

# 测土配方钝化修复镉污染土壤效果分析

张 舵<sup>1</sup>, 夏维清<sup>1</sup>, 梁 焯<sup>1</sup>, 薛 哲<sup>1</sup>, 陈文清<sup>1\*</sup>, 敖天其<sup>2</sup>

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065;

2. 四川大学水利水电学院, 水力学与山区河流开发保护国家重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 选择轻度镉污染农田, 旱地种植玉米, 水田种植水稻; 检测分析土壤的重金属含量以及肥力等理化性质; 利用补偿机制, 采用生石灰、氧化镁、钙基膨润土进行配方修复被污染土壤, 研究其对土壤 pH、镉活性以及农产品镉生物富集系数的影响。结果表明, 通过配方修复镉污染旱地土壤的 pH 提升 1.59, 水田土壤的 pH 提升 0.79; 旱地镉活性由 42.2% 降低到 21.8%, 水田镉活性由 41.47% 降低到 28.79%。同时发现施加钝化剂后玉米和水稻的镉生物富集系数显著降低, 钝化修复后玉米的镉富集系数由 13.75% 降低到 2.64%, 水稻的镉生物富集系数由 24.38% 降低到 6.6%。

**关键词:** 镉污染; 配方修复; 钝化镉活性; 镉富集系数

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0222-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.045

## Analysis on effect of remediating cadmium contaminated soil by soil detecting and formula passivation

ZHANG Duo<sup>1</sup>, XIA Wei-qing<sup>1</sup>, LIANG Xuan<sup>1</sup>, XUE Zhe, CHEN Wen-qing<sup>1\*</sup>, AO Tian-qi<sup>2</sup>

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. State Key Laboratory of Hydraulics and Development and Protection of Revers in Mountain Area, College of Water Resources and Hydropower, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In a cadmium lightly polluted farmland chosen, corn is planted in dryland and rice is planted in paddy field. The content of heavy metals, fertility and other physical and chemical properties in the soil are tested and analyzed. The soil polluted by cadmium is remediated through the compensation mechanism by using quicklime, magnesium oxide and calcium-based bentonite as formula passivation agents. Influences of passivation agents on soil pH, cadmium activity and cadmium bioconcentration factor of agricultural products are compared and analyzed. Results show that pH values of cadmium contaminated dryland soil and paddy field soil increase by 1.59 units and 0.79 units, respectively after formula remediation. Cadmium activity in dryland soil decreases from 42.2% to 21.8%, and that in paddy field soil decreases from 41.47% to 28.79%. It is also found that after passivation agents have been applied in the soil, cadmium bioconcentration factor of the corn from the dryland reduces from 13.75% to 2.64% and that of the rice from the paddy field declines from 24.38% to 6.6%.

**Key words:** cadmium pollution; formula remediation; passivation of cadmium activity; cadmium enrichment factor

自然状态下, 土壤在一定的环境单元、一定的时限内, 对重金属有一定的容纳量, 超过该量则会造成重金属污染<sup>[1]</sup>。据调查, 我国西南、中南地区土壤重金属超标范围较大, 尤其是重金属镉(Cd)污染, 其点位超标率已经达到 7.0%, 其中, 四川省水稻土 Cd 污染水平居于全国第三<sup>[2]</sup>。由于 Cd 具有较强的迁移性, 不仅影响作物的生长, 而且会通过食物链进入人体, 危害人体健康<sup>[3-4]</sup>。重金属对植物的毒害作用主要与重金属的有效性相关<sup>[5]</sup>。多项研究显示, 不同理化性质的土壤其 Cd 活性有着显著的差

异, 尤其是土壤 pH、有机质、阳离子交换量、有效钙、有效镁等是影响重金属在土壤中迁移性、活性等的重要因素<sup>[6-8]</sup>。然而, 目前多数研究未根据土壤的理化性质选择适宜的钝化修复剂<sup>[9-14]</sup>。本研究拟在分析四川不同土壤理化性质差异的基础上, 利用补偿机制, 选择生石灰、氧化镁、钙基膨润土进行配方修复 Cd 污染土壤, 研究其对土壤 pH、Cd 活性以及农产品 Cd 生物富集系数的影响, 为土壤重金属修复提供实验依据, 为四川地区重金属污染治理提供参考。

收稿日期: 2021-02-22; 修回日期: 2021-04-25

基金项目: 成都平原工业聚集区农田重金属综合防治技术集成与示范(2018SZDZX0028)

作者简介: 张舵(1992-), 男, 硕士生, 主要研究方向为土壤修复, 578205432@qq.com; 陈文清(1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向为环境修复, 通讯联系人, scucwq@163.com。

## 1 实验部分

### 1.1 实验地点

修复实验点位于四川泸州市某县周边的农田,由于20世纪中后期无组织的提炼硫铁矿等原因造成当地农田Cd含量高于土壤质量标准。示范点选取当地旱地、水田两种类型土壤,具体检测结果见表1。

表1 土壤重金属检测结果

| 土壤类型 | pH   | 总Cd/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 有效态Cd/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cd活性(有效态Cd在<br>总Cd中占比)/% |
|------|------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 旱地   | 5.14 | 0.40                           | 0.192                            | 42.20                    |
| 水田   | 6.51 | 0.52                           | 0.216                            | 41.47                    |

### 1.2 实验材料

供试作物为玉米和水稻,钝化材料采用石灰、氧化镁、钙基膨润土,配施肥料为尿素和氯化钾。钝化剂的基本性状见表2,其中重金属含量均在GB 18877—2009《有机-无机复混肥料》、GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》允许范围内。

表2 钝化材料的基本性状

| 材料    | 主要成分       | pH    | 总Cd/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------|-------|----------------------------|
| 生石灰   | 有效钙,纯度≥80% | 12.65 | 0.15                       |
| 氧化镁   | 有效镁,纯度≥60% | 10.30 | 0.09                       |
| 钙基膨润土 | 吸蓝量≥30%    | 8.81  | 0.16                       |

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 实验设计

每种土壤类型各选择1亩地,在作物种植前15d经翻土、风干,将大块土粒打细后,撒上钝化剂,充分混合均匀后平整土地。并设置空白对照组(CK),CK不施用任何钝化剂。

#### 1.3.2 样品的处理与分析

采用梅花法进行布点,采集0~30cm土样,最后将不同区域的土壤样品混合成为一个土壤样品,再将土壤样品弄碎,去除石块、植物根系等,充分合并铺成四方形,划对角线分成4份,每份土壤样品控制在1kg左右。在第0d、第30d、第60d、第120d分别采集4个平行样检测。土壤中有有效态Cd按照《土壤8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 804—2016)测定,土壤中总Cd按照《土壤质量 铅、镉的测

定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)进行检测。农产品在收获时与土壤样品协同进行采样,Cd含量按照《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB 5009.15—2014)中要求采用石墨炉原子吸收光谱方法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤理化性质分析

由表1可知,当地农田属于Cd轻度污染区域,pH总体偏酸性,旱地、水田的Cd活性较高,分别为42.2%、41.47%。

从表3可以看出,当地土壤中最为缺乏的是有效钙,其次为速效钾,全氮和有效镁含量属于三级中等水平,土壤阳离子交换量CEC为13cmol/kg左右,保肥能力中等,有机质含量较高,属于二级水平。根据土壤的肥力水平以及Cd污染程度采用补偿机制,将钝化剂生石灰、氧化镁、钙基膨润土按照一定配比对当地土壤进行修复,并配施尿素和氯化钾肥料,以求达到钝化和改良土壤的目的。

表3 土壤理化性质以及肥力等级

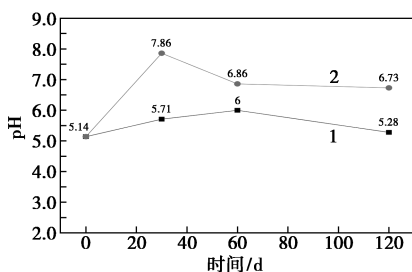
| 指标                           | 紫色土  | 水稻土   | 肥力等级 |
|------------------------------|------|-------|------|
| 有机质/(g·kg <sup>-1</sup> )    | 35.9 | 39.14 | 二级   |
| CEC/(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | 13.5 | 13.27 | 三级   |
| 有效钙/(mg·kg <sup>-1</sup> )   | 210  | 100   | 五级   |
| 有效镁/(mg·kg <sup>-1</sup> )   | 115  | 153   | 三级   |
| 有效磷/(mg·kg <sup>-1</sup> )   | 1.09 | 1.02  | 一级   |
| 全氮/(g·kg <sup>-1</sup> )     | 1.01 | 1.5   | 三级   |
| 速效钾/(mg·kg <sup>-1</sup> )   | 81   | 89    | 四级   |

生石灰和氧化镁的施撒既能补充作物生长过程中所需的钙镁元素,又能提高土壤的pH<sup>[15-18]</sup>。土壤中的OH<sup>-</sup>和CO<sub>2</sub>发生反应生成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,钙施入土壤后,首先与土壤中的Cd发生交换反应,部分Cd从土壤颗粒表面被解吸出来,以Cd<sup>2+</sup>的形式进入土壤溶液,Cd<sup>2+</sup>可与CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>等结合生成难溶的CdCO<sub>3</sub>、Cd(OH)<sub>2</sub>沉淀,促进Cd由有效态向络合态与残渣态转化<sup>[16,19]</sup>。另一方面,Mg<sup>2+</sup>能够置换土壤胶体上的H<sup>+</sup>生成Mg(OH)<sub>2</sub>,Mg(OH)<sub>2</sub>表面上活性位点很多,对Cd<sup>2+</sup>有较强的单分子层吸附作用<sup>[20-21]</sup>。钙基膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿物,蒙脱石是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的2:1型晶体结构,由于蒙脱石晶胞形成的层状结构存在某些阳离子,如Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等,

这些阳离子与蒙脱石晶胞的作用很不稳定,易被其他阳离子置换,因而具有良好的离子交换性能,可以吸附土壤中的  $\text{Cd}^{2+}$  并将其固定,同时使土壤阳离子交换量增大,提高土壤的保肥能力<sup>[22-25]</sup>。

### 2.2 钝化修复对土壤 pH 的影响

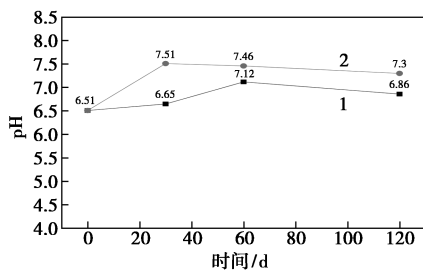
由图 1 可知,旱地中未施加钝化剂的 CK 对照组土壤 pH 呈现先略微上升后下降的趋势,最终 pH 上升 0.14,可能是由于肥料的施撒以及雨水的淋溶导致的自然波动。施加钝化剂的实验组土壤 pH 先迅速上升 2.72,随后缓慢下降,最终 pH 上升 1.59,表明钝化剂对土壤 pH 的影响随时间的延长而减弱,这可能是由于降雨、灌溉以及土壤的缓冲作用等。



1—空白对照组;2—修复实验组

图 1 钝化修复对旱地土壤 pH 的影响

由图 2 可知,水田中未施加钝化剂的 CK 对照组土壤 pH 呈现先略微上升后下降的趋势,最终 pH 上升 0.35;施加钝化剂的实验组土壤 pH 先迅速上升了 1,随后缓慢下降,最终 pH 上升 0.79。与旱地土壤相比,水田的 pH 变化幅度较小,这可能是由于水稻土在淹水条件、晒田干湿交替过程中水分对土壤 pH 的缓冲作用较大。



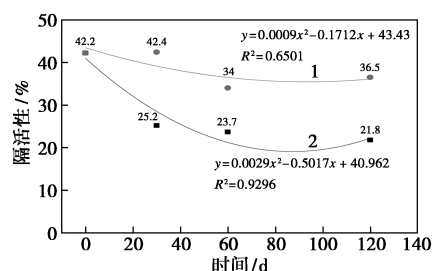
1—空白对照组;2—修复实验组

图 2 钝化修复对水田土壤 pH 的影响

### 2.3 土壤钝化效果以及时间效应分析

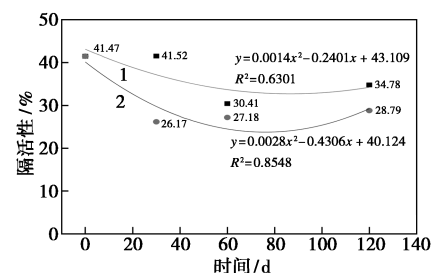
Cd 活性可说明土壤中 Cd 的迁移性。由图 3、图 4 可知,旱地空白对照地块 Cd 活性随着耕作时间变化由 42.2%降低到 36.5%,钝化修复地块降低到 21.8%;水田空白对照地块 Cd 活性由 41.47%降低

到 34.78%,钝化修复地块降低到 28.79%。说明通过配方钝化修复能有效降低土壤中的 Cd 活性。



1—空白对照组;2—修复实验组

图 3 旱地土壤 Cd 活性随时间变化



1—空白对照组;2—修复实验组

图 4 水田土壤 Cd 活性随时间变化

将旱地修复地块土壤中的 Cd 活性随时间变化关系进行二次多项式拟合,修复地块的拟合方程为  $y = 0.0029x^2 - 0.5017x + 40.962$  (其中: $y$  为 Cd 活性; $x$  为采样天数),相关性系数  $R^2 = 0.9296$ ,说明二项式回归方程能够很好地反应修复实验结果。通过对二次方程求导后,修复地块  $dy = 0.0058x - 0.5017$ ,这个公式表明 Cd 活性随时间的变化程度,令  $dy = 0$ ,则  $x = 86.5$ ,说明施加钝化剂后 86.5 d 钝化剂的修复效果达到动态平衡,时间继续延长,钝化剂对土壤的钝化效果减弱。

将水田修复地块土壤中的 Cd 活性随时间变化关系进行二次多项式拟合,修复地块的拟合方程为  $y = 0.0028x^2 - 0.4306x + 40.124$ ,相关性系数  $R^2 = 0.8548$ ,说明二项式回归方程能够很好地反应修复实验结果。通过对二次方程求导后,修复地块  $dy = 0.0056x - 0.4306$ ,令  $dy = 0$ ,则  $x = 77$ ,说明施加钝化剂后 77 d,钝化剂的修复效果达到动态平衡,时间继续延长,钝化剂对土壤的钝化效果减弱。

相比较而言,钝化剂对紫色土的修复效果更好,可能是由于水田受耕作灌溉水的影响更大。

### 2.4 钝化修复对农产品 Cd 累积性的影响

农产品 Cd 富集系数 = 农产品籽粒中 Cd 含量 / 土壤中总 Cd 含量。Cd 富集系数体现了土壤-作物

体系中元素迁移的难易程度,是作物将重金属吸收转移到体内能力大小的评价指标。由图5可以看出,钝化修复后玉米的Cd富集系数由13.75%降低到2.64%;水稻的Cd富集系数由24.38%降低到6.6%。说明钝化剂能有效减少重金属从土壤到植物的迁移性,进而降低其生物危害性。

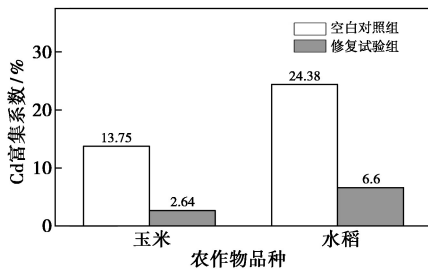


图5 钝化修复对农作物Cd富集系数的影响

### 3 结论

(1)根据土壤的理化性质配制土壤钝化改良剂,因地制宜地设计添加原料及组成配方,提高了钝化剂的利用率,避免了对污染土壤的过度修复,并充分兼顾土壤养分的需求,实现了重金属钝化和土壤改良的双重功能。对大规模农田土壤修复工程具有重要指导意义。

(2)钝化修复对土壤中pH影响结果表明,与空白对照组相比,配方钝化剂能显著提高土壤pH,有效改良土壤的酸化效应。土壤pH随时间延长呈现快速上升,然后缓慢下降的趋势;旱地土壤pH最终提高1.59,水田土壤pH提高0.79。

(3)钝化修复对土壤Cd活性影响结果表明,配方钝化剂能显著降低土壤Cd活性,旱地土壤Cd活性随着耕作时间变化由42.2%降低到21.8%;水田地块Cd活性由41.47%降低到28.79%。钝化修复效果在75~85d左右达到最佳。

(4)钝化修复对农产品Cd富集系数影响结果表明,配方钝化剂能有效降低Cd在农产品中的富集。

### 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[EB/OL]. [http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content\\_2661768.htm](http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm),2014-04-07.
- [2] Liu X, Tian G, Jiang D, et al. Cadmium (Cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(18): 17941-17952.
- [3] Nwuche C O, Ugoji E O. Effects of heavy metal pollution on the soil microbial activity [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2008, 5(3): 409-414.
- [4] 李向宏,郑国璋.土壤重金属污染与人体健康[J].环境与发展, 2016, 28(1): 122-124.
- [5] Luo Q M. Correlation analysis of heavy metal pollution factors in urban soil [C]//Chongqing: 2018 5th International Conference on Education, Management and Computing Technology (ICEMCT 2018), 2018.
- [6] 黄爽,张仁铎,张家应,等.土壤理化性质对吸附重金属镉的影响[J].灌溉排水学报,2012,31(1): 19-22.
- [7] 潘胜强,王铎,吴山,等.土壤理化性质对重金属污染土壤改良的影响分析[J].环境工程,2014,32(S1): 600-603.
- [8] 孙花,谭长银,黄道友,等.土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J].湖南师范大学自然科学学报,2011,34(4): 82-87.
- [9] Gao X, Peng Y, Zhou Y, et al. Effects of magnesium ferrite biochar on the cadmium passivation in acidic soil and bioavailability for pakchoi (*Brassica chinensis* L.) [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 251. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109610.
- [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.
- [11] 吴烈善,曾东梅,莫小荣,等.不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J].环境科学,2015,36(1): 309-313.
- [12] 王立群,罗磊,马义兵,等.不同钝化剂和培养时间对Cd污染土壤中可交换态Cd的影响[J].农业环境科学学报,2009,28(6): 1098-1105.
- [13] 蒋永吉.不同镉污染农田的原位修复研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2017.
- [14] 袁林,赖星,杨刚,等.钝化材料对镉污染农田原位钝化修复效果研究[J].环境科学与技术,2019,42(3): 90-97.
- [15] 吴刚,李金英,曾晓舵.土壤钙的生物有效性及与其他元素的相互作用[J].土壤与环境,2002,11(3): 319-322.
- [16] 周相玉,冯文强,秦鱼生,等.镁、锰、活性炭和石灰对土壤pH及镉有效性的影响[J].水土保持学报,2012,26(6): 199-203.
- [17] 曹胜,欧阳梦云,周卫军,等.石灰对土壤重金属污染修复的研究进展[J].中国农学通报,2018,34(26): 109-112.
- [18] 李福燕,李士平,李许明,等.剑麻与石灰对镉污染土壤修复研究[J].广东农业科学,2007,(9): 46-48.
- [19] 宋正国.共存阳离子对土壤镉有效性影响及其机制[D].北京:中国农业科学院,2006.
- [20] 谢武双,陈卫平,彭驰.锰、镁元素对土壤pH值及镉有效性的影响[J].江苏农业科学,2018,46(11): 252-255.
- [21] 李丹萍.不同镁肥在土壤中的迁移淋洗及其生物有效性研究[D].重庆:西南大学,2018.
- [22] 史明明,刘美艳,曾佑林,等.硅藻土和膨润土对重金属离子Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>及Cd<sup>2+</sup>的吸附特性[J].环境化学,2012,31(2): 162-167.
- [23] 徐奕,赵丹,徐应明,等.膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究[J].农业资源与环境学报,2017,(1): 38-46.
- [24] 刘秀珍,赵兴杰,马志宏.膨润土和沸石在镉污染土壤治理中的应用[J].水土保持学报,2007,(6): 83-85.
- [25] Sun Y, Li Y, Xu Y, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. Applied Clay Science, 2015, 105/106: 200-206. ■