

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.02.005

## NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 联合生物炭对黑麦 草修复镉污染的影响

董良飞<sup>1,2</sup>, 李 芬<sup>1</sup>, 刘会东<sup>2</sup>, 仲慧赟<sup>2</sup>

(1. 常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 城市建设学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 为降低土壤中镉 (Cd) 的危害, 研究探讨了生物炭配施氮肥对黑麦草富集 Cd 的影响。采用盆栽实验研究土壤 Cd 污染水平 (0.3, 3, 5 mg/kg)、氮肥形态 (硝酸盐氮和铵态氮)、氮肥水平 (0.1, 0.2, 0.5, 1 g/kg) 对 Cd 形态和黑麦草富集的影响。结果表明, 单施生物炭可以固定土壤中游离的 Cd, 相比 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, 配施 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 黑麦草对 Cd 的吸收、迁移和富集能力更强。不同 Cd 污染浓度下, 不同 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 水平下 Cd 的最大去除率分别可以达到 30.23%, 36.06% 和 30.90%; 不同 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 水平下, Cd 的最大去除率可以达到 24.49%, 28.05% 和 24.79%。结合相关性分析表明, pH 对 Cd 形态变化和 Cd 的富集起着关键性作用, 且生物炭与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的配施可以更有效、快捷地降低土壤中的 Cd, 更利于 Cd 污染土壤的安全应用。

**关键词:** 生物炭; 硝酸盐氮; 铵态氮; 镉污染; 生物有效性

中图分类号: X 712

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)02-0036-10

## Effects of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N combined biochar on Cd remediation by ryegrass

DONG Liangfei<sup>1,2</sup>, LI Fen<sup>1</sup>, LIU Huidong<sup>2</sup>, ZHONG Huiyun<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Urban Construction, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The effects of nitrogen fertilizer and biochar on ryegrass Cd enrichment were examined in order to lessen the harm caused by cadmium (Cd) in soil. The effects of soil Cd pollution levels (0.3, 3, 5 mg/kg), nitrogen fertilizer forms (nitrate nitrogen and ammonium nitrogen) and nitrogen fertilizer levels (0.1, 0.2, 0.5, 1 g/kg) on Cd forms and ryegrass enrichment were studied in pot experiment. According to the findings, biochar alone might repair free Cd in soil, compared to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, combined application of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ryegrass has a stronger ability to absorb, migrate and enrich Cd. Under different Cd pollution concentrations, the maximum removal rates of Cd under different NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N levels

收稿日期: 2022-11-15。

作者简介: 董良飞(1972—), 男, 江苏沛县人, 博士, 教授。E-mail: dlfc@cczu.edu.cn

引用本文: 董良飞, 李芬, 刘会东, 等. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 联合生物炭对黑麦草修复镉污染的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(2): 36-45.

could reach 30.23%, 36.06% and 30.90%, respectively, while the maximum removal rates of Cd under different  $\text{NH}_4^+$ -N levels could reach 24.49%, 28.05% and 24.79%. Combined correlation analysis revealed that pH played a significant role in the change of Cd morphology and Cd enrichment. When biochar and  $\text{NO}_3^-$ -N were applied together, the content of Cd in the soil could be reduced more quickly and effectively, which was better suited for the safe application of Cd-polluted soil.

**Key words:** biochar; nitrate nitrogen; ammonium nitrogen; Cd pollution; bioavailability

重金属对土壤生态系统的持久性破坏和潜在毒性是主要的环境问题<sup>[1]</sup>。其中,镉(Cd)毒性大、迁移性强、易被作物富集,容易通过食物链传播,直接或间接危害人体健康。因此,可以通过植物促进土壤污染物的吸收和积累<sup>[2]</sup>。植物修复技术是采用超积累植物来吸收、富集、分解土壤中的重金属污染物,相较于传统的修复方法,植物修复具有成本低廉、简单高效、可修复性大、无污染等优点<sup>[3]</sup>。目前,已有大量不同类型的植物被用于修复土壤中的重金属。魏树和等<sup>[4]</sup>证实了龙葵对 Cd 耐性较强。ZHANG 等<sup>[5]</sup>通过盆栽实验证实了玉米可以去除镉。LI 等<sup>[6]</sup>研究发现施用氮、磷、钾复合肥可以增加苋菜对镉的积累。黑麦草生长迅速、根系发达、生物量大,对重金属的修复能力比较强<sup>[7-8]</sup>,主要以两种形式吸收氮,硝酸盐氮( $\text{NO}_3^-$ -N)和氨氮( $\text{NH}_4^+$ -N)<sup>[9]</sup>,施用到土壤中氮的形式会影响微量金属的可用性<sup>[10]</sup>。生物炭是一种官能团丰富、比表面积高、吸附性能强的环境友好性材料<sup>[11]</sup>,生物炭中的有机质可以作为介质参与变价金属元素(如 Fe, Mn)的氧化还原反应,有利于土壤中重金属的固定化。

目前,可再生资源,即植物、氮肥和生物炭,在单独修复受污染土壤时都有其自身的局限性,因此,需要对其联合使用修复污染物进行全面研究。文章主要研究不同 Cd 污染水平下,生物炭分别与不同浓度  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N 配施,土壤理化性质与镉形态、镉浓度之间的关系,对 Cd 有效性的影响,对黑麦草富集 Cd 的影响。研究工作将有助于阐明植物和 N 管理方法,同时为生物炭与氮肥配施提供了合理的  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 配比,降低资源损失,提高土壤的安全施用。

表 1 土壤理化性质

1 材料与方法

Table 1 Physical and chemical properties of soil

1.1 实验材料

实验土壤取自中国江苏省常州市武进区戴家塘耕地表层土(0~20 cm)。生物炭由椰壳在 600 °C 煅烧制成(平顶山市绿之原活性炭有限公司)。氮肥为硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ; AR, 国药集团化学试剂有限公司)溶液和氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; AR, 国药集团化学试剂有限公司)溶液,实验用水为去离子水。不同 Cd 污染水平下土壤理化性质见表 1。

1.2 实验方法

原始土壤 Cd 含量 0.3 mg/kg, 根据《全国土壤污染调查报告》,利用氯化隔溶液配制 3 mg/kg 的中度镉污染土壤和 5 mg/kg 的高度镉污染土壤,探究不同 Cd 污染水平下氮肥对黑麦草富集 Cd 影响。2 kg 风干土壤放入直径为 15 cm, 高为 18 cm 的花

理化性质	土壤背景值/(mg · kg <sup>-1</sup> )		
	0.3	3	5
pH	6.28	6.11	6.46
$\omega(\text{H}_2\text{O})/\%$	11.20	24.18	17.22
$\sigma$	278	339	275
$\eta_{\text{SOM}}/\%$	4.91	5.15	4.56
$A_{\text{N}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	18.0	21.0	18.5
$A_{\text{P}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	25.0	28.5	25.5
$A_{\text{K}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	62.0	71.0	63.5
$T_{\text{Cd}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.328	3.250	5.360
$F_1/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.036	0.350	0.680
$F_2/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.058	0.690	1.220
$F_3/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.118	0.980	1.780
$F_4/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.059	0.650	0.910
$F_5/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.057	0.580	0.770

说明:  $\omega(\text{H}_2\text{O})$ —含水量;  $\sigma$ —电导率;  $\eta_{\text{SOM}}$ —土壤有机质比例;  $A_{\text{N}}$ —有效氮含量;  $A_{\text{P}}$ —有效磷含量;  $A_{\text{K}}$ —有效钾含量;  $T_{\text{Cd}}$ —土壤中总镉含量;  $F_1$ —交换态镉含量;  $F_2$ —碳酸盐态镉含量;  $F_3$ —Fe/Mn 氧化态镉含量;  $F_4$ —有机态镉含量;  $F_5$ —残余态镉含量。

盆中, 稳定 1 个月。每个 Cd 污染水平设计 10 个盆栽处理, 每个处理重复 3 次, 取平均值。10 个处理组包括对照组 ( $C_0$ : 不施氮肥、不施生物炭), 添加椰壳生物炭组 ( $B$ : 5 g/kg), 生物炭和氮肥组合组 ( $NO_3^-$  组:  $N_1, N_2, N_5, N_{10}$ ;  $NH_4^+$  组:  $H_1, H_2, H_5$  和  $H_{10}$ )。研究中  $NaNO_3$  溶液和  $NH_4Cl$  溶液的氮肥水平为 1, 2, 5, 10 mg/mL, 分别在种植前和收割黑麦草前 10 d 左右施撒 200 mL 对应氮肥水平的  $NaNO_3$  溶液和  $NH_4Cl$  溶液。2022 年 5 月开始在每个盆栽中施撒 200 棵黑麦草种子, 盆栽放在室外自然环境下, 培养 3 个月。

风干后的土壤和植物样品研磨后过筛孔尺寸为 0.075 mm 的筛子, 储于 4 °C 棕色试剂瓶。土壤理化性质的测定参考中华人民共和国农业行业标准 (NY/T 1121—2012)。微波消解法提取土壤和植物中的 Cd 溶液及 Tessier, 再通过 5 步提取法获得 5 种形态的 Cd<sup>[12]</sup>, 检测方法参照 GB/T 17141—1997 《土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法》标准。

### 1.3 数据分析

通过生物有效富集系数 ( $\lambda_{BAC}$ ) 评价镉对土壤的生态风险生物富集情况, 通过生物富集系数 ( $\lambda_{BCF}$ ) 评价植物对镉的积累能力<sup>[13]</sup>, 用转移系数 ( $\lambda_{TF}$ ) 测算黑麦草将 Cd 从根部转移至地上部分的能力<sup>[14]</sup>。

生物有效富集系数

$$\lambda_{BAC} = \frac{F_1}{T_{Cd}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $F_1$  为土壤中可交换性 Cd, mg/kg;  $T_{Cd}$  为土壤中总 Cd 含量, mg/kg。

生物富集系数

$$\lambda_{BCF} = \frac{R_T}{T_{Cd}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R_T$  为黑麦草中 Cd 含量, mg/kg;  $T_{Cd}$  为土壤中总 Cd 含量, mg/kg。

转移系数

$$\lambda_{TF} = \frac{R_{T1}}{R_{T2}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $R_{T1}$  为黑麦草地上部分 Cd 的含量, mg/kg;  $R_{T2}$  为黑麦草根部分 Cd 的含量, mg/kg。

Cd 去除率

$$R = \frac{R_0 - R_{Cd}}{R_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $R_0$  为实验前土壤总镉含量, mg/kg;  $R_{Cd}$  为实验后土壤总镉含量, mg/kg。

为了研究黑麦草中 Cd 含量、土壤 Cd 形态与土壤理化性质之间的关系, 采用 RStudio4.2.1 中 Pearson 相关分析, 并使用 “correlation” 将相关矩阵可视化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤理化性质与镉含量的关系

生物炭配施  $NO_3^-$ -N (图 1 (a)、图 1 (c) 和图 1 (e)), Cd 污染水平为 0.3, 3 mg/kg 时, pH 和  $\eta_{SOM}$  与土壤中  $T_{Cd}$ ,  $F_4$ ,  $F_5$  呈负相关, 与  $F_1$  和  $F_2$  呈正相关; Cd 污染水平为 5 mg/kg 时, pH 与土壤中  $T_{Cd}$ ,  $F_4$ ,  $F_5$  呈负相关, 其中  $\eta_{SOM}$  与土壤中  $F_1$  和  $F_2$  呈负相关, 而与  $T_{Cd}$  呈正相关。生物炭配施  $NH_4^+$ -N (图 1 (b)、图 1 (d) 和图 1 (f)), Cd 污染水平为 0.3 mg/kg 时, pH 和  $\eta_{SOM}$  与土壤中  $F_1$

和  $F_2$  呈负相关,与土壤中  $T_{\text{Cd}}$  呈正相关; Cd 污染水平为 3, 5 mg/kg 时, pH 和  $\eta_{\text{SOM}}$  与土壤中  $T_{\text{Cd}}$ ,  $F_1$  呈负相关, pH 与土壤中  $F_4$  和  $F_5$  呈正相关。总的来说,不管 Cd 污染水平如何,土壤中 Cd 的动态变化与 pH 和  $\eta_{\text{SOM}}$  存在相关性。

pH 是调节 Cd 分配和生物利用度的关键因素<sup>[15]</sup>,低 pH 下 Cd 易从稳定的形态转为植物可利用态, pH 增加会影响土壤颗粒对 Cd 离子的吸附,进而抑制植物对营养元素的吸收。研究结果表明,  $\text{NO}_3^-$ -N 量的增加总体降低了土壤 pH。可能原因在于,一是生物炭中碱性物质被消耗,另一方面是  $\text{NO}_3^-$ -N 降低了土壤 pH<sup>[15]</sup>。但增施  $\text{NH}_4^+$ -N 会使土壤 pH 增加,这可能是因为  $\text{NH}_4^+$  的水解及生物炭提高了土壤的 pH<sup>[16]</sup>。

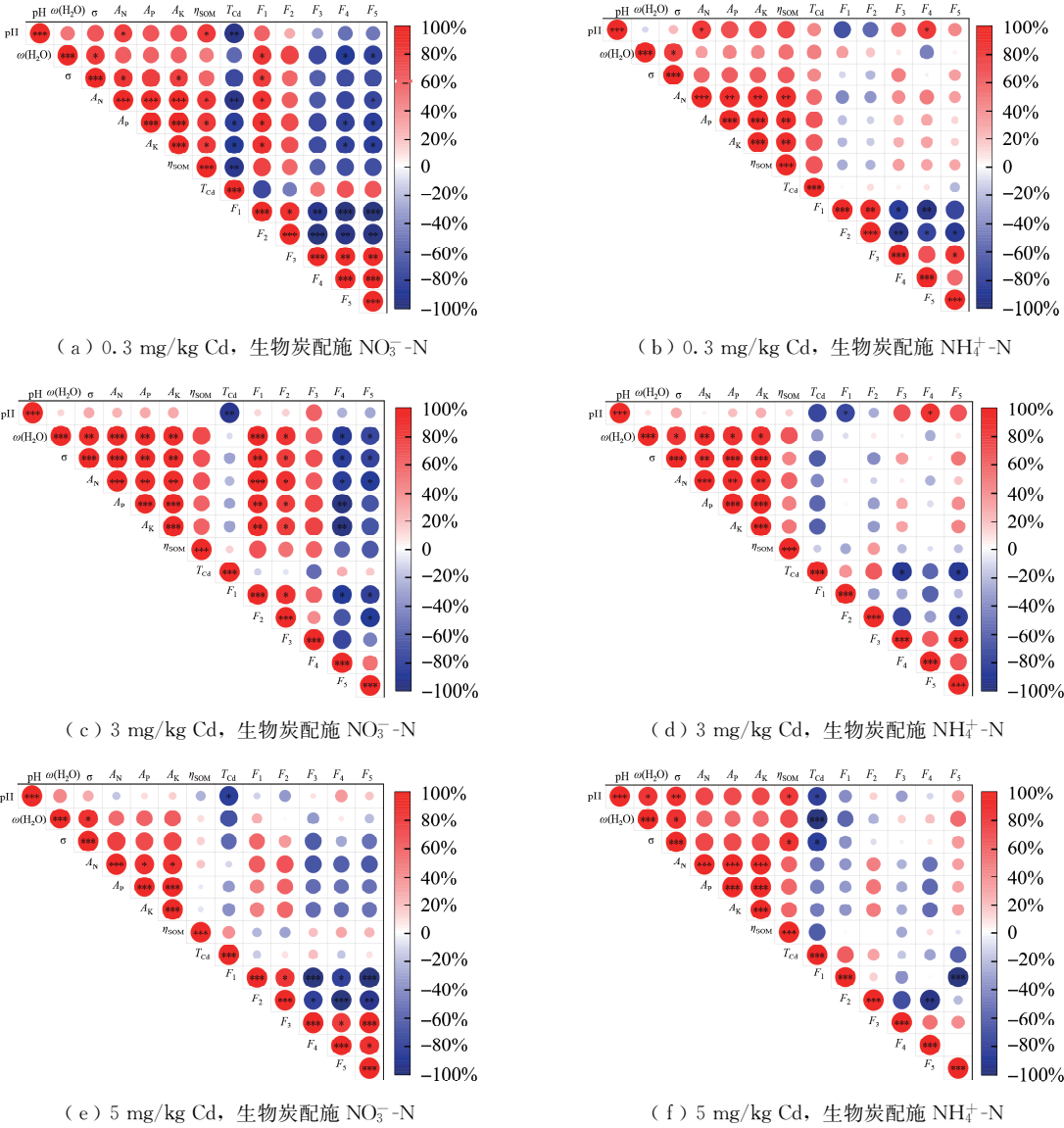


图 1 土壤理化性质与镉含量的关系

Fig.1 Relationship between physical and chemical properties of soil and Cd content

土壤有机质中的含氧官能团,可与 Cd 络合形成镉的络合物,同时还可以为土壤微生物提供碳源,改善土壤质量<sup>[17]</sup>。从图 1 可以看出,  $\eta_{\text{SOM}}$  对 Cd 变化的影响与镉污染水平有关。在 0.3, 3 mg/kg Cd 污染土壤中,施加  $\text{NO}_3^-$ -N 时  $\eta_{\text{SOM}}$  对 Cd 动态变化的影响较大,施加  $\text{NH}_4^+$ -N 时  $\eta_{\text{SOM}}$  对 Cd 动态变化的影响较小。而在 5 mg/kg Cd 污染土壤中,不管施  $\text{NO}_3^-$ -N 或  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\eta_{\text{SOM}}$  对镉动态变化的影响

都相对较小。然而过量氮肥会减少土壤有机质的分解, 导致  $\eta_{\text{SOM}}$  增加或产生更多难以降解的有机质<sup>[18]</sup>。

## 2.2 施加生物炭对镉形态的影响

黑麦草种植 90 d 内, Cd 的化学形态变化如图 2 所示。研究发现, 随着时间的延长, 生物炭会减缓对 Cd 的转化, 氮肥增加有效 Cd 的含量, 促进黑麦草对 Cd 的积累<sup>[18]</sup>。C<sub>0</sub> 组 F<sub>1</sub> 基本不变; B 组 F<sub>1</sub> 分别从 8.63%, 8.18%, 11.09% 降至 5.74%, 6.70%, 9.44%; 在 3 种 Cd 污染水平下, 增施 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 促进了土壤中有机关态镉和残余态镉向交换态镉和碳酸盐态镉的转化, F<sub>3</sub> 变化不大。当施氮质量浓度在 5 mg/mL 左右时, 其他形态 Cd 转化为交换态镉和碳酸盐态镉的水平最大。在 3 种 Cd 污染水平下, 增施 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, F<sub>1</sub> 减少, F<sub>2</sub> 和 F<sub>3</sub> 基本稳定, F<sub>5</sub> 增加。配施 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 后, 土壤中 F<sub>1</sub> 先高于 C<sub>0</sub> 组, 后又低于 C<sub>0</sub> 组。由此说明, 过量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 不利于有效态 Cd 的转换, 且过量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 会对植物的生长产生毒害作用<sup>[19]</sup>。5 mg/kg Cd 污染土壤中, F<sub>1</sub> 和 F<sub>5</sub> 变化较明显, 而 0.3, 3 mg/kg Cd 污染土壤中 F<sub>1</sub> 和 F<sub>5</sub> 的变化较小。这种现象可能归因于, 当土壤中 Cd 充足时, 增加施氮量可增强植物对 Cd 的转换和吸收<sup>[20]</sup>。

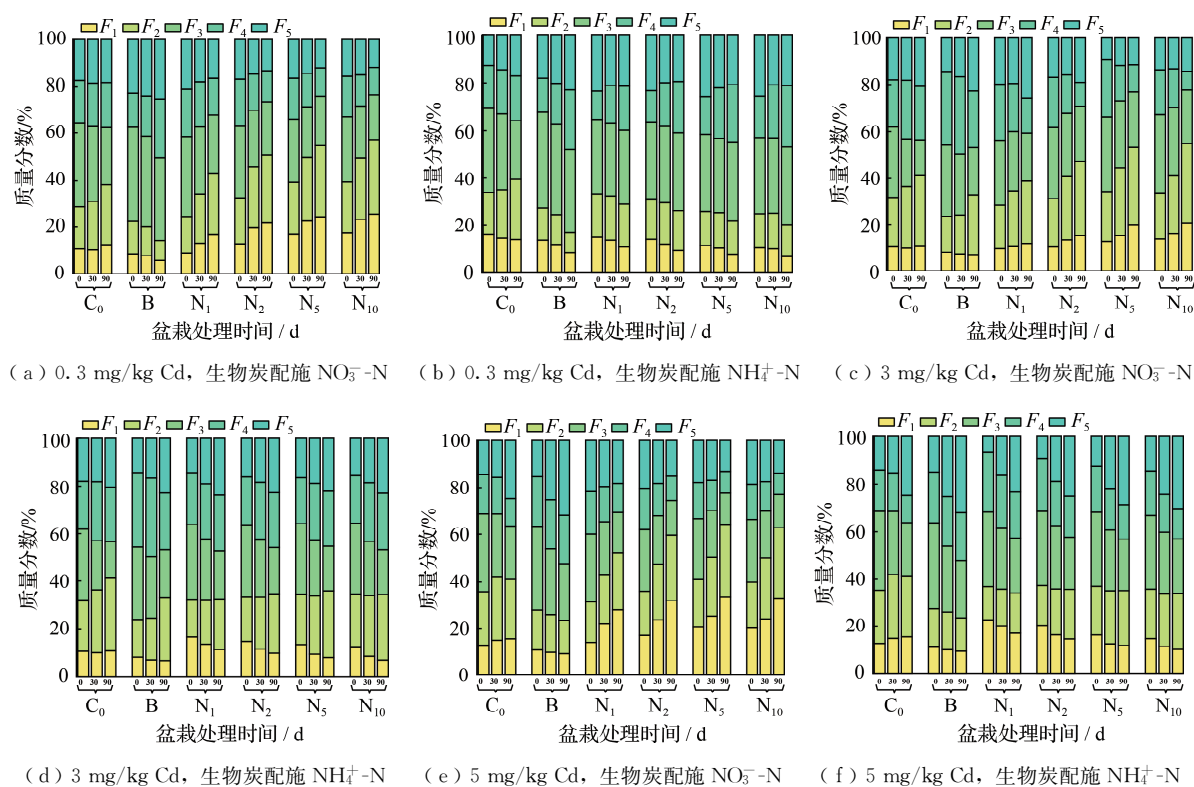


图 2 生物炭配施不同形态氮肥对镉形态分布的影响

Fig.2 Effects of different forms of nitrogen fertilizer applied with biochar on the distribution of Cd

因此, 当生物炭与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 配施时, 为了减少损失建议在植物修复时选用 N<sub>5</sub> 组。当生物炭与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 配施时, 为了降低氮肥的毒害和损失, 用量控制在 0.1~0.2 g/kg。生物炭与氮肥的配施, 一方面降低了土壤中游离态的 Cd; 另一方面, 可以促进植物对镉的积累, 提高 Cd 的去除率。

## 2.3 施加生物炭对 Cd 生物有效性和积累的影响

施氮量影响黑麦草对 Cd 的富集, 氮肥形态也会对 Cd 的有效性产生影响。单施生物炭会对  $\lambda_{\text{BAC}}$  产

生一定的抑制作用,且随着生物炭在土壤中的时间越长,对λ<sub>BAC</sub>的抑制越大,即抑制其他形态的 Cd 转化为交换态镉。当生物炭与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 配施时(图 3 (a)),增加施氮量,可以增强 λ<sub>BAC</sub>。在生物炭和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 共同作用下,3 种 Cd 污染水平下,λ<sub>BAC</sub>的增长率分别在 0.53%~10.63%,0.68%~9.86%和 1.24%~7.30%,N<sub>5</sub>或 N<sub>10</sub>组的 λ<sub>BAC</sub>最大。但在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 施加量相差一倍的情况下,λ<sub>BAC</sub>增长率只有 1.14%,0.77%,0.37%。大量研究表明,无机氮肥可以增加植物中重金属的含量<sup>[21]</sup>。但氮的有效性在超过阈值时会减少 Cd 的积累并抑制 Cd 从根部到地上部分的运输<sup>[22]</sup>。

当生物炭与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 配施时(图 3 (b)),增加施氮量,却抑制了 λ<sub>BAC</sub>。在生物炭和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的共同作用下,3 种 Cd 污染水平土壤中,λ<sub>BAC</sub>的下降率分别为 1.71%~5.52%,1.03%~3.86%和 0.88%~5.31%。配施 0.1,0.2 g/kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 可以增强 λ<sub>BAC</sub>,其增长率在 1.46%~5.35%。但是随着黑麦草的生长,λ<sub>BAC</sub>整体呈现减弱趋势,即增加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的量,会抑制其他形态 Cd 转化为有效 Cd。

综上,氮肥形态会对 Cd 的形态产生影响,且植物对氮的吸收有一定的限制。可见,过量的氮会造成资源浪费,还会对植物的生长产生抑制作用。生物炭配施 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 能够增加有效态 Cd 的转化,且随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的增施可以增加植物的 λ<sub>BAC</sub>。然而生物炭配施 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 可以抑制有效态 Cd 的转化,即 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和生物炭存在协同作用,可以共同抑制有效态 Cd 的转化<sup>[23]</sup>。不管配施 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,5 mg/kg Cd 污染土壤中的 λ<sub>BAC</sub>都高于其他两组。因此,在一定浓度下镉离子也可以促进植物的生长,促进植物对 Cd 的富集。

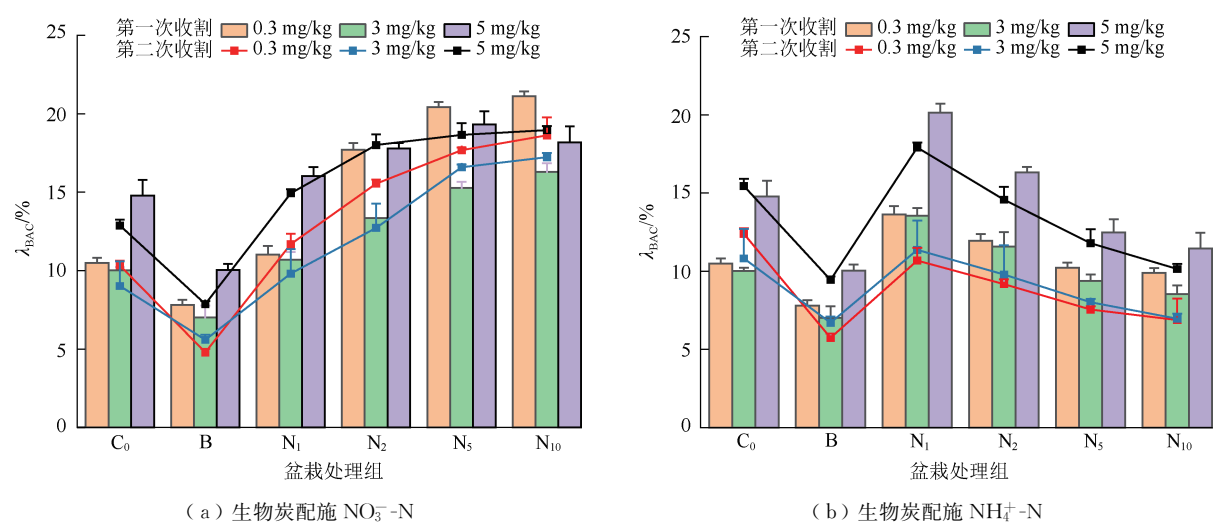


图 3 不同施氮量下黑麦草两次收割的生物有效性富集系数

Fig.3 Bioavailability enrichment coefficient of ryegrass under different nitrogen application rates

黑麦草对 Cd 的生物富集系数随着氮肥的增加而增加。单施生物炭抑制了黑麦草对 Cd 的积累,抑制率在 1.79%~6.76%。当生物炭与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 配施时(图 4 (a)),3 种 Cd 污染水平的土壤,在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 施加质量浓度为 5 mg/mL 时,黑麦草对 Cd 的 λ<sub>BCF</sub> 均达到最大,分别为 29.89%,30.17%,33.77%。当生物炭与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 配施时(图 4 (b)),对于 3 种不同水平 Cd 污染土壤,λ<sub>BCF</sub> 最大分别可以达到 26.45%,28.13%,30.50%。一般能够被植物吸收的是有效态镉(包括 F<sub>1</sub> 和 F<sub>2</sub>),但并不是有效态镉都能被植物吸收。生物炭能够固定部分交换态镉,而施氮可以影响 Cd 的形态形成、络合、解吸和运输,增强 Cd 的迁移<sup>[24]</sup>。

实验结果表明,与配施 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 比,生物炭配施 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 会减弱黑麦草对 Cd 的富集。氮肥的施加强度对黑麦草的富集系数也有影响。当生物炭与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量比在 10 : 1 时,λ<sub>BCF</sub> 可以达

到最大,但配施  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  组低于  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  组。由此说明,增施氮肥可以增加黑麦草的  $\lambda_{\text{BCF}}$ 。但是  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  与 Cd 存在协同作用,可以增加植物对 Cd 的富集和有效态镉的转化;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  与 Cd 存在拮抗作用<sup>[25]</sup>,虽然施加氮肥可以增加黑麦草对镉的富集,但是氮肥和生物炭增加了土壤的 pH,抑制其他形态镉转化为有效态<sup>[26]</sup>,使得黑麦草对镉的富集变弱。

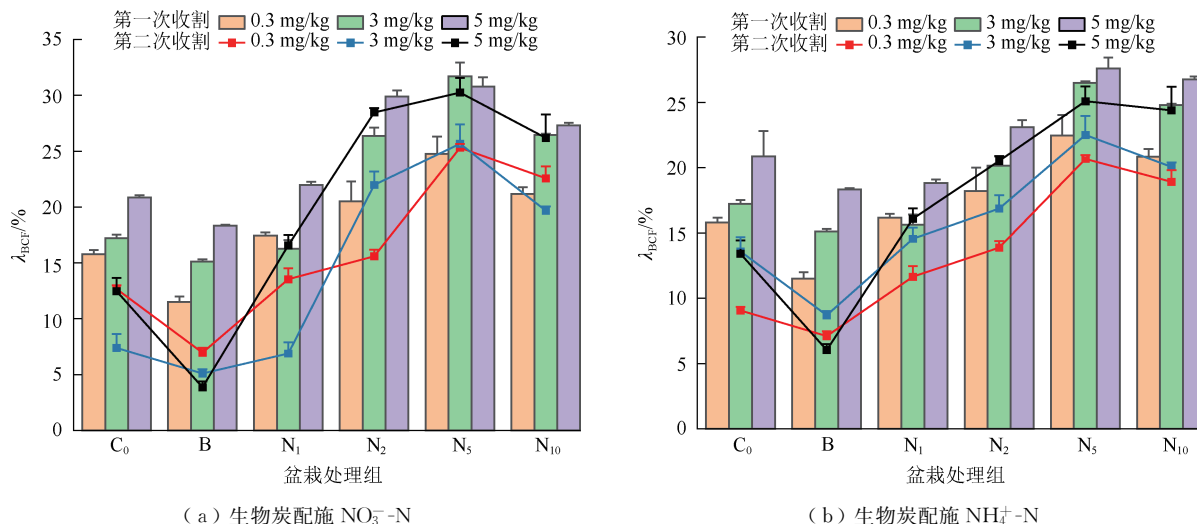


图 4 不同施氮量下黑麦草两次收割的生物富集系数

Fig.4 Biological enrichment coefficient of ryegrass under different nitrogen application rates

## 2.4 施加生物炭对黑麦草去除率的影响

生物炭与  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  配施时 (图 5 (a)), 施加  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  可以改善生物炭对 Cd 转移的拮抗作用。在 0.3, 3, 5 mg/kg 镉污染土壤中, 黑麦草的转移系数分别可以达到 12.62%~15.25%, 25.16%~30.13%, 22.18%~30.13%。当生物炭与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  配施时 (图 5 (b)), 3 个 Cd 污染水平下黑麦草的转移效率分别可以达到 17.08%~26.33%, 17.59%~24.86%, 16.32%~24.58%。

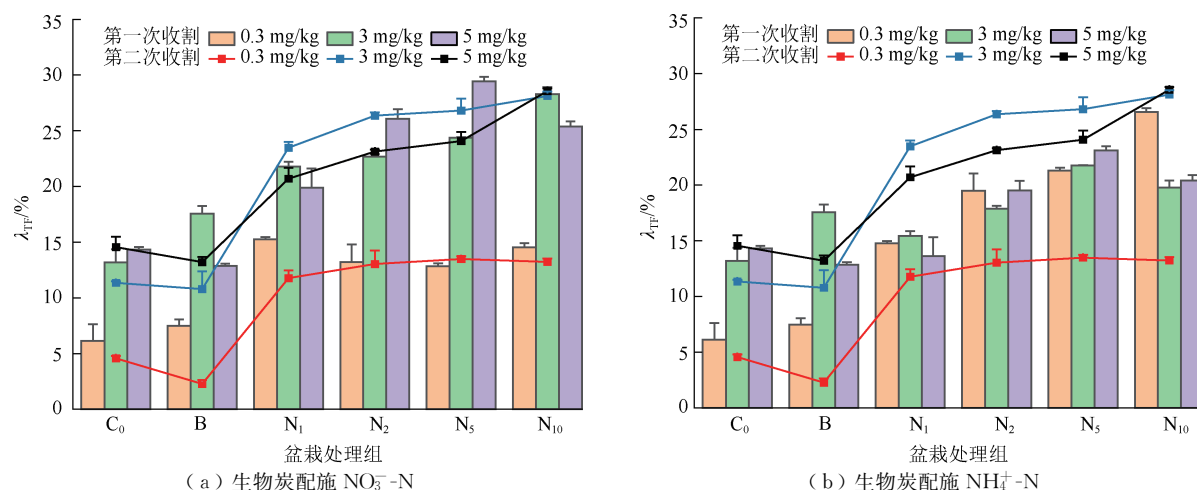


图 5 不同施氮量下黑麦草两次收割的转移系数

Fig.5 Transfer coefficient of ryegrass under different nitrogen application rates

在 0.3 mg/kg Cd 污染土壤中, 生物炭配施  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  时黑麦草对 Cd 的转移系数低于配施  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  时黑麦草对 Cd 的转移效率, 但是在 3, 5 mg/kg Cd 污染土壤中, 配施  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  对 Cd 的转移效率高于



配施  $\text{NH}_4^+$ -N 对 Cd 的转移率。结合图 5 可以看出,随着施氮量的增加,黑麦草的根和叶中 Cd 水平越高,即黑麦草中 Cd 的转移效率也就越高。相比之下,  $\text{C}_0$  组和 B 组中 Cd 的转移系数远低于  $\text{NO}_3^-$ -N 组和  $\text{NH}_4^+$ -N 组。 $\text{NO}_3^-$ -N 增施会增加 Cd 在根系伸长区的流动,增加 Cd 在黑麦草根、茎、叶中的积累<sup>[27]</sup>。而  $\text{NH}_4^+$ -N 与生物炭配施增加了 Cd 的固定和植物选择性的吸收,减少了 Cd 在植物体内的积累<sup>[28]</sup>。

如图 6 所示,生物炭与氮肥配施时,镉离子的浓度和氮肥用量都会对 Cd 的去除率产生一定的影响。3 种 Cd 污染水平下,配施  $\text{NO}_3^-$ -N 黑麦草对 Cd 的最大去除率分别可以达到 29.30%, 36.06% 和 31.09%, 而配施  $\text{NH}_4^+$ -N 黑麦草的最大去除率分别可以达到 20.45%, 25.81% 和 24.79%。 $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 配施都可以增加 Cd 的吸收、转运和积累,但是  $\text{NO}_3^-$ -N 对 Cd 的吸收和迁移比  $\text{NH}_4^+$ -N 的作用更明显。随着黑麦草种植时间的延长和氮肥施加量的积累,黑麦草对 Cd 的去除有逐渐降低的趋势。而在配施  $\text{NH}_4^+$ -N 土壤中, 5 mg/kg 污染土壤中 Cd 的去除率低于 0.3, 3 mg/kg 污染土壤中 Cd 的去除率。此外,施氮可以增加氮化合物的形成,增强 Cd 的转移系数、生物有效性和去除率<sup>[29]</sup>,黑麦草对氮-干物质-黑麦草去除率的交互作用证实了 Cd 从土壤转向黑麦草受土壤-植物-氮因素的共同调控<sup>[30]</sup>。

研究报道发现施氮可以改善植物根系的生长,影响土壤性质 (pH,  $\sigma$ ,  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  等)<sup>[32]</sup>。在本研究中,氮肥的增施,提高了黑麦草对 Cd 的去除。影响黑麦草中 Cd 的转移、生物有效性的主要因素,包括  $\text{H}^+$  释放、硝化过程、Cd 和阳离子竞争、土壤有机质分解等<sup>[31]</sup>,其中土壤中有有机酸等根系分泌物含量的增加,导致 pH 降低,是土壤中有有效态 Cd 增加的主要原因<sup>[32]</sup>。

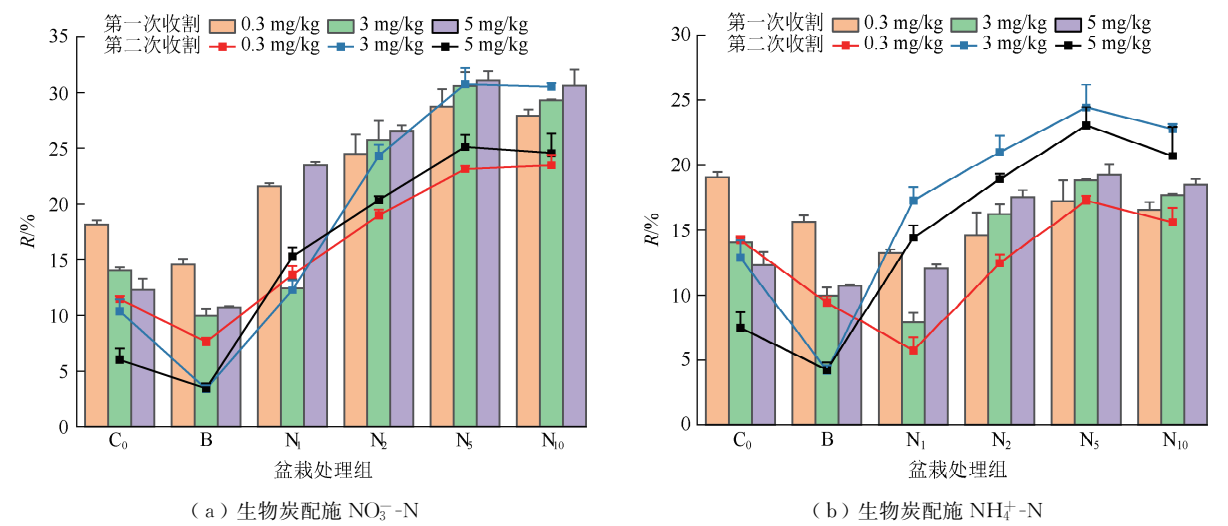


图 6 不同施氮量下黑麦草两次收割的去除率

Fig.6 Removal rate of ryegrass under different nitrogen application rates

### 3 结 论

- 研究探讨了生物炭配施不同形态氮肥对 Cd 有效性、富集和去除率的影响,主要结论为:
- 1)  $\text{NO}_3^-$ -N 与生物炭存在拮抗作用,增施  $\text{NO}_3^-$ -N 可以增加植物对 Cd 的富集和有效态镉的转化。 $\text{NH}_4^+$ -N 与生物炭存在协同作用,氮肥可以增加黑麦草对镉的富集,但却抑制有效 Cd 的转化,最终使黑麦草体内  $\lambda_{\text{BAC}}$  降低、 $\lambda_{\text{BCF}}$  增加。
  - 2)  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 与生物炭配施均可以加强黑麦草对 Cd 的富集和去除,且  $\text{NO}_3^-$ -N 对镉的富集、迁移和积累比  $\text{NH}_4^+$ -N 的效果更好。



3) 当  $m(\text{NO}_3^- - \text{N}) : m(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 10 : 1$  时, 土壤中 Cd 的修复效果可以达到最好; 而生物炭与  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  配施, 为了降低氮肥的毒害和损失, 施加量应控制在  $0.1 \sim 0.2 \text{ g/kg}$ 。

总体而言,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  组和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  组都可以积极改变土壤理化性质, 固定土壤有效 Cd。研究结果将有助于阐明植物和氮管理方法, 同时为生物炭与氮肥配施提供了合理的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  配比, 减少了资源损失, 提高了土壤的安全施用。

## 参考文献:

- [1] 王从梅, 王波. 重金属 Cd 污染土壤的植物修复研究[J]. 现代园艺, 2021, 44(2): 14-15.
- [2] 翟娟. 电动-吸附修复镉污染土壤实验研究[D]. 常州: 常州大学, 2021.
- [3] 陈诚, 李中宝, 邓楠鑫, 等. 植物对镉污染土壤的修复作用[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(1): 254-258.
- [4] 魏树和, 周启星, 王新. 超积累植物龙葵及其对镉的富集特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 167-171.
- [5] ZHANG H, DANG Z, ZHENG L C, et al. Remediation of soil co-contaminated with pyrene and cadmium by growing maize (*Zea mays* L.)[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2009, 6(2): 249-258.
- [6] LI N Y, LI Z A, FU Q L, et al. Agricultural technologies for enhancing the phytoremediation of cadmium-contaminated soil by *Amaranthus hypochondriacus* L[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(9): 1673.
- [7] 彭曦. 镉污染农田土壤植物修复的强化措施及其效果研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2020.
- [8] 董馨岚. 高羊茅、黑麦草对镉、锌复合污染土壤的修复潜力研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2020.
- [9] DE SOUZA J C J, NOGUEIROL R C, MONTEIRO F A. Nitrate and ammonium proportion plays a key role in copper phytoextraction, improving the antioxidant defense in Tanzania Guinea grass[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 171: 823-832.
- [10] 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 等. 长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2469-2479.
- [11] SUN F F, CHEN J F, CHEN F Y, et al. Influence of biochar remediation on *eisenia fetida* in Pb-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2022, 295: 133954.
- [12] 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.
- [13] TIAN X Q, WANG D, LI Z, et al. Influence of nitrogen forms, pH, and water levels on cadmium speciation and characteristics of cadmium uptake by rapeseed[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(9): 13612-13623.
- [14] YANG W H, LI C J, WANG S S, et al. Influence of biochar and biochar-based fertilizer on yield, quality of tea and microbial community in an acid tea orchard soil[J]. Applied Soil Ecology, 2021, 166: 104005.
- [15] LU H L, LI K W, NKOHI J N, et al. Effects of the increases in soil pH and pH buffering capacity induced by crop residue biochars on available Cd contents in acidic paddy soils[J]. Chemosphere, 2022, 301: 134674.
- [16] JIA Y H, LI J, ZENG X B, et al. The performance and mechanism of cadmium availability mitigation by biochars differ among soils with different pH: hints for the reasonable choice of passivators[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 312: 114903.
- [17] LUO M K, LIN H, HE Y H, et al. The influence of corncob-based biochar on remediation of arsenic and cadmium in yellow soil and cinnamon soil[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 717: 137014.
- [18] WANG J C, WANG H, CHEN J, et al. Xylem development, cadmium bioconcentration, and antioxidant defense in *populus euramericana* stems under combined conditions of nitrogen and cadmium[J]. Environmental and Experimental Botany, 2019, 164: 1-9.
- [19] HAN X Q, XIAO X Y, GUO Z H, et al. Release of cadmium in contaminated paddy soil amended with NPK fertil-

- izer and lime under water management[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 38-45.
- [20] ZHANG L, HE Y L, LIN D S, et al. Co-application of biochar and nitrogen fertilizer promotes rice performance, decreases cadmium availability, and shapes rhizosphere bacterial community in paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 308: 119624.
- [21] LIU W X, ZHANG C J, HU P J, et al. Influence of nitrogen form on the phytoextraction of cadmium by a newly discovered hyperaccumulator *carpobrotus rossii*[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(2): 1246-1253.
- [22] YOTSOVA E, DOBRIKOVA A, STEFANOV M, et al. Effects of cadmium on two wheat cultivars depending on different nitrogen supply[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2020, 155: 789-799.
- [23] LIU K H, LIANG J Y, ZHANG N N, et al. Global perspectives for biochar application in the remediation of heavy metal-contaminated soil: a bibliometric analysis over the past three decades[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2022: 1-15.
- [24] ZHANG S Y, DENG Y, FU S D, et al. Reduction mechanism of Cd accumulation in rice grain by Chinese milk vetch residue: insight into microbial community[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 202: 110908.
- [25] HASSAN M J, WANG F, ALI S, et al. Toxic effect of cadmium on rice as affected by nitrogen fertilizer form[J]. *Plant and Soil*, 2005, 277(1): 359-365.
- [26] DAI H P, WEI S H, SKUZA L. Effects of different soil pH and nitrogen fertilizers on *bidens pilosa* L. Cd accumulation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(9): 9403-9409.
- [27] WU Z C, ZHANG W J, XU S J, et al. Increasing ammonium nutrition as a strategy for inhibition of cadmium uptake and xylem transport in rice (*oryza sativa* L.) exposed to cadmium stress[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2018, 155: 734-741.
- [28] ZHAO R L, HUANG L H, PENG X, et al. Effect of different amounts of fruit peel-based activator combined with phosphate-solubilizing bacteria on enhancing phytoextraction of Cd from farmland soil by ryegrass[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120602.
- [29] WANG S K, NIU X Y, DI D L, et al. Nitrogen and sulfur fertilizers promote the absorption of lead and cadmium with *salix integra* Thunb. by increasing the bioavailability of heavy metals and regulating rhizosphere microbes[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 945847.
- [30] WANG Y L, XING W Q, LIANG X F, et al. Effects of exogenous additives on wheat Cd accumulation, soil Cd availability and physicochemical properties in Cd-contaminated agricultural soils: a meta-analysis[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 808: 152090.
- [31] ATA-UL-KARIM S T, CANG L, WANG Y J, et al. Interactions between nitrogen application and soil properties and their impacts on the transfer of cadmium from soil to wheat (*triticum aestivum* L.) grain[J]. *Geoderma*, 2020, 357: 113923.
- [32] MALLHI Z I, RIZWAN M, MANSHA A, et al. Citric acid enhances plant growth, photosynthesis, and phytoextraction of lead by alleviating the oxidative stress in castor beans [J]. *Plants (Basel, Switzerland)*, 2019, 8(11): 525.

(责任编辑:李艳,周安迪)