

# 鱼骨粉对土壤 Cd 污染钝化修复效应及其理化性质的影响

纪艺凝<sup>1,2</sup>, 徐应明<sup>1</sup>, 王农<sup>1</sup>, 孙约兵<sup>1</sup>

(1. 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; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

**摘要:** 通过1年静态培养试验,研究了鱼骨粉对碱性和酸性Cd污染土壤钝化修复效应、基本理化性质和酶活性的影响。结果表明:随着鱼骨粉施加量的增加,酸性和碱性土壤中pH、有机质和阳离子交换量增加,而含水率则较对照降低了2.90%~6.19%和0.10%~1.81%。土壤中TCLP(toxicity characteristic leaching procedure)提取态Cd含量随鱼骨粉投加量增加而降低,较对照最大分别降低49.7%和17.0%。施加鱼骨粉后,碱性土壤中过氧化氢酶活性显著升高( $p < 0.05$ ),过氧化物酶则受到抑制,脲酶活性仅在 $\leq 1\%$ 鱼骨粉处理时有所促进,而在酸性土壤中,过氧化氢酶、过氧化物酶和脲酶活性最大分别可增加90.5%,65.4%,75.8%。施用鱼骨粉改变了土壤有机碳官能团的数量,其中酚类化合物、脂肪C、芳香C官能团含量均有所增加。土壤中有有效态Cd与土壤有机质含量、过氧化氢酶活性呈极显著负相关关系( $p < 0.01$ ),与土壤pH、阳离子交换量呈显著负相关关系( $p < 0.05$ )。研究表明利用鱼骨粉钝化修复Cd污染土壤较为有效可行。

**关键词:** 鱼骨粉; 镉污染; 钝化修复; 有机碳

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1009-2242(2019)03-0312-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.03.046

## Effect of Fish Bone Meal on Immobilization Remediation of Cadmium Contaminated Soil and Its Physiochemical Properties

Ji Yining<sup>1,2</sup>, Xu Yingming<sup>1</sup>, Wang Nong<sup>1</sup>, Sun Yuebing<sup>1</sup>

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

**Abstract:** One-year static cultivation experiments were conducted to investigate the effects of fish bone meal on immobilization remediation of cadmium (Cd), basic physiochemical properties and enzyme activities in acid and alkaline Cd contaminated soils. The results showed that with the increasing of fish bone meal amount, the pH, organic matter and cation exchange capacity increased in acid and alkaline soils, while the water content decreased by 2.90% ~ 6.19% and 0.10% ~ 1.81% compared with the control. The extractable Cd content of the TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) in soil decreased with the increasing of fish bone meal, which decreased by 49.7% and 17.0% at most, respectively, when compared with the control. After the addition of fish bone meal to alkaline soil, the activity of catalase increased significantly ( $p < 0.05$ ), while the peroxidase activity was restrained, and the urease activity was promoted only under the treatment of addition fish bone meal less than 1%. However, in the acid soil, the activity of catalase, peroxidase and urease increase by 90.5%, 65.4% and 75.8% at most, respectively. The number of organic carbon functional groups was changed after applying fish bone meal, and the content of phenolic compounds, aliphatic C and aromatic C increased. The content of available Cd in soil was extremely negatively correlated with the organic matter content and the catalase activity ( $p < 0.01$ ), and it was obviously negatively correlated with pH and cation exchange capacity ( $p < 0.05$ ). Therefore, using fish bone meal was efficient for remediation of Cd contaminated soil.

**Keywords:** fish bone meal; cadmium pollution; immobilization remediation; organic carbon

重金属 Cd 是非必须元素,具有迁移迅速、易转化等特性,易被植物吸收进入食物链,进而危及人体健康<sup>[1]</sup>。据统计,我国受重金属污染的耕地土壤面积接近 2 000 万  $\text{hm}^2$ ,约占耕地总面积的 20%<sup>[2]</sup>,其中超过 1 300 万  $\text{hm}^2$  的耕地被 Cd 污染<sup>[3]</sup>。每年因重金属污染导致粮食减产达 1 000 万 t,被污染的粮食超过 1 200 万 t<sup>[4]</sup>。因此,土壤重金属修复迫在眉睫<sup>[5]</sup>。由于重金属不能被降解,目前主要通过减少重金属在土壤含量或降低重金属有效性来达到修复治理的目的,包括物理修复技术、化学修复技术和生物修复技术。由于我国人口数量大,所需优质耕地和粮食短缺等,物理修复工程成本高,植物修复时间长,微生物修复尚不成熟,治理修复大面积中低度重金属污染农田土壤存在一定的局限性。化学钝化修复技术具有价格低廉、来源广泛、效果显著、易于实施的特点,适用于中轻度的农田污染<sup>[6-7]</sup>。

近年来,含磷材料成为修复土壤重金属污染的研究热点,含磷物质钝化剂主要有羟基磷灰石、磷矿粉、钙镁磷肥、骨粉等,不仅可以提供植物磷营养外,而且还是一种廉价、环境友好的修复材料。已有研究<sup>[8-10]</sup>表明,磷基

钝化材料可以有效降低土壤和废水中 Pb、Cd 和 Co 等重金属活性。溶解性磷和固体性磷材料均能有效降低土壤中 Pb 和 Cd 的生物有效性<sup>[11]</sup>。大部分磷材料可提高土壤的 pH,加快重金属由可溶态向难溶态的转化,减少植物对重金属的吸收<sup>[12-13]</sup>。骨粉其主要成分是矿物盐、蛋白质和脂肪等,其中的无机矿物盐主要有无定形磷酸氢钙( $\text{CaHPO}_4$ )和晶体羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ),表面上吸附着大量的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  及柠檬酸根等离子。施用骨粉材料不仅能修复受重金属污染土壤,还能改变土壤的理化性质,增加土壤肥力。因此,本文采用室内静态培养试验,研究鱼骨粉对 Cd 污染土壤的修复效应及对土壤环境质量的影响,以期能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

### 1.1 试验材料

土壤样品为碱性土和酸性土 2 种,于 2016 年分别采自天津东丽污灌区和湖南长沙 Cd 污染农田土壤,土壤和鱼骨粉基本理化性质见表 1。

表 1 基本理化性质

供试材料	pH	有机质/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	CEC/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	有效磷/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	速效钾/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Cd 含量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
碱性土	8.10	26.00	24.92	3.23	12.49	2.47
酸性土	5.68	28.64	24.45	0.78	10.48	3.41
鱼骨粉	6.94	344.81	8.05	165.67	2912.30	

### 1.2 试验方法

分别称取 10, 20, 60, 100 g 鱼骨粉置于塑料盆(10 cm×20 cm),然后加入供试酸性和碱性 Cd 污染土壤,使得每盆土壤和鱼骨粉总重量均为 2.0 kg,其质量比为 0.5%, 1%, 3%, 5% 鱼骨粉,将不添加钝化剂为对照组(CK),每组处理重复 3 次。充分混匀后保持田间最大持水量的 60%,于 2016 年 8 月至 2017 年 8 月密封后静态培养 1 年,分别测定土壤有机质、pH、阳离子交换量、含水率、有效态 Cd 含量、酶活性以及官能团含量。

### 1.3 土壤样品分析

土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定,土壤 pH 采用(土水比 1:2.5)pH 计进行测定,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 TCLP 法<sup>[14]</sup>进行测定。

土壤过氧化氢酶活性采用分光光度法<sup>[14]</sup>测定,以 1 天 1 g 土样催化 1  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  降解定义为 1 个酶活力单位,单位  $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot 24 \text{ h})$ ;过氧化物酶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 1 个活力单位,单位  $\text{mg}/(\text{g} \cdot 24 \text{ h})$ ;脲酶活性采用分光光度法测定,以 1 天 1 g 土

样中产生 1  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_3\text{-N}$  定义为 1 个活力单位,单位  $\text{mg}/(\text{g} \cdot 24 \text{ h})$ 。

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(FTIR)测试在 Nicolet iS10 傅立叶变换红外光谱仪上进行,测试波数 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,以高纯 KBr 压片为标准试剂扣除背景。

### 1.4 统计分析

采用 Excel 2007、Origin 8.0 和 SPSS 20.0 软件进行有关数据的计算、相关分析、方差分析和图表制作,采用 Duncan 法进行差异显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 鱼骨粉对土壤有机质、pH、阳离子交换量和含水率的影响

由表 2 可知,施加鱼骨粉后,鱼骨粉显著增加了碱性土和酸性土中有机质含量( $p < 0.05$ ),且随施增量增加而增加,分别较对照增加了 15.2%~32.7%和 5.3%~22.5%。有机质含量增加使得土壤表面负离子的数量增加,与土壤中  $\text{Cd}^{2+}$  形成稳定的金属螯合物,表现为对重金属 Cd 吸附能力增强<sup>[15-16]</sup>。另外,有机质还能影响土壤中重金属沉淀-溶解平衡的特性<sup>[17]</sup>。土壤

中有机质发生溶解后,会与土壤中的重金属  $Cd^{2+}$  竞争吸附点位,使土壤对其吸附能力降低<sup>[18]</sup>。土壤 pH

和  $Eh$ ,因土壤有机质的改变,从而促进有机碳和 CEC 含量的变化,进而改变土壤的性质<sup>[19]</sup>。

表 2 不同处理下土壤基本理化性质

供试材料	鱼骨粉含量/%	有机质/(g·kg <sup>-1</sup> )	pH	CEC/(cmol·kg <sup>-1</sup> )	含水率/%
碱性土	CK	36.98±1.69e	8.43±0.03b	20.62±0.27b	31.74±0.33a
	0.5	42.59±0.26d	8.59±0.02a	18.25±0.60c	28.82±0.30b
	1	44.69±0.98c	8.60±0.03a	20.12±1.71b	25.55±0.03d
	3	46.57±0.92b	8.36±0.04c	21.21±0.33b	27.74±0.36c
	5	49.06±0.38a	8.24±0.03d	25.14±0.94a	27.39±0.13c
酸性土	CK	23.56±0.49e	4.82±0.01e	10.31±0.61c	28.78±0.10a
	0.5	24.80±0.65d	5.57±0.04d	8.87±0.67d	27.10±0.18b
	1	25.97±0.68c	6.40±0.02c	11.26±0.36c	27.00±0.13b
	3	27.50±0.21b	7.18±0.04b	14.60±0.43b	25.69±0.05c
	5	28.86±0.83a	7.31±0.03a	16.20±0.91a	25.29±0.33d

注:表中数据为平均值±标准误差( $n=3$ );不同小写字母表示各处理间差异显著( $p<0.05$ )。下同。

pH 是土壤化学性质中重要的指标之一,可引起土壤中重金属的形态发生变化。培养 1 年后,碱性土壤 pH 随着鱼骨粉含量的增加呈现出先增加后降低的趋势,在 1% 鱼骨粉处理时达到最高,当鱼骨粉添加量达到 3%~5% 时,土壤 pH 较对照相比降低 0.16~0.17 个单位。在酸性土中,添加鱼骨粉显著提高土壤 pH( $p<0.05$ ),与对照相比,增加了 0.75~2.49 个单位。当有机质与土壤中重金属离子形成稳定的重金属螯合物后,其稳定性随着 pH 的增加而增加<sup>[18]</sup>。王永强等<sup>[20]</sup>研究发现,施加骨粉培养 4 个月后,土壤 pH 较对照相比增加了 2.8 个单位。pH 使土壤中可溶性金属离子的浓度随着其升高而降低<sup>[21]</sup>。当土壤 pH 升高,土壤中的黏土矿物、水合氧化物以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<sup>[22]</sup>。重金属在土壤固相上的吸附量和能力增强,其生物有效性随着 pH 升高而降低<sup>[23]</sup>。土壤 pH 须在一定范围内才能使修复重金属污染达到一个最佳的效果<sup>[24]</sup>。有研究<sup>[25]</sup>表明,酸性土壤中 Cd 的植物有效性会随土壤 pH 的升高而降低。因此,在修复重金属污染土壤的过程中,调节土壤 pH 是非常重要的,不仅可以降低重金属在土壤中的有效性和迁移性,还能降低重金属的危害,是修复重金属污染土壤修复的重要手段之一。

土壤阳离子交换量(CEC)直接反映土壤缓冲能力的大小以及保肥和供肥的性能<sup>[26]</sup>。在碱性和酸性土中施加鱼骨粉后,土壤阳离子交换量整体上都有不同程度的增加,与对照相比,最大分别增加了 21.9% 和 57.1%。当施加 P 肥后,土壤中的负电荷和 CEC 的增加使土壤对重金属离子的吸附能力增强<sup>[27]</sup>。土壤中含水量的多少可以直接改变土壤的 pH、 $Eh$ 、有机质含量以及碳酸盐和氧化铁的形态,进而影响土壤中重金属形态的转化和分布<sup>[28]</sup>。在 2 种不同酸碱性 Cd 污染土壤

中施加鱼骨粉后,土壤的含水率也发生了一定的改变,在碱性土壤中投加不同含量鱼骨粉显著降低土壤含水率( $p<0.05$ ),而在酸性土壤中仅在鱼骨粉施用量达到 1% 时含水率才明显降低( $p<0.05$ ),分别较对照减少了 2.9%~6.19% 和 0.1%~1.81%。

## 2.2 施加鱼骨粉对土壤有效态 Cd 含量及形态的影响

从图 1 可以看出,随着鱼骨粉施加量的增加,土壤中重金属有效态 Cd 的含量减少。碱性土壤、酸性土壤中各个处理有效态 Cd 含量(mg/kg)均为表现为  $CK>1\%>3\%>5\%$ ,与鱼骨粉添加量的回归方程分别为  $y=2.12-0.25x$ , ( $R^2=0.99$ ) 和  $y=1.96-0.08x$ , ( $R^2=0.98$ )。与对照处理相比,二者降幅分别为 3.9%~49.7% 和 2.9%~17.0%。

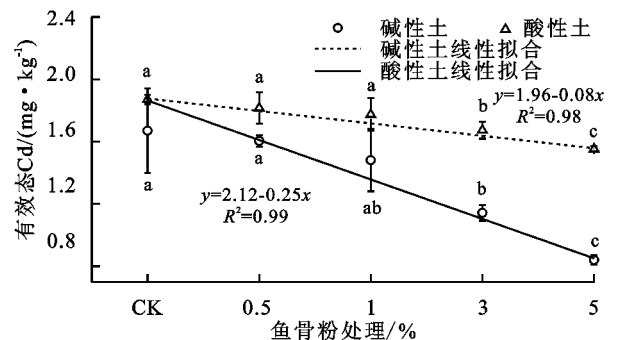


图 1 鱼骨粉处理下土壤中有效态 Cd 含量

由图 2 可知,在碱性土壤中施加鱼骨粉前 Cd 形态分布规律为可交换态占比(34.9%)>还原态(33.1%)>残渣态(27.9%)>氧化态(4.0%),施加 5% 鱼骨粉后残渣态占比(45.0%)>还原态(25.6%)>交换态(25.1%)>氧化态(4.4%);在酸性土壤中施加鱼骨粉前 Cd 形态分布规律为可交换态占比(34.4%)>还原态(29.1%)>残渣态(29.0%)>氧化态(7.5%),施加 5% 鱼骨粉后残渣态占比(36.3%)>交换态(25.9%)>还原态(21.2%)>氧化态(16.6%)。在土壤中施加鱼骨粉后,土壤中重金属形态发生了转化,土壤中重金属 Cd

由可交换态和还原态向氧化态和残渣态转化。在碱性和酸性土中,随着鱼骨粉施加量的增加,Cd 可交换态含量分别下降 25.0%~35.0%,25.9%~34.5%。

施用骨粉后土壤中镉有效态降低,氧化态、有机结合态、残渣态 Cd 显著增加( $p < 0.05$ )<sup>[28]</sup>。鱼骨粉其主要成分有矿物盐、蛋白质和脂肪等。骨粉中的无机矿物盐,主要是无定形磷酸氢钙( $\text{CaHPO}_4$ )和羟基磷灰石(HPA)<sup>[29]</sup>。羟基磷灰石为一种碱性材料,其在溶解的过程中消耗了大量的  $\text{H}^+$ ,从而增加了土壤的 pH,使土壤中有效态 Cd 含量降低。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<sup>[30-33]</sup>。许剑臣等<sup>[34]</sup>研究发现,不同材料对 Cd 钝化效果为骨粉>蛭石>泥炭,投加骨粉后空心菜体内 Cd 含量最大可降低 60.8%。土壤有效态 Cd 随骨粉含量添加量增加而降低,有效态含量由 10.37%减至 1.56%,而无机结合态和残渣态含量之和的百分比由 87.96%增加到 97.41%<sup>[35]</sup>。骨粉中含有大量的磷,含磷材料施用于土壤中,土壤中 P 元素与 Cd 络合形成螯合物,可以促使其由活泼形态向惰性形态转化,降低其生物有效性,从而达到修复重金属污染的目的<sup>[36]</sup>。

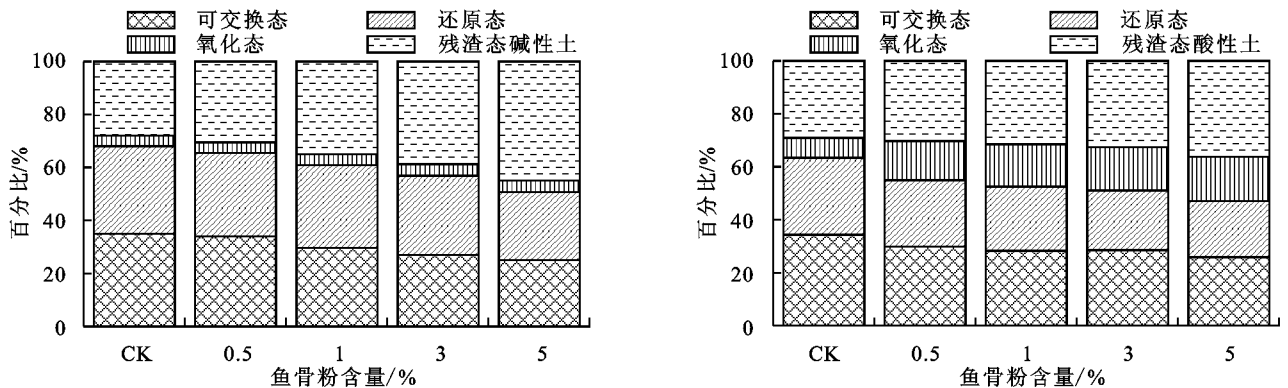


图 2 鱼骨粉处理下土壤中 Cd 形态

### 2.3 鱼骨粉处理前后土壤有机碳红外表征

图 3 为在鱼骨粉处理前后土壤有机碳的红外光谱图,表 3 为 FTIR 光谱特征半定量分析土壤有机碳不同官能团相对百分含量,吸收峰的归属参照与 Smucker 等<sup>[37]</sup>、Solomon 等<sup>[38]</sup>的图谱解析。在碱性和酸性土壤施加鱼骨粉后,土壤中有机碳红外光谱图特征表现为:797.43,796.95  $\text{cm}^{-1}$  特征峰归属于  $\text{CO}_3^{2-}$ ,

1 031.34,1 031.95  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为硅酸盐矿物。1 084.62  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为多糖 C—O 伸缩振动,1 164.93  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为醇 C 伸缩振动。1 434.54  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为脂肪 C。1 632.42  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为芳香 C,也可能是酮,酮的 C=O。3 431.29  $\text{cm}^{-1}$  特征峰归属于酚类化合物—OH 的 O—H 伸缩振动或是酚类化合物胺分枝 N—H 伸缩振动。

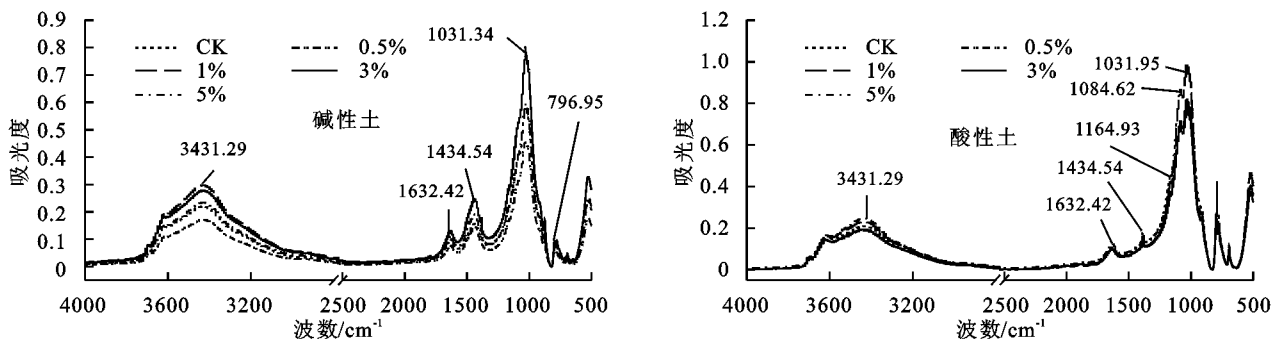


图 3 鱼骨粉处理下土壤有机碳红外光谱

由图 3 可知,施用不同剂量鱼骨粉后,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,主要变化表现在硅酸盐矿物和酚类化合物。在 3 431.29  $\text{cm}^{-1}$  附近分别出现 O—H 伸缩振动峰和弯曲振动峰,说明鱼骨粉与重金属土壤的混合物中存在大量吸附水和结晶水。在 797.43,796.95  $\text{cm}^{-1}$  特征峰处鱼骨粉与重金属污染土壤的混

合物含有  $\text{CO}_3^{2-}$  有利于  $\text{CdCO}_3$  的形成。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 1 314~940,780~550  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的 P—O 键吸收<sup>[39]</sup>。杨刚等<sup>[40]</sup>研究也发现,在钢渣微粉修复重金属污染土壤中 880,680  $\text{cm}^{-1}$  附近分别出现面内弯曲振动峰和面外弯曲振动峰,从而说明钢渣微粉与重金属土壤的混合物中存在  $\text{CO}_3^{2-}$ 。

表 3 FTIR 光谱特征半定量分析土壤有机碳不同官能团相对百分含量

单位: %

供试土壤	鱼骨粉含量/%	酚类化合物	芳香 C	脂肪 C	醇 C	多糖 C—O	硅酸盐矿物	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
碱性土	CK	17.57	1.60	2.72			78.06	0.05
	0.5	19.41	1.88	4.74			73.86	0.12
	1	14.53	1.17	3.83			80.37	0.10
	3	21.80	2.75	6.37			68.88	0.19
	5	17.54	1.58	4.21			76.60	0.09
酸性土	CK	14.15	2.27	0.44	0.69	12.44	68.66	1.35
	0.5	18.83	2.90	0.77	0.91	11.92	63.86	0.80
	1	15.84	2.30	0.62	0.81	12.38	66.82	1.22
	3	22.39	3.48	1.15	0.83	12.15	58.54	1.46
	5	27.08	3.79	0.99	0.88	10.26	55.85	1.14

通过傅里叶红外光谱图获得了有机碳化学组成,以及各个官能团吸收峰的相对面积,确定有机碳官能团相对百分含量。由表 3 可知,在碱性土壤中,施加鱼骨粉后酚类化合物、芳香 C、脂肪 C、多糖 C—O 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 官能团分别较对照增加了 1.84%~4.23%, 0.28%~1.15%, 1.11%~3.65%, 0.04%~0.14% 硅酸盐矿物仅在 1% 处理时增加了 2.31%。在酸性土中,施加鱼骨粉后酚类化合物、芳香 C、脂肪 C、醇 C 官能团分别较对照增加了 1.69%~12.93%, 0.03%~1.52%, 0.18%~0.71%, 0.12%~0.22%; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 官能团仅在 3% 处理下增加了 0.11%; 多糖 C—O 和硅酸盐矿物官能团分别较对照下降了 0.06%~2.18%, 1.84%~12.81%。有研究<sup>[41]</sup>表明,芳香 C 含量增加,促使芳香性提高,从而增加土壤中有有机碳的稳定性。并且脂肪族 C 对土壤中有有机碳的固定起着重要作用。在添加鱼骨粉后 2 种土壤中脂肪 C 较对照相比均有不同程度的增加,说明土壤环境质量有一定改善。

#### 2.4 鱼骨粉处理对土壤酶活性的影响

酶与土壤的发生发育、土壤肥力的形成和土壤环境的净化相关,是土壤系统中生物化学反应过程的主要参与者<sup>[42]</sup>。土壤酶对于外源污染物进入土壤具有比较敏感的特性,可以作为评价土壤中重金属污染程度的重要生化指标<sup>[42-44]</sup>。图 4 为碱性土壤和酸性土壤中施加不同含量鱼骨粉对土壤中过氧化氢酶、过氧化物酶和脲酶活性的影响。碱性土壤中,施加鱼骨粉后显著提高土壤过氧化氢酶活性( $p < 0.05$ ),与对照相比增加了 64.6%~80.9%,而过氧化物酶表现为随鱼骨粉施用量增加先降低后增加趋势,但不同处理仍有所抑制,较对照下降了 3.7%~23.3%。脲酶活性随鱼骨粉投加量增加呈现为先增加后降低,在 1% 鱼骨粉处理时达到最高,在 0.5% 和 1% 鱼骨粉处理下,脲酶分别升高了 3.3% 和 11.1%。而在鱼骨粉投加量为 3%~5% 时土壤脲酶活性显著受到抑制( $p < 0.05$ ),分别较对照降低了 17.2% 和 34.6%。酸性土壤中,在施加鱼骨粉后,在 0.5% 鱼骨粉处理下,过氧化氢酶显著提高了 90.5% ( $p < 0.05$ ),在鱼骨粉投加

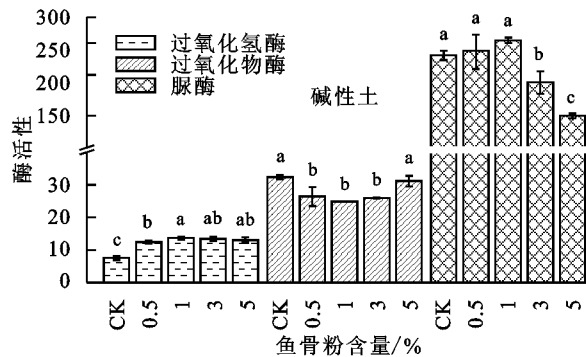
量为 1%, 3% 和 5% 时,过氧化氢酶活性分别较对照升高了 33.5%, 84%, 53%。土壤过氧化物酶随着鱼骨粉投加量的增加,分别较对照升高了 47.7%, 53.3%, 65.4%, 28.1%。脲酶表现为随着投加量的增加而增加的趋势,与对照相比增加了 9.8%, 15.2%, 38%, 75.8%。当土壤受到重金属污染时,重金属会与酶的活性部位配位结合,与底物产生竞争;或者抑制酶的活性,间接抑制酶的合成<sup>[45]</sup>。

过氧化氢酶能通过将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解为 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 来使细胞免受 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的毒害,其可反映土壤受胁迫生物毒性的重要参数之一<sup>[46]</sup>。土壤过氧化物酶是在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在条件下酶促土壤有机物(如酚、胺类等)氧化生成醌,并参与腐殖质的合成过程,其活性增强,腐殖质的合成过程加快,进而形成更复杂的腐殖质结构<sup>[47]</sup>。脲酶主要参与土壤中氮转化,与蛋白质一起参与土壤氮素循环<sup>[48]</sup>。NHAP(纳米羟基磷灰石)的加入能够减少 Cd<sup>2+</sup> 对土壤生物的直接毒害,从而间接使酶的活性得到增强<sup>[49]</sup>。有研究<sup>[50]</sup>表明,Cd 对脲酶活性的最大抑制率达 66.8%,随着 Cd 浓度升高其抑制率也逐渐升高,脲酶活性与土壤的理化性质之间有着密切的关系,当土壤的基本性质发生变化时,土壤脲酶活性都会发生相应的变化。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<sup>[7]</sup>。NHAP 能够向土壤中释放磷元素,提供了微生物生长所需的营养物质,也能够促进脲酶活性的提高<sup>[51]</sup>。也有研究<sup>[52]</sup>表明,骨粉在修复 Cd、Pb 复合污染土壤时,土壤脲酶的活性会明显提高,且短期的修复效果明显,随着时间的延长修复效果会逐渐下降。在本试验中,钝化 1 年后土壤脲酶活性仍显著增加,但其对重金属污染土壤修复的稳定性和长效性还有待进一步研究。

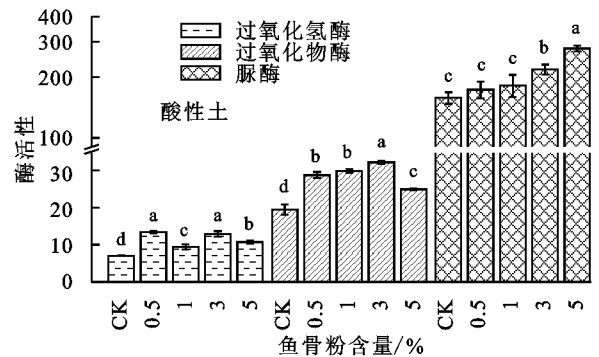
#### 2.5 相关性分析

由表 4 可知,在施加鱼骨粉后土壤有机质与土壤 pH、阳离子交换量、过氧化氢酶活性呈极显著正相关关系( $p < 0.01$ ),与有效态 Cd 含量呈极显著负相关( $p < 0.01$ )。阳离子交换量与土壤 pH、土壤含水率呈极显著正相关关系( $p < 0.01$ )。土壤中有有效态 Cd 含量与

土壤 pH、阳离子交换量呈显著负相关关系( $p < 0.05$ ),与过氧化氢酶呈极显著负相关关系( $p < 0.01$ )。土壤过氧化氢酶与土壤 pH 呈显著正相关关系( $p < 0.05$ ),与土壤含水量呈显著负相关关系( $p < 0.05$ )。土壤脲酶与土壤 pH 呈极显著正相关关系( $p < 0.01$ )。土壤中重金属能否被植物吸收,主要取决于该元素的有效态<sup>[53]</sup>。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、土壤生物、土壤水热条件等也影响着重金属的有效性和毒性<sup>[54]</sup>。土壤 pH



与土壤有机质是评价土壤性质的重要指标,是影响土壤 Cd 生物有效性和植物 Cd 吸收的关键因素,土壤 pH 的提高会增加土壤胶体上的负电荷量,促进土壤胶体对 Cd 的吸附,同时也会促进 CdCO<sub>3</sub> 和 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀生成<sup>[55-56]</sup>。过氧化氢酶和脲酶对土壤 Cd 重金属污染具有敏感性,可以作为重金属 Cd 污染的评价指标<sup>[57]</sup>。有机质的增加能够有效促进土壤阳离子交换量<sup>[58]</sup>,但土壤含水率的变化对钝化材料降低土壤有效态 Cd 浓度的影响不明显<sup>[59]</sup>。



注:过氧化氢酶活性单位为  $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot 24 \text{ h})$ ;过氧化物酶、脲酶活性单位为  $\text{mg}/(\text{g} \cdot 24 \text{ h})$ 。

图 4 不同鱼骨粉处理对土壤酶活性的影响

表 4 不同参数间相关性分析

参数	有机质	pH	CEC	含水率	有效态 Cd	过氧化氢酶	过氧化物酶	脲酶
有机质	1	0.859**	0.846**	0.201	-0.631**	0.475**	0.136	0.088
pH		1	0.908**	0.331	-0.440*	0.404*	0.348	0.470**
CEC			1	0.477**	-0.408*	0.264	0.195	0.345
含水量				1	-0.035	-0.421*	0.122	0.245
有效态 Cd					1	-0.587**	-0.168	0.124
过氧化氢酶						1	0.199	0.082
过氧化物酶							1	-0.083
脲酶								1

注:表中\*和\*\*分别表示  $p < 0.05$  和  $p < 0.01$  水平显著相关。

### 3 结论

(1)投加鱼骨粉后土壤中有机质和阳离子交换量上升,土壤 pH 有所增加,含水率则有所抑制,土壤中 Cd 有效态含量随鱼骨粉投加量增加而降低,与对照相比,碱性土壤与酸性中 Cd 有效性分别下降 3.9%~49.7%和 2.9%~17.0%。

(2)利用红外表征发现,施加鱼骨粉后只会改变有机碳官能团的数量,不能改变土壤中官能团的种类。施加鱼骨粉后土壤中酚类化合物、芳香 C、脂肪 C 增加。

(3)与对照相比,在碱性土壤中施加鱼骨粉后,过氧化氢酶活性增加了 64.6%~80.9%,而过氧化物酶下降了 3.7%~18.3%,脲酶活性仅在 0.5%~1% 时增加 3.3%~11.1%。酸性土壤中在施加鱼骨粉后,过氧化氢酶、过氧化物酶和脲酶活性分别增加了 33.5%~90.5%,28.1%~65.4%,9.8%~75.8%。

(4)土壤中有效态 Cd 与土壤有机质含量、过氧化氢酶活性呈极显著负相关关系( $p < 0.01$ ),与土壤 pH、阳离子交换量呈显著负相关关系( $p < 0.05$ )。

### 参考文献:

- [1] Gupta U, Gupta S. Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: Implications for management [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1998, 29(11/14): 1491-1522.
- [2] 韦朝阳,陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. 生态学报,2001,21(7):1196-1203.
- [3] 安红敏,郑伟,高扬. 镉的健康危害及干预治疗研究进展[J]. 环境与健康杂志,2007,24(9):739-742.
- [4] 龚继明. 重金属污染的缓与急[J]. 植物生理学报,2014, 50(5):567-568.
- [5] 刘骏龙,欧阳光明,聂新星,等. 磁性固体螯合材料对农田土壤中镉去除的影响因素[J]. 农业资源与环境学报, 2015,35(1):11-16.
- [6] 陈远其,张煜,陈国梁. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 生态环境学报,2016,25(8):1419-1424.
- [7] 孙幼兵,徐应明,史新,等. 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,2012,32(8): 1467-1473.
- [8] Smiciklas I, Dimoviã I, Mitriã M. Removal of Co<sup>2+</sup>

- from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. *Water Research*, 2006, 40(12): 2267-2274.
- [9] Guo G, Zhou Q, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils; A review [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(3): 513-528.
- [10] Valipour M, Shahbazi K, Khanmirzaei A. Chemical immobilization of lead, cadmium, copper, and nickel in contaminated soils by phosphate amendments [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2016, 44(5): 572-578.
- [11] Shahid M, Xiong T, Masood N, et al. Influence of plant species and phosphorus amendments on metal speciation and bioavailability in a smelter impacted soil; A case study of food-chain contamination [J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(4): 655-665.
- [12] Yang Z, Fang Z, Tsang P E, et al. In situ remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by biochar-supported Nhap [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 247-251.
- [13] Austruy A, Shahid M, Tiantian X, et al. Mechanisms of metal-phosphates formation in the rhizosphere soils of pea and tomato: Environmental and sanitary consequences [J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(4): 666-678.
- [14] 纪艺凝, 王农, 徐应明, 等. 无机-有机复配材料对 Cd 污染土壤的修复效应[J]. *环境化学*, 2017, 36(11): 2333-2340.
- [15] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter [J]. *Science of Total Environment*, 1998, 209(1): 27-39.
- [16] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 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*, 2007, 26(2): 510-515.
- [17] Lee Y C, Kim E J, Ko D A, et al. Water-soluble organo-building blocks of aminoclay as a soil-flushing agent for heavy metal contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196(1): 101-108.
- [18] 宋波, 曾炜铨. 土壤有机质对镉污染土壤修复的影响[J]. *土壤通报*, 2015, 46(4): 1018-1024.
- [19] Liu C C, Lin Y C. Reclamation of copper-contaminated soil using EDTA or citric acid coupled with dissolved organic matter solution extracted from distillery sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178(1): 97-101.
- [20] 王永强, 肖立中, 李伯威, 等. 不同改良剂对复合污染重金属形态与再分配的影响[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(34): 17027-17029.
- [21] Coles C A, Yong R N. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd [J]. *Applied Clay Science*, 2002, 22(1): 39-45.
- [22] 杜彩艳, 祖艳群, 李元, 等. 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(自然科学版)*, 2005, 20(4): 539-543.
- [23] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(1): 81-86.
- [24] Yang Z F, Chen Y L, Xun Q, et al. A study of the effect of soil pH on chemical species of cadmium by simulated experiments [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12: 252-260.
- [25] Lucchini P, Quilliam R S, Deluca T H, et al. Increased bioavailability of metals in two contrasting agricultural soils treated with waste wood-derived biochar and ash [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(5): 3230-3240.
- [26] 林成谷. 土壤学: 北方本[M]. 北京: 农业出版社, 1983.
- [27] 赵安珍, 张效年. 磷酸盐吸附对可变电荷土壤正负电荷的影响[J]. *土壤学报*, 1997, 34(2): 123-129.
- [28] 郑顺安, 郑向群, 张铁亮, 等. 水分条件对紫色土中铅形态转化的影响[J]. *环境化学*, 2011, 30(12): 2080-2085.
- [29] 杜传宝. 纳米羟基磷灰石固定污染土壤重金属的应用研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [30] Cao X, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435-444.
- [31] Xu Y, Schwartz F W, Traina S J. Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(8): 1472-1480.
- [32] Ryan J A, Zhang P, Hesterberg D, et al. Formation of chloropyromorphite in a Lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3798-3803.
- [33] Raicevic S, Kaludjerovicradioic T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates; Theoretical prediction and experimental verification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117(1): 41-53.
- [34] 许剑臣, 李晔, 肖华锋, 等. 改良剂对重金属复合污染土壤的修复效果[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(12): 6511-6517.
- [35] 石小娟, 刘玉清, 易悦, 等. 3 种含磷材料修复铜镉复合污染土壤的研究[J]. *湖南农业科学*, 2015(4): 116-118.
- [36] 龙梅, 胡锋, 李辉信, 等. 低成本含磷材料修复环境重金属污染的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2006, 7(7): 1-10.
- [37] Smucker A J M, Wang W, Kravchenko A N, et al. Forms and functions of meso and micro-niches of carbon within soil aggregates [J]. *Journal of Nematology*, 2010, 42(1): 84-86.
- [38] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, et al. Carbon K-Edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69(1): 107-119.
- [39] 高菲. 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, 2017.
- [40] 杨刚, 李辉, 程东波, 等. 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*, 2017, 37(3): 743-748.
- [41] 赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 等. 不同温度制备的生物质炭

- 对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤活性有机碳的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 333-342.
- [42] 王新, 周启星. 土壤重金属污染生态过程、效应及修复[J]. 生态科学, 2004, 23(3): 278-281.
- [43] 周礼恺, 张志明, 曹承绵, 等. 土壤的重金属污染与土壤酶活性[J]. 环境科学学报, 1985, 5(2): 176-184.
- [44] 和文祥, 朱铭菽. 土壤酶与重金属关系的研究现状[J]. 生态环境学报, 2000, 9(2): 139-142.
- [45] Gao Y, Wang Y F, Zhang G M, et al. An approach for assessing soil health: A practical guide for optimal ecological management [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 65(1): 153-159.
- [46] 王涵, 王果, 黄颖颖, 等. pH变化对酸性土壤酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2008, 17(6): 2401-2406.
- [47] 闫德仁. 人工林土壤腐殖质特性和土壤酶活性的研究[J]. 林业科技, 1997(5): 10-12.
- [48] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [49] 刘文霞, 郭华武, 李博, 等. 铅与丁草胺的交互作用对油麦菜生长和抗氧化酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(10): 2282-2289.
- [50] 黄云凤, 高扬, 毛亮, 等. Cd、Pb单一及复合污染下土壤酶生态抑制效应及生态修复基准研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2258-2264.
- [51] 左清青, 王烁康, 赵晨晨, 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[J]. 环境工程, 2017, 35(3): 179-183.
- [52] 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.
- [53] Chojnacka K, Chojnacki A, Recka H G, et al. Bio-availability of heavy metals from polluted soils to plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1/3): 175-182.
- [54] 丁炳红, 俞巧钢, 叶静, 等. 土壤重金属有效性影响因素及其防治对策[J]. 浙江农业科学, 2012, 1(5): 729-732.
- [55] 刘广深, 许中坚, 周根娣, 等. 模拟酸雨作用下红壤镉释放的研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 419-423.
- [56] Bolan N S, Adriano D C, Mani P A, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition [J]. *Plant and Soil*, 2003, 251(2): 187-198.
- [57] 崔红标, 田超, 周静, 等. 纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤Cu/Cd形态分布及土壤酶活性影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 874-880.
- [58] 查理思, 吴克宁, 鞠兵, 等. 黄褐土CEC影响因子分析[J]. 江西农业大学学报, 2013, 35(2): 433-436.
- [59] 徐磊, 蓝文翀, 张娜, 等. 水分调控对材料钝化重金属效果的影响[J]. 中国农学通报, 2017, 33(35): 88-93.
- (上接第311页)
- [14] 李有文, 曹春, 巨天珍, 等. 白银市不同区域蔬菜地土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 生态学杂志, 2015, 34(11): 3205-3213.
- [15] 国家环境保护局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995: 1-2.
- [16] Liu Y F, Huang H H, Sun T, et al. Comprehensive risk assessment and source apportionment of heavy metal contamination in the surface sediment of the Yangtze River Anqing section, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(13): e493.
- [17] Li J G, Pu L J, Zhu M, et al. Spatial pattern of heavy metal concentration in the soil of rapid urbanization area: A case of Ehu Town, Wuxi City, Eastern China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(8): 3355-3362.
- [18] 叶华香, 臧淑英, 张丽娟, 等. 扎龙湿地沉积物重金属空间分布特征及其潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1333-1339.
- [19] Xiao R, Bai J H, Huang L B, et al. Distribution and pollution, toxicity and risk assessment of heavy metals in sediments from urban and rural rivers of the Pearl River delta in southern China [J]. *Ecotoxicology*, 2013, 22(10): 1564-1575.
- [20] Sungur A, Hasan Ö. Chemometric and geochemical study of the heavy metal accumulation in the soils of a salt marsh area (Kavak Delta, NW Turkey) [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(2): 323-331.
- [21] Fatoba P O, Ogunkunle C O, Folarin O O, et al. Heavy metal pollution and ecological geochemistry of soil impacted by activities of oil industry in the Niger Delta, Nigeria [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(4): 1-9.
- [22] Nargis A, Sultana S, Raihan M J, et al. Multielement analysis in sediments of the River Buriganga (Bangladesh): Potential ecological risk assessment [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 16(3): 1-14.
- [23] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [24] Azzi D E, Probst J L, Teisserenc R, et al. Trace element and pesticide dynamics during a flood event in the save agricultural watershed: Soil-river transfer pathways and controlling factors [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2016, 227(12): e442.