

梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 2011. 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, 31(5):1011-1018

Liang X F, Xu Y M, Wang L, et al. 2011. *In-situ* immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(5):1011-1018

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

梁学峰^{1,2}, 徐应明^{1,2,*}, 王林^{1,2}, 孙国红³, 秦旭^{1,2}, 孙扬^{1,2}

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/天津市产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191

3. 天津农学院基础科学系, 天津 300384

收稿日期: 2010-08-31

修回日期: 2010-09-15

录用日期: 2010-09-16

摘要:为研究天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染的原位钝化修复效应,在天津市某地开展了田间示范实验,以油麦菜、油菜和萝卜为模式作物,以海泡石、膨润土和磷肥等作为钝化修复材料,研究其对蔬菜可食部位生物量、镉铅含量和土壤中镉铅形态分布的影响,考察其对土壤镉铅污染的原位钝化修复效果.结果表明:磷肥、海泡石/磷肥复配、膨润土/磷肥复配可提高供试蔬菜可食部位生物量,其中对油麦菜和油菜的生长促进作用要明显优于对萝卜的生长促进作用;钝化材料可不同程度地降低供试蔬菜可食部位镉铅含量,其中以海泡石/磷肥复配效果最佳,可使油麦菜和油菜地上部镉含量降低至国家食品卫生标准限定值以下;钝化材料可不同程度降低农田土壤中可交换态镉铅含量,增加残渣态镉铅含量.综合评价表明采用天然黏土联合磷肥原位钝化修复农田镉铅污染有效可行.

关键词:污染土壤;镉;铅;钝化;海泡石;膨润土;磷肥

文章编号: 0253-2468(2011)05-1011-08

中图分类号: X53

文献标识码: A

In-situ immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer

LIANG Xuefeng^{1,2}, XU Yingming^{1,2,*}, WANG Lin^{1,2}, SUN Guohong³, QIN Xu^{1,2}, SUN Yang^{1,2}

1. Department of Pollution Control, Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191

2. Key Laboratory of Production Environment and Agro-product Safety of Ministry of Agriculture and Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Food Safety, Tianjin 300191

3. Department of Elementary Science, Tianjin Agriculture University, Tianjin 300384

Received 31 August 2010;

received in revised form 15 September 2010;

accepted 16 September 2010

Abstract: *In-situ* immobilization field experiments were carried out in a cadmium and lead contaminated agricultural field in Tianjin. *Lactuca sativa* L, *Brassica campestris* L and *Raphanus sativus* were selected as model vegetables. Phosphate fertilizer, natural clays such as sepiolite and bentonite, and composites of the above were employed as immobilization materials for heavy metal pollution. The effects of immobilization materials on the biomass of vegetables, the concentrations of cadmium and lead in the edible parts and speciation transformation of cadmium and lead were investigated. It was found that the phosphate fertilizer and its composite with sepiolite or bentonite could increase the biomass of vegetables. All the immobilization materials decreased the cadmium and lead contents in the vegetables to different degrees. The composite of sepiolite and phosphate fertilizer had the best performance, and the contents of cadmium in *Lactuca sativa* L and *Brassica campestris* L were below the level of national standard for food safety. All the immobilization treatments inhibited the bioavailability of heavy metals by reducing the contents of exchangeable fractions and increasing the residual

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (No. 2008AA06Z334); 国家自然科学基金 (No. 40901154); 天津市自然科学基金 (No. 08JCYBJC02200, 10JCYBJC06300); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No. 2010-lxf-2)

Supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (No. 2008AA06Z334), the National Natural Science Foundation of China (No. 40901154), the Natural Science Foundation of Tianjin (No. 08JCYBJC02200, 10JCYBJC06300) and the Central Public Research Institutes Basic Funds for Research and Development (Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture) (No. 2010-lxf-2)

作者简介: 梁学峰 (1982—), 男, 研究实习生, E-mail: dingandliang@yahoo.com.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: ymxu1999@126.com

Biography: LIANG Xuefeng (1982—), male, intern researcher, E-mail: dingandliang@yahoo.com.cn; * **Corresponding author**, E-mail: ymxu1999@126.com

fraction of heavy metals. Therefore using natural clays combined with phosphate fertilizer is efficient for the *in-situ* remediation of cadmium and lead contaminated agricultural fields.

Keywords: polluted soil; cadmium; lead; immobilization; sepiolite; bentonite; phosphate fertilizer

1 引言 (Introduction)

由于长期污灌及农药、化肥的大量施用,城郊农田菜地土壤受到不同程度的镉铅等重金属污染. 土壤中的重金属不仅会抑制植物生长而且还可通过食物链迁移和富集,对人体健康产生危害. 因此,开展重金属污染土壤修复对于保障农产品安全具有重要意义(孙铁珩等, 2005).

目前修复重金属污染土壤的方法主要包括物理法、化学法及生物法等(仇荣亮等, 2004; 崔德杰等, 2004; 骆永明, 2009a; 2009b; 滕应等, 2007; 韦朝阳等, 2002; 杨秀敏等, 2005; 周启星, 2010). 其中化学法中的原位钝化修复是研究和应用较多的一种技术,它通过向污染土壤中添加石灰、磷酸盐或黏土矿物等材料,降低重金属的生物有效性,缓解重金属污染对植物生长的毒害作用,减少植物对重金属的吸收. 作为常用的钝化修复材料,黏土矿物(杭小帅等, 2007)和磷酸盐(周世伟等, 2007)一直是近年来的研究热点. 黏土矿物是土壤的主要组分之一,其主要通过离子交换、专性吸附或共沉淀反应降低土壤中重金属活性,从而增强土壤的自净能力(Apak, 2002; Bradl, 2002),以达到钝化修复目的. 我国黏土矿物资源具有品种丰富、分布广泛、储量巨大、价格低廉等优势,将其应用于农田土壤重金属污染钝化修复,不仅可以为农田土壤重金属污染治理提供一条有效的途径,也有利于黏土矿物资源的综合利用(商平等, 2005). 因此,黏土矿物用于重金属污染土壤的钝化修复,具有快速、廉价、易操作等优点,而且还可以改善土壤的团粒结构(林云青等, 2009). 天然黏土中,海泡石具有巨大的比表面积和丰富的孔隙,膨润土荷结构负电荷从而具有阳离子交换吸附能力,二者具有治理重金属污染的潜力,已引起广泛关注. 然而目前利用天然黏土矿物作为土壤重金属污染修复材料的研究主要集中于室内实验或盆栽实验,大田示范实验研究相对较少.

本文在已有研究工作的基础上,通过田间示范实验,以油麦菜、油菜和萝卜为模式作物,研究海泡石、膨润土、磷肥及其复配材料对镉铅污染土壤的原位钝化修复作用,并通过分析钝化材料施加前后土壤重金属形态的转化探讨修复效果,以期为该技

术最终实际应用提供理论依据.

2 材料与amp;方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料与设备

示范点选址于天津市某地,土地利用类型为菜田. 土壤母质为湖沼相沉积物,土壤质地粘重,通体为粘性土(黄静宜, 2008). 该点位于受镉、铅、汞、铜、锌等多种重金属元素污染的天津北排河污灌区,农田长期使用污水进行灌溉,土壤重金属污染较重(王祖伟等, 2005).

示范点土壤基本理化性质如下:pH 值 7.8, 阳离子交换容量 CEC 17.3 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质含量 6.14%, 总镉含量 2.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总铅含量 102.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 根据土壤环境质量国家标准(国家环境保护局南京环境科学研究所, 1995),供试土壤为二级镉轻度污染土壤.

供试海泡石购自河北易县海泡石公司,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化工原料分公司,主要化学组成为: SiO_2 57%, MgO 1%, CaO 5%, Al_2O_3 19%, Fe_2O_3 6%, H_2O 12%. 磷肥为过磷酸钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 购自天津市津鸥化肥有限责任公司,有效 $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 16\%$, 硫 $\geq 10\%$, 钙 $\geq 18\%$.

供试蔬菜:油麦菜(*Lactuca sativa* L),品种为四季油麦菜,油菜(*Brassica campestris* L),品种为京绿二号,萝卜(*Raphanus sativus*),品种为冈水萝卜.

实验仪器设备:原子吸收分光光度计(Solaar M6, 美国热电公司);电热数控烘箱(101-3A, 天津泰斯特仪器设备有限公司);微型植物粉碎机(FZ102, 天津泰斯特仪器设备有限公司);微型土壤粉碎机(FT102, 天津泰斯特仪器设备有限公司);电热板(EH35B, 北京莱伯泰科仪器设备有限公司).

2.2 示范试验设计

供试钝化修复材料为海泡石、膨润土和磷肥. 设置 6 种钝化修复方案:① CK(对照,不添加任何钝化材料);② SSP(磷肥 $15 \text{ kg} \cdot 30 \text{ m}^{-2}$);③ Sep(海泡石 $67.5 \text{ kg} \cdot 30 \text{ m}^{-2}$);④ Sep + SSP(海泡石 $67.5 \text{ kg} \cdot 30 \text{ m}^{-2}$ + 磷肥 $15 \text{ kg} \cdot 30 \text{ m}^{-2}$);⑤ Bent(膨润土 $67.5 \text{ kg} \cdot 30 \text{ m}^{-2}$);⑥ Bent + SSP(膨润土 67.5

kg·30 m⁻² + 磷肥 15 kg·30 m⁻²).

每组设置 3 个重复,总计 18 个小区,每个示范小区面积 30 m²,总示范面积 540 m².在种植作物前 30 d 均匀撒施钝化材料,然后耙地(深度大约 0~15 cm);作物栽培管理措施和正常生产一致.

2.3 蔬菜和土壤样品分析

收获的蔬菜样品分为地上部和根部两部分,用自来水冲洗后再用去离子水洗净,于 85 °C 下烘 1 h,之后在 65 °C 下烘至恒重,称量干重.样品粉碎后采用 HNO₃-HClO₄法(3:1, V/V)消解,原子吸收分光光度计测定镉铅含量.

在蔬菜收获后采集土样,风干后全部过 1 mm 筛,混匀备用.取部分土样过 150 μm 筛,根据土壤中镉铅含量测定国家标准(中国环境监测总站,1997),采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄法消解,原子吸收分光光度法测定土壤样品中镉铅总量.消解样品中包括试剂空白和标准土壤样品,用以验证消解及分析过程中方法的准确性和精密性.土壤重金属形态分析采用连续分级提取方法浸提(Tessier *et al.*, 1979),共分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等 5 个形态.

2.4 数据处理

应用 Origin 8.0 分析数据,应用 SPSS 12.0 进行单因素方差分析和 LSD 多重比较,检验不同处理间差异程度,进行相关数据的统计分析,文图中不同小写字母表示差异具有统计学意义($p < 0.05$).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 不同钝化材料对蔬菜生物量的影响

如图 1 所示,钝化材料对供试蔬菜生物量的影响存在明显差异.施用钝化材料后油麦菜地上部生物量有不同程度提高,其增幅为 11.85%~244.00%,地上部生物量最高者为磷肥处理,较对照增产 244.00%;其次为海泡石/磷肥复配,较对照增产 234.91%,两者与对照相比差异具有明显统计学意义($p < 0.05$),海泡石虽然能使油麦菜增产 11.85%,但与对照相比差异无统计学意义.钝化材料对油麦菜地上部生物量促进程度顺序为磷肥 > 海泡石/磷肥复配 > 膨润土/磷肥复配 > 膨润土 > 海泡石.磷肥、海泡石/磷肥复配能提高油菜地上部生物量分别达到 142.75 g 和 131.00 g,分别比对照提高 37.75% 和 47.93% ($p < 0.05$),钝化材料对油菜地上部生物量促进程度顺序为海泡石/磷肥复配

> 磷肥 > 膨润土/磷肥复配 > 海泡石 > 膨润土.海泡石/磷肥复配和膨润土/磷肥复配能提高萝卜根部生物量,分别提高 9.60% 和 14.78%,单独施用膨润土对萝卜生产具有抑制作用,钝化材料对萝卜根部生物量促进程度顺序为膨润土/磷肥复配 > 海泡石/磷肥复配 > 海泡石 > 磷肥.

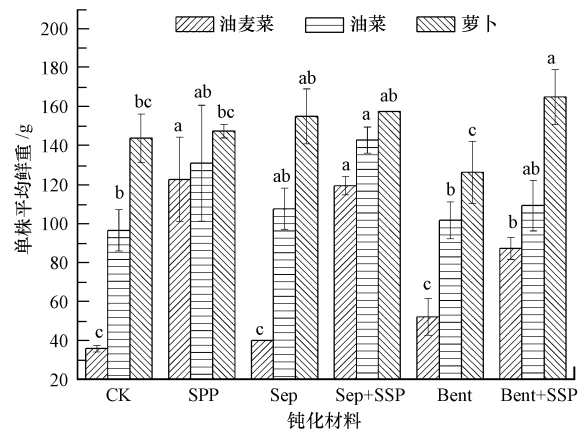


图 1 不同钝化材料对蔬菜可食部位生物量的影响

Fig. 1 Effects of different immobilization materials on biomass of the edible part of vegetables

磷肥、海泡石/磷肥复配、膨润土/磷肥复配均能提高供试蔬菜可食部位生物量,其中对油麦菜和油菜的生长促进作用要明显优于对萝卜的作用.海泡石、膨润土等天然黏土不含氮磷钾等植物营养元素,单独施用对土壤肥力影响不大,所以供试蔬菜可食部位生物量与对照相比差异不明显.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、改善土壤理化性状,降低植物对重金属的吸收,减轻重金属对植物的毒害,从而改善植物生长.海泡石/磷肥复配、膨润土/磷肥复配主要通过磷肥的增产作用以及海泡石、膨润土和磷肥对重金属的钝化而促进供试蔬菜的生长.

3.2 不同钝化材料对蔬菜镉铅含量的影响

不同钝化材料对 3 种供试蔬菜可食部位镉铅含量的影响存在明显差异,表明钝化修复效果不仅与钝化材料有关,而且与蔬菜种类有关.

钝化材料能有效降低油麦菜地上部镉铅含量,其抑制率顺序为①镉:海泡石/磷肥复配 > 膨润土 > 膨润土/磷肥复配 > 磷肥 > 海泡石,其中海泡石/磷肥复配、膨润土可显著降低油麦菜对镉的吸收,与对照相比降幅可达 51.78% ($p < 0.01$) 和 38.33% ($p < 0.01$),②铅:磷肥 > 海泡石/磷肥复配 > 膨润土/磷肥复配 > 海泡石 > 膨润土,其中磷肥、海泡

石/磷肥复配效果最为明显,与对照相比降幅可达 55.18% ($p < 0.01$) 和 45.05% ($p < 0.01$). 以海泡石/磷肥复配同时降低油麦菜对镉铅的吸收效果最佳.

不同钝化材料对油菜吸收镉的抑制率顺序为膨润土/磷肥复配 > 海泡石/磷肥复配 > 海泡石 > 膨润土 > 磷肥. 前三者均可降低油菜对镉的吸收,与对照相比降幅可达 47.02%、45.81% 和 43.42%,差异具有明显统计学意义 ($p < 0.01$); 同时磷肥、海泡石、膨润土/磷肥复配与对照相比降低油菜地上部铅含量幅度分别可达 34.18%、31.17% 和 25.19% ($p < 0.01$),以海泡石/磷肥复配、膨润土/磷肥复配同时降低油菜对镉铅的吸收效果好.

钝化材料可降低萝卜根部镉铅含量,其中与对

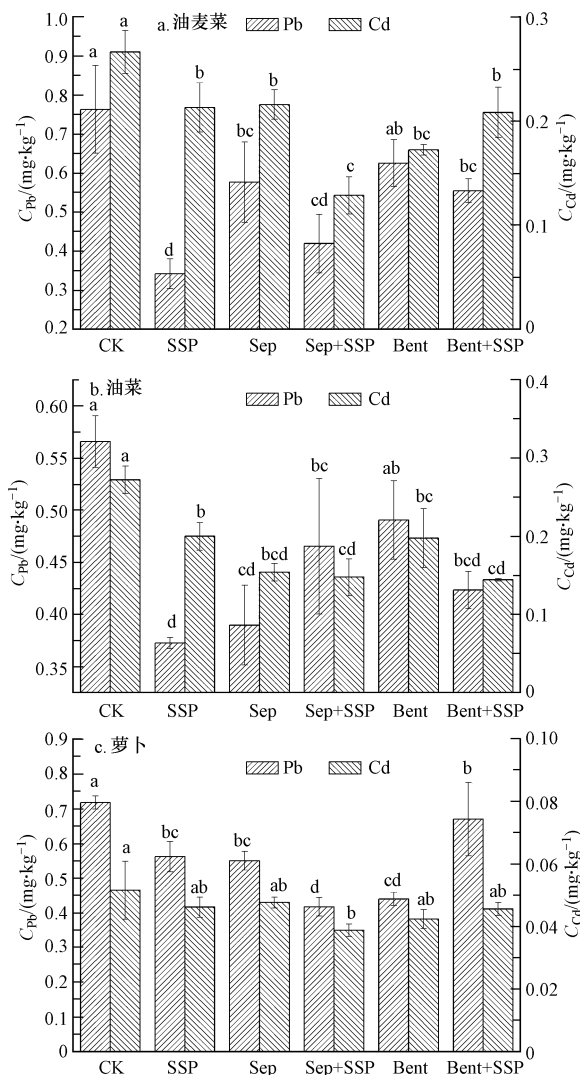


图2 添加不同土壤钝化材料对蔬菜可食部位铅镉含量的影响
Fig. 2 Effects of different immobilization materials on concentrations of Pb and Cd in the edible part of vegetables

照相比,海泡石/磷肥复配及膨润土能降低 41.87% 和 38.72% 的铅吸收及 24.89% 和 17.83% 的镉吸收,不同钝化材料对萝卜吸收镉铅的抑制率顺序为①镉:海泡石/磷肥复配 > 膨润土 > 膨润土/磷肥复配 > 磷肥 > 海泡石;②铅:海泡石/磷肥复配 > 膨润土 > 海泡石 > 磷肥 > 膨润土/磷肥复配.

对照中油麦菜和油菜地上部中镉含量均为 $0.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均超过《食品中污染物限量 GB 2762—2005》限定值 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 海泡石/磷肥复配及膨润土施用后油麦菜、油菜可食部位镉含量分别降低至 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 达到国家标准限定值要求. 萝卜根部富集镉能力有限,对照中镉含量为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 未超过国家标准但钝化处理能使可食部位镉含量继续降低,减少其在生物链中的累积. 可见钝化材料均能不同程度地降低蔬菜可食部位镉含量,其中海泡石/磷肥复配处理结果与对照相比差异具有统计学意义 ($p < 0.05$).

对照中 3 种供试蔬菜可食部位铅含量分别为 $0.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而施加钝化材料后,其铅含量最低分别可降至 $0.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最大降幅达 50% 左右,表明钝化材料对土壤中的铅具有明显的钝化修复作用.

3.3 不同钝化材料对土壤中镉铅形态的影响

一般认为,天然黏土矿物作为重金属污染土壤钝化修复材料主要通过吸附作用降低重金属的生物有效性 (Simoni, 2002). 海泡石为富镁硅酸盐矿物,由二层硅氧四面体片之间夹一层镁氧八面体组成,具有较大的比表面积和丰富的孔隙分布,内表面含有大量羟基,层状结构单元之间含有大量的水分,使海泡石具有较强的表面吸附能力 (Shirvani *et al.*, 2006). 膨润土是自然界普遍存在的一种 2:1 型的层状硅酸盐矿物,由两个二片顶角朝里的硅氧四面体晶片中间夹着一个铝氧八面体晶片构成三明治状结构,荷有结构负电荷,层间阳离子可以与重金属离子交换从而达到吸附重金属的目的 (García-Sánchez *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2001). 磷酸盐主要通过诱导重金属吸附、与重金属生成共沉淀或表面吸附重金属,从而减少植物对重金属的吸收累积 (Cotter-Howells *et al.*, 1996).

Tessier 分级提取结果表明,钝化材料可不同程度地降低菜地土壤可交换态镉铅含量,但在不同供

试蔬菜土壤中的作用存在明显差异(生骏等, 2007). 一般情况下土壤中可交换态重金属主要通过离子交换或吸附作用结合在土壤颗粒表面, 其对

环境变化较为敏感, 易于产生迁移转化被农作物吸收累积(韩春梅等, 2005). 从表 1 和表 2 可以发现,

表 1 添加不同钝化材料下土壤重金属 Tessier 分级提取镉含量

Table 1 Cd concentrations extracted by Tessier method in the soils treated with different immobilization materials $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

供试蔬菜	钝化材料	可交换态镉	碳酸盐结合态镉	铁锰氧化物结合态镉	有机结合态镉	残渣态镉
油菜菜	CK	0.91 ± 0.07 ^a	0.87 ± 0.06 ^a	0.67 ± 0.02 ^c	0.28 ± 0.01 ^{bc}	0.15 ± 0.05 ^b
	SSP	0.72 ± 0.09 ^c	0.80 ± 0.02 ^a	0.70 ± 0.01 ^{bc}	0.33 ± 0.01 ^{ab}	0.28 ± 0.03 ^a
	Sep	0.76 ± 0.06 ^{bc}	0.68 ± 0.02 ^b	0.73 ± 0.05 ^{abc}	0.23 ± 0.04 ^c	0.33 ± 0.06 ^a
	Sep + SSP	0.55 ± 0.03 ^d	0.77 ± 0.07 ^{ab}	0.71 ± 0.01 ^{bc}	0.37 ± 0.02 ^a	0.30 ± 0.03 ^a
	Bent	0.84 ± 0.03 ^{ab}	0.85 ± 0.01 ^a	0.82 ± 0.08 ^{ab}	0.29 ± 0.02 ^{bc}	0.30 ± 0.04 ^a
	Bent + SSP	0.84 ± 0.02 ^{ab}	0.69 ± 0.03 ^b	0.83 ± 0.06 ^a	0.28 ± 0.05 ^{bc}	0.34 ± 0.04 ^a
油菜	CK	0.98 ± 0.02 ^a	0.67 ± 0.09 ^b	0.76 ± 0.02 ^{ab}	0.41 ± 0.11 ^{ab}	0.14 ± 0.03 ^d
	SSP	0.87 ± 0.02 ^b	0.54 ± 0.02 ^c	0.66 ± 0.04 ^b	0.34 ± 0.08 ^b	0.25 ± 0.03 ^c
	Sep	0.90 ± 0.04 ^b	0.67 ± 0.07 ^b	0.89 ± 0.01 ^a	0.40 ± 0.03 ^{ab}	0.26 ± 0.0 ^{bc}
	Sep + SSP	0.75 ± 0.05 ^c	0.73 ± 0.03 ^{ab}	0.81 ± 0.01 ^{ab}	0.54 ± 0.01 ^a	0.34 ± 0.01 ^{ab}
	Bent	0.74 ± 0.04 ^c	0.82 ± 0.02 ^a	0.76 ± 0.10 ^{ab}	0.50 ± 0.03 ^a	0.29 ± 0.06 ^{abc}
	Bent + SSP	0.90 ± 0.04 ^b	0.66 ± 0.03 ^{bc}	0.78 ± 0.12 ^{ab}	0.26 ± 0.02 ^b	0.35 ± 0.01 ^a
萝卜	CK	0.87 ± 0.11 ^a	0.71 ± 0.05 ^{bc}	0.68 ± 0.04 ^{bc}	0.29 ± 0.03 ^b	0.31 ± 0.01 ^b
	SSP	0.72 ± 0.08 ^{ab}	0.70 ± 0.04 ^c	0.90 ± 0.09 ^a	0.50 ± 0.07 ^a	0.33 ± 0.03 ^{ab}
	Sep	0.61 ± 0.02 ^{bc}	0.71 ± 0.03 ^{bc}	0.74 ± 0.01 ^{ab}	0.38 ± 0.02 ^{ab}	0.37 ± 0.05 ^{ab}
	Sep + SSP	0.51 ± 0.01 ^c	0.82 ± 0.01 ^{ab}	0.66 ± 0.15 ^{bc}	0.33 ± 0.04 ^b	0.52 ± 0.16 ^a
	Bent	0.83 ± 0.02 ^a	0.83 ± 0.08 ^a	0.53 ± 0.03 ^c	0.28 ± 0.09 ^b	0.34 ± 0.08 ^{ab}
	Bent + SSP	0.66 ± 0.09 ^{bc}	0.68 ± 0.03 ^c	0.76 ± 0.01 ^{ab}	0.31 ± 0.03 ^b	0.51 ± 0.12 ^{ab}

注:表中数据为平均值 ± 标准差($n = 3$); 同列数据后中字母不同表示差异具有统计学意义($p < 0.05$), 下同.

表 2 添加不同钝化材料下土壤重金属 Tessier 分级提取铅含量

Table 2 Pb concentrations extracted by Tessier method in the soils treated with different immobilization materials $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

供试蔬菜	钝化材料	可交换态铅	碳酸盐结合态铅	铁锰氧化物结合态铅	有机结合态铅	残渣态铅
油菜菜	CK	2.10 ± 0.06 ^a	9.78 ± 0.13 ^a	30.25 ± 2.58 ^a	20.72 ± 0.60 ^{ab}	36.06 ± 7.54 ^a
	SSP	1.33 ± 0.04 ^d	8.46 ± 0.38 ^c	36.37 ± 4.95 ^a	18.02 ± 1.34 ^b	36.16 ± 7.41 ^a
	Sep	1.78 ± 0.21 ^{bc}	8.98 ± 0.54 ^{bc}	33.94 ± 6.11 ^a	20.04 ± 0.99 ^{ab}	38.39 ± 7.47 ^a
	Sep + SSP	1.53 ± 0.18 ^{cd}	9.18 ± 0.11 ^{ab}	34.45 ± 5.03 ^a	21.67 ± 0.95 ^{ab}	38.84 ± 2.41 ^a
	Bent	1.96 ± 0.02 ^{ab}	9.50 ± 0.21 ^{ab}	33.95 ± 2.46 ^a	23.75 ± 3.81 ^a	35.04 ± 4.14 ^a
	Bent + SSP	1.99 ± 0.09 ^{ab}	9.31 ± 0.16 ^{ab}	31.06 ± 3.02 ^a	21.19 ± 2.67 ^{ab}	39.07 ± 2.92 ^a
油菜	CK	2.36 ± 0.10 ^a	9.66 ± 0.63 ^a	29.16 ± 3.76 ^b	17.31 ± 2.34 ^a	37.18 ± 9.02 ^{ab}
	SSP	1.94 ± 0.33 ^{ab}	8.45 ± 0.33 ^b	34.94 ± 6.08 ^{ab}	19.33 ± 2.31 ^a	30.40 ± 3.69 ^c
	Sep	1.72 ± 0.16 ^b	8.52 ± 0.46 ^b	34.43 ± 9.47 ^a	19.14 ± 1.67 ^a	40.55 ± 2.69 ^a
	Sep + SSP	1.75 ± 0.14 ^b	8.40 ± 0.12 ^b	41.54 ± 1.76 ^a	18.00 ± 3.45 ^a	37.05 ± 3.57 ^{ab}
	Bent	1.78 ± 0.11 ^b	8.91 ± 0.72 ^{ab}	39.29 ± 0.92 ^a	21.28 ± 0.80 ^a	33.48 ± 3.84 ^{bc}
	Bent + SSP	1.59 ± 0.09 ^b	8.25 ± 0.05 ^b	33.65 ± 5.15 ^{ab}	20.11 ± 1.43 ^a	40.12 ± 7.85 ^a
萝卜	CK	2.65 ± 0.16 ^a	9.67 ± 0.27 ^a	32.08 ± 0.73 ^b	19.35 ± 0.80 ^a	37.79 ± 7.21 ^a
	SSP	2.20 ± 0.04 ^b	8.70 ± 0.12 ^a	38.80 ± 2.78 ^a	19.38 ± 5.79 ^a	33.74 ± 2.53 ^a
	Sep	2.07 ± 0.09 ^b	8.94 ± 0.29 ^a	39.10 ± 0.31 ^a	16.00 ± 0.98 ^a	36.61 ± 2.54 ^a
	Sep + SSP	1.99 ± 0.03 ^b	9.04 ± 0.38 ^a	32.99 ± 3.41 ^{ab}	18.14 ± 0.48 ^a	40.03 ± 3.67 ^a
	Bent	2.09 ± 0.11 ^b	9.09 ± 0.53 ^a	36.69 ± 3.93 ^{ab}	18.09 ± 0.44 ^a	30.32 ± 6.59 ^a
	Bent + SSP	2.06 ± 0.04 ^b	8.79 ± 0.60 ^a	34.73 ± 2.29 ^{ab}	17.46 ± 1.32 ^a	39.29 ± 5.20 ^a

各种钝化材料对菜地土壤可交换态镉的降低程度顺序为:①油麦菜土壤:海泡石/磷肥复配 > 磷肥 > 海泡石 > 膨润土/磷肥复配 > 膨润土;②油菜土壤:膨润土 > 海泡石/磷肥复配 > 磷肥 > 膨润土/磷肥复配 > 海泡石;③萝卜土壤:海泡石/磷肥复配 > 海泡石 > 膨润土/磷肥复配 > 磷肥 > 膨润土. 对供试蔬菜土壤可交换态铅的降低程度顺序为:①油麦菜土壤:磷肥 > 海泡石/磷肥复配 > 海泡石 > 膨润土 > 膨润土/磷肥复配;②油菜土壤:膨润土/磷肥复配 > 海泡石 > 海泡石/磷肥复配 > 膨润土 > 磷肥;③萝卜土壤:海泡石/磷肥复配 > 膨润土/磷肥复配 > 海泡石 > 膨润土 > 磷肥.

土壤添加钝化材料后,可交换态与碳酸盐结合态之和占总形态量的比例降低,因而能直接减少蔬菜对重金属的吸收. 磷肥与对照相比可降低油麦菜土壤中可交换态铅 36.68%,碳酸盐结合态铅 13.49%,可交换态镉 21.08%,提高残渣态镉 94.00% ($p < 0.05$);降低油菜土壤中可交换态铅 17.98%,碳酸盐结合态铅 12.48%,可交换态镉 10.56%,碳酸盐结合态镉 19.40%,提高残渣态镉 76.78% ($p < 0.05$);降低萝卜土壤中可交换态铅 17.07%,碳酸盐结合态铅 10.00%,可交换态镉 17.05%,提高残渣态镉 7.45%. 可见,土壤添加磷肥不仅可以提高土壤肥力,同时可以有效地降低土壤重金属可交换态含量,起到对土壤重金属的污染治理的作用(王碧玲等,2008).

磷肥以外 4 种钝化修复措施中,以海泡石/磷肥复配和膨润土/磷肥复配钝化效果较好,与对照相比可分别降低油麦菜土壤中可交换态铅 26.96% 和 5.08%,交换态镉 39.73% 和 8.10%,增加残渣态铅 7.69% 和 8.39%,残渣态镉 102.6% 和 131.23%;降低油菜土壤中可交换态铅 26.11% 和 32.87%,可交换态镉 23.07% 和 7.55%,增加残渣态镉 139.76% 和 146.78%;降低萝卜土壤中可交换态铅 25.14% 和 22.56%,可交换态镉 41.23% 和 24.19%,增加残渣态镉 66.83% 和 64.01% ($p < 0.01$). 海泡石在磷肥的共同作用下,可能通过表面吸附作用,膨润土通过离子交换或共沉淀,促使土壤中镉铅由活性高的可交换态向活性低的残渣态转变,从而降低土壤中镉铅的生物有效性,以达到原位钝化修复土壤镉铅污染的目的(Lazarevic *et al.*, 2007).

方差分析表明本研究中各钝化处理间铁锰氧化物态重金属相对含量变化不明显,原因是活性的

铁锰氧化物比表面积大,对重金属离子具有较强的吸附能力,当土水环境中一旦形成某种絮凝沉淀条件,铁锰氧化物便协同重金属离子一起沉淀,以较强的离子键结合且对重金属有较强的包裹作用(崔妍等,2005). 磷肥、海泡石、膨润土有机物含量极少,所以有机结合态镉铅各处理间差异不显著. 种植 3 种供试蔬菜的基础土壤性质较为一致,施加同种钝化剂后不同蔬菜土壤中镉铅形态变化却不同,可以归结于根际效应. 植物在生长过程中,通过根系及其分泌物如 H^+ 、低分子量有机酸等组分直接或间接影响根际土壤的物理、化学和生物学性质,影响重金属的生物有效性从而进一步影响重金属在土壤中的形态分布(陈英旭,2009). 天然黏土施用于土壤,有助于土壤团粒结构的形成,提高土壤的保肥保水能力. 磷肥复配加入天然黏土矿物,具有一定的缓释作用, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 吸附在黏土颗粒表面上,以缓效磷的形式保存并缓慢地释放,可以有效地防止磷肥固定转化成为无效磷(张玉兰等,2009). 近年来在复混肥的制造技术中,制备长效肥可以添加膨润土或海泡石以增强肥料颗粒强度,减少养分的损失,因此以天然黏土磷肥复配方案作为镉铅钝化修复材料具有二者的双重优势.

综合示范试验结果及天然黏土储量巨大、价格低廉等优势考虑,利用天然黏土联合磷肥进行农田土壤镉铅污染原位钝化修复有效可行.

4 结论 (Conclusions)

1) 磷肥、海泡石/磷肥复配、膨润土/磷肥复配与对照相比可提高 3 种供试蔬菜可食部位生物量,海泡石、膨润土等天然黏土对生物量影响不明显.

2) 钝化材料均可不同程度地降低供试蔬菜可食部位镉铅含量,其中海泡石/磷肥复配及膨润土可显著降低供试蔬菜可食部位镉含量,尤其可使油麦菜和油菜可食部位镉含量达到国家食品卫生质量标准.

3) 添加不同钝化材料均能不同程度降低土壤中可交换态镉铅含量,增加残渣态镉铅含量,降低重金属镉铅的活性及其生物有效性.

4) 综合示范实验效果表明,利用天然黏土联合磷肥复配进行农田土壤镉铅污染原位钝化修复有效可行.

责任作者简介:徐应明(1964—),男,农业部环境保护科研监测所研究员,长期从事土壤与水体重金属污染防治材料与

技术、农药残留分析技术研究。

参考文献 (References):

- Apak R. 2002. Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances//Hubbard A T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 385-417
- Bradl H. 2002. Adsorption of heavy metal ions on clays//Hubbard A T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 1-13
- 陈英旭. 2009. 土壤重金属植物污染化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-40
- Chen Y X. 2009. Heavy Metals Pollution Chemistry in Soil-plant System [M]. Beijing: Science Press. 1-40 (in Chinese)
- Cotter-Howells J, Caporn S. 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates [J]. Applied Geochemistry, 11(1/2): 335-342
- 崔德杰, 张玉龙. 2004. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 35(3): 366-370
- Cui D J, Zhang Y L. 2004. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation techniques [J]. Chinese Journal of Soil Science, 35(3): 366-370 (in Chinese)
- 崔妍, 丁永生, 公维民, 等. 2005. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报, 31(2): 59-64
- Cui Y, Ding Y S, Gong W M, et al. 2005. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant [J]. Journal of Dalian Maritime University, 31(2): 59-64 (in Chinese)
- García-Sánchez A, Alastuey A, Querol X. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: Application to the remediation of polluted soils [J]. Science of the Total Environment, 242(1/3): 179-188
- 国家环境保护局南京环境科学研究所. 1995. GB 15618—1995. 土壤环境质量标准[S]. 北京: 国家环境保护局、国家技术监督局
- Nanjing Institute of Environmental Sciences of the State Environmental Protection Administration of China. 1995. GB 15618—1995. Environmental quality standard for soils [S]. Beijing: State Environmental Protection Administration of China and General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (in Chinese)
- 韩春梅, 王林山, 巩宗强. 2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 24(12): 1499-1502
- Han C M, Wang L S, Gong Z Q. 2005. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance [J]. Chinese Journal of Ecology, 24(12): 1499-1502 (in Chinese)
- 杭小帅, 周健民, 王火焰. 2007. 粘土矿物修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 1(9): 113-120
- Hang X S, Zhou J M, Wang H Y. 2007. Remediation of heavy metal contaminated soils using clay minerals [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 1(9): 113-120 (in Chinese)
- 黄静宜. 2008. 天津市东丽区大毕庄土壤重金属污染评价及在矿物中的稳定性分析[D]. 北京: 中国地质大学. 12-19
- Huang J Y. 2008. The contamination assessment and stability analysis on heavy metals in minerals from soil dabizhuang, Dongli district, Tianjin. [D]. Beijing: China University of Geosciences. 12-19 (in Chinese)
- Lazarevic S, Jankovic-Castvan I, Jovanovic D, et al. 2007. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites [J]. Applied Clay Science, 37(1/2): 47-57
- Li L Y, Li F. 2001. Heavy metal sorption and hydraulic conductivity studies using three types of bentonite admixes [J]. Journal of Environmental Engineering, 127(5): 420-429
- 林云青, 章钢娅. 2009. 粘土矿物修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 25(24): 422-427
- Lin Y Q, Zhang G Y. 2009. Research advances on remediation of heavy metal contaminated soils using clay minerals [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 25(24): 422-427 (in Chinese)
- 骆永明. 2009a. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 21(2/3): 558-565
- Luo Y M. 2009a. Current research and development in soil remediation technologies [J]. Progress in Chemistry, 21(2/3): 558-565 (in Chinese)
- 骆永明. 2009b. 中国土壤环境污染态势及预防、控制和修复策略[J]. 环境污染与防治, 31(12): 27-31
- Luo Y M. 2009b. Trends in soil environmental pollution and the prevention-controlling-remediation strategies in China [J]. Environmental Pollution and Control, 31(12): 27-31 (in Chinese)
- 仇荣亮, 汤叶涛, 方晓航, 等. 2004. 重金属污染土壤的植物修复及其机理研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 43(6): 144-149
- Qiu R L, Tang Y T, Fang X H, et al. 2004. Phytoremediation of heavy metal contaminated soil and its mechanism [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 43(6): 144-149
- 商平, 王丽娜. 2005. 环境矿物材料治理镉 Cd^{2+} 污染研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6): 681-685
- Shang P, Wang L N. 2005. The advances in applying environmental mineral materials to cadmium pollution treatment [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 24(6): 681-685 (in Chinese)
- 生骏, 陆文静, 王洪涛. 2007. 粉煤灰对污泥堆肥过程和土地施用后交换态重金属(Cu, Zn, Pb) [J]. 环境科学, 28(6): 1367-1371
- Sheng J, Lu W J, Wang H T. 2007. Effects of fly ash on the exchangeable heavy metals during sewage sludge composting and land utilization (Cu, Zn, Pb) 的影响[J]. Environmental Science, 28(6): 1367-1371 (in Chinese)
- Shirvani M, Kalbasi M, Shariatmadari H, et al. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis [J]. Chemosphere, 65(11): 2178-2184
- Simoni E. 2002. Metalsorption on oxide, silicate, and phosphate solids: thermodynamical and structural point of view//Hubbard A T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 3283-3301
- 孙铁珩, 李培军, 周启星. 2005. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京: 科学出版社. 14-84
- Sun T H, Li P J, Zhou Q X. 2005. The Remediation Technologies and

- Forming Mechanisms of Soil Pollutions[M]. Beijing: Science Press. 14-84 (in Chinese)
- 滕应, 骆永明, 李振高. 2007. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展[J]. 土壤通报, 39(4): 497-502
- Teng Y, Luo Y M, Li Z G. 2007. principles and techniques of microbial remediation of polluted soils [J]. Soils, 39(4): 497-502
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 51(7): 844-851
- 王碧玲, 谢正苗. 2008. 磷对铅、锌和镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响[J]. 环境科学, 29(11): 3225-3229
- Wang B L, Xie Z M. 2008. Effects of phosphorus application on translocation of lead, zinc and cadmium in the soil-plant system [J]. Environmental Science, 29(11): 3225-3229 (in Chinese)
- 王祖伟, 张辉. 2005. 天津污灌区土壤重金属污染环境质量与环境效应[J]. 生态环境, 14(2): 211-213
- Wang Z W, Zhang H. 2005. Environmental quality and biological effects of heavy metals in soils in the regions of sewage irrigation in Tianjin [J]. Ecology and Environment, 14(2): 211-213 (in Chinese)
- 韦朝阳, 陈同斌. 2002. 重金属污染植物修复技术的研究与应用现状[J]. 地球科学进展, 17(6): 833-839
- Wei C Y, Chen T B. 2002. An overview on the status of research and application of heavy metal phytoremediation [J]. Advance in Earth Sciences, 17(6): 833-839 (in Chinese)
- 杨秀敏, 胡振琪, 胡桂娟. 2005. 重金属污染土壤的植物修复作用机理及研究进展[J]. 金属矿山, 385(7): 120-123
- Yang X M, Hu Z Q, Hu G J. 2005. progress in research on and mechanism of phytoremediation for heavy metal-polluted soil [J]. Metal Mine, 385(7): 120-123 (in Chinese)
- 周启星. 2010. 污染土壤修复基准与标准进展及我国农业环保问题[J]. 农业环境科学学报, 29(1): 1-8
- Zhou Q X. 2010. Progresses in remediation criteria and standards for contaminated soils and agro-environmental protection in china: a review [J]. Journal of Agro-Environment Science, 29(1): 1-8 (in Chinese)
- 周世伟, 徐明岗. 2007. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 生态学报, 27(7): 3043-3050
- Zhou S W, Xu M G. 2007. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils [J]. Acta Ecologica Sinica, 27(7): 3043-3050 (in Chinese)
- 张玉兰, 王俊宇, 马星竹, 等. 2009. 提高磷肥有效性的活化技术研究进展[J]. 土壤通报, 40(1): 194-202
- Zhang Y L, Wang J Y, Ma X Z, et al. 2009. Advances on activating technique research in improving the validity of phosphorus fertilizer [J]. Chinese Journal of Soil Science, 40(1): 194-202 (in Chinese)
- 中国环境监测总站. 1997. GB/T 17141—1997. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S]. 北京: 国家环境保护局、国家技术监督局
- China National Environmental Monitoring Centre. 1997. GB/T 17141—1997. Soil quality-Determination of lead, cadmium-Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [S]. Beijing: State Environmental Protection Administration of China and General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (in Chinese)