

复合钝化剂对原位镉污染土壤的钝化效果及其对白菜镉富集的影响

冯继红, 何季*, 吴传美, 李龙贵, 祖罡, 罗雪, 宋理洪

贵州大学农学院, 贵州贵阳 550025

摘要: 探究复合钝化剂对原位镉(Cd)污染土壤的钝化效果及其对白菜吸收积累Cd的影响, 为中轻度Cd污染农田土壤的治理修复提供科学依据。以赤泥+石灰+磷矿粉(T₁)、赤泥+石灰+生物炭(T₂)、石灰+腐殖酸+海泡石(T₃)、海泡石+生物炭+赤泥(T₄)、海泡石+生物炭+磷矿粉(T₅)共5种复合钝化剂在原地Cd污染农田土壤中开展田间试验, 研究5种复合钝化剂对耕作层土壤中各形态Cd含量、酶活性、微生物碳(MBC)、微生物氮(MBN)和白菜各部位吸收积累Cd的影响。结果表明: (1) 5种复合钝化剂能不同程度提高土壤pH, 降低耕作层土壤中Cd的有效性, T₃、T₄、T₅处理的土壤pH显著高于CK, T₂、T₃、T₄、T₅处理的土壤有效态Cd含量显著低于CK, 在Cd的各个形态中, T₅处理的弱酸提取态Cd含量、可还原态Cd含量显著低于CK, 而残渣态Cd含量显著高于CK; (2) T₁、T₃、T₄、T₅处理的土壤蔗糖酶和酸性磷酸酶活性分别比CK显著提高42.06%~152.46%、15.95%~26.48%, T₁、T₂、T₃、T₄处理的脲酶活性比CK显著提高18.43%~35.19%, T₃、T₄处理的过氧化氢酶活性比CK显著提高18.78%~19.01%, T₁、T₂、T₃处理的土壤MBC含量比CK显著提高31.83%~53.19%, T₂、T₃、T₄处理的土壤MBN含量比CK显著提高19.14%~59.89%; (3) 不同处理对白菜各部位吸收积累Cd的影响有一定差异, 与CK相比, T₁、T₄、T₅处理显著降低根部、茎部的Cd含量, 5种处理均显著降低叶部的Cd含量, 且白菜叶部富集、转运Cd的能力大于茎部和根部。综合钝化效果, T₄、T₅处理即海泡石+生物炭+赤泥(3:5:3)、海泡石+生物炭+磷矿粉(3:5:3)在原地钝化修复中轻度Cd污染农田土壤中的钝化效果较好, 可有效降低植物对土壤重金属Cd的吸收。

关键词: Cd污染; 土壤修复; 复合钝化剂; 白菜; 土壤酶活性; 钝化效果; 富集

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effect of Composite Passivators on *In-situ* Cadmium-contaminated Soil and Cadmium Enrichment in Cabbage

FENG Jihong, HE Ji*, WU Chuanmei, LI Longgui, ZU Gang, LUO Xue, SONG Lihong

College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract: The effect of composite passivators on the *in-situ* Cd contaminated soil and its absorption and accumulation of Cd in cabbage were explored, which would provide a scientific basis for the treatment and restoration of medium and mild Cd contaminated farmland. Field experiments were carried out in Cd polluted farmland soil with five passivator combinations: red mud + lime + phosphate rock powder (T₁), red mud + lime + biochar (T₂), lime + humic acid + sepiolite (T₃), sepiolite + biochar + red mud (T₄), sepiolite + biochar + phosphate rock powder (T₅), in order to study the effects of the five passivating agent combinations on the content of various forms of Cd, enzyme activity, microbial carbon (MBC), microbial nitrogen (MBN) and the absorption and accumulation of Cd in various parts of Chinese cabbage in the cultivated layered soil. The five compound passivating agents could improve soil pH and reduce the availability of

收稿日期 2022-12-16; 修回日期 2023-02-27

基金项目 国家自然科学基金项目——贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目(No. U1612442); 贵州省科技计划项目(黔科合后补助[2020]3001); 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2021]一般 133)。

作者简介 冯继红(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 土壤学。*通信作者(Corresponding author): 何季(HE Ji), E-mail: heji15@163.com。

Cd in the soil in different degrees. Soil pH in T₃, T₄ and T₅ treatments was significantly higher than that in CK, and soil available Cd content in T₂, T₃, T₄ and T₅ treatments was significantly lower than that in CK. In each form of Cd, in T₅ treatment, the content of Cd in weak acid extraction state and reducible state was significantly higher than that in CK, while the content of Cd in residue state was significantly lower than that in CK. Compared with CK, T₁, T₃, T₄ and T₅ treatments significantly increased soil sucrase and acid phosphatase activities by 42.06%–152.46% and 15.95%–26.48%, respectively. Treatments T₁, T₂, T₃ and T₄ significantly increased urease activity by 18.43%–35.19%, treatments T₃ and T₄ significantly increased catalase activity by 18.78%–19.01%, treatments T₁, T₂ and T₃ significantly increased soil MBC content by 31.83%–53.19%. T₂, T₃ and T₄ treatments significantly increased soil MBN content by 19.14%–59.89%. Different treatments had different effects on Cd absorption and accumulation in different parts of Chinese cabbage. Compared with CK, T₄ and T₅ treatments significantly reduced Cd content in roots, T₁, T₄ and T₅ treatments significantly reduced Cd content in stems, and the five treatments significantly reduced Cd content in leaves, and the enrichment and transport capacity of Cd in leaves of Chinese cabbage was greater than that in stems and roots. In terms of comprehensive passivation effect, T₄ and T₅ treatments, namely sepiolite + biochar + red mud (3 : 5 : 3), sepiolite + biochar + phosphate powder (3 : 5 : 3), had better passivation effect in the field soil mildly polluted by Cd during in-situ passivation restoration, which could effectively reduce the absorption of heavy metal Cd in soil by plants.

Keywords: Cd pollution; soil repair; composite passivator; cabbage; soil enzyme activity; passivation effect; concentration

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.05.023

土壤是动植物生存的重要资源，而重金属在土壤中逐渐积累会影响土壤质量，重金属通过生物富集及生物放大作用，影响农产品的品质，最终间接或直接对人类健康产生危害。根据《全国土壤污染状况调查公报》，我国轻微镉（Cd）污染土壤点位超标率为 5.2%，轻度 Cd 污染土壤点位超标率为 0.8%，中度 Cd 污染土壤点位超标率为 0.5%，重度 Cd 污染土壤点位超标率为 0.5%。依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》（GB 15618—2018），农用地土壤 Cd 污染风险筛选值为 0.3 mg/kg（pH≤5.5），Cd 污染风险管制值为 1.5 mg/kg（pH≤5.5），Cd 含量高于风险筛选值时具有潜在土壤污染风险，达到风险筛选值的 3~5 倍时为中度污染。

钝化剂的使用是有效降低土壤有效 Cd 含量及植物 Cd 含量的重要途径，通过前人的研究，钝化剂可分为有机型钝化剂、无机型钝化剂和复合型钝化剂等，土壤的内环境和外环境复杂多样，而复合型钝化剂具有新结构和新功能的特点，这就使复合型钝化剂的综合性能优于单一钝化剂的性能，在实际应用中，复合型钝化剂具有单一钝化剂所没有的优势，通过使用复合型钝化剂最后达到较为理想的修复效果^[1-2]。李晓锋等^[3]研究表明，在受重金属污染的土壤中添加不同种类、不同比例的钝化剂能提高土壤酶活性，有效降低土壤中 Cd、As 等重金属的有效态，降低其在植物中的富集，从而达到农产品安全的目的。李颖华

等^[4]研究表明，有机和无机钝化剂的单独和联合施用可有效减少土壤中 Cd 含量，同时还可减少 Cd 在白菜中的积累，康亚鑫等^[5]也得到相同的研究结果。王林等^[6]的研究表明，钝化剂复配处理比单一处理能更有效降低土壤和水稻 Cd 含量，同时对水稻还有更高的增产作用，且钝化剂复配可以降低强碱性钝化剂对土壤理化性质的破坏程度，进一步提高钝化效率^[7]。

近年来，中轻度 Cd 污染农田土壤修复成为中国当前亟待解决的环境问题之一。为了降低土壤和农产品中的 Cd 含量，近 20 年我国科技工作者进行了广泛研究，已初步形成种植低吸收作物品种、工程措施、化学修复、生物修复和农艺调控等土壤修复技术^[8]。而《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》（GB 15618—2018）将受污染耕地分为“优先保护、安全利用和严格管控”三类，本研究全区域 Cd 含量为 0.81 mg/kg，属于安全利用区，存在一定风险。同时由于化学修复高效、快捷，使其成为目前土壤重金属污染修复的热点；因此，应考虑钝化剂种类的选择、用量的准确、添加的比例等因素，在修复重金属污染土壤的同时防止二次污染，避免给土壤理化性质和环境质量带来负面影响。另一方面，目前的大量研究均基于盆栽或者土培的方式，其研究结果并不能很好地反映大田试验结果。本研究以贵州省六盘水水城区黄壤为研究对象，在前期的研究基础上选取 5 种最优的复合钝化剂对 Cd 污染农

田土壤进行原位钝化修复,在大田作物统一管理下,探讨其对中轻度 Cd 污染农田土壤的修复效果,以期为中轻度 Cd 污染农田土壤原位钝化修复提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区在贵州省六盘水市水城区米箩镇(26°21'25"~26°23'6"N, 104°59'51"~105°0'38"E),地处贵州高原向云南高原过渡地带,属喀斯特岩溶地区,主要土壤类型为黄壤,土壤中含沙,偏酸性,土层深厚。平均海拔为 1107 m,年平均日照时数为 1367.5 h,年平均降水量约 1200 mm。境内地下矿藏有煤炭、石灰石、铜、铁、硒、大理石等。已探明煤炭储量达 4.9 亿 t,可开采量 4 亿 t。由于大量开采地下矿物,导致重金属污染严重。研究区耕作层土壤理化性质: pH 4.64,全 Cd 含量为 0.81 mg/kg,有机质含量为 34.21 g/kg,全氮含量为 2.51 g/kg,全磷含量为 0.3 g/kg,全钾含量为 10.34 g/kg,碱解氮含量为 165.44 mg/kg,速效磷含量为 128.00 mg/kg,速效钾含量为 19.02 mg/kg。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 供试白菜品种为晋菜三号,该品种具有高产、高抗病毒病和霜霉病,适应性强、品质好、耐贮存等特点。

钝化剂种类:赤泥购自遵义铝业股份有限公司, pH 10.42,镉含量为 0.12 mg/kg;磷矿粉购自山东裕泰化工有限公司, pH 9.76,镉含量为 0.09 mg/kg;石灰购自惠灰实业有限公司, pH 12.88,镉含量为 0.11 mg/kg;腐殖酸购自深圳市杜高生物新技术有限公司, pH 9.86,镉含量为 0.15 mg/kg;生物炭购自巩义市北山口鸿昌净水材料厂, pH 11.93,镉含量为 0.05 mg/kg;海泡石购自拓亿新材料有限公司, pH 10.12,镉含量为 0.10 mg/kg。

根据前期的室内土壤培养试验结果,在浓度为 1 mg/kg 的 Cd 污染土壤中,赤泥添加量为 1.5%、磷矿粉添加量为 1.5%、海泡石添加量为 1.5%、腐殖酸添加量为 1.5%、生物炭添加量为 2.5%时, Cd 的钝化率在 40%以上,根据室内土壤培养试验结果对 6 种钝化剂的添加量复配进行盆栽试验,结果以表 1 中的 5 种复配钝化剂的钝化效果最优,白菜富集 Cd 的能力最小。在大田试验中设置 T₁、T₂、T₃、T₄、T₅ 共 5 种复合钝化剂组合(表 1),以不施复合钝化剂为对照(CK),

共 6 个处理,每个处理重复 3 次,18 个小区,每个小区面积为 60 m²。每个小区按每 666.67 m² 施加比例为 N:P₂O₅:K₂O=15:15:15 的硫酸钾型复合肥 50 kg,每 666.67 m² 复合钝化剂的添加量为 333.33 kg,称取复合肥、复合钝化剂,在白菜直播前 7 d 施入耕作层并翻耕混匀。

表 1 复合钝化剂及其添加比例

Tab. 1 Composite passivators and their addition ratios		
编号 No.	复合钝化剂 Composite passivator	添加比例 Proportions add ed
CK	0	0
T ₁	赤泥:石灰:磷矿粉	1:1:1
T ₂	赤泥:石灰:生物炭	3:3:5
T ₃	石灰:腐殖酸:海泡石	1:1:1
T ₄	海泡石:生物炭:赤泥	3:5:3
T ₅	海泡石:生物炭:磷矿粉	3:5:3

1.2.2 样品采集 土壤样品采集:白菜收获时采集各小区内耕作层土壤,共 18 个样品。土壤样品的采集采用“S”形取样法,取土时去除碎石和枯枝、落叶等,装袋,做好标记。将采集的土样带回实验室,一部分土样置于冰箱中 4℃ 保存,一部分在通风阴凉处风干。于 4℃ 保存的样品过 20 目筛,风干土样分别过 100、20 目筛。土壤样品严格按照《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395—2012)进行制备。

白菜样品采集:各小区采用“S”形取样法采集白菜,将白菜整株装入网袋,做好标记,带回实验室,用蒸馏水清洗并擦干,根、茎、叶分别装入牛皮纸袋,置于 60℃ 烘箱中烘干,白菜样品严格按照《农、畜、水产品污染监测技术规范》(NY/T 398—2000)进行制备。

1.2.3 指标测定 pH、有机质、全氮、全磷、全钾、碱解氮、有效磷、速效钾含量采用常规分析法测定^[9]。过氧化氢酶活性采用容量法测定,脲酶、蔗糖酶活性采用比色法测定,磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定,土壤微生物碳(MBC)、微生物氮(MBN)采用氯仿熏蒸提取法测定,土壤全 Cd 含量采用 HNO₃-HClO₄-HF 消化法测定,土壤有效 Cd 含量采用 DTPA 溶液浸提法测定, Cd 形态含量采用 BCR 连续提取法测定^[10],白菜样 Cd 含量采用 HNO₃-H₂O₂ 联合消煮法测定,以上各提取液均采用 ICP-MS 测定 Cd 含量。土壤样品 Cd 分析用标准物质(GBW07410)进行质量控制;白菜样品 Cd 分析用标准物质(GBW10049)进行质量控制, Cd 元素的回收率

控制在 95%~105%之间。

1.3 数据处理

采用 Excel 2019、DPS 7.05 软件进行数据处理，数据以平均值±标准误差表示，通过 LSD 法进行差异显著性检验，采用 SPSS 软件进行相关性分析，利用 Origin 2022 软件制图。相关计算公式如下：生物富集系数（BF）=植物各部位 Cd 含量/土壤中 Cd 含量；转运系数（TF）=植物地上部分 Cd 含量/植物地下部分 Cd 含量。

2 结果与分析

2.1 复合钝化剂对农田土壤 pH、有机质、有效态 Cd 含量的影响

如表 2 所示，在耕作层土壤中，T₃、T₄、T₅ 处理显著提高了土壤 pH（*P*<0.05），与 CK 相比，土壤 pH 分别提高了 17.10%、17.53%、16.45%，T₁、T₂ 处理与 CK 之间无显著差异，这可能与钝化剂之间发生的拮抗作用有关。复合钝化剂处理的耕作层土壤有机质含量与 CK 之间均无显著差异，说明复合钝化剂的施加与土壤有机质含量无相关性。与 CK 相比，T₂、T₃、T₄、T₅ 处理显著降低了土壤有效态 Cd 含量（*P*<0.05），分别降低 12.03%、12.17%、13.90%、16.21%，但 T₂、T₃、T₄、T₅ 处理之间无显著性差异，T₁ 处理与 CK 间无显著性差异，这可能与钝化剂自身的 pH 有关。

表 2 复合钝化剂对 Cd 污染农田土壤 pH、有机质、有效态 Cd 的影响

Tab. 2 Effects of composite passivator on pH, organic matter and effective Cd of soil contaminated by Cd

处理 Treatment	pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	有效态 Cd 含量 Effective state Cd content/(mg·kg ⁻¹)
CK	4.62±0.16 ^c	34.21±1.23 ^{ab}	0.273±0.002 ^a
T ₁	4.75±0.36 ^{bc}	34.71±2.24 ^a	0.266±0.005 ^a
T ₂	4.83±0.27 ^{abc}	33.27±2.11 ^{ab}	0.240±0.008 ^b
T ₃	5.41±0.65 ^{ab}	35.42±1.98 ^a	0.240±0.005 ^b
T ₄	5.43±0.42 ^a	33.84±1.06 ^{ab}	0.235±0.007 ^b
T ₅	5.38±0.04 ^{ab}	31.69±0.93 ^b	0.229±0.022 ^b

注：同列不同小写字母表示差异显著（*P*<0.05）。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference (*P*<0.05).

2.2 复合钝化剂对不同形态 Cd 含量的影响

如表 3 所示，复合钝化剂对土壤各形态 Cd 含量的影响有一定差异。施用复合钝化剂后，弱酸提取态 Cd 含量和可还原态 Cd 含量呈降低趋势，与 CK 相比，T₅ 显著降低了弱酸提取态 Cd 含量和可还原态 Cd 含量（*P*<0.05），分别降低了 42.43%和 24.99%。而施用复合钝化剂后，可氧化态 Cd 含量和残渣态 Cd 含量呈增高趋势，但与 CK 相比，各个处理的可氧化态 Cd 含量均无显著性差异，T₅ 处理的残渣态 Cd 含量显著升高 82.61%（*P*<0.05）。说明 T₅ 处理对 Cd 的溶解态向非溶解态的转化影响最大。

表 3 复合钝化剂对不同形态 Cd 含量的影响

Tab. 3 Effect of composite passivator on Cd content in different forms

处理 Treatment	弱酸提取态 Cd Weak acid extract Cd	可还原态 Cd Reducible state Cd	可氧化态 Cd Oxidizable state Cd	残渣态 Cd Residual state Cd
CK	0.0645±0.0259 ^a	0.4049±0.0154 ^a	0.1233±0.0224 ^a	0.0069±0.0023 ^b
T ₁	0.0529±0.0013 ^{ab}	0.3930±0.0345 ^{ab}	0.1678±0.0259 ^a	0.0086±0.0023 ^{ab}
T ₂	0.0590±0.0075 ^{ab}	0.3433±0.1134 ^{ab}	0.1470±0.0634 ^a	0.0085±0.0028 ^{ab}
T ₃	0.0578±0.0020 ^{ab}	0.3512±0.0172 ^{ab}	0.1801±0.0152 ^a	0.0078±0.0036 ^b
T ₄	0.0611±0.0088 ^{ab}	0.3208±0.0222 ^{ab}	0.1351±0.0347 ^a	0.0077±0.0013 ^b
T ₅	0.0435±0.0025 ^b	0.3037±0.04482 ^b	0.1336±0.0128 ^a	0.0126±0.0008 ^a

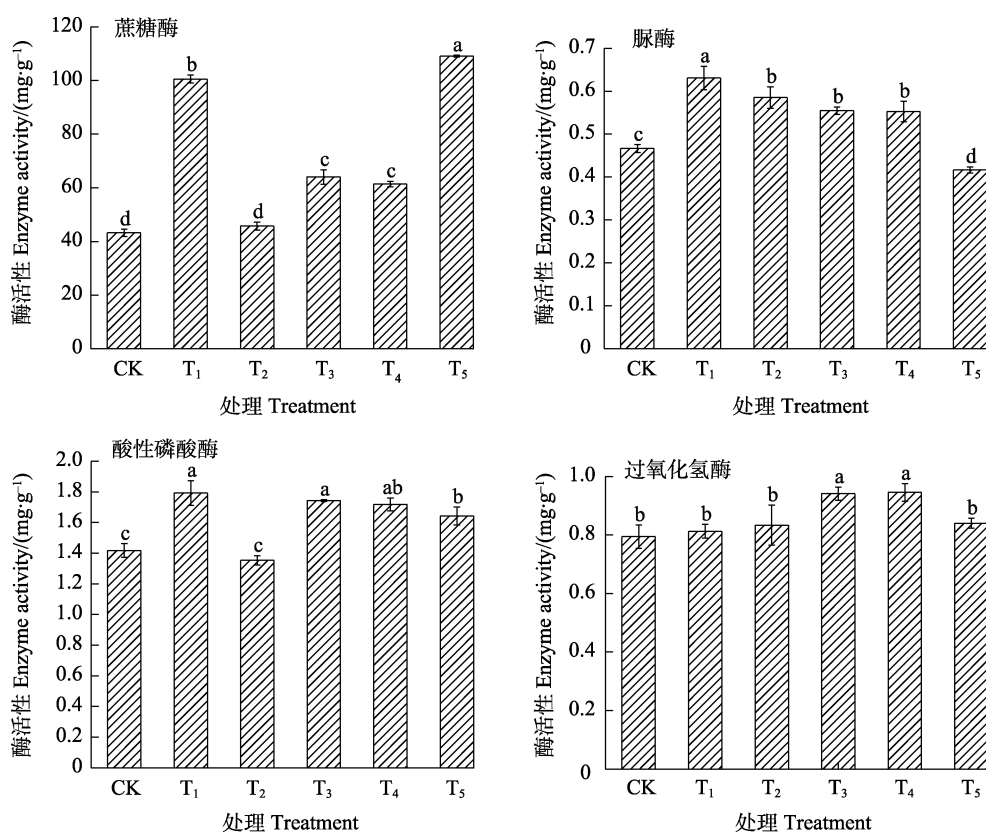
注：同列不同小写字母表示差异显著（*P*<0.05）。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference (*P*<0.05).

2.3 复合钝化剂对土壤酶活性的影响

如图 1 所示，与 CK 相比，T₁、T₃、T₄、T₅ 处理显著提高土壤蔗糖酶活性（*P*<0.05），分别提高 132.67%、48.23%、42.06%、152.46%；与 CK 相比，T₁、T₂、T₃、T₄ 处理显著提高土壤脲酶活性（*P*<0.05），分别提高 35.19%、25.47%、18.93%、18.43%，而 T₅ 处理显著降低 10.70%

（*P*<0.05）；与 CK 相比，T₁、T₃、T₄、T₅ 处理显著提高土壤酸性磷酸酶活性（*P*<0.05），分别提高 26.48%、23.10%、21.35%、15.95%；与 CK 相比，T₃、T₄ 处理显著提高过土壤氧化氢酶活性（*P*<0.05），分别提高 18.78%、19.01%。说明在复合钝化剂处理下，土壤酶活性均有不同程度变化。



不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference among different treatments ($P<0.05$).

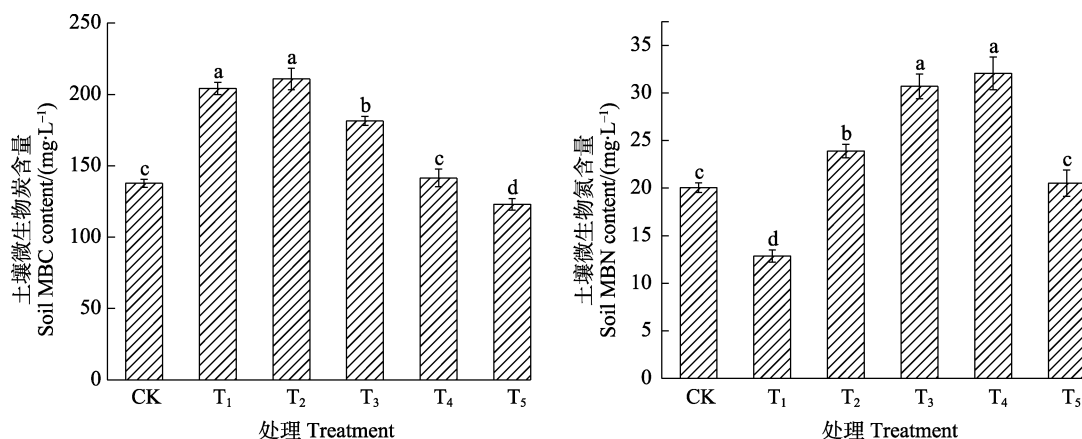
图 1 复合钝化剂对土壤酶活性的影响

Fig. 1 Effect of composite passivator on soil enzyme activity

2.4 复合钝化剂对微生物碳、氮含量的影响

如图 2 所示, 与 CK 相比, T₁、T₂、T₃ 处理显著提高土壤微生物炭 (MBC) 含量 ($P<0.05$), 分别提高 48.32%、53.19%、31.83%; 与 CK 相比, T₂、T₃、T₄ 处理显著提高土壤微生物氮 (MBN) 含量

($P<0.05$), 分别提高 19.14%、53.01%、59.89%。而 T₅ 处理显著降低 MBC 含量 10.63% ($P<0.05$), T₁ 处理显著降低 MBN 含量 35.81% ($P<0.05$)。说明钝化剂的施加对 MBC 含量、MBN 含量有不同影响。



不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。

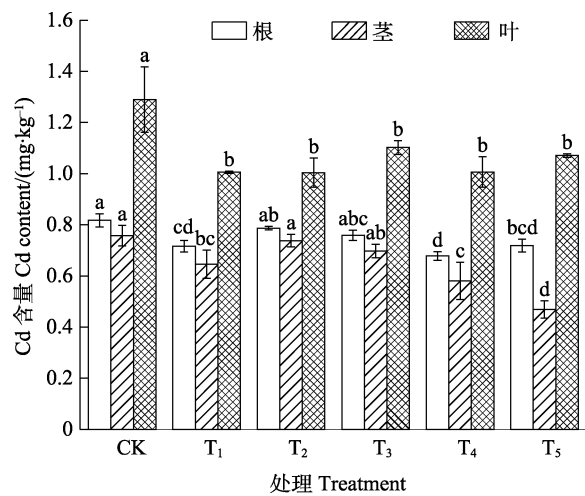
Different lowercase letters indicate significant difference among different treatments ($P<0.05$).

图 2 复合钝化剂对土壤微生物碳、氮含量的影响

Fig. 2 Effect of composite passivator on soil microbial carbon and nitrogen content

2.5 复合钝化剂对白菜 Cd 吸收积累的影响

如图 3 所示，施加复合钝化剂能有效降低白菜根、茎、叶中的 Cd 含量，与 CK 相比，T₁、T₄、T₅ 处理显著降低根部、茎部的 Cd 含量 ($P<0.05$)，根部的 Cd 含量分别降低 12.44%、17.09%、12.06%，茎部 Cd 含量分别降低 14.77%、23.37%、38.13%。与 CK 相比，5 个复合钝化剂处理均显著降低叶部 Cd 含量 ($P<0.05$)，T₁~T₅ 分别降低 22.01%、22.15%、14.54%、21.96%、17.00%。说明施用复合钝化剂降低了土壤有效态 Cd 含量，从而减少白菜各部位对重金属 Cd 的吸收。



不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant difference among different treatments ($P<0.05$).

图 3 复合钝化剂对白菜各部位 Cd 含量的影响
Fig. 3 Effect of composite passivator on Cd content in various parts of cabbage

由表 4 可知，施用钝化剂影响白菜中 Cd 的富集系数。与 CK 相比，T₁、T₄、T₅ 处理显著降低白菜根部和茎部 Cd 的富集系数 ($P<0.05$)，根部 Cd 的富集系数分别降低 10.32%、17.08%、12.06%，茎部 Cd 的富集系数分别降低 14.78%、23.44%、38.16%；与 CK 相比，5 个复合钝化剂处理均显著降低白菜叶部 Cd 的富集系数 ($P<0.05$)，T₁~T₅ 分别降低 22.01%、22.15%、14.53%、21.96%、17.00%，各处理间叶部 Cd 的富集系数无显著差异。说明施加复合钝化剂降低了土壤重金属 Cd 的生物有效性，限制了 Cd 向植物体内迁移。

如表 5 所示，T₅ 处理下，茎部 Cd 的转运系数显著低于 CK ($P<0.05$)，比 CK 低 29.54%。T₁、T₂ 处理下，叶部 Cd 的转运系数显著低于 CK

($P<0.05$)，比 CK 分别低 12.93%、19.14%。说明施加复合钝化剂能降低白菜各部位 Cd 的转运系数，且白菜叶部 Cd 的转运系数高于茎部。

表 4 复合钝化剂处理下白菜各部位 Cd 的富集系数
Tab. 4 Enrichment coefficient of Cd in each part of cabbage under composite passivator treatment

处理 Treatment	Cd 富集系数 Enrichment coefficient of Cd		
	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf
CK	1.009±0.056 ^a	0.936±0.049 ^a	1.592±0.158 ^a
T ₁	0.905±0.046 ^{bcd}	0.797±0.067 ^b	1.242±0.006 ^b
T ₂	0.971±0.015 ^{ab}	0.911±0.030 ^a	1.239±0.070 ^b
T ₃	0.937±0.044 ^{abc}	0.860±0.033 ^{ab}	1.361±0.033 ^b
T ₄	0.837±0.037 ^d	0.716±0.089 ^c	1.242±0.073 ^b
T ₅	0.887±0.054 ^{cd}	0.579±0.042 ^d	1.322±0.008 ^b

注：同列不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$).

表 5 复合钝化剂处理下白菜各部位 Cd 的转运系数
Tab. 5 Transport coefficient of Cd in each part of cabbage under treatment of composite passivator

处理 Treatment	Cd 转运系数 Transport coefficient of Cd	
	茎 Stem	叶 Leaf
CK	0.927±0.003 ^a	1.578±0.138 ^a
T ₁	0.881±0.049 ^a	1.374±0.066 ^{bc}
T ₂	0.938±0.029 ^a	1.276±0.054 ^c
T ₃	0.920±0.064 ^a	1.453±0.039 ^{ab}
T ₄	0.855±0.076 ^a	1.487±0.102 ^{ab}
T ₅	0.653±0.057 ^b	1.493±0.091 ^{ab}

注：同列不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$).

2.6 相关性分析

由表 6 可知，土壤 pH 与土壤过氧化氢酶活性呈极显著正相关，与白菜茎部 Cd 含量呈显著负相关；土壤蔗糖酶活性与土壤酸性磷酸酶活性呈极显著正相关，与白菜茎部 Cd 含量呈极显著负相关；土壤脲酶活性与白菜叶部 Cd 含量呈显著负相关；土壤酸性磷酸酶活性与白菜根部 Cd 含量呈极显著负相关，与白菜茎部 Cd 含量呈显著负相关；白菜根部 Cd 含量与茎部 Cd 含量呈极显著正相关，与叶部 Cd 含量呈正显著相关。

3 讨论

农田土壤重金属的生物有效性受土壤重金属全量、重金属形态的改变、土壤 pH、阳离子交换量、有机质含量、养分状况、存在时间和土地利

表 6 土壤有效态 Cd 与土壤 pH、土壤酶活性及白菜各部位 Cd 富集的相关性分析
Tab. 6 Correlation analysis of soil Cd available state with soil pH, soil enzyme activity and Cd enrichment in various parts of cabbage

项目 Item	pH	有效态 Cd Effective Cd	蔗糖酶 Sucrase	脲酶 Urease	酸性磷酸酶 Acid phosphatase	过氧化氢酶 Catalase	根-Cd Root-Cd	茎-Cd Stem-Cd	叶-Cd Leaf-Cd
pH	1								
有效态 Cd	-0.042	1							
蔗糖	0.228	0.099	1						
脲酶	-0.171	0.409	-0.123	1					
酸性磷酸酶	0.438	0.227	0.625**	0.252	1				
过氧化氢酶	0.647**	0.134	-0.107	0.140	0.448	1			
根-Cd	-0.426	-0.012	-0.451	-0.059	-0.613**	-0.458	1		
茎-Cd	-0.532*	0.139	-0.718**	0.392	-0.491*	-0.225	0.758**	1	
叶-Cd	-0.263	-0.223	-0.423	-0.529*	-0.390	-0.285	0.547*	0.401	1

注: *表示显著相关 ($P<0.05$); **表示极显著相关 ($P<0.01$)。

Note: * indicates significant correlation ($P<0.05$); ** indicates extremely significant correlation ($P<0.01$).

用方式等诸多因素的影响^[11], 施加碱性物质、碳酸盐矿物、黏土矿物和有机物料可通过改变上述影响因素来降低重金属的有效性。QIN 等^[12]研究表明, Cd 的活性越高, 越容易从土壤中释放出来, 从而被植物吸收, 而土壤 pH 可以调控重金属的形态、分配和生物有效性, 因此, 通过提高土壤 pH 来降低重金属的生物有效性是原位钝化的重要机制。本研究中, 从施入钝化剂 (2021-10-01) 到采样 (2021-12-06) 的 2 个月内, T₃、T₄、T₅ 处理显著提高了耕作层土壤 pH, 土壤 pH 的提高可能与钝化剂自身 pH 较高有关, 本研究中的钝化剂有赤泥、石灰、海泡石、生物炭、磷矿粉、腐殖质, 除了磷矿粉和腐殖酸, 其他钝化剂 pH 均大于 10。T₂、T₃、T₄、T₅ 处理使土壤有效态 Cd 含量降低最多, 这可能与土壤 pH 以及钝化剂材料有关。一方面, 施加钝化剂后, 土壤 pH 升高, 引起土壤颗粒表面的负电荷增多, 土壤中 Cd 的有效性降低^[13]; 另一方面, 处理中添加的海泡石、生物炭具有较大的比表面积和良好的吸附性能^[14-15]。有研究结果表明生物炭和海泡石复配能显著提高土壤 pH, 降低土壤重金属有效态含量, 且比单独施加生物炭、海泡石的钝化效果好^[16]。综合钝化效果, 复合钝化剂 T₃、T₄、T₅ 处理的修复中轻度 Cd 污染土壤效果最佳。此外, 钝化剂的持续改良时间也是研究重点之一, 黄雁飞等^[17]的研究结果表明, 钝化剂需要在第 2 季时及时补充方能持续改良。刘冬冬^[18]的研究结果表明, 施用钝化剂 120 d 比 60 d 时的土壤有效态 Cd 含量和白菜 Cd 含量低, 说明钝化效果稳定。结合本

研究 2 个月的钝化结果来看, 钝化剂的持续改良时间至少应该在 3 个月以上, 具体时间需要长期试验验证。

有研究表明, 在低 pH 条件下, 土壤溶液中的 H⁺ 浓度增加, 被置换下来的 Cd²⁺ 浓度上升, 致使土壤中可交换态 Cd、可还原态 Cd 含量增加; 随着钝化剂的加入, 土壤 pH 升高, 土壤有机质的溶解度增大, 络合能力增强, 致使大量的 Cd²⁺ 被络合, 有利于生成更稳定的有机-Cd 的络合物以及硫化物结合态 Cd, 同时 Cd(OH)₂ 的比例也逐渐增大, 导致有机结合态 Cd 及硫化物结合态 Cd 的含量迅速增加, 有效态 Cd 的含量逐渐降低^[19-20]。本研究结果与上述研究有一定差异, 本研究中, T₃、T₄、T₅ 处理的土壤 pH 相差不大, 但只有 T₅ 处理显著促进弱酸提取态 Cd 和可还原态 Cd 逐步向可氧化态 Cd 和残渣态 Cd 转化, 其他处理对各种 Cd 形态的转化效率差异均不显著。这可能与 T₅ 处理中添加的磷矿粉有关。磷矿粉的主要成分是氟磷灰石 [Ca₁₀(PO₄)₆F₂], 在磷矿粉施入土壤后, 磷酸根与土壤中的 Cd²⁺ 反应生成难溶的矿物沉淀, 而磷矿粉本身的 Ca²⁺ 还会与土壤中的 Cd²⁺ 发生拮抗作用, 最后促进了弱酸提取态 Cd 向其他形态转化。

巨天珍等^[21]研究表明, 当重金属含量超过一定量时, 会导致土壤中的微生物生物量大幅度减少, 活性降低, 这种抑制作用甚至可持续数十年甚至上百年之久。CHEN 等^[22]和郭晖^[23]的研究表明, 土壤中重金属含量过高会抑制土壤酶活性。其原因, 一方面可能是土壤中的 Cd²⁺ 会与酶分子

的巯基、含咪唑配位体等活性部位结合,形成较稳定的络合物,从而与底物发生竞争作用,导致土壤酶活性下降;另一方面,重金属会导致土壤微生物的生存环境受到污染,使其生长和繁殖速率下降,继而体内酶的分泌和合成减少,导致土壤酶活性下降。本研究中,与CK相比, T_5 处理显著提高土壤蔗糖酶活性, T_1 处理显著提高土壤脲酶活性, T_1 、 T_3 、 T_4 处理显著提高土壤酸性磷酸酶活性, T_3 、 T_4 处理显著提高土壤过氧化氢酶活性; T_1 、 T_2 、 T_3 处理显著提高土壤微生物碳含量, T_2 、 T_3 、 T_4 处理显著提高土壤微生物氮含量。说明施加钝化剂可以有效降低重金属对土壤酶活性和微生物的影响,提升土壤环境的自净能力以及解毒能力,这与林小兵等^[24]的研究结果一致。AI等^[25]和LLADÓ等^[26]的研究结果表明,土壤pH对微生物和酶活性有明显影响,在合适的酸性介质环境中,土壤微生物分泌酶的速率最高、种类最广。但是在 T_5 处理下,土壤pH升高,土壤脲酶活性、土壤微生物碳含量反而降低,这可能与 T_5 处理中加入的磷矿粉有关,具体原因有待进一步研究。

复合钝化剂的施用能不同程度提高土壤pH、降低土壤有效态Cd含量,从而减少白菜根、茎、叶对Cd的吸收。施用钝化剂后, T_1 、 T_4 、 T_5 处理的白菜根部、茎部Cd的富集系数显著低于CK, T_1 ~ T_5 处理下白菜叶部Cd的富集系数显著低于CK; T_5 处理下茎部Cd的转运系数显著低于CK, T_1 、 T_2 处理下叶部Cd的转运系数显著低于CK。综上表明, T_4 、 T_5 处理可有效降低白菜对重金属Cd的吸收和积累,这与黄安林等^[2]的研究结果一致。此外,农作物不同部位对Cd的富集能力不同,且农作物中可能存在Cd的主要存储部位,严勋等^[27]通过研究表明根是水稻最容易富集Cd的部位,王姗姗等^[28]的研究结果表明花生籽粒则对Cd具有相对较高的富集能力,是花生植株的Cd存储部位。本研究中,白菜各部位的Cd富集系数表现为叶>茎、根,说明白菜对Cd的储存和富集作用主要集中在叶部。Cd转运系数表现为叶>茎,说明白菜的地上部吸收重金属的能力高于地下部,这与陈森等^[29]的研究结果一致。

通过相关性分析可知,白菜各部位富集Cd的强弱与土壤酶活性、土壤pH呈显著或极显著负相关。BEHERA等^[30]的研究表明,受重金属污染的土壤在添加钝化剂后引起土壤pH升高,毒

性降低;王理德等^[31]的研究表明,土壤酶活性在受土壤酸碱度影响的同时也受土壤中重金属毒性的影响,土壤酶由土壤动物、土壤微生物和植物根系共同作用,且植物根系所分泌的物质是土壤酶活性的主要提供者。说明当土壤pH升高时,土壤中的重金属活性降低,白菜根系酶促反应升高,白菜富集Cd的能力减弱,这与本研究结果一致。但是本研究中土壤过氧化氢酶与白菜各部位富集Cd无相关性,其原因可能是Cd与过氧化氢酶分子中活性部位的巯基和含咪唑的配体等结合形成较稳定的络合物,产生了与底物的竞争性抑制作用,从而钝化过氧化氢酶活性。

4 结论

在中轻度Cd污染耕地土壤中,施用复合钝化剂的 T_3 、 T_4 、 T_5 处理可显著提升耕作层土壤pH, T_2 ~ T_5 处理显著降低土壤有效态Cd含量,土壤中的弱酸提取态Cd和可还原态Cd向可氧化态Cd和残渣态Cd有不同程度的转化;除 T_5 处理外,其他处理均可使土壤蔗糖酶、脲酶、酸性磷酸酶、过氧化氢酶活性提高,除 T_1 、 T_5 处理外,其他处理均可使土壤微生物碳、土壤微生物氮含量增加。此外,施加复合钝化剂可有效降低白菜各部位的Cd含量,降低白菜中Cd的富集和转运系数,限制了土壤有效态Cd向植物体内的迁移,阻碍了植物地下部Cd向地上部转移。综合钝化效果,针对试验区的中轻度Cd污染情况,最佳复合钝化剂为 T_4 和 T_5 处理,即海泡石+生物炭+赤泥(3:5:3)和海泡石+生物炭+磷矿粉(3:5:3)。

参考文献

- [1] MUSTAFA G, SINGH B, KOOKANA R S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10): 1325-1333.
- [2] 黄安林, 付绘澄, 柴冠群, 范成五, 黎瑞君, 秦松. 复合钝化材料对农田土壤砷有效性及白菜生长的影响[J]. *南方农业学报*, 2022, 53(7): 1867-1874.
HUANG A L, FU H C, CHAI G Q, FAN C W, LI R J, QIN S. Effects of compound passivation material on soil arsenic availability and cabbage growth in farmland[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2022, 53(7): 1867-1874. (in Chinese)
- [3] 李晓锋, 吴锋颖, 尉永望, 丁豪杰, 张慧娟, 刘雪. 石灰、羟基磷灰石、秸秆生物炭对烟草吸收镉的影响[J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(1): 381-394.

- LI X F, WU F Y, JU Y W, DING H J, ZHANG H J, LIU X. Effects of lime, hydroxyapatite and straw biochar on cadmium accumulation in tobacco[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(1): 381-394. (in Chinese)
- [4] 李颖华, 刘立明, 贾漫珂, 肖未未, 刘喆, 任东. 有机和无机钝化剂配施修复镉污染土壤及减少大白菜中镉的积累[C]//中国环境科学学会. 第九届重金属污染防治技术及风险评价研讨会论文集, 2019: 162.
- LI Y H, LIU L M, JIA M K, XIAO W W, LIU Z, REN D. The combined application of organic and inorganic passivating agents to repair cadmium-contaminated soil and reduce the accumulation of cadmium in Chinese cabbage[C]//Chinese Society of Environmental Sciences. 9th Symposium on Heavy Metal Pollution Control Technology and Risk Assessment, 2019: 162. (in Chinese)
- [5] 康亚鑫, 陈敬龙, 周怡, 罗梓维, 田丰华, 陈山国, 李恋卿, 潘根兴. 不同原料生物质炭复配土壤镉的赋存形态及小白菜镉吸收的影响[J]. *土壤通报*, 2021, 52(6): 1427-1435.
- KANG Y X, CHEN J L, ZHOU Y, LUO Z W, TIAN F H, CHEN S G, LI L Q, PAN G X. Effects of biochar complexes from different raw materials on speciation and cadmium uptake of Chinese cabbage in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(6): 1427-1435. (in Chinese)
- [6] 王林, 徐应明, 梁学峰, 孙扬, 秦旭. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 581-588.
- WANG L, XU Y M, LIANG X F, SUN Y, QIN X. Effect and mechanism of cadmium and lead compound contaminated soil using new hybrid material[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 581-588. (in Chinese)
- [7] 谢厦, 罗文文, 王农, 徐应明, 孙约兵. 蒙脱土-稻壳炭复合材料对 Pb(II) 吸附特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(11): 2578-2585.
- XIE X, LUO W W, WANG N, XU Y M, SUN Y B. Study of adsorption characteristics of Pb²⁺ on montmorillonite-rice husk bio-charcoal composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2578-2585. (in Chinese)
- [8] 黄雷, 张时伟, 任重, 许闯, 龚亚龙, 刘登彪, 林晓燕. 不同修复材料对铅锌尾砂中 DTPA 浸提态 Pb、Zn、Cu、Cd 含量的影响[J]. *环境工程*, 2016, 34(9): 166-170.
- HUANG L, ZHANG S W, REN C, XU C, GONG Y L, LIU D B, LIN X Y. Effect of different remediation materials on DTPA extractable contents of Pb, Cu and Cd in lead-zinc mine tailings[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(9): 166-170. (in Chinese)
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- LU R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. (in Chinese)
- [10] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [11] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 袁旭音, 常雪花. 武夷山茶园土壤中五种重金属的化学形态和生物有效性[J]. *环境化学*, 2016, 35(10): 2071-2078.
- YE H M, LI G P, ZHENG M Z, YUAN X Y, CHANG X H. Speciation and bioavailability of five toxic heavy metals in the tea garden soils of Wuyishan[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(10): 2071-2078. (in Chinese)
- [12] QIN S Y, LIU H G, NIE Z J, ZED R G, GAO W, LI C, ZHAO P. Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: a review[J]. *Pedosphere*, 2020, 30(2): 168-180.
- [13] LINDSAY W L. Chemical equilibria in soils[M]. New York: John Wiley, Sons., 1979.
- [14] SUNGUR A, SOYLAK M, OZCAN H. Fractionation, source identification and risk assessments for heavy metals in soils near a small-scale industrial area (Çanak-kale-Turkey)[J]. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, 2019, 28(2): 213-227.
- [15] GUL S, WHALEN J K, THOMAS B W, SACHDEVA V, DENG H. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 206: 46-59.
- [16] 张建云. 烟杆生物炭复配海泡石粉对重金属污染土壤的钝化效应及其对烟草种植的影响[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2018.
- ZHANG J Y. Immobilization of heavy metals contaminated soil by tobacco stem biochar and sepiolite powder for tobacco cultivation[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2018. (in Chinese)
- [17] 黄雁飞, 陈桂芬, 黄玉溢, 熊柳梅, 刘淑仪, 钟蕙镁, 刘斌. 田间条件下不同钝化剂对水稻镉吸收累积的影响及其时效性[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(4): 787-798.
- HUANG Y F, CHEN G F, HUANG Y Y, XIONG L M, LIU S Y, ZHONG H M, LIU B. Effects of different passivating agents on cadmium uptake and accumulation in rice and its timeliness under field conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(4): 787-798. (in Chinese)
- [18] 刘冬冬. 酸性土壤镉污染钝化剂的筛选及在白菜上的修

- 复效果研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
- LIU D D. Screening of passivating agent for cadmium contamination in acid soil and its remediation effect on Chinese cabbage[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [19] 刘旭, 顾秋蓓, 杨琼, 余涛, 张起钻. 广西象州与横县碳酸盐岩分布区土壤中 Cd 形态分布特征及影响因素[J]. 现代地质, 2017, 31(2): 374-385.
- LIU X, GU Q B, YANG Q, YU T, ZHANG Q Z. Distribution and influencing factors of cadmium geochemical fractions of soils at carbonate covering area in Hengxian and Xiangzhou of Guangxi[J]. Geoscience, 2017, 31(2): 374-385. (in Chinese)
- [20] 许海波, 赵道远, 刘培亚, 李玉姣, 董长勋. 磷酸盐对水稻土团聚体不同类型重金属镉、铬(VI)吸附的影响[J]. 生态环境学报, 2013, 22(5): 857-862.
- XU H B, ZHAO D Y, LIU P Y, LI Y J, DONG C X. Effect of phosphate on the kinetic of the adsorption of different types of heavy metal: cadmium and chromium by aggregates in paddy soil[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(5): 857-862. (in Chinese)
- [21] 巨天珍, 任海峰, 孟凡涛, 姚晶晶, 王彦, 王蒙, 王继伟, 张宋智. 土壤微生物生物量的研究进展[J]. 广东农业科学, 2011, 38(16): 45-47.
- JU T Z, REN H F, MENG F T, YAO J J, WANG Y, WANG M, WANG J W, ZHANG S Z. Research progress on soil microbial biomass[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011, 38(16): 45-47. (in Chinese)
- [22] CHEN C, CHEN D, LAM S K. Simulation of nitrous oxide emission and mineralized nitrogen under different straw retention conditions using a gentrification-decomposition model[J]. Clean-soil, Air, Water, 2015, 4328(4): 577-583.
- [23] 郭晖. 镉胁迫对小麦光合特性和根际土壤酶活性的影响[J]. 农业与技术, 2022, 42(16): 14-17.
- GUO H. Effects of cadmium stress on photosynthetic characteristics and rhizosphere soil enzyme activity in wheat[J]. Agriculture and Technology, 2022, 42(16): 14-17. (in Chinese)
- [24] 林小兵, 武琳, 王惠明, 刘晖, 郭乃嘉, 张鸿燕, 何波, 黄欠如, 周利军. 不同用量土壤调理剂对镉污染农田土壤环境的影响[J]. 长江流域资源与环境, 2021, 30(7): 1734-1745.
- LIN X B, WU L, WANG H M, LIU H, GUO N J, ZHANG H Y, HE B, HUANG Q R, ZHOU L J. Soil environment under different application rates of soil conditioners[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2021, 30(7): 1734-1745. (in Chinese)
- [25] AI C, LIANG G, SUN J, HE P, TANG S, YANG S, ZHOU W, WANG X. The alleviation of acid soil stress in rice by inorganic or organic ameliorants is associated with changes in soil enzyme activity and microbial community composition[J]. Biology and Fertility of Soils, 2015, 51(4): 465-477.
- [26] LLADÓ S, ŽIFČÁKOVÁ L, VĚTROVSKÝ T, EICHLEROVÁ, BALDRIAN P. Functional screening of abundant bacteria from acidic forest soil indicates the metabolic potential of *Acidobacteria* subdivision 1 for polysaccharide decomposition[J]. Biology and Fertility of Soils, 2016, 52(2): 251-260.
- [27] 严勋, 唐杰, 李冰, 王昌全, 徐强, 蔡欣, 付铄岚. 不同水稻品种对镉积累的差异及其与镉亚细胞分布的关系[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(5): 244-256.
- YAN X, TANG J, LI B, WANG C Q, XU Q, CAI X, FU S L. Cadmium accumulation in different rice varieties and its relationship with subcellular distribution of cadmium[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(5): 244-256. (in Chinese)
- [28] 王姗姗, 王颜红, 张红. Cd 胁迫对花生籽实品质的影响及响应机制[J]. 生态学杂志, 2007(11): 1761-1765.
- WANG S S, WANG Y H, ZHANG H. Effects of cadmium stress on peanut seed quality and related response mechanisms[J]. Chinese Journal of Ecology, 2007(11): 1761-1765. (in Chinese)
- [29] 陈森, 张子谦, 李婧, 周艳文, 高小杰, 张权. 土壤 Cd 污染下生物炭对白菜生长及植株 Cd 浓度的影响[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(5): 129-131.
- CHEN S, ZHANG Z Q, LI J, ZHOU Y W, GAO X J, ZHANG Q. Effects of biochar on growth and plant Cd concentration of cabbage under soil Cd pollution[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2018, 46(5): 129-131. (in Chinese)
- [30] BEHERA S K, SHUKLA A K. Spatial distribution of surface soil acidity, electrical conductivity, soil organic carbon content and exchangeable potassium, calcium and magnesium in some cropped acid soils of India[J]. Land Degradation & Development, 2015, 26(1): 71-79.
- [31] 王理德, 王方琳, 郭春秀, 韩福贵, 魏林源, 李发明. 土壤酶学研究进展[J]. 土壤, 2016, 48(1): 12-21.
- WANG L D, WANG F L, GUO C X, HAN F G, WEI L Y, LI F M. Review: progress of soil enzymology[J]. Soil Science, 2016, 48(1): 12-21. (in Chinese)