

改良剂对镉污染土壤芹菜生长及镉积累的影响

刘晓婷¹, 吕金印¹, 邸丽俊², 宋相帝¹

(1. 西北农林科技大学 生命科技学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学 理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:为筛选适合在中轻度镉污染土壤上有效降低芹菜吸收镉的改良剂,用模拟镉污染土壤进行盆栽试验,研究纳米羟基磷灰石(HA)、人造沸石(Z)、过磷酸钙(P)和石灰(L)的两两组合对芹菜生物量、镉吸收量、土壤 pH 值的影响。结果表明:与不施改良剂的污染对照相比,6 种改良剂的配伍组合对芹菜生长均有显著的促进作用($P<0.05$);在添加纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+人造沸石(5 g/kg)和纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+过磷酸钙(4 g/kg)后显著抑制芹菜对镉的吸收,芹菜可食部镉含量分别降低了 57.43%和 54.88%。综上,筛选出纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+人造沸石(5 g/kg)和纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+过磷酸钙(4 g/kg)的组合可以广泛应用在镉污染土壤的修复。

关键词:镉污染;改良剂;芹菜;镉积累

中图分类号:S 636.306⁺.1 文献标识码:A 文章编号:1001-0009(2011)15-0194-04

土壤是不可缺少、不可再生的自然资源,是人类赖以生存的物质基础。随着工业、城市污染的加剧和农用化学物质种类、数量的增加,土壤重金属污染日益严重。根据中科院生态所研究报道,目前我国受镉、砷、铬、铅等重金属污染的耕地面积近 2 000 万 hm^2 ,约占耕地总面积的 1/5^[1],全国每年因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^[2]。2010 年 2 月,重金属污染事件被认定为全国生态文明建设十大负面事件之首。镉在环境中具有化学活性强、移动性大、生物毒性强且持久的特性,易被植物吸收,能在植物体内残留,对植物产生毒害,并通过食物链的富集危及人类健康^[3-4]。因此对镉污染的土壤进行修复已经成为迫在眉睫的任务,对镉污染的土壤进行修复的方法包括:物理工程法、化学改良法、生物修复法、农业工程措施。其中化学改良法是通过向土壤中添加改良剂改变重金属在土壤中的形态或增加对它们的吸附能力,减少重金属的移动性和生物可利用性^[5],从而减少植物对重金属的吸收^[6-7]。该方法与其它方法相比优点在于:经济、方便、不改变土壤固有的

理化性状^[8]。国内外对新型改良剂的筛选方面进行了大量研究^[9-13],但大多集中在单一改良剂的筛选,缺乏 2 种改良剂配伍的改良效果研究。因此,探讨在模拟镉污染条件下,纳米羟基磷灰石、石灰、沸石、过磷酸钙等 4 种改良剂配伍施用对芹菜的生物量和镉的分布积累以及对土壤 pH 的影响,以期对重金属污染土壤的生态修复提供理论依据和科学支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试芹菜品种为“津南实芹”,种子购于西北农林科技大学蔬菜种子公司。盆土取用大田耕作层(0~20 cm)土,为陕西关中壤土,土壤的基础养分及镉含量见表 1。供试改良剂有 4 种,分别为纳米羟基磷灰石(购于南京埃普瑞纳米材料有限公司)、人造沸石(4A)、石灰、过磷酸,其中石灰需过 100 mm 筛。

1.2 试验方法

1.2.1 盆栽试验设计 盆栽试验设计了 1 个清水对照(以下简称对照),即不施加重金属元素与改良剂;1 个污染对照,即在重金属污染土壤上不施加改良剂;6 个配伍处理,即在镉处理的土壤上加 4 种改良剂的两两组合(C_{42}),依次为 HAZ:添加纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+人造沸石(5 g/kg);HAP:添加纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+过磷酸钙(4 g/kg);HAL:添加纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+石灰(2 g/kg);ZP:添加人造沸石(5 g/kg)+过磷酸钙(4 g/kg);ZL:添加人造沸石(5 g/kg)+石灰(2 g/kg);PL:添加过磷酸钙(4 g/kg)+石灰(2 g/kg),共 8 个处理,4 次重复。

1.2.2 盆栽土壤制备 供试土壤经自然风干,过 5 mm 筛,按设计浓度(40.0 mg/kg)加入 CdCl_2 溶液,充分混匀,平衡 14 d。按照试验方案加入各预设浓度

第一作者简介:刘晓婷(1985-),女,陕西宝鸡人,在读硕士,研究方向为植物微量元素吸收代谢机理。E-mail: xiaoting_0502@126.com。

责任作者:吕金印(1960-),男,陕西岐山人,博士,教授,硕士生导师,现主要从事植物抗逆生理及核农学等研究工作。E-mail: Jinyinlu@163.com。

基金项目:农业部农业公益性行业科研专项资助项目(201103007)。

收稿日期:2011-04-28

的改良剂和底肥,充分混均。施加底肥比例为 N:P:K=0.3:0.2:0.2 mg/kg,腐化平衡 14 d 后装盆,每盆装土 2.5 kg。

1.2.3 芹菜培养 挑选籽粒饱满的种子,0.1% HgCl₂消毒 10 min,自来水中浸泡 6~8 h 后,置于铺有滤纸的培养皿,上覆纱布保湿,25℃ 恒温培养箱内催芽。待根长至 3.0 cm 左右时移栽,每盆定植 5 株。

1.3 测定项目与方法

1.3.1 生物量测定 各处理采取 3 盆长势一致的芹菜,用自来水反复冲洗干净,在 105℃ 下杀青 15 min,于 80℃ 烘干至恒重,称量根部和茎、叶干重。

表 1

盆栽供试土壤基础养分及镉含量

Table 1

Basic nutrition and Cd content of the potted soil

项目	pH	有机质 /%	速效氮 /mg·kg ⁻¹	速效磷 /mg·kg ⁻¹	速效钾 /mg·kg ⁻¹	全磷 /mg·kg ⁻¹	总镉 /mg·kg ⁻¹
土壤	8.02	1.12	86.93	39.13	81.54	1.71	0.13

1.4 数据处理与分析

耐性指数(Tolerance index,%)=重金属处理植物的生物量/对照中的生物量×100%;转运系数(Transfer coefficient)=可食用部分重金属含量/根部重金属含量;可食部镉降低率(Edible part Cd reduce ratio,%)=(污染对照可食部镉含量-处理可食部镉含量)/污染对照可食部镉含量×100%;试验数据用 Excel 2003 和 SPSS 18.0 软件进行方差分析(ANOVA)和 LSD 检验处理。数值结果用 3 次重复的平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 不同改良剂对芹菜生物量及耐性指数的影响

表 2

不同改良剂对芹菜生物量和耐性指数的影响

Table 2

Effect of different modifiers on the biomass and tolerance index of celery

处理 Treatment	叶生物量 Leaf biomass /g·(5株) ⁻¹	茎生物量 Stem biomass /g·(5株) ⁻¹	根生物量 Root biomass /g·(5株) ⁻¹	总生物量 Total biomass /g·(5株) ⁻¹	耐性指数 Tolerance index/%
CK	6.46±0.284 a	7.19±0.206 b	5.80±0.178 b	19.51±0.327 b	—
污染对照	4.62±0.309 d	5.93±0.175 de	4.00±0.156 d	14.55±0.446 e	74.6 f
HAZ	6.21±0.206 ab	8.66±0.302 a	5.76±0.157 b	20.55±0.180 a	105.3 a
HAP	5.80±0.165 b	7.24±0.179 b	6.30±0.139 a	20.80±0.271 a	106.6 a
HAL	6.91±0.255 a	7.19±0.315 b	5.66±0.587 b	19.05±0.407 b	97.6 b
ZP	4.50±0.261 d	5.55±0.255 e	4.64±0.180 c	14.69±0.860 e	75.3 f
ZL	4.50±0.466 d	6.28±0.138 cd	4.98±0.507 c	16.06±0.544 d	82.3 de
PL	4.97±0.325 c	6.56±0.386 c	5.60±0.307 b	17.49±0.584 c	89.7 c

注:同列数据标有不同字母的表示差异具有显著性(LSD 检验, $P<0.05$)。下同。

Note: Values with different letter in the same column indicate a significant difference at $P<0.05$ level according to LSD test. The same below.

2.2 不同改良剂对芹菜镉积累和转运系数的影响

在添加不同改良剂后芹菜的可食用部分和根部的镉含量(表 3)均显著下降,其中 HAZ 处理使芹菜的可食用部分的镉含量降低了 57.43%,HAP 处理使芹菜的可食用部分的镉含量降低了 54.88%。转运系数可用来评价植物将重金属从根系向地上部的迁移能力,转运系数越大,表明重金属在植物体内越容易向地上部迁移。与污染对照相比,添加改良剂后均不同程度的降低了镉的转运系数,表明改良剂是通过影响转运系数来降低芹菜可食用部分的镉含量。

1.3.2 芹菜和土壤中镉含量的测定 芹菜:称取 1.0 g 芹菜干样加入硝酸:高氯酸混合液(V:V=4:1)20 mL,220℃ 沙浴消化,样品蒸至近灰白色后,定容 25 mL,每个样品 3 次重复。上清液用原子吸收分光光度计(日立 Z-5000 FAAS)测定重金属 Cd 含量。土壤:分别称取 1.0 g 土壤样品于锥形瓶中,加入少许去离子水湿润,然后加入 HNO₃ 15 mL,于电热板上缓慢加热分解,并加以回流,蒸至近干。稍冷后加入硝酸:高氯酸混合液(V:V=4:1)24 mL,220℃ 沙浴消化,稍冷却后反复加入 10 mL HNO₃,样品蒸至近灰白色,定容 25 mL,重金属 Cd 含量测定方法同上。

在添加不同改良剂后芹菜的生物量和耐性指数如表 2 所示。与污染对照相比,在添加 6 种组合改良剂后芹菜叶、茎、根生物量以及总生物量普遍呈显著增高趋势,其中处理 HAL、HAZ、HAP 对芹菜叶的生物量提高最为显著,对芹菜茎生物量提高最为显著的依次为处理 HAZ、HAP、HAL,对芹菜根的生物量提高的最显著的依次为 HAP、HAZ、HAL、PL,对芹菜总生物量提高最显著的依次为 HAZ、HAP、HAL。耐性指数^[14]是反映植物对逆境的耐受程度,HAZ、HAP、HAL 处理均显著的提高了芹菜的耐性指数,说明 HAZ、HAP、HAL 这 3 种改良剂的组合均能有效地促进镉污染土壤上芹菜的生长。

2.3 不同改良剂对土壤 pH 值的影响

土壤 pH 是影响重金属有效性的重要因素之一。与对照相比,6 种组合的改良剂处理均显著提高土壤 pH 值,其中在添加 HAZ 和 HAL 组合的改良剂后土壤的 pH 提高了 1.01~1.16 个单位。OH⁻与 CO₂生成 CO₃²⁻,CO₃²⁻与 Cd²⁺生成难溶的 CdCO₃,而且,在 pH 升高条件下,Cd²⁺可水解生成 CdOH⁺,CdOH⁺在土壤吸附点位上亲和力和明显高于 Cd²⁺,这都使壤中活性 Cd 的数量降低,这样生物可利用性的重金属就降低,从而使植物吸收降低。因此提高土壤 pH 值,是

表 3

不同改良剂对芹菜中镉含量、可食部镉降低率及转运系数

Table 3 Effect of different modifiers on Cd content, edible part Cd reduce ratio and transfer coefficient of celery

处理 Treatment	可食部 Edible part/mg · kg ⁻¹	根部 Root/mg · kg ⁻¹	可食部镉降低率 Edible part Cd reduce ratio/%	转运系数 Transfer coefficient
CK	1.42±0.212 e	1.67±0.164 e	-	0.855
污染对照	8.19±0.524 a	48.73±3.210 a	0.0	0.168
HAZ	3.48±0.285 de	29.71±2.783 d	57.4	0.117
HAP	3.69±0.294 d	31.86±2.983 cd	54.9	0.116
HAL	5.22±0.446 b	32.74±3.025 c	36.3	0.159
ZP	4.73±0.527 c	33.30±3.221 c	42.2	0.142
ZL	3.76±0.363 d	28.15±2.983 d	54.1	0.134
PL	4.68±0.417 c	37.65±3.719 b	42.9	0.124

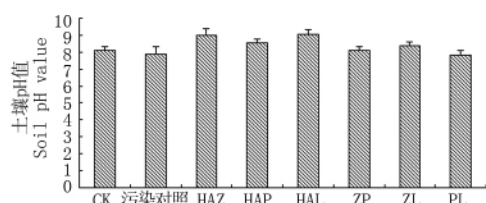


图 1 改良剂对土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effect of modifiers on soil pH

抑制作物吸收镉等重金属的重要途径。

3 讨论与结论

生物量是反映植物生长状况的最直接指标,在镉污染的土壤上种植的芹菜生物量显著的下降,在镉污染的土壤中加入纳米羟基磷灰石(HA)、人造沸石(Z)、过磷酸钙(P)和石灰(L)的两两组合的改良剂后,芹菜生物量均呈现普遍的增高趋势,即改良剂的添加有效的缓解了镉对芹菜的毒害作用。与不施改良剂的污染对照相比,HAP、HAL和HAZ的组合对镉污染土壤的改良效果最佳。

在镉污染土壤中添加纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+人造沸石(5 g/kg)和纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+过磷酸钙(4 g/kg)后极显著抑制芹菜对镉的吸收,使芹菜可食部镉含量分别降低了 57.43%和 54.88%。这可能是因为纳米羟基磷灰石的水解释放大量的 OH⁻ 离子,导致土壤 pH 增加,此外纳米羟基磷灰石能通过吸附固定重金属进而降低土壤重金属的有效性^[15];人造沸石是碱金属或碱土金属的水化铝硅酸盐晶体,含有大量的三维晶体结构,具有独特的分子结构和很强的离子交换能力,从而通过离子交换吸附降低土壤中重金属的有效性^[16];过磷酸钙与重金属结合形成金属磷酸盐沉淀,降低了镉在土壤中的迁移能力。

添加改良剂后,芹菜中镉含量降低,土壤的 pH 均有所增高,这说明改良剂可能是通过影响土壤的 pH 而影响芹菜对镉的吸收,这与前人的研究结果相符^[17-19]。

综合考虑,筛选出纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+人造沸石(5 g/kg)和纳米羟基磷灰石(5 g/kg)+过磷酸钙(4 g/kg)的组合可以广泛的应用在镉污染土壤的修复。

参考文献

- [1] 杨金凤,玉山,郭小燕,等. 土壤外源镉、铅污染对油菜生长的影响研究[J]. 陕西农业科学,2005(3):25-28.
- [2] Li P J, Sun T H, Gong Z Q, et al. An approach to the theoretical meaning of ecological remediation of contaminated soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology,2006,17(4):747-750.
- [3] 夏汉平. 土壤-植物系统中的镉研究进展[J]. 应用与环境生物学报,1997,3(3):289-298.
- [4] 陈怀满. 土壤圈物质循环系列专著:土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社,1996:117-125.
- [5] 郝秀珍,周东美,王玉军,等. 泥炭和化学肥料处理对黑麦草在铜尾矿砂上生长影响的研究[J]. 土壤学报,2004,41(4):645-648.
- [6] Sally B, Chaney R, Judith H, et al. In situ soil treatment to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium [J]. Journal of Environmental Quality,2004,33:522-531.
- [7] Urszula K, Rufus L C. Amelioration of nickel phyto-toxicity in muckland mineral soil [J]. Environmental Quality,2001,30:1949-1960.
- [8] Cheng S-F, Zeng Y H. In situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution,2002,140:73-81.
- [9] 杨超光,豆虎,梁永超,等. 硅对土壤外源镉活性和玉米吸收镉的影响[J]. 中国农业科学,2005,38(1):116-121.
- [10] 邓波儿,刘同仇. 不同改良剂降低稻米镉含量的效果[J]. 华中农业大学学报,2004,20(5):246-249.
- [11] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. Environmental monitoring and assessment,2006,116:513-528.
- [12] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, cultural heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. Geoderma, 2007,142:47-57.
- [13] Van Herwijnen R, Hutchings T R, Al-Tabbaa A, et al. Remediation of metal contaminated soil with mineral amended composts [J]. Environmental Pollution,2007,150:347-354.
- [14] Wilkins D A. The measurement of tolerance to edaphic factors by means of root growth[J]. New Phytol,1978,80:623-633.
- [15] 陈杰华,王玉军,王汉卫,等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报,2009,28(4):645-648.
- [16] 胡克伟,关连珠. 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展[J]. 中国土壤与肥料,2007(4):1-5.
- [17] 李佳华,林仁漳,王世和,等. 几种固定剂对镉污染土壤的原位化学固定修复效果[J]. 生态环境,2008,17(6):2271-2275.
- [18] 宗良纲,张丽娜,孙静克,等. 3 种改良剂对不同土壤-水稻系统中 Cd 行为的影响[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4):834-840.
- [19] Prasad M N V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants [J]. Environmental and Experimental Botany,1995,35(4):525-545.

Effects of Modifiers on the Growth and Cadmium Accumulation of Celery in Cadmium Contaminated Soil

LIU Xiao-ting¹, LV Jir-yin¹, DI Li-jun², SONG Xiang-di¹

(1. College of Life Sciences, Northwest Agricultural and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100; 2. College of Sciences, Northwest Agricultural and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract: In order to select the modifiers that can effectively reduce the absorption cadmium of celery on cadmium pollution soil, pot experiment was performed to study the effects of pairs of nano hydroxyapatite(HA), artificial zeolite (Z), superphosphate(P) and lime(L) on the celery biomass, cadmium uptake, soil pH value. The results showed that application of 6 kinds of modifiers combination could significantly improve the growth of celery, and the biomass of celery was significantly higher than that of the pollution control. Compared with pollution control, application of nano hydroxyapatite(5 g/kg) + artificial zeolite(5 g/kg) and nano hydroxyapatite(5 g/kg) + calcium superphosphate(4 g/kg) significantly inhibit the absorption of the cadmium, resulted in the reduction of edible part cadmium content by 57.43% and 54.88%. Comprehensive consideration, nano hydroxyapatite(5 g/kg) + artificial zeolite(5 g/kg) and nano hydroxyapatite(5 g/kg) + calcium superphosphate(4 g/kg) combination could be widely used in cadmium pollution soil renovation

Key words: cadmium pollution; modifiers; celery; absorption cadmium

甜椒贮藏保鲜六方法

一、袋贮法。选用 0.04~0.06 mm 厚的聚乙烯薄膜袋,袋的大小以能装进 10 kg 晾干的甜椒为宜。将选好的甜椒用 0.2% 的甲基托布津液清洗 3~5 min,取出晾干。入袋前将果柄剪去 1/2,并在剪口处沾上生石灰,称重装袋,扎好袋口。用缝衣针在膜表面戳 25~35 个孔,或按每 10 kg 晾干的甜椒与 0.4~0.5 kg 生石灰的比例,将生石灰用布袋装好放进贮藏袋中,平放于阴凉处。每隔 4~6 d 检查 1 次,发现烂果随时剔除。

二、室内铺草贮藏法。在室内地上铺一层厚约 10 cm 的稻草,上放甜椒,厚 33 cm,堆成长方形,上面和四周盖上稻草,厚约 13 cm。贮藏期间每 10 d 翻动检查 1 次。要防止鼠害。这样可贮藏到元旦或春节。

三、竹筐贮藏法。取小竹筐,用木糠垫底,上面放 2 层甜椒后再放木糠。每筐装甜椒约 4 层,筐上加盖后堆起,堆顶用蒲包盖住。如果天气干燥或甜椒有失水情况,可将蒲包浸湿后再盖。

四、沟贮法。方法一:挖宽、深各 1 m 的沟,沟底放 6.6~10 cm 厚的干沙,上面堆放甜椒,厚 22~30 cm,其上再盖 10~13 cm 厚的沙。方法二:挖宽、深各 1 m 的沟,在沟底铺厚约 1 cm 的高粱秆,再放 33 cm 厚的甜椒。沟中央设 1 排支柱,甜椒贮藏后在沟顶盖上蒲席等作拱形窖顶。要勤检查并注意控制温度在 3~8℃。

五、灰藏法。选择无虫蛀、无腐烂的鲜甜椒。在室内阴凉墙角处用砖砌一池,放一层煤渣灰放一层甜椒。如此反复,最上面铺一层厚煤渣灰,以盖严甜椒为宜。存放期间,可根据季节不定期喷洒清水,使煤渣灰经常处于湿润状态。可随用随取,能贮至翌年春季。

六、缸藏或坛藏。把缸洗净,放在冷凉处。缸底铺 10 cm 厚的草木灰,在距草木灰 6 cm 的地方放一个秫秸帘子。将甜椒柄朝下,一层一层摆在帘子上,一直摆到离缸口 5~7 cm 处,缸口用结实的纸糊上。开始 1 周倒缸 1 次,挑出烂果,把好果晾一晾,再摆入缸内。天凉时 2 周倒缸 1 次。坛藏与缸藏相似,坛底可用 1 盅酒代替草木灰,帘子放在酒盅上面,再在帘子上摆甜椒,可贮藏 1~2 个月。