DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017050101

王秀梅, 安毅, 秦莉, 等. 对比施用生物炭和肥料对土壤有效镉及酶活性的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 67-74.

WANG Xiumei, AN Yi, QIN Li, et al. Effects of different fertilizers on Cd bioavailability and enzyme activity in soil[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 67-74.

对比施用生物炭和肥料对土壤有效镉及酶活性的影响*

王秀梅¹ 安毅¹ 秦莉^{1**} 韩建华² 林大松¹ 霍莉莉¹

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津, 300191; 2. 天津市农业环境保护管理监测站, 天津, 300036)

摘 要 采用盆栽试验, 研究了施用有机肥、菌肥、海藻肥及生物炭对土壤性质、土壤有效态镉含量、土壤酶活性、油菜 Cd 含量的影响。研究表明, 使用 4 种修复材料均可降低土壤 pH, 增加土壤中有有机质、速效 N、速效 P、速效 K 的含量; 4 种不同的修复材料均可降低土壤有效态镉含量及油菜中镉含量, 其中有机肥的作用最为显著, 可使土壤及油菜的镉含量分别降低 25.5%—42.5% 和 16.4%—27.5%。添加有机肥、生物炭、菌肥可使土壤过氧化氢酶活性显著增加, 而海藻肥的加入则降低了土壤过氧化氢酶活性。有机肥加入对过氧化氢酶的增加效果最为显著, 增幅达 34.2%—73.3%。有机肥可以使土壤磷酸酶活性降低 22.2%—40.0%, 而生物炭和菌肥对磷酸酶的活性无显著性影响。海藻肥低浓度时, 土壤磷酸酶活性下降, 高浓度时其活性增加。有机肥、菌肥、海藻肥的施入均可显著增加蔗糖酶的活性, 而生物炭的施入会降低蔗糖酶活性。通过对土壤有效 Cd、3 种酶活性与土壤理化性质的相关性分析发现, 土壤过氧化氢酶和磷酸酶活性与土壤速效 N 的含量在 0.01 水平上显著相关。

关键词 土壤, 油菜, 镉, 酶活性, 肥料。

Effects of different fertilizers on Cd bioavailability and enzyme activity in soil

WANG Xiumei¹ AN Yi¹ QIN Li^{1**} HAN Jianhua² LIN Dasong¹ HUO Lili¹

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin, 300191, China;
2. Tianjin Agri-Environmental Monitoring Station, Tianjin, 300036, China)

Abstract: Pot experiments were conducted to investigate the effects of organic fertilizers, bacterial fertilizers, algae fertilizers, and biochars on the physicochemical properties of soil, Cd availability, enzyme activities and Cd content in rape. The results showed that all the four soil amendments decreased soil pH, but increased the contents of soil organic matter, available N, available P and available K. Also, they reduced the available Cd content in soil and rape. With addition of the organic fertilizer, the available Cd content in soil and rape decreased by 25.5%—42.5% and 16.4%—27.5%, respectively. The catalase activity in soil increased significantly by the organic fertilizer, biochar, and bacterial fertilizer, while decreased by the algae fertilizer. Organic fertilizer is the most significant factor in increasing catalase activity, with an increase of 34.2%—73.3%. Conversely, the organic fertilizer decreased phosphatase activity by 22.2%—40.0%. However, the addition of biochar and bacterial fertilizer had insignificant effect on phosphatase activity. Low-dose (80 g·kg⁻¹) algae fertilizer decreased the phosphatase activity, but increased its activity at a high-

2017 年 5 月 1 日收稿 (Received: May 1, 2017).

* 公益性行业 (农业) 科研专项“农产品产地重金属污染安全评估技术与设备研制” (201403014) 和中国农业科学院创新工程项目 (2016-cxgc-lyj) 资助。

Supported by the Special Fund for Agro-Scientific Research in the Public Interest (201403014) and Innovative Engineering Project of Chinese Academy of Agricultural Sciences (2016-cxgc-lyj).

** 通讯联系人, Tel: 022-23621217, E-mail: ql-tj@163.com

Corresponding author, Tel: 022-23621217, E-mail: ql-tj@163.com

dose ($240 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). The application of organic fertilizer, bacteria fertilizer, and algae fertilizer increased the activity of sucrase, whereas biochar reduced the activity of sucrase. The correlation analyses between the soil physicochemical properties and the available Cd content of soil or enzyme activities showed that the catalase activity and phosphatase activity were significantly correlated with available N content in soil ($P < 0.01$).

Keywords: soil, *Brassica chinensis*, cadmium, enzyme activity, fertilizer.

Cd 是农业环境中主要的重金属污染物之一.我国土壤 Cd 污染状况不容乐观^[1],目前我国 Cd 污染的耕地土壤面积达 20 万公顷,占总耕地面积的 50%以上^[2].据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示我国土壤 Cd 的污染点位超标率达到 7%以上.由于 Cd 在环境中迁移性差,残留时间长,降解难度大,Cd 对环境和生物体有极大的损害.Cd 在人体中积累会导致骨质脱钙、心脏病、肝脏疾病和肾功能衰竭,甚至会对中枢神经系统造成损伤^[3].Cd 还会影响作物对营养元素的吸收及作物的生长发育^[4].

Cd 在土壤中的危害取决于其在土壤中的存在状态,其中对农作物危害最大的形态为生物有效态.土壤 pH、土壤有机质含量和土壤养分含量等可以直接影响土壤有效态 Cd 含量.研究表明^[5],修复材料的添加可以改变土壤性质,影响土壤中 Cd 的有效性,但其施用同时会对土壤环境质量产生影响.土壤酶作为表征土壤环境质量的重要指标,可以极为敏感反映土壤环境的微小变化.目前我国常见的修复土壤重金属污染的方法是向土壤中添加修复材料,修复材料种类众多,修复效果也不尽相同.Li 等^[6]向土壤施入有机肥发现,土壤中的有机质含量增加,土壤中有效态 Cd 的含量显著降低.Shang 等^[7]表明向土壤中添加菌肥影响土壤养分的释放及作物对养分的吸收利用,改变土壤对各形态 Cd 离子的吸持能力.王强等^[8]指出向土壤中添加海藻肥可以促进作物生长,促进营养元素吸收,影响土壤对重金属的吸持能力.施入生物炭后,土壤 Cd 的酸可提取态降低,而盐酸盐结合态、铁锰氧化物结合态以及残渣态 Cd 的比例均有提高^[9].目前,已有大量研究报道了单一修复材料对土壤重金属污染的修复效果,但综合多种修复材料并比较其修复效果的报道较少.

本文通过向土壤中施入不同剂量的有机肥、菌肥、海藻肥、生物炭等 4 种修复材料,探究不同修复材料对土壤性质、土壤有效态 Cd 含量、部分土壤酶(过氧化氢酶、磷酸酶和蔗糖酶)及油菜中 Cd 含量的影响,对 Cd 污染农田土壤修复材料的选择具有较好的指导意义.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

供试土壤采自湖南省湘潭县 Cd 污染农田土壤,土壤类型为红黄泥,其基本理化性质如表 1 所示.供试植物为油菜,品种为上海青 (*Brassica chinensis*),由天津市农科院种子公司提供.供试生物炭及肥料的理化性质如表 2 所示.微生物菌肥主要菌种为活性菌、激抗菌、放线菌、酵母菌,菌总量约为每克 2×10^8 .海藻肥的壳聚糖含量约为 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.研究所用的生物炭由玉米秸秆在 $550\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ 缺氧条件下热解 $6\text{--}8 \text{ h}$ 制备.

表 1 土壤基本性状

Table 1 The basic properties of soil

土壤 pH Soil pH	有机质 Organic matter/%	总 N Total N/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效 N Available N/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效 P Available P/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效 K Available K/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全 Cd Total Cd/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
6.70	3.85	1.75×10^3	229	2.02	84.7	2.08

1.2 实验设计

采用室外盆栽实验,在供试土壤中分别添加有机肥(YJF)、海藻肥(HZF)、菌肥(JF)、生物炭(SWT),分别设低(1)、高(2)两个水平,低水平施入量为 $80 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、高水平施入量为 $240 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.实验共设 9 个处理分别用 CK、YJF1、YJF2、HZF1、HZF2、JF1、JF2、SWT1、SWT2 表示.每个处理 3 个重复,共 27 盆.

表 2 修复材料理化性质

Table 2 The physicochemical properties of the amendants

	土壤 pH Soil pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	总 N Total N/%	总 P Total P/%	总 K Total K/%	全 Cd Total Cd/ (mg·kg ⁻¹)
有机肥 Organic fertilizer	7.61	348	1.770	0.140	3.69	0.208
菌肥 Bacterial fertilizer	7.71	230	0.731	0.110	1.63	0.484
海藻肥 Algae fertilizer	7.40	359	0.920	0.160	2.23	0.281
生物炭 Biochar	7.14	544	1.420	0.100	4.04	0.182

将供试土壤风干,过 2 mm 筛后,依据实验设计,将实验材料充分混合均匀,装入容量为 2.5 kg 的塑料盆(直径 23 cm,高 19 cm).平衡 20 d 后直接将油菜种子撒播于盆中,待出苗后,间苗,每盆留 4 株大小和长势较为一致的油菜幼苗.油菜生长过程中不定期浇水,保持土壤含水量在田间持水量的 60% 左右,油菜生长 50 d 后收获.

1.3 土壤作物样品分析

1.3.1 土壤和植物 Cd 含量测定

在油菜收获后采集盆中土样,风干后分别过 20 目和 100 目筛,混匀备用.土壤 pH 值用去离子水(土水比 1:2.5)浸提,pH 值计(PB-10, Sartorius)测定.土壤中有效态 Cd 含量采用 DTPA 溶液浸提(土液比 1:2,振荡 2 h)^[10],原子吸收分光光度计测定(SOLAATM6, Thermo Fisher Scientific, USA).

将收获的油菜地上部,用自来水充分冲洗以去除黏附于样品上的泥土和污物,然后再用去离子水冲洗,用滤纸吸干,称重.在 105 °C 杀青 10 min,然后在 60 °C 下烘干至衡重,将油菜样品粉碎备用.油菜样品采用 HNO₃-HClO₄法消解(体积比为 3:1)^[11],原子吸收分光光度计测定 Cd 含量(SOLAARM 6, Thermo Fisher Scientific, USA).

1.3.2 土壤酶活性测定

土壤过氧化氢酶活性的测定:采用高锰酸钾滴定法测定,其活性以每克土所消耗的高锰酸钾的毫升数表示;磷酸酶的测定:采用磷酸苯二钠比色法,磷酸酶的活性以 2 h 100 g 土壤中 P₂O₅的 mg 数表示;蔗糖酶活性的测定:采用 3, 5-二硝基水杨酸比色法,于波长 508 nm 处比色^[12].

1.4 统计分析

应用 OriginPro 9.0 进行数据分析及制作图形.用 SPSS 20.0 进行单因素方差分析及 Turkey 多重比较,检验不同处理间镉含量及酶活性的差异显著性($P < 0.05$).文章中以小写字母表示多重比较结果.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同处理对土壤理化性质的影响

从地表 3 可知,与 CK 相比,施入肥料及 SWT 后土壤 pH 值有不同程度的降低.与 CK 相比,施入 YJF 土壤 pH 变化不显著;施入 JF 土壤 pH 值下降了 0.19—0.23 个单位;施入 HZF 土壤 pH 值下降了 0.46—0.76 个单位($P < 0.05$).与 CK 相比,低剂量的 SWT 对 pH 的影响不显著,但添加高剂量 SWT 时,土壤 pH 下降 0.38 个单位($P < 0.05$).添加肥料及 SWT 后土壤有机质含量有不同程度的增加.与 CK 相比,添加 SWT 土壤有机质含量显著性增加了 56%—188.5% ($P < 0.05$);添加 YJF 和 JF 对有机质无明显影响;低水平的 HZF 添加对有机质的影响不显著,而高水平的 HZF 可显著性增加土壤有机质含量($P < 0.05$).与 CK 相比,施入 YJF、JF 及 HZF 土壤速效 N 含量分别增加了 45.2%—83.4%、14.5%—15.6% 和 25.6%;而施入 SWT 对土壤速效 N 含量没有显著影响.与 CK 相比,添加 YJF 和 HZF 后,土壤速效 P 的含量分别增加了 2.06—5.92 倍和 1.28—11.00 倍;而添加 SWT 和 JF 土壤速效 P 变化不显著.与 CK 相比,添加 YJF、SWT 和 HZF 土壤中的速效 K 显著性增加,分别增加了 0.70—6.67、1.11—4.49、3.06—13.02 倍;施入低剂量的 JF 对土壤速效 K 影响不显著,施入高剂量 JF 土壤速效 K 含量显著增加.

表 3 不同处理下土壤的理化性质

Table 3 The physical and chemical properties of soil under different treatment

处理 Treatment	土壤 pH Soil pH	有机质 Organic matter/(%)	速效 N Available N/ (mg·kg ⁻¹)	速 P Available P/ (mg·kg ⁻¹)	速 K Available K/ (mg·kg ⁻¹)
CK	7.01±0.19a	3.75±0.88d	167.16±12.68e	3.72±1.35e	58.99±7.74g
YJF1	7.00±0.06ab	4.39±1.34cd	242.76±16.61b	11.40±1.78c	100.34±8.48f
YJF2	6.99±0.14ab	4.97±0.84bcd	306.60±11.99a	25.74±2.43b	452.28±11.31b
JF1	6.82±0.10abc	4.08±1.01cd	191.52±15.35cd	3.77±1.17e	60.25±6.87g
JF2	6.78±0.10bc	4.28±1.03cd	193.20±14.69cd	5.48±1.27e	90.72±8.72f
HZF1	6.55±0.11d	4.68±0.91cd	210.00±19.01c	8.48±1.29d	239.61±6.80d
HZF2	6.25±0.08e	6.59±0.91b	210.00±11.45c	44.64±2.48a	827.23±11.58a
SWT1	6.97±0.12ab	5.85±0.78bc	173.08±5.85de	3.84±0.78e	124.21±6.69e
SWT2	6.63±0.11cd	10.8±1.33a	159.60±9.46e	5.72±0.84de	324.11±6.15c

施入 YJF、JF、HZF 均可以改善土壤质量,增加土壤肥力.研究显示^[13],施入有机肥、菌肥、海藻肥均可增加土壤有机质,速效养分(速效 N、速效 P、速效 K)的含量.朱丹等^[14]在播种前施入浓度为 750 mL·hm⁻²的菌肥,土壤中有有机质、碱解 N、有效 P 和速效 K 分别提高 9.81%、21.36%、39.35% 和 30.48%.拔节期施入菌肥 2250 mL·hm⁻²,各指标分别提高 12.86%、15.90%、43.27% 和 53.99%;韩光等^[15]在土壤中加入 PGPR 菌肥,土壤中的有机质、速效 K、有效 P 分别提高了 42.2%、40.2% 和 37.2%.添加 HZF 可直接间接增加土壤有机质促进作物生长、增加产量^[16-17].李智卫^[18]研究显示向土壤中施入 HZF 后土壤有机质含量、全 N、速效 K、速效 P 都有显著性增加,与本次研究结果一致.有机物料施入土壤后,在土壤微生物及作物根系分泌物的作用下,有机物料中含 N、P、K 的有机化合物分解为无机态,大分子难溶态的有机质转化为小分子水溶态被作物吸收利用,有机质的分解影响土壤 pH,有机质分解前期产生有机酸降低了土壤的 pH 值,但之后有机酸开始分解、转化,pH 再次升高.

添加 SWT 可以改善土壤质量,增加土壤有机质及有效养分含量,这与前人研究结果一致.周桂玉等^[19]在土壤中施入玉米秸秆炭发现,土壤碱解 N、速效 P 与速效 K 含量分别增加 10.18%、22.58% 和 18.54%.Taghizadehtooosi 等^[20]研究指出生物质炭增加土壤中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 的吸附,从而大幅增加土壤中有效 N 含量.SWT 本身含有相对较高的 P、K 等矿物营养及有机质,加入土壤可显著增加有效养分及有机质的含量^[21].同时生物炭的多孔隙结构及较大的比表面积,可以减小土壤水分渗滤速度,增加土壤溶液中可移动性养分及有机质含量.本研究中 SWT 显著降低了土壤 pH,这与他人的研究显著不同^[22],可能的原因在于生物炭中有机质分解产生有机酸^[23],导致土壤 pH 的降低,具体机理需进一步探究.

2.2 不同处理对土壤及油菜镉含量的影响

由图 1 可知,与 CK 相比,8 个处理的土壤有效态镉含量均显著性降低.施入 YJF 土壤有效 Cd 含量降低了 25.5%—42.5%,高低剂量间差异显著.添加 JF、HZF 和 SWT 土壤有效态 Cd 含量分别降低了 32.0%—33.3%、24.8%—29.4% 和 24.2%—32.0%,高低剂量间差异不显著.油菜中 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量有相似的变化趋势.添加 YJF 使油菜植株中 Cd 含量降低了 16.4%—27.5%,高低剂量间差异显著.添加 SWT、JF 和 HZF 使油菜植株中 Cd 含量分别降低了 15.7%—20.4%、24.6%—25.4% 和 17.5%—18.2%,高低剂量间差异不显著.

对土壤有效态 Cd 与油菜 Cd 做相关性分析,其 Pearson 相关系数为 0.972($P < 0.01$),相关性分析结果如表 4 所示.

添加 YJF、HZF 显著降低土壤中有效 Cd 及油菜植株 Cd 含量,这与前人的研究结果一致^[6,24].这是由于有机物料中的有机质有大量的官能团和较大的比表面积,是 Cd 吸附的重要载体,同时也是土壤阴、阳离子交换的重要场所.研究发现,施入有机肥,土壤中水溶态及可交换态 Cd 含量降低而有机络合态 Cd 含量明显增加^[25].2.1 小节中显示加入 JF 对各个指标的影响都不大,其降低土壤中有效 Cd 和油菜中 Cd 的主要原因是土壤中微生物通过胞外络合、胞外沉淀及胞内积累作用吸附沉淀于土壤中的重金属;通过甲基化、氧化还原及烷基取代等过程影响土壤重金属的形态转化;同时微生物在新陈代谢过程中产生富里酸、腐殖酸等渗出物对土壤重金属有不同程度的络合作用^[26].

图 1 不同处理对土壤有效态 Cd 和油菜植株 Cd 的影响

Fig.1 Soil available Cd and Cd concentration in *Brassica chinensis* with different treatments

表 4 土壤有效态 Cd 与油菜 Cd 相关性分析

Table 4 Correlation analysis between the content of available Cd in soil and Cd in *Brassica chinensis*

	土壤有效态 Cd Soil available Cd	油菜 Cd <i>Brassica chinensis</i> Cd
土壤有效态 Cd Soil available Cd	1	0.972 **
油菜 Cd <i>Brassica chinensis</i> Cd		1

注: ** 在 $P < 0.01$ 水平相关. Represented $P < 0.01$.

添加 SWT 可显著降低土壤有效态 Cd 及油菜体内的 Cd, 与肥料的配位、整合作用不同, SWT 降低有效态 Cd 主要是通过吸附作用. SWT^[27] 有很大的比表面积, 且表面带负电荷, 具有很高的阳离子交换量, 能增加土壤对重金属离子的静电吸附量, 从而影响其在土壤中的迁移转化. Beesley 等^[28] 发现 SWT 施入土壤后, 土壤的沥出液中 Cd 的浓度降低了 300 倍. 此外, SWT 还可以通过表面配合吸附和共沉淀作用影响重金属在土壤中迁移性. Lu 等^[29] 研究表明生物炭吸附土壤铅离子的主要途径是铅离子与生物炭的含氧官能团羟基、羧基发生表面吸附以及在矿物质表面生成共沉淀物和络合物. 本研究中施入生物炭土壤 pH 有显著的下降 (2.1 章节), 但降幅相对较小仅为 0.4, 对重金属形态影响不大.

2.3 不同处理对土壤酶的影响

由图 2 可知, 与 CK 相比, 添加 YJF、JF、SWT 后, 过氧化氢酶活性分别增加了 34.2%—73.3%、10.5%—12.4%、3.2%—15.1%; 施入低剂量的 HZF 对过氧化氢酶活性无显著性影响, 高浓度的 HZF 显著降低过氧化氢酶活性, 过氧化氢酶活性降低了 11.8%. 与 CK 相比, 添加 YJF 后, 磷酸酶活性降低 22.2%—40.0%; 施入低剂量的 HZF, 磷酸酶活性降低了 13.7%, 施入高剂量的 HZF, 磷酸酶活性增加了 10.2%; 施入 SWT 和 JF 对磷酸酶活性无显著性影响. 与 CK 相比, 添加高剂量 YJF、高剂量 JF 土壤蔗糖酶活性都增加了 22.6%, 施入 HZF 土壤蔗糖酶活性增加了 22.7%—24.8%; 施入低剂量的 SWT 土壤蔗糖酶的活性显著降低, 而高剂量的 SWT 对土壤蔗糖酶活性影响不显著.

施用各肥料对过氧化氢酶活性都有提升. 武忻等^[30] 研究发现添加猪粪、羊粪、鸡粪后土壤中过氧化氢酶在苗期、拔节期、抽穗期、成熟期与对照相比都有显著性提升, 提高幅度为 1.39%—31.15%. 杨苞梅等^[31-32] 向土壤中施入有机肥, 结果表明施入有机肥的土壤中过氧化氢酶明显高于对照组. 李金岚等^[33] 研究发现 JF 施用后, 过氧化氢酶活性显著高于对照 ($P < 0.05$), 不同 JF 量处理增加了 39.76%—80.12%. 但过氧化氢酶活性增强幅度随 JF 施加量的增加而逐渐减小. 土壤中过氧化氢酶含量主要与土壤有机质及微生物含量有关^[34]. 而 2.1 小节中显示土壤有机质含量随 HZF 的加入而增加, 但 HZF 的施入降低了过氧化氢酶活性, 很可能是因为 HZF 的施入降低了微生物的活性.

图 2 不同处理对土壤酶活性的影响

Fig.2 Soil enzyme activities with different treatments

过氧化氢酶随 SWT 的添加有显著性增长,这是由于添加 SWT 增加了土壤微生物活性.添加 SWT 能提高土壤有机质(如章节 2.1)和溶解性有机质的含量^[35],有利于土壤中微生物的生长;SWT 具有较大的比较面积和孔隙分布^[36]促进土壤团聚体的形成,改善土壤通气和保水能力,导致土壤颜色变深进而提高土壤温度,对土壤微生物代谢有积极影响^[37].此外,SWT 对土壤酶的影响作用较为复杂,一方面 SWT 吸附反应底物,有助于酶促反应的进行而提高土壤酶活性,另一方面生物炭吸附酶分子,保护酶促反应结合位点,而阻止酶促反应的进行^[38].

2.4 相关性分析

由表 5 可知,速效 N 与土壤磷酸酶呈显著正相关($P < 0.01$),与土壤过氧化氢酶呈显著负相关($P < 0.01$).3 种酶的活性与 pH、有机质、速效 P 及速效 K 相关性均未达到显著.土壤有效 Cd 的含量与土壤 pH、有机质、速效 N、速效 P 及速效 K 均未达到显著相关.

表 5 不同参数间相关性分析

Table 5 The correlation analysis between the different parameters

	土壤有效镉 Soil available Cd	磷酸酶 Phosphatase	过氧化氢酶 Catalase	蔗糖酶 Sucrase
土壤 pH Soil pH	0.214	-0.530	0.543	-0.422
有机质 Organic matter	-0.275	0.195	-0.080	-0.227
速效 N Available N	-0.533	0.798 **	-0.806 **	0.429
速效 P Available P	-0.334	0.063	0.086	0.542
速效 K Available K	-0.368	0.155	-0.016	0.493
土壤有效镉 Soil bioavailable Cd	1	0.492	-0.527	-0.134

大量研究显示^[39-40],土壤有效 Cd 含量通常与土壤 pH、有机质含量间具有显著的相关性,与本研究结果不符,可能的原因是土壤 pH、有机质之间共同作用对有效态 Cd 产生影响.但对其进行线性回归分析,结果表明二者的共同作用对有效态 Cd 的影响仍未达到显著.土壤环境中有效态 Cd 含量可能同时受土壤总 Cd 含量、pH、有机质的共同作用.过氧化氢酶的活性受到土壤 pH、有机质、速效 N、速效 P 及速效 K 的影响^[32],而本次试验得到的结果是过氧化氢酶的活性只与速效 N 相关,认为可能的原因是其它几个因子之间对过氧化氢酶活性的影响是共同作用.对其做线性回归分析,采用逐步进入的方式得到过氧化氢酶的活性受到速效 N、pH、有机质的共同影响,其回归方程可表示为 $Y_1 = -84.872 + 0.106 \text{ 速效 N} + 12.583 \text{ pH} + 0.735 \text{ 有机质}$ (Y_1 表示过氧化氢酶的活性, $R^2 = 0.97$).磷酸酶的活性受到土壤 pH、有机质、速效 N、速效 P 及速效 K 的影响^[41],与本研究的磷酸酶活性只与速效 N 相关存在差异,其原因可能是其它几个因子共同对磷酸酶的活性产生影响.线性回归分析结果表明,土壤的速效 N、速效 P 和有机质含量共同对土壤的过氧化氢酶活性产生影响,其回归方程为 $Y_2 = 40.94 - 0.094 \text{ 速效 N} + 0.179 \text{ 速效 P} - 0.441 \text{ 有机质}$ (Y_2 表示过氧化氢酶的活性, $R^2 = 0.993$).

3 结论 (Conclusion)

(1) 4 种修复材料均可不同程度地降低土壤 pH, 增加土壤有机质、速效 N、速效 P 和速效 K 的含量。

(2) 4 种修复材料显著降低了土壤中有效态 Cd 含量及油菜植株对 Cd 的吸收, 其中有机肥对土壤有效态 Cd 及油菜 Cd 含量的降低效果最显著。油菜对 Cd 的吸收与土壤有效态 Cd 含量有极显著的相关关系 ($P < 0.01$)。

(3) 有机肥、生物炭和菌肥的添加, 均可显著增加土壤中过氧化氢酶的活性, 而海藻肥的施入则降低了过氧化氢酶的活性。磷酸酶活性随有机肥施入量的增加而降低, 生物炭、菌肥和海藻肥对其影响不大。有机肥、菌肥和海藻肥可增加土壤中蔗糖酶的活性, 而生物炭的施入则降低了蔗糖酶活性。土壤中过氧化酶和磷酸酶活性与土壤速效 N 含量呈显著性相关 ($P < 0.01$)。

参考文献 (References)

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 中国环保产业, 2014(5):10-11.
Ministry of Environment Protection, Ministry of Land and Resources. The national soil pollution condition investigation communique [R]. China Environmental Protection Industry, 2014(5):10-11 (in Chinese).
- [2] 李玉浸. 集约化农业的环境问题与对策 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 57-82.
LI Y J. Environmental problems and countermeasures of intensive agriculture [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2001: 57-82 (in Chinese).
- [3] AKESSON A, JULIN B, WOLK A. Long-term dietary cadmium intake and postmenopausal endometrial cancer incidence: A population-based prospective cohort study [J]. Cancer Research, 2008, 68(15):6435-6441.
- [4] JALLOH M A, CHEN J, ZHEN F, et al. Effect of different N fertilizer forms on antioxidant capacity and grain yield of rice growing under Cd stress [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3):1081-1085.
- [5] 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, 2014(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(4):721-728 (in Chinese).
- [6] LI T, DI Z, YANG X, et al. Effects of dissolved organic matter from the rhizosphere of the hyperaccumulator *Sedum alfredii*, on sorption of zinc and cadmium by different soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3):1616-1622.
- [7] SHANG Y J, WANG H B, SHI J. Effects of straw biomass charcoal on enzyme activity in Cd contaminated soil [J]. Journal of Agricultural Resources & Environment, 2015, 32(1):20-25.
- [8] 王强, 石伟勇. 海藻肥对番茄生长的影响及其机理研究 [J]. 浙江农业科学, 2003, 1(2):67-70.
WANG Q, SHI W Y. Study on effects and mechanism of seaweed on growth of tomato plants [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Science, 2003, 1(2):67-70 (in Chinese).
- [9] 高译丹, 梁成华, 裴中健, 等. 施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响 [J]. 水土保持学报, 2014, 28(2):258-261.
GAO Y D, LIANG C H, PEI Z J, et al. Effects of biochar and lime on the fraction transform of cadmium in contaminated soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, 28(2):258-261 (in Chinese).
- [10] 李发生, 韩梅, 熊代群, 等. 不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6):704-706.
LI F S, HAN M, XIONG D Q, et al. Efficiency of some extractants for available heavy metals from several typical soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(6):704-706 (in Chinese).
- [11] WEI S H, ZHOU Q X. Identification of weed species with hyperaccumulative characteristics of heavy metals [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2004, 14(6):495-503.
- [12] 关松荫. 土壤酶及其研究方法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1987
GUAN S Y. Soil enzyme and its research methods [M]. Beijing: China Agriculture Press, 1987 (in Chinese).
- [13] ZHAO Z P, YAN S, LIU F, et al. Effects of chemical fertilizer combined with organic manure on Fuji apple quality, yield and soil fertility in apple orchard on the Loess Plateau of China [J]. International Journal of Agricultural & Biological Engineering, 2014, 7(2):45-55.
- [14] 朱丹, 张磊, 韦泽秀, 等. 菌肥对青稞根际土壤理化性质以及微生物群落的影响 [J]. 土壤学报, 2014, 51(3):627-637.
ZHU D, ZHANG L, WEI Z X, et al. Effects of bacterial manure on soil physicochemical properties and microbial community diversity in rhizosphere of highland barley [J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(3):627-637 (in Chinese).
- [15] 韩光, 张磊, 邱勤, 等. 复合型 PGPR 和苜蓿对新垦地土壤培肥效果研究 [J]. 土壤学报, 2011, 48(2):405-411.
HAN G, ZHANG L, QIU Q, et al. Effects of PGPR and alfalfa on soil building of newly-reclaimed land [J]. Acta Pedologica Sinica, 2011, 48(2):405-411 (in Chinese).
- [16] 保万魁. 海藻提取物与铜铁硼施对小油菜营养特性的影响 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2008.
BAO W K. Effect of rape nutrition characteristics on sea extract combined with Fe, Cu, B application [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2008 (in Chinese).
- [17] RATHORE S S, CHAUDHARY D R, BORICHA G N, et al. Effect of seaweed extract on the growth, yield and nutrient uptake of soybean (*Glycine max*) under rainfed conditions [J]. South African Journal of Botany, 2009, 75(2):351-355.

- [18] 李智卫. 海藻对不同促生菌生长的影响及应用[D]. 泰安: 山东农业大学, 2010.
LI Z W. Influence of seaweed on different plant-growth promoting microorganisms and its application[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2010 (in Chinese).
- [19] 周桂玉, 窦森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 2075-2080.
ZHOU G Y, DOU S, LIU S J. The structural characteristics of biochar and its effect on soil available nutrients and humus composition[J]. Journal of Agro- Environment Science, 2011, 30(10):2075-2080 (in Chinese).
- [20] TAGHIZADEHTOOSI A, CLOUGH T J, SHERLOCK R R, et al. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable[J]. Plant and Soil, 2012, 350(1):57-69.
- [21] YUAN J H, XU R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acid cultisol[J]. Soil Use and Management, 2011, 27:110-115.
- [22] 陈灿, 潘亚男, 王欣, 等. 凤眼莲生物炭对稻田土壤肥力的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(4):907-914.
CHEN C, PAN Y N, WANG X, et al. Influence of water hyacinth biochar on retention of nutrition in paddy soils[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4):907-914 (in Chinese).
- [23] 王健鹏, 李阿红, 王会志. 有机肥对土壤理化性质的影响[J]. 吉林蔬菜, 2007(4):51-53.
WANG J P, LI A H, WANG H Z. Effects of organic fertilizer on soil physicochemical properties [J]. Jilin Vegetable, 2007 (4): 51-53 (in Chinese).
- [24] TIAN X, LI T, YANG K, et al. Effect of humic acids on physicochemical property and Cd(II) sorption of multiwalled carbon nanotubes [J]. Chemosphere, 2012, 89(11):1316-1322.
- [25] 华路, 陈世宝. 有机肥对镉锌污染土壤的改良效应[J]. 农业环境科学学报, 1998, 17(2):55-59.
HUA L, CHEN S B. Amelioration of soils polluted by cadmium and zinc by organic matter[J]. Journal of Agriculture Environment Science, 1998, 17(2):55-59 (in Chinese).
- [26] 曹书苗. 放线菌强化植物修复土壤铅镉污染的效应及机理[D]. 西安: 长安大学, 2016.
CAO S M. Actinomycetes enhance phytoremediation of lead and cadmium contaminated soil and its mechanisms[D]. Xi'an: Chang'an University, 2016 (in Chinese).
- [27] MÉNDEZ A, GÓMEZ A, PAZ-FERREIRO J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil[J]. Chemosphere, 2012, 89(11):1354-1359.
- [28] BEESLEY L, MARMIROLI M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(2):474-480 (in Chinese).
- [29] LU H, ZHANG W, YANG Y, et al. Relative distribution of Pb²⁺, sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. Water Research, 2012, 46(3):854-862.
- [30] 武忻, 马志宏, 刘秀珍. 有机肥对镉污染土壤酶活性的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2014, 34(4):348-352.
WU X, MA Z H, LIU X Z. Effect of organic manure on enzyme activity in cadmium contaminated soil[J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2014, 34(4):348-352 (in Chinese).
- [31] 杨苞梅, 李国良, 姚丽贤, 等. 有机肥施用模式对蔬菜产量、品质及土壤酶活性的影响[J]. 土壤通报, 2011, 42(1):70-76.
YANG B M, LI Liang G, YAO Li X, et al. effects of organic fertilizer application pattern on the vegetable yield, quality and soil enzyme activity[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(1):70-76 (in Chinese).
- [32] 荆瑞勇, 王丽艳, 郭永霞. 生物有机肥对盆栽小白菜土壤酶活性和微生物数量的影响[J]. 水土保持研究, 2015, 22(2):79-83.
JING R Y, WANG L Y, GUO Y X. Effects of bioorganic fertilizers on soil enzyme activities and amount of microorganism in pakchoi pot experiment[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2015, 22(2):79-83 (in Chinese).
- [33] 李金岚, 王红芬, 洪坚平. 生物菌肥对采煤沉陷区复垦土壤酶活性的影响[J]. 山西农业科学, 2010, 38(2):53-54.
LI J L, WANG H F, HONG J P. Effects of bacterial manure on soil enzymatic activity in core-mining subsidence area[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2010, 38(2):53-54 (in Chinese).
- [34] LI F, LIU M, LI Z, et al. Changes in soil microbial biomass and functional diversity with a nitrogen gradient in soil columns[J]. Applied Soil Ecology, 2013, 64(1):1-6.
- [35] GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review[J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, 35(4):219-230.
- [36] 王震宇, 徐振华, 郑浩, 等. 花生壳生物炭对中国北方典型果园酸化土壤改性研究[J]. 中国海洋大学学报自然科学版, 2013, 43(8):86-91.
WANG Z Y, XU Z H, ZHENG H, et al. Effect of peanut hull biochar on amelioration of typical orchard acidic soil in northern China[J]. Periodical of Ocean University of China, 2013, 43(8):86-91 (in Chinese).
- [37] HAMER U, MARSCHNER B, BRODOWSKI S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(7):823-830.
- [38] YANG X, LIU J, MCGROUTHER K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2):974-984.
- [39] LI Z Y, TANG S, DENG X F, et al. Contrasting effects of elevated CO₂ on Cu and Cd uptake by different rice varieties grown on contaminated soils with two levels of metals: Implication for phytoextraction and food safety[J]. Hazard Mater, 2010, 177: 352-361.
- [40] SALATI S, QUADRI G, TAMBONE F, et al. Fresh organic matter of municipal solid waste enhances phytoextraction of heavy metals from contaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5):1899-1906.
- [41] XUE T, WANG J, SUN X. Variation in enzymes activities of rhizospheric substrate and influencing factors during nursing of watermelon seedlings[J]. Agricultural Science & Technology, 2015, 16(7):1321.