

应用灰色关联度法评价砷污染土壤修复效果

金晶炜^{1,2}, 许岳飞³, 熊俊芬¹, 黄元仿²

(1. 云南农业大学 资源与环境学院, 云南 昆明 650201; 2. 中国农业大学
资源与环境学院, 北京 100193; 3. 中国农业大学 草地研究所, 北京 100193)

摘要: 采用盆栽试验进行砷污染土壤修复研究, 根据 4 种不同改良剂对土壤修复的效果来评价改良剂的优劣, 确定土壤修复最优模式。并采用灰色关联分析和聚类分析评价方法, 以生菜生物量、农艺性状和生菜砷吸收量等为指标, 对污染土壤修复贡献值进行定量分析和聚类评价。结果表明, 磷石膏 (20 g/kg) 处理关联度值 $r=0.824$ 最大, 聚类分析为最优, 是修复砷污染土壤的最优改良剂处理。

关键词: 砷; 土壤; 修复; 灰色关联; 聚类分析

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2009)06-0213-04

中图分类号: S15

Application of Grey Relevant Analysis in Remediation Effect Evaluation of Arsenic Contaminated Soils

JIN Jing-wei^{1,2}, XU Yue-fei³, XIONG Jun-fen¹, HUANG Yuan-fang²

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650201, China; 2. College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. Institute of Grassland Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Based on the remediation effects of soil, four different amendments are studied by the pot experiment of arsenic contaminated soil to determine the optimal remediation model. The soil remediation contribution value for different amendments is evaluated by grey relevant analysis and cluster analysis. The evaluation indexes include biomass yield, agronomic characters, and absorption amount of arsenic of lettuce. Results show that the phosphorus plaster treatment (20 g/kg), with greatest grey relation degree ($r=0.824$) and optimal cluster analysis, is the best amendment for the soils contaminated by arsenic.

Keywords: arsenic; soil; remediation; grey relevant analysis; cluster analysis

土壤是农业生产的主体,也是污染物的重要汇集地^[1],然而由于工业三废的大量排放,以及农药、化肥的大量施用,土壤砷污染日趋严重。土壤中累积过量的砷不但会抑制土壤微生物的数量、土壤酶的活性,而且影响土壤呼吸强度和硝化速率。同时,砷会阻碍农作物对水分的吸收及水分从根部向地上部分的运送,导致叶片萎黄,光合受阻,作物生长不良。受砷污染的土壤可经过水、植物等介质对生态环境和人类健康构成威胁^[2,3]。因此,采用何种有效措施降低土壤砷的危害,减少作物对砷的吸收已成为全球的研究热点。

目前,修复土壤砷污染的主要方法有物理修复、化学修复和生物修复。化学修复中的化学固定是通过施用有机/无机改良剂来降低土壤污染物的水溶性、扩散

性和生物有效性,从而降低它们进入植物体、微生物体和水体的能力,减轻对生态系统的危害,同时因其成本低,操作简便,常被用于砷污染土壤的修复。

土壤改良剂是一类能改良土壤理化性质的化学物质总称。其作用机理在于改变土壤团聚体结构,增加土壤通气透水能力,协调土壤中固、液、气三相比,达到改良土壤,使其适于作物生长发育与提高产量的效果。

改良剂作为农业增产的一项措施,已经得到了广泛的应用,如在酸性土壤中,施用有机肥可以克服土壤酸、瘦等特性,实现作物高产。近年来的研究表明,有机肥、骨粉、活性炭和凹凸棒土等改良剂不但可以改良土壤特性,还可以降低土壤砷的有效性,从而实现污染农田重金属的修复与调控。有机肥中的胡敏

收稿日期: 2009-03-30

修回日期: 2009-05-09

资助项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(07C10715); 云南省科技厅应用基础研究基金项目(2008CD127)

作者简介: 金晶炜(1980—),女(达斡尔族),内蒙古自治区扎兰屯市人,博士研究生,主要从事土壤—作物系统模拟及精确化管理和污染土壤修复改良研究。E-mail: jinjingweisoil2008@gmail.com。

通信作者: 熊俊芬(1962—),女(汉族),云南省澜沧县人,副教授,主要从事重金属污染土壤修复研究。E-mail: xjunfen@hotmail.com。

酸和胡敏素等能络合污染土壤中的砷离子并生成难溶的络合物^[4];骨粉颗粒可吸附砷使其成为缓效性重金属,而且骨粉中的磷酸根可与砷竞争作物根部交换位点,减少易被作物吸收利用的螯合态砷,从而抑制作物对砷的吸收;活性炭可提高土壤有机 C 的含量,起到固定土壤砷的作用;凹凸棒土中的 Mg 可与砷形成难溶性化合物,以降低作物的吸收^[5]。

灰色系统理论最早由华中理工大学邓聚龙教授提出^[6]。灰色系统的关联分析是系统态势的量化比较分析^[7]。若干个统计数列所构成的各条曲线几何形状越接近,即越相平行,则它们的变化趋势越接近,其关联度就越大^[8]。关联序反映各评价对象对理想对象(参考对象)的接近次序,即评价对象的优劣次序,其中关联度最大的评价对象为最佳。层次聚类分析是根据个别变量或观察值之间的亲疏程度,将最相似的对象结合在一起,以逐次聚合的方式,将观察值分类,直到所有样本都聚成一类。

本研究以不同改良剂对砷污染土壤修复的贡献率作为筛选最优改良剂的依据,应用灰色关联分析方法,对不同改良剂处理的生菜生物量、农艺性状指标和植株砷吸收量建立一个灰色系统,每一个指标是系统的一个因素,分析系统中各因素关联度越大,因素的相似程度越高,对土壤修复的贡献值也越大,同时应用聚类评价土壤修复贡献值大小,给予不同改良剂分类指标和综合评价。旨在科学探索和精确筛选适宜修复砷污染土壤的优良改良剂,为修复土壤重金属污染做出积极贡献。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

1.1.1 供试作物 生菜(*Lactuca sativa* L.)(河北青县大禹种业有限公司提供)。

1.1.2 供试土壤 供试土壤取自云南农业大学实习基地的红壤,土壤有机质 16.72 g/kg,碱解氮、速效磷、速效钾和总砷分别为 35.43,2.20,35.02 和 7.80 mg/kg,CEC 18.01 cmol/kg,pH 6.99。

1.1.3 供试重金属元素 供试重金属为 As,试剂为 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。盆栽试验砷元素处理水平为 70 mg/kg。

1.1.4 供试改良剂 蛭石、白云石、草炭(昆明阿拉珍珠岩保温材料有限公司提供)和磷石膏(昆明磷肥厂)4 种改良剂,其重金属含量和 pH 见表 1。

1.2 研究方法

1.2.1 试验设计 土壤风干,粉碎,过 2 mm 筛。充分混匀,将 5 kg 土壤及重金属元素 As(70 mg/kg)混

合均匀,装入瓷盆(高 20 cm×宽 30 cm)中,加入去离子水使土壤含水量为田间最大持水量的 60%左右。平衡两周后加入各种改良材料(改良剂设定 4 个处理,即 0,5,10,20 g/kg 土)再放两周,每处理重复 3 次,按完全随机区组排列,于 2007 年 11 月 7 日移植 20 d 苗龄的生菜,定期浇去离子水,间苗后每盆留生菜 5 株,并于 12 月 10 日收获生菜。

表 1 供试改良剂的基本性质

| 名称 | 英文名 | 全砷/ (mg·kg ⁻¹) | pH |
|-----|-----------------------|-------------------------------|------|
| 蛭石 | Vermiculite(V) | 6.56 | 7.39 |
| 白云石 | Dolomite(D) | 7.02 | 8.34 |
| 磷石膏 | Phosphorus plaster(P) | 7.32 | 3.15 |
| 草炭 | Turf(T) | 6.04 | 4.82 |

1.2.2 分析方法 土壤基本理化性质按常规法测定^[9];土壤中的砷经 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化后,用二乙基二硫代氨基甲酸银法测定 As 含量^[10];生菜植株体的砷含量经 $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化后,用二乙基二硫代氨基甲酸银法测定 As 含量^[11]。

2 结果分析与讨论

2.1 评价指标

在改良剂对砷污染土壤修复效果评价指标的选择上,主要考虑反映生菜的生长发育指标和植株体砷含量等因素。本试验选择了生菜的生物量(g)、株高(cm)、叶长(cm)、叶宽(cm)、叶片数(piece)和植株砷吸收量(mg/kg)作为不同改良剂对污染土壤修复效果评价因素(表 2),构成了一个数据列,所有评价对象的数据列构成数据矩阵。

2.2 评价指标的无量纲区间化

评价指标的无量纲区间化,即将各指标的实际值转化为评价值,以消除各指标量纲带来的影响^[12-13]。正向指标为: $y_i = (x_i - x_n)/(x_m - x_n)$,逆向指标为: $y_i = 1 - (x_i - x_n)/(x_m - x_n)$ 。通过无量纲区间化使所有数据在 [0~1] 区间之内。其中, x_i 为评价对象实际值, $i = 1, 2, 3, \dots, m$; x_m 为理想对象上限值, x_n 为理想对象下限值。

2.3 灰色关联度分析模型建立

2.3.1 参考数据列的选取 选择不同改良剂对砷污染土壤修复效果 n 个单项指标实测值的最优值组成灰色关联分析的参考数据列,记为:

理想对象数列为: $x_0 = \{x_0(1), x_0(2), x_0(3), \dots, x_0(n)\}$

被评价对象数列为: $x_i = \{x_i(1), x_i(2), x_i(3), \dots, x_i(n)\}$

$\dots, x_i(n)\}, i=1, 2, 3, \dots, m$

2.3.2 关联系数和灰色关联度的计算 关联系数和灰色关联度的计算分别采用公式(1)和公式(2)求得:

$$\xi_i(k) = \frac{\min_i \min_k |x_0(k) - x_i(k)| + \rho \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|}{|x_0(k) - x_i(k)| + \rho \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|} \quad (1)$$

$$r_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_i(k) \quad (2)$$

式中: $\xi_i(k)$ ——第 k 个时刻比较曲线 x_i 与参考曲线 x_0 的相对值, 即 x_i 对 x_0 在 k 时刻的关联系数; r_i ——灰色关联度。其中, $\min_i \min_k |x_0(k) - x_i(k)|$ ——评价对象 $i=1, 2, \dots, m$ 于 $k=1, 2, \dots, n$ 时的最小绝对值, 也称两级最小差; $\max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|$ ——两级最大差; ρ ——分辨系数, 其值在 $0 \sim 1$ 之间, 一般取值 0.5 ; n ——单项指标的数量。

2.4 不同改良剂对砷污染土壤修复效果的灰色评价

2.4.1 灰色关联度分析 根据灰色建模理论和程序, 本研究选取生菜生物量、农艺性状和植株砷吸收量等 6 个指标的实测数字作为样本(表 2), 其中 X_1 为生物量, X_2 为株高, X_3 为叶长, X_4 为叶宽, X_5 为叶片数, X_6 为植株砷吸收量。在此基础上建立了不同改良剂对砷污染土壤修复效果的系统模型。

表 2 修复效果评价指标原始数据及参比数列

| 处理 | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CK | 4.35 | 6.45 | 7.00 | 3.35 | 6.50 | 19.55 |
| V_5 | 6.15 | 9.25 | 10.60 | 6.20 | 8.00 | 18.82 |
| V_{10} | 6.00 | 9.50 | 9.30 | 4.30 | 8.50 | 17.62 |
| V_{20} | 9.24 | 9.30 | 8.90 | 5.15 | 9.50 | 15.78 |
| D_5 | 4.55 | 8.40 | 9.65 | 3.85 | 8.50 | 18.98 |
| D_{10} | 5.38 | 8.55 | 8.30 | 4.90 | 8.50 | 14.39 |
| D_{20} | 7.43 | 10.40 | 9.55 | 4.70 | 8.50 | 12.16 |
| P_5 | 11.16 | 11.80 | 12.30 | 5.30 | 9.50 | 38.78 |
| P_{10} | 15.69 | 12.90 | 12.40 | 6.55 | 10.05 | 43.27 |
| P_{20} | 12.06 | 13.50 | 13.20 | 6.60 | 10.50 | 50.65 |
| T_5 | 11.05 | 11.80 | 10.70 | 4.90 | 10.00 | 30.82 |
| T_{10} | 14.90 | 8.40 | 7.60 | 4.85 | 8.50 | 36.33 |
| T_{20} | 13.06 | 7.25 | 7.15 | 4.55 | 7.50 | 42.35 |
| X_0 | 15.69 | 13.50 | 13.20 | 6.60 | 10.50 | 50.65 |

注: X_0 为参考对象, 在此选用的是每项测试指标的最大值; 表 2—4 中 V_5 蛭石 5 g/kg; V_{10} 蛭石 10 g/kg; V_{20} 蛭石 20 g/kg; D_5 白云石 5 g/kg; D_{10} 白云石 10 g/kg; D_{20} 白云石 20 g/kg; P_5 磷石膏 5 g/kg; P_{10} 磷石膏 10 g/kg; P_{20} 磷石膏 20 g/kg; T_5 草炭 5 g/kg; T_{10} 草炭 10 g/kg; T_{20} 草炭 20 g/kg。

定量指标一般分为正向指标、负向指标。正向指标是指指标值越大越好的指标; 负向指标与正向相

反, 指标值越小越好; 由于生菜指标从不同的方面反映了改良剂对污染土壤修复效果, 指标之间无法进行定量比较。因此, 为了合理评价改良剂对污染土壤修复的效果, 必须对各指标进行无量纲区间化处理。利用表 2 的实测数字, 根据灰色关联分析的建模方法进行计算, 无量纲区间化处理的结果如表 3。

应用关联系数和关联度公式得到计算结果(表 4)。从表中可以看出, 关联度值大小顺序为: $P_{20}(0.824) > P_{10}(0.799) > P_5(0.605) > T_5(0.572) > V_5(0.531) > T_{10}(0.521) > V_{20}(0.490) > T_{20}(0.482) > D_{20}(0.477) > V_{10}(0.449) > CK(0.444) > D_{10}(0.441) > D_5(0.431)$ 。磷石膏施用量为 20 g/kg 时对砷污染土壤的修复效果最好, 这可能是因为大量施用磷石膏后, 可以提高土壤溶液中 Ca 含量, 这些 Ca 不但与 As 形成砷酸钙难溶物, 将砷“固定”在土壤中, 而且有助于植物吸收, 促进植物生长^[14]。

表 3 生菜生物产量、农艺性状和植株体砷含量区间量化结果

| 处 理 | 各测定指标标准化值 | | | | | 砷吸收量 |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 生物量 | 株高 | 叶长 | 叶宽 | 叶片数 | |
| CK | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.192 |
| V_5 | 0.158 | 0.397 | 0.581 | 0.877 | 0.375 | 0.173 |
| V_{10} | 0.146 | 0.433 | 0.371 | 0.292 | 0.500 | 0.142 |
| V_{20} | 0.431 | 0.404 | 0.306 | 0.554 | 0.750 | 0.094 |
| D_5 | 0.018 | 0.277 | 0.427 | 0.154 | 0.500 | 0.177 |
| D_{10} | 0.090 | 0.298 | 0.210 | 0.477 | 0.500 | 0.058 |
| D_{20} | 0.271 | 0.560 | 0.411 | 0.415 | 0.500 | 0.000 |
| P_5 | 0.601 | 0.759 | 0.855 | 0.600 | 0.750 | 0.692 |
| P_{10} | 1.000 | 0.915 | 0.871 | 0.985 | 0.888 | 0.808 |
| P_{20} | 0.680 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| T_5 | 0.590 | 0.759 | 0.597 | 0.477 | 0.875 | 0.485 |
| T_{10} | 0.930 | 0.277 | 0.097 | 0.462 | 0.500 | 0.628 |
| T_{20} | 0.768 | 0.113 | 0.024 | 0.369 | 0.250 | 0.784 |

2.4.2 聚类分析 利用层次聚类, 根据改良剂处理对砷污染土壤修复贡献值大小的程度, 将不同的改良剂处理对砷污染土壤修复贡献分为不同的类型(图 1)。

从图 1 可以看出, 各个类之间的距离在 25 的坐标内。样本层次聚类分析构成 3 类时, 处理 P_{20} 属于第一类; 处理 $P_5, P_{10}, T_5, T_{10}, T_{20}$ 属于第二类; 处理 CK, $V_5, V_{10}, V_{20}, D_5, D_{10}, D_{20}$ 属于第三类。结合表 4, 可将 13 个处理对砷污染土壤修复贡献分为 3 种类型: 最优处理 P_{20} ; 良好处理 $P_5, P_{10}, T_5, T_{10}, T_{20}$; 较差处理 CK, $V_5, V_{10}, V_{20}, D_5, D_{10}, D_{20}$ 。以上结果可较客观地反映改良剂对砷污染土壤修复效果的优劣, 这与上述试验结果相吻合。

表 4 被评价对象与参考对象的关联系数和关联度

| 处理 | 关联系数 | | | | | | 关联度 r | 序位 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----|
| | 生物量 | 株高 | 叶长 | 叶宽 | 叶片数 | 砷吸收量 | | |
| CK | 0.333 | 0.333 | 0.333 | 0.333 | 0.333 | 1.000 | 0.444 | 11 |
| V ₅ | 0.373 | 0.453 | 0.544 | 0.802 | 0.444 | 0.571 | 0.531 | 5 |
| V ₁₀ | 0.369 | 0.468 | 0.443 | 0.414 | 0.500 | 0.500 | 0.449 | 10 |
| V ₂₀ | 0.468 | 0.456 | 0.419 | 0.528 | 0.667 | 0.400 | 0.490 | 7 |
| D ₅ | 0.337 | 0.409 | 0.466 | 0.371 | 0.500 | 0.500 | 0.431 | 13 |
| D ₁₀ | 0.355 | 0.416 | 0.388 | 0.489 | 0.500 | 0.500 | 0.441 | 12 |
| D ₂₀ | 0.407 | 0.532 | 0.459 | 0.461 | 0.500 | 0.500 | 0.477 | 9 |
| P ₅ | 0.556 | 0.675 | 0.775 | 0.556 | 0.667 | 0.400 | 0.605 | 3 |
| P ₁₀ | 1.000 | 0.855 | 0.795 | 0.970 | 0.816 | 0.360 | 0.799 | 2 |
| P ₂₀ | 0.610 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.333 | 0.824 | 1 |
| T ₅ | 0.550 | 0.675 | 0.554 | 0.489 | 0.800 | 0.364 | 0.572 | 4 |
| T ₁₀ | 0.878 | 0.409 | 0.356 | 0.481 | 0.500 | 0.500 | 0.521 | 6 |
| T ₂₀ | 0.683 | 0.361 | 0.339 | 0.442 | 0.400 | 0.667 | 0.482 | 8 |

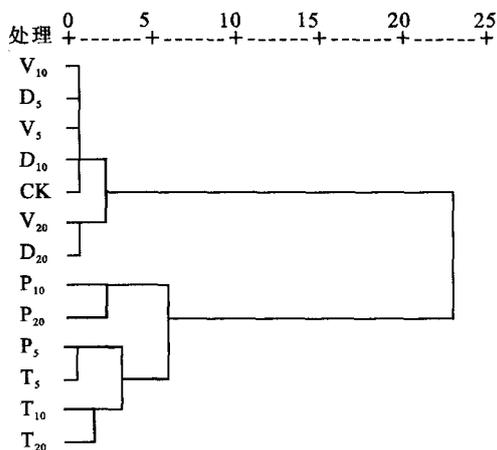


图 1 改良剂修复砷污染土壤效果层次聚类分析树状图

3 结论

(1) 应用灰色关联度评价方法结合聚类分析对改良剂修复砷污染土壤的效果进行综合评价研究,其结果能够反映改良剂在污染土壤修复中的实际作用,且方法比较简单、实用。

(2) 试验结合生菜生物量、农艺性状和植株砷吸收量等 6 项指标,对 4 种改良剂对砷污染土壤的修复效果进行灰色关联分析,并按照最优修复效果关联值,进行聚类分析。结果表明,磷石膏(20 g/kg)处理的关联值最大,对砷污染土壤的修复贡献值 $r = 0.824$ 最大;而白云石(5 g/kg)对污染土壤的修复效果最差。

[参 考 文 献]

- [1] 张庆忠,陈欣,沈善敏. 农田土壤硝酸盐积累与淋失研究进展[J]. 应用生态学报,2002,13(2):233-238.
- [2] 孙铁珩,李培军,周启星,等. 土壤污染形成机理与改良技术[M]. 北京:科学出版社,2005:43-50.
- [3] 魏复盛,陈静生. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学,1991,12(4):12-19.
- [4] 张冲,王纪阳,赵小虎,等. 土壤改良剂对南方酸性菜园土壤重金属汞、砷有效态含量的影响[J]. 广东农业科学,2007(11):52-55.
- [5] 胡钟胜,章钢娅,王广志,等. 修复剂对烟草吸收土壤中砷的改良[J]. 土壤,2006,38(2):200-205.
- [6] 邓聚龙. 灰色系统基本方法[M]. 武汉:华中理工大学出版社,1987:35-47.
- [7] 李月芬,汤洁,林年丰,等. 灰色关联度法在草原土壤质量评价中的应用[J]. 吉林农业大学学报,2003,25(5):551-556.
- [8] 黄文娟,于海多,赵兰坡. 松嫩羊草草原植被与土壤的耦合关系[J]. 草地学报,2006,14(1):62-66.
- [9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000:30-106.
- [10] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社,2005:498-502.
- [11] 鲍士旦. 农畜水产品品质化学分析[M]. 北京:中国农业出版社,1996:362-364.
- [12] 余作岳,彭少麟. 热带亚热带退化生态系统的植被恢复生态学研究[M]. 广州:广州科技出版社,1996:370-372.
- [13] 宋松柏,蔡焕杰. 旱区生态环境质量的综合定量评价模型[J]. 生态学报,2004,24(11):2509-2515.
- [14] 王成宝,崔云玲,郭天文. 磷石膏在农作物生产中的利用[J]. 甘肃农业科技,2008(5):40-42.

[1] 张庆忠,陈欣,沈善敏. 农田土壤硝酸盐积累与淋失研究