



两种钝化剂对污染土壤上生菜吸收重金属和养分的影响

董眉良, 吕书记, 黄荣, 毛鹏, 张留全, 崔晓莹, 李应文, 李泳兴, 庄萍, 李志安

引用本文:

董眉良, 吕书记, 黄荣, 等. 两种钝化剂对污染土壤上生菜吸收重金属和养分的影响[J]. 热带亚热带植物学报, 2020, 28(5): 425–434.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11926/jtsb.4208>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金毛狗对重金属的富集特性的研究

Characteristics of Heavy Metal Accumulation of *Cibotium barometz*(L) J Sm

热带亚热带植物学报. 2015(1): 81–88 <https://doi.org/10.11926/j.issn.1005-3395.2015.01.012>

Cd污染及其与大气CO₂浓度升高、N添加复合作用对大叶相思生长的影响

热带亚热带植物学报. 2020, 28(1): 17–24 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4080>

镉与萘复合胁迫对红树植物白骨壤幼苗萌芽及生长的影响

Effects of Cadmium and Naphthalene on Germination and Growth of Seedlings of Mangrove Plant *Avicennia marina*

热带亚热带植物学报. 2016, 24(1): 80–86 <https://doi.org/10.11926/j.issn.1005-3395.2016.01.011>

地被植物对广东常绿阔叶林土壤养分的指示作用

Indicative Effect of Ground Vegetation on Soil Nutrient Status in Evergreen Broad-leaved Forest of Guangdong

热带亚热带植物学报. 2020, 28(2): 115–123 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4105>

外来入侵植物薇甘菊的2种化感物质对土壤氮循环的影响

Effects of Two Allelochemicals in Alien Invasive Plant *Mikania micrantha* on Soil Nitrogen Cycling

热带亚热带植物学报. 2020, 28(3): 292–300 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4150>

两种钝化剂对污染土壤上生菜吸收重金属和养分的影响

董眉良^{1,2}, 吕书记³, 黄荣^{1,2}, 毛鹏¹, 张留全³, 崔晓莹^{1,2}, 李应文¹,
李泳兴¹, 庄萍¹, 李志安^{1*}

(1. 中国科学院华南植物园, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广东万山土壤修复技术有限公司, 广州 510060)

摘要: 为明确分子筛、硅灰石作为钝化剂修复粤北 Cd 污染农田土壤的效果, 采用盆栽生菜(*Lactuca sativa*)试验, 评估钝化剂应用潜力和对作物营养元素吸收可能的负面效应。结果表明, 高剂量(≥ 660 mg Si/kg)分子筛和硅灰石分别降低了土壤 Cd 和 Pb 的有效性, 而低剂量(220 mg Si/kg)反而使土壤 Cd 和 Pb 有效性上升, 添加 ≥ 660 mg Si/kg 的钝化剂使生菜对 Cd 和 Pb 积累具有显著抑制效应。硅灰石通过显著提高土壤有效 Ca, 增强 Ca-Cd 竞争吸收来抑制生菜 Cd 累积, 而非通过降低土壤 Cd 有效性起作用。施用分子筛会降低生菜的 Ca、Mg、Mn 和 Zn 含量, 小幅增加 Cu 含量。施用硅灰石则降低生菜的 Mn、Zn 含量, 小幅增加 Ca、Cu 含量。高剂量(880 mg Si/kg)的分子筛会使生菜产量降低 29%, 而添加 ≥ 660 mg Si/kg 硅灰石可使产量提高 10%~12%。因此, 硅灰石具增产抑 Cd 效能, 在大面积 Cd 污染土壤的修复中有应用前景, 但需适度补充 Zn、Mn 养分。

关键词: 重金属污染; 硅灰石; 分子筛; 钝化剂; 土壤修复

doi: 10.11926/jtsb.4208

Effects of Two Amendments on Heavy Metal and Nutrient Absorption of Lettuce Grown on Contaminated Soil

DONG Mei-liang^{1,2}, LÜ Shu-ji³, HUANG Rong^{1,2}, MAO Peng¹, ZHANG Liu-quan³, CUI Xiao-ying^{1,2},
LI Ying-wen¹, LI Yong-xing¹, ZHUANG Ping¹, LI Zhi-an^{1*}

(1. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangdong Wanshan Soil Remediation Technology Co. Ltd., Guangzhou 510060, China)

Abstract: In order to understand remediation effect of wollastonite (WS) and 4A molecular sieve (MS) on Cd-contaminated soils collected from northern Guangdong Province, the absorption of heavy metal and nutrient of lettuce (*Lactuca sativa*) was studied by using pot experiment. The results showed that the available Cd and Pb contents of soil significantly reduced with ≥ 660 mg Si/kg MS and WS, on the contrary, those increased with low dose (220 mg Si/kg). Therefore, it indicated that ≥ 660 mg Si/kg MS and WS had significant inhibitory effect on the accumulation of Cd and Pb of lettuce. WS inhibited lettuce Cd uptake through enhancing Ca-Cd competition rather than reducing Cd availability in soil. MS reduced Ca, Mg, Mn and Zn contents and slightly increased Cu content in lettuce. WS decreased Mn and Zn contents and slightly increased Ca and Cu contents in lettuce. The

收稿日期: 2020-02-20 接受日期: 2020-04-20

基金项目: 国家重点研究和发展项目(2016YFD0800704); 国家自然科学基金(31670513); 南方海洋科学与工程广东实验室引进人才队伍重点专项(广州)(GML2019ZD0408); 广东省科技厅研发计划(2016A020221023, 2018B030324003); 广州市科学和信息技术局研发计划(201903010022)资助

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFD0800704), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31670513), the Key Special Project for Introduced Talents Team of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou) (Grant No. GML2019ZD0408), the Program for Research & Development of Guangdong Provincial Department of Science and Technology (Grant No. 2016A020221023, 2018B030324003), the Program for Research & Development of Bureau of Science and Information Technology of Guangzhou Municipality (Grant No. 201903010022).

作者简介: 董眉良, 女, 硕士研究生, 从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: mldong2017@scbg.ac.cn

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: lizan@scbg.ac.cn

lettuce yield reduced by 29% with high dose of MS (880 mg Si/kg), and increased by 10%–12% with high dose of WS (≥ 660 mg Si/kg). In conclusion, WS had better performance in boosting crop yield and decreasing crop Cd, showing a potential for remediation of Cd-contaminated soils. Besides, the decreases of Zn and Mn contents in crops should be addressed by the proper addition of Zn and Mn nutrients into soils.

Key words: Heavy metal contamination; Wollastonite; Molecular sieve; Immobilization amendment; Soil remediation

我国农田土壤重金属污染问题非常突出, 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国耕地重金属超标率达 19.7%, 其中 Cd 点位超标率达 7.0%, 污染农田总面积约为 2.00×10^7 hm²[1]。土壤重金属污染对粮食安全、公众健康和生态环境都造成了巨大的危害[2-3], 成为我国面临的重要社会问题。农田重金属污染治理难度极大, 可用的技术不多, 目前提出的植物修复、重金属钝化、淋洗清除、电动修复等方法, 多数效果不理想[4-5]。相对而言, 重金属钝化技术较具实用性与可推广性, 当前已在实践中得到应用。

农田重金属原位钝化具有成本低、见效快、技术简单、边生产边修复等优点[6-7]。但目前钝化技术还不成熟, 效果不稳定, 仍面临大量需要解决的问题。由于重金属钝化没有选择性, 在降低重金属有效性的同时, 也会抑制其他微量元素的供应[8], 过高浓度的钝化剂则会造成农作物减产。目前报道的钝化剂种类很多, 其修复效果跟土壤性状有关, 尤其是不同土壤类型上, 适用的钝化剂也不同。在南方弱酸性土上, 硅灰石有出色表现, 能有效抑制作物对重金属 Cd 的吸收, 而对作物产量没有负面影响[9]。分子筛具有很强的离子交换能力和吸附能力[10], 分子筛的 NH₄⁺交换速率是土壤的 34 倍[11], 能有效吸附水中的重金属, 降低其移动性[12], 因此分子筛有钝化土壤 Cd 的应用潜力[13]。然而, 2 种钝化剂的实际应用仍需要大量的评估, 包括在不同土壤性状上的表现, 对作物吸收养分的影响, 以及对土壤耕作性状的影响。

因此, 本文利用 4A 分子筛和硅灰石为钝化剂, 以生菜(*Lactuca sativa*)进行盆栽试验, 研究不同剂量的 2 种钝化剂对广东省韶关市曲江区马坝镇污染土壤的修复效果和对植物元素吸收的影响, 为钝化剂在粤北地区的推广应用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验土壤取自广东省韶关市曲江区马坝镇 Cd

污染农田, 采用 5 点取样法, 对表层 20 cm 土壤进行采样。土壤 pH 为 5.83, 土壤阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)为 3.9 cmol/kg, 全氮、速效磷、速效钾、有机质含量分别为 1.03、0.5、0.13 和 36.17 g/kg, 总 Cd、有效 Cd、有效 Pb、有效 Zn、有效 Cu、有效 Mn 含量分别为 2.97、1.87、80.44、36.35、9.90 和 9.06 mg/kg。钝化剂有 4A 分子筛和硅灰石, 4A 分子筛(简称分子筛)是一种合成的硅铝酸盐, 具有孔径 0.4 nm 的微孔立方晶格, 可以吸附临界直径小于 4A (0.4 nm)的分子, 分子筛由 36.98% SiO₂、28.84% Al₂O₃ 和 15.84% Na₂O 构成, 颗粒直径 19 μm, pH 为 11.8 (1%水溶液)。硅灰石是一种天然的单链硅酸盐矿物, 由 45.18% SiO₂、42.76% CaO 和 3.04% MgO 构成, 硅灰石颗粒直径约 14 μm, pH 为 8.43 (1%水溶液)。分子筛和硅灰石分别购自上海有新分子筛有限公司和江西盛泰化工有限公司。供试生菜(*Lactuca sativa*)种子购自高华种子有限公司。

1.2 试验设计

在中国科学院华南植物园进行盆栽试验。每个塑料盆(290 mm×230 mm×115 mm)装 3.0 kg Cd 污染土壤。设置 9 个处理: 按 220、440、660、880 mg Si/kg 浓度分别添加硅灰石和分子筛, 即硅灰石 0.95、1.9、2.85 和 3.8 g/kg, 分子筛 1.04、2.08、3.12 和 4.16 g/kg, 以不加钝化剂为对照, 每处理设置 4 个重复。钝化剂与土壤充分混合, 保持土壤含水量约为 70%, 平衡 30 d。以尿素、磷酸二氢铵、硫酸钾为基肥, 养分含量分别为 N 0.2 g/kg、P₂O₅ 0.15 g/kg 和 K₂O 0.2 g/kg。施肥后平衡 3 d。穴盘育苗 15 d 后, 每盆分别移栽 3 株生菜幼苗, 生长 31 d 后收获。

1.3 样品分析

生菜收获后用去离子水彻底冲洗, 分为地上部和地下部, 在 70℃的烘箱中烘至恒定并称量, 然后粉碎并过 0.5 mm 筛, 用于后续测定。生菜收获后采集土壤样品, 风干, 分别过 2 和 0.15 mm 筛。为了测定 Cd 总量, 土壤和植物样品分别用 HNO₃-HF-

HCl (体积比 6:2:3) 和 5 mL 浓 HNO₃ 微波炉消解, 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, Optima 2000 DV, PE, USA)测定土壤和植物样品中 Cd 含量。土壤 pH 采用 pH 计(Mettler Toledo FE-20K)测定(土:水=1:2.5)。采用三氯化六铵合钴浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量(HJ 889-2017)。土壤 Cd、Pb、Cu、Zn、Mn 有效性采用 DTPA 浸提法(48 h 内测定), 土壤有效 K、Ca、Mg 和 Na 含量采用 Mehlich-3 溶液浸提^[14], 用原子吸收光谱法(AAS, contrAA800, 德国耶拿)进行测定, 样品均测试剂空白。每批样品的消化和提取均采用标准品大米样品 GBW(E)100357 或土壤样品 GBW07437, 样品回收率控制在 90%~110%。采用 ICP 多元素标准溶液(GNM-M27195-2013)作为质量控制(QC)标准校准测定的金属元素浓度, 回收率控制在 90%~110%。

1.4 钝化剂 Cd 吸附能力等温实验

称取硅灰石 0.05 g 于 50 mL 离心管中, 加入浓度分别为 0、2、5、10、20、40、150 mg/L 的 Cd 溶液 50 mL。称取分子筛 0.02 g 于 50 mL 离心管中, 加入浓度分别为 110、125、150、175、250、300 mg/L 的 Cd 溶液 50 mL。每处理设 4 个重复。于室温下 300 r/min 震荡 4 h, 恒温平衡 16 h, 3 374×g 离心 5 min, 收集上清液用原子吸收光谱法(AAS, contrAA800, 德国耶拿)测定。用 Langmuir 等温方程描述钝化剂的 Cd 吸附能力, $Q = (a \times b \times x^{1-c}) / (1 + b \times x^{1-c})$, 式中, Q 为达到平衡时钝化剂吸附 Cd²⁺ 的含量(mg/g), x 为溶液中 Cd²⁺ 的初始浓度(mg/L), a 、 b 和 c 分别是与吸附性能相关的常数。

1.5 数据分析

所有数据均为 4 次重复的平均值±标准差。采用单因素方差分析确定处理间的差异显著性($P < 0.05$), 采用 Tukey honestly 显著性差异检验法进行多重比较。以皮尔逊相关系数来表示土壤化学性质、土壤有效 Cd 含量和植物 Cd 含量之间的相关性(双尾检验, 置信区间为 95%)。采用 SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析, 使用 Origin Pro 软件制图。

2 结果和分析

2.1 钝化剂对生菜生物量的影响

由图 1 可知, 2 种钝化剂在 ≤ 440 mg Si/kg 时

对生菜地上部生物量没有显著影响, 但当超过这一阈值时, 不同钝化剂产生了不同作用, 硅灰石使生物量上升, 660 mg Si/kg 钝化剂使生菜地上部生物量从 3.98 g 上升至 4.47 g, 比对照增加 12%, 进一步增大施用量对生物量不产生显著的影响。而分子筛超过 660 mg Si/kg 后, 生菜地上部生物量持续下降, 达到 880 mg Si/kg 时, 比对照下降 29%。2 种钝化剂处理的生菜地下部生物量接近并且变化趋势一致, 随着钝化剂用量的提高生物量有所下降, 但与对照的差异不显著, 仅 880 mg Si/kg 的分子筛处理使生菜地下部生物量显著低于对照。

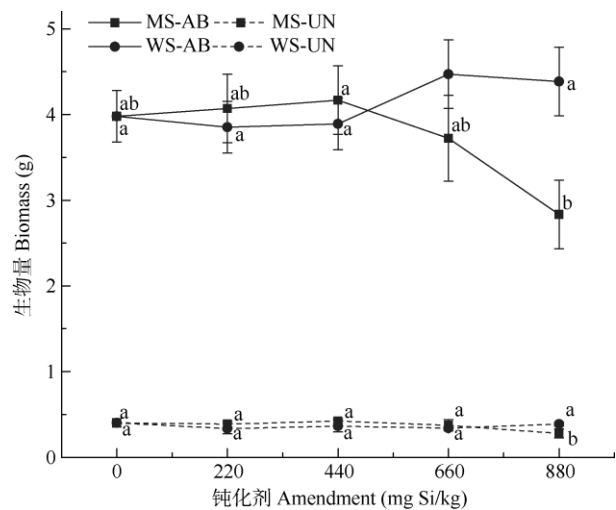


图 1 钝化剂对生菜生物量的影响。MS: 4A 分子筛; WS: 硅灰石; AB: 地上部分; UN: 地下部分; $n=4$; 线上的不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。以下图同。

Fig. 1 Effect of amendment on biomass of lettuce. MS: 4A molecular sieve; WS: Wollastonite; AB: Aboveground; UN: Underground; $n=4$. Different letters above the same line indicate significant difference at 0.05 level. The same is following Figures.

2.2 钝化处理对土壤化学性质的影响

钝化处理均提高了土壤 pH, 且随着钝化剂添加量的增加而线性上升, 最大用量时, pH 上升了 1 个单位以上, 接近中性(表 1)。2 种钝化剂均显著增大了土壤阳离子交换量(CEC), 但不同添加量的分子筛处理间, 土壤 CEC 无显著差异。而随着硅灰石施加量的增加, 土壤 CEC 持续增大, 添加 880 mg Si/kg 时 CEC 达 13.34 cmol⁺/kg, 上升了 34.8%。

分子筛明显增加了土壤有效 K 含量, 最大用量时提高了 33.3%, 硅灰石对土壤 K 的有效性无显著影响。含 Na 材料分子筛使土壤有效 Na 含量显著增

大, 并与添加量呈显著线性相关, 最大用量时土壤有效 Na 含量上升 10 倍以上, 但硅灰石略微降低了土壤有效 Na 含量。除了添加 660 mg Si/kg 分子筛使土壤有效 Ca 含量略有增加外, 其他分子筛处理均显著降低了土壤有效 Ca 含量。含 Ca 材料硅灰石

使土壤有效 Ca 含量显著增加, 并与添加量呈线性相关。分子筛和硅灰石使土壤有效 Mg 含量分别增大了 3%~19% 和 17%~28%, 但均显著降低了土壤有效 Mn 含量, 尤其是添加 660 mg Si/kg 钝化剂时, 降幅达 50%。

表 1 钝化剂对土壤 pH、CEC、有效 K、Na、Ca、Mg、Mn 含量的影响

Table 1 Effects of amendment on soil pH, CEC, contents of available K, Na, Ca, Mg and Mn

钝化剂 Amendment (mg Si/kg)		pH	CEC (cmol ⁺ /kg)	K (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)
4A 分子筛	0	5.40±0.12c	9.900±0.28b	132±12.8a	42.4±5e	207±19a	117.7±6.4c	7.37±0.5a
4A Molecular sieve	220	5.65±0.14bc	12.525±0.3a	142±17a	177.0±17.7d	169±11b	128.0±6.4abc	6.63±0.3ab
	440	5.87±0.13b	12.821±0.38a	141±16a	251.0±25.7c	149±12b	121.6±2.8bc	5.37±1.1b
	660	6.83±0.19a	12.821±0.22a	148±16a	349.0±18b	212±19a	140.0±6.6a	3.23±0.5c
	880	6.66±0.15a	12.730±0.45a	176±17a	452.0±19.5a	150±26b	133.0±6.7ab	2.89±0.4c
硅灰石	0	5.40±0.12c	9.900±0.28d	132±12.8a	42.4±5a	207±19d	117.7±6.4b	7.37±0.5a
Wollastonite	220	5.43±0.18c	11.577±0.49c	134±14a	36.0±8a	225±50d	137.4±14ab	6.39±1ab
	440	5.77±0.17b	12.180±0.26bc	122±14a	40.4±3.3a	434±35c	138.0±10ab	6.10±0.47ab
	660	6.06±0.11b	12.468±0.12b	128±12a	34.8±3.2a	595±37b	150.6±6.8a	3.82±0.3c
	880	6.55±0.04a	13.341±0.15a	131±15a	32.7±4.6a	706±40a	150.6±7.4a	3.80±0.1c

$n=4$ 。数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。表 2 同。

$n=4$. Data followed different letters indicate significant difference at 0.05 level. The same is Table 2.

图 2 表明钝化处理不一定意味着土壤重金属有效性的下降。添加硅灰石使土壤有效 Cd 含量增大了 6%~11%, 即使是最大施用量, 也没有使有效 Cd 含量下降, 仍高于对照。添加 220 mg Si/kg 分子筛也使土壤有效 Cd 含量增加了 6%, 而添加 440 mg Si/kg 分子筛时, 有效 Cd 含量与对照相当, 只有当添加 660 mg Si/kg 分子筛后有效 Cd 含量才明显下降, 添加 880 mg Si/kg 分子筛时土壤有效 Cd 含量降低了 8%。添加 220 mg Si/kg 硅灰石增加了土壤有效 Pb 含量, 且随添加量增大略有下降; 分

子筛则对土壤 Pb 有效性无显著影响。2 种钝化剂对土壤有效 Cu 含量的作用相反, 硅灰石显著增加了土壤有效 Cu 含量, 增幅达 37%~55%; 分子筛则显著降低, 降幅达 59%~65%。钝化处理显著抑制了土壤 Zn 的有效性, 硅灰石和分子筛均使土壤有效 Zn 含量降低 90% 以上。

2.3 钝化处理对生菜元素含量的影响

分子筛对生菜地上部和地下部不同元素的影响不同(表 2)。施用分子筛对生菜地上部 K 含量无

表 2 钝化剂对生菜元素含量的影响

Table 2 Effects of amendment on element contents of lettuce

钝化剂 Amendment (mg Si/kg)		地上部 Aboveground				地下部 Underground			
		K (g/kg DW)	Ca (g/kg DW)	Mg (g/kg DW)	Mn (mg/kg DW)	K (g/kg DW)	Ca (g/kg DW)	Mg (g/kg DW)	Mn (mg/kg DW)
分子筛	0	72.9±4.9a	12.3±0.86a	3.6±0.6a	121.6±12a	45.0±4.6a	6.80±0.46b	2.2±0.2a	39.4±6.9a
Molecular sieve	220	69.4±5.9a	10.0±1.0b	2.7±0.4b	103.5±13ab	47.4±2.4a	6.83±0.36b	1.3±0.2b	39.9±5.8a
	440	73.0±2.8a	9.2±0.72b	2.7±0.2b	81.6±13bc	41.7±3.9ab	7.05±0.50b	1.4±0.3b	30.8±4.7ab
	660	70.8±2.5a	9.5±0.46b	2.4±0.2b	57.5±6cd	34.1±4.6b	7.30±0.53b	1.0±0.2b	26.8±4.3ab
	880	65.3±6.5a	8.7±0.69b	2.0±0.2b	52.2±10d	18.1±4.6c	10.10±1.6a	1.0±0.2b	21.8±0.9b
硅灰石	0	72.9±4.9a	12.3±0.86a	3.6±0.6ab	121.6±12a	45.0±4.6b	6.80±0.46a	2.2±0.2ab	39.4±6.9a
Wollastonite	220	73.9±3.7a	11.4±0.83a	3.2±0.4b	94.1±7ab	60.0±6.8a	7.65±1.1a	2.0±0.3ab	43.1±7.4a
	440	73.0±2.2a	12.1±0.94a	3.9±0.2ab	79.7±16bc	52.3±7.5ab	7.74±0.71a	2.5±0.2a	29.5±1.1ab
	660	76.4±7.8a	12.9±2.1a	4.3±0.3a	52.0±8cd	46.2±4.5ab	8.20±1.2a	2.0±0.2ab	23.6±2.2b
	880	74.6±2.5a	13.6±0.93a	4.1±0.6ab	48.4±2d	41.6±7.1b	8.40±1.7a	1.5±0.2b	21.3±1.2b

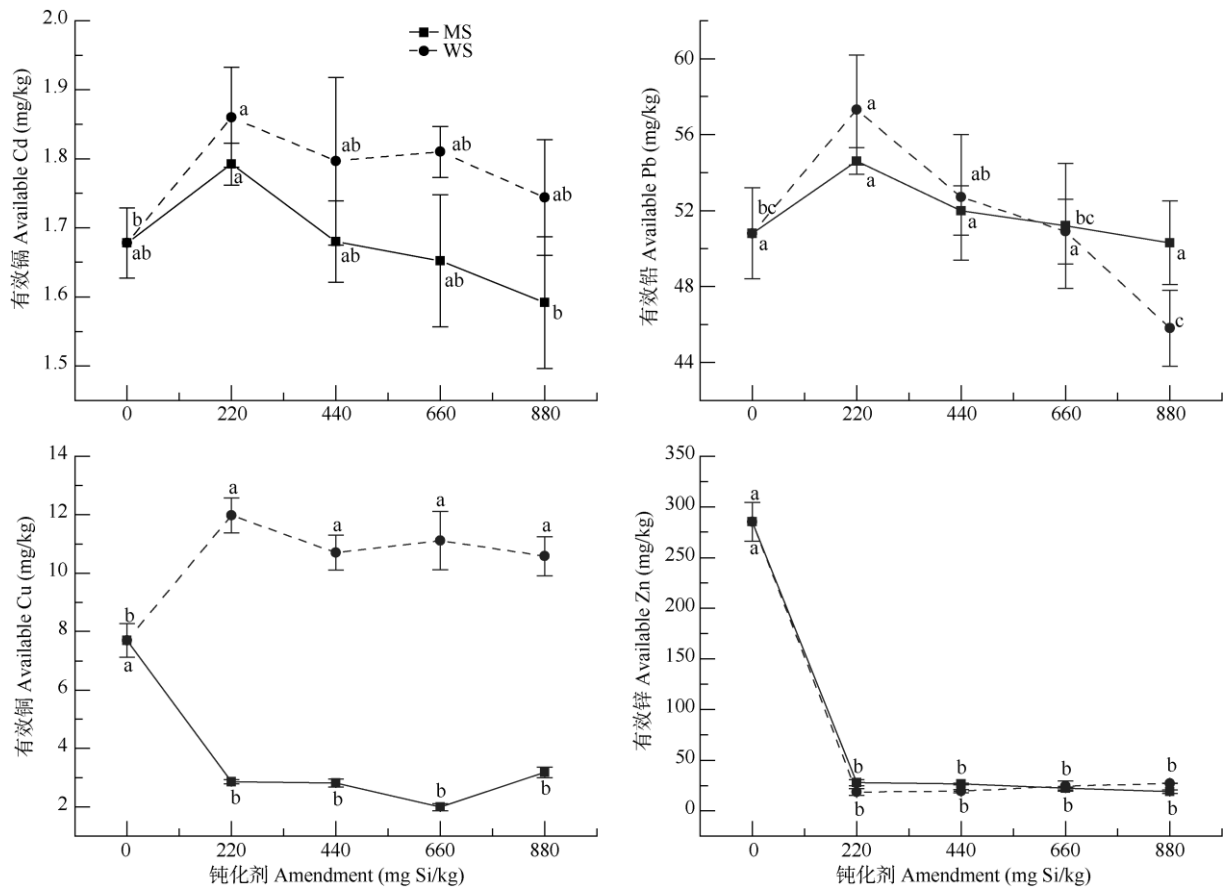


图2 钝化剂对土壤有效态 Cd、Pb、Cu、Zn 含量的影响
Fig. 2 Effect of amendment on concentrations of available Cd, Pb, Cu and Zn

显著影响, 但显著降低地下部 K 含量。分子筛降低生菜地上部 Ca、Mg、Mn 含量, Mn 含量的降幅尤其明显, 最大降幅达 57%; 也降低了生菜地下部 Mg、Mn 含量, 其中 Mn 含量最大降幅达 45%, 但提高了生菜地下部 Ca 含量。

硅灰石对生菜地上部 K、Ca、Mg 含量无显著影响, 而且不同添加剂量间也无显著差异, 但显著降低了 Mn 含量, 最大降幅达 60%。施加硅灰石对生菜地下部元素含量的影响与地上部略有不同, 在较低添加剂量时对 K 含量有提升作用。硅灰石明显提升生菜地下部 Ca 含量, 并随着使用量的上升而升高。硅灰石对地下部 Mg 含量无显著影响, 但显著降低了地下部的 Mn 含量, Mn 含量与添加剂量呈线性负相关, 最大降幅达 46%。

从图 3 可见, 生菜地上和地下部分的 Cd 含量随着钝化剂施加量的提高呈线性下降, 但在低剂量时(220 mg Si/kg)没有显示钝化效果, 甚至提高了地下部的 Cd 含量, 分子筛与硅灰石分别提高了 9%和 16%。从地上部看, 添加剂量为 660 mg Si/kg 时, 分

子筛钝化效果未进一步提高, 生菜地上部的 Cd 含量下降了 33%; 但增加硅灰石用量使生菜地上部 Cd 含量进一步下降, 添加 880 mg Si/kg 时降幅达 61%。

2 种钝化剂对生菜地上部的 Pb 含量无显著影响, 也没有剂量效应, Pb 含量约稳定在 3 mg/kg 水平。生菜地下部的 Pb 含量随钝化剂添加量的增加而下降, 660 mg Si/kg 分子筛使 Pb 含量降低了 35%; 880 mg Si/kg 硅灰石则显著下降了 51%。例外的是, 220 mg Si/kg 硅灰石处理反而增加生菜地下的 Pb 含量。

钝化剂对生菜地上部 Cu 含量无明显影响, 也不呈现剂量效应, 分子筛使生菜地上部 Cu 含量略有上升。但 2 种钝化剂均提高了生菜地下部分的 Cu 含量, 分子筛使地下部 Cu 含量显著升高了 18%~41%; 硅灰石提高地下部分 Cu 含量的效应未达显著差异。生菜地上和地下部的 Zn 含量随着钝化剂施加量的增大而显著降低, 分子筛和硅灰石分别降低了地上部分 Zn 含量 7%~48%和 6%~55%; 降低

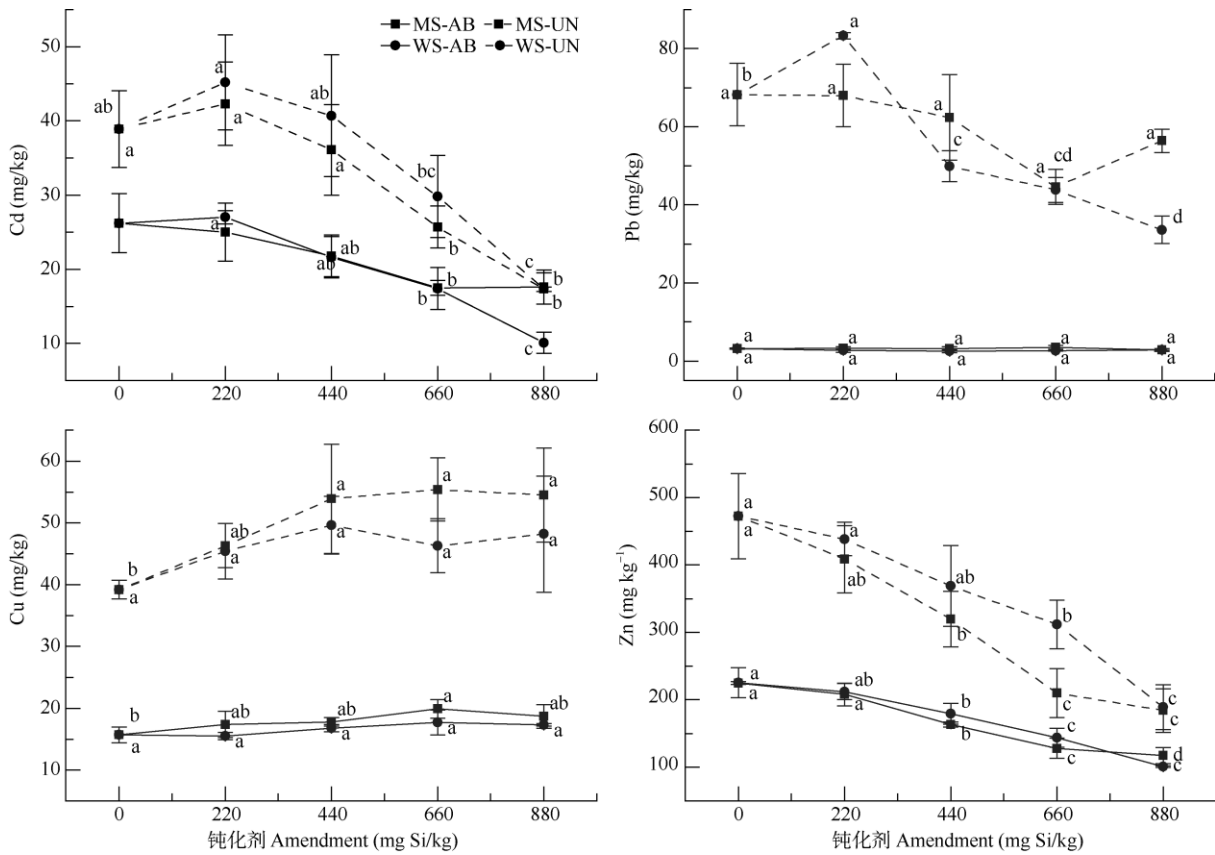


图3 钝化剂对生菜 Cd、Pb、Cu、Zn 含量的影响
Fig. 3 Effect of amendment on the concentrations of Cd, Pb, Cu, Zn of lettuce

了地下部分 13%~61%和 7%~60%。

2.4 相关分析

从表 3 可见,土壤 pH 与生菜地上部 Cd 含量($r=-0.759$)、地下部 Cd 含量($r=-0.825$)和土壤有效 Cd 含量($r=-0.423$)表现出极显著负相关关系;土壤有效 Pb 含量与生菜地上部 Cd 含量($r=0.395$)、地下

部 Cd 含量($r=0.419$)和土壤有效 Cd 含量($r=0.568$)存在显著正相关关系;土壤有效 Cu 含量与土壤有效 Cd 含量($r=0.675$)、有效 Ca 含量($r=0.649$)表现出极显著正相关关系;土壤有效 Zn 含量与生菜地上部 Cd 含量($r=0.467$)存在显著正相关关系,土壤有效 Ca 则与生菜地上部 Cd 含量($r=-0.541$)极显著负相关。

表 3 生菜 Cd 含量与土壤化学性质的相关性

Table 3 Pearson's correlation coefficients among soil chemistries and Cd contents in lettuce

	pH	有效 Cd Available Cd	有效 Pb Available Pb	有效 Cu Available Cu	有效 Zn Available Zn	有效 Ca Available Ca
生菜地上部 Cd 含量 Cd in aboveground of lettuce	-0.759**	0.213	0.395*	-0.011	0.467*	-0.541**
生菜地下部 Cd 含量 Cd in underground of lettuce	-0.825**	0.346	0.419*	0.114	0.260	-0.279
土壤有效 Cd 含量 Available Cd in soil	-0.423**	1	0.568**	0.675**	-0.168	0.279
土壤有效 Ca 含量 Available Ca in soil	0.197	0.279	-0.298	0.649**	-0.227	1

*: $P < 0.05$; **: $P < 0.01$.

2.5 等温吸附试验

Langmuir 方程很好地拟合了分子筛和硅灰石的等温吸附曲线,拟合优度 R^2 分别为 0.946 ($n=6$)和

0.972 ($n=8$),分子筛对 Cd 的饱和吸附量为 263.5 mg/g,硅灰石对 Cd 的饱和吸附量为 0.43 mg/g (图 4),分子筛的 Cd 吸附能力远远大于硅灰石。

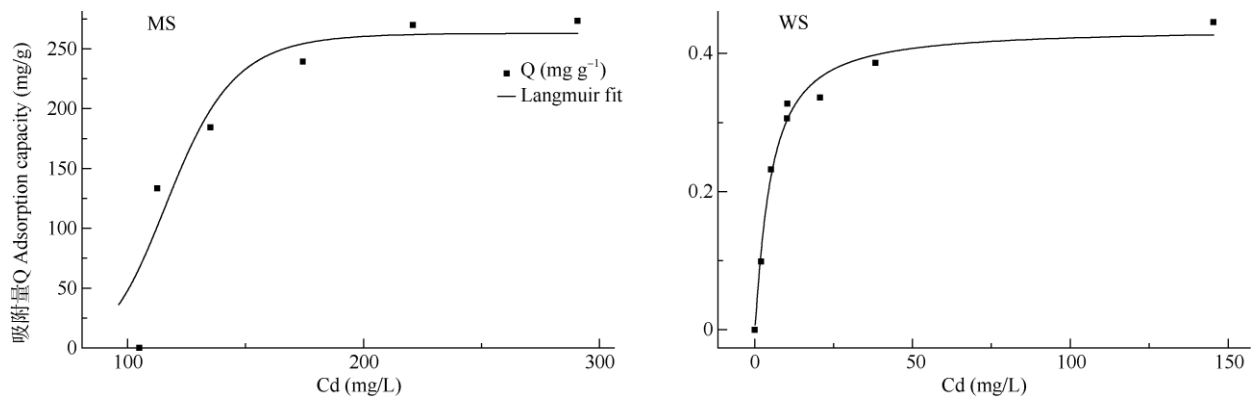


图4 4A分子筛(MS)和硅灰石(WS)的吸附等温曲线

Fig. 4 Adsorption isotherm of 4A molecular sieve (MS) and wollastonite (WS)

3 结论和讨论

2种钝化剂对作物产量的影响不同,在较低剂量时,二者对生菜地上部生物量影响不大,只有小幅变化。但当硅灰石用量达到660 mg Si/kg时,生菜显著增产,升幅达12%,这与Lu等^[15]的研究结果一致;而同等添加量的分子筛则导致大幅减产,降幅达29%,这种变化足以影响农民对钝化治理技术的意愿和选择,硅灰石在降低重金属的同时,还具有增产效应,为其实际应用提供了极其重要的性状优势。

pH被认为是影响土壤重金属有效性的关键因素^[16-17],添加钝化剂明显提升了土壤pH,且随添加量呈线性上升。但从土壤有效态Cd、Pb、Cu和Zn含量的变化趋势看,pH与重金属有效性间无显著相关性。硅灰石处理的土壤有效Cd含量均高于对照,即使是pH上升1个单位的最大使用量,有效Cd含量仍高于对照。施加分子筛提高了土壤pH,减少了有效Cd含量,有效Cd含量与pH呈负相关。有效态Pb、Cu、Zn含量的变化与pH也没有显著相关性,尤其是Cu元素,2种钝化剂均使土壤pH上升,但分子筛使有效Cu含量显著下降,而硅灰石使有效Cu含量显著上升,这说明,小幅度的pH变化与重金属有效性间无显著相关关系,此时,pH不是重金属有效性变化的主导因素。预期土壤pH大幅度变化时,与重金属有效性的负相关关系成立,即在土壤pH较低,酸性较强时,重金属有效性高,而pH上升至土壤为碱性时,重金属有效性会大幅下降^[18]。本研究中,土壤pH与营养元素K、Na、Ca、Mg的有效性间也没有显著相关性,唯有

Zn、Mn元素与pH呈显著负相关,2种钝化剂均有相同的效果。

钝化剂对植物吸收营养元素有显著影响^[19]。本试验结果表明,2种钝化剂对生菜K含量无显著影响,高剂量的分子筛使土壤有效K含量大幅上升,但显著降低了地下部K含量,生菜对K的吸收与土壤有效K含量无显著相关性。分子筛使生菜对Ca吸收有抑制作用,主要表现在地上部Ca含量上,而硅灰石有一定的促进作用,这与2种钝化材料对土壤有效Ca的作用效果有关,分子筛降低了土壤Ca有效性,而硅灰石大幅提高了土壤Ca有效性,最大剂量时提高3倍多。分子筛显著提高了土壤有效Mg含量,但却降低了生菜的Mg含量;硅灰石使土壤Mg有效性上升,同时使生菜Mg含量升高。Mn元素的变化最为确定,2种钝化剂均导致土壤有效Mn含量的下降,生菜的Mn含量也同步下降,二者存在极显著的相关性,这与我们之前的研究结果一致^[20]。因而,钝化材料对土壤与作物体内不同元素的影响表现不同,显示出作物吸收营养元素的复杂性,元素的土壤有效性不一定能反映元素的供应水平,如提高土壤有效K、Mg含量,作物体内K、Mg含量反而下降。因而,钝化材料的使用会影响作物对养分元素的吸收,这种影响不能以土壤中相应元素的有效态水平来评估。在K、Ca、Mg和Mn这4种元素中,Mn必然会因钝化而影响供应,是钝化处置过程确定需要进行补充的元素。

以往的研究中,钝化意味着土壤有效态重金属含量的减少和重金属移动性的降低^[21-22]。本试验中,2种钝化剂均降低了土壤Zn的有效性,分子筛降低了土壤Cd和Cu的有效性也支持这一结论。与

此相反, 本研究中硅灰石增大了土壤有效态 Cd 和 Cu 含量, 添加 220 mg Si/kg 的 2 种钝化剂均增大土壤有效 Pb 含量。这可能是由于施加分子筛和硅灰石引入了交换性阳离子 Na^+ 和 Ca^{2+} , 与 Cd 和 Pb 竞争土壤中的吸附位点^[23-24], 增大了土壤有效态 Cd、Pb 含量, 提高了 Cd 和 Pb 的移动性^[25-26]。同样地, 来自硅灰石的大量 Ca^{2+} 与土壤中的 Cu 发生了竞争吸附和离子交换^[27], 增大了土壤溶液中的 Cu 含量, 提高了其有效性。土壤有效 Ca 含量与土壤有效 Cu 含量呈极显著正相关关系($P < 0.01$)也支持了这一结论。

2 种钝化剂未显著降低, 甚至增加了土壤中 Cd 的有效性, 但抑制了生菜对 Cd 的吸收, 这说明除了降低土壤有效 Cd 含量, 分子筛和硅灰石还存在其他减少植物 Cd 吸收的机制。根据等温吸附试验的结果, 分子筛具有极强的吸附能力, 饱和 Cd 吸附量达到 263 mg/kg, 远远高于硅灰石的 0.43 mg/kg, 但两者对生菜 Cd 吸收的抑制作用相差不大。因而, 2 种钝化剂抑制作物吸收重金属的机理可能是不同的。施加硅灰石引入大量交换性强的 Ca^{2+} , 与 Cd 竞争植物根表面的吸附位点和吸收通道^[28], 从而抑制了植物对 Cd 的吸收^[29-30]。生菜地上部 Cd 含量与土壤有效 Ca 含量存在极显著负相关关系($P < 0.01$)也支持这一结论。而分子筛则因其强大的吸附能力, 通过有效吸附土壤 Cd, 降低其移动性, 从而降低作物对 Cd 的吸收。此外, 由于分子筛特殊的微孔结构, 在自然条件下, 通过离子交换进入到分子筛微孔中的 Cd 比因吸附或沉淀等作用而钝化的 Cd 更稳定。钝化对生菜地上部 Pb 含量无显著作用, 本研究中, 生菜地上部 Cd、Pb 含量分别为 0.37~1.1 和 0.07~0.14 mg/kg FW, 而 Pb 含量 ≤ 0.3 mg/kg, 满足安全食用标准(GB 2762-2017), 但 Cd 含量均高于安全食用标准规定的 0.2 mg/kg, 说明钝化剂抑制生菜 Cd 积累的作用有限。在实际生产中, 该地区应避免种植叶菜类等 Cd 富集能力较强的作物。

钝化材料降低了土壤 Zn 的供应而使生菜 Zn 含量明显下降^[20], 但生菜 Zn 含量下降与土壤 Zn 有效性变化特征不对等, 钝化剂抑制 Zn 吸收可能一定程度上通过 Ca-Zn 竞争而实现^[31], 生菜 Zn 含量与土壤有效 Ca 含量成极显著负相关关系($r = -0.398$, $P < 0.01$)也支持这一结论。作物 Cu 含量因钝化剂的施用而上升, 这种变化与土壤有效 Cu 含量的变化无显著相关性, 说明作物对一些微量养分元素的吸

收有着极其复杂机理, 还有待深入研究。

分子筛会导致作物减产, 而硅灰石可使作物增产, 这主要是由于钝化剂改变土壤养分供应并影响作物对养分的吸收水平^[32]。2 种钝化剂使土壤 pH 逐步上升, 有限幅度的 pH 变化(5.4~6.66)对土壤重金属与养分元素有效性不产生确定性影响。分子筛降低土壤 Mn、Zn、Cu 和 Ca 供应, 增加 K 和 Mg 供应, 降低生菜 Ca、Mg、Mn 和 Zn 含量, 小幅增加了 Cu 含量; 硅灰石降低土壤 Mn、Zn 供应, 增加 Ca、Mg 和 Cu 供应, 降低生菜 Mn、Zn 含量, 小幅增加 Ca、Cu 含量, Mg 含量不随硅灰石的使用而变化。因而, 钝化剂导致土壤养分元素的有效性变化, 与作物吸收相应的养分元素并不直接相关。

在低用量时(220 mg Si/kg), 钝化剂使土壤 Cd、Pb 的有效性上升, 硅灰石没有降低土壤中 Cd 的有效性, 反而明显上升, 而分子筛在高剂量时(> 660 mg Si/kg)明显降低 Cd、Pb 有效性。因而, 在低用量时, 2 种钝化剂没有表现出抑制作物吸收重金属的效应, 在达到 660 mg Si/kg 后, 显著抑制作物对 Cd、Pb 吸收。硅灰石抑制作物对 Cd 的吸收是通过 Ca-Cd 竞争, 而非通过降低土壤的 Cd 有效性而起作用。综合来看, 作为一种低成本材料, 硅灰石在大面积 Cd 污染土壤的修复中有巨大的应用前景。

参考文献

- [1] State Environmental Protection Administration of China (EPA), State Land And Resources Administration of China (LRA). National bulletin of soil pollution survey [Z]. Beijing, 2014.
环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [Z]. 北京, 2014.
- [2] GU J G, ZHOU Q X, WANG X. Reused path of heavy metal pollution in soil and its research advance [J]. J Basic Sci Eng, 2003, 11(2): 143-151. doi: 10.3969/j.issn.1005-0930.2003.02.005.
顾继光, 周启星, 王新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(2): 143-151. doi: 10.3969/j.issn.1005-0930.2003.02.005.
- [3] CHEN C X, LU Z Q, ZHANG G Y, et al. Effects of cadmium and naphthalene on germination and growth of seedlings of mangrove plant *Avicennia marina* [J]. J Trop Subtrop Bot, 2016, 24(1): 80-86. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2016.01.011.
陈昌徐, 陆志强, 章耕耘, 等. 镉与萘复合胁迫对红树植物白骨壤幼苗萌芽及生长的影响 [J]. 热带亚热带植物学报, 2016, 24(1): 80-

86. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2016.01.011.
- [4] FAN T, YE W L, CHEN H Y, et al. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil [J]. *Ecol Environ Sci*, 2013, 22(10): 1727–1736. doi: 10.3969/j.issn.1674-5906.2013.10.015.
樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究 [J]. *生态环境学报*, 2013, 22(10): 1727–1736. doi: 10.3969/j.issn.1674-5906.2013.10.015.
- [5] HUANG Y Z, HAO X W, LEI M, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *J Agro Environ Sci*, 2013, 32(3): 409–417. doi: 10.11654/jaes.2013.03.001.
黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 409–417. doi: 10.11654/jaes.2013.03.001.
- [6] WANG L Q, LUO L, MA Y B, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2009, 20(5): 1214–1222.
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.
- [7] XU L L, MA Y H, MA T Z, et al. Passivating agents on remediation of heavy metal pollution in soils [J]. *J Agric Resour Environ*, 2013, 30(6): 25–29. doi: 10.3969/j.issn.1005-4944.2013.06.005.
徐露露, 马友华, 马铁铮, 等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展 [J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(6): 25–29. doi: 10.3969/j.issn.1005-4944.2013.06.005.
- [8] ARMELIN M J A, TREVIZAM A R, MURAOKA T, et al. Phosphate effect on the content of selected elements in a lettuce variety grown at a contaminated soil [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 301(1): 17–21. doi: 10.1007/s10967-014-3153-7.
- [9] LU H P, ZHUANG P, LI Z A, et al. Contrasting effects of silicates on cadmium uptake by three dicotyledonous crops grown in contaminated soil [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(16): 9921–9930. doi: 10.1007/s11356-014-2947-z.
- [10] LIU H, XU J Y, YIN M, et al. Adsorption of Zn^{2+} by 13X molecular sieve/attapulgite granular composite [J]. *J Wuhan Univ Sci Technol*, 2019, 42(6): 442–448.
刘红, 徐积响, 殷萌, 等. 13X分子筛/凹凸棒土颗粒型复合材料吸附 Zn^{2+} 的研究 [J]. *武汉科技大学学报*, 2019, 42(6): 442–448.
- [11] HU J, XU H S, XIA S Q, et al. Application of zeolite in lead contaminated soil remediation [J]. *Environ Sci Manag*, 2016, 41(3): 93–97. doi: 10.3969/j.issn.1673-1212.2016.03.021.
胡杰, 徐华胜, 夏思奇, 等. 分子筛在铅污染土壤修复中的应用研究 [J]. *环境科学与管理*, 2016, 41(3): 93–97. doi: 10.3969/j.issn.1673-1212.2016.03.021.
- [12] SHI Y, SUN K, HUO L X, et al. Modification of 13X molecular sieve by chitosan for adsorptive removal of cadmium from simulated wastewater [J]. *Materials*, 2017, 10(9): 1101. doi: 10.3390/ma10091101.
- [13] LIN D S, ZHOU Q X. Effects of soil amendments on the extractability and speciation of cadmium, lead, and copper in a contaminated soil [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 83(1): 136–140. doi: 10.1007/s00128-009-9727-3.
- [14] MAO P, ZHUANG P, LI F, et al. Phosphate addition diminishes the efficacy of wollastonite in decreasing Cd uptake by rice (*Oryza sativa* L.) in paddy soil [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 687: 441–450. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.471.
- [15] LU H P, LI Z, WU J T, et al. Influences of calcium silicate on chemical forms and subcellular distribution of cadmium in *Amaranthus hypochondriacus* L. [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 40583. doi: 10.1038/srep40583.
- [16] BOLTON K A, EVANS L J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils [J]. *Can J Soil Sci*, 1996, 76(2): 183–189. doi: 10.4141/cjss96-025.
- [17] HE Y B, HUANG D Y, ZHU Q H, et al. A three-season field study on the in-situ remediation of Cd-contaminated paddy soil using lime, two industrial by-products, and a low-Cd-accumulation rice cultivar [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 136: 135–141. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.005.
- [18] SPARKS D L. *Environmental Soil Chemistry* [M]. New York: Academic Press, 1995: 32.
- [19] TAN W N, LI Z A, QIU J, et al. Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in south China [J]. *Pedosphere*, 2011, 21(2): 223–229. doi: 10.1016/S1002-0160(11)60121-5.
- [20] WU J T, DUMAT C, LU H P, et al. Synergistic improvement of crop physiological status by combination of cadmium immobilization and micronutrient fertilization [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(7): 6661–6670. doi: 10.1007/s11356-015-5888-2.
- [21] BASTA N T, GRADWOHL R, SNETHEN K L, et al. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate [J]. *J Environ Qual*, 2001, 30(4): 1222–1230. doi: 10.2134/jeq2001.3041222x.
- [22] LI L F, AIS Y, WANG Y H, et al. In situ field-scale remediation of low Cd-contaminated paddy soil using soil amendments [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2016, 227(9): 342. doi: 10.1007/s11270-016-3041-6.
- [23] SMIČIKLAS I, ONJIA A, RAIČEVIĆ S, et al. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite [J]. *J Hazard Mat*, 2008,

- 152(2): 876–884. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.056.
- [24] HUANG X R, ZHAO H H, ZHANG G B, et al. Potential of removing Cd(II) and Pb(II) from contaminated water using a newly modified fly ash [J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125148. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125148.
- [25] CORAMI A, MIGNARDI S, FERRINI V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 317(2): 402–408. doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.075.
- [26] KHATTAK R A, JARRELL W M, PAGE A L. Mechanism of native manganese release in salt-treated soils [J]. *Soil Sci Soc Amer J*, 1989, 53(3): 701–705. doi: 10.2136/sssaj1989.03615995005300030009x.
- [27] WANG Q M, LI J S, POON C S. Recycling of incinerated sewage sludge ash as an adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions [J]. *J Environ Manage*, 2019, 247: 509–517. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.06.115.
- [28] TIAN S K, XIE R H, WANG H X, et al. Calcium deficiency triggers phloem remobilization of cadmium in a hyperaccumulating species [J]. *Plant Physiol*, 2016, 172(4): 2300–2313. doi: 10.1104/pp.16.01348.
- [29] WAN G L, NAJEEB U, JILANI G, et al. Calcium invigorates the cadmium-stressed *Brassica napus* L. plants by strengthening their photosynthetic system [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2011, 18(9): 1478–1486. doi: 10.1007/s11356-011-0509-1.
- [30] NOUAIRI I, JALALI K, ESSID S, et al. Alleviation of cadmium-induced genotoxicity and cytotoxicity by calcium chloride in faba bean (*Vicia faba* L. var. *minor*) roots [J]. *Physiol Mol Biol Plants*, 2019, 25(4): 921–931. doi: 10.1007/s12298-019-00681-5.
- [31] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review [J]. *Waste Manage*, 2008, 28(1): 215–225. doi: 10.1016/j.wasman.2006.12.012.
- [32] THEODORATOS P, PAPASSIOPI N, XENIDIS A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion [J]. *J Hazard Mat*, 2002, 94(2): 135–146. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00061-4.