第 37 卷	第5期	环境化学	Vol. 37,	No. 5
2018 年	5 月	ENVIRONMENTAL CHEMISTRY	May	2018

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017082908

许生辉,南忠仁,王胜利,等.绿洲土壤 Cd-Ni 复合污染对油菜生长及吸收的影响[J].环境化学,2018,37(5):1037-1044. XU Shenghui, NAN Zhongren, WANG Shengli, et al. Effects of Cd-Ni combined pollution on the growth and absorption of cole in oasis soil[J]. Environmental Chemistry,2018,37(5):1037-1044.

绿洲土壤 Cd-Ni 复合污染对油菜生长及吸收的影响*

许生辉 南忠仁** 王胜利 胡亚虎 武文飞 赵转军 王兆炜

(兰州大学资源环境学院,西部环境教育部重点实验室,兰州,730000)

摘 要 以干旱区绿洲灰漠土为供试土壤,油菜(*Brassica campestris L.*)为供试蔬菜,采用盆栽试验及 Tessier 连续浸提形态分级方法,研究了 Cd-Ni 复合污染在干旱区绿洲土壤中的形态分布规律及其对油菜的生物有效性.结果表明,当土壤受外源 Cd-Ni 复合污染后,Cd、Ni 的活性随着胁迫浓度的增加而增大,与对照相较,外源 Cd-Ni 复合胁迫后,Cd 的主要赋存形态仍为碳酸盐结合态,而 Ni 的主要赋存形态由残渣态转化为铁锰氧化物结合态.Cd-Ni 复合胁迫对油菜的生长表现为先促后抑;油菜各部位的 Cd、Ni 含量均随着 Cd-Ni 复合胁迫水平的升高而增加,Cd 主要富集在油菜茎叶中,而 Ni 则主要富集在油菜根部.富集系数结果表明,油菜各部位 Cd 的富集系数均大于1,而 Ni 的富集系数均小于1;迁移系数结果表明,Cd 的迁移系数大于 Ni,Cd 更易从土壤中进入油菜根部,并转运至茎叶,Ni 的生物可利用性低于 Cd.对油菜吸收 Cd 最重要的形态为碳酸盐结合态,根系和茎叶吸收 Ni 最重要的形态分别为有机结合态和可交换态.

关键词 复合污染, 生物有效性, Cd, Ni, 富集, 迁移, 干旱区绿洲灰漠土.

Effects of Cd-Ni combined pollution on the growth and absorption of cole in oasis soil

XU Shenghui NAN Zhongren** WANG Shengli HU Yahu WU Wenfei

ZHAO Zhuanjun WANG Zhaowei

(College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Ministry of Education, Lanzhou, 730000, China)

Abstract: Effects of Cd-Ni combined pollution to gray desert soil in the oasis region on the heavy metal speciation and bio-availability were investigated by pot experiment and Tessier sequential extraction procedure with cole (*Brassica campestris* L.). The results showed that the activities of Cd and Ni increased with the increase of stress concentration when the soil was contaminated by exogenous Cd-Ni. Compared with the controlled group, the main fraction of Cd was carbonate, whereas the main fraction of Ni changed from the residual form to Fe-Mn oxides. The growth of the cole under Cd-Ni combined stress was initially promoted and then inhibited. The contents of Cd and Ni in different parts of the cole increased with the increase of Cd-Ni combined stress. Cd was mainly concentrated in the stems and leaves of the cole, while Ni was mainly concentrated in the roots. The enrichment coefficient of Cd in each part of the cole was greater than 1, but the enrichment coefficient of Ni was not higher than 1, indicating that the accumulation capacity of the cole to Cd

²⁰¹⁷年8月29日收稿(Received: August 29, 2017).

^{*}国家自然科学基金(51178209, 41501337)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51178209, 41501337).

^{* *} 通讯联系人, E-mail: nanzhongren@lzu.edu.cn

Corresponding author, E-mail: nanzhongren@lzu.edu.cn

was greater than Ni. The translocation coefficient of Cd was greater than Ni, which implied that Cd was more easily transferred from soil to the roots and transported to stems and leaves of the cole. The bioavailability of Ni was lower than Cd. The most important fraction of Cd uptake by the cole was the carbonate. The most important fractions of Ni uptake by roots, stems and leaves were organic and exchangeable, respectively.

Keywords: combined pollution, bioavailability, Cd, Ni, enrichment, translocation, gray desert soil in arid oasis.

重金属污染因其长期性、隐蔽性、难降解性及在食物链中的生物富集等特点,成为了影响生态系统 健康的"症结"之一^[1-2].土壤作为重金属污染的源和汇,对重金属的富集和迁移起着重要的作用.土壤重 金属对食品安全和人体健康造成了严重的健康风险^[3].蔬菜是人们日常饮食中必不可少的食物之一,可 提供人体所必需的多种维生素和矿物质等营养物质.但富集了大量重金属元素的蔬菜却会危害人体健 康.近年来,国内外学者对蔬菜重金属污染的研究较多,主要集中在单一外源重金属胁迫水平下蔬菜中 重金属的迁移、富集特征^[4],且多以南方湿润地区和土质肥沃农田区为主.但对重金属交互作用的研究 并不明确.土壤-蔬菜系统存在着复杂的生物化学反应^[5],土壤类型、土壤理化性质、自然环境、蔬菜种 类、重金属赋存形态、重金属浓度等均可影响蔬菜对重金属的吸收^[6-9].然而,野外田间调查数据与环境 事件的监测数据结果表明,土壤中重金属污染往往是几种重金属的复合作用^[10],且多元素复合作用较 单元素污染而言,其生物毒性因金属离子间作用而更为复杂^[11-13].

干旱区绿洲土壤是干旱区农业生产的主要土壤类型,其具有 pH 高、有机质含量低、土壤盐分高等特点^[14-15].随着城市化建设和工业化进程的加快,干旱区绿洲土壤因早年矿产开采、污水灌溉、工业三废无组织排放等原因,出现了一定程度的重金属污染,局部区域呈现面源污染^[16-17].张掖是全国玉米制种基地,其农业土壤主要为灰漠土.前期研究发现该区域的土壤 Cd 和 Ni 含量在部分区域已超过土壤二级标准^[18],已被出现不同程度的污染^[19].目前对 Cd 或 Ni 单一污染胁迫下的研究已较多,而对 Cd-Ni 复合胁迫的污染剂量效应研究较少,针对干旱区绿洲土的 Cd-Ni 复合胁迫研究更少.

本文以张掖市绿洲土壤为供试土壤,以当地主要食用蔬菜品种—油菜为供试植物,探究了 Cd-Ni 复 合污染下干旱区绿洲土壤-植物系统中重金属的形态转化及其富集迁移规律,以期为干旱区绿洲农田土 壤重金属污染防治工作提供科学的理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 供试材料

供试土壤采自张掖市城郊绿洲农田区,土壤类型为灰漠土,按照"梅花形"布点采样,采样深度为 0—20 cm.采集土样带回实验室后自然风干,剔除异物,充分混匀.取1 kg供试土样先研磨过2 mm 尼龙 筛测试土壤理化性质,后按四分法分取部分土样研磨过0.149 mm 尼龙筛测试土壤重金属含量.土壤基 本理化性质为:pH=8.16,有机质含量1.54%,碳酸盐含量5.64%,阳离子交换量8.10 cmol·kg⁻¹,Cd、Ni 的背景含量分别为0.55、53.86 mg·kg⁻¹.

供试作物为油菜(Brassica campestris L.),种子购自张掖市种子公司.种子在播种前进行筛选,去除发育度低的种子,提高种子的整齐度.

1.2 试验设计

污染梯度水平划分确定依据:①《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准;②研究区域历 年长期土壤污染状况调查中,重金属 Cd、Ni 出现的最大浓度(作为上限).根据上述依据,将土壤重金属 污染梯度划分为8个污染水平,并设置对照,见表1.

每个花盆中添加 3.0 kg 供试土壤,按表 1 划分浓度,分别添加 Cd(NO₃)₂·4H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶 液达到目标浓度梯度,制成复合污染土壤,添加 5 g 羊粪用于补充有机质和营养元素并搅拌均匀(羊粪 中 Cd 含量为 0.10 mg·kg⁻¹,Ni 未检出,有机质含量 24%,氮(N)0.7%,磷(P₂O₅)0.45%,钾(K₂O)0.4%),

并将土壤稳定 2 个月.各梯度水平设置 3 个平行.用供试土壤区域地下水(水中 Cd 含量为 0.22 µg・L⁻¹, Ni 未检出)拌和,使土壤含水率为 66%,与田间实际含水率相同.土壤保持含水率 4 d 后,按农作制度播 入油菜种子,生长 7 d 后见苗,每盆留 4 棵,生长 66 d 后,采集植物和土壤样品,植物分为根系和茎叶,用 自来水冲洗干净后再用去离子水反复冲洗.土壤样品自然风干后过 100 目尼龙筛,以四分法取 50 g 待 用.植物样品 105 ℃杀青 30 min,75 ℃烘干至恒重,称量,粉碎,过 60 目尼龙筛待用.

表1 盆栽试验中 Cd、Ni 的添加浓度($mg \cdot kg^{-1}$)

Table 1 Treated concentrations of Cd and Ni (mg·kg)										
处理水平 Treatments	TS0	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7	TS8	
Cd	0	0.35	0.70	1.05	1.40	2.10	3.50	4.90	7.00	
Ni	0	60	120	180	240	360	600	840	1200	

1.3 分析测试

土壤 pH、有机质、碳酸盐等理化参数采用文献中所述方法^[20].土壤和植物中重金属全量分别采用 HNO₃-HF-HClO₄三酸法^[21]和 GB/T5009 规定的 HNO₃-HClO₄混合酸法进行处理.土壤重金属形态采用 Tessier 五步法进行提取,依提取步骤可分为可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CAB)、铁锰氧化态 (FMO)、有机结合态(OM)和残渣态(RES)^[22].重金属浓度测试采用原子吸收-石墨光谱仪(Thermo Fisher, SOLAAR M6)进行测定.

1.4 质量控制

重金属测试用 GBW07401(GSS-1)标准土样、GBW10015(GSB-6)标准植物样进行质量控制,标准样品的回收率控制在 90%—110%.实验平行样分析测试误差控制在 5%以内.试验中所用试剂均为优级纯. 实验玻璃器皿均用自来水反复冲洗后,用 10%硝酸浸泡过 24 h 后用去离子水冲洗干净.

1.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2003 进行数据统计和图形绘制,采用 SPSS (版本 18.0)中 one-way ANOVA 方 法对数据进行差异显著性分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤中 Cd、Ni 的形态分布特征

重金属的生物有效性和毒性不仅受重金属总量的影响,同时也受重金属的赋存形态和其在土壤组 分间的再分配过程的影响^[21,23-24].为了清晰地反映出重金属污染对土壤的冲击,选用重金属分配系数 (各形态与总量之比)来表征不同外源重金属胁迫对土壤重金属赋存形态的影响^[25].

对照(TSO)土壤中 Cd、Ni 的赋存形态相差较大,其主要原因为:Cd、Ni 离子的化学性质差异性较大导致其与土壤中各组分的亲和势不同.Cd 的化学形态分布特征为 CAB>FMO>RES>OM ~ EXC, Ni 的化学形态分布特征为 RES>OM>FMO>CAB>EXC.原状土壤中 Cd、Ni 分别以 CAB、RES 为主要赋存形态,说明 Ni 的活性较 Cd 低.从试验土壤中 Cd、Ni 各形态的分配情况来看,外源复合污染物 Cd、Ni 的投入,使土壤中 Cd、Ni 的形态分布发生了显著变化.

由图 1 可知,随着外源 Cd-Ni 的不断添加,土壤中 Cd 的各形态含量也同时增加,但可以看出 OM 和 RES 增长速度很慢.由形态分配系数的变化趋势,表明土壤中 Cd 的形态分布发生了显著变化,其 EXC、 CAB、FMO、OM、RES 变异系数分别 121%、93%、93%、69%、46%,可知,对外界胁迫强度响应 EXC 最大, RES 最小.浓度增加过程中,EXC 的分配系数快速增加,可能是因为土壤胶体对 Cd 的吸附能力较强,Cd 通过静电引力吸附在土壤胶体表面的过程是一个快速反应过程,因而土壤吸附的可交换态 Cd 所占比例 较大^[26].Cd 的赋存形态以 CAB 为主,其分配系数大于 48%,并先增加后减小,EXC 的分配系数在持续增大.而 FMO、OM 和 RES 的分配系数均在持续减小至极低.根据实验结果得知,Cd 的有效态的含量均在 51%以上,TS7 水平甚至高达 71%.可见,外源 Cd 进入土壤后与原状土壤相较,Cd 的活性得到了释放,潜 在危害性大大增加.

由图 1 可知,油菜土壤中 Ni 各形态的含量均随着外源 Cd-Ni 的添加而增加.从各形态的分配情况来 看,随着外源复合污染物 Cd、Ni 的投入,使土壤中 Ni 的形态分布发生了显著变化.其 EXC、CAB、FMO、 OM、RES 的变异系数分别 73%、71%、84%、69%、22%,FMO 响应最大,RES 响应最小.但 Ni 的赋存形态 转变成以 FMO 为主,分配系数为 FMO 持续增加,CAB 持续增加至稳定水平.EXC 的分配系数变化趋势 与 Cd 的 EXC 相似.OM 浮动不大,RES 的分配系数均持续减小至极低.Ni 的有效态的含量在 TS4 水平达 到最大值 18%.这是由于 Ni 元素为铁系过渡元素,半径、化学性质与铁锰相似,Ni 可以通过同形置换存 在于铁锰氧化物的晶格中或者吸附在其表面^[27],从其 FMO 分配系数最高可见,外源 Ni 进入土壤后与 原状土壤相较,活性得到了释放,潜在危害性大大增加,但远不及 Cd.这是因为影响 Ni 有效性的主要因 素为 pH^[28],而供试土壤 pH 较高所致.Ni 的活性得到了增强,但程度相当有限.





^{2.2} Cd-Ni 复合污染对油菜生长的影响 油菜各部位在不同 Cd-Ni 复合胁迫水平下的株高及干重见图 2.





Fig.2 Change of plant height and dry weight of the cole with different treatment levels

试验表明,随着 Cd-Ni 复合污染浓度的增加,油菜各部位的长度和干重均呈现出先增加后减小的趋势.与对照相较,根系和茎叶的长度均在 TS5 水平达最大,分别自 TS6、TS7 水平起降幅达显著性差异水平(图 2 中小写字母表示根系长度和干重间的显著性差异水平,大写字母表示茎叶长度和干重间的显著性差异水平).根系长度仅 TS1、TS3 差异性不显著(P<0.05),茎叶长度则 TS1—TS4 差异性均不显著

(P<0.05);与对照相较,根系和茎叶干重均自TS6水平起降幅达显著性差异水平,且根系干重仅TS3、TS5 差异性不显著(P>0.05),茎叶干重在所有水平差异性均显著(P<0.05).结果显示,较低浓度的Cd-Ni复合污染能促进油菜的生长,而较高浓度的Cd-Ni复合污染则对油菜产生了毒害作用,抑制了油菜的生长.说明Cd、Ni在低浓度时对植物生长的促进作用要大于其毒害作用,这与相关的研究结果相一致^[19,29].

2.3 油菜对 Cd、Ni 的吸收

不同胁迫水平下油菜根系和茎叶中重金属含量(全量)如表2所示.由表2可知,油菜根部Cd的含量变化范围为0.98—14.49 mg·kg⁻¹,茎叶中Cd的含量变化范围为0.66—32.17 mg·kg⁻¹.油菜根部Ni的含量变化范围为21.20—313.22 mg·kg⁻¹,茎叶中Ni的含量变化范围为5.22—41.42 mg·kg⁻¹.随着Cd-Ni 复合污染水平的升高,油菜不同部位的Cd、Ni含量随之增加.Cd主要富集在油菜茎叶中,而Ni则主要富 集在油菜根部.与对照相比,油菜根中Cd、Ni含量均在TS5处理出现显著性差异(P<0.05),而茎叶中 Cd、Ni含量则分别在TS3、TS2处理水平出现显著性差异(P<0.05).这一结果表明油菜茎叶外源Cd-Ni 复合胁迫更为敏感,响应速率快于根系.

	表 2	油菜在不	司胁迫水平下	「Cd、Ni 的含	る量(mg・kg	g^{-1})	
Table 2	Concentrat	tions of Cd a	und Ni in cole	with differen	nt treatmen	t levels ($(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1})$
TSO	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5		TS7

重 Heav	金属 y metal	TS0	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7	TS8
Cd	根系	$0.98 \pm 0.05 a$	1.69±0.12a	1.68±0.07a	$2.45{\pm}0.29{\rm ab}$	2.66±0.21ab	$4.03 \pm 0.60 \mathrm{b}$	8.56±1.11c	$11.03{\pm}1.54\mathrm{d}$	14.49±2.61e
	茎叶	0.66±0.03a	2.78±0.25ab	2.86±0.31ab	$4.94{\pm}0.35{\rm b}$	3.73±0.19ab	8.44±1.10c	$20.10{\pm}2.41\mathrm{d}$	$27.30{\pm}3.00{\rm e}$	32.17±4.18f
Ni	根系	21.61±0.86a	21.20±1.48a	33.28±1.66a	38.46±2.31a	$46.02{\pm}3.68{\rm ab}$	74.43±7.44bc	98.49±10.83c	$178.13 \pm 32.06 d$	$313.22 \pm 46.98 e$
	茎叶	5.22±0.21a	$8.35{\pm}0.58{\rm ab}$	$10.99{\pm}0.66{\rm bc}$	$13.45{\pm}1.21\mathrm{cd}$	16.30±1.63d	23.31±2.80e	33.13±3.31f	34.82±2.79f	41.42±4.56g

注:表中数据均为平均值±标准差(n=3);同列数据运用邓肯多重比较,不同字母表示处理之间差异显著 (P<0.05).

Note: The data in the table are shown as mean \pm standard deviation (n=3); Duncan multiple comparisons with the same column data are adopted different letters indicate significance is at 0.05 level.

为了进一步研究 Cd、Ni 在油菜体内富集和迁移的差异性及其规律,采用富集系数和迁移系数来描述 Cd-Ni 复合污染下 Cd、Ni 从土壤向油菜体内的富集迁移特征.富集系数为根系或茎叶中重金属质量 分数与土壤中重金属质量分数的比值,迁移系数为茎叶中重金属质量分数与根部重金属质量分数的比值.在研究中油菜对 Cd、Ni 的富集系数和迁移系数见表 3.

Table 3 Bio-concentration factor and translocation factor values for Cd and Ni in the cole											
处理水平	富集系数(Cd) Bioconcentration factor (Cd)		富集系 Bioconcentratio	数(Ni) on factor (Ni)	迁移系数(Cd) Translocation	迁移系数(Ni) Translocation					
Treatments	根系 Root	茎叶 Shoot	根系 Root	茎叶 Shoot	factor (Cd)	factor (Ni)					
TS0	1.78±0.09bc	1.19±0.06a	$0.40 \pm 0.02 a$	$0.07{\pm}0.05{\rm ab}$	0.67±0.00a	$0.24 \pm 0.00 \mathrm{c}$					
TS1	$1.87{\pm}0.13{\rm bc}$	$3.08 {\pm} 0.28 {\rm c}$	$0.19 \pm 0.01 a$	$0.07 \pm 0.01 \mathrm{b}$	$1.64 \pm 0.03 \mathrm{c}$	$0.39 \pm 0.00 h$					
TS2	1.35±0.05a	$2.29{\pm}0.25{\rm b}$	0.19±0.01a	$0.06 \pm 0.00 \mathrm{ab}$	$1.70\pm0.12c$	$0.33 \pm 0.00 e$					
TS3	$1.53 \pm 0.18 \mathrm{ab}$	$3.09{\pm}0.22{\rm c}$	0.16±0.01a	$0.06 \pm 0.01 \mathrm{ab}$	$2.03 \pm 0.10 \mathrm{d}$	$0.35 \pm 0.01 \mathrm{fg}$					
TS4	1.36±0.11a	$1.91 \pm 0.10 \mathrm{b}$	0.16±0.01a	$0.06 \pm 0.01 \mathrm{ab}$	$1.40 \pm 0.04 \mathrm{b}$	$0.35 \pm 0.01 \text{g}$					
TS5	1.52 ± 0.23 ab	3.18 ± 0.41 c	$0.18 \pm 0.02a$	$0.06 \pm 0.01 \mathrm{ab}$	$2.10{\pm}0.04{\rm d}$	$0.31 \pm 0.01 \mathrm{d}$					
TS6	2.11±0.27c	$4.96{\pm}0.60{\rm e}$	$0.15 \pm 0.02a$	$0.05 \pm 0.01 \mathrm{ab}$	$2.35 \pm 0.02 \text{ef}$	$0.34 \pm 0.00 \text{ef}$					
TS7	$2.02 \pm 0.28c$	$5.01 \pm 0.55 e$	0.20 ± 0.04 a	$0.04 \pm 0.00 \mathrm{ab}$	$2.48 \pm 0.08 f$	$0.20 \pm 0.02 \mathrm{b}$					
TS8	$1.92 \pm 0.35 \mathrm{bc}$	$4.26{\pm}0.55{\rm d}$	0.25±0.04a	0.03±0.00a	2.23±0.12e	0.13±0.01a					

表3 油菜中	Cd 和 Ni 的富集系数和迁移系数	
--------	--------------------	--

注:表中数据均为平均值±标准差(n=3);同列数据运用邓肯多重比较,不同字母表示处理之间差异显著 (P<0.05).

Note: The data in the table are shown as mean \pm standard deviation (n=3); Duncan multiple comparisons with the same column data are adopted different letters indicate significance is at 0.05 level.

油菜根部 Cd 的富集系数变化范围为 1.35—2.11, 茎叶 Cd 的富集系数变化范围为 1.19—5.01, 整体 而言, 油菜茎叶对 Cd 的富集系数大于根部.随着外源重金属胁迫浓度的增大, 油菜根部 Cd 的富集系数 呈现先减小后增加的趋势, 而油菜茎叶 Cd 的富集系数整体上呈现增加的趋势, 但在 TS1 和 TS3 水平上

富集系数较高,这表明油菜对 Cd 的富集能力因浓度而异.油菜根部和茎叶 Ni 的富集系数均小于 1.随着 外源重金属胁迫浓度的增大,油菜对 Ni 的富集系数变化不显著.结果表明,油菜对 Cd 的吸收积累能力 大于 Ni,Cd 更易从土壤中进入油菜根部,并转运至茎叶.整体上而言,油菜对 Cd 的迁移系数大于 Ni,且 随着外源添加浓度的增加,Cd 的迁移系数增加,这个结果表明外源 Cd-Ni 胁迫下 Cd 易于向油菜地上部 位迁移,且油菜对土壤中 Cd 有较强的提取能力.而 Ni 的迁移系数却随着外源胁迫浓度的增加而减小, 尤其是在高胁迫水平 TS7、TS8 处迁移系数较小,这表明 Ni 的生物可利用性低于 Cd.

2.4 油菜对 Cd、Ni 的吸收和迁移模型

为进一步探讨土壤-油菜系统中重金属 Cd、Ni 的生物有效性,油菜不同部位重金属的含量与土壤中 重金属总量及各形态含量之间的相关性分析见表 4.

土壤重金属形态分布与重金属元素自身特性有关,重金属总量与各形态相关系数的大小能反映土 壤重金属负荷水平对重金属形态的影响.表4表明,油菜根系和茎叶中 Cd、Ni 的含量与土壤中相应元素 的非残渣态均有着极显著的正相关关系(P<0.01),相关系数均在0.90以上.油菜各部位 Cd 和 Ni 含量 与其在土壤中残渣态含量呈正相关,且油菜根系 Ni 含量与残渣态呈显著正相关(P<0.05),这可能是因 为油菜中重金属含量与土壤重金属总量呈显著正相关(P<0.01),与土壤重金属可交换态、碳酸盐结合 态、铁锰氧化物结合态和有机结合态呈显著正相关(P<0.01),而土壤重金属五种形态之和即为重金属 总量.因此,油菜各部分重金属含量与残渣态含量呈正相关.这个结果表明,土壤中 Cd 和 Ni 的总量可以 用来表征土壤中 Cu、Ni 的有效性.

relation coefficient	s between the	concentration of	neavy metals m	the cole and t	nen concentratio	on in the son
部位 Tissue	EXC	CAB	FMQ	ОМ	RES	总量 Total concentration
根系	0.971 **	0.973 **	0.937 **	0.972 **	0.099	0.968 **
茎叶	0.954 **	0.963 **	0.916 **	0.957 **	0.121	0.954 **
根系	0.877 **	0.925 **	0.964 **	0.984 **	0.972 *	0.996 **
茎叶	0.991 **	0.987 **	0.976 **	0.954 **	0.632	0.975 **
	部位 Tissue 根系 茎叶 根系 茎叶	部位 Tissue EXC 根系 0.971** 茎叶 0.954** 根系 0.877** 茎叶 0.991**	部位 Tissue EXC CAB 根系 0.971** 0.973** 茎叶 0.954** 0.963** 根系 0.877** 0.925** 茎叶 0.991** 0.987**	部位 Tissue EXC CAB FMO 根系 0.971 ** 0.973 ** 0.937 ** 基叶 0.954 ** 0.963 ** 0.916 ** 根系 0.877 ** 0.925 ** 0.964 ** 基叶 0.991 ** 0.987 ** 0.976 **	部位 Tissue EXC CAB FMO OM 根系 0.971** 0.973** 0.937** 0.972** 茎叶 0.954** 0.963** 0.916** 0.957** 根系 0.877** 0.925** 0.964** 0.984** 茎叶 0.991** 0.987** 0.976** 0.954**	部位 Tissue EXC CAB FMO OM RES 根系 0.971** 0.973** 0.937** 0.972** 0.099 茎叶 0.954** 0.963** 0.916** 0.957** 0.121 根系 0.877** 0.925** 0.964** 0.984** 0.972* 茎叶 0.991** 0.987** 0.976** 0.954** 0.632

表 4 油菜各部位重金属含量与土壤中重金属形态含量的相关性分析

注:**表示变量达到 0.01 显著性水平,*表示变量达到 0.05 显著性水平,下同.

Note: * * Indicates significance is at 0.01 level, * Indicates significance is at 0.05 level, the same below.

有学者认为,相关性仅仅是对两个变数之间对应关系的量度,并不能反映它们之间的内在联系^[30]. 因此,与植物吸收相关的形态并不意味着它就一定为植物所吸收^[31].为进一步明确对油菜吸收土壤重 金属的最大的贡献形态,将油菜不同部位重金属的含量与土壤中重金属各形态的含量做逐步回归分析, 结果见表 5.结果显示,影响油菜根系和茎叶吸收 Cd 最主要的形态为 CAB,这可能是因为油菜受外源重 金属胁迫,植物抗逆机制为保护植物正常生长,大量分泌根际氨基酸、柠檬酸等分泌物,间接影响植物根 际土壤 pH、Eh 等理化性质,致使土壤重金属形态发生再分配,进而影响植物对重金属的吸收富集过 程^[32].强维亚研究表明,Cd 污染促进了大豆根系分泌有机酸、氨基酸、多肤和酞胺等化合物^[33].张玲等 研究也证实植物氨基酸分泌量受到土壤 Cd 浓度的影响^[34].干旱区绿洲土壤由于碳酸盐含量较高,因而 碳酸盐结合态的重金属也具有较高的有效性^[35].影响茎叶吸收 Ni 最主要的形态为 EXC,根系吸收 Ni 贡 献最大的形态则为 OM.

土壤重金属总量是控制有效态含量的主要因素,污染越严重的土壤,其生物有效性越高.土壤中重 金属各形态之间存在动态平衡,当生物活性较高的水溶性重金属被植物吸收而减少时,土壤粘粒和腐殖 质所吸附的重金属来补充消耗部分^[36].虽然可交换态重金属的生物可利用度最高,碳酸盐结合态次之, 但其他形态重金属仍有可能通过土壤生物或化学行为过程逐渐提高活性,进而补充植物已吸收利用的 重金属形态.另外,Mench 和 Fargues 的研究结果表明,燕麦根际分泌物可以溶解铁锰氧化物,从而增加 Ni 的植物有效性^[37].

Table 5 Stepwise regression analysis between the concentration of heavy metals											
	in the cole and their concentration in the soil										
重金属元素 Heavy metal	部位 Tissue	逐步回归方程 Regression equation	R^2	R^2 '	F	Р					
	IIssue										
Cd	根糸	$Y_{\rm Cd} = 3.400 X_{\rm CAB}^{**} + 0.698$	0.947	0.939	124.627	< 0.001					
	茎叶	$Y_{\rm Cd} = 8.229 X_{\rm CAB}^{**} + 0.338$	0.928	0.918	90.513	< 0.001					
Ni	根系	$Y_{\rm Ni} = 3.799 X_{\rm OM}^{**} - 33.900$	0.969	0.964	216.495	< 0.001					
	茎叶	$Y_{\rm Ni} = 4.710 X_{\rm EXC} ** +5.707$	0.983	0.981	406.457	< 0.001					

表5 油菜各部位重全属含量与土壤中重全属形态含量的逐步回归分析

注:R²表示决定系数,R²'表示调整后的决定系数.

Note: R^2 indicates the determination coefficient, and R^2' indicates the adjusted determination coefficient.

结论(Conclusion) 3

(1)外源 Cd-Ni 复合作用下,土壤中 Cd 和 Ni 的活性均随胁迫浓度的增加而增加.其中,土壤中 Cd 的主要赋存形态未发生变化,仍以碳酸盐结合态为主;而 Ni 的主要赋存形态由残渣态(对照组)转化为 铁锰氧化物结合态.

(2)随着 Cd-Ni 复合胁迫水平的增大,植物体内重金属含量也随之增加.富集系数结果表明,Cd 的 富集系数大于1,而Ni的富集系数小于1.Cd主要富集在油菜茎叶中,而Ni主要富集在油菜根部.迁移 系数结果表明,Cd 较 Ni 更易向地上可食部位迁移,故 Cd 应作为环境监测和食品安全监管过程中优先 监测的指标.

(3) 土壤中 Cd 和 Ni 的总量可以在一定程度上反映土壤中 Cd、Ni 的生物有效性.碳酸盐结合态 Cd 为油菜吸收富集 Cd 的主要贡献形态,而土壤 Ni 对油菜根和茎叶的主要贡献形态分别为有机结合态和 可交换态.

参考文献(References)

- [1] TEUTSCH N, EREL Y, HALLCZ L, et al. Distribution of natural and anthropogenic lead in mediterranean soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(17): 2853-2864.
- KLUMPP G, FURLAN C M, DOMINGOS M, et al. Response of stress indicators and growth parameters of tibouchina pulchra cogn. [2] exposed to air and soil pollution near the industrial complex of cubatão, brazil[J]. Science of the Total Environment, 2000, 246(1): 79-91.
- CHEN H, TENG Y, LU S, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China [J]. Science of the Total [3] Environment, 2015, 512:143-153.
- WANG Z W, NAN Z R, ZHAO Z J, et al. Effects of Cadmium, Zinc and Nickel on celery growth and bioaccumulation of heavy metals in [4] contaminated arid oasis soils [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2011, 25(2): 138-143.
- [5] BOLAN N S, ADRIANO D C, CURTIN D. Soil acidification and liming interactions with nutrientand heavy metal transformationand bioavailability[J]. Advances in Agronomy, 2003, 78: 215-272.
- [6] WUFB, ZHANGGP. Genotypic variation in kernel heavy metal concentrations in barley and as affected by soil factors [J]. Journal of Plant Nutrtion, 2002, 25(6): 1163-1173.
- [7] VERMA P, GEORGE K V, SINGH H V, et al. Modeling cadmium accumulation in radish, carrot, spinachand cabbage [J]. Applied Mathematical Modelling, 2007, 31: 1652-1661.
- [8] JUNG M C, THORNTON I. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of alead-zinc mine[J]. Korea Appl Geochem, 1996, 11(1-2): 53-59.
- [9] ROSSELLI W, KELLER C, BOSCHI K. Phytoextraction capacity of trees growing on metal contaminated soil[J]. Plant and Soil, 2003, 72: 256-265.
- [10] NAN Z R, LI J J, ZHANG J M, et al. Cadmium and Zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions [J]. Science of the Total Environment, 2002, 285(1-3); 187-195.
- 王丹,魏威,梁东丽,等. 土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(10): [11] 3113-3120.

WANG D, WEI W, LIANG D L, et al. Transformation of copper and chromium in co-contaminated soil and its influence on bioavailability for pakchoi (Brassica chinensis) [J]. Environmental Science, 2011, 32(10): 3113-3120(in Chinese).

- [12] MAHMOUDI E, ESSIDA N, BEYREM H, et al. Individual and combined effects of lead and zinc on a free-living marine nematode community: Results from microcosm experiments[J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2007, 343(2): 217-226.
- [13] WU F B, ZHANG G P, YU J S. Interaction of cadmium and four microelement for uptake and translocation in different barley genotypes

37 卷

[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2003, 34(13-14): 2003-2020.

- [14] CHANG X X, ZHAO W Z, ZHANG Z H, et al. Sap flow and tree conductance of shelter-belt in arid region of China[J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2006, 138(1-4): 132-141.
- [15] ZHAO Z J, NAN Z R, WANG S L, et al. Experiments on speciation and bioavailability of selected heavy metals in arid oasis soil, northwest of China[J]. Advances in Earth Sciences, 2008, 23(11): 1194-1200.
- [16] NAN Z R, ZHAO C Y. Heavy metal concentrations in gray calcareous soils of Baiyin region, Gansu Province, P. R. China [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 118(1-2): 131-142.
- [17] WANG S L, NAN Z R, LIU X W, et al. Accumulation and bioavailability of copper and nickel in wheat plants grown in contaminated soils from the oasis, northwest China[J]. Geoderma, 2009, 152(3-4): 290-295.
- [18] 中华人民共和国环境保护局. GB15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1995. Ministry of Environmental Protection of China. GB15618-1995 Environmental Quality Standard for Soils[S]. Beijing: China Standards Press, 1995(in Chinese).
- [19] 杨仲伟,朱晓霞,尤金刚.张掖绿洲农田土壤重金属污染潜在风险评价[J].甘肃农业大学学报,2015,50(3):138-142. YANG Z W, ZHU X X, You J G. Evaluation on potential risks of heavy metal pollution in farmland soil in Zhangye oasis[J]. Journal of Gansu Agricultral University, 2015, 50(3): 138-142(in Chinese).
- [20] 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, 1999: 147-211.
 Lu R K. Analytical Method of Soil Agricultural Chemistry[M]. Beijing: Chinese Agriculture Science and Technology Press, 1999: 147-211 (in Chinese).
- [21] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSION M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analalytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-850.
- [22] LI Y, ZHU L, WANG C. Adsorption of different chemical forms of Cd in soil by ryegrass [J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2003, 22(3): 353-356.
- [23] HAN F X, BANIN A, KINGERY W L. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 8(1): 113-120.
- [24] 王友保,张莉,沈章军,等. 铜尾矿库区土壤与植物中重金属形态分析[J].应用生态学报, 2005, 16(12): 2418-2422.
 WANG Y B, ZHANG L, SHEN Z J, et al. Chemical forms of heavy metals in the soils and plants of copper tailings yard[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16(12): 2418-2422(in Chinese).
- [25] SAHQUILLO A, López-Súnchez J F, RUBIL R, et al. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 382(3): 317-327.
- [26] 李宇庆,陈玲,仇雁翎,等.上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]、生态环境,2004,13(2):154-155. LIYQ, CHENL, ChouYL, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai Chemical Industry Park[J]. Ecology and Environment, 2004, 13(2): 154-155(in Chinese).
- [27] 朱波,青长乐,牟树森,等.紫色土外源镉、锌形态的生物有效性[J].应用生态学报,2002,13(5):555-558.
 ZHU B, QING C L, MU S S, et al. Bioavailability of exotic zinc and cadmium in purple soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(5):555-558(in Chinese).
- [28] 晋王强,南忠仁,刘晓文,等.金昌市郊农田土壤 Cu、Zn、Ni 形态分布特征与生物有效性评价[J].环境化学,2010,29(2): 220-225.

JIN W Q, NAN Z R, LIU X W, et al. Speciation and bioavailability assessment of Cu, Zn and Ni in agricultural soils from Jinchang, Gansu, China[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(2): 220-225(in Chinese).

[29] 武文飞,南忠仁,王胜利,等.绿洲土 Cd、Pb、Zn、Ni 复合污染下重金属的形态特征和生物有效性[J]. 生态学报, 2013, 33(2): 619-630.

WU W F, NAN Z R, WANG S L, et al. Fractionation character and bioavailability of Cd, Pb, Zn and Ni combined pollution in oasis soil [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(2): 619-630(in Chinese).

- [30] LIU X, LIU S, TANG Z. The Relationship Between Cd and Pb forms and their availability to rape in major soils of Hebei Province [J]. Acta Ecologica Sinica, 2002, 22(10):1688-1694.
- [31] 刘霞,刘树庆,唐兆宏.河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系[J]. 生态学报, 2002, 22(10): 1688-1694. LIU X, LIU S Q, TANG Z H. The relationship between Cd and Pb forms and their availability to rape in major soils of Hebei province[J]. Acta Ecologica Sinica, 2002, 22(10): 1688-1694(in Chinese).
- [32] CHEN Y J, TAO S, DENG B S, et al. Effect of root system on metal fractionation in rhizosphere of contaminated soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(1): 54-59.
- [33] 强维亚,陈拓,汤红官,等. Cd 胁迫和增强 UV-B 辐射对大豆根系分泌物的影响[J]. 植物生态学报,2003,27(3):289-293. QIANG W Y, CHEN T, TANG H G, et al. Effect of Cadmium and enhanced UV-B radiation on soybean root excretion [J]. Acta Phytoecologica Sinica, 2003, 27(3):289-293(in Chinese).
- [34] 张玲, 王焕校. 镉胁迫下小麦根系分泌物的变化生态学报[J]. 生态学报, 2002, 22(4): 496-502.
 ZHANG L, WANG H X. Changes of root exudates to cadmium stress in wheat (*Triticum aestivm* L.)[J]. Acta Ecologica Sinica, 2002, 22 (4): 496-502(in Chinese).
- [35] 赵转军,南忠仁,王兆炜,等. Cd、Zn 复合污染菜地土壤中重金属形态分布与植物有效性[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2010, 46(2):1-5.
 ZHAO Z J, NAN Z R, WANG Z W, et al. Form distribution and phytoavailability of heavy metals (Cd, Zn) in vegetable soil[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2010, 46(2):1-5(in Chinese).
- [36] SAA A L, BBHAG A I, FAHM M A. Pb speciation in the sediments of the heavy polluted western harbor of Alexandr[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 4: 375-384.
- [37] MENCH M J, FARGUES S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats[J]. Plant and Soil, 1994, 165(2):227-233.