

小麦地土壤水溶性有机物动态及对土壤铜镉活性的影响:田间微区试验

潘逸,周立祥*

(南京农业大学资源与环境学院环境工程系,南京 210095)

摘要:采用田间微区试验研究秸秆与化肥配施(SM),猪粪与化肥配施(PM)以及纯化肥(F)3种不同施肥处理下土壤水溶性有机物(DOM)在小麦不同生长阶段的动态变化情况及对土壤中重金属Cu、Cd活性的影响,也研究了上述处理麦田土壤DOM在不同土层中的分布。结果表明,随着小麦的生长各处理土壤DOM均呈不断下降的趋势,特别是在小麦拔节期以前下降趋势更为明显。与施化肥相比,施用有机肥后土壤中DOM含量有明显增加。施用有机肥后土壤DOM以0~20 cm层最高,越向下含量越低。在供试的旱地土壤中DOM主要迁移深度为40 cm,少量DOM可迁移到60 cm。在小麦拔节期之前,各处理根际DOM含量的动态变化趋势和与之对应的非根际DOM变化趋势基本一致,没有显著差异。但之后随着小麦越冬结束,新陈代谢强度迅速增大,其根际DOM含量也迅速增加,并在抽穗期达到最大,随后逐渐下降。试验还发现,在小麦生长过程中根际及非根际土体中土壤交换性Cu的变化与相应的DOM变化趋势极其相似,对3个处理根际和土体共60个土壤样本的DOM与交换性Cu的相关分析表明,二者呈极显著直线相关,说明DOM对土壤Cu的活化有明显促进作用。土壤中Cd的活化虽也受DOM的促进,但其影响不如对Cu那样显著。显然,在重金属污染的旱地土壤中,在当季大量施用新鲜的有机肥可能有增加重金属污染的风险。

关键词:小麦;水溶性有机物;动态;铜;镉;活性

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)04-0859-07

Dynamics of Dissolved Organic Matter and Its Effect on Copper and Cadmium Activity in the Contaminated Wheat Soil: Field Micro-Plot Trials

PAN Yi, ZHOU Li-xiang

(Environmental Engineering Department, College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Studies were carried out to investigate effect of application of straw manure, pig manure, and pure fertilizer on dynamics of dissolved organic matter (DOM) as well as copper and cadmium activity in the soil cultivating wheat by field micro-plot trials. Also the distribution of DOM in the different depth of soil was studied. The results showed that the concentration of DOM in three treated soils decreased with wheat growth, especially before the wheat jointing stage. Compared with the control treatment without the addition of organic manures, the concentration of DOM in the organic manure-treated soils increased drastically. The concentration of DOM was highest in the depth of 0 to 20 cm and decreased with depth. Meanwhile the mainly transference depth of DOM was 40 cm and a little of DOM can transfer to the depth of 60 cm. Before the wheat jointing stage, the concentration of DOM in rhizosphere soil was consistent with that in the bulk soil, and increased drastically after that period. It reached the maximum in heading stage then decreased gradually. The study also observed that the dynamic trend of exchangeable copper in rhizosphere and bulk soil was highly similar to the corresponding DOM. Also there was a significant correlation ($r = 0.672$, $n = 60$) between the concentration of DOM and exchangeable copper in three treatments of total 60 samples. The result showed that the activity of soil copper could be accelerated by DOM while cadmium not obviously.

Key words: wheat; dissolved organic matter (DOM); dynamics; copper; cadmium; activity

水旱轮作体制是我国长江中下游及东南部地区农业的主要利用方式,而水旱轮作区农地中施用有机物料(如秸秆还田、施用动物粪肥)是非常普遍的农艺措施^[1]。大量研究证实,有机物料的施用,必然会在一定时间内增加土壤中水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)的含量^[2]。而DOM可以与多种重金属发生络合等反应,会在一定程度上提高重金属的活性与迁移性^[3],另一方面,重金属的形态是决

定其活性的关键,而形态的分布和变化很大程度上取决于环境介质的性质^[4],其中DOM是环境介质中一个重要因素。笔者以前的研究发现,在水田条件

收稿日期:2006-04-29;修订日期:2006-06-30

基金项目:国家自然科学基金项目(40571073);香港研究资助局项目(HKBU2062/02M)

作者简介:潘逸(1981~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学,E-mail: pan.yi_@sina.com

* 通讯联系人,E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

下,施用有机肥后,与施化肥对照处理相比,土壤中DOM含量明显增加,根际及土体土壤中交换态及有机结合态Cd含量是对照处理的2倍之多,DOM在土层中的主要迁移深度为60 cm,且水稻收获后土壤交换态Cd的含量与此时的土壤DOM含量呈明显的正相关^[5].然而,旱地与水田有显著差别,研究发现,在淹水条件下,DOM在环境中存在的时间明显较长,不容易降解^[6,7].因此,在旱地条件下,施用有机肥后土壤中DOM能否很快降解,在土壤中停留时间短是否不足以对重金属的活性产生影响,以及是否存在向土壤深层迁移的情况,均需试验证实.此外,过去有关重金属活性与DOM相互关系的研究多数是在实验室内通过吸附-解吸^[8]、土柱洗脱^[9]或盆栽生物^[10]试验来完成的,田间试验结果十分有限.为此本文用田间微区试验方法,研究了不同施肥措施(施用化肥和有机肥)下,在小麦整个生长季内,根际土壤和土体土壤DOM的动态变化规律及其对土壤中Cu、Cd活性的影响,旨在为Cu、Cd复合污染土壤中施用有机肥、有机废弃物土地利用以及秸秆还田等农艺措施的适宜性提供比较科学的依据.

1 材料与方法

1.1 田间微区试验的构筑及处理设计

田间微区的结构见文献[5].每个微区面积为1

$m \times 1m$ 、深1.5 m.每个微区均有独立的排水系统.本次试验前,微区已进行了约5 a的水稻-小麦轮作试验.土壤为曾被Cd污染的原状土.在本次实验中,又同时施加外源铜($CuCl_2$),加入外源铜后充分稳定约1个月.因此,供试土壤为铜镉复合污染型.

微区试验共设3个处理,分别为只施化肥的对照处理(F)、猪粪与化肥配施处理(PM)和秸秆与化肥配施处理(SM).秸秆为水稻秸秆,取自南京农业大学江浦农场,风干后用不锈钢粉碎机粉碎备用;猪粪取自南京农业大学养殖场,风干,粉碎备用.每个处理设3个重复.只施化肥的对照处理的微区施用尿素64.28 g、 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 53.24 g和KCl 31.72 g,折合N 30 g、P 30 g和K 20 g,均全部用作基肥(与0~20 cm的土层充分混匀).施有机肥的另外2个处理N、P、K的施入量与化肥处理完全相同,不同的是每个微区施用有机肥600 g(干物质计),随后用化肥补足每个微区所需要的N、P、K量.供试有机物料和土壤的基本性质见表1.

为区分根际土壤和土体(非根际)土壤,按文献[5]的方法,在每个处理的1个微区0~20 cm土层中埋设4个300目的尼龙网袋(内填与袋外完全相同的土壤).网袋内播种小麦.

供试小麦品种为扬麦10号,播种量为每小区9.95 g(相当于基本苗 $12 \times 10^4 / 667 m^2$).

表1 供试有机物料和土壤的基本性质

Table 1 Preliminary physico-chemical properties of the selected organic manures and the soil

供试材料	pH	DOC $/mg \cdot kg^{-1}$	总有机碳(OC) /%	全氮(N) /%	全磷(P) /%	全钾(K) /%	全铜(Cu) $/mg \cdot kg^{-1}$	全镉(Cd) $/mg \cdot kg^{-1}$
猪粪	7.83	16 890	21.3	1.43	1.98	2.33	528.9	未检出
秸秆	6.42	32 580	42.6	0.93	0.17	1.95	19.8	未检出
土壤	7.26	12.69	0.41	0.075	0.11	1.44	269.6	6.13

于2004-11-15播种,12 d后发芽出苗.从小麦发芽开始,分别在0、2、4、6、8、10、14、18、22、24周定期对0~20、20~40、40~60 cm土层土壤进行采样,同时采集根际土壤样品,分别测定土壤DOM、pH、交换性Cu、交换性Cd含量.

1.2 分析方法

DOM测定:将所采土样折算成烘干土重后,以水土比4:1用超纯水振荡2 h;在4℃条件下12 000 r/min离心10 min,将上清液过0.45 μm 滤膜后,用TOC仪(TOC-5000A, Shimadzu)测定,其含量以水溶性有机碳(DOC)表示.

pH:用pH计(pHs-2TC)直接测定.

交换态Cu及交换态Cd^[11]:称2.0 g土样于50

mL塑料离心管中,加入1 mol $\cdot L^{-1}$ 的MgCl₂(pH7.0)溶液16 mL,在25℃下振荡2 h,离心(4 000 r/min)15 min,上清液过滤后用原子吸收光谱仪(VARIAN SPECTR-AA220FS)测定.

2 结果与讨论

2.1 水溶性有机物的变化动态

图1给出了田间微区不同施肥处理及不同深度土层土壤DOM含量随时间的动态变化趋势.由图1可知,随着小麦的生长,3种处理的微区其土壤各层溶液中DOM含量均呈现出明显下降的趋势,特别是在第10周拔节期以前更为明显.例如,在前10周,对0~20 cm耕作层而言,SM、PM和F处理土壤溶液

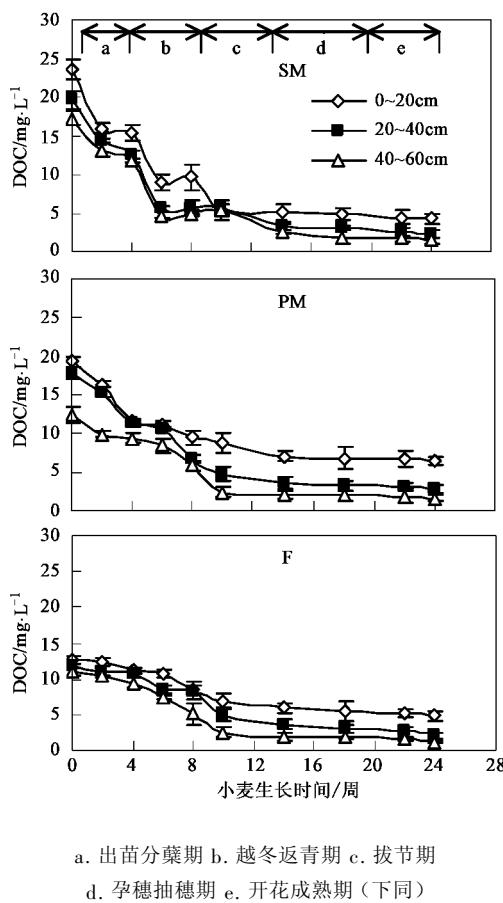


图 1 小麦不同生长期不同施肥处理各土层
DOM 含量的变化动态

Fig. 1 Dynamics of DOM concentration at different depths of soil planted with wheat as influenced by the application of different fertilizer

DOC 浓度平均每周分别下降 $1.83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $20\sim40 \text{ cm}$ 和 $40\sim60 \text{ cm}$ 土层也有相似趋势. 此外, 在前 10 周施用有机肥的处理在耕作层($0\sim20 \text{ cm}$), 其 DOC 浓度也均比完全施化肥的处理高. SM 处理在发芽时(0 周)DOC 浓度为 $23.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 到第 10 周时为 $5.34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $13.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; PM 处理在发芽时为 $19.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 到第 10 周时为 $8.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $12.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 而纯化肥的处理该数值则分别为 $12.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $6.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此, 在前 10 周, 施秸秆的 SM 处理和施猪粪的 PM 处理在耕作层, DOC 平均比纯化肥处理的高 27.0% ($2.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 23.2% ($2.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 在最明显的前 4 周, 该值可分别达到 52.1% 和 30.7%. 表现出 SM > PM > F. 经计算, 有机肥料的施入导致土壤 DOM 含量升高的贡献率(有机肥料处理的 DOM 与化肥处理的 DOM 之差值占有机肥处理 DOM 的百分数)大约为 21.2%(秸

秆)和 18.8%(猪粪). 第 10 周后 3 个处理 DOC 浓度随时间的变化则均比较小: 在耕作层, SM 处理 DOC 浓度在 $5.01\sim4.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; PM 处理在 $7.01\sim6.43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而 F 处理在 $6.02\sim4.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 明显地, 后期耕作层 DOC 浓度是 PM > F > SM.

造成不同处理耕作层 DOM 浓度及其随时间动态变化的原因显然是 SM、PM 处理施入了有机肥, 导致了土壤中 DOM 数量在短期内大量增加. 原因有 2 个方面, 一是有机肥的施入增加了土壤溶液中 DOM 的绝对数量, 另一方面, 土壤中加入的新鲜有机质可能促进了土壤原有有机质的降解, 即产生所谓的“激发效应”^[12]. 因为 DOM 中含有单糖、多糖、氨基酸、氨基糖和蛋白质等多种有机组分, 它们是土壤微生物新陈代谢的重要物质和能量来源. 因此, DOM 在土壤中极易受微生物活动的影响而生物降解^[13,14]. 随着时间的推移, 土壤中微生物的新陈代谢使土壤中 DOM 逐渐降解; 同时, 有些 DOM 被土壤矿物吸持, 即表现为逐渐下降的趋势. 从图 1 看出, DOM 前期的下降幅度要远远大于后期. 图 1 中的第 0 周为小麦发芽时期, 距有机肥的施入约 2 周, 除了 DOM 绝对数量的增加外, “激发效应”也得到充分地表现, 故其 DOM 含量最高. 随后, 土壤中 DOM 的数量随着微生物的利用而迅速降解, 到第 10~14 周这种降解速率开始减缓, 可能是土壤中易被微生物降解的那部分 DOM 已大部分为微生物利用, 而土壤矿物对 DOM 的吸持也接近平衡, 故表现为 DOM 降低的速率减缓.

由于秸秆的分解速率比猪粪高^[15], 其本身带入的 DOM 量也高(见表 1), 且源于秸秆的 DOM 中易被微生物分解利用的低分子量组分或亲水性组分也比猪粪高^[6], 因此推测秸秆的施用对土壤原有有机质的“激发效应”可能比猪粪更强. 施肥后至小麦出苗分蘖期, 耕层土壤中 DOM 的含量以 SM 处理最高, PM 处理次之, 而 F 处理最少; 随着土壤中 DOM 被微生物降解, 在拔节期(10 周后), SM 处理的 DOM 含量低于 PM 处理, 由于 SM 处理前期的“激发效应”使其 DOM 含量甚至低于 F 处理, 从而呈现出后期耕作层 DOM 含量为 PM > F > SM. 由于 F 处理没有有机物料的施入, 不产生“激发效应”, 故后期 DOM 数量减少不如 SM 的大. 至于 F 处理前期 DOM 含量相对于后期高, 则是由于施用尿素后而造成, 也不排除由于养分的增加促进了土壤微生物的活性, 增加了微生物碳(Biomass-C)数量之故.

研究还发现, 耕层土壤 DOM 上述变化趋势(前

期高,后期明显下降)在下层(20~40 cm 和 40~60 cm)也有相似表现,只是随着土层深度的增加这种变化趋势有所减弱,即变化幅度为 0~20 cm>20~40 cm>40~60 cm.在整个试验期间,SM 处理不同深度 DOC 的变幅分别为 23.68~4.29 mg·L⁻¹(0~20 cm)、19.63~2.31 mg·L⁻¹(20~40 cm)、17.26~1.47 mg·L⁻¹(40~60 cm);PM 处理不同深度 DOC 的变幅分别为 19.32~6.43 mg·L⁻¹(0~20 cm)、17.87~2.85 mg·L⁻¹(20~40 cm)、12.43~1.68 mg·L⁻¹(40~60 cm);F 处理不同深度 DOC 的变幅较小,分别为 12.69~4.82 mg·L⁻¹(0~20 cm)、11.78~2.10 mg·L⁻¹(20~40 cm)、11.02~1.23 mg·L⁻¹(40~60 cm).

此外,在前 10 周,特别是开始的前 4 周,施用有机肥的处理(SM 和 PM)与对照 F 处理相比,前者 0~20 cm 和 20~40 cm 土层的 DOM 浓度要明显高于对照处理,而 40~60 cm 土层有机肥处理则与对照处理差别较小.只是在第 0 周,施有机肥处理 40~60 cm 土层 DOM 的含量比对照略高一点.说明在小麦生长季节由于缺乏灌溉以及降雨较少(南京地区多雨季节通常开始于小麦收获约 1 个月后的 6 月下旬),施用有机肥导致的土壤 DOM 增加,较多地影响到 40 cm 以上土层,而对 60 cm 土层影响相对较小.换言之,施用有机肥后 DOM 主要迁移深度在 40 cm 以上土层,仅少量 DOM 能迁移到 60 cm 土层,这与水稻生长季的情况有较大差别,以前笔者发现在水田中 DOM 的主要迁移深度为 60 cm^[5].

2.2 根际与土体水溶性有机物变化动态比较

小麦发芽后(施肥后 2 周)即开始测定植株根际的 DOM 含量.在小麦整个生长过程中其根际和表层 0~20 cm 的非根际区域(土体)土壤 DOM 含量的动态变化如图 2.各处理在小麦拔节期(发芽后第 10 周)之前,其根际 DOM 含量的动态变化趋势和与之对应的非根际 DOM 变化趋势基本一致,没有显著差异.表现在随着时间的延长,SM、PM 和 F 处理根际 DOC 浓度均分别从发芽时的 24.21 mg·L⁻¹、19.62 mg·L⁻¹ 和 12.83 mg·L⁻¹ 下降到第 10 周的 7.29 mg·L⁻¹、9.98 mg·L⁻¹ 和 8.06 mg·L⁻¹,下降幅度为 SM>PM>F.从第 10 周小麦拔节期开始直至成熟期试验结束,虽然各处理土体 DOC 浓度下降大幅度减缓,分别基本维持在 4.79 mg·L⁻¹(SM), 7.14 mg·L⁻¹(PM) 和 5.67 mg·L⁻¹(F) 左右,但随着小麦越冬的结束,其新陈代谢强度迅速增大,根系活力亦随之加强,根系分泌物增多,其根际 DOC 浓度则从第

10 周开始迅速增加,到抽穗期(第 18 周)时达到峰值,分别为 18.09 mg·L⁻¹(SM), 18.73 mg·L⁻¹(PM) 和 13.52 mg·L⁻¹(F).随着小麦的灌浆成熟,根系活力的下降,根际 DOC 浓度又开始下降.到小麦成熟收获期(第 24 周)下降到与土体 DOC 浓度相近的水平.因此,图 2 中根际 DOM 浓度随时间的变化均出现明显的 1 个高峰.

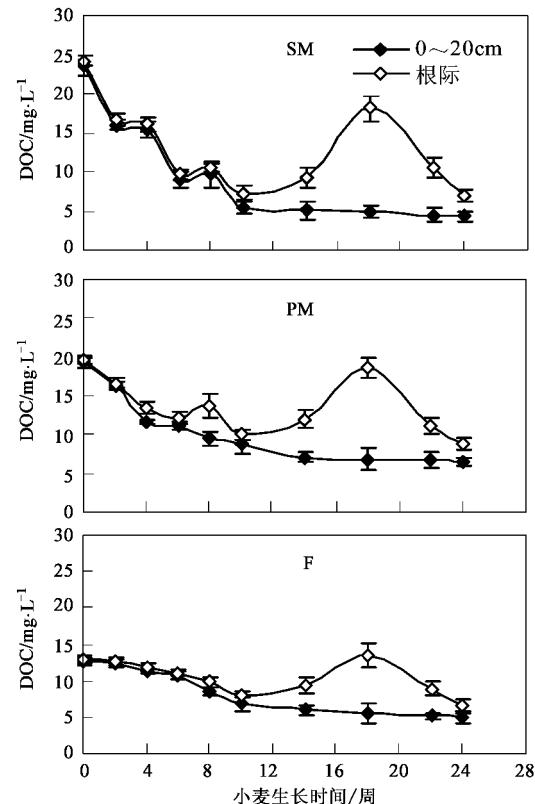


图 2 小麦不同生长期根际与土体土壤 DOM 含量的动态变化

Fig. 2 Dynamics of DOM concentration in rhizosphere and bulk soil

为直观地评价根系分泌物对根际土壤 DOM 的贡献大小,本文以相同时期小麦根际 DOM 与土体 DOM 含量的差值占根际 DOM 含量的百分数来衡量.研究发现,在小麦拔节期(发芽后的第 10 周)以前,根系分泌物对根际土壤 DOM 几乎没有贡献,此时根际和土体土壤中 DOM 主要来自土壤有机质本身和有机肥料投入的效应.而在孕穗期(第 14 周)、抽穗期(第 18 周)、开花期(第 22 周)和成熟期(第 24 周),SM 处理根系分泌物的贡献率分别为 45.8%、73.1%、57.9%、37.6%;PM 处理的分别为 41.3%、63.6%、40.1%、26.8%;而纯施化肥处理 F 的根系分泌物贡献率为 35.8%、59.5%、41.1%、26.2%.施用有机肥的处理在抽穗期其根系分泌物对根际 DOM 的贡献率要比施化肥的处理高,可能是由于

SM、PM 处理的微区小麦根系活力比 F 处理的强, 分泌产生的 DOM 数量多。因为普遍认为有机肥料不但可提供植物需要的养分, 而且可提供活性物质, 促进根系生长^[16]。

2.3 土壤中交换性 Cu、Cd 含量与 DOM 的相互关系

重金属在土壤中的迁移性、毒性及生物有效性与重金属的赋存状态密切相关, 其中交换态活性最高, 易于被生物吸收。因此, 本研究探索了在小麦生长过程中由于 DOM 浓度变化可能引起的交换性 Cu、Cd 含量的变化动态, 借以说明 DOM 对 Cu 和 Cd 活化的潜力。研究发现, 在小麦生长过程中根际及非根际(即 0~20 cm 土层)土体中土壤交换性 Cu 的变化与相应的根际及非根际土壤 DOM 变化趋势极其相似(图 3), 即在小麦拔节期(第 10 周)前, 土体与根际土壤交换性 Cu 含量基本相同, 而且二者总体上均呈现下降趋势, 表现在 SM、PM 和 F 处理的根际交换性 Cu 分别从开始时的 $1.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $2.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $1.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 而土体交换性 Cu 则从 $1.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $1.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)、 $1.99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F) 下降到 $1.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $1.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)、 $1.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F)。然而对于施用有机肥的 SM 和 PM 处理, 在前 4 周, 为何出现交换性 Cu 随时间递增而略有升高, 4 周后才持续下降的现象, 其原因还有待探析。自第 10 周起, 由于根际分泌物导致根际土壤 DOM 浓度明显高于土体, 在第 18 周抽穗期出现 DOM 高峰, 随后持续下降直至收获期接近于土体土壤(见图 2), 使得根际土壤 Cu 明显活化。表现在交换性 Cu 含量从第 10 周开始大幅度上升直到第 18 周达到高峰, 此时 3 个处理根际交换性 Cu 含量分别为 $2.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $2.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)、和 $1.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F), 而对应的土体土壤 Cu 仅为 $1.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $1.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)、和 $1.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F)。可见, 施用有机肥的 2 个处理(SM 和 PM)在抽穗期根际土壤 Cu 的活化明显高于施用化肥的处理(F)。对小麦不同生长时期 3 个处理根际和土体共 60 个土壤样本的 DOM 与交换性 Cu 的相关分析表明, 二者直线相关性(r)高达 0.672^{**} , 达极显著水平($n = 60$, $p_{0.01} = 0.325$)。表明 DOM 确实能够极显著地促进重金属 Cu 的活化。由于从小麦拔节期始直到成熟期, 特别是抽穗期, 也正是小麦吸收养分和元素在体内重新分配最旺盛时期, 而此时施用有机肥的处理, 根际土壤 Cu 又明显活化, 因此有理由推论会导致小麦体内累积更多的 Cu。该推论已被随后的

试验所证实。

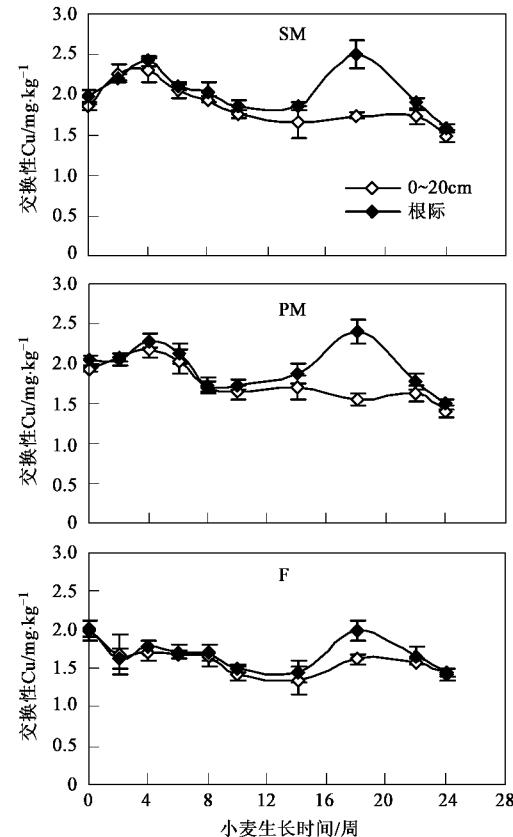


图 3 小麦生长过程中 3 个不同处理根际及土体中交换性 Cu 含量的变化动态

Fig. 3 Dynamics of exchangeable copper in rhizosphere and bulk soil at three different treatments

值得注意的是, 小麦生长期, 土壤中 Cd 的活化动态与 Cu 有较大不同(见图 4)。对于 SM 和 PM 处理, 在第 10 周拔节期以前, 而对于 F 处理则在第 14 周孕穗期以前, 土体和根际土壤交换性 Cd 含量几乎没有差异, 且均随着小麦生长而呈现不断上升的趋势。根际交换性 Cd 分别从开始时的 $0.069 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $0.086 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM) 和 $0.091 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F) 上升到 $0.215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $0.162 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM) 和 $0.143 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F); 而土体交换性 Cd 则从 $0.070 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $0.084 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)、 $0.090 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F) 上升到 $0.194 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM)、 $0.142 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)、 $0.138 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (F)。拔节期以后, SM 和 PM 处理, 虽土体土壤交换性 Cd 仍有缓慢上升, 但根际土壤中 Cd 上升要快得多, 且在抽穗期达到最大值, 二者(根际和土体土壤)交换性 Cd 相差 $0.133 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SM) 和 $0.213 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (PM)。即使到收获期二者仍有较大差异, 这与 Cu 的情况明显不同。对于 F 处理

也有类似现象,只是差异远没有 SM 和 PM 处理大,在抽穗期仅相差 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

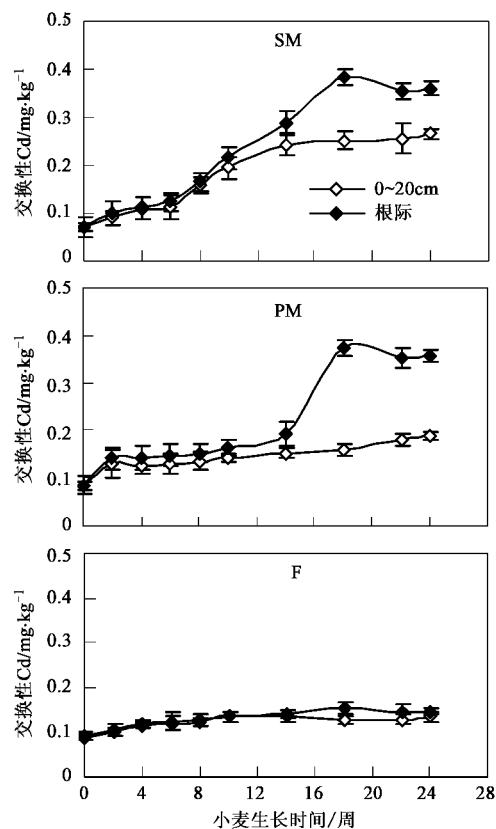


图 4 小麦生长过程中 3 个不同处理根际及土体中交换性 Cd 含量的变化动态

Fig. 4 Dynamics of exchangeable cadmium in rhizosphere and bulk soil at three different treatments

来自于有机肥料、土壤本身和根系分泌物的 DOM 之所以能促进重金属的活化,是由于它们能与重金属形成可溶性络合物,这已为大量试验所证实^[17~20]。重金属元素在土壤中的行为受多种因素影响,除受重金属本身特点影响外,环境因子诸如有机质(包括 DOM),pH,Eh,土壤等对其吸附性能均有很大影响^[4]。由于 Cu 与有机质亲和力高,吸附迅速,而 Cd 虽也能与有机质结合,但远不如 Cu 牢固(众所周知,Cd 在土壤环境中是迁移性或活动性最大的元素)。由于 2 个元素本身的性质差异,所以它们在小麦生长过程中行为就有所不同。此外,Cu 和 Cd 均可以与 DOM 的多种官能团发生配位或络合,两者间会产生竞争效应,而已有的研究表明,与 Cd 相比,Cu 更容易与 DOM 形成 DOM-Cu 络合物^[21]。Cu 在该期间,DOM 对其活化起了决定性的作用,因此,其与 DOM 的相关性很好,到小麦收获期由于根际 DOM 含量大幅度下降至接近土体土壤的水平,因此 Cu 的

活性也明显降低。估计是随着 DOM 的降解,DOM-Cu 络合物在收获期解离,Cu 又重新被土壤吸持之故。由于 Cd 与土壤的吸持不如 Cu,因此根际交换性 Cd 含量在抽穗期达到最大后,随着 DOM 的减少和 DOM-Cd 解离,解离出的土壤溶液中 Cd 并不如 Cu 很快被土壤所吸附,具有一定的滞后性,因此表现出在收获期根际交换性 Cd 仍比土体中 Cd 高得多。至于为何总体上土壤中交换性 Cd 含量逐渐增加,可能原因为 DOM 与 Cd 的结合提高了有机质结合态和氧化锰结合态镉等其它形态的镉含量,但这种作用并不稳定。随着时间的推移这些不稳定形态的镉最终向交换态镉转化,故表现为交换性 Cd 含量逐渐增加。陈建斌的研究也得到了类似的结论^[22]。

3 结论

(1) 有机物料秸秆和猪粪施用后旱作土壤中 DOM 的数量明显增加并在一定程度上促进了 DOM 向土壤深层的迁移。土体中 DOM 的含量随着小麦的生长呈明显下降的趋势,特别是在小麦拔节期以前这种下降趋势更为明显。

(2) 作物根系分泌的 DOM 是土壤中 DOM 的一个重要来源,随着小麦的生长发育,其根系分泌物对根际土壤 DOM 的贡献率逐渐增加,并在小麦抽穗期达到最大,此时,三者贡献率分别为 73.1% (SM)、63.6% (PM) 和 59.5% (F),而根际 DOM 含量亦为 SM 处理 ($18.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) > PM 处理 ($18.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) > F 处理 ($13.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

(3) DOM 对土壤 Cu 的活化有明显促进作用。在小麦生长过程中根际及非根际土体中土壤交换性 Cu 的变化与相应的根际及非根际土壤 DOM 变化趋势极其相似,二者相关性达极显著水平。而土壤中 Cd 的活化虽也受 DOM 的促进,但其影响不如对 Cu 那样显著。在重金属污染的旱地土壤中,在当季大量施用新鲜的有机肥有增加重金属污染的风险。

参考文献:

- [1] 张道勇,王鹤平.中国实用肥料学[M].上海:上海科学技术出版社,1997. 182~184.
- [2] Lu Y H, Wassmann R, Neue H U, et al. Dissolved organic carbon and methane emissions from a rice paddy fertilized with ammonium and nitrate [J]. J. Environ. Qual., 2000, 29(6): 1733~1740.
- [3] Guggenberger G B, Glaser B, Zech W. Heavy metal binding hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fractions in spodosol A and B horizon [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1994, 72: 111~127.
- [4] 马耀华,刘树应.环境土壤学[M].西安:陕西科学技术出版社,1998. 198~201.

- [5] 王良梅,周立祥,占新华,等.水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响:田间微区试验[J].环境科学学报,2004, 24(5):858~864.
- [6] Zhou L X, J W C Wong. Behavior of heavy metals in soils: effect of dissolved organic matter [A]. In: Selim H M, Kingery W L. Geochemical and hydrology reactivity of heavy metals in soils [C]. Lewis Publishers, 2003. 245~269.
- [7] Zhou L X, Zhou S G, Zhan X H. Sorption and biodegradability of sludge bacterial extracellular polymers in soil and their influence on soil Cu behavior [J]. J. Environ. Qual., 2004, 33(1): 154~162.
- [8] 曹军,李本纲,徐福留,等.土壤中水溶性有机碳与铜的相互影响[J].环境化学,2001, 20(6):561~565.
- [9] Gerritse R. Colum and catchment scale transport of cadmium: effect of dissolved organic matter [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1996, 22(3/4):145~163.
- [10] 王良梅,周立祥.施用有机物料对污染土壤水溶性有机物的产生及铜活性的影响[J].环境科学学报,2003, 23(4):452~457.
- [11] Xian X Y. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants [J]. Plant Soil, 1989, 113:257~264.
- [12] 黄昌勇.土壤学[M].北京:中国农业出版社,1999. 37~38.
- [13] Baham J, Sposito G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions [J]. J. Environ. Qual., 1994, 23: 147~153.
- [14] Jandl R, Sollins P. Water-extractable soil carbon in relation to the below ground carbon cycle [J]. Biol. Fertil. Soils., 1997, 25: 196~201.
- [15] 刘明钟,张洪源.以10厘米土壤积温及 K_m 值描述有机肥分解特征[J].江苏农业科学,1987, 5:18~20.
- [16] 胡霭堂.植物营养学(下册)[M].(第二版).北京:中国农业大学出版社, 2003. 202~205.
- [17] Chen J H, Lion L W, Ghiorse W C, et al. Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers [J]. Water Research, 1995, 29(2): 421~430.
- [18] Kalbitz K, Bad L, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter [J]. Sci. Total Environ., 1998, 209(1): 27~39.
- [19] Lee S Z. Predicting Soil-Water Partition Coefficients for Cadmium [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(12): 3418~3424.
- [20] Lehman R M, Mills A L. Field evidence for copper mobilization by dissolved organic matter [J]. Water Research, 1994, 28(12):2487~2497.
- [21] 王果,谷勋刚,高树芳,等.三种有机肥水溶性分解产物对铜、镉吸附的影响[J].土壤学报,1999, 36(2):179~188.
- [22] 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.