

酸活化坡缕石对土壤中 Cd 的钝化效果研究

陶玲^{1, 2, 3}, 刘伟¹, 刘瑞珍⁴, 尚倩倩¹, 何静¹, 任珺^{1, 2, 3}

(1. 兰州交通大学 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 2. 兰州交通大学 环境与市政工程学院 环境生态研究所, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃瀚兴环保科技有限公司, 甘肃 兰州 730070; 4. 山东省烟台市森林资源监测保护服务中心, 山东 烟台 264000)

摘要: 为探究不同浓度 H_2SO_4 溶液活化的坡缕石对土壤中 Cd 的钝化效果, 使用浓度分别为 5%、7.5%、10%、12.5%、15% 的 H_2SO_4 溶液对坡缕石进行活化, 加入 Cd 污染土壤进行钝化实验和盆栽实验。结果表明: 施加不同浓度 H_2SO_4 溶液活化的坡缕石均能显著降低土壤有效态 Cd 含量, 10% 的 H_2SO_4 活化的坡缕石钝化效果最显著, 毒性浸出 (TCLP) 和二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 提取态 Cd 含量分别降低 31.11% 和 37.33%。通过欧洲共同体参考机构 (BCR) 连续提取法测定结果表明酸活化坡缕石能显著降低土壤中 Cd 的酸溶态含量和还原态含量, 酸活化坡缕石能显著抑制玉米对土壤中 Cd 的吸收和地下部分向地上部分的转移, 使玉米地上部分 Cd 的含量相比对照组降低 26.99%~43.97%, 玉米地下部分 Cd 的含量相比对照组降低 15.36%~27.40%。酸活化坡缕石对土壤中的 Cd 有明显的钝化效果。

关键词: 酸活化; 坡缕石; Cd; H_2SO_4 ; 盆栽实验; 土壤修复

中图分类号: P579; X53

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)04-0795-09

The effect of palygorskite modified by acid on stabilization of Cd in soil

TAO Ling^{1, 2, 3}, LIU Wei¹, LIU Rui-zhen⁴, SHANG Qian-qian¹, HE Jing¹ and REN Jun^{1, 2, 3}

(1. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Institute of Environmental Ecology, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 3. Gansu Hanxing Environmental Protection Co., Ltd., Lanzhou 730070, China; 4. Service Center of Yantai Forest Resources Monitoring and Protection Center, Shandong Province, Yantai 264000, China)

Abstract: To explore the stabilization effect of palygorskite activated by different concentrations of H_2SO_4 solution on Cd in soil, the authors carried out acid activation of palygorskite by using H_2SO_4 solutions with concentrations of 5%, 7.5%, 10%, 12.5% and 15%, respectively. Stabilization experiments and pot experiments were carried out with the addition of Cd contaminated soil. The results showed that the active Cd content of soil was significantly reduced by applying palygorskite activated by different concentrations of H_2SO_4 solution, and that the stabilization effect of 10% H_2SO_4 activated palygorskite was the most significant. The extracted Cd content of toxic leaching (TCLP) and diethylene triamine pentacetic acid (DTPA) decreased by 31.11% and 37.33%, respectively. The results of continuous extraction by the European Community Reference Agency (BCR) showed that palygorskite modified by acid can significantly reduce the content of acid-soluble state and reduction state of Cd in soil. The palygorskite modified by acid could significantly inhibit the absorption of Cd in soil and the transfer of underground part to the aboveground part. The content of Cd in the surface part of maize decreased by 26.99%~43.97% compared with the control group, and

收稿日期: 2021-01-03; 接受日期: 2021-05-12; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 甘肃省科技支撑项目 (20JR2RA002); 国家自然科学基金项目 (51668034, 31560234); 兰州交通大学大学生创新创业项目 (2020064, 2020069)

作者简介: 陶玲 (1970-), 女, 博士, 教授, 从事污染环境生态修复理论与技术研究, E-mail: taoling@mail.lzjtu.cn; 通讯作者: 任珺 (1968-), 男, 博士, 教授, 从事污染环境生态修复理论与技术研究, E-mail: renjun@mail.lzjtu.cn.

the content of Cd in the underground part of maize decreased by 15.36%~27.40% compared with the control group. Palygorskite modified by acid has obvious stabilization effect on Cd in soil.

Key words: acid modified; palygorskite; Cd; H_2SO_4 ; pot experiment; soil restoration

Fund support: Science and Technology Support Program of Gansu Province (20JR2RA002); National Natural Science Foundation of China (51668034, 31560234); Lanzhou Jiaotong University Student Innovation and Entrepreneurship Project (2020064, 2020069)

近年来,随着我国工农业的迅速发展,化肥和农药等在农田中的大量使用以及工业废水排放带来的重金属污染日益严重,重金属通过不同的途径进入农田土壤,已经成为威胁全球土壤环境质量的一大问题(李亚娇等, 2018; 林海等, 2019)。原位钝化修复的研究是当前农田重金属污染修复关注的热点之一,因满足了治理污染土壤和农产品安全生产的需求,而被人们广泛采用(邹富桢等, 2017; 李泰平等, 2019)。目前常用的土壤固化剂主要包括黏土矿物(章绍康等, 2019; Huang *et al.*, 2020)、活性炭、有机物、铁化合物(Zhang *et al.*, 2019)等。

近年来,黏土矿物的施用在 Cd 污染土壤治理方面取得了显著的成果,通过调节和改变 Cd 在土壤中的物理化学性质,使其降低在土壤环境中的生物有效性和可迁移性(曹勤英等, 2017; 闫家普等, 2018; 杨敏等, 2019)。袁兴超等(2019)发现,海泡石对 Cd 钝化效果明显,可显著降低 Cd 的二乙烯三胺五乙酸(diethylene triamine pentacetate acid, DTPA)提取态含量,促进 Cd 由高活性形态向低活性形态转换。李红等(2018)发现,添加伊/蒙黏土和牛骨炭与伊/蒙黏土组配的改良剂可显著降低有效态 Cd 含量,有效态 Cd 含量最大降幅达 42.3%。坡缕石作为黏土矿物的一种,因其具有良好的修复效果且价格低廉而被广泛使用。任静华等(2017)研究发现,土壤中施加适量坡缕石对中轻度 Cd 污染农田具有良好的修复效果。

本文以坡缕石为原材料进行活化,对酸活化坡缕石进行扫描电子显微镜分析(scanning electron microscope, SEM)和 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD),采用重金属 Cd 污染土壤进行土壤钝化实验和玉米种植实验,探讨酸活化对坡缕石的作用以及酸活化坡缕石对重金属污染土壤的钝化效果,以期酸活化坡缕石在重金属污染土壤研究领域提供依据,同时也为地方特色矿产资源的高端产品开发和应用提供新方法。

1 实验与方法

1.1 土壤的制备

水稻土采自黑龙江省齐齐哈尔市依安县新兴镇西发村(47°43'54"N, 124°54'9"E),土壤 pH 值 7.3,电导率(EC) 162.3 $\mu S/cm$,阳离子交换量(CEC) 15.51 mol/kg,总 Cd 浓度 0.30 mg/kg。土样置于阴凉通风处自然风干,研磨过 2 mm 筛后加 $CdCl_2$ 配制 Cd 浓度达到 2.3 mg/kg 的 Cd 污染水稻土,保持田间持水量的 70%,稳定化培养 90 d 后,自然风干,研磨过 2 mm 筛,制得模拟 Cd 污染土壤。

1.2 酸活化坡缕石的制备

坡缕石原矿产自甘肃省临泽县板桥镇,由甘肃瀚兴环保科技有限公司提供。据任珺等(2013),测定原矿的主要矿物含量为:坡缕石 29.7%、石英 21.8%、海泡石 4.9%、长石 14.6%、白云石 6.3%、绿泥石 4.8%、石膏 5.1%、蒙脱石 5.3%、方解石 3.2%、云母 4.2%。将坡缕石破碎、筛分,制备 200 目的颗粒,分别加入浓度为 5%、7.5%、10%、12.5%、15%的 H_2SO_4 溶液,固液比为 1:10,搅拌速度为 500 r/min,经酸活化 72 h 后进行静置沉淀烘干(烘干温度 100℃)得到固体产物,经过机械破碎和分筛,制得 5 种 100 目的酸活化坡缕石钝化材料。

1.3 研究方法

取 30 g 过筛后的钝化材料,分别加入 1.5 kg 重金属污染土壤中,充分搅拌混匀,用去离子水保持田间持水量的 70%浸泡钝化 30 d,30 d 后取样测定钝化的重金属污染土壤的理化性质。

以玉米(*Zea mays* L.)为供试植物,品种为陇单 4 号,由甘肃省农业科学院提供,在恒温培养箱内进行盆栽试验。用钝化过的土壤播种玉米,每个花盆播种 10 粒,用细沙与种子充分混匀,播种深度为 1~2 cm,播种后保持土壤湿润。播种 30 d 后,收获玉米,测定

玉米生物量和 Cd 富集量。

1.4 土壤理化性质测定

土壤 pH 值(水土比 2.5:1)用 pH 计(雷磁, PHS-3C)测定, EC(水土比 5:1)用 DDS-307A 型电导率仪测定, 采用乙酸铵-乙二胺四乙酸法测定 CEC。

1.5 土壤中 Cd 的测定

50 mL 的离心管中加入 40 mL DTPA 提取液, 与 2 g 土样充分混合后密封, 25℃ 下震荡 12 h 后静置 10 min, 4 000 r/min 离心 15 min, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 滤液用火焰原子吸收分光光度计测定 Cd 的浓度, 得到土壤 DTPA 提取态含量。取 1 g 过 100 目筛的风干土样, 加入到 50 mL 离心管中, 倒入 20 mL 毒性浸出实验(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)提取液, 震荡 18 h, 震荡后静止 10 min, 在转速为 4 000 r/min 转速下离心 15 min, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 滤液用火焰原子吸收分光光度计测定 Cd 的浓度, 得到 TCLP 提取态含量。

土壤中 Cd 化学形态分析采用欧洲共同体参考机构(european community bureau of reference)提出的 BCR 提取法, 测定土壤中 Cd 的酸溶态、还原态、氧化态和残渣态, 利用火焰原子吸收分光光度计测定 Cd 的浓度。

1.6 数据处理与分析方法

重金属钝化效率(stabilizing efficiency, SE_m)按公式(1)计算, 其中 C_{ms} 为土壤重金属的浓度(mg/kg), C_{mss} 为钝化土壤重金属的可萃取浓度(mg/kg)。

$$SE_m = (C_{ms} - C_{mss}) / C_{ms} \times 100\% \quad (1)$$

重金属的修复效率(remediation efficiency, RR_m)由公式(2)得出, 是 BCR 顺序提取中残渣态(F_4)与酸溶态(F_1)、还原态(F_2)、氧化态(F_3)和残渣态(F_4)之和的比值。

$$RR_m = F_4 / (F_1 + F_2 + F_3 + F_4) \times 100\% \quad (2)$$

重金属在植物体内的富集系数(biological concentration factor, BCF)和转运系数(translocation factor, TF)按公式(3)和公式(4)计算。

富集系数(BCF)=植物体内重金属含量/土壤

$$\text{重金属含量} \times 100\% \quad (3)$$

转运系数(TF)=植物地上部重金属含量/植

$$\text{物地下部重金属含量} \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 酸活化坡缕石对土壤理化性质的影响

施加酸活化坡缕石处理组的 pH 值均显著低于对照组, 浓度为 7.5%、10% 的 H_2SO_4 溶液活化坡缕石处理组的 pH 值显著高于其他酸活化坡缕石处理组, 浓度为 5%、12.5%、15% 的 H_2SO_4 溶液活化坡缕石钝化水稻土的 pH 值之间无明显差异(Liu *et al.*, 2018)。浓度为 12.5%、15% 的 H_2SO_4 溶液活化坡缕石钝化水稻土的 EC 显著低于其他处理组。CEC 是评价土壤吸附和固定活性重金属能力的一个重要指标, CEC 值越高, 说明钝化效果越好(廖启林等, 2014)。CEC 在加入了酸活化坡缕石后显著升高, 对照组的 CEC 显著低于其他加入了酸活化坡缕石的土壤, 说明土壤 Cd 污染风险显著降低(Wang *et al.*, 2018)。浓度为 7.5%、10% 的 H_2SO_4 溶液活化坡缕石钝化水稻土的 CEC 值显著高于其他处理组, 当酸活化坡缕石所用 H_2SO_4 浓度为 10% 时 CEC 的值最大(表 1)。

表 1 酸活化坡缕石处理 Cd 污染土壤理化性质
Table 1 Physicochemical properties of Cd contaminated soil treated by acid-modified palygorskite

处理	pH 值	EC/($\mu S \cdot cm^{-1}$)	CEC/($cmol \cdot kg^{-1}$)
CK	7.52±0.04 ^a	468.67±4.04 ^a	16.34±0.07 ^d
AP5	7.23±0.09 ^c	422.33±3.06 ^b	16.60±0.03 ^c
AP7.5	7.37±0.05 ^b	401.33±4.16 ^c	16.74±0.03 ^b
AP10	7.42±0.03 ^b	414.67±6.51 ^b	17.08±0.04 ^a
AP12.5	7.25±0.04 ^c	389.33±4.16 ^d	16.68±0.03 ^{bc}
AP15	7.24±0.02 ^c	383.67±7.57 ^d	16.65±0.04 ^c
F 值	16.66***	106.76***	105.53***

注: 同列不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$); * 表示在 0.05 水平上显著相关, ** 表示在 0.01 水平上极显著相关, *** 表示在 0.001 水平上极显著相关。

2.2 酸活化坡缕石钝化土壤中 Cd 的生物有效态

对照组的 DTPA 提取态 Cd 含量显著高于其他处理组。随着坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 浓度的增加, DTPA 提取态 Cd 含量先减少后增加。浓度为 10% 的 H_2SO_4 活化坡缕石钝化水稻土的 DTPA 提取态 Cd 含量最少, 显著低于其他浓度 H_2SO_4 活化坡

坡缕石钝化水稻土的 DTPA 提取态 Cd 含量,与对照组相比减少 37.33%。浓度为 5%、7.5%、12.5%、15% 的 H_2SO_4 溶液活化坡缕石钝化水稻土的 TCLP 提取态 Cd 含量显著低于对照组,分别减小 13.33%、20%、15.56% 和 17.78%,显著高于 H_2SO_4 浓度为 10% 处理的土壤 (Wang *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2019)。随着坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 浓度的增加, TCLP 提取态 Cd 含量先减小再增加再减小,在坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 浓度为 10% 时 DTPA 提取态 Cd 含量达到最小值 (图 1)。

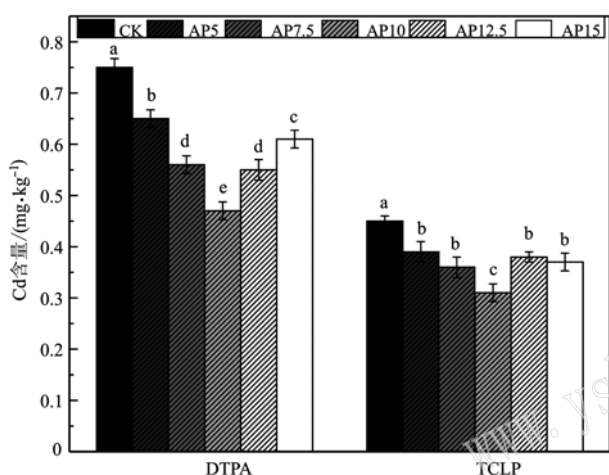


图 1 酸活化坡缕石钝化 Cd 污染土壤中的生物有效态

Fig. 1 Cd bioavailability in Cd contaminated soil stabilized by acid-modified palygorskite

2.3 酸活化坡缕石的 SEM 和 XRD

临泽坡缕石主要以晶束聚集体的形式存在,且晶束聚集体的表面存在明显的棒状结构。在酸活化后,坡缕石的晶束聚集结构变得更为紧密,且孔隙增多,并随着处理程度的增大而更加明显,这可能是因为酸活化过程将坡缕石中的杂质去除,坡缕石的钝化效果增强 (图 2)。

对比标准图谱发现,在 2θ 为 8.2° 、 19.9° 、 20.7° 、 34.8° 、 43.4° 附近为凹凸棒石 (A) 的特征峰,在 2θ 为 11.4° 、 20.7° 、 26.7° 、 36.1° 、 50.6° 附近为石英 (Q) 的特征峰,在 2θ 为 31.3° 附近为白云石 (D) 的特征峰,在 2θ 为 8.2° 、 19.9° 、 41.3° 附近为白云母 (M) 的特征峰,在 2θ 为 24.1° 附近为绿泥石 (C) 的特征峰,在 2θ 为 26.9° 附近为长石 (F) 的特征峰,坡缕石主要由凹凸棒石、石英、白云石、白云母、绿泥石、长石等矿物质组成。在酸活化后坡缕石的特征峰值的位置均没有发生明显的变化,说明坡缕石的晶相结构在酸活化后并未发生改变,活化并没有破坏坡缕石的结构 (图 3)。

2.4 酸活化坡缕石钝化土壤中 Cd 的形态

对照组土壤中 Cd 的主要存在形态为酸溶态,其次为残渣态和还原态,氧化态含量最低,添加酸活化坡缕石可以促进酸溶态 Cd 向残渣态 Cd 转化。与对照组相比,酸活化坡缕石施加后,酸溶态、还原态 Cd 比例均显著下降,降幅分别为: 41.6% (AP10) $> 34.9\%$ (AP12.5) $> 29.0\%$ (AP7.5) $> 27.9\%$ (AP15) $> 22.5\%$ (AP5) 和 51.8% (AP10) $> 48.0\%$ (AP12.5) $> 47.6\%$

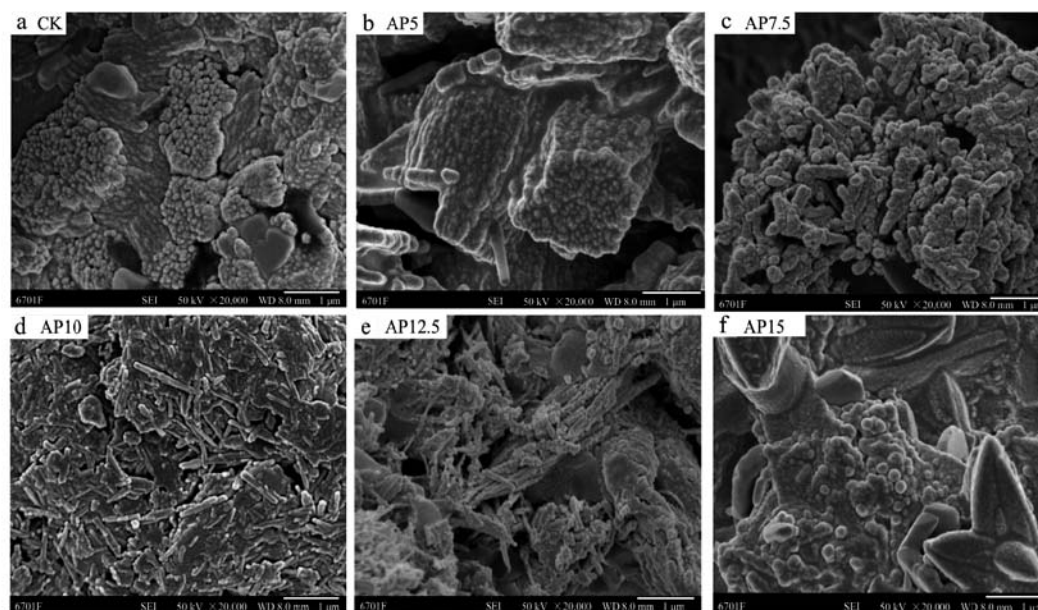


图 2 不同浓度酸活化坡缕石 SEM 图

Fig. 2 SEM image of different concentrations of acid-modified palygorskite

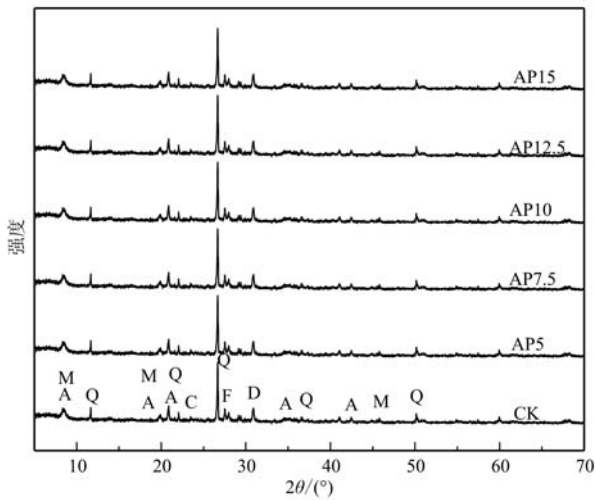


图3 酸活化坡缕石的X射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of acid-modified palygorskite
A—凹凸棒石; C—绿泥石; D—白云石; F—长石; M—白云母;
Q—石英
A—attapulgite; C—chlorite; D—dolomite; F—feldspar;
M—muscovite; Q—quartz

(AP7.5) > 41.0% (AP15) > 25.1% (AP5); 残渣态比例均显著升高, 增幅依次为: 90.4% (AP10) > 76.6% (AP12.5) > 72.4% (AP7.5) > 70.1% (AP15) > 40.1% (AP5) (图4)。

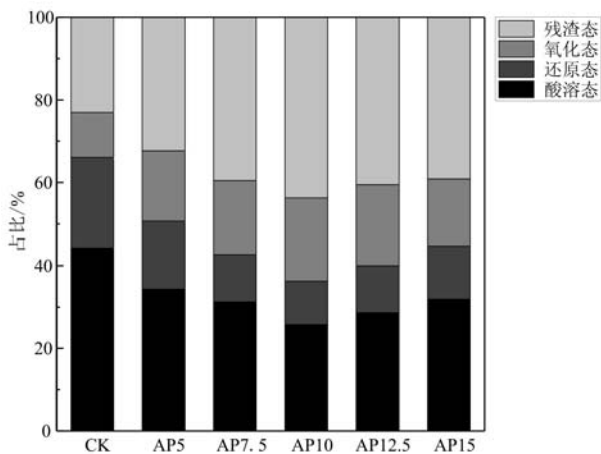


图4 酸活化坡缕石钝化Cd污染土壤中Cd的形态分布

Fig. 4 Morphological distribution of Cd in Cd contaminated soil stabilized by acid-modified palygorskite

2.5 酸活化坡缕石钝化土壤中Cd的环境风险

通过计算钝化效率和修复效率可以得出钝化材料对重金属污染土壤的处理效果, 不同浓度酸活化坡缕石对重金属污染土壤中Cd的钝化效率(SE_m)之间存在显著性差异, AP10的钝化效率达到最大, 添加了酸活化坡缕石后的处理组钝化效果均显著高于对照组(表2)。

钝化后的污染土壤中Cd的生物有效态得到明显下降, 酸活化坡缕石对污染土壤中的Cd具有很好的钝化效果, 显著降低了其生物可利用含量(表2)。

2.6 酸活化坡缕石对植物生长和Cd富集的影响

酸活化坡缕石的加入均降低了玉米地上部分和地下部分Cd的含量, 降幅分别为26.99%~43.97%和15.36%~27.40%。玉米地上部分的Cd含量显著低于地下部分的Cd含量, 没有施加酸活化坡缕石的对照组土壤中Cd的含量显著高于其他处理组的含量。地上部分Cd含量趋势与地下部分大致相同, 从降低效果看, 以浓度为10%的 H_2SO_4 活化坡缕石对玉米地上部分和地下部分Cd含量降低效果最明显, 相比对照组分别降低了43.97%和27.40%, 其次是浓度为12.5%的 H_2SO_4 活化坡缕石处理, 相比对照组分别降低了41.09%和27.03% (图5)。

酸活化坡缕石的施加能促进玉米的生长, 与对照组相比, 酸活化坡缕石处理组的玉米地上部分和地下部分干重均显著提高。 H_2SO_4 溶液浓度为10%的处理组玉米地上干重显著高于其他处理组, 与对照组相比提高55.43%。 H_2SO_4 溶液浓度为7.5%、10%和12.5%的处理组玉米地下部分干重无明显差异, 均显著高于对照组(图6)。

玉米地上部分富集系数、地下部分富集系数和转运系数均随坡缕石酸改性所用 H_2SO_4 浓度的增加呈现出先下降后上升的趋势。在 H_2SO_4 溶液浓度为10%的酸活化坡缕石处理下, 玉米地上部分富集系数、地下部分富集系数和转运系数均达到最小值(Chen *et al.*, 2018; 陶玲等, 2018; Dai *et al.*, 2019), 与对照组相比分别降低44.27%、27.76%和23.34% (表3)。

表2 酸活化坡缕石钝化Cd污染土壤中钝化效率(SE_m)和修复效率(RR_m)

%

Table 2 The stabilization efficiency (SE_m) and remediation efficiency (RR_m) in Cd contaminated soil stabilized by acid-modified palygorskite

指数	CK	AP5	AP7.5	AP10	AP12.5	AP15	F 值
SE_m	0.67±0.01 ^c	0.72±0.01 ^d	0.76±0.01 ^b	0.80±0.01 ^a	0.76±0.01 ^b	0.73±0.01 ^c	87.32 ^{***}
RR_m	0.23±0.02 ^c	0.32±0.01 ^b	0.40±0.5 ^{ab}	0.46±0.03 ^a	0.39±0.03 ^{ab}	0.39±0.07 ^{ab}	11.44 ^{***}

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关, ** 表示在 0.01 水平上极显著相关, *** 表示在 0.001 水平上极显著相关。

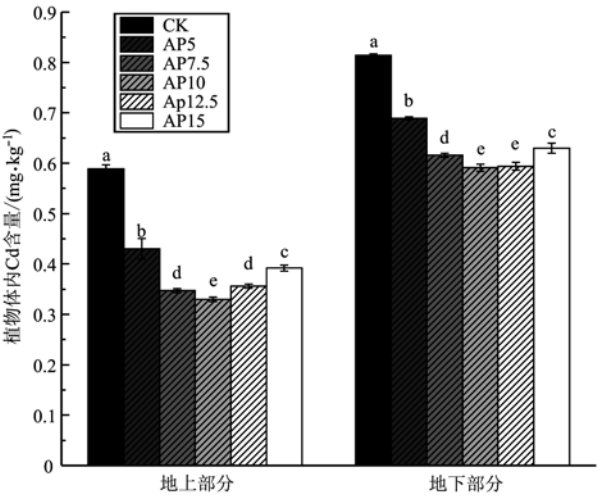


图 5 酸活化坡缕石钝化 Cd 污染土壤种植玉米的 Cd 富集量

Fig. 5 Cd enriched amount of maize planted in Cd contaminated soil stabilized by acid-modified palygorskite

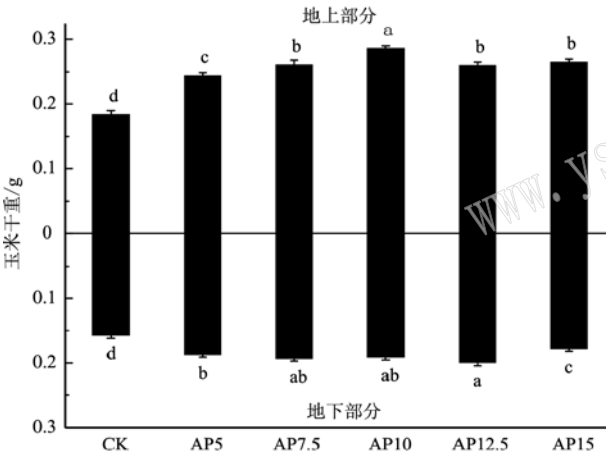


图 6 不同浓度酸活化坡缕石处理的玉米地上部分干重和地下部分干重

Fig. 6 Dry weight of shoot and dry weight of root of maize in different concentrations of acid-modified palygorskite

表 3 不同浓度酸活化坡缕石处理中玉米的富集系数 (BCF) 和转运系数 (TF)

Table 3 BCF and TF of maize in different concentrations of acid-modified palygorskite

处理	BCF _{地上部分}	BCF _{地下部分}	TF
CK	0.256±0.003 ^a	0.354±0.001 ^a	0.724±0.007 ^a
AP5	0.187±0.004 ^b	0.300±0.001 ^b	0.624±0.011 ^b
AP7.5	0.151±0.002 ^d	0.268±0.002 ^d	0.562±0.003 ^d
AP10	0.143±0.002 ^e	0.258±0.003 ^e	0.555±0.013 ^d
AP12.5	0.155±0.002 ^d	0.257±0.003 ^e	0.603±0.014 ^c
AP15	0.171±0.003 ^c	0.274±0.005 ^e	0.623±0.006 ^b
F 值	761.40 ***	536.69 ***	117.69 ***

注：同列不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)，* 表示在 0.05 水平上显著相关，** 表示在 0.01 水平上极显著相关，*** 表示在 0.001 水平上极显著相关。

单因素方差分析 (ANOVA) 与多重比较结果表明，玉米地上部分富集系数差异极显著 ($P<0.001$)。H₂SO₄ 溶液浓度为 5%、7.5%、10%、12.5%、15% 活化的坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著低于对照组；H₂SO₄ 溶液浓度为 10% 处理组显著低于其他酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数；施加 H₂SO₄ 溶液浓度为 7.5%、12.5% 的酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著低于 H₂SO₄ 溶液浓度为 0、5%、15% 的处理组；施加 H₂SO₄ 溶液浓度为 15% 的酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著低于 H₂SO₄ 溶液浓度为 0、5% 的处理组。玉米地下部分富集系数差异极显著 ($P<0.001$)。H₂SO₄ 溶液浓度为 0、5%、7.5%、15% 的酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著高于 H₂SO₄ 溶液浓度为 10%、12.5% 的处理组；H₂SO₄ 溶液浓度为 7.5% 的酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著低于 H₂SO₄ 溶液浓度为 0、5%、15% 的处理组；H₂SO₄ 溶液浓度为 15% 的酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著低于 H₂SO₄ 溶液浓度为 0、5% 的处理组；H₂SO₄ 溶液浓度为 5% 的酸活化坡缕石处理中玉米对 Cd 的富集系数显著低于对照组。

2.7 相关性分析

通过分析可以发现土壤理化性质、土壤中 Cd 的化学形态、玉米生长状况以及玉米富集 Cd 含量之间均存在一定的相关性 (Guo *et al.*, 2018; Saqib *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020)。pH 值与 DTPA 提取态 Cd 含量、TCLP 提取态 Cd 含量、氧化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量呈负相关，与酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量呈正相关，且相关性均不显著，说明随着 pH 值的降低，Cd 形态逐渐由酸溶态和还原态转变为更加稳定的氧化态和残渣态 (史磊等, 2018; 张迪等, 2018; 杜彩艳等, 2019)。EC 与 DTPA 提取态 Cd 含量、TCLP 提取态 Cd 含量、酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量、氧化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量有显著相关性 (王云丽等, 2018; 杨梦丽等, 2019)。CEC 与 DTPA 提取态 Cd 含量、TCLP 提取态 Cd 含量、酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量、氧化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量有明显相关性 ($P<0.01$)。地上部 Cd 富集量与酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量呈显著正相关，相关系数分别为 0.946 和 0.974，与氧化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量呈显著负相关 ($P<0.01$)，说明酸溶态 Cd 含量和还原态 Cd 含量的增加，会使植物的地上部 Cd 富集量增加 (Fei *et al.*, 2018)。地下部 Cd 富集量与 DTPA 提取态 Cd 含

量、TCLP 提取态 Cd 含量、酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量、氧化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量有显著相关性 ($P<0.01$) (Wen and Zeng, 2018; Wang *et al.*, 2019)。地上干重和地下干重与 DTPA 提取态 Cd 含量、TCLP 提取态 Cd 含量、酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量、氧

化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量有显著相关性 ($P<0.01$)。地上转运与 DTPA 提取态 Cd 含量、TCLP 提取态 Cd 含量、酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量、氧化态 Cd 含量、残渣态 Cd 含量有显著相关性 ($P<0.01$) (表 4)。

表 4 Cd 形态与钝化土壤理化性质、玉米生长状况、富集系数、转运系数的相关系数

Table 4 Correlation between Cd morphology and physical and chemical properties of passivated soil, maize growth, enrichment coefficient and transport coefficient

指标	DTPA-Cd	TCLP-Cd	酸溶态	还原态	氧化态	残渣态
pH 值	-0.009	-0.082	0.279	0.233	-0.409	-0.194
EC	0.652 **	0.575 *	0.864 **	0.889 **	-0.862 **	-0.872 **
CEC	-0.797 **	-0.843 **	-0.778 **	-0.761 **	0.687 **	0.795 **
BCF _{地上部分}	0.925 **	0.860 **	0.946 **	0.974 **	-0.889 **	-0.976 **
BCF _{地下部分}	0.913 **	0.833 **	0.977 **	0.993 **	-0.938 **	-0.992 **
地上部分干重	-0.914 **	-0.879 **	-0.949 **	-0.926 **	0.884 **	0.952 **
地下部分干重	-0.773 **	-0.668 **	-0.814 **	-0.855 **	0.825 **	0.825 **
TF	0.915 **	0.867 **	0.849 **	0.896 **	-0.761 **	-0.905 **

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关, ** 表示在 0.01 水平上极显著相关, *** 表示在 0.001 水平上极显著相关。

3 结论

(1) 施加酸活化坡缕石能显著降低土壤中有效态 Cd 含量;施加酸活化坡缕石土壤中 Cd 钝化效果均显著高于对照组,当坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 浓度为 10% 时,土壤中 Cd 的钝化效果最好。

(2) 施加不同浓度的 H_2SO_4 溶液活化的坡缕石均能显著提高土壤 CEC 值,当坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 溶液浓度为 10% 时,土壤 CEC 值最高;Cd 化学形态发生改变,土壤中酸溶态 Cd 含量、还原态 Cd 含量显著降低,氧化态 Cd 含量和残渣态 Cd 含量显著增加,Cd 活性由高向低转变。当坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 溶液浓度为 10% 时,土壤中酸溶态 Cd 含量降低最显著,相比于对照组降低 34.5%。

(3) 与对照组相比,施加不同浓度的 H_2SO_4 溶液活化的坡缕石能显著增加植物干重,当坡缕石酸活化所用 H_2SO_4 溶液浓度为 10% 时,对玉米地上部分和地下部分干重的促进效果最显著,说明对污染土壤 Cd 的钝化效果最好,这对农业安全生产有重要意义。

References

Cao Qinying and Huang Zhihong. 2017. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors[J]. Ecologi-

cal Science, 36(6): 222~232(in Chinese).

Chen Z X, Chen C S, Chen W P, *et al.* 2018. Effect and mechanism of attapulgite and its modified materials on bioavailability of cadmium in Soil[J]. Environmental Science, 39(10): 4 744~4 751.

Dai L, Ren J, Tao Ling, *et al.* 2019. Chemical speciation and phytoavailability of Cr, Ni, Zn and Cu in loess amended with attapulgite-stabilized sewage sludge[J]. Taylor & Francis, 31(1): 112~119.

Du Caiyan, Wang Panlei, Du Jianlei, *et al.* 2019. Influence of fixed addition of biochar, zeolite and bentonite on growth and Cd, Pb, Zn uptake by maize[J]. Ecology and Environmental Sciences, 28(1): 190~198(in Chinese).

Fei Y, Yan X, Zhong L, *et al.* 2018. On-site solidification/stabilization of Cd, Zn, and Pb Co-contaminated soil using cement: Field trial at Dongdagou Ditch, Northwest China[J]. Environmental Engineering Science, 35(12): 1 329~1 339.

Guo F, Ding C, Zhou Z, *et al.* 2018. Stability of immobilization remediation of several amendments on cadmium contaminated soils as affected by simulated soil acidification[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 161(12): 164~172.

Huang R L, Lin Q T, Zhong Q F, *et al.* 2020. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay[J]. Arabian Journal of Chemistry, 13(4): 4 994~5 008.

Li Hong, Ou Jieyong, Yan Zengguang, *et al.* 2018. Immobilization of soil cadmium using combined amendments of illite/smectite clay with cattle bone char[J]. Research of Environmental Sciences, 31(4): 725~731(in Chinese).

- Li Taiping, Ding Haoran, Xu Haizhen, *et al.* 2019. In-situ remediation of heavy metal-contaminated farmland soils by chemical inactivation [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(1): 232~236 (in Chinese).
- Li Yajiao, Wen Meng, Li Jiake, *et al.* 2018. Research progress of remediation technologies for contaminated soil[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 30(5): 8~14 (in Chinese).
- Liang X F, Li N, He L Z, *et al.* 2019. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercapto-modified attapulgite[J]. *The Science of the Total Environment*, 688: 818~826.
- Liao Qilin, Liu Cong, Zhu Bowan, *et al.* 2014. The role and effect of applying attapulgite to controlling Cd-contaminated soil[J]. *Geology in China*, 41(5): 1 693~1 704 (in Chinese).
- Lin Hai, Jin Xiaona, Dong Yingbo, *et al.* 2019. Effects of bentonite on chemical forms and bioavailability of heavy metals in different types of farmland soils[J]. *Environmental Science*, 40(2): 945~952 (in Chinese).
- Liu G, Li Z K, Xu L S, *et al.* 2018. The dynamics and adsorption of Cd (II) onto hydroxyapatite attapulgite composites from aqueous solution [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87(2): 269~284.
- Ren Jinghua, Liao Qilin, Fan Jian, *et al.* 2017. Effect of in-situ stabilizing remediation of Cd-polluted soil by attapulgite[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 26(12): 2 161~2 168 (in Chinese).
- Ren Jun, Liu Lili, Tao Ling, *et al.* 2013. Mineral composition analysis of attapulgite from gansu area[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 32(11): 2 362~2 365 (in Chinese).
- Saqib B, Muhammad S, Qaiser H, *et al.* 2018. Influence of organic and inorganic passivators on Cd and Pb stabilization and microbial biomass in a contaminated paddy soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 18(9): 2 948~2 959.
- Shi Lei, Guo Zhaohui, Peng Chi, *et al.* 2018. Lime based amendments inhibiting uptake of cadmium in rice planted in contaminated soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 34(11): 209~216 (in Chinese).
- Tao Ling, Yang Xin, Yan Zihao, *et al.* 2018. Study on the function of passivant for heavy metals with palygorskite modified by acid[J]. *Non-Metallic Mines*, 41(1): 11~14 (in Chinese).
- Wang J H, Zhang D, Liu S C, *et al.* 2020. Enhanced removal of chromium(III) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite: Adsorption performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 720: 137 391~137 398.
- Wang H, Wang X J, Ma J X, *et al.* 2017. Removal of cadmium(II) from aqueous solution: A comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 329: 66~76.
- Wang L L, Shi Y, Yao D K, *et al.* 2019. Cd complexation with mercapto-functionalized attapulgite (MATP): Adsorption and DFT study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 366: 569~576.
- Wang T T, Chen Y H, Ma J F, *et al.* 2018. A polyethyleneimine-modified attapulgite as a novel solid support in matrix solid-phase dispersion for the extraction of cadmium traces in seafood products[J]. *Talanta*, 180: 254~259.
- Wang Yunli, Shi Yaopeng and Zhao Wenhao. 2018. Screening of amendments for the remediation of cadmium-polluted protected agriculture soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 37(7): 1 503~1 510 (in Chinese).
- Wen J and Zeng G. 2018. Chemical and biological assessment of Cd-polluted sediment for land use: The effect of stabilization using chitosan-coated zeolite[J]. *Journal of Environmental Management*, 212(4): 46~53.
- Yan Jiapu, Ding Xiaodong and Cui Liang. 2018. Effects of several modifiers and their combined application on cadmium forms and physico-chemical properties of soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 37(9): 1 842~1 849 (in Chinese).
- Yang Mengli, Ye Mingliang, Ma Youhua, *et al.* 2019. Review on heavy pollution evaluation in farmland soil based on bioavailable form of heavy metal[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 31(1): 103~108 (in Chinese).
- Yang Min, Wang Lijuan and Song Yan. 2019. Research progress on heavy metals adsorption by attapulgite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 38(11): 3 445~3 449, 3 464 (in Chinese).
- Yuan Xingchao, Li Bo, Zhu Renfeng, *et al.* 2019. Immobilization of Cd and Pb using different amendments of cultivated soils around lead-zinc mines[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 38(4): 807~817 (in Chinese).
- Zhang Di and Ding Aifang. 2018. Effects of combined passivating agents on remediation of Cd and Pb compound contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 37(12): 2 718~2 726 (in Chinese).
- Zhang Shaokang, Gong Xiaofeng, Shen Zhaoying, *et al.* 2019. Effect of modified attapulgite on the adsorption, desorption and immobilization of Cd²⁺ in soil[J]. *Environmental Engineering*, 37(3): 192~197 (in Chinese).
- Zhang W Y, Qian L B, Da O Y, *et al.* 2019. Effective removal of Cr

(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization[J]. Chemosphere, 221: 683~692.

Zou Fuzhen, Long Xinxian, Yu Guangwei, *et al.* 2017. In-situ remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments: Evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability[J]. Journal of Agro-Environment Science, 36(9): 1 787~1 795(in Chinese).

附中文参考文献

- 曹勤英, 黄志宏. 2017. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态学报, 36(6): 222~232.
- 杜彩艳, 王攀磊, 杜建磊, 等. 2019. 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, 28(1): 190~198.
- 李 红, 区杰泳, 颜增光, 等. 2018. 牛骨炭与伊蒙黏土组配改良剂对土壤中 Cd 的钝化效果[J]. 环境科学研究, 31(4): 725~731.
- 李泰平, 丁浩然, 徐海珍, 等. 2019. 农田重金属污染土壤的原位钝化研究[J]. 环境科学与技术, 42(1): 232~236.
- 李亚娇, 温 猛, 李家科, 等. 2018. 土壤污染修复技术研究进展[J]. 环境监测管理和技术, 30(5): 8~14.
- 廖启林, 刘 聪, 朱伯万, 等. 2014. 凹凸棒石调控 Cd 污染土壤的作用及其效果[J]. 中国地质, 41(5): 1 693~1 704.
- 林 海, 靳晓娜, 董颖博. 2019. 膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响[J]. 环境科学, 40(2): 945~952.
- 任静华, 廖启林, 范 健, 等. 2017. 凹凸棒粘土对 Cd 污染农田的原位钝化修复效果研究[J]. 生态环境学报, 26(12): 2 161~2 168.
- 任 珺, 刘丽莉, 陶 玲, 等. 2013. 甘肃地区凹凸棒石的矿物组成分析[J]. 硅酸盐通报, 32(11): 2 362~2 365.
- 史 磊, 郭朝晖, 彭 驰. 2018. 石灰组配土壤改良剂抑制污染农田水稻镉吸收[J]. 农业工程学报, 34(11): 209~216.
- 陶 玲, 杨 欣, 颜子皓, 等. 2018. 酸活化坡缕石制备重金属钝化材料的研究[J]. 非金属矿, 41(1): 11~14.
- 王云丽, 石耀鹏, 赵文浩. 2018. 设施菜地土壤 Cd 钝化剂筛选及应用效果研究[J]. 农业环境科学学报, 37(7): 1 503~1 510.
- 闫家普, 丁效东, 崔 良. 2018. 不同改良剂及其组合对土壤 Cd 形态和理化性质的影响[J]. 农业环境科学学报, 37(9): 1 842~1 849.
- 杨梦丽, 叶明亮, 马友华, 等. 2019. 基于重金属有效态的农田土壤重金属污染评价研究[J]. 环境监测管理和技术, 31(1): 103~108.
- 杨 敏, 王丽娟, 宋 岩. 2019. 凹凸棒石吸附重金属的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 38(11): 3 445~3 449, 3 464.
- 袁兴超, 李 博, 朱仁凤, 等. 2019. 不同钝化剂对铅锌矿区周边农田 Cd 铅污染钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 38(4): 807~817.
- 张 迪, 丁爱芳. 2018. 组配钝化剂对 Cd 铅复合污染土壤修复效果研究[J]. 农业环境科学学报, 37(12): 2 718~2 726.
- 章绍康, 弓晓峰, 申钊颖, 等. 2019. 活化凹凸棒土对土壤中 Cd²⁺ 吸附解吸及钝化效果影响[J]. 环境工程, 37(3): 192~197.
- 邹富桢, 龙新宪, 余光伟, 等. 2017. 混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应——基于重金属形态和植物有效性的评价[J]. 农业环境科学学报, 36(9): 1 787~1 795.