

网络出版时间:2020-12-25 15:56 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2021.06.011
网络出版地址:<https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20201224.1428.016.html>

生物炭基复合材料对酸性污染土壤汞钝化的初探

余 高¹,陈 芬¹,张红丽²,谢英荷³,侯建伟¹

(1 铜仁学院 农林工程与规划学院,贵州 铜仁 554300;2 国信司南(北京)地理信息技术有限公司,北京 100048;

3 山西农业大学 资源与环境学院,山西 太谷 030801)

[摘要] 【目的】探究不同生物炭与聚丙烯酰胺(PAM)复合对汞污染土壤的钝化修复效果。【方法】以贵州万山汞矿区中度汞污染酸性土壤为研究对象,将玉米秸秆生物炭、牛粪生物炭、药渣生物炭分别与聚丙烯酰胺按7:3质量比混合处理,得到了玉米秸秆生物炭基复合材料、牛粪生物炭基复合材料、药渣生物炭基复合材料,通过土培盆栽试验,以不施用生物炭基复合材料为对照(CK),研究了3个施用比例(1%,3%,5%)生物炭基复合材料对土壤有机碳含量、pH、汞形态、有效态汞含量和小白菜各部位汞含量及土壤酶活性的影响。【结果】与单一生物炭相比,生物炭基复合材料比表面积和孔径明显增加。施用生物炭基复合材料可有效提高土壤有机碳含量和pH值,且以施用比例为5%药渣生物炭基复合材料处理最佳,此时土壤有机碳含量和pH分别较对照提高426.36%和20.95%。不同种类生物炭基复合材料及其施用比例处理土壤中不同形态汞的比例存在差异,3种生物炭基复合材料处理的水溶态汞、可交换态汞所占比例分别较对照降低60.35%~87.03%,40.54%~75.58%,强有机结合态汞和残渣态汞分别较对照增加41.99%~125.96%,25.77%~34.18%,其中药渣生物炭基复合材料处理更有利于促进土壤水溶态汞、可交换态汞向残渣态和强有机结合态汞转化。与对照相比,不同种类生物炭基复合材料处理土壤有效态汞含量均显著降低了41.33%~74.67%,且土壤有效态汞含量随着生物炭基复合材料施用比例的增加而下降;施用生物炭基复合材料显著降低了小白菜地下根部及茎叶部的汞含量,且当施用比例为5%时,药渣生物炭基复合材料处理小白菜根部汞含量和茎叶汞含量分别较其他2种生物炭基复合材料下降幅度大。相关性分析结果表明,小白菜根部及茎叶部汞含量与土壤有效态汞含量均呈极显著正相关关系,而与土壤pH、有机碳含量呈显著或极显著负相关关系。与对照相比,施用生物炭基复合材料均可显著提高土壤酶活性,且随着施用比例的增加,土壤过氧化氢酶和蔗糖酶活性呈现先增后减的趋势,而土壤脲酶活性则表现为逐渐增加的趋势。【结论】生物炭基复合材料对中度汞污染酸性土壤具有明显的钝化修复效果,其中以施用比例为5%的药渣生物炭基复合材料的修复效果较优。

[关键词] 生物炭基复合材料;土壤有机碳;酸性土壤;汞形态;土壤酶活性

[中图分类号] S156;X753

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2021)06-0104-10

Effect of biochar-based composite materials on mercury passivation in contaminated acidic soils

YU Gao¹, CHEN Fen¹, ZHANG Hongli², XIE Yinghe³, HOU Jianwei¹

(1 College of A&F Engineering and Planning, Tongren University, Tongren, Guizhou 554300, China;

2 Geo-Compass Information Technology Co., Ltd., Beijing 100048, China;

3 College of Resource and Environment Science, Shanxi Agricultural University, Taigu, Shanxi 030801, China)

Abstract: 【Objective】This study evaluated the effectiveness of different biochars mixed with polyacrylamide (PAM) on remediating mercury (Hg)-contaminated acidic soils. 【Method】Soil culture experi-

〔收稿日期〕 2020-06-09

〔基金项目〕 贵州省教育厅自然科学基金资助项目(黔教合 KY 字[2018]349);农业农村部产地环境污染防治重点实验室开放基金项目(19cdhj-5);铜仁学院博士科研启动基金项目(trxyDH1701)

〔作者简介〕 余 高(1988—),男,湖南南县人,讲师,硕士,主要从事土壤修复与生态研究。E-mail:htywwwyu1014@sina.com

〔通信作者〕 陈 芬(1987—),女,山西平陆人,副教授,博士,主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:364694185@qq.com

ment was conducted under greenhouse conditions, with Chinese cabbage as testing crop. Three biochar-based composite materials of mixing corn stalks, cow dung and traditional Chinese herb residue produced biochar with PAM at the ratio of 7 to 3 were applied with application rates of 1%, 3% and 5%, respectively. A treatment without biochar was included as the control. Soil organic carbon, pH, soil Hg form, available Hg and Hg contents in shoot and root of Chinese cabbage as well as soil enzyme activities were determined at the end of experiments. **【Result】** Compared with single application of biochar, specific surface area and pore diameter of biochar composite materials increased significantly, along with improved surface structure. Application of biochars resulted in increases in both soil organic carbon content and pH. The application rate of 5% traditional Chinese herb residue biochar-based composite material was the best, with soil organic carbon content and pH increased by 426.36% and 20.95%, respectively. Effects of biochar-based composite materials on soil Hg form varied depending on biochar type and application rates. Compared with the control, three kinds of biochar composite materials decreased water-soluble mercury and exchangeable mercury by 60.35%–87.03% and 40.54%–75.58%, respectively. Biochar composite materials increased strong organic combined mercury and residual mercury by 41.99%–125.96% and 25.77%–34.18%. Traditional Chinese herb residue biochar-based composite materials had the greatest effect on reduction of soil water and exchangeable Hg. Compared with the control, soil available Hg content were decreased by 41.33%–74.67% under biochar composite materials treatment. Soil available Hg content decreased with the increase of application rate. Biochar composite materials decreased Hg contents in underground roots and edible stems and leaves of Chinese cabbage, with the largest reduction in 5% application rate of traditional Chinese herb residue biochar-based composite materials. Correlation analysis showed that Hg contents in underground roots and edible stems and leaves of Chinese cabbage had positive correlation with soil available Hg content, and negative correlation with soil pH and organic carbon content. Biochar composite materials increased soil enzyme activity. Soil catalase and sucrase activities increased first and then decreased with the increase of application rate, while soil urease activity showed a gradually increasing trend.

【Conclusion】 Biochar composite materials showed significant passivation effect on acidic soils moderately polluted by Hg. The application of traditional Chinese herb residue biochar-based composite material at the rate of 5% was the best.

Key words: biochar-based composite materials; soil organic carbon; acidic soil; mercury form; soil enzyme activity

随着现代工业的快速发展,土壤重金属污染已成为主要的环境问题之一^[1]。汞作为土壤中毒性最大的重金属元素之一^[2-3],在土壤环境中具有难以被清除的特点^[4]。当土壤汞含量达到一定限度后,不仅会危害土壤微生物的生存环境,还会影响作物生长发育,降低产量与品质^[5],并通过食物链在人体富集,进而危害人类身心健康^[6-7]。

目前,国内外研究较多的土壤重金属污染修复技术除农业调控技术外,主要是物理、化学和生物修复技术等^[8-9]。化学钝化修复主要是利用有机或无机类钝化材料来降低土壤重金属的生物有效性和迁移能力,是目前一种经济可行、修复快速、适用性较广的土壤修复技术^[10]。常用的钝化剂种类主要包括石灰、黏土矿物和有机物料等单一或复配钝化剂,

此类钝化剂在南方酸性土壤中的稳定性较差,重金属汞极易重新释放到土壤环境中,使得土壤中钝化的汞产生二次污染^[11]。生物炭作为一类新型的功能性钝化材料^[12],受到了国内外专家学者的广泛关注,其较高pH和丰富含氧官能团对土壤中的重金属有较好的吸附、固定作用,可有效降低土壤重金属的生物有效性和迁移能力,在钝化土壤重金属应用方面有着巨大潜力^[13-14]。有研究表明,施入生物炭可提高土壤肥力,改善土壤理化状况,促进植物生长^[15]。在重金属污染土壤中,施用生物炭能有效降低土壤重金属的生物有效性,对土壤重金属有很好的钝化效果,且随着生物炭用量的增加,其对重金属的吸附量也显著增加^[16]。聚丙烯酰胺(PAM)是一种含有多种羧基、羟基等亲水基团的水溶胀型高分

子聚合物,吸水后形成的凝胶不仅具有较好的保水保肥性能,还对重金属离子有很好的螯合作用^[17],近年来在土壤重金属修复领域备受关注。王晓佳等^[17]研究表明,PAM 对重金属的吸附具有明显的选择性,其吸附性能受重金属离子浓度的影响。将生物炭和 PAM 制备成生物炭基复合材料,可以有效降低小颗粒的表面能而防止其团聚,有利于重金属离子扩散到凝胶内部,提高复合材料对重金属的吸附稳定性,进而有效避免单一材料对土壤重金属吸附固定的局限性,从而发挥更好的协同优势^[18]。

本研究以贵州万山汞矿区中度汞污染酸性土壤为对象,通过土培盆栽试验,探究不同生物炭基复合材料对土壤理化性质、土壤汞形态、植物吸汞量以及土壤酶活性等的影响,以期为生物炭基复合材料修复汞污染土壤提供理论依据,同时为土壤重金属污染治理提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 供试材料及制备方法

1.1.1 试验材料 供试土壤采自贵州铜仁市万山区田间耕层土壤(北纬 27°31',东经 109°13'),土壤

类型为黄壤,土样经室温条件下自然风干、除杂、研磨过孔径 2 mm 筛后备用。其理化性质:土壤有机碳含量为 4.25 g/kg, pH 值为 5.65, 全 N 含量为 0.82 g/kg, 有效 P 含量为 58.65 mg/kg, 速效 K 含量为 173.44 mg/kg, 土壤总 Hg 含量为 4.78 mg/kg。参照我国土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618—2018)和文献[19],对汞污染土壤的汞浓度进行测定,确定供试土壤为中度汞污染等级。将玉米秸秆、牛粪、药渣在 450 °C 条件下热裂解 6 h,可制得玉米秸秆生物炭、牛粪生物炭、药渣生物炭,作为供试生物炭,分别记为 JBI、NBI 和 YBI。供试作物为青岛胶研种苗有限公司研发的速生 168 小白菜。

1.1.2 生物炭基复合材料的制备 分别将玉米秸秆生物炭、牛粪生物炭、药渣生物炭与聚丙烯酰胺(PAM)按 7:3 质量比称量并混合均匀,溶于蒸馏水后,使用搅拌器搅拌 30 min,静置 24 h,置于真空冷冻干燥箱 24 h 后得到生物炭基复合材料,分别记为 JBI-P、NBI-P 和 YBI-P,不同生物炭及其复合材料的理化性质见表 1。

表 1 不同生物炭及其复合材料的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of different biochar based composites

生物炭及其复合材料 Biochar based composites	pH	比表面积/ (m ² · g ⁻¹) Specific surface area	有机碳/ (g · kg ⁻¹) Organic carbon	孔容积/ (cm ³ · g ⁻¹) Pore volume	平均孔径/nm Average aperture	总汞/ (mg · kg ⁻¹) Total Hg
JBI	8.75	71.12	478.89	0.46	12.33	0.08
JBI-P	8.87	235.21	331.87	0.32	18.21	0.06
NBI	8.95	27.24	450.34	0.15	4.78	0.13
NBI-P	9.18	105.36	303.02	0.08	7.33	0.09
YBI	9.86	93.88	491.36	1.17	16.81	0.24
YBI-P	9.97	426.52	341.61	0.85	28.42	0.18

1.2 试验设计

本研究采用土培盆栽试验,于 2019 年 10—12 月在铜仁学院现代化智能温室大棚基地进行。基于前期试验结果(另文发表),设生物炭基复合材料施用比例(以风干土计,质量分数)分别为 1%、3% 和 5%,同时以不施用生物炭基复合材料为对照(CK),共 10 个处理,分别为:对照(CK)、3 个施用比例的玉米秸秆炭基复合材料(JBI-P1、JBI-P3、JBI-P5)、3 个施用比例的牛粪生物炭基复合材料(NBI-P1、NBI-P3、NBI-P5)和 3 个施用比例的药渣生物炭基复合材料(YBI-P1、YBI-P3、YBI-P5)。称取 4 kg 风干土于塑料盆中,将 3 种不同类型生物炭基复合材料按照设定的施用比例与土壤混合均匀后,添加蒸馏水至土壤含水率为 40%,室温下培养钝化 7 d 后

播种。小白菜出苗后每盆定植 3 株,每日用蒸馏水补充等量水分以保证植物正常生长,30 d 后采集小白菜各部位样品和土壤样品进行相关指标的测定。各处理均重复 3 次。

1.3 测定指标及方法

土壤有机碳和 pH 值参照土壤农化常规分析方法测定^[20]。土壤汞的形态分级采用 Tessier 法的五步连续浸提法^[21],分别测定水溶态、可交换态、Fe-Mn 氧化物结合态、强有机结合态和残渣态汞的含量;土壤总汞和有效态汞含量采用徐振涛等^[3]的方法测定;土壤汞含量测定过程中选用国家标准物质 GBW 07405 进行质量控制,汞回收率为 92.8%~98.8%。土壤酶活性采用关松荫^[22]的方法测定,其中土壤过氧化氢酶活性采用高锰酸钾滴定法测定,

土壤脲酶活性采用苯酚钠比色法测定, 土壤蔗糖酶活性采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定。

植物重金属含量测定: 将收获的小白菜分为根部和茎叶部分, 分别用蒸馏水充分洗净后, 在 105 ℃烘箱中杀青 10 min, 然后于 70 ℃烘干至质量恒定, 研磨后过孔径 0.149 mm 筛网, 用塑封袋保存待测。小白菜各部位汞含量采用 $H_2SO_4-HNO_3-HF$ 高温消解, 冷原子荧光光谱法进行测定^[23]。植物样品汞含量测定过程中选用国家标准物质 GBW 10014 进行质量控制, 汞回收率为 94.2%~99.1%。

1.4 数据处理与分析

试验数据和图表制作均用 Excel 2010 处理, 并用 SPSS 22.0 和 Duncan's 法进行统计分析和差异显著性检验, 采用 SPSS Pearson 进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同生物炭基复合材料对土壤有机碳含量及 pH 的影响

由表 2 可知, 施用生物炭基复合材料可显著提高污染土壤有机碳含量 ($P < 0.05$), 污染土壤有机

碳含量较 CK 提高 77.17%~426.36%, 其中药渣生物炭基复合材料对土壤有机碳含量的增幅最为明显, 较 CK 平均提高 256.88%; 其次是玉米秸秆生物炭基复合材料, 增幅平均为 246.10%; 牛粪生物炭基复合材料增幅最低, 平均为 217.48%。随着生物炭基复合材料施用比例的增加, 土壤有机碳含量也随之提高, 其中 YBI-P5 处理土壤有机碳含量最高, 分别较 YBI-P3、YBI-P1 显著提高了 47.41%、181.13% ($P < 0.05$)。

表 2 还表明, 生物炭基复合材料在一定程度上能提高土壤 pH, 各处理土壤 pH 较 CK 提高了 7.75%~20.95%, 平均增幅达到 13.20%。除施用比例为 1% 生物炭基复合材料处理土壤 pH 与 CK 差异未达到显著水平外, 施用比例为 3%, 5% 生物炭基复合材料处理土壤 pH 均与 CK 差异显著 ($P < 0.05$)。由以上结果可知, 施用生物炭基复合材料可以有效提高汞污染酸性土壤有机碳含量和 pH, 土壤有机碳含量和 pH 对不同生物炭基复合材料的响应具有明显的差异性。

表 2 不同生物炭基复合材料对土壤有机碳含量和 pH 的影响

Table 2 Effect of different biochar composite materials on soil organic carbon content and pH

处理 Treatment	土壤有机碳 Organic carbon in soil		土壤 pH pH in soil	
	测定值/(g·kg ⁻¹) Estimated value	增幅/% Increases	测定值 Estimated value	增幅/% increases
CK	3.68±0.12 g	—	5.68±0.20 c	—
JBI-P1	6.52±0.21 e	77.17	6.12±0.23 bc	7.75
JBI-P3	12.65±0.63 c	243.75	6.32±0.15 ab	11.27
JBI-P5	19.04±0.81 ab	417.39	6.61±0.09 ab	16.37
NBI-P1	6.06±0.21 ef	64.67	6.14±0.12 bc	8.10
NBI-P3	11.41±0.74 d	210.05	6.44±0.08 ab	13.38
NBI-P5	17.38±1.02 b	377.72	6.72±0.14 a	18.31
YBI-P1	6.89±0.42 e	87.23	6.15±0.11 bc	8.27
YBI-P3	13.14±0.81 c	257.07	6.50±0.07 ab	14.44
YBI-P5	19.37±1.18 a	426.36	6.87±0.16 a	20.95
均值 Average	—	240.16	—	13.20

注: 表中数据为“平均值±标准误差”; 同列数据后标不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: Data were “average±standard error”. Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P < 0.05$).

2.2 不同生物炭基复合材料对土壤汞含量的影响

由图 1 可知, 不施用生物炭基复合材料(CK)的土壤重金属汞以残渣态(46.14%)和 Fe-Mn 氧化物结合态(20.52%)为主, 可交换态和水溶态汞所占比例分别达到 17.12% 和 6.86%。施用生物炭基复合材料后, 不同程度地降低了土壤可交换态和水溶态汞比例, 增加了强有机结合态汞和残渣态汞比例, 不同生物炭基复合材料处理的水溶态汞、可交换态汞所占比例分别较 CK 降低 60.35%~87.03%,

40.54%~75.58%, 强有机结合态汞和残渣态汞分别较 CK 增加 41.99%~125.96%, 25.77%~34.18%。当施用比例相同时, 药渣生物炭基复合材料处理水溶态汞(0.89~2.14 mg/kg)、可交换态汞(4.18~8.77 mg/kg)和 Fe-Mn 氧化物结合态汞(11.21~14.44 mg/kg)所占比例均低于玉米秸秆生物炭基复合材料和牛粪生物炭基复合材料, 而强有机结合态汞和残渣态汞所占比例则相反。随着施用比例的增加, 不同生物炭基复合材料处理土壤的

水溶态汞、可交换态汞和 Fe-Mn 氧化物结合态汞的比例逐渐降低,而强有机结合态汞和残渣态汞比例逐渐增加。

图 2 为不同生物炭基复合材料处理土壤的有效态汞含量。由图 2 可以看出,与 CK 相比,施用生物炭基复合材料后,土壤有效态汞含量随着生物炭基复合材料施用比例的增加而降低。各生物炭基复合材料处理土壤有效态汞含量较 CK 显著降低了

41.33%~74.67%。这是因为土壤汞由水溶态和可交换态逐步转化为残渣态和 Fe-Mn 氧化物结合态汞,其生物有效性和迁移能力降低所致。10 个处理中,YBI-P5 处理土壤有效态汞含量最低,较其他生物炭基复合材料处理显著降低了 20.83%~56.82%,说明 YBI-P5 对土壤重金属汞的钝化修复效果最好,这可能与施用生物炭基复合材料提升了土壤 pH 有关。

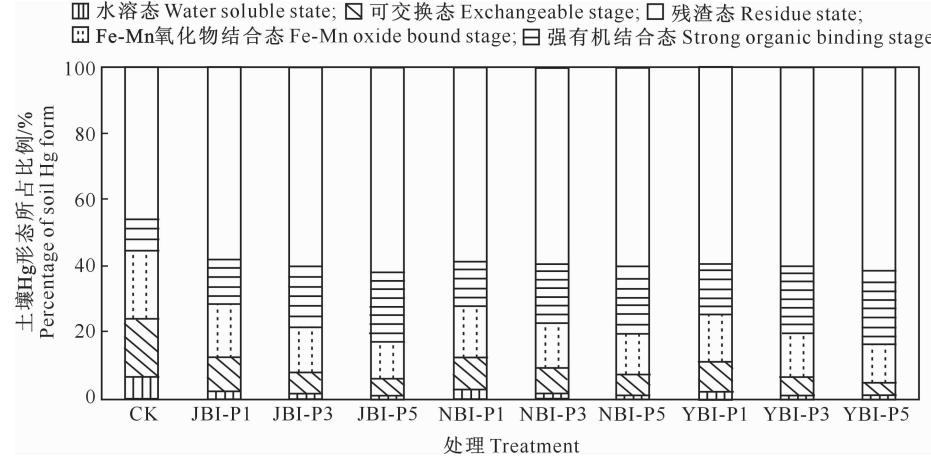
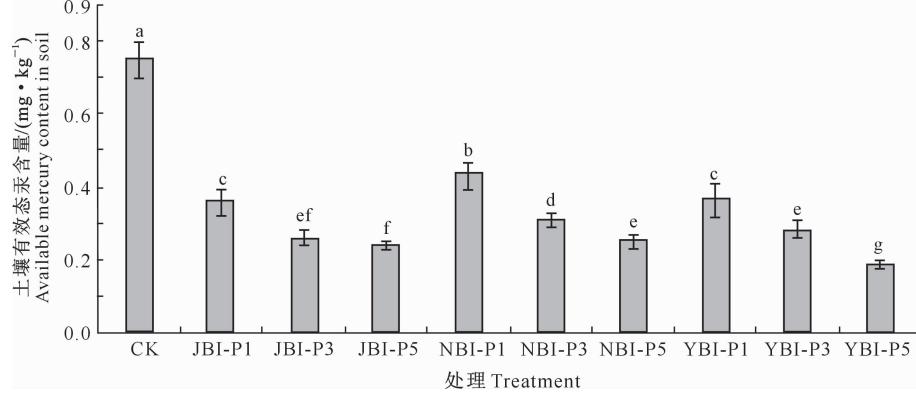


图 1 不同生物炭基复合材料对土壤汞形态分布的影响

Fig. 1 Effect of different biochar composite materials on distribution of mercury form in soil



图柱上标不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。图 4~6 同

Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same for Fig. 4~6

图 2 不同生物炭基复合材料对土壤有效态汞含量的影响

Fig. 2 Effect of different biochar composite materials on available mercury content in soil

2.3 生物炭基复合材料对小白菜不同部位汞含量的影响

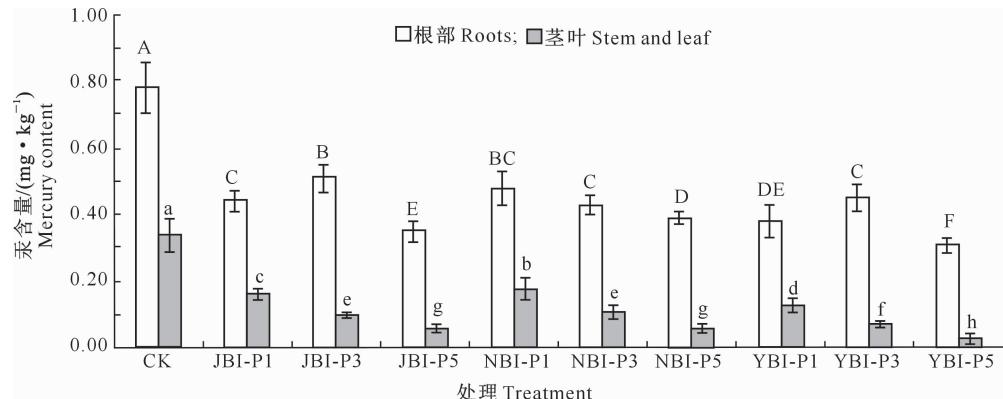
图 3 是不同生物炭基复合材料对汞污染土壤中小白菜地下根部及地上可食用茎叶部汞含量的影响。图 3 显示,与 CK 相比,不同生物炭基复合材料处理的小白菜根部汞含量下降了 34.62%~47.00%。随着施用比例的增加,牛粪生物炭基复合材料处理小白菜根部汞含量逐渐降低,而玉米秸秆生物炭基复合材料和药渣生物炭基复合材料处理的

小白菜根部汞含量呈先增加后降低趋势。

由图 3 还可以看出,与 CK 相比,不同生物炭基复合材料处理小白菜茎叶部汞含量下降了 47.06%~91.18%,且随生物炭基复合材料施用比例的增加,小白菜地上茎叶部汞含量呈降低趋势。说明施用生物炭基复合材料促使土壤重金属汞的形态向较低活性的形态转化,导致土壤中有效态汞含量降低,减少汞在小白菜各部位营养器官中的运输,进而阻控了汞在小白菜中的富集。不同生物炭基复

合材料施用量虽然对小白菜根部吸收汞的抑制作用表现有差异,但对汞从根部向茎叶运输累积的影响

并无明显差异。



图柱上标不同大写字母表示不同处理间小白菜根部汞含量的差异显著($P<0.05$);标不同小写字母表示不同处理间小白菜茎叶汞含量差异显著($P<0.05$)

Different capital letters indicate significant differences in root mercury content among different treatments ($P<0.05$), while different lowercase letters indicate significant differences in stems and leaves mercury contents among different treatments ($P<0.05$)

图3 不同生物炭基复合材料对汞污染土壤中小白菜各部位汞含量的影响

Fig. 3 Effects of different biochar composite materials on mercury content in different parts of Chinese cabbage

2.4 小白菜不同部位汞含量与土壤 pH、有机碳和有效态 Hg 含量的相关性

相关性分析结果(表3)表明,小白菜地上茎叶部与地下根部汞含量之间呈极显著正相关关系($P<0.01$),说明重金属汞主要是通过小白菜根部吸收,然后通过根系向地上部位转移累积。土壤 pH 与小白菜根部汞含量呈显著负相关关系,与小

白菜茎叶部汞含量呈极显著负相关关系;土壤有机碳含量与小白菜茎叶部和根部汞含量之间均呈显著负相关关系。小白菜根部及茎叶部汞含量与土壤有效态汞含量均呈极显著正相关关系,表明植物可以直接吸收利用土壤中的有效态汞,且土壤有效态汞含量增加,会促进小白菜对汞的吸收富集。

表3 小白菜不同部位汞含量与土壤 pH、有机碳和有效态汞含量之间的相关性

Table 3 Correlation between mercury contents in different parts of Chinese cabbage and soil pH, organic carbon and available mercury content

指标 Index	根部汞含量 Mercury content in root	茎叶汞含量 Mercury content in stem and leaf	土壤 pH pH in soil	土壤有机碳含量 Organic carbon content in soil
土壤有效态汞含量 Available mercury content in soil	0.898 **	0.986 **	-0.903 **	-0.807 *
根部汞含量 Mercury content in root		0.904 **	-0.844 *	-0.675 *
茎叶汞含量 Mercury content in stem and leaves			-0.942 **	-0.852 *
土壤 pH in soil				0.942 **

注: ** 表示在 $P<0.01$ 水平上的显著相关; * 表示在 $P<0.05$ 水平上的显著相关。

Note: ** indicates significant difference at $P<0.01$ level; * indicates significant difference at $P<0.05$ level.

2.5 生物炭基复合材料对汞污染土壤酶活性的影响

图4~6为不同生物炭基复合材料对汞污染土壤过氧化氢酶、脲酶和蔗糖酶活性的影响。从图4~6可以看出,施用生物炭基复合材料均能显著提高土壤过氧化氢酶、脲酶和蔗糖酶活性,分别较CK增加了39.58%~160.42%,28.13%~106.25%,64.71%~111.76%。随着生物炭基复合材料施用

比例的增加,土壤脲酶活性呈增加的趋势,且当施用比例为5%时各生物炭基复合材料处理的土壤脲酶活性均达到最大值;而土壤过氧化氢酶和蔗糖酶活性呈先增加后降低的趋势,当施用量为3%时,土壤过氧化氢酶和蔗糖酶活性均达到最大值,对缓解重金属汞对土壤酶活性的毒害作用效果最好。说明一方面施用生物炭基复合材料改善了土壤结构,增加土壤保水能力,有利于土壤养分的矿化,促进土壤微

生物的生长繁殖;另一方面其改善了土壤环境,降低了土壤重金属汞的有效性,促进土壤生理生化反应

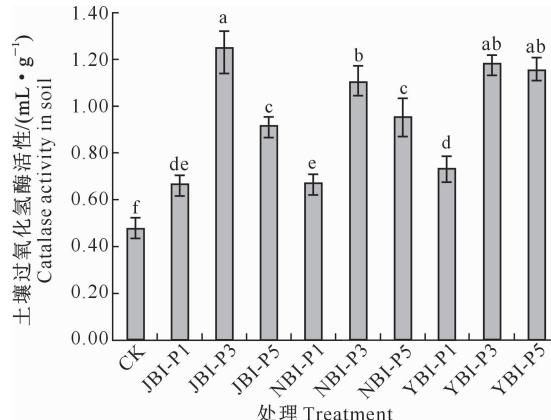


图 4 不同生物炭基复合材料对土壤过氧化氢酶活性的影响

Fig. 4 Effects of different biochar based composites on soil catalase activity

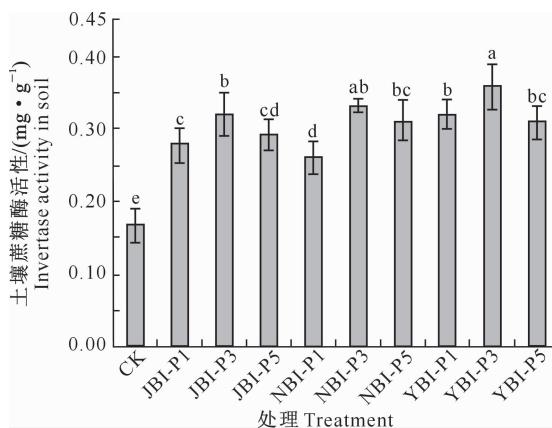


图 6 不同生物炭基复合材料对土壤蔗糖酶活性的影响

Fig. 6 Effects of different biochar based composites on soil invertase activity

3 讨 论

通过将生物炭改性或与高分子聚合物复合等手段,制备出结构和性能更好的改性生物炭或生物炭基复合材料,可提高生物炭的理化性状及对土壤重金属的吸附性能^[24]。本研究中,将不同生物炭与PAM复合后,明显增加了生物炭的孔径和比表面积,进一步提高了生物炭对重金属的吸附能力,这与前人的研究结果一致^[25-27]。Shi等^[25]利用XPS和FTIR光谱分析发现,复合后的生物炭基材料表面的官能团特征峰振动强度更为明显。Song等^[26]研究表明,与单一生物炭相比,负载MnO_x的复合生物炭材料的孔径和极性含氧官能团数量显著增加,从而提高了其对重金属Cu²⁺的吸附量。Jia等^[27]研究发现,与单一生物炭材料相比,复合生物炭材料明

显具有更大的比表面积和总孔体积,不仅能促进其对土壤重金属汞的吸附,还对吸附水中其他污染物起着关键的作用。

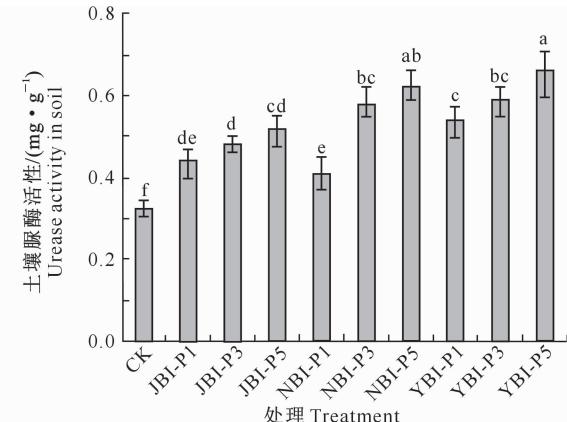


图 5 不同生物炭基复合材料对土壤脲酶活性的影响

Fig. 5 Effects of different biochar based composites on soil urease activity

显具有更大的比表面积和总孔体积,不仅能促进其对土壤重金属汞的吸附,还对吸附水中其他污染物起着关键的作用。

土壤pH与土壤中重金属赋存形态的转化与生物有效性密切相关^[28],而土壤有机碳作为土壤中重金属迁移和转化的主要驱动因素,对污染土壤重金属修复具有重要意义^[24]。本研究结果表明,施用生物炭基复合材料可以有效提高土壤pH和土壤有机碳含量。本研究中的生物炭基复合材料pH为8.87~9.97,不同生物炭基复合材料及施用量处理的土壤pH较CK增加了7.75%~20.95%,其中以YBI-P5处理的pH最大。这可能与生物炭自身含有大量的氢氧化物和碳酸盐等碱性物质有关,这些化合物可以通过中和土壤中的酸性物质和提高土壤碱基饱和度来提高酸性土壤的pH^[24]。相关研究表明,生物炭中富含的大量非活性有机碳性质较为稳定,不易被微生物分解利用,可以直接提高土壤有机碳含量^[25]。本研究中生物炭基复合材料的有机碳含量为303.02~341.61 g/kg,而供试土壤有机碳含量仅为4.25 g/kg,这可能是施用生物炭基复合材料显著提高土壤有机碳含量的主要原因。杨兰等^[29]发现,负载锰基的生物炭材料可以增加土壤有机碳含量,并显著降低土壤中有效态Cd含量。Zhang等^[30]研究发现,具有较高pH值和有机碳含量的生物炭,可以通过改变污染土壤中固相物质的表面活性来影响重金属离子在土壤中的化学行为,进而降低土壤重金属有效态含量。孙彤等^[24]研究表明,施用锰基生物炭材料可以显著提高土壤有机碳含量,

而且与土壤中有效态 Cd 含量呈负相关关系, 这与本研究的结果基本一致。

汞的生态毒性与其在土壤中的存在形态具有密切关系, 不同形态汞的生物有效性和迁移转化能力存在很大差异^[31]。本研究中, 施用不同种类及比例生物炭基复合材料均在一定程度上提高了强有机结合态汞和残渣态汞比例, 降低了土壤水溶态汞、可交换态汞和 Fe-Mn 氧化物结合态汞的比例。这可能与生物炭基复合材料本身含有 PAM 以及土壤有机碳含量和 pH 值升高有关, 因为 PAM 分子链上含有丰富的羧基、酰胺基等功能基团, 可以通过离子交换、聚合物大分子包裹、螯合等方式吸附土壤中的重金属汞, 从而实现对汞的吸附固定^[32]; 土壤有机碳可以为土壤微生物的生长繁殖提供丰富的碳源, 提高土壤微生物活性, 进而降低重金属汞的生物有效性; 而土壤 pH 升高可以促进土壤胶体表面所带电荷量增加, 进而提高了土壤胶体对重金属离子的电性吸附^[24]。本研究中, 不同生物炭基复合材料处理的土壤有效态汞含量差异显著, 且随着生物炭基复合材料施用比例的增加, 土壤有效态汞含量降低幅度更大。有研究表明, 生物炭基复合材料在土壤重金属钝化修复方面表现出了很强的协同效应, 对污染土壤重金属的稳定化效果、形态转化以及迁移性等方面整体上优于单一生物炭^[33]。这可能是由于生物炭基复合材料较单一生物炭具有更好的孔隙结构、更大的比表面积和活性点位, 能够为其吸附土壤重金属离子提供更多的吸附位点^[33]; 同时, 生物炭基复合材料表面含有多种官能团和芳香结构, 可以促进持久性自由基产生和电子传递, 进而降低土壤重金属的生物有效性和土壤有效态重金属含量。史倩倩^[34]将生物炭复合多种锰基离子后, 不仅显著增加了生物炭表面的羧基、酚羟基等含氧官能团, 还增强了其对重金属的吸附能力, 降低了土壤有效态 Cd 含量。

植物重金属汞的积累方式主要受到土壤有效态汞含量及植物地下部分吸收和地上部分运移等因素的影响^[19]。本研究中, 与 CK 相比, 施用生物炭基复合材料导致土壤中有效态汞含量降低, 促进土壤重金属汞由生物活性较高的形态向低活性形态转化, 进而降低了土壤重金属汞的生物有效性和迁移能力, 在一定程度上抑制了土壤中的汞向小白菜迁移富集。这与孙彤等^[24]的研究结果一致。这可能是由于生物炭基复合材料具有多孔的结构以及含有大量功能基团, 可以参与到土壤汞的配位作用中, 这

些配位作用使得土壤水溶态汞和可交换态汞等有效汞含量迅速降低^[35]。也有部分研究结果表明, 施用钝化剂对植物吸收重金属无影响, 甚至还稍微增加了植物对重金属的吸收积累, 如吴清清等^[36]研究发现, 向潮土中施用有机肥反而增加了苋菜植株中的 Cu 和 Zn 含量。本研究的相关性分析结果表明, 小白菜根部及茎叶部的汞含量与土壤有效态汞含量均呈极显著正相关关系, 而与土壤 pH、有机碳含量呈显著或极显著负相关关系。因此, 可以通过提高土壤 pH 和有机碳含量, 改善土壤理化性质, 降低土壤有效态汞含量, 降低土壤汞的生物有效性及向植物迁移的能力, 进而抑制作物各部位对汞的吸收、富集^[37-38]。

土壤酶活性既是表征土壤肥力强弱的重要指标之一^[39], 也是评价重金属对土壤污染效应的生物指标之一^[40]。本研究结果显示, 与 CK 相比, 施用生物炭基复合材料均显著提高了土壤过氧化氢酶、脲酶和蔗糖酶活性, 且随着生物炭基复合材料施用比例增加, 土壤过氧化氢酶活性和蔗糖酶活性均呈先增后减的趋势, 而土壤脲酶活性则表现为逐渐增加的趋势。孙彤等^[24]研究发现, 施用改性生物炭材料可以显著提高土壤过氧化氢酶、脲酶活性, 且随着改性生物炭施用量的增加呈逐渐递增的趋势, 与本研究结果有所差异, 这可能与供试土壤类型及钝化材料施用量的不同有关。本试验中, 施用不同种类生物炭基复合材料均显著提高了土壤酶活性, 表明生物炭基复合材料可以降低土壤有效态汞含量, 缓解重金属汞对土壤酶活性的毒害作用。当生物炭基复合材料施用比例为 3% 时, 土壤过氧化氢酶和蔗糖酶活性均达到最大值, 继续提高施用比例反而降低这两种酶活性。究其原因, 可能是随着大量生物炭基复合材料加入, 其丰富的孔隙结构和水溶胀型高分子聚合物可通过吸附酶分子而对酶促反应结合位点形成保护, 进而阻止土壤酶促反应的进行。因此, 可以通过测定土壤酶活性来实现不同钝化剂材料对酸性汞污染土壤钝化修复效果的监测评价。

4 结 论

生物炭基复合材料能明显提高酸性汞污染土壤 pH 和有机碳含量, 生物炭基复合材料类型及施用比例对汞污染土壤 pH 和有机碳含量的影响有差异。生物炭基复合材料施用比例越大, 越有利于促进土壤生物有效性较高的水溶态汞、可交换态汞向更稳定的残渣态和强有机结合态汞转化, 进而抑制

小白菜各部位对汞的吸收富集。3 种生物炭基复合材料中,药渣生物炭基复合材料最有利于土壤有机碳含量和 pH 的提高,以及土壤有效态汞含量和植物各部位汞含量的降低。对于中度汞污染酸性土壤,建议施用比例为 5% 的药渣生物炭基复合材料用于土壤修复。

[参考文献]

- [1] 张 浩,王 辉,汤红妍,等. 铅锌尾矿库土壤和蔬菜重金属污染特征及健康风险评价 [J]. 环境科学学报,2020,40(3):1085-1094.
Zhang H, Wang H, Tang H Y, et al. Heavy metal pollution characteristics and health risk evaluation of soil and vegetables in various functional areas of lead-zinc tailings pond [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(3): 1085-1094.
- [2] Wang M M, Zhu Y, Cheng L R, et al. Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63(1): 156-173.
- [3] 徐振涛,梁 鹏,吴胜春,等. 不同生物质炭对土壤中有效态汞的影响及其吸附特征分析 [J]. 环境化学,2019,38(4):832-841.
Xu Z T, Liang P, Wu S C, et al. Effects of different biochar on the available mercury in soil and characterization of Hg adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 832-841.
- [4] 徐灿灿,孙 达,王根荣,等. 富里酸结合叶面硒肥用于油菜修复低汞污染农田土壤 [J]. 环境工程,2019,37(7):199-203.
Xu C C, Sun D, Wang G R, et al. Application of fulvic acid combined with foliar selenium fertilizer in rape remediation of low mercury contaminated farmland soil [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(7): 199-203.
- [5] 曾文号,黄春燕,李 真,等. 风化煤对农田土壤重金属汞的钝化修复 [J]. 土壤,2018,50(5):981-988.
Zeng W H, Huang C Y, Li Z, et al. Passivation remediation of Hg in farmland soil by weathered coal [J]. Soil, 2018, 50(5): 981-988.
- [6] 杜俊杰,李 娜,吴永宁,等. 蔬菜对重金属的积累差异及低积累蔬菜的研究进展 [J]. 农业环境科学学报,2019,38(6):1193-1201.
Du J J, Li N, Wu Y L, et al. Variation in accumulation of heavy metals in vegetables and low accumulation vegetable varieties: a review [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(6): 1193-1201.
- [7] McCarthy D, Edwards G C, Gustin M S, et al. An innovative approach to bioremediation of mercury contaminated soils from industrial mining operations [J]. Chemosphere, 2017, 184: 694-699.
- [8] 吴烈善,曾东梅,莫小荣,等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定性效应的研究 [J]. 环境科学,2015,36(1):309-313.
Wu L S, Zeng D M, Mo X R, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2015, 36(1): 309-313.
- [9] Xu Y, Liang X F, Xu Y M, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review [J]. Pedosphere, 2017, 27(2): 193-204.
- [10] 秦 勇,师阿燕,徐 笠,等. 基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析 [J]. 农业资源与环境学报,2018,35(4):283-291.
Qin Y, Shi A Y, Xu L, et al. Bibliometric analysis of heavy metal passivation technology based on invention patents [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2018, 35(4): 283-291.
- [11] 吴霄霄,曹榕彬,米长虹,等. 重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展 [J]. 农业资源与环境学报,2019,36(3):253-263.
Wu X X, Cao R B, Mi C H, et al. Research progress of in-situ passivated remedial materials for heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(3): 253-263.
- [12] 张伟明,陈温福,孟 军,等. 东北地区秸秆生物炭利用潜力、产业模式及发展战略研究 [J]. 中国农业科学,2019,52(14):2406-2424.
Zhang W M, Chen W F, Meng J, et al. Study of straw-biochar on utilization potential, industry model and developing strategy in northeast China [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2019, 52(14): 2406-2424.
- [13] 黄 敏,刘 茜,朱楚仪,等. 施用生物质炭对土壤 Cd、Pb 有效性影响的整合分析 [J]. 环境科学学报,2019,39(2):560-569.
Huang M, Liu Q, Zhu C Y, et al. A meta-analysis of effects of biochar application on the availability of Cd and Pb in soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(2): 560-569.
- [14] 陈 乐,詹思维,刘梦洁,等. 生物炭对不同酸化水平稻田土壤性质和重金属 Cu、Cd 有效性影响 [J]. 水土保持学报,2020, 34(1):358-364.
Chen L, Zhan S W, Liu M J, et al. Effects of biochar on the properties and the availability of Cu and Cd in paddy soil with different acidification levels [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2020, 34(1): 358-364.
- [15] 许云翔,何莉莉,刘玉学,等. 施用生物炭 6 年后对稻田土壤酶活性及肥力的影响 [J]. 应用生态学报,2019,30(4):1110-1118.
Xu Y X, He L L, Liu Y X, et al. Effects of biochar addition on enzyme activity and fertility in paddy soil after six years [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(4): 1110-1118.
- [16] 赵 伟,丁弈君,孙泰朋,等. 生物质炭对汞污染土壤吸附钝化的影响 [J]. 江苏农业科学,2017,45(11):192-196.
Zhao W, Ding Y J, Sun T P, et al. Effect of biochar on adsorption and passivation of mercury contaminated soil [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2017, 45(11): 192-196.
- [17] 王晓佳,王百田,李德宁,等. 聚丙稀酰胺高吸附树脂与重金属离子的相互作用 [J]. 北京林业大学学报,2016,38(3):81-88.
Wang X J, Wang B T, Li D N, et al. Interaction between polyacrylamide super absorbent polymers and heavy metal ions [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2016, 38(3): 81-

88.

- [18] 于长江. 生物炭复合材料的制备及其对重金属离子的吸附行为和机制研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- Yu C J. Preparation of biochar composite and its adsorption behavior and mechanism for heavy metal ions [J]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [19] 狄晓颖. 施用钝化剂对汞污染土壤及小白菜中养分和汞含量的影响 [D]. 山西太谷: 山西农业大学, 2017.
- Di X Y. Effects of applying passivator on nutrients and total mercury in soil and pakchoi polluted by mercury [D]. Taigu, Shanxi: Shanxi Agricultural University, 2017.
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis [M]. 3rd ed. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2000.
- [21] 张瑜洁. 生物炭对土壤汞钝化、迁移和转化的影响 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
- Zhang Y J. Effect of biochar on passivation, migration and transformation of soil mercury [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2015.
- [22] 关松荫. 土壤酶及其研究法 [M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- Guan S Y. Soil enzyme and its research method [M]. Beijing: Agricultural Press, 1986.
- [23] 何天容, 曾玲霞, 许议元, 等. 贵州草海水生植物汞分布及其对沉积物汞的响应 [J]. 生态学杂志, 2018, 37(3): 793-800.
- He T R, Zeng L X, Xu Y Y, et al. Mercury distribution of aquatic plants and its response to mercury in sediments in Caohai wetland, Guizhou province [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(3): 793-800.
- [24] 孙 彤, 付宇童, 李 可, 等. 锰基改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤团聚体结构以及 Cd 含量特征的影响 [J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3426-3433.
- Sun T, Fu Y T, Li K, et al. Effect of Mn-modified biochar on the characteristic of aggregates structure and the content of Cd in weakly alkaline Cd-contaminated soil [J]. Environmental Science, 2020, 41(7): 3426-3433.
- [25] Shi J X, Han H J, Xu C Y. A novel enhanced anaerobic biodegradation method using biochar and Fe(OH)₃@biochar for the removal of nitrogen heterocyclic compounds from coal gasification wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2019, 697: 134052.
- [26] Song Z, Lian F, Yu Z, et al. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 36-42.
- [27] Jia L, Fan B G, Yao Y X, et al. Study on the elemental mercury adsorption characteristics and mechanism of iron-based modified biochar materials [J]. Energy and Fuels, 2018, 32(12): 12554-12566.
- [28] Shi R Y, Li J Y, Xu R K, et al. Ameliorating effects of individual and combined application of biomass ash, bone meal and alkaline slag on acid soils [J]. Soil & Tillage Research, 2016, 162: 41-45.
- [29] 杨 兰, 李 冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 [J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3562-3574. Yang L, Li B, Wang C Q, et al. Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination [J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3562-3574.
- [30] Zhang X K, Wang H L, He L Z, et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(12): 8472-8483.
- [31] 孙 婷, 李秋华, 唐 黎, 等. 贵阳市百花水库消落带土壤汞形态分布及风险评价 [J]. 生态环境学报, 2019, 28(4): 831-839. Sun T, Li Q H, Tang L, et al. Distribution and risk assessment of Hg species in soil of the water-level-fluctuating zone in Baihua reservoir [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, 28(4): 831-839.
- [32] 胡 伟, 秦端端, 李玉和, 等. 添加保水剂和栽种黑麦草对土壤不同形态铅转化的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1771-1777.
- Hu W, Qin D D, Li Y H, et al. Effects of water-retaining agents and ryegrass on the transformation of Pb into different forms in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(9): 1771-1777.
- [33] 段浩楠, 吕宏虹, 王夫美, 等. 生物炭/铁复合材料的制备及其在环境修复中的应用研究进展 [J]. 环境化学, 2020, 39(3): 774-790.
- Duan H N, Lü H H, Wang F M, et al. Preparation of biochar/iron composite and its application in environmental remediation [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(3): 774-790.
- [34] 史倩倩. 香蒲活性炭的制备及其在染料吸附方面的应用 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
- Shi Q Q. Preparation of activated carbon from *Typha orientalis* and its application for dyes removal [D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [35] 冉梅雪, 杨卉艳, 黄界颖, 等. 腐殖酸对贵州万山地区土壤中汞赋存形态的影响 [J]. 安徽农业大学学报, 2020, 47(1): 95-102.
- Ran M X, Yang H Y, Huang J Y, et al. Effect of humic acids on the mercury speciation in soils of Wanshan area in Guizhou province [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2020, 47(1): 95-102.
- [36] 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.
- Wu Q Q, Ma J W, Jiang L N, et al. Effect of poultry and household garbage manure on the growth of *Amaranth tricolor* L. and heavy metal accumulation in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(7): 1302-1309.

(下转第 121 页)

- (*Laurus nobilis* L.) essential oils in commercial samples [J]. International Journal of Food Properties, 2015, 18(4): 757-762.
- [16] 叶生梅,孙俊峰,庞宽壮,等.广玉兰花精油的化学成分、抗氧化及抑菌活性分析 [J].中国粮油学报,2017,32(8):71-76.
- Ye S M,Sun J F,Pang K Z,et al. Analysis of chemical constituents, antioxidant and antibacterial activity of *Magnolia* essential oil [J]. China Journal of Cereals and Oils,2017,32(8): 71-76.
- [17] Sahin F,Güllüce M,Daferera D,et al. Biological activities of the essential oils and methanol extract of *Origanum vulgare* ssp. *vulgare* in the Eastern Anatolia region of Turkey [J]. Food Control,2004,15(7):549-557.
- [18] 任小玲,岳淑丽,向红,等.桉叶精油气相扩散抑菌活性及抑菌成分研究 [J].食品与机械,2017,33(12):70-75.
- Ren X L,Yue S L,Xiang H,et al. Study on antibacterial activity and components of *Eucalyptus* essential oil by vapor phase diffusion [J]. Food and Machinery,2017,33(12):70-75.
- [19] Béjaoui A,Chaabane H,Jemli M,et al. Essential oil composition and antibacterial activity of *Origanum vulgare* subsp. *glandulosum* Desf. at different phenological stages [J]. Journal of Medicinal Food,2013,16(12):1115-1120.
- [20] 王清.八种杀菌剂对马铃薯早疫病菌毒力测定及田间药效研究 [D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2019.
- Wang Q. Virulence test and field efficacy of eight fungicides against *Phytophthora infestans* [D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University,2019.
- [21] Diao W R,Hu Q P,Zhang H,et al. Chemical composition, antibacterial activity and mechanism of action of essential oil from seeds of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) [J]. Food Control,2014,35(1):109-116.
- [22] 周宇杰. 黄花蒿杀螨活性及有效成分的初步分离研究 [D]. 重庆:西南大学,2006.
- Zhou Y J. Preliminary study on acaricidal activity and isolation of active components from *Artemisia annua* L. [D]. Chongqing: Southwest University,2006.
- [23] 赵娜娜,路伟,傅文佳,等.四种菊科蒿属植物精油杀螨活性及茵陈蒿挥发油成分分析 [J].新疆农业科学,2019,56(1): 172-179.
- Zhao N N,Lu W,Fu W J,et al. Acaricidal activity of essential oils from four species of *Artemisia* in compositae and analysis of volatile oil components of *Artemisia* spp. [J]. Xinjiang Agricultural Science,2019,56(1):172-179.
- [24] 杨书斌,关家锐.茵陈蒿挥发油成分研究 [J].中草药,1996,27(5):269-270.
- Yang S B,Guan J R. Studies on the constituents of volatile oil from *Artemisia capillaris* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs,1996,27(5):269-270.
- [25] 田辉,张志,梁臣艳. GC-MS 分析不同产地六棱菊挥发油的化学成分 [J].中国实验方剂学杂志,2011,17(13):85-88.
- Tian H,Zhang Z,Liang C Y. GC-MS analysis of chemical constituents of volatile oil from *Laggera alata* from different habitats [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae,2011,17(13):85-88.
- [26] 杨海宽,温世钫,章挺,等. GC-MS 结合保留指数研究龙脑樟不同部位精油成分 [J].中南林业科技大学学报,2019,39(7):130-135.
- Yang H K,Wen S F,Zhang T,et al. Study on the components of essential oils from different parts of *Cinnamomum camphora* by GC-MS combined with retention index [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology,2019,39(7):130-135.
- [27] 曾琳,林秋美,韩成云,等.香榧叶精油的化学成分,抗氧化及抑菌活性的研究 [J].中国粮油学报,2020,35(2):106-112.
- Zeng L,Lin Q M,Han C Y,et al. Study on chemical composition, antioxidant and antibacterial activity of *Torreya grandis* leaf essential oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association,2020,35(2):106-112.
- [28] 段伟丽,刘艳秋,包怡红.艾蒿精油的抑菌活性和稳定性 [J].食品与生物技术学报,2015,34(12):1332-1337.
- Duan W L,Liu Y Q,Bao Y H. Antibacterial activity and stability of *Artemisia argyi* essential oil [J]. Journal of Food and Biotechnology,2015,34(12):1332-1337.
- [29] Lin X Y,Huang M Y,Wang F,et al. Chemical constituents of *Ajania nematoloba* [J]. Chemistry of Natural Compounds,2015,51(1):143-145.

(上接第 113 页)

- [37] Jirina Száková,Jitka Havlíčková,Adéla Šípková,et al. Effects of the soil microbial community on mobile proportions and speciation of mercury (Hg) in contaminated soil [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering,2016,51(4):1-7.
- [38] Monteiro R J R,Rodrigues S M,Cruz N,et al. Advantages and limitations of chemical extraction tests to predict mercury soil-plant transfer in soil risk evaluations [J]. Environmental Science & Pollution Research,2016,23(14):14327-14337.
- [39] 余高,陈芬,谢英荷,等.有机-无机复合保水材料对旱地麦田土壤水分及酶活性的影响 [J].节水灌溉,2018(10):9-13,19.
- Yu G,Chen F,Xie Y H,et al. Effects of organic-inorganic superabsorbent polymer composites on soil water and enzyme activities in dryland wheat fields [J]. Water Saving Irrigation,2018(10):9-13,19.
- [40] 于培鑫,潘芳慧,王友保,等.叶绿醇对铅污染土壤酶活性及土壤铅有效态影响 [J].水土保持学报,2019,33(5):358-363.
- Yu P X,Pan F H,Wang Y B,et al. Effects of phytol on soil enzyme activity and lead availability in lead-contaminated soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation,2019,33(5):358-363.