

## 镉胁迫下钝化剂对菠菜生理特征及镉累积的影响

王丽, 蔡景行, 罗沐欣键, 吴道明, 范洪黎, 秦松, 范成五

### 引用本文:

王丽, 蔡景行, 罗沐欣键, 吴道明, 范洪黎, 秦松, 范成五. 镉胁迫下钝化剂对菠菜生理特征及镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1004-1010.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1018>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究

王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 李令仪, 乔建晨, 王雨薇, 梁淑轩, 刘微

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1503-1510 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0303>

#### 组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

张迪, 丁爱芳

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2718-2726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0881>

#### 不同钝化剂及其组合对玉米(*Zea mays*)生长和吸收Pb Cd As Zn影响研究

杜彩艳, 木霖, 王红华, 严婷婷, 程在全, 曾民, 段宗颜, 雷梅, 罗红梅

农业环境科学学报. 2016, 35(8): 1515-1522 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0579>

#### 低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究

赵航航, 杨阳, 黄训荣, 张贵宾, 李竞天, 吉普辉

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1642-1650 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1750>

#### 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究

武晓微, 翟文珺, 高超, 荣飒爽, 郭小彪, 赵会薇, 刘微

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 562-569 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0826>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王丽, 蔡景行, 罗沐欣键, 等. 镉胁迫下钝化剂对菠菜生理特征及镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1004-1010.

WANG L, CAI J H, LUO M X J, et al. Effects of passivating agents on physiological characteristics and cadmium accumulation in *Spinacia oleracea* L. under cadmium stress[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(5): 1004-1010.

# 镉胁迫下钝化剂对菠菜生理特征及镉累积的影响

王丽<sup>1</sup>, 蔡景行<sup>2</sup>, 罗沐欣键<sup>1</sup>, 吴道明<sup>2</sup>, 范洪黎<sup>3</sup>, 秦松<sup>1</sup>, 范成五<sup>1\*</sup>

(1. 贵州省农业科学院土壤肥料研究所, 贵阳 550006; 2. 贵阳市乡村振兴服务中心, 贵阳 550081; 3. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/耕地保护国家工程研究中心/农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081)

**摘要:**为了探究不同钝化剂在镉(Cd)胁迫下对蔬菜生理特征及Cd累积的影响,以菠菜为研究对象,设置不施钝化剂(CK)、单施纳米羟基磷灰石(nHAP)、单施巯基生物炭(TMB)、配施纳米羟基磷灰石+巯基生物炭(HPTB)4个处理进行盆栽试验。通过测定分析土壤pH、有效态Cd含量及菠菜抗氧化酶活性,阐明施用不同钝化剂对Cd胁迫下菠菜生长及Cd累积的影响。结果表明:施加钝化剂能有效提高菠菜生物量,降低菠菜Cd含量。与CK相比,nHAP、TMB、HPTB处理下地上部和地下部生物量分别增加了90.27%、7.28%、143.75%和72.50%、4.81%、91.71%,Cd含量分别降低了78.19%、6.94%、65.49%和65.98%、39.34%、52.31%;不同钝化剂均能提高土壤pH,降低土壤有效态Cd含量。nHAP、TMB、HPTB处理下土壤pH较CK分别提高了1.36、0.08个和0.76个单位,有效态Cd含量分别降低了83.22%、22.57%和73.70%。nHAP处理对菠菜的降Cd效果最好;施用nHAP能够有效增加抗氧化酶活性,降低丙二醛含量,缓解脂膜过氧化伤害。综上,nHAP可作为缓解Cd污染对菠菜产生生理影响的钝化剂。

**关键词:** 镉;钝化剂;菠菜;抗氧化酶

中图分类号:X173 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)05-1004-07 doi:10.11654/jaes.2022-1018

## Effects of passivating agents on physiological characteristics and cadmium accumulation in *Spinacia oleracea* L. under cadmium stress

WANG Li<sup>1</sup>, CAI Jinghang<sup>2</sup>, LUO Muxinjian<sup>1</sup>, WU Daoming<sup>2</sup>, FAN Hongli<sup>3</sup>, QIN Song<sup>1</sup>, FAN Chengwu<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Soil and Fertilizer, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China; 2. Guiyang Rural Revitalization Service Centre, Guiyang 550081, China; 3. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/National Engineering Research Center of Arable Land Protection/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The aim of this study was to explore the effects of different passivating agents on the physiological characteristics and cadmium (Cd) accumulation by *Spinacia oleracea* L. under Cd stress. Pot experiments consisting of no passivating agent application (CK), a single application of nano-hydroxyapatite (nHAP), thiol biochar (TMB), nano-hydroxyapatite + thiol biochar (HPTB) were performed. The effects of different passivating agents on the growth and Cd accumulation of *S. oleracea* L. under Cd stress were determined by measuring the soil pH, available Cd content, and antioxidant enzyme activity of *S. oleracea* L. The results showed that the application of a passivating agent effectively increased the biomass and reduced the Cd content of *S. oleracea* L. Compared with the CK treatment, the nHAP, TMB, and HPTB treatments increased shoot (by 90.27%, 7.28%, and 143.75%, respectively) and root (by 72.50%, 4.81%, and 91.71%, respectively) biomass. Moreover, the Cd concentration decreased by 78.19%, 6.94%, and 65.49%, in the shoots, and by 65.98%, 39.34%, and 52.31% in

收稿日期:2022-10-12 录用日期:2022-12-14

作者简介:王丽(1995—),女,贵州大方县人,硕士研究生,主要从事重金属污染修复研究。E-mail:1924974846@qq.com

\*通信作者:范成五 E-mail:gzfcw@163.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0800602)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2018YFD0800602)

the roots of plants in the nHAP, TMB, and HPTB treatments, respectively. Different passivators increased the soil pH and reduced the available Cd content of the soil. The soil pH under nHAP, TMB, and HPTB treatments increased by 1.36, 0.08 and 0.76 units, respectively, compared with the soil pH under CK treatment, and the available Cd content decreased by 83.22%, 22.57%, and 73.70%, respectively. nHAP treatment had the greatest effect on decreasing the Cd content in *S.oleracea* L. The application of nHAP increased the antioxidant activity, decreased the malondialdehyde content, and alleviated injury due to lipid membrane peroxidation. In conclusion, nHAP may be used as a passivator to alleviate the physiological effects of Cd stress on *S.oleracea* L.

**Keywords:** cadmium; passivating agent; *Spinacia oleracea* L.; antioxidant enzyme

随着社会经济的发展,大量工业活动产生的镉(Cd)被排放到环境中,加上人类不合理的施肥和灌溉等,导致土壤Cd污染越来越严重。据2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总点位超标率达16.1%,其中土壤Cd点位超标率为7.0%。土壤Cd污染不仅会破坏生态平衡,而且还会危害人类生命健康。相关研究表明,农田土壤中的Cd通过食物链进入人体,并与含有羟基、氨基和巯基的蛋白质分子结合,从而抑制酶系统,最终损害肝脏、肾脏和脾脏等,引发多种疾病,包括骨质疏松症、贫血和肺炎等<sup>[1]</sup>。因此,减轻农田土壤中的Cd污染,保障农作物的安全生产非常必要。

当前,Cd污染土壤治理和修复的方法可分为物理法、化学法、生物学法、农艺调控等,或几种方法联合使用<sup>[2]</sup>。其中,化学法中的原位钝化修复技术由于操作简便、价格低廉、起效快等优点,常被用于修复中轻度污染农田<sup>[3]</sup>。原位钝化修复技术是通过溶解沉淀、离子交换吸附、氧化还原、有机络合、螯合等反应来改变Cd在土壤中的赋存状态,从而降低土壤中Cd的迁移性和生物有效性<sup>[4]</sup>。此外,相关研究表明,无机钝化剂的施用还可以有效提高土壤pH<sup>[5]</sup>,而土壤pH是影响土壤重金属Cd溶解度、形态变化、迁移和生物有效性的主要因子之一<sup>[6]</sup>。王展等<sup>[7]</sup>的研究指出,土壤pH越高,土壤中Cd生物有效性越低,植物所受到的Cd胁迫程度也会越低。可见,通过施加钝化剂降低土壤Cd含量是有效的。目前,用于Cd污染土壤修复的无机钝化材料主要有石灰、石灰石等,但這些材料具有用量过大、吸附效果差、不具备选择性吸附等缺点,因此研究新型钝化材料非常必要。

生物炭内部疏松多孔,比表面积大,吸附能力、氧化能力和阳离子交换能力强,具有修复重金属污染土壤的潜力,另外生物炭可通过生物废弃物制备,在修复土壤的同时还可提高废弃物资源合理利用率<sup>[8]</sup>,因此受到越来越多学者的关注。相关研究表明,生物炭用于重金属污染土壤的原位钝化修复,可减少作物对

重金属的吸收和累积<sup>[9]</sup>。但由于生物炭吸附稳定效果弱,被吸附的重金属有再次析出的风险,因此需要对生物炭进行改性。现有研究表明,通过巯基三甲氧基硅烷制备的巯基生物炭可有效地与Cd<sup>2+</sup>结合形成结合态,降低土壤Cd含量<sup>[10]</sup>。但当前对改性巯基生物炭与无机钝化材料的治理效果的对比研究较少。

蔬菜是人类生活中必不可少的食物,能提供人体所需的重要营养物质。我国蔬菜种植面积和产量均排在世界首位。但近十几年来,我国蔬菜Cd含量超标问题时有发生,广西、贵州等南方部分地区蔬菜Cd超标率达到了21.10%<sup>[11]</sup>,严重威胁到农产品生产安全。目前,南方地区针对钝化剂对Cd污染土壤修复的研究较多,但大部分研究主要侧重于土壤Cd的钝化效果,少有研究将土壤修复效果和植物生理效应等结合起来,综合分析原位钝化修复对土壤环境和作物的影响。因此,综合分析有机和无机原位钝化修复对土壤环境和作物的影响意义较大。

基于此,本研究以我国南方地区典型蔬菜——菠菜为研究对象,通过设置有机、无机钝化剂单施和配施温室盆栽试验,测定土壤pH、有效态Cd含量及菠菜抗氧化酶活性,阐明施用不同钝化剂对Cd胁迫下菠菜生理特征及Cd累积的影响,为我国南方地区Cd污染土壤治理措施的研究提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自贵州省安顺市,利用多点采样法采集0~20 cm的污染农田土样,去除表层腐殖质和杂物后,自然风干、混匀、磨碎过筛备用。供试土壤重金属Cd含量及基本理化性质见表1。供试菠菜(*Spinacia oleracea* L.)品种为日本大叶菠菜。供试纳米羟基磷灰石(Nano-hydroxyapatite)购自南京埃普瑞纳米材料有限公司,巯基生物炭通过盐酸催化浸泡法制备:将玉米秸秆生物炭加入到100 mL浓度为20%的盐酸中,80 ℃条件下搅拌反应4 h,过滤、烘干、研碎,制成

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of tested soil

pH	有机质 Organic matter/(g·kg <sup>-1</sup> )	有效氮 Available N/(mg·kg <sup>-1</sup> )	有效磷 Available P/(mg·kg <sup>-1</sup> )	速效钾 Available K/(mg·kg <sup>-1</sup> )	全Cd Total Cd/(mg·kg <sup>-1</sup> )	有效Cd Available Cd/(mg·kg <sup>-1</sup> )
5.65±0.12	36.91±4.25	163.74±25.21	32.14±6.23	111.94±17.84	2.19±0.67	0.44±0.04

氢型生物炭。取所制备的氢型生物炭和疏丙基三甲氧基硅烷按质量比1:1混合,常温下反应6 h,过滤、漂洗、烘干,将产物研磨过100目筛后得到粉末状的巯基改性生物炭备用<sup>[12]</sup>。试剂盒购自北京太阳生物科技有限公司,测定步骤按照说明书进行。

### 1.2 试验设计

采用温室土培盆栽试验,以菠菜为研究对象,设置不施钝化剂(CK)和施加纳米羟基磷灰石(nHAP)、巯基生物炭(TMB)、纳米羟基磷灰石+巯基生物炭(HPTB)4个处理,每个处理3次重复。

育苗方法:将大小均匀的完整种子经5%(V/V) NaClO 表面消毒15 min,再用去离子水洗涤数次后放入25℃的去离子水中浸泡12 h,浸泡完成后,放入营养基质中培养至4片真叶时移栽。

培养条件:单施钝化剂处理各钝化剂按照2%(m:m)的比例与土壤混合,配施钝化剂处理各钝化剂按照1%(m:m)的比例与土壤混合,样品混合均匀后称取5 kg装入深色PVC方盆(规格为长44 cm、宽20 cm、高11 cm),同时施入底肥,分别为N 0.30 g·kg<sup>-1</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.20 g·kg<sup>-1</sup>、K<sub>2</sub>O 0.30 g·kg<sup>-1</sup>,施入形态分别为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。填装好的方盆放于温室中稳定1周后,将长势均匀的菠菜移栽到方盆中,每盆等距定植4株。菠菜移栽完成后,在贵州省农业科学院温室自然光条件下培养,温度为25℃/20℃(昼/夜),相对湿度为65%~75%,植物培养期间每1~2 d浇水1次,土壤湿度保持在田间持水量的60%~70%。

### 1.3 样品采集及测定

植物样品采集与处理:在移栽后的第72天采集方盆中的菠菜植株样品,将菠菜按照地上部和地下部分开,根部浸入20 mmol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>-EDTA中15 min以除去附着在根表面的Cd<sup>2+</sup>,然后用自来水和去离子水冲洗。地下部和部分地上部植株样品在105℃下杀青30 min后,在70℃下干燥至质量恒定,然后用球磨仪磨碎装袋备用。准备称取处理后的样品0.500 0 g于凯氏定氮瓶中,并加入4 mL HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>混合酸(优级纯,体积比4:1)10 mL混匀,冷消化过夜。将消煮管置于消煮炉上,120℃加热60 min,再在180℃下消化至溶液变为无色透明,稍冷却后,用超纯水转移并

定容至50 mL,同时做试剂空白。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 7700x, Agilent, 美国)测定植株的Cd含量,测定方法参照《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》(GB 5009.268—2016)。部分植株叶片在-20℃保存,用于测定过氧化氢酶(CAT)、过氧化酶(POD)、超氧化物歧化酶(SOD)活性和丙二醛(MDA)含量。测定步骤按照相应试剂盒的说明书进行。

土壤pH测定采用玻璃电极法,水土比为2.5:1。土样经王水+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>微波消解冷却后用超纯水定容至50 mL用于测定全Cd含量,土样经0.1 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>浸提液浸提后用于测定有效态Cd含量。采用电感耦合等离子体质谱仪进行土壤Cd含量的测定。

### 1.4 数据统计与分析

采用Excel 2010对试验数据进行整理和统计;利用SPSS 22软件中的LSD法进行单向方差分析(ANOVA),比较基于ANOVA得出的最小显著差异值的结果,P<0.05被认为具有统计学意义;采用Pearson相关性分析法对数据进行相关性分析;利用GraphPad Prism 6、Origin 2022软件制图。

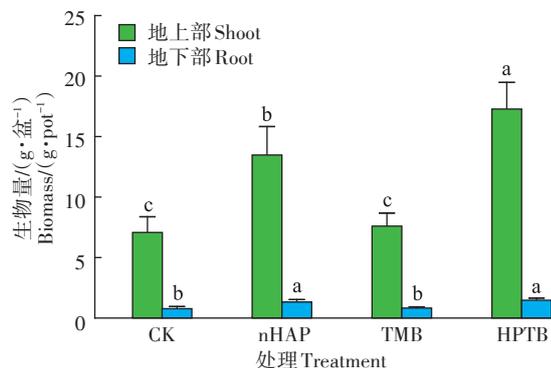
## 2 结果与分析

### 2.1 不同钝化剂处理对菠菜生物量的影响

由图1可知,不同处理下菠菜地上部生物量为5.91~19.81 g·盆<sup>-1</sup>,地下部生物量为0.66~1.59 g·盆<sup>-1</sup>,各处理菠菜不同部位生物量均为HPTB>nHAP>TMB>CK,HPTB、nHAP、TMB处理地上部生物量分别较CK增加了143.75%、90.27%、7.28%,地下部生物量分别增加了91.71%、72.50%、4.81%。HPTB和nHAP处理下菠菜生物量显著高于CK。结果表明,施用nHAP、TMB、HPTB均能增加菠菜地上部和地下部生物量,其中,HPTB的菠菜生物量最大,nHAP次之。

### 2.2 不同钝化剂处理对菠菜Cd含量的影响

由图2可知,不同处理下菠菜地上部Cd含量为0.29~1.46 mg·kg<sup>-1</sup>,地下部Cd含量为0.44~1.52 mg·kg<sup>-1</sup>,各处理菠菜不同部位Cd含量均为CK>TMB>HPTB>nHAP,与CK相比,TMB、HPTB、nHAP处理下地上部Cd含量分别降低了6.94%、65.49%、78.19%,地下部Cd含量分别降低了39.34%、52.31%、65.98%,



图中的数据为平均值±标准差( $n=3$ ),不同小写字母代表各处理间的差异达到 $P<0.05$ 的显著性水平。CK、nHAP、TMB、HPTB分别表示不施钝化剂、施用纳米羟基磷灰石、施用巯基生物炭、施用纳米羟基磷灰石+巯基生物炭处理。下同。

The data in the figure are represented with mean±standard deviation ( $n=3$ ). Different lowercase letters indicate that the difference between treatments reaches the significance level of  $P<0.05$ . CK, nHAP, TMB and HPTB represent no passivator, nano-hydroxyapatite, thiol biochar, nano-hydroxyapatite+thiol biochar, respectively. The same below.

图1 不同处理对菠菜生物量的影响

Figure 1 Effects of different treatments on the biomass of *Spinacia oleracea* L.

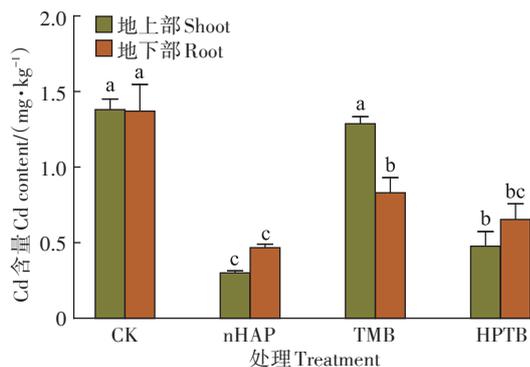


图2 不同处理对菠菜Cd含量的影响

Figure 2 Effects of different treatments on the Cd content of *Spinacia oleracea* L.

nHAP、HPTB处理下菠菜地上部Cd含量显著低于CK和TMB, nHAP、TMB、HPTB处理下菠菜地下部Cd含量均显著低于CK。结果表明, nHAP、TMB、HPTB均能降低菠菜地上部和地下部Cd含量, 其中nHAP的菠菜Cd含量最低。

### 2.3 不同钝化剂处理对土壤pH和有效态Cd含量的影响

如图3所示, nHAP、TMB、HPTB处理下土壤pH较CK分别提高了1.36、0.08、0.76个单位, nHAP和HPTB与CK存在显著差异, TMB与CK无显著差异。相较于CK, nHAP、TMB、HPTB的土壤有效态Cd含量分别显著降低了83.22%、22.57%、73.70%。结果表

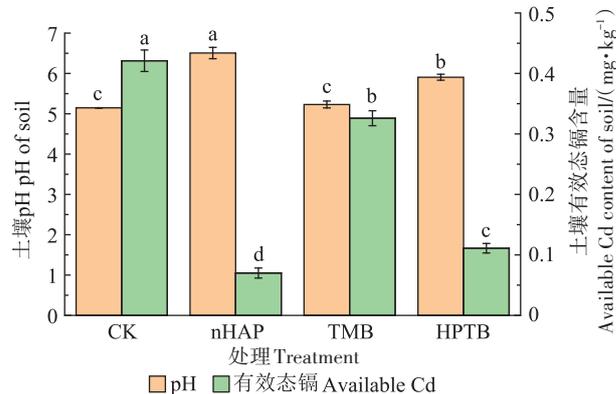


图3 不同处理对土壤pH和有效态Cd的影响

Figure 3 Effects of different treatments on the pH and available Cd content of soil

明,不同钝化剂处理均能提高土壤pH、降低土壤有效态Cd含量,其中nHAP效果最为明显。

### 2.4 不同钝化剂处理对菠菜抗氧化系统的影响

由图4可知, nHAP、TMB、HPTB处理下菠菜CAT活性与CK无显著差异。CK、nHAP、HPTB处理下菠菜POD活性无显著差异,但均显著高于TMB,分别增加了21.56%、33.51%和16.00%。nHAP处理下SOD活性显著高于其他处理,MDA含量显著低于其他处理。结果表明,施用nHAP可以提高菠菜叶片抗氧化酶的活性,缓解Cd胁迫下脂膜过氧化伤害。

### 2.5 相关性分析

由图5可知, CAT、POD、SOD活性均与MDA含量呈负相关,其中POD活性与MDA含量呈显著负相关,相关系数为-0.66, SOD活性与MDA含量呈极显著负相关,相关系数为-0.79。CAT、POD、SOD活性均与pH呈正相关,其中,POD活性与pH呈显著正相关,相关系数为0.64, SOD活性与pH呈极显著正相关,相关系数为0.73。有效态Cd含量与pH呈极显著负相关,与地上部Cd含量呈极显著正相关,相关系数为0.97。

## 3 讨论

钝化剂可通过降低土壤中重金属的活性来减轻其对作物的毒害<sup>[13]</sup>。本研究结果表明, nHAP、TMB、HPTB均能增加菠菜地上部和地下部生物量。土壤pH是影响Cd活性最重要的因素之一<sup>[14]</sup>, 本研究结果表明,钝化剂的施加可有效提高土壤pH,降低土壤Cd含量,这与徐万强等<sup>[15]</sup>的研究结果一致,这是由于经钝化剂处理后,土壤pH上升增加了土壤表面负电荷,提高了对Cd<sup>2+</sup>的吸附,同时产生的碳酸盐沉淀<sup>[16]</sup>有效降低了土壤中CaCl<sub>2</sub>提取态的Cd含量,进而降低

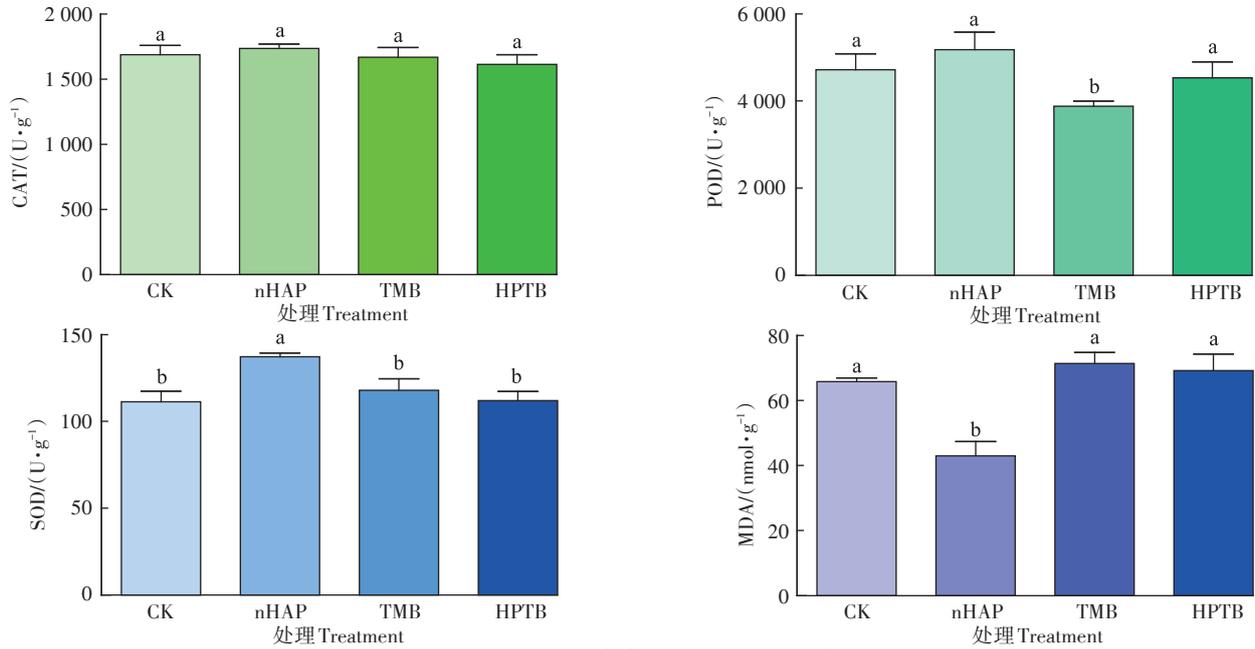
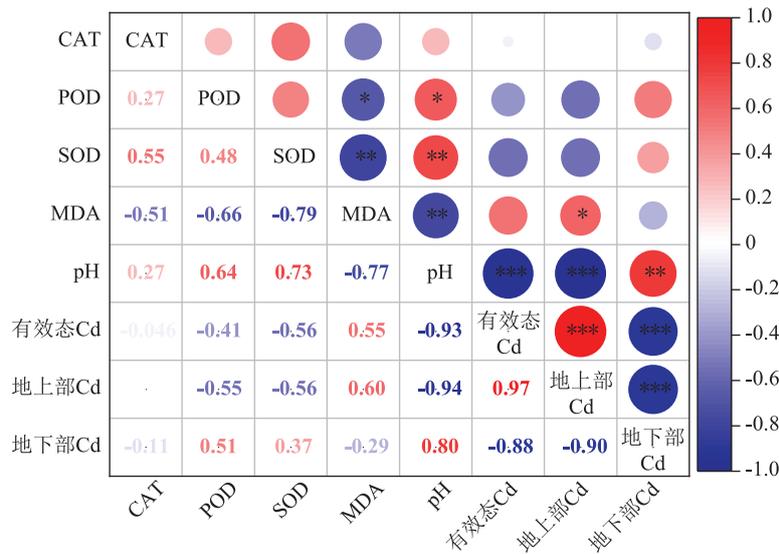


图4 不同处理对菠菜抗氧化系统的影响

Figure 4 Effects of different treatments on the antioxidant system of *Spinacia oleracea* L.



“\*”表示显著相关,“\*\*\*”表示极显著相关。

“\*”indicates significant correlation, and “\*\*\*” indicates extremely significant correlation.

图5 相关性分析

Figure 5 Correlation analysis

了菠菜对Cd的吸收。此外,Cao等<sup>[17]</sup>的研究也指出,在Cd污染酸性农田中施入海泡石可有效提高土壤pH,降低土壤中CaCl<sub>2</sub>提取态的Cd含量,从而减少了小白菜对Cd的吸收。本研究发现,nHAP处理的菠菜Cd含量最低,这一方面是由于nHAP的添加提高了土壤pH,从而改变了Cd的存在形态,降低了土壤中Cd的可迁移性,进而达到降低菠菜Cd含量的效果<sup>[18]</sup>。另一方面是由于纳米级的羟基磷灰石具有高比表面

积、组织相容性、多孔性、吸附性等理化性质,本身晶格中的Ca<sup>2+</sup>可以更好地与土壤中的Cd<sup>2+</sup>进行离子交换或表面吸附反应等,形成更稳定的Cd磷灰石<sup>[19-20]</sup>,进而降低菠菜对Cd累积。而TMB钝化效果不如nHAP的原因可能是巯基改性处理为生物炭嫁接了巯基,使得生物炭在酸性条件下仍能有效地吸附重金属Cd,但是巯基改性处理会减少生物炭孔隙<sup>[21]</sup>。

当植物受到重金属胁迫时,体内会产生大量的活

性氧自由基(ROS),CAT、POD和SOD等可以通过清除ROS来抵御ROS对细胞膜造成的伤害<sup>[22]</sup>。当ROS含量增加时会引起脂质过氧化,MDA是细胞膜脂质过氧化的最终产物,其含量高低反映了脂质过氧化的强弱程度<sup>[23]</sup>。植物体在Cd污染下会加强叶片的膜脂过氧化产生MDA,提高植物细胞膜通透性<sup>[24]</sup>。本试验中,不同钝化剂处理对抗氧化酶活性和MDA含量的影响不同,nHAP处理下菠菜CAT、POD和SOD活性均提高,MDA含量降低,这与张伟等<sup>[25]</sup>的研究结果一致,可能是因为nHAP的应用诱导了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的升高,从而激活了抗氧化酶合成的代谢途径<sup>[26]</sup>,加入nHAP后能够有效地缓解Cd污染对菠菜的伤害,降低MDA的含量。

分析发现,CAT、POD、SOD均与pH呈正相关,其中POD与pH呈显著正相关,SOD与pH呈极显著正相关,这与杜志敏等<sup>[27]</sup>的研究结果相似。首先,这可能是因为随着土壤pH的增加,重金属活性降低,减少了重金属对土壤酶活性中心的占据及与酶分子基团的结合,进而降低了重金属对酶活性基团空间结构的破坏以及对酶催化能力及其对酶合成的抑制作用;其次,重金属活性的降低使得土壤微生物群落结构发生变化,且微生物生长繁殖增强,间接提高了土壤酶活性<sup>[28]</sup>;由于菠菜的不断生长,菠菜的根系分泌物、凋落物、腐烂根系等增多,这也间接促进了土壤酶活性的提高。相关性分析表明,土壤有效态Cd和土壤pH呈极显著负相关关系,这与武琳等<sup>[29]</sup>的研究结果一致。这可能是由于施用钝化剂后土壤pH升高,一方面使土壤中黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,从而对Cd<sup>2+</sup>的吸附力增强,促进了CdCO<sub>3</sub>和Cd(OH)<sub>2</sub>沉淀的生成<sup>[30]</sup>,生成的Cd沉淀也是施入生物炭使土壤碳酸盐结合态Cd含量升高的原因。另一方面,土壤pH升高时H<sup>+</sup>浓度减小,从而降低了H<sup>+</sup>和Cd<sup>2+</sup>在吸附位点上的竞争,使得土壤中的有机质、铁锰氧化物等与重金属的结合更紧密<sup>[31]</sup>。

## 4 结论

(1)施用纳米羟基磷灰石、巯基生物炭、纳米羟基磷灰石+巯基生物炭均可缓解Cd胁迫对菠菜的影响,促进菠菜生长,纳米羟基磷灰石+巯基生物炭的促生效果最好,纳米羟基磷灰石次之。

(2)不同钝化剂均能提高土壤pH,降低土壤有效态Cd含量,减少菠菜地上部和地下部对Cd的吸收;

施用纳米羟基磷灰石能够增加抗氧化酶活性,降低MDA含量,修复损伤细胞膜,缓解脂膜过氧化伤害。

(3)综上,纳米羟基磷灰石在一定程度上缓解了Cd污染对菠菜叶片细胞的伤害,增强了菠菜对Cd胁迫的抵抗能力,可作为缓解Cd污染对菠菜产生生理影响的钝化剂。

## 参考文献:

- [1] YANG H, ZHANG G, FU P, et al. The evaluation of *in-site* remediation feasibility of Cd-contaminated soils with the addition of typical silicate wastes[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114865.
- [2] 张连科, 刘心宇, 王维大, 等. 两种油料作物秸秆生物炭对土壤中铅的钝化修复[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(1): 166-173. ZHANG L K, LIU X Y, WANG W D, et al. Immobilization of lead in contaminated soil by biochar produced from two kind of oil crops straw[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(1): 166-173.
- [3] 张迪, 吴晓霞, 丁爱芳, 等. 生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J]. *环境化学*, 2019, 38(11): 2526-2534. ZHANG D, WU X X, DING A F, et al. Effects of hydrated lime and biochar on the bioavailability of Cd and Pb and microbial activity in a contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(11): 2526-2534.
- [4] RAJ D S S, APARNA C, REKHA P, et al. Stabilisation and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: an overview[J]. *Land Contamination & Reclamation*, 2005, 13(1): 23-48.
- [5] 张秋梅, 王惠明, 林小兵, 等. 不同土壤钝化剂对农田土壤中镉的钝化效果研究[J]. *江西农业大学学报*, 2021, 43(3): 703-710. ZHANG Q M, WANG H M, LIN X B, et al. Remediation effects of different passivators on cadmium passivation in polluted farmland[J]. *Acta Agricultural Universitatis Jiangxiensis*, 2021, 43(3): 703-710.
- [6] 叶新新, 孙波. 品种和土壤对水稻镉吸收的影响及镉生物有效性预测模型研究进展[J]. *土壤*, 2012, 44(3): 360-365. YE X X, SUN B. Reviews on the effects of rice cultivars and soil types on Cd absorption and prediction model for Cd bioavailability[J]. *Soil*, 2012, 44(3): 360-365.
- [7] 王展, 张玉龙, 虞娜, 等. 不同冻融处理土壤对镉的吸附能力及其影响因素分析[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(4): 708-713. WANG Z, ZHANG Y L, YU N, et al. Soil Cd adsorption ability under different freeze / thawing treatments and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4): 708-713.
- [8] 任洁青. 改性稻壳生物炭对镉的吸附固定作用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020. REN J Q. Study on Cd(II) adsorption and immobilization characteristics of modified rice husk-derived biochars[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [9] ZHANG X K, WANG H L, HE L Z, et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 8472-8483.
- [10] ZHANG D, DING A F. Effects of passivating agents on the availability of Cd and Pb and microbial community function in a contaminated acidic soil[J]. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103(1): 98-105.

- [11] 郑丽萍, 王国庆, 林玉锁, 等. 农用地土壤镉污染及其对蔬菜质量安全影响研究现状[C]//中国环境科学学会, 2015年中国环境科学学会学术年会论文集, 2015:547-557. ZHENG L P, WANG G Q, LIN Y S, et al. Current status of soil cadmium pollution and its impact on vegetable quality and safety[C]//Chinese Society of Environmental Sciences, Proceedings of 2015 Annual Conference of Chinese Society of Environmental Sciences, 2015:547-557.
- [12] 邵爱云, 程德义, 代静玉, 等. 巯基改性稻壳炭对水中Cd<sup>2+</sup>的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(8):1071-1079. SHAO A Y, CHENG D Y, DAI J Y, et al. Characteristics of Cd<sup>2+</sup> adsorption from water by sulfhydryl group modified rice hull biochar[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(8):1071-1079.
- [13] 谢园艳, 冯新斌, 王建旭. 膨润土联合磷酸氢二铵原位钝化修复汞污染土壤田间试验[J]. 生态学杂志, 2014, 33(7):1935-1939. XIE Y Y, FENG X B, WANG J X. *In-situ* immobilization of mercury in soil using bentonite and diammonium phosphate from a field study[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, 33(7):1935-1939.
- [14] LIU K, LV J, HE W, et al. Major factors influencing cadmium uptake from the soil into wheat plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 113:207-213.
- [15] 徐万强, 孙世友, 侯利敏, 等. 有机无机钝化剂及组合对重金属污染土壤上小白菜吸收Pb和Cd的影响[J]. 华北农学报, 2017, 32(增刊1):290-295. XU W Q, SUN S Y, HOU L M, et al. Effects of different organic and inorganic amendments and compound treatments on the absorption of Pb and Cd to cabbage in heavy metal contaminated soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2017, 32(Suppl1):290-295.
- [16] YU H Y, LIU C P, ZHU J S, et al. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: the effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209(1):38-45.
- [17] CAO X Y, HU P J, TAN C Y, et al. Effects of a natural sepiolite bearing material and lime on the immobilization and persistence of cadmium in a contaminated acid agricultural soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(22):22075-22084.
- [18] 王英杰, 邹佳玲, 杨文毅, 等. 组配改良剂对稻田系统Pb、Cd和As生物有效性的协同调控[J]. 环境科学, 2016, 37(10):4004-4010. WANG Y J, ZOU J L, YANG W T, et al. Synergetic control of bio-availability of Pb, Cd and As in the rice paddy system by combined amendments[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10):4004-4010.
- [19] 邢金峰, 仓龙, 葛礼强, 等. 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7):1271-1277. XING J F, CANG L, GE L Q, et al. Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano-hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1271-1277.
- [20] 鲁文超, 王志博, 步延鹏, 等. 纳米修复剂钝化重金属机理研究进展[J]. 化学研究, 2021, 32(4):334-347. LU W C, WANG Z B, BU Y P, et al. Research progress in the mechanism of immobilization of heavy metals by nano-remediation agents[J]. *Chemical Research*, 2021, 32(4):334-347.
- [21] 平森文, 朱政, 盛又聪, 等. 生物炭去除土壤中重金属效果主要影响因素的研究进展[J]. 现代农业科技, 2019(12):153-155, 160. PING S W, ZHU Z, SHENG Y C, et al. Research progress on main factors affecting removal of heavy metals in soil by biochar[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2019(12):153-155, 160.
- [22] 俞明宏, 王力明, 刘继, 等. 表油菜素内酯对镉胁迫下番茄幼苗生长及镉累积的影响[J]. 中国土壤肥料, 2020(3):151-156. YU M H, WANG L M, LIU J, et al. Effects of epibrassinolide on the growth and cadmium accumulation of tomato seedlings under cadmium stress [J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2020(3):151-156.
- [23] 范晶, 黄明远, 许雁霞. 盐胁迫对番茄种子萌发及叶片中丙二醛含量的影响[J]. 北方园艺, 2011(10):27-29. FAN J, HUANG M Y, XU Y X. The effects of salt stress on tomato seeds germination and malondialdehyde content in the leaf of the cultivated tomato[J]. *Northern Horticulture*, 2011(10):27-29.
- [24] 逢洪波, 张雨欣, 刘宁, 等. 镉胁迫对欧洲千里光幼苗生理生化指标的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2015, 46(4):492-496. PANG H B, ZHANG Y X, LIU N, et al. Effects of cadmium stress on physiological and biochemical indices of *Senecio vulgaris* L. seedling[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2015, 46(4):492-496.
- [25] 张伟, 黄家爱. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤中小白菜铅吸收特性和生理生化特征的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1):130-135. ZHANG W, HUANG J A. Effects of nano particle hydroxyapatite on Pb uptake, physiological and biochemical characteristics of pakchoi (*Brassia chinensis*) in Pb pollution soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(1):130-135.
- [26] 吴志庄, 王道金, 厉月桥, 等. 施用生物炭肥对黄连木生长及光合特性的影响[J]. 生态环境学报, 2015, 24(6):992-997. WU Z Z, WANG D J, LI Y Q, et al. Effects of biochar fertilizer application on growth properties and photosynthetic and physiological characteristics of *Pistacia chinensis* Bunge[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(6):992-997.
- [27] 杜志敏, 郭雪白, 甄静, 等. 磷灰石联合黑麦修复铜污染土壤研究[J]. 土壤, 2019, 51(2):330-337. DU Z M, GUO X B, ZHEN J, et al. Study on apatite combined rye on remediation of Cu contaminated soil [J]. *Soils*, 2019, 51(2):330-337.
- [28] 高秀丽, 邢维芹, 冉永亮, 等. 重金属积累对土壤酶活性的影响[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(3):331-336. GAO X L, XING W Q, RAN Y L, et al. Effects of accumulation of heavy metals in soils on enzyme activities[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(3):331-336.
- [29] 武琳, 林小兵, 刘晖, 等. 土壤调理剂对Cd污染农田土壤生物因子、有效态Cd及糙米Cd的影响[J]. 环境生态学, 2020, 2(4):78-84, 100. WU L, LIN X B, LIU H, et al. Soil biological factors, available Cd and brown rice Cd under different soil conditioners in Cd-contaminated farmland[J]. *Environmental Ecology*, 2020, 2(4):78-84, 100.
- [30] 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. LIU G S, XU Z J, ZHOU G D, et al. Studies on the character and rule of cadmium release from red soils under the action of acid rain[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(4):419-423.
- [31] 周涵君, 韩秋静, 马静, 等. 生物炭对红壤和褐土中镉形态的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(3):433-442. ZHOU H J, HAN Q J, MA J, et al. Effects of biochar on Cd forms in red soil and cinnamon soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(3):433-442.

(责任编辑:李丹)