

外加镉处理下秸秆生物质炭对土壤酶活性的影响

尚艺婕, 王海波, 史 静*

(云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明 650201)

摘要:选取秸秆生物质炭为原料,通过模拟实验,探究外加镉处理下生物质炭的输入对不同类别的土壤酶活性的影响。结果表明,外加镉处理为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤碳循环相关的酶在不同生物质炭量的施入时,对 Cd 污染土壤反应较为敏感的有 FDA 水解酶及蛋白酶;而土壤氧化还原酶中在土壤受 Cd 污染的状况下,对不同量的生物质炭的施入具有较强敏感性的酶有脲酶和磷酸酶,其中较为显著者是磷酸酶,其在外加 Cd 处理下及不加 Cd 时变化量为 79.40%;同时,对土壤中的碳循环酶、氧化还原酶及这 2 类酶的总体活性各求几何平均数作为衡量其综合活性的指标。其中,土壤碳循环酶酶活综合指数介于 0.071~0.235 之间,在外加 Cd 处理的情况下,其值最高为生物质炭用量为 2.5% 时的 0.174,比不加生物质炭及炭用量为 5% 时分别高出 7.4% 及 19.5%;氧化还原酶综合指数介于 0.093~0.202,在外加 Cd 处理下,其值最高为生物质炭用量 2.5% 时的 0.131,比不加生物质炭及炭用量为 5% 时分别高出 18.50% 及 28.90%;土壤综合酶指数介于 0.077~0.167,在外加 Cd 处理的情况下,其值最高亦为生物质炭用量 2.5% 时的 0.108,比不加生物质炭及炭用量为 5% 时分别高出 16.26% 及 28.57%。

关键词:生物质炭;Cd 污染;土壤碳循环酶;土壤氧化还原酶

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2015)01-0020-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0266

Effects of Straw Biomass Charcoal on Enzyme Activity in Cd Contaminated Soil

SHANG Yi-jie, WANG Hai-bo, SHI Jing*

(College of Resource and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: Selected straw biomass charcoal as raw material for the simulation, this study mainly explore the effect of different amount of biomass charcoal applied on different categories of Cd contaminated soil enzyme activity. The results showed that when the soil Cd content was $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and soil carbon cycle enzymes was with different amount of biomass carbon, the FDA hydrolase and protease were more sensitive to Cd contaminated soil; and under soil oxidoreductase in the Cd polluted soil condition with different amount of biomass carbon into soil, urease enzyme and phosphatase enzyme were more sensitivitive. Phosphatase was more significant which changed 79.40% compared soil without Cd. At the same time, calculated the geometric mean of carbon cycle enzymes, oxidoreductase enzymes and the two types of the over-all enzyme were as a measure of its synthesis enzymes activity. Among them, the comprehensive index of the soil carbon cycle enzymes activity lay between 0.071~0.235, and when biomass carbon intake was 2.5%, the value was 0.174, which was higher 7.4% and 19.5% respectively than the enzyme without biomass and biomass carbon dosage was 5%; the comprehensive index of the oxidoreductase enzyme lay between 0.093~0.202, and when biomass carbon intake was 2.5%, the value was 0.131, which was higher 18.50% and 28.90% respectively than the enzyme without biomass and biomass carbon dosage was 5%; the comprehensive index of the soil composite enzyme index lay between 0.077~0.167, and when biomass carbon intake was 2.5%, the value was 0.108, which was higher 16.26% and 28.57% respectively than the enzyme without biomass and biomass carbon dosage was 5%.

Keywords: biomass charcoal; Cd pollution; soil carbon cycle enzyme; soil REDOX enzyme

土壤酶的主要成分是蛋白质,是一种由生物细胞产生的生物催化剂。土壤中的各种生化反应都是在相

应的酶参与下完成的,土壤中的酶活性决定了土壤中进行的各种生物化学过程的强度和方向,酶的活性是土壤的本质属性之一^[1]。土壤酶活性受重金属元素的污染的影响较为显著,其强弱与重金属的污染程度存在着某种相关性,而土壤重金属污染中的 Cd 污染具有移动性强、生物毒性大等特点,容易通过食物链最终进入人及其他生物体内,对人及其他生物的健康产

收稿日期:2014-10-10

基金项目:云南省应用基础研究计划项目(2013FB043);国家自然科学基金(41301349)

作者简介:尚艺婕(1991—),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染与防治。E-mail: 1179460788@qq.com

*通信作者:史 静 E-mail: 383110966@qq.com

生巨大的危害,因而土壤的 Cd 污染问题受到全社会的普遍关注。由于生物质炭的多孔及比表面积较高的物理性质,其在 Cd 污染土壤修复领域展示出极大的应用潜力^[2],并且大量的实验研究已表明生物质炭输入可有效降低土壤重金属有效态含量。Novak 等^[3]研究发现向酸性土壤施入 2% 的生物炭,可有效降低土壤中重金属的含量,并认为是生物质炭导致土壤 pH 值升高所致;Neill 等^[4]研究表明,生物质炭的施入可以改善土壤结构,同时还可以增加土壤的基础呼吸及呼吸速率,因而对污染土壤具有修复作用;Beesley^[5]在土壤中施入生物质炭后,Cd 浓度下降了 10 倍,植物毒害也降低显著。但是国内对生物质炭的施用对 Cd 污染土壤中各类酶活性的研究较少,且生物质炭对 Cd 污染土壤的具体作用影响机制尚不明确,本文就该方面对经生物质炭钝化后的 Cd 污染土壤酶活性变化进行分析与研究,以期对生物质炭对 Cd 污染土壤的修复从酶活性改善的角度提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

选取云南农业大学后山红壤作为试验供试土壤,将 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 与去离子水配成母液,稀释成处理浓度 ($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 后与土壤反复混合均匀,同时设置 Cd 空白的对照。选取秸秆生物炭按添加量 (0、2.5%、5% 的质量比) 进行原状土添加,即得到 6 种不同处理的土样: (1) Cd 含量 $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 生物质炭 0% (Cd0C0); (2) Cd 含量 $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 生物质炭 2.5% (Cd0C2.5); (3) Cd 含量 $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 生物质炭 5% (Cd0C5); (4) Cd 含量 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 生物质炭 0% (Cd5C0); (5) Cd 含量 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 生物质炭 2.5% (Cd5C2.5); (6) Cd 含量 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 生物质炭 5% (Cd5C5)。经处理的土壤样品分装后置于玻璃温室中,在自然状态下进行老化处理 60 d,保持土壤水分在田间水量的 70%^[6]。后对以上处理过的 6 种样品分别测定土壤中的 FDA 水解酶、纤维素酶、蛋白酶、脲酶、蔗糖酶、磷酸酶及过氧化氢酶的活性。表 1 为试验用生物炭的基本性质。

表 1 生物炭的基本性状

Table 1 General characteristics of biochar

生物炭	pH 值	BET 比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	CEC/ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
600R BC	9.03	23.26	185.56

1.2 测定方法

对 FDA 水解酶 (又名荧光素二乙酸酯酶) 以无色

的荧光素二乙酸为基质,采用比色法来测定其活性;纤维素酶采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定纤维素酶解所产生的还原糖量来表示其活性;蛋白酶酶活的测定采用茚三酮比色法,以 24 h 后 1 g 土壤中的氨基氮的毫克数表示;脲酶的酶活采用苯酚钠-次氯酸钠比色法,以尿素为基质,测定其活性;蔗糖酶酶活采用二硝基水杨酸比色法测定,以 24 h 后 1 g 土壤中的葡萄糖毫克数来表示;磷酸酶酶活的测定采用磷酸苯二钠比色法来测定,以磷酸苯二钠为基质,在磷酸酶的作用下,水解基质所生成的苯酚的量来表示;过氧化氢酶酶活采用紫外分光光度法测定,以每 20 min 内每克土壤分解的过氧化氢的毫克数来表示^[7-11]。为消除土壤中原有物质对实验结果造成的误差,以上每种土样的酶活测定均需要设置无基质对照,整个实验需做无土对照,为使实验结果精准可靠,每种土样的酶活测定也需做平行对照。

1.3 酶活性综合值的计算

根据前人研究结果及各种酶的具体作用及性质,将所选取的土壤酶分为两大类,第一类为对土壤碳循环变化响应较为明显的酶类,包括: FDA 水解酶、纤维素酶、蛋白酶;第二类为对 Cd 活性变化响应较为敏感的酶类,这类酶也被称之为土壤氧化还原酶,其中包括脲酶、蔗糖酶、磷酸酶及过氧化氢酶^[12-14]。对这两大类型的酶活性分别求取几何平均数,作为衡量土壤中碳循环相关酶及氧化还原酶活性的指标,其中土壤碳循环酶的公式为^[15]: $GMea_1 = \sqrt[3]{FDA \times Cel \times Pro}$; 土壤氧化还原酶活性公式为: $GMea_2 = \sqrt[4]{Ure \times Inv \times Pho \times Cat}$; 最后,对不同处理下的土样的各种酶活性求几何平均数,作为衡量土壤质量的综合酶活性指标,公式为: $GMea = \sqrt[7]{FDA \times Cel \times Pro \times Ure \times Inv \times Pho \times Cat}$ 。式中, FDA 代表 FDA 水解酶活性; Cel 代表纤维素酶活性; Pro 代表蛋白酶活性; Ure 代表脲酶活性; Inv 代表蔗糖酶的活性; Pho 代表磷酸酶的活性; Cat 代表过氧化氢酶的活性。

1.4 数据处理

文中分析数据采用 Excel (2007) 统计软件及 SPSS 软件进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 外加镉处理下生物质炭输入对土壤碳循环酶活性的影响

经测定,不同生物质炭量的输入对 Cd 污染土壤

碳循环相关的酶活性产生了显著影响。由表 2 可以看出,当试验土壤不加外源 Cd 时,不同生物炭量的施入对 FDA 水解酶活性有着显著的影响,并且当生物炭的含量为 2.5% 时,该酶活降至最低值,为 $0.0168 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,比不添加生物炭时的 $0.2369 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低了 92.91%,当生物炭的施入量为 5% 时,FDA 水解酶的活性有所提高,为 $0.1959 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;而当 Cd 的加入量为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,不同量的生物炭的施入对 FDA 水解酶活性的影响趋于平稳,酶活性之间的差异不明显,最低值为不添加生物炭,为 $0.1096 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,最高值为生物炭施入量 2.5% 时的 $0.157 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,变化量为 29.94%。

纤维素酶的酶活在不同量的生物炭作用下大体变化不是很显著。当不加 Cd 时,纤维素酶的酶活性随着生物炭量的增加呈现出较为显著的递增关系,从不添加生物炭的 $0.1023 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到生物炭含量 2.5% 时的 $0.1143 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 再到生物炭含量为 5% 时的 $0.1364 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,分别增加了 10.50% 和 16.42%;而当 Cd 的加入量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,这种递增关系打乱,当生物炭的含量为 2.5% 时,纤维素酶的酶活性最高为 $0.1335 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,比生物炭含量为 0 和 5% 时的 $0.1178 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.1180 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别高出 11.76% 和 11.61%,由此可见当生物炭的施入量为 2.5% 时,纤维素酶在不同 Cd 污染程度下的活性变化相对显著。

蛋白酶的酶活性随着不同生物炭量的加入变化相当明显,由表 2 的数值可以明显看出,当土壤中不加 Cd 时,蛋白酶的活性从不加生物炭的 0.4928

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到生物炭含量为 2.5% 时的 $0.1815 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,下降 63.17% 而后趋于平稳;而当 Cd 的含量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤蛋白酶的活性随着生物炭量的增加也是先显著降低然后趋于平稳,只是酶活的整体活性水平有所提高,最高为不添加生物炭时的 $0.9992 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,当土壤中生物炭的含量为 2.5% 时,蛋白酶的活性下降为 $0.1990 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,下降 80.08% 后趋于稳定;当不加生物炭时,蛋白酶的活性由不受 Cd 污染时的 $0.4928 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到 Cd 含量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $0.999 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,上升 50.65%。由此可见生物炭含量 2.5% 时,蛋白酶的变化梯度相对较为明显。

2.2 不同处理下的氧化还原酶活性的变化

测定表明,受 Cd 污染土壤的脲酶活性在加入生物炭后活性整体降低。由表 3 的数值易于看出当土壤中不加 Cd 时,随着生物炭量的增加,脲酶的酶活性改变不甚明显,而当 Cd 含量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,随着生物炭量的增加,该酶的活性亦是相对平稳,只是 Cd 含量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,脲酶活性的平均水平为 $0.0849 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,比不加 Cd 时的 $0.1166 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 低 23.33%。可见土壤受 Cd 污染后对土壤脲酶活性具有抑制作用。

随着土壤受 Cd 污染的不同程度及生物炭量的施入,蔗糖酶活性变化显著。当土壤中 Cd 的含量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时及土壤中不含 Cd 时,随着生物炭的施入,蔗糖酶活性均呈现先高后低的趋势,最高均为生物炭的含量为 2.5% 时,土壤中不含 Cd 时,蔗糖酶活为 $0.0752 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,土壤中 Cd 的含量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,蔗糖酶活为 $0.0656 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,计算可得,这 2

表 2 不同处理下土壤碳循环酶的活性分布

Table 2 Soil carbon cycle enzymes activity distribution under different treatments

酶的类型	生物炭和 Cd 的施入量					
	Cd0C0	Cd0C2.5	Cd0C5	Cd5C0	Cd5C2.5	Cd5C5
FDA 水解酶/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$0.2369 \pm 0.0183\text{d}$	$0.0168 \pm 0.0168\text{a}$	$0.1959 \pm 0.010\text{c}$	$0.1096 \pm 0.0227\text{b}$	$0.1570 \pm 0.010\text{b}$	$0.1419 \pm 0.020\text{b}$
纤维素酶/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$0.1023 \pm 0.0118\text{a}$	$0.1143 \pm 0.0225\text{a}$	$0.1364 \pm 0.0080\text{a}$	$0.1178 \pm 0.0314\text{a}$	$0.1335 \pm 0.040\text{a}$	$0.1180 \pm 0.0326\text{a}$
蛋白酶/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$0.4928 \pm 0.0287\text{b}$	$0.1815 \pm 0.0302\text{a}$	$0.1990 \pm 0.0040\text{a}$	$0.9992 \pm 0.0210\text{c}$	$0.1990 \pm 0.1131\text{a}$	$0.1641 \pm 0.0605\text{a}$

注:同行不同字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

表 3 不同处理下土壤氧化还原酶的活性值

Table 3 Soil REDOX enzymes activity distribution under different treatments

酶的类型	生物炭和 Cd 的施入量					
	Cd0C0	Cd0C2.5	Cd0C5	Cd5C0	Cd5C2.5	Cd5C5
脲酶/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$0.1124 \pm 0.0246\text{a}$	$0.1096 \pm 0.0097\text{a}$	$0.1278 \pm 0.0296\text{a}$	$0.0816 \pm 0.0192\text{a}$	$0.0886 \pm 0.0207\text{a}$	$0.0844 \pm 0.0267\text{a}$
蔗糖酶/ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$0.0399 \pm 0.0136\text{a}$	$0.0752 \pm 0.0090\text{b}$	$0.0512\text{b} \pm 0.0113\text{a}$	$0.0432 \pm 0.093\text{a}$	$0.0656 \pm 0.0222\text{ab}$	$0.0336 \pm 0.0115\text{a}$
磷酸酶/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$0.0481 \pm 0.0022\text{b}$	$0.0745 \pm 0.0071\text{c}$	$0.0666 \pm 0.0039\text{c}$	$0.0146 \pm 0.0012\text{a}$	$0.0145 \pm 0.0077\text{a}$	$0.0098 \pm 0.0033\text{a}$
过氧化氢酶/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$2.7967 \pm 0.2914\text{a}$	$2.7083 \pm 0.2152\text{a}$	$3.233 \pm 0.2151\text{b}$	$2.4368 \pm 0.1660\text{a}$	$3.3177 \pm 0.0403\text{b}$	$2.6238 \pm 0.3729\text{a}$

类的酶活相差 $0.0096 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 下降 12.76%。当不加生物质炭时, 蔗糖酶的活性变化量相对较小, 为 6.97%, 当生物质炭的施入量为 5% 时, 蔗糖酶活性变化 33.33%。

磷酸酶活性对土壤 Cd 污染表现出极强的相关性, 由表 3 的数据可以分析得出当土壤中不加入 Cd 时, 随着生物质炭的施入, 磷酸酶活性先高后低, 此时, 该酶活性的平均值为 $0.0631 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而当 Cd 含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 土壤磷酸酶活性急剧下降, 平均值只有 $0.0130 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 与不受 Cd 污染的土壤相比, 下降了 79.40%, 变化梯度显著, 可见磷酸酶对 Cd 污染土壤的响应异常敏感。而当不加生物质炭时, 土壤中不加 Cd 时磷酸酶的活性比 Cd 含量为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时下降了 68.75%, 而当生物质炭的施入量为 2.5%、5% 时, 不同 Cd 污染土壤磷酸酶的活性变化率分别为 79.73% 和 85.07%, 变化幅度显著。

当土壤中不受 Cd 污染时, 随着生物质炭的施入量的增加, 过氧化氢酶的活性先是略微下降后上升; 当 Cd 的含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 随着生物质炭的施入量的增加, 该酶酶活先升后降, 最高为生物质炭的含量为 2.5% 时的 $3.317 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 比不加生物质炭时的 $2.4368 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 及施加 5% 的生物质炭量的 $2.6238 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 分布高出 26.53% 和 20.89%。

2.3 外加镉处理下生物炭输入对土壤综合酶活性的影响

2.3.1 不同处理下土壤碳循环酶的综合酶活性比较

对不同处理下的土壤碳循环相关的酶活性求几何平均数 (Geometric mean), 作为衡量土壤碳循环酶的综合指标, 其计算结果如图 1 所示。从图 1 中可看出不同处理下的土壤碳循环相关酶活性变化, 在土壤不受 Cd 污染的情况下, 土壤碳循环的酶活综合指数值最高为生物质炭用量为 2.5% 时, 其值为 0.235, 而

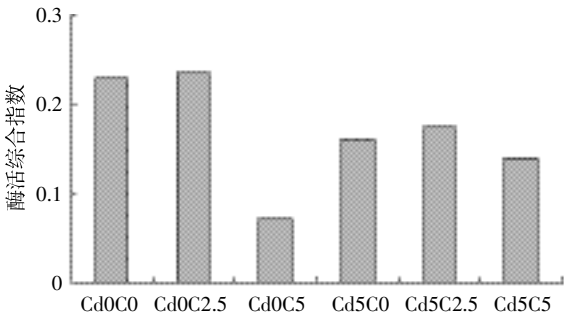


图 1 不同处理下土壤碳循环酶的综合活性分布

Figure 1 Soil carbon cycle enzymes activity distribution under different treatments

当生物质炭的施入量为 5% 时, 酶活性下降显著, 为 0.707, 下降了 69.92%; 当土壤 Cd 含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 土壤碳循环酶活性综合指数值最高亦为生物质炭的施入量为 2.5% 时的 0.174, 比不加生物质炭时的 0.161 及生物质炭用量为 5% 时的 0.140 分别高出 7.4%、19.5%。

2.3.2 不同处理下土壤氧化还原酶的综合酶活性比较

对不同处理下的土壤氧化还原酶活性求几何平均数, 作为衡量土壤中氧化还原酶活性综合值的指标, 其计算结果如图 2 所示。从图 2 可看出在土壤不含 Cd 时及 Cd 的加入量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 土壤氧化还原酶的综合活性均是先升后降。当不加 Cd 时, 生物质炭含量为 2.5% 时, 土壤氧化还原酶的活性最高, 其值为 0.202, 比不加生物质炭时的 0.157 及生物质炭用量为 5% 时的 0.194 分别高出 22.52%、3.8%; 当土壤 Cd 含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 氧化还原酶综合活性指数最高亦为生物质炭的施入量为 2.5% 时, 其值为 0.131, 比不加生物质炭时的 0.107 及生物质炭用量为 5% 时的 0.093 分别高出 18.50%、28.90%。

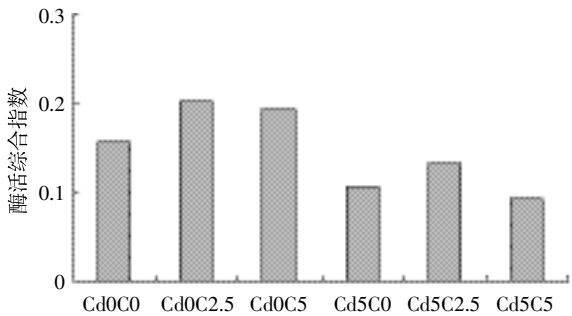


图 2 不同处理下土壤氧化还原酶的综合活性分布

Figure 2 Soil REDOX enzymes activity distribution under different treatments

2.3.3 不同处理下土壤质量综合酶的活性比较

对不同处理下的土壤中各种酶活性求几何平均数, 作为衡量土壤质量的综合酶活性指标, 其计算结果如图 3 所示。无论土壤受 Cd 污染与否, 土壤各种酶的综合活性指数最高值均为生物质炭的含量为 2.5%。当土壤不加 Cd 时, 生物质炭含量 2.5% 时的综合酶活性指数为 0.215, 比不加生物质炭时的 0.184 及生物质炭用量为 5% 时的 0.090 分别高出 14.42% 及 58.14%; 当土壤 Cd 添加量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 生物质炭含量 2.5% 时的综合酶活性指数为 0.108, 比不加生物质炭时的 0.091 及生物质炭用量为 5% 时的 0.077 分别高出 16.26% 及 28.57%。

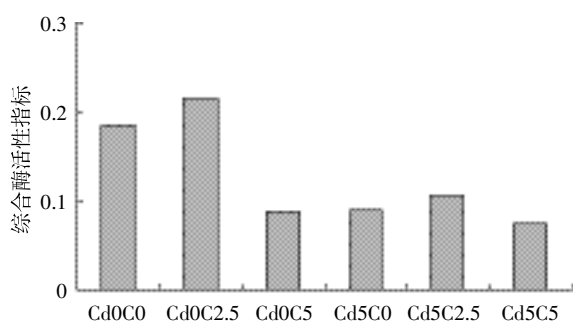


图 3 不同处理下两类土壤酶的综合活性分布

Figure 3 Integrated active distribution of two classes of soil enzymes under different treatments

3 讨论

重金属对土壤酶活性的影响受多种因素的制约,比较常见的有土壤类型、重金属种类、重金属的浓度以及土壤酶的种类,由以上的数据分析结果可以得知,当土壤受 Cd 的污染程度一致时,不同类别的酶随着生物质炭的不同量的添加,其活性有着不同的变化趋势。这可能是由于生物质炭的强吸附作用,使得生物质炭对土壤酶活性的影响较为复杂,一方面,生物质炭对反应底物的吸附有助于酶促反应的进行而提高土壤团聚体的酶活性,另一方面,生物质炭对酶分子的吸附对酶促反应结合位点形成保护,而阻止酶促反应的进行^[16],这就使生物质炭对不同的酶活性所产生的影响不尽相同。Beesley^[15]通过向高 Cd、高 Cu 含量的土壤中添加生物质炭 60 d 后,土壤毛细管水中这 2 种重金属的浓度显著降低,从而使其对土壤酶的抑制作用也有所下降。本文研究表明,外源有机物料中生物质炭向土壤中的施入对 Cd 污染土壤的酶活产生一定影响,其中对其响应最为敏感的酶为 FDA 水解酶。当生物质炭施入量为 2.5% 时, FDA 水解酶酶活从不加 Cd 的 $0.0168 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $0.157 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 上升 89.17%, 这大致是因为土壤中的荧光素二乙酸酯 (FDA) 通常能被许多酶如酯酶、蛋白酶、脂肪酶等所水解而致^[17]。

土壤中 Cd 元素的加入对土壤酶活存在着显著的影响,其中以脲酶、磷酸酶等氧化还原酶类的反应最为敏感,蔗糖酶次之,且其影响以抑制作用为主。对其可能的抑制机理分析有:重金属直接作用于酶分子,使酶的构象发生改变,从而影响酶的活性;重金属抑制土壤微生物的生长繁殖,从而使微生物体内酶的合成和分泌量减少,进而影响酶的活性;重金属影响到作物的代谢活力,使根分泌、释放酶的能力受影响^[17]。

脲酶是一种对尿素专性较强的酶,它能酶促尿素水解成氨、二氧化碳和水,其活性反应土壤无机氮的供应能力;磷酸酶是一种水解酶,能加速有机磷的脱磷速度,提高土壤磷素有效性,其活性是评价土壤磷素生物转化方向与强度的指标^[18-19]。从本文的实验结果可以证明,通常采用脲酶的活性变化作为评价土壤是否受 Cd 污染是合理的,但是,在土壤中 Cd 的含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,磷酸酶的变化幅度较脲酶更为明显。

由于生物质炭独特的理化性质使得其向土壤中的施入可以加速土壤中生物化学反应的活跃程度、土壤微生物的活性以及养分物质的循环状况^[20],进而改变土壤酶的活性。Steiner 等^[21]发现通常土壤中生物质炭的施入量为 5%~10% 时,土壤呼吸及土壤微生物量与生物质炭量呈线性关系,而本文通过实验证明,当生物质炭的施入量为土壤质量比的 2.5% 时,对 Cd 污染土壤各类酶综合指数的影响均较明显,这可能是正常土壤与外加 Cd 处理下的土壤区别所致。牛文静等^[8]研究表明,外源有机物料的施入显著提高了土壤中 $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ 和 $<2 \mu\text{m}$ 两粒组中酶活性的综合指数,可见土壤酶活性综合指数可以较好反映土壤生物学性状,是指示土壤生物质量的综合评价指标^[10]。本实验研究证明外加 Cd 处理下,2.5% 的生物质炭施入量提高了土壤酶活性综合指数,比其他 2 种处理分别提高了 16.26%、28.57%。可见该用量的生物质炭对 Cd 污染土壤酶活性的恢复具有更加深入的研究意义。

4 结论

(1) 生物质炭对 Cd 污染土壤的酶活会产生一定的恢复效应,其中对其响应较为敏感的有 FDA 水解酶及蛋白酶;土壤中外源镉的添加对土壤酶活存在着显著抑制作用,其中以脲酶、磷酸酶等氧化还原酶类的反应最为敏感。

(2) 土壤中 Cd 的含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,在外源生物质炭输入下,磷酸酶的变化幅度比其他氧化还原酶均要高。证明在此情况下磷酸酶对土壤重金属的污染的响应比普遍认为的脲酶更加敏感。

(3) 本实验条件下土壤中的碳循环酶、氧化还原酶及土壤质量的综合酶活性指标最高均为生物质炭用量为 2.5%,这表明此用量的生物质炭施入可对镉污染土壤的酶活性起到最好的恢复作用。

参考文献:

[1] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

- CHEN Huai-man. Environmental soil science[M]. Beijing: Science Press, 2011.(in Chinese)
- [2] 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011: 546-589.
- ZHU Qing-xiang. Biochar on the experimental study of Pb, Cd contaminated soil restoration[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011: 546-589.(in Chinese)
- [3] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. *Soil Science*, 2009, 174: 105-112.
- [4] O'Neill B, Grossman J, Tsai M T, et al. Bacterial community composition in Brazilian anthrosols and adjacent soils characterized using culturing and molecular identification[J]. *Microbial Ecology*, 2009, 58(1): 23-25.
- [5] Luke Beesley, Eduardo Moreno-Jimenez, Jose L Gomez-Eyles, et al. Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bio-availability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 2282-2287.
- [6] Chan K Y, Van Zwieten V L, Meszaros I, et al. Agronomic value of greenwaste biochar as a soil amendment[J]. *Soil Research*, 2007, 45(8): 629-634.
- [7] 刘 姣, 曹 靖, 南忠仁, 等. 白银市郊区重金属复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2010, 46(5): 38-42.
- LIU Jiao, CAO Jing, NAN Zhong-ren, et al. The compound pollution of heavy metals on soil enzyme activity influence in Baiyin suburb[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Science Edition)*, 2010, 46(5): 38-42.(in Chinese)
- [8] 牛文静, 李恋卿, 潘根兴, 等. 太湖地区水稻不同粒级团聚体中酶活性对长期施肥的响应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(9): 2181-2186.
- NIU Wen-jing, LI Lian-qing, PAN Gen-xing, et al. The Taihu Lake region of rice enzyme activity in different graded aggregate response to long-term fertilization[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(9): 2181-2186.(in Chinese)
- [9] 罗泽娇, 张随成. 简易气量法测试土壤过氧化氢酶活性的研究[J]. 地质科技情报, 2005, 24(4): 87-90.
- LUO Ze-jiao, ZHANG Sui-cheng. Simple gas method study to test the soil catalase activity[J]. *Journal of Geological Science and Technology Information*, 2005, 24(4): 87-90.(in Chinese)
- [10] 崔 娜, 张玉龙, 曲 波, 等. 保水剂对苗期番茄根际土壤微生物数量及土壤酶活性的影响[J]. 北方园艺, 2010(23): 24-26.
- CUI Na, ZHANG Yu-long, QU Bo, et al. Super absorbent polymers in seedling stage tomato rhizosphere soil microorganism quantity and soil enzyme activity[J]. *North Gardening*, 2010(23): 24-26.(in Chinese)
- [11] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3716-3721.
- GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, et al. The study of passivation biochar repair agent on the soil heavy metal cadmium adsorption characteristics[J]. *Journal of Environmental Science*, 2013, 34(9): 3716-3721.(in Chinese)
- [12] 陈晓博. 生物炭环境效应和在农业面源污染防治中的应用[J]. 北方环境, 2013(6): 65-68.
- CHEN Xiao-bo. Biochar environmental effect and application in the prevention and control of agricultural non-point source pollution[J]. *Journal of Northern Environments*, 2013(6): 65-68.(in Chinese)
- [13] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用[J]. 农业环境与发展, 2013, 30(4): 29-34.
- XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. The application of biochar in soil improvement and heavy metal pollution[J]. *Journal of Agricultural Environment and Development*, 2013, 30(4): 29-34.(in Chinese)
- [14] 周 玮, 周运超, 鲁泰安. 不同土地利用方式下石灰土土壤团聚体与土壤酶活性的关系[J]. 水土保持通报, 2011, 31(5): 59-65.
- ZHOU Wei, ZHOU Yun-chao, LU Qin-an. The calcareous soil under different land utilization way soil aggregate and the relationship between soil enzyme activity[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 31(5): 59-65.(in Chinese)
- [15] Ruiz R G, O choa V, H inojosa M B, et al. Suitability of enzyme activities for the monitoring of soil quality improvement in organic agricultural systems[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40: 2137-2145.
- [16] 黄 剑. 生物质炭对土壤微生物量及土壤酶的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013: 309-324.
- HUANG Jian. The research of soil microbial biomass carbon and soil enzyme[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013: 309-324.(in Chinese)
- [17] 黄占斌, 张 彤, 彭丽成, 等. 重金属 Pb、Cd 污染对土壤酶活性的影响[C]. 中国环境科学学会学术年会论文集, 2010: 3824-3828.
- HUANG Zhan-bin, ZHANG Tong, PENG Li-cheng, et al. Heavy metals of Pb and Cd pollution on soil enzyme activity[C]. China Environmental Science Society, Academic Essays, 2010: 3824-3828.(in Chinese)
- [18] Solaiman Z M, Blackwell P, Abbott L K, et al. Direct and residual effect of biochar application on mycorrhizal root colonisation, growth and nutrition of wheat[J]. *Soil Research*, 2010, 48: 546-554.
- [19] Taketani R G, Tsai S M. The influence of different land uses on the structure of archaeal communities in Amazonian anthrosols based on 16S rRNA and amoA genes[J]. *Microbial Ecology*, 2010, 59: 734-743.
- [20] 周桂玉, 窦 森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 2075-2080.
- ZHOU Gui-yu, DOU Sen, LIU Shi-jie, et al. Biomass carbon structural properties and its effects on soil available nutrients and humus composition[J]. *Journal of Agricultural Environmental Science*, 2011, 30(10): 2075-2080.(in Chinese)
- [21] Steiner C, Glaser B, Teixeira W G. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(6): 893-899.