

# 不同钝化剂对 Cu、Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究<sup>①</sup>

王宇霞<sup>1,2</sup>, 郝秀珍<sup>2\*</sup>, 苏玉红<sup>1\*</sup>, 李程程<sup>2</sup>, 秦文秀<sup>2</sup>, 周东美<sup>2</sup>

(1 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

**摘要:** 利用盆栽试验研究了不同钝化剂(沸石、牡蛎壳、鸡蛋壳、硅藻土和聚丙烯酰胺(PAM))对生长在重金属污染土壤上的青菜(*Brassica chinensis* L.)生物量、重金属吸收以及超氧化物歧化酶的活性(SOD)和丙二醛(MDA)含量的影响,同时,通过对土壤 pH 和土壤重金属提取态的分析,探讨了钝化剂影响青菜生物量和重金属吸收的可能原因。结果表明:钝化剂加入可显著降低青菜地上部分 Cu、Zn、Ni 和 Cd 的含量及其氧化性损伤和脂膜损伤(SOD 和 MDA 指标显著降低)。施入钝化剂后,土壤 pH 显著提高,重金属提取态 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cd 普遍降低(硅藻土处理除外)。相关性分析表明,土壤 pH 与提取态重金属 Pb、Zn、Ni 和 Cd 呈显著的负相关,而青菜中的重金属 Zn、Ni 和 Cd 的含量与土壤提取态含量呈显著正相关。综合考虑,单一钝化剂牡蛎壳和沸石+牡蛎壳+鸡蛋壳(FMJ)组合对降低青菜重金属吸收的效果尤为显著,可推荐作为重金属复合污染土壤的改良剂。本研究为重金属中轻度污染菜地的土壤修复提供了一种新方法。

**关键词:** 钝化剂; 重金属; 青菜; 抗氧化酶; 脂质过氧化损伤

**中图分类号:** X171.5; X131.3

苏南地区人口众多,是我国经济发达和城镇化程度最高的地区之一。随着产业结构的调整,已搬迁或废弃电镀厂和冶炼厂数量剧增。由于缺乏对这些搬迁后地区的土壤进行有效的处理,使得周边农田土壤受到不同程度的重金属污染,严重影响当地的农产品品质。因此,迫切需要开展这一区域重金属污染农田修复的研究,从而保障生态系统的安全。

固化/稳定化技术是国内外普遍使用的土壤重金属污染治理方法之一<sup>[1]</sup>,该方法基于向污染土壤中添加钝化剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列反应,使重金属向稳定态转化,以降低其迁移能力和生物有效性,从而达到修复重金属污染土壤的目的。常用的钝化剂种类包括无机钝化剂、有机钝化剂和无机-有机组合钝化剂,其中无机钝化剂包括石灰、碳酸钙、粉煤灰、磷酸盐、膨润土以及无机硅肥等;有机钝化剂包括农家肥、草炭、作物秸秆等有机肥料;无机-有机混合钝化剂包括污泥、堆肥等。这些钝化剂在修复重金属污染土壤中有着广泛的应用。如崔红标等<sup>[2-3]</sup>用石灰处理污染土壤后,发现土壤中提取态的 Cu 和 Cd 显著下

降,Pardo 等<sup>[4]</sup>通过淋洗和植物盆栽试验发现使用有机肥(农家肥)能显著降低淋洗液中 Cd 和 Zn 的浓度;McGowen 等<sup>[5]</sup>用磷酸二铵作为一种可溶性的磷酸盐能够有效地固定冶炼厂附近重金属污染土壤中的 Pb、Cd 和 Zn。

目前,筛选易得、廉价且钝化效果显著和环境友好的钝化剂是重金属污染土壤修复的研究热点之一。沸石是一种含水的碱金属或碱土金属的铝硅酸盐天然矿物,由于其具有较强吸附性能被广泛地应用于重金属污染修复中<sup>[6-7]</sup>;硅藻土具有较大的比表面积和吸附容量,在处理废水中的重金属方面已有较多报道<sup>[8]</sup>。Ok 等<sup>[9-10]</sup>用鸡蛋壳和牡蛎壳作为钝化剂来固定污染土壤中的 Cd 和 Pb,发现鸡蛋壳和牡蛎壳中主要成分 CaCO<sub>3</sub> 有利于增加土壤的 pH,从而促进土壤中的重金属向稳定态转化。此外,聚丙烯酰胺(PAM)作为一种优良的保水剂和土壤改良剂,在农田保水和土壤结构改良方面起到了重要的作用<sup>[11]</sup>,而对于重金属污染土壤中的研究应用还未报道。因此,本文选用沸石、牡蛎壳、鸡蛋壳、硅藻土和聚丙烯酰胺(PAM)作为钝化材料,研究其对重金属污染菜地土壤的钝化

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ24B06)资助。

\* 通讯作者(xzhao@issas.ac.cn; yuhong-su2010@sina.com)

作者简介: 王宇霞(1986—),甘肃白银人,硕士研究生,研究方向为重金属污染土壤控制与修复。E-mail: yxwang2014@126.com

效果,以期通过研究钝化剂单独施用以及不同钝化剂的组合施用对其修复效果进行对比,筛选到能有效降低酸性土壤重金属生物有效性的钝化剂,保障当地农产品的安全生产,为酸性重金属污染菜地土壤的治理提供理论依据和数据支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 试验材料

供试土壤采自江苏常熟某废弃电镀厂污染场地重污染区域和周边轻度污染区域,土壤为 0~20 cm 表层土,采回后自然风干,弃去杂质,研磨过 10 目筛。聚丙烯酰胺(PAM)购自巩义市新一代净化材料有

限公司,沸石购自广州帅源化工有限公司,硅藻土购自宜兴君联物资有限公司,牡蛎壳粉购自青岛市东泰科技食品有限公司,鸡蛋壳收集自某大学食堂(鸡蛋壳先用自来水冲去表面杂质,再用去离子水冲洗 3 遍,105℃ 烘 72 h 至恒重,用小型粉碎机粉碎备用。青菜品种选用苏州青(*Brassica chinensis* L.,购自南京金盛达种子有限公司),不同钝化剂均过 100 目筛备用。试验土壤为电镀厂污染场地土壤与周边蔬菜地土壤按照 1:5 混合之后作为盆栽土,主要污染物为 Cu、Cr 和 Ni,均超过国家土壤环境质量二级标准(GB 15618—1995)。土壤和钝化剂的基本理化性质如表 1 和表 2 所示。

表 1 供试土壤、钝化剂的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil and different amendments

参数	盆栽土壤	沸石	硅藻土	鸡蛋壳粉	牡蛎壳粉
pH	5.34	10.5	未测	9.13	8.83
EC(mS/cm)	0.44	0.13	2.46	0.26	0.74
全氮(g/kg)	1.53	0.08	1.81	7.96	1.24
全钾(g/kg)	15.9	0.68	4.66	0.61	1.74
全磷(g/kg)	0.65	0.04	0.88	1.40	0.56
OM (g/kg)	15.5	1.15	15.5	25.8	6.50
速效磷(mg/kg)	15.3	5.26	167	236	160
速效钾(mg/kg)	125	12.5	170	110	150
CEC (cmol/kg)	19.2	0.51	30.6	1.73	2.24

表 2 供试土壤和钝化剂的重金属含量(mg/kg)

Table 2 Contents of heavy metals in amendments and soil

材料	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd
盆栽土壤	125	84	33	49	182	0.12
PAM	1.02	1.97	1.52	0.38	2.62	未检出
沸石	0.61	4.93	2.90	0.84	6.81	0.09
硅藻土	11.7	29.4	6.48	9.86	17.4	0.15
鸡蛋壳粉	0.60	7.46	1.93	未检出	1.66	未检出
牡蛎壳粉	2.5	17.1	4.25	0.93	1.89	0.13
土壤 II 级质量标准	50	200	250	40	150	0.3

### 1.2 试验方法

试验共设 10 个处理(表 3),改良剂用量参考杜志敏等<sup>[12]</sup>用磷灰石和石灰等修复 Cu 和 Cd 污染土壤,单一和组合处理均保持 20 g/kg,每个处理设 4 个重复,将钝化剂与土壤混匀,同时以每盆施入 0.7 g 尿素和 0.7 g 磷酸氢二钾作为基肥后装入花盆(直径 18 cm,高 15 cm),每盆装入土壤和改良剂共 2.0 kg,调节该混匀土壤含水量为田间持水量的 65%,平衡一周。

挑选大小均一饱满的青菜种子,先用 1% NaClO 消毒 30 min,再用大量去离子水冲洗干净,然后将种

子平铺在湿润的滤纸上于培养箱黑暗环境中 18℃ 催芽 2 天。每盆放入 20 颗已发芽的种子,在初期出苗阶段进行不定期的间苗,最后每盆保留 3 株长势相当的幼苗,温室培养,自然光照。整个生育期间每天用去离子水浇灌以保持一定的土壤持水量,65 天后收获地上部分,同时采集相应的土壤样品。植株样品带回实验室后,用自来水和去离子水洗净,用滤纸擦干后一部分样品放于超低温冷冻储存箱保存(南京楚强生物科技有限公司, DW-HL388)供 SOD 和 MDA 分析,一部份放入烘箱 105℃ 杀青 30 min,然后在 70℃ 烘干至恒重,使用小型粉碎机粉碎,装入封口袋保存

供植物重金属全量分析,土壤采回后自然风干,磨碎后分别过 10 目和 100 目尼龙筛,分别进行 pH 和提取态重金属及其全量重金属的分析。

表 3 不同钝化剂处理缩写

Table 3 Treatment abbreviations of different amendment materials

处理代号	不同处理
CK	对照
F	20 g/kg 沸石
G	20 g/kg 硅藻土
M	20 g/kg 牡蛎壳粉
J	20 g/kg 鸡蛋壳粉
FMG	4 g/kg 沸石 + 8 g/kg 牡蛎壳 + 8 g/kg 硅藻土
FMJ	4 g/kg 沸石 + 8 g/kg 牡蛎壳 + 8 g/kg 鸡蛋壳
GJM	4 g/kg 硅藻土 + 8 g/kg 鸡蛋壳 + 8 g/kg 牡蛎壳
PFJM	5 g/kg PAM + 5 g/kg 沸石 + 5 g/kg 鸡蛋壳 + 5 g/kg 牡蛎壳
PGJM	5 g/kg PAM + 5 g/kg 硅藻土 + 5 g/kg 鸡蛋壳 + 5 g/kg 牡蛎壳

### 1.3 样品分析

**1.3.1 土壤 pH、电导、重金属含量分析** 土壤 pH 用酸度计(上海雷磁仪器, PHS-3B)测定,电导(EC)用精密电导仪(上海雷磁仪器, DDS-310)测定,固液比均为 1 : 2.5;土壤重金属全量采用 HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>法消解,提取态重金属采用 0.005 mol/L DTPA 溶液浸提,固液比 1 : 2,常温 25℃振荡 2 h,离心,过 0.45 μm 滤膜,滤液待测。青菜中的重金属用浓 HNO<sub>3</sub>消解,所有样品溶液中的重金属用原子吸收分光光度计(Z-2000, Hitachi)进行测定,样品分析过程中以国家标准物质土壤(GBW 07408, 国家标准物质研究中心),小麦(GBW 10011, 地球物理地球化学勘察研究所)和菠菜(GBW 10015, 地球物理地球化学勘察研究所)进行质量控制,同时全程做空白试验。

**1.3.2 超氧化歧化酶(SOD)和丙二醛(MDA)的分析**称取 0.5 g(-70℃)保存的鲜叶加入 5.0 ml 预冷的缓冲液(0.05 mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 90 μmol/L 聚乙烯吡咯烷酮, pH 7.4)用组织匀浆机(宁波科技生物有限公司, DY89-I)匀浆,匀浆液在冷冻离心机(德国 Sigma 公司, Sigma 3k15)10 000 g, 4℃下离心 10 min,上清酶液待分析 SOD 和 MDA 含量,所有操作均在 4℃下进行。

超氧化物歧化酶(SOD)的测定采用 NBT(氮蓝四唑)光还原法<sup>[13]</sup>,反应体系中含有 50 μmol/L 的 NBT, 0.06 mol/L EDTA, 20 μmol/L 氰化钠, 2 μmol/L 核黄素和 20 μl 的酶提取液,测定波长为 560 nm。抑制 NBT 光还原反应 50% 所需的酶量为一个酶活性单位(U),最后青菜中的酶活性表示为 U/mg prot。MDA 检

测采用一种基于 MDA 和硫代巴比妥酸(thiobarbituric, TBA)反应的方法<sup>[14]</sup>,即 MDA 在高温环境下与硫代巴比妥酸反应产生红色产物 3,5,5-三甲基噻唑 2,4-二酮(TBARS)可在 532 nm 测定,最终青菜中的 MDA 含量表示为 nmol/g 鲜重。

## 2 结果

### 2.1 不同钝化剂处理对土壤 pH 和 DTPA 提取态重金属含量的影响

图 1 为青菜收获之后,不同钝化剂处理土壤 pH 的变化。可以看出,加入钝化剂之后,土壤的 pH 显著升高(硅藻土处理(G)除外)。与对照相比,单独加入沸石(F)、牡蛎壳(M)和鸡蛋壳(J)处理后,土壤的 pH 分别升高了 2.4、2.3 和 2.2 单位;硅藻土+鸡蛋壳+牡蛎壳(1 : 2 : 2, GJM)、沸石+牡蛎壳+鸡蛋壳(1 : 2 : 2, FMJ)和沸石+牡蛎壳+硅藻土(1 : 2 : 2, FMG)3 种组合使土壤 pH 分别升高了 2.2、2.3 和 2.2 单位, PAM+沸石+鸡蛋壳+牡蛎壳(1 : 1 : 1 : 1, PFJM)和 PAM+硅藻土+鸡蛋壳+牡蛎壳(1 : 1 : 1 : 1, PGJM)使土壤 pH 升高了 2.0 和 1.7 单位,而硅藻土单独施入之后对土壤 pH 影响不大。

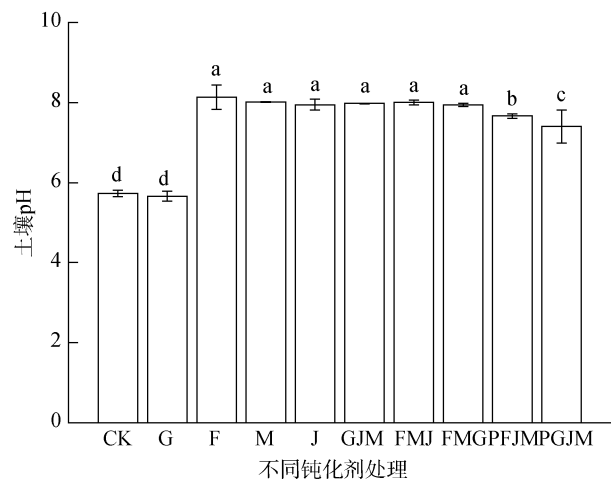


图 1 不同钝化剂施加后土壤 pH 的变化

Fig. 1 Changes in soil pH after application of different amendments (小写字母不同表示在  $P < 0.05$  水平上差异显著, 下同 =

土壤 pH 是影响土壤中 DTPA 提取态重金属的重要因素,因此,本研究考察了钝化剂对土壤中 DTPA 提取态 Zn、Pb、Cu、Cd 和 Ni 含量的影响。从表 4 可以看出,加入不同钝化剂后,与对照相比,土壤中 DTPA 提取态 Zn、Pb、Cu、Cd 和 Ni 的含量逐渐降低,且对主要污染物 Cu 和 Ni 的降幅分别达到了 60% 和 76%。单独加入硅藻土的处理(G)中, DTPA 提取态 Cu 降低了 51%,而对 Zn、Pb、Cd 和 Ni 降低效果

不明显。提取态 Cr 在所有的处理中未检测到，而全量超二级标准，主要原因是 Cr 主要以较稳定的残渣态存在(分级提取，数据未列出)，可交换和与 DTPA

表面络合的量较少。结果表明，除硅藻土处理外的其他钝化剂显著降低了土壤中 DTPA 提取态重金属的含量( $P < 0.05$ )。

表 4 不同钝化剂处理对土壤中 DTPA 提取态重金属含量的影响  
Table 4 Effects of different amendments on concentrations of DTPA-extractable metals in soils

处理	DTPA 提取态重金属含量(mg/kg)				
	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd
CK	41.6 ± 0.47 a	1.90 ± 0.10 a	3.21 ± 0.16 a	7.16 ± 0.09 a	0.051 ± 0.003 a
G	20.3 ± 3.20 cd	1.96 ± 0.06 a	3.21 ± 0.12 a	7.30 ± 0.14 a	0.056 ± 0.001 a
F	22.8 ± 0.38 b	1.06 ± 0.08 b	1.71 ± 0.05b c	1.80 ± 0.09 b	0.015 ± 0.002 b
M	22.6 ± 1.00 bc	1.02 ± 0.10 b	1.78 ± 0.13 bc	1.70 ± 0.09 b	0.016 ± 0.002 b
J	23.5 ± 1.37 b	1.13 ± 0.22 b	1.82 ± 0.11 bc	1.78 ± 0.17 b	0.014 ± 0.003 b
GJM	19.6 ± 0.76 c	1.16 ± 0.22 b	1.90 ± 0.34 b	1.70 ± 0.12 b	0.013 ± 0.005 b
FMJ	19.7 ± 1.50 c	1.00 ± 0.07 b	1.76 ± 0.09 bc	1.70 ± 0.12 b	0.015 ± 0.001 b
FMG	19.2 ± 1.78 c	1.06 ± 0.06 b	1.78 ± 0.14 bc	1.80 ± 0.04 b	0.017 ± 0.003 b
PFJM	18.6 ± 1.21de	1.09 ± 0.10 b	1.58 ± 0.11 c	1.84 ± 0.09 b	0.017 ± 0.003 b
PGJM	16.6 ± 1.85 e	1.07 ± 0.02 b	1.62 ± 0.11 c	1.84 ± 0.08 b	0.015 ± 0.004 b

注：同列小写字母不同表示处理间差异在  $P < 0.05$  水平上显著，下表同。

## 2.2 不同钝化剂处理对青菜地上部分生物量和重金属积累的影响

通过盆栽试验考察了钝化剂添加对青菜地上部分生物量(图 2)和重金属积累(图 3)的影响。由图 2 可以看出，不同钝化剂处理对青菜地上部分的生物量影响不同。与对照相比，鸡蛋壳处理(J)和 PAM+硅藻土+鸡蛋壳+牡蛎壳(1:1:1:1, PGJM)组合的处理，使得青菜地上部分的生物量分别增加 34% 和 33%，而沸石(F)和牡蛎壳处理(M)降低了青菜地上生物量，最大降幅可达 23%(单独加入牡蛎壳处理(M))，其他处理无显著影响。

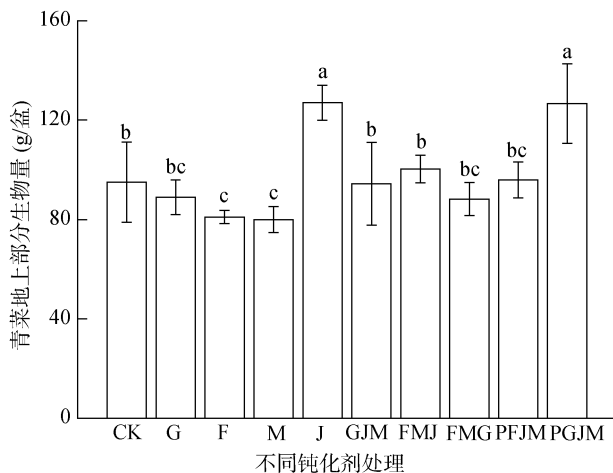


图 2 不同钝化剂处理青菜生物量的影响(g/盆)

Fig. 2 Changes in biomass of *Brassica chinensis* L. under different amendments

由图 3 可以看出，不同钝化剂处理土壤后，青菜

地上部分中重金属的含量均不相同，Zn、Cu、Cd 和 Ni 的含量普遍降低(除硅藻土处理(G))，主要污染重金属 Cu 和 Ni 降幅分别为 28%~48% 和 78%~84%。而对于 Cr，G、GJM 和 PGJM 处理显著降低青菜地上部分含量，其降幅分别为 27%、24% 和 22%。不论是单独还是以组配的方式施入钝化剂对青菜地上部分 Pb 的含量没有明显影响。以上结果表明，在土壤中加入钝化剂显著降低了青菜地上部分 Zn、Cu、Cd、Ni 和 Cr 含量，说明钝化剂的加入能显著降低土壤中重金属的生物有效性，减少重金属向蔬菜中迁移的风险。

## 2.3 DTPA 提取态重金属与土壤 pH、青菜地上部分重金属含量的关系

钝化剂的加入显著影响了土壤 pH、DTPA 态重金属含量和青菜地上部分重金属的含量，将这三者变化做相关分析，结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出，土壤 pH 与 DTPA 提取态 Zn、Cd、Pb 和 Ni 的含量呈显著负相关，相关系数分别为 -0.72、-0.82、-0.85 和 -0.91；而土壤 pH 与提取态 Cu 相关性不显著(图未显示)。

从图 5 可以看出，青菜中 Cu、Ni、Zn 和 Cd 含量与土壤中 DTPA 提取态呈显著正相关关系(青菜中的 Pb 与 DTPA 提取态 Pb 不具有相关性，图未显示)，相关系数分别为 0.36、0.98、0.72、0.77。说明在土壤中施入钝化剂，显著降低了 DTPA 提取态重金属含量，降低了青菜地上部分重金属的吸收(图 3)。

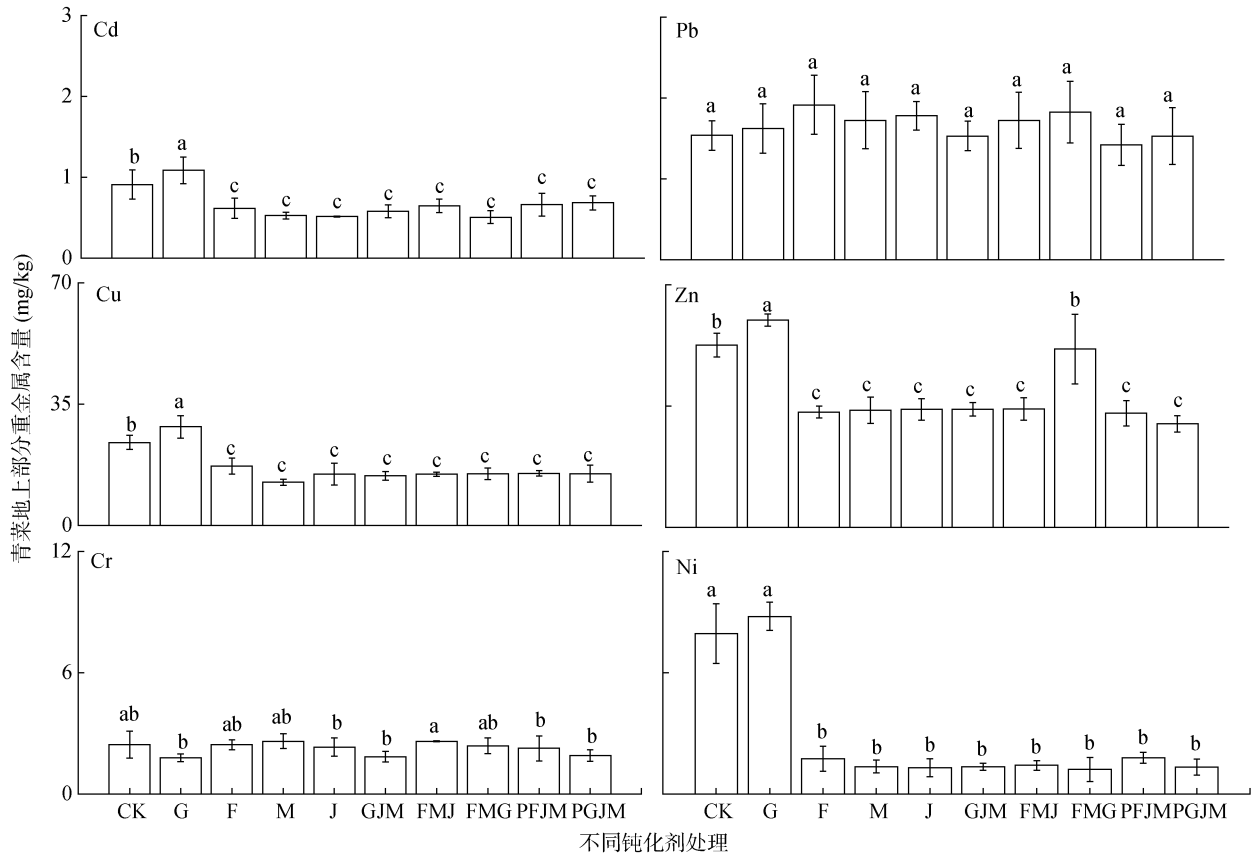
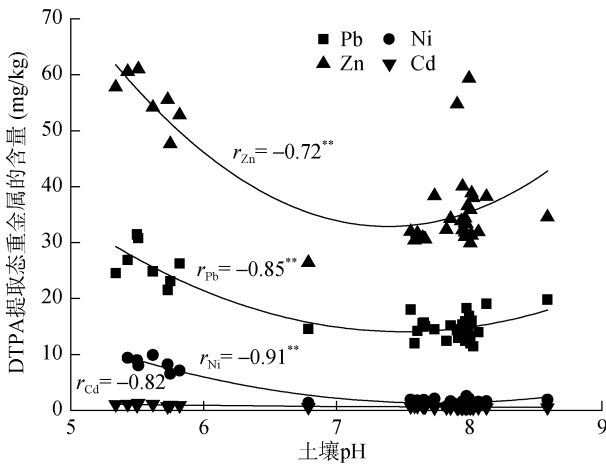


图 3 不同钝化剂处理下青菜地上部分重金属含量的变化  
Fig. 3 Changes in metal concentrations in *Brassica chinensis* L. under different amendments



(\*和\*\*分别代表在  $P < 0.05$  和  $P < 0.01$  水平显著相关, 下同)

图 4 土壤 pH 与提取态重金属的关系

Fig. 4 Correlations between soil pH and DTPA-extractable metal concentrations in soils

### 2.4 重金属对青菜的毒性

在土壤中施入钝化剂之后,各处理包括对照青菜生长期均未观测到明显的毒性症状。但通过检测青菜叶片中 SOD 活性和 MDA 含量发现,各处理的 SOD 活性和 MDA 含量与对照相比显著降低(图 6),且不同钝化剂处理与对照之间存在显著性差异( $P < 0.05$ ),

说明加入钝化剂之后缓解了植物所受重金属的胁迫。

### 3 讨论

各种钝化剂的加入对土壤化学性质产生了显著影响,尤其是显著提高了土壤 pH,而 pH 又是影响土壤中重金属生物有效性的一个重要因素。研究表明,提高土壤 pH 会促进土壤胶体和黏粒对重金属离子的吸附,增加土壤表面的可变负电荷,有利于生成重金属的氢氧化物沉淀或碳酸盐沉淀<sup>[2,15-16]</sup>。随着土壤 pH 的升高,重金属 Pb、Cd 和 Zn 的提取态含量逐渐降低<sup>[17-18]</sup>。本研究中重金属提取态 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cd 的含量随 pH 的增加而下降的趋势与以往的研究结果相一致。其可能原因是鸡蛋壳和牡蛎壳为碱性物质,本身含有一定量的碳酸盐物质,加入酸性土壤后能显著提高土壤 pH,促进 Cu、Zn 与  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  形成较稳定的碳酸盐沉淀和氢氧化物沉淀<sup>[19]</sup>。并且土壤 pH 的增加有利于 Zn、Ni 与 Fe-Mn 氧化物结合或向更稳定的残渣态转化<sup>[20-22]</sup>。此外,沸石具有较大的比表面积,增加了土壤胶体的吸附性能,其层状结构单元之间含有大量可交换的阳离子(Ca、Mg 和 Si)<sup>[23]</sup>,且土壤基本理化性质的改变(pH、EC 和 CEC)

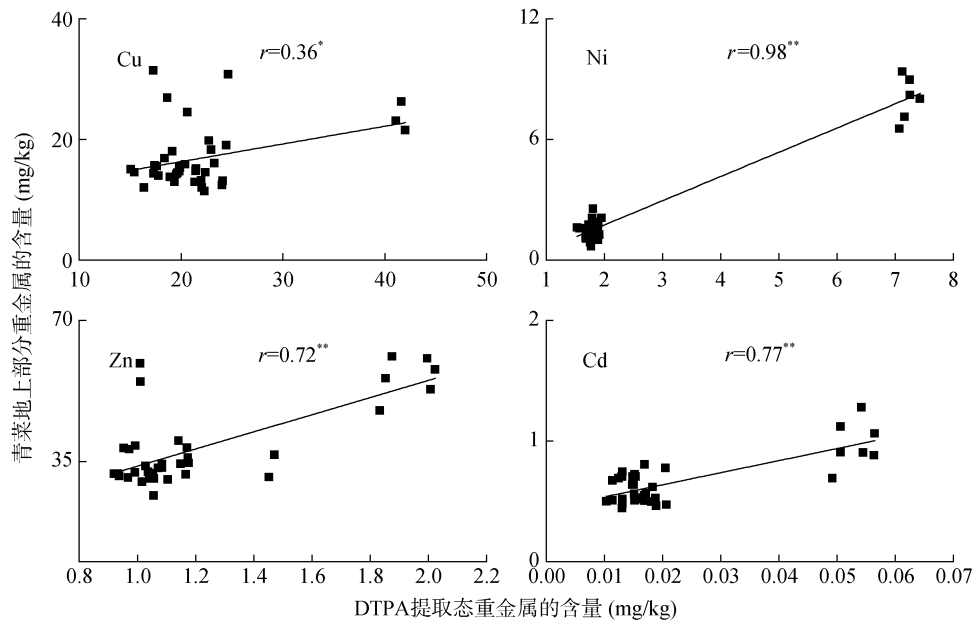


图 5 DTPA 提取态土壤重金属和青菜地上部分重金属含量的相关分析

Fig. 5 Correlations analysis between DTPA-extractable metal concentrations in soils and metal concentrations in above ground parts of *Brassica chinensis L.*

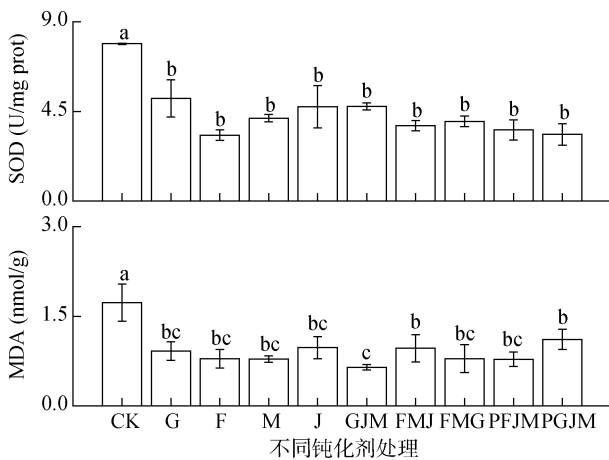


图 6 不同钝化剂处理下青菜叶片 SOD 活性和 MDA 含量的变化

Fig. 6 SOD and MDA contents in leaves of *Brassica chinensis L.* after 65d exposure to metal contaminated soils under different amendments

导致土壤中可交换态 Cd 向稳定态转化<sup>[24]</sup>。然而对于硅藻土, 由于本身对土壤 pH 影响不大, 但对土壤中提取态 Cu 的降低量达到了 51%, 可能是由于硅藻土对 Cu 的选择性吸附起了主导作用<sup>[25]</sup>。

土壤中提取态重金属是在土壤中易于移动且被作物直接吸收利用的形态, 是用来评价土壤中重金属污染程度的指标之一<sup>[26-27]</sup>。土壤中 DTPA 提取态含量的降低能显著影响植物中重金属的累积<sup>[28]</sup>, 试验中不同钝化剂的施用降低了土壤中 Cu、Zn、Ni 和 Cd 的 DTPA 提取态含量, 是降低青菜地上部分 Cu、Zn、Ni 和 Cd 累积的主要原因。相关分析表明 DTPA

提取态 Pb 与青菜中 Pb 含量的相关性不显著, 可能的原因是钝化剂与 Pb 的结合力较弱, 在青菜生长期土壤溶液中的 Pb 被重新释放出来而进一步增加了青菜对 Pb 的富集, 具体反应机理有待进一步研究。

细胞代谢过程中会产生活性氧(reactive oxygen species, ROS), 在正常生长和代谢情况下, 细胞内 ROS 的产生和清除处于动态平衡, 当植物细胞内的 ROS 产生和清除平衡在逆境胁迫过程中遭到破坏时, 会引起自由基的积累进而导致抗氧化酶的活性增加和膜脂过氧化(膜系统的功能和结构受到损伤), 造成植物细胞伤害<sup>[29-31]</sup>。其中超氧化歧化酶(SOD)是第一个参与活性氧的清除反应, 在抗氧化酶中处于重要地位, SOD 可以清除  $O_2^-$  自由基, 减少脂膜的过氧化, 保持细胞膜的稳定<sup>[32]</sup>。植物体内 SOD 酶的高表达可以在胁迫条件下降低 ROS 对植物造成的伤害<sup>[29]</sup>, 试验中加入钝化剂之后青菜叶片中 SOD 活性的减少, 说明加入钝化剂之后降低了重金属对青菜的毒性。

丙二醛(MDA)是膜脂过氧化的产物之一, 可通过测得 MDA 含量了解组织损伤程度, 以间接测定膜系统受损程度以及植物的抗逆性, MDA 含量高低是膜脂过氧化作用强弱的一个重要指标<sup>[33]</sup>。有研究已经证明, 在重金属胁迫下 MDA 的含量会增加<sup>[34]</sup>。本研究发现, 钝化剂处理青菜叶片中 MDA 含量相比对照减少, 说明钝化剂的加入减少了重金属对植物脂膜的破坏。因此, SOD 和 MDA 可以作为重要的生物指标来反映植物是否受逆境胁迫。

## 4 结论

钝化剂的添加显著增加了土壤 pH(硅藻土除外), 从而降低了土壤中 DTPA 提取态 Cu、Ni、Zn、Cd 和 Pb 的含量, 且土壤 pH 与 DTPA 提取态 pb、Ni、Zn 和 Cd 的含量呈显著负相关。钝化剂的添加显著降低了青菜地上部分中 Cu、Ni、Zn 和 Cd 的含量, 且 Ni、Zn、Cd 的含量与 DTPA 提取态 Cu、Ni、Zn、Cd 呈显著正相关。通过对超氧歧化酶(SOD)和丙二醛(MDA)的分析, 表明加入钝化剂之后可以缓解重金属对青菜的毒性。本研究为中轻度酸性重金属污染土壤修复和控制提供了一种新的方法。

### 参考文献：

- [1] Guo GL, Zhou QX, Ma LN. Availability and assessment of fixing additives for the in Situ remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(13): 513-528
- [2] 崔红标, 梁家妮, 范玉超, 杜志敏, 周静, 司友斌. 磷灰石等改良剂对铜污染土壤的修复效果研究—对铜形态分析、土壤酶活性和微生物数量的影响[J]. *土壤*, 2011, 43(2): 247-252
- [3] 崔红标, 周静, 杜志敏, 范玉超, 司友斌. 磷灰石等改良剂对重金属铜污染土壤的田间修复研究[J]. *土壤*, 2010, 42(4): 611-617
- [4] Pardo T, Clemente R, Bernal MP. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(5): 642-650
- [5] MCGOWEN SL, BASTA NT, BROWN GO. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. *Journal of environmental quality*, 2001, 30(2): 493-500
- [6] SPRYSKY M. Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 1 377-1 383
- [7] BARAKAT MA. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4(4): 361-377
- [8] YUAN P, LIU D, FAN MD, YANG D, ZHU RL, GE F, ZHU JX, HE HP. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1): 614-621
- [9] OK YS, OH SE, AHMAD M, HYUN S, KIM KR. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 61(6): 1 301-1 308
- [10] OK YS, LEE SS, JEON WT, OH SE, USMAN ARA, MOON DH. Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil[J]. *Environ Geochem Health*, 2011, 33(21): 31-39
- [11] 员学锋, 吴普特, 冯浩. 聚丙烯酰胺 (PAM) 在土壤改良中的应用进展[J]. *水土保持研究*, 2002, 9(2): 141-145
- [12] 杜志敏, 郝建设, 周静, 李辉信, 高倩圆, 崔红标, 郑学博, 马超, 梁家妮. 四种改良剂对铜和镉复合污染土壤的田间原位修复研究[J]. *土壤学报*, 2012, 49(3): 508-517
- [13] BEAUCHAMP C, FRIDOVICH I. Superoxide dismutase: improved assays and an assay applicable to acrylamide gels[J]. *Analytical Biochemistry*, 1971, 44(1): 276-287
- [14] HEATH RL, PACKER L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation[J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1968, 125(1): 189-198
- [15] FRIEHL W, FRIEDL J, PLATZER K, HORAK O, GERZABEK MH. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 40-50
- [16] SINGH BR, MYHR K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84(1): 185-194
- [17] CHEN SB, XU MG, MA YB, YANG JC. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 278-285
- [18] 孙约兵, 徐应明, 史新, 王林, 梁学峰. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6): 1 465-1 472
- [19] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-225
- [20] SU DC, WONG JWC. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge[J]. *Environment International*, 2004, 29(7): 895-900
- [21] 周航, 曾敏, 刘俊, 廖柏寒, 石卉. 施用碳酸钙对土壤铅、镉、锌交换态含量及在大豆中累积分布的影响[J]. *水土保持学报*, 2010, (4): 123-126
- [22] XU Y, SCHWARTZ FW, TRAINA SJ. Sorption of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on hydroxyapatite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(8): 1 472-1 480
- [23] 许应明, 梁学峰, 孙国红. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 性能的影响[J]. *环境科学*, 2010, 31(6): 1 560-1 567
- [24] CHLOPECKA A, ADRIANO DC. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 207(23): 195-206
- [25] 叶立佳, 杜玉成. 硅藻土对重金属离子 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能研究[J]. *矿冶*, 2005, 14(3): 69-71
- [26] HSEU ZENG Y. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(5): 762-771

- [27] 林文杰, 肖唐付, 周晚春, 敖子强, 张军方. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 2 065–2 070
- [28] Lee SH, Lee JS, Choi YJ, Kim JG. In situ stabilization of cadmium, lead, and zinc contaminated soil using various amendments[J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1 069–1 075
- [29] Zhang FQ, Wang YS, Lou ZP, Lou ZP, Dong JD. Effect of heavy metal stress on antioxidative enzymes and lipid peroxidation in leaves and roots of two mangrove plant seedlings (*Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorhiza*) [J]. Chemosphere, 2007, 67(1): 44–50
- [30] Choudhary M, Jetley UK, Abash Khan M, Zutshi S, Fatma T. Effect of heavy metal stress on proline, malondialdehyde, and superoxide dismutase activity in the *cyanobacterium Spirulina platensis*-S5[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 66(2): 204–209
- [31] Hossain MA, Nakano Y, Asada K. Monodehydroascorbate reductase in spinach chloroplasts and its participation in regeneration of ascorbate for scavenging hydrogen peroxide[J]. Plant and Cell Physiology, 1984, 25(3): 385–395
- [32] Hou WH, Chen X, Song GL, Wang QH, Chang CC. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted waterbody restoration by duckweed (*Lemna minor*) [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2007, 45(1): 62–69
- [33] Ohkawa H, Ohishi N, Yagi K. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction. Analytical Biochemistry, 1979, 95(2): 351–358
- [34] Li CC, Dang F, Cang L, Zhou CF, Zhou DM. Integration of metal chemical forms and subcellular partitioning to understand metal toxicity in two lettuce (*Lactuca sativa* L.) cultivars[J]. Plant and Soil, 2014, 384: 201–212

## Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil with Different Amendments

WANG Yu-xia<sup>1,2</sup>, HAO Xiu-zhen<sup>2\*</sup>, SU Yu-hong<sup>1\*</sup>, LI Cheng-cheng<sup>2</sup>, QIN Wen-xiu<sup>2</sup>, ZHOU Dong-mei<sup>2</sup>

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** Pot experiment was conducted and the soil pH and DTPA extractable heavy metals in the soils were analyzed to investigate the effects of different amendments (zeolite, oyster shells, eggshell, diatomite, and polyacrylamide) on the biomass, metal accumulation, SOD and MDA of *Brassica chinensis* L. in this study. The results showed that the accumulation of metals on *Brassica chinensis* L. was greatly decreased with addition of amendments, meanwhile, SOD and MDA levels were also reduced, which indicated that the amendments could alleviate the toxicity of metals. To elucidate the possible reasons for the effects of amendments on *Brassica chinensis* L., the changes in soil pH values and DTPA-extractable metals (Cu, Zn, Pb, Ni and Cd) were determined. The results suggested that soil pH values increased significantly, while DTPA-extractable metal concentration decreased significantly with the addition of amendments. Moreover, a negative correlation was found between soil pH and the concentrations of DTPA-extractable metal in soils, while a positive one was observed between the amount of metals in *Brassica chinensis* L. and the concentrations of DTPA-extractable metal, which indicated that soil pH and DTPA-extractable metals in soils would be the primary factors affecting the biomass, accumulation of metals and SOD and MDA of *Brassica chinensis* L. Overall, the combination of zeolite, oyster shells and eggshell or only oyster shells is the best amendment for the remediation of heavy metal contaminated soil in this study, which provides a new method for the remediation of heavy metal contaminated soils.

**Key words:** Amendments; Heavy metals; *Brassica chinensis* L.; Antioxidant; Lipid peroxidation