

凹凸棒石施用对镉污染土壤理化性质及小白菜生长的影响

李婧, 陈森, 周艳文, 高小杰, 张权 (南京市环境保护科学研究院, 江苏南京 210013)

摘要 [目的] 明确凹凸棒石对重金属污染土壤中镉的治理效果。[方法] 以小白菜为试验材料, 开展小白菜盆栽试验, 分析施用凹凸棒石后小白菜的长势、土壤养分和土壤重金属镉含量。[结果] 适量添加凹凸棒石可有效增加小白菜的产量, 提高酸性土壤的 pH, 但过量 [$\geq 2.0\%$ (m/m)] 添加会导致土壤速效养分降低; 施用凹凸棒石对镉污染土壤的修复具有显著效果, 可有效降低土壤有效镉含量和小白菜对镉的吸收。[结论] 试验推荐凹凸棒石添加比例为 1.0%。

关键词 凹凸棒石; 镉污染; 有效镉; 小白菜

中图分类号 S156 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)29-0101-03

Effects of Attapulgite Application on Cd Contaminated Soil's Physical and Chemical Properties and Chinese Cabbage's Growth

LI Jing, CHEN Sen, ZHOU Yan-wen et al (Nanjing Research Institute of Environmental Protection, Nanjing, Jiangsu 210013)

Abstract [Objective] The objective was to pinpoint the harness effect of Cd in soil by attapulgite. [Method] Using Chinese cabbage as test material, pot experiment was carried out. Growth vigor of Chinese cabbage and nutrient and heavy metal Cd content in soil were analyzed. [Result] Moderate addition of attapulgite could enhance the output of Chinese cabbage effectively, as well as soil pH, while overdose of attapulgite ($\geq 2.0\%$ (m/m)) could lead to the decline of soil available nutrients. Application of attapulgite showed significant effect on remediation of Cd contaminated soil, which could reduce the content of available Cd in soil and the absorption of Cd in Chinese cabbage. [Conclusion] Recommended adding proportion of attapulgite was 1.0% (m/m) in this article.

Key words Attapulgite; Cd contamination; Availability Cd; Chinese cabbage

近年来,随着工业化、城市化和交通运输业等的发展,工业废水、废气和废渣排放量的增加,固体废弃物处理不善,以及人们向土壤投入大量的农药、化肥等化学物质,造成土壤污染日益严重,其中农田土壤重金属污染现象尤为突出,我国部分耕地和很多城市近郊农田都受到了不同程度的重金属污染^[1],其中重金属镉污染尤为严重,据统计,仅 20 世纪 90 年代初我国镉污染耕地达 1.3 万 hm^2 ,受污染土壤的镉含量高达 2.5~23.0 mg/kg ^[2]。镉作为一种活泼的重金属元素,可经食物链在人体中富集,对人体有很高的毒性和致病性,易引发人群健康风险,如日本神通川流域的“痛痛病”事件等^[3]。

土壤原位钝化修复技术是近年来发展起来的一种适合于大面积的推广和利用的重金属污染治理方法^[4]。它是一种基于添加外源修复剂,与重金属发生系列反应,改变重金属在土壤中的赋存形态,以降低其在土壤中移动性和生物有效性的技术^[5]。目前,常用的重金属钝化修复剂主要包括石灰类物质、黏土矿物、有机物料、生物炭等。凹凸棒石 (attapulgite clay, AC) 是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸黏土矿物,具有吸水性、黏结性、良好的离子交换性能和吸附能力^[6],有关研究表明,施用凹凸棒石能调节并保持土壤肥力,促进植物生长^[7]。而有关凹凸棒石作为重金属原位钝化的外源修复剂的研究较少。为此,通过盆栽试验,研究了施用凹凸棒石作为外源修复剂原位钝化土壤重金属镉的效果,并分析对小白菜生长的影响,为我国重金属污染土壤的治理提供新思路 and 科学依据。

1 材料与与方法

1.1 供试材料

试验盆栽用土取自某地农田的表层土壤

基金项目 南京市环境保护局 2013 年度环保科研课题计划 (201306)。
作者简介 李婧 (1984—), 女, 江苏涟水人, 工程师, 硕士, 从事农田、工业土壤污染修复及固体废物处置技术研究。
收稿日期 2017-09-08

(0~20 cm)。将采集的土壤风干、粉碎、过 2 mm 筛, 备盆栽试验用, 供试作物为小白菜, 试验施用的凹凸棒石为某厂家生产的凹土, 过 1 mm 筛后备用。供试土壤基本性质: 有机质 14.54 g/kg , 全氮 1.68 g/kg , 碱解氮 96.18 mg/kg , 速效磷 141 mg/kg , 速效钾 269 mg/kg , pH 6.96, 总镉 0.465 mg/kg , 有效镉 0.169 mg/kg 。凹凸棒石的基本性质: 比表面积 369 m^2/g , 膨胀容积 6 mL/g , 吸水率 202%, 吸湿率 15.57%, CEC 2196 $\text{mol}/100\text{g}$, K_2O 3.49 mg/kg , P_2O_5 50.2 mg/kg , pH 8.46。

1.2 试验设计 试验于 2015 年 8 月 1 日至 9 月 14 日在南京农业大学开展, 试验周期为 45 d。试验将凹凸棒石与供试土壤按不同干重比例混合, 共设 5 个处理, 分别为 0% 凹凸棒石 (CK)、0.5% 凹凸棒石 (0.5% AC)、1.0% 凹凸棒石 (1.0% AC)、2.0% 凹凸棒石 (2.0% AC)、5.0% 凹凸棒石 (5.0% AC)。每处理重复 3 次, 施肥量相同。将混合均匀的土壤添加硝酸镉溶液调节土壤总镉含量至 1.5 mg/kg , 然后装入直径 30 cm、高 30 cm 的花盆中, 每盆装土 2.0 kg, 每盆播种菜籽 20 粒, 出芽均匀后保留长势相同的 3 株小白菜, 其生长周期共 46 d, 期间每日早晚以清水浇透土壤, 每周一以 1/4 Hogland 营养液代替清水进行浇灌。

为了模拟大田环境下植物的生长情况, 所有花盆都露天摆放, 手工除虫, 未进行避雨遮阳等处理。

1.3 测定方法 在小白菜生长 46 d 后取小白菜地上部分, 量取植株最高点高度作为株高, 并称其鲜重及烘干重。在小白菜收获后采集盆中土样, 土壤基本理化性质采用常规分析方法测定。

小白菜和土壤重金属镉采用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 混合法消解, 土壤重金属采用 $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$ 消解; 土壤有效态镉含量采用 DTPA 提取, 含量测定采用高频耦合等离子体原子发射光谱 (ICP - AES), 样品测定结果以鲜重表示。在重金属分析测定过程中, 以标准物质 GBW10011 和 GBW - 07404

为参照,对分析过程进行质量控制以确保分析结果的可靠性和准确性。

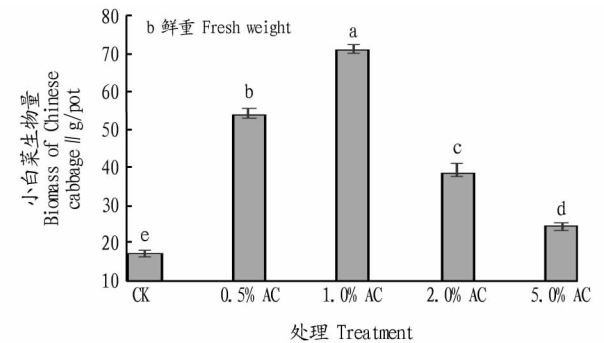
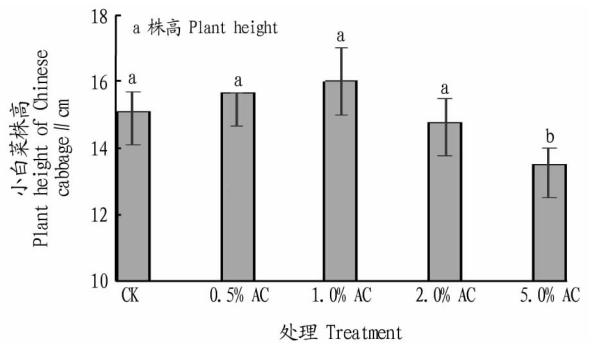
1.4 数据处理 采用 Microsoft Office 2010 Excel 进行数据整理和基本运算,采用 SPSS 13.0 进行不同处理之间的差异显著性分析,采用 Origin 8.0 进行图形绘制。

2 结果与分析

2.1 施用凹凸棒石对小白菜长势的影响 盆栽 46 d 后,收获并测定各处理中小白菜的株高及地上部鲜重,具体产量见图 1。从图 1a 可以看出,与 CK 相比较,0.5% AC 处理和 1.0% AC 处理中小白菜的株高均有不同程度的增高,增幅分别为 3.86%、6.07%,2.0% AC 处理和 5.0% AC 处理中小白菜的株高均有不同程度的降低,降幅随凹凸棒石添加比例的增加而增加。表明适量添加凹凸棒石有利于小白菜的长势,过量添加会抑制小白菜的生长,试验中 1.0% AC 处理下小白菜株高最高,为 16.0 cm。

图 1b 是收获时不同处理中小白菜的地上部生物量(鲜

重)。由图 1b 可以看出,与 CK 相比较,0.5% AC 处理、1.0% AC 处理、2.0% AC 处理、5.0% AC 处理下小白菜生物量呈增加趋势,增幅分别为 212.50%、311.35%、123.37%、41.83%,表明施用凹凸棒石显著增加小白菜的生物量,有利于小白菜增产。该试验中 1.0% AC 处理小白菜的生物量最高,0.5% AC 处理小白菜的生物量次之,当凹凸棒石施用量为 2.0% 时,小白菜生物量开始降低,当凹凸棒石施用量为 5.0% 时生物量进一步减少。这表明,小白菜产量随着凹凸棒石添加比例的增加呈先升后降的趋势,凹凸棒石施用量超过一定水平后,凹凸棒石对小白菜的增产效果减弱,甚至引发小白菜减产。这是因为适量施用凹凸棒石可以调节土壤肥力,利于作物的生长^[8-9],但随着施用量的增加,会破坏土壤结构,引起土壤板结,从而抑制作物的生长^[10]。因此,施用适宜用量的凹凸棒石能有效增加小白菜的产量,结合小白菜株高数据,该试验中,1.0% AC 处理下小白菜长势最好,产量最高。



注:柱形图内不同字母表示不同处理间差异显著(LSD法检验, $N=3$)

Note: Different lowercase letters stand for significant differences among different treatment (LSD test, $N=3$)

图 1 施用凹凸棒石对小白菜长势的影响

Fig. 1 Effects of attapulgite application on growth vigor of Chinese cabbage

2.2 施用凹凸棒石对土壤养分的影响 小白菜收获后,采集各处理土壤样品,检测其养分含量,测定结果见表 1。方差分析结果表明,与 CK 处理相比较,施用不同比例的凹凸棒石对土壤全氮含量均没有显著影响;0.5% AC 处理、1.0% AC 处理中碱解氮、速效磷含量没有差异或者略有增加,2.0% AC 处理、5.0% AC 处理中碱解氮、速效磷、速效钾含量降低。这是因为凹凸棒石具有很强的吸附性,过量施用凹凸棒石会导

表 1 施用凹凸棒石对供试土壤养分的影响

Table 1 Effects of attapulgite application on soil nutrient

处理 Treatment	全氮 Total nitrogen g/kg	碱解氮 Available nitrogen mg/kg	速效磷 Available phosphorus mg/kg	速效钾 Available potassium mg/kg	pH
CK	1.70 a	121.6 ab	176.8 c	425 b	7.33 d
0.5% AC	1.68 a	120.2 b	195.9 a	434 b	7.46 b
1.0% AC	1.74 a	123.0 b	186.3 b	455 a	7.43 bc
2.0% AC	1.74 a	113.1 c	167.1 d	427 b	7.35 cd
5.0% AC	1.74 a	113.1 c	173.0 cd	434 b	7.58 a

注:同列数据后不同字母表示不同处理间差异显著(LSD法检验, $N=3$)

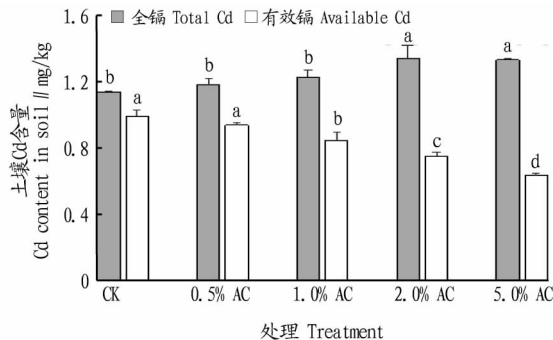
Note: Different lowercase letters stand for significant differences among different treatment (LSD test, $N=3$)

致土壤速效养分被吸附,从而使土壤碱解氮、速效磷、速效钾等有效养分含量降低。袁惠君等^[11]的研究也取得了相似的结论,其指出向灌淤土中施用过量的凹凸棒石可以降低土壤中速效养分的含量。

土壤 pH 测定结果表明,与供试土壤相比较(供试土壤 pH=6.96),各处理土壤 pH 均有明显的提高。与 CK 处理相比较,0.5% AC 处理、1.0% AC 处理、2.0% AC 处理、5.0% AC 处理土壤 pH 分别增加 0.13、0.10、0.02、0.25,土壤 pH 随凹凸棒石添加比例的增加而增加,表明向酸性土壤中施用凹凸棒石可显著提高土壤的 pH。这主要是因为凹凸棒石黏土呈碱性。范迪富等^[12]研究认为,向土壤中添加凹凸棒石可显著提高根系土 pH。

2.3 施用凹凸棒石对土壤重金属镉含量的影响 小白菜收获后,测定土壤中重金属镉含量及生物有效性镉含量,测定结果见图 2。CK 处理中土壤镉含量最低(1.138 mg/kg),0.5%、1.0%、2.0%、5.0%凹凸棒石处理下土壤镉含量依次增加,增幅分别为 3.51%、7.64%、17.75%、16.78%,表明土壤镉含量随凹凸棒石添加比例的增加而增加,凹凸棒石的施用有利于土壤镉的固定。土壤中有效镉含量变化趋势与全量

相反,CK 处理中土壤中有效镉含量最高(0.990 mg/kg),与施用凹凸棒石处理下土壤有效镉含量差异显著,其有效镉含量随凹凸棒石添加比例的增加呈降低趋势,不同凹凸棒石处理下有效镉含量降幅分别为 17.75%、25.83%、34.09%、44.46%,该试验中 5.0% AC 处理下土壤有效镉含量降幅最大,可达 44.46%。



注:柱形图内不同字母表示不同处理间差异显著(LSD 法检验, $N=3$)

Note: Different lowercase letters stand for significant differences among different treatment (LSD test, $N=3$)

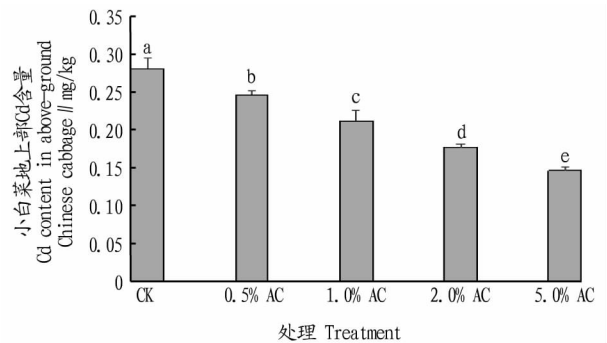
图 2 施用凹凸棒石对土壤镉含量的影响

Fig. 2 Effects of attapulgite application on Cd content in soil

向 Cd 污染土壤中施用凹凸棒石可加强土壤对镉的吸持固定,降低土壤有效镉含量。主要有两方面的原因:一是凹凸棒石属于高孔道比表面积大的链层黏土矿物,富含铁、镁等常量元素,具有较大的比表面积和很强的吸附性能,能将土壤中的可溶性重金属镉吸附在其表面或将土壤中游离的镉等固定在凹凸棒石矿物的层间结构中,从而降低土壤中有效镉含量^[13];二是添加的凹凸棒石的 pH 为 8.46,呈碱性,添加凹凸棒石对调节耕层土壤的 pH 效果相当明显,使酸性土壤环境向中性-碱性土壤环境转变,增加土壤胶体的阳离子交换量,导致游离态镉被土壤胶体吸附结合,形成难溶性的氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐,增强土壤对游离 Cd 的吸持力^[14]。

2.4 施用凹凸棒石对小白菜地上部重金属镉含量的影响 小白菜收获后,测定小白菜地上部重金属镉含量,测定结果见图 3。方差分析表明,不同处理间小白菜地上部镉含量差异显著。CK 处理中小白菜镉含量最高(0.281 mg/kg),0.5% AC 处理、1.0% AC 处理、2.0% AC 处理、5.0% AC 处理中镉含量随凹凸棒石添加比例的增加呈显著下降趋势,降低幅度分别为 12.10%、24.56%、37.01%、47.69%。表明施用凹凸棒石可以降低小白菜地上部镉含量,且效果显著。范迪富等^[12]研究指出,施用凹凸棒石黏土可有效降低芦蒿中镉含量,最大降幅为 46%^[14]。因此,凹凸棒石对土壤重金属镉污染具有一定防控作用。

该研究中施用不同比例的凹凸棒石可有效降低小白菜地上部镉含量 12.10%~47.69%,主要原因是凹凸棒石加强了土壤对土壤镉的吸持固定,改变了土壤镉的活动能力,有效降低了土壤有效镉含量,阻断或滞缓土壤镉向植物的



注:柱形图内不同字母表示不同处理间差异显著(LSD 法检验, $N=3$)

Note: Different lowercase letters stand for significant differences among different treatment (LSD test, $N=3$)

图 3 施用凹凸棒石对小白菜地上部 Cd 含量的影响

Fig. 3 Effects of attapulgite application on Cd content in above-ground Chinese cabbage

迁移^[12,14]。

3 结论

基于小白菜的盆栽试验,通过分析小白菜产量、株高及其地上部和土壤重金属含量的变化,并初步分析了相关原因,得到以下结论:

(1) 施用适宜用量的凹凸棒石能有效增加小白菜的产量,该试验中,1.0% AC 处理下小白菜产量最高。

(2) 施用凹凸棒石可提高酸性土壤的 pH,对土壤养分含量没有的显著影响,但过量施用($\geq 2.0\%$ AC)可导致土壤速效养分下降。

(3) 施用不同比例的凹凸棒石可有效降低土壤有效镉含量,降幅达 17.75%~44.46%,对镉污染土壤的修复具有显著效果;有效降低小白菜对镉的吸收,降幅达 12.10%~47.69%。

结合小白菜生物量和土壤养分调查结果,推荐凹凸棒石添加比例为 1.0%,此时小白菜产量最高,土壤有效镉降低 25.83%,小白菜地上部镉含量降低 24.56%,该研究表明,向镉污染土壤添加凹凸棒石是一种简单易行的重金属污染土壤的原位钝化修复技术方法。

参考文献

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业,2014(5):10-11.
- [2] 王凯荣,张格丽. 农田土壤镉污染及其治理研究进展[J]. 作物研究,2006,20(4):359-364.
- [3] MORENOCASELLES J, MORAL R, PÉREZESPINOSA A, et al. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant [J]. Journal of plant nutrition, 2000, 23(2): 243-250.
- [4] PARK J H, LAMB D, PANEERSELVAM P, et al. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 185(2/3): 549-574.
- [5] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23): 72-80.
- [6] 周杰,刘宁,李云,等. 凹凸棒石粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(6): 50-55.
- [7] 罗有文,周岩民,王恬. 凹凸棒石粘土的生物学功能及其在动物生产上的应用[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(6): 159-164.
- [8] 赵美芝,邵宗臣,邓友军,等. 有机粘土的特性及其对肥料养分的缓释作用[J]. 矿物学报, 2001, 21(2): 189-195.

(下转第 173 页)

论是散生竹还是丛生竹,单株秆重与秆高呈正相关,均随着秆高的增加而增大,对于不同竹种,这种变化强度有所不同。黄竹是乔木型丛生竹,秆高 5~15 m,变化幅度较大,因此也是对竹材鲜重影响较大的因素。曲线回归分析表明,所有曲线方程均达到极显著水平($P < 0.01$),幂函数曲线方程是描述单株鲜重与高度关系的最优方程。拟合方程为 $W = 1.211H^4$, $R^2 = 0.948$ (图 4)。

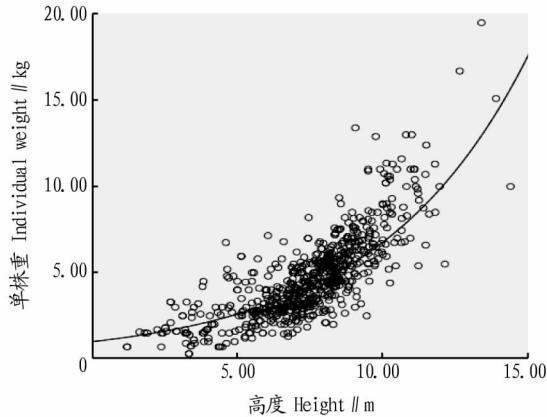


图 4 黄竹单秆鲜重随秆高变化模型

Fig. 4 Fresh weight change model with culm height stem model of *Dendrocalamus membranaceus*

2.2.3 单株鲜重与胸径、高度回归分析。在竹林中,相同胸径的立竹,由于出笋位置和出笋时间不同,供竹笋生长的光照、水分及养分亦不相同,对竹笋生长产生较大影响。如出笋初期营养和水分充足,笋体粗壮均匀,后期由于营养消耗殆尽,竹笋小且弱。胸径相同的立竹秆高不尽相同,其单株秆鲜重亦有差异。在测产时,采用胸径、秆高进行产量预测,估算结果将更准确。曲线回归分析表明,所有曲线方程均达到极显著水平($P < 0.01$),二次曲线方程是描述单株鲜重与胸径、高度关系的最优方程。拟合方程为 $W = 0.135DH + 0.0001(DH)^2$, $R^2 = 0.969$ (图 5)。

3 结论与讨论

(1)黄竹人工林 5 龄成林立竹量 9 779 株/hm²,采伐总立竹株数的 52.6%,获得竹材 23.5 t/hm²。与广西主要用材丛生竹相比,黄竹人工林的竹材产量处于较低水平。

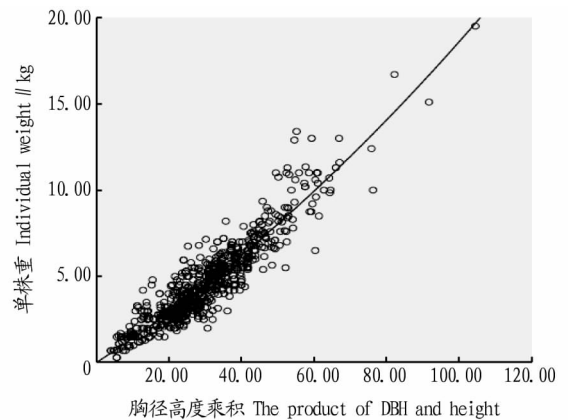


图 5 黄竹单秆鲜重随胸径、高度变化模型

Fig. 5 Fresh weight change with DBH, culm height model of *Dendrocalamus membranaceus*

(2)黄竹人工林每丛立竹 5~25 株,平均 16 株/丛,立竹株数 15~16 株的竹丛最多,林分平均胸径 3.9 cm,平均高度 7.7 m,与天然黄竹林分相比,人工林整体上密度大,秆形小。

(3)利用 SPSS 软件拟合的黄竹材单株鲜重与胸径、高度之间的最优回归方程 $W = 0.135DH + 0.0001(DH)^2$;单株鲜重与立竹胸径的最优回归方程 $W = -0.153D + 0.325D^2$ 。这 2 个方程的可信度高,可以利用回归方程编制一元重量表和二元重量表,供调查时使用。虽然单株鲜重与竹材高度相关程度高,拟合的回归方程也较好,但立竹高度不易准确测定,因此在生产中多不采用高度预测产量。而胸径是比较容易获得的准确数据,在立竹高度不易测量的情况下,利用正常立竹胸径数据也能准确地预测竹林产量。

参考文献

- [1] 周芳纯. 竹林培育学[M]. 北京:中国林业出版社,1998.
- [2] 安曼云,杨汉奇,杨宇明,等. 我国黄竹天然竹林资源现状和保护策略分析[J]. 山东林业科技,2010(4):111-114.
- [3] 辉朝茂. 黄竹生物学特性的研究[J]. 西南林学院学报,1989,9(2):108-115.
- [4] 黄大勇,戴启惠. 优良丛生竹选择和培育技术[J]. 广西林业科学,2002,31(3):137-138.
- [5] 黄大勇,岑美红,覃红棉,等. 广西田阳县石山区竹产业发展对策[J]. 广西林业科学,2009,38(2):110-112.
- [6] 李祚文,王剑. 毛竹分株竹高与胸径的表型分析和遗传测定[J]. 现代园艺,2015(6):8-9.
- [7] 范迪富,黄顺生,廖启林,等. 不同量剂凹凸棒石粘土对镉污染菜地的修复实验[J]. 地质学刊,2007,31(4):323-328.
- [8] 廖启林,刘聪,朱伯万,等. 凹凸棒石调控 Cd 污染土壤的作用及其效果[J]. 中国地质,2014,41(5):1693-1704.
- [9] 魏荣道,崔峤. 甘肃临泽凹凸棒石粘土矿开发应用研究[J]. 甘肃科学学报,2005,17(3):43-45.
- [10] 刘左军,陈正宏,袁惠君,等. 凹凸棒石粘土对土壤团粒结构及小麦生长的影响[J]. 土壤通报,2010,41(1):142-144.
- [11] 袁惠君,刘左军,张旭霞,等. 凹凸棒石粘土对灌淤土养分含量及小麦生长的影响[J]. 兰州理工大学学报,2008,34(6):82-84.
- [12] 范迪富,黄顺生,廖启林,等. 不同量剂凹凸棒石粘土对镉污染菜地的修复实验[J]. 地质学刊,2007,31(4):323-328.
- [13] 廖启林,刘聪,朱伯万,等. 凹凸棒石调控 Cd 污染土壤的作用及其效果[J]. 中国地质,2014,41(5):1693-1704.
- [14] 王展,张玉龙,虞娜,等. 不同冻融处理土壤对镉的吸附能力及其影响因素分析[J]. 农业环境科学学报,2013,32(4):708-713.

(上接第 103 页)