

有机物料对土壤的外源铜和镉形态变化的不同影响

陈建斌

(福建省三明市环境监测站, 福建 三明 365000)

摘要: 采用盆栽和连续提取法研究稻草和紫云英对土壤外源铜和镉形态分布的不同影响。研究表明, 添加稻草和紫云英可促进潮土中外源铜逐步向生物有效性较低的紧有机质结合态铜和无定形铁结合态铜转化, 降低铜的生物有效性。但添加有机物料对潮土中外源镉形态的影响完全不同。添加稻草和紫云英, 在分蘖期可减少潮土交换态镉、提高紧有机质结合态和氧化锰结合态镉。但这种作用并不稳定。随着时间的推移, 氧化锰和紧有机质吸附的镉将随着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, 提高镉的生物有效性。铜和镉离子与土壤的固相不同的结合能力导致稻草和紫云英对潮土中外源铜、镉形态的再分配过程的影响不同。

关键词: 有机物料; 铜; 镉; 潮土; 形态; 转化; 生物有效性

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2002)05-0450-03

Effects of Organic Matter on Forms of Added Cu and Cd and their Dynamic Transformation in Soil

CHEN Jian-bin

(Municipal Environmental Monitoring Station of Fujian, Sanming 365000, China)

Abstract: A research was conducted to investigate effects of rice straw and Chinese milk vetch on the forms of added Cu and Cd as well as their dynamic transformation in fluvo-aquic soil employing pot experiment and sequential extraction. The results obtained from the data suggested that rice straw and Chinese milk vetch promote the formation of SOB (strong-organic bound)-Cu and Am (amphora)-Cu and decreased Cu bioavailability. However, the effects of organic matter on the added Cd were totally different. Rice straw and Chinese milk vetch dropped the Ex (exchangeable)-Cd content in tiller stage, while the effects were not permanent. With the elapsing of time, Cd bound by active Mn and strong organic matter was released and transformed into Ex-Cd with the reduction of active Mn and decomposition of strong organic matter. It may be concluded that the different affinities of Cu and Cd to solid phase in soil were resulted in different impacts of organic matter on the forms of add Cu and Cd.

Keywords: rice straw; Chinese milk vetch; fluvo-aquic soil; Cu; Cd; form transformation bioavailability

进入土壤的重金属的生物毒性主要取决于它在土壤中的存在形态。各种有机物料常被作为重金属污染土壤的改良剂, 因为有机物料不仅可能通过改变污染重金属在土壤中的形态分布而降低其生物有效性, 还可以提高土壤的肥力。本文采用盆栽和化学连续浸提法研究稻草和紫云英对土壤外源铜和镉形态分布的不同影响。

1 材料和方法

1.1 供试土壤和有机物料

1.1.1 供试土壤

供试土壤为潮土(取自福州乌龙江边, 冲积母质), 取样深度 20 cm。土壤风干后备用。供试土壤的基本化学性状见表 1。

表 1 供试土壤的基本性状

Table 1 Major properties of the soil tested in the present study						
土壤	pH	粘粒 (<0.002) /g · kg ⁻¹	有机碳 /g · kg ⁻¹	游离铁 /g · kg ⁻¹	全铬 /mg · kg ⁻¹	全铜 /mg · kg ⁻¹
潮土	5.78	138.9	11.4	20.87	1.25	22.15

1.1.2 供试有机物料

供试有机物料为稻草、紫云英。分别取自福建农业大学试验田、闽侯城关。新鲜的稻草、紫云英经洗净、风干, 70 °C 烘干后粉碎, 过 1 mm 筛, 备用。

收稿日期: 2001-10-22; 修订日期: 2001-12-24

作者简介: 陈建斌(1972—), 硕士, 现在福建省三明市环境监测站从事环境监测工作。

1.2 研究方法

1.2.1 盆栽试验

盆栽试验共设 6 个处理:

JKD:潮土 + 镉 JZD:潮 + 紫云英 + 镉

JDD:潮土 + 稻草 + 镉 JKU:潮土 + 铜

JZU:潮土 + 紫云英 + 铜 JDU:潮土 + 稻草 + 铜

各处理均设 4 个重复,在水稻分蘖期和成熟期各取两个重复供形态分析。

每盆加风干土壤 1.2 kg,干有机质加入量为 2%,Cu 和 Cd 的加入量分别为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 风干土。将土壤、有机质及 CuCl_2 和 CdCl_2 溶液搅拌均匀,加水至田间持水量的 60%,搅拌均匀,装盆,室内培养一周后移至盆栽房,加入去离子水和氮磷钾营养液(三要素加入量: $\text{N} = 0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{P} = 0.044 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{K} = 0.125 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),保持 2—3 cm 水层,继续培养一周后插秧(汕优 63,早育秧,秧龄 38 d),每盆两株,整个生育期均用去离子水浇灌,并始终保持 2—3 cm 水层。在水稻分蘖期和成熟期每处理各取两盆进行形态分析。

1.2.2 形态分析

从盆中取出 100 g 新鲜土放入烧杯,调至含水量为 100%,然后用连续提取法测定下列各形态铜或镉的含量:交换态(含水溶态)用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液($\text{pH} = 7.0$)提取;松有机质结合态用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合液($\text{pH} = 9.5$)提取;氧化锰结合态用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ($\text{pH} = 2.0$)提取;紧有机质结合态用浓 H_2O_2 ($\text{pH} = 2.0$)提取;无定形氧化铁结合态用 $0.175 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 + 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 提取($\text{pH} = 3.25$)。

具体分析程序见文献(郑绍建等,1995)。铜、镉的含量用原子吸收分光光度法测定。分析所用器皿均用硝酸浸泡过夜。所有分析两次重复。

2 结果与分析

2.1 土壤中外源铜的形态分布

由表 2 可知,在水稻分蘖期,不加有机物料处理中的外源铜进入潮土后并不会马上形成有效性极低的晶形铁态铜和残余态铜,而主要以其它形态存在,这与自然土壤中铜的分布大不相同。添加有机物料使铜的形态分布发生很大的变化。在添加稻草和紫云英的潮土中,交换态铜远低于没有添加有机物料处理的交换态铜,而有机结合态铜和无定形氧化铁结合态铜含量则明显高于没有添加有机物料处理。这表明在水

表 2 土壤中各形态铜的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Cu contents in various forms in the soil

处理	交换态	松有机质结合态	氧化锰结合态	紧有机质结合态	无定形氧化铁结合态
JKU(分)	27.39	41.90	0.84	22.01	7.30
JDU(分)	14.47	20.37	0.96	47.03	17.77
JZU(分)	0.78	46.56	0.37	34.94	16.07
JKU(成)	18.70	22.49	1.20	30.25	24.41
JDU(成)	1.76	18.34	0.62	50.94	30.41
JZU(成)	4.72	13.7	0.36	44.59	31.34

* (分)表示水稻分蘖期,(成)表示水稻成熟期。

稻分蘖期,稻草和紫云英促使潮土中交换态铜向有机结合态和无定形氧化铁结合态铜转化。

到成熟期,添加有机物料处理的交换态铜仍远低于不添加有机物料处理的交换态铜,这表明整个生育期稻草和紫云英均能够降低潮土中交换态铜的含量和铜的生物有效性。从分蘖期到稻成熟期,各处理中交换铜含量降低或基本保持不变,松结有机态铜含量均降低,紧有机结合态铜和无定形氧化铁结合态铜含量均升高。这表明随着时间的延长,潮土中的部分交换态铜和松有机质结合态铜向活性较低的紧有机质结合态铜和无定形铁结合态铜转化,生物有效性逐渐降低。

2.2 土壤中外源镉的形态分布

表 3 说明,在水稻分蘖期,不加有机物料处理的外源镉在潮土中主要以交换态镉存在。添加稻草和紫云英显著地降低了潮土的交换态镉,提高了稻作红壤和潮土的紧有机质结合态和氧化锰结合态镉。

表 3 土壤中各形态镉的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 Cd contents in various forms in the soil($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

处理	交换态	松有机质结合态	氧化锰结合态	紧有机质结合态	无定形氧化铁结合态
JKD(分)	7.85	0.10	0.40	0.99	ND
JDD(分)	2.00	ND	2.38	4.04	0.35
JZD(分)	5.83	0.08	1.42	2.14	0.02
JKD(成)	4.50	0.71	0.42	2.33	0.78
JDD(成)	7.13	0.89	0.24	2.05	0.04
JZD(成)	8.13	0.44	0.19	1.67	0.05

* (分)表示水稻分蘖期,(成)表示水稻成熟期

到水稻成熟期,添加稻草、紫云英的处理交换态镉均高于没有添加有机物料的对照处理,这表明在水稻成熟期,稻草和紫云英提高土壤中交换态镉的活性。由分蘖期至成熟期,添加稻草和紫云英的盆栽潮土中交换态镉显著提高,氧化锰结合态镉和紧有机质结合态镉显著降低。这表明添加稻草和紫云英在初期

虽可促进氧化锰和紧结有机质对外源镉吸附固定,但这种固定作用并不稳定。随着时间的推移,它们所吸附的镉将随着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,提高镉的生物有效性。

2.3 铜和镉的不同分配特征

以上分析结果表明,稻草和紫云英对潮土中外源铜、镉形态的再分配过程的影响完全不同。在水稻分蘖期,添加稻草和紫云英可降低潮土的交换态外源铜、镉的含量。由分蘖期到成熟期,对铜而言,稻草和紫云英的添加能促进铜向活性较低的紧有机结合态铜和无定形铁结合态铜转化,降低铜的生物有效性;但就镉而言,稻草和紫云英的添加却促使活性较低的紧有机质结合态镉和氧化锰结合态镉向交换态镉转化,提高了潮土中镉的生物有效性。稻草和紫云英对潮土中外源铜和镉的不同影响,主要是由于:①铜几乎是唯一能与土壤有机质的两个或两个以上的有机官能团(主要是羧基、羰基和酚基)形成内配位化合物的金属离子(Murray B. McBride, 1981),故铜与土壤有机质的结合力要远高于镉。②铜的水解能力强于镉。一般认为水解能力越强,越有利于降低水化离子的价数,减少土壤中金属氧化物对金属离子的吸附能障。所以铜与土壤中无定形铁的结合力也强于镉。

3 结论

(1)添加稻草和紫云英可促进潮土中外源铜逐步向生物有效性较低的紧有机质结合态铜和无定形铁结合态铜转化,降低铜的生物有效性。

(2)添加稻草和紫云英,在分蘖期可减少潮土交换态镉。但这种固定作用并不稳定。随着时间的推移,氧化锰和紧有机质吸附的镉将随着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,提高镉的生物有效性。

(3)铜和镉离子与土壤的固相不同的结合能力导致稻草和紫云英对潮土中外源铜、镉形态的再分配过程的影响不同。

(4)以有机物料作为重金属污染土壤的改良剂,必须先弄清土壤的重金属污染类型。

参考文献:

- [1] 郑绍建,胡霁堂,秦怀英. 添加石灰、有机物料对酸性土壤镉活性的影响[J]. 南京农业大学学报,1993,16(2):47-52.
- [2] McBride M b, Tyler LD & Hovde D A. Cadimium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical[J]. *soil science society of America journal*, 1981, 45: 739-744.

(上接第449页)

lator of nickel from New Caledonia[J]. *Science*, 1976, 193: 579-580.

- [8] 张福锁. 植物营养生态生理学和遗传学[M]. 北京:中国科学技术出版社,1993,43.
- [9] 陈英旭,林琦,陆芳. 萝卜根系对环境重金属铅、镉富集的修复作用[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版),2000,26(1):61-66.
- [10] Gambrell R P W H, Patrick Jr. Cu, Zn and Cd availability in a sludge amended soil under controlled Ph and redox potential conditions[A]. In: b. Baryoref et al. (ed.) *Inorganic contaminants in the vadose zone* [C], Springer Verlag. Berlin. 1987.

- [11] Gambrell R P et al. The effects of pH, redox and salinity on metal release from a contaminated sediment[J]. *Water air pollut*, 1991b: 57-58, 359-367.
- [12] 骆永明,蒋先军,赵其国. 重金属污染土壤的植物修复研究[J]. 土壤,2000,(2)全本.
- [13] 乔显亮,骆永明,蒋先军. 污泥土地利用研究[J]. 土壤,2001,(4)全本.
- [14] 杨仁斌,曾清如,周细红. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应[J]. 农业环境保护,2000,19(3):152-155.

欢迎订阅 2003 年度《再生资源研究》

《再生资源研究》是由中华全国供销合作总社主管,中国再生资源开发公司、总社再生资源管理办公室、中国再生资源商业行业协会、总社天津再生资源研究所主办,面向国内外公开发行的综合性技术刊物;主要宣传国家有关再生资源回收利用的方针、政策,介绍国内外再生资源(废旧物资)回收、加工利用、垃圾资源化处理等产业领域新技术、新工艺、新设备,涉及废钢铁、废有色金属、废稀贵金属、废塑料、废橡胶、废化纤、废造纸原料、废电池、废旧家电、垃圾处理、废水处理、清洁生产等诸多方面;国际标准刊号 ISSN1005-7471,国内统一刊号 CN12-1213/N,双月刊,大16开本,定价6元/期,邮发代号6-120,全国各地邮局均可订阅,也可直接向本刊编辑部订阅。

地址:天津市南开区红旗南路247号 邮编:300191 电话:(022)23366071 传真:(022)23610344