

骨炭对复合污染土壤生物活性的修复及其时间效应

郭荣荣, 袁旭音*, 陈红燕, 李天元, 赵学强

(河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 为探究骨炭修复剂对 Pb 和 Cd 复合污染土壤中生物活性的修复作用及其随时间变化的效果, 在温室条件下通过盆栽实验, 研究骨炭修复对土壤酶(脲酶、脱氢酶、酸性磷酸酶)活性与土壤微生物生物量碳含量的影响, 测定种植的青菜体内抗氧化酶(过氧化物酶、过氧化氢酶)活性与膜脂过氧化产物丙二醛含量以及青菜生物量的变化。研究表明, 骨炭修复后, 土壤微生物生物量碳含量与对照组相比提高 0.33~0.46 倍, 同一处理下随培养时间的增加, 脲酶和脱氢酶活性的变化减小, 骨炭的修复效果逐渐减弱; 修复后地上部分青菜的生物量是对照组的 2.05~4.56 倍, 青菜体内的过氧化氢酶活性和丙二醛均有明显升高的过程, 骨炭对其的修复效果减弱。以上结果显示: 骨炭修复能够有效地增强土壤中生物的活性, 显著提高作物的产量; 在添加时间较短时, 骨炭对污染的土壤-植物系统的修复效果更好; 而土壤中的脲酶和脱氢酶、植物中的丙二醛能较好指示骨炭的修复作用。

关键词: Pb 和 Cd 复合污染; 骨炭; 生物活性; 植物酶; 土壤酶

中图分类号: X171.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)05-0913-07 doi:10.11654/jaes.2014.05.013

Bone Char Restoration of Biological Activities in Soil and Plant Under Combined Heavy Metal Pollution

GUO Rong-rong, YUAN Xu-yin*, CHEN Hong-yan, LI Tian-yuan, ZHAO Xue-qiang

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Bone char has shown to reduce the availability of heavy metals in soils, thus improving biological activities. Here a pot experiment was designed to explore the effects of bone char applications on biological activities in soil and plant under Pb and Cd combined pollution. Soil microbial biomass carbon, soil enzymes (urease, dehydrogenase, and acid phosphatase), plant enzymes (peroxidase, catalase, malondialdehyde) of *Brassica Campestris* and plant dry biomass were measured at different times. The results showed that additions of bone char increased soil microbial biomass by 33%~46% as compared to the control. The enhancing effects of bone char on soil urease and dehydrogenase became smaller as incubation time increased. Dry biomass of *Brassica campestris* in bone char treatments was as 2.05~4.56 times much as that in the control. Plant catalase activity and malondialdehyde contents increased significantly in later incubation period. These results indicate that bone char could restore biological activities of polluted soil and increase the production of crops, with a better effectiveness in short term. Soil urease and dehydrogenase and plant malondialdehyde could be better indicators of restoration of combined-heavy metal polluted soil by bone char.

Keywords: combined Pb and Cd pollution; bone char; biological activity; plant enzymes; soil enzymes

在我国工业化过程中, 重金属污染物进入环境, 农业污水灌溉在提供营养物质的同时也可以携带重金属, 导致土壤重金属的复合污染, 其中镉和铅是最

常见的污染元素, 也是毒性较强的元素^[1]。重金属进入土壤后会对土壤的理化性质、微生物活性等产生影响, 使土壤质量退化; 还会被植物吸收, 导致农作物生长受到限制、产量降低, 并通过食物链的传递而威胁人类的健康^[2]。

对重金属污染土壤进行修复的传统手段包括换土法、热处理、电处理、淋溶冲洗等, 由于这些方法成本高、可操作性差等原因而无法进行大规模应用^[3]。而添加修复剂可以恢复土壤的活性, 降低重金属的生物

收稿日期: 2013-10-17

基金项目: 国土资源部公益性项目(201111021); 中国地质调查局工作项目(1212011220054)

作者简介: 郭荣荣(1988—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事重金属污染对土壤-植物系统的胁迫土壤修复效果等的研究。
E-mail: 11xiaweiyiguo@sina.com

* 通信作者: 袁旭音 E-mail: yxy_hjy@hhu.edu.cn

有效性,减少重金属向植物的迁移。林大松等研究发现海泡石能够降低污染土壤中 Pb、Zn 的有效态^[4],Gray 等发现添加赤泥能够有效降低紫羊茅对土壤中重金属 Zn、Pb、Cd、Cu 等的吸收^[5]。这一修复操作方便^[6],因此可以较大规模的使用。

骨炭是动物骨骼经炭化去除部分或全部有机物后的产物,有研究指出使用 5% 的骨炭能够较好地修复受污染的土壤^[7],然而在修复条件下对土壤生物活性的变化研究较少。本文通过盆栽实验,模拟骨炭对镉和铅复合污染土壤的修复,对比研究了土壤微生物活性和植物生理变化的时间效应,以期为今后利用修复剂修复污染土壤提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土样采自苏南地区,采样点距交通干道约为 2 km,为未受污染的林区土壤。采集时除去 0~5 cm 表层土,取 5~20 cm 的土样。土样经自然风干后过 2 mm 筛,保存备用。

经测定,供试土壤基本理化性质为:pH 6.42,有机碳 16.65 g·kg⁻¹,阳离子交换量 130 mmol·kg⁻¹,总氮 5.09 g·kg⁻¹,总磷 4.87 g·kg⁻¹,含重金属 Pb 34.8 mg·kg⁻¹、Cd 0.76 mg·kg⁻¹。

1.2 供试修复剂和植物

修复剂骨炭购自某园艺店,过 50 目筛后保存备用。种植的青菜品种为京冠一号,种子购自国家蔬菜工程技术研究中心。选取籽粒完整有光泽、大小均匀的青菜种子若干,用无水乙醇浸泡 15 min 进行杀菌消毒,然后用去离子水冲洗 3~5 遍,将种子均匀地植入土壤样品表层。

1.3 实验设计

盆栽实验在温室内进行,实验期间的温度为 20~30 ℃。重金属 Pb、Cd 复合污染实验设定 5 个梯度,即 0 mg·kg⁻¹、Pb 100 mg·kg⁻¹+Cd 5 mg·kg⁻¹、Pb 200 mg·kg⁻¹+Cd 8 mg·kg⁻¹、Pb 500 mg·kg⁻¹+Cd 10 mg·kg⁻¹、Pb 800 mg·kg⁻¹+Cd 25 mg·kg⁻¹,分别以 CK、PC1、PC2、PC3、PC4 表示,同时设定相同的处理组,每组土壤中添加 5% 的骨炭修复剂,相应以 BC1、BC2、BC3、BC4 表示。每个处理有 3 个重复。

称取 1.5 kg 风干后的土壤,置于实验用塑料盆(直径 16 cm,高 11 cm)中,分别添加 0.4 g·kg⁻¹ 的尿素和 0.2 g·kg⁻¹ 的磷酸氢二钾,提供青菜种植所需的养分。重金属分别以 Pb(NO₃)₂ 和 CdCl₂ 水溶液的形式

添加,保持田间持水率的 60%。稳定 1 个月后,播种小青菜,待发芽后,保证每盆的青菜数量相同。在第 15、30、45 d 采集土壤,风干后保存,测定土壤脲酶、酸性磷酸酶、脱氢酶活性;第 45 d 测定土壤微生物生物量碳含量和土壤重金属含量。在播种后第 15、30、45 d 采集整株植物,然后摘取长势良好的叶片,测定新鲜叶片中的过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)活性和丙二醛(MDA)含量。第 45 d 测定平均单株青菜的干重和重金属含量。

1.4 测定项目及方法

供试土壤的基本理化性质按常规方法测定^[8]。土样中 Cd、Pb 全量采用氢氟酸-浓硝酸-高氯酸^[8],原子吸收分光光度法测定;脲酶活性采用苯酚钠比色法测定^[9];酸性磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定^[12];脱氢酶活性采用 TTC 分光光度法测定^[10]。土壤微生物生物量碳经氯仿熏蒸处理后采用 TOC 仪测定^[8]。

植物体内 POD 采用愈创木酚-分光光度法测定^[11];CAT 活性采用双氧水-分光光度法测定^[12];MDA 含量采用硫代巴比妥酸-分光光度法测定^[13];植物重金属 Cd、Pb 全量测定方法为样品烘干后采用氢氟酸-浓硝酸-高氯酸消化^[8],原子吸收分光光度法。

1.5 数据处理

实验数据采用 SPSS 17.0 进行方差分析和相关性分析,Origin 8.0 绘制相关图件。

2 结果与分析

2.1 骨炭修复对土壤生物活性的影响

2.1.1 对微生物生物量碳的影响

如表 1 所示,与空白组相比,微生物生物量碳含量随重金属浓度的增加而逐渐减小。骨炭修复后微生物生物量碳明显增加,随重金属浓度的增加,微生物生物量碳含量略有降低。与未修复组相比,修复后微生物生物量碳含量增加 0.33~0.46 倍。

表 1 修复前后土样中微生物生物量碳的变化(mg·kg⁻¹)

Table 1 Changes of microbial biomass carbon before and after soil restoration by bone char(mg·kg⁻¹)

对照组	微生物生物量碳	骨炭修复组	微生物生物量碳
CK	118.75±4.57a	CK	118.75±4.57a
PC1	115.22±4.34ab	BC1	153.45±3.1d
PC2	108.53±1.71bc	BC2	150.32±0.78d
PC3	103.24±4.01c	BC3	147.21±4.00c
PC4	94.79±3.97d	BC4	138.04±8.84b

注:平均值±标准误差,n=4,同一列不同字母表示不同处理下差异显著(P<0.05)。下同。

2.1.2 对土壤酶活性的影响

如表 2 所示,第 15 d 时 PC4 脲酶活性最低,与空白组相比下降 14.31%;BC4 酶活性与空白组相比升高 20.97%,骨炭对脲酶活性有明显的刺激作用。第 30 d 时与空白组相比,PC1~PC4 脲酶活性下降分别为 23.34%、26.34%、30.86%、38.74%;而骨炭修复后活性下降分别为 3.44%、15.09%、12.83%、18.47%,骨炭的修复作用减弱。第 45 d 时与空白组相比,PC1~PC4 酶活性下降 33.60%~45.54%,BC1~BC4 酶活性下降 17.39%~36.72%,表明骨炭的修复效果进一步减弱。

如表 3 所示,与空白组相比,不同重金属处理下,对照组中酸性磷酸酶的变化较小;随培养时间的延长,酸性磷酸酶活性有轻微升高。三个时期中,添加骨炭后酶活性的变化较小,第 45 d 时酶活性略有升高。骨炭的修复作用不明显。

如表 4 所示,第 15 d 时随重金属浓度的增加脱氢酶活性降低,PC4 活性与空白组相比降低 52.06%。

BC4 活性与 PC 组相比提高 19.74%,骨炭能够明显降低重金属的胁迫作用。随培养时间的增加,每一处理下酶活性继续降低,但是不同处理间酶活性的变化不显著,骨炭的修复效果随时间的延长迅速减弱。

2.2 对植物生物量和生物酶的影响

2.2.1 对植物生物量的影响

对照组中的青菜受到重金属胁迫后,植株小、叶片泛黄,生物量小,青菜干重是空白组的 0.28~0.58 倍(表 5)。而骨炭修复后,植株增大,叶片呈嫩绿色,生

表 5 修复前后的青菜干重($\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$)

Table 5 Changes of dry biomass of *Brassica Campestris* before and after soil restoration with bone char($\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$)

对照组	微生物生物量碳	骨炭修复组	微生物生物量碳
CK	0.33±0.08a	CK	0.33±0.08a
PC1	0.17±0.045b	BC1	0.56±0.095c
PC2	0.19±0.045b	BC2	0.39±0.046b
PC3	0.13±0.036b	BC3	0.44±0.087b
PC4	0.09±0.035b	BC4	0.41±0.164b

表 2 不同处理下脲酶活性在不同时间的变化($\text{mgNH}_3\text{-N}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)

Table 2 Soil urease activity under different treatments over different incubation times($\text{mgNH}_3\text{-N}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)

编号	活性测定时间及数据			编号	活性测定时间及数据		
	15 d	30 d	45 d		15 d	30 d	45 d
CK	81.08±2.76a	80.21±2.76a	79.43±2.76a	CK	81.08±2.76a	80.21±2.76a	79.43±2.76a
PC1	75.79±4.78ab	61.49±3.65b	43.26±7.03b	BC1	121.57±13.49b	77.45±5.52ab	65.61±0.32b
PC2	75.19±8.33ab	59.08±1.81b	47.10±6.07b	BC2	104.55±19.73ab	68.11±1.81c	50.26±1.43c
PC3	71.12±3.84ab	55.46±6.26bc	47.55±4.79b	BC3	99.28±5.48ab	69.92±1.56bc	52.06±4.79c
PC4	69.47±6.68b	49.14±4.52c	52.74±1.92b	BC4	98.08±11.90ab	65.40±6.82c	56.81±0.60c

表 3 不同处理下酸性磷酸酶活性在不同时间下的变化($\text{mgP}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

Table 3 Soil acid phosphatase activity under different treatments over different incubation times($\text{mgP}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

编号	活性测定时间及数据			编号	活性测定时间及数据		
	15 d	30 d	45 d		15 d	30 d	45 d
CK	124.08±0.02a	121.18±0.02a	122.33±0.02a	CK	124.08±0.02a	121.18±0.02a	122.33±0.02a
PC1	119.67±0.02b	120.22±0.01b	120.09±0.06b	BC1	119.88±0.05b	120.45±0.04b	120.21±0.15b
PC2	119.69±0.10b	120.26±0.02b	120.14±0.07b	BC2	119.84±0.01b	120.41±0.01b	120.13±0.08b
PC3	119.66±0.05b	120.21±0.11b	120.14±0.08b	BC3	119.73±0.15b	120.42±0.10b	120.00±0.33b
PC4	119.59±0.06b	120.17±0.02b	120.11±0.12b	BC4	119.62±0.04b	120.43±0.06b	120.09±0.17b

表 4 不同处理下脱氢酶活性在不同时间下的变化($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

Table 4 Soil dehydrogenase activity under different treatments over different incubation times($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

编号	活性测定时间及数据			编号	活性测定时间及数据		
	15 d	30 d	45 d		15 d	30 d	45 d
CK	45.10±1.45a	44.19±1.46a	43.20±2.60a	CK	45.10±1.45a	44.19±1.46a	43.20±2.60a
PC1	28.49±1.02b	15.15±0.76c	14.98±0.31b	BC1	37.49±0.62b	17.91±1.23b	18.60±4.59b
PC2	28.63±2.23b	16.33±1.73c	14.32±0.63b	BC2	28.78±0.65c	19.24±1.48b	15.94±1.25b
PC3	21.99±1.46c	18.84±0.45b	14.10±1.77b	BC3	31.07±3.24c	20.12±1.15b	15.50±0.42b
PC4	21.62±0.10c	16.53±1.56bc	14.69±0.94b	BC4	26.94±0.52d	18.94±1.19b	15.13±0.53b

物量大,是空白组的 1.24~1.68 倍。骨炭修复刺激植物地上部分的生物量。

2.2.2 对植物酶活性的影响

对照组的 POD 酶活性与空白组相比显著升高,而骨炭修复的不同处理间酶活性变化不明显(图 1)。对照组中,第 15 d 时随重金属浓度的增加酶活性逐渐升高;45 d 时酶活性先升高后降低。骨炭修复后,15 d 时酶活性的变化趋势为先升高后降低,与对照组相比其活性没有明显变化。第 30 d 和第 45 d POD 酶活性变化先升高后降低,且与对照组相比酶活性降低为 12%~78%,骨炭有明显的修复效果。

对照组中,CAT 酶活性在第 15 d 和在第 30 d 时的变化不明显,在第 45 d 时酶活性明显升高,平均分别是之前两个时期的 3.62 倍和 3.14 倍(图 2)。与对照组相比,骨炭修复组中在第 15 d 时酶活性提高 0.07~0.87 倍,在第 45 d 时酶活性提高 0.09~1.66 倍,骨炭表现出明显的修复效果。

在第 15 d 时,不同处理组之间的 MDA 含量没有明显变化;第 30 d 时,BC3、BC4 中 MDA 含量与 PC3、PC4 相比均有升高;骨炭修复组中,第 45 d 时 MDA

含量出现先升高后降低的趋势,且 MDA 含量与之前时期相比升高超过 2 倍。骨炭的修复效果在培养初期明显,但是随时间的增加而减弱(图 3)。

3 讨论

3.1 骨炭修复对生物活性的影响

与 Pb、Cd 复合污染的土壤相比,添加骨炭后土壤中微生物生物量碳含量明显升高,原因是骨炭对重金属的吸附作用,有研究发现骨炭能够在较短的时间内吸附大量的铅^[14]。同时由于骨炭对重金属的吸附存在一个阈值,在不同重金属浓度之间,微生物生物量碳的差异并不显著,BC4 处理下微生物生物量碳含量降低较多,推测这一浓度下骨炭的吸附可能已经饱和。

培养初期,脲酶、脱氢酶活性在对照组实验中明显降低,是因为重金属与土壤酶分子活性部位结合,形成较为稳定的络合物,产生与底物的竞争性抑制作用,同时重金属能够抑制土壤微生物的活性,抑制土壤微生物的生长和繁殖,降低了土壤酶活性^[15]。修复组中酶活性相对升高。骨炭能够在较短时间内吸附大量重金属,骨炭中的磷酸盐类物质在土壤酸性条件下

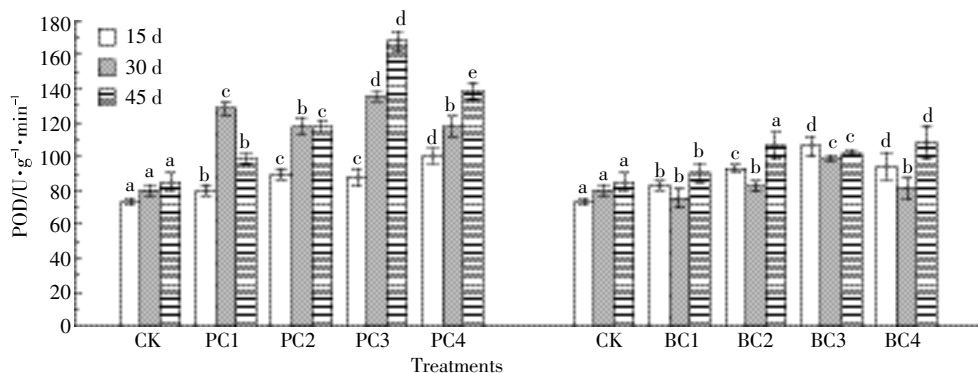


图 1 不同处理下在不同时期 POD 酶活性的变化

Figure 1 Plant peroxidase activity under different treatments over different incubation times

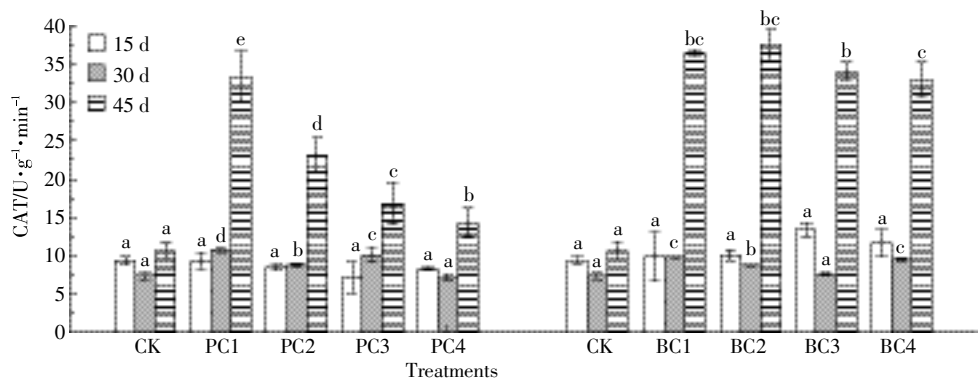


图 2 不同处理下在不同时期 CAT 酶活性的变化

Figure 2 Plant catalase activity under different treatments over different incubation times

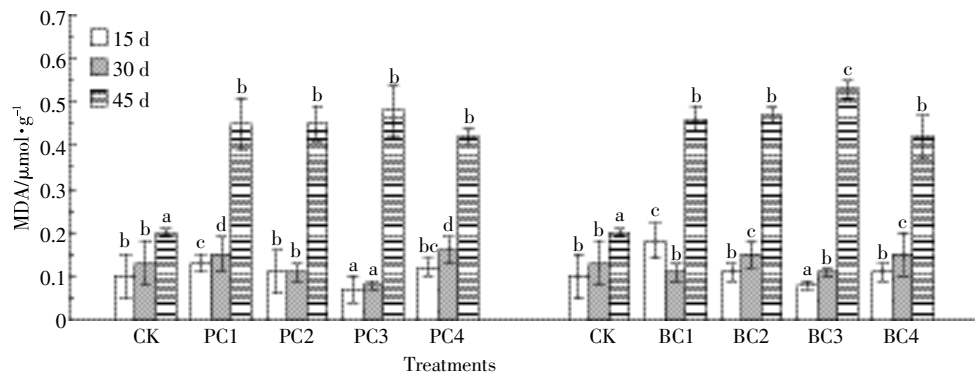


图 3 不同处理下在不同时期 MDA 含量的变化

Figure 3 Changes of malondialdehyde contents under different treatments over different incubation times

溶解后与 Pb^{2+} 形成了 Pb 的磷酸化物, 此类磷酸化物的热力学稳定性极强^[16], 很难被分解成离子形态。另外骨炭中含有有机质, 能够与 Cd 结合而降低 Cd 的可交换态含量, 对 Cd 有一定的固定效果^[17]。因此培养初期, 骨炭吸附大量的重金属, 减少对酶的胁迫作用, 但随时间增加, 骨炭的吸附速度有所减慢, 相应地此时酶活性降低, 表现为受重金属的抑制作用更大。在培养末期, 骨炭的吸附已经达到稳定, 而且可能对重金属有缓慢的释放, 此时这两种酶的活性再一次降低, 与对照组中的酶活性无明显的差异。总之, 随时间的延长骨炭的修复效果逐渐减小。土壤中磷酸酶活性的变化不明显, 原因可能在于, 酸性磷酸酶的作用是将土壤中的有机磷含量分解为无机磷, 而土壤中有机磷的含量不高。

表 6 修复组中土壤重金属含量明显高于对照组重金属含量, 而植物体内的重金属含量低于对照组, 说明骨炭修复组中重金属向植物中的迁移受到抑制, 因而实验中骨炭修复下青菜的长势良好, 地上部分的生物量较高。分析骨炭作用下重金属迁移受到抑制的

原因有:

(1) 修复剂的添加改变了土壤的 pH, 使土壤 pH 略有升高, pH 的升高使得土壤颗粒表面负离子更容易吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ^[7]。Eriksson 等研究表明, 土壤 pH 升高是造成重金属有效态降低的主要因素^[18]。

(2) 重金属的生物有效性降低, 骨炭自身含有羟基、羧基等容易与重金属螯合的基团, 从而容易与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 形成稳定的螯合物, 难以被植物吸收^[19-20]。

(3) 骨炭修复后, 植物地上部分的生物量明显增加。刘维涛等^[20]指出修复剂处理后白菜体内重金属含量减少可能的原因之一是由于植物生物量的增加, 从而对吸收的重金属形成一定的稀释作用, 本实验中添加骨炭组的生物量是对照组的 3.3 倍, 能够对重金属的浓度有一定的稀释作用。

在青菜体内的抗氧化酶体系中, 对照组 POD 酶活性明显升高、CAT 酶活性则降低。研究发现重金属能够抑制植物体对营养元素的吸收、抑制叶绿素的合成, 光合作用下降, 植物体内的自由基含量升高, 膜通透性增强, 引起膜脂过氧化^[21], POD 酶、CAT 酶可以将 H_2O_2 转化为 O_2 和 H_2O 从而消除活性氧的危害^[22]。骨炭修复组中 POD 酶、CAT 酶活性与对照组的明显不同, 可能的原因是植物体内重金属含量较低(表 6), 对植物造成的损害较小, 植物体内的自由基含量较少; 第 15 d 与第 30 d 的 MDA 含量较低, 反映出植物的膜脂过氧化程度较低, 细胞膜的损伤较小。青菜受到毒害时间较短时, 植物自身的抗氧化酶系统能够有效地清除植物体内的活性氧自由基, 阻止植物的膜脂过氧化, 抑制 MDA 含量。但在第 45 d 时含量明显升高, 是由于青菜体内的 MDA 含量存在一个阈值^[23], 当超过这一阈值后膜脂过氧化程度加快, MDA 含量急剧升高。这一现象与王昌全^[24]的研究相同, 但其实验

表 6 土壤和植物中重金属的含量($mg \cdot kg^{-1}$)Table 6 Heavy metal contents in soil and plant($mg \cdot kg^{-1}$)

编号	土壤		植物	
	Pb	Cd	Pb	Cd
PC1	84.25±5.98a	4.00±0.69a	5.75±1.75a	1.75±0.49a
PC2	107.50±14.26b	5.60±2.85ab	7.50±1.61a	3.25±1.97ab
PC3	242.25±25.75c	7.03±1.96ab	18.25±2.76b	6.25±2.28c
PC4	328.50±31.56d	13.50±1.13b	31.00±4.04c	10.75±2.52d
BC1	94.00±5.35a	4.25±1.64a	3.50±1.00a	1.50±0.37a
BC2	153.50±8.40b	6.06±0.72ab	6.30±1.64b	2.25±1.05a
BC3	330.75±25.51c	8.75±0.96b	12.75±1.35b	2.50±0.80a
BC4	456.25±38.96d	18.00±0.75c	15.10±2.78c	5.75±1.44bc

机理有待进一步研究。

3.2 重金属含量与酶活性的相关性分析

将重金属浓度与土壤酶进行相关性分析可知(表7), 重金属 Pb、Cd 复合污染与土壤脲酶呈现明显的相关关系, 脲酶对受 Pb、Cd 复合污染的土壤质量水平有较好的指示作用。添加骨炭修复后相关关系减弱, 说明骨炭的修复作用明显, 修复效果随重金属浓度的不同而有差异。酸性磷酸酶与 Pb、Cd 的相关关系对比可知, 酶活性与复合污染有较好的相关性, 但由于实验中酸性磷酸酶的变化量较低, 在此不作深入的讨论。实验中重金属 Pb、Cd、复合污染与脱氢酶之间的相关性均不明显, 但是骨炭修复组与脱氢酶的相关性较好, 其原因是骨炭对重金属吸附含量高, 重金属浓度较低时对脱氢酶有明显的胁迫作用。因此, 可以将其作为一种重金属污染的示警指标。

表7 重金属浓度与土壤酶和植物酶活性的相关性

Table 7 Correlations between heavy metal contents and activities of soil and plant enzymes

	脲酶	酸性磷酸酶	脱氢酶	POD	CAT	MDA
Pb	-0.72	-0.50	-0.03	-0.65	-0.36	0.92*
Cd	-0.79	0.56	-0.14	-0.68	0.85	0.91*
PC	0.90*	-0.84	-0.22	0.62	-0.86	-0.45
BC	-0.32	-0.22	-0.80	0.72	0.05	-0.19

注: * 表示 $P < 0.05$ 差异显著, $n=4$; Pb 表示单一 Pb 添加处理, Cd 表示单一 Cd 添加处理。

植物酶与重金属的相关性研究表明(表7), 四组重金属处理均与 POD 的相关性明显, POD 能够在一定程度上指示重金属对土壤的污染程度。单一重金属 Pb、Cd 与 MDA 含量均有明显的负相关, 添加骨炭修复后与 CAT、MDA 含量的相关性减弱, 骨炭明显降低重金属对酶的胁迫, 减少了青菜对重金属的吸收。

4 结论

(1) 骨炭对镉和铅复合污染的土壤有较好的修复作用, 修复后土壤脲酶和脱氢酶的活性明显提高, 同时土壤微生物生物量碳含量升高, 土壤生物活性增强; 短期添加骨炭的修复效果明显, 随着时间延长修复效果有所下降。

(2) 不同的酶对骨炭修复的反应不同, 土壤中的脲酶和脱氢酶、植物中的丙二醛对修复作用的指示效果较好。

(3) 土壤中脲酶对复合污染的指示作用比单一

污染的要好, 植物中 POD 对单一污染和复合污染都能够指示, 而 MDA 含量可以较好地指示 Pb、Cd 单一污染。

参考文献:

- [1] 王贵玲, 蔺文静. 污水灌溉对土壤的污染及其整治[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 163-166.
WANG Gui-ling, LIN Wen-jing. Contamination of soil from sewage irrigation and its remediation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2): 163-166.
- [2] 宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 土壤重金属对白菜种子发芽与根伸长抑制的生态毒性效应[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 103-107.
SONG Yu-fang, XU Hua-xia, REN Li-ping, et al. Eco-toxicological effects of heavy metals on the inhibition of seed germination and root elongation of Chinese cabbages in soils[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(1): 103-107.
- [3] Virkutyte J, Sillanp M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation: Critical overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 289(1): 97-121.
- [4] 林大松, 刘尧, 徐应明, 等. 海泡石对污染土壤镉、锌有效态的影响及其机制[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2010, 46(3): 346-450.
LIN Da-song, LIU Yao, XU Ying-ming, et al. Effects of sepiolite on the immobilization of cadmium and zinc in soil[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekingensis*, 2010, 46(3): 346-450.
- [5] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Fields evaluation of *in situ* remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environ Pollut*, 2006, 142: 530-539.
- [6] Hao X W, Huang Y Z, Cui Y S. Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(2): 118-122.
- [7] 黄益宗, 郝晓伟. 赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 456-462.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei. Effect of red mud, bone char and lime on uptake and accumulation of As, Pb, and Zn by Maize(*Zea mays*) plant in contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 456-462.
- [8] 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.
LU Ru-kun. Analysis method of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science Press, 2000.
- [9] 关荫松. 土壤酶及其研究方法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
GUAN Song-yin. Soil enzyme and research method[M]. Beijing: China Agricultural Press, 1986.
- [10] 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.
LI Zhen-gao, LUO Yong-ming, TENG Ying. Soil and environmental microbiology research methods[M]. Beijing: Sciences Press, 2008.
- [11] 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, 1990.
ZHANG Zhi-liang, QU Wei-jing, LI Xiao-fang. Plant physiology ex-

- perimental guidance[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [12] 汤章城. 现代植物生理学实验指南[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
TANG Zhang-cheng. Modern plant physiology laboratory manual[M]. Beijing: Sciences Press, 1999.
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Agricultural soil analysis[M]. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2000.
- [14] 滕曼, 付强, 贾立明. 骨炭对铅的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(3): 88-91.
TENG Man, FU Qiang, JIA Li-ming. Study on lead ion adsorption on bone char[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 33(3): 88-91.
- [15] 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): 176-183.
ZHOU Li-kai, ZHANG Zhi-ming, CAO Cheng-mian, et al. Heavy metal pollution and enzymatic activity of soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1985, 5(2): 176-183.
- [16] Miretzky P, Fernandez-Cirelli. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(3): 121-133.
- [17] 林爱军, 张旭红, 苏玉红, 等. 骨炭修复重金属污染土壤和降低基因毒性的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 232-237.
LIN Ai-jun, ZHANG Xu-hong, SU Yu-hong, et al. Chemical fixation of metals in soil using bone char and assessment of the soil genotoxicity[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(2): 232-237.
- [18] Eriksson J E. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1989, 48: 317-335.
- [19] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 546-572.
- [20] 刘维涛, 周启星. 不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1846-1853.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1846-1853.
- [21] 张芬琴, 沈振国, 徐朗莱. Cd胁迫下绿豆和箭舌豌豆叶片抗氧化系统的变化[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 7-16.
ZHANG Fen-qin, SHEN Zhen-guo, XU Lang-lai. The change of antioxidant system in leaves of Mung Bean (*Phaseolus aureus*) and common vetch (*Vicia sativa*) seedlings under Cd stress[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2012, 31(1): 7-16.
- [22] 彭艳, 李洋, 杨广笑, 等. 铝胁迫对不同小麦 SOD、CAT、POD 活性和 MDA 含量的影响[J]. 生物技术, 2006, 16(3): 38-42.
PENG Yan, LI Yang, YANG Guang-xiao, et al. Effects of aluminum stress on the activities of SOD, POD, CAT and the contents of MDA in the seedlings of different wheat cultivars[J]. *Biotechnology*, 2006, 16(3): 38-42.
- [23] 张青, 王进鑫, 邹朋, 等. 水分和铅交互胁迫对国槐幼苗生理生化特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 476-483.
ZHANG Qing, WANG Jin-xin, ZOU Peng, et al. Effects of interactive stress of drought and lead on physiological and biochemical characteristics of *Sophora japonica* L. seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(3): 476-483.
- [24] 王昌全, 郭燕梅, 李冰, 等. Cd胁迫对杂交水稻及其亲本叶片丙二醛含量的影响[J]. 生态学报, 2008, 28(11): 5377-5384.
WANG Chang-quan, GUO Yan-mei, LI Bing, et al. Effects of Cd stress on the content of MDA in leaves of the hybrid rice and their parents[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(11): 5377-5384.