

## 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究

武晓微, 翟文珺, 高超, 荣飒爽, 郭小彪, 赵会薇, 刘微

### 引用本文:

武晓微, 翟文珺, 高超, 等. 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究[J]. [农业环境科学学报](#), 2021, 40(3): 562-569.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0826>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响

闫家普, 丁效东, 崔良, 张磊

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1842-1849 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0187>

### 组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

张迪, 丁爱芳

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2718-2726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0881>

### 新型硅酸盐钝化剂对镉污染土壤的钝化修复效应研究

武成辉, 李亮, 晏波, 雷畅, 陈涛, 肖贤明

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2007-2013 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0471>

### 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究

王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 李令仪, 乔建晨, 王雨薇, 梁淑轩, 刘微

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1503-1510 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0303>

### 生物炭固定化微生物对U、Cd污染土壤的原位钝化修复

戚鑫, 陈晓明, 肖诗琦, 张祥辉, 田甲, 勾佳磊, 卓驰夫, 罗学刚

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1683-1689 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0233>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

武晓微, 翟文珺, 高超, 等. 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 562-569.

WU Xiao-wei, ZHAI Wen-jun, GAO Chao, et al. Influence of passivation on soil properties and bioavailability of cadmium in soils[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(3): 562-569.



开放科学 OSID

# 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究

武晓微<sup>1</sup>, 翟文珺<sup>1</sup>, 高超<sup>1</sup>, 荣飒爽<sup>1</sup>, 郭小彪<sup>2,3</sup>, 赵会薇<sup>4</sup>, 刘微<sup>1\*</sup>

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002; 2. 河北省地质实验测试中心, 河北 保定 071051; 3. 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北 保定 071051; 4. 国家半干旱农业工程技术研究中心, 石家庄 050051)

**摘要:**为研究土壤重金属钝化稳定化技术中钝化剂施加对土壤物理化学性质及镉生物有效性的影响,通过培养试验结合定期密集采样监测方法,研究羟基磷灰石(HAP)、小麦生物炭(WB)、巯基改性坡缕石(MPG)施加对镉污染碱性土壤pH值、EC值、团聚体组成和DTPA-Cd变化规律的影响,并分析不同因子间的相关关系。结果表明:HAP显著提高土壤pH值0.16~0.30个单位( $P < 0.01$ ),降低土壤EC值;WB则降低土壤pH值0.09~0.32个单位,显著提高土壤有机质、增加土壤EC值( $P < 0.05$ );MPG处理对土壤pH值和EC值无显著影响。与对照组(不施加钝化剂)相比,3种钝化剂施加后短时间内(5 d)土壤中 $< 2 \mu\text{m}$ 和 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 团聚体比例增加,随着钝化稳定时间的延长,土壤中 $> 20 \mu\text{m}$ 团聚体占比逐渐增大;对比3种钝化剂对 $\text{Cd}^{2+}$ 的钝化效果,MPG钝化效果最佳,40 d后DTPA-Cd含量较对照组降低 $3.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。相关性分析表明,HAP和WB通过改变土壤pH值影响土壤DTPA-Cd含量,XRD表明HAP通过磷酸镉沉淀降低土壤DTPA-Cd含量,HAP和MPG处理组土壤 $\text{Cd}^{2+}$ 的稳定化导致各粒径团聚体比例的变化。研究表明,MPG可显著降低镉的生物有效性且对土壤理化性质无显著影响,可作为碱性土壤原位钝化技术中钝化剂的优先选择。

**关键词:**钝化剂;镉污染;土壤性质;团聚体;生物有效性

中图分类号:X53;X17 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)03-0562-08 doi:10.11654/jaes.2020-0826

## Influence of passivation on soil properties and bioavailability of cadmium in soils

WU Xiao-wei<sup>1</sup>, ZHAI Wen-jun<sup>1</sup>, GAO Chao<sup>1</sup>, RONG Sa-shuang<sup>1</sup>, GUO Xiao-biao<sup>2,3</sup>, ZHAO Hui-wei<sup>4</sup>, LIU Wei<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding 071051, China; 3. Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Hebei Province, Baoding 071051, China; 4. National Semi-Arid Agricultural Technology Research Center, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** Three soil passivators hydroxyapatite (HAP), wheat biochar (WB), and mercapto-modified palygorskite (MPG) were selected for this study. Their effects on soil pH, EC, microaggregates, and Cd availability in the soil were investigated using the dynamic monitoring method. Meanwhile, the passivation mechanisms were explored using X-ray diffraction analysis (XRD) during the processes of in situ immobilization remediation of Cd-contaminated soil. Our results showed that, compared with the control group, the proportion of  $< 2 \mu\text{m}$  and  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  aggregates increased on the 5th day of passivation, whereas the proportion of  $> 20 \mu\text{m}$  aggregates gradually increased with the prolongation of passivation time. In addition to the MPG treatment, the application of passivators all had significant effects on soil pH and EC. When comparing the passivation effects of the three passivators, MPG exhibited the best repair effect. At 40th day, the DTPA-Cd content of the MPG treatment group was  $3.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  lower compared to that of the control group. Correlation analysis showed that HAP and WB groups affected DTPA-Cd content by changing soil pH, and that the stabilization of soil Cd ions in the HAP and MPG treatment

收稿日期:2020-07-19 录用日期:2020-11-30

作者简介:武晓微(1996—),女,河北邢台人,硕士研究生,从事重金属污染及修复研究。E-mail:wxx199601@126.com

\*通信作者:刘微 E-mail:auhlw80@126.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0801003);河北省创新能力提升计划项目(19244010D)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2016YFD0801003); Innovation Capacity Enhancement Project of Hebei Province (19244010D)

groups caused a change in the proportion of each particle size aggregate. The Cd immobilization by HAP resulted from precipitation, with the presence of  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  confirmed using XRD. Considering the effects of available soil Cd concentrations and physicochemical properties, MPG can be used as a preferred passivator for the in situ passivation of alkaline soil.

**Keywords:** passivator; cadmium contamination; soil properties; aggregates; bioavailability

随着工农业技术的进步,对土壤资源的过度利用,造成我国农田土壤重金属污染现象普遍且污染程度日益加重<sup>[1]</sup>。由于农业上化肥、有机肥的大量施用和工业生产中“三废”的排放,镉离子在土壤中不断富集,造成约7%的耕地土壤被镉污染,镉位于重金属污染物首位<sup>[2]</sup>,其对人类的生命和健康造成极大威胁。土壤修复技术中的重金属原位钝化稳定技术可有效降低土壤中重金属生物有效性,减少食物链积累,满足当前我国中轻度污染农田土壤开展安全利用的技术需要,受到较多关注。该技术通过向土壤中添加环境友好型钝化剂,使镉离子在土壤中发生吸附、络合、离子交换等反应,降低镉的生物有效性<sup>[3]</sup>,从而达到减少作物中镉的累积、降低生态风险的目的。

常见钝化剂有以石灰性矿物、黏土矿物、金属氧化物等为代表的无机钝化剂,以生物炭、有机肥等为代表的有机钝化剂<sup>[4]</sup>,这些对不同污染土壤均有较好的修复效果。近年来,许多研究表明磷酸盐<sup>[5]</sup>、黏土矿物<sup>[6-7]</sup>、生物炭<sup>[8]</sup>等钝化材料可使土壤中重金属生物有效性降低。羟基磷灰石可通过提高土壤pH值,加速重金属离子的沉淀,还可通过晶格吸附、离子交换等反应降低土壤中有效态镉含量<sup>[9]</sup>,从而达到降低镉生物有效性和毒性的目的。生物炭作为典型农林废物炭化材料,施用于土壤中可显著改善土壤物理性状,调节土壤酸碱度,降低重金属有效性<sup>[10]</sup>,其可通过表面基团进行离子交换<sup>[11]</sup>、络合反应等与重金属生成配合物<sup>[12]</sup>,降低土壤中有效态重金属含量。改性坡缕石粒径小、比表面积大,易在土壤中形成胶体,其可通过吸附、配位作用显著降低土壤重金属有效态含量<sup>[13]</sup>。当前土壤重金属钝化修复技术研究关注于钝化剂施加处理一段时间后植物体重金属积累或重金属有效性降低效果,但钝化剂在土壤中的预处理时间主要依据经验或文献结果而定,忽略了钝化剂施加后短期内镉有效性稳定过程和土壤理化性质的变化。此外,相关研究多以酸性土壤为供试土,而适用于镉污染碱性土壤的钝化剂研究相对较少<sup>[14]</sup>。

鉴于此,本研究以羟基磷灰石、巯基改性坡缕石、小麦生物炭为供试材料,以河北省碱性土壤为研究对象,通过钝化过程中镉生物有效性变化及其与土壤理

化性质波动分析,明确钝化剂影响下土壤中镉有效性变化过程及钝化材料对土壤理化性质的影响,阐明其钝化机制,为碱性土壤原位化学钝化技术的田间应用提供理论基础和依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试土壤取自河北省保定郊区某农田表层0~20 cm土壤,砂粒(>20 μm)、粉粒(2~20 μm)、黏粒(<2 μm)比例分别为46.74%、12.74%、40.52%,按国际制土壤质地分类属于壤土。土壤自然风干,过20目筛,人为添加 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 使其镉浓度达到 $(5.0 \pm 0.21) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,避光在温室环境中培养稳定(25 °C),土壤中镉含量最终浓度以实际测定为准。钝化材料中羟基磷灰石(HAP)、小麦生物炭(WB)、巯基改性坡缕石(MPG)分别购自南京埃普瑞公司、河南三利新能源公司、农业农村部环境保护科研监测所,粒径均≤80 μm。供试土壤及修复材料的基本理化性质如表1所示。

表1 土壤及钝化材料基本性质

Table 1 Basic properties of soils and passivation materials

参数 Parameters	供试土壤 Experimental soils	钝化材料 Passivation materials		
		HAP	WB	MPG
pH	7.88	7.76	9.92	7.68
EC/( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	133	292	10	410
阳离子交换量/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	65.99	—	—	—
有机质/( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	22.85	28.62	39.54	—
总镉/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	0.20	0.07	0.22	0.11
总磷/( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	0.66	11.59	3.45	—
比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	—	56.47	3.57	1 136.64

注:—代表未检。

Note:— means not detected.

### 1.2 试验设计

依据课题组前期试验结果,选择各钝化剂对土壤镉有效性降低效果最佳的投加量为本试验添加量<sup>[15-17]</sup>,各钝化剂分别与土壤按照相应质量比配制并充分混匀,形成处理土壤。共设置4个处理,分别为对照组CK(不施加钝化剂),HAP处理组(质量比为

0.5%), WB处理组(质量比为1.2%), MPG处理组(质量比为0.3%), 每个处理3次重复。各处理组保持含水量为60%~70%, 保存于(25±2) °C温室, 分别在钝化剂加入第5、10、15、20、30、40 d取样, 样品风干、过20目筛后对土壤理化性质及镉有效性相关指标进行测定。

### 1.3 分析方法与数据处理

pH值采用上海梅特勒-托利多pH计(FE20)测定, 土水比1:2.5; 电导率(EC)采用上海雷磁电导率仪(DZS-708-A)测定, 土水比1:5; 土壤有机质采用重铬酸钾-浓硫酸外加加热法测定; 土壤有效态镉采用二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺(DTPA-CaCl<sub>2</sub>-TEA)缓冲溶液振荡120 min浸提<sup>[18]</sup>, 过滤后用石墨炉原子吸收分光光度计进行溶液镉浓度的测定; XRD(德国D8 ADVANCE)分析钝化剂修复机理; 土壤不同粒径团聚体占比采用Bettersize 2000 LD激光粒度仪进行测定, 测定分析后, 划分为<2 μm、2~20 μm、>20 μm 3个范围进行数据处理。

本研究通过计算DTPA-Cd降低率进一步评估各钝化剂对镉的钝化效果:

$$\text{DTPA-Cd降低率} = \frac{C_c - C_e}{C_c} \times 100\%$$

式中:  $C_c$ 为对照组中土壤DTPA-Cd含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $C_e$ 为处理组中土壤DTPA-Cd含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

原始数据用Excel进行初步分析, 采用OriginPro 2020b进行数据统计与制图; 利用JADE6软件对XRD数据进行物相检索与标准卡片导出; 相关性分析(Pearson相关系数法)利用OriginPro 2020b中correlation Plot插件进行数据分析与制图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同钝化材料施加后土壤pH值和EC值的变化

pH值不仅影响重金属在土壤中的吸附解吸及赋存形态, 还影响重金属在土壤-植物系统中的迁移转化<sup>[19]</sup>, 改变植株对重金属的吸收、富集过程。本研究不同处理土壤pH值如图1所示。培养过程中, 由于培养温度、土壤含水量的微小变化<sup>[20]</sup>及土壤自身的缓冲作用<sup>[21]</sup>, 不同培养时间各处理组土壤pH值略有波动。HAP处理土壤pH值较CK显著提高0.16~0.30个单位( $P < 0.01$ )。HAP作为一种磷酸盐矿物, 施加到土壤后不断释放的 $\text{PO}_4^{3-}$ 与土壤中 $\text{H}^+$ 反应生成 $\text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 反应过程中释放出大量 $\text{OH}^-$ <sup>[22]</sup>导致土壤pH值升高。WB处理土壤pH值较CK显著降低0.08~

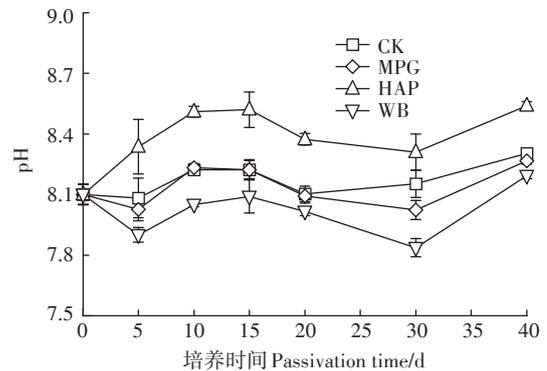


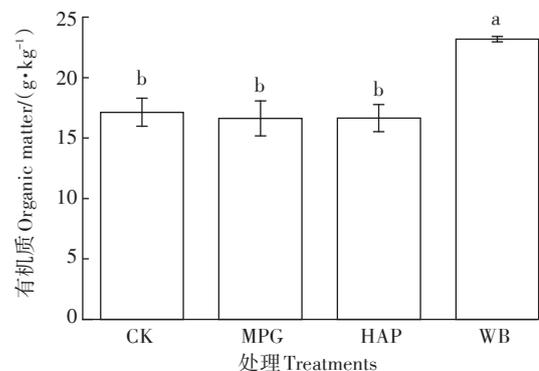
图1 不同处理pH值随时间变化

Figure 1 pH dynamics of contaminated soil with passivators

0.22个单位( $P < 0.01$ )。WB添加到土壤后可显著提高土壤有机质(图2), 微生物在有机物料上生长繁殖、丰度和活性增加, 快速消耗易降解有机物质产生有机酸<sup>[23-24]</sup>, 导致土壤pH值下降, 这与闫洪亮等<sup>[25]</sup>的研究相似。添加MPG后土壤pH值保持稳定, 一方面是由于其与土壤的pH值相近, 另一方面MPG不是通过影响碱性土壤pH值改变 $\text{Cd}^{2+}$ 在土壤中的赋存形态, 而是通过其表面巯基基团与 $\text{Cd}^{2+}$ 发生配位反应, 降低土壤中 $\text{Cd}^{2+}$ 活性。

土壤水溶性盐是表层土壤中可被植物迅速利用的矿质营养的一个重要指标<sup>[26]</sup>。土壤EC值通常用来表征土壤溶液中可溶性盐的含量, 污染土壤修复过程中EC值特征变化可反映土壤可移动性阳离子容量及 $\text{Cd}^{2+}$ 被植物吸收的可能性。如图3所示, 随着培养时间的延长, 各处理中EC值变化与pH值相反, 证明土壤酸碱性高低是影响活性盐浓度的重要因子。

HAP通过磷酸根离子和 $\text{OH}^-$ 的释放, 与土壤阳离



不同小写字母表示不同处理间差异显著( $P < 0.01$ )  
Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments ( $P < 0.01$ )

图2 不同处理土壤有机质变化

Figure 2 Changes of soil organic matter with passivators

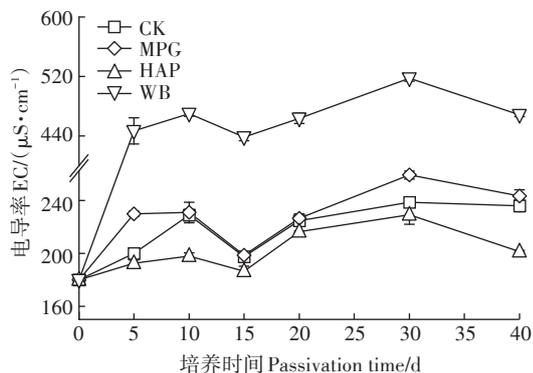


图3 不同处理EC值随时间变化

Figure 3 EC dynamics of contaminated soil with passivators

子形成沉淀或难溶性磷酸盐,使土壤中可交换态离子减少、EC值降低<sup>[22]</sup>。王云丽等<sup>[16]</sup>研究表明HAP施加后土壤镉生物有效性降低,土壤总可移动离子减少,导致土壤EC值降低。WB处理土壤中EC值显著升高122% ( $P < 0.05$ ),一方面生物炭携带的H<sup>+</sup>与土壤中的胶体发生离子交换作用,提高溶解性盐浓度;另一方面添加生物炭导致土壤pH值下降,土壤阳离子活性增加<sup>[8]</sup>,从而提高土壤EC值。Abbas等<sup>[27]</sup>发现微盐碱性土壤添加水稻秸秆生物炭后,EC值较对照组显著增加,另外Akhtar等<sup>[28]</sup>研究发现生物炭中富含的钾、磷、钙、镁等元素在土壤孔隙水中发生溶解,可促进土壤EC值增高。MPG处理对土壤EC值无显著影响,侧面验证了EC值与pH值之间的相关关系。

## 2.2 土壤DTPA-Cd浓度变化

DTPA提取态重金属与土壤中植物可直接提取吸收量有良好相关性<sup>[29]</sup>,因此利用各钝化处理组土壤DTPA-Cd含量较CK的降低率评估不同培养时间3种钝化剂对土壤Cd<sup>2+</sup>的钝化效果有一定实际意义。

各钝化材料对土壤中DTPA-Cd的影响如图4所示。对比3种钝化材料,HAP和MPG对土壤Cd<sup>2+</sup>有较好的钝化效果,且随着钝化剂与污染土壤接触时间的延长钝化效果逐渐增强,并在30 d左右趋于稳定。MPG处理组钝化剂施加后第5 d时土壤中DTPA-Cd降低44.73%,40 d时降低率达到80.85%。XRD分析显示(图5),MPG处理组无新结晶物质生成,故Cd<sup>2+</sup>除与MPG发生表面络合反应外,更多的是与巯基发生配位反应,生成双齿配体,使高活性Cd<sup>2+</sup>向残渣态转变<sup>[30]</sup>,但MPG表面嫁接的巯基数量一定,作用位点有限,故钝化后期对土壤镉的作用效果趋于稳定。HAP处理组钝化后期土壤DTPA-Cd较CK降低约5%,XRD分析显示,在 $2\theta = 23.5^\circ$ 、 $26.4^\circ$ 、 $27.0^\circ$ 、 $28.3^\circ$ 处

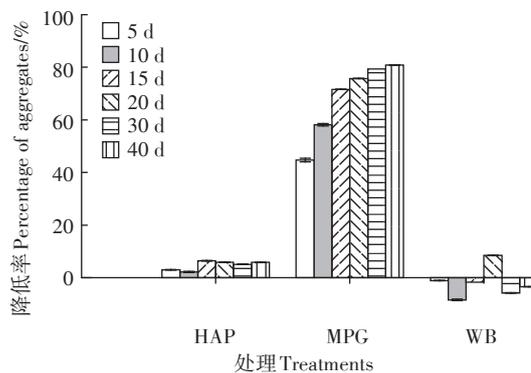


图4 不同土壤钝化剂对土壤DTPA-Cd含量的影响

Figure 4 Effects of different soil passivators on content of DTPA-Cd

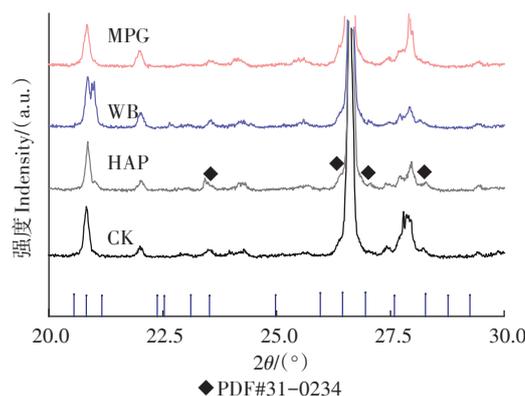


图5 不同钝化处理土壤XRD图

Figure 5 XRD patterns of different passivated soils

(◆标识)存在 $Cd_3(PO_4)_2$ (PDF#31-0234)的特征峰,表明HAP通过水解反应释放的 $PO_4^{3-}$ 诱导土壤中 $Cd^{2+}$ 形成 $Cd_3(PO_4)_2$ 沉淀,另外HAP也可通过其表面晶格吸附 $Cd^{2+}$ ,从而降低土壤中镉的生物有效性。

在WB处理中,由于WB施加后土壤pH值缓慢降低, $Cd^{2+}$ 的活性增强,20 d后,土壤有效态镉显著降低,但随着时间延长有效态镉有所回升。生物炭原料不同、裂解过程不同、施加量各异,在土壤中钝化效果也不同。为提高生物炭对土壤中重金属钝化效果,一方面可以通过生物炭改性提高对重金属的钝化能力,例如孙彤等<sup>[31]</sup>在微碱性土壤中施加 $CaCl_2$ 改性稻壳生物炭,土壤中DTPA-Cd降幅最高达30.2%;另一方面通过其他钝化剂、微生物等与生物炭协同作用<sup>[32]</sup>,提高对 $Cd^{2+}$ 的钝化效率,王云丽<sup>[33]</sup>在碱性壤质黏土中添加羟基磷灰石与小麦生物炭的组合,有效态镉降低率最高达78.11%。

综合3种钝化剂的钝化效果及作用稳定性,镉的修复效果排序为 $MPG > HAP > WB$ ,HAP和MPG均在

20~30 d时钝化效果达到稳定。王林等<sup>[7]</sup>认为通过改变土壤pH值影响重金属有效态容易受到外界环境的影响,本试验研究对象为碱性土壤,仅通过提高土壤pH值难以达到长期高效降低土壤Cd<sup>2+</sup>活性的目的,且容易导致土壤板结,影响土壤质量<sup>[14]</sup>。故MPG可作为碱性土壤重金属钝化剂的优先选择。

### 2.3 不同钝化材料对土壤团聚体的影响

土壤团聚体是通过胶结作用、凝结作用、黏结作用将土壤中矿物颗粒与有机、无机物质结合成的次级粒子<sup>[34]</sup>。土壤中不同粒径团聚体的比例分布不仅影响土壤的持水能力,还影响土壤中离子循环与储蓄<sup>[35]</sup>。吴焕焕<sup>[36]</sup>利用基于激光衍射法的激光粒度仪测定土壤团聚体,证明激光衍射法可以在测量土壤颗粒组成的同时,更好地反映土壤团聚体组成,且与湿筛、干筛法等传统方法相比,激光衍射法减少了试验过程中土壤样品质量损失,工作高效、减少任务量。本研究在不添加其他分散剂的情况下,利用激光粒度仪测量钝化剂施加后土壤各粒径团聚体比例变化,并进一步分析钝化处理组团聚体较CK的增长率,结果如图6所示。CK组土壤>20 μm团聚体占比为47.56%~50.64%,2~20 μm团聚体占比为37.72%~39.16%,<2 μm团聚体占比为11.64%~13.28%,各个粒径占比波动,可能是由于土壤自身的黏土矿物、有机质等物质与Cd<sup>2+</sup>反应所导致。张良运等<sup>[37]</sup>的研究表明污染水稻土与非污染水稻土各个粒径的占比不同,也侧面验证了重金属与土壤之间的反应会导致粒径上下浮动。各钝化剂的加入使土壤中<2 μm、2~20 μm团聚体比例增加,>20 μm团聚体比例降低。且随着钝化时间的延长,<2 μm、2~20 μm团聚体比例逐渐降低,>20 μm团聚体占比升高。

HAP处理组≤20 μm团聚体增加较WB、MPG处理更多,一方面可能是与钝化剂本身的粒径有关,另一方面,HAP在土壤中可水解为纳米级颗粒<sup>[38]</sup>,导致其<2 μm范围的粒径占比增加量提高5.84%。钝化后期HAP吸附Cd<sup>2+</sup>或与Cd<sup>2+</sup>反应生成沉淀,>20 μm团聚体逐渐升高。

WB和MPG添加初期(0~5 d)由于钝化剂粒径≤80 μm,≤20 μm团聚体略有增加。钝化后期(≥10 d)由添加钝化剂而引入的有机物质和黏土矿物与土壤中黏粒聚集成较大团聚体<sup>[39]</sup>。赵青青等<sup>[40]</sup>研究表明,土壤重金属易在土壤微团聚体中积累,钝化剂与微小团聚体中Cd<sup>2+</sup>进一步反应使土壤颗粒不断向较大团聚体转化,进而使钝化5 d后>20 μm团聚体占比增

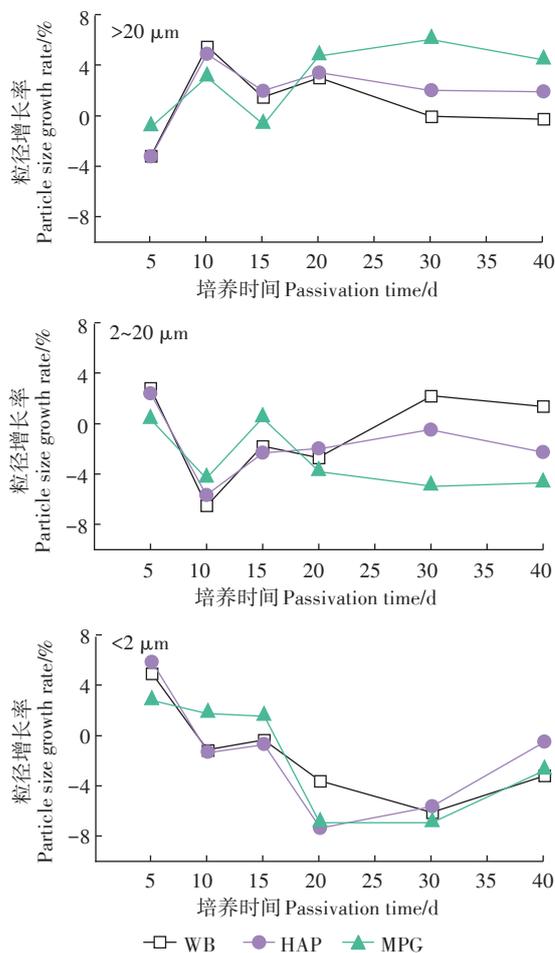


图6 不同土壤钝化剂对土壤团聚体比例的影响

Figure 6 Effects of different soil passivators on the proportion of soil particle size

加,≤20 μm团聚体占比减少。

### 2.4 土壤DTPA-Cd含量与理化性质相关关系研究

钝化材料施入土壤后,一方面通过本身与Cd<sup>2+</sup>发生的物理、化学反应降低Cd<sup>2+</sup>活性,另一方面钝化材料作为土壤调理剂可在一定程度上改变土壤物理化学状态,进一步影响土壤中重金属的赋存形态。HAP、WB、MPG处理土壤中DTPA-Cd含量与理化性质变化的相关性如图7所示。

HAP处理组、WB处理组土壤pH值与DTPA-Cd含量呈极显著负相关( $P<0.01$ ),相关系数分别为-0.72、-0.45,MPG处理组土壤pH值与DTPA-Cd含量相关系数为0.12,无相关关系。土壤pH值是影响土壤重金属有效态含量的关键因素,HAP通过土壤中PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的水解提高土壤pH值,诱导Cd<sup>2+</sup>发生沉淀;WB则通过影响土壤中微生物活性间接降低土壤pH值,导致离子活化,升高土壤中DTPA-Cd的含量。而MPG处理的土

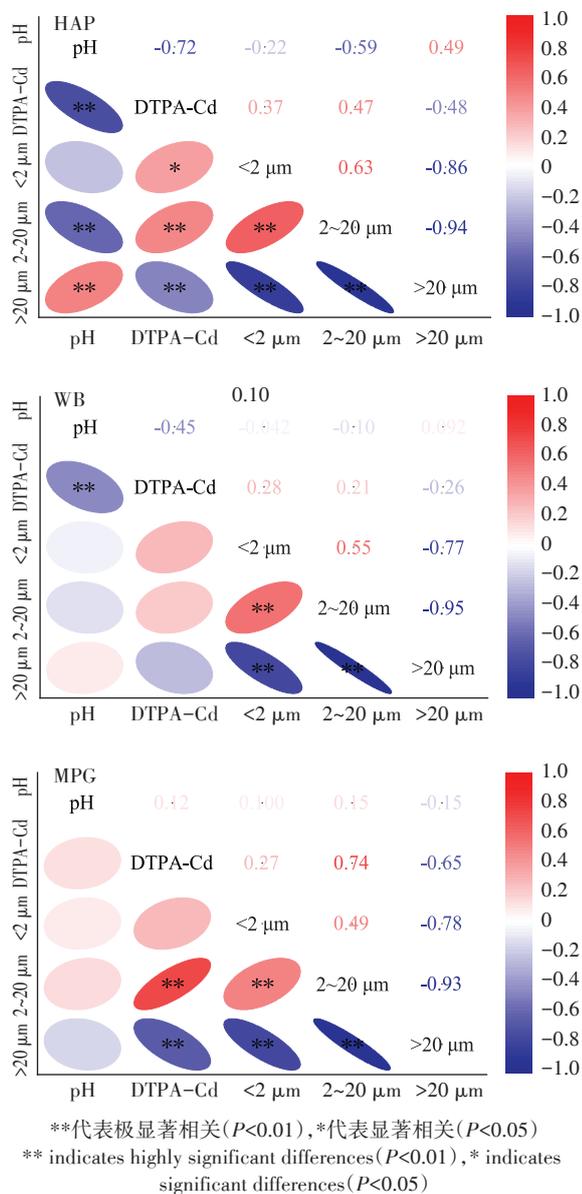


图7 土壤DTPA-Cd与土壤理化性质相关系数矩阵热图  
Figure 7 Correlation coefficient matrix between DTPA-Cd, soil physical and chemical properties

壤中DTPA-Cd含量降低,主要是通过巯基基团与 $\text{Cd}^{2+}$ 发生专性化学吸附所致,与影响pH值波动的相关因素无关<sup>[41]</sup>,故与土壤pH值的变化无相关关系。

HAP、MPG处理土壤中DTPA-Cd含量与 $>20\ \mu\text{m}$ 团聚体的占比呈极显著负相关( $P<0.01$ ),相关系数分别为-0.48、-0.65,与土壤2~20  $\mu\text{m}$ 团聚体呈极显著正相关( $P<0.01$ ),相关系数分别为0.47、0.74,与土壤 $<2\ \mu\text{m}$ 团聚体,相关系数分别为0.37( $P<0.05$ )、0.27。不同粒径团聚体吸附固持重金属的能力不同、作用方式不同, $\text{Cd}^{2+}$ 在土壤 $<20\ \mu\text{m}$ 团聚体中富集,主要吸附在土壤黏粒、有机质、矿物表面的可交换态镉中<sup>[42]</sup>,

DTPA浸提后 $\text{Cd}^{2+}$ 被释放到溶液中,故DTPA-Cd与土壤 $<20\ \mu\text{m}$ 团聚体占比呈正相关。在钝化剂胶结作用和钝化作用下, $\text{Cd}^{2+}$ 由离子态向残渣态转化的同时,与土壤微团聚体不断形成土壤微团聚体-Cd-钝化剂的复合团聚体,导致土壤 $>20\ \mu\text{m}$ 团聚体占比增加且不断包裹 $\text{Cd}^{2+}$ ,降低其可移动性, $\text{Cd}^{2+}$ 更难被解析出来,因此DTPA-Cd与 $>20\ \mu\text{m}$ 团聚体的占比呈极显著负相关。综合钝化过程中团聚体占比、有效态的变化,以及团聚体占比和有效态的相关性分析,较大团聚体( $>20\ \mu\text{m}$ )在土壤中比例的增长促进土壤中 $\text{Cd}^{2+}$ 稳定性增加。MPG与HAP相比,DTPA-Cd含量与 $>20\ \mu\text{m}$ 和2~20  $\mu\text{m}$ 团聚体比例的相关性更强,进一步证明在选择适用于不同质地污染土壤钝化剂时,利用“补偿机制”优先选择土壤本身较为缺少的黏土成分,更易使钝化剂在土壤中发挥作用<sup>[43]</sup>。WB处理组土壤中各粒径团聚体比例与DTPA-Cd无显著相关关系,这与生物炭和土壤颗粒之间的作用有关<sup>[44]</sup>。

### 3 结论

(1)3种钝化剂对土壤 $\text{Cd}^{2+}$ 的钝化呈现一定的动态变化,钝化剂加入土壤30 d后 $\text{Cd}^{2+}$ 有效性趋于稳定,稳定效果分别为巯基改性坡缕石 $>$ 羟基磷灰石 $>$ 小麦生物炭,其中巯基改性坡缕石处理土壤DTPA-Cd钝化率达80.85%,为碱性污染土壤中较理想的钝化剂。

(2)3种钝化剂对土壤中 $\text{Cd}^{2+}$ 有效性和土壤性质的影响不同。羟基磷灰石主要通过与 $\text{Cd}^{2+}$ 形成磷酸镉沉淀降低DTPA-Cd含量,土壤pH值与DTPA-Cd含量呈极显著负相关;小麦生物炭施入土壤后土壤pH值显著降低,EC值、有机质升高,提高土壤 $\text{Cd}^{2+}$ 生物有效性;巯基改性坡缕石对土壤pH值和EC值无显著影响。

(3)3种钝化材料在钝化初期,土壤 $<2\ \mu\text{m}$ 和2~20  $\mu\text{m}$ 团聚体较对照增加,随着培养时间延长, $>20\ \mu\text{m}$ 团聚体比例逐渐增加。HAP和MPG处理中较大团聚体( $>20\ \mu\text{m}$ )在土壤中比例的增长与土壤中 $\text{Cd}^{2+}$ 的稳定性呈极显著正相关关系。

#### 参考文献:

- [1] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(2): 750-759.
- [2] He L Z, Zhong H, Liu G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China[J]. *Environ Pollut*, 2019, 252(Pt A): 846-855.

- [3] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environ Monit Assess*, 2006, 116(1-3): 513-528.
- [4] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1441-1453. CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [5] 张茜, 徐明岗, 张文菊, 等. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J]. *生态环境*, 2008, 17(3): 1037-1041. ZHANG Qian, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, et al. Effects of phosphate and lime on passivating of Cu and Zn in single and combined contaminated red and paddy soils[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 1037-1041.
- [6] Li Y L, Dong S F, Qiao J C, et al. Impact of nanominerals on the migration and distribution of cadmium on soil aggregates[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262: 121355.
- [7] 王林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 314-320. WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2): 314-320.
- [8] 孙军娜, 董陆康, 徐刚, 等. 糠醛渣及其生物炭对盐渍土理化性质影响的比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(3): 532-538. SUN Jun-na, DONG Lu-kang, XU Gang, et al. Effects of furfural and its biochar additions on physical-chemical characteristics of a saline soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 532-538.
- [9] 左青清, 王烁康, 赵陈晨, 等. 纳米羟基磷灰石对镉的吸附解吸及对镉污染土壤修复研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(3): 179-184, 151. ZUO Qing-qing, WANG Shuo-kang, ZHAO Chen-chen, et al. Adsorption and desorption of Cd on nHAP and remediation test on Cd contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(3): 179-184, 151.
- [10] Zhang C, Shan B Q, Zhu Y Y, et al. Remediation effectiveness of phyllostachys pubescens biochar in reducing the bioavailability and bioaccumulation of metals in sediments[J]. *Environ Pollut*, 2018, 242(Pt B): 1768-1776.
- [11] Ahmad M, Lee S S, Lim J E, et al. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 433-441.
- [12] Qian L B, Chen B L. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: The effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(15): 8759-8768.
- [13] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 581-588. WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Effect and mechanism of immobilization of cadmium and lead compound contaminated soil using new hybrid material[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 581-588.
- [14] 解晓露, 袁鑫, 朱晓龙, 等. 中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. *土壤通报*, 2018, 49(5): 1254-1260. XIE Xiao-lu, YUAN Cui, ZHU Xiao-long, et al. In-situ passivation remediation materials in cadmium contaminated alkaline agricultural soil: A review[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5): 1254-1260.
- [15] Zhao C C, Ren S X, Zuo Q Q, et al. Effect of nanohydroxyapatite on cadmium leaching and environmental risks under simulated acid rain[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 627: 553-560.
- [16] 王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 等. 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1503-1510. WANG Yun-li, SHI Yao-peng, ZHAO Wen-hao, et al. Screening of amendments for the remediation of cadmium-polluted protected agriculture soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1503-1510.
- [17] 李玉龙. 巯基改性坡缕石钝化镉污染土壤及微生物学特征研究[D]. 保定: 河北大学, 2020. LI Yu-long. Impact of mercapto functionalized palygorskite on cadmium immobilization and microbial dynamic in cadmium contaminated soil[D]. Baoding: Hebei University, 2020.
- [18] 中华人民共和国农业部. 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法: GB/T 23739—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009. Ministry of Agriculture of PRC. Soil quality: Analysis of available lead and cadmium contents in soils: Atomic absorption spectrometry: GB/T 23739—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [19] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤pH值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. *中国矿业*, 2017, 26(6): 79-83. YANG Xiu-min, REN Guang-meng, LI Li-xin, et al. Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship[J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(6): 79-83.
- [20] 谭艳. 邓恩桢人工林土壤pH值、电导率空间异质性研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012: 48-49. TAN Yan. Study on spatial variation of pH value and electrical conductivity in soil of eucalyptus dunii forest[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2012: 48-49.
- [21] 徐明岗, 张青, 曾希柏. 改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1361-1366. XU Ming-gang, ZHANG Qing, ZENG Xi-bai. Effects and mechanism of amendments on remediation of Cd-Zn contaminated paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1361-1366.
- [22] 刘弘禹, 张玉杰, 陈宁怡, 等. 羟基磷灰石表面特性差异对重金属污染土壤固化修复的影响[J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 1961-1970. LIU Hong-yu, ZHANG Yu-jie, CHEN Ning-yi, et al. Effect of surface characteristics of hydroxyapatite on the remediation passivation effect of heavy metal contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 1961-1970.
- [23] 王萌萌, 周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. *环境化学*, 2013, 32(5): 768-780. WANG Meng-meng, ZHOU Qi-xing. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5): 768-780.
- [24] 邵云, 王文斐, 李学梅, 等. 三种有机物料对铬污染土壤理化性质

- 及小麦生长发育特征的影响[J]. 麦类作物学报, 2016, 36(6):779-788. SHAO Yun, WANG Wen-fei, LI Xue-mei, et al. Effect of three organic materials on physical and chemical properties of chromium contaminated soil and the growth and development characteristics of wheat[J]. *Journal of Triticeae Crops*, 2016, 36(6):779-788.
- [25] 闫洪亮, 王胜楠, 邹洪涛, 等. 秸秆深还田两年对东北半干旱区土壤有机质 pH 值及微团聚体的影响[J]. 水土保持研究, 2013, 20(4):44-48. YAN Hong-liang, WANG Sheng-nan, ZOU Hong-tao, et al. Effects of two years of stalk deeply returned to the field on soil microaggregates and soil organic matter and pH value after in semiarid region of the northeastern China[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2013, 20(4):44-48.
- [26] 刘广明, 杨劲松. 土壤含盐量与土壤电导率及水分含量关系的试验研究[J]. 土壤通报, 2001, 32(增刊):85-87. LIU Guang-ming, YANG Jin-song. Study on the correlation of soil salt content with electric conductivity and soil water content[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2001, 32(Suppl):85-87.
- [27] Abbas T, Rizwan M, Ali S, et al. Effect of biochar on alleviation of cadmium toxicity in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown on Cd-contaminated saline soil[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25(26):25668-25680.
- [28] Akhtar S S, Andersen M N, Liu F. Residual effects of biochar on improving growth, physiology and yield of wheat under salt stress[J]. *Agricultural Water Management*, 2015, 158:61-68.
- [29] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137(2):231-240.
- [30] 梁学峰. 黏土矿物表面修饰及其吸附重金属离子的性能规律研究 [D]. 天津:天津大学, 2015:69-81. LIANG Xue-feng. Surface modification of clay minerals and their application for sorption of heavy metals[D]. Tianjin:Tianjin University, 2015:69-81.
- [31] 孙彤, 李可, 付宇童, 等. 改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤钝化修复效应和土壤环境质量的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40(7):2571-2580. SUN Tong, LI Ke, FU Yu-tong, et al. Effect of modified biochar on immobilization remediation of weakly alkaline Cd-contaminated soil and environmental quality[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(7):2571-2580.
- [32] Wang Y Y, Liu Y D, Zhan W H, et al. Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: Challenges and recommendations[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 729:139060.
- [33] 王云丽. 钝化剂筛选及其对设施菜地镉污染土壤钝化效果研究 [D]. 保定:河北大学, 2018:21-22. WANG Yun-li. Passivation agent screening and its effect on passivation of cadmium contaminated soil in vegetable fields[D]. Baoding:Hebei University, 2018:21-22.
- [34] 安艳. 生物质炭输入对土壤团聚体分布及有机碳组分的影响[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2016:2-3. AN Yan. Effect of biochar application on soil aggregates distribution and organic carbon fractions [D]. Yangling:Northwest A&F University, 2016:2-3.
- [35] Adesodun J K, Mbagwu J S, Oti N. Distribution of carbon, nitrogen and phosphorus in water-stable aggregates of an organic waste amended Ultisol in southern Nigeria[J]. *Bioresour Technol*, 2005, 96(4):509-516.
- [36] 吴焕焯. 激光衍射法测定土壤质地的方法及其在土壤结构研究中的应用[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2013:28-29. WU Huan-huan. The method to measure soil texture by laser diffraction and its application on soil structure[D]. Yangling:Northwest A&F University, 2013:28-29.
- [37] 张良运, 李恋卿, 潘根兴, 等. 重金属污染可能改变稻田土壤团聚体组成及其重金属分配[J]. 应用生态学报, 2009, 20(11):2806-2812. ZHANG Liang-yun, LI Lian-qing, PAN Gen-xing, et al. Effects of heavy metals pollution on paddy soil aggregates composition and heavy metals distribution[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(11):2806-2812.
- [38] Cui H B, Shi Y, Zhou J, et al. Effect of different grain sizes of hydroxyapatite on soil heavy metal bioavailability and microbial community composition[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, 267:165-173.
- [39] 张俊叶, 刘晓东, 王林, 等. 生物质炭的土壤效应研究综述[J]. 中国农学通报, 2020, 36(9):46-50. ZHANG Jun-ye, LIU Xiao-dong, WANG Lin, et al. The soil effect of biochar: A review[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2020, 36(9):46-50.
- [40] 赵青青, 王海波, 史静. 生物质炭对 Cd 污染土壤根际微团聚体 Cd 形态转化的影响 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(3):555-561. ZHAO Qing-qing, WANG Hai-bo, SHI Jing. Effects of biochar on the transformation of Cd forms in rhizosphere micro-aggregates of Cd-contaminated soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(3):555-561.
- [41] Liang X F, Qin X, Huang Q Q, et al. Remediation mechanisms of mercapto-grafted palygorskite for cadmium pollutant in paddy soil[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(30):23783-23793.
- [42] 姚新颖. 黄河三角洲湿地土壤重金属形态特征及风险评估 [D]. 北京:北京林业大学, 2015:4-7. YAO Xin-ying. Fraction characteristics and risk assessment of heavy metals in wetland soil of the Yellow River Delta[D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2015:4-7.
- [43] 梁焯, 李云祯, 牟海燕, 等. 钝化土壤酸化过程机理及关键影响因素研究[J]. 工程科学与技术, 2018, 50(6):193-197. LIANG Xuan, LI Yun-zhen, MOU Hai-yan, et al. Study on mechanism and key influencing factors of acidification on passivating soil[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2018, 50(6):193-197.
- [44] 宋丹丹. 生物炭施用对喀斯特地区黄壤理化性质的影响 [D]. 重庆:西南大学, 2018:24-25. SONG Dan-dan. The effects of biochar on soil physical and chemical in Karst Area[D]. Chongqing:Southwest University, 2018:24-25.