

磷灰石和石灰联合巨菌草对重金属污染土壤的改良修复

崔红标^{1,2}, 梁家妮¹, 周 静^{1,2*}, 陶美娟^{1,2}, 谷键云³, 徐 磊^{1,2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 国家红壤改良工程技术研究中心, 中国科学院红壤生态实验站, 江西 鹰潭 335211; 3. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要:通过盆栽试验,研究了不同剂量磷灰石(0.6%和1.2%)和石灰(0.2%和0.4%)对Cu/Cd污染土壤的修复效果。结果表明,石灰和磷灰石处理均显著提高了土壤溶液和土壤pH,且均表现为0.4%石灰>0.2%石灰>1.2%磷灰石>0.6%磷灰石>对照;同时,土壤溶液和土壤有效态Cu/Cd含量随着磷灰石和石灰的添加而显著降低,且降幅均表现为随材料剂量增加而增加。石灰和磷灰石的添加显著增加了巨菌草的生物量,降低了巨菌草对重金属的吸收,其中0.4%石灰处理巨菌草生物量最高,地上和根生物量分别为:61.45 g和10.31 g。与石灰相比,磷灰石在维持较低活性Cu/Cd的能力方面具有更好的稳定性,但是高剂量的石灰更能有效地通过巨菌草转移土壤中的重金属。

关键词:磷灰石;石灰;巨菌草;土壤;Cu;Cd

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)07-1334-07 doi:10.11654/jaes.2013.07.008

The Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Combining Lime and Apatite with *Pennisetum* sp.

CUI Hong-biao^{1,2}, LANG Jia-ni¹, ZHOU Jing^{1,2*}, TAO Mei-juan^{1,2}, GU Jian-yun³, XU Lei^{1,2}

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy Sciences, Nanjing 210008, China; 2. National Engineering Research and Technology Center for Red Soil Improvement, Red Soil Ecological Experiment Station, Chinese Academy of Sciences, Yingtan 335211, China; 3. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: A pot experiment was set up to test the remediation effects in a Cu and Cd contaminated soil by applying of apatite (dosages of 0.6% and 1.2%) and lime (dosages of 0.2% and 0.4%). The results showed that soil solution and soil pH was significantly increased with application of lime and apatite, and both followed the order 0.4% lime>0.2% lime>1.2% apatite>0.6% apatite>control. The content of soil solution Cu and Cd and availability Cu and Cd in soil apparently decreased with application of apatite and lime, and the decrease magnitude increased with increasing dosages of lime and apatite. With application of lime and apatite, biomass of *Pennisetum* sp. increased, and content of Cu and Cd in above part and root decreased. The highest biomass of in above part (61.45 g) and root (10.31 g) of *Pennisetum* sp. were found in 0.4% lime treated soil. Our results showed that apatite is more sustainable to sustain low availability of Cu and Cd with increasing simulation time than that in lime treated soil. However, lime at the dosage of 0.4% is more effective to remove heavy metal by uptake of *Pennisetum* sp. than that in apatite treated soil.

Keywords: apatite; lime; *Pennisetum* sp.; soil; Cu; Cd

由于重金属在土壤中无法被降解,且具有较高的生物毒性,并能通过食物链对人体健康造成危害,因

而对重金属污染土壤进行修复已成为人们关注的热点之一^[1]。传统的治理重金属污染土壤的方法有机械分离、化学淋洗、电动修复等,但都不同程度地存在修复成本高、操作复杂,甚至具有二次污染的威胁等^[2]。这些缺点的存在,限制了其大面积的应用,仅仅局限在小区域的场地修复,或是应用于具有较高利用价值的污染土地。稳定化修复技术是指利用加入到土壤中的化学修复剂与重金属发生一定的化学反应,使污染物

收稿日期:2012-12-17

基金项目:中国科学院地合作项目“能源植物在铜矿废弃地修复中应用及稳定重金属研究”;国家“973”课题(2013CB934302);国家科技支撑计划课题(2011BAD41B01),环保部重金属污染防治专项(GXHBTRXF2011-01)

作者简介:崔红标(1985—),男,安徽凤台人,博士,主要从事土壤污染防治的研究。E-mail: hbcui@issas.ac.cn

* 通信作者:周 静 E-mail: zhouljing@issas.ac.cn

被固定或毒性被降低的修复技术^[3]。该方法具有修复成本低、操作方便的特点,但是却不能将重金属从土壤中彻底去除。植物修复技术是指利用植物及其根系微生物对污染土壤、沉积物、地下水和地表水中的污染物进行提取、固定和降解的技术^[4]。植物修复技术是一种环境友好、低成本和操作简单的修复技术,但易受地理和环境因子限制,如一些污染土壤重金属活性较高、土壤过酸和较低的肥力水平等限制植物的生长^[5]。因此,我们通过联合稳定化和植物修复技术,一方面通过稳定化技术降低重金属毒性,为修复植物提供生长条件;另一方面,通过植物吸收和转移重金属,从而达到彻底清除土壤中重金属的目的。

应用于重金属污染土壤的修复植物主要是一些对重金属具有耐性或超积累植物,如海州香薷、伴矿景天、蜈蚣草、黑麦草等^[6-8]。然而,这些植物由于生物量小,能够转移的重金属量有限,且其后续处理往往成为新的环境问题。如崔红标等^[8]研究利用 0.2% 剂量石灰联合黑麦草修复重金属污染土壤,一年能够收获的黑麦草生物量只有 $5.48 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$,而巨菌草是一种生物量巨大(鲜重 $200 \sim 400 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$,按 75% 含水量,干重为 $50 \sim 100 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)、具有较高热值、可以用来提供能源的 C4 植物^[9-10]。同时,巨菌草也有利于水土保持,提高植物和昆虫多样性^[10]。

因此,本研究采用巨菌草作为修复植物,以某铜冶炼厂周边农田污染土壤为供试对象,投加不同剂量的石灰和磷灰石改良剂,从土壤溶液-土壤-植物系统来评价不同剂量石灰和磷灰石处理对污染土壤 Cu 和 Cd 的钝化效果,为应用改良剂进行原位固定修复重金属污染土壤提供技术指导和理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:采自江西省贵溪市($117^{\circ}21'E$, $28^{\circ}32'N$)滨江乡九牛岗某铜冶炼厂和化肥厂周边农田污染土壤。由于多年前,企业没有合理处置生产中所产生的废渣、废水和废气,导致周边农田遭受重金属污染,其主要污染物是 Cu 和 Cd^[11]。而且,该地区处于我国南方红壤典型酸雨沉降区域,土壤酸化严重。因此,一些农作物甚至杂草都无法生长。采集污染农田表层(0~17 cm)土壤,去除石块和杂物后经混匀、风干,过筛后测定其基本理化性质,具体如表 1 所示。

供试改良剂:石灰(熟石灰,60 目,购自鹰潭建材大市场)和磷灰石(100 目,购自湖北南漳县鑫泰磷化

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 The physical-chemical properties of tested soil

pH	有机质 SOM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	碱解氮 Available $\text{N} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效 P Available $\text{P} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效 K Available $\text{K} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全铜 Total Cu/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全镉 Total Cd/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
4.46	30.73	151.49	68.28	51.12	823.57	850.47

工厂)的 pH 分别为 12.24 和 8.40,Cu 含量分别为 1.36 、 $9.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Cd 含量分别为 0.87 、 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

巨菌草(*Pennisetum* sp.)幼苗(多年生草本植物)采购于贵溪市滨江乡村民。

1.2 试验设计

试验共 5 个处理,设置 3 次重复,分别为:低剂量磷灰石(0.6%)、高剂量磷灰石(1.2%)、低剂量石灰(0.2%)、高剂量石灰(0.4%)、另设一个空白(即不加改良剂)。处理编号分别记为:L1、L2、S1、S2 和 CK。

试验于 2011 年 4 月 25 日装盆(塑料盆高 23 cm、直径 31 cm),每盆装风干土 $8.50 \pm 0.01 \text{ kg}$,施用复合肥 $4 \text{ g}(\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}=15:15:15)$,按照试验设计剂量加入改良剂,并充分混匀;于盆底土深 5 cm 处理设土壤溶液采集器^[12],加自来水至土壤田间持水量(20%)的 70%,室外平衡 20 d。于 2011 年 5 月 17 日采集土壤溶液和土壤样品(采集土壤溶液前一天傍晚加水至土壤田间持水量的 70%,平衡过夜),并移栽巨菌草(株高和长势相近,生长天数为 62 d,每盆 1 株)。2011 年 6 月 18 日和 8 月 17 日采集土壤溶液,并于 8 月 17 日收割巨菌草及采集土壤样品。分析土壤溶液 pH 和 Cu、Cd 含量,及土壤 pH 和有效态 Cu、Cd 含量和巨菌草生物量及吸收重金属含量。

1.3 分析方法

土壤基本理化性质分析采用常规分析方法^[13]。土壤溶液 pH 用酸度计测定;土壤溶液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用原子吸收分光光度法(火焰和石墨炉)测定 Cu、Cd 含量。土壤 pH 采用 1:2.5 的土水比,酸度计测定;土壤全 Cu、全 Cd 采用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消煮,原子吸收分光光度法(火焰和石墨炉)测定。

巨菌草地上部分和根部收获后先用自来水将泥沙冲洗干净,再用蒸馏水冲洗;带回实验室 $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 杀青 30 min 后 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干恒重,测定生物量;研磨粉碎巨菌草样品后,采用 $\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消煮,原子吸收分光光度法(火焰和石墨炉)测定 Cu、Cd 含量;Cu、Cd 有效态含量采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 以 1:5 的土水比振荡提取 2 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过滤后测定。

1.4 数据处理

所有数据采用 Excel 2003、SPSS 11.5 和 Origin 8.0 软件进行处理。

2 结果

2.1 磷灰石和石灰对土壤溶液 pH 及 Cu/Cd 含量变化的影响

如图 1-A 所示,不同改良剂处理均显著提高了土壤溶液 pH,具体表现为:S2>S1>L2>L1>CK。与对照(pH 约 4.0)相比,L1、L2、S1 和 S2 处理分别使土壤溶液 pH 提高了约 1.1、1.5、2.6、3.3 个单位。土壤溶液 pH 随着改良剂用量的增加均表现出显著提高,且高剂量石灰处理土壤溶液 pH 增加幅度大于磷灰石处理。随着时间的推移,L1 和 L2 处理土壤溶液 pH 表现出一定程度的增加,而 S1 和 S2 处理土壤溶液 pH 逐渐降低。

不同改良剂处理对土壤溶液 Cu 含量变化的影响如图 1-B 所示。与对照相比,不同改良剂处理均降低了土壤溶液 Cu 含量,具体表现为:CK>L1>L2>S1>S2。对照处理土壤溶液 Cu 含量维持在 79.36~159.56 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,除 5 月 17 日 L1 处理(50.63 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,降幅为 68%)外,各处理对土壤溶液 Cu 含量的降低幅度均达到 83%以上,其中 S1 和 S2 处理土壤溶液 Cu 含量分别为 3.37~6.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.50~4.97 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,降幅均达到 92%以上。与对照相似,随着时间的推移,L1 和 L2 处理土壤溶液 Cu 含量逐渐降低,而 S1 和 S2 处理土壤溶液 Cu 含量变化较小,基本维持在同一水平。

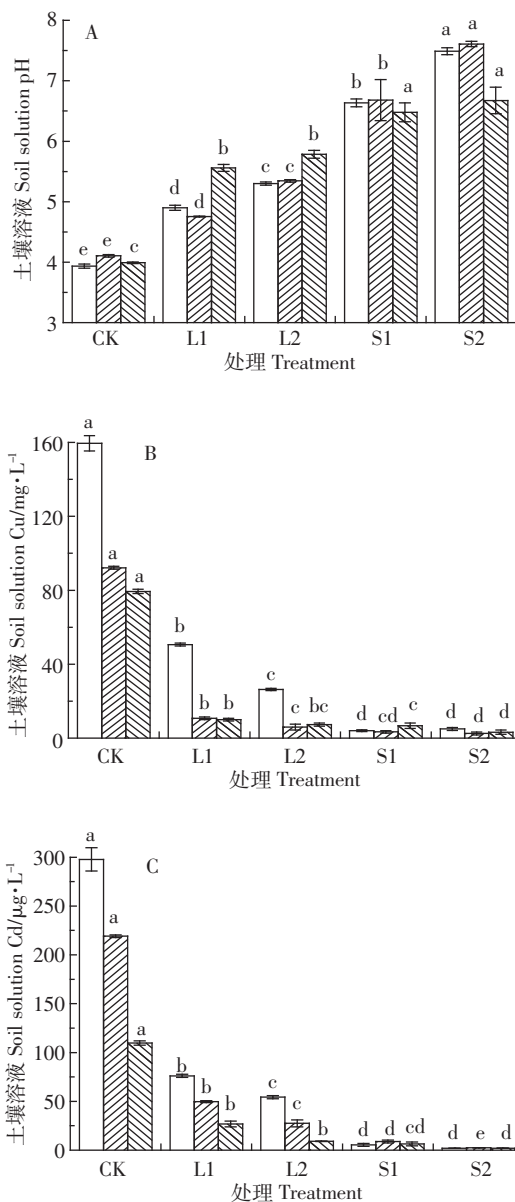
不同改良剂处理对土壤溶液 Cd 含量变化的影响如图 1-C 所示。与土壤溶液 Cu 含量变化相同,土壤溶液 Cd 含量大小表现为:CK>L1>L2>S1>S2。对照处理土壤溶液 Cd 含量维持在 109.75~297.80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,L1 和 L2 处理土壤溶液 Cd 含量分别为 26.87~76.11 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 9.06~54.25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与对照相比,S1 和 S2 处理显著降低了土壤溶液 Cd 含量,分别为 5.43~8.83 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.04~2.37 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (降幅均达到 94%以上)。与土壤溶液 Cu 含量变化相同,L1 和 L2 处理土壤溶液 Cd 含量随着时间的推移逐渐降低,而 S1 和 S2 处理土壤溶液 Cd 含量变化较小,并基本维持在较低水平。

2.2 磷灰石和石灰对巨菌草生物量及重金属吸收的影响

不同剂量的磷灰石和石灰处理对巨菌草的生物量和 Cu/Cd 吸收量如表 2 所示。尽管磷灰石和石灰处理均增加了巨菌草的生物量,但只有高剂量的石灰处

理(S2)巨菌草地上和根生物量与其他处理表现出显著的差异性。S2 处理分别将巨菌草地上部分生物量从空白处理的 3.4 g 提高到 61.45 g,根生物量由空白处理的 1.22 g 提高到 10.31 g,且各处理地上和根生物量基本表现为:S2>S1>L2>L1>CK。

与对照相比,改良剂的添加均降低了巨菌草对 Cu 和 Cd 的吸收,且表现为根部含量大于地上部分吸收重金属含量。L2 和 S1 处理巨菌草不同部位吸收



□ 5 月 17 日 May 17th ▨ 6 月 18 日 June 18th ■ 8 月 17 日 August 17th

(小写字母不同表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著,下图同)

图 1 改良剂对土壤溶液 pH、Cu 和 Cd 浓度的影响

Figure 1 Effects of soil solution pH and concentration of Cu and Cd with application of amendments

Cu 和 Cd 含量处于同一水平,但均低于 L1 和 CK 处理。S2 处理巨菌草吸收 Cu 和 Cd 的含量最低,地上部分吸收 Cu 和 Cd 分别为 28.02、0.87 mg·kg⁻¹,地下部分吸收 Cu 和 Cd 分别为 434.29、1.91 mg·kg⁻¹。与对照相比,S1 和 S2 处理增加了巨菌草对 Cu 的累积吸收量,但只有 S2 处理增加了巨菌草对 Cd 的累积吸收量。其他处理尽管增加了巨菌草生物量,但降低了巨菌草对 Cu 和 Cd 的吸收,因此没有增加对重金属的累积吸收量。

2.3 磷灰石和石灰对土壤 pH 及 Cu/Cd 有效态含量的影响

如表 3 所示,添加不同改良剂平衡 20 d 后,土壤 pH 大小表现为 S2>S1>L2>L1>CK,其中 S1 和 S2 处理较对照土壤 pH 分别提高了 2.0 和 2.3 个单位,且各处理之间均表现出显著性差异。能源草移栽 90 d 后,土壤 pH 大小表现为:S2>S1>L2 >L1>CK,且除了 L2 和 S1 外,各处理间均表现出显著差异。随着时间的推移,L1 和 L2 处理土壤 pH 变化幅度在 0.2 个单位左右,而 S1 和 S2 处理土壤 pH 均降低了约 0.8 个单位。

如表 3 所示,与对照相比,不同剂量改良剂处理均显著降低了土壤有效态 Cu 含量,表现为:CK>L1>L2>S1>S2。对照处理土壤有效态 Cu 含量为 72.27~

77.14 mg·kg⁻¹,低剂量的 L1 和 S1 处理土壤有效态 Cu 含量分别为 12.83~14.92 mg·kg⁻¹ 和 1.73~2.17 mg·kg⁻¹,降幅分别为 80.7%~82.2%和 97.2%~97.6%;高剂量的 L2 和 S2 处理土壤有效态 Cu 含量分别为 4.38~4.49 mg·kg⁻¹ 和 1.38~2.17 mg·kg⁻¹,降幅分别为 93.8%~94.3%和 97.2%~98.1%。

对照处理土壤有效态 Cd 含量为 443.40~481.13 μg·kg⁻¹,不同剂量改良剂处理土壤有效态 Cd 含量大小表现为:CK>L1>L2>S1>S2。低剂量的 L1 和 S1 处理土壤有效态 Cd 含量分别为 198.78~204.28 μg·kg⁻¹ 和 61.83~141.49 μg·kg⁻¹,降幅分别为 55.2%~57.5%和 70.6%~86.1%;高剂量的 L2 和 S2 处理土壤有效态 Cd 含量分别为 123.77~127.80 μg·kg⁻¹ 和 0.90~1.66 μg·kg⁻¹,降幅分别为 72.1%~73.4%和 99.7%~99.8%。

2.4 相关性分析

由表 4 可知,巨菌草地上部分吸收的 Cu 和 Cd 含量均与土壤溶液中重金属和土壤有效态重金属含量呈现极显著的正相关性,相关系数达到 0.90 以上;巨菌草根部分吸收的 Cu 含量与土壤溶液和土壤中 Cu 有效态含量呈现显著相关性,但地下部分吸收 Cd 含量与土壤溶液和土壤中 Cd 有效态含量呈现极显著相关性。另外,土壤溶液和土壤 pH 均分别与土壤溶液 Cu/Cd 含量和土壤有效态 Cu/Cd 含量呈现极显著

表 2 巨菌草生物量及对 Cu/Cd 吸收
Table 2 Biomass and content of Cu and Cd in *Pennisetum* sp.

处理 Treatment	生物量 Biomass/g		Cu/mg·kg ⁻¹		Cd/mg·kg ⁻¹		累积量 Accumulation/mg	
	地上部分 Above ground	根 Root	地上部分 Above ground	根 Root	地上部分 Above ground	根 Root	Cu	Cd
CK	3.40b	1.22c	963.71a	1155.73a	5.54a	6.48a	4.64ab	0.03b
L1	3.95b	1.08c	501.59b	1018.65ab	3.06b	4.63b	3.09b	0.02b
L2	5.39b	2.42bc	211.23c	755.79b	1.47bc	1.71c	2.96b	0.01b
S1	8.65b	4.14b	191.05cd	807.14b	1.37bc	2.81c	5.06ab	0.02b
S2	61.45a	10.31a	28.02d	434.29c	0.87c	1.91c	6.14a	0.07a

注:累积量=地上部分生物量×地上部分重金属浓度+根生物量×根重金属浓度;同列小写字母不同表示在 P<0.05 水平上差异显著。下同。

表 3 不同改良剂对土壤 pH 及 Cu/Cd 有效态含量的影响
Table 3 Effect of soil pH and concentrations of available Cu and Cd under different amendments

处理编号 Treatment	pH		有效态 Cu Available Cu/mg·kg ⁻¹		有效态 Cd Available Cd/μg·kg ⁻¹	
	5 月 17 日 May 17th	8 月 17 日 August 17th	5 月 17 日 May 17th	8 月 17 日 August 17th	5 月 17 日 May 17th	8 月 17 日 August 17th
CK	4.57e	4.62d	72.27a	77.14a	443.40a	481.13a
L1	5.49d	5.28c	12.83b	14.92b	198.78b	204.28b
L2	5.96c	5.74b	4.49c	4.38c	123.77c	127.80c
S1	6.60b	5.83b	1.73d	2.17c	61.83d	141.49c
S2	7.87a	6.88a	1.38d	1.87c	0.90e	1.66d

表 4 巨菌草富集重金属含量与土壤溶液重金属和土壤有效态重金属含量的相关系数

Table 4 Correlations between Cu and Cd in *Pennisetum* sp., Cu and Cd in soil solution and available Cu and Cd in soil

	DS-Cu	DX-Cu	DS-Cd	DX-Cd	TY-pH	TY-Cu	TY-Cd	TR-pH	TR-Cu	TR-Cd
DS-Cu	1.00	0.88**	0.98**	0.97**	-0.96**	0.91**	0.95**	-0.91**	0.93**	0.98**
DX-Cu		1.00	0.85**	0.87**	-0.81**	0.67*	0.73*	-0.94**	0.70*	0.87**
DS-Cd			1.00	0.97**	-0.94**	0.90**	0.93**	-0.86**	0.93**	0.95**
DX-Cd				1.00	-0.90**	0.84**	0.90**	-0.85**	0.88**	0.91**
TY-pH					1.00	-0.92**	-0.95**	0.89**	-0.94**	-0.96**
TY-Cu						1.00	0.99**	-0.76*	0.99**	0.94**
TY-Cd							1.00	-0.81**	0.99**	0.96**
TR-pH								1.00	-0.78**	-0.93**
TR-Cu									1.00	0.94**
TR-Cd										1.00

注:DS 为巨菌草地上部分,DX 为巨菌草根部,TY 为土壤溶液,TR 为土壤;* 表示 $P<0.05$ 水平显著相关,** 表示 $P<0.01$ 水平显著相关。

的负相关性,与巨菌草地上部分和根部吸收的重金属含量呈现极显著的负相关关系。

3 讨论

土壤 pH 是控制重金属移动性的重要因素,pH 的提高会降低多数重金属在土壤溶液中的生物有效性^[14]。这是因为大多数重金属(除 As 外)在碱性条件下具有较低的活性,所以对于重金属污染的酸性土壤,通过添加改良剂来提高土壤的 pH 是一种较为常用和有效的手段^[15]。

试验中,随着磷灰石和石灰剂量的增加,土壤溶液 pH 显著增加,且石灰处理对土壤溶液 pH 的提高幅度高于磷灰石处理。同时,随着土壤溶液 pH 的提高,土壤溶液 Cu 和 Cd 的浓度也显著下降。与对照相比,同一处理对土壤溶液 Cd 的降低幅度均高于对照土壤溶液 Cu 的降低幅度。这与 Ross 等^[16]的研究结果一致,他们发现土壤溶液重金属浓度随着土壤溶液 pH 的升高而降低,且表现为: $Cd>Zn>>Cu>Pb$ 。

试验期间,对照和 L1 处理巨菌草移栽后,生长缓慢,叶片逐渐萎黄,最后枯死,这是典型的植物遭受重金属毒害的症状^[17-18]。但其他处理巨菌草未表现出这些症状,结果表明,即便是低剂量的石灰处理也比高剂量的磷灰石处理更有利于巨菌草的生长。如 L2、S1 和 S2 处理巨菌草累积生物量分别比空白增加了 3.19、8.17、67.14 g。随着磷灰石和石灰的添加,巨菌草地上部分和根对 Cu 和 Cd 的吸收出现一定程度的下降,其中 S2 处理表现最为显著(表 2)。尽管石灰和磷灰石处理降低了巨菌草对重金属的吸收,但是由于 S2 处理具有较大的生物量,地上和地下总累积(生物

量×浓度)的重金属 Cu(6.14 mg)和 Cd(0.07 mg)含量均高于空白处理吸收的 Cu(4.64 mg)和 Cd(0.03 mg)含量。因此,与磷灰石处理相比,高剂量的石灰处理在植物提取重金属方面,具有更高的提取效率。

同时,我们也研究了石灰和磷灰石处理后土壤 pH 和有效态 Cu/Cd 含量的变化。与土壤溶液 pH 变化相似,不同剂量磷灰石和石灰均提高了土壤 pH,其中 L2 和 S2 处理施加 20 d 后,土壤 pH 值分别比对照处理提高了 1.4 和 3.3 个单位。钱海燕等也发现,在某 Cu 污染土壤上按 0.3%、0.6%和 1.2%比例施用石灰后,土壤 pH 值分别增加了 1.6、2.0 和 2.6 个单位,且 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 提取有效态 Cu 含量显著降低^[19]。但是随着时间的变化,与石灰相比,磷灰石处理对土壤 pH 的提高效果具有更好的稳定性。

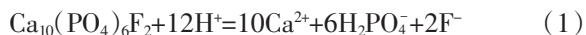
本试验采用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 作为提取剂,主要是由于 CaCl_2 提取的重金属对土壤微生物及植物根系具有较好的生物有效性,并能够更好地评价重金属的毒性^[20]。磷灰石和石灰的添加均显著降低了土壤有效态 Cu 和 Cd 的浓度,且降低幅度表现为随着材料剂量的增加而增加。但是,与石灰不同,磷灰石处理土壤有效态 Cu 和 Cd 随着时间的推移具有更好的稳定性。这与 Yang 等^[21]的发现一致,即随着时间的推移,石灰处理土壤有效态重金属活性逐渐增加,且植物地上部分吸收的重金属含量增加。

通过对巨菌草吸收重金属含量和土壤溶液重金属及土壤重金属有效态含量进行相关分析发现,巨菌草地上和根部吸收的重金属含量与土壤溶液重金属含量具有显著的正相关性。这主要是由于在土壤-植物系统中,土壤溶液处于土壤介质和植物根系之间,

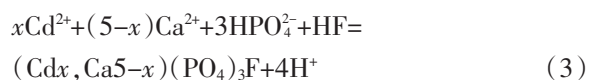
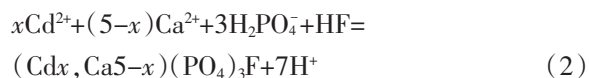
土壤溶液中重金属离子的浓度对植物吸收重金属含量具有关键性作用^[22]。另外,土壤 pH 与土壤有效态 Cu/Cd 含量之间呈现极显著的负相关性,且土壤溶液 pH 也与土壤溶液 Cu/Cd 含量之间呈现极显著的负相关性。可见,pH 是控制土壤中重金属活性的关键性因素,这与崔红标等^[23]的研究结果一致。总之,石灰和磷灰石的添加提高了土壤 pH,土壤 pH 的提高会增加粘土矿物、有机质和铁铝氧化物等可变带电胶体的表面负电荷,进而增加对重金属离子吸附(同时降低解吸),降低可溶性重金属离子的活性^[24]。同时,土壤 pH 的提高会促进重金属离子形成难溶性沉淀(如碳酸盐、磷酸盐和氢氧化物等)^[25]。另外,土壤 pH 的增加,可以减轻土壤中 Mn^{2+} 和 Al^{3+} (酸性条件下活性高)对巨菌草的毒害。因此,土壤 pH 的增加和重金属活性的降低共同作用导致巨菌草生物量的增加。尽管本试验无法区分哪个因素是导致巨菌草生物量增加的主要因子,但可以推断,土壤 pH 对降低重金属活性和提高巨菌草生物量具有重要作用。

石灰和磷灰石能够降低重金属的活性,这主要是由于石灰是一种碱性材料,能与酸性土壤黏粒的交换性 Al^{3+} 或有机质中的羧基功能团相互作用,发生中和反应,降低土壤酸度;还能通过溶解作用释放出 OH^- 与 CO_2 反应生成 CO_3^{2-} ^[26-27], CO_3^{2-} 与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 反应生成难溶的碳酸盐沉淀^[28]。同时,石灰还能使土壤溶液中 Cd^{2+} 生成 $CdOH^+$,而 $CdOH^+$ 在土壤吸附点位上的亲和力显著高于 Cd^{2+} ,进而降低重金属活性^[29]。

磷灰石,其主要成分是氟磷灰石及羟基磷灰石,可以通过溶解作用降低土壤酸度(反应式 1):



同时, $H_2PO_4^-$ 通过水解形成 HPO_4^{2-} ,并进一步与重金属离子通过表面配位吸附或离子交换吸附或生成非晶体物质等机理共同作用形成难溶性磷酸盐(反应式 2 和 3)^[30-31]:



总之,从降低重金属活性来看,石灰比磷灰石具有更好的效果。但是随着时间的推移,我们发现:短期内石灰可以达到最佳的钝化效果,而磷灰石仍具有提高土壤溶液 pH,降低 Cu/Cd 活性的潜力;石灰处理土壤 pH 表现出降低趋势,同时与之相对应的土壤有效态 Cu 及 Cd 浓度表现出一定程度的增加,而磷灰石

处理土壤 pH 以及土壤有效态 Cu/Cd 浓度表现出较好的稳定性。这可能是由于石灰与 Cu 和 Cd 反应生成碳酸盐沉淀($25\text{ }^\circ\text{C}$, $K_{sp}CuCO_3=2.34\times 10^{-10}$, $K_{sp}CdCO_3=5.2\times 10^{-12}$),而磷灰石与 Cu 和 Cd 反应生成磷酸盐沉淀($25\text{ }^\circ\text{C}$, $K_{sp}CuCO_3=1.3\times 10^{-37}$, $K_{sp}CdCO_3=2.5\times 10^{-33}$),其溶度积常数远小于碳酸盐沉淀的溶度积常数,对土壤 pH 具有更好的缓冲性能,因而对土壤 Cu 和 Cd 活性的降低具有更好的持久性^[32]。

以上分析表明,尽管石灰处理维持低活性的 Cu/Cd 能力不如磷灰石,但是高剂量的石灰处理联合巨菌草能够达到较好转移土壤重金属的目的。因此,我们可以通过连续或间断追施石灰,联合具有一定经济价值的巨菌草,进而达到对重金属污染土壤进行修复的目的,同时还可以获得一定的经济和生态效益^[9]。

4 结论

随着磷灰石和石灰剂量的增加,土壤溶液和土壤 pH 显著提高,土壤溶液和土壤有效态 Cu/Cd 含量显著降低。石灰和磷灰石处理均不同程度增加了巨菌草的生物量,降低巨菌草对 Cu/Cd 的吸收量。高剂量的石灰处理巨菌草生物量大,其对重金属累积量高于其他处理,达到了大量转移重金属的目的。尽管石灰处理对土壤溶液和土壤有效态 Cu/Cd 的降低幅度高于磷灰石处理,但是磷灰石处理对 Cu/Cd 的降低效果表现出更好的稳定性。

参考文献:

- [1] Mohamed I, Ahamadou B, Li M, et al. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials[J]. *Journal Soils and Sediments*, 2010, 10(6): 973-982.
- [2] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: An evaluation[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1-4): 193-207.
- [3] Khan F I, Husain T, Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, 71(2): 95-112.
- [4] Marques A P G C, Rangel A O S S, Castro P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising cleanup technology[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39(8): 622-654.
- [5] Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G, Peressotti A. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1262-1267.
- [6] 潘澄, 滕应, 骆永明, 等. 紫花苜蓿、海州香薷及伴矿景天对多氯联苯与重金属复合污染土壤的修复作用[J]. *土壤学报*, 2012, 49(5): 1062-1067.

- PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, et al. Effects of *medicago sativa*, *elsholtziasplendens* and *sedum plumbizincicola* remedying soils contaminated with both polychlorinated biphenyls and heavy metals[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5):1062-1067.
- [7] 廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 等. 不同磷肥对砷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] 崔红标, 周静, 杜志敏, 等. 磷灰石等改良剂对重金属铜镉污染土壤的田间修复研究[J]. 土壤, 2010, 42(4):611-617.
- CUI Hong-biao, ZHOU Jing, DU Zhi-min, et al. Field remediation of Cu/Cd polluted soil by apatite and other amendments[J]. *Soils*, 2010, 42(4):611-617.
- [9] 侯新村, 范希峰, 武菊英, 等. 京郊挖沙废弃地能源草生产潜力评价[J]. 自然资源学报, 2011, 26(10):1768-1774.
- HOU Xin-cun, FAN Xi-feng, WU Ju-ying, et al. Evaluation for production potentials of bioenergy grasses grown in abandoned sandpits in Beijing suburb[J]. *Journal of natural resources*, 2011, 26(10):1768-1774.
- [10] 林兴生, 林占熿, 林冬梅, 等. 不同种植年限的巨菌草对植物和昆虫多样性的影响[J]. 应用生态学报, 2012, 23(10):2849-2854.
- LIN Xing-sheng, LIN Zhan-xi, LIN Dong-mei, et al. Effects of different years of planting *Pennisetum* sp. on the plant-and insect diversity in *Pennisetum* sp. communities[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(10):2849-2854.
- [11] 胡宁静, 李泽琴, 黄朋, 等. 贵溪市污灌水田重金属元素的化学形态分布[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4):683-686.
- HU Ning-jing, LI Ze-qin, HUANG Peng, et al. Chemical forms of heavy metals in sewage-irrigated paddy soil in Guixi City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4):683-686.
- [12] 罗小三, 仓龙, 郝秀珍, 等. 原位土壤溶液采样及有机碳(DOC)的紫外吸收光谱直接测定探讨[J]. 土壤, 2007, 39(6):943-947.
- LUO Xiao-san, CANG Long, HAO Xiu-zhen, et al. In-situ sampling of soil solution and determination of dissolved organic carbon (DOC) with UV absorption method (UVA254)[J]. *Soils*, 2007, 39(6):943-947.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [14] Wallace A, Mullaer R T, Cha J W, et al. Soil pH, excess lime and chelating agent on micronutrients in soybeans and bush beans[J]. *Agronomy Journal*, 1974, 65(5):698-700.
- [15] Adriano D C. Trace Elements in terrestrial environments; Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals[M]. Second ed., Springer, New York, 2001.
- [16] Ross S M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils [M]//Ross, S. M. (Ed.), Toxic Metals in Soil-Plant Systems. John Wiley and Sons, Chichester, U. K., 1994:53-152.
- [17] Liu T F, Wang T, Sun C, et al. Single and joint toxicity of cypermethrin and copper on Chinese cabbage (*Pakchoi*) seeds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1):344-348.
- [18] Johnson W R, Proctor J A. A comparative study of metal levels in plants from two contrasting lead mine sites[J]. *Plant and Soil*, 1977, 46(1):251-257.
- [19] Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue[J]. *Geoderma*, 2004, 122(2-4):143-149.
- [20] 钱海燕, 王兴祥, 黄国勤, 等. 钙镁磷肥和石灰对受 Cu Zn 污染的菜园土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1):235-239.
- QIAN Han-yan, WANG Xing-xiang, HUANG Guo-qin, et al. Melioration effect of calcium magnesium phosphate and calcareousness on vegetable garden soil polluted by Cu and Zn[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1):235-239.
- [21] Yang S X, Liao B, Li J T, et al. Acidification, heavy metal mobility and nutrient accumulation in the soil-plant system of a revegetated acid mine wasteland[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8):852-859.
- [22] McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, et al. Soil testing for heavy metals[J]. *Communications and Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(11-14):1661-1700.
- [23] 崔红标, 梁家妮, 范玉超, 等. 磷灰石等改良剂对铜污染土壤的修复效果研究:对铜形态分布、土壤酶活性和微生物数量的影响[J]. 土壤, 2011, 43(2):247-252.
- Cui Hong-biao, Liang Jia-ni, Fan Yu-chao, et al. Amelioration effect of apatite and other amendments in Cu contaminated soil: The distribution of Cu forms, soil enzyme activity and number of microbial[J]. *Soils*, 2011, 43(2):247-252.
- [24] Gray C W, McLaren R G, Roberts A H C, et al. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils; Effect of pH and contact time [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1998, 36(2):199-216.
- [25] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1-2):47-57.
- [26] Chou L, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals[J]. *Chemical Geology*, 1989, 78(3-4):269-82.
- [27] Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂[J]. *American Journal of Science*, 1978, 278:179-216.
- [28] Venalainen S H. Apatite ore mine tailings as an amendment for remediation of a lead-contaminated shooting range soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(21):4628-4634.
- [29] Prasad M N V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1995, 35(4):525-545.
- [30] Xu Y P, Schwartz F W, Traina S J. Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxylapatite surfaces[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(8):1472-1480.
- [31] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):435-44.
- [32] Hamon R E, McLaughlin M J, Cozens G. Mechanisms of attenuation of metal availability in situ remediation treatments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(18):3991-3996.