

杜彩艳, 木霖, 王红华, 等. 不同钝化剂及其组合对玉米(*Zea mays*)生长和吸收 Pb Cd As Zn 影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8):1515-1522.

DU Cai-yan, MU Lin, WANG Hong-hua, et al. Effects of different amendments on growth and Pb, Cd, As, Zn uptake by *Zea mays*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(8):1515-1522.

不同钝化剂及其组合对玉米(*Zea mays*)生长和吸收 Pb Cd As Zn 影响研究

杜彩艳^{1,2}, 木霖³, 王红华³, 严婷婷³, 程在全⁴, 曾民⁴, 段宗颜^{1*}, 雷梅^{5*}, 罗红梅⁴

(1.云南省农业科学院农业环境资源研究所, 昆明 650205; 2.云南农业大学植物保护学院, 昆明 650201; 3.云南省农业环境保护监测站, 昆明 650201; 4.云南省农业科学院生物技术与种质资源研究所, 昆明 650223; 5.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要 选取硅藻土、生物炭、沸石粉、石灰及其组合开展田间试验, 研究它们对玉米(*Zea mays*)生长、玉米籽粒吸收 Pb、Cd、As、Zn 与土壤有效态 Pb、Cd、As、Zn 的影响。结果表明, 除石灰粉外, 施用其他 3 种钝化剂及其组合均能促进玉米生长, 增加玉米株高、叶面积和生物量, 显著提高玉米产量。4 种钝化剂及其组合可升高土壤的 pH 值和降低土壤中的有效态 Pb、Cd、As、Zn 含量, 与 CK 处理相比, 施用不同改良剂导致土壤有效态 Pb 降低 6.82%~20.46%, 有效态 Cd 降低 12.76%~28.28%, 有效态 As 降低 26.89%~48.74%, 和有效态 Zn 降低 13.88%~28.95%, 其中 BZD(生物炭+沸石粉+硅藻土)处理降低效果最明显, BLD(生物炭+石灰粉+硅藻土)处理次之。4 种钝化剂及其组合都能降低玉米籽粒对 Pb、Cd、As、Zn 的吸收, 其中 BZD 处理能明显降低玉米籽粒中 Pb、Cd、As、Zn 含量, 较对照分别降低 47.71%、95.00%、90.90%、31.41%。在原位钝化修复镉-砷-锌复合污染农田土壤时, BDZ 组合的施用效果最佳。

关键词 钝化剂; 重金属; 有效性; 玉米

中图分类号 S513 文献标志码 A 文章编号 1672-2043(2016)08-1515-08 doi:10.11654/jaes.2016-0579

Effects of different amendments on growth and Pb, Cd, As, Zn uptake by *Zea mays*

DU Cai-yan^{1,2}, MU Lin³, WANG Hong-hua³, YAN Ting-ting³, CHENG Zai-quan⁴, ZENG Min⁴, DUAN Zong-yan^{1*}, LEI Mei^{5*}, LUO Hong-mei⁴

(1. Institute of agricultural Environment & Resources, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China; 2. Plant Protection College, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 3. Agricultural environmental protection monitoring station of Yunnan Province, Kunming 650201, China; 4. Biotechnology & Genetic Resources Institute, Yunnan Academy of Agriculture Sciences, Kunming 650223, China; 5. Institute of Geographic Science and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract Field experiments were conducted to investigate the effects of diatomite, biochar, zeolite and lime and their additive proportion on maize growth and lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As) and zinc (Zn) uptake by maize kernels and the available Pb, Cd, As and Zn in soil. The results showed that except lime, three amendments could improve maize growth and increase plant height, leaf area as well as biomass. The yield of maize was also significantly increased. All four amendments could increase soil pH values and reduce the concentration of available Pb, Cd, As and Zn in soil. Compared to the control treatment, applying different amendments led to a decrease of available Pb content in soil by 6.82%~20.46%, available Cd by 12.76%~28.28%, available As by 26.89%~48.74%, and available Zn by 13.88%~28.95%. Additions of BZD (biochar+zeolite +diatomite) was the most available treatments to decrease the available content of heavy met-

收稿日期 2016-04-25

基金项目 中科院国际合作项目(GJHZ201308)

作者简介 杜彩艳(1977—),女,博士生,副研究员,主要从事植物营养和环境生态方面研究。E-mail: raiyandu@126.com

*通信作者 雷梅 E-mail: leimei@igsnr.ac.cn 段宗颜 E-mail: duanzongyan@163.com

als in soil, and BLD(biochar+lime+diatomite) was ranked to be the second. At the same time, All four amendments could all reduce Pb, Cd, As and Zn uptake by maize kernels. Compared to the control treatment, the application of BDZ reduced the concentration of Pb, Cd, As and Zn in maize kernels by 47.71%, 95.00%, 90.90% and 31.41% respectively. Our results in this study demonstrated that applying BDZ additive proportion amendments was the best functional amendments for the remediation of heavy metal contaminated soil of Cd-As-Zn.

Keywords amendments; heavy metals; availability; *Zea mays*

随着工农业的快速发展和城市化进程的加快, 重金属污染已成为危害全球环境质量的主要问题之一^[1]。重金属通过各种不同的途径进入土壤^[2], 对农作物产生毒害作用, 降低农作物产量和品质, 最终经食物链在人体内富集, 对人体健康造成危害^[3]。如何对重金属污染土壤进行有效修复是近年来各国科学家的研究热点^[4]。

原位钝化修复技术以其成本低廉、操作方便、效果明显, 且适合大面积污染治理而备受土壤环境科研人员的青睐^[5-6]。近年来, 大量的钝化剂被广泛应用于重金属污染土壤的治理, 较为常见的有石灰、沸石粉、磷酸盐类、膨润土、生物炭、作物秸秆等^[7-8]。崔红标等^[9]用石灰处理污染土壤后, 发现土壤中提取态的 Cd 和 Cu 明显下降; 孙约兵等^[10]研究表明, 海泡石能显著提高 Cd 污染红壤 pH, 土壤有效 Cd 含量随海泡石施用量增加而降低, 碳酸钙能显著降低土壤中 Pb、Cd、Zn 的有效性^[11]; Luke 等^[12]研究证实, 污染土壤经生物炭处理后种植西红柿, 其幼苗、根中 As 含量均显著下降, 可食部分 As 质量分数低于 $3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 毒性及转移风险最小。对于重金属复合污染的土壤, 采用多种改良剂配施已有一些研究^[5, 13]。尽管以上诸多研究通过向土壤中加入石灰、海泡石、生物炭等减少土壤重金属的生物有效性, 但只针对其中 Pb、Cd、Cu、Zn 几种重金属的单一污染或复合污染, 而对于 Pb、Cd、Zn、As 4 种重金属同时钝化修复的报道尚少。

本文以云南个旧多金属矿区复合污染土壤作为研究对象, 玉米为供试材料, 以固废资源再利用、经济廉价为原则, 选取目前在原位钝化修复技术中较为受关注的生物炭、硅藻土、石灰和沸石作为钝化材料, 通过田间试验研究其对重金属复合污染土壤的钝化效果, 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, 筛选到能有效降低土壤重金属生物有效性的钝化剂, 从而为我国重金属复合污染耕地的修复和粮食作物的安全生产提供一些参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验地位于个旧市鸡街镇石榴坝村污染水旱轮作农田($103^{\circ}9'29''\text{E}$, $23^{\circ}32'12''\text{N}$, 海拔高度 1122 m), 其土壤基本理化性状为: 有机质 $37.68 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH 值 6.29, 碱解氮 $150.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效磷 $77.96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 速效钾 $206.14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮 $2.17 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全磷 $1.94 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全钾 $11.20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 总 Cd $0.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 总 Pb $157.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 总 As $92.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 总 Zn $340.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据国家《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995), 研究区域土壤重金属 Cd、As、Zn 含量分别超出 GB 15618—1995(水旱轮作地的土壤环境质量标准, 砷采用水田值)二级标准 1.03、3.08、1.70 倍。土壤 Pb 未超标, 但调查后发现, 农产品重金属 Pb 含量超标。

试验以红单 6 号为供试玉米品种(常规玉米品种)。

试验选用的钝化剂为生物炭、硅藻土、石灰粉(熟)和沸石粉。生物炭购自河南商丘三利新能源有限公司, 硅藻土购自云南腾冲助滤剂厂, 石灰粉购自昆明索希达科技有限公司, 沸石粉购自云南昆明小石坝饲料批发市场。所有钝化剂均过 200 目筛, 呈粉状, 其基本的理化性质见表 1。分析方法参见土壤农业化学分析方法^[14]。

1.2 试验设计

试验共设置 7 个处理, 分别为: 不施用钝化剂(CK); 生物炭(3% 钝化剂与土壤质量比, B); 硅藻土(3% D); 沸石粉(3% Z); 石灰粉(3% L); 生物炭+石灰粉+硅藻土(1:1:1, BLD); 生物炭+沸石粉+硅藻土

表 1 供试钝化剂的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of additives

钝化剂 Amendments	pH	重金属含量 The content of heavy metals/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
		Cd	Pb	As	Zn
石灰粉 Lime	12.50	0.77	59.75	2.16	20.66
硅藻土 Diatomite	8.61	0.00	0.28	2.40	6.79
沸石粉 Zeolite	7.36	0.14	38.31	4.56	50.45
生物炭 Biochar	8.08	0.28	1.86	4.10	7.88

(1:1:1, BZD)。每个处理3次重复,共21个小区。随机区组排列,行间距60 cm×50 cm,小区面积50 m²;各处理设独立灌溉沟渠,同时试验地四周设置2行玉米作为保护行,以消除边际效应。

组配钝化剂按照质量比1:1:1的比例通过搅拌机混合均匀,于2015年5月均匀撒施于试验小区土壤表面,利用旋耕设备将钝化材料翻入土壤(深度0~20 cm),充分混匀。

于2015年5月9日直接点播,5月28日定苗,2015年9月13日一次性收获。播种前施“肥力番”复合肥(15-15-15,总养分≥45%)做基肥,施用量600 kg·hm⁻²;拔节期追施尿素,施用量300 kg·hm⁻²。田间试验管理按大田常规操作进行。

1.3 样品采集与分析

土壤、植株样品采集于2015年9月中下旬(玉米成熟期),采用“梅花”形取样法分别对各小区进行样品的采集,即每个处理小区采5株玉米,所采玉米尽量保持长势一致,同时“点对点”原位采集土壤样品。玉米植株先用自来水小心洗净根系泥土,然后用蒸馏水清洗整个植株。将植株根系、茎叶、籽粒分离,在105℃杀青30 min,70℃烘干至恒重,分别测定干物质质量。玉米籽粒烘干样品粉碎过40目筛备用。土壤样品风干后,分别过20目、60目、100目筛备用。

土壤有机质含量采用重铬酸钾容量法-外加加热法测定;土壤pH值采用1:2.5的土水比,酸度计(Starter-3C,奥豪斯仪器有限公司)测定。土壤重金属有效态含量采用0.1 mol·L⁻¹盐酸提取^[14],玉米籽粒样品中Cd、Pb、Zn、As总量测定均采用干灰法消解(GB/T 5009—2010)。土壤样品溶液中Cd、Pb、Zn含量采用ICP-AES(ICP 6300, Thermo)测定,玉米籽粒样品溶液中Cd、Pb、Zn含量采用石墨炉原子吸收分光光度计(ICE-3500, Thermo)测定,土壤和玉米籽粒

中As含量均采用氢化物发生-原子荧光光谱法(海光, AFS-2202E)测定。

叶面积和株高:玉米收获时,测定其株高和玉米叶片长和最大叶宽,叶面积=Σ(叶长×叶宽×0.75)。

产量测定:玉米成熟期,选取具有代表性的1行玉米,以间隔式的方式选取4株,将果穗取下立即称鲜质量,放入网袋中带回实验室进行考种,最后再通过出籽率、籽粒含水量(按14%含水量折算)测算出实际产量,即玉米的经济产量,经济产量(kg·hm⁻²)=单株干重(kg)×每公顷实有株数。

1.4 数据处理

采用Microsoft Excel 2010和SPSS 17.0统计软件进行数据处理,并利用新复极差法(Duncan法)进行差异显著性检验($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 钝化剂对玉米生长和产量的影响

施用不同钝化剂及其组合会在不同程度上影响玉米生长(表2)。与对照相比,生物炭(B)、硅藻土(D)等4种钝化剂及其不同组合对玉米株高、叶面积、生物量、穗粒质量和产量均有一定影响。除了石灰粉处理外,施用其余钝化剂及其组合均会在不同程度上促进玉米的生长,增加玉米株高、叶面积、地上部生物量、根部生物量和穗粒质量,施用BZD(生物炭+沸石粉+硅藻土)处理玉米株高、叶面积、地上部生物量、根部生物量和穗粒质量的增加最为明显,分别增加6.30%、11.45%、11.23%、14.50%和16.27%。

就玉米产量而言,不同钝化剂及其组合均有效增加玉米产量(除石灰粉处理外),玉米产量提高最显著的处理为BZD,较对照处理提高了26.77%。不同试验处理下,玉米产量的大小顺序为:BZD>B>BLD>D>Z>CK>L。

表2 不同钝化剂对玉米成熟期生长、产量及产量构成因素的影响

Table 2 Effects of different amendments on maize yield and its components at harvesting stage

处理 Treatment	株高 Plant height/cm	叶面积 Leaf area/m ²	生物量 Biomass(Dry weight)/g·株 ⁻¹		穗粒质量 Grain quality/g·穗 ⁻¹	产量 Yield/kg·hm ⁻²
			地上部 Shoot	根部 Root		
CK	285.17±5.01d	825.15±0.83e	160.26±2.66c	21.69±0.95d	131.58±2.06	526.54±1.00d
B	291.00±1.00bc	887.87±4.24c	180.37±2.72a	24.24±1.19bc	163.51±1.17b	653.35±0.91ab
D	283.17±1.53d	827.10±8.62e	168.23±3.27b	23.58±0.47bc	151.30±0.37c	603.85±0.97c
Z	287.33±1.53cd	827.10±8.62e	167.73±3.87b	23.12±0.26bc	131.61±0.82d	527.65±1.13d
L	278.33±2.02e	820.31±6.22e	149.91±6.06d	17.62±1.17e	128.59±0.69e	509.51±0.82d
BLD	292.67±2.52b	896.00±1.74b	180.85±1.29a	25.30±0.92b	164.19±0.29b	621.08±1.51bc
BZD	301.00±3.12a	921.84±2.32a	186.57±2.82a	27.00±0.89a	166.54±0.99a	667.52±0.96a

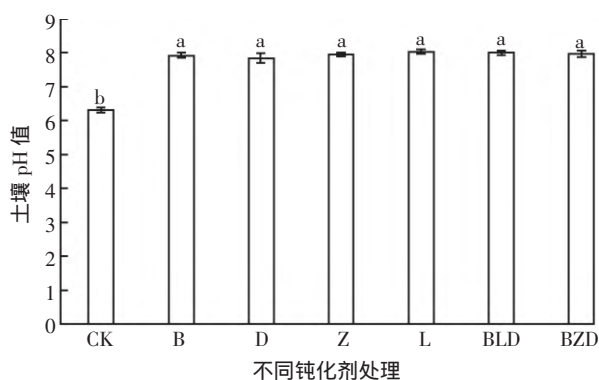
注:平均值±标准误(n=3),同一列不同字母表示各处理之间差异显著($P<0.05$, Duncan法)。下同。

可见,施用不同钝化剂及其组合(除了石灰粉处理外),能促进玉米生长,同时对玉米具有显著的增产作用。

2.2 钝化剂对土壤 pH 值和重金属有效态含量的影响

图 1 为玉米收获后,不同钝化剂处理土壤 pH 值的变化。可以看出,施用钝化剂后,土壤的 pH 值显著升高,差异均达显著水平($P<0.05$),但不同钝化剂间差异不显著($P>0.05$)。与对照相比,单独施用硅藻土(D)、生物炭(B)、沸石粉(Z)和石灰粉(L)处理后,土壤 pH 值分别升高 1.62、1.54、1.64、1.72 单位;BLD 和 BZD 2 种组合使土壤 pH 值分别升高 1.68、1.66 单位。不同钝化剂对土壤 pH 值的影响差异可能与钝化剂本身的特性和施用的量不同有关。

由于土壤 pH 值是影响土壤重金属有效态和植物吸收重金属的主要因素,本研究考察了钝化剂对土壤中有效态 Pb、Cd、As、Zn 含量的影响。从表 3 可以看出,加入不同钝化剂后,与对照相比,不同钝化剂及其组合均显著降低了土壤中 Pb、Cd、As、Zn 有效态含



不同小写字母表示各处理在 $P<0.05$ 水平上差异显著

图 1 不同钝化剂施用后土壤 pH 值的变化

Figure 1 Changes in soil pH values after application of different amendments

量,从而阻控了玉米对 Pb、Cd、As、Zn 的吸收。但不同处理水平之间存在明显差异。

施用不同钝化剂后,土壤中有有效态 Pb 含量与 CK 相比均有不同程度降低,且不同处理间存在差异。从降低效果看,单独施用硅藻土(D)、生物炭(B)、沸石粉(Z)和石灰粉(L)处理后,土壤中有有效态 Pb 含量分别降低了 11.46%、13.64%、11.37%和 6.82%。BLD 和 BZD 2 种组合使土壤有效态 Pb 含量分别降低了 13.73%和 20.46%。

施用不同钝化剂后,土壤中有有效态 Cd 含量与 CK 相比均有不同程度降低,降幅为 12.76%~28.28%,且不同处理间存在差异。从钝化效果看,以 BZD 组合对 Cd 的降低效果最好,Cd 有效态含量较对照降低了 28.28% ($P<0.05$);其次为单独施用 B 处理,较 CK 降低了 25.52%,两者之间差异显著($P<0.05$)。

施用不同钝化剂及其组合均显著降低了土壤中 As 有效态含量($P<0.05$),降低范围为 26.89%~48.74%。BZD 组合对土壤中有有效态 As 的降低效果最明显,较对照处理降低了 48.74%;其次为 BLD 组合和单独施用 B 处理,两者较 CK 均降低了 39.75%。

与对照相比,施用钝化剂均有效降低了土壤有效态 Zn 含量(表 3),降幅为 13.88%~28.95%。从降低效果看,以 BZD 组合对土壤 Zn 有效态含量降低效果最明显,较对照处理 Zn 有效态含量降低了 28.95%;其次是 BLD 组合处理,较 CK 降低了 22.49%,且与对照相比差异显著($P<0.05$)。

2.3 钝化剂对玉米籽粒吸收 Pb、Cd、As、Zn 的影响

不同钝化剂及其组合对玉米籽粒吸收 Pb 的影响见表 4。和对照相比,施用钝化剂均显著降低了玉米籽粒 Pb 含量($P<0.05$),降幅为 23.85%~47.71%,其中,以 BZD 组合对玉米籽粒 Pb 含量的降低效果最好,玉米籽粒 Pb 含量较对照降低了 47.71% ($P<0.05$)。其次

表 3 施用钝化剂后土壤重金属有效态含量

Table 3 Concentrations of available heavy metals in soils after application of combined amendments

处理 Treatment	Pb/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	As/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹	比 CK 降低/%			
					Pb	Cd	As	Zn
CK	10.995±0.71a	0.290±0.03a	0.119±0.05a	11.818±1.80a	—	—	—	—
B	9.735±1.06bc	0.216±0.01d	0.072±0.01b	9.542±0.18cd	11.46	25.52	39.50	19.26
D	9.495±0.71bc	0.223±0.02d	0.073±0.00bc	9.478±0.99c	13.64	23.10	38.66	19.80
Z	9.745±1.77bc	0.238±0.00c	0.079±0.00bcd	10.178±1.62b	11.37	17.93	33.61	13.88
L	10.245±0.35b	0.253±0.00b	0.087±0.00b	9.310±0.72c	6.82	12.76	26.89	21.22
BLD	9.485±0.71c	0.231±0.03e	0.072±0.00cd	9.160±0.90cd	13.73	20.34	39.50	22.49
BZD	8.745±0.35c	0.208±0.02f	0.061±0.02d	8.397±0.36e	20.46	28.28	48.74	28.95

为 BLD 组合 较 CK 处理降低了 45.87%($P<0.05$)。本试验中,各处理玉米籽粒 Pb 含量在 $0.57\sim 1.09\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均高于国家食品污染物限量标准(GB 2762—2012)中谷物 Pb 的限量($0.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),低于饲料卫生标准(GB 2762—2012)中谷物 Pb 的限量($5.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

不同钝化剂对玉米籽粒吸收 Cd 的影响见表 4。与对照相比,施用钝化剂均显著降低了玉米籽粒 Cd 的含量($P<0.05$),降幅为 66.25%~95.00%。其中,以 BZD 组合对玉米籽粒 Cd 含量的降低效果最好,玉米籽粒 Cd 含量较对照降低了 95.00%($P<0.05$);其次为 BLD 组合 较对照 CK 处理降低了 91.25%($P<0.05$)。本研究条件下,各处理玉米籽粒 Cd 含量在 $0.04\sim 0.80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,其中 B、D、BZD、BLD 4 个处理的玉米籽粒 Cd 含量都低于国家食品中污染物限量标准(GB 2762—2012)中谷物 Cd 的限量($0.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

由表 4 可以看出,施用钝化剂后均显著降低了玉米籽粒 As 含量。与对照相比,施用钝化剂均有效降低了玉米籽粒 As 的含量($P<0.05$),降幅为 60.00%~90.90%。其中,以 BZD 处理对玉米籽粒 As 含量的降低效果最好,玉米籽粒 As 含量较对照降低了 90.90%($P<0.05$);其次为 BLD 处理 较 CK 处理降低了 83.64%($P<0.05$)。此外,本研究条件下,各处理玉米籽粒 As 含量在 $0.005\sim 0.055\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均低于国家食品中污染物限量标准(GB 2762—2012)中谷物 As 的限量($0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

施用钝化剂均显著降低了玉米籽粒 Zn 含量,由表 4 可以看出,和对照相比,施用钝化剂均有效降低了玉米籽粒 Zn 的含量($P<0.05$),降幅为 15.48%~31.41%。其中,以 BZD 组合对玉米籽粒 Zn 含量的降低效果最好,玉米籽粒 Zn 含量较对照降低了 31.41%

($P<0.05$);其次为 BLD 组合 较对照 CK 处理降低了 26.10%($P<0.05$)。本研究条件下,各处理玉米籽粒 Zn 含量在 $27.91\sim 40.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均低于国家食品中污染物限量标准(GB 2762—2012)中谷物 Zn 的限量($50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

3 讨论

在重金属污染土壤上,施用土壤钝化剂(改良剂)如石灰、硅藻土、生物炭、沸石粉等会降低重金属对作物的毒害作用,促进作物对养分的吸收,提高作物生物量和产量^[15]。刘维涛等^[16]研究表明,投加不同的改良剂后,大白菜根部和地上部的生物量均有一定程度的增加;徐峰等^[17]研究证实,添加不同改良剂对玉米的生物量影响不一样,大多数改良剂处理均显著地提高玉米的地上部鲜重和总鲜重;宋正国等^[18]研究也表明,施用的改良材料(除海泡石外)均能促进玉米生长,增加玉米叶、茎与籽粒的重量。然而也有研究表明,Cd 污染土壤上施用石灰抑制了玉米生长,降低了玉米生物量和产量^[9]。本研究中,除了石灰粉外,施用硅藻土、沸石粉、生物炭及组合均能有效促进玉米生长,增加植株株高、叶面积、玉米生物量,显著提高玉米产量。施用硅藻土、沸石粉、生物炭及其组合显著增加了玉米产量和生物量,主要原因是硅藻土、沸石粉属于黏土矿物,其结构层带电荷,比表面积相对较大,通过吸附、配位反应、共沉淀反应等作用,减少土壤溶液中的重金属离子浓度和活性,减轻土壤中重金属对玉米的伤害,可促进玉米的生长,提高玉米生物量和产量;生物炭除具有较大的孔隙度、比表面积,表面带有大量负电荷和较高的电荷密度,能够吸附大量可交换态阳离子外,同时含有丰富的土壤养分元素 N、P、K、Ca、Mg 及微量元素,施到农田后,不仅可修复治理

表 4 不同钝化剂对玉米籽粒吸收 Pb、Cd、Zn 和 As 的影响

Table 4 Effects of different amendments on concentrations of Cd, As and Pb in maize kernels

处理 Treatment	Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	As/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
CK	1.09±0.04a	0.80±0.02a	0.055±0.00a	40.69±1.26a
B	0.74±0.16bc	0.12±0.00d	0.022±0.00b	30.63±0.28cd
D	0.74±0.16bc	0.11±0.01d	0.020±0.00bc	31.14±0.62c
Z	0.75±0.16bc	0.20±0.02c	0.014±0.00bcd	34.39±3.39b
L	0.83±0.03b	0.27±0.02b	0.021±0.01b	31.53±0.26c
BLD	0.59±0.04c	0.07±0.02e	0.009±0.01cd	30.07±0.55cd
BZD	0.57±0.01c	0.04±0.00f	0.005±0.00d	27.91±1.85e
食品卫生标准(GB 2762—2012)	0.2	0.2	0.2	50
饲料卫生标准(GB 13078—2001)	5.0	0.5	2.0	未颁布

重金属污染土壤,而且可以增加土壤有机质、提高土壤肥力,可促进玉米的生长,提高玉米生物量和产量。而石灰则由于碱性太强,旱地土壤对石灰的缓冲能力有限,石灰的强碱性在玉米生长前期可能对玉米根系造成一定伤害,抑制了玉米生长,降低了玉米产量和生物量。不同的钝化剂对于作物的生长和吸收重金属的影响不尽一致,可能与钝化剂自身的特性以及投加的量有关。

植物对重金属的吸收受诸多因素的影响,如pH值、CEC、土壤自身的结构、土壤中重金属有效态以及离子间的相互作用等,添加钝化剂则可以改变这些因素,从而影响植物对重金属的吸收。研究证实,pH值是影响土壤中重金属有效态和植物吸收的最为主要的原因^[20]。土壤pH值的升高会使带负电荷的土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力增加,而且土壤中的Fe、Mn等离子与OH⁻结合形成羟基化合物为重金属离子提供了更多的吸附位点^[21],从而减小重金属在土壤中的有效性和迁移性,进而降低植物对重金属的吸收累积。施用改良剂可升高土壤的pH值和降低土壤中的有效态Cd含量,施用改良剂可显著降低大白菜中Cd和Pb的含量^[16]。本研究,施用不同钝化剂及其组合可提高土壤pH值(图1)和降低土壤中有效态Pb、Cd、Zn的含量(表3),降低了玉米籽粒中Pb、Cd、Zn的含量,与已有报道的结论一致。其可能原因是试验所施用的沸石粉、生物炭等钝化剂为碱性添加剂,添加后土壤溶液pH值升高,土壤颗粒表面负电荷增加,促使土壤中Cd、Cu、Zn等元素形成氢氧化物或碳酸盐结合态盐类沉淀^[22],并且土壤pH值的升高有利于Zn、Ni与Fe-Mn氧化物结合或向更稳定的残渣态转化^[11],从而降低重金属的生物有效性。此外,生物炭材料含有作物生长所需的大量及微量营养成分,不仅可以提高土壤肥力,促进作物增产,同时能够吸附大量可交换态金属阳离子,与重金属离子络合、螯合等使之生成有机结合态,从而降低重金属的有效性^[23]。沸石粉具有比表面积较大、表面带有丰富的负电荷等特点,使其对金属离子具有较强的吸附和离子交换能力^[24]。这是沸石粉降低土壤重金属生物有效性的原因之一。硅藻土作为一种粘土矿物与大部分土壤的理化性质相近,具有一定的持水性和保肥性。此外,硅藻土表面硅羟基(Si-OH)上的氢可以游离出来,使其表面在水中带有一定的负电荷,可增强硅藻土表面对带正电荷的重金属离子的吸引能力^[25],使重金属离子在硅藻土表面发生络合,从而降低土壤中重

金属的迁移性和生物有效性。

土壤中的As主要以阴离子形式存在,施加碳酸钙导致的土壤pH升高会促进土壤中As的解吸^[21],提高As的生物有效性。殷飞等^[26]通过向重金属复合污染土壤分别施加磷矿粉、木炭、坡缕石、钢渣4种钝化剂,发现与未添加钝化剂的对照组相比,土壤中Pb、Cd、Cu、Zn、As生物有效态含量均有不同程度降低。本研究中,施用硅藻土、生物炭等4种钝化剂及其组合可升高土壤pH值(图1)和降低土壤中As有效态含量(表3),降低玉米籽粒As含量。原因可能是试验土壤为Cd-As-Zn复合污染土壤,土壤中同时存在相反电荷的污染物,具有相反电荷的污染物共存时会有协同作用,能显著提高对污染元素的固定效果,如在Fe(OH)₃表面Zn和As能够共同形成复合沉淀^[27]。

此外,本研究条件下,各处理玉米籽粒Pb含量在0.57~1.09 mg·kg⁻¹之间,均高于国家食品中污染物限量标准(GB 2762—2012)中谷物Pb的限量(0.20 mg·kg⁻¹)。原因可能是:用来试验的土壤为重金属复合污染土壤和大气沉降所引起的污染。玉米对Pb的吸收积累不仅取决于土壤中Pb的有效态含量,还取决于土壤的pH值、Pb与其他元素的竞争吸附作用、植物对Pb的转运能力等因素的作用^[17, 28]。

4 结论

(1)除石灰粉外,施用其他3种钝化剂及其组合都不同程度地促进玉米生长,增加玉米株高、叶面积、生物量和穗粒质量,显著提高玉米产量($P<0.05$)。

(2)施用不同钝化剂及其组合显著升高土壤的pH值($P<0.05$),有效降低土壤中Pb、Cd、As、Zn有效态含量。与对照相比,土壤中有效态铅、镉、锌、砷的降幅分别达6.82%~20.46%,12.76%~28.28%,26.89%~48.74%,13.88%~28.95%;BZD处理降低土壤中Pb、Cd、As、Zn有效态含量效果最明显($P<0.05$)。

(3)施用不同钝化剂及其组合均显著降低玉米籽粒对Pb、Cd、As、Zn的吸收、累积,其中BZD处理效果最明显,玉米籽粒Pb、Cd、As、Zn含量较对照分别降低47.71%、95.00%、90.90%和31.41%;所有处理玉米籽粒Pb含量均超过国家食品污染物限量标准(0.2 mg·kg⁻¹),同时都低于国家饲料污染物限量标准(5.0 mg·kg⁻¹)。

参考文献:

[1] He Z L, Yang X E, Stoffella P J, et al. Trace elements in agroecosystems

- and impacts on the environment[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 19(2/3) :125-140.
- [2] 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.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3) :409-417.
- [3] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Remediation of contaminated soils: Principles and methods[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [4] Xiao W, Hu Z, Li J, et al. A study of land reclamation and ecological restoration in a resource-exhausted city a case study of Huabei in China[J]. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 2011, 25(4) :332-341.
- [5] 杜彩艳,段宗颜,曾 民,等. 田间条件下不同组配钝化剂对玉米(*Zea mays*)吸收 Cd、As 和 Pb 影响研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(10) :1731-1738.
DU Cai-yan, DUAN Zong-yan, ZENG Min, et al. Effects of different combined amendments on cadmium, arsenic and lead absorption of maize under field conditions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(10) :1731-1738.
- [6] 李剑睿,徐应明,林大松,等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4) :721-728.
LI Jian-rui, XU Ying-ming, LING Da-song, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4) :721-728.
- [7] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of *in situ* remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3) :530-539.
- [8] Qian G, Chen W, Lim T T, et al. *In-situ* stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihyrite and apatite composite additives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3) :1093-1100.
- [9] 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.
- [10] 孙约兵,徐应明,史 新,等. 海泡石对镉污染红壤的钝化效应研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6) :1465-1472.
SUN You-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd contaminated red soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6) :1465-1472.
- [11] 周 航,曾 敏,刘 俊,等. 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, 24(4) :123-126.
ZHOU Hang, ZENG Min, LIU Jun, et al. Influence of application CaCO₃ on content of Pb, Cd, Zn exchangeable in soil and the cumulative distribution of soybean plants[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(4) :123-126.
- [12] Luke B, Marta M, Luca P, et al. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 454/455 :598-603.
- [13] 周 航,周 歆,曾 敏,等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2) :437-444.
ZHOU Hang, ZHOU Xin, ZENG Min, et al. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2) :437-444.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999 :12-15, 211-214.
LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science Press, 1999 :12-15, 211-214.
- [15] 丁凌云,蓝崇钰,林建平,等. 不同改良剂对重金属污染农田水稻产量和重金属吸收的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(6) :1204-1208.
DING Ling-yun, LAN Cong-yu, LIN Jian-ping, et al. Effects of different ameliorations on rice production and heavy metals uptake by rice grown on soil contaminated by heavy metals[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(6) :1204-1208.
- [16] 刘维涛,周启星. 不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9) :1846-1853.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9) :1846-1853.
- [17] 徐 峰,黄益宗,蔡立群,等. 不同改良剂处理对玉米生长和重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3) :463-470.
XU Feng, HUANG Yi-zong, CAI Li-qun, et al. Effects of different amendments on corn growth and accumulation of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3) :463-470.
- [18] 宋正国,唐世荣,丁永祯,等. 田间条件下不同钝化材料对玉米吸收镉的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11) :2152-2159.
SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong, DING Yong-zhen, et al. Effects of different amendments on cadmium uptake by maize under field conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11) :2152-2159.
- [19] 谢运河,纪雄辉,黄 涓,等. 赤泥、石灰对 Cd 污染稻田改制玉米吸收积累 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11) :2104-2110.
XIE Yun-he, JI Xiong-hui, HUANG Juan, et al. Effects of red-mud and lime on cadmium uptake of corn in dryland converted from cadmium polluted paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11) :2104-2110.
- [20] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84 :121-134.
- [21] 朱奇宏,黄道友,刘国胜,等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(7) :847-851.
ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(7) :847-851.
- [22] Friesl W, Friedl J, Platzer K, et al. Remediation of contaminated agri-

- cultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 40–50.
- [23] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3716–3721.
- GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, et al. Adsorption of Cd²⁺ on biochar from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3716–3721.
- [24] Castaldi P, Santona L, Enzo S, et al. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1–3): 428–434.
- [25] 沈岩柏, 朱一民, 王忠安, 等. 硅藻土对水相中 Pb²⁺的吸附[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2003, 24(10): 982–985.
- SHENG Yan-bai, ZHU Yi-min, WANG Zhong-an, et al. Adsorption of Pb²⁺ in hydrofacies bai diatomite[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2003, 24(10): 982–985.
- [26] Grafe M, Nachttegaal M, Sparks D L. Formation of metal arsenate precipitates at the goethite–water interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(24): 6561–6570.
- [27] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3): 438–448.
- YIN Fei, WANG Hai-juan, LI Yan-yan, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3): 438–448.
- [28] 谢素, 寇士伟, 吴鹏辉, 等. Cd–Cu–Pb 复合污染对芥菜吸收 Cd、Cu 和 Pb 及矿质元素的影响[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(4): 453–459.
- XIE Su, KOU Shi-wei, WU Peng-hui, et al. Effects of Cd–Cu–Pb compound contamination on absorption of Cd, Cu, Pb and mineral elements in mustard[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(4): 453–459.