

不同钝化剂对重金属污染土壤中酶活性、阳离子交换量和矿质元素的影响

叶胜兰^{1,2,3,4,5*}, 舒晓晓^{1,2,3,4,5}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

⁵自然资源部土地工程技术创新中心, 陕西 西安

收稿日期: 2021年10月2日; 录用日期: 2021年11月4日; 发布日期: 2021年11月12日

摘要

本研究通过室内盆栽试验, 研究不同钝化剂及钝化剂+有机肥联合作用对铜、镉、锌和铅四种重金属混合污染土壤中主要的酶活性和阳离子交换量的影响。结果显示, 仅添加钝化剂的处理酶活性变化差异不显著; 不同有机肥添加量均显著提高土壤中脲酶、过氧化氢酶、磷酸酶和蔗糖酶的含量。高有机肥的ZH、SH和PH处理脲酶含量分别为 $9.5 \text{ NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $8.3 \text{ NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.2 \text{ NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别较CK提高了126.2%、97.6%和95.2%; 而添加高浓度有机肥处理后土壤中磷酸酶和蔗糖酶表为ZH > SH > PH。不同钝化剂和有机肥处理显著影响土壤中离子的交换量。ZH处理的阳离子交换量最高, 为 45.8 cmol/kg , 较CK (28.5 cmol/kg)提高了60.7%; 不同处理对土壤中水溶性的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和有效态Si、Fe、Mn均有不同程度的促进作用。综合分析, 以高浓度的有机肥有利于提高污染土壤中酶活性、阳离子交换量和水溶性矿质元素的含量。其中以高有机肥+沸石的处理效果最佳。

关键词

重金属污染土壤, 酶活性, 阳离子交换量

Effects of Different Passivators on Enzyme Activity, Cation Exchange Capacity and Mineral Elements in Heavy Metal Contaminated Soil

Shenglan Ye^{1,2,3,4,5*}, Xiaoxiao Shu^{1,2,3,4,5}

*通讯作者。

文章引用: 叶胜兰, 舒晓晓. 不同钝化剂对重金属污染土壤中酶活性、阳离子交换量和矿质元素的影响[J]. 世界生态学, 2021, 10(4): 525-531. DOI: [10.12677/ije.2021.104060](https://doi.org/10.12677/ije.2021.104060)

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

⁵Land Engineering Technology Innovation Center, Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

Received: Oct. 2nd, 2021; accepted: Nov. 4th, 2021; published: Nov. 12th, 2021

Abstract

This study investigated the effects of different passivators and the combined effects of passivators + organic fertilizers on the main enzyme activities and cation exchange capacity in soils contaminated with four heavy metals of copper, cadmium, zinc and lead through indoor pot experiments. The results showed that there was no significant difference in enzyme activity in the treatment with only the addition of passivating agent; different organic fertilizers added significantly increased the content of urease, catalase, phosphatase and invertase in the soil. The urease content of ZH, SH and PH treatments of high organic fertilizer were 9.5 NH₃-N mg·g⁻¹, 8.3 NH₃-N mg·g⁻¹ and 8.2 NH₃-N mg·g⁻¹, respectively, which were increased by 126.2 compared with CK. %, 97.6% and 95.2%; and the phosphatase and invertase tables in the soil after adding high-concentration organic fertilizer treatment are ZH > SH > PH. Different passivation agents and organic fertilizer treatments significantly affect the exchange of ions in the soil. The cation exchange capacity of ZH treatment is the highest, 45.8 cmol/kg, which is 60.7% higher than that of CK (28.5 cmol/kg); different treatments promoted the water-soluble Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and available Si, Fe, Mn in the soil to varying degrees. Comprehensive analysis shows that high-concentration organic fertilizer is beneficial to increase the enzyme activity and cation exchange capacity in contaminated soil. Among them, the treatment effect of high organic fertilizer + zeolite is the best.

Keywords

Heavy Metal Contaminated Soil, Enzyme Activity, Cation Exchange Capacity

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

伴随当今社会的工业化和城市化进程加快, 我国的经济取得了高速发展的成绩, 但同时造成了严重的环境破坏。其中最为突出的污染问题是土壤重金属污染, 而农业土壤遭受重金属污染所带来的影响更为严重。主要原因在于土壤是食物链的运转中心, 可通过土壤向植物、动物, 最终到人类进行转移, 这对人类自身健康和生态环境安全产生极大威胁[1] [2]。同时, 土壤污染的影响也是深远而持久的, 主要是因为土壤被重金属污染需要达到一定程度, 才能通过植物的生长异常情况和人体产生亚健康的状态而被显现。而土壤自身的结构、性质和功能会受到严重破坏, 影响作物的产量及质量, 危害动物、人类健康[3]。目前, 土壤重金属污染已然成为全球性的问题, 尤其是发展中国家, 而中国是最大的发展中国家[4] [5]。

而众所周知土壤中一旦发生重金属污染, 将产生不可逆的、持久性、且具有高毒性以及生物相容性的危害。因此, 修复的速度慢、价格高、时间周期长[6]。有研究表明, 重金属的生物毒性及其在生物体内的累积能力不完全受控于重金属的总量, 而是由重金属形态及其生物有效性决定[7]。已有研究表明不同的钝化剂种类和土壤 pH, Eh, 土壤养分等对重金属的存在形态、稳定性等有着不可分割的影响, 在土壤重金属污染治理中可通过改变重金属在土壤中的形态, 从而降低重金属在土壤环境中的迁移转化[8][9]。白云石可以较好修复酸性土壤的重金属污染, 能显著降低有效态 Zn、Cd 和 Pb [9]。施用海泡石后菜地土壤可交换态镉含量可降低达 23.1%~41.2%; 油麦菜、油菜和萝卜可食部位镉含量最大降低幅度分别可达 51.8%、47.0%和 24.9% [10]。但单独使用矿物质钝化剂容易造成土壤有机质分解加速, 腐殖质不容易在土壤中积累, 且长时间添加还将造成土壤板结及微量营养元素缺乏[7]。因此, 针对化学钝化修复技术在实际生产中出现的缺陷, 采用有机肥与钝化剂联合修复技术, 既可达到提高土壤肥力, 促进作物的生长, 又可以促进修复效率的提高, 增加土壤重金属钝化修复的稳定性, 具有较大的经济和环境效益[11][12][13][14]。但在实际应用中, 施用有机肥对重金属钝化修复效应的影响研究较少, 而在钝化修复中使用良好的农艺措施既可以促进修复效率的提高, 又能增加土壤重金属钝化修复的稳定性。因此, 本研究通过分析有机肥联合不同钝化剂处理后, 重金属污染土壤中酶活性和阳离子交换量变化情况, 选择适合的钝化剂种类及适量有机肥量进行联合修复重金属污染土壤。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

铜、镉、锌和铅复合污染土壤: 选用黄土为材料, 按照我国土壤环境质量二级标准(GB15618-2018)扩大 5 倍量称取硫酸盐类重金属, 将其溶解后施入土中混匀, 即得到总铜、总镉、总锌和总铅含量分别达到 500、1.5、1250 和 1500 mg/kg 的重金属污染土壤。最后用称重差量法调节土壤水分至田间持水量的 60%, 进行老化处理 30 天。

供试有机肥: 有机肥选择发酵的羊粪成品。

钝化剂: 海泡石、沸石和坡缕石。

供试作物: 小油菜。

2.2. 试验设计

采用室内盆栽试验。矿物质钝化剂按照干质量比 1%分别与自制的重金属复合污染土壤混合。有机肥设高、中、低和无四个水平, 分别为 50、30、10 和 0 g/kg。试验共设置 13 个处理, 详见表 1。同时施基肥, 施用量为: N = 0.15 g/kg, P₂O₅ = 0.12 g/kg, K₂O = 0.09 g/kg, 混合均匀。每盆均匀撒入 20 粒油菜种子, 出苗后每盆留下长势相同的幼苗 6 株。植物的整个生长期均用去离子水浇灌。种植 50 d 后收获, 采集土样用于指标测定。

Table 1. Test plan setting

表 1. 试验方案设置

主处理	高培肥(H)	中培肥(M)	低培肥(L)	无培肥
	海泡石(SH)	海泡石(SM)	海泡石(SL)	海泡石(S)
副处理	沸石(ZH)	沸石(ZM)	沸石(ZL)	沸石(Z)
	坡缕石(PH)	坡缕石(PM)	坡缕石(PL)	坡缕石(P)
对照	不添加任何材料(CK)			

3. 结果与分析

3.1. 盆栽试验条件下不同钝化剂处理对土壤酶活性的影响

由表 2 可看出, 仅添加钝化剂处理的土壤中四种酶含量的变化较小, 而不同有机肥添加量均显著提高土壤中脲酶、过氧化氢酶、磷酸酶和蔗糖酶的含量。脲酶能催化尿素水解为氨和二氧化碳, 有利于增加植物对氮素的吸收利用。高有机肥的 ZH、SH 和 PH 处理脲酶含量分别为 $9.5 \text{ NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $8.3 \text{ NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.2 \text{ NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别较 CK 提高了 126.2%、97.6% 和 95.2%, 且三者间差异不显著; 不同处理中以 SH 的过氧化氢酶含量最高, 为 $0.71 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, 较 CK 提高了 3.94 倍; 其次是 PH 和 ZH 处理, 分别为 $0.63 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.58 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别较 CK 提高了 3.50 倍和 3.22 倍。而添加高浓度有机肥处理后土壤中磷酸酶和蔗糖酶表为 $\text{ZH} > \text{SH} > \text{PH}$ 。

Table 2. Changes of enzyme activity in soil treated with different passivators and organic fertilizers

表 2. 不同钝化剂与有机肥处理土壤中酶活性变化

处理	脲酶 ($\text{NH}_3\text{-N mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	过氧化氢酶 ($0.05 \text{ mol KMnO}_4 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$)	磷酸酶 ($\text{Phenol mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	蔗糖酶 ($\text{Glucose mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
CK	4.2	0.18	0.94	0.72
P	4.1	0.20	0.91	0.73
PL	4.6	0.31	1.08	0.82
PM	6.4	0.44	1.22	0.99
PH	8.2	0.63	1.51	1.24
Z	4.3	0.17	0.93	0.72
ZL	5.0	0.29	1.20	0.91
ZM	7.1	0.41	1.35	1.06
ZH	9.5	0.58	1.72	1.42
S	4.3	0.19	0.95	0.70
SL	4.7	0.33	1.14	0.85
SM	6.6	0.49	1.28	1.02
SH	8.3	0.71	1.67	1.38

3.2. 不同矿物质钝化剂对重金属污染土壤中阳离子交换量的影响

从图 1 可看出, 不同钝化剂和有机肥处理显著影响土壤中离子的交换量。分别在三种钝化剂条件下, 随着施用有机肥量的增加, 土壤中阳离子交换量显著提高, 且均显著高于对照(CK)。而在同有机肥水平条件下, 钝化剂对土壤中阳离子交换的影响表现为: 沸石 > 海泡石 > 坡缕石。其中, ZH 处理的阳离子交换量最高, 为 45.8 cmol/kg , 较 CK(28.5 cmol/kg)提高了 60.7%; 其次为 SH 和 ZM 处理, 阳离子交换量为 43.6 cmol/kg 和 42.2 cmol/kg , 分别较 CK 提高了 53.0% 和 48.8%。施用有机肥可提高土壤中阳离子交换量, 这主要是有机肥一方面可为土壤提高营养离子, 另一方面是有机肥具有一定的土壤离子活化作用。而在未添加有机肥的情况下, 不同钝化剂可显著提高土壤中阳离子交换量, Z、S、P 处理的阳离子交换量分别为 34.8 cmol/kg 、 33.7 cmol/kg 、 31.2 cmol/kg , 分别较 CK 提高了 22.1%、18.2% 和 9.5%。这主要是因为添加钝化剂具有较高的小孔吸附性, 能将有效的养分元素靠小孔吸附力和阴阳离子的静电引力紧紧束缚在钝化剂的晶格周围。而在添加的三种钝化剂中以沸石的效果最佳, 主要是因为沸石是一

种多孔状碱金属和碱土金属的硅铝酸盐矿物, 它是由硅氧四面体、铝水四面体[Si, Al]O₄所组成的格架构造硅酸盐。这种结构形成了可为阳离子和水分子占据的大晶穴。这些阳离子和水分子有较大的移动性, 可以进行阳离子交换和可逆的脱水。此外沸石的晶体结构中还含有金属阳离子和水。因此能显著改善土壤结构, 提高土壤中的阳离子交换量。

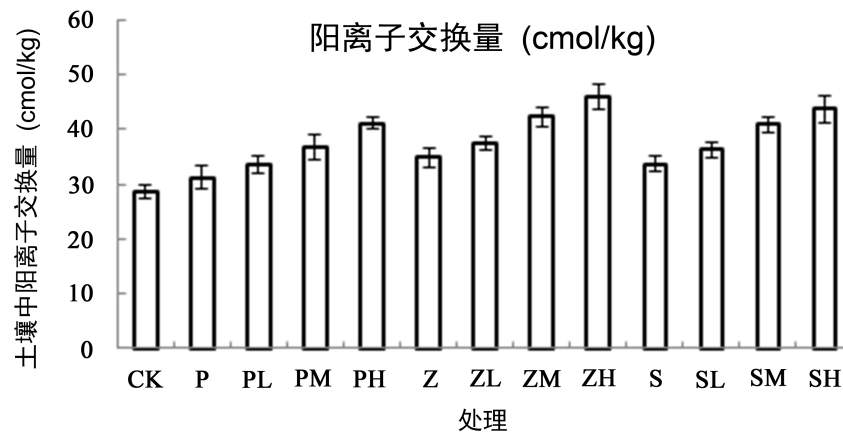


Figure 1. The effect of different passivators on the cation exchange capacity of heavy metal contaminated soil
图 1. 不同钝化剂处理对重金属污染土壤阳离子交换量的影响

3.3. 不同钝化剂处理对重金属土壤中矿质元素含量的影响

由表 3 可看出, 不同有机肥与钝化剂处理对土壤中矿质元素含量产生一定的影响, 不同处理对土壤中水溶性的 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺和有效态 Si、Fe、Mn 均有不同程度的促进作用。土壤中水溶性 Ca²⁺和有效态 Mn 含量整体表现为沸石 > 坡缕石 > 海泡石 > CK, 其中以 ZH 处理的水溶性 Ca²⁺含量最高, 为 0.301 g/kg, 其次是 ZH 和 PH 处理, 分别为 0.247 g/kg 和 0.245 g/kg; 土壤中水溶性 Mg²⁺的含量大小表现为海泡石 > 坡缕石 > 沸石 > CK, 其中以 SH 含量最高, 为 13.5 mg/kg, 较 CK 提高了 46.7%。土壤中水溶性 Na⁺和有效 Si 的含量大小均表现为沸石 > 海泡石 > 坡缕石 > CK; 其中以 ZH 的水溶性 Na⁺和有效 Si 含量最高, 分别为 40.4 mg/kg 和 0.88 g/kg。土壤中的有效 Fe 含量则表现为坡缕石 > 沸石 > 海泡石 > CK; 这主要是因为钝化剂沸石的主要成分是硅、铝、钙、钠和钾, 坡缕石中主要成分为铝、铁、钙而海泡石的主要成分为硅、镁等元素。而不同钝化剂中的元素可能在有机肥等的作用下转化为可吸收的水溶态。

Table 3. Changes in the content of mineral elements in different treatments
表 3. 不同处理矿质元素含量变化

处理	水溶性 Ca ²⁺ (g/kg)	水溶性 Mg ²⁺ (mg/kg)	水溶性 Na ⁺ (mg/kg)	有效 Si (g/kg)	有效 Fe (mg/kg)	有效 Mn (mg/kg)
CK	0.112	9.2	22.1	0.21	12.7	10.8
P	0.155	9.4	22.7	0.19	14.5	10.6
PL	0.178	9.7	24.1	0.20	16.6	11.1
PM	0.201	10.1	26.8	0.22	18.2	11.5
PH	0.245	11.3	29.2	0.21	20.1	11.9
Z	0.167	9.1	25.6	0.35	13.6	11.2

Continued

ZL	0.189	9.3	29.4	0.50	14.7	11.5
ZM	0.247	9.7	34.5	0.69	16.1	12.2
ZH	0.301	9.8	40.4	0.88	18.0	12.7
S	0.119	10.2	23.3	0.29	13.0	11.0
SL	0.132	11.3	25.2	0.44	13.5	11.1
SM	0.149	12.4	27.7	0.57	14.2	11.4
SH	0.163	13.5	28.9	0.70	14.9	11.7

4. 结论

1) 通过盆栽试验发现, 三种钝化剂基本不影响土壤中酶活性, 而土壤中添加有机肥可有效促进土壤中各类酶活性, 且高浓度的作用显著高于低浓度处理。

2) 在同有机肥水平条件下, 钝化剂对土壤中阳离子交换的影响表现为: 沸石 > 海泡石 > 坡缕石。不同钝化剂处理显著提高土壤中阳离子交换量的含量, 增加了土壤中可吸附离子的量, 有利于将土壤中离子交换态的重金属转化为残渣态重金属, 以将重金属固定化达到修复目的。

3) 不同钝化剂对土壤中水溶性的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 和有效态 Si、Fe、Mn 有不同程度的促进作用, 其中以沸石的整体效率较高。

综合分析, 高浓度有机肥能显著增加土壤酶活性, 其中以高有机肥+沸石(ZH)处理效果最佳。

基金项目

陕西省创新能力支撑计划资助(2021KRM079)。

参考文献

- [1] Li, C., Sanchez, G.M., Wu, Z.F., *et al.* (2020) Spatiotemporal Patterns and Drivers of Soil Contamination with Heavy Metals during an Intensive Urbanization Period (1989-2018) in Southern China. *Environmental Pollution*, **260**, Article ID: 114075. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114075>
- [2] 胡远安, 程和发, 舒涛. 中国镉污染大米的挑战和解决方案: 批判性审查[J]. 环境国际, 2016(92-93): 515-532.
- [3] 杜海霞, 原田伸夫, 李福生. 河床沉积物细菌对重金属的响应: 在良好控制的测序批次培养条件下基于细菌密度、活性和群落结构的综合评价[J]. 水研究, 2018(130): 115-126.
- [4] Solgi, E., Esmaili-Sari, A., Riyahi-Bakhtiari, A. and Hadipour, M. (2012) Soil Contamination of Metals in the Three Industrial Estates, Arak, Iran. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **88**, 634-638. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0553-7>
- [5] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2822-2833.
- [6] 肖亮亮, 丁园. 药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4668-4677.
- [7] 李飞跃, 沉万宇, 吴轩, 胡丽, 王伟, 王建飞. 生物炭复合矿物钝化修复重金属污染土壤[J]. 中国土壤学报, 2020, 51(1): 195-200.
- [8] 吴萍萍, 李录久, 王家嘉, 等. 秸秆生物炭对矿区污染土壤重金属形态转化的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(5): 453-459.
- [9] Vondráková, S., Hejzman, M. and Száková, J. (2013) Effect of Quick Lime and Dolomite Application on Mobility of Elements in Contaminated Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, **22**, 577-589.
- [10] 梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1011-1018.
- [11] 陈功宁. 矿物质钝化剂对重金属污染红壤的修复效应及机理研究[M]. 广州: 华南理工大学, 2017.

- [12] 姚丽贤, 操君喜, 李国良, 等. 连续施用养殖场鸡、鸽粪对土壤养分和重金属含量的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 819-825.
- [13] 吴清清, 马军伟, 姜丽娜, 等. 鸡粪和垃圾有机肥对苋菜生长及土壤重金属积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7): 1302-1309.
- [14] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 生物炭和鸡粪对镉低积累油菜吸收镉的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2851-2858.