

沼渣对铅锌冶炼废渣生物化学性质及植物生长的影响

邱静¹, 吴永贵^{1,2}, 罗有发¹, 龙恩¹

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学应用生态研究所, 贵阳 550025)

摘要: 为研究沼渣作为改良剂对铅锌冶炼废渣环境条件的改善及修复植物生长的影响, 采用盆栽试验研究不同比例(0, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%)沼渣添加和黑麦草(*Lolium perenne* L.) 生长对废渣养分含量、微生物学特性、重金属赋存形态及黑麦草的生物学特征的综合影响。结果表明: 与对照废渣相比, 添加沼渣后废渣养分(N、P、K)、有机质、酶活性(碱性磷酸酶、蔗糖酶、脲酶、过氧化氢酶)、微生物数量(细菌、真菌和放线菌)以及微生物活性(呼吸强度)均显著($p < 0.05$)增加; 不同比例沼渣添加均显著增加黑麦草鲜重、根长、株高并显著降低植物组织(地上和地下部)中重金属含量($p < 0.05$)。沼渣添加和黑麦草生长通过促进废渣中酸溶态重金属(Cu、Cd、Zn、Pb)向残渣态转化进而降低废渣中重金属的生物有效性。典范对应分析表明, 沼渣施用量在5%, 7%, 9%时对废渣微环境条件改善作用较大, 其中, 较低的沼渣添加量(5%)就能显著改善废渣的微环境条件及促进修复植物健康生长。因此, 综合考虑沼渣作为有机改良剂的最佳费用和效应间的关系, 在设置试验条件下, 可将5%的沼渣添加量作为铅锌冶炼废渣有机改良及植物修复的最佳施用比例。

关键词: 铅锌冶炼废渣; 沼渣; 养分; 微生物活性; 重金属

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1009-2242(2019)03-0340-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.03.050

Effects of Biogas Residue on Plant Growth and Biochemical Properties of Lead-Zinc Smelting Slag

QIU Jing¹, WU Yonggui^{1,2}, LUO Youfa¹, LONG En¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University,

Guiyang 550025; 2. Institute of Applied Ecology, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: A pot experiment was conducted to evaluate the effects of different proportions of biogas residue (BR) on growth of ryegrass (*Lolium perenne* L.) and physico-chemical properties of lead-zinc smelting slag. BR was incorporated into slag at rates of 0, 1%, 3%, 5%, 7% and 9%, respectively. The comprehensive effects of biogas residue on nutrient content, microbiological characteristics, forms of heavy metals of lead-zinc smelting slag and biological characteristics of ryegrass were studied. The results showed that addition of BR improved slags properties and thus facilitated growth of ryegrass. Compared with the control, BR application significantly increased nutrients (nitrogen, phosphorus and potassium), organic matter, enzyme activity (alkaline phosphatase, invertase, urease and catalase), the number of microbes (bacteria, fungi and actinomycetes) and microbial activity (respiratory intensity) ($p < 0.05$). Different proportions of BR also significantly enhanced the total fresh weight, root length and plant height of ryegrass and significantly reduced the heavy metal content of plant tissues (the ground and underground part) ($p < 0.05$). BR addition and ryegrass growth promoted the transformation of acid-extractable state of heavy metals (Cu, Cd, Zn and Pb) into the residual state, and then decreased the bioavailability of heavy metals in slag. Canonical correspondence analysis (CCA) revealed that the application amount of BR at 5%, 7% and 9% effectively improved the micro-environmental conditions of slag, among which, the lower addition amount of BR (5%) could also significantly improve the micro-environmental conditions of slag and promote the healthy growth of plants for restoration. Therefore, considering the relationship between the cost and effects caused by BR, the 5% addi-

收稿日期: 2018-11-19

资助项目: 国家自然科学基金—贵州省联合基金项目(U1612442-3); 国家自然科学基金项目(41663009)

第一作者: 邱静(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事污染控制工程研究。E-mail: 337812632@qq.com

通信作者: 吴永贵(1972—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事污染生态效应、污染生态控制及环境生态修复研究。E-mail: ygwu72@126.com

tion amount of biogas residue could be used as the optimal application ratio for the improvement and phytoremediation of lead-zinc smelting slag.

Keywords: Lead-Zinc smelting slag; biogas residue; nutrients; microbial activity; heavy metals

在历史时期,贵州黔西北(尤其是赫章和威宁)大规模的铅锌冶炼活动遗留下大量的冶炼废渣,虽然该区域土法炼锌活动在2006年时已被彻底取缔,但在长期冶炼活动中产生的大量铅锌废渣堆积在重要饮用水源地(黔中水利枢纽三岔河)上游两岸的山坡及周围农用土壤上^[1],废渣中高含量重金属通过风力扩散及地表径流等途径迁移至周边大气、水体、土壤、农作物等环境介质中,严重威胁周边及下游地区的水质安全、农产品食品安全和区域生态安全,并最终通过食物链或直接吸收进入人体,增大了人体健康暴露的风险^[2]。已有研究^[3]表明,在废渣堆场上建立植被可使矿渣堆场最小程度遭受侵蚀,因此,开展废渣堆场植被的生态恢复是控制重金属污染扩散的关键。然而有研究^[4]发现,利用植物对高重金属污染的矿渣进行生态重建时,由微生物及植物根系分泌的有机化合物尤其是有机酸的存在可使矿渣中的重金属在根际环境中活化而使活性增强,从而增大了废渣中重金属移动及渗滤的可能性。再加上铅锌冶炼废渣重金属含量高,物理结构差,持水保肥能力低,有机质及植物必需的营养元素严重缺乏的恶劣生境限制了铅锌冶炼废渣植被恢复的进程。因此,在进行植物稳定的修复过程中,需要添加改良剂抑制植物诱导重金属的活化,降低重金属的移动与渗滤缓解重金属的植物毒性^[5],同时改善废渣堆场的极端生境。

近年来,添加有机废弃物作改良剂是备受欢迎的矿渣改良措施。有机改良剂如酒糟、中药渣、蘑菇渣、甘蔗渣、城市固体废弃物等被作为有机改良剂广泛应

用于矿渣堆场植被重建或生态修复实践^[6-7]。沼渣作为一种特殊的有机质,主要由厌氧发酵后部分未完全分解的固体有机物和微生物组成,并含有丰富的氮、磷、钾等营养成分及丰富的有机物质与腐殖酸等,有利于环境微生物的活动和团粒结构的形成,并因表面存在大量羟基、酚基等吸附性官能团,可能对重金属离子具有较强的吸附作用。但沼渣目前主要用作农作物基肥和饲料添加^[8],对于利用沼渣作为改良剂用于环境污染修复领域的报道却很少。本研究以沼渣作为土法炼锌废渣的植生改良材料,通过室内盆栽试验种植耐性植物黑麦草(*Lolium perenne* L.),研究沼渣不同比例的施用量对废渣基质养分指标、生理生化特性、微生物学特性及重金属形态转变等改良效果及黑麦草生物学指标和重金属吸收的影响,探讨沼渣作为废渣改良剂的可行性及合适的添加剂量,为沼渣的合理利用及土法炼锌废渣堆场人工生态修复提供科学依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

铅锌冶炼废渣采自贵州省威宁县猴场镇群发村铅锌废渣堆场(26°41' N, 104°43' E),堆场主体废弃物为土法炼锌后排放的铅锌矿废渣,主要包括铅锌矿冶炼矿渣、烧结罐残片、耐火砖块、煤灰渣等,废渣中Pb、Zn、Cu、Cd等重金属含量很高(表1),堆场无人管理多年。黑麦草购自当地种苗公司;沼渣取自贵州省遵义市播州区新民镇。

表1 废渣和沼渣的基本理化性质

指标	pH	TP/ (g · kg ⁻¹)	AP/ (mg · kg ⁻¹)	TN/ (g · kg ⁻¹)	AN/ (mg · kg ⁻¹)	OM/ %	Cd/ (mg · kg ⁻¹)	Cu/ (mg · kg ⁻¹)	Pb/ (mg · kg ⁻¹)	Zn/ (mg · kg ⁻¹)
沼渣	7.64	13.91	1532.53	18.03	875.20	47.73	4.38	38.14	20.51	59.37
铅锌冶炼废渣	8.31	0.31	2.30	1.47	11.55	5.36	247.80	1520.14	17701.39	17432.81
农用地土壤污染风险管控 标准(pH>7.5)							0.60	100.00	170.00	300.00

1.2 盆栽培养

试验与2018年2月8日至6月8日在贵州大学资环学院楼顶温室大棚内进行。废渣和沼渣自然风干,废渣过2 mm的尼龙筛,沼渣碾碎。盆栽基质总量为400 g,将沼渣以1%,3%,5%,7%,9%的比率加入废渣基质中,分别记作BR1、BR3、BR5、BR7、BR9,充分混匀,并设置对照组(CK),装入直径为11.5 cm,高度为10 cm的白色塑料盆,每组处理设置3个重复,共计18盆。装盆后每盆加水100 mL(水土质量比为1:4,最大

田间持水量)。平衡2周后,选择颗粒饱满、成熟度一致的1年生黑麦草种子,用自来水冲洗后再用蒸馏水冲洗3次,播种于盆中,播种深度为0.5~1.0 cm,播种量为每盆20粒,种子萌发1周后间苗,每盆保留10棵健壮的幼苗。为避免位置效应的影响,盆栽植物按随机区组排列,每周调整1次位置,每天浇水20 mL,种植4个月后收获。

1.3 样品处理

收获时小心将植株与盆栽基质分离开。植物样品

按根、茎叶分开,用自来水充分冲洗后用去离子水冲洗 3 次,用滤纸擦干,称量黑麦草鲜重、根长和株高。然后在烘箱内 105 ℃ 杀青 30 min,75 ℃ 烘干后粉碎,过 100 目尼龙筛,放入干燥箱备用。盆栽废渣基质充分混匀,四分法分为 2 份,一份过 20 目的尼龙筛,4 ℃ 储存用于废渣酶及微生物活性的测定,另一份风干,过 100 目尼龙筛,用于基本理化性质及重金属含量分析。

1.4 指标测定

废渣理化性质测定主要参照鲁如坤^[9]的方法: pH、电导率(EC)分别采用玻璃电极法、原位电极法(废渣:水=1:2.5)测定;有效氮采用碱解扩散法测定;有效磷采用 0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液浸提—钼锑抗比色法测定;总氮采用 H₂SO₄—HClO₄ 消煮—蒸馏法测定,总磷采用 H₂SO₄—HClO₄ 消煮—钼锑抗比色法测定。有机质采用灼烧法^[10]测定。

废渣酶活性及微生物数量的测定方法^[9]:废渣基质脲酶活性采用靛酚蓝比色法测定,蔗糖酶活性采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定,碱性磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定,过氧化氢酶活性采用高锰酸钾滴定法^[11]测定;废渣呼吸作用强度采用静止培养—碱液吸收滴定法测定。用稀释平板法测定基质中的微生物数量,分别采用牛肉膏蛋白胨琼脂培养基、察贝氏培养基和改良高氏一号培养基培养细菌、真菌和放线菌^[12]。

废渣、植物重金属含量测定方法:废渣重金属总量采用盐酸—硝酸—高氯酸消解;植物样品重金属含量采用硝酸—高氯酸消解;废渣重金属化学形态分级采用改进 BCR 连续提取法^[13]。植物样品消解液和重金属各形态提取液中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量采用原子吸收光谱仪(ICE3500,美国热电)测定。所用容

器均用 5% HNO₃ 浸泡 24 h 后使用,避免重金属的各种可能性污染^[9]。

1.5 数据处理

用 Excel 2010 对试验数据进行处理和分析,IBM SPSS Statistics 22.0 软件进行 ANOVA 方差分析、多重比较(Duncans 法)和 Pearson 相关性分析,典范对应分析(canonical correspondence analysis, CCA)用于各处理组分析与废渣理化因子的相关关系,比较不同处理组间的相似性和差异性,作图采用 Origin 9.0 和 Canoco 4.5 软件。

2 结果与分析

2.1 沼渣添加对铅锌冶炼废渣基质理化性质的影响

由各处理组废渣基质 pH 和 EC 的变化(表 2)可知,对照废渣偏碱性(pH 8.03),沼渣各处理组 pH 较对照组略有降低,但组间差异不显著($p>0.05$)。对照废渣的电导率(EC)值最低,随着沼渣添加剂量的增加 EC 呈上升趋势,并在 BR9 处理组 EC 值达到最大(357.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。总体来看,对照组废渣养分含量较低,营养元素缺乏,是影响废渣堆场植物定居和生长的主要限制因子。沼渣加入能显著改善废渣养分贫瘠的状况($p<0.05$),废渣全磷、全氮、有效磷、有效氮和有机质分别较对照增加了 58.06%~230.64%,11.39%~51.48%,44.38%~138.00%,23.08%~86.81%,83.82%~113.74%。BR5、BR7 和 BR9 处理组间废渣基质全磷、全氮、有效磷、有机质含量无显著差异($p>0.05$),而有效磷在 BR7、BR9 处理组间含量无显著差异($p>0.05$),当沼渣添加比例大于 5% 以后,随着改良剂用量的增加废渣养分含量的增加逐步趋于平缓,对废渣养分的改善效果差异不显著。

表 2 沼渣添加对铅锌冶炼废渣基质理化性质的影响

处理	pH	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	TP/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	TN/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	AP/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	AN/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	OM/ %
CK	8.03±0.02a	225.33±16.82d	0.62±0.00d	2.02±0.04c	62.33±4.86e	45.50±9.20c	13.10±0.80c
BR1	8.01±0.05a	268.33±1.70c	0.98±0.05c	2.25±0.30b	89.99±3.45d	56.00±9.90b	20.35±0.55b
BR3	8.00±0.02a	298.33±11.03c	1.66±0.04b	2.73±0.09b	105.80±7.68c	60.67±6.60b	23.15±0.45b
BR5	7.98±0.02a	312.67±9.57bc	1.90±0.20a	2.95±0.06a	132.31±11.20b	72.33±17.46ab	25.45±0.65ab
BR7	7.98±0.03a	329.00±5.10b	2.05±0.05a	3.04±0.04a	146.39±5.31ab	85.00±1.41a	26.50±1.40ab
BR9	7.99±0.03a	357.67±11.15a	2.05±0.13a	3.06±0.07a	148.34±5.64a	84.83±8.33a	28.00±1.80a

注:表中数据为平均值±标准误差;不同小写字母分别表示各处理水平之间存在差异显著性($p<0.05$)。下同。

2.2 沼渣添加对铅锌冶炼废渣基质酶活性和微生物活性的影响

沼渣改良处理对废渣基质酶活性的影响(表 3)可知,对照组废渣(CK)碱性磷酸酶(0.64 mg/g)、蔗糖酶(33.25 mg/g)、脲酶(0.21 mg/g)、过氧化氢酶(0.41 mL/g)活性相对较低,改良剂沼渣的加入能够显著增加碱性磷酸酶和蔗糖酶活性($p<0.05$),与对

照相比,不同添加量处理组碱性磷酸酶和蔗糖酶活性分别增长了 1.64~4.13,1.44~4.36 倍,且都在 BR7 处理组酶活性达到最大,碱性磷酸酶(2.67 mg/g)、蔗糖酶(145.08 mg/g)。过氧化氢酶是土壤中氧化还原酶的一种,其能够促进过氧化氢的分解,消除由于过氧化氢的积累对生物的毒害作用,也能促进废渣中过氧化氢对各种化合物的氧化,添加沼渣后废渣过氧

化氢酶活性较对照增长了 1.54~1.93 倍,并在 BR3 处理组达到最大值(0.79 mL/g)。脲酶是促进土壤中尿素水解的酶,沼渣加入后脲酶活性得到显著改善($p < 0.05$),且随着沼渣添加量的增加,废渣基质中脲酶活性逐渐增大,并在 BR9 处理组达到最大 0.82 mg/g。总体而言,沼渣的加入能够显著($p < 0.05$)改善废渣酶活性较低的状况,使废渣碱性磷酸酶、蔗糖酶、过氧化氢酶、脲酶活性得以增加。

微生物是土壤生态系统中最具活力的组成部分,废渣微生物数量直接影响废渣的生物化学活性及废渣养分的组成与转化。由表 4 可知,三大微生物类群(细菌、真菌、放线菌)数量和呼吸强度随着沼渣添加剂量的增加呈上升趋势。呼吸强度、细菌、真菌和放线菌数量分别较对照组增加了 1.10~1.85,1.49~3.57,1.64~2.87,2.38~6.54 倍。其中 BR5、BR7

和 BR9 处理组废渣呼吸强度、真菌数量显著($p < 0.05$)高于对照组和其余各改良剂添加处理组,BR7 和 BR9 处理组废渣细菌、放线菌数量较对照和其余各处理组有显著增加($p < 0.05$),但他们组间差异不显著($p > 0.05$)。沼渣的加入可显著增加土法炼锌废渣基质中微生物数量和活性,加速微生物的活动,使废渣朝着良性方向发展。

表 3 沼渣添加对铅锌冶炼废渣基质酶活性的影响

处理	碱性磷酸酶/ (mg·g ⁻¹)	蔗糖酶/ (mg·g ⁻¹)	脲酶/ (mg·g ⁻¹)	过氧化氢酶/ (mL·g ⁻¹)
CK	0.64±0.03e	33.25±0.50d	0.21±0.01e	0.41±0.05c
BR1	1.05±0.25d	47.95±10.39cd	0.26±0.02c	0.63±0.05b
BR3	1.70±0.11c	65.67±0.80c	0.32±0.02c	0.79±0.02a
BR5	2.19±0.29b	112.93±18.51b	0.68±0.10b	0.70±0.06b
BR7	2.64±0.11a	145.08±6.46a	0.69±0.08b	0.61±0.02b
BR9	2.29±0.24b	127.90±9.56ab	0.82±0.07a	0.68±0.05b

表 4 沼渣添加对铅锌冶炼废渣基质微生物数量及活性的影响

处理	细菌/ (10 ⁵ 个·g ⁻¹)	真菌/ (10 ⁵ 个·g ⁻¹)	放线菌/ (10 ⁵ 个·g ⁻¹)	呼吸强度 CO ₂ / (mL·kg ⁻¹)
CK	248.67±21.06e	352.33±51.16d	45.33±9.74e	116.67±8.50b
BR1	371.00±43.15d	577.33±154.10c	108.00±12.96c	128.33±20.45b
BR3	548.67±78.93c	779.33±66.64b	155.33±27.15c	155.00±30.21b
BR5	711.67±79.20b	1011.33±86.20a	215.33±48.48b	175.83±16.37ab
BR7	848.33±114.33ab	1006.67±78.47a	248.00±28.33ab	206.67±6.24a
BR9	887.00±12.57a	1065.00±127.49a	296.67±12.47a	215.83±19.40a

2.3 沼渣添加对铅锌冶炼废渣中重金属化学形态的影响

由沼渣各个处理组及对照废渣重金属的赋存形态特征可知(图 1),对照组(CK)废渣中 Cd、Cu、Pb、Zn 化学形态分布比例分别为酸溶态>可还原态>残渣态>可氧化态,残渣态>可氧化态>酸溶态>可还原态,可还原态>残渣态>酸溶态>可氧化态,酸溶态>可还原态>残渣态>可氧化态。残渣态、可还原态分别是对照组废渣重金属 Cu、Pb 的主要赋存形态,酸溶态是对照组废渣重金属 Cd、Zn 的主要赋存形态。

沼渣各处理组废渣基质中残渣态 Cd 比例较对照组提高了 2.09%~5.65%,酸溶态 Cd 比例降低,并在 BR7 处理组达到最低(49.39%),Cd 可氧化态比例增加,可还原态比例各处理组差异不显著($p > 0.05$)。废渣基质中 Cu 各形态较对照变化显著,酸溶态、可还原态 Cu 比例与对照组相比下降了 4.24%~10.86%,1.61%~3.57%,可氧化态、残渣态 Cu 比例上升 0.82%~4.98%,2.76%~7.46%。随着沼渣的添加废渣基质中 Pb 酸溶态、可还原态比例降低了 5.34%~10.09%,6.90%~11.77%,可氧化态、残渣态 Pb 比例增加了 3.32%~7.58%,8.91%~15.24%。沼渣处理组酸溶态 Zn 比例降低,在 BR5 处理

组比例最低(41.01%),残渣态 Zn 的比例较对照组增加了 3.44%~4.71%,可还原态、可氧化态 Zn 比例与对照相比差异不显著($p > 0.05$)。重金属毒性是铅锌冶炼废渣堆场生态重建的又一重要的限制因子,总体上,随着沼渣添加量的增加,废渣中 Cu、Cd、Zn、Pb 酸溶态比例降低,特别在 BR5、BR7、BR9 处理组重金属酸溶态降低比例较其他处理组显著($p < 0.05$),残渣态比例较对照组有显著增加($p < 0.05$),但酸溶态依然是废渣中 Cd、Zn 的主要赋存形态。

2.4 沼渣添加对铅锌冶炼废渣中黑麦草生长的影响

沼渣改良处理对黑麦草鲜重、根长及株高的影响(表 5)可知,黑麦草在对照废渣(CK)中能萌发、生长,但植物幼苗茎叶比较纤细、泛黄,表现出明显的养分不足和中毒症状。改良剂处理后,黑麦草长势良好,与对照组(CK)相比,黑麦草鲜重、根长及株高分别增长了 1.72~2.63,1.05~1.55,1.24~2.21 倍。除 BR1 处理组株高与对照组差异不显著外($p > 0.05$),各处理组鲜重、根长、株高和叶绿素总量均较对照组有显著的增长($p < 0.05$)。BR5、BR7、BR9 各处理组间鲜重、根长、株高含量无显著差异($p > 0.05$)。沼渣的加入,能够改善废渣极端生境,创造一个相对有利于植物生长的环境,促进黑麦草的生长发展。

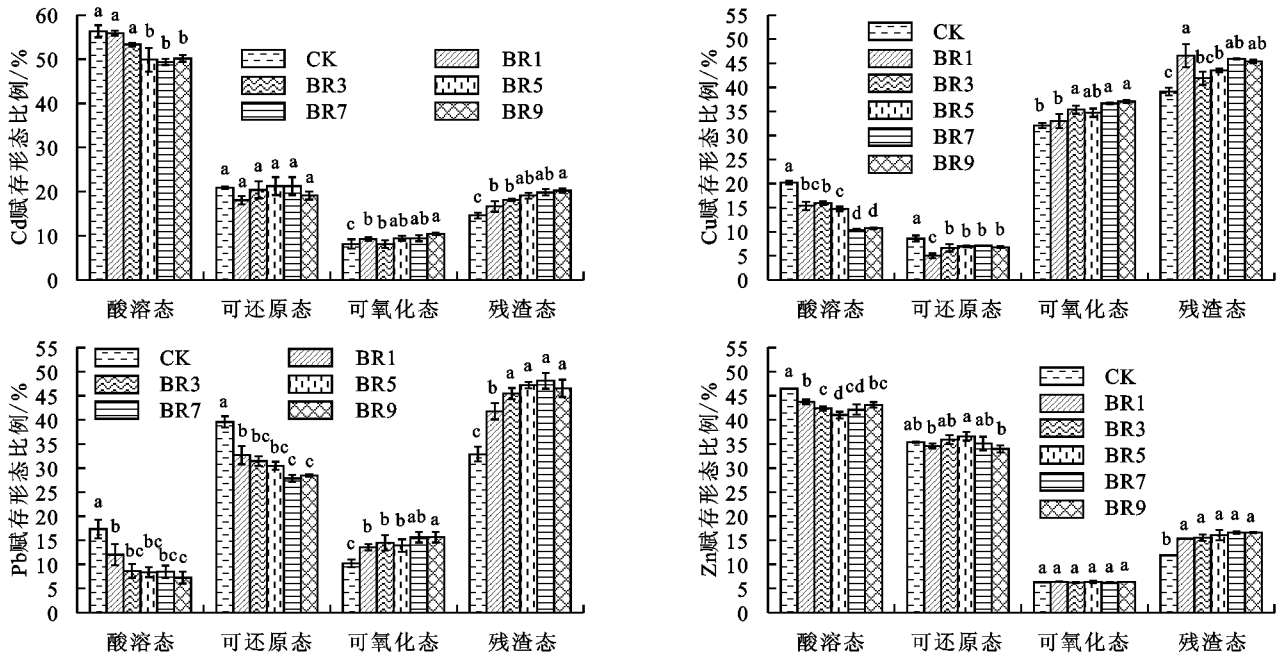


图 1 沼渣添加对废渣基质其赋存形态的影响

表 5 沼渣添加对铅锌冶炼废渣中黑麦草生长的影响

处理	鲜重/ g	根长/ cm	株高/ cm
CK	13.55±1.70d	10.50±0.78d	10.17±1.25c
BR1	23.33±0.97c	11.00±0.41c	12.57±2.89c
BR3	26.96±0.94b	13.67±0.60b	15.80±1.58b
BR5	33.79±0.83a	16.33±1.03a	22.50±2.50a
BR7	34.39±0.03a	15.17±0.66ab	20.36±1.08a
BR9	35.68±0.39a	15.67±1.03a	22.08±1.01a

2.5 沼渣添加对黑麦草体内重金属含量的影响

从黑麦草不同部分重金属含量(表 6)可以看出,没有经过沼渣处理的对照组废渣黑麦草体内重金属(Cu、Cd、Zn、Pb)含量相对较高。加入沼渣后黑麦草地上部分、地下部分重金属含量均呈相同的下降趋势。随着沼

渣的加入,植物地上、地下部分 Cd 含量逐渐降低,在 BR9 处理组达到最低,分别较对照降低了 34.14%和 22.27%;而地上、地下部分 Cu 含量则在 BR7 处理组降到最低,分别较对照下降了 29.65%和 28.85%;添加沼渣地上部分 Pb 和 Zn 含量分别在 BR9 和 BR7 处理组降低最低,较对照下降了 29.05%和 28.73%,地下部分 Pb 和 Zn 含量则都在 BR5 处理组达到最低,分别较对照降低了 23.31%和 26.05%。除 BR1 处理组地上部分 Pb 含量与对照组差异不显著外,沼渣各处理组黑麦草地上、地下部分重金属含量均显著低于对照($p < 0.05$)。但植物体内 Cd、地上部分 Zn 及地下部分 Pb 含量在 BR5、BR7 和 BR9 处理组间无显著差异($p > 0.05$),地上部分 Cu、Pb 含量在 BR7 和 BR9 处理组间差异不显著($p > 0.05$)。

表 6 沼渣添加对黑麦草植物体内重金属含量的影响

单位:mg/kg

处理	地上部分				地下部分			
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
CK	5.74±0.08a	12.31±0.25a	65.69±0.06a	265.98±1.02a	6.32±0.07a	40.55±0.40a	154.13±0.71a	396.08±3.32a
BR1	4.79±0.15b	10.48±0.36b	61.84±0.12ab	205.36±1.65b	5.74±0.09b	37.34±0.18b	144.48±0.77b	325.46±2.15b
BR3	4.36±0.25c	9.93±0.29c	57.52±4.85b	202.69±2.64b	5.64±0.30b	36.51±0.37c	132.51±2.34c	314.69±1.99c
BR5	4.16±0.29cd	9.20±0.15d	54.69±6.52b	192.63±0.31c	5.21±0.04c	35.27±0.06d	118.23±2.63d	292.90±0.16e
BR7	4.05±0.34cd	8.66±0.22de	51.50±5.33bc	189.56±0.05c	5.20±0.30c	28.85±0.06f	118.58±3.76d	316.99±0.65c
BR9	3.78±0.13d	8.79±0.30e	46.61±0.30c	193.24±2.04c	4.91±0.37c	30.39±0.06e	121.32±9.30d	309.04±14.59d

2.6 沼渣添加后废渣生物化学性质与植物参数的相关性分析

利用 Pearson 相关性分析对废渣生物化学性质与植物参数相关性进行分析(表 7)可以看出,除过氧化氢酶活性与地下部分 Cu、地上部分 Pb 负相关性以及与株高的正相关性不显著外($p > 0.05$),废渣基质尾矿基质理化因子(pH、有机质、有效氮、有效磷、总氮、

总磷)、土壤酶活性(脲酶、过氧化氢酶、蔗糖酶、碱性磷酸酶)和微生物活性(呼吸强度、细菌、真菌、放线菌)与黑麦草体内重金属含量呈极显著负相关($p < 0.01$),与黑麦草鲜重、根长和株高呈极显著正相关($p < 0.01$)。废渣基质重金属酸溶态含量与黑麦草地上部分、地下部分重金属(Cd、Cu、Pb、Zn)含量呈极显著正相关($p < 0.01$),与植物鲜重、根长、株高呈

极显著负相关($p < 0.01$),但根长与 Aci-Cu 的负相关性不显著($p > 0.05$)。通过典型对应分析(CCA)来确定废渣生化特性对植物发展的影响(图 2),由于废渣和植物参数的变化,CCA 排序将 6 个不同处理组清楚地划分为 3 组,从右到左依次为,对照组(CK)和 BR1 处理组,BR3 处理组,BR5、BR7、BR9 处理组。轴 1 和轴 2 分别解释了 82.9% 和 9.2% 的贡献率,2 个轴的植物-废渣相关性为 0.99,表明植物参数与废渣生化特性之间有很强的相关性。CCA 二维

表 7 沼渣添加后废渣生物化学性质与植物参数的相关性分析的相关系数

指标	Cd		Cu		Pb		Zn		鲜重	根长	株高
	地上部分	地下部分	地上部分	地下部分	地上部分	地下部分	地上部分	地下部分			
酸溶态 Cd	0.854 **	0.885 **	0.885 **	0.780 **	0.678 **	0.908 **	0.807 **	0.787 **	-0.911 **	-0.682 **	-0.868 **
酸溶态 Cu	0.802 **	0.775 **	0.847 **	0.968 **	0.774 **	0.727 **	0.789 **	0.607 **	-0.825 **	-0.282	-0.675 **
酸溶态 Pb	0.826 **	0.726 **	0.851 **	0.709 **	0.629 **	0.835 **	0.837 **	0.853 **	-0.851 **	-0.627 **	-0.760 **
酸溶态 Zn	0.811 **	0.650 **	0.802 **	0.556 *	0.589 *	0.755 **	0.895 **	0.926 **	-0.812 **	-0.734 **	-0.677 **
TP	-0.937 **	-0.869 **	-0.920 **	-0.860 **	-0.851 **	-0.915 **	-0.910 **	-0.817 **	0.945 **	0.717 **	0.903 **
TN	-0.871 **	-0.842 **	-0.943 **	-0.836 **	-0.781 **	-0.935 **	-0.848 **	-0.792 **	0.945 **	0.690 **	0.854 **
AP	-0.846 **	-0.841 **	-0.948 **	-0.915 **	-0.788 **	-0.932 **	-0.872 **	-0.791 **	0.954 **	0.619 **	0.870 **
AN	-0.792 **	-0.762 **	-0.721 **	-0.796 **	-0.777 **	-0.684 **	-0.759 **	-0.582 *	0.742 **	0.409	0.718 **
OM	-0.968 **	-0.879 **	-0.967 **	-0.861 **	-0.840 **	-0.934 **	-0.950 **	-0.900 **	0.974 **	0.663 **	0.854 **
碱性磷酸酶	-0.827 **	-0.835 **	-0.910 **	-0.886 **	-0.735 **	-0.887 **	-0.852 **	-0.742 **	0.914 **	0.589 *	0.813 **
蔗糖酶	-0.819 **	-0.799 **	-0.866 **	-0.916 **	-0.813 **	-0.874 **	-0.818 **	-0.655 **	0.882 **	0.614 **	0.857 **
脲酶	-0.751 **	-0.844 **	-0.836 **	-0.841 **	-0.722 **	-0.834 **	-0.720 **	-0.633 **	0.878 **	0.613 **	0.899 **
过氧化氢酶	-0.702 **	-0.526 *	-0.624 **	-0.334	-0.454	-0.586 *	-0.695 **	-0.813 **	0.614 **	0.544 *	0.463
呼吸强度	-0.782 **	-0.843 **	-0.790 **	-0.850 **	-0.762 **	-0.761 **	-0.725 **	-0.579 *	0.819 **	0.507 *	0.786 **
细菌	-0.794 **	-0.793 **	-0.911 **	-0.908 **	-0.778 **	-0.879 **	-0.806 **	-0.715 **	0.914 **	0.563 *	0.843 **
真菌	-0.837 **	-0.804 **	-0.876 **	-0.810 **	-0.706 **	-0.869 **	-0.850 **	-0.807 **	0.901 **	0.675 **	0.897 **
放线菌	-0.924 **	-0.902 **	-0.876 **	-0.876 **	-0.889 **	-0.852 **	-0.849 **	-0.726 **	0.903 **	0.578 *	0.861 **

注: ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

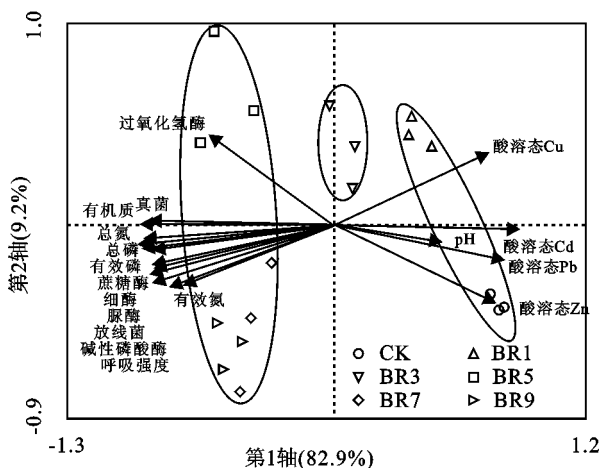


图 2 沼渣施用与废渣理化因子关系 CCA 排序

3 讨论

高含量重金属和营养元素缺乏的极端生境是限制矿区植物定居的主要因素。沼渣作为植生改良剂应用于土法炼锌废渣的基质改良。在重金属各个形态中,根据各形态的生物利用性大小可以把各种化学形态分为生物有效态、潜在有效态和不可利用态。其

排序图将研究对象排序和环境因子排序表示在一个图上,直观地反映出各环境因子之间以及研究对象与环境因子之间的关系。对照组(CK)和 BR1 处理组落在第 1 轴的正半轴,与酸溶态 Cd、Cu、Pb、Zn 表现出较强的相关性;BR3 处理组落在中间;BR5、BR7、BR9 处理组落在第 1 轴的负半轴,与有机质(OM)、有效氮(AN)、有效磷(AP)、总氮(TN)、总磷(TP)、脲酶、过氧化氢酶、蔗糖酶、碱性磷酸酶、呼吸强度、细菌、真菌、放线菌有较强的相关性。

中酸溶态的金属容易被生物吸收,也被称为生物有效态,潜在有效态包括可还原态和可氧化态,残渣态是植物几乎不能利用的形态,生物有效性低^[14]。添加沼渣后 Cu、Cd、Pb、Zn 酸溶态比例都较对照有显著的降低(图 1)。主要因为沼渣表面存在大量羟基、酚基等吸附性官能团,能够通过络合、螯合反应固定离子态重金属;重金属离子也可直接吸附在沼渣表面或与沼渣中的矿物质发生反应生成沉淀或联合沉淀,从而降低了基质中生物有效态重金属含量,促进重金属向可氧化态、残渣态的转化。但酸溶态 Cd、Zn 仍然是废渣的主要赋存形态,这与 Lou 等^[15]和 Siebers 等^[16]的研究结果一致,主要是由于 Cd、Zn 是废渣中较活跃的重金属,其稳定性主要受废渣酸碱性和离子组成变化的控制,根际微域中根系活动对 Cd、Zn 的诱导^[17]对金属酸溶态的最终变量有很大影响。沼渣各处理组 Cu、Cd、Pb 可氧化态比例均较对照有显著增加,特别是 Cu,沼渣中高含量的腐殖化有机物质以及植物的协同作用,最终促进了有机重金属络合物的形成。

重金属在矿渣—植物系统中的迁移和累积一直是矿业废弃地被重建过程中非常关心的问题。连续提取法 BCR 第 1 提取态(酸溶态)生物有效性最强,包括水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态,是植物易吸收的组分,常用来研究重金属在矿渣—植物系统的迁移机制^[18]。Liao 等^[19]通过 BCR 法,研究重金属在矿山污染的农田土壤和水稻、甘蔗和芥菜中的迁移规律,发现农作物中 Cd 和 Zn 与土壤中酸溶态 Cd 和 Zn 存在显著的线性相关关系。Barac 等^[20]研究受铅锌矿区影响的农田中玉米和西红柿体内重金属的迁移规律,也发现 BCR 酸溶态 Pb、Ni 和 Cu 与玉米和西红柿果实中的 Pb、Ni 和 Cu 存在显著相关性。在对废渣中 Cu、Cd、Zn、Pb 酸溶态含量和黑麦草地上部分、地下部分重金属含量进行相关性分析发现(表 6),黑麦草植物体内 Cu、Cd、Zn、Pb 含量与废渣基质中 Cu、Cd、Zn、Pb 酸溶态含量存在极显著的正相关性($p < 0.01$)。酸溶态作为生物有效态,影响着黑麦草对重金属的吸收积累,沼渣施入废渣后能够固定土壤重金属离子,降低重金属活性。随着酸溶态重金属含量的降低,植物体内重金属的积累也相应的减少,最终有利于植物的生长定植,黑麦草鲜重、根长和株高与废渣酸溶态的极显著负相关关系($p < 0.01$),也证明了这一点。

由于沼渣中富含 N、P 等营养元素(表 1),添加沼渣直接补充了废渣基质中的营养物质,其疏松的结构和高含量的有机质有效改善了废渣基质的物理结构。在沼渣各处理组废渣基质的营养状况(有机质、有效氮、有效磷、总氮、总磷)都较对照组(CK)有了很大程度的增加(表 2)。废渣酶活性、微生物数量直接影响废渣的生物化学活性及废渣养分的组成与转化,是评价废渣修复效果的重要指标^[21]。沼渣对土法炼锌废渣营养状况的改善可以促进废渣基质的熟化过程,本研究发现,不同剂量的沼渣处理组脲酶、过氧化氢酶、蔗糖酶、碱性磷酸酶、呼吸强度、细菌、真菌、放线菌均有大幅度提高(表 3)。沼渣使废渣酶活性得到增加,改变了废渣微生物的活性,加速废渣微生物的活动,从而促进了植物的生长。植物鲜重、根长和株高与废渣基质尾矿养分、酶活性和微生物数量的极显著正相关关系(表 6)进一步验证了沼渣对废渣基质的改善及对植物生长的促进作用。特别是 BR5、BR7、BR9 处理组,黑麦草长势良好,茎叶健壮。这些都在一定程度上反映了沼渣对土法炼锌废渣的修复效果。这与前人研究结果是一致的,Alvarenga 等^[22]利用有机堆肥改良重金属污染土壤,发现添加有机废弃物均显著增加了土壤有机质、速效氮、有效磷等养分的含量,同时增加了脱氢酶、蛋白酶、脲酶等酶活性,促进了植物生长。Asensio 等^[23]研究了污泥生物

固体改性对多重金属尾矿生境的影响,改性生物固体通过中和土壤 pH、降低重金属浓度和提高土壤肥力,促进植物生长发育,同时有效改善了尾矿的土壤生物特性以及土壤生物群落结构。

对沼渣施用与废渣理化因子的 CCA 分析(图 2)可以看出,BR5、BR7、BR9 处理组有机质、有效氮、有效磷、总氮、总磷、脲酶、过氧化氢酶、蔗糖酶、碱性磷酸酶、呼吸强度、细菌、真菌、放线菌之间有较强相关关系,这与前面的分析结果一致(表 2、表 3、表 4),进一步说明沼渣能够显著的增加铅锌冶炼废渣基质的营养元素含量,显著提高废渣基质中酶及微生物活性,并有效降低重金属的生物有效性。目前,在我国沼渣化过程中产生的大量沼渣因资源化利用率低,造成富含营养物质的有机资源的巨大浪费,若处理不当极易导致周围环境的恶化,细菌繁殖,疾病传播,这些都已成为不容忽视的环境问题。将沼渣作为有机改良剂用于土法炼锌废渣的生态修复工程实践,不仅可为修复植物的生理生长提供必需的营养物质,且其费用远低于使用化学肥料及其他有机肥,从而降低矿山生态修复过程中基质改良的成本,最终达到“以废治废”的双赢目的。本研究表明,添加 5%~9% 的沼渣均能明显提高废渣的理化、生物化学、微生物学特性,尤其是较低的沼渣添加量(5%)就能显著改善废渣的植生条件及促进修复植物健康生长。因此,综合考虑沼渣作为有机改良剂的最优费用和效应间的关系,在本研究所对应的试验条件下,可将 5% 的沼渣添加量作为铅锌冶炼废渣有机改良及植物修复的最佳施用比例。

4 结论

(1)沼渣作为基质改良剂能显著改善铅锌冶炼废渣中养分贫瘠的状况($p < 0.05$),沼渣各处理组废渣基质中脲酶、过氧化氢酶、蔗糖酶、碱性磷酸酶活性、呼吸强度及细菌、真菌、放线菌数量均较对照废渣有显著的增加($p < 0.05$)。

(2)沼渣改良处理后能有效促进废渣基质中 Cu、Cd、Pb、Zn 酸溶态向残渣态、可氧化态转化,从而降低重金属的生物有效性,黑麦草地上部分、地下部分重金属含量较对照组植物相应部位重金属含量有显著减少($p < 0.05$)。黑麦草生物量、根长、株高均较对照有显著的增加($p < 0.05$),沼渣的改良处理,最终有利于植物的生长定植。

(3)BR5、BR7、BR9 处理组与有机质、N、P、脲酶、蔗糖酶、碱性磷酸酶、呼吸强度、细菌、真菌、放线菌、酶活性和微生物数量表现较强的相关性。沼渣作为基质改良剂显著改善了铅锌冶炼废渣的极端恶劣生境,综合考虑费用和改良效果,可将 5% 的沼渣添加量作为铅锌冶炼废渣植生改善的最佳施用比例。

参考文献:

- [1] Yang Y G, Li S, Bi X Y, et al. Lead, Zn and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(8): 1527-1539.
- [2] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 834-839.
- [3] Houben D, Couder E, Sonnet P. Leachability of cadmium, lead, and zinc in a long-term spontaneously revegetated slag heap: Implications for phytostabilization [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(3): 543-554.
- [4] Potysz A, Grybos M, Kierczak J, et al. Metal mobilization from metallurgical wastes by soil organic acids [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 197-211.
- [5] Houben D, Piricar J, Sonnet P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123(12): 87-94.
- [6] Yang S, Cao J, Li F, et al. Field evaluation of the effectiveness of three industrial by-products as organic amendments for phytostabilization of a Pb/Zn mine tailings [J]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 2015, 18(1): 95-103.
- [7] Yuan M, Xu Z P, Baumgartl T, et al. Organic amendment and plant growth improved aggregation in Cu/Pb-Zn tailings [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2016, 80(1): 27-37.
- [8] Abubaker J, Risberg K, Pell M. Biogas residues as fertilisers-Effects on wheat growth and soil microbial activities [J]. *Applied Energy*, 2012, 99(2): 126-134.
- [9] 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, 2002: 239-240.
- [10] 中华人民共和国国家环境保护部. HJ/T 20. 761-2015 固体废物中有机质的测定—灼烧减量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [11] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986: 274-340.
- [12] 程丽娟, 薛泉宏. 微生物学实验技术[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 53-56.
- [13] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881-1884.
- [14] Violante A, Cozzolino V, Perelomov L, et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2010, 10(3): 268-292.
- [15] Luo Y F, Wu Y G, Qiu J, et al. Suitability of four woody plant species for the phytostabilization of a zinc smelting slag site after 5 years of assisted revegetation [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(2): 1-14.
- [16] Siebers N, Siangliw M, Tongcumpou C. Cadmium uptake and subcellular distribution in rice plants as affected by phosphorus: Soil and hydroponic experiments [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2013, 13(4): 833-844.
- [17] Loosemore A, Straczek A, Hinsinger P, et al. Zinc mobilisation from a contaminated soil by three genotypes of tobacco as affected by soil and rhizosphere pH [J]. *Plant and Soil*, 2004, 260(2): 19-32.
- [18] Adamo P, Iavazzo P, Albanese S, et al. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500/501: 11-22.
- [19] Liao J, Wen Z, Ru X, et al. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 124: 460-469.
- [20] Barać N, Škrivanj S, Mutić J, et al. Heavy metals fractionation in agricultural soils of Pb/Zn mining region and their transfer to selected vegetables [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2016, 227(12): 481-494.
- [21] Gao Y, Zhou P, Mao L, et al. Effects of plant species coexistence on soil enzyme activities and soil microbial community structure under Cd and Pb combined pollution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(7): 1040-1048.
- [22] Alvarenga P, Palma P, Gonçalves A P, et al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (II) Effects on soil biochemical and ecotoxicological characteristics [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1301-1308.
- [23] Asensio V, Vega F A, Singh B R, et al. Effects of tree vegetation and waste amendments on the fractionation of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in polluted mine soils [J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 443: 446-453.