

矸石添加对铜尾矿中香根草生长及生理生态的影响

王兴明^{1,2,3}, 王运敏², 储昭霞^{1,5}, 鲁先文⁵, 陈广洲⁴, 查甫更¹, 崔红标¹

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 2. 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司,

安徽 马鞍山 243000; 3. 安徽师范大学生命科学学院, 安徽 芜湖 241002;

4. 安徽建筑大学环境与能源工程学院, 合肥 230601; 5. 淮南师范学院生物工程学院, 安徽 淮南 232038)

摘要: 为了探索矸石作为改良剂用于尾矿生态修复, 通过盆栽试验, 将矸石按一定比例(0.1%, 2.5%, 5%, 10%和 15%)添加入铜尾砂, 基于尾矿砂理化性质变化, 探索矸石对尾矿砂中香根草生理生态的作用特点。结果表明: 矸石添加入铜尾砂后, 提高了基质 pH、有机质和营养元素含量, 降低了有效态重金属浓度(Cd、Cu、Pb 和 Zn), 改善了尾矿贫瘠环境。随矸石添加比例增加, 香根草体内重金属浓度呈下降趋势, 生物量和光合色素含量呈现低促高抑性变化。同时, 可溶性蛋白质和脯氨酸含量随矸石添加比例增加而增加, MDA 随添加比例增加而降低, 低添加比例的矸石选择性提升了 SOD 和 CAT 酶活性, 增强了香根草清除体内多余活性氧的能力。矸石加入铜尾砂可稳定铜尾矿中有效态重金属, 也能在一定添加比例内, 提高香根草抵御铜尾矿胁迫环境的能力。

关键词: 铜尾砂; 香根草; 生理生态特性; 矸石添加

中图分类号: X173

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)02-0329-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2018.02.048

Effects of Coal Gangue Addition on the Growth and Physio-ecological Characteristics of *Vetiveria zizanioides* Growing in Copper Mine Tailings

WANG Xingming^{1,2,3}, WANG Yunmin², CHU Zhaoxia^{1,5}, LU Xianwen⁵,

CHEN Guangzhou⁴, ZHA Fugeng¹, CUI Hongbiao¹

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001;

2. Sinosteel Maanshan Institute of Mining Research Company Limited, Maanshan, Anhui 243000; 3. College of Life

Sciences, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000; 4. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu

University, Hefei 230601; 5. School of Biological Engineering, Huainan Normal University, Huainan, Anhui 232038)

Abstract: Coal gangue is always used as a soil amendment to improve the poor soil. However, in this study, coal gangue was used as an amendment to phytoremediate the copper mine tailings. Based on the pot experiment, coal gangue was added into the copper mine tailings at the ratio of 0, 1%, 2.5%, 5%, 10% and 15% respectively, and the physical and chemical properties of amended tailings and the growth and physio-ecological characteristics of *Vetiveria zizanioides* were measured. Results showed that application of coal gangue increased the pH value, organic matter and nutrition elements contents and decreased the available heavy metals contents (Cd, Cu, Pb and Zn) in amended tailings, which improved the poor condition of copper mine tailings. With the increasing addition rates of coal gangue, heavy metals contents in the plant were decreased, biomass and photosynthetic pigments were increased first and then decreased. Meanwhile, soluble protein and proline contents were increased with the increasing addition rates of coal gangue, but MDA contents were decreased. Low addition of coal gangue selectively increased the activities of SOD and CAT, which alleviated the oxidative stress. To sum up, addition of coal gangue into copper mine tailings

收稿日期: 2017-09-21

资助项目: 国家重大研发计划项目(2016YFC0201605); 国家自然科学基金项目(41471422, 51608006); 安徽高校自然科学基金项目(KJ2016A827, KJ2016A191, KJ2017A463); 安徽省自然科学基金项目(1608085QE125, 1508085MD67); 第 60 批中国博士后科学基金资助项目(2016M602010); 皖江城市带退化生态系统的恢复与重建安徽省协同创新中心资助项目; 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司研究项目(05417YF001); 淮南师范学院自然科学研究项目(2017xj89, 2016xj04zd); 2017 安徽省博士后研究人员科研资助项目(2017B147, 2016B119); 安徽理工大学矿山地质灾害防治安徽省重点实验室项目

第一作者: 王兴明(1981—), 男, 博士(后), 主要从事环境污染与生态修复研究。E-mail: xmwang-2004@126.com

通信作者: 王运敏(1955—), 男, 教授级高工, 博士生导师。E-mail: maswym@126.com

could stabilize the available heavy metals, and would increase the resistance ability of *Vetiveria zizanioides* to cope with the harsh environment within a certain addition limit.

Keywords: copper mine tailings; *vetiveria zizanioides*; physio-ecological characteristics; coal gangue addition

生物炭、石灰、污泥、膨胀土、凹凸棒土、硅藻土、泥炭、腐植酸、羟基磷灰石等多种有机、无机改良剂均用于污染土壤和金属尾矿稳定化修复^[1]。这些改良剂通过吸附、沉淀、离子交换等作用,改变了重金属在污染土壤/尾矿中的赋存形态,降低了重金属生物有效性,改变了修复植物生理和生长状态^[2]。纳米羟基磷灰石能有效提高铅污染土壤中小白菜生物量,减少小白菜对铅吸收,提高小白菜叶片叶绿素含量,提升小白菜抗氧化酶含量,降低丙二醛含量,缓解铅对小白菜的胁迫作用^[3]。低剂量生物炭可以提高小麦幼苗根、叶中 SOD、CAT 和 POD 活性^[4]。此外,污泥等一类废弃物改良剂,能产生“以废制废”效果,其在低剂量时能改变重金属活性,同时还能通过自身带入有机质和矿质营养提升基质肥力,增加植物生物量和叶绿素含量,也能在一定程度上提升植物体抗性^[1]。因此,多种类型的改良剂在用于稳定化修复过程中,除了钝化重金属外,其产生的提升修复植物生理活性、增加对不良环境的耐受能力也成为研究的一个热点。

煤矸石产于煤炭生产过程,占煤炭产量的 10%~15%,富含大量黏土类矿物、碳酸盐类矿物、铝土矿等,富含碳质和钾,还含有一定量的 N 和 P,更含植物生长必需微量元素(Cu、Mn、Zn 和 B 等)^[5]。近年

来,煤矸石被用于贫瘠土壤、盐碱地、沙土和无土栽培基质等,均产生良好的改良效应^[6-8]。罗根华等^[9]发现添加少量煤矸石可以降低 Pb 向小白菜的转移效率,增加小白菜生物量、株高、发芽率和根系长度等。然而,煤矸石能否用于生态修复基质(污染土壤或尾矿),能否产生“以废制废”的效果还鲜见报道。同时,前人研究虽然发现煤矸石对植物的生长具有促进作用,但大多基于植物形态学指标,而对植物生理性变化的研究较少。基于此,本研究拟将矸石添加到栽培香根草的铜尾矿,基于尾矿中重金属行为的变化趋势,进一步探索修复植物生理生态指标的变化规律,以明确矸石作用于生态修复的特性以及对修复植物生理生态的作用机制。

1 材料与方法

1.1 试验材料与与设计

2016 年 9 月在淮南矿区某一煤矿的矸石山(32°47′12.0″N,116°33′09.5″E)采集矸石,同时在铜陵某一尾矿库(30°56′32.85″N,117°51′12.12″E)采集铜尾砂,矸石和铜尾砂的采集深度均为表层 20 cm 内,所采用的生态修复植物为耐受性较强的香根草(*Vetiveria zizanioides*)。供试矸石和铜尾砂理化性质见表 1。

表 1 供试铜尾砂和矸石的理化性质

项目	pH	EC/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	OM/%	总氮/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总钾/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cu/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Zn/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
铜尾砂	6.42±0.07	233.46±21.11	0.36±0.06	220.92±32.25	245.20±60.09	1204.13±115.38	0.36±0.06	48.07±0.82	2.36±0.49	16.25±0.31
煤矸石	8.51±0.40	364.65±41.88	6.67±0.79	2147.58±138.40	1260.18±235.47	5745.51±1079.90	0.02±0.01	4.63±1.02	1.15±0.13	6.03±0.35

注:表中数据为平均值±标准差;重金属为有效态浓度。

将自然风干煤矸石和铜尾砂过 2 mm 筛,按照一定比例混合成不同处理组(0.1%,2.5%,5%,10%和 15%),每个处理 3 次重复,平衡 1 周后,播入香根草种子,每盆 15 粒,待萌发后,每盆保留大小一致健壮植株 5 株,温室中培养(温度(25±3)°C,湿度(75±3)%),生长期为 45 天。同时,根据缺水情况补水,保持各处理混合基质含水量为最大持水量的 60%^[10]。

1.2 分析方法

混合基质(铜尾矿混合煤矸石)、植物体(地上部分和地下部分)中重金属分别采用王水回流消解法和硝酸—高氯酸法^[11],采用 0.005 mol/L DTPA 提取重金属有效态^[12],采用 ICP-OES(PerkinElmer Optima 2100 DV)进行重金属测试,分析过程加入国家土壤(GSS-3)和植物(GSV-2)标样进行质量控制,相对标准偏差与回收率均在质控范围内,混合基物理化

性质按常规方法测试^[13]。

植物体中叶绿素含量采用乙醇浸提法测定^[14];脯氨酸含量采用水杨酸法测定^[14];可溶性蛋白质含量采用考马斯亮蓝 G-250 法^[14]测定;丙二醛(MDA)采用三氯乙酸—硫代巴比妥酸法^[15]测定;超氧化物歧化酶(SOD)采用氮蓝四唑(NBT)光化还原法^[15]测定;过氧化物酶(POD)采用愈创木酚法^[15]测定;过氧化氢酶(CAT)采用紫外分光光度法^[16]测定。

1.3 数据分析处理

采用 SPSS 18.0 和 Excel 2010 进行 ANOVA、LSD、平均值、标准差与相关分析,*P* 值采用 0.01 和 0.05 水平。

2 结果与分析

2.1 矸石对铜尾砂理化性质和有效态重金属的影响
由表 2 可以看出,矸石添加能有效改善铜尾矿理化

性质。当矽石添加比例高于 2.5%, 铜尾矿的总钾含量显著高于对照 ($P < 0.05$); 当矽石添加比例高于 5%, 铜尾矿的 pH、EC、有机质和总氮显著高于对照 ($P < 0.05$), 但总磷在各处理间均无显著性差异 ($P < 0.05$), 这表明矽石添加能显著改变铜尾砂偏酸性和有机质贫乏的状态; 同时, 矽石能带来大量的营养元素 (N 和 K), 可有效缓解铜尾砂养分贫瘠的状态, 这与 Rodríguez-Vila 等^[16]、

Chiu 等^[17] 发现生物炭、Technosols、堆肥、污泥等废弃物制成的改良剂有效改变铜尾砂理化性质的研究结果类似。而煤矽石能有效缓解铜尾矿酸性可能由于淮南煤矽石含有大量碳酸盐等碱性物质^[18], 同时, 本研究与前人研究^[19-20] 也均发现淮南煤矽石相比铜尾矿含有丰富的有机质和营养元素 (表 1), 这是矽石有效改良铜尾砂的物质基础。

表 2 矽石添加对铜尾矿理化性质的影响

添加比例/%	pH	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	有机质/ %	总氮/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总钾/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
0	6.34±0.09a	220.52±11.30a	0.34±0.03a	210.24±1.90a	241.13±14.09a	1114.41±87.01a
1	6.40±0.23a	223.58±9.01ab	0.46±0.08ab	230.57±5.45ab	249.76±21.48a	1189.52±46.95a
2.5	6.45±0.11a	230.32±7.42ab	0.50±0.08ab	256.35±16.79ab	264.47±5.41a	1223.22±52.13a
5	6.48±0.11a	235.33±12.37abc	0.66±0.04abc	268.49±36.73ab	287.11±6.90a	1364.32±32.14b
10	6.58±0.03b	245.14±4.49bc	0.86±0.13bc	327.46±28.00c	314.99±11.91a	1518.95±139.15c
15	6.66±0.11b	252.99±7.09c	1.16±0.19c	358.70±24.06c	358.65±169.99a	1712.53±20.70d

注: 表中数字后不同字母表示不同处理组差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

由表 3 可以看出, 在 15% 添加比例范围内, 铜尾砂中有效态 (DTPA 提取态) Cd、Cu、Pb 和 Zn 浓度可分别降低 29.75%, 31.82%, 19.51% 和 27.90%, 下降比例为 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ 。相比对照, 当矽石添加比例高于 2.5% 时, 有效态 Cd 和 Zn 显著降低 ($P < 0.05$); 矽石添加比例高于 5% 时, 有效态 Cu 显著降低 ($P < 0.05$); 而矽石添加比例高于 10% 时, 有效态 Pb 才显著降低 ($P < 0.05$)。同时, 相关分析发现, 矽石添加比例与铜尾砂中有效态 Cd、Cu、Pb 和 Zn 浓度的相关系数分别为 -0.882, -0.833, -0.803 和 -0.913, 均呈极显著负相关关系 ($P < 0.01$)。因此, 随着矽石添加比例增大, 铜尾砂中有效态重金属浓度呈现显著下降趋势, 而矽石对铜尾砂中有效态 Cu 固化作用相对较大。改良剂 (污泥、堆肥和生物炭等) 降低基质有效态重金属可源于改变基质 pH 和有机质、稀释效应、重金属被吸附、形成重金属复合物/沉淀或与矿物产生离子交换效应等^[21]。本研究中的煤矽石, 实际上是一种有机和无机物质的混合物, 其含有一定量有机质, 也富含大量的 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 ^[20], 由此推测, 煤矽石添加改变了 pH、有机质导致基质理化环境改变; 同时大量有机质、氧化性硅、铝和铁会产生重金属吸附、离子交换、沉淀和螯合/络合作用, 最终导致了有效态重金属浓度的降低^[22]。

2.2 矽石对香根草体内重金属的影响

从表 4 可以看出, 矽石添加比例高于 1% 时, 香根草地上和地下部分重金属浓度均显著低于对照 ($P < 0.05$) (除地下部分 Cu 在高于 2.5% 添加比例), 说明低浓度矽石添加比例均能有效降低香根草体内重金属浓度。

而香根草地上和地下部分 Zn、Pb、Cd 和 Cu 浓度与铜尾砂中有效态重金属浓度的相关系数分别为 0.884, 0.757, 0.743 和 0.886, 均成极显著正相关关系 ($P < 0.01$), 这可能表明铜尾砂中有效态重金属浓度降低直接导致了香根草体重金属累积量的变化。Khan 等^[23] 发现堆肥、石灰可降低铜尾矿中有效态重金属含量从而降低植物体内重金属浓度; Lee 等^[24] 发现粉煤灰可降低污染土壤中有效态 As、Cd、Pb 和 Zn 浓度, 降低生菜中相应重金属浓度。本研究也发现了矽石会产生的类似生态效应。

表 3 矽石添加对铜尾矿中有效态重金属浓度的影响

单位: mg/kg

添加比例/%	Cd	Cu	Pb	Zn
0	0.34±0.01a	45.80±6.47a	2.31±0.09a	15.84±1.45a
1	0.33±0.01a	44.73±0.76ab	2.30±0.04a	14.88±0.68ab
2.5	0.31±0.02ab	42.74±3.18ab	2.17±0.15ab	14.25±0.50ab
5	0.29±0.01b	41.80±2.42ab	2.06±0.30ab	13.52±0.52cd
10	0.28±0.01b	37.02±2.25bc	1.93±0.06ab	12.43±0.51de
15	0.24±0.04c	31.23±0.86c	1.86±0.10b	11.42±0.62e

2.3 矽石对香根草生物量和叶绿素含量的影响

由表 5 可以看出, 在低矽石添加比例达到 5%, 香根草的地下部分重、地上部分重和总重分别比对照高 18.54%, 25.69% 和 29.43%, 而当矽石添加比例高于 5% 后, 地下部分重、地上部分重和总重均有所降低, 说明低比例矽石添加能够增加香根草生物量, 而高比例矽石添加会对生物量起到一定抑制作用。然而, 地下部分重、地上部分重和总重在各处理组间均无显著性差异 ($P > 0.05$)。类似地, 叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素也呈现随矽石添加比例先增大再降

低趋势,均在 2.5%添加比例下分别显著高于对照 85.77%,43.31%和 49.53%($P<0.05$)。

表 4 矸石对植物体内重金属浓度的影响

单位:mg/kg

添加比例/%	Cd		Cu		Pb		Zn	
	地下	地上	地下	地上	地下	地上	地下	地上
0	0.39±0.01a	0.11±0.01a	155.17±7.73a	9.65±0.24a	4.45±0.13a	0.35±0.01a	61.91±2.98a	14.54±0.69a
1	0.35±0.02b	0.10±0.01b	146.13±6.12ab	9.08±0.30a	4.16±0.16ab	0.32±0.02a	50.81±1.55b	13.76±0.35a
2.5	0.34±0.02b	0.10±0.01b	143.69±2.43ab	7.84±0.68b	3.91±0.14bc	0.28±0.03b	46.72±1.52c	11.44±0.66b
5	0.27±0.01c	0.09±0.01c	134.37±4.53b	6.16±0.21c	3.59±0.20d	0.24±0.02c	41.73±0.63d	10.15±0.84c
10	0.23±0.02d	0.09±0.01c	100.18±11.93c	6.58±0.20c	3.19±0.18e	0.22±0.01cd	37.85±1.33e	9.44±0.24c
15	0.20±0.03d	0.07±0.01c	95.08±9.49c	5.36±0.37d	2.82±0.21f	0.19±0.01d	33.39±2.69f	8.26±0.63d

表 5 矸石对植物生物量和光合色素含量的影响

添加比例/%	地下重/ mg	地上重/ mg	总重/ mg	叶绿素 a/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	叶绿素 b/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	类胡萝卜素/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	7.19±0.54a	9.85±0.62a	18.80±2.11a	0.71±0.04a	0.24±0.04a	0.27±0.02a
1	7.87±0.52	10.72±1.79a	20.44±1.45a	0.89±0.08b	0.25±0.02a	0.34±0.01b
2.5	8.81±1.94a	11.41±3.15a	22.24±4.06a	1.34±0.03c	0.41±0.03c	0.49±0.05d
5	8.52±2.73a	12.38±1.79a	24.33±4.30a	1.31±0.06d	0.34±0.03b	0.40±0.01c
10	7.67±0.33a	10.77±1.39a	19.28±2.79a	1.28±0.03d	0.32±0.01ab	0.37±0.02bc
15	7.90±0.22a	10.05±0.97a	19.75±1.28a	1.18±0.04d	0.28±0.05ab	0.33±0.01b

实际上,生物量和光合色素变化可反映外界毒性及理化状况变化。本研究中,低比例矸石添加促进了生物量和光合色素合成可能是由于少量矸石添加带入了大量营养元素,也同时降低了有效态重金属浓度^[25](表 3),而高比例矸石添加又抑制了生物量和光合色素浓度,可能是由于矸石中还含有少量 Hg、As 和 Cr 等有害元素^[26-27],其随矸石添加量增大而增加,会对香根草产生一定的抑制作用。王江等^[1]也发现少量污泥添加能促进香樟在尾砂上生长和光合色素的含量,高比例的污泥也会抑制其生长和色素含量,这源于低比例的污泥带入了有机质、全氮和全磷,而高比例污泥会带入大量 Cu 元素,从而限制植物生长和色素生成。

2.4 矸石对香根草蛋白质、脯氨酸和丙二醛的影响

从表 6 可以看出,添加矸石后,香根草体内可溶性蛋白质和脯氨酸含量均显著高于对照(除蛋白质在 1%添加比例,其余处理组 $P<0.05$),说明矸石添加均导致香根草体内蛋白质和脯氨酸合成增加。

可溶性蛋白是植物体内渗透调节物质,其含量增加是植物对不良环境抗性增加的表现^[28]。Singh 等^[29]发现污泥可使西红柿体内可溶性蛋白增加;Novo 等^[30]发现堆肥可使生长在铜尾矿中的印度芥菜体内蛋白质含量增加;Singh 等^[31]认为蛋白质含量增加源于改良剂增加了基质中的有机质含量。本研究中香根草蛋白质含量也与有机质呈极显著正相关($r=0.721, P<0.01$),说明香根草体内可溶性蛋白增加可能也是由于矸石添加

带入了有机质导致,由此增加了香根草体内蛋白质含量,提高了其在铜尾砂环境中的抗性。

脯氨酸以游离形态存在于植物体内,是植物在逆境下细胞质内一种渗透调节物质,具有稳定生物大分子、调节渗透压、解毒和增强膜中蛋白质分子间水合力的功效,脯氨酸合成量增加也是植物对不良环境的一种抵御适应^[32],Singh 等^[29]发现一定量的污泥添加可以使绿地植物体内脯氨酸增加以抵御逆境,本研究也发现了矸石的类似作用,促进香根草体内脯氨酸合成以抵御铜尾砂严酷的胁迫环境。

表 6 矸石对植物体内蛋白质、脯氨酸和丙二醛含量的影响

添加比例/%	蛋白质/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{FW}$)	脯氨酸/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	丙二醛/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}\text{FW}$)
0	40.10±1.36a	463.06±12.06a	23.25±1.21a
1	41.38±1.25ab	614.26±19.64b	21.31±0.51ab
2.5	43.45±0.48bc	619.22±11.42b	20.30±1.07b
5	43.12±0.66bc	767.89±24.63c	20.21±1.06b
10	44.13±1.12bc	745.89±56.06c	18.86±1.65b
15	44.95±2.32bc	807.33±68.70c	18.34±1.12b

丙二醛是植物细胞膜脂过氧化产物,其浓度大小表示细胞膜受伤害程度^[33],植物体内丙二醛含量也常被作为重金属植物有效性和毒性的重要检测指标^[1]。凹凸棒土、硅藻土、泥炭、腐植酸、活性炭、膨润土等作为污染土壤改良剂,能起到固化污染基质中重金属作用,降低基质中重金属毒性,缓解植物体内膜脂过氧化作用^[2]。本研究中(表 6)矸石添加后,香根草体内 MDA 呈现下降趋势,且添加比例高于 1%,香根草处理组体内 MDA

含量显著低于对照($P < 0.05$)。同时,相关分析发现,香根草体内 MDA 含量与铜尾砂中有效态重金属浓度的相关系数分别为 0.855, 0.593, 0.789 和 0.796, 均呈极显著正相关关系($P < 0.01$)。由此,矽石添加可能通过降低铜尾砂中有效态重金属含量减轻对香根草的氧化性伤害,表现为香根草体内 MDA 含量降低。

2.5 矽石对香根草抗性酶活性的影响

SOD、POD 和 CAT 是 3 种重要的抗氧化酶,可以清除植物体内过量活性氧自由基,缓解膜质过氧化作用,保护细胞正常膜结构,维持细胞正常生理功能。SOD 主要把活性氧(O_2^-)转化为 H_2O_2 和 O_2 , 而 CAT 和 POD 则主要催化 H_2O_2 变为 H_2O 和 O_2 ^[34]。本研究中,矽石添加铜尾砂后,香根草体内 SOD 和 CAT 活性随矽石添加比例增大,分别在 2.5% 和 10% 比例时达到最大,显著高于对照 19.96% 和 94.37% ($P < 0.05$),但是 POD 活性在各处理组均未出现显著性差异($P > 0.05$) (表 7),说明一定范围内添加矽石,可以提升 SOD 和 CAT 酶活性,提高香根草清除体内自由基的能力,在一定程度上提高香根草抗性,以抵御铜尾砂不良环境的胁迫。

表 7 矽石对植物体内抗氧化酶活性的影响

添加比例/%	SOD/ ($U \cdot mg^{-1} \text{ protein}$)	POD/ ($U \cdot mg^{-1} \text{ protein} \cdot \text{min}^{-1}$)	CAT/ ($U \cdot mg^{-1} \cdot \text{protein} \cdot \text{min}^{-1}$)
0	16.52±0.57ac	3.67±0.92a	0.55±0.18a
1	18.15±1.09ab	2.82±0.25a	0.92±0.01b
2.5	19.82±1.59b	2.59±0.36a	1.01±0.08b
5	14.76±1.59c	2.68±0.65a	0.87±0.03b
10	12.17±0.73d	3.41±0.82a	1.07±0.06b
15	11.63±1.77d	3.29±0.17a	0.85±0.12b

很多研究发现改良剂在固化污染土壤重金属时,在一定范围内提升了抗性酶活性。李张伟等^[3]发现纳米羟基磷灰石(NHAP)在一定添加范围内可提高 SOD、POD 和 CAT 含量,提高小白菜在 Pb 污染环境中清除活性氧能力;李阳等^[4]发现低浓度生物炭能提高小麦幼苗根、叶中 SOD、CAT 和 POD 活力。本研究发现矽石具有类似提升香根草体内抗性酶能力,也发现矽石是选择性提升了 SOD 和 CAT 活性。王意锬等^[2]、Sun 等^[33]和 Lopareva-Pohu 等^[22]在研究硅藻土、膨胀土和飞灰固化污染基质重金属时,也发现改良剂存在选择性提升豇豆、水稻和黑麦草 SOD 或 POD 活性能力。由此可知,矽石在改良铜尾矿基质时,实际上也产生了其他改良剂的类似功效,能选择性提升香根草体内抗性酶(SOD 和 CAT)活性,以提高香根草清除活性氧能力,维持其在逆境中正常的生理功能。

3 结论

(1) 矽石添加铜尾矿后,能缓解尾矿酸化环境,增

加有机质和营养元素(N 和 K),降低尾矿中有效态(DTPA 提取态)Cd、Cu、Pb 和 Zn 浓度,改善铜尾矿的基质环境。

(2) 随矽石添加比例增加,香根草体内重金属浓度呈下降趋势,生物量和叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素存在低促高抑性变化。

(3) 矽石添加铜尾矿后,香根草体内可溶性蛋白和脯氨酸浓度显著增加,SOD 和 CAT 活性在低添加比例下显著提高,而 MDA 含量总体上表现为降低趋势,说明矽石添加铜尾矿总体上缓解了香根草在铜尾矿中的氧化性伤害,在一定程度上提升香根草的抗性。

参考文献:

- [1] 王江,张崇邦,柯世省,等. 添加污泥对尾矿砂理化性质及香樟生理特性的影响[J]. 生态学报,2010,30(10): 2593-2602.
- [2] 王意锬,郝秀珍,周东美,等. 改良剂施用对重金属污染土壤溶液化学性质及豇豆生理特性的影响研究[J]. 土壤,2011,43(1):89-94.
- [3] 李张伟,黄家爱. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤中小白菜铅吸收特性和生理生化特征的影响[J]. 水土保持学报,2013,27(1):130-135.
- [4] 李阳,黄梅,沈飞,等. 生物炭对小麦种子萌发与幼苗生长的植物毒理效应[J]. 生态毒理学报,2017,12(1):234-242.
- [5] Zhou C C, Liu G J, Wu D, et al. Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: A case study at the Huainan Coalfield in China[J]. Chemosphere,2014,95(1):193-199.
- [6] 胡振琪,康惊涛,魏秀菊,等. 煤基混合物对复垦土壤的改良及苜蓿增产效果[J]. 农业工程学报,2007,23(11): 120-124.
- [7] 何俊瑜,任艳芳,李亚灵,等. 煤矽石作无土栽培基质的可行性研究[J]. 环境科学技术,2010,33(11):163-166.
- [8] 童贯和,王云,罗勋,等. 无土栽培基质重金属污染及潜在生态风险评估[J]. 煤炭学报,2010,35(9):1559-1565.
- [9] 罗根华,饶猛刚,王帅,等. 煤矽石—土壤混合基质对小白菜生长的影响及 Pb 迁移规律[J]. 地球与环境,2015, 43(1):14-20.
- [10] 李影,陈明林. 节节草生长对铜尾矿砂重金属形态转化和土壤酶活性的影响[J]. 生态学报,2010,30(21): 5949-5957.
- [11] 王兴明,张瑞良,王运敏,等. 淮南某煤矿邻近农田土壤中重金属的生态风险研究[J]. 生态环境学报,2016,25 (5):877-884.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 储玲, 刘登义, 王友保, 等. 铜污染对三叶草幼苗生长及活性氧代谢影响的研究[J]. 应用生态学报, 2004, 15(1): 119-122.
- [15] Proinlke X H. The analysis methods of biochemistry of plants[M]. Beijing: Science Press, 1981: 197-209.
- [16] Rodríguez-Vila A, Asensio V, Forján R, et al. Chemical fractionation of Cu, Ni, Pb and Zn in a mine soil amended with compost and biochar and vegetated with *Brassica juncea* L. [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 158: 74-81.
- [17] Chiu K K, Ye Z H, Wong M H. Growth of *Vetiveria zizanioides* and *Phragmites australis* on Pb/Zn and Cu mine tailings amended with manure compost and sewage sludge: A greenhouse study [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(1): 158-170.
- [18] 程功林, 陈永春. 淮南矿区煤矸石资源化利用实践[J]. 能源环境保护, 2009, 23(4): 61-64.
- [19] 郑永红, 张治国, 胡友彪, 等. 淮南矿区煤矸石风化物特性及有机碳分布特征[J]. 水土保持通报, 2014, 34(5): 18-24.
- [20] 陈永春, 李守勤, 周春财. 淮南矿区煤矸石的物质组成特征及资源化评价[J]. 中国煤炭地质, 2011, 23(11): 20-23.
- [21] Zhang M K, Pu J C. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(4): 607-615.
- [22] Lopareva-Pohu A, Verdin A, Garçon G, et al. Influence of fly ash aided phytostabilisation of Pb, Cd and Zn highly contaminated soils on *Lolium perenne* and *Trifolium repens* metal transfer and physiological stress [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(6): 1721-1729.
- [23] Khan M J, Jones D L. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil [J]. Pedosphere, 2009, 19(5): 631-641.
- [24] Lee S H, Kim E Y, Park H, et al. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products [J]. Geoderma, 2011, 161(1/2): 1-7.
- [25] Rehman M Z, Rizwan M, Ali S, et al. Contrasting effects of biochar, compost and farm manure on alleviation of nickel toxicity in maize (*Zea mays* L.) in relation to plant growth, photosynthesis and metal uptake [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 133: 218-225.
- [26] 蔡峰, 刘泽功, 林柏泉, 等. 淮南矿区煤矸石中微量元素的研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(8): 892-897.
- [27] 曹艳芝, 郭少青, 翟晋栋. 煤矸石中汞和砷的赋存形态研究[J]. 煤田地质与勘探, 2017, 45(1): 26-30.
- [28] 吴志庄, 王道金, 厉月桥, 等. 施用生物炭肥对黄连木生长及光合特性的影响[J]. 生态环境学报, 2015, 24(6): 992-997.
- [29] Singh S, Saxena R, Pandey K, et al. Response of antioxidants in sunflower (*Helianthus annuus* L.) grown on different amendments of tannery sludge: Its metal accumulation potential [J]. Chemosphere, 2004, 57(11): 1663-1673.
- [30] Novo L A B, Covelo E F, González L. The use of waste-derived amendments to promote the growth of Indian mustard in copper mine tailings [J]. Minerals Engineering, 2013, 53: 24-30.
- [31] Singh R P, Agrawal M. Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants [J]. Chemosphere, 2007, 67(11): 2229-2240.
- [32] 王丹, 宣继萍, 郭海林, 等. 结缕草的抗寒性与体内碳水化合物、脯氨酸、可溶性蛋白季节动态变化的关系[J]. 草业学报, 2011, 20(4): 98-107.
- [33] Sun Y B, Li Y, Xu Y M, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite [J]. Applied Clay Science, 2015, 105: 200-206.
- [34] Liu N, Lin Z F, Guan L L, et al. Antioxidant enzymes regulate reactive oxygen species during pod elongation in *Pisum sativum* and *Brassica chinensis* [J]. PLoS One, 2014, 9(2): e87588.