植物营养与肥料学报 2010,16(1):136-144
Plant Nutrition and Fertilizer Science

施用有机物料对土壤镉形态的影响

陕 红,刘荣乐,李书田*
(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所,北京 100081)

摘要:采用室内培养试验,研究作物新鲜秸秆和腐熟猪粪对模拟镉(Cd)污染的土壤中 Cd 形态转化的动态影响。结果表明,各处理土壤交换态 Cd 含量随培养时间均逐渐降低。碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 含量先增加后降低,而有机质结合态和残渣态 Cd 含量则逐渐增加。添加秸秆可增加土壤交换态 Cd 含量,但随时间延长,增幅逐渐降低,猪粪则可降低土壤交换态 Cd 含量。添加有机物后土壤交换态 Cd 含量的变化主要是由有机质结合态或残渣态 Cd 含量的变化而引起。秸秆和猪粪对土壤 Cd 形态的转化与土壤胡敏酸(HA)和富里酸(FA)的变化有关。秸秆对能活化土壤 Cd 的 FA 增加幅度大于对能钝化土壤 Cd 的 HA 增加幅度,降低 HA/FA 比,但降幅随时间逐渐减少;猪粪在整个培养阶段对 HA 增加幅度均大于 FA 的增加幅度,增加 HA/FA 比。秸秆和猪粪均可降低潮土 pH 而提高红壤 pH,但只有猪粪可通过提高红壤 pH 降低 Cd 向交换态转化。添加秸秆和猪粪后,Cd 由低活性态向交换态转化与 HA/FA 呈显著负相关。

关键词:秸秆;猪粪;镉;富里酸;胡敏酸;pH
中图分类号:X131.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008-505X(2010)01-0136-09

Cadmium fractions in soils as influenced by application of organic materials

SHAN Hong, LIU Rong-le, LI Shu-tian*
(*Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China*)

Abstract: A soil incubation experiment was conducted to study the effects of fresh straw or composted pig manure application on the fraction of cadmium (Cd) in soils. Results showed that exchangeable Cd in soils decreased with the incubation time, carbonate and oxide bound Cd first increased and then decreased, whereas organic bound and residual Cd increased with incubation time. Application of straw increased the exchangeable Cd, but this increase weakened with the incubation time. Application of pig manure decreased exchangeable Cd. The variation of exchangeable Cd was mainly affected by organic bound or residual Cd. The effect of straw or pig manure on the transformation of Cd fraction in soils was related with the changes of soil humic acid (HA) and fulvic acid (FA). When straw was applied, the increase of FA in the soils was more than HA and therefore HA/FA ratio decreased. While when pig manure was applied the increase of HA in the soil was more than FA and HA/FA ratio increased during incubation period. Results also showed that straw or pig manure amendment significantly influenced soil pH, but only pig manure could reduce Cd solubility by increasing soil pH in acid Ferralsols. The transformation of Cd in soils applied with straw or pig manure from low mobility fractions to exchangeable fraction was negatively correlated with HA/FA.

Key words: straw; pig manure; cadmium; humic acid; fulvic acid; pH

目前,重金属污染已成为全球性环境问题,由于其隐蔽性、不可逆性和长期性的特点,对陆生生态系统构成潜在的巨大威胁。其中镉(Cd)因其生物活性强、毒性高对食品安全和人类健康的危害尤为严重[1]。Cd 对人类的危害主要表现在致畸性、致癌性并且可导致多种疾病[2-4]。然而总 Cd 含量只能表征其在土壤中的累积量,Cd 的生物有效性和移动性主要取决于其在土壤中的形态分布情况。按照

收稿日期:2009-01-20　　**接受日期**:2009-05-31
基金项目:国际合作重点项目(2005DFA31100);863 课题(2008AA06Z307);国家科技支撑计划(2006BAD25B03)资助。
作者简介:陕红(1982—),女,山西省临汾市人,博士研究生,主要从事有机废弃物资源化利用研究。E-mail:shanhong2565@163.com
* **通讯作者** E-mail:stli@caas.ac.cn

Tessier 等[5]的连续提取法划分，土壤中重金属可分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态、残渣态。其中交换态活性最强，对生物体的危害最大，其余 4 种形态的活性依次降低。因此为了准确评估重金属对生物体的危害，研究其在土壤中的形态分布及影响因素尤为重要[6]。

Cd 在土壤中的形态分布受土壤特性的影响，例如 pH、有机质含量、土壤溶液的离子强度、铁锰氧化物、氧化还原能力及土壤表面吸附能力。这些因素中，最重要的是土壤 pH 和有机质含量[7]。添加有机物料作为一种普遍的农艺措施不仅可以提高土壤肥力，减轻有机物对环境的压力，还可以通过影响土壤 pH 及有机质的含量和组成而影响重金属在土壤中的转化，进而影响重金属的活性，因此有机物料也常用作重金属污染土壤的改良剂[8]。

目前，已有大量研究表明有机物料可以影响土壤中重金属的形态分布。张亚丽等[9]的研究表明，施用猪粪、稻草和麦秆后促进了土壤交换态 Cd 向有机结合态和铁锰氧化物结合态转化，因而降低了水稻对 Cd 的吸收；张大庚等[8]的研究也表明，添加草炭和猪粪后均降低了土壤中交换态 Cd 的含量，而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态 Cd 含量均增加。然而 Narwal 等[7]则认为，泥炭促进了碳酸盐和铁锰氧化物结合态 Cd 向交换态的转化。上述不一致结论的原因可能与所采用的有机物料性质不同有关，以及有机物料进入土壤后，不同腐解程度的有机物料对土壤理化性状的影响不同，进而造成对 Cd 形态分布的影响不同。然而，目前大多数研究都集中在添加有机物一段时间后对重金属形态的影响，将有机物的腐解与重金属形态变化相结合的研究却较少。因此，本试验以新鲜的作物秸秆和腐熟猪粪为材料，研究其在分解过程中对土壤理化性状，如 pH、有机质组分的动态影响及其与镉形态变化的关系，以期为合理利用有机物料改良重金属污染土壤提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　试验设计

为避免其他重金属的干扰，采用模拟污染土壤进行研究。供试土壤为石灰性潮土和红壤，分别取自河北省和江西省。土壤经风干后过 2 mm 筛。供试有机物料为腐熟的猪粪和未经腐解的谷子秸秆，经风干、粉碎后过 2 mm 筛。供试土壤和有机物料主要理化性状见表 1。试验时将 $CdSO_4$ 溶液加入到土壤中，使土壤外源 Cd 含量达到 5 mg/kg，混匀后，在 70% 田间持水量下培养 1 周后风干，过 2 mm 筛，作为 Cd 污染土壤用于试验。采用这种方法模拟污染土壤进行研究在国内外已有很多报导[10-12]。

试验每盆装土 400 g，设 5 个处理：CK（不加有机物料）、秸秆 2%、秸秆 5%、猪粪 2%、猪粪 5%，重复 20 次。其中 2% 和 5% 分别表示有机物料干重占风干土重的 2% 和 5%。混合均匀后调节至田间持水量的 70%，并在（25 ± 5）℃ 的条件下进行恒温培养。于刚培养时及培养 15、30、45、67、90 d 后，各处理分别取 4 个重复的土样，风干、过筛后待测。

表 1　供试材料基本理化性状

Table 1　The properties of tested soils and organic materials

供试材料 Tested materials	有机碳 Organic carbon (g/kg)	全镉 Total Cd (mg/kg)	全氮 Total N (g/kg)	全磷 Total P (g/kg)	全钾 Total K (g/kg)	C/N	pH	EC (mS/cm)
潮土 Calcaric Cambisols	7.0	0.7	1.0	0.6	20.7	7.0	8.1	3.8
红壤 Acidic Ferralsols	11.0	1.0	0.6	0.3	16.7	18.3	4.9	2.5
谷子秸秆 Millet straw	357.5	0.6	8.1	3.8	23.1	44.1	7.8	141.8
猪粪 Pig manure	129.7	6.2	13.7	8.8	1.7	9.5	7.5	180.6

1.2　测定项目与方法

土壤中 Cd 形态分级采用 Tessier 等[5]提出的 5 级分组法，将土壤 Cd 分为：交换态（Ex）、碳酸盐结合态（Carb）、铁锰氧化物结合态（Ox）、有机质结合态（Org）和残渣态（Res）。土壤全镉含量采用王水-高氯酸消煮，待测液中 Cd 用原子吸收分光光度法测定[13]。

土壤中胡敏酸（HA）和富里酸（FA）用 0.1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaP_2O_7 浸提，土水比 1∶10，在（60 ± 2）℃ 下恒温提取 1 h，再用酸沉淀法分离 HA 和 FA[14]；HA 和 FA 中有机碳含量用丘林法测定[13]。

其他理化性状的测定均参照鲁如坤的方法[14]。

试验数据采用 SPSS 和 Excel 进行统计分析和图形制作。

2 结果与分析

2.1 有机物对土壤 Cd 形态的影响

试验表明,土壤 Cd 形态随培养时间而显著地变化,各处理土壤交换态 Cd 浓度均随培养时间延长而减少,但从 45 d 开始,交换态 Cd 含量下降的幅度减少,并趋于稳定。秸秆可减少土壤交换态 Cd 含量随培养时间降低的幅度;猪粪则增加交换态 Cd 含量随培养时间降低的幅度。各处理碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 含量均随培养时间呈先升高后降低的趋势;有机质结合态和残渣态 Cd 含量则一直表现为随培养时间而增加的趋势,且秸秆和猪粪均可增加其随时间增加的幅度。

图 1 可知,施用秸秆和猪粪对土壤 Cd 形态分布具有显著影响。与未添加有机物料的对照相比,秸秆在培养初期对交换态 Cd 含量的影响不显著,到 30 d 时可显著增加土壤交换态 Cd 含量,但随着培养时间的延长,秸秆对增加交换态 Cd 含量的影响逐渐减少。在潮土上秸秆对交换态 Cd 含量的增加作用大于红壤。与对照相比,在潮土上,加入 2%和 5%的秸秆培养至 30 d 时,交换态 Cd 含量增加了 11.5%和 14.4%,到 90 d 时仅增加 6.8%和 4.7%;在红壤上与对照相比,加入 2%和 5%的秸秆培养 30 天时,交换态 Cd 含量增加 4.5%和 4.9%,到 90 天时反增加 0.8%和 0.9%。

添加秸秆后,土壤碳酸盐结合态 Cd 含量显著降低,但随培养时间的延长,降低影响逐渐减弱。尤其是在潮土,培养至 90 d 时添加秸秆的土壤碳酸盐结合态 Cd 含量与对照的差异已不显著。秸秆也显著降低了土壤中铁锰氧化物结合态 Cd 含量,且其降低作用随时间逐渐增强。添加秸秆后,土壤有机质结合态 Cd 含量显著增加,且该影响随培养时间逐渐增强。残渣态 Cd 含量的变化则不显著。

添加猪粪可显著降低潮土和红壤交换态 Cd 含量,但随培养时间延长,影响逐渐减少。在培养 15 d 时,与不加有机物的对照相比,添加 2%和 5%的猪粪使潮土交换态 Cd 含量分别减少 15.7%和 36.0%,培养至 90 d 时,则分别减少 5.1%和 13.0%。猪粪对红壤交换态 Cd 含量的影响随时间延长变化不显著,但猪粪对红壤交换态 Cd 含量的降低作用大于潮土。添加猪粪后,土壤中其余 4 种形态 Cd 的含量均增加,但潮土中铁锰氧化物结合态 Cd 含量则表现为在培养的前 45 d 高于未添加有机物料的对照处理,45 d 之后则低于对照处理。

图 1 还看出,潮土上各处理的交换态 Cd 含量均显著低于红壤,但碳酸盐结合态 Cd 含量则显著高于红壤。

2.2 有机物对土壤 pH 的影响

潮土 pH 在施用秸秆初期变化不显著,但从 45 d 开始,秸秆显著地降低潮土 pH,且降幅随时间逐渐增大,在第 67 d 时降幅最大。与对照相比,添加 2%和 5%的秸秆,潮土 pH 分别降低了 0.19 和 0.24 个单位。秸秆可显著地增加红壤 pH,但后期又逐渐下降。猪粪施入潮土初期同样对 pH 的影响不显著,但从第 67 d 开始,猪粪显著地降低了潮土 pH,但降低幅度小于秸秆。猪粪可增加红壤 pH,且猪粪对红壤 pH 的增加幅度大于相应的秸秆处理(图 2)。

2.3 有机物对土壤 HA 和 FA 的影响

有机物料可对土壤 HA 和 FA 产生显著影响(图 3)。随着培养时间的延长,施用各有机物料处理的土壤 HA 含量逐渐增加,FA 的含量则逐渐下降。与对照相比,秸秆和猪粪均显著地增加了土壤 HA 和 FA 的含量。猪粪对 HA 的增加幅度大于秸秆;而秸秆对 FA 的增加幅度则大于猪粪。在潮土上,培养 90 d 时,施用 2%和 5%的秸秆使土壤 HA 比对照增加了 88.3%和 106.3%,FA 增加 96.8%和 115.9%;而施用 2%和 5%的猪粪,土壤 HA 增加 96.9%和 153.7%,FA 增加 41.3%和 73.0%。在红壤上,培养 90 d 后,施用 2%和 5%的秸秆使土壤 HA 比对照增加了 32.8%和 46.7%;FA 增加 38.0%和 55.0%。而施用 2%和 5%的猪粪使土壤 HA 增加 68.0%和 108.2%,FA 增加 3.9%和 27.9%。因此猪粪显著地增加土壤 HA/FA 比值;秸秆则显著地降低土壤 HA/FA 比值,但这种降低作用随时间逐渐减弱,培养至 90 d 时 HA/FA 比值与对照接近。

图 3 还看出,不同土壤的 HA 和 FA 含量也有显著差异。潮土上各处理的 HA 和 HA/FA 均大于红壤;红壤上各处理的 FA 含量则大于潮土。各有机物料对潮土 HA 和 FA 的增加幅度大于红壤。

2.4 土壤 Cd 形态转化与土壤 pH 及有机质组分的关系

对土壤交换态 Cd 含量与其他形态 Cd 含量之间进行多元逐步回归分析表明,施用有机物后土壤交换态 Cd 的变化与有机质结合态或残渣态 Cd 含量的变化有关(表 2)。

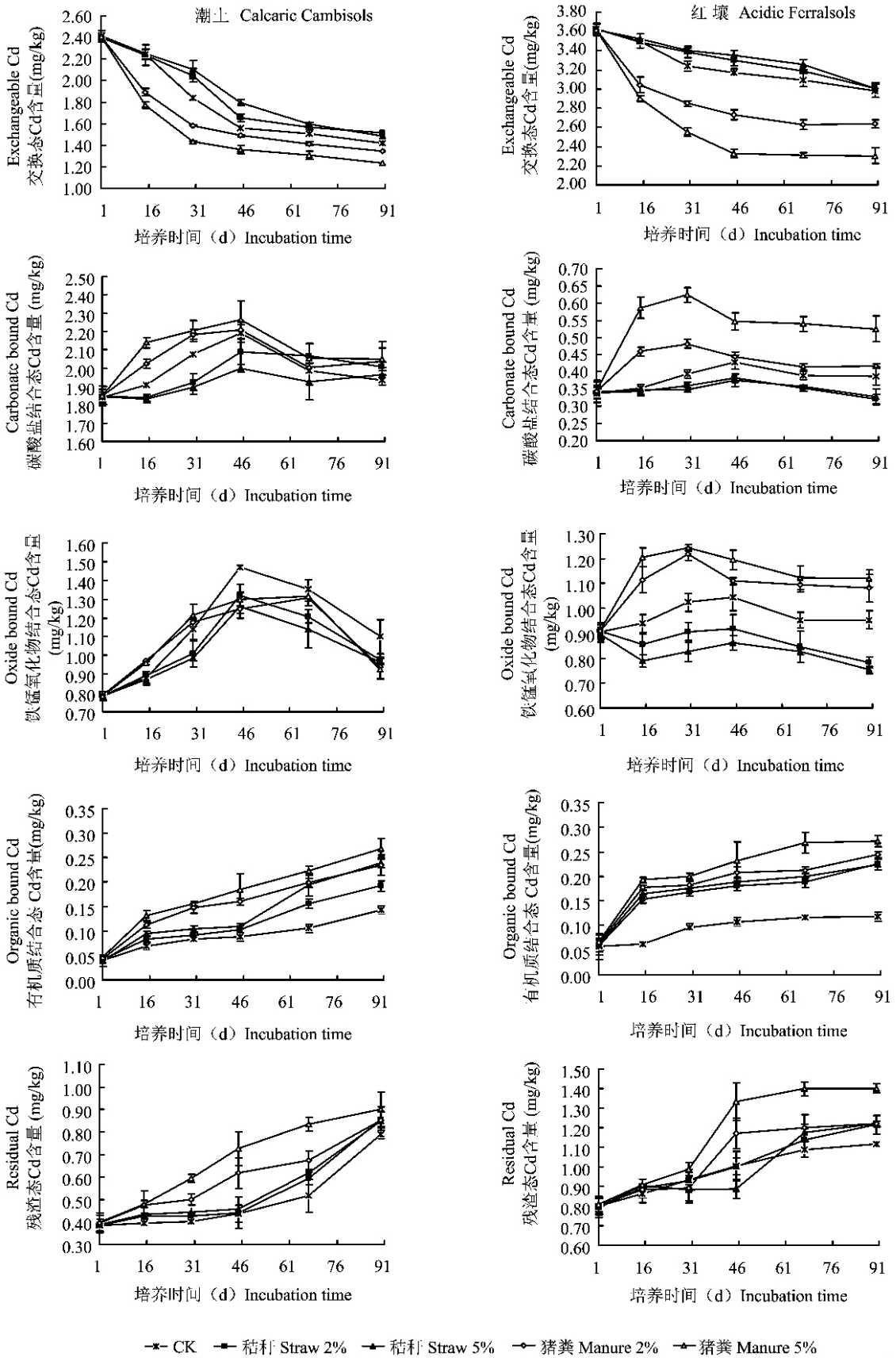

图 1　有机物料对土壤 Cd 形态的影响

Fig.1　The effect of organic materials on the fraction of Cd in soils

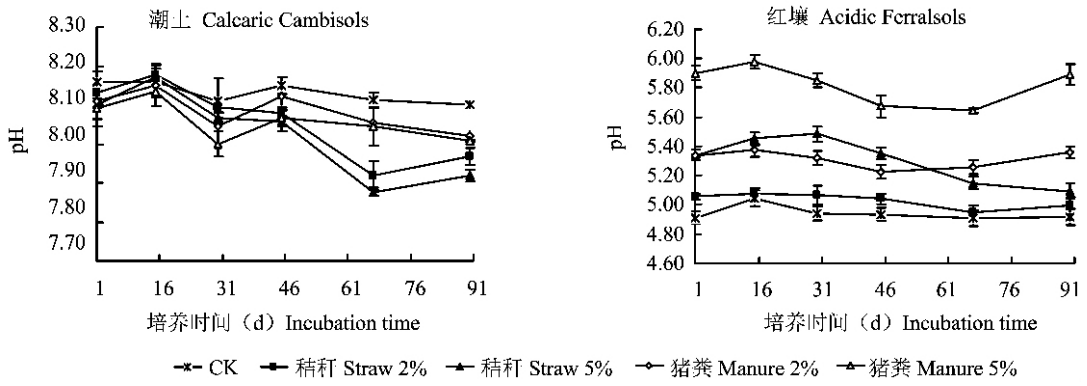

图2 有机物料对土壤pH的影响

Fig.2 The effect of organic materials on soil pH

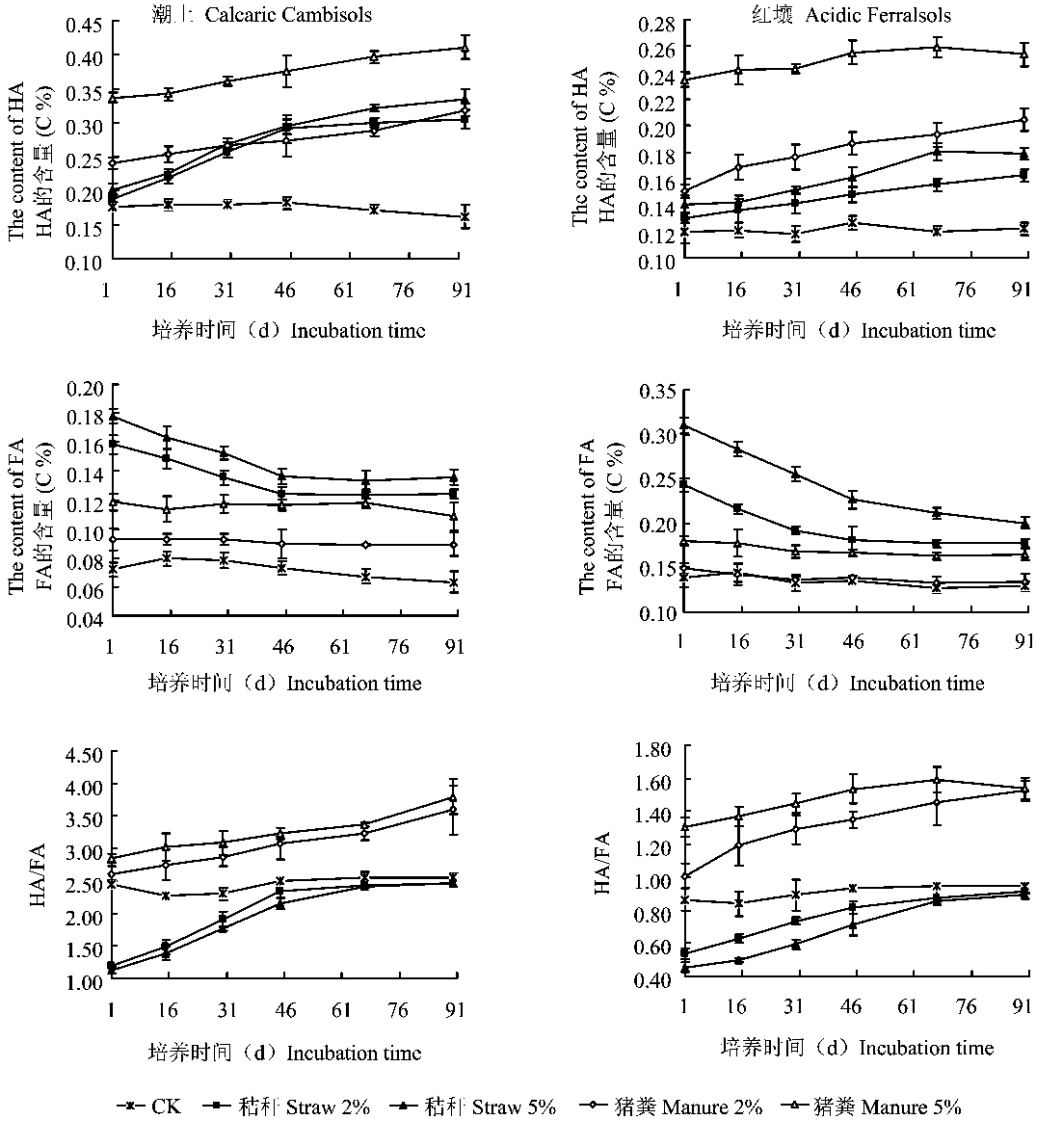

图3 有机物料对土壤HA和FA的影响

Fig.3 The effect of organic materials on soil HA and FA

相关分析表明,施用有机物料后土壤有机质结合态 Cd 含量与有机质组分的含量呈显著的正相关关系。潮土 pH 与有机质结合态 Cd 含量呈显著负相关关系;红壤 pH 则与有机质结合态 Cd 含量呈显著正相关关系(表 3)。土壤残渣态 Cd 含量与土壤 HA 含量和 HA/FA 比呈显著正相关,与 FA 含量关系不显著。添加秸秆后土壤 pH 与土壤残渣态 Cd 含量间呈显著的负相关。施用猪粪后,潮土残渣态 Cd 与 pH 呈显著负相关;而在红壤上则呈显著正相关(表 3)。

对土壤交换态 Cd 含量与土壤 pH、有机质组分之间进行逐步回归分析表明,施用有机物对土壤交换态 Cd 的影响主要是通过土壤 HA/FA 的变化而起作用,并与 HA/FA 比呈显著负相关(表 4)。

表 2　土壤交换态 Cd 含量与其他形态 Cd 含量的关系

Table 2　Regression analysis between exchangeable Cd and other Cd fractions

土壤类型 Soil type	有机物种类 Organic materials	回归方程 Equation	R^2
潮土	秸秆 Straw	Ex-Cd = 2.451 −1.227Res-Cd	0.436*
Calcaric Cambisols	猪粪 Pig manure	Ex-Cd = 2.307 −1.214Res-Cd	0.632**
红壤	秸秆 Straw	Ex-Cd = 4.179 −0.881Res-Cd	0.527**
Acidic Ferralsols	猪粪 Pig manure	Ex-Cd = 3.729 −5.071Org-Cd	0.837**

注(Note):Ex-Cd、Org-Cd、Res-Cd 分别表示交换态,有机质结合态和残渣态 Cd　Represent exchangeable Cd, organic bound Cd and residual Cd, respectively. *, ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 水平下的差异显著性 Represent significant difference at $P < 0.05$, $P < 0.01$, respectively.

表 3　土壤有机质结合态 Cd 或残渣态 Cd 与土壤 pH 和有机质组分的关系(r)

Table 3　Correlation coefficients between organic bound Cd or Residual Cd and soil pH, component of organic matter

土壤类型 Soil type	有机物种类 Organic materials	pH	HA	FA	HA/FA
有机结合态 Cd Organic bound Cd					
潮土	秸秆 Straw	−0.847**	0.663**	0.197	0.437**
Calcaric Cambisols	猪粪 Pig manure	−0.723**	0.772**	0.518**	0.886**
红壤	秸秆 Straw	0.337*	0.887**	0.578**	−0.179
Acidic Ferralsols	猪粪 Pig manure	0.740**	0.885**	0.484**	0.943**
残渣态 Cd Residual Cd					
潮土	秸秆 Straw	−0.625**	0.365*	−0.049	0.491**
Calcaric Cambisols	猪粪 Pig manure	−0.601**	0.572**	0.292	0.756**
红壤	秸秆 Straw	−0.441**	0.467**	−0.266	0.626**
Acidic Ferralsols	猪粪 Pig manure	0.303*	0.542**	0.226	0.596**

注(Note):*, ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 水平下的差异显著性 Represent significant difference at $P < 0.05$, $P < 0.01$, respectively.

表 4　土壤交换态 Cd 含量与土壤 pH 和有机质组分之间的回归关系

Table 4　Multiple regression analysis between exchangeable Cd and soil pH, organic components

土壤类型 Soil type	有机物种类 Organic materials	回归方程 Equation	R^2
潮土	秸秆 Straw	Ex-Cd = 7.856 −2.440HA/FA − 28.443FA + 10.527HA	0.849**
Calcaric Cambisols	猪粪 Pig manure	Ex-Cd = 2.714 −0.391HA/FA	0.474*
红壤	秸秆 Straw	Ex-Cd = 3.993 −0.880HA/FA	0.598**
Acidic Ferralsols	猪粪 Pig manure	Ex-Cd = 4.299 −1.178HA/FA	0.816**

注(Note):*, ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 水平下的差异显著性 Represent significant difference at $P < 0.05$, $P < 0.01$, respectively.

3 讨论

通常土壤重金属对作物危害程度并不与土壤中该元素的总浓度相关,而与该元素在土壤中有效态含量有关。在 Tessier 等[5]提出的分组法中,交换态为生物易利用态,碳酸盐态、铁锰氧化物结合态、有机态为中等可利用态,残效态主要为矿物质结合态,属于生物难利用态。由于外源 Cd 是以盐溶液的形式加入土壤,在培养的初期主要是通过静电引力而吸附于土壤胶体表面,因此活性态含量较高。随着时间的延长,Cd 与土壤发生各种反应逐渐向活性较低的形态转化,因此交换态 Cd 含量逐渐降低,而碳酸盐结合态等形态含量逐渐增加。添加秸秆可减少土壤交换态 Cd 随培养时间降低的幅度,而猪粪则可增加其幅度,这主要是由于秸秆对土壤 Cd 起活化作用,增加了交换态 Cd 含量,而猪粪则降低交换态 Cd 含量。

由于碳酸盐和铁锰氧化物结合态是介于活性态和残渣态之间的中等可利用形态,因此在培养初期随着活性态含量的急剧降低而升高。但随着活性态含量趋于稳定,该两种形态又向活性更低的有机质结合态和残渣态转化,于是碳酸盐和铁锰氧化物结合态含量又逐渐降低,而有机质结合态和残渣态含量始终呈增加的趋势。添加有机物后,提高有机质结合态和残渣态 Cd 含量随培养时间延长而增加的幅度则是由于秸秆和猪粪均可增加有机质结合态 Cd 含量。

有机物料对土壤 Cd 形态转化的影响主要是通过土壤 pH 和有机质组分的变化来实现。通常在较高的 pH 情况下,土壤溶液中多价阳离子和氢氧离子的离子积增大,因而生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀的机会增大,这些沉淀增大了土壤对 Cd^{2+} 的吸附力;除此之外,较高的 pH 还可减少 H^+ 与 Cd^{2+} 之间的竞争吸附[15]。因此,当 pH 升高时利于 Cd 由高活性态向低活性态转化。在本研究中,只有当猪粪施入红壤后,可通过增加土壤 pH 而促进交换态 Cd 含量的降低和有机质结合态及残渣态 Cd 含量的增加。这就说明只有当猪粪施入红壤后可通过 pH 的升高来促进交换态 Cd 向有机质结合态和残渣态转化。在其他处理中有机物并未通过 pH 的变化来影响 Cd 形态的转化,这主要与 pH 变化程度有关。有研究表明,土壤 pH 的改变并不一定会造成 Cd 形态的相应改变[16]。这是由于土壤胶体为两性胶体,只有当 pH 小于零点电荷时,胶体表面带正电,产生的专性吸附作用随着产生正电荷的增加而削弱,从而对重金属的吸附能力增加非常缓慢;当 pH 升高到氧化物的零点电荷以上时,胶体表面带负电荷,对重金属的吸附能力必然急剧增加[17]。因此,只有当 pH 的变化达到一定程度时才会对重金属的形态产生显著影响。另外,红壤上各处理交换态 Cd 含量高于潮土也与红壤 pH 低于潮土有关。

秸秆和猪粪对土壤 pH 的影响则主要与有机物料本身的性质有关。秸秆为未腐熟的有机物,进入土壤后,有机物的分解可产生有机酸,从而导致土壤 pH 随着时间的延长而下降;而猪粪为腐熟的有机物料,其 pH 已基本稳定,因此在其施入土壤的整个培养时期 pH 变化不大。另外,由于秸秆和猪粪本身的 pH 均低于潮土而高于红壤(表 1),因此秸秆和猪粪均降低了潮土的 pH 而增加了红壤的 pH。

有机物料对交换态 Cd 的影响还可能与其对土壤有机质的影响有关。土壤中的有机质可通过螯合等作用影响重金属的有效性。而腐殖质作为有机质的主要成分大约占土壤有机质的 60%～80%[18],必然对重金属的有效性有着重要的影响。腐殖质可以分为胡敏素、胡敏酸(HA)、富里酸(FA)3 个组分,其中胡敏酸和富里酸在一定的条件下可以溶解,而且含有大量与金属离子发生反应的功能团,因此对重金属的溶解、迁移及有效性起着重要作用[19-21]。HA 和 FA 均含有大量的功能团,如 $-COOH$、$-OH$、$-C=O$、$-NH_2$、$-SH$ 等。这些功能团使它们能与金属离子和金属水合氧化物发生广泛的反应,不仅可以直接与 Cd 发生络合作用,而且易与粘土、氧化物形成颗粒有机物或有机膜而表现出较大表面和高度的表面活性;能有效地络合金属离子,增强了粘土对重金属的吸附,从而影响 Cd 的有效性[22]。

通常土壤 HA 的分子量大于 FA,且不溶于水,与 Cd 形成的络合物也不溶于水,难以被植物吸收。而 FA 的分子量较小,有较大的可溶性,其溶液的酸性较强,富里酸-金属的络合物稳定性较低,从而导致富里酸-金属络合物在土壤环境中具有较强的迁移能力和较高的生物有效性[23-24]。因此,在本试验中秸秆可通过降低土壤 HA/FA 即增加对 Cd 起活化作用的 FA 相对含量而增加 Cd 由低活性态向交换态转化。而且随着秸秆对 HA/FA 降低影响的减弱,向交换态 Cd 转化的幅度也降低。猪粪则可通过增加 HA/FA 而增加有机质结合态 Cd 等形态的含量,进而降低交换态 Cd 含量。另外,红壤上各处理交换态 Cd 含量高于潮土也与红壤 HA/FA 低于潮土有

关。

秸秆和猪粪对土壤 HA、FA 影响也与有机物本身的性质有关。大量的研究证明,在有机物料的腐解过程中,最初 FA 的形成速度大于 HA,随着时间的延长 FA 转化为 HA[25-26]。未腐熟的秸秆施入土壤,由于其还处于腐解初期,形成较多的 FA,因此降低了土壤的 HA/FA。但随着秸秆的腐熟,FA 逐渐向 HA 转化,秸秆对 HA/FA 的降幅影响减少。而猪粪为腐熟的有机物料,施入土壤后对 HA 的增加幅度大于 FA,因此使土壤 HA/FA 增加。

秸秆对潮土交换态 Cd 含量的增加幅度大于红壤主要与土壤本身的 pH 有关。由于有机物氧化分解的适宜 pH 为 6～8,因此秸秆在潮土中的氧化分解更为强烈,由此引起的对 Cd 活化作用也就更强。猪粪对红壤交换态 Cd 含量的影响大于潮土也与土壤本身的 pH 有关。猪粪可降低潮土 pH,对有机质组分降低交换态 Cd 含量的影响有一定削弱作用;而猪粪可增加红壤 pH,因此对有机质组分降低交换态 Cd 含量的影响有增强作用。

各处理土壤碳酸盐和铁锰氧化物结合态 Cd 含量的增减则与交换态的含量互为消长。当有机物料降低交换态 Cd 含量时,由于交换态 Cd 转化为碳酸盐或铁锰氧化物结合态,因此增加了该两种形态的含量。当有机物料增加交换态 Cd 含量时,由于交换态 Cd 由碳酸盐或铁锰氧化物结合态转化而来,因此降低了该两种形态的含量。其中,秸秆可显著降低铁锰氧化物结合态 Cd 含量还与秸秆进入土壤后进行氧化分解有关。由于秸秆的氧化分解,微生物夺取有机质中所含的氧,同时形成各种各样的还原物质,使氧化铁、锰还原成二价铁锰,与有机质形成络合态亚铁和络合态锰,并释放出其吸附的 Cd,从而使铁锰氧化物态 Cd 含量降低[27]。

总之,本研究为合理利用有机物料降低镉有效性提供了理论依据。但由于实际污染土壤与模拟污染土壤之间有一定差异,因此还需要进一步研究与验证。

参 考 文 献:

[1] Pinto A P, Mota A M, de Varennes A *et al*. Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and ion by sorghum plants [J]. Sci Tot. Environ., 2004, 326: 239-247.

[2] Nakagawa H, Nishijo M. Environmental cadmium exposure, hypertension and cardiovascular risk [J]. J. Cardiovasc Risk, 1996, 3: 11-47.

[3] Ikeda M, Zhang Z W, Miin C S *et al*. Possible effect of environmental cadmium exposure on kidney function in Japanese general population [J]. Int. Arch. Environ. Health, 2000, 73: 15-25.

[4] Alfven T, Jarup L, Elinder C G. Cadmium and lead in blood in relation to low bone mineral density and tubular proteinuria [J]. Eviron. Health Persp., 2002, 110: 699-702.

[5] Tessier A, Compbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal. Chem., 1979, 51(7): 844-850.

[6] Li J X, Yang X E, He Z L *et al*. Fraction of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants [J]. Geoderma, 2007, 141: 174-180.

[7] Narwal R P, Singh B R. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in alum shale soil [J]. Water Air Soil Pollut., 1998, 103: 405-421.

[8] 张大庚,依艳丽,李亮亮,等. 水分和有机物料对土壤锌-镉形态及化学性质的影响[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4):939-944.
Zhang D G, Yi Y L, Li L L *et al*. Effect of water and organic materials on cadmium an zinc forms and chemical properties in compound pollution soils[J]. J. Agro-Environ. Sci., 2006, 25(4): 939-944.

[9] 张亚丽,沈其荣,姜洋. 有机物料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报,2001,38(2):212-218.
Zhang Y L, Shen Q R, Jiang Y. Effect of organic manure on the amelioration of Cd-polluted soil[J]. Acta Pedol. Sin., 2001, 38(2): 212-218.

[10] Ciecko Z, Wyszkowski M, Krajewski W *et al*. Effect of organic matter and liming on the reduction of cadmium uptake from soil by triticale and oilseed rape[J]. Sci. Tot. Environ., 2001, 281: 37-45.

[11] Rotkittikhun P, Chaiyarat R, Kruatrachue M *et al*. Growth and lead accumulation by the grasses Vetiveria zizanioides and Thysanolaena maxima in lead-contaminated soil amended with pig manure and fertilizer: A glasshouse study[J]. Chemosphere, 2007, 66: 45-53.

[12] Kumar G P, Yadav S K, Thawale P R *et al*. Growth of Jatropha curcas on heavy metal contaminated soil amended with industrial wastes and Azotobacter—A greenhouse study [J]. Bioresour. Technol., 2008, 99: 2078-2082.

[13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.
Lu R K. Analysis method of soil agrochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.

[14] 文孝启. 土壤有机质研究法[M]. 北京:农业出版社,1984.
Wen X Q. Research method of soil organic matter [M]. Beijing: Agricultural Press, 1984.

[15] 张会民,徐明岗,吕家珑,等. pH 对土壤及其组分吸附和解吸镉的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报,2005,24:320-324.
Zhang H M, Xu M G, Lu J L *et al*. A review of studies on effect of pH on cadmium sorption and desorption in soil[J]. J. Agro-Environ. Sci., 2005, 24: 320-324.

[16] Karaca A. Effect of organic wastes on the extractability of cadium, copper, nickel, and zinc in soil[J]. Geoderma, 2004, 122: 297-303

[17] 杜彩艳,祖艳群,李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报,2005,20(4):539-543.
Du C Y, Zu Y Q, Li Y. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil [J]. J. Yunnan Agric. Univ., 2005, 20(4):539-543.

[18] 黄昌勇. 土壤学 [M]. 北京:中国农业出版社,2000.
Huang C Y. Soil science [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000.

[19] O'Dell R, Silk W, Green P *et al*. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of Browmus carinatus (Hook and Arn.) [J]. Environ. Pollut, 2007, 148:115-124.

[20] Lagier T, Feuillade G, Matejka G. Interactions between copper and organic macromolecules: determination of conditional complesaction constants [J]. Agronomy, 2000, 20:537-546.

[21] Hofrichter M, Steonbüchel A. Lignin, humic substances and coal [A]. Steinbüchel A: Biopolymers [M]. New York: Wiley Europe-VCH, Weinheim, 2001.

[22] 余桂芬,蒋新,孙磊,等. 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 G F, Jiang X, Sun L *et al*. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils [J]. Acta Ecol. Sin., 2002, 22 (5):770-776.

[23] 白玲玉,陈世宝,华珞,等. 腐植酸与 Cd、Zn 的络合特性研究[J]. 核农学报,2000,14(1):44-48.
Bai L Y, Chen S B, Hua L *et al*. Studies on characteristics of complexation of Cd and Zn with humic acids [J]. Acta Agric. Nucl. Sin., 2000, 14(1):44-48.

[24] Koukal B, Guéguen C, Pardos M *et al*. Influence of humic substance on the toxic effect of cadmium and zinc to the green alga Pseudokirchneriella subcapitata [J]. Chemosphere, 2003, 53:953-961.

[25] 张晋京,窦森. 玉米秸秆分解期间胡敏酸、富里酸动态变化的研究[J]. 土壤通报,2005,36(1):134-136.
Zhang J J, Dou S. Dynamic change of humic and fulvic acid during corn stalk decomposition [J]. Chin. J. Soil Sci., 2005, 36(1):134-136.

[26] Ko H J, Kim K Y, Kim H T *et al*. Evaluation of maturity parameters and heavy metal contents in compost made from animal manure [J]. Waste Mang., 2008, 28:813-820.

[27] 杨景辉. 土壤污染与防治[M]. 北京:科学出版社,1995.
Yang J H. Soil pollution and prevention [M]. Beijing: Science Press, 1995.