

改良剂对土壤-芦蒿系统中镉行为的影响*

李佳华^{1, 2} 林仁漳³ 王世和¹ 孙媛媛⁴ 郭红岩² 王晓蓉²

(1 东南大学市政工程系, 南京, 210096; 2 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093; 3 泉州市环保局, 泉州, 362000; 4 南京大学地球科学系, 南京, 210093)

摘 要 开展了硅肥、钙镁磷肥、石灰和骨炭粉等对镉污染土壤的固定修复研究. 结果表明, 施用固定剂后不同程度地缓解了芦蒿吸收 Cd, 其中硅肥和钙镁磷肥的效果最好, 在 1% 的施用量下, 两种固定剂可使芦蒿可食部位的 Cd 含量降低到卫生限量标准水平以下. 而其它处理在本研究条件下未能使芦蒿 Cd 含量降低到安全范围. 固定剂抑制芦蒿吸收 Cd 的效果从大到小的顺序依次为: 硅肥 ≈ 钙镁磷肥 > 石灰 ≈ 骨炭粉 > 高炉渣 ≈ 钢渣. 形态提取分析表明, 施用固定剂处理使土壤 Cd 的水溶态、可交换态和碳酸盐结合态减少, 而有机结合态和残渣态增加, 说明促进 Cd 从有效态向缓效、迟效态转化是固定剂抑制芦蒿吸收 Cd 的重要机制.

关键词 改良剂, 镉, 土壤, 芦蒿.

原位化学固定是通过在土壤中加入外源添加物固定剂, 调节和改变重金属在土壤中的物理化学性质, 使其产生沉淀、吸附、离子交换、腐殖化和氧化-还原等一系列反应, 降低其在土壤环境中的生物有效性和可迁移性, 从而减少这些重金属元素对动植物的毒性^[1]. 目前, 化学固定修复研究方面取得了很大进展^[2-4], Cd 在土壤中的活性较强, 很容易被作物吸收而污染食物链, 危及人类健康. 因此, 土壤 Cd 污染的固定修复研究更有现实意义.

本研究选用 6 种固定剂, 通过野外现场调控试验, 考察这些固定剂对抑制芦蒿吸收 Cd 的效果, 以及对土壤 Cd 形态变化的影响, 并探讨固定剂作用下 Cd 化学形态和生物可利用性的相关性.

1 实验部分

1.1 实验方法

试验点位于江苏省 Cd 超标的典型农业土壤 (八卦洲镇新河路旁) 的芦蒿 (*Artemisia selengensis Turcz*) 种植基地, 土壤基本理化性质为: pH 5.05 ± 0.21, CEC: 21.38 cmol · kg⁻¹, 有机质: 1.75%, 容重: 1373 kg · m⁻³; 全 Cd 0.35 mg · kg⁻¹, 全 Cu 51 mg · kg⁻¹, 全 Zn 270 mg · kg⁻¹, 全 Pb 40 mg · kg⁻¹. 种植作物为芦蒿.

固定剂分别为石灰 (轻质碳酸钙, 2500 目)、硅肥 (20 目)、钙镁磷肥 (40 目)、骨炭粉 (为白骨炭粉, 过 100 目) 均为市售产品以及钢渣、高炉渣 (取自南京市钢铁集团炼钢厂, 均过 20 目).

土壤经风干 (晒干) 后均匀撒上固定剂, 充分混匀后平整土地, 用 PVC 板隔为若干长方形 (1 × 2 m²) 的小区, 隔板埋深 25 cm. 每 3 个相邻的小区为 1 组平行, 不同处理之间间隔 1 m 隔离带. 石灰、硅肥、钙镁磷肥、骨炭粉、钢渣和高炉渣分别记为 A, B, C, D, E 和 F, 标号 1, 2, 3, 4 代表固定剂的添加水平, 分别为小区耕作层土壤重量的 0.05%, 0.1%, 0.5% 和 1% (耕作层厚度按 20 cm 计算). 对照试验记为 CK.

1.2 分析方法

每个小区取若干株芦蒿及对应的根系土壤混合样. 芦蒿植株分为根和地上部, 植株样品先用自来水冲洗干净, 其中根系样品还用 20 mmol · l⁻¹ 的 EDTA 溶液交换 15 min, 再用去离子水洗净, 用吸水纸吸干后称重, 在 65 °C 下烘干待测. 土壤样品经自然风干后, 磨细过 80 目筛备用.

植株烘干样品粉碎后采用 HNO₃-HClO₄ 湿法消解, 定容后用 ICP-MS 测定溶液 Cd 含量; 土壤 Cd

2008 年 7 月 7 日收稿.

* 江苏省自然科学基金 (BK2007523); 江苏省国土生态地球化学调查项目 (2003123008).

形态分析采用欧盟推荐的连续提取法 (BCR)^[5]. 土壤 pH 值按土水比 1: 2.5 酸度计测定.

数据描述性分析采用平均值 ± 标准差; 两变量之间的联系程度用相关系数 r 表示.

2 结果与讨论

2.1 固定剂对芦蒿吸收 Cd 的影响

不同处理下芦蒿对 Cd 的吸收如图 1 (虚线是指示食品安全限量值, GB 15201-94) 所示. 由图 1 可知, 芦蒿地上部 Cd 的含量与根部相差不大, 多组处理过的地上部 Cd 含量都超过了食品安全标准. 由图 1 还可以看出, 施用固定剂后, Cd 含量总体降低, 所有处理组 Cd 的含量都比对照组低, 根和地上部 Cd 含量的变化趋势要大体上一致. 随着固定剂施用量的增加, 芦蒿的根和地上部 Cd 的含量在降低, 前三种 (A, B, C) 施用量为 1% 时和后三种 (D, E, F) 施用量为 0.5% 时起到的抑制效果最好. 6 种固定剂总体上均不同程度地降低了芦蒿对 Cd 的吸收. 其中, 从降低芦蒿可食部位对 Cd 的吸收来看, 以硅肥和钙镁磷肥起到的抑制效果最好, 在施用量为 1% 时, 芦蒿茎叶中 Cd 的含量均低于食品安全限量值; 石灰和骨炭粉效果其次, 而钢渣和高炉渣的抑制效果相对较差. 后四种固定剂处理虽然也具有一定的控制效果, 但在研究过程中未能完全达到安全范围. 结合其对根部吸收 Cd 的抑制效果, 各种固定剂抑制芦蒿吸收 Cd 的效果从大到小的排序依次为: 硅肥 ≈ 钙镁磷肥 > 石灰 ≈ 骨炭粉 > 高炉渣 ≈ 钢渣.

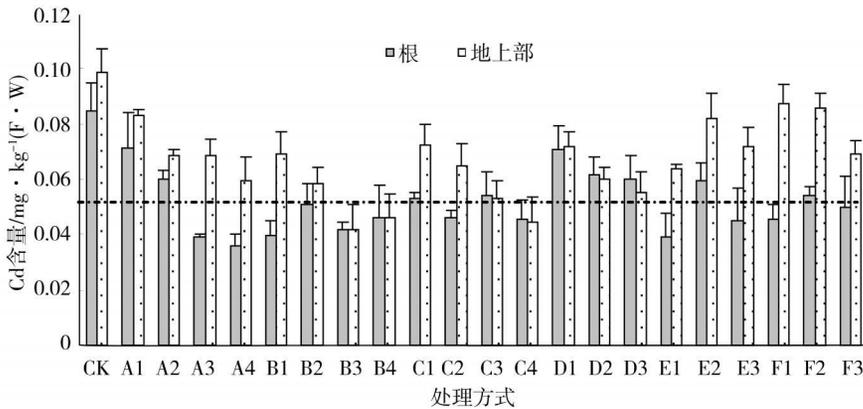


图 1 芦蒿根部及地上部 Cd 的含量

Fig 1 Cd contents in roots and shoots of *A. selegensis*

六种固定剂处理影响了土壤的酸碱度, 种植芦蒿前后 pH 值的变化如图 2 所示. 这些固定剂固定土壤重金属除了吸附作用外, 改变土壤的 pH 值可能是重要的机制. 从图 2 可以看出, 六种固定剂中前四种处理 (A, B, C, D) pH 值的升高较多, 同时施用量大时 pH 值升高相对较多, 而后两种处理 (E, F) pH 值升高比较少, 施用量多少引起的影响也不明显. 改变 pH 值影响植物吸收 Cd 的机制为 OH^- 与 CO_2 生成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与 Cd^{2+} 生成难溶的 CdCO_3 , 而且在 pH 值升高的条件下, Cd^{2+} 可水解生成 CdOH^+ , CdOH^+ 在土壤吸附点位上亲和力明显高于 Cd^{2+} , 使土壤中活性 Cd 的数量降低, 这样生物可利用性的重金属就降低, 从而使植物吸收降低, 但各自对植物吸收 Cd 的抑制机制也存在着差异. 硅肥能显著增加土壤有效硅的含量, 与 Cd 结合成硅酸盐化合物等从而增加残渣态 Cd 的相对含量; 同时提高根系活力和对 Cd 的抗性, 会抑制 Cd 向上的运输和转移^[6-8]. 施加钙镁磷肥抑制 Cd 的吸收, 除了强碱性使土壤的 pH 值升高, 还与根表面 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Cd^{2+} 的竞争吸收以及 Ca^{2+} , Mg^{2+} 与 Cd^{2+} 共沉淀有关^[6, 9]. 石灰作为重金属污染土壤化学固定的常用物质, 各个石灰处理组的土壤 pH 值明显增加, 其对重金属的固定主要通过提高土壤的 pH 值, 使重金属生成氧化物或以碳酸盐的形态沉淀起作用. 另外, 石灰的添加量增加时, 土壤表面可变负电荷增加可使土壤对 Cd 的吸附强度增强^[10]. 此外, 施用石灰抑制植物吸收 Cd 还可能存在 Ca^{2+} 的拮抗作用导致解毒机制. CaCO_3 的施用会引入大

量的 Ca^{2+} ， Ca^{2+} 可与 Cd^{2+} 竞争根表吸附位点和离子通道，从而降低 Cd 的吸收^[10-12]。骨炭粉是采用动物骨头加工获取的，含有大量羟基磷灰石，对重金属的固定效果一方面在于骨炭使得土壤重金属以碳酸盐的形态形成沉淀，另一方面有机物含量比较高，可增加土壤重金属有机结合态的数量^[10-15]。至于高炉渣和钢渣，主要是通过提高土壤的 pH 值和增加吸附起作用，其对土壤的 pH 值提高比较少（图 2），抑制效果相对较差。

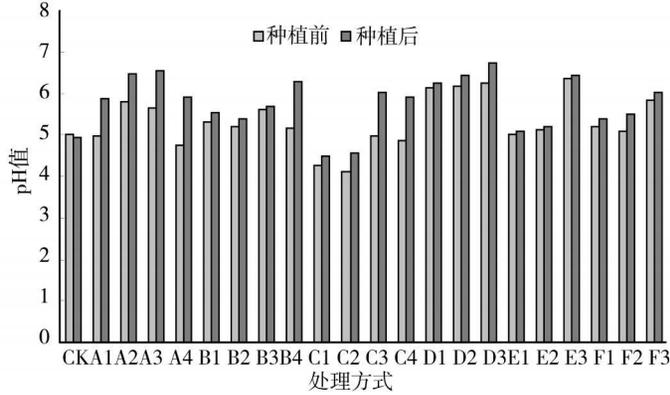


图 2 种植前后土壤 pH 值的变化

Fig 2 Changes of soil pH before and after planting

2.2 固定剂对 Cd 形态分配的影响

不同处理下土壤中各形态 Cd 的含量如图 3 所示。其中 B-1 态包含了水溶态、交换态及碳酸盐结合态的金属；B-2 态主要是铁锰氧化物结合态，B-3 态主要是有机物及硫化物结合态，B-4 态为残渣态。对照土壤 B-1 态含量占全量的 26.74%，B-2 态占 26.93%，B-3 占 39.03%，B-4 态占 7.28%，施用固定剂后，各形态的含量和分布发生了变化。对于 B-1 态 Cd 随着固定剂施用增加，其占全量的比例降低，部分转化为其它形态。从图 3 可以看出，硅肥和钙镁磷肥等处理影响较大，1.0% 硅肥和钙镁磷肥的 B-1 态 Cd 的含量仅为 0.084 和 0.093 $mg \cdot kg^{-1}$ ，比对照减少了 33.0% 和 26%，随着施用固定剂量的增加，B-1 态 Cd 的含量降低（图 3）。对于 B-2 态 Cd 所有的固定剂处理的变化趋势和 B-1 态类似，随着施用固定剂量的增加，B-2 态 Cd 减少。对于 B-3 和 B-4 态 Cd 其变化趋势刚好与 B-1 和 B-2 态 Cd 相反，随着施用固定剂量的增加，这两个形态 Cd 所占的比例增加（图 3）。

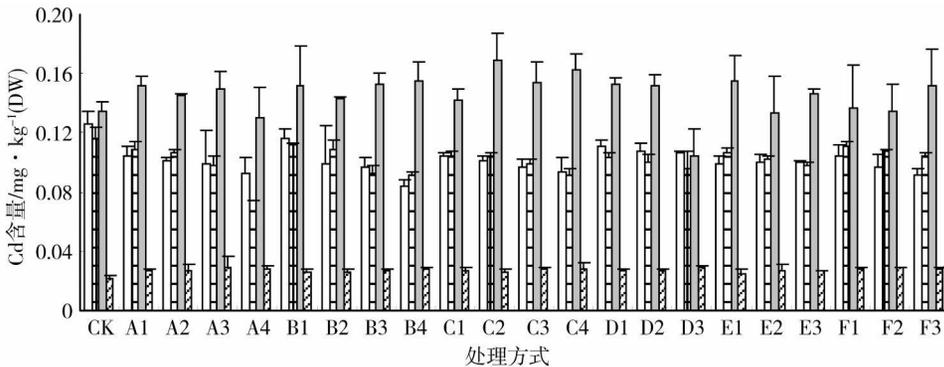


图 3 各种处理对应土壤四种形态 Cd 含量

□B-1 □B-2 □B-3 □B-4

Fig 3 Four species of Cd in soil after treatments

2.3 土壤 Cd 形态转化与生物可利用性的关系

表 1 是土壤中 Cd 形态之间及其与芦蒿中 Cd 含量之间的相关系数。由表 1 可知，B-2 态与 B-1 态之间呈极显著正相关关系，B-4 态与 B-1 态以及 B-4 与 B-2 态之间分别呈极显著和显著负相关关系，

说明施用固定剂后导致不同形态之间相互转化, 高活性态和低活性态间呈互为消长的关系. 土壤中 Cd 形态的改变是影响植物吸收重金属的重要因素之一, 本研究中芦蒿根和地上部 Cd 含量与 B-1 态呈极显著正相关关系, 相关系数分别为 0.596 和 0.580, 而且与 B-2 态呈显著正相关关系 (表 1).

表 1 各形态 Cd 含量与芦蒿 Cd 含量的相关系数

Table 1 Correlation between Cd content in *Artemisia seibirgensis* Turoz and Cd speciation in soil

相关系数	B-1	B-2	B-3	B-4	根	地上部
B-1	1	0.616*	-0.225	-0.601**	0.596*	0.580**
B-2		1	0.080	-0.532*	0.470*	0.649**
B-3			1	-0.202	-0.237	-0.279
B-4				1	-0.395	-0.394
根					1	0.512*
地上部						1

注: $n=21$ * 表示显著相关, ** 表示极显著相关.

土壤中重金属的生物可利用性与其形态关系密切, 一般而言, 不同形态重金属的生物可利用性大小排序为: 水溶态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机物以及硫化物结合态 > 残渣态. 本研究中, 固定剂处理一方面通过提高土壤对 Cd 的吸附作用, 减少植物吸收的直接来源, 另一方面促进土壤固相结合态的 Cd 从活性高的形态 (即 B-1 和 B-2 态) 向缓效态或无效态 (即 B-3 和 B-4 态) 转化. 其中, pH 值是影响土壤 Cd 形态转化和生物可利用性的重要因素, 通常情况下, pH 值愈低的土壤金属的活性愈高. 本研究中施用的碱性固定剂处理均不同程度地提高了土壤 pH 值, 这样使得土壤中 Cd 的生物可利用性降低. 相关分析结果表明, 土壤 pH 值与 B-1 态 Cd 含量之间存在着显著的负相关关系 ($r = -0.492$, $P < 0.05$). 本研究还发现, 随着时间的延长, 在种植过程中土壤的 pH 值有所下降, 土壤中重金属会重新活化. 这与植物生长过程中根分泌物增加或者溶解性有机碳对 Cd 的溶出有关, 也可能与受耕作方式和施肥结构的影响有关^[6].

3 结论

(1) 各种固定剂抑制芦蒿吸收 Cd 的效果从大到小的排序依次为: 硅肥 ≈ 钙镁磷肥 > 石灰 ≈ 骨炭粉 > 高炉渣 ≈ 钢渣. 硅肥和钙镁磷肥的施用量必须大于 1%, 其它固定剂理应施用更高的量.

(2) 施用固定剂后, 土壤中水溶态、交换态和碳酸盐结合态以及铁锰氧化物结合态的 Cd 含量均有所降低, 其余各种形态的比例增加, 即土壤中有效态 Cd 的含量降低, 说明固定剂施用促进了土壤中 Cd 生物可利用性高的形态向迟效态转化.

参 考 文 献

- [1] Diels L, van der Leij N, Bastiaens L. New Developments in Treatment of Heavy Metal Contaminated Soils [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2002, 1: 75-82
- [2] Bastiaens L, Gradwohl R, Smetten K L et al. Chemical Immobilization of Lead, Zinc and Cadmium in Smelter Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 1222-1230
- [3] 郭观林, 周启星, 李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2005, 16 (10): 1990-1996
- [4] 周启星. 土壤环境污染化学与化学修复研究最新进展 [J]. *环境化学*, 2006, 25 (3): 257-265
- [5] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and Sequential Extraction in Sediments and Soils [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51: 231-235
- [6] 宗良纲, 张丽娜, 孙静克等. 3 种改良剂对不同土壤-水稻系统中 Cd 行为的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25 (4): 834-840
- [7] 周建华, 王永锐. 硅营养缓解水稻幼苗 Cd、Cr 毒害的生理研究 [J]. *应用与环境生物学报*, 1999, 5 (1): 11-15
- [8] 秦淑琴, 黄庆辉. 硅对水稻吸收镉的影响 [J]. *新疆环境保护*, 1997, 19 (3): 51-53
- [9] Prasad M N V. Cadmium Toxicity and Tolerance in Vascular Plants [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1995, 35: 525-545

- [10] 林爱军, 张旭红, 苏玉红等, 骨灰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
- [11] Su D C, Wong J W C, Chemical Speciation and Phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in Soil Amended with Fly Ash-Stabilized Sewage Sludge [J]. *Environment International*, 2003, **29**: 895—900
- [12] 周卫, 汪洪, 李春花等, 添加碳酸钙对土壤中镉形态转化与芦蒿叶片镉组分的影响 [J]. 土壤学报, 2001, **38**(2): 218—223
- [13] Sneddon I R, Onuekebaria M, Hodson M E et al, Use of Bone Meal Amendments to Immobilise Pb, Zn and Cd in Soil: A Leaching Column Study [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**: 816—825
- [14] Hodson M E, Valsami-Jones E, Cotter-Howells J D et al, Effect of Bone Meal (Calcium Phosphate) Amendments on Metal Release from Contaminated Soils— a Leaching Column Study [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **112**: 233—243
- [15] Hodson M E, Valsami-Jones E, Bone meal Additions as a Remediation Treatment for Metal Contaminated Soil [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**: 3501—3507

EFFECT OF AMENDMENTS ON BEHAVIORS OF CADMIUM IN SOIL-*A. SELEIRGENSIS* SYSTEM

LI Jia-hua^{1, 2} LIN Ren-zhang³ WANG Shi-he¹
SUN Yuan-yuan⁴ GUO Hong-yan² WANG Xiao-rong²

(1 Department of Municipal Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

2 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Research, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China

3 Quanzhou Environmental Protection Bureau, Quanzhou 362000, China

4 School of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

Under the field condition, effect of six amendments including silican fertilizer, calcium magnesium phosphate fertilizer, lime and bone char and so forth, on in-situ chemo-immobilization of Cd in contaminated soils was investigated. Results show that the application of these amendments restrains the plant from the absorption of Cd, wherein silican fertilizer and calcium magnesium phosphate fertilizer are of highest efficiency. At the amount of 1% level, these two amendments can make the concentrations of Cd in *A. selegensis* secure (not exceeding the guide value of national vegetable sanitation standard (GB 15201-94)). The restraining efficiencies of these amendments for *A. selegensis* to absorb Cd are in the descending order of silican fertilizer, calcium magnesium phosphate fertilizer, lime, bone char, blast furnace slag and steel slag. The speciation analysis of Cd in soil shows that these amendments decrease the Cd concentrations in forms of water-soluble, exchangeable and carbonate-bound but increased the residual and organic-bound speciation. This indicates that these amendments have the abilities to promote the transformation of Cd from the active forms to the inactive ones is probably one of the important mechanisms to restrain plants from the absorption of Cd.

Keywords amendments, cadmium, soil, *A. Selegensis*