

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

吴飞龙^{1,2}, 苏德纯¹

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; 2. 福建省农业科学院农业工程技术研究所, 福建 福州 350003)

摘要:通过温室土培盆栽试验,研究了重金属镉污染土壤上连作油菜及施用堆肥对土壤中镉赋存形态及生物有效性的影响。结果表明:(1)在油菜连作体系下,施用堆肥显著降低油菜地上部镉含量。施用堆肥改变了土壤镉赋存形态,显著降低土壤易溶态和碳酸盐结合态镉含量而增加土壤铁锰氧化物结合态镉含量,从而降低土壤镉的生物有效性。(2)在相同堆肥处理下,种植两茬油菜后的土壤易溶态和碳酸盐结合态镉含量与不种植油菜的处理相比显著降低;而土壤硫化物及有机结合态镉含量较对照有所上升,种植油菜对土壤铁锰氧化物结合态镉和残渣态含量影响不显著,但是不同积累镉能力油菜朱苍花籽和川油 II-93 之间对土壤镉形态的影响差异不显著。

关键词:镉;赋存形态;堆肥;油菜

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)04-0658-05

Phytoavailability and Speciation of Cd in Contaminated Soil After Repeated Croppings of Oilseed Rapes and Amended with Compost

WU Fei-long^{1,2}, SU De-chun¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China; 2. Institute of Agricultural Engineering, Fujian Academy of Agricultural Science, Fuzhou 350003, China)

Abstract: Pot experiments were conducted under greenhouse conditions to investigate Cd speciation and phytoavailability in Cd contaminated soil after repeated croppings of different oilseed rape species and amended with compost. A Cd-accumulator oilseed rape Zhucang Huazi (ZC) and a non-accumulator oilseed rape Chuanyou II-93 (CY) were used in the study. A modified BCR three-step sequential extraction procedure was used to determine Cd speciation in the Cd contaminated soil. The results showed that amended with compost could reduce the phytoavailability of Cd in the contaminated soil. Cd concentrations in shoot tissues of the two oilseed rape cultivars decreased significantly when the soil amended with compost. Addition of compost to soil significantly reduced the concentration of Cd in the exchangeable and weak acid soluble fraction, but concentration of Cd in oxidisable fraction increased significantly. With the same compost amendment rate, Cd concentration in the exchangeable and weak acid soluble fraction decreased significantly after repeated croppings of oilseed rapes in the Cd contaminated soil. However, there were no significant differences in Cd concentrations of reducible fraction and oxidisable fraction between repeated croppings of oilseed rapes or not. No significant difference in Cd speciation was observed in the Cd contaminated soil between repeated croppings of Cd-accumulator oilseed rape Zhucang Huazi (ZC) and non-accumulator oilseed rape Chuanyou II-93 (CY). Hence, repeated croppings of oilseed rape and compost amendment significantly reduced the availability of Cd in contaminated soil.

Keywords: cadmium; speciation; compost; oilseed rape

土壤污染不仅导致土壤质量和生产力的降低,还直接危及到生态安全、食品安全和人体健康^[1]。治理和

修复重金属污染的农田土壤是从农田到餐桌的食品安全体系的首要环节。治理重金属污染土壤的客土法、淋洗法、电化学法、固化法等物理化学方法不仅成本高、操作繁琐,目前难以用于大规模污染农田土壤的改良,而且常常破坏土层结构,降低生物活性,使土壤肥力退化^[2-3]。通过超积累植物提取修复重金属污染土壤是一种有前景的修复技术,但目前也受到修复植

收稿日期:2008-06-25

基金项目:国家科技支撑项目(2006BAD17B04);国家重点基础研究规划(973)项目(2002CB41C8C4)

作者简介:吴飞龙(1982—),男,硕士,主要从事农业环境保护研究。

E-mail: wuf82@yahoo.com.cn

通讯联系人:苏德纯 E-mail: dcsu@cau.edu.cn

物资源、生物量、气候和栽培技术等限制^[3-5],大面积在农田土壤上应用还存在困难。因此,探索新的可行的调控途径降低农田土壤中重金属的含量和降低土壤中重金属的生物有效性仍然是治理和修复重金属污染农田土壤的关键所在。

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。我国油菜种质资源中有些品种为高积累镉油菜^[6],这些油菜具有较强的吸收土壤镉能力。能否通过种植这些积累镉的作物,有效降低土壤中重金属镉的含量和有效性,达到修复土壤和减少后茬作物对镉的吸收有待研究。研究还发现,施用有机肥可以通过改良土壤性状和络合土壤中的重金属,降低土壤重金属的生物有效性^[7-8]。但也有研究发现有机肥对油菜茎叶吸收 Pb 具有较好的抑制作用,却提高了土壤中有效态 Cd、Cu 含量,使油菜体内 Cd、Cu 含量增加^[9]。这可能是由于有机肥对土壤重金属形态产生不同影响而最终影响重金属的生物有效性。本试验通过在重金属镉污染土壤上施用堆肥和连作不同吸镉能力油菜,研究不同积累镉油菜连作和施用堆肥对土壤镉生物有效性及土壤镉赋存形态变化的影响,为修复重金属镉污染土壤,生产安全的农产品提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所使用的土壤采自沈阳张士灌区,土壤质地为砂壤土,土壤基本理化性质如下:pH 5.55,有机碳含量 $16.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,CEC $10.1 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮含量 $1.46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,Olsen-P 含量 $23.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾含量 $129 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤全镉含量 $2.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效镉($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ 提取)含量 $0.190 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试验用的油菜品种是经本课题组的前期试验筛选出来的,分别为高积累镉油菜-朱苍花籽(ZC)和低积累镉油菜-川油 II-93

(CY)。试验用的堆肥的主要原料为鸡粪和秸秆,堆肥的有机碳含量 $146 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮含量 $8.50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,镉含量未检出。

1.2 试验方法

采用温室土培盆栽试验,试验共设 9 个处理(见表 1),每个处理 3 次重复。根据试验处理,把相应量的堆肥,分别与过 2 mm 筛土壤反复混合均匀,同时施入底肥 N: $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土, P_2O_5 : $0.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土, K_2O : $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土,施入形态分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , K_2SO_4 ,每盆装土 1 kg。待油菜出苗后,每盆保留 6 株,油菜生长过程中用自来水浇灌,植株生长 42 d 后收获。油菜收获后,再给土壤施加 N: $0.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土, P_2O_5 : $0.07 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土, K_2O : $0.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土,施入形态分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , K_2SO_4 。追肥后,进行第二茬油菜种植,各处理与第一茬相同,待第二茬油菜出苗后,每盆保留 6 株,油菜生长过程中用自来水浇灌,植株生长 42 d 后收获,同时取土样进行土壤镉形态测定。

表 1 油菜连作试验处理及处理编号

Table 1 Treatments of double cropping oil seed rape and the numbers of treatments

堆肥添加量 (与土壤质量比)	对照 (不种油菜)	种油菜 朱苍花籽	种油菜 川油 II-93
0	CK0	ZC0	CY0
1%	CK1	ZC1	CY1
2%	CK2	ZC2	CY2

1.3 测定项目和方法

油菜收获后,按照微量元素采样和样品制备方法处理植株样,测定样品地上部的干重。油菜地上部样品中镉含量的测定用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 微波消解,原子吸收光谱法测定。用国家标准物质(GBW08510)进行分析质量控制。

土壤中镉的化学形态的分级和提取方法选择 BCR 连续提取方法^[10],具体步骤见表 2,用原子吸收光谱法测定各形态中的镉含量。

表 2 BCR 连续提取方法

Table 2 BCR Sequential Extraction Procedure

步骤	形态	提取操作
1	B1:酸溶态 (易溶态和碳酸盐结合态)	称取 1 g 样品中加入 40 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HOAc}$, $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下振荡 16 h, 3 000 g 下离心 20 min。
2	B2:可还原态 (铁锰氧化物结合态)	在上一步残渣中加入 40 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下振荡 16 h, 3 000 g 下离心 20 min。
3	B3:可氧化态 (硫化物及有机结合态)	向上一步残渣中加入 10 mL H_2O_2 (pH=2~3), 保持室温 1 h; 加热至 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$, 水浴 1 h, 再加 10 mL H_2O_2 , 继续保持在水浴下 1 h, 加 50 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$, $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下振荡 16 h, 3 000 g 下离心 20 min。
4	B4:残渣态	差减法

1.4 数据统计方法

数据统计运用 SAS v8 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 堆肥对油菜吸收镉的影响

2.1.1 堆肥对油菜地上部干物重的影响

表 3 是施用堆肥对油菜地上部干物重的影响。对第一茬油菜来说,不管是朱苍花籽还是川油 II-93 地上部干物重都随着堆肥添加量的增加而增加,而且有机肥添加量为 1% 和 2% 都比对照有显著增加。这是因为堆肥可以为油菜提供养分,促进油菜的生长,堆肥施用量越多,为油菜提供的养分就越多。这与 Dell 等^[1]往重金属污染土壤中施加有机肥显著提高植物地上部干物重的结论是一致的。但是堆肥对第二茬油菜地上部干物重并没有产生影响,各处理之间差异不显著。这是因为由堆肥带入土壤中的大部分养分在第一茬时就被油菜吸收利用完,而导致第二茬各处理的油菜地上部干物重之间差异不显著。

表 3 堆肥对油菜地上部干物重的影响

Table 3 Effects of compost on dry weights of shoot oilseed rapes

堆肥 添加量	第一茬油菜地上部干物重/ g·pot ⁻¹		第二茬油菜地上部干物重/ g·pot ⁻¹	
	ZC	CY	ZC	CY
0	8.61b	10.09b	8.84a	8.91a
1%	9.38a	10.53a	9.12a	9.42a
2%	10.00a	10.82a	8.50a	8.91a

注:同一列中,字母不同者表示在 5% 水平上差异显著。

2.1.2 堆肥对油菜地上部镉含量的影响

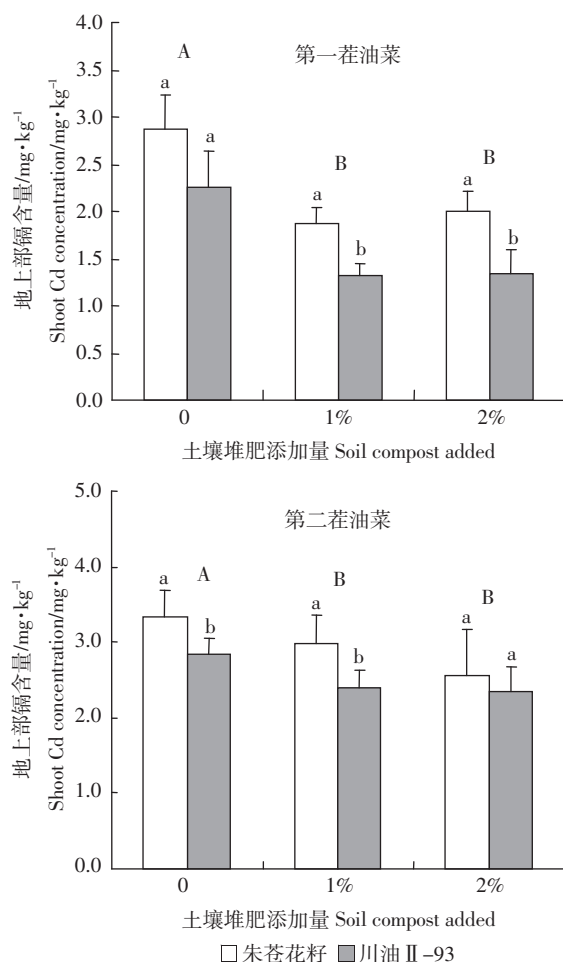
图 1 是油菜连作下堆肥对油菜地上部镉含量的影响。可以看出,施用堆肥不仅对第一茬油菜吸收镉有显著影响,而且对第二茬油菜吸收镉也产生显著差异。随着堆肥添加量的增加,第一茬油菜和第二茬油菜地上部镉含量都有所下降,添加 1% 和 2% 堆肥的处理都较不添加堆肥的处理下降显著,而添加 1% 和 2% 堆肥的处理之间差异不显著。这可能是因为:(1) 稀释作用,堆肥中的养分促进了油菜的生长,油菜的生物量增加而导致植物体内的镉含量下降;(2) 进入土壤中的堆肥造成土壤 pH 值的升高,导致土壤中游离态的镉含量减少,进一步降低油菜对镉的吸收^[12];同时,堆肥中的不溶性的有机质与土壤中的镉形成不溶性的有机-镉复合体,从而降低了镉的生物有效性,抑制了油菜对镉的吸收^[7]。由于从表 3 可知堆肥对第二茬油菜的干物重没有产生显著差异,所以第二茬油

菜地上部镉含量随堆肥添加量而下降是由进入土壤中的堆肥与土壤中的镉发生络合等作用,降低了土壤中重金属镉的生物有效含量造成的,而不是由于稀释作用引起的。这说明堆肥对油菜吸收镉的抑制作用主要是由堆肥降低了土壤镉的生物有效性引起的。

从图 1 中还可以看出,在相同堆肥处理下,朱苍花籽地上部镉含量比川油 II-93 高,除第一茬不施堆肥的处理和第二茬施 2% 堆肥的处理外,其他处理都达到了显著差异。这说明朱苍花籽吸收积累镉能力优于川油 II-93。

2.1.3 油菜对土壤镉的净化率差异

土壤重金属净化率是指植物地上部吸收某种重



不同大写字母表示施用堆肥对油菜地上部镉含量影响差异达 5% 显著水平,不同小写字母表示不同品种油菜地上部镉含量达 5% 差异水平。The different uppercase letters indicates that the effect of compost amendment on Cd concentration of shoot oilseed rapes have significant difference at 5% level. The different lowercase letters indicates that shoot Cd concentration of different cultivars oilseed rapes have significant difference at 5% level.

图 1 施用堆肥对油菜地上部镉含量的影响

Figure 1 Effect of compost on Cd concentration of shoot oilseed rapes

金属的量与土壤中此种重金属总量的百分比,它是植物修复重金属污染土壤的综合指标^[6]。表 4 反映的是油菜地上部对土壤镉的净化率的差异。结果表明,本试验中油菜对土壤镉的净化率较低,第一茬油菜对土壤镉的净化率范围为 0.09%~0.17%,而第二茬油菜的净化率范围为 0.14%~0.19%,第二茬油菜对土壤镉的净化率要高于第一茬油菜。另外,不管是第一茬油菜还是第二茬油菜,在相同堆肥处理下,朱苍花籽地上部对土壤镉的净化率均高于川油 II-93。从表中还可以看出,随着堆肥添加量的增加,油菜镉净化率有所下降。

表 4 油菜地上部对土壤镉的净化率

Table 4 Soil Cd removal rate by oilseed rapeseed shoot

堆肥添加量	品种	第一茬油菜 镉净化率/%	第二茬油菜 镉净化率/%	总净化率/%
0	朱苍花籽	0.17	0.19	0.36
	川油 II-93	0.16	0.17	0.33
	CK	0.12	0.18	0.30
1%	朱苍花籽	0.12	0.18	0.30
	川油 II-93	0.09	0.16	0.25
2%	朱苍花籽	0.13	0.15	0.28
	川油 II-93	0.10	0.14	0.24

2.2 堆肥及油菜连作对土壤镉形态的影响

土壤重金属对环境的影响不仅与其在土壤中的量有关,更取决于其在土壤中的赋存形态。本试验采用的 BCR 连续提取法经证明具有较好的再现性和准确性^[13],它将土壤重金属形态分为易溶态和碳酸盐结合态(B1 态)、铁锰氧化物结合态(B2 态)、硫化物及有机质结合态(B3 态)和残渣态(B4 态),其有效性逐级降低。表 5 是堆肥及油菜生长对土壤镉形态的影响。从表 5 可以看出,土壤 B4 态镉含量所占比重最大,占土壤全镉量的 41%~45%;其次是土壤 B2 态镉,占土壤全镉量的 34%~37%;再次是土壤 B1 态镉,占土壤全镉量的 16%~23%;而土壤 B3 态镉含量最低,仅占土壤全镉量的 2.3%~2.9%。同时从表 5 还可以看出连续种植两茬油菜后土壤中的镉形态发生了一些变化。在相同堆肥处理下,种植两茬油菜后的土壤 B1 态镉含量较不种油菜的处理有显著下降,说明土壤中以 B1 形态存在的镉对油菜来说是有效态。而种植两茬油菜后的土壤 B3 态镉含量较不种油菜的处理有所上升,但是种植油菜对土壤 B2 态和 B4 态镉含量影响不显著。这可能是由于油菜生长过程中吸收了土壤 B1 态镉,同时油菜根系向土壤中分泌有机类物质,这些物质螯合了土壤中的 B1 态镉,降低了土壤

B1 态的镉含量并增加了土壤 B3 态镉含量^[14]。另外,本试验中轮作两种不同积累镉能力油菜朱苍花籽和川油 II-93 对土壤镉形态没有产生显著差异。

表 5 堆肥及油菜对土壤镉形态的影响

Table 5 Effect of compost and oilseed rapeseed growth on soil Cd speciation

堆肥添加量	品种	土壤不同形态 Cd 含量/mg·kg ⁻¹			
		B1	B2	B3	B4
0	朱苍花籽	0.51b ¹	0.95a	0.078a	1.17a
	川油 II-93	0.50b	0.96a	0.076a	1.16a
	CK	0.63a	0.94a	0.066a	1.11a
1%	朱苍花籽	0.46b	1.01a	0.070a	1.17a
	川油 II-93	0.47b	0.99a	0.076a	1.18a
	CK	0.55a	1.01a	0.068a	1.12a
2%	朱苍花籽	0.45a	1.01a	0.076ab	1.17a
	川油 II-93	0.48a	1.03a	0.081a	1.12a
	CK	0.51a	1.04a	0.064b	1.15a
显著性检验堆肥		**2	**	ns	ns

1)同一堆肥添加量下,种植不同品种油菜及不种植油菜之间进行比较,不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

2)**表示差异达 1%显著,ns 表示差异不显著。

在施用堆肥对土壤镉形态变化的影响进行的显著性检验中发现,施用堆肥对土壤 B1 态和 B2 态镉含量的影响达到极显著水平,而对土壤 B3 态和 B4 态镉含量的影响不显著,说明增施堆肥可以通过吸附作用等途径降低土壤 B1 态镉含量而增加土壤 B2 态镉含量,降低土壤镉的生物有效性。张亚丽等^[8]认为施用有机肥使 pH 值升高,土壤胶体负电荷增加, H^+ 竞争作用减弱,作为土壤吸附重金属的主要载体如有机质、铁锰氧化物等与重金属结合更牢固,从而造成土壤重金属有效性降低。

3 结论

(1)在重金属镉污染土壤上油菜连作体系下,施用堆肥显著降低油菜地上部镉含量。

(2)施用堆肥改变了土壤镉赋存形态,显著降低土壤易溶态和碳酸盐结合态镉含量而增加土壤铁锰氧化物结合态镉含量,从而降低土壤镉的生物有效性。

(3)连作两茬油菜后,土壤镉赋存形态发生了显著变化。在相同堆肥处理下,种植两茬油菜后的土壤易溶态和碳酸盐结合态镉含量与不种植油菜的处理相比下降显著;而土壤硫化物及有机结合态镉含量较对照有所上升,但是种植油菜对土壤铁锰氧化物结合

态和残渣态镉含量影响不显著。不同积累镉能力油菜(朱苍花籽和川油Ⅱ-93)之间对土壤镉赋存形态的影响差异也不显著。

参考文献:

- [1] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染退化状况及防治对策[J]. 土壤, 2006, 38(5): 505-508.
LUO Yong-ming, TENG Ying. Status of soil pollution degradation and countermeasures in China[J]. *Soils*, 2006, 38(5): 505-508.
- [2] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using residue; biological effects[J]. *Environ Pollut*, 2002, 118: 445-452.
- [3] Ebbs S D, Lasat M M, Brady D J, et al. Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil[J]. *J Environ Qual*, 1997, 126(5): 1424-1430.
- [4] Brown S L, Chaney R L, Angle J S, et al. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *thlaspi caerulescens* and metal tolerant *silene vulgaris* grown on sludge-amended soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(6): 1581-1585.
- [5] Kirkham M B. Cadmium in plants on polluted soils; effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments[J]. *Geoderma*, 2006, 137: 19-32.
- [6] 苏德纯, 黄焕忠. 油菜作为超积累植物修复镉污染土壤的潜力[J]. 中国环境科学, 2002, 22(1): 48-51.
SU De-chun, HUANG Huan-zhong. The phytoremediation potential of oilseed rape (*B. juncea*) as a hyperaccumulator for cadmium contaminated soil[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(1): 48-51.
- [7] Sauve S, Mc Bride M, Hendershot W. Soil solution speciation of lead (Ⅱ): effects of organic matter and pH[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, 62(3): 618-621.
- [8] 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-polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 212-218.
- [9] 吕建波, 徐应明, 贾堤, 等. 两种改性剂对油菜吸收 Cd、Pb 和 Cu 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊): 5-8.
LV Jian-bo, XU Ying-ming, JIA Di, et al. Effects of two modifiers on absorption of Cd, Pb and Cu in cole[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Supplement): 5-8.
- [10] Rauret G, Lopez-Sanchez 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]. *J Environ Monit*, 1999(1): 57-61.
- [11] Dell R O, Silk W, Green P, et al. Compost amendment of Cu, Zn mine-spoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.) [J]. *Environ Pollut*, 2007, 148(1): 115-124.
- [12] Iretskaya S N, Chien S H. Comparison of cadmium uptake by five different food grain crops grown on three soils of varying pH[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1999, 30(3&4): 441-448.
- [13] Jeffrey R B, Irene J H, Patricia C. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland[J]. *Sci Total Environ*, 2005, 337(1-3): 191-205.
- [14] Wang Z W, Shan X Q, Zhang S Z. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1163-1171.