

间套种及化学强化修复重金属污染酸性土壤*

——长期田间试验

周建利^{1,2} 邵乐¹ 朱凰榕¹ 卫泽斌¹ 吴启堂^{1†}

(1 华南农业大学资源环境学院, 广东省高校土壤环境与废物资源农业利用重点实验室, 广州 510642)

(2 长江大学农学院, 湖北荆州 434025)

摘要 为了检验重金属污染土壤间套种修复技术的长期实际应用效果, 在大田条件下将东南景天 (*Sedum alfredii* Hance) 与玉米 (*Zea mays*) 间套种, 并设置加入柠檬酸与 EDTA 混合添加剂的处理, 以及单种东南景天作为对照, 通过 5 次田间试验 (约 3 a), 连续监测植物产量、重金属含量以及土壤重金属变化情况。结果表明, 各处理土壤镉、锌随着试验的进行逐步下降, 套种和套种 + 混合添加剂处理经过 5 次种植后土壤达到国家土壤环境质量二级标准, 土壤镉从 1.21 ~ 1.27 mg kg⁻¹ 降为 0.29 ~ 0.30 mg kg⁻¹; 锌从 280 ~ 311 mg kg⁻¹ 降为 196 ~ 199 mg kg⁻¹; 但是土壤铅在试验前后没有显著变化。混合添加剂未表现出强化东南景天提取重金属的效果。东南景天重金属浓度和提取效率没有出现逐年下降的现象。单种东南景天地上部生物量在后 4 次试验中均较套种高, 重金属的总提取量也较高。然而, 间套种可生产符合饲料卫生标准的玉米籽粒, 第 4 季达到食品卫生标准。从收获的东南景天计算得到的提取量占土壤镉下降的贡献率为 32.5% ~ 36.5%, 玉米提取仅占 0.47% ~ 0.60%, 其余 63.0% ~ 66.9% 为淋溶等其他因素的作用; 锌也相似。表明在该酸性 (pH4.7) 土壤上, Cd/Zn 向下淋溶和东南景天提取均起重要作用。

关键词 东南景天; 玉米; 间套种; 重金属; 植物修复; 长期田间试验

中图分类号 X171 **文献标识码** A

利用超积累植物修复重金属污染土壤是较为经济合理的修复手段和研究热点。但是, 植物修复的田间试验报道不多。Baker 等^[1]报道了在英国洛桑试验站进行的田间试验, 研究了利用超富集植物和非超富集植物修复被锌污染土壤的效果。Robinson 等^[2]在法国南部利用盆栽和田间试验结合进一步研究了遏蓝菜 (*Thlaspi carulescens*) 修复污染土壤的潜力。廖晓勇等^[3]通过田间试验研究磷肥对蜈蚣草生长和砷污染土壤修复效率的影响。孙小峰等^[4]报道了利用 EDDS 和海州香薷修复污染土壤的田间试验, 同时考察了对地下水水质的影响, 表明 EDDS 的施用对地下水水质没有明显影响。Wu 等^[5]利用东南景天与玉米间套种和混合添加剂组成的联合修复技术, 并在田间进行了一季植物修复试验, 结果表明套种可生产符合饲料卫生标准的

玉米, 实现边生产边修复, 而且套种和混合添加剂均强化植物修复的效果。但是, 未进行连续试验, 不能表明该技术的长期效果。

本研究连续进行田间试验, 利用东南景天与玉米间套种, 以及混合添加剂的强化作用, 修复受铅锌矿废水污染的土壤, 直至土壤达标, 以验证该联合修复技术的长期效果, 为重金属污染土壤的修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

Cd/Zn 超富集植物东南景天 (*Sedum alfredii* Hance)^[7]; 取自浙江衢州古老铅锌矿山。玉米 (*Zea mays* var. yunshi-5); 重金属低累积品种^[5]。EDTA-

* 国家自然科学基金项目 (41371308, 41071306)、广东省自然科学基金项目 (S2011030002882) 和广东省科技计划项目 (2012A030700003) 资助

† 通讯作者, E-mail: wuqitang@scau.edu.cn

作者简介: 周建利 (1971—), 男, 广西人, 博士, 副教授, 主要研究领域: 土壤重金属。E-mail: zhjl1233@163.com

收稿日期: 2013-08-11; 收到修改稿日期: 2014-02-28

Na₂和柠檬酸:工业用品,购于广州天河区东圃化工城。供试改良剂:石灰,购自华南农业大学附近市场。

1.2 试验田概况

试验田位于广东省清远市佛冈县某铅锌矿废水污染农田,全年平均气温 20.8℃,无霜期 322d,平

均年降雨量 2 200 mm,属亚热带季风气候。试验田主要受到铅锌矿废水的污染,该铅锌矿位于试验田灌溉河流的上游,约 2 km。但在整个试验过程中,引干净水灌溉。试验田在试验前主要为镉、锌复合污染,试验田土壤基本理化性质见表 1。

表 1 土壤和石灰基本理化性质

Table 1 Basic physico-chemical properties of the soil and lime

	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	全磷 Total P (g kg ⁻¹)	全钾 Total K (g kg ⁻¹)	碱解氮 Alkalytic N (mg kg ⁻¹)	有效磷 Available P (mg kg ⁻¹)	速效钾 Readily available K (mg kg ⁻¹)	pH
土壤 Soil	34.76 ± 2.75	1.74 ± 0.15	0.59 ± 0.04	15.37 ± 0.62	143.8 ± 8.32	58.82 ± 7.42	76.89 ± 3.64	4.69 ± 0.03 ¹⁾
石灰 Lime	—	—	—	—	—	—	—	12.6
	CEC (cmol kg ⁻¹)	全镉 Total Cd (mg kg ⁻¹)	全铅 Total Pb (mg kg ⁻¹)	全锌 Total Zn (mg kg ⁻¹)	有效镉 DTPA-Cd (mg kg ⁻¹)	有效铅 DTPA-Pb (mg kg ⁻¹)	有效锌 DTPA-Zn (mg kg ⁻¹)	土壤质地 Texture
土壤 Soil	5.42	1.231 ± 0.237 (0.30) ²⁾	108.8 ± 12.1 (250)	286.2 ± 49.0 (200)	0.689 ± 0.129	25.16 ± 4.30	39.34 ± 8.17	砂壤土 Sandy loam
石灰 Lime	—	0.4	19.9	14.7	—	—	—	—

注:1)土壤数据为平均值 ± 标准偏差;2)括号中的数值是土壤环境质量二级标准 Note: 1)The soil data are all mean ± SD (n = 4); 2)The values in parentheses are Grade II criteria of the standard for soil environment of China (GB 15618 — 1995)

1.3 田间试验方案

田间试验设 3 个处理(表 2),每个处理 4 次重复。试验采用随机区组排列,每小区面积是 4.8 m² (1.2 m × 4 m)。

东南景天种植密度是:株行距 10 cm × 10 cm,每列 11 株,每行 39 株;玉米种植密度是:株行距 40 cm × 40 cm,每小区 30 株玉米。玉米采用穴播的种植方法,每穴播 3 粒种子,玉米长至三叶期间苗,间苗时只留 1 株。东南景天采用扦插的种植方法,种植时剪取大小均一的东南景天地上部(约 6 cm 高)直接扦插于试验小区土壤上。

连续进行 5 次田间试验,第一次田间试验由

2008 年 4 月 22 日种植作物,最后一次在 2011 年 3 月 28 日收获,每次试验均种植一季东南景天、一季玉米,每次种植的时间和施肥情况见表 3。

每季作物每小区施 300 g 复合肥,春夏季(时间较短)分 2 次施用,在作物种植后第 1 和第 2 个月施用;秋冬季(时间较长)分 3 次施用,在作物种植后第 1、第 2 和第 3 个月施用。第 5 次试验前土壤酸性太强(pH 约为 4),玉米难于生长,所有小区均加入石灰改良土壤,施用量为 0.3 kg m⁻²。根据土壤墒情及时灌水,需要时采用手工除草,以及按常规施用农药防治玉米病虫害(东南景天未见病虫害)。

表 2 田间试验处理方案

Table 2 Design of the field experiment

处理 Treatments	处理说明 Treatment details
单种 Mono-cropping	只种植东南景天
套种 Inter-cropping	东南景天与玉米间套种(不加混合添加剂)
套种 + MC Inter-cropping + MC ¹⁾	东南景天与玉米间套种 + MC 5 mmol kg ⁻¹ 土

1)MC:混合添加剂,组成为:柠檬酸/EDTA(摩尔比) = 10/2,施用量为 5 mmol kg⁻¹土 MC: Mixture of Chelators, consisting of citric acid/EDTA(mole ratio = 10/2), application rate: 5 mmol kg⁻¹ soil

表 3 五次田间试验作物种植和施肥安排

Table 3 Time table for planting, harvesting and fertilizing of the crops in the field experiment

次序 Sequence	东南景天 <i>S. alfredii</i>		玉米 <i>Zea mays</i>		施肥 Fertilization	
	种植时间 Planting (yyyy-mm-dd)	收获时间 Harvesting (yyyy-mm-dd)	种植时间 Planting (yyyy-mm-dd)	收获时间 Harvesting (yyyy-mm-dd)	种类和数量 Type and rate (g plot ⁻¹)	方式 Application
第 1 次 1 st cropping	2008-04-22	2008-08-18	2008-04-22	2008-08-18	芭田蓝复合肥 ²⁾ (15-15-15) 300 g	平均分 2 次施用 ⁴⁾
第 2 次 2 nd cropping	2008-09-22	2009-03-15	2008-09-22	2009-12-25	芭田蓝复合肥 (15-15-15) 300 g	平均分 3 次施用 ⁵⁾
第 3 次 3 rd cropping	2009-03-15	2009-07-15	2009-03-15	2009-07-15	芭田蓝复合肥 (15-15-15) 300 g	平均分 2 次施用
第 4 次 4 th cropping	2009-10-15	2010-06-05	2010-03-15	2010-06-22	好苗子复合肥 ³⁾ (16-16-16)300 g	平均分 3 次施用
第 5 次 ¹⁾ 5 th cropping	2010-10-17	2011-03-28	2010-09-28	2011-01-03	好苗子复合肥 (16-16-16)300 g	平均分 3 次施用

1) 第 5 次试验前所有小区均加入石灰改良土壤 Before the 5th cropping, all the plots were treated with lime to amend the soil; 2) Blue compound fertilizers (15-15-15) from the Batian Company; 3) Compound fertilizers (16-16-16) from the Haomiaozhi Company; 4) Split application, twice, 50% each; 5) Split application, three times, 33% each

通过测定土壤容重,获取每小区 0~20 cm 耕作层的土壤重量,从而计算出相应处理小区混合添加剂用量。在东南景天收获前 2 周施用,每小区试剂溶于 70 L 灌溉水淋洒于土壤中,再用 70 L 水淋洗东南景天叶片;无混合添加剂处理的小区浇 140 L 水。

土样的采集和处理:沿 S 形路线用竹制采样器采 5 点土样/小区,采集非根际土壤,采样深度为 20 cm,混合为 1 kg 左右土样。拿回实验室风干,检出可见的植物根系,用玛瑙粉碎机粉碎,过 20 目和 100 目的尼龙筛,样品贮存于封口袋中备用。

玉米的采集和处理:获取每小区玉米棒和茎叶总重后,每小区取 3 个代表性玉米棒称取重量,脱粒,称取玉米粒重,取 100 g 左右玉米粒置于信封中烘干(先在 105℃ 烘箱中杀青 30 min,然后在 65℃ 下烘干至基本恒重),用微型不锈钢粉碎机(飞利浦,HR1727/06/AC)粉碎贮存于封口袋中备用,同时取一部分小区样品测其水分含量;每小区取 3 株代表性植株茎叶,分上中下用不锈钢菜刀切取 20 cm 长共计约 500 g 的小段,拿回实验室,先用自来水冲洗干净,然后用双蒸水漂洗,晾干,切碎从中取 150 g 左右,置于信封中,在 105℃ 烘箱中杀青 30 min,然

后在 65℃ 下烘干,粉碎贮存于封口袋中备用。

东南景天的采集和处理:第一、第三、第四次试验,夏天收获,将东南景天连根拔起,用剪刀剪取地上部,称取地上部即为每小区东南景天产量;第二、第五次试验春天收获,剪取地上部,留茬(约 2 cm)继续生长。东南景天拿回实验室,用自来水冲洗干净,再用双蒸水漂洗 3 遍,晾干,置于信封中,与玉米一样烘干、粉碎和贮存于封口袋中备用。

1.4 样品分析

土壤测定项目的分析方法参考《土壤农业化学分析方法》^[7],具体见表 4。土壤样品的重金属分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-4)进行质量控制,三种重金属测定的准确度均在允许范围内。

植物样品重金属含量的测定采用干灰化-酸溶-原子吸收光谱法,其中玉米籽粒镉和铅的测定采用石墨炉原子吸收光谱法,其他植物样品重金属的测定采用火焰原子吸收光谱法。具体测定方法参考国家食品检测铅、镉、锌标准方法(GB/T 5009.12-1996, GB/T 5009.14-1996, GB/T 5009.15-1996)。植物样品的重金属分析过程中加入国家标准植物样品(GSV-1)进行质量控制,3 种重金属的准确度均在允许范围内。

表 4 土壤样品的分析项目和测定方法

Table 4 Items and methods of the analysis of soil samples

测定项目 Item	测定方法 Methods
有机质 Organic matter	重铬酸钾 - 外加热法
全氮 Total N	半微量开氏法
全钾 Total K	NaOH 熔融 - 火焰光度法
全磷 Total P	NaOH 熔融 - 钼锑抗比色法
碱解氮 Alkalytic N	碱解扩散法
有效磷 Available P	0.05 mol L ⁻¹ HCl - 0.025 mol L ⁻¹ (1/2H ₂ SO ₄) 浸提法
速效钾 Readily available K	醋酸铵浸提, 火焰光度法
pH	pH 计电位法
阳离子交换量 CEC	1 mol L ⁻¹ 乙酸铵交换法 (全自动定氮)
全镉、铅、锌 Total Cd, Pb and Zn	王水 - 高氯酸消煮 - 原子吸收光谱法
有效镉、铅、锌 Available Cd, Pb and Zn	DTPA - TEA 浸提 - 原子吸收光谱法
质地 Texture	比重计法 (卡庆斯基土壤质地分类)

1.5 数据处理

数据用 Excel2003 整理和作图, 采用 SAS9.0 软件对数据进行方差分析和多重比较。

东南景天或玉米提取占土壤表层 (0 ~ 20 cm) 重金属下降的贡献率按下式计算:

植物提取贡献率 (%) = (植物地上部干重 × 重金属浓度) / (相应面积表层土壤重量 × 修复前后土壤重金属浓度差值) × 100

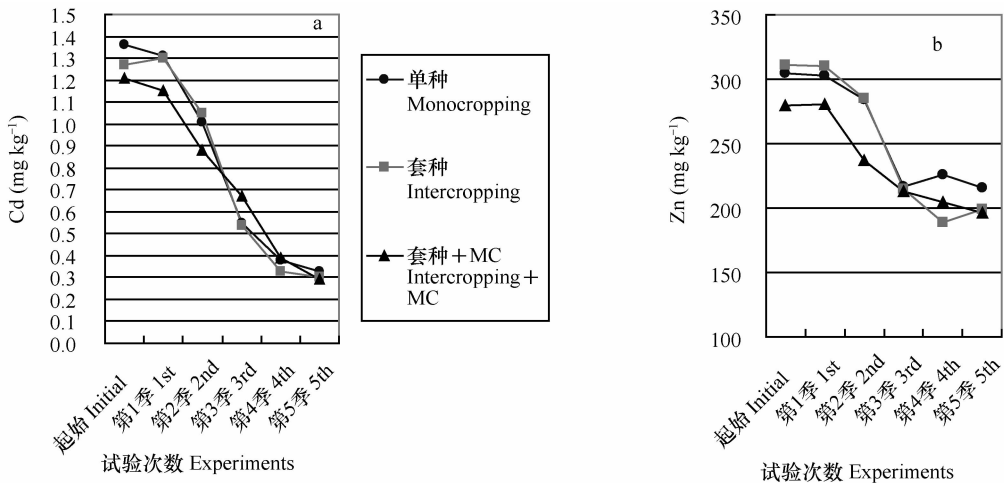
其余归结为淋溶等因素的贡献, 即:

淋溶等因素贡献率 (%) = 100 - 植物提取贡献率之和

2 结果与讨论

2.1 修复效果

随着植物修复试验的进行, 土壤重金属镉、锌不断下降 (图 1)。第五次试验后套种和套种 + MC 处理土壤全镉从 1.21 ~ 1.27 mg kg⁻¹ 降为 0.29 ~ 0.30 mg kg⁻¹; 土壤锌从 280 ~ 311 mg kg⁻¹ 降为 196 ~ 199 mg kg⁻¹, 达到了国家土壤环境质量标准 (GB15618 - 1995) 的要求 (Cd ≤ 0.3 mg kg⁻¹, Zn ≤ 200 mg kg⁻¹)。



注: 各点为 4 个重复的平均值; 单种为东南景天, 套种指东南景天与玉米套种, MC: 混合添加剂, 用量为 5 mmol kg⁻¹ 土; 下同 The value of each point is the mean of 4 replicates. Mono-cropping: only *Sedum alfredii*, Inter-cropping: inter-planting *S. alfredii* and maize, MC: Mixture of Chelators (applied at 5 mmol kg⁻¹ soil). The same below

图 1 五次田间试验后各处理土壤镉、锌含量的变化

Fig. 1 Changes in content of Cd and Zn in soil after 5 croppings in the field experiment as affected by treatment

而对于土壤全铅量,试验前各小区变化于 110 ~ 130 mg kg⁻¹ 之间,低于国家土壤环境质量标准 (250 mg kg⁻¹, GB15618 - 1995), 3 a 试验后也无明显变化(数据略)。

玉米重金属浓度也反映出不同措施的修复效果。第一和第二次收获的玉米籽粒镉、铅含量较高,超过食品卫生标准 (GB2762 - 2012; Cd ≤ 0.1 mg kg⁻¹, Pb ≤ 0.2 mg kg⁻¹) (图 2)。第三和第四次田间试验,玉米籽粒重金属含量有较大幅度的下降,铅和锌达到食品卫生标准 (GB13106 - 1991; Zn ≤ 50 mg kg⁻¹), 镉含量第 3 季还略高于标准,第 4 季则达标。

如果用作饲料,第 2 次秋冬季生产的玉米籽粒镉含量超过饲料标准 (GB13078 - 2001; Cd ≤ 0.5 mg kg⁻¹), 其他都没有超标。

所生产的玉米茎叶镉、铅含量均明显低于有机肥标准 (NY 525 - 2011, 数据略), 可作有机肥利用。

2.2 混合添加剂的效果

试验前各处理小区的土壤全镉、锌和铅含量无显著差异,修复试验后套种和套种 + MC 土壤重金属含量各处理间也无显著差异 (图 1), 说明 MC 对土壤的修复效果不明显。

在植物提取量方面,套种 + MC 提取的 Cd/Zn 较套种低 (图 3)。MC 的施用可影响东南景天的生长,这在第 2 和第 3 季显示出来 (表 5)。混合添加剂 MC 的施用,未能提高东南景天对土壤重金属的提取,反而由于生物产量较低,降低了植物提取总量。这一结果与前面的盆栽试验^[9]或中性土壤短

期田间试验^[5]结果不同,说明在酸性土壤上长期田间试验的重要性。

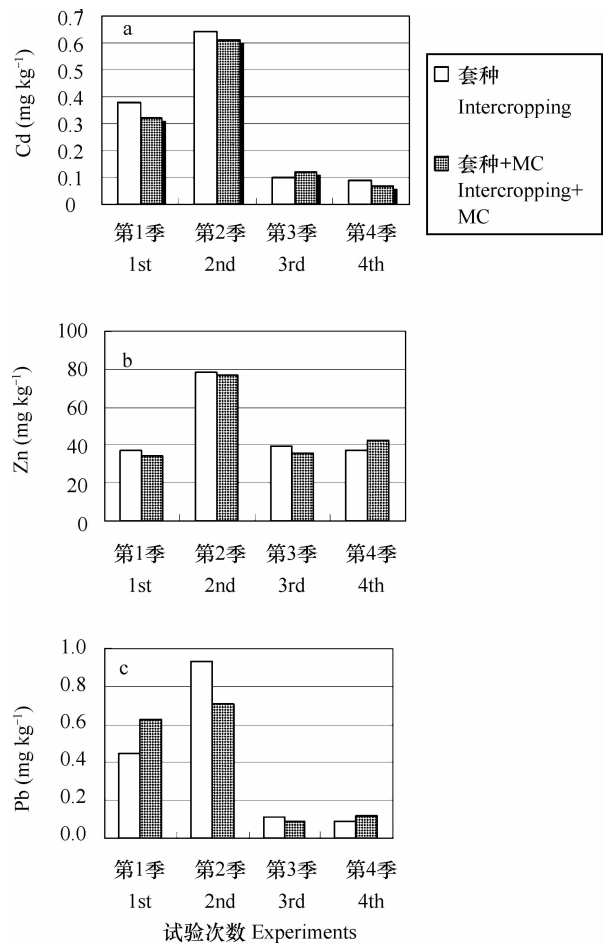


图 2 四次田间试验不同处理玉米籽粒重金属浓度
Fig. 2 Heavy metal contents in corn grains of the four croppings as affected by treatments

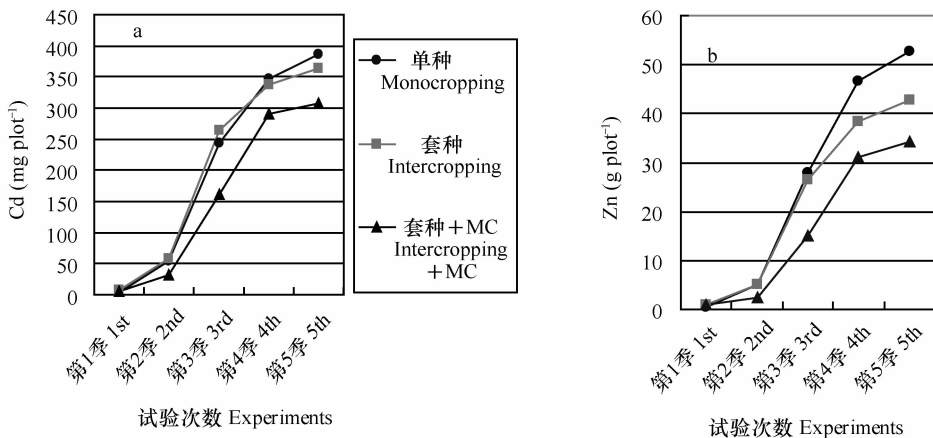


图 3 五次田间试验东南景天提取镉、锌的累计量
Fig. 3 Cumulative amount of Cd and Zn phyto-extracted by the 5 croppings of *Sedum alfredii*

表 5 五次田间试验不同处理东南景天地上部生物产量

Table 5 Biomass production of *Sedum alfredii* (shoots) as affected by treatment (kg hm⁻² DW)

种植方式 Planting treatments	第一次 (春种夏收) 1 st cropping	第二次 (秋种春收) 2 nd cropping	第三次 (春留茬夏收) 3 rd cropping	第四次 (秋种夏收) 4 th cropping	第五次 (秋种春收) 5 th cropping	合计 Total
单种 Mono-cropping	93 ± 85a ¹⁾	870 ± 531a	3 314 ± 512a	3 543 ± 415a	2 731 ± 340a	10 551
套种 Inter-cropping ²⁾	194 ± 73a	814 ± 294a	3 301 ± 377a	2 815 ± 525a	1 959 ± 165b	9 083
套种 + MC Inter-cropping + MC	193 ± 103a	304 ± 176b	2 457 ± 1063a	2 853 ± 557a	2 150 ± 150b	7 957

1) 平均值 ± 标准偏差; 同列数据具有相同字母表示无显著差异; 2) 套种: 东南景天与玉米套种, MC: 混合添加剂 (用量为 5 mmol kg⁻¹ 土); 下同。1) Mean ± SD; Means in the same column affixed with the same letter are not significantly different (Duncan's test, $p=0.05, n=4$). 2) Intercropping: Inter-planting *Sedum alfredii* and maize, MC: Mixture of Chelators (applied at 5 mmol kg⁻¹ soil). The same below

第 5 季施用石灰后, 东南景天 Cd/Zn 含量明显降低 (表 6)。而且, 施用 MC 的处理镉含量更低。混合添加剂 MC 可螯合活化重金属, 但该螯合态重

金属可被酸性富铁土壤吸附而不易被水淋失, 但是石灰的施用促进螯合态重金属的淋失^[11], 造成东南景天的吸收量减少。

表 6 五次田间试验东南景天重金属含量

Table 6 Heavy metal contents of in *Sedum alfredii* of the 5 croppings (mg kg⁻¹, DW)

元素 Element	种植方式 Planting treatments	第一次 (春种夏收) 1 st cropping	第二次 (秋种春收) 2 nd cropping	第三次 (春留茬夏收) 3 rd cropping	第四次 (秋种夏收) 4 th cropping	第五次 (秋种春收) 5 th cropping
Cd	单种 Mono-cropping	72 ± 20a	120 ± 20a	121 ± 41a	69.0 ± 14.4a	29.4 ± 9.1a
	套种 Inter-cropping	81 ± 22a	122 ± 43a	127 ± 40a	54.9 ± 11.5a	28.6 ± 10.5a
	套种 + MC Inter-cropping + MC	75 ± 22a	162 ± 50a	102 ± 24a	77.7 ± 2.8a	15.9 ± 1.3b
Zn	单种 Mono-cropping	10 150 ± 1 780a	10 490 ± 1 740a	14 230 ± 2 450a	12 420 ± 598a	5 359 ± 403a
	套种 Inter-cropping	10 200 ± 883a	10 410 ± 2 760a	13 390 ± 2 060a	10 830 ± 1 624a	4 789 ± 1 140a
	套种 + MC Inter-cropping + MC	9 685 ± 431a	11 090 ± 1 060a	10 090 ± 2 050a	12 370 ± 1 080a	3 560 ± 450b
Pb	单种 Mono-cropping	17.9 ± 7.6a	8.2 ± 1.2a	24.3 ± 5.3a	31.9 ± 5.1a	13.6 ± 1.5a
	套种 Inter-cropping	16.8 ± 5.0a	8.7 ± 3.7a	22.5 ± 2.5a	21.5 ± 2.2b	11.6 ± 3.6a
	套种 + MC Inter-cropping + MC	18.6 ± 2.1a	12.1 ± 3.5a	20.9 ± 2.8a	27.5 ± 1.2ab	11.5 ± 2.1a

2.3 间套种的效果

与间套种相比, 单种东南景天处理虽然第 1 季的提取量较小, 但是后面几次的生物产量较高, 总提取量也较高 (图 2)。该结果与过去的盆栽试验^[9]或单季田间试验^[5]结果不同, 但与 1m³ 渗滤池长期试验类似^[10], 说明长期连续试验的重要性。

间套种可收获玉米籽粒和茎叶 (表 7)。但是, 第 2 季秋冬季玉米生长较差, 茎叶和籽粒产量较低, 而且前面也提到该季重金属含量较高, 可能是生物浓缩作用造成。第四次试验虽然在正常的春夏季节进行, 但茎叶和籽粒产量很低, 可能与土壤酸化

有关 (土壤 pH 参见后一部分)。第五次试验施用了石灰改良土壤酸性, 玉米茎叶生长改善, 但是开花时遇上寒害, 未收获到籽粒。看来, 在广东北部下半年种植玉米, 籽粒产量难于保证, 要在秋冬季生产玉米籽粒用作饲料, 还需要筛选适合秋冬季的低累积品种^[12]。

与超积植物单种^[13]或者轮作^[14]不同, 间套种可收获符合一定标准的玉米籽粒和茎叶, 在进一步完善后可实现真正的边生产边修复。因为该技术也能够使土壤重金属明显下降和达标, 从而也优于低累积作物品种联合土壤钝化剂利用技术^[15]。

表 7 五次田间试验不同处理玉米茎叶和籽粒产量

Table 7 Yields of stalks and grain of corn in the 5 croppings as affected by treatment (kg hm⁻², DW)

植物器官 Plant organs	处理 Treatments	第一次 (春种夏收) 1 st cropping	第二次 (秋种冬收) 2 nd cropping	第三次 (春种夏收) 3 rd cropping	第四次 (春种夏收) 4 th cropping	第五次 (秋种冬收) 5 th cropping
茎叶 Stalk	套种 Inter-cropping	7 398 ± 1 336	2 914 ± 1 047	3 896 ± 1 396	1 200 ± 207	3 570 ± 137
	套种 + MC Inter-cropping + MC	8 262 ± 1 619	2 548 ± 1 728	5 470 ± 1 920	1 058 ± 175	2 851 ± 464
籽粒 Grain	套种 Inter-cropping	2 254 ± 633	227 ± 111	1852 ± 797	162 ± 123	—
	套种 + MC Inter-cropping + MC	2 897 ± 920	149 ± 122	2175 ± 1120	113 ± 25	—

2.4 各茬修复效果的变化

第一次试验结束后,土壤全镉、锌含量下降不明显(图1),可能与该次试验植物提取的重金属少有关(图2)。第二次试验后土壤镉、锌开始明显下降,第三次试验结束后下降最多,第四次试验结束后继续明显下降,第五次使用石灰后下降较少,与各次田间试验东南景天提取镉、锌量有一定的相关性。

第一次试验东南景天种植时间短,产量明显低于后面几次试验(表5)。第四次田间试验东南景天为秋种夏收(春天植株不大未收割),生长时间长,地上部生物量最高,但不及同样为一年第二、第三次之和。第三、第四次试验东南景天地上部生物量干重为 3 t hm⁻²左右,高于前面的小区试验(东南景

天的产量 1.4 t hm⁻²)^[5],而处在他人小区试验的范围内(2 ~ 5 t hm⁻²)^[8]。

表6结果表明,各处理东南景天镉含量在前4季没有显著差异,变化于 55 ~ 160 mg kg⁻¹之间,第4季的浓度也与第1季相差不大。东南景天锌含量的变化趋势与镉相似,前4季各处理间没有显著差异,变化于 9 700 ~ 14 000 mg kg⁻¹之间。显示随着植物修复的持续进行,修复效率不一定会明显下降。

2.5 土壤重金属下降相关因素分析

试验前各处理小区土壤 pH 没有显著差异(表8),前4次试验结束后各处理间仍然无显著差异,但是随着试验的进行,土壤 pH 有下降的趋势,前4次试验结束后已降至 pH 4 左右。因此,第五次试验加入石灰改良土壤,pH 明显升高。

表 8 五次田间试验前后各处理小区土壤 pH 的变化

Table 8 Variation of soil pH in the field experiment as affected by treatment

处理 Treatments	试验前 Before experiments	第一次后 After 1 st cropping	第二次后 After 2 nd cropping	第三次后 After 3 rd cropping	第四次后 After 4 th cropping	第五次后 After 5 th cropping
单种 Mono-cropping	4.97 ± 0.11a	4.67 ± 0.16a	4.71 ± 0.10b	4.54 ± 0.05a	4.08 ± 0.05a	5.45 ± 0.14b
套种 Inter-cropping	4.92 ± 0.14a	4.68 ± 0.20a	4.75 ± 0.17b	4.50 ± 0.14a	4.04 ± 0.06a	6.23 ± 0.59a
套种 + MC Inter-cropping + MC	4.84 ± 0.11a	4.66 ± 0.15a	4.92 ± 0.13a	4.60 ± 0.11a	3.98 ± 0.09a	6.23 ± 0.09a

试验前该土壤的有效镉约为 0.7 mg kg⁻¹(表9),占总镉的比例达 57% 左右,表明土壤镉活性高。试验前后各处理土壤有效镉、锌、铅的变化与总量相似。五次试验结束后土壤有效镉、锌大幅度下降,但有效铅没有显著变化。

土壤呈较强酸性,重金属本身已经活性较高,混合添加剂强化植物提取的效果未显示,从而出现与他人发表的结果不同^[4],与另一中性土壤田间试验结果^[5]也有差别。

表 9 五次田间试验前后各处理土壤有效 Cd、Zn、Pb 的变化

Table 9 Changes in DTPA-extractable Cd, Zn and Pb content in soil as affected by treatments(mg kg⁻¹, DW)

元素 Element	种植方式 Planting treatments	试验前 Before experiments	第一次后 After 1 st cropping	第二次后 After 2 nd cropping	第三次后 After 3 rd cropping	第四次后 After 4 th cropping	第五次后 After 5 th cropping
Cd	单种 Mono-cropping	0.78 ± 0.11a	0.74 ± 0.21a	0.53 ± 0.05a	0.23 ± 0.07a	0.11 ± 0.01a	0.07 ± 0.01ba
	套种 Inter-cropping	0.72 ± 0.16a	0.71 ± 0.23a	0.55 ± 0.13a	0.23 ± 0.07a	0.10 ± 0.02a	0.07 ± 0.01a
	套种 + MC Inter-cropping + MC	0.67 ± 0.17a	0.61 ± 0.23a	0.52 ± 0.16a	0.30 ± 0.06a	0.12 ± 0.04a	0.06 ± 0.00a
Zn	单种 Mono-cropping	50.5 ± 10.8a	53.0 ± 13.3a	41.2 ± 6.6a	22.3 ± 1.9a	15.1 ± 2.33a	3.18 ± 0.43a
	套种 Inter-cropping	40.2 ± 6.7ab	45.7 ± 9.4a	37.4 ± 9.6a	20.4 ± 6.4a	11.4 ± 2.87a	3.17 ± 0.71a
	套种 + MC Inter-cropping + MC	37.5 ± 9.4b	35.8 ± 11.8a	30.9 ± 8.8a	21.0 ± 6.1a	13.3 ± 6.41a	3.39 ± 0.48a
Pb	单种 Mono-cropping	24.1 ± 5.2a	21.3 ± 4.8a	26.7 ± 5.5a	26.0 ± 4.7a	24.2 ± 3.32a	23.6 ± 2.5a
	套种 Inter-cropping	25.6 ± 4.9a	23.1 ± 4.6a	27.9 ± 4.7a	27.3 ± 4.2a	23.6 ± 2.06a	24.4 ± 1.0a
	套种 + MC Inter-cropping + MC	25.7 ± 4.0a	22.7 ± 5.7a	26.9 ± 4.6a	28.3 ± 3.8a	24.3 ± 1.54a	23.2 ± 1.8a

根据 0~20 cm 表层土壤实测值得到的套种和套种 + MC 植物修复处理的土壤全镉降幅为 76.0%~76.4% (表 10), 其中根据植物吸收量计算得到的东南景天提取的贡献率为 32.5%~36.5%, 玉米提取的仅为 0.47%~0.60%, 其余 63.0%~66.9% 由淋溶等其他因素带离表层土壤。土壤全镉的降低幅

度为 30%~36%, 东南景天的贡献率为 37%~39%, 玉米约为 2%, 其余 60% 左右为淋溶等其他因素的作用。说明在该酸性 (pH 4.7) 土壤上, 除了植物提取去除 Cd/Zn, 向下淋溶也起重要作用。套种除了增加了玉米的吸镉作用, 也增加了镉的淋溶作用, 使土壤镉变得较单种更低。

表 10 田间试验土壤重金属降低因素分析

Table 10 Analysis of factors causing the decrease in soil heavy metals in the field experiment

元素 Element	种植方式 Planting treatments	土壤重金属降低率 Soil heavy metal decrease (%)	东南景天提取贡献率 ¹⁾ <i>S. alfredii</i> contribution (%)	玉米提取贡献率 ¹⁾ <i>Zea mays</i> contribution (%)	淋溶等因素贡献率 ²⁾ Leaching etc contribution (%)
Cd	单种 Mono-cropping	75.7	36.5	0.00	63.5
	套种 Inter-cropping	76.4	36.5	0.47	63.0
	套种 + MC Inter-cropping + MC	76.0	32.5	0.60	66.9
Zn	单种 Mono-cropping	29.2	57.6	0.00	42.4
	套种 Inter-cropping	36.0	37.2	1.98	60.8
	套种 + MC Inter-cropping + MC	30.0	38.9	2.07	59.1

1) 植物提取贡献率 (%) = (植物地上部干重 × 重金属浓度) / (相应面积表层土壤重量 × 修复前后土壤重金属浓度差值) × 100; 2) 淋溶等因素贡献率 (%) = (100 - 植物提取贡献率之和)。1) The contribution of the plant uptake (%) = (Dry weight of the plant aerial parts × metal content) / (Dry weight of the soil of a corresponding area × Difference in metal content before and after the remediation) × 100

2) The contribution of leaching etc = (100 - Total contribution of the plants)

试验结束时对不同位置的 4 个保护行小区取样分析表明,单独种植玉米的保护行土壤镉含量降为 $0.72 \pm 0.32 \text{ mg kg}^{-1}$,为有修复措施的 2 倍多;保护行土壤镉降低率约为 41%,主要为淋溶因素引起(玉米吸收少),较有修复措施的 76% 少了 35%。因此,东南景天植物提取对镉的降低仍然起重要作用。

3 结 论

3 a 田间试验表明,经过连续 5 次间套种修复,土壤镉可从 1.2 mg kg^{-1} 左右降为 0.30 mg kg^{-1} 左右,从而达到国家土壤环境质量二级标准,锌也相似。但是土壤铅在该试验条件下没有显著下降。在该酸性(pH 4.7)土壤上,混合添加剂未表现出强化东南景天提取土壤重金属的效果。单种东南景天重金属的总提取量较间套种略高些,但是,间套种在修复污染土壤的同时可生产符合饲料卫生标准的玉米籽粒,在多地少的中国更具有推广应用价值。东南景天提取重金属的效率并没有逐年下降。除了东南景天提取外,Cd/Zn 向下淋溶在表层土壤 Cd/Zn 下降中也起重要作用。然而,土壤在何种酸性条件下 Cd/Zn 明显向下淋溶仍然有待研究确定。

参 考 文 献

[1] Baker A J M, McGrath S P, Sidoli C M D, et al. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soil using crops of metal-accumulating plants. *Resource Conservation and Recycling*, 1994, 11(1/4):41—49

[2] Robinson R H, Leblanc M, Daniel P, et al. The potential of *Thlaspi carulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil*, 1998, 203(1):47—56

[3] 廖晓勇,陈同斌,谢华,等. 磷肥对砷污染土壤的植物修复效率的影响:田间实例研究. *环境科学学报*, 2004, 24(3):455—462. Liao X Y, Chen T B, Xie H, et al. Effect of application of P fertilizer on efficiency of As removal from As contaminated soil using phytoremediation: Field study (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(3):455—462

[4] 孙小峰,吴龙华,骆永明. EDDS 对海州香薷修复重金属复合污染土壤的田间效应. *土壤*, 2006, 38(5):609—613. Sun X F, Wu L H, Luo Y M. Effect of EDDS on *Elsholtzia splendens* remediation efficiency on multiply heavy metal contaminated

soil—A field trial (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(5):609—613

- [5] Wu Q T, Wei Z B, Ouyang Y. Phytoextraction of metal-contaminated soil by hyperaccumulator *Sedum alfredii* H: Effects of chelator and co-planting. *Water, Air and Soil Pollution*, 2007, 180(1/4):131—139
- [6] Yang X E, Long X X, Ni W Z. A new zinc hyperaccumulating plant species native to China. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(19):1003—1006
- [7] 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 agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [8] Long X X, Yang X E, Ye Z Q, et al. Study of the differences of uptake and accumulation of zinc in four species of *Sedum linn.* *Acta Botanica Sinica*, 2002, 44(2):152—157
- [9] Wu Q T, Deng J C, Long X X, et al. Selection of appropriate organic additives for enhancing Zn and Cd phytoextraction by hyperaccumulators. *Journal of Environmental Science-China*, 2006, 18(6):1113—1118
- [10] Wei Z B, Guo X F, Wu Q T, et al. Phytoextraction of heavy metals from contaminated soil by co-cropping with chelator application and assessment of associated leaching risk. *International Journal of Phytoremediation*, 2011, 13(7):717—729
- [11] Guo X F, Wei Z B, Penn C J, et al. Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(2):432—441
- [12] 郭晓方,卫泽斌,丘锦荣,等. 玉米对重金属累积与转运的品种间差异. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(4):367—371. Guo X F, Wei Z B, Qiu J R, et al. Differences between corn cultivars in accumulation and translocation of heavy metals (In Chinese). *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(4):367—371
- [13] Shahid M, Arshad M, Kaemmerer M, et al. Long-term field metal extraction by *Pelargonium*: Phytoextraction efficiency in relation to plant maturity. *International Journal of Phytoremediation*, 2012, 14(5):493—505
- [14] 朱俊艳,于玲玲,黄青青,等. 油菜—海州香薷轮作修复铜镉复合污染土壤:大田试验. *农业环境科学学报*, 2013, 32(6):1166—1171. Zhu J Y, Yu L L, Huang Q Q, et al. Application of rotation system of *Brassica juncea* and *Elsholtzia splendens* to remediate copper and cadmium-contaminated soil: A field trial. (In Chinese) *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(6):1166—1171
- [15] Guo X F, Wei Z B, Wu Q T, et al. Cadmium and zinc accumulation in maize grain as affected by cultivars and chemical fixation amendments. *Pedosphere*, 2011, 21(5):650—656

PHYTOREMEDIATION OF INTER-CROPPING WITH CHEMICAL ENHANCEMENT OF HEAVY-METAL-CONTAMINATED ACID SOIL: A LONG-TERM FIELD EXPERIMENT

Zhou Jianli^{1,2} Shao Le¹ Zhu Huangrong¹ Wei Zebin¹ Wu Qitang^{1†}

(1 College of Natural Resources and Environment, Key Laboratory of Soil Environment and Waste Reuse in Agriculture of Guangdong Higher Education Institutes, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2 College of Agriculture, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434025, China)

Abstract In order to verify the effectiveness of long-term application of the technology of inter-cropping remedying heavy metal contaminated soils, a 3-year field experiment was conducted to have three treatments and 5 croppings, Treatment IC (inter-cropping of *Sedum alfredii* and corn (*Zea mays*)), Treatment Mono-cropping (*Sedum alfredii*) and Treatment IC + MC (mixture of chelators consisting of citric acid and EDTA). Plant yields and heavy metal contents in plant and in soil were monitored for comparison. Results show that the total Cd and Zn in the soil decreased continuously with the progress of the experiment. After the 5 croppings, the soils in Treatments IC and IC + MC were remedied to meet the criteria of the National Standard for Soil Environmental Quality (GB15618 - 1995). Soil Cd decreased from 1.21 ~ 1.27 mg kg⁻¹ to 0.29 ~ 0.30 mg kg⁻¹ and soil Zn from 280 ~ 311 mg kg⁻¹ to 196 ~ 199 mg kg⁻¹. But no significant change was observed in soil Pb. MC did not enhance much phytoextraction of heavy metals from the soil. Heavy metal content in the plant of *S. alfredii* and heavy metal phytoextraction rate of the plant was not decreased with the year. Mono-cropping of *S. alfredii* was higher in biomass production than the plant in intercropping in all the four rounds and so in total phytoextraction of heavy metals. However, in Treatment IC, the corn turned out to meet the hygienical standard for feed and even the hygienical standard for food in the fourth cropping. Calculation based on harvested *S. alfredii* shows that the plants contributed 32.5% ~ 36.5% to the decrease in soil Cd, while corn did only 0.47% ~ 0.60% and the remaining 63.0% ~ 66.9% was attributed to leaching loss and other factors. Soil Zn was in a similar case. These findings indicate that in the studied acid soil (pH 4.7) downward leaching and *S. alfredii* phytoextraction both play important roles in reducing soil Cd and Zn.

Key words *Sedum alfredii*; *Zea mays*; Inter-cropping; Heavy metals; Phytoremediation; Long-term field experiment

(责任编辑:汪叔生)