

文章编号:1000-8551(2020)02-0433-09

钝化材料复配对镉污染土壤中镉的固定效果

王科积 韩 熙 张锡洲* 余海英

(四川农业大学资源学院,四川 成都 611130)

摘 要:为探讨钝化材料不同复配处理对 Cd 污染土壤有效 Cd 含量的影响,利用土壤培养试验和盆栽试验,采用正交试验设计,研究生物炭、粉煤灰、汉白玉 3 种钝化材料不同复配处理对土壤 pH 值和 Cd 生物有效性的影响。结果表明,3 种钝化材料不同复配处理均显著提高了土壤 pH 值,降低了土壤有效 Cd 含量。随着时间的延长,大部分处理土壤有效 Cd 含量呈先降低后逐渐达到平衡的趋势,平衡时间为 7~15 d。同时,3 种钝化材料的因素主次效应依次表现为汉白玉>生物炭>粉煤灰。添加钝化材料后小白菜可食部位的 Cd 含量显著降低,降幅为 9.10%~24.39%,以小白菜可食部位 Cd 含量作为评价指标,1.5%生物炭+1.0%汉白玉、1.0%生物炭+1.0%粉煤灰+0.5%汉白玉、1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉为最优复配处理。本研究结果为 Cd 污染土壤钝化修复和作物的安全生产提供了理论依据。

关键词:钝化材料; Cd; 正交试验; 生物有效性

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2020.02.0433

重金属镉(Cd)在土壤中具有稳定、易积累和不易消除的特点^[1],可通过农业生产、工业活动、交通运输、大气沉降等途径进入土壤,造成土壤污染^[2]。全国土壤污染调查结果显示,Cd 以 7%的点位超标率占据土壤污染物首位^[3],且我国土壤 Cd 污染问题日益严重。Cd 不仅影响植物生长,还会通过食物链对人类生命活动造成危害^[4]。因此,有效地修复并利用 Cd 污染土壤对促进土壤资源可持续利用、保障农产品安全生产及维护人体健康具有重要意义。

土壤 Cd 污染修复技术主要包括物理修复、化学修复、生物修复及农艺调控措施等^[5-6]。其中原位钝化化学修复技术因具有操作简单、经济高效、适用于大面积重金属污染土壤的修复等特性,被认为是一种行之有效且符合我国国情的 Cd 污染土壤治理方法^[7]。原位钝化修复技术通过向土壤加入钝化材料,调节土壤性质并提供吸附位点,使 Cd 产生吸附、络合、沉淀、离子交换和氧化还原等一系列反应,降低其在土壤中的生物有效性和可迁移性,从而减少 Cd 对动植物的毒害^[8-9]。但钝化修复效果因钝化材料的种类、用量

以及施用方式等有所差异^[10-11]。含磷物质、无机矿物(如粉煤灰、海泡石等)、生物炭、石灰、有机物料等表现出良好的 Cd 稳定效果,但其成本、性质结构对 Cd 的固定效果存在差异^[12-13]。研究发现单一钝化材料存在修复效果不稳定、成本较高等问题,多种材料复配施用效果往往优于单独施用一种钝化材料,同时还可避免单独施用一种钝化材料造成的诸多不利影响^[14-15]。将有机质配合铁铝物质施入土壤后对土壤 pH 值变化起到缓冲作用,可以固定重金属,同时有机质与铁铝物质形成复合物,可以防止有机质快速降解,进一步延长钝化效果^[16]。前期研究通过盆栽试验和大田试验筛选得到钝化效果较好、环境友好、来源广泛的 3 种钝化材料——生物炭、汉白玉、粉煤灰^[17],并探讨了 3 种钝化材料单独施用对 Cd 污染土壤的修复效果。本研究以生物炭、粉煤灰、汉白玉为供试材料,进一步探讨 3 种钝化材料不同复配处理对 Cd 污染土壤的修复效果,以期钝化修复技术应用于四川省 Cd 污染农田土壤安全生产提供理论依据。

收稿日期:2018-07-30 接受日期:2018-11-20

基金项目:四川省重点研发项目(2018SZ0326、2017SZ0188、2017SZ0198),国家科技支撑项目子课题(2015BAD05B01)

作者简介:王科积,女,主要土壤污染防治与安全生产研究。E-mail:1428945913@qq.com

* 通讯作者:张锡洲,男,教授,主要从事土壤污染防治与安全生产研究。E-mail:zhangxzhou@163.com

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:采自川南某地农田渗育型水稻土(0~20 cm 土层),土壤基本性质为 pH 值 5.67、有机质 22.4 g·kg⁻¹、全氮 1.06 g·kg⁻¹、碱解氮 110 mg·kg⁻¹、有效磷 29.1 mg·kg⁻¹、速效钾 75 mg·kg⁻¹,全 Cd 1.15 mg·kg⁻¹、有效 Cd 0.343 mg·kg⁻¹。

钝化材料:生物炭、粉煤灰、汉白玉,基本性质见表 1,其全 Cd 含量在有机-无机复混肥料国家标准(GB 18877-2009)^[18]和农用粉煤灰中污染物控制标准(GB 8173-1987)^[19]的允许值内。

供试植物:小白菜(*Brassica chinensis* L.),品种为快客 35,购自寿大种业有限公司。

供试肥料:尿素(N 46%)、磷酸二氢钾(P₂O₅ 52%、K₂O 34%)、硫酸钾(K₂O 54%),均为国产分析纯。

表 1 供试材料基本性质

Table 1 Basic properties of tested material				
钝化材料 Amendment material	产地 Producing area	pH 值 pH value	Cd 含量 Cd content /(mg·kg ⁻¹)	粒径 Particle size/mm
生物炭 Biochar	四川绵阳	9.03	0.17	0.15
汉白玉 Fly ash	四川雅安	8.93	-	0.15
粉煤灰 White marble	四川成都	10.23	0.11	0.15

注“-”表示未检出。
Note: ‘-’ indicantes undetected.

1.2 试验设计与处理

1.2.1 土壤中镉钝化试验 采用 5 因素 4 水平正交试验设计[L₁₆(4⁵),(表 2)],生物炭、粉煤灰、汉白玉的用量均设为土重的 0%、0.5%、1.0%和 1.5% 4 个水平,以不添加钝化材料为对照(CK),共 17 个处理,每个处理重复 3 次。土壤风干后过 2 mm 筛,称取土样 100 g,将钝化材料添加到土壤中,混合均匀后置于 250 mL 塑料瓶中。按照土壤田间持水量的 70%添加去离子水到塑料瓶中,用保鲜膜封口,并在保鲜膜中间留数个小孔。将塑料瓶置于 20℃的恒温条件下培养,培养过程中采用称重法补充去离子水,使土壤水分维持在田间持水量的 70%左右。分别在钝化 0、3、5、7、9、11、13、15、20、30 d 后收集塑料瓶中土壤样品,自然风干后过筛待测。

1.2.2 盆栽试验 试验设计同土壤中镉钝化试验,每个处理重复 3 次。钝化材料与土壤混匀后装入容积为 3 L 的塑料盆中,每盆装土 2.5 kg。平衡 15 d 后将小

表 2 正交试验设计方案
Table 2 Orthogonal experimental design

编号 Number	处理 Treatment	因素 Factors		
		生物炭用 量 S/%	粉煤灰用 量 F/%	汉白玉用 量 H/%
1	CK	0	0	0
2	S1F4H3	0	1.5	1.0
3	S1F3H4	0	1.0	1.5
4	S1F2H1	0	0.5	0
5	S1F1H2	0	0	0.5
6	S2F4H4	0.5	1.5	1.5
7	S2F3H3	0.5	1.0	1.0
8	S2F2H2	0.5	0.5	0.5
9	S2F1H1	0.5	0	0
10	S3F4H1	1.0	1.5	0
11	S3F3H2	1.0	1.0	0.5
12	S3F2H3	1.0	0.5	1.0
13	S3F1H4	1.0	0	1.5
14	S4F4H2	1.5	1.5	0.5
15	S4F3H1	1.5	1.0	0
16	S4F2H4	1.5	0.5	1.5
17	S4F1H3	1.5	0	1.0

白菜种子直播于盆中,待小白菜长至 2 片真叶时定苗,每盆留苗 4 株,生长过程中不定期补充去离子水,使土壤水分保持在田间持水量的 70%左右。试验在四川农业大学有防雨设施的网室中进行。小白菜生长 40 d 后采集地上部样品,经自来水冲洗、去离子水洗净后用吸水纸擦干,称鲜重,然后 105℃杀青 0.5 h,75℃烘干至恒重,称干重,样品粉碎备用。采集植物样品的同时采集盆中土样,风干磨碎后过筛备用。

1.3 测定项目与方法

土壤基本理化性质采用常规方法测定;土壤全 Cd 含量参照 GB/T 17141-1997^[20]方法测定;土壤有效 Cd 含量参照 GB/T 23739-2009^[21]方法测定;植株 Cd 含量参照 GB/T 5009.15-2014^[22]方法测定。

1.4 数据处理

按照公式分别计算钝化效果和小白菜可食部位 Cd 含量降低比例:

钝化效果=(CK 土壤有效 Cd 含量-钝化处理下土壤有效 Cd 含量)/CK 土壤有效 Cd 含量×100%;

小白菜可食部位 Cd 含量降低比例=(CK 小白菜可食部位 Cd 含量-钝化处理下小白菜可食部位 Cd 含量)/CK 小白菜可食部位 Cd 含量×100%。

采用 DPS 7.05 进行统计分析, LSD 法进行多重比较, 采用 Origin 8.5 和 Microsoft Office Excel 2010 制作图表。

2 结果与分析

2.1 钝化材料复配处理对土壤有效 Cd 含量的影响

2.1.1 钝化材料添加后土壤有效 Cd 含量的动态变化 由表 3 可知, 钝化材料添加后, 随着处理时间的延长, 不同处理组土壤有效 Cd 含量均呈先降低后趋于平衡的趋势, 土壤有效 Cd 含量在处理 0~5 d 降幅最

大, 处理 5 d 后下降变缓。单独施用生物炭和粉煤灰的土壤有效 Cd 含量在处理 5 d 后达到平衡, 单独施用汉白玉的土壤有效 Cd 含量在处理 7 d 后达到平衡, 各复配处理的土壤有效 Cd 含量则在处理 7~15 d 陆续达到平衡, 15 d 后, 除灰+1.5%汉白玉、0.5%生物炭+1.5%粉煤灰+1.5%和 0.5%生物炭+0.5%粉煤灰+0.5%汉白玉外, 其他处理组中土壤有效 Cd 含量均不再发生显著变化。总体来看, 钝化材料各复配处理组中土壤有效 Cd 含量的平衡时间较单独施用钝化材料处理组长。

表 3 不同钝化材料复配处理对土壤有效 Cd 含量的影响
Table 3 Effect of different combined applications of amendments on available Cd content in soil / (mg·kg⁻¹)

处理 Treatments	培养时间 Incubation time/d									
	0	3	5	7	9	11	13	15	20	30
CK	0.343a	0.339a	0.348a	0.336a	0.345a	0.345a	0.340a	0.338a	0.347a	0.343a
S1F4H3	0.343a	0.302b	0.263c	0.248cd	0.245d	0.251cd	0.242d	0.252cd	0.256cd	0.253cd
S1F3H4	0.343a	0.312b	0.288c	0.251ef	0.261d	0.250ef	0.242f	0.241f	0.252de	0.253de
S1F2H1	0.343a	0.320b	0.305c	0.284e	0.291de	0.288e	0.291de	0.304e	0.301cd	0.303cd
S1F1H2	0.343a	0.315b	0.303c	0.293d	0.284e	0.292d	0.290de	0.290de	0.29de	0.29de
S2F4H4	0.343a	0.321b	0.304c	0.276d	0.258ef	0.261e	0.257ef	0.262e	0.253f	0.246g
S2F3H3	0.343a	0.309b	0.290c	0.243f	0.248ef	0.244f	0.242f	0.249ef	0.252de	0.256d
S2F2H2	0.343a	0.311b	0.292c	0.271d	0.268de	0.269de	0.266de	0.270d	0.263e	0.268de
S2F1H1	0.343a	0.318b	0.308c	0.315b	0.304cd	0.308c	0.294e	0.301de	0.308c	0.314cd
S3F4H1	0.343a	0.315b	0.289c	0.263d	0.258de	0.255de	0.253e	0.256de	0.26de	0.239e
S3F3H2	0.343a	0.292b	0.283c	0.272e	0.279cd	0.262f	0.273de	0.261f	0.263f	0.256f
S3F2H3	0.343a	0.314b	0.299c	0.269d	0.265de	0.259efg	0.254g	0.270ef	0.262ef	0.258fg
S3F1H4	0.343a	0.328b	0.289c	0.259d	0.254de	0.250ef	0.252ef	0.248ef	0.250ef	0.246f
S4F4H2	0.343a	0.313b	0.284c	0.278cd	0.274d	0.265e	0.278d	0.259ef	0.253fg	0.250f
S4F3H1	0.343a	0.312b	0.290c	0.278d	0.270d	0.269d	0.271d	0.278d	0.274d	0.279d
S4F2H4	0.343a	0.318b	0.292c	0.259d	0.256de	0.248de	0.250ef	0.242ef	0.238f	0.228f
S4F1H3	0.343a	0.316b	0.296c	0.269d	0.265de	0.259de	0.261de	0.259de	0.256e	0.266de

注: 同行不同小写字母表示同一处理不同时间点间差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters with the same treatment indicate significant difference among different time at 0.05 level.

2.1.2 钝化材料复配对土壤 Cd 的钝化效果 由表 4 可知, 培养 30 d 后, 不同钝化处理均能显著降低土壤有效 Cd 含量 ($P<0.05$)。施用单一钝化材料, 土壤有效 Cd 降幅为 8.47%~15.56%, 其中汉白玉的钝化效果最好; 钝化材料两两复配施用, 土壤有效 Cd 降幅为 18.69%~28.24%, 1.0%生物炭+1.5%汉白玉复配处理效果最好; 3 种钝化材料复配施用, 土壤有效 Cd 含量降幅为 21.90%~32.66%, 1.5%生物炭+0.5%粉煤灰+1.5%汉白玉钝化效果最好。对试验结果进行

极差分析和方差分析 (表 5) 发现, 在复配过程中, 3 种钝化材料均对钝化效果产生极显著影响, 钝化效果的差异主要由钝化材料的施用水平变化所致, 高水平用量效果好于低水平用量, 生物炭 1.0%和 1.5%这 2 种水平效果相当。同时, 3 种钝化材料复配过程中的因素主次效应依次表现为汉白玉>粉煤灰>生物炭。

2.2 小白菜收获后土壤 pH 值和有效 Cd 含量变化
2.2.1 小白菜收获后土壤 pH 值变化 由图 1 可知, 小白菜收获后, 与 CK 相比, 不同钝化材料复配处理的

表 4 不同钝化材料复配处理对土壤 Cd 的钝化效果
Table 4 The passivation effects of different combined applications of amendments on soil contaminated by Cd

处理 Treatments	因素 Factors			钝化效果 Passivation effects/%
	生物炭用 量 S/%	粉煤灰用 量 F/%	汉白玉用 量 H/%	
S1F4H3	0	1.5	1.0	26.33
S1F3H4	0	1.0	1.5	26.31
S1F2H1	0	0.5	0	11.58
S1F1H2	0	0	0.5	15.56
S2F4H4	0.5	1.5	1.5	28.24
S2F3H3	0.5	1.0	1.0	25.29
S2F2H2	0.5	0.5	0.5	21.90
S2F1H1	0.5	0	0	8.47
S3F4H1	1.0	1.5	0	26.43
S3F3H2	1.0	1.0	0.5	25.29
S3F2H3	1.0	0.5	1.0	24.78
S3F1H4	1.0	0	1.5	28.24
S4F4H2	1.5	1.5	0.5	27.09
S4F3H1	1.5	1.0	0	18.69
S4F2H4	1.5	0.5	1.5	32.66
S4F1H3	1.5	0	1.0	22.32
K1	19.95	18.65	16.29	
K2	20.98	22.73	22.46	
K3	26.19	23.90	24.68	
K4	25.19	27.02	28.86	
极差 R	6.24	8.37	12.57	

土壤 pH 值均显著提高。施用单一钝化材料,土壤 pH 值提高 0.41~1.22,其中单独施用汉白玉效果最好;钝化材料复配施用,土壤 pH 值提高 0.76~1.36,当生物

炭和粉煤灰复配施用, pH 值升幅较其他复配处理小。

2.2.2 小白菜收获后土壤有效 Cd 含量变化 由图 2 可知,不同钝化材料均能显著降低土壤有效 Cd 含量,降幅为 9.46%~24.41%。施用单一钝化材料时,施用汉白玉的钝化效果最好,有效 Cd 含量降幅为 20.45%;钝化材料两两复配施用,1.5%生物炭+1.0%粉煤灰处理效果较差,其他各处理之间差异不显著;3 种材料复配施用,1.5%生物炭+1.5%粉煤灰+0.5%汉白玉和 1.5%生物炭+0.5%粉煤灰+1.5%汉白玉两种复配处理效果最好,有效 Cd 含量降幅分别为 24.41%和 24.36%。对试验结果进行显著性分析,结果表明,在复配过程中,3 种钝化材料均对钝化效果产生了显著影响,钝化效果的差异主要由钝化材料的施用水平决定,3 种钝化材料复配过程中的因素主次效应依次表现为汉白玉>粉煤灰>生物炭。盆栽条件下钝化材料复配对土壤有效 Cd 含量的影响与培养试验结果基本一致。

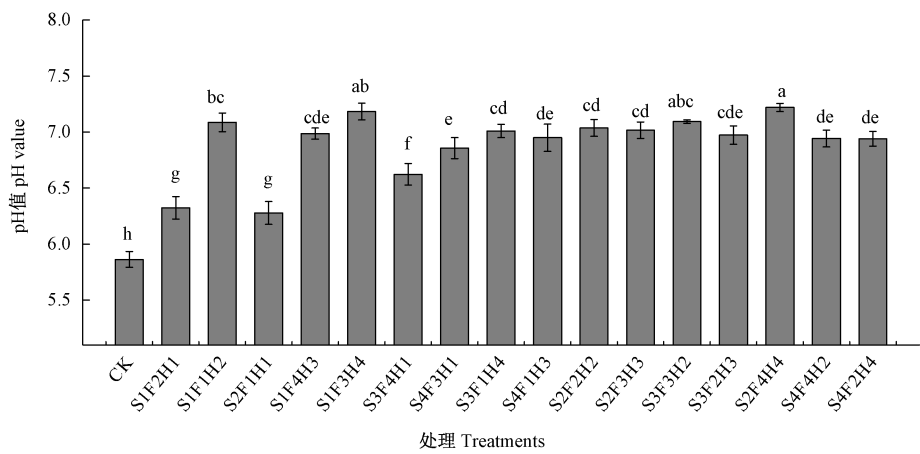
2.3 钝化材料复配对小白菜生长的影响

由图 3 可知,施用钝化材料后不同处理间小白菜地上部生物量存在差异。单独施用生物炭或粉煤灰时,小白菜地上部生物量未发生显著变化,单独施用汉白玉时,小白菜地上部生物量显著降低;钝化材料复配施用,大部分复配处理能保证小白菜的正常生长,1.0%生物炭+1.5%粉煤灰、1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉两种复配处理能够达到增产的效果,与 CK 相比,小白菜地上部生物量分别增加 26.44%和 25.88%,而部分处理(1.0%汉白玉+1.5%粉煤灰、1.5%汉白玉+1.0%粉煤灰、0.5%生物炭+1.5%粉煤灰+1.5%汉白玉)小白菜生物量显著低于 CK。

表 5 正交设计方差分析
Table 5 Analysis of variance for orthogonal design

变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
生物炭 S	340.181 6	3	113.393 9	10.230 4	0.000 1
粉煤灰 F	431.995 7	3	143.998 6	12.991 6	0.000 1
汉白玉 H	989.504 6	3	329.834 9	29.757 8	0.000 1
4 列 * Four-row	91.707 8	3	30.569 3		
5 列 * Five-row	35.321 3	3	11.773 8		
模型误差 Model error	127.029 1	6	21.171 5	2.303 1	0.149 5
重复误差 Repetitive error	294.162 1	32	9.192 6		

注: * 代表空列,用于估计随机误差。下同。
Note: * represents empty columns and it was used to estimate random errors. The same as following.



注:不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters indicate significant difference among different treatment at 0.05 level. The same as following.

图 1 不同钝化材料复配处理对土壤 pH 值的影响

Fig.1 Effect of different combined applications of amendments on pH of soil

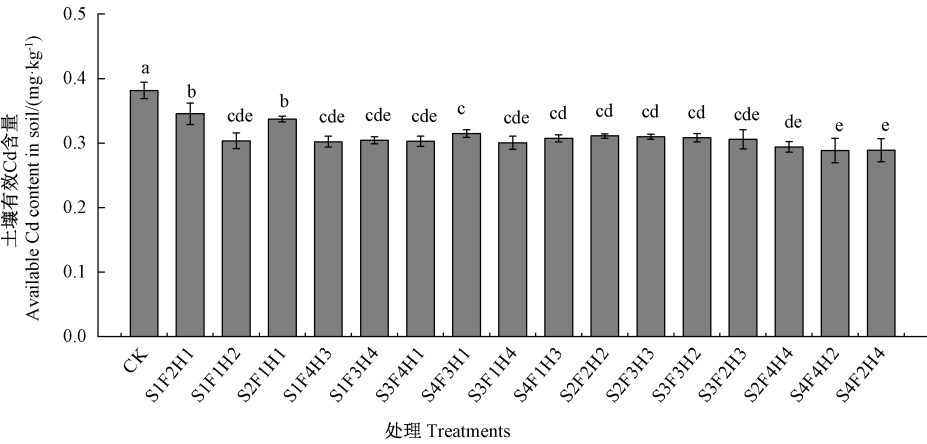


图 2 不同钝化材料复配处理对土壤有效 Cd 含量的影响

Fig.2 Effects of different combined applications of amendments on available Cd content of soil

2.4 钝化材料复配对盆栽小白菜可食部位 Cd 含量的影响

由表 6 可知,不同钝化处理均能显著降低小白菜可食部位 Cd 含量 ($P<0.05$), 降幅为 9.10% ~ 24.39%。施用单一钝化材料时,施用汉白玉的效果最好,降幅为 15.79%,单独施用生物炭或粉煤灰差异不显著($P>0.05$);钝化材料两两复配施用,1.5%生物炭+1.0%汉白玉复配处理效果最好,小白菜可食部位 Cd 含量降幅为 22.64%;3 种钝化材料复配施用,1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉和 1.0%生物炭+1.0%粉煤灰+0.5%汉白玉两种复配处理效果最好,降幅分别为 24.39%和 23.06%。对试验结果进行

极差分析和方差分析(表 7),在复配过程中,3 种钝化材料均对小白菜可食部位 Cd 含量产生了显著影响,小白菜可食部位 Cd 含量的差异主要由钝化材料的施用水平决定,3 种钝化材料的 1.0%和 1.5%施用水平效果相当。同时,3 种钝化材料复配过程中的因素主次效应依次表现为汉白玉>生物炭>粉煤灰。以小白菜可食部位 Cd 含量作为评价指标,1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉、1.0%生物炭+1.0%粉煤灰+0.5%汉白玉、1.5%生物炭+1.0%汉白玉复配处理的钝化效果相当,均可作为镉污染土壤中镉的固定处理方案。

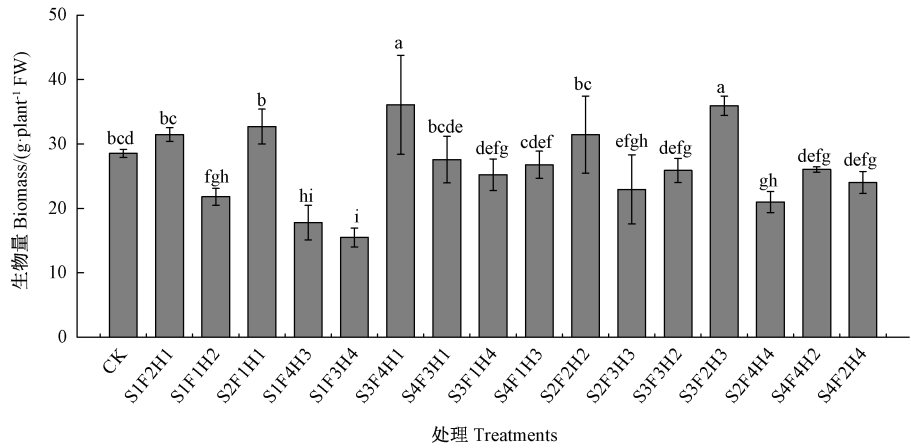


图 3 不同钝化材料复配处理对小白菜地上部位生物量的影响

Fig.3 Effect of different combined applications of amendments on shoot biomass of *Brassica chinensis* L.

表 6 不同钝化材料复配处理条件下小白菜可食部位 Cd 含量降低比例

Table 6 The decreasing amplitude of Cd content in edible part of *Brassica chinensis* L. under different treatment conditions

处理 Treatments	因素 Factors			降低比例 Decreasing amplitude/%
	生物炭用 量 S/%	粉煤灰用 量 F/%	汉白玉用 量 H/%	
S1F4H3	0	1.5	1.0	15.47
S1F3H4	0	1.0	1.5	18.02
S1F2H1	0	0.5	0	10.79
S1F1H2	0	0	0.5	15.79
S2F4H4	0.5	1.5	1.5	20.90
S2F3H3	0.5	1.0	1.0	21.29
S2F2H2	0.5	0.5	0.5	17.15
S2F1H1	0.5	0	0	9.10
S3F4H1	1.0	1.5	0	17.84
S3F3H2	1.0	1.0	0.5	23.06
S3F2H3	1.0	0.5	1.0	24.39
S3F1H4	1.0	0	1.5	19.20
S4F4H2	1.5	1.5	0.5	19.53
S4F3H1	1.5	1.0	0	16.54
S4F2H4	1.5	0.5	1.5	19.32
S4F1H3	1.5	0	1.0	22.64
K1	15.02	16.68	13.57	
K2	17.11	17.91	18.88	
K3	21.12	19.73	20.95	
K4	19.51	18.44	19.36	
极差 R	6.11	3.05	7.38	

3 讨论

土壤 pH 值是影响重金属有效性的重要因素,土壤中重金属的吸附解吸、沉淀溶解等过程均受到土壤 pH 值的影响,土壤 pH 值的变化会导致土壤重金属生物有效性的变化,一般来说,土壤 pH 值越小,重金属生物有效性越大^[23-24]。本研究中,添加钝化材料后,土壤 pH 值均显著升高,有效 Cd 含量显著降低。土壤 pH 值升高可能是由于 3 种钝化材料均为碱性材料,添加到土壤中能够提高土壤 pH 值。土壤有效 Cd 含量的降低一方面与土壤 pH 值变化有关,即土壤 pH 值升高,土壤胶体表面负电荷增加,促进土壤胶体对 Cd²⁺ 的吸附,使土壤中 Cd²⁺ 生成 Cd(OH)₂、CdCO₃ 沉淀,并促进碳酸盐、有机质和铁锰氧化物等与 Cd 形成更稳定的形态,同时土壤溶液中氢离子含量减少,降低了其与 Cd²⁺ 的竞争吸附。另一方面,3 种钝化材料均对 Cd²⁺ 有较强的固定能力,生物炭、粉煤灰具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构,能够通过吸附、离子交换的方式固定土壤中的 Cd,生物炭富含有机官能团,能够络合 Cd 降低其有效性^[25-26];汉白玉等水解产生的 Ca²⁺ 可与土壤中的 Cd²⁺ 生成共沉淀^[27],粉煤灰含有硅酸盐和金属氧化物,可以与 Cd 发生专性吸附和沉淀作用,进而降低 Cd 的活性^[28-29]。

钝化材料钝化土壤重金属需要一个过程,在钝化效果较为稳定后栽种植物,可使其修复效果发挥最大。本研究结果表明,钝化材料复配添加到污染土壤后,土壤有效 Cd 呈先降低后趋于稳定的趋势,有效 Cd 含量在培养 0~5 d 降幅最大,培养 7~15 d 不同处理陆续达到平衡,培养 15 d 后,除 1.0% 粉煤灰+1.5% 汉白

表 7 正交设计方差分析

Table 7 Analysis of variance for orthogonal design

变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
生物炭 S	345.270 7	3	115.090 2	28.854 1	0.000 1
粉煤灰 F	76.385 7	3	25.461 9	6.383 5	0.001
汉白玉 H	493.034 7	3	164.344 9	41.202 7	0.000 1
4 列 * Four-row	45.987 1	3	15.32 9		
5 列 * Five-row	69.544 9	3	23.181 6		
模型误差 Model error	115.532	6	19.255 3	4.827 5	0.027 1
重复误差 Repetitive error	191.457 1	48	3.988 7		

玉、0.5%生物炭+1.5%粉煤灰+1.5%汉白玉和 0.5%生物炭+0.5%粉煤灰+0.5%汉白玉外,其他处理均不再发生显著变化。由此可见,钝化材料添加到 Cd 污染土壤中培养 15 d 后种植植物较适宜。

钝化修复通过改变土壤重金属的生物有效性,最终减少植株对重金属的吸收,因而植物体内重金属含量能够更直接地反映钝化材料的修复效果^[30]。本研究中,与 CK 相比,生物炭、粉煤灰、汉白玉 3 种钝化材料不同复配处理下,小白菜可食部位 Cd 含量均显著降低。可能是钝化材料的添加改变了土壤中有效态 Cd 的含量,从而减少了小白菜的吸收;同时钝化材料本身含有的硅、钙等元素对重金属离子具有拮抗作用,可通过与 Cd²⁺ 竞争植物根表的吸收位点来减少植物对 Cd 的吸收^[31-32]。黄东风等^[33]将还原铁粉、硫磺、氢氧化钙按不同比例添加到土壤后,发现土壤 pH 值显著升高,同时减少了小白菜和空心菜对 Cd 的吸收;Puga 等^[25]研究表明,秸秆生物炭提高了土壤 pH 值和有机质含量,降低了土壤 Pb、Cd、Zn 的有效性,从而减少了油麻藤对 Pb、Cd、Zn 的吸收;Zhou 等^[34]研究表明,组配改良剂(石灰石和海泡石、沸石和羟基磷灰石)施入土壤后,重金属可交换态含量显著降低,这是土壤 pH 值升高和土壤阳离子交换量增加导致的。不同钝化材料复配的钝化机理存在差异,但均可通过提高土壤 pH 值来降低土壤有效 Cd 含量。本研究中,添加钝化材料后,3 种钝化材料均对小白菜可食部位 Cd 含量产生显著影响,但不同复配降低效果存在差异。陶祥运等^[35]研究发现白云石和铁盐复配对污泥中重金属有显著的钝化作用,其中以 5%白云石和 5%硫酸亚铁复配效果最好;杨文弢等^[36]通过盆栽试验研究发现碳酸钙、偏高岭石、钙镁磷肥以 4:2:1 比例配施时能显著降低土壤中 Pb、Cd、As 的生物有效性。可见,钝化材料的种类及复配处理都会对钝化修复效果产生影

响,因此,针对 Cd 污染土壤的情况及特点应选择适合该土壤的钝化材料复配处理。

本研究中,添加钝化材料后,不同处理小白菜地上部生物量的变化存在差异,添加汉白玉后,小白菜地上部生物量出现小幅降低,可能是添加汉白玉影响了土壤中原有的酸碱平衡、养分环境,进一步影响了小白菜的正常生长^[37-38]。这与谢霏等^[39]、熊仕娟等^[40]和范美蓉等^[41]的研究结果相同。可见,在钝化材料复配过程中,应综合考虑固定效果和作物生长状况,选择钝化材料的合适用量和复配处理。综合小白菜可食部位 Cd 含量和生物量的变化,1.5%生物炭+1.0%汉白玉、1.0%生物炭+1.0%粉煤灰+0.5%汉白玉、1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉 3 种复配处理的效果相当,且均能保证小白菜正常生长,但考虑到市场上生物炭的成本较高,因此推荐 1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉、1.0%生物炭+1.0%粉煤灰+0.5%汉白玉复配处理镉污染土壤并应用于田间研究。

4 结论

本研究结果表明,生物炭、粉煤灰、汉白玉 3 种钝化材料不同复配处理较 CK 均能显著提高 Cd 污染土壤 pH 值,降低土壤有效 Cd 含量,且钝化材料对土壤 Cd 的固定呈先降低后稳定的动态变化,大部分处理在 7~15 d 后土壤有效 Cd 含量不再发生显著变化。且添加钝化材料后,小白菜可食部位 Cd 含量及成本显著降低,3 种钝化材料对小白菜可食部位 Cd 含量的影响大小依次表现为汉白玉>生物炭>粉煤灰。以小白菜可食部位 Cd 含量作为评价指标并综合经济因素,1.0%生物炭+0.5%粉煤灰+1.0%汉白玉、1.0%生物炭+1.0%粉煤灰+0.5%汉白玉 2 种复配处理的钝化效果最好,可应用于中轻度 Cd 污染土壤的修复。

参考文献:

- [1] He J Y, Ren Y F, Zhu C, Jiang D. Variations in cadmium, mercury and copper accumulation among different rice cultivars in the Yangtse River Delta, China [J]. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2013, 5(12): 49-53
- [2] 葛芳芳, 王学锋, 付卫静, 王林林, 金彩霞, 吕景花, 曹治国, 闫广轩, 张鑫. 我国农耕土壤 Cd 污染与植物修复现状[J]. 环境保护科学, 2017, 43(5): 105-110
- [3] 赵乾程, 杨欣, 曹田, 陶玲. 土壤重金属污染原位钝化修复及效果评价进展研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(12): 98-102
- [4] 李仪, 罗绪强. 纳米羟基磷灰石对铅镉污染土壤重金属生物可给性的影响研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1255-1260
- [5] Zheng Y, Cao J J, Zhen L, Dong Q. Reducing the bioavailability of cadmium in contaminated soil by dithiocarbamate chitosan as a new remediation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(13): 9668-9675
- [6] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 刘永红, 胡超. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1676-1685
- [7] Ashrafi M, Mohamad S, Yusoff I, Shahul H F. Immobilization of Pb, Cd, and Zn in a contaminated soil using eggshell and banana stem amendments; Metal leachability and a sequential extraction study[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(1): 223-230
- [8] Bade R, Oh S, Shin W S. Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 80(3): 299-307
- [9] 郭彬, 刘琛, 傅庆林, 丁能飞, 林义成, 李凝玉, 李华. 有机-无机型钝化剂对水稻土镉钝化效果研究[J]. 核农学报, 2017, 31(6): 1173-1178
- [10] Silvetti M, Castaldi P, Holm P E, Deiana S, Lombi E. Leachability, bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative/reductive conditions [J]. Geoderma, 2014, 214(2): 204-212
- [11] 孙晓铤, 黄益宗, 伍文, 钟敏, 徐峰, 刘崇敏, 于方明. 改良剂对土壤 Pb, Zn 赋存形态的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 881-885
- [12] Waterlot C, Pruvot C, Ciesielski H, Douay F. Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils [J]. Ecological Engineering, 2011, 37(7): 1081-1093
- [13] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 梁学峰, 孙约兵, 王林. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728
- [14] Tapia Y, Cala V, Eymar E, Frutos I, Gárate A, Masaguer A. Chemical characterization and evaluation of composts as organic amendments for immobilizing cadmium[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5437-5443
- [15] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 李勤椿, 和淑娟, 王宏镜. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 438-448
- [16] Van H R, Hutchings T R, Altabbaa A, Moffat A J, Johns M L, Ouki S K. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts [J]. Environmental Pollution, 2007, 150(3): 347-354
- [17] 谢霏. Cd 污染土壤钝化材料的筛选及钝化效应研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2016
- [18] 深圳市芭田生态工程股份有限公司, 国家化肥质量监督检验中心(上海), 中肥(河源)农资有限公司, 湖南金叶肥料有限责任公司. GB 18877-2009 有机-无机复混肥料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [19] 农牧渔业部《农用粉煤灰中污染物控制标准》编制组. GB 8173-1987 农用粉煤灰中污染物控制标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987
- [20] 中国环境监测总站. GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997
- [21] 农业部环境保护科研监测所. GB/T 23739-2009 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [22] 上海市卫生防疫站. GB 5009.15-2014 食品安全国家标准 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015
- [23] Yang X, Liu J J, McGrouther K, Huang H G, Lu K P, Guo X, He L Z, Lin X M, Che L, Ye Z Q, Wang H L. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) and enzyme activity in soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 974-984
- [24] 吕严凤, 李长欣, 蒋容, 杨占彪. 油枯对镉污染土壤的钝化研究[J]. 核农学报, 2017, 31(6): 1166-1172
- [25] Puga A, Abreu C A, Melo L C A, Beesley L. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 159: 86-93
- [26] 易伟林, 王欣, 马炯. 7 种改性硅藻土对 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 的吸附性能对比[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2857-2863
- [27] 李平, 王兴祥, 郎漫, 张桃林. 改良剂对 Cu, Cd 污染土壤重金属形态转化的影响[J]. 中国环境科学, 2012, 32(7): 1241-1249
- [28] Gu H H, Qiu H, Tian T, Zhan S S, Deng T H B, Chaney R L, Wang S Z, Tang Y T, Morel J L, Qiu R L. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil [J]. Chemosphere, 2011, 83(9): 1234-1240
- [29] 李念, 李荣华, 冯静, 张增强, 沈锋. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别[J]. 农业工程学报, 2015, 31(16): 213-219
- [30] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23): 72-80
- [31] Song A, Li Z J, Zhang J, Xue G F, Fan F L, Liang Y C. Silicon-enhanced resistance to cadmium toxicity in *Brassica chinensis* L. is attributed to Si-suppressed cadmium uptake and transport and Si-enhanced antioxidant defense capacity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(12): 74-83

- [32] 郭晓方, 卫泽斌, 周建利, 陈火君, 吴启堂. 废料碳酸钙对低累积作物玉米吸收重金属的影响: 田间实例研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(5): 888-895
- [33] 黄东风, 王利民, 李卫华, 邱孝煊, 罗涛. 重金属钝化剂对蔬菜-土壤系统 Cd 和 Pb 的钝化效果研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1242-1249
- [34] Zhou H, Zhou X, Zeng M, Liao B H, Liu L, Yang W T, Wu Y M, Qiu Q Y, Wang Y J. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 101(3): 226-232
- [35] 陶祥运, 李磊明, 刘小红, 司友斌. 白云石和硫酸亚铁复配对城市污泥中重金属的形态分布与生物有效性影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 655-662
- [36] 杨文毅, 周航, 邓贵友, 朱维, 吴玉俊, 邹紫今, 王艳, 廖柏寒. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 257-263
- [37] Tan W N, Li Z A, Qiu J, Zou B, Li N Y, Zhuang P, Wang G. Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in South China[J]. Pedosphere, 2011, 21(2): 223-229
- [38] Zhang Z H, Solaiman Z M, Meney K, Murphy Q V, Rengel Z. Biochars immobilize soil cadmium, but do not improve growth of emergent wetland species *Juncus subsecundus* in cadmium-contaminated soil [J]. Journal of Soils and Sediments, 2013, 13(1): 140-151
- [39] 谢霏, 余海英, 李廷轩, 张锡洲, 郑子成, 陈光登. 几种矿物材料对 Cd 污染土壤中 Cd 形态分布及植物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 61-66
- [40] 熊仕娟, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 陈永勤, 迟荪琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体. 纳米沸石对土壤 Cd 形态及大白菜 Cd 吸收的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4630-4641
- [41] 范美蓉, 罗琳, 廖育林, 魏建宏, 孙玉桃, 汤海涛. 不同改良剂对镉污染土壤的改良效果和对水稻光合特性的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2012, 38(4): 430-434

Study on Effects of Passivation Material on the Frxation of Cd in Cd-contaminated Soil

WANG Keji HAN Xi ZHANG Xizhou* YU Haiying

(College of Resource Science, Sichuan Agricultural University, Chengdu, Sichuan 611130)

Abstract: In order to investigate the effect of different compounding treatments on the effective Cd content in Cd contaminated soil, soil incubation experiment, a pot experiment and orthogonal design was conducted to study effects of different compounding treatments of biochar, fly ash and white marble on soil pH and Cd bioavailability. The results showed that the different compounding treatments of the three passivation materials significantly increased the soil pH and reduced the soil effective Cd content. With extension of incubation time, the available Cd concentration decreased first and then gradually reached equilibrium after 7-15 days. Meanwhile, effect of white marble on Cd availability showed the greatest, followed by biochar and fly ash. Furthermore, Cd concentrations in edible parts of *Brassica chinensis* L decreased by 9.10%~24.39% after adding passivation material. With the evaluation index of Cd concentration in edible parts of *Brassica chinensis* L, the combination of 1.5% biochar + 1.0% white marble, 1.0% biochar + 1.0% fly ash + 0.5% white marble, 1.0% biochar + 0.5% fly ash + 1.0% white marble presented the greatest remediation efficiency. The findings provide a theoretical basis for the remediation of Cd-contaminated soils and also the safe production of crops.

Keywords: amendments, Cd, orthogonal test, bioavailability