

不同惰性有机碳物料对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响

孟令阳, 辛术贞, 苏德纯*

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:通过温室盆栽试验和土壤培养试验,研究镉污染土壤和模拟镉污染土壤中加入草炭、活性碳和风化煤 3 种物料对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响,探讨其作为重金属镉污染土壤修复剂的可行性。研究结果表明:3 种有机碳物料均降低了土壤 pH 值,镉污染土壤加入不同惰性有机碳修复剂后,土壤中醋酸铵提取态 Cd 含量和 DTPA 提取态 Cd 含量变化不明显。在模拟 Cd 污染土壤上则不同,加入不同惰性有机碳修复剂后土壤中醋酸铵提取态 Cd 含量和 DTPA 提取态 Cd 含量均明显降低,降低幅度以风化煤最高,且随加入时间延长降低幅度增加。土壤中加入风化煤和草炭可显著增加土壤中轻组有机质含量,风化煤对土壤中镉有较强富集作用。两种土壤镉赋存形态均为酸提取态>可还原态>可氧化态,镉污染土壤加入有机物料后酸提取态镉含量无显著性变化,可还原态镉草炭和活性碳处理显著降低,草炭处理可氧化态镉也显著降低,模拟镉污染土壤加入有机物料后,酸提取态镉风化煤处理显著性降低,可还原态镉活性碳处理显著提高,可氧化态镉无显著性变化。在镉污染土壤上,3 种有机碳物料对玉米生长没有显著影响,但增加了玉米体内镉含量;风化煤处理显著降低了白菜生物量,增加了白菜体内镉含量。模拟镉污染土壤上 3 种有机碳物料对白菜和玉米的生长和体内镉含量均没有显著影响。

关键词:有机碳物料;土壤镉赋存形态;生物有效性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)08-1531-08

Effects of Materials Containing Different Inert Organic Carbon on Cd Speciation and Bio-Availability in Soil

MENG Ling-yang, XIN Shu-zhen, SU De-chun*

(College of Resources and Environment Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Pot experiments and soil incubation experiments were conducted under greenhouse conditions to investigate the effects of different organic carbon materials added into Cd-contaminated soil and Cd-amended soil on Cd speciation and bio-availability, and discussed the feasibility to improve soil Cd pollution as soil remediation agent. The results showed that soil pH reduced after three organic materials added. In Cd-contaminated soil, there were no significant differences in concentrations of NH_4OAc - and DTPA-extractable Cd after three organic materials added into soil. But under the organic materials treatments in Cd-amended soil, the concentrations of NH_4OAc - and DTPA-extractable Cd decreased markedly, and the weathered coal addition reduced the most, rate of decline increasing with time. Content of light fraction organic matter in soil increased significantly after weathered coal and peat adding into soil and weathered coal had a stronger enrichment of soil Cd. Chemical forms of Cd in both soils were acid-extractable> reducible> oxidizable Cd. Acid-extractable Cd concentration had no significant change by adding organic material to Cd-contaminated soil, otherwise, reducible Cd concentration decreased obviously after adding peat and active carbon into soil and oxidizable Cd concentration reduced significantly under peat treatment. Acid-extractable Cd concentration decreased significantly after adding weathered coal into Cd-amended soil, but reducible Cd concentration increased obviously under active carbon treatment and oxidizable Cd concentration had no significant change under the three treatments. In Cd-contaminated soil, the three organic carbon materials had no obvious effect on maize growth but increased the Cd content of maize. Chinese cabbage biomass reduced significantly and Cd content increased obviously after weathered coal added into Cd-contaminated soil. In Cd-amended soil, there were no significant effect on Chinese cabbage and maize growth and Cd content under the three materials treatments.

Keywords: organic carbon material; soil Cd speciation; bio-availability

收稿日期:2011-02-24

基金项目:国家自然科学基金(40971261);公益性行业(农业)科研专项(200903015)

作者简介:孟令阳(1984—),男,硕士,主要从事农田土壤污染防治研究。E-mail: xinshuzhen1920@163.com

* 通讯作者:苏德纯 E-mail: dcsu@cau.edu.cn

镉是一种痕量重金属元素,在土壤中含一般为 $0.01\sim 0.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,由于其具有移动性强、生物毒性大等特点,极易通过食物链进入人体产生毒害作用,因而土壤镉污染治理非常迫切。采矿、冶炼、污灌、污泥及含镉磷肥的施用等造成了我国农田土壤中镉的累积,据统计,我国镉污染的土地面积约为 1 万 hm^2 ,镉污染水稻达 $5\text{ 000 万 kg}^{[1]}$ 。通过施用土壤修复剂降低农田土壤中镉生物有效性,减少农产品中镉含量是保障农产品质量安全的经济有效的途径。土壤修复剂包括有机和无机两大类材料。有机修复剂主要包括秸秆、禽畜粪便、草炭、风化煤等,有机物料修复剂还具有改良土壤作用。有机物料对土壤重金属形态及其有效性的影响可以是直接的,也可以是间接的,有机物料可以直接与重金属发生络合作用,使重金属更多地被吸持在颗粒表面并存留在土壤中;也可以改变土壤 pH 值和 Eh 值,从而影响重金属的沉淀-溶解平衡;还可以改变土壤固相物质的表面活性,从而影响重金属在土壤中的化学行为。这些作用都对土壤镉生物有效性产生影响^[2]。有研究表明藻酸盐-活性碳吸附剂对重金属离子和有机污染物有良好的吸附作用,且其可再生费用比较低^[3]。张亚丽等^[4]通过盆栽试验研究了不同有机肥料对镉污染土壤的改良效应,结果表明施用有机肥料后土壤有效镉降低了 $5\%\sim 15\%$,猪粪的效果好于麦秆和稻草。施用有机肥后土壤交换态 Cd 减少,锰结合态 Cd 增加,土壤 Cd 有效性降低。Brahim 等^[5]也发现,腐植酸能显著降低 Cd、Zn 对海藻的毒性。但有机物料在土壤中分解也会对植物吸收重金属产生影响,贾乐等^[6]研究表明,秸秆还田后土壤中有有效镉含量增加,其主要原因是由于秸秆分解释放出的有机酸和水溶性有机碳对土壤中镉的活化作用所致。

风化煤、黑炭等有机物料是惰性有机碳,在土壤中分解困难,速度很慢,且 C/N 越大分解越困难。研究表明黑炭有高度的惰性和多孔隙性,在有机污染物和重金属吸附方面发挥着重要作用^[7],其分解需要几千年甚至上万年的时间^[8],活性炭也因具有很强的表面吸附性而被用作重金属污染土壤上的修复剂。由于这些有机物料具有生物和化学稳定性,可以长时间存在土壤中,具有作为有机污染物和重金属污染土壤的修复剂的潜力,同时还能改良土壤提高土壤肥力。本试验通过向不同类型镉污染土壤中添加草炭、活性炭、风化煤 3 种不同惰性有机碳物料修复剂,研究不同 C/N 的惰性有机碳修复剂对土壤镉赋存形态及生物有效性的影响,探讨其作为重金属镉污染土壤修复剂

的可行性,为修复重金属镉污染农田土壤,保障农产品质量安全提供依据。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

镉污染土壤:采自沈阳张士污灌区镉污染农田,土壤类型为水稻土,土壤 pH 为 5.6,有机质含量为 $35.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤全镉含量为 $2.095\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤风干并过 2 mm 土筛备用。

模拟镉污染土壤:采自浙江嘉兴水稻田,土壤类型为青紫泥土,土壤 pH 为 5.5,有机质含量为 $28.9\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全镉含量为 $0.718\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤风干过 2 mm 土筛后,加入 $3\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液并将其与土壤反复混匀,使土壤总 Cd 水平达到 $3.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

将土壤在温室中稳定 7 d,并施入底肥 N: $0.20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土, P: $0.10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土, K: $0.30\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土,施入形态分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , KCl , 3 种含碳物料加入量均为 2%(质量分数)。7 d 后开始土壤培养试验和生物盆栽试验。试验用有机碳物料的基本性质见表 1。

表 1 试验用有机碳物料的基本性质

Table 1 Basic character of the materials with different kinds of organic carbon

	pH	C/%	N/%	C/N	Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
草炭	4.90	35.99	2.335	15.41	0.200
风化煤	4.22	58.01	1.492	38.87	2.192
活性炭	6.78	83.77	0.976	85.83	0.498

1.2 供试作物

盆栽试验供试作物为大白菜,品种为北京小杂 55,大白菜收获后在原土壤上继续种植玉米,玉米品种为 NE1。

1.3 试验方法

1.3.1 生物盆栽试验

生物盆栽试验在温室进行,每盆装土 0.4 kg ,在两种土壤上分别进行 4 个处理:不加含碳物质的对照处理、加 2% 的草炭、2% 的风化煤、2% 的活性炭处理,每个处理 3 次重复。播种大白菜,待出苗后,每盆保留 4 株,生长过程中用自来水浇灌,每日 2~3 次,白菜生长 50 d 后收获。白菜收获后在原土壤中继续种玉米,玉米生长 60 d 后收获。

白菜、玉米收获后,植株地上部分经自来水和去离子水洗两遍后用吸水纸吸干,于烘箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 杀青 0.5 h 后调至 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 连续烘干 48 h,称干重;然后植物

样用不锈钢粉碎机进行粉碎,备用。

植株收获后,将土壤分别倒出,风干。拣去根茬,磨碎过2 mm土筛备用。

1.3.2 土壤培养试验

土壤培养试验在温室进行,每盆装土0.5 kg,处理与生物盆栽试验相同,每个处理3个重复。培养过程与盆栽试验一同浇水,并与盆栽试验保持相同的外部条件。培养过程中每10 d取1次样,取样时将培养土全部铺开在牛皮纸上,均匀取样30 g,风干装袋,其余土壤装盆继续培养。将取的土样风干过2 mm筛备用。

1.4 测定项目和方法

1.4.1 生物盆栽试验

测定白菜、玉米地上部的生物量;

植物样中镉含量的测定方法:样品采用MARS-5微波消解仪消解,采用火焰原子吸收光谱法(AAS)测定,以国家标准参考物质(大米GBW08510)进行分析质量控制。

土壤镉赋存形态的分析测定用BCR连续提取方法^[9],步骤如下:(1)酸提取态:称1.000 0 g过100目筛的土样,加0.11 mol·L⁻¹ HAc溶液40 mL,室温下振荡16 h,离心20 min(3 000 r·min⁻¹),吸出上清液分析;(2)可还原态:上步处理后的残余物中加0.5 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl溶液40 mL,室温下振荡16 h,离心20 min(3 000 r·min⁻¹),吸出上清液分析;(3)可氧化态:上步处理后的残余物在室温下用10 mL 30% H₂O₂提取,室温下振荡1 h,然后在85℃下振荡1 h,再加入1 mol·L⁻¹ NH₄OAc溶液50 mL,室温下振荡16 h,离心20 min(3 000 r·min⁻¹),吸出上清液分析。

1.4.2 土壤培养试验

土样中轻组有机质及镉含量的测定:称10 g过2 mm筛的土样,加8.16 mol·L⁻¹ NaI溶液40 mL($\rho=1.7$),磁力搅拌1 min,室温静置48 h后对溶液进行抽滤,并分别用0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂溶液和去离子水抽滤洗涤滤得的轻组有机质,将该轻组有机质在70℃烘17 h,称重^[10];称0.100 0 g轻组有机质于聚四氟乙烯坩埚中,加10 mL王水(HNO₃:HCl=1:3)室温消化30 min,200℃沙浴锅消化近干,取出冷却后加5 mL HClO₄加热近干,再加10 mL王水加热至1 mL,加20 mL 5% HNO₃加热1 h,冷却后定容至50 mL,吸出上清液用于分析。

土壤pH值测定:水土比为2.5:1。

醋酸铵提取态及DTPA提取态镉含量的测定:醋

酸铵提取态Cd(1 mol·L⁻¹, pH5.0,液土比5:1,振荡2 h)火焰原子吸收光谱法;DTPA提取态Cd(0.005 mol·L⁻¹, pH7.3,液土比5:1,振荡2 h)火焰原子吸收光谱法。

试验数据统计使用Excel和SAS分析。

2 结果与分析

2.1 不同惰性有机碳修复剂对镉污染农田土壤pH和有效态镉含量的影响

图1为不同惰性有机碳修复剂对不同镉污染农田土壤pH的影响。培养试验所用土壤均为酸性土壤,镉污染和模拟镉污染土壤pH分别为5.6和5.5。镉污染土壤上,与对照相比,加入3种物料都降低了土壤pH值,其中风化煤处理降低幅度最大;随着培养时间的推移,草炭、活性炭处理的土壤pH随时间的变化规律与对照基本一致,在第一、二周内呈上升的趋势,之后逐渐下降,第五周又有所上升。在模拟镉污染土壤上,与对照相比,加入3种物料也都降低了土壤pH值;随培养时间的推移,草炭、活性炭处理的土壤pH变化规律也与对照一致,前3周呈上升的趋势,之后下降,第五周又有所回升。两种镉污染土壤的风化煤处理土壤pH在培养周期内不断上升。镉污染土壤加入风化煤和草炭后土壤pH降低是由于2种有机碳修复剂本身pH较低所致,加入活性炭处理的土壤pH与对照接近。土壤pH值是影响土壤重金属生物有效性的重要因素之一,在酸性土壤上,提高土壤的pH能增加土壤对镉的固定能力,降低其生物有效性^[11],是抑制植株吸收镉的有效措施;反之,降低土壤pH则增加土壤镉的生物有效性。

表2为不同惰性有机碳修复剂对不同镉污染土壤中有效镉含量的影响。在镉污染土壤上,加入不同类型惰性有机碳修复剂后,土壤醋酸铵和DTPA提取态镉含量变化规律不明显。与不加入修复剂的对照处理相比,草炭处理土壤醋酸铵提取态镉第1周时含量显著下降,但第3周又显著增加,培养5周后与对照无显著性差异;DTPA提取态镉各阶段含量变化与对照处理均无差异。风化煤处理土壤有效镉在第4、5周时比对照显著降低。活性炭处理土壤镉第1周时含量较对照明显升高,第5周后含量则显著降低。模拟镉污染土壤中加入草炭后对土壤有效镉含量变化无显著影响;加入风化煤则显著降低了土壤镉含量;加入活性炭后,土壤醋酸铵提取态镉与对照处理相比,前2周无显著性变化,之后显著降低,土壤DTPA提取态

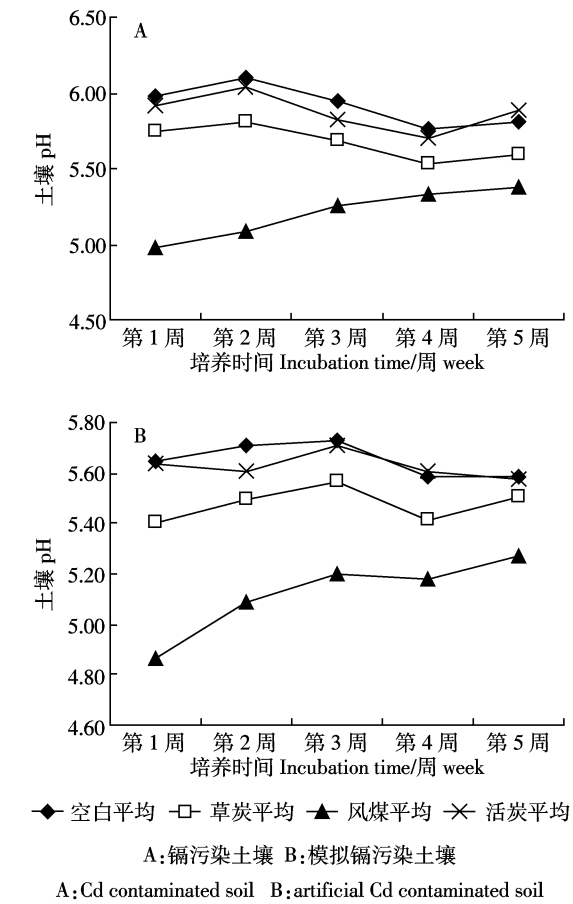


图 1 不同处理对培养土 pH 随时间变化的影响
Figure 1 Effects of different treatments on pH of cultivated soil in 50 days

镉含量较对照均显著性降低。

从不同处理有效态 Cd 随培养时间的变化看, 镉污染土壤草炭处理的醋酸铵提取态镉含量变化趋势与对照一致, 前两周逐渐提高, 第三周下降至最低点, 然后又不断增高; 风化煤、活性炭处理土壤醋酸铵提

取态镉含量随时间推移逐渐降低, 第三周时达到最低点, 之后又逐渐上升。模拟镉污染土壤上草炭处理醋酸铵提取态镉含量变化趋势与镉污染土壤一致, 先升后降再升; 风化煤、活性炭处理与镉污染土壤相应处理的变化趋势一致, 先降后升, 对照处理与此类似。

DTPA 提取态镉在两种土壤中随时间变化规律并不明显。相关研究表明, 土壤中添加稻草和紫云英可以减少土壤中交换态镉、提高紧有机质结合态和氧化锰结合态镉, 但是这种作用并不稳定, 随时间推移, 氧化锰和紧有机质吸附的镉将随活性锰的还原和紧有机质的分解被释放出来, 并向交换态镉转化, 提高其生物有效性^[12-13]。本试验土壤加入有机物料后, 土壤有效态 Cd 可能先与有机物料结合, 醋酸铵提取态 Cd 含量下降, 随时间推移、有机物料的分解又不断释放, 提取态镉含量呈现先降低再升高。醋酸铵提取态镉主要是交换态镉, 活性较大, 易被植物吸收; DTPA 提取态镉则为土壤螯合态镉, 常用来衡量其生物可吸收性的另一个指标^[11], 杨景辉等认为, 不论是生物活性有机肥料(动物粪便、人粪尿等)还是生物惰性有机肥料(泥炭、风化煤等), 都可以降低多种重金属的活性, 从而阻碍它们进入植物体, 并认为这是由于有机质分解产物与重金属形成沉淀所致^[14]。Alvarenga 等也认为施用秸秆等有机物可原位钝化土壤中的重金属^[15]。本试验中, 模拟镉污染土壤加入有机物料后两种提取态镉的含量均低于对照处理, 与此一致, 可见这 3 种物料可以有效降低由于突发性水溶性镉污染土壤中有效态镉含量, 降低植物吸收镉量。

2.2 不同惰性有机碳修复剂对镉污染农田土壤轻组有机质及其镉含量的影响

轻组有机质是密度<2.0 g·cm⁻³ 的非矿物有机质,

表 2 不同处理对土壤醋酸铵、DTPA 提取态镉含量随时间变化的影响
Table 2 Effects of different treatments on soil ammonium acetate and DTPA extracted Cd content

土壤类型	处理	镉污染土壤					模拟镉污染土壤				
		第 1 周	第 2 周	第 3 周	第 4 周	第 5 周	第 1 周	第 2 周	第 3 周	第 4 周	第 5 周
醋酸铵提取态 Cd/ mg·kg ⁻¹	空白	0.71c	0.74a	0.50b	0.74a	0.85a	2.40a	2.33ab	2.11a	2.11a	2.22a
	草炭	0.66d	0.74a	0.60a	0.74a	0.83ab	2.34ab	2.51a	2.02ab	2.06a	2.15a
	风化煤	0.87b	0.68b	0.54ab	0.59b	0.69c	2.11b	1.90c	1.63c	1.67c	1.76c
	活性炭	0.95a	0.74a	0.53ab	0.73a	0.81b	2.25ab	2.14b	1.98b	1.97b	2.03b
DTPA 提取态 Cd/ mg·kg ⁻¹	空白	0.91b	1.09a	0.83ab	1.07a	1.15a	3.04a	3.06a	3.13a	3.00a	3.04a
	草炭	0.91b	0.98a	0.89ab	1.05a	1.14a	2.98ab	3.16a	3.01a	2.96a	2.99a
	风化煤	1.04a	0.92a	0.92a	0.93b	1.01b	2.65c	2.61b	2.57b	2.41c	2.48c
	活性炭	1.05a	0.90a	0.79b	0.96b	1.02b	2.88b	2.62b	2.70b	2.65b	2.68b

注: 同一列中无共同字母表示差异达到显著性($\alpha=0.05$)。下同。

如新鲜的植物残体和动物残骸,具有高 C/N,周转快并有较强吸附性等特点^[6]。不同有机碳修复剂施入土壤后会随时间慢慢分解,将会有相当一部分以颗粒有机质的形式存在,它们具有吸附富集土壤中重金属的特性,这些颗粒有机质也会对土壤中重金属的赋存形态及生物有效性产生很大影响。草炭、活性碳、风化煤 3 种有机物料加入土壤后对培养土壤轻组有机质含量及富集镉的影响见表 3。

从表 3 可以看出,镉污染土壤中轻组有机质含量在 $(2.13\pm 0.14)\sim(11.59\pm 0.96)\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,占土壤质量的 0.21%~1.16%;模拟镉污染土壤中轻组有机质含量在 $(5.71\pm 0.36)\sim(35.73\pm 4.03)\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,占土壤质量的 0.57%~3.57%。与对照相比,加入草炭和风化煤处理的土壤轻组有机质显著增加,活性炭处理无明显变化。镉污染土壤加入风化煤处理的轻组有机质中镉含量高达 $29.03\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是土壤原镉含量的 13.86 倍,显著高于对照处理;活性炭处理的土壤轻组有机质中镉含量为 $3.06\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是土壤原镉含量的 1.46 倍,比对照处理也有显著性增加;草炭处理则显著降低。模拟镉污染土壤加入风化煤处理的轻组有机质镉含量高达 $41.51\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是土壤原镉含量的 13.84 倍,较对照显著提高;草炭、活性炭处理的镉含量较对照略有增加,差异不显著。

镉在土壤中处于吸附解吸的动态平衡中,土壤 pH 是影响 Cd 在土水系中迁移的重要影响因素之一,土壤中颗粒状有机质对重金属有较高的吸附潜力^[17],pH<6 时,吸附态镉的解吸率随 pH 升高而增大^[18]。试验土壤中加入风化煤和草炭可显著增加土壤中轻组有机质含量,特别是风化煤显著增加了土壤中轻组有机质的含量,所以镉吸附能力增大,轻组有机质镉含量显著增加,表现出对土壤镉较强的富集作用,另一方面加入 3 种物料均降低了土壤 pH,但加入风化煤后土壤 pH 最低,故土壤中吸附态镉解吸率最小。

2.3 不同脞性有机碳修复剂对镉污染农田上作物生长和镉吸收的影响

表 4 为不同脞性有机碳修复剂对不同镉污染土壤上白菜、玉米生长和镉吸收的影响。镉污染土壤白菜生物量以风化煤处理最小,仅为 4.76 g,镉含量最高,达 $10.86\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 且与其他处理差异显著,镉吸收量最小仅为 0.052 mg,这主要是风化煤的加入影响了白菜的生长所致。草炭、活性炭处理白菜的生物量和镉含量与对照比则无显著性差异;玉米生物量则以风化煤处理最高,各处理之间无显著性差异,镉含量以活性炭处理最高,其次为风化煤处理,对照最小。吸镉量表现为活性炭>风化煤>草炭>对照处理。模拟镉污染土壤风化煤处理的白菜生物量显著降低,其他处理

表 3 镉污染土壤中轻组有机质及其镉含量的变化

Table 3 Weight and Cd content change of the light fraction in cultivated soil

处理	镉污染土壤				模拟镉污染土壤			
	轻组有机质质量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	轻组有机质质量/土壤质量/%	轻组有机质镉含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	轻组有机质镉/土壤原镉	轻组有机质质量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	轻组有机质质量/土壤质量/%	轻组有机质镉含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	轻组有机质镉/土壤原镉
空白	2.13±0.14	0.21c	2.14c	1.02	7.43±0.43	0.74c	1.97b	0.66
草炭	8.24±0.68	0.82b	1.49d	0.71	28.77±0.87	2.88b	3.15b	1.05
风化煤	11.59±0.96	1.16a	29.03a	13.86	35.73±4.03	3.57a	41.51a	13.84
活性炭	2.39±0.02	0.24c	3.06b	1.46	5.71±0.36	0.57c	2.96b	0.99

表 4 不同有机碳修复剂对白菜、玉米生物量及镉含量的影响

Table 4 Effect of different treatments on biomass and Cd content of Chinese cabbage and corn

作物	处理	镉污染土壤			模拟镉污染土壤		
		生物量/ $\text{g}\cdot\text{盆}^{-1}$	镉含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	吸镉量/ $\text{mg}\cdot\text{盆}^{-1}$	生物量/ $\text{g}\cdot\text{盆}^{-1}$	镉含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	吸镉量/ $\text{mg}\cdot\text{盆}^{-1}$
白菜	空白	7.18a	7.61b	0.055	6.70ab	47.11a	0.32
	草炭	6.57a	9.95ab	0.065	6.13ab	42.51a	0.26
	风化煤	4.76b	10.86a	0.052	5.44b	49.13a	0.27
	活性炭	7.90a	6.83b	0.054	8.49a	37.89a	0.32
玉米	空白	13.42a	1.42c	0.019	16.90a	5.41a	0.091
	草炭	12.09a	2.06bc	0.025	15.58a	5.53a	0.086
	风化煤	13.99a	2.64b	0.037	16.47a	5.19a	0.085
	活性炭	12.45a	3.94a	0.049	16.21a	5.28a	0.086

无显著性变化;白菜镉含量以风化煤处理最高,各处理之间差异不显著;加入有机物料后玉米生物量和镉含量略有降低,差异不显著;白菜吸镉量以草炭、风化煤、活性炭处理的顺序依次增加,玉米吸镉量则略有降低。

白菜生长的最适 pH 在 6.5~7.5 之间,两种土壤加入 3 种物料后均使土壤 pH 降低,其中风化煤处理降低幅度最大,降至 5.5 以下,此时 pH 就成为限制白菜生长的最主要的因子,所以风化煤处理的白菜在生长过程中出现叶片发黄干枯,生长缓慢,生物量明显减少,而生物量减少则相对增加了单位生物量镉含量;两种土壤加入草炭和活性炭后,白菜生物量没有明显变化,镉含量略有降低,是由于这些有机物料加入土壤后对镉具有一定的吸附作用,降低其生物有效性所致。

模拟镉污染土壤上加入有机物料后,玉米生物量和镉含量无显著性变化,可能是加入的修复剂物料在土壤中已逐渐趋于稳定;在镉污染土壤中加入有机物料后,玉米生物量无显著性变化,而镉含量却明显增加,说明在无外源镉加入的土壤中,随着草炭、风化煤和活性炭等有机物料的加入,土壤非活性镉逐渐转化为活性镉,从而促进了玉米对镉的吸收。

2.4 不同惰性有机碳修复剂对镉污染农田上镉赋存形态的影响

表 5 为不同惰性有机碳物料修复剂对不同镉污染土壤中镉赋存形态的影响。两种不同镉污染土壤中镉赋存形态表现为酸提取态>可还原态>可氧化态,模拟镉污染土壤中各形态镉含量均大于镉污染土壤相应形态的镉含量。镉污染土壤加入有机物料后,酸提取态镉含量无显著性变化;可还原态镉较对照处理均有所下降,草炭和活性炭处理较对照显著降低,风化煤处理差异不显著;可氧化态镉含量草炭处理显著性降低,其他处理之间差异不显著。模拟镉污染土壤加入有机物料后,酸提取态镉含量下降,风化煤处理比对照显著性降低,草炭、活性炭处理与对照差异不

显著,3 种物料之间差异不显著;可还原态镉草炭处理较对照有所降低,但差异不显著,风化煤、活性炭处理显著提高;可氧化态镉加入有机物料后无显著性变化。

方利平等^[19]研究表明,土壤加入镉后,镉的化学形态发生连续变化,交换态镉比例持续下降;碳酸盐结合态先增加后略有下降;氧化物结合态、有机结合态比例均呈增加趋势,试验土壤加入有机物料后酸提取态镉有向可还原态和可氧化态镉转化的趋势,与其研究结果一致。

可交换态金属(包括水溶态)对环境变化敏感、易于迁移转化,能为植物吸收利用,是植物重金属污染的主要形态^[20],有机态对植物有效性非常复杂,既有易被植物吸收利用的部分,也有溶解度低不易被植物吸收利用的部分,如胡敏酸等大分子的有机络合态金属^[21]。试验土壤加入有机物料后,重金属转化为可氧化态,说明加入有机物料可以降低土壤中有效态镉的含量,降低植物对镉的吸收。

3 讨论

重金属污染是农田土壤污染的重要种类,我国大部分农田土壤属于轻度污染,约有 14 000 hm² 是镉污染农田土壤^[11],因此通过农业措施降低农田土壤中重金属生物有效性,生产符合人体健康要求的农产品对耕地资源紧缺的我国农业生产有重要意义^[22]。有机物质不仅对改良土壤重金属污染有重要作用,提高土地生产力上也具有十分重要的意义,其取材方便、经济,是治理重金属污染的其他无机改良物质所无法比拟的,因而有机物质在土壤改良中具有广泛的利用前景和重要意义^[23]。但常用改良剂在不同土壤、不同作物及不同重金属离子的修复中依然存在着问题,其修复效果往往受到重金属离子的种类、作物、土壤类型和环境因子的制约。有机物质在刚施入土壤时可降低土壤镉有效性,减少植物吸收,但有机物质在土壤中易矿化和分解成有机酸类物质从而影响重金属的有效

表 5 不同有机碳物料对土壤镉赋存形态的影响

Table 5 Effect of different materials on the speciation of Cd in soil

处理	镉污染土壤			模拟镉污染土壤		
	酸提取态/mg·kg ⁻¹	可还原态/mg·kg ⁻¹	可氧化态/mg·kg ⁻¹	酸提取态/mg·kg ⁻¹	可还原态/mg·kg ⁻¹	可氧化态/mg·kg ⁻¹
空白	0.52a	0.19a	0.052a	0.98a	0.24b	0.16a
草炭	0.54a	0.13c	0.027b	0.85ab	0.21b	0.15a
风化煤	0.51a	0.17ab	0.058a	0.77b	0.32a	0.19a
活性炭	0.46a	0.15b	0.058a	0.89ab	0.30a	0.17a

性,进而影响植物对重金属的吸收^[24],如施用有机物质为改良剂,能促进后茬作物对镉的吸收^[25]。周建斌等也指出,在施用稻草制炭土壤上种植小白菜会影响土壤 pH 从而影响到养分有效性,进而影响小白菜的生长^[26],因此应用有机物质修复土壤重金属需要综合考虑各方面的因素。本试验中草炭和活性炭并未表现出明显的降低植物体内镉含量的作用,且风化煤处理降低了白菜的生物量,这种结果与 3 种物料或其分解产物是否有关需进一步研究。

4 结论

(1)草炭、风化煤、活性炭 3 种有机碳物料降低了土壤 pH 值,在镉污染土壤上,加入物料后土壤中醋酸铵提取态 Cd 含量和 DTPA 提取态 Cd 含量变化不明显。在模拟 Cd 污染土壤上则不同,加入物料后土壤中醋酸铵提取态 Cd 含量和 DTPA 提取态 Cd 含量均明显降低,降低幅度以风化煤最高,且随加入时间延长降低幅度增加。

(2)土壤中加入风化煤和草炭可显著增加土壤中轻组有机质含量,风化煤对土壤中镉有较强富集作用。两种土壤镉赋存形态均为酸提取态>可还原态>可氧化态。镉污染土壤加入有机物料后酸提取态镉含量无显著性变化,可还原态镉草炭和活性炭处理显著降低,草炭处理可氧化态镉也显著降低;模拟镉污染土壤加入有机物料后,酸提取态镉风化煤处理显著性降低,可还原态镉活性炭处理显著提高,可氧化态镉无显著性变化。

(3)在镉污染土壤上,3 种有机碳物料对玉米生长没有显著影响,但增加了玉米体内镉含量;风化煤处理显著降低了白菜生物量,增加了白菜体内镉含量。模拟镉污染土壤上 3 种有机碳物料对白菜和玉米生长和体内镉含量没有显著影响。

参考文献:

- [1] Wang Q, Dong Y, Cui Y. Instances of soil and crop heavy metal contamination in China[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2001, 10(5): 497-510.
- [2] 王 果,李建超,杨佩玉,等. 有机物料影响下土壤溶液中镉形态及其有效性研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5): 621-626.
WANG Guo, LI Jian-chao, YANG Pei-yu, et al. Study on the species in soil solutions and the availability of cadmium as affected by organic materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5): 621-626.
- [3] Hyun G P, Tae W K, Myeong Y C, et al. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42: 1371-1377.
- [4] 张亚丽,沈其荣,姜 洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应 [J]. *土壤学报*, 2001, 38(2): 212-218.
ZHANG Ya-li, SHEN Qi-rong, JIANG Yang. Effects of organic manure on the amelioration of Cd-pollution soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 212-218.
- [5] Brahim K, Celine G, Michel P, et al. Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. *Chemosphere*, 2003, 53: 953-961.
- [6] 贾 乐,朱俊艳,苏德纯. 秸秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10): 1992-1998.
JIA Le, ZHU Jun-yan, SU De-chun. Effects of crop straw return on soil cadmium availability in different cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10): 1992-1998.
- [7] 邱 敬,高 人,杨玉盛,等. 土壤黑炭的研究进展[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2009, 4(1): 88-94.
QIU Jing, GAO Ren, YANG Yu-sheng, et al. Advances on research of black carbon in soil[J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2009, 4(1): 88-94.
- [8] Brodowski S, John B, Flessa H, et al. Aggregate-occluded black carbon in soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57: 539-546.
- [9] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Environ Monit*, 1999, 1: 57-61.
- [10] Stickland T C, Sollins P. Improved method for separating light- and heavy-fraction organic matter from soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51: 1390-1393.
- [11] 陈怀满,等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 88-92.
CHEN Huai-man, et al. Heavy metals in plant-soil systems[M]. Beijing: Science Press, 1996: 88-92.
- [12] 陈建斌. 有机物料对土壤的外源铜和镉形态变化的不同影响[J]. *农业环境保护*, 2002, 21(5): 450-452.
CHEN Jian-bin. Effects of organic matter on forms of added Cu and Cd and their dynamic transformation in soil[J]. *Agro-Environment Protection*, 2002, 21(5): 450-452.
- [13] 高 山,陈建斌,王 果. 有机物料对稻作与非稻作土壤外源镉形态的影响研究[J]. *中国生态农业学报*, 2004, 12(1): 95-98.
GAO Shan, CHEN Jian-bin, WANG Guo. Effects of organic matter on the forms of added Cd and its dynamic transformation in soil with or without growth of rice[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2004, 12(1): 95-98.
- [14] 杨景辉. 土壤污染与防治[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 1-161.
YANG Jing-hui. Soil pollution and controlling[M]. Beijing: Science Press, 1995: 1-161.
- [15] Alvarenga P, Goncalves A P, Fernandes R M, et al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (1) Effect on soil chemical characteristics[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1292-1300.
- [16] Greenland D J, Ford G W. Separation of partially humified organic materials by ultrasonic dispersion[C]. International Society of Soil Science, Eighth International Congress of Soil Science, Buchares. Roma-

- nia, Transaction, 1964:137-148.
- [17] 章明奎, 郑顺安, 王丽平. 土壤中颗粒状有机质对重金属的吸附作用[J]. 土壤通报, 2007, 38(6):1100-1104.
ZHANG Ming-kui, ZHENG Shun-an, WANG Li-ping. Adsorption of heavy metals by soil particulate organic matter[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(6):1100-1104.
- [18] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1):81-86.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1):81-86.
- [19] 方利平, 章明奎, 符娟林. 外源铅铜镉在长三角和珠三角农业土壤中的转化[J]. 生态环境, 2005, 14(6):843-846.
FANG Li-ping, ZHANG Ming-kui, FU Juan-lin. Transform of lead, copper, and cadmium added in agricultural soils in the Changjiang and Zhujiang deltas[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(6):843-846.
- [20] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2):154-155.
LI Yu-qing, CHEN Ling, QIU Yan-ling, et al. Speciation of heavy metals in soil from shanghai chemical industry park[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2):154-155.
- [21] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1):7-13.
WANG Ya-ping, BAO Zheng-yu, HOU Shu-en. Study on characteristic of heavy metal species in the soils near the tailings[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(1):7-13.
- [22] 吴飞龙, 苏德纯. 油菜连作及施用堆肥对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4):658-662.
WU Fei-long, SU De-chun. Phytoavailability and speciation of Cd in contaminated soil after repeated cropping of oilseed rapes and amended with composts[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4):658-662.
- [23] 陈世宝, 华璐, 白玲玉, 等. 有机质在土壤重金属污染治理中的应用[J]. 农业环境与发展, 1997, 14(3):26-29.
CHEN Shi-bao, HUA Luo, BAI Ling-yu, et al. Application of organic matter in treatment of heavy metal-polluted soil[J]. *Agro-Environment and Development*, 1997, 14(3):26-29.
- [24] 余贵芬, 蒋新, 孙磊. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学报, 2002, 22(5):770-776.
YU Gui-fen, JIANG Xin, SUN Lei. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5):770-776.
- [25] 王新, 吴燕玉, 梁仁禄, 等. 各种改性剂对重金属迁移、积累影响的研究[J]. 应用生态学报, 1994, 5(1):89-94.
WANG Xin, WU Yan-yu, LIANG Ren-lu, et al. Effect of various modifiers on migration and accumulation of heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1994, 5(1):89-94.
- [26] 周建斌, 邓丛静, 陈金林, 等. 稻草炭的制备和应用[J]. 南京林业大学学报, 2008, 32(4):128-130.
ZHOU Jian-bin, DENG Cong-jing, CHEN Jin-lin, et al. Study on preparation and application of rice straw carbon[J]. *Journal of Nanjing Forestry University*, 2008, 32(4):128-130.