

弱碱性土壤中原位钝化联合叶面喷施 ZnO 对镉在不同品种小麦体内转运和积累的影响^①

吴求刚^{1,2}, 刘奇奇³, 刘笑生^{1,2}, 赵恒^{1,2}, 王新富^{1,2}, 秦云虎^{1,2}, 王彦君^{1,2}, 章梅^{1,2},
周俊^{3*}

(1 江苏地质矿产设计研究院(中国煤炭地质总局检测中心), 江苏徐州 221006; 2 中国煤炭地质总局煤系矿产资源重点实验室, 江苏徐州 221006; 3 土壤与农业可持续发展重点实验室(中国科学院), 南京 211135)

摘要: 为研究原位钝化联合叶面喷施 ZnO 对弱碱性土壤中镉(Cd)在不同小麦品种体内的转运和积累效应, 本研究通过大田试验, 评估了土壤施用铁尾矿和石灰、叶面喷施 ZnO, 以及两者联合应用对 3 个小麦品种籽粒中 Cd 积累的影响, 并分析了土壤中 Cd 不同形态的变化及其在小麦不同部位间的转运和富集规律。研究发现, 原位钝化联合叶面喷施 ZnO 有效降低了土壤 Cd 的生物有效性, 进而减少了小麦籽粒中的 Cd 含量, 尤其在对 Cd 积累能力较强的小麦品种中效果更为明显。相较于对照, 各处理使小麦籽粒 Cd 含量分别降低了 20.81% ~ 31.67%、2.48% ~ 11.39% 和 5.75% ~ 10.92%。此外, 原位钝化及其与叶面 ZnO 喷施的联合应用使土壤中 Cd 的有效态含量降低了 7.19% ~ 11.25%, 且土壤 pH 提高了 0.4 ~ 0.9 个单位。结果还表明, 该联合处理方法减少了 Cd 在土壤-小麦体系中的向上转运和积累, 并在不同小麦品种中对 Cd 的转运和积累产生了品种依赖性影响。本研究为通过农艺管理措施减少小麦对 Cd 的积累提供了策略。

关键词: 小麦; 原位钝化; 叶面喷施; 氧化锌; 弱碱性土壤; 镉污染

中图分类号: X173; S512 文献标志码: A

Effect of *in situ* Immobilization Remediation Combined with Foliar Spraying of ZnO on Transfer and Accumulation of Cd in Different Wheat Varieties in Weakly Alkaline Soil

WU Qiugang^{1,2}, LIU Qiqi³, LIU Xiaosheng^{1,2}, ZHAO Heng^{1,2}, WANG Xinfu^{1,2}, QIN Yunhu^{1,2}, WANG Yanjun^{1,2}, ZHANG Mei^{1,2},
ZHOU Jun^{3*}

(1 Jiangsu Design Institute of Geology for Mineral Resources (Testing Center of China National Administration of Coal Geology),
Xuzhou, Jiangsu 221006, China; 2 Key Laboratory of Coal Resources and Mineral Resources, China National Administration of
Coal Geology, Xuzhou, Jiangsu 221006, China; 3 Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of
Sciences, Nanjing 211135, China)

Abstract: In order to explore the effect of *in situ* immobilization remediation combined with foliar spraying of ZnO on the transport and accumulation of cadmium (Cd) in different wheat cultivars in a weakly alkaline soil. In this study, the effects of applying iron tailings and lime into soil, foliar spraying of ZnO, and the combination of the two on the accumulation of Cd in the kernels of three wheat varieties were evaluated through a field experiment, and the changes of different forms of Cd in the soil as well as its transport and enrichment patterns among different parts of the wheat were analyzed. It was found that *in situ* immobilization combined with foliar spraying of ZnO effectively reduced the bioavailability of soil Cd, which in turn reduced Cd content in wheat kernels, especially in wheat varieties with high capacity for Cd accumulation. Compared to the control, the treatments reduced Cd content in wheat grains by 20.81%–31.67%, 2.48%–11.39% and 5.75%–10.92%, respectively. In addition, *in situ* immobilization and its combined application with foliar spraying of ZnO reduced the availability of Cd in soil by

①基金项目: 徐州市重点研发计划(社会发展)项目(KC21149)、江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(BE2023855)和江苏地质矿产设计研究院(中能化江苏地质矿产设计研究院有限公司)科技项目(JSY-2024-J01-1)资助。

* 通讯作者(zhoujun@issas.ac.cn)

作者简介: 吴求刚(1991—), 男, 安徽铜陵人, 硕士, 工程师, 主要从事土壤重金属污染防治及固废综合利用方向的研究。E-mail: 1010902158@qq.com

7.19%–11.25% and increased soil pH by 0.4–0.9 units. The results also showed that the combined treatment reduced the upward translocation and accumulation of Cd in the soil-wheat system and had a variety-dependent effect on Cd translocation and accumulation in different wheat varieties. This study provides a strategy to reduce the accumulation of Cd in wheat through agronomic management practices.

Key words: Wheat; *In situ* immobilization remediation; Foliar spraying; ZnO; Weakly alkaline soil; Cadmium pollution

土壤重金属污染是近年来备受关注的环境问题,其中农田土壤镉(Cd)含量超标是当前亟需解决的土壤污染问题之一。重金属 Cd 具有高毒性、难降解、易积累等特点,会对生态环境造成危害,并严重威胁人类健康^[1-5]。因此,农田土壤 Cd 的防治对于土壤修复和治理来说具有十分重要的意义。近年来,原位钝化修复技术因其成本低、修复效率高和钝化剂易获取等优点,逐渐成为了解决土壤 Cd 污染的一种重要方法。原位钝化技术主要是通过土施钝化材料,使土壤 Cd 发生氧化还原、离子交换、沉淀、吸附和络合等物理或化学反应,大幅度降低 Cd 的有效态含量,从而降低其生物有效性,最终抑制其向食物链的迁移和转化^[6-9]。目前国内关于土壤 Cd 原位钝化技术的研究主要针对南方酸性土壤,其可大幅提高土壤 pH,降低土壤 Cd 的有效态含量,从而降低农作物对 Cd 的吸收。如已有研究^[10-13]报道在酸性 Cd 污染土壤中通过土施海泡石、微/纳米羟基磷灰石、生物质炭、沸石、磷矿石等材料均可以不同程度降低土壤中有效态 Cd 的含量,降低其生物活性。而在我国北方,土壤 pH 主要呈中性或弱碱性,少量施加碱性钝化剂可能难以降低农作物对 Cd 的吸收和积累,但大量施用又可能导致土壤 pH 大幅提高,并可能引发土壤板结、土壤盐渍化等风险^[14-15]。因此,针对我国北方弱碱性土壤 Cd 污染的防治,可采用原位钝化联合其他措施,既可以减少对土壤体系的影响,同时又增加对弱碱性土壤中 Cd 污染的治理效果。

此外,不少研究^[16-18]发现叶面喷施阻控剂可以有效降低植物对重金属的吸收和转运,因此关于植物叶面喷施阻控剂抑制重金属吸收的研究也逐渐受到广大研究者的关注。该方法直接应用于植物叶片表面,对其他部位的影响较小,具有较好的局部针对性,与土壤修复等方法相比,叶面喷施可减少对土壤的干扰和破坏,降低破坏土壤生态系统的风险。此外,叶面喷施技术操作简单,易于实施和管理,并且所需的设备和材料成本相对较低,可在一定程度上降低阻控重金属吸收的成本。有研究^[19-21]发现通过植物叶片施加 Zn 肥可以增加植物体内的 Zn 水平,而植物中较高的 Zn 水平可以抑制植物对 Cd 的吸收,从而降低 Cd 在

植物籽实中积累。Zn 是小麦植株各部位必需的微量元素,参与植物体内多种酶的合成,并对小麦根系的 Cd 转运蛋白有一定的影响,对减轻小麦体内 Cd 的转运和积累具有重要的作用^[22],因此,叶面喷施含 Zn 阻控剂在重金属 Cd 污染治理中具有一定的应用潜力。

小麦是我国北方地区主要的粮食作物之一,相较于其他谷类农作物,小麦籽粒对 Cd 的富集能力较强^[18]。因此,农田土壤 Cd 含量超标对我国北方小麦食品安全产生了严重威胁。目前,针对我国北方弱碱性土壤 Cd 的防治,尤其是探究原位钝化联合叶面喷施 ZnO 对弱碱性土壤中 Cd 在不同品种小麦体内转运和积累效应等的相关研究鲜有报道。基于此,本文通过大田试验考察土壤施用铁尾矿和石灰、叶面喷施 ZnO 及原位钝化联合叶面喷施 ZnO 对 3 个小麦品种籽粒 Cd 积累量的影响,并分析土壤中 Cd 不同形态的变化及其在小麦不同部位间的转运和富集规律。研究成果可为我国北方弱碱性土壤 Cd 的防治以及减少碱性钝化剂对弱碱性土壤环境的影响提供理论支撑,并可为弱碱性土壤重金属超标农田修复提供集低积累小麦品种选择、土壤钝化和农艺调控于一体的高效技术方案。

1 材料与方法

1.1 供试材料及试验田土壤理化性质

试验所用铁尾矿和石灰均购自安徽金日盛矿业有限责任公司,铁尾矿 pH>12, Cd 含量为 80.0 μg/kg, Si 含量(以 SiO₂计)为 41.0%; 石灰 pH>12, Cd 含量为 230.0 μg/kg, Ca 含量(以 CaO 计)为 68.5%; 以上材料均研磨至粒径 75 μm, 其主要化学成分见表 1。叶面喷施所用 ZnO 购自上海科延实业有限公司,纯度 99.9%,粒径 (30±5) nm; 配置 ZnO 所用吐温 80 溶液购自西陇科学股份有限公司,化学纯,密度为 1.1 g/mL, pH 为 5.0~7.0。

供试小麦均选取沿淮地区广泛种植的小麦品种,根据前期团队研究成果,选择了 3 种 Cd 积累能力各不相同的小麦品种,分别为烟农 19(高积累)、周麦 36(中等积累)和华伟 305(低积累),其具体品种特点见表 2。

表 1 土壤添加剂主要化学成分(%)
Table 1 Main chemical composition of soil additives

材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	其他
铁尾矿	41.0	11.7	5.6	14.9	12.0	3.4	11.4
石灰	2.8	2.2	0.3	68.5	1.6	0.0	24.6

表 2 试验种植小麦品种特点
Table 2 Agronomic characteristics of wheat used in experiment

品种	株高(cm)	千粒重(g)	产量(t/hm ²)
烟农 19	68.4 ± 2.1	41.8 ± 1.8	10.0 ± 0.3
周麦 36	62.3 ± 4.0	35.6 ± 4.0	8.7 ± 1.3
华伟 305	63.6 ± 2.5	36.7 ± 2.8	9.3 ± 0.8

试验田位于江苏省徐州市某区, 该试验田为弱碱性 Cd 污染农田, 土壤质地为砂质壤土, pH 为 7.2 ± 0.4, 氮磷较为丰富而钾较缺, 其碱解氮、有效磷和速效钾含量分别为 138.6、91.4 和 16.2 mg/kg; 根据《中国土壤普查技术》^[23], 其有效磷养分水平达到一级, 碱解氮达到二级, 而有效钾仅达六级。土壤 Cd 总量为 750.0 μg/kg, 达到 GB 15618—2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[24]筛选值的 2.5 倍, 存在较大的环境风险。

1.2 试验设计与试剂配置

试验 Cd 钝化剂选择铁尾矿和石灰 2 种土壤添加剂, 每个小麦品种设置空白 (CK)、单一铁尾矿处理 (T)、单一石灰处理 (S)、叶面喷施 ZnO (PS)、铁尾矿+叶面喷施 ZnO (T-PS) 和石灰+叶面喷施 ZnO (S-PS) 6 个处理, 每个处理 3 次重复, 共 18 个小区随机区组排列, 每个小区间隔 1 m, 各小区面积为 4 m² (2 m × 2 m)。铁尾矿和石灰的土壤施加时间为小麦播种前两周, 添加量为小区内表层(0 ~ 20 cm)土壤质量的 0.2%, 再利用农业机械翻耕搅拌混合均匀。叶面喷施所用的 ZnO 溶液浓度为 25.0 mg/L, 分别于小麦拔节期和灌浆期各喷施一次, 各小区喷施量均为 250.0 mL。

ZnO 溶液配置: 准确称取 25.0 mg ZnO 溶解于 1 L 溶有 1.0% Tween 80 的去离子水中, 为增强粒子的分散性, 超声振荡 30 min, 配制成 25.0 mg/L 的 ZnO 溶液。

1.3 样品采集与测定分析

小麦成熟期在每个小区按对角线选定 5 个取样点采集小麦样品, 每个取样点采集 5 株, 各小区共采集 25 株, 分出根、茎、叶和籽粒清洗后置于烘箱中(70 ~ 80 °C)烘干, 经粉碎过筛(80 ~ 100 目)后待测试分析; 土壤样品分别于小麦种植前和小麦成熟期采用

对角线取样法采集表层(0 ~ 20 cm)土壤, 经风干、过 60 目筛后待进一步分析。

土壤及添加剂 pH 根据 $m: V=1: 2.5$ 加入无 CO₂ 蒸馏水, 使用实验室 pH 计(PHS-3C)测定; 土壤有效磷、水解性氮、速效钾及土壤 Cd 总量等参照鲁如坤^[25]的方法进行测定; 土壤 Cd 有效态根据 HJ 804—2016《土壤 8 种有效态元素的测定》标准^[26]提取, 采用电感耦合等离子体光谱仪(iCAP-7400)测定; 土壤 Cd 形态分级提取参照 Tessier 等^[27]提出的方法对土壤重金属 Cd 进行连续分级提取, 采用电感耦合等离子体光谱仪(iCAP-7400)测定。小麦植株样品中的 Cd 含量通过 HNO₃-HClO₄($V: V=4: 1$)消解后, 使用电感耦合等离子体光谱仪(iCAP-7400)测定。

1.4 质量控制与保证

试验过程中土壤样品 Cd 含量测定以购自津标(天津)计量检测有限公司和中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所的土壤标准物质(GBW(E) ASA-9、GBW07408)进行误差校正。小麦植株样品中的 Cd 含量测定使用购于北京物理与地球化学研究所的分析标准物质柑橘叶(GBW10020)以及空白样对实验误差进行校正。

1.5 数据处理与统计分析

小麦植株 Cd 的富集系数(BCF)和转运系数(TF)根据 Rezapour 等^[28]计算, 其计算公式为:

$$BCF_M = \text{小麦地上 M 部位 Cd 含量} / \text{土壤 Cd 总量} \quad (1)$$

$$TF_{M-N} = \text{小麦 N 部位 Cd 含量} / \text{小麦 M 部位 Cd 含量} \quad (2)$$

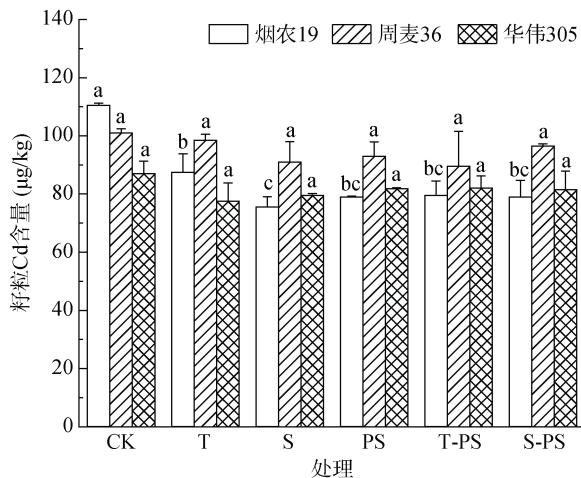
试验数据使用 Excel 2019 软件整理, Origin 2019 软件作图, 差异显著性采用 SPSS 软件分析。

2 结果与分析

2.1 不同处理对小麦籽粒 Cd 含量的影响

小麦籽粒 Cd 含量见图 1, 烟农 19 品种 CK 小麦籽粒中 Cd 含量为 110.5 μg/kg, 超出 WHO 规定的谷物 Cd 安全值(100 μg/kg), 超标率达 10.5%。相较于 CK, 所有处理均显著降低烟农 19 籽粒中的 Cd 含量, 经 T、S、PS、T-PS 以及 S-PS 处理后, 烟农 19 籽粒

Cd 含量各降为 87.5、75.5、79.0、79.5 和 79.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，全部低于 WHO 规定的谷物 Cd 安全值，且分别较 CK 降低 20.8%、31.7%、28.5%、28.1% 和 28.5%。由此可见，烟农 19 小麦品种籽粒对 Cd 的积累较高，而 S 处理对烟农 19 穗粒 Cd 的降低率最高，PS、T-PS 和 S-PS 处理效果次之，T 处理效果最低。



(图中小写字母不同表示同一小麦品种不同处理间差异显著($P<0.05$))

图 1 不同处理小麦籽粒 Cd 含量

Fig. 1 Concentrations of Cd in wheat grains under different treatments

周麦 36 品种 CK 小麦籽粒 Cd 含量为 101.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，与 WHO 规定的谷物 Cd 安全值相近，高出 1.00%。总体上，较于 CK，所有处理虽然可以不同程度降低周麦 36 品种籽粒中的 Cd 含量，但各处理间差异并不显著。经 T、S、PS、T-PS 以及 S-PS 处理后，周麦 36 品种籽粒 Cd 含量各降为 98.5、91.0、93.0、89.5 和 96.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，均降至 WHO 规定的谷物 Cd 安全值以下，且分别较 CK 降低 2.5%、9.9%、7.9%、11.4% 和 4.5%。可以看出，铁尾矿联合叶面喷施 ZnO 处理 (T-PS) 对周麦 36 小麦籽粒 Cd 降低率最高，其他处理对周麦 36 穗粒 Cd 降低率效果表现为 S>PS>S-PS>T。

华伟 305 品种 CK 小麦籽粒 Cd 含量为 87.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，明显低于 WHO 规定的谷物 Cd 安全值，相较烟农 19 和周麦 36 品种，华伟 305 穗粒 Cd 积累量最低。总体上，较于 CK，所有处理虽然可以不同程度降低华伟 305 品种籽粒中的 Cd 含量，但各处理间差异并不显著，这与不同处理对周麦 36 品种籽粒 Cd 的影响情况相似。经 T、S、PS、T-PS 以及 S-PS 处理后，华伟 305 品种籽粒 Cd 含量各降为 77.5、79.5、81.8、82.0 和 81.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，各比 CK 降低 10.9%、8.6%、6.0%、5.7% 和 6.3%。因此，T 处理对华伟 305 小麦籽粒

Cd 的降低率最高，S 处理次之。

2.2 叶面喷施 ZnO 对 Cd 在小麦植株不同部位积累和转移的影响

PS 处理后 3 种小麦植株不同部位 Cd 含量测定结果见图 2。总体而言，Cd 在小麦各部位含量表现为根>叶>茎>籽粒。相较于 CK，叶面喷施 ZnO 可显著降低烟农 19 品种茎和籽粒的 Cd 含量，但同时增加了其叶中 Cd 含量，对其根部 Cd 含量没有显著影响(图 2A)；其中，CK 的根、茎、叶和籽粒 Cd 含量分别为 855.6、107.0、149.6 和 110.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PS 处理后其茎和籽粒中 Cd 含量较 CK 显著降至 91.7 和 79.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，降低率为 14.3% 和 28.5%，而叶中 Cd 含量(170.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)较 CK 增加了 13.6%，根部 Cd 含量为 861.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对于周麦 36，其 CK 根、茎、叶和籽粒中的 Cd 含量分别为 960.9、132.3、156.7 和 101.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (图 2B)；PS 处理小麦根、茎和叶中的 Cd 含量较 CK 显著降低，分别为 930.9、98.8 和 126.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，降低率分别为 3.1%、25.3% 和 19.5%，其籽粒 Cd 含量为 93.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，较 CK 差异不显著。叶面喷施 ZnO 对华伟 305 品种各部位 Cd 含量的影响与周麦 36 相似(图 2C)。

为了进一步研究叶面喷施 ZnO 对小麦植株各部位 Cd 自下而上的转运能力和小麦根系对土壤 Cd 的吸收能力的影响，计算 Cd 从土壤到植株各部位的转运系数(TF)和生物富集系数(BCF)，结果见表 3。总体上，CK 中 3 个品种的 Cd 转运因子均表现为 TF(茎-叶)>TF(茎-籽)>TF(叶-籽)>TF(根-茎)，其 Cd 富集系数均表现为 BCF(根)>BCF(叶)>BCF(茎)>BCF(籽)，其中烟农 19 的 TF(茎-叶)、TF(叶-籽)、TF(茎-籽)和 BCF(籽)最高，周麦 36 的 TF(根-茎)、BCF(茎)和 BCF(叶)最高；华伟 305 的 TF(根-茎)、TF(茎-叶)、TF(叶-籽)和 TF(茎-籽)均较低，而 BCF(根)最高。

相较于 CK，PS 处理显著降低了烟农 19 品种的 TF(根-茎)、TF(叶-籽)、TF(茎-籽)、BCF(茎)和 BCF(籽)，降低率分别为 14.8%、37.0%、17.2%、14.3% 和 28.4%，而其 BCF(根)较于 CK 差异不显著。PS 处理使周麦 36 品种的 TF(根-茎)、BCF(茎)、BCF(叶)和 BCF(籽)较 CK 分别显著降低了 22.9%、25.4%、19.5% 和 7.9%，而其 TF(茎-叶)、TF(叶-籽)和 BCF(根)较于 CK 差异并不显著。相较于 CK，PS 处理使华伟 305 品种所有部位的富集系数均显著降低，降低率分别为 20.3%、30.2%、26.7% 和 6.0%，但其 TF(茎-叶)较于 CK 差异并不显著。

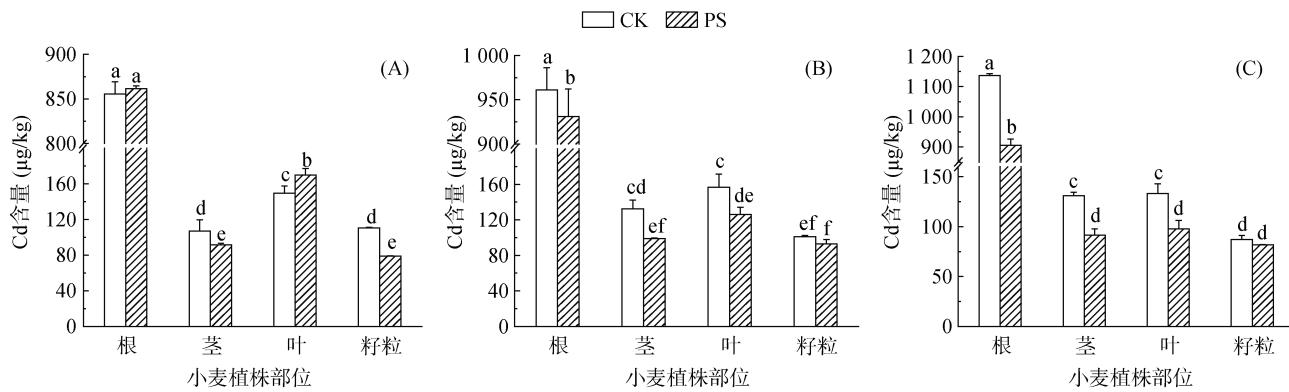
(A: 烟农 19; B: 周麦 39; C: 华伟 305。图中小写字母不同表示差异显著($P<0.05$))图 2 小麦植株不同部位 Cd 含量
Fig. 2 Concentrations of Cd in different parts of wheat

表 3 小麦植株各部位 Cd 的转运系数(TF)及富集系数(BCF)

Table 3 Transfer factors (TF) and bioconcentration factors (BCF) of Cd in different parts of wheat

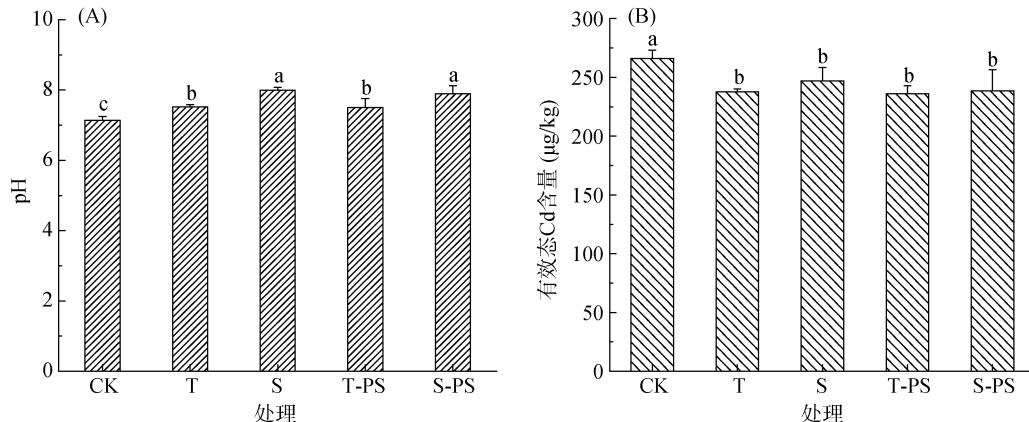
系数	烟农 19		周麦 36		华伟 305	
	CK	PS	CK	PS	CK	PS
TF(根-茎)	0.125 ± 0.01 ab	0.106 ± 0.00 cd	0.138 ± 0.01 a	0.106 ± 0.00 cd	0.115 ± 0.00 bc	0.101 ± 0.01 d
TF(茎-叶)	1.418 ± 0.24 b	1.856 ± 0.10 a	1.183 ± 0.03 cd	1.277 ± 0.08 bc	1.016 ± 0.07 d	1.067 ± 0.02 cd
TF(叶-籽)	0.740 ± 0.04 b	0.466 ± 0.02 c	0.649 ± 0.07 b	0.738 ± 0.02 b	0.657 ± 0.07 b	0.842 ± 0.08 a
TF(茎-籽)	1.043 ± 0.13 a	0.864 ± 0.02 bc	0.766 ± 0.06 cd	0.942 ± 0.03 ab	0.664 ± 0.02 d	0.897 ± 0.07 b
BCF(根)	1.141 ± 0.02 d	1.148 ± 0.00 d	1.281 ± 0.03 b	1.241 ± 0.04 bc	1.515 ± 0.01 a	1.207 ± 0.03 c
BCF(茎)	0.143 ± 0.02 b	0.122 ± 0.00 c	0.176 ± 0.01 a	0.132 ± 0.00 bc	0.175 ± 0.00 a	0.122 ± 0.01 c
BCF(叶)	0.199 ± 0.01 bc	0.227 ± 0.01 a	0.209 ± 0.02 ab	0.168 ± 0.01 d	0.177 ± 0.01 cd	0.130 ± 0.01 e
BCF(籽)	0.147 ± 0.00 a	0.106 ± 0.00 e	0.135 ± 0.00 b	0.124 ± 0.01 c	0.116 ± 0.00 d	0.109 ± 0.00 e

注: $n=3$; 同一行数据小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

2.3 原位钝化及其联合叶面喷施 ZnO 对土壤 pH 及 Cd 形态变化的影响

图 3 为土壤 pH 及有效态 Cd 含量测定结果, 由图 3A 可知, CK 土壤 pH 为 7.1, 相较于 CK, T、S、T-PS 以及 S-PS 处理均显著提高了表层土壤的 pH, 分别为 7.5、8.0、7.5 和 7.9, 比 CK 分别提高了 0.4、

0.9、0.4 和 0.8 个单位。此外, T-PS 和 S-PS 处理土壤 pH 相较于 T 和 S 处理差异不显著, 即叶面喷施 ZnO 对土壤 pH 无影响, 土壤 pH 的变化主要受铁尾矿和石灰处理的影响。由图 3B 可知, CK 土壤 Cd 有效态含量最高, 其含量高达 266.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 总体上所有处理均可一定程度降低土壤 Cd 的有效态含量, 其中

(图中小写字母不同表示处理间差异显著($P<0.05$))图 3 土壤 pH 及有效态 Cd 含量
Fig. 3 pH values and Cd availability in soil

T-PS 处理效果最好, 其有效态 Cd 含量降至 236.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 较 CK 降低 11.2%; T 处理效果次之, 其土壤 Cd 有效态含量为 237.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 较 CK 降低 10.6%; S 和 S-PS 处理土壤 Cd 有效态含量分别为 246.9 和 238.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 较 CK 分别降低了 7.2% 和 10.3%。

为进一步探究原位钝化及其联合叶面喷施 ZnO 处理对土壤 Cd 各形态的影响, 对其土壤样品进行 Cd 形态分级提取, 主要分为离子交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CA)、铁锰氧化物结合态(Fe-Mn)、有机结合态(OM)和残渣态(RES) 5 种形态, 土壤 Cd 形态分级提取测定结果见图 4。

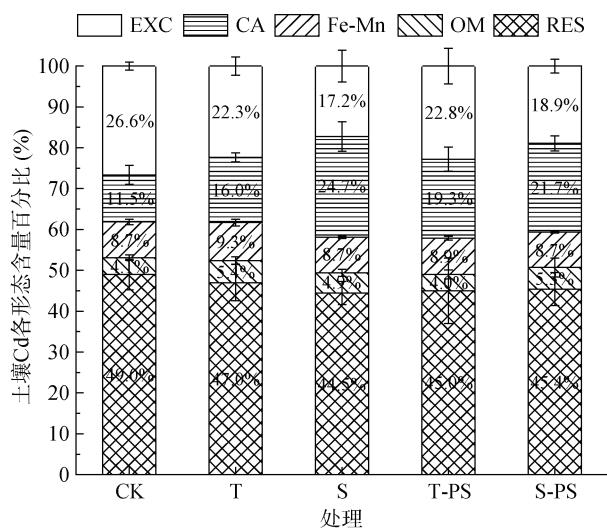


图 4 土壤 Cd 形态分级提取结果

Fig. 4 Morphologically-graded extraction results of Cd in soil

由图 4 可以看出, 总体上, 相较于 CK, T、S、T-PS 以及 S-PS 处理主要降低了活性最高的 EXC 态 Cd 含量, 增加了中度活性的 CA 态 Cd 含量, 而对土壤 Cd 的 Fe-Mn 态、OM 态及 RES 态含量影响并不显著。所有处理中, CK 土壤中 EXC 态 Cd 含量最高, 为 199.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占土壤总 Cd 含量 26.6%, CA 态 Cd 含量最低, 为 86.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占土壤总 Cd 含量 11.5%; T 处理土壤 Cd 的 EXC 态(167.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 CA 态(119.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)各占总 Cd 的 22.3% 和 16.0%, 且各较于 CK 降低和增加了 32.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 33.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。同时, T-PS 处理、S 处理和 S-PS 处理土壤 Cd 的 EXC 态和 CA 态含量变化情况均与 T 处理相似。

此外, T-PS 处理和 S-PS 处理土壤 EXC 态 Cd 含量相较于 T 和 S 处理分别增加了 3.4 和 12.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 同时, T-PS 处理土壤 CA 态 Cd 含量较 T 处理增加了 21.0%, S-PS 处理土壤的 CA 态 Cd 含量较 S 处理降低了 12.3%。

3 讨论

本研究结果表明, 原位钝化联合叶面喷施 ZnO 可以降低土壤 Cd 的生物有效性, 同时对小麦体内的部分转运系数和富集系数产生不同程度的影响, 从而减少 Cd 在小麦体内自下而上的转运和积累, 并最终降低小麦籽粒中的 Cd 含量。本研究通过添加铁尾矿和石灰, 发现两者均可不同程度提高土壤 pH, 同时一定程度降低土壤 Cd 活性最高的 EXC 态含量, 增加中度活性的 CA 态含量, 并显著降低其有效态含量。这是因为本次试验投加的铁尾矿和石灰两者 pH 较高($\text{pH} > 12$), 从而提高了土壤 pH, 提升了土壤体系的负电荷量, 增加了土壤体系对 Cd^{2+} 的吸附能力, 并促进 Cd^{2+} 形成碳酸盐或氢氧化物等难溶性沉淀^[29]; 这也可能是导致土壤 Cd 的碳酸盐结合态含量增加, 而对残渣态 Cd 含量未产生显著影响的原因之一。因此两者施加于土壤后均可一定程度降低 Cd 的生物有效性, 从而减少 Cd 在土壤-小麦体系的迁移和转化。此外, 相较于空白, 叶面喷施 ZnO 可对 Cd 在烟农 19、周麦 36 和华伟 305 体内的部分转运系数和富集系数产生不同程度的降低效果, 并最终降低小麦籽粒 Cd 的积累量。Qin 等^[30]研究也发现相似情况, 原因可能为: ①由于 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 有相似的外层电子结构, 化学性质相似, 因此, 当小麦根系从土壤吸收金属离子时, 小麦体内的 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 存在着拮抗关系, Zn^{2+} 含量的增加可能会减少小麦根系的转运蛋白的结合点位, 从而对 Cd^{2+} 从根部向籽粒的转运产生抑制作用^[31]; ②叶面喷施 ZnO 还可能对小麦的蒸腾作用产生一定的抑制性, 进而对 Cd 在小麦体内的吸收、转运和二次分配产生一定影响^[32-33]; ③小麦体内的细胞壁中可能含有[Si-半纤维素-Zn]等络合物, 从土壤转运至小麦体内的 Cd^{2+} 可能与该络合物发生共沉淀反应, 从而被固定在小麦的细胞壁中^[34-35], Zn 元素的增加可能会促进小麦细胞壁中的[Si-半纤维素-Zn]络合物的合成, 从而抑制了 Cd 在小麦体内的转运和富集。

同时, 本研究发现叶面喷施 ZnO 对 Cd 在不同品种小麦各部位间的转运及积累的影响因小麦品种不同而表现出一定的差异性, 这可能与 Cd 在不同小麦品种各不同部位间的转运和富集特性存在一定的差异有关。Zhou 等^[36]研究表明小麦对重金属离子具有不同的吸收、富集和转运机制, 该机制主要取决于小麦的品种特性。另外, 小麦籽粒对 Cd 积累能力越强(如烟农 19), 则原位钝化联合叶面喷施 ZnO 对其籽

粒 Cd 含量的降低效果越显著, 这可能是因为 Cd 低积累小麦籽粒中的 Cd 含量已经处于较低水平, 原位钝化联合叶面喷施 ZnO 难以更大幅度降低其籽粒中的 Cd 含量, 而对 Cd 高积累品种则会产生更显著的降低效果。因此, 本研究试验田可选择种植 Cd 低积累品种小麦(如华伟 305 品种)即可大幅降低小麦籽粒 Cd 积累量, 但种植其他高积累品种或在其他 Cd 污染风险更高的弱碱性土壤中, 原位钝化联合叶面喷施 ZnO 处理可能会对小麦籽粒 Cd 积累产生更明显的抑制效果。

此外, 综合土壤 pH 测定及 Cd 形态提取结果可知, 叶面喷施 ZnO 对土壤 pH 几乎无影响, 这说明土壤 pH 的变化主要受铁尾矿和石灰处理的影响, 且铁尾矿对土壤 pH 的影响低于石灰, 考虑到石灰中 Cd 含量远高于铁尾矿, 长期施用可能会导致土壤 Cd 含量增加, 在弱碱性土壤中应尽量避免或减少此类石灰的使用。原位钝化联合叶面喷施 ZnO 处理(T-PS 和 S-PS)土壤的高活性 EXC 态 Cd 含量较两个单一原位钝化处理(T 和 S)有不同程度的增加, 这可能是因为叶面喷施 ZnO 后降低了小麦对 Cd 的吸收, 从而减少土壤活性态 Cd 向小麦植株体内的迁移, 因此会增加土壤活性较高的 EXC 态 Cd 含量, 这在一定程度上进一步说明了原位钝化联合叶面喷施 ZnO 对小麦根系从土壤吸收 Cd 过程较单一钝化处理有更好的抑制作用。因此, 在后续的研究中可以通过减少碱性钝化剂施加量和增加叶面喷施阻控剂量或次数, 既能减少对土壤环境影响同时又提升对小麦籽粒 Cd 积累量的降低效果。

4 结论

1) 通过实施原位钝化联合叶面喷施 ZnO 的策略, 显著降低了弱碱性土壤中 Cd 的生物有效性, 并有效减少了 Cd 在 3 种小麦品种体内的转运和富集, 进而降低了籽粒中 Cd 的含量。

2) 在对 Cd 积累能力较强的小麦品种(如烟农 19)的应用中, 原位钝化联合叶面喷施 ZnO 在减少籽粒 Cd 含量方面的效果尤为突出。同时, 叶面喷施 ZnO 对 Cd 在小麦各部位的转运和积累作用因小麦品种而异, 表明品种特性对 Cd 积累有显著影响。

3) 综合评估不同处理对土壤 pH 及 Cd 活性的影响, 以及对小麦植株 Cd 转运和富集的作用, 种植 Cd 低积累品种(如华伟 305)或对其他品种采用铁尾矿施用与叶面 ZnO 喷施的组合措施, 是控制 Cd 积累的有效管理策略。特别是在 Cd 污染风险较高的北方弱碱

性土壤中, 结合华伟 305 品种、铁尾矿施用和叶面 ZnO 喷施的综合防治模式, 可能成为整合低积累小麦品种选择、土壤钝化和农艺调控的高效技术方案。

参考文献:

- [1] 陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 261–272.
- [2] Chen H Y, Yuan X Y, Li T Y, et al. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil–crop systems of the industrialization region, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 126: 193–201.
- [3] 张力浩, 白姣杰, 田瑞云, 等. 中国北方碱性农田土壤镉污染修复: 现状与挑战[J]. 土壤学报, 2024, 61(2): 348–360.
- [4] Obiora S C, Chukwu A, Davies T C. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb–Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria[J]. Journal of African Earth Sciences, 2016, 116: 182–189.
- [5] 崔红标, 吴求刚, 张雪, 等. 粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化[J]. 土壤, 2016, 48(5): 971–977.
- [6] 余琼阳, 李婉怡, 张宁, 等. 农田土壤重金属污染现状与安全利用技术研究进展[J]. 土壤, 2024, 56(2): 229–241.
- [7] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils—To mobilize or to immobilize?[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266: 141–166.
- [8] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the *in situ* remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 116(1/2/3): 513–528.
- [9] Rahman I M M, Begum Z A, Sawai H. Solidification/stabilization: A remedial option for metal-contaminated soils// Hasegawa H, Rahman I M M, Rahman M A. Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils[M]. Tokyo: Springer Japan, 2016.
- [10] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, et al. Assessment of natural sepiolite on cadmium stabilization, microbial communities, and enzyme activities in acidic soil[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(5): 3290–3299.
- [11] Dong A L, Ye X X, Li H Y, et al. Micro/nanostructured hydroxyapatite structurally enhances the immobilization for Cu and Cd in contaminated soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(8): 2030–2040.
- [12] Xu C, Chen H X, Xiang Q, et al. Effect of peanut shell and wheat straw biochar on the availability of Cd and Pb in a soil–rice (*Oryza sativa* L.) system[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(2): 1147–1156.
- [13] Bashir S, Shaaban M, Hussain Q, et al. Influence of organic and inorganic passivators on Cd and Pb stabilization and microbial biomass in a contaminated paddy soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(9): 2948–2959.

- [14] Wang F, Wang Z H, Kou C L, et al. Responses of wheat yield, macro- and micro-nutrients, and heavy metals in soil and wheat following the application of manure compost on the North China Plain[J]. *PLoS One*, 2016, 11(1): e0146453.
- [15] Zhao S C, Qiu S J, He P. Changes of heavy metals in soil and wheat grain under long-term environmental impact and fertilization practices in North China[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2018, 41(15): 1970–1979.
- [16] 段雪娇, 马倩倩, 武均, 等. 土壤镉污染条件下叶面施肥对生菜镉积累的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2023(4): 170–177.
- [17] 刘奇, 王晟, 赵炫越, 等. 不同叶面阻控剂对玉米 Cd/Pb 积累与转运差异研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1247–1256.
- [18] Rizwan M, Ali S, Zaheer Akbar M, et al. Foliar application of aspartic acid lowers cadmium uptake and Cd-induced oxidative stress in rice under Cd stress[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(27): 21938–21947.
- [19] 代晶晶, 徐应明, 王林, 等. 不同锌营养下喷施锌肥对油菜生长和元素含量的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1017–1025.
- [20] Wang H, Xu C, Luo Z C, et al. Foliar application of Zn can reduce Cd concentrations in rice (*Oryza sativa* L.) under field conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(29): 29287–29294.
- [21] Zhu J H, Li J F, Shen Y, et al. Mechanism of zinc oxide nanoparticle entry into wheat seedling leaves[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(12): 3901–3913.
- [22] Liu Y M, Liu D Y, Zhao Q Y, et al. Zinc fractions in soils and uptake in winter wheat as affected by repeated applications of zinc fertilizer[J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 200: 104612.
- [23] 全国土壤普查办公室. 中国土壤普查技术[M]. 北京: 农业出版社, 1992.
- [24] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [25] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 2000.
- [26] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 804—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [27] 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.
- [28] Rezapour S, Atashpaz B, Moghaddam S S, et al. Cadmium accumulation, translocation factor, and health risk potential in a wastewater-irrigated soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) system[J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 579–587.
- [29] 吴求刚, 王彦君, 赵恒, 等. 淹水条件下赤铁矿对羟基磷灰石钝化土壤铜镉的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(6): 796–802.
- [30] Qin S Y, Liu H E, Nie Z J, et al. Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: A review[J]. *Pedosphere*, 2020, 30(2): 168–180.
- [31] Kandhol N, Rai P, Pandey S, et al. Zinc induced regulation of PCR1 gene for cadmium stress resistance in rice roots[J]. *Plant Science*, 2023, 337: 111783.
- [32] Wu C, Dun Y, Zhang Z J, et al. Foliar application of selenium and zinc to alleviate wheat (*Triticum aestivum* L.) cadmium toxicity and uptake from cadmium-contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 190: 110091.
- [33] Zheng S, Xu C, Lv G H, et al. Foliar zinc reduced Cd accumulation in grains by inhibiting Cd mobility in the xylem and increasing Cd retention ability in roots[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 333: 122046.
- [34] Ma J, Cai H M, He C W, et al. A hemicellulose-bound form of silicon inhibits cadmium ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells[J]. *New Phytologist*, 2015, 206(3): 1063–1074.
- [35] Ma J, Zhang X Q, Wang L J. Synergistic effects between[Si-hemicellulose matrix]ligands and Zn ions in inhibiting Cd ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells[J]. *Planta*, 2017, 245(5): 965–976.
- [36] Zhou Z, Zhang B, Liu H T, et al. Zinc effects on cadmium toxicity in two wheat varieties (*Triticum aestivum* L.) differing in grain cadmium accumulation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109562.