

# 活化剂联合柳树对重金属 Cd 污染土壤的修复效果研究

倪幸, 李雅倩, 白珊, 叶正钱

(浙江农林大学环境与资源学院, 浙江 临安 311300)

**摘要:** 为有效提高植物提取污染土壤重金属的效率, 以绿色安全的有机物料为活化剂代替存在安全隐患、不可降解的螯合剂及表面活性剂, 探究不同活化剂对土壤重金属镉的活化效果及对植物镉积累的影响。通过室内培养试验与盆栽试验的方法, 研究了紫云英、黄腐酸钾和柠檬酸 3 种活化剂在 0.3% 施用量下对污染土壤中镉的生物有效性、赋存形态的影响及活化剂强化柳树对镉的积累。结果表明: (1) 添加活化剂会改变土壤的 pH。培养结束时, 黄腐酸钾处理对土壤 pH 的降低效果优于紫云英处理, 显著低于对照 0.50 个单位 ( $p < 0.05$ ), 而酸性较强柠檬酸处理的土壤 pH 显著高于对照 0.26 个单位 ( $p < 0.05$ ); 添加活化剂均可提高土壤有机质含量。培养结束时, 黄腐酸钾处理对土壤有机质含量提升效果优于其他 2 种活化剂, 显著高于对照 2.97 g/kg ( $p < 0.05$ )。 (2) 添加活化剂均可提高土壤有效态镉含量, 但不同活化剂的活化效果不同。培养 20 天时, 紫云英与黄腐酸钾处理的土壤有效 Cd 含量均达到最高, 优于柠檬酸处理, 分别高于对照 0.38 mg/kg ( $p < 0.05$ ), 0.17 mg/kg。培养 10~30 天时, 柠檬酸处理的土壤有效 Cd 含量逐渐增加, 至 30 天时, 柠檬酸处理对土壤有效 Cd 含量提升效果优于其他活化剂, 显著高于对照处理 0.39 mg/kg ( $p < 0.05$ )。 (3) 添加活化剂影响了土壤镉形态分布, 培养 10~30 天, 3 种活化剂可活化土壤残渣态 Cd, 提高酸可提取态 Cd 所占百分比。 (4) 3 种活化剂处理对柳树的株高、生物量无显著影响, 但均提高了根系的形态参数, 其中柠檬酸处理的根系长度、表面积、根系体积均显著高于对照, 分别提高了 75.54%, 80.05%, 82.93% ( $p < 0.05$ )。活化剂中黄腐酸钾处理明显提高了柳树叶片、枝条、根系镉含量, 分别高于对照 133.44% ( $p < 0.05$ ), 75.21%, 264.64% ( $p < 0.05$ ), 并大大提高了柳树对土壤镉的富集与净化。以有机物料为活化剂, 可有效提高土壤重金属生物有效性, 提高植物对土壤镉的吸收, 具有良好的应用前景。

**关键词:** 活化剂; 镉; 生物有效性

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2019)03-0365-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.03.053

## Remediation Effects of Activating Agents Combined with Willow on the Heavy Metal Cd Contaminated Soil

NI Xing, LI Yaqian, BAI Shan, YE Zhengqian

(School of Environmental and Resources Science, Zhejiang A&F University, Lin'an, Zhejiang 311300)

**Abstract:** To effectively improve the efficiency of plant extracting heavy metals from polluted soils, green safe organic materials were used as activating agents to replace safety hazards, non-degradable chelating agents and surfactants. The activation effects of different activating agents on soil heavy metal Cd and their effects on plant Cd accumulation were explored. The effects of three kinds of activating agents of milk vetch (MV), potassium humate (KH) and citric acid (CA) on the bioavailability and morphological characteristics of Cd in Cd-contaminated farmland soil and the accumulation of Cd by activator-fortified willow were studied by incubation and pot experiments with 0.3% application rate. The results showed that: (1) Adding an activator changed soil pH value. At the end of the culture, the effect of KH treatment on soil pH was better than that of MV, which was significantly lower than the control by 0.50 units ( $p < 0.05$ ), while the pH of the soil treated with CA was significantly higher than that of the control by 0.26 unit ( $p < 0.05$ ); Adding an activator could increase the soil organic matter content. At the end of the culture, the effect of KH treat-

收稿日期: 2018-11-19

资助项目: 杭州市社会发展科研主动设计项目(20172015A01); 浙江省重点研发专项(2018C02004); 浙江省科技计划公益技术研究项目(2015C33051); 国家自然科学基金项目(41201323)

第一作者: 倪幸(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事水土资源利用与环境修复研究。E-mail: 498776468@qq.com

通信作者: 叶正钱(1965—), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: yezhq@zafu.edu.cn

ment on the soil organic matter content was better than the other two activating agents, which was significantly higher than the control by 2.97 g/kg ( $p < 0.05$ ). (2) Adding activator could increase the effective Cd content of soil, but the activation effect of different activating agents was different. On the 20th day after culture, the effective Cd content of the soil treated with MV and KH reached the highest, which was better than that of CA treatment, which was higher than the control by 0.38 mg/kg ( $p < 0.05$ ) and 0.17 mg/kg respectively. When cultured for 10 ~ 30 days, the effective Cd content of CA treated soil increased gradually. After 30 days, the effect of CA treatment on soil effective Cd content was better than the other two activating agents, which was significantly higher than the control treatment by 0.39 mg/kg ( $p < 0.05$ ). (3) Adding activating agents changed the Cd form of soil. Cultured for 10 ~ 30 days, all three activating agents could activate soil residue Cd and increase the percentage of acid extractable Cd. (4) The three activating agents treatments had no significant effect on the plant height and biomass of the willow, but all increased the morphological parameters of the roots. The root length, surface area and root volume of CA treatment were significantly higher than the control, which increased by 75.54%, 80.05% and 82.93% ( $p < 0.05$ ) respectively. KH treatment significantly increased the Cd content in the leaves, branches and roots of the willow, which was higher than the control by 133.44% ( $p < 0.05$ ), 75.21% and 264.64% ( $p < 0.05$ ) respectively, and greatly improved enrichment and purification of Cd in soil by willow. The use of organic materials as activating agents could effectively improve the bioavailability of heavy metals in soils, and should have a good application prospect in combination with plant extraction of heavy metals.

**Keywords:** activating agent; Cd; bioavailability

植物提取修复技术在修复土壤重金属污染具有巨大的潜力,但单独使用植物修复土壤重金属污染治理工作难以快速达到预期效果,还存在许多限制需要克服,如:植物修复时间长,土壤中重金属污染物的溶解度、生物有效性不高、移动性不强等,因此需要优化植物提取土壤重金属的条件<sup>[1]</sup>。目前,常以螯合剂、表面活性剂等辅助植物修复土壤重金属污染,虽然提高重金属在土壤中的生物有效性及移动性,但有研究<sup>[2]</sup>表明,这些化学物质不易被生物降解,在土壤中有较长的残留效应,会造成土壤元素淋失,易引起地下水的污染,存在潜在的环境风险。因此,选用活化能力强、易生物降解、绿色安全、价格低廉的活化剂已成为诱导植物提取土壤重金属的关键。

紫云英作为一种清洁的有机肥源,添加到土壤后易于腐烂,能有效提高土壤肥力,提高土壤质量,可促使土壤中有益生物大量繁殖,提高微生物生物量及土壤酶活性,改善土壤团粒结构,增加孔隙度,可替代部分化肥的施用<sup>[3-4]</sup>。已有研究<sup>[5]</sup>表明,紫云英在土壤中前期主要分解的是一些易矿化的有机物,产生的水溶性有机物(DOC)、有机酸,可提高土壤重金属的生物有效性。黄腐酸钾有机肥作为腐殖酸肥料,其施用有效的提高了土壤速效养分水平,促进土壤微生物的繁殖,显著减少土壤氮的挥发,促进植物根系的生长发育<sup>[6-7]</sup>。黄腐酸钾有机肥中含有大量的黄腐酸,其施用能有效降低土壤 pH,可以通过降低土壤 pH 及黄腐酸对重金属的络合作用提高土壤重金属生物

有效性<sup>[8]</sup>。柠檬酸作为高效的重金属活化剂,可通过络合作用以及向土壤中输入的  $H^+$  有效地改变土壤中重金属生物有效性及形态,不仅对目标污染物溶解度高,而且有较好的环境安全性<sup>[9-10]</sup>。已有研究<sup>[11]</sup>显示,柠檬酸的施用不仅可以调节土壤酸碱度,提高微生物数量及土壤酶的活性,还可以活化土壤养分,促进植物对养分吸收及生长。

紫云英、黄腐酸钾有机肥、柠檬酸这 3 类不同性质的有机物料都具有提高土壤重金属活性的作用,同时紫云英和黄腐酸钾有机肥还具有土壤改良、培肥土壤的作用,因此,本试验采用上述 3 种绿色安全的有机物料作为活化剂,通过土壤室内培养的方法,研究施用活化剂对土壤中镉的生物有效性及其赋存形态的影响,通过盆栽试验的方法,研究施用活化剂后对柳树的生理生化的影响及柳树对土壤重金属的修复效率,为今后大规模应用活化剂强化植物修复土壤重金属污染提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试土壤:采自温州市农科院实验基地,为重金属镉(Cd)污染的农田土壤(轻黏土)。所取土壤皆为 0—20 cm 的表层土壤,置于阴凉处风干,去除杂物后过 2 mm 筛后备用。供试土壤(0—20 cm 土层)pH 为 6.16,有机质含量 50.23 g/kg,碱解氮、有效磷、速效钾、全 Cd、有效 Cd、有效 Fe、有效 Mn、有效 Cu、

有效 Zn 含量分别为 202.86, 123.51, 170.67, 3.43, 0.49, 71.43, 19.68, 7.64, 39.01 mg/kg。

供试活化剂:紫云英(品种为“皖紫一号”)采自无污染农田,黄腐酸钾有机肥为市售购得,无水柠檬酸

系优级纯化学试剂。活化剂的基本性质见表 1。供试植物:挑选长势良好,直径约为 1.0 cm 的 1 年生的“竹柳 3 号”(浙江绿鑫晨农开发有限公司),剪成长约 15 cm 的插条,用去离子水洗净备用。

表 1 供试活化剂 pH 和全量养分含量

活化剂	pH	有机碳/ (g·kg <sup>-1</sup> )	氮/ (g·kg <sup>-1</sup> )	磷/ (g·kg <sup>-1</sup> )	钾/ (g·kg <sup>-1</sup> )	Cd/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fe/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Mn/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cu/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Zn/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
紫云英	6.05	463.60	36.16	0.65	27.34	0.01	84.87	41.35	9.58	27.79
黄腐酸钾	5.50	234.61	99.35	0.18	13.81	0.15	528.57	25.22	5.15	6.21
柠檬酸	1.28	374.80	0	0	0	0	0	0	0	0

## 1.2 试验设计

于 2017 年 11 月进行土壤培养试验共设 4 个处理,分别为:(1)不添加物料(CK);(2)添加紫云英,(3)添加黄腐酸钾有机肥(以下简称“黄腐酸钾”);(4)添加柠檬酸,每个处理重复 3 次。将活化剂按质量 0.3% 的比例添加到 600.00 g 供试土壤中,充分混匀后置于塑料盆中,并用去离子水将土壤含水量调节到土壤田间持水量的 60%~70%,用保鲜膜及橡皮筋对塑料盆封口,并对保鲜膜留孔,便于气体交换并减少水分损失。将塑料盆置于 25 ℃ 的恒温培养箱中培养,每周称重 1 次并补充水分,以保持土壤含水量恒定。在培养开始的第 0, 10, 20, 30, 60 天取新鲜土样,自然风干后,分别过 2, 0.149 mm 筛供分析测定。

于 2018 年 6 月进行土壤盆栽试验。将上述 3 种活化剂按质量比 0.3% 添加到 1.5 kg 供试土壤中充分搅拌后装入塑料盆中,土壤田间持水量调节至 60%~70%,再将竹柳扦插到土壤中,每棵间距 10 cm,每盆扦插 4 棵,并以不添加物料,种植柳树处理(CK)为对照,每个处理重复 3 次,每天浇水 1 次,待柳树生长 50 天后,对其进行收获。

## 1.3 测定方法

采用土壤农化常规分析方法<sup>[12]</sup>进行样品分析:土壤 pH 采用(水土比 2.5:1)pH 计电位法测定;土壤碱解氮、有效磷、速效钾含量分别采用碱解扩散法、Olsen 法和醋酸铵浸提—火焰光度法测定;土壤有机质含量采用重铬酸钾外加热法测定。土壤有效态 Cd 含量采用 0.1 mol/L HCl 浸提;土壤 Cd 形态分级采用 BCR 连续提取法,将其分为酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态 4 部分;土壤 Cd 全量采用王水消煮法;消煮液与浸提液中 Cd 通过 ICP—OES (OPTIMA7000DV)测定。

有机物料 pH 参照土壤方法测定;有机物料有机碳含量采用重铬酸钾外加热法测定;有机物料 N、P、K 及微量元素采用硫酸—过氧化氢消煮样品,分别用蒸馏法、铝锑抗比色法和火焰光度法测定 N、P、K 含量,ICP—OES (OPTIMA7000DV)测定重金属元素。

柳树株高于柳树收获前用卷尺测量;柳树收获后,立即用 10 mmol/L Na<sub>2</sub>-EDTA 浸泡柳树根系样本,再用去离子水小心冲洗干净,将根从插穗上剪下,然后采用 EPSON V700 型扫描仪与 Win RHIZO 分析软件测定根总长、根总表面积、根总体积、根平均直径、根尖数;柳树的生物量采用烘箱烘至恒重后称重法测定;柳树样品采用硝酸—过氧化氢消煮,再通过 ICP—OES (OPTIMA 7000DV)测定其微量元素含量。

## 1.4 数据分析

试验数据利用 SPSS 20.0 软件进行数据的计算、相关性分析、方差分析,利用 Origin 8.5 软件作图。富集系数、土壤镉净化率的计算公式<sup>[13]</sup>为:

$$\text{富集系数} = \frac{\text{植物地上部镉含量}}{\text{土壤中的镉含量}}$$

$$\text{土壤镉净化率}(\%) = \frac{\text{植物吸镉总量}(\text{镉累积量})}{\text{土壤总镉量}} \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 活化剂对土壤 pH、有机质的影响

由图 1 可知,整个培养过程,不同活化剂对土壤 pH 的影响效果不同。培养 10~20 天,紫云英处理的土壤 pH 明显提高了 0.17 个单位,显著高于对照 0.15 个单位( $p < 0.05$ ),而黄腐酸钾处理的土壤 pH 虽有所提高,但与对照土壤无明显差异,而柠檬酸处理的土壤 pH 最高,显著对照 0.24 个单位( $p < 0.05$ )。培养 20~30 天,紫云英、柠檬处理的土壤 pH 仍显著高于对照,分别高于对照 0.22, 0.31 个单位( $p < 0.05$ ),而黄腐酸钾处理的土壤 pH 降低了 0.51 个单位,显著低于对照 0.44 个单位( $p < 0.05$ )。培养结束时,紫云英处理的土壤 pH 略低于对照处理 0.04 个单位,黄腐酸钾处理的土壤 pH 仍显著低于对照 0.50 个单位( $p < 0.05$ ),而原本酸性较强柠檬酸处理的土壤 pH 仍显著高于对照 0.26( $p < 0.05$ )。

整个培养过程,不同活化剂对土壤有机质的影响效果不同。培养 10~20 天,黄腐酸钾、柠檬酸处理的土壤有机质含量分别降低了 3.97, 3.53 g/kg,分别显著低于对照处理 2.26, 1.65 g/kg( $p < 0.05$ ),而黄

腐酸钾处理的土壤有机质含量高于对照 0.27 g/kg ( $p < 0.05$ )。培养 20~30 天,紫云英处理的土壤有机质明显提高了 1.92 g/kg,显著高于对照处理 2.63 g/kg,而黄腐酸钾、柠檬酸处理的土壤有机质含量分别降低了

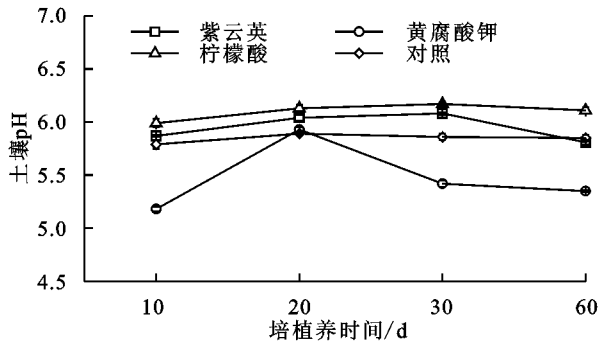


图 1 培养过程中土壤 pH、有机质的动态变化

## 2.2 活化剂对土壤有效态 Cd 的影响

由图 2 可知,3 种不同活化剂均能提高土壤有效态 Cd 含量,但持久性不同。培养前 30 天,紫云英、黄腐酸钾处理的土壤有效态镉含量呈先升高后降低的趋势,而柠檬酸处理的土壤有效态镉含量始终呈升高的趋势。培养 10~20 天,紫云英处理的土壤有效态 Cd 含量提高了 0.22 mg/kg,显著高于对照 0.38 mg/kg ( $p < 0.05$ ),黄腐酸钾处理的土壤有效态 Cd 含量提高了 0.21 mg/kg,高于对照 0.17 mg/kg,而柠檬酸处理的土壤有效态 Cd 含量提高了 0.13 mg/kg,高于对照 0.11 mg/kg。培养 20~30 天,柠檬酸处理的土壤有效态 Cd 含量逐渐提高,至 30 天时其处理的土壤有效态 Cd 含量最高达 0.83 mg/kg,显著高于对照处理 0.39 mg/kg ( $p < 0.05$ ),而紫云英、黄腐酸钾处理的土壤有效态 Cd 含量均低于对照处理。培养结束时,3 种活化剂处理的土壤有效态 Cd 含量与对照处理无显著差异。

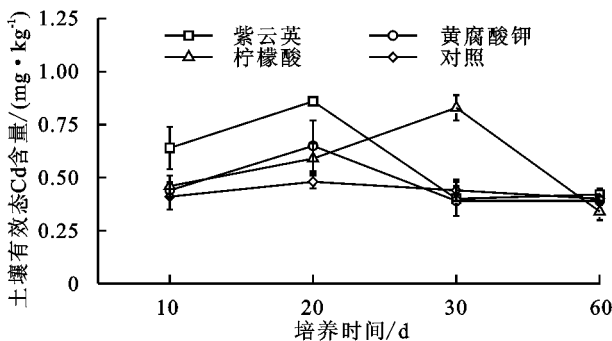
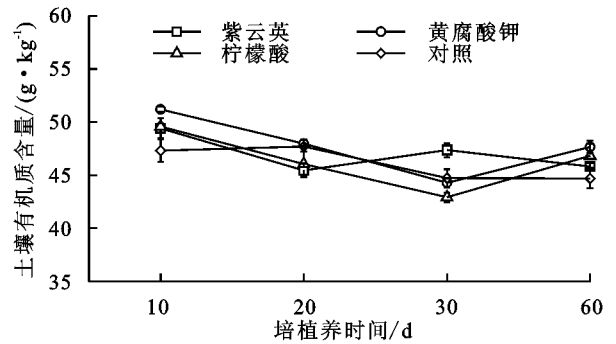


图 2 培养过程中土壤有效态镉的动态变化

## 2.3 活化剂对土壤 Cd 形态百分比的影响

由图 3 可知,不同活化剂处理的土壤重金属镉形态的影响效果不同。由供试土壤镉各形态所占比例可知,土壤中镉形态主要以残渣态镉为主,残渣态(32.28%)>可还原态(28.93%)>可氧化态(21.27%)>酸可提取态(17.52%)。整个培养期间,随着时间的增加,各活化剂

3.70,3.14 g/kg,分别低于对照 0.46,1.83 g/kg ( $p < 0.05$ )。培养结束时,紫云英处理的土壤有机质含量高于对照 1.13 g/kg,而黄腐酸钾、柠檬酸处理的土壤有机质含量分别显著高于对照 2.97,2.13 g/kg ( $p < 0.05$ )。



处理的土壤酸可提取态镉所占百分比逐渐降低,可还原态镉所占百分比呈先升高后降低趋势,而可氧化态、残渣态镉所占百分比呈先降低后升高趋势。培养 10~20 天时,黄腐酸钾、柠檬酸处理的酸可提取态 Cd 所占百分比虽有所降低但均高于对照处理,分别高于对照 0.87%,1.49%,而紫云英、黄腐酸钾、柠檬酸处理的土壤残渣态镉所占百分比明显降低,分别低于对照 2.36%,4.41%,6.12%。培养 20~30 天,黄腐酸钾、柠檬酸处理的酸可提取态镉所占百分比分别高于对照 6.37%,2.32%,而紫云英、黄腐酸钾处理的土壤残渣态镉所占百分比有所提高,分别高于对照 4.04%,0.99%。培养结束时,紫云英、黄腐酸钾、柠檬酸处理的酸可提取态 Cd 所占百分比明显降低,分别低于对照 9.43%,6.34%,9.86%,而紫云英、黄腐酸钾、柠檬酸处理的可氧化态镉所占百分比明显提高,分别高于对照 7.93%,1.34%,5.61%,黄腐酸钾、柠檬酸处理的土壤残渣态镉所占百分比明显提高,分别高于对照 3.57%,2.00%。

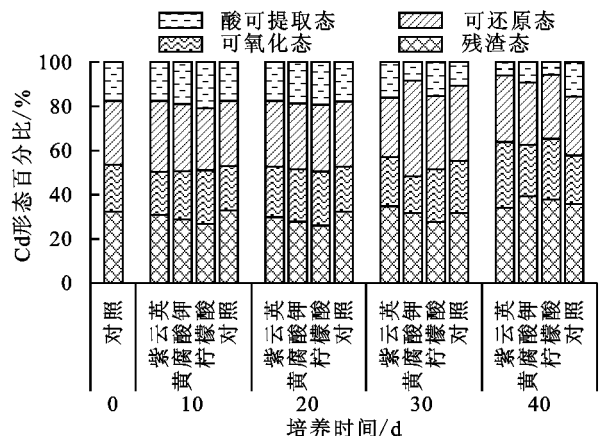


图 3 培养过程中土壤镉形态百分比的动态变化

## 2.4 活化剂对柳树生物量的影响

由表 2 可知,活化剂处理对柳树各部位的生物量的提高效果不同,且活化剂的添加会轻微抑制柳树株

高的伸长,但处理间没有显著差异。各处理柳树植株各部位生物量顺序均表现为叶片>枝条>根系。与对照相比,紫云英处理的柳树叶片生物量高于对照3.13%,而其余部位的生物量均低于对照处理,同时柠檬酸处理的柳树叶片、枝条、根系生长均受到抑制,其生物量分别低于对照12.50%,17.86%,33.33%。3种活化剂处理中,黄腐酸钾处理有利于柳树的生物量的积累,其处理的柳树叶片、根系生物量均最高,分别高于对照46.88%( $p<0.05$ )和16.67%。

## 2.5 活化剂对柳树根系形态的影响

由表3可知,活化剂处理对柳树根系长度、根系表面积、根系直径、根系体积、根尖数的作用效果不同。与对照相比,紫云英、黄腐酸钾、柠檬酸处理的根系长度均显著高于对照,分别提高了20.77%,0.71%,75.54%( $p<0.05$ )。3种活化剂处理的根系

表3 活化剂对柳树根系形态的影响

处理	根系长度/cm	根系表面积/cm <sup>2</sup>	根系直径/mm	根系体积/cm <sup>3</sup>	根尖数
对照	345.97±37.09c	42.05±3.90b	0.39±0.01a	0.41±0.03b	1650.50±84.15b
紫云英	417.82±17.25ab	55.20±10.66ab	0.44±0.04a	0.59±0.20ab	1618.50±27.58b
黄腐酸钾	348.41±9.01b	62.10±7.82ab	0.46±0.06a	0.72±0.00ab	2127.00±149.91a
柠檬酸	607.33±171.25a	75.71±14.69a	0.38±0.04a	0.75±0.08a	2153.00±33.94a

## 2.6 活化剂对柳树植株镉含量的影响

由表4可知,施用活化剂可促进柳树植株各部位对镉的吸收,且各处理的柳树植株各部位镉含量表现为:根系>叶片>枝条>树干。与对照相比,紫云英处理的柳树叶片、枝条、根系镉含量均高于对照,分别高于对照11.15%,14.71%,44.67%。3种活化剂处理中,黄腐酸钾处理的柳树叶片、枝条、根系镉含量均最高,分别显著高于对照133.44%,75.21%,264.64%( $p<0.05$ )。柠檬酸处理的根系镉含量高于对照20.64%,而其处理的叶片、枝条镉含量分别低于对照44.92%,8.40%。

表4 活化剂对柳树植株各部位镉含量的影响

单位:mg/kg

处理	叶片	枝条	树干	根
对照	3.05±1.12b	2.38±0.04ab	2.08±0.05a	5.91±0.12b
紫云英	3.39±0.50b	2.73±0.44ab	2.04±0.03a	8.55±0.46b
黄腐酸钾	7.12±1.38a	4.17±1.65a	2.01±0.01a	21.55±2.15a
柠檬酸	1.68±0.22b	2.18±0.36b	2.03±0.09a	7.13±0.56b

## 2.7 活化剂对柳树植株各部位镉富集及柳树对土壤全镉含量、镉净化的影响

由表5可知,柳树收获后土壤全镉含量有所变化,表现为紫云英>柠檬酸>对照>黄腐酸钾,可见活化剂中黄腐酸钾联合柳树处理,可以促进柳树对土壤镉的吸收,降低土壤全镉含量,而紫云英、柠檬酸联合柳树处理会抑制柳树对土壤镉的吸收。除柠檬酸处理外,柳树地上部各部位镉富集能力均表现为叶

表面积、根系体积均高于对照,其中柠檬酸处理的根系表面积、根系体积最高,分别显著高于对照80.05%,82.93%( $p<0.05$ )。黄腐酸钾、柠檬酸处理的根尖数均显著高于对照,分别提高了28.91%,30.48%( $p<0.05$ ),而3种活化剂处理的根系直径与对照无差异。综上,活化剂处理有利于柳树根系形态指标的提高,而柠檬酸处理的效果最佳。

表2 活化剂对柳树植株生物量、株高的影响

处理	叶片/ (g·株 <sup>-1</sup> )	枝条/ (g·株 <sup>-1</sup> )	根系/ (g·株 <sup>-1</sup> )	株高/ cm
对照	0.32±0.02ab	0.28±0.06a	0.06±0.00ab	45.00±7.07a
紫云英	0.33±0.03ab	0.25±0.03a	0.04±0.00b	41.00±1.00a
黄腐酸钾	0.47±0.03a	0.25±0.03a	0.07±0.01a	42.50±4.95a
柠檬酸	0.28±0.14b	0.23±0.09a	0.04±0.02b	40.17±6.90a

注:表中数据为平均值±标准误差;同列不同小写字母表示不同处理间差异显著( $p<0.05$ )。下同。

片>枝条>树干,主要富集在植物叶片、枝条,而柠檬酸的处理则抑制了柳树叶片、枝条、树干对土壤镉的富集,其对土壤镉的净化率也低于对照,可见柠檬酸处理可以缓解土壤镉对植物的毒害作用。活化剂处理中,黄腐酸钾处理可以大大提高柳树地上部镉的富集能力及净化率,其土壤净化率、叶片、枝条富集系数均达到最高,分别较对照提高了20.69%,133.60%,49.48%,紫云英处理也提高了柳树叶片、枝条对土壤镉的富集,可见这2种活化剂的施用更利于柳树修复土壤重金属。

表5 活化剂对柳树植株各部位镉富集及柳树对土壤全镉含量、镉净化的影响

处理	土壤全镉含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	富集系数			土壤镉 净化率/%
		叶片	枝条	树干	
对照	3.35	1.25	0.97	0.85	0.29
紫云英	3.38	1.39	1.12	0.84	0.24
黄腐酸钾	3.30	2.92	1.45	0.82	0.35
柠檬酸	3.40	0.69	0.89	0.83	0.27

## 3 讨论

### 3.1 活化剂对土壤性质的影响

已有研究<sup>[14-15]</sup>表明,施用柠檬酸会导致土壤pH明显降低,这与本试验结果不同。本研究表明,施用强酸性的柠檬酸后土壤pH呈先升高后降低趋势。整个培养期间,柠檬酸处理的土壤pH最高可达6.17,高于对照0.31个单位,但期间的升高幅度最大仅为

0.04 个单位,以上现象的产生可能与土壤的缓冲性能有关。张根柱等<sup>[16]</sup>研究显示,土壤具有一定的缓冲作用,柠檬酸解离出  $H^+$  会与土壤中的碳酸钙、磷酸盐等反应,还有一部分  $H^+$  被土壤中的细小颗粒上的阴离子位点吸附,造成  $H^+$  的大量减少,使土壤 pH 随时间增加而上升,甚至高于对照处理。本试验中土壤的成土母质为浅海沉积物,其形成的土壤中含有大量的碳酸盐<sup>[17]</sup>,具有一定缓冲性能,因此施用柠檬酸后土壤 pH 反而有所提升,但并未影响柠檬酸对土壤重金属的活化效果。

### 3.2 活化剂对土壤重金属生物有效性的影响

本研究表明,酸可提取态 Cd 与土壤有机质呈极显著正相关关系,且土壤 pH 的升高并未降低土壤镉活性(表 6),因此土壤镉有效性的提高更可能是土壤有机质含量升高所致。在以有机物料修复 Cd 污染土壤的研究中,添加有机物料可提高或降低土壤 Cd 生物有效性,这与有机物料施用后在土壤中的转化有关。绿肥、有机肥等易于腐解,添加到土壤中均表现

出前期快,后期慢的腐解规律,前期其累积腐解量快速增加,分解出大量低分子有机质,可络合土壤中的 Cd,使其形成活性更高的可溶态,而后期分解一些如纤维素、半纤维等相对难分解的有机物,使腐解速度变缓,并产生一些大分子有机质可吸附土壤中的 Cd,使其形成不被植物吸收的稳定态络合物<sup>[18-20]</sup>。本试验中,培养 10~20 天,紫云英、黄腐酸钾添加到土壤或快速腐解,通过产生大量低分子有机质来提高土壤中 Cd 的活性,显著提高了土壤 Cd 的生物有效性,而培养至 30 天时,土壤 Cd 的生物有效性有明显降低,说明有机物料腐解后期矿化作用消减而腐殖化作用增加,可产生大分子量的有机质将土壤中 Cd 吸附,而使其活性降低。不同活化剂对提高土壤 Cd 的活性的效果不同,持久性也不同,还与活化剂的类型有关。柠檬酸作为低分子有机酸含有多个配位体,添加到土壤中,可通过络合作用可大大提高了土壤 Cd 有效性,但后期随着微生物的分解作用,使土壤中柠檬酸含量大大降低,导致土壤中 Cd 有效性又降低。

表 6 重金属形态与土壤 pH、有机质之间的相关性

参数	土壤 pH	土壤有机质	有效态镉	酸可提取态镉	可还原态镉	可氧化态镉	残渣态镉
土壤 pH	1						
土壤有机质	-0.343	1					
有效态镉	0.397*	-0.191	1				
酸可提取态镉	0.153	0.419**	0.403**	1			
可还原态镉	-0.094	-0.099	0.195	0.214	1		
可氧化态镉	0.048	-0.041	-0.102	-0.205	-0.105	1	
残渣态镉	0.009	0.076	-0.247	0.116	0.172	0.118	1
时间	**	**	**	**	ns	ns	ns
活化剂	**	**	*	ns	ns	ns	ns
时间×活化剂	**	**	**	ns	ns	ns	ns

注: \*\* 表示相关性达到极显著水平( $p < 0.01$ ); \* 表示相关性达到显著水平( $p < 0.05$ ); ns 表示相关性不显著。

### 3.3 活化剂对柳树生长及镉吸收的影响

植物根系是土壤镉毒害的直接接触对象,已有研究<sup>[21-22]</sup>表明,在高浓度的重金属胁迫下植物根系发生明显毒害现象,表现为抑制分生组织细胞分裂,根系长度变短,根尖细胞中有丝分裂指数的降低,根尖数明显减少等。这与本试验结果不同,活化剂的施用会提高土壤镉的生物有效性,但 3 种活化剂处理均明显提高根系长度、表面积、体积、根尖数量。这可能与以有机物料作为活化剂施用会提高土壤有机酸含量有关,已有的研究表明,镉胁迫下添加外源有机酸可以促进植物的根系长度、表面积的增加,使根系得到不同程度的恢复。

有机酸对植物镉吸收的影响较为复杂,可能会提高或降低植物对镉的吸收。本试验中黄腐酸钾、紫云

英处理明显提高了柳树叶片、枝条的镉含量,但对土壤镉活化效果最强的柠檬酸处理的柳树叶片、枝条镉含量却远低于黄腐酸钾、紫云英、对照处理。以上现象可能与有机酸的解毒效应及土壤养分含量的变化有关。有机酸可通过多种作用方式降低重金属离子对植物的毒害,本试验中黄腐酸钾、紫云英处理的柳树可能是通过促进镉向地上部分迁移、在地上部中与有机酸形成活性较低的结合态等作用方式缓解镉离子对柳树的毒害,同时以黄腐酸钾、紫云英为活化剂会大大提高土壤中氮、磷、钾、铁、锰、铜、锌等养分含量,而柳树营养状况的改善,必然会影响其对土壤镉的吸收<sup>[23-24]</sup>。本试验中柠檬酸处理降低了柳树地上部对镉的吸收,可能是通过根系细胞壁、细胞液泡对镉的滞留作用及根茎间较低的镉转运量,减少了镉向

地上部的迁移<sup>[25]</sup>。

## 4 结论

(1)添加活化剂提高了土壤有机质含量,同时也改变土壤的 pH,但并未影响活化剂对土壤镉的活化效果。培养期间,黄腐酸钾处理降低了土壤 pH,而柠檬酸处理提高了土壤 pH。

(2)添加活化剂提高了土壤有效态镉含量,同时改变了土壤镉的形态分布。培养 10~30 天内,活化剂处理均可提高土壤镉的生物有效性,可活化土壤残渣态 Cd,提高酸可提取态 Cd 所占百分比,活化剂中柠檬酸处理的活化效果最佳。

(3)添加活化剂处理虽抑制了柳树株高的生长,但均有利于柳树根系形态指标的增加及植株生物量的提高,并提高了地上部各部位对镉的吸收与富集。活化剂中黄腐酸钾强化柳树修复土壤重金属的效果最佳,不仅增加了叶片、根系的生物量,显著提高了叶片、枝条、树干对镉的积累,还提高了土壤重金属的净化率。

### 参考文献:

[1] 徐剑锋,王雷,熊瑛,等. 土壤重金属污染强化植物修复技术研究进展[J]. 环境工程技术学报,2017,7(3):366-373.

[2] 龙珍,徐海涛,张亚平,等. 活化剂联合植物移除污染土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程,2016,34(10):172-176.

[3] 颜志雷,方宇,陈济琛,等. 连年翻压紫云英对稻田土壤养分和微生物学特性的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2014,20(5):1151-1160.

[4] 刘春增,刘小粉,李本银,等. 紫云英配施不同用量化肥对土壤养分、团聚性及水稻产量的影响[J]. 土壤通报,2013,44(2):409-413.

[5] 王阳,刘恩玲,王奇赞,等. 紫云英还田对水稻镉和铅吸收积累的影响[J]. 水土保持学报,2013,27(2):189-193.

[6] Dileep K, Singh A P, Raha P, et al. Potassium Humate: A potential soil conditioner and plant growth promoter [J]. International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology, 2013, 6(3): 441-446.

[7] 张亚飞,罗静静,彭福田,等. 黄腐酸钾与化肥控释袋促进桃树生长及氮肥吸收利用[J]. 植物营养与肥料学报,2017,23(4):998-1005.

[8] 李志鹏,刘浩,于晓娜,等. 黄腐酸对植烟土壤改良及烟叶品质的影响研究[J]. 土壤通报,2016,47(4):914-920.

[9] 黄国勇,付庆灵,朱俊,等. 低分子量有机酸对土壤中 Cu 化

学形态的影响[J]. 环境科学,2014,35(8):3091-3095.

- [10] 游蕊,梁丽,覃蔡清,等. 低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响[J]. 环境科学,2016,37(1):173-179.
- [11] 龚芳芳,樊卫国. 外源柠檬酸对石灰性黄壤养分活化及刺梨实生苗养分吸收与生长的影响[J]. 中国农业科学,2018,51(11):2164-2177.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.
- [13] Wei S H, Zhou Q X, Kovl P V. Flowering stage characteristics of cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and their significance to phytoremediation [J]. Science of the Total Environment, 2006, 369: 441-446.
- [14] 黎诗宏,梁斌,李忠惠. 螯合剂对龙葵修复成都平原 Cd 污染土壤的影响[J]. 农业环境科学学报,2016,35(10):1917-1922.
- [15] 汪梦甜,余健,房莉,等. 不同低分子量有机酸对煤矸石养分释放的影响作用[J]. 金属矿山,2017(10):121-127.
- [16] 张根柱,张社奇,邵丽,等. 外源柠檬酸对黄土高原壤土土壤养分的影响[J]. 西北林学院学报,2011,26(2):47-51.
- [17] 陈小梅,姚玉才,章明奎. 浙东海积平原耕地土壤肥力特征及空间变化规律研究[J]. 土壤通报,2016,47(3):618-623.
- [18] 陕红,刘荣乐,李书田. 施用有机物料对土壤镉形态的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2010,16(1):136-144.
- [19] 赵娜,赵护兵,鱼昌为,等. 旱地豆科绿肥腐解及养分释放动态研究[J]. 植物营养与肥料学报,2011,17(5):1179-1187.
- [20] 宋莉,韩上,鲁剑巍,等. 油菜秸秆、紫云英绿肥及其不同比例配施还田的腐解及养分释放规律研究[J]. 中国土壤与肥料,2015(3):100-104.
- [21] 王树凤,施翔,孙海菁,等. 镉胁迫下杞柳对金属元素的吸收及其根系形态构型特征[J]. 生态学报,2013,33(19):6065-6073.
- [22] Qiuyue S, Junran W, Jinhua Z, et al. Cadmium localization and its toxic effects on root tips of barley [J]. Zemdirste-agriculture, 2016, 103(2): 151-158.
- [23] 李红婷,董然. 2 种萱草对铅、镉的吸收累积及其在亚细胞的分布和化学形态特征[J]. 华南农业大学学报,2015,36(4):59-64.
- [24] 俞珊. 富里酸对铅胁迫下两种沉水植物的影响及机理研究[D]. 江苏 无锡:江南大学,2015:34-39.
- [25] 王学华,戴力. 作物根系镉滞留作用及其生理生化机制[J]. 中国农业科学,2016,49(22):4323-4341.