

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.02.011

曾微, 王强, 江湘婷, 等. 磁性纳米功能材料 MFC 对镉污染稻田土壤微生物和酶活性的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(2): 122-132.

# 磁性纳米功能材料 MFC 对镉污染稻田土壤微生物和酶活性的影响

曾微<sup>1,2</sup>, 王强<sup>1</sup>, 江湘婷<sup>1</sup>, 万灿<sup>1</sup>, 张立志<sup>1,3</sup>, 黎洁<sup>1,4</sup>

1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆环保投资集团有限公司, 重庆 401120;

3. 绵阳市涪城区住房和城乡建设局, 四川 绵阳 621000; 4. 重庆京东方显示技术有限公司, 重庆 400713

**摘要:** 以磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和磷酸盐为主要原料, 制备出超顺磁性纳米功能材料[magnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  functionalized materials, MFC], 利用 MFC 对镉污染稻田进行大田原位磁选修复后进行水稻栽培试验, 研究 MFC 磁选修复镉污染稻田对水稻不同生育期土壤微生物群落组成和土壤酶活性的影响。结果表明: 施加 MFC 修复镉污染稻田, 可有效降低土壤总镉和有效镉含量, 投加 0.5% 和 1.0% MFC, 土壤总镉分别降低 22.14% 和 24.08%, 有效镉分别降低 2.29% 和 12.21%; 施加 MFC 的处理组, 3 个时期的土壤 Shannon 指数与 Chao1 指数均高于该时期对照组, 表明提高了水稻生长期土壤细菌群落多样性和丰富度; 与对照组相比, 抽穗期处理组土壤的 Ascomycota 丰度占比提升, 成熟期处理组土壤的 Rozellomycota 丰度占比提升, 差异有统计学意义 ( $p < 0.05$ ), 表明提高了水稻拔节期和成熟期土壤真菌群落的多样性和丰富度。同时, 提高了水稻生长期土壤脲酶、脱氢酶活性, 其中, 成熟期 Y-0.5% 处理组的土壤脲酶活性提升达到 55.40%, 抽穗期和成熟期 Y-0.5% 处理组的土壤脱氢酶活性分别提高了 44.40% 和 37.21%, 差异有统计学意义 ( $p < 0.05$ ), 而土壤过氧化氢酶的活性降低。

**关键词:** 超顺磁性纳米功能材料; 土壤; 镉; 土壤微生物;

土壤酶活性

中图分类号: X53

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2025)02-0122-11

## Effects of Superparamagnetic Nano-Functional Material MFC on Soil Microorganisms and Enzyme Activities in Cadmium-Contaminated Paddy Fields

ZENG Wei<sup>1,2</sup>, WANG Qiang<sup>1</sup>, JIANG Xiangting<sup>1</sup>,  
WAN Can<sup>1</sup>, ZHANG Lizhi<sup>1,3</sup>, LI Jie<sup>1,4</sup>

收稿日期: 2024-05-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801004, 2017YFD0801005)。

作者简介: 曾微, 硕士, 主要从事土壤污染评估与修复研究。

通信作者: 王强, 博士, 副教授。

1. School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;
2. Chongqing Environmental Protection Investment Group Co., Ltd, Chongqing 401120, China;
3. Housing and Urban Rural Development Bureau of Fucheng District, Mianyang City, Mianyang Sichuan 621000, China;
4. Chongqing BOE Display Technology Co. Ltd, Chongqing 400713, China

**Abstract:** Magnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  functionalized materials (MFC) were prepared by using magnetic nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and phosphate as raw materials. The rice cultivation experiment was conducted after cadmium-contaminated paddy fields remediated in vitro by magnetic separation with MFC. The effects of remediation of cadmium-contaminated paddy fields by MFC magnetic separation on soil microbial community composition and soil enzyme activity of cadmium-contaminated paddy field were studied. The results showed that the application of MFC to repair cadmium-contaminated paddy fields could significantly reduce the total Cd and available Cd contents in soil. Addition of 0.5% and 1.0% MFC reduced soil total Cd by 22.14% and 24.08%, and available Cd by 2.29% and 12.21%, respectively. The MFC treatment groups showed higher soil Shannon index and Chao1 index than the control group at all three stages of rice growth, indicating an increase in soil bacterial community diversity and richness during the rice growth period. Compared with the control group, in the soil of treatment group, the Ascomycota abundance increased in the heading stage, and the Rozellomycota abundance increased significantly in the mature stage ( $p < 0.05$ ), indicating an increase in the diversity and richness of soil fungal communities during rice booting and maturing stages. At the same time, the activities of urease and dehydrogenase in the soil during the growth period of rice were increased. Among them, the Y-0.5% treatment group showed a 55.40% increase in soil urease activity in the mature stage, while the Y-0.5% treatment group showed a 44.40% and 37.21% increase in soil dehydrogenase activity in the heading stage and mature stage, respectively, with significant differences ( $p < 0.05$ ), while the activity of soil catalase decreased.

**Key words:** magnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  functionalized materials; soil; cadmium; soil microbiota; soil enzyme activity

当前,我国农田重金属污染状况严峻,已成为土壤环境修复、农业生产所面临的重大挑战之一<sup>[1]</sup>。其中,镉元素由于污染性强,占我国农田重金属污染元素排行之首。水稻作为我国 65% 人口的主食,对农田中的镉具有很强的富集能力。在镉污染农田中,水稻根系会从土壤中吸收积累大量的镉,并从根部经木质部转运、跨维管束运输及韧皮部向籽粒迁移,造成籽粒中的镉含量超标,从而威胁食品安全和人类健康并造成直接的经济损失<sup>[2]</sup>。因此,对重金属镉污染农田进行治理修复具有巨大的生态—社会—经济效益<sup>[3]</sup>。

磁性纳米材料因其选择性好、反应速率快、无二次污染以及独特的磁学性能<sup>[4]</sup>,作为一种新型功能材料在农田重金属污染修复研究中的应用越来越普遍。张立志等<sup>[5]</sup>制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  功能材料、江湘婷等<sup>[6]</sup>使用的 MFC 以及 Guo 等<sup>[7]</sup>利用的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$  等纳米材料均展现出对镉污染土壤较好的修复效果,显著降低了土壤中的总镉和有效镉含量。

虽然磁性纳米型环境功能材料在土壤污染修复方面应用前景良好,但目前仍存在对其在土壤环境中的行为认识不全面、实际应用中科学评估不足等问题,磁性纳米型环境功能材料在实际农田修复过程中的环境安全、生态风险问题仍是需要重点关注的部分。土壤微生物作为土壤的重要组成部分对于维持土壤生态具有重要作用,其对环境的变化较为敏感,是评价土壤质量、肥力的重要指标<sup>[8]</sup>。而由土壤微生物分泌产生的酶,是一类具有高度催化作用的蛋白质,在参与土壤生物地球化学反应和代谢过程中发挥重要作用。

与动植物相比,土壤微生物和酶在响应土壤重金属污染方面更为敏感,更能够有效地对其进行预警和评价<sup>[9-10]</sup>。因此在磁性纳米材料应用于农田重金属污染修复研究中,不应只关注材料对重金属的去除能力和对土壤基本理化性质的影响,还应充分考虑其对土壤微生物结构组成、土壤酶活性的影响<sup>[11]</sup>。方丹丹等<sup>[3]</sup>利用 MFH 材料修复镉污染土壤后进行盆栽试验,结果表明,经材料修复,土壤微生物群落的多样性和丰富度均有所降低,土壤脲酶、过氧化氢酶以及过氧化物酶活性均得到了提高;陈肇伟<sup>[12]</sup>利用铁基材料修复镉污染土壤,发现细菌群落多样性和丰富度明显下降,而真菌群落多样性和丰富度变化不明显;Song 等<sup>[13]</sup>制备了生物炭负载纳米零价铁(nZVI@BC)复合材料,对镉污染土壤进行修复后发现土壤脲酶活性显著提高;南丽君<sup>[14]</sup>向镉污染土壤中施加纳米羟基磷灰石使土壤碱性磷酸酶活性显著降低,脲酶、脱氢酶和蔗糖酶活性显著提高,土壤微生物群落的多样性增加;杜传宝等<sup>[15]</sup>发现纳米羟基磷灰石可以有效地将土壤重金属由非残渣态向残渣态转化,且微生物多样性指数都有显著增加。

当前的研究大部分基于室内模拟或盆栽试验获得,且结论不一致,而关于磁性纳米型环境功能材料在大田污染土壤原位修复及其副作用的研究目前还较少。基于此,本研究制备超顺磁性纳米功能材料[magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> functionalized materials, MFC],开展稻田土壤镉的原位修复试验,随后栽种水稻,探究经 MFC 材料磁选修复镉污染稻田土壤,在水稻不同生育期对土壤微生物群落结构组成和土壤酶活性的影响,以期为 MFC 材料运用于镉污染农田修复的可行性奠定理论和实践基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 供试土壤

本研究在重庆市某区选取轻度镉污染且镉分布较为均匀的水稻田开展小区试验,试验田土壤基本理化性质如表 1 所示。根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),试验田土壤全镉含量超过风险筛选值(0.40 mg/kg)。

表 1 试验田土壤基本理化性质

| 土壤   | pH 值 | 有机质/<br>(μg·g <sup>-1</sup> ) | 阳离子交换量/<br>(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | 全镉/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 有效镉/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 全氮/<br>(μg·g <sup>-1</sup> ) | 全磷/<br>(μg·g <sup>-1</sup> ) | 全钾/<br>(μg·g <sup>-1</sup> ) |
|------|------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 供试土壤 | 6.45 | 25.22                         | 14.90                               | 0.411                         | 0.131                          | 3.23                         | 0.46                         | 11.67                        |

#### 1.1.2 MFC 的制备

按照江湘婷等<sup>[6]</sup>的方法合成 MFC,主要成分 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、蒙脱石的质量比约为 14:10:1,等电点 pH 值为 3.16,平均粒径为 60 nm,经振动样品磁强计测定饱和磁感应强度为 33.1 emu/g,具有超顺磁性。

#### 1.1.3 供试水稻品种

选用当地主推迟熟粳型三系杂交水稻品种‘宜香优 2115’(简称 Y)作为栽种品种。

### 1.2 MFC 对镉污染稻田土壤大田修复

#### 1.2.1 试验设计

参照江湘婷等<sup>[6]</sup>的方法进行镉污染稻田的原位修复、材料回收及水稻栽培。

(1) 试验分小区进行,分区前先将所有土壤连成片淹水—旋耕均匀,再将每个小区用垒土隔开,防止水互相串流。小区土壤经过淹水—旋耕后,将 MFC 材料一次性撒入小区,间隙旋耕搅拌 20 min,使材料与土壤混合均匀。施入修复剂并与土壤混合均匀后静置沉淀 5 d,使修复剂吸附固载土壤中的重金属镉。

(2) 材料回收时手持特制的直径为 3 cm 的圆柱形磁棒(磁场强度 4 000 G)插入所有小区耕作层搅拌土壤,将修复材料(含吸附固载重金属 Cd)磁选回收,重复 3 次;回收的 MFC 在清水中反复进行磁吸—解磁操作,洗脱杂质后再干燥,去除干燥物中夹带的大粒径土壤及弱磁性的铁氧化合物,再用 0.1 mol/L 稀盐酸反复洗涤,解吸去除吸附固载的重金属,干燥称质量后计算材料回收率。

(3) 稻田土壤修复后,立即移栽秧苗(‘宜香优 2115’),栽种规格(每小区 25 行,每行 30 窝,小区面积 30 m<sup>2</sup>,每种处理各 3 个小区且随机排列)及农业生产管理措施均与同期其他大田水稻相同。试验分别按耕作层土壤质量的 0.5%、1.0% MFC 两种投加量(编号分别为 Y-0.5%、Y-1.0%)处理,设置不添加修复剂为对照组(编号 Y-CK)。

1.2.2 试验方法

(1) 样品采集与制样方法

在稻田修复前、修复材料磁选回收后使用梅花布点法分别采取 0~20 cm 表层土壤样品,用以总镉、有效镉的测定;在水稻拔节期、抽穗期和成熟期 3 个时期,采集水稻植株 0~20 cm 的根际土壤,一部分土样保存于-18℃的冰箱,用于土壤酶活性的分析;另一部分土样放入杀菌的离心管中,置入-80℃的冰箱中冷冻保存,用于后续土壤微生物结构组成分析。

(2) 土壤样品测定指标与方法

土壤总镉采用王水+HClO<sub>4</sub>法(GB/T 17141—1997)测定;土壤有效镉采用 DTPA 浸提剂浸提后,使用石墨炉—原子吸收光谱仪测定。

土壤微生物多样性、丰富度检测采用 Illumina 公司的 MiSeq PE300 平台进行测序(上海美吉生物医药科技有限公司)。采用苯酚钠—次氯酸钠比色法测定土壤脲酶活性,以 U/g 为单位。

采用高锰酸钾滴定法测定土壤过氧化氢酶活性,以 U/g 为单位。

1.3 数据统计和处理

微生物原始测序序列使用 Trimmomatic 软件质控,使用 FLASH 软件进行拼接。使用 UPARSE 软件(version7.1http://drive5.com/uparse/)进行 OTU 聚类,并在聚类过程中去除单序列和嵌合体。利用 RDPclassifier(http://rdp.cmc.msu.edu/)对每条序列进行物种分类注释,比对 Silva 数据库(SSU123),设置比值为 70%。土壤酶活性均以烘干土(105℃,24 h)来表述。所得数据采用 SPSS 25.0 软件进行处理与统计分析,图形绘制采用 Origin 2018 和 Excel 2010。

2 结果与分析

2.1 MFC 修复镉污染稻田对土壤总镉、有效镉含量以及材料回收率的影响

表 2 为不同处理对土壤总镉、有效镉含量以及材料回收率的影响情况。与对照相比,投加 0.5%和 1.0% MFC,土壤总镉分别降低 22.14%和 24.08%,土壤有效镉分别降低 2.29%和 12.21%,表明 MFC 材料的施加可有效降低土壤中的总镉和有效镉含量,且随修复剂投加量增加,土壤中镉的去除效果增强;



投加 0.5%和 1.0% MFC,材料回收率分别为 83.03%和 81.35%<sup>[6]</sup>。随着磁回收技术的日益完善,回收率有望提高。

表 2 不同处理后稻田土壤总镉、有效镉含量以及材料回收率

| 处理                             | Y-CK          | Y-0.5%        | Y-1.0%        |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 土壤总镉含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )  | 0.411±0.008 1 | 0.320±0.016 5 | 0.312±0.004 0 |
| 去除率/%                          |               | 22.14         | 24.08         |
| 土壤有效镉含量/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 0.131±0.005   | 0.128±0.005   | 0.115±0.011   |
| 去除率/%                          |               | 2.29          | 12.21         |
| MFC 回收率/%                      |               | 83.03         | 81.35         |

2.2 MFC 修复镉污染稻田对土壤微生物群落的影响

2.2.1 土壤微生物群落多样性和丰富度分析

水稻不同生长时期稻田土壤中细菌群落多样性和丰富度的变化情况如表 3 所示,各处理高通量测序覆盖率均大于 96%。从细菌群落多样性来看,3 个时期内,处理组的 Shannon 指数均高于该时期对照组(Y-CK),且 Y-1.0%组的 Shannon 指数均高于该时期 Y-0.5%组。从细菌群落丰富度来看,3 个时期内,处理组 Chao1 指数均高于该时期的对照组。成熟期 Y-1.0%组 Shannon 指数和 Chao1 指数较该时期 Y-CK 组显著提高( $p<0.05$ )。结果表明,经材料磁选修复,稻田土壤细菌群落的多样性和丰富度均得到提高。

表 3 不同处理下稻田土壤细菌群落多样性指数变化情况

| 水稻生长时期 | 处理     | 覆盖率/%  | OTUs          | Shannon 指数  | Chao1 指数   |
|--------|--------|--------|---------------|-------------|------------|
| 拔节期    | Y-CK   | 100.00 | 23 418±1 780a | 7.02±0.09a  | 1 588±185a |
|        | Y-0.5% | 100.00 | 24 676±1 131a | 7.06±0.02a  | 1 687±24a  |
|        | Y-1.0% | 100.00 | 23 955±780a   | 7.08±0.06a  | 1 674±98a  |
| 抽穗期    | Y-CK   | 96.01  | 39 255±1 514a | 7.11±0.08a  | 5 207±343a |
|        | Y-0.5% | 96.22  | 39 582±1 794a | 7.15±0.24a  | 5 902±425a |
|        | Y-1.0% | 96.22  | 42 046±489a   | 7.21±0.15a  | 5 689±89a  |
| 成熟期    | Y-CK   | 97.84  | 46 427±1 158a | 7.07±0.08b  | 5 120±234b |
|        | Y-0.5% | 97.25  | 46 434±1 143c | 7.20±0.04ab | 5 255±35b  |
|        | Y-1.0% | 97.29  | 46 982±1 209b | 7.23±0.04a  | 5 642±52a  |

注:同列不同小写字母表示差异有统计学意义( $p<0.05$ ),下同。

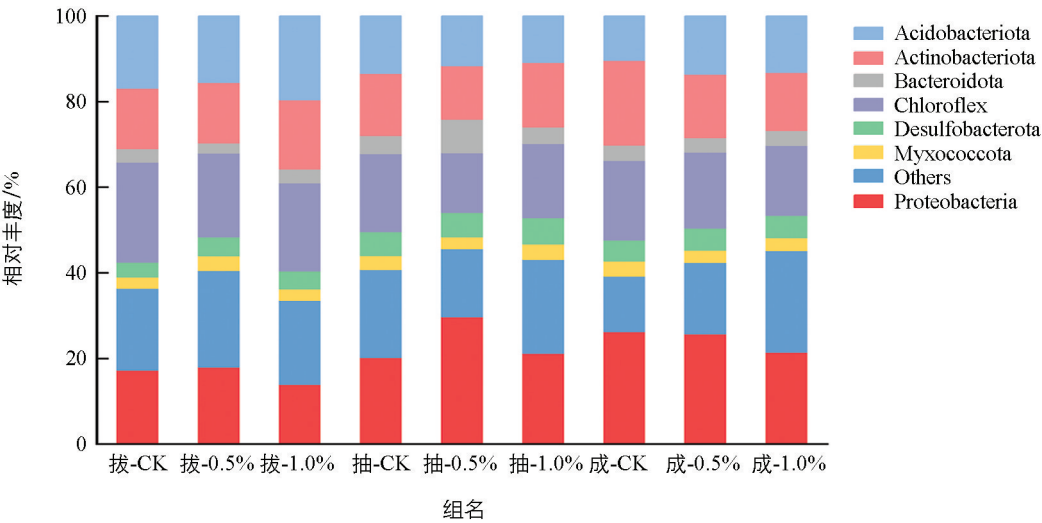
MFC 材料磁选修复镉污染稻田对水稻不同生长期土壤真菌群落多样性和丰富度的影响情况如表 4 所示,各组高通量测序覆盖率均大于 99%,可以有效反映土壤真菌的种类和结构。从土壤真菌群落的多样性来看,水稻拔节期和成熟期,各处理组 Shannon 指数均高于该时期对照组,且成熟期差异性有统计学意义( $p<0.05$ ),而抽穗期土壤真菌群落的多样性变化情况与之相反。从土壤真菌群落的丰富度来看,拔节期和成熟期,处理组的 Chao1 指数高于该时期对照组,其中拔节期 Y-1.0%和成熟期 Y-0.5%均显著高于该时期 Y-CK 组( $p<0.05$ ),而抽穗期时,土壤真菌群落丰富度显著降低。因而在水稻拔节期、成熟期,土壤真菌群落的多样性和丰富度升高,抽穗期土壤真菌群落的多样性和丰富度降低。

表 4 不同处理土壤真菌群落多样性指数变化情况

| 水稻生长时期 | 处理     | 覆盖率/%  | OTUs         | Shannon 指数 | Chao1 指数   |
|--------|--------|--------|--------------|------------|------------|
| 拔节期    | Y-CK   | 100.00 | 63 753±2 141 | 3.59±0.09a | 681±70b    |
|        | Y-0.5% | 100.00 | 51 412±1 421 | 3.92±0.32a | 688±35b    |
|        | Y-1.0% | 100.00 | 65 082±412   | 3.93±0.12a | 834±34a    |
| 抽穗期    | Y-CK   | 99.81  | 70 659±1 943 | 4.13±0.19a | 1 223±254a |
|        | Y-0.5% | 99.71  | 71 374±759   | 4.07±0.78a | 1 110±133a |
|        | Y-1.0% | 99.89  | 64 975±950   | 3.36±0.11a | 798±13b    |
| 成熟期    | Y-CK   | 99.75  | 71 265±2 370 | 2.59±0.23c | 920±30b    |
|        | Y-0.5% | 99.74  | 69 750±523   | 4.28±0.05a | 1 065±37a  |
|        | Y-1.0% | 99.82  | 71 711±541   | 3.65±0.17b | 927±68b    |

2.2.2 土壤微生物群落组成分析

图 1 为 MFC 材料修复回收后, 在水稻不同生长期门水平下土壤细菌群落结构组成的差异对比情况。在水稻 3 个生长期不同处理下土壤细菌的优势菌门均为 Chloroflex、Proteobacteria、Acidobacteriota、Actinobacteriota, 约占总细菌群落的 64.45%~75.04%; 而 Firmicutes、Desulfobacterota、Myxococcota 和 Bacteroidota 相对丰度较低。从图 1 可以看出, 各时期处理组中 Desulfobacterota 的丰度占比较对照组提升, Chloroflex 的丰度占比较对照组降低, 差异性有统计学意义( $p<0.05$ ), 表明经材料的磁选修复, 改变了土壤细菌门水平的相对丰度占比。



图中“拔-CK”代表水稻生长拔节期 Y-CK 组, “拔-0.5%”代表水稻生长拔节期 Y-0.5%处理组, 下同。

图 1 水稻不同生长时期不同处理在门水平下土壤细菌群落结构差异性对比图

图 2 为 MFC 材料修复回收后, 在水稻不同生长期属水平下相对丰度占比前十的土壤细菌群落结构组成的差异对比情况。在水稻生长不同时期土壤细菌的优势菌属均为 *Pseudolabrys*、*Nocardioide*s、*Gaiella* 和 *Thiobacillus*。其中 *Pseudolabrys* 相对丰度占比最大, 约占总细菌群落的 1.08%~3.03%。经材料磁选修复, 总体上来看处理组的 *Bacillus* 丰度占比较 Y-CK 组略有提高。

图 3 是水稻不同生长时期门水平下土壤真菌群落结构组成的差异性对比情况。在水稻不同生长时期真菌群落的优势菌门均为 Ascomycota、Rozellomycota、Basidiomycota 和 Unclassified-k-Fungi, 相对丰度占比高达 81.39%~95.07%。其中, Ascomycota 相对丰度占比最大, 其次为 Rozellomycota。MFC 磁选修复

镉污染大田土壤改变了真菌门水平下优势真菌的相对丰度，与同时期 Y-CK 组相比抽穗期处理组 Ascomy-  
cota 丰度占比提升，成熟期处理组 Rozellomycota 丰度占比提升，差异有统计学意义( $p<0.05$ )。

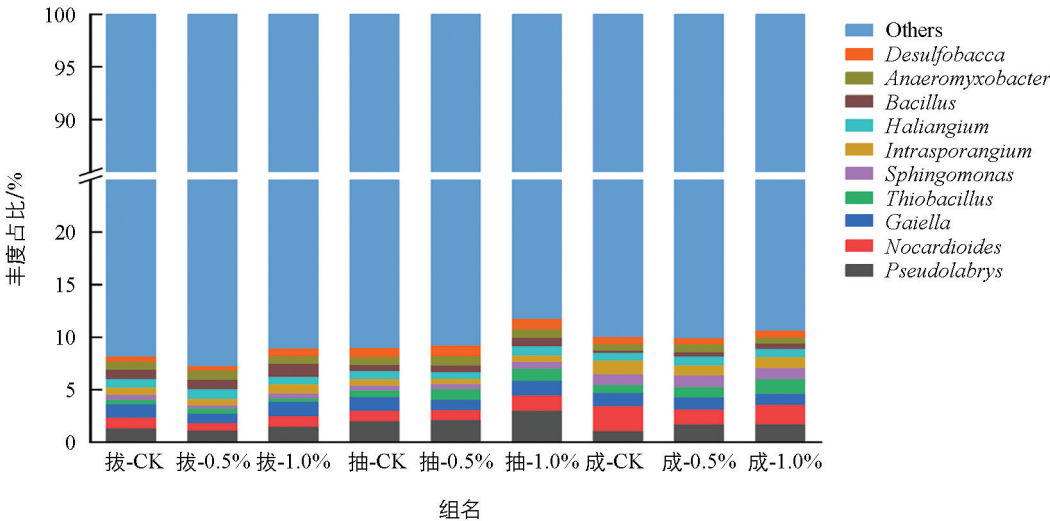


图 2 水稻不同生长时期不同处理在属水平下土壤细菌群结构差异性对比图

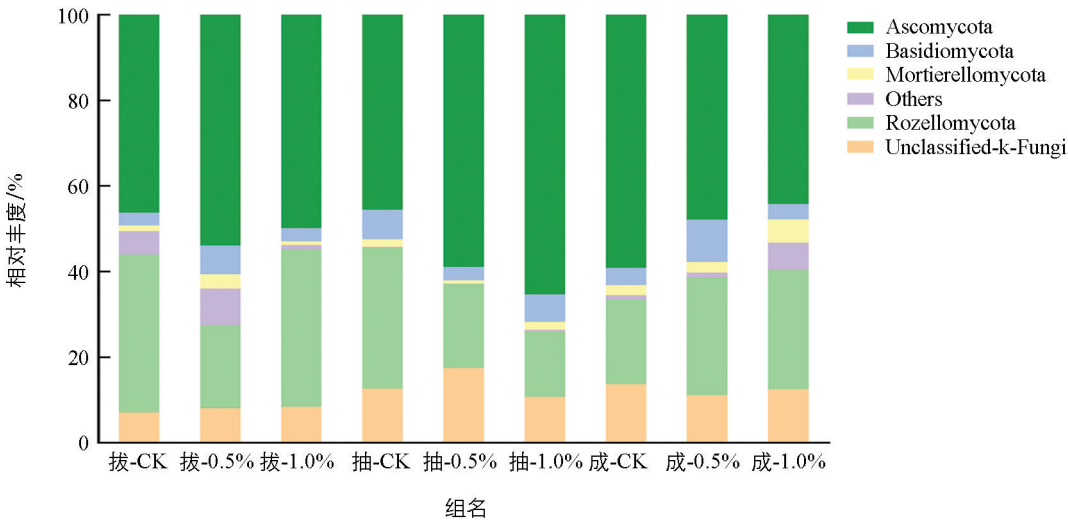


图 3 水稻不同生长时期不同处理在门水平下土壤真菌群结构差异性对比图

图 4 是水稻不同生长时期属水平下相对丰度占比前 10 的土壤真菌群落结构组成的差异性对比情况。在水稻不同生长时期真菌群落的优势菌属均为 *Pseudeurotium*、*Mortierella*、*Saitozyma* 和 *Talaromyces*。其中，*Pseudeurotium* 相对丰度占比最大，在抽穗期 Y-1.0%组中丰度占比达 43.00%。经材料磁选修复，处理组的 *Talaromyces*、*Mortierella* 丰度占比较 Y-CK 组提高。

2.3 MFC 修复镉污染稻田对土壤酶活性的影响

2.3.1 脲酶

表 5 反映了 MFC 修复对土壤 3 种酶活性的影响。可以看出，在水稻不同生长时期，处理组土壤脲酶活性均高于同期对照组，且拔节期 Y-0.5%、Y-1.0%处理组，抽穗期 Y-0.5%处理组和成熟期 Y-0.5%处理组脲酶活性均显著高于该时期对照组( $p<0.05$ )，其中，成熟期 Y-0.5%组脲酶活性提升达到 55.4%，表明 MFC 材料对镉污染稻田土壤的修复提高了土壤中脲酶活性。

2.3.2 脱氢酶

水稻 3 个生长期内，处理组土壤脱氢酶活性普遍高于对照组，抽穗期和成熟期 Y-0.5%组土壤脱氢酶

活性较该时期 Y-CK 组分别提高 44.4%和 37.21%, 差异有统计学意义( $p<0.05$ )(表 5), 表明经 MFC 材料磁选修复镉污染稻田土壤, 提高了土壤中脱氢酶活性。

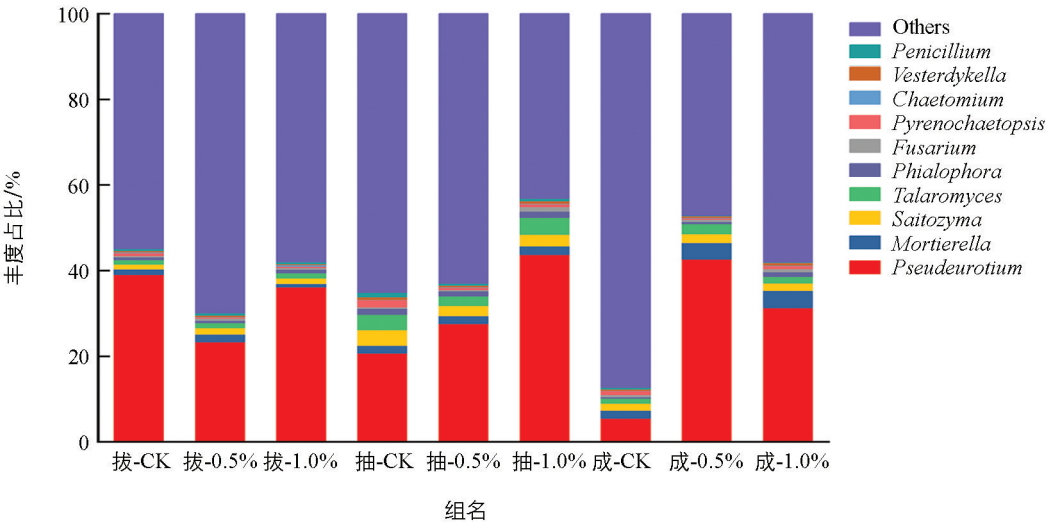


图 4 水稻不同生长时期不同处理在属水平下土壤真菌群结构差异性对比图

2.3.3 过氧化氢酶

表 5 显示了土壤过氧化氢酶活性的变化情况。与 Y-CK 组相比, 3 个时期内处理组中土壤过氧化氢酶活性均有所下降, 各时期 Y-1.0%处理组过氧化氢酶活性较 Y-CK 组显著降低( $p<0.05$ )。

表 5 水稻不同生长期土壤脲酶、脱氢酶和过氧化氢酶活性变化情况

| 水稻生长时期 | 处理     | 土壤脲酶活性 $\text{NH}_4^+-\text{N}/$<br>[ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot 24 \text{ h})^{-1}$ ] | 土壤脱氢酶活性/<br>[ $\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot 6 \text{ h})^{-1}$ ] | 土壤过氧化氢酶活性/<br>[ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot 20 \text{ min})^{-1}$ ] |
|--------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 拔节期    | Y-CK   | 0.209±0.005 9b                                                                               | 0.010±0.000 8ab                                                     | 1.647±0.069 1a                                                           |
|        | Y-0.5% | 0.221±0.003 7a                                                                               | 0.010±0.000 5ab                                                     | 1.426±0.029 7b                                                           |
|        | Y-1.0% | 0.247±0.012 0a                                                                               | 0.010±0.000 5ab                                                     | 1.380±0.033 6b                                                           |
| 抽穗期    | Y-CK   | 0.137±0.013 0b                                                                               | 0.005±0.000 6b                                                      | 1.341±0.006 6a                                                           |
|        | Y-0.5% | 0.308±0.016 2a                                                                               | 0.008±0.001 1a                                                      | 1.324±0.045 8ab                                                          |
|        | Y-1.0% | 0.203±0.020 4ab                                                                              | 0.006±0.000 5b                                                      | 1.254±0.090 0b                                                           |
| 成熟期    | Y-CK   | 0.283±0.018 8b                                                                               | 0.006±0.001 1b                                                      | 1.400±0.037 2a                                                           |
|        | Y-0.5% | 0.449±0.025 8a                                                                               | 0.009±0.001 0a                                                      | 1.339±0.053 4ab                                                          |
|        | Y-1.0% | 0.299±0.000 9ab                                                                              | 0.006±0.000 7b                                                      | 1.286±0.006 0b                                                           |

3 讨论与结论

3.1 讨论

本研究结果显示, 经 MFC 磁选修复的镉污染稻田土壤, 稻田土壤中细菌群落的多样性和丰富度均有提高, 这与陈海生等<sup>[16]</sup>的研究结果一致。引起该变化的原因一方面是经 MFC 修复显著降低了土壤中的总镉和有效镉含量, 投加 0.5%、1.0% MFC, 土壤总镉含量分别降低 22.14%、24.08%, 土壤有效镉含量分别降低 2.29%、12.21%, 其机理主要包括磁性纳米磷酸盐材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的离子交换吸附、化学络合以及共沉淀。土壤镉含量的减少降低了重金属对微生物的胁迫作用, 进而抑制优势种群的竞争性排除效应, 促进劣势种群的生长和繁殖, 导致微生物多样性升高<sup>[17]</sup>; 另一方面, MFC 磁选修复后由于目前回收设备不完善, 修复材料无法完全回收, 投加 0.5%和 1.0% MFC 修复土壤, 材料回收率分别为 83.03%和 81.35%,



土壤中残留的修复材料中的磷酸盐成分增加了土壤中全磷含量,提高了土壤养分<sup>[6]</sup>,对土壤微生物的生长有一定的促进作用。陈法霖等<sup>[18]</sup>研究发现,土壤微生物群落的丰富度和多样性与土壤全磷含量呈显著正相关。也有学者研究发现,施加不同碳氮磷源改良剂后,显著增加了土壤微生物多样性、微生物活性和微生物生物量。一般来说,放线菌门、变形菌门和酸杆菌门是重金属污染地区常见的优势细菌门,它们可以通过一些特殊机制降低重金属的毒性,从而适应污染的栖息地<sup>[19]</sup>。本研究在水稻生长不同时期各处理组土壤细菌的优势菌门均为 Proteobacteria、Acidobacteriota、Actinobacteriota、Chloroflex,这与许多重金属污染地区土壤细菌群落研究结果一致,其中 Proteobacteria 为相对丰度最高的细菌门,这是由于其对各种复杂的有机分子具有较强的降解能力,并且对各种重金属污染物具有很强的耐受性。Chloroflex 也是本研究土壤中的主要细菌门之一,有学者研究表明,向土壤中添加镉可增加 Chloroflex 的相对丰度,这表明 Chloroflex 可能适合生活在镉含量和活性较高的土壤中,因而随着土壤重金属的修复,该细菌门丰度反而降低。从属水平看,经材料磁选修复 *Bacillus* 的相对丰度增加,有研究表明 *Bacillus* 属能产生胞外聚合物吸附土壤中的镉,从而降低镉的毒性,*Bacillus* 还可通过与重金属共沉淀等方式降低土壤中镉的有效性。

真菌是一类种类多、分布广的真核微生物,它们具有分解有机质,为植物提供养分的功能,是生态系统健康的指示物<sup>[20]</sup>。经 MFC 磁选修复,在水稻拔节期、成熟期土壤真菌多样性和丰富度也呈现增加的趋势,其原因与对细菌的影响类似。有研究表明,土壤有机碳、pH 值和土壤速效磷是引起土壤真菌群落结构及多样性变化的主要因素<sup>[21]</sup>。本研究中 Ascomycota、Basidiomycota 作为镉污染土壤真菌群落的优势菌门与罗路云等<sup>[22]</sup>的研究结果一致。Ascomycota 和 Basidiomycota 对土壤中营养物质竞争能力较强,能够降解凋落物中难降解的木质素和纤维素,增加土壤养分,因此成为真菌群落中最主要的优势菌群<sup>[23]</sup>。从属水平看,处理组的 *Talaromyces*、*Mortierella* 丰度占比较 Y-CK 组提高,*Talaromyces* 能够降解木质纤维素,对植物病原菌也具有拮抗作用,还可分泌挥发性有机物,促进幼苗生长的同时增强水稻植株的抗病性;*Mortierella* 是土壤中植物残体的重要分解菌,可通过分解植物残体,提升土壤养分。

土壤脲酶对重金属污染敏感,通常可作为评价土壤重金属污染和生态环境质量的重要生物指标<sup>[24]</sup>,土壤 pH 值是影响脲酶活性的重要因素,通过改变酶空间构象、氨基酸残基微环境来改变其活性大小<sup>[25]</sup>。有研究表明,脲酶在中性土壤中具有更高的活性,经过 MFC 材料的磁选修复,发现不同处理组在 3 个时期内的土壤 pH 值始终稳定在 6.5~7.1,略高于对照组,这可能对土壤脲酶活性增加产生了一定影响。此外,有效镉对脲酶活性有强烈的抑制作用,经 MFC 材料磁选修复,土壤中有效镉含量减少,从而减少了土壤重金属与酶分子中的活性部位结合,降低了酶失活的概率<sup>[26]</sup>;同时经材料磁选修复,改善了土壤环境,有利于土壤微生物的生长和繁殖,增加了微生物体内酶的合成和分泌,使土壤脲酶活性增加。脲酶是一种可将酰胺类有机氮化物水解为可直接被植物利用的无机氮化物的土壤酶,其活性在一定程度上反映了土壤氮素供应的水平和能力,并与土壤中的氮素循环系统密切相关。修复后土壤中脲酶的活性增加,可导致与有机质分解和氮、磷循环相关的微生物活性增强,对土壤养分有效性产生积极影响。相关性分析结果表明(表 6),土壤脲酶活性与土壤有效镉含量呈负相关,这与丁馨茹等<sup>[27]</sup>的研究结果一致。土壤脱氢酶的主要作用是催化土壤中有機物质脱氢,参与到氧化磷酸化过程,并且与微生物的呼吸过程密切相关。与脲酶变化规律相似,经过 MFC 磁选修复后,提高了土壤中脱氢酶活性。过氧化氢酶与好氧微生物的代谢活性有关,在一定程度上能反映土壤肥力状况。过氧化氢酶也是反映氧化还原电位的重要指标,可以促进过氧化氢分解为水和氧气,其活性可以表征土壤腐殖质的强度和有机质的转化率,各处理组中土壤过氧化氢酶活性降低,这与罗虹等<sup>[28]</sup>的研究结论相似,认为在重金属污染越轻微的土壤中,微生物的过氧化氢酶活性反而越低。赵永红等<sup>[29]</sup>却认为重金属胁迫条件下对过氧化氢酶的活性并无明显影响。相关性分析结果表明(表 6),过氧化氢酶活性和有效镉、总镉含量表现出极显著正相关,与土壤全磷和有机质含量呈显著负相关。土壤过氧化氢酶活性的影响因素十分复杂,可能受到水稻品种、土壤理化性质、重金属浓度等多种因素的共同影响。将土壤有效镉、总镉、全磷和土壤酶活性进

行相关性分析, 结果显示, 土壤脲酶活性和有效镉含量呈显著负相关; 脱氢酶活性和有效镉含量呈显著负相关, 与脲酶活性呈极显著正相关; 过氧化氢酶活性和有效镉、总镉呈极显著正相关, 与土壤全磷和有机质呈极显著负相关。

表 6 土壤理化性质和土壤酶活性的相关性分析

|       | 有效镉 | 总镉      | 全磷       | 脲酶      | 脱氢酶     | 过氧化氢酶    |
|-------|-----|---------|----------|---------|---------|----------|
| 有效镉   | 1   | 0.826** | −0.826** | −0.510* | −0.538* | 0.706**  |
| 总镉    |     | 1       | −0.964** | −0.182  | −0.331  | 0.820**  |
| 有机质   |     |         | 0.923**  | 0.345   | 0.329   | −0.749** |
| 全磷    |     |         | 1        | 0.050   | 0.305   | −0.830** |
| 脲酶    |     |         |          | 1       | 0.763** | −0.034   |
| 脱氢酶   |     |         |          |         | 1       | −0.331   |
| 过氧化氢酶 |     |         |          |         |         | 1        |

注: \* 表示有统计学意义( $p<0.05$ ), \*\* 表示极有统计学意义( $p<0.01$ )。

3.2 结论

经 MFC 磁选修复的镉污染稻田, 土壤总镉和有效镉的含量显著降低, 降低了重金属对土壤微生物和水稻的胁迫, 提高了土壤养分, 提高了土壤脲酶、脱氢酶活性, 降低了土壤过氧化氢酶的活性, 总体上提高了土壤细菌与真菌的多样性和丰富度。研究结果为该材料的实际应用奠定了理论基础, 但要将磁性纳米材料应用于实际农田重金属污染土壤的修复, 还要关注磁性材料的成本及回收问题, 以及残留在土壤中的材料对作物生长产生的影响。

参考文献:

[1] 何雪, 刘克, 陆引罡. 基于农作物富集系数的土壤重金属安全阈值研究及环境风险评价 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(8): 146-157.

[2] 吴小华, 杨子予, 陈玉成, 等. 淋洗—稳定化对镉污染土壤的修复效果 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(1): 175-183.

[3] 方丹丹, 张立志, 王强. 超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 [J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1523-1534.

[4] 吴潜. 磁性纳米材料研究进展及展望 [J]. 化学工业, 2017, 35(6): 19-22.

[5] 张立志, 易平, 方丹丹, 等. 超顺磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  功能化材料对镉的吸附机制 [J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2917-2927.

[6] 江湘婷, 张立志, 万灿, 等. 超顺磁性纳米功能材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  对 Cd 污染稻田土壤修复作用的研究 [J]. 环境科学学报, 2024, 44(1): 414-423.

[7] GUO S Z, WU K L, GAO Y, et al. Efficient Removal of Zn(II), Pb(II), and Cd(II) in Waste Water Based on Magnetic Graphitic Carbon Nitride Materials with Enhanced Adsorption Capacity [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2018, 63(10): 3902-3912.

[8] LI D L, CHEN J W, ZHANG X J, et al. Structural and Functional Characteristics of Soil Microbial Communities in Response to Different Ecological Risk Levels of Heavy Metals [J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13: 1072389.

[9] 高亚萍, 汪颖, 尹心怡. 土壤重金属污染对微生物和酶活性的影响研究进展 [J]. 广东化工, 2021, 48(16): 109-110.

[10] ZHANG Y, WU C F, DENG S P, et al. Effect of Different Washing Solutions on Soil Enzyme Activity and Microbial Community in Agricultural Soil Severely Contaminated with Cadmium [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(36): 54641-54651.

[11] JIANG Y, YI X T, LIU M Y, et al. Dynamic Responses of Soil Enzymes at Key Growth Stages in Rice after the in Situ

Remediation of Paddy Soil Contaminated with Cadmium and Arsenic [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154633.

[12] 陈肇伟. 铁基材料对土壤镉形态转化的影响及其微生物群落特征 [D]. 广州: 广东工业大学, 2022.

[13] SONG P P, MA W J, GAO X Y, et al. Remediation Mechanism of Cu, Zn, As, Cd, and Pb Contaminated Soil by Bio-char-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Impact on Soil Enzyme Activity [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 378: 134510.

[14] 南丽君. 不同改良剂对土壤中 Cd 生物有效性及微生物群落的影响 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.

[15] 杜传宝, 赵海燕, 胡锋, 等. 纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤的修复及其对微生物群落结构的影响 [J]. *江苏农业学报*, 2010, 26(4): 745-749.

[16] 陈海生, 姜伟, 徐蒋来, 等. 镉污染对山区水库消落带湿地土壤细菌群落结构及多样性的影响 [J]. *西南农业学报*, 2023, 36(10): 2261-2268.

[17] BISHT A, GARG N. AMF Modulated Rhizospheric Microbial Enzyme Activities and Their Impact on Sulphur Assimilation along with Thiol Metabolism in Pigeonpea under Cd Stress [J]. *Rhizosphere*, 2022, 21: 100478.

[18] 陈法霖, 郑华, 阳柏苏, 等. 中亚热带几种针、阔叶树种凋落物混合分解对土壤微生物群落碳代谢多样性的影响 [J]. *生态学报*, 2011, 31(11): 3027-3035.

[19] 郑丹凤, 刘娣, 苏超, 等. 典型煤炭产业园区土壤重金属污染对细菌群落结构的影响 [J]. *环境科学*, 2023, 44(11): 6354-6361.

[20] 刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 等. 棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响 [J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3846-3854.

[21] 李鹏, 李永春, 史加亮, 等. 水稻秸秆还田时间对土壤真菌群落结构的影响 [J]. *生态学报*, 2017, 37(13): 4309-4317.

[22] 罗路云, 蒋宏华, 王殿东, 等. 镉污染对稻田土壤真菌群落结构及多样性的影响 [J]. *南方农业学报*, 2022, 53(7): 1908-1916.

[23] 贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 等. 铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响 [J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 5193-5200.

[24] 曹裕松, 李志安, 邹碧. 根际环境的调节与重金属污染土壤的修复 [J]. *生态环境*, 2003, 12(4): 493-497.

[25] HAO X D, BAI L Y, LIU X D, et al. Cadmium Speciation Distribution Responses to Soil Properties and Soil Microbes of Plow Layer and Plow Pan Soils in Cadmium-Contaminated Paddy Fields [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 774301.

[26] 刘沙沙, 付建平, 蔡信德, 等. 重金属污染对土壤微生物生态特征的影响研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27(6): 1173-1178.

[27] 丁馨茹, 徐曼, 严宁珍, 等. 4 种改良剂对紫色土 Cd 生物有效性及土壤酶活性的影响 [J]. *环境科学*, 2024, 45(6): 3523-3532.

[28] 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 [J]. *水土保持学报*, 2006, 20(2): 94-96, 121.

[29] 赵永红, 张静, 周丹, 等. 赣南某钨矿区土壤重金属污染状况研究 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(8): 2477-2484.

责任编辑 包颖