

不同改良剂施用对污染土壤养分转化及 砷和铅生物有效性的影响

杨冰霜¹, 陈翰博^{2,3}, 杨兴³, 吴小莲³, 陈俊辉¹, 王海龙^{1,3}

(1.浙江农林大学环境与资源学院,杭州 311300;2.沈阳农业大学农学院,
沈阳 110000;3.佛山科学技术学院环境与化学工程学院,广东 佛山 528000)

摘要: 为比较不同小龙虾壳基土壤改良剂对砷、铅复合污染土壤的修复效果,通过盆栽试验,探究施用1% (w/w) 小龙虾壳粉(CSP)、甲壳素(CT)、小龙虾壳炭(CSB)及甲壳素—小龙虾壳炭配施(CT—CSB,CT : CSB为1 : 1)对土壤养分、酶活性、重金属生物有效性及青菜生长的影响。结果表明,不同改良剂施用均可显著提高土壤pH和阳离子交换量,降低土壤中有效态铅的含量,施用CSB对降低土壤中有效态铅含量的效果最显著,较对照降低了35.3%;添加CT、CSB和CT—CSB均可降低土壤中有效态砷的含量,其中,CT—CSB处理较对照降低77.2%。CT、CSB、CT—CSB处理显著提高土壤中 α -葡萄糖苷酶、纤维二糖水解酶、 β -木糖苷酶、 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶和酸性磷酸酶的活性。土壤酶活性与重金属有效态含量的相关性分析表明,施加改良剂可降低重金属胁迫,提高土壤酶活性。添加不同土壤改良剂均可降低青菜可食部分对砷和铅的积累,提高青菜对氮、磷和钾的吸收量,从而促进植物生长,CT—CSB处理的青菜可食部分生物量较对照提高190.9%。综上,CT、CSB、CT—CSB在砷铅复合污染土壤修复方面均有较大应用潜力,CSB综合效果最为明显,可以作为土壤砷、铅原位钝化修复的一种新材料。

关键词: 生物炭; 甲壳素; 重金属; 土壤污染; 原位修复

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2022)01-0332-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2022.01.042

Effects of Different Soil Amendments on Soil Nutrient Transformation and Bioavailability of Arsenic and Lead in Contaminated Soil

YANG Bingshuang¹, CHEN Hanbo^{2,3}, YANG Xing³,

WU Xiaolian³, CHEN Junhui¹, WANG Hailong^{1,3}

(1.School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University,

Hangzhou 311300; 2.Agronomic College, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110000;

3.School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000)

Abstract: A pot experiment was conducted to compare the remediation effects of different soil amendments derived from crawfish shell on an arsenic (As) and lead (Pb) contaminated soil. Soil amendments, including crawfish shell powder (CSP), chitin (CT), crawfish shell biochar (CSB) and CT—CSB combination (CT—CSB, CT : CSB is 1 : 1), were employed to assess the influence of their applications (1%) on the availability of nutrients, activities of enzymes, bioavailability of As and Pb, as well as growth of pak choi (*Brassica chinensis*). The results indicated that all treatments significantly increased the pH and cation exchange capacity (CEC) of the soil. Concentrations of available Pb decreased in all treatments, and the maximum reduction was found in the CSB treatment, which was 35.3% lower than control. Application of CT, CSB and CT—CSB decreased the concentrations of available As, and the maximum reduction was found in the CT—CSB treatment, which was 77.2% lower than control. The activities of soil enzymes including α -glucosidase, cellobiohydrolase, xylosidase, acetyl glucosaminidase and acid phosphatase were enhanced after the addition of CT, CSB and CT—CSB. Correlations analysis between soil enzyme activity and the concentrations of available Pb and As indicated that the application of different amendments could alleviate the stress of As and Pb in the

收稿日期: 2021-06-30

资助项目: 国家自然科学基金项目(21876027); 佛山市科技创新团队项目(1920001000083)

第一作者: 杨冰霜(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事农业(土地)资源开发与利用研究。E-mail: yangbingshuang@126.com

通信作者: 王海龙(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事生物炭的环境功能和土壤修复研究。E-mail: hailong.wang@fosu.edu.cn

soil, and thus enhance soil enzyme activities. Application of all amendments decreased the uptake of As and Pb in the edible part of pak choi, and increased the phytoavailability of nitrogen, phosphorus and potassium, thus promoting plant growth. The biomass of the edible part of pak choi increased by 190.9% in the CT—CSB treatment, compared with the control. In conclusion, application of CT, CSB and CT—CSB, in particular CSB, had superior potential for promoting plant growth and remediating soil polluted by As and Pb, offering a new approach for the in-situ remediation of soil co-contaminated with As and Pb.

Keywords: biochar; chitin; heavy metal; soil contamination; in-situ remediation

随着工业化和城市化进程的不断推进,我国土壤重金属污染问题也逐渐加剧,引起人们的广泛关注^[1]。据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》^[2]显示,砷(As)和铅(Pb)分别以 2.7% 和 1.5% 的点位超标率成为重要的农田土壤污染物。重金属在农田土壤中的累积、迁移和转化,不仅危害土壤圈的物质循环,导致土壤退化,降低农作物的产量及品质,还可以通过生物放大效应威胁人类的生命健康^[3]。目前,利用土壤改良剂的原位化学钝化修复法具有绿色环保、价格低廉、对土壤环境扰动小等优点,受到农业生态环境领域学者的广泛关注。因此,寻找生态环境友好、修复效率高、成本低的土壤改良材料具有重大意义。

近年来,我国小龙虾(本文所指的小龙虾学名克氏原螯虾,俗称淡水小龙虾)养殖和餐饮产业发展迅速,已成为世界上最大的小龙虾生产及消费国。然而,小龙虾壳大多作为厨余废弃物被随意处置,据统计,我国每年有 58 万 t 的小龙虾壳被丢弃^[4]。小龙虾壳是一种可被利用的潜在环境修复材料,已有研究^[5]将小龙虾壳磨粉并应用于重金属废水处理。此外,从小龙虾壳中提取出的高分子聚合物甲壳素具有原料分布广泛、价格低廉、无生物毒性等优点,在农业上可作为植物病害抑制剂、抗寒剂、植物生长调节剂和土壤改良剂等^[6]。已有研究^[3,7]发现,甲壳素分子结构中含有丰富的氨基和羟基等官能团,可以与 As 和 Pb 等重金属离子形成稳定的螯合物,对重金属的固定效果显著。胡雪芳等^[3]发现,施用甲壳素(333 kg/hm²)能使水稻土中有效态 Pb、Cd 的含量分别降低 64.0%,43.2%,并使每亩水稻增产 8.6%。同时,废弃小龙虾壳还可以作为一种生物炭制备材料,对土壤中重金属具有良好的修复潜力^[8]。目前研究大多集中于某一种小龙虾壳基改良剂对重金属污染土壤的修复,应用小龙虾壳粉、甲壳素及小龙虾壳炭对比和评价其修复效果具有重要意义。此外,利用甲壳素、小龙虾壳炭以及二者配施对 As、Pb 复合污染土壤修复效果的研究也鲜有报道。

本研究以小龙虾壳粉、甲壳素、小龙虾壳炭为试验材料,以青菜(*Brassica chinensis* L.)为供试植物,通过盆栽试验探究等比例(1%,w/w)改良剂单施及

配施对 As、Pb 复合污染土壤中重金属生物有效性、土壤酶活性、养分转化及青菜生长的影响,比较以废弃小龙虾壳为制备来源的不同改良剂对重金属污染土壤的修复效果。本研究旨在筛选环境适应性强、修复效果好的小龙虾壳基土壤改良剂,为小龙虾壳废弃物资源化利用及其对土壤 As、Pb 复合污染修复及提高作物品质提供科学依据及数据支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:于 2018 年 8 月采自浙江省绍兴市上虞区某农田表层土壤(0—20 cm)。该采样农田所在区域有一处废弃的铅锌矿,受到不同重金属元素复合污染。该稻田土壤中 As、Pb 的含量分别为 141.0,736.2 mg/kg,2 种元素均已超过了我国农田土壤环境质量标准风险筛选值(As、Pb 分别为 30.0,100.0 mg/kg)。采集的土壤样品带回实验室并剔除植物根系、碎石等杂物,将其自然风干,研磨过 10 目不锈钢筛后备用。该土壤 pH 为 5.8,电导率 0.1 dS/m,阳离子交换量(CEC)13.4 cmol/kg,有效磷、速效钾、碱解氮分别为 10.1,54.0,118.0 mg/kg。

供试改良剂:小龙虾壳收集自浙江农林大学附近餐饮废弃物,用自来水洗净后于室温条件下晾干,再于 105 ℃ 条件下烘至恒重,将干燥后的小龙虾壳用研钵磨细并过 60 目筛,由此制备得到小龙虾壳粉;利用实验室小型炭化设备将烘干后的小龙虾壳在 650 ℃ 条件下热解 2 h 制备得到小龙虾壳炭,研磨过 60 目筛后备用。甲壳素((C₈H₁₃NO₅)_n)购自杭州均莹科技有限公司。

供试植物:青菜,种子购自浙江省杭州市种子种苗管理站。

1.2 试验设置

盆栽试验于 2020 年 9—10 月在浙江农林大学温室内进行。称取 3.0 kg 过筛土装进塑料盆中(上、下直径分别为 23,12 cm;高为 14 cm),分别加入 1% 小龙虾壳粉(crawfish shell powder,CSP)、小龙虾壳炭(crawfish shell biochar,CSB)、甲壳素(chitin,CT)、小龙虾壳炭与甲壳素配施(CT—CSB,CT:CSB 为 1:1)。以不添加改良剂的污染土作为对照(CK),共

5 个处理,每个处理重复 3 次。为减少外部环境因素对作物生长造成的影响,不同处理盆子按照随机区组方式摆放,并定期更换盆子的位置。初次浇水至田间持水量的 70%,平衡 3 天后,于 2020 年 9 月撒播青菜种子,每盆均匀播种 10 颗,发芽 7 天后间苗,每盆留下长势相同的 5 棵植株。为保证青菜的正常生长,选用尿素、磷酸二氢钾为基肥,每盆按照 N 、 P_2O_5 、 K_2O 分别为 0.25、0.32、0.20 g/kg 的比例施入并与土壤混合均匀^[1]。盆栽期间日常管理为定期浇水、松土、以及防治病虫害,每 3 天记录 1 次植物长势。生长 50 天后收获,并分别采集土壤和植物样品,采用五点法取植物根系附近 1~2 cm 的根际土(鲜样)用于土壤酶活性测定;其他土壤样品风干磨细后过 10 目筛待测。另外,取青菜可食部分,先后用自来水和去离子水洗净,置于 105 °C 烘箱内杀青 30 min 后于 65 °C 条件下烘干至恒重,记录生物量干重后植物样研磨待测。

1.3 土壤理化性质测定

土壤理化性质的分析测定参照《土壤农业化学分析方法》^[9]。土壤 pH 和电导率(EC)分别采用 1:2.5 和 1:5(w/v)土水比,并分别采用 FE20 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)和 DDS-307 型电导率仪(上海虹益仪器仪表有限公司)测定;阳离子交换量通过乙酸铵交换法测定($pH=7$);土壤有效磷含量采用 Olsen 法,采用 0.5 mol/L $NaHCO_3$ 浸提,并用分光光度计测定(UVA132122 Thermo electron corporation, 英国);土壤速效钾采用乙酸铵浸提后火焰光度计(FP640, 新仪器仪表有限责任公司, 中国)测定;土壤碱解氮采用碱解扩散法测定;重金属全量采用 $HNO_3-HF-HClO_4$ 法消解土壤,于电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 2000, PerkinElmer Co, 美国)上测定;土壤有效态 As 和 Pb 的含量测定分别采用磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提后,用 ICP-OES 测定。

1.4 土壤酶活性测定

本研究中主要测定的土壤酶分别为 α -葡萄糖苷酶(EC 3.2.1.20)、 β -葡萄糖苷酶(EC 3.2.1.21)、纤维二糖水解酶(EC 3.2.1.91)、 β -木糖苷酶(EC 3.2.1.37)、 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶(EC 3.2.1.30)和酸性磷酸酶(EC 3.1.3.2),括号中的文字表示酶学委员会编码。上述土壤酶活性的测定方法主要参照包建平等^[10]的方法,主要原理是利用底物与酶水解释放 4-甲基伞形酮酞(4-MUB)或 4-甲基香豆素(4-MUC)进行荧光检测,以荧光强度反映酶的活性。具体操作步骤为:将 2.0 g 的土壤鲜样称入 100 mL 离心管,加入 40 mL 醋酸缓冲液(50 mol/L, $pH=5.0$,下同),将上述土壤

溶液在 25 °C 条件下以转速 180 r/min 振荡 30 min。而后用 60 mL 醋酸缓冲液少量多次地将土壤溶液全部洗入烧杯中,制成土壤均质悬浊液。将盛有酶和底物混合物的微孔板放入 25 °C 培养箱里,在黑暗环境中培养 3 h,最后用多功能酶标仪(SynergyTM H1, Biotek, 美国)在荧光激发波长 365 nm 和检测光波长 450 nm 下测定反应液荧光值。根据标准曲线浓度梯度计算土壤酶活性,本试验所有样品的标准曲线 R^2 值均 >0.999 。试验中每个样品做 3 个测定重复,同时设置不加标准物质作为对照。

1.5 改良剂性质测定

将 2.0 g 改良剂加入 40 mL 超纯水中,搅拌 1 h 后用 pH 计测定 pH;将 2.0 g 改良剂加入 20 mL 超纯水中,搅拌 1 h 后用电导率仪测定 EC;灰分采用 ASTM 标准 D1726-84 测定^[11];改良剂的碳(C)、氢(H)和氮(N)含量采用元素分析仪(Flash EA1112, Thermo Finnigan, 意大利)测定;比表面积(BET)采用比表面分析仪测定(TristarII3020, Micromeritics Instrument Corporation, 美国);利用 X 射线能量色谱仪测定改良剂矿物元素组成(EDS, K-Alpha+, Thermo Fisher Scientific, 美国);改良剂的无机矿物晶体组分利用 X 射线衍射仪(XRD, X'PRO, PANalytical, 荷兰)测定;表面形貌特征采用扫描电镜仪(SEM, SU-8010, FEI, 波兰)分析;表面官能团采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, NICOLET iS10, Thermo Fisher Scientific, 美国)测定。

1.6 植物样品分析

植物样品的分析测定参照《土壤农业化学分析方法》^[9],在 2021 年 1 月进行测定。将粉碎的植物样品采用 $H_2SO_4-H_2O_2$ 法消解;植物中的氮、磷、钾含量分别采用奈氏比色法、钼锑抗比色法和火焰光度计法测定;植物样品中的 As 和 Pb 含量用消解液直接在 ICP-OES 上测定。

1.7 数据分析

采用 Excel 2010 和 SPSS 24 软件进行数据分析和处理,采用单因素方差分析和 Duncan 多重比较分析处理间的差异显著性($P<0.05$),相关性分析采用皮尔逊相关分析法(Pearson's correlation)进行双尾检验确定显著性,并用 R studio 3.5.2 软件绘制相关性热图;用 Origin 2018 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 改良剂的基本理化性质

由表 1 可知,3 种改良剂中,CSB 具有更高的 pH、电导率及灰分,CT 均表现为最低,但 CT 相较于其他 2 种改良剂有更高的阳离子交换量。此外,CSB 在表面积和孔容方面相对较大,但其孔径在 3 种改良剂中最低。

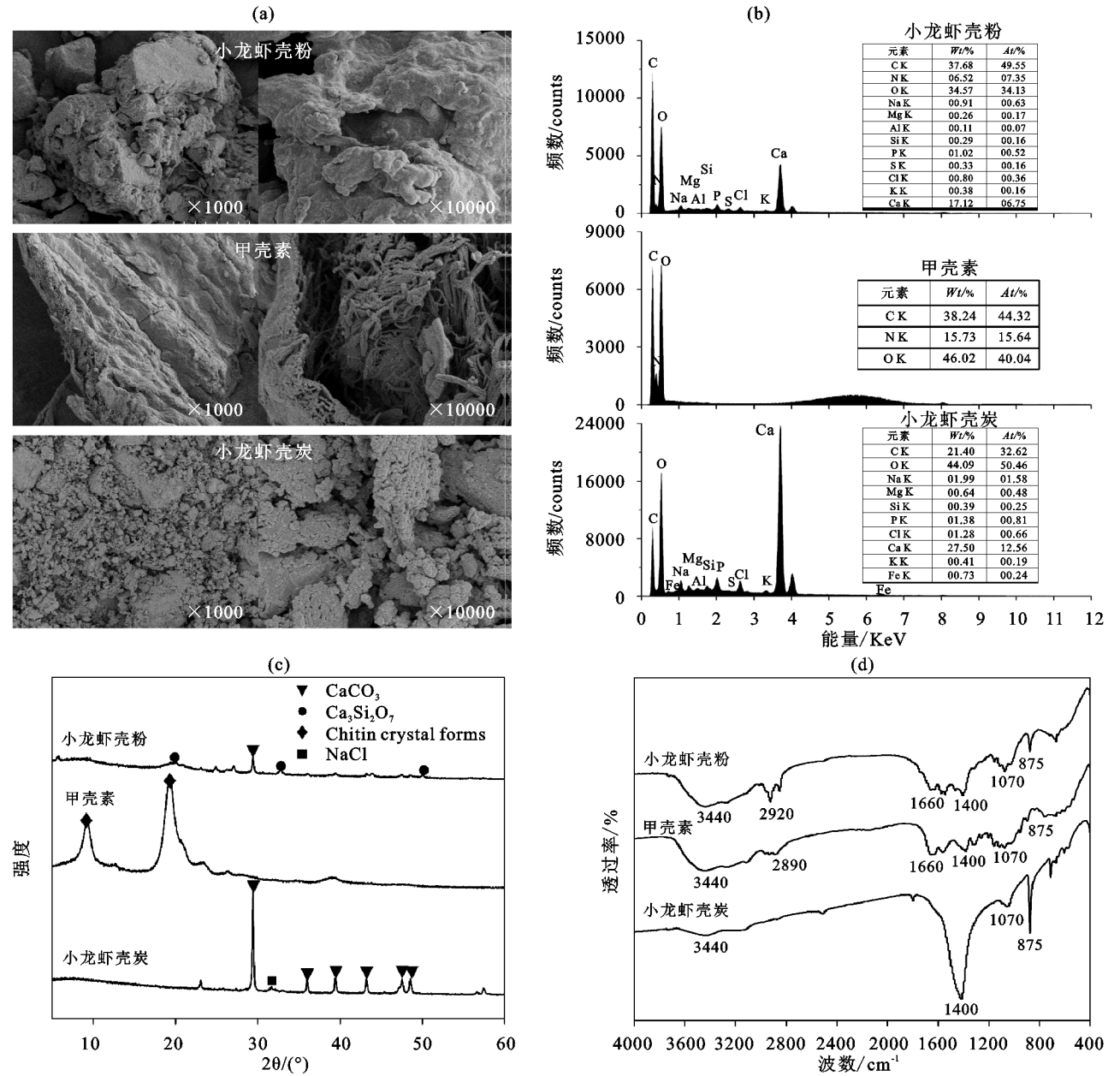
表 1 供试土壤改良剂基本理化性质

指标	CSP	CT	CSB
pH	8.7	6.4	10.6
电导率/(dS·m ⁻¹)	3.0	0.5	3.5
阳离子交换量/(cmol·kg ⁻¹)	7.4	29.3	5.9
灰分/%	20.7	—	47.8
C/%	39.3	43.5	25.5
N/%	4.2	6.5	1.3
H/%	6.2	7.3	0.8
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	16.0	9.7	12.1
孔隙/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.02	0.02	0.05
孔径/nm	49.9	55.4	16.5

注:CSP、CT、CSB 分别为小龙虾壳粉、甲壳素、小龙虾壳炭。

扫描电镜图谱(图 1a)表明,CSP 的表面相对比较平坦,孔隙较少;CSB 呈现出较为粗糙的团簇结构,而 CT 的横截面则呈现簇状细管结构。图 1b 表明,CSP 和

CSB 除 C、O 外均含有大量碱性金属元素(如 Ca、Mg、Na 等)以及 N、P、K 等营养元素。相较于 CSP,CSB 中 Ca、P 等元素含量有显著提高。由 XRD 图(图 1c)可知,CSP 中检测出有碳酸钙(CaCO₃)及硅钙石(Ca₃Si₂O₇)的存在;CSB 中的晶体矿物组成主要为碳酸钙及部分氯化钠;CT 中检测出在 2θ≈10,20°的 2 处峰,为甲壳素特殊峰形态 I 和形态 II^[12]。根据 FTIR 图谱(图 1d)可知,3 种改良剂均含有一 OH 振动峰(3 440 cm⁻¹)、芳香性 C=O 振动峰(1 400 ,1 070 cm⁻¹)及烯烃类(875 cm⁻¹)官能团。此外 CSP 与 CT 还含有脂肪族 C—H(2 890~2 920 cm⁻¹)和 C—C 强伸缩振动峰(1 660 cm⁻¹)^[13]。相较于 CSP,CSB 的一 OH 峰峰强削弱。此外,CSB 中 C—H 和 C—C 振动峰消失,而芳香性 C=O(1 400 cm⁻¹)、烯烃(875 cm⁻¹)峰强增大。



注:a、b、c、d 分别为扫描电镜图谱(SEM)、X 射线能谱分析(EDS)图谱、X 射线衍射(XRD)图谱、FTIR 图谱。

图 1 不同改良剂的光谱学表征图

2.2 施用改良剂对土壤 pH 和阳离子交换量的影响

由图 2 可知,除 CT 处理外,添加其他改良剂均显著($P<0.05$)提高土壤 pH。其中,CSP 和 CSB 提升效果最为显著,与对照土壤相比分别提高 13.3%,13.5%。此外,相较于对照,所有处理均显著增加了土壤的阳离子交换量(1.7%~3.7%),CT-CSB 处理相对于其他处理的增幅小,CSP、CT、CSB 处理间无显著差异。

2.3 施用改良剂对土壤中氮磷钾有效性及植物氮磷钾含量的影响

施用 CT 和 CT-CSB 显著提高了土壤碱解氮含量($P<0.05$)(图 3a),CT 处理与对照相比增加了 127.3%,而单施 CSB 的土壤碱解氮含量并无显著变化。除 CT 处理外,施用其他改良剂均可提高土壤有效磷含量(图 3c),且 CSP 处理效果最为显著,与对照相比提高 95.0%;CSB 和 CT-CSB 处理较对照分别增加 49.9%,44.1%,而这 2 种处理间无显著性差异。此外,添加 CT 和 CT-CSB 显著降低土壤中速效钾含量,与对照相比分别降低了 23.8%,34.9%,CT-CSB 处理的土壤速效钾含量减幅更为显著(图 3b)。

4 种改良剂均提高了青菜可食部分氮、磷、钾的

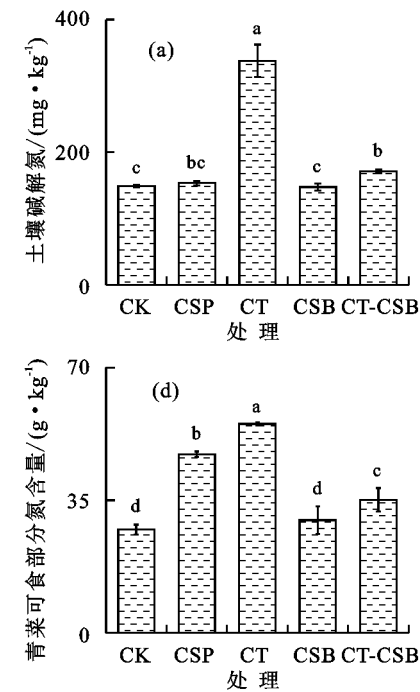
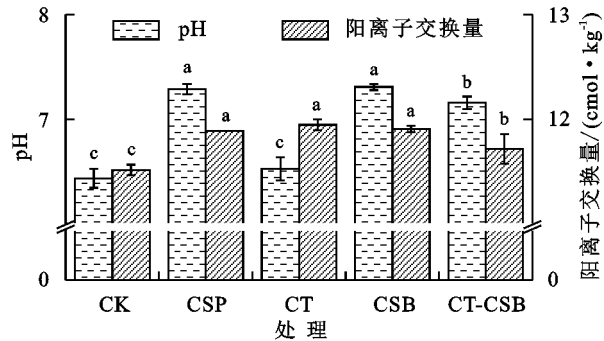


图 3 施用改良剂对土壤和植物养分含量的影响

2.4 施用改良剂对土壤有效态 As、Pb 含量的影响

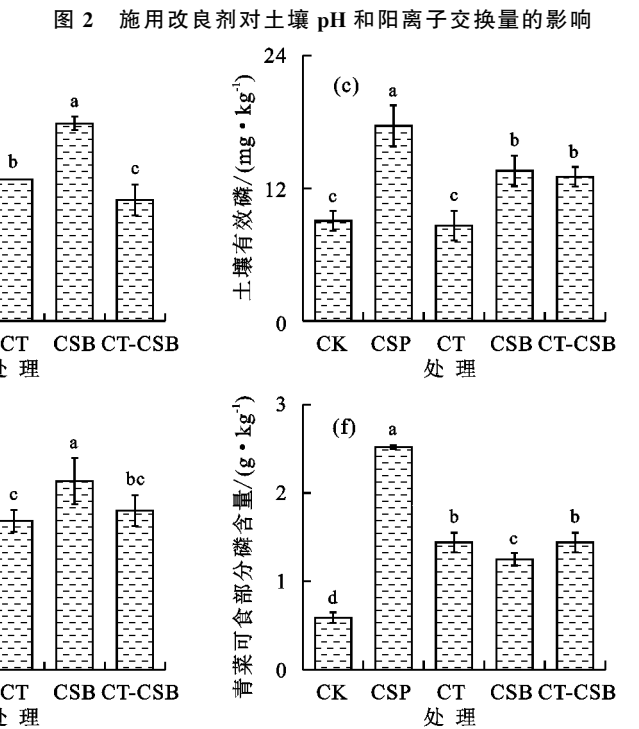
添加 CT、CSB 和 CT-CSB 均显著降低土壤中有效态 As($P<0.05$)(图 4),CT-CSB 处理与对照相比降低 77.2%。然而,CSP 处理显著增加了土壤有效态 As 含量($P<0.05$)。所有处理均显著降低了土壤中有效态 Pb 含量($P<0.05$)(图 4),以 CSB 处理效果最为显著,与对照相比降低了 35.3%,另外 3

含量(图 3d~图 3f)。除 CSB 处理外,其余处理均显著提高了青菜可食部分中氮含量,其中,CT 处理下青菜中氮含量与对照相比增加 102.2%;同时,4 种改良剂均提高了青菜可食部分中钾含量(相比对照提高了 40.8%~78.2%),CSB 处理的提升效果最为显著;所有处理均显著提高了青菜可食部分中磷含量,CSB 处理对青菜可食部分中磷含量增加相比其他 3 种处理较小,较对照提高 110.6%,CSP 处理对青菜磷含量增幅最为显著,与对照相比提高 325.2%。



注:CK、CSP、CT、CSB、CT-CSB 分别为空白对照、小龙虾壳粉、甲壳素、小龙虾壳炭、甲壳素与小龙虾壳炭配施;图柱上方不同小写字母间表示处理之间存在显著性差异($P<0.05$)。下同。

图 2 施用改良剂对土壤 pH 和阳离子交换量的影响



个处理间土壤有效态 Pb 含量无显著性差异。

2.5 施用改良剂对土壤酶活性的影响

与对照相比,CT、CSB 和 CT-CSB 显著提高了土壤中 α -葡萄糖苷酶、 β -N-乙酰基氨基葡萄糖苷酶、纤维二糖水解酶、酸性磷酸酶和 β -木糖苷酶活性($P<0.05$)(图 5a~图 5e),而 CSP 仅提高了 α -葡萄

糖苷酶(图 5a)、纤维二糖水解酶(图 5c)和 β -木糖苷酶(图 5e)活性,但是显著降低了酸性磷酸酶活性(图 5d),对 β -N-乙酰基氨基葡萄糖苷酶活性(图 5b)无显著性影响。CT 对前 4 种酶活性的提高最为显著,较对照分别提高了 50.9%,3 765.8%,152.5%和 131.3%;CSB 处理对提高 β -木糖苷酶活性最为明显,比对照增加了 127.1%;CSP 处理相对于对照显著提高了 75.1% β -葡萄糖苷酶活性。

利用相关性分析探究土酶活性与重金属有效态的相关关系(图 6)。土壤中有有效态 Pb 含量与土壤中 α -葡萄糖苷酶、纤维二糖水解酶、 β -木糖苷酶活性呈极显著负相关($P<0.01$);土壤中有有效态 As 含量

与 β -N-乙酰基氨基葡萄糖苷酶和酸性磷酸酶活性呈显著负相关($P<0.05$),与土壤中的 β -葡萄糖苷酶活性呈正相关($P<0.05$)。

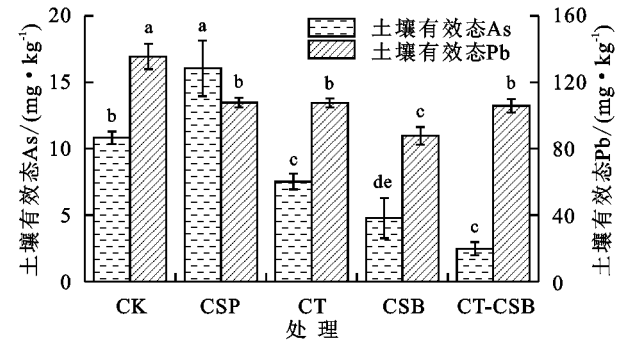


图 4 施用改良剂对土壤有效态 As 和 Pb 的影响

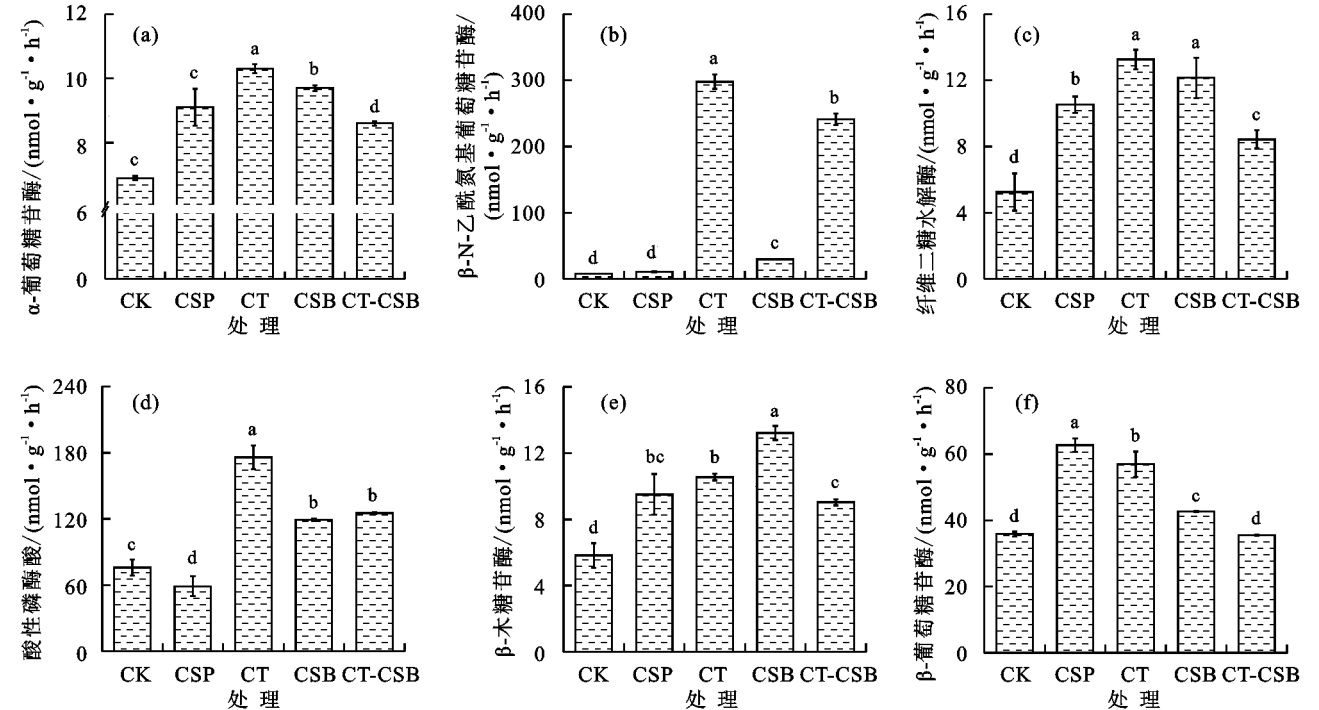
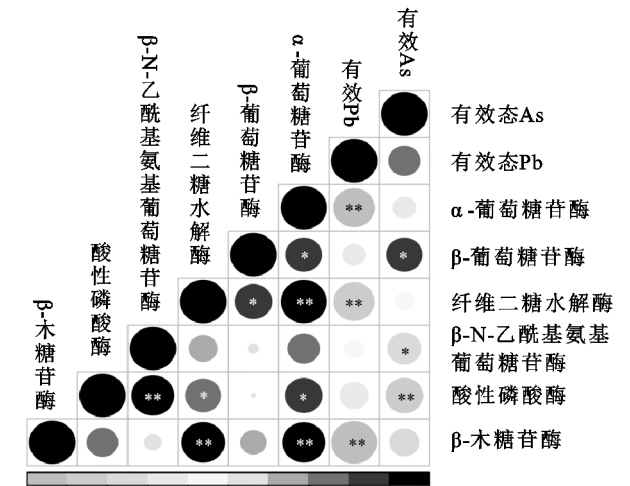


图 5 施用改良剂对土壤酶活性的影响



注: * 表示 $P<0.05$; ** 表示 $P<0.01$ 。

图 6 土壤酶活性与有效态 As、Pb 的相关性分析

2.6 施用改良剂对青菜可食部分中 As、Pb 含量的影响

所有处理均可降低青菜可食部分 As 的含量,

CSB 和 CT-CSB 处理的效果更为显著,较对照降低 55.9%,47.3%(图 7),CSP 和 CT 处理之间差异不显著,较对照分别降低 35.3%,35.8%。由图 7 可知,添加 CSP、CT、CSB 使青菜可食部分中的 Pb 含量较对照降低 53.1%~56.8%,但 3 种处理之间无显著差异;CT-CSB 处理显著增加了青菜可食部分中 Pb 含量,与对照相比增加了 34.3%。

2.7 施用改良剂对青菜生物量的影响

由图 8 可知,除 CSP 处理外,其他处理均显著提高青菜可食部分的生物量,其中在施用 CT-CSB 时,青菜生物量达到最大值,较对照提高 190.9%;CT、CSB 处理之间对于青菜可食部分干重的影响无显著性差异,较对照分别提高 79.2%,100.9%。

3 讨论

在本研究中 CSB 相较 CT、CSP 具有更高 pH、电

导率及灰分含量,可能是因为小龙虾壳在热解过程中,随着挥发分的析出,碱性矿物元素如 K、Na、Ca 等被保留^[11]。同时,EDS 结果(图 1b)也证实了这一结论。高温热解过程会造成生物质孔隙结构破裂^[13]。这可能是 CSB 比表面积和孔径低于 CSP 的原因。此外,热解过程造成 CSB 官能团种类相对减少,羟基伸缩振动峰的减弱可能是小龙虾壳在高温炭化过程中的高温热解导致结合水脱离,进而造成氢氧键结合的羟基逐渐断裂^[14]。CSB 中脂肪族 C—H、芳香族 C—C 振动峰消失,芳香性官能团 C=O 及烯烃强度增强,表明高温热解过程造成生物炭中羟基逐渐消失,其芳香化程度逐渐增强^[13]。

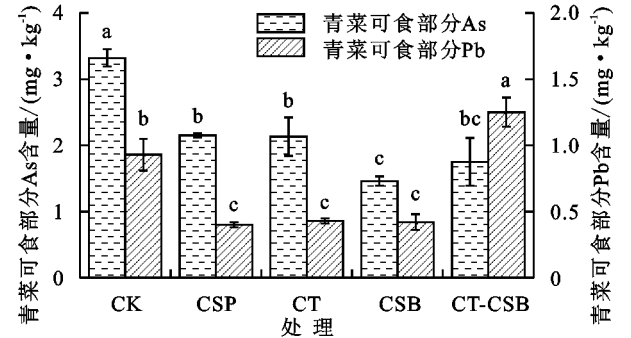


图 7 施用改良剂对青菜可食部分 As 和 Pb 含量的影响

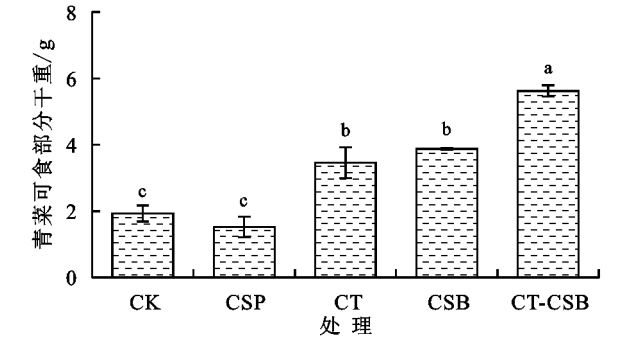


图 8 施用改良剂对青菜可食部分生物量的影响

本研究结果显示,除 CT 外施用其他改良剂均可提高土壤 pH,其原因是 CSP 和 CSB 具有较高的 pH (8.7 和 10.6)(表 1),施入土壤后可通过释放碱性物质提高土壤的 pH。另外,施用 3 种改良剂均显著提高了土壤阳离子交换量,一方面是由于施入土壤的改良剂本身具有较高的阳离子交换量(表 1);另一方面,因为改良剂可以通过孔隙填充和静电吸附等作用固定土壤溶液中的阳离子,进而提高阳离子交换量^[15]。

本试验中,施用 CT 后,土壤碱解氮含量相较于对照显著提高。这是因为该处理提高了土壤中 α -葡萄糖苷酶活性(图 5a)。已有研究^[16]表明,土壤中 α -葡萄糖苷酶活性的提高可促使土壤中的有机氮向铵态氮的转化,从而提高土壤有效态氮含量。此外,施用 CT 后可提高土壤阳离子交换量,进而降低土壤铵态氮的淋失^[17],这是土壤氮有效性提高的另一个

原因。施用 CT 和 CT-CSB 可使土壤中速效钾含量显著降低,而单施 CSB 对其无显著影响。这是因为施用 CT 后提高了土壤 β -葡萄糖苷酶的活性(图 5f),加速了含钾矿物的活化,进而提高植物对钾素的吸收^[18]。施用 CSP 和 CSB 均显著提高了土壤有效磷的含量。这是因为这 2 种改良剂本身具有较高含量的磷(图 1b)。此外,施用 CSP 和 CSB 可提高土壤 pH,导致更多的 OH^- 与土壤中的 Fe 和 Al 离子结合,进而释放出更多的闭蓄态磷,进而提高土壤中磷的生物有效性^[19]。本研究中,不同改良剂施用均促进了植物对氮、磷、钾的吸收,一方面是因为施用改良剂可以改善土壤理化性质,并提高土壤酶活性,从而促进作物生长,增加青菜可食部分对养分的吸收^[13];另一方面,改良剂施用降低了土壤中有效态 As 和 Pb 的含量,缓解重金属对植物根系的胁迫,进而促进青菜对土壤中营养元素的吸收。已有研究^[1]表明,土壤中较高浓度的重金属会损伤植物线粒体结构,抑制根系多种呼吸酶的活性,进而影响植物对营养元素的吸收和转运。

施用改良剂对土壤中重金属的钝化效果受原材料种类和施用比例等各方面因素的影响^[3,11]。改良剂对 As、Pb 的固定机理主要有:(1)孔隙填充。改良剂具有较大的比表面积和良好的孔隙结构(表 1,图 1a),重金属离子可通过孔隙填充吸附在其表面^[13]。(2)土壤 pH 变化。土壤 pH 的升高可以提高土壤表面的活性电位,增强对 Pb 的吸附^[11],从而降低有效态 Pb 含量。Xiao 等^[20]研究表明,pH 是影响小龙虾壳炭去除水中 Pb 离子的重要因素,当溶液 pH 升高,生物炭表面酸性官能团会发生解离,增加小龙虾壳炭对 Pb 的吸附,同时促进 OH^- 与 Pb 形成沉淀。还有研究^[8]表明,土壤 pH 的升高会增加土壤颗粒表面的负电荷,减弱对同样带负电的砷酸根离子的静电效应,从而提高 As 的移动性。CSP 施用对土壤 pH 提升最为显著,这可能是该处理下土壤有效态 As 含量提高的原因。(3)沉淀作用。本研究中,施用 CSB 对 Pb 的固定作用比施加其他改良剂效果更为显著,是因为土壤溶液中的 Pb 与 CSB 释放的碳酸盐(图 1c)形成了碳酸铅沉淀^[21];此外,由图 1b 可知,CSB 含有大量的钙离子,其可以与土壤中砷酸根离子形成难溶的砷酸盐^[8],进而降低土壤中 As 的有效性。(4)络合作用。改良剂中的官能团可以与土壤中重金属形成稳定的络合物,从而降低重金属的迁移性^[21]。Da 等^[7]研究表明,甲壳素表面质子化氨基与砷酸根离子会形成稳定的配

合物。此外,CT 和 CSB 表面的官能团(如氨基、羟基、羟基等)也可与 As 和 Pb 发生络合反应^[21]。

本研究发现,除了 β -葡萄糖苷酶,土壤中其他酶的酶活性与有效态重金属含量均呈负相关关系,表明土壤中高浓度重金属对土壤酶功能具有负面效应。施用改良剂后土壤酶活性提高的原因主要归因于 2 个方面:(1)施加改良剂显著降低了土壤中有效态 As 和 Pb 含量,从而降低了重金属对土壤微生物的胁迫;(2)施加改良剂促进了土壤养分循环,微生物生长环境得到改善,进而提高土壤酶活性。CT 与纤维素的结构相似,被称作动物纤维素,其可被甲壳素酶与纤维素酶水解^[22]。 β -葡萄糖苷酶和纤维二糖水解酶是纤维素分解酶系的主要组成部分,这可能是 CT 处理显著提高土壤中 β -葡萄糖苷酶、纤维二糖水解酶活性的原因。

在本研究中,除 CT-CSB 外,施用其他改良剂均降低了植株中 As 和 Pb 的积累量。因为其降低了重金属的生物有效性,从而降低了青菜对 As、Pb 的吸收。然而,CT-CSB 处理显著提高了青菜叶中 Pb 含量,这可能是土壤中 As 和 Pb 的交互作用促进了植株对土壤中 Pb 的吸收,这与前人^[23]的研究结果相似,但具体机理还需后续深入探讨。

此外,本研究中 CSP 处理显著提高了土壤中有效态 As 含量,但是植物体内的 As 的积累量却显著降低。其原因可能是磷酸根与砷酸根存在竞争吸收,二者被植物根系吸收是经由相同的转运通道蛋白,当植物吸收更多磷的同时可导致 As 积累量降低^[24]。在本研究中,污染土壤中添加 3 种改良剂均可显著降低青菜可食部分 As、Pb 含量,但是仍然高于 GB 2762—2017《食品安全国家标准食物中污染物限量》^[25]所规定的叶菜类蔬菜中 As 和 Pb 的限值 0.5, 0.3 mg/kg。这可能与施用改良剂的比例有关,Chen 等^[1]研究表明,青菜可食部分重金属的积累量受生物炭的施加比例以及种类的影响。在后续研究将调整改良剂的施用比例,以期作物达到良好的品质。

4 结论

与对照相比较,小龙虾壳炭处理对土壤中有效态铅含量的降低效果更为明显,而甲壳素与小龙虾壳配施处理对降低土壤有效态砷含量更为显著。除甲壳素与小龙虾壳配施处理外,其余改良剂处理均可降低青菜可食部分对砷和铅的积累。施用甲壳素、小龙虾壳炭及两者配施可提高 α -葡萄糖苷酶、纤维二糖水解酶、 β -木糖苷酶、 β -N-乙酰基氨基葡萄糖苷酶

和酸性磷酸酶活性。小龙虾壳作为一种潜在的可利用资源,利用其制备的改良剂施入土壤后可提高土壤肥力,改善微生物生存环境,降低重金属生物有效性,从而促进作物生长。在本研究中小龙虾壳炭施用对铅砷复合污染土壤综合修复效果最为优越,可为土壤砷、铅原位钝化修复提供一种新思路。

参考文献:

[1] Chen H B, Yang X, Wang H L, et al. Animal carcass- and wood-derived biochars improved nutrient bioavailability, enzyme activity, and plant growth in metal-phthalic acid ester co-contaminated soils: A trial for reclamation and improvement of degraded soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261: e110246.

[2] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J]. *国土资源通信*, 2014(8): 26-29.

[3] 胡雪芳,田志清,梁亮,等.不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3409-3417.

[4] 马士龙,包学太,杨琦,等.小龙虾壳研究与应用现状分析[J]. *饲料研究*, 2019, 42(6): 95-97.

[5] Vootla S, Richert J C, Hardaway C J, et al. Investigation of crawfish (*procambrus clarkii*) shells for uptake and removal of lead in water[J]. *Analytical Letters*, 2011, 44: 2229-2243.

[6] 蒋小姝,莫海涛,苏海佳,等.甲壳素及壳聚糖在农业领域方面的应用[J]. *中国农学通报*, 2013, 29(6): 170-174.

[7] Da S L, Masotti, A. Chitin and chitosan as multipurpose natural polymers for groundwater arsenic removal and As₂O₃ delivery in tumor therapy[J]. *Marine Drugs*, 2010, 8(5): 1518-1525.

[8] 孙涛,孙约兵,贾宏涛,等.虾壳生物炭对 Cd-As 复合污染土壤修复效应以及可溶性有机碳含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(8): 1675-1685, 1606.

[9] 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,2000.

[10] 包建平,袁根生,董方圆,等.生物质炭与秸秆施用对红壤有机碳组分和微生物活性的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57(3): 209-217.

[11] 刘晶晶,杨兴,陆扣萍,等.生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(11): 3679-3687.

[12] Kamari A, Pulford I D, Hargreaves J S J. Chitosan as a potential amendment to remediate metal contaminated soil-A characterisation study[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 82(1): 71-80.

性的影响[J].热带作物学报,2017,38(11):2003-2007.

[9] 李威,成永旭,孙颖,等.秸秆还田配施氮肥对冬春季稻虾田水质、土壤养分及酶活性的影响[J].中国生态农业学报(中英文),2020,28(7):1051-1060.

[10] 李涛,何春娥,葛晓颖,等.秸秆还田施氮调节碳氮比对土壤无机氮、酶活性及作物产量的影响[J].中国生态农业学报,2016,24(12):1633-1642.

[11] 赵士诚,曹彩云,李科江.长期秸秆还田对华北潮土肥力、氮库组分及作物产量的影响[J].植物营养与肥料学报,2014,20(6):1441-1449.

[12] 关松荫.土壤酶及其研究法[M].北京:农业出版社,1986.

[13] 汤宏,沈健林,张杨珠,等.秸秆还田与水分管理对稻田土壤微生物量碳、及溶解性有机碳、氮的影响[J].水土保持学报,2013,27(1):240-246.

[14] 李玮,乔玉强,陈欢,等.玉米秸秆还田配施氮肥对冬小麦土壤氮素表观盈亏及产量的影响[J].植物营养与肥料学报,2015,21(3):561-570.

[15] 王士超,闫志浩,王瑾瑜,等.秸秆还田配施氮肥对稻田土壤活性碳氮动态变化的影响[J].中国农业科学,2020,53(4):782-794.

[16] 杨馨逸,刘小虎,韩晓日.施氮量对不同肥力土壤氮素转化及其利用率的影响[J].中国农业科学,2016,49(13):2561-2571.

[17] 侯贤清,李荣,吴鹏年,等.秸秆还田配施氮肥对土壤碳氮含量与玉米生长的影响[J].农业机械学报,2018,49(9):238-246.

[18] 马南,陈智文,张清.不同类型秸秆还田对土壤有机碳及酶活性的影响综述[J].江苏农业科学,2021,49(3):53-57.

[19] 李委涛,李忠佩,刘明,等.秸秆还田对瘠薄红壤水稻土团聚体内酶活性及养分分布的影响[J].中国农业科学,2016,49(20):3886-3895.

[20] 杨滨娟,黄国勤,钱海燕.秸秆还田配施化肥对土壤温度、根际微生物及酶活性的影响[J].土壤学报,2014,51(1):150-157.

[21] 秦玮玺,斯贵才,雷天柱,等.氮肥添加对土壤微生物生物量及酶活性的影响[J].江苏农业科学,2021,49(1):170-175.

[22] 郑梅迎,刘玉堂,张忠锋,等.秸秆还田方式对植烟土壤团聚体特征及烤烟产质量的影响[J].中国烟草科学,2019,40(6):11-18.

[23] 孟庆英,邹洪涛,韩艳玉,等.秸秆还田量对土壤团聚体有机碳和玉米产量的影响[J].农业工程学报,2019,35(23):119-125.

[24] 高鸣慧,李娜,彭靖,等.秸秆和生物炭还田对棕壤团聚体分布及有机碳含量的影响[J].植物营养与肥料学报,2020,26(11):1978-1986.

[25] 王学霞,张磊,梁丽娜,等.秸秆还田对麦玉系统土壤有机碳稳定性的影响[J].农业环境科学学报,2020,39(8):1774-1782.

(上接第 339 页)

[13] 陈翰博.生物质炭对 Cd-DEHP 复合污染土壤中污染物生物有效性和作物生长的影响[D].杭州:浙江农林大学,2019.

[14] 杨兴,黄化刚,王玲,等.烟秆生物质炭热解温度优化及理化性质分析[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2016,42(2):245-255.

[15] 陈红霞,杜章留,郭伟,等.施用生物炭对华北平原农田土壤容重,阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J].应用生态学报,2011,22(11):2930-2934.

[16] 孔爱辉,耿玉清,余新晓.北京低山区栓皮栎林和油松林土壤酶活性研究[J].土壤,2013,45(2):264-270.

[17] 刘玮晶,刘烨,高晓荔,等.外源生物质炭对土壤中铵态氮素滞留效应的影响[J].农业环境科学学报,2012,31(5):962-968.

[18] 欧巧菁,杨悦,梁伟杰,等.薇甘菊叶片水提液对土壤钾素活化及酶活性的影响[J].华南师范大学学报(自然科学版),2020,52(1):63-69.

[19] Schneider F, Haderlein S B. Potential effects of biochar on the availability of phosphorus-mechanistic insights[J].Geoderma,2016,277:83-90.

[20] Xiao Y L, Xue Y W, Gao F, et al. Sorption of heavy metal ions onto crayfish shell biochar: effect of pyrolysis temperature, pH and ionic strength[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2017,80:114-121.

[21] Pan H, Yang X, Chen H B, et al. Pristine and iron-engineered animal- and plant-derived biochars enhanced bacterial abundance and immobilized arsenic and lead in a contaminated soil[J].Science of the Total Environment,2021,763:e144218.

[22] 吴永军.利用纤维素酶降解水溶性壳聚糖的研究[J].荆楚理工学院学报,2011,26(5):5-9.

[23] 黎森,王敦球,于焕云.铅-砷交互作用影响小白菜生长及铅砷积累的效应研究[J].生态环境学报,2019,28(1):170-180.

[24] 连娟,郭再华,贺立源.砷胁迫下磷用量对不同磷效率水稻苗生长、磷和砷吸收的影响[J].中国水稻科学,2013,27(3):273-279.

[25] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.GB 2762—2017 食品中污染物限量[S].北京:中国标准出版社,2018.