

闫家普, 丁效东, 崔良, 等. 不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9): 1842–1849.

YAN Jia-pu, DING Xiao-dong, CUI Liang, et al. Effects of several modifiers and their combined application on cadmium forms and physicochemical properties of soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 1842–1849.

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¹, 丁效东¹, 崔良², 张磊^{1*}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛 266100; 2. 青岛市环保局城阳分局, 青岛 266109)

摘要: 生物炭和石灰作为土壤钝化剂施用能够有效地降低土壤中重金属的生物有效性, 而聚丙烯酰胺(PAM)在改善土壤理化性质方面效果显著。本研究在模拟镉(Cd)污染土壤中单独施加不同改良剂以及其不同组合, 比较不同处理对土壤理化性质、Cd的有效性及其形态变化的影响。结果表明, 石灰、生物炭可以有效钝化土壤中的重金属, 土壤有效Cd含量比对照组分别降低了43.69%~57.00%、8.42%~11.83%; 石灰与生物炭的组合效果在复配处理中最为显著, 使土壤有效Cd的含量降低45.38%~62.22%; 但是石灰会使土壤pH增加29.05%~50.90%, 对土壤理化性质有一定的负面影响。PAM虽没有显著影响Cd的有效态及形态变化, 但却提高了土壤团粒体含量。三者共施能够使土壤中有有效态Cd含量降低46.13%~62.48%, 并改善土壤结构; 从形态分布来看, 则明显减弱了弱酸提取态和可还原态Cd比例, 难利用态Cd比例显著增加。本研究结果表明, PAM+生物炭+石灰三者共同施用可以在不对土壤性质造成较大负面影响的前提下, 有效降低土壤中可利用态Cd含量, 这对于重金属污染土壤的钝化修复具有一定的参考价值。

关键词: 聚丙烯酰胺(PAM); 镉; 生物炭; 石灰; 生物有效性

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)09-1842-08 doi:10.11654/jaes.2018-0187

Effects of several modifiers and their combined application on cadmium forms and physicochemical properties of soil

YAN Jia-pu¹, DING Xiao-dong¹, CUI Liang², ZHANG Lei^{1*}

(1. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266100, China; 2. Chengyang Branch, Qingdao Environmental Protection Bureau, Qingdao 266109, China)

Abstract: Lime and biochar application, which are two kinds of amendments, are effective for reducing the bioavailability of heavy metals in soil, and polyacrylamide (PAM) application could improve the soil physical and chemical properties. In this study, amendments of Cd-contaminated soil using these three substances and their mixture treatment were done to investigate the effects on the physical and chemical properties of soil, and the bioavailability and chemical fractions of Cd. The results showed that the application of lime and biochar could promote immobilization of Cd in soil, and that the available Cd content was reduced by 43.69%~57% and 8.42%~11.83%, respectively. The combined effect of lime and biochar application was the most significant, which reduced the soil available Cd contents by 45.38% and 62.22%. However, adding lime had a certain negative effect on the physical and chemical properties of soil; it increased soil pH by 29.05%~50.90%. Although the addition of PAM could not change the chemical fractions of Cd significantly, it increased the content of soil aggregates. The content of available Cd in soils was decreased by 46.13%~62.48% when the three factor combination treatments (PAM+biochar+lime) were conducted. Furthermore, the weak acid-extractable fractions and reducible fractions of Cd were significantly decreased, whereas the proportions of unavailable Cd were increased. The present results implied that the combination treatment (PAM+lime+biochar) could reduce the bioavailability of Cd in soil without negative impact on soil properties effectively, without negative impacts on soil properties. It would provide a reference value for immobilization and remediation of heavy metals in soil.

Keywords: polyacrylamide (PAM); cadmium; biochar; lime; bioavailability

收稿日期: 2018-02-03 录用日期: 2018-05-09

作者简介: 闫家普(1993—), 男, 山东省枣庄市人, 硕士研究生, 从事重金属污染迁移及控制研究。E-mail: yanjiapu01@163.com

*通信作者: 张磊 E-mail: zhanglei_zhxy@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101094, 41101472)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41101094, 41101472)

土壤重金属污染已成为全球关注的重大环境问题之一,而重金属Cd以其高毒性、高迁移性和污染的隐蔽性备受关注,Cd通过根系吸收和体内转运在植物可食部分积累从而进入食物链被人体摄入^[1]。土壤Cd污染已经对农产品安全和人体健康产生了极大的威胁,其污染修复技术成为迫切需求。目前重金属土壤的修复技术主要有工程措施、物理化学方法、植物修复方法以及微生物修复方法。其中化学方法成本较低、对土壤环境扰动小、容易实施且不会带来二次污染,是一种常用的修复措施。其中,常用的化学改良剂有碱性物质和有机物等^[2]。

目前生物炭在修复土壤重金属污染方面已展开了大量的研究。生物炭的孔隙结构非常发达并且表面附着大量的官能团和负电荷,通过提高土壤pH、阳离子吸附作用和改善土壤肥力降低重金属的生物有效性、迁移率以及对植物的毒害作用^[3]。许多研究表明添加生物炭会促进土壤中可利用态Cd向难利用态Cd转化,并且会降低土壤中重金属的有效性^[4-5];陈昱等^[6]研究表明添加量为5%的牛粪生物炭和秸秆生物炭可有效修复Cd污染土壤。同时生物炭的原料易得并且含量丰富,能够大量地用于修复被重金属污染的土壤。而石灰作为一种古老的土壤改良剂,通过改变土壤pH、土壤阳离子交换量、土壤微生物群落组成、土壤氧化还原电位等过程影响重金属在土壤中的吸附、沉淀、络合等,进而对受污染的土壤进行修复^[7]。谢运河等^[8]施用赤泥和石灰等碱性物质降低了土壤中重金属Cd的有效性并且减少玉米对有效态Cd的吸收量。石灰和矿物肥处理能够使稻米Cd含量降低到对照的20%~30%^[9]。石灰由于其在污染土壤修复方面具有成本低廉、操作简单等特点受到广泛关注。

聚丙烯酰胺(PAM)是一种线型水溶性高分子物质,可与许多物质产生亲和、吸附从而具有絮凝、团聚作用。目前,PAM的应用研究多集中在土壤板结改良、水土流失防治、节水灌溉、农业种植等方面。研究发现PAM能够增加土壤的团粒结构,在改善土壤结构和保水持水等方面具有明显的效果。并且PAM能够与废水中的重金属悬浮物发生絮凝作用,对重金属的钝化有一定的效果^[10-11]。但PAM对重金属修复效果或与其他修复剂配施效果方面的研究尚很少见。此外,在土壤钝化剂研究方面,对单一钝化材料的研究较多,对常见钝化材料配合施用效果的研究相对较少。为此,本研究以石灰、生物炭、PAM为材料,研究其单独及配合施用对土壤Cd形态和土壤理化性质

的影响,为土壤Cd污染防控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自青岛市城阳区某耕地的棕壤,该pH为6.9,CEC为26.93 cmol·kg⁻¹,有机质为17.84 g·kg⁻¹,总Cd含量为0.20 mg·kg⁻¹。土壤经过自然风干、研磨过5 mm筛后施加以CdSO₄配制的Cd溶液,使外源Cd含量达到5 mg·kg⁻¹,并保持田间持水量的80%,培养90 d后,风干、木锤研碎、搅拌混匀、过2 mm筛。

供试生物炭材料选自原材料较普遍的玉米秸秆,用磨碎机充分研磨,装入铁盒,并将其放入马弗炉内,采用“高温分解”法在450℃的高温下,将有机物质置于缺氧状态下加热4 h,在炉温降至室温后取出,将所制备的生物炭过2 mm筛,装入密封袋备用;玉米秸秆生物炭基本理化性质:产率为30.21%、pH为9.72、总磷为10.11 g·kg⁻¹、总氮为1.06 g·kg⁻¹。扫描电镜观察显示(图1),玉米生物炭化后的骨架结构变得更加清晰、突出,主体炭架结构明显,孔隙结构非常丰富。由电镜分析可知,其平均孔径大小为6.5 μm。所用PAM为阴离子型,分子量大于300万;供试石灰为分析纯的氢氧化钙试剂。

1.2 实验方案

试验在山东省青岛农业大学实验室中进行。按实验要求加入生物炭(B)、石灰(L)和PAM(P),每盆处理在装入土壤之前,在桶外将所加试剂与供试土壤充分混匀,定量转移到盆中后加入去离子水,使土壤

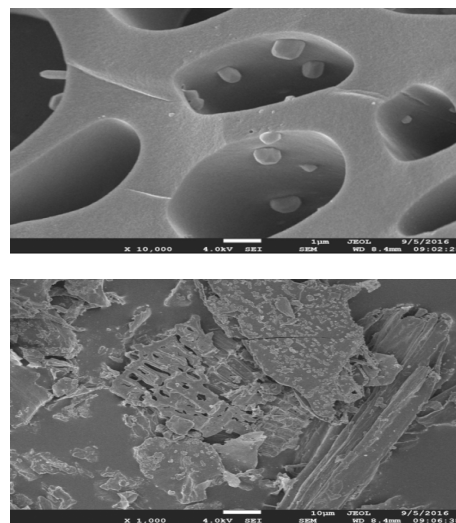


图1 玉米秸秆炭微观表面扫描

Figure 1 Micro surface scanning of corn straw carbon

水分保持其田间持水量的80%,并在(25±2)℃条件下在人工气候箱内培养180 d。实验设置三个PAM水平:0、60、120 mg·kg⁻¹、三个石灰水平:0、10、20 g·kg⁻¹和三个生物炭水平0、10、20 g·kg⁻¹,并且将不同浓度两种和三种改良剂配合施用,不同组合中的改良剂采用低浓度与低浓度、高浓度与高浓度进行复配。实验所用容器为圆柱形塑料桶,蒸馏水清洗干净后晾干。每盆基准土壤为1 kg。培养前设定标准试样,后期向土壤中添加去离子水,施加频率定为每周两次,施加量为所定标准试样达到田间持水量的80%。培养结束后,先用环刀取土,将称量后的环刀和土壤在105℃烘箱中烘至恒质量后测定土壤容重和比重,将剩下的供试土壤在自然条件下风干、木锤研碎、搅拌均匀、过2 mm筛,装入密封袋中保存待测。所有处理重复3次。

1.3 指标分析

土壤理化性质测定参考鲁如坤等^[12]的方法,pH值采用玻璃电极法(土:水=1:2.5)测定,全氮采用凯氏定氮法测定,速效磷采用碳酸氢钠法测定,CEC采用乙酸铵交换法测定,有机质采用重铬酸钾容量法测定。土壤孔隙度根据土壤容重和比重计算而得。样品Cd的浓度采用原子吸收光谱仪测定,其中全Cd采用HCl-HNO₃-HF-HClO₄消煮,有效态Cd采用DTPA

浸提法,酸溶态Cd(弱酸提取态)、可还原态Cd、难利用态Cd三种形态采用改进BCR连续提取法,其中,可氧化态较难被生物利用,且所占比例较低,与残渣态合并为难利用态Cd^[13-14]。

1.4 数据处理

所得数据采用Excel 2010进行整理,并用SPSS 19统计分析软件进行分析,Origin 7.5制图。

2 结果与讨论

2.1 土壤理化性质

石灰、生物炭和PAM都能提高土壤孔隙度,增加量分别为4.07%~7.53%、2.10%~5.42%和4.93%~8.95%(表1)。石灰的施用会将土壤中的交换性铝转换成羟基铝聚合物,这些聚合物通过减少土壤黏粒的表面负电荷使土壤胶体与颗粒相结合形成团聚体,增加土壤孔隙度^[15]。生物炭自身具有的多孔结构和吸附能力能够增加土壤孔隙度进而改良土壤结构。战秀梅等^[16]研究表明生物炭能够显著地增加土壤孔隙度与本实验结果相一致,PAM不仅能维持土壤中的团粒结构,并且能促进新的土壤团聚体的形成,增加土壤孔隙度,改善土壤结构^[17]。

与对照组相比施加生物炭后土壤有机质含量提高了15.07%~61.71%。有机质含量显著增加(表1),

表1 不同处理土壤理化性质指标

Table 1 Basic properties of soil under different treatments

处理 Treatments	浓度 Concentration	土壤孔隙度 Soil porosity/%	pH	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹
CK	—	42.23±0.31h	6.85±0.12d	17.84±0.04d	26.93±0.71e
B/g·kg ⁻¹	10	43.12±0.43g	7.24±0.57c	20.53±0.12cd	26.56±0.24e
	20	44.52±0.71f	7.81±0.06c	28.85±0.55b	27.03±0.21e
L/g·kg ⁻¹	10	43.95±0.35fg	8.84±0.13b	15.35±0.57e	32.05±0.22d
	20	45.41±0.24de	10.34±0.23a	15.37±0.48e	37.47±0.31a
P/mg·kg ⁻¹	60	44.31±0.47f	6.85±0.12d	17.84±0.04d	26.93±0.71e
	120	46.01±0.62d	6.85±0.12d	17.84±0.04d	26.93±0.71e
P+B	60+10	45.12±0.22e	7.39±0.05c	24.82±0.73c	26.68±0.74e
	120+20	47.41±0.41c	7.31±0.29c	33.03±0.54a	28.67±0.52de
P+L	60+10	45.91±0.78d	8.68±0.03b	18.76±0.27d	25.06±0.12e
	120+20	47.77±0.84c	10.61±0.02a	16.59±0.30de	36.67±0.11b
L+B	10+10	45.57±0.25de	8.54±0.07b	22.40±0.24c	36.17±0.78b
	20+20	46.13±0.36d	8.65±0.05b	30.38±0.33ab	31.68±0.54de
P+B+L	60+10+10	48.84±0.43b	8.26±0.10bc	23.02±0.41c	34.68±0.12c
	120+20+20	49.75±0.72a	8.58±0.08b	32.65±0.32a	34.99±0.61c

注:复配处理中各改良剂浓度单位与单一处理的改良剂浓度单位相同。不同小写英文字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。

Note: The concentration unit of each modifier in mixed treatment is the same as that of a single modified agent. Different lowercase letters indicate significant differences among the treatments(P<0.05). The same below.

与土壤有机质含量同生物炭施用量呈显著正相关结论相一致^[18]。生物炭的元素组成主要包括碳(一般高达60%以上),在土壤中加入生物炭能有效减弱有机质的矿化效应并且增加有机质的含量^[19];石灰与生物炭恰恰相反,加入后使土壤有机质含量降低13.85%($P<0.05$);施用石灰改善土壤微生物的活动条件,加速含碳有机物的转化,增加土壤含氮量,促进有机质的分解,从而释放出更多的养分^[20]。但是PAM的加入对土壤中有机质的含量并未产生影响,这与他人的研究结果一致,PAM主要是增强土壤的团粒结构,对土壤结构和保水性质影响较大,而对土壤化学性质无显著影响^[21]。

由表1可知,施用石灰、生物炭后的土壤pH值分别增加到7.24和7.81、8.84和10.34,石灰和生物炭复配组合使土壤pH相对于对照组分别增加了1.69和1.8。由于石灰是一种碱性物质,可以中和土壤中交换性酸和活性酸且使土壤pH值升高^[22];添加生物炭增加土壤中的盐基离子(钾、钠、钙、镁等)通过吸持作用降低土壤的交换性氢离子和交换性铝离子的含量使土壤pH值升高^[23]。在施加PAM后土壤的pH值变化不显著,与PAM主要影响土壤物理性质相吻合^[24]。

石灰中大量的 Ca^{2+} 迁移到黏土颗粒表面取代土壤中的 Na^+ 和 K^+ 等阳离子,进行阳离子交换,亦使阳离子交换量增加^[25];由表1可知,石灰的加入使阳离子交换量显著提高了19.01%~39.1%。生物炭和PAM的加入使土壤中阳离子交换量变化不显著,这与生物炭可以提高土壤CEC的结论^[26]相反,但是也有研究表明土壤CEC的形成主要与土壤中有机质含量和黏粒含量有关,而在有机质含量高的土壤中,由于土壤本身已具有较高CEC,生物炭对提高土壤CEC的作用相对较弱^[27];并且PAM在土壤中主要以阴离子形式存在,不会对土壤CEC产生影响^[28]。

2.2 不同改良剂对土壤中Cd形态的影响

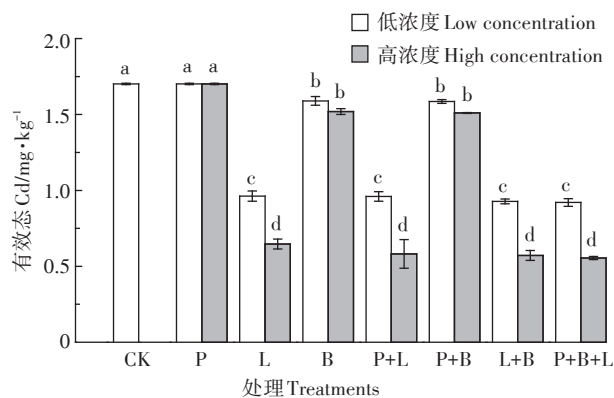
2.2.1 不同改良剂对土壤有效态Cd含量的影响

图2为施加不同种类、浓度的改良剂后土壤中有效态Cd的含量。与对照组相比,单一施用石灰、生物炭、PAM三种改良剂,在低浓度时有效态Cd含量分别降低了43.69%、8.42%、0%,高浓度时分别降低了57.00%、11.83%、0%,在三种改良剂不同组合中,施加低浓度时有效态Cd含量分别降低43.77%(P+L)、7.63%(P+B)、45.38%(L+B)、46.13%(P+L+B),高浓度时分别降低60.57%(P+L)、11.58%(P+B)、62.22%(L+B)、62.48%(P+B+L)。石灰、生物炭的施加能使土壤

中有效态Cd含量显著减小,但石灰的效果要优于生物炭。石灰是碱性物质,加入土壤后会在一定程度上改变其酸碱性,使土壤pH值升高,pH值的升高导致了土壤Cd赋存形态的变化,重金属在土壤固相中的吸附能力随pH值的升高而增强,其生物有效性随pH值的升高而降低^[29];并且生物炭具有很大的比表面积、孔隙率和离子交换能力,可以吸附有机污染物和重金属^[30];有研究表明,PAM在土壤中的作用主要是改善土壤物理性质,所以PAM的加入没有改变有效态Cd含量^[31]。在降低土壤有效态Cd含量方面,L+B和P+L+B的组合降低效果明显要优于其他组合,且各组随浓度提高其各自降低有效态Cd含量的效果均有显著性提高。

2.2.2 不同改良剂对土壤弱酸提取态Cd含量的影响

添加生物炭可以促进弱酸提取态Cd向可氧化态Cd转化。Pb、Cd复合污染土壤中Pb-Cd交互作用极显著,添加生物炭减弱了交互作用对弱酸提取态Pb的影响^[4]。图3为土壤中施加不同种类、浓度改良剂后土壤中弱酸提取态Cd的含量,与对照组相比较,在三种不同改良剂处理中,石灰的加入使得弱酸提取态Cd含量减少最为显著,低浓度减少23.28%、高浓度减少34.31%。而施加PAM的处理组土壤中所含的弱酸提取态Cd含量并没有发生显著改变,可忽略。在土壤中施加不同种类、浓度的混合改良剂后,与对照组相比,L+B、P+L、P+B和P+B+L的组合在施加后土壤中的弱酸提取态Cd含量分别在低浓度时减少38.75%、24.77%、20.05%、36.35%,高浓度时减少41.17%、35.20%、27.94%、39.45%(图3)。在降低土壤弱酸提



柱上不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同
Different letters on the column indicate significant differences among different treatments ($P<0.05$). The same below

图2 土壤有效态Cd含量

Figure 2 Concentrations of the bioavailable Cd in soils

取态Cd方面,L+B、L+B+P组合要比其他组合的降低效果显著;各组合随浓度提高其各自降低弱酸提取态Cd含量的效果均有显著性提高。

2.2.3 不同改良剂对土壤还原态Cd含量的影响

图4为土壤中施加不同种类、浓度改良剂后土壤中可还原态Cd的含量。由图4可知,在施加石灰、生物炭、PAM后,土壤中的可还原态Cd含量在低浓度时分别降低19.30%、15.99%、0.80%,高浓度时分别降低24.45%、23.16%、-0.70%;施加不同种类、浓度的混合改良剂后,三种改良剂的不同组合处理在与对照组相比,土壤中可还原态Cd含量在低浓度时分别降低14.56%(L+B)、8.64%(P+B)、14.89%(P+L)、21.23%(P+B+L),高浓度时分别降低22.24%(L+B)、9.74%(P+B)、26.84%(P+L)、21.87%(P+B+L),通过添加石灰和生物炭提高土壤pH,使土壤中的胶体和黏粒对重金属离子的吸附能力减弱,使土壤及土壤溶液中的有效态和可交换态重金属离子数量减少,促其向铁锰氧化态Cd和有机结合态Cd转化,从而降低土壤中的

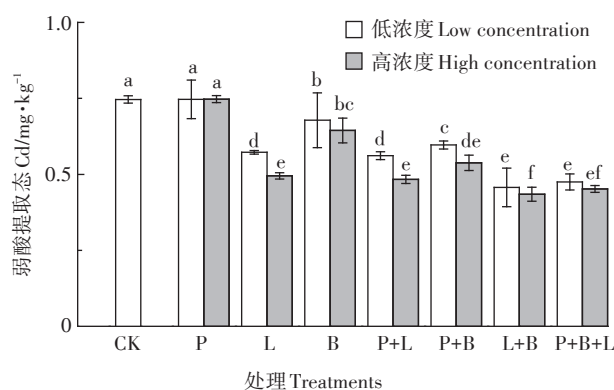


图3 土壤弱酸提取态Cd含量

Figure 3 Concentrations of the acid-soluble Cd in soils

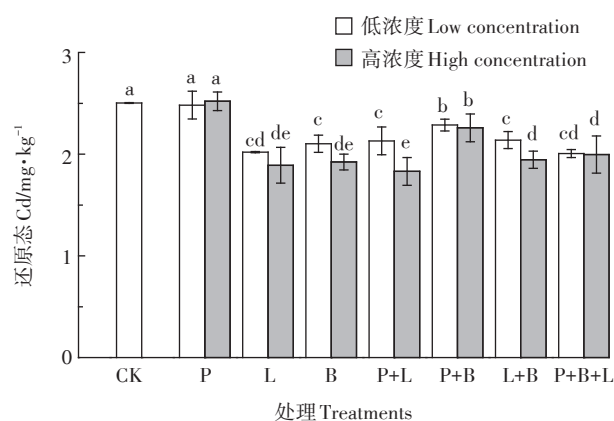


图4 土壤可还原态Cd含量

Figure 4 Concentrations of the reducible Cd in soils

重金属含量^[32]。并且从土壤可还原态Cd变化量可以看出石灰的改良效果最好,生物炭较好,而PAM的加入与对照组相比影响不显著。

2.2.4 不同改良剂对土壤难利用态Cd含量的影响

图5为土壤中施加不同种类、浓度改良剂后土壤中难利用态Cd的含量。三组处理与对照组相比,土壤中难利用态Cd含量在单一施加低浓度改良剂时分别增加了2.23%(P)、29.36%(L)、23.27%(B),施加高浓度时分别增加3.31%(P)、40.67%(L)、25.21%(B);土壤中施加不同种类、浓度的混合改良剂后,与对照组相比,土壤中难利用态Cd含量在施加低浓度改良剂时分别增加29.87%(P+L)、23.78%(P+B)、34.48%(L+B)、36.29%(P+L+B),高浓度时分别增加42.62%(P+L)、26.39%(P+B)、53.61%(L+B)、56.18%(P+L+B)。三种改良剂不同处理土壤中难利用态Cd的含量均有所增加,且增加量与施加浓度呈正相关,其中P+L+B的组合效果最好,能够有效地增加土壤中难利用态Cd的含量。经过生物炭和石灰处理的土壤中难利用态Cd含量显著增加,而在PAM处理后土壤中难利用态Cd有所增加,但与对照组差异并不显著。生物炭带有大量的表面负电荷以及高电荷密度的特性,能形成电磁场,使得生物炭能很好地吸附土壤中的重金属Cd^[33],进而降低生物可利用态Cd的含量;而PAM对残渣态的重金属有一定的絮凝作用,但是这种絮凝作用会受到石灰和生物炭pH值等多种因素相互作用的影响^[34-35]。

图6为施加不同种类、浓度改良剂后土壤中Cd形态分析结果。与对照组相比,在添加不同试剂组合的改良剂后土壤中各形态Cd的含量变化中P+L+B的难利用态Cd含量最高,重金属钝化效果最好。经P+

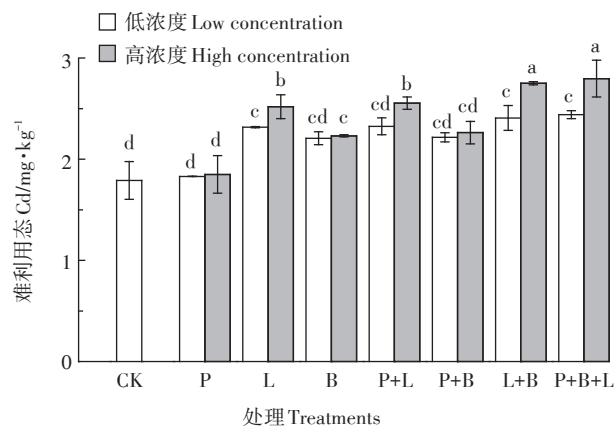


图5 难利用态Cd含量

Figure 5 Concentrations of the unavailable Cd in soils

L+B复配处理后,土壤中Cd酸可提取态由对照的15.13%下降至13.55%,可还原态由48.16%下降至32.04%,残渣态由36.71%升至54.41%。土壤中加入石灰和生物炭会使土壤pH升高,从而增加土壤对重金属Cd的吸附能力,并且影响土壤Cd形态变化。相对于生物炭处理,石灰使土壤中的有效态Cd向难利用态Cd的转化效果显著。

由表2可知,有效态、弱酸提取态、还原态与难利用态Cd与pH极显著相关($P<0.01$),这与提高土壤中的pH会降低重金属Cd有效性的结果相一致。而弱酸提取态则与有机质极显著正相关($P<0.01$),这可能是有机质中的酸性物质易与重金属Cd形成酸溶态化合物导致的。阳离子交换量与几种形态Cd之间的相关性并不明显,说明阳离子交换量对重金属Cd形态的影响效果很小。通过相关性分析可以看出pH是降低有效态Cd含量的主要影响因子,pH升高会导致土壤有效态Cd含量显著降低,并且使土壤中还原态Cd显著降低,非可利用态Cd含量显著增加。由于还原态Cd在土壤Cd中所占比例较大,所以提高pH可以有效降低有效态Cd含量。

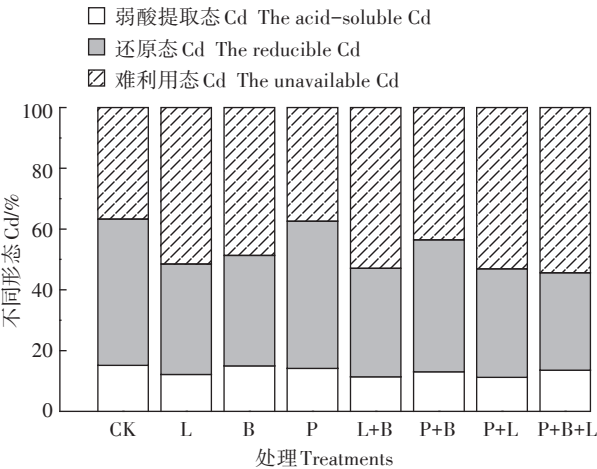


图6 土壤中Cd形态分析结果
Figure 6 Cd fractionation in treatments of different application in soils

本文用的三种改良剂均为分布广泛、成本低廉的常见材料,其中生物炭在制作过程中不需要活化处理,个别情况下仅需要化学改性即可极大提高其吸附能力,其制作过程更简单,造价更低,并且原料丰富易得。石灰与生物炭相似,来源广泛并且成本低廉,适合于大田土壤重金属污染治理,但单独施用石灰会对土壤产生一定的负面影响,比如使土壤pH产生较大变化、使土壤板结等。为了减少施用石灰对土壤产生的负面影响,我们采用PAM与石灰混合使用,PAM虽没有显著影响Cd的有效态及形态变化,却通过提高土壤团粒体含量进而改善土壤性状。因此生物炭、石灰和PAM用于土壤重金属的修复是现实可行的。

3 结论

(1)石灰、生物炭能够使土壤有效态Cd含量分别降低43.69%~57.00%、8.42%~11.83%;石灰与生物炭的组合效果在复配处理中钝化效果最为显著。但是石灰会对土壤理化性质有一定的负面影响,使土壤pH大幅度增加29.05%~50.90%。PAM虽没有显著影响Cd的有效态及形态变化,却通过提高土壤团粒体含量进而改善土壤性状。

(2)不同改良剂处理对土壤中Cd的形态含量变化表明,在降低土壤中有效Cd方面pH是主要因素,石灰和生物炭起主导作用,并且石灰对Cd的钝化效果要优于生物炭。

(3)土壤中施加PAM+生物炭+石灰,不仅能够降低土壤中有效态Cd含量,而且还能改善土壤理化性质,使被重金属污染后的土壤在经过修复后能够尽快得到有效利用。

参考文献:

[1] Peña 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].

表2 不同形态Cd与土壤指标之间相关性分析

	有效态Cd The bioavailable Cd	弱酸提取态Cd The acid-soluble Cd	还原态Cd The reducible Cd	难利用态Cd The unavailable Cd
pH	-0.886**	-0.672**	-0.738**	0.651**
有机质 Organic matter	0.379	0.825**	0.238	0.086
CEC	-0.562*	0.352	-0.378	0.402

注: *在P<0.05水平显著, **在P<0.01水平显著。
Note: * means it's significant correlation at the 0.05 level; ** means it's significant correlation at the 0.01 level.

- Polymer Degradation & Stability*, 2000, 71(1):153-170.
- [2] 代允超, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3):514-519.
DAI Yun-chao, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Effects of lime and organic amendments on Cd availability in Cd contaminated soils with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3):514-519.
- [3] Mohamed I, Zhang G S, Li Z G, et al. Ecological restoration of an acidic Cd contaminated soil using bamboo biochar application[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 84:67-76.
- [4] Li Z, Qi X, Fan X, et al. Amending the seedling bed of eggplant with biochar can further immobilize Cd in contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572:626-633.
- [5] Zhao B, Xu R, Ma F, et al. Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 184(Pt 3):569-574.
- [6] 陈昱, 钱云, 梁媛, 等. 生物炭对Cd污染土壤的修复效果与机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4):2528-2534.
CHEN Yu, QIAN Yun, LIANG Yuan, et al. Immobilization and its mechanisms of cadmium contaminated soils by biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4):2528-2534.
- [7] Chen Y, Xie T, Liang Q, et al. Effectiveness of lime and peat applications on cadmium availability in a paddy soil under various moisture regimes[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2016, 23(8):7757-7766.
- [8] 谢运河, 纪雄辉, 黄涓, 等. 赤泥、石灰对Cd污染稻田改制玉米吸收积累Cd的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11):2104-2110.
XIE Yun-he, JI Xiong-hui, HUANG Juan, et al. Effects of red-mud and lime on cadmium uptake of corn in dryland converted from cadmium polluted paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11):2104-2110.
- [9] 王美娥, 彭驰, 陈卫平. 水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(11):4283-4290.
WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping. Effects of rice cultivar and typical soil improvement measures on the uptake of Cd in rice grains[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11):4283-4290.
- [10] Zhang Y. Preparation and properties of polyethylene glycol/polyacrylamide phase change materials[J]. *New Chemical Materials*, 2006, 34(1):45-47.
- [11] 吕春娟, 毕如田, 陈卫国, 等. 土壤结构调理剂PAM对复垦铁尾矿砂物理性状的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(6):240-245.
LÜ Chun-juan, BI Ru-tian, CHEN Wei-guo, et al. Effect of soil structure conditioner PAM on physical properties of iron tailings in reclaiming[J]. *Transactions of the CSAE*, 2017, 33(6):240-245.
- [12] 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.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [13] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. BCR提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险[J]. 土壤学报, 2012, 47(5):865-869.
ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo, et al. Research on fractions of heavy metals and their potential environmental risks in soil based on BCR sequential extraction[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 47(5):865-869.
- [14] 黄涓, 刘昭兵, 谢运河, 等. 土壤中Cd形态及生物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2013(17):56-61.
HUANG Juan, LIU Zhao-bing, XIE Yun-he, et al. Progress of form and bioavailability of cadmium in soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2013(17):56-61.
- [15] 蔡东, 肖文芳, 李国怀. 施用石灰改良酸性土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(9):206-213.
CAI Dong, XIAO Wen-fang, LI Guo-huai. Advance on study of liming on acid soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(9):206-213.
- [16] 战秀梅, 彭靖, 王月, 等. 生物炭及炭基肥改良棕壤理化性状及提高花生产量的作用[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(6):1633-1641.
ZHAN Xiu-mei, PENG Jing, WANG Yue, et al. Influences of application of biochar and biochar-based fertilizer on brown soil physiochemical properties and peanut yields[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2015, 21(6):1633-1641.
- [17] 韩凤朋, 郑纪勇, 李占斌, 等. PAM对土壤物理性状以及水分分布的影响[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4):70-74.
HAN Feng-peng, ZHENG Ji-yong, LI Zhan-bin, et al. Effect of PAM on soil physical properties and water distribution[J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(4):70-74.
- [18] 房彬, 李心清, 赵斌, 等. 生物炭对旱作农田土壤理化性质及作物产量的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(8):1292-1297.
FANG Bin, LI Xin-qing, ZHAO Bin, et al. Influence of biochar on soil physical and chemical properties and crop yields in rainfed field[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(8):1292-1297.
- [19] 武玉, 徐刚, 吕迎春, 等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展, 2014, 29(1):68-79.
WU Yu, XU Gang, LÜ Ying-chun, et al. Effects of biochar amendment on soil physical and chemical[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(1):68-79.
- [20] He Y B, Huang D Y, Zhu Q H, et al. A three-season field study on the in-situ remediation of Cd-contaminated paddy soil using lime, two industrial by-products, and a low-Cd-accumulation rice cultivar[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 136:135.
- [21] 王丽, 王力, 王全九. PAM对不同坡度坡地产流产沙及氮磷流失的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12):3956-3964.
WANG Li, WANG Li, WANG Quan-jiu. Impacts of PAM on runoff, sediment, nitrogen, and phosphorus loss under the different slope lands[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12):3956-3964.
- [22] 唐明, 向金友, 袁茜, 等. 酸性土壤施石灰对土壤理化性质、微生物数量及烟叶产质量的影响[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(12):91-93.
TANG Ming, XIANG Jin-you, YUAN Qian, et al. Effects of applying lime on physical and chemical properties, microbial quantities of acid soil and yield and quality of flue-cured tobacco[J]. *Journal of Anhui*

- Agricultural Sciences*, 2015, 43(12):91-93.
- [23] 杨惟薇, 张超兰, 曹美珠, 等. 4种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J]. 水土保持学报, 2015, 29(1):239-243.
- YANG Wei-wei, ZHANG Chao-lan, CAO Mei-zhu, et al. Immobilization and remediation of cadmium contaminated soil with four kinds of biochars[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(1):239-243.
- [24] 赵智, 唐泽军, 宋满刚, 等. 粉煤灰和PAM改良沙土物理性质田间试验[J]. 水土保持学报, 2013, 27(3):178-183.
- ZHAO Zhi, TANG Ze-jun, SONG Man-gang, et al. An field trial of polyacrylamide and fly ash for modifying physical properties of sandy soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(3):178-183.
- [25] 徐磊, 周静, 梁家妮, 等. 巨菌草对Cu、Cd污染土壤的修复潜力[J]. 生态学报, 2014, 34(18):5342-5348.
- XU Lei, ZHOU Jing, LIANG Jia-ni, et al. The remediation potential of *Pennisetum* sp. on Cu, Cd contaminated soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(18):5342-5348.
- [26] 张祥, 王典, 姜存仓, 等. 生物炭对我国南方红壤和黄棕壤理化性质的影响[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(8):979-984.
- ZHANG Xiang, WANG Dian, JIANG Cun-cang, et al. Effect of biochar on physicochemical properties of red and yellow brown soils in the South China Region[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(8):979-984.
- [27] Singh B P, Hatton B J, Balwant S, et al. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 39(4):1224-1235.
- [28] 李晶晶, 白岗栓. PAM的水土保持机制及研究进展[J]. 中国水土保持科学, 2011, 9(5):115-120.
- LI Jing-jing, BAI Gang-shuan. Mechanism of PAM on soil and water conservation and its development[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2011, 9(5):115-120.
- [29] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(1):111-116.
- ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effects and mechanism of lime and sepiolite on remediation of Cd contaminated soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(1):111-116.
- [30] 钟哲科, 李伟成, 刘玉学, 等. 竹炭的土壤环境修复功能[J]. 竹子研究汇刊, 2009, 28(3):83-89.
- ZHONG Zhe-ke, LI Wei-cheng, LIU Yu-xue, et al. Soil environmental remediation functions of bamboo charcoal[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2009, 28(3):83-89.
- [31] 陈方鑫, 卢少勇, 冯传平. 农业秸秆复合PAM对湖滨带土壤改良效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):711-718.
- CHEN Fang-xin, LU Shao-yong, FENG Chuan-ping. Improvements of soil in lakeside zones using combined crop straw and PAM[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):711-718.
- [32] 高译丹, 梁成华, 裴中健, 等. 施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2):258-261.
- GAO Yi-dan, LIANG Cheng-hua, PEI Zhong-jian, et al. Effects of biochar and lime on the fraction transform of cadmium in contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2):258-261.
- [33] Smernik R J, Kookana R S, Skjemstad J O. NMR characterization of ^{13}C -benzene sorbed to natural and prepared charcoals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6):1764-1769.
- [34] Hocking M B, Klimchuk K A, Lowen S. Polymeric flocculants and flocculation[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 1999, 39(2):177-203.
- [35] Owen A T, Fawell P D, Swift J D, et al. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 67(1):123-144.