

段明梦, 王 帅, 黄道友, 等. 易降解有机物及其施加方式对高粱吸收镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1000–1007.

DUAN Ming-meng, WANG Shuai, HUANG Dao-you, et al. Effect of biodegradable organic materials and application regimes on cadmium absorption in *Sorghum bicolor* L.[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1000–1007.

易降解有机物及其施加方式对高粱吸收镉的影响

段明梦^{1,2}, 王 帅¹, 黄道友^{1*}, 许 超¹, 王 辉¹, 李佰重¹, 龙世方³, 朱奇宏¹

(1. 中国科学院亚热带农业生态研究所, 亚热带农业生态过程重点实验室, 长沙 410125; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 长江大学农学院, 湖北 荆州 434025)

摘 要:为探明易降解有机物及其施用方式对高粱吸收镉的强化效应, 通过盆栽试验探讨了2 mmol·kg⁻¹草酸(OA)、2 mmol·kg⁻¹柠檬酸(CA)和1 g·kg⁻¹水溶性有机肥(DOF)分次(1~4次)施加对土壤中镉(Cd)的活性、高粱(*Sorghum bicolor* L.)生长及对Cd吸收的影响。结果表明: 施加OA、CA和DOF提高了土壤中Cd的活性, 且OA、CA分4次施加和DOF 1次施加时, 土壤中DTPA-Cd含量最高, 分别比CK显著增加了11%、30%和29%; OA、CA和DOF 1次施加对高粱生物量无显著影响, 分2次施加则显著抑制了高粱生长, 其中DOF处理的生物量较CK下降38%; OA、CA和DOF分2~3次施加促进了高粱对Cd的吸收, 高粱根部、地上部中的Cd含量及富集系数显著高于CK; OA、CA分3次施加和DOF 1次施加时, 高粱地上部分Cd积累量分别比CK显著增加了17%、30%和31%。总体来看, 分3次施加CA对土壤Cd活化及高粱吸收Cd的效果最好。

关键词:易降解有机物; 施加方式; 高粱; 镉; 植物修复

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)05-1000-08 doi:10.11654/jaes.2018-1116

Effect of biodegradable organic materials and application regimes on cadmium absorption in *Sorghum bicolor* L.

DUAN Ming-meng^{1,2}, WANG Shuai¹, HUANG Dao-you^{1*}, XU Chao¹, WANG Hui¹, LI Bai-zhong¹, LONG Shi-fang³, ZHU Qi-hong¹

(1. Key Laboratory of Agro-ecological Processes in Subtropical Region, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha, 410125, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Agriculture, Yangtze University, Jingzhou 434025, China)

Abstract: A pot experiment was conducted to investigate the effects of enhancement of biodegradable organic materials and their application regimes on the uptake of Cd by sorghum (*Sorghum bicolor* L.). Oxalic acid (OA), citric acid (CA), and dissolved organic fertilizer (DOF) were splitting applied at rates of 2 mmol·kg⁻¹, 2 mmol·kg⁻¹, and 1 g·kg⁻¹, respectively. The changes in available Cd in the soil and the growth and Cd accumulation in the shoots of the sorghum were determined. The results showed that four separate applications of CA and OA and a single application of DOF significantly increased the DTPA-Cd (DTPA extractable Cd) by 11%, 30%, and 29%, respectively, compared with that of the control (CK). Single applications of OA, CA, and DOF had no significant effect on the shoot biomass of sorghum, but two separate applications of these organic materials inhibited the growth of sorghum. Compared to CK, two separate applications of DOF significantly decreased the shoot biomass of sorghum by 38%, while the split applications of OA, CA, and DOF two or three times promoted Cd uptake by sorghum. Moreover, the Cd concentration in the roots and shoots of sorghum and the bioaccumulation factor were significantly higher than those of CK. Three separate applications of OA and CA and a single application of DOF significantly increased the Cd bioaccumulation in sorghum shoots by 17%, 30%, and 31%, respectively, compared with that of CK. Altogether, three separate applications of CA could be recommended for mobilization of Cd in soil when planting sorghum in Cd-contaminated soil.

Keywords: biodegradable organic materials; application regimes; sorghum; Cd; phytoremediation

收稿日期: 2018-08-29 录用日期: 2018-11-07

作者简介: 段明梦(1992—), 女, 湖北十堰人, 硕士研究生, 主要从事土壤与环境生态研究。E-mail: 1844401148@qq.com

*通信作者: 黄道友 E-mail: dyhuang@isa.ac.cn

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02); 湖南省重点研发计划项目(2017NK2141); 湖湘青年英才项目(2017RS3057)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAD05B02); The Key Research and Development Program of Hunan Province (2017NK2141); Huxiang Youth Talent Program (2017RS3057)

目前,我国土壤Cd污染问题日趋严重,2014年由原环境保护部和原国土资源部公布的《全国土壤污染状况调查公报》^[1]显示,土壤Cd点位超标率达7.0%。据统计,我国每年生产的Cd超标农产品达150万t^[2]。在造成经济损失的同时,农产品和土壤中的Cd通过食物链的富集作用进入动物和人体,对人类和动物的生命健康构成巨大威胁,Cd污染土壤修复已经成为国内外研究的热点。

植物修复由于治理成本低、对环境友好、兼具美学特点,被认为是具有广泛应用前景的修复技术^[3]。其中,植物提取修复是植物修复的重要方法之一,而强化植物提取修复效率的关键在于提高植物生物量及植物中的Cd含量^[4]。通过施加螯合剂可促使重金属离子从土壤固相释放到土壤溶液中,提高土壤中重金属的活性,进而增加植物对其吸收和富集^[5-6]。目前应用最为广泛的螯合剂有两类^[7]:氨基多羧酸类螯合剂和低分子有机酸。氨基多羧酸类螯合剂(如乙二胺四乙酸、乙二胺二琥珀酸等)修复效率高,但也有降解难、毒性高、环境风险大等弊端^[8];低分子有机酸(如草酸、柠檬酸等)易降解、不易产生二次污染^[9-10],是一种环境友好型的螯合剂。有机肥也被用于强化植物修复研究中。一方面,有机肥作为一种肥料,能促进植物生长,提高植物生物量;另一方面,有机肥中的水溶性有机物(DOM)充当了重金属污染物的配位体,与土壤中重金属离子形成水溶性络合物,可提高土壤中重金属的活性^[11-13]。

低分子有机酸和有机肥中的可溶性成分易降解、不易产生二次污染,是环境友好型的活化材料。然而,其快速降解限制了去除重金属的效果^[14]。Wen等^[15]研究发现,柠檬酸1~4 d降解20%,20 d降解70%;王良梅等^[16]报道,污泥、猪粪、蚕豆绿肥施加到潮土和红壤中,DOM在3周内平均降解率为47%~84%。因此,改变易降解有机物的施加方式,延长易降解有机物在土壤中的存留时间对提高植物修复效率具有重要作用。

高粱耐受性较强、生物量大,是一种能有效吸收重金属的作物^[17-18]。因此,本研究选取高粱和Cd污染土壤为研究对象,研究3种不同的易降解有机物及其

施加方式对土壤Cd活性及高粱吸收土壤中Cd的影响,为Cd污染农田修复治理提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试植物为高粱“阿尔托2号”,种子由湖南隆平高科耕地修复技术有限公司提供。供试的草酸和柠檬酸(分析纯AR)购于长沙隆和化玻实验用品有限公司。水溶性有机肥购于湖南省长沙市芙蓉区东湖路的农资市场,其基本性质如下:有机质 $\geq 43\%$,N+P₂O₅+K₂O $\geq 12\%$,Cd含量为0.14 mg·kg⁻¹。供试土壤取自湖南省长沙县北山镇,为花岗岩发育的麻沙泥,其基本理化性质见表1。

1.2 试验设计

基于前期试验结果,确定本试验中易降解有机物草酸(OA)和柠檬酸(CA)的施加浓度为2 mmol·kg⁻¹,水溶性有机肥(DOF)1 g·kg⁻¹。本研究采用盆栽试验,共设13个处理,分别是:对照(CK),2 mmol·kg⁻¹草酸(OA)、2 mmol·kg⁻¹柠檬酸(CA)和1 g·kg⁻¹水溶性有机肥(DOF)分别分1~4次施加。每个处理重复4次。试验所用塑料盆规格为上直径35 cm、下直径28 cm、高28 cm,盆底打有4个小孔,并放置托盘防止土壤溶液流失。土壤自然风干后去除其中杂物,混合均匀。每盆称取18 kg土壤,与基肥混合后装盆并平衡2周。基肥为钙镁磷肥(1 g·kg⁻¹)、氯化钾(0.31 g·kg⁻¹)和60%尿素(0.39 g·kg⁻¹),剩余氮肥分别在高粱苗期和拔节期追施。

将高粱种子育苗,于3~5叶期选取长势基本一致的健壮苗株进行移栽,每盆1株。高粱移栽2周后开始施加易降解有机物,OA、CA和DOF均以溶液(500 mL)的形式分1、2、3、4次进行施加,单次施加时间间隔为15 d,溶液pH分别为1.43、2.10和3.57。所有处理施加完毕后,继续培养30 d。植物生长期间,盆栽水分保持在土壤持水量的60%~70%,托盘中若有少量的渗滤液,用水将其转移至原盆中。

1.3 样品采集

高粱于移栽后90 d进行收获采样。将其分为根、茎、叶、穗4个部位,先用自来水和超纯水清洗并稍晾

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

pH	全氮 Total N/g·kg ⁻¹	全磷 Total P/g·kg ⁻¹	全钾 Total K/g·kg ⁻¹	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	阳离子交换量 Cation exchange capacity/cmol·kg ⁻¹	全镉 Total Cd/mg·kg ⁻¹
5.67	2.12	0.71	39.05	18.72	6.99	1.22

干,105℃杀青30 min,于65℃烘干至恒质量,然后称量地上部干质量。高粱各部位样品用粉碎机粉碎后保存待用。高粱收获后,用取土器采集盆中0~25 cm的土壤样品,每盆多次取样混合为一个样品,以保证土样的代表性。土壤样品风干后研磨过20目及100目筛,保存备用。

1.4 指标测定

土壤pH值、全氮、全磷、全钾、有机质、阳离子交换量等指标测定参照《土壤农化分析》^[9],土壤全Cd用王水-高氯酸消化,土壤DTPA-Cd用DTPA-TEA-CaCl₂浸提[土水比1:2.5(W:V)],植株中的Cd用HNO₃-HClO₄(体积比5:1)进行消解。消化液和浸提液中的Cd含量采用电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES, Agilent 720ES)测定。样品测试过程中,采取平行双样、两个试剂空白以及随机插入土壤(GBW 07405)和植物(GB 07602)标准样品等措施进行质量控制。

1.5 数据分析

植物地上部干质量(g)=茎干质量+叶干质量+穗干质量

植物地上部分Cd含量(mg·kg⁻¹)=(茎Cd含量×茎干质量+叶Cd含量×叶干质量+穗Cd含量×穗干质量)/植物地上部干质量

地上部分Cd积累量(Bioaccumulation quantity in shoots, BCQ)=植物地上部Cd含量×植物地上部干质量

富集系数(Bioaccumulation factor, BCF)=植物Cd含量/土壤Cd含量

转运系数(Translocation factor, TF)=植物地上部Cd含量/植物地下部Cd含量

利用Excel对数据进行处理,使用SPSS 22.0对数据进行方差分析和相关性分析,LSD多重比较法检验差异的显著性,并用Origin 8.5作图。

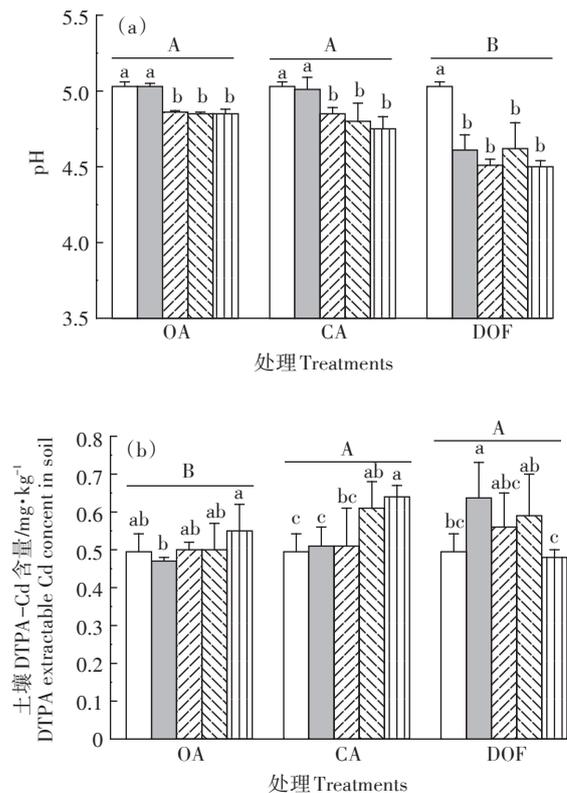
2 结果与分析

2.1 易降解有机物对土壤pH值和DTPA-Cd含量的影响

CK处理的土壤pH值为5.03(图1a),与CK相比,OA、CA和DOF处理土壤的pH值分别平均降低0.13、0.17和0.46个单位,其中以DOF处理降低更为显著。OA和CA仅1次施加时,土壤pH值无显著变化;分多次施加后,土壤pH值显著降低,分4次施加处理的pH值降幅最大,分别较CK下降0.18、0.28个单位;DOF所有施加方式均能显著降低土壤pH值,且不同

施加次数之间无显著差异。结果表明,施加易降解有机物能显著降低土壤pH值,其效果受易降解有机物类型及施加方式的影响。

CK处理的土壤DTPA-Cd含量为0.50 mg·kg⁻¹(图1b),相比CK,施加3种易降解有机物后,土壤中DTPA-Cd含量分别增加了-5%~11%、2%~30%和-3%~29%。在OA和CA处理下,土壤DTPA-Cd含量随着添加次数的增加而增加,分4次添加时,其DTPA-Cd含量最高,分别为0.55 mg·kg⁻¹和0.64 mg·kg⁻¹;DOF 1次施加时,其DTPA-Cd含量显著高于CK,但分多次施加时,与CK无显著差异。结果表明,施加易降解有机物活化了土壤中的Cd,其活化效果受施加方式的影响,OA和CA分4次施加对土壤中Cd的活化效果



图中数据为平均值和标准差($n=4$),不同大写字母表示不同易降解有机物处理之间差异显著($P<0.05$),不同小写字母表示同种易降解有机物处理之间差异显著($P<0.05$)。下同

Mean and standard deviation in the figures, the different uppercase letters indicate significant differences among different biodegradable organic material treatments ($P<0.05$), the different lowercase letters indicate significant differences among the same biodegradable organic material treatments ($P<0.05$). The same below

图1 添加易降解有机物对土壤pH值和DTPA-Cd含量的影响
Figure 1 Effects of application of biodegradable organic materials on pH and concentration of DTPA extractable Cd

最优,DOF则1次施加效果最优。

2.2 易降解有机物对高粱生物量的影响

CK处理的高粱地上部分干质量为 $128.20\text{ g}\cdot\text{pot}^{-1}$ (图2),与CK相比,OA、CA和DOF处理的高粱生物量分别平均降低了13%、15%和18%。OA、CA和DOF 1次添加时,高粱地上部分干质量无显著变化;分2次添加时,均显著低于CK,其中DOF处理的高粱地上部分干质量降幅最大,达38%。上述结果表明,土壤中添加OA、CA和DOF降低了高粱生物量,分多次添加显著抑制了高粱生长;在3种易降解有机物处理中,

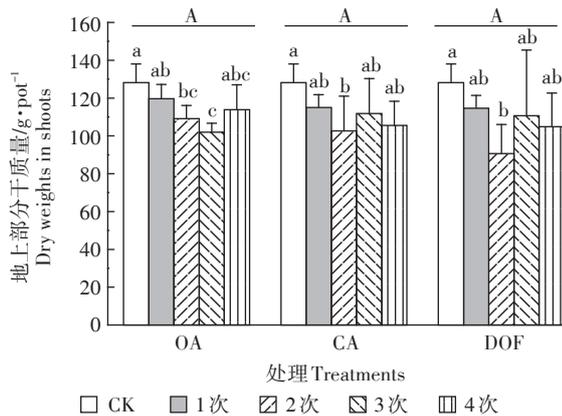


图2 添加易降解有机物对高粱地上部分生物量的影响

Figure 2 Effect of application of biodegradable organic materials on biomass of sorghum in shoots

DOF对高粱的生长影响最大。

2.3 易降解有机物对高粱中Cd含量的影响

如表2所示,相比CK,OA、CA和DOF处理的高粱根部及地上部Cd含量、富集系数均有不同程度上升,且三者间无显著差异($P < 0.05$)。其中,根部Cd含量分别平均增加了20%、22%和28%,地上部Cd含量分别平均增加了37%、41%和44%,富集系数分别平均增加了23%、26%和29%,转移系数分别平均增加了5%、15%和16%。

OA处理在1次施加时,高粱根部、地上部Cd含量及富集系数与CK无显著差异;分2次添加时,高粱根部Cd含量最高,较CK增加了32%;分3次施加时,高粱地上部Cd含量和富集系数均比CK显著增加35%;然而OA所有处理的转移系数均无显著变化。

CA分1~4次施加时均不同程度地增加了高粱根部、地上部中的Cd含量和富集系数,分3次施加时,三者均达到最大值,分别比CK显著增加31%、38%和38%;CA仅分2次施加时,高粱Cd转移系数显著高于CK,而其他处理与CK无显著差异。

DOF分1~4次施加时均不同程度地增加了高粱根部、地上部Cd含量和富集系数,当DOF分2次施加时,三者均达到最大值,分别较CK显著增加45%、51%和51%;而DOF所有处理的高粱Cd转移系数与CK均无显著差异。

表2 添加易降解有机物对高粱Cd含量、富集系数及转移系数的影响

Table 2 Effects of application of biodegradable organic materials on Cd concentration, BCF and TF of sorghum

处理 Treatments	施加次数 Application times	根部 Root/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	地上部 Shoot/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	富集系数 BCF	转移系数 TF
OA	CK	$5.57\pm 0.68\text{b}$	$4.10\pm 0.71\text{b}$	$3.36\pm 0.58\text{b}$	$0.73\pm 0.04\text{a}$
	1	$5.90\pm 0.83\text{b}$	$4.46\pm 0.59\text{ab}$	$3.66\pm 0.48\text{ab}$	$0.76\pm 0.10\text{a}$
	2	$7.34\pm 0.90\text{a}$	$5.11\pm 0.97\text{ab}$	$4.19\pm 0.79\text{ab}$	$0.69\pm 0.05\text{a}$
	3	$6.99\pm 0.96\text{ab}$	$5.55\pm 0.76\text{a}$	$4.55\pm 0.62\text{a}$	$0.79\pm 0.02\text{a}$
	4	$6.62\pm 1.07\text{ab}$	$5.36\pm 0.51\text{a}$	$4.39\pm 0.42\text{a}$	$0.83\pm 0.19\text{a}$
CA	CK	$5.57\pm 0.68\text{b}$	$4.10\pm 0.71\text{b}$	$3.36\pm 0.58\text{b}$	$0.73\pm 0.04\text{b}$
	1	$6.71\pm 0.65\text{ab}$	$5.04\pm 0.62\text{a}$	$4.13\pm 0.50\text{a}$	$0.86\pm 0.21\text{ab}$
	2	$5.98\pm 0.14\text{b}$	$5.27\pm 0.41\text{a}$	$4.32\pm 0.33\text{a}$	$1.00\pm 0.23\text{a}$
	3	$7.27\pm 0.54\text{a}$	$5.64\pm 0.61\text{a}$	$4.62\pm 0.50\text{a}$	$0.78\pm 0.11\text{ab}$
	4	$7.17\pm 0.63\text{a}$	$5.17\pm 0.47\text{a}$	$4.24\pm 0.38\text{a}$	$0.72\pm 0.07\text{b}$
DOF	CK	$5.57\pm 0.68\text{b}$	$4.10\pm 0.71\text{c}$	$3.36\pm 0.58\text{c}$	$0.73\pm 0.04\text{a}$
	1	$6.07\pm 0.96\text{b}$	$5.46\pm 0.40\text{b}$	$4.48\pm 0.33\text{ab}$	$0.91\pm 0.18\text{a}$
	2	$8.06\pm 1.25\text{a}$	$6.20\pm 0.60\text{a}$	$5.09\pm 0.49\text{a}$	$0.79\pm 0.17\text{a}$
	3	$6.24\pm 1.04\text{b}$	$4.89\pm 0.37\text{b}$	$4.05\pm 0.26\text{bc}$	$0.80\pm 0.19\text{a}$
	4	$5.57\pm 0.75\text{b}$	$5.04\pm 0.46\text{b}$	$4.13\pm 0.38\text{b}$	$0.90\pm 0.05\text{a}$

注:表中数据为平均值±标准差($n=4$),不同小写字母表示同列数据、同种易降解有机物之间差异显著($P < 0.05$)。

Note: mean ± standard deviation, the different lowercase in the same column indicate significant differences among the same biodegradable organic material treatment ($P < 0.05$).

上述结果表明,整体而言,适度增加 OA、CA 和 DOF 的施用次数可显著促进高粱对 Cd 的吸收和富集,但没有显著促进 Cd 从根部向地上部转移。

2.4 易降解有机物对高粱地上部分 Cd 积累量的影响

CK 处理的高粱地上部分 Cd 积累量为 $0.48 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$ (图 3), 与 CK 相比, 土壤中施加 OA、CA 和 DOF 后, 高粱地上部分 Cd 积累量分别增加了 6%~17%、15%~30% 和 9%~31%。随着 OA 和 CA 施加次数的增多, 高粱地上部分 Cd 积累量先增加后降低, 分 3 次施加时均达到最大值, 分别为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$ 和 $0.62 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$; DOF 在 1 次施加和分 3 次施加时, 高粱地上部分 Cd 积累量均为 $0.63 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$, 显著高于 CK。上述结果表明, 高粱地上部分 Cd 的积累量受易降解有机物类型和施加方式的影响, CA 和 DOF 处理的高粱地上部分 Cd 积累量显著高于 OA 处理, 且 OA 和 CA 分多次施加优于 1 次施加, 而 DOF 1 次施加优于分多次施加。

2.5 易降解有机物及其施加方式对高粱吸收 Cd 的效应分析

如表 3 所示, 易降解有机物类型对土壤 pH 值、DTPA-Cd 含量和地上部 Cd 积累量有显著影响, 易降

解有机物施加方式对土壤 pH 值及高粱根部 Cd 含量有显著影响, 且易降解有机物和施加方式交互作用对土壤 DTPA-Cd 含量、高粱根部及地上部 Cd 含量影响显著, 表明土壤 Cd 的活性和高粱对 Cd 的吸收受易降解有机物类型及施加方式共同影响, 且易降解有机物对土壤中 Cd 的活性及高粱吸收 Cd 的影响因其施加方式不同而异。

2.6 pH、高粱地上部分 Cd 积累量与土壤中 DTPA-Cd 含量的关系

从图 4 可以看出, 高粱地上部分 Cd 积累量与土壤中 DTPA-Cd 含量正相关 ($R^2=0.31, P<0.01$), 表明土壤中有有效态 Cd 含量的增加促进了高粱地上部对 Cd 的积累。土壤 pH 值与 DTPA-Cd 含量无显著的相关关系 ($R^2=0.03, P>0.10$), 表明土壤中有有效态 Cd 含量的增加可能主要与易降解有机物中的有机配位体和 Cd^{2+} 的络合作用有关。

3 讨论

3.1 易降解有机物对土壤中 Cd 活性的影响

本研究中, 向土壤中施加 OA、CA 和 DOF 3 种易降解有机物增加了土壤中 DTPA-Cd 含量, 这与大多

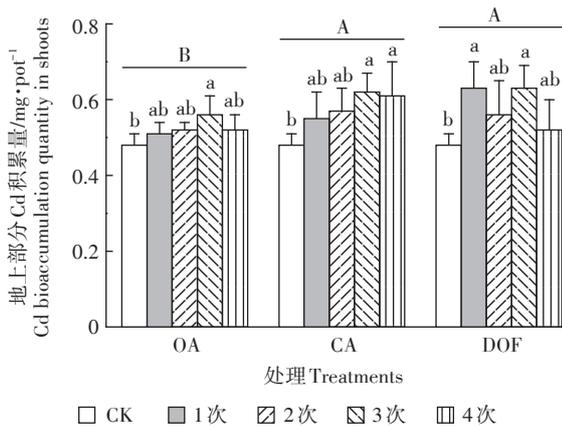


图 3 添加易降解有机物对高粱地上部分 Cd 积累量的影响
Figure 3 Effect of application of biodegradable organic materials on Cd bioaccumulation in sorghum shoots

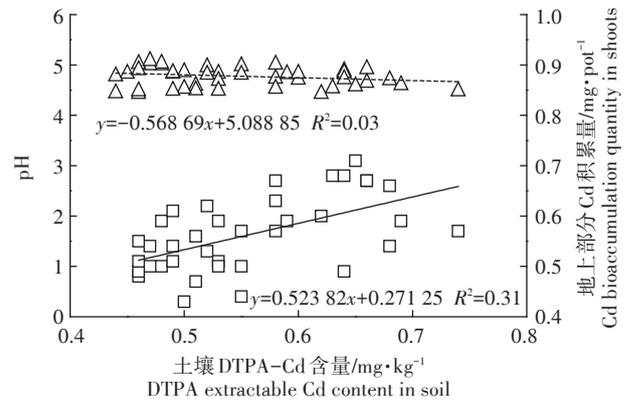


图 4 pH、地上部分 Cd 积累量与 DTPA-Cd 含量之间的关系
Figure 4 Relation between pH, BCQ and concentration of DTPA-Cd

表 3 多因素方差分析中 F 值的显著性

Table 3 Significance of F value in two-way ANOVA analysis of variance

效应 Effect	pH	DTPA-Cd	根 Cd Root	地上部 Cd Shoot	生物量 Biomass	地上部 Cd 积累量 BCQ
易降解有机物 BOM	****	**	ns	ns	ns	**
施加方式 AR	****	ns	**	ns	ns	ns
BOM×AR	ns	***	**	*	ns	ns

注: ns 表示不显著; **** $P<0.001$; *** $P<0.01$; ** $P<0.05$; * $P<0.10$ 。

Note: ns indicates not significant; **** significant at $P<0.001$; *** significant at $P<0.01$; ** significant at $P<0.05$; * significant at $P<0.10$.

数研究结果一致^[20-21]。易降解有机物主要是通过降低土壤pH值和有机配体的络合作用增加土壤中Cd的活性^[22-23]:一方面,施加易降解有机物导致土壤中pH值降低,增加重金属的溶解性^[24];另一方面,有机物中的有机配位体(如羟基、羧基等)与重金属离子形成可溶性络合物,促进土壤固相中重金属的释放^[25]。Ettler等^[26]报道,pH可能是控制土壤中重金属释放的主要因素,然而在本研究中,土壤DTPA-Cd含量与pH并无显著的相关关系,表明可能是3种易降解有机物中的有机配位体与Cd²⁺的络合作用对土壤中DTPA-Cd含量增加起主要作用,这与Qin等^[27]研究的有机配体在解吸重金属中起主导作用的结论一致。有研究显示,土壤中施加有机肥可增加或抑制土壤中Cd的活性^[28-29],在本研究中,施用有机肥导致DTPA-Cd含量增加,这可能与DOM有关,本试验所用的可溶性有机肥所含DOM比普通有机肥更高,可与土壤中的Cd²⁺形成更多的可溶性络合物,进而增加Cd的活性。

3.2 易降解有机物对高粱生长的影响

高粱对Cd有较高的耐受性。Jia等^[30]研究了96个高粱品种,高粱根中的Cd含量最高可达898.3 mg·kg⁻¹,地上部Cd含量最高能达到202.4 mg·kg⁻¹。有报道显示^[31],低浓度的Cd胁迫(5 mg·kg⁻¹)对高粱生长无显著影响,且陈立等^[32]、唐宇庭等^[33]的盆栽试验结果也表明低浓度的柠檬酸(0~2.5 mmol·kg⁻¹)可增加作物的生物量。但在本研究中,OA、CA和DOF处理均不同程度地降低了高粱生物量,这可能与施加易降解有机物后,土壤pH值降低有关。前期土壤培养试验结果显示(数据未给出),OA、CA和DOF处理的土壤培养0 d时,土壤pH值下降0.1~0.4个单位,在本试验中,施加易降解有机物后,土壤pH值降低到4.5~5.0之间,而高粱适宜种植的土壤pH为5.5~8.5^[34],因此,添加易降解有机物后,土壤pH值未达到高粱适宜的生长条件可能是导致其生物量下降的重要原因。

3.3 易降解有机物对高粱吸收Cd的影响

土壤中施加OA、CA和DOF促进了高粱对Cd的吸收,这与Pinto等^[35]的研究结果一致,其溶液培养试验结果显示,向Cd浓度为0.1~10 mg·L⁻¹的培养液中添加有机质(C含量为32 mg·L⁻¹),高粱根及地上部中的Cd含量均显著增加。土壤中DTPA-Cd含量与地上部Cd积累量呈极显著正相关关系,表明易降解有机物增加了土壤中Cd的活性,进而促进了高粱对Cd的吸收。在3种易降解有机物处理中,DOF处理的高

粱根部及地上部中的Cd含量最高,但是,由于生物量降幅最大,导致高粱地上部分Cd积累量与CA处理相比无显著优势,因此可考虑将水溶性有机肥改良或者与其他肥料配施,以减小其对高粱生物量的影响,从而增加高粱对Cd的积累量。据报道,Cd主要积累在高粱根部^[36],因此,增加高粱根中Cd向地上部的转运可能是提升高粱修复效率的关键。本试验中,OA、CA和DOF均不同程度提高了Cd的转运系数,但整体未达到显著水平,可考虑将易降解有机物在高粱特定的生长时期添加,以提升其吸收转运能力。

3.4 易降解有机物施加方式对高粱吸收Cd的影响

易降解有机物的施加方式可影响高粱对Cd的吸收。本研究中,OA、CA分多次施加促进高粱吸收Cd的效果优于1次施加,这与Shen等^[37]和Wenzel^[38]等的研究结果类似。Shen等^[37]通过盆栽试验研究了1.5 mmol·kg⁻¹ EDTA分1~3次施加对白菜吸收铅(Pb)的影响,结果表明,白菜地上部Pb的含量随施加次数的增加而增加。然而,也有研究结果显示,分次施加螯合剂对植物修复效率的提升无显著效果,如Freitas等^[39]报道,分2次(玉米生长第30 d和第34 d)施加0~80 mmol·kg⁻¹的柠檬酸未显著增加玉米对Pb的提取效率,出现这种不同的结果可能与试验条件差异有关。Neugschwandtner等^[40]的田间试验结果表明,分次施加EDTA可以限制重金属的渗滤,降低二次污染风险。因此,分次施加易降解有机物能在提升高粱Cd吸收能力的同时降低二次污染风险。然而,易降解有机物并非施加次数越多越好,本试验中,易降解有机物分次施加的浓度随着施加次数增多而降低,可能会影响高粱对Cd污染土壤的修复效率。

Zhuang等^[41]、Soudek等^[36]研究表明,土壤中施加EDTA抑制了高粱生长,对高粱吸收Cd无显著影响。本研究中,在3种易降解有机物处理下,高粱地上部分Cd积累量最高比CK显著增加了31%。因此,与EDTA相比,施加易降解有机物是提升高粱修复效率更为环保且有效的方法。

4 结论

(1)向土壤中施加草酸、柠檬酸和水溶性有机肥均降低了土壤pH值,增加了土壤中Cd的活性,且柠檬酸和水溶性有机肥活化土壤中Cd的效果优于草酸。

(2)草酸、柠檬酸和水溶性有机肥1次施加对高粱生物量无显著影响,分2次施加显著降低高粱生物

量,其中水溶性有机肥降低最为显著。

(3)柠檬酸和水溶性有机肥显著增加了高粱地上部Cd积累量,且柠檬酸分3次施加效果最优,水溶性有机肥1次施加效果最优。

(4)高粱对Cd的吸收效果因易降解有机物的种类和施加方式而异。综合而言,柠檬酸分3次施加对土壤中Cd的吸收效果最佳,表明改变易降解有机物的施加方式对提升高粱修复效率有积极的意义,在施加总量相同时,适当增加施用次数能有效提升高粱修复Cd污染土壤的效率。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. (2014-04-17). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Report on the national general survey of soil contamination[EB/OL]. (2014-04-17). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [2] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 V. 镉在土壤-作物系统中的富集规律与农产品质量安全[J]. 土壤学报, 2010, 47(4): 628-638.
ZHANG Hong-zhen, LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards V. Modeling of cadmium uptake in soil-crop systems for human food safety in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4): 628-638.
- [3] 苏慧, 魏树和, 周启星. Cd污染土壤的植物修复研究进展与展望[J]. 世界科技研究与发展, 2013, 35(3): 315-343.
SU Hui, WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing. Advances in phytoremediation of cadmium contaminated soil[J]. *World Sci-Tech R&D*, 2013, 35(3): 315-343.
- [4] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 860-865.
- [5] Huang J W, Chen J, Berti W R, et al. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 800-805.
- [6] Evangelou M W, Ebel M, Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(6): 989-1003.
- [7] 胡亚虎, 魏树和, 周启星, 等. 螯合剂在重金属污染土壤植物修复中的应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2055-2063.
HU Ya-hu, WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing, et al. Application of chelator in phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2055-2063.
- [8] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2004, 102(3): 307-318.
- [9] Sabir M, Hanafi M M, Zia-Ur-Rehman M, et al. Comparison of low-molecular-weight organic acids and ethylenediaminetetraacetic acid to enhance phytoextraction of heavy metals by maize[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2014, 45(1): 42-52.
- [10] Bucheliwitschel M, Egli T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2001, 25(1): 69-106.
- [11] 刘景, 吕家珑, 徐明岗, 等. 长期不同施肥对红壤Cu和Cd含量及活化率的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 914-919.
LIU Jing, LÜ Jia-long, XU Ming-gang, et al. Effect of long-term fertilization on content and activity index of Cu and Cd in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(3): 914-919.
- [12] 刘利杉, 黄运湘, 黄楚瑜, 等. 水溶性有机肥料对水稻产量和Cd吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 826-831.
LIU Li-shan, HUANG Yun-xiang, HUANG Chu-yu, et al. Effects of water-soluble organic fertilizer on yield of rice grain and cadmium absorption in rice grain and straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 826-831.
- [13] 王意钺, 张焕朝, 郝秀珍, 等. 有机物料在重金属污染农田土壤修复中的应用研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(5): 275-280.
WANG Yi-kun, ZHANG Huan-chao, HAO Xiu-zhen, et al. A review on application of organic materials to the remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(5): 275-280.
- [14] Evangelou M W H, Ebel M, Hommes G, et al. Biodegradation: The reason for the inefficiency of small organic acids in chelant-assisted phytoextraction[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2008, 195(1/2/3/4): 177-188.
- [15] Wen J, Stacey S P, McLaughlin M J, et al. Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(10): 2214-2221.
- [16] 王良梅, 周立祥, 占新华, 等. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响: 田间微区试验[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 858-864.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, ZHAN Xin-hua, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on metal availability in paddy soil: Field micro-plot trials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(5): 858-864.
- [17] Salman M, Athar M, Farooq U, et al. Insight to rapid removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) from aqueous solution using an agro-based adsorbent *Sorghum bicolor* L. biomass[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(22/23/24): 4390-4401.
- [18] 贾伟涛, 吕素莲, 冯娟娟, 等. 利用能源植物治理土壤重金属污染[J]. 中国生物工程杂志, 2015, 35(1): 88-95.
JIA Wei-tao, LÜ Su-lian, FENG Juan-juan, et al. Restore heavy metal contaminated soil with energy plants[J]. *China Biotechnology*, 2015, 35(1): 88-95.
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3th Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [20] 马云龙, 曾清如, 胡浩, 等. 低分子有机酸对土壤中重金属的解

- 吸及影响因素[J]. 土壤通报, 2008, 39(6):1419-1423.
- MA Yun-long, ZENG Qing-ru, HU Hao, et al. Effect of low molecular weight organic acids on desorptions of Pb, Cd, Cu and Zn from soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(6):1419-1423.
- [21] 姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 等. 不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(11):4268-4276.
- YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, et al. Effects of different kinds of organic materials on soil heavy metal phytoremediation efficiency by *Sedum alfredii* Hance[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11):4268-4276.
- [22] Prieto C, Lozano J C, Blanco R P, et al. Enhancing radium solubilization in soils by citrate, EDTA, and EDDS chelating amendments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251(8):439-446.
- [23] Shirvani M, Shariatmadari H, Kalbasi M. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37(1):175-184.
- [24] 孙卫玲, 赵蓉, 张岚, 等. pH对铜在黄土中吸持及其形态的影响[J]. 环境科学, 2001, 22(3):78-83.
- SUN Wei-ling, ZHAO Rong, ZHANG Lan, et al. Effect of pH on copper sorption by the loess and its species[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(3):78-83.
- [25] Wu L H, Luo Y M, Christie P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6):819-822.
- [26] Etlér V, Vrtišková R, Mihaljevič M, et al. Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids-simulators of rhizospheric soil solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3):1264-1268.
- [27] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4):253-263.
- [28] 潘逸, 周立祥. 小麦地土壤水溶性有机物动态及对土壤铜镉活性的影响:田间微区试验[J]. 环境科学, 2007, 28(4):4859-4865.
- PAN Yi, ZHOU Li-xiang. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on copper and cadmium activity in the contaminated wheat soil: Field micro-plot trials[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4):4859-4865.
- [29] 张丽娜, 宗良纲, 沈振国. 有机肥和生态肥对土壤中镉行为以及水稻生长的影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(6):1182-1186.
- ZHANG Li-na, ZONG Liang-gang, SHEN Zhen-guo. Effects of organic fertilizer and ecological fertilizer on behaviors of cadmium and rice growth in Cd contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(6):1182-1186.
- [30] Jia W T, Miao F, LÜ S, et al. Identification for the capability of Cd-tolerance, accumulation and translocation of 96 sorghum genotypes[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2017, 145:391-397.
- [31] Tian Y L, Zhang H Y, Guo W, et al. Morphological responses, biomass yield, and bioenergy potential of sweet sorghum cultivated in cadmium-contaminated soil for biofuel[J]. *International Journal of Green Energy*, 2015, 12(6):577-584.
- [32] 陈立, 王丹, 龙婵, 等. 3种螯合剂对向日葵修复镉污染土壤的影响[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(11):22-29.
- CHEN Li, WANG Dan, LONG Chan, et al. Effects of three chelating agents on rehabilitation of Cd-contaminated soil with sunflower[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(11):22-29.
- [33] 唐宇庭, 黄佳玉, 王维生, 等. 低分子有机酸对油菜吸收 Cd 和 Zn 的影响[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2012, 30(2):127-131.
- TANG Yu-ting, HUANG Jia-yu, WANG Wei-sheng, et al. Effect of low molecular weight organic acids on Cd and Zn absorption of rape [J]. *Journal of Guangxi Normal University: Natural Science Edition*, 2012, 30(2):127-131.
- [34] 张烁, 张海波, 董伟军. 高粱的主要用途与发展前景[J]. 农业与技术, 2014, 34(7):111.
- ZHANG Shuo, ZHANG Hai-bo, DONG Wei-jun. Main usages and development prospects of sorghum[J]. *Agriculture and Technology*, 2014, 34(7):111.
- [35] Pinto A P, Mota A M, De V A, et al. Influence of organic materials on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 326(1/2/3):239-247.
- [36] Soudek P, Petrová Š, Vaňková R, et al. Accumulation of heavy metals using *Sorghum* sp.[J]. *Chemosphere*, 2014, 104(4):15-24.
- [37] Shen Z G, Li X D, Wang C C, et al. Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(6):1893-1900.
- [38] Wenzel W W, Unterbrunner R, Sommer P, et al. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments[J]. *Plant & Soil*, 2003, 249(1):83-96.
- [39] Freitas E V D S, Nascimento C W A D, Silva A J, et al. Citric acid enhances lead phytoextraction from a soil contaminated by automotive batteries[J]. *Revista Brasileira De Ciência Do Solo*, 2009, 33(2):467-473.
- [40] Neugschwandtner R W, Tlustoš P, Komárek M, et al. Phytoextraction of Pb and Cd from a contaminated agricultural soil using different EDTA application regimes: Laboratory versus field scale measures of efficiency[J]. *Geoderma*, 2008, 144(3):446-454.
- [41] Zhuang P, Shu W, Li Z A, et al. Removal of metals by sorghum plants from contaminated land[J]. *Environment Sciences*, 2009, 21(10):1432-1437.