

谢武双,陈卫平,彭 驰. 锰、镁元素对土壤 pH 值及镉有效性的影响[J]. 江苏农业科学,2018,46(11):252-255.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.11.062

# 锰、镁元素对土壤 pH 值及镉有效性的影响

谢武双<sup>1</sup>, 陈卫平<sup>1</sup>, 彭 驰<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域国家重点实验室,北京 100085; 2. 中国科学院大学,北京 100049)

**摘要:**我国土壤镉污染形势严重,因其污染面积广、涉及作物种类多、威胁农产品安全而引起广泛关注。通过添加土壤中微量元素,如锰、镁可以抑制镉的活性,并降低作物对镉的吸收。利用土壤培养方法,探究添加不同量的锰、镁以及两者配合施用对土壤 pH 值和有效态镉含量的影响。结果表明,锰和镁均能够对土壤的 pH 值、镉的有效态含量产生影响,且存在显著性差异( $P < 0.05$ )。单独或配合施用锰和镁均能降低土壤的 pH 值。锰和镁均能降低土壤中的有效态镉含量,随锰、镁施入量从 0.06 mmol/kg 增加至 3.00 mmol/kg,有效态镉含量的降幅在 10%~26% 之间。但 2 种元素配合施用的效果明显优于单独施用。

**关键词:**可溶性锰盐;可溶性镁盐;土壤 pH 值;有效态镉;土壤修复;镉污染土壤;改良剂

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2018)11-0252-03

土壤是人类赖以生存的重要自然资源,由于工业、经济的快速发展,土壤重金属污染问题日益严重,目前我国受重金属污染的农业土地约有  $2.5 \times 10^7 \text{ hm}^2$ <sup>[1-2]</sup>。镉是环境中毒性最强的重金属之一,形态相对稳定,对作物的毒害性强。镉污染面积大、涉及作物种类较多,并且会通过食物链影响人畜健康,对生态系统、粮食安全及人体健康具有很大的潜在危害<sup>[3]</sup>。我国农田镉污染普遍具有污染强度低、影响范围广、单位治理经费较少等特点,农田镉污染修复技术以原位修复技术为主,如添加化学改良剂、新合成材料等。然而,这些技术往往会对土壤 pH 值等理化性质造成改变,导致土壤板结并造成土壤营养元素的缺失。因此,2016 年国务院印发的《土壤污染防治行动计划》中提出针对我国大面积农田重金属污染特征,须要加强高效、低成本的土壤修复技术研究。

已有研究表明,添加不同中量、微量元素肥料能显著影响土壤的 pH 值及镉的有效性<sup>[4-6]</sup>。本研究所选取的镁、锰等是植物生长的必需元素,二者在植物的光合放氧、维持细胞器的正常结构、活化酶活力等方面具有不可替代的作用<sup>[7]</sup>。蓝兰等研究发现,镁与土壤中的镉具有拮抗作用,在受污染的土壤上施用镁肥对土壤中镉的有效性具有一定的调控作用<sup>[4]</sup>。另有研究证明,活性锰含量的增加将显著减少土壤对镉的吸附作用<sup>[8]</sup>。添加锰、镁等中量、微量元素改良剂因其本身含有土壤及作物生长的必需元素,因此不会造成添加外源污染、修复效果不稳定等问题。但目前国内关于添加锰、镁与土壤中镉有效性作用的研究相对较少,本试验以可溶性锰盐、镁盐为材料,旨在探究锰、镁单独施用以及两者配合施用对土壤 pH 值和镉有效性的影响,以期为镉污染土壤中合理施用中

量、微量元素改良剂提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

试验用土取自湖南省株洲市株洲县渌口镇污染农田 0~20 cm 耕层,自然风干后除去沙砾和植物残体,混匀后磨细过 2 mm 尼龙筛,装袋备用。供试土壤的基本理化性质:土壤 pH 值为 6.09,土壤全镉含量为 0.998 mg/kg,土壤有效态镉含量为 0.380 mg/kg,有机质含量为 2.452%。

### 1.2 试验设计

试验共设 10 个处理,每个处理 6 个平行,共计 300 个培养瓶。培养时分 5 个阶段(0、5、15、30、60 d)取样,用于土壤有效态镉含量和 pH 值的测定。参考一般农田实际施用量,所加入的化学试剂均为分析纯<sup>[9]</sup>,元素含量设定见表 1。称 10 g 过 2 mm 筛的土壤样品于 100 mL 塑料瓶中,将元素按照不同设定量以溶液的形式加入土壤中,充分混匀,培养过程中不断加入去离子水,保持田间持水量在 60% 左右(与蔬菜种植时田间持水量一致)。土壤样品在温室条件下分别培养 0、5、15、30、60 d,每次取 6 个培养瓶分别用于分析土壤 pH 值和有效态镉含量。为了防止取样误差,将培养瓶中 10 g 土壤样品全部用于土壤 pH 值和有效态镉的分析测定。

表 1 镉污染土壤培养试验处理及元素含量

元素	添加形式	处理编号	元素含量 (mmol/kg)
对照 锰	无 MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	CK	
		Mn1	0.06
		Mn2	0.30
		Mn3	1.50
		Mn4	3.00
镁	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Mg1	0.60
		Mg2	3.00
		Mg3	15.00
		Mg4	30.00
锰 + 镁	MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Mn - Mg	0.30 + 3.00

收稿日期:2016-12-28

基金项目:国家自然科学基金(编号:41401588)。

作者简介:谢武双(1992—),女,河南新乡人,博士研究生,主要从事土壤重金属污染评价与修复研究。E-mail:wsxie\_st@reecs.ac.cn。

通信作者:彭 驰,博士,助理研究员,主要从事污染生态学研究。  
E-mail:chipeng@reecs.ac.cn。

### 1.3 化学分析方法

土壤按土水质量比 1.0 : 2.5 混匀,用 Denver UB-7 pH 计测定 pH 值;土壤有效态镉含量测定以 0.1 mol/L  $\text{CaCl}_2$  为提取剂<sup>[10]</sup>,土水质量比为 1.0 : 2.5,在水平回旋恒温振荡仪上以 210 r/min 振荡 1 h<sup>[11]</sup>,过滤稀释后上机测定。

### 1.4 数据处理

试验数据均在 Excel 中进行计算、统计、处理,采用 SPSS 20.0 软件进行方差分析和 LSD 检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 锰、镁元素对土壤 pH 值的影响

2.1.1 不同用量锰元素对土壤 pH 值的影响 由图 1 可知,不同用量锰元素对土壤 pH 值的影响明显。在培养至 60 d 时,所有经过锰处理的土壤 pH 值均低于对照组。在 60 d 的培养过程中,施锰处理后土壤 pH 值变化总体趋势一致,即 5 d 时 4 个锰处理相对于 0 d 时土壤 pH 值略有上升,随后土壤 pH 值开始明显下降。对照组在 60 d 的培养过程中 pH 值由 6.09 降至 5.75,60 d 后处理 Mn1 ~ Mn4 的土壤 pH 值分别降至 5.41、5.37、5.03、4.95。土壤在 5 ~ 60 d 的培养过程中 pH 值总体呈现下降趋势,主要是由于铵态氮的硝化作用,特别是淹水农田土壤在风干后的培养过程中硝化作用更为显著<sup>[12]</sup>,而锰元素对硝化作用有一定的促进作用<sup>[13]</sup>,因此土壤 pH 值下降幅度会更加明显。

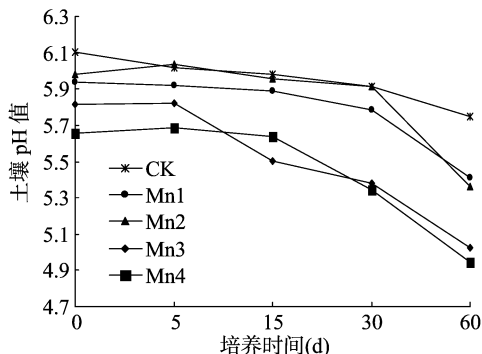


图1 不同用量锰元素对土壤 pH 值的影响

2.1.2 不同用量镁元素对土壤 pH 值的影响 由图 2 可知,不同用量镁元素对土壤 pH 值的影响明显。除 0 ~ 5 d 中, Mg1 处理土壤的 pH 值大于对照处理外,所有经过镁处理的土壤 pH 值均低于对照组。在 60 d 的培养过程中,对照组土壤 pH 值由 6.09 降至 5.75。随镁元素施用量的增加,土壤 pH 值明显下降,60 d 后 Mg1 ~ Mg4 处理的土壤 pH 值分别降至 5.59、5.58、5.41、5.19。施用镁元素处理使土壤 pH 值下降可能由于  $\text{Mg}^{2+}$  置换了土壤胶体上的  $\text{H}^+$ ,这种效应会随  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的升高而增强。另外,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  呈弱碱性,溶解度很低,因此其盐效应随时间延长而逐渐增加<sup>[14]</sup>。

2.1.3 锰、镁元素配合施用对土壤 pH 值的影响 由图 3 可知,在 60 d 的培养过程中,镁 + 锰处理的土壤 pH 值均低于单独施用镁或锰处理的土壤 pH 值,这显示了盐效应对土壤 pH 值产生的影响。由于在湿润培养过程中土壤铵态氮的硝化作用,所有处理的土壤 pH 值变化总体趋势一致,即随时间的推移土壤 pH 值逐渐下降。在培养 60 d 时,不同用量的锰、镁处

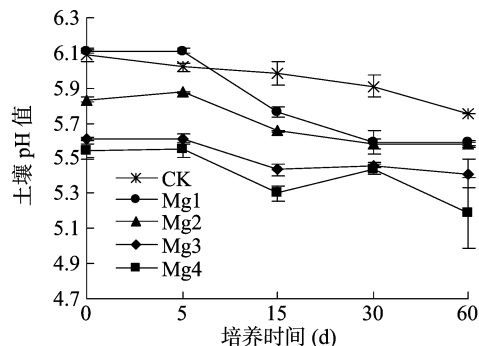


图2 不同用量镁元素对土壤 pH 值的影响

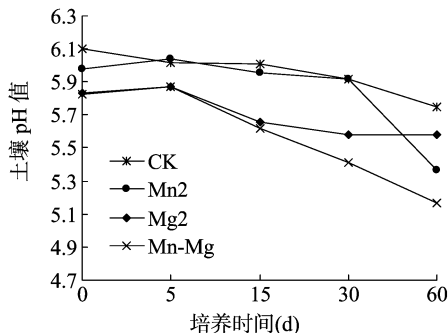


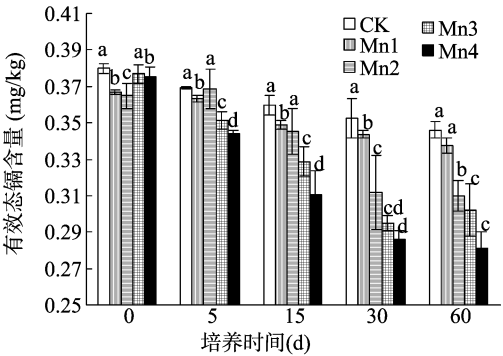
图3 镁、锰单独及配合施用对土壤 pH 值的影响

理后土壤 pH 值均低于空白对照组。土壤镉的可利用态含量往往随土壤 pH 值的升高而快速降低,因此添加锰、镁元素导致土壤 pH 值降低值得关注。然而本研究仅基于土培试验,没有加入作物对土壤系统的影响,作物生长过程中会吸收土壤镉和中量、微量元素,并在氧化还原环境下锰、镁会与土壤镉发生置换/吸附作用影响土壤系统,因此可能影响土壤铵态氮的硝化作用和 pH 值的变化,这须要进一步研究。

### 2.2 锰、镁元素对土壤镉有效性的影响

2.2.1 不同用量锰元素对土壤镉有效性的影响 由图 4 可知,不同用量锰元素处理下土壤有效态镉含量差异明显。在 0 d 时,所有锰处理对土壤有效态镉含量的影响差异不大。5 ~ 30 d 的培养过程中,所有锰处理与对照组相比均能有效降低土壤有效态镉含量,并随锰施用量的增加土壤有效态镉含量明显降低。在培养 60 d 时,与对照相比, Mn1 ~ Mn4 处理土壤有效态镉含量的降幅分别为 11.18%、18.46%、20.51%、26.02%。  $\text{Mn}^{2+}$  之所以能够使土壤维持较低的有效镉含量,是因为当  $\text{Mn}^{2+}$  施入土壤后,在好氧条件下能够被氧化成氧化锰 ( $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ ),由于锰氧化物低零点荷性以及它的独特结构<sup>[15]</sup>对一些金属离子如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等具有很强的吸附能力,因此在氧化锰形成过程中,土壤中的  $\text{Cd}^{2+}$  离子被共沉淀<sup>[16-18]</sup>。那些被锰氧化物持留的  $\text{Cd}^{2+}$  难以被  $\text{NH}_4\text{OAc}$  置换出来,从而降低了土壤镉的有效性<sup>[14]</sup>。

2.2.2 不同用量镁元素对土壤有效态镉含量的影响 由图 5 可知,在 60 d 的培养过程中, Mg1 处理对土壤镉的有效性基本上没有影响,其余 3 个镁处理均能够显著降低土壤有效态镉含量 ( $P < 0.05$ ),并随着时间的推移可以有效降低土壤有效态镉含量,且 Mg3、Mg4 处理之间差异显著 ( $P < 0.05$ )。在培养 60 d 时,与 0 d 时相比, Mg1 ~ Mg4 处理土壤有效态镉含



小写字母不同表示处理之间差异显著 ( $P<0.05$ )，下图同  
图4 不同用量锰元素对土壤有效态镉含量的影响

量降幅分别为 10.32%、18.64%、22.04%、19.53%。 $Mg^{2+}$ 之所以能够降低土壤维持较低的有效态镉含量,是因为 $Mg^{2+}$ 能够置换土壤胶体上的 $H^+$ 生成 $Mg(OH)_2$ , $Mg(OH)_2$ 表面上活性点很多,对 $Cd^{2+}$ 有较强的单分子层吸附作用。有试验表明, $Cd^{2+}$ 在 $Mg(OH)_2$ 上的饱和吸附容量最大可达到 $26.02\text{ mg/g}^{[19]}$ 。

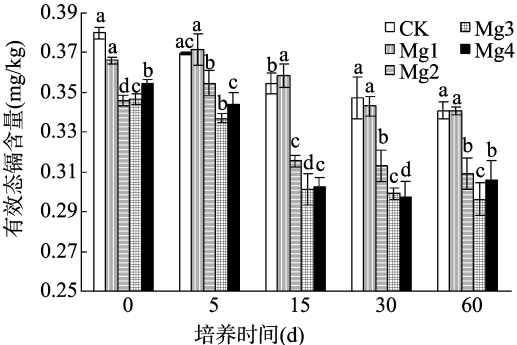


图5 不同用量镁元素对土壤有效态镉含量的影响

2.2.3 锰、镁配合施用对土壤有效态镉含量的影响 由图 6 可知,在 60 d 的培养过程中,锰 + 镁处理比单独施用锰或镁元素更加明显地降低了土壤有效镉的含量,且随着培养时间的增加而逐渐降低。在培养 60 d 时,锰、镁配合施用相对于对照处理土壤有效态镉含量降低 23.77%,大于等量锰、镁单独施用时的降幅。说明锰、镁表现为协同作用,这 2 种物质配合施用对降低土壤有效态镉含量的效果优于单独施用。

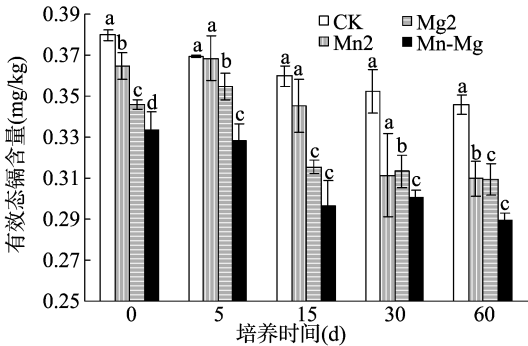


图6 镁、锰单独及配合施用对土壤有效态镉含量的影响

添加 $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 能够明显降低土壤中的有效态镉含量,因此在受镉污染的土壤上施用锰肥、镁肥对土壤镉的有效性具有一定的调控作用。另外,由表 2 可知,在锰处理培养 30 d 后,镁处理培养 15 d 后,土壤有效态镉降幅趋于稳定。因此

在实际土壤镉污染修复过程中,应考虑锰肥、镁肥的添加时间,保证有效态镉降低到稳定值后再进行作物种植。

表 2 不同用量锰、镁对土壤有效态镉含量的影响

处理编号	不同培养时间土壤有效态镉含量的降幅(%)				
	0 d	5 d	15 d	30 d	60 d
Mn1	3.45	4.39	8.25	9.54	11.18
Mn2	4.01	3.03	9.13	18.04	18.46
Mn3	0.82	7.59	13.49	22.34	20.51
Mn4	1.20	9.44	18.31	24.69	26.02
Mg1	3.61	2.22	5.62	9.67	10.32
Mg2	8.94	6.65	16.99	17.55	18.64
Mg3	8.76	11.34	20.71	21.31	22.04
Mg4	6.78	9.40	20.39	21.68	19.53
Mn - Mg	12.19	13.66	22.00	20.85	23.77

### 3 结论

添加 $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 能明显降低土壤 pH 值,同时可以降低土壤有效镉含量。随着锰、镁施用量的增加,在 60 d 的培养过程中, $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 分别使土壤有效态镉含量降幅维持在 11%~26%、10%~22%之间。另外, $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 表现为协同作用,相比于同等量 $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 单独施用的 Mn2、Mg2 处理,Mn - Mg 配合施用下有效态镉含量额外降低 5.31%、5.13%,效果优于单独施用。因此,在农田修复过程中可以适当添加锰肥、镁肥来降低土壤中镉的有效态含量,从而减少作物对镉的吸收。但在实际应用过程中应注意以下 2 点:(1) 由于土壤中的 $Cl^-$ 能与 $Cd^{2+}$ 形成 $CdCl^+$ 等络合物,从而有可能会增加镉的有效性,因此在添加中量、微量元素肥料时要控制 $Cl^-$ 的带入量;(2) 由于添加 $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 会降低土壤的 pH 值,因此在对酸性污染土壤修复时,应先适当提高土壤 pH 值再进行锰、镁元素调控。

### 参考文献:

[1] 李培军,刘 宛,孙铁珩,等. 我国污染土壤修复研究现状与展望[J]. 生态学杂志,2006,25(12):1544-1548.  
[2] 黄益宗,郝晓伟,雷 鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.  
[3] 曾咏梅,毛昆明,李永梅. 土壤中镉污染的危害及其防治对策[J]. 云南农业大学学报,2005,20(3):360-365.  
[4] 蓝 兰,喻 华,冯文强,等. 不同中微量及有益元素对小麦吸收镉的影响[J]. 水土保持学报,2010,24(5):54-58.  
[5] 钱 进,王子健,单孝全. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学,1995,16(6):73-75.  
[6] 胡 坤,喻 华,冯文强,等. 淹水条件下不同中微量元素及有益元素对土壤 pH 和 Cd 有效性的影响[J]. 西南农业学报,2010,23(4):1188-1193.  
[7] 王 芳,刘 鹏,朱靖文. 镁对大豆根系活力叶绿素含量和膜透性的影响[J]. 农业环境科学学报,2004,23(2):235-239.  
[8] 陈怀满,郑春荣. 交互作用对植物生长和元素循环的影响[J]. 土壤学进展,1994,22(1):47-49.  
[9] 胡 坤,喻 华,冯文强,等. 中微量元素和有益元素对水稻生长和吸收镉的影响[J]. 生态学报,2011,31(8):2341-2348.  
[10] 颜世红,吴春发,胡友彪,等. 典型土壤中有有效态镉 $CaCl_2$ 提取条件优化研究[J]. 中国农学通报,2013,29(9):99-104.

吴昊,王 韬. 北京市交通污染区土壤-植物硫含量季节分布特征[J]. 江苏农业科学,2018,46(11):255-259.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.11.063

# 北京市交通污染区土壤-植物硫含量季节分布特征

吴昊<sup>1</sup>,王 韬<sup>2</sup>

(1. 河北旅游职业学院,河北承德 067000; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室,北京 100089)

**摘要:**以北京市交通污染区典型植物(乔木、灌木、草本)为研究对象,不同季节采集土壤和植物样品,测定和分析植物-土壤系统硫素分布特征和季节动态。结果表明,在生长季植物体不同器官总硫含量存在差异,均表现为根>叶>叶鞘>茎,这种分布和植物各器官的功能相一致。植物各器官总硫含量均具有季节变化特征,各器官总硫含量在生长季内均表现为先增加后降低趋势,不同季节相同器官硫含量均表现为乔木>灌木>草本,根中总硫含量明显高于植物地上部各器官总硫的含量,即根是硫的重要储库。乔木、灌木和草本土壤总硫和有效硫含量具有明显的分层性,即沿着剖面从上到下逐渐降低,在 0~10 cm 达到最大,相同土层均表现为乔木>灌木>草本,不同层次土壤总硫、有效硫含量均具有明显的季节变化,在夏季达到最大,之后有所降低。相关性分析表明,土壤有机碳和全氮含量与土壤-植物硫含量呈显著正相关,表明土壤有机碳和全氮是影响土壤-植被硫含量的主要因子。

**关键词:**交通污染区;土壤;植物;硫含量

**中图分类号:** X511 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)11-0255-05

生物体新陈代谢过程中需要的元素具有多样性,硫作为一种非金属元素,存在的形式具有多样化,一方面能够以含硫的气体形式存在于自然界中,可以在空气中飘散;另一方面,能够以硫酸盐的形式影响生物体的代谢过程,同时也能够在非生命环境中存在<sup>[1-2]</sup>。国内外学者通过研究发现,无论是人体还是动植物,体内的硫含量既不能过多也不能过度缺乏,否则将会影响动植物的生长发育,不利于人体健康<sup>[3-4]</sup>。植物对硫的反应较为明显,硫含量的高低能够直接在叶片颜色及形状等方面表现出来,因此,常常利用植物中硫含量检测来了解植物对环境的反应<sup>[5-6]</sup>。

大气中的硫污染将对植物组织的硫含量产生最直接的影响,这也是植物体内硫含量过高的最主要原因之一。硫一般通过 2 种方式进入植物体内:(1)叶片组织在吸收空气气体时将其中的硫吸入,进而在植物体内积累;(2)植物根系在养分吸收时不可避免地也将硫离子吸入,进而积累在了植物体内。

一部分硫含量参与其新陈代谢,而其余的硫含量将以储存物质的形式停留在植物体内的多个器官<sup>[7]</sup>。硫的产生一般有 2 种途径:一是自然界自身发展过程中产生的硫,如火山喷发导致大量的含硫物产生,二是人类大自然开发利用过程中产生的大量硫污染,这是硫产生的最主要途径,也是造成硫含量超标的最主要原因,人们在开矿提炼、制造硫酸过程中造成了大量的硫气体产生,另外,在经济社会生活中使用含硫燃料等导致硫产生,现在常见的汽车尾气中也产生了较多的硫含量<sup>[8-9]</sup>。随着工业化进程的不断发 展,人为经济活动及社会生活大大加剧了硫污染,虽然煤炭这种高硫产物的能源使用量在急剧减少,但是诸如汽车尾气排放等污染导致硫含量依然远超过空气的正常硫含量,空气硫污染依然在困扰着人们,酸雨以及冬季的雾霾等都在困扰着社会生活,短期内来说,硫污染将难以消除,影响着动植物的生长,对人体呼吸系统带来较大危害<sup>[5,10-11]</sup>。近年来,随着环境保护的日益重视,硫污染越来越得到政府和市民的重视,不仅政府在优化能源利用结构,企业也在不断改进能源使用效率,这些举措将大大有利于硫污染的降低。

城市绿植一般具有较强的耐受性,对当地的环境适应性强、存活能力强,不仅有利于吸附空气中的可悬浮颗粒及粉尘

收稿日期:2017-09-18

基金项目:河北省承德市社会科学发展研究课题(编号:Z20162016)。

作者简介:吴昊(1981—),女,甘肃白银人,硕士,讲师,研究方向为大气生态学。E-mail:wu\_hao2006@163.com。

[11]肖振林,王 果,黄瑞卿,等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报,2008,27(2):795-800.

[12]张树兰,杨学云,吕殿青,等. 温度、水分及不同氮源对土壤硝化作用的影响[J]. 生态学报,2002,22(12):2147-2153.

[13]王秀衡,任南琪,王爱杰,等. 铁锰离子对硝化反应的影响效应研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(1):122-125.

[14]周相玉,冯文强,秦鱼生,等. 镁、锰、活性炭和石灰及其交互作用对小麦镉吸收的影响[J]. 生态学报,2013,33(14):4289-4296.

[15]侯 秀,王祖伟. 铁锰氧化物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响[J]. 农业环境科学学报,2009,28(11):2313-2317.

[16]Tu S H, Racz G J, Goh T B, et al. Transformations of synthetic

birnessite as affected by pH and manganese concentration[J]. Clays&Clay Minerals,1994,42(3):321-330.

[17]Koyanaka H, Koyanaka S, Liang R, et al. Manganese oxide(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as adsorbent for cadmium[J]. Journal of Japan Society on Water Environment,2000,23(2):116-121.

[18]Turner A, le Roux S M, Millward G E. Adsorption of cadmium to iron and manganese oxides during estuarine mixing[J]. Marine Chemistry,2008,108(1/2):77-84.

[19]马艳飞,王九思,宋光顺,等. 氢氧化镁对废水中镉(II)吸附性能的研究[J]. 兰州铁道学院学报(自然科学版),2003,22(4):120-122.