

吴春发, 关浩然, 张锦路, 等. 含磷钝化剂对镉污染农田土壤酶活性的影响[J]. 江苏农业学报, 2022, 38(2): 361-368.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2022.02.009

含磷钝化剂对镉污染农田土壤酶活性的影响

吴春发, 关浩然, 张锦路, 张 宇
(南京信息工程大学应用气象学院, 江苏 南京 210044)

摘要: 土壤酶活性是表征土壤修复成效的重要指标, 含磷钝化剂是镉污染农田土壤常用的一类钝化剂。因此, 研究不同含磷钝化剂对镉污染农田土壤酶活性的影响具有重要意义。本研究选用羟基磷灰石(HAP)、磷酸二氢钙(MCP) 和磷酸氢二钠(DSP) 3 种典型含磷钝化剂作为供试钝化剂, 对镉污染农田土壤开展了为期 3 个月的室内钝化修复试验, 并测定了镉化学形态、土壤基本理化性质以及土壤脲酶、酸性磷酸酶、过氧化氢酶、蔗糖酶的活性。结果表明, 3 种含磷钝化剂的添加不仅改变了土壤 pH、阳离子交换量、总磷含量和有效磷含量, 还促进了土壤可交换态镉向有机结合态镉和残渣态镉转化, 降低了镉的活性。其中, HAP 具有更好的钝化效果。HAP 对脲酶活性有显著的促进作用, MCP 对酸性磷酸酶活性和过氧化氢酶活性分别具有显著促进作用和抑制作用, DSP 对脲酶和酸性磷酸酶的活性均有抑制作用。在所选土壤环境因子中, 土壤 pH 和碳酸盐结合态镉含量这 2 个因子对供试土壤酶活性的影响相对较大。碳酸盐结合态镉含量与脲酶、蔗糖酶活性显著负相关, 钝化处理可能通过降低碳酸盐结合态镉含量来提高脲酶、蔗糖酶活性; 土壤 pH 与酸性磷酸酶活性极显著负相关, 与过氧化氢酶活性极显著正相关, 钝化处理可能主要通过降低(提高) pH 来促进(抑制) 土壤酸性磷酸酶活性, 主要通过提高(降低) pH 来促进(抑制) 过氧化氢酶活性。从钝化效率和对土壤酶活性影响的角度综合考虑, HAP 比 MCP、DSP 更适合用于轻度镉污染农田土壤的钝化修复。

关键词: 含磷钝化剂; 钝化修复; 镉污染; 土壤酶活性

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2022) 02-0361-08

Effects of phosphorus-containing passivators on enzyme activity in cadmium-contaminated agricultural soils

WU Chun-fa, GUAN Hao-ran, ZHANG Jin-lu, ZHANG Yu

(College of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Soil enzyme activity is an important indicator to characterize the effectiveness of soil remediation, and phosphorus (P)-containing passivators are commonly used in cadmium (Cd)-contaminated farmland soils. Therefore, it is of great significance to study the effects of P-containing passivators on enzyme activity in Cd-contaminated agricultural soils. Three typical P-containing passivators including hydroxyapatite (HAP), calcium dihydrogen phosphate (MCP) and disodium hydrogen phosphate (DSP) were chosen as passivators for Cd-contaminated agricultural soils in a three-month indoor incubation experiment. Soil enzymes (urease, acid phosphatase, catalase and sucrase) activities, chemical forms of Cd and some physicochemical properties were determined. The results indicated that the application of three passivators altered soil

pH, cation exchange capacity (CEC), total P content and available P content, and promoted the transformation from exchangeable Cd (Cd_{Ex}) to Cd bound to organic matter (Cd_{OM}) and residual Cd (Cd_{Res}), resulting in the decrease of availability of Cd. In addition, HAP had a better passivation effect than MCP and DSP. HAP significantly

收稿日期: 2021-06-06

基金项目: 国家级大学生创新训练计划项目(201910300039Z); 国家重点研发计划项目(2019YFC1804704)

作者简介: 吴春发(1978-), 男, 安徽池州人, 博士, 副研究员, 主要从事环境污染与修复研究。(E-mail) wchf1680@sina.com

enhanced soil urease activity, and MCP significantly enhanced soil acid phosphatase activity and descended soil catalase activity, while soil urease and acid phosphatase activities were decreased by DSP. Two soil factors, soil pH and the content of Cd bound to carbonates (Cd_{car}), had relatively greater effects than other factors on soil enzyme activities. The content of Cd_{car} was significantly negatively correlated with the activities of soil urease and sucrase, and passivation treatment might improve urease and sucrase activities by reducing Cd_{car} content. The stimulated activities of soil acid phosphatase and catalase were probably attributed to the decreased and elevated pH respectively, which had negative correlation with the former and positive correlation with the latter. Therefore, HAP is more suitable for slightly Cd-contaminated agricultural soils than MCP and DSP according to passivation efficiency and soil enzyme activity.

Key words: phosphorus-containing passivators; passivation remediation; cadmium contamination; soil enzyme activity

镉作为农田土壤中常见的重金属污染物,具有较强的迁移能力和生物毒性,对中国的粮食安全和人类健康构成重大威胁^[1-3]。通过添加钝化剂进行的钝化修复技术可有效降低土壤中镉等重金属的迁移能力和生物可利用程度,具有修复周期短、修复效率高、性价比高等优点^[4-5],在农田土壤镉污染修复中受到一致好评^[6-7]。在重金属污染土壤的钝化修复中,含磷钝化剂不仅可以明显降低镉的有效性,还可以作为磷肥促进作物增产,已大范围投入应用。含磷钝化剂种类较多,主要包括含磷矿物、磷肥、磷酸盐、有机-无机复合含磷材料等^[8],而羟基磷灰石(HAP)、磷酸二氢钙(MCP)和磷酸氢二钠(DSP)是农田土壤钝化修复中较为常见的含磷钝化剂。其中,羟基磷灰石是一种具有特殊理化性质的磷灰石族矿物,对镉等重金属离子具有明显的吸附固定作用;磷酸二氢钙是一种水溶液呈酸性的微溶性无机磷酸盐,磷酸氢二钠是一种水溶液呈弱碱性的可溶性无机磷酸盐,二者均可直接与镉离子形成难溶性沉淀,并促进土壤颗粒对镉的吸附固定^[9-11]。有研究结果表明,HAP、MCP和DSP这3种钝化剂对土壤中重金属具有良好的钝化性能^[12-14]。

土壤酶在土壤内部众多化学反应进程中发挥着重要作用,酶活性是其催化能力和化学反应强度的评价指标^[15]。其中,蔗糖酶、脲酶、酸性磷酸酶和过氧化氢酶是土壤中常见的4种酶,它们与土壤碳、氮、磷元素循环以及土壤氧化还原能力关系密切^[16-17],可作为评价土壤肥力和土壤质量的依据^[18-20]。此外,土壤酶活性还受重金属污染的影响^[21-22],能够有效反映出土壤重金属污染修复效果^[23-24]。迄今为止,重金属污染与土壤酶活性的关系以及修复技术对重金属污染土壤酶活性的影响^[25-27]得到了不少学者的关注,但有

关不同含磷钝化剂如何影响重金属污染农田土壤酶活性的系统研究还少有报道。因此,本研究拟以轻度镉污染农田土壤为供试土壤,选择HAP、MCP和DSP3种典型的含磷钝化剂作为供试钝化剂,通过室内钝化培养试验,探究不同含磷钝化剂对土壤蔗糖酶、脲酶、酸性磷酸酶、过氧化氢酶活性的影响,以期为农田土壤镉污染钝化修复中含磷钝化剂的筛选提供决策支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为潴育型水稻土,采自江苏省苏州市某镉污染农田的耕作层(31.4°N, 121.1°E)。采集的土样在通风条件下自然风干,剔除杂质后粉碎过孔径2 mm尼龙筛备用。经分析测定,供试土壤pH为6.87,有机质含量为38.40 g/kg,总镉含量达1.00 mg/kg,超过农用地(水田)土壤镉污染风险筛选值66.7%,属于轻度镉污染。试验所用3种含磷钝化剂分别为羟基磷灰石(分析纯;上海源叶生物科技有限公司产品)、磷酸二氢钙(分析纯;国药集团化学试剂有限公司产品)和磷酸氢二钠(分析纯;上海毕得医药科技有限公司产品)。

1.2 试验设计

称取12份供试土壤,每份100 g,按照3份一组将12份供试土壤随机分成4组,分别装入500 ml烧杯中。本试验中3种含磷钝化剂大致按镉污染土壤质量的1%并适当参考其摩尔质量进行添加^[28-30],具体添加量见表1。按照HAP、MCP和DSP的添加量各称取3份,分别添加到随机抽取的1组3份装有供试土壤的烧杯中,用玻璃棒搅拌并确保钝化剂与供试土壤混合均匀,并分别记为HAP组、MCP组和DSP组;剩下1组不添加任何物质作

为对照组(CK)。向每个烧杯中添加等量去离子水,确保土层上面有2.0~3.0 cm 水层。现有研究的室内钝化培养试验大多培养2~3个月^[31-33],本研究室钝化培养试验培养3个月。培养期间土壤含水量维持在70%~80%,为避免水分蒸发速度过快并允许气体交换,烧杯口用保鲜膜封住,并用注射器针头在膜的正中央等间距扎出25个(5×5)直径为0.7 mm的圆孔,置于恒温培养箱(25℃±3℃)中培养。培养结束后将烧杯中的土壤取出,自然风干,粉碎过孔径2 mm 尼龙筛,密封保存备用。

表1 钝化剂的性质及其添加量

Table 1 The properties and dosages of different passivators

钝化剂	分子式	摩尔质量 (g/mol)	1 烧杯添加量 (g)
羟基磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	502.31	1.005
磷酸二氢钙	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	234.05	0.936
磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	141.96	1.136

1.3 分析测试方法

供试土壤经0.01 mol/L的 CaCl_2 溶液浸提后,用校正后的pH计(PHS-25型)测定土壤pH;采用外加加热-重铬酸钾氧化法测定土壤有机质含量;采用半微量开氏法测定土壤全氮含量;采用双酸消煮-钼锑抗比色法测定土壤全磷含量;采用 NaHCO_3 法测定土壤有效磷含量;采用乙酸铵浸提-火焰光度法测定土壤速效钾含量;采用乙酸铵交换法测定土壤阳离子交换量^[34]。

土壤样品研磨过60目筛,用硝酸、氢氟酸和高氯酸提取后,利用Agilent 7900型电感耦合等离子体质谱仪测定镉全量。土壤中不同化学形态镉采用改进的连续浸提法^[35]进行提取,然后使用AA-1800H型石墨炉原子吸收光谱仪分别测定5种形态镉的含量。

土壤脲酶活性采用苯酚钠-次氯酸钠比色法测定,以测定培养24 h后1 g土样产生的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量(mg)表示脲酶活性(mg/g);用磷酸苯二钠比色法测定土壤酸性磷酸酶活性,以测定培养24 h后1 g土样释放的苯酚质量(mg)表示酸性磷酸酶活性(mg/g);用高锰酸钾滴定法测定土壤过氧化氢酶活性,以测定培养20 min后1 g土样消耗的 H_2O_2 的质量(mg)表示过氧化氢酶活性(mg/g);采用3,5-二硝基水杨酸比色法测定土壤蔗糖酶活性,以测定培

养24 h后1 g土样生成的葡萄糖质量(mg)表示蔗糖酶活性(mg/g)^[36]。

1.4 数据处理

不同含磷钝化剂处理间土壤基本理化性质、镉化学形态以及酶活性的差异显著性,采用单因素方差分析(ANOVA),并使用最小显著性差异法(LSD)进行多重比较。

采用Pearson相关性分析和通径分析,分析土壤基本理化性质、镉化学形态与酶活性之间的关系。

参照崔雪梅等^[37]的研究方法,定量比较不同含磷钝化剂对4种酶活性的综合影响,利用主成分分析中各因子所在主成分和权重差异的思路比较不同钝化处理对4种酶整体活性的影响。

以上单因素方差分析、主成分分析、相关性分析和通径分析均在IBM SPSS(version 23.0)软件中完成。

2 结果与分析

2.1 不同钝化剂对土壤理化性质的影响

表2显示,HAP组和DSP组的土壤pH显著高于CK,而MCP组土壤pH显著低于CK。MCP组和DSP组土壤阳离子交换量(CEC)显著高于CK,并且MCP组土壤CEC比DSP组高。与CK相比,3种含磷钝化剂处理组土壤有机质含量和全氮含量无显著变化,但全磷含量和有效磷含量明显提高。此外,HAP组的速效钾含量显著高于其他处理组。

HAP在土壤中的溶解会消耗 H^+ ,同时HAP颗粒表面的 OH^- 会被土壤中的 F^- 和 Cl^- 取代,从而大量释放,导致土壤pH升高^[38];DSP是一种强碱弱酸盐,易水解产生 OH^- ,从而导致土壤pH升高;MCP组土壤pH下降可能与其溶解生成磷酸钙的同时产生了磷酸有关^[39-40]。MCP和DSP凭借较好的水溶性致使土壤中交换性钙、钠离子增加量明显大于交换性镉离子的减少量,进而使土壤CEC显著升高;HAP组土壤CEC的下降可能与HAP微溶于水致使土壤中交换性钙离子增加量低于交换性镉离子的减少量有关。不同处理组土壤有效磷含量的差异可能受钝化剂的添加水平、磷含量、溶解性以及土壤酸碱性影响^[41-42]。此外,HAP组速效钾含量显著增加,这可能是钝化剂羟基磷灰石本身含有的钾元素进入土壤所致^[43]。

表 2 钝化培养 3 个月后不同处理组土壤基本理化性质

Table 2 The physicochemical properties of soils under different treatments after three months for passivation culture

处理	pH	阳离子交换量 (cmol/kg)	有机质含量 (g/kg)	全氮含量 (g/kg)	全磷含量 (g/kg)	有效磷含量 (mg/kg)	速效钾含量 (mg/kg)
CK	6.87±0.03c	19.41±0.56c	38.42±1.31a	0.87±0.02a	1.03±0.01c	63.39±1.53c	145.64±2.96b
HAP	7.09±0.03b	18.40±0.51c	39.91±2.46a	0.88±0.03a	2.02±0.03b	74.71±2.61c	209.59±5.93a
MCP	6.39±0.05d	23.11±0.70a	41.27±2.14a	0.84±0.02a	3.48±0.06a	241.24±12.90b	150.11±4.09b
DSP	7.22±0.02a	21.67±0.42b	40.63±0.42a	0.86±0.01a	3.39±0.06a	300.14±3.42a	166.65±3.88b

同列数据后不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。CK: 对照; HAP: 羟基磷灰石; MCP: 磷酸二氢钙; DSP: 磷酸氢二钠。

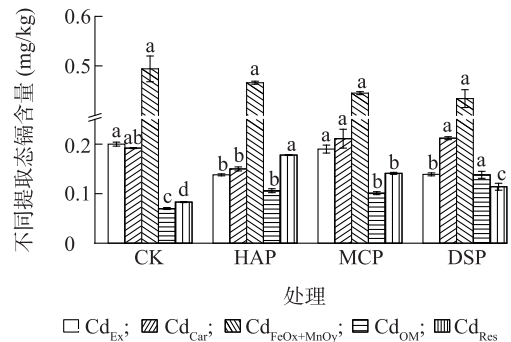
2.2 不同钝化剂对土壤镉化学形态的影响

图 1 显示, HAP 组和 DSP 组土壤可交换态镉 (Cd_{Ex}) 含量显著低于 MCP 组和 CK, 各组 Cd_{Ex} 含量遵循 $HAP < DSP < MCP < CK$ 。HAP 组碳酸盐结合态镉 (Cd_{Car}) 含量显著低于 MCP 组和 DSP 组。此外, 3 种含磷钝化剂处理组土壤有机结合态镉 (Cd_{OM}) 和残渣态镉 (Cd_{Res}) 含量均显著高于 CK。土壤中 Cd 的不同赋存形态在一定程度上反映了其溶解迁移能力和生物有效性^[44], 其中 Cd_{Ex} 具有较强的移动性和有效性, Cd_{Car} 、铁锰氧化物结合态镉 ($Cd_{FeOx+MnOy}$) 和 Cd_{OM} 具有潜在有效性, 而 Cd_{Res} 则不具备有效性^[35]。HAP 组的 Cd_{Ex} 含量最低, 并且 Cd_{Car} 含量显著低于 MCP 和 DSP 组, 这表明 HAP 具有更好的钝化效果。

3 种含磷钝化剂均降低了土壤 Cd_{Ex} 的含量, 并使 Cd_{OM} 和 Cd_{Res} 的含量显著增加, 这表明含磷钝化剂可显著降低镉的移动能力。3 种含磷钝化剂在土壤中溶解后释放的磷酸根与土壤中的 Cd^{2+} 发生了吸附、沉淀等作用, 使土壤 Cd_{Ex} 含量下降。HAP 与 DSP 的添加显著提高了土壤 pH, 使土壤胶体和有机物颗粒表面产生更多的负电荷, 进一步增大了镉的吸附量^[28]; MCP 的添加显著降低了土壤 pH, 从而减弱了土壤对镉的吸附, 这可能是 HAP 与 DSP 处理组 Cd_{Ex} 含量低于 MCP 处理组的原因。此外, HAP 对土壤中镉的固定作用还包括离子交换和重结晶过程中镉与钙的共沉淀^[45], 这些作用进一步提升了 HAP 的钝化效果。

2.3 不同处理组土壤酶活性差异

图 2 显示, 与对照相比, HAP 组脲酶活性显著提高, 而 DSP 组脲酶活性则显著降低。MCP 和 DSP 分别对酸性磷酸酶活性产生了显著促进和显著抑制作用。与对照相比, HAP 组和 DSP 组的过氧化氢酶活性无显著变化, 而 MCP 组的过氧化氢酶活性显著降低。此外, HAP 组蔗糖酶活性显著高于 DSP 组。

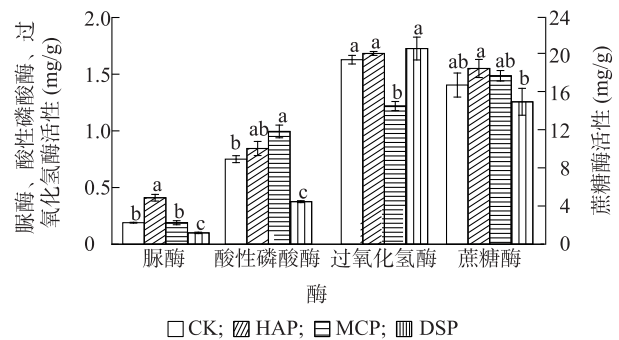


CK、HAP、MCP、DSP 见表 2 注。 Cd_{Ex} : 可交换态镉; Cd_{Car} : 碳酸盐结合态镉; $Cd_{FeOx+MnOy}$: 铁锰氧化物结合态镉; Cd_{OM} : 有机结合态镉; Cd_{Res} : 残渣态镉。图中不同小写字母表示同种形态镉在不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。

图 1 钝化培养 3 个月后不同处理组镉的化学形态

Fig.1 The chemical forms of cadmium under different treatments after three months for passivation culture

整体来看, 3 种含磷钝化剂对蔗糖酶活性虽有不同程度的影响, 但与 CK 组相比均无显著差异。



CK、HAP、MCP、DSP 见表 2 注。图中同一种酶不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。

图 2 不同处理组土壤酶活性

Fig.2 Soil enzyme activity under different treatments

对 4 种土壤酶活性进行主成分提取 (表 3), 2 个主成分的表达式分别为:

$$Y_1 = 0.289X_1 + 0.375X_2 - 0.213X_3 + 0.362X_4$$

$$Y_2 = 0.550X_1 - 0.164X_2 + 0.702X_3 + 0.144X_4$$

式中, Y_1 、 Y_2 表示土壤酶整体活性; $X_1 \sim X_4$ 分别表示脲酶、酸性磷酸酶、过氧化氢酶、蔗糖酶活性。利用 4 种酶活性的标准化数据计算 Y_1 和 Y_2 的得分 Q_1 和 Q_2 , 并参考主成分的方差贡献率, 通过加权计算出总得分 Q 。4 种土壤酶活性综合得分表达式为:

$$Q = 0.624Q_1 + 0.296Q_2$$

由总得分公式计算各处理下酶活性的综合得分并进行排序, 结果(表 4)表明, 不同含磷钝化剂对所选土壤酶活性有不同影响, HAP 和 MCP 提高了 4 种酶的整体活性, 其中 HAP 处理后 4 种酶的整体活性最高, 而 DSP 则降低了 4 种酶的整体活性。不同钝化处理组中 4 种酶的整体活性遵循 HAP>MCP>DSP。此外, 与对照相比, HAP 处理中 4 种酶的活性均有不同程度的提高(图 2), 因此, 在 3 种含磷钝化剂中, HAP 最有利于轻度镉污染农田土壤酶活性的恢复。

表 3 4 种土壤酶活性主成分提取

Table 3 Extraction of principal components of four enzymes activities

变量	第一主成分因子载荷	第二主成分因子载荷
脲酶	0.721	0.652
酸性磷酸酶	0.936	-0.194
过氧化氢酶	-0.532	0.833
蔗糖酶	0.905	0.170

表 4 主成分得分及排序

Table 4 The principal component score and ranking

处理	总得分	排序
CK	-0.069	3
HAP	0.886	1
MCP	0.068	2
DSP	-0.886	4

CK、HAP、MCP、DSP 见表 2 注。

2.4 土壤环境因子与酶活性的关系

土壤部分环境因子与土壤酶活性的相关性分析结果(表 5)表明, 脲酶活性与 CEC、有效磷含量、 Cd_{Car} 含量显著负相关, 与 Cd_{Res} 含量显著正相关。酸性磷酸酶活性与土壤 pH、 Cd_{OM} 含量显著负相关。过氧化氢酶活性与土壤 pH 和 CEC 分别表现出显著正

相关和显著负相关。蔗糖酶活性与 Cd_{Car} 含量显著负相关。

表 5 土壤酶活性与土壤环境因子的相关系数

Table 5 Correlation coefficients between the enzymes activities and soil environmental factors

指标	相关系数			
	脲酶活性	酸性磷酸酶活性	过氧化氢酶活性	蔗糖酶活性
pH	0.089	-0.749 **	0.928 **	-0.354
阳离子交换量	-0.678 *	-0.088	-0.680 *	-0.263
全磷含量	-0.401	-0.239	-0.406	-0.213
有效磷含量	-0.705 *	-0.501	-0.257	-0.463
Cd_{Ex} 含量	-0.331	0.446	-0.512	0.121
Cd_{Car} 含量	-0.944 **	-0.446	-0.270	-0.658 *
$Cd_{FeOx+MnOy}$ 含量	0.447	0.002	0.213	0.209
Cd_{OM} 含量	-0.321	-0.654 *	0.165	-0.342
Cd_{Res} 含量	0.699 *	0.369	-0.185	0.479

Cd_{Ex} 、 Cd_{Car} 、 Cd_{OM} 、 Cd_{Res} 、 $Cd_{FeOx+MnOy}$ 见图 1 注。**: 0.01 水平显著相关; *: 0.05 水平显著相关。

进一步比较与酶活性相关性较强的土壤环境因子对酶活性影响的大小, 部分环境因子与 4 种酶活性的通径分析结果(表 6)显示, 在所选 5 种环境因子中, Cd_{Car} 含量对脲酶活性的直接影响不大, 但因子间的间接通径系数之和的绝对值却最大, 这表明 Cd_{Car} 含量是影响脲酶活性的主要因素, 其对脲酶活性表现为间接影响。土壤 pH 对酸性磷酸酶活性和过氧化氢酶活性的直接通径系数绝对值和通径系数总和绝对值均最大, 说明 pH 主要对这 2 种酶活性表现出直接影响力。此外, 与其余 4 种因子相比, Cd_{Car} 含量对蔗糖酶活性表现出较强的直接作用, 其可能是影响蔗糖酶活性的主要因素。

现有研究结果表明, 土壤酶活性受土壤 pH、土壤肥力和有效态镉的影响, 高肥力土壤中的酶活性往往较高, 而有效态镉可抑制土壤酶发挥作用^[15]。在本研究中, 与对照相比, 钝化剂的添加明显提高了土壤磷素含量, 但 MCP、DSP 处理后土壤有机质、全氮、速效钾含量均无显著变化, 说明供试土壤的主要肥力因子可能不是影响酶活性的主要因素, 并且相关性分析和通径分析结果进一步显示土壤 pH 和 Cd_{Car} 含量可能是影响酶活性的主要因素。此外, Cd_{Ex} 含量和 Cd_{Car} 含量对脲酶活性有抑制作用, 且脲酶在中性土壤中具有更高的活性^[9]。因此, HAP 处

理可能是通过降低 Cd_{Car} 含量来影响其他环境因子,进而间接提高脲酶活性,并且 HAP 处理后中性的土壤 pH 环境可进一步促进脲酶活性。MCP 和 DSP 的添加显著改变了土壤酸性磷酸酶活性,这可能与 MCP、DSP 的添加显著改变了土壤 pH 有关。此外,pH 与酸性磷酸酶活性显著负相关,这与 Dick 等^[46]研究结果相符,且 pH 对酸性磷酸酶活性表现出直接影响,这说明钝化处理可能主要通过改变供试土壤的 pH 来直接影响酸性磷酸酶活性。另外,也有研究发现,外源添加的磷酸盐可直接通过减少植物

根系和土壤微生物合成、分泌酸性磷酸酶来降低其活性^[47]。然而,pH 与过氧化氢酶活性显著正相关,这 Wu 等^[23]研究结果一致,并且在 5 种环境因子中其对过氧化氢酶活性表现出直接影响,这说明 MCP 处理可能主要通过降低土壤 pH 直接抑制了过氧化氢酶的活性。此外, Cd_{Car} 含量对蔗糖酶活性的影响表现在直接影响上,含磷钝化剂可能是通过降低 Cd_{Car} 含量提高蔗糖酶活性,这可能是造成 HAP 组蔗糖酶活性显著高于 DSP 组的原因。

表 6 土壤环境因子对酶活性的通径系数

Table 6 The path coefficients between environmental factors affecting enzyme activity

酶活性	通径系数					通径系数总和
脲酶活性	$X_1 \rightarrow U$	$X_2 \rightarrow U$	$X_3 \rightarrow U$	$X_4 \rightarrow U$	$X_5 \rightarrow U$	
	X_1	0.104	0.026	0.053	-0.026	0.227
	X_2	-0.199	-0.278	-0.189	-0.032	-0.735
	X_3	-0.165	-0.335	-0.191	-0.009	-0.705
	X_4	-0.142	-0.242	-0.264	-0.305	-0.967
酸性磷酸酶活性	X_5	0.012	0.005	0.151	0.535	0.700
	$X_1 \rightarrow A$	$X_2 \rightarrow A$	$X_3 \rightarrow A$	$X_4 \rightarrow A$	$X_5 \rightarrow A$	
	X_1	0.057	0.030	0.023	-0.012	-0.751
	X_2	-0.108	-0.318	-0.084	-0.015	-0.080
	X_3	-0.090	-0.383	-0.085	-0.004	-0.496
过氧化氢酶活性	X_4	-0.077	-0.277	-0.117	-0.144	-0.445
	X_5	0.006	0.006	0.067	0.252	0.373
	$X_1 \rightarrow C$	$X_2 \rightarrow C$	$X_3 \rightarrow C$	$X_4 \rightarrow C$	$X_5 \rightarrow C$	
	X_1	0.303	-0.030	0.035	0.014	0.931
	X_2	-0.579	0.320	-0.126	0.017	-0.687
蔗糖酶活性	X_3	-0.481	0.386	-0.127	0.004	-0.266
	X_4	-0.414	0.279	-0.176	0.160	-0.273
	X_5	0.034	-0.006	0.100	-0.280	-0.182
	$X_1 \rightarrow S$	$X_2 \rightarrow S$	$X_3 \rightarrow S$	$X_4 \rightarrow S$	$X_5 \rightarrow S$	
	X_1	0.082	-0.029	0.213	0.007	-0.351
	X_2	-0.156	0.314	-0.760	0.009	-0.266
	X_3	-0.129	0.378	-0.769	0.002	-0.469
	X_4	-0.112	0.273	-1.063	0.087	-0.690
	X_5	0.009	-0.006	0.607	-0.153	0.488

U、A、C、S 分别为脲酶活性、酸性磷酸酶活性、过氧化氢酶活性和蔗糖酶活性。 $X_1 \sim X_5$ 分别为标准化的土壤 pH、土壤阳离子交换量、有效磷含量、 Cd_{Car} 含量和 Cd_{Res} 含量。有下划线数据为直接通径系数。

3 结论

3 种含磷钝化剂的添加改变了土壤 pH、CEC、全磷含量、有效磷含量及镉形态特征,HAP 处理降低土壤 Cd_{Ex} 含量效果最优,且其 Cd_{Car} 含量显著低于

MCP 和 DSP 处理组,HAP 具有更好的钝化效果。

土壤 pH 和 Cd_{Car} 含量是对供试土壤酶活性影响较大的 2 个主要因素,HAP 处理可能通过降低 Cd_{Car} 含量间接提高土壤脲酶活性;MCP、DSP 处理可能主要通过改变土壤 pH,分别对土壤酸性磷酸酶的活性

产生促进作用和抑制作用,分别对过氧化氢酶的活性产生抑制作用和促进作用;钝化处理还可能通过降低 Cd_{Car} 含量来缓解对蔗糖酶的抑制。

钝化剂处理后,HAP 处理组 4 种酶活性均有不同程度的提高,从钝化效果和土壤酶活性的角度考虑,HAP 比 MCP、DSP 更适合用于轻度镉污染农田土壤的钝化修复。

参考文献:

- [1] ADAMS M L, ZHAO F J, MCGRATH S P, et al. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 532-541.
- [2] BRUS D J, LI Z B, SONG J, et al. Predictions of spatially averaged cadmium contents in rice grains in the Fuyang valley, PR China [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(3): 1126-1136.
- [3] TANG X, LI Q, WU M, et al. Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 646-662.
- [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): 1671-1685.
- [5] 刘梦丽,蒋明,李博,等. 农田土壤镉污染钝化修复研究进展[J]. *云南农业大学学报*, 2018, 33(2): 350-359.
- [6] 张迪,丁爱芳. 组配钝化剂对铅镉复合污染土壤修复效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12): 2718-2726.
- [7] 李剑睿,徐应明,林大松,等. 水分调控和钝化剂处理对水稻土壤的钝化效应及其机理[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1316-1321.
- [8] 丁淑芳,谢正苗,吴卫红,等. 含磷物质原位化学钝化重金属污染土壤的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(35): 17093-17097.
- [9] CUI H B, ZHOU J, ZHAO Q G, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4): 742-752.
- [10] 雷鸣,曾敏,胡立琼,等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1527-1533.
- [11] 陈盾,王小兵,汪晓丽,等. 镉污染红壤的钝化剂筛选及钝化效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2020, 36(1): 115-120.
- [12] CUI H B, YANG X, XU L, et al. Effects of goethite on the fractions of Cu, Cd, Pb, P and soil enzyme activity with hydroxyapatite in heavy metal-contaminated soil [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(72): 45869-45877.
- [13] 付煜恒,张惠灵,王宇,等. 磷酸盐对铅镉复合污染土壤的钝化修复研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(9): 176-180.
- [14] CAO X D, WAHBI A, MA L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2): 555-564.
- [15] 李楠. 重金属形态与土壤酶活性关系研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2015.
- [16] 杜志敏,郝建设,周静,等. 四种改良剂对铜和镉复合污染土壤的田间原位修复研究[J]. *土壤学报*, 2012, 49(3): 508-517.
- [17] 陈芬,余高,谭杰斌,等. 生态有机型土壤改良剂对油菜生育期土壤酶活性的影响[J]. *浙江农业科学*, 2020, 61(1): 32-33, 36.
- [18] 王琪,张永波,贾亚敏,等. 有机肥和生物炭对重金属污染农田土壤肥力的影响[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(1): 263-267.
- [19] 高晶霞,吴雪梅,牛勇琴,等. 辣根素水剂对连作辣椒生长及土壤酶活性的影响[J]. *江苏农业学报*, 2021, 37(1): 116-120.
- [20] 邱全敏,罗东林,罗乐洋,等. 施用土壤 pH 改良剂对弱碱性荔枝园土壤性质及荔枝生长的影响[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(7): 1545-1552.
- [21] BLASER P, ZIMMERMANN S, LUSTER J, et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 249: 257-280.
- [22] 张咏梅,周国逸,吴宁. 土壤酶学的研究进展[J]. *热带亚热带植物学报*, 2004, 12(1): 83-90.
- [23] WU W C, WU J H, LIU X W, et al. Inorganic phosphorus fertilizer ameliorates maize growth by reducing metal uptake, improving soil enzyme activity and microbial community structure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 143: 322-329.
- [24] 陈彦芳,曹柳,马建华,等. 土壤重金属复合污染钝化修复对酶活性的影响[J]. *河南大学学报*, 2020, 50(1): 1-10.
- [25] 孟庆峰,杨劲松,姚荣江,等. 单一及复合重金属污染对土壤酶活性的影响[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(3): 545-550.
- [26] 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.
- [27] LIU M H, CHE Y Y, WANG L Q, et al. Rice straw biochar and phosphorus inputs have more positive effects on the yield and nutrient uptake of *lolium multiflorum* than arbuscular mycorrhizal fungi in acidic Cd-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 32-39.
- [28] XU Y P, SCHWARTZ F W, TRAINA S J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(8): 1472-1480.
- [29] HAMID Y, TANG L, LU M, et al. Assessing the immobilization efficiency of organic and inorganic amendments for cadmium phytoavailability to wheat [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(11): 3708-3717.
- [30] ZENG X X, XU H, LU J J, et al. The immobilization of soil cadmium by the combined amendment of bacteria and hydroxyapatite

- [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 2189.
- [31] LU A X, ZHANG S Z, SHAN X Q. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils[J]. Geoderma, 2005, 125(3): 225-234.
- [32] RAJAIE M, KARIMIAN N, MAFTOUN M, et al. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time[J]. Geoderma, 2006, 136(3): 533-541.
- [33] WU C F, YANG S H, ZHANG H B, et al. Chemical forms of cadmium in a calcareous soil treated with different levels of phosphorus-containing acidifying agents[J]. Soil Research, 2015, 53(1): 105-111.
- [34] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 30-163.
- [35] TESSIER A P, CAMPBELL P C, BISSON M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [36] 李振高, 骆永明, 滕应. 土壤与环境微生物研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 155-166.
- [37] 崔雪梅, 郭海如, 李春生, 等. 基于主成分分析的油菜幼苗铝毒机制研究[J]. 河南农业科学, 2016, 45(5): 52-55.
- [38] 刘弘禹, 张玉杰, 陈宁怡, 等. 羟基磷灰石表面特性差异对重金属污染土壤固化修复的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 1961-1970.
- [39] SESHADRI B, BOLAN N S, WIJESEKARA H, et al. Phosphorus-cadmium interactions in paddy soils[J]. Geoderma, 2016, 270: 43-59.
- [40] ZHU H, WU C F, WANG J, et al. The effect of simulated acid rain on the stabilization of cadmium in contaminated agricultural soils treated with stabilizing agents[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(18): 17499-17508.
- [41] 邢维芹, 张纯青, 周冬, 等. 磷酸盐、石灰和膨润土降低冶炼厂污染石灰性土壤重金属活性的研究[J]. 土壤通报, 2019, 50(5): 1245-1252.
- [42] 吴求刚, 王彦君, 赵恒, 等. 淹水条件下赤铁矿对羟基磷灰石钝化土壤铜镉的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(6): 796-802.
- [43] 崔红标, 何静, 吴求刚, 等. 不同粒径羟基磷灰石对污染土壤铜镉磷有效性和酶活性的影响[J]. 环境科学研究, 2017, 30(7): 1146-1153.
- [44] NAIDU R, KOOKANA R S, SUMNER M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26: 602-617.
- [45] GRAY C W, MCLAREN R G, ROBERTS A C, et al. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time[J]. Soil Research, 1998, 36(2): 199-216.
- [46] DICK W A, CHENG L, WANG P. Soil acid and alkaline phosphatase activity as pH adjustment indicators[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32(13): 1915-1919.
- [47] 冯慧芳, 余明, 薛立. 外源性氮磷添加及林分密度对大叶相思林土壤酶活性的影响[J]. 生态学报, 2020, 40(14): 4894-4902.

(责任编辑: 王妮)