

复配钝化剂对镉污染稻田修复效果及其对土壤质量的提升

王国兵, 易芬, 郭丽丽, 郭红岩

引用本文:

王国兵, 易芬, 郭丽丽, 郭红岩. 复配钝化剂对镉污染稻田修复效果及其对土壤质量的提升[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1000-1009.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0573>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钝化材料对农田土壤Cd形态及微生物群落的影响

兰玉书, 袁林, 杨刚, 程蓉, 石楷岐, 高本汗

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2743-2751 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0637>

生物炭固定化微生物对U、Cd污染土壤的原位钝化修复

戚鑫, 陈晓明, 肖诗琦, 张祥辉, 田甲, 勾佳磊, 卓驰夫, 罗学刚

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1683-1689 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0233>

不同钝化机制矿物对土壤重金属的钝化效果及微生物响应

任露陆, 蔡宗平, 王固宁, 叶志钧, 张艳林, 曹美苑

农业环境科学学报. 2021, 40(7): 1470-1480 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1436>

不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响

闫家普, 丁效东, 崔良, 张磊

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1842-1849 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0187>

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>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王国兵, 易芬, 郭丽丽, 等. 复配钝化剂对镉污染稻田修复效果及其对土壤质量的提升[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1000-1009.

WANG G B, YI F, GUO L L, et al. *In situ* immobilization of Cd-polluted paddy soil and improvement of soil quality by combined ameliorants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(5): 1000-1009.



开放科学 OSID

复配钝化剂对镉污染稻田修复效果及其对土壤质量的提升

王国兵¹, 易芬², 郭丽丽¹, 郭红岩^{3*}

(1. 河南省科学院地理研究所, 郑州 450052; 2. 河南省化工研究所有限责任公司, 郑州 450052; 3. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023)

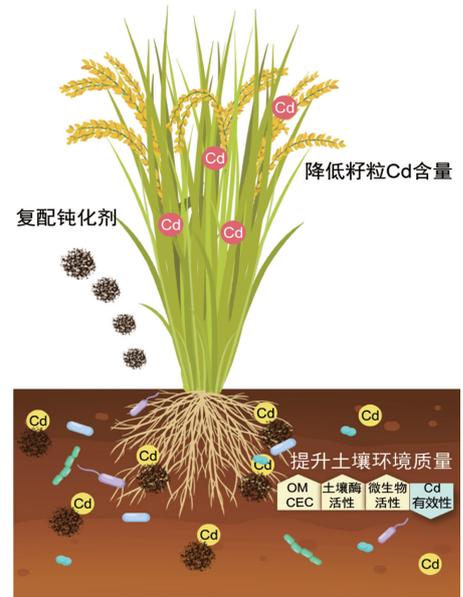
摘要:为评估复配钝化剂在真实环境下对Cd污染稻田的钝化修复效果及对土壤环境质量的影响,在安徽某地开展连续3 a的原位钝化修复实验,分析钝化剂对水稻Cd吸收、土壤理化性质、土壤酶活性、土壤微生物群落结构与功能的影响。结果表明:复配钝化剂[1%生物炭+0.2%硅肥(BS)和1%生物炭+0.2%石灰(BL)]显著降低土壤中DTPA提取态Cd含量(29.4%~40.1%);复配钝化剂可使水稻籽粒Cd含量降低60%以上,优于2%的单独生物炭处理,且对水稻产量无不利影响。复配钝化剂使土壤pH、有机质含量(OM)、阳离子交换量(CEC)分别增加了0.77~1.25个单位、13.5%~52.0%、8.4%~38.5%,有效改善了土壤环境质量。土壤脲酶、磷酸酶、FDA水解酶的活性随着BS的施加分别提升了31.3%、38.7%、33.1%。同时,钝化剂还通过改变土壤理化性质(pH、CEC、DTPA提取态Cd含量等)显著改变了土壤微生物群落结构,但对微生物多样性无显著性影响,表明修复后土壤微生物群落生态系统稳定。微生物功能预测表明与碳代谢、能量代谢等新陈代谢相关基因簇的丰度在BS处理下明显提高,证明复配钝化剂降低了重金属的毒性,增加了土壤微生物活性。综上,复配钝化剂BS不仅可以实现Cd污染稻田的原位钝化修复,而且可以有效改善土壤环境质量,提升土壤生态功能。

关键词:复配钝化剂;Cd污染稻田;原位钝化修复长效性;微生物群落;土壤环境质量

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1672-2043(2024)05-1000-10



doi:10.11654/jaes.2023-0573

In situ immobilization of Cd-polluted paddy soil and improvement of soil quality by combined ameliorants

WANG Guobing¹, YI Fen², GUO Lili¹, GUO Hongyan^{3*}

(1. Institute of Geographical Sciences, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450052, China; 2. Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The goal of the study was to assess the impact of combined ameliorants on Cd immobilization and soil environmental quality. A

收稿日期:2023-07-18 录用日期:2023-11-13

作者简介:王国兵(1989—),男,河南清丰人,博士,助理研究员,主要从事土壤修复与安全利用研究。E-mail:wgb0208@163.com

*通信作者:郭红岩 E-mail:hyguo@nju.edu.cn

基金项目:江苏省重点研发计划项目(BE2021706);河南省科学院基本科研费项目(220601096,230601077)

Project supported: Jiangsu Provincial Key Research and Development Program (BE2021706); Fundamental Research Funds of Henan Academy of Sciences(220601096,230601077)

three-year field experiment was carried out in Anhui Province to investigate the effects of combined ameliorants on Cd uptake by rice, soil properties, enzyme activities, microbial community and function in a Cd-polluted paddy soil. The combined ameliorants (BS means 1% biochar+0.2% silicon fertilizer, BL means 1% biochar+0.2% lime) significantly reduced the concentrations of DTPA extractable Cd by 29.4%–40.1%. Similarly, combined ameliorants reduced Cd content in rice grains by more than 60% without reducing yields, and the immobilization efficiencies were higher than with 2% biochar treatment. The application of combined ameliorants also increased soil pH (0.77–1.25 units), organic matter (13.5%–52.0%), and cation exchange capacity (8.4%–38.5%), which effectively improved the soil environmental quality. In addition, the urease, phosphatase and FDA hydrolase activities were improved by 31.3%, 38.7%, and 33.1% with BS application, respectively. Furthermore, such amendments significantly altered the soil microbial structure by changing soil properties (pH, CEC, DTPA extractable Cd, etc.), but had no effect on microbial diversity, reflecting the stability of the soil microbial community's ecosystem. Furthermore, microbial function prediction showed a significant increase in the abundance of gene clusters such as carbon metabolism following BS treatment, resulting in reduced heavy metals toxicity and increased soil microbial activity. Thus, combined ameliorants (particularly BS) can effectively immobilize Cd-polluted paddy soil, improving both soil environmental quality and ecological function.

Keywords: combined ameliorants; Cd-polluted paddy soil; long-term stability of *in situ* immobilization; microbial community; soil environmental quality

水稻作为世界上最主要的粮食作物之一,供养了全球近一半人口。但在我国水稻主产区,如湖南、安徽等地,金属采矿、冶炼、农业生产等人类活动引起了严重的土壤重金属污染。土壤中的重金属通过生物富集作用在植物内富集、转化,进而影响粮食质量和危害人体健康^[1]。因此,重金属污染稻田的安全利用对保障我国粮食安全和人体健康具有重要的意义。

生物炭比表面积大、孔隙率高,并且含大量的含碳基团和矿物养分,可通过吸附、沉淀、络合、离子交换等作用钝化土壤中的重金属^[2]。因此,生物炭被广泛应用于重金属污染土壤的钝化修复。前期研究发现椰壳生物炭可有效钝化修复碱性Cd污染土壤,可使小麦地上部Cd含量降低69.6%^[3];5%施加量的松枝生物炭使绿豆地上部Cd含量降低了81.9%^[4]。但是生物炭的钝化修复效率很大程度上依赖于其施加量,生物炭的施加量一般都较大,通常在2%~5%(m/m),甚至高达10%~15%^[5],这使其不适用于大规模污染耕地的修复,而且过量的生物炭也会对土壤环境和植物产生负面影响,并导致有毒物质(重金属、多环芳烃等)在土壤中积累^[6]。

研究人员已经认识到生物炭过量施用问题,并建议施用量不宜超过1%^[7]。将有机和无机钝化材料复配,不仅可以提升钝化修复效率,而且能够克服单一钝化剂施用量大或需反复施用,以及土壤结构破坏等问题,从而达到协同增效的修复目的。这已成为土壤钝化修复技术领域的研究重点和发展趋势^[8]。如5%的生物炭与沸石复配处理使土壤中有效态Pb、Cd含

量分别降低了32.7%、26.7%,并且显著降低青菜对Pb、Cd的吸收^[9]。石灰类材料可通过提高土壤pH,促进重金属在土壤中的吸附、络合、沉淀等行为,被广泛应用于酸性重金属污染土壤的钝化修复^[10]。前期研究表明,1%的硅肥可长效钝化Cd污染菜地,连续10a将芦蒿Cd含量降低至我国食品限量标准以下,并且显著改善土壤环境^[11]。因此,本研究在前期工作的基础上,研究生物炭复配硅肥/石灰对Cd污染稻田的钝化修复效果。

此外,钝化剂的施加在降低粮食作物对重金属吸收的同时,也可能对农田环境质量产生负面影响。一般而言,钝化材料多呈强碱性,大量外源物质的施加,可能破坏土壤化学平衡,从而对生态系统造成负面影响^[6]。然而,以往对修复效果的评价,大多集中于重金属生物有效性和农产品质量安全,较少关注土壤环境质量,尤其是土壤微生物学性质的变化。理想的钝化剂在良好的修复效果的基础上,还能有效改善土壤性质,提升土壤生态功能以维持土壤的可持续发展^[12]。因此,对污染农田修复效果的评估不仅要关注重金属污染风险程度及农产品质量安全,还应该关注修复后的土壤环境质量。

在安徽铜陵某重金属Cd污染稻田中,开展为期3a的田间原位钝化修复试验。通过监测钝化剂对水稻Cd吸收、Cd生物有效性及土壤理化性质、土壤酶活性、土壤微生物群落和功能的影响,综合评估生物炭复配硅肥/石灰钝化效果的长期稳定性及对土壤环境质量的影响,以期为重污染土壤的原位钝化修复技术的推广应用提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试验地点和设置

试验地点在安徽省铜陵市义安区某村,位于我国著名的有色金属矿区,该地属于亚热带季风气候,年均降雨量为1 346 mm,年均气温为16.2 ℃。矿山废水排入水体后,随着灌溉进入农田土壤,造成严重的重金属污染。目前随着绿色矿山建设、遗留尾矿库全面整治、水环境综合治理和修复等工作的推进,重金属污染加重趋势得到了初步遏制^[13]。试验地点土壤类型为水耕人为土,土壤pH为5.78,有机质(OM)含量为21.25 g·kg⁻¹,阳离子交换量(CEC)为12.08 cmol·kg⁻¹,总氮、总磷含量分别为425.25、336.28 mg·kg⁻¹。土壤中重金属Cd含量为1.64 mg·kg⁻¹,超过我国农用地土壤污染风险筛选值(0.4 mg·kg⁻¹,5.5<pH≤6.5,GB 15618—2018)。

钝化材料为椰壳生物炭,购自于湖南德班活性炭有限公司,椰壳在厌氧条件下450 ℃热解3 h制备并研磨至100目,生物炭pH 9.38,比表面积493.44 m²·g⁻¹,孔体积0.30 cm³·g⁻¹,平均孔径2.45 nm。椰壳生物炭Cd含量为1.76 mg·kg⁻¹,低于肥料中有毒有害物质的限量要求(GB 38400—2019)。硅肥购自于湖南益众农业科技有限公司,石灰为当地市售。硅肥的主要成分包括SiO₂(>35%)、CaO(>40%)、MgO(>8%)和ZnO(>0.5%),pH为10.5;而石灰则主要由CaO(>90%)组成,pH为12.4。

在试验地点设置5 m×4 m的小区,小区用田埂分割,并用塑料布覆盖,防止不同处理间相互影响。设置4个处理组:未处理组(CK)、生物炭处理组(B,按照耕作层土壤质量的2%一次性施加)、生物炭复配硅肥处理组(BS,1%生物炭+0.2%硅肥)、生物炭复配石灰处理组(BL,1%生物炭+0.2%石灰),每个处理3个平行。钝化剂均匀施加到土壤表层,并充分与耕作层土壤混合。灌水静置平衡2周后,再种植水稻,水稻品种是“桂朝二号”,6月份移栽种植,10月份收获。化肥(三元复合肥:N:P₂O₅:K₂O=15:15:15)施用量为每667 m² 50 kg,基肥、蘖肥、穗肥的比例为2:1:1。水稻生长期间保持3~5 cm的淹水,在水稻进入蜡熟期后自然落干。

1.2 样品采集与测定

在每年水稻收获后,按照五点采样法分别采集每个小区土壤样品,将样品分为两个部分:其中一部分带回实验室风干后用于土壤理化性质的测定;另一部

分利用干冰运输至实验室,并冷冻在-80 ℃冰箱,用于土壤微生物群落分析。利用DTPA(二乙烯三胺五乙酸)提取法评价土壤重金属Cd的生物有效性^[14]。称取10 g土壤置于100 mL三角瓶中,加入50 mL去离子水,振荡1 h,然后静置1 h,利用pH计测定土壤pH值。利用重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法测定土壤OM含量(NY/T 1121.6—2006)。采用乙酸铵交换法测定土壤CEC。土壤和钝化剂中重金属Cd含量利用HNO₃-HClO₄(3:1,V/V)消解后,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,PerkinElmer,美国)测定^[15]。土壤蔗糖酶采用3,5-二硝基水杨酸比色法测定;土壤脲酶活性采用靛酚蓝比色法测定;土壤磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定^[16];以荧光素二乙酸酯(FDA)为底物,利用分光光度法测定土壤FDA水解酶活性^[17]。

水稻在成熟期收获,每个小区分别人工收割、脱粒,称量记录水稻产量。植物样品分为根、秸秆和籽粒,各部位经自来水清洗后,再用去离子水清洗。样品在65 ℃条件下烘干后使用不锈钢研磨机粉碎成粉,利用HNO₃-HClO₄(4:1,V/V)消化,使用ICP-MS分析水稻组织中Cd的含量^[18]。

1.3 土壤微生物群落结构的测定与分析

在钝化剂施加3 a后,采集土壤样品,利用高通量测序技术分析土壤微生物群落结构。使用DNeasy PowerSoil试剂盒(QIAGEN)按照说明书提取土壤总DNA,并利用341F和518R引物扩增微生物16S rRNA基因的V3区。扩增产物利用EZNA Gel Extraction试剂盒(Omega)进行纯化。建库后,由南京易基诺环保科技有限公司的Ion Torrent S5(Life Technologies, USA)平台进行高通量测序。

测序获得的原始序列利用VSEARCH进行后续处理分析,去除低质量序列后,按照97%的相似性进行聚类,得到OTU(Operational Taxonomic Units)的代表序列,并去除嵌合体^[19]。将获得的代表序列与SILVA ribosomal RNA gene数据库比对进行物种注释^[20],统计每个样品的OTU丰度信息,计算微生物的α多样性指数(Shannon指数)。基于16S rDNA序列,利用R语言的Tax4fun2 package预测土壤微生物的功能基因^[21],参考KEGG(Kyoto encyclopedia of genes and genomes)数据库,获得KO(KEGG Orthology)功能的丰度预测表及KEGG代谢途径(KEGG pathway)丰度表。

1.4 数据处理与分析

采用SPSS 19.0软件(IBM)对样品的土壤基本理化

性质、植物生物量、重金属含量、微生物 α 多样性指数等进行单因素方差分析(One-Way ANOVA analysis),并利用Origin 8.1进行可视化绘图。利用R语言的“corplot”分析土壤理化性质与水稻重金属含量的相关关系;使用“Vegan”进行主坐标分析(PCoA),以评价土壤微生物的 β 多样性;冗余分析(RDA)用于探讨环境因素对微生物群落结构的影响,并利用“Vegan”包的“Adonis”功能进行置换多元方差分析(PERMANOVA),以评估环境因素对微生物 β 多样性的影响^[11]。土壤微生物预测功能基因的丰度用热图表示。

2 结果与分析

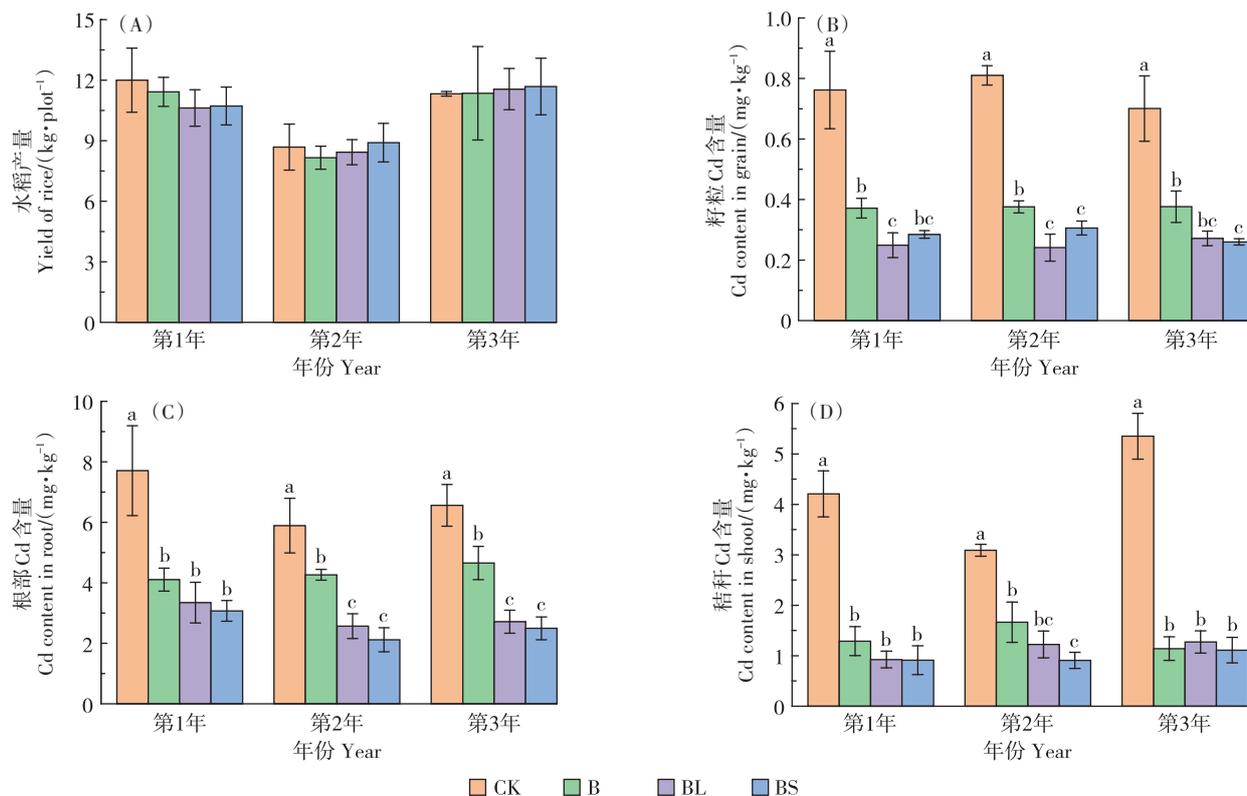
2.1 钝化剂对水稻产量和Cd吸收的影响

在钝化剂施加后,连续3 a跟踪监测钝化剂对水稻产量和Cd吸收的影响。结果显示,钝化剂显著降低水稻根、秸秆和籽粒对Cd的吸收,且对水稻的产量无不利影响(图1)。其中,生物炭施加使水稻籽粒Cd含量从0.70~0.81 mg·kg⁻¹显著降低至0.37~0.38 mg·

kg⁻¹。而BL和BS处理后,水稻籽粒Cd含量分别降低至0.24~0.27 mg·kg⁻¹和0.26~0.31 mg·kg⁻¹,钝化修复效果优于单独生物炭处理(图1B)。同样地,B、BL、BS处理下水稻根部Cd含量分别降低了27.6%~46.7%、56.4%~59.7%、60.1%~64.0%(图1C),秸秆Cd含量则分别降低了46.1%~78.7%、60.4%~78.0%、70.6%~79.2%(图1D)。

2.2 钝化剂对土壤理化性质和土壤Cd生物有效性的影响

利用DTPA提取法评价土壤重金属Cd的生物有效性,钝化剂的施加显著降低了DTPA提取态Cd含量(图2A)。在第1年,B、BL和BS处理分别将DTPA提取态Cd含量降低至0.54、0.43、0.49 mg·kg⁻¹,显著低于CK处理(0.69 mg·kg⁻¹)。在第2年和第3年,钝化剂在降低土壤Cd生物有效性方面依然稳定。其中BL和BS处理下土壤中DTPA提取态Cd含量分别降低了36.8%~40.1%、31.9%~33.1%,显著优于B处理。皮尔逊相关分析表明DTPA提取态Cd含量与植物组



不同字母代表处理组间存在显著性差异, $P < 0.05$ 。CK: 未处理组; B: 生物炭处理组; BL: 生物炭+石灰处理组; BS: 生物炭+硅肥处理组。下同。Different letters indicate that the difference is significant at 0.05 level using LSD test. CK: control group, B: biochar treatment, BL: biochar + lime treatment, BS: biochar + silicon fertilizer treatment. The same below.

图1 不同钝化剂处理下的水稻产量、籽粒Cd含量、根部Cd含量和秸秆Cd含量

Figure 1 Effects of amendments on the yield of rice, Cd content in grain, root, and shoot

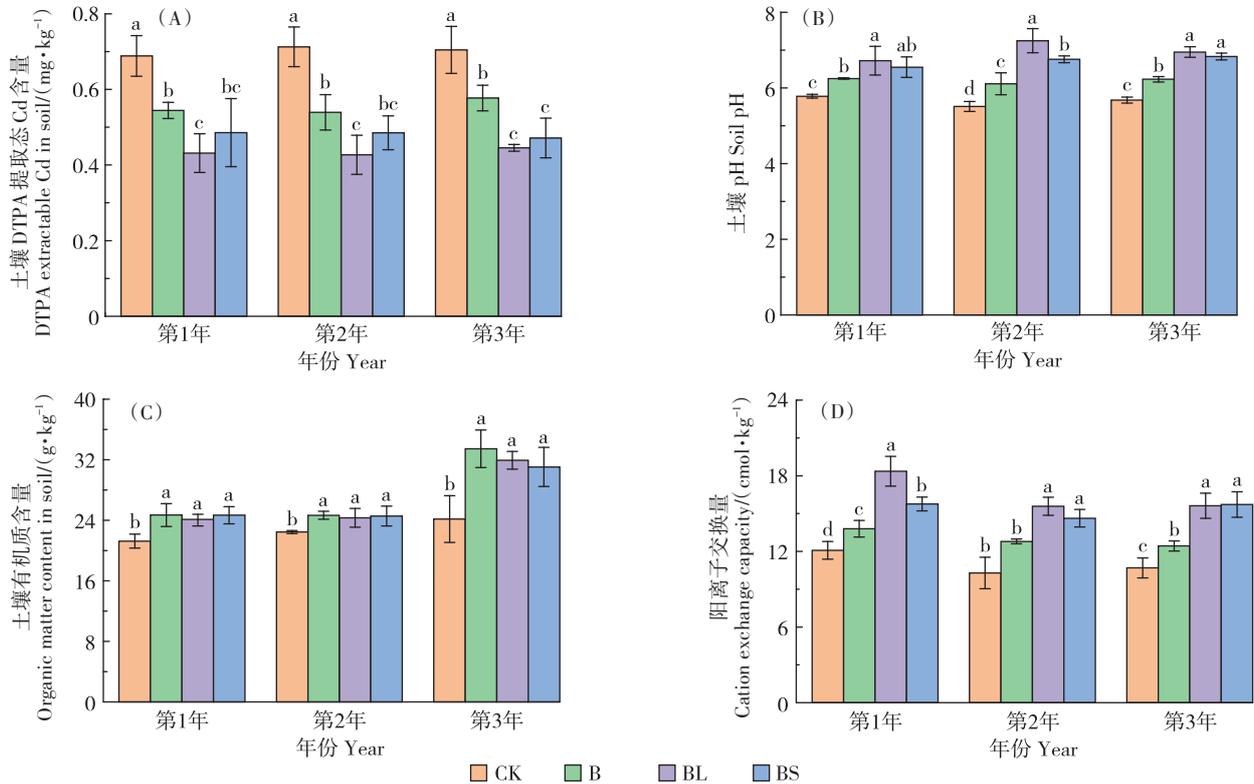


图2 不同钝化剂处理下的土壤DTPA提取态Cd含量、土壤pH、有机质含量、阳离子交换量

Figure 2 Effects of amendments on DTPA extractable Cd content in soil, soil pH, organic matter, cation exchange capacity

织(根、秸秆、籽粒)Cd含量呈正相关关系($P < 0.001$, 图3),表明钝化剂的施加降低了土壤Cd的生物有效性,减少了水稻对Cd的吸收。

待修复的土壤呈酸性,而钝化剂的施加显著增加了土壤pH(图3B)。在3a修复期间,BL处理对土壤pH升高最为显著,增加了0.94~1.74个单位;其次是BS处理,土壤pH增加了0.77~1.25个单位;B处理使土壤pH增加了0.47~0.60个单位。土壤pH与DTPA提取态Cd含量呈显著负相关关系($P < 0.01$,图3)。由于石灰和硅肥呈强碱性,复配钝化剂对土壤pH的提升作用大于单独生物炭处理,钝化修复效率同样优于单独生物炭处理。

土壤CEC和土壤OM含量在钝化剂处理下显著增加(图2C、图2D)。在3a试验期间,B处理土壤CEC增加了14.2%~16.9%,而BL和BS的施加则使土壤CEC增加了13.5%~52.0%。钝化剂的施加同样使土壤OM含量提高了8.4%~38.5%。土壤CEC($P < 0.01$)、OM含量($P < 0.01$)与DTPA提取态Cd含量呈显著负相关关系,与水稻各组织Cd含量也呈显著负相关关系($P < 0.01$,图3)。因此可以推断,钝化剂的施加可通过改变土壤理化性质(pH、CEC、OM)降低重金属

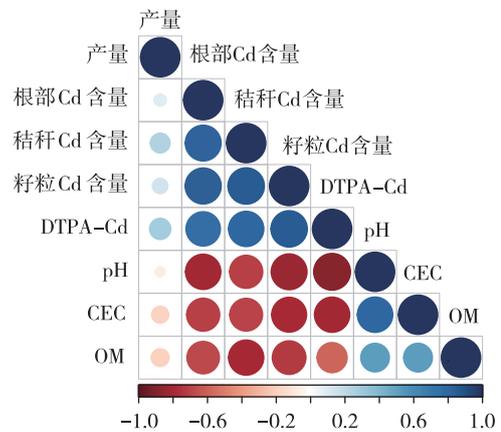


图3 水稻组织Cd含量与土壤理化性质和DTPA提取态Cd的相关性矩阵

Figure 3 Matrix of correlations between Cd accumulation by rice and soil properties. Correlation coefficients(r values) are indicated by different colors

的生物有效性,从而降低植物对重金属的吸收。

2.3 钝化剂对土壤酶活性的影响

土壤酶是参与有机物分解和养分循环的关键成分,是土壤肥力、生产力评价的一项重要内容。与CK相比,BS处理显著增加了土壤脲酶、磷酸酶和FDA水

解酶的活性,分别增加了31.3%、38.7%、33.1%(表1)。同样,生物炭的施加增加土壤脲酶、磷酸酶和FDA水解酶的活性,分别增加了37.7%、44.1%、25.8%。而BL处理,仅增加了土壤脲酶的活性(27.4%),对其他土壤酶活性无显著影响。以上结果表明,BS或B处理在提升土壤酶活性方面较BL处理表现出明显优势。

2.4 钝化剂对土壤微生物群落结构和功能的影响

高通量测序结果显示从12个土壤样品中共获得79 197条16S rDNA序列。经过二次采样抽平后,每个样本选择3 600条序列进行后续分析。稀疏曲线显示当抽样量达到60%后,细菌丰富度趋于饱和,证明在此测序深度下可以代表土壤中真实细菌群落。在门水平上,不同处理土壤微生物组成无明显差异(图4A),主要由Proteobacteria(34.7%~36.6%)、Acidobacteria(9.5%~12.9%)、Actinobacteria(9.8%~13.5%)、Chloroflexi(11.2%~3.8%)、Gemmatimonadetes(4.1%~5.3%)、Bacteroidetes(1.8%~2.8%)和Nitrospirae(4.0%~5.4%)组成。但PCoA分析表明,钝化剂处理与CK处理的土壤微生物群落结构具有明显差异(图5A)。RDA分析表明,微生物群落结构的变化主要由环境因素(如土壤pH、OM、CEC、DTPA提取态Cd)变

化引起(图5B)。PERMANOVA分析进一步表明,DTPA提取态Cd($P<0.01$)、pH($P<0.01$)和CEC($P<0.05$)显著改变了微生物群落结构。但是,钝化剂的施加对土壤微生物多样性(Shannon)指数无显著性影响(图4B)。

基于细菌16S rDNA基因序列,利用Tax4fun2预测微生物功能基因,评价钝化剂对土壤微生物功能的影响。在KEGG的level 3水平上,钝化剂的施加增加了土壤微生物碳代谢、能量代谢、氨基酸代谢等相关基因簇的丰度(图6)。如BS处理下,氨基糖和核苷酸糖代谢、氨基酸合成、半胱氨酸和蛋氨酸代谢、氧化磷酸化、原核生物碳固定途径、三羧酸循环等基因簇的丰度显著提高。BL处理增加了土壤微生物磷酸戊糖途径,氨基糖和核苷酸糖代谢,糖酵解/糖原异生,甘氨酸、丝氨酸和苏氨酸代谢等新陈代谢途径相关基因的丰度。B处理增加了酪氨酸代谢、硫代谢、乙醛酸盐和二羧酸盐代谢等相关基因的丰度。

3 讨论

3.1 钝化剂对土壤Cd有效性的影响及潜在钝化机制

土壤中重金属的生物有效性是植物吸收重金属

表1 不同钝化剂对土壤酶活性的影响

Table 1 Effects of amendments on soil enzyme activities

酶Enzyme	CK	B	BL	BS
蔗糖酶 Sucrase/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	0.84±0.15	0.81±0.15	0.99±0.17	1.00±0.18
脲酶 Urease/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	0.25±0.03b	0.35±0.03a	0.31±0.01a	0.33±0.04a
磷酸酶 Phosphatase/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	2.07±0.18b	2.98±0.02a	1.86±0.23b	2.87±0.49a
FDA水解酶 FDA hydrolase/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	18.73±1.48b	23.55±1.94a	21.28±3.24ab	24.92±4.68a

注:同行不同字母代表处理组间存在显著性差异, $P<0.05$ 。

Note: Different letters in a row indicate that the difference is significant at 0.05 level using LSD test.

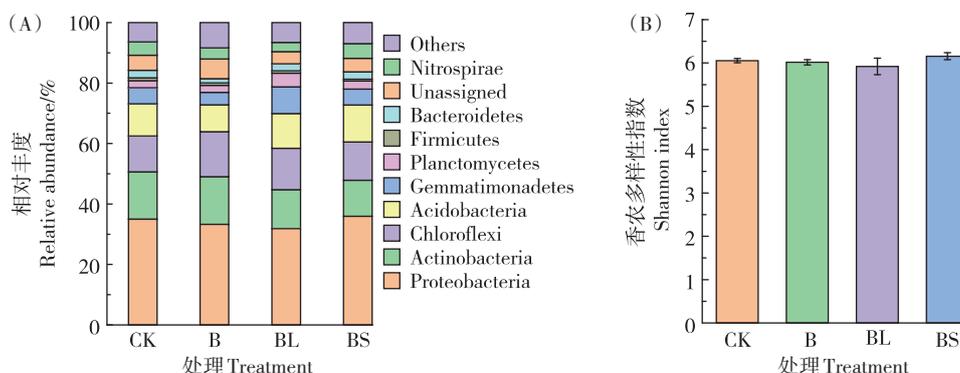


图4 不同钝化剂处理下土壤细菌在门水平上的分布与土壤微生物香农(Shannon)多样性指数

Figure 4 Effects of amendments on the relative abundance of soil bacterial community at phyla level, Shannon's diversity index across four compartments of amended soil

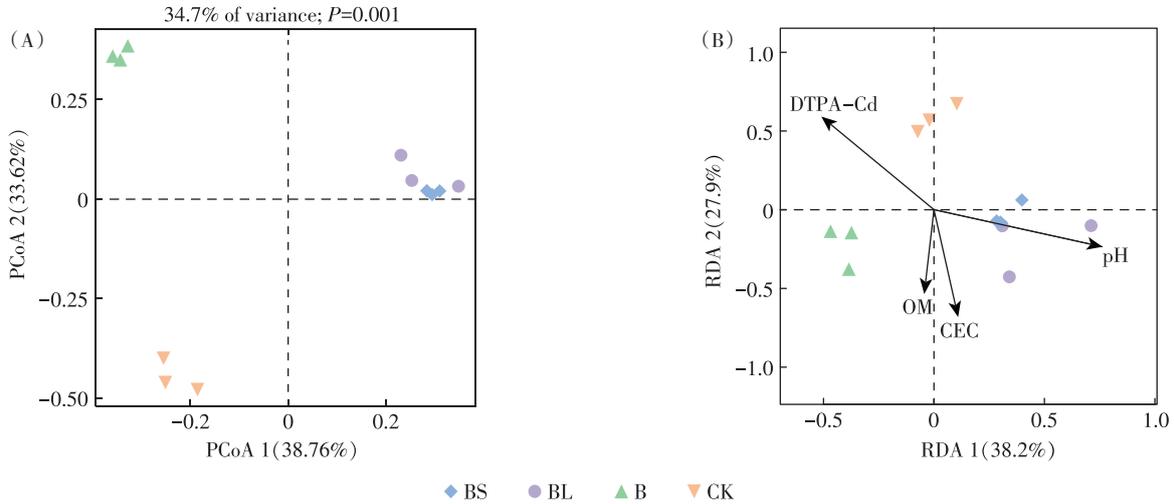


图5 基于 Bray-Curtis 矩阵的细菌群落结构的PCoA分析和微生物群落结构与环境因子的RDA分析
 Figure 5 Principal coordinate analysis of the bacterial community structure derived from a Bray-Curtis dissimilarity matrix, and redundancy analysis showing correlations between bacterial community structure and environmental factors

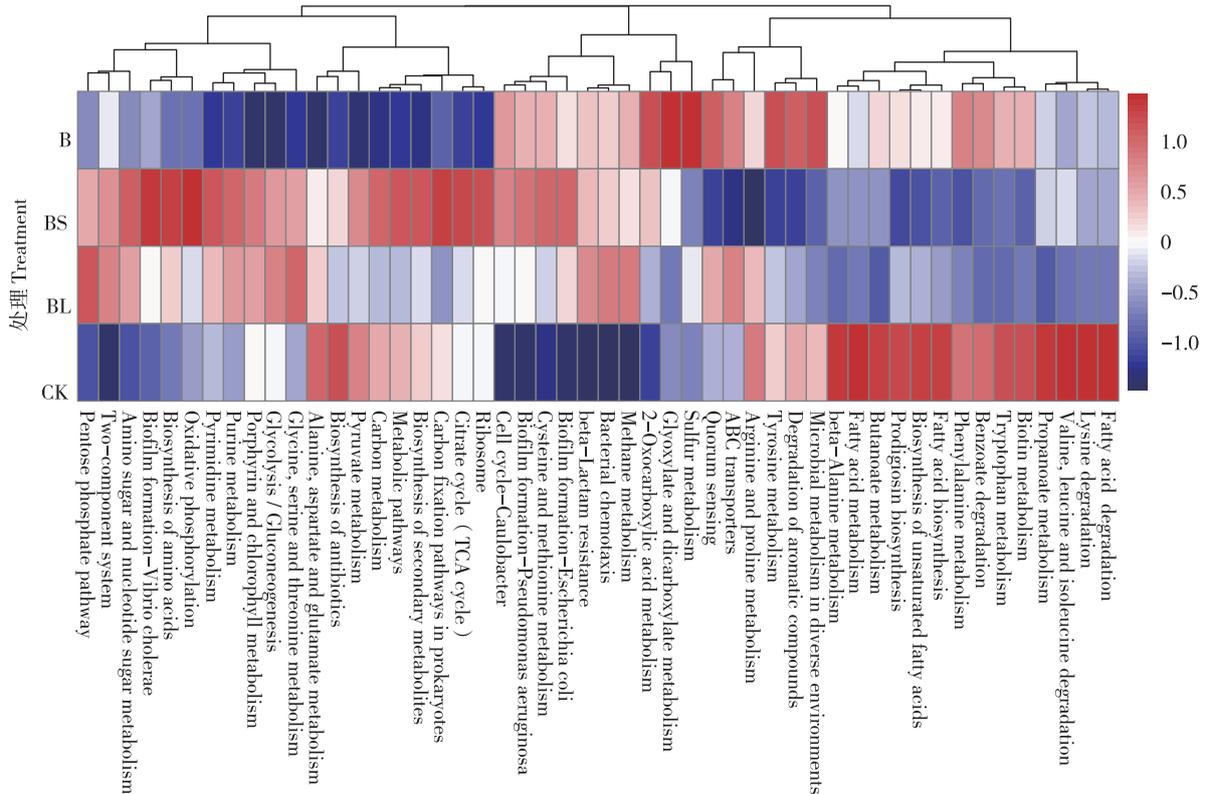


图6 不同钝化剂处理下土壤微生物预测功能基因三级代谢通路热图
 Figure 6 Heat map of the relative abundance of functional categories (top 50) predicted by Tax4fun2 (level 3) for the CK, B, BL and BS soil samples

的关键因素^[22]。复配钝化剂的施加显著降低了土壤中DTPA提取态Cd含量,从而降低水稻对重金属Cd的吸收,且钝化修复效果优于单独生物炭处理。土壤pH是影响Cd生物可利用性的关键因素之一,Cd在土壤中的吸附和沉淀强烈依赖于pH^[10]。土壤pH的升

高可能导致土壤颗粒带负电,从而增强对金属阳离子的吸附或沉淀^[11]。随着土壤pH的提高,OH⁻的浓度增加,促进了金属离子的水解,形成水解产物(MOH⁻),而MOH⁻更易被土壤吸附^[10]。因此,土壤pH与DTPA提取态Cd含量呈显著负相关关系($P < 0.01$,图3),表

明钝化剂的施加通过增加土壤pH,降低重金属的生物有效性。由于石灰和硅肥呈强碱性,复配钝化剂对土壤pH的提升作用大于单独生物炭处理,钝化修复效率同样优于单独生物炭处理。同样地,土壤CEC的增加意味着土壤对阳离子态的重金属吸附能力的增加^[23],土壤OM可通过螯合和络合作用吸附重金属^[24]。因此,钝化剂的施加可以通过增加土壤CEC和OM含量,降低重金属的生物有效性,从而降低植物对重金属的吸收。

此外,生物炭的钝化机理还可能包括静电吸附、离子交换、沉淀、络合、物理吸附等作用^[25]。生物炭表面的多孔结构为重金属的吸附提供了位点,表面的高电负性可促进重金属在生物炭表面的静电吸附,而丰富的含氧官能团(如—OH、—COOH、—C=O—等)可与重金属形成稳定的络合物^[5]。硅肥和石灰富含的Ca²⁺和Mg²⁺可与土壤中的重金属起到拮抗作用,并通过在根系表面的竞争吸附和共沉淀作用,防止植物对重金属的吸收^[11]。硅肥中的硅元素可促使重金属与硅酸盐间的共沉淀,将Cd区隔在根系细胞的细胞壁上,抑制植物对Cd的吸收和转运,并降低Cd转运基因的表达,从而减少植物对Cd的吸收^[26]。因此,复配钝化剂的钝化效果显著优于单独生物炭处理,水稻中Cd含量显著低于单独生物炭处理。更重要的是复配钝化剂的施加量和成本几乎是单独生物炭的一半。

3.2 钝化剂的长效稳定性

钝化修复并未降低土壤重金属的总量,钝化剂在环境中很可能随时间而老化^[27]。部分研究通过持续施加钝化剂以保证修复效果,但钝化剂过量施加很可能破坏土壤结构和土壤生物化学循环,降低土壤生产力,最终影响粮食安全和品质^[28]。此外,有些钝化材料中的有毒物质随之在土壤中积累,对土壤的可持续性产生不利影响^[29]。因此,钝化剂的长效稳定性对钝化修复的实践尤为重要^[27]。Wu等^[30]开展了一项为期3a的实验,表明复配钝化剂(石灰石和海泡石)对重金属的钝化效率随时间的增加而降低;Cui等^[28]评估了磷石灰(1%)、生物炭(3%)、石灰(0.2%)的稳定性,结果显示这些材料的钝化效果在第3年迅速降低,且植物无法正常生长;小麦秸秆生物炭(4 kg·m⁻²,约1.5%)在5a的修复中保持良好的Cd和Pb的钝化效果^[31]。到目前为止,钝化剂的长效稳定性研究仍然欠缺,不足以评价钝化修复技术的长期稳定性,故对其实际应用仍缺少借鉴意义^[32]。本试验通过连续3a的田间研究表明复配钝化剂可以稳定高效降低水稻对

重金属的吸收。同时在此基础上,仍需对试验样地进行更长期的监测(>5 a),以评估复配钝化剂在野外真实环境中的长期稳定性。

3.3 钝化剂对土壤环境质量和土壤微生物活性的影响

OM在农田土壤中起着至关重要的作用,如养分循环、土壤团聚体形成、水分保持、生物多样性维持等,OM含量很大程度上决定了土壤质量^[33]。OM含量的增加可以促进土壤微生物的数量和活性,改善土壤结构^[34]。同样地,CEC的增加意味着土壤对水分、营养物质储存能力和土壤生产力的提高,是评价土壤肥能力和重金属有效性的重要依据^[35]。钝化剂(尤其是复配钝化剂)的施加显著增加了土壤OM含量和CEC,表明复配钝化剂不仅可以增加生物炭钝化修复效果,降低水稻对重金属的吸收,而且可以改变土壤理化性质,提高土壤环境质量。

土壤酶在土壤生物地球化学循环、土壤结构的维持、污染物的解毒与代谢等方面起着重要的催化作用,是评价土壤肥力及生态环境质量的重要指标^[36]。土壤脲酶催化尿素水解生成氨和碳酸,与土壤微生物数量、OM含量、有效氮和速效磷含量等呈正相关关系^[37]。磷酸酶主要用于催化土壤有机磷化合物矿化,加速有机磷的脱磷速度,磷酸酶积累对土壤磷营养的有效性具有重要作用^[38]。土壤FDA水解酶活性包括脂酶、蛋白酶、脂肪酶等活性,其与总碳、总氮、全磷等土壤养分指标关系密切,表征系统OM的转化和微生物的活性,是土壤健康质量的生物学指标之一^[17]。土壤酶活性与土壤重金属的污染程度具有明显的相关性。本研究表明,BS和B处理显著提升了土壤脲酶、磷酸酶和FDA水解酶的活性,表明生物炭与硅肥复配可以有效改善土壤肥力及生态环境质量。

3.4 钝化剂对土壤微生物群落结构和功能的影响

作为土壤环境质量的指标,土壤微生物在物质循环、能量转化、养分转化和循环中起着重要作用^[39]。土壤微生物对重金属污染具有极强的敏感性,可以作为土壤修复过程中生态压力的敏感指标。通过分析钝化剂对土壤微生物群落和功能的影响,可以综合评估钝化修复的环境效益^[5]。土壤pH可以直接改变土壤微生物的生理状况和生态位,是构建土壤细菌群落的关键因素^[11]。pH还可以通过调节土壤养分的生物可利用性间接影响微生物群落结构^[40]。重金属通过影响耐性或者敏感性微生物的生殖和响应,进而改变微生物的组成^[41]。有效态的重金属更易被周围的微生物利用,进而影响微生物的生长和发育,因此重金

属的有效态含量显著影响微生物的群落结构^[42]。同样地,CEC与土壤养分、水分和阳离子的吸附等密切相关,是影响微生物群落结构的关键因子。因此,高通量测序结果表明,钝化剂的施加通过改变DTPA提取态Cd含量、pH、CEC等土壤性质改变了微生物群落结构。但是,钝化剂施加对土壤的微生物多样性指数无显著影响(图4B),表明修复后的土壤的微生物生态系统和功能具有稳定性^[43]。

新陈代谢是微生物最主要的功能代谢途径,在有机质代谢、维持微生物的基本生命活动等方面发挥着重要作用,对土壤生态系统功能具有重要意义^[44]。微生物功能基因预测结果显示,复配钝化剂,尤其是BS的施加显著增加了碳代谢、氨基酸代谢、能量代谢等新陈代谢相关通路的基因丰度,表明微生物活性提高,土壤环境质量和功能得到改善^[44]。以上研究结果表明,复配钝化剂,尤其是BS,不仅可以长效钝化土壤中重金属Cd,提升土壤环境质量,而且可以增强土壤酶活性,促进微生物代谢,有效改善土壤微生物功能。

4 结论

3 a的田间原位钝化修复试验表明,复配钝化剂BS(1%生物炭+0.2%硅肥)的施加可显著长效降低水稻对Cd的吸收,且对水稻产量无不利影响。复配钝化剂的施加还增强了土壤酶活性,刺激了土壤微生物的新陈代谢,从而改善土壤环境质量并提升土壤生态功能。上述表明,复配钝化剂BS在Cd污染稻田钝化修复方面具有较大推广应用潜力,可为我国重金属污染土壤的安全利用提供支撑。

参考文献:

- [1] ZHAO F J. Strategies to manage the risk of heavy metal (loid) contamination in agricultural soils[J]. *Frontiers of Agricultural Science*, 2020, 7(3):333.
- [2] SUI F, WANG J, ZUO J, et al. Effect of amendment of biochar supplemented with Si on Cd mobility and rice uptake over three rice growing seasons in an acidic Cd-tainted paddy from central south China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709:136101.
- [3] 张庆泉,尹颖,杜文超,等. 碱性Cd污染农田原位稳定化修复研究[J]. 南京大学学报:自然科学版, 2016, 52(4):601-608. ZHANG Q Q, YIN Y, DU W C, et al. Stabilization of cadmium in alkaline soil[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences)*, 2016, 52(4):601-608.
- [4] 王鲁兴,纪晓阳,邓晓燕,等. 松枝生物炭对Cd污染土壤钝化修复的研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2022, 43(2):32-38. WANG L X, JI X Y, DENG X Y, et al. Study on the passivation remediation of cadmium-contaminated soil by pine branch biochar[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2022, 43(2):32-38.
- [5] SHAABAN M, VAN ZWIETEN L, BASHIR S, et al. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228:429-440.
- [6] KUMPIENE J, ANTELO J, BRÄNNVALL E, et al. *In situ* chemical stabilization of trace element-contaminated soil: field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field: a review[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100:335-351.
- [7] WANG Y, LIU Y, ZHAN W, et al. Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: challenges and recommendations[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 729:139060.
- [8] HE D, CUI J, GAO M, et al. Effects of soil amendments applied on cadmium availability, soil enzyme activity, and plant uptake in contaminated purple soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654:1364-1371.
- [9] 丁爱芳,刘存丽,吴晓霞. 生物炭与沸石复配对碱性土壤铅镉有效性的影响[J]. 土壤通报, 2023, 54(2):454-461. DING A F, LIU C L, WU X X. Effects of biochar and its mixture of zeolite on availability of lead and cadmium in alkaline soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2023, 54(2):454-461.
- [10] MAHAR A, WANG P, ALI A, et al. Impact of CaO, fly ash, sulfur and Na₂S on the (im) mobilization and phytoavailability of Cd, Cu and Pb in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134(P1):116-123.
- [11] WANG G, ZHANG Q, DU W, et al. *In-situ* immobilization of cadmium-polluted upland soil: a ten-year field study[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207:111275.
- [12] 骆永明,滕应. 中国土壤污染与修复科技研究进展和展望[J]. 土壤学报, 2020, 57(5):1137-1142. LUO Y M, TENG Y. Research progresses and prospects on soil pollution and remediation in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(5):1137-1142.
- [13] 李如忠,刘宇昊,黄言欢,等. 铜陵某废弃硫铁矿土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2024, 45(1):407-416. LI R Z, LIU Y H, HUANG Y H, et al. Contamination characteristics and source apportionment of soil heavy metals in an abandoned pyrite mining area of the Tongling City, China[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(1):407-416.
- [14] ZHANG Y, WANG X, JI H. Stabilization process and potential of agro-industrial waste on Pb-contaminated soil around Pb-Zn mining[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260:114069.
- [15] LEE S, LEE J, CHOI Y, et al. *In situ* stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8):1069-1075.
- [16] 许华,何明珠,孙岩. 干旱荒漠区土壤酶活性对降水调控的响应[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2018, 54(6):790-797. XU H, HE M Z, SUN Y. Response of soil enzyme activities to precipitation regulation in arid desert areas[J]. *Journal of Lanzhou University:Natural Sciences*, 2018, 54(6):790-797.
- [17] 马星竹. 长期施肥土壤的FDA水解酶活性[J]. 浙江大学学报,

- 2010, 36(4):451–455. MA X Z. Activity of soil fluorescein diacetate(FDA) hydrolase under long-term fertilization[J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture & Life Sciences)*, 2010, 36(4):451–455.
- [18] LI J, SUN Y, YIN Y, et al. Ethyl lactate-EDTA composite system enhances the remediation of the cadmium-contaminated soil by Autochthonous Willow (*Salix × aureo-pendula* CL ' J1011') in the lower reaches of the Yangtze River[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1):673–678.
- [19] ROGNES T, FLOURI T, NICHOLS B, et al. VSEARCH: a versatile open source tool for metagenomics[J]. *PeerJ*, 2016, 4:e2584.
- [20] QUAST C, PRUESSE E, YILMAZ P, et al. The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing and web-based tools[J]. *Nucleic Acids Research*, 2013, 41(D1):D590–D596.
- [21] WEMHEUER F, TAYLOR J A, DANIEL R, et al. Tax4Fun2: a R-based tool for the rapid prediction of habitat-specific functional profiles and functional redundancy based on 16S rRNA gene marker gene sequences[J]. *BioRxiv*, 2018:490037.
- [22] REHMAN M Z U, KHALID H, AKMAL F, et al. Effect of limestone, lignite and biochar applied alone and combined on cadmium uptake in wheat and rice under rotation in an effluent irrigated field[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227:560–568.
- [23] HAMID Y, TANG L, HUSSAIN B, et al. Organic soil additives for the remediation of cadmium contaminated soils and their impact on the soil-plant system: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707:136121.
- [24] CHEN X, HE H Z, CHEN G K, et al. Effects of biochar and crop straws on the bioavailability of cadmium in contaminated soil[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):9528.
- [25] CHEN D, LIU X, BIAN R, et al. Effects of biochar on availability and plant uptake of heavy metals: a meta-analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222:76–85.
- [26] WU J, MOCK H P, GIEHL R F H, et al. Silicon decreases cadmium concentrations by modulating root endodermal suberin development in wheat plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364:581–590.
- [27] WANG J, SHI L, ZHAI L, et al. Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: a review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207:111261.
- [28] CUI H, FAN Y, XU L, et al. Sustainability of in situ remediation of Cu- and Cd-contaminated soils with one-time application of amendments in Guixi, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(5):1498–1508.
- [29] MADEJÓN P, PÉREZ-DE-MORA A, BURGOS P, et al. Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction? Evidence from field experiments[J]. *Geoderma*, 2010, 159(1):174–181.
- [30] WU Y, ZHOU H, ZOU Z, et al. A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130:163–170.
- [31] CUI L, PAN G, LI L, et al. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: a five-year field experiment[J]. *Ecological*, 2016, 93:1–8.
- [32] SUN Y, XU Y, XU Y, et al. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208:739–746.
- [33] BONGIORNO G, BÜNEMANN E K, OGUEJIOFOR C U, et al. Sensitivity of labile carbon fractions to tillage and organic matter management and their potential as comprehensive soil quality indicators across pedoclimatic conditions in Europe[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 99:38–50.
- [34] QI R, LI J, LIN Z, et al. Temperature effects on soil organic carbon, soil labile organic carbon fractions, and soil enzyme activities under long-term fertilization regimes[J]. *Applied Soil Ecology*, 2016, 102:36–45.
- [35] JAHANY M, REZAPOUR S. Assessment of the quality indices of soils irrigated with treated wastewater in a calcareous semi-arid environment[J]. *Ecological Indicators*, 2020, 109:105800.
- [36] CUI H, 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.
- [37] CIARKOWSKA K, SOŁEK-PODWIKA K, WIECZOREK J. Enzyme activity as an indicator of soil-rehabilitation processes at a zinc and lead ore mining and processing area[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 132:250–256.
- [38] 宋新鹏. 镉污染菜田土壤原位修复效果及土壤质量变化研究[D]. 保定:河北大学, 2022:39. SONG X P. Study on *in situ* remediation effect and soil quality change of cadmium contaminated vegetable fields[D]. Baoding: Hebei University, 2022:39.
- [39] XU M, XIA H, WU J, et al. Shifts in the relative abundance of bacteria after wine-lees-derived biochar intervention in multi metal-contaminated paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600:1297–1307.
- [40] JIANG L, SONG M, YANG L, et al. Exploring the influence of environmental factors on bacterial communities within the rhizosphere of the Cu-tolerant plant, *Elsholtzia splendens*[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:36302.
- [41] WANG J, LIU T, SUN W, et al. Bioavailable metal(loid)s and physicochemical features co-mediating microbial communities at combined metal(loid) pollution sites[J]. *Chemosphere*, 2020, 260:127619.
- [42] HOU D, WANG K, LIU T, et al. Unique rhizosphere micro-characteristics facilitate phytoextraction of multiple metals in soil by the hyper-accumulating plant *Sedum alfredii*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10):5675–5684.
- [43] ZHENG J, CHEN J, PAN G, et al. Biochar decreased microbial metabolic quotient and shifted community composition four years after a single incorporation in a slightly acid rice paddy from southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571:206–217.
- [44] TANG J, ZHANG J, REN L, et al. Diagnosis of soil contamination using microbiological indices: a review on heavy metal pollution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 242:121–130.