

不同钝化材料对红壤中铜有效性的影响及机理

宋正国*, 于志红, 冯人伟, 廉菲, 丁永祯, 刘仲齐

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 农业部产地环境质量重点实验室, 天津 300191

摘要: 选取 3 种钝化材料 (赤泥、硼泥、钙镁磷肥), 通过盆栽试验, 观测了在不同铜污染水平红壤上, 3 种钝化材料对小油菜(*Brassica campestris*, L var *Communis*)吸收铜的影响。结果表明: 在铜污染红壤上, 3 种钝化材料降低土壤 EDTA 提取态铜含量的效果显著。其中, 在高铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥、硼泥处理降低效果最为明显, 较污染对照降低了 41.48%、44.44%。在低铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥处理降低效果最为明显, 较对照处理降低了 35.83%。施用 3 种钝化材料均能促进小油菜生长, 增加小油菜的生物量, 降低小油菜对铜的吸收量。其中, 低铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥、高量硼泥与硼泥-赤泥联合施用处理降低铜含量的效果最为明显, 与污染对照相比, 小油菜铜含量分别降低 82.64%, 72.71%, 85.14%; 在高铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥与硼泥、赤泥联合施用处理降低小油菜铜含量的效果最为明显, 小油菜铜含量分别为 36.37, 36.32 mg·kg⁻¹。结果表明, 用量为 45 000 kg·hm⁻² 的赤泥是最佳的功能钝化材料。

关键词: 钝化材料; 铜; 有效性; 小油菜

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 07-1339-06

工业污泥和垃圾农用、污水农灌、大气中的污染物沉降、含重金属矿质化肥和农药长期施用于农田等活动正以前所未有的速率增加土壤中重金属的累积^[1-2]。在土壤重金属污染中, 铜的污染越来越受到重视, 其污染强度、范围日益扩大, 农田土壤中全铜含量超标现象严重。铜虽是生物必需的营养元素, 但适合植物生长的铜含量范围很窄。在中碱性土壤中, 有效铜 (DTPA 浸提) 低于 0.2 mg·kg⁻¹ 时, 作物就会发生缺铜症状; 而土壤全铜含量超过 60 mg·kg⁻¹ 时, 需要进行环境风险评估^[3]。一般来说, 如何判定土壤中铜的有效性极为复杂, 不但与反映铜储备量和潜在供应能力的全铜量有关, 而且更与土壤中铜的土壤表面吸附-解吸平衡、沉淀-溶解平衡和络合-解离平衡密切相关^[4-5]; 对污染环境采取适合的管理方法与净化措施时, 了解重金属的形态分布与吸附产物至关重要^[5]。采取何种手段降低土壤中铜交换态比例, 进而减少作物对铜的吸收一直是铜污染土壤治理的难点和热点。目前, 人们对土壤铜的化学行为和铜污染土壤的修复做了大量研究工作。

原位化学固定修复技术是治理土壤中重金属污染重要途径之一。通过向污染土壤中加入不同的钝化材料, 调控铜在土壤中的赋存形态, 降低其在土壤中的迁移性, 从而降低其在植物中的累积^[1]。钝化材料较为常用的主要有磷酸盐类、黏土矿物和氧化物类、石灰类等^[4-8]。试验结果表明, 铜可被土

壤 (矿物) 专性吸附, 与土壤有机质、铁铝氧化物等土壤重要组分有较强的亲和力, 且结合态不被 Ca²⁺、Na⁺ 等阳离子所代换, 吸附量随 pH 值升高而增加。铜在土壤中的专性吸附行为依据土壤表面电荷, pH 与离子强度等因素的变化而发生变化, 在土壤 (矿物、氧化物) 表面形成复杂的吸附 (沉淀) 产物^[7-8], 直接影响铜离子在土壤固-液间的分配, 进而影响铜的植物有效性。可见, 土壤 (矿物、氧化物等) 表面对铜离子的吸附解吸、沉淀溶解作用既是控制土壤中可溶性铜浓度的主要原因, 也是控制土壤铜植物有效性的主要因素。

不同钝化材料降低重金属有效性的机制存在差别, 如石灰类主要是通过改变土壤 pH、与金属离子结合形成碳酸盐沉淀而显著降低重金属的有效态含量。施用石灰会显著提高土壤 pH, 土壤有效镉含量下降至极低水平, 籽粒苋吸收镉较对照下降约 56%^[9]; 磷酸盐类物质主要通过改变土壤 pH, 与镉、铅形成溶解度很小的金属磷酸盐沉淀等显著降低镉在土壤中的有效性^[8,10]; 铁铝锰氧化物主要是通过自身具有对重金属强大的吸附容量, 与重金属产生化学专性吸附后, 将其较稳定地固定到氧化物晶格层间, 从而降低重金属的有效态含量。Liu 等^[11]发现赤泥对 Cd、Cu 及 Zn 等重金属有很强的吸附容量, 达 22 250 mg·kg⁻¹ 以上。Lombi 等^[12-13]也证实赤泥可显著降低重金属的可交换态含量、迁移性和生物毒性。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30900924), 天津市应用基础及前沿技术研究计划 (09JCYBJC08500)

作者简介: 宋正国 (1975 年生), 男, 副研究员, 博士, 主要从事污染环境的生物化学修复研究。E-mail: forestman1218@163.com

*通信作者

收稿日期: 2012-06-08

近年来,国内外利用工业副产品、黏土矿物粉末和农用碱性物质等钝化材料原位钝化镉、铅污染土壤等方面进行了较多的研究,但对于铜的研究较少,探讨钝化材料影响铜在土壤中赋存形态与有效性的研究较为缺乏,对其相关作用机制也鲜有报道。本研究红壤为试验土壤,探讨3种钝化材料对铜在土壤中的有效态含量变化及小油菜吸收铜影响,为铜污染农田筛选适宜钝化材料提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为红壤,黏粒矿物以高岭石为主,含有较多的氧化铁和氧化铝,采自湖南祁阳中国农业科学院红壤试验站(N 26°45', E 111°52')。红壤基本性质如下: pH(H₂O) 5.42, w(全氮)=0.87 g·kg⁻¹, w(速效磷)=6.0 mg·kg⁻¹, w(全磷)=0.44 g·kg⁻¹, w(速效钾)=70 mg·kg⁻¹, w(有机质)=14.9 g·kg⁻¹, w(黏粒)=38.3%, b(CEC)=5.9 cmol·kg⁻¹, w(游离铁)=10.1%, w(游离铝)=24.5%, w(速效铜)=0.22 mg·kg⁻¹等,具体测定方法参见土壤农业化学分析方法^[14]。红壤风干后过5 mm筛备用。采用逐步稀释法培制铜污染红壤;向红壤加入硝酸铜溶液,使铜含量达到50 mg·kg⁻¹(低铜)、100 mg·kg⁻¹(高铜)。红壤水分保持在田间持水量的60%~70%,室温、避光条件下平衡培养7周后,风干混匀备用。

供试钝化材料为赤泥,硼泥,钙镁磷肥,钝化材料的粒径小于100 μm。钝化材料的基本性质见表1。具体分析方法参见土壤农业化学分析方法^[14]。

表1 供试钝化材料中重金属质量分数
Table 1 The concentrations of heavy metals in four amendments

钝化材料	w(mg·kg ⁻¹)				
	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd
赤泥	30.99	91.07	119.32	4.5	—
硼泥	2.75	2.69	—	2.35	—
钙镁磷肥	—	—	—	—	—

—代表未检出

供试蔬菜为小油菜(*Brassica campestris*, L var *Communis*),品种为四月慢;购自济南新科种业开发有限公司。

1.2 试验设计

采用盆栽试验。钝化材料用量分别为赤泥(0.5%、1.0%和2.0%)、硼泥(0.5%、1.0%和2.0%);钙镁磷肥用量按土壤外源铜加入量确定,磷铜物质的量比确定为3:1(低磷),4:1(高磷)。试验采用塑料桶,直径11 cm,高9 cm,每桶装土1.0 kg。添加尿素使各处理氮用量一致。随机放置,重复4次,每盆留苗3株。小油菜生长期间,按重量法,

每天以去离子水补充水分,其他按常规管理。出苗7周后收获。盆栽试验在农业部环境保护科研监测所网室内进行。

1.3 土壤铜有效态提取

称取过2 mm筛的风干土5.00 g,放入50 mL塑料瓶中,加入25 mL浓度为0.05 mol·L⁻¹的EDTA,密封后置于往复振荡器中,在(25±0.5)℃下以180 r·min⁻¹振荡2 h,以whatman No.42滤纸过滤,用原子吸收光谱仪(Jena-ZEEnit 700)测定滤液中的铜含量。

1.4 植物铜含量分析

采集有代表性的小油菜整株样品。先用自来水小心洗净根系泥土,然后用超纯水清洗整个植株,用吸水纸吸干表面水分,将植株根系、茎叶分离,样品在105℃杀青20 min,70℃烘至恒质量,粉碎过100目筛。植物样品用微波消解仪(MARS, CEM)消解完全后,用原子吸收光谱仪(Jena-ZEEnit 700)测定Cu含量,以国家标准物质(GBW07603 GSV-2)为内标控制样品分析质量。

1.5 数据处理

采用Excel 2003, SPSS 16.0统计软件进行数据处理,并利用新复极差法(Duncan法)进行差异显著性检验(P<0.05)。

2 结果与分析

2.1 不同钝化材料对土壤有效态铜的影响

在不同铜污染水平下,赤泥等3种钝化材料及其不同施用量对土壤有效态铜质量分数的影响明显不同,在不同程度上降低了土壤有效态铜的质量分数(表2)。其中,在高铜污染水平红壤上,施用高量赤泥、硼泥处理降低效果最为明显,较对照处理降低了41.48%,44.44%。在低铜污染水平红壤,施用高量赤泥处理降低效果最为明显,较对照处理降低了35.83%。不同用量钝化材料对土壤有效态铜质量分数的影响效果不同。其中,在高铜污染水平红壤上,不同用量赤泥处理间差异显著(P<0.05),高量赤泥处理的土壤有效态铜质量分数较低量赤泥处理降低了25.01%;在低铜污染水平红壤上,不同用量赤泥处理间差异显著(P<0.05),中量赤泥处理的土壤有效态铜质量分数较低量赤泥处理降低21.73%;显示高用量赤泥会在一定程度降低土壤有效态铜质量分数。在高铜污染水平红壤上,不同用量硼泥处理间差异显著(P<0.05),高量硼泥处理的土壤有效态铜质量分数较低量硼泥处理降低11.8%;在低铜污染水平红壤上,不同用量硼泥处理间差异不显著(P>0.05)。在高铜污染水平红壤上,不同用量钙镁磷肥处理间差异虽不显著(P<0.05),高量钙镁磷肥处理的土壤有效态

表 2 同钝化剂及不同用量下土壤有效态铜质量分数 (mg·kg⁻¹)
Table 2 The extracted concentration of EDTA-Cu from soil with applied different amendments

处理	w(铜污染红壤)=50 mg·kg ⁻¹		w(铜污染红壤)=100 mg·kg ⁻¹	
	铜质量分数	减少百分率/%	铜质量分数	增产百分率/%
污染对照	28.41±0.71 A	—	54.41±0.71 a	—
低量钙镁磷肥	23.02±1.99 B	18.98	42.27±2.46 b	33.70
高量钙镁磷肥	21.58±1.66 B	24.05	32.72±1.41 cd	39.87
0.5%硼泥	21.26±0.92 BC	25.16	34.29±3.39 c	36.97
1.0%硼泥	22.22±4.14 B	21.78	34.22±0.04 c	37.11
2.0%硼泥	21.56±0.90 BC	24.12	30.23±0.43 d	44.44
0.5%赤泥	19.65±1.46 C	30.83	42.46±3.82 b	21.97
1.0%赤泥	23.92±2.13 B	15.82	39.59±3.37 b	27.25
2.0%赤泥	18.23±0.51 C	35.83	31.84±0.84 cd	41.48
1.0%赤泥+	24.81±0.43 B	12.69	41.19±4.39 b	24.30
1.0%硼泥				

同列数据后不同字母表示差异达显著水平 (P<0.05; 采用 Duncan 法进行比较); 下表同

铜质量分数较低量钙镁磷肥处理降低 22.59%; 在低铜污染水平红壤上, 不同用量钙镁磷肥处理间差异不显著 (P>0.05), 但随着钙镁磷肥施用量增加, 土壤有效态铜质量分数有降低的趋势。在高、低铜污染水平红壤上, 硼泥与赤泥联合施用, 会提高土壤有效态铜质量分数。从试验结果综合看, 钝化材料降低土壤有效态铜质量分数的效果次序为高量硼泥≈高量赤泥>中量硼泥≈中量赤泥>低量硼泥≈低量赤泥>高量钙镁磷肥>低量钙镁磷肥。

2.2 不同钝化材料对空心菜生物量的影响

施用钝化材料会在不同程度上影响小油菜的生长, 与污染对照相比, 赤泥等 3 种钝化材料及其不同施用量对小油菜的干物质质量均有一定的影响 (表 3)。施用钝化材料会在不同程度上促进小油菜生长, 增加其生物学产量。其中, 在高铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥与钙镁磷肥处理小油菜干物质质量增加最为明显, 分别增加 786%, 627%; 在低铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥处理小油菜干物质质量的增加最为明显, 增加 1197%。在高、低铜

污染水平红壤上, 不同钝化材料对小油菜生长影响的效果不同, 施用赤泥明显增加小油菜的生物量; 施用硼泥的效果最差。在高、低铜污染水平红壤上, 不同用量赤泥处理间差异显著 (P<0.05), 高量赤泥处理的小油菜干物重较低量赤泥处理增加 25.01%; 在低铜污染水平红壤上, 不同用量赤泥处理间差异显著 (P<0.05), 高量赤泥处理小油菜的干物质量较低量赤泥处理增加 473%; 显示高用量硼泥会在一定程度抑制小油菜生长; 在高铜污染水平红壤上, 不同用量硼泥处理间差异不显著 (P>0.05)。

在红壤上, 随着铜污染质量分数增加, 小油菜的生长明显受到抑制。当铜污染质量分数为 100 mg·kg⁻¹ 时, 对照处理的小油菜完全不能生长。

2.3 不同钝化材料对小油菜吸收铜的影响

在高、低铜污染水平红壤上, 赤泥、硼泥等 3 种钝化材料在不同程度上均能降低小油菜地上部铜的质量分数 (图 1)。其中, 在低铜污染水平红壤上, 施用高量赤泥、高量硼泥与硼泥-赤泥联合施用

表 3 不同铜污染水平红壤中不同钝化剂及不同用量下小油菜的生物量 (g·盆⁻¹)
Table 3 The biomass of rape treated by three amendments at different dosages

处理	w(铜污染红壤)=50 mg·kg ⁻¹		w(铜污染红壤)=100 mg·kg ⁻¹	
	地上部	增产百分率/%	地上部	增产百分率/%
空白对照	0.1017±0.01 CD	—	0.1017±0.01 cd	—
污染对照	0.0433±0.01 D	-57.42	—	—
低量钙镁磷肥	0.1164±0.02 CD	14.45	0.3150±0.11 c	209.73
高量钙镁磷肥	0.1901±0.06 CD	86.87	0.7394±0.21 ab	627.07
0.5%硼泥	0.4804±0.10 BC	372.32	0.3912±0.09 c	284.73
1.0%硼泥	0.2410±0.11 C	137.00	0.2248±0.08 cd	121.12
2.0%硼泥	0.0894±0.05 D	-12.14	0.2062±0.06 cd	102.79
0.5%赤泥	0.6930±0.09 B	581.38	0.2944±0.17 c	189.55
1.0%赤泥	1.0102±0.12 AB	893.34	0.6502±0.45 b	539.33
2.0%赤泥	1.3196±0.49 A	1197.49	0.9014±0.22 a	786.33
1.0%赤泥+1.0%硼泥	0.2898±0.14 C	184.91	0.4381±0.08 bc	330.78

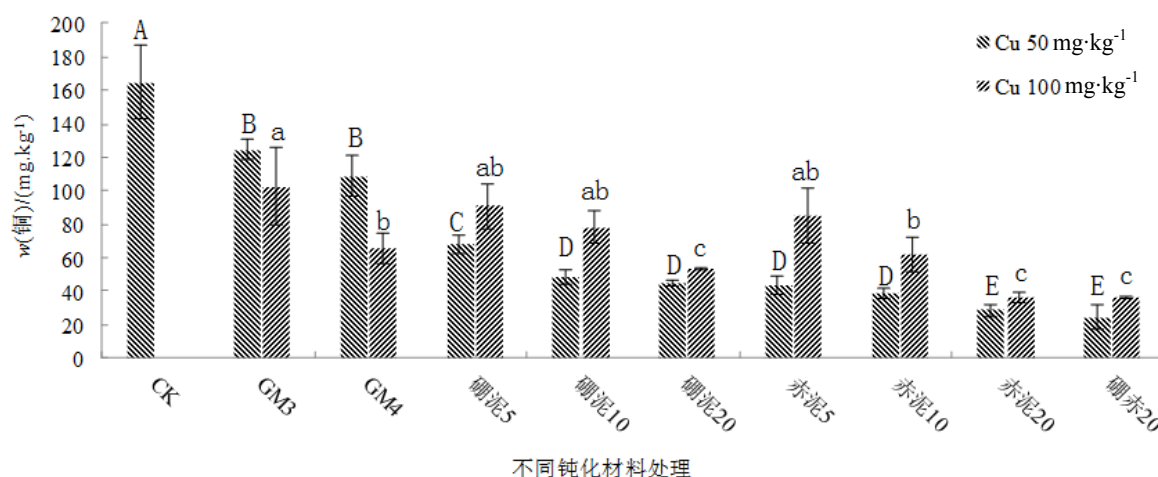


图1 不同钝化剂对小油菜地上部吸收铜的影响

Fig.1 The effects of different amendments on the contents of cadmium in the rape

处理降低铜质量分数的效果最为明显,与污染对照相比,小油菜铜质量分数分别降低 82.64%,72.71%,85.14%;在高铜污染水平红壤上,施用高量赤泥、高量硼泥与硼泥、赤泥联合施用处理降低铜质量分数的效果最为明显,小油菜铜质量分数分别为 36.37, 53.52, 36.32 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。显示上述钝化材料在降低小油菜地上部铜质量分数均有一定的效果。钙镁磷肥处理可以降低小油菜地上部铜质量分数,但降低效果明显低于其他钝化材料。

在高、低铜污染水平红壤上,不同用量钝化材料对小油菜地上部铜质量分数的影响效果有所差异(图1)。高、低铜污染水平红壤上,赤泥处理间差异显著($P<0.05$),随着赤泥用量增加,小油菜地上部铜质量分数逐渐降低,高量赤泥处理小油菜地上部铜质量分数较低量赤泥降低 57.36%、35.08%。高、低铜污染水平红壤上,硼泥处理间差异显著($P<0.05$),硼泥用量的增加,降低了小油菜地上部铜质量分数,高量硼泥处理小油菜地上部铜质量分数较低量硼泥降低 40.01%、33.79%。高铜污染水平红壤上,钙镁磷肥处理间差异显著($P<0.05$),高量钙镁磷肥处理小油菜地上部铜质量分数较低量钙镁磷肥降低 35.84%。

3 讨论

在偏酸性土壤中,施入钝化材料如钙镁磷肥、石灰、粉煤灰等会降低重金属对作物的毒害作用,促进作物对养分的吸收,提高作物产量。肖振林等^[15]的研究结果表明,施用钙镁磷肥、猪粪、粉煤灰等可促进小白菜的养分吸收,提高小白菜产量。本试验中,施用不同钝化剂后,小油菜的生物量均有不同程度的增加。不同的钝化材料对小油菜的生长影响有所差异,这可能与改良剂自身的特性以及施

用量有关。其中,施用赤泥处理的效果最好,这是因为赤泥、硼泥在改善小油菜铜毒害的同时,还会为小油菜生长提供钙、铁、硼等促进植物生长的有益元素。

植物对铜的吸收受如 pH 值、CEC、有机质以及离子间的作用等诸多因素影响,而钝化材料可以改变这些因素,影响土壤中铜的有效态,进而影响植物对铜的吸收。其可能的机理在于钝化材料会改变土壤的 pH 值。土壤表面性质的改变或土壤溶液 pH 变化都会影响土壤对重金属(如铅、镉)吸附作用^[6-8, 16]。研究表明,磷肥施入土壤后,磷酸根被土壤吸附后会改变土壤表面的性质,每吸附一个 H_2PO_4^- ,会净释放一个 OH^- ;引起土壤胶体表面负电荷增加或土壤溶液的 pH 升高;赤泥施入土壤后,会明显提高土壤 pH 值^[17]。Gray 等^[18]的研究发现添加 5%赤泥会使土壤的 pH 增加 4 个单位左右。在本实验中,添加钝化材料后,小油菜地上部的铜质量分数均降低(图1)。这是由于赤泥、硼泥的碱性较强($\text{pH}>10$),赤泥添加到土壤中后,会导致土壤中的 pH 显著上升,铜的有效性降低所致。

钝化材料施入土壤后,通过调节土壤理化性质以及沉淀、吸附、络合等一系列反应,改变重金属元素在土壤中的化学形态和赋存状态,降低其在土壤中可移动性。在本试验中,添加 3 种钝化材料均会降低土壤有效态铜的质量分数(表1);其中,高量赤泥、硼泥处理的土壤 EDTA 提取态铜质量分数最低。一般来说,EDTA 提取态的重金属铜包括交换态和水溶态、络合态的铜;赤泥、硼泥主要是通过改变土壤 pH 值与自身具备的吸附能力来降低铜的有效态质量分数。Liu 等^[11]发现赤泥对 Cd、Cu 及 Zn 等重金属有很强的吸附容量达 22 250 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

以上。Lombi 等^[13]也证实赤泥可显著降低重金属的可交换态质量分数、迁移性,同时指出铁铝氧化物对重金属产生化学专性吸附并可将其较稳定地固定到氧化物晶格层间。磷酸盐通过改变土壤表面电荷数量,增加土壤/矿物对重金属的吸附或与重金属在土壤表面形成共生沉淀^[19-21]。冯磊等^[22]研究表明,施加磷矿粉后,红壤中可溶态 Cu 质量分数较对照下降了 4.24%。

植物对铜的吸收主要取决于土壤中有效态铜含量,有效态含量受土壤环境诸多因素的影响,主要包括黏土含量、pH 值、CEC、溶解性有机质和离子交互作用等等。钝化材料由于其特有的结构和性质,可以改变土壤微环境,进而影响土壤中铜的有效态和植物对铜的吸收。本试验中,高量的赤泥、硼泥-赤泥联合施用降低植物铜吸收最好,与其降低土壤铜有效态含量基本一致。在降低土壤有效态铜的同时,赤泥、硼泥含有的钙、硼和铁,对植物吸收铜可能起到一定的拮抗作用。磷酸盐可与重金属通过共沉淀作用在土壤矿物、植物根表面和植物体内形成磷酸盐沉淀,降低重金属在植物体内的吸收和迁移。因此,相对赤泥和硼泥钝化材料来说,在铜污染红壤上,钙镁磷肥并不是优先选择。

4 结论

(1) 3 种钝化剂降低土壤 EDTA 提取态铜含量有明显作用。其中,在高铜污染水平红壤上,施用高量赤泥、硼泥处理降低效果最为明显,较对照处理降低了 41.48%, 44.44%。在低铜污染水平红壤,施用高量赤泥处理降低效果最为明显,较对照处理降低了 35.83%。高量赤泥处理降低土壤铜有效性的效果最佳。

(2) 施用其他 3 种钝化材料都不同程度的促进小油菜生长,增加地上部的生物量。其中,在高铜污染水平红壤上,施用高量赤泥与钙镁磷肥处理小油菜干物质质量增加最为明显,较对照分别增加 786%, 627%;在低铜污染水平红壤上,施用高量赤泥处理小油菜干物质质量的增加最为明显,较对照增加 1197%。

(3) 3 种钝化材料都能不同程度的降低小油菜对铜的吸收量。其中,在低铜污染水平红壤上,施用高量赤泥、高量硼泥与硼泥-赤泥联合施用处理降低铜含量的效果最为明显,与污染对照相比,小油菜铜含量分别降低 82.64%, 72.71%, 85.14%;在高铜污染水平红壤上,施用高量赤泥、高量硼泥与硼泥、赤泥联合施用处理降低小油菜铜含量的效果最为明显,小油菜铜含量分别为 36.37, 53.52, 36.32 mg·kg⁻¹。综合来看,赤泥用量为 2.0%时效果最好。

参考文献:

- [1] 唐世荣. 污染环境植物修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 1-100.
TANG Shirong. The principle and methods of phytoremediation of contaminated environment [M]. Beijing: Science Press, 2006: 1-100.
- [2] 宋正国, 徐明岗, 刘平, 等. 钙钾共存对赤红壤镉吸附的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(5): 993-996.
SONG Zhengguo, XU Minggang, LIU Ping, et al. Effects of co-existing cations, Ca, K, and Zn on adsorption of cadmium in lateritic red soil [J]. Ecology and Environment, 2006, 15(5): 993-996.
- [3] NICOLAI M, PAULO B, SVETLANA M. Copper Bioavailability and Fractionation in Copper-Contaminated Sandy Soils in the Wet Subtropics(Southern Brazil) [J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2009, 82:373-377.
- [4] ZHU Y G, CHEN S B, YANG J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China [J]. Environment, 2004, 30:351-356.
- [5] CHEN S B, ZHU Y G, MA Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134:74-79.
- [6] BROWN S L, CHANEY R L, HALLFRISH J G, et al. In situ soil treatments to reduce the bioavailability of lead, zinc and cadmium [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33:522-531.
- [7] FURNARE L J, VAILIONIS A, STRAWN D G. Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper (II) complexes on vermiculite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(22):5219-5231.
- [8] RAICEVIC S, KALUDJEROVIC-RADOICIC T, ZOUBOULIS A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117:41-53.
- [9] 邱静, 李凝玉, 胡群群, 等. 石灰与磷肥对籽粒苋吸收镉的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 187-192.
QIU Jing, LI Ningyu, HU Qunqun, et al. Effects of lime and phosphate fertilizer application on the cadmium uptake by grain amaranth[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(1): 187-192.
- [10] BROWN S, CHRISTENSEN B, LOMBI E, et al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ [J]. Environmental Pollution, 2005, 138: 34-45.
- [11] LIU Y, LIN C, WU Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcinations method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146: 255-261.
- [12] LOMBI E, ZHAO F J, ZHANG G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment [J]. Environmental Pollution, 2002, 118: 435-443.
- [13] LOMBI E, ZHAO F J, WIESHAMMER G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Biological effects[J]. Environmental Pollution, 2002, 118: 445-452.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Rukun. Analytical methods of soil and agricultural chemistry [M]. Beijing: Agriculture Science and technology Press of China, 2000.
- [15] 肖振林, 李延. 几种改良剂对蔬菜镉吸收的影响[J]. 闽西职业大学学报, 2003(4): 64-66.
XIAO Zhenlin, LI Yan. Effects of several ameliorations on uptake of cadmium by vegetables[J]. Journal of Minxi Vocational College, 2003(4): 64-66.
- [16] GAVI F, BASTA N T, RAUN W R. Wheat grain cadmium as affected by long-term fertilization and soil acidity[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(1): 265-271.

- [17] 宋正国,唐世荣,丁永祯,等. 田间条件下不同钝化材料对玉米吸收镉的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11):2152-2159.
SONG Zhengguo, TANG Shirong, DING Yongzhen, et al. Effects of different amendments on cadmium uptake by maize under field conditions[J]. Journal of Agro-Environment Science 2011, 30(11): 2152-2159.
- [18] GRAY CW, DUNHAM S J, DENNIS P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. Environmental Pollution, 2006, 142:530-539.
- [19] CAO R X, MA L Q, CHEN M, et al. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site [J]. Environmental Pollution, 2003, 122:19-28.
- [20] 周世伟,徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(7):3043-3050.
ZHOU Shiwei, XU Minggang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils [J]. ACTA Ecologica Sinica, 2007, 27(7): 3043-3050.
- [21] ILLERA V, GARRIDO F, SERRANO S, et al. Immobilization of soil the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum-and lime- rich industrial by-products[J]. European Journal of Soil Science, 2004, 55: 135-145.
- [22] 冯磊,刘永红,胡红青,等. 几种矿物材料对污染土壤中铜形态的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11): 2467-2473.
FENG Lei, LIU Yonghong, HU Hongqing, et al. Effect of several mineral materials on copper form in contaminated soil[J]. ACTA Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(11):2467-2473.

Mechanism and effects of different amendments on copper uptake by rape

SONG Zhengguo, YU Zhihong, FENG Renwei, LIAN Fei, DING Yongzhen, LIU Zhongqi

Institute of Environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Key Laboratory of Production Environment Quality,
Ministry of Agriculture of China, Tianjin 300191, China

Abstract: A pot experiments was conducted to investigate the effects of three amendments (red mud, boron mud and calcium magnesium phosphate) on copper (Cu) uptake by rape (*Brassica campestris*, L) and on copper availability in red earth. The results showed that all amendments could significantly decrease the EDTA-extracted Cu concentrations in Cu contaminated soil. Compared to the control, the application of high doses of red mud (45 t·hm⁻²) and boron mud (30 t·hm⁻²) in the red soil contaminated by a high level of Cu significantly reduced the concentration of EDTA-extracted Cu up to 41.48%, 44.44%, respectively. In general, the addition of amendments can all increase the dry weight of rape and reduced Cu uptake by rape. Compared with the control the addition of red mud (45 t·hm⁻²), boron mud (45 t·hm⁻²) and mixture of red mud and boron mud (15 t·hm⁻²) to the red soil contaminated by a low level of Cu significantly reduced the Cu concentration in the aboveground of rape by 82.64%, 72.71% and 85.14% respectively. After the supplementations of red mud (30 t·hm⁻²) and the mixture of red mud and boron mud (15 t·hm⁻²), the concentrations of Cu in the aboveground of rape decreased to 36.37 mg·kg⁻¹ and 36.32 mg·kg⁻¹, respectively, in the red soil contaminated by a low level of Cu. In this study, the red mud supplied with a dosage as 30 t·hm⁻² showed the highest efficiency to reduce the concentration of EDTA-extracted Cu and the Cu accumulation in rap.

Key words: amendments; copper; availability; rape