

杨晓庆,侯仔尧,常梦婷,等.改良剂对Cd污染土壤的修复作用[J].江苏农业科学,2015,43(7):423-425.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.07.141

改良剂对 Cd 污染土壤的修复作用

杨晓庆¹,侯仔尧¹,常梦婷¹,方正¹,张晋华²

(1.南京理工大学泰州科技学院,江苏泰州 225300; 2.南京理工大学环境与生物工程学院,江苏南京 210094)

摘要:将无机改良剂、有机改良剂、混合改良剂投入 Cd 污染土壤中培养 42 d,研究 Cd 的形态以及土壤 pH 值变化情况,并结合土壤柱淋溶试验,探讨不同类型改良剂对 Cd 污染土壤的修复效果。结果表明:400 ℃ 制备的松木生物炭以 2% 投加量投入 1 mg/kg Cd 污染土壤修复效果良好。
关键词:镉污染;土壤修复;改良剂;生物炭
中图分类号:S156.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)07-0423-03

镉在土壤中具有隐蔽性、长期性、不可逆性等特点^[1]。目前常用的镉污染土壤修复方法包括排土法、客土法、化学冲洗法、生物还原法等,但都存在破坏土壤结构、引起土壤肥力下降、产生二次污染等问题,并且工程量大、花费高昂且只适用于小面积的土壤治理^[2-6]。植物修复技术虽然比传统的物理、化学等工程方法更受欢迎,但是仍然会产生二次污染。土壤改良剂不但能够有效降低土壤中镉的毒害性,还可以增加土壤肥力,并且经济实用,能够处理大面积镉污染土壤^[7]。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤取自南京理工大学泰州科技学院周边农田,土壤全氮含量 2.33 g/kg、全磷含量 0.313 g/kg,总铅含量 97.32 mg/kg、总镉含量 0.102 mg/kg、pH 值 6.44。石灰购自天津巴斯夫化工贸易有限公司。骨炭购自赣州市正盛工艺品有限公司,颗粒直径为 1~2 mm,研磨后过 100 目筛,备用;粉煤灰来源于江苏梅兰化工集团有限公司,过 100 目筛,备用。以小麦秸秆、牛粪、松木为原料,热解自制生物炭作为有机改良剂,过 100 目筛,备用。

1.2 方法

土壤风干、粉碎过 40 目筛,加入 Cd 原液进行污染处理,形成 Cd 单一污染土壤,其中 Cd 施加量为 1 mg/kg。稳定平衡 2 周后装杯,每杯 500 g。将改良剂分别按投加量投入杯中,充分混匀,并设置未添加改良剂的土壤对照(CK),共 14 个处理,每处理 3 个重复。具体分类与投加量如表 1 所示。

每隔 1 d 给土壤补充水分,保持土壤湿润,室温下平衡,分别在 7、21、42 d 后取样测定土壤 Cd 含量及各形态含量。

2 结果与分析

2.1 无机改良剂对土壤 Cd 的修复效果

收稿日期:2014-07-15
基金项目:2014 年江苏省大学生实践创新训练计划(编号:201413842011Y)。
作者简介:杨晓庆(1982—),女,江苏泰州人,硕士,讲师,主要从事环境工程教学与研究工作。E-mail:yangxq0214@163.com。
通信作者:张晋华,博士,副教授。E-mail:jhzhang_123@aliyun.com。

表 1 改良剂的分类与投加量

序号	改良剂	用量	类型
1	CK		对照
2	石灰	2%	无机改良剂
3	骨炭	2%	无机改良剂
4	粉煤灰	2%	无机改良剂
5	200 ℃ 松木	2%	生物炭
6	600 ℃ 松木	2%	生物炭
7	400 ℃ 松木	2%	生物炭
8	400 ℃ 松木	0.2%	生物炭
9	400 ℃ 松木	5%	生物炭
10	400 ℃ 秸秆	2%	生物炭
11	400 ℃ 牛粪	2%	生物炭
12	石灰+骨炭	1%+1%	生物炭混合改良剂
13	石灰+牛粪	1%+1%	生物炭混合改良剂
14	秸秆+牛粪	1%+1%	生物炭混合改良剂

将石灰、骨炭、粉煤灰分别以 2% 投加量加入供试土壤中,42 d 后取样测定土壤中 Cd 各形态含量,结果如图 1 所示。

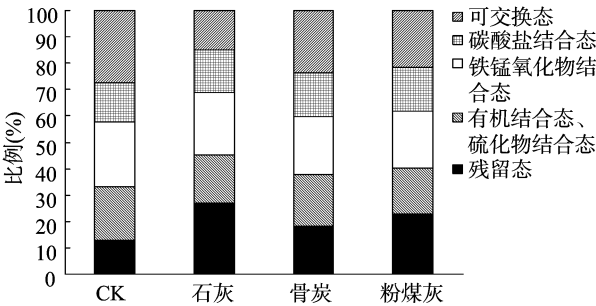


图 1 无机改良剂对 Cd 污染土壤中 Cd 形态变化的影响

可交换态 Cd 活性大,对植物 Cd 的吸收起着决定作用,其含量下降越多说明修复效果越好;残留态 Cd 属于强结合态,活性最低,不易被植物吸收,其含量增加越多说明修复效果越好。由图 1 可知,添加改良剂均能不同程度地降低 Cd 污染土壤中 Cd 的可交换态。与对照相比,投加石灰、骨炭、粉煤灰培养 42 d 后,土壤中 Cd 可交换态含量呈下降趋势,分别下降了 12.42%、3.59%、5.56%。残留态 Cd 含量则较对照上升,投加石灰、骨炭、粉煤灰后培养 42 d 后,残留态 Cd 含量

分别增长了 14.25%、5.58%、9.96%。土壤中 Cd 的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态含量则变化不大。这可能是由于改良剂导致土壤 pH 值升高,使得可交换态 Cd 通过配位、沉淀等作用转化为残留态 Cd 被固定下来;也可能是由于改良剂具有一定的孔隙、比表面,将可交换态 Cd 吸附转化为残留态 Cd 固定下来。不同的改良剂对土壤 pH 值影响及吸附作用大小不同,对土壤的修复效果也不同。碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态这 3 态短时间未看出明显变化。3 种无机改良剂中对土壤中 Cd 的修复效果最好的是石灰改良剂,能够降低可交换态 Cd 含量并提高残留态 Cd 含量。粉煤灰修复效果也比较明显,骨炭修复效果最差。

2.2 有机改良剂对土壤 Cd 的修复效果

将秸秆、松木、牛粪生物炭分别以 2% 投加量加入供试土壤中,42 d 后取样测定土壤中 Cd 的各形态含量,结果见图 2。

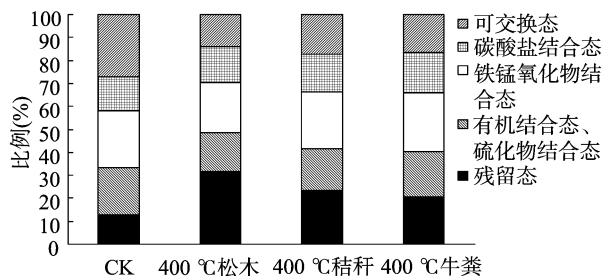


图2 不同生物炭对 Cd 污染土壤中 Cd 形态含量的影响

由图 2 可知,与对照相比,投加松木生物炭、秸秆生物炭、牛粪生物炭培养 42 d 后,土壤中 Cd 可交换态含量分别降低了 13.52%、9.98%、10.82%。投加松木生物炭的土壤可交换态 Cd 含量降低的幅度最大。土壤中 Cd 残留态含量都呈明显上升趋势,投加松木、秸秆、牛粪 3 种生物炭后,残留态 Cd 含量分别增长了 18.80%、10.46%、7.71%。由此可知,对 Cd 污染土壤修复效果最好的是松木生物炭,秸秆生物炭与牛粪生物炭修复效果相当。

生物炭含有的大量碱性物质(碳酸盐类和氧化物类)导致土壤微域 pH 值增加。本试验中,松木生物炭提高了土壤 pH 值 0.67 个单位,使得 Cd 通过配位、沉淀等作用被固定下来,降低土壤中 Cd 活性,从而固定土壤中的 Cd。生物炭还具有较大的比表面积、很强的吸附能力,可以直接吸附污染土壤中的 Cd。生物炭含有大量有机官能团,可与金属离子发生配位,能够螯合土壤中的 Cd,降低土壤中 Cd 的活性。生物炭的施用改变了原有土壤 Cd 的平衡,活性 Cd 被生物炭吸附、钝化,减少了土壤中活性 Cd 源,达到钝化修复重金属污染土壤的目的。

2.3 混合改良剂对土壤 Cd 的修复效果

将石灰 + 骨炭、石灰 + 牛粪、秸秆 + 牛粪混合改良剂分别以 2% 投加量加入供试土壤中,42 d 后取样测定土壤中 Cd 各形态含量,结果如图 3 所示。

与对照相比,投加石灰 + 骨炭、石灰 + 牛粪、秸秆 + 牛粪混合改良剂培养 42 d 后,土壤中 Cd 可交换态含量分别降低了 3.54%、12.81%、9.79%,投加石灰 + 牛粪、秸秆 + 牛粪后可交换态 Cd 含量降低幅度较大。投加混合改良剂土壤中 Cd 残留态含量都呈上升趋势,投加石灰 + 骨炭、石灰 + 牛粪、秸秆 + 牛粪后土壤中残留态 Cd 含量分别上升了 9.15%、

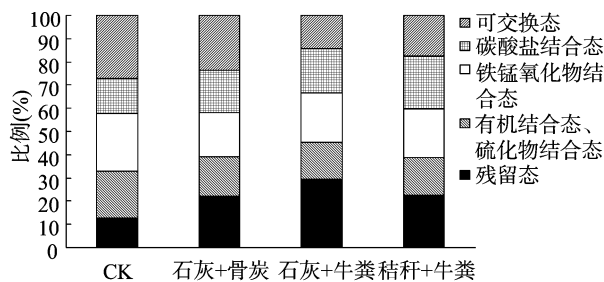


图3 不同混合改良剂对 Cd 污染土壤中不同形态 Cd 含量的影响

16.73%、9.78%,其中上升幅度最大的是石灰 + 牛粪混合改良剂。不同种类改良剂对碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 和有机结合态 Cd 含量的影响不同。

2.4 不同类型改良剂的修复效果比较

将石灰、松木生物炭、石灰 + 牛粪混合改良剂分别以 2% 投加量加入供试土壤中,培养 7、21、42 d 分别取样测定土壤中 Cd 的各形态含量,结果见图 4。

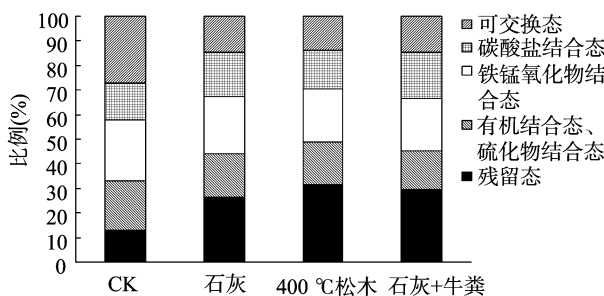


图4 不同类型改良剂对土壤中 Cd 形态变化的影响

石灰、松木、石灰 + 牛粪混合 3 种改良剂都能够很好地降低土壤中可交换态 Cd 含量并提高残留态 Cd 含量。石灰改良剂可以提高土壤 pH 值,使得可交换态 Cd 通过配位、沉淀等作用转化为残留态 Cd 被固定下来。松木生物炭含有大量碱性物质(碳酸盐类、氧化物类),使土壤微域 pH 值增加,固定土壤中的 Cd。松木生物炭具有较大的比表面积及很强的吸附能力,可以直接吸附污染土壤中的 Cd。生物炭含有大量负电荷、有机官能团,可通过离子交换、协同、静电吸附、配位等作用降低土壤中 Cd 活性,吸附钝化作用效果与生物炭性质、重金属性质、污染程度以及土壤性质等有密切关系。牛粪改良剂能够和土壤中的离子发生交换作用,还能稳定土壤结构,从而间接影响土壤中 Cd 形态。此外,牛粪改良剂的腐化产物还能够再分配 Cd 的可溶态、交换态、碳酸盐结合态、残渣态,进而影响 Cd 的生物有效性。

松木生物炭在固定土壤中 Cd 残留态方面的效果优于石灰、石灰 + 牛粪混合改良剂,用松木生物炭作为改良剂修复土壤 Cd 污染,不但对土壤中 Cd 的迁移转化产生重要影响,还能保留土壤养分,影响土壤物理性质,改善土壤。作为具有高度稳定性的富碳物质,生物炭能够留存至少 40% 的有机碳,从而有效发挥土壤碳汇作用,起到增汇减排、影响气候变化的积极作用。

3 结论

本研究结果表明,投加不同类型的改良剂使土壤中 Cd

的形态分布发生了变化,可交换态 Cd 含量降低了 3.54% ~ 13.52%;残留态 Cd 含量升高了 5.58% ~ 18.80%。无机改良剂中石灰的改良效果最好,可交换态 Cd 含量下降了 12.42%,残留态 Cd 含量上升了 14.25%。有机改良剂中松木生物炭的效果最佳,可交换态 Cd 含量下降了 13.52%,残留态 Cd 含量上升了 18.80%。混合改良剂中石灰 + 牛粪改良剂的修复效果最好,可交换态 Cd 含量下降了 12.81%,残留态 Cd 含量上升了 16.73%。将石灰改良剂、松木生物炭、石灰 + 牛粪改良剂进行对比,所有改良剂中效果最好的是松木生物炭。400 °C 热解制备的松木生物炭以 2% 的投加量加入 Cd 污染土壤,培养 42 d 后可使土壤中可交换态 Cd 含量降低 9.01%,残留态 Cd 含量升高 16.17%。用松木生物炭作为改良剂修复土壤 Cd 污染,不但能够固定土壤中的 Cd,同时还能够改善表土的营养成分,影响土壤的物理性质,减少作物对化肥的需求,降低农业成本。

(上接第 413 页)

- [18] Beuret C J, Zirulnik F, Giménez M S. Effect of the herbicide glyphosate on liver lipoperoxidation in pregnant rats and their fetuses [J]. Reproductive Toxicology, 2005, 19(4): 501 – 504.
- [19] Oliveira A G, Telles L F, Hess R A, et al. Effects of the herbicide Roundup on the epididymal region of drakes *Anas platyrhynchos* [J]. Reproductive Toxicology, 2007, 23(2): 182 – 191.
- [20] Romano R M, Romano M A, Bernardi M M, et al. Prepubertal exposure to commercial formulation of the herbicide glyphosate alters testosterone levels and testicular morphology [J]. Archives of Toxicology, 2010, 84(4): 309 – 317.
- [21] Yousef M I, Salem M H, Ibrahim H Z, et al. Toxic effects of carbofuran and glyphosate on semen characteristics in rabbits [J]. Journal of Environmental Science and Health: Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 1995, 30(4): 513 – 534.
- [22] Marc J, Mulner L O, bellé R. Glyphosate – based pesticides affect cell cycle regulation [J]. Biology of the Cell, 2004, 96(3): 245 – 249.

(上接第 415 页)

综上所述,在沿海滩涂上进行秸秆还田,可提高大麦产量,增加土壤养分,丰富土壤微生物活性。在沿海滩涂大规模开发以及盐碱土土壤养分补充方面起着举足轻重的作用,但相关机理还需进一步研究阐明。

参考文献:

- [1] 杨敏芳,朱利群,韩新忠,等. 不同土壤耕作措施与秸秆还田对稻麦两熟制农田土壤活性有机碳组分的短期影响[J]. 应用生态学报, 2013, 24(5): 1387 – 1393.
- [2] 杨宪龙,路永莉,同延安,等. 长期施氮和秸秆还田对小麦 – 玉米轮作体系土壤氮素平衡的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2013, 19(1): 65 – 73.
- [3] 姚荣江,杨劲松,陈小兵,等. 苏北海涂围垦区土壤质量模糊综合评价[J]. 中国农业科学, 2009, 42(6): 2019 – 2027.
- [4] 隆小华,刘兆普,陈铭达,等. 半干旱区海涂海水灌溉菊芋氮肥效应的研究[J]. 水土保持学报, 2005, 19(2): 114 – 117, 146.
- [5] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社, 2000.

参考文献:

- [1] 陈志良,仇荣亮,张景书,等. 重金属污染土壤的修复技术[J]. 环境保护, 2002, 29(6): 21 – 23.
- [2] 杨景辉. 土壤污染与防治[M]. 北京:科学出版社, 1995: 34 – 38.
- [3] 王凯荣. 我国农田镉污染现状及其治理利用对策[J]. 农业环境保护, 1997, 16(6): 35 – 39.
- [4] 罗绪强,王世杰,张桂玲. 土壤镉污染及其生物修复研究进展[J]. 山地农业生物学报, 2008, 27(4): 357 – 361.
- [5] 蒋玉根. 农艺措施对降低污染土壤重金属活性的影响[J]. 土壤, 2002, 34(3): 145 – 148.
- [6] 何绪生,张树清,余 雕,等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(15): 16 – 25.
- [7] 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011.
- [23] 吕 芬. 巴西重新评估农用化学品[J]. 农药研究与应用, 2008, 12(2): 46 – 47.
- [24] Bellé R, Le B R, Morales J, et al. Sea urchin embryo, DNA – damaged cell cycle checkpoint and the mechanisms initiating cancer development [J]. Journal de La Societe de Biologie, 2007, 201(3): 317 – 327.
- [25] Błasiak J, Kowalik J. Protective action of vitamin C against DNA damage induced by selenium – cisplatin conjugate [J]. Acta Biochimica Polonica, 2001, 48(1): 233 – 240.
- [26] Bagchi M, Kuszynski C A, Balmoori J, et al. Protective effects of antioxidants against smokeless tobacco – induced oxidative stress and modulation of *Bcl – 2* and *p53* genes in human oral keratinocytes [J]. Free Radical Research, 2001, 35(2): 181 – 194.
- [27] Assayed M E, Khalaf A A, Salem H A. Protective effects of garlic extract and vitamin C against *in vivo* cypermethrin – induced cytogenetic damage in rat bone – marrow [J]. Mutation Research, 2010, 702(1): 1 – 7.
- [6] 罗兰芳,聂 军,郑圣先,等. 施用控释氮肥对稻田土壤微生物量碳、氮的影响[J]. 生态学报, 2010, 30(11): 2925 – 2932.
- [7] 王 铭,刘兴土,李秀军,等. 松嫩平原西部草甸草原典型植物群落土壤呼吸动态及影响因素[J]. 应用生态学报, 2014, 25(1): 45 – 52.
- [8] Schutter M, Dick R. Shifts in substrate utilization potential and structure of soil microbial communities in response to carbon substrates [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2001, 33(11): 1481 – 1491.
- [9] 李玉洁,李 刚,宋晓龙,等. 休牧对贝加尔针茅草原土壤微生物群落功能多样性的影响[J]. 草业学报, 2013, 22(6): 21 – 30.
- [10] 李文革,李 倩,贺小香. 秸秆还田研究进展[J]. 湖南农业科学, 2006(1): 46 – 48.
- [11] 江永红,宇振荣,马永良. 秸秆还田对农田生态系统及作物生长的影响[J]. 土壤通报, 2001, 32(5): 209 – 213.
- [12] 康貽军,胡 健,董必慧,等. 滩涂盐碱土壤微生物生态特征的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 181 – 183.
- [13] 张 赛,王龙昌. 秸秆还田方式对土壤呼吸和作物生长发育的影响[J]. 西南大学学报:自然科学版, 2013, 35(11): 43 – 48.
- [14] 胡祥英,顾绍军,孙 皓,等. 试论秸秆还田对改善土壤微生态环境的作用[J]. 当代生态农业, 1999(增刊): 108 – 110.