

田间条件下施用石灰石及调理剂降低土壤镉可提取性的效应

王剑¹, 杨婷婷¹, 朱有为², 倪吾钟¹

(1. 浙江大学环境与资源学院, 浙江省农业资源与环境重点实验室, 杭州 310058;

2. 浙江省耕地质量与肥料管理总站, 杭州 310020)

摘要: 原位钝化是镉污染稻田土壤修复的主要方法之一, 钝化剂的选择对修复效果十分关键。通过 3 个田间试验和示范区对比调查研究了施用石灰石及主要调理剂对稻田土壤镉的钝化效应, 并提出有效的技术措施。结果表明, 施用足量石灰石(≥ 3.75 t/hm², 试验 I)、钙镁磷肥(3.75 t/hm², 试验 III)和生物质炭(9.00 t/hm², 试验 II; 7.50 t/hm², 试验 III)、石灰(3.00 t/hm², 试验 III)碱性调理剂均能显著提高土壤 pH, 降低土壤 Cd 提取率($P < 0.05$); 施用硅藻土(8.25 t/hm²)和羟基磷灰石(3.75 t/hm²)也能降低土壤 Cd 提取率。其中施用石灰石 11.25 t/hm²能使 Cd 提取率降低 21 个百分点; 施用硅藻土 8.25 t/hm²(试验 II)、生物质炭 9.00 t/hm²(试验 II)可以显著降低土壤 Cd 提取率($P < 0.05$), 分别降低 10、19 个百分点。试验 III 中与对照相比, 施用石灰 3.00 t/hm²、钙镁磷肥 3.75 t/hm²、生物质炭 7.50 t/hm²处理的土壤 pH 显著提高($P < 0.05$), 石灰、钙镁磷肥、生物质炭、羟基磷灰石 3.75 t/hm²处理的土壤 Cd 提取率显著降低($P < 0.05$); 同时发现, 石灰处理土壤 pH 显著高于钙镁磷肥、生物质炭、羟基磷灰石 3 个处理, 而土壤 Cd 提取率则显著小于后三者。对比调查的相关性分析结果表明, Cd 提取率与土壤 pH 呈显著负相关, 与土壤有效态 Cd 含量呈显著正相关($P < 0.05$)。聚类分析得出, 可将不同调理剂对土壤镉的钝化效应分为 5 类, 钝化效应较大的为石灰 6.00、9.00 t/hm²和 GSA-4 6.00、9.00 t/hm², 可优先用于实际的钝化修复, 而钝化效应不显著的有海泡石 4.50 t/hm²、沸石 4.50 t/hm²、腐殖质 4.50 t/hm²和羟基磷灰 3.00 t/hm², 则不予以推荐。

关键词: 稻田土壤; 镉; 钝化技术; 效应评价

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2021)04-0334-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2021.04.046

Effects of Limestone and Conditioner on Reducing Soil Cd Extractability Under Field Conditions

WANG Jian¹, YANG Tingting¹, ZHU Youwei², NI Wuzhong¹

(1. Zhejiang Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment,

College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058;

2. Cultivated Land Quality and Fertilizer Management Department of Zhejiang Province, Hangzhou 310020)

Abstract: In-situ passivation is one of the important methods for the remediation of cadmium-contaminated paddy soil, and the selection of passivation agent is critical for efficient remediation. This paper studied the inactivation effect of cadmium in paddy soil by applying limestone and main conditioning agents with three field trials and comparative investigations in demonstration plots, and the effective technical measures was discussed. The results showed that sufficient amount of limestone (≥ 3.75 t/hm², experiment I), calcium-magnesium phosphate fertilizer (3.75 t/hm², experiment III) and biomass charcoal (9.00 t/hm², test II; 7.50 t/hm², test III), lime (3.00 t/hm², test III) and other alkaline conditioners can significantly increase soil pH and reduce soil Cd extraction rate ($P < 0.05$); application of diatomaceous earth (8.25 t/hm²) and hydroxyapatite stone (3.75 t/hm²) can also reduce the soil Cd extraction rate. Among them, the application of limestone 11.25 t/hm² could reduce the Cd extraction rate by 21%; the application of diatomaceous earth 8.25 t/hm² (experiment II) and biomass charcoal 9.00 t/hm² (experiment II) could significantly reduce the soil Cd extraction rate ($P < 0.05$) by 10% and 19% respectively; compared with the control in Experiment

收稿日期: 2021-01-29

资助项目: 农业农村部农业绿色发展先行先试支撑体系建设专项(安吉县)(NG/LS 2020-71-05); 浙江省重大科技专项(2015C02011)

第一作者: 王剑(1996—), 女, 硕士研究生, 主要从事污染土壤生态修复、植物营养与食品安全等研究。E-mail: 21814149@zju.edu.cn

通信作者: 朱有为(1964—), 男, 研究员, 主要从事农业生态环境保护与管理方面的研究。E-mail: 13018941333@163.com

倪吾钟(1964—), 男, 博士, 研究员, 主要从事植物营养与食品安全、新型肥料研制与养分资源管理等研究。E-mail: wzn@zju.edu.cn

III, the pH of the soil treated with lime 3.00 t/hm², calcium magnesium phosphate fertilizer 3.75 t/hm², and biomass charcoal 7.50 t/hm² increased significantly ($P < 0.05$). The Cd extraction rate of soil treated with lime, calcium magnesium phosphate, biomass charcoal, and hydroxyapatite 3.75 t/hm² was significantly reduced ($P < 0.05$), and it was found that the pH value of soil treated with lime was significantly higher than that of calcium magnesium phosphate fertilizer, biomass charcoal, hydroxyapatite, and other three treatments, while the soil Cd extraction rate was significantly less than the latter three. Correlation analysis results based on comparative investigations showed that the extraction rate of Cd was significantly negatively correlated with pH, and was significantly positively correlated with effective Cd content ($P < 0.05$). The cluster analysis showed that the passivation effects of different conditioners on soil cadmium can be divided into five categories. The most passivation effects were lime 6.00, 9.00 t/hm² and GSA-4 6.00, 9.00 t/hm², which can be used first. For the actual passivation repair, the sepiolite 4.50 t/hm², zeolite 4.50 t/hm², humus 4.50 t/hm², and hydroxyapatite 3.00 t/hm² with insignificant effects are not recommended.

Keywords: paddy soil; cadmium; passivation technology; effect evaluation

土壤对人类及其健康至关重要,不仅提供了居住和粮食生产的资源,而且其质量与人们的生活密切相关。近年来,由于快速的工业化和城市化进程,重金属对土壤的污染已成为一个重要问题^[1]。重金属积累在农业土壤中后,很难通过自然降解过程除去,而且很容易通过食物链转移到人体并影响人体健康。因此,对农业土壤中的重金属污染修复研究尤为重要。在农业土壤中,重金属的主要来源是人类活动,例如,废水、牲畜粪便、城市和工业废物的处理、农药、采矿、冶炼过程、矿物肥料的使用以及交通排放(机动车和燃烧燃料等)^[2]。

Cd是主要的重金属污染元素之一,在土壤中积累过多会引起土壤功能失调,造成土壤质量下降^[3]。Cd主要来自于工业与农业活动^[4]。Cd具有较强的积累性、可迁移性和生物可利用性,能通过食物链进入人体内,Cd的“毒性反应”因子高、浓度高,因此,Cd对环境的影响比其他重金属更为严重^[5-6]。土壤中的Cd以多种形态存在,其中有效态的含量对植物吸收转运Cd具有重要影响^[7]。

根据不同尺度或地区的研究^[8-9]报道来看,我国大部分地区普遍存在土壤Cd污染问题,且区域差异显著。据估计^[10],我国受到重金属Cd、Pb污染的耕地约有2 000万hm²,其中受到Cd污染的耕地面积达1 300万hm²,我国西南地区、中南地区、长江三角洲及珠江三角洲地区的Cd污染问题尤为突出。宋伟等^[11]对我国138个典型区域的耕地土壤重金属数据库进行收集分析表明,16.66%的耕地受到重金属污染,耕地土壤受到Cd污染的概率为25.20%,远高于其余几种重金属元素;Zhang等^[12]收集了486篇关于我国耕地土壤Cd含量的研究表明,我国耕地土壤平均Cd浓度为0.27 mg/kg,南方地区耕地Cd含量高于北方,浓度较高的区域多集中于受矿山、冶炼

及污灌等影响的区域。总体来看,我国农田土壤Cd污染的形势较为严峻,重金属污染土壤空间异质性强。Liu等^[13]通过文献检索方式收集了我国22个省份187个水稻土重金属数据表明,水稻土中Cd平均值为0.45 mg/kg。我国农田土壤Cd污染的形势较为严峻,农田土壤重金属累积趋势难以逆转,我国农田土壤中的Cd浓度以每年0.004 mg/kg的速度增长情况下^[14],即使不考虑外源污染物,农田土壤Cd累积量也会在50年内超过现行《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)0.3 mg/kg的土壤Cd含量标准^[15]。

在农田土壤重金属污染修复中,原位钝化修复法因其具有修复效果好、成本低、操作简便等优点而被广泛应用^[16]。有研究^[17]表明,目前应用较多的钝化剂主要是污泥、生物质炭、赤泥、堆肥、磷酸盐、石灰、废弃物等,修复的重点集中在钝化剂对重金属的生物有效性和植物吸收累积的影响上,研究的重金属以镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)和类重金属砷(As)等为主,其中镉(Cd)的研究最为普遍,是科研人员重点关注的对象,但钝化剂的合理选用仍缺乏有效的方法。本研究通过系列田间试验和示范区对比调查分析,比较石灰石及主要调理剂对稻田土壤中镉的钝化效应,并通过聚类分析提出有效的钝化技术措施,为镉污染稻田土壤的安全利用提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料与试验设计

试验I:不同用量石灰石对稻田土壤镉的钝化效应试验,该试验在浙江省丽水市进行,采样时间为2018年9月。钝化试验共设置4个处理,分别为LS0(对照)、LS1(石灰石 3.75 t/hm²)、LS2(石灰石 7.50 t/hm²)、LS3(石灰石 11.25 t/hm²),每个处理设置3个重复。

试验II:代表性矿物和生物质源调理剂对稻田土

壤镉的钝化作用试验,该试验在浙江省丽水市进行,采样时间为 2018 年 9 月。采用裂区试验设计,设置 4 种钝化剂的主处理,即硅藻土(DMSZ)、生物质炭(BVSZ)、黄腐酸(FCSZ)和蛭石(VCSZ)。每种钝化剂设置 2 个水平的副处理,即硅藻土对照(DM0)和硅藻土处理(DMS, 8.25 t/hm²),生物质炭对照(BC0)和生物质炭处理(BCS, 9.00 t/hm²),黄腐酸对照(FC0)和黄腐酸处理(FCS, 4.13 t/hm²),蛭石对照(VC0)和蛭石处理(VCS, 8.10 t/hm²),

每个处理重复 3 次。

试验Ⅲ:推荐用量下不同调理剂钝化稻田土壤镉的效应试验,该试验在浙江省桐庐县进行,采样时间为 2018 年 9 月。钝化试验共设置 5 个处理,分别为 CK(对照)、LM(石灰 3.00 t/hm²)、FCMP(钙镁磷肥 3.75 t/hm²)、BC(生物质炭 7.50 t/hm²)、HAP(羟基磷灰石 3.75 t/hm²),每个处理设置 4 个重复。

3 个田间试验供试土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 田间试验供试土壤基本理化性质

试验地	pH	有机质/%	总氮/ (g · kg ⁻¹)	总磷/ (g · kg ⁻¹)	总钾/ (g · kg ⁻¹)	碱解氮/ (mg · kg ⁻¹)	有效磷/ (mg · kg ⁻¹)	速效钾/ (mg · kg ⁻¹)
丽水	4.47	0.37	0.79	0.27	5.13	90.83	7.42	135
桐庐	4.71	0.51	0.77	0.44	4.96	80.56	3.81	119
新昌	5.85	0.53	0.89	0.23	6.00	58.10	6.53	186
乐清	4.72	0.29	1.00	0.52	5.52	60.30	7.51	156

对比调查:示范区对比调查分别在浙江省乐清市、桐庐县、新昌县 3 地进行,采样时间为 2018 年 9、10 月。采样调查的具体情况见表 2。采用多因子聚类分析方法比较不同技术措施对稻田土壤镉的钝化效应。

表 2 调查采样地点及示范的钝化技术措施对比

样品序号	采样地点	技术措施
1		海泡石(4.50 t/hm ²)
2		沸石(4.50 t/hm ²)
3		腐殖质(4.50 t/hm ²)
4	乐清	羟基磷灰(3.00 t/hm ²)
5		对照处理 CK
6		复合改良剂 2(腐殖质+硅钙镁钾)(3.00 t/hm ²)
7~12	桐庐	示范区对照①~⑥
13~18	新昌	示范区对照①~⑥
19	新昌	TRF①(对照)
20~25	桐庐	示范区石灰①~⑥(3.00 t/hm ²)
26		TRF②(石灰 1.50 t/hm ²)
27		TRF③(石灰 3.00 t/hm ²)
28	新昌	TRF⑥(GSA-4 1.50 t/hm ²)
29		TRF⑦(GSA-4 3.00 t/hm ²)
30~35		示范区①~⑥(石灰 6.00 t/hm ²)
36		TRF④(石灰 6.00 t/hm ²)
37		TRF⑧(GSA-4 6.00 t/hm ²)
38	乐清	石灰(3.00 t/hm ²)
39	新昌	TRF⑤(石灰 9.00 t/hm ²)
40	新昌	TRF⑨(GSA-4 9.00 t/hm ²)
41		乐清稻壳炭(7.50 t/hm ²)
42		钙镁磷肥(3.00 t/hm ²)
43	乐清	硅肥(8.25 t/hm ²)
44		木质炭(6.00 t/hm ²)
45~50	桐庐	示范区钙镁磷肥①~⑥(3.00 t/hm ²)
51		竹炭(6.00 t/hm ²)
52		过磷酸钙(3.00 t/hm ²)
53		硅钙镁钾(3.00 t/hm ²)
54	乐清	复合改良剂(腐殖质+石灰)(3.00 t/hm ²)
55		麦秆炭(6.00 t/hm ²)
56		蚕粪(6.00 t/hm ²)
57		稻秆炭(6.00 t/hm ²)

1.2 土壤样品采集、测定项目与方法

在水稻收获期于各田间试验小区和示范区及其相应的对照区采集表层 0—20 cm 土壤样品,样品转移至实验室内后,自然风干并剔除其中的碎石及杂草等,用木棒磨碎过 2 mm 尼龙筛,再从 2 mm 土壤样品中取出一部分,用玛瑙研钵研磨过 100 目尼龙筛,备用。

土壤 pH 采用电极电位法(PHS-4CT 型精密酸度计),土水比 1 : 2.5。土壤样品的 Cd 含量采用王水提取—电感耦合等离子体质谱法测定(HJ 803—2016);土壤样品的有效态 Cd 含量采用二乙三胺五乙酸浸提—电感耦合等离子体发射光谱法测定(HJ 804—2016)。

1.3 数据处理与统计分析

采用 Excel 2019 对数据进行初步处理,用 SPSS 23.0 对试验数据进行分析,Duncan 法进行多重比较,Pearson 法进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同用量石灰石对稻田土壤镉的钝化效应

石灰石钝化试验土壤主要形状见表 3。与对照相比,LS1、LS2、LS3 的 pH 显著提高($P < 0.05$),分别提高 17.30%, 28.54%, 46.52%, 其中 LS3 显著高于 LS2, LS2 显著高于 LS1; 与对照相比, LS1、LS2、LS3 的 Cd 有效态含量分别显著降低 17.70%, 22.01%, 33.97%, 其中 LS3 显著低于 LS1($P < 0.05$); 与对照相比, LS1、LS2、LS3 的提取率显著降低, 分别降低 17.60%, 26.40%, 58.46%, 其中 LS3 显著低于 LS1($P < 0.05$)。

石灰石钝化试验土壤主要性状的相关性矩阵见表 4。提取率与有效态 Cd 呈极显著正相关($P < 0.001$), 相关系数为 0.97, 与 pH 呈极显著负相关

($P < 0.001$), 相关系数为 -0.93 ; 有效态 Cd 与 pH 呈极显著负相关($P < 0.001$), 相关系数为 -0.88 。

表 3 石灰石钝化试验土壤主要性状

处理	pH	有效态 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	提取率/%
LS0	4.45±0.11d	0.209±0.022a	0.353±0.006	59.1±6.5a
LS1	5.22±0.11c	0.172±0.020b	0.353±0.022	48.7±2.7b
LS2	5.72±0.11b	0.163±0.011bc	0.375±0.020	43.5±1.5bc
LS3	6.52±0.15a	0.138±0.012c	0.362±0.009	38.1±2.9c

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$);提取率(%)=有效态 Cd/全 Cd×100%。下同。

表 4 石灰石钝化试验土壤主要性状的相关性矩阵

项目	pH	有效态 Cd	全 Cd	提取率
pH	1	-0.88^{***}	0.32	-0.93^{***}
有效态 Cd		1	0.01	0.97^{***}
全 Cd			1	-0.23
提取率				1

注:***表示 0.001 极显著相关($P < 0.001$);**表示 0.01 极显著相关($P < 0.01$);*表示 0.05 显著相关($P < 0.05$)。

2.2 代表性矿物和生物质源调理剂对稻田土壤镉的钝化效应

裂区试验不同主处理土壤性状见表 5。4 个主处理中, pH 由大到小依次为生物质炭、蛭石、黄腐酸、硅藻土, 但无显著差异; 有效态 Cd 含量由低到高依次为蛭石、生物质炭、黄腐酸、硅藻土, 4 个主处理的有效态 Cd 含量无显著差异; Cd 全量由低到高依次为硅藻土、蛭石、生物质炭、黄腐酸, 其中硅藻土显著低于黄腐酸($P < 0.05$); 提取率由低到高依次为黄腐酸、生物质炭、蛭石、硅藻土, 其中生物质炭、黄腐酸、蛭石的提取率显著低于硅藻土($P < 0.05$), 生物质炭、黄腐酸、蛭石间无显著差异。

表 5 裂区试验不同主处理土壤主要性状

处理	pH	有效态 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	提取率/%
DMSZ	4.41±0.11	0.152±0.012	0.348±0.017b	43.5±3.0a
BCSZ	4.61±0.31	0.145±0.014	0.369±0.021ab	39.4±4.7b
FCSZ	4.47±0.16	0.147±0.014	0.380±0.010a	38.7±3.0b
VCSZ	4.54±0.03	0.142±0.010	0.360±0.021ab	39.4±2.4b

裂区试验不同副处理土壤主要性状见表 6。与硅藻土对照相比, 硅藻土处理的有效态 Cd、提取率显著降低($P < 0.05$), 与对照相比, 有效态 Cd 降低 11.73%, 提取率降低 10.20%。与生物质炭对照相比, 生物质炭处理的 pH 显著提高($P < 0.05$), 与对照相比提高 12.70%; 有效态 Cd、提取率均显著降低($P < 0.05$), 与对照相比, 生物质炭处理的有效态 Cd 降低 14.10%, 提取率降低 19.27%。与黄腐酸对照相比, 黄腐酸处理的 pH 显著降低($P < 0.05$), 降低 5.45%。与蛭石对照相比, 蛭石处理的 pH、有效态

Cd、全 Cd、提取率无显著差异。

表 6 裂区试验不同副处理土壤主要性状

主处理	副处理	pH	有效态 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	提取率/%
DMSZ	DM0	4.33±0.11	0.162±0.010a	0.350±0.023	46.1±0.7a
	DMS	4.49±0.04	0.143±0.002b	0.346±0.015	41.4±2.3b
BCSZ	BC0	4.33±0.11b	0.156±0.005a	0.358±0.003	43.6±1.3a
	BCS	4.88±0.06a	0.134±0.012b	0.379±0.027	35.2±1.2b
FCSZ	FC0	4.59±0.06a	0.143±0.011	0.379±0.013	37.6±1.9
	FCS	4.34±0.10b	0.152±0.018	0.380±0.009	40.0±3.9
VCSZ	VC0	4.53±0.02	0.146±0.010	0.367±0.020	39.9±3.6
	VCS	4.55±0.04	0.137±0.010	0.354±0.024	38.8±0.6

注:每个主处理下的副处理同列中不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

裂区试验结果相关性矩阵见表 7。提取率与有效态 Cd 呈极显著正相关($P < 0.001$), 相关系数为 0.81, 与 pH 呈极显著负相关($P < 0.001$), 相关系数为 -0.69 , 与 Cd 全量呈显著负相关($P < 0.05$), 相关系数为 -0.42 。有效态 Cd 与 pH 呈极显著负相关($P < 0.01$), 相关系数为 -0.56 。

表 7 裂区试验相关性矩阵

项目	pH	有效态 Cd	全 Cd	提取率
pH	1	-0.56^{**}	0.32	-0.69^{***}
有效态 Cd		1	0.19	0.81^{***}
全 Cd			1	-0.42^*
提取率				1

注:***表示 0.001 极显著相关($P < 0.001$);**表示 0.01 极显著相关($P < 0.01$);*表示 0.05 显著相关($P < 0.05$)。

2.3 推荐用量下不同调理剂钝化稻田土壤镉的效应

推荐用量下不同调理剂钝化试验土壤主要性状见表 8。与 CK 相比, LM、FCMP、BC 的 pH 显著提高($P < 0.05$), 分别提高 5.81%, 1.94%, 2.80%, 其中 FCMP 与 BC 间无显著差异; 与 CK 相比, LM 的有效态 Cd 显著降低 14.14% ($P < 0.05$); 与 CK 相比, LM、FCMP、BC、HAP 的提取率分别显著降低 17.68%, 7.64%, 7.64%, 6.65% ($P < 0.05$), 其中 LM 显著低于 FCMP、BC、HAP ($P < 0.05$), 而 FCMP、BC、HAP 间无显著差异。

表 8 桐庐不同调理剂钝化试验土壤主要性状

处理	pH	有效态 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全 Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	提取率/%
CK	4.65±0.08c	0.290±0.019a	0.410±0.021	70.7±1.3a
LM	4.92±0.02a	0.249±0.013b	0.427±0.006	58.2±2.8c
FCMP	4.74±0.02b	0.270±0.012ab	0.413±0.010	65.3±1.6b
BC	4.78±0.04b	0.267±0.010ab	0.405±0.016	66.0±0.7b
HAP	4.65±0.04c	0.277±0.016a	0.409±0.021	67.7±0.7b

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。

推荐用量下不同调理剂钝化试验土壤主要性状的

相关性矩阵见表 9。提取率与 pH 呈极显著负相关($P < 0.001$),相关系数为 -0.88 ,与有效态 Cd 呈极显著正相关($P < 0.001$),相关系数为 0.83 ;有效态 Cd 与 pH 呈极显著负相关($P < 0.001$),相关系数为 -0.77 。

表 9 推荐用量下不同调理剂钝化试验土壤相关性矩阵

项目	pH	有效态 Cd	全 Cd	提取率
pH	1	-0.77^{***}	0.22	-0.88^{***}
有效态 Cd		1	0.28	0.83^{***}
全 Cd			1	-0.31
提取率				1

注:***表示 0.001 极显著相关($P < 0.001$);**表示 0.01 极显著相关($P < 0.01$);*表示 0.05 显著相关($P < 0.05$)。

2.4 基于聚类分析的稻田土壤镉钝化技术措施的效应分级

钝化技术效应的聚类分析结果见图 1 及表 10。

聚类分析结果显示,对于 Cd 的钝化效应,可以分为 5 组(图 1),分别为 G5(钝化效应极强)、G4(钝化效应很强)、G2(钝化效应强)、G1(钝化效应较强)、G3(钝化效果不显著),各组间土壤镉的提取率存在显著差异($P < 0.05$)(表 9),其他理化性状也有显著差异(全 Cd 含量除外),G5 组土壤 pH 平均值显著高于其他 4 组,G4 组土壤 pH 平均值显著高于 G1、G2、G3 土壤 pH 平均值,G1、G2、G3 组间土壤 pH 平均值无显著差异;G3 组土壤有效态 Cd 含量显著高于其他 4 组,而 G5 组土壤有效态 Cd 含量则显著低于其他 4 组。

钝化效应聚类分析具体分组见表 11。聚类分析表明,施用石灰 3.00,6.00,9.00 t/hm²和施用 GSA-4 6.00,9.00 t/hm²对土壤产生极强的钝化效应;施用石灰 1.50,3.00 t/hm²,GSA-4 1.50,3.00 t/hm²,钙镁磷肥 3.00 t/hm²对土壤产生较强的钝化效应;施用稻壳炭 7.50 t/hm²、钙镁磷肥 3.00 t/hm²、硅肥 8.25 t/hm²对土壤产生强钝化效应;施用木质炭 6.00 t/hm²、竹炭 6.00 t/hm²、过磷酸钙 3.00 t/hm²、硅钙镁钾 3.00 t/hm²、复合改良剂(腐殖质+石灰)3.00 t/hm²、麦秆炭 6.00 t/hm²、蚕粪 6.00 t/hm²、稻秆炭 6.00 t/hm²对土壤产生较强的钝化作用;施用海泡石

4.50 t/hm²、沸石 4.50 t/hm²、腐殖质 4.50 t/hm²、羟基磷灰 3.00 t/hm²、复合改良剂 2(腐殖质+硅钙镁钾)3.00 t/hm²对土壤钝化效应不显著。

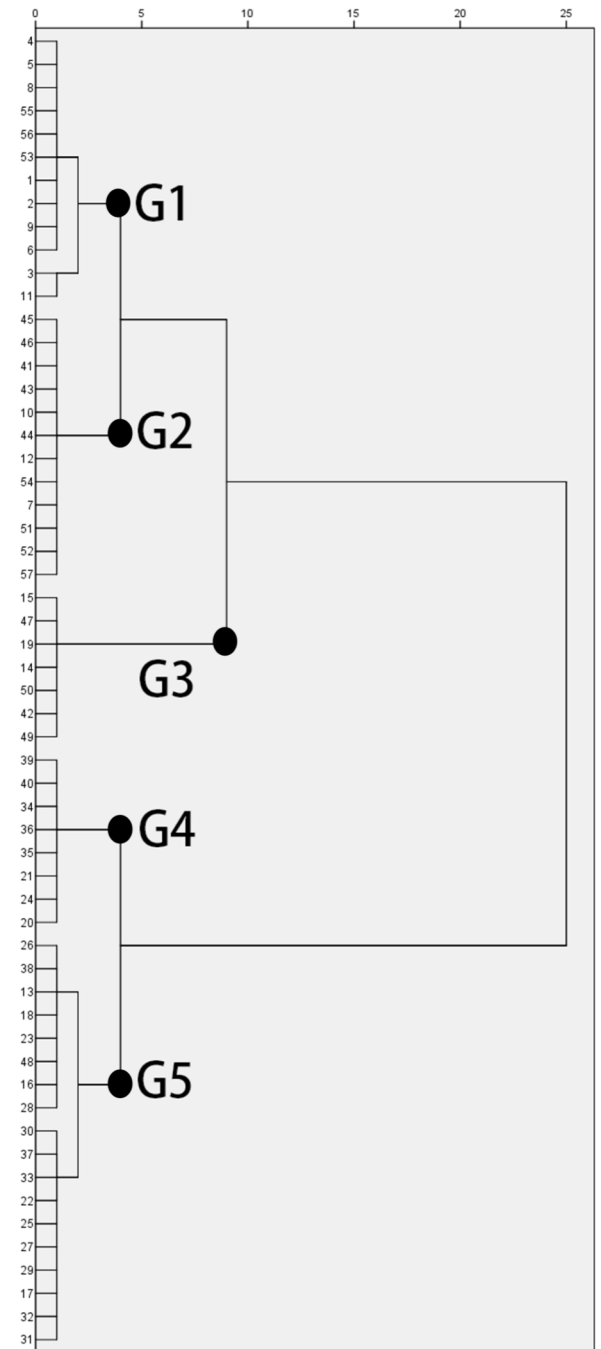


图 1 钝化效应聚类分析树状图

表 10 钝化效应聚类分析土壤主要性状

组别	pH	有效态 Cd/ (mg · kg ⁻¹)	全 Cd/ (mg · kg ⁻¹)	提取率/%	样品 个数	钝化 效应
G1	4.82 ± 0.10c	0.100 ± 0.011b	0.207 ± 0.023	48.4 ± 1.5b	10	较强
G2	5.01 ± 0.40c	0.094 ± 0.020b	0.222 ± 0.041	41.9 ± 2.7c	12	强
G3	4.69 ± 0.07c	0.113 ± 0.010a	0.213 ± 0.016	53.1 ± 2.0a	9	不显著
G4	5.78 ± 0.63b	0.067 ± 0.015c	0.201 ± 0.040	33.2 ± 1.9d	15	很强
G5	6.33 ± 0.85a	0.054 ± 0.008d	0.202 ± 0.036	26.9 ± 1.7e	11	极强

注:表中数据为平均值 ± 标准差;同列中不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。

表 11 钝化效应聚类分析分组

组别	技术措施
G1	示范区对照①、示范区对照⑥、木质炭 6.00 t/hm ² 、竹炭 6.00 t/hm ² 、过磷酸钙 3.00 t/hm ² 、硅钙镁钾 3.00 t/hm ² 、复合改良剂(腐殖质+石灰)3.00 t/hm ² 、麦秆炭 6.00 t/hm ² 、蚕粪 6.00 t/hm ² 、稻秆炭 6.00 t/hm ²
G2	示范区对照④、示范对照②、示范对照③、TRF①(对照)、稻壳炭 7.50 t/hm ² 、钙镁磷肥 3.00 t/hm ² 、硅肥 8.25 t/hm ² 、示范区钙镁磷肥①3.00 t/hm ² 、示范区钙镁磷肥②3.00 t/hm ² 、示范区钙镁磷肥③、示范区钙镁磷肥⑤3.00 t/hm ² 、示范区钙镁磷肥⑥3.00 t/hm ²
G3	海泡石 4.50 t/hm ² 、沸石 4.50 t/hm ² 、腐殖质 4.50 t/hm ² 、羟基磷灰 3.00 t/hm ² 、对照处理 CK、复合改良剂 2(腐殖质+硅钙镁钾)3.00 t/hm ² 、示范区对照②、示范区对照③、示范区对照⑤
G4	示范对照①、示范对照④、示范对照⑤、示范对照⑥、示范区石灰③3.00 t/hm ² 、示范区石灰④3.00 t/hm ² 、示范区石灰⑥3.00 t/hm ² 、TRF②(石灰 1.50 t/hm ²)、TRF③(石灰 3.00 t/hm ²)、TRF⑥(GSA-4 1.50 t/hm ²)、TRF⑦(GSA-4 3.00 t/hm ²)、示范区②(石灰 6.00 t/hm ²)、示范区③(石灰 6.00 t/hm ²)、石灰 3.00 t/hm ² 、示范区钙镁磷肥④3.00 t/hm ²
G5	示范区石灰①3.00 t/hm ² 、示范区石灰②3.00 t/hm ² 、示范区石灰⑤3.00 t/hm ² 、示范区①(石灰 6.00 t/hm ²)、示范区④(石灰 6.00 t/hm ²)、示范区⑤(石灰 6.00 t/hm ²)、示范区⑥(石灰 6.00 t/hm ²)、TRF④(石灰 6.00 t/hm ²)、TRF⑧(GSA-4 6.00 t/hm ²)、TRF⑤(石灰 9.00 t/hm ²)、TRF⑨(GSA-4 9.00 t/hm ²)

对比调查土壤主要性状的相关性矩阵见表 12。提取率与 pH 呈极显著负相关($P < 0.001$), 相关系数为 -0.75, 与有效态 Cd 呈显著正相关($P < 0.001$), 相关系数为 0.87; 有效态 Cd 与 pH 呈极显著负相关($P < 0.001$), 相关系数为 -0.81, 与全量 Cd 呈显著正相关($P < 0.001$), 相关系数为 0.61。

表 12 钝化效应聚类分析土壤主要性状相关性矩阵

项目	pH	有效态 Cd	全 Cd	提取率
pH	1	-0.81***	-0.50***	-0.75***
有效态 Cd		1	0.61***	0.87***
全 Cd			1	0.15
提取率				1

注: *** 表示 0.001 极显著相关($P < 0.001$); ** 表示 0.01 极显著相关($P < 0.01$); * 表示 0.05 显著相关($P < 0.05$)。

3 讨论

3.1 不同调理剂对稻田土壤 pH 和镉含量的影响

不同用量石灰石钝化试验结果表明, 3 个施用石灰石处理土壤 pH 显著高于不施用石灰石的对照处理, 而土壤 Cd 的提取率则显著小于对照($P < 0.05$), 其中施用石灰石 11.25 t/hm² 能使 Cd 提取率降低 21 个百分点。喻华等^[18] 研究表明, 连续施用石灰石处理的土壤 pH 随石灰石用量的增加而升高, 并可降低土壤镉的有效性。代表性矿物和生物质源调理剂试验结果显示, 施用硅藻土(8.25 t/hm²)、生物质炭(9.00 t/hm²) 可以显著降低土壤 Cd 提取率, 这与王建乐等^[19] 采用多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究结果相似。生物质炭灰分中可溶性盐、可溶性氧化物的溶解以及炭表面官能团的解离均能够提高土壤 pH^[20], 生物质炭对土壤 pH 的增加可以抑制重金属在土壤中的运移^[21]。推荐用量下不同调理剂的结果表明, 与 CK 相比, LM(3.00 t/hm²)、FC-MP(3.75 t/hm²)、BC(7.50 t/hm²) 处理的 pH 显著

提高, LM、FCMP、BC、HAP(3.75 t/hm²) 的 Cd 提取率显著降低。同时发现, LM 处理土壤 pH 显著高于其他 3 个钝化剂处理, 而 Cd 提取率则显著小于后三者, 这与曹胜等^[22] 通过酸碱度调节剂降低土壤镉有效性的研究结果相似; 赵莎莎等^[23] 也报道了施用石灰可显著提高土壤 pH 和降低土壤有效态 Cd 含量; 孙聪等^[24] 研究认为, 施用钙镁磷肥可通过磷酸根与 Cd 发生沉淀反应来降低土壤 Cd 的生物有效性。

3.2 稻田土壤镉提取率与 pH 的关系

本文对系列田间小区试验的土壤主要性状进行相关性分析得出, 稻田土壤镉提取率与 pH 呈显著负相关, 与有效态 Cd 含量呈显著正相关; 多点对照区与施用推荐用量调理剂示范区对比采样调查发现, 稻田土壤镉提取率与 pH 呈显著负相关, 与有效态 Cd 含量呈显著正相关。曹胜等^[22] 报道了 4 种酸碱度调节剂处理显著提高土壤 pH, 显著降低土壤中 Cd 的有效性。喻华等^[18] 及孙聪等^[24] 的研究表明, 施用调理剂能够使土壤 pH 增加, 并可以降低土壤镉有效性。碱性调理剂可通过提高土壤 pH, 降低土壤中镉的溶解性而起到钝化作用。

3.3 稻田土壤镉钝化技术措施的适宜性

赵莎莎等^[23] 研究表明, 单施石灰和生物炭以及复合施用均显著提高土壤 pH, 且单施石灰、单施生物炭、复合施用施用量分别在 7.5, 5.0, 3.0 t/hm² 土壤 pH 分别提升 2.24, 0.84, 1.32 个单位; 骆文轩等^[25] 研究表明, 低用量石灰处理(1 500 kg/hm²) 与高用量石灰处理(2 500 kg/hm²) 下土壤 pH 分别提高 1.35, 1.84 个单位, 高用量石灰处理的有效态 Cd 相比 CK 减少 26.54%, 比低用量石灰处理减少 23.63%。本文对比调查发现, 钝化技术措施降低稻田土壤镉提取率的效应存在很大的差异, 以土壤 pH、有效态 Cd 含量、全 Cd 含量、Cd 提取率为基础的多因子聚类分析

得出,示范的钝化技术措施的效应可分为极强、很强、强、较强、不显著 5 组,各组间土壤镉的提取率差异显著,聚类分析方法可用于钝化技术措施的分类评价。钝化效应最大的为石灰 6.00,9.00 t/hm² 和 GSA-4 6.00,9.00 t/hm²,可优先用于实际的钝化修复,同时应避免采用效应不显著的海泡石 4.50 t/hm²、沸石 4.50 t/hm²、腐殖质 4.50 t/hm²、羟基磷灰 3.00 t/hm² 等技术措施。

4 结论

系列田间小区试验得出,施用足够量的石灰石、石灰、钙镁磷肥、生物质炭等碱性调理剂不仅能显著提高稻田土壤的 pH(1.94%~45.92%),而且显著降低土壤镉的提取率(7.64%~58.46%),钝化作用显著;施用硅藻土和羟基磷灰石也能有效地降低稻田土壤镉的提取率(6.65%~10.20%)。多点对照区与施用推荐用量调理剂示范区成对采样调查发现,稻田土壤镉提取率与 pH 呈显著负相关,与有效态 Cd 含量呈显著正相关,说明碱性调理剂可通过提高土壤 pH,降低土壤中镉的溶解性而起到钝化作用。根据聚类分析不同调理剂对稻田土壤镉钝化效应的分类,钝化效应最大的为石灰 6.00,9.00 t/hm² 和 GSA-4 6.00,9.00 t/hm²,可优先用于实际的钝化修复,同时应避免采用效应不显著的海泡石 4.50 t/hm²、沸石 4.50 t/hm²、腐殖质 4.50 t/hm²、羟基磷灰 3.00 t/hm² 等技术措施。

参考文献:

- [1] 陈奕云,唐名阳,王淑桃,等.基于文献计量的中国农田土壤重金属污染评价[J].土壤通报,2016,47(1):219-225.
- [2] Su C, Jiang L Q, Zhang W J. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques[J].Environmental Skeptics and Critics,2014,3(2):24-38.
- [3] Li S, Islam E, Peng D L. Accumulation and localization of cadmium in moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) grown hydroponically[J].Acta Physiologiae Plantarum, 2015,37(3):1-7.
- [4] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J].Science of the Total Environment,2018, 642:690-700.
- [5] Li S, Chen J R, Ejazul I, et al. Cadmium-induced oxidative stress, response of antioxidants and detection of intracellular cadmium in organs of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) seedlings[J].Chemosphere, 2016, 153:107-114.
- [6] Li Y, Gou X, Wang G, et al. Heavy metal contamination and source in arid agricultural soil in central Gansu Province, China[J].Journal of Environmental Sciences, 2008,20(5):607-612.
- [7] Chen Z, Tang Y T, Yao A J, et al. Mitigation of Cd accumulation in paddy rice (*Oryza sativa* L.) by Fe fertilization[J].Environmental Pollution,2017,231:549-559.
- [8] Yu H, Wang J L, Fang W, et al. Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice[J].Science of the Total Environment,2006,370(2/3):302-309.
- [9] Xue D W, Jiang H, Deng X X, et al. Comparative proteomic analysis provides new insights into cadmium accumulation in rice grain under cadmium stress[J].Journal of Hazardous Materials,2014,280:269-278.
- [10] 赵其国,骆永明.论我国土壤保护宏观战略[J].中国科学院院刊,2015,30(4):452-458.
- [11] 宋伟,陈百明,刘琳.中国耕地土壤重金属污染概况[J].水土保持研究,2013,20(2):293-298.
- [12] Zhang X Y, Chen D M, Zhong T Y, et al. Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015,22(7):4932-4941.
- [13] 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):1-12.
- [14] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2524-2530.
- [15] Hao H T, Sun B, Zhao Z H. Effect of land use change from paddy to vegetable field on the residues of organochlorine pesticides in soils[J].Environmental Pollution,2008,156(3):1046-1052.
- [16] Wang R Y, Shafi M, Ma J W, et al. Effect of amendments on contaminated soil of multiple heavy metals and accumulation of heavy metals in plants[J].Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 28695-28704.
- [17] 刘杏梅,赵健,徐建明.污染农田土壤的重金属钝化技术研究:基于 web of science 数据库的计量分析[J].土壤学报,2021,58(2):445-455.
- [18] 喻华,罗婷,冯文强,等.石灰性物质连续培养及添加镁对土壤 pH 及镉有效性的影响[J].西南农业学报, 2017,30(1):169-175.
- [19] 王建乐,谢仕斌,涂国权,等.多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J].农业环境科学学报, 2019,38(2):325-332.
- [20] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic Ultisol by crop residue-derived biochars[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,2017,65:8111-8119.

- [14] 胡想全. 兰州北山国家级人工生态实验区建设的必要性和可行性[J]. 中国水利, 2013(6): 26-28.
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [16] Sabine G. N : P ratios in terrestrial plants: Variation and functional significance[J]. *New Phytologist*, 2004, 164(2): 243-266.
- [17] Peter B R, Jacek O. Global patterns of plant leaf N and P in relation to temperature and latitude[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2004, 101(30): 11001-11006.
- [18] 郑淑霞, 上官周平. 黄土高原地区植物叶片养分组成的空间分布格局[J]. *自然科学进展*, 2006, 16(8): 965-973.
- [19] 任书杰, 于贵瑞, 陶波, 等. 中国东部南北样带 654 种植物叶片氮和磷的化学计量学特征研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(12): 2665-2673.
- [20] 李慧, 王百田, 刘涛. 晋西黄土区不同森林树种及其林地土壤养分含量的变化[J]. *林业科学研究*, 2016, 29(4): 587-595.
- [21] 曾冬萍, 蒋利玲, 曾从盛, 等. 生态化学计量学特征及其应用研究进展[J]. *生态学报*, 2013, 33(18): 5484-5492.
- [22] 阎恩荣, 王希华, 郭明, 等. 浙江天童常绿阔叶林、常绿针叶林与落叶阔叶林的 C : N : P 化学计量特征[J]. *植物生态学报*, 2010, 34(1): 48-57.
- [23] 封焕英, 杜满义, 辛学兵, 等. 华北石质山地侧柏人工林 C、N、P 生态化学计量特征的季节变化[J]. *生态学报*, 2019, 39(5): 1572-1582.
- [24] Reich P B, Oleksyn J. Global patterns of plant leaf N and P in relation to T temperature and latitude[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2004, 101(30): 11001-11006.
- [25] Aerts R, Chapin F. The mineral nutrition of wild plants revisited: A re-evaluation of processes and patterns[J]. *Advances in Ecological Research*, 2000, 30: 1-67.
- [26] 王维奇, 徐玲琳, 曾从盛, 等. 河口湿地植物活体—枯落物—土壤的碳氮磷生态化学计量特征[J]. *生态学报*, 2011, 31(23): 134-139.
- [27] Jobbagy E E G, Jackson R B. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation[J]. *Ecological Applications*, 2000, 10(2): 423-436.
- [28] 吕文强, 唐金刚, 罗时琴, 等. 4 种植被恢复模式对贵州石漠化地区表层土壤有机碳氮的影响研究[J]. *林业资源管理*, 2016(5): 47-52, 70.
- [29] 李明军, 喻理飞, 杜明凤, 等. 不同林龄杉木人工林植物—凋落叶—土壤 C、N、P 化学计量特征及互作关系[J]. *生态学报*, 2018, 38(21): 7772-7781.
- [30] 吴昊, 邹梦茹, 王思芊, 等. 秦岭松栎林土壤生态化学计量特征及其对海拔梯度的响应[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(12): 2323-2331.
- [31] 朱秋莲. 黄土丘陵区不同植被带立地条件对植物—枯落物—土壤生态化学计量特征的影响[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.
- [32] Chapin S F, Matson P, Mooney H A. *Principles of terrestrial ecosystem ecology*[M]. New York: Springer Verlag, 2002.
- [33] 敖伊敏. 不同围封年限下典型草原土壤生态化学计量特征研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2012.
- [34] 郭冬艳. 退化草地的生态化学计量学研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [35] 俞月凤, 彭晚霞, 宋同清, 等. 喀斯特峰丛洼地不同森林类型植物和土壤 C、N、P 化学计量特征[J]. *应用生态学报*, 2014, 25(4): 947-954.

(上接第 340 页)

- [21] Rees F, Simonnot M O, Morel J L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1): 149-161.
- [22] 曹胜, 周卫军, 罗思颖, 等. 酸碱度调节剂对稻田土壤中有效态镉的影响研究[J]. *中国农学通报*, 2017, 33(30): 97-102.
- [23] 赵莎莎, 肖广全, 陈玉成, 等. 不同施用量石灰和生物炭对稻田镉污染钝化的延续效应[J]. *水土保持学报*, 2021, 35(1): 334-340.
- [24] 孙聪, 陈世宝, 宋文恩, 等. 不同品种水稻对土壤中镉的富集特征及敏感性分布(SSD)[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(12): 2384-2394.
- [25] 骆文轩, 宋肖琴, 陈国安, 等. 田间施用石灰和有机肥对水稻吸收镉的影响[J]. *水土保持学报*, 2020, 34(3): 232-237.