

• 研究报告 •

刘鸿雁 贵州大学农学院副院长，教授。贵州省土壤肥科学会理事；贵州大学学术学科带头人。研究方向为土壤环境与污染修复。主持和参与了国家级、省部级等科研项目 40 余项，对喀斯特地区土壤和沉积物重金属镉的地球化学高背景成因、环境生态风险和污染控制进行了深入研究，取得了系列成果；在 SCI 源、EI 源、中文核心期刊等刊物上发表学术论文 100 余篇，合作出版专著 2 部；曾获 2015 年“贵州省科技进步一等奖”、2015 年贵州省农业科学院科学技术一等奖、2019 年“贵州省科技进步三等奖”。



改良剂对酸性土壤上伴矿景天铝毒缓解作用及镉锌吸收性的影响

陈思宇^{1,2}，周嘉文²，刘鸿雁¹，骆永明²，吴龙华²，辛在军³

1 贵州大学 农学院，贵州 贵阳 550025

2 中国科学院南京土壤研究所 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室，江苏 南京 210008

3 江西省科学院流域生态研究所，江西 南昌 330096

陈思宇，周嘉文，刘鸿雁，等. 改良剂对酸性土壤上伴矿景天铝毒缓解作用及镉锌吸收性的影响. 生物工程学报, 2020, 36(3): 529-540.

Chen SY, Zhou JW, Liu HY, et al. Effects of amendments on the alleviation of aluminum toxicity and cadmium and zinc uptake by *Sedum plumbizincicola* in acid soils. Chin J Biotech, 2020, 36(3): 529-540.

摘要: 为探究不同改良剂对酸性土壤铝 (Al) 胁迫条件下镉 (Cd) 锌 (Zn) 超积累植物伴矿景天 *Sedum plumbizincicola* 生长以及镉和锌吸取修复效率的影响，分别添加不同种类改良剂 (钙镁磷肥 (CMP)、 $MgCO_3$ 、 KH_2PO_4) 和不同浓度 CMP 进行温室盆栽试验。结果表明，CMP 能够一定程度上提高土壤 pH 值并降低土壤交换性 Al 的浓度， $MgCO_3$ 能够显著提高土壤 pH 值和降低土壤交换性 Al 的浓度， KH_2PO_4 能够降低土壤中交换性 Al 浓度但未改变土壤 pH 值。施用适量的 CMP (9.39 mg/kg) 能够提高伴矿景天生物量和 Cd、Zn 吸取修复效率，用量过高会抑制伴矿景天生长和 Cd、Zn 修复效率；施用 $MgCO_3$ 可增大伴矿景天生物量和 Cd、Zn 修复效率，施用 KH_2PO_4 反而抑制了伴矿景天生长。酸性土壤上施用适量的 CMP 和 $MgCO_3$ 能够缓解伴矿景天的铝毒作用，维持较高的重金属吸收效率。

关键词: 酸性土壤，铝毒，伴矿景天，镉，改良剂

Received: December 25, 2019; **Accepted:** January 21, 2020

Supported by: National Key Research and Development Program of China (No.2018YFC1802600).

Corresponding author: Hongyan Liu. Tel: +86-851-88305237; E-mail: hyliau@gzu.edu.cn

国家重点研发计划 (No. 2018YFC1802600) 资助。

Effects of amendments on the alleviation of aluminum toxicity and cadmium and zinc uptake by *Sedum plumbizincicola* in acid soils

Siyu Chen^{1,2}, Jiawen Zhou², Hongyan Liu¹, Yongming Luo², Longhua Wu², and Zaijun Xin³

¹ School of Agronomy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China

² Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, Jiangsu, China

³ Institute of Watershed Ecology, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, Jiangxi, China

Abstract: To explore the effects of some chemical amendments on the plant growth and phytoextraction efficiencies of cadmium (Cd)/zinc (Zn) hyper accumulator *Sedum plumbizincicola* in acid soils with high aluminum (Al) toxicity, a greenhouse pot experiment was conducted. Different kinds and dosages of amendments including calcium-magnesium-phosphorus fertilizer (CMP), magnesium carbonate ($MgCO_3$), potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) were added. The results showed that CMP and $MgCO_3$ increased soil pH and decreased soil exchangeable Al concentration to some extent, while KH_2PO_4 reduced soil exchangeable Al concentration but had little effect on increasing soil pH. Proper application (9.39 mg/kg) of CMP could improve the biomass and Cd and Zn phytoextraction efficiencies by *S. plumbizincicola* but it would inhibit plant growth and phytoextraction performance when exceeding 9.39 mg/kg. $MgCO_3$ addition enhanced plant metal uptake while KH_2PO_4 presented an opposite effect. It suggests that using CMP and $MgCO_3$ could alleviate Al toxicity to *S. plumbizincicola* in acid soils and maintain relatively high metal extraction efficiency.

Keywords: acid soils, aluminum toxicity, *Sedum plumbizincicola*, cadmium, amendments

铝 (Al) 在地壳中的浓度仅次于硅和氧, 通常以硅酸盐和氧化物等固定态形式存在于土壤中, 对植物并无毒害作用。但当土壤发生酸化时, 固定态 Al 会在一定程度上转化为活性态 Al, 尤其在土壤 pH 值低于 5 时土壤溶液中活性 Al 浓度会大大上升, 抑制作物生长发育和降低作物产量。因此, Al 毒常与土壤酸化相伴而生, 并被认为是酸性土壤上限制作物生长的主要因素。世界上约有 30%–40% 的可耕地和 50% 以上的潜在耕地是酸性的^[1-2]; 土壤酸化在我国也是一个很严重的问题^[3]。据估计, 目前我国酸性土壤约占全国耕地总面积的 22.7%, 面积达 218 万 km^2 ^[4], 主要分布在我国南方红壤和黄壤区; 其 pH 值从 20 世纪 80 年代的 5.37 下降到 21 世纪初的 5.14 (粮食作物系统) 或 5.07 (经济作物系统), Al 活性也相应增加^[5]。而且由于酸雨沉降、集约化农业的发展、不恰当的耕作方法以及碱性阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、

Mg^{2+} 等的淋溶流失, 我国的土壤酸化问题仍在进一步加剧。

目前我国酸性土壤重金属包括镉 (Cd) 和锌 (Zn) 污染严重, 危害农产品安全生产和人体健康^[6-8]。伴矿景天作为一种 Cd 和 Zn 的超积累植物, 对其具有超强的富集能力 (地上部 Cd 和 Zn 浓度分别能达 2 000 和 10 000 mg/kg), 适宜修复大面积中低污染的农田土壤, 尤其是污染重金属有效性非常高的酸性土壤^[9-13]。但是酸性土壤上 pH 低、活性 Al 浓度高, 对伴矿景天的修复效率形成了潜在威胁^[1-11]。因此, 采取适当方法缓解土壤 Al 毒, 是提高伴矿景天在酸性土壤上重金属吸取修复效率的重要方法。提高外源镁 (Mg) 的供应能够改善 Al 诱导的 Mg 缺乏并减轻 Al 对植物生长发育的抑制^[14-15]。外源磷 (P) 的添加也能够改善 Al 对植物的毒害^[16-17], 其机制主要有两种: 一是添加的 P 和 Al 生成磷酸盐沉淀, 降低土壤溶

液中活性 Al 浓度；二是吸收的 P 和 Al 在植物体内形成沉淀进而缓解 Al 毒。我国南方土壤普遍缺 Ca、Mg、P 等营养元素。钙镁磷肥 (CMP) 是枸溶性磷肥, 含有 Ca、Mg、P 等元素, 可提高土壤 pH 以及补充 Ca、Mg 等营养元素, 磷素利用率高^[18]; $MgCO_3$ 呈碱性, 适宜在酸性土壤上施用。虽然一些传统的酸性土壤改良剂如石灰能够缓解土壤 Al 毒害, 但石灰的投入会降低土壤中 Cd 和 Zn 的生物有效性, 从而降低伴矿景天对 Cd、Zn 的吸收。许多工业副产品可有效提高土壤 pH 和阳离子交换量 (CEC)^[19-20], 但其重金属含量过高, 长期施用可能会加剧土壤污染风险^[21]。因此, 本研究拟选用 $MgCO_3$ 、CMP 和 KH_2PO_4 作为酸性土壤改良剂, 探讨不同改良剂对土壤 Al 毒害的改良效果及其可能机制, 以期找到一种合适的既能缓解 Al 毒又可使伴矿景天维持较高的 Cd 和 Zn 吸取修复效果的改良技术。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤为浙江省杭州郊区某铅锌矿区表层污染土壤 (0-20 cm), 土壤类型为湿润富铁土。土壤经自然风干后, 除去石块及植物未腐烂残体后研磨过 5 目筛, 混匀后以备盆栽试验使用。土壤基本理化性质: pH 4.69, 阳离子交换量 14.4 cmol (+)/kg, 有机质含量 30.3 g/kg, 全氮含量 0.95 g/kg, 土壤全量 Zn 和 Cd 浓度为 523 和 2.91 mg/kg, 交换态 Al 浓度为 268 mg/kg (添加 $AlCl_3$ 并预培养 2 周后测定)。伴矿景天扦插苗采自广东省仁化试验基地; 供试改良剂有 CMP、 $MgCO_3$ 和 KH_2PO_4 , 其中 CMP 为商品肥料, 含 P 量 (以 P_2O_5 计) 12%, $MgCO_3$ 和 KH_2PO_4 为实验室分析纯。

1.2 试验设计

1.2.1 不同改良剂对土壤性质和伴矿景天生长与重金属吸收性的影响试验 (试验一)

盆栽试验在中国科学院南京土壤研究所温室

中进行。根据课题组前期试验结果, 为避免试验土壤对伴矿景天生长的 Al 毒作用不明显, 故外源添加 200 mg/kg Al, 将 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用适量去离子水溶解、施入土壤混匀, 预培养 2 周。试验选用 3 种改良剂, 共设置 4 个处理, 分别为 CK (不施加改良剂)、CMP (4.70 g/kg)、 $MgCO_3$ (1.85 g/kg)、 KH_2PO_4 (2.71 g/kg), 其中 CMP 和 KH_2PO_4 按 P 和土壤交换 Al 的摩尔比为 1:1 进行添加, $MgCO_3$ 按 Mg 和 Al 的摩尔比为 2:1 添加, 每处理 4 次重复, 随机排列。每盆装土 1 kg (烘干基, 过 5 目尼龙筛), 分别加入不同改良剂、混匀。每盆扦插 4 株景天幼苗, 定期浇水, 使土壤含水量维持在最大田间持水量的 70% 左右。盆栽试验移栽时间为 2019 年 4 月 13 日, 于 2019 年 7 月 31 日收获。

1.2.2 不同浓度钙镁磷肥对土壤性质和伴矿景天生长与重金属吸收性的影响试验 (试验二)

试验设置 5 个处理, 分别为 CK (未添加 CMP)、P1 (添加 2.35 g/kg CMP)、P2 (添加 4.70 g/kg CMP)、P3 (添加 9.39 g/kg CMP) 和 P4 (添加 18.8 g/kg CMP); CMP 的添加量分别按 P 和土壤交换态 Al 的摩尔比 1:1、2:1、3:1 和 4:1 进行; 每个处理设置 4 次重复, 其余同上。

1.3 测定指标及分析方法

植物样品: 收获后分根系和地上部, 地上部再分茎和叶, 去离子水洗净后 75 °C 烘干至恒重, 称重、粉碎, 用于全量 Cd、Zn、Al 和 P 浓度的测定。土壤样品: 伴矿景天扦插苗移栽一个月后, 采用对角线采样法取土样约 50 g, 风干后分别过 10 目和 100 目尼龙筛、保存, 用于土壤性质的测定。土壤和植物样品采用高压罐密闭, 于烘箱中 105 °C 消解 7 h, 其中土壤和植物样品分别采用 5 mL 浓 HCl 和 5 mL 浓 HNO_3 , 6 mL 浓 HNO_3 和 2 mL H_2O_2 的混合液消解。土壤有效态 Cd、Zn 采用 0.01 mol/L $CaCl_2$ 进行提取, 土水比为 1:10。消解液和提取液中的 Cd 和 Zn 用火焰原子吸收分光光度法或石墨炉原子吸收分光光度法 (SpectrAA

220FS, 220Z, Palo Alto, Varian, CA) 进行测定; 土壤 pH 用电位法测定, 土水比为 1:2.5。土壤交换 Al 采用 1 mol/L KCl 进行提取, 土水比为 1:10。土壤交换 Al 和植株 Al 浓度均采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, Optima 8000, Perkin Elmer, Waltham, MA) 测定。土壤速效 P 参照《土壤农化分析》^[22], 其中土壤速效 P 采用 0.05 mol/L HCl-0.025 mol/L (1/2 H₂SO₄) 提取, 然后土壤速效 P 和植物全 P 浓度采用钼锑抗比色法测定。

在重金属全量及有效态提取和测定过程中, 采用土壤标准物质 (GBW07405) 和植物标准物质 (GBW10048) 进行质量控制, 并做空白试验和重复。标准物质的测定结果均在允许范围之内。所用试剂均为优级纯, 实验所用水均为超纯水。

1.4 数据处理

所有数据采用 SPSS 25.0 和 Microsoft Excel 10 进行统计分析和制图。不同处理间的差异性分析通过单因素方差分析和多重比较 (LSD) 实现, 显著性水平设为 5%, 相关分析为 Pearson 相关。

2 结果与分析

2.1 不同改良剂对部分土壤化学性质和伴矿景天生长与重金属吸取修复效率的影响

2.1.1 施用改良剂对土壤性质的影响

与 CK 相比, 添加 MgCO₃ 和 CMP 显著提高了土壤 pH (表 1), 其中 MgCO₃ 处理的土壤 pH 上升了 0.80 个单位, 而 KH₂PO₄ 对土壤的 pH 值影响不大。不同改良剂对土壤交换 Al 浓度的影响也不同, 但 pH 升降幅度与土壤中交换 Al 浓度的变

化呈现出了较好的负相关关系 ($P=0.00$, $R^2=0.77$)。与 CK 相比, CMP、MgCO₃ 和 KH₂PO₄ 三个处理中的土壤交换 Al 分别降低了 9.82% 和 92.4% 和 31.8%。同时, 与对照相比, MgCO₃ 处理下土壤 CaCl₂ 提取态 Cd 和 Zn 分别下降了 35.6% 和 65.9%, 而另外两种改良剂的添加并未显著影响土壤 Cd 和 Zn 的有效性, 其中 CMP 处理还使土壤 CaCl₂ 提取态 Cd 浓度提高了 28.8%。此外, CMP 和 KH₂PO₄ 两个处理由于外源 P 的输入, 土壤速效 P 的浓度显著上升 ($P<0.05$)。

2.1.2 施用改良剂对伴矿景天生长的影响

由图 1A 和 1B 可以看出, 各处理的伴矿景天生物量由大到小为: 叶>茎>根。CMP 和 MgCO₃ 两个处理下伴矿景天生物量高于 CK, 其中 CMP 处理下的伴矿景天根茎叶生物量分别增加了 25.0%、52.5% 和 35.3%, 而 MgCO₃ 处理下景天各部位的生物量分别增加了 29.2%、35.0% 和 39.8%, 但与 CK 相比, 并无显著差异。相反地, KH₂PO₄ 处理抑制了景天生长, 其地上部 (茎+叶) 生物量比 CK 降低了 41.6%, 达到了显著水平 ($P<0.05$)。此外, 伴矿景天地上部 Al 吸收量与生物量的相关性分析表明, 随着伴矿景天对 Al 吸收量的增多, 伴矿景天生物量逐渐下降, 二者呈现显著的负相关 ($P=0.00$, $R^2=0.53$)。

2.1.3 施用改良剂对伴矿景天重金属吸收的影响

由图 1C 和 1D 得知, 各处理间伴矿景天不同部位 Al 浓度的分布规律为: 根>叶>茎, 且根中 Al 浓度远大于叶和茎中 Al 浓度; 按吸收量 (即伴矿景天各部位 Al 浓度乘干重) 计算, 4 个处理根的

表 1 不同土壤改良剂对土壤性质的影响

Table 1 Effects of different soil amendments on soil properties

Treatment	pH	Exchangeable Al (mg/kg)	CaCl ₂ -Cd (mg/kg)	CaCl ₂ -Zn (mg/kg)	Available P (mg/kg)
CK	3.92±0.01c	110.00±3.00a	0.59±0.05ab	8.23±0.74a	60.60±6.70b
CMP	4.06±0.04b	99.20±2.90b	0.76±0.11a	7.97±0.32a	107.00±5.00a
MgCO ₃	4.72±0.01a	8.35±2.80d	0.38±0.04b	2.81±0.30b	78.40±14.20b
KH ₂ PO ₄	3.98±0.00c	75.00±1.80c	0.57±0.05ab	7.95±0.24a	125.00±5.00a

Notes: data are expressed as $\bar{x} \pm s$, $n=4$. The different letters in the same column indicate that the difference is significant at the 5% level when tested by the LSD method.

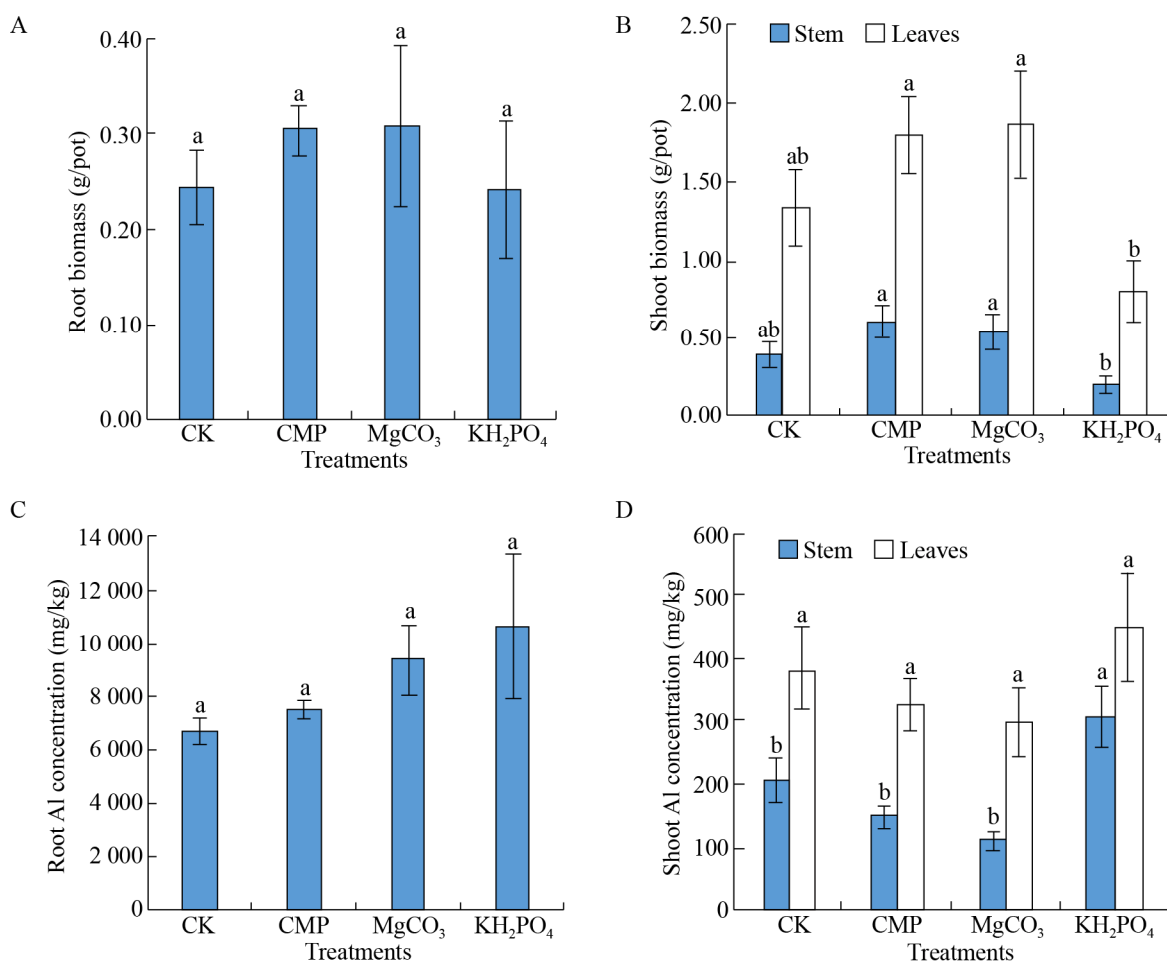


图1 不同改良剂对伴矿景天各部位生物量和Al浓度的影响

Fig. 1 Effects of different amendments on the biomass and Al concentrations in different parts of *S. plumbizincicola*. The error bars are SE, $n=4$. Different letters in the histogram of same color indicate significance at $P<0.05$ under different treatments. A and B represent the biomass (dry weight) in different parts of *S. plumbizincicola*. C and D represent the Al concentration in different parts of *S. plumbizincicola*.

Al吸收量分别占总吸收量的76.2%、76.9%、82.3%和82.7%，这表明Al主要富集在根系中而只有少量向地上部运输。KH₂PO₄处理下伴矿景天根、茎、叶中Al浓度均高于CK，且茎和叶中Al浓度显著高于MgCO₃处理，各处理间伴矿景天根系Al浓度差异不显著。

如图2A和2B所示，CK和KH₂PO₄两个处理下的Cd、Zn浓度均高于MgCO₃和CMP两个处理，且KH₂PO₄处理的Cd、Zn浓度最高。由图2C和2D可知，各处理植物地上部Cd的吸收量依次是MgCO₃>CMP>CK>KH₂PO₄。与对照相比，MgCO₃

和CMP处理下地上部Cd吸收量分别提高了37.4%和23.0%。地上部Zn的吸收量则依次是CMP>MgCO₃>CK>KH₂PO₄，与CK比较，CMP处理下地上部Zn吸收量提高了21.3%。整体看，CMP和MgCO₃两个处理对伴矿景天的Cd和Zn吸收的促进效果较好，但无显著性差异；而KH₂PO₄处理对伴矿景天重金属吸收的影响表现为显著抑制作用。进一步分析伴矿景天地上部Cd、Zn吸收量与Al吸收量的相关性，结果发现，伴矿景天对Al的吸收一定程度上抑制了其Cd的吸收($P=0.01$, $R^2=0.44$)，而对Zn的吸收影响则较小($P=0.02$, $R^2=0.26$)。

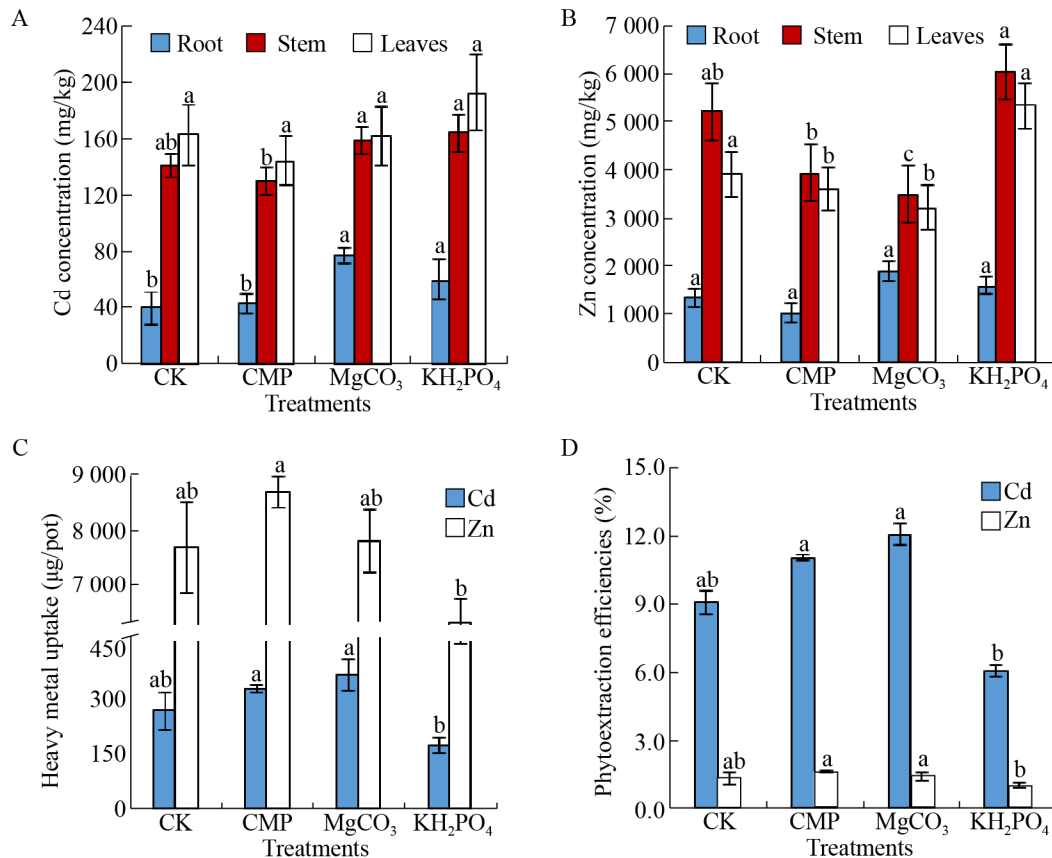


图2 不同改良剂对伴矿景天 Cd 和 Zn 浓度、吸收量和修复效率的影响

Fig. 2 Effects of different amendments on cadmium and zinc concentrations, uptake in different parts and phytoextraction efficiencies by *S. plumbizincicola*. The error bars are SE, $n=4$. Different letters in the histogram of same color indicate significance at $P<0.05$ under different treatments. A and B represent the Cd and Zn concentration in different parts in *S. plumbizincicola* respectively. C and D represent the heavy metal uptake and phytoextraction efficiencies in different parts in *S. plumbizincicola* respectively.

2.2 不同浓度钙镁磷肥对土壤性质和伴矿景天生长与重金属吸取修复效果的影响

2.2.1 施用改良剂对土壤性质的影响

添加了不同用量的钙镁磷肥后,土壤的基本性质如表 2 所示。施加 CMP 后, P1、P2、P3、P4 处理土壤 pH 较 CK 分别提高了 0.14、0.10、0.13 和 0.06 个单位。钙镁磷肥的添加对土壤交换 Al 浓度也有着显著影响,土壤交换 Al 浓度随着 CMP 浓度的增加呈现明显的下降趋势 ($P<0.05$);此外,不同用量 CMP 对土壤 pH 影响较小,可能是通过 P 与 Al 结合形成沉淀从而降低土壤中交换态 Al 的浓度,因此土壤 pH 与交换 Al 的相关性较弱

($P=0.47$, $R^2=0.03$)。与此同时,土壤速效 P 浓度不断递增,两者呈现很好的负相关关系 ($P<0.01$, $R^2=1.00$)。而 CMP 的添加并未显著改变土壤有效态 Cd 和 Zn 的浓度,尤其是 P3 处理。

2.2.2 施用改良剂对伴矿景天生长的影响

不同用量 CMP 对伴矿景天的生长造成了不同程度的影响(图 3A–B)。其中, P1、P2、P3 处理不同程度地提高了伴矿景天地上部生物量,分别提高了 35.6%、16.1%和 33.9%,但差异不显著,而 P4 处理则显著抑制了伴矿景天的生长。对比分析了本组试验与试验一中伴矿景天地上部 Al 吸收量与生物量的相关性分析结果,发现伴矿景天

表 2 不同添加量钙镁磷肥对土壤性质的影响

Table 2 Effects of different CMP application rates on soil properties

Treatment	pH	Exchangeable Al (mg/kg)	CaCl ₂ -Cd (mg/kg)	CaCl ₂ -Zn (mg/kg)	Available P (mg/kg)
CK	3.92±0.01d	115.0±4.0a	0.73±0.07ab	7.85±0.39a	48.3±2.4c
P1	4.06±0.01a	97.6±1.9b	0.60±0.04b	6.94±0.41a	94.2±8.9b
P2	4.02±0.01b	92.2±1.8bc	0.64±0.05ab	6.94±0.64a	105.0±13.0b
P3	4.05±0.01ab	89.4±2.5c	0.77±0.06a	7.01±0.48a	117.0±6.0b
P4	3.98±0.01c	60.4±2.6d	0.59±0.04b	6.95±0.32a	185.0±8.0a

Data are expressed as $\bar{x} \pm s$, $n=4$. The different letters in the same column indicate that the difference is significant at the 5% level when tested by the LSD method.

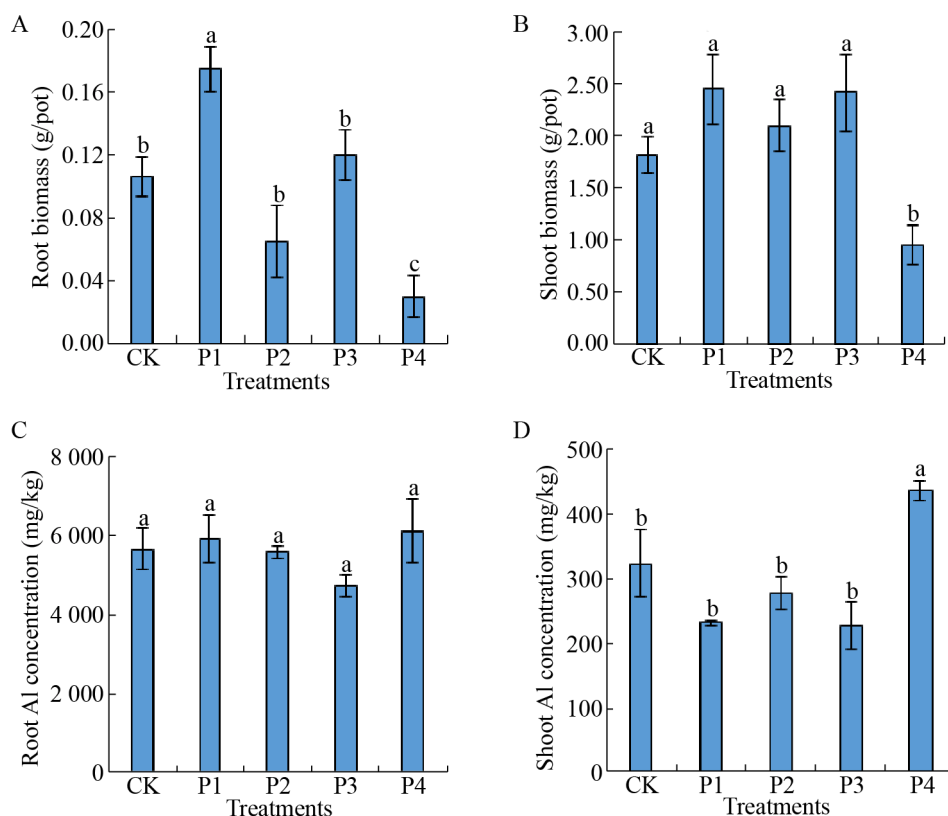


图 3 钙镁磷肥添加量对伴矿景天生物量和 Al 浓度的影响

Fig. 3 Effects of CMP application on root and shoot biomass and aluminum concentrations of *S. plumbizincicola*. The error bars are s , $n=4$. Different letters in the histogram of same color indicate significance at $P<0.05$ under different treatments. A and B represent the biomass (dry weight) in different parts of *S. plumbizincicola*. C and D represent the Al concentration in different parts of *S. plumbizincicola*.

地上部 Al 吸收量与生物量的相关性不如试验一强 ($P=0.01$, $R^2=0.03$), 主要是由于本组试验中 CMP 不同添加量对伴矿景天的生长发育影响较小。

2.2.3 施用改良剂对伴矿景天重金属吸收的影响

在 4 个 CMP 添加量处理下, 伴矿景天根系 Al 浓度基本相同 (图 3C), 根系 Al 浓度远高于地上部, 约是后者的 20 倍, 表明伴矿景天根系是

Al 的主要储存部位。各处理间伴矿景天地上部 Al 浓度的大小关系为: $P4>CK>P2>P1>P3$, 但 P4 处理的伴矿景天地上部 Al 浓度显著高于其余 4 个处理 (图 3D)。与 CK 相比, 施加 CMP 的处理并未显著降低伴矿景天体内 Al 浓度, 反而高量 CMP 处理增加了植物体内 Al 浓度。由图 4A 和 4B 可知, 与 CK 相比, P1、P2 和 P3 处理并未显著降

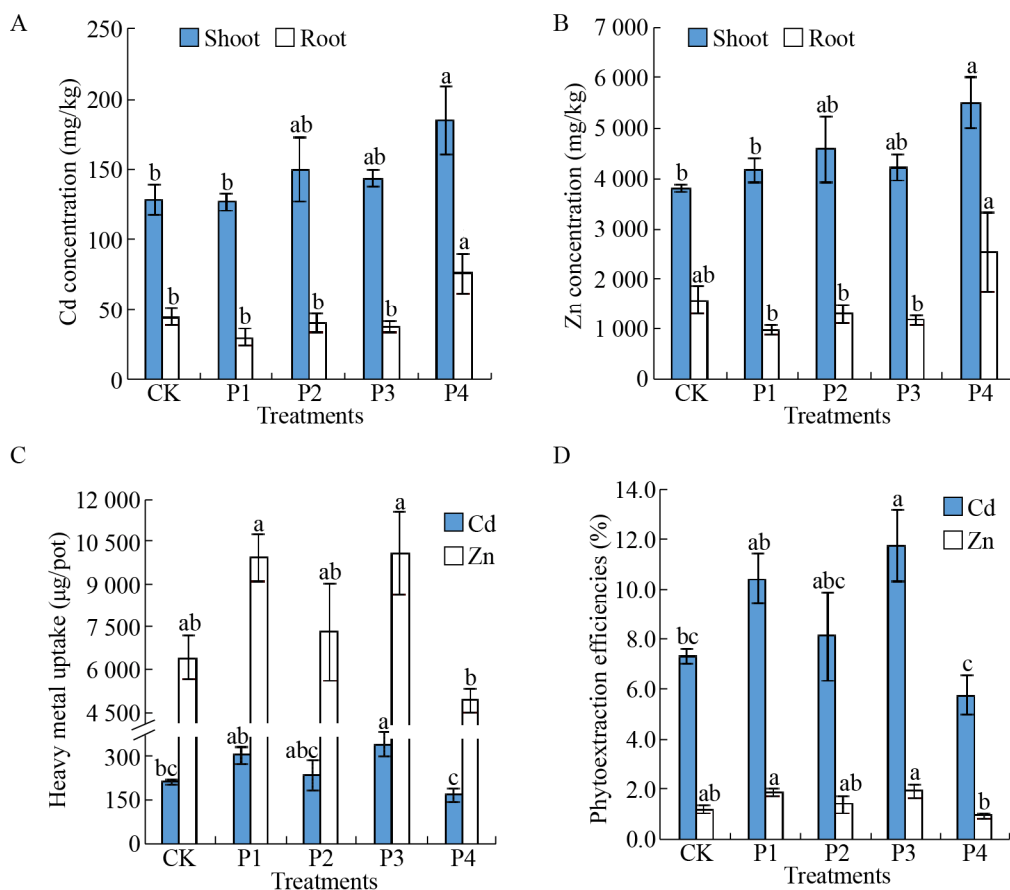


图4 钙镁磷肥添加量对伴矿景天 Cd 和 Zn 浓度、吸收量和修复效率的影响

Fig. 4 Effects of CMP application on cadmium and zinc concentrations, uptake in different parts and phytoextraction efficiencies of *S. plumbizincicola*. The error bars are *s*, *n*=4. Different letters in the histogram of same color indicate significance at $P<0.05$ under different treatments. A and B represent the Cd and Zn concentration in different parts in *S. plumbizincicola* respectively. C and D represent the heavy metal uptake and phytoextraction efficiencies in different parts in *S. plumbizincicola* respectively.

低伴矿景天地上部 Cd 和 Zn 浓度，而 P4 处理使景天地上部 Cd 和 Zn 的浓度分别升高了 23.0% 和 31.0%，差异达到显著水平，这可能与 P4 处理下伴矿景天地上部生物量较小有关。从图 4C 和 4D 可以看到，P3 处理显著促进了伴矿景天地上部 Cd 的吸收，Cd 提高了 60.4%，Zn 提高了 56.5%；P1 和 P2 处理虽然促进了伴矿景天地上部重金属的吸收，但增幅不大。P4 处理则降低了伴矿景天 Cd 和 Zn 的吸收量。此外，伴矿景天 Al 吸收量与 Cd、Zn 吸收量的相关性分析结果表明，随着 Al 吸收量的增加，伴矿景天 Cd、Zn 吸收有一定程

度的降低，但 Al 吸收量与 Cd、Zn 吸收量之间的相关性不强。

3 讨论

土壤 pH 是影响超积累植物对 Cd、Zn 吸收性的重要因素^[23-24]，这或许是因为低 pH 土壤环境中，过多活性 Al 溶出而导致超积累植物受到 Al 毒害作用。伴矿景天作为一种 Cd 和 Zn 的超积累植物，近年来关于酸性土壤中伴矿景天的重金属吸取修复已开展了大量研究工作^[25-27]，但有关强酸性土壤上伴矿景天受 Al 毒害的具体影响方面

少有详细报道。最先对伴矿景天 Al 毒害作用进行系统研究的是 Zhou 等^[28], 其研究结果发现, 当 pH 5.00 且 Al 添加浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 以及土培体系中交换 Al 浓度达到 0.33 cmol (+)/kg 时, Al 就会显著抑制伴矿景天的生长和 Cd、Zn 吸收, 这为伴矿景天受 Al 毒害作用提供了有力证据。相关研究认为^[10], 适宜伴矿景天吸取修复的 pH 在 5.5 左右, 而当 $\text{pH} < 5.5$ 时, 伴矿景天的生长和重金属吸收效率可能会受到抑制。因为随着土壤 pH 的降低, 土壤溶液中过多的 H^+ 会和土壤固相中 Al^{3+} 交换从而导致 Al 溶出量增加, 抑制了植物的根系发育和养分吸收; 且在污染土壤的伴矿景天连续吸取修复过程中, 土壤 pH 随伴矿景天种植年限的增加而降低, 这极大增加了伴矿景天受 Al 毒害作用的风险。Li 等^[11]研究发现, 土壤 pH 为 3.6 时, 伴矿景天地上部生物量受到显著抑制, 可能是土壤 pH 过低导致 Al 毒性增强从而抑制伴矿景天生长和重金属吸收; 低 pH 土壤环境中交换 Al 溶出量增大, 抑制了伴矿景天生长和重金属吸收^[29]。在本试验中, CK 组土壤 pH 低于 4.0, 且交换 Al 的浓度显著高于其他处理, 达 100 mg/kg (表 1 和表 2); 伴矿景天地上部生物量仅为 1.80 g/pot (图 1 和图 3), 远低于 Wu 等^[10]所报道的 8.70 g/pot 的平均水平。本试验结果与前期研究一致, 表明伴矿景天可能是一种 Al 敏感植物, 易在酸性土壤尤其是强酸性土壤中受到 Al 毒害作用, 导致重金属吸取修复效率降低。

MgCO_3 是一种碱性改良剂, 在酸性土壤上施用不仅能够提高土壤 pH、还能为植物的生长提供 Mg 源。本试验中, MgCO_3 添加后土壤中碱性成分如 OH^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 等含量增加^[30], 显著提高了土壤 pH 从而降低了土壤中交换 Al, 这与前人的研究一致^[31]。然而伴矿景天的 Cd 和 Zn 修复效率并未显著提高 (图 2), 究其原因, 一是添加 MgCO_3 促使土壤中重金属形成氧化物沉淀, 降低生物有效性; 另外, pH 升高后土壤微生物群落结

构发生改变^[32], 通过生物化学作用形成一些高分子聚合物, 与重金属形成络合物而使其活性下降, 也降低了 Cd 和 Zn 的有效性, 抑制了景天重金属的吸收和积累, 其作用机理与石灰相似。 MgCO_3 处理下伴矿景天根 Al 浓度高于对照, 但茎和叶中 Al 浓度低于对照, 或许是 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 争夺膜转运蛋白和酶上的金属结合位点^[33], 一定程度上阻止了 Al 向伴矿景天地上部的转移。根中 Al 浓度升高可能是由于 MgCO_3 的添加促进了景天根系生长 (图 1) 和活力的增强, 使根系的吸收能力增强, 从而更多的 Al 进入根细胞内。 MgCO_3 添加后土壤 pH 显著上升, 改变了土壤溶液中 Al 的形态, 使羟基 Al 含量增加, 而植物也能吸收羟基 Al, 只是更难往植物地上部转移^[28]。

CMP 是一种多元素缓效性肥料, 除含有磷酸根 (PO_4^{3-}) 外, 还能提供大量的 Ca 和 Mg 等元素, 因其水溶液呈碱性而适宜于改良酸性土壤。本研究中, 添加不同浓度 CMP 后, 土壤 pH 上升, 但上升幅度不大, 施入时间过短可能是一个重要的因素^[34-35]。土壤中交换 Al 含量随 CMP 的添加逐渐降低 (表 2), 或许是钙镁磷肥中 P 和土壤中交换 Al 相互作用形成沉淀^[36-37]。本试验结果表明, 高量 (18.8 g/kg) 的 CMP 处理显著抑制了伴矿景天的生长和重金属吸收 (图 3 和图 4), 这可能是 CMP 中各成分含量高, 植物吸收营养不均衡所致^[38]; 也有文献报道适量 CMP 与其他改良剂 (如硅肥、有机肥和海泡石等) 配施比单施 CMP 对酸性土壤和植物生长的改良和促进作用更加有效^[39-40]。因此 CMP 能否作为酸性土壤改良剂及其施用量, 需综合考虑土壤性质而定。相比于 CMP, KH_2PO_4 对土壤 pH 的提高影响很小 (表 1), 这是由于 H_2PO_4^- 的电离大于水解, 使 H^+ 浓度大于 OH^- 浓度^[41], 其溶液呈酸性之故。因此, 尽管 KH_2PO_4 的添加显著降低了土壤中交换 Al 含量, 但由于土壤酸性强, 土壤中其他形态的活性 Al 仍大量存在, Al 毒胁迫依然明显, 抑制了伴矿景天的生长

和重金属吸收。而 CMP 作为一种碱性改良剂,一定程度上促进伴矿景天的生长和重金属吸收。根据土壤 pH 和植物生长的变化情况,分析和比较 CMP 和 KH_2PO_4 两种改良剂的主要成分和化学性质;推测 pH 的上升对于促进伴矿景天的生长和 Cd、Zn 吸收或许占据了主导地位,而 P 施入的作用则较小。总体而言,本试验所选用的几种改良剂除 KH_2PO_4 外, CMP 和 MgCO_3 都改善了土壤酸性并降低了土壤中交换 Al 含量,尤以 MgCO_3 对土壤酸性的改善最为明显。从植物生长的角度看,适量 CMP 和 MgCO_3 均能够促进伴矿景天生长和重金属吸收,其中 CMP 用量为 9.39 mg/kg 时,伴矿景天对 Cd 的吸收显著高于对照,Zn 吸收无差异(图 4),其余用量处理以及施加 MgCO_3 则效果不显著,根据这一试验结果,我们推测 Al 并不一定是在伴矿景天的所有生育期都会产生抑制作用;假设 Al 仅在植物生长的某一阶段对植物产生抑制作用,则应重点考虑改良剂的施用时期;但是否如此,有关机制有待进一步的探讨。此外,土壤改良剂种类繁多,有机改良剂(绿肥、动物粪便、作物残渣和有机酸等)能在短期内直接增加土壤 pH、降低 Al 浓度并中和土壤酸度,但其对土壤 pH 的影响因所选改良剂性质和土壤性质与初始 pH 值等因素而变^[42-43],应根据实际情况选择。一些传统改良剂如石灰、磷石膏等,普遍存在功能单一、用量过多导致环境负荷大。近年来一些新型改良剂如水解聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、纳米羟基磷、聚乙烯醇等一系列高分子聚合物在酸性土壤改良方面展示出了广泛的应用前景,未来可着重于改良剂种类的选用和配施方法的探索。

4 结论

不同改良剂添加后土壤性质变化趋势不同。钙镁磷肥和 MgCO_3 添加后土壤 pH 上升,交换性 Al 浓度下降。 KH_2PO_4 的添加虽降低了土壤交换 Al,但对土壤 pH 无显著影响。适量钙镁磷肥可

显著提高伴矿景天生物量和 Cd、Zn 吸收性。本试验中 9.39 mg/kg 这一用量能够显著提高伴矿景天 Cd 吸收性,高于此量会抑制伴矿景天生长进而使其 Cd、Zn 吸收显著降低;施用 MgCO_3 能提高伴矿景天生物量和 Cd、Zn 吸收,施用 KH_2PO_4 抑制了伴矿景天生长。

REFERENCES

- [1] Ma JF, Chen ZC, Shen RF. Molecular mechanisms of Al tolerance in gramineous plants. *Plant Soil*, 2014, 381(1/2): 1–12.
- [2] Kochian LV, Piñeros MA, Liu JP, et al. Plant adaptation to acid soils: the molecular basis for crop aluminum resistance. *Ann Rev Plant Biol*, 2015, 66: 571–598.
- [3] He H, Li Y, He LF. Aluminum toxicity and tolerance in Solanaceae plants. *South Afr J Bot*, 2019, 123: 23–29.
- [4] Shen RF, Zhao XQ. The sustainable use of acid soils. *J Agric*, 2019, 9(3): 16–20 (in Chinese).
沈仁芳, 赵学强. 酸性土壤可持续利用. *农学学报*, 2019, 9(3): 16–20.
- [5] Guo JH, Liu XJ, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands. *Science*, 2010, 327(5968): 1008–1010.
- [6] Zhou H, Zeng M, Liu J, et al. Investigation and evaluation of Pb, Cd, Zn contamination in soybean planting soils of 4 typical mine zones in Hunan province, China. *J Agro-Environ Sci*, 2011, 30(3): 476–481 (in Chinese).
周航, 曾敏, 刘俊, 等. 湖南 4 个典型工矿区大豆种植土壤 Pb Cd Zn 污染调查与评价. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3): 476–481.
- [7] Li ZY, Ma ZW, Jan Van Der Kuijp T, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Sci Total Environ*, 2014, 468–469: 843–853.
- [8] Wang FP, Xiao NC, Zhou L, et al. Spatial distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in farmland of geochemical anomaly area in southwest Guangxi. *Environ Sci*, 2020, 41(2): 876–885 (in Chinese).
王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 等. 桂西南地球化学异常区

- 农田重金属空间分布特征及污染评价. 环境科学, 2020, 41(2): 876–885.
- [9] Zhou T, Zhu D, Wu LH, et al. Repeated phytoextraction of metal contaminated calcareous soil by hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola*. Int J Phytoremediat, 2018; 20(12): 1243–1249.
- [10] Wu LH, Zhou JW, Zhou T, et al. Estimating cadmium availability to the hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola* in a wide range of soil types using a piecewise function. Sci Total Environ, 2018, 637–638: 1342–1350.
- [11] Li Z, Jia MY, Christie P, et al. Use of a hyperaccumulator and biochar to remediate an acid soil highly contaminated with trace metals and/or oxytetracycline. Chemosphere, 2018, 204: 390–397.
- [12] Fan YQ, Li Z, Zhou T, et al. Phytoextraction potential of soils highly polluted with cadmium using the cadmium/zinc hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola*. Int J Phytoremediat, 2019, 21(8): 733–741.
- [13] Sun X, Li Z, Wu LH, et al. Root-induced soil acidification and cadmium mobilization in the rhizosphere of *Sedum plumbizincicola*: evidence from a high-resolution imaging study. Plant Soil, 2019, 436(1/2): 267–282.
- [14] Deng W, Luo KM, Li DM, et al. Overexpression of an Arabidopsis magnesium transport gene, AtMGT1, in Nicotianabenthiana confers Al tolerance. J Exp Bot, 2006, 57(15): 4235–4243.
- [15] Yang JL, You JF, Li YY, et al. Magnesium enhances aluminum-induced citrate secretion in rice bean roots (*Vignaumbellata*) by restoring plasma membrane H⁺-ATPase activity. Plant Cell Physiol, 2007, 48(1): 66–73.
- [16] Liao H, Wan HY, Shaff J, et al. Phosphorus and aluminum interactions in soybean in relation to aluminum tolerance.exudation of specific organic acids from different regions of the intact root system. Plant Physiol, 2006, 141(2): 674–684.
- [17] Jiang HX, Tang N, Zheng JG, et al. Phosphorus alleviates aluminum-induced inhibition of growth and photosynthesis in Citrus grandis seedlings. Physiol Plantarum, 2010, 137(3): 298–311.
- [18] Sun ZL, Yao ZQ. Contribution of calcium magnesium phosphate fertilizer and thoughts of development. Chem Fertil Ind, 2017, 44(5): 1–4, 50 (in Chinese).
- 孙志立, 姚之琦. 钙镁磷肥的贡献与发展思考. 化肥工业, 2017, 44(5): 1–4, 50.
- [19] Garrido F, Illera V, Vizcayno C, et al. Evaluation of industrial by-products as soil acidity amendments: chemical and mineralogical implications. Eur J Soil Sci, 2003, 54(2): 411–422.
- [20] Li JY, Wang N, Xu RK, et al. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation. Pedosphere, 2010, 20(5): 645–654.
- [21] Dai ZM, Zhang XJ, Tang C, et al. Potential role of biochars in decreasing soil acidification—A critical review. Sci Total Environ, 2017, 581–582: 601–611.
- [22] Bao SD. Soil and Agricultural Chemistry Analysis. Beijing: China Agriculture Press, 2000 (in Chinese). 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [23] Wang AS, Angle JS, Chaney RL, et al. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. Plant and Soil, 2006, 281(1/2): 325–337.
- [24] Cao XY, Tan CY, Xie YC, et al. Effect of soil pH and total cadmium concentration of soil on the remediation efficiency of *Sedum plumbizincicola*. Res Environ Sci, 2019, 32(9): 1604–1612 (in Chinese). 曹雪莹, 谭长银, 谢雨呈, 等. 土壤 pH 和 Cd 全量对伴矿景天修复效率的影响. 环境科学研究, 2019, 32(9): 1604–1612.
- [25] Cheng C, Gao WY, Hu PJ, et al. Effects of phytoextraction and stabilization on Cd uptake by rice. Soils, 2017, 49(3): 476–481 (in Chinese). 程晨, 高文娅, 胡鹏杰, 等. 植物吸取修复及钝化处理对后茬水稻镉吸收的影响. 土壤, 2017, 49(3): 476–481.
- [26] Cao YY, Hu PJ, Cheng C, et al. Effect of phosphate and zinc amendment at paddy season on cadmium absorption in rice and *Sedum plumbizincicola*. J Ecol Rural Environ, 2018, 34(3): 247–252 (in Chinese). 曹艳艳, 胡鹏杰, 程晨, 等. 稻季磷锌处理对水稻和伴矿景天吸收镉的影响. 生态与农村环境学报, 2018, 34(3): 247–252.
- [27] Zhu HR, Zhou LH, Yang F, et al. Phytoremediation effects and contrast of *Sedum alfredii* and *Sedum plumbizincicola* on Cd/Zn contaminated soil. Ecol Environ Sci, 2019, 28(2): 403–410 (in Chinese). 朱凰榕, 周良华, 阳峰, 等. 两种景天修复 Cd/Zn 污

- 染土壤效果的比较. 生态环境学报, 2019, 28(2): 403–410.
- [28] Zhou JW, Li Z, Zhou T, et al. Aluminum toxicity decreases the phytoextraction capability by cadmium/zinc hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola* in acid soils. *Sci Total Environ*, 2019: 134591, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134591.
- [29] Wang SY, Yuan SL, Su LT, et al. Aluminum toxicity in alfalfa (*Medicago sativa*) is alleviated by exogenous foliar IAA inducing reduction of Al accumulation in cell wall. *Environ Exp Bot*, 2017, 139: 1–13.
- [30] Conyers MK, Mullen CL, Scott BJ, et al. Long-term benefits of limestone applications to soil properties and to cereal crop yields in southern and central New South Wales. *Austr J Exp Agric*, 2003, 43(1): 71–78.
- [31] Cristancho RJA, Hanafi MM, Omar SRS, et al. Aluminum speciation of amended acid tropical soil and its effects on plant root growth. *J Plant Nutrit*, 2014, 37(6): 811–827.
- [32] Chen YQ, Zhang Y, Chen GL. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: a review. *Ecol Environ Sci*, 2016, 25(8): 1419–1424 (in Chinese).
陈远其, 张煜, 陈国梁. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展. 生态环境学报, 2016, 25(8): 1419–1424.
- [33] Bose J, Babourina O, Rengel Z. Role of magnesium in alleviation of aluminium toxicity in plants. *J Exp Bot*, 2011, 62(7): 2251–2264.
- [34] Yu XL, Yang FS, Zhou D, et al. Dynamic effect of calcium-magnesia phosphate fertilizer on chemical properties of paddy soil and laterite. *Jiangsu J Agric Sci*, 2018, 34(5): 1042–1047 (in Chinese).
余小兰, 杨福锁, 周丹, 等. 钙镁磷肥对水稻土和砖红壤土壤化学性状的动态影响. 江苏农业学报, 2018, 34(5): 1042–1047.
- [35] Wang XM, Ding YZ, Zheng XQ, et al. Cadmium uptake in paddy rich under combined regulation of soil application of calcium magnesium phosphate and leaf spraying of Si/Se. *Chin J Environ Eng*, 2016, 10(11): 6383–6391 (in Chinese).
王小蒙, 丁永祯, 郑向群, 等. 根施钙镁磷肥与叶喷硅/硒联合调控水稻镉吸收. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6383–6391.
- [36] Park JH, Lamb D, Paneerselvam P, et al. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils. *J Hazardous Mater*, 2011, 185(2/3): 549–574.
- [37] Qian LB, Chen BL, Hu DF. Effective alleviation of aluminum phytotoxicity by manure-derived biochar. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(6): 2737–2745.
- [38] Li P, Wang XX, Zhang TL, et al. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil. *J Environ Sci*, 2008, 20(4): 449–455.
- [39] Zou FZ, Long XX, Yu GW, et al. *In-situ* remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments—evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability. *J Agro-Environ Sci*, 2017, 36(9): 1787–1795 (in Chinese).
邹富桢, 龙新宪, 余光伟, 等. 混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应——基于重金属形态和植物有效性的评价. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1787–1795.
- [40] Zeng SY, Ding LZ, Ma SS, et al. Effect of biogas residue, potassium humate and calcium-magnesium phosphate application on improving soil in degraded *Carya cathayensis* forest and its nut yield. *Jiangsu J Agric Sci*, 2019, 35(3): 618–623 (in Chinese).
曾诗媛, 丁立忠, 马闪闪, 等. 施用沼渣、黄腐酸钾、钙镁磷肥对退化山核桃林的改土和增产效果. 江苏农业学报, 2019, 35(3): 618–623.
- [41] Schefe CR, Patti AF, Clune TS, et al. Interactions between organic amendments and phosphate fertilizers modify phosphate sorption processes in an acid soil. *Soil Sci*, 2008, 173(7): 433–443.
- [42] Xu JM, Tang C, Chen ZL. Chemical composition controls residue decomposition in soils differing in initial pH. *Soil Biol Biochem*, 2006, 38(3): 544–552.
- [43] Rukshana F, Butterly CR, Baldock JA, et al. Model organic compounds differ in their effects on pH changes of two soils differing in initial pH. *Biol Fertil Soils*, 2011, 47(1): 51–62.

(本文责编 陈宏宇)