

钙质钝化材料对四川盆地 6 种主要旱作土壤 Cd 的钝化效应

陈 兰, 余海英, 王 港, 黄化刚, 张 路

(四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要: 为针对性、量化地利用钝化处理实现不同类型 Cd 污染土壤的安全利用, 以四川盆地 6 种主要旱作土壤为研究对象, 采用室内培养试验和土培试验探讨了 6 个剂量水平下, 钙质钝化材料对土壤 pH、CEC、有效 Cd 含量、Cd 形态、小白菜生物量和 Cd 含量的影响。结果表明: (1) 钙质钝化材料可提升 6 种土壤的 pH 和 CEC, 土壤 CEC 随用量的增加而持续增加, 而土壤 pH 在提升至微碱性水平后, 不再随用量的增加而增加; (2) 6 种土壤有效 Cd 含量随钝化材料用量的增加先显著降低, 后趋于平稳, 用量 $> 2.5\%$ 后均无显著变化。该添加量下, 有效 Cd 含量降幅为典型黄壤 (63.32%) $>$ 酸性紫色土 (46.65%) $>$ 漂洗黄壤 (38.51%) $>$ 中性紫色土 (34.97%) $>$ 石灰性紫色土 (18.03%) $>$ 灰潮土 (16.60%); 土壤中可交换态 Cd 主要向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态形态转化; (3) 除石灰性紫色土外, 钙质钝化材料可显著提升其余 5 种污染土壤中小白菜的生物量并显著降低其可食部位 Cd 含量。用量为 2.5% 时, 典型黄壤、漂洗黄壤和酸性紫色土中小白菜 Cd 含量降幅高达 84.28%, 79.90%, 69.87%, 显著优于中性紫色土、灰潮土和石灰性紫色土 (5% 用量时降幅仅为 40.27%, 31.13%, 17.98%)。该研究揭示钙质钝化材料对 6 种 Cd 污染旱作土壤的剂量一效应差异, 并在典型黄壤、漂洗黄壤和酸性紫色土中钝化效率较优, 为不同土壤条件下钙质钝化材料的合理使用提供科学依据。

关键词: 钙质; 钝化材料; 土壤类型; 镉; 修复

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2023)04-0370-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2023.04.045

The Immobilizing Effects of Calcareous Amendment on Cd in Six Main Dry Soils in Sichuan Basin

CHEN Lan, YU Haiying, WANG Gang, HUANG Huagang, ZHANG Lu

(College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130)

Abstract: In order to realize the safe utilization of different types of Cd-contaminated soil by amendment treatment, the effects of calcium amendment material on soil pH, CEC, available Cd content, Cd fraction, biomass and Cd content of Chinese cabbage under different dosage levels were studied by laboratory culture and soil culture experiments. The results showed that: (1) The pH and CEC of the six soils were increased by calcium amendment material, and the CEC of the soil continued to increase with the increase of the amount of calcium amendment material, while the pH of the soil did not increase with the increase of the amount of calcium amendment material. (2) With the increase of amendment material dosage, the content of available Cd in the six soils decreased significantly at first and then stabilized, and there was no significant change when the amount of amendment material was greater than 2.5% . Under this addition level, the decrease of effective Cd content was as follows: typical yellow soil (63.32%) $>$ acid purple soil (46.65%) $>$ rinsed yellow soil (38.51%) $>$ neutral purple soil (34.97%) $>$ calcareous purple soil (18.03%) $>$ lime-aquic soil (16.60%). The exchangeable Cd in soil mainly changed to carbonate binding state, Fe-Mn oxide binding state and residue state. (3) Except calcareous purple soil, calcareous amendment material significantly increased the biomass of Chinese cabbage in the other five contaminated soils and significantly decreased the content of Cd in the edible parts. When the dosage was 2.5% , the Cd content of Chinese

收稿日期: 2023-02-03

资助项目: 四川省重点研发项目 (23ZDYF3035); 现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-01); 四川省区域创新合作项目 (2022YFQ0039)

第一作者: 陈兰 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤污染防治与安全生产研究。E-mail: chenlan202211@163.com

通信作者: 余海英 (1980—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤污染防治与作物安全生产、土壤养分高效利用研究。E-mail: haiyingaa1@163.com

cabbage in typical yellow soil, rinsed yellow soil and acid purple soil decreased by 84.28%, 79.90% and 69.87%, which was significantly better than that in neutral purple soil, lime-aquic soil and callitic purple soil (the decrease was only 40.27%, 31.13% and 17.98% when the dosage was 5%). This study revealed the dose-effect difference of calcium amendment material on six kinds of Cd polluted upland soils, and the immobilizing efficiency was better in typical yellow soil, rinsed yellow soil and acid purple soil, which provided a scientific basis for rational use of calcium amendment material under different soil conditions.

Keywords: calcareous; amendment; soil type; cadmium; remediation

Cd 是我国耕地土壤中的主要污染物^[1],针对 Cd 污染土壤进行技术可行、经济有效的修复治理是保证农产品质量安全,实现污染土壤的安全利用的重要途径^[2-3]。在众多安全利用技术中,原位钝化技术易于实施、有效性高,能在治理土壤污染的同时维持正常的农业生产,是解决土壤 Cd 污染问题的重要手段^[4-6]。该措施通过施用钝化材料调节土壤理化性质,进而降低 Cd 的赋存形态及生物有效性,减缓 Cd 的污染生态效应^[7-8]。然而,不同类型土壤间其 pH、有机物、氧化还原条件等差异较大,这势必影响同一钝化材料在不同土壤间的实际应用效果^[9-10]。因此,从剂量—效应关系的角度明确钝化材料对不同类型土壤中 Cd 的作用差异及原因,将有助于针对性、量化地解决不同类型 Cd 污染土壤的安全利用问题。

潮土、紫色土和黄壤是四川盆地主要的农业土壤,其分布面积占全省耕地面积的 57.18%^[11],具有重要的农业利用价值^[12]。据《四川省土壤污染状况调查公报(2014 年)》^[13]显示,全省土壤总的点位超标率达 28.70%,以 Cd 为主要特征污染物。本研究以 3 种土类下的 6 种亚类土壤为研究对象,采用室内土壤培养试验和盆栽试

验,探讨钙质钝化材料对 6 种类型土壤 Cd 的钝化效应,以期钝化材料的合理应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:供试土壤 6 种。其中,酸性紫色土、中性紫色土和石灰性紫色土采自雅安市雨城区(29°59′08″—29°58′53″N,102°59′33″—103°00′18″),灰潮土采自都江堰市蒲阳镇(31°02′39″N, 103°42′26″E),典型黄壤和漂洗黄壤采自雅安市名山区(30°07′03″—30°12′19″N,103°08′08″—103°11′11″E)。6 种土壤风干后,加入 CdCl₂·2.5H₂O(分析纯),使土壤全 Cd 浓度为 1 mg/kg 土,混合均匀,平衡 30 天后测定基本理化性质。其基本性质见表 1。

供试植物:小白菜(*Brassica chinensis* L.),品种为“精选 5 号”。

钙质钝化材料:玉石粉,为天然钙质石材加工过程中产生的废弃石粉,主要由 CaCO₃、MgCO₃ 和 SiO₂ 组成,也包含少量 Al₂O₃、Fe₂O₃ 等,其 Ca 含量高达 95% 以上。pH 为 8.56,粒径为 0.07 mm,未检测出重金属含量。

表 1 供试土壤理化性质

土壤 类型	pH	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹)	有机质/ (g·kg ⁻¹)	各粒级组分含量/%			有效 Cd/(mg·kg ⁻¹)		全 Cd/(mg·kg ⁻¹)	
				砂粒	粉粒	黏粒	加 Cd 前	加 Cd 后	加 Cd 前	加 Cd 后
酸性紫色土	5.21	9.89	6.39	59.42	23.47	17.11	0.048	0.671	0.119	1.115
中性紫色土	6.73	24.66	7.13	45.72	24.81	29.47	0.047	0.543	0.147	1.147
石灰性紫色土	8.04	26.52	9.74	44.35	26.22	29.43	0.043	0.407	0.158	1.151
灰潮土	6.68	12.04	11.19	36.17	47.63	16.20	0.056	0.422	0.150	1.274
典型黄壤	4.69	15.32	9.65	48.82	26.61	24.57	0.033	0.663	0.087	1.085
漂洗黄壤	5.51	7.02	3.39	24.63	38.21	37.16	0.022	0.740	0.049	1.059

1.2 试验设计

试验于 2021 年 5—11 月在四川农业大学农资环实验楼中进行,主要分为室内土壤培养试验和盆栽试验 2 部分。

(1)室内土壤培养试验。以 6 种土壤为研究对象,钝化材料设 6 个添加水平,分别为土重的 1.0%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 5.0%, 7.0%, 以不添加为对照(CK),共 42 个处理,每处理 3 个重复。取 6 种供试土壤各 100 g 按照上述比例将钝化材料加入土壤中,混合均匀后装入 250 mL 培养瓶中,按照田间持水量

70% 添加去离子水,用保鲜膜封口,并在保鲜膜中间留数个小孔,放入恒温培养箱中进行培养。定期进行水分管理,并于培养 30 天后采集土壤样品。自然风干后研磨、过筛,用于后续分析指标的测定。

(2)盆栽试验。以 6 种土壤为研究对象,钝化材料设 6 个添加水平,分别为土重的 1.0%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 5.0%, 7.0%, 以不添加为对照(CK),共 42 个处理,每处理重复 3 次。取 6 种供试土壤向塑料盆(容积 2 L)中各装土 1.5 kg,按照上述比例将钝化材料加入土壤后,混合均匀,陈化 30 天。氮磷钾肥分别以尿素、磷酸二氢

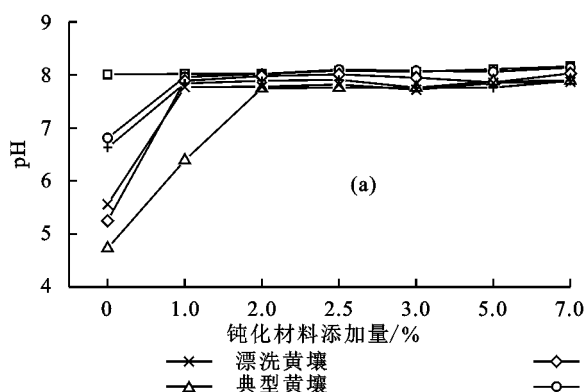
钾和硫酸钾的形式施入底肥,平衡 15 天后播种小白菜。小白菜的日常管理按照常规方法进行,于生长的 40 天后采集小白菜地上部样品。经自来水冲洗、去离子水润洗后擦干小白菜上附着的水珠,称鲜重,然后将样品放入烘箱中杀青、烘干至恒重,称取干重,将样品研磨过筛后用于后续指标的测定。

1.3 测定项目与方法

土壤基本理化性质:采用常规方法^[14]测定;土壤有效 Cd 含量采用 DTPA 溶液浸提,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行测定(GB/T 23739-2009)^[15];土壤 Cd 形态采用 Tessier 5 级连续提取法对 Cd 进行形态分级^[16];小白菜 Cd 含量采用 HNO₃ 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行测定(GB 5009.268-2016)^[17];小白菜生物量采用称重法测定。

1.4 数据处理

小白菜 Cd 富集系数(BCF) = $C_{\text{plant}}/C_{\text{soil}}$



注:不同字母表示不同类型土壤间差异达 0.05 显著水平;不同上标字母表示不同用量间达 0.05 显著水平。下同。

图 1 钝化材料对不同类型土壤 pH、CEC 的影响

2.2 钙质钝化材料对不同类型土壤中有效 Cd 含量和 Cd 形态的影响

由图 2 可知,添加钙质钝化材料后,6 种土壤中土壤有效 Cd 含量均显著降低,并在达到一定添加量后无显著变化,表明过量施用钝化材料无益于钝化效果的提升。其中,漂洗黄壤、典型黄壤和灰潮土中,土壤有效 Cd 含量在用量达 2% 后无显著变化;而酸性紫色土、中性紫色土和石灰性紫色土中,土壤有效 Cd 含量在用量达 2.5% 后才无显著变化。6 种土壤有效 Cd 含量降幅在 2.5% 用量时均已趋于稳定。该用量下,6 种土壤有效 Cd 含量降幅为典型黄壤(63.31%)>酸性紫色土(46.65%)>漂洗黄壤(38.51%)>中性紫色土(34.97%)>石灰性紫色土(18.03%)>灰潮土(16.60%)。不同土壤间土壤有效 Cd 含量降幅差异十分显著,其中降幅最高的典型黄壤的降幅可达降幅最低的灰潮土的 3.8 倍。

就 Cd 形态而言,外源 Cd 添加下,6 种土壤中 Cd 的形态均以活性较高的可交换态为主,占比分别

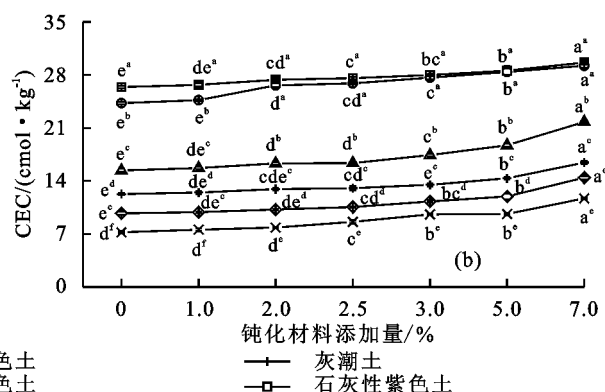
式中: C_{plant} 为小白菜 Cd 含量(mg/kg); C_{soil} 为土壤总镉含量(mg/kg)。

采用 SPSS 22.0 软件进行统计分析,选择 LSD 法进行多重比较,图表制作采用 Origin 8.5 和 Excel 2013 软件。

2 结果与分析

2.1 钙质钝化材料对不同类型土壤 pH、CEC 的影响

由图 1 可知,添加钙质钝化材料后,除石灰性紫色土的 pH 无明显变化外,其余 5 种土壤的 pH 均在用量为 2.0% 时提升至微碱性水平,其中酸性紫色土、典型黄壤和漂洗黄壤的 pH 分别提高 3.02, 2.73, 2.22 个单位,中性紫色土和灰潮土分别提高 1.21, 1.26 个单位;用量>2.0% 后,土壤 pH 无明显增加。此外,6 种土壤的 CEC 均随玉石粉添加量的增加而增加,在 7% 添加量时达最大,其中以漂洗黄壤的增幅最大,为 61.87%,酸性紫色土次之,为 48.51%,石灰性紫色土的增幅最小,为 12.34%。



为 58.97%(典型黄壤), 48.33%(酸性紫色土), 48.73%(漂洗黄壤), 36.38%(中性紫色土), 35.09%(灰潮土)和 32.87%(石灰性紫色土)(图 3)。添加 2.5% 土重的钙质钝化材料后,6 种土壤中可交换态 Cd 的占比均明显降低,降幅分别为典型黄壤(29.98%)>漂洗黄壤(23.54%)>酸性紫色土(20.66%)>灰潮土(13.82%)>中性紫色土(11.21%)>石灰性紫色土(8.99%);残渣态 Cd 占比在 6 种土壤中均明显增加,增幅表现为典型黄壤(12.71%)>石灰性紫色土(8.17%)>漂洗黄壤(7.57%)>酸性紫色土(4.52%)>灰潮土(4.30%)>中性紫色土(3.70%);而有机络合态 Cd 在 6 种土壤中无明显变化;铁锰氧化物结合态 Cd 在 6 种土壤中均有不同程度的增加,在漂洗黄壤、典型黄壤和石灰性紫色土中占比增幅较大,分别增加 11.46%, 10.01%, 8.94%;而碳酸盐结合态 Cd 占比除石灰性紫色土中略有降低,降低 1.10%,在其余 5 种土壤中均呈增加的趋势,增幅为 2.11%~6.74%。可见,钝化处理对 6 种土壤中各形态 Cd 的影响以可交换态和残渣态的

变化为主。钝化处理后,除酸性紫色土、中性紫色土和漂洗黄壤仍以可交换态 Cd 为主要形态外,典型黄壤、灰潮土、石灰性紫色土则分别以活性较低的铁锰

氧化物结合态、残渣态 Cd、碳酸盐结合态 Cd 为首要形态,表明钙质钝化材料对土壤中 Cd 的形态转化特征因土壤类型不同而差异明显。

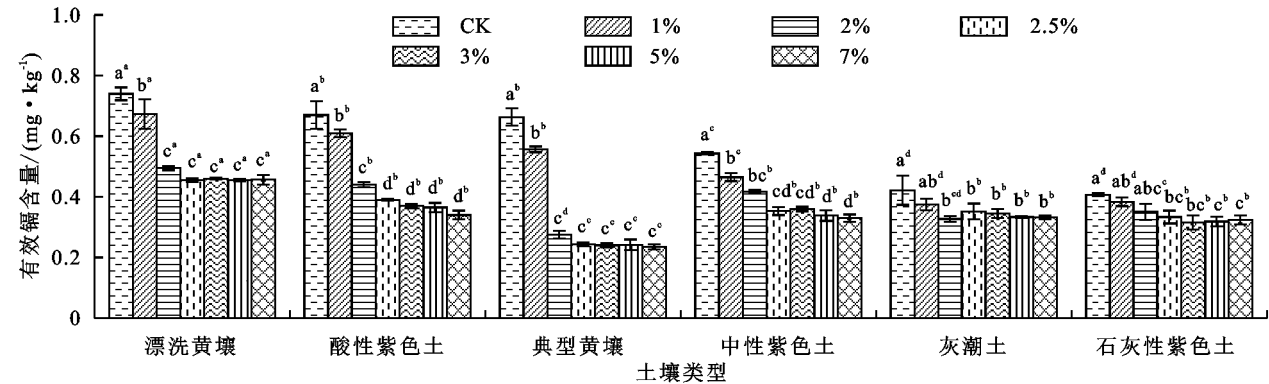


图 2 钝化材料对不同 类型土壤中有效 Cd 含量的影响

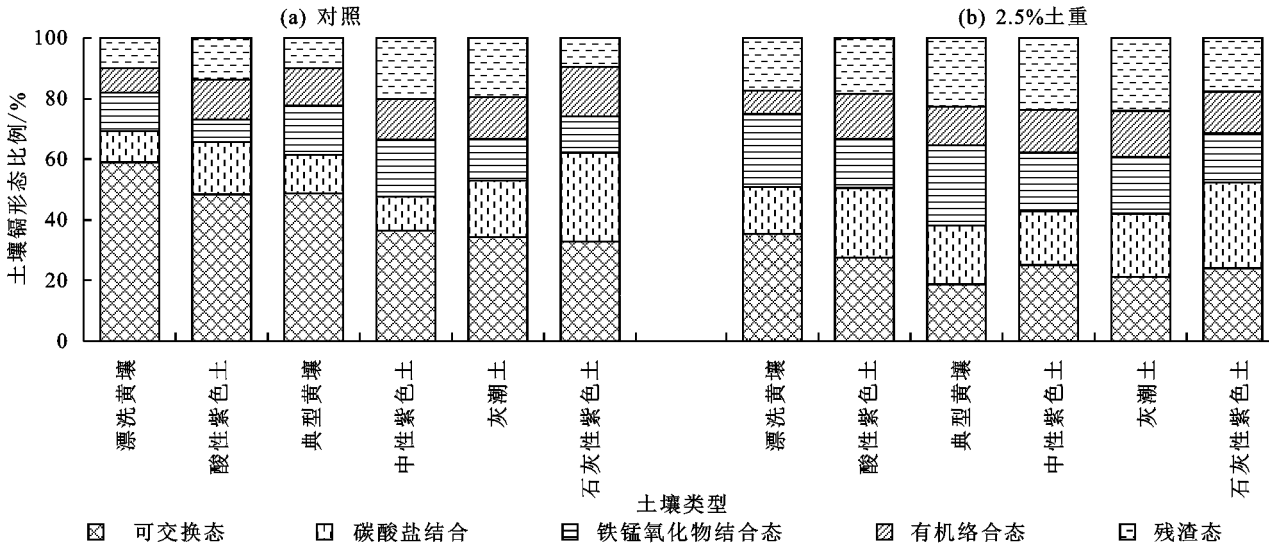


图 3 对照和 2.5%土重添加量下钝化材料对不同 类型土壤中 Cd 形态的影响

2.3 钙质钝化材料对不同类型土壤中小白菜生物量的影响

由表 2 可知,除石灰性紫色土外,钝化处理可显著增加 5 种土壤小白菜的地上部生物量,但其生物量在 2.5%,3%,5%,7% 各用量处理间无显著差异。用量为 2.5%时,酸性紫色土中小白菜的生物量

增幅最大,为 30.93%,其次为典型黄壤(20.34%)、中性紫色土(18.34%)、灰潮土(9.18%)、漂洗黄壤(6.28%)、石灰性紫色土(4.31%),表明添加钙质钝化材料可不同程度地提高 6 种 Cd 污染土壤中小白菜的生物量,且在酸性紫色土中的作用效果明显优于其余土壤。

表 2 钝化材料对不同类型土壤中小白菜地上部生物量的影响 单位:g/盆

土壤类型	CK	1%	2%	2.5%	3%	5%	7%
漂洗黄壤	34.95±0.77 cd ^b	35.62±1.01c ^{ab}	37.72±0.62d ^a	37.29±0.55d ^{ab}	37.22±1.18d ^{ab}	36.90±1.35d ^{ab}	36.53±0.84d ^{ab}
酸性紫色土	32.40±1.16d ^e	40.58±0.41c ^d	41.33±1.86c ^{cd}	46.91±0.62c ^a	43.93±1.21c ^{bc}	44.43±1.31c ^{ab}	44.12±1.33c ^b
典型黄壤	35.91±0.90c ^e	39.29±0.37c ^b	40.43±0.28c ^{db}	45.08±0.84c ^a	44.19±1.39c ^a	44.58±0.95c ^a	44.22±1.25c ^a
中性紫色土	43.01±0.75b ^e	48.57±0.74b ^b	49.56±0.64b ^b	52.67±0.40b ^a	50.91±0.94b ^{ab}	49.32±2.19b ^b	48.83±1.90b ^b
灰潮土	50.45±1.92a ^c	54.64±0.82a ^{ab}	56.59±0.80a ^a	55.55±0.72a ^{ab}	54.18±0.45a ^{ab}	55.08±0.49a ^{ab}	53.58±1.51a ^{ab}
石灰性紫色土	50.11±2.18a ^b	50.44±1.31b ^b	51.76±0.83b ^b	52.27±0.50b ^a	52.07±1.28a ^b	51.93±1.47b ^{ab}	50.70±1.10b ^{ab}

注:不同小写字母表示不同类型土壤间差异达 0.05 显著水平;不同上标字母表示钙质钝化材料不同用量间达 0.05 显著水平。下同。

2.4 钙质钝化材料对不同类型土壤中小白菜 Cd 含量及 Cd 富集系数的影响

由表 3 可知,钝化处理下,除石灰性紫色土外,5 种土壤中小白菜地上部的 Cd 含量均随钙质钝化材料用量的增加而降低,典型黄壤和漂洗黄壤中小白菜 Cd 含量在用量为 2.5%后趋于稳定,而酸性紫色土、中性紫色

土和灰潮土的小白菜 Cd 含量在用量达 5.0%土重后才趋于稳定。2.5%用量时,6 种土壤中小白菜 Cd 含量降幅为典型黄壤(84.28%)>漂洗黄壤(79.90%)>酸性紫色土(69.87%)>中性紫色土(29.50%)>石灰性紫色土(14.91%)>灰潮土(5.97%);5%用量时,小白菜 Cd 含量降幅为典型黄壤(86.06%)>漂洗黄壤(80.56%)>酸

性紫色土(77.34%)>中性紫色土(40.27%)>灰潮土(31.13%)>石灰性紫色土(17.98%)。表明钙质

钝化材料对酸性土壤,尤其是对典型黄壤和漂洗黄壤的钝化效果显著优于其他土壤。

表 3 钝化材料对不同土壤中小白菜 Cd 含量的影响

单位:mg/kg

土壤类型	CK	1%	2%	2.5%	3%	5%	7%
漂洗黄壤	2.124±0.073b ^a	0.838±0.032b ^b	0.482±0.066c ^c	0.427±0.008b ^c	0.436±0.024bc ^c	0.413±0.010ab ^c	0.424±0.014a ^c
酸性紫色土	1.520±0.006c ^a	0.876±0.029b ^b	0.796±0.007a ^b	0.458±0.008b ^c	0.494±0.023ab ^c	0.344±0.021b ^d	0.317±0.008b ^d
典型黄壤	2.533±0.038a ^a	1.601±0.041a ^b	0.858±0.011a ^c	0.398±0.010b ^d	0.355±0.004 c ^d	0.353±0.005ab ^d	0.347±0.005ab ^d
中性紫色土	0.591±0.052d ^a	0.487±0.030 d ^b	0.488±0.019c ^b	0.414±0.012b ^c	0.377±0.010c ^c	0.353±0.028ab ^{cd}	0.327±0.006b ^d
灰潮土	0.636±0.021d ^a	0.609±0.018c ^a	0.616±0.015b ^a	0.598±0.029a ^a	0.574±0.015a ^a	0.438±0.008a ^b	0.376±0.005ab ^b
石灰性紫色土	0.228±0.009e ^a	0.183±0.011e ^a	0.177±0.002d ^a	0.194±0.003c ^a	0.202±0.005d ^a	0.187±0.003c ^a	0.178±0.006c ^a

注:Cd 含量单位为以小白菜鲜重计。

就小白菜 Cd 富集系数而言,添加钙质钝化材料后,6 种土壤中的小白菜 Cd 富集系数均明显降低,在添加量为 7.0%时,达到最小值(表 4)。该用量下漂

洗黄壤、酸性紫色土和典型黄壤中小白菜 Cd 富集系数降幅最大,降低 4.79~7.30 倍,而石灰性紫色土中小白菜 Cd 富集系数仅降低 1.28 倍。

表 4 钝化材料对不同土壤中小白菜 Cd 富集系数影响

土壤类型	CK	1%	2%	2.5%	3%	5%	7%
漂洗黄壤	2.006	0.791	0.455	0.403	0.412	0.390	0.400
酸性紫色土	1.363	0.786	0.714	0.411	0.443	0.309	0.284
典型黄壤	2.335	1.476	0.791	0.367	0.327	0.325	0.320
中性紫色土	0.515	0.425	0.425	0.361	0.329	0.308	0.285
灰潮土	0.499	0.478	0.484	0.469	0.451	0.344	0.295
石灰性紫色土	0.198	0.159	0.155	0.169	0.175	0.162	0.155

3 讨论

前期研究^[18]发现,钙质钝化材料可显著降低 Cd 污染土壤中 Cd 的有效性,且效果优于菌渣、建材生物炭、硅藻土等,具有较大的推广潜力。本研究中,该材料亦能显著降低不同旱作土壤中 Cd 的有效性,促使土壤中 Cd 的赋存形态向有效性更低的形态转化,并在提升小白菜生物量的同时显著降低小白菜的 Cd 含量,但其用量一效应关系因土壤类型的不同而差异显著。

钝化处理下,6 种土壤中有效 Cd 含量的降幅在添加量为 2.5%时均已趋于稳定。该用量下,土壤有效 Cd 含量的降幅表现为典型黄壤>酸性紫色土>漂洗黄壤>中性紫色土>石灰性紫色土>灰潮土。可以发现,施用钙质钝化材料后,土壤 pH 较低的典型黄壤、漂洗黄壤和酸性紫色土有效 Cd 含量降幅最大,这与前人^[19-21]的研究结果相一致。土壤 pH 是影响环境中重金属分布、转化和生物利用度的最关键因素^[19-21]。碱性钝化材料施入酸性土壤后可通过提高土壤 pH 来降低 Cd 的生物有效性,且 pH 越低的土壤钝化效果越好^[22-23]。同时,由于铁锰氧化物易在氧化还原电位较低或酸性条件下被还原和溶解,故与碱性土壤相比,酸性土壤中往往含有更多的游离态铁、锰离子^[24]。添加钙质材料后,土壤中 Mn²⁺ 和 Fe²⁺ 可随 pH 的增加,转化为 Mn(OH)₂ 和 Fe(OH)₂,从而增加铁锰氧化物与 Cd 的结合^[25]。特别是铁铝土纲中的典型黄壤和漂洗黄壤,成土过程中富铝化作用和氧化铁的水化作用使土壤中 Fe 含量相对较高,随着

土壤 pH 的升高 2 种土壤中形成大量铁锰氧化物与 Cd 结合,使得典型黄壤和漂洗黄壤中大量可交换态 Cd 向铁锰氧化物结合态 Cd 转化,Cd 有效性降低。

漂洗黄壤和酸性紫色土自身的 CEC 和有机质含量均显著低于其余土壤,对 Cd 的固定能力弱,可交换态 Cd 等活性组分的比例较大,添加钙质钝化材料更有利于将其活性组分转化为性质更为稳定的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态,从而大幅度降低土壤 Cd 的有效性;灰潮土因有机质含量较高,易与 Cd 发生络合和螯合反应^[26],其自身对 Cd 的固定能力就相对较强,故钝化处理后,仅少量可交换态 Cd 转化成铁锰氧化物结合态和残渣态,转化效率低,应用效果较差;而石灰性紫色土由于富含 CaCO₃,对 Cd 具有较强的自固定能力^[27],因此钝化处理后,土壤 Cd 形态主要向残渣态转化,降 Cd 效果相对更弱。从小白菜 Cd 含量也可以发现,典型黄壤、漂洗黄壤和酸性紫色土中小白菜 Cd 含量在 2.5%时降幅高达 84.28%,79.90%,69.87%,而中性紫色土、灰潮土和石灰性紫色土在 5%用量时降幅仅为 40.27%,31.13%,17.98%,钝化效率较差。可见,不同类型土壤中,由于自身物质组成和化学性质的不同,钙质钝化材料施入土壤后对 Cd 的形态转化及其有效性的影响也明显不同,对漂洗黄壤、典型黄壤和酸性紫色土的钝化效率显著优于紫色土、灰潮土和石灰性紫色土。

4 结论

钙质钝化材料可通过提高土壤 pH 和 CEC 来显

著降低土壤Cd的生物有效性,促使土壤Cd由可交换态向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态转化,进而显著降低小白菜对Cd的吸收(除石灰性紫色土外),但其用量—效应关系则与土壤类型密切相关。钙质钝化材料用量为2.5%时,6种土壤中有效Cd含量的降幅均已趋于稳定,与用量>2.5%后无显著差异。该用量下,漂洗黄壤、酸性紫色土和典型黄壤中有效Cd降幅(38.51%~63.32%)明显高于其他3种土壤(16.60%~34.97%)。同时,漂洗黄壤、酸性紫色土和典型黄壤中小白菜Cd含量在2.5%时降幅高达84.28%,79.90%,69.87%,显著优于中性紫色土、灰潮土和石灰性紫色土在5%用量下的钝化效果。研究结果量化了钙质钝化材料对四川盆地6种典型旱作土壤Cd的钝化效应,为通过合理使用钝化材料实现不同类型Cd污染土壤的修复治理和安全生产提供了科学支撑。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京:环境保护部,2014.
- [2] Tang X, Li Q, Wu M, et al. Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 646-662.
- [3] Haider F U, Liqun C, Coulter J A, et al. Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 211: e111887.
- [4] 农业农村部.轻中度污染耕地安全利用与治理修复推荐技术名录(2019年版)[EB/OL]. (2019-04-26) [2023-01-04]. http://nynct. guizhou. gov. cn/zwgk/xsgkml/zd-lyxx/nzccqk/201907/t20190710_25814041.html.
- [5] Hussain B, Umer M J, Li J, et al. Strategies for reducing cadmium accumulation in rice grains[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: e125557.
- [6] 黄蕊,纪雄辉,王欣,等.土壤—水稻系统Cd—As同步钝化与吸收阻控研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(3): 482-492.
- [7] 李英,朱司航,商建英,等.土壤镉和砷污染钝化修复材料及科学计量研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(9): 2011-2022.
- [8] 魏忠平,朱永乐,赵楚峒,等.生物炭吸附重金属机制及其应用技术研究进展[J]. *土壤通报*, 2020, 51(3): 741-747.
- [9] 安梅,董丽,张磊,等.不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(5): 892-898.
- [10] 王芳婷,陈植华,包科,等.pH值对海陆交互土壤镉纵向迁移转化的影响[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 335-341.
- [11] 四川省土壤普查办公室.四川省第二次土壤普查数据资料汇编[M].成都:四川省农牧厅,1992.
- [12] 关连珠.普通土壤学[M].北京:中国农业大学出版社, 2016.
- [13] 四川省环境保护厅,四川省国土资源厅.四川省土壤污染状况调查公报[R].成都:四川省环境保护厅,四川省国土资源厅,2014.
- [14] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- [15] 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.
- [16] Tessier A, Campbell P G C, Bissom M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Wan M X, Qu M K, Hu W Y, et al. Estimation of soil pH using PXRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy for rapid environmental risk assessment of soil heavy metals [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 132: 73-81.
- [20] Wan W J, Tan J D, Wang Y, et al. Responses of the rhizosphere bacterial community in acidic crop soil to pH: Changes in diversity, composition, interaction, and function [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: e134418.
- [21] 费杨,阎秀兰,李永华.铁锰双金属材料在不同pH条件下对土壤As和重金属的稳定化作用[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1430-1437.
- [22] He L L, Huang D Y, Zhang Q, et al. Meta-analysis of the effects of liming on soil pH and cadmium accumulation in crops [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 223: e112621.
- [23] 郭京霞,冯莲莲,张起佳,等.不同钙质钝化剂对稻田土壤溶液中Cd浓度的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10): 1984-1991.
- [24] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review[J]. *Geoderma*, 2016, 270: 68-75.
- [25] 周卫,汪洪,李春花,等.添加碳酸钙对土壤中镉形态转化与玉米叶片镉组分的影响[J]. *土壤学报*, 2001, 38(2): 219-225.
- [26] Chen W, Peng L, Hu K, et al. Spectroscopic response of soil organic matter in mining area to Pb/Cd heavy metal interaction: A mirror of coherent structural variation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: e122425.
- [27] 陈莹,刘汉赓,刘娜,等.农地土壤重金属Pb和Cd有效性测定方法的筛选与评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3494-3506.