

硅藻土有机肥对 Cd-Zn 复合污染土壤重金属形态和有效性的影响

林 汲, 程 琛, 韩明强, 李松兴, 马晓蕊*, 李 延*

(福建农林大学资源与环境学院, 福建 福州 350002)

摘要:通过室内土壤培养试验研究硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤重金属形态和有效性的影响。结果表明,添加硅藻土有机肥可提高 Cd、Zn 复合污染土壤的 pH 值,降低土壤有效态 Cd、Zn 的含量。硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤 Cd、Zn 形态有明显的影响,表现为明显降低土壤交换态、松结有机态 Cd、Zn 含量,提高紧结有机态和残渣态 Cd、Zn 含量。相关分析表明,土壤交换态、松结有机态 Cd、Zn 的含量与土壤有效态 Cd、Zn 的含量均呈极显著相关,氧化锰结合态 Cd 与土壤有效态 Cd 含量显著相关。硅藻土有机肥用量(土壤重量的 5%和 10%)对土壤有效态 Cd、Zn 和不同形态 Cd、Zn 含量无显著差异。

关键词:Cd-Zn 复合污染;硅藻土有机肥;形态;有效性

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2014)04-0366-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0155

Effects of Diatomite Organic Fertilizer on Cd and Zn Forms and Availability of Cd-Zn Polluted Soil

LIN Ji, CHENG Chen, HAN Ming-qiang, LI Song-xing, MA Xiao-ru^{*}, LI Yan^{*}

(College of Resources and Environmental Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: An indoor soil cultivation experiment was carried out to study the effects of diatomite organic fertilizer on the forms and the availability of Cd, Zn in soil. The results showed that the soil pH increased, the soil available Cd and Zn reduced after diatomite organic fertilizer application in contaminated soil. Diatomite organic fertilizer application decreased the contents of exchangeable form and weakly-bound-to-organic form of Cd and Zn significantly, but increased the contents of strongly-bound-to-organic form and residual form of Cd and Zn in contaminated soil. Statistics analysis showed that the contents of exchangeable and weakly-bound-to-organic form of Cd and Zn had highly significant relation to the content of soil available Cd and Zn ($P < 0.01$). The contents of Mn oxide-occluded Cd had significant relation to the content of soil available Cd ($P < 0.05$). Comparing the treatments of diatomite organic fertilizer with the rate of 5% and 10% soil weight, there was no significant difference in soil pH, the contents of soil available Cd, Zn and the forms of Cd, Zn.

Keywords: Cd-Zn polluted soil; diatomite organic fertilizer; forms; availability

目前,众多国家已将重金属污染列为环境优先污染物,据估计,我国受重金属污染的耕地约占总耕地面积的 10%以上^[1],土壤重金属污染与修复研究受到广泛的关注。重金属污染土壤的修复方法有工程技术措施、物理修复技术、化学修复技术、生物修复技术以及农业生态修复技术^[2]。化学修复技术是基于重金属的土壤化学行为,通过添加改良剂调节土壤理化性质

以及对重金属的吸附、沉淀、络合等一系列物理化学作用,降低重金属的生物有效性,达到修复重金属污染土壤的目的^[3]。近年来,化学修复技术因其处理成本低廉、效果快速、操作简单和不影响农作物生产等优点而受到广泛的关注,被认为是土壤重金属污染修复最有效的方法之一^[1]。重金属生物毒性不仅取决于其总量,更大程度上由其形态分布所决定^[4]。土壤重金属的形态直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环^[5],对研究重金属的环境效应及重金属污染土壤的治理修复具有重要意义。

硅藻土是由硅藻遗骸沉积后形成的生物硅质岩,具有孔隙度高、内外表面积大、吸附能力强等特点^[6],被广泛用作助滤剂应用于啤酒、葡萄酒、果汁等的生

收稿日期:2014-06-10

基金项目:福建省自然科学基金项目“畜禽粪便中重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移和富集”(2008J0046);福建省大学生创新项目

作者简介:林 汲(1989—),男,福州人,硕士研究生,主要从事废弃物资源化利用研究。E-mail: 501256397@qq.com

*通信作者:马晓蕊 E-mail: mxrxiao4750@126.com

李 延 E-mail: fauliyang@163.com

产。硅藻土作为助滤剂使用后,其表面吸附着各种有机物质而成为硅藻土泥,助滤作用下降只能废弃,我国每年都有大量的废弃硅藻土被随意丢弃而造成环境的污染。将废弃硅藻土和生产食用菌的下脚料——废菌棒经高温好氧发酵生产硅藻土有机肥,把硅藻土有机肥作为重金属污染土壤的改良剂,是废弃硅藻土和废菌棒资源化利用的途径之一。目前,有关改良剂对单一重金属污染修复的研究较多,而对重金属复合污染修复的研究较少^[7]。Cd、Zn 的化学性质相似,在自然界中总是伴生、伴存,因而容易造成复合污染^[8-9]。本研究采用室内培养实验,研究硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤有效态重金属含量和形态的影响,旨在为重金属复合污染土壤修复和废弃硅藻土的资源化利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

供试菜地土壤的基本理化性状是:pH5.0、有机质 34.7 g·kg⁻¹、全 N 1.4 g·kg⁻¹、碱解 N 176 mg·kg⁻¹、有效 P 11 mg·kg⁻¹、速效 K 92 mg·kg⁻¹、全 Cd 0.12 mg·kg⁻¹、有效态 Cd 0.032 mg·kg⁻¹、全 Zn 72 mg·kg⁻¹、有效态 Zn 9.5 mg·kg⁻¹。硅藻土有机肥采用废弃硅藻土和废菌棒按重量比 3:2,经调节堆体 pH 值、添加发酵菌剂后充分发酵而制成的,其基本理化性质是:pH6.8,有机质 333 g·kg⁻¹、全 N 16.0 g·kg⁻¹、全 P 8.9 g·kg⁻¹、全 K 9.2 g·kg⁻¹、全 Cd 0.84 mg·kg⁻¹、有效态 Cd 0.38 mg·kg⁻¹、全 Zn 69.5 mg·kg⁻¹、有效态 Zn 36.1 mg·kg⁻¹。

通过添加外源 Cd、Zn 制备 Cd、Zn 复合污染土壤,外源 Cd、Zn 来源于分析纯 Cd(NO₃)₂·4H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cd、Zn 各设 2 个添加浓度: Cd₁、Cd₂ 分别为 0.5 mg·kg⁻¹ 土和 1 mg·kg⁻¹ 土; Zn₁、Zn₂ 分别为 250 mg·kg⁻¹ 土和 500 mg·kg⁻¹ 土。在前期预备试验的基础上,设置 2 个硅藻土有机肥用量,分别为土壤重量的 5% 和 10%。试验设 7 个处理:(1)对照(不添加重金属、不施用硅藻土有机肥,处理代号 CK);(2)Cd₁+Zn₁ (处理代号 M₁);(3)Cd₁Zn₁+5%硅藻土有机肥(处理代号 M₁+D₅);(4)Cd₁Zn₁+10%硅藻土有机肥(处理代号 M₁+D₁₀);(5)Cd₂+Zn₂ (处理代号 M₂);(6)Cd₂Zn₂+5%硅藻土有机肥(处理代号 M₂+D₅);(7)Cd₂Zn₂+10%硅藻土有机肥(处理代号 M₂+D₁₀),重复 12 次。将 500 g 过 1 mm 筛网的土壤与硅藻土有机肥、Cd(NO₃)₂·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O 充分混匀后装入玻璃烧杯中,用去离子水调节土壤水分至田间持水量的 70%,用打有小孔

的保鲜膜封口后,将烧杯置于(25±1)℃的恒温培养箱中,每隔 2 d 用去离子水补充土壤水分,在试验开始时(0 d)和培养第 15、30、60 d 采集土壤样品。

1.2 测试项目及方法

pH 值用电位法(水土比 2.5:1);有机质用重铬酸钾容量法-外加热法测定;全 N、碱解 N、有效 P、速效 K 测定参见文献[10];土壤全 Cd、Zn 用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消煮,原子吸收分光光度法测定;土壤有效态 Cd、Zn 用 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 浸提,原子吸收法测定^[11]。

土壤 Cd、Zn 形态的测定参考 Tessier 等^[12]的连续提取法并加以修正,提取剂与提取条件为:(1)交换态(包括水溶态):1 mol·L⁻¹ MgCl₂ (pH 7),水土比 4:1, 25℃振荡 2 h,离心,残留土样用少量去离子水水洗,作下步形态提取用;(2)松散有机态:0.1 mol·L⁻¹ Na₄P₂O₇ 加 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ (pH 9.5),水土比 10:1, 25℃振荡 2 h,离心,残留土样用少量去离子水水洗,作下步形态提取用;(3)氧化锰结合态:0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl (pH 2.0),水土比 10:1, 25℃振荡 30 min,离心,残留土样用少量去离子水水洗,作下步形态提取用;(4)紧结有机态:上一级残留土样加少量去离子水分散土样,用酸化 H₂O₂ 10 mL, 85℃水浴加热近干,其间不断摇动,冷却后,再处理 1 次,然后用 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ 提取(同交换态);(5)残留态:采用差减法,用全量减去上述各形态之和。各形态 Cd、Zn 含量用石墨炉原子分光光度计测定。

1.3 统计分析方法

采用 DPS 及 Excel 软件进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤 pH 值的影响

由表 1 可知,与 CK 相比, M₁、M₂ 处理的土壤 pH 值均有显著或极显著的降低,以培养第 60 d 为例, M₁、M₂ 的 pH 值分别较 CK 下降 0.63、0.41 个单位,差异均达极显著,这与楼玉兰^[13]的土壤培养试验结果相似,即添加硝酸钠可降低青紫泥和小粉土的土壤 pH 值。其原因可能是,施用氮肥提高了土壤过氧化氢酶、蛋白酶活性^[14],促进土壤有机质降解释放出 NH₄⁺-N,而 NH₄⁺-N 的硝化作用会降低土壤的 pH 值。施用硅藻土有机肥可极显著提高土壤的 pH 值,培养第 60 d 的 M₁+D₅、M₁+D₁₀ 和 M₂+D₅、M₂+D₁₀ 处理分别比 M₁、M₂ 提高了 2.44、2.11 和 1.83、1.58 个单位。除培养第 0 d

表 1 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤 pH 值的影响
Table 1 Effects of diatomite organic fertilizer on pH of Cd-Zn polluted soil

| 处理 | 培养时间 /d | | | |
|---------------------------------|---------|----------|---------|----------|
| | 0 | 15 | 30 | 60 |
| CK | 4.62dD | 5.08dC | 5.06dC | 5.05cC |
| M ₁ | 4.34eE | 4.66eD | 4.90eC | 4.42dD |
| M ₁ +D ₅ | 6.29bB | 6.65abAB | 7.00aA | 6.86aA |
| M ₁ +D ₁₀ | 6.64aA | 6.72aA | 6.96aA | 6.53abAB |
| M ₂ | 4.44eDE | 4.65eD | 4.81eC | 4.64dCD |
| M ₂ +D ₅ | 6.00cC | 6.50bcB | 6.74bAB | 6.47abAB |
| M ₂ +D ₁₀ | 6.05cC | 6.46cB | 6.48cB | 6.22bB |

注：同一列英文大、小写字母不同分别表示处理间差异达极显著 ($P < 0.01$) 或显著水平 ($P < 0.05$)。下同。

Note: The data of the same column followed by different small and capital letters indicated difference at 0.05 and 0.01 levels, respectively. The same below.

和第 30 d 外,不同硅藻土有机肥用量的土壤 pH 值差异不显著。

2.2 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤重金属形态的影响

2.2.1 Cd 形态

外源 Cd、Zn 的加入使得土壤交换态、松结有机态、氧化锰结合态、紧结有机态和残渣态 Cd 含量均较 CK 有明显的提高,并且其增加量随外源 Cd、Zn 用量的增加而提高,其中尤以交换态 Cd 增加最多(表 2)。除培养第 0 d 外,施用硅藻土有机肥可明显降低交换态、松结有机态 Cd 的含量,而紧结有机态、残渣态 Cd 含量明显提高。与 M₁ 处理相比较,培养第 60 d 的 M₁+D₅、M₁+D₁₀ 处理交换态 Cd 与松结有机态 Cd 分别降低了 38.0%、38.0%和 45.4%、54.5%,紧结有机态、残渣态 Cd 含量分别提高了 37.9%、5.3%和 216.7%、

表 2 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤 Cd 形态的影响(mg·kg⁻¹)

Table 2 Effects of diatomite organic fertilizer on Cd forms of Cd-Zn polluted soil (mg·kg⁻¹)

| 培养时间 /d | 处理 | 交换态 | 松结有机态 | 氧化锰结合态 | 紧结有机态 | 残渣态 |
|---------|---------------------------------|--------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------|
| 0 | CK | 0.02cC | 0.26 × 10 ⁻³ bA | 0.02 × 10 ⁻² dD | 0.10 × 10 ⁻² dE | 0.09fF |
| | M ₁ | 0.41bB | 0.24 × 10 ⁻³ bA | 0.12 × 10 ⁻² cdCD | 0.96 × 10 ⁻² cD | 0.22dD |
| | M ₁ +D ₅ | 0.44bB | 0.79 × 10 ⁻² abA | 0.1 × 10 ⁻² dCD | 1.72 × 10 ⁻³ bBC | 0.25cC |
| | M ₁ +D ₁₀ | 0.36bB | 0.67 × 10 ⁻² abA | 0.08 × 10 ⁻² dCD | 1.21 × 10 ⁻² cCD | 0.34aA |
| | M ₂ | 0.91aA | 1.20 × 10 ⁻² aA | 0.51 × 10 ⁻² aA | 2.51 × 10 ⁻² aA | 0.17eE |
| | M ₂ +D ₅ | 0.87aA | 0.51 × 10 ⁻² abA | 0.21 × 10 ⁻² cBC | 2.03 × 10 ⁻² abAB | 0.31bB |
| | M ₂ +D ₁₀ | 0.89aA | 0.56 × 10 ⁻² abA | 0.33 × 10 ⁻² bB | 2.26 × 10 ⁻² aAB | 0.31bB |
| 15 | CK | 0.06fF | 0.19 × 10 ⁻² bcBC | 0.02 × 10 ⁻² eD | 0.05 × 10 ⁻² dD | 0.06dD |
| | M ₁ | 0.43dD | 0.32 × 10 ⁻² aA | 0.11 × 10 ⁻² cC | 0.72 × 10 ⁻² cC | 0.20cC |
| | M ₁ +D ₅ | 0.32eE | 0.28 × 10 ⁻² abAB | 0.10 × 10 ⁻² cdC | 1.10 × 10 ⁻² bC | 0.38bB |
| | M ₁ +D ₁₀ | 0.32eE | 0.12 × 10 ⁻² cC | 0.08 × 10 ⁻² dC | 0.96 × 10 ⁻² cC | 0.39bB |
| | M ₂ | 0.91aA | 0.16 × 10 ⁻² cBC | 0.12 × 10 ⁻² cC | 1.33 × 10 ⁻³ bBC | 0.20cC |
| | M ₂ +D ₅ | 0.80bB | 0.12 × 10 ⁻² cC | 0.19 × 10 ⁻² bB | 1.94 × 10 ⁻² aA | 0.39bB |
| | M ₂ +D ₁₀ | 0.63cC | 0.17 × 10 ⁻² cBC | 0.24 × 10 ⁻² aA | 1.87 × 10 ⁻² aAB | 0.58aA |
| 30 | CK | 0.03eE | 0.12 × 10 ⁻² bA | 0.03 × 10 ⁻² eE | 0.05 × 10 ⁻² dD | 0.09gG |
| | M ₁ | 0.44cC | 0.20 × 10 ⁻² abA | 0.11 × 10 ⁻² cdDE | 0.86 × 10 ⁻² cC | 0.19fF |
| | M ₁ +D ₅ | 0.32dD | 0.19 × 10 ⁻² abA | 0.10 × 10 ⁻² dDE | 1.21 × 10 ⁻² bC | 0.37 dD |
| | M ₁ +D ₁₀ | 0.23dD | 0.10 × 10 ⁻² bA | 0.17 × 10 ⁻² cCD | 0.92 × 10 ⁻² cC | 0.76aA |
| | M ₂ | 0.86aA | 0.29 × 10 ⁻² aA | 0.28 × 10 ⁻² abAB | 1.55 × 10 ⁻³ bBC | 0.24eE |
| | M ₂ +D ₅ | 0.67bB | 0.12 × 10 ⁻² bA | 0.25 × 10 ⁻² bBC | 2.27 × 10 ⁻² aA | 0.52cC |
| | M ₂ +D ₁₀ | 0.65bB | 0.14 × 10 ⁻² bA | 0.34 × 10 ⁻² aA | 2.24 × 10 ⁻² aAB | 0.55bB |
| 60 | CK | 0.06eE | 0.18 × 10 ⁻² abcAB | 0.02 × 10 ⁻² eD | 0.08 × 10 ⁻² eD | 0.05gG |
| | M ₁ | 0.50cC | 0.22 × 10 ⁻² abAB | 0.11 × 10 ⁻² cdC | 1.32 × 10 ⁻² dC | 0.12fF |
| | M ₁ +D ₅ | 0.31dD | 0.12 × 10 ⁻² cdAB | 0.13 × 10 ⁻² cdC | 1.82 × 10 ⁻² bC | 0.38dD |
| | M ₁ +D ₁₀ | 0.31dD | 0.10 × 10 ⁻² cdAB | 0.11 × 10 ⁻² cdC | 1.39 × 10 ⁻² cdC | 0.39cC |
| | M ₂ | 0.96aA | 0.28 × 10 ⁻² aA | 0.17 × 10 ⁻² cBC | 1.55 × 10 ⁻² cdBC | 0.14eE |
| | M ₂ +D ₅ | 0.70bB | 0.06 × 10 ⁻² eC | 0.29 × 10 ⁻² bB | 2.69 × 10 ⁻² aA | 0.49bB |
| | M ₂ +D ₁₀ | 0.65bB | 0.04 × 10 ⁻² eC | 0.64 × 10 ⁻² aA | 2.13 × 10 ⁻² bAB | 0.56aA |

225.0%。M₂+D₅、M₂+D₁₀ 处理交换态 Cd 与松结有机态 Cd 分别较 M₂ 降低了 27.1%、32.3%和 78.6%、85.7%，紧结有机态、残渣态 Cd 含量分别提高了 73.5%、37.4%和 250.0%、300.0%，差异均达显著或极显著水平。

2.2.2 Zn 形态

从表 3 中可以看出,土壤中交换态、松结有机态、氧化锰结合态、紧结有机态和残渣态 Zn 含量均随外源 Cd、Zn 用量的提高而增加,其中交换态 Zn 的增加量尤为明显。施用硅藻土有机肥可明显降低交换态、松结有机态 Zn 的含量,而紧结有机态、残渣态 Zn 含量明显提高,除培养第 0 d 外,氧化锰结合态 Zn 有增加的趋势。与 M₁ 处理相比较,培养第 60 d 的 M₁+D₅、M₁+D₁₀ 处理交换态 Zn 与松结有机态 Zn 分别降低了 87.0%、88.3%和 6.9%、12.5%,紧结有机态、残渣态 Zn 含量分别提高了 71.5%、65.4%和 60.5%、61.1%。M₂+D₅、

M₂+D₁₀ 交换态 Zn 与松结有机态 Zn 分别较 M₂ 降低了 77.5%、77.0%和 62.9%、64.5%,紧结有机态、残渣态 Zn 含量分别提高了 72.3%、74.8%和 43.8%、44.2%,差异均达极显著水平。

2.3 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤有效态重金属含量的影响

2.3.1 有效态 Cd

试验结果表明(表 4),与 CK 相比,外源 Cd、Zn 极显著提高了处理 M₁、M₂ 土壤中有效态 Cd 的含量,添加硅藻土有机肥能显著降低受污染土壤中有效态 Cd 的含量,培养第 60 d 的处理 M₁+D₅、M₁+D₁₀ 的有效态 Cd 较 M₁ 分别减少了 83.3%、86.8%,M₂+D₅、M₂+D₁₀ 的有效态 Cd 则较 M₂ 分别减少了 68.2%、69.3%,差异均达到显著水平。除培养第 0 d 外,不同硅藻土有机肥用量的有效态 Cd 含量差异不显著。

表 3 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤 Zn 形态的影响(mg·kg⁻¹)
Table 3 Effects of diatomite organic fertilizer on Zn forms of Cd-Zn polluted soil (mg·kg⁻¹)

| 培养时间/d | 处理 | 交换态 | 松结有机态 | 氧化锰结合态 | 紧结有机态 | 残渣态 |
|--------|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | CK | 7.51fF | 2.32gG | 0.13eE | 4.27eD | 57.96gG |
| | M ₁ | 66.85bB | 5.21eE | 0.66dD | 21.25dC | 77.36eE |
| | M ₁ +D ₅ | 47.78dD | 6.00dD | 1.69bB | 45.02bB | 74.33fF |
| | M ₁ +D ₁₀ | 29.79eE | 4.63fF | 1.40cC | 40.62cB | 96.27aA |
| | M ₂ | 80.28aA | 11.44aA | 1.42cC | 45.43bB | 84.96cC |
| | M ₂ +D ₅ | 67.95bB | 9.62bB | 2.58aA | 61.97aA | 78.22dD |
| | M ₂ +D ₁₀ | 59.98cC | 8.30cC | 2.62aA | 62.82aA | 85.85bB |
| 15 | CK | 7.76gF | 2.41gG | 0.12gG | 4.55fF | 57.34gG |
| | M ₁ | 66.4bB | 4.73eE | 0.85fF | 22.45eE | 76.90fF |
| | M ₁ +D ₅ | 27.42eD | 4.75dD | 1.47dD | 48.03bB | 93.16eE |
| | M ₁ +D ₁₀ | 20.77fE | 4.09fF | 1.32eE | 40.88cC | 105.65aA |
| | M ₂ | 76.65aA | 11.12aA | 1.50cC | 36.61dD | 97.65dD |
| | M ₂ +D ₅ | 51.92cC | 6.53bB | 2.94aA | 60.67aA | 98.28cC |
| | M ₂ +D ₁₀ | 47.82dC | 5.65cC | 2.63bB | 58.17aA | 105.27bB |
| 30 | CK | 8.14dD | 2.32gG | 0.17gG | 5.38gG | 56.16gG |
| | M ₁ | 64.98bB | 3.43eE | 1.79fF | 23.56fF | 77.56fF |
| | M ₁ +D ₅ | 17.57cC | 3.28fF | 4.95bB | 42.09cC | 106.93dD |
| | M ₁ +D ₁₀ | 8.01dD | 3.65dD | 4.39cC | 33.66dD | 122.99cC |
| | M ₂ | 81.79aA | 11.14aA | 5.01aA | 30.91eE | 94.68eE |
| | M ₂ +D ₅ | 21.78cC | 5.67bB | 3.16dD | 57.87aA | 131.85bB |
| | M ₂ +D ₁₀ | 19.64cC | 4.61cC | 2.91eE | 51.39bB | 141.01aA |
| 60 | CK | 8.04dD | 2.15fF | 0.09gG | 3.73gG | 58.17gG |
| | M ₁ | 68.52bB | 3.93cC | 3.13fF | 21.41fF | 74.33fF |
| | M ₁ +D ₅ | 8.91dD | 3.66dD | 6.26dD | 36.70cC | 119.30dD |
| | M ₁ +D ₁₀ | 8.02dD | 3.44eE | 6.07eE | 35.41dD | 119.78cC |
| | M ₂ | 82.71aA | 11.07aA | 6.57cC | 29.55eE | 93.64eE |
| | M ₂ +D ₅ | 18.62cC | 4.11bB | 12.05aA | 50.92bB | 134.64bB |
| | M ₂ +D ₁₀ | 19.05cC | 3.93cC | 9.89bB | 51.64aA | 135.05aA |

表 4 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤有效态 Cd 含量的影响(mg·kg⁻¹)
Table 4 Effects of diatomite organic fertilizer on available Cd content of Cd-Zn polluted soil (mg·kg⁻¹)

| 培养时间/d | CK | M ₁ | M ₁ +D ₅ | M ₁ +D ₁₀ | M ₂ | M ₂ +D ₅ | M ₂ +D ₁₀ |
|--------|---------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 0.032gF | 0.323bB | 0.114eE | 0.063fF | 0.601aA | 0.284cC | 0.218dD |
| 15 | 0.027eD | 0.323bB | 0.050eD | 0.041eD | 0.592aA | 0.163cC | 0.126dC |
| 30 | 0.025dD | 0.294bB | 0.043dD | 0.033dD | 0.575aA | 0.144cC | 0.121cC |
| 60 | 0.026dD | 0.228bB | 0.038dD | 0.030dD | 0.534aA | 0.170cC | 0.164cC |

注:同一行英文大、小写字母不同分别表示处理间差异达极显著($P<0.01$)或显著水平($P<0.05$)。下同。

Note: The data of the same row followed by different small and capital letters indicated difference at 0.05 and 0.01 levels, respectively. The same below.

2.3.2 有效态 Zn

与 CK 相比(表 5), M₁、M₂ 处理的土壤有效态 Zn 含量极显著增加,而添加硅藻土有机肥能显著降低土壤有效态 Zn 含量,与 M₁、M₂ 处理相比较,培养第 60 d 的 M₁+D₅、M₁+D₁₀ 和 M₂+D₅、M₂+D₁₀ 的有效态 Zn 含量分别降低 94.6%、88.9%和 85.8%、83.1%,差异均达极显著水平。除培养第 0 d 外,不同硅藻土有机肥用量的有效态 Zn 含量差异不显著。

3 讨论

施用硅藻土有机肥可提高 Cd、Zn 复合污染土壤的 pH 值(表 1),已有研究表明,pH 值是影响土壤重金属生物有效性的重要因子,土壤 pH 值升高会增强土壤胶体对金属离子的吸附能力,使土壤溶液中有效态重金属离子的数量减少,从而降低植物对重金属的吸收^[4]。相关分析表明,土壤有效态 Cd、Zn 的含量均与土壤 pH 值存在极显著的负相关,相关方程是: y (土壤有效态 Cd)=-3.150 5x(土壤 pH)+6.362 4($r=-0.61^{**}$, $n=28$), y (土壤有效态 Zn)=-0.005 2x(土壤 pH)+6.288 2($r=-0.63^{**}$, $n=26$),说明土壤 pH 值提高是硅藻土有机肥降低 Cd、Zn 复合污染土壤有效态 Cd、Zn 含量,减少重金属生物有效性的重要原因。

重金属污染土壤修复的化学改良剂法是通过改变土壤重金属的形态来降低其生物有效性,本研究结果显示,添加硅藻土有机肥可明显降低 Cd、Zn 复合污染土壤的交换态、松结有机态 Cd、Zn 含量,提高

紧结有机态和残渣态 Cd、Zn 的含量(表 2,表 3),土壤不同形态 Cd、Zn 含量与土壤有效态 Cd、Zn 含量的相关分析结果表明,土壤紧结有机态、残渣态 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量之间的相关不显著,而交换态、松结有机态、氧化锰结合态 Cd 与土壤有效态 Cd 含量相关极显著或显著,相关方程分别是: y (交换态 Cd)=1.186 8x(有效态 Cd)+0.274 1($r=0.75^{**}$, $n=26$), y (松结有机态 Cd)=0.005 2x(有效态 Cd)+0.001 8($r=0.37^{*}$, $n=26$), y (氧化锰结合态 Cd)=0.002 9x(有效态 Cd)+0.001 2($r=0.38^{*}$, $n=26$)。土壤氧化锰结合态、紧结有机态、残渣态 Zn 含量与土壤有效态 Zn 含量之间的相关不显著,而交换态、松结有机态 Zn 与土壤有效态 Zn 含量均呈极显著相关,相关方程分别是: y (交换态 Zn)=0.211 9x(有效态 Zn)+17.622($r=0.88^{**}$, $n=26$), y (松结有机态 Zn)=0.021 9x(有效态 Zn)+3.247 7($r=0.86^{**}$, $n=26$)。张晓熹等^[15]、李勇等^[16]分别就土壤不同形态 Cd 含量与芥菜、黑麦草镉的吸收进行研究,认为交换态和松结有机态 Cd 是土壤中活性镉和植株吸收镉的主要来源。邵煜庭等^[17]的研究发现,交换态、松结有机态 Zn 对植物最为有效。有研究表明^[18-19],氧化锰结合态 Cd 会随着活性锰的还原和有机质的分解被释放出来而提高 Cd 的生物有效性。综上,可以认为硅藻土有机肥降低土壤 Cd、Zn 生物有效性的机制在于减少了交换态、松结有机态 Cd、Zn 等造成生物体危害的主要重金属给源。

表 5 硅藻土有机肥对 Cd、Zn 复合污染土壤有效态 Zn 含量的影响(mg·kg⁻¹)
Table 5 Effects of diatomite organic fertilizer on available Zn content of Cd-Zn polluted soil (mg·kg⁻¹)

| 培养时间/d | CK | M ₁ | M ₁ +D ₅ | M ₁ +D ₁₀ | M ₂ | M ₂ +D ₅ | M ₂ +D ₁₀ |
|--------|---------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 9.47gG | 190.04bB | 52.80eE | 34.79fF | 440.64aA | 179.76cC | 144.58dD |
| 15 | 9.57dD | 153.97bB | 18.73dD | 18.48dD | 317.28aA | 56.40cC | 66.54cC |
| 30 | 10.18D | 143.13bB | 15.24dD | 14.61dD | 289.40aA | 48.01cC | 59.78cC |
| 60 | 8.50deD | 149.38bB | 8.02eD | 16.53dD | 290.67aA | 41.23cC | 49.01cC |

4 结论

硅藻土有机肥提高 Cd、Zn 复合污染土壤的 pH 值,降低土壤交换态、松结有机态 Cd、Zn 含量和土壤 Cd、Zn 的生物有效性,硅藻土有机肥的用量以土壤重量的 5%为宜。研究结果为重金属复合污染土壤的修复和废弃硅藻土资源化利用提供依据,但硅藻土有机肥的实际应用效果还需通过大田试验的验证。

参考文献:

- [1] 周 航,周 歆,曾 敏,等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 437-444.
ZHOU Hang, ZHOU Xin, ZENG Min, et al. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2): 437-444. (in Chinese)
- [2] 徐露露, 马友华, 马铁铮, 等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6): 25-29.
XU Lu-lu, MA You-hua, MA Tie-zheng, et al. Passivating agents on remediation of heavy metal pollution in soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6): 25-29. (in Chinese)
- [3] 马铁铮, 马友华, 徐露露, 等. 农田土壤重金属污染的农业生态修复技术[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5): 39-43.
MA Tie-zheng, MA You-hua, XU Lu-lu, et al. Agro-ecological remediation technologies on heavy metal contamination in cropland soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(5): 39-43. (in Chinese)
- [4] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499-1502. (in Chinese)
- [5] 钱 进, 王子健, 单孝全, 等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6): 73-75.
QIAN Jin, WANG Zi-jian, SHAN Xiao-quan, et al. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1995, 16(6): 73-75. (in Chinese)
- [6] 高耀文, 段 宁, 吴克明, 等. 硅藻土基复合除磷剂的制备及其吸附性能[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(6): 706-711.
GAO Yao-wen, DUAN Ning, WU Ke-ming, et al. Preparation and adsorption performance of diatomite-based composite phosphorus removal agent[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(6): 706-711. (in Chinese)
- [7] 张 青, 徐明岗, 罗 涛, 等. 3 种不同性质改良剂对镉锌污染水稻土的修复效果及评价[J]. 热带作物学报, 2010, 31(4): 541-546.
ZHANG Qing, XU Ming-gang, LUO Tao, et al. Effects and remediation evaluation of amendments in Cd-Zn contaminated paddy (*oryza sativa*) soil[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2010, 31(4): 541-546. (in Chinese)
- [8] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 294-308.
CHEN Huai-man. Heavy metal pollution in the soil-plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996: 294-308. (in Chinese)
- [9] Hassan M J, Shafi M, Zhang G P, et al. The growth and some physiological responses of rice to Cd toxicity as affected by nitrogen form[J]. *Plant Growth Regulation*, 2008, 54: 125-132.
- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25-115.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 25-115. (in Chinese)
- [11] 肖振林, 王 果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 795-800.
XIAO Zhen-lin, WANG Guo, HUANG Rui-qing, et al. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 795-800. (in Chinese)
- [12] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844-851.
- [13] 楼玉兰. 不同形态氮肥对土壤中重金属化学行为变化及植物吸收的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2004: 27-28.
LOU Yu-lan. Effects of nitrogen forms on the chemical behavior of heavy metals in the soils amended with sewage sludge and the uptake by plant[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004: 27-28. (in Chinese)
- [14] 罗来超, 吕静霞, 魏 鑫, 等. 氮肥形态对小麦不同生育期土壤酶活性的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2013, 31(6): 99-102.
LUO Lai-chao, LÜ Jing-xia, WEI Xin, et al. Effects of nitrogen fertilizer forms on soil enzyme activities at different growth stages of wheat[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2013, 31(6): 99-102. (in Chinese)
- [15] 张晓熹, 罗泉达, 郑瑞生, 等. 石灰对重金属污染土壤上镉形态及芥菜镉吸收的影响[J]. 福建农业学报, 2003, 18(3): 151-154.
ZHANG Xiao-xi, LUO Quan-da, ZHENG Rui-sheng, et al. Effects of liming on soil Cd fractionation and Cd uptake by vegetable in heavy metal contaminated soil[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2003, 18(3): 151-154. (in Chinese)
- [16] 李 勇, 朱 亮, 王 超. 黑麦草对土壤中 Cd 不同赋存形态的吸收规律[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 353-356.
LI Yong, ZHU Liang, WANG Chao. Adsorption of different chemical forms of Cd in soil by ryegrass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(3): 353-356. (in Chinese)
- [17] 邵煜庭, 甄清香, 刘世铎. 甘肃主要农业土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态及有效性研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(4): 423-429.
SHAO Yu-ting, ZHEN Qing-xiang, LIU Shi-duo. Study on forms and availability of Cu, Zn, Mn and Fe of principal agricultural soils in Gansu province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32(4): 423-429. (in Chinese)
- [18] 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-environmental Protection*, 2002, 21(5): 450-452. (in Chinese)
- [19] Dahmanimuu R H, Oort F V, Geue B, et al. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 109(2): 231-238.