锰渣堆场优势植物对 Mn 的富集特点及作用机制

罗 洋[1,2], 刘 方[1], 任 军[1,2], 朱 健[1], 罗绪强[2]

(1.贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2.贵州师范学院 地理与资源学院, 贵州 贵阳 550018)

摘 要: [目的] 对贵州省东部地区两种类型的锰渣堆场(采选渣、电解锰渣)上优势植物的 Mn 富集特点及作用机制进行分析,旨在为该区域锰渣堆场的生态修复提供理论依据。[方法] 在野外调查采样的基础上,对优势植物 Mn 含量、生长基质总 Mn 含量和低分子量有机酸提取态 Mn 含量进行测定。[结果] 锰渣堆场上优势植物体内 Mn 含量介于 34.47～680.70 mg/kg 之间,且存在着个别植物组织中的 Mn 含量超过一般植物正常范围的现象,Mn 在植株器官中的分布主要表现为:根>叶>茎或枝。优势植物生长基质中的总 Mn 含量介于 20 217.14～75 115.58 mg/kg 之间,总体表现为:根际基质<非根际基质。低分子量有机酸对基质中 Mn 的提取效率在 25.72%～78.30%之间,总体表现为:根际基质>非根际基质。[结论] 在植株吸收和根际效应的双重作用下,锰渣堆场优势植物具有治理 Mn 污染的潜力。

关键词: 锰渣; 优势植物; 富集; 贵州省

文献标识码: A **文章编号**: 1000-288X(2021)04-0046-08 **中图分类号**: X53

文献参数: 罗洋, 刘方, 任军, 等.锰渣堆场优势植物对 Mn 的富集特点及作用机制[J].水土保持通报, 2021,41(4):46-53.DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2021.04.007; Luo Yang, Liu Fang, Ren Jun, et al. Enrichment characteristics and mechanism of Mn by dominant plants in manganese residue disposal sites [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2021,41(4):46-53.

Enrichment Characteristics and Mechanism of Mn by Dominant Plants in Manganese Residue Disposal Sites

Luo Yang[1,2], Liu Fang[1], Ren Jun[1,2], Zhu Jian[1], Luo Xuqiang[2]

(1.*College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou* 550025, *China*; 2.*School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang, Guizhou* 550018, *China*)

Abstract: [Objective] The characteristics and mechanism of Mn enrichment of dominant plants in two types of manganese residue disposal sites (manganese mine residue and electrolytic manganese residue) were analyzed, in order to provide useful theoretical information to benefit the ecological restoration of manganese residue disposal sites. [Methods] On the basis of field investigation, Mn content of dominant plants, total Mn content of growth matrix and low molecular weight organic acid extracted Mn content were detected. [Results] Mn content in dominant plants ranged from 34.47 mg/kg to 680.70 mg/kg. Mn content in individual plant tissues exceeded the normal range of general plants. The distribution of Mn in plant organs was as follows: root>leaf>stem or branch. The content of total Mn in the growth matrix of dominant plants ranged from 20 217.14 mg/kg to 75 115.58 mg/kg, and the rhizosphere matrix was less than that of non-rhizosphere. The extraction efficiency of Mn from matrix by low molecular weight organic acids ranged from 25.72% to 78.30%, and the overall performance was rhizosphere matrix>non-rhizosphere matrix. [Conclusion] Under the dual effects of plant absorption and rhizosphere effect, the dominant plants in manganese residue disposal sites have the potential to control Mn pollution.

Keywords: **manganese residue; dominant plant; enrichment; Guizhou Province**

收稿日期:2021-03-22 **修回日期**:2021-04-22

资助项目:国家自然科学基金委员会—贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目"喀斯特地区重金属污染过程与防控机制研究"(U1612442-3); 国家自然科学基金项目(41661094); 贵州省科学技术基金资助项目(黔科合基础[2019]1247 号)

第一作者:罗洋(1989—),男(汉族),贵州省开阳县人,博士研究生,研究方向为土壤地球化学。Email:luoyang2007730@163.com。

通讯作者:刘方(1964—),男(侗族),贵州省天柱县人,博士,教授,主要从事土壤资源利用与改良方面的研究。Email:fliu@gzu.edu.cn。

由于技术和设备落后、矿石品位低和管理不善等原因,在锰矿的开采和加工过程中产生了大量的废渣[1]。锰渣大多采取露天堆积方式,其中仍残留一定数量的 Mn,在雨水淋溶、风力搬运等作用下进入周围环境介质中造成污染[2-3]。黄小娟等[4]的研究结果表明,重庆溶溪锰矿尾渣堆积区土壤受到 Mn 的严重污染,其平均含量达 48 382.5 mg/kg;杨胜香等[5]以花垣矿区 4 个锰矿点为现场,采用污染指数法对矿区土壤污染状况进行了评价,发现矿区土壤 Mn 含量较高,是湖南省土壤背景值的 8.7 倍;陈红亮[6]的研究结果也证实电解锰渣在堆存过程中,Mn 会不断从渣中溶出进入周围环境,对动植物生长和人类健康造成危害。因此,采取经济有效的措施对锰渣堆场中的 Mn 进行治理是生态环境保护的一项基本任务,对当地的可持续发展具有重要意义。

植物在生长过程中既可以通过吸收作用将重金属元素转运累积至地上部分,也可以通过根际效应改变土壤或沉积物中重金属的化学形态,在重金属元素的地球化学循环过程中扮演着重要角色[7]。优势植物是指在一定的地区,植物群落的各个层或层片中数量最多,盖度最大,在群落中作用最为明显的植物种[8]。锰渣堆场虽然存在着基质结构性差,养分缺乏,Mn 含量仍然较高等限制条件,但由于长期的物理、化学和生物风化过程,加上自然选择的作用,总有一些优势植物能够适应这种特殊的环境而在堆场上生长[9]。

因此,对锰渣堆场内定居的优势植物 Mn 富集特征及作用机制进行调查研究,是在该区域开展 Mn 污染治理工作的前提。优势植物的类型以及对 Mn 的吸收特点因地理分布的不同而不同。目前,国内对于锰矿废弃地植物修复的研究多集中于湖南、重庆和广西等区域,研究内容主要是 Mn 胁迫下植物的生理响应、矿区植物种类调查和 Mn 超富集植物筛选等[10-12],缺乏优势植物生长条件下其根际和非根际基质中 Mn 含量状况的对比研究。

对矿区基质中 Mn 形态的探讨也多以无机酸、中性盐和 DTPA 等单一提取或传统的连续提取法为主,采用模拟植物根系分泌的低分子量有机酸为提取剂的研究鲜见报道。贵州省东部地区锰矿资源丰富,约占全国锰矿资源的 50%,锰产业主要以锰矿开采,锰粉加工和电解金属锰为主[13]。该区域已有的研究包括矿区废弃地 Mn 含量调查与风险评价、锰渣中 Mn 的溶出规律与改良剂筛选以及锰渣毒性效应等方面[14-16],缺乏植物生长对堆场内 Mn 迁移的调控效应及作用机理的相关研究。因此,本研究选取贵州省东部地区的松桃县孟溪锰矿采选渣堆场和镇远县青溪电解锰渣堆场上自然生长的优势植物作为研究对象,对植株的 Mn 含量和基质 Mn 含量进行了测定。在此基础上,以柠檬酸、苹果酸和草酸等作为提取剂对 Mn 形态进行分析,探讨植物根系分泌物对基质中 Mn 有效性的影响,旨在为该区域锰渣堆场的生态修复提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

贵州省东部地区属中亚热带季风气候,年均气温在 14～19 ℃之间,雨季明显,降水较多,年降雨量在 1 000～1 600 mm,日照年均约 1 200 h,无霜期长,为 260～220 d;地貌以低山、丘陵为主。该区矿产资源丰富,主要有锰、磷、汞、铅、石煤等,其中以锰矿得天独厚,是我国三大锰矿基地之一。调查的采选渣堆放区(锰矿石开采过程中留下的残渣)位于贵州省松桃县孟溪镇,废渣堆放年限大约 3～10 a;电解锰渣堆放区(锰矿冶炼过程中在碳酸锰矿粉中加入硫酸溶液后电解锰生产的滤渣)位于贵州省镇远县青溪镇,堆放时间大概为 10～15 a。

1.2　样品采集与预处理

(1) 植物样品。课题组于 2020 年 7 月对贵州省东部地区的孟溪和青溪锰渣堆场生长的野生植物进行了调查。孟溪锰矿采选渣堆场内自然定居的植物较少,覆盖度为 20% 左右,全部为草本植物,主要物种有狗牙根(*Cynodon dactylon*)、五节芒(*Miscanthus floridulu*)、白三叶(*Trifolium repens*)、一年蓬(*Erigeron annuns*)和繁缕(*Stellaria media*),其中优势种为五节芒和一年蓬;青溪电解锰渣堆场内自然定居的植物相对较多,覆盖度为 60% 左右,主要物种有草本植物狗牙根、夏枯草(*Prunella vulgaris*)、五节芒、蒲儿根(*Sinosenecio oldhamianus*)、一年蓬、野艾蒿(*Artemisia lavandulifolia*)、看麦娘(*Alopecurus aequalis*)和灌木植物醉鱼草(*Buddleja lindleyana*),其中优势种分别是五节芒、一年蓬和醉鱼草。在每个堆场内根据与锰渣堆距离的远近分别设置 3 个样点,每个样点选取 6～8 株上述优势种植物,用聚乙烯塑料袋封装后带回实验室。根据植物特征,将五节芒分为根、茎和叶 3 部分,将一年蓬和醉鱼草分为根、茎、枝、叶和花 5 部分。先用自来水冲洗干净后,再用去离子水清洗 3 次,待植物表

面水分风干后，于 105 ℃杀青 30 min，然后在 60 ℃烘箱中烘至恒重，粉碎后过 60 目筛装袋备用。

(2) 基质样品。参考文献[17—18]方法，收集 0—30 cm厚度层次中根表面 5 mm 以内的生长基质进行混合，获得根际样品；在相同区域采集距离根表面 10 cm 以外的基质混合，即非根际样品。将采集的基质密封后带回室内自然风干，剔除杂物后磨碎过 147 μm 尼龙筛，装袋备用。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 *重金属全量* 准确称取废渣基质样品 0.15～0.30 g(精确到 0.000 1 g)，在 HNO_3-HCL-HF-H_2O_2 体系(体积比为 3∶1∶1∶1) 下，按 120 ℃(7 min)－150 ℃(9 min)－190 ℃(25 min)程序进行微波消解至液体透明澄清[19]；准确称取植物样品 0.1～0.3 g(精确到 0.000 1 g)，采用 HNO_3-H_2O_2 消解体系(体积比为 5∶2)，按 120 ℃(20 min)－160 ℃(20 min)－190 ℃(40 min)程序进行微波消解至液体透明澄清[20]。消解溶液经转移、定容、过滤等程序后，Mn 元素采用火焰原子吸收光谱仪(novAA 350)测定，其他重金属元素采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定。在所有的样品处理过程中，利用标准物质(土壤为 GSS 系列，植物为 GSV 系列)、平行样、空白对照等进行质量控制试验，所用试剂均为优级纯。

1.3.2 *转移系数和富集系数* 植株地上部重金属含量＝(茎干重×茎中重金属含量＋枝干重×枝中重金属含量＋叶干重×叶中重金属含量＋花干重×花中重金属含量)/(茎干重＋枝干重＋叶干重＋花干重)；生物富集系数(BCF)＝植物各器官重金属含量/土壤中重金属含量；转移系数(BTF)＝植物地上部分重金属含量/植物根部平均重金属含量。

1.3.3 *Mn 形态* 参考卢豪良等[21]的方法，采用柠檬酸、苹果酸、草酸以及这 3 种酸的混合液(体积比为 1∶1∶1)模拟植物根系分泌低分子量有机酸作为基质可交换态 Mn 的提取剂，以欧共体标准物质局(BCR)对重金属的连续提取法作为参照，即 0.5 g 基质中分别加入 20 ml 0.11 mol/L 的上述有机酸，22 ℃条件下连续振荡 16 h，离心(3 000 r/min)。上清液过 0.45 μm 滤膜后用火焰原子吸收光谱仪(novAA 350)测定其中的 Mn，同时设置空白对照。

1.4 数据处理与分析

用 Excel 2007 进行数据的处理分析，相关指标数据以平均值表示，运用 SPSS 26 对植株 Mn 含量和基质 Mn 含量进行相关分析和显著性检验。

2 结果与分析

2.1 优势植物对 Mn 的吸收及分布特点

对两个堆场内优势植物各器官中的 Mn 及其他重金属含量进行了测定，结果详见表 1。植物体 Mn 含量介于 34.47～680.70 mg/kg，其中孟溪堆场的五节芒和一年蓬根部、青溪堆场的醉鱼草根部 Mn 浓度超过了一般植物的正常含量水平上限(400 mg/kg)[22]。植物体内其他重金属元素含量大小顺序为：Zn＞Cu＞Pb＞Cd，均在植物正常含量范围内(Pb 0.1～41.7 mg/kg，Zn 1～160 mg/kg，Cu 0.4～45.8 mg/kg，Cd 0.2～0.8 mg/kg)[23-24]。从分布来看，Mn 在一年蓬、五节芒和醉鱼草各器官中的含量均为：根＞叶＞茎或枝，除五节芒各部位 Mn 含量均超过 100 mg/kg 以外，其余植物体内 Mn 的累积波动较大。在调查期内一年蓬已大量开花，其 Mn 含量仅次于根部。此外，研究还发现调查区内一年蓬和五节芒对 Cu 的分布与 Mn 相似，以根部吸收为主，醉鱼草对 Pb，Zn 和 Cu 等元素主要以地上部吸收为主，说明 Mn 和其他重金属元素在植物体内的分布主要受植物类型的影响。

2.2 植物根际效应对基质 Mn 有效性的影响

由表 2 可知，调查区内基质中重金属平均含量从大到小顺序依次为：Mn＞Zn＞Cu＞Pb＞Cd。其中 Mn 在松桃孟溪锰渣堆场基质中含量为 68 149.50～75 115.58 mg/kg，是贵州省背景值的 85.83～94.60 倍，在青溪电解锰渣堆场基质中含量在 20 217.14～38 045.75 mg/kg 之间，是贵州省土壤背景值的 25.46～47.92倍。土壤环境质量标准未对 Mn 元素作出规定，但有研究表明，土壤中 Mn 含量的适中标准为 170～1 200 mg/kg[25]，则堆场内基质 Mn 含量是此适中标准上限值的 16.85～62.60 倍。因此调查区内 Mn 严重超标，是最主要的污染元素。此外，两个采样点基质中的 Zn 和 Cu 元素也高于贵州省土壤背景值，分别是其含量的 1.39～3.17，1.01～2.39 倍。在青溪锰渣堆场，还存在 Pb 局部超过背景值的现象。调查还发现调基质中 Zn 元素浓度的最大值分别是《农用地风险管控标准》管制值的 1.05 倍，其余元素含量均在规定值以下。从分布来看，一年蓬、五节芒和醉鱼草根际基质中的 Mn 含量均低于非根际。除了青溪堆场的醉鱼草(Pb)、一年蓬(Zn)和五节芒(Zn)生长区少部分元素外，其余重金属元素在几种优势植物对应生长基质中的分布均为：非根际＞根际，说明在优势植物根系生长条件下，其根际基质中的 Mn 及其他重金属元素含量与非根际相比总体上表现为下降趋势。

表 1　锰渣堆场优势植物各器官重金属含量

地点	植物	器官	重金属含量/(mg·kg^{-1})				
			Mn	Cd	Pb	Zn	Cu
孟溪	一年蓬	根	680.70±12.35	0.05±0.007	0.62±0.08	33.73±2.74	16.19±1.64
		茎	34.47±6.13	0.11±0.02	0.44±0.05	27.47±3.64	9.71±1.73
		枝	64.36±2.67	0.08±0.003	0.55±0.35	28.55±5.82	8.58±0.04
		叶	70.17±5.06	0.07±0.001	0.72±0.11	32.85±2.30	9.94±1.35
		花	158.47±17.58	0.09±0.004	0.86±0.06	52.27±3.15	18.79±4.93
	五节芒	根	515.72±24.66	0.04±0.003	0.50±0.02	50.74±2.69	21.00±3.75
		茎	144.71±8.74	0.02±0.003	0.40±0.01	59.36±1.73	7.16±0.09
		叶	180.10±12.35	0.10±0.02	0.94±0.07	26.43±0.86	8.30±0.74
青溪	一年蓬	根	274.25±32.11	0.20±0.02	3.20±0.63	53.64±2.42	34.29±4.18
		茎	65.56±6.92	0.13±0.01	0.57±0.08	23.58±3.30	9.66±0.53
		枝	36.28±2.58	0.08±0.005	0.67±0.03	21.72±5.14	6.71±1.01
		叶	67.48±3.31	0.11±0.03	0.59±0.09	22.87±2.06	8.53±0.85
		花	75.02±4.23	0.08±0.004	1.11±0.12	49.60±8.32	21.49±4.46
	醉鱼草	根	617.91±33.52	0.15±0.06	0.74±0.05	12.13±1.11	10.27±0.95
		茎	40.07±8.16	0.31±0.08	1.38±0.44	29.77±2.53	15.38±1.21
		枝	50.07±3.09	0.15±0.009	1.46±0.41	23.79±2.85	14.74±0.77
		叶	345.99±25.16	0.13±0.02	3.47±0.23	31.10±5.58	19.78±1.23
		花	300.66±14.76	0.05±0.002	1.01±0.14	49.04±6.12	31.40±3.35
	五节芒	根	363.42±17.74	0.09±0.002	0.95±0.02	22.20±0.94	9.07±0.70
		茎	122.12±8.01	0.37±0.03	0.49±0.04	72.22±5.35	5.86±0.32
		叶	159.13±34.26	0.04±0.006	0.23±0.01	23.61±2.14	5.80±0.17

注:表中数据为平均值±标准差。下同。

表 2　优势植物根际及非根际基质重金属含量的变化

地点	植物	基质	重金属含量/(mg·kg^{-1})				
			Mn	Cd	Pb	Zn	Cu
孟溪	一年蓬	根际	68 149.50±100.16	0.38±0.02	27.41±2.63	149.17±11.95	32.20±2.22
		非根际	70 234.52±478.13	0.47±0.05	26.55±2.54	138.09±10.88	34.51±5.07
	五节芒	根际	73 704.43±1 001.24	0.42±0.03	27.63±0.79	222.01±28.90	45.18±2.81
		非根际	75 115.58±132.96	0.48±0.06	31.87±4.38	209.86±16.52	51.23±3.32
青溪	一年蓬	根际	25 184.19±700.42	0.29±0.01	67.99±1.43	315.80±11.26	55.85±4.09
		非根际	29 377.88±1 021.76	0.63±0.02	84.65±9.08	262.30±10.57	60.21±7.05
	醉鱼草	根际	20 217.14±299.38	0.29±0.02	59.67±5.57	196.95±8.31	54.88±4.42
		非根际	28 264.34±323.43	0.44±0.03	41.56±3.25	235.77±30.52	55.78±3.91
	五节芒	根际	25 140.05±785.53	0.16±0.005	28.55±5.61	212.96±6.71	46.57±1.08
		非根际	38 045.75±694.32	0.22±0.04	57.68±2.18	153.94±13.06	76.41±9.53
风险管控筛选值[26]				0.6	170	300	100
贵州省土壤背景值[27]			794	0.659	35.2	99.5	32

利用 4 种低分子量有机酸作为提取剂对锰渣堆场基质中 Mn 的有效性进行了分析,结果详见表 3。柠檬酸、苹果酸、草酸和混合酸对孟溪堆场基质 Mn 的提取效率为分别 26.39%～62.85%,39.03%～65.55%,25.72%～64.26%和 42.04%～60.47%,表明单一有机酸在该采样点优势植物生长区基质上的提取能力相差较大,而混合酸整体效率较高,变化范围也较小。相比之下,青溪堆场基质中 4 种有机酸提取态 Mn

占总 Mn 含量的比例分别为 39.79%～68.71%，26.12%～43.36%，41.57%～78.30% 和 45.26%～67.28%，除苹果酸外，整体高于孟溪堆场，而苹果酸对青溪堆场所有基质样品中 Mn 的提取能力均为最弱，说明基质性质是影响该区域 Mn 形态的主要因素之一。从表 3 还可以看出，一年蓬和五节芒作为调查区共有的优势植物，其生长基质中低分子量有机酸提取态 Mn 的含量及比例在两个采样点有所不同。其中孟溪堆场一年蓬生长基质中 Mn 提取能力的大小顺序为：柠檬酸＞混合酸＞苹果酸＞草酸，而青溪堆场一年蓬生长区提取能力大小则为：混合酸＞草酸＞柠檬酸＞苹果酸。五节芒生长基质 Mn 提取能力最弱的是混合酸和柠檬酸，最强的在孟溪是苹果酸，在青溪则为草酸。从分布来看，一年蓬根际基质的柠檬酸和苹果酸提取态 Mn 低于非根际，而草酸和混合酸提取态 Mn 则大于非根际基质；五节芒根际基质的 4种低分子量有机酸提取态 Mn 占比均大于非根际基质；醉鱼草根际基质的苹果酸和混合酸提取态 Mn 百分比分别为 39.65% 和 57.08%，大于非根际，而另外两种酸提取态含量则低于非根际基质，各种酸在根际基质的提取能力大小顺序为：混合酸＞柠檬酸＞草酸＞苹果酸，而非根际基质为：草酸＞柠檬酸＞混合酸＞苹果酸。综上所述，在优势植物根系生长条件下 Mn 的有效性发生了变化，表现为根际基质中的低分子量有机酸提取态 Mn 所占比例普遍大于非根际基质。

表 3 锰渣堆场土壤有机酸提取态 Mn 含量及比例

地点	植物	土壤	柠檬酸		苹果酸		草酸		混合酸	
			含量/(mg·kg^{-1})	比例/%	含量/(mg·kg^{-1})	比例/%	含量/(mg·kg^{-1})	比例/%	含量/(mg·kg^{-1})	比例/%
孟溪	一年蓬	根际	40 493.73	59.42	26 601.63	39.03	17 527.49	25.72	32 339.09	47.45
		非根际	44 142.40	62.85	28 985.79	41.27	15 367.31	21.88	29 526.59	42.04
	五节芒	根际	34 697.09	47.08	48 310.14	65.55	47 360.00	64.26	44 566.50	60.47
		非根际	19 823.00	26.39	43 236.24	57.56	39 022.54	51.95	37 354.98	49.73
青溪	一年蓬	根际	11 677.74	46.37	8 331.68	33.08	12 151.95	48.25	12 989.06	51.58
		非根际	16 769.11	57.08	11 345.58	38.62	12 212.15	41.57	13 297.45	45.26
	醉鱼草	根际	10 207.63	50.49	8 016.10	39.65	10 122.72	50.07	11 539.94	57.08
		非根际	16 270.71	57.92	8 914.57	31.54	16 992.52	60.12	14 751.16	52.19
	五节芒	根际	17 273.81	68.71	10 900.96	43.36	19 683.62	78.30	16 914.72	67.28
		非根际	15 136.74	39.79	9 936.71	26.12	22 830.11	60.01	18 183.66	47.79

2.3 植株 Mn 的累积与基质 Mn 含量的关联性

富集系数是反映植物吸收重金属能力大小的重要评价指标，转移系数是反映植物由地下部向地上部转移重金属能力大小的重要评价指标[28]。通过计算发现(表 4)，锰渣堆场内几种优势植物各器官中重金属含量以 Mn 元素最高，但对 Mn 的吸收能力却不强，其富集系数最高为 0.031，最低仅有 0.001，明显低于 Cd，Pb，Zn 和 Cu 等元素。除了青溪堆场五节芒茎部和醉鱼草茎部对 Cd 的富集系数分别 1.091，2.300 以外，几种优势植物各器官对其他重金属元素的富集系数都小于 1。表 4 中的数据还显示，调查区内优势植物对 Mn 的转移系数都低于 1，其中由根部转移 Mn 到地上部能力最强的是醉鱼草，转移系数为 0.62，最弱的是一年蓬，在两个堆场的转移系数分别只有 0.08，0.23。除了五节芒对 Cd、醉鱼草对 Cd，Pb，Zn 和 Cu 外，优势植物对其他重金属元素的迁移能力与 Mn 趋势一致，转移系数均小于 1。

对 4 种优势植物各器官中的 Mn 含量与根际基质中的 Mn 含量进行相关性分析。由表 5 可知，植物根部 Mn 含量与基质中的总 Mn 和混合酸提取态 Mn 含量呈显著正相关关系($p<0.05$)，相关系数分别为 0.908，0.819；植物根部 Mn 含量和基质中的柠檬酸提取态 Mn 的相关系数达 0.969，为极显著水平($p<0.01$)，说明随着基质 Mn 含量及形态的变化，植株根部的 Mn 含量也呈现相同趋势的变化。此外，还发现植物茎和枝部 Mn 与基质中草酸提取态 Mn 也呈显著正相关关系($p<0.05$)。植物叶和花中 Mn 浓度虽然也较高，但是由于在不同类型植物(尤其是醉鱼草)内分布波动较大，因此这两部分 Mn 含量和基质中的 Mn 含量之间并没有显示出显著的相关性。

表 4　优势植物对重金属的富集系数和转移系数

地点	植物	器官	富集系数					转移系数				
			Mn	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn	Cd	Pb	Zn	Cu
孟溪	一年蓬	根	0.010	0.141	0.023	0.226	0.503	0.08	1.86	0.82	0.89	0.64
		茎	0.001	0.281	0.016	0.184	0.302					
		枝	0.001	0.221	0.020	0.191	0.267					
		叶	0.001	0.184	0.026	0.220	0.309					
		花	0.002	0.238	0.031	0.350	0.583					
	五节芒	根	0.007	0.108	0.018	0.229	0.465	0.32	1.48	1.41	0.81	0.37
		茎	0.002	0.043	0.015	0.267	0.159					
		叶	0.002	0.251	0.034	0.119	0.184					
青溪	一年蓬	根	0.011	0.703	0.047	0.170	0.614	0.23	0.56	0.20	0.47	0.29
		茎	0.003	0.446	0.008	0.075	0.173					
		枝	0.001	0.272	0.010	0.069	0.120					
		叶	0.003	0.386	0.009	0.072	0.153					
		花	0.003	0.292	0.016	0.157	0.385					
	鱼腥草	根	0.031	0.507	0.012	0.062	0.187	0.62	1.38	2.39	2.69	1.86
		茎	0.002	1.091	0.023	0.151	0.280					
		枝	0.002	0.535	0.024	0.121	0.269					
		叶	0.017	0.446	0.058	0.158	0.360					
		花	0.015	0.175	0.017	0.249	0.572					
	五节芒	根	0.014	0.542	0.033	0.104	0.195	0.39	2.14	0.36	2.03	0.64
		茎	0.005	2.300	0.017	0.339	0.126					
		叶	0.006	0.261	0.008	0.111	0.124					

表 5　植物 Mn 与基质 Mn 含量的相关分析

植物器官	总 Mn 含量	基质			
		柠檬酸提取态 Mn	苹果酸提取态 Mn	草酸提取态 Mn	混合酸提取态 Mn
根	0.908*	0.969**	0.718	0.517	0.819*
茎	0.400	0.280	0.586	0.817*	0.545
枝	0.913	0.873	0.919	0.978*	0.931
叶	−0.261	−0.323	−0.185	−0.113	−0.209
花	−0.249	−0.068	−0002	0.226	0.003

注:* 表示不同处理间显著相关($p<0.05$);** 表示不同处理间极显著相关($p<0.01$)。

3　讨论

3.1　优势植物对锰的累积特点

Mn 是植物体的必需微量元素,但过量 Mn 会影响细胞代谢和矿质养分吸收,对植物造成极大损害[29]。唐文杰等[30]对广西 3 锰个矿区 20 种主要优势植物组织重金属含量进行了测定,发现植物体内各组织中重金属含量大小顺序趋势为:Mn>Zn>Cr>Cu>Pb>Cd,其中商陆和油茶表现出很强的 Mn 累积特征。本研究也证实一年蓬、五节芒和鱼腥草等生长在锰渣堆场内的优势植物各器官中的 Mn 浓度均高于 Cd,Pb,Zn 和 Cu 等其他重金属,甚至在个别样品中出现了超过一般植物 Mn 正常含量范围的现象[31]。Mn 在 3 种优势植物组织中的分布趋势与其他重金属基本一致,主要为:根>花>叶>枝>茎,说明植物根部对 Mn 的吸收能力相对较强,而被转移到地上的部分主要集中在叶或花等组织上,茎、枝作为输导组织并未有大量的 Mn 富集[32]。

雷梅等[33]将植物对重金属的吸收机制分为富集型(accumulators)、根部囤积型(root compartments)和规避型(excluders)3 类,其具体状况和锰渣特性、植物种类以及自然地理环境等有关。李礼等[34]在对重庆秀山锰矿废弃地进行植物调查时,发现优势植物对 Mn 的转移系数达 0.52~2.86,但富集系数只有0.008~0.025,属于根部囤积型;余光辉等[35]对湘潭锰矿红旗分矿开采区的研究表明,商陆的地上部分 Mn 含量达到 1 564.5 mg/kg,属于富集型。在本研究中,优势植物对 Mn 的富集系数只有0.001~0.027,对 Mn 的转移系数也全部低于 1,各器官中 Mn 含量离 Mn 超富集植物的标准(10 000 mg/kg)也相差甚远,因此所调查的优势植物全部为 Mn 规避型植物,可通过自身的排斥机制,减少锰渣堆场 Mn 向植株体内的迁移和富集,降低 Mn 的毒害作用。在 3 种优势植物中,五节

芒在两个堆场均生长旺盛，具有根系发达、地上部生物量大、各部位 Mn 含量较高等特点，可作为堆场生态恢复的先锋植物。

3.2 植物根际效应对基质中 Mn 的作用机制

对优势植物根际和非根际生长基质中的重金属进行研究，既能反映堆场环境的污染状况，又能揭示植物根系活动对基质中重金属总量和有效性的影响。本次调查的两个不同类型的锰渣堆场优势植物生长基质中重金属含量均以 Mn 最高，远超过贵州省土壤背景值和一般土壤适中范围上限值，潜在生态危害较大，这与朱佳文等人[36]的研究一致。此外，Zn 和 Cu 元素在调查区内也存在超过贵州省土壤背景值以及农用地风险管控筛选值的情况，具有一定污染风险。从分布来看，孟溪锰矿采选渣堆场基质的 Mn 含量要高于青溪电解锰渣堆场，可能是因为两地的冶炼矿石类型、矿石品位、冶炼工艺、堆存时间和气候条件等因素不同，导致废渣中 Mn 的含量和迁移特征不同[37-38]。

同一堆场内，一年蓬、五节芒和醉鱼草根际基质中的 Mn 和其他重金属元素含量均低于非根际基质，其原因可归结为两点：①植物的吸收作用。优势植物在生长过程中，各器官对 Mn 和其他重金属均有一定的吸收作用，使植株根际基质中的重金属迁移到根部或地上部，而凋落部分并未完全腐殖质化返回基质，因此造成了总量的减少；②植物的根际效应改变了 Mn 的状态，增加了其迁移速率。前人研究表明，植物根系分泌的有机酸等物质可通过低环境 pH 值、改变氧化还原电位和微生物状态等途径来对重金属元素进行活化反应，使其移动性增加，导致根际土壤或基质中各类或者某一类重金属含量得以下降[39-40]。表 3 的数据显示，锰渣堆场的 Mn 形态在根际和非根际基质中存在差异。模拟植物根系分泌的低分子量有机酸对根际生长基质样品的提取率整体上高于非根际基质，说明不同植物的根系在生长过程中通过根际效应活化了基质中的 Mn[41-43]，促进了植物根部和地上部对 Mn 的富集，使根际基质 Mn 含量低于非根际基质。

本研究对贵州省东部地区两个不同类型锰渣堆场内的优势植物和生长基质 Mn 含量进行了调查，初步分析了优势植物对 Mn 的富集特点及其作用机制。然而，在分析 Mn 形态时所采用的有机酸浓度为 0.11 mol/L，和实际根际土壤溶液中的含量不一定匹配，也缺乏关于在优势植物不同生育期内堆场 Mn 的动态监测及 Mn 耐性机制等问题的探讨。因此，在今后研究中，还需要从植物根系分泌物测定、植物生长条件下堆场基质理化性质和微生物特性变化、植物生理、改良剂—植物联合运用、植物群落修复模式等方面进一步开展工作，为锰渣堆场的污染治理和生态恢复提供依据。

4 结 论

(1) 锰渣堆场上生长的优势植物体内 Mn 含量在 34.47～680.70 mg/kg 之间，在一年蓬、五节芒和醉鱼草各器官中的分布顺序为：根＞叶＞茎或枝。

(2) 锰渣堆场优势植物生长基质中的总 Mn 含量在 20 217.14～75 115.58 mg/kg 之间，其分布主要表现为：根际基质＞非根际基质；植物的根际效应提高了 Mn 的有效性，使根际基质中的低分子量有机酸提取态 Mn 百分比普遍高于非根际基质。

(3) 锰渣堆场优势植物对 Mn 的富集系数和转移系数均小于 1，为 Mn 规避型植物；优势植物各器官中，以根部 Mn 含量与生长基质中的总 Mn 含量以及柠檬酸提取态 Mn 含量相关性最高，分别达显著和极显著水平。

[参 考 文 献]

[1] Ning Duan, Wang Fan, Zhou Changbo, et al. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China [J]. Resources Conservation & Recycling, 2010,54(8):506-511.

[2] 伍鹏，舒倩，罗小芳，等.湘西古丈烂泥田锰矿区地表水污染特征及风险评价[J].水土保持通报，2019，39(3)：70-74，79.

[3] Shu Jiancheng, Liu Renlong, Liu Zuohua, et al. Electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(20): 16004-16013.

[4] 黄小娟，江长胜，郝庆菊.重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征[J].生态学报，2014，34(15)：4201-4211.

[5] 杨胜香，袁志忠，李朝阳，等.湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性[J].环境科学，2012，33(5)：1718-1724.

[6] 陈红亮.新鲜电解锰渣和长期堆存渣的矿物成分和毒性特征的差异分析[J].贵州师范大学学报(自然科学版)，2016，34(2)：32-36.

[7] Patra D K, Pradhan C, Patra H K. Toxic metal decontamination by phytoremediation approach: Concept, challenges, opportunities and future perspectives [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 18: 100672.

[8] 库文珍，赵运林，雷存喜，等.锑矿区土壤重金属污染及优势植物对重金属的富集特征[J].环境工程学报，2012，6

(10):3774-3780.

[9] 李凤梅,杨胜香,曹建兵,等.湘西典型锰渣库主要优势植物种类及重金属耐性特征[J].重庆师范大学学报(自然科学版),2017,34(4):107-113.

[10] 梁希,陈永华,吴晓芙,等.锰矿区废弃地植物修复技术研究进展[J].中南林业科技大学学报,2012,32(12):104-112.

[11] Wang Xin, Liu Yunguo, Zeng Guangming, et al. Pedological characteristics of Mn mine tailings and metal accumulation by native plants [J]. Chemosphere, 2008, 72(9):1260-1266.

[12] Liu Kehui, Zhang Haicun, Liu Yufang, et al. Investigation of plant species and their heavy metal accumulation in manganese mine tailings in Pingle Mn Mine, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020,27(16):19933-19945.

[13] 潘文,张仁彪,叶飞,等.黔东地区锰矿资源特征及开发利用[J].世界有色金属,2017(17):132-135.

[14] 马先杰,陈淼,陈兰兰,等.贵州典型电解锰企业锰渣重金属污染特征及对植物种子萌发和生长的影响[J].科技通报,2019,35(8):190-196.

[15] 蒋宗宏,陆凤,马先杰,等.贵州铜仁典型锰矿区土壤及蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J].农业资源与环境学报,2020,37(2):293-300.

[16] 任军,刘方,朱健,等.锰矿废渣区苔藓物种多样性及其重金属污染监测[J].安全与环境学报,2020,20(6):2398-2407.

[17] 陆海波,刘方,朱健,等.煤矸石堆场自然植被优势植物根际有效态重金属含量[J].生态学杂志,2012,31(12):3207-3212.

[18] Otero X L, Lvarez E, Fern N M J, et al. Micronutrients and toxic trace metals in the bulk and rhizospheric soil of the spontaneous vegetation at an abandoned copper mine in Galicia(NW Spain) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012,112:84-92.

[19] 陈保,毛静春,刘新月,等.微波消解—电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中 4 种重金属元素[J].热带作物学报,2017,38(11):2171-2175.

[20] 孙琰,徐健蓉,游朗,等.微波消解 ICP-MS 法测定铁苋菜中 11 种重金属元素[J].贵州农业科学,2019,47(2):122-126.

[21] 卢豪良,严重玲.秋茄(*Kandelia candel* L)根系分泌低分子量有机酸及其对重金属生物有效性的影响[J].生态学报,2007,27(10):4173-4181.

[22] 何东,邱波,彭尽晖,等.湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征[J].环境科学,2013,34(9):3595-3600.

[23] Wang Xueli, Chang Qingshan, Hou Xiaolong, et al. Heavy metal enrichment of plants at lead-zinc mines in South China [J]. Ecology & Environmental Sciences, 2010,19(1):108-112.

[24] Shen Zhenguo, Li Xiangdong, Wang Chunchun, et al. Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species [J]. Journal of Environmental Quality, 2002,31(6):1893-1900.

[25] Calvet R, Bourgeois S, Msaky J J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1990,39(1):31-45.

[26] 中华人民共和国生态环境部. GB15618-2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].北京:中华人民共和国生态环境部,2018.

[27] 国家环境保护局,中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.

[28] 吴先亮,黄先飞,全文选,等.黔西煤矿区周边土壤重金属形态特征、污染评价及富集植物筛选[J].水土保持通报,2018,38(5):313-321.

[29] Huang B, Gambrell R P. Redox condition and nitrate change in a newly flooded rice soil under percolation as influenced by oxidative iron and manganese [J]. Soil Science & Plant Nutrition, 2011,57(6):759-764.

[30] 唐文杰,李明顺.广西锰矿区废弃地优势植物重金属含量及富集特征[J].农业环境科学学报,2008,27(5):1757-1763.

[31] Liu Jie, Shang Weiwei, Zhang Xuehong, et al. Mn accumulation and tolerance in *Celosia argentea* Linn.: A new Mn-hyperaccumulating plant species [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,267:136-141.

[32] Bonanno G, Lo Giudice R. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators [J]. Ecological Indicators, 2010,10(3):639-645.

[33] 雷梅,岳庆玲,陈同斌,等.湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征[J].生态学报,2005,25(5):1146-1151.

[34] 李礼,刘灿,徐龙君.重庆秀山锰矿废弃地优势种植物调查分析[J].湖南生态科学学报,2017,4(3):19-25.

[35] 余光辉,云琨,翁建兵,等.湘潭锰矿重金属环境安全及植物耐性研究[J].长江流域资源与环境,2015,24(6):1046-1051.

[36] 朱佳文,向言词,余光辉,等.湘潭锰矿区重金属污染的空间分布研究[J].环境科学与管理,2019,44(7):35-38.

[37] 邢丹,刘鸿雁,于萍萍,等.黔西北铅锌矿区植物群落分布及其对重金属的迁移特征[J].生态学报,2012,32(3):796-804.

[38] 滕小华,刘宇昊,李克非,等.环境锰污染对生物健康的威胁[J].东北农业大学学报,2021,52(1):90-96.

(下转第 60 页)

境科学学报,2017,36(6):1177-1185.
[7] 张鑫,张青峰,周阳阳,等.不同坡度黄土微地形条件下SCS-CN模型参数研究[J].水土保持研究,2019,26(2):74-77.
[8] 王红艳,张志强,查同刚,等.径流曲线数(SCS-CN)模型估算黄土高原小流域场降雨径流的改进[J].北京林业大学学报,2016,38(8):71-79.
[9] 何杨洋,王晓燕,段淑怀.密云水库上游流域径流曲线模型的参数修订[J].水土保持学报,2016,30(6):134-138,146
[10] 王英,黄明斌.径流曲线法模型参数在黄土地区的优化研究[J].水土保持通报,2008,28(1):54-58.
[11] Liu Xianzhao, Li Jiazhu. Application of SCS model in estimation of runoff from small watershed in Loess Plateau of China [J]. Chinese Geographical Science, 2008,18(3):235-241.
[12] Huang Mingbin, Gallichand J, Wang Zhanli, et al. A modification to the soil conservation service curve number method for steep slopes in the Loess Plateau of China [J]. Hydrological Processes, 2006,20(3):579-589.
[13] 罗利芳,张科利,符素华.径流曲线数法在黄土高原地表径流量计算中的应用[J].水土保持通报,2002,22(3):58-61,68.
[14] 王英,黄明斌.径流曲线法在黄土区小流域地表径流预测中的初步应用[J].中国水土保持科学,2008,6(6):87-91,97.
[15] 邓景成,高鹏,穆兴民,等.模拟降雨条件下黄土区SCS模型的参数率定[J].水土保持研究,2018,25(5):205-210.
[16] 高建恩,吴普特,牛文全,等.黄土高原小流域水力侵蚀模拟试验设计与验证[J].农业工程学报,2005,21(10):41-45.
[17] 李琪,马建斌,刘洪吉.基于逐步回归的投影寻踪水文预报模型研究[J].水电能源科学,2011,29(2):10-12.
[18] 陈虹,李家科,李亚娇,等.暴雨洪水管理模型SWMM的研究及应用进展[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2015,43(12):225-234.
[19] 冯慷,卫伟,冯青郁.黄土丘陵区SCS-CN模型径流曲线数的计算与校正[J].生态学报,2021,41(10):4170-4181.
[20] Katrien D, Jean P, Lorenzo B, et al. Runoff curve numbers for steep hillslopes with natural vegetation in semi-arid tropical highlands, Northern Ethiopia [J]. Hydrological Processes, 2008,22(20):41-45.

(上接第 45 页)

[18] 殷水清,薛筱婵,岳天雨,等.中国降雨侵蚀力的时空分布及重现期研究[J].农业工程学报,2019,35(9):105-113.
[19] 刘世全,张明.区域土壤地理[M].四川 成都:四川大学出版社,1997.
[20] 邹国础,杨云.黄壤分类的商榷[J].土壤,1978(5):189-190.
[21] 戴海伦,苑爽,张科利,等.贵州省降雨侵蚀力时空变化特征研究[J].水土保持研究,2013,20(1):37-41.
[22] 罗旭玲,白晓永,谭秋,等.不同岩性背景下土壤侵蚀与石漠化关联性分析[J].生态学报,2018,38(24):8717-8725.
[23] 蔡雄飞.我国西南喀斯特地区黄壤侵蚀影响因素分析及数值模拟[D].贵州 贵阳:贵州师范大学,2007.
[24] 纪启芳,张兴奇,张科利,等.贵州省喀斯特地区坡面产流产沙特征[J].水土保持研究,2012,19(4):1-5.
[25] 郭继成,张科利,董建志,等.西南地区黄壤坡面径流冲刷过程研究[J].土壤学报,2013,50(6):1102-1108.
[26] 张文源,王百田,杨光檄,等.喀斯特黄壤区侵蚀性降雨及产沙特征分析[J].生态环境学报,2014,23(11):1776-1782.
[27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 20486-2017 江河流域面雨量等级[S].北京:中国标准出版社,2017.

(上接第 53 页)

[39] 徐炜杰,郭佳,赵敏,等.重金属污染土壤植物根系分泌物研究进展[J].浙江农林大学学报,2017,34(6):1137-1148.
[40] Zeng Fanrong, Chen Song, Miao Ying, et al. Changes of organic acid exudation and rhizosphere pH in rice plants under chromium stress [J]. Environmental Pollution, 2008,155(2):284-289.
[41] Wang J, Zhang C B, Jin Z X. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulowniu fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China [J]. Geoderma, 2009,148(3):299-306.
[42] Xiao Min, Wu Fengchang. A review of environmental characteristics and effects of low-molecular weight organic acids in the surface ecosystem [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26(5):935-954.
[43] 付广义,邱亚群,宋博宇,等.东江湖铅锌矿渣堆场优势植物重金属富集特征[J].中南林业科技大学学报,2019,39(4):117-122.