

朱雁鸣,韦朝阳,冯人伟,等. 2011. 三种添加剂对矿冶区多种重金属污染土壤的修复效果评估——大豆苗期盆栽实验[J]. 环境科学学报, 31(6): 1277-1284  
Zhu Y M, Wei C Y, Feng R W, et al. 2011. Assessment of three chemical additives for remediation of heavy metal contaminated soils from mining and smelting areas: A seedling pot trial using soybeans [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(6): 1277-1284

# 三种添加剂对矿冶区多种重金属污染土壤的修复效果评估

## ——大豆苗期盆栽实验

朱雁鸣<sup>1,2</sup>, 韦朝阳<sup>1,\*</sup>, 冯人伟<sup>3,4</sup>, 杨林生<sup>1</sup>

1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049
3. 农业部环境保护科研监测所生态毒理与环境修复研究中心, 天津 300191
4. 农业部产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191

收稿日期: 2010-08-12      修回日期: 2010-10-12      录用日期: 2010-10-19

**摘要:**以湖南省水口山矿冶区周边的农田土壤为供试土壤,通过人工添加化学改良剂的植物盆栽实验,研究了添加不同量的赤泥(质量分数 1%、2%、5%)、磷灰石(质量分数 1%、2%、5%)、亚硒酸钠(0.1、1、5 mg·kg<sup>-1</sup>,以硒计)对苗期大豆生长及其吸收重金属 As、Cd、Cu、Pb、Zn 的影响。结果表明,添加 5% 赤泥明显提高了土壤的 pH 值,同时降低了土壤中重金属有效态含量。在 5% 赤泥处理条件下,Cd、Cu、Pb、As、Zn 有效态含量仅为对照(不加任何添加剂)的 15.71%、38.62%、19.23%、36.00%、46.35%。添加磷灰石也明显降低了土壤中重金属的有效态含量,硒对土壤重金属有效态含量没有显著影响。除 5 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理外,实验中其他所有不同水平处理的添加剂均显著促进了大豆的生长,其中以 1 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理效果最佳,该处理下大豆生物量和株高分别比对照提高了 145% 和 39%。在对照处理中,大豆苗地上部分 Pb、Cd 含量分别为 12.2、13.8 mg·kg<sup>-1</sup>,超过陆地植物地上部重金属含量的上限值,其它重金属含量均在正常范围之内。加入添加剂后,大豆地上部 Pb、Cd 含量明显下降,其中 5% 赤泥处理下大豆地上部 Pb 含量较对照降低 72%。1 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理下大豆地上部 Cd 含量降至最低,较对照降低了 89.7%。3 种添加剂还明显抑制了大豆幼苗对 Cd 和 Pb 的生物富集,减少了 Cd、Cu、Pb、As 元素从根部向大豆地上部分的转移。总体而言,3 种添加剂均在一定程度上降低了重金属复合污染土壤地区的生态及健康风险,其中以硒的效果最为明显;赤泥和磷灰石可改变土壤中重金属的形态,降低其有效态含量,减少大豆对重金属的吸收,从而促进大豆生长;而硒则可能更多地通过元素拮抗作用来降低大豆对重金属的吸收富集。

**关键词:** 矿冶区; 重金属; 有效态; 添加剂; 赤泥; 磷灰石; 硒; 盆栽实验

文章编号: 0253-2468(2011)06-1277-08      中图分类号: X53      文献标识码: A

## Assessment of three chemical additives for remediation of heavy metal contaminated soils from mining and smelting areas: A seedling pot trial using soybeans

ZHU Yanming<sup>1,2</sup>, WEI Chaoyang<sup>1,\*</sup>, FENG Renwei<sup>3,4</sup>, YANG Linsheng<sup>1</sup>

1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049
3. Centre for Research in Ecotoxicology and Environmental Remediation, Institute of Agro-Environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191
4. Open Key Laboratory of Agro-environment and Agro-product Safety of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191

**Received** 12 August 2010;      **received in revised form** 12 October 2010;      **accepted** 19 October 2010

**Abstract:** This study was conducted to investigate the effects of three additives (red mud, apatite and selenite) on the growth and heavy metal uptake of

基金项目: 国家“十一五”计划科技支撑项目(No. 2006BAJ05A08)

Supported by the National Key Technologies R&D Program of China during the “11th Five-Year Plan Period” (No. 2006BAJ05A08)

作者简介: 朱雁鸣(1986—),女,E-mail: zhuyun.07s@igsnrr.ac.cn; \* 通讯作者(责任作者),E-mail: weicy@igsnrr.ac.cn

**Biography:** ZHU Yanming (1986—), female, E-mail: zhuyun.07s@igsnrr.ac.cn; \* **Corresponding author** E-mail: weicy@igsnrr.ac.cn

soybeans grown in multiple heavy metal contaminated soils collected from the mining area in Shuikoushan, Hunan province, China. The addition of red-mud (1%, 2% and 5%), apatite (1%, 2% and 5%) and selenite (0.1 and 1 mg·kg<sup>-1</sup> Se) all significantly improved the growth of soybeans, especially when 1 mg·kg<sup>-1</sup> Se was added, with an up to 145% increase of the fresh biomass and 39% increase of dry weight, as compared with the control. Without additives, the average concentrations of Pb and Cd in the aboveground parts of the soybean plants were 12.2 mg·kg<sup>-1</sup> and 13.8 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively, being much higher than those for normal terrestrial vascular plants; while concentrations of other heavy metals fell in normal ranges. The uptake of Pb and Cd in soybean were obviously inhibited by the above three additives. Additions of 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> Se and 5% red mud were more efficient than that of apatite in decreasing Pb accumulation in the aboveground soybean tissues, with reductions of 67% and 72% compared to the control, respectively; 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> Se treatment had the highest efficiency in decreasing Cd accumulation in the aboveground parts of the soybean plants, with a drop of 89.7% as compared with the control. All three additives depressed the translocation factors of Cd, copper (Cu), Pb, and As, and bioaccumulation of Pb and Cd in soybean as well. Addition of additives significantly reduced the bioavailability of heavy metals in the soils. Treatment with 5% red mud was the most efficient, with bioavailable concentrations of Cd, Cu, Pb, Zn and As in the soils measured as 15.71%, 38.62%, 19.23%, 36.00%, 46.35% of those in the control, respectively. The results indicated that red mud and apatite might directly inhibit the uptake of heavy metals in soybean through reducing the bioavailability of heavy metals in the soils, whereas Se decreases the accumulations of heavy metals mainly via elemental antagonism. Consequently, additives of red mud, apatite and selenite could efficiently reduce the ecological and health risks generated from multiple heavy metal contaminated soils, with Se the preferred choice.

**Keywords:** mining and smelting areas; apatite; bioavailability; additives; heavy metal; red mud; selenium; pot trial

## 1 引言( Introduction)

目前,我国耕地土壤受重金属污染严重,据估算,全国每年受重金属污染的粮食高达1000多万t,造成的直接经济损失多达200亿元(周启星等,2004)。湖南省水口山是我国著名的铅锌开采冶炼基地,周边农田土壤存在多种重金属污染,其中砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)含量分别是国家土壤环境质量三级标准(GB 15618—1995)的6.4倍、17.0倍、4.0倍、3.9倍(王铃梅等,2009),因此,亟需开展受污染土壤的修复和治理工作。相较其他物理、生物修复方法而言,化学修复具有见效快、可原位修复、修复效果显著等特点,因而更加适用于农田土壤的污染治理,其中,向污染农田施用化学添加剂是易于操作且较为常用的方法(杨丽琴等,2008)。

在化学添加剂的选择方面,磷灰石和赤泥因对多种金属阳离子具有广泛的容纳性和吸附固定作用,近年来日益受到人们的关注。但已有的相关报道大多是针对水环境中重金属污染治理的研究(余建萍,2009;王馥琴等,2008),运用于重金属污染土壤治理的研究还相对较少。硒(Se)是人体必需的元素之一,近年来有报道显示,Se能够抑制植物对重金属元素的吸收(Djanaguiraman *et al.*, 2005; Cartes *et al.*, 2005)。但就不同的植物、土壤及具体的重金属污染状况而言,Se起抑制作用的合理添加浓度范围及其对植物吸收多种重金属的抑制效果尚不清楚,需要开展有针对性的研究加以明确。因此,本文以我国南方典型铅锌矿冶区多重金属污染

农田土壤作为供试土壤,采用赤泥、磷灰石及亚硒酸盐3种添加剂,分析不同化学添加剂对大豆苗期生长、植物吸收富集重金属的影响,以及由此可能产生的环境健康风险,以期为矿区污染农田修复提供科学依据。

## 2 材料与方法( Materials and methods)

### 2.1 实验材料

水口山矿区(112°30′~112°40′E, 26°31′~26°36′N)位于湖南省中部衡阳市松柏镇,正式建矿于1896年,现有铜、铅锌矿山3座,铜、铅、锌、氧化锌和无汞锌粉冶炼厂各1座,并有国内唯一的铍冶炼厂和砷产品生产基地。其中,冶炼三厂、四厂、六厂污染严重,每天产生大量的烟气、废水,严重污染了当地的生态自然环境。

供试土壤采自松柏镇茅连村水稻田,在该村约2500 m<sup>2</sup>的5个相邻田块内,采用多点取样法取表层(20 cm)耕作土约1 t,运回室内自然风干,剔除砾石、植物根系碎屑等杂质,过20目(0.85 mm)孔径尼龙筛,充分混合,装袋备用。该土壤含多种重金属污染,其As、Cd、Pb、Zn含量分别是国家土壤环境质量三级标准(GB 15618—1995)的6.4倍、17.0倍、4.0倍和3.9倍,Cu含量未超过三级标准,但高于二级标准(表1)。水口山地区土壤中Se平均含量为0.23 mg·kg<sup>-1</sup>,略低于全国土壤Se含量平均背景值(0.29 mg·kg<sup>-1</sup>)。

供试大豆品种为中黄33号(市购)。赤泥和磷灰石两种添加剂分别购自山东铝业股份有限公司和南京埃普瑞纳米材料有限公司,添加剂亚硒酸钠

( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) 为实验室化学试剂(分析纯)。

表 1 供试土壤重金属含量

Table 1 The concentrations of heavy metals in the soils used in the pot trials		mg·kg <sup>-1</sup>			
数据类型	As	Cd	Cu	Pb	Zn
测定值	192.8 ± 35.5	17.07 ± 7.35	146.3 ± 38.2	2020 ± 259	1929 ± 374
国标(Ⅲ)	30	1.0	400	500	500

## 2.2 试验设计及试验方法

盆栽实验于温室内进行,用塑料盆装土,每盆装土 1kg。添加剂添加量如下:赤泥按 1%、2%、5% (质量分数) 比例添加,羟基磷灰石按 1%、2%、5% (质量分数) 比例添加,亚硒酸钠按 0.1、1、5 mg·kg<sup>-1</sup> 水平添加。底肥按如下含量水平加入: 200 mg·kg<sup>-1</sup> 氮( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 30 mg·kg<sup>-1</sup> 磷( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 150 mg·kg<sup>-1</sup> 钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 以不施添加剂为对照,每个处理设 3 个重复。土壤分别与添加剂、各种肥料充分混匀后装盆,加去离子水至田间持水量的 70%,平衡 2 周后每盆播入 7 颗籽粒饱满、大小均匀的大豆种子,出苗后间苗至每盆 5 株,保持苗间距基本一致,共栽培大豆 30 盆。温室培养条件为:光照控制(光照时间:7:00 ~ 19:00;强度 260 ~ 350  $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),温度控制(白天 25 °C,夜晚 20 °C),每个盆钵用去离子水等量灌溉。

大豆生长 10 周后测量株高,收获整个植株。将大豆植株用自来水洗净后,去离子水清洗 2 ~ 3 遍,晾干后放入烘箱内 65 °C 烘 48 h 至恒重。将植物分为地上、地下部分,高速粉碎机粉碎。植物收获后,收集盆钵中的土壤样品,风干后剔除植物根系、碎屑等杂质,混匀后过 20 目尼龙筛,取其中 20 g 样品用玛瑙研磨机研磨,过 100 目尼龙筛,用于测定元素含量。土壤 pH 采用玻璃电极法(水土比为 5:1 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )) 测定;土壤重金属有效态利用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸钠提取(雷鸣等,2008),土壤样品用 USEPA-3050B 方法消化,植物样品用硝酸-高氯酸法消化。提取液和消化液均利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES 美国 PE 公司)测定其中磷及金属元素全量,氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS,北京吉天公司)测定其中 As 及 Se 含量。用空白样品、平行样品及国家标准物质土壤(GBW07401)、杨树叶(GBW07604(GSV-3))进行分析质量控制。

## 2.3 数据统计分析

采用 SPSS13 和 Origin8 软件对数据进行统计分析,用单因素方差分析方法分析不同处理间的差异,采用 Duncan 方法进行多重比较分析。

## 3 结果(Results)

### 3.1 添加剂对土壤 pH 的影响

在 5 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理下大豆未出苗,因此,本文中 5 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理的数据未列出,图和表中仅有 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> 和 1 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理的数据。由图 1 可知,添加赤泥、磷灰石处理均使土壤的 pH 值较对照有所提高,尤其是添加赤泥的效果更为明显,而 Se 处理组土壤 pH 则基本没有变化。随着赤泥添加量增加,pH 值从对照处理的 6.87 升高到 1%、2%、5% 处理的 7.02、7.21、7.34。1%、2% 和 5% 的磷灰石施入量可使土壤 pH 分别增加 0.1、0.3 和 0.3。赤泥因含有  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{NaOH}$  等碱性物质,其本身 pH 值最高可达 11.8;而磷灰石通过水解释放出  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  进一步转化为  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,同时释放大量的  $\text{OH}^-$ ,使其本身 pH 值最高可达 10.6。因此,添加上述两种添加

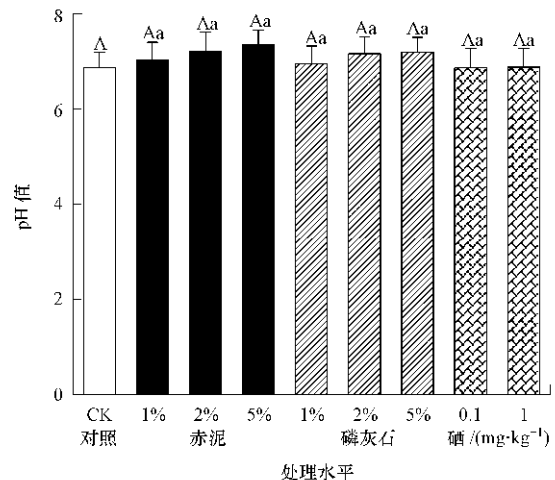


图 1 添加剂对土壤 pH 的影响 ( $n=3$ , 不同大写字母表示不同添加剂之间差异性显著 ( $p < 0.05$ ), 不同小写字母表示同一种添加剂不同处理水平间差异性显著 ( $p < 0.05$ ), 下同)

Fig. 1 Effects of additives on the pH of the soils ( $n=3$ , different capital letters indicate significant differences between different additives ( $p < 0.05$ ), different lowercase letters denote significant differences for the same additive at different doses ( $p < 0.05$ ), the same below)

剂后,土壤 pH 值均有不同程度的增加。

### 3.2 添加剂对土壤重金属有效性的影响

与对照相比,土壤中 Cd、Pb、Cu 及 Zn 的有效态含量在加入添加剂后都有所降低,但降低幅度随添加剂的处理水平不同而有所差异(图 2)。添加赤泥处理下,Cd、Cu、Pb、As、Zn 有效态含量分别为对照的 15.71%、38.62%、19.23%、36.00% 和 46.35%。除 Pb 以外,其他 4 种元素有效态含量的降低程度均达到显著水平。随着赤泥添加量的增加,各元素有效态含量不断降低,并均在 5% 赤泥处理时达到最低值。

添加磷灰石处理下,Cd、Cu、Pb 有效态含量较对照组明显降低,其中,Cu 有效态含量降低幅度达到显著水平,Zn 有效态含量只在 5% 处理水平下降低明显,As 有效态含量则变化不大。Pb、Cd、Zn 有效态含量随磷灰石添加量的增加而降低,As 有效态含量则随磷灰石添加量的升高而略有增加。

Se 处理对各重金属有效态含量降低程度的影响最小,0.1 mg·kg<sup>-1</sup> 硒处理时 Cd、Cu、Pb、As 和 Zn 有效态含量分别为对照处理的 87%、91%、79%、114% 和 102%,与对照组相比均未达显著水平。

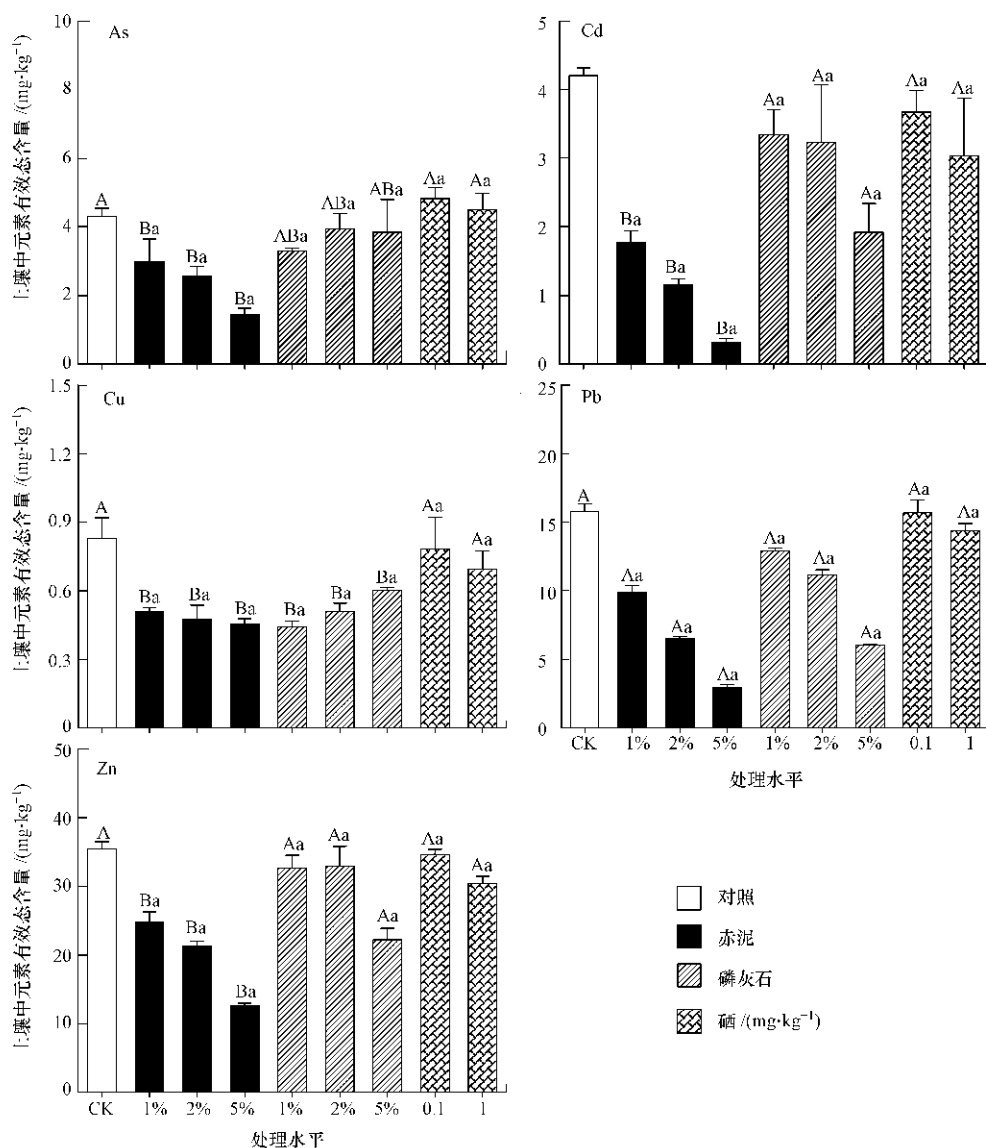


图 2 添加剂对土壤重金属有效态含量的影响

Fig. 2 Effects of additives on the bioavailable concentrations of heavy metals in the soils

### 3.3 添加剂对大豆生长的影响

除 5 mg·kg<sup>-1</sup> Se 处理中大豆未出苗外,其他剂

量添加剂的施用均显著促进了大豆的生长 ( $p < 0.05$ )。相较对照而言,赤泥、磷灰石和硒 3 种处理使

大豆平均生物量分别提高了 38%、67% 和 119%。3 种添加剂对生物量的影响存在显著差异(表 2), 1 mg·kg<sup>-1</sup> Se 处理时大豆生长最好, 生物量和株高分别比对照提高了 145% 和 39%。同一添加剂不同添加量水平对大豆生长的影响也有所差异: 大豆生物量和株高随着赤泥和 Se(≤1 mg·kg<sup>-1</sup>) 处理水平的提高而增大, 随着磷灰石处理水平的提高则略有降低。

表 2 添加剂对大豆生长指标的影响

Table 2 Effects of different additives on the biomass and height of soybean plants

添加剂	处理水平	生物量/g	株高/cm
对照		0.91 ± 0.01 <sup>A</sup>	31.0 ± 1.0 <sup>A</sup>
赤泥	1%	1.26 ± 0.16 <sup>Ba</sup>	39.0 ± 3.0 <sup>Ba</sup>
	2%	1.43 ± 0.21 <sup>Ba</sup>	40.3 ± 1.5 <sup>Ba</sup>
	5%	1.92 ± 0.19 <sup>Bb</sup>	40.5 ± 1.5 <sup>Ba</sup>
磷灰石	1%	2.07 ± 0.27 <sup>Cbc</sup>	47.3 ± 4.7 <sup>Bc</sup>
	2%	1.52 ± 0.09 <sup>Ca</sup>	35.0 ± 4.0 <sup>Bab</sup>
	5%	1.91 ± 0.25 <sup>CaB</sup>	43.3 ± 9.3 <sup>Bbc</sup>
硒	0.1 mg·kg <sup>-1</sup>	1.99 ± 0.17 <sup>Ca</sup>	43.0 ± 4.6 <sup>Ba</sup>
	1 mg·kg <sup>-1</sup>	2.23 ± 0.53 <sup>Cb</sup>	45.0 ± 11.0 <sup>Ba</sup>

注: 数值为平均值 ± 标准差 (n = 3); 不同大写字母表示不同添加剂之间差异性显著 (p < 0.05); 不同小写字母表示同一种添加剂不同处理水平间差异性显著 (p < 0.05), 下同。

### 3.4 添加剂对大豆重金属与硒吸收的影响

与对照相比, 3 种添加剂均明显降低了大豆地上部 Cd、Pb 和 Cu 含量, 对 As 含量变化的影响不大, Zn 含量则在磷灰石和硒处理组中有所升高(表 3)。各处理组中大豆地上部 Cu、Zn、As 含量均在陆地植物地上部分元素正常含量范围内 (Kabata-Pendias *et al.*, 2001); 对照中 Pb 含量则达到该范围上限值的 2.4 倍, 3 种添加剂作用下的 Pb 含量均有

所降低, 其中, 在 2%、5% 赤泥处理组中大豆地上部 Pb 含量已在正常范围内; 对照处理中 Cd 含量高出该范围上限值 10 倍, 3 种添加剂处理下其含量降低至正常范围上限值 3 倍以内。

赤泥处理降低了大豆地上部分 Cd、Cu、Pb、Zn 含量, 其中, Pb 含量的变化达到显著水平 (p < 0.05), As 含量无明显变化。大豆地上部 Cd、Pb 含量随着赤泥添加量的增加而降低, Cu 含量则随着赤泥添加量的增加呈升高的趋势, Zn 含量在 2% 赤泥添加量时出现拐点。Pb、Zn 两种元素分别在 5%、2% 赤泥添加量时达到各处理组最低值, 分别较对照降低了 72% 和 35%。

相同添加量水平下, 磷灰石处理组大豆地上部 Cd、Cu 含量明显低于赤泥处理组, 其中, Cd 含量差异显著 (p < 0.05), 降低的比例最大达 45% (5% 磷灰石)。磷灰石处理组大豆地上部分 Zn 含量显著高于对照组和赤泥处理组 (p < 0.05)。随着磷灰石添加量的增加, 大豆地上部 Cd、Cu、Pb、Zn 含量变化趋势与赤泥处理组一致。As 含量在 5% 磷灰石处理时达到各处理最低值, 较对照降低了 25%。

Se 处理组大豆地上部 Cd、Cu、Pb 含量均低于对照, 其中, Cd、Pb 含量差异显著 (p < 0.05)。Se 处理组大豆地上部 Zn 含量水平与磷灰石处理组相似, 均显著高于对照组和赤泥处理组 (p < 0.05)。As 含量状况则与其他处理组相似, 相较对照变化不大。Cd 含量在 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> Se 处理时达到各处理最低值 (1.39 mg·kg<sup>-1</sup>), 接近于普通陆地植物含量范围上限值, 较对照降低了 89.7%。

表 3 各处理大豆地上部分重金属及硒含量

Table 3 The concentrations of heavy metals and Se in soybean shoots under different treatments

添加剂	处理水平	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Se
对照		13.84 ± 3.6 <sup>B</sup>	17.6 ± 2.4 <sup>A</sup>	12.24 ± 3.13 <sup>B</sup>	99.9 ± 11.3 <sup>B</sup>	0.39 ± 0.10 <sup>A</sup>	0.34 ± 0.08 <sup>A</sup>
赤泥	1%	3.63 ± 0.48 <sup>Ba</sup>	12.8 ± 0.3 <sup>Aa</sup>	6.33 ± 1.01 <sup>Aa</sup>	77.8 ± 10.1 <sup>Aa</sup>	0.43 ± 0.16 <sup>Aa</sup>	0.28 ± 0.04 <sup>Aa</sup>
	2%	3.41 ± 2.02 <sup>Ba</sup>	13.9 ± 2.6 <sup>Aa</sup>	3.78 ± 1.03 <sup>Aa</sup>	64.9 ± 1.4 <sup>Aa</sup>	0.44 ± 0.06 <sup>Aa</sup>	0.29 ± 0.05 <sup>Aa</sup>
	5%	2.62 ± 0.54 <sup>Ba</sup>	16.1 ± 1.5 <sup>Aa</sup>	3.47 ± 0.85 <sup>Aa</sup>	95.6 ± 0.5 <sup>Aa</sup>	0.47 ± 0.07 <sup>Aa</sup>	0.31 ± 0.06 <sup>Aa</sup>
磷灰石	1%	2.31 ± 0.63 <sup>Aa</sup>	13.6 ± 1.2 <sup>Aa</sup>	6.99 ± 1.52 <sup>Aa</sup>	152.5 ± 10.1 <sup>Ca</sup>	0.41 ± 0.09 <sup>Aa</sup>	0.24 ± 0.04 <sup>Aa</sup>
	2%	2.24 ± 0.53 <sup>Aa</sup>	13.9 ± 1.1 <sup>Aa</sup>	7.39 ± 1.62 <sup>Aa</sup>	134.9 ± 9.4 <sup>Ca</sup>	0.52 ± 0.10 <sup>Aa</sup>	0.27 ± 0.03 <sup>Aa</sup>
	5%	1.47 ± 0.15 <sup>Aa</sup>	14.9 ± 1.7 <sup>Aa</sup>	5.37 ± 0.78 <sup>Aa</sup>	146.2 ± 16.8 <sup>Ca</sup>	0.29 ± 0.08 <sup>Aa</sup>	0.27 ± 0.04 <sup>Aa</sup>
硒	0.1 mg·kg <sup>-1</sup>	1.39 ± 0.64 <sup>Aa</sup>	14.9 ± 1.5 <sup>Aa</sup>	4.13 ± 0.57 <sup>Aa</sup>	131.2 ± 14.9 <sup>Ca</sup>	0.32 ± 0.05 <sup>Aa</sup>	7.16 ± 1.01 <sup>Ba</sup>
	1 mg·kg <sup>-1</sup>	2.22 ± 0.73 <sup>Aa</sup>	13.1 ± 2.6 <sup>Aa</sup>	6.48 ± 0.71 <sup>Aa</sup>	134.1 ± 13.9 <sup>Ca</sup>	0.43 ± 0.10 <sup>Aa</sup>	10.52 ± 1.37 <sup>Bb</sup>
陆地植物 含量范围		0 ~ 1.2	3 ~ 20	2 ~ 5	15 ~ 150	0 ~ 1	-

### 3.5 添加剂对大豆转移系数及生物富集系数的影响

与对照相比,3种添加剂均增加了大豆地下部分的重金属含量,而降低了地上部分的重金属含量,进而抑制了Cd、Cu、Pb、As元素向地上部分转移,各重金属的转移系数均低于对照组(表4)。其

中,Pb转移系数的变化最为明显,在赤泥处理组从对照组的0.27降至0.04,降低了85%。3种添加剂作用下,Cd、Pb的生物富集系数也明显降低,在0.1 mg·kg<sup>-1</sup> Se处理时Cd的生物富集系数最低,较对照降低了65.2%。

表4 各处理组大豆重金属转移与生物富集系数

Table 4 The translocation and bioaccumulation factors of heavy metals in soybean under different treatments

添加剂	处理水平	转移系数					生物富集系数				
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Pb	Zn	As
对照		0.70	0.54	0.27	0.53	0.25	0.23	0.12	0.006	0.07	0.002
赤泥	1%	0.54	0.36	0.05	0.29	0.08	0.21	0.09	0.003	0.04	0.002
	2%	0.49	0.45	0.04	0.36	0.11	0.20	0.10	0.002	0.03	0.002
	5%	0.47	0.40	0.04	0.50	0.11	0.15	0.11	0.002	0.05	0.002
磷灰石	1%	0.45	0.38	0.06	0.54	0.08	0.14	0.09	0.003	0.06	0.002
	2%	0.46	0.37	0.09	0.69	0.37	0.13	0.10	0.004	0.07	0.003
	5%	0.49	0.36	0.09	0.56	0.15	0.09	0.10	0.003	0.08	0.002
硒	0.1 mg·kg <sup>-1</sup>	0.61	0.44	0.07	0.68	0.14	0.08	0.10	0.002	0.07	0.002
	1 mg·kg <sup>-1</sup>	0.58	0.32	0.06	0.50	0.10	0.13	0.09	0.003	0.07	0.002

注:转移系数表示植物地上部与根部元素含量之比;生物富集系数表示植物与土壤元素含量之比。

## 4 讨论(Discussion)

水口山周边地区农田土壤存在着As、Pb、Cd、Zn、Cu等多种重金属污染,其中As、Pb、Cd元素含量严重超标(王玲梅等,2009)。以此为基质生长的大豆苗株地上部分Pb、Cd含量均远超过普通陆地植物地上部含量上限值,其中Cd含量超出上限值高达10倍。水口山矿区的严重污染导致周边地区面临严重的生态与健康风险,并影响农作物生长和食品安全。本研究表明,通过向土壤添加5%以下赤泥、磷灰石或1 mg·kg<sup>-1</sup>以下的Se,均可显著促进大豆苗期的生长。这一研究结果可为缓解当地作物生长的重金属毒害问题提供借鉴。

分析土壤pH值发现,外源加入赤泥后,土壤pH升高最明显,平均提高0.32。而本研究中赤泥处理组土壤中Pb、Cd有效态含量降低最为显著,赤泥作用下大豆地上部分Pb、Cd含量也明显降低,Pb含量的变化达到显著水平,其转移系数更是比对照低85%,明显抑制了大豆对重金属的吸收。这说明赤泥可能通过提高土壤pH影响Pb、Cd在土壤中的赋存形态,从而降低其有效性,抑制大豆对重金属的吸收。研究发现,赤泥主要包含Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、—AlOOH、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Cl、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O几种成分,由于其中含有大量的铁氧化物,因而赤泥能降低重金属的移动

性和毒性,而其强碱性也使其对重金属有很强的束缚能力(曲永新等,2000)。

磷灰石处理组土壤pH升高幅度并不大,而土壤中Pb、Cd的有效态含量及其大豆地上部分的含量都明显降低,这说明羟基磷灰石水解使土壤pH升高并不是其降低土壤中重金属有效态含量的主要机理。研究认为,磷酸盐类固定剂固定重金属的主要机理是其与二价重金属形成溶解度很低的类似磷氟铅矿一样的矿物(Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Cl)<sub>2</sub>),这些沉淀物在自然环境中相当稳定,Cd的磷酸盐也非常相似,Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH的K<sub>sp</sub>为10<sup>-42.5</sup>,溶解度非常低(周世伟等,2007)。但形成这些化合物的过程会受到土壤pH的影响(Ma *et al.*,1993; Mavropoulos *et al.*,2002),虽然加入羟基磷灰石能明显增加土壤对Pb的吸附量及吸附的亲合力,降低土壤中Pb的解吸量,但这一作用在偏酸性土壤中的表现更为明显(陈世宝等,2006)。水口山地区土壤接近中性,这可能影响了磷灰石降低重金属有效性的效果。

Se对土壤pH及各重金属元素有效态含量的影响并不明显,却显著降低了大豆地上部分Cd、Pb含量,Cd含量在0.1 mg·kg<sup>-1</sup> Se处理时达到各处理最低值1.39 mg·kg<sup>-1</sup>,较对照降低了89.7%。这说明Se与其它两种添加剂的作用机理不同:Se可能通过参与植物代谢,通过元素拮抗作用或(和)生理生化

作用抑制大豆对重金属的吸收富集. 研究表明, Se 能够促进植物的抗氧化作用, 从而提高植物在环境胁迫下的抗性(董广辉等, 2002). Se 还能够增强作物的光合作用, 提高组织蛋白质的含量, 从而提高产量和增强抗逆能力(刘大会等, 2005). 但施加外源 Se 的剂量应严格控制, 虽然林匡飞等(2005)报道通过湿加法向水稻田施入 Se 时, 可以将  $21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  作为临界值, 但本研究中 Se 添加量达到  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 大豆就已完全不出苗, 因此, 对于不同植物, 采用不同方法施加外源 Se 时, 应控制上限值, 以免超过植物本身对 Se 的耐受限度.

大豆在添加剂加入后生物量和株高等指标明显好于对照处理, 添加一定量赤泥和磷灰石能够促进植物生长已有文献报道(Enzo *et al.*, 2002; Gray *et al.*, 2006; Sally *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2009). 本研究结果表明, 赤泥和磷灰石在降低大豆地上部 As、Pb、Cd、Zn、Cu 含量的同时, 调节了土壤 pH, 更有利于植物生长. 研究表明, 添加赤泥可增加土壤中微生物菌群的种类和数量, 能够改善土壤的生态条件(Enzo *et al.*, 2002). 磷灰石则能够作为植物磷素的潜在来源, 为植物生长提供营养元素, 促进作物生长(Pathiratna *et al.*, 1989). 这些都可能是赤泥和磷灰石添加剂促进大豆生长的原因.

Se 是动物生长的必需元素之一, 也是植物生长的有益元素, 其在低含量范围内能刺激农作物生长, 过量则会对植物产生毒害作用(李春霞等, 2006). 本研究中向土壤中添加  $0.1$ 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Se 时均能促进植物生长, 其中  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Se 处理时大豆生长状况在各处理中最佳. 考虑到植物中过高的 Se 含量会通过食物链危害人体健康, 因此, 将本研究中  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Se 处理时大豆地上部分 Se 含量 ( $10.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 与我国高 Se 土壤(陕西省紫阳县双安乡)上自然生长的大豆植株地上部分 Se 含量进行对比, 发现二者在同一范围内 ( $2 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 这一硒含量范围的农作物并未对人体造成健康风险(陈金等, 2005). 但 Se 添加量为  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 大豆未出苗, 说明该含量的 Se 已对大豆产生了生理毒性. 因此, 本研究中适于大豆生长的 Se 最大剂量应控制在  $1 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间, 具体限值还需进一步摸索.

与其他研究(Enzo *et al.*, 2002; Paola *et al.*, 2005) 相似, 本研究中超出普通陆地植物地上部分元素含量范围的 Cd、Pb 两种元素在添加剂加入后

其含量较对照显著降低, Cd、Pb 的转移系数和生物富集系数在添加剂作用下也明显低于对照. 3 种添加剂均能够抑制大豆苗期对 Cd、Pb 两种重金属元素的吸收.

## 5 结论(Conclusions)

1) 赤泥、磷灰石和 Se 3 种添加剂能够显著促进大豆苗期的生长, Se 和磷灰石的促进效果明显好于赤泥, 其中  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Se 处理的效果最好.

2) 外源添加赤泥、磷灰石和 Se 可有效降低作物对重金属的吸收, 说明这 3 种添加剂可作为矿冶区多重金属污染农田土壤的有效改良剂.

3) 赤泥和磷灰石明显降低了土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 和 As 的有效态含量, 其中以 5% 赤泥的处理效果最佳, 且赤泥明显提高了土壤 pH. 赤泥和磷灰石可通过降低土壤中重金属有效态含量, 从而促进大豆生长, 抑制大豆对重金属的吸收, 其中, 赤泥可能通过提高土壤 pH 影响重金属在土壤中赋存形态, 进而降低重金属的有效性, 磷灰石可能通过与重金属形成新的矿物从而降低其有效性, 而 Se 则可能通过元素拮抗作用或(和)生理生化作用抑制植物对重金属的吸收富集.

责任作者简介: 韦朝阳(1965—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事矿冶区重金属生态与健康风险评估及重金属污染土壤植物修复研究. 主持和参加多项国家自然科学基金、“863”、“973”计划、科技支撑等项目. E-mail: weicy@igsnr.ac.cn.

## 参考文献(References):

- Brown B, Christensen B, Lombi E, *et al.* 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ [J]. *Environmental Pollution*, 138: 34-45
- Cao X D, Wahbi A, Ma L, *et al.* 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2/3): 555-564
- Cartes P, Gianfreda L, Mora M L. 2005. Uptake of Selenium and its antioxidant activity in ryegrass when applied as selenate and selenite forms [J]. *Plant Soil*, 276: 359-367
- Castaldi P, Santona L, Melis P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth [J]. *Chemosphere*, 60: 365-371
- 陈金, 潘根兴, 王雅玲. 2005. 土壤硒水平对两种春大豆硒吸收与转化的影响[J]. *中国农业科学*, 38(2): 428-432
- Chen J, Pan G X, Wang Y L. 2005. Effect of soil Se level on selenium uptake and transformation by two spring soybean cultivars [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 38(2): 428-432 (in Chinese)
- 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 2006. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解

- 吸特性的影响[J]. 环境化学, 25(4): 409-413
- Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. 2006. Effects of hydroxylapatite on the sorption and desorption of lead in various Chinese soils [J]. Environmental Chemistry, 25(4): 409-413 (in Chinese)
- Djanaguiraman M, Devi D D, Shanker A K, et al. 2005. Selenium-an antioxidant protectant in soybean during senescence [J]. Plant Soil, 272: 77-86
- 董广辉, 陈利军, 武志杰. 2002. 植物硒素营养及其机理研究进展[J]. 应用生态学报, 13(11): 1487-1490
- Dong G H, Chen L J, Wu Z J. 2002. Research advances in plant selenium nutrition and its mechanism [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 13(11): 1487-1490 (in Chinese)
- Gray C W, Dunham S J, Dennis P G et al. 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud [J]. Environmental Pollution, 142: 530-539
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants [M]. Boca Raton, Florida: CRC Press. 244-245
- 雷鸣, 曾敏, 郑袁明, 等. 2008. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报, 28(6): 1212-1220
- Lei M, Zeng M, Zhang Y M, et al. 2008. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(6): 1212-1220 (in Chinese)
- 李春霞, 曹慧. 2006. 植物 Se 的营养特点及吸收转化机理研究进展[J]. 农业科学研究, 27(4): 72-76
- Li C X, Cao H. 2006. The research overview of the nutrition characteristics, absorption and transformation of the plant selenium [J]. Journal of Agricultural Sciences, 27(4): 72-76 (in Chinese)
- 刘大会, 周文兵, 朱端卫. 2005. Se 在植物中生理功能的研究进展[J]. 山地农业生物学报, 24(3): 253-259
- Liu D H, Zhou W B, Zhu D W. 2005. General survey on physiological function of selenium in plant [J]. Journal of Mountain Agriculture and Biology, 24(3): 253-259 (in Chinese)
- 林匡飞, 徐小涛, 余霞, 等. 2005. Se 对水稻的生态毒理效应及临界指标研究[J]. 应用生态学报, 16(4): 678-682
- Lin K F, Xu X T, Yu X, et al. 2005. The research overview of the nutrition characteristics, absorption and transformation of the plant selenium [J]. Journal of Agricultural Sciences, 16(4): 678-682 (in Chinese)
- Lombi E, Zhao F J, Gerlinde W, et al. 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects [J]. Environmental Pollution, 118: 445-452
- Ma Q Y, Tralna Samuel J, Logan Terry J, et al. 1993. In situ lead immobilization by apatite [J]. Environmental Science & Technology, 27: 1803-1810
- Mavropoulos E, Rossi A M, Costa A M, et al. 2002. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. Environmental Science & Technology, 36: 1625-1629
- Pathiratna L S S, De Waidyanatha U P S, Peries O S. 1989. The effect of apatite and elemental sulphur mixtures on growth and P content of *Centrocema pubescens* [J]. Fertilizer Research, 21: 37-43
- 曲永新, 关文章, 张永双, 等. 2000. 炼铝工业固体废物(赤泥)的物质组成与工程特性及其防治利用研究[J]. 工程地质学报, 8(3): 296-305
- Qu Y X, Guan W Z, Zhang Y S, et al. 2000. Study on material composition and engineering properties, prevention and application for the solid waste (red mud) in aluminium industry [J]. Journal of Engineering Geology, 8(3): 296-305 (in Chinese)
- 王玲梅, 韦朝阳, 杨林生. 2009. 矿冶区周边水稻对不同来源重金属污染的指示作用[J]. 生态毒理学报, 4(3): 373-381
- Wang L M, Wei C Y, Yang L S. 2009. Using rice as bio-indicator for heavy metal contamination, a study in the Pb-Zn mining and smelting area at Shuikoushan, Hunan Province, China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 4(3): 373-381 (in Chinese)
- 王馥琴, 孙道兴. 2008. 赤泥在脱除废水中重金属离子的应用研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 23(3): 82-85
- Wang F Q, Sun D X. 2008. Application study on absorption rate of heavy metal ions in wastewater by red mud [J]. Journal of Qingdao University (E&T), 23(3): 82-85 (in Chinese)
- 杨丽琴, 陆鸿进, 王红旗. 2008. 污染土壤的物理化学修复技术研究进展[J]. 环境保护科学, 34(5): 42-45
- Yang L Q, Lu S J, Wang H Q. 2008. Progress on physical and chemical remediation technologies of contaminated soils [J]. Environmental Protection Science, 34(5): 42-45 (in Chinese)
- 余建萍. 2009. 赤泥在水处理技术中的应用[J]. 中国资源综合利用, 27(8): 25-26
- Yu J P. 2009. The progress of red-mud application in wastewater treatment [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 27(8): 25-26 (in Chinese)
- 周启星, 宋玉芳. 2004. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社. 207-213
- Zhou Q X, Song Y F. 2004. Remediation of Contaminated Soils: Principles and Methods [M]. Beijing: Science Press. 207-213 (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 soil [J]. Acta Ecologica Sinica, 27(7): 3043-3050 (in Chinese)