

水旱轮作下钛石膏对土壤砷铅有效性的影响研究

邹丽娜, 徐婧婧, 陈铮铮, 原红红, 袁峰, 唐先进, 赵科理, 叶正钱

引用本文:

邹丽娜, 徐婧婧, 陈铮铮, 等. 水旱轮作下钛石膏对土壤砷铅有效性的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4): 774-781.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1290>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

张迪, 丁爱芳

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2718-2726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0881>

小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响

左静, 陈德, 郭虎, 王静波, 隋凤凤, 李恋卿, 潘根兴, 张旭辉

农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1133-1140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1655>

褐煤基材料对石灰性土壤铅镉生物有效性的影响

丁满, 杨秋云, 化党领, 宋晓燕, 暴秀丽, 王代长, 刘世亮

农业环境科学学报. 2017, 36(4): 678-685 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1319>

不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅, 董丽, 张磊, 孙崇海, 夏培玉

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892-898 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388>

长期施肥对土壤重金属积累和有效性的影响

王腾飞, 谭长银, 曹雪莹, 欧阳达, 聂军, 王伯仁, 何其辉, 梁玉峰

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 257-263 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0986>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

邹丽娜, 徐婧婧, 陈铮铮, 等. 水旱轮作下钛石膏对土壤砷铅有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 774-781.

ZOU Li-na, XU Jing-jing, CHEN Zheng-zheng, et al. Effect of titanium gypsum on the availability of arsenic and lead in agricultural soil under paddy-dryland rotation conditions[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4): 774-781.



开放科学 OSID

水旱轮作下钛石膏对土壤砷铅有效性的影响研究

邹丽娜², 徐婧婧¹, 陈铮铮², 原红红², 袁峰¹, 唐先进², 赵科理^{1*}, 叶正钱¹

(1. 浙江农林大学环境与资源学院, 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 浙江 临安 311300; 2. 浙江大学环境与资源学院, 土壤资源与环境研究所, 浙江 杭州 310058)

摘要:通过模拟水旱轮作盆栽试验,研究了不同添加量(0.15%和0.30%)下实际钛石膏材料(ATG)和模拟钛石膏材料(二水硫酸钙和氧化铁按质量比7:3和9:1混合配制,分别为TG7和TG9)对砷(As)铅(Pb)复合污染土壤的钝化修复效果,并考察了钛石膏材料对青菜(旱地)和水稻(水田)积累As、Pb的影响。结果表明:钛石膏材料的添加使旱地土壤pH(5.22)降低了0.11~0.49个单位,水田土壤pH(6.35)降低了0.27~0.69个单位,但均未对作物产量产生影响。钛石膏材料并不能显著影响旱地土壤有效态As,但使青菜地上部As含量平均降低了39.2%;使水田土壤中的有效态As含量(11.96 mg·kg⁻¹)平均下降了19.9%,同时使水稻糙米中的As含量平均下降28.9%。钛石膏材料显著降低了旱地和水田土壤中有有效态Pb含量,分别平均下降12.8%和17.2%,同时使青菜地上部Pb含量平均降低32.5%,使水稻糙米中Pb含量平均降低21.9%。研究表明,钛石膏材料对水田条件下As、Pb复合污染的修复作用强于旱地条件,0.30%添加量的钝化修复效果优于0.15%添加量,且0.30%添加量的模拟钛石膏材料TG7对As、Pb复合污染农田土壤的修复效果最佳。

关键词:钛石膏;砷;铅;有效性;水田;旱地

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)04-0774-08 doi:10.11654/jaes.2020-1290

Effect of titanium gypsum on the availability of arsenic and lead in agricultural soil under paddy-dryland rotation conditions

ZOU Li-na², XU Jing-jing¹, CHEN Zheng-zheng², YUAN Hong-hong², YUAN Feng¹, TANG Xian-jin², ZHAO Ke-li^{1*}, YE Zheng-qian¹

(1. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 2. Institute of Soil and Water Resources and Environmental Science, College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In this study, a pot experiment simulating a paddy and dry crop rotation was conducted. The effect of different doses (0.15% and 0.30%) of actual titanium gypsum material (ATG) and simulated titanium gypsum material (prepared by mixing calcium sulfate dihydrate and iron oxide according to the mass ratios of 7:3 and 9:1, referred to respectively as TG7 and TG9) on the remediation of arsenic (As) and lead (Pb) co-contaminated soil was studied. The influence of titanium gypsum material on the accumulation of As and Pb in *Brassica chinensis* L. (dryland) and *Oryza sativa* L. (paddy) was also investigated. This study will provide the theoretical basis and technical support for the remediation of As-Pb co-contaminated soil. The results showed that the addition of titanium gypsum material reduced the dryland soil pH (5.22) by 0.11~0.49 units and the paddy soil pH (6.35) by 0.27~0.69 units; however, it had little effect on the yield of the two crops. The addition of titanium gypsum material had no significant effect on the available As in dryland soil, but it reduced the As content in the aboveground parts of *B. chinensis* L. by an average of 39.2%. The addition of titanium gypsum material reduced the available As content (11.96 mg·kg⁻¹) in the paddy soil by an average of 19.9%. At the same time, the As content in brown rice decreased by 28.9% on

收稿日期:2020-11-09 录用日期:2021-01-07

作者简介:邹丽娜(1991—),女,江苏苏州人,博士,主要从事土壤污染控制与修复相关研究。E-mail:zoulina1991@yeah.net

*通信作者:赵科理 E-mail:kelizhao@zafu.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1803705)

Project supported: National Key R&D Program of China (2019YFC1803705)

average. Titanium gypsum material significantly reduced the available Pb in dryland and paddy soil by an average of 12.8% and 17.2%, respectively. It also reduced the Pb content in the aboveground parts of *B. chinensis* L. by 32.5% and the Pb content in brown rice by 21.9%. The titanium gypsum materials were more effective in paddy soil than in dryland soils, for As and Pb immobilization. Higher addition amounts (0.30%) of titanium gypsum materials were more effective than the lower addition amounts (0.15%). The most effective immobilization amendment for soil co-contaminated with As and Pb was 0.30% TG7.

Keywords: titanium gypsum; arsenic; lead; availability; paddy soil; dryland soil

近年来,我国农田土壤重金属污染形势严峻,粮食作物受到大面积污染,粮食损失达到200亿元^[1]。全国土壤污染状况调查公报显示,我国农田土壤重金属总的点位超标率达到19.4%,矿区土壤重金属污染尤其严重,其点位超标率达33.4%,其中砷(As)、铅(Pb)等重金属为主要污染物。Huang等^[2]对全国矿区周边进行健康风险评估指出,几乎所有矿区的原始风险值均处于或接近超标的水平。其中,矿山周边土壤As、Pb复合污染问题更为显著。土壤中低浓度的As、Pb等金属元素即会影响到农作物种子萌发、生长发育、作物产量和品质等^[3],当重金属积累到一定量后则会对农作物造成严重的危害,最终导致农作物减产甚至枯萎死亡,对周边环境和人居健康构成威胁^[4]。因此,针对农田土壤As、Pb污染的治理与修复工作迫在眉睫。

原位钝化修复技术具有简单、快速、成本相对低等优点,是修复As、Pb污染土壤最常用的修复技术^[5-6]。然而,由于As和Pb在土壤中的离子形态不同,分别为砷酸根阴离子和二价阳离子(Pb^{2+}),因此很难达到同时钝化修复的效果^[7]。目前,常用的钝化材料包括各种无机材料、有机材料、新型材料等。近年来,钛石膏材料的大量堆置使得土地资源被严重浪费。钛石膏是钛白粉行业的一类工业副产物,主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 Fe_2O_3 等,将其作为肥料可为作物生长提供必要的营养元素^[8],从而实现废物资源化利用。此外,有研究表明,钛石膏的施用可以有效降低土壤中Pb等重金属的有效性^[6]。Zhai等^[9]研究表明,施用钛石膏可显著降低土壤中As和Pb的生物有效性,促进水稻植株的生长,降低水稻籽粒中As和Pb的积累。钛石膏在土壤可以通过水解作用形成氢氧化铁胶体,而氢氧化铁胶体可以通过吸附、共沉淀以及螯合作用等方式降低土壤重金属有效性,实现对重金属污染土壤的修复^[5]。然而,水旱轮作是我国传统农业措施,该系统作用下土壤pH、氧化还原电位等性质会发生变化^[10-11],影响农田土壤As和Pb的有效性,进而影响作物吸收。因此,钛石膏在水旱轮作条

件下对As、Pb污染土壤的修复作用效果和对作物系统As、Pb迁移转化的影响还有待进一步验证。

本文通过模拟水旱轮作盆栽试验,研究钛石膏在水旱轮作条件下对农田土壤有效态As和Pb的钝化修复效果,考察钛石膏在水旱轮作条件下对青菜和水稻生长及As、Pb积累的影响,以期为As、Pb复合污染农田土壤的修复提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤样品取自浙江省上虞市银山畈矿区周边污染的水稻田(潮泥田)土壤。将采自耕作层0~20 cm的土壤自然风干,去除碎石和枯枝,混合均匀,过10目筛后装袋备用。实际钛石膏(ATG)购买自江苏省镇江市某钛白粉制造公司,其主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 Fe_2O_3 ,于烘箱中45℃烘干、磨细,并通过20目筛后备用。同时,将购自国药集团的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 Fe_2O_3 过20目筛,以这两种试剂为主要原料,对钛石膏进行成分模拟,按质量比7:3和9:1混合制成模拟钛石膏,分别命名为TG7和TG9。供试作物为皇冠青菜(*Brassica chinensis* L.)和“秀水519”水稻(*Oryza sativa* L.)。土壤、钛石膏材料的理化性质和As、Pb总量见表1。

1.2 试验设计

在无孔小花盆和大花盆中分别装入1.5 kg和2.5 kg的污染土壤,小花盆用于模拟旱地青菜培养试验,大花盆用于模拟水田水稻培养试验。TG7、TG9和ATG均设置两个添加量(m/m),即低浓度(0.15%, L)和高浓度(0.30%, H),同时设置不添加钛石膏材料的对照处理,7个分别记作: TG7-L、TG9-L、ATG-L、TG7-H、TG9-H、ATG-H和CK,每个处理4个重复。将不同石膏材料与土壤充分混合后,加入去离子水使土壤含水量为70%,于温室平衡1周。

平衡结束后,将12粒青菜种子均匀拨入小花盆中,待青菜发芽长成幼苗后,间苗至4株,进行种植培养,培养过程始终保持土壤含水量为70%,30 d后收

表1 供试土壤和钛石膏的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of soil and gypsum materials

供试材料 Material	指标 Index	含量 Content
土壤 Soil	pH	5.5
	As/(mg·kg ⁻¹)	141.3
	Pb/(mg·kg ⁻¹)	736.8
	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)	30.2
	有效氮 Available nitrogen/(mg·kg ⁻¹)	147.7
	有效磷 Available phosphorus/(mg·kg ⁻¹)	13.6
TG7	有效钾 Available potassium/(mg·kg ⁻¹)	129.4
	pH	7.7
	Ca/%	10.0
	S/%	8.0
	Fe/%	21.0
TG9	pH	7.7
	Ca/%	12.9
	S/%	10.3
	Fe/%	7.0
ATG	pH	8.6
	Ca/%	20.2
	S/%	13.6
	Fe/%	7.5

获青菜并采集根际土壤,取下黏附在根上的土壤作为根际土。种植青菜期间,大花盆中的水肥管理措施完全和小花盆保持一致,青菜收获后立即向每个大花盆中加入2 kg去离子水,使土壤淹水约2~3 cm,平衡48 h,用于随后的水稻盆栽试验。采用5% NaClO(V/V)溶液将水稻种子消毒后冲洗干净,于水稻育秧基质上育苗2周,随后将幼苗移栽到大花盆中。每日按每个大花盆的失水量加水,始终保持土壤淹水2~3 cm至水稻成熟,水稻成熟后采集水稻样品及根际土壤。

在青菜生长中期施用0.1 g·kg⁻¹ CO(NH₂)₂和0.05 g·kg⁻¹ KH₂PO₄,以保证青菜后续的生长。水稻盆栽过程中,平衡期施用0.2 g·kg⁻¹ CO(NH₂)₂和0.1 g·kg⁻¹ KH₂PO₄,水稻分蘖期和灌浆期分别施用0.16 g·kg⁻¹ CO(NH₂)₂和0.08 g·kg⁻¹ KH₂PO₄。

1.3 样品处理

在青菜和水稻成熟期采集植物和根际土壤样品。将土壤样品冷冻干燥后分别过10目和100目筛,待测。青菜和水稻植物样用去离子水冲洗,擦干表面水分后,将青菜分为地上部分和地下部分,水稻分为根、茎、叶和糙米4部分,水稻谷粒采用检验电机砻谷机(JLGJ-B-45型)进行脱壳,分别测定青菜和水稻各部分鲜质量,青菜的产量为地上部的鲜质量,水稻的产

量为糙米质量。随后将植物样在105℃下杀青0.5 h,然后在70℃下干燥72 h,将植物不同部位样品采用研磨机磨成粉末并过100目筛,待测。

1.4 测定方法

土壤pH的测定:采用pH计电位法,土水比为1:2.5,剧烈搅动1~2 min后静置30 min,然后用pH计测定。土壤有效态As和Pb的测定:采用0.05 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄提取土壤有效态As^[12-13],土液比为1:25,在20℃下振荡16 h;用0.10 mol·L⁻¹ HCl提取土壤有效态Pb^[14],土液比为1:5,在20℃下振荡2 h;使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS NEXION300XX, PerkinElmer, Inc., USA)测定提取液中有有效态As和Pb的浓度。植物样中重金属的测定:称取0.3 g植物样放入100 mL硬质试管中,并加入10 mL 1:1的HNO₃和H₂O₂,随后用石墨电热消解炉消煮样品。消解完成后,定容并过滤样品,重金属总量使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS NEXION300XX, PerkinElmer, Inc., USA)测定。同时以GBW07603(GSV-2)(国家标准物质中心)作为标准物质进行消解质控,As的回收率为101%~103%,Pb的回收率为102%~108%。

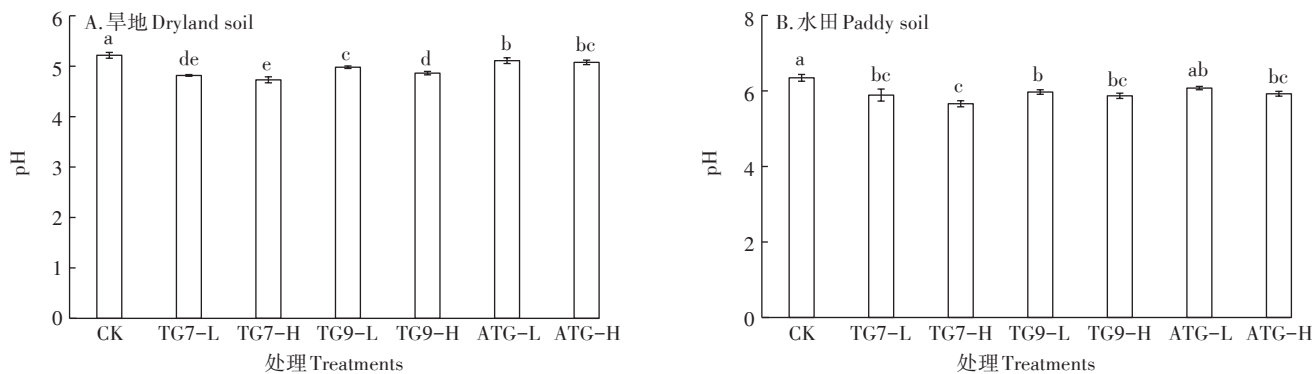
1.5 数据处理

利用Excel软件进行数据处理和图片的绘制,表中的数据均采用平均值±标准偏差来表示。利用SPSS 20.0软件进行显著性方差分析并采用Duncan检测法进行差异显著性检验, $P<0.05$ 表示差异显著,表中采用小写字母表示不同差异性。

2 结果与讨论

2.1 钛石膏材料对土壤pH和作物鲜质量的影响

如图1所示,水旱轮作条件下,模拟或实际钛石膏均降低根际土壤pH。在旱地盆栽试验中,与CK处理的土壤pH(5.22)相比,模拟钛石膏处理使土壤pH降低了0.11~0.49个单位;在水田盆栽试验中,与CK处理土壤pH(6.35)相比,模拟钛石膏处理使土壤pH降低了0.27~0.69个单位。一方面,钛石膏作为肥料一定程度促进了作物生长,根部产生更多的有机酸导致根际土壤pH降低^[15]。另一方面,可能是由于钛石膏中的CaSO₄根据沉淀溶解平衡,可以生成溶解度更小的CaCO₃沉淀,从而降低土壤pH^[16]。水田条件下,无论是实际钛石膏还是模拟钛石膏,不同添加量处理下土壤的pH值没有显著差异。将两种作物土壤pH进行对比发现水田土壤pH更高。研究表明,在酸性土壤中含水量与pH呈显著正相关,淹水过程可以提



不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同

The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图1 水旱轮作条件下钛石膏对土壤pH的影响

Figure 1 Effect of titanium gypsum on soil pH under paddy-dryland rotation conditions

高土壤pH,进而达到缓解土壤酸化的目的^[17]。

如表2所示,钛石膏材料的添加对青菜的地上部和地下部鲜质量均无显著影响,但是一定程度上增加了水稻不同部位的鲜质量,增加了水稻的生物量。此外,与CK处理组水稻糙米产量($5.5 \text{ g} \cdot \text{pot}^{-1}$)相比,钛石膏的添加在一定程度上增加了水稻糙米产量,其中TG9-L处理增加显著。铁和硫通常被认为是可以促进植物生长的元素。Liu等^[18]研究表明,铁的供应水平可能会显著影响植物的生长,并以某种方式与其他重金属竞争。Yang等^[19]的研究表明, SO_4^{2-} 的添加则显著增加了植物的株高和污染土壤中植物的生物量。

2.2 钛石膏材料对土壤有效态As和作物As吸收量的影响

如图2所示,在旱地条件下,不同处理的土壤中有效态As含量与CK相比无显著差异($P > 0.05$)。从旱地转换到水田条件后,CK组土壤有效态As含量从 $4.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 上升到 $11.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这可能是由于土壤pH上升将会促进As的解吸^[20],且As在还原条件下

以 H_3AsO_3 分子的形式存在,而 AsO_3^{3-} 比 AsO_4^{3-} 更难被土壤吸附,从而使得As的溶解性和移动性增强^[21]。在水田条件下,钛石膏材料一定程度降低了土壤中的有效态As。与CK处理相比,高添加量的钛石膏对土壤中有有效态As的影响更强:ATG-H、TG9-H、TG7-H处理的土壤有效态As含量分别显著下降了22.4%、25.0%、32.2% ($P < 0.05$)。加入钛石膏材料后土壤pH降低,使得土壤胶体的表面电荷升高,更易吸附阴离子态的As,并且在酸性条件下As形态更稳定,从而降低了土壤As的有效性^[22]。此外,钛石膏中的铁氧化物可能通过电荷吸引、表面含氧官能团等,与砷酸盐、亚砷酸盐发生沉淀或络合作用,从而降低土壤中As的有效性^[23-24]。将水旱轮作试验结果进行对比可以发现,在水田条件下钛石膏材料对As的修复效果更好。这可能是由于钛石膏中含有的铁氧化物和 SO_4^{2-} 在淹水厌氧条件下被还原,形成FeS,而土壤溶液中的As(III)可能被FeS吸附或与其共沉淀形成FeAsS,从而降低土壤As的移动性和有效性^[25]。此外,钛石

表2 水旱轮作下钛石膏材料对作物鲜质量的影响

Table 2 Effects of gypsum materials on the fresh weight of crops

处理 Treatments	青菜 <i>Brassica chinensis</i> L./($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$)		水稻 <i>Oryza sativa</i> L./($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$)			
	地上部 Shoot	地下部 Root	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	糙米 Brown rice
CK	34.0±2.9ab	0.8±0.1a	12.6±1.7b	16.8±1.3c	6.3±0.4c	5.5±0.7b
TG7-L	36.6±5.6ab	0.8±0.1a	12.5±2.6b	23.9±2.1b	7.3±0.8bc	6.8±1.4ab
TG7-H	35.0±8.5ab	0.8±0.2a	11.6±1.4b	25.2±2.0b	7.8±0.8b	6.8±1.1ab
TG9-L	31.8±5.6ab	0.8±0.1a	12.8±2.5b	27.1±4.5ab	8.3±1.2ab	7.7±1.4a
TG9-H	28.4±1.4b	0.7±0.1a	18.0±1.2a	30.7±4.6a	9.3±1.0a	7.5±1.1ab
ATG-L	38.7±3.2a	0.9±<0.1a	16.0±1.7a	30.6±1.8a	8.5±0.8ab	6.3±0.9ab
ATG-H	35.4±4.7ab	0.8±0.1a	12.0±2.0b	28.4±3.4ab	8.1±0.5ab	6.5±0.6ab

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同。

Note: The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below.

膏的添加促进了水稻生长和对土壤中重金属的吸收,导致成熟期土壤中重金属有效态含量的减少。

如表3所示,在旱地条件下,不同处理中钛石膏材料均能降低青菜地上部和地下部As含量。与CK处理相比($0.375 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),除了TG9-L和ATG-L,其他处理青菜地上部As含量的下降幅度都在46.0%以上,青菜地上部As含量(以干质量计)经换算为鲜质量后均低于食品安全国家标准(GB 2762—2017, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以鲜质量计)。同时,除TG9-L处理外,其余处理中青菜地下部As含量均显著降低,其中添加量为0.30%的处理中青菜地下部As含量下降幅度为15.4%~32.1%。综合研究结果,TG7-H处理对青菜地上部和地下部As含量的影响均显著($P < 0.05$),与CK处理相比分别降低了56.9%和32.1%。

在水田条件下,钛石膏材料的施加可抑制水稻不同部位对As的吸收。如表3所示,各处理中水稻根部As含量显著降低了80.1%~89.3%,从CK处理的 $1\ 021.514 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。水稻糙米中As含量的下降幅度为14.2%~40.2%。其中,TG7-H处理下水稻根、茎、叶和糙米中As含量下降幅度均最为显著,分别降低了89.3%、62.6%、66.6%、

40.2% ($P < 0.05$)。低添加量的ATG没有显著影响水稻糙米As含量,而其他钛石膏处理均显著降低了水稻各部位As累积,且0.30%的添加量降低效果要优于0.15%。

在水旱轮作条件下,As主要累积在作物根部,而钛石膏的施用可以同时减少地上部和根部对As的累积。这可能是由于:一方面钛石膏材料含有的硫酸盐和氧化铁可以在一定时间内限制As由土壤向根系的迁移^[26-27];另一方面,钛石膏材料的施用降低了土壤pH,从而一定程度抑制了As从土壤固相进入土壤溶液^[28],最终抑制了作物对As的吸收,降低了作物各部位的As含量。当 $\text{pH} < 6.9$ 时,As主要以 H_2AsO_4^- 的形式存在,三价铁的添加可以促进其与As形成 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,它可以在酸性条件下保持稳定,从而降低As的移动性^[29-30]。

2.3 钛石膏材料对土壤有效态Pb含量和作物Pb吸收的影响

如图3所示,水旱轮作条件下,钛石膏材料的添加使土壤有效态Pb含量显著低于CK处理,且高添加量的钛石膏材料对土壤有效态Pb的作用强于低添加量。在旱地条件下,与CK处理相比($146.51 \text{ mg} \cdot$

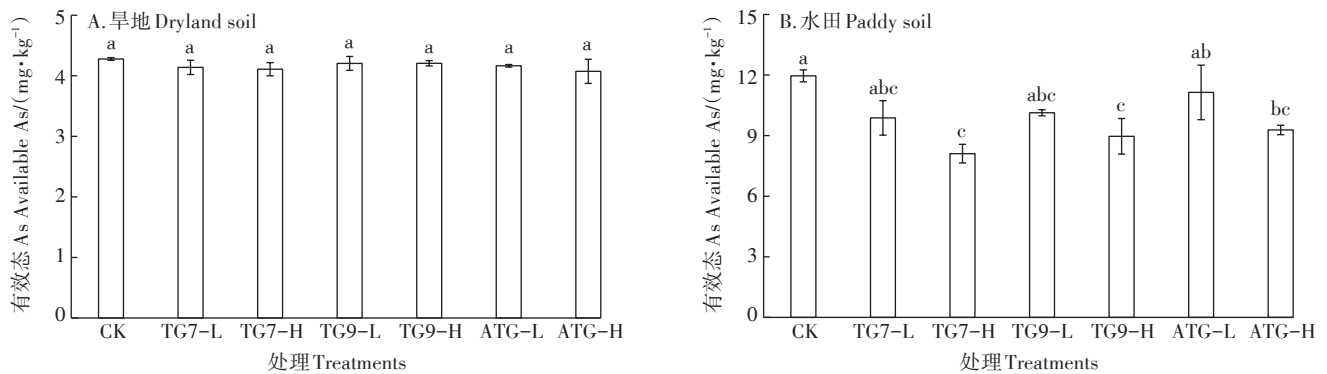


图2 水旱轮作条件下钛石膏对土壤有效态As的影响

Figure 2 Effect of titanium gypsum on available As under paddy-dryland rotation conditions

表3 水旱轮作下钛石膏材料对作物各部位As累积的影响

Table 3 Effect of gypsum materials on As accumulation in different parts of crops

处理 Treatments	青菜 <i>Brassica chinensis</i> L./($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		水稻 <i>Oryza sativa</i> L./($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
	地上部 Shoot	地下部 Root	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	糙米 Brown rice
CK	$0.375 \pm 0.016\text{a}$	$6.865 \pm 0.076\text{a}$	$1\ 021.514 \pm 50.794\text{a}$	$11.895 \pm 0.417\text{a}$	$37.363 \pm 4.209\text{a}$	$0.461 \pm 0.008\text{a}$
TG7-L	$0.166 \pm 0.021\text{b}$	$5.927 \pm 0.146\text{b}$	$199.911 \pm 10.016\text{b}$	$7.200 \pm 1.022\text{bc}$	$19.786 \pm 0.530\text{bc}$	$0.318 \pm 0.035\text{bc}$
TG7-H	$0.162 \pm 0.012\text{b}$	$4.662 \pm 0.501\text{d}$	$109.740 \pm 4.436\text{c}$	$4.444 \pm 0.352\text{c}$	$12.482 \pm 4.006\text{d}$	$0.275 \pm 0.001\text{c}$
TG9-L	$0.324 \pm 0.002\text{a}$	$6.469 \pm 0.124\text{ab}$	$203.559 \pm 12.879\text{b}$	$8.220 \pm 2.191\text{b}$	$23.780 \pm 2.118\text{b}$	$0.344 \pm 0.060\text{bc}$
TG9-H	$0.196 \pm 0.040\text{b}$	$5.805 \pm 0.089\text{b}$	$188.316 \pm 3.274\text{b}$	$6.479 \pm 0.833\text{bc}$	$19.403 \pm 1.276\text{bcd}$	$0.318 \pm 0.026\text{bc}$
ATG-L	$0.271 \pm 0.076\text{ab}$	$5.621 \pm 0.057\text{c}$	$202.675 \pm 7.198\text{b}$	$7.392 \pm 0.454\text{bc}$	$26.363 \pm 1.288\text{b}$	$0.396 \pm 0.019\text{ab}$
ATG-H	$0.202 \pm 0.023\text{b}$	$4.787 \pm 0.086\text{cd}$	$185.563 \pm 12.218\text{b}$	$5.363 \pm 0.342\text{bc}$	$13.921 \pm 2.334\text{cd}$	$0.314 \pm 0.021\text{bc}$

kg⁻¹), TG7-H 和 ATG-H 处理中土壤有效态 Pb 含量分别下降了 16.4% 和 14.1%。与旱地条件相比,在水田条件下,CK 土壤中有有效态 Pb 含量增加到 256.38 mg·kg⁻¹。与本研究结果相似,李富荣等^[31]的研究表明,菜稻轮作条件下 Pb 有效性增加。在有机质和含硫化合物较丰富的土壤中,水旱轮作可以改变土壤氧化还原条件,进而增加土壤重金属活性^[31]。但不同钛石膏材料处理下土壤有效态 Pb 显著降低,其中 TG7-H 处理中土壤有效态 Pb 含量下降幅度最大,与 CK 处理相比降低了 22.6%。钛石膏的添加降低了土壤 pH,可能使土壤中 Pb 的活性更强,但从实际结果来看,旱地和水田土壤有效态 Pb 含量均显著降低,这进一步证明除土壤 pH 之外,重金属有效性也受到了钛石膏添加和植物吸收生长过程的影响。

在水田条件下,钛石膏材料对 Pb 的修复效果更好。可能是由于在淹水厌氧环境下,钛石膏的添加会显著促进土壤铁还原菌和硫酸盐还原菌的相对丰度^[32],从而进一步促进了淹水环境中 SO₄²⁻和 Fe³⁺的还原。一方面还原产物 S²⁻和 Fe²⁺可以沉淀形成 FeS,增加了对土壤中 Pb 的吸附^[33];另一方面还原产物 S²⁻与 Pb²⁺可以形成 PbS 沉淀,而 PbS 在酸性环境中的溶解量较低,最终降低了土壤中 Pb 的有效性^[34-35]。

如表 4 所示,在旱地条件下,钛石膏材料的添加降低了青菜地上部和地下部 Pb 含量。与 CK 处理地上部相比(2.734 mg·kg⁻¹),青菜地上部 Pb 含量下降了 18.3%~43.9%,其中 TG7、TG9-H 和 ATG-H 处理青菜地上部 Pb 含量显著低于 CK 处理。青菜地上部含水率为 94%,新鲜青菜 Pb 含量经换算后(0.092~0.163 mg·kg⁻¹)均低于食品安全国家标准(GB 2762—2017, 0.3 mg·kg⁻¹以鲜质量计)。同时,与 CK 处理地下部相比(88.596 mg·kg⁻¹),青菜地下部累积的 Pb 降低了 6.6%~43.8%。除了 TG9-L 处理外,其他钛石膏处理

均显著降低了青菜地下部 Pb 含量。研究结果表明,青菜地上部、地下部 Pb 含量均随着钛石膏材料添加量的增加而下降,其中与 CK 相比, TG7-H 处理显著降低了青菜地上部和地下部 Pb 含量,分别降低了 43.9% 和 43.8%(*P*<0.05); ATG-H 处理也显著降低了青菜地上部和地下部 Pb 含量,分别降低了 42.4% 和 35.7%(*P*<0.05)。

在水田条件下,钛石膏材料的施用可以一定程度抑制水稻不同部位对 Pb 的吸收与累积,缓解了 Pb 污染对水稻的毒害作用。与 CK 处理相比(326.281 mg·kg⁻¹),各处理水稻根部 Pb 含量显著下降了 75.4%~85.0%。各处理水稻茎部 Pb 含量与 CK 处理(4.620 mg·kg⁻¹)相比,降低了 9.4%~45.6%,水稻叶部 Pb 含量与 CK 处理(4.581 mg·kg⁻¹)相比,降低了 21.5%~64.3%,水稻糙米中 Pb 含量与 CK 处理(0.102 mg·kg⁻¹)相比,降低了 7.7%~32.0%。综合研究结果, TG9、TG7 处理显著降低了糙米中的 Pb 含量,并且其高添加量处理的水稻根、糙米中的 Pb 含量显著低于低添加量。与 CK 处理相比,水稻根、茎、叶、糙米中 Pb 含量下降幅度最显著的均为 TG7-H 处理,分别显著降低了 85.0%、45.6%、64.3%、32.0%(*P*<0.05)。

此外,为了适应淹水的生长环境,水稻根系具有大量通气组织,可以将氧气从地上部输送至根部,这被称为根系泌氧(ROL)作用。在淹水厌氧环境下,土壤溶液中大量存在的 Fe²⁺和 Mn²⁺可以在水稻的泌氧作用下氧化,在水稻根表形成根表铁锰胶膜^[36]。据研究报告,根表铁锰胶膜具有吸附或共沉淀作用,是重金属的天然吸附剂,它的存在可以显著提高水稻抗 As、Pb 毒害的能力^[37]。Hu 等^[38]研究表明,硫素的添加可以促进水稻根表胶膜的形成。在本研究中,钛石膏的施加有效降低了 As 和 Pb 在水稻体内的累积,这可能是由于钛石膏中的硫酸盐促进了水稻根表铁膜的

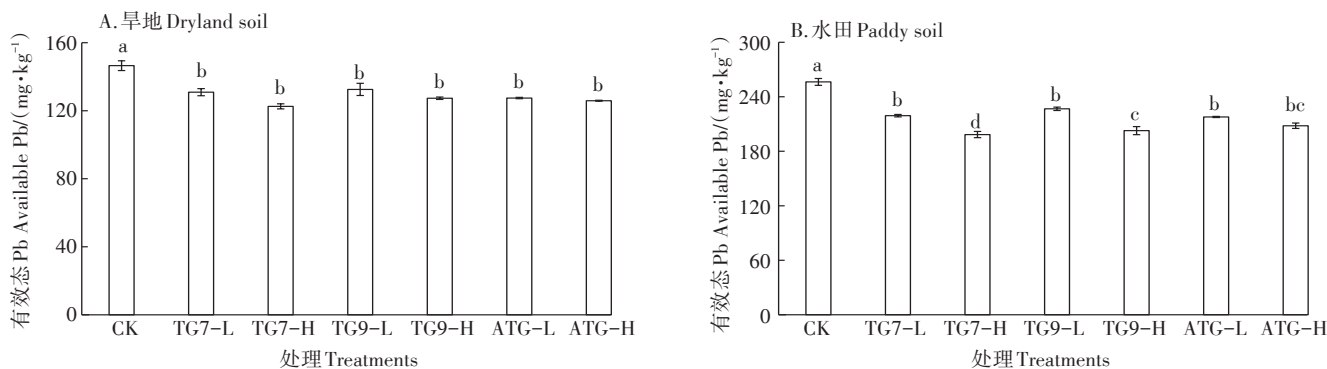


图3 水旱轮作条件下钛石膏对土壤有效态 Pb 的影响

Figure 3 Effect of titanium gypsum on available Pb under paddy-dryland rotation conditions

表4 水旱轮作下钛石膏材料对作物各部位Pb累积的影响

Table 4 Effect of gypsum materials on Pb concentration in different parts of crops

处理 Treatments	青菜 <i>Brassica chinensis</i> L./($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		水稻 <i>Oryza sativa</i> L./($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	地上部 Shoot	地下部 Root	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf	糙米 Brown rice
CK	2.734±0.055a	88.596±8.626a	326.281±9.414a	4.620±0.127a	4.581±0.185a	0.102±0.001a
TG7-L	1.770±0.210b	69.805±1.879bc	57.745±2.750cd	3.187±0.074cd	2.499±0.473bc	0.088±0.005abc
TG7-H	1.534±0.432b	49.785±2.688d	49.103±7.672d	2.512±0.063d	1.636±0.488c	0.069±0.004d
TG9-L	2.171±0.162ab	82.780±1.229ab	80.146±5.766b	4.178±0.436ab	3.546±0.074ab	0.094±0.005ab
TG9-H	1.788±0.356b	70.420±1.478bc	78.245±3.358bc	3.416±0.125bc	3.324±0.037ab	0.072±0.002d
ATG-L	2.235±0.110ab	62.384±0.693cd	77.939±6.511bc	4.187±0.017ab	3.594±0.262ab	0.081±0.006bcd
ATG-H	1.574±0.236b	56.943±2.001d	54.179±5.246d	3.621±0.496bc	2.748±0.715bc	0.072±0.007cd

形成^[9],大量的As和Pb在根表胶膜累积,抑制了其进入水稻根系,起到了物理屏障的作用,最终降低了水稻各部位对As和Pb的吸收及累积。

由于钛石膏材料本身含有As和Pb,将其作为农田土壤重金属修复剂施加进入农田土壤可能进一步造成As和Pb在土壤中的过量累积,具有一定的环境风险,可能造成二次环境污染。因此,可以通过对钛石膏进行改性、耦合其他重金属污染修复技术、结合农艺调控措施等不同方式,以实现钛石膏更高效的资源化利用及农田安全利用。

3 结论

(1)水旱轮作条件下,钛石膏材料的添加显著降低了旱地和水田的pH,但并未显著影响作物产量,一定程度增加了水稻生物量。

(2)不同处理的旱地土壤有效态As含量之间无显著差异,但在水田条件下,TG7、TG9、ATG使土壤有效态As含量降低了6.8%~32.2%,同时显著降低了青菜和水稻各部位的As含量。

(3)水旱轮作条件下,钛石膏材料的添加显著降低了旱地及水田土壤的有效态Pb含量,同时降低了青菜和水稻各部位的Pb含量。

(4)综合水旱轮作试验结果,0.30%添加量的模拟钛石膏材料TG7对As、Pb复合污染农田土壤的修复效果最佳,且在水田条件下其对As和Pb的修复效果更好。

参考文献:

[1] 宋肖琴,陈国安,马嘉伟,等.不同钝化剂对水稻田镉污染的修复效应[J].浙江农业科学,2021,62(3):474-476. SONG Xiao-qin, CHEN Guo-an, MA Jia-wei, et al. Effect of different passivation agents on remediation of cadmium contaminated paddy soil[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2021, 62(3):474-476.

[2] Huang S H. Fractional distribution and risk assessment of heavy metal contaminated soil in vicinity of a lead/zinc mine[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(10):3324-3331.

[3] Zhang X W, Yang L S, Li Y H, et al. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(4):2261-2273.

[4] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 468/469:843-853.

[5] Cui Y S, Du X, Weng L P, et al. Assessment of in situ immobilization of lead(Pb) and arsenic(As) in contaminated soils with phosphate and iron: Solubility and bioaccessibility[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 213(1/2/3/4):95-104.

[6] Kumpieni J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1):215-225.

[7] Rodriguez-Jorda M P, Garrido F, Garcia-Gonzalez M T. Potential use of gypsum and lime rich industrial by-products for induced reduction of Pb, Zn and Ni leachability in an acid soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3):762-769.

[8] 张华军,李化全.一种利用固体废弃物钛石膏制备硫酸钙复合肥的方法研究[J].山东化工,2016,45(13):41-45. ZHANG Hua-jun, LI Hua-quan. Method for preparing calcium sulfate compound fertilizer by utilizing solid waste titanium gypsum[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2016, 45(13):41-45.

[9] Zhai W W, Dai Y X, Zhao W L, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258:113790.

[10] 谢运河,纪雄辉,彭华,等.镉污染稻田改制玉米的农产品质量安全研究[J].农业现代化研究,2014,35(5):658-662. XIE Yun-he, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Agricultural product quality safety of conversion from double rice to rice/maize in a Cd polluted paddy field [J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2014, 35(5):658-662.

[11] Zheng H B, Huang H, Zhang C M, et al. National-scale paddy-upland rotation in northern China promotes sustainable development of cultivated land[J]. *Agricultural Water Management*, 2016, 170:20-25.

[12] Khan M A, Stroud J L, Zhu Y G, et al. Arsenic bioavailability to rice is elevated in Bangladeshi paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22):8515-8521.

[13] Yang Y P, Wang P, Yan H J, et al. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -extractable arsenic

- provides a reliable predictor for arsenic accumulation and speciation in pepper fruits (*Capsicum annum* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251:651-658.
- [14] Valero A, Umbria-Salinas K, Wallner-Kersanach M, et al. Potential availability of trace metals in sediments in southeastern and southern Brazilian shipyard areas using the DGT technique and chemical extraction methods[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136216.
- [15] Ma J F, Ryan P R, Delhaize E. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids[J]. *Trends in Plant Science*, 2001, 6 (6):273-278.
- [16] McKenna B A, Kopittke P M, Macfarlane D C. Changes in soil chemistry after the application of gypsum and sulfur and irrigation with coal seam water[J]. *Geoderma*, 2019, 337:782-791.
- [17] 高海峰, 白军红, 王庆改, 等. 霍林河下游典型洪泛区湿地土壤pH值和土壤含水量分布特征[J]. 水土保持研究, 2011, 18(1):268-271. GAO Hai-feng, BAI Jun-hong, WANG Qing-gai, et al. Distribution of soil pH values and soil water contents in floodplain wetlands in the lower reach of Huolin River[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2011, 18(1):268-271.
- [18] Liu H J, Zhang J L, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 394(2/3):361-368.
- [19] Yang J X, Liu Z Y, Wan X M, et al. Interaction between sulfur and lead in toxicity, iron plaque formation and lead accumulation in rice plant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 128: 206-212.
- [20] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(7):925-932.
- [21] Wang Y, Liu X H, Si Y B, et al. Release and transformation of arsenic from As-bearing iron minerals by Fe-reducing bacteria[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295:29-38.
- [22] 唐彬, 邱亚群, 胡立琼, 等. 含铁材料修复砷污染土壤的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(12):3692-3695. TANG Bin, QIU Ya-qun, HU Li-qiong, et al. Research advances of remedying arsenic-contaminated soil by iron-containing material[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2014, 42(12):3692-3695.
- [23] Hartley W, Edwards R, Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 495-504.
- [24] Catalano J G, Park C, Fenter P, et al. Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(8):1986-2004.
- [25] Bostick B C, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(5):909-921.
- [26] 胡立琼. 外源铁控制水稻吸收土壤砷的研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2014. HU Li-qiong. Study on control of soil arsenic uptake by rice using iron-containing materials[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2014.
- [27] 宋睿. 砷胁迫下硫对土壤-水稻中砷迁移的影响及其机制研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2014. SONG Rui. Influence of sulfur on arsenic translocation in soil-rice system and possible mechanisms under arsenic stress[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2014.
- [28] 康英. 氧化铁除砷方法机理及好氧砷还原菌在砷迁移转化过程中的作用[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015. KANG Ying. Mechanism of As(V) removal with ferric and transformation of arsenate affected by the aerobic bacterium[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [29] Yuan Z D, Zhang D N, Wang S F, et al. Effect of hydroquinone-induced iron reduction on the stability of scorodite and arsenic mobilization[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164:228-237.
- [30] Yu H Y, Wang X Q, Li F B, et al. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224:136-147.
- [31] 李富荣, 赵洁, 文典, 等. 不同种植模式对土壤重金属铅、镉形态分布的影响[J]. 广东农业科学, 2015(9):56-61. LI Fu-rong, ZHAO Jie, WEN Dian, et al. Effects of different cropping patterns on speciation distribution of soil heavy metals Pb and Cd[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2015(9):56-61.
- [32] 邹丽娜, 戴玉霞, 邱伟迪, 等. 硫素对土壤砷生物有效性与水稻吸收的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1435-1447. ZOU Li-na, DAI Yu-xia, QIU Wei-di, et al. Effect of sulfur on the bioavailability of arsenic in soil and its accumulation in rice plant (*Oryza sativa* L.) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1435-1447.
- [33] Tack F M G, Ranst E V, Lievens C, et al. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn[J]. *Geoderma*, 2006, 137(1/2):80-89.
- [34] Sebastian A, Prasad M N V. Cadmium minimization in rice. A review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2014, 34(1):155-173.
- [35] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 水分管理模式对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 应用生态学报, 2010, 21(4):908-914. LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Effects and action mechanisms of different water management modes on rice Cd absorption and accumulation[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(4):908-914.
- [36] 王丹, 李鑫, 王代长, 等. 硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(5):1877-1887. WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, et al. Influence of sulfur on the formation of Fe-Mn plaque on root and uptake of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1877-1887.
- [37] 杨世杰. 硫和砷在水稻体内的累积分布及其在土壤中赋存形态的变化[D]. 郑州:河南农业大学, 2014. YANG Shi-jie. S and As accumulation and distribution in rice (*Oryza sativa* L.) and the change of their speciation in soil[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2014.
- [38] Hu Z Y, Zhu Y G, Li M, et al. Sulfur (S)-induced enhancement of iron plaque formation in the rhizosphere reduces arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2):387-393.
- [39] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, et al. Do iron plaque and genotypes affect arsenate uptake and translocation by rice seedlings (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture? [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2004, 55(403):1707-1713.