

污灌区镉污染菜地的植物阻隔和钝化修复研究

王 林^{1,2,3}, 秦 旭^{1,2,3}, 徐应明^{1,2,3*}, 孙约兵^{1,2,3}, 梁学峰^{1,2,3}, 董如茵^{1,2,3}

(1.农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 天津 300191; 2.农业部产地环境质量重点实验室, 天津 300191; 3.天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘 要: 为了比较植物阻隔、化学钝化及其联合修复措施对污灌区镉污染菜地的修复效果, 通过大田试验, 研究施用黏土矿物海泡石、膨润土和鸡粪对普通油菜和镉低积累油菜生长和镉吸收的影响, 并通过重金属形态分析探讨其作用机理。结果表明, 施用鸡粪可显著提高普通油菜和镉低积累油菜的地上部生物量, 最大增产率分别为 42.8% 和 127.8%, 而施用黏土矿物则没有显著的增产作用。黏土矿物和鸡粪配合施用显著降低普通油菜地上部镉含量, 最大降幅为 50.5%, 使其低于食品安全标准(GB 2762—2012)规定的叶菜类镉含量限值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 所有钝化处理均显著减少低积累品种地上部镉含量, 使其符合食品安全标准要求。施用鸡粪显著降低土壤有效态镉含量, 最大降幅为 37.0%, 而单独施用黏土矿物对土壤镉有效性没有显著影响; 施用黏土矿物和鸡粪促进土壤镉由活性高的可交换态向活性低的残渣态或有机结合态转化, 从而显著降低了镉的生物有效性。总之, 种植镉低积累品种同时施用黏土矿物和鸡粪, 即联合应用植物阻隔和钝化修复措施, 可以更好地保障污灌区镉污染菜地的安全利用。

关键词: 植物阻隔修复; 钝化修复; 镉低积累品种; 油菜; 海泡石; 膨润土; 鸡粪

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)11-2111-07 doi:10.11654/jaes.2014.11.006

Phytoexclusion and In-situ Immobilization of Cadmium in Vegetable Field in Sewage Irrigation Region

WANG Lin^{1,2,3}, QIN Xu^{1,2,3}, XU Ying-ming^{1,2,3*}, SUN Yue-bing^{1,2,3}, LIANG Xue-feng^{1,2,3}, DONG Ru-yin^{1,2,3}

(1. Department of Pollution Control, Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-environmental Quality, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Agro-environment & Agro-product Safety, Tianjin 300191, China)

Abstract: Phytoexclusion and in-situ immobilization are two common techniques for remediation of soil heavy metals. In this study, a field experiment was carried out to compare remediation efficiency of these two techniques and their combination in cadmium (Cd) contaminated vegetable field in sewage irrigation region. The effects of sepiolite, bentonite and chicken manure on growth and Cd accumulation of a common cultivar (Hanlv) and a low-cadmium-accumulating cultivar of *Brassica chinensis* (Chuantianhuizi) were examined and the mechanism of Cd immobilization was also explored by soil Cd fractionation. Applying chicken manure significantly increased shoot biomass of both cultivars, with maximal increases of 42.8% and 127.8% for Hanlv and Chuantianhuizi, respectively. Addition of clay minerals didn't significantly increase shoot biomass of two cultivars. Combined applications of clays and chicken manure significantly decreased shoot Cd concentrations of the common cultivar, with a maximal reduction of 50.5%, causing shoot Cd concentrations lower than the China Food Safety Standard for Cd of $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2012). In all immobilization treatments, the shoot Cd concentration of low-cadmium-accumulating cultivar was significantly lower than the maximum level permitted by GB 2762—2012. Addition of chicken manure significantly decreased available Cd concentrations in soil, with a maximal reduction of 37.0%, but clay additions didn't decrease soil available Cd concentrations. Clays and chicken manure could promote transformation of exchangeable Cd into residual or organic bound fractions, resulting in significant reduction of Cd bioavailability. To sum up, planting low-cadmium-accumulating cultivar in combination with applications of clay and chicken manure could produce safe vegetables in Cd contaminated fields of sewage irrigation region.

Keywords: phytoexclusion; immobilization; low-cadmium-accumulating cultivar; *Brassica chinensis*; sepiolite; bentonite; chicken manure

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40901154, 21177068, 21107056); 农业科技成果转化资金项目(2012GB23260546); 公益性行业(农业)科研专项(201203045); 天津市自然科学基金项目(14JCYBJC30300)

作者简介: 王 林(1980—), 男, 山东枣庄人, 博士, 副研究员, 从事土壤重金属污染控制研究。E-mail: lwang2013@aliyun.com

* 通信作者: 徐应明 E-mail: ymxu1999@126.com

农业用水短缺和水资源污染严重导致我国大面积农田使用污水灌溉。据全国第二次污灌区普查统计,1998年我国污灌农田面积为361.84万 hm^2 ,占灌溉总面积的7.3%,比20世纪80年代初第一次普查时增加了1.6倍^[1]。由于污灌区不合理的灌溉,农田土壤受到了不同程度的污染。以天津市为例,污灌农田面积高达11.5万 hm^2 ,其中污灌菜地面积为1.4万 hm^2 ,遭受重金属污染面积为1.0万 hm^2 ,尤以镉(Cd)污染最为严重,监测点位中土壤Cd含量超标率为43.5%,叶菜类蔬菜Cd含量超标率高达45.0%^[2]。重金属在土壤和农产品中积累,通过直接接触或食物链传递富集,进而在人体内蓄积,已经对污灌区居民的人体健康造成严重危害^[3-4]。因此,污灌区污染农田的修复和治理已迫在眉睫。

重金属污染农田修复技术可以分为两类。一类是从土壤入手,通过物理、化学或生物手段来减少土壤重金属总量或有效态含量,从而降低重金属毒性和作物对其累积量。其中,原位钝化修复是近年来研究和应用较多的技术,它具有起效快、操作简便且不影响农业生产的优点,然而长期大量使用钝化材料可能对土壤环境造成不利影响,限制了该技术的推广应用^[5-6]。另一类修复技术是从植物入手,通过种植重金属低积累品种来减少作物可食部位的重金属含量,从而达到安全利用污染农田的目的,该项技术被称为植物阻隔修复(Phytoexclusion)^[7]。作为一种低成本、易于推广且环境友好的修复技术,近几年来多位学者推荐其用于重金属中轻度污染农田的治理,然而受到复杂土壤环境的制约,植物阻隔修复技术还未能大面积推广应用^[8-9]。如果将植物阻隔和钝化修复技术联合应用,即种植低积累作物前施用钝化剂降低土壤重金属有效性,就能进一步降低作物重金属含量超标的风险,同时扩大低积累品种的适用范围,但是这方面的研究还不多见。

近年来,作者通过盆栽和小区试验从50个叶用油菜品种中筛选了5个Cd低积累品种,并初步揭示了其低量累积Cd的机理^[10];作者所在课题组通过盆栽试验阐明了黏土矿物及其复配材料对重金属污染土壤的修复效果和作用机制,并通过大田试验证明了黏土矿物钝化修复污染农田的可行性^[11-13]。在上述研究基础上,选择Cd低积累油菜品种和普通品种各1个,通过大田实验,研究海泡石、膨润土及其与有机肥复配处理对两种油菜生长和Cd吸收的影响,探讨其作用机理,以期获得效果较好的联合修复措施,从而保障污灌区Cd污染菜地的安全利用和修复。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大田试验于2012年在天津市郊某污灌菜地进行。该试验点位于天津市北排污河灌区,曾长年使用受镉、铅、汞、铜、锌等多种重金属污染的污水进行灌溉,土壤Cd污染较为严重^[12]。试验点土壤为湖沼相沉积物发育的潮土,其基本理化性质为:pH值7.61,阳离子交换量 $15.8\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,粘粒24.9%,砂粒22.1%,粉粒53.0%,有机质3.22%,全氮 $1.46\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效磷 $45.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效钾 $109\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总Cd $2.47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

供试的两种叶用油菜(*Brassica chinensis*)品种分别为Cd低积累品种川田惠子以及在当地广泛栽种的普通品种寒绿。

供试的钝化材料为海泡石、膨润土以及鸡粪。海泡石购自河北易县海泡石公司,比表面积为 $22.70\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,pH值为10.07,主要化学组成为: CaCO_3 65%, $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$ 8%, $\text{Si}_3\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 9%, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 18%;膨润土购自天津一商化工贸易有限公司,比表面积为 $55.87\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,pH值为8.14,主要化学组成为: SiO_2 57.36%, MgO 1.20%, CaO 5.29%, Al_2O_3 19.24%, TiO_2 0.42%, Fe_2O_3 6.27%;鸡粪由石家庄市希星肥业科技有限公司提供,pH值为6.19,有机质含量为64.51%,N、P、K含量分别为17.0、6.3、7.6 $\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总Cd含量为 $0.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验设计

本试验采用双因素随机区组设计。油菜品种作为一个因素,有2个处理,分别对应普通品种和Cd低积累品种。钝化措施作为另一个因素,设有6个处理,分别为:对照(CK),不添加钝化剂;单一海泡石处理(S),海泡石添加量为 $2.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$;单一膨润土处理(B),膨润土添加量为 $2.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$;单一鸡粪处理(M),鸡粪添加量为 $2.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$;海泡石与鸡粪复配处理(SM),海泡石和鸡粪添加量均为 $2.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$;膨润土与鸡粪复配处理(BM),膨润土和鸡粪添加量均为 $2.25\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。每个处理设3次重复,共计36个小区,每个小区面积为 10 m^2 ,按随机区组排列,采用覆塑料薄膜(埋深20 cm)的田埂分隔,外设保护区。

于2012年3月,采用人工撒施方法将钝化材料均匀施入小区,然后翻耕混匀(深度20 cm)并浇水。4月下旬开始种植油菜,栽培管理措施和当地正常生产一致。油菜生长35 d后收获。

1.3 样品采集和分析

油菜收获时,采用“S”形采样法,在每个小区采集 5 棵油菜,同时采集根区土样。油菜植株分为地上部和根部,依次用自来水和去离子水洗净,称量鲜重,先在 90 ℃下杀青 30 min,然后在 70 ℃烘干至恒重,称量干重,粉碎备用;土样混匀后风干、研磨,然后依次过 1.00 mm 和 0.15 mm 筛,备用。

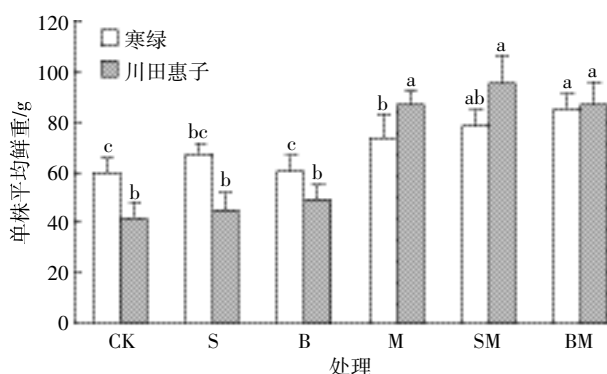
植物样品 Cd 含量分析采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法(体积比 3:1)消解。土壤 Cd 全量分析采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法消解;有效态 Cd 分析根据 NY/T 890—2004,采用 DTPA 溶液浸提,土液比为 1:2,在室温下以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h 后过滤^[14];土壤 Cd 形态分析采用 Tessier 等^[15]提出的分级提取方法浸提,分为 5 个形态:交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态以及残渣态。上述待测液中的重金属含量均采用原子吸收光谱仪(Solaar M6, Thermo Fisher Scientific, USA)测定。土壤与钝化材料的 pH 值采用去离子水浸提(土水比 1:2.5),pH 计(PB-10, Sartorius)测定。土壤基本理化性质按照土壤农化常规分析方法测定^[16]。

1.4 数据处理

试验数据采用 Excel 2010 和 SPSS 11.5 软件进行统计分析。采用单因素方差分析和最小显著差数法(LSD 法)分析同一品种内不同钝化处理之间的差异显著性,采用配对 t 检验分析两个品种间的差异显著性。

2 结果与讨论

2.1 不同修复措施对油菜生物量的影响



同一品种不同小写字母表示各处理间差异显著($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$) between different treatments within the same cultivar. The same below

图 1 不同钝化处理对两种油菜地上部鲜重的影响

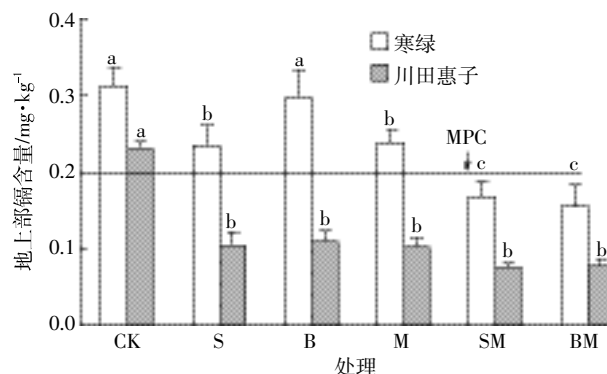
Figure 1 Effects of different immobilization treatments on shoot fresh weight of two cultivars of *B. chinensis*

如图 1 所示,两种油菜在不同钝化处理下地上部鲜重表现出相似的变化规律。施用鸡粪的处理,包括 M、SM 以及 BM,使普通品种寒绿和低积累品种川田惠子的地上部产量显著提高($P < 0.05$),与对照处理相比增幅分别为 22.66%~42.79% 和 106.46%~127.78%;而黏土矿物单一处理下两种油菜地上部鲜重没有显著变化。虽然 t 检验表明不同钝化处理下两个品种地上部产量没有显著差异,但是从增产比率来看,钝化处理对低积累品种的增产效果明显优于普通品种。

作为天然黏土矿物,海泡石和膨润土不含氮磷钾等大量营养元素,单独施用对土壤肥力影响较小,所以供试油菜地上部生物量与对照相比无明显差异。相关研究表明,黏土矿物类钝化材料主要是通过与重金属相互作用,降低土壤重金属活性,减轻重金属对植物的毒害,同时改善土壤理化性状,从而促进植物生长^[17-18]。而供试的鸡粪作为一种有机肥料,含有丰富的有机质和氮磷钾养分,因此施用鸡粪的钝化处理通过其改善土壤肥力的作用显著提高油菜产量。另外,在本研究中,种植低积累品种的对照处理为应用植物阻隔措施,种植普通品种的钝化处理为应用钝化措施,而种植低积累品种的钝化处理则为联合应用两种修复措施。从油菜增产效果来看,单独应用钝化措施和联合应用两种措施都通过钝化剂降低 Cd 污染毒害和提高土壤肥力的作用,显著促进油菜生长,而单独应用植物阻隔措施对油菜产量没有影响。

2.2 不同修复措施对油菜吸收累积镉的影响

不同钝化材料对两个品种地上部 Cd 含量的影响不同,这表明钝化措施对油菜 Cd 吸收的调控效果不



MPC 是食品安全标准(GB 2762—2012)的叶菜类蔬菜镉含量限值
MPC is the maximum permissible concentration for Cd in leafy vegetables according to the China Food Safety Standard for Cd(GB 2762—2012)

图 2 不同钝化处理对两种油菜地上部镉含量(鲜基)的影响

Figure 2 Effects of different immobilization treatments on shoot Cd concentrations(fresh weight basis) of two cultivars of *B. chinensis*

仅和钝化材料有关,也和供试品种密切相关(图2)。

对于普通品种寒绿,与对照处理相比,不同钝化处理下地上部 Cd 含量降幅为 4.27%~50.48%,其中钝化材料复配处理的降低效果显著优于单一处理。与食品安全标准 GB 2762—2012 规定的叶菜类 Cd 含量最大限值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相比,在对照以及钝化剂单一处理下,寒绿油菜的可食部位 Cd 含量超标,而在钝化剂复配处理下,其可食部位 Cd 含量低于最大限值。

与普通品种不同,不同钝化处理对低积累品种川田惠子地上部 Cd 含量的降低作用基本一致,虽然复配处理的降低效果略优于单一处理,但差异并不显著。另外,在对照处理下,低积累品种地上部 Cd 含量超标,而在所有钝化处理下,其 Cd 含量均符合食品安全标准要求。 t 检验表明,在所有处理下,普通品种 Cd 含量都显著高于低积累品种,前者的平均值是后者的 1.01 倍。这表明钝化处理并没有影响油菜 Cd 积累的基因型差异,该差异具有较强的稳定性。另外,从修复措施角度来看,单独应用植物阻隔措施并不能保证油菜在该污灌菜地上的安全生产,单独应用钝化措施只有在钝化剂复配处理下才能使油菜 Cd 含量符合食品安全标准,而当联合应用这两种措施时,施用单一钝化剂即可使油菜 Cd 含量符合食品安全标准要求。

Cd 富集系数为植物地上部 Cd 含量与土壤 Cd 含量的比值,它反映了植物对土壤 Cd 的累积能力。由表 1 可知,与对照处理相比,施用鸡粪的单一和复配处理均可显著降低寒绿油菜的 Cd 富集系数,最大降幅为 53.92%,而黏土矿物单一处理下寒绿油菜的 Cd 富集系数没有显著变化。对于低积累品种川田惠子,所有钝化处理均可显著降低油菜的 Cd 富集系数,最大降幅为 67.84%,其中黏土矿物与鸡粪复配处理的降低效果最佳,显著优于黏土矿物单一处理。另外, t 检验表明,在所有处理下,普通品种的 Cd 富集系数都显

著高于低积累品种,前者的平均值是后者的 1.72 倍。

Cd 转运系数为植物地上部 Cd 含量与根部 Cd 含量的比值,它反映了 Cd 在植物体内由根部向地上部的转运能力。由表 1 可知,除了膨润土单一处理外,其余钝化处理都可使寒绿油菜的 Cd 转运系数显著降低,最大降幅为 48.23%。对于低积累品种川田惠子,所有钝化处理的 Cd 转运系数都显著低于对照处理,最大降幅为 47.23%。另外, t 检验表明,在所有处理下,普通品种的 Cd 转运系数都显著高于低积累品种。

2.3 不同修复措施对土壤 pH 值和有效态镉含量的影响

pH 值是影响土壤重金属有效性的关键因素之一。由图 3 可知,种植两个品种土壤的 pH 值在不同钝化处理下的变化规律基本一致。施用鸡粪可显著降低土壤 pH 值,与对照处理相比分别降低 0.29 和 0.25 个单位;而施用海泡石可显著提高土壤 pH 值,与对照相比分别升高 0.21 和 0.20 个单位;除了 BM 处理下种植寒绿油菜的土壤 pH 值显著下降外,膨润土单一处理以及钝化剂复配处理下土壤 pH 值与对照相比没有显著差异。钝化材料对土壤 pH 值的影响和其 pH 值密切相关。本研究中供试土壤 pH 值为 7.61,呈弱碱性;而海泡石 pH 值为 10.07,呈强碱性,因此施用海泡石可显著提高土壤 pH 值;膨润土 pH 值为

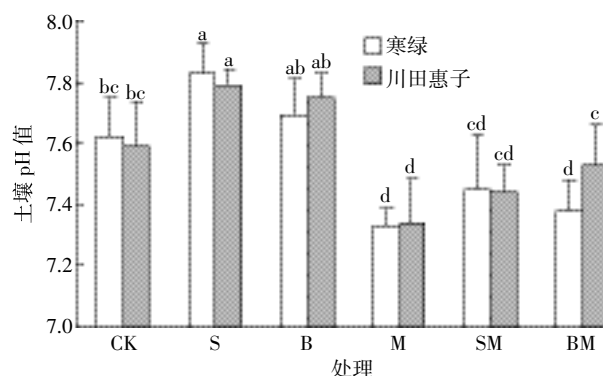


图3 不同钝化处理对土壤 pH 值的影响

Figure 3 Effects of different immobilization treatments on soil pH

表1 不同钝化处理下油菜地上部镉富集系数和转运系数(干基)

Table 1 Shoot Cd enrichment factors and translocation factors (dry weight basis) of *B. chinensis* under different immobilization treatments

镉累积参数	品种	CK	S	B	M	SM	BM
富集系数	寒绿	3.19±0.45ab	2.74±0.18b	3.45±0.35a	2.06±0.41c	1.47±0.22d	1.49±0.20d
	川田惠子	2.55±0.32a	1.43±0.25b	1.66±0.11b	1.07±0.05bc	0.82±0.16c	0.82±0.22c
转运系数	寒绿	0.821±0.120a	0.521±0.037bc	0.673±0.068ab	0.474±0.078bc	0.468±0.032c	0.425±0.025c
	川田惠子	0.671±0.089a	0.505±0.074b	0.517±0.114b	0.354±0.063c	0.382±0.028bc	0.412±0.052bc

注:同一行不同小写字母表示各处理间差异显著($P < 0.05$)。

Notes: Values followed by different lowercase letters within a row are significantly different at $P < 0.05$ level.

8.14,和供试土壤差别较小,因此添加膨润土未显著改变土壤pH值;鸡粪 pH 值为 6.19,呈酸性,因此施用鸡粪使土壤pH值显著降低。

为了评价不同钝化处理对土壤 Cd 有效性的影响,采用 DTPA 浸提法测定了土壤有效态 Cd 含量。由图 4 可知,钝化材料对两个品种生长土壤的 Cd 有效性影响基本一致。与对照相比,钝化处理下 Cd 有效态含量降幅为 10.21%~37.01%,其中施用鸡粪的处理,包括 M、SM 以及 BM,使土壤有效态 Cd 含量显著降低,而黏土矿物单一处理下土壤有效态 Cd 含量没有显著变化。另外,*t* 检验表明,不同处理下两个品种生长土壤的有效态 Cd 含量没有显著差异。从修复措施角度来看,单独应用钝化措施和联合应用两种措施可以明显降低土壤 Cd 有效性,而单独应用植物阻隔措施则对土壤 Cd 有效性没有影响。

2.4 不同修复措施对土壤镉形态的影响

为了揭示钝化措施修复 Cd 污染土壤的作用机

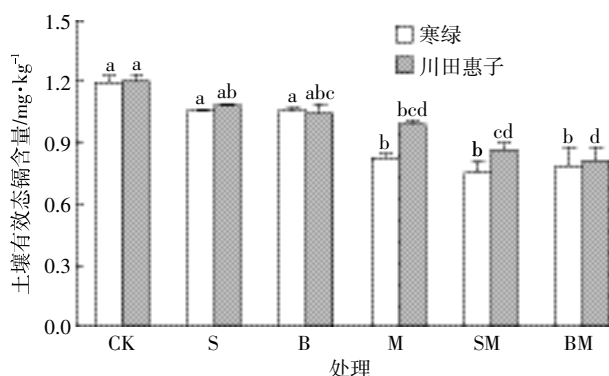


图 4 不同钝化处理对土壤有效态镉含量的影响

Figure 4 Effects of different immobilization treatments on soil available Cd concentrations

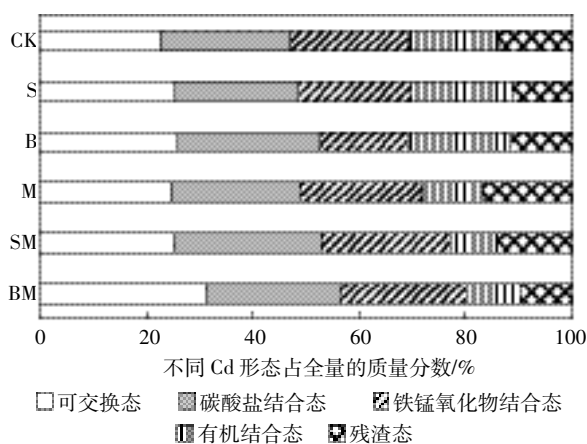


图 5 不同钝化处理对寒绿油菜种植土壤镉形态的影响

Figure 5 Effects of different immobilization treatments on Cd fractions in soil cultivated with pakchoi cultivar Hanlv

理,采用 Tessier 分级提取法分析修复过程中土壤 Cd 形态的变化。如图 5 和图 6 所示,在未添加钝化剂的土壤中,Cd 的赋存形态以可交换态、碳酸盐结合态以及铁锰氧化物结合态为主,三者占 Cd 全量的比例之和超过 80%。对于种植寒绿油菜的小区,施用钝化剂使得土壤可交换态 Cd 比例显著降低,降幅为 7.8%~12.2%;膨润土与鸡粪复配处理使碳酸盐结合态 Cd 比例显著升高,增幅为 4.7%,其余处理下该形态 Cd 比例与对照相比无显著差异;鸡粪单一处理以及膨润土与鸡粪复配处理下铁锰氧化物结合态 Cd 比例显著降低,降幅分别为 4.7%和 5.3%;施用鸡粪的处理,包括 M、SM 以及 BM,使有机结合态 Cd 比例较对照显著升高,增幅为 5.5%~8.2%;除了鸡粪单一处理外,其余钝化处理使残渣态 Cd 比例显著升高,增幅为 6.0%~7.3%。

对于种植低积累油菜川田惠子的小区,施用钝化剂使得土壤可交换态 Cd 比例显著降低,降幅为 5.3%~8.9%;所有钝化处理下碳酸盐结合态 Cd 比例与对照相比无明显差异;鸡粪单一处理下铁锰氧化物结合态 Cd 比例较对照显著降低,降幅为 7.4%;施用鸡粪的处理,包括 M、SM 以及 BM,使有机结合态 Cd 比例较对照显著升高,增幅为 6.8%~9.4%;海泡石、膨润土单一处理以及膨润土与鸡粪复配处理使残渣态 Cd 比例显著升高,增幅为 4.2%~7.2%。

总的来看,施用海泡石和膨润土可显著降低土壤可交换态 Cd 比例,显著提高土壤残渣态 Cd 比例,而对其余 3 个形态没有显著影响。这是由于一方面海泡石呈强碱性,可以显著提高土壤 pH 值,从而促进土壤胶体对 Cd 的吸附,同时生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdCO_3 沉

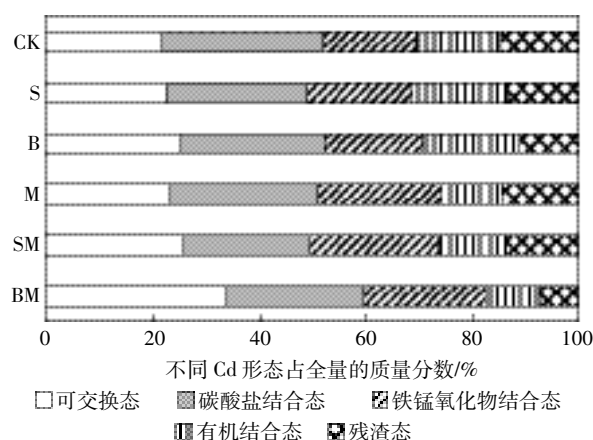


图 6 不同钝化处理对川田惠子油菜种植土壤镉形态的影响

Figure 6 Effects of different immobilization treatments on Cd fractions in soil cultivated with Chuantianhuizi cultivar

淀^[11,19];另一方面,海泡石和膨润土作为硅酸盐黏土矿物,具有较大的比表面积,层状结构间含有大量的可交换阳离子,可以通过表面吸附和离子交换作用促进Cd由活性高的形态向活性低的形态转化,从而显著降低其生物有效性^[14,12,20-21]。

施用鸡粪可以显著降低土壤可交换态以及铁锰氧化物结合态Cd比例,显著提高有机结合态Cd比例,对碳酸盐结合态和残渣态Cd比例没有显著影响。这主要是因为鸡粪富含有机质,施入土壤后经微生物分解会产生大量的腐植酸如胡敏酸,而腐植酸含有丰富的官能团,如-COOH、-OH、-C=O、-NH₂以及-SH等,对Cd离子及其水合氧化物有较强的螯合作用,可以形成不溶性腐植酸-Cd螯合物,进而使得土壤中的Cd由活性较高的可交换态和铁锰氧化物结合态向活性较低的有机结合态转化,从而显著降低Cd的生物有效性,减少油菜Cd吸收^[22-24]。

黏土矿物和鸡粪复配处理可显著降低土壤可交换态Cd比例,显著提高土壤有机结合态Cd比例,而对其余3个形态Cd比例的影响则因品种而异。鸡粪富含有机质和氮磷钾养分,因此黏土矿物和鸡粪复配处理具有较好的增产作用;同时黏土矿物和鸡粪都具有较好的钝化效应,前者促进Cd由活性态向残渣态转化,后者促进Cd由活性态向有机结合态转化,二者配合使用可显著降低Cd有效性。另外,鸡粪作为有机肥在土壤中分解速度较快,其钝化重金属作用会随着所含大分子有机物分解而逐渐减弱,而黏土矿物在土壤中不易分解,其钝化重金属作用持久性较好,因此二者复配处理可以克服有机肥钝化持久性较差的缺点^[25]。总之,由于显著促进油菜生长、协同钝化效应以及延长钝化作用时间,黏土矿物和鸡粪复配处理的钝化修复效果明显优于二者的单一处理。

3 结论

(1)施用鸡粪显著提高普通油菜和Cd低积累油菜的地上部生物量,最大可使其比对照处理分别增加42.8%和127.8%,而施用黏土矿物对油菜地上部产量没有显著影响。

(2)黏土矿物和鸡粪复配处理显著降低普通品种地上部Cd含量,最大降幅为50.5%,使其低于食品安全标准限值;所有钝化处理均显著减少低积累品种地上部Cd含量,使其符合食品安全标准要求。

(3)施用海泡石可显著提高土壤pH值,施用鸡粪则显著降低土壤pH值,而施用膨润土对土壤pH

值没有显著影响。施用鸡粪的单一和复配处理显著降低土壤有效态Cd含量,最大降幅为37.0%,而黏土矿物单一处理则对土壤有效态Cd没有显著影响。

(4)施用海泡石和膨润土显著降低土壤可交换态Cd比例,显著提高土壤残渣态Cd比例;施用鸡粪显著降低土壤可交换态以及铁锰氧化物结合态Cd比例,显著提高有机结合态Cd比例;而黏土矿物和鸡粪复配处理显著降低土壤可交换态Cd比例,显著提高土壤有机结合态Cd比例。通过这些作用,施用钝化剂促进土壤Cd由活性高的形态向活性低的形态转化,从而降低其生物有效性,减少油菜Cd吸收。

参考文献:

- [1] 王贵玲, 蔺文静. 污水灌溉对土壤的污染及其整治[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 163-166.
WANG Gui-ling, LIN Wen-jing. Contamination of soil from sewage irrigation and its remediation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2): 163-166.
- [2] 徐震, 田丽梅, 江应松, 等. 天津市污灌区农田环境质量现状分析[J]. 天津农林科技, 1999(6): 26-28.
XU Zhen, TIAN Li-mei, JIANG Ying-song, et al. The present situation analysis of environmental quality of sewage-irrigated farmland in Tianjin[J]. *Science and Technology of Tianjin Agriculture and Forestry*, 1999(6): 26-28.
- [3] 王祖伟, 李宗梅, 王景刚, 等. 天津污灌区土壤重金属含量与理化性质对小麦吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1406-1410.
WANG Zu-wei, LI Zong-mei, WANG Jing-gang, et al. Absorption to heavy metals by wheat and influencing features in sewage-irrigated soil in Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1406-1410.
- [4] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1467-1473.
SUN Yue-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The immobilization remediation of Cd contaminated soils in wastewater irrigation region and its ecological effects[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(8): 1467-1473.
- [5] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1214-1222.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [6] Udeigwe T K, Eze P N, Teboh J M, et al. Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality[J]. *Environment International*, 2011, 37(1): 258-267.
- [7] Dickinson N M, Baker A J M, Doronila A, et al. Phytoremediation of inorganics: realism and synergies[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2009, 11(2): 97-114.

- [8] Mench M, Lepp N, Bert V, et al. Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: Outcomes, assessment and outlook from COST Action 859[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(6): 1039–1070.
- [9] Tang Y T, Deng T H B, Wu Q T, et al. Designing cropping systems for metal-contaminated sites: A review[J]. *Pedosphere*, 2012, 22(4): 470–488.
- [10] Wang L, Xu Y M, Sun Y B, et al. Identification of pakchoi cultivars with low cadmium accumulation and soil factors that affect their cadmium uptake and translocation[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, doi: 10.1007/s11783-014-0676-7.
- [11] 王 林, 徐应明, 孙 扬, 等. 海泡石及其复配材料钝化修复镉污染土壤[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9): 2093–2098.
WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Yang, et al. Immobilization of cadmium contaminated soils using sepiolite and its compound materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(9): 2093–2098.
- [12] 梁学峰, 徐应明, 王 林, 等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1011–1018.
LIANG Xue-feng, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. In-situ immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(5): 1011–1018.
- [13] 王 林, 徐应明, 梁学峰, 等. 广西刁江流域 Cd 和 Pb 复合污染稻田土壤的钝化修复[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 563–568.
WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Remediation of contaminated paddy soil by immobilization of pollutants in the Diaojiang catchment, Guangxi[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5): 563–568.
- [14] 中华人民共和国农业部. NY/T 890—2004 土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Ministry of Agriculture of PRC. NY/T 890—2004 Determination of available zinc, manganese, iron, copper in soil—extraction with buffered DTPA solution[S]. Beijing: China Standards Press, 2005.
- [15] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical chemistry*, 1979, 51(7): 844–850.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25–200.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000: 25–200.
- [17] 徐明岗, 张 青, 王伯仁, 等. 改良剂对重金属污染红壤的修复效果及评价[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(1): 121–126.
XU Ming-gang, ZHANG Qing, WANG Bo-ren, et al. Evaluation the remediation effects of amendments in heavy metal polluted red soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(1): 121–126.
- [18] 王 林, 徐应明, 孙 扬, 等. 天然黏土矿物原位钝化修复镉污染土壤的研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(3): 35–38.
WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Yang, et al. Immobilization of cadmium contaminated soils using natural clay minerals[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2010, 10(3): 35–38.
- [19] Bolan N S, Adriano D C, Mani P A, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils: II. Effect of lime addition[J]. *Plant and Soil*, 2003, 251(2): 187–198.
- [20] Shirvani M, Kalbasi M, Shariatmadari H, et al. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2178–2184.
- [21] Li L Y, Li F. Heavy metal sorption and hydraulic conductivity studies using three types of bentonite admixes[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2001, 127(5): 420–429.
- [22] Liu L N, Chen H S, Cai P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2–3): 563–567.
- [23] 白玲玉, 陈世宝, 华 璐, 等. 腐植酸与 Cd、Zn 的络合特性研究[J]. 核农学报, 2000, 14(1): 44–48.
BAI Ling-yu, CHEN Shi-bao, HUA Luo, et al. Studies on characteristics of complexation of Cd and Zn with humic acids[J]. *Acta Agriculturae Nucleatae Sinica*, 2000, 14(1): 44–48.
- [24] Koukal B, Guéguen C, Pardos M, et al. Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(8): 953–961.
- [25] Herwijnen R, Hutchings T R, Al-Tabbaa A, et al. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(3): 347–354.