

不同植被下复垦土壤腐殖质与 Cd 形态的关系

高兆慧, 魏怀建, 李玉成, 张学胜, 王宁

(安徽大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘要: [目的] 揭示不同植被下土壤腐殖质与镉(Cd)形态的关系, 为控制复垦土壤中 Cd 的活性提供理论依据。[方法] 选择淮南市大通区煤矸石充填复垦区 3 种典型植被恢复模式下(模式 A 丁香+刺槐、模式 B 石楠+小巢菜、模式 C 臭椿+小巢菜)人工恢复 7 a 的土壤, 用 tessier 五步提取法和腐殖质修改法测定其 Cd 的化学形态及腐殖质组分, 运用多元统计分析方法探讨复垦土壤中腐殖质与 Cd 的有效态间的相互作用。[结果] (1) 矿区复垦地 C(臭椿+小巢菜)植被配置模式的土壤腐殖化程度较 A, B 模式高; (2) 矿区复垦地 C 植被配置模式下 Cd 的可交换态含量显著低于其他 2 种配置模式; (3) 矿区复垦区土壤中 Cd 的有效态与富里酸(FA)的含量显著正相关($p < 0.01$)。[结论] 通过适宜的植被模式 C(臭椿+小巢菜)调节复垦土壤腐殖质的组成和性质, 可以进而控制土壤镉的潜在生物有效性。

关键词: 植物修复; 复垦土壤; 镉; 生物有效性; 腐殖质

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2017)05-0103-07

中图分类号: X171.4, S153.6

文献参数: 高兆慧, 魏怀建, 李玉成, 等. 不同植被下复垦土壤腐殖质与 Cd 形态的关系[J]. 水土保持通报, 2017, 37(5): 103-110. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2017.05.018; Gao Zhaohui, Wei Huaijian, Li Yucheng, et al. Relationships between humus and cadmium speciation of reclaimed soil under various vegetation[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2017, 37(5): 103-110. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2017.05.018

Relationships Between Humus and Cadmium Speciation of Reclaimed Soil Under Various Vegetation

GAO Zhaohui, WEI Huaijian, LI Yucheng, ZHANG Xuesheng, WANG Ning

(School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China)

Abstract: [Objective] Clarifying the relationship between soil humus and Cd in different vegetation was supposed to provide a support for controlling cadmium activity in reclaimed soil. [Methods] The 7-year soil at coal gangue reclamation area in Datong District, Huainan City, was taken as research samples. The contents of humus and cadmium chemical speciation in this region were measured under three typical plant restoration patterns (A *Syzygium aromaticum* + *Robinia pseudoacacia*, B *Photinia serrulata* + *Vicia hirsuta*, C *Ailanthus altissima* + *V. hirsuta*). The chemical morphology of Cd and humus components were determined by tessier five-step extraction method and modified humus analytical method, respectively, and the relationship was illustrated by multivariate statistical analysis. [Results] (1) The humification degree of the C plant allocation pattern was higher than those of A and B in the reclamation area of the mining area; (2) The content of exchangeable Cd in the C plant allocation pattern of the reclaimed land was lower than those in the other two plant allocation patterns; (3) The positive correlation coefficient between available Cd and fulvic acid (FA) was significant in the reclamation area. [Conclusion] Not only can the appropriate plant restoration pattern C adjust the properties and forms of humus in reclaimed soils, but also can affect the potential bioavailability of cadmium.

Keywords: phyt-remediation; reclaimed soil; cadmium; bioavailability; humus

收稿日期: 2017-03-06

修回日期: 2017-03-30

资助项目: 国家自然科学基金项目“细菌对藻类有机质的生烃潜力影响的室内模拟及无定形体形成机理研究”(41172121)

第一作者: 高兆慧(1991—), 女(汉族), 山东省临沂市人, 硕士研究生, 主要从事固体废物资源化研究。E-mail: 15956928064@163.com。

通讯作者: 李玉成(1963—), 男(汉族), 安徽省合肥市人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制及蓝藻资源化研究。E-mail: liyucheng@163.com。

长期采煤活动导致矿区大面积地表塌陷,利用煤矸石充填复垦塌陷区,可减少矿区固体废物及恢复矿区生态环境。但煤矸石中含有的重金属可能会进入土壤,并随食物链进入人体,且随着复垦时间的增加,富集系数越大,危及人类健康。据调查煤矿复垦区土壤中生态危害程度最大的重金属为 Cd^[1],Cd 的生物有效性与土壤有机质含量和 Cd 的形态有关^[2]。Cd 形态影响其在环境的迁移转化,有机质影响土壤的对重金属的吸附能力^[3],其中土壤中的腐殖质结合了大约 44.8% 的 Cd^[4]。

植物修复可增强生物修复机制,影响土壤中金属(脂)的螯合和生物利用度^[5]。目前对复垦矿区的研究主要集中在不同植被对复垦区土壤理化性质、有机质的影响及矿区重金属污染现状调查^[6-7],对土壤中腐殖质与重金属的相互作用研究的较少。Wang 等^[8]研究了土壤中的 Cd 的形态分布,Liu 等^[9]通过淋溶试验研究了溶解性有机质(DOM)对 Cd 的去除作用,但均为室内模拟试验,对自然界中二者相互作用的研究少见报道。

淮南市大通区矿区废弃地土壤中 Cd 含量严重超标,本文拟选择淮南大通煤矸石充填复垦区 3 种典型植被恢复模式下人工恢复 7 a 的土壤作为研究对象,测定其腐殖质的组分与 Cd 的形态,研究不同植被复垦土壤中镉的形态与腐殖质各组分的作用规律,筛选合

适的植被恢复方式,以期控制复垦土壤中镉的潜在生物有效性及矿区生态环境恢复提供科学依据。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

大通废弃矿区地处东经 117°01′—170°03′,北纬 32°36′—32°37′,位于安徽省淮南市内丘陵地带,地势南高北低,属暖温带半湿润季风气候。年平均气温 14.3~16.4℃,年平均降水 965 mm,历年主导风向为东南风,历年平均日照率为 51%。

1.2 研究方法

1.2.1 植被配置模式 在 2006 年通过挖深垫浅的工程技术修复大通煤矿废弃地,覆土选用矿区原生土(矿区内未遭采煤塌陷破坏的区域的土壤)。选取 3 种人工恢复植被作为研究对象,其恢复植被多选本地植物,乔灌木有臭椿(*Ailanthus altissima*)、刺槐(*Robinia pseudoacacia*)、丁香(*Syzygium aromaticum*)、石楠(*Photinia serrulata*)、茅莓(*Rubus parvifolius*);草本有拟二叶飘拂草(*Fimbristylis diphyloides*)、中华结缕草(*Zoysia sinica*)、小巢菜(*Vicia hirsuta*)、白茅(*Imperata cylindrica*)、救荒野豌豆(*Vicia sativa*)、野老鹳草(*Geranium carolinianum*)、鹅观草(*Roegneria kamoji*)、猪殃殃(*Galium aparine*),植被配置模式如表 1 所示。

表 1 淮南矿区复垦地植被配置模式

模式	采样深度/cm	植被配置模式	地理位置
A ₁	0—10	丁香+刺槐+小巢菜+鹅观草+拟二叶飘拂草	32°37′32″N,117°01′56″E
A ₂	10—20		
B ₁	0—10	石楠+小巢菜+白茅	32°37′33″N,117°01′55″E
B ₂	10—20		
C ₁	0—10	臭椿+小巢菜+野老鹳草+茅莓	32°37′33″N,117°01′45″E
C ₂	10—20		

不同样地之间复垦方式相同,覆土来源,覆土厚度一致(覆土理化性质见表 2^[7]);各样地地理位置毗邻,气候及地表径流对样地的影响无显著差异。各样地水肥管理一致,且修复区内未种植重金属超富集植物。因此,不同植被恢复下及不同深度土层土壤的理

化性质差异主要是由植被及其固定的腐殖质的变化引起的。2013 年 10 月,选取人工改良 7 a 的 3 种类型植被恢复模式(模式 A 丁香+刺槐、模式 B 石楠+小巢菜、模式 C 臭椿+小巢菜)采集土样调查修复效果。

表 2 原土基本理化性质

土壤质地			容重/ (g·cm ⁻³)	总孔隙度/ %	pH 值	TOC/ (mg·kg ⁻¹)	原土复合量/ (mg·kg ⁻¹)	原土复合度/ %
砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%						
50.50	40.23	9.27	1.67±0.02	35.39±0.68	7.84±0.05	2.95±0.05	2.12±0.01	66.5

注:砂粒(2~0.02 mm);粉粒(0.02~0.002 mm);黏粒(<0.002 mm)。

1.2.2 土壤样品的采集 A,C 区用蛇形采样法布设 5 个样点,B 区面积狭小,随机取 2 个样点。共采集 22 个土样。在各样地周围无植被覆盖处(其他条件与试验地完全一致)分别采集 3 个重复样作为对照组。去除土壤表层植被,每个样点分别取 0—10 及 10—20 cm 土层的混合土样 1 kg,剔除其中可见的动植物残体、砾石及小块煤矸石;密封带回实验室冷冻干燥,研磨,分别过 20,60 及 100 目筛,阴凉通风处保存,以待后续理化性质的测定。

1.2.3 土壤样品测定方法

①pH 值测定。称取过 20 目试样 10.0 g 于 100 ml 烧杯中,加 25 ml 纯水,搅拌 15 min,静置 30 min,用 pH 酸度计测定^[10]。②重金属总量。称取 0.2 g (精确至 0.000 1 g)过 100 目筛试样。采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 四酸消解,用 cotnr AA 700 石墨炉原子吸收光谱仪(AAS)测定 Cd 的含量^[11]。③重金属形态。取 1 g(精确至 0.000 1 g)过 100 目筛的样品。采用 Tessier 五步顺序提取法提取,AAS 测定^[12]。④腐殖质的测定。参照土壤有机质腐殖质组成修改法提取和分离腐殖质各组分^[10]。可提取腐殖物质(HE)、胡敏酸(HA)、黏粒结合态胡敏素(HMc)、铁结合态胡敏素(HMi)和不溶性胡敏素(HMr)用总有机碳分析仪(vario TOC cube)测定,富里酸(FA)含量由差减法计算获得。

色调系数($\Delta\lg K$)为 0.1 mol/L 的 HA 溶液在 400 和 600 nm 波长的吸光系数对数的差值^[13]。

每个样品 3 组平行;每批样品做 3 组空白,3 组标样(GSS-3),回收率为 80%~120%。试验所用试剂均为优级纯,试验用水为超纯水。

1.2.4 数据处理 采用 Origin8.5 及 Excel 2007 进行数据处理及作图,使用 SPSS 19.0 软件进行方差分析及相关分析。

2 结果与分析

2.1 不同植被配置模式下土壤腐殖质含量分析

不同植被配置模式(模式 A 丁香+刺槐、模式 B 石楠+小巢菜、模式 C 臭椿+小巢菜)下腐殖质组分含量如表 3 所示。

腐殖质各组分相较原土均有所上升,且各植被配置模式下 0—10 cm 土层中的腐殖酸(HE)、胡敏素(HM)较 10—20 cm 土层均增加了 30%以上。0—10 cm 土层中,3 种模式对胡敏酸(HA)的含量无显著影响($p < 0.05$)。但不同的利用方式对富里酸(FA)、HE 及 HM 产生一定影响。其中各模式土壤中 FA 的含量为 $A_1 < B_1 = C_1$; HE 的含量为 $A_1 < C_1$ 且 $B_1 = A_1, B_1 = C_1$; 各模式 HM 含量无显著差异。10—20 cm 土层中,各植被配置模式下腐殖质组分含量无显著差异,只有模式 B 下土壤中 FA 的含量低于模式 A 和 C 的 35%左右。

色调系数($\Delta\lg K$)可以表征 HA 分子中芳香环的缩合度,一般 $\Delta\lg K$ 越大,则 HA 的缩合度越小^[13]。模式 B,C 下 0—10 cm 土层中 HA 的 $\Delta\lg K$ 值(0.73~0.83)大于 10—20 cm 土层中的 $\Delta\lg K$ 值(0.64~0.68),而模式 A 下上下两层 HA 的 $\Delta\lg K$ 值无显著差异,且土壤中 A 植被配置模式下 $\Delta\lg K$ 显著小于 B,C 模式;表明 A 植被配置模式未对胡敏酸的结构产生显著影响,B,C 两种配置模式影响了土壤胡敏酸的结构。

表 3 不同植被下土壤腐殖质的组成成分和性质

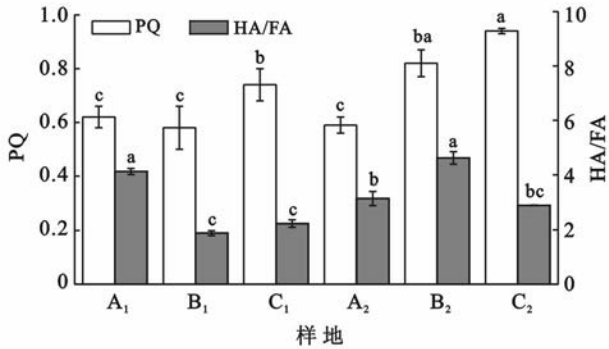
土层/cm	样地	$C_{HA}/(g \cdot kg^{-1})$	$C_{FA}/(g \cdot kg^{-1})$	$\Delta\lg K$	$C_{HE}/(g \cdot kg^{-1})$	$C_{HM}/(g \cdot kg^{-1})$
0—10	A ₁	1.17±0.28 ^c	0.83±0.09 ^{ab}	0.73±0.03 ^{bc}	1.89±0.22 ^b	3.12±0.29 ^a
	B ₁	1.83±0.11 ^{ab}	1.24±0.36 ^a	0.81±0.01 ^c	3.07±0.25 ^{ab}	2.75±0.06 ^a
	C ₁	2.00±0.33 ^{ab}	1.06±0.74 ^a	0.77±0.03 ^c	3.43±1.60 ^a	2.50±0.05 ^a
10—20	A ₂	2.08±0.06 ^a	0.45±0.04 ^{bc}	0.65±0.08 ^b	2.52±0.03 ^{ab}	2.92±0.07 ^a
	B ₂	1.45±0.85 ^{bc}	0.50±0.17 ^{abc}	0.68±0.01 ^{bc}	1.95±0.68 ^b	2.58±0.64 ^a
	C ₂	2.39±0.19 ^a	0.16±0.07 ^c	0.64±0.07 ^b	2.55±0.16 ^{ab}	2.84±0.04 ^a
原土		0.12±0.03 ^d	0.04±0.10 ^d	0.53±0.12 ^d	0.16±0.04 ^c	1.00±0.10 ^b

注:LSD0.05 差异显著性。下同。

HA/FA 可反映腐殖质构成,HA/FA 值越大,HE 的腐殖化程度越大,分子结构越复杂^[14]。图 1 为不同植被配置模式下土壤腐殖酸特征,由图 1 可知,3 种植被恢复模式修复后的土壤 HA/FA 均小于 1,处于低腐殖化程度。模式 A,B 下 0—10 与 10—20 cm 土层中 HA/FA 差异不显著,只有模式 C 下,0—10

cm 土层的 HA/FA 值显著小于 10—20 cm 土层。不同植被模式下,0—10 cm 土层中,HA/FA 值表现为 $C_1 > A_1 = B_1$; 10—20 cm 土层中, B_2 小于 C_2 , A_2 与 B_2, C_2 均无显著差异,表明 C 植被配置模式下的上层土壤腐殖化程度较高,且高于其他植被配置下的腐殖化程度。

由于 FA 是由差减所得,误差较大,所以有时用 PQ 值(HA 在 HE 中的比例)来描述 HE 的结构特征^[15]。模式 A,C 下 0—10 cm 土层 PQ 值显著大于 10—20 cm 土层,而模式 B 上下层土壤 PQ 值无显著差异(图 1),可知 A,C 植被配置均可提高土壤的腐殖化结构。不同植被模式下,0—10 cm 土层中,PQ 值表现为 $C_1 > A_1$ 且 $C_1 > B_1$,表明模式 C 对土壤腐殖化结构的影响较大。



注:不同小写字母代表具有显著性差异, ($p < 0.05$); A₁ 表示 A 区(0—10 cm); A₂ 表示 A 区(10—20 cm); B₁ 表示 B 区(0—10 cm); B₂ 表示 B 区(10—20 cm); C₁ 表示 C 区(0—10 cm); C₂ 表示 C 区(10—20 cm)。下同。

图 1 不同植被配置模式下土壤腐殖化特征

研究区土壤腐殖质以 HM 为主, HM 占 HE 的比例在 50%~60% 之间。为了便于研究, 窦森^[10] 在 Pallo 法的基础上将土壤 HM 分成了铁结合胡敏素(HMi)、黏粒结合胡敏素(HMc)及不溶性胡敏素(HMr)3 个组分。由图 2 可知, 不同植被配置模式下 0—10 及 10—20 cm 土层中黏粒结合态胡敏素(HMc)、铁结合态胡敏素(HMi)及不溶性胡敏素(HMr)有机碳的绝对含量均无显著差异, 土壤胡敏素(HM)各组分中以 HMr (0.92~1.48 g/kg) 为主, 其次是 HMi (0.47~1.05 g/kg), 含量最少的是 HMc (0.26~0.77 g/kg)。0—10 cm 土层中, A₁ (0.77 g/kg)、C₁ (0.56 g/kg) 的 HMc 含量较 B₁ (0.26 g/kg) 高, HMr 值无显著差异; 10—20 cm 土壤中, 各中植被配置模式下各胡敏素各组分含量均无显著差异。

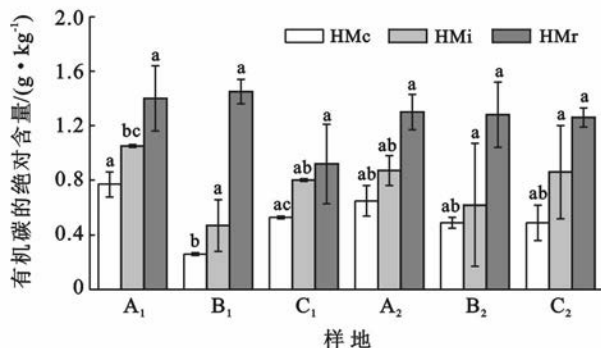


图 2 不同植被配置模式下胡敏素各组分含量

HMi 与 HMc 相比, 前者的分子结构较简单; 而后的分子结构相对较复杂, 且脂族性较强^[16], 不同植被配置模式下土壤 HM 各组分的相对含量如图 3 所示。A,C 植被配置模式下 0—10 与 10—20 cm 土壤中 HM 各组分的相对含量无显著差异, B 植被配置模式下 0—10 cm 土壤中 (HMi+HMc)/HM, HMi/HMc 的值显著大于 10—20 cm 土壤中的值。表明上层土壤腐殖化程度高。0—10 cm 土壤中 (HMi+HMc)/HM 含量为 $B_1 < A_1$ 且 $B_1 < C_1$, HMr/HM 含量为 $B_1 > A_1$ 且 $B_1 > C_1$, HMi/HMc 为 $A_1 < B_1$ 且 $A_1 < C_1$; 表明 C 植被模式配置下上层土壤中 HM 的结构较为复杂。10—20 cm 土壤中 (HMi+HMc)/HM, HMr/HM, HMi/HMc 的比值无显著差异。

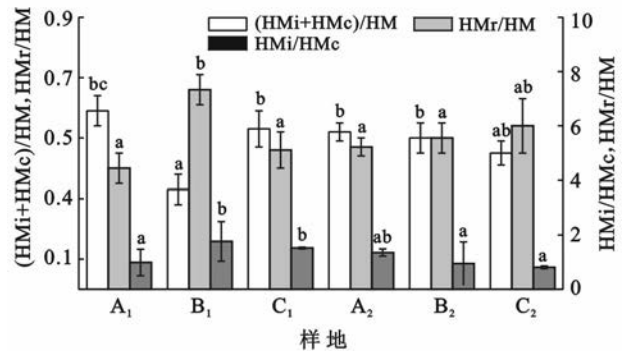


图 3 不同植被配置模式下胡敏素各组分比例

2.2 不同植被配置模式下 Cd 的总量及形态

植被恢复没有引起土壤中镉的总量的显著性变化, 但镉的形态却在不同植被恢复模式及不同深度土层之间表现出了显著性差异。由表 4 可知, 不同植被配置(模式 A 丁香+刺槐、模式 B 石楠+小巢菜、模式 C 臭椿+小巢菜)下 Cd 的总量与原土 (0.11 ± 0.01) 相比, 均无显著差异, 表明 0—20 cm 土层中煤矸石及植物生长对 Cd 的总量无显著影响。

重金属总量并不能描述重金属在环境中的风险, 通常用重金属形态来描述重金属在环境中的生态风险、分配利用及行为特征。可交换态重金属(X-EXc)最易释放到环境中; 碳酸盐结合态重金属(X-Carb)对 pH 值比较敏感, 低 pH 值时可能释放出来; 氧化还原条件改变时, 铁锰氧化物结合态(X-Fe/Mn-OX)及有机结合态重金属(X-OM)可能释放出来; 残渣态重金属(X-Red)基本稳定^[17]。

模式 A, B 下, 0—10 cm 土层中 Cd-Exc 较 10—20 cm 土层高 42.86%, 62.76%; 模式 C 上下土层中 Cd-Exc 无显著差异; Cd-Carb 较 10—20 cm 高 37.68%, 65.67%, 55.84%。表明各植被配置模式中植物生长使得上层土壤中 Cd 的活性增加。0—10 cm

土层中,模式 C 土壤中 Cd-EXc 含量显著低于模式 A,Cd-OM 含量在 3 种植被配置模式下均有不同,表现为 $A_1 > B_1 > C_1$,其它形态含量无显著差异;可见 C 植被配置模式活化的 Cd 少。0—10 cm 土层中 Cd-Fe/Mn-OX 及 Cd-Red 显著低于 10—20 cm 土层,各植被配置模式 10—20 cm 土层中 Cd-Fe/Mn OX 较 0—10 cm 土层高 28.75%,31.44%,23.97%;10—20 cm 土层中 Cd-OM 较 0—10 cm 高 14.70%,18.55%,11.62%,表明 10—20 cm 土壤中 Cd 较 0—10 cm 稳

定;且 10—20 cm 土壤中重金属各形态含量均无显著差异,表明植被配置主要影响上层土壤的重金属形态。

各重金属形态的量占其总量的比例(分配系数)也是评价重金属环境风险的重要指标。复垦土壤中 Cd 主要以 Cd-Fe/Mn-OX,Cd-OM 及 Cd-Red 为主,占重金属总量的 70%以上,较为稳定。但 0—10 cm 土层中 Cd-EXc 和 Cd-Carb 的分配率为 16.83%,22.73%,17.82%,表明 B 植被配置模式下 Cd 的活性最高,易进入环境。

表 4 不同植被下土壤镉的总量及形态分布

样品中重金属离子		0—10 cm 土层			10—20 cm 土层		
		A 样地	B 样地	C 样地	A 样地	B 样地	C 样地
总量	浓度/(mg·kg ⁻¹)	0.12±0.01 ^a	0.11±0.01 ^a	0.11±0.03 ^a	0.12±0.01 ^a	0.11±0.02 ^a	0.11±0.01 ^a
可交换态(EXc-)	浓度/(mg·kg ⁻¹)	13.32±0.08 ^b	18.45±0.06 ^a	10.62±0.18 ^{bc}	7.51±0.07 ^c	6.82±0.22 ^c	91.2±0.11 ^c
	分配率/%	11.08	16.82	18.82	6.33	6.27	8.36
碳酸盐结合态(Carb-)	浓度/(mg·kg ⁻¹)	6.95±0.06 ^{ab}	6.15±0.02 ^{ab}	7.74±0.14 ^a	4.32±0.06 ^b	2.12±0.09 ^b	3.41±0.15 ^b
	分配率/%	5.75	5.55	7.00	3.58	1.91	3.09
铁锰氧化物结合态(Fe/Mn OM-)	浓度/(mg·kg ⁻¹)	22.83±0.04 ^{ab}	20.53±0.02 ^a	20.33±0.13 ^a	32.25±0.09 ^c	29.95±0.32 ^{bc}	26.74±0.28 ^b
	分配率/%	19.00	18.64	18.45	26.67	27.18	24.70
有机结合态(OM-)	浓度/(μg·kg ⁻¹)	29.76±0.03 ^c	20.01±0.01 ^b	13.42±0.05 ^a	19.92±0.21 ^b	15.81±0.17 ^{ab}	15.73±0.24 ^{ab}
	分配率/%	24.75	18.18	12.18	16.58	14.36	14.27
残渣态(RES-)	浓度/(mg·kg ⁻¹)	47.55±0.48 ^a	45.22±0.24 ^a	47.91±0.38 ^a	55.83±0.78 ^b	55.54±0.25 ^b	54.22±0.64 ^{ab}
	分配率/%	39.67	41.09	43.54	46.50	50.45	49.27

2.3 不同植被配置模式下 Cd 形态分布与腐殖质的相关分析

由表 5 可知,Cd 的形态分布与土壤中腐殖质各组分呈显著相关($p < 0.05$),表明土壤中腐殖质各组分是影响 Cd 活性的重要因素之一。HE 与 Cd-Exc 呈显著正相关($R^2 = 0.618^*$; $p < 0.05$),可见 HE 的增加,可能会导致 Cd 活性增加;HM 与 Cd-OM 呈显著正相关($R^2 = 0.661^*$; $p < 0.05$)(表 4),表明土壤中 HM 越多,Cd 相对稳定。

PQ 值与 Cd 的 Cd-Exc 及 Cd-Carb 显著负相关($R^2 = -0.788^{**}$; $R^2 = -0.758^{**}$; $p < 0.01$),PQ 与

Cd 的 Cd-Fe/Mn-OX 和 Cd-Res 正相关($R^2 = 0.745^{**}$; $R^2 = 0.834^{**}$; $p < 0.01$),可见腐殖酸结构越复杂,Cd 的活性越小。具体表现为 FA 与 Cd-Exc 及 Cd-Carb 显著正相关($R^2 = 0.876^{**}$; $R^2 = 0.775^{**}$; $p < 0.01$);HA 与 Cd-OM 负相关($R^2 = -0.653^*$; $p < 0.05$),FA 与 Cd 的 Cd-Fe/Mn-OX 和 Cd-Res 负相关($R^2 = -0.800^{**}$; $R^2 = -0.897^{**}$; $p < 0.01$),即 HA 所占比例大,FA 所占比例越小,相应的 Cd 的活性越低。

HMc 结构较为复杂,与 HA 类似^[19],与 Cr-OM 显著正相关($R^2 = 0.662^*$; $p < 0.05$),表明 HM 中 HMc 相对越多,土壤中 Cd 的活性越小。

表 5 土壤镉的形态与腐殖质的相关系数

项目	可交换态(EXc-)	碳酸盐结合态(Carb-)	铁锰氧化物结合态(Fe/Mn-OX-)	有机结合态(OM-)	残渣态(RES-)
富里酸(FA)	0.876 ^{**}	0.775 ^{**}	-0.800 ^{**}	0.178	-0.897 ^{**}
胡敏酸(HA)	-0.005	-0.158	0.138	0.653 [*]	0.291
HA/FA	-0.447	-0.500	0.335	-0.333	0.516
PQ 值	-0.788 ^{**}	-0.758 ^{**}	0.745 ^{**}	-0.271	0.834 ^{**}
腐殖酸(HE)	0.752 ^{**}	0.522	-0.547	-0.546	-0.449
HMi/HMc	0.618 [*]	0.455	-0.44	-0.199	-0.494
黏粒结合态胡敏素(HMc)	-0.282	0.112	0.158	0.662 [*]	0.087
胡敏素(HM)	-0.231	0.191	0.21	0.661 [*]	0.073

注: ** 表示差异极显著; $p = 0.01$; * 表示差异显著; $p = 0.05$; $n = 22$ 。

3 讨论

研究区域土壤处于低腐殖化程度,腐殖质的组成成分和性质在不同植被之间及不同深度土层中均有不同程度的差异。不同配置下人工植被(模式 A 丁香+刺槐、模式 B 石楠+小巢菜、模式 C 臭椿+小巢菜)对上层土壤(0—10 cm)腐殖质的影响较大,表现为上层土壤中腐殖质含量增加及结构改善。其中 B、C 植被模式对胡敏酸的影响较大,C 植被配置模式下土壤腐殖化程度较高。复垦土壤中胡敏素含量高,占腐殖质含量的 40%~50%,C 植被配置模式下(HMi+HMc)/HM_r 的值也比较高。这可能是由于植物根系分泌物、植物残体或根际微生物使得上下土层的腐殖质含量出现较大差异^[18]。

煤矸石充填复垦区煤矸石对复垦区土壤中 0—20 cm 土层重金属 Cd 影响不大,Cd 的有效态含量主要与不同植被配置模式及种植年有关^[19]。Cd 可溶于水及弱酸(土壤的水溶性、可交换性和碳酸盐分数),这部分 Cd 迁移率和生物利用度高^[20]。研究区域复垦土壤上下层 Cd 的总量无显著差异,但上层土壤中 Cd 的可交换态及碳酸盐结合态分配率较高,达 20%左右,风险较高。植被修复可减少矿区复垦土壤重金属污染,不同植被恢复模式对土壤中重金属影响不同^[21]。本研究所调查的 3 种人工植被水肥管理一致,但 A、C 植被配置模式下的分配率略低于 B。

土壤 Cd 的形态与腐殖质的各组分存在显著的相关性,腐殖质的存在有可能使重金属离子形态的比例发生变化,使可溶态含量减少,而使其他形态的含量相对增加,从而减小重金属被生物吸收的风险。另外腐殖质也可使一些重金属离子价态发生变化而使其毒性减弱^[22];如添加腐殖土作土壤改良剂,可减少土壤中重金属的浸出^[23]。研究区土壤 pH 值在 7.5~8.5,呈碱性,非常有利于腐殖质对镉离子的吸附和络合^[5]。本研究结果表明,土壤中 Cd 的活性与腐殖酸呈正相关,与胡敏素呈负相关。这是因为腐殖酸中含有更多的羧基、酚羟基等能电离出 H⁺ 的活性基团,且分子小,易溶于水,与镉离子结合形成水溶态化合物;而胡敏素是与无机矿物联结致密,在酸碱条件下均不溶解,难以分离,而其对镉离子有很高的吸附和络合容量^[19]。富里酸和胡敏酸的官能团及金属阳离子络合物与腐殖酸的配位键的不同^[24],富里酸中的羧基、酚羟基、醇羟基、羰基及酸度均高于胡敏酸,而分子量小于胡敏酸^[25],其总酸度高聚合程度低,与金属络合的能力强,能与金属元素形成可溶性的络合物;胡敏酸是两种主要腐殖酸中具有较多高分子和溶解能力

较弱的一种,它具有较大的表面积,并以形成络合物的方式吸附金属元素^[25]。因此富里酸越少,胡敏酸越多,土壤中 Cd 的活性越低。而三种植被配置模式中,模式 C 的 PQ 值相对较高,且模式 C 对上层土壤中可交换态 Cd 的影响较小,所以推行臭椿+小巢菜的种植即可改善矿区复垦地土壤质量又可减少土壤中 Cd 的污染。

4 结论

(1) 不同植被配置模式均增加了矿区复垦地上层土壤(0—10 cm)中腐殖质的含量并改善了腐殖质的结构。模式 C(臭椿+小巢菜)腐殖质结构更为复杂,PQ 值显著大于其它两种植被配置模式,

(2) 矿区复垦地上层土壤(0—10 cm)中 Cd 的活性均略有增加,但模式 C 土壤上下层可交换态 Cd 无显著差异。模式 B(石楠+小巢菜)可交换态和碳酸盐结合态 Cd 的分配率显著大于其他两种模式,Cd 的活性较大。

(3) 土壤中 Cd 的活性与腐殖质各组分含量显著相关,富里酸含量越低,胡敏酸含量越高,Cd 的活性越低。模式 C 可提高腐殖酸质量,有利于控制矿区土壤 Cd 污染。

[参 考 文 献]

- [1] 黄静,高良敏,冯娜娜,等. 煤矿复垦区土壤重金属分布特征与质量评价[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(2): 68-71.
- [2] Irizar A, Rodriguez M P, Izquierdo A, et al. Effects of soil organic matter content on cadmium toxicity in *Eisenia Fetida*: Implications for the use of biomarkers and standard toxicity tests[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 68(1): 181-192.
- [3] Lair G J, Gerzabek M H, Haberhauer G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents[J]. Environmental Chemistry Letters, 2007, 5(1): 23-27.
- [4] 杨志斌,杨忠芳,冯海艳,等. 四川成都经济区土壤腐殖质重金属元素含量特征研究[J]. 土壤通报, 2008, 39(5): 1135-1139.
- [5] Hee P J, Dane L, Periyasamy P, et al. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 549-574.
- [6] 魏怀建,李玉成,王宁,等. 不同植被恢复模式下煤矸石充填复垦土壤物理性质与有机无机复合体的关系[J]. 水土保持通报, 2015, 35(6): 207-212.
- [7] 侯晓龙,庄凯,刘爱琴,等. 不同植被配置模式对福建紫金金山铜矿废弃地土壤质量的恢复效果[J]. 农业环境科

- 学学报,2012,31(8):1505-1511.
- [8] Wang Xia, Ding Wenguang, Nan Zhongren, et al. Fraction of Cd in oasis soil and its bioavailability to commonly grown crops in Northwest China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013,70(1):471-479.
- [9] Liu Chengchung, Chen Guanbu. Reclamation of cadmium-contaminated soil using dissolved organic matter solution Originating from wine-processing waste sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245: 645-653.
- [10] 窦森. 南京农业大学主编. 土壤农化分析[M]. 2版. 北京:中国农业出版社,1996:171-199.
- [11] 佚名. 北京出版社. GB/T17141-1997, 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [12] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979,51(7):844-851.
- [13] Kumada K. Humus composition of mountain soils in Central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1967,13(5):151-158.
- [14] 王鑫,王金成,刘建新. 不同恢复阶段人工沙棘林土壤腐殖质组成及性质[J]. *水土保持通报*,2014,34(5):49-54.
- [15] 张晋京,窦森,李翠兰,等. 土壤腐殖质分组研究[J]. *土壤通报*,2004,35(6):706-709.
- [16] 窦森,肖彦春,张晋京. 土壤胡敏素各组分数量及结构特征初步研究[J]. *土壤学报*,2006,43(6):934-940.
- [17] Pérez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C. Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999,378 (1/2/3):201-210.
- [18] 董扬红,曾全超,安韶山,等. 黄土高原不同林型植被对土壤活性有机碳及腐殖质的影响[J]. *水土保持学报*, 2015,29(1):143-148.
- [19] 刘洋,张玉龙,张玉玲,等. 辽宁省设施土壤重金属 Cd, Ni, As 有效态含量及其影响因素的研究[J]. *农业环境科学学报*,2012,31(6):1131-1134.
- [20] Liu Yizhang. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region; Geogenic source and potential bioavailability [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 37 (10):149-156.
- [21] 工丽艳,韩有志,张成梁,等. 不同植被恢复模式下煤研石山复垦土壤性质及煤研石风化物的变化特征[J]. *生态学报*,2011,31(21)6429-441.
- [22] 秦铭,王俊焱. 土壤腐殖质对重金属离子吸附—解吸作用的研究探讨[J]. *农业技术与装备*,2010(2):1-7.
- [23] Chaturvedi P K, Seth C S, Misra V. Selectivity sequences and sorption capacities of phosphatic clay and humus rich soil towards the heavy metals present in zinc mine tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3):698-705.
- [24] Garcia-Mina J M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37 (12): 1960-1972.
- [25] 杨志斌,杨忠芳,冯海艳,等. 四川成都经济区土壤腐殖质重金属元素含量特征研究[J]. *土壤通报*,2008,39 (5):1135-1139.

(上接第 102 页)

- [21] 齐淑艳,段继鹏,郭婷婷,等. 入侵植物牛膝菊种子萌发对 PEG 模拟干旱胁迫的响应[J]. *生态学杂志*,2014, 33(5):1190-1194.
- [22] 刘自刚,沈冰,张雁. 桔梗种子萌发对低温、干旱及互作胁迫的响应[J]. *生态学报*,2013,33(8):2615-2622.
- [23] 何芳兰,赵明,王继和,等. 几种荒漠植物种子萌发对干旱胁迫的响应及其抗旱性评价研究[J]. *干旱区地理*, 2011,34(1):100-106.
- [24] 杨景宁,王彦荣. PEG 模拟干旱胁迫对四种荒漠植物种子萌发的影响[J]. *草业学报*,2012,21(6):23-29.
- [25] 秦文静,梁宗锁. 四种豆科牧草萌发期对干旱胁迫的响应及抗旱性评价[J]. *草业学报*,2010,19(4):61-70.
- [26] Gratani L, Varone L. Leaf key traits of *Erica arborea* L., *Erica multiflora* L. and *Rosmarinus officinalis* L. co-occurring in the Mediterranean maquis[J]. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 2004,199(1):58-69.
- [27] 朱志梅,杨持. 草原沙漠化过程中植物的耐胁迫类型研究[J]. *生态学报*,2004,24(6):1093-1100.