

不同改良剂对污染土壤中 Cd 形态影响的研究

刘丽娟¹, 董元华^{2*}, 刘云², 葛滢^{1*}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室)

摘要:采用室内培养试验,研究了4种改良剂对污染土壤中Cd形态的影响。外源添加Cd的土壤中,重金属Cd主要以可交换态Cd的形式存在,所占比例为全量的35.2%~44.0%。施加改良剂可在一定程度上增加土壤pH值,从而影响土壤中Cd的形态分布,其影响效果为改良剂1>改良剂4>改良剂3>改良剂2。施加改良剂并在室温下培养35d后,土壤中Cd形态分布发生了明显的变化。在1 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹的Cd污染土壤中,可交换态Cd含量降低,残渣态Cd含量增加,而在5 mg·kg⁻¹的Cd污染土壤中,残渣态Cd含量降低,可交换态Cd含量增加;培养过程中碳酸盐结合态Cd和铁锰氧化物结合态Cd含量并未产生较大变化,土壤中有机质结合态Cd所占比例非常小,改良剂施用对其含量的影响也不明显。总体上来讲,改良剂的施用可使土壤Cd由可交换态向残渣态转化,Cd的生物有效性降低。

关键词:土壤;改良剂;镉;形态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)09-1778-08 doi:10.11654/jaes.2013.09.011

Effects of Various Amendments on the Fractions of Cadmium in a Polluted Soil

LIU Li-juan¹, DONG Yuan-hua^{2*}, LIU Yun², GE Ying^{1*}

(1.College of Resources and Environment Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Amendments have been widely applied to remediate heavy metal polluted soils. In this paper, an experiment was conducted in laboratory to study the effects of four different amendments on the fractions of Cd in a polluted soil. The main fraction of Cd was exchangeable and its percentage was 35.2%~44.0% of the total Cd in soil. Addition of amendments increased soil pH to some extent, thereby affecting the distribution of Cd fractions in the soil, with the order of #1>#4>#3>#2. Compared with the control treatment, the four types of amendments remarkably reduced the exchangeable Cd concentrations and increased the residual Cd concentrations after 35-days incubation, at slight pollution of Cd (1 mg·kg⁻¹) and high Cd concentration (10 mg·kg⁻¹), on the contrary, the exchangeable concentrations increased and the residual concentration reduced at Cd contaminated soil of 5 mg·kg⁻¹. During the process of incubation, carbonate-bound Cd and Fe-Mn oxide-bound Cd scarcely transformed. As the experiment carried on, the exchangeable Cd concentration increased at first and reduced afterwards, oppositely, the residual Cd concentration firstly reduced then increased but reduced overall. Carbonate-bound, Fe-Mn oxide-bound and organic-bound Cd did not transform as much as exchangeable and residual Cd. In other words, the transformation of Cd fractions caused by the amendments was mainly between exchangeable Cd and residual Cd, and this led to the decline of Cd bioavailability.

Keywords: soil; amendment; cadmium; fractions

收稿日期:2012-12-11

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(201203013);中国科学院创新方向典型障碍土壤高效修复剂研发与应用基金(KSCX2-EW-B-6);国家农业科技成果转化基金(2009GB24910540);江苏省自然科学基金(BE2009698);中国科学院南京土壤研究所“土壤与农业可持续发展国家重点实验室”开放课题基金(Y052010019)

作者简介:刘丽娟,女,河南安阳人,硕士研究生,从事土壤环境污染控制研究。

*通信作者:葛滢 E-mail:yingge711@njau.edu.cn;董元华 E-mail:yhdong@issas.ac.cn

从 20 世纪 80 年代至今,国内很多城市都开展了城郊菜地土壤和蔬菜重金属污染状况的调查研究工作,全国主要大中城市郊区的蔬菜生产基地都已受到不同程度的重金属污染,尤其以(Cd)和铅(Pb)的污染最为严重^[1-3]。重金属在蔬菜中存在明显的积累现象^[4]。据资料显示,人体摄入的重金属有 70%左右源自食物中的蔬菜^[5],可以说蔬菜供应质量在很大程度上直接影响着食品质量安全问题,开展对蔬菜种植地重金属污染的调控工作已经刻不容缓。

国内外用于修复重金属 Cd 污染土壤的技术很多,其中改良剂原位修复技术在实际应用中最为广泛。采用改良剂原位修复重金属污染土壤,是向土壤中人为加入添加剂,通过调节和改变土壤的物理化学性质,影响重金属离子与土壤组分(包括改良剂本身)的吸附、沉淀、氧化还原等作用,降低土壤重金属的生物有效性和可迁移性,从而减轻重金属对生态环境的危害,达到污染修复的目的,该技术操作简单、成本低廉且不破坏土壤结构,在重金属污染土壤的修复工作中已取得了一些初步的成效^[6]。石灰、钙镁磷肥、硅肥、紫云英、猪粪和泥炭等几种改良剂在 Cd 污染酸性水稻土上的实验结果表明,改良剂的应用能够使土壤有效态 Cd 向潜在有效态或无效态转化,从而达到修复土壤的目的^[3,7-8]。在重金属污染土壤的改良剂原位修复研究中,目前较多关注于无机改良剂和有机改良剂的修复效果与机理,以及无机改良剂与有机改良剂的配合施用。而近年来,随着有机-无机复合体在污水处理研究中所取得的新进展^[9-10],其对重金属污染土壤的修复效果也逐渐引起人们的关注。但迄今为止,关于有机-无机复合改良剂修复重金属污染土壤的研究相对较少,对于复合改良剂的人工制备及其制备条件的确定、其对污染土壤修复的实际修复效果等工作还有待于进一步开展。

目前,国内外多采用化学连续提取法对土壤重金属形态进行表征,虽然该方法所表征的形态并非土壤重金属的真实赋存形态,但确实能够在一定程度上反映土壤重金属潜在的化学移动性和生物可利用性,因此得到了广泛的关注和应用^[11]。在诸多形态分析方法中,Tessier 等 1979 年提出的五步连续提取法以及

Tessier 的改进方法是较为常用的化学提取方法^[12]。Tessier 连续提取法,将沉积物或土壤中重金属的化学形态定义为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物还原态或结合态、有机质结合态和残渣态 5 种形态。该方法经过较长时间的研究和严格测试,已被广泛应用于土壤和沉积物中重金属的形态分析及其污染、迁移和生物可利用性等方面的研究并取得了大量的研究成果^[13]。

本文采用菜地土壤外源加 Cd 培养实验,用 Tessier 连续提取法对菜地土壤中的重金属 Cd 进行形态分析,比较了 4 种改良剂对土壤 pH 及 Cd 形态分布的影响,以期改良剂在重金属污染土壤修复上的应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料与试验设备

1.1.1 供试土壤

供试土壤采自南京市蔬菜花卉研究所,为熟化程度较高的菜园土。采集 0~20 cm 的表层土壤,经风干、去除杂质后,过 2 mm 筛,充分混匀后装袋备用。土壤基本理化性质如表 1 所示。

1.1.2 供试改良剂

供试土壤改良剂 65 ℃烘干磨碎后过 2 mm 筛,其基本性状如表 2 所示。

表 2 供试改良剂基本理化性质

Table 2 Basic physical and chemical properties of the amendments

改良剂 种类	pH	全氮/ g·kg ⁻¹	全磷/ g·kg ⁻¹	全钾/ g·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	全镉/ mg·kg ⁻¹
1	10.99	0.37	0.302	22.98	31.6	ND
2	8.26	5.15	0.371	20.98	100.4	ND
3	7.86	11.54	0.492	17.96	137.8	ND
4	9.23	0.056	0.206	14.97	3.12	ND

注:ND, not detected, 未检出。

1.1.3 主要仪器与设备

BS 110 S 万分之一分析天平、DQHZ-2001B 大容量全温度振荡培养箱、SHA-C 恒温振荡器、RJ-TDL-5A 低速台式大容量离心机、PHS-29 型实验室酸度

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil

土壤类型	采样深度	pH 值	全氮/g·kg ⁻¹	全磷/g·kg ⁻¹	全钾/g·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹	全镉/mg·kg ⁻¹
菜园土	0~20 cm	7.53	1.19	0.80	4.99	26.9	0.031

计、Z-2000 原子吸收分光光度计、UV-1600 紫外-可见分光光度计、EHD36 DigiBlock 消解仪。

1.2 试验设计

1.2.1 污染土壤制备

向风干过筛的土壤中加入 CdCl_2 溶液,使其 Cd 污染水平分别为 1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,喷施去离子水保持其含水量为田间持水量的 70%,室温下培养两个月后,风干过 2 mm 筛,待用。

1.2.2 土壤室内培养

向人工 Cd 污染土壤中分别施加改良剂,施加量为 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,待改良剂与土壤充分混合均匀后,喷施去离子水保持其含水量为田间持水量的 70%,室温下培养,每 7 d 取一次样,风干后过 2 mm 筛,留待测定,培养时间为 70 d。

1.3 测定项目与分析方法

1.3.1 土壤基本理化性质测定

供试土壤及改良剂的基本理化性质测定参照《土壤农业化学分析方法》^[14]。

土壤 pH 值测定采用电位法,土水比为 1:2.5。

土壤及改良剂的全镉采用氢氟酸-硝酸-高氯酸($\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$)三酸消解,石墨炉原子吸收光谱法测定。

土壤及改良剂的有机质测定采用高温外热重铬酸钾法。

土壤及改良剂的全氮、全磷、全钾测定分别采用开氏消煮法、钼锑抗比色法、氢氟酸-高氯酸(HF-HClO_4)消煮法。

1.3.2 重金属形态分级方法

土壤重金属形态分析采用由朱熹婉(1989)修订的连续提取法的改进方法^[15]。

(1)可交换态:准确称取土壤 1.000 0 g 于 50 mL 离心管中,加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 (用 HCl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调 $\text{pH}=7$)溶液 8 mL,25 $^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 1 h,离心分离,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜滤取上清液作为原子吸收测定液。洗涤残渣,离心分离,弃去上清液,残渣以备下步骤提取用。

(2)碳酸盐结合态:取上步骤残渣,加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa (用 CH_3COOH 调 $\text{pH}=5$)溶液 8 mL,25 $^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 5 h,离心分离,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜滤取上清液作为原子吸收测定液。洗涤残渣,离心分离,弃去上清液,残渣以备下步骤提取用。

(3)铁锰氧化物结合态:取上步骤残渣,加入 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [25%(V/V) CH_3COOH]溶液 20

mL,称重。于水浴振荡机(96 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 间歇振荡浸提 6 h,取出冷却,再称重,用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl-CH}_3\text{COOH}$ 溶液补充操作过程中失去的重量,25 $^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 30 min,离心分离,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜滤取上清液作为原子吸收测定液。洗涤残渣,离心分离,弃去上清液,残渣以备下步骤提取用。

(4)有机质结合态:取上步骤残渣,加入 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液 3 mL 和 30%的 H_2O_2 (用 HNO_3 调 $\text{pH}=2$)溶液 5 mL,室温放置 1 h 后,于水浴振荡机(85 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 间歇振荡 2 h,补加 30%的 H_2O_2 (用 HNO_3 调 $\text{pH}=2$)溶液 5 mL,继续间歇振荡 3 h,冷却后加入 $3.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [20%(V/V) HNO_3]溶液 5 mL,用去离子水稀释至 20 mL,25 $^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 30 min,离心分离,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜滤取上清液作为原子吸收测定液。

(5)残渣态:用差减法计算。

上述所得浸提液用火焰原子吸收分光光度计测定溶液 Cd 浓度。

1.4 数据处理与统计分析

数据计算和统计分析分别由 Excel 和 SPSS 统计软件进行,采用单因素方差分析(One-Way ANOVA)进行显著性差异分析,并在 Origin 中作图。

2 结果与分析

2.1 不同污染水平下土壤中 Cd 的形态分布

外源进入土壤的重金属其形态与土壤本底重金属形态不同,且重金属元素以不同的外源形式进入土壤,其化学形态也明显不同^[16]。在人工制备 Cd 污染土壤时,以 CdCl_2 溶液作为 Cd 源,Cd 以 Cd^{2+} 的形式进入到土壤中,保持一定的温度和湿度培养 2 个月后,土壤中 Cd 各个形态的分布状况如表 3 所示。可以看出,在 3 个污染水平下,土壤中的 Cd 主要以可交换态的形式存在,分别占全量的 35.2%、41.9%、44.0%,其次为残渣态,分别占全量的 23.2%、26.7%、23.1%,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态分别占全量的 19.2%、16.9%、17.2%和 22.3%、14.5%、15.5%,有机质结合态含量极低,只在 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤中检出,占全量的 0.23%。

2.2 改良剂施用对土壤 pH 值的影响

土壤 pH 值是众多土壤理化性质中对重金属的有效性及其形态分布影响最大的因素,土壤 pH 值的变化会导致土壤中重金属有效性及重金属形态的变化。一般而言,土壤 pH 值越小,其重金属离子的生物有

表 3 污染土壤中 Cd 的形态分布

Table 3 Distribution of Cd fractions in the polluted soil

Cd 污染水平/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	可交换态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	碳酸盐结合态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	铁锰氧化物结合态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质结合态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残渣态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	0.352 ± 0.011	0.192 ± 0.000	0.223 ± 0.005	ND	0.232 ± 0.007
5	2.095 ± 0.004	0.844 ± 0.026	0.726 ± 0.023	ND	1.335 ± 0.007
10	4.400 ± 0.226	1.720 ± 0.057	1.545 ± 0.008	0.023 ± 0.002	2.312 ± 0.176

注:ND, not detected, 未检出。

效性越大。

施加改良剂并在室温下培养 35 d 后,土壤 pH 的变化趋势如图 1 所示。可以看出,4 种改良剂被施入到土壤后,均在不同程度上增加了土壤 pH 值。施用改良剂 1 使不同 Cd 污染水平下土壤 pH 增加了 0.16~0.19 个单位,改良剂 2、3、4 的施用也可使土壤 pH 分别增加 0.03~0.05、0.06~0.11、0.11~0.15 个单位,其影响效果表现为改良剂 1>改良剂 4>改良剂 3>改良剂 2。但从整体上来讲,施加改良剂对土壤 pH 值的影响依然是有限的。这一方面是因为改良剂的施加量较低,仅为 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,对土壤酸碱环境的影响本来就十分有限,另一方面也是因为土壤是一个天然的缓冲体系,能够对外加物质进行缓冲。

此外,比较 3 个污染水平下土壤 pH 变化情况,可以得知,不论有没有施用改良剂,土壤 pH 都表现为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤> $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤> $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤。这种差异虽不明显,但确实存在,可能是土壤老化过程加入不同量 CdCl_2 溶液的影响,也可能是不同污染水平下土壤微生物的作用所致。

2.3 改良剂施用对土壤 Cd 形态分布的影响

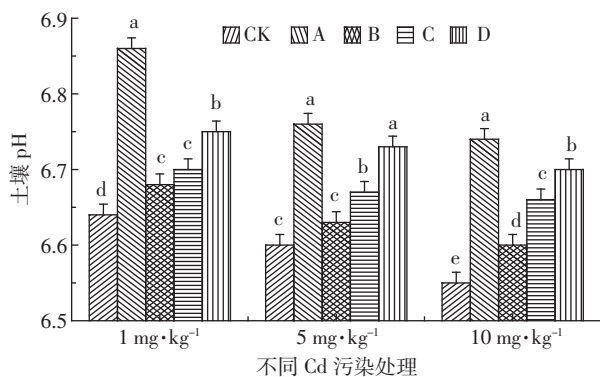
在不同污染水平的 Cd 污染土壤中施加改良剂,保持一定的温度和湿度培养 35 d 后,对土壤 Cd 形态

分布进行分析,结果如图 2 所示。

在污染水平为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd 污染土壤中,施入改良剂 1~4 分别使可交换态 Cd 含量降低了 13.3%、11.7%、8.60%、6.89%,而残渣态 Cd 含量分别增加了 12.8%、23.6%、28.2%、32.0%,碳酸盐结合态 Cd 含量和铁锰氧化物结合态 Cd 含量在施加改良剂 1 后分别增加了 4.99%和 1.36%,而在施加改良剂 2、3、4 后降低了 1.99%、6.85%、13.3%和 7.09%、13.1%、13.6%。这说明,改良剂的施用可以使土壤中 Cd 从可交换态向残渣态转化,降低了 Cd 的有效态含量,从而使 Cd 的生物毒性降低。

在污染水平为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd 污染土壤中,施入改良剂可在不同程度上增加可交换态 Cd 的含量,而降低残渣态 Cd 含量,改良剂 1~4 的施用分别使可交换态 Cd 含量增加了 3.81%、9.05%、9.99%、7.65%,残渣态 Cd 含量降低了 5.76%、2.26%、11.8%、10.0%,铁锰氧化物结合态 Cd 含量也因改良剂的施用分别降低了 1.90%、7.40%、3.28%、1.90%,而对于碳酸盐结合态 Cd,施用不同改良剂对其含量的影响并不一致,改良剂 2 可使碳酸盐结合态 Cd 含量降低 5.11%,而改良剂 1、3、4 则使碳酸盐结合态 Cd 含量分别增加了 5.90%、7.99%、7.57%。

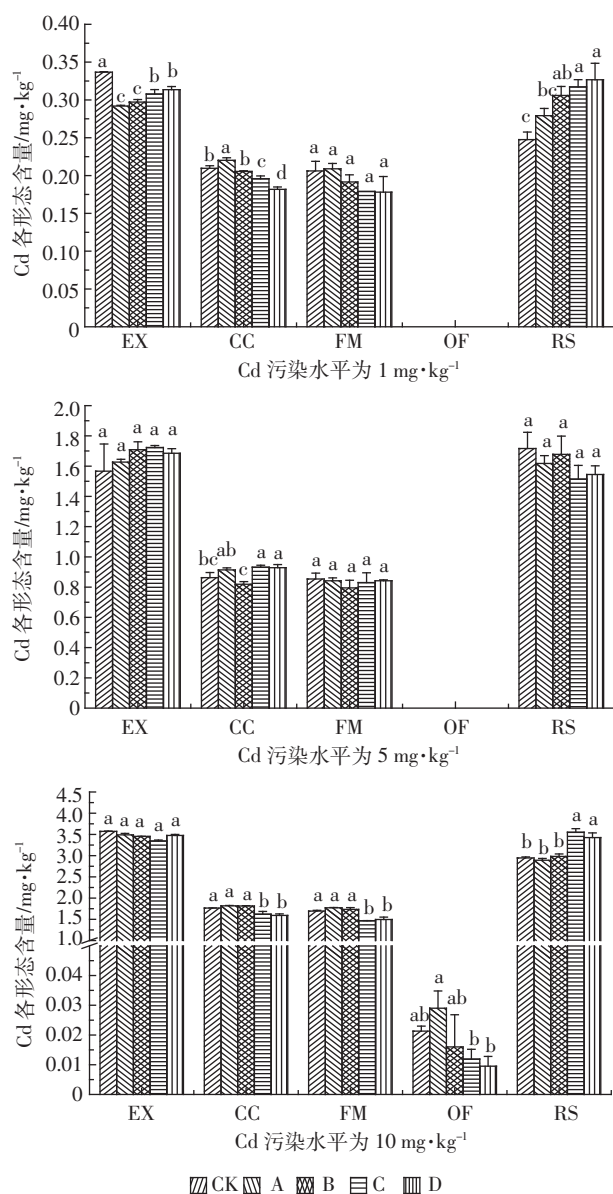
在污染水平为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd 污染土壤中,4 种改良剂的施用均可以降低可交换态 Cd 含量,使之分别降低了 2.29%、3.28%、6.34%、2.70%。施用改良剂 1 和 2,可以使碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 分别增加 2.95%和 2.69%、4.51%和 2.29%;而施用改良剂 3 和 4,碳酸盐结合态 Cd 含量、铁锰氧化物结合态含量则分别降低了 8.19%和 9.84%、13.4%和 11.7%。对于残渣态 Cd,施用改良剂 1 可使其含量降低 8.63%,而施用改良剂 2、3、4 则使之分别增加了 1.23%、20.6%、16.3%。施用改良剂后,有机质结合态 Cd 含量表现为改良剂 1>改良剂 2>改良剂 3>改良剂 4,施用改良剂 1 使之增加了 35.95%,而施用改良剂 2、3、4 则使之分别降低了 24.8%、44.2%、55.2%,但因为有机质结合态 Cd 的含量非常低,在所有形态中仅



图中 CK、A、B、C、D 分别对应对照处理和施用改良剂 1~4 的处理;
字母 a~d 表示处理之间存在显著性差异 ($P<0.05$)

图 1 改良剂对污染土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effects of amendments on pH of the Cd polluted soil



图中 CK、A、B、C、D 分别对应对照处理和施用改良剂 1~4 的处理;

EX、CC、FM、OF、RS 分别表示可交换态 Cd、碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd、有机质结合态 Cd、残渣态 Cd;

字母 a~d 不同表示处理之间存在显著性差异 ($P < 0.05$)

图2 不同污染水平下改良剂对土壤 Cd 形态分布的影响

Figure 2 Effects of amendments on the distribution of Cd fractions in the soils with various polluted levels

占 0.10%~0.30%，对 Cd 形态分布的影响作用可以说是微不足道的。

将 3 个污染水平下改良剂对 Cd 形态分布的影响进行综合分析,可以得到以下结论:在 1 mg·kg⁻¹ 和 10 mg·kg⁻¹ 的 Cd 污染土壤中,改良剂的施用均可以在一定程度上降低可交换态 Cd 含量,而增加残渣态 Cd 含量;而在 5 mg·kg⁻¹ 的 Cd 污染土壤中则表现为

增加可交换态含量,降低残渣态含量,可能是因为中等 Cd 污染水平下,土壤中微生物活动受到促进,微生物本身及其代谢产物与重金属的作用反而增加了 Cd 的生物有效态;改良剂对碳酸盐结合态 Cd 和铁锰氧化物结合态 Cd 含量的影响在不同 Cd 污染水平和不同改良剂种类的情况下各不相同,应具体情况具体分析;土壤中有有机质结合态 Cd 含量相当低,在 Cd 污染水平为 1 mg·kg⁻¹ 和 5 mg·kg⁻¹ 的土壤中未检出,在 10 mg·kg⁻¹ Cd 污染土壤中也低于 0.03 mg·kg⁻¹,在 Cd 形态分布中所起的作用非常有限。从整体水平上来讲,改良剂的施用促进了可交换态 Cd 向残渣态 Cd 的转化,降低了土壤中的有效态 Cd 含量。

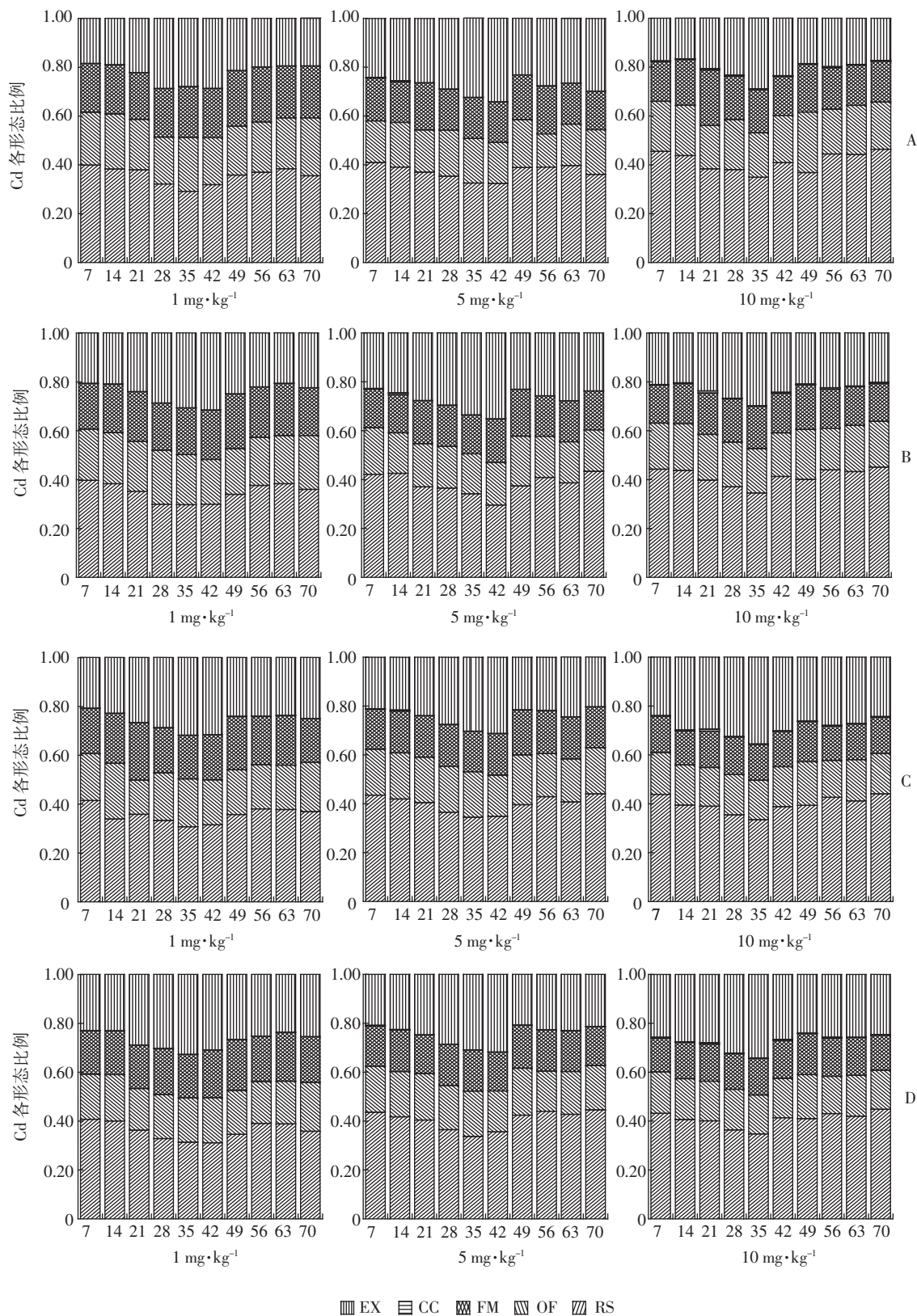
2.4 改良剂施用对土壤 Cd 形态变化趋势的影响

土壤中重金属的各种形态会随着土壤环境因子的改变而改变,而处于一种动态平衡的变化中^[12]。对施加 4 种改良剂后的 Cd 污染土壤进行连续性的采样和形态分级测定,土壤 Cd 形态变化趋势如图 3 所示。

施入改良剂后,可交换态 Cd 含量先降低后升高,培养期结束后其含量一般表现为略有降低,残渣态含量则表现为先升高后缓慢降低,随时间延长,含量持平,最终含量一般有所增加,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 含量则变化不大,呈波动状或基本持平,有机质结合态含量最低,其变化趋势也不明显。这说明,培养过程中,Cd 在土壤中的形态转化主要是由可交换态 Cd 向残渣态 Cd 转化。如图 4 所示,可交换态 Cd 可以通过铁锰氧化物结合态进而转化为残渣态 Cd。在污染土壤的室内培养过程中,去离子水的喷施使得土壤的氧化还原状态发生了改变,Fe、Mn 离子与 Cd 发生作用,铁锰氧化物结合态 Cd 含量呈现或增加或降低的趋势。随着培养时间的延长,Cd 形态也由比较稳定的铁锰氧化物结合态向最稳定的残渣态转化。4 种改良剂中均含有少量的碳酸盐类物质,这导致土壤的碳酸盐结合态 Cd 含量也有变化,但与铁锰氧化物结合态 Cd 相同,其变化不明显。在培养过程中,并未施加有机物质,且改良剂施加量较低,其本身有机质含量也不高,所以土壤中有有机质结合态 Cd 含量极低,在 1、5 mg·kg⁻¹ 污染土壤中甚至没有检出,其变化趋势也不甚明显。

3 讨论

本文研究了 4 种改良剂对外源 Cd 污染土壤的 pH 值和 Cd 形态的影响。本文采用的土壤是菜园土,外源添加的 Cd 主要以交换态形式存在,占全量的



图中 A、B、C、D 分别对应施用改良剂 1~4 的处理;EX、CC、FM、OF、RS 分别表示可交换态 Cd、碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd、有机质结合态 Cd、残渣态 Cd。

图 3 改良剂施用后土壤 Cd 形态变化趋势

Figure 3 Variation trends of the Cd fractions in soil after the application of amendments

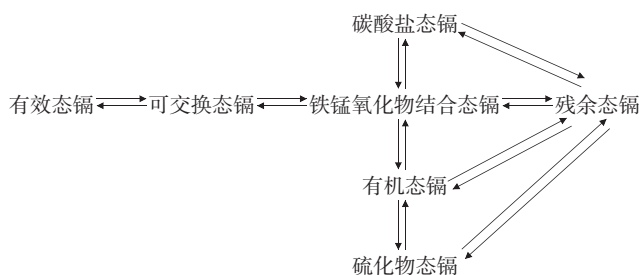


图4 土壤中Cd的形态转化

Figure 4 Cadmium fraction transformations in soils

35.2%~44.0%,显示了较高的活性。随土壤Cd污染水平的增加,可交换态Cd占全量的比例依次为35.2%、41.9%、44.0%,这与土壤有效态Cd含量增加^[17]的趋势是一致的。

在重金属的各个存在形态中,可交换态和碳酸盐结合态金属易被植物吸收,可认为两者之和即生物可利用态;铁锰氧化物结合态和有机物结合态在某些氧化还原条件下具有较高的生物有效性,属于不易被植物吸收利用形态,两者之和为潜在生物可利用态;残渣态只有在极端的条件下才可能具有生物有效性,为植物难吸收利用形态^[1]。3种污染水平土壤中Cd的生物可利用态含量所占比例分别为54.4%、58.8%、61.2%,潜在生物可利用态所占比例分别为22.3%、14.5%、15.7%,植物难吸收利用形态所占比例为23.2%、26.7%、23.1%。土壤重金属Cd仍具有较大的生物可利用性,会对土壤中植物及微生物产生毒害作用。

施加改良剂可在一定程度上增大土壤pH值(图1),因而对土壤Cd形态分布产生了影响,其效果为改良剂1>改良剂4>改良剂3>改良剂2(图2),与改良剂1对土壤pH值的提高幅度最大是一致的。施加改良剂并在室温下培养35d后,土壤中Cd形态分布发生了明显的变化。在 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的Cd污染土壤中,可交换态Cd含量降低,残渣态Cd含量增加,而在 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的Cd污染土壤中,残渣态Cd含量降低,可交换态Cd含量增加,培养过程中碳酸盐结合态Cd和铁锰氧化物结合态Cd含量并未发生较大变化,土壤中的有机质结合态Cd所占比例非常小,改良剂施用对其含量的影响也不明显。总体上来讲,改良剂的施用可使土壤Cd由可交换态向残渣态转化,Cd的生物有效性降低。

比较4种改良剂对3个污染水平Cd污染土壤的修复作用,在低污染水平下($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),修复效果依次为改良剂4>改良剂3>改良剂2>改良剂1;在高

污染水平下($10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),改良剂3的效果要好于改良剂2,改良剂1和4的效果比改良剂2和3要差一些;而在中等污染水平下($5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),改良剂施用反而在一定程度上活化了土壤中的重金属Cd,使其生物有效性增加,依次表现为改良剂3>改良剂2>改良剂4>改良剂1。

土壤中的Cd形态处于动态平衡的变化中,各个形态的分布会随时间而变化。施加改良剂后,土壤中可交换态Cd含量随培养时间先增加后降低,在培养时间为70d时其含量最终表现为略有降低;残渣态含量则是先降低后升高,培养结束时略有升高;碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态Cd的变化并不明显,其含量有少许波动或基本持平。可交换态和残渣态含量升高或降低的转折点多在培养时间为35d和42d时,其后变化趋缓。

4 结论

从本文研究结果可以看出,在对不同污染水平的重金属污染土壤进行修复时,不同改良剂表现出不同的修复效果,有些情况下甚至对土壤中的重金属表现出一定的活化作用。因此,在选择适当改良剂修复重金属污染土壤时,不仅要考虑土壤类型、重金属种类等对修复效果的影响,还要将重金属污染水平纳入应考虑的范围之内。

参考文献:

- [1] 刘丰兴. 环境因素对菜园土壤重金属形态及活性的影响[D]. 集美大学, 2010.
LIU Feng-xing. Effects of different environmental conditions on the chemical forms and activities of heavy metals in vegetable-growing soils [D]. Jimei University, 2010.
- [2] 刘维涛, 周启星. 不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1846-1853.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1846-1853.
- [3] 李平, 王兴祥, 郎漫, 等. 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.
LI Ping, WANG Xing-xiang, LANG Man, et al. Effects of amendments on the fraction transform of heavy metals in soil contaminated by copper and cadmium[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(7): 1241-1249.
- [4] 梁称福, 陈正法, 刘明月. 蔬菜重金属污染研究进展[J]. 湖南农业科学, 2002, 8(2): 45-48.
LIANG Cheng-fu, CHEN Zheng-fa, LIU Ming-yue. Study processes on heavy metal pollution on vegetables[J]. *Hunan Agricultural Sciences*,

- 2002, 8(2):45-48.
- [5] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 3(6):757-762.
- LONG Xin-xian, YANG Xiao-e, NI Wu-zhong. Current situation and prospect on the remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 3(6):757-762.
- [6] 徐应明, 林大松, 吕建波. 化学调控作用对Cd、Pb、Cu复合污染菜地土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2):326-330.
- XU Ying-ming, LIN Da-song, LU Jian-bo, et al. Effects of organic manure and molecular sieve material on speciation of Cd, Pb and Cu in soil and bioavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2):326-330.
- [7] 何飞飞, 曾建兵, 吴爱平, 等. 改良剂修复利用镉污染菜地土壤的田间效应研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(31):247-251.
- HE Fei-fei, ZENG Jian-bing, WU Ai-ping, et al. Study on the improvement of Cd contaminated soil by different soil amelioration materials in vegetable field[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(31):247-251.
- [8] 汤民, 张进忠, 张丹, 等. 土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的Pb、Cd. 环境科学, 2012, 33(10):3569-3576.
- TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, et al. In situ immobilization of Pb and Cd in orchard soil using soil ameliorants[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10):3569-3576.
- [9] 杨霞, 成杰民, 刘玉真. 有机-无机复合体原位固定修复重金属污染土壤的可行性[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(11):10003-10004.
- YANG Xia, CHENG Jie-min, LIU Yu-zhen. Feasibility of in situ immobilization of heavy metal contaminated soils by organic-inorganic complex[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2007, 35(11):10003-10004.
- [10] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. 石灰配施猪粪对Cd、Pb和Zn污染土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J]. 武汉植物学研究, 2008, 26(2):170-174.
- DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effects of lime with pig manure on fractions of Cd, Pb and Zn in soil and phytoavailability[J]. *Journal of Wuhan Botanical Research*, 2008, 26(2):170-174.
- [11] Bacon J R, Davidson C M. Is there a future for sequential chemical extraction?[J]. *Analyst*, 2008, 133(1):25-46.
- [12] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [13] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5):541-545.
- WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2003, 22(5):541-545.
- [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, 1999.
- LU Ru-kun. Methods of agricultural chemistry in soil[M]. Beijing: China Agricultural Sciencetech Press, 1999.
- [15] 朱熹婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 4(3):163-166.
- ZHU Yan-wan, SHEN Ren-shui, QIAN Qin-wen. Sequential extraction for five components of heavy metals in soil[J]. *Soils*, 1989, 4(3):163-166.
- [16] 刘燕红. 改良剂调控对海州香儒修复铜镉污染红壤的影响[D]. 南昌航空大学, 2010.
- LIU Yan-hong. Effects of amendment treatments and *Elsholtzia splendens* on the combined contamination of copper and cadmium in red soil [D]. Nanchang Hangkong University, 2010.
- [17] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5):541-545.
- WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2003, 22(5):541-545.