文章编号:1000-7601(2023)02-0070-08 **doi**:10.7606/j.issn.1000-7601.2023.02.08

改性生物炭对汞污染土壤黄瓜生长及品质的影响研究

白俊瑞[1],李　路[2],张皓月[1],吕志远[1],孙芳强[3,4],王晓娟[3,4],周莉娜[1]

(1. 西北农林科技大学资源环境学院,陕西 杨凌 712100;2. 山东省第五地质矿产勘察院,山东 泰安 271000;
3.中国地质调查局干旱-半干旱区地下水与生态重点实验室 陕西 西安 710054;4. 中国地质调查局西安地质调查中心 陕西 西安 710054)

摘　要:为了探究改性生物炭对汞矿区土壤植物生长及品质的影响,采集陕西旬阳汞矿区的污染土壤,采用改性生物炭的不同添加比例进行黄瓜盆栽试验,分别设置 0(CK)、10(T10)、30 g·1.5kg^{-1}(T30)和 50 g·1.5kg^{-1}(T50) 4 种处理,测定了黄瓜的生长、生理指标以及各器官的汞及微量元素含量。试验结果表明,T10 处理时,黄瓜根的干质量较 CK 提高了 100%,对茎叶的生物量无显著影响,T30 和 T50 处理黄瓜各部分的干质量均显著降低。T10、T30、T50 处理使黄瓜果实的汞含量较 CK 分别降低了 70%、62%、65%。T30 和 T50 处理提高了黄瓜果实中的抗坏血酸和硝酸盐含量,导致叶片 POD 活性降低了 59.8%和 66.7%,CAT 活性降低了 16.2%和 16.1%。T10 处理在汞元素固化效果、黄瓜生物量及营养品质等方面表现最优,对土壤环境和黄瓜自身的生长发育影响较小。可见,较低浓度的改性生物炭可用于汞污染地区生态修复治理及作物营养调控。

关键词:土壤汞污染;改性生物炭;黄瓜;生长;品质

中图分类号:S642.2;S606;X53　　**文献标志码**:A

Effects of applying modified biochar on growth and quality of cucumber in Hg-contaminated soil

BAI Junrui[1], LI Lu[2], ZHANG Haoyue[1], LV Zhiyuan[1], SUN Fangqiang[3,4], WANG Xiaojuan[3,4], ZHOU Lina[1]

(1. *College of Resources and Environmental Science*, *Northwest A&F University*, *Yangling*, *Shaanxi* 712100, *China*;
2. *No.* 5 *Exploration Institute of Geology and Mineral Resources*, *Tai'an*, *Shandong* 271000, *China*;
3. *Arid and Semi-arid Region Ground Water and Ecology Key Laboratory*, *Xi'an*, *Shaanxi* 710054, *China*;
4. *Xi'an Center of China Geological Survey*, *Xi'an*, *Shaanxi* 710054, *China*)

Abstract: This study used contaminated soil samples collected from the Xunyang Hg mining area in Shaanxi Province to examine the effects of modified biochar on plant growth and quality in the Hg mining areas. Cucumber potted planting experiments were carried out using different amount of modified biocarbon additions. Four treatments were set: 0 g·1.5kg^{-1}(CK), 10 g·1.5kg^{-1}(T10), 30 g·1.5kg^{-1}(T30) and 50 g·1.5kg^{-1}(T50) respectively. The growth, physiological indicators and Hg and trace element concentration of each organ were determined. The experimental results showed that the dry mass of cucumber roots treated with T10 increased by 100% compared with CK, but there was no significant effect on stems and leaves. The dry mass of cucumber organs in T30 and T50 treatments decreased significantly. The Hg concentration of cucumber fruits treated with T10, T30 and T50 decreased by 70%, 62% and 65% respectively compared with CK. T30 and T50 treatments increased ascorbic acid and nitrate contents in cucumber fruits, leading to a decrease of 59.8% and 66.7% in leaf POD activity, and a decrease of 16.2% and 16.1% in CAT activity. T10 treatment had the best performance in several aspects such as Hg curing effect, cucumber nutritional quality and biomass, and had less impact on growth and development of soil and environmental cucumber itself. The findings suggest that low concentration of modified biochar can be used for

收稿日期:2022-01-14　　**修回日期**:2022-06-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0200403);国家苹果现代产业技术体系建设专项经费资助项目(CARS-27);旬阳县红军镇汞污染农田土壤污染治理与修复技术应用试点项目(K4030220091)

作者简介:白俊瑞(1999-),男,山东德州人,硕士研究生,研究方向为矿区土壤修复治理。E-mail:baijr9910@163.com

通信作者:周莉娜(1977-),女,湖南益阳人,副教授,主要从事矿区土壤修复治理。E-mail:zhoulina@nwsuaf.edu.cn

ecological restoration and crop nutrition regulation in the Hg-contaminated areas.

Keywords: Hg-contaminated soil; modified biochar; cucumber; growth; quality

汞(Hg)元素在环境中大量积累对人类健康具有较为严重的威胁[1]。即使是很少量的汞,也可以对人类的神经、消化和免疫系统产生较为严重的毒害作用,其中对于婴幼儿毒害效果更严重[2]。环境中的汞元素主要以单质 Hg (Hg^0)、Hg^{2+}、单甲基汞(MeHg, CH_3Hg)和二甲基汞(DMHg, CH_3HgCH_3)的形式存在。其主要来源分为人为制造和天然释放两种。其中,人为产生的主要方式为矿山开发和金属冶炼等,天然释放主要是火山爆发和矿山环境破坏等途径导致[3]。在不同的污染途径中,人为因素是造成环境中汞污染的主要途径。相关研究表明[4]:全球人为汞排放总量从 2010 年的 2 188 mg 增加到 2015 年的 2 390 mg,平均以每年 1.8%的速度增长。随着工业化程度的不断提高,其排放量呈现逐年上升的趋势,且目前尚无较为有效的治理方式。人为排放的汞通过地表径流、农田灌溉和有机肥添加等多种途径进入到农田环境中,对农作物生长产生较为严重的毒害作用。更为严重的是,进入植物体的汞元素还会通过食物链、皮肤接触、呼吸道和其他接触途径进入人体,进而对人类健康产生较为严重的威胁[5]。鉴于其严重的环境毒性,对汞污染地区的修复治理成为环境工作者迫切需要解决的问题之一。

汞矿区在矿产开采、冶炼和运输的过程中不可避免地成为污染区域。位于陕西省旬阳县的汞矿区是我国关停的最后一个大规模汞矿开采、冶炼、加工区域[6]。该矿区周围大气、河流和土壤的汞污染十分严重,主要来源于矿产开采及冶炼过程中产生的废气、废水及废渣。2011 年测定了矿区土壤中的总汞(THg)平均浓度为 28 ± 30 mg · kg^{-1},单甲基汞(MeHg)平均浓度为 2.3 ± 1.9 μg · kg^{-1},均处于汞污染水平[7]。因此,该矿区汞污染土壤的修复治理工作成为当地迫切需要解决的环境问题。“十三五”期间该县完成了汞矿区土壤修复示范项目,对严重污染和轻度污染的土壤采取不同的措施,其中对轻度汞污染土壤采用“生物修复法+农艺措施”工艺进行治理,通过植物富集作用降低土壤汞含量,对汞污染严重的土壤采用“异位稳定化+原位回填+客土”的工艺进行治理,治理达标后恢复耕种[8]。

近年来,汞污染土壤修复治理工作一直处于发展之中。已证实的汞污染土壤修复方法有外源添加物固化/稳定化、土壤浸提、植物修复、热处理、生物修复和电化学修复等。目前国内对汞污染土壤采用的修复技术一般为多种技术结合,其中较好的修复技术对汞的去除率可达 90%以上。生物炭固化是一种物理和化学方法结合的土壤修复方式,也是经过实践检验行之有效的方法[9]。因为生物炭施加到农田环境不仅可以固化重金属,还可以提高土壤孔隙度,增加土壤透水透气性和土壤养分,故其被广泛用于铜[10]、砷[11]、铅[12-13]在农田中的固定。生物炭修复汞污染土壤的研究结果表明:在污染土壤中添加 1% ~ 4%的稻壳生物炭时,汞的甲基化程度得到提高,但降低了水稻颗粒甲基汞的累积[14]。在之前的研究中,生物炭施加可以通过提高土壤的保水能力、改变土壤营养有效性、影响土壤微生物结构等途径对植物根系的生长发育产生影响[15]。虽然已取得了具有应用前景的初步研究结果,但普通土壤和汞矿区污染土壤环境之间存在较大差异,因此对于旱地汞矿区的适用性还需要进一步研究。在目前的研究中,多数是通过烧制各类生物炭材料进行钝化,但是对于材料二次改性后的研究较少。

黄瓜适宜在弱酸性土壤中种植,受汞污染的土壤呈酸性,且黄瓜对汞具有较好的吸收性能和耐受性,同时黄瓜的种植范围遍及全球。因此选择黄瓜为试验材料,并对生物炭进行碱改性,研究汞污染土壤中改性生物炭的不同施用量对黄瓜生长及品质的影响,通过较为针对性的改性,以期进一步提高生物炭在当地的钝化效率,从而达到较好的治理效果,为改性生物炭在汞矿区土壤修复治理中的应用与推广提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　试验材料

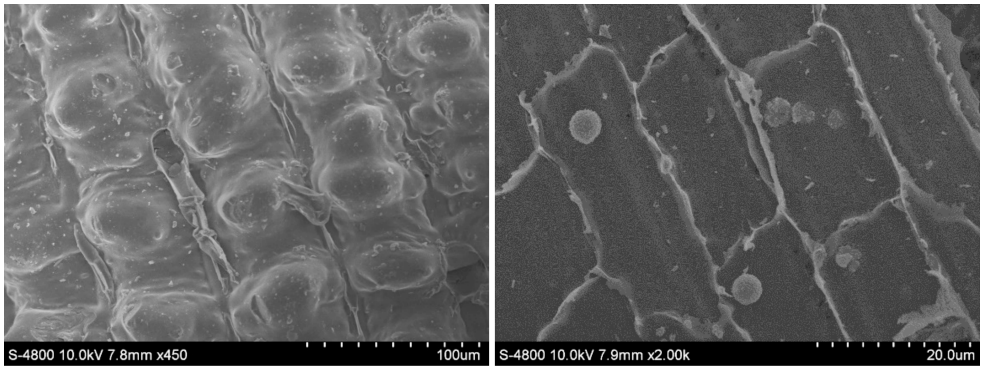
试验以盆栽试验模式配合原始土壤进行,所用土壤为旬阳县红军镇汞矿区农田表层(0~20 cm)土壤。需要指出的是,采样地点为汞矿区,多年的矿产开采及运输导致地表汞含量严重超标,总汞含量达到 52.3 mg · kg^{-1},甲基汞含量为 4.9 μg · kg^{-1}。土壤 pH 值为 4.6,有机质含量为 25.67 mg · kg^{-1}。农田获得的土壤首先进行晾晒风干,待其干燥后进行磨碎过 100 目筛,随后进行拌肥分装。试验所用的材料为改性生物炭材料。首先将水稻谷壳使用超纯水清洗干净,于 60℃ 烘箱烘干至恒重后,再在

马弗炉中以 550℃密闭加热 4 h,完全炭化后得到初始稻壳生物炭。随后将初始稻壳生物炭与改性试剂 CaO 以 10∶1 的质量比混合均匀,在缺氧条件下以 300℃加热 2 h,冷却至室温后取出,最后将其过 35 目筛去除多余的 CaO,便得到碱改性生物炭(pH:8.6)。改性生物炭为中空结构,外表粗糙有凹凸颗粒,内部表面光滑平整,其矿质元素含量如表 1 所示,图 1 展示了其在扫描电子显微镜下的内外结构。吸附测试结果为 65.63 $m^2 \cdot g^{-1}$,具有较高的比表面积和吸附性能。供试黄瓜品种为亮优 106,购于天津亿联特科技发展有限公司。

表 1 改性生物炭矿质元素含量

Table 1 Mineral element concent of modified biochar

元素 Mineral element	含量 Concent/(mg · kg^{-1})
N	1829.1±101.3
P	532.4±47.3
K	8831.5±185.6
Ca	2745.0±79.2
Fe	322.8±35.5
Mn	793.9±53.1
Cu	4.2±0.5
Zn	44.0±5.3
Hg	0.0



(a) 外表面 Outside surface (b) 内表面 Internal surface

图 1 改性生物炭外部和内部表面的扫描电子显微镜观察图

Fig.1 Scanning electron microscope observation of the outer and inner surfaces of modified biochar

1.2 试验设计

试验于 2020 年 6—9 月在西北农林科技大学资源环境学院旱棚进行,每盆土壤用量为 1.5 kg。以黄瓜为供试作物,播种与收获时期与自然环境中一致。试验共设置 4 组处理,分别为在每盆(1.5 kg)汞污染土壤中添加 0 g (CK)、10 g (T10)、30 g (T30)、50 g (T50)改性生物炭。基肥和生物炭与土壤搅拌均匀后装盆,肥料为尿素(含 N 0.3 g · kg^{-1})和磷酸二氢钾(含 P_2O_5 0.2 g · kg^{-1})。随后使用蒸馏水浇灌,使得土壤保持 70%的田间持水量,平衡 24 h 后进行黄瓜播种。每组处理 4 次重复。

1.3 样品采集及测定方法

在黄瓜成熟后将黄瓜摘下,清洗干净后称取 10 g果肉样品于研钵中,同时加入 20 mL 50 g · L^{-1} 三氯乙酸(TCA)溶液,将样品研磨成浆状,转入到 100 mL 容量瓶中,并用 50 g · L^{-1} TCA 溶液定容,混合、提取 10 min 后,使用分光光度计在 534 nm 波长下测定其吸光度值,重复 3 次。根据吸光度值计算其抗坏血酸含量。同时准确称取 5 g 新鲜黄瓜,切片后在研钵中磨成匀浆,随后转移到烧杯,加入 12.5 mL 饱和硼砂溶液,以 70℃水将其定容至 50 mL 容量瓶。将溶液水浴加热 15 min,冷却后在 538 nm 波长处测定其吸光度,并计算黄瓜的亚硝酸盐含量[16]。

其他组织样品在植株成熟后连根拔起,进行组织分离。组织器官分为根、茎和叶 3 部分。选取部分有代表性的组织样品测定含水量并记录数据。随后将样品使用蒸馏水清洗 3 次,在烘箱以 105℃杀青 30 min 随后使用 65 ℃烘干 48 h 以上,直到样品恒重。将干燥样品在碳化钨球磨仪(莱驰 MM 400,德国)中粉碎。随后使用浓 HNO_3-H_2O_2微波消解(屹尧 WX-8000,中国)处理。利用液相-原子荧光光度计(海光 LC-AFS-8530,中国)测定植物汞含量,利用石墨炉原子吸收分光光度计(日立 Z2000,日本)测定其微量元素含量[16]。使用扫描电子显微镜(SEM,日立 S-4800,日本)观测生物炭表面微观结构。黄瓜叶片过氧化物酶(Peroxidase, POD)活性的测定依据 Smith 等[17]的描述;过氧化氢酶(Catalase, CAT)活性按照 Aebi[18]的描述进行测定。

1.4 数据处理

试验数据处理采用 SPSS 26.0 进行统计分析,采用 LSD 法进行多重比较,显著性差异为 $P<0.05$。

2　结果与讨论

2.1　施用生物炭对汞污染土壤黄瓜生物量相关指标的影响

在黄瓜种植 15 d 后记录了黄瓜的生长状况(图 2),通过对比显示添加 30 g 的生物炭处理黄瓜苗的生长状态最佳,其他处理之间差异较小。收获后的生物量测定结果显示(表 2):不同器官的变化趋势不同,根部的生物量在 T10 处理时最高,较 CK 和 T30、T50 处理分别增加 100%和 218%;茎的生物量在 CK 与 T10 处理之间无显著差异,T30 和 T50 处理依次显著降低;叶片的生物量相较 CK 均显著降低,降低比例与生物炭添加量呈正相关。

对于黄瓜生物量的影响,主要是对于根部和距离根部较近的茎部影响较大,对于叶片影响不显著。黄瓜根部受影响最大主要是因为其根部直接与添加生物炭的环境相接触,受到的影响较多。对土壤 pH 值的监测显示,原始汞污染土壤的 pH 值为 4.6,较低 pH 不利于植物吸收营养元素,而改性生物炭的 pH 值为 8.6,但是生物炭也具有较多的吸附位点,在固化汞元素的同时也限制了其对营养元素的利用,这将会对黄瓜生长产生不利影响。T10 处理时,土壤 pH 值升高到了 5.3,同时土壤的孔隙度提高,进而改善了盆栽土壤的透水透气性,会促进植物生长发育[19],且较低含量的生物炭对元素的固化作用并不明显,导致 T10 处理时根部生物量显著增加。随着生物炭用量的不断增加(T30 和 T50 处理的土壤 pH 分别为 5.6 和 5.8),土壤 pH 的升高幅度也在减弱,同时大量生物炭的固化作用降低了土壤中各类元素的植物有效性[20],故在 T30 和 T50 处理时,黄瓜的生物量与 T10 处理呈极显著差异,这与相关研究结果一致[21]。黄瓜的茎不与土壤直接接触,受土壤 pH 影响相较于根部较小,随着生物炭添加量的增加,会固化土壤中的营养元素,使得黄瓜茎的生物量呈现下降趋势。对于叶片部位来说,生物炭对其作用需要从根、茎等中间器官传递,因此叶片在土壤添加生物炭的处理中与茎呈现一致的变化趋势。总的来说,改性生物炭的添加既会提高土壤 pH 值,也会对微量元素产生显著的固化作用,两种影响协同作用,而且不同器官受土壤的影响程度不同,导致本试验中生物炭的不同添加量在不同器官产生不同的变化趋势。总之,改性生物炭添加到汞污染土壤中时,会通过改变土壤 pH、固化元素的植物有效性等影响黄瓜生长,整体表现为“低促高抑”,低生物炭添加量(10 g)促进黄瓜生长,高生物炭添加量(30 g、50 g)抑制黄瓜生长。

2.2　施用生物炭对汞污染土壤黄瓜各器官汞含量的影响

黄瓜各器官汞含量的测定结果如图 3 所示,总的来说,生物炭加入后,黄瓜植株中的汞含量均具有较为显著的降低,但是黄瓜不同器官中汞含量的变化趋势也不相同。根作为与土壤直接接触的植物

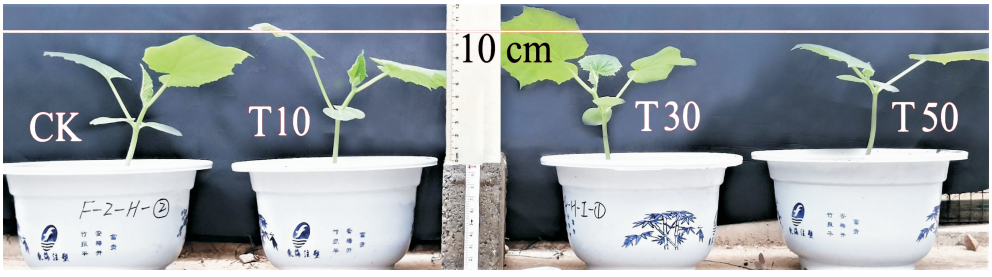


图 2　黄瓜种植 15 d 时的生长情况

Fig.2　Growth of cucumber after 15 days of planting

表 2　施用改性生物炭对汞污染土壤黄瓜各器官生物量的影响

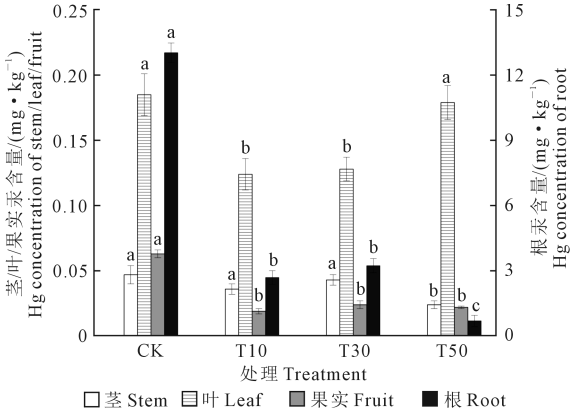
Table 2　Effect of modified biochar on the biomass of cucamber organs in Hg-contaminated soil

处理 Treatment	根 Root			茎 Stem			叶 Leaf		
	鲜质量/g Fresh mass	干质量/g Dry mass	含水率/% Water content	鲜质量/g Fresh mass	干质量/g Dry mass	含水率/% Water content	鲜质量/g Fresh mass	干质量/g Dry mass	含水率/% Water content
CK	38.6a	2.7b	93.0a	125.5a	8.8a	92.9a	69.8a	8.3a	88.2a
T10	46.9a	5.4a	88.4a	109.7b	8.0a	92.6a	73.9a	7.3b	90.0a
T30	27.8b	1.7c	93.9a	78.7c	6.0b	92.3a	53.3b	6.8b	87.3a
T50	27.6b	1.7c	93.8a	65.1c	4.7c	92.8a	40.2c	3.8c	90.3a

注:同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$),下同。

Note: Different small letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same as following.

器官,其含量高低能够较为有效地反映生物炭在土壤中的作用效果。在黄瓜的各个器官中,根部的汞元素富集量最高。在 CK 中,根部汞含量最高达到 13.04 mg · kg^{-1},对比 52.3 mg · kg^{-1}的土壤汞含量,黄瓜根部组织达到了较高的富集量。改性生物炭添加后,汞在黄瓜根部的富集量得到显著降低。相较于 CK,T10、T30、T50 生物炭添加量使黄瓜根部汞含量分别降低 75%、80%和 95%,均呈现出显著的降低效果。生物炭施用量越大,黄瓜根部富集的汞含量越低。此结果表明,生物炭的添加可以有效地钝化汞在土壤中的生物有效性,随着其施加量的不断增加,能够显著减少黄瓜根系对于土壤中汞的吸收效率,对汞在植物各器官中的转移和富集起到积极的截流作用。



注:不同小写字母表示同一器官不同处理间差异显著(P<0.05)。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences between different treatments of the same organ (P<0.05).

图 3 施用改性生物炭对汞污染土壤黄瓜各器官汞含量的影响

Fig.3 Effect of modified biochar on Hg concentration in different organs of cucumber in Hg-contaminated soil

对于黄瓜的茎、叶器官而言,两器官均不与土壤中的汞直接接触,因此其含量变化趋势与黄瓜根部有较大的差异。值得注意的是,茎、叶器官汞含量的变化趋势能够较好地反映黄瓜对汞元素的吸收转运差异。茎秆中的测定结果显示:施用生物炭对其汞含量影响较小,整体变化趋势差异较小。在所有的处理中,仅 T50 处理呈现显著的下降趋势,其他处理与 CK 无显著差异。叶片中汞含量变化趋势不同于其他器官,CK 与 T50 处理叶片汞含量无显著差异,均显著高于 T10 和 T30 处理中的叶片汞含量。茎秆作为衔接根部和叶片的重要转运器官,其不参与汞的吸收,且富集量主要取决于根和叶片的再转移。在 CK 中,根部汞含量的富集量较大,但是茎秆中汞含量与其他处理相比并没有显著差异。说明黄瓜植株对汞元素的转运效率和途径有限,没有随着组织汞含量的增加而不断提高,而是维持在一定的转移水平。而对于 T50 处理来说,其根部汞富集量较少,可供转移的元素比例较低,因此造成其茎中的汞含量与其他处理形成显著差异。同时也说明生物炭施加在土壤中,只能对与土壤及生物炭有直接接触的根部起到较为有效的钝化作用,进而减少植物根系的汞富集量[22]。对于生物炭没有直接接触的黄瓜茎秆来说,生物炭并不能影响其元素富集和转移效率。而叶片距离根部较远,受到根部的影响相对较小,且植物各器官之间的转移效率有限。因此,黄瓜叶片中汞含量受根部汞富集量影响较小,同时黄瓜叶片面积较大,具有较高的气体交换能力。由于温室中温度较高,叶片蒸腾量大,导致黄瓜的叶片气体交换量较大。汞元素在温室这类温度较高且相对密闭的环境中极易挥发到空气中,因此,推测在叶片气体交换的过程中可能将空气中的挥发汞重新吸收至叶片,尤其是对于汞含量较低的处理,导致植物叶片中汞含量较高,且与其他器官变化趋势不同。

对黄瓜果实来说,加入不同量的生物炭,果实中的汞含量较 CK 均显著降低,但是不同添加量之间没有显著差异。CK 处理中黄瓜果实的汞含量最高,达到 0.063 mg · kg^{-1},T10 处理较 CK 汞含量降幅达到 70%,T50 处理次之,为 65%,T30 处理的果实汞含量降幅在本试验所有处理中最低,但也达到 62%。不同的汞含量降幅代表了生物炭对汞的钝化效率,各处理的结果表明:在本试验中,10 g 改性生物炭添加对黄瓜果实中汞的钝化效果最佳,且生物炭用量的增加会使钝化效率下降。汞污染土壤中施加改性生物炭能够有效阻止黄瓜根部对汞的吸收,从而抑制汞元素在黄瓜果实中的过量富集,因此改性生物炭对汞的钝化效率在果实和根中并不一致。虽然汞元素的固化效果与生物炭添加量成正比,但是生物炭的大量添加造成了植物生物量的降低,从而引起了一定程度的浓缩作用[23],而添加较少量改性生物炭可以增加植物的生物量,生物量的上升会造成一定程度的稀释效应,从而使得 T10 处理的钝化效率高于其他处理。因此,本试验结果说明:少量添加改性生物炭可以在不破坏植物生长的前提下降低植物对汞的富集,而过量的改性生物炭添加对植物本身的生长造成了较为明显的抑制作用。

综上所述,在复杂的土壤环境中,汞元素在土壤中的存在形式受到多方面因素的影响,生物炭添

加对钝化汞元素的植物有效性具有较好效果,但是,生物炭拥有较高的 pH 值和大量的吸附位点,过量存在于田间会对土壤环境造成许多未知的影响[20]。因此,综合对比,T10 处理生物炭施用量较低,但是显著降低了汞在黄瓜中的富集量,具有较高的钝化效率且环境友好,在本试验中属于最佳用量。

2.3　施用生物炭对汞污染土壤黄瓜各器官微量元素含量的影响

黄瓜的微量元素含量结果(表 3)表明:相较于 CK,生物炭的添加较为显著降低了黄瓜各器官多数微量元素的含量。在果实中,锌、锰和铜元素变化趋势基本一致,表现为加入改性生物炭降低了元素含量,而铁元素在 T50 处理中呈现最高的含量,CK 次之。值得注意的是,除了黄瓜根部铁含量较低外,其他器官的铁含量均为 T50 处理显著高于其他处理,而根部铁含量受到明显抑制。在黄瓜的根中,除铁元素之外的微量元素含量变化趋势与果实中相近,整体表现出受抑制的趋势。而茎、叶中的锰元素则与上述趋势相反,生物炭用量较高的处理含量较高,在 CK 中含量较低。

表 3　施用改性生物炭对汞污染土壤黄瓜各器官微量元素含量的影响

Table 3　Effect of modified biochar on the trace element concentration of cucumber organs in Hg-contaminated soil

处理 Treatment	果实 Fruit /(mg·kg^{-1})				根 Root /(mg·kg^{-1})				茎 Stem /(mg·kg^{-1})				叶 Leaf /(mg·kg^{-1})			
	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu
CK	42.3a	30.9b	263.4a	6.5a	109.6a	2802.4b	510.6a	30.4a	24.9ab	49.3b	118.2d	8.0a	60.2b	121.0b	572.6c	6.0b
T10	39.8ab	19.2d	119.7b	5.3b	102.9a	5268.1a	356.3b	29.0a	28.1a	29.4c	326.6b	8.4a	73.2a	110.1b	1246.4b	8.1a
T30	38.3b	24.4c	99.4b	5.8ab	99.6a	2770.9b	136.4c	24.6b	25.3ab	36.5c	214.3c	7.1b	53.6b	128.5b	728.2c	7.3b
T50	38.1b	39.5a	109.3b	5.1b	92.3a	969.0c	76.1d	23.2b	21.8b	87.4a	387.1a	7.4b	75.1a	167.6a	1788.6a	8.8a

试验结果表明:汞污染土壤添加改性生物炭后,虽然黄瓜根部的锌、铁、锰、铜元素含量响应程度不同,但总体表现为植物有效性降低,特别是在高浓度处理时,微量元素含量较 CK 均出现了显著降低,说明本试验添加的改性生物炭为群体钝化而非汞特异性钝化材料[24]。这可能是因为在汞污染土壤中,较低的土壤 pH 使得大部分微量元素活性较高,而改性生物炭增加了土壤的 pH 值,在一定程度上降低了土壤中微量元素的植物有效性;同时,改性生物炭表面有很多吸附位点,对元素具有一定的固化作用,从而使得在添加改性生物炭后多数微量元素均相较于 CK 出现了明显下降。在黄瓜茎、叶中出现的趋势与根部不同,可能是因为汞污染程度较高,改性生物炭对于根部以外的器官作用效果有限,但改性生物炭的加入增加了土壤的孔隙度,从而促进了植物对锌、铁、锰的吸收和转运,进而增加了黄瓜茎、叶部分的营养元素含量[23]。此外,不同元素的植物有效性形成环境不同,各类元素在施用相同剂量的生物炭后表现出的反应亦不相同,因此,施入生物炭后黄瓜各器官中的微量元素含量变化趋势产生差异。

总的来说,汞污染土壤中添加改性生物炭不仅会固化汞元素,对于植物所必需的锌、铁、锰等营养元素同样会产生显著的固化作用,尤其是高浓度添加时,会严重影响黄瓜的生长状况,显著降低各器官中的微量元素含量。

2.4　施用生物炭对汞污染土壤黄瓜果实硝酸盐和抗坏血酸含量的影响

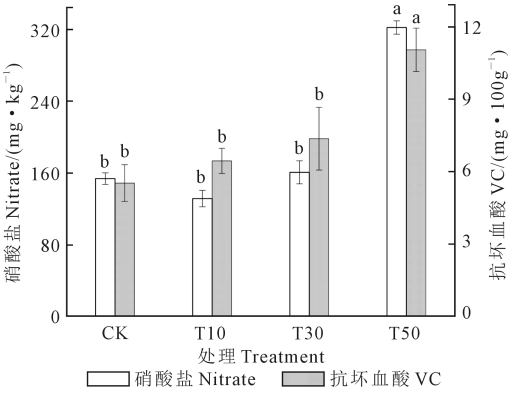
黄瓜作为较为常见的蔬菜之一,其品质对居民健康有较为重要影响。因其对汞具有较好的吸收性能和耐受性[19],因此汞污染地区生长的黄瓜的基本品质(硝酸盐和抗坏血酸含量[25])更值得关注。本试验对黄瓜的硝酸盐和抗坏血酸含量进行了测定。

结果表明:T10 和 T30 处理下黄瓜果实的硝酸盐和抗坏血酸含量与 CK 之间无显著差异,T50 处理显著高于其他处理,这说明黄瓜果实的品质受到了影响。硝酸盐和抗坏血酸含量的变化趋势一致,但是硝酸盐含量提高有降低品质的趋势,而抗坏血酸含量提高则为品质上升的趋势[25]。T10、T30 和 T50 处理都导致了黄瓜果实中的汞含量显著降低,但是只有 T50 处理中果实品质显著变化。产生这样的结果可能是因为改性生物炭固定土壤中的汞元素,减少了植物组织的较大损伤,同时硝酸盐含量与基质氨态氮呈正相关,从而导致黄瓜果实中硝酸盐含量的增加[26]。至于抗坏血酸与硝酸盐变化趋势一致的原因,还应在植物营养与机理方面进行更深一步的探究。对于汞污染地区种植的黄瓜,施用改性生物炭可以有效降低汞对黄瓜的毒害,且可以有效提升黄瓜果实的营养品质。

2.5　施用生物炭对汞污染土壤黄瓜 POD 和 CAT 活性的影响

植物在遭受干旱、盐碱、寒冷、金属毒性以及病原体等非生物和生物胁迫时会造成活性氧(ROS)[27]积累,而植物则会通过产生抗氧化酶刺激防御系统

消除或减少过量的 ROS。在植物防御系统中,POD 和 CAT 在清除过剩 ROS 中发挥重要作用,其活性的变化可以反映植物抗氧化系统的动态平衡[28]。在本研究中,对植物叶片进行了酶活性(POD、CAT)测定。结果(图 5)显示:少量添加生物炭显著增加了植物叶片 POD 活性,与 CK 形成显著差异。随着生物炭添加量的不断增加,POD 活性显著下降,导致 T30 和 T50 处理的 POD 活性均显著低于 CK。这一趋势表明,少量的生物炭添加使得植物叶片 POD 活性上升,说明植物叶片受到外界环境胁迫而产生了氧化应激反应。随着生物炭的用量增加,植物产生的过量 ROS 导致植物机体损伤,从而造成 POD 活性显著降低。说明添加的生物炭在固化汞的同时,过量的生物炭对植物体造成了一定程度的损伤,导致植物生长受到抑制。这与植物叶片生物量及整体生物量的变化趋势一致。CAT 活性的变化趋势整体与 POD 一致,但是不同处理之间差异较小。通过植物叶片的酶活性变化可以说明,改性生物炭添加到汞污染土壤中会对植物造成胁迫,产生氧化应激反应,特别是大量改性生物炭添加会严重影响植物的正常发育。而 10 g 的添加量作为抑制效率较高的处理,对于植物生长的胁迫影响较小,属于较为安全高效的处理方式。



注:不同小写字母表示同一测定指标不同处理间差异显著($P<0.05$),下同。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences between different treatments of the same index ($P<0.05$), the same as following.

图 4 施用改性生物炭对汞污染土壤黄瓜果实品质的影响

Fig.4 Effect of modified biochar on cucumber fruit quality in Hg-contaminated soil

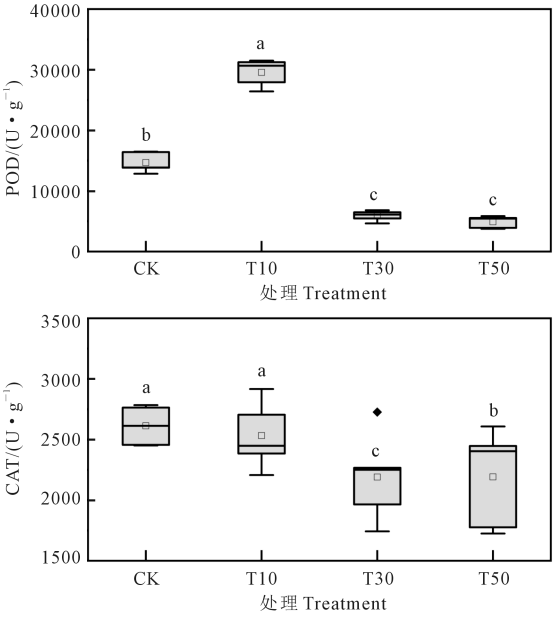


图 5 施用改性生物炭对汞污染土壤中黄瓜叶片 POD 和 CAT 活性的影响

Fig.5 Effect of modified biochar on POD and CAT activities of cucumber leaves in Hg-contaminated soil

3 结 论

1)汞污染土壤中添加改性生物炭对黄瓜不同器官生物量的影响有所不同,在本试验的土壤条件下,黄瓜根部生物量在 10 g 生物炭添加量时达到最大,而随着用量增加生物量出现了显著的降低,黄瓜茎、叶部位均在改性生物炭的影响下出现了生物量降低的结果;

2)汞污染土壤中添加改性生物炭可以有效固化汞元素,固化效果与生物炭的添加量成正比,但是较高的生物炭添加量会严重影响黄瓜的生长;

3) 本研究中,T10 处理在黄瓜生物量、汞元素固化效果、黄瓜营养品质等多个方面较为均衡,对土壤环境和黄瓜自身的生长发育影响较小,说明改性生物炭可应用于汞污染土壤的治理与修复。根据本研究的结果,将 10 g 改性生物炭处理作为推荐施用量,可为修复汞污染实践提供一定参考。

参 考 文 献:

[1] BECKERS F, RINKLEBE J. Cycling of mercury in the environment: sources, fate, and human health implications: a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(9): 693-794.

[2] CHERKANI-HASSANI A, GHANNAME I, MOUANE N. Total, organic, and inorganic mercury in human breast milk: levels and maternal factors of exposure, systematic literature review, 1976 - 2017 [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2019, 49(2): 110-121.

[3] WANG J X, FENG X B, ANDERSON C W N, et al. Implications of mercury speciation in thiosulfate treated plants[J]. Environmental Sci-

ence & Technology, 2012, 46(10): 5361-5368.

[4] STREETS D G, HOROWITZ H M, LU Z F, et al. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010 - 2015[J]. Atmospheric Environment, 2019, 201: 417-427.

[5] LIU J L, WANG J X, NING Y Q, et al. Methylmercury production in a paddy soil and its uptake by rice plants as affected by different geochemical mercury pools[J]. Environment International, 2019, 129: 461-469.

[6] 敖明. 陕西旬阳汞矿区"新沉降"汞在稻田土壤—植物系统中的地球化学特征[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
AO M.The geochemical characteristics of the newly deposited Hg in paddy soils and rice plants in Xunyang Hg mining district in Shaanxi Province, China[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.

[7] AO M, MENG B, SAPKOTA A, et al. The influence of atmospheric Hg on Hg contaminations in rice and paddy soil in the Xunyang Hg mining district, China[J]. Acta Geochimica, 2017, 36(2): 181-189.

[8] 冯轲. 旬阳县汞矿区污染综合防治现状及土壤修复[J]. 环境与发展, 2019, 31(1): 29-30.
FENG K. Present situation of pollution prevention and control and soil remediation in mercury mining area of Xunyang county [J]. Environment and Development, 2019, 31(1): 29-30.

[9] 黄连喜, 魏岚, 刘晓文, 等. 生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2205-2216.
HUANG L X, WEI L, LIU X W, et al. Effects of biochar on the migration and accumulation oflead and cadmium in soil-plant systems[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(10): 2205-2216.

[10] SALAM A, SHAHEEN S M, BASHIR S, et al. Rice straw- and rapeseed residue-derived biochars affect the geochemical fractions and phytoavailability of Cu and Pb to maize in a contaminated soil under different moisture content[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 5-14.

[11] EL-NAGGAR A, SHAHEEN S M, HSEU Z Y, et al. Release dynamics of As, Co, and Mo in a biochar treated soil under pre-definite redox conditions[J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 686-695.

[12] LI J H, ZHENG L R, WANG S L, et al. Sorption mechanisms oflead on silicon-rich biochar in aqueous solution: spectroscopic investigation[J]. Science of the Total Environment, 2019, 672: 572-582.

[13] 张迪, 李婷, 方炫, 等. 钝化剂对土壤镉铅有效性和微生物群落多样性影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2729-2737.
ZHANG D, LI T, FANG X, et al. Effects of passivating agents on the availability of Cd and Pb and functional diversity of the microbial community in contaminated soils[J]. Journal of Agro-environment Science, 2019, 38(12): 2729-2737.

[14] SHU R, WANG Y J, ZHONG H. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 1-8.

[15] 刘悦, 黎子涵, 邹博, 等. 生物炭影响作物生长及其与化肥混施的增效机制研究进展[J]. 应用生态学报, 2017, 28(3): 1030-1038.
LIU Y, LI Z H, ZOU B, et al.Research progress in effects of biochar application on crop growth and synergistic mechanism of biochar with fertilizer[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017, 28(3): 1030-1038.

[16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 275-280.
BAO S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000:275-280.

[17] SMITH F G,ROBINSON W B, STOTZ E. A colorimetric method for the determination of peroxidase in plant material[J]. Journal of Biological Chemistry, 1949, 179(2): 881-889.

[18] AEBI H.[13] Catalase *in vitro*[J]. Methods in Enzymology, 1984, 105: 121-126.

[19] THOMAS S C, GALE N. Biochar and forest restoration: a review and meta-analysis of tree growth responses[J]. New Forests, 2015, 46(5): 931-946.

[20] COOMES O T, MILTNER B C. Indigenous charcoal and biochar production: potential forsoil improvement under shifting cultivation systems[J]. Land Degradation & Development, 2017, 28(3): 811-821.

[21] 宋婷婷, 陈义轩, 李洁, 等. 不同材料生物炭和施用量对小麦和黄瓜种子萌发和根茎生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 297-306.
SONG T T, CHEN Y X, LI J, et al. Effect of different biochar types and applications on germination and rhizome growth of wheat and cucumber seeds[J]. Journal of Agro-environment Science, 2019, 38(2): 297-306.

[22] 胡雅君. 利用麦芽根制备的生物炭修复汞污染土壤研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
HU Y J. Study of using biochar produced from malt root to remediate mercury-contaminated soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.

[23] 丁弈君. 生物炭对汞污染土壤吸附钝化的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.
DING Y J. The effect of biochar on the morphology and passivation of mercury contaminated soil[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2016.

[24] SPOKAS K A, KOSKINEN W C, BAKER J M, et al. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil[J]. Chemosphere, 2009, 77(4): 574-581.

[25] 李云云, 李强, 余宏军, 等. 花期短期低氮处理对黄瓜抗坏血酸及可溶性糖含量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2019,(5): 46-52.
LI Y Y, LI Q, YU H J, et al. Effects of short-term low-nitrogen treatment on AsA and soluble sugar contents of cucumber during flowering stage[J].Soil and Fertilizer Sciences in China, 2019,(5): 46-52.

[26] 孙平平, 吴玉凤, 张凯鸣, 等. 不同泥炭占比栽培基质理化性质及其对黄瓜产量和品质的影响[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2020, 41(1): 97-104.
SUN P P, WU Y F, ZHANG K M, et al. Physicochemical properties of cultivation substrates with different peat proportions and its effects on yield and quality of cucumber[J]. Journal of Yangzhou University (Agricultural and Life Science Edition), 2020, 41(1): 97-104.

[27] DAS K, ROYCHOUDHURY A. Reactive oxygen species (ROS) and response of antioxidants as ROS-scavengers during environmental stress in plants[J]. Frontiers in Environmental Science, 2014, 2: 53.

[28] REDDY P V L, HERNANDEZ-VIEZCAS J A, PERALTA-VIDEA J R, et al. Lessons learned: are engineered nanomaterials toxic to terrestrial plants? [J]. Science of the Total Environment, 2016, 568: 470-479.