

不同钝化剂处理下镉和铅在土壤-杭白菊体系中富集迁移特性及菊花品质的变化

李业¹, 刘建英¹, 奚君阳², 韩佳佳¹, 王宏鹏¹, 周一峰¹, 于林凯¹, 赵倩¹, 郝培应^{3*}, 叶子弘³, 俞晓平³, 孟俊⁴, 李元源¹, 黄俊^{1*}

(1. 浙江科技学院生物与化学工程学院, 浙江杭州 310023) (2. 浙江省检验检疫科学技术研究院, 浙江杭州 311202) (3. 中国计量大学生命科学学院, 浙江杭州 310018) (4. 浙江科技学院环境与资源学院, 浙江杭州 310023)

摘要: 为综合评价生物质炭、调理剂和腐殖酸3种不同钝化剂对杭白菊镉(Cd)和铅(Pb)含量降解的影响, 通过土壤盆栽实验研究了钝化剂处理下Cd和Pb在2种土壤-杭白菊体系中的富集迁移特性及菊花品质的变化。结果表明: 在2种不同程度Cd和Pb污染土壤中添加3种钝化剂杭白菊整体对Cd富集系数均降低, 其中添加生物质炭降幅最显著(54.70%、72.27%); 添加生物质炭相较于其它2种钝化剂对抑制Cd和Pb在茎-花间的迁移以及菊花茶茶渣中的残留量效果均最显著, 茶渣中两者的残留在土壤1中分别下降48.91%、56.10%, 土壤2中分别下降62.77%、86.00%。土壤1中添加生物质炭花中绿原酸、木犀草苷和异绿原酸A含量与对照相比增幅最显著, 分别为154.93%、77.11%和99.09%; 而土壤2中添加3种钝化剂, 3种有效成分含量均极显著提高。综合分析, 生物质炭对Cd和Pb在杭白菊植株中的降解, 降低菊花茶中的残留以及提升菊花品质方面效果最佳, 可作为杭白菊种植区土壤钝化修复首选材料。

关键词: 杭白菊; 钝化剂; Cd; Pb; 富集; 迁移; 菊花品质

文章编号: 1673-9078(2023)04-325-332

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.4.0348

Enrichment and Migration of Cadmium and Lead in a Soil-*Chrysanthemum* System and Changes in *Chrysanthemum* Quality under Different Passivating Agents

LI Ye¹, LIU Jianying¹, XI Junyang², HAN Jiajia¹, WANG Hongpeng¹, ZHOU Yifeng¹, YU Linkai¹, ZHAO Qian¹, HAO Peiying^{3*}, YE Zihong³, YU Xiaoping³, MENG Jun⁴, LI Yuanyuan¹, HUANG Jun^{1*}

(1.School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China) (2.Zhejiang Academy of Science & Technology for Inspection & Quarantine, Hangzhou 311202, China) (3.College of Life Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China) (4.School of Environmental and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The effects of biochar, conditioner, and humic acid on the degradation of cadmium (Cd) and lead (Pb) in *Chrysanthemum morifolium* were investigated in this study. In addition, the enrichment and migration of Cd and Pb in a soil-*Chrysanthemum morifolium* system, 引文格式:

李业,刘建英,奚君阳,等.不同钝化剂处理下镉和铅在土壤-杭白菊体系中富集迁移特性及菊花品质的变化[J].现代食品科技,2023,39(4):325-332.

LI Ye, LIU Jianying, XI Junyang, et al. Enrichment and migration of cadmium and lead in a soil-*Chrysanthemum* system and changes in *Chrysanthemum* quality under different passivating agents [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(4): 325-332.

收稿日期: 2022-03-26

基金项目: 浙江省重点研发项目(2020C02024)

作者简介: 李业(1988-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 农产品加工与质量安全, E-mail: liye20@zust.edu.cn

通讯作者: 郝培应(1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: haopei@163.com; 共同通讯作者: 黄俊(1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 分子诊断, E-mail: Huangjun@zust.edu.cn

as well as the changes in quality of *Chrysanthemum* under different passivating agents were examined. The results showed that the enrichment coefficients of Cd in the soil-*Chrysanthemum morifolium* system with two different degrees of Cd and Pb contamination were decreased by the addition of three types of passivating agents, and the addition of biochar led to the largest reductions (54.70% and 72.27%, respectively). Compared with two other passivating agents, the addition of biochar exerted the largest effect on inhibiting the migration of Cd and Pb between stems and flowers, and the residues in *Chrysanthemum* tea dregs. The Cd and Pb residues in tea dregs decreased by 48.91% and 56.10% in soil 1 and 62.77% and 86.00% in soil 2, respectively. The contents of chlorogenic acid, luteolin, and isochlorogenic acid A in soil 1 with biochar addition had the largest increase compared with the control (154.93%, 77.11%, and 99.09%, respectively). Comprehensive analysis showed that biochar had the best effect on the degradation of Cd and Pb in *Chrysanthemum* plants, reducing their residues in *Chrysanthemum* tea and improving the quality of *Chrysanthemum*. Thus, biochar could be used as the preferred material for soil passivation remediation in *Chrysanthemum morifolium* planting areas.

Key words: *Chrysanthemum morifolium*; passivating agent; Cd; Pb; enrichment; migration; *Chrysanthemum* quality

土壤重金属污染是全球性的环境问题之一，主要通过食物链进入人体，其过量富集会对人体健康造成不同程度的危害^[1]。2014 年全国土壤污染调查公报指出，重金属镉 (Cadmium, Cd) 是土壤中主要的无机污染物，占土壤样本总污染物的 7.00%^[2]；铅 (Lead, Pb) 是土壤污染中最典型的重金属污染物之一^[3]。Cd 和 Pb 均为剧毒重金属元素，不易降解；两者均是植物生长的非必需元素，在植物体内过量积累会影响植株对养分的吸收，甚至导致植株无法生长^[4,5]。

杭白菊 (*Chrysanthemum morifolium*) 为菊科菊属、多年生草本，是浙江省特色农产品之一，主产于浙江省桐乡市。浙江省农业技术推广中心统计结果显示，2019 年浙江省杭白菊种植面积 3 600.00 hm²，总产量 9 500.00 t，市场对饮用菊需求量逐年增加^[6]。杭白菊种植面积和产量不断增长的同时，其质量安全仍不容忽视，其中重金属污染是影响杭白菊质量安全的重要因素之一^[7]。重金属在不同地区、不同环境条件下的土壤、不同植物品种中的富集存在差异，呈现复杂、多样化的特点。近年来，关于重金属在土壤、植物体系中的富集和迁移特征的研究已有报道，但主要集中在作物、蔬菜或水果中，如水稻、玉米、小麦、辣椒、苹果、葡萄、樱桃、猕猴桃和梨等^[8-16]。植物对重金属的吸收和积累受多种因素影响，如土壤 pH 值、土壤团粒体结构以及土壤重金属含量等^[3]。土壤中添加钝化剂不仅会影响重金属有效态含量，也可以改变土壤肥力，甚至

微生物的结构等，因此会在一定程度上影响植物对金属元素的吸收和富集^[17]。然而重金属在土壤-杭白菊体系中的富集和迁移规律及钝化修复的研究尚未见报道。

本研究采集了不同程度 Cd 和 Pb 污染的种植区土壤，选择了 3 种对环境友好且符合重金属钝化原理的钝化剂，进行杭白菊盆栽实验，通过对重金属在土壤到杭白菊根、茎、叶和花各器官的富集与迁移规律，杭白菊茶汤和茶渣中 Cd 和 Pb 残留，以及对杭白菊品质的影响分析，对 3 种钝化剂进行综合评价，以期 Cd 和 Pb 污染土壤的修复和杭白菊品质的提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试重金属污染土壤采自浙江省杭州市富阳区两个不同种植区，根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》(GB 15618-2018) 中的风险筛选标准，2 种土壤分别为低浓度 Cd 污染、Pb 在安全范围内的土壤（土壤 1）和高浓度 Cd 与低浓度 Pb 混合污染土壤（土壤 2），其基本理化性质见表 1。生物质炭（稻壳 550~600 °C 高温裂解碳化物）、腐殖酸（风化褐煤胡敏酸）和调理剂（主要成分 CaO、MgO、SiO₂）3 种供试钝化剂来自孟俊实验室^[2,18]。盆栽杭白菊幼苗源自桐乡市绿康菊业有限公司。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 The basic physical-chemical characteristics of the tested soil

采样点	pH 值	总氮/(mg/kg)	总磷/(mg/kg)	总钾/(mg/kg)	总 Cd/(mg/kg)	总 Pb/(mg/kg)
土壤 1	5.37±0.12	17.47±0.55	23.53±0.49	58.80±1.25	0.55±0.02	36.56±0.20
土壤 2	5.63±0.06	15.60±0.44	20.57±0.47	51.60±0.44	2.04±0.04	124.03±1.39

1.2 盆栽实验

杭白菊土培盆栽试验采用 1.1 中所述的种植区原

土壤 1 和 2。土壤风干后筛除杂质并磨碎，然后过 100 目筛。称取 2.00 kg 土壤置于花盆 (26.00 cm×24.00 cm, 3 加仑) 中，充分搅拌均匀。将生物质炭、腐殖酸和

调理剂分别按照土壤干质量的 2.00%、0.50%、0.20% 进行混合, 放置平衡 7 d。在 2 种土壤中分别添加 3 种钝化剂, 共 6 个处理, 每个处理设置 3~4 个重复, 以不添加任何钝化剂的原土壤作为对照。于 2020 年 6 月中旬移栽杭白菊种苗, 每盆移栽 2 株, 培养过程中不定期浇水, 使土壤含水量保持 80.00% 左右。

1.3 样品采集与制备

在杭白菊收获期(2020年11月中上旬), 点对点同期采集种植土壤及根、茎、叶和花样品。土壤样品选取 5~10 个点混合, 先进行风干, 然后研磨并过 100 目筛, 保存待测。根、茎、叶和花组织材料, 采集后做好标记, 先用自来水充分冲洗, 以去除表面泥土、灰尘等, 再用去离子水冲洗, 然后用吸水纸擦干水分, 并于 105 °C 烘箱杀青 30 min, 50 °C 烘干至恒重, 充分研磨后过 100 目筛, 保存备用。

杭白菊冲泡试验: 取 0.20 g 干制杭白菊于 50.00 mL 离心管中, 加入 20.00 mL 沸水, 浸泡 20 min。离心后倒出茶汤、烘干茶渣, 待检。

1.4 重金属含量检测方法及富集系数、迁移系数计算

杭白菊根、茎、叶和花 4 个器官以及菊花茶汤和茶渣中 Cd 和 Pb 含量的测定分别按照 GB 5009.15-2014《食品安全国家标准食品中镉的测定》和 GB 5009.12-2017《食品安全国家标准食品中铅的测定》进行。

重金属富集系数计算: 用富集系数 (F_{BC}) 来表示杭白菊对重金属富集能力, 富集系数越大, 说明其吸收能力越强。计算公式为^[19]:

$$F_{BC} = C_{\text{器官}} / C_{\text{土}} \quad (1)$$

式中:

F_{BC} ——富集系数;

$C_{\text{器官}}$ ——杭白菊根、茎、叶和花部位重金属含量, mg/kg;

$C_{\text{土}}$ ——土壤重金属含量, mg/kg。

用迁移系数 F_{T1} 、 F_{T2} 、 F_{T3} 分别表示重金属在根-茎、茎-叶、茎-花间的迁移能力, 计算公式分别为^[20]:

$$F_{T1} = C_{\text{茎}} / C_{\text{根}} \quad (2)$$

$$F_{T2} = C_{\text{叶}} / C_{\text{茎}} \quad (3)$$

$$F_{T3} = C_{\text{花}} / C_{\text{茎}} \quad (4)$$

式中:

F_{T1} 、 F_{T2} 、 F_{T3} ——分别表示重金属在根-茎、茎-叶、茎-花间的迁移能力;

$C_{\text{根}}$ 、 $C_{\text{茎}}$ 、 $C_{\text{叶}}$ 、 $C_{\text{花}}$ ——分别为杭白菊根、茎、叶和花中

重金属含量, mg/kg。

1.5 杭白菊化学成分测定

杭白菊中绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 含量的测定, 参照《中国药典》2020 年版菊花含量测定方法进行^[21]。色谱条件: 填充剂为以十八烷基硅烷键合硅胶; 流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为 0.10% 磷酸水溶液; 流速 1.00 mL/min, 柱温 35 °C, 检测波长 348 nm。

1.6 数据分析

数据利用 Excel 2010 和 SPSS 20.0 进行分析和分析, 图片采用 Origin 8.5 绘制。

2 结果与分析

2.1 杭白菊各器官中重金属分布特征

在收获期将 2 种重金属污染土壤盆栽的杭白菊植株取出, 清洗干净后, 按照 1.4 项方法对土壤以及根、茎、叶和花 4 个器官中 Cd 和 Pb 含量进行测定, 结果如表 2。

表 2 土壤 1 和 2 培养条件下杭白菊各器官中 Cd 和 Pb 含量

Table 2 Cd and Pb contents in each organs of *Chrysanthemum* in soil 1 and 2 (mg/kg)

采集样点	Cd 含量	Pb 含量
土壤 1	0.45±0.01 ^{fF}	28.58±0.86 ^{bB}
土壤 1 培养下根	0.33±0.02 ^{gG}	0.51±0.03 ^{cC}
土壤 1 培养下茎	0.33±0.02 ^{gG}	0.10±0.25×10 ^{-2cC}
土壤 1 培养下叶	0.60±0.21×10 ^{-2eE}	0.72±0.06 ^{cC}
土壤 1 培养下花	1.04±0.01 ^{dD}	0.12±0.07×10 ^{-2cC}
土壤 2	1.45±0.07 ^{cC}	105.15±1.25 ^{aA}
土壤 2 培养下根	0.32±0.21×10 ^{-2gG}	0.96±0.16 ^{cC}
土壤 2 培养下茎	1.06±0.03 ^{dD}	0.49±0.08 ^{cC}
土壤 2 培养下叶	3.26±0.01 ^{aA}	0.94±0.11 ^{cC}
土壤 2 培养下花	2.45±0.01 ^{bB}	0.07±0.01 ^{cC}

注: 表中同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$), 不同大写字母表示处理间差异极显著 ($P < 0.01$), 下同。

由表 2 可知, 土壤及杭白菊各器官中 Cd 含量大小顺序为花>叶>土壤>茎和根(均为 0.33 mg/kg)(土壤 1 培养条件下), 叶>花>土壤>茎>根(土壤 2 培养条件下)。因此, 2 种土壤培养条件下, 杭白菊茎、叶、花中 Cd 含量均大于根, 表明地上部 Cd 含量高于地下部, 这与张亚静等对野菊各部位 Cd 元素含量分布特征的研究报道一致^[22]。且 2 种土壤培养下, 花中 Cd 含量均超出了《药用植物及制剂进出

口绿色行业标准》中 Cd 限量标准 ($\leq 0.30 \text{ mg/kg}$), 分别为限量值的 3.45、8.17 倍, 表明 2 种土壤培养下的杭白菊花中 Cd 均存在质量安全隐患。此外, 杭白菊植株对 Cd 和 Pb 的累积总量(根、茎、叶、花中重金属含量之和) 差异较大; Cd 累积总量在 2 种土壤培养下分别为 2.30 (土壤 1)、7.90 mg/kg (土壤 2), Pb 累积总量分别为 1.45 (土壤 1)、2.46 mg/kg (土壤 2), 表明, 在重金属含量相对较高的土壤培养下, 杭白菊对 Cd 和 Pb 的累积总量也较高, 这一结果与蒋攀等对 2 种不同 Cd 污染程度土壤下麦冬地植株对 Cd 吸收的数据结果一致^[23]。

对于重金属 Pb, 2 种土壤培养条件下, 其在杭白菊各器官中的含量均小于 1, 极显著低于土壤中 ($P < 0.01$); 其中, 花中 Pb 含量分别为 0.12、0.07 mg/kg, 均低于《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中 Pb 限量标准 ($\leq 5.00 \text{ mg/kg}$), 表明 2 种土壤培养下的杭白菊花中 Pb 含量均在安全范围内。

2.2 不同钝化剂处理下杭白菊各器官中 Cd 和 Pb 的富集特性

在土壤 1 和 2 中分别添加腐殖酸、调理剂和生物质炭 3 种钝化剂, 测定了杭白菊各器官中 Cd 和 Pb 含量, 并计算了富集系数, 结果如表 3 和 4。

由表 3 可知, 2 种土壤培养条件下, 杭白菊各器官对重金属 Cd 的富集系数表现为花 > 叶 > 根和茎(均为 0.72) (土壤 1), 叶 > 花 > 茎 > 根(土壤 2), 各器官之间的差异达到极显著水平 ($P < 0.01$)。土壤 1 中分别添加 3 种钝化剂后, 杭白菊植株整体对 Cd 富集系数与对照相比, 分别降低 16.76% (腐殖酸)、40.62% (调理剂) 和 62.03% (生物质炭), 花对 Cd 富集系数分别降低 11.16% (腐殖酸)、41.59% (调理剂) 和 54.70% (生物质炭)。土壤 2 中分别添加 3 种钝化剂后, 杭白菊植株整体对 Cd 富集系数分别降低 22.31% (腐殖酸)、46.29% (调理剂) 和 73.69% (生物质炭), 花对 Cd 富集系数分别降低 21.92% (腐殖酸)、56.95% (调理剂) 和 72.27% (生物质炭)。因此, 整体上, 在相对高浓度 Cd 污染的土壤 2 下杭白菊植株对 Cd 的富集量也较高, 2 种土壤中杭白菊整体和花对 Cd 富集系数平均值均表现为对照 > 添加腐殖酸 > 添加调理剂 > 添加生物质炭; 且 2 种土壤中添加生物质炭, Cd 的富集系数与对照相比均降低最显著。

表 3 土壤-杭白菊体系中 Cd 的富集系数

Table 3 The enrichment coefficient of Cd in soil-Chrysanthemum system

采集样点	根	茎	叶	花	平均值
土壤 1-对照	0.73±0.04 ^{aA}	0.72±0.03 ^{bB}	1.33±0.47×10 ^{-2cC}	2.29±0.02 ^{aA}	1.45
土壤 1+腐殖酸	0.67±0.43×10 ^{-2bB}	0.83±0.01 ^{aA}	1.11±0.04 ^{dD}	1.91±0.03 ^{bB}	1.28
土壤 1+调理剂	0.50±0.06×10 ^{-2cB}	0.47±0.01 ^{cC}	0.70±0.02 ^{fF}	1.36±0.01 ^{dD}	0.84
土壤 1+生物质炭	0.38±0.01 ^{dC}	0.38±0.01 ^{dD}	0.71±0.02 ^{fF}	0.87±0.13×10 ^{-2gE}	0.66
土壤 2-对照	0.22±0.15×10 ^{-2eE}	0.73±0.02 ^{bB}	2.25±0.49×10 ^{-2aA}	1.69±0.01 ^{cC}	1.56
土壤 2+腐殖酸	0.32±0.17×10 ^{-2eD}	0.39±0.01 ^{dD}	1.95±0.07 ^{bB}	1.32±0.01 ^{eD}	1.22
土壤 2+调理剂	0.25±0.26×10 ^{-2eE}	0.24±0.01 ^{eE}	0.87±0.04 ^{eE}	0.91±0.02 ^{eE}	0.67
土壤 2+生物质炭	0.35±0.04×10 ^{-2eCD}	0.45±0.04×10 ^{-2cCD}	0.41±0.01 ^{gG}	0.45±0.11×10 ^{-2hF}	0.43

表 4 土壤-杭白菊体系中 Pb 的富集系数

Table 4 The enrichment coefficient of Pb in soil-Chrysanthemum system

采集样点	根	茎	叶	花	平均值
土壤 1-对照	1.78×10 ⁻² ±0.11×10 ^{-2bcB}	0.33×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2cC}	2.53×10 ⁻² ±0.22×10 ^{-2aA}	0.43×10 ⁻² ±2.47×10 ^{-4abAB}	1.27×10 ⁻²
土壤 1+腐殖酸	3.04×10 ⁻² ±0.34×10 ^{-2aA}	0.20×10 ⁻² ±0.26×10 ^{-4dD}	2.10×10 ⁻² ±0.21×10 ^{-2bcB}	0.62×10 ⁻² ±0.21×10 ^{-2aA}	1.49×10 ⁻²
土壤 1+调理剂	0.29×10 ⁻² ±0.20×10 ^{-7eD}	0.28×10 ⁻² ±0.37×10 ^{-4cC}	1.96×10 ⁻² ±0.05×10 ^{-2cB}	0.38×10 ⁻² ±0.24×10 ^{-2bcAB}	0.73×10 ⁻²
土壤 1+生物质炭	0.61×10 ⁻² ±0.26×10 ^{-4eD}	0.32×10 ⁻² ±0.34×10 ^{-4cC}	2.21×10 ⁻² ±0.06×10 ^{-2bAB}	0.31×10 ⁻² ±0.02×10 ^{-2bcdAB}	0.86×10 ⁻²
土壤 2-对照	1.25×10 ⁻² ±0.05×10 ^{-2dC}	0.46×10 ⁻² ±0.08×10 ^{-2bB}	0.90×10 ⁻² ±0.10×10 ^{-2eD}	0.07×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2cdB}	0.67×10 ⁻²
土壤 2+腐殖酸	1.49×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2cdBC}	0.32×10 ⁻² ±0.31×10 ^{-4cC}	0.85×10 ⁻² ±0.03×10 ^{-2eD}	0.12×10 ⁻² ±0.43×10 ^{-4cdB}	0.69×10 ⁻²
土壤 2+调理剂	1.38×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2dBC}	0.48×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2bB}	0.80×10 ⁻² ±0.05×10 ^{-2eD}	0.05×10 ⁻² ±0.02×10 ^{-2dB}	0.67×10 ⁻²
土壤 2+生物质炭	1.87×10 ⁻² ±0.16×10 ^{-2bB}	1.50×10 ⁻² ±0.41×10 ^{-4aA}	1.27×10 ⁻² ±0.14×10 ^{-2dC}	0.18×10 ⁻² ±0.27×10 ^{-4bcdB}	1.21×10 ⁻²

由表 4 可知, 对于重金属 Pb, 在 2 种土壤对照组和添加钝化剂组中, 杭白菊植株对 Pb 的富集系数平

均值为 0.67×10⁻²~1.49×10⁻², 均极显著低于 Cd (0.43~1.56) (表 3), 为 Cd 富集系数平均值的 0.60%~2.00%。

有研究指出,当富集系数(F_{BC}) <0.10 时表示强烈贫化, $F_{BC}<0.50$ 时相对贫化, $0.50<F_{BC}<1.50$ 时二者属于同一水平, $F_{BC}\geq 1.50$ 时相对富集, $F_{BC}>3.00$ 时强烈富集^[24]。2种土壤对照组,杭白菊花对Cd的富集系数分别为1.69、2.29(表3),均大于1.50,表明花对Cd的富集作用较强;而其对Pb的富集系数均远小于0.10(表4),表明杭白菊花对Pb的富集作用强烈贫化。这一结果与张亚静等对5种重金属在野菊花中的富集特性研究中野菊花对Cd的富集作用较强,对Pb的富集作用强烈贫化的结果一致^[25]。添加生物质炭后,土壤1中花对Cd富集作用由较强降为较弱,土壤2中其对Cd富集作用由相对富集降为相对贫化,再次证实了生物质炭能显著抑制杭白菊花中Cd的富集。

2.3 不同钝化剂处理下土壤-杭白菊体系中Cd和Pb的迁移能力

迁移系数 F_T 反映植物对重金属的迁移能力。当 F_T 大于1.00时,说明植物该部位对重金属大量吸收;而当 F_T 小于1.00时,植物通过自身的排斥机制,阻止重金属向该部位的运输以减少毒害^[22]。根据1.4项

方法计算土壤1和2对照以及分别添加腐殖酸、调理剂和生物质炭处理,土壤到杭白菊体系中Cd和Pb的迁移系数,结果如表5和6。

由表5可知,2种对照土壤中,杭白菊对Cd的迁移系数 $F_{BC,根}$ 均小于1.00,表明Cd从土壤到根的运输受到一定的阻碍;而 F_{T1} 、 F_{T2} 和 F_{T3} 均大于1.00,表明根-茎间、茎-叶间和茎-花间对Cd的运输顺畅。在土壤1对照组,杭白菊各器官对Cd迁移系数表现为茎-花(F_{T3}) $>$ 茎-叶(F_{T2}) $>$ 根-茎(F_{T1}),差异极显著($P<0.01$),添加3种钝化剂后, F_{T3} 均显著降低,降幅分别为28.06%(腐殖酸)、6.98%(调理剂)和29.95%(生物质炭),可见添加生物质炭对抑制Cd在茎-花间的迁移效果最显著。在土壤2培养条件下,杭白菊各器官对Cd迁移系数表现为根-茎(F_{T1}) $>$ 茎-叶(F_{T2}) $>$ 茎-花(F_{T3}),差异极显著($P<0.01$)。只有添加生物质炭后, F_{T3} 降低,降幅为56.75%。因此,整体上,2种土壤中添加生物质炭均能极显著降低茎-花间Cd的迁移,这与蒋攀等^[23]对不同钝化材料对川麦冬各部位Cd吸收的数据结果一致,可能是钝化剂处理下,2种土壤中Cd活性被显著抑制,降低了茎-花间Cd的迁移。

表5 土壤-杭白菊体系中重金属Cd的迁移系数

Table 5 The migration coefficient of heavy metals Cd in soil-Chrysanthemum system

采集样点	$F_{BC,根}$	F_{T1}	F_{T2}	F_{T3}	β
土壤1-对照	0.73±0.04 ^{aA}	1.00±0.19×10 ^{-2cC}	1.84±0.09 ^{dD}	3.18±0.17 ^{bcB}	2.30
土壤1+腐殖酸	0.67±0.43×10 ^{-2bA}	1.24±0.06×10 ^{-2bB}	1.34±0.05 ^{eEF}	2.29±0.03 ^{dC}	1.91
土壤1+调理剂	0.50±0.06×10 ^{-2cB}	0.93±0.02 ^{cC}	1.54±0.07 ^{deDE}	2.96±0.09 ^{cB}	1.37
土壤1+生物质炭	0.72±0.02 ^{aA}	1.00±0.33×10 ^{-2cC}	1.79±0.10 ^{dDE}	2.23±0.06 ^{dC}	0.87
土壤2-对照	0.22±0.15×10 ^{-2eD}	3.36±0.07 ^{aA}	3.07±0.09 ^{cC}	2.31±0.08 ^{dC}	1.69
土壤2+腐殖酸	0.32±0.17×10 ^{-2dC}	1.22±0.03 ^{bB}	5.02±0.04 ^{aA}	3.39±0.11 ^{bB}	1.32
土壤2+调理剂	0.24±0.26×10 ^{-2eD}	0.96±0.03 ^{cC}	3.65±0.28 ^{bB}	3.84±0.22 ^{aA}	0.90
土壤2+生物质炭	0.35±0.04×10 ^{-2dC}	1.27±0.03×10 ^{-2bB}	0.91±0.02 ^{fF}	1.00±0.33×10 ^{-2eD}	0.45

表6 土壤-杭白菊体系中重金属Pb的迁移系数

Table 6 The migration coefficient of heavy metals Pb in soil-Chrysanthemum system

采集样点	$F_{BC,根}$	F_{T1}	F_{T2}	F_{T3}	β
土壤1-对照	1.78×10 ⁻² ±0.11×10 ^{-2bcB}	0.19±1.64×10 ^{-2eE}	7.57±0.85 ^{bB}	1.27±0.03 ^{bAB}	0.43×10 ⁻²
土壤1+腐殖酸	3.04×10 ⁻² ±0.34×10 ^{-2aA}	0.07±0.81×10 ^{-2fF}	10.72±1.20 ^{aA}	3.15±1.04 ^{aA}	0.62×10 ⁻²
土壤1+调理剂	0.29×10 ⁻² ±0.02×10 ^{-4eD}	0.94±1.32×10 ^{-2aA}	7.10±0.07 ^{bB}	1.36±0.90 ^{bAB}	0.38×10 ⁻²
土壤1+生物质炭	0.61×10 ⁻² ±0.26×10 ^{-4eD}	0.53±0.55×10 ^{-2cC}	6.91±0.25 ^{bB}	0.96±0.07 ^{bB}	0.31×10 ⁻²
土壤2-对照	1.25×10 ⁻² ±0.05×10 ^{-2dC}	0.37±0.05 ^{dD}	1.98±0.56 ^{cdCD}	0.15±0.04 ^{bB}	0.07×10 ⁻²
土壤2+腐殖酸	1.49×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2cdBC}	0.22±0.22×10 ^{-2eE}	2.68±0.11 ^{cC}	0.37±0.01 ^{bB}	0.12×10 ⁻²
土壤2+调理剂	1.38×10 ⁻² ±0.01×10 ^{-2dBC}	0.33±0.73×10 ^{-2dD}	1.69±0.08 ^{cdCD}	0.10±0.04 ^{bB}	0.04×10 ⁻²
土壤2+生物质炭	1.87×10 ⁻² ±0.16×10 ^{-2bB}	0.81±0.07 ^{bB}	0.84±0.09 ^{dD}	0.12±0.18×10 ^{-2bB}	0.19×10 ⁻²

由表6可知,2种对照土壤中,杭白菊对Pb的迁移系数 $F_{BC,根}$ 和 F_{T1} 均小于1.00, F_{T2} 均大于1.00,表

明Pb在土壤-根以及根-茎间的运输受到一定程度的阻碍,茎-叶间运输通畅。在土壤1对照组,杭白菊各器

官对 Pb 的迁移系数表现为茎-叶 (F_{T2}) > 茎-花 (F_{T3}) > 根-茎 (F_{T1}), 差异极显著 ($P < 0.01$); 只有添加生物质炭后, F_{T3} 与对照相比降低 (降幅 24.41%)。在土壤 2 对照组中, 杭白菊各器官对 Pb 的迁移系数表现为茎-叶 (F_{T2}) > 根-茎 (F_{T1}) > 茎-花 (F_{T3}), 差异极显著 ($P < 0.01$); 添加 3 种钝化剂后, F_{T3} 与对照相比无差异, 可能是由于茎和叶对 Pb 的吸收量较低 (表 2) 所致。在 2 种土壤对照组和处理组中, 花对 Pb 的累积富集系数 β 均小于 0.01, 极显著低于花对 Cd 的富集 (0.45~2.30)。因此, 整体来看, 杭白菊花对 Pb 的吸收较少, 土壤中添加生物质炭能够在一定程度上降低 Pb 在茎-花间的迁移。

2.4 不同钝化剂处理下杭白菊茶汤及茶渣中 Cd 和 Pb 含量的变化

根据 1.3 和 1.4 项方法对杭白菊茶汤及茶渣中重金属含量进行测定, 结果如表 7。

由表 7 可知, 2 种土壤培养下 Cd 在杭白菊茶汤中的残留量均小于 0.01, 主要残留在茶渣中, 所有组别

茶渣中 Cd 残留量在土壤 2 中均高于土壤 1, 且均表现为对照 > 添加腐殖酸 > 添加调理剂 > 添加生物质炭 ($P < 0.05$)。土壤中添加生物质炭后, 茶渣中 Cd 含量与对照相比降低幅度最大, 分别降低 48.91% (土壤 1)、62.77% (土壤 2), 但均仍超出了安全值 ($Cd \leq 0.3 \text{ mg/kg}$)。

2 种土壤对照组和添加钝化剂组中, 杭白菊茶汤中 Pb 含量远低于安全值 (限量 $\leq 5.0 \text{ mg/kg}$), 其主要残留在茶渣中, 茶渣中 Pb 残留量在土壤 2 中的平均值高于土壤 1, 但均未超过安全值; 添加生物质炭后, 其在茶渣中的含量与对照相比降低幅度最大, 分别降低 56.10% (土壤 1)、86.00% (土壤 2) (表 7)。表明, 在 2 种重金属污染土壤培养下, 杭白菊经冲泡后, 溶在茶汤中的 Cd 和 Pb 元素与冲泡前相比极显著降低, 残留量均在安全范围内, 可正常引用。而茶渣中 Cd 含量超出了安全值, Pb 在安全范围内; 但从人体健康角度以及部分消费者有嚼食杭白菊的习惯考虑, 在饮用杭白菊时, 应尽量避免饮入花。本研究与刘淑娟、王峰等对茶园土壤中茶叶中 Cd 溶在茶汤中的含量很少, 可安全饮用的结果, 以及茶汤中重金属含量与茶叶中重金属的初始浓度有关的结论一致^[26-28]。

表 7 杭白菊茶汤及茶渣中 Cd 和 Pb 含量

Table 7 The contents of Cd and Pb in *Chrysanthemum* tea soup and residues (mg/kg)

采集样点	茶汤中 Cd 含量	茶渣中 Cd 含量	茶汤中 Pb 含量	茶渣中 Pb 含量
土壤 1-对照	-	1.37±0.25 ^{dD}	0.13±0.02 ^{aA}	0.41±0.24 ^{bAB}
土壤 1+腐殖酸	-	1.26±0.01 ^{dDE}	0.10±0.70×10 ^{-2abAB}	0.38±0.07 ^{bAB}
土壤 1+调理剂	-	0.97±0.04 ^{eEF}	-	0.34±0.04 ^{bAB}
土壤 1+生物质炭	-	0.70±0.02 ^{fF}	-	0.18±0.04 ^{bB}
土壤 2-对照	0.61×10 ⁻² ±0.62×10 ^{-3aA}	3.68±0.70×10 ^{-2aA}	0.13±0.02 ^{aA}	1.50±0.70 ^{aA}
土壤 2+腐殖酸	0.65×10 ⁻² ±0.71×10 ^{-5aA}	3.32±0.05 ^{bB}	0.10±0.71×10 ^{-4bAB}	0.30±0.08 ^{bB}
土壤 2+调理剂	0.55×10 ⁻² ±0.26×10 ^{-3aA}	2.21±0.09 ^{cC}	0.07±0.71×10 ^{-4cB}	0.73±0.34 ^{bAB}
土壤 2+生物质炭	-	1.37±0.01 ^{dD}	-	0.21±0.04 ^{bB}

2.5 不同钝化剂处理下杭白菊品质的变化

2020 年版《中国药典》(以下简称“药典”)以绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 分别不得少于 0.20%、0.08% 和 0.7% 作为控制菊花内在品质的标准^[21]。根据 1.5 项方法对收获期的杭白菊花中绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 3 种有效成分含量分别进行测定, 测定结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 土壤 1 对照组杭白菊样品中绿原酸含量为 0.08%, 低于药典绿原酸 $\geq 0.20\%$ 的标准。向土壤 1 中添加 3 种钝化剂后, 绿原酸含量比对照组分别提高 154.93% (生物质炭)、25.47% (调理剂) 和 10.19% (腐殖酸), 只有在添加生物质炭的情况下, 绿原酸含量符合药典标准。无添加钝化剂下, 样品中木犀草

苷含量为 0.10%, 高于药典中木犀草苷 $\geq 0.08\%$ 的标准; 添加生物质炭后, 其含量与对照相比提高 77.11%; 而添加调理剂和腐殖酸后, 其含量与对照相比无差异。土壤 1 对照组异绿原酸 A 含量为 0.13%; 添加生物质炭后, 其含量增幅最高, 达到 99.09%, 但仍低于药典中异绿原酸 A $\geq 0.70\%$ 的标准; 而添加腐殖酸后, 其含量与对照基本无差异。综合来看, 土壤 1 中添加生物质炭后, 3 种有效成分含量提高效果均最为显著。

在土壤 2 花中绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 3 种有效成分含量均表现为添加调理剂 > 添加腐殖酸 > 添加生物质炭 > 对照, 3 种有效成分含量比对照组分别提高 49.26%~235.41% (绿原酸), 45.47%~207.59% (木犀草苷) 和 23.42%~141.56% (异绿原酸 A)。表明, 土壤 2 中添加 3 种钝化剂后, 3 种有效成

分含量均极显著提高, 但只有木犀草苷含量符合药典标准, 绿原酸和异绿原酸 A 仍均低于药典标准。

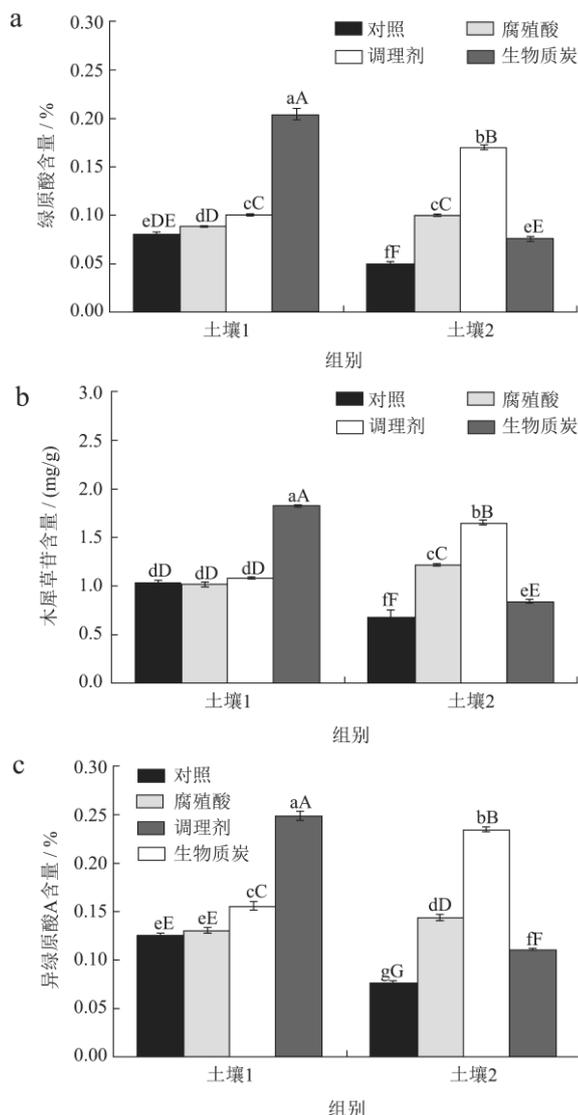


图1 添加不同钝化剂杭白菊绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 含量的变化

Fig.1 Changes of chlorogenic acid, luteoloside and isochlorogenic acid A of *Chrysanthemum* with the addition of different passivators

本实验结果表明, 在无添加钝化剂的土壤 1 培养下的杭白菊花中绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 含量均高于土壤 2 培养下三者的含量, 表明 3 种化学成分与重金属元素含量存在一定的相关性, 土壤中高浓度的 Cd 和 Pb 会抑制杭白菊花中有效成分的积累; 姜涛等研究指出菊花次生代谢产物的积累与重金属元素的富集相关, 本实验结果与其一致^[29]。土壤 1 中添加 3 种钝化剂, 花中 Cd 含量均降低 (表 3), 而 3 种化学成分含量升高。李荭荭等^[30]通过对矿区周边 Cu 污染土壤施用生物炭显著降低了水稻分蘖期和成熟期土壤中 Cu 含量, 降幅分别为低 73.78%~78.96%和 87.61%~

96.97%; 王艳红等^[31]研究表明生物炭类钝化剂抑制了 Cd 污染土壤上生菜对 Cd 的吸收; 何杰明等^[32]研究结果显示栽培土壤中添加 3.0% 水稻生物炭, 天竺桂幼苗根系的总根长、根总表面积、根总体积、根尖数和一级侧根数依次增加 44.24%、139.24%、141.77%、30.42% 和 38.72%。由此可见, 钝化剂可通过抑制杭白菊对重金属的吸收富集, 减缓重金属对植株的毒害作用, 进而提升杭白菊的品质。

3 结论

2 种 Cd 和 Pb 不同程度混合污染土壤培养条件下, 杭白菊植株对 Cd 的富集能力均较强, 而对 Pb 的富集作用强烈贫化。2 种土壤中添加生物炭, 均能有效降低 Cd 在杭白菊植株中的富集以及茎-花间对 Cd 的迁移能力。杭白菊经冲泡后茶汤中 Cd 和 Pb 的残留无风险, 其主要富集于茶渣中; 土壤中添加 3 种钝化剂, 茶渣中 Cd 和 Pb 的残留量均下降, 生物炭的效果最显著。在土壤 1 中添加生物炭, 杭白菊中绿原酸、木犀草苷和异绿原酸 A 含量提升幅度最大; 土壤 2 中分别添加 3 种钝化剂, 均可极显著提高杭白菊中 3 种有效成分含量。

综合对比施加 3 种钝化剂处理试验, 从 Cd 和 Pb 在土壤-杭白菊体系中的富集和迁移特性, 冲泡后重金属的残留, 以及杭白菊品质提升方面来看, 生物炭均可作为 Cd 和 Pb 混合污染土壤的首选钝化剂。

盆栽实验不可避免会受到外界环境因素影响, 其它因子也可能对本研究中杭白菊植株的重金属吸收特性造成干扰; 另外, 不同钝化剂的组合施用有待试验继续研究。

参考文献

- [1] HE Liping, HU Wei, WANG Xiaofeng, et al. Analysis of heavy metal contamination of agricultural soils and related effect on population health—a case study for East River basin in China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(6): 1996.
- [2] MENG Jun, ZHONG Libin, WANG Lu, et al. Contrasting effects of alkaline amendments on the bioavailability and uptake of Cd in rice plants in a Cd-contaminated acid paddy soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(9): 8827-8835.
- [3] LUO Xuemei, MENG Jieqin, CHEN Xiufen, et al. Metabolomics-based study reveals the effect of lead (Pb) in the culture environment on *Whitmaniapigra* [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1-10.

- [4] HUANG Zhiyong, CHEN Ting, YU Jiang, et al. Lead contamination and its potential sources in vegetables and soils of Fujian, China [J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2012, 34(1): 55-65.
- [5] GUO Bin, HUANG Chunlai, TONG Wenbin, et al. Health risk assessment of heavy metal pollution in a soil-rice system: a case study in the Jin-Qu basin of China [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-11.
- [6] 何伯伟,姜娟萍,徐丹彬,等.浙江省中药材 2019 年产销形势及产业提升发展建议[J].*浙江农业科学*,2020,61(9):1776-1779.
- [7] 刘岩,胡桂仙,赖爱萍,等.杭白菊质量安全现状及发展对策研究[J].*农产品质量与安全*,2019,6:68-72.
- [8] 刘昭兵,纪雄辉,官迪,等.镉胁迫条件下淹水时间对水稻吸收累积镉的影响[J].*生态与农村环境学报*,2017,33(12): 1125-1131.
- [9] 郭晓方,卫泽斌,丘锦荣,等.玉米对重金属累积与转运的品种间差异[J].*生态与农村环境学报*,2010,26(4):367-371.
- [10] 杨玉敏,张庆玉,杨武云,等.镉胁迫对不同基因型小麦产量及构成因子的影响[J].*植物营养与肥料学报*,2011,17(3): 532-538.
- [11] Antonious G F, Kochhar T S. Mobility of heavy metals from soil into hot pepper fruits: a field study [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(1): 59-63.
- [12] WANG Quanying, LIU Jingshuang, CHENG Shuai. Heavy metals in apple orchard soils and fruits and their health risks in Liaodong Peninsula, Northeast China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(1): 1-8.
- [13] Halili Jeton, Mele Altin, Arbneshi Tahir, et al. Determination of some heavy metals in the soil, grape and wine of the grape vineyards of Rahovec [J]. *Journal of International Environmental Application and Science*, 2014, 14(5): 96-101.
- [14] 刘强,呼丽萍,鱼潮水.土壤-樱桃系统重金属累积和樱桃食用健康风险评价[J].*中国土壤与肥料*,2018,2:161-169.
- [15] 王仁才,石浩,庞立,等.湘西猕猴桃种植基地土壤和猕猴桃中重金属积累状况研究[J].*农业资源与环境学报*,2017,34(3):280-285.
- [16] WANG Yi, DING Xiaoyan, YANG Hao, et al. A study on heavy metals pollution in soil and fruits of *Rosa roxburghii* Tratt from the planting bases located in the karst areas of Guizhou Province [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1010: 88-95.
- [17] HAO Jincai, ZHU Li, WU Longhua, et al. Preliminary study on cadmium and lead stabilization in soil highly polluted with heavy metals using different stabilizing agents [J]. *Soils*, 2019, 51(4): 752-759.
- [18] 陶梦铭.铁镁氧化物负载胡敏酸对砷镉的吸附及其在水稻中含量的影响[D].杭州:浙江大学,2019.
- [19] PANG Rongli, WANG Shuyan, WANG Ruiping, et al. Study on the enrichment and migration characteristics of heavy metals in soil-grapevine system [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(4): 515-521.
- [20] 李非里,刘从强,杨元根,等.贵阳市郊菜园土-辣椒体系中重金属的迁移特征[J].*生态与农村环境学报*,2007,23(4):52-56.
- [21] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [22] 张亚静,汪涛,郭巧生,等.野菊对 Cd 元素吸收特性及其对药材品质的影响[J].*中国中药杂志*,2019,44(4):641-647.
- [23] 蒋攀,王钰茜,赵钰婷,等.钝化剂对土壤重金属镉含量及其在川麦冬中累积的影响[J].*中草药*,2021,52(24):7638-7644.
- [24] 陈代演,邹振西,任大银.地质植物法在黔西南滥木厂钨(汞)矿床的初步应用[J].*贵州工业大学学报(自然科学版)*,2000, 29(5):32-38.
- [25] 张亚静,汪涛,郭巧生,等.不同产地野菊花及土壤中重金属元素含量比较研究[J].*中国中药杂志*,2018,43(14):2908-2917.
- [26] 刘淑娟,覃事永,罗意,等.茶园土壤-茶树-茶叶-茶汤中镉转移规律及安全性评价[J].*茶叶通讯*,2020,47(1):52-57.
- [27] 王峰,单睿阳,陈玉真,等.闽中某县茶园土壤-茶树-茶汤中镉含量及健康风险评价研究[J].*茶叶科学*,2018,38(5):537-546.
- [28] 许燕,曾艳,郭湘,等.重金属复合污染对茶叶重金属、主要生化成分含量及冲泡茶汤浸出率的影响研究[J].*食品工业科技*,2015,36(1):369-374.
- [29] 姜涛,陈林明,姚艺新,等.3 种规格菊花有效成分与重金属元素的质量评价研究[J].*中医药导报*,2020,26(9):37-44.
- [30] 李蕊蕊,赵明柳,董海霞,等.生物炭对铜污染土壤的修复及水稻 Cu 累积的影响[J].*生态与农村环境学报*,2020,36(9): 1210-1217.
- [31] 王艳红,李盟军,唐明灯,等.稻壳基生物炭对生菜 Cd 吸收及土壤养分的影响[J].*中国生态农业学报*,2015,23(2):207-214.
- [32] 何杰明.水稻生物炭不同添加量对天竺桂苗期生长状况的影响[J].*林业科技*,2022,47(1):14-16.