

四种改良剂对铜和镉复合污染土壤的田间原位修复研究*

杜志敏^{1,2,3,4} 郝建设⁵ 周静^{1,3} 李辉信⁴ 高倩圆⁴ 崔红标^{1,3}
郑学博^{1,3} 马超⁴ 梁家妮^{3†}

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 中国科学院武汉植物园, 武汉 430074)

(3 国家红壤改良工程技术研究中心, 中国科学院红壤生态实验站, 江西鹰潭 335211)

(4 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(5 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘要 研究了石灰、磷灰石、蒙脱石和凹凸棒石对冶炼厂周边 Cu、Cd 污染土壤的原位修复效果。以黑麦草(*Lolium perenne* L.) 作为田间修复植物, 采用植物重金属吸收性、土壤重金属化学提取性及土壤溶液重金属浓度变化等作指标来评价修复效果, 并研究了黑麦草对 Cu、Cd 的吸收与土壤、土壤溶液中 Cu、Cd 含量的相关性。结果表明, 石灰高添加剂量(石灰占污染土壤耕作层质量的 0.4%) 处理黑麦草对重金属的富集效果最好, 显著降低了重金属毒性, 促进了黑麦草的生长及其对重金属的富集; 石灰和磷灰石各添加剂量均显著降低了污染土壤交换态 Cu 含量; 石灰、磷灰石和蒙脱石各添加剂量均显著提高了土壤溶液 pH 并显著降低了其 Cu、Cd 浓度。黑麦草地上部、根中 Cu 浓度与土壤交换态 Cu 及土壤溶液 Cu 浓度呈显著或极显著正相关关系。

关键词 改良剂; 重金属; 黑麦草; 田间修复
中图分类号 X53 **文献标识码** A

世界范围内土壤重金属污染不断加重, 由污染所带来的问题以及如何治理污染已经受到人们越来越多的关注。土壤重金属积累可导致土壤、大气和水体环境质量的进一步恶化, 并引起农作物产量和品质的下降, 通过食物链途径危害人体的健康^[1]。添加土壤改良剂改变土壤的物理、化学性质, 通过对重金属的吸附、沉淀或共沉淀作用, 改变重金属在土壤中的存在形态, 降低其生物有效性、迁移性, 是治理修复重金属污染土壤的有效途径^[2]。前人对改良剂修复单一重金属污染土壤的研究较多^[3], 复合污染土壤多为室内盆栽试验^[4-5], 不能很好反映改良剂田间修复实际情况。本试验以黑麦草为修复植物, 研究石灰、磷灰石、蒙脱石和凹凸棒石 4 种改良剂及其不同添加剂量在田间条件下原位修复重金属 Cu、Cd 复合污染土壤, 采用植物

重金属吸收性、土壤重金属化学提取性和土壤溶液重金属浓度变化等作指标评价修复效果, 以为改良剂野外推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验设置

供试改良剂: 供试改良剂产地及其基本理化性质见表 1。

供试植物: 黑麦草(*Lolium perenne* L.), 江苏“大华”牌, 属于重金属富集植物^[6-7], 购自江苏省大华种业集团有限公司临海分公司。

供试复合肥: 湖北“三宁”牌(N、P₂O₅、K₂O 的质量分数各为 15%, 总养分 45%), 购自湖北三宁化工股份有限公司。

* 国家“973”计划项目(2007CB936604) 和国家科技支撑计划项目(2011BAD41B01, 2009BADA6B04, 2009BAD4C4B02) 资助

† 通讯作者, E-mail: ljn01001@163.com

作者简介: 杜志敏(1985—), 女, 河南焦作人, 博士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail: duzhimin20040340206@126.com, 电话: 13986233240

收稿日期: 2010-12-07; 收到修改稿日期: 2011-06-07

表 1 供试改良剂基本理化性质

Table 1 Basic physico-chemical properties of the test amendments

改良剂 Amendment	产地 Producing area	pH ^①	Cu (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	粒径 Particle size (mm)
石灰 Lime	江西鹰潭建材大市场 Yingtán Building Materials Market, Jiangxi	12.2	1.36	0.87	0.25
磷灰石 Apatite	湖北南漳县鑫泰磷化工厂 Nanzhang Xintai Phosphating Factory, Hubei	8.40	9.78	0.05	0.15
蒙脱石 Montmorillonite	浙江湖州丰虹黏土化工有限公司 Fenghong Clay Chemicals Co Ltd, Huzhou, Zhejiang	7.42	2.19	0.09	0.10
凹凸棒石 Attapulgite	江苏南京亚东奥土矿业有限公司 Nanjing Yadong Aotu Mining Co Ltd, Jiangsu	8.02	31.9	0.39	0.11

①土水质量比 1:2.5 $W_{\text{soil}}:W_{\text{water}}=1:2.5$

1.2 试验设计

田间概况: 试验地点位于江西省贵溪市滨江乡柏里村陈家村小组(28°12'N, 116°55'E), 受贵溪某冶炼厂重金属污染的水稻田。试验田块, 多年废弃, 现已有沙化现象, 酸化叠加重金属铜镉等污染。供试土壤基本理化性质为: 有机质 30.8 g kg⁻¹; 碱解氮 163 mg kg⁻¹; 速效磷 63.7 mg kg⁻¹; 速效钾 66.2 mg kg⁻¹; 全铜 797 mg kg⁻¹; 有效铜 418 mg kg⁻¹; 全镉 0.84 mg kg⁻¹; 有效镉 0.65 mg kg⁻¹; pH(土水质量比 1:2.5) 4.64; 容重 1.31 g cm⁻³; 机械组成(%) 2~0.05 mm, 62.6; 0.05~0.002 mm, 24.6; <0.002 mm, 12.8。

试验处理: 以石灰、磷灰石、蒙脱石和凹凸棒石为污染土壤改良剂进行种植黑麦草的田间试验, 试验共设 13 个处理。不加改良剂的对照处理记为 CK; 石灰添加量为 0.1% (占供试污染土壤耕作层(0~17 cm)土壤质量百分比, 下同)、0.2% 和 0.4% 的处理分别记为 S1、S2 和 S3; 磷灰石添加量为 0.58%、1.16% 和 2.32% 的处理分别记为 L1、L2 和 L3; 蒙脱石添加量为 1%、2% 和 4% 的处理分别记为 M1、M2 和 M3; 凹凸棒石添加量为 1%、2% 和 3% 的处理分别记为 A1、A2 和 A3。每处理重复 3 次, 共计 39 个试验小区, 采用单因素设计、随机区组田间排列。各小区复合肥施用量均为 500 g。小区田埂用防渗聚乙烯塑料薄膜包裹, 埂宽 0.3 m, 高出地面 0.2 m, 地下深度 0.3 m, 每小区面积(3×2 m²)。各小区施肥、播种、除草、灌溉等田间管理方式一致。

试验过程: 2009 年 12 月 1 日, 小区均匀撒上改良剂, 充分混匀并平整土地, 各小区浇水 100 kg。12 月 8 日埋设土壤溶液原位采集器^[8](埋设于耕作层

底)并以条播方式播种黑麦草(播种量为 0.02 kg 小区⁻¹), 施加复合肥(0.5 kg 小区⁻¹)。在黑麦草生长期间, 于 2009 年 12 月 25 日和 2010 年 4 月 7 日两次采集土壤溶液(30 ml 小区⁻¹)。2010 年 4 月 16 日在黑麦草抽穗时测量株高, 收获黑麦草地上部和根部并采集根际土壤样品。植株样品先用自来水冲洗干净, 其中根系样品还用 20 mmol L⁻¹的 EDTA 溶液交换 15 min, 再用去离子水洗净, 用吸水纸吸干, 105℃ 杀青 30 min, 70℃ 烘干, 称重, 磨碎。土壤溶液样品可直接测定。土壤样品自然风干后过 80 目尼龙筛, 备用待测。

1.3 样品分析

土壤样品分析采用常规分析方法^[9]。土壤 pH 按土水质量比 1:2.5, 酸度计(pH S-2C, 上海康仪公司)测定。黑麦草植株 Cu、Cd 含量采用硝酸-高氯酸消煮, 土壤全铜、全镉采用硝酸-高氯酸-氢氟酸-高氯酸全量分解法消解, 土壤 Cu、Cd 化学形态分级及提取采用朱熹婉等 1989 年修改后的 Tessier 连续提取法^[10]提取, 原子吸收分光光度计法(GBC 932AA, 澳大利亚)测定。土壤溶液以酸度计测定 pH, 原子吸收分光光度计法测定 Cu、Cd 浓度。

1.4 数据处理

采用 Microsoft excel 2003 和 Windows spss13.0 进行数据的统计分析。

2 结果与讨论

2.1 施用不同改良剂对黑麦草生物量的影响

表 2 显示了石灰、磷灰石、蒙脱石和凹凸棒石对黑麦草生长的影响。各处理黑麦草均能发芽, 出苗

10 d 后,对照处理的部分黑麦草嫩苗枯萎、变黄、根部腐烂直至死亡,这可能是由于重金属的活性太高导致黑麦草中毒。黑麦草经过 120 d 的生长,对照处理的生物量(地上部与根部)最低,施入改良剂不同程度地提高了其生物量。添加石灰的 3 种处理,其生物量均与对照达到显著差异水平,且随石灰添加剂量增加,黑麦草生物量增加幅度加大,说明加入石灰能改善污染土壤的黑麦草生长环境,促进黑麦草的生长。磷灰石在促进黑麦草生长方面与石灰类似,且磷灰石高添加剂量处理黑麦草生物量达到 13 种处理的最大值。蒙脱石、凹凸棒石也促进了黑麦草的生长,但除高剂量的凹凸棒石处理外,其他处理黑麦草生物量与对照组间无显著差异。

表 2 改良剂对黑麦草生长的影响

Table 2 Effect of amendments on growth of ryegrass(dry weight)

处理代号 Treatment code	株高 Plant height (cm)	地上部干重 Shoot biomass (g plot ⁻¹)	根重 Root biomass (g plot ⁻¹)
CK	18.0e	6.40f	15.8e
S1	34.0b	294cd	841bc
S2	33.0b	459c	1264b
S3	39.5a	862b	2444a
L1	27.0c	64.9ef	159de
L2	30.5bc	251de	610cd
L3	39.5a	1086a	2754a
M1	19.7e	38.5f	88.2e
M2	19.3e	22.7f	53.8e
M3	19.7e	50.6f	124e
A1	17.7e	10.9f	28.9e
A2	21.3de	21.6f	57.7e
A3	26.0cd	77.1ef	214de

注:表内同一列中字母相同表示处理间无显著差异,字母不同表示有显著性差异($p < 0.05$) Note: Data suffixed with the same letters in the same column mean no significant difference at $p < 0.05$

2.2 不同改良剂对黑麦草重金属吸收的影响

2.2.1 不同改良剂对黑麦草 Cu、Cd 浓度的影响

施用石灰、磷灰石显著降低了黑麦草地上部和根部 Cu、Cd 浓度(表 3),而蒙脱石和凹凸棒石部分添加剂量却增加了黑麦草 Cu、Cd 浓度,说明本试验所选取的 Cu、Cd 污染较严重区域,适合钝化重金属的改良剂为石灰和磷灰石。石灰、磷灰石常被用作重

金属污染土壤改良剂,可降低重金属毒性,减少植物对重金属的吸收,同时可改良土壤不良特性,实现土壤修复与改良的联合^[3,11-15]。磷灰石处理降低黑麦草地上部 Cu、Cd 浓度效果最显著,与对照相比,其低中高 3 种添加剂量分别使 Cu 浓度下降了 54.3%、51.5%、51.1%,分别使 Cd 浓度下降了 43.3%、30.8%、31.8%。石灰低中高 3 种添加剂量均能降低黑麦草对 Cu、Cd 的吸收,其中效果最好的均为中剂量处理。蒙脱石和凹凸棒石施入污染土壤后,随着时间推移改良剂易黏附在一起,造成土壤小面积板结,不利于黑麦草的生长。

2.2.2 改良剂对黑麦草吸收 Cu、Cd 的效果比较

本研究利用黑麦草对重金属的吸收量(生物量×重金属浓度)粗略比较不同改良剂对污染土壤的修复效率(表 3)。施用不同改良剂,黑麦草对重金属的吸收量不同,以不施用改良剂污染土壤自然修复过程的吸收量为 1,则高添加剂量石灰处理的 Cu、Cd 修复效率分别提高了约 91 倍、142 倍,为 13 种处理的最高值;高剂量磷灰石处理的 Cu、Cd 修复效率分别提高了约 69 倍、111 倍。石灰、磷灰石和凹凸棒石 3 种改良剂对污染土壤的修复效率,均随各种改良剂添加剂量增加而增大。蒙脱石的中剂量处理修复效率最低,仅较对照提高了 2.47 倍。

2.3 改良剂对土壤 pH 的影响

对照土壤 pH 较低,施用改良剂后 pH 有不同程度的提高(图 1),这也是改良剂降低植物重金属含量的原因之一,这与 Cotter-Howells 等^[16]和 Naidu 等^[17]的研究结果一致。土壤 pH 增加会减弱土壤有机/无机胶体及土壤黏粒对重金属离子的吸附能力,使土壤及土壤溶液中的有效态和交换态重金属离子数量减少,从而降低植物体的重金属含量。

施用石灰能显著提高土壤 pH,低中高 3 种剂量均与对照处理达到显著差异,且施用量越大,提高幅度也越大。高剂量石灰处理 pH 提高幅度最大,较对照 pH 增加了 1.08 个单位,与其余 12 种处理均达到显著差异水平。磷灰石和蒙脱石对土壤 pH 的提高与石灰类似,但幅度低于石灰处理,这与石灰本身 pH 较高有一定关系。凹凸棒石对土壤 pH 的提高效果最小,且随施用量增加呈下降趋势,这可能与凹凸棒石粒径较小,改良剂凝聚并造成土壤干裂有关。

表 3 施用不同改良剂修复污染土壤的效果

Table 3 Effects of amendments on remediation of contaminated soil

处理代号 Treatment code	Cu 浓度 Cu concentration (mg kg ⁻¹)		Cd 浓度 Cd concentration (mg kg ⁻¹)		Cu 吸收量 Cu accumulating amount (mg plot ⁻¹)		Cd 吸收量 Cd accumulating amount (mg plot ⁻¹)		吸收量相对值 Value of relative absorption	
	地上部 Shoot	根部 Root	地上部 Shoot	根部 Root	地上部 Shoot	根部 Root	地上部 Shoot	根部 Root	Cu	Cd
	CK	377.0a	605.9bc	1.53abc	3.31ab	2.51c	9.73e	0.01e	0.05e	1
S1	302.3 ab	496.2bed	1.32abcd	2.51ab	86.72b	407.0c	0.38c	2.14cd	40.34	40.37
S2	187.3c	256.5e	1.09cd	2.22b	85.63b	327.6c	0.50b	2.86c	33.77	53.88
S3	261.0bc	368.9de	1.42abcd	3.13ab	225.3a	891.1a	1.16a	7.71a	91.22	142.5
L1	172.3c	601.7bc	0.87d	3.13ab	11.19c	95.16e	0.06de	0.52e	8.69	9.32
L2	182.9c	390.2cde	1.06cd	2.29ab	46.89bc	217.7d	0.28c	1.39de	21.62	26.86
L3	184.2c	257.8e	1.04cd	2.37ab	202.4a	645.1b	1.07a	5.86b	69.25	111.3
M1	313.8ab	673.2b	1.73ab	3.46a	10.55c	61.49e	0.06de	0.38e	5.89	7.07
M2	227.7bc	646.9b	1.36abcd	2.29ab	5.16c	34.39e	0.03de	0.12e	3.23	2.47
M3	239.7bc	580.9bcd	1.46abcd	2.84ab	11.64c	74.94e	0.07de	0.38e	7.07	7.24
A1	286.7b	886.9a	1.25bcd	3.42a	3.09c	25.53e	0.01e	0.09e	2.34	1.73
A2	250.9bc	663.7b	1.19bcd	3.27ab	5.39c	35.46e	0.03e	0.18e	3.34	3.24
A3	223.5bc	493.9bcd	1.91a	2.86ab	15.75c	87.76e	0.15d	0.54e	8.46	11.05

注:表内同一列中字母相同表示处理间无显著差异,字母不同表示有显著性差异($p < 0.05$) Note: Data suffixed with the same letters in the same column mean no significant difference at $p < 0.05$

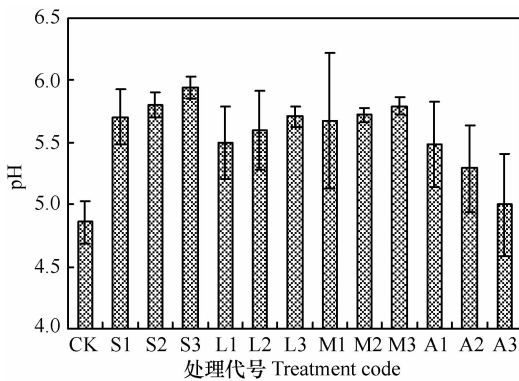


图 1 改良剂对土壤 pH 的影响

Fig. 1 Effects of amendments on soil pH

2.4 改良剂对土壤重金属形态转化的影响

Tessier 等^[18]的化学形态连续提取法将土壤中重金属划分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 5 种形态。对土壤中各形态重金属的化学提取能定性地区分重金属在土壤多相体系中的结合状态及其结合的能量大小以及相应的生物有效性。化学形态提取法分析并结合植物吸收等测试,可以推测控制土壤重金属有效性的因素和生成的重金属-盐类沉淀或络合物形

式^[19-22],所以化学形态提取法在土壤化学研究中已成为最为普遍的方法。

由表 4 可知,对照土壤交换态 Cu 占总量的 19.2%,因为其交换态所占比例较大,对黑麦草产生危害,致使其生物产量大幅度降低,验证了重金属的形态决定重金属植物有效性^[23]。与对照相比,施用改良剂明显降低了交换态 Cu 的量(低剂量蒙脱石除外),促使 Cu 向对植物无害或危害小的形态转化,特别是施用石灰后,低中高剂量分别使交换态 Cu 的量降低了 61.6%、81.1%、95.9%,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态占的比例增加。磷灰石降低土壤可交换态 Cu 的效果与石灰类似,降低幅度稍小。蒙脱石(低剂量除外)和凹凸棒石可交换态 Cu 的量降低了 11.4%~30.3%,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量增加。4 种改良剂降低交换态 Cu 效果较好的是石灰和磷灰石,主要是由于土壤 pH 的提高,因此,对于酸性和中性偏酸性重金属污染土壤,石灰和磷灰石是良好的修复剂。

本试验土壤中 Cd 与 Cu 相比,可交换态 Cd 含量均较高(27%~50%),这与 Allace^[24]指出的 Cd 在土壤中的有效态比例较高、活性较强、很容易被作物吸收而污染食物链、危机人类健康的结果一致。试验

中改良剂对 Cd 的钝化不如对 Cu 的钝化效果好。

此外,应引起注意的是高剂量石灰显著促进残渣态 Cu、Cd 含量降低,而使碳酸盐结合态、铁锰氧

化物结合态和有机结合态含量相对增加,即一定程度促进了 Cu、Cd 从不可利用态向潜在可利用态转化,这在具体评估环境风险时应予以重视。

表 4 污染土壤施入改良剂后 Cu 和 Cd 各形态比例

Table 4 Effect of amendments on fractionation of Cu and Cd in the polluted soil (%)

处理代号 Treatment code	Cu					Cd				
	Exch ^①	Carb ^②	FeMnOX ^③	OM ^④	Res ^⑤	Exch	Carb	FeMnOX	OM	Res
CK	19.2a ^⑥	10.8de	14.9cd	19.7bc	35.4bc	31.6d	3.1cd	18.9c	6.3abcde	40.1a
S1	7.4c	11.8cde	17.1cd	10.8d	52.9a	35.5cd	3.4cd	20.9bc	3.6de	36.5a
S2	3.6d	15.3bcd	19.0bcd	21.8bc	40.4abc	28.0d	11.5b	18.6c	6.0abcde	35.9a
S3	0.8d	22.6a	32.0a	29.5a	15.1d	37.1cd	21.4a	29.8a	7.9abcd	3.9c
L1	8.8c	12.8bcde	15.9cd	18.4c	44.1ab	44.8bc	5.6bcd	28.7ab	9.6a	11.3bc
L2	7.6c	16.6bc	19.3bc	22.8bc	33.7bc	31.2d	3.2cd	23.7abc	6.5abcde	35.4a
L3	1.0d	18.2ab	22.4b	24.4b	34.0bc	34.7cd	7.8bcd	24.5abc	5.1bcde	27.9ab
M1	19.8a	13.6bcde	17.0cd	21.9bc	27.7cd	51.4ab	4.1cd	22.7abc	8.3abc	13.5bc
M2	13.4b	10.9cde	14.7d	20.6bc	40.4abc	38.6cd	9.3bc	16.7c	3.1e	32.3a
M3	13.6b	14.4bcde	16.1cd	22.4bc	33.5bc	55.9a	5.6bcd	21.7bc	7.1abcde	9.7c
A1	17.0ab	9.5de	14.5d	18.5c	40.5abc	35.4cd	1.1d	19.9c	7.5abcde	36.1a
A2	16.5ab	11.7cde	18.2cd	20.1bc	33.5bc	34.0cd	2.1d	22.0bc	9.5ab	32.4a
A3	14.5b	9.4e	16.4cd	19.9bc	39.8abc	27.9d	7.5bcd	17.3c	4.2cde	43.2a

①Exch:交换态 Exchangeable,②Carb:碳酸盐结合态 Carbonate bound,③FeMnOX:铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide bound,④OM:有机结合态 Organic bound,⑤Res:残渣态 Residual,⑥表内同一列中字母相同表示处理间无显著差异,字母不同表示有显著性差异($p < 0.05$) Data suffixed with the same letters in the same column mean no significant difference at $p < 0.05$

2.5 改良剂对土壤溶液 pH 和 Cu、Cd 浓度的影响

在土壤溶液中,大部分铜以有机络合物的形式、大部分镉以无机络合物的形式存在,铜和镉对植物的毒性与溶液中自由金属离子活度显著相关^[25],土壤溶液中重金属极易通过饮用水或被植物吸收而进入食物链,危及人类生命健康,可直观反映试验区域污染情况。本试验选择在耕作层底部埋设土壤溶液原位采样器,减少对小区土壤和黑麦草生长的影响,并与雨后采集土壤溶液。改良剂对土壤溶液 pH 和 Cu、Cd 浓度的影响如图 2 所示。

对照的土壤溶液 pH 较低,施用改良剂后 pH 有不同程度的提高(图 2(a)和图 2(b)),分析 2009 年 12 月与 2010 年 4 月两次采样数据,石灰、磷灰石、蒙脱石各处理均与对照土壤溶液 pH 呈现出显著差异。提高土壤溶液 pH 效果最显著的是石灰处理,且随石灰添加量增加,pH 增加幅度加大。改良剂在提高土壤溶液 pH 的同时,显著降低了其 Cu、Cd 浓

度(图 2(c)~图 2(f)),并呈现出了很好的相关性,土壤溶液 pH 与 Cu、Cd 浓度均呈极显著负相关关系,相关系数分别为 0.814、0.635,土壤溶液 Cu、Cd 浓度呈极显著正相关关系,相关系数为 0.793,这与前期研究^[26-28]结果一致。每种改良剂对土壤溶液 Cu、Cd 浓度的降低幅度均随剂量增加而增大(凹凸棒石除外),其中效果最显著的是高剂量石灰处理,2009 年 12 月高剂量石灰处理使土壤溶液 Cu、Cd 浓度与对照相比降低了 98.2%、94.0%;2010 年 4 月高剂量石灰处理使土壤溶液 Cu、Cd 浓度分别降低了 96.7%、67.7%。

比较两次土壤溶液 pH,2010 年 4 月土壤溶液 pH 较 2009 年 12 月有部分提高,但差异不显著。比较两次土壤溶液 Cu、Cd 浓度,2010 年 4 月与 2009 年 12 月相比有显著降低,如对照处理土壤溶液 Cu 浓度由 59.21 mg L⁻¹下降至 8.16 mg L⁻¹,降低了 86.2%;高剂量石灰处理土壤溶液 Cu 浓度由 1.08 mg L⁻¹下

降至 0.27 mg L^{-1} , 降低了 75.5%。土壤溶液 Cu、Cd 浓度的大幅度下降, 主要由于 4 月份时雨量充足, 雨水很大程度上稀释了土壤溶液 Cu、Cd, 其次由于黑

麦草生长促进土壤中微生物等繁殖, 土壤中植物、微生物均一定程度上吸收重金属, 降低了土壤溶液中的 Cu、Cd 浓度。

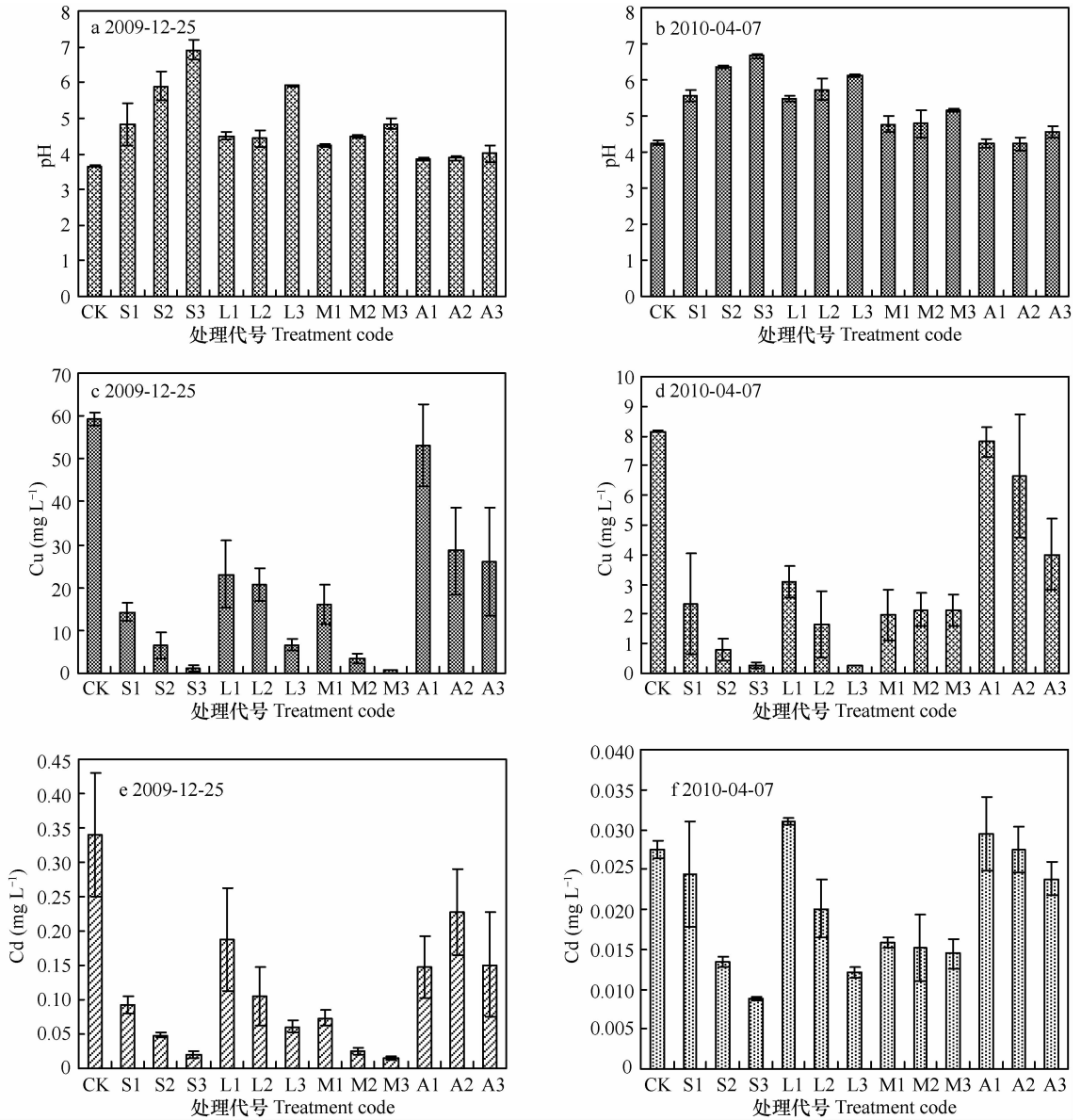


图2 改良剂对土壤溶液 pH 及 Cu 和 Cd 浓度的影响

Fig. 2 Effects of amendments on pH and concentrations of Cu and Cd in soil solution

2.6 黑麦草吸收重金属与土壤溶液、土壤中重金属含量的相关性

由表 5 可知, 黑麦草吸收 Cu、Cd 与土壤溶液、土壤交换态 Cu、Cd 含量呈现了很好的相关性, 且 Cu 的相关性优于 Cd。黑麦草地上部 Cu 含量与土壤交换态 Cu 及土壤溶液 Cu 含量呈显著、极显著正相关关系, 相关系数分别为 0.394、0.493; 黑麦草根

呈极显著正相关关系, 相关系数分别为 0.604、0.652。土壤溶液 Cu、Cd 含量与其 pH 均呈极显著负相关关系, 相关系数分别为 0.814、0.635。土壤交换态 Cu 含量与土壤溶液 pH 呈极显著负相关关系, 相关系数为 0.887。土壤及土壤溶液 pH 增加, 植物中重金属含量将降低, 这主要是因为 pH 升高会减弱土壤有机、无机胶体及土壤黏粒对重金属离子的吸附能力, 使土壤交换态和土壤溶液中重金属

离子数量减少从而降低植物对重金属的吸收,这与徐明岗等^[3]的研究结果一致。

本试验中,施加石灰、磷灰石等改良剂促进了土壤溶液、土壤 pH 的升高,并有效降低了土壤有效态 Cu、Cd 和土壤溶液 Cu、Cd 含量,降低了重金属生物毒性,促进黑麦草的生长和对重金属的富集。石灰、磷灰石等改良剂对土壤中 Cu、Cd 行为的影响主要通过影响土壤 pH 来实现^[29-30]。土壤 pH 上升,一方面增加了土壤表面的可变负电荷,促进土壤胶体对重金属离子的吸附,并降低吸附态重金属的解析量;另一方面,由于溶液中的氢离子浓度降低,氢离子的竞争作用减弱,作为土壤吸附重金属的主要载体,如碳酸盐、磷酸盐、有机质和铁锰氧化物等与重金属结合的更加牢固,从而使重金属有效性降低,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态含量增加^[31]。此外,磷灰石

是常见的基肥,可增加土壤磷含量,并存在表面吸附和络合作用,增加了土壤表面负电荷,使重金属的吸附量增多^[32]。蒙脱石是一种天然的层状硅酸盐无机物,具有典型的 2:1 型层状结构,层间域对重金属离子具有较好的吸附能力,因此可以用来吸附固定重金属,降低被植物吸收的可能性^[5,33]。凹凸棒石是层链状含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,颗粒小、比表面大、矿物表面富有负电荷,具有较强的吸附性能和离子交换能力^[34]。本田间试验中,蒙脱石和凹凸棒石施入污染土壤后,逐渐团聚在一起,造成土壤干裂,严重降低了土壤持水性,没有达到很好的修复效果,与郝秀珍等^[5]和刘琴等^[35]的盆栽试验结果有一定差距。因此,在重金属污染土壤野外修复时,应考虑到与室内实验相比改良剂施用较为粗放,在理论正确的基础上根据污染区域实际情况做出一定的调整。

表 5 土壤溶液及土壤交换态 Cu 和 Cd 与黑麦草吸收 Cu 和 Cd 的相关系数

Table 5 Correlation coefficients of Cu and Cd uptake of ryegrass with concentrations of exchangeable Cu and Cd in soil and in soil solution

相关系数 Correlation coefficients	黑麦草地上部 Shoot		黑麦草根部分 Root		土壤溶液 Soil solution pH	土壤溶液 Soil solution Cu Cd		土壤 Soil Exch-Cu Exch-Cd	
	Cu	Cd	Cu	Cd		Cu	Cd	Exch-Cu	Exch-Cd
	黑麦草地上部 Cu ^①	1							
黑麦草地上部 Cd ^②	0.432*	1							
黑麦草根部分 Cu ^③	0.386*	0.173	1						
黑麦草根部分 Cd ^④	0.206	0.137	0.558**	1					
土壤溶液 pH ^⑤	-0.387*	-0.245	-0.724**	-0.307	1				
土壤溶液 Cu ^⑥	0.394*	0.003	0.604**	0.393*	-0.814**	1			
土壤溶液 Cd ^⑦	0.135	-0.145	0.479**	0.222	-0.635**	0.793**	1		
土壤 Exch-Cu ^⑧	0.493**	0.275	0.652**	0.396*	-0.887**	0.671**	0.436*	1	
土壤 Exch-Cd ^⑨	0.130	0.072	0.094	0.105	-0.029	-0.165	-0.185	0.269	1

注: $n = 39$, * 表示 $p < 0.05$ 显著相关, ** 表示 $p < 0.01$ 极显著相关 Notes: $n = 39$, * Correlation is significant at the 0.05 level, ** Correlation is significant at the 0.01 level. ①Cu in ryegrass shoot, ②Cd in ryegrass shoot, ③Cu in ryegrass root, ④Cd in ryegrass root, ⑤Soil solution pH, ⑥Cu in soil solution, ⑦Cd in soil solution, ⑧Exchangeable Cu in soil, ⑨Exchangeable Cd in soil

3 结论

1) 酸性 Cu、Cd 复合污染土壤施用石灰、磷灰石能显著提高黑麦草地上部和根生物量,增加黑麦草的重金属吸收量,改良剂修复效果随其添加剂量增加而增大(蒙脱石除外)。高剂量石灰处理的 Cu、Cd 修复效率与对照相比分别提高了 91 倍、142 倍,为 13 种处理的最高值。

2) 施用改良剂提高了土壤 pH 并使土壤 Cu 由对植物有效性大的交换态向对植物有效性小的碳

酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态转化。4 种改良剂降低交换态 Cu 效果较好的是石灰和磷灰石,与对照相比,高剂量石灰和高剂量磷灰石分别使交换态 Cu 降低了 95.9%、94.6%。试验中改良剂对 Cd 的钝化不如对 Cu 的钝化效果好。

3) 改良剂提高了土壤溶液 pH,显著降低了其 Cu、Cd 浓度,两者呈现了很好的相关性,土壤溶液 pH 与其 Cu、Cd 浓度均呈极显著负相关关系,土壤溶液 Cu、Cd 浓度之间呈极显著正相关关系。2010 年 4 月与 2009 年 12 月相比,土壤溶液 pH 略增,Cu、Cd 浓度显著降低,这主要由于 2010 年 4 月雨水

量充足,对土壤溶液重金属有一定稀释作用,但一定程度上也反映了改良剂修复效果的持久性。黑麦草吸收 Cu、Cd 量与土壤溶液、土壤交换态 Cu、Cd 呈现很好的相关性。黑麦草地上部 Cu 与土壤交换态 Cu 及土壤溶液 Cu 浓度分别呈显著、极显著正相关关系;黑麦草根 Cu 含量与土壤交换态 Cu 及土壤溶液 Cu 含量均呈极显著正相关关系。

4) 以植物吸收、化学提取和土壤溶液采集来评价修复效果,田间修复 Cu、Cd 复合污染土壤效果最好的是高剂量石灰和高剂量磷灰石。施用改良剂并种植黑麦草的修复方法,可以在酸性、Cu、Cd 中度污染土壤上推广应用。

参考文献

- [1] 孙晋伟, 黄益宗, 石孟春, 等. 土壤重金属生物毒性研究进展. 生态学报, 2008, 28(6): 2 861—2 869. Sun J W, Huang Y Z, Shi M C, et al. The review of heavy metals biotoxicity in soil (In Chinese). Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(6): 2 861—2 869
- [2] 郭晓方, 卫泽斌, 周建利, 等. 废料碳酸钙对低累积作物玉米吸收重金属的影响: 田间实例研究. 土壤学报, 2010, 47(5): 888—895. Guo X F, Wei Z B, Zhou J L, et al. Effect of waste-CaCO₃ on heavy metals uptake of low-accumulating maize: Field study (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(5): 888—895
- [3] 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. 环境科学, 2007, 28(6): 1 361—1 366. Xu M G, Zhang Q, Zeng X B. Effects and mechanism of amendments on remediation of Cd-Zn contaminated paddy soil (In Chinese). Environmental Science, 2007, 28(6): 1 361—1 366
- [4] 郝秀珍, 周东美, 王玉军, 等. 泥炭和化学肥料处理对黑麦草在铜矿尾矿砂上生长影响的研究. 土壤学报, 2004, 41(4): 645—648. Hao X Z, Zhou D M, Wang Y J, et al. Study of ryegrass growth in copper mine tailing treated with peat and chemical fertilizer (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(4): 645—648
- [5] 郝秀珍, 周东美, 薛艳, 等. 天然蒙脱石和沸石改良对黑麦草在铜尾矿砂上生长的影响. 土壤学报, 2005, 42(3): 434—439. Hao X Z, Zhou D M, Xue Y, et al. Ryegrass growth in Cu mine tailings amended with natural montmorillonite and zeolite (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(3): 434—439
- [6] Xu W H, Xiong Z T, Huang H. Effects of Zn stress on Zn accumulation and anti-oxidant enzymes activity in four varieties of ryegrass. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2005, 10(6): 1 051—1 056
- [7] 廖敏, 黄昌勇. 黑麦草生长过程中有机酸对镉毒性的影响. 应用生态学报, 2002, 13(1): 109—112. Liao M, Huang C Y. Effects of organic acids on the toxicity of cadmium during ryegrass growth (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(1): 109—112
- [8] 罗小三, 仓龙, 郝秀珍, 等. 原位土壤溶液采样及可溶性有机碳 (DOC) 的紫外吸收光谱直接测定探讨. 土壤, 2007, 39(6): 943—947. Luo X S, Cang L, Hao X Z, et al. In-situ sampling of soil solution and determination of dissolved organic carbon (DOC) with UV absorption method (UVA—(254)) (In Chinese). Soils, 2007, 39(6): 943—947
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agricultural chemistry. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [10] 朱熹婉, 沈壬水, 钱钦文, 等. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法. 土壤, 1989, 21(3): 163—166. Zhu Y W, Shen R S, Qian Q W, et al. Successive extraction method of five fractions of heavy metals in soils (In Chinese). Soils, 1989, 21(3): 163—166
- [11] 王新, 吴燕玉. 改性措施对复合污染土壤重金属行为影响的研究. 应用生态学报, 1995, 6(4): 440—444. Wang X, Wu Y Y. Effect of modification treatments on behaviour of heavy metals in combined polluted soil (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 1995, 6(4): 440—444
- [12] 屠乃美, 郑华, 邹永霞, 等. 不同改良剂对铅镉污染稻田的改良效应研究. 农业环境保护, 2000, 19(6): 324—326. Tu N M, Zheng H, Zou Y X, et al. Effects of different modifiers on rice growth and Pb and Cd contents of rice and soil in Pb-Cd-contaminated paddy field (In Chinese). Agro-Environmental Protection, 2000, 19(6): 324—326
- [13] Simon L. Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (*Festuca rubra* L) growth. Environmental Geochemistry and Health, 2005, 27: 289—300
- [14] Mishra M, Sahu R K, Padhy R N. Growth, yield and elemental status of rice (*Oryza sativa*) grown in fly ash amended soils. Ecotoxicology, 2007, 16: 271—278
- [15] 郭晓方, 黄细花, 卫泽斌, 等. 低累积作物与化学固定联合利用中度重金属污染土壤. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 2 122—2 123. Guo X F, Huang X H, Wei Z B, et al. Agricultural production on heavy metal moderately-contaminated soil using low-accumulating crop with chemical fixation amendment (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(5): 2 122—2 123
- [16] Cotter-Howells J, Caporn S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. Applied Geochemistry, 1996, 11: 335—342
- [17] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the adsorption of cadmium and lead on the surface charge of soils. Euro J Soil Sci, 1994, 45: 419—429
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 1979, 51: 844—851
- [19] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134: 74—79
- [20] Knox A S, Kaplan D I, Paller M H. Phosphate sources and their

- suitability for remediation of contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 2006, 357: 271—279
- [21] Yang J, Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil. *Science of the Total Environment*, 2006, 366: 136—142
- [22] Bolan N S, Adriano D C, Duraisamy P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil*, 2003, 250: 83—94
- [23] Leeper G W. *Managing the heavy metals on the land*. New York and Baser: Marcel Dekker Inc, 1978
- [24] Allace A. Dose-response curves for zinc, cadmium and nickel in combination of one, two, or three. *Soil Sci*, 1995, 43(4): 594—596
- [25] Sauv e S, Cook N, Hendershot W H, et al. Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils. *Environ Pollution*, 1996, 94(2): 153—157
- [26] 杜志敏, 周静, 郝建设, 等. 4 种改良剂对土壤-黑麦草系统中镉行为的影响. *生态环境学报*, 2010, 19(11): 2 728—2 732. Du Z M, Zhou J, Hao J S, et al. Effects of four amendments on behaviors of cadmium in soil-ryegrass system (In Chinese). *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(11): 2 728—2 732
- [27] 杜志敏, 周静, 崔红标, 等. 磷灰石等改良剂对土壤-黑麦草系统中铜行为的影响. *环境化学*, 2011, 30(3): 673—678. Du Z M, Zhou J, Cui H B, et al. Effects of apatite and other amendments on the speciation of copper in soil-ryegrass system (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2011, 30(3): 673—678
- [28] 崔红标, 周静, 杜志敏, 等. 磷灰石等改良剂对重金属铜镉污染土壤的田间修复研究. *土壤*, 2010, 42(4): 611—617. Cui H B, Zhou J, Du Z M, et al. Field remediation of Cu/Cd polluted soil by apatite and other amendments (In Chinese). *Soils*, 2010, 42(4): 611—617
- [29] 陈晓婷, 王果, 方玲, 等. 石灰泥炭对镉铅锌污染土壤上小
- 白菜生长和元素吸收的影响. *土壤与环境*, 2001, 11(1): 17—21. Chen X T, Wang G, Fang L, et al. Effects of lime and peat on the growth and element uptake of *Brassica chinensis* Cd, Pb, and Zn contaminated soil (In Chinese). *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 11(1): 17—21
- [30] Hao X Z, Zhou D M, Huang D Q, et al. Heavy metal transfer from soil to vegetable in southern Jiangsu Province, China. *Pedosphere*, 2009, 19(3): 305—311
- [31] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价. *生态环境*, 2007, 16(5): 1 551—1 556. Lei M, Liao B H, Qin P F. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2007, 16(5): 1 551—1 556
- [32] 张茜, 徐明岗, 张文菊, 等. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用. *生态环境*, 2008, 17(3): 1 037—1 041. Zhang Q, Xu M G, Zhang W J, et al. Effects of phosphate and lime on passivating of Cu and Zn in single and combined contaminate red and paddy soils (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 1 037—1 041
- [33] 李红阳, 牛树银, 王宝德. 矿物材料与环境污染治理—以黏土矿物和发沸石为例. *北京地质*, 2001, 13(4): 8—12. Li H Y, Niu S Y, Wang B D. Mineral material and its applications to environmental pollution disposal—The case of clay minerals and zeolite (In Chinese). *Beijing Geology*, 2001, 13(4): 8—12
- [34] 胡振琪, 杨秀红, 高爱林. 黏土矿物对重金属镉的吸附研究. *金属矿山*, 2004, 6: 53—55. Hu Z Q, Yang X H, Gao A L. Adsorption of heavy metal cadmium with clay minerals (In Chinese). *Metal Mine*, 2004, 6: 53—55
- [35] 刘琴, 乔显亮, 王宜成, 等. Zn/Cd 污染土壤的化学钝化修复. *土壤*, 2008, 40(1): 78—82. Liu Q, Qiao X L, Wang Y C, et al. Remediation of chemical passivation of soils contaminated with zinc/cadmium (In Chinese). *Soils*, 2008, 40(1): 78—82

FIELD IN-SITU REMEDIATION OF Cu-Cd POLLUTED SOIL BY FOUR AMENDMENTS

Du Zhimin^{1,2,3,4} Hao Jianshe⁵ Zhou Jing^{1,3} Li Huixin⁴ Gao Qianyuan⁴ Cui Hongbiao^{1,3}
Zheng Xuebo^{1,3} Ma Chao⁴ Liang Jiani^{3†}

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China)

(3 China National Red Soil Research and Development Center, Red Soil Ecological Experiment Station,
Chinese Academy of Sciences, Yingtan, Jiangxi 335211, China)

(4 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(5 School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract Effects of four amendments, i. e. lime, apatite, montmorillonite and attapulgite, in in-situ remediation of Cu-Cd contaminated soil nearby a copper smelter were studied. Ryegrass (*Lolium perenne* L.) was planted in the experi-

ment. Plant absorbability, chemical extractability and concentrations in soil solution of Cu and Cd were cited as indices for evaluation of remediation effect of the amendments. Besides, correlations of contents of exchangeable Cu and Cd in soil and in soil solution with Cu and Cd uptake by ryegrass were also studied. Results show that in treatment of lime at a high dosage (0.4% of the polluted soil of the plow layer), ryegrass showed the best effect in enriching Cu-Cd. Lime significantly lower toxicity of the heavy metals and promoted growth and Cu-Cd bioaccumulation of ryegrass. Amendment of lime and apatite, in all the rate treatments, significantly decreased exchangeability of Cu in the soil; Amendment of lime, apatite and montmorillonite, in all the rate treatments, increased pH of and decreased Cu and Cd concentrations in the soil solution significantly. Cu concentration in the shoots and roots of ryegrass was positively related to soil exchangeable Cu and Cu concentration in soil solution.

Key words Amendments; Heavy metal; Ryegrass; Field remediation