环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响

张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领*
(河南农业大学资源与环境学院,郑州 450000)

摘要: 通过大田试验,研究生物炭、褐煤、鸡粪对土壤 Cd、Ni 形态变化及小麦植株对 Cd、Ni 富集吸收的影响. 结果表明,生物炭可提高土壤 pH,褐煤降低土壤 pH,均未达显著水平,鸡粪可显著降低孕穗期、成熟期土壤 pH,分别降低 0.23 和 0.20 个单位. 生物炭、鸡粪和褐煤单一施用对可交换态 Ni 含量降低不显著,而对可交换态 Cd 降低效果显著,小麦不同生长期均以褐煤 2% 处理降幅最大,分别为 30.50%、43.34% 和 31.20%. 小麦地上部、地下部重金属 Cd、Ni 的含量均有所下降,且降幅随钝化剂添加量的增加而增加,不同生长期均以褐煤 2% 处理小麦根部 Cd 含量降幅最大,分别达 38.35%、58.00% 和 50.20%. 孕穗期、成熟期均以褐煤 2% 处理小麦根部 Ni 含量降幅最大,分别达 41.33% 和 51.35%. 3 种钝化剂均可降低微碱性土壤中 Cd 和 Ni 的有效性,且对镉的钝化效果优于镍;均可有效降低不同时期小麦植株不同器官中 Cd 和 Ni 的含量. 对于重金属镉, 3 种钝化剂同等剂量水平下,小麦器官中镉的降低效果依次为褐煤 > 生物炭 > 鸡粪.

关键词:生物炭;鸡粪;褐煤;土壤;镉;镍;小麦
中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0460-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201907110

Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel

ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, LIU Hai-tao, YANG Jin-kang, HUA Dang-ling*
(College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The effects of a single application of three amendments (biochar, lignite, and chicken manure) on the fraction transformations of soil Cd and Ni and uptake by winter wheat are reported to provide reference for passivation and the remediation of heavy metals in soil. Field experiments were conducted to investigate the effects of different passivators on the forms of Cd and Ni in soils at different growth stages of winter wheat, and to analyze the contents of Cd and Ni in different organs of wheat. The results showed that biochar increased soil pH and that lignite reduced soil pH, but not significantly. Chicken manure significantly reduced soil pH at booting and mature stages, and decreased by 0.23 and 0.20 pH units, respectively. The single application of biochar, chicken manure, or lignite did not reduce the exchangeable Ni content significantly, whereas the effect on the exchangeable Cd was significant. Lignite 2% treatment had the greatest decrease in exchangeable Cd at different growth stages of wheat, which were 30.50%, 43.34%, and 31.20%, respectively. The contents of Cd and Ni in the shoots and underground parts of wheat decreased to some extent, and the extent of these decreases increased with the increase of passivator dosage. The decrease of Cd content in wheat roots was the largest under the treatment of lignite 2% at different growth stages, reaching 38.35%, 58.00%, and 50.20% respectively. The greatest decline of Ni content in wheat roots occurred in the lignite 2% treatment at the booting (41.33% decline) and mature stages (51.35%). All the three amendments reduced the availability of Cd and Ni in slightly alkaline soil, and the passivation effect on Cd was better than that of Ni. All three amendments also effectively reduced the content of Cd and Ni in different organs of wheat plants in different growth period. The order of decreasing effect of Cd in wheat organs was lignite > biochar > chicken manure at the same dose of these three passivators.

Key words: biochar; chicken manure; lignite; soil; cadmium; nickel; wheat

随着工农业的快速发展,土壤重金属污染日趋严重,导致土壤质量退化、农作物产量和品质不断下降[1]. 土壤重金属污染具有持久性、不可降解性、高毒性以及生物相容性等特点,修复难度大、成本高、周期长[2]. 有研究表明,重金属的生物毒性及其在生物体内的累积能力并不是由其总量决定,而是由重金属形态及其生物有效性决定[3]. 因此,对重金属污染土壤进行修复时,通过改变土壤中重金属的赋存形态、降低其在土壤中的有效性和迁移性显得尤为重要.

众多土壤重金属污染修复方法中,原位化学钝化技术因其成本低、周期短、效率高、稳定性好的特性被广泛关注[4],但该技术中对钝化剂的选择是关键. 褐煤是一种富含天然腐殖酸类物质,对多种重金属离子具有吸附效应[5]. 肖丹丹[6]的研究表明,镉污染土壤中添加腐殖酸可使土壤中可交换态镉含量降低,残渣态和铁锰结合态镉含量增加,且可有效降低油菜中镉的富集量. 生物质炭因其复杂的孔隙

收稿日期: 2019-07-12; **修订日期**: 2019-08-23
基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800304);国家自然科学基金项目(41371311);河南省教育厅项目(18B210009);河南农业大学博士科研启动项目(30601643)
作者简介: 张静静(1988~),女,博士,讲师,主要研究方向为土壤重金属污染修复,E-mail: zhangjj1121@126.com
* 通信作者,E-mail: collegehua@163.com

结构和巨大的比表面积可吸附土壤和水体中的重金属，也可通过其表面官能团所带负电荷吸附重金属离子，降低其生物有效性[7]. 左静等[8]的研究表明，施用生物炭能有效降低旱地土壤有效态 Pb、Cd 含量，降低小麦籽粒对 Pb、Cd 的吸收. 鸡粪中的有机物质经过土壤微生物分解产生大量大分子腐殖酸，这些大分子物质能够与重金属螯合，降低其活性[9]. 王永昕等[10]的研究表明，单施鸡粪对土壤有效态 Cd 含量有一定的降低趋势，但作用不显著；而鸡粪与海泡石混施能显著降低土壤有效态 Cd 含量. 然而，目前在大田重金属污染钝化修复中，绝大多数研究都集中在酸性土壤中，对于北方微碱性土壤中重金属的钝化修复方面少之又少. 且镉是一种生物毒性强、易积累、不易去除的重金属元素，易对植物生长产生胁迫和毒害作用，而镍作为一种有益元素，少量的镍对植物生长具有促进作用，过量的镍将会对植物产生毒害作用[11]. 因此，将镉与镍结合起来，利用低成本且易获得的钝化材料，探究北方微碱性土壤中重金属的钝化修复效应，对于微碱性土壤钝化修复技术规程的制定及大面积推广应用都将有重要的理论价值和现实意义.

本研究在前期盆栽试验获得的土壤重金属钝化修复材料的基础上[12,13]，通过大田试验，研究生物炭、鸡粪及褐煤单施对小麦不同生长期微碱性土壤中 Cd 和 Ni 形态分布及对小麦植株不同器官中 Cd 和 Ni 含量的影响，筛选出对重金属 Cd、Ni 钝化修复的最佳配比，以期为微碱性大田土壤重金属 Cd、Ni 钝化修复和大宗粮食作物小麦对重金属的吸收状况提供理论依据和参考.

1　材料与方法

1.1　供试材料与试验设计

大田试验位于河南省新乡市某电池企业周边，土壤类型为石灰性潮土. 本试验采取随机区组设计，将农田污染土壤划分为 21 个小区，小区面积一致，均为 3.5 m × 3 m，其田间管理与当地管理措施一致. 本试验共 7 个处理，生物炭（BC）、鸡粪（CM）和褐煤（LN），施加浓度分别为 1% 和 2%（按 0 ~ 20 cm 表土质量计算，每个小区需分别加入 23.6 kg 和 47.2 kg），对照 CK 中不施用任何钝化剂，每个处理 3 次重复，其中生物炭和褐煤分别购自河南三利新能源有限公司和云南昭通，鸡粪购自当地养殖场（土壤及供试材料基本理化性质见表 1）. 供试冬小麦品种为“郑麦 379”，播种量为 150 kg·hm^{-2}.

表 1　土壤及供试材料基本理化性状1)

Table 1　Physical and chemical properties of tested soil and materials

名称	pH	有机质 /g·kg^{-1}	碱解氮 /mg·kg^{-1}	速效磷 /mg·kg^{-1}	速效钾 /mg·kg^{-1}	全镉 /mg·kg^{-1}	全镍 /mg·kg^{-1}
土壤	7.60	22.07	147	54	279	4.3	72.97
生物炭	8.31	—	—	—	—	0.07	18.94
褐煤	6.22	—	—	—	—	0.02	4.17
鸡粪	6.12	—	—	—	—	0.44	19.94

1）“—”代表未测定

1.2　样品处理与测定

1.2.1　植株样品的处理与测定

分别在小麦生长的返青期、孕穗期和成熟期取植株样及对应土壤样品，每小区采用五点法取样. 采集的植株样品视清洁程度进行清洗，先用自来水冲洗，再用超声波清洗仪清洗，最后用蒸馏水冲洗，105℃杀青 30 min，75℃烘干至恒重，取适量样品粉碎，备用.

植株样用硝酸：高氯酸 = 3∶1（体积比）进行消解，植株样品中的重金属（Cd 和 Ni）用火焰原子吸收光谱仪（PinAAcle 900T）进行测定.

1.2.2　土壤样品的处理与测定

采集的 0 ~ 20 cm 耕层土样于室内阴凉处自然风干，分别过 10 目和 100 目尼龙筛备用. 土壤 pH 采用电位法测定；土壤有机质的测定采用重铬酸钾外加热法；速效磷的测定采用 $NaHCO_3$ 浸提-比色法；速效钾的测定采用 NH_4OAC 浸提-火焰光度计法；碱解氮的测定采用 NaOH 碱解扩散法. 采用 Tessier 等[14]方法处理土壤样品，提取出可交换态（EX）、碳酸盐结合态（CA）、铁锰氧化物结合态（OM）、有机结合态（OX）和残渣态（RE）重金属. 使用石墨炉原子吸收光谱仪（PinAAcle 900T）测定各级提取液中镉和镍的含量.

1.3　数据质量控制与分析

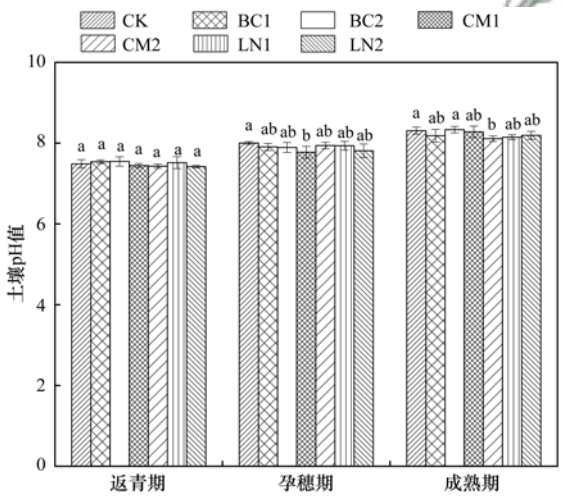
为保证试验数据的可靠性，土壤及植株重金属测定过程中按样品总量的 15% 比例插入国家标准土壤样品 GBW07405（GSS-5）和国家标准植物样品 GBW07604（GSV-1）进行质量控制，所测元素的回收率均在 87% ~ 115% 之间. 每批样品均做平行样（重复 3 次）与空白样，结果符合质控要求. 所有器皿均采用 10% 硝酸溶液浸泡 24 h 以上. 采用 Microsoft Excel 2007 和 SPSS 16.0 对数据进行相关统计分析

和方差分析,并采用 OriginPro 2016 进行作图.

2 结果与分析

2.1 钝化剂的施用对大田土壤 pH 的影响

如图 1 所示,随着小麦生长期的延长,各处理土壤 pH 均呈上升趋势,且在小麦成熟期达最大值. 钝化剂的施用对大田土壤 pH 的影响在小麦不同生长期存在一定差异. 由图 1 可知,返青期不同处理间土壤 pH 差异不显著,但与对照相比,BC1 和 BC2 处理 pH 分别上升 0.05 和 0.06 个单位,CM1 和 CM2 处理 pH 分别下降 0.04 和 0.06 单位,LN2 处理 pH 下降 0.07 个单位. 孕穗期与对照相比,CM1 处理差异显著,且 pH 下降 0.23 个单位,其它处理 pH 均有所下降,但未达到显著水平. 成熟期与对照相比,CM2 差异显著,且 pH 下降 0.20 个单位,其它处理差异不显著,其中 BC2 处理 pH 上升 0.02 个单位,LN1 和 LN2 处理 pH 分别下降 0.16 和 0.12 个单位.



不同小写字母表示小麦不同生长期各处理间差异显著($P<0.05$),下同

图 1 钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 pH 的影响

Fig. 1 Effect of different passivator treatments on soil pH in different growing periods of wheat

2.2 钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 Cd、Ni 形态分布的影响

2.2.1 钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 Cd 形态分布的影响

如图 2 所示,小麦不同生长期不同处理土壤中 Cd 主要以可交换态(EX)、铁锰氧化物结合态(OM)和残渣态(RE)存在. 与对照相比,返青期各处理 EX 态 Cd 含量均有不同程度地下降,降幅为 6.89%~30.50%,以褐煤 2% 处理降幅最大;CA 态 Cd 含量以鸡粪 1%、褐煤 1% 处理分别下降 5.24%、2.49%;除褐煤 1% 处理,其他各处理 OM 态 Cd 含量均有所下降,降幅为 8.08%~18.47%,以生物炭 2% 处理降幅最大,褐煤 2% 处理次之;各处理 OX 和 RE 态 Cd 的含量均有所提高,提高幅度分别为 6.67%~68.97% 和 19.93%~69.14%,均以褐煤 2% 处理提高幅度最大.

与对照相比,孕穗期各处理 EX、CA 和 OM 态 Cd 含量均下降,降幅分别为 7.99% ~ 43.34%、2.43%~56.95% 和 0.64% ~ 18.30%,分别以褐煤 2% 处理 EX、CA 态 Cd 含量,鸡粪 2% 处理 OM 态 Cd 含量降幅最大;各处理 OX 和 RE 态 Cd 含量均有所提高,提高幅度分别为 18.16% ~ 50.51% 和 15.64%~45.85%,且均以鸡粪 2% 处理提高幅度最大,褐煤 2% 处理次之.

与对照相比,成熟期各处理 EX 和 OM 态 Cd 含量均有所下降,降幅分别为 13.44% ~ 31.20% 和 3.18%~21.33%,分别以褐煤 2% 处理和生物炭 2% 处理降幅最大;除鸡粪 1% 处理,其他处理 CA 态 Cd 含量均有所下降,降幅为 28.66%~35.85%,以褐煤 2% 处理降幅最大;各处理 OX 和 RE 态 Cd 含量均有所提高,提高幅度分别为 14.85% ~ 36.88% 和 29.23%~68.57%,分别以鸡粪 1% 处理和生物炭 2% 处理提高幅度最大.

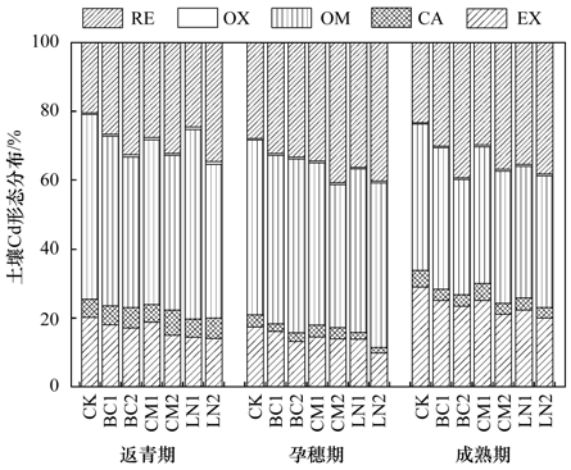


图 2 钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 Cd 形态分布的影响

Fig. 2 Effect of different passivator treatments on the fractionation of soil Cd in different growing periods of wheat

2.2.2 钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 Ni 形态分布的影响

如图 3 所示,小麦不同生长期不同处理土壤中 Ni 主要以铁锰氧化物结合态(OM)和残渣态(RE)存在. 与对照相比,返青期除褐煤 1% 处理,其他各处理 EX 态 Ni 含量均有所下降,降幅为 0.23% ~ 6.32%,以褐煤 2% 处理降幅最大;各处理 CA 和 OM 态 Ni 含量均有所下降,降幅分别为 22.80% ~ 37.33% 和 0.76%~9.15%,且分别以褐煤 2% 处理和生物炭 2% 处理降幅最大;各处理 OX 和 RE 态 Ni

含量均有所提高，提高幅度分别为 2.44%～33.99% 和 3.63%～19.28%，分别以鸡粪 2% 处理和生物炭 2% 处理提高幅度最大.

与对照相比，孕穗期除生物炭 1% 处理，其他各处理 EX 态 Ni 含量均有所下降，降幅为 3.01%～5.02%，以生物炭 2% 处理降幅最大，褐煤 2% 处理次之；各处理 CA 和 OM 态 Ni 含量均有所下降，降幅分别为 10.93%～45.06% 和 2.76%～4.56%，分别以生物炭 2% 处理和褐煤 2% 处理降幅最大；各处理 OX 和 RE 态 Ni 含量均有所提高，提高幅度分别为 24.89%～41.47% 和 3.61%～7.69%，分别以鸡粪 1% 处理和褐煤 2% 处理提高幅度最大.

与对照相比，成熟期以鸡粪 2% 和褐煤 2% 处理 EX 态 Ni 含量分别下降 31.60% 和 2.85%，其他各处理 EX 态 Ni 均有所提高；除鸡粪 1% 处理和褐煤 1% 处理，其他各处理 CA 态 Ni 含量均有所下降，降幅为 5.59%～11.70%，以生物炭 2% 处理降幅最大；各处理 OM 态 Ni 含量均有所下降，降幅为 4.01%～15.79%，以生物炭 2% 处理降幅最大；各处理 OX 和 RE 态 Ni 含量均有所提高，提高幅度分别为 11.57%～27.66% 和 8.42%～22.07%，且均以生物炭 2% 处理提高幅度最大.

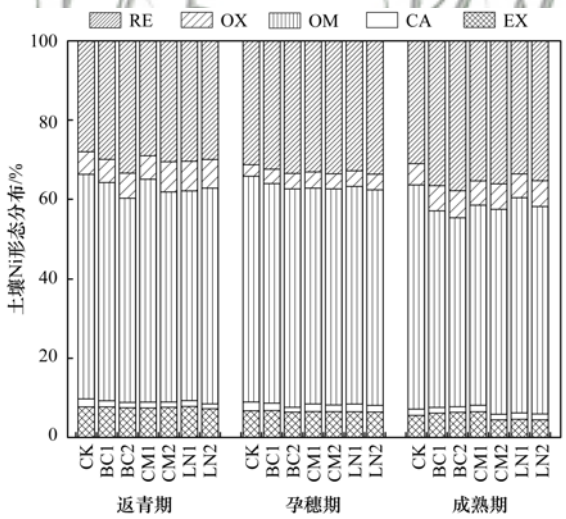


图 3　钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 Ni 形态分布的影响

Fig. 3　Effect of different passivator treatments on the fractionation of soil Ni in different growing periods of wheat

2.3　钝化剂的施用对小麦植株不同器官 Cd 含量的影响

2.3.1　钝化剂的施用对小麦根部 Cd 含量的影响

如图 4 所示，随小麦生长期的延长，小麦根部 Cd 含量整体呈现先上升后下降的趋势，孕穗期含量最高，成熟期次之，返青期最低. 与对照相比，返青期各处理均可显著降低小麦根部 Cd 含量，降幅为 15.79%～38.35%，以褐煤 2% 处理降幅最大，达 38.35%，鸡粪 2% 处理次之，达 34.35%. 且生物炭、鸡粪与褐煤对小麦根部 Cd 含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

与对照相比，孕穗期各处理均可显著降低小麦根部 Cd 含量，降幅为 17.06%～58.00%，以褐煤 2% 处理降幅最大，达 58.00%，褐煤 1% 处理次之，达 44.81%. 与对照相比，3 种钝化剂对于孕穗期小麦根部 Cd 含量的降低效果依次为褐煤 > 生物炭 > 鸡粪，且均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

与对照相比，成熟期各处理均可显著降低小麦根部 Cd 含量，降幅为 15.87%～50.20%，以褐煤 2% 处理降幅最大，达 50.20%，生物炭 2% 处理次之，达 48.16%. 3 种钝化剂对于成熟期小麦根部 Cd 含量的降低效果依次为褐煤 > 生物炭 > 鸡粪，且除鸡粪外，褐煤与生物炭均表现为 2% 施用量效果优于 1% 施用量.

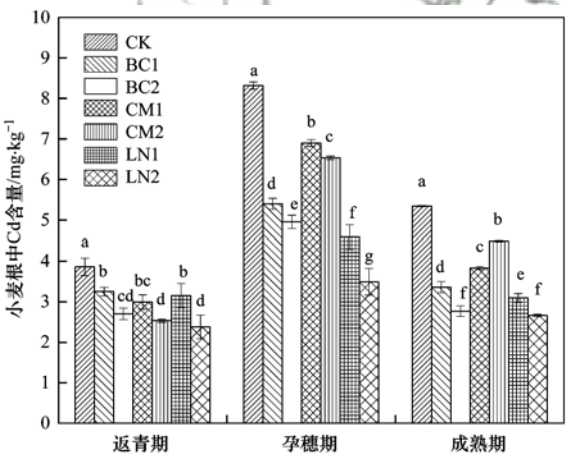


图 4　钝化剂施用对小麦根部 Cd 含量的影响

Fig. 4　Effect of different passivator treatments on the Cd contents of wheat roots

2.3.2　钝化剂的施用对小麦茎叶 Cd 含量的影响

如图 5 所示，随小麦生长期的延长，除褐煤处理的小麦茎叶 Cd 含量呈现出先下降后上升的趋势外，其他各处理均呈下降趋势. 与对照相比，返青期除鸡粪 1% 处理差异不显著，其他各处理均可显著降低小麦茎叶 Cd 含量，降幅为 5.58%～28.29%，以生物炭 2% 处理降幅最大，达 28.29%，生物炭 1% 处理次之，达 18.70%. 除褐煤外，生物炭与鸡粪均表现为 2% 的施用量效果优于 1% 施用量.

与对照相比，孕穗期各处理均可显著降低小麦茎叶 Cd 含量，降幅为 7.36%～48.58%，以褐煤 2% 处理降幅最大，达 48.58%，褐煤 1% 处理次之，达 43.60%. 3 种钝化剂对孕穗期小麦茎叶镉含量的降低效果依次为：褐煤 > 生物炭 > 鸡粪，且各种钝化剂对小麦茎叶镉含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

与对照相比,成熟期各处理均可显著降低小麦茎叶 Cd 含量,降幅为 9.10%~32.66%,以褐煤 2% 处理降幅最大,达 32.66%,鸡粪 2% 处理次之,达 22.68%.褐煤与鸡粪对成熟期小麦茎叶镉含量的降低效果随着其施用量的增加而增强,而生物炭 2% 的施用量与 1% 的施用量间效果无明显差异.

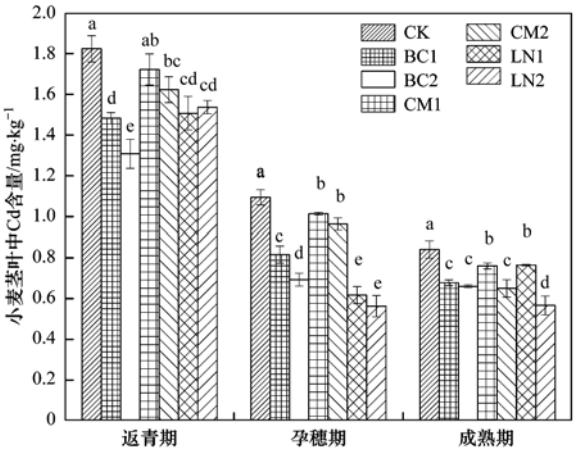


图 5 钝化剂施用对小麦茎叶 Cd 含量的影响

Fig. 5 Effect of different passivator treatments on the Cd contents of wheat stems and leaves

2.3.3 钝化剂的施用对小麦籽粒、颖壳 Cd 含量的影响

如图 6 所示,与对照相比,各处理均可显著降低成熟期小麦籽粒 Cd 含量,降幅为 26.64%~56.47%,以褐煤 1% 处理降幅最大,达 56.47%,生物炭 1% 处理次之,达 38.89%.且各处理小麦籽粒中 Cd 含量均符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)Cd 含量标准限值(0.1 mg·kg^{-1}).除生物炭 2% 处理,其他处理均可显著降低小麦颖壳 Cd 含量,降幅为 2.71%~25.02%,以褐煤 2% 处理降幅最大,达 25.02%,生物炭 1% 处理次之,达 19.43%.

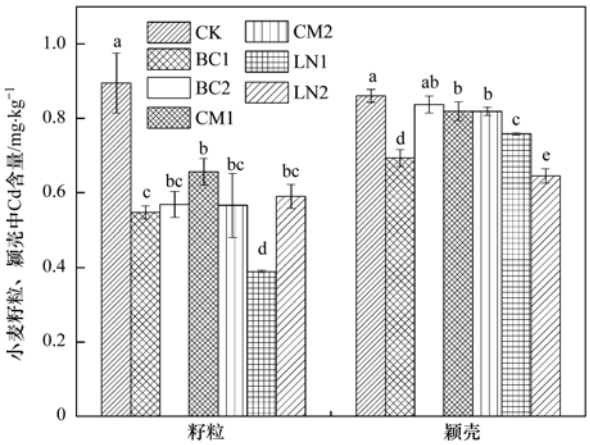


图 6 钝化剂的施用对成熟期小麦籽粒、颖壳 Cd 含量的影响

Fig. 6 Effect of different passivator treatments on the Cd contents of grain and glume of mature wheat

2.4 钝化剂的施用对小麦植株不同器官 Ni 含量的影响

2.4.1 钝化剂的施用对小麦根部 Ni 含量的影响

如图 7 所示,随着小麦生长期的延长,褐煤处理小麦根部 Ni 含量呈先上升后下降趋势,其他处理均呈上升趋势.与对照相比,返青期鸡粪 1% 处理差异不显著,其他处理均显著降低小麦根部 Ni 含量,降幅为 3.04%~50.53%,以生物炭 2% 处理降幅最大,达 50.53%,褐煤 2% 处理次之,达 41.18%.各种钝化剂对返青期小麦根部 Ni 含量的降低效果均随施用量的增加而增加.与对照相比,孕穗期各处理均可显著降低小麦根部 Ni 含量,降幅为 12.11%~41.33%,以褐煤 2% 处理降幅最大,达 41.33%,鸡粪 2% 处理次之,达 37.35%.各种钝化剂对孕穗期小麦根部 Ni 含量的降低效果均随施用量的增加而增加.与对照相比,成熟期各处理均可显著降低小麦根部 Ni 含量,降幅为 12.43%~51.35%,以褐煤 2% 处理降幅最大,达 51.35%,鸡粪 1% 处理次之,达 36.08%.除鸡粪处理外,生物炭与褐煤均表现为 2% 的施用量效果优于 1% 的施用量.

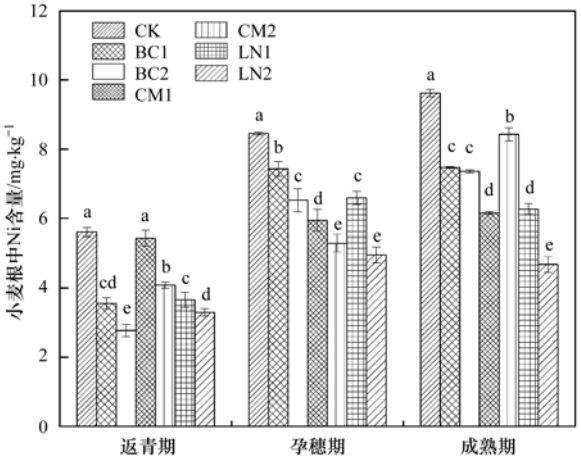


图 7 钝化剂的施用对小麦根部 Ni 含量的影响

Fig. 7 Effect of different passivator treatments on the Ni content of wheat roots

2.4.2 钝化剂的施用对小麦茎叶 Ni 含量的影响

如图 8 所示,随着小麦生长期的延长,小麦茎叶 Ni 含量总体呈现先上升后下降的趋势.与对照相比,返青期各处理均可显著降低小麦茎叶 Ni 含量,降幅为 18.00%~39.83%,以褐煤 2% 处理降幅最大,为 39.83%,褐煤 1% 处理次之,达 38.53%. 3 种钝化剂对返青期小麦茎叶 Ni 含量的降低效果依次为:褐煤 > 鸡粪 > 生物炭,且各种钝化剂对小麦茎叶镍含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

与对照相比,孕穗期生物炭 1% 处理差异不显著,其他处理均显著降低小麦茎叶 Ni 含量,降幅为

3.80%～34.22%，以褐煤 2% 处理降幅最大，达 34.22%，鸡粪 2% 处理次之，达 29.98%. 各种钝化剂对孕穗期小麦茎叶镍含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

与对照相比，成熟期各处理均显著降低小麦茎叶 Ni 含量，降幅为 23.41%～52.05%，以褐煤 2% 处理降幅最大，达 52.05%，鸡粪 2% 处理次之，达 45.34%. 各种钝化剂对成熟期小麦茎叶镍含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量，这与孕穗期结果相一致.

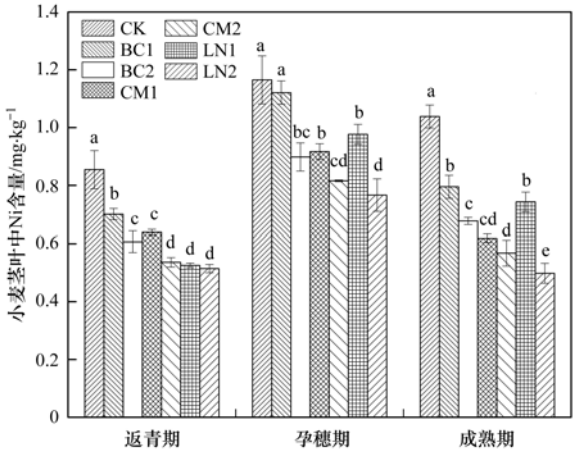


图 8　钝化剂的施用对小麦茎叶 Ni 含量的影响

Fig. 8　Effect of different passivator treatments on the Ni contents of wheat stems and leaves

2.4.3　钝化剂的施用对小麦籽粒、颖壳 Ni 含量的影响

如图 9 所示，与对照相比，各处理均可显著降低成熟期小麦籽粒 Ni 含量，降幅为 14.71%～46.78%，以鸡粪 2% 处理降幅最大，达 46.78%，生物炭 2% 处理次之，达 34.68%. 且各种钝化剂对小麦籽粒中镍含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

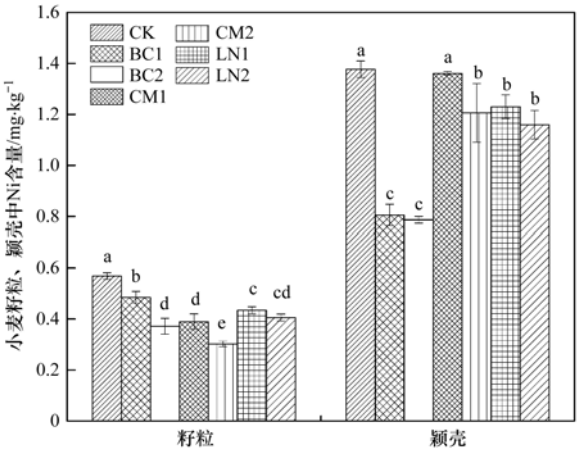


图 9　钝化剂的施用对成熟期小麦籽粒、颖壳中 Ni 含量的影响

Fig. 9　Effect of different passivator treatments on the Ni contents of grain and glume of mature wheat

与对照相比，除鸡粪 1% 处理外，其他处理均可显著降低成熟期小麦颖壳 Ni 含量，降幅为 10.65%～42.85%，以生物炭 2% 处理降幅最大，达 42.85%，生物炭 1% 处理次之，达 41.51%. 3 种钝化剂对成熟期小麦颖壳 Ni 含量的降低效果依次为：生物炭 > 褐煤 > 鸡粪，且各种钝化剂对小麦颖壳镍含量的降低效果均表现为 2% 的施用量优于 1% 的施用量.

3　讨论

3.1　钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 pH 的影响

随着小麦生长期的延长，土壤 pH 不断升高，但不同时期各处理间土壤 pH 存在一定差异. 大田土壤环境复杂，土壤 pH 受多种因素综合影响. 主要因素可能有：①钝化剂的组成、理化性质等不同对土壤产生作用不同；②根系的呼吸作用和土壤微生物的呼吸作用释放的 CO_2，根尖细胞伸长过程中分泌质子和有机酸等也会影响土壤 pH 的变化[11].

高瑞丽等[15]的研究表明，添加生物炭 2% 后土壤 pH 变化不显著，而当添加量达 5% 时土壤 pH 值有显著提高. 李泰平等[16]的研究结果表明，添加碱性钝化剂（赤泥等）对碱性土壤 pH 产生显著影响，随钝化剂的加入土壤 pH 提高. 本试验中添加生物炭能提高土壤 pH，且土壤 pH 随生物炭施用量的增加而增高，但未达显著水平，这主要受土壤本身呈微碱性的影响. 生物炭因表面含有较多有机官能团、溶解性有机分子、碳酸盐及无机碱盐等[17]呈碱性但碱性较弱，对微碱性土壤 pH 影响不大. 赵庆圆等[18]的研究表明，单一施用腐殖酸和酸性过磷酸钙会显著降低酸性水稻土 pH，腐殖酸与过磷酸钙配合施用的土壤 pH 也显著降低. 悦飞雪等[19]的研究表明添加鸡粪可显著降低碱性土壤 pH. 本试验也表明添加鸡粪 1% 可显著降低小麦孕穗期土壤 pH、添加鸡粪 2% 可显著降低小麦成熟期土壤 pH，降幅分别为 0.23 和 0.20 个单位，而添加褐煤也可降低土壤 pH，但均未达显著水平. 这主要是因为：①供试材料鸡粪、褐煤本身偏酸性，可中和土壤中的某些碱性物质，使得土壤 pH 降低；②鸡粪中富含有机酸、褐煤中含有丰富的腐殖酸，二者均具有一定的弱酸性，可与土壤中的碱性物质发生中和反应，并能与土壤中的各种阳离子结合，对土壤酸碱度具有一定的缓冲作用[20].

在植物生长过程中，植物根系不仅能够从土壤中获取各种养分，而且可以向土壤中分泌大量有机物，这些物质称之为根系分泌物[11]. 根系分泌物显著地影响根际土壤 pH 值，主要的影响途径有：植物

对阴、阳离子吸收利用的不平衡性;有机阴离子的释放;根部呼吸;根际微生物产酸[21]. 有研究表明小麦根分泌物主要为碳水化合物,从其根系分泌物中可分离出 7 ~ 8 种不同的有机酸[11]. 有机酸作为一种弱酸会引起小麦根际土壤 pH 的变化. 与对照相比,返青期土壤 pH 变化不显著,主要是由于返青期小麦植株幼小,根系不发达,根呼吸较弱,分泌的有机酸量十分有限;孕穗期各处理土壤 pH 与对照相比均有所下降,此时小麦植株生长旺盛,根系发达,根呼吸强烈,可分泌大量有机酸;而成熟期土壤 pH 均有不同程度变化,此时小麦生长缓慢,根系稠密,根部呼吸减弱,部分根系老化会影响有机酸分泌等.

3.2 钝化剂的施用对小麦不同生长期土壤 Cd、Ni 形态分布的影响

小麦不同生长期未添加钝化剂(CK)处理的土壤重金属 Cd 主要以可交换态、铁锰氧化物结合态和残渣态存在,重金属 Ni 主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在. 王陈丝丝等[22]的研究表明,重金属的生物有效性和其存在的化学形态有关,会随形态的不同而不同. 周启星等[23]的研究指出,一般认为土壤中各形态的重金属的生物有效性大小表现为:可交换态(EX) > 碳酸盐结合态(CA) > 铁锰氧化物结合态(OM) > 有机结合态(OX) > 残渣态(RE). 本试验中生物炭的施用均可降低小麦不同生长期土壤中可交换态 Cd 含量,且降低量随生物炭的增加而增加;而小麦返青期与孕穗期土壤可交换态 Ni 含量有所降低,成熟期略微升高,但小麦不同生长期土壤残渣态 Cd 和 Ni 含量均有所增加,并且随着生物炭的增加而增加. 这表明,随着生物炭的施用,土壤中有效性较强的可交换态重金属会向着有效性较弱的残渣态转化,生物炭对土壤重金属有一定的钝化作用,且钝化效果随着施用量的增加而增加. 这主要是由于生物炭具有多孔性和较大的比表面积,吸附性和持水性好,它一方面能通过提高土壤 pH 值来降低重金属生物有效性,另一方面通过对金属阳离子的吸附作用来降低重金属离子在土壤中的移动[7].

李丹[24]的研究结果表明在碱性土壤中,鸡粪、腐殖酸的施用均显著降低土壤中镉含量,但却不同程度地促进了土壤中镉由不可利用态向潜在生物可利用态和可利用态的转化. 而悦飞雪等[19]的研究认为鸡粪处理可有效降低碱性土壤有效态镉含量. 本试验中添加鸡粪可有效降低小麦不同生长期土壤中可交换态 Cd 含量,增加残渣态 Cd 含量,且均随着鸡粪添加量的增加而增加;鸡粪 2% 处理可降低小麦成熟期土壤可交换态 Ni 含量,增加残渣态 Ni 含量. 因此,添加鸡粪可有效促进土壤中可交换态 Cd 向残渣态转化,而其对土壤中 Ni 的钝化效应随着其施用量和小麦生长期的不同有待进一步研究. 这主要是因为鸡粪中的有机物经微生物分解可产生大量大分子腐殖酸,这些大分子物质可与重金属螯合,使重金属形成不易被吸收利用的有机结合态,降低重金属活性[9].

赵庆圆等[18]指出施用腐殖酸可以促进 Cd 由活性较高的弱酸提取态向活性低的残渣态转化,从而有效降低 Cd 的迁移能力. 丁满等[5]指出褐煤腐殖酸可降低石灰性土壤中 DTPA 提取态 Cd 含量. 褐煤富含腐殖酸,具有极强的吸附效应,对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 产生强烈的吸附[5]. 本试验中添加褐煤可有效降低小麦不同生长期可交换态 Cd 含量,增加残渣态 Cd 含量,且效果均是褐煤 2% 添加量优于褐煤 1% 添加量;而褐煤 2% 处理可降低小麦不同生长期土壤可交换态 Ni 含量,增加残渣态 Ni 含量. 因此,添加褐煤可有效降低土壤中 Cd、Ni 的生物有效性. 褐煤产生作用的主要原因是褐煤中含有大量腐殖酸,腐殖酸本身可通过吸附、络合、氧化还原等作用钝化重金属[18];另外,腐殖酸作为一种大分子量的带负电荷的胶体,其阳离子交换量(CEC)大,表面吸附离子易与土壤溶液中重金属阳离子发生离子交换,形成离子交换吸附,腐殖酸含有大量含氧功能团,可与重金属阳离子螯合,形成络(螯)合吸附[13].

综上所述,添加生物炭、鸡粪和褐煤均可促进小麦不同生长期土壤中重金属 Cd 由可交换态向残渣态转化,降低 Cd 的生物有效性;而对可交换态 Ni 的影响不显著,但均可增加残渣态 Ni 含量. 3 种钝化剂均可降低微碱性土壤中 Cd 和 Ni 的有效性,且对镉的钝化效果优于镍,这主要是由于 Cd 和 Ni 之间可能存在着竞争、拮抗和屏蔽等作用,针对土壤中镉镍之间的元素互作研究有待进一步开展.

3.3 钝化剂的施用对不同生长期小麦不同器官 Cd、Ni 含量的影响

不同生长期小麦植株不同器官中 Cd 和 Ni 含量受多种因素影响,例如土壤 pH 和 Eh 的改变、土壤本身理化性状和土壤中重金属的赋存形态等. 杨惟薇等[25]的研究指出秸秆和蚕沙生物炭能有效降低土壤镉的弱酸提取态和可还原态含量,增加可氧化态和残渣态含量,使土壤镉的生物活性显著降低,有效地减少其向玉米植株的迁移和富集. 悦飞雪等[19]的研究指出施用秸秆生物炭和鸡粪的不同处理均显著降低玉米根、茎和叶中 Cd 的含量,也显著降低土壤中的有效态 Cd 含量. 与对照相比,本试验中添加碱性生物炭均可显著降低小麦不同生长期根部、茎

叶、籽粒和颖壳中 Cd 和 Ni 含量，且降低效果随生物炭用量的增加而增加. 这主要是因为：①生物炭呈碱性，可在一定程度上提高土壤 pH，促进离子态 Cd 和 Ni 转化为沉淀，使其生物有效性降低；②生物炭含有丰富的孔道结构以及较大的比表面积，对于重金属吸附起着至关重要的作用；③生物炭表面含有大量的有机含氧基团，例如羰基、羧基等，它们能够和重金属离子发生络合反应，从而钝化重金属，使得其被植株利用的少[26].

韦小了等[27]的研究指出，土壤中施用生石灰 + 钝化剂 + 鸡粪具有较好地降 Cd 效果，均使糙米中 Cd 含量低于 0.2 $mg \cdot kg^{-1}$. 冉红珍等[28]的研究表明石灰与有机肥配施可有效降低污染稻田土壤中有效态 Cd 含量和水稻 Cd 含量. 而李丹等[29]的研究得出低 Cd 石灰性土壤中，施用鸡粪、生物炭均能增加小白菜地上部 Cd 含量，且鸡粪和腐殖酸处理下，土壤中 Cd 主要以可交换态和碳酸盐结合态存在. 本试验中添加鸡粪均可显著降低小麦地上部、地下部的 Cd、Ni 含量，降低效果为鸡粪 2% 添加量优于鸡粪 1% 添加量. 施用鸡粪能够降低小麦植株 Cd、Ni 含量的原因主要是鸡粪富含大量有机质，施入土壤后经微生物分解会产生大量的腐殖酸，这些腐殖酸含有丰富的官能团，如—COOH、—OH、—C ═O、—NH_2以及—SH 等，对重金属离子有较强的螯合或络合作用，可以形成不溶性腐殖酸螯合物，进而使重金属钝化[26].

本试验中添加褐煤处理均可显著降低小麦不同生长期不同器官 Cd 和 Ni 含量，降幅随着褐煤添加量的增加而增加. 褐煤降低小麦植株 Cd 和 Ni 含量的主要原因是：褐煤富含腐殖酸，腐殖酸有丰富的官能团和阳离子交换能力，可与土壤溶液中的重金属离子发生离子交换[13]；另外，褐煤本身具有较强的吸附能力，能够吸附重金属离子，降低其移动性. 因此，褐煤在我国储量丰富，经济廉价易获得，可用作成本低、效果良好的土壤 Cd 污染钝化材料进行适当地推广使用.

综上所述，添加钝化剂生物炭、鸡粪和褐煤均可有效降低不同时期小麦植株不同器官中重金属 Cd 和 Ni 的含量. 对于重金属镉，3 种钝化剂同等剂量水平下，小麦器官中镉的降低效果依次为褐煤 > 生物炭 > 鸡粪. 对于镍，3 种钝化剂的施用量对于小麦植株不同生长期不同器官中镍的降低效果有待于进一步深入研究.

4　结论

(1)生物炭施用可提高土壤 pH 值，褐煤降低了土壤 pH 值，但二者均未达到显著水平，鸡粪能够显著降低土壤 pH 值.

(2)3 种钝化剂均可降低微碱性土壤中 Cd 和 Ni 的生物有效性，且对镉的钝化效果优于镍，其中以褐煤 2% 处理钝化效果最佳.

(3)3 种钝化剂均可显著降低不同生长期小麦地上部、地下部的 Cd、Ni 含量，其中以褐煤 2% 处理对不同生长期小麦根部 Cd 和 Ni 含量降低效果最佳. 且同等剂量下，小麦器官中镉的降低效果依次为褐煤 > 生物炭 > 鸡粪.

参考文献：

[1] 殷飞，王海娟，李燕燕，等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报，2015，**34**(3)：438-448.
Yin F，Wang H J，Li Y Y，*et al*. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. Journal of Agro-Environment Science，2015，**34**(3)：438-448.

[2] 罗玉虎，孙婴婴，王楠. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 西部大开发(土地开发工程研究)，2019，**4**(1)：28-35.

[3] Morera M T，Echeverría J C，Mazkiarán C，*et al*. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils[J]. Environmental Pollution，2001，**113**(2)：135-144.

[4] Zhang L W，Shang Z B，Guo K X，*et al*. Speciation analysis and speciation transformation of heavy metal ions in passivation process with thiol-functionalized nano-silica[J]. Chemical Engineering Journal，2019，**369**：979-987.

[5] 丁满，杨秋云，化党领，等. 褐煤基材料对石灰性土壤铅镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报，2017，**36**(4)：678-685.
Ding M，Yang Q Y，Hua D L，*et al*. Effects of amendments derived from lignite on Pb，Cd bioavailability of lettuce in calcareous soil[J]. Journal of Agro-Environment Science，2017，**36**(4)：678-685.

[6] 肖丹丹. 腐植酸对铅镉污染土壤中重金属形态及油菜抗氧化酶活性的影响[D]. 泰安：山东农业大学，2017.
Xiao D D. Effects of humic acid on heavy metal forms and antioxidant enzymes activities in soil contaminated by lead and cadmium[D]. Taian：Shandong Agricultural University，2017.

[7] Li H B，Dong X L，Da Silva E B，*et al*. Mechanisms of metal sorption by biochars：biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere，2017，**178**：466-478.

[8] 左静，陈德，郭虎，等. 小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响[J]. 农业环境科学学报，2017，**36**(6)：1133-1140.
Zuo J，Chen D，Guo H，*et al*. Effects of biochar on Cd Pb availability and uptake by maize and wheat in upland soil[J]. Journal of Agro-Environment Science，2017，**36**(6)：1133-1140.

[9] 解晓露，袁毫，朱晓龙，等. 中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 土壤通报，2018，**49**(5)：1254-1260.
Xie X L，Yuan C，Zhu X L，*et al*. In-situ passivation remediation materials in cadmium contaminated alkaline agricultural soil：a review[J]. Chinese Journal of Soil Science，2018，**49**(5)：1254-1260.

[10] 王永昕，孙约兵，徐应明，等. 施用鸡粪对海泡石钝化修复

镉污染菜地土壤的强化效应及土壤酶活性影响[J]. 环境化学, 2016, **35**(1): 159-169.
Wang Y X, Sun Y B, Xu Y M, *et al*. Enhancement of chicken manure on the immobilization remediation of cadmium contaminated vegetable soil and enzyme activity using sepiolite [J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(1): 159-169.

[11] 陆景陵. 植物营养学[M]. (第二版). 北京: 中国农业大学出版社, 2003.

[12] 暴秀丽, 张静静, 化党领, 等. 褐煤基材料对 Cd^{2+} 的吸附机制[J]. 农业资源与环境学报, 2017, **34**(4): 343-351.
Bao X L, Zhang J J, Hua D L, *et al*. Thermodynamics and kinetics of cadmium ion adsorption onto lignite-derived amendments [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, **34**(4): 343-351.

[13] 张静静, 赵永芹, 王菲菲, 等. 膨润土、褐煤及其混合添加对铅污染土壤钝化修复效应研究[J]. 生态环境学报, 2019, **28**(2): 395-402.
Zhang J J, Zhao Y Q, Wang F F, *et al*. Immobilization and remediation of Pb contaminated soil treated with bentonite, lignite and their mixed addition [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, **28**(2): 395-402.

[14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[15] 高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 361-367.
Gao R L, Tang M, Fu Q L, *et al*. Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 361-367.

[16] 李泰平, 丁浩然, 徐海珍, 等. 农田重金属污染土壤的原位钝化研究[J]. 环境科学与技术, 2019, **42**(1): 226-230.
Li T P, Ding H R, Xu H Z, *et al*. In-situ remediation of heavy metal-contaminated farmland soils by chemical inactivation[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **42** (1): 226-230.

[17] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(3): 3488-3497.

[18] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 389-398.
Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, *et al*. Passivation of simulated Pb- and Cd-Contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash[J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 389-398.

[19] 悦飞雪, 李继伟, 王艳芳, 等. 施用秸秆生物炭和鸡粪对镉胁迫下玉米生长及镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(10): 2118-2126.
Yue F X, Li J W, Wang Y F, *et al*. Effects of soil amendments with stalk-derived biochar and chicken manure on the growth and Cd uptake of maize under Cd stress [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(10): 2118-2126.

[20] 陈静, 黄占斌. 腐植酸在土壤修复中的作用[J]. 腐植酸, 2014, (4): 30-34, 65.
Chen J, Huang Z B. The effect of humic acid on soil restoration [J]. Humic Acid, 2014, (4): 30-34, 65.

[21] 吴林坤, 林向民, 林文雄. 根系分泌物介导下植物-土壤-微生物互作关系研究进展与展望[J]. 植物生态学报, 2014, **38**(3): 298-310.
Wu L K, Lin X M, Lin W X. Advances and perspective in research on plant-soil-microbe interactions mediated by root exudates[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2014, **38**(3): 298-310.

[22] 王陈丝丝, 马友华, 于倩倩, 等. 钝化剂对农田土壤重金属形态与其稳定性影响研究[J]. 中国农学通报, 2016, **32**(1): 172-177.
Wang C S S, Ma Y H, Yu Q Q, *et al*. Effect of passivation agent on morphology and stability of heavy metals in cropland soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, **32**(1): 172-177.

[23] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[24] 李丹. 不同改良剂对石灰性土壤镉污染的修复效应[D]. 石河子: 石河子大学, 2015.
Li D. Repair effects of different modifiers on calcareous soil cadmium pollution[D]. Shihezi: Shihezi University, 2015.

[25] 杨惟薇, 张超兰, 潘丽萍, 等. 水稻秸秆和蚕沙生物炭对玉米植株镉累积的影响[J]. 西南农业学报, 2017, **30**(5): 1115-1120.
Yang W W, Zhang C L, Pan L P, *et al*. Effect of rice straw and silkworm biochars on cadmium accumulation in maize plants[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2017, **30**(5): 1115-1120.

[26] Lv B Y, Xing M Y, Yang J. Speciation and transformation of heavy metals during vermicomposting of animal manure [J]. Bioresource Technology, 2016, **209**: 397-401.

[27] 韦小了, 牟力, 付天岭, 等. 不同钝化剂组合对水稻各部位吸收积累 Cd 及产量的影响[J]. 土壤学报, 2019, **56**(4): 883-894.
Wei X L, Mou L, Fu T L, *et al*. Effects of passivator on Cd absorption and accumulation and yield of rice as affected by its combination[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, **56**(4): 883-894.

[28] 冉洪珍, 郭朝晖, 肖细元, 等. 改良剂连续施用对农田水稻 Cd 吸收的影响[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(3): 1117-1123.
Ran H Z, Guo Z H, Xiao X Y, *et al*. Effects of continuous application of soil amendments on cadmium availability in paddy soil and uptake by rice [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(3): 1117-1123.

[29] 李丹, 李俊华, 何婷, 等. 不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(9): 1679-1685.
Li D, Li J H, He T, *et al*. Effects of different amendments on soil Cd forms and Cd uptake by Chinese cabbage in Cd-contaminated calcareous soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(9): 1679-1685.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS