

张士灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究

陈 涛 吴燕玉 张学询 孔庆新*

(中国科学院林业土壤研究所)

沈阳市张士灌区有水田面积四万二千亩,1958年进行污灌以来,土壤和水稻受到镉和其它重金属不同程度的污染。近年来经过对污染源的治理,排放废水中的含镉量已由1978年的40—60 ppb,降至10 ppb左右,逐渐接近镉5 ppb的灌溉水质标准。但由于原有土壤遭受严重污染,1979年灌区有一万六千亩土地平均含镉量仍在3—7 ppm,糙米含镉量也在0.4 ppm以上,超过食品卫生标准,有的则超过1.0 ppm。据卫生部门调查,重污染区居民尿和猪肝脏中的含镉量比对照区高得多。因此,如何对灌区已被镉污染的土壤进行改良,这是当前环境科学中急待解决的重金属污染综合防治中的重要问题之一。国外对土壤镉污染采取的主要防治途径是:客土、深翻改土、酸洗、施加过磷酸钙、硅酸钙、熟石灰、氮肥、硫酸锌等。种植抗镉作物如玉米,或易吸收镉的植物如菸草、向日葵、蕨类等,然而这些措施据报导,均未获得满意结果。日本公开74—54147报告提出,将含有藻朊酸的褐藻类和贝壳类的珊瑚化石,以1:10或1:50混和,抑制土壤吸收镉在8—55%,但抑制原因尚未搞清。针对张士灌区土壤和污灌水质均为微酸性的特点(分别为6.2—6.8,5.8—6.2)两年来,我们选择五种土壤改良剂,进行清灌、污灌盆栽和田间试验,其中石灰亩施200—250斤,可以使土壤含镉量在4—10 ppm的中度和严重污染情况下,降低籽实中镉含量60%以上,达到卫生允许标准0.4 ppm以下。每亩水稻产量增加5—

15%左右,而石灰费用每亩5—6元,成为酸性土壤防治水稻镉污染经济又有效的方法。

一、试验材料和方法

1. 试验土壤:盆栽和田间试验土壤为张士灌区草甸棕壤型水稻土, pH6.2—6.8,有机质含量为1.9—2.4%,用0.1 N HCl浸提土壤中的镉为5—10 ppm不等。

2. 改良剂:熟石灰、过磷酸钙、工业用硫酸锌、硫酸铵、硼泥。

3. 本试验在1978—1979年两年进行,1978年为改良剂的选择。处理分为对照、落干、施石灰、硫酸锌、过磷酸钙、硼泥六种,每一处理三个重复。盆钵高22厘米,直径20厘米,每盆加灌区污染水稻土6公斤,以5克硫酸铵、2克磷酸氢二钾作底肥,6月初以清灌稻苗“丰锦”进行盆栽,每盆3穴,每穴5株,以自来水进行清灌。8月上旬抽穗后,落干处理撤水,保持土壤湿润状态,其余按正常管理。

1979年在1978年改良剂选择基础上,重点对改良效果比较明显的石灰、硼泥进行不同用量的清、污灌盆栽和田间试验。每个处理三个重复,盆钵高30厘米,直径25厘米,每盆加灌区污染水稻土12公斤,以10克硫酸铵、4克磷酸氢二钾作底肥,六月初以清灌

* 参加工作的还有宋胜焕、王连萍、沈阳市于洪区浑蒲灌区朴东华、高玉环同志。

本文承本所高拯民副所长,沈阳农学院姚绍耕教授审阅修改。

表 1 1978 年土壤改良剂清灌盆栽效果比较*

处 理	收获时土壤中 速效镉含量 (ppm)		收获时土壤 pH	水稻抽穗一 周后氧化还 原电位 (Eh mV)	糙米中含镉量 (ppm)		糙米含镉量 $\times 100$ 对照糙米含 镉量 (%)	每盆稻子重 量(克)
	Cd	Zn			$\bar{x}$	σ		
对 照	4.5	27.0	6.2	16	0.16	± 0.01	100	76.8
落 干	4.1	27.1	5.9	416	2.0	± 0.04	1250	62.7
石灰 5 克/盆 合 100 公斤/亩	4.2	32.6	6.8	137	0.06	± 0.01	37.5	74.6
硫酸锌 50 毫克/盆 合 1 公斤/亩	4.3	31.1	6.3	102	0.11	± 0.02	68.7	71.3
过磷酸钙 1.5 克/盆 合 30 公斤/亩	4.1	28.9	6.2	149	0.22	± 0.05	137	67.3
硼泥 2 克/盆 合 40 公斤/亩	4.1	31.2	6.4	150	0.09	± 0.03	56.2	70.0

* 盆栽前土壤速效镉 5.0 ppm.

稻苗“丰锦”进行盆栽,每盆 4 穴,每穴 5 株,分别在所内和灌区进行清灌和以含 20ppb 镉的污水进行污灌。田间试验土壤与盆栽土不同,属中度污染土,处理见表 3。上述两年试验均在 9 月底、10 月初收割,然后进行土壤、植物样品处理,用日本 Jarrell Ash AA-I. MK-II 单光束 FLA-I 石墨炉原子吸收分光光度计测定土壤及水稻各部镉及其它重金属元素含量。

二、试 验 结 果

土壤中镉等重金属对作物的危害,不仅决定于它们在土壤中的绝对含量,更重要的是决定于它们在土壤中的缔合方式、存在形态,也就是其水溶性及代换性阳离子的有效浓度。因此,如何将土壤中有效态镉及其它重金属转化为不溶态或固定态,以减少作物对它们的吸收,这是选择土壤改良剂必须首先考虑的。1978 年试验所采用的石灰、硼泥、过磷酸钙,均有将土壤中镉从可溶态,部分地转为不溶态,或如硫酸锌对镉起着拮抗作用。而石灰则又是酸性土壤良好改良剂,能使作物增产。但是通过清灌盆栽试验,它们抑制水稻对土壤中镉的吸收却有所不同。石灰、硼泥效果较好,水稻籽实中的镉,分别降低

62% 和 43%,过磷酸钙却比对照高出 37% (表 1)。对于硫酸锌,据文献报导^[1],当土壤处于还原状态时,较多的锌可抑制作物对镉的吸收,但只有当大量锌加入土壤,使 Zn/Cd 比为 100 时,植物中镉浓度才会降低,而此时植物产量却大幅度下降。从表 1 可以看出,加硫酸锌至土壤中,锌为 31 ppm,而原始土中镉为 5ppm, Zn/Cd 比为 6.2,所以降低籽实镉含量不如石灰明显。

表 2 为 1979 年改良剂清灌效果比较。当盆栽土壤中加入 14.4 克石灰,水稻籽实中镉,开始由对照的 1.05 ppm,降至 0.39 ppm,降低 60%,经差异显著性测定, $t_d = 19.3$, $t = 2.1$,差异十分显著。加入石灰 24 克/盆,籽实含镉量降至 0.22 ppm,降低近 80%,盆栽产量有所提高。硼泥与增施硫酸铵却使籽实含镉量提高 8—40%,产量明显下降。污灌盆栽与清灌状况相仿。污灌小区试验,加入石灰,使籽实含镉量降低 80%,产量平均增产 17%。

三、影响水稻籽实中镉含量因子探讨

植物对土壤中镉的吸收,种属特性起着很大作用,而从土壤化学角度来看,在土壤类型、质地、有机质含量、土壤温度等条件相同

表 2 1979 年土壤改良剂清灌盆栽效果比较*

处 理	收割时 土壤 pH	收割时土壤中重金属残留 (ppm)				糙米中重金属残留 (ppm)				产量(克) (稻子)	
		Cd	Pb	全 Cd	全 AS	Cd				千粒重 (克)	克/3盆
						$\bar{x}$	σ	Pb	As		
所内清灌对照	6.8	8.7	60	14.6	23.5	1.05	± 0.04	0.35	0.14	21.5	399
石灰 4.8 克/盆 40 公斤/亩	6.8	7.8	45		23.5	1.07	± 0.01	0.30	0.30	20.8	389
石灰 9.6 克/盆 80 公斤/亩	6.9	8.4	38	14.0	20.0	0.92	± 0.01	0.90	0.62	21.0	399
石灰 14.4 克/盆 120 公斤/亩	7.3	8.3	42		20.5	0.39	± 0.05	0.80	0.06	21.3	408
石灰 19.2 克/盆 160 公斤/亩	7.4	9.0	49		28.5	0.24	± 0.05	0.10	0.57	21.2	399
石灰 24 克/盆 240 公斤/亩	7.6	8.5	51	16.6	30.5	0.22	± 0.01	0.10	0.29	22.0	429
硼泥 3.2 克/盆 40 公斤/亩	6.5	7.4	67			1.04		0.18		21.9	358
硼泥 6.4 克/盆 80 公斤/亩	6.5	8.2	48			1.15		1.90		20.9	362
硼泥 9.6 克/盆 120 公斤/亩	6.7	8.5	67			1.17		0.43		21.0	345
NH ₄ ⁺ 1.5 克/盆 9 公斤/亩	6.7	8.2	52			1.38		0.30		21.9	328
NH ₄ ⁺ 3.0 克/盆 18 公斤/亩	6.8	6.7	52			1.30		1.9		20.4	316
NH ₄ ⁺ 4.5 克/盆 27 公斤/亩	6.8	7.1	56			1.44		5.4		21.4	432

* 盆栽前土壤速效镉为 9.5 ppm, Pb 54.7 ppm

表 3 1979 年土壤改良剂污灌效果比较*

处 理	收割时 土壤 pH	收割时土壤中重金属残留 (ppm)				糙米中重金属残留 (ppm)				产量(稻子)	
		Cd	Pb	全 Cd	全 AS	Cd				千粒重 (克)	斤/亩
						$\bar{x}$	σ	Pb	As		
张士灌区污灌盆栽改良对照	6.2	8.3	62	15.0	29.5	1.26	± 0.04	0.60	0.84		
石灰 4.8 克/盆	6.2	8.0	63		28.5	1.40	± 0.02	0.75	0.27		
石灰 9.6 克/盆	6.5	8.6	54	15.0	28.5	1.36	± 0.03	0.38	0.87		
石灰 14.4 克/盆	6.7	8.0	62		26.5	0.63	± 0.05	1.10	0.33		
石灰 19.2 克/盆	6.9	8.2	64		27.5	0.56	± 0.02	0.95	0.62		
石灰 24 克/盆	7.3	8.0	56	14.0	26.0	0.38	± 0.03	0.35	0.28		
硼泥 3.2 克/盆	6.0	8.1	68			1.48		0.27			
硼泥 6.4 克/盆	5.9	8.1	57			1.16		0.60			
硼泥 9.6 克/盆	6.1	8.5	60			1.50		0.72			
灌区田间污灌改良试验对照	6.2	4.6	74	4.8	20.0	0.40		0.35	0.46	21.4	656
石灰 ₁ 11.5 斤 (120m ²)	6.3	3.0	82	4.6	22.0	0.08		0.15	0.37	25.0	820
石灰 ₂ 11.5 斤 (120m ²)	6.3	3.0	59			0.08		0.10		25.2	
石灰 ₃ 23 斤 (120m ²)	6.4	2.7	60	4.4	19.5	0.07		0.30	0.45	25.7	746
石灰 ₄ 23 斤 (120m ²)	6.4	2.7	61			0.07		0.55		25.4	

* 污灌盆栽产量由于灌区无防鸟措施,产量有损失,故未统计。污灌小区产量由生产队单打实收。

情况下,则取决于土壤 pH、氧化还原电位和土壤阳离子代换量的变化。

1. 土壤 pH

土壤中的重金属,容易作用于植物的部分,常被土壤的固相所吸附,或呈松散的结合态。一般土壤对镉的吸附率在 80—95%。这

时它们的活动主要受 pH 支配, 土壤 pH 越低, H^+ 越多, 重金属被解吸的越多, 镉及其它重金属活动性就增强。在 pH 4 时, 镉的溶出率超过 50%。相反, 加入石灰, 使土壤 pH 提高时, 由于镉在土壤中具有很强的亲硫性质, 产生的硫化镉被铁、锰、钙等离子在 pH 6.0 以上便产生的氢氧化物共沉淀。当 pH 达到 7.5 时, 镉就很难溶出。此时, 水稻籽实对镉及其它重金属的吸收就相应减少。因此, 籽实中含镉量与 pH 呈负相关, 而土壤对镉的吸附与 pH 呈正相关, 相关性可从图 (1) 相关曲线看出。其相关系数的求得, 1979 年施石灰清灌盆栽 pH 与水稻籽实含镉量相关系数:

$$r_1 = \frac{\sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{n}}{\sqrt{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right]\left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}\right]}}$$

式中 x 为 pH, y 为籽实含镉量, n 为样品数。 $r_1 = -0.9828$ 。施石灰污灌盆栽 pH 与水稻籽实含镉量相关系数 $r_2 = -0.9542$ 。从相关性求得线性回归方程 $y = a + bx$ 。
清灌 $a = 8.9398$, $b = -1.1624$;
污灌 $a = 7.3677$, $b = -0.9751$ 。由此, 对同一土壤, 从不同 pH, 求得水稻籽实含镉量。由此可知, 在施石灰情况下, pH 与籽实含镉量, 清污灌均呈高度负相关 (见图 1)。

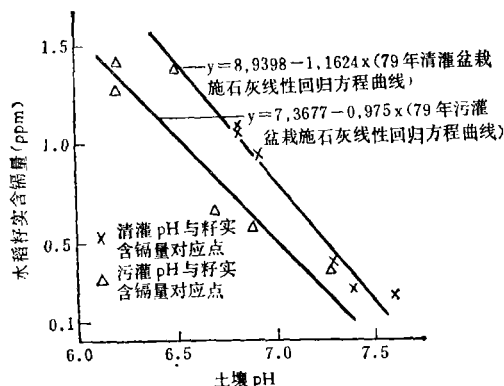


图 1 施石灰土壤 pH 与水稻籽实含镉量相关曲线

2. 土壤氧化还原电位——Eh

土壤的氧化还原电位对镉的活动性也有明显的影响。在土壤灌水时, 由于土壤的物理、化学和微生物的作用, 土壤处于还原状态, 土壤中的 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 还原成 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} , 硫酸盐 SO_4^{2-} 还原为硫化物, 结果生成 FeS 、 MnS 不溶物而使 CdS 共沉淀, 使镉向非活性方面发展。当排水造成氧化淋溶时, 硫被氧化成 SO_4^{2-} , 引起 pH 降低, 镉被溶解在土壤溶液中, 而被植物所吸收。由于水稻籽实对镉的吸收主要在生育后期, 特别是在乳熟期, 水稻抽穗后进行排水管理, 造成土壤的氧化条件, 其吸收的镉必然比后期正常灌水, 或勤灌水、浅灌水要高得多。1978 年清灌盆栽, 水稻抽穗后期土壤落干, 仅土壤表面保持湿润状态, 籽实中的含镉量由对照的 0.16 ppm, 提高至 2.0 ppm, 增加 12 倍。其原因就是落干处在氧化状态, 氧化还原电位由对照的 168 毫伏增加到 416 毫伏, 土壤 pH 也由 6.2 降至 5.9。所以水稻籽实含镉量与土壤氧化还原电位呈正相关。1979 年施石灰清灌, 土壤氧化还原电位与籽实含镉相关系数 $r_3 = 0.9543$, 污灌 $r_4 = 0.8963$, 两者有明显相关性。

3. 土壤阳离子代换量 (CEC)

植物对土壤中镉的吸收, 随阳离子交换量的增加而减少。而土壤吸附镉的能力又随阳离子代换量的增加而增加。1979 年清污灌石灰改良剂等级试验中, 随着石灰用量的增加, 阳离子代换量逐渐增加, 籽实含镉量相应降低, 两者呈负相关。清灌石灰 CEC 与籽实含镉量相关系数 $r_5 = -0.8173$, 负相关性不明显。

在土壤阳离子代换量中, Ca^{2+} 代换量占 60—70%。文献报导^[2], Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Se^{2+} 、 Mn^{2+} 对 Cd^{2+} 有着拮抗作用。如果 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 其存在量超过土壤中 Cd^{2+} 浓度的 40 倍时, 这时任何土壤的植物根系对 Cd^{2+} 吸收便大大降低。但实际情况是, 土壤加入

表4 不同改良剂对清灌土壤理化性状和水稻籽实吸收镉的影响

处 理	收割时土壤 (pH)	抽穗一周后 Eh (mv)	土壤 CEC (m·e/100克土)	代换性 Ca^{2+} (m·e/100克土)	糙米含镉量 (ppm)
1979 年清灌对照	6.8	260	19.0	13.1	1.05
石灰 4.8 克/盆	6.8	234	21.0	14.2	1.07
石灰 9.6 克/盆	6.9	214	22.0	15.8	0.92
石灰 14.4 克/盆	7.3	180	22.7	15.6	0.39
石灰 19.2 克/盆	7.4	154	22.5	16.7	0.24
石灰 24 克/盆	7.6	130	23.5	17.4	0.22
硼泥 3.2 克/盆	6.5	204	24	14.0	1.04
硼泥 6.4 克/盆	6.5	184	24	14.0	1.15
硼泥 9.6 克/盆	6.7	184	24	15.0	1.17
NH_4^+ 1.5 克/盆	6.7	214		7.2	1.38
NH_4^+ 3.0 克/盆	6.8	214		14.8	1.30
NH_4^+ 4.5 克/盆	6.8	214		16.0	1.44

表5 pH, Eh, CEC, Ca^{2+} 与水稻籽实含镉量相关性比较

测定项目	按 95% 可靠性理论 相关系数	实际求得相关系数		相关程度
		施石灰清灌	施石灰污灌	
pH	$n = 6, r = 0.811$	-0.9828	-0.9542	高度负相关
Eh	$n = 6, r = 0.811$	+0.9543	+0.8963	一定正相关
CEC	$n = 6, r = 0.811$	-0.8173		负相关不明显
Ca^{2+}	$n = 6, r = 0.811$	-0.8539	-0.5720	相关性不明显

不同等级的改良剂后,其平均含 Ca^{2+} 量为 $14.5 \text{ m} \cdot \text{e}/100 \text{ 克土}$,按每公斤计量为 2.9 克,超过土壤中速效 Cd^{2+} 量 9.5ppm 的 290 倍,而施硼泥和氮肥,代换性 Ca^{2+} 与施石灰相差不大,但并未降低水稻籽实含 Cd^{2+} 量。以石灰而言,清灌代换性 Ca^{2+} 与籽实相关系数 $r_7 = -0.8539$,污灌 $r_8 = -0.5720$,相关性不明显。

综上所述:影响水稻籽实吸收土壤中镉的诸因子,pH、氧化还原电位、阳离子代换量和代换性钙,其中 pH 是主导因子。正如 G. A. Mitchell 等研究指出^[1]:土壤影响的主要因子是 pH,但也不能排除其它因子(如 CEC,有机质等)的作用。

结 论

1. 石灰、硼泥、硫酸锌、过磷酸钙、氮肥五种镉土改良剂,以石灰效果最好,它不仅是

酸性土壤良好的改良剂,而且可有效地抑制水稻对酸性重金属废水污灌的土壤中镉的吸收,方法经济而又有增产效果。

2. 影响水稻对土壤中镉的吸收的诸理化因子,pH、Eh、CEC、 Ca^{2+} ,pH 是主要因子。水稻籽实中含镉量随 pH 提高而降低,两者呈负相关。

3. 水稻籽实对镉的吸收主要是在生育后期,特别是在乳熟期,因此在水稻抽穗后,勤灌水,浅灌水,防止落干,可以减少水稻籽实对镉的吸收。

主要参考文献

- [1] Haghiri, F., J. E. Q., 3(2), 180 (1974).
- [2] Leeper, G. W., Managing the Heavy Metals on the Land, Marcel Dekker, Inc., New York, 1978.
- [3] Mitchell, G. A. et al., J. E. Q., 7(2), 165 (1978).
- [4] 日本环境厅水质保全局土壤农药译编:公害と防止対策,土壤污染,202—213 页,文献出版社,1973.