环境化学

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

**Eco-Environme nta/ Knowledge Web**

**DOI**: **10．7524/j．issn．0254-6108．2020032505**

**王**玉**婷**，**王**紫玥，刘田田，等.钝化剂对镉污染土壤修复效果及青菜生理效应影响[J].环境化学,2020,39( 9) : 2395-2403.

WANG Yuting ，WANG Ziyue ， LIU Tiantian ， et al. Effects of amendments on remediation of cadmium-contaminated soil and physiological characteristics of pakchoi [J].Environmental Chemistry，2020，39( 9) : 2395-2403.

钝化剂对镉污染土壤修复效果及青菜生理效应影响[[1]](#footnote-2) [[2]](#footnote-3)

王玉婷 王紫玥 刘田田 刘 雅 张 迪!＊＊

( 南京晓庄学院环境科学学院，南京，211171)

摘 要 采用盆栽**试**验方法，研究海泡石、骨炭粉及**二**者 配合 施 用对 镉污染 农 **田** 土壤 的钝 化 修 复 效 果以及 青 菜镉积累和生理生化性质的变化.结果表明，两种钝化剂单施及配施均可以显著提高土壤pH,促进土壤Cd由 酸**溶**态**向**残渣态转化，降低CaCl2-Cd和TCLP-Cd的**含**量.与对照相比，海泡石和骨炭粉1：1配施处理,酸**溶**态 Cd**含**量降低41.03%，残渣态Cd**含**量升高1.22倍;且CaCl2-Cd和TCLP-Cd**含**量分别降低59.65%和58.73%. 海泡石和骨炭粉施用不同**程**度的提高土壤养分**含**量，增加土壤酶活性和微生物数量.与单施海泡石相比，单施 骨炭粉及海泡石与骨炭粉1：1配施处理土壤有机碳、速效氮和速效磷**含**量均显著提高(P<0.05);且单施骨炭 粉更能有效**地**促进土壤脲酶和蔗糖酶活性，增幅分别为91.50%和46.52%，但过**氧**化氢酶活性及细菌、真菌和 放线菌数量无明显差异.添加海泡石和骨炭粉显著降低青菜对Cd的积累，缓解Cd胁迫对青菜的毒害作用，有 效促进青菜生长.尤其是海泡石和骨炭粉1：1配施处理,青菜可食部位Cd**含**量降低53.19%**，叶片**SOD**、**POD和 CAT 活性分别增加 65.30%、40.61%和 43.35%.

关键词 海泡石， 骨炭粉， 镉污染， 土壤酶活性， 青菜， 钝化修复.

Effects of amendments on remediation of cadmium-contaminated  
soil and physiological characteristics of pakchoi

WANG Yuting WANG Ziyue LIU Tiantian LIU Ya ZHANG Di＊＊

( School of Environmental Science，Nanjing Xiaozhuang University ，Nanjing，211171 ，China)

Abstract: A pot experiment was conducted to examine the immobilization remediation effects of sepiolite and bone char on soil physical and chemical properties，soil enzyme activity and microbial quantity，Cd accumulation in soil and pakchoi ( Brassica chinensis L.) . The results indicated that application of sepiolite， bone char and sepiolite combined with bone char all could effectively increase the soil pH，promote the transformation of Cd from acid soluble to residual and decrease the contents of CaCl2-Cd and TCLP-Cd in the tested soil. Compared to the control treatment，the content of acid-soluble Cd was decreased by 41.03% and the residual Cd content increased by 1.22 times. The largest drop for CaCl2-Cd and TCLP-Cd was 59. 65% and 58. 73%，respectively，in the treatment of sepiolite combined with bone char ( 1： 1) . The application of sepiolite and bone char

could increase soil nutrients contents，soil enzyme activity and microbial quantity，which contributed to improve the soil environmental quality． Compared to the single sepiolite treatment，the contents of organic carbon，available nitrogen and available phosphorus were significantly increased by single application of bone char and 1：1 combination of bone char and sepiolite. Moreover, bone char could effectively promote soil urease and invertase activities compared to the application of sepiolite， with increases of 91. 50% and 46. 52% , respectively. However, there was no significant difference in catalase activity and the number of bacteria, fungi and actinomycetes. The application of sepiolite and bone char could effectively reduce the accumulation of Cd in pakchoi, alleviate the toxic effect of Cd stress and promote the growth of pakchoi. In particular, the concentration of Cd in edible parts of pakchoi decreased by 53.19% in the treatment of 1： 1 combination of bone char and sepiolite. The activities of SOD, POD and CAT in leaves were increased by 65.30% , 40.61% and 43.35% .

Keywords: sepiolite, bone char, Cd pollution, soil enzyme activity, pakchoi, immobilization remediation.

重金属污染土壤的修复是我国当前急需解决的环境问题, 尤其是农田土壤重金属污染与农产品产 量和质量密切相关,甚至会通过食物链的富集影响人体健康, 农田土壤重金属污染修复已经引起广泛关 注［1］.目前, 原位钝化修复技术由于操作简单、价格低廉、效果快速等优点, 仍然是修复中轻度污染农田 的最佳选择［2］.黏土矿物和含磷物质是两类应用较多的修复材料, 黏土矿物由于具有较大的比表面积和 特殊的层状结构, 具有较高的吸附容量和良好的吸附性能,对重金属污染土壤具有良好的修复效果［3］; 而含磷物质能够通过释放磷, 诱导重金属吸附, 与重金属离子发生共沉淀, 形成难溶矿物［4］.方至萍等［5］ 和韩君等［6］分别通过盆栽实验和大田试验研究表明, 海泡石能够有效降低稻田土壤 Cd 有效性, 且水稻 各部位 Cd 含量随海泡石用量增加而减少; 也有研究表明动物骨炭作为常用的含磷改良剂对降低土壤 Cd、Pb 生物有效性效果显著［7］.然而钝化剂的施用不仅可以降低土壤重金属有效态含量, 抑制重金属向 植物体内迁移, 同时也可以改变土壤理化性质和微生物性质,影响土壤环境质量.

与土壤理化性质相比, 土壤微生物性质可以更早地预测土壤环境质量的变化, 被看作是土壤重金属 胁迫的敏感性生物学指标［8］.土壤酶活性可以用来衡量土壤生物活性的高低, 土壤微生物群落组成能够 反映土壤生态系统群落稳定性［9］.但由于土壤微生物系统复杂, 重金属污染对微生物性质的影响结果存 在差异.郭碧林等研究发现随土壤 Cd 浓度的增加土壤微生物生物量碳、氮表现为先上升后降低的趋 势［10］.孙约兵等［11］研究指出, 在 Cd-Pb 污染土壤添加 3%海泡石后脲酶活性显著降低,而过氧化氢酶和 蔗糖酶活性无显著变化.因此在评价钝化剂对土壤重金属修复效果时需要考虑土壤微生物性质的变化.

目前针对黏土矿物和含磷物质对 Cd 污染土壤修复的研究较多, 但大部分研究主要侧重于土壤 Cd 的钝化效果, 少有研究将土壤修复效果、土壤肥力、土壤微生物性质和植物生理效应等结合起来进行系 统研究, 综合分析钝化修复对土壤环境和作物的影响.基于此, 本试验以黏土矿物（ 海泡石） 和含磷物质 （ 骨炭粉） 作为钝化材料, 选取安徽某镉污染农田作为研究对象,通过 盆 栽试 验方 法,研究两 种钝 化 剂 对 Cd 污染土壤重金属有效性、土壤速效养分、土壤酶活性、微生物群落组成等土壤环境质量指标的影响, 以及青菜富集 Cd 和青菜生理生化性质的影响, 从土壤环境质量和蔬菜安全角度综合评估,为海泡石和 骨炭粉应用于 Cd 污染土壤的钝化修复提供重要的理论支持.

1. 材料 与方 法（ Materials and methods）
   1. 供 试 材 料

土壤样品采自安徽省铜陵市狮子山区,采集耕层 0—20 cm 土壤样品, 自然风干, 剔除生物残骸、植 物碎片、碎石等,磨碎过2 mm尼龙筛，保存备用.土壤类型为黄棕壤,pH 6.25,有机碳含量26.17 g-kg'1, CEC为21.25 cmol-kg'1，速效氮含量117.3 mg - kg'1，速效磷含量21.98 mg - kg'1，速效钾含量 105.5 mg-kg'1，Cd 全量和有效态含量分别为 1.86 mg-kg'1 和 0.72 mg-kg'1.

海泡石为天然黏土矿物材料， 含少量的白云石和 滑石等杂质， 主要成分为 SiO2、 MgO 和 CaO， pH 8.54， 比表面积 24.32 m-2 g'1， 孔径 1. 90 nm; 骨炭粉 pH 7. 93， 有机碳含量为 133.7 g- kg'1， CEC 为 2.93 cmo-kg'1.骨炭粉为实验室自制，由菜市场购买新鲜猪骨，先剔除骨头表面附着的肉和脂肪，经过多 次水煮后， 人工将连接的骨头分开， 刨除表面的软骨，并将大块骨头敲碎，继续水煮 15—20 min， 用去离 子水多次清洗后，在105°C下干燥5 h,然后在密闭环境下600T高温炭化4h，研磨过100目筛备用.

青菜品种选用上海青( Brassica chinensis L.) ， 购于南京绿领种业有限公司.

* 1. 盆栽试验设计

试验共设 5 个处理，对照( CK) : 不添加钝化材料; 单施海泡石处理( S) : 添加 2.5%海泡石; 单施骨炭 粉处理( B) : 添加 2.5%骨炭粉; 海泡石与骨炭粉 4：1 复合处理( SB1) : 添加 2.0%海泡石和 0.5%骨炭粉， 海泡石与骨炭粉 1：1 复合处理( SB2) : 添加 1.25%海泡石和 1.25%骨炭粉， 每个处理重复 3 次， 其中海泡 石和骨炭粉均按照质量比( W/W) 添加至土壤中.布置盆栽试验时， 按照每盆 3 kg 土装入花盆中( 盆高 16 cm,内径19 cm)，同时加入钝化剂和化肥，搅拌均匀.化肥分别施用尿素(N *M* 46.4%)、钙镁磷肥 (P2O5 M12%)和氯化钾(IJOM60%)，化肥用量为:每千克土壤施入0.3 gN、.2gP和0.3 gK.水分调 节至土壤田间持水量的 65%， 稳定 1 周.将青菜种子先用 1% NaClO 消毒 30 min， 再用大量去离子水冲洗 干净，然后将种子平铺在湿润的滤纸上置于 23 C 培养箱中催芽，2—3 d 后， 播入土壤中， 待其生长至幼 苗期后将每盆定植为 3 株，随机摆放在温室中.试验期间定期用去离子水给作物浇水， 50 d 后青菜成熟 收获.

* 1. 样品采集及分析方法
     1. 样 品 采 集

青菜成熟后整株收获地上和地下两部分， 同时采集相应的土壤样品.植物样品带回实验室充分冲洗 后， 用滤纸擦干并称取地上部分( 可食部位) 鲜重.一部分放于超低温冷冻储存箱保存以测定青菜叶片酶 活性; 另一部分直接制成匀浆储存于塑料瓶中， 测定 Cd 含量.青菜地下部分( 根部) 直接匀浆储存于塑料 瓶中， 测定 Cd 含量.土壤样品采集后分为两部分，一部分自 然风干，过 2 mm 尼龙筛， 测定土壤 pH、Cd 有 效态含量和土壤酶活性，过 0.149 mm 筛进行 Cd 化学形态分析; 另一部分直接磨碎过 2 mm 筛测定土壤 微生物数量和微生物生物量碳氮.

* + 1. 分析 方 法

土壤:pH值采用无CO2蒸馏水125 土水比浸提,pH计(Orion Star™ A211,美国)测定［12］,阳离子交 换量(CEC)采用BaCl2-NH4Cl法测定［13］; Cd有效态含量采用0.01 mol-L'1 CaCJ以1：5 土水比提取［14］, TCLP毒性浸出量采用美国环保署推荐的固体废弃物毒性浸出方法(TCLP) ［15］，形态分布采用BCR连 续提取法［16］， Cd 含 量 用 ICP-MS ( Agilent 7500， 美 国 ) 测 定; 土 壤 样品分析时 插入国 家标准物 质 GBW07403进行质量控制，回收率为94%—103%.土壤过氧化氢酶测定采用0.1 mol-L'1 KMnO。滴定 法［17］， 脲酶测定以尿素为基质采用苯酚-次氯酸钠比色法［18］， 采用 3，5-二硝基水杨酸比色法测定蔗糖酶 活性［19］; 土壤微生物数量测定稀释涂抹平板法，细菌、真菌、放线菌分别采用牛肉蛋白胨琼脂培养基、 孟 加拉红琼脂培养基和高氏 1 号培养基培养［20-21］; 土壤微生物量碳( MBC) 、氮( MBN) 含量采用氯仿熏蒸- 浸提， 所得滤液用 TOC 仪( Multi N /C 3100， 德国) 测定微生物生物量［22-23］.

微生物碳=(熏蒸碳'未熏蒸碳)X2.64

微生物氮=(熏蒸氮-未熏蒸氮)X1.85

植物:青菜可食部位的Cd含量测定用HNO3和比。2( 4 mL/3 mL)消化，消化液用ICP-MS ( Agilent 7500， 美国) 测 定， 植物样品分析时插入国 家标准物质 GBW10015 ( 菠菜) 进行质量控制， 回 收率为 95%—106%.青菜叶片 酶活性 分析时， 先称取 0. 5 g 保存的 新 鲜样品加 入 5. 0 mL 预冷的 缓冲液 (0.05 mol-L'1 NaH2PO4,0.1 mol-L'1MEDTA,90 ^mol-L'1 聚乙烯毗咯烷酮,pH 7.8)匀浆，匀浆液在 4 C 下离心20 min,冷冻离心机转速10000 -min'1，上清液用来测定超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物歧化 酶( POD) 、过氧化氢酶( CAT) 活性和丙二醛( MDA) 含量［24］.

* 1. 数据处理方法

数据的方差分析和相关分析均是采用 SPSS16.0 软件完成的， 处理间差异显著性分析采用 LSD 检验

法，文中各图是通过Origin 8.5完成，分析结果采用多次重复实验的平均值土标准误差.

1. 结果与讨 论 ( Results and discussion)

2.1 海泡石和骨炭粉对土壤理化性质的影响

pH 值是影响土壤重金属形态分布和土壤钝化效率的重要参数.由表1可以看出，海泡石和骨炭粉 的施用均能显著提高土壤pH,与对照处理相比，仅施海泡石(S)和海泡石与骨炭粉4：1复合处理(SB1) pH 值增幅最大，分别为10.43%和8.19%;仅施骨炭粉( B) 和海泡石与骨炭粉1：1复合处理( SB2) 增加幅 度均为4.65%.这是因为海泡石和骨炭粉本身具有较高的pH,呈碱性，施用后均能促使土壤pH升高;而 且天然海泡石含有少量的白云石和滑石等杂质,Ca2+和Mg2+等能够与土壤中H+发生交换，并进一步与 土壤溶液中 HCO3－ 发生反应，促进 pH 升高[25].同时施加骨炭粉后显著提高土壤有机碳和 CEC 含量 (表1)，增加土壤胶体表面负电荷数量，提高土壤pH.与对照处理相比，单施骨炭粉处理(B)和海泡石与 骨炭粉1：1复合处理( SB2) 不仅显著增加土壤有机碳含量，而且速效养分( 氮、磷、钾) 含量均显著提高. 可能是因为骨炭粉含有丰富的养分，尤其是磷素含量较高，对土壤中氮磷钾等养分的转化有一定的促进 作用.纪艺凝等研究也证实,Cd污染土壤施加骨炭粉用量超过1.0%时,土壤速效养分含量显著提升[26].

表 **1** 海 泡 石 和 骨 炭 粉 对 土壤 理化 性 质 的影响

**Table 1** Effects of sepiolite and bone char on soil physicochemical properties

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理  Treatments | pH | 有机碳 SOC/  (g・kg-1) | CEC/  (cmol'kg-1) | 速效氮 Available N / (mg・kg-1) | 速效磷 Available P / (mg・kg-1) | 速效钾 Available K / (mg・kg-1) |
| CK | 6.23±0.09c | 25.85±1.25c | 16.42±1.11b | 109.9±6.04c | 19.37±1.04c | 98.91±4.33c |
| S | 6.88±0. 16a | 28.72±1.33c | 17.16±1.63b | 118.2±4.93c | 19.59±2.25c | 108.2±7.51bc |
| B | 6.52±0.07b | 38.64±2.83a | 23.17±2.34a | 139.3±8.91a | 30.85±2.19a | 131.3±6.94a |
| SB1 | 6.74±0.13a | 31.87±1.98bc | 17.21±0.98b | 120.8±4.71bc | 22.54±2.03c | 109.6±10.35bc |
| SB2 | 6.52±0.08b | 33.25±3.58b | 20.92±1.72a | 130.5±8.12ab | 27.56±1.08b | 120.4±6.92ab |

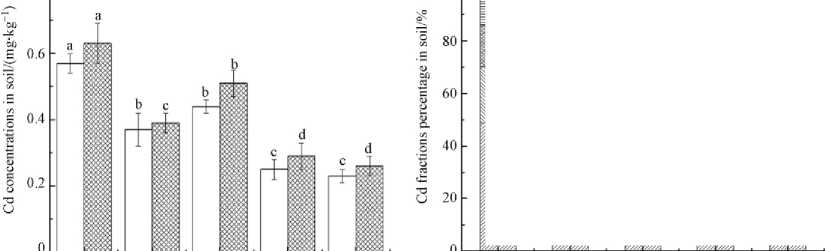
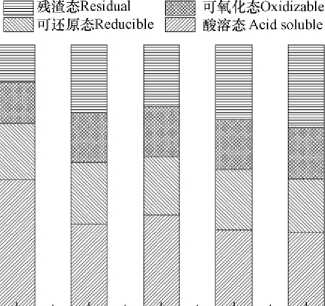
注: 表中同**列**标有不同小写字母表示各处理间差异显著( **P**<0.05) ，以下同.

Notes: Significant differences ( **P**<0.05) among treatments are indicated by different lowercase letters. The same as below.

1. 海泡石和骨炭粉对土壤 Cd 有效性及形态变化的影响

由图1( a)可以看出，施加海泡石和骨炭粉能够有效降低土壤有效态Cd含量，与对照相比，所有添 加钝化剂处理均显著降低CaCl2-Cd和TCLP-Cd含量.两种形态Cd含量降幅分别为22.81%—59.65%和 19.05%—58.73%， 且海泡石和骨炭粉配施处理 SB1 和 SB2 间差异不显著， 但均显著低于单施海泡石 ( S) 和单施骨炭粉处理( B) .钝化剂的添加对土壤 Cd 化学形态的影响如图 1( b) 所示，所有添加钝化剂 的处理酸溶态Cd含量降低，而残渣态Cd含量升高;尤其是海泡石和骨炭粉1：1处理(SB2)酸溶态Cd 含量降低41.03%，而残渣态 Cd 含量升高1.22 倍.这与张迪等研究结果一致[27]，表明添加海泡石和骨炭 粉能有效固定土壤重金属Cd,降低其可利用性,从而降低环境风险.

海泡石和骨炭粉作为常用的重金属污染土壤的钝化剂，能够有效促进土壤 pH 值升高，一方面增加 土壤胶体表面负电荷,有利于镉的氢氧化物沉淀和碳酸盐结合态形成;另一方面,H+的减少减弱了 土壤 阳离子竞争吸附，增强土壤胶体、铁锰氧化物对Cd2+的吸附，有效降低土壤Cd积累[28- 29].研究表明酸性 土壤中,H升高1个单位，土壤有效态Cd含量约降低45.90%[30].虽然土壤pH升高是导致Cd有效性 降低的重要原因，但并不是唯一的钝化机制且其钝化作用并不稳定[31].本研究中海泡石和骨炭粉配合 施用更有利于 Cd 的生物有效态转变为残渣态，这是因为海泡石具有较大的比表面积和特殊的晶型结 构,不仅能吸附Cd2+还可以将其固定在晶格内，或者通过离子交换作用改变其存在形态[32].骨炭粉的添 加有效提高土壤CEC和养分含量，增强土壤保肥能力，促进土壤对Cd2+的吸附口 ;同时骨炭粉中有机碳 含量较高，能与Cd络合形成难溶的螯合物，其重要组分羟基磷灰石能够与Cd2+进行离子交换和共沉 淀，形成磷酸盐沉淀，进一步降低Cd2+迁移性和有效性[33].



CK S B SB1 SB2

Experimental treatments

0.8 r(a)

I I CaCl2-Cd MTCLP-Cd

CK S B SB1 SB2

Experimental treatments

图 **1** 海 泡 石 和骨 炭 粉 对 土壤 Cd 有效 性( a ) 及形态分 布 ( b) 的影响

注:图中不同小写字母表示各处理间差异显著(**P**<0.05),以下同.

**Fig．1** Effects of sepiolite and bone char on soil available Cd concentrations and Cd fractions

Note: Different letters above the columns indicate significant differences between treatments( **P**<0.05) . The same as below.

1. 海泡石和骨粉对土壤微生物性质的影响

由表 2 可以看出， 仅添加海泡石对土壤微生物量碳氮( MBC、 MBN) 含量影响较小， 与对照相比， 无 明显差异; 但添加骨炭粉的 3 个处理( B、 SB1、 SB2) 显著增加土壤 MBC、 MBN 含量( P<0.05) ， 最大增幅 分别为 56.59%和 63.64%.土壤过氧化氢酶活性与钝化剂的添加密切相关， 海泡石和骨炭粉处理后土壤 过氧化氢酶活性显著高于对照处理( P<0.05) ，增加幅度为 0.54—1.55 倍; 土壤脲酶活性仅在添加骨炭 粉的处理( B、SB1、SB2) 显著升高，添加海泡石对脲酶活性影响不显著.土壤蔗糖酶活性的提高可以增加 土壤中易溶性营养物质含量， 与养分的转化密切相关， 本研究中所有钝化剂处理蔗糖酶活性都显著高于 对照处理( P<0.05) .且单施骨炭粉更能有效的促进土壤脲酶和蔗糖酶活性， 与单施海泡石相比，增幅分 别为 91.50%和 46.52%.从土壤微生物群落组成来看， 添加钝化剂的处理细菌、真菌和放线菌的数量相对 于对照处理均显著增加， 但各钝化剂处理间差异不明显.张建云等［34］研究指出烟杆炭单施及与海泡石 混施均显著提高土壤脲酶活性及细菌、真菌、放线菌数量，与本试验研究结果相符.

表 **2** 海 泡石 和 骨 炭 粉对 土壤 微 生物生物性 质的影响

**Table 2** Effects of sepiolite and bone char on soil microbial characteristics

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理  Treatment | 微生物量碳  MBC/  ( mg-kg'1) | 微生物量氮  MBN/  ( mg-kg'1) | 过氧化氢酶 Catalase/ ( mg-g'-1 h'1) | 脲酶 Urease/ ( mg-g'-1 h'1) | 蔗糖酶 Invertase/ ( mg-g'-1 h'1) | 细菌  Bacteria( X107) / ( CFU-g'1) | 真菌  Fungi( X104) /  ( CFU-g'1) | 放线菌  Actinomycete( X106) / ( CFU-g'1) |
| CK | 73.25±2.78c | 21.23±1.73d | 7.16±0.16b | 4.29±0.17c | 4.26±0.28d | 1.31±0.04b | 1.24±0.09b | 0.64±0.06b |
| S | 82.59±3.84c | 22.59±2.15cd | 18.24±1.94a | 4.47±0.15c | 5.03±0.22c | 1.52±0.12a | 1.48±0.11a | 0.87±0.07a |
| B | 114.7±7.31a | 34.74±2.08a | 15.55±1.42a | 8.56±0.48a | 7.37±0.56a | 1.55±0.06a | 1.44±0.08a | 0.83±0.08a |
| SB1 | 95.63±4.40b | 24.85±1.82c | 17.29±1.54a | 6.64±0.17b | 5.06±0.31c | 1.49±0.11a | 1.49±0.09a | 0.85±0.11a |
| SB2 | 102.1±8.57b | 31.14±1.33b | 16.98±1.67a | 6.85±0.12b | 5.83±0.22b | 1.51±0.14a | 1.48±0.06a | 0.88±0.08a |

由表 3 相关性分析可以看出，土壤有效态 Cd 含量与 pH、 SOC、 速效氮、 速效磷、 过氧化氢酶和脲酶 存在显著负相关关系( P<0.05) ， 但与土壤微生物量碳氮无明显相关性.土壤过氧化氢酶与土壤 pH 呈显 著正相关关系(*P*<0.05) ,土壤脲酶与SOC、速效氮、速效磷、MBC和MBN呈显著正相关(P<0.05)，土壤 蔗糖酶与 pH、SOC、MBC 和 MBN 呈显著正相关关系( P<0.05) .

钝化剂的添加对污染土壤修复效果需要关注土壤微生物性质的变化.土壤酶和微生物群落组成影 响土壤的代谢过程，可以有效的评价土壤重金属污染程度、土壤养分的释放及对作物生长的影响［8］.先 前研究表明 Cd 污染对土壤酶活性的影响表现为抑制作用， 主要是因为 Cd 能够与酶的活性部位进行配 位， 与底物产生竞争， 抑制土壤微生物生长， 降低土壤酶活性［33］. 本研究中添加海泡石和骨炭粉降低土

壤Cd有效态含量,为土壤酶的产生提供了更多的底物，促进土壤酶活性的增加.而且施用海泡石改善了 土壤的孔隙结构，为微生物提供了良好的水热条件;同时骨炭的施入提高土壤有机质转化速度以及营养 物质含量，促进微生物繁殖，进而提高酶活性.但也有研究表明施用钝化剂对土壤酶活性短期提升效果 明显，随时间延长效果下降［26］，可能是因为土壤微生物性质变化不仅与重金属浓度有关，与土壤理化性 质也密切相关（ 表 3） .

表 **3** 土壤各参数间相关性分析 **Table 3** Correlationship of soil parameters

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | pH | 有机碳  SOC | CEC | 速效氮  Available  N | 速效磷  Available P | 速效钾  Available K | CaCl2-Cd | MBC | MBN | 过氧化氢酶  Catalase | 脲酶  Urease | 蔗糖酶  Invertase |
| pH | 1 | 0.43 | 0.29 | 0.37 | 0.45 | 0.31 | -0.91\* | 0.34 | 0.31 | 0.51\* | 0.11 | 0.58\* |
| SOC |  | 1 | 0.64\* | 0.77\* | 0.89\* | 0.82\* | -0.72\* | 0.89\* | 0.72\* | 0.33 | 0.65\* | 0.52\* |
| CEC |  |  | 1 | 0.62\* | 0.85\* | 0.77\* | 0.34 | 0.21 | 0.24 | 0.18 | 0.33 | 0.09 |
| 速效氮 |  |  |  | 1 | 0.64\* | 0.61\* | -0.55\* | 0.64\* | 0.82\* | 0.31 | 0.54\* | 0.77\* |
| 速效磷 |  |  |  |  | 1 | 0.57\* | -0.62\* | 0.55\* | 0.57\* | 0.19 | 0.56\* | 0.60\* |
| 速效钾 |  |  |  |  |  | 1 | -0.44 | 0.60\* | 0.59\* | 0.25 | 0.43 | 0.67\* |
| CaCl2-Cd |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.19 | 0.08 | -0.56\* | -0.79\* | -0.25 |
| MBC |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.64\* | 0.18 | 0.53\* | 0.55\* |
| MBN |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.25 | 0.47\* | 0.61\* |
| 过氧化氢酶 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1 | 0.28 | 0.16 |

脲酶 1 0.23

蔗糖酶 1

注:表中\* 代表 P<0.05.Notes: \* represents P<0.05.

1. 海泡石和骨炭粉对青菜生理性质的影响

海泡石和骨炭粉添加对青菜叶片抗氧化酶系统产生一定影响.由图 2 可以看出，与对照处理相比， 所有添加钝化剂处理青菜叶片SOD活性显著升高（*P*<0.05），增幅为23.97%—65.30%，海泡石与骨炭粉 1：1配施处理（SB2）达最高值，但各钝化剂处理间差异不显著.与SOD活性类似，钝化剂处理POD活性 显著高于对照处理,增幅为29.22% —40.61%，且各钝化剂处理间差异不显著.CAT活性在海泡石处理 （ S） 和海泡石与骨炭粉配施处理（ SB1、SB2） 最高，且显著高于对照处理，尤其是海泡石与骨炭粉1：1 配 施处理（SB2） CAT活性增加43.35%;但仅施骨炭粉处理（B）与对照无明显差别.说明钝化剂的添加一 定程度上增强青菜叶片抗氧化酶系统活性，促进0-・向H2O2和比0的转变.与SOD、POD、CAT活性不 同，添加钝化剂显著降低青菜叶片中MDA活性，对照处理相比,降幅为25.22% —50.47%.Sun等［35］通过 盆栽试验研究发现 Cd 污染土壤添加海泡石， 能有效提高植物叶片 SOD 和 POD 活性， 降低 MDA 活性; 郭荣荣等［36］研究也表明骨炭修复后青菜体内POD和CAT活性显著升高，与本试验研究结果一致;但也 有研究表明添加海泡石对水稻叶片和根部SOD.CAT活性无显著影响［25］.可能是由于影响植物抗氧化 酶活性因素较多，诸如土壤类型、重金属含量、钝化剂用量等.本试验中钝化剂添加后对青菜叶片生理生 化特征分析表明,SOD、POD和CAT活性均表现出不同程度的激活作用，说明植物体内抗氧化酶系统一 定程度上得到恢复，根据叶片内MDA含量也可判断出施用海泡石和骨炭粉后植物细胞膜质受损程度相 对较轻，说明钝化剂的添加能够有效缓解Cd胁迫对青菜叶片的毒害作用.

2.5海泡石和骨炭粉对青菜生物量及Cd累积的影响

由图 3 可以看出，与对照相比，单施海泡石处理（ S） 青菜生物量（ 鲜重） 增加不显著，但添加骨炭粉 的处理均能显著提高青菜生物量（ P<0.05） ，尤其是单施骨炭粉处理（ B） 增幅最大为 55.48%.可能是由 于骨炭粉的添加为植物生长提供营养，促进植物发育，增加植物生物量.与对照相比，海泡石和骨炭粉均 显著降低青菜根部和茎叶部（可食部位）Cd的积累，其中处理S和SB2降幅最大,可食部位降幅分别为 48.94%和53.19% ，但所有处理青菜可食部位 Cd 含量均超过国家安全食用标准（ GB2762—2017 ，最大限 值 CdW0.2 mg・kg-1）.

CK

ab

Bl  
s

**CK S B SB1 SB2**

**Experimental treatments**

(AVH Tmlu.n=2?>guEQod

CK

Bl  
s

40

**CK**

be

**S B SB1**

**Experimental treatments**

**SB2**

图 **2** 海 泡 石 和 骨炭 粉 对 青菜生 理 性 质 的影响

**Fig．2** Effects of sepiolite and bone char on the physiological characteristics of pakchoi

海泡石和骨炭粉的施用不仅能够降低 Cd 积累对青菜的毒害作用，而且可以显著降低青菜可食部位 Cd 的积累，主要与土壤 Cd 有效性降低有关.添加骨炭粉后， 骨炭粉作为植物需要的营养元素能够促进 植物根部发育， 一方面有利于植物的生长， 促进生物量的增加; 另一方面， 骨炭粉能够与重金属 Cd 在根 系表明形成沉淀， 阻碍重金属在植物体内的迁移， 减轻对植物生长的抑制作用.因此从青菜产量角度研 究发现， 单施骨炭粉或者海泡石和骨炭粉配合施用均能有效提高青菜产量.但由 于在实际修复过程中 骨炭粉的施用容易造成土壤磷素淋失， 能够引起水体富营养化的潜在风险， 因此从土壤环境质量和青菜 安全、高产角度综合考虑， 建议对 Cd 污染土壤的修复采取海泡石与骨炭粉配合施用.本试验中海泡石与 骨炭粉配施处理青菜可食部位 Cd 含量略高于国家安全食用标准，可能是钝化剂施用量不足， 后期需要 开展较高钝化剂用量下海泡石与骨炭粉配施对 Cd 的钝化效果.且由于该研究只是短期盆栽试验研究结 果， 仍需要进一步开展长期试验， 分析钝化剂对土壤环境质量的长期影响.

Experimental treatments

.86.4.2O

0.0.ao.

7^w)lu)/su.2je4=uvouoqpo

o o o o o o

5 4 3 2 1 (I」odw))、olp^d jo SSBE-2H

| | 茎叶 **Stem and leaf**

宓根部**Root**

b4-

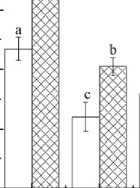
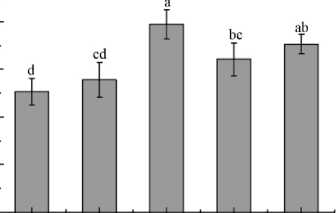
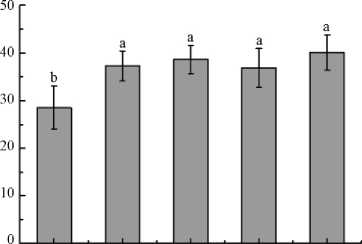
be于

**CK S B SB1 SB2**

**Experimental treatments**

图 **3** 海 泡石 和 骨 炭 粉对 青菜 可 食部 分 生物 量和 Cd 累积的影响

**Fig．3** Effects of sepiolite and bone char on the biomass of edible part and Cd accumulation of pakchoi



1. 结论 ( Conclusion)

( 1) 海泡石和骨炭粉单施及配施均不同程度的促进土壤 Cd 由酸溶态向残渣态转化，降低土壤 CaCl2-Cd和TCLP-Cd含量及青菜对Cd的积累，减轻Cd胁迫对青菜的毒害作用.

( 2) 海泡石和骨炭粉配施能够显著提高土壤养分含量、土壤酶活性和微生物量，增强微生物利用碳 源的能力，有效改善土壤环境质量.

(3) 从土壤环境质量、青菜产量和安全角度考虑，建议海泡石和骨炭粉1：1 配施，但其可食部分 Cd 含量仍然略高于国家安全食用标准，可以考虑适当提高钝化剂用量.

参考文献(**References**)

[1 ]左清青，**王**烁**康，赵**陈晨，等.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[Jh环境工**程，**2017, 35( 3) : 179-183. ZUO Q Q，WANG S K，ZHAO C C，et al. Adsorption and desorption of Cd on nHAP and remediation test on Cd contaminated soil[J]. Environmental Engineering，2017，35( 3) : 179-183 ( in Chinese) .

[2 ]张迪，**吴**晓**霞**，丁**爱**芳，等.生物**炭**和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J].环境化学，2019, 38( 11): 2526-2534.

ZHANG D，WU X X，DING A F，et al. Effects of hydrated lime and biochar on available Cd and Pb and microbial activity in a contaminated soil[J]. Environmental Chemistry，2019，38( 11) : 2526-2534 ( in Chinese) .

[3 ]李**剑**睿，**徐**应明，林大松，等.农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J].生态环境学**报**,014 , 23 ( 4) : 721-728.

LI J R, XU Y M, LIN D S, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review [j] . Ecology and Environmental Sciences，2014，23( 4) : 721-728 ( in Chinese) .

[4 ]胡红青，黄**益**宗，黄巧云，等.农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J].植物营养与肥料学报，2017, 23( 6) : 1676-1685. HU H Q，HUANG Y Z，HUANG Q Y，et al. Research progress of heavy metals chemical immobilization in farm land[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer，2017，23( 6) : 1676-1685 ( in Chinese) .

[5 ]方至萍，廖敏，张楠，等.**施**用海泡石对铅-镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响[J].环境科学，2017, 38( 7) : 3028-3035. FANG Z P，LIAO M，ZHANG N，et al. Effects of sepiolite application on the migration and redistribution of Pb and Cd in soil rice system in soil with Pb and Cd combined contamination[J]. Environmental Science，2017，38( 7) : 3028-3035 ( in Chinese) .

[6 ]韩君，梁学峰，**徐**应明，等.黏土矿物原位修复镉污染稻田及其对土壤氮磷和酶活性的影响[J].环境科学学**报**，2014, 34( 11): 2853-2860.

HAN J，LIANG X F，XU Y M，et al. In-situ remediation of Cd-polluted paddy soil by clay minerals and their effects on nitrogen， phosphorus and enzymatic activities[J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2014，34( 11) : 2853-2860 ( in Chinese) .

[7 :李红，区**杰**泳，颜增光，等.牛骨**炭**与伊/蒙黏土组配**改良**剂对土壤中Cd的钝化效果[J :.环境科学研究，20 1 8 , 31( 4) : 725-731. LI H，OU J Y，YAN Z G，et al. Immobilization of soil cadmium using combined amendments of illite /smectite clay with cattle bone char [J . Research ofEnvironmental Sciences，2018，31(4) : 725-731 ( in Chinese) .

[8 ]刘沙沙，付建平，蔡信德，等.重金属污染对土壤微生物生态特征的影响研究进展[J]-生态环境学报，2018, 27( 6) : 1173-1178. LIU S S，FU J P ，CAI X D，et al. Effect of heavy metals pollution on ecological characteristics of soil microbes: A review[J . Ecology and Environmental Sciences，2018，27( 6) : 1173-1178 ( in Chinese) .

[9 ]**王**巧红，董金霞，张君，等.Cd污染对3种类型土壤酶活性及Cd形态分布的影响[J ].**四**川农业大学学**报**，2017, 35( 3):

339-344.

WANG Q H，DONG J X，ZHANG J，et al. Effects of Cd pollution on soil enzyme activities and Cd forms in three soil types[J . Journal of Sichuan Agricultural University，2017，35( 3) : 339-344 ( in Chinese) .

[10 ]**郭**碧林，陈效民，景峰，等.外源Cd胁迫对红壤性水稻土微生物量碳氮及酶活性的影响[J]-农业环境科学学**报**，2018, 37( 9): 1850-1855.

GUO B L，CHEN X M，JING F，et al. Effects of exogenous cadmium on microbial biomass and enzyme activity in red paddy soil[ J . Journal of Agro-Environment Science，2018，37( 9) : 1850-1855 ( in Chinese) .

[11 ]孙约**兵**，**王**朋超，**徐**应明，等.海泡石对镉■铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J ]-环境科学,014, 35( 12): 4720-4726.

SUN Y B，WANG P C，XU Y M. Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: remediation potential and soil environmental quality[J . Environmental Science，2014，35( 12) : 4720-4726 ( in Chinese) .

[12]鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M ].北京：中国农业科技出版社，1999.

LU R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[ M . Beijing: China Agricultural Science and Technology Press，1999 ( in Chinese) .

[13 GILLMAN G，SUMPTER E. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils[ J . Soil Research，1986，24: 61-66.

[14 ROMKENS P ，GUO H Y，CHU C L，et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines[J . Environmental Pollution，2009，157( 8-9) : 2435-2444.

CHANG E E ，CHANG P C ，LU P H，et al． Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods[J]． Chemosphere ，2001 ，45 ( 1 ) : 91-99．

JIANG T Y, JIANG J, XU R K, et al. Adsorption of Pb( II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar [J]. Chemosphere， 2012， 89: 249-256．

STEPNIEWSKA Z, WOLINSKA A, ZIOMEK J. Response of soil catalase activity to chromium contamination[J] . Journal of Environmental Science, 2009, 21: 1142-1147.

SUN Y B, SUN G H, XU Y M, et al. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils[ J] . Geoderma, 2013, 193-194: 149-155.

MACKIE K A, MULLER T, ZIKELI S, et al. Long-term copper application in an organic vineyard modifies spatial distribution of soil micro-organisms[J] . Soil Biology and Biochemical, 2013, 65: 245-253.

关菘萌.土壤酶及其研究方法[M].北京：农业出版社，1986.

GUAN S Y. Soil enzymes and their research methods[M] . Beijing: Agricultural Press, 1986 ( in Chinese) . 姚槐应，黄昌勇.土壤微生物生态学及其实验技术[M].北京：科学出版社，2006.

YAO H Y, HUANG C Y. Soil microbial ecology and its experimental technology[M] . Beijing： Science Press, 2006 ( in Chinese) .

VANCE E D, BROOKES P C, JENKINSON D S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C[ J] . Soil Biology and Biochemistry, 1987, 19( 6) ： 703-707.

BROOKES P C, LANDMAN A, PRUDEN G, et al. Chloroform fumigation and release of soil nitrogen： A rapid extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil[J] . Soil Biology and Biochemistry, 1985, 17： 837-842.

张志**良**，瞿伟菁，李小方.植物生理学实验指导[M].北京：高等教育出版社，2009.

ZHANG Z L, QU W J, LI X F. Plant physiology experiment guide[M] . Beijing： Higher Education Press, 2009 ( in Chinese) .

YIN X L, XU Y M, HUANG R, et al. Remediation mechanisms for Cd-contaminated soil using natural sepiolite at the field scale[ J] . Environmental Science, Processes ＆ Impacts, 2017,19： 1563-1570.

纪艺凝，栾润宇，**王**农，等.牛骨**粉**对Cd污染土壤修复效应和土壤肥力的影响环境科学学**报**，2019, 39( 5) : 1645-1654.

JI Y N, LUAN R Y, WANG N, et al. Effect of bovine bone meal on immobilization remediation and fertility of Cd contaminated soil [J] . Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39( 5) ： 1645-1654 ( in Chinese) .

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 ( in Chinese) .

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.

CUI H B, WU Q G, ZHANG X, et al. Immobilization of Cu and Cd contaminated soil by coal fly ash[J] . Soils, 2016, 48( 5) ： 971-977 ( in Chinese) .

ZHANG D, DING A F. Effects of passivating agents on the availability of Cd and Pb and microbial community function in a contaminated acidic soil[J] . Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 103: 98-105.

刘昭兵，纪雄**辉**，田发祥，等•碱性废弃物及添加锌肥对污染土壤镉生物有效性的影响及机制[J].环境科学，2011, 32( 4): 1164-1170.

LIU Z B, JI X H, TIAN F X, et al. Effects and mechanism of alkaline wastes application and zinc fertilizer addition on Cd bioavailability in contaminated soil[J] . Environmental Science, 2011, 32( 4) : 1164-1170 ( in Chinese) .

**王**林，**徐**应明，孙国红，等.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**,012, 21( 2): 314-320.

WANG L, XU Y M, SUN G H, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J] . Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21 ( 2) : 314-320 ( in Chinese) .

ZOTIADIS V, ARGYRAKI A, THEOLOGOU E. Pilot scale application of attapulgitic clay for stabilization of toxic elements in contaminated soil[J] . Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2012, 138( 5) : 1-5.

纪艺凝，**徐**应明，**王**农，等.鱼骨**粉**对土壤Cd污染钝化修复效应及其理化性质的影响[J].水土保持学**报**，2019, 33( 3): 312-319.

JI Y N, XU Y M, WANG N, et al. Effect of fish bone meal on immobilization remediation of cadmium contaminated soil and its physicochemical properties[J] . Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33( 3) : 312-319 ( in Chinese) .

张建云.烟**杆**生物**炭**复配海泡石**粉**对重金属污染土壤的钝化效应及其对烟草种植的影响[D]杭州:浙**江**农林大学，2018.

ZHANG J Y. Immobilization of heavy metals contaminated soil by tobacco stem biochar and sepiolite powder for tobacco cultivation[ D] . Hangzhou: Zhejiang Agricultural and Forestry University, 2018 ( in Chinese) .

SUN Y B, SUN G H, XU Y M, et al. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium contaminated soils[J] . Journal of Environmental Management, 2016, 166: 204-210.

**郭荣荣**，袁旭**音，**陈红燕，等.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**，2014, 33( 5): 913-919.

[15]

[16]

[17]

[18]

[19]

[20]

[21]

[22]

[23]

[24]

[25]

[26]

[27]

[28]

[29]

[30]

[31]

[32]

[33]

[34]

[35]

[36]

GUO R R, YUAN X Y, CHEN H Y, et al. Bone char restoration of biological activities in soil and plant under combined heavy metal pollution[J] . Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33( 5) : 913-919 ( in Chinese) .

1. 2020 年 3 月 25 日收稿( Received: March 25，2020) . [↑](#footnote-ref-2)
2. 2019 年**江**苏省高等学校大学生创新创业训练计划重点项**目**( 201911460008Z) ，**江**苏省高校自然科学研究项**目**( 19KJB610005) 和南 京晓庄学院校级科研项**目**( 2018NXY52) 资助.

   Supported by the Key Project of Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Jiangsu P rovince ( 201911460008Z) ，the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China ( 19KJB610005) and the Scientific Research Project of Nanjing Xiaozhuang University( 2018NXY52) .

   ＊＊ 通讯联系人 ，E-mail : zhangdi@ njxzc. edu. cn

   Corresponding author，E-mail: zhangdi@ njxzc. edu. cn [↑](#footnote-ref-3)