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

王丹,魏威,梁东丽*,王松山,胡斌
(西北农林科技大学资源环境学院,杨凌 712100)

摘要:通过盆栽试验和室内化学分析相结合的方法,研究了外源铜、铬(Ⅵ)单一和复合污染中土壤金属形态转化及其对生物有效性的影响.结果表明,外源铜、铬(Ⅵ)单一污染土壤中,铬主要以残渣态和有机结合态形式存在,而铜则主要以铁锰氧化物结合态和残渣态形式存在.铜、铬(Ⅵ)复合污染时,低浓度铜(≤400 mg·kg^{-1})促进铬向交换态转化,低浓度铬(≤5 mg·kg^{-1})促进了铜向残渣态转化,而高浓度铜(≥800 mg·kg^{-1})和铬(≥20 mg·kg^{-1})却抑制了这种转化.不同浓度的铜、铬复合污染对其在土壤中的形态分布影响不同.此外,生物有效性试验结果显示,铜能够促进土壤有机结合态铬转化成残渣态而抑制小白菜对铬的吸收;同样铬因为促进土壤交换态铜向残渣态转化而抑制小白菜对铜的吸收.因此,在对铜铬(Ⅵ)复合污染土壤进行评价及植物修复时,应考虑二者的综合效应.

关键词:铜;铬;复合污染;重金属形态;生物有效性
中图分类号:X131.3; X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)10-3113-08

Transformation of Copper and Chromium in Co-contaminated Soil and Its Influence on Bioavailability for Pakchoi (*Brassica chinensis*)

WANG Dan, WEI Wei, LIANG Dong-li, WANG Song-shan, HU Bin
(College of Resources and Environment, North-west A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Heavy metal fractions in soil play an important role in the bioavailability for plants. A pot experiment was carried out to study the transformation and bioavailability for pakchoi of exogenetic copper and hexavalent chromium in co-contaminated soil. The results showed that one month after tested heavy metals were added into soil, the chromium was present mainly in residual and organic bonded form while copper was mainly bound to hydrated oxides of iron and manganese as well as residual form. Lower concentrations copper (≤400 mg·kg^{-1}) in soil could promote chromium transform from other forms to exchangeable form while higher concentrations copper (≥800 mg·kg^{-1}) in soil would inhibit this transformation. Similarly, chromium in low concentrations(≤5 mg·kg^{-1}) could facility copper transform to residual form while chromium in high concentrations (≥20 mg·kg^{-1}) would reduce such transformation process. Both added chromium to soil polluted by high concentrations copper and added copper to high chromium content soil could promote the polluted soil reach quasi-equilibrium state. Additionally, adding copper in soil could inhibit chromium uptake of pakchoi by promoting soil OM-Cr transformed into RES-Cr. While adding chromium in soil could reduce copper uptake of pakchoi by stimulating the EXE-Cu transformed into the RES-Cu. Therefore, it is necessary to take into consideration the synthetic effects of copper and chromium when carrying on assessment and phytoremediation to co-contaminated soil.

Key words: copper; hexavalent chromium; combined pollution; heavy metal fraction; bioavailability

土壤重金属污染主要源于农业生产中化肥、农药的过量施用、长期污水灌溉以及人类活动造成的大气沉降等[1].近年来,世界范围内土壤重金属污染日趋严重.根据美国政府管理的国家实验室(NPL)对 1 200 个土壤样品的统计,63% 的样品不同程度受到重金属的污染,其中受 Pb、Cr、Cd 和 Cu 污染的土样率分别占总样品的 15%、11%、8% 和 7%[2].

重金属毒害作用的大小不仅与其总量有关,而且与其形态有更为直接的关系[3~5].国内外有关重金属单一污染的形态分布及其对生物有效性的影响研究较多[6,7],但实际中往往是多种重金属共存的情况,此时,金属间的氧化还原、溶解-沉淀及配位作用,均会影响到彼此在土壤中的存在形态,进而影响到其移动性、生物有效性和毒性的大小[8].因此,近年来有关重金属复合污染的研究备受关注[9,10].

铜是农作物生长发育所必需的微量营养元素,也是导致土壤污染的重要重金属之一,土壤中过量的铜会对作物生长发育及产量产生影响[11].铬是环境污染中的"五毒"元素之一[12],其在土壤中以三价

收稿日期:2010-11-29;修订日期:2011-03-21
基金项目:公益性行业(农业)科研专项经费项目(200903015-05);西北农林科技大学"创新团队建设计划"项目
作者简介:王丹(1987 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境化学,E-mail: shandandan807@163.com
* 通讯联系人, E-mail:dongliliang2005@yahoo.com

和六价 2 种价态存在,其中三价铬在土壤中稳定、毒性较小,而六价铬移动性大、毒性强. 电镀废水、矿区废水及矿渣堆中均同时含有铜和六价铬[13,14],其对周围的土壤造成严重污染. 已有我国很多地区土壤中铜、铬含量严重超过当地土壤背景值的报道[15,16]. 然而,迄今有关土壤铬(Ⅵ)与铜复合污染的报道很少,且大多是对其生物毒性的简单研究,未见二者在土壤中形态分布及形态与生物有效性关系方面相互影响的报道. 本研究以对重金属有富集作用的小白菜为试材[17],分析了铜和铬(Ⅵ)复合污染土壤中金属形态转化及其对生物有效性的影响,以期为复合污染土壤修复提供一定的参考依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为红油土,采自西北农林科技大学试验田,以多点取样法采集 0 ~ 20 cm 土壤. 自然风干,剔去残茬、碎砾,过 5 mm 筛, 储存备用. 土壤基本理化性状为:pH 7.75,CEC 23.34 $cmol\cdot kg^{-1}$,黏粒含量 39.50%,碳酸钙 55.00 $g\cdot kg^{-1}$,有机质 16.33 $g\cdot kg^{-1}$,全氮 1.11 $g\cdot kg^{-1}$,铜总量 15.89 $mg\cdot kg^{-1}$,铬总量 35.96 $mg\cdot kg^{-1}$.

选择分析纯 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 和 $K_2Cr_2O_7\cdot 7H_2O$ 作为外源铜铬材料;盆栽作物为小白菜,品种秦白 2 号,由西北农林科技大学种子中心供给.

1.2 试验方法

1.2.1 试验设计

根据前期种子发芽率和根长抑制率预试验[18],铜浓度设置为 0、200、400、800 $mg\cdot kg^{-1}$ 4 个水平;铬(Ⅵ)浓度设置为 0、5、20 $mg\cdot kg^{-1}$ 3 个水平,试验共设 12 个处理(见表 1),每个处理重复4 次.

具体方法是:称取风干土3 500 g 于塑料盆中,按处理均匀喷施重金属无机盐溶液,并调节土壤含水量为田间持水量的 70%(田间持水量按 23%,风干土含水量按 3% 计),充分混匀后放入黑色塑料袋中,于 25℃培养箱中平衡 10 d 后装盆,每盆(12 cm ×15 cm)装土 650 g. 每盆播种 20 粒小白菜种子,10 d 后间苗,留幼苗 15 株. 在温室条件下生长,每天称重浇水,控制土壤含水量为田间持水量的 70%. 30 d 后收获,测定植株铜、铬吸收量及土壤铜、铬各形态含量.

表 1 铜、铬单一和复合污染浓度处理/$mg\cdot kg^{-1}$

Table 1 Experimental design for single and combined chromium and copper/$mg\cdot kg^{-1}$

处理	Cu 浓度	Cr 浓度	处理	Cu 浓度	Cr 浓度	处理	Cu 浓度	Cr 浓度
CK	0	0	Cr5	0	5	Cr20	0	20
Cu200	200	0	Cu200Cr5	200	5	Cu200Cr20	200	20
Cu400	400	0	Cu400Cr5	400	5	Cu400Cr20	400	20
Cu800	800	0	Cu800Cr5	800	5	Cu800Cr20	800	20

1.2.2 样品采集及分析方法

完整取出小白菜植株,洗涤干净. 新鲜植株 90℃下杀青 30 min 后于 60℃烘至恒重. 植物样品经 H_2SO_4-H_2O_2 消解后测定铜及铬含量. 取种植后土壤 100.0 g 左右风干,过 0.147 mm 尼龙筛,用于土壤重金属 Cu、Cr 形态分析,采用修正的文献[19,20]的方法. 具体形态分级如表 2 所示.

样品铜含量用火焰原子吸收法测定,铬用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法测定. 土壤理化性质采用常规分析方法[21].

表 2 土壤重金属铬、铜形态测定

Table 2 Sequential extraction methods for copper and chromium fractions

编号	形态	分析方法
F_1	交换态(EXE)	0.1 mol/L NH_4HAC,室温下振荡 2 h
F_2	碳酸盐结合态(CAB)	1 mol/L NaAc 溶液 10 mL,室温下同法振荡 2 h
F_3	铁锰氧化物结合态(FMO)	0.1 mol/L $NH_2OH\cdot HCl$ + 0.01 mol/L HCl,室温下同法振荡 0.5 h
F_4	有机物结合态(OM)	0.01 mol/L HNO_3,30% H_2O_2 于 85℃的恒温水浴中加热 2 h
F_5	残渣态(RES)	HNO_3-$HClO_4$-HF 消解后,二苯碳酰二肼分光光度法测定
总量		HNO_3-$HClO_4$-HF 消解后,二苯碳酰二肼分光光度法测定

1.3　数据处理

本研究采用如下参数描述铜、铬与土壤的结合强度及形态分布情况:

$$I = \frac{\sum_{i=1}^{k}[F_i \times (i)^n]}{k^n}$$

$$U_{tf} = F_a / F_c$$

$$U_{ts} = \sum_{i=1}^{k}(F_i \times U_{tfi})$$

式中,i 为各形态提取顺序数(最小是 1,最大为 k);F_i 为第 i 种形态重金属的百分含量;n 为整数(通常为 1 和 2),本研究 $k=5$,$n=2$. 参数 I 能够定量地描述重金属与土壤的相对结合强度[22,23],也能反映重金属有效性大小,I 值越低表明重金属与土壤结合的强度越弱,越易被作物吸收利用. U_{tf} 表示重金属污染土壤与对照土壤某形态含量差异[23,24],其中,F_a 表示污染土壤中某形态百分含量,F_c 为对照土壤中对应形态的百分含量. U_{ts} 可以从整体上描述污染土壤与对照土壤中重金属在各个形态间分配的总体差异,定义对照土壤的 $U_{ts}=1$,则污染土壤 U_{ts} 值远大于 1,之后随加入时间逐渐趋向于 1.

数据分析采用 Excel 、SPSS 13.0 处理软件. 土壤不同处理间样品分析数据的显著性差异采用 LSD 法进行多重比较检验.

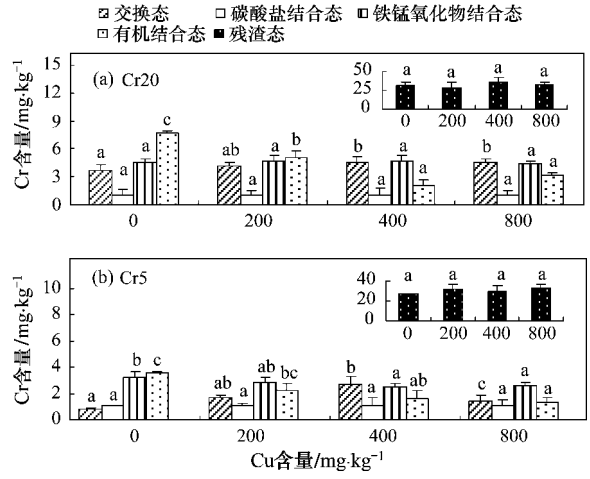
2　结果与分析

2.1　复合污染土壤中铜、铬各形态含量变化

2.1.1　复合污染土壤中铬形态随外源铜含量的变化

小白菜收获后土壤中各铬形态含量随铜浓度变化如图 1 所示.

由图 1 可见,单一铬污染土壤中铬主要以稳定的残渣态存在,其次是有机结合态和铁锰氧化物结合态,交换态和碳酸盐结合态铬含量很少,说明外源铬在 pH 较高的石灰性土壤中迁移能力较弱,而固定能力较强,这与姜身永[25]及 Han 等[26]研究吻合. 从图 1 还可看出,外源添加的铜对土壤中铬形态有很大影响,在铜浓度为 400 mg·kg^{-1}时,土壤交换态铬含量达到最大,而后其随铜浓度的升高而降低,而有机态铬含量却随外源铜浓度的增大而减小,Cu400 复合污染土壤中有机态铬含量较单一铬污染分别下降了 55.5%(Cr5)和 73.8%(Cr20). 复合污染处理中,铁锰氧化物结合态铬含量在 Cr5 处理中随外源铜浓度的增大而减小,而在 Cr20 处理中无显著变化;不同铜浓度处理中碳酸盐结合态及残渣态铬含量差异不显著($P>0.05$),但由于残渣态铬含量远远高于其他形态,其仍是土壤中参与转化的主要形态之一.



图中显著性检验结果表征同一形态不同铜浓度处理间差异($P<0.05$);小图为残渣态含量,因其含量远远高于其他的 4 种形态

图 1　复合污染土壤中铬各形态含量

Fig. 1　Chromium speciations contents in co-contaminated soil

2.1.2　复合污染土壤中铜形态随外源铬含量的变化

土壤中铜形态随铬浓度增加的变化情况如图 2 所示.

由图 2 可见,单一铜污染土壤中以碳酸盐和有

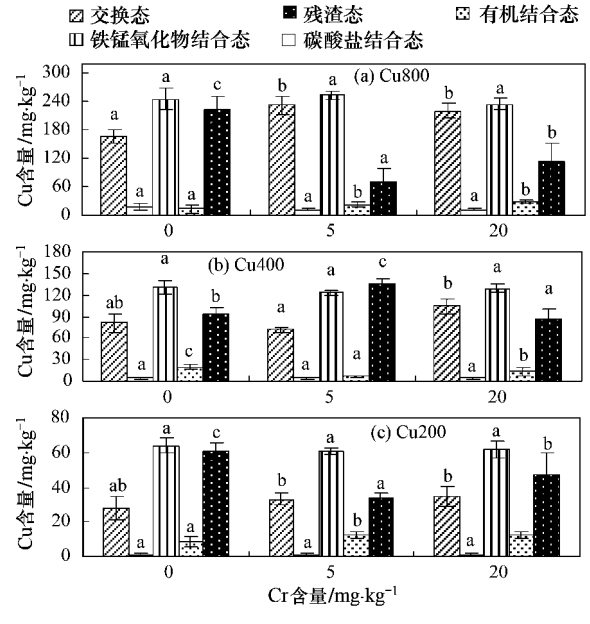


图 2　复合污染土壤中铜各形态含量

Fig. 2　Copper speciation contents in co-contaminated soil

机结合态铜含量低,交换态铜含量次之,以铁锰氧化物结合态和残渣态铜含量最高.铜铬复合污染中,不同铜、铬浓度复合后产生的相互作用不同,表现为Cu200与Cu800处理的各形态铜含量变化趋势基本一致,当铬含量为5 mg·kg^{-1}时交换态与有机结合态铜含量显著高于铜单一污染处理($P<0.05$),而残渣态铜含量却显著低于铜单一污染处理($P<0.05$).当铬含量为20 mg·kg^{-1}时,残渣态铜含量显著高于Cr5处理($P<0.05$);而交换态及有机结合态铜含量却低于Cr5处理,但差异不显著($P>0.05$).Cu400复合污染处理各形态铜含量变化趋势与Cu200、Cu800处理相反.

2.2 复合污染土壤中铜、铬形态分布规律

2.2.1 Cu-Cr复合污染土壤中铬结合强度及重分布指数

为了定量的描述重金属与土壤的相对结合强度,本研究引入了结合强度指数(I)来反映重金属有效性大小,I值低表明重金属主要以交换态和不稳定态存在,I值高表明大部分重金属以残渣态存在.对照土壤(CK)铬的I值最高为0.92,受污染土壤中铬的I值均低于CK处理[图3(a)],这表明对照土壤中铬主要以残渣态形式存在;而在Cr(Ⅵ)污染土壤中,I值随外源添加铬浓度的升高而降低,当铬浓度为20 mg·kg^{-1}时I值仅为0.78,与对照土壤I值差距增大.从图3(a)还可以看出,复合处理下土壤中铬I值与复合的铜浓度有关,相同浓度铬处理下,铬的I值随着复合铜浓度升高呈先降低后升高的趋势,在铜浓度为400 mg·kg^{-1}时,达到最低.

铬的U_{ts}值表示Cr污染土壤与对照土壤某形态含量差异,定义对照土壤的$U_{ts}=1$,则污染土壤U_{ts}值远大于1,之后其随加入时间的延长逐渐趋向于1.图3(b)可见,铬单一污染土壤的U_{ts}随外源铬浓度的升高而增大且逐渐远离1,说明受铬污染越严重的土壤恢复到平衡状态所需的时间越长.铜铬复合污染中,在铬浓度为5 mg·kg^{-1}处理中,铬U_{ts}值随着铜浓度升高呈先上升后下降的趋势,最大值出现在铜400 mg·kg^{-1}处理;而在铬20 mg·kg^{-1}处理中,U_{ts}值随外源铜浓度升高而逐渐降低.

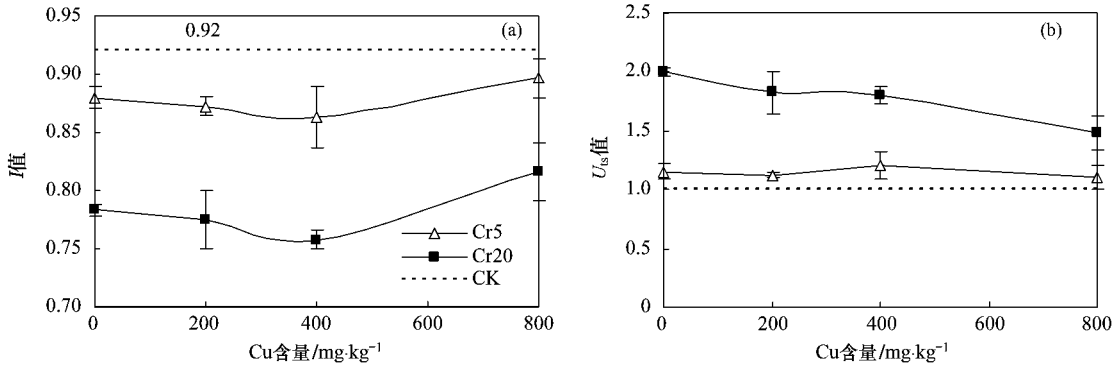


图3 复合污染土壤中铬结合强度及重分布指数

Fig. 3 Relative binding intensity and redistribution index of chromium in co-contaminated

2.2.2 Cu-Cr复合污染土壤中铜结合强度及重分布指数

在单一污染土壤中铜的I值随外源铜浓度升高逐渐降低,说明外源添加铜可显著提高土壤中可移动性铜离子[图4(a)].复合污染中,Cu200与Cu800处理的I值随外源铬浓度的升高呈先降低后升高趋势,Cu200 Cr5和Cu800 Cr5处理的I值分别较单一铜污染处理下降了13.2%和38%.而Cu400与铬复合处理的I值随外源铬浓度的变化趋势与Cu200、Cu800处理相反,这与图2反映的形态变化结果相一致.

单一铜污染的U_{ts}值以Cu400最小,Cu800最大[图4(b)].复合污染中铜的U_{ts}值随铬浓度变化趋势与铜浓度有关,Cu200复合污染处理的U_{ts}值随铬浓度的增大而减小,外源添加铬可促使其趋于平衡,且这种促进作用随铬浓度升高而增大;Cu400复合污染铜的U_{ts}值随铬浓度升高呈上升趋势;而Cu800复合污染处理,铜的U_{ts}值在低浓度铬($\leqslant$5 mg·kg^{-1})时达到最大,此后其随铬浓度的升高逐渐下降.由此可见,不同浓度的铜、铬复合污染对铜在土壤中的形态分布影响不同,这与徐卫红等[9]在研究土壤Zn-Cd复合污染形态变化时得到的结果相似.

2.3 复合污染对土壤中铜、铬生物有效性的影响

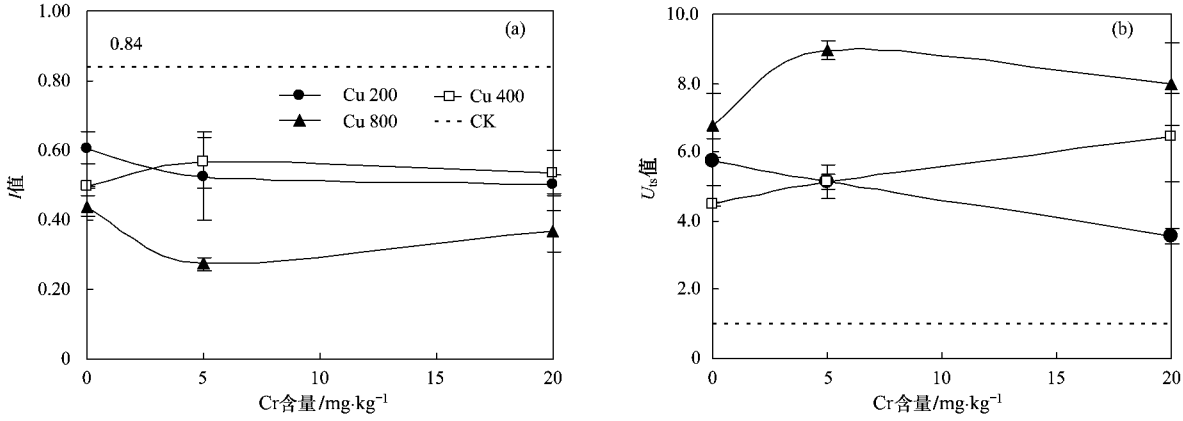


图 **4**　复合污染土壤中铜结合强度及重分布指数

Fig. 4　Relative binding intensity and redistribution index of copper in co-contaminated soil

土壤中金属形态的分布和重金属与土壤的结合强度都不同程度地反映了土壤中各金属有效性的大小,并通过其上生长作物体中重金属含量高低而体现出来. 小白菜体内铜含量随外源铬浓度升高逐渐降低[图 5(a)],当外源铬浓度为 5 mg·kg^{-1}时,以 Cu400 处理下降幅度最大,与对照相比下降了 45.5%(P <0.01);当铬浓度为 20 mg·kg^{-1}时,小白菜铜含量与外源铜浓度无关,其值降到最低,此时铬的毒害作用占主导,其严重影响到小白菜的生长和对土壤中金属的吸收.

同样,小白菜铬含量随着外源铜添加浓度的增加而显著下降(P <0.05)[图 5(b)],即外源铜的加入能够抑制小白菜对铬的吸收. 在铬浓度为 5 mg·kg^{-1}时,Cu200、Cu400 和 Cu800 处理小白菜铬含量分别较铬单一污染处理下降了 23.3%、40.6%和 60.6%;在铬浓度 20 mg·kg^{-1}时,3 个复合处理铬含量分别较铬单一污染时下降了 69.9%、71.1%和 79.6%.

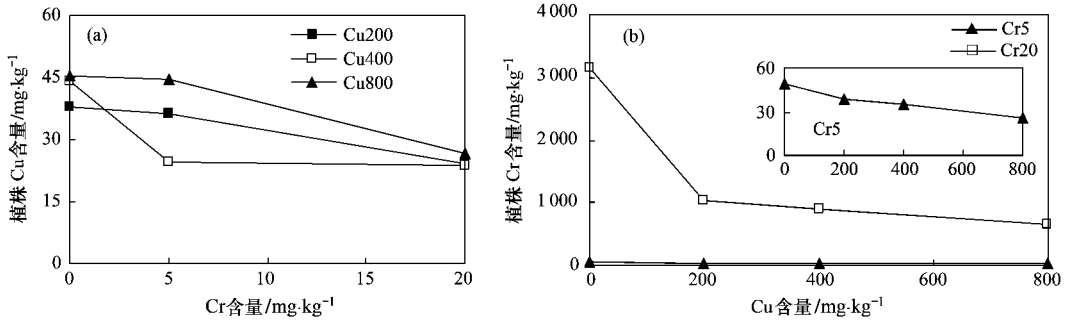


图 **5**　复合处理下小白菜 **Cu**、**Cr** 含量

Fig. 5　Cu and Cr concentrations of pakchoi under combined treatments

为进一步探讨各形态铜、铬对小白菜生物有效性的影响,将小白菜铜、铬含量与土壤中重金属各形态分配系数进行相关分析,结果见表 3.

从表 3 可见,除铁锰氧化物结合态铬外,其他形态铜、铬与作物铜、铬含量间均有较好相关性. 铜降低小白菜铬吸收的原因,可以从施铜后土壤中铬的形态转化得到解释. 图 1 表明,铜对铬形态转化的影响主要是交换态、有机结合态及残渣态之间的转化,而表 3 显示小白菜铬含量与交换态、有机结合态铬呈显著正相关(P < 0.05,P < 0.01)而与残渣态铬呈显著负相关(P < 0.01),说明铜抑制小白菜对铬的吸收,主要是通过显著影响有机结合态和残渣态在土壤中的存在量(P < 0.01),即促使土壤有机结合态铬转化成残渣态而实现的.

同理,铬降低小白菜铜含量主要是由于铬影响残渣态与交换态铜之间的转化(图 2),而小白菜铜含量与交换态和残渣态铜间存在显著相关关系(P < 0.01),说明铬抑制小白菜铜含量主要是促进交

表 3 小白菜重金属含量与土壤中各形态重金属分配系数的 **Pearson** 相关系数[1)]

Table 3 Pearson coefficients between heavy metal contents in pakchoi and percentage of each speciation

各分级形态	Cu($n=16$)	Cr($n=12$)
交换态(EX.)	0.640**	0.391*
碳酸盐结合态(CAB.)	0.758**	-0.396*
铁锰氧化物态(FMO.)	0.725**	0.285
有机结合态(O.M.)	-0.667**	0.705**
残渣态(RES.)	-0.773**	-0.576**

1) * 表示显著性水平为 $P<0.05$; * * 表示显著性水平为 $P<0.01$

换态铜向残渣态转化而实现的.

3 讨论

重金属的生物有效性与其在土壤中的存在形态有关[27,28],多种重金属共存情况下,土壤的理化性质及金属间的相互作用等必然较单一污染情况复杂,重金属的存在形态也会随之发生变化进而影响到其生物有效性.本研究表明,铜、铬(VI)同时存在时,同等铬浓度下低浓度铜($\leqslant$400 mg·kg^{-1})抑制铬从交换态向较稳定的铁锰氧化物结合态、有机结合态转化($P<0.05$),而高浓度铜($\geqslant$800 mg·kg^{-1})促进了这种转化(图 1);同等铜浓度(400 mg·kg^{-1})下低浓度铬($\leqslant$5 mg·kg^{-1})能够促进交换态及有机结合态铜向残渣态转化,高浓度的铬却对转化产生抑制作用,而在高铜或低铜与铬复合处理的土壤铜的形态变化则和前者完全相反(图 2).原因是 Cr(VI)施入土壤后易被还原为 Cr(Ⅲ)而形成沉淀或被土壤矿物吸附[29],当土壤中铜浓度较低时,铜的吸附主要发生在强吸附位点上,为专性吸附[30].土壤中铜离子与铬离子间的竞争吸附作用使得游离态铬含量增加,从而抑制铬向稳定态转化.而当铜含量较高时,一方面土壤先吸附 Cu^{2+},由于阴阳离子间的吸附作用,其对 $Cr_2O_7^{6-}$ 的吸附量也随之显著增加[31];另一方面,高浓度的铜对植株根系的胁迫作用,刺激酸性根系分泌物的大量释放,增加了土壤中的有机络合剂的含量[32],促使铬由交换态向有机结合态转化.铬对铜形态转化的影响与二者浓度大小有关.当土壤铬与铜离子共存时,一方面,铬化物的专性吸附及铬化物与铜的相互作用,引起土壤对铜离子的吸附增加,即促使其向稳定态转化;另一方面,铬化物的存在也会使吸附的铜离子解吸增加,具体影响程度是由土体 pH、铜和铬的初始浓度及土壤类型共同决定的[33].

重金属铜、铬形态间的相互影响同样反映在其与土壤结合紧密程度及受污染土壤恢复到初始形态分布所需时间上.本研究表明,低浓度的铜($\leqslant$400 mg·kg^{-1})可以提高土壤中铬的移动性,而高浓度铜则使铬的移动性下降(图 3).低浓度的铜($\leqslant$400 mg·kg^{-1})和铬(5 mg·kg^{-1})复合污染后,能够抑制铬向平衡状态转化;而铜与高浓度的铬(20 mg·kg^{-1})复合污染后则能促使铬向平衡态转化,从而缩短铬污染土壤恢复平衡状态所需时间.同样铬对铜与土壤结合强度和形态重分布情况的影响也因浓度不同而不同.其原因已经在前文的形态分析中做了说明.不同浓度铜、铬复合污染后会引起土壤环境变化[34],从而影响到各自的形态分布.

生物有效性的研究可以更好地反映土壤中污染重金属的迁移转化等一系列地球环境化学行为.本研究发现外源铜、铬对小白菜铜、铬含量的影响与对铜、铬土壤结合强度影响相一致[图 3(a)、图 4(a)与图 5],也有研究发现重金属土壤结合强度(I)与植物重金属含量间有显著相关[35].相关分析及形态分析表明,铜对铬有效性的影响主要是影响到有机结合态及残渣态铬含量.铜易与有机质结合[36],铜的存在一方面与铬竞争结合位点,另一方面刺激根系,改变根系环境特别是 pH 值[37],从而对铬形态转化产生影响.铬对小白菜铜吸收的影响主要是影响交换态及残渣态铜间的转化.交换态是最易被植物吸收利用的形态[38],铬(VI)进入土壤后与铜结合形成铬酸铜沉淀[39],从而降低其生物有效性.

铜、铬间的相互作用会影响各自形态分布,进而影响到二者的生物有效性,因此,在对铜铬复合污染土壤进行评价及植物修复时,应考虑二者的综合效应.

4 结论

(1)土壤外源添加铜、铬后,土壤中铬主要以残渣态、有机结合态形式存在;铜主要以铁锰氧化物结合态和残渣态形式存在.不同浓度的铜、铬复合污染对其在土壤中的形态转化影响各异,低浓度铜($\leqslant$400 mg·kg^{-1})促进铬向交换态转化,低浓度铬($\leqslant$5 mg·kg^{-1})促进铜向残渣态转化,而高浓度铜($\geqslant$800 mg·kg^{-1})和铬($\geqslant$20 mg·kg^{-1})却抑制这种转化.

(2)在高铜($\geqslant$800 mg·kg^{-1})或高铬(Ⅵ)($\geqslant$20 mg·kg^{-1})污染的土壤中分别添加铬(Ⅵ)或铜,由于铜铬间的相互作用,都会促使污染土壤的形态分布趋于向未受污染时土壤形态分布状态转化.

(3)重金属铜、铬复合污染土壤上,铜促使土壤有机结合态铬转化成残渣态而抑制小白菜对铬的吸收;铬促进交换态铜向残渣态转化而抑制小白菜对铜吸收.

参考文献:

[1] Huang Y Z, Hu Y, Liu Y X. Heavy metal accumulation in iron plaque and growth of rice plants upon exposure to single and combined contamination by copper, cadmium and lead[J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, **29**: 320-326.

[2] Hazardous Waste Consultant. Remediating soil and sediment contaminated with heavy metals [M]. The Netherlands: Elsevier Science, 1996.

[3] Greenway G M, Song Q J. Heavy metal speciation in the composting process. [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, **4**:300-305.

[4] Kartal S, Aydin Z, Tokalioglu S. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,**132**: 80-89.

[5] Cuong D T, Obbard J P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure[J]. Applied Geochemistry, 2006, **21**(8): 1335-1346.

[6] Liu J G, Qian M, Cai G L, *et al*. Uptake and translocation of Cd in different rice cultivars and the relation with Cd accumulation in rice grain[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,**143** (1-2): 443-447.

[7] Wang Q Y, Zhou D M, Cang L, *et al*. Solid/solution Cu fractionations/speciation of a Cu contaminated soil after pilot-scale electrokinetic remediation and their relationships with soil microbial and enzyme activities[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(8-9): 2203-2208.

[8] Tandy S, Healey J R, Nason M A. Heavy metal fractionation during the co-composting of biosolids, deinking paper fibre and green waste[J]. Bioresource Technology, 2009, **100**: 4220-4226.

[9] 徐卫红, 王宏信, 刘怀, 等. Zn、Cd 单一及复合污染对黑麦草根分泌物及根际 Zn、Cd 形态的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(9): 2089-2095.

[10] Rodriguez L, Ruiz E, Alonso-Azcarate J, *et al*. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain[J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(2): 1106-1116.

[11] 彭刚华. 土壤铜污染对水稻生长及产量的影响研究[J]. 福建环境, 2000, **17** (6): 31-34.

[12] 王三根, 王西瑶. 植物生理学[M]. 成都:成都科技大学出版社, 1997. 344.

[13] 李晶晶, 彭恩泽. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律[J]. 工业安全与环保, 2005,**31**(3): 31-33.

[14] 陶笈汛, 张学洪, 罗昊. 李氏禾对电镀污泥污染土壤中铬铜镍的吸收和积累[J]. 桂林理工大学学报, 2010,**30**(1):144-147.

[15] 潘海峰. 铬渣堆存区土壤重金属污染评价[J]. 环境与开发, 1994, **9** (2): 268-270.

[16] 方满, 刘洪海. 武汉市垃圾堆放场重金属污染调查及控制途径[J]. 中国环境科学, 1998, **8** (4): 54-59.

[17] 汪琳琳, 方凤满, 蒋炳言, 等. 中国菜地土壤和蔬菜重金属污染研究进展[J]. 吉林农业科学, 2009, **34**(2): 61-64.

[18] 王丹,魏威,王松山,等. 铜-铬单一及复合污染对小白菜种子萌发及根长抑制的生态毒性[J]. 西北农林科技大学(自然科学版),2010,**38**(12):63-68.

[19] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**:844-851.

[20] Shuman L M. Fractionation method for soil microelements[J]. Soil Science, 1985,**140**:11-22.

[21] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 432-437.

[22] Han F X, Banin A. Solid-phase manganese fractionation changes in saturated arid-zone soils: Pathways and kinetics[J]. Soil Science, 1996, **60**:1072-1080.

[23] Han F X, Banin A, Kingery W L, *et al*. New approach to studies of redistribution of heavy metals in soils[J]. Advance in Environmental Research, 2003, **8**:113-120.

[24] Han F X, Banin A. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. I: Under saturated conditions[J]. Water Air and Soil Pollution, 1997, **95**:399-423.

[25] 姜身永, 侯明. 土壤几种化学性质对土壤 Cr 形态的影响[J]. 桂林工学院学报, 2008, **28**(4): 558-561.

[26] Han F X X, Su Y, Sridhar B B M, *et al*. Distribution, transformation and bioavailability of trivalent and hexavalent chromium in contaminated soil[J]. Plant and Soil, 2004, **265** (1-2):243-252.

[27] Mohan B S. Potential phytotoxicity of lead and cadmium to lemna minor grown in sewage stabilization ponds [J]. Environmental Pollution, 1997, **98**(2): 233-238.

[28] 刘晓晨, 马海涛, 冯士龙, 等. 污泥中重金属的形态及在小麦幼苗中的富集[J]. 环境科学与技术, 2007, **30**(3): 1-3, 6.

[29] Bolan N S, Adriano D C, Natesan R, *et al*. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, **32**: 120-128.

[30] 倪才英, 陈英旭, 骆永明. 土壤-植物系统铜污染与修复的研究进展[J]. 浙江大学学报, 2003, **29** (3): 237-243.

[31] 肖双成, 徐仁扣. Cu(Ⅱ)对红壤性水稻土吸附 Cr(Ⅵ)的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(1): 262-264.

[32] Zhang F S, Treeby M, Romheld V, *et al*. Mobilization of iron by phytosiderophores as affected by other micronutrients[J]. Plant Soil, 1991,**130**:173-178.

[33] Xu R K, Xiao S C, Zhao A Z, *et al*. Effect of Cr(Ⅵ) anions on adsorption and desorption behavior of Cu(Ⅱ) in the colloidal

systems of two authentic variable charge soils[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **284**(1): 22-29.

[34] Torri S, Lavado R. Plant absorption of trace elements in sludge amended soils and correlation with soil chemical speciation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 1459-1465.

[35] 王松山, 吴雄平, 梁东丽,等. 不同价态外源硒在石灰性土壤中的形态转化及其生物有效性[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(12): 2499-2505.

[36] Luo Y M, Christe P. Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, **27** (2):335-342.

[37] Begg C B G, Kirk G J D, Mackenzie A F, *et al.* Root induced iron oxidation and pH changes in the lowland rice rhizosphere [J]. New Phytologist, 1994, **128**: 469-477.

[38] 李晓阁, 潘静, 奚旦立, 等. 印染污泥中重金属形态分析及生物有效性[J]. 岩矿测试, 2009,**1**(28):10-14.

[39] 陈英旭, 何增耀, 吴建平. 土壤中铬的形态及其转化[J]. 环境科学, 1994,**15**(3): 53-56.