

李婕, 何华勇, 魏世强. 紫色土关键组分对镉生物有效性的调控效应[J]. 土壤学报, 2026,

LI Jie, HE Huayong, WEI Shiqiang. Regulatory Effects of Key Components of Purple Soil on the Bioavailability of Cadmium[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

紫色土关键组分对镉生物有效性的调控效应*

李婕, 何华勇, 魏世强[†]

(西南大学资源环境学院, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 土壤组分是决定其性质和重金属行为的物质基础, 但其作用效应与影响机制尚不清楚。采用选择性去除法和外源添加法, 通过吸附-解吸试验、连续形态分级及盆栽生物试验, 探讨了紫色土有机质核心组分腐殖酸(胡敏酸 HA, 富里酸 FA)、铁氧化物和锰氧化物对紫色土 Cd 吸附性能、赋存形态及生物有效性的影响。结果表明, 紫色土各组分对土壤性质的影响存在明显差异: 去除土壤有机质(ROM)和铁氧化物(RFe)均提高了土壤 pH、比表面积(SSA), 而去除锰氧化物(RMn)的作用则相反; 各组分去除均降低了土壤阳离子交换量(CEC)、电荷数量(SCN)和密度(σ_0), 以 RFe 和 RMn 的影响最大; 外源组分添加对土壤性质的影响明显弱于组分去除, 仅添加含有机质组分(AHA 和 AFA)处理可提高土壤 pH 和 CEC, 但使 SSA 显著降低, 而添加锰氧化物(AMn)明显增加 SSA。土壤组分和性质的改变制约 Cd 的环境行为: ROM 和 RFe 显著提升了土壤 Cd 的吸附容量和强度, 而 RMn 影响不显著; 组分添加处理中仅有 AHA 和 AMn 可提升土壤对 Cd 的吸附能力。紫色土 Cd 的有效性(Avail-Cd)受其赋存形态制约而与吸附能力无显著关联, 土壤各形态 Cd 中仅有交换态 Cd(EX-Cd)对 Avail-Cd 为正向贡献, 碳酸盐结合态(CA-Cd)、有机结合态(OM-Cd)、铁锰结合态(FeMn-Cd)等其他形态 Cd 均为负向贡献, ROM 和 RFe 及 AHA 通过促进 EX-Cd 向其他转化, 从而使得土壤 Avail-Cd 降幅达 39.30%~96.80%, 而 RMn、RFe-Mn 和 AFA 处理则相反, 使 Avail-Cd 显著增加 2.38 倍~2.91 倍。盆栽生物试验进一步证实小白菜 Cd 累积主要受 Cd 有效性的制约, 土壤组分改变通过影响 pH、CEC、OM、SSA 和 Cd 形态分配而调控 Cd 的生物有效性。研究结果初步阐释了紫色土关键组分对 Cd 生物活性的调控效应与机制, 为土壤 Cd 污染修复治理提供了理论依据。

关键词: 吸附; 镉; 有效性; 有机质; 铁锰氧化物

中图分类号: X53

文献标志码: A

Regulatory Effects of Key Components of Purple Soil on the Bioavailability of Cadmium

LI Jie, HE Huayong, WEI Shiqiang[†]

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400715, China)

Abstract: **【Objective】** Soil components serve as the material basis determining soil properties and heavy metal behaviors. However, the effects and mechanisms of different soil components on cadmium (Cd) adsorption performance, speciation, and bioavailability in purple soil remains elusive. **【Methods】** This study employed selective removal and exogenous addition methods, combined with adsorption-desorption experiments, sequential chemical extraction, and pot bioassays, to investigate

*国家自然科学基金项目(42177012/D0701)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.42177012/D0701)

[†]通讯作者 Corresponding author, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

作者简介: 李婕(1999—), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生。研究方向: 土壤重金属污染修复, E-mail: 1747188821@qq.com

收稿日期: 2025-06-12; 收到修改稿日期: 2025-12-30; 网络首发日期(www.cnki.net):

the effects of core components of OM (humic acid, HA and fulvic acid, FA), iron oxides, and manganese oxides on Cd adsorption performance, speciation, and bioavailability in purple soil. 【Results】 The results showed that there were significant differences in the effects of the various components of purple soil on soil properties: the removal of organic matter (ROM) and iron oxides (RFe) significantly increased soil pH and specific surface area (SSA), while the removal of manganese oxides (RMn) had the opposite effect; the removal of each component significantly reduced soil cation exchange capacity (CEC), charge quantity (SCN), and density (σ_0), with the effects of RFe and RMn being the greatest; the addition of exogenous components had a significantly weaker effect on soil properties than component removal, and only the addition of organic matter-containing components (AHA and AFA) could increase soil pH and CEC, but significantly reduce SSA; the addition of manganese oxides (AMn) significantly increased SSA. The changes in soil components and properties regulated the environmental behaviors of Cd: ROM and RFe significantly enhanced the adsorption capacity and strength of soil Cd, while RMn had no significant effect; in the component addition treatments, only AHA and AMn could enhance the Cd adsorption capacity by soils. The availability of Cd (Avail-Cd) in purple soil was constrained by its occurrence form and had no significant correlation with adsorption capacity; among the various forms of Cd in the soil, only exchangeable Cd (EX-Cd) positively contributed to Avail-Cd, while carbonate-bound (CA-Cd), organic-bound (OM-Cd), and iron-manganese-bound (FeMn-Cd) all showed negative contributions. ROM and RFe, as well as AHA, promoted the transformation of EX-Cd to above less labile forms, thereby reducing soil Avail-Cd contents by 39.30% to 96.80%; while RMn, RFe-Mn, and AFA treatments acted the opposite, significantly increasing Avail-Cd contents by 2.38 times to 2.91 times. 【Conclusion】 The pot experiment confirmed that the accumulation of Cd in pakchoi (*Brassica chinensis* L.) is mainly regulated by the availability of soil Cd. Changes in soil components altered the biological availability of Cd mainly by adjusting soil pH, CEC, OM, SSA and thereby the distribution of Cd forms in soils. This study clarifies the regulatory effects and mechanisms of soil key components on Cd bioactivity, providing a theoretical bases for soil pollution remediation and management.

Key words: Adsorption; Cadmium; Availability; Organic matter; Iron and manganese oxides

随着工农业生产的快速发展,我国的土壤污染问题日趋严重,污染物以重金属为主,其中以镉(Cd)污染问题尤为突出,对粮食安全构成了严峻威胁^[1]。土壤环境中的Cd主要来源于火山喷发、大气沉降、岩石风化等自然因素和工农业生产所排放的“三废”、农药、化肥、矿石开采等人为因素^[2]。Cd具有很高的生物毒性,且流动性强,容易被植物吸收累积,进而通过食物链危害人类健康^[3]。低浓度的镉可通过锌和钙的转运蛋白进入人体神经系统,造成不可逆的伤害,同时,Cd还具有致癌性^[4-6]。Cd污染土壤的修复治理已成为我国粮食安全面临的紧迫任务^[7-9]。

土壤组成复杂,包括铝硅酸盐类黏土矿物、铁锰氧化物和有机质等多种组分,它们通过各种复杂机制相互作用,共同决定了土壤的理化性质和重金属的土壤环境行为。其中,以土壤有机质和铁锰氧化物与重金属形态活性关系最为密切,且受耕作管理等人为活动影响更大。有机质主要由胡敏酸(HA)和富里酸(FA)等腐殖酸类组分构成,表面带有羧基、羟基、羰基和甲氧基等多种官能团^[10],可通过物理吸附、离子交换、络合、螯合以及氧化还原等机制直接影响镉的吸附固定和迁移转化^[11-12]。有研究表明,添加腐殖酸可改变土壤pH,提高土壤有机质、氮、磷、钾含量,使酸溶性Cd转向稳定化,降低Cd的溶解度、生物有效性及迁移率^[13]。

土壤中的无机氧化物,如氧化铁和氧化锰,由于其颗粒小,比表面积大,带有大量羟基及水合羟基,因此,成为土壤固相胶体中较活跃的部分,对土壤中的痕量重金属有着巨大的吸附容量。当土壤pH>7.0时,Cd与铁氧化物表面的吸附解吸过程是控制Cd在土壤中迁移的主要因素^[14]。在土壤中,有机质和铁锰氧化物两种组分并非独立地影响重金属的环境行为,而其相互作用是重金属迁移与转化的主要影响机制,主要体现在三个方面:一是有机质与铁锰氧化物形成复合物,加强了对Cd的吸附能力^[15-17];二是两者相互作用后土壤表面电位降低、负电荷得以暴露,可增强对Cd的静电吸引力^[18];三是有机质可作为电子穿梭体,加速铁氧化物的还原和溶解,促进Cd的释放,随后再被有机质和次生矿物重新吸附^[19]。

紫色土是西南地区广泛分布的主要农业土壤，富含铁锰氧化物，矿质养分丰富，但有机质含量相对较低，紫色土区也是我国土壤酸化危害严重区和典型的重金属地质高背景区^[20]。土壤酸化除能直接通过取代盐基离子、溶解碳酸盐结合态重金属^[21]，从而活化土壤重金属外，还可通过促进土壤原生矿物溶解、铁锰氧化物的活化，进而改变土壤对重金属的固持性能^[21]。因此，对于重金属高背景与酸化危害叠加区，土壤组分相互作用及其对重金属土壤环境行为的影响机制更为复杂，但迄今对于紫色土主要活性组分及其相互作用对 Cd 环境行为的调控效应与机理尚缺乏深入的认识^[22]。为此，本研究以西南地区广泛分布且易于酸化的中性紫色土为对象，采用土壤组分选择性去除法和外源添加培养法，制备差异性组分土壤样品，进而通过 Cd 吸附-解吸试验、室内培养-形态分级试验和盆栽生物试验，探讨土壤有机质主要活性组分 HA、FA 和铁锰氧化物及其相互作用对紫色土 Cd 吸持性能、形态转化和生物有效性的影响，分析各组分及其相互作用对上述过程的贡献，揭示土壤关键组分对 Cd 生物有效性的调控效应与机理，为紫色土质量调控及 Cd 污染修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为中性紫色土，采自重庆市北碚区（29° 49' 9" N，106° 24' 42" E），采样点海拔高度为 233 m。采集 0~20 cm 的土壤表层混合样，去除砾石、植物残渣等杂质，于温室大棚内自然风干后研磨，过 2 mm 筛备用。其基础化学性质详见表 1。对照国家《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018），该土壤 Cd 含量低于标准风险筛选值，与重庆市土壤 Cd 污染情况相符。铁锰氧化物含量分析表明，游离态是其主要存在形式，其次为无定形态，络合态占比较低。同时，紫色土中游离态铁氧化物以针铁矿和赤铁矿为主，锰氧化物则以二氧化锰为主要成分。供试土壤中，游离铁氧化物含量为 12 098 mg·kg⁻¹，游离锰氧化物含量为 637 mg·kg⁻¹，络合铁氧化物含量为 75.5 mg·kg⁻¹，络合锰氧化物含量为 45.1 mg·kg⁻¹，无定形铁氧化物含量为 610 mg·kg⁻¹，无定形锰氧化物含量为 588 mg·kg⁻¹。

HA 购买自济宁三石生物科技有限公司，来源于风化煤提取产物，呈黑亮色粉状，纯度为 60%，pH 为 8.5；FA 购买自武汉吉业升化工有限公司，由植物残体经生物、化学工艺处理后提取，呈棕黄色，纯度为 90%，pH 为 6.3；针铁矿为化学纯试剂，购买自武汉拉那白生物科技有限公司，纯度为 99.0%；化学纯二氧化锰购买自上海泰坦科技股份有限公司，纯度为 99.9%。

表 1 供试土壤化学性质

Table 1 Chemical properties of soil tested

土壤类型 Soil type	pH	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	OM /(g·kg ⁻¹)	AP /(mg·kg ⁻¹)	AK /(mg·kg ⁻¹)	ALN /(mg·kg ⁻¹)	AVCd /(mg·kg ⁻¹)	TCd /(mg·kg ⁻¹)
紫色土 ^①	6.8	23.0	23.8	0.70	218.0	90.6	0.086	0.11

注：CEC，阳离子交换量；OM，有机质；AP，有效磷；AK，速效钾；ALN，碱解氮；AVCd，有效态 Cd；TCd，总 Cd。

Note: CEC, Cation exchange capacity; OM, Organic matter; AP, Available phosphorus; AK, Available potassium; ALN, Alkaline hydrolyzable nitrogen; AVCd, Avail-Cd; TCd, Total Cd. ①Purple soil.

1.2 试验设计与方法

1.2.1 不同组分处理土壤样品的制备 土壤组分去除: 土壤组分选择性去除法是解析特定组分对土壤性质影响的常用方法，本研究按照文献^[22]推荐方法，选择性地去除土壤有机质（OM）、锰氧化物、铁氧化物等单一或多种组分。去除有机质^[22]：采用体积比为 7%NaClO，土液质量比为 1: 5，80 °C 水浴加热 1 h，离心，重复以上步骤三次，用相同体积的去离子水洗涤三次；去除锰氧化物^[22]：采用 0.1 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl，土液质量比为 1: 10，振荡 1 h 后离心，重复以上步骤三次；去除游离铁氧化物^[22]：采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法（简称 DCB 法），称取土样 15 g，置于 2 000

mL 大烧杯中, 加入 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠 300 mL, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠 75 mL, 水浴加热至 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 用骨勺加固体连二亚硫酸钠 7.5 g 并不断搅拌, 维持 20 min 后停止加热, 倒掉上清液, 重复三次; 去除铁锰氧化物^[22]; 按上述步骤, 先采用 DCB 法去除游离铁氧化物, 用去离子水洗涤三次, 再采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 去除锰氧化物, 用去离子水洗涤三次; 去除有机质、锰氧化物^[22]; 按上述步骤, 先去除有机质, 再去除锰氧化物, 分次去除完成后, 均用去离子水洗涤 3 次。去除任一组分后, 均采用去离子水洗涤土壤样品三次, 以尽量消除化学试剂自身的影响。以 R (Removal) 表示去除土壤特定组分, 如去除土壤有机质表示为 ROM, 而同时去除铁锰氧化物则表示为 RFe-Mn。同时设置未调节组分的对照组 (CK), 具体处理如表 2 所示。

土壤样品经三次重复处理后的检测结果表明, 有机质、游离铁氧化物、锰氧化物的剩余含量分别为 $3.57 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1\ 996 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $336 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其平均去除率分别为 85.0%、83.5%和 73.5%; 组分去除过程中活性组分通常先被去除, 难去除组分为矿物结合态等非活性组分, 因此, 尽管各组分并未完全去除, 特别是锰氧化物去除率较低, 但去除处理仍然能反映相应组分对土壤性质影响的贡献。

土壤组分的外源添加: 组分去除可解析不同组分在调控土壤性质和重金属环境行为中的作用, 但外源组分添加是否能发挥内源对应组分相似效能尚不明确。为此, 本研究设置外源组分添加处理, 从去除与添加两个维度, 探讨前述各组分对 Cd 土壤环境行为的影响。由于土壤有机质的含量和主要活性成分因土壤类型不同而异, 外源添加组分难以保持和实际土壤完全一致, 因此, 本研究按照土壤质量 1% ($10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的比例分别添加胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA); 供试紫色土中铁氧化物主要为针铁矿和赤铁矿, 其中, 针铁矿受人为和环境条件影响更大, 因此选择其作为铁氧化物代表, 同样按土壤质量 1%比例添加 (以 Fe 元素计); 紫色土中锰氧化物主要存在形式为二氧化锰, 其活性高, 含量较铁氧化物低, 以其作为锰氧化物的代表, 按照土壤质量 0.1%的比例添加 (以 Mn 元素计)。为考察不同组分之间的相互作用, 与组分去除类似地, 设置了单一组分添加和多组分同时添加处理, 以 A (Addition) 代表添加特定组分, 具体处理组如表 2 所示。按照处理设计, 各组分添加后与土壤充分混匀, 调节含水率为 $200 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 充分混匀, 于 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 30 d 后, 将土壤样品风干, 然后进一步混匀并过 2 mm 标准筛, 制备成不同组分添加处理的土样, 以备后续室内培养和盆栽试验之用。

表 2 不同处理组及其对应编码

Table 2 Different processing groups and their corresponding codes

处理类型 Treatment type	添加/去除物质与添加量及编码 Add/remove substances and add amount and treatment code
单一添加 Single addition	$10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ HA (AHA); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FA(AFA); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 针铁矿 (AFe); $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MnO ₂ (AMn)
混合添加 Mixed additions	$10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ HA+ $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MnO ₂ (AHA-Mn); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ HA+ $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 针铁矿 (AHA-Fe) $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FA+ $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MnO ₂ (AFA-Mn); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FA+ $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 针铁矿 (AFA-Fe); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 针铁矿+ $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MnO ₂ (AFe-Mn); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ HA+ $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Fe+ $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Mn (AHA-Fe-Mn); $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FA+ $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Fe+ $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Mn (AFA-Fe-Mn)
去除处理 Removal treatments	去除有机质 (ROM); 去除铁氧化物 (RFe); 去除锰氧化物 (RMn); 去除铁、锰氧化物 (RFe-Mn); 去除有机质和锰氧化物 (ROM-Mn)

1.2.2 不同组分处理土壤样品对 Cd 的吸附性能 等温吸附试验: 称取上述不同土壤组分处理样品各 1.000 g 于 50 mL 塑料离心管中, 以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液作为支持电解质, 按土水质量比 1: 20 加入不同浓度的 CdCl_2 溶液(0、10、20、50、80、100、150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 再用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 将体系 pH 调至 4.0, 将样品置于恒温摇床中, 在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下以 $220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h, 随后于 $4\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液测定 Cd 浓度, 通过比较吸附前后上清液中 Cd 的浓度变化计算吸附量, 每个处理重复 3 次。

解吸试验: 完成吸附试验后, 选取初始 Cd 浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的土壤样品进行解吸实验, 倒去吸附平衡后的上清液, 加入 10 mL 去离子水轻轻洗净土壤表层, 随后加入 20 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液作为解吸剂, 在相同条件下振荡 24 h, $4\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min。测定上清液中 Cd 浓度, 计算 Cd 解吸量。

吸附动力学：称取上述不同处理土壤样品各 1.000 g 于 50 mL 塑料离心管中，以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液作为支持电解质，按土水质量比 1: 20 加入 CdCl_2 溶液，固定 Cd 溶液浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在摇床中以转速 $220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温 25°C 振荡，在不同时间段(0、1、5、10、15、30、60、120、360 min)进行取样，并测定该溶液中 Cd 浓度，计算平衡吸附量，每组试验设 3 个平行，采用准二级动力学方程对数据进行拟合。

1.2.3 不同组分处理土壤中 Cd 形态转化与有效性变化 采用室内培养试验法，探讨外源 Cd 在不同组分处理土壤中的形态转化与有效性变化。称取前述样品各 100.00 g，盛入 500 mL 塑料烧杯中，向其中加入 CdCl_2 溶液，参照 GB 15618—2018 风险筛选值和管制值，设置土壤外源 Cd 添加量为 $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，充分混匀后，保持土壤含水量为 $200 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在避光条件下培养 60 d，至 Cd 在土壤中的转化趋于平衡^[23]。期间在培养 1、7、15、30、45、60 d 进行取样，采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液浸提法^[24]测定其有效态 Cd 含量变化动态；最终平衡土样（培养 60 d 后）测定其 Cd 赋存形态、pH、CEC 及土壤电化学参数，其中 Cd 的形态分级采用 Tissier 连续提取法进行测定，将土壤样品中的 Cd 分为可交换态 (EX-Cd)、碳酸盐结合态 (CA-Cd)、铁锰氧化物结合态 (FeMn-Cd)、有机结合态 (OM-Cd) 和残渣态 (RE-Cd) 五种形态^[25]。所有土壤培养处理均设置 3 个平行。

1.2.4 盆栽生物试验 盆栽生物试验中，考虑土壤组分去除的困难性，仅设置外源添加土壤组分处理，包括未改变土壤组分对照处理 (CK)，单一组分添加组 (AHA, AFA, AFe, AMn) 和多组分混合添加组 (AHA-Fe, AHA-Mn, AFA-Fe, AFA-Mn, AFe-Mn, AHA-Fe-Mn, AFA-Fe-Mn)，所有处理均按前述方法添加 $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的外源 Cd 并老化 60 d，同时设置未加 Cd 的原土对照 (YT)，共计 13 个处理，各处理均重复三次。供试作物为小白菜 (*Brassica campestris* L.)，品种为重庆市绿海蔬菜研究所选育的“长江五号”快菜品种，种子购自重庆市北碚区歇马街道。盆栽土壤每盆装土 1.0 kg，并按照 150-120-180 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 N: P_2O_5 : K_2O 比例施入底肥，底肥分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 的形式施入。保持土壤含水率为田间持水量的 60%，于温室大棚内陈化一周后，播种蔬菜种子，待出苗后间苗，保留每盆 5 株生长一致的幼苗，幼苗生长期间采用称重法每周调节土壤水分一次，培养 45 d 后分地上部和地下部收获小白菜，用去离子水洗净，滤纸擦干表面水分，于 105°C 杀青 0.5 h，再在 75°C 条件下烘干 10 h 至恒重。测定小白菜鲜物质质量和植株地上部、地下部 Cd 累积量。

1.3 土壤分析测定方法

土壤 pH、有机质、CEC、氮、磷、钾等基本性质以及化学参数的测定参照鲍士旦《土壤农化分析》(第 3 版)^[26]，其中 pH 采用 pH 计测定；土壤有机质采用重铬酸钾—外加热法测定；CEC 采用中性乙酸铵交换法；土壤中游离铁锰氧化物的测定方法为 DCB 提取法^[26]，无定形和络合态铁锰氧化物的测定方法分别为草酸铵提取法和焦磷酸钠提取法^[26]。

不同组分处理土壤样品的电化学性质参数采用 Li 等^[27]提出的表面性质联合分析法测定，包括土壤表面电位 (φ_0)、表面电荷密度 (σ_0)、表面电场强度 (E_0)、比表面积 (SSA) 和表面电荷数量 (SCN) 5 个指标，其计算公式与 Li 等^[27]提出的一致。

小白菜中 Cd 含量的测定采用硝酸-高氯酸湿式消解法^[28]，称取 0.300 g 植物样品，加入 3 mL 硝酸及 1 mL 高氯酸进行消解，定容至 25 mL 并过滤，滤液于 4°C 条件下保存备用。

吸附-解吸试验中的 Cd 提取液采用火焰原子吸收分光光度法 (TAS-900, 北京普析) 测定；土壤培养试验中的有效态 Cd、Cd 形态提取液以及小白菜中 Cd 消解液均采用石墨炉原子吸收光谱仪 (岛津 6880, 日本) 测定。

1.4 数据处理

不同土壤组分处理对 Cd 的等温吸附和吸附动力学分别采用朗缪尔 (Langmuir) 等温吸附方程和准二级动力学方程进行拟合。

Langmuir 模型用于描述单层吸附，用以下公式表示：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附平衡时重金属的浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡溶液中重金属的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_m 为土壤对重金属的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_L 为常量, $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

准二级动力学用于描述土壤对 Cd 的化学吸附过程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2)$$

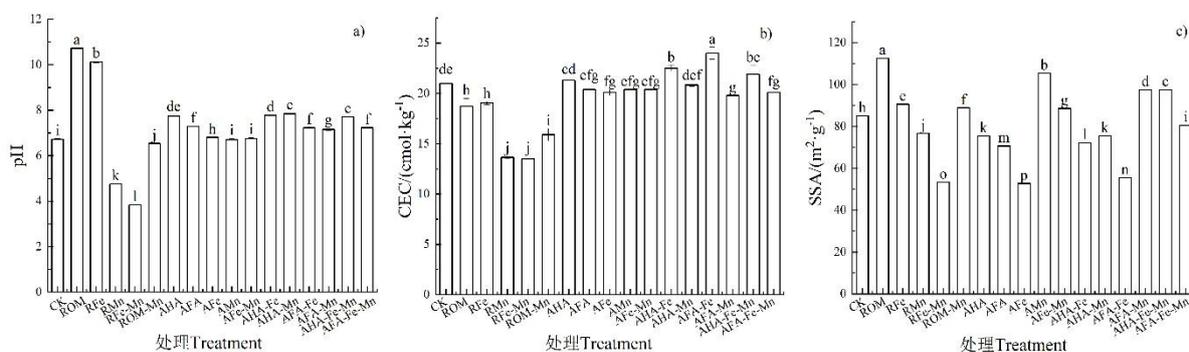
式中, k_2 为模型的速率常数; q_t 为土壤在 t 时刻对 Cd 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; t 为吸附时间, min 。

本研究中, 数据处理与统计分析分别采用 Excel 2022 与 SPSS 21.0 软件进行。采用单因素方差分析 (ANOVA) 结合邓肯 (Duncan) 多重比较法分析各处理间的差异 ($P < 0.05$), 相关图表使用 Origin 2021 软件绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同组分处理对土壤性质的影响

去除或添加土壤组分显著影响土壤性质, 其中, 土壤 pH、CEC 及电学性质等与重金属土壤环境行为关系密切。由图 1a 可见, 与未改变组分的 CK 相较, 组分去除组中, ROM、RFe 处理使土壤 pH 分别显著提高了 4.0、3.4 个单位, 而 RMn 则使土壤 pH 显著降低了 2.0 个单位, 铁和锰氧化物同时去除 (RFe-Mn) 使 pH 进一步降低, 但 ROM-Mn 处理土壤 pH 与对照无显著差异。组分添加组中, 所有添加了有机组分 HA 或 FA 的处理均明显提升了土壤 pH, 而 AFe 和 AMn 处理对土壤 pH 影响并不显著。无论添加或去除土壤有机质均导致 pH 升高, 这可能与有机质添加和去除过程对土壤 pH 的影响机制差异有关: ROM 可能减少有机质分解释放 CO_2 和有机酸, 促进了钙镁等盐基离子释放, 同时均可降低酸缓冲能力, 从而导致 pH 升高; 而外源添加的 HA 和 FA 作为大分子有机质, 可提高土壤的酸缓冲能力, 进入土壤体系后的质子化反应可消耗溶液中的 H^+ , 因此短期内直接导致 pH 上升。锰氧化物的去除会显著促进紫色土酸化, 这种影响难以通过外源添加这些氧化物而抵消, 表明土壤有机质和铁锰氧化物在调控土壤 pH 中发挥重要作用。由图 1b 可知, 去除土壤有机质或 Fe、Mn 氧化物单一及复合组分, 均显著降低了土壤 CEC, 以 RFe 和 RMn 氧化物影响最大, RMn 和 RFe-Mn 处理 CEC 分别较 CK 降低了 35% 和 35.7%。显然, 这与有机质及 Fe、Mn 氧化物本身较高的阳离子代换能力有关。但组分添加组中, 仅有有机、无机混合组分添加处理 CEC 增加明显, AHA-Fe、AFA-Fe 和 AHA-Fe-Mn 较对照 CEC 分别增加 7.14%、14.3% 和 4.3%, 其他单一组分添加处理较 CK 变化不显著。上述结果意味着土壤内源组分与外源添加组分在制约土壤性质中的作用并不完全一致。显然, 本底土壤组分构成是土壤长期发育及耕作管理的结果, 而外源添加对土壤性质的影响则具有滞后性。



注: CK 为对照组, 其余各处理符号的含义请见表 2; 不同小写字母表示同一因素不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note:

CK was the control group, for the meanings of the remaining treatment codes, please refer to Table 2; Different lowercase letters indicate significant statistical differences among different treatments of the same factor ($P < 0.05$). The same below.

图 1 去除或添加不同土壤组分对土壤 pH (a)、阳离子交换量 (CEC, b) 和比表面积 (SSA, c) 的影响

Fig. 1 Effects of removing or adding different soil components on soil pH (a), cation exchange capacity (CEC, b), and specific surface areas (SSA, c)

土壤比表面积 (SSA) 和电化学性质也是影响重金属吸附固定与形态转化的重要土壤性质因子。试验结果 (图 1c, 图 2) 表明, 去除土壤组分中, ROM、RFe 处理使土壤 SSA 较 CK 分别提高了 32.24%、6.46%, RMn 或 RFe-Mn 处理会导致 SSA 显著降低 9.86%、37.24%; 而 AHA、AFA 和 AFe 会导致土壤 SSA 分别减少 11.44%、16.90% 和 38.0%, AMn 却能使 SSA 大幅增加 23.81%。这是由于土壤有机质和铁氧化物是土壤颗粒的重要胶结物质, 去除这些组分使土壤颗粒分散, SSA 增加, 而添加作用则相反; 锰氧化物本身比表面积巨大, 去除或添加锰氧化物均会显著影响土壤比表面积。

对土壤电化学性质 (图 2) 而言, 不同处理对土壤表面电位 (φ_0) 影响较小, 变化范围在 -0.08~-0.10V; 但对表面电荷密度 (σ_0)、电场强度 (E_0) 和电荷数量 (SCN) 影响较显著, 其中 σ_0 和 E_0 的变化趋势高度一致, 且二者均与土壤 SSA 呈显著负相关关系 ($R_1^2=0.9088$, $R_2^2=0.9156$)。去除土壤组分将导致 SCN 减少 4.43%~19.0%, 其中除 RFe-Mn 外, 均会导致 σ_0 、 E_0 下降 9.42%~31.54%, RFe-Mn 处理的 σ_0 却大大提升, 这与其比表面积小有关。在添加处理中, AFe、AFA-Fe 对 σ_0 及 E_0 提升作用最为显著, 其次是 HA、FA, 锰氧化物的添加使 σ_0 、 E_0 分别降低 27.0%、27.2%, 且组分的混合添加会由于二者的相互作用而产生不同影响。综上, 这些变化势必会对包括 Cd 在内的重金属的土壤环境行为产生深刻影响。

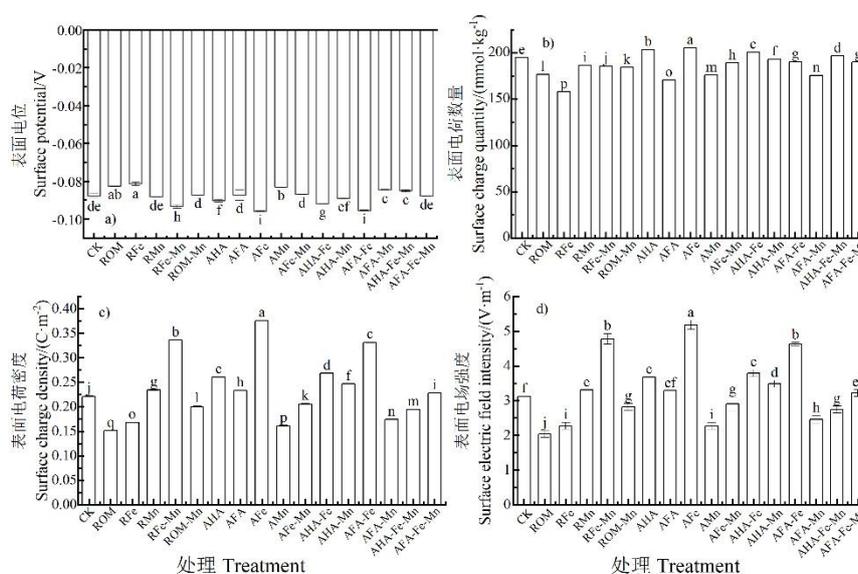


图 2 去除或添加不同组分处理土壤的电化学参数

Fig. 2 Electrochemical parameters of soil treated by removing or adding different components

2.2 不同土壤组分处理对 Cd 吸附行为的影响

2.2.1 不同土壤组分处理 Cd 的等温吸附-解吸特征 不同土壤组分处理 Cd 的等温吸附特征有很大差异 (图 3), 除 ROM 和 RFe 两组处理外, 各处理对土壤 Cd 的吸附量均呈现随着初始 Cd 溶液浓度先急剧上升而后趋于稳定并达到平衡的规律, 这与相关研究结果^[19,29]一致。

采用 Langmuir 方程对吸附数据进行拟合, 决定系数 R^2 均在 85% 以上, 如表 3 所示。ROM、RFe 显著提升了土壤 Cd 的吸附量, 分别较 CK 显著增加了 142% 和 60.0%, RMn 处理 Cd 吸附量变化不显著。但同时去除土壤铁锰氧化物 (RFe-Mn) 反而导致 Cd 吸附量减少 38.0%。与组分去除不同, AFe 和 AMn 或 AFe-Mn 并未明显影响土壤对 Cd 的吸附能力, 吸附量与 CK 差异不显著, 而添

加了 HA、FA 组分的处理组较 CK 增幅在 7.90%~17.7%之间, 且 AHA-Mn 处理较单一 AHA 处理 Cd 吸附量增加, 表明外源组分添加处理中, 仅有土壤有机质组分或锰氧化物可提升土壤对 Cd 的吸附能力。与组分去除处理相比, 组分添加处理的影响远低于组分去除, 反映出土壤内源组分对其重金属吸附性能的强烈影响, 外源组分的添加难以弥补内源组分损失的影响。

解吸率可反映土壤对 Cd 的吸附牢固程度: ROM、RFe 和 RMn 处理 Cd 解吸率分别较 CK 降低了 50.0%、57.6%和 10%, 表明这些组分的去除, 不仅增加了土壤对 Cd 的吸附容量, 而且提高了其吸附强度, 尤以有机质和铁氧化物的作用更为明显。有趣的是组分同时去除未表现叠加效应, 相反 RFe-Mn 不仅降低了土壤 Cd 的吸附容量, 同时还降低了其吸附强度, 解吸率也较对照增加了 1.0 倍以上, 这显然与土壤组分之间的相互作用有关, 后面将作进一步的讨论。在组分添加组中, 仅添加含 HA 的处理, 显著提升了土壤对 Cd 的吸附强度, 其他组分无论单一或混合添加对吸附强度的影响较小。

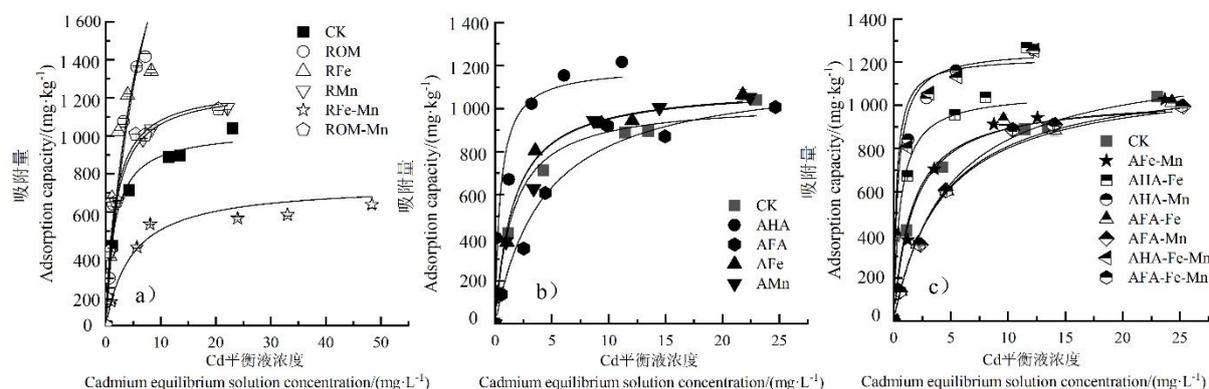


图 3 不同土壤组分影响下 Cd 的等温吸附曲线(Langmuir)

Fig. 3 Isothermal adsorption curve of Cd under the influence of different soil components (Langmuir)

表 3 不同处理组对 Cd 的 Langmuir 吸附参数及解吸率

Table 3 Langmuir adsorption parameters and desorption rate of Cd by different treatment groups

处理 Treatment	最大吸附量 Maximum adsorption capacity, Q_m /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平衡常数 Equilibrium constant, K_L	R^2	解吸量 Desorption quantity /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	解吸率 Desorption rate /%
CK	1 112	0.452	0.995 5	20.13	3.30
ROM	2 688	0.175	0.852 9	10.06	1.57
RFe	2 119	0.252	0.913 9	8.53	1.27
RMn	1 250	0.548	0.999 7	19.39	2.97
RFe-Mn	676	0.262	0.994 6	34.37	6.43
ROM-Mn	1 225	0.680	0.998 8	18.45	2.81
AHA	1 289	1.433	0.993 1	11.67	1.74
AFA	1 207	0.209	0.984 2	18.5	3.05
AFe	1 119	0.548	0.998 2	19.15	3.07
AMn	1 152	0.485	0.996 5	18.21	2.93
AFe-Mn	1 113	0.478	0.999 3	18.38	1.75
AHA-Fe	1 253	1.217	0.967 2	11.75	1.55
AHA-Mn	1 309	1.763	0.997 8	10.36	3.13
AFA-Fe	1 223	0.226	0.987 5	18.87	2.88
AFA-Mn	1 202	0.214	0.993 4	17.41	2.95
AHA-Fe-Mn	1 290	1.946	0.997 5	10.76	1.60
AFA-Fe-Mn	1 200	0.223	0.995 1	17.58	2.91

2.2.2 不同土壤组分处理对 Cd 吸附动力学影响 不同组分处理对 Cd 吸附行为的影响不仅表现在吸附量及吸附强度方面,还表现在吸附速率方面。如图 4 所示,吸附过程可明显区分为两个阶段,即快速吸附阶段和慢速吸附平衡阶段,这与其他研究结果^[28]一致。所有处理组对 Cd 的吸附量均在 30 min 内快速升高,此后,随着吸附位点的逐渐减少,吸附速率逐步降低,并在 60 min 内达到区域平衡。

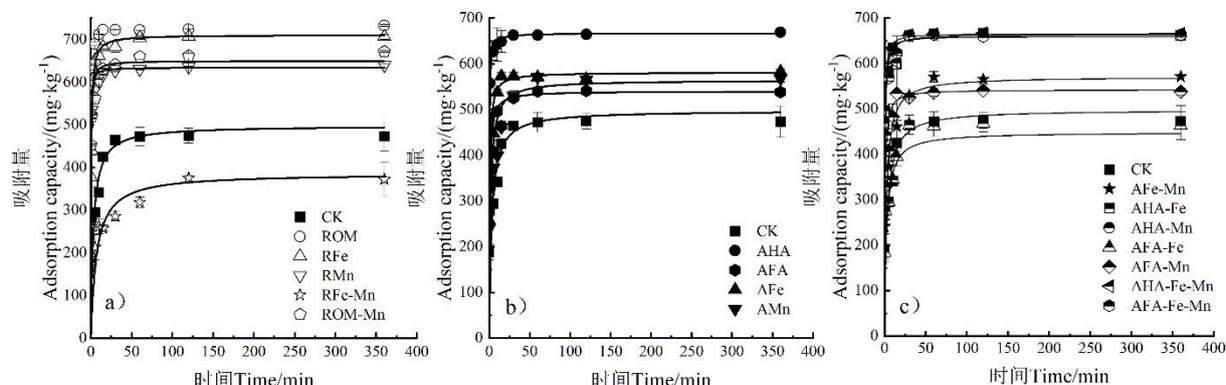


图 4 不同土壤组分对 Cd 吸附影响的动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curve of the effect of different soil components on Cd adsorption

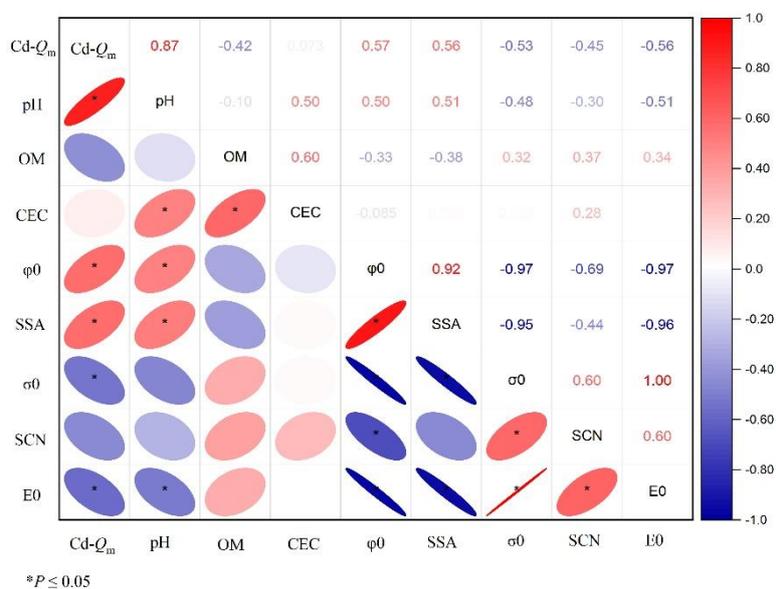
采用准二级动力学方程能很好地描述 Cd 吸附动力学过程 ($0.999 < R^2 < 1.0$),表明土壤对 Cd 的吸附过程由化学吸附主导,而非仅仅为表面物理吸附。各处理的拟合参数如表 4 所示,其中, K_f 值为与吸附速率相关的亲和力参数。结合图 4 可见, ROM、RFe 和 RMn 均会提高对 Cd 的吸附速率, K_f 值较 CK 高 1 倍以上,但 RFe-Mn 的 K_f 值却显著降低,总体规律与前述吸附热力学结果一致,说明这些组分不仅影响土壤 Cd 吸附容量,也影响其吸附速率。组分添加并未表现出对吸附进展相反的影响, AHA、AFA、AFe 均加快了 Cd 的吸附速率,而 AMn 则相反;混合添加处理中, AFe 与 AHAs (HA 和 FA) 能协同提升吸附速率, AHA-Fe 处理对 Cd 的吸附速率较 AHA、AFe 分别提高了 13.11% 和 152.01%,而 AMn 则趋于延缓吸附进程,尽管最终平衡吸附量也增加。与前述对吸附容量的影响一致, ROM、RFe 和 AHAs、AFe 均加快了 Cd 的吸附进程,这也归因于去除和添加组分对吸附过程的影响机制差异,组分去除强化了土壤无机基质的作用,而组分添加则源于添加组分本身的影响。

表 4 不同处理组土壤 Cd 的准二级动力学模型参数

Table 4 Relevant parameters of the quasi-second-order kinetic model of Cd in different treatment groups

处理 Treatment	平衡吸附量 Equilibrium adsorption capacity, q_e /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	吸附常数 Adsorption constant, K_f	R^2
CK	475.9	1.404	0.999 9
ROM	732.8	3.370	0.999 9
RFe	707.9	2.830	0.999 9
RMn	640.6	3.041	0.999 9
RFe-Mn	376.9	0.573	0.999 4
ROM-Mn	662.7	3.226	0.999 9
AHA	669.8	3.872	1.000 0
AFA	540.3	2.194	1.000 0
AFe	583.5	1.738	0.999 9
AMn	571.7	0.888	0.999 8
AFe-Mn	574.9	0.824	0.999 9
AHA-Fe	663.4	4.380	1.000 0
AHA-Mn	663.9	3.599	1.000 0
AFA-Fe	465.9	1.641	0.999 8
AFA-Mn	539.8	3.076	1.000 0
AHA-Fe-Mn	666.7	3.275	1.000 0
AFA-Fe-Mn	663.8	3.233	1.000 0

2.2.3 吸附行为与土壤性质变化的关系 为阐明不同土壤组分处理下 Cd 吸附行为与土壤性质变化之间的关系,对土壤 Cd 吸附容量(表 3)与主要性质参数进行了皮尔逊(Pearson)相关性分析(图 5)。结果表明,土壤 Cd 吸附量与 pH、 ϕ_0 和 SSA 呈显著正相关,而与 σ_0 、 E_0 呈显著负相关。前述分析显示,ROM、RFe 和 RMn 均显著提高了土壤 Cd 吸附能力,这主要归因于这些处理所引起的土壤 pH 和 SSA 升高,以及 σ_0 和 E_0 的降低。但同时去除铁锰氧化物(RFe-Mn)的作用刚好相反,导致 Cd 吸附能力减弱,这与其导致的 pH 显著降低、SSA 和 CEC 显著减少和 σ_0 的显著增加一致。本试验中所有添加了含 HA 或 FA 的处理,均提高了土壤 Cd 的吸附能力,但相关分析发现,土壤 Cd 吸附能力与有机质并不具有明显相关性,这可能是有机质对土壤 pH、CEC、SSA 和电化学性质的强烈影响所致^[30-31]。有机质不仅本身含有丰富的官能团(如羧基、酚羟基),可通过络合或表面配位直接增强对 Cd 的吸附,添加或去除土壤有机质均可提高土壤 pH,增加 σ_0 及 E_0 ,表明有机质不仅直接参与 Cd 的络合与吸附,还可能通过改变土壤表面电化学性质间接影响 Cd 的吸附行为。具体而言,土壤 σ_0 的大小会影响吸附分子与土壤表面之间的相互吸引力和排斥力,从而影响吸附分子在土壤表面上的饱和吸附量和覆盖度。因此,有机质对 Cd 吸附的贡献在很大程度上被其引起的 pH、CEC、SSA 和电化学参数变化所掩盖,导致在简单相关分析中未呈现显著正相关。未来研究可通过偏相关分析或多元回归等方法,在控制其他变量的基础上进一步揭示有机质对 Cd 吸附的独立贡献。



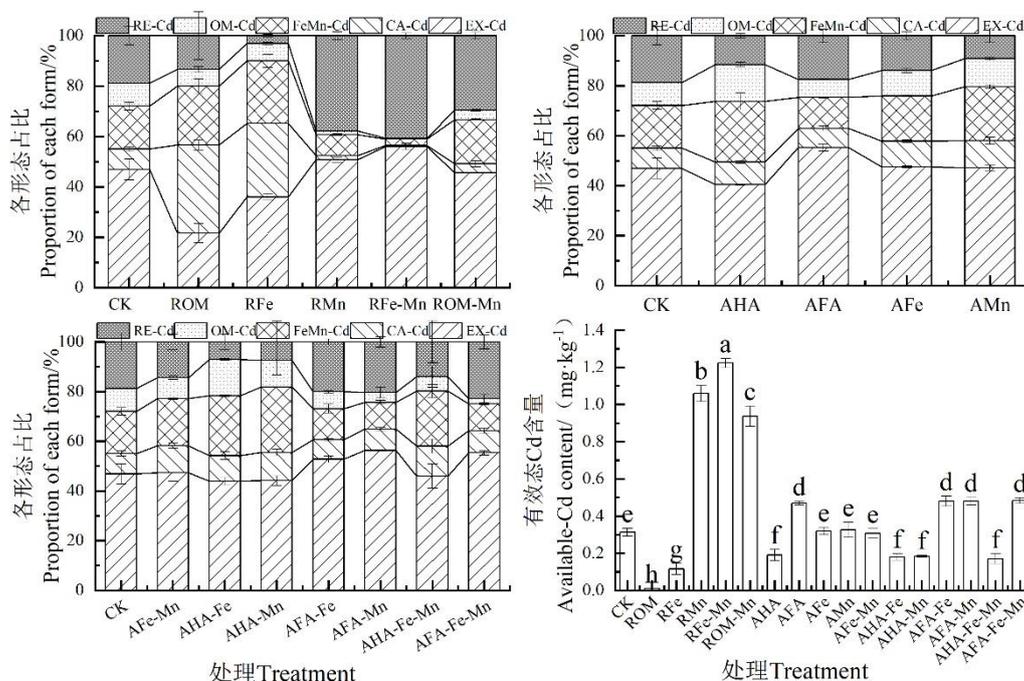
注: Cd- Q_m , Cd 最大吸附量; ϕ_0 , 表面电位; σ_0 , 表面电荷密度; SCN, 表面电荷数量; E_0 , 表面电场强度。Note: Cd- Q_m , Maximum adsorption capacity of Cd; ϕ_0 , Surface potential; σ_0 , Surface charge density; SCN, Surface charge quantity; E_0 , Surface electric field intensity.

图 5 不同组分处理土壤 Cd 吸附量与土壤性质的皮尔逊 (Pearson) 相关性 ($n=9$)

Fig. 5 Pearson correlation analysis of soil Cd adsorption capacity treated with different components and soil properties($n=9$)

2.3 不同土壤组分对 Cd 赋存形态及有效态 Cd 含量变化的影响

2.3.1 不同土壤组分处理 Cd 形态转化及有效态 Cd 含量的变化 外源 Cd 进入土壤后, 首先被土壤胶体所吸持, 随后逐步转化并在各组分中分配, 最终以不同形态存在, 制约其有效性。经过 60 d 的培养转化, 各处理组 Cd 的形态分配与有效性如图 6 所示。可知 RMn、RFe-Mn 和 ROM-Mn 处理导致有效态 Cd 含量较 CK 显著增加 2.38 倍~2.91 倍, 说明去除土壤锰氧化物组分虽可提高 Cd 吸附量, 但吸附强度低, 易发生解吸作用从而增加 Cd 有效性; ROM、RFe 及添加 HA 处理大幅度降低了有效态 Cd 含量, 降幅达 39.30%~96.80%。不同处理土壤中 Cd 经过 60 d 陈化培养后, 仍然主要以 EX-Cd 形式存在, 但各处理 Cd 形态分布存在明显差异。去除组分组中, ROM 和 RFe 组 Cd 主要以 CA-Cd、FeMn-Cd 形式存在; 而 RMn、RFe-Mn 和 ROM-Mn 组导致低活性 Cd 向高活性 Cd 转化, 主要以 EX-Cd、RE-Cd 形式存在。在组分添加组中, AHA 组 OM-Cd 与 FeMn-Cd 含量较 CK 组大幅度增加, AFe、AMn 处理的 FeMn-Cd 含量有所增加; 而 AFA 处理对 Cd 有效性则起到了活化作用, EX-Cd 含量增加了 17.79%, OM-Cd、RE-Cd 与 FeMn-Cd 含量相应减少。同时添加腐殖酸与铁、锰氧化物时, 与 CK 组相较, 添加含 HA 的处理均可使 Cd 由 RE-Cd 向 FeMn-Cd、OM-Cd 转化, 增强 Cd 的固定作用; 添加含 FA 的处理均导致 OM-Cd 减少, Cd 向 EX-Cd 转化, 提高了 Cd 活性^[28]。



注: EX-Cd, 可交换态 Cd; CA-Cd, 碳酸盐结合态 Cd; FeMn-Cd, 铁锰氧化物结合态 Cd; OM-Cd, 有机质结合态 Cd; RE-Cd, 残渣态 Cd。Note: EX-Cd, Exchangeable Cd; CA-Cd, Carbonate-bound Cd; FeMn-Cd, Fe-Mn oxide-bound Cd; OM-Cd, Organic matter-bound Cd; RE-Cd, Residual Cd.

图 6 不同组分处理培养末期 (60 d) Cd 形态、有效态 Cd 的变化

Fig. 6 Changes of Cd morphology and available Cd at the end of culture (60 days) treated with different components

2.3.2 土壤有效态 Cd 含量与组分变化驱动的土壤性质变化和 Cd 形态转化的相关性 如前所述, 土壤组分变化显著影响土壤性质和 Cd 在土壤中的形态转化, 这些变化最终驱动了土壤 Cd 有效性变化。为进一步明确制约 Cd 有效性的关键土壤性质因子, 对有效态 Cd 含量与各土壤性质因子及赋存形态进行了多元回归分析, 获得的最优回归方程如表 5 所示。

由表可见, 土壤有效态 Cd 含量受土壤基本性质、电化学特性及 Cd 赋存形态的共同调控, 其主导因子包括 pH、OM、CEC 和 SSA (表 5), 回归方程拟合程度达到极显著水平 ($P < 0.001$), 其中 pH 和 CEC 起着关键作用。结合图 1、图 6: 当土壤 pH 降低时, 土壤中 OH^- 、 CO_3^{2-} 和某些碱性官能

团的数量大大减少,降低 Cd 固定能力^[32],有机质也通过离子交换、表面络合和沉淀反应等可对土壤有效 Cd 起到负向作用;本试验中,ROM、RFe 显著提高了土壤 pH,增加了 SSA,尽管 CEC 降低,但有效 Cd 大幅度降低;相反,锰氧化物及其与铁氧化物和有机质同时去除(RMn、RFe-Mn 和 ROM-Mn)则均显著降低了土壤 pH 和 CEC 含量,导致有效态 Cd 含量显著上升;添加处理中,添加了有机质及其与铁锰氧化物同时添加,土壤 Cd 的有效性由有机质活性组分种类主导:含 HA 组分各处理通过提高土壤 pH、增加 CEC,从而使有效 Cd 较对照显著下降;而含 FA 各处理,尽管单一 AFA 也使土壤 pH 有所增加,但 SSA 显著降低,最终导致有效 Cd 含量的显著增加,也说明有机质活性组分的类型(HA 与 FA)对其作用机制与效果存在重要差异。

同时,土壤电化学性质也影响土壤 Cd 的有效性,回归方程(表 5)拟合程度达到显著水平($P<0.05$)。其中,SCN、 σ_0 和 φ_0 为负向影响,而 E_0 为正向影响。土壤电化学性质影响土壤溶液中金属离子向土壤颗粒的迁移,进而影响 Cd 在土壤胶体表面的初始吸持状态及后续转化过程和最终赋存形态。

转化平衡后 Cd 的最终赋存形态决定了其生物有效性^[33]。回归分析(表 5)显示,有效态 Cd 含量与 Cd 形态高度相关,决定系数 R^2 达到 93% ($P<0.001$)。其中,EX-Cd 对 Cd 有效性为正向贡献,而 CA-Cd、FeMn-Cd、OM-Cd 均为负向贡献。土壤组分改变通过影响 pH、CEC、SSA 等制约了 Cd 不同形态的相对比例,进而提高或降低 Cd 的有效性。

表 5 有效 Cd (Avail-Cd) 与土壤性质和 Cd 赋存形态间的多元线性回归分析

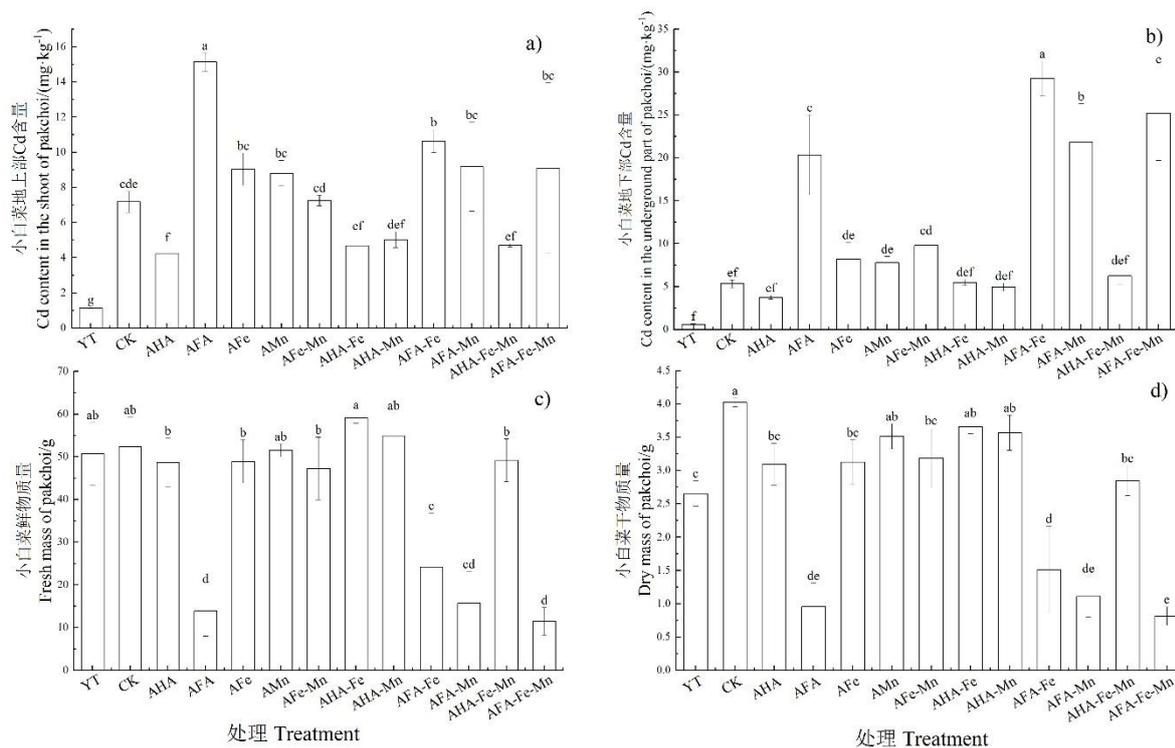
Table 5 Multiple linear regression analysis between available Cd (Avail-Cd) and soil properties and Cd occurrence forms

影响因子 Influencing factors	多元线性回归方程 Multiple linear regression equations	R^2	杜宾-瓦特森检验 Durbin-Watson	P
1. 基本性质 ^①	Avail-Cd=2.627-0.122pH-0.006OM-0.050CEC -0.003SSA	0.852	1.906	<0.001
2. 电化学性质 ^②	Avail-Cd=0.396-0.017SCN+4.28E0-58.645 σ_0 -32.584 φ_0	0.513	1.527	0.054
3. 赋存形态 ^③	Avail-Cd=2.833+1.437EX-Cd-1.958CA-Cd-1.202FeMn-Cd-1.530OM-Cd	0.930	1.520	<0.001

①Basic properties, ②Electro-chemical characteristics, ③Cd fractionation.

2.4 不同土壤组分处理对小白菜生物量及 Cd 含量的影响

农作物能通过根部从土壤中吸收并累积重金属,并通过食物链对人类健康造成潜在威胁^[34],而作物重金属积累是评价土壤重金属生物有效性的关键指标。本研究通过分析不同土壤组分添加处理下小白菜的生长状况及 Cd 累积特征,探讨了各组分对土壤 Cd 生物有效性的影响,如图 7 所示。添加含 FA 的处理(AFA、AFA-Fe、AFA-Mn 和 AFA-Fe-Mn)均显著抑制了小白菜的生长,生物量分别较 CK 下降了 72.7%、52.2%、69.0%和 77.4%,而地上部 Cd 积累量分别增加了 111%、48.2%、27.9%和 66.30%,进一步证实 FA 的施加会使土壤 Cd 活化,促使 Cd 向高活性态转化,从而增强植物对 Cd 的吸收与累积,加剧了对小白菜的毒害效应;铁、锰氧化物与 FA 混合添加时在一定程度上缓解了 Cd 的毒害,小白菜生物量下降幅度相对于单独添加 FA 降低,说明铁锰氧化物可部分抑制 FA 对 Cd 的活化过程,降低 Cd 的有效性,从而缓解了对植物的危害;而含有 HA 组分的处理(AHA、AHA-Fe、AHA-Mn 和 AHA-Fe-Mn)作用则与 FA 相反,使小白菜地上部 Cd 积累量分别减少 40.8%、34.6%、30.0%和 34.4%,说明添加 HA 降低了土壤中 Cd 的生物有效性。

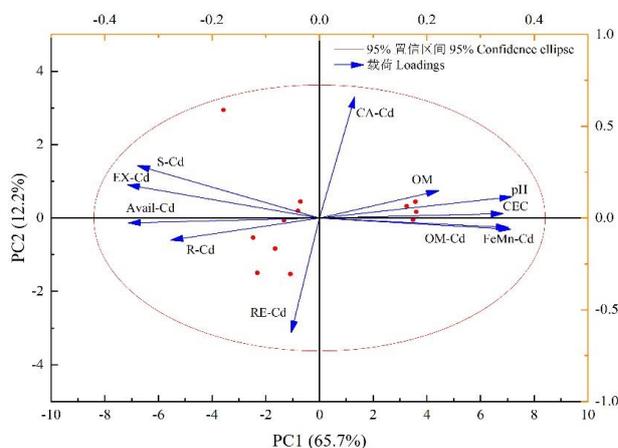


注: 无任何组分处理的土样, 简称原土, 编码表示为“YT”。Note: The soil sample without any component treatment is referred to as the original soil for short, and the code is "YT".

图 7 小白菜生物量及其地上部、地下部 Cd 积累量

Fig. 7 Biomass of pakchoi and Cd accumulation in aboveground and underground parts

采用主成分分析法对不同组分添加处理下土壤性质和 Cd 赋存形态变化与小白菜 Cd 累积量之间的关系进行分析 (图 8), 进一步证实小白菜 Cd 的累积主要受土壤性质和 Cd 赋存形态的制约。其中, pH、CEC、OM、OM-Cd 和 FeMn-Cd 为负向贡献, 而 EX-Cd 为正向贡献。这与包含土壤组分去除处理在内的土壤 Cd 有效性与土壤性质和 Cd 赋存形态的相关规律 (表 5) 一致, 表明无论是组分添加还是组分去除, 均通过影响土壤性质和 Cd 赋存形态, 进而制约 Cd 的生物有效性, 同时, 结果也反映出土壤有效态 Cd 含量可很好地表征 Cd 的生物有效性; 土壤 Cd 吸附容量的大小难以反映 Cd 生物有效性的高低。生产实践中, 常通过多种钝化剂联合施用, 以期提高土壤 Cd 吸附性能, 本试验结果则表明, HA 与铁锰氧化物多组分添加反而削弱了 HA 的吸附性能 (表 3), 因此, 深入探讨土壤组分之间相互作用的效应和机理是科学调控土壤性质和重金属有效性的科学基础。



注: PC1, 第一主成分; PC2, 第二主成分; 载荷, 指原始变量与主成分之间的相关系数, 反映了每个原始量对特定主成分的贡献程度; S-Cd, 小白菜地上部 Cd 含量; R-Cd, 小白菜地下部 Cd 含量; Avail-Cd, 有效态 Cd 含量。Note: PC1, The first principal component; PC2, The second principal component; Load refers to the correlation coefficient between original variables and principal components, which reflects the contribution of each original quantity to a specific principal component; S-Cd, Cd content in the shoot of pakchoi; R-Cd, Cd content in the underground part of pakchoi; Avail-Cd, Available-Cd content.

图 8 小白菜 Cd 累积量与土壤性质及 Cd 赋存形态的关系

Fig. 8 Relationship between Cd accumulation in pakchoi and soil properties and Cd occurrence forms

3 结论

本研究以紫色土为对象, 通过土壤组分选择性去除与外源组分添加, 系统解析了土壤有机质、铁锰氧化物等关键组分对土壤 Cd 吸附-解吸、形态转化和生物有效性的调控效应与机制。结果表明, 紫色土有机质、铁锰氧化物通过影响土壤 pH、OM、CEC 和 SSA 等关键性质因子, 从而显著影响 Cd 的吸附性能与形态转化; Cd 的生物有效性受其最终赋存形态制约而与土壤 Cd 吸附性能关系不显著, 小白菜 Cd 累积量与土壤有效 Cd、EX-Cd 含量呈显著正相关, 而与 FeMn-Cd 和 OM-Cd 呈显著负相关。紫色土组分缺失与外源组分添加对土壤性质和 Cd 土壤化学行为的影响机制存在差异, 两者的效应并不一定完全相反, 内源组分缺失的影响难以通过外源组分添加而弥补: ROM 和 RFe 促进了土壤 Cd 向低活性形态转化, RMn 则相反; 但在外源添加处理中, 仅 HA 降低了土壤有效 Cd 和小白菜对 Cd 的累积, 铁锰氧化物并未显示明显的钝化效应, 而 FA 反而活化了土壤 Cd, 增加了小白菜对 Cd 的累积; 多组分同时添加, HA 和 FA 组分发挥主导作用。研究结果为紫色土性质调控与 Cd 污染控制提供了依据。

参考文献 (References)

- [1] Xu J M, He L Z, Tang X J, et al. Problems and suggestions on safe utilization of heavy metal(loid)-contaminated farmlands in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(5): 1289-1296.[徐建明, 何丽芝, 唐先进, 等. 中国重金属污染耕地土壤安全利用存在问题与建议 [J]. *土壤学报*, 2023, 60(5): 1289-1296.]
- [2] Alengebawy A, Abdelkhalek S T, Qureshi S R, et al. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications[J]. *Toxics*, 2021, 9(3): 42.
- [3] Khafaga A F, Abd El-Hack M E, Taha A E, et al. The potential modulatory role of herbal additives against Cd toxicity in human, animal, and poultry: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(5): 4588-4604.
- [4] Shao Y T, Zheng L T, Jiang Y G. Cadmium toxicity and autophagy: A review[J]. *BioMetals*, 2024, 37(3): 609-629.
- [5] Zhang Z K, Wang Q, Gao X G, et al. Reproductive toxicity of cadmium stress in male animals[J]. *Toxicology*, 2024, 504: 153787.
- [6] Sun X L, Kido T, Nakagawa H, et al. The relationship between cadmium exposure and renal volume in inhabitants of a cadmium-polluted area of Japan[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(18): 22372-22379.
- [7] Seyfferth A L, McCurdy S, Schaefer M V, et al. Arsenic concentrations in paddy soil and rice and health implications for major rice-growing regions of Cambodia[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 4699-4706.
- [8] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [9] Wang P, Zhao F J. China national food safety standards of cadmium in staple foods: Issues and thinking[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, 67(27): 3252-3260.
- [10] Wyszowski M, Kordala N, Brodowska M S. Trace element content in soils with nitrogen fertilisation and humic acids addition[J].

- Agriculture, 2023, 13(5): 968.
- [11] Yang F, Tang C Y, Antonietti M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(10): 6221-6239.
- [12] Liu X Y, Liu S B, Liu Z H, et al. Research progress on humic acid-enhanced microbial remediation of soil contaminated with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Soils*, 2025, 57(2): 247-257.[刘晓英, 刘世宾, 刘志华, 等. 腐植酸强化微生物去除土壤重金属和多环芳烃研究进展[J]. *土壤*, 2025, 57(2): 247-257.]
- [13] Kou B, Yu T Q, Tang J, et al. Kitchen compost-derived humic acid application promotes ryegrass growth and enhances the accumulation of Cd: An analysis of the soil microenvironment and rhizosphere functional microbes[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 919: 170879.
- [14] Bolton K A, Evans L J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 76(2): 183-189.
- [15] Yuan C L, Li Q, Sun Z Y, et al. Effects of natural organic matter on cadmium mobility in paddy soil: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 204-215.
- [16] Hu S W, Zhen L R, Liu S H, et al. Synchronous sequestration of cadmium and fulvic acid by secondary minerals from Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 334: 83-98.
- [17] Qu C C, Fein J B, Chen W L, et al. Mechanistic investigation and modeling of Cd immobilization by iron (hydr)oxide-humic acid coprecipitates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126603.
- [18] Chen Y L, Ma J, Li Y T, et al. Enhanced cadmium immobilization in saturated media by gradual stabilization of goethite in the presence of humic acid with increasing pH[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 358-366.
- [19] Stern N, Mejia J, He S M, et al. Dual role of humic substances as electron donor and shuttle for dissimilatory iron reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5691-5699.
- [20] Hu P J, Zhan J, Liu J, et al. Research progress on the causes, risks, and control of high geological background of heavy metals in soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(5): 1363-1377.[胡鹏杰, 詹娟, 刘娟, 等. 土壤重金属地质高背景成因、风险与管控研究进展[J]. *土壤学报*, 2023, 60(5): 1363-1377.]
- [21] Tang S T, Xiao S B, Cui H, et al. Influences of acidification on the allocation and availability of lead and cadmium within soil aggregates [J]. *Environmental Science*, 2025, 46(2): 1107-1117. [唐舒庭, 肖盛柏, 崔浩, 等. 酸化对重金属铅和镉在土壤团聚体中分配与有效性的影响[J]. *环境科学*, 2025, 46(2): 1107-1117.]
- [22] Li Z W, Huang B, Huang J Q, et al. Influence of removal of organic matter and iron and manganese oxides on cadmium adsorption by red paddy soil aggregates[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(110): 90588-90595.
- [23] Wang Q Y, Sun J Y, Yu H W, et al. Laboratory versus field soil aging: Impacts on cadmium distribution, release, and bioavailability[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 779: 146442.
- [24] Chen Y. Screening of the methods for the determination of the available lead (Pb) and cadmium (Cd) and their distribution characteristics in soil aggregates of farmland[D]. Chongqing: Southwest University, 2021. [陈莹. 重庆市农地土壤 Pb、Cd 有效性评价方法筛选及其团聚体分布特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021.]
- [25] Hu X Z. Regulatory effect of humus active fraction on soil Cd effectiveness and critical threshold for reducing Cd accumulation in rice seeds[D]. Chongqing: Southwest University, 2023.[胡秀芝. 腐殖质活性组分对土壤镉有效性的调控效应与降低水稻籽粒镉积累的临界阈值[D]. 重庆: 西南大学, 2023.]
- [26] Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis [M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000.[鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [27] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128-2135.
- [28] Hu X Z, Song Y, Wang T Y, et al. Regulation effects of humus active components on soil cadmium availability and critical threshold for rice safety [J]. *Environmental Sciences*, 2024, 45(1): 439-449. [胡秀芝, 宋毅, 王天雨, 等. 腐殖质活性组分对土壤镉有效性的调控效应与水稻安全临界阈值[J]. *环境科学*, 2024, 45(1): 439-449.]

- [29] Huang B, Li D Q, Yuan Z J, et al. Adsorption characteristics of cadmium onto aggregates of various acidic red soils from South China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2022, 22(1): 120-133.
- [30] Narayanan S L, Venkatesan G, Potheher I V. Equilibrium studies on removal of lead (II) ions from aqueous solution by adsorption using modified red mud[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(8): 1687-1698.
- [31] Cui W W, Li X Q, Duan W, et al. Heavy metal stabilization remediation in polluted soils with stabilizing materials: A review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45(7): 4127-4163.
- [32] Holland J E, Bennett A E, Newton A C, et al. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610: 316-332.
- [33] Wen L J, Liao B, Liu G, et al. The adsorption and aging process of cadmium and chromium in soil micro - aggregates[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2022, 41(4): 975-990.
- [34] Yu Q Y, Li W Y, Zhang N, et al. Present pollution status and safe utilization technologies of heavy metal-polluted farmland soil: A review [J]. *Soils*, 2024, 56(2): 229-241.[余琼阳, 李婉怡, 张宁, 等. 农田土壤重金属污染现状与安全利用技术研究进展[J]. *土壤*, 2024, 56(2): 229-241.]

(责任编辑: 陈荣府)