磷灰石等改良剂对重金属铜镉污染土壤的田间修复研究①

崔红标[1]， 周 静[1,2*]， 杜志敏[3]， 范玉超[1]， 司友斌[1]

(1 安徽农业大学资源与环境学院，合肥 230036； 2 中国科学院南京土壤研究所，南京 210008；
3 南京农业大学资源与环境科学学院，南京 210095）

摘 要： 通过田间小区试验，研究了磷灰石、石灰、木炭、猪粪、铁粉 5 种改良剂对 Cu、Cd 复合污染土壤的改良效果。结果表明，石灰、磷灰石、木炭、猪粪降低了土壤溶液中重金属 Cu、Cd 的含量，提高了土壤溶液的 pH，但改良效果随着时间的推移不断降低。磷灰石、石灰、木炭的加入显著降低了有效态 Cu 含量，但对有效态 Cd 含量影响较小。与猪粪相比，磷灰石、石灰、木炭显著增加了黑麦草生物量，提高了对重金属 Cu、Cd 的吸收能力，对该污染土壤的修复具有实践应用价值。

关键词： 改良剂；铜；镉；修复；黑麦草

中图分类号： X53

随着工业不断地发展，重金属污染已经成为一个危害全球环境质量的主要问题[1]。土壤中高浓度的重金属被植物吸收后可以通过食物链进入人体，进而危害人体健康，造成人体肾功能障碍、高血压、肝胆损伤和“痛痛病”等各种疾病[2-3]。因此，对重金属污染土壤进行改良修复已成为土壤学和环境科学领域工作者研究的重点和热点[4]。目前，土壤重金属污染修复技术有很多，植物修复因其成本低、对环境扰动少，同时也增加了土壤有机质含量和土壤肥力，是一种备受推崇的技术[5-6]。植物修复取决于多个因素，如植物的生物量、植物对重金属的富集能力、土壤污染的程度、重金属的生物毒性[7]。然而，重金属污染区域往往土壤酸化、重金属生物毒性高，不利于修复植物的生长，仅仅采用植物修复非常困难。因此，通过向污染土壤中添加合适的改良剂为修复植物提供有利的生长发育和吸收重金属的环境，提高植物修复的效率，以达到对污染土壤进行修复的目的[8]，成为当前研究的重点。目前关于这方面的研究也鲜有报道，如郝秀珍等[9]在铜尾矿砂中施加蒙脱石，增加了黑麦草根生物量，提高了黑麦草地上部分对Cu、Zn的吸收。然而目前的研究多侧重于室内盆栽或模拟实验，应用于野外重金属污染自然环境中的田间修复研究报道较少。

本文针对中亚热带红壤丘陵区典型重金属复合污染的修复过程，从土壤-植物系统角度出发，研究磷灰石、石灰、木炭、猪粪和铁粉对 Cu、Cd 污染土壤的改良效果，具体考察了不同时期土壤溶液和黑麦草中 Cu、Cd 含量的变化，以及收获黑麦草后土壤 Cu、Cd 有效态的变化。试图通过向污染土壤中添加改良剂，创造有利于黑麦草的生长环境，提高其生物量，促进对重金属的吸收，然后通过收割黑麦草来达到转移土壤中重金属的目的，为重金属污染土壤的修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤：试验区位于江西省贵溪市受铜冶炼厂等企业的污水、空气污染的滨江乡柏里村陈家村小组农田（116°55' E，28°12' N）。该区域受东亚季风影响，气候温暖湿润。土壤质地为砂质壤土，其基本理化性质见表 1。

供试改良剂：石灰（60目，购自鹰潭建材大市场）、磷灰石（100目，购自湖北南漳县鑫泰磷化工厂）、铁粉（100目，购自南京埃普瑞公司）、木炭（20目，购自上海海诺炭业有限公司）和猪粪（购自鹰潭新鹰养殖场），pH 分别为12.24、8.40、9.82、9.96、

①基金项目：国家“973”计划课题项目（2007CB936604）、国家科技支撑计划课题项目（2009BADA6B04、2009BADC4B02）和安徽省科技攻关计划项目（07010302212）资助

* 通讯作者 (zhoujing@issas.ac.cn)

作者简介：崔红标（1985—）男，安徽凤台人，硕士研究生，主要从事环境污染防治的研究。E-mail: cuihongbiao0554@163.com

表 1 供试土壤基本理化性质（0 ~ 17 cm）

Table 1 Basic physical-chemical properties of tested soil

有机质 (g/kg)	碱解 N （mg/kg）	速效 P (mg/kg)	速效 K (mg/kg)	全 Cu (mg/kg)	全 Cd (mg/kg)	有效 Cu (mg/kg)	有效 Cd (mg/kg)	pH (1:2.5)	体积质量 (g/cm^3)	机械组成		
										2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	＜0.002 mm
30.76	158.00	51.40	75.00	670.00	0.96	502.45	0.91	4.56	1.31	64.10	24.85	11.05

7.27，其中石灰、磷灰石、猪粪 Cu 含量分别为：1.36、9.54、236.68 mg/kg；Cd 含量分别为：0.87、1.18、2.1 mg/kg。

供试黑麦草：江苏“大华”牌，一年生黑麦草。

1.2 田间试验设计

试验设计：试验采用单因子差异重复设计，共设 6 个处理，3 次重复，共计 18 个小区，每小区面积为 6 m^2（3 m×2 m），各小区间田埂采用防渗聚乙烯塑料薄膜（30 cm高）包裹，防止因雨水径流影响试验结果。

试验处理：磷灰石、石灰、木炭、猪粪、铁粉分别以改良剂与土壤质量的 1.16%、0.21%、3.74%、0.97%、1.16% 比例添加，另设一个空白（即不添加任何改良剂），其处理编号分别记为LH、SH、MT、ZF、TF、CK；各小区施肥、播种、田间管理方式一致。

试验操作：试验于 2008 年 11 月 26 日施加改良剂后混匀平整，以自来水灌溉（100 kg/小区）平衡；12 月 4 日施加复合肥（833.7 kg/hm^2，N、P、K各为 15%），撒播黑麦草 0.02 kg/小区，埋设土壤溶液原位采样器[10]。2009 年 3 月 12 日和 6 月 3 日分别采集土壤溶液（30 ml/小区）；4 月 1 日、4 月 22 日收割两茬黑麦草地上部分，每次收割后追施尿素 40 g/小区；6 月 6 日（第 3 茬）收获地上部分和根系，同时采集根际土壤样品；植株样品用去离子水冲洗，105℃杀青 30 min，70℃ 烘至恒重，粉碎保存待测；土壤带回实验室自然晾干，研磨过 80 目筛后待测。

1.3 分析方法

土壤溶液测定方法：土壤溶液 pH 用酸度计测定，Cu、Cd 含量经 0.45 μm 滤膜过滤后用原子吸收分光光度法测定。

土壤测定方法：pH 采用 1:2.5 的土水比，酸度计测定；土壤全 Cu、全 Cd 采用 $HF-HCl_4-HNO_3$消煮，原子吸收分光光度法测定；Cu、Cd 有效态采用 0.1 mol/L HCl 以 1:5 的土水比震荡提取 2 h，取滤液测定，具体步骤参见文献[11]。

植株测定方法：Cu、Cd 采用 HNO_3-HCl_4 消煮，原子吸收分光光度法测定。

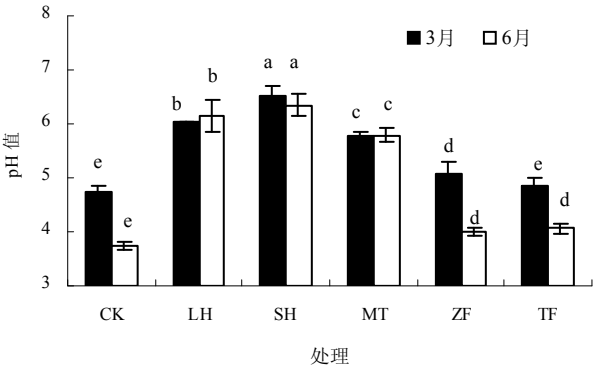
1.4 数据处理

试验所有数据采用 Excel 2003 和 SPSS11.5 软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 改良剂对土壤溶液 pH 和重金属铜、镉含量的 影响

由图 1 可知，与 CK 相比，土壤施加改良剂后，不同程度地提高了土壤溶液 pH 值，各处理间大小顺序为：SH＞LH＞MT＞ZF＞TF＞CK。从 3 月和 6 月土壤溶液 pH 的变化来看，SH、LH 处理与其他处理间分别达到显著差异，并且使土壤溶液 pH 保持在 6.0 以上；MT 处理使土壤溶液 pH 保持在 5.7 以上，并分别与 ZF、TF 处理间达到显著性差异。总体上，6月份土壤溶液 pH值（除 MT 和 LH 处理外）比 3 月份土壤溶液 pH 低，其中 TF 和 ZF 处理出现了 1 个单位左右的降幅，这说明改良剂石灰、猪粪、铁粉对土壤溶液 pH 的提高效果随着时间的推移逐渐降低，而木炭和磷灰石对土壤溶液 pH 的提高表现出一定的持久性。



(小写字母不同表示在 p＜0.05 水平上差异显著，下图同)

图 1 不同改良剂处理土壤溶液 pH 值

Fig. 1 pH in soil solution under different amendments

图 2 为改良剂对土壤溶液 Cu、Cd 含量变化的影响。从图 2 可以看出，对照组 6 月份 Cu、Cd 含量比 3 月份大幅增加，可能是由于 3 月份处于早春，气温较低，土壤中 Cu、Cd 活性较低；而 6 月份处于温度较高的夏季，土壤中 Cu、Cd 活性较高，因而 6 月份 Cu、Cd 含

量高于 3 月份[12]。对于土壤溶液中 Cu 含量，3 月份和 6 月份，SH、LH 和 MT 处理的土壤溶液 Cu 含量分别比 CK 降低 82.2% ~ 96.8%、81.6% ~ 96.1% 和 90.5% ~ 97.1%，且与其他处理之间分别达到显著差异，但三者之间无显著性差异。对于土壤溶液 Cd 含量，由图 2 可知，降低效果较好的是 SH、LH 和 MT 处理。其中 3 月份 SH、LH、MT 处理与其他处理之间均无显著性差异；6 月份 3 个处理与其他处理之间分别达到显著性差异，但彼此之间无显著差异。

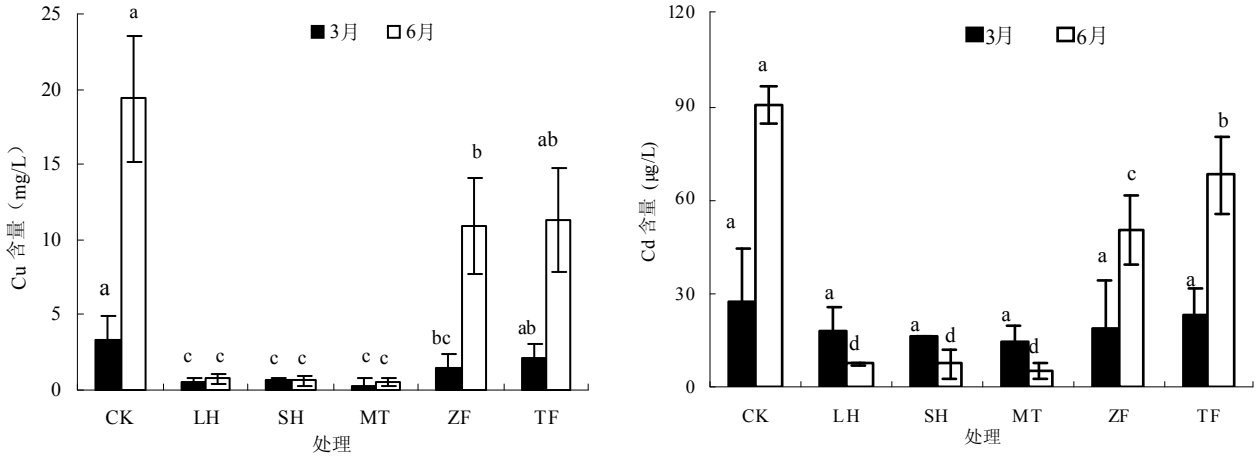


图 2　不同改良剂处理土壤溶液 Cu、Cd 含量

Fig. 2　Concentrations of Cu and Cd in soil solution under different amendments

总的来看，除 SH、LH、MT 处理外，6 月份土壤溶液 Cu、Cd 含量与 3 月份相比有不同程度提高，其中 ZF、TF 处理 Cu、Cd 分别提高 7.3、2.9，5.4、2.9 倍，这主要是由于猪粪是一种有机肥，经过土壤中动植物一段时间的吸收利用，肥效基本消失，土壤中重金属重新活化，导致土壤溶液中重金属含量逐渐增加。铁粉具有极大的比表面积和极强的还原能力，可以迅速地与重金属离子反应，并通过吸附共沉淀途径与其产物结合，在 pH 中性条件下形成氢氧化物沉淀[13]。本研究由于铁粉暴露在环境中迅速被氧化为氧化物，使还原活性降低，加之土壤 pH 偏酸性，导致试验效果不显著。说明铁粉不适用于室外污染修复，需采取保护措施维持其还原性。5 种改良剂对土壤溶液 Cu、Cd 降低幅度大小的顺序为：MT＞SH＞LH＞ZF＞TF。SH、LH 和 MT 处理显著提高了土壤溶液 pH，降低了土壤溶液中 Cu、Cd 含量，处理效果优于 ZF 和 TF 处理。这主要是由于石灰本身是强碱性材料，pH 高达 12.24，且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；同时使土壤黏粒上原有的非活动性 Ca^{2+} 变成有效 Ca^{2+}，通过与 Ca 的共沉淀反应形成金属氢氧化物沉淀[14]。磷灰石通过溶解作用释放的 PO_4^{3-} 增加了对酸性土壤阳离子（H^+，Al^{3+}）的吸附，降低了土壤酸度；形成的 PO_4^{3-}、$H_2PO_4^{2-}$ 与重金属形成难溶性磷酸盐[15]。木炭由于其丰富的孔隙分布特征和高比表面积使其具有良好的吸附特性，能强吸附土壤溶液中的重金属离子，降低重金属活性。

2.2　改良剂对土壤 pH，有效态铜、镉含量的影响

从表 2 可知，试验结束后 LH、SH、MT 处理对土壤 pH 的提高与其他处理间达到显著性差异，分别使土壤 pH 值提高了 1.34、1.20、0.85 个单位，其中 LH、SH 处理与 MT 处理间分别达到显著性差异。5 种改良剂对土壤 pH 提高的大小顺序为：LH＞SH＞MT＞TF＞ZF。

表 2　不同改良剂处理对土壤 pH，有效态 Cu、Cd 含量的影响

Table 2　Soil available Cu, Cd and pH under different amendments

处理	pH	有效态 Cu（mg/kg）	有效态 Cd（mg/kg）
CK	4.54 c	449.42 ab	0.70 a
LH	5.88 a	419.10 bcd	0.76 a
SH	5.74 a	371.44 d	0.58 a
MT	5.39 b	433.90 bc	0.80 a
ZF	4.51 c	502.19 a	0.60 a
TF	4.59 c	384.97 cd	0.72 a

注：同一列字母不同表示处理间在 $p<0.05$ 水平上差异显著，下表同。

SH 和 TF 处理降低了有效态 Cu 含量，与 CK 相比降幅分别达到 17.4% 和 14.3%，并分别与其他处理间

达到显著性差异。有效态 Cu 最高值出现在 ZF 处理中，这主要是由于猪粪本身是一种有机肥，Cu 含量高达 236.68 mg/kg，它的加入增加了土壤中 Cu 的含量，导致有效态 Cu 含量增加。对于有效态 Cd 来说，各种改良剂处理之间没有表现出显著差异，但相比较来说，石灰对降低污染土壤中有效态 Cd 的效果较好，与 CK 相比，有效态 Cd 的含量降低到 0.58 mg/kg，降幅达 17.14%。总的来看，5 种改良剂对降低污染土壤中有效态 Cu 的效果顺序为：SH＞TF＞LH＞MT＞ZF；对降低污染土壤中有效态 Cd 的效果顺序为：SH＞ZF＞TF＞LH＞MT，因此当将有效态重金属作为评价改良剂的修复效果时，推荐使用石灰这种常规材料。

2.3 改良剂对黑麦草生长的影响

播种 10 天后，黑麦草开始出苗，但 TF、CK 处理的黑麦草在出苗 2 周内叶片逐渐变黄、枯萎，最后整株枯死。田间观察发现根部已经腐烂，这是重金属毒害的典型特征。其余处理均能正常生长，其中 LH、SH、MT 处理植株覆盖率和长势均优于 ZF 处理。

比较黑麦草地上部分生物量发现 3 茬黑麦草生物量最高和最低值分别出现在SH和ZF处理中，且LH、SH和MT处理均与ZF处理呈现出显著性差异，但三者之间无显著差异（表 3）。相对第 1 茬黑麦草（生长周期 128 天），第 2 茬（生长周期 21 天）和第 3 茬（生长周期 45 天）黑麦草生长时间缩短了，生物量随着收割次数的增加逐渐递减，其原因可能是：黑麦草在相对较长时间的生长过程中，根系充分吸收土壤养分，因此第一茬黑麦草生物量最高。但随着时间的推移以及气温的变化，黑麦草无法从本就贫瘠的土壤中获得充足的养分，而改良剂的修复效果也在不断降低，土壤中重金属出现活化现象使得重金属对黑麦草的生物毒性增加，最终导致黑麦草生物量锐减。可见，肥料在重金属污染土壤的修复必不可少，同时改良剂修复的持久性应引起高度关注。对于黑麦草地下部分干重来说，石灰处理的小区，黑麦草地下部分干重最高，达到 1 171.14 g；猪粪处理的地下部分干重最低，只有 308.27 g，且石灰、磷灰石、木炭处理与猪粪处理间分别达到显著性差异。说明改良剂的加入对黑麦草根系生长具有一定的促进作用，而石灰和木炭对黑麦草根系的生长最有利。同时黑麦草生物量累积表现出一定的规律。黑麦草地上部分累积生物量大小依次为：SH＞LH＞MT＞ZF，黑麦草地下部分、以及地下和地上部分总累积生物量大小依次均为：SH＞MT＞LH＞ZF。

表 3 不同改良剂处理的黑麦草生物量

Table 3 Biomass of ryegrass under different amendments

处理	地上部分干重（g）			地下部分干重（g）	地上累积干重（g）	总累积干重（g）
	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬			
CK	–	–	–	–	–	–
LH	863.07 a	592.65 a	325.45 a	588.55 bc	1 781.17 a	2 369.72 a
SH	995.36 a	688.78 a	432.09 a	1 171.14 a	2 116.22 a	3 287.36 a
MT	667.38 a	605.39 a	404.18 a	958.46 ab	1 676.94 a	2 635.40 a
ZF	148.66 b	135.82 b	104.36 b	308.27 c	388.84 b	697.10 b
TF	–	–	–	–	–	–

注：–表示未长出黑麦草，下同。

2.4 改良剂对黑麦草吸收重金属量的影响

从表 4 可以看出，不同改良剂处理下，黑麦草第 1 茬、第 3 茬地上部分吸收Cu含量大小顺序分别为：ZF＞SH＞MT＞LH和ZF＞MT＞SH＞LH，而第 2 茬黑麦草地上部分Cu含量大小顺序为：SH＞LH＞MT＞ZF。可见黑麦草地上部分对Cu的吸收，不同改良剂处理之间没有表现出相同的趋势。对于同一种改良剂处理，第 1 茬、第 2 茬地上部分吸收Cu含量差异较小；到了第 3 茬，与第 1 茬和第 2 茬相比，黑麦草地上部分吸收Cu含量有较大幅度的提高。这可能是由于第 1 茬，黑麦草生长处于苗期，根系较不发达，对Cu耐性小，吸收量低；第 2 茬黑麦草生长时间缩短，加上当月雨水充足，导致迅速生长的黑麦草无法从土壤中吸收大量Cu。而第 3 茬，外界环境（夏季气温较高）不利于黑麦草生长，雨水的缺乏导致黑麦草从土壤中吸收大量的Cu。这与早期郝秀珍[9]的研究结果一致。比较不同改良剂处理，黑麦草地下部分Cu含量，在SH处理下，达到最大值 1 579.70 mg/kg，且与ZF处理之间达

到显著差异，但与LH、MT处理之间分别均无显著性差异。而且黑麦草地下部分Cu浓度累积超过 1 000 mg/kg，达到了Brook等[16]提出的超积累植物的标准。因此，在实践中可以利用种植等技术提高黑麦草地下部分生物量，增加黑麦草对重金属的吸收累积，达到植物修复重金属Cu污染土壤的目的。

表 4　不同改良剂处理黑麦草植株中 Cu 的含量

Table 4　Concentration of Cu in ryegrass under different amendments

处理	Cu 含量（mg/kg）				Cu 累积量（mg）	
	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	地下部分	地上部分	地下部分
CK	–	–	–	–	–	–
LH	112.56 c	130.61 b	170.66 b	1 475.30 ab	240.80 a	851.84 ab
SH	139.35 ab	159.31 a	189.67 b	1 579.70 a	338.18 a	1 877.44 a
MT	125.40 bc	120.67 b	212.28 b	1 458.25 ab	260.97 a	1 473.41 a
ZF	143.72 a	117.49 b	351.30 a	1 176.70 b	81.34 b	364.16 b
TF	–	–	–	–	–	–

不同改良剂处理下，黑麦草第 1 茬、第 2 茬地上部分对 Cd 吸收表现出一致的趋势为：SH＞MT＞LH＞ZF；黑麦草第 3 茬地上部分对 Cd 吸收趋势为：SH＞ZF＞MT＞LH。对于同一种处理，黑麦草地上部分吸收的 Cd 含量在不同茬次表现出一致的趋势为：第 3 茬＞第 1 茬＞第 2 茬。

表 5　不同改良剂处理黑麦草植株中 Cd 的含量

Table 5　Concentration of Cd in ryegrass under different amendments

处理	Cd 含量（mg/kg）				Cd 累积量（mg）	
	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	地下部分	地上部分	地下部分
CK	–	–	–	–	–	–
LH	0.92 ab	0.54 a	1.77 c	9.55 a	2.02 a	5.44 ab
SH	1.02 ab	0.74 a	2.13 a	8.95 a	2.80 a	10.52 a
MT	1.10 a	0.67 a	2.02 b	10.54 a	2.23 a	10.80 a
ZF	0.83 b	0.47 a	2.10 a	4.92 b	0.46 b	1.54 b
TF	–	–	–	–	–	–

不同改良剂处理对黑麦草地上部分对 Cu、Cd 的吸收存在差异，但是差异不具有规律性；对于同种改良剂来说，不同茬次之间对 Cu、Cd 的吸收也不同。黑麦草整个植株重金属含量的累积规律为：地下部>>地上部；黑麦草地上和地下部分对 Cu、Cd 的累积量各处理间表现出一致的规律：SH＞MT＞LH＞ZF。结合黑麦草生物量，与猪粪相比，石灰、磷灰石、木炭的加入提高了黑麦草的生物量，增加了黑麦草植株对重金属 Cu、Cd 的累积，达到了对污染土壤修复的目的。

2.5　土壤溶液 pH 及铜、镉含量与黑麦草吸收铜、镉的关系

由表 6 可知，土壤溶液pH与土壤溶液Cu、Cd之间呈极显著负相关关系，相关系数为 -0.93、-0.91，表明土壤溶液中重金属Cu、Cd的降低是由于改良剂对土壤溶液pH的提高引起的。土壤溶液pH与地上部分Cu、Cd吸收呈负相关关系，与地下部分Cu、Cd吸收呈现正相关关系，这表明地上部分对Cu、Cd的吸收随着土壤溶液pH的降低而增加，这与朱亮[12]和Dijkshoorn等[17]的研究结果一致。地下部分随着土壤溶液pH的升高，对Cu、Cd的吸收增加，这是由于Cu、Cd活性随着土壤溶液pH的升高而下降，因而增加了地下部分对Cu、Cd的吸收。同时我们发现石灰处理的土壤溶液和土壤pH接近 6.0，其处理对应的黑麦草生物量最高，符合王孝堂[18]提出石灰施入量使土壤pH在 6.0 以上可以减轻对植物的毒害的理论，因此修复重金属Cu、Cd污染土壤关键在于合理调控土壤和土壤溶液pH的变化。

表 6　土壤溶液 pH 及 Cu、Cd 含量和黑麦草吸收 Cu、Cd 间的相关系数

Table 6　Correlation coefficients between pH and concentrations of Cu, Cd in soil solution and concentrations of Cu,Cd in ryegrass

	土壤溶液 pH	土壤溶液 Cu	土壤溶液 Cd	地上部分 Cu	地上部分 Cd	地下部分 Cu	地下部分 Cd
土壤溶液 pH	1	-0.93**	-0.91**	-0.87**	-0.37	0.49	0.67*
土壤溶液 Cu		1	0.96**	0.86**	0.37	-0.489	-0.72
土壤溶液 Cd			1	0.81**	0.30	-0.48	-0.74**

注：$n = 12$，*表示 $p<0.05$ 显著相关；**表示 $p<0.01$ 极显著相关，下表同。

2.6　土壤 pH 及有效态铜、镉含量与黑麦草吸收铜、镉的关系

由表 7 可知，土壤有效态Cu、Cd含量与土壤pH之间没有表现出很好的性关性，这与黄铮等[19]、孙波等[20]研究结果一致。说明土壤有效态Cu、Cd含量的变化不是由于土壤pH变化引起的。土壤pH与黑麦草地上部分Cu、Cd和地下部分Cu、Cd含量表现出的相关性和土壤溶液pH一致，但相关系数均小于后者。可见，土壤溶液pH更能准确反映黑麦草对Cu、Cd吸收与环境pH的关系。

结合表 6 发现，黑麦草地上部分 Cu 含量与土壤溶液 Cu 含量之间呈极显著相关关系，与土壤有效态 Cu 含量之间没有很好的相关性；黑麦草地下部分 Cu 含量与土壤有效态 Cu 含量表现出显著的正相关关系，与土壤溶液 Cu 含量无显著相关性，说明土壤溶液 Cu 含量对黑麦草地上部分 Cu 吸收量影响显著，而土壤有效态 Cu 含量对黑麦草地下部分 Cu 吸收量影响显著。

表 7　土壤 pH 及有效态 Cu、Cd 和黑麦草吸收 Cu、Cd 间的相关系数

Table 7　Correlation coefficients between pH and concentrations of available Cu,Cd in soil and concentrations of Cu, Cd in ryegrass

	土壤 pH	土壤有效态 Cu	土壤有效态 Cd	地上部分 Cu	地上部分 Cd	地下部分 Cu	地下部分 Cd
土壤 pH	1	0.37	0.18	-0.82**	-0.47	0.35	0.56
土壤有效态 Cu		1	0.76**	-0.47	0.05	0.75**	0.64
土壤有效态 Cd			1	-0.43	-0.06	0.80**	0.68*

黑麦草地上部分 Cd 含量与土壤溶液 Cd 含量呈正相关关系，与土壤有效态 Cd 含量呈负相关关系；地下部分 Cd 含量与土壤溶液 Cd 含量呈极显著负相关关系，与土壤有效态 Cd 含量呈显著正相关关系，说明土壤溶液 Cd 含量对黑麦草地上部分 Cd 吸收影响显著，而土壤有效态 Cd 含量对黑麦草地下部分 Cd 吸收影响显著。

3　结论

改良剂降低了供试土壤溶液中 Cu、Cd 的含量，提高了供试土壤溶液的 pH，并且土壤溶液 pH 与土壤溶液中 Cu、Cd 含量之间呈极显著负相关关系。表明土壤溶液中 Cu、Cd 含量的降低是由于改良剂对土壤溶液 pH 的提高引起的。试验中，同一种改良剂处理下，与 3 月份相比，6 月份土壤溶液 pH 值下降，土壤溶液 Cu、Cd 含量表现升高趋势，表明随着改良剂在土壤中时间的推移，改良剂的修复效果逐渐降低。施加磷灰石、石灰、木炭显著降低了土壤中有效态 Cu 含量，但对有效态 Cd 含量影响不大。将土壤 pH 和有效态 Cu、Cd 含量进行相关性分析时，没有表现出很好的相关性，表明土壤有效态重金属 Cu、Cd 含量的变化不是直接由土壤 pH 变化引起的。

土壤溶液 pH 能准确反映黑麦草 Cu、Cd 吸收与环境 pH 的关系，黑麦草地上部分 Cu、Cd 吸收随着土壤溶液 pH 降低而增加，地下部分 Cu、Cd 吸收随着土壤溶液 pH 的升高而增加。另外土壤溶液 Cu、Cd 含量对黑麦草地上部分 Cu、Cd 吸收影响显著，而土壤有效态 Cu、Cd 含量对黑麦草地下部分 Cu、Cd 吸收影响显著。综合试验认为，磷灰石、石灰、木炭、猪粪 4 种改良剂为黑麦草创造了生长条件，且相对猪粪来说，磷灰石、石灰和木炭处理增加了黑麦草生物量，提高了黑麦草对供试污染土壤中 Cu、Cd 的吸收能力，对该污染土壤具有较好的实践应用价值。

参考文献：

[1] He ZL, Yang XE, Stoffella PJ. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2005, 19: 125−140

[2] Turgut C, Pepe MK, Cutright TJ. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using Helianthus annuus. Environmental Pollution, 2004, 131(1): 147−154

[3] Oconnor CS, Leep NW, Edwards R, Sunderland G. The combined use of electrokinetic remediation and pytoremediation to decontaminated metal-polluted soils: A laboratory scale feasibility study. Environment Monitoring and Assessment, 2003, 84: 141−158

[4] 赵其国. 土壤与环境问题国际研究概况及发展趋势. 土壤, 1998, 30(6): 281−290

[5] Chaney RL, Malik M, Li YM, Brown SL, Brewer EP, Angle JS, Bake AJM. Phytoremediation of soil metals. Current Opinion in Biotechnology, 1997, 8(3): 279−284

[6] Lasat MM. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(1): 109−120

[7] Wang DD, Li HX, Wei ZG, Wang X, Hu F. Effect of earthworms on the phytoremediation of zinc-polluted soil by ryegrass and Indian mustard. Biology and Fertility of Soils, 2006, 43: 120−123

[8] 廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 聂灿军. 提高植物修复效率的技术途径与强化措施. 环境科学学报, 2007, 27(6): 881−893

[9] 郝秀珍, 周东美, 薛艳, 陈怀满. 天然蒙脱石和沸石改良对黑麦草在铜尾矿砂上生长的影响. 土壤学报, 2005, 42(3): 434−439

[10] 罗小三, 仓龙, 郝秀珍, 李连祯, 周东美. 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. 土壤, 2007, 39(6): 943−947

[11] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999

[12] 朱亮, 邵孝侯. 耕作层中重金属 Cd 形态分布规律及植物有效性研究. 河海大学学报, 1997, 25(3): 50−56

[13] 王新新, 张颖, 王元芬. 底泥铬污染的纳米铁粉修复及其土壤酶活性动态. 生态环境, 2008, 17(5): 2 207−2 211

[14] 周启星主编. 污染土壤修复原理与方法. 北京: 科学出版社, 2004: 318−319

[15] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响. 环境化学, 2006, 25(4): 409−413

[16] Brooks RR, Lee J, Reeves RD. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 7: 49−57

[17] Dijkshoorn W, Lampe JEM, Broekhoven LW. Influence of soil pH on heavy metals in ryegrass from sludge-amended soil. Plant and Soil, 1981, 61: 277−284

[18] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分布的影响. 土壤学报, 1991, 28(1): 103−107

[19] 黄铮, 徐力刚, 徐南军. 土壤作物系统中重金属污染的植物修复技术研究现状与前景. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 58−62

[20] 孙波, 孙华, 张桃林. 红壤重金属复合污染修复的生态环境效应与评价指标. 环境科学, 2004, 25(2): 104−110

Field Remediation of Cu/Cd Polluted Soil by Apatite and Other Amendments

CUI Hong-biao[1], ZHOU Jing[1,2], DU Zhi-min[3] FAN Yu-chao[1], SI You-bin[1]

(1 *School of Resources and Environment*, *Anhui Agricultural University*, *Hefei* 230036, *China*; 2 *Institute of Soil Science*, *Chinese Academy of Sciences*, *Nanjing* 210008, *China*; 3 *College of Resources and Environmental Science*, *Nanjing Agricultural University*, *Nanjing* 210095, *China*)

Abstract: The amelioration effects of different soil amendments, including apatite, lime, charcoal, pig manure and iron powder, were tested under the field experiment for the remediation of Cu and Cd contaminated soil. The results showed these amendments decreased the concentrations of Cu and Cd in soil solution and increased soil solution pH, but the amelioration effect decreased with time. Available Cu decreased significantly but available Cd changed little. Apatite, lime, charcoal increased biomass and improved absorption capacity of Cu and Cd of ryegrass more than pig manure, thus should be favorable for the remediation of the contaminated soil.

Key words: Amendments, Cu, Cd, Remediation, Ryegrass