

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.008

黄皓, 周通, 吴龙华, 等. 滇西某油用牡丹种植区镉铅污染及钝化修复效果评估. 土壤, 2020, 52(5): 927–934.

滇西某油用牡丹种植区镉铅污染及钝化修复效果评估^①

黄皓^{1,2}, 周通², 吴龙华^{2*}, 李华^{1*}, 李加迅³

(1 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 农业农村部重金属污染防治重点实验室, 南京 210008; 3 兰坪县农业农村局农业技术推广中心, 云南怒江 673100)

摘要: 油用牡丹是一种新型的木本食用油料植物, 其在重金属污染耕地上的生产安全性鲜有报导。本文对云南西部某矿区周边油用牡丹种植区的土壤和植物镉(Cd)、铅(Pb)污染状况进行调查, 并结合田间小区试验探讨中重度污染耕地化学钝化修复的可行性。结果表明, 油用牡丹种植区的土壤和植物可食部分存在严重的 Cd、Pb 污染, 土壤全量 Cd、Pb 较风险筛选值(GB 15618—2018)的超标率分别为 100% 和 82.8%; 油用牡丹籽粒中 Cd 和 Pb 含量超标率高达 100% 和 82.1%(GB 2762—2017), 中药材牡丹皮中 Cd 超标率也高达 77.1% 以上。钝化修复显著提高了中重度污染耕地上油用牡丹根系生物量和根长, 但对其成活率和株高无显著影响。生石灰和海泡石复合钝化剂施用显著降低了土壤 CaCl_2 提取态 Cd、Pb 含量, 降幅在 56% 和 59% 以上, 且随着钝化剂用量的增加钝化效果显著增强。虽然钝化修复显著降低了重度污染土壤上牡丹皮 Cd 含量, 但牡丹皮 Cd 含量仍存在较高的超标风险。为保证中重度污染耕地的油用牡丹生产安全性, 应提高钝化剂施用量以持续降低污染土壤中重金属有效性, 并加强土壤和农产品 Cd、Pb 的协同监测。

关键词: 重金属污染; 油用牡丹; 化学钝化修复; 黏土矿物

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Assessment on Cd and Pb Pollution and Remediation by Chemical Stabilization in Oil Peony Planting Land in West Yunnan Province

HUANG Hao^{1,2}, ZHOU Tong², WU Longhua^{2*}, LI Hua^{1*}, LI Jiaxun³

(1 College of Environmental & Resource Sciences of Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210008, China; 3 Agricultural Technology Extension Center, Lanping County Agricultural and Rural Bureau, Nujiang, Yunnan 673100, China)

Abstract: Oil peony (*Paeoniasuffruticosa* Andr.) is the new woody edible oil plant in China, but the safe production of oil peony growing in heavy metal polluted soil is still unclear. In this study, a survey of cadmium (Cd) and lead (Pb) pollution in oil peony planting land around a mining area in west of Yunnan Province was conducted, and the field experiments were also carried out to study the feasibility of chemical stabilization remediation for safe production of oil peony in moderately and severely polluted soils. The survey results showed that Cd and Pb pollution were very serious in the soils and plant edible parts of oil peony planting land, and there were 100% and 82.8% soil samples with Cd and Pb concentrations exceeding the risk screening value (GB 15618—2018), respectively. Due to the serious soil pollution, Cd and Pb concentrations in oil peony seeds and Cd concentration in peony barks sampled from the polluted soils all had high exceeding rates. In the moderately and severely polluted soils, chemical stabilization remediation had no significant effects on the survival rate and plant height of oil peony, but increased the root biomass and root length of oil peony. The combined application of lime and sepiolite decreased soil CaCl_2 extracted Cd and Pb concentrations by 55.8% and 59.2%, respectively, and the efficiency of stabilization increased with the dosage of stabilizing agents. No significant differences was found in Pb concentrations in peony bark, but soil remediation decreased Cd concentration in peony bark significantly. However, Cd concentration in peony bark was still high in the severely polluted soils

①基金项目: 云南省科技厅重点研发计划项目(2018BC003、2018BB017)和国家重点研发计划项目(2018YFC1802600)资助。

* 通讯作者(lhwu@issas.ac.cn; lihua@sxu.edu.cn)

作者简介: 黄皓(1994—), 男, 江苏扬州人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属修复工作。E-mail: 1575907496@qq.com

after remediation. Thus, more stabilizing agent should be applied to ensure the safe production of oil peony in moderately and severely polluted soils, and the cooperative monitoring of Cd and Pb in soil and agricultural products should be enhanced.

Key words: Heavy metal pollution; Oil peony; Chemical stabilization; Clay minerals

耕地是农业生产的重要资源,对当地居民生产生活具有不可替代的作用。云南省属山地高原地形,平原、台地、丘陵和山地面积分别占全省国土面积的 4.85%、1.55%、4.96% 和 88.64%,滇西区域的耕地面积仅占全省 4.64%^[1]。受到多金属矿区采选活动的影响,滇西矿区周边的土壤均存在不同程度的镉(Cd)、铅(Pb)污染,并对当地农业生产安全和人体健康产生较大的危害^[2-3]。油用牡丹作为一种新型的木本食用油料植物,由于其观赏价值、药用价值、生态效益、经济效益和社会效益较高,而被广泛地在山东、河南、湖北等地种植^[4-5]。目前,油用牡丹籽已制定了行业标准^[6]且牡丹籽油被卫生部批准作为新资源食品^[7],而牡丹皮也是收录于《中国药典》的一味传统中药。在全国油用牡丹种植蓬勃发展的大形势下,自 2013 年起油用牡丹种植在云南兴起,并成为高寒山区贫困群众脱贫致富的扶贫产业和环保生态产业^[8-9]。刘嘉^[9]的研究认为,油用牡丹种植可改善某钢厂生活区内的土壤环境质量,但并未考虑到油用牡丹种植可能存在的可食部分重金属污染状况。赵晓菊等^[10]则发现,矿区周边的土壤 Cu 含量过高会影响牡丹籽油品质。因此,需要探明油用牡丹在滇西重金属污染耕地上的生产安全性,并针对可能存在的 Cd、Pb 污染风险提出可行的修复技术。

我国当前重金属污染耕地修复技术主要有工程修复、化学淋洗修复、生物修复、化学钝化修复、农艺调控、替代种植以及联合修复等^[11-12]。土壤重金属污染修复需要考虑多种因素,修复方案通常根据重金属类型、污染程度、土壤性质,以及土地用途等来制定。化学钝化修复技术一般具有成本低廉、操作简单、见效快、边生产边治理的特点,适合于原位修复大面积的重金属污染农田。常用的钝化修复材料主要有黏土矿物、有机物料、含磷物质^[13]、生物质炭^[14]、碱性物质和氧化物等,而不同材料的结构成分、修复效果以及作用机制并不一致^[15]。施用生石灰是一项经济有效的土壤污染修复措施,通过提高土壤 pH 来增加土壤对重金属离子的专性吸附或形成难溶性沉淀,降低重金属有效性;但大量或长期施用石灰又易造成土壤板结和肥力下降等障碍因子,影响植物生长^[11, 16]。海泡石则是一种来源广泛、价格低廉且比表面积大的纤维状多孔富镁硅酸盐黏土矿物,通过吸附、离子交

换、配位反应和共沉淀等反应钝化土壤中重金属,并改善土壤环境质量^[15, 17-19]。湖南某地的 Cd 污染农田钝化修复后发现,石灰与海泡石配施对土壤有效态 Cd 和水稻 Cd 吸收的钝化效果显著优于单施海泡石和单施石灰处理,且对水稻产量无明显影响^[11, 20]。但在田间条件下,有关生石灰和海泡石应用于油用牡丹种植区土壤 Cd、Pb 污染修复方面的报道还很鲜见。

本研究拟对滇西某矿区周边已种植两年的油用牡丹种植区进行土壤和植物的采样调查,并选取调查区部分中、重度污染耕地开展化学钝化修复对油用牡丹生长影响的试验,通过对土壤全量和有效态 Cd、Pb 浓度,以及油用牡丹生长性状和 Cd、Pb 吸收特征变化的分析,评估油用牡丹种植区的 Cd、Pb 污染状况,探讨污染耕地化学钝化修复对油用牡丹安全生产的可行性,指导地方政府的农业扶贫产业。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

油用牡丹种植区地处云南省西部某县(26°22'17"N, 99°23'16"E),属低纬山地季风气候,多年平均气温 13.7℃,年均降水量为 1 008 mm,但时空分布不均。油用牡丹种植区上游约 4 km 处有一座铅锌矿,从 20 世纪 80 年代初起的无序采选、冶炼活动导致大量重金属随着灌溉水、大气沉降等途径进入周边农田,造成了严重的土壤重金属污染。2016 年 12 月依据地方政府的有关工作部署,通过产业结构调整,在矿区周边的污染耕地推广了约 300 亩的油用牡丹种植项目。研究区的土壤类型为紫色砂岩发育的紫色土,其基本性质见表 1。

1.2 污染调查

本研究针对约 100 亩的油用牡丹种植区域,开展土壤和植物的采样调查工作。2018 年 8 月在油用牡丹生长两年后采集成熟的油用牡丹籽粒和牡丹皮(去除木质部后的牡丹根表皮)样品,以及对应点位的表层土壤样品(0~20 cm),共设 35 个采样点位。

1.3 钝化修复试验

2017 年 12 月,在油用牡丹种植项目推广一年后,首先选择紧邻调查区的约 2 亩中度污染耕地(全量 Cd 和 Pb 分别为 2.23~3.59 mg/kg 和 100~165 mg/kg)开展化学钝化修复对油用牡丹生长和重金属吸收影

表 1 供试土壤基本性质
Table 1 Basic properties of tested soils

研究区	pH	有机质(g/kg)	速效氮(mg/kg)	有效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)	CEC(cmol/kg)
中度污染耕地	5.25	28.3	214	1.89	148	14.6
重度污染耕地	6.81	53.3	140	3.23	152	8.83

响的小区试验。中度污染耕地钝化剂为海泡石和生石灰按质量比 9:1 进行混合,设置对照 1(CK1),10.1 t/hm² 海泡石+1.12 t/hm² 生石灰(LS1), 20.2 t/hm² 海泡石+2.24 t/hm² 生石灰(LS2)和 40.4 t/hm² 海泡石+4.48 t/hm² 生石灰(LS3)共 4 个处理,每个处理设 3 次重复,共计 12 个试验小区,每个小区面积 100 m²。在中度污染耕地试验的基础上,2018 年 12 月继续选择紧邻调查区约 4 亩的重度污染耕地(全量 Cd 和 Pb 分别为 25.0 ~ 68.5 mg/kg 和 710 ~ 3 098 mg/kg)开展化学钝化修复试验,设置对照 2(CK2)和 22.4 t/hm² 海泡石+4.50 t/hm² 生石灰的钝化剂处理(LS4),每处理设置 3 次重复,每小区面积 400 m²。由于调查区的土壤重金属污染变异程度较大,试验小区均采用随机区组的排列方式。每个试验小区钝化剂施用后,机械翻耕使钝化剂与土壤混合均匀。每个小区施肥、起垄后,移栽油用牡丹种苗,每亩施用 60 kg 的复合肥做基肥(N:P₂O₅:K₂O=13:5:7)。钝化剂施用前(钝化前),采集试验小区的土壤表层样品(0 ~ 20 cm)。2018 年 8 月和 2019 年 8 月,分别采集中度和重度污染耕地试验小区的土壤以及油用牡丹皮、细根等样品(种植一年的植株未开花结籽,钝化后),并测定油用牡丹的成活率与株高等指标。

1.4 样品分析与测定

土壤样品风干后分别过 10 目和 100 目网筛,供土壤有效态和全量 Cd、Pb 浓度测定。油用牡丹的籽粒、牡丹皮和细根样品用自来水、去离子水分别洗净,烘干后称重,然后把烘干的植物样品用不锈钢粉碎机粉碎后待测。土壤和植物样品全量 Cd、Pb 采用高压罐密闭消解法,其中土壤样品采用 10 ml 1:1 的 HCl-HNO₃ 混合液,植物样品采用 8 ml 1:3 的 H₂O₂-HNO₃ 混合液。土壤有效态 Cd、Pb 采用 0.01 mol/L CaCl₂

进行提取,土液比为 1 : 10。消解液和提取液中 Cd 和 Pb 浓度使用 ICP-MS(NexIon 2000, 美国 PerkinElmer)仪器进行测定。土壤 pH 用电位法测定,土水比为 1 : 2.5。细根长度利用 ImageJ 软件的插件 SmartRoot 计算。样品分析过程中采用国家标准参比物质(土壤: GBW07405(GSS-5); 植物: GBW(E)100348)进行分析质量控制,两种标准参比物质中,全量 Cd 和 Pb 的实测浓度均在标准值的允许误差范围内。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2016 及 SPSS 22.0 软件进行数据统计分析,中度污染土壤上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,重度污染土壤上不同处理间的差异性通过成对样本 T 检验进行分析,显著性水平定为 0.05。如果数据是呈非正态分布,进行对数转换后再统计分析。

2 结果与分析

2.1 油用牡丹种植区土壤镉铅污染状况

如表 2 所示,油用牡丹种植区的土壤 pH 范围介于 4.66 ~ 7.47,酸性至中性。中重度污染耕地土壤全量 Cd 和 Pb 介于 0.93 ~ 157 mg/kg 和 61.6 ~ 3 948 mg/kg,变异系数分别高达 181% 和 169%,说明油用牡丹种植区的土壤污染变异度极大,污染分布极不均匀。与 GB15618—2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》比较,土壤全量 Cd 和 Pb 超过风险筛选值的比例为 100%和 82.8%,超过风险管制值的比例也高达 97.1% 和 20.0%。总体来看,油用牡丹种植区存在着严重的土壤 Cd 和 Pb 污染,且土壤 Cd 污染程度高于 Pb。

表 2 油用牡丹种植区土壤 pH 和全量 Cd、Pb 统计分析
Table 2 Statistics of soil pH, total Cd and Pb concentrations in oil peony planting land

变量	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数(%)	超标率(%)	
						筛选值	管制值
pH	4.66	7.47	5.95	0.65	10.9	—	—
Cd (mg/kg)	0.93	157	16.4	29.6	181	100	97.1
Pb (mg/kg)	61.6	3 948	518	877	169	82.8	20.0

注: “—” 表示无数据。

2.2 油用牡丹籽粒和牡丹皮中镉铅含量

连续生长两年后，中重度污染耕地上油用牡丹籽粒的 Cd 和 Pb 含量范围介于 1.10~6.99 mg/kg 和 0.15~0.69 mg/kg，牡丹皮的 Cd 和 Pb 含量范围则介于 0.89~7.44 mg/kg 和 0.20~5.32 mg/kg(表 3)。与土壤全量 Cd、Pb 变异系数比较(表 2)，籽粒和牡丹皮的 Cd、Pb 含量变异系数较小。油用牡丹籽属于油料类粮食(GB/T 3120—2019)，在 GB2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》食品类别说明中油料类食品则属于坚果及籽类，而坚果及籽类的 Pb 和 Cd 限量标准分别

为 0.2 mg/kg 和 0.5 mg/kg。与上述标准比较，油用牡丹籽粒中 Pb 和 Cd 含量超标率分别为 82.1% 和 100%。ISO 18664: 2015《中医药—中药材重金属限量》中规定中药材的 Cd 和 Pb 限值分别为 2.0 mg/kg 和 10 mg/kg，2015 年版的《中国药典》则规定中药材的 Cd 和 Pb 限值分别是 0.3 mg/kg 和 5 mg/kg。依据上述标准，中药材牡丹皮中 Cd 浓度较《中医药—中药材重金属限量》和《中国药典》的超标率分别为 77.1% 和 100%，Pb 含量则不超标。因此，油用牡丹种植区的籽粒和牡丹皮 Cd 均超标严重，Pb 仅在籽粒中超标严重。

表 3 油用牡丹籽粒和牡丹皮的 Cd、Pb 含量变化
Table 3 Concentrations of Cd and Pb in oil peony seeds and barks

部位	重金属	极小值(mg/kg)	极大值(mg/kg)	均值(mg/kg)	标准差	变异系数(%)
籽粒	Cd	1.10	6.69	3.87	1.40	36.2
	Pb	0.15	0.69	0.32	0.15	47.0
牡丹皮	Cd	0.89	7.44	2.86	1.48	51.7
	Pb	0.20	5.32	1.18	1.03	87.8

2.3 中度污染土壤钝化修复

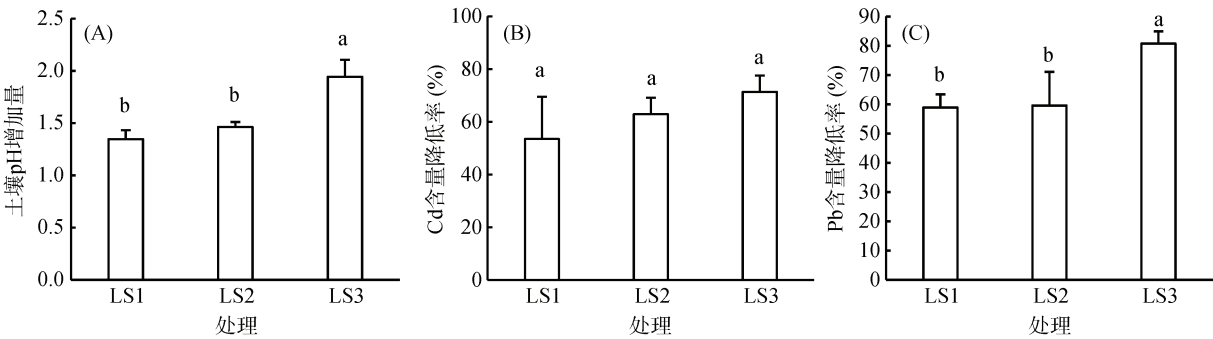
如图 1 所示，不同用量的钝化剂施用后土壤 pH 均显著上升，但土壤 CaCl₂ 提取态 Cd 和 Pb 含量显著下降。与钝化前土壤比较，LS1、LS2 和 LS3 钝化剂施用量下，土壤 pH 升高了 1.35、1.46 和 1.94 个单位，土壤 CaCl₂ 提取态 Cd 含量显著降低 55.8%、63.3% 和 71.5%，土壤 CaCl₂ 提取态 Pb 含量则显著降低 59.2%、60.1% 和 80.6%。随着钝化剂施用量的增加，中度污染土壤的 pH 增加量和 CaCl₂ 提取态 Cd、Pb 含量降低率显著上升。

如表 4 所示，不同用量钝化剂对中度污染土壤上油用牡丹成活率和株高均无明显的抑制作用，但牡丹皮和细根生物量(干重)以及细根长度显著增加了 113%~176%、794%~1838% 和 442%~714%，且 LS3 处理的细根生物量和根长最高。与 CK1 比较，

钝化处理对牡丹皮 Cd 和 Pb 含量以及细根 Cd 含量均无显著影响，但显著降低了细根 Pb 含量的 45.3%~63.0%。综上所述，LS3 处理下土壤有效态 Cd、Pb 含量以及油用牡丹的细根生物量最大，但 LS1 和 LS2 处理也具有较高的土壤有效态 Cd 和 Pb 钝化效率且差异较小。结合成本分析，中度污染耕地施用 10.1 t/hm² 海泡石+1.12 t/hm² 生石灰(LS1)即可取得较好的修复效果。

2.4 重度污染土壤钝化修复

参考中度污染土壤的钝化修复结果，重度污染土壤钝化剂(LS4)用量提高至 22.4 t/hm² 海泡石+4.5 t/hm² 生石灰。试验结果表明，钝化处理对重度污染土壤上油用牡丹成活率和株高也无显著影响，但显著提高了牡丹皮和细根生物量(干重)以及细根长度的 8.08%、275% 和 514%(表 5)。与对照 2(CK2)比较，钝化修复显著降低牡丹皮和细根 Cd 含量的 60.1% 和



(图中小写字母不同表示处理间差异达 $P<0.05$ 显著水平)

图 1 中度污染耕地钝化前后土壤 pH 和有效态 Cd、Pb 含量相对变化

Fig. 1 Changes in soil pH and Cd and Pb concentrations extracted by CaCl₂ before and after remediation in moderately polluted soils

表 4 不同用量钝化剂对中度污染土壤油用牡丹生长和 Cd、Pb 吸收的影响

Table 4 Biomass, root length, Cd and Pb concentrations of oil peony barks and roots in moderately polluted soil under different applied amounts of stabilizing agent

处理	成活率 (%)	株高 (cm)	生物量(g/株)		细根长 (m)	Cd(mg/kg)		Pb(mg/kg)	
			牡丹皮	细根		牡丹皮	细根	牡丹皮	细根
CK1	64.4	29.3 ± 4.0 a	11.1 ± 5.9 b	0.11 ± 0.11 c	2.31 ± 1.82 b	1.71 ± 0.42 a	3.21 ± 0.57 a	0.24 ± 0.01 a	6.73 ± 0.97 a
LS1	74.3	30.7 ± 2.9 a	30.6 ± 5.0 a	1.03 ± 0.50 b	12.5 ± 2.9 a	1.84 ± 0.92 a	4.63 ± 0.89 a	0.17 ± 0.04 a	3.68 ± 1.82 b
LS2	66.3	29.3 ± 2.1 a	23.6 ± 18.5 ab	1.01 ± 0.41 b	13.4 ± 4.9 a	1.87 ± 0.59 a	4.18 ± 1.04 a	0.25 ± 0.13 a	3.35 ± 0.79 b
LS3	60.6	26.3 ± 3.2 a	27.7 ± 4.3 a	2.20 ± 0.81 a	18.8 ± 4.2 a	1.63 ± 0.23 a	3.54 ± 0.45 a	0.19 ± 0.11 a	2.49 ± 1.63 b

注：结果以平均值 ± 标准差表示。同一列不同小写字母表示处理间一元方差分析差异显著(P<0.05)。

表 5 钝化处理对重度污染土壤油用牡丹生长和 Cd、Pb 吸收的影响

Table 5 Effects of stabilization remediation on oil peony growth and concentrations of Cd and Pb in peony barks and roots in severely polluted soils

指标	CK2	钝化处理(LS4)	
		钝化前	钝化后
成活率 (%)	41.3 ± 18.8 a	—	55.2 ± 18.2 a
株高 (cm)	29.6 ± 4.8 a	—	25.1 ± 3.9 a
牡丹皮生物量 (g/株)	33.6 ± 9.1 b	—	36.3 ± 8.1 a
细根生物量 (g/株)	0.59 ± 0.79 b	—	2.19 ± 1.21 a
细根长度 (m)	1.23 ± 0.89 b	—	7.56 ± 3.76 a
牡丹皮 Cd (mg/kg)	4.66 ± 1.23 a	—	1.86 ± 0.43 b
牡丹皮 Pb (mg/kg)	2.56 ± 1.53 a	—	1.04 ± 0.86 a
细根 Cd (mg/kg)	22.6 ± 23.3 a	—	9.14 ± 2.91 b
细根 Pb (mg/kg)	23.3 ± 19.1 a	—	18.6 ± 15.0 a
土壤 pH	—	6.56 ± 0.04 b	7.48 ± 0.16 a
土壤 CaCl ₂ 提取态 Cd (mg/kg)	—	3.91 ± 1.76 a	1.46 ± 0.59 b
土壤 CaCl ₂ 提取态 Pb (mg/kg)	—	0.81 ± 0.91 a	0.21 ± 0.21 b

注：结果以平均值 ± 标准差表示。同一行不同小写字母表示处理间配对样本 T 检验差异显著(P<0.05)；“—”表示无数据。

59.6%，但对牡丹皮和细根 Pb 含量无显著影响。与钝化前土壤比较，22.4 t/hm²海泡石+4.5 t/hm²生石灰(LS4)钝化处理后的土壤 pH 提高了 0.92 个单位，土壤 CaCl₂ 提取态 Cd 和 Pb 含量则从 3.91 mg/kg 和 0.81 mg/kg 下降至 1.46 mg/kg 和 0.21 mg/kg，显著降低了 62.6% 和 73.6%。

3 讨论

受矿区长期采选活动的影响，100 亩油用牡丹种植区的耕地土壤已受到严重的 Cd 和 Pb 污染，土壤 Cd 和 Pb 超过风险筛选值(GB15618—2018)的比例高达 100% 和 82.8%。赵筱青等^[21]采集同一个矿区周边农田的 14 个土壤样品，以国家 GB15618—1995《土壤环境质量标准》II 级标准衡量，土壤 Cd 和 Pb 的超标率为 100% 和 66.7%，本研究结果与此较为一致。即使与风险管制值比较(GB15618—2018)，油用牡丹种植区的土壤 Cd 和 Pb 超标率也高达 97.1% 和 20.0%。进一步分析发现，油用牡丹籽粒 Cd 和 Pb 含

量的超标率高达 100% 和 82.1%(GB2762—2017)，牡丹皮 Cd 含量也较 ISO 18664：2015《中医药—中药材重金属限量》和《中国药典》的限量超标高达 77.1% 和 100%。油用牡丹可食部分 Cd 和 Pb 含量严重超标，一方面与土壤严重污染有关，另一方面也与油用牡丹较高的 Cd 和 Pb 吸收能力有关。与调查区周边农田种植的油料作物以及发表文献中的油料作物比较(表 6)，本研究油用牡丹籽粒 Cd 和 Pb 生物富集系数分别为 0.97 和 0.002 1，均高于调查区周边农田种植的油菜、苏麻等油料植物。油用牡丹籽粒的 Cd 生物富集系数高达 0.97，与积累植物的生物富集系数(> 1)相近^[22]。除花生果仁外^[23]，油用牡丹籽粒的 Cd 生物富集系数同样也高于文献资料报道的油菜、大豆等油料植物可食部分的 Cd 生物富集。除了籽粒外，牡丹皮的 Cd 生物富集系数也高于山东、安徽等地采集的牡丹皮^[24]。因此，油用牡丹是一种对土壤 Cd、Pb 具有较强富集能力的油料植物。牡丹皮的 Cd 生物富集系数显著高于 Pb，这也可解释调查区的牡丹皮 Cd

含量超标率较高但 Pb 含量并未超标的现象。鉴于油用牡丹较高的 Cd、Pb 富集能力，采用钝化修复技术降低污染土壤的重金属有效性则是抑制油用牡丹 Cd、Pb 吸收的重要途径，以确保其可以安全利用。

表 6 研究区以及文献报道的不同油料植物可食部分的 Cd、Pb 生物富集系数
Table 6 Bioconcentration factors of Cd and Pb in edible parts of different oil plants in this study and literatures

数据来源	植物		土壤全量(mg/kg)		生物富集系数	
			Cd	Pb	Cd	Pb
本调查	油用牡丹	籽粒	0.93 ~ 157	61.6 ~ 3 948	0.97 (0.11 ~ 4.90)	0.002 1 (0.000 3 ~ 0.008 0)
	油用牡丹	牡丹皮	0.93 ~ 157	61.6 ~ 3 948	0.53 (0.047 ~ 2.40)	0.004 8 (0.000 5 ~ 0.01 4)
本调查区的周边 农田	油菜	籽粒	1.55 ~ 3.43	48.3 ~ 130	0.044 (0.029 ~ 0.057)	0.000 3 (0.000 1 ~ 0.000 5)
	苏麻	籽粒	3.27 ~ 3.72	95.1 ~ 103	0.024 (0.020 ~ 0.030)	0.000 7 (0.000 5 ~ 0.000 8)
	蓖麻	籽粒	1.89 ~ 2.09	53.5 ~ 59.7	0.044 (0.032 ~ 0.079)	0.000 2 (0.000 1 ~ 0.000 5)
	玉米	籽粒	1.48 ~ 3.53	34.0 ~ 82.9	0.013 (0.004 4 ~ 0.032)	0.000 8 (0.000 5 ~ 0.001 0)
	油菜	籽粒	4.24	95.8	0.36 (0.13 ~ 0.48)	0.003 4 (0.002 5 ~ 0.004 1)
文献	油菜 ^[25]	籽粒	6.42	768	0.12	0.005
	油菜 ^[26]	籽粒	0.19 ~ 1.34	—	0.99 (0.23 ~ 2.05)	—
	花生 ^[25]	果仁	6.42	768	0.55	0.004
	花生 ^[23]	果仁	0.078	28	1.31 (0.65 ~ 1.62)	0.008 (0.006 ~ 0.013)
	大豆 ^[27]	籽粒	3.04 ~ 23.9	280 ~ 6 450	0.81 (0.27 ~ 1.64)	0.059 (0.01 ~ 0.22)
	芝麻 ^[28]	籽粒	16.2 ~ 21.3	156 ~ 181	0.022 8	0.0047
	玉米 ^[29]	籽粒	10	400	0.14 (0.006 ~ 0.032)	0.003 (0.002 ~ 0.003)
	牡丹 ^[24]	牡丹皮	0.87 ~ 3.11	15.6 ~ 24.9	0.17 (0.15 ~ 0.23)	0.13 (0.12 ~ 0.14)

注：生物富集系数=植物可食部分含量(mg/kg)/土壤中含量(mg/kg)；“—”表示无数据。

不同用量钝化剂均显著提高了土壤 pH 并降低有效态 Cd 和 Pb 含量，这一结果与朱奇宏等^[20]和 Cao 等^[30]的报道结果基本一致。土壤 pH 的升高一方面会引起土壤颗粒表面负电荷的增加，提高重金属的吸附能力；另一方面也利于金属氧化物的存在，降低土壤可交换态 Cd 含量的同时提高可还原态和残渣态 Cd 含量^[20, 31]。此外，海泡石拥有较大的比表面积，通过对土壤溶液中重金属的吸附也可降低其有效性^[32]。中度污染土壤有效态 Cd 和 Pb 的钝化修复效率随着钝化剂用量的增加效果增强，这与朱奇宏等^[20]和孙约兵等^[17]的研究结果也一致。钝化修复对污染耕地上油用牡丹的成活率和株高均无显著影响，但却显著提高了牡丹皮和细根生物量以及细根长度，说明钝化修复对种植一年的油用牡丹根部生长的影响显著高于地上部。这一方面与钝化修复降低土壤 Cd 和 Pb 的生物毒性有关，另一方面也与黏土矿物海泡石改善了污染土壤结构差、生物活性低等性质相关^[17-18]，进而促进油用牡丹根系的生长。本研究中，牡丹皮主要采自油用牡丹的主根系，这些主根系是随着种苗一同移栽入土壤，而细根主要为移栽一年内从种苗主根系重新生长出的根系。与牡丹皮比较，细根生物量和根长的增加效果更显著，这进一步说明钝化修复可促进污染耕地上油用牡丹根系的生长。朱奇宏等^[20]和 Cao

等^[30]的研究结果表明，钝化修复条件下水稻、小青菜等植物体内的 Cd 含量与土壤有效态 Cd 存在显著的正相关。虽然钝化修复显著降低了土壤 CaCl₂ 提取态 Cd 和 Pb 含量，但中度污染土壤上牡丹皮 Cd 和 Pb 含量以及重度污染土壤上牡丹皮 Pb 含量并未出现显著下降，这说明土壤有效态重金属并不是影响本研究中油用牡丹 Cd、Pb 吸收的主要因素。因为钝化修复促进油用牡丹根系生长的同时，反而可能会导致根系从污染土壤中吸收更多的 Cd 和 Pb。

无论是中度还是重度污染土壤，虽然钝化修复后的牡丹皮 Cd 含量(1.63 ~ 1.87 mg/kg)略低于 ISO 18664：2015《中医药—中药材重金属限量》中 2.0 mg/kg 的 Cd 限量，但仍高于 2015 年版《中国药典》的中药材 Cd 限值(0.3 mg/kg)。因此，污染耕地钝化修复后的牡丹皮仍存在较高 Cd 超标风险。GB15618—2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中指出，当土壤中 Cd、Pb 含量高于风险管制值时，食用农产品不符合质量安全标准等农用地土壤污染风险高，且难以通过安全利用措施降低食用农产品不符合质量安全标准等农用地土壤污染风险，原则上应当采取禁止种植食用农产品、退耕还林等严格管控措施。为了实现矿区周边中重度污染耕地的安全利用，一方面可提高钝化剂的施用量来

进一步降低土壤 Cd 和 Pb 的生物有效性,减少重金属向油用牡丹可食部分的迁移,并加强土壤和农产品重金属的协同监测;另一方面则建议采取污染耕地禁止种植食用农产品的严格管控措施,用非食用的经济植物替代油用牡丹的种植,降低重金属通过食物链传递对人体健康的威胁。

4 结论

1)油用牡丹种植区的耕地土壤 Cd 和 Pb 污染严重,与风险筛选值(GB15618—2018)相比超标率高达100%和82.8%。油用牡丹生长两年后,籽粒与牡丹皮的 Cd 和 Pb 含量也存在较高的超标率,这一方面与土壤污染严重有关,另一方面也与油用牡丹较高的 Cd 和 Pb 吸收能力有关。

2)田间试验结果表明,钝化剂施用对污染耕地上油用牡丹成活率和株高无显著影响,但显著提高了其根部生物量和根系长度。不同用量钝化剂均可显著降低土壤 CaCl_2 提取态 Cd 和 Pb 含量,但对牡丹皮 Pb 含量影响不显著。钝化修复后,牡丹皮中 Cd 含量仍存在较高的超标风险。因此,中重度污染耕地上应加大钝化修复的强度以保证油用牡丹的生产安全,或者考虑非食用植物的替代种植技术。

参考文献:

- [1] 云南省第一次全国地理国情普查工作和公报新闻发布会[EB/OL]. (2017-10-20) [2019-07-30]. http://ynxwfb.yn.gov.cn/html/2017/zuixinfabu_1020/501.html.
- [2] 杜雨倩. 云南某矿区普米族居民铅、镉暴露评估的初步研究[D]. 昆明: 昆明医科大学, 2014.
- [3] 金修齐, 王朋, 郭秉林, 等. 小尺度农田土壤 Pb、Zn 和 Cd 空间分布及污染评价——以云南泚江沿岸某农田为例[J]. 环境工程学报, 2017, 11(11): 6190–6195.
- [4] 史国安, 焦封喜, 焦元鹏, 等. 中国油用牡丹的发展前景及对策[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(9): 124–128.
- [5] 周琳, 王雁. 我国油用牡丹开发利用现状及产业化发展对策[J]. 世界林业研究, 2014, 27(1): 68–71.
- [6] 国家粮食和物资储备局. 中华人民共和国粮食行业标准油用牡丹籽粒: LS/T 3120—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [7] 中华人民共和国卫生部公告 2011 年第 9 号[J]. 中国食品添加剂, 2011(2): 264.
- [8] 陆继亮. 云南油用牡丹发展迅猛[J]. 中国花卉园艺, 2016(12): 22.
- [9] 刘嘉. 油用牡丹改善云南山区土壤环境质量及其前景[J]. 环境科学导刊, 2018, 37(S1): 85–87+141.
- [10] 赵晓菊, 秦薇, 陈华峰. 土壤铜对凤丹籽油含量和成分的影响[J]. 植物研究, 2017, 37(01): 155–160.
- [11] 胡鹏杰, 李柱, 吴龙华. 我国农田土壤重金属污染修复技术、问题及对策[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(4): 535–542.
- [12] Guo GL, Zhou QX, Ma LQ. 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(1/3): 513–528.
- [13] Hafsteinsdóttir EG, Fryirs KA, Stark SC, et al. Remediation of metal-contaminated soil in polar environments: Phosphate fixation at Casey Station, East Antarctica[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51: 33–34.
- [14] Bian R, Joseph S, Cui L, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 121–128.
- [15] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1676–1685.
- [16] 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.
- [17] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学, 2014(12): 4720–4726.
- [18] Xu Y, Liang XF, Xu YM, et al. Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193–204.
- [19] Liang X, Han J, Xu Y, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236: 9–18.
- [20] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(1): 111–116.
- [21] 赵筱青, 李丽娇, 杨红辉, 等. 云南泚江流域农田土壤重金属 Pb、Zn、Cd、As 的地球化学特征[J]. 地球学报, 2012, 33(3): 331–340.
- [22] 陈同斌, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 关于 hyperaccumulator 中文译名的探讨[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1148–1150.
- [23] 赵明, 蔡葵, 任艳, 等. 不同花生品种重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 富集与转运规律[J]. 花生学报, 2010, 39(3): 1–7.
- [24] 刘先华, 王斌. 牡丹皮及种植土壤中重金属元素铅和镉的分析[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 821–824.
- [25] 黎红亮, 杨洋, 陈志鹏, 等. 花生和油菜对重金属的积累及其成品油的安全性[J]. 环境工程学报, 2015, 9(5): 2488–2494.
- [26] 田效琴, 李卓, 刘永红. 成都平原农田镉污染情况及油菜镉吸收特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 496–506.
- [27] 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[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 476–481.

- [28] 杨梦昕, 杨东璇, 李萌立, 等. 湘江长沙段沿岸常见农作物重金属污染研究——Zn、Cu、Pb 和 Cd 的富集规律及污染评价[J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(1): 126–131.
- [29] 杨惟薇, 刘敏, 曹美珠, 等. 不同玉米品种对重金属铅镉的富集和转运能力[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(6): 774–779.
- [30] Cao, XY, Hu PJ, Tan CY, et al. Effects of a natural sepiolite bearing material and lime on the immobilization and persistence of cadmium in a contaminated acid agricultural soil[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25: 22075–22084.
- [31] 邢金峰, 仓龙, 任静华. 重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定性研究进展[J]. 土壤, 2019, 51(2): 224–234.
- [32] Uddin MK, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 308: 438–462.