

混合无机改良剂对酸性多重金属污染土壤的改良效应

郭荣荣, 黄凡, 易晓媚, 龙新宪*

(华南农业大学资源环境学院环境科学与工程系, 广州 510642)

摘要:为筛选适合于治理和修复酸性多重金属污染土壤的无机混合改良剂,通过正交土壤培育实验,研究了不同剂量的石灰石、沸石和羟基磷灰石组配的混合改良剂对广东省韶关市大宝山周边的酸性多重金属污染土壤的改良作用,根据其提高土壤 pH 和固定土壤 Cu、Zn、Pb、Cd 的效果,从中筛选出效果较好的 6 种混合改良剂配方,并以红油麦菜为供试植物进行盆栽试验。土壤培育实验显示,15 种混合改良剂均显著提高了土壤 pH,对土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 有很好的固定效果。统计分析显示,混合改良剂对土壤中 Pb、Cd、Zn 固化效果的影响依次为石灰石>羟基磷灰石>沸石,对 Cu 固化效果影响依次为石灰石>沸石>羟基磷灰石。盆栽试验发现:6 种无机混合改良剂显著增加了土壤 pH 值,降低了 Cd、Cu、Zn、Pb 的有效态含量,且土壤 pH 值和 Cd、Cu、Zn 的有效态含量呈显著负相关。当土壤 pH 为 6~7 时,红油麦菜的生长健康,其中混合改良剂($4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 沸石+ $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 石灰石+ $6\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 羟基磷灰石)处理后,红油麦菜可食部分的生物量最高。当土壤施加改良剂的用量过大、土壤 pH 过高时(处理 A 与 B),植物的生长状态较差。虽然混合改良剂显著降低了土壤中 Pb、Cd 的有效态含量,但红油麦菜地上部的 Cd 含量均显著超过食品卫生标准,Pb 含量超过或接近食品卫生标准。因此,石灰石、沸石和羟基磷灰石混合无机改良剂在改善红油麦菜的生长和提高产量上有很大效果,但不能保障红油麦菜在大宝山周边的酸性多重金属污染土壤上的安全生产。

关键词:石灰石;羟基磷灰石;沸石;酸性多重金属污染土壤;金属有效性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)04-0686-09 doi:10.11654/jaes.2015.04.012

Remediation of Multi-metals Contaminated Acidic Soil by Mixed Inorganic Amendments

GUO Rong-rong, HUANG Fan, YI Xiao-mei, LONG Xin-xian*

(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The main objective of the present study was to determine the capacity of mixtures of some inorganic amendments to reduce the bioavailability of heavy metals in multiple-metals-contaminated acidic soil. Incubation experiment with orthogonal experimental design was conducted to study the efficiency of mixed inorganic amendments in increasing soil pH and decreasing the mobility of Cd, Pb, Cu and Zn in a multi-metals-contaminated acid soil collected from the Dabaoshan area of Shaoguan City, Guangdong Province. Then a pot experiment was carried out to examine the effects of six different combinations of three inorganic amendments on heavy metal bioavailability and growth and heavy metal accumulation of red leaf lettuce (*Lactuca sativa* L.). All combinations of three inorganic amendments significantly increased soil pH and reduced the mobility and bioavailability of Cd, Pb, Cu and Zn in soil. The ability of immobilizing soil Pb, Cd, and Zn decreased in order of limestone > hydroxyapatite > zeolite, but for soil Cu it was limestone > zeolite > hydroxyapatite. There were significant negative correlations between soil pH and bioavailable Cd, Zn, and Cu. When soil pH was raised to 6~7 by supplying inorganic amendments, red leaf lettuce grew healthy and the highest shoot biomass was obtained in soil treated with $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ zeolite+ $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ limestone + $6\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ hydroxyapatite. However, over-doses of inorganic amendments inhibited the growth of red leaf lettuce. Though all these mixed amendments significantly reduced the bioavailability of Pb and Cd in soil, the shoot Cd concentrations were still greater than $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (the limit for food health standard), while shoot Pb concentrations were close to the limit value ($0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). In summary, mixed amendments of limestone, zeolite and hydroxyapatite can improve the growth of red leaf lettuce in multi-metals contaminated acid soil, but the safety of red leaf lettuce is still a concern.

Keywords: limestone; hydroxyapatite; zeolite; multi-metals contaminated acidic soil; metal bioavailability

收稿日期:2014-11-17

基金项目:广东省科技计划项目(2012A030700004)

作者简介:郭荣荣(1989—),女,硕士研究生,主要从事土壤重金属修复研究。E-mail:crystal_8909@sina.com

*通信作者:龙新宪 E-mail:longxx@scau.edu.cn

随着城市化、工业化以及农业集约化进程的加快,土壤重金属污染已成为全球关注的环境问题之一^[1]。土壤中的重金属大多来源于人类活动,如农业灌溉、城市化、工业化与采矿业等,其中采矿业是土壤重金属污染最重要的来源之一^[2-3]。我国国土面积 960 万 km²,由于采矿业的发展,目前已经造成 150 万 km² 的荒地,并且这一数字还在以每年 46 700 hm² 的速度增加^[4]。土壤重金属污染具有长期性、滞后性、累积性等特点,可以通过多种途径进入食物链累积和放大,严重威胁人类健康^[5-6]。因此,重金属污染土壤的修复是我国当前亟待解决的环境问题之一。在众多土壤改良技术中,重金属污染土壤的化学改良技术对土壤环境破坏小、费用较低、易于操作,特别适合于大面积的中、低度污染农田的修复和治理^[7]。当前,重金属污染土壤的改良剂主要包括:石灰性物质、磷酸盐类、无机矿物质和有机物料。张晓熹等^[8]的盆栽试验发现,石灰石可以在短期内显著减轻土壤对芥菜的毒害作用,增加芥菜产量,降低芥菜镉含量,石灰的持效时间通常较短。邵乐等^[9]的大田试验发现,石灰的后效作用能维持一年半左右;李刚等^[10]的研究表明,含磷赤泥颗粒对土壤 Pb 具有很好的钝化作用,含磷物质不仅对 Pb 有很好的固定效果,对共存的其他金属 Cd、Cu 和 Zn 等也有一定的稳定效果;章明奎等^[11]发现沸石对降低矿区土壤水溶态重金属有良好作用,并且对土壤重金属有较长的稳定效果;李正强等^[12]提出施用有机肥显著降低土壤重金属有效态,并显著抑制了 Cd、Pb 向光叶紫花苜蓿地上部转移和积累。

化学改良技术的关键在于选择经济、有效的改良剂。矿山周边土壤往往属于复合污染,而且土壤的 pH 偏低,由于不同改良剂对不同的重金属的作用机理不同,单一的改良剂可能对一种重金属的固定效果较好,而对其他金属元素的效果较差^[13]。此外,如果施用单一改良剂,其用量往往会很高,从而造成土壤结构的破坏或影响植物的正常生长^[14],或者是需要每年不断追施改良剂。因此,本研究选择了石灰石、羟基磷灰石、沸石三类不同性质的改良剂,首先采用四水平三因素的正交实验设计,通过土壤培育试验来筛选出对酸性多重金属污染土壤中重金属固定效果较好的混合改良剂配比;根据筛选结果进行盆栽试验,进一步验证混合改良剂对红油麦菜生长和可食部分重金属含量的影响,以期得到应用于酸性多重金属污染土壤改良的混合无机改良剂。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试的三种化学改良剂分别为沸石(化学纯)、石灰石(分析纯)和羟基磷灰石(分析纯)。供试土壤为酸性重金属污染土壤,采自广州韶关上坝村受大宝山矿山废水污染的农田土壤,其基本理化性质如下:土壤 pH(土:水=1:2.5,玻璃电极法)为 3.70,有机质(重铬酸钾容量法)含量为 18.15 g·kg⁻¹,重金属总量(硝酸-氢氟酸-高氯酸消煮法,原子吸收光谱测定)分别为 Cd 0.56 mg·kg⁻¹、Pb 1 646.89 mg·kg⁻¹、Cu 695.07 mg·kg⁻¹、Zn 503.60 mg·kg⁻¹,重金属有效态含量(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 浸提,原子吸收光谱测定)分别为 Cd 0.335 mg·kg⁻¹、Pb 13.92 mg·kg⁻¹、Cu 12.11 mg·kg⁻¹、Zn 37.99 mg·kg⁻¹。

1.2 土壤培育试验

土壤样品自然风干,去除杂物,磨碎过 2 mm 尼龙筛。准确称取 50.00 g 土样多份,置于 100 mL 烧杯中。实验处理采用三因素四水平正交实验设计(表 1),沸石、石灰石和羟基磷灰石各设 4 个水平,用量分别为 0、2.0、4.0、6.0 g·kg⁻¹,以不加任何改良剂的土壤为对照(CK),每个处理重复 3 次。改良剂与土壤充分混匀后,每个烧杯中加入 20 mL 去离子水,使土壤含水量约为田间最大持水量的 60%,置于干燥通风处。

表 1 正交实验设计方案
Table 1 The orthogonal experimental design

处理 Treatment	改良剂施用量 Amount of amendments/g·kg ⁻¹			
	沸石 Zeolite	石灰石 Limestone	羟基磷灰石 Hydroxy-apatite	
对照 CK	0	0	0	
1	0	2	2	
2	0	4	4	
3	0	6	6	
4	2	0	2	
5	2	2	0	
6	2	4	6	
7	2	6	4	
8	4	0	4	
9	4	2	6	
10	4	4	0	
11	4	6	2	
12	6	0	6	
13	6	2	4	
14	6	4	2	
15	6	6	0	

土壤培育 20 d 和 40 d,取土壤样品测定土壤 pH 和有效 Cd、Pb、Cu、Zn 的含量,并计算不同混合改良剂对重金属的固化率。

固化率=(CK-DT)/CK×100%

式中:CK 为对照土壤中的某种重金属有效态含量;DT 为施加改良剂土壤中的某种重金属有效态含量。

1.3 盆栽试验

根据土壤培育试验的结果,从中挑选出对土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 固定效果最佳的 6 个处理(表 2)进行盆栽试验,以不加改良剂的土壤为对照。每盆装土 0.8 kg,改良剂与土壤充分混匀后,加入单蒸水至田间最大持水量,室温下平衡 20 d,开始盆栽试验。

表 2 盆栽试验改良剂的施用水平

Table 2 Application rates of amendments in pot experiment

处理 Treatment	改良剂施用量 Amount of amendments/g·kg ⁻¹		
	沸石 Zeolite	石灰石 Limestone	羟基磷灰石 Hydroxy-apatite
对照 CK	0	0	0
A	0	4	4
B	2	6	4
C	4	2	6
D	4	4	0
E	6	0	6
F	6	2	4

将红油麦菜种子(北京华蔬有限公司,极品红油麦菜)播种在人工基质中,待幼苗长出第 4 或第 5 片真叶后(8~10 d),每盆移植一株。红油麦菜生长期间,根据其生长需要从花盆底部托盘补加双蒸水,以保持土壤的湿度。植物生长 50 d 后,收获植物(地上部和根系)和土壤样品。植物样品先用自来水冲洗干净,再用去离子水冲洗 3 次,自然晾干后记录植物的鲜重,105℃杀青 30 min,然后 65℃烘干至恒重,记录地上部和根系的干重,最后磨细备用。土壤样品自然风干,过 20 目和 100 目筛待分析。

1.4 分析方法

土壤 pH 测定参照国家标准 NY/T 1377—2007:取 1000 mL 去离子水于大烧杯中,在电炉上煮沸 5 min,用保鲜膜封好,自然冷却;称取通过 1 mm 孔径筛的风干土壤样品 10.00 g 于 25 mL 小烧杯中,按照水土比例 2.5:1,加入 25.0 mL 上述去离子水;用磁力搅拌器搅拌 1 min,放置 30 min;用矫正过的 pH 计测定悬液的 pH 值。

土壤有效 Cd、Pb、Cu、Zn 的测定参照鲍士旦第三版《土壤农化分析》,称取通过 20 目筛的风干土 10.00

g 放入 150 mL 三角瓶中,加 25 mL 1 mol·L⁻¹ NH₄NO₃ 浸提液,在 160 r·min⁻¹ 恒温 25℃振荡 2 h,取出,静置 5 min,取上层清液过滤。原子吸收光谱法测定滤液中 Cd、Pb、Cu、Zn 含量。

植物 Zn、Cu、Pb、Cd 的测定参照鲍士旦第三版《土壤农化分析》,采用干灰化-原子吸收光谱法。即准确称取一定量植物样品,先在电炉上炭化,然后置于马福炉中(500±5)℃灰化约 8 h,取出坩埚,冷却后加盐酸(6 mol·L⁻¹)溶解,定容到 50 mL,火焰原子吸收分光光度计(Z-2000)测定 Cd、Pb、Cu、Zn 含量。

1.5 数据分析

数据用 Excel 2003 作预处理,应用 SAS 9.0 软件对试验数据进行方差分析,多重比较采用新复极差法(Duncan 法),采用 P=0.05 的显著水平。

2 结果与分析

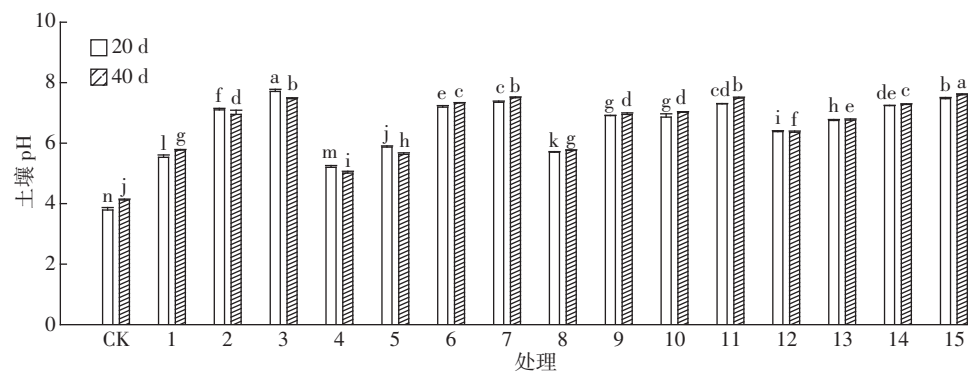
2.1 不同混合改良剂对土壤 pH 的影响

供试土壤因多年采用受大宝山矿山废水污染的水灌溉,土壤 pH 值很低,属于极酸性土壤。由图 1 可知,各种混合改良剂均使土壤 pH 值显著升高,且各处理之间差异显著。随着沸石、石灰石和羟基磷灰石用量的增加,土壤 pH 值逐渐升高,其中处理 3(6 g·kg⁻¹ 石灰石+6 g·kg⁻¹ 羟基磷灰石)的土壤 pH 值最高(7.71),比对照土壤增加了约 3 个单位。正交统计分析显示,对土壤 pH 影响最大的是石灰石。对比土壤培育 20 d 和 40 d 的结果,土壤 pH 变化不显著,说明平衡 20 d 后,改良剂与土壤组分之间的相互作用基本上达到了稳定平衡。

2.2 不同混合改良剂对土壤中 Pb、Cd、Cu、Zn 有效性的影响

与对照土壤相比,施加各种混合改良剂后,土壤中的有效态 Cd、Pb、Cu、Zn 含量均显著降低(表 3)。对比土壤培育 20 d 和 40 d 的结果发现,土壤有效态 Cd、Pb、Cu、Zn 含量变化均不大,只有个别处理组略有下降,这也说明改良剂与土壤组分作用 20 d 后,基本上达到了稳定平衡。

对土壤培育 40 d 的结果进行单因素统计分析,当沸石施用量为 4 g·kg⁻¹ 时,土壤中 Cd 的固化效果达到 94.25%;当石灰石施用量为 2 g·kg⁻¹ 时,土壤中 Cd 的固化效果达到 95.33%;当羟基磷灰石施用量为 4 g·kg⁻¹ 时,土壤中 Cd 的固化效果达到 95.83%。这表明沸石和羟基磷灰石施用量为 4 g·kg⁻¹,或石灰石施用量为 2 g·kg⁻¹ 时,可以对该酸性多金属污染土壤中



数据为平均值±标准差(n=3);采用 Duncan 多重比较,具有相同字母的数据间无显著差异(P<0.05)。下同
Data are mean ± standard deviation (n=3); Means followed by the same letter are not significantly different (P<0.05) according to Duncan's multiple comparison test. The same below.

图 1 不同混合无机改良剂与土壤培养 20 d 和 40 d 对土壤 pH 值的影响
Figure 1 Effect of different treatments on soil pH after 20 and 40 day incubations

表 3 不同混合改良剂对土壤中重金属有效态含量的影响(mg·kg⁻¹)
Table 3 Effects of different treatments on available heavy metals in soil(mg·kg⁻¹)

处理 Treatment	培养 20 d				培养 40 d			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
对照 CK	0.27±0.03	9.26±0.83	7.68±0.45	26.15±1.21	0.31±0.02	11.75±1.10	9.29±0.89	27.03±1.58
1	0.02±0.00	0.14±0.01	0.23±0.03	0.77±0.07	0.02±0.00	0.16±0.01	0.32±0.03	1.08±0.11
2	—	—	0.64±0.04	0.06±0.00	0.01±0.00	0.03±0.00	0.50±0.00	0.06±0.00
3	—	—	1.06±0.13	0.03±0.00	—	0.10±0.00	1.05±0.01	0.07±0.00
4	0.10±0.00	0.95±0.05	1.17±0.09	12.09±0.36	0.14±0.00	3.15±0.13	1.65±0.04	1.28±0.07
5	0.03±0.00	0.28±0.02	0.21±0.00	2.18±0.11	0.05±0.00	0.59±0.04	0.38±0.01	3.68±0.14
6	—	—	0.86±0.01	0.05±0.00	0.01±0.00	0.03±0.00	0.68±0.02	0.08±0.00
7	—	—	1.14±0.23	0.02±0.00	0.01±0.00	0.06±0.00	1.07±0.03	0.06±0.00
8	0.03±0.00	0.20±0.01	0.39±0.07	3.36±0.03	0.04±0.00	0.34±0.02	0.52±0.00	3.61±0.08
9	—	—	0.36±0.03	0.12±0.11	—	0.08±0.00	0.38±0.04	0.15±0.01
10	—	0.07±0.00	0.33±0.03	0.07±0.02	—	0.02±0.00	0.31±0.02	0.12±0.00
11	—	0.05±0.00	1.03±0.08	0.04±0.00	—	0.07±0.00	0.92±0.08	0.09±0.00
12	0.01±0.00	0.09±0.00	0.32±0.02	0.84±0.01	0.01±0.00	0.16±0.00	0.40±0.02	1.01±0.08
13	—	0.05±0.00	0.27±0.05	0.14±0.00	—	0.08±0.00	0.27±0.00	0.20±0.00
14	—	—	0.41±0.07	0.05±0.00	—	0.04±0.00	0.29±0.00	0.05±0.00
15	—	—	0.68±0.03	0.34±0.00	—	0.09±0.00	0.55±0.04	0.03±0.00

注:“—”表明含量过低,无法检出。下同。
Note: "—" indicates that metal contents were not detectable. The same below.

的 Cd 起到良好的固定效果。当沸石、石灰石、羟基磷灰石施用量均为 2 g·kg⁻¹ 时,土壤中 Pb 的固化率分别为 91.85%、98.07%和 92.74%;当沸石施用量为 4 g·kg⁻¹,或石灰石、羟基磷灰石施用量均为 2 g·kg⁻¹ 时,土壤中 Cu 的固化率分别为 94.25%、96.37%、91.42%;当沸石、石灰石、羟基磷灰石施用量均为 2 g·kg⁻¹ 时,土壤 Zn 的固化率分别为 95.28%、95.27%、97.69%,固化效果已达到相当好的水平。

正交统计分析得到:土壤培育 20 d,沸石、石灰石、羟基磷灰石对 Cd 固化率的 F 值分别为 1.388、3.159、1.48;土壤培育 40 d 时,沸石、石灰石、羟基磷灰石的 F 值分别为 1.606、3.592、1.635。这说明石灰石对降低土壤 Cd 有效性的贡献最大,羟基磷灰石和沸石的贡献差不多,而且随着培育时间的延长,3 种改良剂对土壤中 Cd 固化效果都在加强。同样,正交统计分析得到:土壤培育 20 d,沸石、石灰石、羟基磷灰

石对 Pb 固化率的 F 值分别为 1.033、1.393、1.099,对 Cu 固化率的 F 值分别为 0.993、1.037、0.725,对 Zn 固化率的 F 值分别为 1.196、3.683、1.361; 土壤培育 40 d 时,沸石、石灰石、羟基磷灰石对 Pb 的 F 值分别为 1.062、1.989、1.148,对 Cu 的 F 值分别为 1.055、1.286、0.826,对 Zn 的 F 值分别为 1.087、1.713、1.400。这表明石灰石对降低土壤中 Pb、Zn 和 Cu 有效性的贡献最大,羟基磷灰石对降低土壤 Pb、Zn 有效性略优于沸石,但沸石对降低土壤 Cu 有效性略优于羟基磷灰石。

由图 1 还可以看出,虽然施加各种混合改良剂均使土壤 pH 值升高,但处理 1、4、5 和 8 土壤的 pH 低于 6,考虑今后在农业生产过程中,改良剂的效果可以持续作用多年;同时考虑到如果改良后的土壤 pH 过高,也不利于农作物的生长。因此,选出 6 个处理进行盆栽试验(表 2)。

2.3 不同混合改良剂对红油麦菜生长的影响

红油麦菜在对照土壤上的生长受到严重抑制,茎叶纤弱、叶片发黄,其地上部基本上没有收成(表 4)。虽然处理 A 和处理 B 能显著提高土壤 pH 和降低土壤中 Cd、Pb、Zn、Cu 的有效含量(图 1、表 2、表 6),但

表 4 红油麦菜地上部的生物量($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$)

Table 4 Shoot biomass of red leaf lettuce

编号 Treatment	鲜重 Fresh weight	干重 Dry weight
对照 CK	1.70±0.17c	0.27±0.02c
A	0.43±0.19c	0.15±0.03c
B	1.03±0.65c	0.22±0.53c
C	26.58±4.21a	2.17±0.33a
D	17.59±0.98b	1.35±1.07b
E	23.39±1.50ab	1.69±0.10b
F	22.02±1.84ab	1.60±0.11b

注:采用 Duncan 多重比较,具有相同字母的数据间无显著差异($P<0.05$)。下同。

Note: Means followed by the same letter are not significantly different ($P<0.05$) according to Duncan's multiple comparison test. The same below.

表 5 红油麦菜地上部重金属含量(以鲜重计, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 5 Contents of heavy metals in red leaf lettuce shoots

处理	Cd	Pb	Cu	Zn
C	1.28±0.09a	0.34±0.02a	1.37±0.30a	6.79±0.43a
D	1.18±0.08a	0.25±0.00bc	0.56±0.07c	3.17±1.04b
E	1.25±0.02a	0.16±0.01c	0.82±0.05bc	6.46±0.05a
F	0.98±0.02b	0.29±0.04ab	1.11±0.13ab	4.80±0.07ab
食品卫生标准	0.2(GB 2767—2012)	0.3(GB 2767—2012)	10(GB 15199—1994)	20(GB 13106—1991)

注:CK、处理 A、处理 B 的植物样品量太少,无法检测。

Note: For CK, treatments A and B, amount of the samples was not enough to be analyzed.

油麦菜的生长并没有改善作用,其生长缓慢,叶片发黄,茎叶矮小纤细,地上部的生物量与对照土壤之间没有显著差异(表 4)。土壤经处理 C、D、E 和 F 改良后,红油麦菜长势良好,地上部的生物量分别为对照的 15.6、10.3、13.8 倍和 12.9 倍,其中在处理 C($4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 沸石+ $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 石灰石+ $6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 羟基磷灰石)改良土壤上生长的红油麦菜的地上部生物量最大。

2.4 不同混合改良剂对红油麦菜可食部分重金属含量的影响

虽然在处理 C、D、E、F 改良土壤上红油麦菜生长健康,但其可食部分 Cd 含量依然很高,远超出国家标准中叶菜类蔬菜的 Cd 含量上限 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,特别是生物量最大的处理 C,油麦菜可食部分 Cd 含量最高(表 5)。土壤经处理 D、E、F 改良后,油麦菜可食部分的 Pb 含量均低于标准中叶菜类蔬菜的 Pb 含量上限 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但是土壤经处理 C 改良后,可食部分的 Pb 含量仍略高于国家标准(表 5)。4 种混合改良剂均使油麦菜可食部 Cu、Zn 含量低于国家标准的上限值:地上部 Cu 含量以处理 D、E 最低,处理 C 含量最高;Zn 含量以处理 C、E 最高,D、F 最低(表 5)。

2.5 收获油麦菜后土壤 pH 和重金属有效态含量

各种混合改良剂均使土壤 pH 值显著升高,而且各处理之间差异显著(表 6)。处理 B 土壤的 pH 最高($\text{pH}=7.70$),比对照土壤高约 3 个单位,其次是处理 A,比对照土壤也高约 3 个单位。处理 E 改良的土壤 pH 最低($\text{pH}=6.24$),但也比对照土壤增加了约 2 个单位。

土壤施加改良剂后,土壤有效态 Cd 含量显著降低,分别比对照土壤降低了 85%、91%、70%、79%、52%和 67%,其中处理 B($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 沸石+ $6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 石灰石+ $4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 羟基磷灰石)改良土壤的有效态 Cd 含量最低,处理 E($6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 沸石+ $6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 羟基磷灰石)改良土壤的有效态 Cd 含量最高。同样,6 种混合改良剂

表 6 收获油麦菜后土壤 pH 和重金属有效态含量

Table 6 pH values and available heavy metals in soil after harvest of red leaf lettuce

编号 Treatment	pH	Cd/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹	Cu/ mg·kg ⁻¹	Pb/ mg·kg ⁻¹
对照 CK	4.39±0.09f	0.34±0.05a	9.55±0.69a	25.00±2.95a	12.40±0.75
A	7.17±0.13b	0.05±0.00de	0.13±0.01b	0.13±0.03c	—
B	7.70±0.06a	0.03±0.00e	0.12±0.02b	0.06±0.01c	—
C	6.61±0.06d	0.10±0.01c	0.12±0.05b	0.45±0.04c	—
D	7.03±0.06c	0.07±0.02d	0.11±0.01b	0.12±0.02c	—
E	6.24±0.09e	0.16±0.02b	0.29±0.07b	2.59±0.86b	—
F	6.69±0.06d	0.11±0.01c	0.12±0.01b	0.53±0.03c	—

均显著降低了土壤中 Cu、Zn 和 Pb 有效态含量,但 6 种混合改良剂之间没有显著差异,其中土壤有效态 Cu 含量比对照土壤降低了 97%~99%,土壤有效态 Zn 含量比对照土壤降低了 99%以上,土壤有效态 Pb 含量均低于检测值。

线性回归分析显示(图 2),土壤 pH 与土壤中 Cd、Cu、Zn 的有效态含量均呈显著负相关, R^2 分别为 0.985 7、0.816 1 和 0.858 2。这说明土壤 pH 是影响土壤重金属 Cd、Cu、Zn 有效态含量的重要因素,随着土壤 pH 的升高,重金属的生物有效性降低。

2.6 土壤 pH、重金属有效态含量与油麦菜重金属含量关系

由表 7 可见,土壤 pH 值与油麦菜地上部的 Cd 含量并没有明显的相关关系,但与油麦菜地上部的 Pb、Cu、Zn 呈二次负相关, R^2 分别为 0.906 2、0.932 3、0.840 5,均达到显著水平。当土壤 pH 高于 6.67,油麦菜地上部 Cd 含量随着土壤 pH 的升高而降低;当土壤 pH 高于 6.59 时,油麦菜地上部 Cu 含量随着土壤 pH 的升高而降低;当土壤 pH 高于 6.32 时,油麦菜可食部的 Zn 含量随着土壤 pH 的升高而降低。

土壤中 Cu、Zn 有效态含量分别与油麦菜地上部

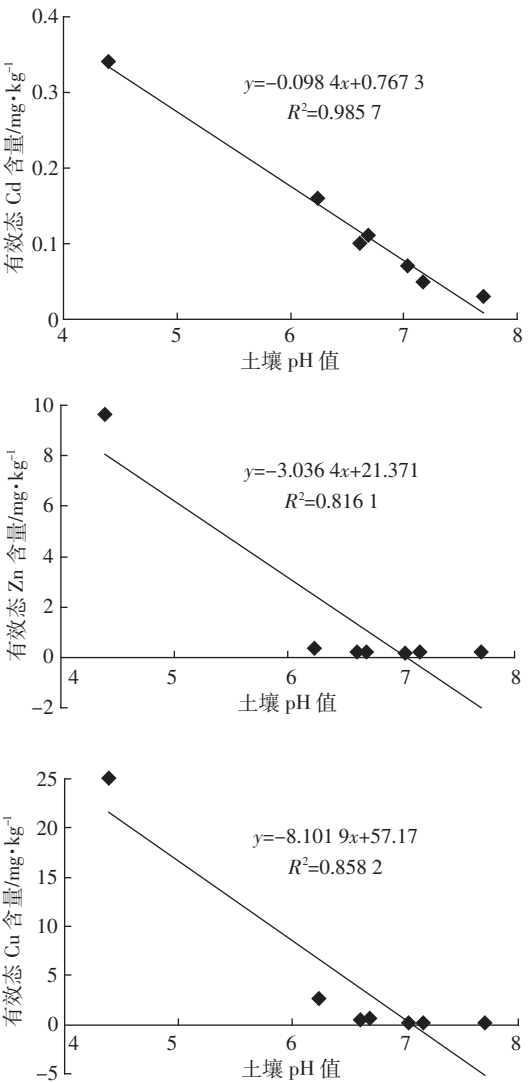


图 2 土壤 pH 与土壤重金属有效态的关系
Figure 2 Relationship between pH and available heavy metals in soil

Cu、Zn 含量呈二次曲线相关, R^2 分别为 0.806 8 和 0.762 9,但土壤中 Cd 有效态含量与油麦菜可食部 Cd 没有显著的二次曲线相关性。

表 7 收获油麦菜后土壤 pH、重金属有效态含量与植物重金属含量关系

Table 7 Heavy metal content in plant as a function of soil pH or available heavy metal content in soil

影响因素(x) Factor	植物中重金属(y) Heavy metal in plant	回归方程 Regression equation	回归系数 R^2
pH	Cd	$y=0.52x^2-7.08x+25.05$	0.216 6
	Pb	$y=-0.71x^2+9.47x-31.46$	0.906 2
	Cu	$y=-3.61x^2+47.59x-155.42$	0.932 3
	Zn	$y=-6.86x^2+86.70x-267.22$	0.840 5
土壤中有有效态重金属 Available heavy metal content in soil	Cd	$y=50.89x^2-11.33x+1.75$	0.195 5
	Cu	$y=-0.77x^2+2.17x+0.34$	0.806 8
	Zn	$y=-1\,436.6x^2+592.92x-44.67$	0.762 9

3 讨论

大宝山位于广东省韶关市的曲江区和翁源县交界处(113°40'~113°43'E, 24°30'~24°36'N),是我国一座大型硫酸盐多金属矿山。该地区属于亚热带季风气候,温暖潮湿多雨,年平均气温 20.3℃,多年平均降雨量 1673 mm^[15]。成土为花岗岩,基带土壤类型为红壤,随海拔升高而逐渐演替为山地黄壤。受大宝山采矿活动影响的地段,由于所含金属硫化物发生氧化而发育为酸性硫酸盐土壤^[16]。大宝山矿区周围土壤以 Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 为主的多金属复合污染,综合污染指数达 0.89~32.34^[17],以 Cd 污染最严重,其次是 Zn、Cu、Pb、Cr、Ni、Hg^[18]。因此,对于该区域污染土壤,必须提高土壤 pH 和降低土壤重金属有效态浓度,才能保障农产品的安全生产和居民的健康。

土壤酸化影响有机质的分解与合成、营养元素的释放与转化、重金属等微量元素的有效性以及土壤保肥和供肥能力等,严重影响植物的生长发育^[19]。因此,治理酸性重金属污染土壤的首要条件是使土壤 pH 提高到适合于农作物生长的范围。有研究表明,施加石灰石、羟基磷灰石和沸石均能提高矿区污染土壤的 pH 值^[11]。本研究也发现,这三种改良剂对提高土壤 pH 均有一定的贡献作用,其中石灰在短期内提高土壤 pH 的效果最好(图 1 和表 6)。石灰与酸性土壤黏粒的交换性 Al^{3+} 或有机质的羧基功能团发生中和反应,从而降低土壤酸度。据报道,污染红壤施加石灰石能改善黑麦草的生长,当土壤 pH 达到 6 以上时,黑麦草的生长情况更好^[20]。本研究也发现(图 1 和表 6),酸性多金属污染土壤经处理 C、D、E 和 F 改良后,土壤 pH 从 4 增至 6.24~7.07,红油麦菜的生长健康,未表现出任何中毒症状;但是,处理 A(4 g·kg⁻¹ 石灰石+6 g·kg⁻¹ 羟基磷灰石)和 B(2 g·kg⁻¹ 沸石+4 g·kg⁻¹ 石灰石+6 g·kg⁻¹ 羟基磷灰石)改良的土壤 pH 分别高达 7.2 和 7.7,此时红油麦菜的生长受到严重抑制,其生长状况甚至比在未改良的土壤上更差(表 4),原因可能是石灰的用量过高。土壤培育实验也表明,石灰对短期迅速增加土壤 pH 值的贡献最大(图 1)。有研究表明,石灰施用量与土壤有效磷呈显著负相关^[21]。施用过多的石灰后,可能导致土壤有效磷缺乏,从而使油麦菜的生长受到严重抑制。污染土壤上施用沸石不仅不会引起土壤中有效磷的固定,还能改善土壤供钾的状况^[22]。这表明施用混合改良剂可以减少单一改良剂的用量,从而缓减不利土壤因素对植物的毒性,

提高植物产量。盆栽实验也证明,混合改良剂(沸石 4 g·kg⁻¹+2 g·kg⁻¹ 石灰石+6 g·kg⁻¹ 羟基磷灰石)处理后,红油麦菜的生长状况最佳,地上部的生物量最大(表 4)。

土壤施加各种混合无机改良剂后,虽然土壤 pH 显著增加,土壤有效 Cd、Pb 含量显著降低,但是红油麦菜地上部 Cd 含量还是远远超过食品卫生标准,地上部 Pb 含量接近(处理 F、D)或超过(处理 C)国家标准。同时,我们还发现红油麦菜地上部 Cd 含量与土壤 pH、土壤有效 Cd 含量之间没有显著相关关系。分析原因可能有以下几点:

(1)土壤 Cd 的移动性和生物有效性非常高,很容易被植物根系吸收并向地上部转运。国内外很多学者在研究改良重金属污染土壤的过程中也有此发现^[23-24]。因此,即使土壤溶液中的 Cd 含量并不是很高,但是 Cd 很容易被植物吸收积累,我国频繁发生镉米和镉超标蔬菜也说明 Cd 具有很强的生物累积性。

(2)红油麦菜对重金属 Cd、Pb 的吸收和向地上部转运的能力很强,特别是对重金属 Cd 有极高的富集能力^[25]。由于生理特性、生长期长短、对重金属敏感程度不同等因素,不同品种的蔬菜对重金属的富集能力存在明显差异^[26]。研究还表明,同一个蔬菜的不同品种,其富集系数变化趋势也存在较大差异^[27]。今后我们还需进一步比较不同油麦菜品种对 Cd、Pb 的吸收积累能力的差异,从中筛选出 Cd、Pb 的低累积品种,结合土壤化学改良,才能保障大宝山周边污染土壤的蔬菜安全生产。

(3)土壤中 Cd、Pb 的生物有效性还与植物根系构型和活动、根际微生物的代谢活动密切相关。土壤施加改良剂后,土壤 pH 增加和重金属 Cd、Pb 有效态含量降低,从而缓减了不利土壤因素对植物生长的胁迫作用。植物的生长旺盛,尤其是根系发达,发达的、代谢活跃的根系会分泌更多的小分子物质(如有机酸、氨基酸等),这些小分子物质可能解吸、溶解和螯合那些原来被改良剂或土壤表面吸附或沉淀的重金属。本研究也发现,土壤经处理 C 改良后,红油麦菜的根系发达,地上部的生物量最高(表 4),但其地上部的 Cd、Pb 含量也是最高的(表 5)。

(4)可能与本研究选择测定土壤中重金属有效态含量的提取剂和提取条件有关。当前,测定土壤中重金属有效态含量的方法有很多,很多研究采用不同的中性盐溶液(如 $CaCl_2$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4HAO_3 等),而且不同研究所采用的土壤与提取剂的比例也不同^[28-29]。然

而,这些提取剂提取的重金属,并不能代表土壤中真正的重金属有效态含量,对同一种土壤样品采用不同的提取剂所提取的重金属有效态含量并不相同^[29-30]。本研究采用 NH_4NO_3 提取的重金属可能并不能很好地代表供试土壤中Cd、Pb生物有效性,尤其是Pb。有研究者曾用六种不同提取剂提取土壤有效态Cu、Cd,结果发现六种提取剂所提取的有效态Cu含量与其在水稻籽粒中含量均有极显著的相关性,但土壤Cd的有效态含量与水稻籽粒中Cd的量却并非全部存在相关关系^[31]。因此,今后需要进一步比较不同的化学提取剂对土壤Cd、Pb的提取,从中找到与植物体内Cd、Pb含量之间有良好相关性的提取剂,使其可以很好地代表土壤中Cd、Pb的植物有效性。

4 结论

石灰石、沸石和羟基磷灰石组配的混合无机改良剂可以显著提高大宝山矿区周边酸性多重金属污染土壤的pH值和降低土壤中Cd、Pb、Zn、Cu的生物有效性,同时能改善红油麦菜的生长和提高产量,但还不能保障红油麦菜的安全生产。

今后,为了保证大宝山周边农田蔬菜的生产安全,还需进一步筛选重金属低累积蔬菜品种、或寻求其他可以显著降低土壤Cd、Pb的植物有效性的无机、有机混合改良剂。更为重要的是,在筛选重金属污染土壤的改良剂时,单纯的土壤培育实验和基于实验操作性概念上的土壤重金属有效性是远远不够的,必须结合盆栽实验中植物的生长情况和可食部分的重金属含量,才能确保筛选的改良剂能够进行田间推广。

参考文献:

- [1] 马莹, 骆永明, 滕应, 等. 内生细菌强化重金属污染土壤植物修复研究进展[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 195-202.
MA Ying, LUO Yong-ming, TENG Ying, et al. Effect of endophytic bacteria enhancing phytoremediation of heavy metal contaminated soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1): 195-202.
- [2] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 313-324.
- [3] Acosta J A, Faz A, Martínez-Martínez S, et al. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 109(1): 8-17.
- [4] Zhang X Y, Tang L S, Zhang G, et al. Heavy metal contamination in a typical mining town of a minority and mountain area, South China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(1): 31-38.
- [5] Dong J, Yang Q W, Sun L N, et al. Assessing the concentration and potential dietary risk of heavy metals in vegetables at a Pb/Zn mine site, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(5): 1317-1321.
- [6] Wang Q R, Dong Y, Liu X, et al. Instances of soil and crop heavy metal contamination in China[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2001, 10(5): 497-510.
- [7] 顾国平, 章明奎. 重金属污染农地土壤治理的改良剂选择[J]. 现代农业科技, 2008(17): 193-195.
GU Guo-ping, ZHANG Ming-kui. Modifier selection of heavy metal pollution of farmland soils governance[J]. *Agricultural Science and Technology*, 2008(17): 193-195.
- [8] 张晓熹, 罗泉达, 郑瑞生, 等. 石灰对重金属污染土壤上镉形态及芥菜镉吸收的影响[J]. 福建农业学报, 2003, 18(3): 151-154.
ZHANG Xiao-xi, LUO Quan-da, ZHENG Rui-sheng, et al. Effects of liming on soil Cd fractionation and Cd uptake by vegetable in heavy metal contaminated soil[J]. *Fujian Journal of Agriculture Sciences*, 2003, 18(3): 151-154.
- [9] 邵乐, 郭晓方, 史学峰, 等. 石灰及其后效对玉米吸收重金属影响的田间实例研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1986-1991.
SHAO Le, GUO Xiao-fang, SHI Xue-feng, et al. Effect of lime on heavy metals uptake by *Zea mays* and the persistence of the liming effect[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10): 1986-1991.
- [10] 李刚, 谭秀益, 陈峻峰. 磷赤泥颗粒对污染土壤中铅的钝化效应研究[J]. 湖南农业科学, 2013(11): 37-41.
LI Gang, TAN Xiu-yi, CHEN Jun-feng. Passivation effect of phosphorus-contained red mud particles on Pb in the contaminated soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2013(11): 37-41.
- [11] 章明奎, 唐红娟, 常跃畅. 不同改良剂降低矿区土壤水溶态重金属的效果及其长效性[J]. 水土保持学报, 2012, 26(5): 144-148.
ZHANG Ming-kui, TANG Hong-juan, CHANG Yue-chang. Long-term effects of different amendments on reduction of water soluble heavy metals in a mine contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(5): 144-148.
- [12] 李正强, 熊俊芬, 马琼芳, 等. 4种改良剂对铅锌尾矿污染土壤中光叶紫花苕生长及重金属吸收特性的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 158-163.
LI Zheng-qiang, XIONG Jun-fen, MA Qiong-fang, et al. Effect of different amendments on growth and heavy metal accumulation in *Vicia villosa* Roth *varglabrescens* cv Yunguangzao in soils polluted with lead/zinc mine tailings[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(1): 158-163.
- [13] 麻万诸, 王浩, 章明奎. 矿物改良剂对污染土壤中重金属多目标有效性的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2012, 38(5): 629-638.
MA Wan-zhu, WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Reduction of solubility, bioavailability, and bioaccessibility of heavy metals in polluted soil by mineral amendments[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci)*, 2012, 38(5): 629-638.
- [14] 蔡东, 肖文芳, 李国怀. 施用石灰改良酸性土壤的研究进展[J]. 中

- 国农学通报, 2010, 26(9):206-213.
- CAI Dong, XIAO Wen-fang, LI Guo-huai. Advance on study of liming on acid soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(9): 206-213.
- [15] 郭彦彪, 冯宏, 周波, 等. 广东大宝山矿区废石场土壤酸化特征分析[J]. 水土保持学报, 2013, 27(6):46-50.
- GUO Yan-biao, FENG Hong, ZHOU Bo, et al. Characteristics of soil acidification of waste rock dumps in Dabaoshan mine of Guangdong Province[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(6):46-50.
- [16] 林初夏, 龙新宪, 童晓立, 等. 广东大宝山矿区生态环境退化现状及治理途径探讨[J]. 生态科学, 2003, 22(3):205-208.
- LIN Chu-xia, LONG Xin-xian, TONG Xiao-li, et al. Guangdong Dabaoshan mine: Ecological degradation, acid drainage and possible measures for their remediation[J]. *Ecologic Science*, 2003, 22(3): 205-208.
- [17] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3):5-10.
- ZHOU Jian-min, DANG Zhi, CAI Mei-fang, et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around Dabaoshan mine[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(3): 5-10.
- [18] 邢宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6):1370-1374.
- XING Ning, WU Ping-xiao, LI Yuan-yuan, et al. Analysis of chemical forms and potential mobility ability of heavy metals in tailings from Dabaoshan mine[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(6):1370-1374.
- [19] 尹永强, 何明雄, 邓明军. 土壤酸化对土壤养分及烟叶品质的影响及改良措施[J]. 中国烟草科学, 2008, 29(1):51-54.
- YIN Yong-qiang, HE Ming-xiong, DENG Ming-jun. Effects of soil acidification on soil nutrients and quality of flue-cured tobacco and its countermeasures[J]. *Chinese Tobacco Science*, 2008, 29(1):51-54.
- [20] 丁园, 刘继东. 重金属复合污染红壤增施石灰石对黑麦草生长的影响[J]. 南昌航空工业学院学报(自然科学版), 2003, 17(1):22-25.
- DING Yuan, LIU Ji-dong. Impacts of heavy metals contamination in red soil on the ryegrass growth under the treatments of calcareousness[J]. *Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology(Natural Science)*, 2003, 17(1):22-25.
- [21] 敖俊华, 黄振瑞, 江永, 等. 石灰施用对酸性土壤养分状况和甘蔗生长的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(15):266-269.
- AO Jun-hua, HUANG Zhen-rui, JIANG Yong, et al. Effects of applying lime on the properties of acid soil and the growth of sugarcane[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(15):266-269.
- [22] 张莉, 赵保卫, 李瑞瑞. 沸石改良土壤的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(1):39-43.
- ZHANG Li, ZHAO Bao-wei, LI Rui-rui. Research progress of soil amelioration with zeolite[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(1):39-43.
- [23] Houben D, Pircar J, Sonnet P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123: 87-94.
- [24] Wang S B, Wang H W. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 482-501.
- [25] 何江华, 柳勇, 王少毅, 等. 蔬菜对重金属富集能力的研究: 以广州蔬菜生产基地为例[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(12):4-6.
- HE Jiang-hua, LIU Yong, WANG Shao-yi, et al. A study on the enrichment ability of some popular vegetables for heavy metals in Guangzhou vegetable production base[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(12):4-6.
- [26] 付万军, 李勇, 何翔. 广州市郊区蔬菜中铅的含量特征及其健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5):875-880.
- FU Wan-jun, LI Yong, HE Xiang. The content characters and health risk assessment of vegetable lead in Guangzhou suburbs, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5):875-880.
- [27] 郭海涛. 不同蔬菜吸收积累镉的差异研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2009.
- GUO Hai-tao. Differences of absorption and accumulation of Cadmium by vegetables[D]. Beijing: Capital Normal University, 2009.
- [28] Houben D, Pircar J, Sonnet P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123: 87-94.
- [29] 甘国娟, 刘妍, 朱晓龙, 等. 3种提取剂对不同类型土壤重金属的提取效果[J]. 中国农学通报, 2013, 29(2):148-153.
- GAN Guo-juan, LIU Yan, ZHU Xiao-long, et al. The extraction efficiency of three extracting agents for heavy metals in different types of soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(2):148-153.
- [30] Soriano-Disla J M, Gómez I, Navarro-Pedreño J, et al. Evaluation of single chemical extractants for the prediction of heavy metal uptake by barley in soils amended with polluted sewage sludge[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1-2):303-314.
- [31] 贺静, 林玉锁, 刘鹏, 等. 不同提取剂提取酸性土壤有效态 Cu 和 Cd 的方法研究[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5):25-29.
- HE Jing, LIN Yu-suo, LIU Peng, et al. The study of extraction method for available copper and cadmium in acidity soil with different extractants[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2009, 21(5):25-29.