环境科学学报

第 39 卷第 5 期

2019 年 5 月

Acta Scientiae Circumstantiae

DOI: 10．13671 /j．hjkxxb．2018．0452

纪艺凝，栾润宇，王农，等.2019•牛骨粉对Cd污染土壤修复效应和土壤肥力的影响J •环境科学学报,39(5)： 1645-1654

Ji Y N，Luan R Y，Wang N，et al. 2019.Effect of bovine bone meal on immobilization remediation and fertility of Cd contaminated soil J .Acta Scientiae Circumstantiae， 39( 5) : 1645-1654

牛骨粉对 Cd 污染土壤修复效应和土壤肥力的影响

纪艺凝1，2，栾润宇1，2，王农2，徐应明2，罗文文2，孙约兵2，\*

1. 东北农业大学资源与环境学院，哈尔滨 150030
2. 农业农村部环境保护科研监测所，农业农村部产地环境污染防控重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室，天津 300191

摘要:通过一年静态培养试验,研究了牛骨粉对碱性和酸性Cd污染土壤钝化修复效应及土壤基本理化性质、肥力和酶活性的影响.结果表明， 与对照相比，投加牛骨粉后碱性土壤有机质和含水率分别降低了 5.4%~14.3%和0.29%-3.04%，而土壤阳离子交换量(CEC)增加了 10.8% ~ 18.9%；在酸性土壤中，添加牛骨粉后土壤pH、有机质和CEC分别较对照增加了 0.70~1.42、0.4%~6.7%和1.1%~3.4%，含水率则下降了 0.75%-2.58%.两种土壤有机碳红外光谱特征峰相似，图谱形状基本一致，但强度存在不同程度的差异.施用牛骨粉后土壤总氮、总磷和全钾含 量均有所提高，其中，碱性土壤最大分别增加了39.8%、345.2%和3.4%，酸性土壤最大分别增加了61.0%、612.9%和5.1%.铵态氮、硝态氮、有效 磷、速效钾含量均随牛骨粉施加量的增加而增加.土壤中 TCLP( toxicity characteristic leaching procedure) 提取态 Cd 含量随牛骨粉投加量增加而 降低，与对照相比，酸性和碱性土壤分别减少了38.9%~71.9%和8.6%~18.2%.施加牛骨粉整体上促进了土壤过氧化氢酶、过氧化物酶和尿酶 活性(仅碱性土壤脲酶活性受到抑制).在碱性土壤中，土壤有效态Cd含量与pH、有机质、含水率、有效磷和速效钾呈显著正相关(p<0.01),而 与阳离子交换量、全氮、全磷、过氧化氢酶表现为显著负相关(p<0.01).在酸性土壤中，土壤有效态Cd含量与pH、有机质、全氮、全磷、全钾、有 效磷、速效钾、过氧化氢酶、过氧化物酶呈显著负相关(p<0.01),而与含水率呈显著正相关(p<0.01).综合评价表明，采用牛骨粉原位钝化修复 Cd 污染土壤有效可行.

关键词:牛骨粉; 镉污染; 钝化修复; 土壤; 肥力

文章编号:0253-2468(2019) 05-1645-10 中图分类号:X53 文献标识码:A

Effect of bovine bone meal on immobilization remediation and fertility of Cd contaminated soil

JI Yining1 2，LUAN Runyu1 2 ，WANG Nong2 ，XU Yingming2 ，LUO Wenwen2 ，SUN Yuebing2 \*

1. College of Resources and Environment， Northeast Agricultural University， Harbin 150030
2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control， MARA / Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro­product Safety， Agro-Environmental Protection Institute， MARA， Tianjin 300191

Abstract: One year of static culture experiment was conducted to investigate the effect of bovine bone meal on the immobilization remediation effect， basic physical and chemical properties， soil fertility and enzyme activity of alkaline and acid Cd contaminated soil was studied. The results showed that when compared with the control， organic matter and moisture content in alkaline soil under the application of bovine bone meal decreased from 5.4% to 14.3%， and 0.29% to 3.04%， respectively， while soil cation exchange capacity ( CEC) reduced by 10.8% to 18.9%. For acidic soil， soil pH， organic matter and CEC content increased by 0.70~ 1.42， 0.4%~6.7% and1.1%~3.4%， while moisture content decreased by 0.75%~2.58%. Both acid and alkaline soil shared similarity in characteristic peak of Fourier transform infrared spectroscopy ( FTIR) and the shape of spectra was basically the same， but it existed some differences in intensity. Under bovine bone meal treated soils， the maximum increase of total nitrogen， total phosphorus and total potassium were obtained， being 39.8%， 345.2% and 3.4%， respectively， for alkaline soil， and 61.0%， 612.9% and 5.1%， respectively， for acidic soil in comparison with CK. The content of ammonium nitrogen， nitrate nitrogen， available phosphorus and quick-acting potassium was increased with the increasing of bovine bone meal. The content of toxicity characteristic leaching procedure ( TCLP) -Cd in the acid and alkaline soils decreased with the increase of bovine bone meal addition， resulting in 38.9%~71.9% and 8.6%~18.2% reduction， respectively when compared with CK. As a whole， the activity of catalase， peroxidase and urease under the application of bovine bone meal was increased ( except for the activity of urease in alkaline soil) . In alkaline soil， the content of TCLP-Cd showed an extremely significant positive correlation with pH， organic matter， moisture content， available phosphorus and available potassium ( p<0.01) ， while it exhibited highly significant negative correlation with CEC， total nitrogen， total phosphorus and catalase ( p<0.01) . In acid

收稿日期:2018-10-09 修回日期:2018-12-16 录用日期:2018-12-16

基金项目: 国家重点研发计划项目( No.2018YFD080066) ;天津市自然科学基金重点项目( No.17JCZDJC34200) 作者简介：纪艺凝(1995—)，女,E-mail:JiYiNing95@163.com； \* 责任作者,E-mail: [sunyuebing@aepi.org.cn](mailto:sunyuebing@aepi.org.cn)

soil ，the content of available Cd showed an extremely significant negative correlation with pH ，organic matter ，total nitrogen ，total phosphorus，total potassium, available phosphorus, available potassium, catalase and peroxidase (p<0.01) , but it was significant positive correlation with moisture content (p<0.01) . Therefore, using bovine bone meal is efficient for remediation of Cd contaminated soil．

Keywords: bovine bone meal; Cd; immobilization remediation; soil; fertility

1. 引言 ( Introduction )

镉( Cd) 是毒性极强的重金属之一,对农作物的 安全危害性被公认为最大,也是可移动性生物活性 最强的元素 ( Mclaughlin et al．,1996; 宋正国等, 2006) ．国土资源部和环境保护部联合发布的《全国 土壤污染状况调查公报》显示,我国 Cd 污染形势最 为严重,超标点位达到 7．0%． 赵步洪等( 2006) 研究 发现,我国镉污染耕地面积已达到2X104 hm2，每年 生产的镉含量超标农产品达到1.46X109 kg,受镉污 染农作物最终通过食物链进入人体,进而对人类健 康和社会稳定构成威胁．镉为人体非必需元素,在人 体内半衰期达到20-40年之久，可引发“骨痛病”及 损害肾等( 陈英旭, 2001) ．因此,修复治理镉污染土 壤对于促进农业可持续发展、保障农产品产量及品 质安全和维护人体健康具有重要意义．目前,农田土 壤 Cd 污染修复方法较多,包括物理修复、化学钝化 修复、植物修复、微生物修复等( 康宏宇等, 2015) ． 在众多修复技术中,化学钝化修复技术因其简便、 快速、高效等优点,适合修复大面积中、轻度重金属 污染农田( 孙约兵等, 2012) ．

含磷物质除提供植物磷营养外,还可用于重金 属钝化,修复重金属污染土壤,是一种廉价、环境友 好型修复材料．常见的含磷材料主要有磷酸和可溶 性磷酸盐、磷酸钙、磷矿石、磷灰石、骨粉等( Park et al., 2011*;*梁媛等，2012; Hafsteinsd6ttir et al., 2014) ．骨粉资源丰富、简单易得,主要成分为无机矿 物盐、蛋白质和脂肪等,其中,无机矿物盐主要有无 定形磷酸氢钙 ( CaHPO4) 和晶体羟基磷灰石 ( Ca10( PO4) 6( OH) 2) ,同时,其表面上含有大量的 Na+、Ca2+、Mg2+、HCO］、、旷及柠檬酸根等离子.研 究表明,磷酸盐的主要作用机理是通过诱导重金属 吸附,与重金属生成沉淀或矿物,磷酸盐表面直接 吸附重金属等复杂反应使土壤中重金属稳定( 周世 伟等, 2007) .施用骨粉不仅可以调节土壤酸碱度、 增加土壤中钙的含量、提高土壤肥力,而且能够达 到修复重金属污染土壤的目的.因此,本文采用室内 静态培养实验,研究牛骨粉对 Cd 污染土壤的修复 效应及对土壤肥力的影响,以期为骨粉用于大面积 修复Cd污染农田土壤提供理论依据和技术支持.

1. 材料与方法( Materials and methods)
   1. 实验材料

土壤样品为碱性土和酸性土两种,分别采自天 津东丽和湖南长沙 Cd 污染农田土壤.碱性土壤 pH 值、有机质、CEC (阳离子交换量)和Cd含量分别为 & 10、26 g"kg\_I >24.92 cmol"kg\_I 和 2.47 mg "kg-1 ；酸 性土壤pH值、有机质、CEC和Cd含量分别为5.68、 28.64 g"kg-1、24.45 cmol・kg-1 和 3.41 mg "kg-1 ；牛骨 粉采购于河南某生物科技有限公司,采购后过 100 目筛备用，pH值、有机质和CEC分别为8.05>269.87 g"kg-1 和 1.50 cmobkg-1, Cd 未检出.

* 1. 实验方法

取2.0 kg 上述土壤,放入塑料盆( 10 cmX20 cm) ,投加不同剂量牛骨粉( 质量分数分别为 0.5%、 1%、3%和 5%) ,施加材料后,搅拌混匀,以不添加材 料为对照组,每组处理重复 3 次.保持最大持水量的 60%,密封并静态放置365 d 后,分别进行土壤有机 质、pH、阳离子交换量、含水率、全氮、全磷、全钾、铵 态氮、硝态氮、有效磷、速效钾、有效态 Cd 含量和过 氧化氢酶、过氧化物酶、脲酶活性测定及有机碳红 外表征.

2.3 土壤样品分析

土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定( NY/T 1121.6-2006) ； 土壤 pH 采用(土水比 125) pH 计 进行测定( NY/T 1377—2007) ;阳离子交换量采用 一次性平衡法测定;含水率采用烘干法测定;土壤 有效态 Cd 含量采用 Toxicity characteristic leaching procedure( TCLP) 法进行测定.

土壤全氮采用自动定氮仪测定( NY/T 1121.24— 2012);全磷采用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法测定;土 壤全钾采用 NaOH 熔融-原子吸收分光光度法测定; 铵态氮、硝态氮采用0.01 mol・L-1CaCl2浸提,连续流 动分析仪测定;有效磷采用0.5 mol-L-1 NaHCOs(碱 性土)浸提>0.03 mol-L-1NH4F-0.025 mol - L-1 HCl ( 酸性土) 浸提,紫外分光光度计测定;速效钾采用 1 mol-L-1NH4OAC浸提，火焰光度法测定.

土壤过氧化氢酶活性采用分光光度法测定,以 每天每克土样催化1 ^mol H2O2降解定义为一个酶 活力单位，单位^mol・g-1・d-1 ；过氧化物酶活性采用 分光光度法测定，以每天每克土样中产生1 mg紫色 没食子素定义为一个活力单位，单位Mg・g-、d-1 ；脲 酶活性采用分光光度法测定,以每天每克土样中产生1 憾nh3-n定义为一个活力单位，单位^g・g-1・d-1.

土壤有机碳红外光谱采用傅里叶红外光谱仪 进行定性分析.红外测试在 Nicolet iS10 傅立叶变换 红外光谱仪上进行，测试波数为400-4000 cm-1,以 高纯KBr压片为标准试剂扣除背景.

2.4 统计分析

采用 Excel 2016、 Origin 2018、SPSS 20.0、 DPS 进行数据处理、相关性分析、方差分析和图表制作， 采用 Duncan( D) 法进行差异显著性检验.

1. 结果与分析(Results and analysis)

3.1 添加牛骨粉后土壤基本理化特征

投加牛骨粉后，碱性土壤 pH 随着牛骨粉施加 量的增加而降低，当牛骨粉施加量达到 1%时显著 降低(p<0.05),与对照相比,不同牛骨粉处理下土 壤 pH 下降了0.05-0.42 ( 表1) .酸性土壤 pH 随着 牛骨粉施加量的增加而增加,较对照处理增加了 0.70-1.42,且在牛骨粉添加量达到 3%时显著提高 ( p<0.05) .

表 1 不同处理下土壤理化性质

Table 1 Soil physical and chemical properties under different treatments

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 土壤类型 | 牛骨粉施加量 | pH | 有机质/ （g\*kgT ） | CEC / （cmol・kgT） | 含水率 |
|  | CK | 8.43±0.03a | 36.98± 1.69a | 20.62±0.27d | 31.74%±0.33%a |
|  | 0.5% | 8.43±0.02a | 34.98± 1.46ab | 22.85±0.61c | 31.45%±0.23%a |
| 碱性土 | 1% | 8.38±0.02b | 34.08±1.01bc | 23.75± 0.22b | 28.72%±0.95%b |
|  | 3% | 8.22±0.01c | 32.32±0.33cd | 23.98± 0.43ab | 28.47%±0.07%b |
|  | 5% | 8.01±0.02d | 31.69±0.97d | 24.52±0.18a | 28.70%±0.25%b |
|  | CK | 4.82±0.01d | 23.56±0.49b | 10.31±0.61ab | 28.78%±0.10%a |
|  | 0.5% | 5.52±0.06c | 23.65±0.34b | 9.80±0.28b | 28.04%±0.18%b |
| 酸性土 | 1% | 5.56±0.01c | 24.03± 0.20b | 9.81±0.17b | 26.20%±0.18%d |
|  | 3% | 5.69±0.06b | 24.71±0.11a | 10.42±0.14ab | 27.11%±0.28%c |
|  | 5% | 6.24±0.03a | 25.13±0.24a | 10.66±0.13a | 26.91%±0.01%c |

注：表中数据为平均值士标准差(n = 3),不同小写字母表示各处理间差异显著(p<0.05).

在碱性土壤中，CEC随着牛骨粉施加量的增加 而增加,且显著高于对照处理( p<0.05) ,增加了 10.8%-18.9%( 表 1) .在酸性土壤中表现为先降低 后升高，当牛骨粉施加量W1%时,CEC受到了抑制， 与对照相比下降了4.8%-5.0%;当牛骨粉施加量达 到 3% - 5%时,土壤 CEC 较对照增加了 1.1% - 3.4%，但不同处理下差异不明显(*p*>0.05).在施加 牛骨粉后,土壤的含水率有所减少,且随牛骨粉施 加量的增加而降低,与对照相比,碱性土壤和酸性 土壤含水率分别下降了 0.29%-3.04%和 0.75%- 2.58%.

表2 为不同牛骨粉处理下土壤全氮、全磷、全钾 含量.施加牛骨粉后土壤全氮、全磷、全钾含量均有 所增加,且随施加量的增加而增大.与对照相比,在 碱性土壤中,全氮、全磷和全钾含量较对照分别增 加了 3.4%-39.8%、40.4%-345.2%和 0.7%-3.4%, 且当牛骨粉施加量分别达到 0.5%、1%和 5%时显著 提高( p<0.05) ;在酸性土壤中,全氮、全磷和全钾含 量较对照分别增加了 1.3%-61.0%、54.3%-612.9% 和 0.1%-5.1%.

表 2 不同牛骨粉处理下土壤氮、磷和钾含量

Table 2 Content of total nitrogen, phosphorus and potassium under

different treatments of bovine bone meal

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 土壤类型 | 牛骨粉 施加量 | 全氮/  （g\*kgT） | 全磷/  （g\*kgT） | 全钾/  （g\*kgT） |
|  | CK | 1.18±0.02d | 1.24±0.21e | 27.29±0.62b |
|  | 0.5% | 1.22±0.03cd | 1.74±0.19d | 27.48±0.35ab |
| 碱性土 | 1% | 1.25±0.01c | 2.20±0.24c | 27.55±0.42ab |
|  | 3% | 1.44±0.01b | 3.89±0.09b | 28.11±0.54ab |
|  | 5% | 1.65±0.04a | 5.52±0.25a | 28.21±0.23a |
|  | CK | 1.59±0.03c | 0.70±0.02e | 27.81±0.46c |
|  | 0.5% | 1.59±0.01c | 1.08±0.01d | 27.85±0.18c |
| 酸性土 | 1% | 1.61±0.02c | 1.60±0.07c | 28.33±0.25bc |
|  | 3% | 1.91±0.02b | 3.80±0.07b | 28.66±0.05b |
|  | 5% | 2.56±0.07a | 4.99±0.01a | 29.23±0.27a |

图1 为不同牛骨粉处理下土壤铵态氮、硝态氮、

有效磷、速效钾含量特征.在碱性土中,与对照相比,

0.5%牛骨粉处理下铵态氮含量降低了1.3%，而在 1%~5%牛骨粉处理时，土壤铵态氮含量增加了 0.8%~13.0%，但不同牛骨粉处理下铵态氮含量变 化不明显(p>0.05).0.5%~1%牛骨粉处理下硝态氮 含量显著减少( p< 0.05) ，较对照处理下降了 76.4%~79.8%，当牛骨粉添加量为3%~5%时，硝态 氮含量则显著增加( p<0.05) ，与对照相比，增加了 87.1%~203.6%.土壤有效磷和速效钾含量均随牛骨 粉施加量的增加而降低，与对照相比，分别下降了 15.1%~30.0%和3.5%~32.2%.在酸性土壤中，铵态 氮含量在牛骨粉施加量W1%处理下显著降低S< 0.05) ，最大减少了30.8%，而在 3%和5%处理下明 显提高( p<0.05) ，较对照增加了 0.9%~34.2%.土壤 硝态氮含量随牛骨粉施加量增加表现为先降低后 升高，其中，在 0.5%牛骨粉处理时最低，较对照减少 了31.3%，在 5%牛骨粉处理时显著高于其他处理 ( p<0.05) .土壤有效磷含量随牛骨粉施加量的增加 而显著增加( p<0.05) ，速效钾含量随牛骨粉施加量 的增加而增加，仅当牛骨粉施加量达到1%时明显 增加，与对照相比，不同牛骨粉处理下土壤有效磷 和速效钾含量分别增加了19.7%~109.2%和0.6%~ 64.9%.

b

a

**4 3 2**

CK 0.5% 1% 3% 5% CK 0.5% 1% 3% 5% 牛骨粉施加量

30

**7**型**&0**旦、\*細駆聯IF

oooooooooo

**987654321**

(g艺UI)、\*他謹頼辄

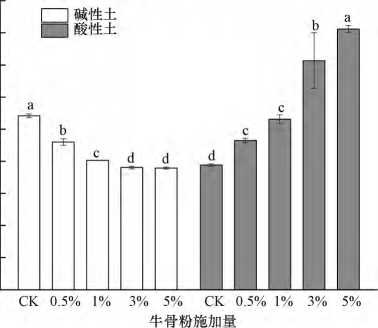
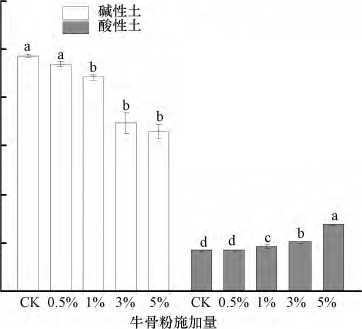
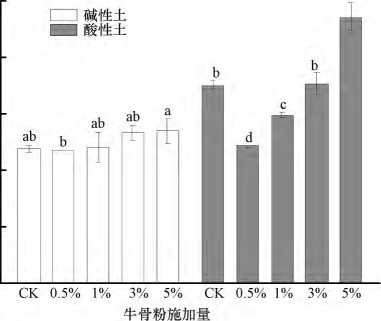
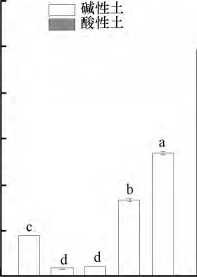


图 1 不同牛骨粉处理对土壤铵态氮、 硝态氮 、 有效磷 、 速效钾的影响

Fig.1 Effect of bovine bone meal on ammonium nitrogen， nitrate nitrogen， available phosphorus and available potassium

1. 牛骨粉对土壤中有效态 Cd 和有机质含量的 影响

图2 所示为不同牛骨粉处理下土壤中有效态 Cd 含量.在两种土壤中，施用牛骨粉后土壤 TCLP- Cd 含量均表现为随着施加量增加而降低，且显著低 于空白处理( p<0.05) .与对照相比，碱性和酸性土壤 有效态 Cd 含量分别下降了 38.9% ~71.9%和8.6%~ 18.2%.施用牛骨粉后，碱性土壤有机质含量随施加 量的增加而降低，较对照减少了 5.4%~14.3%，且在 施加量*三*1%时显著减少(卩<0.05)，而在酸性土壤则 相反，土壤有机质含量随牛骨粉施加量增加而增 加，与对照相比，增加了0.4%~6.6%，且在牛骨粉施 加量达到3%时明显增加( 表1) .

红外光谱主要利用物质对红外光的选择性吸 收对分子结构进行分析( Madari et al. ， 2006; Buondonno et al.， 2012) .在碱性和酸性土壤施加牛

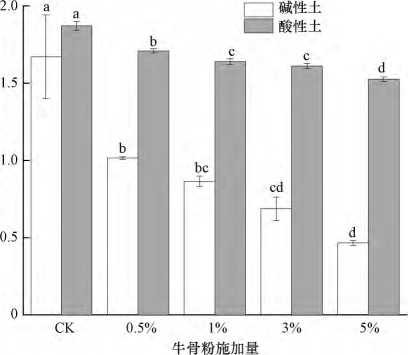


图 2 不同处理下土壤有效态 Cd 含量

Fig.2 Content of available Cd in soil under different treatments bone meal

**7**学**&0**旦、**DM**細*3*嵋頼諏

骨粉后,土壤中有机碳红外光谱图特征表现为: 3431.29、435.30 cm-1处为酚类或者醇类羟基振动; 1632.42、1627.94 cm-1处为芳香C或醌酮的C**(**O 振动；1434.54、1384.28 cm-1处为脂肪C里CH2及 CH3变形振动；1164.93 cm-1处为醇C伸缩振动; 1084.62 cm-1处为多糖C—O伸缩振动；1031.34、 1031.95 cm-1 处为硅酸盐矿物; 874. 67、 796. 95 797.43 cm-1 处为 CO32- 官能团( Lehmann et al., 2005; Solomon et al., 2005) .不同牛骨粉处理下土 壤红外光谱特征峰相似,图谱形状相似,只有吸收 强度不同.

1. 投加牛骨粉对土壤酶活性的影响

图4 为不同牛骨粉处理对土壤酶活性的影响. 在碱性土壤中,不同牛骨粉处理下土壤过氧化氢酶 活性显著增加 ( p < 0. 05) ,与对照相 比,增加了 82.6%-89.8%,且在1%处理时达到最高.过氧化物

波数/cm-1

4000 3600 3200 2000 1600 1200 800 400

波数/cmT

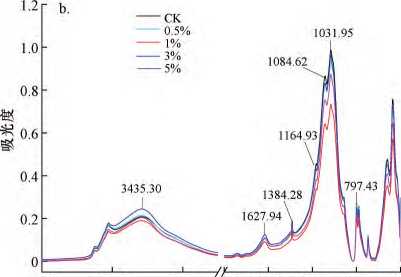
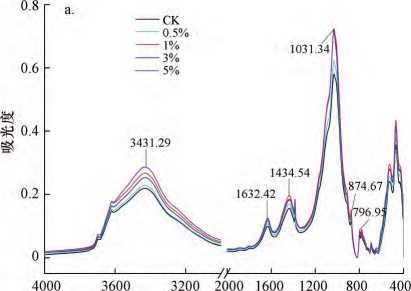
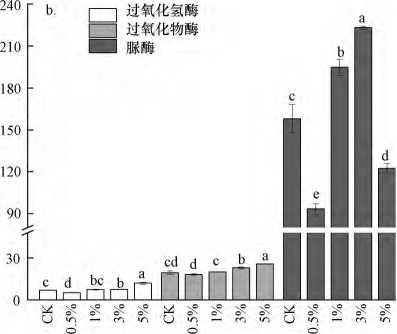
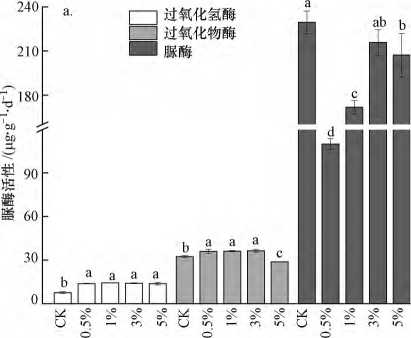


图 3 不同处理下土壤有机碳红外光谱图（ a. 碱性土, b. 酸性土）

Fig.3 Soil organic carbon infrared spectra under different treatments



(〒**p.**〒严**32)**、聲埠濫辱呉¥划 **773023**聲史濫彌尹**M0**

**-rp.-s** 翌)、**life**濫愛

**TP.L.oulg**聲史濫堀羊塀为

图 4 不同牛骨粉处理下土壤酶活性（ a. 碱性土, b. 酸性土）

Fig.4 Soil enzyme activities under different treatment of bone meal

酶活性在牛骨粉施加量为0．5%~3%时显著增加， 较对照增加了11．2%~ 12．6%，而在 5%处理下较对 照下降了 11．3%．不同牛骨粉处理下脲酶活性均受 到抑制，与对照相比，分别下降了 52．2%、25．2%、 6．0%和9．7%，且在 0．5%、1%和5%处理下显著降低 （ p<0．05） ．在酸性土壤中，过氧化氢酶和过氧化物酶 活性随牛骨粉施加量增加表现为先降低后增加， 0．5%牛骨粉处理下较对照分别降低了26．4%和 6．3%，在 1% ~5%牛骨粉处理下，过氧化氢酶受到促 进作用，较对照分别增加了6．8%~72．1%和3．1%~ 32．2%．脲酶活性变化无规律，在 0．5%和 5%处理下 受到抑制，较对照分别下降了41．0%和22．6%，而在 1%和3%处理下则相反，较对照分别增加了23．3% 和 41．2%．

3．4 相关性分析

表3 所示为本实验中两种土壤不同参数间的相 关性分析结果．在碱性土壤中，土壤中有效态 Cd 含 量与pH、有机质、含水率、有效磷、速效钾呈显著正 相关（ p<0．01） ，与阳离子交换量、全氮、全磷、过氧 化氢酶呈显著负相关（ p<0．01） ，与全钾和硝态氮呈 显著负相关（ p<0．05） ．在酸性土壤中，土壤中有效态 Cd含量与pH、有机质、全氮、全磷、全钾、有效磷、速 效钾、过氧化氢酶、过氧化物酶呈显著负相关（ p< 0．01） ，与含水率呈显著正相关（ p<0．01） ．

1. 讨论 （ Discussion ） 土壤重金属有效性除与重金属的总量有一定 的关系外，土壤类型、pH、有机质、阳离子交换量等 也影响着重金属的有效性和毒性（ 丁炳红等， 2012）.pH值是影响重金属吸附解吸、控制其移动性 和有效性的重要因子（ 胡宁静等， 2010） ．研究发现， Cd 的生物毒性与 pH 密切相关，存在一定的空间相 关性，并且在酸化土壤中会加速 Cd 的迁移性，影响 深层土壤（ Clemente et al.， 2008; Song et al.， 2009; Wu et al. ， 2014） . 研 究 表 明，当 土 壤 pH 升 高，土 壤 中的黏土矿物、水合氧化物及有机质表面负电荷增 加，对土壤溶液中重金属离子的吸附能力增强 （ 杜彩艳等， 2005） .在土壤中施加氮、磷、钾肥料，可 以改变土壤 pH 和表面电荷，并与重金属离子直接 作用，导致重金属形态发生改变，进而影响其活性 （徐明岗等，2006）.土壤中Cd的植物有效性会随土 壤 pH 的升高而降低 （ 王林等， 2012; 周航等， 2014）.研究表明，随着pH值的增加，土壤对Cd2+的 吸附量增加，并且在 pH>6 后，土壤对 Cd 的吸附率 达到88%（ 林大松等， 2007） .土壤 CEC 含量增加， 表明土壤对阳离子的吸附能力增强，从而可以提高 土壤的保肥能力，控制土壤侵蚀，防止水土流失.有 研究发现，施加 P 肥会增加土壤中的负电荷和 CEC,从而增加了土壤对重金属离子的吸附（Zhao et al.， 1997; Kuo et al.， 1984）.在施加牛骨粉后，土 壤的含水率有所减少，且随牛骨粉施加量的增加而 降低，与对照相比，碱性土壤和酸性土壤含水率分 别下降了0.29%~3.04%和 0.75%~2.58%.

土壤中氮、磷、钾是植物生长所必须的营养元 素，在农业生产中起着重要的作用.长期施用氮肥、 磷肥可以提高土壤中全氮、有效氮和有效磷的含 量;钾肥可以提高土壤代换钾的含量（ Mercik et al.， 1985；Rasmussen et al.， 1988； 林继雄等， 1995）.土 壤全氮、全钾含量仅在牛骨粉施加量达到3%时显 著增加（*p*<0.05），而不同牛骨粉处理均会显著提高 土壤全磷含量（P<0.05）.这是由于骨粉的主要成分 是矿物盐、蛋白质和脂肪等，含有丰富的磷素，因 此，对土壤中氮、磷、钾等养分含量有一定的促进作 用.本实验中，酸碱两种性质的土壤中铵态氮和硝态 氮在牛骨粉 0.5%、1%处理下均受到了不同程度的 抑制.土壤pH、温度、含水量和施肥量都会影响土壤 的硝化作用，当土壤 pH 提高后，可以影响土壤的氨 氧化过程，改变其群落的丰度和多样性.骨粉施用于 酸性土壤中时，可能减少了反硝化菌活动，导致铵 态氮含量受到抑制（ Chan et al.， 2008; Sohi et al.， 2010; 王亚男等， 2013）.提高土壤的 pH 可以使土 壤中有机磷矿化，使难溶性磷酸铁、磷酸铝化合物 溶解度增大（ Condron et al.， 2010）.在碱性土壤中施 加牛骨粉后导致土壤 pH 下降，有机质含量降低，并 增加了土壤中无机磷的固定，从而使土壤中有效磷 含量下降.土壤速效钾含量受温度、含水量、土壤酸 碱度及土壤有机质含量的影响 （ Pracilio et al. ， 2006;Cui et al.， 2010; 庞夙等， 2012）;另外，土壤 速效钾含量与土壤含水量和有机质含量呈显著正 相关（ p<0.05）（ 陈钦程等， 2014）.施加牛骨粉后，碱 性土壤有机质含量和含水率均下降，导致土壤速效 钾含量下降.

骨粉的主要成分是 HAP（ 羟基磷灰石） 和 CaHPO”在羟基磷灰石表面，重金属离子与羟基磷 灰石中的 Ca 进行离子交换发生表面络合和共沉淀 反应，形成金属磷酸盐沉淀从而降低重金属的活性

表3 土壤各参数间相关性分析

Table 3 Correlationship of the different parameters

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 类型 | pH | 有机质 | CEC | 含水率 | 有效态  Cd | 全氮 | 全磷 | 全钾 | 钱态氮 | 硝态氮 | 有效磷 | 速效钾 | 过氧化 氢酶 | 过氧化  物酶 | 服酶 |
| pH | 1 | 0.756 炒 | -0.677\*\* | 0.661\*\* | 0.747 冰 | -0.983\*\* | -0.974\*\* | -0.643\*\* | -0.665 磁 | -0.934\*\* | 0.695\*\* | 0.921 \*\* | -0.390 | 0.633\* | -0.387 |
| 有机质 |  | 1 | -0.800\*\* | 0.758 烽 | 0.809\*\* | -0.798\*\* | -0.840\* \* | -0.743\*\* | -0.510 | -0.616\* | 0.851\*\* | 0.852 炒 | -0.630\* | 0.161 | -0.125 |
| CEC |  |  | 1 | -0.811\*\* | -0.954\*\* | 0.706\*\* | 0.776\*\* | 0.627\* | 0.508 | 0.437 | -0.972\*\* | -0.781\*\* | 0.883\*\* | -0.001 | -0.132 |
| 含水率 |  |  |  | 1 | 0.786\*\* | -0.649\*\* | -0.730\*\* | -0.532\* | -0.427 | -0.483 | 0.889\*\* | 0.781\*\* | -0.656\*\* | 0.011 | -0.269 |
| 有效态Cd |  |  |  |  | 1 | -0.785\*\* | -0.830\*\* | -0.516\* | -0.505 | -0.526\* | 0.944 冰 | 0.825\*\* | -0.864\*\* | 0.096 | 0.122 |
| 全氮 |  |  |  |  |  | 1 | 0.982\*\* | 0.644 冰 | 0.690\*\* | 0.924\*\* | -0.724\*\* | -0.928\*\* | 0.438 | -0.579\* | 0.336 |
| 全磷 |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.690\*\* | 0.644 炽 | 0.897 焙 | -0.785 曲 | -0.955\*\* | 0.492 | -0.500 | 0.329 |
| 碱性土全钾 |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.513 | 0.591\* | -0.609\* | -0.721 炽 | 0.341 | -0.233 | 0.261 |
| 钱态氮 |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.670 艸 | -0.535\* | -0.709\* \* | 0.299 | -0.339 | 0.327 |
| 硝态氮 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | -0.462 | -0.848\*\* | 0.088 | -0.714\*\* | 0.600\* |
| 有效磷 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.825\*\* | -0.874 好 | -0.041 | 0.030 |
| 速效钾 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | -0.522\* | 0.333 | -0.374 |
| 过氧化氢酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.298 | -0.492 |
| 过氧化物酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | -0.431 |
| 服酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 |
| pH | 1 | 0.791\*\* | 0.280 | -0.680\*\* | -0.958 爆 | 0.812\*\* | 0.856 炒 | 0.809\*\* | 0.497 | 0.241 | 0.888\*\* | 0.845炽 | 0.682\*\* | 0.747\*\* | -0.126 |
| 有机质 |  | 1 | 0.629\* | -0.560\* | -0.772\*\* | 0.845炒 | 0.921 *好* | 0.911\*\* | 0.712\*\* | 0.593\* | 0.907\*\* | 0.839 炒 | 0.799 炽 | 0.932\*\* | 0.163 |
| CEC |  |  | 1 | 0.050 | -0.217 | 0.621\* | 0.601\* | 0.583\* | 0.708\*\* | 0.731\*\* | 0.516\* | 0.570\* | 0.621\* | 0.743\*\* | 0.054 |
| 含水率 |  |  |  | 1 | 0.793\*\* | -0.354 | -0.510 | -0.620\* | -0.178 | -0.066 | -0.585\* | -0.465 | -0.425 | -0.449 | -0.397 |
| 有效态Cd |  |  |  |  | 1 | -0.741\*\* | -0.843\*\* | -0.774\*\* | -0.447 | -0.232 | -0.868 H | -0.776\*\* | -0.644\*\* | -0.717\*\* | -0.089 |
| 全氮 |  |  |  |  |  | 1 | 0.927 炒 | 0.834\*\* | 0.872 桂 | 0.713 样 | 0.873\*\* | 0.982\*\* | 0.935好 | 0.920\*\* | -0.149 |
| 全磷 |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.896 炽 | 0.784\*\* | 0.635\* | 0.973\*\* | 0.922 炒 | 0.833好 | 0.951\*\* | 0.138 |
| 酸性土全钾 |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.739 好 | 0.589\* | 0.882\*\* | 0.882\*\* | 0.808\*\* | 0.925 炒 | 0.124 |
| 钱态氮 |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.943 躍 | 0.717\*\* | 0.866\*\* | 0.923 炒 | 0.868\*\* | 0.059 |
| 硝态氮 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.542\* | 0.695\*\* | 0.830\*\* | 0.769\*\* | 0.229 |
| 有效磷 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.936 烁 | 0.847\*\* | 0.931\*\* | 0.093 |
| 速效钾 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.940\*\* | 0.917\*\* | -0.108 |
| 过氧化氢酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.898\*\* | -0.003 |
| 过氧化物酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.146 |
| 服酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 |

注:\*和\*\*分别代表\*0.05和卩＜0.01.

（Xu et al., 1994*;* Ryan et al., 2001； Cao et al., 2004; Raicevic et al.，2005）.同时，P、Cd 的交互作 用表明,施 P 可以降低植物体内 Cd 含量（ He et al., 1994;陈世宝等, 2003;邱静等, 2009） .研究发现,施 加磷肥可以显著降低菠菜、 胡萝卜、 燕麦和黑麦草 等植物对Cd的吸收和积累（He et al.，1994）；但也 有研究表明,施加 P 肥可以促进一些植物对 Cd 的 吸收（ Singh， 1990; Sparrow et al. ， 1993 ） . 因此，在施 用P肥时,P的含量需达到一定的水平才能显著地 降低植物体内重金属含量（ Merry et al.，1986） .土壤 中P与Cd络合或者直接吸附重金属离子形成螯合 物,达到降低 Cd 在土壤中有效性和迁移性的目的 （ 宋波等, 2015） .在本实验中,牛骨粉钝化 Cd 的效 果表现为碱性土壤优于酸性土壤,这是由于不同牛 骨粉处理下，碱性土壤pH范围为8.01 -8.43,仍处 于碱性环境，而酸性土壤pH为4.82-6.24,仍为酸 性.当pH大于7.5时，Cd主要以黏土矿物、氧化物 结合态、残留态形式存在，使得土壤中有效态Cd含 量下降（ 温琰茂等, 1999） .有机质可与重金属元素 通过离子交换、吸附、螯合、絮凝、沉淀等一系列反 应形成难溶的络合物，从而影响土壤中重金属的移 动性及其生物有效性.研究表明，土壤有机质含量决 定了土壤对 Cd 的吸附速率及吸附量（ 蒋建军等， 2009） .Cd 与有机质中多种功能团（ 如羧基） 形成内 层有机td络合物，从而降低其活性.施用含有大量 有机质的钝化剂，如泥炭土、鸡粪及家禽粪便堆肥 分别可以降低甜瓜中 Cd 含量、小麦中 Cr（ 铬） 含量 及小白菜中 Cd 含量，并且可以促进作物生长 （ Ondrasek et al. ， 2009; Liu et al. ， 2009; Chen et al.， 2010） .高菲（ 2017） 研究发现，骨粉中含有碳 酸钙和磷酸钙，其中含有大量的钙和磷元素，并且 在 1314 - 940 cm-1 和 780 - 550 cm-1 处有明显的 P—0键吸收.杨刚等（2017）通过钢渣微粉修复重金 属污染土壤发现，在混合7 d 后硅酸盐官能团增加， 先后消耗环境及混合物中的自由水、吸附水、结晶 水,有利于Cd2SiO4的生成.

土壤酶是微生物、动植物活体分泌及动植物残 骸的生物活性物质，具有生物化学催化活性，能够 参与土壤中许多重要的生物化学过程（ 关松荫， 1986） .土壤酶活性在一定程度上表征了土壤物质能 量代谢的旺盛程度，也可以评价土壤肥力高低、生 态环境质量的旺盛程度（ 翁娜等， 2016） .土壤酶按 照功能划分，可以分为水解酶、氧化还原酶、转移 酶、裂合酶四大类（ 关松荫， 1986） .本实验中，过氧 化氢酶、过氧化物酶为氧化还原酶，脲酶为水解酶. 过氧化氢酶是一种重要的氧化还原酶，参与土壤中 物质和能量转化，在一定程度上可以表征土壤生物 氧化过程的强弱（ 宋震震等， 2014） .过氧化物酶是 将土壤微生物活动及某些氧化酶作用形成的过氧 化氢和其它有机过氧化物中的氧作为电子受体，用 来氧化土壤有机物质（ 高璟赟， 2010）.脲酶与土壤 供氮能力有密切关系，能够表征土壤氮素的供应程 度（ 王灿等， 2008）.当土壤受到重金属污染时，重金 属会与酶的活性部位配位结合，与底物产生竞争; 或者抑制酶的活性，间接抑制酶的合成（ Yang et al.， 2012） .施加钝化剂后降低了土壤中有效态 Cd 的含量，缓解了 Cd 对土壤酶活性的影响（ 孙约 兵等，2012）.研究表明，在施加1.5 g・kg-1钙镁磷肥 后，土壤中过氧化氢酶活性较对照增加了52.6% （ 王朋超等， 2016） .常规磷灰石的添加可以使土壤 脲酶活性增加2.11 倍, nHAP （纳米羟基磷灰石）的 施加可以显著提高土壤中过氧化氢酶和脲酶的活 性（ 崔红标等， 2017） .也有研究表明，利用骨粉对 Cd-Pb 复合污染土壤进行修复时，土壤脲酶的活性 会明显提高，短期的修复效果明显，但随着时间的 延长修复效果会下降（ 郭荣荣等， 2014;左清青等， 2017;崔红标等， 2017） .本实验中在施加 3%牛骨粉 处理下，可以提高土壤脲酶活性，但如果土壤磷含 量过高，反而不利于植物生长，还会造成环境污染， 因此，牛骨粉的最适施用量还需要进一步研究（ 张 彦才等， 2008）

1. 结论（ Concl usions）

1） 随牛骨粉施加量的增加，土壤有机质含量和 CEC 有一定程度的提高，土壤全氮、全磷、全钾含量 上升，并对土壤 pH 具有中和作用，但含水率随牛骨 粉施加量的增加而下降，铵态氮和硝态氮含量随牛 骨粉施加量的增加呈先下降后上升的趋势.在碱性 土中，有效磷和速效钾含量随牛骨粉施加量的增加 而降低，在酸性土中则相反.

2） 有效态 Cd 含量在施加牛骨粉后受到抑制而 降低，且碱性土比酸性土的效果好，最多降低了 71.9%.利用红外表征发现，在施加牛骨粉后的土壤 样品中发现了 CO32-、硅酸盐矿物等官能团，说明对 重金属 Cd 的钝化有一定的促进作用.在酸性土壤中 过氧化氢酶、过氧化物酶、脲酶活性在施加牛骨粉 后受到不同程度的促进作用，在碱性土壤中仅脲酶 活性受到抑制.

1. 在碱性土壤中，土壤中有效态 Cd 含量与 pH、有机质、含水率、有效磷、速效钾呈显著正相关 (p<0.01)，与阳离子交换量、全氮、全磷、过氧化氢 酶呈显著负相关(*p*<0.01),与全钾和硝态氮呈显著 负相关( p<0.05) .在酸性土壤中，土壤中有效态 Cd 含量与含水率呈显著正相关(*p*<0.01),与pH、有机 质、全氮、全磷、全钾、有效磷、速效钾、过氧化氢酶、 过氧化物酶呈显著负相关( p<0.01).
2. 静态实验效果初步表明，施用牛骨粉钝化修 复 Cd 污染土壤较为切实可行，但仍需开展盆栽和 大田实验进一步验证效果.

参考文献(References):

Buondonno A，Amenta P，Viscarra-Rossel R A，et al.2012.Prediction of soil properties with PLSR and vis-NIR spectroscopy: Application to mediterranean soils from Southern Italy [J]. Current Analytical Chemistry，8( 2) : 283-299

Cao X，Ma L Q，Rhue D R，et al.2004. Mechanisms of lead，copper，and zinc retention by phosphate rock[J]. Environmental Pollution，131 ( 3) : 435-444

Chan K Y，Van Zwieten L，Meszaros I，et al. 2008. Using poultrylitter biochars as soil amendments[J].Soil Research，46( 5) : 437-444

Chen H S，Huang Q Y，Liu L N，et al. 2010. Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium: Influence on growth of Pakchoi[J].Pedosphere，20( 1) : 63-70

陈钦程，徐福利，王渭玲，等.2014.秦岭北麓不同林龄华北落叶松土 壤速效钾变化规律J .植物营养与肥料学报,0(5) : 1244-1250

陈世宝，朱永官，杨俊诚.2003.土壤-植物系统中磷对重金属生物有效 性的影响机制J .环境工程学报,(8) : 1-7

陈英旭.2001 .环境学M .北京：中国环境科学出版社

Chu C W，Poon C S.1999.The feasibility of planting on stabilized sludge- amended soil[J].Environment International，25( 4) : 465-477

Clemente R，Dickinson N M，Lepp N W. 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20years after cessation of the pollution source activity [ J]. Environmental Pollution，155( 2) : 254-261

Condron L M，Goh K M. 20 1 0. Effects of long-term phosphatic fertilizer applications on amounts and forms of phosphorus in soils under irrigated pasture in New Zealand [J]. European Journal of Soil Science，40( 2) : 383-395

Cui W，Liu J. 2010. Study on the differences of village-level spatial variability of agricultural soil available K in the typical black soil regions of Northeast China[Z].674-68 1

崔红标，何静，吴求刚，等.2017.不同粒径羟基磷灰石对污染土壤铜 镉磷有效性和酶活性的影响J .环境科学研究，30 (7): 1146-1153

Darusman L R S ，Whitney D A ，Janssen K A，et al . 1991. Soil properties after twenty years of fertilization with different nitrogen sources[J]. Soil Science Society of America Journal，55( 4) : 1097-1100

杜彩艳，祖艳群，李元.2005.pH和有机质对土壤中镉和锌生物有效 性影响研究J .云南农业大学学报(自然科学)，20 (4): 539-543

高菲.2017.基于脂质特异性的不同动物源性饲料光谱鉴别方法与模 型D .北京：中国农业大学

高璟赟.2010.稻田土壤氧化酶活性与有机碳转化关系研究[D].武 汉: 华中农业大学

关松荫.1986.土壤酶及其研究法M .北京：农业出版社 郭荣荣，袁旭音，陈红燕，等.2014.骨炭对复合污染土壤生物活性的

修复及其时间效应J .农业环境科学学报,33(5) :913-919

Hafsteinsdottir E G, Fryirs K A, Stark S C, et al. 2014. Remediation of metal-contaminated soil in polar environments: Phosphate fixation at Casey Station, East Antarctica [J].Applied Geochemistry, 51: 33-43

He Q B, Singh B R. 1994. Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: I. Yield and cadmium content [J]. Water Air ＆ Soil Pollution, 74( 3/4) : 251-265

胡宁静,骆永明,宋静.2010.长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及 其与有机质、H和温度的关系J .土壤学报,4(2) :437-443

贾可,刘建玲,廖文华,等.2005.磷肥在油菜和大白菜上的产量效应 及土壤磷素的化学行为研究J .河北农业大学学报，28 (4):

10-13

蒋建军,徐军,贺军亮,等.2009.基于有机质诊断指数的土壤镉含量 反演方法研究J .土壤学报,6(1) : 177-182

康宏宇,林健,张乃明,等.2015.不同钝化材料对重金属污染土壤的 钝化效果研究J .中国农学通报,1(35): 176-180

Kuo S, Mcneal B L. 1984. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide 1[J]. Journal of the Soil Science Society of America, 48(5) : 1040-1044

Lehmann J, Liang B, Solomon D, et al. 2005. Near-edge X-ray absorption fine structure ( NEXAFS ) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles[J]. Global Biogeochemical Cycles, 19 ( 1 ) : DOI: 10.1029/2004GB002435

梁媛,王晓春,曹心德.2012.基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学 钝化修复重金属污染土壤的研究进展J .环境化学,1 (1):

16-25

林成谷.1983.土壤学：北方本M .北京：农业出版社

林大松，徐应明,孙国红，等.2007.土壤pH、有机质和含水氧化物对 镉、铅竞争吸附的影响J .农业环境科学学报,6(2) :510-515

林继雄，林葆，艾卫.1995.磷肥后效与利用率的定位试验J .中国土 壤与肥料,(6):1-5

刘洪杰.1991.酸性淋洗对土壤有机质和粘粒含量的影响J .环境科 学,12(2):42-44

Liu L, Chen H S, Cai P, et al. 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. Journal of Hazardous Materials,163(2) : 563-567

Madari B E, Iii J B R, Machado P L O A, et al. 2006. Mid- and near­infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols[J]. Geoderma, 136 ( 1 ) : 245-259

Mclaughlin M J, Tiller K G, Naidu R, et al. 1996. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers [J]. Soil Research,34(1) : 3091-3102

Mercik S, Nemeth K.1985.Effects of 60-year N, P, K and Ca fertilization on EUF-nutrient fractions in the soil and on yields of rye and potato crops [J].Plant ＆ Soil, 83 (1) : 151-159

Mercik S, Stepien W, +abetowicz J. 2015. The fate of nitrogen, phosphorus and potassium in long-term experiments in Skierniewice[J]. Journal

of Plant Nutrition and Soil Science, 163(3) : 273-277

Merry R H, Tiller K G, Alston A M. 1986. The effects of contamination of soil with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants [J].Plant ＆ Soil, 95 (2) : 255-269

Ondrasek G, Romic D, Rengel Z, et al. 2009. Cadmium accumulation by muskmelon under salt stress in contaminated organic soil[J]. Science of the Total Environment, 407(7) : 2175-2182

庞夙,陶晓秋,张英,等.2012.会理县新植烟区土壤速效钾含量空间 变异特征及其影响因子J .中国烟草科学,3(1) :32-36

Park J H, Bolan N S, Chung J W, et al.2011.Environmental monitoring of the role of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of lead in contaminated soils[J]. Journal of Environmental Monitoring, 13(8) : 2234-2242

Perezdemora A, Madejon E, Burgos P, et al. 2006. Trace element availability and plant growth in a mine-spill contaminated soil under assisted natural remediation[J]. Science of the Total Environment, 363(1):38-45

Pracilio G, Adams M L, Smettem K R J, et al. 2006. Determination of spatial distribution patterns of clay and plant available potassium contents in surface soils at the farm scale using high resolution gamma ray spectrometry [J].Plant ＆ Soil, 282(1 /2) : 67-82

邱静,李凝玉,胡群群,等.2009.石灰与磷肥对籽粒苋吸收镉的影响

J .生态环境学报,8(1) : 187-192

Raicevic S, Kaludjerovicradoicic T, Zouboulis A I. 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification[J]. Journal of Hazardous Materials, 117( 1 ) : 41-53

Rasmussen P E, Rohde C R. 1988. Long-term tillage and nitrogen fertilization effects on organic nitrogen and carbon in a semiarid soil [J].Soil Science Society of America Journal, 52(52) : 1114-1117

Ryan J A, Zhang P, Hesterberg D, et al. 2001. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite[J]. Environmental Science ＆ Technology, 35 ( 18 ) : 3798-3803

Singh B R. 1990. Cadmium and fluoride uptake by oats and rape from phosphate fertilizers in two different soils[J]. Norwegian Journal of Agricultural Sciences: 4(3) : 239-249

Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al.2010.A review of biochar and its use and function in soil [J].Advances in Agronomy,105: 47-82

Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, et al. 2005. Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 13 (69) : 107-119

Sparrow L A, Salardini A A, Bishop A C.1993.Field studies of cadmium in potatoes ( Solanum tuberosum L. ) . Response of cvv. Russet burbank and kennebec to two double superphosphates of different cadmium concentration [J]. Australian Journal of Agricultural Research,44 (4) : 855-861

宋波，曾炜铨.2015.土壤有机质对镉污染土壤修复的影响J .土壤通 报,46(4) : 1018-1024

Song J, Guo Z, Xiao X, et al. 2009. Environmental availability and profile characteristics of arsenic, cadmium, lead and zinc in metal- contaminated vegetable soils[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19 (3) : 765-772 宋震震,李絮花,李娟,等.2014.有机肥和化肥长期施用对土壤活性 有机氮组分及酶活性的影响J .植物营养与肥料学报，(3): 525-533

宋正国,徐明岗,刘平,等.2006.钙锌钾共存对赤红壤镉吸附的影响 J .生态环境,5(5) :993-996

孙约兵,徐应明,史新,等.2012.污灌区镉污染土壤钝化修复及其生 态效应研究J .中国环境科学,2(8) : 1467-1473

Topa, F O, Ba爧kaya H S, Alkan U. 2008. The effects of fly ash incorporation on some available nutrient contents of wastewater sludges [J].Bioresource Technology, 99(5) : 1057-1065

王灿,王德建,孙瑞娟,等.2008.长期不同施肥方式下土壤酶活性与 肥力因素的相关性J .生态环境学报,7(2) :688-692

王林,徐应明,孙国红,等.2012.海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土 壤的钝化修复效应与机理研究J .生态环境学报，21 (2): 314-320

王朋超,孙约兵,徐应明,等.2016.施用磷肥对南方酸性红壤镉生物 有效性及土壤酶活性影响J .环境化学,5(1) : 150-158

王亚男,曾希柏,俄胜哲,等.2013.施肥对设施菜地氨氧化细菌群落 和丰度的影响J .农业环境科学学报,1(12):2425-432

温琰茂，鲁艳兵.1999.施用城市污泥的土壤重金属生物有效性J .中 山大学学报:自然科学版,38(4):97-101

翁娜，韩潇.2016.重金属污染对土壤酶活性影响的研究进展J .农业 开发与装备,(10):34-35

Wu C, Luo Y, Deng S, et al. 2014. Spatial characteristics of cadmium in topsoils in a typical e-waste recycling area in southeast China and its potential threat to shallow groundwater [J . Science of the Total Environment, 472: 556-561

Xu Y, Schwartz F W, Traina S J. 1994. Sorption of Zn2+ and Cd2+ on hydroxyapatite surfaces[J . Environmental Science ＆ Technology, 28 (8) : 1472-1480

徐明岗,刘平,宋正国,等.2006.施肥对污染土壤中重金属行为影响 的研究进展J .农业环境科学学报,5(s1) :328-333

Yang G, Xia J, Liang M, et al.2012.An approach for assessing soil health: a practical guide for optimal ecological management [ J . Environmental Earth Sciences, 65(1) : 153-159

杨刚,李辉,程东波,等.2017.基于傅里叶红外光谱的钢渣微粉修复 重金属污染土壤效果软测量模型J .光谱学与光谱分析,7 (3) : 743-748

张彦才,李若楠,王丽英,等.2008.磷肥对日光温室番茄磷营养和产 量及土壤酶活性的影响J].植物营养与肥料学报,14 (6): 1193-1199

Zhao A, Zhang X. 1997. Effect of phosphate adsorption on positive and negative charges of variable charge soils[J . Acta Pedologica Sinica, 34: 123-129

赵步洪,张洪熙,奚岭林,等.2006.杂交水稻不同器官镉浓度与累积 量J .中国水稻科学,0(3):306^12

周广业,阎龙翔.1993.长期施用不同肥料对土壤磷素形态转化的影 响 J .土壤学报，(4) :443-46

周航,周歆,曾敏,等.2014.2种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性 的效果J .中国环境科学,4(2) :437-44

周世伟，徐明岗.2007.磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展J .生 态学报,27(7):3043-3050

左清青,王烁康,赵陈晨,等.2017.纳米羟基磷灰石对镉的吸附解吸 及对镉污染土壤修复研究J .环境工程,5(3): 179-183