

套种条件下混合螯合剂对污染土壤 Cd 淋滤行为的影响

周建利¹, 吴启堂^{2*}, 卫泽斌², 郭晓方², 丘锦荣³, 黄柱坚⁴

(1. 长江大学农学院, 荆州 434025; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广东省高校土壤环境与废物资源农业利用重点实验室, 广州 510642; 3. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 4. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:为了研究螯合剂对污染土壤 Cd 向下迁移的影响, 对采自广东省乐昌市和清远市的 2 种铅锌矿废水污染水稻土 (分别为中性和酸性土壤) 进行 100 cm 土柱室外淋溶试验, 研究在玉米与东南景天套种系统中, 在 5 mmol·kg⁻¹ 土的混合螯合剂 [MC: 柠檬酸: 味精废液: EDTA: KCl (摩尔比) = 10: 1: 2: 3] 的强化作用下对 2 种污染土壤中 Cd 的淋滤行为的影响。结果表明, 施加混合螯合剂后第 2 d, 混合螯合剂能明显提高 2 种土壤各土层淋滤液 Cd 浓度; 施后第 8 d 混合螯合剂仍能继续提高中性土壤 20 cm 以下土层和酸性土壤 60 cm 以下土层淋滤液 Cd 的浓度, 但其活化作用均已迅速下降。施后第 2 d 和第 8 d, 2 种土壤各土层的套种 + MC 处理的淋滤液 Cd 浓度均超过国家地下水质量标准 (GB/T 14848-93)。施加混合螯合剂可降低中性土壤表层全 Cd 量。不同处理的土壤 Cd 均有向下层迁移的趋势, 尤其是酸性土壤, 在 20 cm 和 40 cm 处不同处理的全 Cd 量与起始值比较分别下降了 40% ~ 58% 和 39% ~ 49%, 经过 100 d 的修复即可达到土壤环境质量标准 (GB 15618-1995)。上述结果表明, 施用混合螯合剂对 Cd 污染土壤的地下水水质存在一定的潜在污染风险。

关键词: 土壤; 镉; 土柱试验; 混合螯合剂; 套种

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3440-08

Effects of Mixed Chelators on the Leaching of Cadmium in Contaminated Soils Under Intercropping System

ZHOU Jian-li¹, WU Qi-tang², WEI Ze-bin², GUO Xiao-fang², QIU Jin-rong³, HUANG Zhu-jian⁴

(1. College of Agriculture, Yangtze University, Jingzhou 434025, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Waste Reuse in Agriculture of Guangdong High Education Institutions, College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to elucidate the influence of chelators on Cd leaching in contaminated soil, outdoor soil column (100 cm) leaching experiments were conducted using two paddy soils irrigated with Pb-Zn mining wastewater. Soil samples which under intercropping systems were collected from Qingyuan City (acid soil with pH 4.63) and Lechang city (neutral soil with pH 6.51), Guangdong Province of China. The mixture of chelators (MC) comprised of citric acid, monosodium glutamate waste liquid, EDTA and KCl with molar ratio of 10: 1: 2: 3 at the concentration of 5 mmol·kg⁻¹ soil. The intercropping system used in this study was a Zn- and Cd-hyperaccumulator (*Sedum alfredii*) and a low-accumulating crop (*Zea mays*). Results showed that at day 2 after the application of MC, the Cd concentrations in leachates from every layer of neutral and acid soils increased significantly in the treatment with intercropping and MC. At day 8 the concentrations of Cd in leachate from layers below 20 cm in the neutral soil and below 60 cm in the acid soil were still significantly higher than those of control. However, the mobility of Cd was decreased greatly compared with that at day 2. At day 2 and day 8 the Cd concentrations in leachates from every layer of neutral and acid soils in the Co-crop + MC treatments exceed the value of the Groundwater Quality Standards (GB/T 14848-93). Cd in all soil columns showed the trend to migrate downwards, especially in the acid soil. The total Cd in the soil layers of 20 cm and 40 cm was decreased by 40% - 58% and 39% - 49% respectively at the end of the experiments compared to the initial value. After leaching of 100 days, the total Cd in 0-40 cm soil layer of acid soil reached the limit of National Soil Environmental Quality Standards (GB 15618-1995). The results also implied that in Cd-contaminated soil MC addition might enhance the potential risks of Cd contamination in groundwater.

Key words: soils; cadmium; soil column experiments; mixed chelators; intercropping

镉 (Cd) 作为重金属“五毒”元素之一, 可通过食物链影响人体健康, 严重时会导致各种疾病如高血压、骨痛病、肝损害和肺水肿等^[1]。自 1955 年日本发生“镉米事件”以来, Cd 污染问题已受到了人们越来越多的关注。许多修复技术已经被应用于包括 Cd 在内的重金属污染场地, 如土壤淋洗、玻璃化和电解

收稿日期: 2011-01-20; 修订日期: 2011-05-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA10Z405, 2007AA061001-3); 国家自然科学基金项目 (41071306, 40801115); 广东省科技计划项目 (2009B030802016, 2009A020101005, 2007A032303001)

作者简介: 周建利 (1971 ~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: zhjl1233@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wuqitang@scau.edu.cn

等,但这些传统修复技术成本极高^[2, 3]. 植物提取技术是一种修复重金属污染土壤的很有潜力的新技术^[4]. 一些研究表明利用超富集植物对重金属污染土壤进行修复是可行的^[5~11]. 植物提取技术的成功决定于一些因素,包括土壤污染物浓度、土壤重金属的生物有效性、植物吸收量和累积重金属的部位等^[12, 13]. 有研究表明螯合剂如 EDTA 和柠檬酸能提高重金属的移动性,从而促进植物提取^[13~18]. 然而,EDTA 存在价格较高以及可能造成土壤和水体污染的缺点^[19]. 吴启堂等^[20]研制了一种混合螯合剂(MC: 柠檬酸: 味精废液: EDTA: KCl 摩尔比 = 10: 1: 2: 3),经盆栽试验表明^[19],该混合螯合剂能促进 2 种超富集植物遏蓝菜和东南景天对 Cd 和 Zn 的吸收,其效率高于相同浓度的 EDTA;经大田试验获得相同效果^[4, 21]. 黄细花等^[22]通过盆栽试验,研究在套种条件下混合螯合剂对重金属污染土壤的化学淋洗和植物修复的影响,也取得了良好效果. 但对这一类植物-化学联合修复技术需要关注的一个问题是淋滤液及其所溶解的土壤重金属的去向和对地下水

的污染风险. 陈亚华等^[23]通过室内土柱淋滤试验,对 EDDS 和 EDTA 诱导植物修复的土壤重金属淋滤行为进行了有益探讨. 但采用原始状态的污染土层,结合螯合诱导植物修复技术,并在室外进行的土柱淋洗试验尚未见报道. 本研究采用田间原始状态的土层(0~100 cm),在室外的自然条件下,通过在东南景天和玉米套种条件下的土柱淋洗试验,探讨了混合螯合剂对 2 种污染土壤(不同 pH 和不同质地)中重金属 Cd 向下迁移的影响,初步分析其对地下水的污染风险.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试的土壤分别采自广东省清远市和乐昌市某铅锌矿废水污染的水稻土,分别为酸性土壤和中性土壤. 供试土壤的表土(0~20 cm)的基本理化性质见表 1. 可以看出,供试的 2 种土壤均受到 Cd 的污染(土壤环境质量标准 GB 15618-1995,二级限量标准 pH < 6.5 时, Cd < 0.30 mg·kg⁻¹).

表 1 供试土壤的表土(0~20 cm)基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physicochemical properties of the surface of the tested soils												
土壤类型	pH	碱解 N /mg·kg ⁻¹	速效 K /mg·kg ⁻¹	速效 P /mg·kg ⁻¹	全 N /g·kg ⁻¹	全 K /g·kg ⁻¹	全 P /g·kg ⁻¹	有机质 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	全 Cd /mg·kg ⁻¹	有效 Cd /mg·kg ⁻¹	土壤质地
中性	6.51	106.95	40.21	8.39	2.13	18.23	0.651	41.39	12.52	1.298	0.686	重壤土
酸性	4.63	131.5	108.5	50.33	1.83	23.78	0.554	38.98	6.08	0.510	0.458	砂壤土

1) 重金属有效含量是 DTPA 提取态

供试的植物东南景天(*Sedum alfredii* H.)是 Cd/Zn 超富集植物^[24, 25],取自浙江衢州古老铅锌矿山. 供试的玉米(*Zea mays*)品种是云石 5 号,属重金属低累积品种^[26, 27].

供试的螯合剂柠檬酸和 EDTA(乙二铵四乙酸二钠)以及 KCl 均为分析纯试剂;味精废液:取自广州市味精厂,含谷氨酸钠 68.94 g·L⁻¹, pH 5.23. 混合螯合剂(MC)的配方为:柠檬酸:味精废液:EDTA:KCl(摩尔比) = 10:1:2:3^[20].

1.2 试验设计和方法

1.2.1 试验处理设置

试验设置 3 个处理:CK(不种植物和不加 MC),套种(东南景天与玉米套种且不加 MC),套种 + MC(东南景天与玉米套种且在东南景天收获前 10 d 施加 5 mmol·kg⁻¹土的 MC, MC 的施加量按每土柱表层(0~20 cm)的烘干土重计算). 每个处理 3 次重复,随机区组排列. 2 种土壤:酸性污染土壤和中性污染土壤.

1.2.2 试验装置和装土

试验所用的土柱为内径 19 cm、高 100 cm、厚 0.5 cm 的有机玻璃圆筒(见图 1),底部密封,每 20 cm 打一小孔,孔径 2 cm. 装土时,每小孔插入一根外径为 1.6 cm、长 25 cm 的塑料管(每根塑料管上打一排孔径约 1 cm 的 8 个微孔,塑料管外包一层尼龙网,微孔向上置入土柱的小孔中),土柱小孔与塑料管的空隙用玻璃胶密封,此装置用于收集土壤淋滤液. 平时 1~4 层的塑料管用橡皮塞堵上,第 5 层(最底层)的塑料管用于排除渍水,使土壤淋滤液能从上往下移动. 每一重复的 3 个处理(即 3 根土柱)置于同一个不锈钢铁架上. 不锈钢铁架分 3 层,底层距地面 15 cm,底层与第 2 层间距 25 cm,第 2 层与第 3 层间距 40 cm.

根据土壤自然剖面分层采土,每层 20 cm,同时分别测定各土层土壤湿基容重,采土时用内衬塑料袋的编织袋装土壤,以免土壤水分在运输过程中损失. 采回后根据土壤容重尽快称取各层所需土壤重,

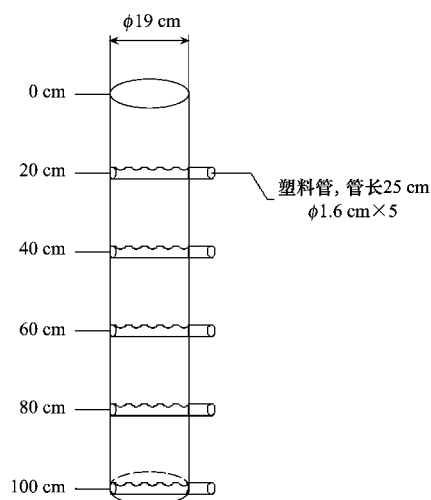


图1 土柱圆筒构造

Fig. 1 Soil column

按照田间土层次序从最下层(80~100 cm)开始填入土柱中,压紧使其至预定高度,以便尽量还原土壤在田间的原始状态。

1.2.3 植物种植和混合螯合剂的施加方法

试验在华南农业大学资环学院环境科学与工程系网室外露天进行。东南景天在种植前20 d育苗,玉米种子用水浸泡24 h,每个土柱播3粒玉米种子和3株东南景天(CK处理除外)。2008年4月6日种植玉米和东南景天,4月14日给玉米间苗,每柱只留1株玉米苗,6月20日施加混合螯合剂,6月30日收获东南景天,7月15日收获玉米,7月20日采集土柱各土层土样。整个试验期间,在土柱旁边开阔的地方放置一雨量器(LQX-YL),用于测定试验期间的降雨量。

每个处理的日常管理都是在同一水平上进行。根据土壤墒情及时浇水,玉米苗长至三叶期间苗,每土柱留1株。在整个试验期间每土柱施9g芭田蓝复合肥(15-6-8,总养分 $\geq 29\%$),分3次施用。

根据每土柱0~20 cm土层土壤重量计算混合螯合剂用量。酸性土壤的套种+MC处理,其螯合剂溶于500 mL雨水浇入土壤中(此时雨水较多,平时用塑料桶收集雨水),再用500 mL雨水淋洗东南景天叶片;CK和套种处理则加1 000 mL雨水。中性土壤的套种+MC处理,其螯合剂溶于300 mL雨水浇入土壤中,再用300 mL雨水淋洗东南景天叶片;CK和套种处理则加600 mL雨水。此后2 d每天酸性土壤每柱浇1 000 mL雨水,中性土壤每柱浇600 mL雨水。

1.2.4 样品的采集、处理和分析

水样的采集和处理:施加混合螯合剂前13 d、前6 d和施后第2 d、第8 d各采1次水样。取水样时,中性土壤每土柱加1 000 mL雨水,酸性土壤每土柱加2 000 mL雨水,然后拔出橡皮塞用50 mL塑料瓶接水样。水样取回实验室后,当天测定pH,同时过滤于30 mL塑料瓶加一滴浓硝酸(优级纯),置于冰箱中冷藏保存待分析Cd含量。

玉米的采集和处理:剪取玉米植株地上部并称重;脱粒将玉米粒置于信封中并称重;然后将植株茎叶切碎混匀从中取150 g左右,先用自来水冲洗干净,再用双蒸水漂洗,晾干置于信封中;将装于信封中的玉米粒和茎叶在65℃下烘干至恒重,用高速万能粉碎机(XA-1A)粉碎贮存备用,同时测其水分含量。

东南景天的采集和处理:剪取东南景天地上部,用自来水冲洗干净,再用双蒸水漂洗3遍,晾干,称重,置于信封中在65℃下烘干至恒重,用飞利浦搅拌机(HR2094)粉碎贮存备用,同时测其水分含量。

土样的采集和处理:试验结束后将各土层的塑料管拔出,用竹片挖出约500 g左右土样,风干,粉碎,过20目和100目的尼龙筛,贮存备用。

土壤样品Cd的测定参考国家标准测定方法GB/T 17141-1997,其它项目的测定采用常规方法^[28]。植物样品Cd的测定参考国家标准测定方法GB/T 5009.15-1996。水样Cd的测定采用原子吸收光谱法(HITACHI Z-5700),pH采用pH计(PHS-3C)电位法。土壤和植物样品Cd的分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-4)和标准植物样品(GSS-1)进行质量控制,回收率均在允许范围内。

1.3 数据分析

采用SAS 9.0软件对数据进行方差分析和多重比较。

2 结果与分析

2.1 不同处理对土壤淋滤液Cd浓度的影响

由表2可知,施加混合螯合剂后第2 d,中性土壤中套种+MC处理的各土层淋滤液Cd浓度均显著高于套种处理。施后第8 d,套种+MC处理在20 cm以下土层淋滤液Cd浓度均显著高于CK和套种处理,但比施后第2 d均降低了约4倍。结果表明施后第2 d混合螯合剂能明显提高中性土壤各土层淋滤液Cd浓度;施后第8 d混合螯合剂继续提高中性土壤20 cm以下土层淋滤液Cd浓度,但其活化作用已迅速下降。

对于酸性土壤(见表 2),施后第 2 d,各土层套种 + MC 处理的淋滤液 Cd 浓度显著高于 CK 和套种处理;施后第 8 d,在 60 cm 以下土层中,套种 + MC 处理的淋滤液 Cd 浓度显著高于其它处理.表明混合螯合剂在施后第 2 d 能显著提高酸性土壤各层淋滤液 Cd 浓度,但施后第 8 d 混合螯合剂在酸性土壤 0 ~ 60 cm 土层中已失去了对 Cd 的活化作用,但仍然影响 60 cm 以下土层淋滤液 Cd 的浓度,然而其活

化作用比施后第 2 d 下降了 2 ~ 10 倍.

由表 2 可知,施后第 2 d,中性土壤和酸性土壤各土层的套种 + MC 处理的淋滤液 Cd 浓度均超过国家地下水质量标准(GB/T 14848-93)的四级标准($Cd \leq 10 \mu g \cdot L^{-1}$),而施后第 8 d 仍然超过国家地下水质量标准的二级标准($Cd \leq 1 \mu g \cdot L^{-1}$),表明施用混合螯合剂对 Cd 污染土壤的各层地下水水质存在一定的潜在污染风险.

表 2 施加混合螯合剂前后不同处理对各土层淋滤液 Cd 浓度的影响¹⁾/ $\mu g \cdot L^{-1}$
Table 2 Effects of different treatments on the Cd concentration in the leachate from the different soil layers / $\mu g \cdot L^{-1}$

土壤类型	土层深度/cm	处理	施前 13 d	施前 6 d	施后第 2 d	施后第 8 d
中性	20	CK	2.88 ± 2.14a	1.14 ± 0.63a	4.62 ± 1.15ab	0.74 ± 0.66a
		套种	0.29 ± 0.25b	0.29 ± 0.23b	0.50 ± 0.17b	0.13 ± 0.11a
		套种 + MC	0.46 ± 0.37b	0.44 ± 0.39b	10.00 ± 6.46a	2.44 ± 2.18a
	40	CK	0.69 ± 0.64a	0.13 ± 0.12a	1.58 ± 1.45b	0.22 ± 0.15b
		套种	0.14 ± 0.09b	0.03 ± 0.01a	0.22 ± 0.11b	0.09 ± 0.07b
		套种 + MC	0.19 ± 0.15b	0.03 ± 0.03a	21.60 ± 18.88a	4.93 ± 2.33a
	60	CK	0.46 ± 0.38a	0.21 ± 0.16a	1.66 ± 1.57ab	0.16 ± 0.06b
		套种	0.14 ± 0.13a	0.06 ± 0.05a	0.41 ± 0.15b	0.09 ± 0.04b
		套种 + MC	0.23 ± 0.18a	0.16 ± 0.12a	14.07 ± 12.77a	2.64 ± 2.04a
	80	CK	0.61 ± 0.34a	0.35 ± 0.44a	1.09 ± 0.91b	0.26 ± 0.17b
		套种	0.09 ± 0.04b	0.10 ± 0.08a	0.32 ± 0.09b	0.13 ± 0.09b
		套种 + MC	0.24 ± 0.21ab	0.10 ± 0.05a	9.70 ± 6.25a	2.32 ± 0.76a
	100	CK	0.74 ± 0.73a	0.18 ± 0.13a	2.88 ± 1.95b	0.42 ± 0.15b
酸性	20	套种	0.15 ± 0.04a	0.03 ± 0.03a	0.32 ± 0.16b	0.12 ± 0.04b
		套种 + MC	0.23 ± 0.23a	0.06 ± 0.04a	21.77 ± 8.89a	3.90 ± 0.64a
	40	CK	20.2 ± 15.1a	0.79 ± 0.18a	7.65 ± 3.64ab	3.33 ± 1.61a
		套种	6.14 ± 3.68a	0.41 ± 0.25b	2.25 ± 1.26b	0.31 ± 0.28b
		套种 + MC	4.29 ± 1.46a	0.17 ± 0.10b	12.40 ± 5.95a	0.23 ± 0.12b
	60	CK	12.99 ± 10.43a	2.00 ± 1.02a	10.00 ± 8.59b	5.1 ± 2.61a
		套种	2.66 ± 0.59a	0.12 ± 0.04a	4.73 ± 4.61b	0.86 ± 0.37b
		套种 + MC	3.18 ± 1.50a	0.14 ± 0.07a	38.30 ± 9.28a	2.05 ± 1.11b
	80	CK	2.76 ± 3.00a	0.55 ± 0.46a	2.45 ± 1.62b	4.14 ± 2.66a
		套种	1.88 ± 0.71a	0.07 ± 0.04a	1.35 ± 1.22b	0.39 ± 0.35b
		套种 + MC	2.38 ± 1.26a	0.07 ± 0.06a	55.87 ± 32.35a	1.75 ± 0.21b
	100	CK	1.21 ± 0.42a	0.05 ± 0.05a	0.23 ± 0.13b	0.13 ± 0.06b
		套种	1.25 ± 0.56a	0.09 ± 0.04a	0.20 ± 0.06b	0.07 ± 0.05b
		套种 + MC	1.78 ± 1.26a	0.01 ± 0.01a	43.2 ± 23.93a	3.96 ± 1.69a
		CK	1.50 ± 0.57a	0.01 ± 0.01a	0.11 ± 0.04b	0.04 ± 0.04b
		套种	1.05 ± 0.26ab	n. d.	0.09 ± 0.01b	0.03 ± 0.02b
		套种 + MC	0.67 ± 0.36b	n. d.	13.93 ± 7.1a	4.86 ± 0.49a

1) 表中数值为平均值 ± 标准差(n = 3); n. d. 表示未检出;每土层同列数据具有相同字母表示无显著差异(Duncan 法, P = 0.05),下同

2.2 不同处理对土壤淋滤液 pH 的影响

从表 3 可以看出,对于中性土壤,施前 13 d 和施前 6 d 各土层不同处理淋滤液的 pH 均无显著差异.施后第 2 d,只有 100 cm 处套种 + MC 处理淋滤液 pH 显著低于 CK 和套种处理.施后第 8 d,在 80 cm 处套种 + MC 处理淋滤液 pH 显著低于 CK 处理.结果表明在施加混合螯合剂前,种植植物与否并不影响中性土壤各土层淋滤液的 pH 值;施后第 2 d 和

第 8 d 在套种和混合螯合剂的共同作用下能显著降低中性土壤深层淋滤液 pH 值.

对于酸性土壤(见表 3),施前 13 d 各土层不同处理淋滤液 pH 无显著差异.施前 6 d,在 20 cm 处的 CK 处理淋滤液 pH 显著低于其它处理.施后第 2 d 各土层不同处理淋滤液 pH 均无显著差异.施后第 8 d,在 40 cm 和 60 cm 处,套种 + MC 处理淋滤液 pH 显著高于 CK 处理.结果表明东南景天和玉米套

种能提高酸性土壤表层淋滤液 pH 值;施后第 2 d, 2 d 在套种与混合螯合剂的共同作用下能提高酸性土壤 40 cm 和 60 cm 处淋滤液 pH 值.

表 3 施加混合螯合剂前后不同处理对各土层淋滤液 pH 的影响
Table 3 Effects of different treatments on pH of the leachate from different soil layers

土壤类型	土层深度 /cm	处理	施前 13 d	施前 6 d	施后第 2 d	施后第 8 d
中 性	20	CK	6.57 ± 0.41a	6.61 ± 0.42a	6.54 ± 0.52a	6.50 ± 0.33a
		套种	6.42 ± 0.47a	6.67 ± 0.80a	6.87 ± 0.27a	6.28 ± 0.84a
		套种 + MC	6.50 ± 0.64a	6.69 ± 0.72a	6.34 ± 0.40a	6.39 ± 0.19a
	40	CK	7.13 ± 0.36a	7.20 ± 0.13a	7.30 ± 0.21a	6.86 ± 0.18a
		套种	7.08 ± 0.51a	7.09 ± 0.39a	7.27 ± 0.31a	6.90 ± 0.23a
		套种 + MC	7.20 ± 0.58a	6.94 ± 0.40a	7.22 ± 0.21a	6.81 ± 0.15a
	60	CK	7.23 ± 0.49a	6.94 ± 0.32a	7.15 ± 0.41a	6.86 ± 0.20a
		套种	7.26 ± 0.28a	7.07 ± 0.33a	7.05 ± 0.16a	6.79 ± 0.13a
		套种 + MC	6.83 ± 0.18a	6.81 ± 0.32a	7.08 ± 0.20a	7.04 ± 0.13a
	80	CK	7.20 ± 0.19a	7.06 ± 0.21a	7.06 ± 0.33a	6.84 ± 0.08a
		套种	7.07 ± 0.38a	7.04 ± 0.34a	7.19 ± 0.13a	6.76 ± 0.15ab
		套种 + MC	7.05 ± 0.26a	6.92 ± 0.58a	7.01 ± 0.29a	6.58 ± 0.12b
	100	CK	7.31 ± 0.33a	7.31 ± 0.21a	6.82 ± 0.13a	6.97 ± 0.13a
		套种	7.32 ± 0.14a	7.27 ± 0.29a	6.75 ± 0.12a	7.01 ± 0.17a
		套种 + MC	7.36 ± 0.29a	7.28 ± 0.29a	6.39 ± 0.11b	7.04 ± 0.12a
酸 性	20	CK	5.28 ± 0.22a	5.36 ± 0.26b	4.76 ± 0.17a	5.40 ± 0.30a
		套种	5.84 ± 0.57a	6.22 ± 0.11a	5.78 ± 0.82a	6.00 ± 0.53a
		套种 + MC	5.79 ± 0.38a	6.14 ± 0.18a	4.49 ± 1.55a	5.91 ± 0.23a
	40	CK	5.86 ± 0.75a	5.93 ± 0.27a	5.70 ± 0.45a	5.65 ± 0.15b
		套种	6.19 ± 0.23a	6.08 ± 0.46a	6.04 ± 0.11a	6.47 ± 0.09a
		套种 + MC	6.03 ± 0.20a	6.24 ± 0.25a	6.04 ± 0.41a	6.44 ± 0.18a
	60	CK	6.28 ± 0.52a	6.28 ± 0.44a	6.24 ± 0.67a	6.16 ± 0.28b
		套种	6.39 ± 0.36a	6.42 ± 0.21a	6.73 ± 0.22a	6.59 ± 0.18ab
		套种 + MC	6.33 ± 0.25a	6.38 ± 0.43a	6.30 ± 0.24a	6.69 ± 0.13a
	80	CK	6.51 ± 0.24a	6.44 ± 0.14a	6.56 ± 0.25a	6.57 ± 0.11a
		套种	6.61 ± 0.29a	6.64 ± 0.28a	6.83 ± 0.35a	6.78 ± 0.09a
		套种 + MC	6.61 ± 0.20a	6.63 ± 0.15a	6.66 ± 0.19a	6.82 ± 0.12a
	100	CK	6.86 ± 0.06a	6.61 ± 0.01a	6.95 ± 0.40a	6.85 ± 0.07a
		套种	6.86 ± 0.16a	6.53 ± 0.04a	7.32 ± 0.31a	7.10 ± 0.27a
		套种 + MC	6.88 ± 0.20a	6.46 ± 0.11a	7.15 ± 0.31a	6.89 ± 0.18a

2.3 不同处理对各土层土壤 Cd 含量及其 pH 的影响

由表 4 可知,中性土壤中各土层不同处理之间的土壤 pH 均无显著差异;对于酸性土壤,在 40 cm 处套种 + MC 处理的土壤 pH 显著低于 CK 处理.表明在套种条件下混合螯合剂强化植物修复技术对 80 cm 以上土层的中性土壤 pH 没有影响,但混合螯合剂可降低酸性土壤 40 cm 处的 pH.各土层不同处理的中性土壤 pH 均略低于土壤起始值,但对于酸性土壤则明显低于土壤起始值,尤其是 60 cm 以下的土层起始值为中性,试验结束后均变为酸性.表明酸性土壤的淋溶作用较强烈.

从土壤有效 Cd 含量来看(见表 4),中性土壤和酸性土壤各土层不同处理的有效 Cd 含量均无显著差异.与土壤起始值相比,试验结束后酸性土壤不同处理的有效 Cd 量均有向下逐层提高的趋势,在 60

cm 以下土层明显高于土壤起始值.说明不同处理的酸性土壤有效 Cd 均有向下迁移的趋势.从土壤全 Cd 含量来看(见表 4),不同处理的中性土壤全 Cd 含量在 20、40 cm 处均低于土壤起始值,分别降低了 1% ~ 39% 和 12% ~ 60%;而在 60 cm 以下土层刚好相反,分别提高了 6% ~ 19%、14% ~ 60% 和 69% ~ 96%.表明中性土壤中不同处理在 40 cm 以上土层的 Cd 向下迁移,从而提高下层土壤全 Cd 量.在 20 cm 处套种 + MC 的土壤全 Cd 量显著低于套种处理,说明施加混合螯合剂可显著降低中性土壤表层的全 Cd 量.对于酸性土壤,在 60 cm 处,套种 + MC 处理土壤全 Cd 量显著低于 CK 处理,表明在套种和混合螯合剂的共同作用下可显著降低酸性土壤 60 cm 处全 Cd 含量.对照土壤起始值,与有效 Cd 量有相同规律,不同处理的酸性土壤全 Cd 均有向

下强烈迁移的趋势. 在 20 cm 和 40 cm 处,不同处理的酸性土壤全 Cd 与起始值比较分别下降了 40% ~ 58% 和 39% ~49%. 在土柱试验这样的特殊环境下, 不同处理的酸性污染土壤表层(0 ~40 cm)的 Cd 含量经 100 d 的修复即可达到土壤环境质量标准(GB 15618-1995)的二级标准($Cd \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

表 4 试验结束后各土层不同处理的土壤全 Cd 量和有效含量及 pH 比较
Table 4 Concentrations of total and DTPA-extractable Cd and pH of different soil layers under different treatments

土壤类型	项目	处理	土层深度/cm				
			20	40	60	80	100
中性	pH	CK	6.33 ± 0.05a	7.88 ± 0.03a	7.70 ± 0.26a	7.61 ± 0.19a	7.35 ± 0.09a
		套种	6.36 ± 0.16a	7.80 ± 0.08a	7.87 ± 0.06a	7.58 ± 0.28a	7.62 ± 0.11a
		套种 + MC	6.07 ± 0.52a	7.79 ± 0.12a	7.79 ± 0.20a	7.48 ± 0.16a	7.29 ± 0.43a
		土壤起始值	6.51	7.95	7.93	7.69	7.50
	有效 Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	CK	0.86 ± 0.04a	0.14 ± 0.03a	0.06 ± 0.04a	0.03 ± 0.01a	0.02 ± 0.01a
		套种	0.91 ± 0.42a	0.39 ± 0.23a	0.05 ± 0.02a	0.02 ± 0.00a	0.02 ± 0.01a
		套种 + MC	0.50 ± 0.30a	0.40 ± 0.18a	0.06 ± 0.02a	0.05 ± 0.02a	0.02 ± 0.00a
		土壤起始值	0.69	0.40	0.07	0.03	0.01
	全 Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	CK	1.19 ± 0.16a	0.59 ± 0.12a	0.18 ± 0.05a	0.13 ± 0.01a	0.11 ± 0.02a
		套种	1.28 ± 0.34a	0.65 ± 0.29a	0.18 ± 0.02a	0.11 ± 0.01a	0.10 ± 0.02a
		套种 + MC	0.79 ± 0.29b	0.62 ± 0.17a	0.20 ± 0.03a	0.16 ± 0.05a	0.12 ± 0.01a
		土壤起始值	1.30	0.74	0.17	0.10	0.06
酸性	pH	CK	4.17 ± 0.02a	4.39 ± 0.09a	4.46 ± 0.24a	4.44 ± 0.23a	5.30 ± 0.36a
		套种	4.04 ± 0.23a	4.20 ± 0.08ab	4.34 ± 0.02a	4.59 ± 0.35a	5.11 ± 0.74a
		套种 + MC	3.96 ± 0.12a	4.16 ± 0.03b	4.30 ± 0.07a	4.63 ± 0.25a	4.97 ± 0.31a
		土壤起始值	4.63	6.29	6.29	6.97	6.97
	有效 Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	CK	0.14 ± 0.01a	0.12 ± 0.04a	0.33 ± 0.04a	0.35 ± 0.07a	0.35 ± 0.18a
		套种	0.19 ± 0.07a	0.18 ± 0.07a	0.28 ± 0.18a	0.35 ± 0.05a	0.39 ± 0.18a
		套种 + MC	0.23 ± 0.08a	0.17 ± 0.05a	0.28 ± 0.05a	0.37 ± 0.09a	0.36 ± 0.03a
		土壤起始值	0.46	0.29	0.29	0.15	0.15
	全 Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	CK	0.22 ± 0.02a	0.23 ± 0.07a	0.53 ± 0.06a	0.44 ± 0.12a	0.44 ± 0.19a
		套种	0.25 ± 0.09a	0.28 ± 0.08a	0.42 ± 0.12ab	0.45 ± 0.03a	0.51 ± 0.17a
		套种 + MC	0.29 ± 0.06a	0.28 ± 0.03a	0.37 ± 0.03b	0.46 ± 0.05a	0.44 ± 0.03a
		土壤起始值	0.51	0.46	0.46	0.28	0.28

2.4 东南景天和玉米的生物量及其 Cd 含量
由表 5 可知, 2 种土壤不同处理的东南景天和玉米地上部生物量和 Cd 含量、玉米籽粒产量及东南景天与玉米对 Cd 总提取量均无显著差异. 中性土壤中 2 个处理的东南景天 Cd 含量以及总提取量均高于酸性土壤,这可能与中性土壤表层全 Cd 含量和有效 Cd 含量较高有关(见表 1). 2 种土壤上的玉米籽粒 Cd 含量均低于国家饲料卫生标准 GB 13078-2001($Cd < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),这与卫泽斌等^[21]的研究结果相同.

表 5 不同处理对东南景天和玉米生物量与 Cd 含量的影响¹⁾
Table 5 Effects of different treatments on biomass and Cd concentrations of *S. alfredii* and *Z. mays*

土壤类型	处理	东南景天(以干重计)		玉米(以干重计)			东南景天与玉米对 Cd 总提取量
		地上部生物量 /g · column ⁻¹	Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	地上部生物量 /g · column ⁻¹	籽粒产量 /g · column ⁻¹	籽粒 Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	
中性	套种	2.16 ± 1.52	80.9 ± 20.7	63.4 ± 4.4	10.2 ± 14.3	0.26 ± 0.15	0.18 ± 0.11
	套种 + MC	3.53 ± 2.30	82.2 ± 21.2	74.9 ± 23.9	25.0 ± 18.6	0.08 ± 0.05	0.28 ± 0.15
酸性	套种	2.48 ± 2.28	64.5 ± 30.0	84.5 ± 23.7	13.1 ± 19.8	0.34 ± 0.12	0.17 ± 0.11
	套种 + MC	1.26 ± 0.59	52.2 ± 11.2	101.5 ± 18.8	30.0 ± 15.2	0.14 ± 0.01	0.09 ± 0.02

1) 表中数值为平均值 ± 标准差(n = 3); T 检验表明,套种和套种 + MC 之间均无显著差异

3 讨论
由表 2 可知,施加混合螯合剂前 13 d,中性土壤的 CK 处理在 20 cm 和 40 cm 处的淋滤液 Cd 浓度均显著高于其它 2 个有植物的处理,而在 80 cm 处则显著高于套种处理;施加混合螯合剂前 6 d,中性土壤的 CK 处理在 20 cm 处的淋滤液 Cd 浓度显著高于其它处理. 对于酸性土壤,施前 13 d,在 100 cm

处套种 + MC 的淋滤液 Cd 浓度显著低于 CK 处理;施前 6 d, CK 处理在 20 cm 处淋滤液 Cd 浓度显著高于其它处理;施后第 8 d, 在 20、40 和 60 cm 处, CK 处理淋滤液 Cd 浓度显著高于其它处理. 表明东南景天和玉米套种可能具有延缓中性和酸性土壤 Cd 淋溶的作用. 陈亚华等^[23]的研究结果表明, 香根草和玉米可明显延缓 EDTA 引起的土壤重金属向下层土壤的淋滤. 但是, 本研究(见表 2)的其它时期的结果未能验证上述结论, 比如在 20 cm 处, 在施后第 2 d 和第 8 d 的中性土壤以及在施前 13 d 和施后第 2 d 的酸性土壤的 CK 处理和套种处理的淋滤液 Cd 浓度没有显著差异, 但是从平均值来看 CK 处理均高于套种处理. 这可能是由试验误差造成的, 因此需要进一步深入研究.

pH 被认为是影响土壤重金属活性的最重要因素之一^[29, 30]. 但是综合淋滤液 Cd 浓度(见表 2)和淋滤液 pH(表 3)的结果可以发现, 施后第 2 d 和第 8 d, 2 种土壤各土层中套种 + MC 处理的淋滤液 Cd 浓度大多显著高于 CK 和套种处理, 而其淋滤液 pH 只有在少数土层中低于 CK 和套种处理, 说明混合螯合剂对土壤重金属的活化能力不完全取决于其对土壤溶液 pH 的影响. 这与作者的前期研究结果相似^[31].

由表 4 可知, 无论是中性土壤还是酸性土壤, 重金属 Cd 均有向下层土壤迁移的趋势, 甚至无植物不加混合螯合剂的 CK 处理也不例外. 这可能与 Cd 具有较强的迁移能力和较低的土壤 pH 值以及雨水的淋溶作用有关. 杨军等^[32]的研究结果表明 Cd 向下迁移的能力较强. Andreu 等^[33]的研究结果也表明, 在稻田土壤中 Cd 向下迁移的能力强于 Cu 和 Pb, 其迁移深度可达 85 cm. 在酸性环境尤其是土壤 pH < 5 的条件下, 土壤 Cd 的解吸量及解吸率都较高, 其活性也较强^[34~36]. 陈亚华等^[23]的研究表明, 土壤重金属向下迁移的行为与降雨量的大小密切相关. 在本研究的土柱试验过程中, 降水量为 1 652 mm, 共计每柱为 46.8 L, 在 100 d 内淋洗, 再加上较低的土壤 pH(酸性土壤表层起始 pH 为 4.63), 从而造成土壤 Cd 向下层迁移, 尤其是酸性土壤更加明显. 与酸性土壤比较, 中性土壤 CK 处理的表层全 Cd 浓度下降的幅度较小. 原因除了与土壤 pH 有关外, 还与 2 种土壤的质地有关, 酸性土壤属砂壤土, 砂性较强, 水分易于向下移动, 所以淋溶较强烈; 而中性土壤属重壤土, 粘性较强, 水分向下移动较难, 所以淋溶较弱.

Wu 等^[4]的研究结果表明, 施加混合螯合剂可显著提高东南景天对 Cd 的吸收. 这与本研究结果存在差异. 原因可能有: ①与混合螯合剂的作用时间较短有关, 从施加混合螯合剂至收获东南景天只有 10 d, 至收获玉米也只有 15 d, 由于作用时间过短, 混合螯合剂未能影响东南景天和玉米的生物量及其 Cd 浓度; ②与雨量过多有关, 从施加混合螯合剂到收获东南景天这 10 d 的降雨量和采水样时加入的雨水量共计 574 mm, 占整个试验期间(100 d)的总降雨量和加水量总计 1 652 mm 的 35%, 由于雨量过多, 使混合螯合剂在表层土壤活化的 Cd 很快向下层移动, 施后第 2 d 和第 8 d, 2 种土壤的套种 + MC 处理在 20 cm 处的淋滤液 Cd 浓度均低于下层(见表 2), 从而影响东南景天对 Cd 的吸收.

4 结论

(1) 施加混合螯合剂后第 2 d, 混合螯合剂能明显提高 2 种土壤各土层淋滤液 Cd 浓度, 施后第 8 d 混合螯合剂仍能继续提高中性土壤 20 cm 以下土层和酸性土壤 60 cm 以下土层淋滤液 Cd 的浓度, 但其活化作用均已迅速下降. 施后第 2 d 和第 8 d, 2 种土壤各土层套种 + MC 处理的淋滤液 Cd 浓度均超过国家地下水质量标准. 表明施用混合螯合剂对 Cd 污染土壤的地下水水质存在一定的潜在污染风险, 需要采取相应的防范措施.

(2) 玉米和东南景天套种能提高酸性土壤表层淋滤液 pH 值. 施后第 2 d 和第 8 d, 在套种和混合螯合剂的共同作用下能降低中性土壤深层淋滤液 pH 值. 试验结束后酸性土壤各土层不同处理土壤 pH 明显低于起始值, 尤其是 60 cm 以下土层则由中性变为酸性, 表明酸性土壤的淋溶作用较强烈.

(3) 施加混合螯合剂可降低中性土壤表层全 Cd 含量. 不同处理的 2 种土壤 Cd 均有向下层迁移的趋势; 尤其是酸性土壤, 在 20 cm 和 40 cm 处的全 Cd 含量与起始值比较分别下降了 40%~58% 和 39%~49%, 经过 100 d 的修复即可达到土壤环境质量标准.

参考文献:

- [1] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286.
- [2] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation[J]. Engineering Geologist, 2001, 60(1-4): 193-207.
- [3] Pulford I D, Watson C. Phytoremediation of heavy metal contaminated land by trees-A review[J]. Environment

- International, 2003, **29**(4):529-540.
- [4] Wu Q T, Wei Z B, Ouyang Y. Phytoextraction of metal-contaminated soil by *Sedum alfredii* H.: effects of chelator and co-planting[J]. Water Air and Soil Pollution, 2007, **180**(1-4): 131-139.
- [5] Baker A J M, McGrath S P, Sidoli C M D, *et al.* The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants[J]. Resource, Conservation and Recycling, 1994, **11**(1-4):41-49.
- [6] Brown S L, Chaney R L, Angle J S. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and metal tolerant *Silene vulgaris* grown on sludge amended soils[J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(6):1581-1585.
- [7] Liao X Y, Chen T B, Xie H, *et al.* Effect of application of P fertilizer on efficiency of As removal from As-contaminated soil using phytoremediation: Field study[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, **24**(3):455-462.
- [8] Ma L Q, Komar K M M, Tu C, *et al.* A fern that hyperaccumulates arsenic[J]. Nature, 2001, **409**(6820):579.
- [9] McGrath S P, Zhao F J, Lombi E. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides[J]. Advances in Agronomy, 2002, **75**:1-56.
- [10] Salt D E, Blaylock M, Kumar P B A N. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metal from the environment using plants[J]. Biotechnologies, 1995, **13**(5):468-474.
- [11] Schwartz C, Echevarria G, Morel J L. Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*[J]. Plant and Soil, 2003, **249**(1):27-35.
- [12] Ernst W H O. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants[J]. Applied Geochemistry, 1996, **11**(1-2): 163-167.
- [13] Chen Y X, Lin Q, Luo Y M, *et al.* The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil[J]. Chemosphere, 2003, **50**(6):807-811.
- [14] Chen H, Cutright T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*[J]. Chemosphere, 2001, **45**(1): 21-28.
- [15] Cunningham S C, Berti W R, Huang J W. Remediation of contaminated soils with green plants: An overview[J]. In Vitro Cellular and Developmental Biology, 1993, **29**(4):207-212.
- [16] Elless M P, Blaylock M J. Amendment optimization to enhance lead extractability from contaminated soils for phytoremediation[J]. International Journal of Phytoremediation, 2000, **2**(1):75-89.
- [17] Huang J W, Chen J J, Berti W B, *et al.* Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(3):800-805.
- [18] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, *et al.* EDTA enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2004, **102**(3):307-318.
- [19] Wu Q T, Deng J C, Long X X, *et al.* Selection of appropriate organic additives for enhancing Zn and Cd phytoextraction by hyperaccumulators[J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, **18**(6):1113-1118.
- [20] 吴启堂, 邓金川, 龙新宪. 提高土壤锌、镉污染植物修复效率的混合螯合剂及其应用[P]. 中国专利: ZL 03140098. 1, 2006.
- [21] 卫泽斌, 吴启堂, 龙新宪. 利用套种和混合添加剂修复重金属污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2005, **25**(6):1262.
- [22] 黄细花, 卫泽斌, 郭晓方, 等. 套种和化学淋洗联合技术修复重金属污染土壤[J]. 环境科学, 2010, **31**(12):3067-3074.
- [23] 陈亚华, 刘亮, 王桂萍, 等. 螯合诱导植物修复中污染土壤的重金属淋滤行为[J]. 南京农业大学学报, 2007, **30**(4):46-51.
- [24] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾钟, 等. 东南景天 (*Sedum alfredii* H.)——一种新的锌超积累植物[J]. 科学通报, 2002, **47**(13):1003-1006.
- [25] 熊愈辉, 杨肖娥, 叶正钱, 等. 东南景天对镉、铅的生长反应与积累特性比较[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2004, **32**(6):101-106.
- [26] Samake M, Wu Q T, Mo C H, *et al.* Plants grown on sewage sludge in South China and its relevance to sludge stabilization and metal removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, **15**(5): 622-627.
- [27] 郭晓方, 黄细花, 卫泽斌, 等. 低累积作物与化学固定联合利用中度重金属污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(5):2122.
- [28] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [29] Bolton K A, Evans L J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1996, **76**(2):183-189.
- [30] Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T M, De Haan F A M. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected pH and solid and dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(4):1109-1115.
- [31] 周建利, 郭晓方, 吴启堂, 等. 活化土壤重金属天然植物螯合剂的筛选[J]. 生态学报, 2010, **30**(5):1390-1396.
- [32] 杨军, 郑袁明, 陈同斌, 等. 中水灌溉下重金属在土壤中的垂直迁移及其对地下水的污染风险[J]. 地理研究, 2006, **25**(3):449-456.
- [33] Andreu V, Gimeno-Garcia E. Evolution of heavy metals in marsh areas under rice farming[J]. Environmental Pollution, 1999, **104**(2):271-282.
- [34] Boekhold A E, Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T M. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil[J]. Journal of Soil Science, 1993, **44**(1): 85-96.
- [35] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(1):81-86.
- [36] 徐明岗, 李菊梅, 张青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境, 2004, **13**(3):312-315.