

有机及无机肥料修复重金属污染水稻土效果差异研究

吴文成^{1,2}, 陈显斌¹, 刘晓文^{1*}, 宋清梅¹, 李云标¹, 蔡信德¹

(1.环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2.中山大学生命科学学院, 广州 510006)

摘要: 钙镁磷肥、有机肥与硅肥是良好的土壤重金属固化剂,也是常见的有机或无机肥料,非常适合修复重金属污染农田土壤。为筛选出最佳的固化剂及其添加量,对受污染农田的大面积修复提供理论依据与指引,通过室内实验,研究硅肥、钙镁磷肥和有机肥对重金属污染水稻土修复效果、修复后土壤 pH 值和重金属形态变化。结果表明,硅肥和钙镁磷肥能显著提高土壤 pH 值,分别添加 $16\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 使土壤 pH 值上升 2.65 和 2.74 个单位,添加有机肥 pH 值上升幅度较小,添加 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 仅使 pH 值上升 0.83 个单位;三种固化剂对 Cd、Cu、Pb 和 Zn 赋存形态造成明显影响,其中添加 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 钙镁磷肥将可交换态 Cd、Cu、Pb 和 Zn 比例分别减少 62.5%、69.0%、69.6%和 73.0%,并将其转化为残渣态和有机结合态,修复效果优于硅肥及有机肥。

关键词: 钙镁磷肥;硅肥;有机肥;重金属修复;赋存形态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)10-1928-08 doi:10.11654/jaes.2015.10.013

Effects of Organic and Inorganic Fertilizers on Heavy Metal Immobilization in Paddy Soil

WU Wen-cheng^{1,2}, CHEN Xian-bin¹, LIU Xiao-wen^{1*}, SONG Qing-mei¹, LI Yun-biao¹, CAI Xin-de¹

(1.South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China; 2.College of Life Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Calcium magnesium phosphate fertilizer (CMPF), organic fertilizer (OF) and silicon fertilizer (SF) are common fertilizers and are considered as good immobilizers of heavy metals as well. In this study, a laboratory experiment was conducted to evaluate their immobilization efficiencies of heavy metals in a contaminated paddy soil by measuring soil pH and heavy metal forms in treated soil, so as to screen out the best immobilizer and its suitable dose. Results show that SF and CMPF significantly increased soil pH. Specifically, the soil pH was increased by 2.65 and 2.74 units by $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ soil of SF and $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of CMPF, respectively. Adding OF at $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ increased pH by 0.83 units, showing a lower capacity than applying two others. Three fertilizers showed significant effects on chemical forms of Cd, Cu, Pb and Zn, especially the exchangeable fraction. Adding $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ CMPF decreased exchangeable fraction by 62.5%, 69.0%, 69.6% and 73.0% for Cd, Cu, Pb, and Zn, respectively, being transformed into the operational defined residual and organic fractions. Overall, the remediation efficiency of CMPF was better than that of SF and OF. The application rate would be $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ CMPF for contaminated soil.

Keywords: calcium magnesium phosphate fertilizer; silicon fertilizer; organic fertilizer; heavy metal immobilization; chemical form

农田土壤重金属的来源与工业、农业等人类活动密切相关^[1],根据环境保护部与国土资源部于 2014 年 4 月发布的《全国土壤污染状况调查公报》,我国土壤重金属总超标率为 16.1%,其中农田土壤点位超标率

最高,为 19.4%,主要污染物为 Cd、Cu、Pb 等,且总体上表现出南方严重于北方的趋势。一项针对中国南方某地农田农作物的调查结果表明,该区域有 70%的水稻籽粒出现 Cd 超标^[2],其通过农产品经人体摄入将构成严重的健康风险^[3]。随着人们对环境和食品安全的日益关注,农田重金属污染问题越发引发了公众对食品安全的担忧。

近年来,土壤重金属污染修复技术取得了较大的进展,化学淋洗、电动修复、玻璃化法等技术在实施过程中,对土壤养分、结构以及微生物群落的破坏严重,

收稿日期:2015-05-05

基金项目:国家环境保护公益科研专项(201109020);国家重金属污染治理专项——清远市电子废弃物拆解重金属污染治理项目(首期工程)

作者简介:吴文成(1981—),男,广东英德人,博士,高级工程师,从事土壤生态环境研究。E-mail:wuwencheng@scies.org

* 通信作者:刘晓文 E-mail:liuxiaowen@scies.org

造成二次环境污染与水土流失^[4],且价格昂贵,因此不适用于污染范围广、污染程度相对较轻且需保持土壤养分与结构的农田。土壤固化和植物修复是近年来农田污染修复关注的热点^[5-6],但植物修复往往效率偏低,持续时间长,制约农田的农业产出,因而影响农民的积极性;采用土壤固化改良,则可以在短期内降低土壤中重金属的生物有效性,降低重金属从土壤迁移至作物可食部分的能力。目前常用的土壤固化剂,主要有碳酸钙、钙镁磷肥、氢氧化钙、硅肥、海泡石、白云石、生物炭、有机肥等^[7-10],其中钙镁磷肥、硅肥与有机肥不但固化效率高^[8,11],而且作为一种有机或无机肥料,还可以提供作物所必需的养分,提高作物产量,非常适宜用于修复重金属污染农田。虽然目前已零星开展了一些关于钙镁磷肥、硅肥与有机肥修复重金属效果的研究,但未系统地对有机及无机两类肥料及不同添加量间的修复效果进行对比,也缺乏效益-成本分析,以致在实际应用中,可能会因添加量不足而无法发挥稳定重金属的效果,或因为添加量过大,影响作物生长,并且增加农民负担。本文通过室内实验,研究不同钙镁磷肥、有机肥与硅肥添加水平对农田土壤重金属的修复效果差异,及对 Cd、Cu、Pb、Zn 赋存形态的影响,以期为我国尤其是南方地区受污染农田的大面积修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 土壤

供试土壤样品采自广东省清远市龙塘镇民平村的耕作层水稻土(0~20 cm),该区域多年来受电子废弃物拆解及污灌影响,农田土壤中重金属污染普遍,区域年平均气温在 16.6~19.2 °C 之间,平均降水量在 1400~1700 mm 之间。供试土壤 pH5.00,全氮 2.86 g·kg⁻¹,全磷 0.52 g·kg⁻¹,全钾 18.45 g·kg⁻¹,有机质 28.04 g·kg⁻¹。

1.1.2 固化剂

供试固化剂的来源及基本情况见表 1。

表 1 供试固化剂来源及其基本理化性质

Table 1 Main characteristics of immobilizers studied

固化剂名称	pH 值	Cd/mg·kg ⁻¹	Cu/mg·kg ⁻¹	Pb/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹	来源
钙镁磷肥	8.60	0.02	27.98	52.30	147.57	湖北钟祥市磷肥厂
有机肥	7.25	0.21	128.20	73.33	828.97	广州新农科肥业科技有限公司
硅肥	13.83	0.06	14.95	6.64	54.82	武汉高飞农业有限公司

1.2 试验设计

土壤样品自然风干,去除杂物,碾碎后过 4 mm 筛,均匀混合,保存待试。准确称取 50.0 g 处理后的土样多份,分别置于 100 mL 烧杯中,分别添加钙镁磷肥、有机肥和硅肥,同时设置 5 个添加水平,其中钙镁磷肥添加量为 0、2、4、8、16 g·kg⁻¹,有机肥和硅肥添加量为 0、1、2、4、8 g·kg⁻¹,均以 0 g·kg⁻¹ 为对照,各水平设置 3 次重复。加入固化剂后,每个烧杯中加入 20 mL 水搅拌均匀^[12],置于干燥通风处熟化平衡 2 周后,测定土壤的重金属总量,并对土壤进行形态分析。

1.3 样品测试方法

土壤 pH 值用酸度计(STARTER 3100,奥豪斯仪器(上海)有限公司)测定,固液比为 1:2.5;有机质采用重铬酸钾-外加热法,全氮采用半微量开氏法,全 P 采用钼锑抗比色法,全 K 采用火焰光度法测定;土壤重金属总量采用王水-高氯酸消解,土壤中重金属形态含量通过 Tessier^[13]连续提取法获得,用原子吸收分光光度计(PinAAcle 900T,美国 PerkinElmer 公司)测定样品中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的含量。为控制测定质量,分析中所使用的试剂均为优级纯或更高,采样和实验用器皿用 2%硝酸浸泡 24 h 以上,使用前用 Milli-Q 水冲洗干净。每批样品均做二个以上的空白实验和 20%的平行样品,并采用国家土壤标准物质 GBW-07407 进行质量控制,各金属回收率在 90%~110%之间。

1.4 数据分析方法

采用 Microsoft Excel 2007 和 SPSS16.0 统计软件进行数据分析,采用单因素方差分析(One-Way ANOVA)进行显著性差异分析;图件利用 Microsoft Excel 2007 绘制。

2 结果与讨论

2.1 农田土壤污染程度

研究区域农田土壤 Cd、Cu、Pb、Zn 的含量分别为 0.58、264.53、151.95、208.63 mg·kg⁻¹(表 2),对比《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995) 二级标准发现,Cd、Cu 超标明显,分别超过标准 0.93、4.29 倍;参照广

表2 研究区域水稻土重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 Concentrations of heavy metals in paddy soil studied($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

指标	Cd	Cu	Pb	Zn
重金属含量	0.58 ± 0.01	264.53 ± 9.03	151.95 ± 5.84	208.63 ± 7.14
GB 15618—1995 二级标准 ^[14]	0.3	50	250	200
广东省土壤背景值 ^[15]	0.026	12.00	22.50	29.00

东省土壤背景值发现,研究区域呈现外源重金属输入,Cd、Cu、Pb和Zn分别超过背景值的21.3、21.0、5.8倍和6.2倍。

研究区域的农田土壤重金属来源,主要与电子废弃物拆解有关。据报道,广东省清远市的龙塘镇与石角镇每年拆解的废旧电子电器达150万t,从业人口8万多人,许多家庭式的小作坊主要通过焚烧、破碎、酸洗等方式提取重金属,废液直接排放,废渣随意倾倒,造成了拆解区及其周边土壤严重污染。罗勇等^[16]通过采集清远市电子废弃物拆解区周边33个农田土样进行分析发现,该区域污染最严重的重金属为镉,超标率高达78.8%,最大超标倍数为25.7倍,其次为Cu,超标率为63.7%,最大超标倍数为6.3倍,相关性分析表明其与拆解作坊土壤中的Cd、Cu有明显的同源性,且可能与电子废物酸洗废水排放直接相关^[17]。林文杰等^[18]对广东贵屿(同为电子拆解区)农田调查发现,土壤Cd、Cu、Pb、Zn含量分别为54.1~57.1、93.5~116、382~415、46.2~68.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Cd和Pb的污染程度远高于清远龙塘地区,但Cu和Zn含量较低,可能与电子拆解作业方式有差异所致^[17]。

2.2 固化剂对土壤pH的影响

研究区域的土壤pH值为5.0,属于强酸性土壤,随着钙镁磷肥、硅肥与有机肥添加量的增加,土壤pH值明显升高(图1),尤其是钙镁磷肥与硅肥的添加量

与pH值升高呈现高度相关($R=0.996, P<0.01$),斜率相近(分别为0.658和0.668)。当钙镁磷肥添加量为 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤接近中性($\text{pH}=6.81$),上升了1.81个单位,相当于 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的硅肥添加量($\text{pH}=6.78$);当添加量达到 $16\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤pH值上升了2.65个单位,呈现出弱碱性($\text{pH}=7.65$),相当于 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的硅肥添加量($\text{pH}=7.74$)。显著性检验分析表明,随着添加量增加,pH值显著性上升($P<0.05$),表明硅肥对土壤pH值的影响明显大于钙镁磷肥。与钙镁磷肥和硅肥相比,添加不同量的有机肥后,土壤pH值上升幅度较小,在最大添加量时($8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),pH值上升至5.83,提高0.83个单位。

土壤pH值是影响重金属有效性和形态分布的最大因素^[19],通常土壤pH值越小,重金属的生物有效性越大,即越可能为植物所吸收。随着固化剂添加量增加,有机肥可提高土壤pH值,但增幅较小,其原因可能是有机肥分解过程中释放的少量 NH_3 具有中和作用。此外,有机肥在其腐烂分解过程中产生各种有机阴离子,这些有机阴离子在土壤中的去羧化作用消耗了土壤中的质子,同时土壤中Al、Fe氢氧化物中的 OH^- 与有机阴离子间的配位交换反应也会增加土壤 OH^- 量,从而提高土壤pH值^[20]。也有研究者认为,有机肥提高土壤pH值还与其含有较高的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子有关,这些离子能提高土壤的盐基饱和度,从而提高土壤的pH值^[21]。硅肥增加土壤pH值的原因首先是因为其本身为强碱性($\text{pH}13.83$),此外硅肥中的硅酸根可与土壤中的 Al^{3+} 等反应形成稳定的非晶形羟基铝硅酸盐^[8]。钙镁磷肥属于碱性肥料($\text{pH}8.60$),其对土壤pH值的影响随着添加量的增加而增大,陈晓婷等^[22]将钙镁磷肥添加到菜园土中,添加量从 $1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增至 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤pH值上升0.3和1.0个单位,与本研究结果较为接近。

三种固化剂对土壤pH值提高效果最明显的是硅肥,其次为钙镁磷肥,有机肥效果最弱,与李平等^[8]的研究相同。由于水稻适宜于弱酸性($\text{pH}6\sim7$)的土壤环境^[23],针对清远市电子废弃物拆解污染农田($\text{pH}5.0$),从调节作物生长最适pH值角度,硅肥和钙镁磷

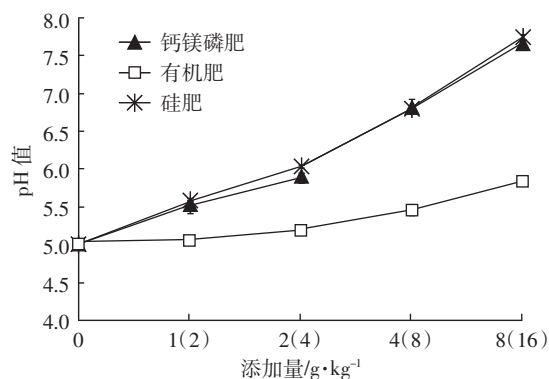


图1 不同改良剂及其添加量下土壤pH值

Figure 1 Soil pH values after applications of immobilizers at different doses

肥的添加量分别 4 、 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为宜。有机肥对土壤的固化不是通过提高 pH 值实现的,因此不宜直接用 pH 值衡量有机肥的效果。

2.3 对土壤重金属的固化效果

根据分析,供试土壤(CK)各重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的赋存形态中,残渣态是主要的形态,均达 40% 以上,添加不同固化剂后对其赋存形态产生了较大变化。由图 2 可以看出,供试土壤中 Cd 的残渣态达 45.4%,其次为可交换态(21.3%)、碳酸盐结合态(17.2%)、有机结合态(12.5%),铁锰结合态仅占 3.4%。添加钙镁磷肥后,残渣态和铁锰结合态显著提高,而可交换态及其他形态比例降低,添加 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 钙镁磷肥条件

下,可交换态、碳酸盐结合态和有机结合态分别下降至 8.0%、1.2% 和 7.5%,同时残渣态明显增加至 71.1%。

供试土壤 Cu 的残渣态占 44.0%,其次为有机结合态(28.2%)、铁锰结合态(13.5%)、碳酸盐结合态(11.4%)和可交换态(2.9%),表明供试土壤中 Cu 的存在形态较为稳定,但在环境改变时,有机结合态与碳酸盐结合态可能会变为可交换态。添加钙镁磷肥后,可交换态与碳酸盐结合态总体上呈下降趋势,同时有机结合态比例有所提高(最高至 46.4%),添加有机肥与硅肥的效果与此相近,三者对 Cu 形态分配影响的趋势基本相同(图 2)。

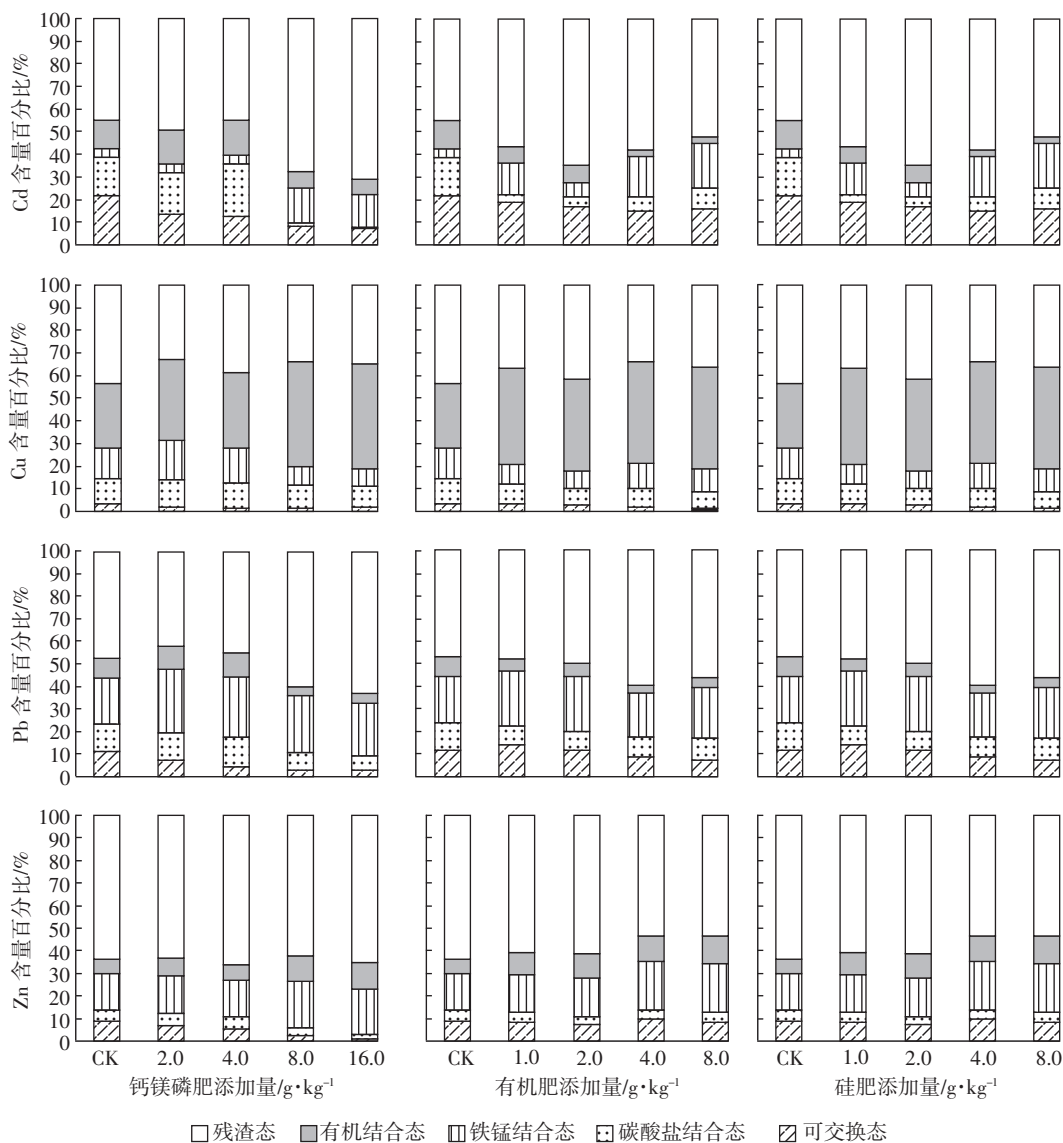


图 2 不同添加剂及添加量下土壤中不同形态重金属含量

Figure 2 Forms of heavy metals in paddy soil after applications of immobilizers at different doses

供试土壤 Pb 的残渣态比例占 47.4%，其他依次为铁锰结合态(20.8%)、碳酸盐结合态(12.1%)，可交换态和有机结合态仅占 19.6%，表明供试土壤中 Pb 的存在形态也较稳定。添加钙镁磷肥、硅肥和有机肥后，Pb 赋存形态发生明显变化，可交换态与碳酸盐结合态 Pb 比例随三种固化剂添加量增高而显著降低，其中钙镁磷肥与硅肥的幅度高于有机肥。与此同时，残渣态含量明显上升，添加 $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 钙镁磷肥可使残渣态 Pb 比例提高至 60.2%，使可交换态降至 3.1%；添加 $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的有机肥与硅肥可分别将残渣态 Pb 提高至 60.0%、58.4%，可交换态均降至 10% 以下。

供试土壤中 Zn 的残渣态高达 63.8%，其次为铁锰结合态(15.8%)，碳酸盐结合态、可交换态和有机结合态所占比例较低，表明供试土壤的 Zn 大部分不能为植物直接利用。添加固化剂后，Zn 赋存形态发生了较明显变化，主要体现在可交换态等前四种形态发生变化，而对残渣态影响较小，呈现出可交换态、碳酸盐结合态下降，铁锰结合态、有机结合态上升的趋势(图 2)，说明这三种肥料均可将容易为植物所利用的 Zn 转变为有机结合态等其他形态。

重金属的各赋存形态中，可交换态最容易被作物吸收利用，通过可交换态含量的变化，可以评价钙镁磷肥、硅肥与有机肥及其不同添加量的固化效果。从图 3 可以看出，添加不同量的三种固化剂对土壤可交换态 Cd 有不同程度的影响，其中添加钙镁磷肥下降最为明显，最大降幅达 66.7% ($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)，显著低于对照与 $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的添加量 ($P < 0.05$)，但与添加 $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的下降幅度(62.6%)差异不大 ($P > 0.05$)；有机肥与硅肥对 Cd 的固化效果相对较差，添加量分别为 $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，可交换态 Cd 含量下降至最低，随着添加量进一步增加，固化效果基本不变。

与可交换态 Cd 含量类似，添加钙镁磷肥对 Cu 的固化效果最为明显，添加量为 $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时效果最佳，可交换态 Cu 含量下降了 69.0%，显著低于对照 ($P < 0.05$)；此外，有机肥对 Cu 的固化效果也较为显著，在添加量超过 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后，可交换态 Cu 含量逐渐下降，最大下降达 67.0% ($8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)；添加硅肥也可降低可交换态 Cu 含量，当添加量为 $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，可交换态 Cu 含量下降了 44.4%，也显著低于对照 ($P < 0.05$)。

随着固化剂用量的增加，可交换态 Pb 含量下降

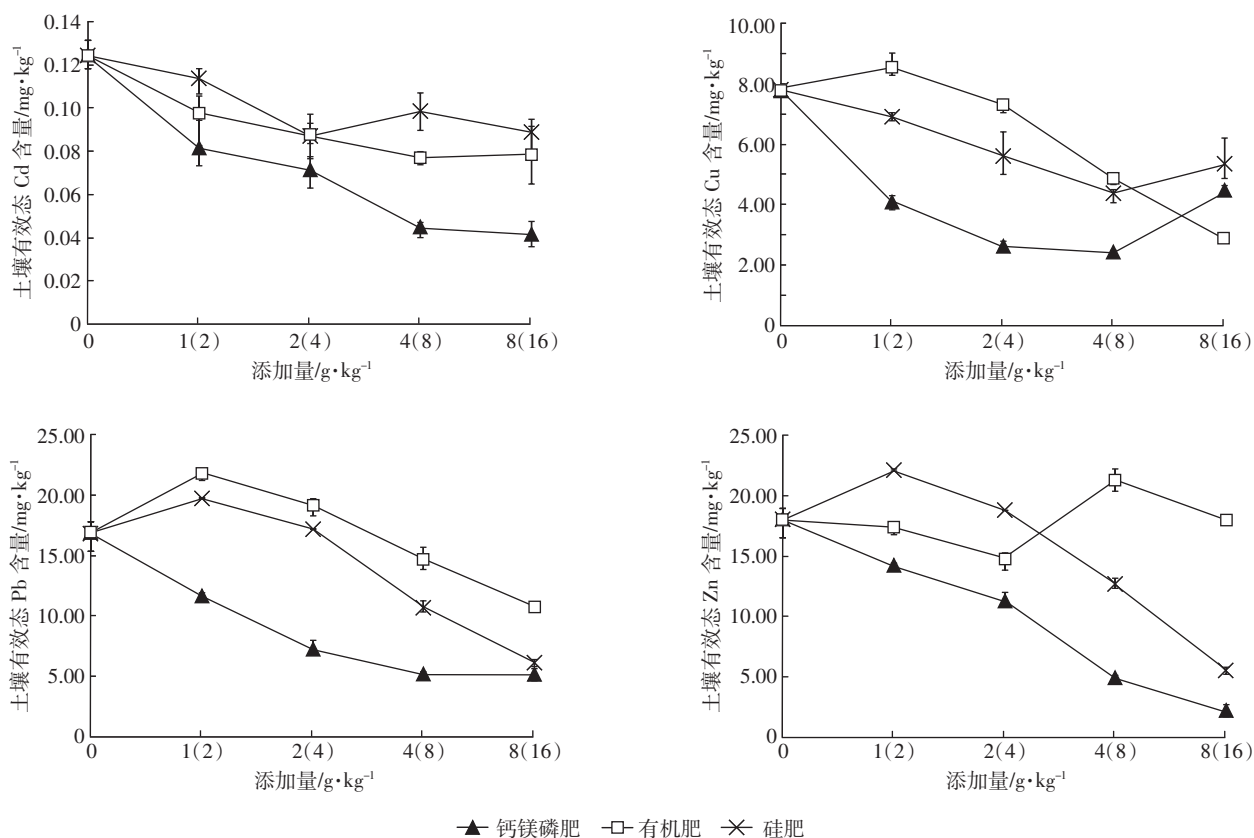


图 3 不同添加剂及添加量下土壤可交换态重金属含量

Figure 3 Content of exchangeable heavy metals after applications of immobilizers at different doses

趋势明显。这些固化剂中,以钙镁磷肥的效果最为明显,其添加量为 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时可交换态 Pb 含量下降 69.6%,显著低于对照($P<0.05$),但与添加量为 $16\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时差异不显著。添加有机肥与硅肥的效果相近,两者的变化趋势呈高度相关($R=0.99$),对 Pb 的固化效果均随着添加量增加而提高,可交换态 Pb 含量最高分别下降了 36.8%和 63.5%(添加量均为 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的添加量也显著低于对照($P<0.05$)。

三种固化剂降低土壤中可交换态 Zn 含量的趋势略有不同,钙镁磷肥与硅肥效果明显,两者总体趋势相近,呈极显著相关($R=0.97$),随着钙镁磷肥与硅肥固化剂用量的增加,土壤可交换态 Zn 含量明显降低,最高分别下降了 88.0%和 69.3%(添加量为 16 、 $8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。添加有机肥对土壤 Zn 的固化效果较一般,最高仅下降了 17.5%($2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),随着添加量增加,其含量出现一定的波动,可能与有机肥中含 Zn 量较高有关(表 1)。

土壤理化性质,包括 pH 值、氧化还原电位、阳离子交换量、土壤质地、有机质含量等是影响重金属有效性的重要因子^[23],在其他因子相似的情况下,pH 值是影响土壤可交换态重金属比例的关键因素,添加钙镁磷肥和硅肥后,土壤 pH 值明显升高,即土壤溶液中 $[\text{OH}^-]$ 增加,使重金属形成氢氧化物沉淀,有机质、铁锰氧化物等与重金属结合更为牢固。分析在添加固化剂后土壤可交换态重金属含量与土壤 pH 值的相关性(表 3)可以看出,添加硅肥后,土壤可交换态 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量与 pH 值呈极显著负相关($P<0.01$),这一结果与前人的研究相似^[19];而添加钙镁磷肥与硅肥(分别除 Cu 和 Zn 外),均有同类的特征,表明上述固化剂对重金属形态的影响,提高 pH 值是主要因素。土壤 pH 值的升高可增加土壤胶体表面的负电荷量,从而增加重金属离子的电性吸附,土壤 pH 值升高可同时导致金属阳离子羟基态的形成,相对于自由态金属离子,增强金属离子与土壤吸附点位

的亲合力^[24]。此外,有机肥中的有机质离解产生的有机配体结合在土壤胶体的表面,与金属离子能够形成一种紧密结合的稳定络合物,并且此络合物与土壤胶体表面之间有很强的亲和力,从而增强了土壤对重金属的吸附能力^[25-26]。

Tessier 法的五种形态中,可交换态最容易被植物所吸收利用,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态为潜在可利用态,他们是可交换态的直接供给者,在正常情况不容易被植物吸收,但条件发生改变时,容易转化为可利用态,危害作物生长,残渣态通常被矿物晶体所固定,不能被植物吸收^[24-25]。从本研究看,供试土壤各金属中,Cd 可交换态比例最高达 21.3%,其次为 Pb(12.1%)、Zn(8.6%)和 Cu(2.9%),也就是说,虽然土壤中 Cu 的含量和超标率最高,但因其可交换态比例较低,且 Cu 和 Zn 是植物与人体所必需的微量元素,其毒害作用也相对较小,而 Cd、Pb 由于可交换态相对高,且生物毒性大,应引起重视。

土壤添加钙镁磷肥、硅肥及有机肥后,土壤 pH 值升高,促进了可交换态的 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 与土壤中的硅酸根、氢氧根发生沉淀反应,同时 pH 值的升高降低了土壤溶液中 H^+ 的浓度, H^+ 的竞争作用也随之被削弱,使得土壤中的有机质、铁锰氧化物等与重金属结合的更紧密,从而降低了可交换态重金属含量^[8]。与此同时,钙镁磷肥和硅肥中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,容易与金属离子发生共沉淀,从而利于可交换态向其他形态转变^[27-28],而添加的有机肥所含的有机质对金属离子的螯合和配位作用,也是有机肥影响重金属元素各形态再分配的重要原因。本研究中,添加钙镁磷肥、硅肥和有机肥后,重金属可交换态总体出现下降趋势,同时残渣态、有机结合态等植物不可利用形态相应增加,即这些固化剂均可将部分植物可利用形态转化为不能直接利用形态,且钙镁磷肥与硅肥的效果相对优于有机肥,而钙镁磷肥、硅肥与有机肥的不同添加量对重金属的修复效果也存在差异。基于调整土壤

表 3 土壤可交换态重金属含量与 pH 值之间的回归方程

Table 3 Regression equations between exchangeable heavy metals and soil pH

重金属	钙镁磷肥		有机肥		硅肥	
	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数
Cd	$y=-0.012\text{pH}-0.016$	-0.903**	$y=-0.039\text{pH}+0.302$	-0.685**	$y=-0.011\text{pH}+0.170$	-0.703**
Cu	$y=-0.986\text{pH}+10.34$	-0.483	$y=-6.569\text{pH}+41.03$	-0.973**	$y=-1.008\text{pH}+12.24$	-0.750**
Pb	$y=-4.141\text{pH}+34.70$	-0.865**	$y=-10.770\text{pH}+73.60$	-0.868**	$y=-4.717\text{pH}+43.42$	-0.903**
Zn	$y=-6.066\text{pH}+47.50$	-0.985**	$y=2.027\text{pH}+7.06$	0.294	$y=-5.398\text{pH}+48.95$	-0.887**

注:**代表显著性水平为 $P<0.01$ 。

pH 值与降低可交换态重金属的效果,钙镁磷肥、硅肥与有机肥三者添加量的建议值分别为 8、4、8 g·kg⁻¹。

2.4 固化剂成本比较

钙镁磷肥、硅肥及有机肥既是良好的土壤重金属固化剂,也是广泛应用于农作物种植的肥料,将这些肥料用于重金属污染农田修复,可以在一定程度降低因土壤重金属固化所带来的开支。根据上述研究结果,钙镁磷肥、硅肥及有机肥的最佳添加量分别为 8、4、8 g·kg⁻¹。按照一般土壤容重 1.3 t·m⁻³、耕作层厚度 20 cm 计算,并参考上述固化剂市场价格,表 4 给出了各固化剂最佳添加量的材料成本。可以看出,钙镁磷肥的效果最佳,成本约 14 560 元·hm⁻²;其次是有机肥,其成本最低,为 8320 元·hm⁻²;再次为硅肥,其成本最高,为 20 800 元·hm⁻²。

可见,不管是采用上述何种固化剂,其一次投入费用均较高。因此,在今后的试验研究中,还应进行固化剂的持效性试验,以确定后续固化剂的施放量,避免过高投入增加种植的成本,从而影响农民的积极性。

3 结论

(1)研究区域 Cd、Cu 污染程度较重,分别超过国家标准 0.93、4.29 倍,参照广东省土壤背景值发现,Cd、Cu、Pb 和 Zn 分别超过背景值的 21.3、21.0、5.8、6.2 倍,显示该区域土壤重金属出现明显的外源性输入,其来源与电子废弃物拆解有关。

(2)添加钙镁磷肥、有机肥与硅肥均能显著提高土壤 pH 值,提高幅度依次为硅肥、钙镁磷肥和有机肥;三种固化剂对 Cd、Cu、Pb 和 Zn 赋存形态造成明显影响,钙镁磷肥对土壤重金属的固化效果优于硅肥与有机肥,可显著降低土壤可交换态重金属含量,将其转化为残渣态和有机结合态。

(3)钙镁磷肥、有机肥和硅肥的建议添加量分别为 8、4、8 g·kg⁻¹,材料投入成本依次是:硅肥>钙镁磷肥>有机肥。

参考文献:

- [1] Demim S, Drouiche N, Aouabede A, et al. Cadmium and nickel: Assessment of the physiological effects and heavy metal removal using a response surface approach by L. gibba[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 61: 426–435.
- [2] 张良运, 李恋卿, 潘根兴. 南方典型产地大米 Cd、Zn、Se 含量变异及其健康风险探讨[J]. *环境科学*, 2009, 30(9): 2792–2797.
ZHANG Liang-yun, LI Lian-qing, PAN Gen-xing. Variation of Cd, Zn and Se contents of polished rice and the potential health risk for subsistence-diet farmers from typical areas of South China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(9): 2792–2797.
- [3] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(7): 1406–1412.
ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(7): 1406–1412.
- [4] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 513–528.
- [5] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014(266): 141–166.
- [6] Rungwa S, Arpa G, Sakulas H, et al. Phytoremediation: An eco-friendly and sustainable method of heavy metal removal from closed mine environments in Papua New Guinea[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, 6: 269–277.
- [7] 廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 等. 不同磷肥对神超富集植物蜈蚣草修复砷污染土壤的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2906–2911.
LIAO Xiao-yong, CHEN Tong-bin, YAN Xiu-lan, et al. Effects of different forms of P fertilizers on phytoremediation for As-contaminated soils using As-hyperaccumulator *Pteris vittata* L.[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(10): 2906–2911.
- [8] 李平, 王兴祥, 郎漫, 等. 改良剂对 Cu、Cd 污染土壤重金属形态转化的影响[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(7): 1241–1249.
LI Ping, WANG Xing-xiang, LANG Man, et al. Effects of amendments on the fraction transform of heavy metals in soil contaminated by copper and cadmium[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(7): 1241–1249.
- [9] 祖艳群, 李元, 赵娜, 等. 施用有机肥对小花南芥和中华山蓼生长生理和 Pb/Zn 累积特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 508–516.

表 4 不同固化剂的固化效果及其成本分析表

Table 4 Immobilization efficiency and material cost of immobilizers

固化剂名称	最佳添加量/ g·kg ⁻¹	田间添加量/ t·hm ⁻²	固化剂价格/ 元·t ⁻¹	固化效果(重金属下降比例)/%				成本/ 元·hm ⁻²
				Cd	Cu	Pb	Zn	
钙镁磷肥	8	20.8	700	62.5	69.0	69.6	73.0	14 560
有机肥	8	20.8	400	37.3	63.0	36.8	1.2	8320
硅肥	4	10.4	2000	20.8	44.4	36.9	30.0	20 800

- ZU Yan-qun, LI Yuan, ZHAO Na, et al. Effect of pig manure application on growth, physiology and accumulation characteristic of Pb and Zn in *Arabis alpina* var. *parviflora* Franch and *Oxyria sinensis* Hemsl[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):508-516.
- [10] 崔红标, 梁家妮, 周 静, 等. 磷灰石和石灰联合巨菌草对重金属污染土壤的改良修复[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(7):1334-1340.
- CUI Hong-biao, LIANG Jia-ni, ZHOU Jing, et al. The remediation of heavy metal contaminated soil by combining lime and apatite with *Pen-nisetum* sp.[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(7):1334-1340.
- [11] Zhou H, Zhou X, Zeng M, et al. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 101:226-232.
- [12] 陈炳睿, 徐 超, 吕高明, 等. 6种固化剂对土壤 Pb, Cd, Cu, Zn 的固化效果[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(7):1330-1336.
- CHEN Bing-rui, XU Chao, LÜ Gao-ming, et al. Effects of six kinds of curing agents on lead, cadmium, copper, zinc stabilization in the tested soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7):1330-1336.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [14] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- Ministry of Environmental Protection, State Bureau of Technical Supervision. GB 15618—1995, Environmental quality standard for soils [S]. Beijing: China Standards Press, 1995.
- [15] 许练峰, 刘腾辉. 广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异[J]. *华南农业大学学报*, 1996, 17(4):58-62.
- XU Lian-feng, LIU Teng-hui. The zonal differentiation of soil environment background values and critical contents in Guangdong[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 1996, 17(4):58-62.
- [16] 罗 勇, 罗孝俊, 杨中艺, 等. 电子废物不当处置的重金属污染及其环境风险评价 II. 分布于人居环境(村镇)内的电子废物拆解作坊及其附近农田的土壤重金属污染[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(2):123-129.
- LUO Yong, LUO Xiao-jun, YANG Zhong-yi, et al. Studies on heavy metal contamination by improper handling of E-Waste and its environmental risk evaluation: II. Heavy metal contamination in surface soils on E-waste disassembling workshops within villages and the adjacent agricultural soils[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3(2):123-129.
- [17] 郭莹莹, 黄泽春, 王 琪, 等. 电子废物酸浴处置区附近农田土壤重金属污染特征[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(5):580-586.
- GUO Ying-ying, HUANG Ze-chun, WANG Qi, et al. Pollution characteristics of heavy metals in agricultural soils near an E-waste acid washing treatment site[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(5):580-586.
- [18] 林文杰, 吴荣华, 郑泽纯, 等. 贵屿电子垃圾处理对河流底泥及土壤重金属污染[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(1):160-163.
- LIN Wen-jie, WU Rong-hua, ZHENG Ze-chun, et al. Heavy metals in sediments and soils contaminated by electronic waste recycling in Guiyu town[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(1):160-163.
- [18] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84:121-134.
- [19] Yan F, Schubert S, Mengel K. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1996, 28(4/5):617-624.
- [20] 吕焕哲, 王凯荣, 谢小立, 等. 油机物料对酸性红壤铝毒的缓解效应[J]. *植物营养与肥料学报*, 2007, 13(4):637-641.
- LÜ Huan-zhe, WANG Kai-rong, XIE Xiao-li, et al. Alleviation of organic manure on aluminum toxicity in acid red soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(4):637-641.
- [21] 陈晓婷, 王 果, 梁志超, 等. 钙镁磷肥和硅肥对 Cd、Pb、Zn 污染土壤上小白菜生长和元素吸收的影响[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2002, 31(1):109-112.
- CHEN Xiao-ting, WANG Guo, LIANG Zhi-chao, et al. Effects of calcium magnesium phosphate and silicon fertilizer on the growth and element uptake of pakchoi in cadmium, lead and zinc contaminated soil[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition)*, 2002, 31(1):109-112.
- [22] 曹卫星, 何杰升, 丁艳锋. 作物学通论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- CAO Wei-xing, HE Jie-sheng, DING Yan-feng. General crop cultivation[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [23] Carrasco L, Caravaca F, Azcón R, et al. Soil acidity determines the effectiveness of an organic amendment and a native bacterium for increasing soil stabilization in semiarid mine tailings[J]. *Chemosphere*, 2009, 74:239-244.
- [24] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(4):431-436.
- WANG Han-wei, WANG Yu-jun, CHEN Jie-hua, et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(4):431-436.
- [25] Nicolás C, Hernández T, García C. Organic amendments as strategy to increase organic matter in particle-size fractions of a semi-arid soil[J]. *Applied Soil Ecology*, 2012, 57:50-58.
- [26] Singh A, Agrawal M, Marshall F M. The role of organic vs. inorganic fertilizers in reducing phytoavailability of heavy metals in a wastewater-irrigated area[J]. *Ecological Engineering*, 2010(36):1733-1740.
- [27] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(lloid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266:141-166.