

外源有机酸对土壤pH值、酶活性和Cd迁移转化的影响

陆红飞, 乔冬梅, 齐学斌, 胡超, 赵志娟, 白芳芳, 赵宇龙, 韩洋

引用本文:

陆红飞, 乔冬梅, 齐学斌, 等. 外源有机酸对土壤pH值、酶活性和Cd迁移转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 542-553.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1066>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

EGTA与有机酸联合施用对黄麻修复Cd污染土壤的影响

夏涓文, 徐小逊, 卢欣, 陈芝吟, 唐妍, 张世熔

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 333-341 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0686>

易降解有机物及其施加方式对高粱吸收镉的影响

段明梦, 王帅, 黄道友, 许超, 王辉, 李佰重, 龙世方, 朱奇宏

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1000-1007 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1116>

生物炭施用对棕壤重金属镉赋存形态及油菜吸收镉的影响

王风, 王梦露, 许堃, 董旭, 虞娜, 张玉龙, 党秀丽

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 907-914 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1599>

低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附Cu²⁺的影响

李欣雨, 夏建国, 李琳佳, 宋承远

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 272-278 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1119>

盐胁迫下苋菜品种有机酸变化对累积和耐盐性的影响

胡妮, 陈柯罕, 李取生, 徐智敏, 郭世鸿, 余丹萍, 罗涛

农业环境科学学报. 2016, 35(5): 858-864 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.006>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陆红飞, 乔冬梅, 齐学斌, 等. 外源有机酸对土壤pH值、酶活性和Cd迁移转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 542-553.

LU Hong-fei, QIAO Dong-mei, QI Xue-bin, et al. Effects of exogenous organic acids on soil pH, enzyme activity, and cadmium migration and transformation [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 542-553.

外源有机酸对土壤pH值、酶活性和Cd迁移转化的影响

陆红飞^{1,2}, 乔冬梅^{1*}, 齐学斌¹, 胡超^{1,3}, 赵志娟^{1,4}, 白芳芳¹, 赵宇龙¹, 韩洋¹

(1. 中国农业科学院农田灌溉研究所, 河南新乡 453002; 2. 中国农业科学院研究生院, 北京 100081; 3. 中国农业科学院新乡农业水土环境野外科学观测试验站, 河南新乡 453002; 4. 中国农业科学院农业水资源高效安全利用重点开放实验室, 河南新乡 453002)

摘要: 为了筛选植物修复土壤Cd污染适宜的外源有机酸, 采用盆栽试验, 在温室内以油菜为试验材料, 在模拟重度Cd污染的土壤(原土Cd含量为 $0.838 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 人工喷洒 CdCl_2 水溶液, 制备成Cd含量为 $4.838 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的试验土)中加入5种有机酸: 乙酸、草酸、柠檬酸、苹果酸和酒石酸, 设置6个浓度: 1、2、3、4、5、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以不加有机酸为对照(CK), 测定了油菜收获时的土壤pH值、酶活性和油菜干物质量以及Cd累积量, 并分析了土壤理化指标与土壤Cd形态之间的关系。结果表明: 1、3、4、5、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 乙酸处理, 4、5、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 柠檬酸处理, 3 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 苹果酸处理, 3、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理可显著增大土壤pH值($P < 0.05$), 草酸处理pH值与CK差异不显著; 但施加有机酸对土壤酶活性的影响不明显。1、4、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 乙酸处理显著提高了油菜地上部干物质量, 1、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 乙酸处理根干物质量较CK增加了1倍以上, 差异显著($P < 0.05$), 4、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 苹果酸处理根干物质量较CK显著增加了77.13%和88.30%($P < 0.05$), 其余处理与CK差异不显著。1 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 乙酸处理地上部Cd累积量较CK增加了51.52%, 2 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 草酸处理根系Cd累积量较CK增加了1.58倍, 1 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 柠檬酸处理地上部+根系Cd吸收总量高于CK, 差异均显著($P < 0.05$); 增加苹果酸量有利于提高根系Cd吸收总量, 1、2 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理也提高了根系Cd累积量, 但与CK差异均不显著($P > 0.05$)。施加乙酸时, 土壤pH值与铁锰氧化物结合态Cd和土壤总Cd显著负相关, 施加柠檬酸时, 土壤pH值与碳酸盐结合态Cd和试验结束时土壤中的总Cd量显著正相关, 施加苹果酸时土壤pH值与可交换态Cd显著正相关, 其余处理土壤pH值与Cd形态相关性不显著。在碱性土上种植油菜, 施加5种有机酸均会增大收获时土壤的pH值, 且不同有机酸施加量对土壤Cd形态的影响不同。5种有机酸中乙酸最有利于提高油菜干物质量和油菜Cd累积量。

关键词: 有机酸; pH值; 土壤酶活性; Cd形态; 干物质量; 油菜

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)03-0542-12 doi:10.11654/jaes.2019-1066

Effects of exogenous organic acids on soil pH, enzyme activity, and cadmium migration and transformation

LU Hong-fei^{1,2}, QIAO Dong-mei^{1*}, QI Xue-bin¹, HU Chao^{1,3}, ZHAO Zhi-juan^{1,4}, BAI Fang-fang¹, ZHAO Yu-long¹, HAN Yang¹

(1. Farmland Irrigation Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xinxiang 453002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3. Agricultural Water Soil Environmental Field Research Station of Xinxiang, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xinxiang 453002, China; 4. Key Laboratory of High-efficient and Safe Utilization of Agriculture Water resources, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xinxiang 453002, China)

Abstract: To screen suitable exogenous organic acids for phytoremediation of soil Cd pollution, a pot experiment was conducted in a greenhouse with rapeseed as the test material. Five organic acids (acetic acid, oxalic acid, citric acid, malic acid, and tartaric acid) were added to heavily Cd-contaminated soil (the Cd content of original soil was $0.838 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; by spraying CdCl_2 solution, we created a test soil with a Cd content of $4.838 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), with no organic acid treatment as the control. Six organic acid gradients were set at 1, 2, 3, 4, 5 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, and 6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Soil pH value, enzyme activity, dry matter content, and Cd absorption of rapeseed were determined when the rapeseed was harvested. The relationship between physical and chemical indexes and soil Cd morphology was analyzed. The results showed that:

收稿日期: 2019-09-26 录用日期: 2019-12-04

作者简介: 陆红飞(1989—), 男, 江苏淮安人, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事农业水资源与水环境方面的研究。E-mail: gofeigo@sina.com

*通信作者: 乔冬梅 E-mail: qiaodongmei78@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(51879268, 51679241); 中国农业科学院创新工程项目(CAAS-ASTIP-FIRI-03)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51879268, 51679241); The Agricultural Science and Technology Innovation Program (CAAS-ASTIP-FIRI-03), Chinese Academy of Agricultural Sciences

Compared to the CK, 1, 3, 4, 5, 6 mmol·kg⁻¹ acetic acid, 4, 5, 6 mmol·kg⁻¹ citric acid, 3 mmol·kg⁻¹ malic acid, and 3, 6 mmol·kg⁻¹ tartaric acid could significantly increase soil pH, and there was no significant difference between the oxalic acid treatment and that of the CK. However, the effect of organic acid application on soil enzyme activity was not obvious. The application of 1, 4 mmol·kg⁻¹, and 6 mmol·kg⁻¹ acetic acid significantly improved dry matter content of rapeseed shoots, 1 mmol·kg⁻¹ and 6 mmol·kg⁻¹ acetic acid significantly increase the dry matter content of rapeseed roots, 4 mmol·kg⁻¹ and 6 mmol·kg⁻¹ malic acid significantly increased the dry matter content of rapeseed roots by 77.13% and 88.30%, respectively, and there was no significant difference between other treatments with that of the CK. Cd uptake in shoots in the 1 mmol·kg⁻¹ acetic acid treatment was 51.52% higher than that of the CK, Cd uptake in roots of the 2 mmol·kg⁻¹ oxalic acid treatment was 1.58 times higher than that of the CK, and the total uptake in shoots and roots of 1 mmol·kg⁻¹ citric acid treatment was significantly higher than that of the CK. Increasing malic acid application was beneficial in increasing the total uptake of Cd in roots, and applying 1 mmol·kg⁻¹ and 2 mmol·kg⁻¹ tartaric acid was also beneficial in increasing root Cd uptake, but they exhibited no significant difference with that of the CK. Under the acetic acid condition, soil pH was negatively correlated with Fe-Mn oxide Cd and total Cd, whereas under the citric acid condition, soil pH was positively correlated with carbonate Cd and total Cd. When malic acid was applied, there was a significant positive correlation between soil pH and exchangeable Cd, but there was no significant correlation between pH and Cd form under other treatments. When rapeseed was planted on alkaline soil, the application of the five organic acids increased the pH value of the soil at harvest, and the effect of different organic acids on the form of Cd in the soil was different. Among the five organic acids, acetic acid was the most beneficial in improving the quality of dry matter content and Cd accumulation of rape.

Keywords: organic acid; pH value; soil enzyme activity; Cd form; dry matter quality; rapeseed

当前我国的土壤重金属Cd污染形势非常严峻^[1]。矿场周边的农田^[2]、污灌区土壤^[3]均受到不同程度的重金属污染。Cd是一种积累性很强的重金属元素,可通过食物链进入人体,严重威胁人类健康,已被公认为是对人类最具威胁的主要有毒重金属之一^[4-5]。研究发现,农产品中Cd污染主要来源于土壤,而土壤Cd污染主要来自工业废弃物及灌溉水^[6]。

目前修复重金属污染土壤的方法包括物理法、化学法、生物法以及联合修复方法等。但单个方法在修复土壤重金属污染时存在一些不足,如客土法存在成本、人力等限制,两种或两种以上方法结合治理重金属污染,能够充分发挥不同方法的优点,相互之间能够起到促进作用。不同螯合剂的使用可不同程度地增加土壤中具有生物可利用性的水溶态重金属,并增强不同植物对不同重金属的富集^[7-8]。

土壤低分子量有机酸是具有一个或数个羧基的小分子碳水化合物,主要来源于有机质分解、微生物代谢、根系分泌等^[9-10],其中以柠檬酸、苹果酸、草酸、乙酸最为常见,其在根系分泌的有机物中占较高比例。低分子量有机酸可改变根际土壤理化性状,促进植物对养分的吸收等,在土壤环境中具有重要的生态功能^[11]。近年来,采用有机酸修复重金属污染土壤得到越来越多的重视。醋酸、EDTA、柠檬酸、乳酸、草酸、苹果酸等有机酸均能促进植株地上部对重金属的吸收,起到强化修复效果的作用^[12-13]。植物与外源有机酸联合可充分利用植物体内或根际的有益微生物,增

强植物对环境污染物和其他逆境的耐受性,从而有效增强共生体系对环境的修复能力,同时也能通过调节根际pH值、螯合作用等途径影响土壤中重金属的溶解^[14-15]。利用植物根系本身的特性,施加适量的有机酸可促进植物吸收土壤重金属离子。

土壤重金属形态及理化性质和作物生长发育等密切相关。土壤酶参与土壤中各种生物化学反应^[16],在土壤生态系统的物质循环和能量流动方面扮演着重要角色。在土壤中添加有机酸可影响土壤酶活性和pH值,研究发现根际土壤有机酸量与土壤酶活性之间有明显的相关关系^[17-18]。在酸性土壤中施加有机酸时,有机酸的pH值越低,土壤pH值越低^[19],可能是因为有机酸电离出部分H⁺,使土壤的pH值降低^[20];也可能是有机物通过分解过程中产生的有机酸和一氧化碳影响土壤pH值的变化,从而导致pH值的降低^[21]。研究表明,对酶活性起促进作用的主要为可交换态和碳酸盐结合态Cd,起抑制作用的主要为铁锰氧化物结合态Cd^[22]。虽然将有机酸强度从1 mmol·L⁻¹增加到10 mmol·L⁻¹,金属溶解量显著增加^[23],但不同有机酸、不同施加量以及不同类型土壤对Cd迁移转化的影响存在较大差异^[15,17,19,24]。

在治理农田重金属污染时,采用一些生物量较大、符合当地种植条件、有较强重金属耐受能力、可以吸收提取重金属的非食用性农作物来进行修复,比野外的一些超富集植物在应用和修复潜力上有明显的优势,因为其在修复重金属污染的同时还可能带来一

定的经济效益。以往研究多针对粮食作物、黑麦草以及一些重金属超富集植物,而不同有机酸施加量下油菜地土壤Cd形态、酶活性的变化规律报道较少。油菜是油料作物中唯一的越冬作物,是一种用地养地的经济作物^[25-27],既有助于增加土壤有机质、全氮、碱解氮、速效磷量,又是非常好的观赏植物,而且油菜的茎秆和菜籽可以用于制作生物燃料。李明锐等^[28]研究发现油菜主要在根和茎叶累积Cd和Pb。近年华北部分地区也出现了较为严重的Cd污染事件,综合当地实际情况,提出以种植油菜,配合施加一定量的有机酸来修复Cd污染的方法,通过研究不同有机酸对土壤理化指标和油菜干物质质量的影响,分析土壤理化指标与土壤Cd形态和油菜干物质中Cd含量的关系,以期为植物配施有机酸修复土壤重金属提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为自行配制的含Cd土壤。原土取自中国农业科学院农田灌溉研究所洪门试验站农田表层(0~20 cm),为砂壤土,土壤颗粒组成为:粒径小于0.002 mm的土壤颗粒占11.53%,粒径0.002~0.05 mm之间的占75.37%,粒径大于0.05 mm的占13.10%。土壤容重为 $1.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,田间持水率(质量)为24%,pH值为8.5,土壤Cd全量为 $0.838 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,TN、TP和K含量分别为 1.14 、 $0.63 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.086 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土样风干后过2 mm筛。试验设计土壤Cd含量为 $4.838 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,即向原土(共计279 kg)喷施 CdCl_2 水溶液(Cd含量为 1.116 g),迅速搅拌以充分混合,然后在阴凉处熟化1个月。种植作物为油菜,品种为甘杂1号,该品种油菜对低浓度Cd有一定的吸收能力^[29]。

1.2 试验方法

试验于2017年在中国农业科学院农田灌溉研究所洪门试验站($35^{\circ}15' \text{N}$, $113^{\circ}55' \text{E}$)温室中进行。采用盆栽试验方式。试验设5种有机酸施加类型和6个有机酸施加水平,5种有机酸分别为乙酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸,6个施加水平分别为1、2、3、4、5、6 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,以不加有机酸处理为对照(CK),共计31个处理,每个处理设3次重复,共计93盆。试验以分析纯尿素、分析纯 KH_2PO_4 、分析纯 KNO_3 作为肥料,供试土壤施肥量为N $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, P_2O_5 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, K_2O $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,肥料与干土混合均匀,放置平衡一

周后每盆装土3 kg。2017年5月10日播油菜种子,每盆播种10颗,出苗后留5颗。5月13日出苗,5月17日田间苗,在钵钵中呈三角形分布保留3株,10月11日收割油菜。采用称重法控制土壤含水率在田间持水率的60%~80%。分2次(6月14日和7月30日)施加有机酸,即每次随水喷施3、6、9、12、15、18 mmol。

1.3 测试内容和分析方法

(1)油菜干物质质量:收获后,将油菜根和地上部(茎叶莖作为一个整体收集在一起)先用自来水冲洗,再用去离子水冲洗,烘箱中 $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下杀青30 min,然后在 $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘至恒质量,分别称质量。

(2)油菜植株Cd含量:将烘干的植株样品磨碎过60目筛,采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (体积比为5:1)消化法测定植株Cd含量。

(3)土壤Cd及不同形态Cd含量:土样在室内自然风干,研磨,过200目尼龙筛,采用AA-6300FG型原子吸收光谱仪测定土壤Cd含量,其中可交换态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机态、残渣态Cd采用Tessier同步提取法测定。

(4)转运系数和富集系数:转运系数为植物地上部重金属含量与根部重金属含量的比值,本文中富集系数为植物地上部(根)重金属含量与土壤重金属含量的比值。

(5)土壤pH值:土水比1:5浸提后,采用雷磁pH计测定。

(6)土壤酶活性:土壤过氧化氢酶活性采用高锰酸钾滴定法测定,其活性以1 g土壤消耗 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 的体积(mL)表示;土壤淀粉酶采用二硝基水杨酸比色法测定,以5 h后1 g土壤中葡萄糖的质量(mg)表示;土壤蔗糖酶活性采用3,5-二硝基水杨酸比色法测定,其活性以24 h后1 g土壤释放的葡萄糖质量(mg)表示^[30]。

采用Excel 2010和SPSS 19.0统计并分析数据,采用Duncan's新复极差法进行方差分析,显著性水平为0.05,采用皮尔逊双侧检验进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同有机酸对土壤pH值和土壤酶活性的影响

不同有机酸处理下的土壤pH值和酶活性见表1。由表1可知,有机酸处理的pH值比CK增大了0~0.22个单位,其中 $2 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸和草酸、 $1 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 柠檬酸和苹果酸以及 $5 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理下的pH值相对低于其他有机酸施加量处理。与CK相

比,施加1、3、4、5、6 mmol·kg⁻¹乙酸可以显著增大土壤pH值($P<0.05$),其中6 mmol·kg⁻¹处理增大了0.22个单位;添加不同摩尔浓度草酸对土壤pH值无显著影响($P>0.05$);施加4、5、6 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理的pH值显著大于CK和1、2、3 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理($P<0.05$),其中5 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理增加幅度最大;施加3 mmol·kg⁻¹苹果酸的处理显著增大了土壤pH值($P<0.05$),其他苹果酸处理与CK无显著差异($P>0.05$);施加3、6 mmol·kg⁻¹酒石酸处理pH值较CK显著增大了0.19、0.20个单位($P<0.05$),其他酒石酸处理pH值与CK无显著差异($P>0.05$)。

施加6 mmol·kg⁻¹乙酸有利于提高土壤过氧化氢酶活性,较CK提高了0.51%,其他处理均与CK无显著差异。施加2 mmol·kg⁻¹乙酸处理有利于提高土壤

淀粉酶活性,较CK增加了38.46%,但差异不显著($P>0.05$);6 mmol·kg⁻¹苹果酸处理淀粉酶活性降低了15.38%,但与CK差异不显著($P>0.05$);3 mmol·kg⁻¹草酸、6 mmol·kg⁻¹柠檬酸、2 mmol·kg⁻¹苹果酸、4 mmol·kg⁻¹酒石酸处理土壤淀粉酶活性较CK增幅均超过38%,但差异均不显著($P>0.05$)。与CK相比,6 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理蔗糖酶活性显著提高了0.32 mg·g⁻¹($P<0.05$),2 mmol·kg⁻¹酒石酸处理蔗糖酶活性显著降低了0.19 mg·g⁻¹($P<0.05$),其余处理与CK无显著差异($P>0.05$);1 mmol·kg⁻¹草酸处理的蔗糖酶活性显著高于3 mmol·kg⁻¹草酸处理($P<0.05$)。

2.2 不同有机酸对油菜地上部(茎叶荚)和根干物质量的影响

不同有机酸处理对油菜地上部干物质质量和根干

表1 不同有机酸处理下土壤pH值和酶活性

Table 1 pH and enzyme activity of soil under different organic acids treatments

指标 Index	施加量 Dosage/ mmol·kg ⁻¹	有机酸 Organic acid				
		乙酸 Acetic acid	草酸 Oxalic acid	柠檬酸 Citric acid	苹果酸 Malic acid	酒石酸 Tartaric acid
pH值	0(CK)	8.56±0.03b	8.56±0.03a	8.56±0.03b	8.56±0.03b	8.56±0.03b
	1	8.73±0.08a	8.65±0.06a	8.59±0.02b	8.56±0.21b	8.75±0.12ab
	2	8.65±0.08ab	8.57±0.04a	8.64±0.06b	8.65±0.07ab	8.64±0.14ab
	3	8.70±0.05a	8.60±0.04a	8.61±0.09b	8.75±0.11a	8.75±0.13a
	4	8.72±0.10a	8.62±0.09a	8.74±0.03a	8.67±0.02ab	8.63±0.07ab
	5	8.70±0.08a	8.56±0.03a	8.78±0.07a	8.62±0.03ab	8.58±0.08ab
	6	8.78±0.05a	8.62±0.06a	8.74±0.03a	8.62±0.04ab	8.76±0.02a
过氧化氢酶/ mL·g ⁻¹	0(CK)	0.762 8±0.003 4b	0.762 8±0.003 4a	0.762 8±0.003 4a	0.762 8±0.003 4a	0.762 8±0.003 4a
	1	0.756 7±0.009 2b	0.763 7±0.007 8a	0.764 4±0.003 6a	0.766 7±0.005 3a	0.763 1±0.003 4a
	2	0.756 7±0.003 8b	0.766 3±0.005 1a	0.764 4±0.003 4a	0.766 8±0.003 0a	0.765 3±0.002 5a
	3	0.763 3±0.002 5ab	0.765 5±0.001 7a	0.765 9±0.003 9a	0.759 0±0.009 9a	0.768 5±0.006 2a
	4	0.764 4±0.004 0ab	0.764 8±0.001 1a	0.768 2±0.001 0a	0.760 3±0.003 0a	0.765 2±0.004 7a
	5	0.764 6±0.004 3ab	0.759 5±0.005 7a	0.765 2±0.005 7a	0.762 2±0.006 6a	0.765 9±0.007 0a
	6	0.766 7±0.000 6a	0.765 9±0.003 9a	0.764 8±0.003 0a	0.767 4±0.005 7a	0.765 9±0.006 0a
淀粉酶/ mg·g ⁻¹	0(CK)	0.13±0.02ab	0.13±0.02a	0.13±0.02a	0.13±0.02ab	0.13±0.02a
	1	0.13±0.01ab	0.14±0.02a	0.13±0.02a	0.17±0.03a	0.13±0.04a
	2	0.18±0.06a	0.16±0.06a	0.15±0.04a	0.18±0.01a	0.14±0.03a
	3	0.13±0.02ab	0.18±0.05a	0.18±0.01a	0.17±0.05a	0.12±0.02a
	4	0.14±0.03ab	0.14±0.03a	0.17±0.01a	0.16±0.02a	0.19±0.07a
	5	0.13±0.03ab	0.15±0.03a	0.15±0.01a	0.17±0.04a	0.14±0.04a
	6	0.12±0.03b	0.14±0.03a	0.20±0.11a	0.11±0.01b	0.13±0.01a
蔗糖酶/ mg·g ⁻¹	0(CK)	1.02±0.16a	1.02±0.16ab	1.02±0.16b	1.02±0.16a	1.02±0.16a
	1	1.01±0.07a	1.19±0.20a	1.20±0.10ab	1.05±0.11a	0.96±0.12ab
	2	1.00±0.11a	1.10±0.16ab	1.17±0.04ab	1.04±0.06a	0.83±0.08b
	3	1.02±0.09a	0.92±0.02b	1.24±0.12ab	1.16±0.12a	0.84±0.09ab
	4	1.10±0.10a	1.04±0.05ab	1.24±0.14ab	1.06±0.09a	0.87±0.07ab
	5	0.94±0.13a	0.97±0.09ab	1.23±0.21ab	1.06±0.09a	0.87±0.10ab
	6	1.06±0.12a	1.12±0.15ab	1.34±0.11a	1.17±0.05a	0.97±0.04ab

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$).

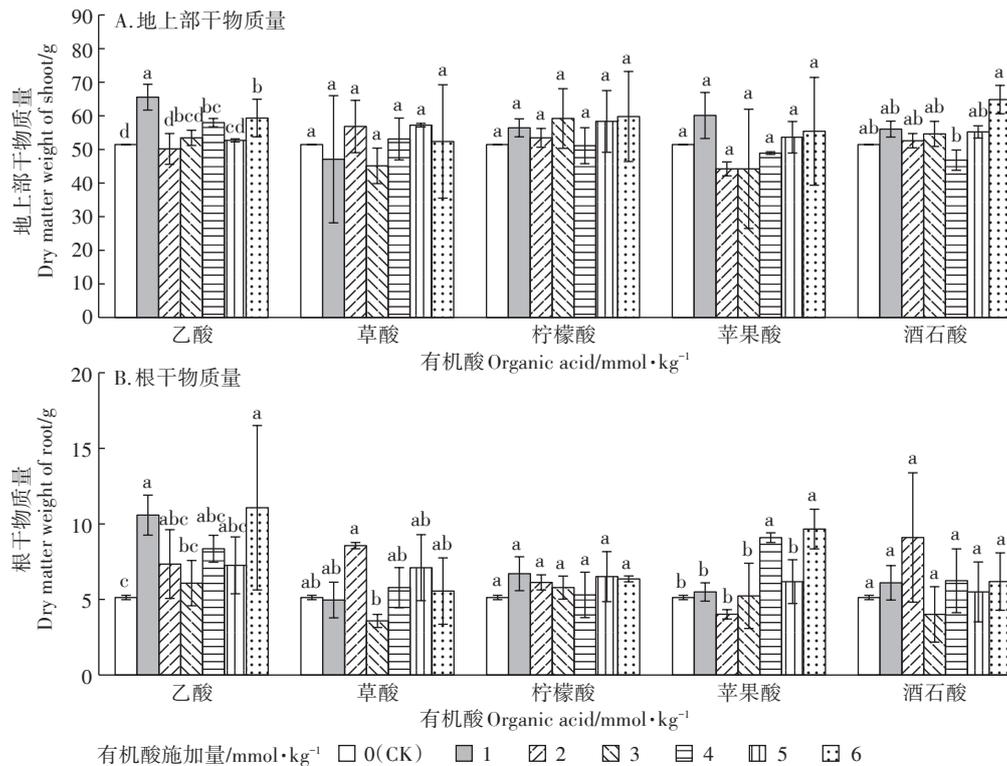
物质量的影响如图1所示。从图1A可以看出,与CK相比,施加1、4、6 mmol·kg⁻¹乙酸处理油菜地上部干物质质量分别提高了27.47%、12.71%、15.36%,差异显著($P<0.05$);2、4、5、6 mmol·kg⁻¹草酸处理油菜地上部干物质质量高于CK,1、3 mmol·kg⁻¹草酸处理油菜地上部干物质质量低于CK,但各处理间差异均不显著($P>0.05$);1、2、3、5、6 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理地上部干物质质量较CK分别增加了9.73%、3.92%、15.11%、13.43%、16.25%,但差异均不显著($P>0.05$);1、5、6 mmol·kg⁻¹苹果酸处理地上部干物质质量高于CK,而2、3、4 mmol·kg⁻¹则低于CK,但各处理间差异均不显著($P>0.05$);与柠檬酸处理相似,1、2、3、5、6 mmol·kg⁻¹酒石酸处理地上部干物质质量也高于CK,而4 mmol·kg⁻¹处理低于CK,除6 mmol·kg⁻¹处理显著高于4 mmol·kg⁻¹处理外($P<0.05$),其余处理间差异不显著($P>0.05$)。

从图1B可以看出,与CK相比,1~6 mmol·kg⁻¹乙酸处理均提高了油菜根干物质质量,其中,1、6 mmol·kg⁻¹乙酸处理较CK增加了1倍以上;2、4、5、6 mmol·kg⁻¹草酸处理油菜根干物质质量较CK提高了66.86%、12.74%、38.47%、8.25%,而1、3 mmol·kg⁻¹草酸处理则

低于CK,但各处理与CK间差异均不显著($P>0.05$);1~6 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理油菜根干物质质量较CK增加了3.31%~30.60%,但差异不显著($P>0.05$);4、6 mmol·kg⁻¹苹果酸处理油菜根干物质质量较CK增加了77.13%、88.30%,1、2、3、5 mmol·kg⁻¹处理根干物质质量也高于CK,但差异不显著($P>0.05$);1、2、4、5、6 mmol·kg⁻¹酒石酸处理油菜根干物质质量分别较CK增加了18.84%、77.39%、21.57%、7.15%、20.53%,而3 mmol·kg⁻¹酒石酸处理则降低了31.77%,但各处理间差异不显著($P>0.05$)。

2.3 不同有机酸对油菜地上部和根系Cd累积量以及转运系数和富集系数的影响

不同有机酸处理对油菜地上部分和根系Cd累积量的影响如图2所示。从图2A可以看出,随着乙酸施加量的增加,油菜地上部和根系Cd累积量呈降低趋势,其中1 mmol·kg⁻¹乙酸处理地上部Cd累积量较CK增加了51.52%,差异显著($P<0.05$),其余处理与CK差异不显著($P>0.05$),且1 mmol·kg⁻¹乙酸处理显著高于5、6 mmol·kg⁻¹乙酸处理($P<0.05$);施加乙酸处理根系Cd累积量均高于CK,其中1 mmol·kg⁻¹处理显著增加了3.21倍($P<0.05$),其余处理与CK差异不显



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同

The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below

图1 不同有机酸处理下油菜干物质质量

Figure 1 Dry matter weight of rapeseed under different organic acids treatments

著($P>0.05$); $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 乙酸处理地上部+根系 Cd 累积量显著高于 CK 和 5、6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 乙酸处理 ($P<0.05$)。

从图 2B 可以看出,地上部和根系 Cd 累积量随草酸施加量的增加呈先升高后降低再升高再降低的趋势;不同草酸施加量处理地上部 Cd 累积量与 CK 无显著差异 ($P>0.05$); $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 草酸处理根系 Cd 累积量较 CK 增加了 1.58 倍,差异显著 ($P<0.05$),其余草酸处理根系 Cd 累积量虽高于 CK,但与 CK 差异不显著 ($P>0.05$); $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 草酸处理地上部+根系 Cd 累积量较 CK 增加了 75.00%,差异显著 ($P<0.05$)。

从图 2C 可以看出,柠檬酸处理地上部、根系 Cd 累积量呈先降低后升高的趋势;与 CK 相比,柠檬酸处

理地上部 Cd 累积量无显著差异 ($P>0.05$),根系 Cd 累积量较 CK 增加了 42.11%~231.58%,其中 $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 柠檬酸处理与 CK 差异显著 ($P<0.05$),其地上部+根系 Cd 累积量也显著高于 CK ($P<0.05$)。

从图 2D 可以看出,苹果酸处理地上部 Cd 累积量与 CK 无显著差异 ($P>0.05$),根系 Cd 累积量随苹果酸施加量增加呈增加趋势,但与 CK 差异不显著 ($P>0.05$),地上部+根系 Cd 累积量与 CK 也无显著差异 ($P>0.05$)。

从图 2E 可以看出,地上部 Cd 累积量随酒石酸施加量的增加呈降低趋势;与 CK 相比, $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理地上部 Cd 累积量增加了 33.33%, 1 、 $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理根系 Cd 累积量增加了 1.68、1.95 倍,

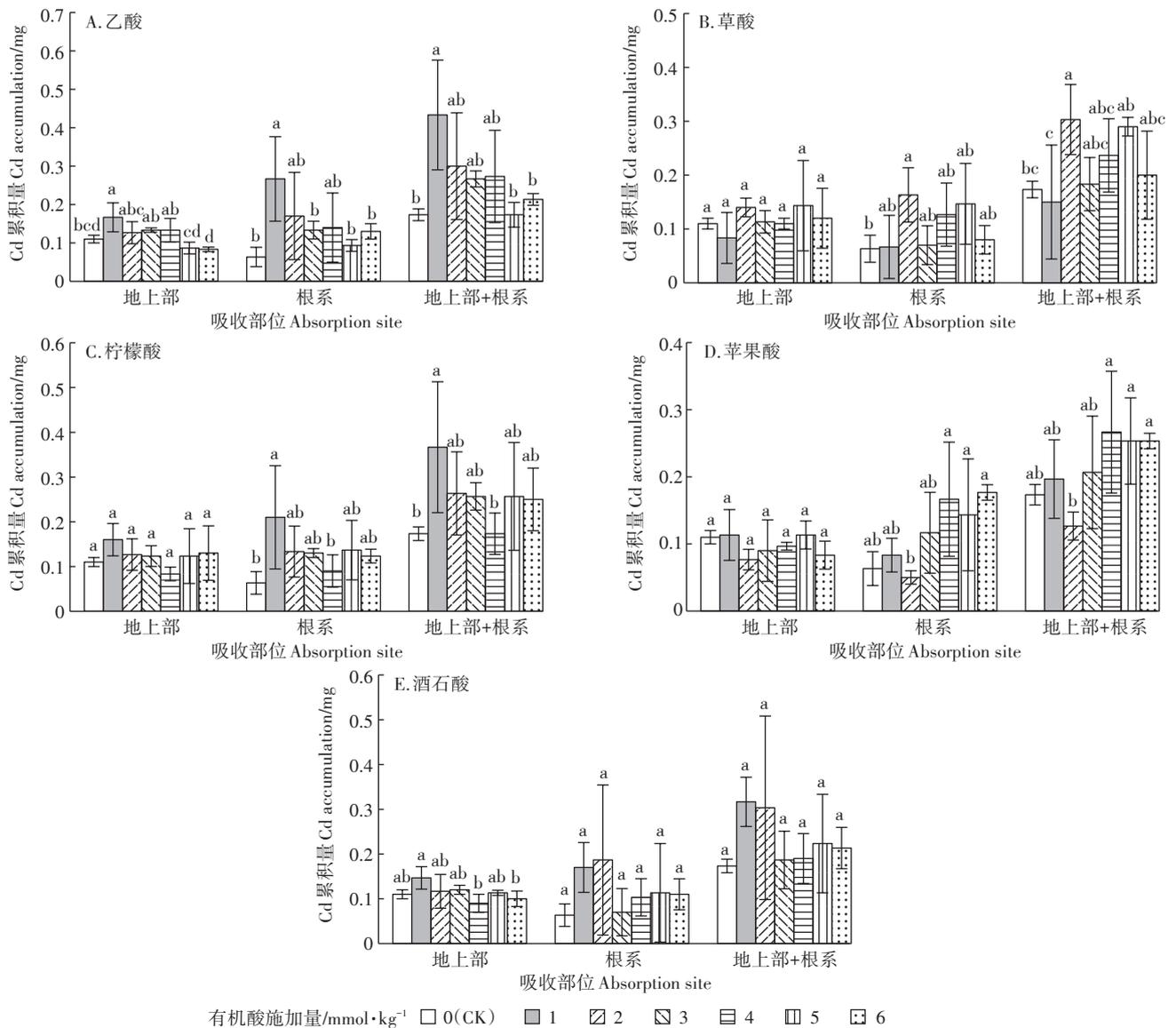


图2 不同有机酸处理地上部和根系 Cd 累积量

Figure 2 Cd accumulation in shoot and root under different organic acids treatments

但差异不显著,其余处理与CK差异也不显著($P>0.05$),地上部+根系Cd累积量均高于CK,但差异也均不显著($P>0.05$)。

不同有机酸处理富集系数和转运系数如图3所示。从图3A可以看出,加酸处理转运系数均低于CK,其中柠檬酸处理与CK差异显著($P<0.05$);随浓度升高,乙酸处理转运系数先升高后降低,草酸处理表现为先降低后升高,柠檬酸呈线性变化,苹果酸处理起伏变化,酒石酸处理先升高后降低。

从图3B可以看出,3 mmol·kg⁻¹乙酸处理地上部富集系数较CK增加了33.89%,差异显著($P<0.05$);1 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理地上部富集系数较4、5、6 mmol·kg⁻¹处理增加了24.32%、39.19%、40.54%,差异显著($P<0.05$);3、4、5 mmol·kg⁻¹苹果酸处理地上部富集系数较6 mmol·kg⁻¹处理增加了64.52%、83.97%、103.23%,6 mmol·kg⁻¹苹果酸处理较CK降低了47.46%,差异显著($P<0.05$);1、3 mmol·kg⁻¹酒石酸处理地上部富集系数显著高于6 mmol·kg⁻¹处理($P<0.05$)。随浓度升高,乙酸处理地上部富集系数呈起伏变化,草酸处理呈抛物线变化,柠檬酸处理则呈不断降低趋势,苹果酸处理先降低后升高再降低,酒石酸处理呈波动降低趋势。

从图3C可以看出,除1 mmol·kg⁻¹草酸和2 mmol·kg⁻¹苹果酸处理外,其余处理根富集系数均高于CK。与CK相比,3 mmol·kg⁻¹乙酸处理根富集系数增加了95.36%,1 mmol·kg⁻¹柠檬酸处理增加了97.94%,差异显著($P<0.05$);在1~6 mmol·kg⁻¹区间,草酸处理根富集系数呈先升高后降低趋势,柠檬酸处理呈逐渐降低趋势,其余处理规律不明显。

2.4 土壤pH值、土壤酶活性与土壤Cd形态和干物质中Cd含量的关系

由表2可知,施加乙酸时,乙酸施加量与土壤碳酸盐结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd和土壤Cd总量显著负相关, r 分别为-0.484、-0.534和-0.475,同时与地上部Cd极显著负相关;土壤pH值与铁锰氧化物结合态Cd和试验结束时土壤Cd总量显著负相关, r 分别为-0.447和-0.469。施加草酸时,草酸施加量与可交换态Cd极显著正相关($r=0.617$),土壤pH值与土壤和植株中的Cd均呈弱负相关关系。施加柠檬酸时,柠檬酸施量与碳酸盐结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd显著正相关, r 分别为0.494、0.445,土壤pH值与碳酸盐结合态Cd和土壤Cd总量显著正相关, r 分别为0.474、0.448。施加苹果酸时,苹果酸施加量与可交换

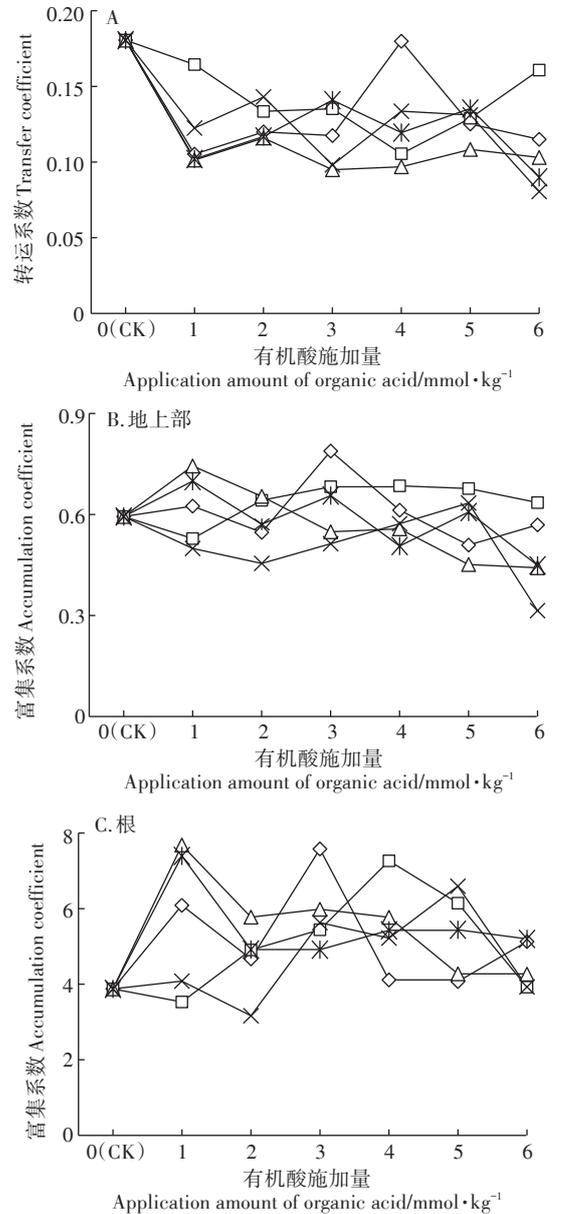


图3 不同有机酸处理转运系数和富集系数

Figure 3 Transfer and accumulation coefficient under different organic acids treatments

态Cd显著正相关($r=0.487$),pH值与可交换态Cd显著正相关($r=0.454$)。施加酒石酸时,酒石酸施加量与地上部Cd极显著负相关($r=-0.571$),而土壤pH值与土壤Cd含量及其形态的相关性不显著。

施加乙酸时,土壤过氧化氢酶活性与土壤和植株中的Cd均呈弱负相关关系;淀粉酶活性与残渣态Cd显著正相关($r=0.458$),蔗糖酶活性与有机态Cd显著负相关($r=-0.460$)。施加草酸时,过氧化氢酶活性与铁锰氧化物结合态Cd呈显著负相关($r=-0.436$);除残渣态外,蔗糖酶活性与其余形态的Cd和植株中Cd

呈弱负相关。施加柠檬酸时,过氧化氢酶、淀粉酶和蔗糖酶活性与土壤和植株中的Cd相关关系均不明显。施加苹果酸时,过氧化氢酶活性与碳酸盐结合态Cd显著正相关($r=0.437$);淀粉酶活性与铁锰氧化物结合态Cd和地上部Cd极显著正相关,与残渣态Cd极显著负相关, r 分别为0.596、0.608、-0.549;蔗糖酶与土壤和植株中的Cd相关关系不明显。施加酒石酸时,过氧化氢酶、淀粉酶和蔗糖酶活性与其他指标之间的相关性均较弱。

从表3可以看出,乙酸、草酸、柠檬酸、苹果酸施用量与地上部和根干物质质量均正相关,其中苹果酸施用量与根干物质质量极显著正相关($r=0.655$);酒石酸施用量与地上部干物质质量正相关,与根干物质质量关系较弱。

3 讨论

土壤pH值和酶活性易受到外界环境的影响,同时也会对土壤养分产生作用。一般而言,植物对Cd的吸收量随pH值的降低而增加^[31]。但也有研究发

表2 土壤pH值、土壤酶活性与土壤Cd形态和干物质中Cd含量的相关分析结果

Table 2 Correlation analysis result of soil pH value, soil enzyme activity with Cd form and Cd content in dry matter

有机酸 Organic acid	指标 Index	可交换态 Exchangeable Cd	碳酸盐结合态 Carbonate Cd	铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide Cd	有机态 Organic Cd	残渣态 Residual Cd	土壤Cd总量 Total Cd in soil	地上部Cd Cd in shoot	根系Cd Cd in root
乙酸	施用量	-0.192	-0.484*	-0.534*	0.080	-0.247	-0.475*	-0.565**	-0.287
	pH值	-0.064	-0.375	-0.447*	-0.073	-0.383	-0.469*	-0.288	-0.166
	过氧化氢酶活性	-0.338	-0.138	-0.285	-0.063	-0.378	-0.413	-0.297	-0.367
	淀粉酶活性	0.043	-0.006	0.056	-0.239	0.458*	0.211	0.216	-0.128
	蔗糖酶活性	0.314	0.140	0.103	-0.460*	0.296	0.239	0.349	-0.068
草酸	施用量	0.617**	-0.187	-0.094	-0.307	-0.140	0.016	0.209	0.281
	pH值	-0.075	-0.222	-0.382	0.027	-0.099	-0.26	-0.143	-0.292
	过氧化氢酶活性	-0.043	-0.382	-0.436*	0.015	-0.039	-0.261	-0.166	0.003
	淀粉酶活性	0.345	0.373	0.325	-0.099	0.037	0.348	0.513*	0.059
	蔗糖酶活性	-0.357	-0.419	-0.357	-0.028	0.089	-0.291	-0.165	-0.228
柠檬酸	施用量	-0.25	0.494*	0.445*	-0.289	-0.010	0.409	-0.339	-0.058
	pH值	-0.265	0.474*	0.280	-0.119	0.206	0.448*	-0.135	0.011
	过氧化氢酶活性	0.251	-0.148	-0.246	-0.008	0.228	0.015	-0.113	-0.024
	淀粉酶活性	-0.058	0.237	0.384	-0.238	-0.145	0.221	-0.356	-0.09
	蔗糖酶活性	0.173	0.298	0.220	-0.220	-0.056	0.315	0.177	0.307
苹果酸	施用量	0.487*	-0.017	-0.127	-0.374	0.240	0.285	-0.245	0.391
	pH值	0.454*	0.377	0.358	-0.004	-0.206	0.099	0.326	0.190
	过氧化氢酶活性	-0.038	0.437*	0.193	0.015	0.006	0.231	-0.176	-0.25
	淀粉酶活性	0.207	0.162	0.596**	-0.029	-0.549**	-0.35	0.608**	-0.402
	蔗糖酶活性	0.195	0.069	-0.080	-0.121	0.339	0.429	-0.119	0.245
酒石酸	施用量	-0.026	-0.406	0.325	-0.373	0.008	-0.179	-0.571**	-0.029
	pH值	0.065	0.068	0.169	-0.125	-0.099	0.022	0.194	0.380
	过氧化氢酶活性	0.364	0.110	0.226	-0.051	-0.313	-0.025	-0.020	-0.246
	淀粉酶活性	0.115	0.078	0.052	0.008	0.197	0.304	-0.271	-0.401
	蔗糖酶活性	-0.22	-0.411	-0.103	0.158	0.187	-0.181	-0.111	-0.164

注:“*”表示相关性在0.05水平上显著,“**”表示相关性在0.01水平上显著。下同。

Note: “*” means the correlation is significant at the level of 0.05, “**” means the correlation is significant at the level of 0.01. The same below.

表3 有机酸施用量与地上部和根干物质质量的相关性结果

Table 3 Correlation analysis result of organic acid application amount with dry matter weight of shoot and root

指标 Index	乙酸 Acetic acid		草酸 Oxalic acid		柠檬酸 Citric acid		苹果酸 Malic acid		酒石酸 Tartaric acid	
	m_1	m_2	m_1	m_2	m_1	m_2	m_1	m_2	m_1	m_2
施用量 Dosage	0.072	0.303	0.145	0.085	0.273	0.178	0.027	0.655**	0.272	-0.022

注: m_1 和 m_2 分别表示地上部干物质质量和根干物质质量。

Note: m_1 and m_2 represent the dry matter weight of shoot and root, respectively.

现,介质的最终pH可以是酸性的,也可以是碱性的,这取决于同一给电子体的电子受体的选择,如乙酸盐为碳源的大肠杆菌好氧生长过程中消耗 H^+ ,而用乙酸盐作为供体和 $Fe(III)$ 作为胞外电子受体时地杆菌生长分泌 H^+ ^[32]。本研究表明,除草酸外,不同摩尔浓度的乙酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸对土壤pH值产生了不同程度的影响,但试验结束时,所有处理土壤pH值均高于原土,不同于前人研究结果^[19,33]。一方面可能是因为试验用土本身为碱性土,一定量的有机酸施入后不足以大幅降低土壤pH值,且前人研究多为短期且未种植作物,而本研究经过一个生育期的灌溉,可能导致土壤pH值升高,故仍需要监测生育期土壤pH值加以验证。吴曦等^[34]也证实盐碱土种植油菜土壤pH值随时间缓慢增加,这可能与土壤本身的缓冲能力有关^[35];另一方面可能是因为施加的酸作为碳源也可被认为是供给微生物的食物^[36],酸的种类和量不同均会影响微生物对 H^+ 的消耗或生成,这一点需要对土壤微生物进行检测加以验证。不同有机酸对土壤过氧化氢酶活性的影响较弱,仅 $6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸处理显著增加了土壤过氧化氢酶活性。各有机酸处理淀粉酶活性与CK无显著差异。 $6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 柠檬酸和 $2\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理蔗糖酶活性与CK差异显著,其余处理差异不显著。这与赵鹏志等^[37]研究结果存在较大差异,主要是因为本研究的土样取自收获期,土壤理化性质在施加有机酸之后经历了较长时间的演变,而赵鹏志等研究则是短期的培养性试验,且未种植作物。

向土壤中施加添加剂可以促进植物吸收更多的Cd,如施加聚多曲霉菌有利于提高芥菜单株Cd吸收量^[38]。本研究发现, $1,4,6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸处理油菜地上部干物质质量与CK差异显著,其余处理则不显著。除 $3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 草酸、 $2\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 苹果酸、 $3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 酒石酸处理外,其余处理根干物质质量均高于CK,其中 $1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸、 $2\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 草酸、 $4\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 苹果酸、 $2\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 酒石酸根干物质质量增幅较大。说明添加有机酸有利于提高作物生物量,这与已有研究结果^[39]相似。而有研究表明在土壤中投加EDTA导致植物生物量降低^[40-41],与本研究结果不同,可能是因为柠檬酸、苹果酸、草酸、乙酸等是根分泌物中的主要有机物,适当增加这些有机酸能够进一步促进植株吸收水分和养分,增加干物质积累。除酒石酸处理的根干物质质量外,不同有机酸施加量均与油菜的干物质质量呈一

定程度的正相关,也证明了添加有机酸有利于提高作物的干物质质量。这与针对烤烟^[42]、玉米^[43]的研究结果相似,祝方等^[44]研究也表明草酸可以增加黄芥生物量。施加5种有机酸均可以增加根系吸收的Cd量,可能是因为施加有机酸短期内土壤pH值有所降低,促进了植物吸收Cd^[45-46],且提高有机酸浓度有利于提高土壤重金属去除率^[47]。本研究发现,增加有机酸施加量不利于富集系数的增加, $1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸处理转运系数较高,这说明种植油菜时不宜增加有机酸施加量。同时,乙酸、草酸、柠檬酸施加量较低时,油菜地上部Cd累积量和总Cd累积量较高,可能是因为低施加量的有机酸提高了重金属Cd的生物有效性^[48],增加了根系吸收的Cd量,这与在小白菜^[49]、水稻^[50]上的研究结果相似。

在评估当前受污染土壤的农业生产实践时,考虑土壤中Cd的有效性和土壤pH值非常重要^[51]。乙酸处理土壤pH值与铁锰氧化物结合态Cd和土壤总Cd显著负相关,这与李江遐等^[52]研究结果较为一致;而淀粉酶活性与残渣态Cd显著正相关,蔗糖酶活性与有机态Cd显著负相关,同时不同施加量乙酸均增大了土壤pH值,但对淀粉酶活性和蔗糖酶活性的影响较弱。草酸处理过氧化氢酶与铁锰氧化物结合态Cd显著负相关,但不同施加量草酸对过氧化氢酶活性无显著影响。柠檬酸处理土壤pH值与碳酸盐结合态Cd和土壤总Cd显著正相关,而较高摩尔浓度的柠檬酸增加了土壤pH值,说明不宜增加柠檬酸施加量,马欢欢等^[24]也证实低施加量柠檬酸有利于提高油菜对Cd的富集效果。苹果酸处理土壤pH值与可交换态Cd显著正相关,淀粉酶活性与铁锰氧化物结合态Cd和地上部Cd极显著正相关,与残渣态Cd极显著负相关,说明淀粉酶能够更多地参与重金属Cd在土壤中的物理化学变化。酒石酸处理土壤pH值、过氧化氢酶、淀粉酶、蔗糖酶活性与土壤的Cd关系不明显。从有机酸施加量角度来看,乙酸与碳酸盐结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd和土壤Cd总量显著负相关,草酸、苹果酸与可交换态Cd显著正相关,柠檬酸与碳酸盐结合态Cd显著正相关,酒石酸与地上部Cd极显著负相关,这与文献[22]研究结果不同,可能是因为文献[22]的研究并未种植作物,且试验时间仅为3d。综上可知,乙酸对土壤中Cd的迁移及其形态变化影响更大。

土壤重金属污染防治以及相关机理研究越来越深入^[53-54],本文仅分析了pH值、过氧化氢酶活性、淀

粉酶活性、蔗糖酶活性4个土壤理化指标与土壤Cd形态之间的关系。前人研究表明不同有机酸对脲酶活性的影响更为明显^[55],且脲酶活性可以反映土壤重金属污染状况,尤其与Cd显著相关^[56]。另外,盐分对土壤Cd形态的变化有较大影响^[57-58],有研究表明含盐量越高可交换态和还原态Cd的比例越高^[59]。而且本研究只测试了收获时的土壤理化性质,缺乏试验过程中土壤理化性质的演变分析以及土壤根系对重金属的滞留方面^[60]的研究,有机酸施入土壤后,因种植时期为5~10个月,花期授粉不足,至收获时油菜籽粒产量较低,不足以用于测试籽粒中的Cd含量,这是本研究的不足;另外,养分与土壤重金属的关系也需要进一步深入研究。

4 结论

(1)在碱性土种植油菜,施加乙酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸均会增大收获时土壤pH值;但5种有机酸对油菜收获时土壤过氧化氢酶、淀粉酶、蔗糖酶的影响较弱。

(2)5种有机酸较低施加量(乙酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸 $1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,草酸为 $2\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)和施加量为 $5,6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 均有利于提高油菜地上部和根干物质量。施加 $1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸可以显著提高地上部和根系吸Cd量,增加苹果酸施用量可提高根系Cd累积量。施加 $5,6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸可以降低油菜地上部Cd含量。施加有机酸会降低转移系数,而 $1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乙酸、柠檬酸、酒石酸处理均能增加根和地上部富集系数。

(3)不同有机酸施加量对土壤Cd形态的影响不同。乙酸施加量与碳酸盐结合态Cd、铁锰氧化物结合态Cd显著负相关,而柠檬酸则均显著正相关,草酸和苹果酸施加量与可交换态Cd显著正相关。施加乙酸时,土壤pH值与铁锰氧化物结合态Cd和土壤总Cd显著负相关。

(4)综合土壤Cd含量、干物质量、植株吸收Cd量来看,在本试验条件下,施加乙酸的土壤Cd修复效果优于其他4种有机酸,以 $1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为最佳施加量。

参考文献:

[1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1689-1692.
CHEN Neng-chang, ZHENG Yu-ji, HE Xiao-feng, et al. Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1689-1692.

[2] 王玉松,熊晓英,秦士忠,等.某铀矿周围农田土壤镉污染现状及危害评价[J]. 农业环境保护, 1989, 8(3):39-41.
WAN Yu-song, XIONG Xiao-ying, QIN Shi-zhong, et al. Radium pollution status and hazard assessment of farmland soil around a uranium mine[J]. *Agro-environmental Protection*, 1989, 8(3):39-41

[3] 张佳. 农田土壤Cd污染与治理的研究现状[J]. 农业科技与装备, 2016(6):8-10.
ZHANG Jia. Research status on Cd pollution and treatment in farmland soil[J]. *Agricultural Science & Technology and Equipment*, 2016(6):8-10.

[4] Mesa J, Mateos N E, Caviedes M A, et al. Scouting contaminated estuaries: Heavy metal resistant and plant growth promoting rhizobacteria in the native metal rhizoaccumulator *Spartina maritima*[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 90(1/2):150-159.

[5] Wang Z X, Hu X B, Xu Z C, et al. Cadmium in agricultural soils, vegetables and rice and potential health risk in vicinity of Dabaoshan Mine in Shaoguan[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2014, 21:2004-2010.

[6] 李霞,张慧鸣,徐震,等. 农田Cd和Hg污染的来源解析与风险评估研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7):1314-1320.
LI Xia, ZHANG Hui-ming, XU Zhen, et al. Source apportionment and risk assessment of Cd and Hg pollution in farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1314-1320.

[7] 熊国焕,潘义宏,何艳明,等. 螯合剂对大叶井口边草Pb、Cd、As吸收性影响研究[J]. 土壤, 2012, 44(2):282-289.
XIONG Guo-huan, PAN Yi-hong, HE Yan-ming, et al. Chelate assisted uptake of heavy metal of lead, cadmium and arsenic from soil with *Pteris cretica var. nervosa*[J] *Soils*, 2012, 44(2):282-289.

[8] Adel R A U, Hashem M M. Effect of microbial inoculation and EDTA on the uptake and translocation of heavy metal by corn and sunflower[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(7):893-899.

[9] 胡红青,李妍,贺纪正. 土壤有机酸与磷素相互作用的研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(2):222-229.
HU Hong-qing, LI Yan, HE Ji-zheng. Interaction of organic acids and phosphorus in soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(2):222-229.

[10] Ye S F, Yu J Q, Peng Y H, et al. Incidence of fusarium wilt in *Cucumis sativus* L. is promoted by cinnamic acid, an autotoxin in root exudates[J]. *Plant and Soil*, 2004, 263:143-150.

[11] 丁永祯,李志安,邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能[J]. 土壤, 2005, 37(3):243-250.
DING Yong-zhen, LI Zhi-an, ZOU Bi. Low-molecular-weight organic acids and their ecological roles in soil[J]. *Soils*, 2005, 37(3):243-250.

[12] 梁彦秋,潘伟,刘婷婷,等. 有机酸在修复污染土壤中的作用研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8):76-78.
LIANG Yan-qiu, PAN Wei, LIU Ting-ting, et al. Study on effect of organic acid on cadmium-contaminated soil remediation[J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(8):76-78.

[13] 林琦,陈英旭,陈怀满,等. 有机酸对Pb、Cd的土壤化学行为和植株效应的影响[J]. 应用生态学报, 2001, 12(4):619-622.
LIN Qi, CHEN Ying-xu, CHEN Huai-man, et al. Effect of organic acids on soil chemical behavior of lead and cadmium and their toxicity to plants[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(4):619-622.

- [14] Fischer F, Bipp H P. Removal of heavy metals from soil components and soils by natural chelating agents. II. Soil extraction by sugar acids[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 138:271-288.
- [15] Schwab P, Zhu D S, Banks M K. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil[J]. *Chemosphere*, 2008, 72:986-994.
- [16] Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, et al. Assessing air-drying and rewetting pretreatment effect on some soil enzyme activities under mediterranean conditions[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38: 2125-2134.
- [17] 于会泳, 宋晓丽, 王树声, 等. 低分子量有机酸对植烟土壤酶活性和细菌群落结构的影响[J]. 中国农业科学, 2015, 48(24): 4936-4947.
YU Hui-yong, SONG Xiao-li, WANG Shu-sheng, et al. Effects of low molecular weight organic acids on soil enzymes activities and bacterial community structure[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(24):4936-4947.
- [18] 罗燕, 樊卫国. 不同施磷水平下4种柑橘砧木的根际土壤有机酸、微生物及酶活性[J]. 中国农业科学, 2014, 47(5):955-967.
LUO Yan, FAN Wei-guo. Organic acid content, microbial quantity and enzyme activity in rhizosphere soil of four citrus rootstocks under different phosphorus levels[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(5):955-967.
- [19] 李平, 王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤pH和交换性铝的影响[J]. 土壤, 2005, 37(6):669-673.
LI Ping, WANG Xing-xiang. Effects of leaching with low molecular weight organic acids on soil pH and exchangeable aluminum[J]. *Soils*, 2005, 37(6):669-673.
- [20] 余健, 俞元春, 房莉, 等. 有机酸对森林土壤pH及铝形态变化的影响[J]. 福建林学院学报, 2005, 25(3):243-246.
YU Jian, YU Yuan-chun, FANG Li, et al. Effects of low molecular weight organic acids on the pH and the form of aluminum of forest soils[J]. *Journal of Fujian College of Forestry*, 2005, 25(3):243-246.
- [21] Ponnampetuma F N. The chemistry of submerged soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1972, 24:29-96.
- [22] 周健, 李虎, 李晓林, 等. 外源Cd胁迫下施污土壤中重金属的形态特征和土壤酶活性的关系[J]. 环境化学, 2016, 35(10):2036-2043.
ZHOU Jian, LI Hu, LI Xiao-lin, et al. The relationship between forms of Cd and soil enzymatic activities in sludge-amended soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(10):2036-2043.
- [23] Fu M H. Effect of pH and organic acids on nitrogen transformations and metal dissolution in soils[R]. Ames: Iowa State University, 1989.
- [24] 马欢欢, 乔冬梅, 齐学斌, 等. 油菜种植条件下镉生物可利用性对有机酸诱导的响应研究[J]. 灌溉排水学报, 2017, 36(4):9-14.
MA Huan-huan, QIAO Dong-mei, QI Xue-bin, et al. Bioavailability of cadmium to oil sunflower after addition of organic acids[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2017, 36(4):9-14.
- [25] 张树杰, 王汉中. 我国油菜生产应对气候变化的对策和措施分析[J]. 中国油料作物学报, 2012, 34(1):114-122.
ZHANG Shu-jie, WANG Han-zhong. Policies and strategies analyses of rapeseed production response to climate change in China[J]. *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2012, 34(1):114-122.
- [26] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.)[J]. *Biomass Bioenergy*, 2013, 57:196-204.
- [27] 邹娟, 鲁剑巍, 陈防, 等. 我国冬油菜区土壤肥力变化及施肥效果演变[J]. 中国油料作物学报, 2011, 33(3):275-279.
ZOU Juan, LU Jian-wei, CHEN Fang, et al. Variation of soil fertility and evolution of fertilizer efficiency in winter rapeseed region of China[J]. *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2011, 33(3):275-279.
- [28] 李明锐, 钟伟, 杨志新, 等. 矿区周边农田冬种蚕豆、油菜对土壤性质的影响及作物镉铅累积特征[J]. 应用与环境生物学报, 2017, 23(5):845-850.
LI Ming-rui, ZHONG Wei, YANG Zhi-xin, et al. Effects of cultivation of faba bean and rape in winter on partial properties of soil in farmlands surrounding mining area and characteristics of cadmium and lead accumulation in crops[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2017, 23(5):845-850.
- [29] 张春慧, 呼世斌, 贾婵, 等. 人为干预条件下油菜对镉、铬污染土壤的生物效应[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(1):240-244.
ZHANG Chun-hui, HU Shi-bin, JIA Chan, et al. On the biological effects of cadmium and chromium contaminated soil by the oilseed rape under human interventions[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(1):240-244.
- [30] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
GUAN Song-yin. Soil enzyme and its research method[M]. Beijing: Agricultural Press, 1986.
- [31] Tudoreanu L, Phillips C J C. Modeling cadmium uptake and accumulation in plants[J]. *Advances in Agronomy*, 2004, 84:121-157.
- [32] Radhakrishnan M, Karthikeyan S. Characterization of proton production and consumption associated with microbial metabolism[J]. *BMC Biotechnology*, 2010, 10:2.
- [33] 张莉, 王婧, 逢焕成. 碱胁迫下磷酸脲降低土壤pH值促进菠菜生长[J]. 农业工程学报, 2016, 32(2):148-154.
ZHANG Li, WANG Jing, PANG Huan-cheng. Decreasing soil pH value to promote spinach growth by application of urea phosphate under alkaline stress[J]. *Transactions of the CSAE*, 2016, 32(2):148-154.
- [34] 吴曦, 陈明昌, 杨治平. 碱性土壤施硫磺对油菜生长、土壤pH和有效磷含量的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(4):671-677.
WU Xi, CHEN Ming-chang, YANG Zhi-ping. Effects of sulfur application on the growth of cole, soil pH and available P in alkaline soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(4):671-677.
- [35] 吕家珑, 张一平, 马爱生, 等. 石灰性土壤小麦根际pH及磷动态变化的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(1):32-39.
LÜ Jia-long, ZHANG Yi-ping, MA Ai-sheng, et al. Dynamic of pH and phosphorus of wheat rhizosphere in calcareous soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1999, 5(1):32-39.
- [36] Kreij C D, Burg A M M V D, Runia W T. Drip irrigation emitter clogging in Dutch greenhouses as affected by methane and organic acids[J]. *Agricultural Water Management*, 2003, 60(2):73-85.
- [37] 赵鹏志, 陈祥伟, 杨小燕, 等. 低分子量有机酸对东北黑土酶活性与养分关系的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2018, 42(1):105-112.
ZHAO Peng-zhi, CHEN Xiang-wei, YANG Xiao-yan, et al. Relationship between enzyme activities and nutrients of black soil subjected to low molecular organic acid[J]. *Journal of Nanjing Forestry University(Natural Sciences Edition)*, 2018, 42(1):105-112.
- [38] 王涛, 张海利, 邹路易, 等. 聚多曲霉菌对Cd胁迫下芥菜种子萌

- 发、生长和Cd吸收的影响[J]. 植物资源与环境学报, 2018, 27(3): 27-34.
- WANG Tao, ZHANG Hai-li, ZOU Lu-yi, et al. Effect of *Aspergillus sydowii* on seed germination, growth, and Cd uptake of *Brassica juncea* under Cd stress[J]. *Journal of Plant Resources and Environment*, 2018, 27(3): 27-34.
- [39] 乔冬梅, 庞鸿宾, 齐学斌, 等. 黑麦草分泌有机酸的生物特性对铅污染修复的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(12): 195-199.
- QIAO Dong-mei, PANG Hong-bin, QI Xue-bin, et al. Effect of biological nature of organic acid exudation from ryegrass on phytoremediation of lead pollution[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(12): 195-199.
- [40] Fazal H, Asghari B, Michael P F. The improved phytoextraction of lead (Pb) and the growth of maize (*Zeamays L.*): The role of plant growth regulators (GA3 and IAA) and EDTA alone and in combinations[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(4): 457-462.
- [41] Liu D, Islam E, Li T Q, et al. Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoextraction of heavy metals by two ecotypes of *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1/2): 114-122.
- [42] 刘世亮, 杨振民, 化党领, 等. 不同有机酸对烤烟生长发育和生理生化特性的影响[J]. 中国农学通报, 2005, 21(5): 248-248.
- LIU Shi-liang, YANG Zhen-min, HUA Dang-ling, et al. Effect of different organic acids on growth, physiological and biochemical characteristics of fluecured tobacco[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2005, 21(5): 248-248.
- [43] 化党领, 杜君, 刘世亮, 等. 不同有机酸对烤烟生长发育及烟叶品质的影响[J]. 中国农学通报, 2007, 23(8): 166-170.
- HUA Dang-ling, DU Jun, LIU Shi-liang, et al. Effect of different organic acid on growth, development and quality of fluecured tobacco [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(8): 166-170.
- [44] 祝方, 张飞, 杨晨, 等. 施用螯合剂对黄芥生长及土壤酶活性的影响[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1465-1469.
- ZHU Fang, ZHANG Fei, YANG Chen, et al. Influence of application of chelating agents on the growth of yellow mustard and enzyme activity in the soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6): 1465-1469.
- [45] Lin D, Zhou Q. Effects of soil amendments on the extractability and speciation of cadmium, lead, and copper in a contaminated soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 83(1): 136-140.
- [46] Xu Z M, Li Q S, Yang P, et al. Impact of osmoregulation on the differences in Cd accumulation between two contrasting edible amaranth cultivars grown on Cd-polluted saline soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 89-97.
- [47] 易龙生, 王文燕, 陶冶, 等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4): 701-707.
- YI Long-sheng, WANG Wen-yan, TAO Ye, et al. Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4): 701-707.
- [48] 乔冬梅, 樊向阳, 齐学斌, 等. 不同有机酸对重金属镉形态及生物有效性的影响[J]. 灌溉排水学报, 2012, 31(6): 15-17.
- QIAO Dong-mei, FAN Xiang-yang, QI Xue-bin, et al. The effect of different organic acids on existing forms and bioavailability of cadmium[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2012, 31(6): 15-17.
- [49] 杜志鹏, 向丹, 苏德纯. 不同Cd积累能力大白菜吸收转运Cd的
差异性[J]. 生态环境学报, 2018, 27(11): 2150-2155.
- DU Zhi-peng, XIANG Dan, SU De-chun. Difference in absorption and transform of Cd by *Brassica pekinensis* L. with different Cd accumulation ability[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(11): 2150-2155.
- [50] 成颜君, 龚伟群, 李恋卿, 等. 2种杂交水稻对2种不同土壤中Cd吸收与分配的比较[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1895-1900.
- CHENG Yan-jun, GONG Wei-qun, LI Lian-qing, et al. Comparison of Cd uptake and partitioning in plant tissues by two hybrid rice grown in two contrasting paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1895-1900.
- [51] Wang J J, Li D Q, Lu Q, et al. Effect of water-driven changes in rice rhizosphere on Cd lability in three soils with different pH[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87: 82-92.
- [52] 李江遐, 关强, 黄伏森, 等. 不同改良剂对矿区土壤重金属有效性及土壤酶活性的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(6): 211-215.
- LI Jiang-xia, GUAN Qiang, HUANG Fu-sen, et al. Impacts of different amendments of availability of heavy metals and soil enzyme activity in mining area soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(6): 211-215.
- [53] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 磷石膏农用的环境安全风险[J]. 中国农业科学, 2019, 52(2): 293-311.
- WANG Xiao-bin, YAN Xiang, LI Xiu-ying, et al. Environmental risks for application of phosphogypsum in agricultural soils in China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(2): 293-311.
- [54] 徐笠, 陆安祥, 田晓琴, 等. 典型设施蔬菜基地重金属的累积特征及风险评估[J]. 中国农业科学, 2017, 50(21): 4149-4158.
- XU Li, LU An-xiang, TIAN Xiao-qin, et al. Accumulation characteristics and risk assessment of heavy metals in typical greenhouse vegetable bases[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2017, 50(21): 4149-4158.
- [55] Kong T, Liu M, Shu M, et al. Effect of low molecular weight organic acids on soil microbe number and soil enzyme activities[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2): 348-354.
- [56] 邱莉萍, 张兴昌. Cu Zn Cd和EDTA对土壤酶活性影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 30-33.
- QIU Li-ping, ZHANG Xing-chang. Effects of Cu, Zn, Cd and EDTA on soil enzyme activities[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 30-33.
- [57] Acosta J A, Jansen B, Kalbitz K, et al. Salinity increases mobility of heavy metals in soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1318-1324.
- [58] Usman A R A, Kuzyakov Y, Stahr K. Effect of immobilizing substances and salinity on heavy metals availability to wheat grown on sewage sludge-contaminated soil[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2005, 14(4): 329-344.
- [59] 崔立强, 严金龙, 丁成, 等. 土壤盐分对酶活性和镉形态的影响[J]. 中国农学通报, 2016, 32(5): 83-89.
- CUI Li-qiang, YAN Jin-long, DING Cheng, et al. Effect of soil salt on enzyme activities and Cd forms[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(5): 83-89.
- [60] 王学华, 戴力. 作物根系镉滞留作用及其生理生化机制[J]. 中国农业科学, 2016, 49(22): 4323-4341.
- WANG Xue-hua, DAI Li. Immobilization effect and its physiology and biochemical mechanism of the cadmium in crop roots[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2016, 49(22): 4323-4341.