

# 磷灰石等改良剂对铜污染土壤的修复效果研究<sup>①</sup>

## ——对铜形态分布、土壤酶活性和微生物数量的影响

崔红标<sup>1</sup>, 梁家妮<sup>2\*</sup>, 范玉超<sup>1</sup>, 杜志敏<sup>3</sup>, 周 静<sup>2</sup>, 司友斌<sup>1</sup>

(1 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008;

3 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

**摘 要:** 通过田间小区试验, 研究了磷灰石、石灰、木炭、猪粪、铁粉对 Cu 污染土壤中 Cu 形态分布、土壤酶活性和微生物数量的影响。结果表明: 改良剂的处理减少了离子交换态 Cu 的百分含量, 增加了碳酸盐、铁锰氧化物、有机结合态 Cu 的百分含量, 但对残留态 Cu 百分含量影响不大。磷灰石、石灰、木炭显著提高了土壤过氧化氢酶、酸性磷酸酶活性和土壤 pH, 但对脲酶活性影响较小。改良剂不同程度地增加了土壤细菌和真菌数量, 且细菌和真菌数量均与土壤 pH 呈正相关关系, 特别是真菌, 与 pH 的相关系数达 0.90。pH 是影响 Cu 化学形态、土壤酶活性和微生物数量的主要因素, 磷灰石、石灰和木炭显著提高了土壤 pH, 降低 Cu 的活性, 增加了土壤酶活性和微生物数量, 对 Cu 污染土壤具有较好的修复效果。

**关键词:** 改良剂; 铜; 酶活性; 微生物数量

**中图分类号:** X53

铜 (Cu) 是一种典型的重金属, 在环境中广泛存在, 低浓度时对动植物生长起促进作用, 但高浓度时会对动植物产生毒害作用, 且能通过食物链对人类健康构成严重危害<sup>[1-2]</sup>。土壤中 Cu 具有不同化学形态, 如: 离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残留态。不同形态 Cu 在土壤中不断变化必然会破坏土壤固有微生物群落结构及其活性, 减弱土壤微生物和酶活性的作用, 最终使得土壤肥力和质量降低<sup>[3-4]</sup>。土壤微生物几乎参与土壤中的一切生物及生物化学反应, 在土壤功能及土壤过程中直接或间接地起重要作用, 包括对动植物残体的分解、养分的储存转化及污染物的降解等<sup>[5]</sup>。土壤酶活性与土壤微生物活性密切相关, 土壤酶活性大小可表征生化反应的方向和强度, 在营养物质转化、有机质分解、污染物降解及修复等方面起着重要的作用<sup>[6-7]</sup>。土壤微生物与土壤酶能较敏感地反映出土壤环境的微小变化, 因此可以作为表征土壤质量的生物学指标<sup>[7-8]</sup>。目前, 以土壤微生物和酶活性作为评价改良剂对重金属污染土壤修复效果的研究鲜有报道, 如郝秀珍等<sup>[9]</sup>采用盆栽模拟方法, 用蒙脱石和稻草组合为改良剂处理 Cu 尾矿砂

和菜园混合土, 降低了土壤有效态 Cu、Zn 的含量, 同时显著提高了土壤脲酶活性。然而目前的研究多侧重于盆栽或室内模拟实验, 应用于野外田间修复重金属污染土壤的研究报道较少。

本试验以受某冶炼厂 Cu 污染土壤为例, 通过研究施加石灰、磷灰石、木炭、铁粉、猪粪对污染土壤 Cu 形态分布、土壤酶活性和微生物数量影响, 来评价不同改良剂对重金属污染土壤的田间修复效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤: 试验区位于江西省贵溪市滨江乡柏里村陈家村小组受 Cu 冶炼厂等企业的污水和废气污染的农田 (116°55' E, 28°12' N)。该区域受东亚季风影响, 气候温暖湿润。土壤质地为砂质壤土, pH 值: 4.56, 有机质: 30.8 g/kg, 体积质量: 1 310 kg/m<sup>3</sup>, 全 Cu: 670 mg/kg, 全 Cd: 0.96 mg/kg, 碱解 N: 158 mg/kg, 速效 P: 51.4 mg/kg, 速效 K: 75.0 mg/kg。

供试改良剂: 供试改良剂基本理化性质及产地见表 1。

①基金项目: 国家“973”计划课题项目 (2007CB936604)、国家科技支撑计划课题项目 (2009BADA6B04, 2009BADC4B02) 和安徽省科技攻关计划项目 (07010302212) 资助。

\* 通讯作者 (ljin01001@163.com)

作者简介: 崔红标 (1985—) 男, 安徽凤台人, 硕士研究生, 主要从事环境污染防治的研究。E-mail: cuihongbiao0554@163.com

表 1 供试改良剂基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of tested amendments

| 改良剂 | 产地          | pH   | Cu (mg/kg) | Cd (mg/kg) | 粒径 (mm) |
|-----|-------------|------|------------|------------|---------|
| 石灰  | 鹰潭建材厂       | 12.2 | 1.36       | 0.87       | 0.25    |
| 磷灰石 | 湖北南漳县鑫泰磷化工厂 | 8.40 | 9.54       | 1.18       | 0.15    |
| 木炭  | 上海海诺炭业有限公司  | 9.96 | nd         | nd         | 0.83    |
| 猪粪  | 鹰潭新鹰养殖场     | 7.27 | 237        | 2.10       | nd      |
| 铁粉  | 南京埃普瑞公司     | 9.82 | nd         | nd         | 0.15    |

注: nd 表示无法测定。

## 1.2 田间试验设计

试验设计: 试验采用单因子差异重复设计, 设 6 个处理, 3 次重复, 共计 18 个田间小区, 每小区面积为 (3 m × 2 m), 各小区间采用防渗聚乙烯塑料薄膜包裹做田埂, 地下深度 30 cm, 地面高度 15 cm, 阻隔相邻小区间田面径流和地下侧渗的影响。

试验处理: 磷灰石、石灰、木炭、猪粪、铁粉改良剂分别以土壤质量的 1.16%、0.21%、3.74%、0.97%、1.16% 比例添加, 另设一个空白 (即不添加任何改良剂), 其处理编号分别标记为 LH、SH、MT、ZF、TF、CK; 各小区施肥、播种、田间管理方式等一致。

试验过程: 试验于 2008 年 11 月 26 日施加改良剂后混匀平整, 以自来水灌溉 (100 kg/小区) 平衡; 12 月 4 日施加复合肥 (833.7 kg/hm<sup>2</sup>, N, P, K 各为 15%), 撒播黑麦草 0.02 kg/小区。最初 TF、CK 处理黑麦草均无法生长, 但 TF 处理一个月后有杂草 (看麦娘) 生长, 对于其他处理均有黑麦草生长。于 2009 年 6 月 6 日收割黑麦草 (之前已收割 2 次) 地上部分第 3 茬, 同时收获根系, 采集土壤样品, 装入无菌保鲜袋, 带回实验室分析。

## 1.3 分析方法

土壤样品分析采用常规分析方法<sup>[10]</sup>。土壤 pH 采用 1:2.5 的土水比, 用 pH 玻璃电极进行测定; 土壤

全 Cu、全 Cd 采用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 消煮, 原子吸收分光光度计法测定; 土壤 Cu 各种形态根据朱熾婉<sup>[11]</sup>修改的 Tessier<sup>[12]</sup>连续提取法进行提取并用原子吸收分光光度计法测定。

培养微生物数量用稀释平板法分离计数。细菌培养采用牛肉膏蛋白胨培养基, 于 25℃ ~ 28℃ 培养 24 h; 真菌培养用马丁氏培养基, 25℃ ~ 28℃ 培养 72 h<sup>[13]</sup>。

土壤过氧化氢酶、脲酶、酸性磷酸酶活性测定参照松荫<sup>[14]</sup>介绍的方法。过氧化氢酶用每克土滴定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗的 0.1 mol/l KMnO<sub>4</sub> 的毫升数表示, 记为 ml/g; 脲酶用比色法测定, 以 37℃ 下培养 24 h 后每克土中 NH<sub>3</sub>-N 的毫克数表示, 记为 mg/g; 酸性磷酸酶用比色法测定, 以 37℃ 下培养 24 h 后每克土中的酚的毫克数表示, 记为 mg/g。

## 1.4 数据处理方法

试验数据采用 Excel2003 和 SPSS11.5 软件进行分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 改良剂对铜形态分布的影响

磷灰石等 5 种改良剂对污染土壤 Cu 各形态含量及占全量百分含量影响如表 2 所示。5 种改良剂不

表 2 不同改良剂处理 Cu 形态含量

Table 2 Concentrations of different Cu forms amended by different amendments

| 处理 | EXC    |       | CA     |       | Fe-Mn |       | OM      |       | RES    |       |
|----|--------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|-------|
|    | mg/kg  | %     | mg/kg  | %     | mg/kg | %     | mg/kg   | %     | mg/kg  | %     |
| CK | 137 a  | 27.29 | 75.0 c | 14.97 | 124 b | 24.68 | 102 bc  | 20.27 | 64.1 a | 12.80 |
| SH | 52.1 c | 9.66  | 124 a  | 23.05 | 180 a | 33.33 | 122 abc | 22.58 | 79.7 a | 11.39 |
| LH | 37.0 c | 6.95  | 134 a  | 25.22 | 181 a | 34.02 | 129 ab  | 24.18 | 51.2 a | 9.64  |
| MT | 104 b  | 18.15 | 104 b  | 18.11 | 165 a | 28.63 | 122 abc | 21.29 | 79.5 a | 13.83 |
| ZF | 132 ab | 27.89 | 71.0 c | 15.05 | 121 b | 25.68 | 99.7 c  | 21.14 | 48.3 a | 10.23 |
| TF | 109 ab | 20.80 | 79.4 c | 15.10 | 112 b | 21.29 | 133 a   | 25.29 | 92.2 a | 17.53 |

注: 不同 Cu 形态为: EXC: 离子交换态, CA: 碳酸盐结合态, Fe-Mn: 铁锰氧化物结合态, OM: 有机结合态, RES: 残留态; % 表示占总量的百分含量; 同列数据字母不同表示处理间差异达到显著水平 ( $p < 0.05$ ), 下表同。

同程度地改变了污染土壤中 Cu 的各形态含量，与对照相比，SH、LH、MT 处理显著减少了离子交换态（EXC）Cu 含量，显著增加了碳酸盐结合态（CA）、铁锰氧化物结合态（Fe-Mn）、有机结合态（OM）Cu 含量，但对残留态（RES）Cu 含量的影响较小，且无显著的差异性。ZF 和 TF 处理与对照相比，对土壤中 Cu 各形态含量的影响较小，且均没有表现出显著性差异。

5 种改良剂不同程度地改变了污染土壤中 Cu 各形态百分含量，减少了离子交换态 Cu 的百分含量，增加了碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态 Cu 的百分含量，但对残留态 Cu 百分含量影响不大。对照组中离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态、残留态 Cu 分别占 Cu 全量的 27.29%、14.97%、24.68%、20.27%、12.80%。在改良剂 SH 和 LH 处理下，离子交换态 Cu 百分含量有较大幅度下降，分别下降为 9.66%、6.95%。5 种改良剂的加入均提高了碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态 Cu 在全量中的百分含量，其中在 SH、LH、MT 处理下对 3 种形态 Cu 的提高幅度较大。SH、LH、ZF 处理降低了残留态 Cu 的百分含量，但与对照相比变化不大。可见改良剂的加入主要是减少了毒性最高的离子交换态 Cu，增加了毒性居中的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态 Cu，使

Cu 由植物可利用态向潜在可利用态转变<sup>[15]</sup>。

## 2.2 改良剂对土壤酶活性的影响

磷灰石等 5 种改良剂对土壤脲酶、过氧化氢酶、酸性磷酸酶和土壤 pH 的影响如表 3 所示。对于脲酶，5 种改良剂中 LH 处理影响最大，比对照提高了 1.95 倍，但与其他处理间无显著性差异。SH 处理下脲酶活性为 0.21 mg/g，与对照基本持平，其原因可能是石灰的加入增加了土壤中的  $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$  对生成脲酶的微生物会产生不利作用<sup>[16]</sup>。对于过氧化氢酶，在 MT、SH、LH、TF 处理下，酶活性分别比对照提高了 2.00、1.60、1.55、2.30 倍，其中 TF、MT 处理分别与其他处理之间呈显著性差异，但两者之间无显著差异。铁粉对过氧化氢酶提高效果最好可能是由于铁粉的加入改变了土壤机械组成，使该处理下土壤催化过氧化氢酶活性得到显著提高<sup>[17]</sup>。对于酸性磷酸酶，与对照相比，SH、LH、MT 处理显著提高了酸性磷酸酶活性，且分别与 ZF、TF 处理均达到显著性差异。所有处理中磷酸酶活性保持在 0.26 ~ 0.31 的较低水平，可能是由于土壤长期受重金属污染、酸化和养分流失严重，能生成磷酸酶的微生物活性偏低，导致磷酸酶活性在一段时间内很难恢复。对于土壤 pH，5 种改良剂处理对土壤 pH 提高的顺序为：LH > SH > MT > TF > ZF。其中 LH、SH 和 MT 处理分别使土壤 pH 提高了 1.34、1.20、0.85 个单位，并均与其他处理之间达到显著性差异。

表 3 不同改良剂处理土壤的脲酶、过氧化氢酶、酸性磷酸酶活性及 pH 值

Table 3 Activities of urease, hydrogen peroxidase, acid phosphatase and soil pH amended by different amendments

| 处理 | 脲酶 (mg/g) | 过氧化氢酶 (ml/g) | 酸性磷酸酶 (mg/g) | pH     |
|----|-----------|--------------|--------------|--------|
| CK | 0.20 a    | 0.20 d       | 0.26 bc      | 4.54 c |
| SH | 0.21 ab   | 0.36 bc      | 0.31 a       | 5.74 a |
| LH | 0.39 a    | 0.31 c       | 0.29 ab      | 5.88 a |
| MT | 0.27 ab   | 0.40 ab      | 0.29 ab      | 5.39 b |
| ZF | 0.20 a    | 0.21 d       | 0.27 bc      | 4.51 c |
| TF | 0.24 ab   | 0.46 a       | 0.26 bc      | 4.59 c |

与对照相比，改良剂的加入不同程度地提高了土壤酶活性，这与改良剂降低了土壤重金属活性有关。因为重金属对酶活性多表现为抑制作用，其作用机理可能因酶分子中的活性部位巯基和含咪唑的配体等结合，形成较稳定的络合物，产生与底物的竞争性抑制作用有关，抑或由于重金属抑制土壤微生物的生长和繁殖，减少体内酶的合成和分泌，最后导致土壤酶活

性下降<sup>[18-19]</sup>。改良剂的加入不同程度降低土壤重金属活性，减轻了对土壤酶活性的抑制作用。另外，改良剂的加入改变了土壤的 pH，pH 能使酶空间构象、氨基酸残基微环境和微生物活性发生改变，也在一定程度上提高了土壤酶活性<sup>[20-21]</sup>。

## 2.3 改良剂对土壤微生物数量的影响

由图 1 可知，5 种改良剂处理下土壤细菌数量都

得到显著提高。SH、LH、MT、TF 处理下,细菌数量分别比对照提高了 4.24、2.94、4.71、2.11 倍,且与对照相比均达到显著性差异。这主要是由于细菌适宜在中性条件下生长,而 SH、LH、MT、TF 几种改良剂(pH 都大于 7)提高了土壤 pH,降低了土壤重金属活性,减轻了对细菌的毒害作用。木炭材

料本身 pH 不是最高,对交换态 Cu 降低效果也不及石灰和磷灰石,但对细菌数量提高效果最好,这主要是由于木炭具有高达  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积和内部大小不一的微孔,具有很好的透气性和吸附性,是微生物生长的优良载体,利于微生物的生长繁殖<sup>[22-23]</sup>。

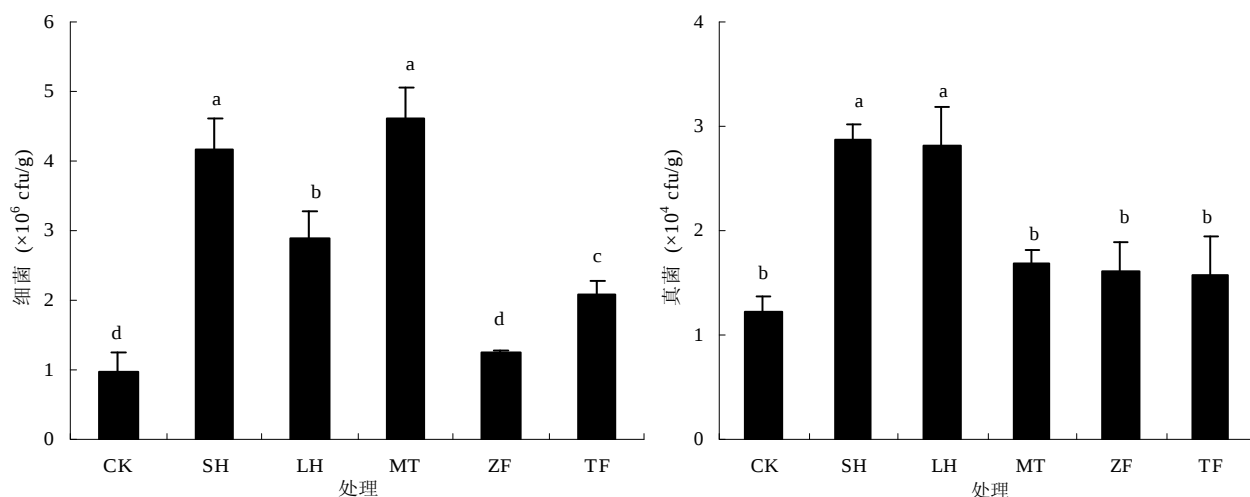


图 1 不同改良剂处理土壤细菌、真菌的数量

Fig. 1 The amounts of bacteria and fungi amended by different amendments

5 种改良剂不同程度提高了真菌数量。与对照相比,SH 和 LH 处理下真菌数量分别提高了 2.33、2.28 倍,且均与其他处理之间呈现出显著性差异。ZF 和 TF 处理与对照间无显著性差异,这可能是由于真菌已经适应了受重金属长期污染的环境,对环境的变化具有更强的忍耐能力<sup>[24]</sup>。同时 ZF 和 TF 处理小区土壤 pH 小于 5.5,此时土壤中 Al、Mn、Fe 的浓度很高也会对植物和微生物产生毒害作用<sup>[10]</sup>。

SH、LH、MT 处理对土壤细菌和真菌数量的提高,主要是由于改良剂降低了土壤中 Cu 的活性,减轻了对微生物的毒害,或提供了微生物生长的良好载体(如 MT 处理);同时改良剂的应用改善了黑麦草的生长环境,其根系分泌物的增加为微生物活动提供了更多的碳水化合物,进一步增强了微生物的繁殖<sup>[25]</sup>。

#### 2.4 改良剂处理下土壤铜各形态含量、土壤酶活性和微生物数量的关系

由表 4 可知,对于土壤 Cu 的各形态含量,离子交换态与碳酸盐结合态之间呈现极显著负相关关系,相关系数为 -0.96;离子交换态与铁锰氧化物结合态之间呈现显著的负相关关系,相关系数为 -0.86,这符合离子交换态主要由碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等潜在可利用态转化而来的规律。碳酸盐结合态

与铁锰氧化物结合态之间表现出极显著的正相关关系,相关系数为 0.96,这可能是由于碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态都属于中间形态,彼此处于相互转化的平衡状态。离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Cu 含量与 pH 的相关系数分别为 -0.93\*\*、0.99\*\*、0.98\*\*,说明随着 pH 的升高离子交换态 Cu 含量逐渐降低,并向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态转化,导致碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Cu 含量增加,可见 pH 是影响土壤重金属 Cu 化学形态的关键因素<sup>[26]</sup>。

土壤 3 种酶活性均与离子交换态 Cu 之间呈现负相关关系,主要是由于离子交换态 Cu 生物活性最强,对酶活性产生抑制作用。酸性磷酸酶分别与 pH、细菌和真菌数量之间具有显著的正相关关系,相关系数分别为 0.90、0.84、0.85,说明酸性磷酸酶主要来源于真菌和细菌,且酶活性在一定的酸性范围内随土壤 pH 的增加而增加<sup>[17]</sup>。细菌和真菌数量分别与离子交换态 Cu 之间呈现负相关关系,其中真菌与离子交换态 Cu 之间表现出极显著的负相关,相关系数为 -0.96,说明真菌比细菌对离子交换态 Cu 更敏感。细菌和真菌数量分别与 pH 间表现出正相关关系,其中真菌与 pH 间表现出显著的正相关关系,相关系数为

表 4 Cu 各形态含量、土壤酶活性和微生物数量的关系

Table 4 The correlation coefficients among contents of Cu forms, activities of soil enzyme and amount of microbial

|       | EXC | CA      | Fe-Mn  | OM    | RES   | 脲酶    | 过氧化氢酶 | 酸性磷酸酶  | pH      | 细 菌   | 真 菌     |
|-------|-----|---------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|-------|---------|
| EXC   | 1   | -0.96** | -0.86* | -0.65 | 0.24  | -0.68 | -0.34 | -0.79  | -0.93** | -0.63 | -0.96** |
| CA    |     | 1       | 0.96** | 0.59  | -0.23 | 0.69  | 0.31  | 0.86*  | 0.99**  | 0.72  | 0.92**  |
| Fe-Mn |     |         | 1      | 0.41  | -0.31 | 0.57  | 0.19  | 0.93** | 0.98**  | 0.77  | 0.86*   |
| OM    |     |         |        | 1     | 0.54  | 0.59  | 0.89* | 0.34   | 0.55    | 0.62  | 0.47    |
| RES   |     |         |        |       | 1     | -0.15 | 0.78  | -0.27  | -0.23   | 0.22  | -0.41   |
| 脲酶    |     |         |        |       |       | 1     | 0.23  | 0.29   | 0.65    | 0.34  | 0.53    |
| 过氧化氢酶 |     |         |        |       |       |       | 1     | 0.25   | 0.31    | 0.66  | 0.19    |
| 酸性磷酸酶 |     |         |        |       |       |       |       | 1      | 0.90*   | 0.84* | 0.85*   |
| pH    |     |         |        |       |       |       |       |        | 1       | 0.78  | 0.90*   |
| 细菌    |     |         |        |       |       |       |       |        |         | 1     | 0.59    |
| 真菌    |     |         |        |       |       |       |       |        |         |       | 1       |

注：n = 6，\* 表示 p<0.05 水平显著相关，\*\* 表示 p<0.01 水平显著相关。

0.90，表明在一定的酸性范围内随着土壤 pH 的提高，细菌和真菌的数量不断增加，真菌比细菌对 pH 变化更敏感。

### 3 讨论

重金属 Cu 污染土壤中加入石灰、磷灰石、木炭、猪粪、铁粉 5 种改良剂，减少了土壤离子交换态 Cu 的百分含量，增加了碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态 Cu 的百分含量，使 Cu 由可利用态向潜在可利用态转变，但对不可利用态 Cu 影响不大。相关性分析结果表明 pH 是影响重金属 Cu 形态的关键因素。

石灰、磷灰石、木炭显著提高了土壤过氧化氢酶和酸性磷酸酶活性，且显著提高了土壤 pH 值，但对脲酶活性影响没有表现出显著差异性。同时 3 种酶活性均与离子交换态 Cu 含量呈现负相关关系，说明对酶活性起抑制作用的主要是离子交换态 Cu。

改良剂不同程度地提高了污染土壤细菌和真菌的数量，且与土壤 pH 呈现正相关关系，说明在一定的酸度范围内，细菌和真菌的数量随着 pH 的增加而增加。其中木炭由于其特殊的内部结构组成，具有很好的透气性和吸附性，是微生物生长的优良载体，利于微生物的生长繁殖。

改良剂对 Cu 污染土壤酶活性和微生物数量的提高，一方面是由于降低了土壤中 Cu 的活性，减轻了对酶活性和微生物的抑制作用；另一方面是由于改良剂的加入改善了黑麦草的生长环境，其根系分泌物的增加也有利于土壤微生物数量和酶活性的提高。结合

本研究结果，石灰、磷灰石、木炭能显著降低重金属 Cu 活性，增加土壤微生物数量和土壤酶活性，因此在修复重金属 Cu 污染土壤中具有很好的应用前景。

### 参考文献：

- [1] Talat M. Detection of copper (II) in aqueous solution by immobilized urease obtained from agro-waste: Optimization of process variables. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2009, 14: 474–481
- [2] 丛源, 陈岳龙, 杨忠芳, 侯青叶, 胡省英, 郭莉. 北京市农田土壤重金属的化学形态及其对生态系统的潜在危害. *土壤*, 2009, 41(1): 37–41
- [3] 刘霞, 刘树庆, 王胜爱, 冯大领. 重金属复合污染对土壤微生物生态特征的影响研究. *农业环境科学学报*, 2007, 26(增刊): 17–21
- [4] Oconnor CS, Leep NW, Edwards R, Sunderland G. The combined use of electrokinetic remediation and pytoremediation to decontaminated metal-polluted soils: A laboratory scale feasibility study. *Environment Monitoring and Assessment*, 2003, 84: 141–158
- [5] 龙键, 黄昌勇, 腾应, 姚槐应. 矿区重金属污染对土壤环境质量微生物学指标的影响. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1): 60–63
- [6] 罗虹, 刘鹏, 宋小敏. 重金属镉、铜、镍复合污染对土壤酶活性的影响. *水土保持学报*, 2006, 20(2): 94–96
- [7] 张信娣, 曹慧, 徐冬青, 金叶飞, 陈银科. 光合细菌和有机肥对土壤主要微生物类群和土壤酶活性的影响. *土壤*, 2008, 40(3): 443–447
- [8] Kizilkaya R, Askin T, Bayrakli B, Saglam M. Microbiological

- characteristics of soils contaminated with heavy metals. *European Journal of Soil Biology*, 2004, 40(2): 95-102
- [9] 郝秀珍, 周东美, 钱海燕. 改良剂对铜矿尾矿砂与菜园土混合土壤性质及黑麦草生长的影响. *农村生态环境*, 2003, 19(2): 38-42
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [11] 朱熾婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法. *土壤*, 1989, 21(3): 163-166
- [12] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851
- [13] 中国科学院南京土壤研究所微生物室. 土壤微生物研究法, 北京: 科学出版社, 1985
- [14] 关松荫. 土壤酶及其研究法. 北京: 农业出版社, 1986
- [15] 陈志良, 仇荣亮, 张景书, 万云兵. 重金属污染土壤的修复技术. *环境保护*, 2002, 29(6): 21-23
- [16] Bremner JM, Mulvaney RL. *Urease Activity in Soils*. New York: Academic Press, 1978
- [17] 周礼凯. 土壤酶学. 北京: 科学出版社, 1987
- [18] 周礼恺, 张志明, 曹承绵, 李荣华. 土壤的重金属污染与土壤酶活性. *环境科学学报*, 1985, 5(2): 176-183
- [19] 杨志新, 刘树庆. 重金属 Cd、Zn、Pb 复合污染对土壤酶活性的影响. *环境科学学报*, 2001, 21(1): 60-63
- [20] 王涵, 王果, 黄颖颖, 陈璟, 陈妹妹. pH 变化对酸性土壤酶活性的影响. *生态环境*, 2008, 17(6): 2401-2406
- [21] 徐冬梅, 刘广深, 许中坚, 王黎明, 刘维屏. 模拟酸雨对土壤酸性磷酸酶活性的影响及机理. *中国环境科学*, 2003, 23(2): 176-179
- [22] Braidia WJ, Pignatello JJ, Lu YF, Rovikovitch PI, Neimark AV, Xing BS. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(2): 409-417
- [23] Steiner C, Teixeira WG, Lehmann J, Zech W. Microbial response to charcoal amendments of highly weathered soils and Amazonian Dark Earths in central Amazonia—preliminary results // Glaser B, Woods WI. *Amazonian Dark Earths: Explorations in Time and Space*. Berlin, Germany: Springer, 2004: 195-212
- [24] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B. Habitat function of agricultural soils as affected by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination. *Environment International*, 2003, 28(8): 719-728
- [25] 曲贵伟, Varennes A, 依艳丽. 聚丙烯酸盐对长期重金属污染的矿区土壤的修复研究(II)对土壤微生物数量和土壤酶活性的影响. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 653-657
- [26] 敖子强, 林文杰, 严重玲, 瞿丽雅, 肖唐付, 林凯. 土法炼锌区土壤重金属形态及其转化. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 564-569

## Amelioration Effect of Apatite and Other Amendments in Cu Contaminated Soil

——The Distribution of Cu Forms, Soil Enzyme Activity and Number of Microbial

CUI Hong-biao<sup>1</sup>, LIANG Jia-ni<sup>2</sup>, FAN Yu-chao<sup>1</sup>, DU Zhi-min<sup>3</sup>, ZHOU Jing<sup>2</sup>, SI You-bin<sup>1</sup>

(1 School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** The effects of distribution of Cu forms, soil enzymatic activity and amount of microbial were studied in a field experiment after applied with apatite, lime, charcoal, pig manure and iron powder in Cu polluted soil. The results showed that percent of exchange state Cu decreased, percent of carbonate combined state Cu, Fe-Mn oxide combined state Cu and organic combined state Cu increased, but did not influence significantly residual state Cu. The activities of hydrogen peroxidase and acid phosphatase increased with apatite, lime, charcoal application, while urease activity changed little. The amount of bacteria and fungi increased after amendments applied, and positive correlation existed between the amount of microbial and soil pH, especially for fungi, the correlation coefficient reached 0.90 ( $p < 0.05$ ). Soil pH is the main factor influenced distribution of Cu forms, soil enzymatic activity and amount of microbial. Apatite, lime and charcoal not only increased soil pH, decreased the activity of Cu in soil, but also enhanced the amount of microbial and soil enzyme activity, and then were considered as the most favorable remediation for Cu contaminated soil.

**Key words:** Amendments, Cu, Enzyme activity, Amount of microbial