灌溉排水学报

2013年12月

Journal of Irrigation a nd Drainage

文章编号：1672-3317（2013）06-0104-04

改良剂对土壤修复及油菜吸收复合污染的影响研究＊史晓凯1，2，刘利军2，党晋华2，马娟娟1，向 云2，赵 颖2，张 丽2（1．太原理工大学 水利科学与工程学院，太原 030024；2．山西省环境科学研究院，太原 030024）

摘 要**：**基于盆栽试验，研究了不同改良剂对油菜植株吸收重金属.SPAHs量及其在土壤中转化的影响。结果表 明，腐殖酸和硫磺粉的添加能够显著增加SPAHs的生物有效性，提高SPAHs的降解率，而硅藻土、钠质彭润土、 活性碳、石灰粉的添加对油菜中SPAHs量和土壤中SPAHs的降解率无明显影响；活性炭、硅藻土、钠质膨润土、 腐殖酸均能显著降低植株中含重金属量，抑制重金属向有效态的转化，降低生物有效性；而石灰粉的添加能够增加 土壤有效砷量，提高生物有效性，抑制Hg、Cd、Cr、Pb向有效态的转移；硫磺粉的添加能显著增加植株中含Hg、Cd、 Cr、Pb量，抑制As向有效态的转移。

关 键 词**：**土壤改良剂；SPAHs;重金属；生物有效性

中图分类号**：**X5； S156. 2 文献标志码**：**A doi：10. 7631/j. issn 1672-3317. 2013. 06. 027

史晓凯，刘利军**，**党晋华，等.改良剂对土壤修复及油菜吸收复合污染的影响研究**［**J**l**灌溉排水学报，2013,32（6**）：** 104-107

长期使用再生水灌溉将产生大量的农田复合污染，其中天津再生水灌区以重金属Cd、Hg、As污染为 主［1-2］,山西以Hg、Cd、As、多环芳烃污染为主［3-4］,陕西再生水灌区以Ni、Hg污染为主［5］,北京再生水灌区 以Zn.Cd.Hg.Pb污染为主〔6-7。而农田的复合污染影响食品安全，进而给人体健康带来了潜在风险。通过 改良剂的添加,可以修复农田土壤,促进植株对复合污染的吸收。 不同改良剂对植株吸收复合污染组分的效 果不同，如腐殖酸能抑制重金属生物有效性的转化归、硫磺能促进植物对重金属的吸收⑼。为此，通过添加 6种改良剂,探讨其对土壤修复和油菜吸收复合污染的影响,为土壤修复工作提供技术支持。

1 材料与方法

1 1 供试材料

供试作物为油菜，供试土壤取自山西省太谷县，为石灰性褐土。土壤风干、研磨后过2 mm筛，在土壤中 添加多环芳烃、三氧化二砷、氯化汞、氯化镉、氯化铅、三氯化鉻、尿素、磷酸二氢钾等制备复合污染土壤，使复 合污染土壤中多环芳烃为2 mg/kg、总砷25 mg/kg、总汞1. 0 mg/kg、总镉0. 6 mg/kg、总铅350 mg/kg、铬 250 mg/kg（参照GB15618—1995二级标准限值配制）。

1 2 试验设计

采用盆栽试验，分别添加6种矿物材料，并设空白对照，共7个处理，分别为：n a（钠质膨润土）、n b（硫 磺粉）、nc（石灰粉）、nD（腐植酸）、nE（硅藻土）、nF（活性炭）、ck（空白对照），每个处理4次重复。

试验于2009年2月25日一6月14日进行。于3月6日将制备的复合污染土壤混匀装盆，每盆装土 5 kg， 混入50 g矿物材料，同时每盆均施入2. 5 g尿素和5 g磷酸二氢钾，并混匀，灌水至田间持水率的80%，稳定 1 周。 于3 月13 日播种，3 月20 日定苗为10 株/盆，分别于4 月5 日 5 月5 日 6 月20 日采样。 生长期间 定期浇水并及时去除杂草和害虫。播种时供试土壤pH值为7. 78,有机质12. 6 mg/kg,As（砷）、Cd（镉）、Cr

＊ 收 稿 日期 ：2013-08-10

基 金 项目 ：山西省科技攻关项目（20110311021 ，20110311018 -1）；国家自然科学基金项目（5 0 9 7 9 0 6 5 ，51249002 ，51109154 ）

作者简介：史晓凯（1985-）,男，山西晋城人。博士，主要从事节水灌溉及土壤污染治理研究工作。E-mail： [shixiaokai001@126.com](mailto:shixiaokai001@126.com)

通讯作者：马娟娟（1970-）,女，教授，博士生导师，博士，主要从事节水灌溉以及土壤水动力学研究。E-mail：[mjjsxty@163.com](mailto:mjjsxty@163.com)

（铬）、Hg（汞）、Pt＞（铅）分别为 2& 3、. 681、99、. 05.398 mg/kg, SPAHs（多环芳烃）为 2. 01 mg/kg。

1.3测定项目及方法

采用气相色谱-质谱联用仪（GCMS-QP2010）定性与定量分析PAHs各组分；采用王水消煮，原子荧光 法测定As、Hg；采用硝酸僦酸-高氯酸消煮，原子吸收法测定Cd.Pb.Cr；用0. 1 mol/L盐酸振荡浸提，土液 比为1 : 10 ,振荡（250 r/min）120 min后过滤，采用火焰原子吸收法测定土壤有效态Cr,石墨炉原子吸收法 测定土壤有效态Pb、Cd,原子荧光法测定土壤有效态As、Hg。

采用 SAS 软件进行多重比较。

2结果与分析

2. 1不同改良剂对油菜中SPAHs及重金属生物有效性的影响

由表1可知，①与CK相比，添加钠质膨润土、石灰粉、硅藻土、活性炭后油菜中SPAHs变化不明显，而 添加腐殖酸和硫磺粉后土壤中SPAHs显著性高于其他几种矿物质，这可能是由于腐殖酸改变了土壤理化 性质，降低了土壤pH,增加了SPAHs的活性；而硫磺粉可能提供了植物生长所需微量元素，提高了SPAHs 的生物有效性。②与CK相比，添加石灰粉后油菜中含As量（1.38 mg/kg）提高了 21.0%，这主要由于石灰 粉能增加土壤pH,碱性条件下砷的溶解能力、迁移能力更强，有利于作物对As的吸收；而添加硫磺粉、活性 炭、硅藻土、钠质膨润土、腐殖酸后，抑制了土壤中As向植株的转移，其中添加腐殖酸后油菜中含砷量最低, 为0.876 mg/kg,比CK降低了 26.4%。③与CK相比，添加硫磺粉后油菜植株中含Hg、Cd、Cr、Pb量（分别 为 0. 098、. 439.12. 98.19. 49 mg/kg）分别增加了 19. 8%、1. 8%、0. 02%、1. 56%，说明硫磺能够增加重 金属Hg、Cd、Cr、Pb的迁移能力，强化植株的吸收作用；而石灰粉、钠质膨润土、硅藻土、活性炭、腐殖酸的添 加抑制了土壤中Hg向植株的转移，其中添加腐殖酸后油菜中含Hg、Cd、Cr、Pb量最低，分别为0. 0632、 0. 211、. 85、10. 05 mg/kg,比 CK 降低了 23. 6%、41. 4%、6. 6%、7. 32%。

表1 定苗90 d后不同处理下油菜中SPAHs及重金属质量分数 mg/kg

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理 | SPAHs | As | Hg | Cd | Cr | Pb |
| U A | 356. 02a | 0.910de | 0 0702cd | 0 268cd | 8 06d | 12 06d |
| UB | 374 98b | 0.982c | 0 098a | 0 439a | 12 98a | 19 49a |
| UC | 350 82a | 1 38a | 0 0802bc | 0 272c | 8 89c | 12 98d |
| UD | 358 24b | 0 876e | 0 0632e | 0 211e | 6 85e | 10.05( |
| UE | 350 84a | 0 926cd | 0 0682de | 0 211c | 9 04c | 11 24e |
| UF | 351 04a | 0 974c | 0 0703d | 0 245de | 8 06d | 14 74c |
| CK | 351 02a | 1 14b | 0 082b | 0 36b | 10 81b | 16 03b |

注 表中同列不同字母表示在*P*=0.05水平上差异显著。下同。

活性炭、硅藻土、钠质膨润土、腐殖酸的添加均能显著降低植株含重金属量，这主要是由于钠质膨润土 内、外表面较大，具有较强的吸附能力，与土壤重金属发生离子交换作用，固定土壤重金属；腐殖酸含有多种 功能团，能与环境中的金属离子发生吸附、交换和络合作用［8］；硅藻土对重金属离子具有很强的物理吸附能 力和较好的静电吸附作用［10］。

表2 定苗后土壤SPAHs mg/kg

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理 | UA | UB | UC | UD | UE | UF | CK |
| 定苗后15 d | 1 94±0 03a | 1 91±0 05b | 191±0 03ab | 1 93±0 03ab | 1 92±0 01b | 1 96±0 04ab | 1 96±0 10ab |
| 定苗后45 d | 1 86±0 04a | 183±0 04b | 1 89 ±0 06ab | 1 82±0 04ab | 1 87±0 03b | 1 92±0 06ab | 1 91±0 05ab |
| 定苗后90 d | 1 71±0 07ab | 1 66±0 08b | 1 78±0 12ab | 1 66±0 03b | 169±0 03a | 1 77±0 02ab | 1 75±0 07ab |

注 表中数据为平均值±标准差。

2.2不同改良剂对复合污染土壤中SPAHs降解作用的影响

从表2可看出，随着油菜的生长发育，不同矿物材料处理后土壤SPAHs均逐渐降低，其中定苗后45 d 至90 d期间土壤SPAHs降幅大于定苗后15 d至45 d期间，这主要是因为定苗后45d至90 d期间油菜的 生物量急剧增加，对土壤中SPAHs吸收量增加，根系对SPAHs的降解作用增强。定苗后15 d和45 d,各 矿物材料处理后土壤SPAHs与CK均无显著差异，各矿物材料处理后土壤SPAHs降解率分在1%〜5% 和3%〜9%之间；定苗后90 d,腐植酸和硫磺粉处理后土壤SPAHs降解率最高，分别为17.3%和17.0% , 其他矿物材料处理后降解率由高到低依次为：硅藻土、钠质彭润土、CK、活性碳、石灰粉。

2.3不同改良剂对复合污染土壤中砷、汞生物有效性的影响

从表3可看出*,*定苗90d后，不同矿物材料处理间土壤中总As量差异均不显著（*P*V0.05）；但添加石 灰粉后土壤总As量比CK低0. 9%，而添加腐殖酸、钠质膨润土、硅藻土、活性炭后土壤总As量分别比CK 高0.97% .0. 86% .0. 76% .0. 58%。定苗期90 d后，土壤中有效As量较定苗前出现了显著差异，其中添加 石灰粉后土壤有效As量增加了 17. 7%，而添加腐殖酸、钠质膨润土、硅藻土、活性炭、硫磺粉后土壤有效As 量分别降低了 25.0%、3. 03%、17. 9%、14. 9%、& 5%。说明石灰粉能够促进As向有效态转化，从而促进 作物的吸收，而腐殖酸、钠质膨润土、硅藻土、活性炭、硫磺粉可起到吸收、固化稳定化As的作用，抑制As向 植株的转移。

表3 供试土壤中有效As、有效Hg量及总As、总Hg量 mg/kg

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理 | 定苗前 | | 定苗90d后 | | | |
| 有效As量 | 有效Hg量 | 总 As 量 | 总 Hg 量 | 有 效 As 量 | 有效 Hg 量 |
| U A | 1. 78a | 0 0097a | 28 03a | 1 0186a | 1. 37e! | 0 0086c |
| UB | 1. 77a | 0 0098a | 27 81a | 0 9963a | 1. 92c | 0 0163a |
| UC | 1 75a | 0 0098a | 27 55a | 1 0171a | 2 06a | 0 0071d |
| UD | 1 76a | 0 0981a | 28 06a | 1 0269a | 1. 32! | 0 0069d |
| UE | 1 73a | 0 0097a | 28 00a | 1 0186a | 1 42de | 0 0077cd |
| UF | 1 75a | 0 0098a | 27 95a | 0 9963a | 149d | 0 0085c |
| CK | 1 77a | 0 0098a | 27 79a | 1 0171a | 1 73b | 0 0117b |

定苗90 d后，不同矿物材料处理间土壤总Hg量差异均不显著（*P*V0.05）；但添加硫磺粉后土壤总Hg 量比CK低0. 9%，而添加腐殖酸、钠质膨润土、活性炭、硅藻土、石灰粉后土壤总Hg量分别比CK高 1. 47%、. 65%、. 64%、. 56%、. 50%。定苗90 d后，土壤有效Hg量较定苗前出现了显著差异，其中添 加硫磺粉后土壤有效Hg量增加了 67. 01%，而添加腐殖酸、石灰粉硅藻土、活性炭、钠质膨润土后土壤有效 Hg量降低了 92. 97%、7. 77%、0. 78%、12. 10%、11. 52%。说明硫磺粉能够促进Hg向有效态转化，从而 促进作物的吸收，而腐殖酸、石灰粉硅藻土、活性炭、钠质膨润土处可起到吸收、固化稳定化Hg的作用，抑制 Hg 向植株的转移。

2.4不同改良剂对复合污染土壤中镉、铬、铅生物有效性的影响

从表4可看出，定苗90 d后，不同矿物材料处理间土壤总Cd量、总Cr量、总Pb量差异均不显著*（PV* 0. 05）。但添加硫磺粉后土壤总Cd量、总Cr量、总Pb量分比CK低4. 62%、. 31%、0. 88%，而添加腐殖 酸、活性炭、钠质膨润土、石灰粉、硅藻土后土壤总Cd量较CK分别高& 76%、6. 83%、4. 96%、4. 45%、 3. 63%，总 Cr 量分别较 CK 高 1. 34%、9. 72%、9. 23%、6. 31%、7. 60%，总 Pb 量较 CK 分别高 1. 53%、 0. 35%、. 03%、. 94%、. 24%。定苗90 d后，土壤有效Cd量、有效Cr量、有效Pb量较定苗前均出现了显 著差异，其中添加硫磺粉后土壤有效As量、有效Cr量、有效Pb量分别增加了 30. 48%、0. 62%、13. 13%， 而添加腐殖酸、活性炭、钠质膨润土、石灰粉、硅藻土后土壤有效As量降低了 31. 94%、1. 12%、10. 48%、 & 82%、. 35%，土壤有效 Cr 量降低了 24. 36%、13. 59%、10. 65%、. 65%、4. 66%，土壤有效 Pb 量降低了 37. 13%、& 76%、6. 61%、1. 14%、9. 63%。说明硫磺粉能够促进Cd、Cr、Pb向有效态转化，从而促进作 物的吸收，而腐腐殖酸、活性炭、钠质膨润土、石灰粉、硅藻土处可起到吸收、固化稳定化重金属Cd、Cr、Pb的 作用，抑制Cd、Cr、Pb向植株的转移。

表4 定苗90 d后供试土壤含Cd、Cr、Pb量 mg/kg

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理 | 定苗前 | | | 定 苗 90d 后 | | | | | |
| 有 效 Cd 量 | 有 效 Cr 量 | 有 效 Pb 量 | 总 Cd 量 | 总Cr量 | 总 Pb 量 | 有效 Cd 量 | 有 效 Cr 量 | 有 效 Pb 量 |
| UA | 0 0881a | 8 82a | 29 13a | 0 715a | 298 92a | 395 01a | 0 0789cd | 7 88c | 21 38d |
| UB | 0 0885a | 8 85a | 29 28a | 0 650a | 294 03a | 387 51a | 0 1155a | 10 68a | 33 13a |
| UC | 0 0892a | 8 76a | 27 98a | 0 711a | 298 06a | 394 65a | 0 0813c | 8 44b | 21 99d |
| UD | 0 0887a | 8 79a | 28 76a | 0 741a | 300 15a | 396 95a | 0 0604e | 6 65d | 18 08! |
| UE | 0 0892a | 8 77a | 28 34a | 0 706a | 298 44a | 395 86a | 0 0853bc | 8 36b | 19 94e |
| UF | 0 0885a | 8 83a | 28 39a | 0 727a | 299 07a | 392 35a | 0 0698de | 7 63c | 25 90c |
| CK | 0 0887a | 8 83a | 28 49a | 0 681a | 296 19a | 390 97a | 00930b | 8 71b | 2925b |

1. 不同矿物材料对土壤中SPAHs的生物有效性和降解能力影响不同。腐殖酸和硫磺粉的添加能够显 著性增加SPAHs的生物有效性，提高SPAHs的降解率，而硅藻土、钠质彭润土、活性碳、石灰粉的添加对 油菜中SPAHs和土壤中SPAHs的降解率无明显影响。
2. 不同矿物材料对土壤中重金属的生物有效性影响不同。 活性炭、硅藻土、钠质膨润土、腐殖酸的添加 均能显著降低植株含重金属量，抑制重金属向有效态转化，降低生物有效性，其中腐殖酸的抑制作用最强，油 菜中含As、Hg、Cd、Cr、Pb量分别降低26. 4%、23. 6%、41. 4%、36. 6%、37. 32%。硫磺粉的添加能显著增 加植株中含Hg、Cd、Cr、Pb量，降低根区土壤pH值，提供生长微量元素，足进根系对重金属的吸收；但硫磺 粉的添加抑制砷的生物有效性。 石灰粉的添加能够增加土壤有效砷量，提高生物有效性，但添加石灰后有效 Hg、Cd、Cr、Pb 量 降 低。

参考文献：

：1］黄静宜.天津市东丽区大毕庄土壤重金属污染评价及在矿物中的稳定性分析「D］.北京：中国地质大学(北京),008.

「2］高远，赵玉杰，杨海松.普通克里格评估土壤污染物空间分布精度控制研究「J］.农业环境科学学报,009,8(5):871-876.

「3］张乃明，张守萍，武丕武，等.山西太原污灌区农田土壤汞污染状况及其生态效应土壤通报，2001 ,2(2):95-96.

：4］郑伟林，罗泽娇，张沙莎，等.山西小店污灌区土壤中多环芳烃的研究「J］.安全与环境工程，2010,7():60-63.

「5］易秀.西安市污灌区土壤中重金属潜在生态危害评价「］.干旱区资源与环境,007,1(3):118-120.

「6］ 杨军，郑袁明，东同斌，等.北京市凉凤灌区土壤重金属的积累及其变化趋势「］.环境科学学报,005 ,5(9)： 175-1 181

「7］朱桂珍.北京市东南郊污灌区土壤环境重金属污染现状及防治对策「J］.农业环境保护,001 ,0():164-166.

「8］蔡金娟，史衍玺.不同腐殖酸组分对湖泊沉积物中重金属释放的影响「J］.水土保持学报,006,0(1):108-110,85.

「9］史明明，刘美艳，曾佑林，等.硅藻土和膨润土对重金属离子Zn2+、Pb2+ .Cd2+的吸附特性［J］.环境化学2012 31():162-167.

「10］杨林，东志明，刘元鹏，等.石灰、活性炭对铬污染土壤的修复效果研究「J］. 土壤学报,012,9():518-525.

Effects of Soil Amendments on Soil Remediation and the  
Transfer of Polluted Matters to Rape

SHI Xiao-kai1'2, LIU Li-jun2 ,DANG Jin-hua2,  
MA Juai^juan1, XIANG Yun2, ZHAO Ying2, ZHANG Li

(1. College of Water Resource Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,  
Taiyuan 030024, China； 2. Shanxi Academy of Environmental Research, Taiyuan 030024, China)

**Abstract**: The effects of different soil amendment additives on heavy metal contents in rape and their trans­fer in soil were studied based on pot experiments. The results showed that the addition of humic acid and sulfur could increase the bioavailability of SPAHs as well as the degradation of SPAHs, while the addi**—** tion of diatomite**，** sodium bentonite**，**activated carbon and lime powder had no obvious e **f**ects on SPAHs contentsinrapeandinsoil The addition of activated carbon**，**diatomite**，** sodium bentonite and humic acid coulddecreasetheheavy metalcontentsinrapeaswe**l**asthebioavailability Theadditionoflimepowder couldincreasethecontentsofe**f**ectiveAsinsoilandinhibitthetransfersofHg**，**Cd**，**Cr**，**Pbtothee**f**ec**-** tivestates Theadditionofsulfurcouldincreasethecontentsof Hg**，**Cd**，**Cr**，**Pbinrapeandinhibitthe transferofAstothee**f**ectivestate

**Key words**: soil amendment； SPAHs； heavy metal； bioavailability CLC number