环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第3期
2023年3月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第44卷第3期 2023年3月
Vol.44, No.3 Mar., 2023

稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应

张路, 唐婵, 余海英*, 李廷轩, 张锡洲, 黄化刚

(四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要: 为明确大田条件下施用钝化材料对镉(Cd)污染农田土壤的原位钝化效应及其持续性,以秸秆生物炭、YH 粉、粉煤灰、海泡石和页岩粉(粒径均 < 0.2 mm,施用量均为 2.25 $kg \cdot m^{-2}$)这 5 种钝化材料为研究对象,连续监测 3 a 稻-麦轮作模式下原位钝化处理对土壤养分、土壤酸碱度、土壤 Cd 污染状况和种植作物籽粒 Cd 含量的影响,探讨其钝化效应及持续性,为有效控制农田土壤 Cd 污染、保证作物安全生产提供理论依据和数据支撑. 结果表明:①稻-麦轮作模式下,施用 5 种钝化材料对土壤养分含量影响较小,但均可提高土壤 pH,促使土壤 Cd 由酸提取态向残渣态转化,降低土壤 Cd 有效性,其中秸秆生物炭与 YH 粉处理下当季土壤有效 Cd 含量的降幅最大(20.42%~22.53%),是其它钝化处理的 1.07~1.84 倍. ②稻-麦轮作模式下,首年施用 5 种钝化材料后均显著降低了水稻和小麦籽粒 Cd 含量,降幅分别达 19.88%~48.77% 和 5.06%~24.00%. 施用秸秆生物炭、粉煤灰和 YH 粉后作物籽粒 Cd 含量显著低于对照和其它钝化材料,该处理条件下的水稻籽粒 ω(Cd)(0.195、0.197 和 0.223 $mg \cdot kg^{-1}$)达到或接近《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2017). ③5 种钝化材料对农田土壤 Cd 的钝化效应随时间的延长均有所减弱,粉煤灰、海泡石和页岩粉在施用后第 3 a 已无明显钝化效应,而秸秆生物炭和 YH 粉处理下土壤有效 Cd 和作物籽粒 Cd 含量在稻-麦轮作第 3 a 中仍显著低于对照,钝化效果持久性较好. 5 种钝化材料施用第 3 a 时效果已迅速衰减,但秸秆生物炭和 YH 粉仍可明显降低土壤有效 Cd 和作物籽粒 Cd 含量,其钝化效果具有较好的持续性,是用于稻-麦轮作模式下 Cd 污染农田土壤安全生产的理想钝化材料.

关键词: 钝化材料; 镉(Cd); 原位钝化; 持久性; 稻-麦轮作

中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)03-1698-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202204134

In-situ Remediation Effect of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Different Amendments Under Rice-wheat Rotation

ZHANG Lu, TANG Chan, YU Hai-ying*, LI Ting-xuan, ZHANG Xi-zhou, HUANG Hua-gang

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

Abstract: Exploring the effects of one-time amendment treatments on cadmium (Cd)-contaminated farmland soils is beneficial for providing a theoretical basis to effectively prevent Cd pollution in farmland soils and ensure the safe production of crops. Five amendments, including straw biochar, fly ash, sepiolite, white marble powder, and shale (particle size < 0.2 mm, application rate 2.25 $kg \cdot m^{-2}$), were applied to the Cd-contaminated farmland soils. The soil nutrients, pH, soil available Cd, and Cd chemical forms in the soils and grain Cd concentration in the planted crops were determined to investigate the effects and persistence of one-time applications of the five amendments. The results showed that: ① the application of the five amendments had little effect on soil nutrient content, but all of them could increase soil pH. Amendment treatments improved the transfer of Cd from the acid extraction fraction to residue fraction and further reduced the Cd availability in the soil. The decreasing amplitudes of straw biochar and white marble powder soil conditioner were 20.42%-22.53%, which was higher than those in the other treatments. ② The grain Cd concentrations in rice and wheat were significantly decreased under the amendment treatments with the decreasing amplitudes of 19.88%-48.77% and 5.06%-24.00%, respectively. The Cd concentrations in rice grains under the treatments of straw biochar, fly ash, and white marble powder soil conditioner were 0.195, 0.196, and 0.223 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively, which were lower than those under the other treatments and were close to or approached the National Standard of Food Safety (GB 2762-2017) (0.2 $mg \cdot kg^{-1}$). ③ The immobilization effects on Cd in farmland soils were decreasing with time under one-time application of the amendments. The available Cd concentrations in the soil and Cd concentrations in crop grains were still lower than those in the control after three rounds of rice-wheat rotation. The straw biochar and white marble powder soil conditioner had a good and long-term effect on reducing Cd availability in soils and Cd concentrations in crop grain, making them ideal materials for safe production in Cd-contaminated soils.

Key words: amendments; Cd; in-situ remediation; persistence; rice-wheat rotation

土壤是人类赖以生存的物质基础,着力解决突出环境问题,强化土壤污染管控与修复是目前我国土壤修复的指导思想. 镉(Cd)是近十年我国土壤中的主要重金属污染元素[1],Niu 等[2]通过分析发现,我国多数农田表层土壤的 Cd 含量平均值明显高于土壤背景值. 王建乐等[3]研究显示,我国耕地点位 Cd 污染超标率在各污染物中排第一. 由此可见,Cd 污染农田土壤的修复治理已成为保证作物安全生产的重要课题之一.

目前重金属污染土壤的修复方法可分为物理修复、化学修复和生物修复这 3 类,其中原位钝化修复(化学修复)和植物修复(生物修复)对土壤破坏

收稿日期: 2022-04-12; **修订日期**: 2022-06-06
基金项目: 德阳市科技计划项目(2020SZ037)
作者简介: 张路(1989~),女,助理研究员,主要研究方向为土壤污染防控与安全生产,E-mail:513711794@qq.com
* 通信作者,E-mail:308998818@qq.com

最小[4]. 原位钝化修复技术适用范围广,可在保证作物正常生产的前提下进行,对大面积污染土壤的修复表现出一定的优越性[5]. 当前研究中常用的钝化材料主要包括以磷酸盐类、黏土矿物类等为主的无机钝化材料,以生物炭类、有机废弃物类等为主的有机钝化材料,以及无机-有机复合钝化材料[6,7]. 试验发现不同钝化材料对土壤 Cd 有效性的影响差异显著[8,9],磷矿粉对土壤有效 Cd 的钝化效果仅为硅藻土的 49.57%[8],赤泥和海泡石材料处理后的根际土壤有效 Cd 含量仅为过磷酸钙、钙镁磷肥材料处理后的 20%~50%[9]. 因此,选取适宜的钝化材料是保证原位钝化修复效果的关键[10]. 目前,已有研究表明,室内盆栽试验条件下钝化材料对重金属 Cd 的钝化效果与田间试验条件下的钝化效果存在较大差异[11,12]. 施用黏土矿物和石灰等钝化材料后,水稻籽粒 Cd 含量降幅在盆栽试验条件下分别达 44.9% 和 47.7%,而在大田条件下仅为 33.2% 和 28.8%[13,14]. 由此可见,钝化材料的田间筛选和验证是获取具有区域适应性的钝化材料和实现 Cd 污染农田安全生产的重要手段.

前期室内培养试验发现秸秆生物炭、粉煤灰、YH 粉、海泡石和页岩粉对土壤 Cd 具有较好的钝化效果[15,16],但一次性施用 5 种钝化材料对 Cd 污染农田土壤的钝化效应及持久性尚未明确. 因此,本文以前期筛选出的 5 种钝化材料为研究对象,探讨其在稻-麦轮作模式下一次性施用后连续 3 a 对农田 Cd 污染土壤的原位钝化效应及持续性,以期为修复农田 Cd 污染土壤提供一定的理论依据和数据支撑.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

试验田位于成都平原某市,属中纬度亚热带湿润气候,平均海拔为 507 m,年平均气温为 15.2℃. 土壤类型为水稻土,由第四系上更新统钙质黄土状、粉砂质黏土的残积堆积物经水耕熟化后形成,常年水稻-小麦轮作. 土壤基本理化性质为:pH 6.6、CEC 12.21 $cmol\cdot kg^{-1}$、容重 1.22 $g\cdot cm^{-3}$、ω(有机质) 34.61 $g\cdot kg^{-1}$、ω(全氮) 2.4 $g\cdot kg^{-1}$、ω(碱解氮) 100.3 $mg\cdot kg^{-1}$、ω(有效磷) 19.0 $mg\cdot kg^{-1}$、ω(速效钾) 69.250 $mg\cdot kg^{-1}$、ω(砂粒) 44.67%、ω(粉粒) 25.74%、ω(黏粒) 29.59%、ω(全 Cd) 2.68 $mg\cdot kg^{-1}$和 ω(有效 Cd) 0.49 $mg\cdot kg^{-1}$.

1.2　供试材料

供试钝化材料:秸秆生物炭、YH 粉(主要成分为 $CaCO_3$)、粉煤灰、海泡石和页岩粉(基本性质见表 1);其全 Cd 含量均在《有机-无机复混肥料国家标准》(GB 18877-2009)、《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-1984)和《农用粉煤灰中污染物控制标准》(GB 8173-1987)允许值内.

供试作物:水稻(*Oryza sativa* L.)、小麦(*Triticum aestivum* L.),品种分别为宜香优 2115 和川麦 104,分别由四川农业大学农学院和四川省农业科学院作物研究所提供.

供试肥料:复合肥,其 N: P_2O_5: K_2O的配比为 25: 5: 10,施用量为 600 $kg\cdot hm^{-2}$,采购自当地农资店.

表 1　供试钝化材料基本性质1)

Table 1　Basic properties of tested amendment materials

材料	产地	pH	ω(Cd)/$mg\cdot kg^{-1}$	粒径/mm
秸秆生物炭	四川绵阳	9.20	0.17	0.15
YH 粉	四川成都	8.70	nd	0.15
粉煤灰	四川成都	10.20	0.11	0.15
海泡石	湖南浏阳	8.40	0.19	0.125
页岩粉	四川雅安	8.50	0.20	0.15

1)nd 表示未检出

1.3　试验设计与处理

本试验设空白对照、秸秆生物炭、YH 粉、粉煤灰、海泡石和页岩粉共计 6 个钝化处理. 每个处理设 3 次重复,共 18 个小区,每小区面积为 12 m^2(4 m×3 m). 钝化材料施用量均为 2.25 $kg\cdot m^{-2}$. 本试验于 2015~2018 年开展,采用田间小区试验,所有小区随机区组排列,用塑料薄膜分隔田埂,外设长为 1 m、宽为 0.4 m 的保护行. 于 2015 年 5 月水稻移栽前分别将钝化材料均匀撒施于土壤表面,翻耕平整所有小区(深度 0~20 cm),之后均不再施用,水肥管理和病虫害防治等均按当地习惯进行,3 a 连续稻-麦轮作.

1.4　样品采集与制备

分别在水稻和小麦成熟期采样穗部样品,每小区采用棋盘式采样法采集长势一致的 30 株作为一个混合样. 样品经自然风干后脱粒,按农业部颁布标准(YN122-8)[17]米质测定方法出糙,将糙米在 75℃ 烘干至恒重,磨碎过 100 目筛装袋备用. 同时收割整个小区籽粒,采用实打实收的方式计算每个小区的产量. 采集相应土壤样品,样品经自然风干后研磨过筛后装袋备用.

1.5　测定项目及方法

土壤基本理化性质采用常规方法测定[18];土壤 Cd 形态采用 BCR 分级提取法测定[19];土壤 Cd 全量采用 HNO_3-$HClO_4$-HF(5∶1∶1,体积比)消化(GB/T 17141-1997);土壤有效态 Cd 采用二乙基三胺五乙酸(DTPA)浸提(GB/T 23739-2009),植株

Cd 采用 HNO_3-$HClO_4$(5∶1,体积比)进行消化(GB 5009.15-2014). Cd 含量采用原子吸收光谱仪(PinAAcle 900T,Perkin Elmer,USA)测定,以国家标准物质 GBW 10015 和 GBW 07405 为内标控制分析质量. 土壤 Cd 全量、土壤有效态 Cd 含量、土壤 Cd 形态、水稻样品和小麦样品在分析过程中 Cd 的回收率分别为 96% ~ 103%、97% ~ 102%、96% ~ 101%、95% ~ 102% 和 97% ~ 104%.

1.6 数据处理

数据采用 DPS (11.0)进行统计分析,最小显著差异法(LSD)用于多重比较. 图表制作采用 Excel (2016)和 Origin (9.0).

2 结果与分析

2.1 不同钝化处理对土壤 pH 和土壤养分的影响

稻-麦轮作模式下,5 种钝化材料处理均可提高土壤 pH(表 2). 第 1 a(2015 年)施用钝化材料后,水稻和小麦季土壤 pH 比对照分别增加了 0.06 ~ 0.57 和 0.02 ~ 0.54 个单位. 其中,YH 粉处理下土壤 pH 增幅最大,而页岩粉处理增幅最低. 随着施用时间延长,各处理土壤 pH 值均逐渐降低,且各钝化处理下土壤 pH 与对照差值也逐渐降低. 在稻-麦轮作第 3 a 时,除 YH 粉外,其余 4 种钝化材料处理对土壤 pH 的提升幅度小于 0.20 个单位.

表 2 稻-麦轮作模式下不同钝化材料对土壤 pH 的影响

Table 2 Effects of different amendments on soil pH under rice-wheat rotation

处理	水稻季			小麦季		
	2015 年	2016 年	2017 年	2015 年	2016 年	2017 年
对照	6.54	6.49	6.14	6.52	6.55	6.09
秸秆生物炭	6.91	6.74	6.25	6.84	6.70	6.18
YH 粉	7.11	7.02	6.36	7.06	6.86	6.29
粉煤灰	6.85	6.70	6.11	6.74	6.65	6.11
海泡石	6.87	6.68	6.31	6.84	6.69	6.23
页岩粉	6.82	6.67	6.20	6.71	6.60	6.18

一次性施用不同钝化材料 3 a 后对土壤养分含量的影响见表 3. 施用秸秆生物炭 3 a 后,土壤有机质含量在水稻季和小麦季分别较对照处理提高了 17.48% 和 11.20%,且在水稻季差异达到显著. 该处理下土壤全氮、碱解氮、有效磷和速效钾含量与对照处理无显著差异. 另外,与对照处理相比,施用 YH 粉、粉煤灰、海泡石和页岩粉这 4 种钝化材料对土壤有机质、全氮、碱解氮、有效磷和速效钾含量均无影响.

表 3 稻-麦轮作模式下不同钝化材料对土壤养分含量的影响[1)]

Table 3 Effects of different amendments on soil nutrient contents under rice-wheat rotation

处理	ω(有机质)/$g \cdot kg^{-1}$		ω(全氮)/$g \cdot kg^{-1}$		ω(碱解氮)/$mg \cdot kg^{-1}$		ω(有效磷)/$mg \cdot kg^{-1}$		ω(速效钾)/$mg \cdot kg^{-1}$	
	水稻季	小麦季	水稻季	小麦季	水稻季	小麦季	水稻季	小麦季	水稻季	小麦季
对照	32.84b	33.56ab	2.07a	1.96a	109a	109a	13.85a	15.31a	90.43a	87.81a
秸秆生物炭	38.58a	37.32a	2.19a	2.17a	117a	110a	15.87a	15.58a	86.05a	85.70ab
YH 粉	32.56b	33.10ab	1.96a	2.03a	108a	112a	14.35a	15.42a	81.24a	82.56ab
粉煤灰	33.38b	33.20ab	1.94a	1.99a	106a	119a	15.13a	14.46a	82.06a	83.95ab
海泡石	34.37ab	31.87b	2.03a	2.14a	116a	111a	14.61a	13.45a	80.37a	79.23b
页岩粉	31.11b	30.76b	2.02a	1.82a	110a	114a	14.06a	14.14a	87.49a	80.75ab

1)不同小写字母表示同一收获时间下不同钝化处理间差异显著($P<0.05$),下同

2.2 不同钝化处理对土壤 Cd 有效性的影响

稻-麦轮作模式下,5 种钝化材料处理均可显著降低土壤有效 Cd 含量(表 4). 与对照相比,施用钝化材料第 1a(2015 年)水稻季和小麦季土壤有效 Cd 含量分别下降 12.21% ~ 22.53% 和 8.40% ~ 20.08%. 5 种钝化材料中,页岩粉处理下土壤有效 Cd 含量显著高于其它钝化材料. 随时间延长,各钝化处理土壤有效 Cd 含量在水稻季逐年增高,而在小麦季则无明显变化. 5 种钝化材料中,仅有秸秆生物炭和 YH 粉处理下土壤有效 Cd 含量连续 3 a 显著低于对照,分别为对照的 77.47% ~ 87.97% 和 79.55% ~ 86.61%.

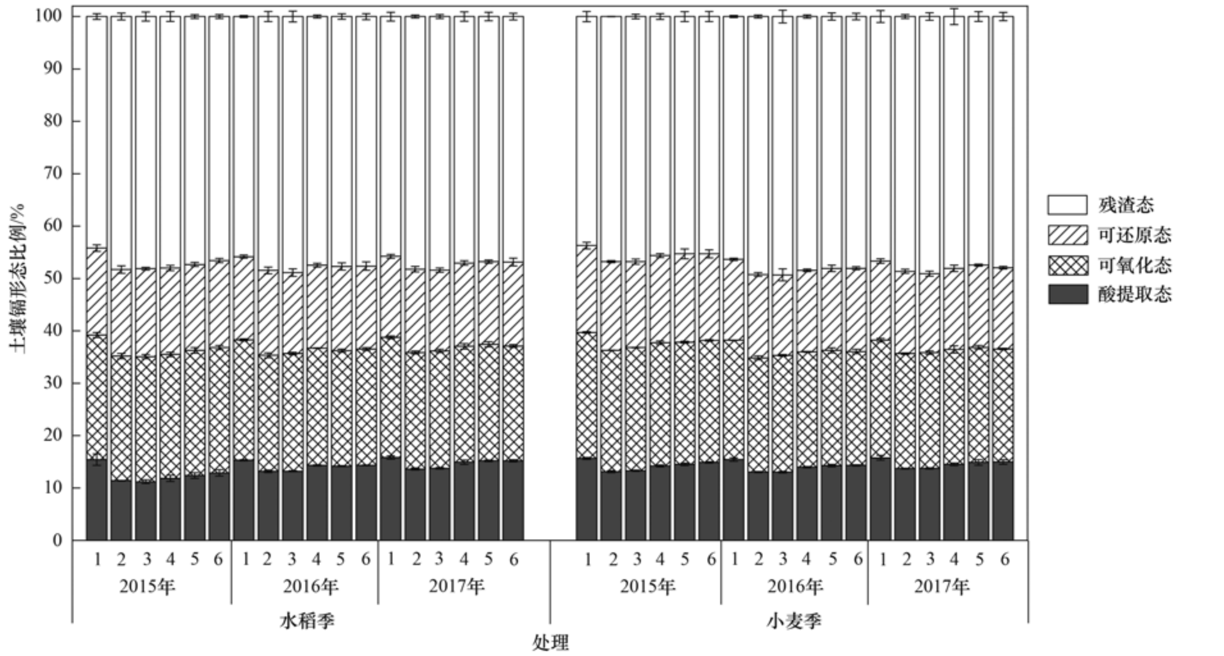
表 4 稻-麦轮作模式下施用不同钝化材料对土壤有效镉含量的影响[1)]

Table 4 Effects of different amendments on soil available Cd concentration under rice-wheat rotation

处理	水稻季			小麦季		
	2015 年	2016 年	2017 年	2015 年	2016 年	2017 年
对照	0.475aA	0.478aA	0.482aA	0.488aA	0.486aA	0.489aA
秸秆生物炭	0.368cB	0.414bA	0.424cA	0.390cB	0.395bB	0.395bB
YH 粉	0.378cB	0.414bB	0.421cA	0.395cB	0.389bB	0.389bB
粉煤灰	0.375cB	0.435abA	0.434abA	0.410bB	0.408bB	0.408bB
海泡石	0.392cB	0.436abA	0.442abA	0.427bcA	0.411bB	0.411bB
页岩粉	0.417bB	0.443abA	0.457abA	0.447bA	0.412bB	0.412bB

1)不同小写字母表示同一收获时间下不同钝化处理间差异显著($P<0.05$);不同大写字母表示同一钝化处理在不同收获时间差异显著($P<0.05$),下同

各钝化处理条件下，土壤不同形态 Cd 所占比例均表现为：残渣态 > 可氧化态 > 可还原态、酸提取态（图 1）. 施用 5 种钝化处理均降低了土壤中的酸提取态 Cd 占比，其中秸秆生物炭和 YH 粉处理对酸提取态 Cd 的降低效果更佳，与对照相比分别降低了 26.13% 和 16.45%. 此外，与对照处理相比，钝化处理下土壤残渣态 Cd 占比增大，但可还原态和可氧化态 Cd 占比变化不明显. 随着施用时间的延长，各处理下土壤酸提取态 Cd 占比有所上升，但始终低于对照.



1. 对照，2. 秸秆生物炭，3. YH 粉，4. 粉煤灰，5. 海泡石，6. 页岩粉

图 1　稻-麦轮作模式下施用不同钝化材料后土壤各形态 Cd 所占比例

Fig. 1　Percentages of Cd forms in soil treated with different amendments under rice-wheat rotation

2.3　不同钝化处理对籽粒 Cd 积累的影响

稻-麦轮作模式下，5 种钝化材料处理均可降低作物籽粒 Cd 含量（图 2）. 施用钝化材料第 1 a（2015 年）的水稻和小麦籽粒 Cd 含量比对照分别降低了 19.88% ~ 48.77% 和 5.06% ~ 24.00%. 其中，秸秆生物炭、粉煤灰和 YH 粉处理下水稻籽粒 ω(Cd) 分别为 0.195、0.197 和 0.223 $mg\cdot kg^{-1}$，达到或接近《食品安全国家标准食品中污染物限量》（GB 2762-2017）（0.2 $mg\cdot kg^{-1}$），显著低于海泡石和页岩粉处理. 秸秆生物炭和 YH 粉处理下小麦籽粒 Cd 含量显著低于粉煤灰、海泡石、页岩粉和对照处理，但所有处理下小麦籽粒 ω(Cd) 均高于食品安全国家标准的 0.1 $mg\cdot kg^{-1}$.

随着施用时间延长，同一钝化材料处理下的水稻籽粒 Cd 含量显著增加，但在钝化施用第 3 a 时仍显著低于对照. 在不同年份小麦季，除 YH 粉处理下小麦籽粒 Cd 含量呈显著增加趋势外，其余各处理小麦籽粒 Cd 含量随时间延长无显著差异. 在施用钝化材料第 3 a 时，仅有秸秆生物炭和 YH 粉处理下小麦籽粒 Cd 含量仍显著低于对照.

2.4　不同钝化处理对作物产量的影响

稻-麦轮作模式下，5 种钝化材料处理后，水稻和小麦产量与对照相比均无显著变化（图 3）. 且随着施用时间延长，同一钝化材料处理下的水稻和小麦产量也均无显著变化. 以上结果表明，不同钝化处理未对水稻和小麦的正常生长造成影响.

3　讨论

施用钝化材料主要通过降低土壤中 Cd 的有效性来实现 Cd 污染农田的安全生产. 土壤中 Cd 的有效性受土壤酸碱度和 Cd 形态的影响. 其中，土壤 pH 直接影响 Cd 在土壤中迁移转化，在高 pH 环境下，土壤中游离的 Cd^{2+} 会以 $Cd(OH)_2$ 的形式被固定，Cd 的迁移能力和生物、化学有效性均降低[20,21]. Cd 在生态系统中的迁移性和生物毒性的高低也受到 Cd 形态特征的影响[22]. 土壤可利用态 Cd 向难利用态 Cd 转化可降低大白菜对 Cd 的吸收[23]. 本研究中，施用 5 种钝化材料均提高了当季土壤 pH 值，且促使土壤 Cd 由酸提取态向残渣态转化，降低了土壤 Cd 有效性和种植作物的籽粒 Cd 含量. 其中，YH 粉与秸秆生物炭处理对水稻和小麦籽粒 Cd 水平的降低效果最佳，粉煤灰和海泡石次之，这与高瑞丽等[24]和崔红标等[25]研究的结果相似.

稻麦轮作体系下，钝化材料主要通过降低土壤

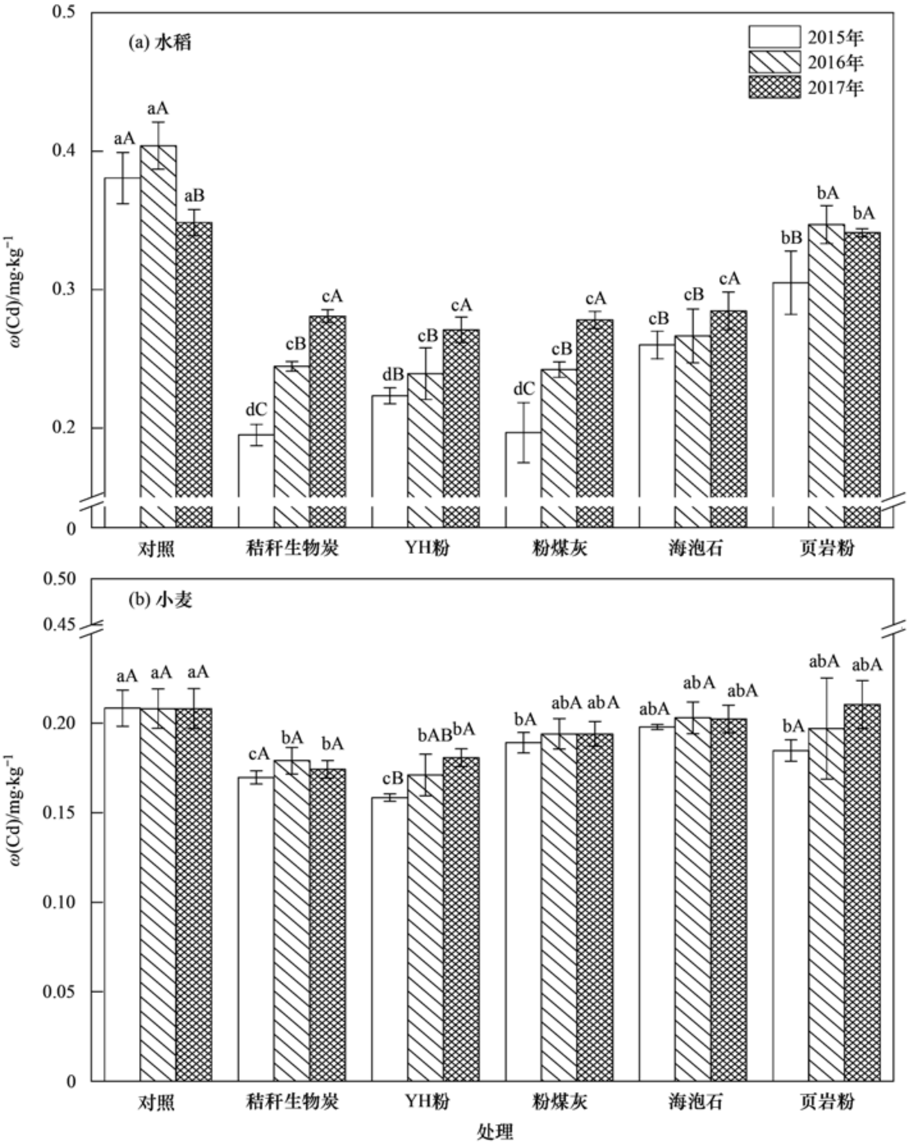


图 2 稻麦轮作模式下施用不同钝化材料对水稻和小麦籽粒 Cd 含量的影响

Fig. 2 Effects of different amendments on the Cd concentration of rice and wheat in rice-wheat rotation

中 Cd 的有效性,减少水稻和小麦对 Cd 的吸收,继而达到钝化的目的. 不同钝化材料对土壤 Cd 的钝化机制不同,导致其对土壤 Cd 的修复效果存在差异[26]. YH 粉中的 $CaCO_3$ 可在土壤中发生水解作用产生 OH^-,增强土壤碱性,较其余 4 种材料相比,施入土壤后可为土壤营造更高的 pH 环境,因此其对土壤 pH 值的提升最强. YH 粉的添加还可以通过增加土壤颗粒表面的负电荷数,增强对 Cd^{2+} 的吸附,利于形成氢氧化物或碳酸盐沉淀[27]. 另外,土壤中 Ca^{2+} 的增加,会促进土壤中矿物如铁矿物表面胶体的形成,进而增强对土壤中 Cd 的吸附[28],有效降低土壤中 Cd 的有效性,降低水稻和小麦对 Cd 的吸收积累. 生物炭进入土壤后,其灰分中以氧化物或碳酸盐形式存在的矿物质元素溶于水后可呈碱性,间接提高了土壤环境的 pH,促使土壤 Cd 生成 $Cd(OH)_2$ 以及其它难溶沉淀[29],另外其具有丰富的蜂窝孔状结构和较大的比表面积,为 Cd 提供了丰富的吸附位点[30,31],可通过羧基、羟基和酚基与 Cd 络合[32,33],有效降低水稻和小麦籽粒 Cd 含量. 此外,粉煤灰的表面积及孔隙较大,且含有多种金属氧化物如 SiO_2、Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等,铁铝氧化物对 Cd 具有一定的吸附作用,可将 Cd 由水溶性交换组分转化为与铁锰氧化物结合的组分,调节土壤中 Cd 的有效性[34,35]. 海泡石属于黏土矿物,是一种层链状纤维形态多孔的含镁硅酸盐矿物,具有两层硅氧四面体,中间一层为镁氧八面体,水分子和可交换的阳离子存在于其形成的上下层相间排列孔道中,可通过离子交换吸附 Cd[36]. 值得注意的是,秸秆生物炭、粉煤灰、海泡石和页岩 4 种钝化材料对土壤 pH 的提升效果相当,但页岩粉对土壤 Cd 的降低效果最差. 页岩粉是一种黏土物质微小颗粒,Cd 可被黏粒微孔结构固持,降低 Cd 在土壤中的有效性[37],可

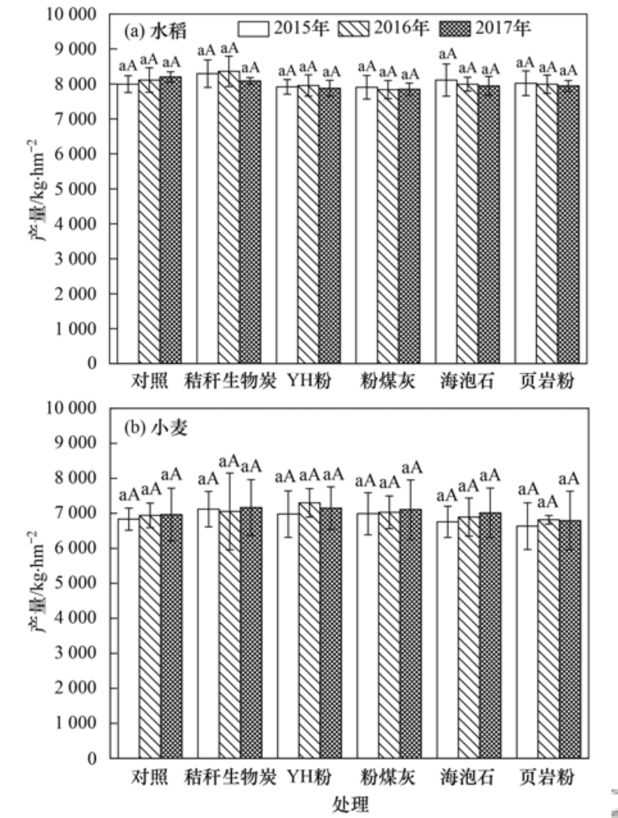


图 3　稻麦轮作模式下施用不同钝化材料对水稻和小麦产量的影响

Fig. 3　Effects of different amendments on the yield of rice and wheat in rice-wheat rotation

能由于页岩粉的黏粒微孔结构较少，对 Cd 的固持能力有限，导致其对土壤 Cd 的钝化效果劣于其他钝化材料.

原位钝化修复技术主要是通过改变 Cd 在土壤中的赋存形态进而降低 Cd 在土壤中的移动性，但并不能达到清除土壤 Cd 的目的，因此钝化剂对重金属 Cd 钝化效果的持久性是一个值得探讨的问题. 本研究在稻麦轮作体系下连续 3a 监测了 5 种钝化材料对 Cd 的修复效果，结果表明，土壤有效态 Cd 含量和水稻、小麦籽粒 Cd 含量随钝化时间的延长而提高，5 种钝化材料的钝化效果随时间的延长而减弱，这与裴楠等[36]的研究结果一致. 这主要是由于土壤环境较为复杂且具有较强的缓冲调节能力、钝化材料自身形态结构以及钝化材料与 Cd 的结合均会受到环境的影响而发生改变，因此钝化剂对土壤 Cd 的钝化效果会随时间的延长而减弱[5]. 本研究中钝化效果的减弱可能受到农艺管理措施、灌水、施肥、钝化剂本身特征和作物种类等因素的影响[38]. 土壤 pH 是影响土壤 Cd 形态的重要因素之一，本试验区由于长期单一施用化肥，未施用有机肥，导致土壤酸化，土壤 pH 值降低，Cd 在土壤中的有效性增加. 另外，水旱轮作下土壤有较长的排水期，耕层土壤中大量亚铁离子被氧化，氧化过程中质子的释放会进一步导致土壤酸化，pH 值降低[39]，减弱了钝化剂对 Cd 的钝化效应. 在稻麦轮作体系下，农田灌溉会带入新的 Cl^-，土壤中 Cl^- 与 Cd^{2+} 的配位可以促进土壤 Cd 的释放，土壤 Cd 的溶解度增加，随灌水次数的增加，其钝化效应会逐渐减弱[40]. 对于钝化剂自身形态结构特征而言，如海泡石和页岩等均属于黏土矿物，具有层链结构和纤维状形态，对 Cd 具有吸附能力，随着海泡石与土壤组分之间进行充分的物理化学反应，可能存在土壤中与 Cd^{2+} 相似的金属离子（Ca^{2+}、Zn^{2+} 和 Cu^{2+}）与土壤稳定态 Cd 呈现竞争吸附关系，导致土壤稳定态 Cd 再释放[41, 42]. 任心豪等[43]通过探讨小麦根系环境对生物炭吸附态 Cd 的影响研究发现，小麦根系分泌的苹果酸和草酸可通过酸溶作用和络合作用促进生物炭上 Cd 的解析，增强 Cd 的土壤中的活性.

本研究表明，5 种钝化材料中，YH 粉和生物炭在施用 3 a 后其钝化后效明显高于其余 3 种钝化材料. 对于 YH 粉而言，YH 粉施用后土壤 pH 在前两年均趋于中性，可能是该材料钝化效果较为持久的主要原因. 就生物炭而言，土壤干湿交替与定期施肥过程中，阳离子、阴离子和有机复合物首次进入潮湿的土壤环境后会发生解析，促进土壤形成有机矿质层[44]. 无论是在碳晶格中还是在微米级矿物相中的水溶性有机物质和 K、Ca、P、N、S 和 Cl 等物质会溶解并扩散到周围土壤中，改变土壤 pH 和 Eh，进而改变生物炭表面结构及化学特性，导致其老化，增加其表面含氧官能团含量[45]，形成新的重金属吸附位点，保证生物炭表面可以常年保持活性，持续吸附重金属[29,46]. 此外，随着施用时间的延长，5 种钝化材料处理下种植作物的籽粒 Cd 含量逐年增高，仅 YH 粉和秸秆生物炭材料在施用后第 3a 仍可显著降低水稻和小麦籽粒 Cd 含量. 由此可见，YH 粉和秸秆生物炭材料对作物籽粒 Cd 含量的降低效果可持续 3 a，是 Cd 污染农田土壤原位钝化修复的较为理想的材料.

4　结论

（1）稻-麦轮作模式下，一次性施用 5 种钝化材料后对土壤养分含量影响较小，但可有效提高土壤 pH，促使土壤酸提取态 Cd 向残渣态 Cd 转化，降低农田土壤有效 Cd 含量及作物籽粒 Cd 含量.

（2）稻-麦轮作模式下，当季施用 YH 粉、秸秆生物炭和粉煤灰对作物籽粒 Cd 含量的降低效果最明显. 随钝化处理时间的延长各材料的钝化效果逐渐减弱，施用海泡石、粉煤灰和页岩第 3a 时钝化效

果迅速衰减,YH 粉和秸秆生物炭处理在施用后第 3 a 仍可有效降低土壤有效 Cd 及作物籽粒 Cd 含量,是 Cd 污染农田土壤原位钝化修复的理想材料.

参考文献:

[1] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(10): 2219-2238.
Chen Y L, Weng L P, Ma J, *et al*. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(10): 2219-2238.

[2] Niu L L, Yang F X, Xu C, *et al*. Status of metal accumulation in farmland soils across China: From distribution to risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2013, **176**: 55-62.

[3] 王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(2): 325-332.
Wang J L, Xie S B, Tu G Q, *et al*. Comparison of several amendments for in-situ remediation of lead-and cadmium-contaminated farmland soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(2): 325-332.

[4] Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides-A review[J]. Environmental Pollution, 2013, **172**: 9-22.

[5] 邢金峰, 仓龙, 任静华. 重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定性研究进展[J]. 土壤, 2019, **51**(2): 224-234.
Xing J F, Cang L, Ren J H. Remediation stability of in situ chemical immobilization of heavy metals contaminated Soil: a review[J]. Soils, 2019, **51**(2): 224-234.

[6] 吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 等. 重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, **36**(3): 253-263.
Wu X X, Cao R B, Mi C H, *et al*. Research progress of in-situ passivated remedial materials for heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, **36**(3): 253-263.

[7] 丁园, 敖师营, 陈怡红, 等. 4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 4037-4044.
Ding Y, Ao S Y, Chen Y H, *et al*. Immobilization mechanism of four types of amendments on Cu and Cd in polluted paddy soil [J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 4037-4044.

[8] 袁启慧, 包立, 张乃明. 钝化剂种类和粒径对复合污染土壤镉铅有效态的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2019, **36**(2): 192-197.
Yuan Q H, Bao L, Zhang N M. The effect of type and particle size of passivator on effective state of Cd and Pb in compound polluted soil [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, **36**(2): 192-197.

[9] 李中阳, 齐学斌, 樊向阳, 等. 不同钝化材料对污灌农田镉污染土壤修复效果研究[J]. 灌溉排水学报, 2016, **35**(3): 42-44.
Li Z Y, Qi X B, Fan X Y, *et al*. Remediation of cadmium polluted soils by different amendments[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2016, **35**(3): 42-44.

[10] 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 等. 不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 460-468.
Zhang J J, Zhu S G, Zhu L N, *et al*. Effects of different amendments on fractions and uptake by winter wheat in slightly alkaline soil contaminated by cadmium and nickel [J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 460-468.

[11] Friesl W, Friedl J, Platzer K, *et al*. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments[J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(1): 40-50.

[12] Zhao H H, Huang X R, Liu F H, *et al*. Potential of a novel modified gangue amendment to reduce cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **410**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124543.

[13] 王凯荣, 张玉烛, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(2): 476-481.
Wang K R, Zhang Y Z, Hu R G. Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, **26**(2): 476-481.

[14] 郑涵, 安平, 段淑辉, 等. 基于籽粒 Cd 消减率与边际效率评价 Cd 污染稻田的修复效果[J]. 农业工程学报, 2018, **34**(1): 217-223.
Zheng H, An P, Duan S H, *et al*. Remediation effect of Cd polluted paddy soil evaluated by grain Cd reduction rate and marginal efficiency[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, **34**(1): 217-223.

[15] 谢霏, 余海英, 李廷轩, 等. 矿物材料对 Cd 污染土壤中 Cd 的钝化效果[J]. 环境工程学报, 2017, **11**(4): 2548-2553.
Xie F, Yu H Y, Li T X, *et al*. Effects of mineral materials on passivation effect of Cd in Cd-contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, **11**(4): 2548-2553.

[16] 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.
Xie F. Research on selection of amendments and the immobilization effects of Cd-contaminated soils[D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2016.

[17] NY 147-1988, 米质测定方法[S].

[18] 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.

[19] 化党领, 朱利楠, 赵永芹, 等. 膨润土、褐煤及其混合添加对铅、镉复合污染土壤重金属形态的影响[J]. 土壤通报, 2020, **51**(1): 201-206.
Hua D L, Zhu L L, Zhao Y Q, *et al*. Fractionation of heavy metals in Cd/Pb contaminated soil amended with bentonite and lignite[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2020, **51**(1): 201-206.

[20] Hamid Y, Liu L, Usman M, *et al*. Organic/inorganic amendments for the remediation of a red paddy soilartificially contaminated with different cadmium levels: Leaching, speciation, and phytoavailability tests [J]. Journal of Environmental Management, 2022, **303**, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2021.114148.

[21] Hamid Y, Tang L, Sohail M I, *et al*. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. Science of the Total Environment, 2019, **660**: 80-96.

[22] 李超, 艾绍英, 唐明灯, 等. 矿物调理剂对稻田土壤镉形态和水稻镉吸收的影响[J]. 中国农业科学, 2018, **51**(11): 2143-2154.
Li C, Ai S Y, Tang M D, *et al*. Effects of a mineral conditioner on the forms of Cd in paddy soil and Cd uptake by rice[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2018, **51**(11): 2143-2154.

[23] 熊仕娟, 徐卫红, 谢文文, 等. 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.
Xiong S J, Xu W H, Xie W W, *et al*. Effect of Nano zeolite on chemical fractions of Cd in soil and its uptake by cabbage[J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4630-4641.

[24] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 251-256.
Gao R L, Zhu J, Tang F, *et al*. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(1): 251-256.

[25] 崔红标, 吴求刚, 张雪, 等. 粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化[J]. 土壤, 2016, **48**(5): 971-977.
Cui H B, Wu Q G, Zhang X, *et al*. Immobilization of Cu and Cd in contaminated soil by coal fly ash[J]. Soils, 2016, **48**(5): 971-977.

[26] Palansooriya K N, Shaheen S M, Chen S S, *et al*. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review [J]. Environment International, 2020, **134**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105046.

[27] Yan J L, Fischel M, Chen H P, *et al*. Cadmium speciation and release kinetics in a paddy soil as affected by soil amendments and flooding-draining cycle[J]. Environmental Pollution, 2021, **268**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115944.

[28] Philippe A, Schaumann G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(16): 8946-8962.

[29] Meng Z W, Huang S, Lin Z B, *et al*. Cadmium long-term immobilization by biochar and potential risks in soils with different pH under combined aging[J]. Science of the Total Environment, 2022, **825**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154018.

[30] Yuan S N, Zhang J Y, Tan Z X. Adsorption effect and the removal mechanism of silicate composite biochar particles on cadmium in soil[J]. Chemosphere, 2022, **303**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134970.

[31] 杜彩艳, 王攀磊, 杜建磊, 等. 生物炭、沸石与膨润土混施对玉米生长和吸收 Cd、Pb、Zn 的影响研究[J]. 生态环境学报, 2019, **28**(1): 190-198.
Du C Y, Wang P L, Du J L, *et al*. Influence of fixed addition of biochar, zeolite and bentonite on growth and Cd, Pb, Zn uptake by maize[J]. Ecology and Environment Sciences, 2019, **28**(1): 190-198.

[32] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, *et al*. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock[J]. Bioresource Technology, 2018, **261**: 265-271.

[33] Wei J, Tu C, Yuan G D, *et al*. Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar[J]. Environmental Pollution, 2019, **251**: 56-65.

[34] 韩雷, 陈娟, 杜平, 等. 不同钝化剂对 Cd 污染农田土壤生态安全的影响[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(7): 1289-1295.
Han L, Chen J, Du P, *et al*. Assessing the ecological security of the cadmium contaminated farmland treated with different amendments[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(7): 1289-1295.

[35] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, *et al*. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects[J]. Environmental Pollution, 2002, **118**(3): 445-452.

[36] 裴楠, 梁学峰, 秦旭, 等. 海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性[J]. 农业环境科学学报, 2022, **41**(2): 277-284.
Pei N, Liang X F, Qin X, *et al*. Remediation and persistent stability effects of sepiolite on cadmium-contaminated paddy soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, **41**(2): 277-284.

[37] Sun Y B, Xu L, Xu Y M, *et al*. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. Environmental Pollution, 2016, **208**: 739-746.

[38] Cui L Q, Pan G X, Li L Q, *et al*. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment[J]. Ecological Engineering, 2016, **93**: 1-8.

[39] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, *et al*. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **266**: 141-166.

[40] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **272**: 121-128.

[41] 陈苏, 孙丽娜, 晁雷, 等. 无机阴离子对镉、铅解吸特性的影响[J]. 生态环境, 2008, **17**(1): 105-108.
Chen S, Sun L N, Chao L, *et al*. Effects of inorganic anions on the desorption character of cadmium, lead[J]. Ecology and Environment, 2008, **17**(1): 105-108.

[42] 许璐, 周春梅, 刘梅, 等. 石灰海泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复[J]. 环境科学, 2022, **43**(6): 3299-3307.
Xu L, Zhou C H, Liu M, et al. Utilization and remediation of heavily cadmium-contaminated agricultural soils by two crop rotation patterns after lime and sepiolite passivation [J]. Environmental Science, 2022, **43**(6): 3299-3307.

[43] 任心豪, 杨淑媛, 陈乔, 等. 小麦根系溶液活化生物炭吸附态 Cd 的机制研究[J]. 陕西科技大学学报, 2021, **39**(5): 26-30, 38.
Ren X H, Yang S Y, Chen Q, *et al*. Study on the activated mechanism of Cd on biochars by wheat root solution[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2021, **39**(5): 26-30, 38.

[44] 周亮, 肖峰, 肖欢, 等. 施用石灰降低污染稻田上双季稻镉积累的效果[J]. 中国农业科学, 2021, **54**(4): 780-791.
Zhou L, Xiao F, Xiao H, *et al*. Effects of lime on cadmium accumulation of double-season rice in paddy fields with different cadmium pollution degrees[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2021, **54**(4): 780-791.

[45] 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响[J]. 环境科学, 2021, **42**(9): 4441-4451.
Wang X Y, Meng H B, Shen Y J, *et al*. Characteristics of modified biochars and their immobilization effect on Cu and Cd in polluted farmland soil around smelter [J]. Environmental Science, 2021, **42**(9): 4441-4451.

[46] Quan G X, Sui F F, Wang M, *et al*. Mechanochemical modification of biochar-attapulgite nanocomposites for cadmium removal: Performance and mechanisms [J]. Biochemical Engineering Journal, 2022, **179**, doi: 10.1016/j.bej.2022.108332.

HUANJING KEXUE

Vol. 44 No. 3

Environmental Science (monthly)

Mar. 15, 2023

CONTENTS