

邓小鹏,何 莲,夏 妍,等. 不同固化剂对土壤 Cd 的固化及烟草地上部 Cd 含量的影响[J]. 江苏农业科学,2017,45(3):246-249.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.03.066

不同固化剂对土壤 Cd 的固化及烟草地上部 Cd 含量的影响

邓小鹏¹, 何 莲², 夏 妍², 沈振国²

(1. 云南省烟草农业科学研究院, 云南昆明 650021; 2. 南京农业大学生命科学院, 江苏南京 210095)

摘要:为研究不同固化剂在土壤重金属固化中的作用以及对植物吸收的影响,以烟草品种“MSK326”为材料,向 Cd 污染土壤中施加 5 种固化剂,分析不同固化剂处理对土壤各种 Cd 提取态、有效态 Cd 含量和烟草地上部分 Cd 含量的影响。结果表明,外源添加 Cd 污染的土壤中,Cd 主要以可交换态的形式存在;施加固化剂可在一定程度上提高土壤 pH 值,减少土壤中有效态的 Cd 含量,使土壤中的 Cd 向残渣态转化,降低了 Cd 的生物有效性。烟草地上部分 Cd 含量与土壤中有有效态 Cd 含量呈显著正相关,5 种固化剂均可降低烟草地上部分 Cd 含量,其中施加生物炭处理的效果最好。这表明施用适宜的固化剂能够明显地降低土壤中 Cd 的生物有效性,降低烟草对 Cd 的吸收和烟草地上部分 Cd 的含量。

关键词:土壤;固化剂;烟草;Cd 形态;有效态 Cd

中图分类号: S572.06;X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)03-0246-04

烟草是我国重要的经济作物,Cd 是危害烟草生长和品质形成的重要因素。外界环境中的 Cd 污染不仅干扰烟草正常的生理活动,还会降低烟叶的品质。烟叶中的 Cd 主要来源于土壤,因此控制 Cd 从土壤向烟草迁移是控制烟叶 Cd 含量的关键环节。众多研究表明,影响土壤 Cd 向作物中转移的关键因子是土壤中有有效态 Cd 含量^[1-3]。

土壤中的重金属形态不同,其生物利用效率也存在差异。根据能否为植物所利用的难易程度,可将土壤中的重金属分为可利用态、潜在可利用态和不可利用态。可利用态的重金属元素容易被植物吸收,潜在可利用态的重金属包括碳酸盐态、铁锰氧化物结合态和有机硫化物态,其中当土壤 pH 值和氧化还原条件发生改变时,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的重金属也可为植物吸收,而有机硫化物态的重金属则一般不能为生物吸收。残渣态的重金属则属于不可利用态,在任何情况下都不能被生物利用^[4]。

有研究表明,向土壤中添加固化剂,通过固化剂与重金属之间发生吸附或共沉淀反应,来改变重金属在土壤中的存在形态,能够降低其生物有效性和迁移性。常用的固化剂有海绿石、含铁氧化物材料、堆肥和钢渣等,且不同固化剂固定重金属的机理存在差别。土壤中添加固化剂,在原位就能达到固化重金属的目的,大大降低了土壤修复成本^[5]。本研究选择了 5 种不同土壤固化剂,比较其对土壤中 Cd 的固定作用,并探讨了施用固化剂对烟草 Cd 吸收的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料为烤烟品种“MSK326”包衣种子,土壤为普通菜园土。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。试验所用土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

pH 值	全氮含量 (g/kg)	全磷含量 (g/kg)	全钾含量 (g/kg)	有机质含量 (g/kg)	全镉含量 (g/kg)
7.530	1.190	0.800	4.990	26.900	0.031

1.2 试验设计

1.2.1 土壤制备 向风干过筛的土壤中加入 CdCl₂ 溶液,使其 Cd 污染水平为 30 mg/kg,喷湿去离子水保持其湿润,室温下静置平衡 2 个月后,风干过 2 mm 筛,待用。

1.2.2 固化剂添加 向上述制备好的 Cd 污染土壤加入不同质量的 Al(OH)₃ (5、20 g/kg)、CaCO₃ (5、20 g/kg)、MnO₂ (5、20 g/kg)、过磷酸钙(5、20 g/kg)和生物炭(20、80 g/kg)。其中以不施加任何处理的普通花园土和已制备好的 Cd 污染土为对照。将人工配置好的土壤反复混匀后,置于干燥和通风的地方干湿平衡 10 个循环,备用。

1.2.3 烟苗培养 采用盆栽形式,每盆装上述不同处理的土 250 mg(风干质量)。将包衣烟草种子直接播入土壤中,每个处理均设 4 次重复。播种 3 d 后萌发,约 1 个月长至三叶一心期,间苗至 8 株/盆。每天施加去离子水维持烟苗正常生长,25 d 后收获。植株生长在可控的温室中,光照强度为 350 μmol/(m²·s),光照时间为 12 h/d,空气相对湿度为 60%~70% (RH),昼夜温度为 25 ℃/20 ℃。

1.3 分析测定方法

1.3.1 土壤理化性质及 pH 值测定 土壤基本理化性质的测定参照《土壤农业化学分析方法》^[6]。土壤 pH 值测定采用

收稿日期:2016-08-02

基金项目:云南省烟草公司科技计划(编号:2015YN04、2016YN28);
云南中烟工业有限责任公司科技计划(技术与应用)。

作者简介:邓小鹏(1980—),男,河南永城人,博士,助理研究员,主要从事烟草营养及生态研究。E-mail:hddxp@163.com。

通信作者:沈振国,博士,教授,主要从事植物营养及土壤修复研究。
E-mail:zgshen@njau.edu.cn。

电位法,土水比为 1 g : 2.5 mL。

1.3.2 烟苗地上部分 Cd 含量的测定 处理结束后,将烟苗从根部剪断,分成地上部分和根系,先用自来水冲洗干净,再用去离子水冲洗。置于烘箱中,105 ℃ 杀青 30 min,于 85 ℃ 烘干至恒质量。样品经研磨后消解,AAS 测定 Cd 含量。

1.3.3 土壤中有有效态 Cd 含量测定 取上述风干土样约 1 g,加入 0.1 mmol/L CaCl₂ 溶液 5 mL 浸提(其中液土比为 5 : 1),常温下 180 r/min 振荡 2 h,然后再 5 000 r/min 离心 15 min,吸取上清,AAS 分析测定上清液 Cd 含量^[7]。

1.3.4 土壤重金属 Cd 的五级形态的测定 土壤重金属形态分析采用 Tessier 等的方法(有改进)^[8]。称取 1.000 g 土壤样品,置于 50 mL 离心管中,按以下步骤分级提取并测定土壤中不同形态的 Cd 含量。

可交换态:样品加 1 mmol/L MgCl₂ 溶液(pH 值 = 7.0) 8 mL,室温下以 200 次/min 的速度振荡 1 h,然后 5 000 r/min 离心 10 min。取 4 mL 上清液置于 5 mL 离心管中,滴 1 滴浓硝酸。去离子水清洗沉淀,弃上清。

碳酸盐结合态:在提取可交换态组分后的残渣中加入 1 mmol/L NaAc - HAc 溶液(pH 值 = 5.0) 8 mL,室温下 200 次/min 的速度振荡 5 h,5 000 r/min 离心 10 min,留取上清液。洗涤沉淀。

铁锰氧化物结合态:在提取碳酸盐结合态组分后的残渣中加入 0.04 mmol/L NH₂OH · HCl(氯化羟胺)溶液 20 mL(离心管中标注刻度)。85 ℃ 水浴 2 h(期间每 30 min 振荡 1 次),200 次/min 振荡 4 h,补水至刻度线,离心,留取上清液。洗涤沉淀,弃上清。

有机物结合态:在提取组分铁锰氧化物结合态后的残渣中加入 0.02 mmol/L HNO₃ 溶液 3 mL 和 30% 的 H₂O₂(pH 值 = 2.0) 5 mL,85 ℃ 水浴 2 h(间歇摇动)。加 3 mL 30% H₂O₂,85 ℃ 水浴 2 h,冷却,加入 5 mL 3.2 mmol/L NH₄Ac,用去离子水补至 20 mL,振荡 0.5 h,离心分离,留取上清液。沉淀重复清洗 3 次。

残渣态:将离心管中的沉淀转移到消煮管中,80 ℃ 蒸干,按照土样的消煮方法,加 HNO₃ + HClO₄(V : V = 4 : 1) 5 mL,进行消煮。消煮结束后,加 2.5% HNO₃ 溶解,过滤,吸取上清,作为残渣态。

AAS 法分析测定上述分离得到的各级形态的 Cd 含量。

1.3.5 土壤总 Cd 含量的测定 烟苗收获结束后,将土壤中残留的烟草根系挑干净,将土壤置于通风处风干,研磨,过 100 目筛,备用。称取约 0.250 g 的土样,用优级纯的 HNO₃ + HClO₄(V : V = 4 : 1)混合酸进行消煮,消煮结束后,用 2.5% HNO₃ 定容至 10 mL。消煮过程中设置空白,以排除试验误差。AAS 测定 Cd 含量。

2 结果与分析

2.1 不同固化剂处理对土壤 pH 值的影响

由表 2 可知,与对照不施加 Cd 污染的普通菜园土(pH 值 = 7.52)相比,Cd 污染降低了土壤 pH 值,使 pH 值下降了 0.01 个单位。不同种类的固化剂施加进入土壤中,均能不同程度地提高土壤 pH 值;且随着施加量的增加,改变程度增加。其中,生物炭对土壤 pH 值的改变最大,当施加量为

20 g/kg 时,pH 值由对照 7.52 升高到 7.63;施加量达到 80 g/kg 时,pH 值上升到 7.83。过磷酸钙对 pH 值改变最小,施加量为 20 g/kg 时,pH 值仅比对照上升了 0.1 个单位。但就整体而言,固化剂的施加对土壤 pH 值的改变是有限的,因为土壤的成分复杂,自身就是一个天然的缓冲体系。

表 2 不同固化剂处理对土壤 pH 的影响

固化剂种类	pH 值		
	0 g/kg	5(20) g/kg	20(80) g/kg
Al(OH) ₃	7.52 ± 0.01e	7.61 ± 0.01cd	7.72 ± 0.01b
CaCO ₃	7.52 ± 0.01e	7.57 ± 0.01de	7.67 ± 0.01bc
MnO ₂	7.52 ± 0.01e	7.51 ± 0.02e	7.66 ± 0.13bc
过磷酸钙	7.52 ± 0.01e	7.53 ± 0.02e	7.62 ± 0.01cd
生物炭	7.52 ± 0.01e	7.63 ± 0.01cd	7.83 ± 0.01a

注:括号中为生物炭的施加量,单位为 g/kg。下表同。

2.2 不同固化剂处理对有效态 Cd 含量的影响

由表 3 可知,当固化剂施加量较低时,固化剂施加对土壤中有有效态 Cd 含量无显著影响;当固化剂施加量升高时,除 CaCO₃ 和 MnO₂ 外,固化剂施加均能显著减少土壤中有有效态 Cd 含量(P < 0.05)。从降低土壤中有有效态 Cd 含量的效果来看,5 种固化剂的施加效果为生物炭 > Al(OH)₃ > 过磷酸钙 > CaCO₃ > MnO₂。

表 3 固化剂处理对土壤有效态 Cd 含量的影响

固化剂种类	土壤有效态 Cd 含量(mg/kg)		
	0 g/kg	5(20) g/kg	20(80) g/kg
Al(OH) ₃	13.14 ± 0.06a	13.13 ± 0.03a	12.91 ± 0.02c
CaCO ₃	13.14 ± 0.06a	13.14 ± 0.03a	13.13 ± 0.02a
MnO ₂	13.14 ± 0.06a	13.16 ± 0.02a	13.16 ± 0.02a
过磷酸钙	13.14 ± 0.06a	13.13 ± 0.01a	12.99 ± 0.07b
生物炭	13.14 ± 0.06a	12.88 ± 0.02a	12.75 ± 0.08d

2.3 不同固化剂处理对土壤中 Cd 形态的影响

2.3.1 不同固化剂处理对土壤中各形态 Cd 含量的影响

由图 1 可知,土壤各形态 Cd 含量随着固化剂种类和施加量的不同而有所差异。与对照相比,固化剂处理使土壤中可交换态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 含量下降;铁锰氧化物结合态 Cd 和残渣态 Cd 含量上升;固化剂处理对土壤中有机结合态 Cd 含量影响不明显。

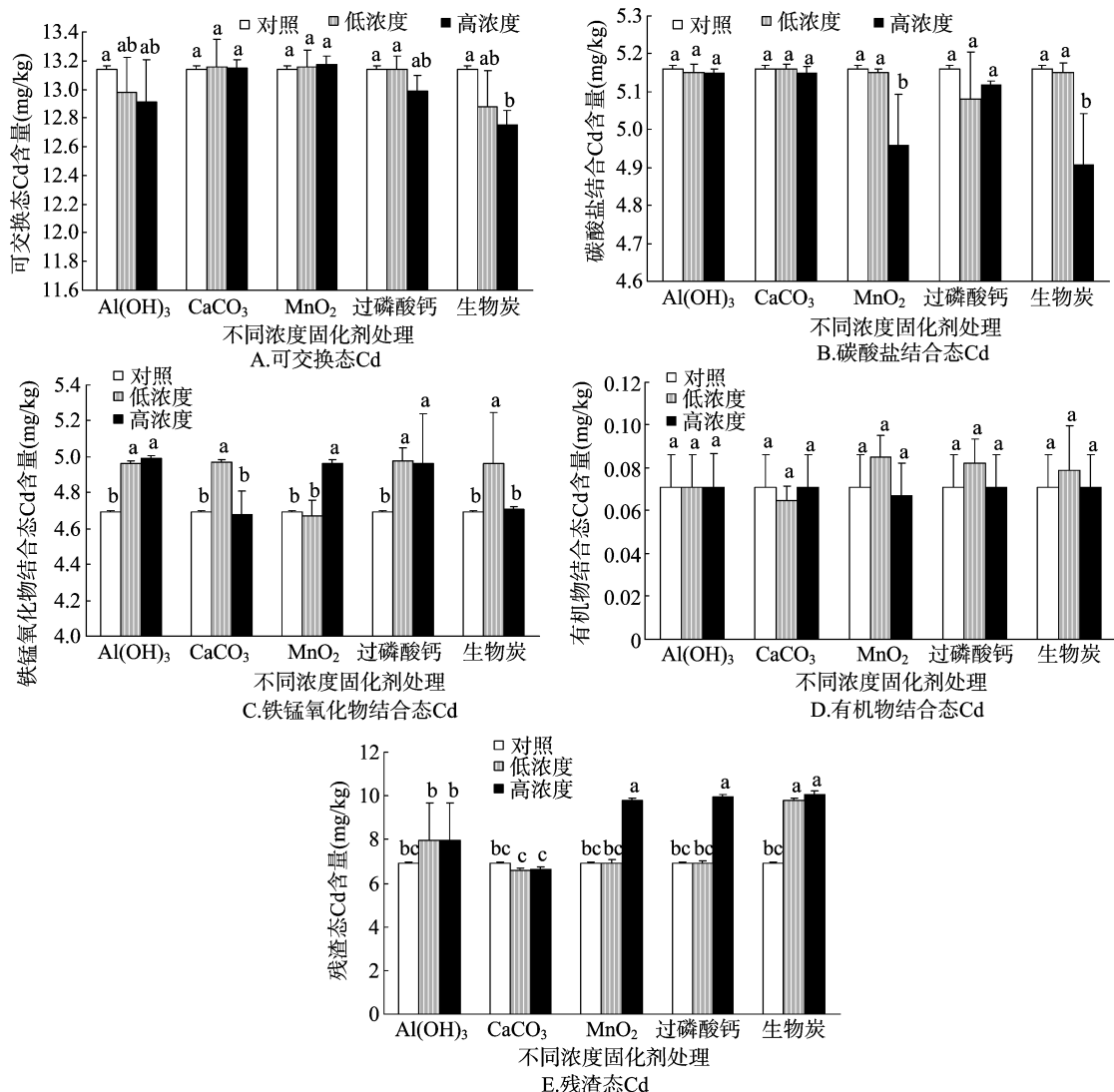
从固化剂施加对土壤中可交换态 Cd 含量的影响来看(图 1 - A),高浓度生物炭显著降低土壤中有有效态 Cd 含量;施加高浓度氢氧化铝和过磷酸钙使土壤有效态 Cd 含量有所降低,但与对照相比差异不显著;碳酸钙和二氧化锰对土壤中有有效态 Cd 含量无显著影响。

从固化剂施加对土壤中碳酸盐结合态 Cd 含量的影响来看(图 1 - B),当施加量较大时,二氧化锰和生物炭可显著降低土壤中碳酸盐结合态 Cd 含量;当固化剂施加量较小时,几种固化剂对碳酸盐结合态 Cd 含量无显著影响。

从固化剂施加对土壤中铁锰氧化物结合态 Cd 含量的影响来看(图 1 - C),施加低浓度的碳酸钙、过磷酸钙、生物炭以及高浓度的二氧化锰,均显著提高了土壤中铁锰氧化物结合态 Cd 含量;施加不同浓度的氢氧化铝,土壤中铁锰氧化物结合态 Cd 含量也得到了显著提高。

从固化剂施加对土壤中有机结合态 Cd 含量的影响来看(图 1 - D),不同浓度、种类的固化剂处理对有机结合态 Cd 含量影响不明显,且土壤中有机结合态 Cd 含量很低。

从固化剂施加对土壤中残渣态 Cd 含量的影响来看(图 1-E), 无论施加量大小, 生物炭均能明显提高土壤中残渣态 Cd 的含量; 当施加量较大时, 二氧化锰和过磷酸钙可明显增加残渣态 Cd 含量; 氢氧化铝和低浓度的二氧化锰和过磷酸钙虽能增加残渣态 Cd 的含量, 但效果不显著; 碳酸钙施加后残渣态 Cd 含量与对照相比差异不明显。



图中低浓度是指除生物炭外固化剂添加量为 5 g/kg, 生物炭为 20 g/kg; 高浓度指除生物炭外固化剂添加量为 20 g/kg, 生物炭为 80 g/kg 的处理。

图1 不同固化剂处理对土壤中各形态Cd含量的影响

2.3.2 不同固化剂处理对土壤中各形态 Cd 分布的影响

由表 4 可知, 该试验所用的 Cd 污染土壤中, Cd 主要以可交换态的形式存在。固化剂施加使土壤中可交换态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 的比例降低, 残渣态 Cd 的比例升高, 铁锰氧化物结合态 Cd 和有机质结合态 Cd 与对照相比无显著变化。5 种固化剂中, 生物炭对土壤中 Cd 的形态分布改变比较明显。当施加量为 80 g/kg 时, 土壤中可交换态 Cd 由对照的 43.81% 降低到 38.93%; 残渣态 Cd 由 23.11% 升高到 30.69%。

2.4 不同固化剂处理对烟草地上部分 Cd 含量的影响

由图 2 可知, 固化剂施加进入土壤, 可降低烟草地上部分的 Cd 含量。当生物炭的施加量为 80 g/kg 时, 可显著降低烟草地上部分的 Cd 含量。其他固化剂施加进入土壤没有明显降低烟草地上部分 Cd 含量的原因可能是烟草种植时间较短。

渣态 Cd 的含量; 氢氧化铝和低浓度的二氧化锰和过磷酸钙虽能增加残渣态 Cd 的含量, 但效果不显著; 碳酸钙施加后残渣态 Cd 含量与对照相比差异不明显。

2.5 土壤有效态 Cd 与烟草地上部分 Cd 含量的相关性

由图 3 可知, 在固化剂处理下, 烟草地上部分的 Cd 含量与土壤中的有效态 Cd 显著相关 ($P < 0.05$), 即土壤中的有效态 Cd 含量越高, 烟草地上部的 Cd 含量越高。

3 讨论与结论

在土壤众多的理化性质中, pH 值是对土壤重金属有效性影响最大的因素, pH 值改变会引起土壤的电荷特性、吸附解吸、沉淀溶解和配位平衡等多种因素发生变化, 从而影响不同形态金属含量的变化^[8]。一般而言, 土壤 pH 值越小, 其重金属离子的生物有效性越大^[9]。试验所用的 5 种固化剂均能不同程度地提高土壤 pH 值, 其中生物炭对土壤 pH 值的改变最大, 说明生物炭对降低土壤中有效态 Cd 含量的效果也最为明显。

Cd 在土壤中以多种不同的化学形态存在, 而作物对这些

表 4 不同固化剂处理对各形态 Cd 在土壤中分布的影响

固化剂名称	施加量 (g/kg)	不同形态 Cd 比例(%)				
		可交换态 Cd	碳酸盐结合态 Cd	铁锰氧化物结合态 Cd	有机结合态 Cd	残渣态 Cd
对照		43.81	17.21	15.64	0.23	23.11
Al(OH) ₃	5	42.34	16.61	15.16	0.23	25.67
	20	42.95	17.13	16.57	0.23	23.12
CaCO ₃	5	43.93	17.25	16.65	0.23	21.93
	20	43.84	17.20	16.66	0.23	22.07
MnO ₂	5	43.85	17.16	15.56	0.3	23.13
	20	40.30	15.20	14.28	0.21	29.97
过磷酸钙	5	43.48	16.82	16.52	0.26	22.91
	20	39.20	15.54	15.00	0.21	30.05
生物炭	20	39.42	15.06	15.27	0.24	30.00
	80	38.93	14.99	15.18	0.21	30.69

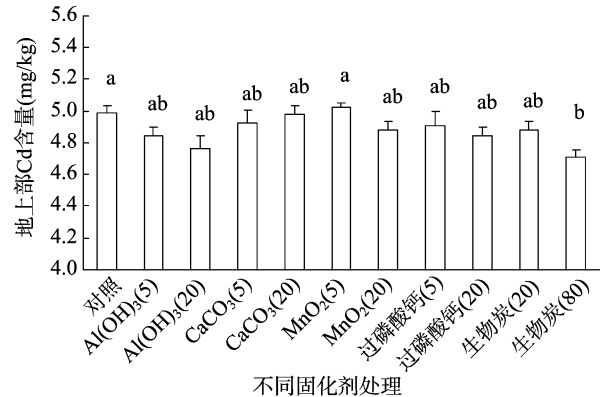


图2 不同固化剂处理对烟草地上部分Cd含量的影响

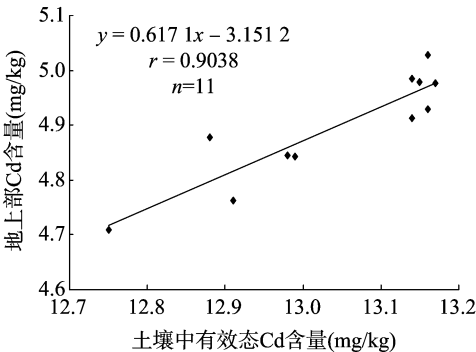


图3 烟草地上部 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量的相关性

不同化学形态 Cd 的吸收也存在很大程度的差异。Cd 在土壤中有可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态 5 种类型^[10],根据生物利用性的不同将这 5 种形态又分为可利用态、潜在可利用态和不可利用态。固化剂施加入土壤,通过与土壤中的重金属离子发生离子交换、吸附、表面络合和沉淀等一系列反应,使土壤中的重金属离子活性降低。固化剂的施加效果除取决于施加的量外,还取决于固化剂的种类和添加的形式。本研究结果表明,5 种固化剂施加均改变了土壤中各形态 Cd 的含量和分布,使土壤中 Cd 由可交换态到残渣态转化,降低了土壤中 Cd 的生物有效性。土壤中植物能够直接吸收利用的 Cd 减少,向地上部分运输的 Cd 也相应减少,从而达到降低烟草地上部分 Cd 含量的作用。

5 种固化剂中,生物炭对降低烟草地上部分 Cd 含量效果最好。推测一方面可能与生物炭的结构特点有关,生物炭有较大的孔隙度和比表面积^[11-12],负电荷多、离子交换能力

强^[13-14],具有较强的吸附性^[14];另一方面是生物炭含有氮、磷、钾等养分元素,在土壤中可与 Cd 竞争,减少植物根系对 Cd 的吸收。

参考文献:

[1] Gadeppalle V P, Ouki S K, Hutchings T. Remediation of copper and cadmium in contaminated soils using compost with inorganic amendments[J]. Water Air and Soil Pollution, 2009, 196(1): 355-368.

[2] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.

[3] 王家乐. 土壤镉污染及治理技术综述[J]. 中国西部科技, 2010, 9(7): 7-9.

[4] 周泽庆, 招启柏, 朱卫星, 等. 重金属污染植烟土壤改良剂原位修复研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11): 5100-5102.

[5] 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.

[6] 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: 147-211.

[7] 陈钊, 高远, 张艳玲, 等. 不同土壤改良剂对烟草吸收镉的影响[J]. 烟草科技, 2013, 308(3): 72-76.

[8] 王学锋, 尚菲, 马鑫, 等. pH 和腐殖酸对 Cd、Cr 在土壤中形态分布的影响[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2013, 41(5): 101-105.

[9] 刘丽娟, 董元华, 刘云, 等. 不同改良剂对污染土壤中 Cd 形态影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9): 1778-1785.

[10] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.

[11] 陈温福, 张伟明, 孟军, 等. 生物炭应用技术研究[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 83-89.

[12] Pena J M, Allen N S, Edge M, et al. Analysis of radical content on carbon black pigments by electron spin resonance; influence of functionality, thermal treatment and adsorption of acidic and basic probes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 71(1): 153-170.

[13] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12): 2459-2463.

[14] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles[J]. Environ Science & Technology, 2003, 37(2): 409-417.