

不同改良剂处理对玉米生长和重金属累积的影响

徐 峰^{1,2}, 黄益宗^{1*}, 蔡立群², 孙晓铧¹, 刘崇敏¹, 王 斐¹

(1.中国科学院生态环境研究中心,北京100085; 2.甘肃农业大学资源与环境学院,兰州730070)

摘要:采用土壤盆栽实验研究不同改良剂对玉米吸收和积累重金属的影响。结果表明,大多数改良剂处理均显著地提高玉米的地部鲜重和总鲜重。添加改良剂可显著地降低土壤Cd、Pb、Cu和Zn的有效态含量。与CK处理相比,添加不同改良剂导致土壤有效态Cd含量降低4.8%~16.5%,有效态Pb含量降低10.6%~15.5%,有效态Cu含量降低4.5%~26.7%和有效态Zn含量降低2.8%~7.6%,其中骨炭、骨炭+赤泥和Al₂(SO₄)₃改性骨炭处理降低效果最明显。改良剂的添加对玉米吸收和积累Cd、Pb、Cu和Zn产生不同程度的影响。与对照相比,不同改良剂处理均显著地降低玉米叶片中的Cd含量27.5%~62.2%,骨炭+赤泥、海泡石、沸石和天然骨炭处理分别降低玉米茎中Pb含量46.7%、55.6%、59.0%和74.0%。同样,改良剂对玉米植株Cu和Zn含量的影响也表现出相类似的规律。玉米转运重金属也受改良剂添加的影响。

关键词:改良剂;土壤;重金属;玉米;转运系数

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)03-0463-08 doi:10.11654/jaes.2013.03.009

Effects of Different Amendments on Corn Growth and Accumulation of Heavy Metals

XU Feng^{1,2}, HUANG Yi-zong^{1*}, CAI Li-qun², SUN Xiao-hua¹, LIU Chong-min¹, WANG Fei¹

(1.Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2.Environmental and Resource Institute, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Effects of different amendments on corn growth and accumulation of heavy metals were carried on by using pot experiment in greenhouse. The results showed that most of amendment treatments could increase the total fresh weight of corn and fresh weight of shoots. Addition of different amendments could significantly decrease the available content of Cd, Pb, Cu and Zn in soil. Compared to the control treatment, addition of different amendments led to a decrease of available Cd content in soil by 4.8%~16.5%, available Pb by 10.6%~15.5%, available Cu by 4.5%~26.7%, and available Zn by 2.8%~7.6%. Additions of natural bone char, bone char+ red mud and Al₂(SO₄)₃ modified bone char were the most available treatments to decrease the available content of heavy metals in soil. At the same time, concentrations of Cd, Pb, Cu and Zn in shoots and roots of corn decreased by adding most amendments. Compared to the control treatment, all of the amendment treatments decreased the concentration of Cd in corn leaf by 27.5%~62.2%, and the concentration of Pb in corn stem decreased by 46.7%, 55.6%, 59.0% and 74.0% respectively, by adding bone char+red mud, sepiolite, zeolite and natural bone char in contaminated soil. Effects of amendments on the transport of heavy metals by corn were also studied.

Keywords: amendments; soil; heavy metals; corn; transport coefficient

矿产的开采、冶炼,以及含重金属农药和化肥的使用等,导致土壤重金属污染日趋严重。随着作物的生长土壤重金属不断被吸收并通过食物链途径进入

收稿日期:2013-01-10

基金项目:中国科学院院地合作项目“江西省典型矿区及周边土壤重金属污染特征及其联合修复技术研发”;国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-05)

作者简介:徐 峰(1987—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要从事重金属污染修复研究。E-mail: xufeng44@126.com

*通信作者:黄益宗 E-mail: hyz@rcees.ac.cn

人体,从而直接影响人类的生命健康,造成人体肾功能障碍、高血压、肝胆损伤和“痛痛病”等各种病症发生^[1-2]。由于土壤重金属具有移动性差、积累性及不易被微生物降解等特点,其治理和修复难度很大。重金属污染土壤修复技术有很多,其中植物修复技术因其成本低、对环境扰动少,可以将土壤中的重金属转移出土壤,并且可以增加土壤的肥力,因而该技术具有较好的应用前景^[3-4]。然而,植物修复技术受制于土壤污染程度、重金属生物毒性的影响较大且修复周期较

长,目前除了蜈蚣草^[5-6]、东南景天^[7]和苎麻^[8]等少数植物外,能够大规模应用于重金属污染农田的超积累植物较少,因而仅靠植物修复技术是不够的。由于土壤重金属污染常常涉及到较大的土地面积,各种工程修复措施所需成本太高,所以发展原位固定方法是目前修复中轻度重金属污染土壤的较好选择^[9]。

原位固定是指通过添加各种钝化剂或者改良剂等物质,降低土壤重金属的生物有效性,减少其向食物链迁移,以及降低重金属污染物向水体污染,来达到提高环境安全的目的。改良剂主要是通过吸附、络合或者(共)沉淀等机制来固定土壤的重金属,同时改良剂还能有效地改善土壤的理化性状和养分状况,提高土壤微生物的活性,进而提高退化土壤的生产力^[10]。

目前已经有大量研究表明多种土壤改良剂均能有效地固定土壤的重金属,降低其环境风险。赤泥作为一种土壤改良剂,可显著地降低土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的生物有效态含量^[11-12]。沸石具有较大的比表面积,它吸附重金属离子的能力较强^[13],因此被应用为修复重金属污染土壤的固定剂和改良剂^[14]。研究海泡石对污染土壤 Cd 和 Zn 有效性的影响,发现添加海泡石显著地降低土壤的水溶态 Cd 和 Zn 含量,且钝化效果受 pH 影响较大^[15]。骨炭也被用作土壤的改良剂,在土壤添加 1%、2% 和 5% 的骨炭并培养三月后醋酸(HOAc)提取态 Pb 含量分别比对照降低 66.9%、83.7% 和 97.4%,HOAc 提取态 Zn 含量分别降低 47.8%、43.6% 和 41.4%^[16],同时添加骨炭可导致 3 种不同水稻品种(科优 1360、94D-54 和远优 1 号)根系 Pb 含量分别降低 60.6%、65.6% 和 53.3%^[17]。尽管利用改良剂来修复重金属污染土壤的研究不断增加,但是大部分研究仅集中在单一改良剂的应用上,而对两种以上改良剂复合添加的研究工作开展较少。本文选用天然骨炭、改性骨炭、海泡石、沸石和赤泥作为改良剂,研究它们单一或复合添加对玉米吸收和积累重金属的影响,为重金属污染土壤修复筛选出有效的改良剂。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤样品采自湖南省株洲市某矿区周边重金属污染农田,土壤采回后经风干、磨碎、过 1 mm 筛和保存,以备试验分析和作物培养试验应用。实验选用的改良剂为骨炭、海泡石、沸石和赤泥。土壤重金属

含量: Cd 45.85 mg·kg⁻¹、Cu 142.87 mg·kg⁻¹、Pb 464.69 mg·kg⁻¹ 和 Zn 1 408.19 mg·kg⁻¹。土壤 pH 7.06。

供试玉米(*Zea mays*)为中糯 301 杂交品种。选择饱满的玉米种子放入 30% H₂O₂ 溶液中消毒 10 min,然后用蒸馏水冲洗三次,将玉米种子播种到珍珠岩中培养 3 d,直到发芽且芽长 2~3 cm 时移栽到装有土壤的试验盆中。

供试的改良剂中,赤泥购自山东铝业股份有限公司,骨炭购自来源于浙江省赛达富公司,沸石购自桂林灵川县金山思达新型材料厂,海泡石购自湖南浏阳市光大海泡石加工厂。所有的改良剂均过 200 目筛,呈粉状,其基本的理化性质见表 1。改性骨炭的处理方法为:按照骨炭与 5% Al₂(SO₄)₃ 的固液比 1:10,浸泡 12 h 后,抽滤,用去离子水洗三遍,放入烘箱中以 100 ℃左右温度烘干 2 h,冷却至室温。

表 1 供试改良剂的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of additives

改良剂	pH*	Na/g·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	Pb/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹
骨炭	8.52	8.32	0.79	7.47	211.69
赤泥	11.04	44.28	—	100.02	72.68
海泡石	8.61	1.60	—	10.48	322.76
沸石	8.64	0.55	0.98	—	23.20
改性骨炭	5.30	2.89	—	—	143.61

*pH 采用土水比为 1:2.5 进行测定;“—”表示低于检测下限。

1.2 试验设计

设 8 个不同的改良剂添加处理:不添加改良剂(CK)、5% 海泡石(HP)、5% 沸石(FS)、5% 骨炭(GT)、2.5% 骨炭+2.5% 海泡石(GT+HP)、2.5% 骨炭+2.5% 沸石(GT+FS)、2.5% 骨炭+2.5% 赤泥(GT+CN)和 5% Al₂(SO₄)₃ 改性骨炭(GT-G)。每个处理 4 次重复。每盆装土 1.5 kg。每盆分别施入 0.645 g 尿素和 0.645 g 磷酸二氢钾作为基肥供植物生长需要,加水平衡一个月后,将玉米幼苗移栽到土壤中。每盆移植 3 株,培养一周后间苗,每盆保留 1 株玉米苗。每隔 2 d 浇水一次,使土壤含水量保持在田间持水量的 75% 左右。实验在基于计算机调控的可调节温度(18~30 ℃)、湿度(50%~95% RH)和光照(260~350 μmol·m⁻²·s⁻¹)的人工气候室中进行。每周一次调整实验盆的位置,确保每盆的光照和温度基本一致。

1.3 样品采集与分析

玉米生长 45 d 后收获,植物样品用去离子水冲洗、风干后称重,105 ℃下杀青 30 min,然后在 70℃下

烘干至恒重,粉碎、保存待测。土壤带回实验室自然风干,研磨过100目待测。土壤pH采用1:2.5的土水比,酸度计测定。土壤重金属全量采用王水-高氯酸法消解,ICP-OES测定,土壤重金属有效态含量采用0.1 mol·L⁻¹ HCl以1:5的土水比振荡提取2 h, ICP-OES和ICP-MS测定^[18]。植物样品经过微波消解,ICP-OES和ICP-MS测定溶液中的重金属含量。在消解土壤和植物样品过程中,分别加入标准物质GBW 07405和GBW 10016对整个消化过程和分析测试过程进行质量控制。土壤样品重金属回收率:Cd 118.9%、Pb 97.1%、Cu 104.5%和Zn 107.5%;植物样品重金属回收率:Cd 87.6%、Pb 92.3%、Cu 113.2%和Zn 89.8%。

1.4 数据处理

玉米根系向茎叶转移重金属元素的能力用转运系数(Translocation factor,简称TF)表示。

$$TF = C_{\text{shoot-M}} / C_{\text{root-M}}$$

式中M代表不同重金属种类,C_{shoot-M}表示茎叶中的重金属浓度,C_{root-M}表示根中重金属的浓度。

所有数据使用统计软件SPSS 11.5和Excel 2007进行方差分析和多重比较。

2 结果与讨论

2.1 不同改良剂对土壤pH值的影响

pH值可影响土壤重金属的形态变化,因此研究土壤添加改良剂后pH的变化具有十分重要的意义。从图1可以看出,经过45 d的盆栽试验后,除了GT-G处理导致土壤pH值比对照有所降低外,其余改良剂处理均比对照有所升高,其中GT+CN处理pH值(7.89)升高最大。HP、GT、GT+HP处理的pH值在7.28~7.30之间,均显著高于CK处理($P<0.05$)。土壤pH值变化对土壤重金属形态的影响机理,国内外已

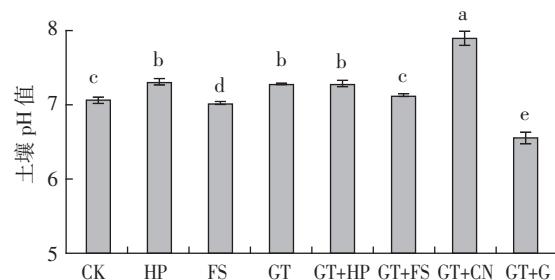


图1 不同改良剂对土壤pH值的影响

进行了深入的研究^[19-20],但是从本实验的结果来看,土壤重金属形态转化和玉米的生物量并不完全取决于pH值的变化。

2.2 不同改良剂对玉米株高和生物量的影响

由表2可知,在不同改良剂处理下,生长在矿区污染土壤中的玉米株高、地上部鲜重、地下部鲜重和总鲜重均发生不同程度的变化。添加改良剂均稍微提高玉米的株高,但方差分析检验与对照处理相比差异不显著,这可能是由于玉米苗期生长速度较慢的原因所引起的。不同改良剂添加对玉米茎鲜重和叶鲜重产生不同的影响,但是对整个地上部鲜重来说,改良剂添加均显著地提高玉米地上部的鲜重(除GT+CN处理外)。玉米地上部鲜重提高最多的改良剂处理为GT-G,相比对照处理提高115.8%。不同实验处理下玉米地上部鲜重的大小顺序为:GT-G>GT+HP>GT+FS>GT>HP>FS>GT+CN>CK。

除了GT+CN处理可显著地降低玉米根系鲜重外($P<0.05$),其他改良剂处理对根系鲜重影响不显著。对玉米总的鲜重来说,除了GT-G处理显著地提高玉米的总鲜重外($P<0.05$),其他改良剂处理的玉米总鲜重与对照相比均不显著。骨炭经过Al₂(SO₄)₃改性可

表2 不同改良剂对玉米株高和生物量的影响

Table 2 Effect of different amendments on the height and dry biomass of corn

处理	株高/cm	根/mg	茎/mg	叶/mg	地上/mg	总重/mg
CK	99.75±5.19a	0.72±0.05a	1.79±0.47c	2.99±0.13c	3.55±0.14d	5.29±0.15b
HP	104.00±4.83a	0.85±0.07a	1.86±0.48c	3.18±1.00c	5.04±1.48bc	5.89±0.71ab
FS	102.2±5.25a	0.81±0.19a	1.87±0.81c	2.70±1.58d	4.57±2.74c	5.38±1.55b
GT	101.6±1.52a	0.78±0.18a	2.02±0.73bc	3.05±1.09c	5.06±1.82bc	6.20±1.34ab
GT+HP	102.0±5.91a	0.89±0.21a	2.23±1.04b	3.53±1.39b	5.76±2.42b	6.65±1.32ab
GT+FS	103.1±5.92a	0.71±0.22a	2.08±0.21bc	3.09±1.18c	5.70±0.75b	6.51±0.51ab
GT+CN	103.0±3.65a	0.55±0.07b	1.33±0.38d	2.50±0.56d	3.83±0.59d	4.38±0.33b
GT-G	104.1±2.78a	0.90±0.04a	3.20±0.33a	4.38±0.47a	7.66±0.73a	8.56±0.38a

注:平均值±标准误差($n=4$),同一列不同字母表示各处理之间差异显著($P<0.05$),下同。

明显地提高玉米地上部鲜重、地下部鲜重和总鲜重。GT+CN 处理导致玉米生物量显著降低的原因可能是添加了 2.5% 骨炭 +2.5% 赤泥后使土壤 pH 值和 Na 等离子含量提高,从而影响玉米的生长,因此以后可考虑降低它们的使用量或者在酸性土壤中使用以避免不良效果的发生。

2.3 不同改良剂对土壤重金属有效态含量的影响

土壤重金属形态的变化是一个复杂的过程,其变化受多种因素影响,包括土壤 pH 值、氧化还原电位、CEC、有机质含量、粒径组成、铁铝锰氧化物含量、植物种类、土壤微生物、土壤温度等。除了个别处理外,添加不同改良剂均可以显著地降低土壤 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的有效态含量($P<0.05$,表 3)。与对照处理相比,不同改良剂分别降低土壤有效态 Cd 含量 4.8%~16.5%,有效态 Pb 含量 10.6%~15.5%,有效态 Cu 含量 4.5%~26.7%,有效态 Zn 含量 2.8%~7.6%。其中 GT、GT+CN 和 GT-G 处理的降低效果较好。我们的研究结果与以往的研究报道相类似。郝晓伟等^[12]通过土壤培养试验发现,污染土壤添加 5% 赤泥并培养 3 个月后醋酸提取态 Pb 和 Zn 含量分别比对照下降 73.5% 和 67.4%。研究赤泥对重金属污染稻田土壤的修复效应,结果表明培养 30、60 d 和 90 d 后土壤交换态 Cd 含量分别比对照下降 19.5%、24.1% 和 25.7%^[21]。林爱军等^[22]采用分级提取法进行研究,得出添加骨炭导致土壤交换态和水溶态 Cd 含量显著下降,而残渣态 Cd 含量却显著提高。

赤泥可降低重金属的生物有效性,这与赤泥可提高土壤的 pH 值有关,同时赤泥富含铁、铝氧化物,铁、铝氧化物表面的活性吸附位点结合了水溶态与交换态的重金属,促进了土壤中的重金属从有效性较高的 HOAc 提取态向有效性较低的 Fe-Mn 氧化物结合态转化^[23]。骨炭主要成分是碳酸磷灰石、Ca₃(PO₄)₂ 和

CaCO₃,其中 PO₄ 占 73.5%,CaCO₃ 占 8.3%^[24],因此骨炭是富含磷的物质,磷可以和某些重金属元素形成不溶于水的沉淀,从而降低土壤重金属的移动性和生物有效性^[25]。X-衍射分析结果也发现,添加骨炭能促使重金属污染土壤形成磷酸类化合物沉淀,从而降低土壤中重金属的生物有效性^[26]。沸石具有比表面积较大、矿物表面有丰富的负电荷等特点,使其对金属离子具有较强的吸附和离子交换能力。通过盆栽试验研究骨炭和沸石对土壤重金属生物有效态含量和蔬菜生长的影响,发现添加骨炭处理显著地提高了土壤的 pH、EC 和有效磷含量,显著地降低了土壤中 Pb 和 Cd 的生物有效性和菜心中的 Pb 和 Cd 的含量^[27]。海泡石具有巨大的比表面和独特的孔结构,因此其对金属离子具有较好的吸附特性^[28],这是海泡石降低土壤重金属生物有效性的原因之一。

2.4 不同改良剂对玉米吸收和积累重金属的影响

2.4.1 Cd

表 4 为不同改良剂对玉米吸收和积累 Cd 的影响,从表中可以看出,除了 GT 和 GT+CN 处理显著地降低玉米根系的 Cd 含量外($P<0.05$),其他改良剂处理对根系 Cd 含量影响不显著。GT 和 GT+CN 处理导致玉米根系 Cd 含量分别比对照处理降低 37.7% 和 55.4%。添加 HP 和 FS 对玉米茎中 Cd 含量影响不显著,但是其他改良剂处理均比对照处理显著地降低玉米茎 Cd 含量,降低幅度为 36.7%~61.4%,GT+CN 处理降低最明显。各个改良剂处理均显著地降低玉米茎叶中的 Cd 含量($P<0.05$),比对照处理降低 27.5%~62.2%,以 GT+CN、GT+HP 和 GT 处理降低 Cd 含量最为明显,这与表 3 中不同改良剂对 Cd 有效态含量影响规律相一致。采用 SPSS 软件进行相关性分析,发现玉米茎 Cd 含量与土壤 Cd 有效态含量呈显著的正相关关系,说明玉米吸收积累 Cd 受土壤有效态 Cd 含

表 3 不同改良剂对土壤重金属有效态含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的影响

Table 3 Effect of different amendments on the available concentration of heavy metal in soil($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	Cd	Pb	Cu	Zn
CK	48.11±0.48a	438.74±37.65a	103.96±0.38a	694.96±9.63a
HP	44.75±0.59b	434.20±8.90a	99.25±2.12b	671.31±12.48b
FS	45.78±0.59b	436.57±10.48a	98.81±2.22b	675.84±10.22ab
GT	40.19±0.77d	380.19±4.78d	76.25±2.03e	642.00±6.46c
GT+HP	41.72±0.59cd	403.38±14.18b	88.37±4.13c	654.03±22.88bc
GT+FS	42.26±0.65c	409.64±5.99b	89.83±1.15c	664.79±6.63bc
GT+CN	41.64±0.96cd	370.83±6.78d	86.84±1.18cd	643.51±6.08c
GT-G	42.04±1.91c	392.04±13.58cd	84.24±0.20d	654.60±19.74bc

表4 不同改良剂对玉米吸收和积累Cd的影响

Table 4 Effect of different amendments on uptake and accumulation of Cd from corn plant

处理	Cd 含量/mg·kg ⁻¹			Cd 转运系数	
	根	茎	叶	茎	叶
CK	128.52±4.52a	23.66±1.27a	53.22±1.17a	0.18±0.01a	0.41±0.01a
HP	104.31±19.59ab	16.56±1.8ab	38.60±3.16b	0.16±0.02a	0.37±0.30b
FS	123.78±16.01a	18.18±1.88a	30.02±1.44cd	0.15±0.02ab	0.24±0.01c
GT	66.20±19.12bc	10.39±0.96b	23.68±1.31d	0.16±0.01a	0.36±0.02b
GT+HP	103.58±17.48ab	11.85±1.21b	26.30±3.61cd	0.11±0.01b	0.25±0.03c
GT+FS	84.58±34.25b	14.97±1.21b	33.15±2.63bc	0.18±0.01a	0.39±0.03a
GT+CN	46.99±5.05c	9.13±0.51b	20.13±1.13d	0.16±0.01a	0.35±0.02b
GT-G	126.65±12.03a	14.56±0.80b	35.38±1.55bc	0.11±0.00b	0.28±0.01c

量影响较大。GT+CN 处理显著降低玉米茎叶中 Cd 含量的原因除了受土壤有效态 Cd 含量影响外,还受到土壤 pH 值变化等因素的影响(图 1)。pH>7.5 时土壤 Cd 主要以粘土矿物、氧化物结合态和残留态形式存在^[29],从而降低玉米对 Cd 的吸收和积累。骨炭、沸石、海泡石和赤泥单一添加或复合添加导致玉米吸收积累 Cd 减少的原因是因为它们显著地降低土壤 Cd 的生物有效性含量(表 3),从而降低土壤 Cd 向玉米植株的迁移和转运。陈春霞等^[27]的研究结果也证实了骨炭和沸石的作用机理。

不同改良剂添加导致 Cd 从玉米根系向茎的转运系数范围在 0.11~0.18 之间,从根系向叶的转运系数在 0.24~0.41 之间。与对照处理相比,GT+HP 和 GT-G 处理显著地降低 Cd 从玉米根系向茎的转运系数,其他改良剂处理影响不大;除了 GT+FS 处理以外,其他改良剂处理均显著地降低 Cd 从玉米根系向叶的转运系数($P<0.05$)。

2.4.2 Pb

不同改良剂对玉米吸收和积累 Pb 的影响见表 5,从表中看出,除了 FS 和 GT+CN 处理可显著地提高

玉米根系对 Pb 的吸收以外,其他改良剂处理对玉米根系 Pb 的含量影响不显著。与对照相比,FS 和 GT+CN 处理导致玉米根系 Pb 含量分别提高 75.5% 和 67.69%。土壤添加 GT+CN、HP、FS 和 GT 显著地降低玉米茎中的 Pb 含量($P<0.05$),与对照相比,分别降低 46.7%、55.6%、59.0% 和 74.0%。对玉米叶 Pb 含量来说,除了 GT+CN 和 GT-G 外,其他改良剂处理均降低了玉米叶中的 Pb 含量,相比 CK 处理增加了 43.3%~65.2%。表 3 中,GT+CN 处理对 Pb 有效态含量的降低效果最明显,但是该处理玉米根系和叶吸收积累 Pb 却显著提高,可能是因为用来进行实验的土壤是复合重金属污染土壤,玉米对 Pb 的吸收积累不仅取决于土壤中 Pb 的有效态含量,还取决于土壤 pH 值、Pb 与其他元素的竞争吸附作用、植物对 Pb 的转运能力等因素的作用^[30~31]。

不同改良剂添加导致 Pb 从玉米根系向茎和叶的转运系数分别在 0.04~0.17 和 0.06~0.19 之间。与 CK 处理相比,HP、FS、GT 和 GT+CN 可显著地降低 Pb 从玉米根系向茎的转运系数($P<0.05$),而所有改良剂添加处理均显著地降低 Pb 从玉米根系向叶的转运系数

表5 不同改良剂对玉米吸收和积累Pb的影响

Table 5 Effect of different amendments on uptake and accumulation of Pb for corn plant

处理	Pb 含量/mg·kg ⁻¹			Pb 转运系数	
	根	茎	叶	茎	叶
CK	54.31±0.48b	9.13±2.94a	10.48±0.16a	0.17±0.05a	0.19±0.00a
HP	52.61±11.71b	4.05±0.89b	5.58±1.07b	0.08±0.02b	0.11±0.02b
FS	95.29±15.40a	3.74±0.97ab	5.69±0.26b	0.04±0.01b	0.06±0.00b
GT	62.41±4.48b	2.37±0.74b	5.34±2.23b	0.04±0.01b	0.09±0.04b
GT+HP	55.07±11.32b	9.15±2.47a	5.93±2.61b	0.16±0.04a	0.11±0.05b
GT+FS	52.45±8.10b	7.68±0.60ab	3.65±1.10b	0.15±0.01a	0.07±0.02b
GT+CN	91.07±12.20a	4.87±1.94b	10.33±2.35a	0.05±0.03b	0.11±0.04b
GT-G	54.99±9.04b	7.91±2.89ab	7.32±1.64ab	0.14±0.05a	0.13±0.03b

($P<0.05$),尤其是FS、GT和GT+FS处理降低Pb从玉米根系向叶的转运系数更明显。

2.4.3 Cu

不同改良剂对玉米吸收和积累Cu的影响见表6,表中显示添加FS、GT、GT+FS和GT+CN显著地降低玉米根系的Cu含量($P<0.05$),与CK处理相比分别降低16.5%、38.4%、38.8%和35.1%。除了HP处理外,其他改良剂处理均可以显著地降低玉米茎中的Cu含量($P<0.05$),相比CK处理降低16.5%~37.4%。添加不同改良剂对玉米叶中Cu含量影响没有达到显著水平。前面已经讨论,改良剂可以显著地降低土壤Cu的生物有效性含量,这是玉米吸收积累Cu显著减少的主要原因之一。陈炳睿等研究6种改良剂对土壤重金属的固定效果,发现添加沸石可降低土壤可交换态Cu含量68.1%,玉米植株Cu含量与土壤Cu有效态含量呈现一定的相关性^[32]。

不同改良剂添加导致Cu从玉米根系向茎和叶的转运系数分别在0.05~0.09和0.09~0.14之间。HP、GT、GT+FS和GT+CN处理导致Cu从玉米根系向茎的转运系数显著比对照处理降低,而GT和GT+FS处

理导致Cu从玉米根系向叶的转运系数比对照处理显著提高,其他改良剂处理均对Cu从玉米根系向茎和叶的转运系数影响不大。

2.4.4 Zn

土壤添加改良剂也影响玉米对Zn的吸收和积累,但是对玉米根系、茎和叶Zn含量影响有差异。除了HP、GT和GT+FS处理可显著地降低玉米根系Zn含量以外,其他处理对根系Zn含量影响不显著(表7)。添加改良剂对玉米茎中Zn含量影响不大。与对照处理相比,FS和GT+HP处理分别降低玉米叶中Zn含量45.0%和32.6%,其他改良剂处理对玉米叶中Zn含量没有影响。不同改良剂降低玉米Zn吸收的机制有两个方面^[12,33~34]:一是pH依赖机制,pH的升高将增加土壤溶液中的OH⁻,它易与阳离子重金属形成氢氧化物,从而降低重金属的生物有效性。pH的升高也会增加土壤胶体表面可变电荷部分负电荷电量,致使土壤胶体对重金属阳离子的吸附量增加。二是非pH依赖机制,改良剂添加的同时也增加了土壤中的胶体类型和数量,使得土壤溶液中的重金属阳离子通过扩散进入胶体晶格被固定,赤泥固定土壤中Zn的主要机

表6 不同改良剂对玉米吸收和积累Cu的影响

Table 6 Effect of different amendments on uptake and accumulation of Cu for corn plant

处理	Cu含量/mg·kg ⁻¹			Cu转运系数	
	根	茎	叶	茎	叶
CK	136.62±9.74a	8.80±1.78a	12.39±1.99a	0.06±0.01b	0.09±0.01b
HP	118.89±3.41ab	8.06±2.15a	11.50±0.21a	0.07±0.02a	0.10±0.00b
FS	114.07±5.81ab	5.58±1.59b	11.41±0.21a	0.05±0.01b	0.10±0.00b
GT	83.61±21.47b	7.35±0.26ab	11.53±0.48a	0.09±0.00a	0.14±0.01a
GT+HP	115.92±13.44ab	5.51±0.81b	10.70±0.46a	0.05±0.01b	0.09±0.00b
GT+FS	88.71±7.31b	7.04±0.52ab	12.03±0.41a	0.08±0.01a	0.14±0.00a
GT+CN	94.51±8.71b	7.32±0.98ab	11.02±0.33a	0.08±0.01a	0.12±0.00a
GT-G	132.20±5.77a	7.16±1.08ab	10.95±0.28a	0.05±0.01b	0.08±0.00b

表7 不同改良剂对玉米吸收和积累Zn的影响

Table 7 Effect of different amendments on uptake and accumulation of Zn for corn plant

处理	Zn含量 mg·kg ⁻¹			Zn转运系数	
	根	茎	叶	茎	叶
CK	372.88±60.91a	648.41±103.9a	118.09±32.91a	1.74±0.28a	0.32±0.09a
HP	282.42±20.06b	523.44±82.36a	89.90±8.15a	1.85±0.29a	0.32±0.03a
FS	412.12±28.10a	437.76±102.5a	64.94±3.96b	1.06±0.25d	0.16±0.01b
GT	280.86±10.32b	493.36±69.67a	83.61±12.36a	1.76±0.25a	0.30±0.04a
GT+HP	348.77±48.91a	458.42±66.81a	79.58±11.65b	1.31±0.19c	0.23±0.03ab
GT+FS	288.00±31.09b	527.30±36.08a	106.92±5.00a	1.83±0.13a	0.37±0.02a
GT+CN	325.38±23.87a	538.85±45.66a	85.02±4.56a	1.66±0.14b	0.26±0.01ab
GT-G	380.37±25.31a	614.19±48.27a	113.24±2.07a	1.61±0.07b	0.30±0.00a

制即基于此。或者是改良剂的加入与土壤溶液中的重金属阳离子发生了共沉淀反应,如骨炭的加入使得磷酸根与Zn²⁺发生了共沉淀反应,固定了土壤中活性较高的Zn²⁺部分。

不同改良剂添加导致Zn从玉米根系向茎的转运系数范围在1.06~1.85之间,从根系向叶的转运系数在0.16~0.37之间。与CK处理相比,FS、GT+HP、GT+CN和GT-G处理均显著地降低Zn从玉米根系向茎的转运系数,而只有FS处理显著降低Zn从玉米根系向叶的转运系数($P<0.05$)。

3 结论

(1)添加不同改良剂处理对玉米的生物量影响不一样,大多数改良剂处理均显著地提高玉米的地上部鲜重和总鲜重。尤其是Al₂(SO₄)₃改性骨炭处理提高玉米生物量最大,相比对照处理玉米总鲜重提高54.9%;

(2)除了个别处理外,添加不同改良剂均显著地降低土壤Cd、Pb、Cu和Zn的有效态含量。与对照处理相比,不同改良剂分别降低土壤有效态Cd含量4.8%~16.5%,有效态Pb含量10.6%~15.5%,有效态Cu含量4.5%~26.7%,有效态Zn含量2.8%~7.6%。其中GT、GT+CN和GT-G处理的降低效果较好;

(3)总体来说,大多数改良剂处理均可以显著地降低玉米植株对Cd、Pb、Cu和Zn的吸收积累,并影响这几个重金属元素从玉米根系向茎和叶的转运系数。

参考文献:

- [1] Turgut C, Pepe M K, Cutright T J. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr and Ni from soil using *Helianthus annuus* [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(1): 147~154.
- [2] Oconnor C S, Leep N W, Edwards R, et al. The combined use of electrokinetic remediation and pytoremediation to decontaminated metal-polluted soils: A laboratory scale feasibility study[J]. *Environment Monitoring and Assessment*, 2003, 84: 141~158.
- [3] Chaney R L, Li Y M, Brown S L, et al. Phytoremediation of soil metals [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8(3): 279~284.
- [4] Lasat M M. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(1): 109~120.
- [5] Chen T B, Wei C Y, Huang Z C, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(11): 902~905.
- [6] Chen T B, Fan Z L, Lei M, et al. Effect of phosphorus on arsenic accumulation in As-hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its implication [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(22): 1876~1879.
- [7] 黑亮,吴启堂,龙新宪,等.东南景天和玉米套种对Zn污染污泥的处理效应[J].环境科学,2007,28(4):852~858.
- [8] HEI L, WU Q T, LONG X X, et al. Effect of co-planting of *Sedum alfredii* and *Zea mays* on Zn-contaminated sewage sludge[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 852~858.
- [9] Madrid F, Romero A S, Madrid L, et al. Reduction of availability of trace metals in urban soils using inorganic amendments[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(4): 365~373.
- [10] 吴增芳.土壤结构改良剂[M].北京:科学出版社,1976,24~34.
- [11] 黄萬霞,许超,吴启堂,等.赤泥对重金属污染红壤修复效果极其评价[J].水土保持学报,2012,26(1):267~272.
- [12] 郝晓伟,黄益宗,崔岩山,等.赤泥对污染土壤Pb、Zn化学形态和生物可给性的影响[J].环境工程学报,2010,4(6):1431~1435.
- [13] Castaldi P, Santona L, Enzo S, et al. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156: 428~434.
- [14] 李鹏,安志装,赵同科,等.天然沸石对番茄及土壤中铅的影响[J].生态环境学报,2010,19(9):2219~2224.
- [15] LI Peng, AN Zhi-zhuang, ZHAO Tong-ke, et al. Effects on Pb in tomato and soil with natural zeolite addition to tomato planting soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(9): 2219~2224.
- [16] 林大松,刘尧,徐应明,等.海泡石对污染土壤镉、锌有效态的影响及其机制[J].北京大学学报(自然科学版),2010,46(3):346~350.
- [17] LIN Da-song, LIU Yao, XU Ying-ming, et al. Effects of sepiolite on the immobilization of cadmium and zinc in soil[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2010, 46(3): 346~350.
- [18] Hao X W, Huang Y Z, Cui Y S. Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(2): 118~122.
- [19] 黄益宗,胡莹,刘云霞,等.重金属污染土壤添加骨炭对苗期水稻吸收重金属的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(6):1481~1486.
- [20] HUANG Yi-zong, HU Ying, LIU Yun-xia, et al. Effects of bone char on uptake and accumulation of heavy metals by three rice genotypes[J].

- Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(6): 1481–1486.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999, 12–15, 211–214.
- LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry [M]. Beijing: Chinese Agricultural Science Press, 1999, 12–15, 211–214.
- [19] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分布分配的影响[J]. 土壤通报, 1991, 1: 103–107.
- WANG Xiao-tang. Effect of soil acidity on distribution and chemical forms of heavy metals in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 1: 103–107.
- [20] Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 27 (2): 1–6.
- [21] Fan M R, Luo L, Liao Y L, et al. Effects of red mud on the remediation of Pb, Zn and Cd in heavy metal contaminated paddy soil[J]. *Agricultural Science & Technology*, 2012, 13(2): 388–392.
- [22] 林爱军, 张旭红, 苏玉红, 等. 骨炭修复重金属污染土壤和降低基因毒性的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 232–237.
- LIN Ai-jun, ZHANG Xu-hong, SU Yu-hong. Chemical fixation of metals in soil using bone char and assessment of the soil genotoxicity[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(2): 232–237.
- [23] Lombi E, Zhao F J, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 435–443.
- [24] 周沁, 曹勤, 黄承武. 骨炭的性质及其在饮水除氟中的应用[J]. 地方病通报, 1990, 5(2): 116–118.
- ZHOU Qin, CAO Qin, HUANG Cheng-wu. The character of bone char and its use in defluoridation of drinking water[J]. *Endemic Disease Bulletin*, 1990, 5(2): 116–118.
- [25] Yu S V, Kalyagina I P. Carbon–carbon composite material[J]. *Inorg Mater*, 2004, 40: 33–49.
- [26] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B, et al. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139(3): 433–439.
- [27] 陈春霞, 卢瑛, 尹伟, 等. 骨炭和沸石对污染土壤中铅和镉生物有效性的影响[J]. 广东农业科学, 2011, 14: 60–62.
- CHEN Chun-xia, LU Ying, YIN Wei, et al. Effect of bonemeal and zeolite on bioavailability of lead and cadmium in contaminated soils[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2011, 14: 60–62.
- [28] 李松军, 罗来涛. 海泡石的改性研究[J]. 江西科学, 2001, 19(1): 61–66.
- LI Song-jun, LUO Lai-tao. Studies on the modification of sepiolite [J]. *Jiangxi Science*, 2001, 19(1): 61–66.
- [29] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 1: 81–86.
- LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transportion of cadmium in soil–water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 1: 81–86.
- [30] 谢素, 寇士伟, 吴鹏辉, 等. Cd–Cu–Pb复合污染对芥菜吸收Cd、Cu和Pb及矿质元素的影响[J]. 环境科学研究, 2012, 4: 453–459.
- XIE Su, KOU Shi-wei, WU Peng-hui, et al. Effects of Cd–Cu–Pb compound contamination on absorption of Cd, Cu, Pb and mineral elements in mustard[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 4: 453–459.
- [31] 付庆灵, 胡红青, 黎佳佳, 等. 灰潮土Cd、Pb复合污染对萝卜产量品质和矿质元素吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 231–235.
- FU Qing-ling, HU Hong-qing, LI Jia-jia, et al. Turnip production and quality and mineral assimilation influenced by complex pollution of cadmium and lead in a grey chao soil of Wuhan[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2005, 24(2): 231–235.
- [32] 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.
- [33] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142: 530–539.
- [34] 高卫国, 黄益宗, 孙晋伟, 等. 赤泥和堆肥对土壤锌形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 879–883.
- GAO Wei-guo, HUANG Yi-zong, SUN Jin-wei, et al. Effects of compost and red mud on the transformation of Zn speciation in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 879–883.