

农田重金属污染及土壤调理剂的修复作用

华南农业大学 雷葆良

摘要: 在我国农业发展中, 农田重金属污染是必须要重视的问题。虽然目前已有很多重金属污染农田土壤修复的方法, 但是因为各方面的制约, 难以有效推广。而土壤调理剂则是一种较为有效的重金属污染农田土壤修复方法。本文就农田重金属污染及土壤调理剂的修复作用进行了探讨。

关键词: 农田; 重金属污染; 土壤调理剂

农田重金属污染已经成为制约我国农业发展的重要因素之一, 重金属污染会影响作物的正常生长, 还会通过食物链危害人类健康。而对于重金属污染农田土壤修复的方法, 发展至今已经有高累积植物品种修复、钝化修复等等, 但由于高累积植物品种修复周期长、成本高, 因此这种修复方法暂不适用于大面积重金属污染农田土壤的修复。为了能在较短时间内在轻中度重金属污染农田土壤中生产出安全农作物, 我们一般采用土壤调理剂对重金属污染农田土壤进行修复。

一、农田土壤重金属污染现状、来源及危害

(一) 农田镉污染的现状

我国有将近 2000 万 hm^2 的耕地受到镉、铅等重金属的污染, 受污染耕地面积约占总耕地面积的 20%, 平均每年有 1200 万 t 的粮食受到重金属污染, 造成了极大的经济损失。重金属镉污染的问题相对严重, 近几年我国农田受到镉污染的面积就达到 28 万 hm^2 , 年产镉超标农产品超过 150 万 t。治理重金属污染农田, 保证农产品安全生产已经刻不容缓。

(二) 农田重金属污染的来源

随着社会工业化日益发展, 矿山开采、金属冶炼等活动的进行, 给土壤环境带来了很大的压力, 加上人们生活水平的提高和农民为了产量不合理的使用化肥农药, 导致生活污水、工业废水等污染物质向土壤转移, 造成了土壤的重金属污染产生。

1. 不合理施用化肥农药。我国有近 2000 万 hm^2 的耕地面积受到不同程度的污染, 其中受化肥、农药等污染的耕地达到 10% 以上。近年来, 我国由于工业化和城镇化建设, 耕地面积不断减少, 但化肥的使用量却逐年上升, 我国不到世界 1/10 的耕地面积, 氮肥施用量却为世界的 30%, 每公顷施用量高出世界平均水平 2.05 倍; 磷肥施用量为世界的 26%, 每公顷施用量高出世界平均水平 1.86 倍。

2. 污水灌溉。我国的经济增长方式还存在着“高投入、高消耗、高排放、低效益”的问题, 排放的污染物远超过了环境的承载能力; 2003 年全国排放工业废水达 212 亿吨, 排放生活污水达 247 亿吨, 广东省、江苏省排

放量最大。污水未经处理就排放到农田或用于灌溉, 会导致农田土壤受到污水中的重金属污染。据统计, 我国使用污水进行灌溉的农田约有 650 ~ 700 万 hm^2 , 华南地区部分城市受到重金属铬、砷等重金属和石油污染的农田占了 50%, 广州近郊有 2700 hm^2 的农田因污水灌溉而受到污染。

3. 矿山开采。矿山开采分为露天开采和井下开采两种主要方式。露天开采时表石剥离、采矿后的废石和选矿后的尾矿等都会对矿区及周边土地造成破坏; 采矿过程及废石、尾矿等物质堆置, 都会直接破坏土地。采矿后留下的通常是心土和矿渣, 由于受到机器的重压, 土壤会出现板结, 缺乏有机质、养分和水分等; 而且矿山废渣经过雨水的淋溶作用, 其中的有毒有害成分极易进入土壤, 造成土壤酸碱污染、有机毒物污染和重金属污染。据调查, 矿山区土壤有机质、氮磷钾等成分含量很低, 植物量仅为正常土壤植物量的 20% ~ 30%。

4. 金属冶炼。金属冶炼也会造成农田土壤重金属污染, 主要发生在铅、铜等有色金属冶炼区, 并且有色金属生产区往往与水稻区重叠。研究人员对广州某有色金属冶炼厂及周边的土壤重金属进行了检测, 结果发现土壤中汞含量严重超标, 不适合耕种。而其他研究对黄石市大冶有色冶炼厂周边农田土壤进行检测, 分析了铬、镍、镉、铜、铅、锌六种重金属含量, 发现农田土壤中重金属主要受有色金属冶炼活动的影响, 且污染分布不均匀。

(三) 重金属的危害

重金属可以通过食物进入到人体内, 并在人体内积累, 对人体健康产生严重的危害。重金属包括有镉、铅、砷、铜、锌、镍和汞等。

重金属镉主要是通过呼吸道和消化道进入人体内, 最早发现的是对人体肺的伤害。人体吸入镉蒸气后, 会在短时间内出现呼吸道刺激症状, 严重的还会出现支气管肺炎和肺水肿。镉还会产生骨毒害症状, 主要表现为骨质密度降低、骨质疏松等, 严重的还会出现病理性骨折, 十大公害病之一的“疼痛病”就是这样造成的。肾脏是镉慢性作用的部位和靶器官, 镉对肾脏的损害是不

可逆的，主要病症有尿路结石等。镉还会对我们的心血管产生毒害，引起高血压，增加心血管疾病的发病率和死亡率。另外，镉还会对我们的免疫系统、肝脏以及生殖系统等产生不同程度的损害。

重金属铅会对人体的肠胃造成损伤，引起腹绞痛、胃肠道出血、局部贫血、溃疡等症状。铅还会对肾脏造成伤害，引起急性铅肾病和慢性铅肾病，早期和急性的铅肾病都是可逆的，经过治疗可以康复的，而慢性铅肾病是肾组织缓慢变性和改变肾功能，甚至会导致肾衰竭。铅对人体的神经系统也会产生危害，导致多发性神经炎和“铅麻痹”等症状，严重者还会发生中毒性脑病。铅还会造成致铅性贫血、高血压、不孕不育等症状，对于儿童，还会影响他们的智力发展。

元素形态的砷由于不溶于水，几乎不对人体产生毒性，对人体有毒害作用的砷一般都是以化合物形态存在的。砷对人体的危害主要表现为砷中毒。砷中毒分为急性砷中毒和慢性砷中毒。急性砷中毒主要表现为马上出现的呕吐，食道疼痛出血及血性便，不及时治疗会造成死亡。而慢性砷中毒则因人体的不同状况有不同的症状表现。砷还会对皮肤造成损害和导致癌症。

二、土壤调理剂对重金属的作用研究

在我国农田土壤重金属污染严重的情况下，有不少的专家学者都提出了不同的土壤修复方法，主流的两种方法分别是植物修复和土壤调理剂。但目前使用土壤调理剂修复是比较符合实际生产情况的一类方法。

（一）重金属镉的存在形态

镉主要以水溶态、可交换态、碳酸盐态、有机结合态和残渣态等结合态形式存在于土壤中。根据相关研究，土壤pH值对土壤重金属生物有效性和水稻植株吸收运转有很大的影响。当土壤溶液中的pH值升高，土壤表面胶体负电荷增加，吸附能力加强，原处于动态平衡的各种形态的镉发生偏移，导致各种形态的镉的比例也发生变化，镉的生物有效性改变，影响水稻对镉的吸收。而且pH值也是影响磷酸根与镉离子生成沉淀的因素，当pH值在6.75~9.00范围内，磷酸镉沉淀最容易形成。因此，土壤pH对土壤重金属的生物有效性及水稻对镉的吸收有着重要的影响。另外其他相关研究也证明了土壤pH值、有机质含量等对土壤重金属形态有重要影响。而农作物中镉含量会因土壤中镉的形态变化而有很大差异。

（二）土壤调理剂对重金属的作用

土壤调理剂的主要原理是降低土壤中重金属的移动能力和生物有效性，减少作物吸收重金属的量，使低污染的农田能够安全生产。而土壤调理剂降低土壤重金属移动能力和生物有效性的主要方式是降低土壤的pH。根据众多学者的研究发现，土壤调理剂具有降低土壤镉生物有效性和土壤pH值显著升高的作用。有试验发现施用石灰和过磷酸钙可以减少植物地上部分的重金属含量，

而有学者采用田间对比试验证明了与常规施肥相比，土壤调理剂可显著改变土壤的pH值和CEC值，而且可以促进水稻生长发育，具体表现为株高、穗数、穗粒数和千粒重都有明显增高。有研究发现，土壤调理剂有增加水稻产量和水稻养分含量的作用，但不同用量的土壤调理剂对水稻产量和水稻养分含量有一定影响，土壤调理剂用量和水稻产量及水稻养分含量呈显著正相关。另外，也有研究表明施加土壤调理剂后农田土壤pH显著上升，但有机物含量变化不大，这应该与土壤调理剂的成分有关。土壤调理剂还对重金属在植物各部位的分布有影响，研究发现施加土壤调理剂后水稻植株镉总累积量下降，水稻糙米、谷壳、茎叶的镉含量明显下降，但根系镉含量相比对照组有所上升，并随土壤调理剂是加量增加，根系中镉含量在水稻植株镉总累积量中所占比重升高。但也有研究发现施加土壤调理剂后植株各部位的镉含量均有所下降。因此可以认为，土壤调理剂对水稻籽粒镉含量有降低作用，主要是改变了农田土壤的酸碱度，使土壤pH值升高，重金属生物活性降低；另外还影响植株体内的吸收运转，阻断了水稻根系中的镉向茎叶、谷壳和籽粒的转移，从而降低了水稻籽粒镉含量。

（三）不同种类土壤调理剂的应用研究

1. 石灰。土壤pH值能够影响土壤中镉的生物有效性。在酸性环境下，土壤中镉的有效性要高于碱性环境中，这是因为在酸性环境下，土壤胶体表面对镉的吸附能力减弱。而pH值同样影响土壤中硒的有效性，在酸性条件下土壤中硒以迁移性较弱的正四价硒为主，而碱性条件下以迁移性强的正六价硒为主。因此，提高土壤pH值能起到降低土壤镉的生物有效性，并降低土壤硒的生物有效性的作用。而提高土壤pH值最常用的物质就是石灰。不少研究已经表明，施加石灰能有效降低作物的镉含量，并且还有提高作物硒含量的作用。

2. 有机质。国内有学者通过分析在污染农田上施用不同土壤调理剂对小麦吸收镉的影响，发现鸡粪能显著提高土壤pH，具有显著降低小麦各部位镉浓度以及显著提高小麦产量的效果；而且在 $24\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 鸡粪处理下，小麦镉转运系数最小。有研究表明，有机肥加入土壤中能改变土壤对重金属元素的吸附作用，极大地降低了重金属离子的活性，施用有机肥后土壤有效态镉含量显著降低，降幅约为40%。另外，有学者比较了鸡粪、泥炭、石灰三种物质对于降低作物镉含量的效果，结果表明鸡粪的效果优于泥炭和石灰。国外有学者通过实验，比较了动物源堆肥（AC）和植物源堆肥（VC）对于缓解污染土壤中镉对玉米毒害的效果，结果表明动物源堆肥（AC）对于缓解镉毒害的效果优于植物源堆肥（VC）。对于提高土壤中有效硒含量，有研究表明，施用猪粪对于提高植物中硒含量效果要优于矿物类土壤调理剂，而且该实验所选区域土壤理化性质跟本次实验区域的土壤

理化性质相似。土壤中施用猪粪会带入大量可溶性有机化合物,而这些化合物能够络合土壤中的金属离子,从而降低结合态重金属的活性,而金属络合物的增加,会促进金属结合体中硒酸盐化合物的溶解和释放,提高硒的生物活性;而且,施用有机肥料能够改善土壤结构,有效提高土壤中微生物群落的活性,促使土壤硒的释放。

3. 生物炭。秸秆生物炭也有不错的效果。有研究表明,在污染土壤中施加10、20g·kg⁻¹玉米秸秆生物炭后,土壤有机质含量提高了15.07%~61.71%,土壤中酸提取态镉向可氧化态转化,导致土壤中酸提取态镉含量显著降低。由于生物炭的元素组成主要是碳,因此在土壤中加入生物炭能够有效减弱有机质的矿化作用并且增加有机物的含量,土壤有机质含量的增加有利于抑制镉的生物有效性。添加生物炭还能增加土壤中的盐基离子通过吸持作用降低土壤中交换性氢离子和交换性铝离子的含量,从而使土壤pH值升高。土壤pH值的升高使土壤中胶体和黏粒对重金属离子的吸附能力减弱,使土壤及土壤溶液中的有效态和可交换态重金属离子减少,促使其向铁锰氧化态镉和有机结合态镉转化,从而降低土壤中的重金属含量。施加秸秆生物炭也能显著提高植物中有效硒含量,有研究表明,盆栽施加10g·kg⁻¹秸秆生物炭和田间施加2kg·m⁻²秸秆生物炭都能提高茶叶中的硒含量,并且能够显著提高土壤中硒的生物有效性。秸秆生物炭含有含氧官能团和碳酸盐,能以阴离子形式与酸性土壤中的氢离子发生缔合反应,从而降低土壤的酸度,使土壤中的硒由不活跃的铁锰氧化物结合态和有机结合态向易于迁移的可溶态和可交换态及碳酸盐结合态转化。

4. 钙镁磷肥。有学者通过土培实验,发现了钙镁磷肥能够提高土壤pH和增加土壤有机质,从而降低土壤中有效态镉含量,并增加土壤中残渣态镉含量,起到了对土壤中镉的固定作用。而其他学者通过实验也证实了,施加适量的钙镁磷肥能够明显降低土壤中的酸可提取态镉,增加碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态镉的含量,从而降低土壤中镉的生物有效性。另外,有研究表明,施用钙镁磷肥,能有效提高土壤中有效硒的含量,而随着施加量的增加,提高效果更好,作物籽粒中的硒含量也有所增加。向土壤中添加钙镁磷肥使土壤中的磷酸氢根离子增加,磷酸氢根离子与亚硒酸盐存在竞争吸附作用,为内配体交换机制;相对于亚硒酸盐来说,磷酸氢根离子是更强的配体离子,两者同时存在时,磷酸氢根离子优先被土壤吸附,进而使土壤对亚硒酸盐的吸附减少,土壤中硒的有效性增加。此外,施加钙镁磷肥还能增加土壤中氢氧化物含量,有助于提高土壤的pH值;在低pH值(pH<5),土壤硒易与其他元素形成可溶性金属络合物,硒的化学有效性降低,而pH值升高时,土壤

胶体表面负电荷增加,氢氧化物可取代吸附点位上的硒酸盐离子,使硒酸盐离子释放到土壤溶液中,硒的生物有效性升高。

5. 钢渣。有学者研究对比了生物质炭和钢渣对提高土壤中有效硒含量的差异。结果发现,钢渣相比于生物质炭,对土壤pH的改良效果更显著,并且通过采用土培实验和小白菜盆栽实验,证明了钢渣能够有效提高土壤中硒的有效性和增加作物对硒的吸收。土壤中的硒的赋存形态主要是有机结合态和残渣态,水溶态和可交换态含量较少。pH是影响土壤理化性质最重要的参数之一。pH通过影响土壤表面电荷进而影响土壤对硒的吸附能力,pH升高时土壤表面的OH⁻也有所增加,释放出来的OH⁻会竞争土壤表面的吸附位点,降低铁铝氧化物对硒的吸附能力。土壤pH跟CEC呈具有显著正相关的关系,CEC含量越高,土壤表面所含有的负电荷也越多,对硒的吸附量则会降低,有利于提高土壤有效硒含量。同时,土壤有效硒含量也受到土壤有机质的影响,有机质对土壤中硒的作用由有机质的组分和量所决定的,并对硒的影响表现出双重性:一是有机结合态硒经过矿化作用可转变为亚硒酸盐等可溶性硒释放到土壤中,提升土壤中可溶性硒的含量;另一方面有机质具有较强的固定性,会降低土壤有效硒的含量。研究表明有机质对硒的影响主要表现为固定作用,土壤有机质中的富里酸能够提高土壤中硒的活性,而胡敏酸则会吸附土壤中的硒从而降低硒的活性。虽然生物质炭和钢渣都能够提高土壤pH,但由于生物质炭属于有机土壤改良剂,而有机质对土壤中硒主要起到固定作用,因此钢渣在提高土壤有效硒含量上比生物质炭要好。

三、结束语

农田重金属污染,尤其是镉污染,是制约我国农业发展的一大因素,而使用土壤调理剂修复治理受重金属污染的农田土壤是较为有效、操作难度较低、投入成本可控的一种修复治理方式。目前,国内外已经有不少对于使用土壤调理剂修复治理重金属污染农田的研究,相信日后使用土壤调理剂修复重金属污染农田会成为一种适应性广、可控性高的重金属污染土壤修复方式。

参考文献:

- [1] 林小兵,张秋梅,武琳,等.南方镉污染水稻产区土壤调理剂、叶面阻控剂产品调查与分析[J].环境生态学,2021,3(09):57-64.
- [2] 李伟新.不同土壤调理剂对农作物抑制吸收重金属的效果研究[J].世界有色金属,2021(14):219-220.
- [3] 索琳娜,马杰,刘宝存,等.土壤调理剂应用现状及施用风险研究[J].农业环境科学学报,2021,40(06):1141-1149.