcareous soil with added Cd at  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The results showed that water soluble and exchangeable Cd in soils was significantly decreased by the amendments, which resulted in significant decrease by about 27%(corn straw)~83%(red mud plus rape straw) in Cd concentration in cowpea. Combined with amendments, Zn fertilization further decreased the Cd concentration in cowpea. Compared with amendments only, the concentrations of Cd in the edible parts of cowpea treated with the Zn fertilization plus amendments decreased by 27% on average. Also cruciferous rape straw was more effective than gramineous corn straw. In all treatments, rape straw plus red mud combined with Zn fertilization was most effective in decreasing Cd phytoavailability to cowpea in soils, and it is potential to be an efficient, cost-effective and environmentally friendly measure to ensure food safety for crop production in mildly Cd-contaminated and calcareous soils.

**Keywords:** cadmium; calcareous soil; cowpea; amendments; remediation

收稿日期:2011-07-10

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(20090315)

作者简介:丁 琼(1986—),女,北京通州人,硕士研究生,主要从事土壤环境化学研究。E-mail:qiang\_forever@126.com

\* 通讯作者:马义兵 E-mail:ybma@caas.ac.cn

目前,由于工业化和城镇化的加速发展,我国部分农田土壤存在着轻度 Cd 污染风险,对生态安全和人类健康造成潜在威胁<sup>[1-4]</sup>。据报道,我国耕层土壤中,Cd 的平均输入率为每年  $0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 是高风险重金属元素之一<sup>[5]</sup>。原位化学固定修复技术是治理轻度镉污染土壤的重要途径,近年来,利用工农业废料残渣作为原位钝化剂来降低土壤中 Cd 的生物有效性和向食物链中转移的研究备受关注。其中,赤泥不仅可以起到吸附固定重金属的作用,而且其中所含有的植物生长所必需的 K、Ca、Mg、Fe 等营养元素能更好地促进植物生长发育<sup>[6]</sup>。此外,一些十字花科植物秸秆中巯基化合物含量丰富,能与 Cd 发生螯合作用,从而减轻 Cd 对植物的毒害<sup>[7-9]</sup>,如油菜秸秆、大蒜秸秆等。然而,将其应用于田间污染土壤修复的研究还不多见。此外,一些田间管理措施也能降低重金属在植物中的累积,如利用 Zn–Cd 之间存在的拮抗关系,在镉污染土壤中施用锌肥可以有效降低植物对镉的吸收<sup>[10]</sup>。因此,研究不同钝化剂按不同组合配合使用,并配施硫酸锌肥料修复 Cd 污染土壤,将会在降低 Cd 生物有效性及其在植物中的累积方面取得更好的效果。本试验研究了在田间轻度 Cd 污染的石灰性土壤上,施加赤泥、油菜秸秆、玉米秸秆和锌肥处理对降低豇豆对 Cd 吸收和累积的作用,为轻度镉污染土壤安全利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤性质

田间试验在山东省德州市中国农业科学院德州试验站进行 ( $37^{\circ}20'N, 116^{\circ}29'E$ )。供试土壤为潮土 (fluvio-aquic soil), pH 值为 8.9(水土比 5:1), 有机质含量为  $12 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 全氮、全磷、全钾的含量分别为 8.1、 $1.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{CaCO}_3$  含量为  $61.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 粘粒 (<0.002 mm) 含量为 18%, 粉砂粒 (<0.2 mm) 含量为 18%, 砂粒 (>0.2 mm) 含量为 64%。土壤镉、锌全量分别为 0.11、 $54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 镉和锌的 DTPA 提取态含量分别为 <0.005  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### 1.2 钝化剂的选取和制备

本研究所采用的钝化剂材料分别为:赤泥(RM)、油菜秸秆(RS)、玉米秸秆(CS)。其中,赤泥(pH 为 11.1) 取自山东省淄博市山东铝业股份有限公司,经 X-射线衍射分析其矿物组成为:  $\text{SiO}_2$  (20%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (28%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (21%),  $\text{CaO}$  (6.2%),  $\text{MgO}$  (1.3%),  $\text{TiO}_2$  (3.3%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.26%) 以及  $\text{Na}_2\text{O}$  (11%)。利用 BET/N<sub>2</sub>

法测定其比表面积为  $12.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。赤泥样品中镉含量 <  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、锌含量为  $94 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在  $105^{\circ}\text{C}$  下, 将赤泥样品烘干 24 h 后, 过 1 mm 筛后备用。

油菜秸秆 (*Allium cepa* L. cv. Zheshuang No.6) 取自浙江省嘉兴农科院试验站,于  $70^{\circ}\text{C}$  下烘干至恒重,过 1 mm 筛后备用。玉米秸秆 (*Zea mays* L. cv. Jingdan No. 28) 取自中国农业科学院昌平试验站,样品处理方法同油菜秸秆。

### 1.3 试验方法

田间试验采用二因素裂区设计,主处理为不同钝化剂组合,分别为:(1)CK,(2)0.5%RM (W/W),(3)0.1%RS (W/W),(4)0.5%RM+0.1%RS,(5)0.1%CS (W/W),(6)0.5%RM+0.1%CS。每个主处理包括 5 个重复,其中 2 个重复添加锌肥 ( $\text{ZnSO}_4$ , 以 0~20 cm 处土壤重量计算,约为  $4.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 由于试验田有限,玉米秸秆不设该处理),另外 3 个重复不添加锌肥。根据前期试验结果,赤泥和作物秸秆添加量分别为 0.5%~5%<sup>[6,11-13]</sup> 和 1%~6%<sup>[14-16]</sup>, 本试验所设添加量是有效降低土壤中有效态 Cd 含量的最小用量<sup>[17]</sup>。随添加赤泥而带入土壤的 Zn 为  $0.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (土壤), 仅为土壤中 Zn 添加量的 10.8%, 并且有效性低, 其可浸提态 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ) 仅为  $0.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (土壤), 因此随赤泥一同进入土壤的 Zn 对试验影响可忽略。在添加钝化剂前,每个小区 (2 m×2 m) 添加外源镉 ( $\text{CdSO}_4$ ) 浓度为  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。为了降低不同处理间镉浓度的差异性,本试验将每个小区土壤表层 0~20 cm 处的土壤取出(约 1 t), 分别放入容器中喷施  $\text{CdSO}_4$  溶液充分混匀然后再回填到小区,平衡 2 个月。在豇豆生长过程中按照当地的施肥量施肥。

供试植物为低吸收蔬菜品种,选择当地常用品种豇豆 (*Vigna unguiculata* Linn.)。2010 年 3 月播种,待植株生长至成熟期后,收获其豆角作为供试样品。

### 1.4 样品分析

#### 1.4.1 土壤样品分析

豇豆收获以后,采用多点取样法采集 0~20 cm 土壤,风干,过 0.26 mm 土壤筛,备用。利用连续提取法提取镉的不同形态<sup>[18]</sup>, 用以研究不同钝化剂对镉在土壤中不同形态含量的影响。称取 2.000 g 土壤样品,置于 50 mL 离心管内,依次提取水溶态 Cd、可交换态 Cd 以及 EDTA 结合态 Cd, 提取液分别为去离子水 ( $\text{pH}6.5$ )、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$  以及  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EDTA-Na<sub>2</sub> 溶液, 每种形态的提取液用量均为 25 mL, 室温下振荡 2 h,  $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 0.5 h, 过滤

待测。Cd 残留态的测试样品为第 3 次提取完成后的剩余固体。将其置于烘箱中,105 ℃烘干,过夜。在样品中加入浓 HNO<sub>3</sub>-HCl(比例 1:3),微波消解。浸提液以及消解液中的 Cd 离子浓度均利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测定。

#### 1.4.2 植物样品分析

豇豆成熟后,收获其豆角,清洗、烘干、称重(dry weight,DW)、粉碎备用。豇豆豆角中镉含量使用浓硝酸-过氧化氢(2:1)微波消解,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。

#### 1.5 数据处理

本试验数据采用 SPSS17.0 分析软件进行均值和标准误差的计算,利用最小显著性差异检验(LSD)对各个钝化处理进行差异显著性分析,并对加锌与未加锌处理进行方差分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同钝化剂处理下豇豆对 Cd 和 Zn 的吸收和累积

由表 1 可知,空白处理的豇豆豆角中 Cd 浓度最高( $0.158 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),添加不同钝化剂处理后,都不同程度地降低了豇豆豆角中的 Cd 浓度。与对照相比,其降低范围为 27%~83%,降低幅度由高到低依次为(RM+RS)>RS>(RM+CS)>CS,(RM+CS)≈RM,RM≈CS。豇豆对 Cd 吸收量变化情况与豆角中 Cd 浓度变化情况相似。在不同钝化处理中,RM+RS 处理显著提高了豇豆对 Zn 的吸收,其他钝化处理未对 Zn 在豇豆中的含量产生显著影响(表 1)。除 RM、RM+CS 处理外,其他钝化处理未对豇豆产量产生显著影响。

### 2.2 不同钝化剂的钝化效果比较

由图 1 可知,不同钝化剂和 Zn 肥处理后,在全镉含量为  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的对照土壤中 Cd 不同形态含量

分别为:水溶态 Cd 平均含量  $0.022 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,占全量的 1.5%;可交换态 Cd 平均含量为  $0.035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,占全量的 2.3%;EDTA 结合态 Cd 平均含量为  $1.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,占全量的 68%;残渣态 Cd 平均含量为  $0.429 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,占全量的 29%。其中可交换态所占比例与部分前人研究结果相比较低<sup>[19~21]</sup>,这是由于本试验所用石灰性土壤所致。但是本结果与罗美<sup>[22]</sup>报道的贵州省郊区菜地轻度镉污染土壤中水溶态及可交换态 Cd 的百分含量非常相近。这说明本试验通过添加外源镉模拟的土壤污染情况与实际的污染土壤情况比较接近。

与对照相比,添加不同钝化剂并配施锌肥后,土壤中水溶态和可交换态 Cd 含量发生明显下降,下降幅度分别为 32%~76% 和 22%~68%,其中 RS+RM 处理对水溶态 Cd 含量的降低效果最明显。除 RS 和 CS 处理的 EDTA-Cd 含量与对照相比略有增加外,其他处理中 EDTA-Cd 的含量都呈下降趋势,下降幅度为 31%(RM)~46%(RS+RM)。与对照相比, RM、RM+RS 和 RM+CS 处理,都明显增加了土壤中残渣态 Cd 浓度,增加幅度为 78%(RM)~118%(RS+RM)。

## 3 讨论

一般而言,在镉污染土壤上种植蔬菜会导致 Cd 在其可食部分中累积,从而导致食品安全问题。但在本研究中,在轻度 Cd 污染土壤( $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )上生长的豇豆,其豆角中 Cd 浓度为  $0.158 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,未超过 GB 2762—2005 国家食品卫生标准( $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。这可能和豇豆对 Cd 的转移能力较低有关。研究发现<sup>[23]</sup>,不同蔬菜对 Cd 的转移能力有较大差异。Alexander 等<sup>[24]</sup>研究发现:菠菜、生菜和洋葱等叶菜类蔬菜为 Cd 高富集类作物;胡萝卜等根菜类蔬菜为 Cd 中度富集类作物;四季豆、豌豆等豆类蔬菜为 Cd 低富集类作物。

表 1 不同钝化处理和施用 Zn 肥条件下,豇豆豆角的生物量以及 Cd、Zn 的吸收和累积

Table 1 The yields of edible part of cowpea and concentrations and uptake of Cd and Zn in cowpea in response to the different amendments as well as combining with Zn fertilization

钝化处理(W/W)	产量/g·plant <sup>-1</sup>	植物中 Cd		植物中 Zn	
		浓度/mg·kg <sup>-1</sup>	吸收/μg·plant <sup>-1</sup>	浓度/mg·kg <sup>-1</sup>	吸收/mg·plant <sup>-1</sup>
CK	199±4b	0.158±0.16a	32±2a	28±3b	5.5±0.6b
0.5% RM	218±4a	0.094±0.09bc	20±2bc	31±2b	6.9±0.5b
0.1% RS	209±5ab	0.061±0.06d	13±0.4d	33±2b	7.0±0.6b
0.5% RM + 0.1% RS	213±6ab	0.026±0.03e	5.6±1e	42±2a	8.9±0.4a
0.1% CS	212±9ab	0.115±0.12b	24±1b	27±2b	5.8±0.7b
0.5% RM + 0.1% CS	216±4a	0.088±0.09c	19±1c	33±2b	7.0±0.5b

注:同列不同小写字母表示处理间差异达 5% 显著水平( $P<0.05$ )。

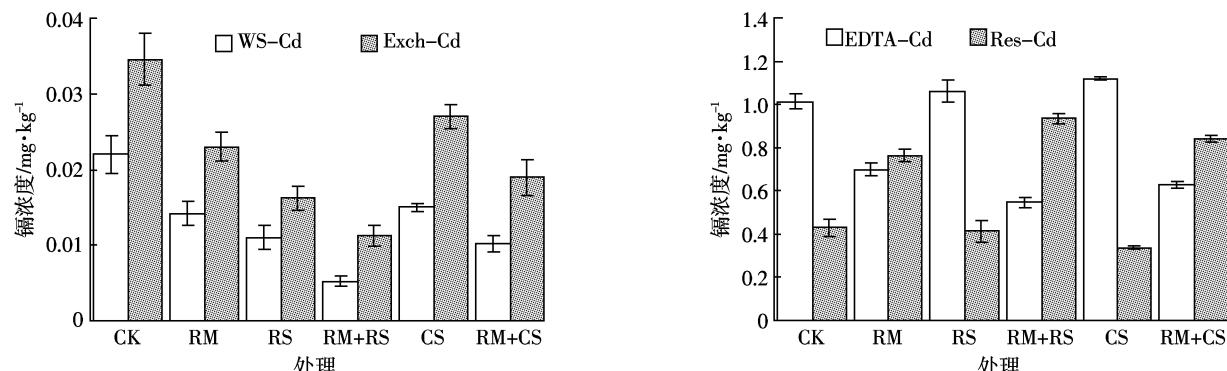


图1 豇豆收获后,不同处理土壤中 Cd 的水溶态(WS-Cd),可交换态(Exch-Cd),EDTA 结合态(EDTA-Cd)以及残渣态(Res-Cd)的浓度

Figure 1 Concentrations of WS-Cd, Exch-Cd, EDTA-Cd and Res-Cd ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) in the soils without and with application of different amendments after cowpea harvest

Yang 等<sup>[25]</sup>研究发现不同蔬菜对镉富集能力差异较大,其顺序为叶菜类蔬菜>茄果类蔬菜>甘蓝蔬菜>根菜>葱蒜类>甜瓜蔬菜>豆类。通常植物对 Cd 的转运能力可以用转移系数(*TF*)来表示,植物对重金属的转运能力与不同重金属元素及其形态、土壤理化性质特别是土壤 pH 值有很大的关系<sup>[24]</sup>。本研究发现,未添加钝化剂处理条件下豇豆对 Cd 的转移系数( $TF = M_{\text{豆角}}/M_{\text{土壤}}$ ,  $M$  为镉的浓度)为 0.11,添加钝化剂后豇豆对 Cd 的转移系数均有所下降,其中 RS+RM 处理下降幅度最大。此外,施加 Zn 肥后能进一步降低豇豆对 Cd 的转移系数。

前人的研究结果表明<sup>[11-16]</sup>,在酸性镉污染土壤中添加赤泥和植物残体可以有效降低 Cd 在土壤中的生物有效性,从而减少植物对 Cd 的吸收。但目前这方面的研究在轻度 Cd 污染的石灰性土壤上还很少,在大田条件下的研究更少。本研究结果发现,添加赤泥、油菜秸秆和玉米秸秆均能有效降低豇豆对 Cd 的吸收,特别是赤泥同油菜秸秆复合使用后在降低豇豆对 Cd 吸收方面起到了协同作用。本试验发现赤泥能降低豇豆对 Cd 吸收的原因主要是赤泥的主要成分铁铝氧化物对 Cd 产生专性吸附<sup>[26]</sup>,因为在本试验中赤泥的添加量仅为 0.5% (W/W), 仅使石灰性土壤的 pH 值升高 0.07 个单位。Lombi 等<sup>[11]</sup>的研究结果认为,赤泥的主要成分铁铝氧化物对 Cd 产生专性吸附是赤泥高效吸附 Cd 的主要原因。此外,在石灰性土壤中添加油菜秸秆(0.1%, W/W)以及玉米秸秆(0.1%, W/W) 分别使土壤 pH 值升高了 0.02 个和 0.04 个单位,因此油菜秸秆和玉米秸秆对 Cd 的钝化机制很可能与植物秸秆中的有机官能团发生络合反应。

的结果。Cui 等<sup>[14]</sup>研究也发现水稻秸秆可以通过与土壤中的 Cd 发生络合反应有效降低土壤中 Cd 的活性。由此可见,与单纯通过改变土壤 pH 值得到的修复效果相比,本试验所采用的添加复合钝化剂而取得的效果更有效且对环境更加友好。

由表 1 可知,本研究在石灰性土壤中施加 RM、RS、CS、RM+RS 和 RM+CS 处理均可显著( $P < 0.05$ )降低豇豆对 Cd 的吸收。其原因是钝化剂可以有效地降低土壤中的有效态 Cd 含量(图 1)。不同钝化处理均明显降低了水溶态 Cd 和可交换态 Cd 含量;RS 和 CS 处理增加了 EDTA-Cd 的含量;RM、RM+RS、RM+CS 处理增加了残渣态 Cd 的含量,这表明钝化处理使得 Cd 由活性较高的形态转化为活性较低的形态。赤泥通过自身的铁铝氧化物与土壤中水溶态 Cd 和可交换态 Cd 发生了专性吸附而降低其有效性;而油菜秸秆则可能是通过自身的含硫有机物与有效态 Cd 发生了络合反应。试验结果还发现,RS 对 Cd 的钝化效果明显优于 CS 对 Cd 的钝化效果,这可能与油菜秸秆和玉米秸秆的主要物质组成不同有关。禾本科的玉米秸秆中的主要成分是纤维素,而十字花科油菜秸秆中含有一些硫化物如巯基。一些研究发现,当植物受到 Cd 毒害时,其体内的硫醇代谢加剧,并能与 Cd 发生络合反应使 Cd 处于失活状态,从而降低由于 Cd 在体内累积而产生的毒害<sup>[7]</sup>。最近,王立群等<sup>[17]</sup>通过室内等温吸附实验研究发现,富含巯基的大蒜秸秆和油菜秸秆比玉米秸秆具有更高的 Cd 吸附能力。因此,可以通过施加富含巯基的植物残体如油菜秸秆和大蒜秸秆等钝化剂来有效降低土壤中 Cd 的生物有效性。

试验结果显示,加锌处理使豇豆豆角中 Cd 浓度和吸收量的平均值分别下降了 27% 和 28%(图 2)。方差分析结果显示,加锌与未加锌处理条件下,豇豆豆角中 Cd 的浓度和吸收量的  $F$  值分别达到 30.0 和 34.6,且  $P$  值都小于 0.01。说明加锌处理显著降低了豇豆豆角中的 Cd 浓度和吸收量。此外,豇豆豆角中的 Cd、Zn 浓度还呈现显著负相关关系 ( $R^2=0.658$ ,  $P<0.01$ , 见图 3),由此可见,添加 Zn 肥后使得植物通过 Cd-Zn 拮抗关系降低了对镉的吸收。Oliver 等<sup>[27]</sup>也发现在澳大利亚南部缺锌土壤中,添加 Zn 肥可以显著降低小麦籽粒中的 Cd 浓度。最近, Yang 等<sup>[28]</sup>发现通过叶面喷施 Zn 和 Zn 溶液浸种处理均可以有效提高作物体内的 Zn 含量来降低作物对 Cd 的吸收。前人和我们的研究结果表明,合理的添加 Zn 肥,特别是在 Zn 含量较低的土壤中选择合理的钝化剂及配施 Zn 肥的方法可以更有效降低作物对 Cd 的吸收。

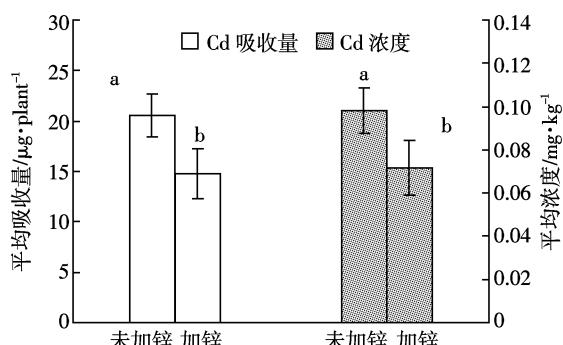


图 2 加锌与未加锌处理条件下,豇豆豆角中的平均吸收量及平均 Cd 浓度

Figure 2 The average concentration and uptake of Cd in the edible parts of cowpea treated with and without Zn fertilization

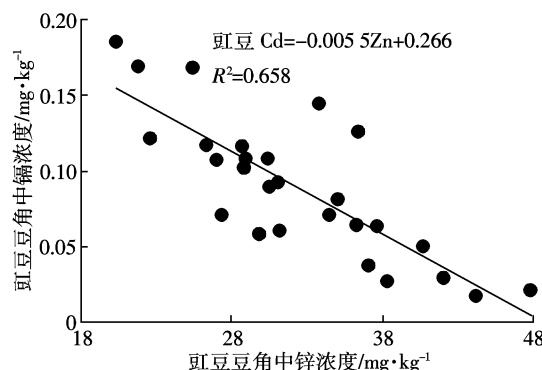


图 3 不同钝化处理及配施 Zn 肥条件下豇豆豆角中 Cd 和 Zn 相关关系

Figure 3 Correlations between Cd and Zn concentrations in the edible parts of cowpea treated different amendments combined with and without Zn fertilization

最近,Friesl 等<sup>[16]</sup>在田间条件下复合使用赤泥和堆肥处理 Cd 污染土壤时发现,赤泥和堆肥配合施用能起到叠加的钝化效果。本研究结果表明,在田间条件下向石灰性土壤施加 RS+RM 复合处理可显著降低豇豆对 Cd 的吸收,并获得较好的叠加效果,同时 Zn 肥处理可以更进一步降低豇豆对 Cd 的吸收。由此可见,在轻度 Cd 污染的石灰性土壤中,无机钝化剂赤泥和富含巯基的有机物油菜秸秆复合使用是一种高效和环境友好的钝化手段。此外,根据土壤的实际情况,合理的施加 Zn 肥可能会进一步降低作物对 Cd 的吸收。

#### 4 结论

本研究表明,添加赤泥、油菜秸秆以及玉米秸秆等钝化处理可以显著降低 Cd 在石灰性土壤中的生物有效性和豇豆对 Cd 的吸收。与对照相比,各钝化处理降低豇豆豆角中 Cd 浓度 27%~83%,配施 Zn 肥后可进一步降低 Cd 在豆角中累积。油菜秸秆与玉米秸秆对 Cd 的吸附固定机制主要是因为有机官能团与 Cd 发生络合反应;赤泥则是由于对 Cd 产生了专性吸附。此外,十字花科的油菜秸秆比禾本科的玉米秸秆的钝化效果更好。在所有钝化处理中,RS+RM+Zn 处理可以更有效地降低豇豆对 Cd 的吸收。由此可见,无机钝化剂赤泥和富含巯基的有机物油菜秸秆复合使用并配施锌肥是一种高效且环境友好的钝化手段,能显著降低作物对 Cd 的吸收,保障农产品安全。

#### 参考文献:

- [1] 钟晓兰,周生路,赵其国. 长江三角洲地区土壤重金属污染特征及潜在生态风险评价:以江苏太仓市为例[J]. 地理科学, 2007, 27(3): 365~400.  
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo. Spatial characteristics and potential ecological risk of soil heavy metals contamination in the Yangtze River Delta: A case study of Taicang City, Jiangsu Province [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2007, 27(3): 365~400.
- [2] 贾琳,杨林生,欧阳竹,等. 典型农业区农田土壤重金属潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2270~2276.  
JIA Lin, YANG Lin-sheng, OUYANG Zhu, et al. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in the farmland soils in Yucheng City, Shandong Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2270~2276.
- [3] 易秀,谷晓静,侯燕卿,等. 陕西省泾惠渠灌区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. 干旱地区农业研究, 2010, 28(6): 217~221, 252.  
YI Xiu, GU Xiao-jing, HOU Yan-qing, et al. Evaluation on potential ecological risk of heavy metals in soils of Jinghuiqu irrigation district of Shaanxi [J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2010, 28(6): 217~221, 252.

- 221, 252.
- [4] 于云江, 胡林凯, 杨彦, 等. 典型流域农田土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1523–1527.  
YU Yun-jiang, HU Lin-kai, YANG Yan, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils of a typical basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(12): 1523–1527.
- [5] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90: 2524–2530.
- [6] Yi L, Hong Y T, Wang D J, et al. Effect of red mud on the mobility of heavy metals in mining-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2010(29), 191–196.
- [7] Mishra S, Tripathi R D, Srivastava S, et al. Thiol metabolism play significant role during cadmium detoxification by *Ceratophyllum demersum* L. [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 2155–2161.
- [8] Freeman J L, Persans M W, Nieman K, et al. Increased glutathione biosynthesis plays a role in nickel tolerance in thlaspi nickel hyperaccumulators[J]. *Plant Cell*, 2004, 16: 2176–2191.
- [9] Hrustioger S C. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification[J]. *Plant Physiology*, 2000, 123: 25–32.
- [10] Hassinen V, Vallinkoski V, Issakainen S, et al. Correlation of foliar MT2b expression with Cd and Zn concentrations in hybrid aspen (*Populus tremula**x* *tremuloides*) grown in contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 922–930.
- [11] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Biological effects[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 445–452.
- [12] Castaldi P, Melis P, Silvetin M, et al. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd, and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil[J]. *Geoderma*, 2009, 151: 241–248.
- [13] Lee S H, Kim E Y, Park H, et al. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products[J]. *Geoderma*, 2011, 161: 1–7.
- [14] Cui Y S, Du X, Weng L P, et al. Effect of rice straw on the speciation of cadmium (Cd) and copper (Cu) in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 146: 370–377.
- [15] 贾乐, 朱俊艳, 苏德纯. 粿秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1992–1998.  
JIA Le, ZHU Jun-yan, SU De-chun. Effects of crop straw return on soil cadmium availability in different cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10): 1992–1998.
- [16] Friesl W, Platzter K, Horak O, et al. Immobilising of Cd, Pb, and Zn contaminated arable soils close to a former Pb/Zn smelter: A field study in Austria over 5 years[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31: 581–594.
- [17] 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.
- [18] Basta N T, Gradwohl M. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2000, 9: 149–164.
- [19] 徐龙君, 袁智. 外源镉污染及水溶性有机质对土壤中Cd形态的影响研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(6): 1142–1145.  
XU Long-jun, YUAN Zhi. Effect of exogenous cadmium pollution and dissolved organic matter on forms of Cd in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(6): 1142–1145.
- [20] 王圆方, 朱宁, 颜丽, 等. 外源Cd<sup>2+</sup>在土壤各级微团聚体中的含量和形态分布[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1764–1766.  
WANG Yuan-fang, ZHU Ning, YAN Li, et al. Contents and chemical speciation of water soluble Cd<sup>2+</sup> added in soil microaggregates[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4): 1764–1766.
- [21] 梁彦秋, 刘婷婷, 铁梅, 等. 镉污染土壤中镉的形态分析及植物修复技术研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 57–58, 106.  
LIANG Yan-qiu, LIU Ting-ting, TIE Mei, et al. Cd speciation and phytoremediation in soil contaminated by cadmium[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 30(2): 57–58, 106.
- [22] 罗美. 贵州市郊区菜地土壤-蔬菜系统中镉污染分析及调控研究[D]. 中国优秀硕士学位论文全文数据库: 贵州大学, 2008.  
LUO Mei. Analyses and regulation cadmium pollution of soil-vegetables system in suburb of Guiyang [D]. China Master's Theses Full-text Database: Guizhou University, 2008.
- [23] Wang G, Su M Y, Chen Y H, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in south-eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 127–135.
- [24] Alexander P D, Alloway B J, Dourado A M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six common grown vegetables[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 736–745.
- [25] Yang J X, Guo H T, Ma Y B, et al. Genotypic variations in the accumulation of Cd exhibited by different vegetables[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(8): 1246–1252.
- [26] Luo L, Ma C Y, Ma Y B, et al. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 1108–1113.
- [27] Oliver D P, Hannam R, Tiller K G, et al. The effects of zinc fertilization on cadmium concentration in wheat grain[J]. *Journal of Environmental Pollution*, 1994, 23: 705–711.
- [28] Yang J X, Wang L Q, Wei D P, et al. Foliar spraying and seed soaking of zinc fertilizers: Decreased cadmium accumulation in cucumbers grown in Cd-contaminated soils[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2011, 20: 1–12.