

不同钝化剂对重金属在土壤-油菜中迁移的影响

沈章军, 侯万青, 徐德聪, 吴江峰, 季涛涛

引用本文:

沈章军, 侯万青, 徐德聪, 等. 不同钝化剂对重金属在土壤-油菜中迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2779-2788.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0397>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究

殷飞, 王海娟, 李燕燕, 李勤椿, 和淑娟, 王宏镔

农业环境科学学报. 2015(3): 438-448 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.03.005>

不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究

袁兴超, 李博, 朱仁凤, 药栋, 湛方栋, 陈建军, 祖艳群, 何永美, 李元

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 807-817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0672>

水肥耦合对海泡石钝化修复镉污染土壤效率的影响

刘艺芸, 徐应明, 黄青青, 秦旭, 赵立杰

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2086-2094 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0026>

稳定化处理对底泥利用后土壤重金属形态及蔬菜重金属含量的影响

李翔, 刘永兵, 程言君, 臧振远, 罗楠, 王佳佳

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1278-1285 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.008>

长期定位施肥下设施土壤重金属积累及生态风险的研究

沃惜慧, 杨丽娟, 曹庭悦, 李军

农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2319-2327 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0293>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

沈章军, 侯万青, 徐德聪, 等. 不同钝化剂对重金属在土壤-油菜中迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2779–2788.

SHEN Zhang-jun, HOU Wan-qing, XU De-cong, et al. Effects of different immobilization materials on heavy metal migration in contaminated soil-rape[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(12): 2779–2788.



开放科学 OSID

不同钝化剂对重金属在土壤-油菜中迁移的影响

沈章军, 侯万青, 徐德聪, 吴江峰, 季涛涛

(合肥师范学院生命科学学院, 合肥 230061)

摘要:为比较不同钝化材料对污染土壤-油菜中重金属迁移的影响,通过大田试验,添加海泡石、鸡粪、秸秆腐殖质、生石灰、磷矿粉、磷酸二铵对矿区重金属复合污染耕地进行单一和混合处理,栽种油菜,分析不同处理方式对重金属生物迁移和积累的影响。结果表明,单一处理中,海泡石均有效降低了土壤中5种重金属的有效态含量,鸡粪有效降低了土壤中As、Pb、Cd和Zn 4种重金属的有效态含量。海泡石+鸡粪处理组土壤中Pb、As、Cd、Zn和Cu的有效态含量分别是空白对照组的56.99%、40.84%、43.06%、78.33%和52.23%。油菜根中As的平均含量分别约是茎、果壳和种子的2.13、3.33倍和12.45倍,海泡石+鸡粪处理对降低种子中As的含量效果最佳,约是空白对照组的57.07%,其次是海泡石+腐殖质处理组。海泡石+鸡粪处理组油菜种子中Pb的含量最低,为空白组的13.26%。海泡石+鸡粪处理组种子中Cd的含量仅为对照组的44.02%。除了腐殖质,其他处理方式均有效减少了油菜各器官中Zn的含量。所有处理方式均显著降低了油菜各器官中Cu的含量($P<0.05$)。油菜根和种子中As的含量与土壤中As的有效态含量呈显著正相关关系($P<0.05$);土壤Cd的有效态含量极显著影响了茎中Cd的含量($P<0.01$),果壳与根中Cd的含量为极显著相关关系($P<0.01$)。土壤中Pb、Zn和Cu的有效态含量对油菜各器官中的相应重金属含量未造成显著影响。土壤添加改良材料处理对于限制油菜吸收、转移和积累Zn、Cu效果最显著,As最差。海泡石与其他材料混合处理的钝化效果总体优于单一材料,海泡石和鸡粪混合钝化重金属活性效果最佳。

关键词:重金属;有效态含量;大田试验;油菜;钝化

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)12-2779-10 doi:10.11654/jaes.2020-0397

Effects of different immobilization materials on heavy metal migration in contaminated soil-rape

SHEN Zhang-jun, HOU Wan-qing, XU De-cong, WU Jiang-feng, JI Tao-tao

(School of Life Science, Hefei Normal University, Hefei 230061, China)

Abstract: In rape plant (*Brassica napus*), to compare and analyze the influences of different immobilization materials on the migration and accumulation of heavy metals in contaminated soil, different treatments including sepiolite, chicken manure, straw humus, quicklime, phosphate, and diammonium phosphate were added singly or simultaneously into the cultivated compound contaminated land in a mining area. The results showed that sepiolite effectively reduced the available content of Cu, As, Pb, Cd, and Zn in the soil, and chicken manure effectively reduced the available content of As, Pb, Cd, and Zn in the soil. The available contents of Pb, As, Cd, Zn, and Cu in the sepiolite + chicken manure treatment group were 56.99%, 40.84%, 43.06%, 78.33%, and 52.23% of that in the control group, respectively. The average content of As in rape root was about 2.13, 3.33, and 12.45 times that in the stem, fruit shell, and seed, respectively. Sepiolite + chicken manure treatment had the best effect on reducing the content of As in seeds, which was about 57.07% of that in the control group, and the next was sepiolite + humus treatment. The content of Pb in the seeds in the sepiolite + chicken manure treatment groups was the

收稿日期:2020-04-09 录用日期:2020-07-29

作者简介:沈章军(1977—),男,安徽肥西人,博士,副教授,主要从事土壤恢复生态学研究。E-mail:shenzhangjun@163.com

基金项目:安徽省科技攻关项目(1804a07020121);安徽省高校自然科学研究项目(KJ2019ZD50, KJ2020A0094);国家自然科学基金项目(31971404)

Project supported: The Special Fund for Key Program of Science and Technology of Anhui Province, China (1804a07020121); The Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Anhui Province, China (KJ2019ZD50, KJ2020A0094); The National Natural Science Foundation of China (31971404)

lowest, which was only 13.26% of that in the control group. The content of Cd in the seeds in the sepiolite + chicken manure treatment groups was only 44.02% of that in the control group. In addition to humus, all the other treatments could effectively reduce the content of Zn in rape organs. The content of Cu in rape organs was also significantly reduced by all the treatments ($P < 0.05$). There was a significant positive correlation between the content of As in rape root and seed and the available content of As in the soil ($P < 0.05$). The available content of Cd in the soil significantly affected the content of Cd in the stem ($P < 0.01$) and significantly correlated with the content of Cd in the shuck and root ($P < 0.01$). The available contents of Pb, Zn, and Cu in the soil had no significant effect on the content of the total heavy metal in rape organs. In summary, the addition of immobilization material treatments has the most significant effect on limiting the absorption, transfer, and accumulation of Zn and Cu in rape, while it has the least limiting effect on those of As. The passivation effect of sepiolite mixed with other materials on heavy metals is more effective than that of a single treatment, among which sepiolite + chicken manure treatment has the best passivation effect.

Keywords: heavy metals; available content; field experiment; rape; passivation

重金属是土壤最主要的污染物质之一。化肥农药、工业废水和矿业过程等含有的重金属不断被释放进入周边环境,其中矿业过程中产生的重金属污染是最主要的形式之一^[1-4]。据统计,全国每年被重金属污染的粮食达1 200万t,造成的直接经济损失超过200亿元^[5]。

土壤重金属有效态含量升高不但直接对土壤生物和植物造成毒害,还通过影响营养元素的赋存形态破坏植物对养分的正常吸收利用,并最终进入食物链危及人类健康。土壤中过高的重金属会影响土壤养分的生物有效性和土壤肥力^[6],对植物产生胁迫,减少其对矿质养分的吸收从而导致植物营养缺乏^[7-8],引起植物参与代谢和物质组成过程的紊乱失调并产生缺素症状等^[9],造成植株生长发育不良,产量和品质下降,严重时导致全株死亡^[10]。

土壤重金属性质受到基质环境中多种因子的影响,添加某些材料能够降低土壤重金属可溶性,减少重金属对植物的毒害。通常土壤钝化材料分为无机和有机钝化剂2种。无机钝化修复是利用经济有效的石灰、海泡石、碳酸钙、磷酸盐和硅酸盐等材料,与土壤重金属发生吸附、氧化还原、拮抗或沉淀作用,从而降低重金属的生物有效性^[11-12];有机钝化修复是利用畜禽粪便、有机堆肥以及污泥等作为重金属络合剂固定重金属,同时提高土壤肥力^[13-14]。目前对单一改良剂的修复效果开展了众多的研究,但针对多种钝化材料钝化效果比较的大田试验研究报道较少。本文选择安徽省铜陵市铜尾矿下游污染耕地为基地,开展6种钝化材料单一和混合处理的大田栽培试验,种植本地区常见作物——油菜(*Brassica napus* L.),通过分析土壤重金属As、Cd、Pb、Zn和Cu生物有效态含量,及其在油菜各器官中含量,探究各种材料钝化重金属

活性的效果以及对油菜吸收、迁移和积累各种重金属的影响,为钝化材料在重金属污染耕地中的利用提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 试验大田概况

试验大田位于铜陵市某铜尾矿场下游800 m左右,长江中下游南岸,属亚热带湿润气候区,季节特征分明,春季较短,气候温和,雨量充沛;夏季多雨炎热,伏热干旱,年均气温16.2℃,夏季平均气温27.4℃,年平均太阳辐射总量114.8 kJ·cm⁻²,无霜期平均为230 d,年均降水1 390 mm,全年平均湿度在75%~80%;地面主导风向为东北(冬)、西南(夏)^[15]。该尾矿场海拔较高,三面环山,一面筑坝,由尾矿排放堆积而成(图1)。坝高约100 m,面积达20 hm²,停止排放时间约为25 a,且该库人为干涉较少,风蚀、水蚀较严重。下游为农田,种植作物以油菜、水稻、玉米、大豆等为主。

1.2 试验方法

1.2.1 大田试验材料和方法

2018年10月,租用铜陵市某铜尾矿场下游的地块,约0.13 hm²,离尾矿库直线距离约1.2 km。土壤中有机质含量为16.37 g·kg⁻¹,全氮、全磷、全钾的含量分别为0.87、0.72、25.35 g·kg⁻¹,pH值为7.04。经过除草、深翻处理后,用装潢塑料扣板深埋分割成小地块,每小地块约20 m²。进行如图1所示改良材料处理,栽种油菜。海泡石粉产地为河南省郑州市,组成主要为SiO₂(44.75%)、Al₂O₃(32.01%)、Fe₂O₃(5%)、TiO₂(0.93%)、CaO(0.07%)、MgO(21%)、K₂O(9%)和Na₂O(0.8%)。根据图1地块划分,每种植坑添加海泡石、鸡粪、腐殖质、生石灰和磷矿粉的量为20 g,换算成单位面积,约300 g·m⁻²;磷酸二铵和复合肥各10 g。除

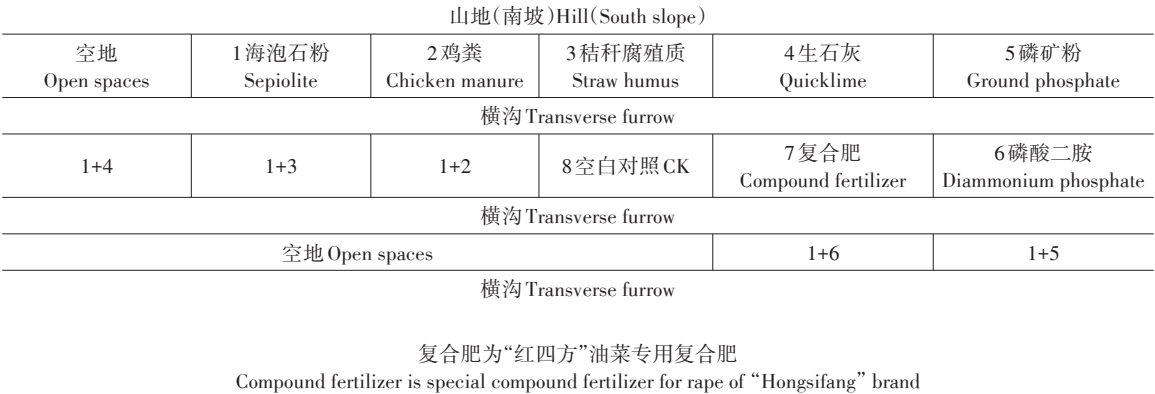


图1 土壤改良大田试验方案

Figure 1 Field experiment program of soil improvement

空白对照8以外,其他处理均施加等量的复合肥作为基肥。为了减少干扰因素,后期不再施加任何肥料。

对试验大田土壤和各钝化剂中重金属的含量进行了分析,结果见表1。

表1 大田土壤及钝化剂中重金属平均含量(mg·kg⁻¹,n=4)

Table 1 Heavy metal average content in field soil and passivation agent(mg·kg⁻¹,n=4)

材料 Materials	Pb	As	Cd	Zn	Cu
土壤 Soil	360.13	85.07	0.42	480.42	380.26
海泡石 Sepiolite	78.45	12.43	0.76	112.64	63.72
鸡粪 Chicken manure	54.85	16.74	0.31	232.17	28.76
秸秆腐殖质 Straw humus	32.75	17.75	0.18	187.35	25.39
生石灰 Quicklime	42.38	10.52	0.12	7.95	4.26
磷矿粉 Ground phosphate rock	35.37	17.26	0.22	73.25	65.34
磷酸二胺 Diammonium phosphate	22.86	15.73	0.27	73.64	53.27
复合肥 Compound fertilizer	37.28	21.34	0.32	125.38	67.58

1.2.2 取样和样品处理

2019年5月,油菜果实基本成熟时取全株,每种处理随机取6棵,带回实验室清水清洗干净,去离子水淋洗2遍,分为根、茎、果壳和种子4个部分,在70℃烘箱中烘48h。研磨、粉碎,过尼龙筛(0.15mm筛孔),密封袋保存备用。

土壤取所采植物根系周围土,采样抖动轻刮取下,带回实验室自然风干,去除根系等植物组织,研磨,过尼龙筛(0.15mm筛孔),密封袋保存备用。

1.2.3 分析方法

土壤pH值按照体积土:液=1:10混合,充分振荡后,利用pH计(Mettler Toledo FE20)测量。

土壤、钝化剂和植物中重金属提取:0.5g植物样

品,加入5mL HNO₃和1mL H₂O₂;1.0g土壤(钝化剂)样品,加入15mL HNO₃和1mL HClO₄,分别放到微波消解仪(Speedwave-4, Berghof)进行消解,消解完成定容到50mL,待测。

土壤有效态重金属提取:配制0.1mol·L⁻¹的盐酸,称取5g土壤样品置于离心管中,移取25mL配制的盐酸至土壤样品中,在室温(25±2℃)下振荡后,离心10min(3000r·min⁻¹),将上清液过滤至50mL三角瓶中,待测。

通过原子吸收分光光度计(AA-6300岛津,日本)和电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES, XSP Intrepid II, USA)测定植物和土壤中重金属元素含量。

1.3 数据统计分析方法

使用Excel 2010软件对数据的平均值及标准差进行前期整理和制图。利用SPSS 19.0软件对数据进行分析,利用单因素方差分析(One-way ANOVA)对不同处理间数据的差异性进行检验,利用Pearson相关分析法对植物体内重金属与土壤重金属有效态之间的关系进行分析。

2 结果和讨论

2.1 不同处理组土壤性质分析

对该地块土壤中重金属总量进行分析(表1),对应As、Pb、Cd、Zn和Cu这5种重金属的铜陵市农田土壤背景值分别为12.44、47.79、0.09、85.58、32.15mg·kg⁻¹^[15],说明该地块重金属含量远超过土壤环境背景值。结合《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018):As 30mg·kg⁻¹、Pb 120mg·kg⁻¹、Cd 0.30mg·kg⁻¹、Zn 250mg·kg⁻¹、Cu 100mg·kg⁻¹(6.5<pH<7.5),该地块中5种重金属均超过规

定标准值。

有效态重金属可以被植物吸收,比土壤重金属总量更能体现其毒性的大小,所以对于耕地重金属的污染更倾向于采用钝化剂修复,降低重金属有效态含量,从而减少作物对重金属的吸收、迁移和转化^[16]。在本研究中,6种钝化材料对不同重金属有效态的影响见表2。与空白处理相比,单一材料处理中,海泡石对重金属As钝化效果最显著($P<0.05$,下同),其次是鸡粪和生石灰,有效态含量分别约为空白对照组的45.67%、48.38%和59.98%;鸡粪、磷矿粉、生石灰和海泡石均能显著降低Pb的毒性,有效态含量分别为空白对照组的64.89%、69.70%、70.84%和73.88%;海泡石、鸡粪、生石灰和磷酸二胺均能显著降低Cd的有效态含量,分别约为对照组的56.94%、63.89%、73.61%和80.56%;海泡石、生石灰和鸡粪均能显著降低Zn的活性,有效态含量分别约为空白对照组的69.22%、71.19%和76.24%;海泡石、磷矿粉、秸秆腐殖质和生石灰均能显著影响土壤Cu有效性,有效态含量分别约为空白对照组的63.56%、72.28%、74.28%和74.82%。

无机钝化剂通过与重金属发生吸附、氧化还原、拮抗或沉淀作用,从而降低重金属的生物有效性^[11]。无机钝化剂中,海泡石对As、Cd、Pb、Zn和Cu 5种重金属均表现出显著的钝化作用,这与前人的研究结果相同^[17-18]。生石灰因为能有效改变土壤酸碱度,使重金属容易产生氢氧化物沉淀,减低可溶性,一直是污

染土壤,特别是偏酸性土壤常见的重金属毒性钝化材料^[19]。在本研究中,生石灰对5种重金属也表现出较好的钝化作用。磷矿粉对土壤中的Pb、As、Zn和Cu也表现出显著的钝化效果,相对而言,磷酸二胺仅对土壤重金属Cd的钝化作用显著(表2)。

有机钝化剂通过络合固定重金属,同时为作物提供必要的营养元素^[12-13]。鸡粪有效降低了As、Pb、Cd和Zn 4种重金属的有效态含量,对于降低土壤重金属毒性效果明显。秸秆腐殖质对重金属有效态含量的影响存在差异性,Pb、Cd和Cu的有效态含量均降低,Cu有效态含量下降显著,但是As和Zn的有效态含量均增加,这可能与腐殖质降低了土壤的酸性有关。研究发现^[20]有机质对重金属有效态含量有较大的正向作用,有机质对土壤中重金属离子具有较强的吸附、络合能力。鸡粪处理组土壤所含有机质最高,故鸡粪可能会通过影响土壤重金属形态的方式来降低土壤重金属活性。

众多的研究表明,无机钝化剂和有机钝化剂的混合使用能更有效地降低土壤重金属有效态的含量^[12,21-23]。相对于单一材料处理,海泡石与有机废弃物鸡粪和秸秆腐殖质混合处理表现出较好的降低重金属活性的效果(表2),与鸡粪混合处理组土壤中Pb、As、Cd、Zn和Cu的有效态含量分别是空白对照组的56.99%、40.84%、43.06%、78.33%和52.23%;与腐殖质混合处理组土壤中Pb、As、Cd、Zn和Cu的有效态含量分别是空白对照组的62.33%、43.93%、72.22%、

表2 不同处理方式土壤中重金属有效态含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n=6$)

Table 2 Available contents of heavy metals in rhizosphere soil of rape under different treatments($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n=6$)

处理 Treatments	Pb	As	Cd	Zn	Cu	pH
1	58.23±12.57b	6.06±2.24d	0.041±0.006d	40.32±5.24d	22.54±4.23bc	7.21±0.34ab
2	51.15±13.05bc	6.42±1.87d	0.046±0.006cd	44.41±5.93c	30.63±7.48ab	6.86±0.52ab
3	65.82±11.32ab	17.21±2.37a	0.064±0.005a	66.56±8.73a	26.34±7.47b	6.42±0.27b
4	55.84±9.56b	7.96±2.58cd	0.053±0.009bc	41.47±4.23d	26.53±4.32b	7.84±0.54a
5	54.94±7.94b	9.82±3.39c	0.066±0.005ab	47.42±2.67bc	25.63±5.92b	6.92±0.32ab
6	65.23±9.05ab	10.86±2.54bc	0.058±0.008b	59.23±3.42b	35.16±7.54a	6.84±0.24ab
7	74.64±10.74a	13.23±2.23b	0.078±0.003a	58.36±25.45b	35.29±6.45a	6.75±0.38ab
CK	78.82±12.21a	13.27±2.98b	0.072±0.009a	58.25±7.24b	35.46±5.39a	6.78±0.42ab
1+2	44.92±8.93c	5.42±1.25d	0.031±0.002e	45.63±3.12c	18.52±6.46c	6.83±0.36ab
1+3	49.13±10.47bc	5.83±1.58d	0.052±0.002c	51.72±3.23bc	26.38±6.58b	6.71±0.46b
1+4	64.84±8.59ab	6.66±2.16d	0.056±0.007b	43.83±2.63d	16.47±3.16c	7.62±0.47a
1+5	58.24±10.58b	7.72±2.47cd	0.059±0.009b	57.46±7.74b	25.85±2.19b	6.87±0.39ab
1+6	58.12±9.58b	11.31±2.58bc	0.061±0.004b	54.82±6.45b	28.49±3.38ab	7.17±0.45ab

注:数据=平均值±标准误差;数据后的不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。下同。

Note: Data=mean±SE. The different lowercase letters indicate the differences are significant among different treatments of the same index ($P<0.05$). The same below.

88.79%和74.39%。另外,海泡石+生石灰处理组土壤Zn和Cu的有效态含量仅为空白对照组的75.24%和46.45%。综合表明,海泡石与其他材料混合处理对土壤重金属的钝化影响总体优于单一材料处理。

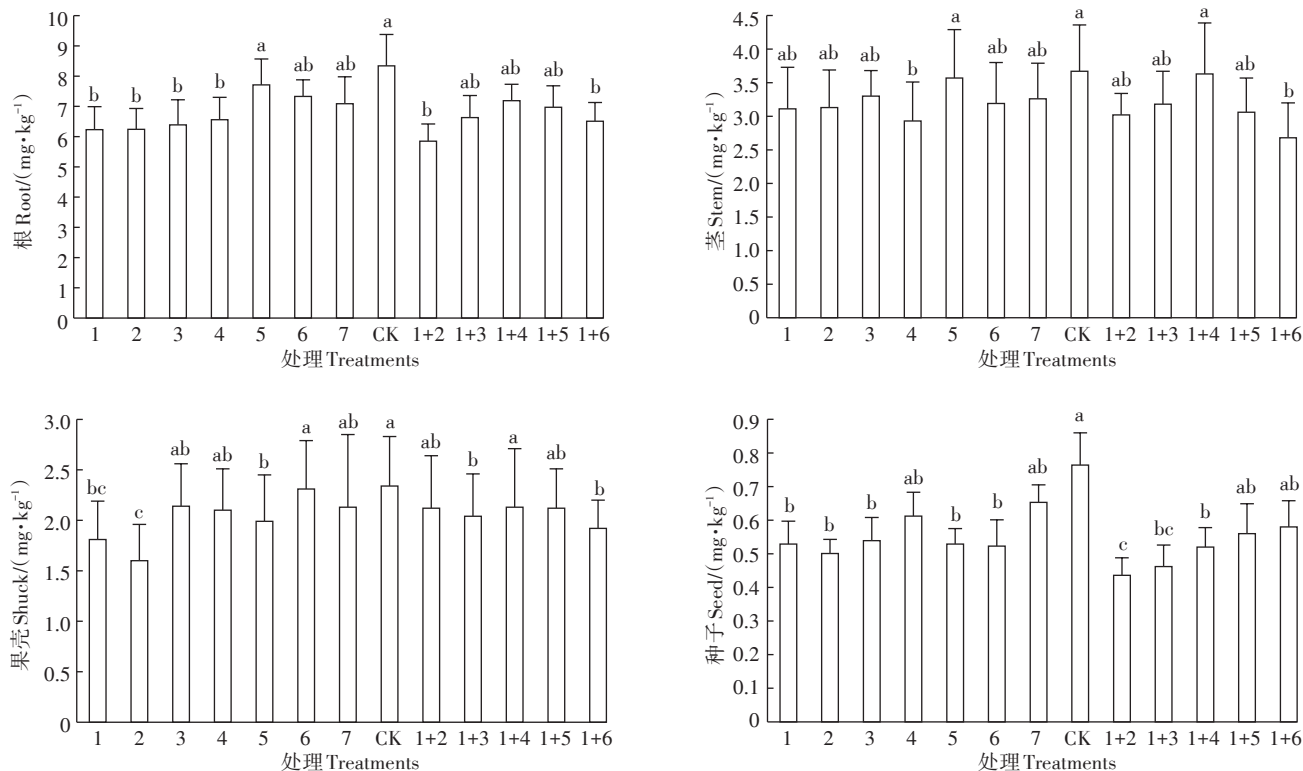
2.2 油菜各组织中重金属的累积

植物对重金属的吸收和迁移受多个因素的影响,如土壤pH、土壤CEC、土壤的团粒体结构、重金属有效态以及离子间的作用等^[21]。添加钝化材料处理土壤不仅影响了重金属的有效态,也改变了土壤的其他性质,包括肥力,甚至是微生物组成,从而影响植物对矿质元素的吸收、迁移和转化。在本研究中,不同重金属在油菜体内含量和分布存在差异性,含量表现为Zn>Cu>As>Pb>Cd,不同钝化剂处理土壤对油菜体内5种重金属的含量和分布均有一定影响。

如图2所示,As在油菜体内各器官分布差异显著,表现为根>茎>果壳>种子,根中As的平均含量分别约是茎、果壳和种子的2.13、3.33倍和12.45倍。海泡石、鸡粪、腐殖质、生石灰、海泡石+鸡粪、海泡石+磷酸二胺均显著降低油菜根中As的含量;而茎中仅生石灰和海泡石+磷酸二胺处理能显著降低As含

量;鸡粪、海泡石、磷矿粉、海泡石+腐殖质、海泡石+磷酸二胺处理均显著减少了As在果壳中的积累;海泡石+鸡粪和海泡石+腐殖质处理对降低种子中As的含量效果最佳,分别约是空白对照组种子中含量的57.07%和60.47%。从食用角度考虑,鸡粪、海泡石+鸡粪和海泡石+腐殖质处理对减少油菜籽中As的含量效果最佳,平均含量达到了《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中的限量要求($\leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

重金属Pb在油菜根中含量最高,总体表现为根>茎>果壳>种子,根中Pb平均含量约是种子的4倍。不同材料处理对油菜各器官中Pb的含量影响差异较大,海泡石显著降低了油菜4种器官中Pb的含量;鸡粪极显著地减少了油菜体内Pb的含量,总体效果优于海泡石(图3)。秸秆腐殖质对油菜茎、果壳和种子中Pb的减少影响显著;生石灰、磷矿粉、磷酸二胺和复合肥均能显著减少油菜根茎中Pb的含量,生石灰和磷酸二胺也显著减少果壳中Pb的含量;除了生石灰和复合肥,其他材料处理均对油菜种子中Pb的含量降低有显著作用。海泡石和其他材料复合处理均

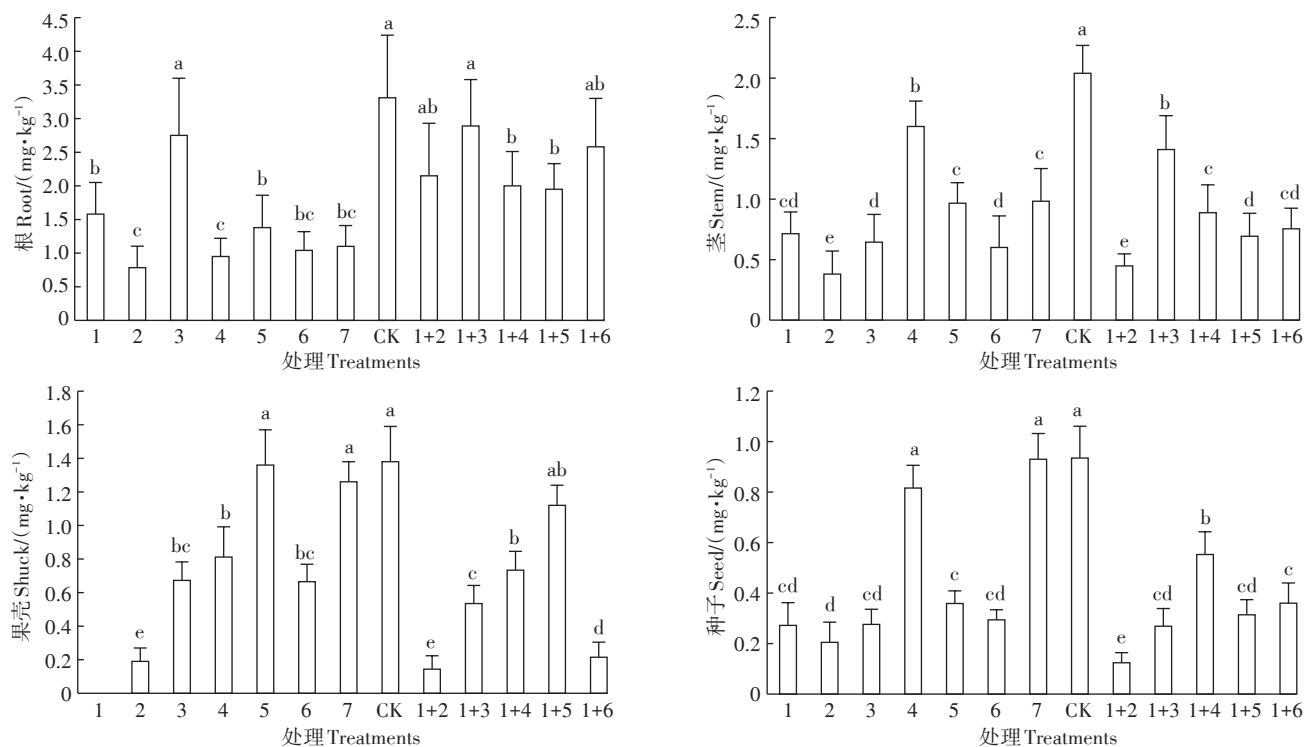


柱状图上小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。下同

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

图2 油菜中重金属As的分布情况($n=6$)

Figure 2 Contents of As in rapeseed organs ($n=6$)

图3 油菜中重金属 Pb 的分布情况 ($n=6$)Figure 3 Contents of Pb in rape organs ($n=6$)

显著减少种子中 Pb 的含量,海泡石+鸡粪处理组油菜种子中 Pb 的含量最低,仅为空白组的 13.26% (图3),平均含量符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中的限量要求 ($\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

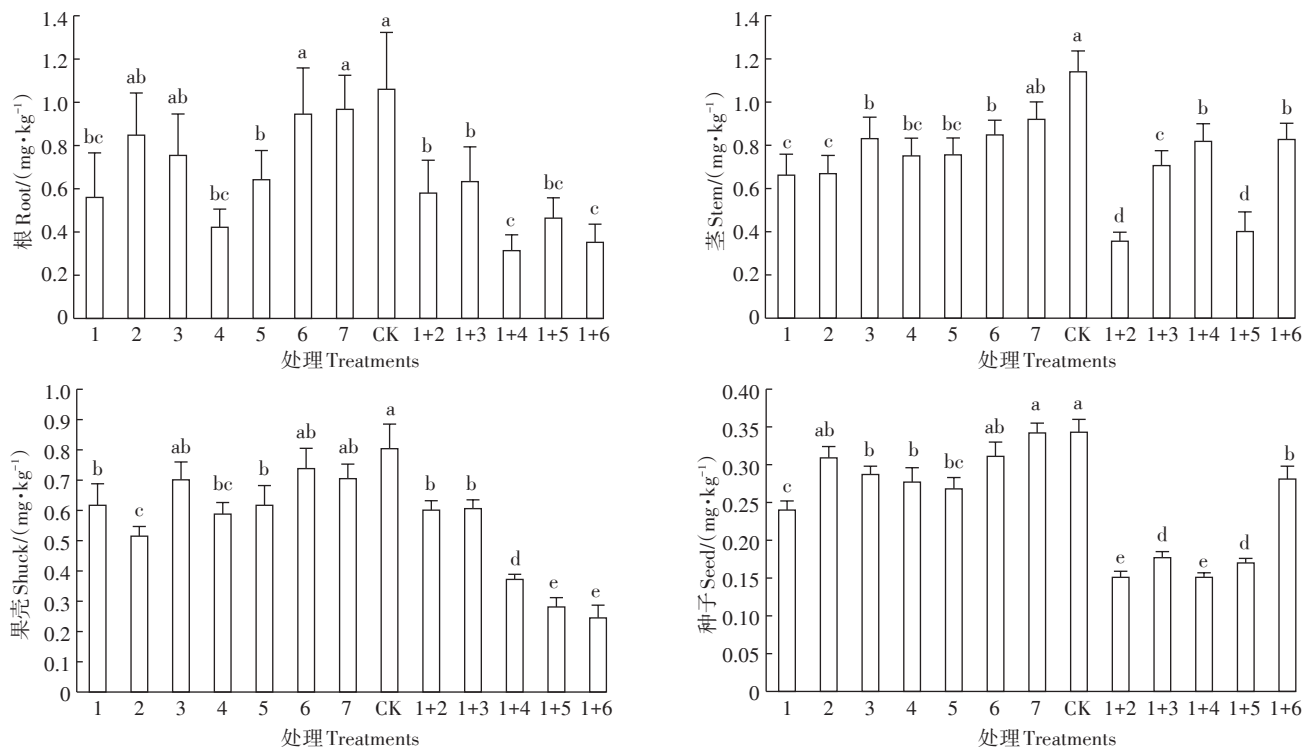
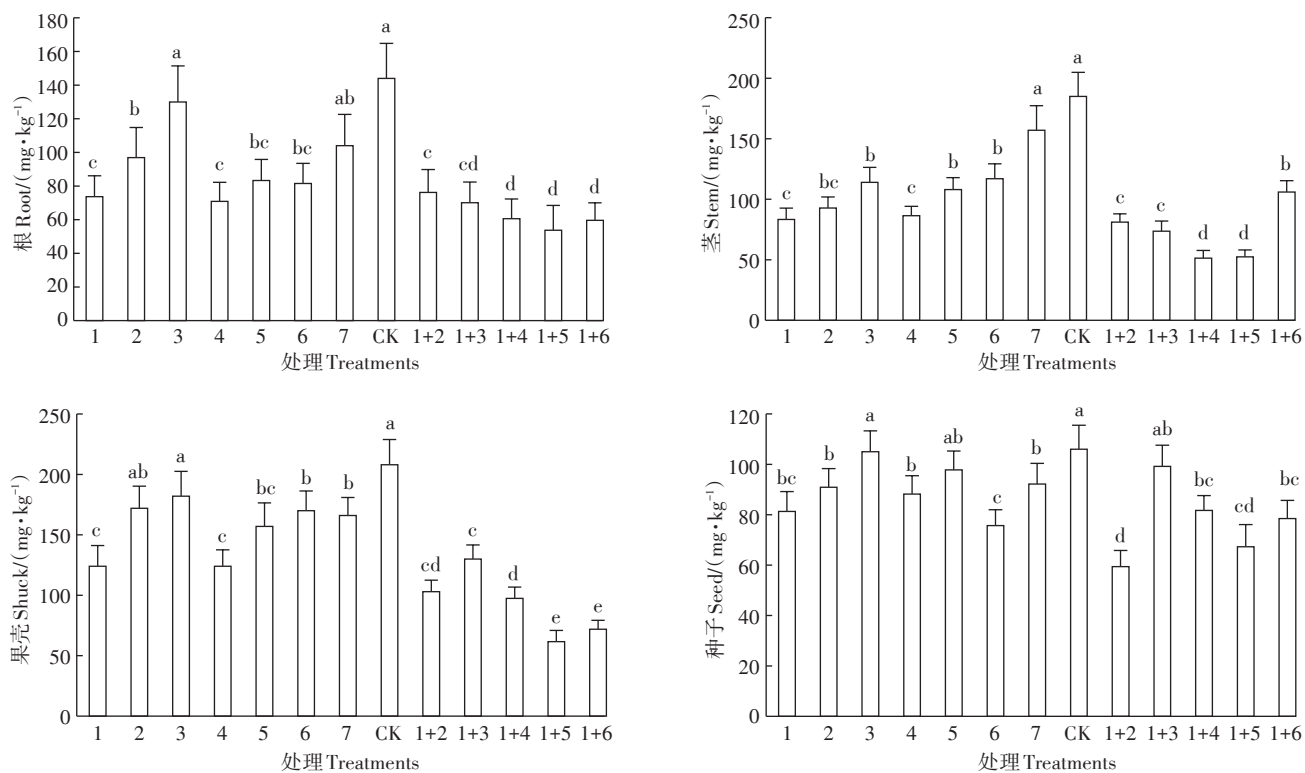
油菜各器官中 Cd 的含量总体表现为根 $\geq$ 茎 $>$ 果壳 $>$ 种子,种子中 Cd 的平均含量约是根中的 38.66% (图4)。相较对照而言,各种材料处理土壤对油菜体内 Cd 含量的影响较为明显,尤其是茎、果壳和种子。单一材料处理中,添加海泡石、生石灰和磷矿粉能显著减少油菜根中 Cd 的含量;对茎中 Cd 含量的影响除复合肥不显著,其他处理均表现显著;海泡石、鸡粪、生石灰和磷矿粉均能显著减少果壳中 Cd 的含量;而鸡粪和磷酸二胺对种子中 Cd 的积累影响并不显著。海泡石和其他材料复合处理均对油菜 4 个器官中 Cd 的减少造成显著影响,海泡石+鸡粪处理组种子中 Cd 的含量仅为对照组的 44.02% (图4)。说明海泡石和其他材料复合处理土壤对减少油菜籽吸收、积累 Cd 的效果最为理想。从食用角度考虑,海泡石与其他材料混合处理组中,除了海泡石+磷酸二胺组外,种子中 Cd 的含量均符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中限量要求 ($\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

相较于重金属 As、Pb 和 Cd,更多钝化剂处理方

式表现出对油菜体内 Zn 含量的显著影响 (图5)。总体来看种子中 Zn 含量最低,但果壳中含量偏高。单一材料处理方式中,除了秸秆腐殖质对油菜根、果壳和种子、复合肥对根茎、鸡粪对果壳、磷矿粉对种子中 Zn 含量影响不显著外,其他处理均表现显著 (图5)。海泡石和其他材料复合处理中,除了与秸秆腐殖质复合处理对种子中 Zn 含量影响不显著外,其他均表现出对油菜根、茎、果壳和种子中 Zn 含量显著的减少作用,海泡石+鸡粪和海泡石+磷矿粉对减少油菜籽中 Zn 的含量效果最为显著。说明 Zn 相对于其他重金属性质更容易受到生境中因子的影响,更容易通过添加改良材料减少其毒性。

所有处理方式均显著减少了油菜体内各器官中的 Cu 含量 (图6),尤其是对根中 Cu 的含量影响最为明显。相较于完全空白处理组,添加复合肥也显著减少了油菜根和果壳中 Cu 的含量。

正如前所述,作物从土壤中吸收和积累重金属受到多种因素影响,这就导致不同钝化剂处理对作物金属累积的影响是非常复杂的,目前还没有明确的结论。有研究认为当土壤中重金属处于高污染状态时,植物中的金属元素含量往往与土壤中有效态金属元素含量并不呈现明显的正相关关系,甚至会出现负相

图4 油菜中重金属Cd的分布情况($n=6$)Figure 4 Contents of Cd in rape organs($n=6$)图5 油菜中重金属Zn的分布情况($n=6$)Figure 5 Contents of Zn in rape organs($n=6$)

关;而当土壤中重金属处于中低污染状态时,植物中的金属元素含量往往与土壤有效态金属元素含量

呈现明显的正相关关系。如景鑫鑫等^[24]研究发现在Pb、Cd(土壤全Pb 436 mg·kg⁻¹,全Cd 2.59 mg·kg⁻¹)污

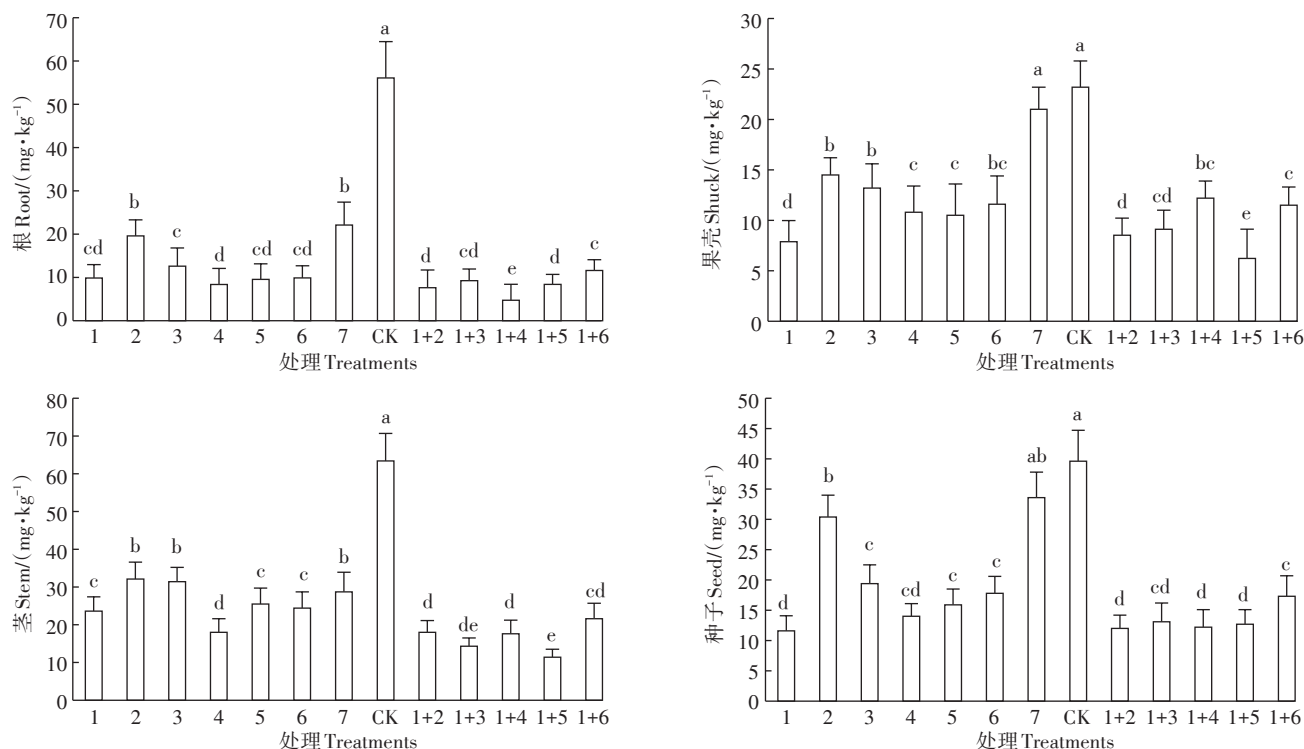


图6 油菜中重金属Cu的分布情况(n=6)

Figure 6 Contents of Cu in rape organs(n=6)

染农田土壤中添加膨润土与磷酸二氢钾后,玉米茎叶和根中的Pb和Cd含量随着土壤DTPA提取态Pb、Cd含量的降低而降低;郭晓方等^[25]利用过磷酸钙与石灰混施研究污染农田土壤上的玉米金属积累也得出类似结果;但郝金才等^[26]在高污染农田土壤(全Pb含量为1 277 mg·kg⁻¹,全Cd含量为39.0 mg·kg⁻¹)中添加各种钝化剂后发现玉米根和地上部中Cd、Pb含量降低幅度远小于土壤中有效态含量降低幅度,甚至有的钝化剂虽然降低了土壤中有效态Cd含量,但玉米根和地上部中Cd含量并未降低。本研究土壤中的Cd、Pb含量属于低污染,油菜器官中Cd、Pb含量的变化程度因器官种类、钝化剂种类及组合而不同,这与郝金才等^[26]在高污染土壤中的研究结果一致。由此可见,钝化剂对于同一种作物相同元素的积累可能与土壤中金属元素含量高低关系更密切,同时也表明除了土壤,作物自身以及不同元素均可以影响钝化剂的固定功能。如Elbehiry等^[27]通过盆栽试验将小麦、蚕豆和芝麻菜种植在添加了等量的生物炭、腐殖质物质和氧化铁的2处污染的土壤中,发现3种添加剂均降低了土壤中有效态金属含量,但2处土壤对小麦的Cu含量影响有差异,同时2处土壤又对蚕豆和芝麻菜的Cu含量影响表现出相同的规律,而且在所研究元素中,3

种添加剂对3种植物的Pb含量影响最明显。本研究中发现几种改良材料对限制油菜吸收、转移和积累Zn和Cu的含量更明显,可能与当地是铜矿区,土壤中Zn和Cu含量较高所致。因此,可以推断,钝化剂对污染土壤上生长作物中金属含量的影响,土壤中较高含量的元素效果可能更明显。

综上所述可以看出,添加改良材料处理对于限制油菜吸收、转移和积累As的效果最差,对于Zn和Cu的影响最显著。说明Zn和Cu相对于其他重金属性质更容易受到生境中因子的影响,更容易通过添加改良材料减少其毒性。

2.3 植物各器官中重金属分布与土壤重金属有效态间相关性分析

分析了土壤重金属有效态、油菜根内重金属与各器官中重金属含量的相关关系,结果见表3。油菜4个器官中As的含量与土壤中As的有效态含量呈正相关关系,其中根和种子表现为显著影响($P < 0.05$);油菜茎和种子中As与根中As表现出极显著相关关系($P < 0.01$),果壳中As也受到根中As的显著影响($P < 0.05$)。油菜各器官中Pb的含量均受到土壤和根中Pb的影响,但均不显著。土壤中Cd的有效态含量极显著影响了油菜茎中Cd的含量($P < 0.01$),果壳与根

表3 土壤中重金属有效态与油菜体内重金属分布相关性

Table 3 Correlation between bioavailability of heavy metals in soils and plant parameters

元素 Elements	部位 Parts	根 Root	茎 Stem	果壳 Shuck	种子 Seed
As	土壤 Soil	0.683*	0.497	0.410	0.569*
	根 Root	1	0.708**	0.576*	0.696**
Pb	土壤 Soil	0.176	0.413	0.544	0.321
	根 Root	1	0.381	0.115	0.306
Cd	土壤 Soil	0.398	0.725**	0.190	0.490
	根 Root	1	0.498	0.790**	0.513
Zn	土壤 Soil	0.234	0.077	0.030	0.282
	根 Root	1	0.811**	0.880**	0.687**
Cu	土壤 Soil	0.384	0.120	0.267	0.136
	根 Root	1	0.834**	0.941**	0.876**

注:**极显著相关($P<0.01$), *显著相关($P<0.05$)。

Note: ** extremely significant correlation ($P<0.01$), * significant correlation ($P<0.05$).

中Cd的含量表现为极显著相关关系($P<0.01$)。土壤中Zn的有效态含量对油菜各器官中的Zn未造成显著影响,但根系中Zn的含量与其他3个器官中的Zn均为极显著相关($P<0.01$)。同样,土壤Cu的有效态也没有对油菜各器官中Cu造成显著影响,但根系中Cu与其他3个器官中Cu的含量呈极显著相关关系($P<0.01$)。

相关分析表明,在污染土壤改良过程中油菜对Cd和As的吸收和积累更多直接受土壤Cd有效性影响,而对Cu、Zn和Pb的吸收表现为更多直接受植物因素影响。这可能与Cu和Zn为植物生长的必需元素而Cd、As和Pb并非植物生长的必需元素有关,因此Cu和Zn的含量更多受到植物生长生理特性的影响,至于Pb可能与植物地上部分的较多吸收有关^[28]。

3 结论

(1)铜陵市杨山冲尾矿库造成下游耕地土壤重金属污染,其中As、Cd、Pb、Zn和Cu 5种重金属含量均超过国家土壤环境质量标准。海泡石对5种重金属均表现出显著的钝化作用,其次是生石灰。另外,磷矿粉也对Pb、As、Zn和Cu的钝化效果显著。有机钝化剂中,鸡粪有效降低了As、Pb、Cd和Zn 4种土壤重金属的有效态含量,秸秆腐殖质也有效地钝化了Pb、Cd和Cu的活性。相对于单一材料处理,海泡石与鸡粪和秸秆腐殖质混合处理表现出更好的降低重金属活性的效果。

(2)油菜体内重金属含量总体表现为Zn>Cu>As>Pb>Cd,种子中重金属的含量相对较低。不同钝化剂处理土壤对油菜体内5种重金属的含量和分布

均有一定影响,总体来说海泡石与其他材料混合处理对减少重金属在油菜体内的积累效果最为显著。相较于土壤重金属的影响,油菜茎、果壳和种子中重金属含量与根的相关性更为显著。

大田试验受到外界环境影响因素较多,其他因子可能也对土壤重金属的有效态和油菜中重金属的吸收、迁移和转化造成干扰,另外,使用钝化剂的最佳剂量设置等,都需要进行长期的试验和分析研究。

参考文献:

- [1] Halim M A, Majumder R K, Zaman M N. Paddy soil heavy metal contamination and uptake in rice plants from the adjacent area of Barapukuria coal mine, northwest Bangladesh[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, 8: 3391–3401.
- [2] Shen Z J, Xu D C, Chen Y S, et al. Heavy metals translocation and accumulation from the rhizosphere soils to the edible parts of the medicinal plant Fengdan (*Paeonia ostii*) grown on a metal mining area, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 143: 19–27.
- [3] Xu D C, Zhou P, Zhan J, et al. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 90(2): 103–111.
- [4] Zhu D W, Wei Y, Zhao Y H, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the agriculture soil in Xunyang Mining Area, Shaanxi Province, Northwestern China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 101: 178–184.
- [5] 王敬中. 我国每年因重金属污染粮食达1200万吨[J]. *农村实用技术*, 2006, 11: 27.
- [6] Wang Jing-zhong. Heavy metal pollution on 12 million tons of grain every year in China[J]. *Rural Practical Technology*, 2006, 11: 27.
- [7] McGrath S P, Chaudri A M A, Giller K E. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 1995, 14: 94–104.
- [8] Gupta D K, Huang H G, Nicoloso F T, et al. Effect of Hg, As and Pb on biomass production, photosynthetic rate, nutrients uptake and phytochelatin induction in *Pfaffia glomerata*[J]. *Ecotoxicology*, 2013, 22: 1403–1412.
- [9] Aslam U, Ahmad I, Hussain M, et al. Effect of heavy metal pollution on mineral absorption in sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids[J]. *Acta Physiol Plant*, 2014, 36: 101–108.
- [10] Garg N, Aggarwal N. Effects of interactions between cadmium and lead on growth, nitrogen fixation, phytochelatin, and glutathione production in *Mycorrhizal Cajanus cajan* (L.) Mill sp.[J]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2011, 30: 286–300.
- [11] Xie L P, Hao P F, Cheng Y, et al. Effect of combined application of lead, cadmium, chromium and copper on grain, leaf and stem heavy metal contents at different growth stages in rice[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 162: 71–76.
- [12] 朱奇宏, 黄道友, 刘国盛, 等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复

- 效应与机理研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(4):847-851.
- ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Study on the remediation effect and mechanism of modifier on cadmium-contaminated acid paddy soil[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(4):847-851.
- [12] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7):1441-1453.
- CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Research progress on remediation of heavy metal contamination and its chemical passivation in soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7):1441-1453.
- [13] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Manage*, 2008, 28(1):215-225.
- [14] 丁琼, 杨俊兴, 华路, 等. 不同钝化剂配施硫酸锌对石灰性土壤中镉生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2):312-317.
- DING Qiong, YANG Jun-xing, HUA Luo, et al. Effects of different passivation agents on the bioavailability of cadmium in calcareous soils with zinc sulfate[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2):312-317.
- [15] 沈章军, 欧祖兰, 田胜尼, 等. 铜尾矿废弃地与相邻生境土壤种子库特征的比较[J]. 生态学报, 2013, 33(7):2121-2130.
- SHEN Zhang-jun, OU Zu-lan, TIAN Sheng-ni, et al. Comparison of soil seed bank characteristics between abandoned copper tailings and adjacent habitats[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(7):2121-2130.
- [16] 祁轶宏. 基于GIS的铜陵地区土壤重金属元素的空间分布及污染评价[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- QI Yi-hong. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metal elements in Tongling area based on GIS[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2006.
- [17] 杜志敏, 郝建设, 周静, 等. 四种改良剂对Cu、Cd复合污染土壤中Cu、Cd形态和土壤酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(10):1507-1512.
- DU Zhi-min, HAO Jian-she, ZHOU Jing, et al. Effects of four modifiers on Cu and Cd morphology and soil enzyme activity in Cu and Cd contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(10):1507-1512.
- [18] 胡月芳. 4种改良剂对油菜生物量及吸收镉、铊浓度的影响[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(10):154-157.
- HU Yue-fang. Effects of four modifiers on biomass and absorption of cadmium and thallium in rape[J]. *Jiangsu Agricultural Science*, 2016, 44(10):154-157.
- [19] 栾润宇, 高珊, 徐应明, 等. 不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(1):469-478.
- LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, et al. Effect of different passivating agents on the stabilization of heavy metals in chicken manure compost and its maturity evaluating indexes[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1):469-478.
- [20] 秦圣清. 土壤重金属改良剂修复研究进展[J]. 资源节约与环保, 2019, 7:78, 86.
- QIN Sheng-qing. Research progress of soil heavy metal improver remediation[J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2019, 7:78, 86.
- [21] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 土壤有效态Cd、Cu、Pb的分布特征及影响因素研究[J]. 地理科学, 2010, 30(2):254-260.
- ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Soil available Cd, Cu, Pb distribution characteristic and its influencing factors[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2010, 30(2):254-260.
- [22] 王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 等. 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1503-1510.
- WANG Yun-li, SHI Yao-peng, ZHAO Wen-hao, et al. Screening of amendments for the remediation of cadmium-polluted protected agriculture soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1503-1510.
- [23] 徐万强, 孙世友, 侯利敏, 等. 有机无机钝化剂及组合对重金属污染土壤上小白菜吸收Pb和Cd的影响[J]. 华北农学报, 2017, 32(增刊):290-295.
- XU Wan-qiang, SUN Shi-you, HOU Li-min, et al. Effects of different organic and inorganic amendments and compound treatments on the absorption of Pb and Cd to cabbage in heavy metal contaminated soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali-sinica*, 2017, 32(Suppl):290-295.
- [24] 景鑫鑫, 李真理, 程海宽, 等. 不同固化剂对玉米吸收铅镉的影响[J]. 中国农学通报, 2015, 31(15):38-43.
- JING Xin-xin, LI Zhen-li, CHENG Hai-kuan, et al. Effect of different stabilizers on the uptake of cadmium and lead by maize[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(15):38-43.
- [25] 郭晓方, 卫泽斌, 谢方文, 等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4):1375-1379.
- GUO Xiao-fang, WEI Ze-bin, XIE Fang-wen, et al. Effect of lime and superphosphate on maize production and heavy metals uptake by low-accumulating maize[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(4):1375-1379.
- [26] 郝金才, 李柱, 吴龙华, 等. 铅镉高污染土壤的钝化材料筛选及其修复效果初探[J]. 土壤, 2019, 51(4):752-759.
- HAO Jin-cai, LI Zhu, WU Long-hua, et al. Preliminary study on cadmium and lead stabilization in soil highly polluted with heavy metals using different stabilizing agents[J]. *Soils*, 2019, 51(4):752-759.
- [27] Elbehiry F, Elbasiouny H, Ali R, et al. Brevik enhanced immobilization and phytoremediation of heavy metals in landfill contaminated soils[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2020, 231:204-224.
- [28] 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]. *Environ Pollut*, 2009, 117:834-839.