

DOI: 10.11766/trxb202102100092

曹巧滢, 江家泉, 王学江, 范佳妍, 詹曜玮, 张立丹, 李峰, 孙少龙, 仇荣亮, 樊小林. 新型碱性肥料治酸改土降镉的效果和机理[J]. 土壤学报, 2023, 60(1): 175-188.

CAO Qiaoying, JIANG Jiaquan, WANG Xuejiang, FAN Jiayan, ZHAN Yaowei, ZHANG Lidan, LI Feng, SUN Shaolong, QIU Rongliang, FAN Xiaolin. A Novel Alkaline Fertilizer and Its Function as well as Mechanism to Remediation Soil Acid and Cd Pollution[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(1): 175-188.

## 新型碱性肥料治酸改土降镉的效果和机理\*

曹巧滢<sup>1</sup>, 江家泉<sup>1</sup>, 王学江<sup>2</sup>, 范佳妍<sup>1</sup>, 詹曜玮<sup>1</sup>, 张立丹<sup>1</sup>, 李峰<sup>2</sup>,  
孙少龙<sup>1</sup>, 仇荣亮<sup>3</sup>, 樊小林<sup>1†</sup>

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广东高校环境友好型肥料工程技术研究中心, 广州 510642; 2. 烟台五洲丰农业科技有限公司; 3. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广州 510642)

**摘要:** 研究的目的在于通过大田试验和模拟实验, 研究碱性肥料治酸改土的效果、土壤 pH 对 Cd 吸附解吸热力学性能的影响, 为碱性肥料治理土壤酸化和降低土壤 Cd 污染提供理论依据。结果表明: 碱性肥料能明显提高大田土壤 pH、显著降低土壤有效镉含量, 明显遏制土壤酸化和土壤镉污染。施用碱性肥料是提高土壤 pH 和降低土壤有效镉含量的有效措施。当土壤 Cd 含量小于等于  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, pH 从 5 增加到 9 时几乎不影响 Cd 的吸附强度 (在  $15.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \sim 16.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间); 而当 Cd 含量大于  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Cd 的吸附强度随 pH 的升高而明显增大, 但吸附率随浓度的增大而减少。土壤 Cd 含量相等时, pH 越高土壤 Cd 的吸附量及吸附率越大。土壤 Cd 的等温吸附曲线适于用 Freundlich 方程拟合和定量描述。土壤吸附 Cd 是自发反应过程, 表现为 Cd 的吸附自由能 ( $\Delta G^\circ$ ) 为负。同一 pH 下,  $\Delta G^\circ$  随着土壤 Cd 含量的增大而增大;  $\Delta G^\circ$  随着土壤溶液 pH 的升高而减小。碱性条件下 Cd 吸附自由能小于酸性条件下的  $\Delta G^\circ$ , 即碱性条件下的 Cd 吸附反应更加剧烈。可见, 提高土壤 pH 有利于增加土壤吸附 Cd 的能力。当土壤镉含量相对较低时, 镉吸附为专性吸附; 而当镉含量增加或当镉污染程度大时, 在高 pH 下土壤可变电荷及其非专性吸附对 Cd 吸附起到积极作用。在农业生产实践中, 建议采取施用碱性肥料的措施遏制土壤酸化, 提高土壤 pH, 增加 Cd 的吸附量, 降低土壤 Cd 的生物有效性, 达到以肥治酸降镉的目的。

**关键词:** 碱性肥料; 有效镉; 镉吸附; 等温吸附; 吸附自由能

中图分类号: S143.1<sup>+</sup>9 文献标志码: A

## A Novel Alkaline Fertilizer and Its Function as well as Mechanism to Remediation Soil Acid and Cd Pollution

CAO Qiaoying<sup>1</sup>, JIANG Jiaquan<sup>1</sup>, WANG Xuejiang<sup>2</sup>, FAN Jiayan<sup>1</sup>, ZHAN Yaowei<sup>1</sup>, ZHANG Lidan<sup>1</sup>, LI Feng<sup>2</sup>, SUN Shaolong<sup>1</sup>, QIU Rongliang<sup>3</sup>, FAN Xiaolin<sup>1†</sup>

\* 国家重点研发计划项目 (2018YFD0201100), 广东省省级重大科研项目 (2016KZDXM029) 和国家现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-31-06) 资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFD0201100), the Major Scientific Research Projects of Guangdong Province in China (No.2016KZDXM029) and the Special Project for the of China Agriculture Research System (No. CARS-31-06)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xlfan@scau.edu.cn

作者简介: 曹巧滢 (1994—), 广东佛山人, 硕士研究生, 主要从事植物营养研究。E-mail: 911341033@qq.com.

收稿日期: 2021-02-10; 收到修改稿日期: 2021-05-03; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-07-09

(1. College of Natural Resource and Environment Science, R&D Center of Environment Friendly Fertilizer Sci and Tech, SCAU, GZ, 510642, China; 2. Wuzhou Feng Agricultural Science & Technology Co., LTD., Yantai, 264002, China; 3. Guangdong Laboratory of Lingnan Modern Agriculture, GZ, 510642, China; )

**Abstract:** 【Objective】 This study aimed to provide a theoretical basis for reducing soil Cd pollution through the application of alkaline fertilizer. 【Method】 Field and constant temperature incubation experiments were carried out to study the effect of alkaline fertilizer on soil acidification, Cd pollution, and the effect of soil pH on the thermodynamic properties of soil Cd adsorption and desorption. 【Result】 Application of alkaline fertilizer significantly ( $P < 0.05$ ) increased the soil pH and reduced the content of available Cd. This shows that soil treatment with alkaline fertilizer is an effective and reliable measure to reduce soil available or extractable Cd. When the ambient Cd concentration was  $\leq 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH values from 5.0 to 9.0 had almost no effect on the adsorption strength of Cd (between  $15.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $16.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) while Cd concentrations  $> 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  showed increased adsorption strength as the pH was increased. Nevertheless, the adsorption rate decreased with the increase in the initial concentration of Cd. Under the same Cd concentration conditions, the higher the pH value, the higher the adsorption capacity and adsorption rate of Cd. The Freundlich, Langmuir, and Temkin equations fitted the Cd isothermal adsorption data well. Of all three equations, the Freundlich equation had the best fit and was the most suitable to quantitatively describe the characteristics of Cd adsorption. The adsorption of Cd was a spontaneous process and characterized by a negative adsorption free energy ( $\Delta G^\circ$ ). Importantly,  $\Delta G^\circ$  increased with an increase in Cd concentration at constant pH whereas  $\Delta G^\circ$  decreased with an increase in soil pH. Under alkaline conditions,  $\Delta G$  was lower than under acidic conditions. However, Cd adsorption was more intense under alkaline conditions than in acidic conditions. This shows that increasing the soil pH with alkaline fertilizer was beneficial in improving the Cd adsorption capacity of the soil. At relatively low Cd concentration, Cd adsorption occurred through the specific adsorption mechanism. When the degree of Cd contamination was high and at high pH, the variable charge of the soil and its non-obligate adsorption played a positive role. Furthermore, the Cd desorption capacity and the rate decreased significantly ( $P < 0.05$ ) after the application of alkaline fertilizer. 【Conclusion】 At constant pH and increasing Cd concentration, the adsorption capacity of Cd and the free energy increased while the adsorption rate decreased. Also, at higher soil pH, the adsorption capacity, adsorption rate, and reaction free energy were significantly increased while the desorption rate was decreased. There was a negative correlation between soil pH and the availability of soil Cd. Increasing the soil pH can enhance the ability of soils to fix and passivate Cd, thus, reducing the bioavailability of Cd. It is suggested that alkaline fertilizers should be applied in agricultural practices to manage soil acidification, improve soil pH, increase heavy metal cations adsorption and reduce their bioavailability in soils. This will help to control soil acidity and reduce heavy metals pollution in agro-production.

**Key words:** Alkaline fertilizer; Available cadmium; Cadmium adsorption; Cd Isotherms; Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ )

农田土壤 Cd 污染范围广、面积大<sup>[1-2]</sup>、危害严重<sup>[3-4]</sup>, 已经引起全社会的关注。Cd 在粮食、蔬菜中的含量超标, 主要原因是土壤中的有效 Cd 含量过高。据研究报道, Cd 是土壤中迁移能力最强的重金属<sup>[5-6]</sup>。当土壤中有有效 Cd 含量降低时, 作物体内的 Cd 累积量便明显下降<sup>[7]</sup>。研究表明植物 Cd 的累积量与土壤 Cd 总量无关, 但取决于土壤有效 Cd 含量, 而土壤 Cd 的植物有效性及其在植物体内的累积又取决于土壤 pH<sup>[8]</sup>。pH5.5 土壤上的菜心和 3 年的胡萝卜 Cd 平均含量较种植在 pH6.6 土壤上的平均高出 46%<sup>[9]</sup>; 叶菜体内累积的 Cd 与土壤 pH 呈负相关关系, pH 从 4.5 上升至 7.2 时, 叶菜积累的 Cd

下降 82.73%~97.38%<sup>[10]</sup>; 碱性根际环境能显著降低土壤中 Cd 的生物有效性<sup>[11]</sup>。土壤 pH 高, Cd 的有效性低, pH 低, 土壤 Cd 的有效性高<sup>[12]</sup>。土壤 pH 通过影响土壤 Cd 的吸附-解吸而改变土壤 Cd 的有效性<sup>[13-15]</sup>。由此可见, 土壤 pH 降低是导致农田土壤 Cd 污染加剧的直接原因。

近年 40 年来, 由于我国大量施用化肥导致农田土壤酸化越来越严重, 红壤 pH 从第二次土壤普查的 6.0~6.5, 下降至目前的 5.5 左右, 平均下降了 0.2~0.5 个单位, 有些区域土壤降低了 1.5~2.0 个单位<sup>[16-20]</sup>。在我国农田土壤 pH 大幅度下降的同时, 土壤 Cd 污染问题愈演愈烈。许多研究表明, 施用

石灰或石灰性物质改良酸性土壤是降低土壤 Cd 有效性及其在作物体内累积的有效措施之一。然而，长期施用石灰不仅导致土壤板结，而且效果不持久，容易返酸。而且施用石灰性物质还可能导致土壤新的污染问题。可见解决由于不合理施肥引起的土壤酸化以及土壤酸化导致的 Cd 污染问题之根本出路在于改变肥料的酸碱性。本文作者所在研究中心认为只有用同等养分含量而 pH 呈碱性的功能复合肥（碱性复混肥，简称碱性肥）替代现有的生理酸性或化学酸性肥料才能在农业生产实践中实现施肥不降低土壤 pH，或边施肥边逐渐提高土壤 pH，从而降低土壤 Cd 的生物有效性，彻底解决土壤 Cd 污染的问题。前期的大田试验研究结果表明，稻田施用碱性复合肥能显著降低水稻 Cd 累计量<sup>[21]</sup>。但是，碱性肥料的治酸改土和降镉效果和机理尚不明确。因此，本文通过大田试验开展碱性肥料降低土壤有效镉的效果研究，并探讨碱性肥料降 Cd 的机理，以期碱性肥料治理土壤 Cd 污染提供理论依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 大田碱性肥料效果试验

碱性肥料的治酸和降镉效果采用大田试验研究。试验地位于我国镉污染比较严重的湖南省安仁

县的承坪乡承坪村、竹山乡合祥村、永乐江镇洪溪村、安平镇塘田村、牌楼乡山口铺村。供试水稻品种均为当地主栽水稻，分别为晶两优 1068、晶两优 534、乾两优 8 号、粮发香丝、晶优 1068。试验农田土壤理化性质见表 1。

供试肥料为常规氮磷钾复合肥（对照）和等养分的碱性复合肥（处理）。对照肥料是 pH 为 6~6.5 的 2:1:1 型商品氮磷钾复合肥；碱性氮磷钾复合肥是华南农业大学广东高校环境友好型肥料工程技术研究中心以脲甲醛、磷酸氢二钾、硫酸钾与经过煅烧的天然白云石<sup>[22]</sup>复混的 2:1:1 型氮磷钾肥料。

大田采用碱性肥料单因素 4 水平设计。4 个水平指施入每公顷土壤中的碱性肥料中煅烧天然白云石用量为 750、1 500、3 000、4 500 kg，每个处理的氮磷钾数量相等，加上常规对照氮磷钾复合肥共计 5 个处理。每个处理 3 个重复，即 3 个示范区，每个示范区 1 hm<sup>2</sup>。

土壤有效镉含量参照国标方法测定（GB/T 23739-2009）：取过 2 mm 筛的风干土壤 5 g，置于 100 mL 具塞锥形瓶中，加入 25.00 mL 的提取液（0.005 mol·L<sup>-1</sup>DTPA-0.01mol·L<sup>-1</sup>CaCl<sub>2</sub>），室温下于水平式往复振荡器上，以每分钟振荡 180 次的频率提取 2 h。震荡结束后，离心过滤，收集上部清液，收集前弃去最初 5~6 mL 滤液，剩余滤液石墨炉原子吸收分光光度计（AAS）测定溶液中 Cd 含量。

表 1 试验田土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil in the experimental field

试验地点 Experimental location	铵态氮含量 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N /(mg·kg <sup>-1</sup> )	硝态氮含量 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N /(mg·kg <sup>-1</sup> )	有效磷含量 Available P /(mg·kg <sup>-1</sup> )	速效钾含量 Available K /(mg·kg <sup>-1</sup> )	pH	有效镉含量 Available Cd /(mg·kg <sup>-1</sup> )	土壤质地 Soil texture
牌楼乡 Pailou Town	102.35	20.31	13.55	262.45	4.82	0.27	壤质黏土
安平镇 Anping Town	41.80	7.17	30.58	104.22	4.96	0.19	粉砂质壤土
竹山乡 Zhushan Town	155.55	5.26	21.05	137.60	5.47	0.16	壤质黏土
永乐江镇 Yonglejiang Town	14.55	0.77	7.52	104.65	4.94	0.30	黏土
承坪乡 Chengpin Town	21.36	3.49	12.18	106.24	5.53	0.24	粉砂质壤土

### 1.2 土壤镉吸附-解吸特征试验

为探讨碱性肥料降镉的机理开展了 pH 对土壤镉吸附、解吸特性影响的研究。供试土壤采自湖南无 Cd 污染的稻田。土壤经风干后去除有机物残体和杂物，磨细后过 20 目筛备用。供试土壤 pH 为 4.7，

交换性酸 H<sup>+</sup>含量为 30.2 mmol·kg<sup>-1</sup>，阳离子交换量为 3.9 cmol·kg<sup>-1</sup>，电荷零点为 3.60 (pH)，有机质含量为 6.34 g·kg<sup>-1</sup>，土壤有效 Cd 含量为 0 mg·kg<sup>-1</sup>，全氮为 0.2 g·kg<sup>-1</sup>，速效钾为 24 mg·kg<sup>-1</sup>，速效磷为 3 mg·kg<sup>-1</sup>，砂粒（0.05~1 mm）含量为 17%，粗粉

粒 (0.01~0.05 mm) 含量为 19%, 物理性黏粒 (<0.01 mm) 含量为 64%。

土壤镉吸附特性采用恒温振荡吸附法研究: 实验为 2 因素 5×8 完全设计。第 1 个因素为土壤 pH, 我国南方地区土壤 pH 范围在 5~6 之间<sup>[23-24]</sup>, 为探究提高 pH 对土壤吸附固定镉能力的影响, 模拟酸性到盐碱土的 pH, 设定 5 个 pH 水平, 分别为 pH5、pH6、pH7、pH8、pH9。第 2 个因素为添加于土壤的溶液的 Cd 浓度 (简称添加液 Cd 浓度), 包括 8 个水平, 分别为 5mg·L<sup>-1</sup>、10 mg·L<sup>-1</sup>、20 mg·L<sup>-1</sup>、40 mg·L<sup>-1</sup>、60 mg·L<sup>-1</sup>、120 mg·L<sup>-1</sup>、180 mg·L<sup>-1</sup>、240 mg·L<sup>-1</sup>, 共计 40 个处理, 每个处理重复 3 次。

土壤 pH 调节方法: 为保障整个吸附过程培养环境 pH 恒定, 参考测定电荷零电点调节土壤 pH 的方法<sup>[25]</sup>, 以土壤中交换性酸及阳离子交换量为参考, 用 0.1mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液模拟碱性肥料的 pH, 调节土壤 pH。分别在土壤中加入不同浓度的 NaOH 溶液进行培养, 测定土壤 pH 分别恒定在 pH5、pH6、pH7、pH8、pH9 时需要添加 NaOH 的数量, 此即等温吸附实验过程为维持设计的土壤 pH 时需要添加的 NaOH 溶液用量。

吸附试验: 称取上述风干土壤 5 g, 置于 100 mL 离心管中, 加入不同体积以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 为背景的 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液, 补充加入 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 至液体总体积为 25 mL。加盖振荡 72 h, 静置 24 h, 测量土壤悬液 pH, 确定 pH 分别稳定在 5、6、7、8、9 后, 向各处理分别加入 25 mL 以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 为支持电解质的添加液 Cd 的浓度分别为: 5、10、20、40、60、120、180、240 mg·L<sup>-1</sup>。然后在 25℃ 恒温下振荡 50 h, 静置 2 h 后测定 pH。离心 10 min, 过滤得上清液, 用石墨炉原子吸收分光光度计 (AAS) 测定溶液中 Cd 含量。

解吸附试验: 吸附试验后, 用 95% 酒精洗涤离心管内土壤 3 次, 晾干, 加入 50 mL 浓度为 0.01mol·L<sup>-1</sup> 的 CaCl<sub>2</sub> 支持电解质溶液。在 25℃ 下以 200 r·min<sup>-1</sup> 的转速振荡 24 h, 静置 2 h 后, 以 4 000 r·min<sup>-1</sup> 的转速离心 10 min, 过滤。用石墨炉原子吸收分光光度计 (AAS) 测定上清液中的 Cd 含量。

### 1.3 计算方法

土壤 Cd 的吸附特征分别采用等温吸附曲线、吸附量、吸附率、固定强度、吸附自由能等进行描

述。具体方法如下:

(1) 等温吸附曲线。分别采用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 方程进行拟合<sup>[26]</sup>, 拟合方程如下:

$$\text{Freundlich: } Q = K_F C^{1/n} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir: } C/Q = 1/(K_L \times C) + C/Q_m \quad (2)$$

$$\text{Temkin: } Q = K_{T1} \ln K_{T2} + K_{T1} \ln C \quad (3)$$

式中,  $Q$  为吸附量,  $C$  为平衡浓度,  $K_F$  和  $n$  为经验常数,  $K_F$  反映了吸附能力的大小,  $1/n$  表示吸附亲和力;  $Q_m$  为预测最大吸附量,  $K_L$  为与吸附结合能相关的常数;  $K_{T1}$  和  $K_{T2}$  为吸附常数。用等温吸附曲线数学模型可以预测预报吸附量。实测值与预测值的吻合度用平均标准权重偏差 (Mean standard weighted deviation, MSWD) 衡量,  $MSWD = \sum (\text{实测值} - \text{预测值})^2 \div (\text{预测值}^2 \times (\text{拟合点数} - \text{模型参数}))$  以及实测值和预测值的相关系数  $r$  (Pearson correlation coefficient) 衡量。MSWD 越小, 且  $r$  越接近 1 时, 说明预测值与实测值拟合度越高。

$$(2) \text{ 吸附量} = (C_{\text{始}} - C_{\text{ea}}) \times \frac{V}{m}; \text{ 吸附量为土}$$

壤吸附 Cd 的绝对值;

式中,  $V$  为平衡溶液体积 (mL),  $C_{\text{始}}$  为初始 Cd 溶液浓度 (mg·L<sup>-1</sup>),  $C_{\text{ea}}$  为吸附试验平衡溶液浓度 (mg·L<sup>-1</sup>),  $C_{\text{ed}}$  为解吸附试验平衡液浓度 (mg·L<sup>-1</sup>),  $m$  为土壤质量 (g)。

$$(3) \text{ 吸附率} / (\%) = \text{吸附量} \div \text{初始添加量} \times 100;$$

吸附率代表了土壤对 Cd 的吸附力, 吸附力反映了土壤在一定条件下吸附, 即钝化 Cd 的能力。

(4) Cd 吸附强度。为了深入评价 pH 对 Cd 吸附量的影响及其与 Cd 含量的关系, 本文采用 Cd 吸附强度进行定量描述。Cd 吸附强度指溶液 Cd 含量每增加一个单位 (mg·L<sup>-1</sup>) 时, 土壤 Cd 的吸附量 (mg·kg<sup>-1</sup> 土)。计算公式如下:

$$\text{Cd 吸附强度 (mg·kg}^{-1} / \text{mg·L}^{-1}) = \frac{\text{高浓度Cd处理的Cd吸附量} - \text{低浓度Cd处理的Cd吸附量}}{\text{高低浓度溶液Cd含量增量}} \quad (4)$$

(5) 热力学参数<sup>[27]</sup>。

$$\text{吸附热力学平衡常数} \quad K^\circ = \frac{C_s}{C_e} \quad (5)$$

标准 Gibbs 自由能变  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  (6)

式中,  $R=8.314 \times 0.001 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  (开氏度),  $C_s$  为与吸附面接触的吸附态重金属浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_e$  为平衡液中重金属浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K^\circ$  为  $25^\circ\text{C}$  下的热力学平衡常数计算结果,  $\Delta G^\circ$  为标准 Gibbs 自由能变。

#### 1.4 数据处理与分析

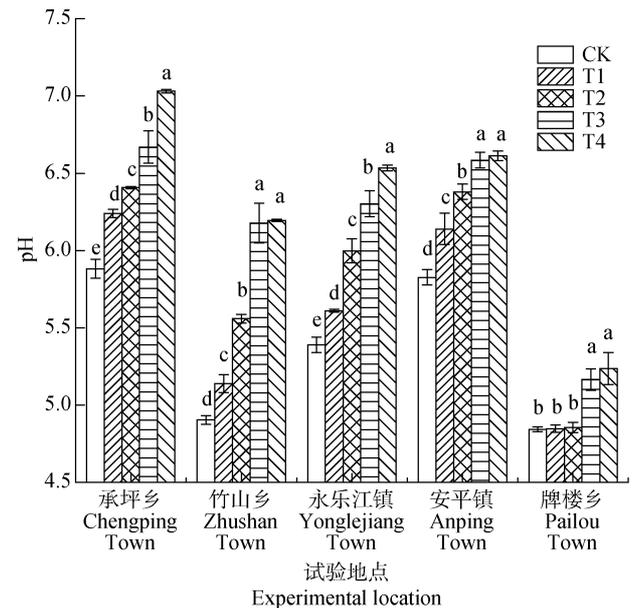
数据处理采用 Excel 2010 和 SPSS 19.0 软件进行统计分析, 采用邓肯氏新复极差法进行方差分析和差异显著性检验, 其中吸附率 (%) 通过反正弦转换后再作统计, 采用 OriginPro 8.0 绘图。

## 2 结果

### 2.1 碱性肥料对土壤活性酸 (pH) 的治理效果

研究表明, 5 个自然村施用碱性肥料处理较常规肥料 (CK) 处理均能显著提高土壤 pH 而明显降低土壤活性酸 (图 1)。5 个村土壤 pH 均随着碱性肥料中煅烧天然白云石用量的增加而增大, 或碱性肥料治理活性酸的效果随着肥料用量的增加越来越明显。5 个乡稻田施用碱性肥料后, 收获期的土壤 pH 增幅为  $0.39 \sim 1.29$  个单位, 平均增加  $0.95 \pm 0.24$  个单位。其中, 竹山、平安、牌楼 3 个乡碱性肥料中煅烧白云石用量大于  $3000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T3) 后, 继续增加用量, 土壤 pH 再无明显升高, 其可能原因是碱性肥料的碱性物质在  $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T4) 时还未显示碱性物质过量; 而其他 2 个乡在用量大于  $3000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T3) 时土壤 pH 仍然增加, 达到  $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T4) 时土壤 pH 明显大于  $3000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T3) 处理的 pH, 说明这 2 个村碱性肥料的用量在其碱性物质为  $3000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T3) 时可能已达完全中和活性酸的数量。在牌楼乡还表现出用量在  $1500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T2) 以下时, 碱性肥料降酸效果与用量增加无关, 其可能原因是牌楼村土壤的酸度是 5 个村中最大的, 因此当碱性肥料中碱性物质未达到一定程度时, 不足以中和土壤的活性酸。综上所述, 施用碱性肥料具有明显提高土壤 pH 的效果, 牌楼乡、竹山乡和安平镇塘田村中和土壤活性酸的

碱性肥料用量是肥料中的碱性物质含量至少为  $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T4), 承坪乡和永乐江镇的碱性肥料的碱性物质含量至少为  $3000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T3)。



注: CK 代表常规氮磷钾复合肥对照, T1、T2、T3、T4 代表施入每公顷土壤碱性肥料的煅烧天然白云石用量为  $750$ 、 $1500$ 、 $3000$ 、 $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ , 不同小写字母表示不同处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。CPT=Chengpin Town, ZST=Zhushan Town, YLJT=Yonglongjiang Town, APT=Anping Town, PLT=Pailou Town, 下同。Notes: CK (check) represents conventional NPK compound fertilizer, T1, T2, T3 and T4 represents the amount of calcined natural dolomite applied in alkaline fertilizer to the soil, which is  $750$ ,  $1500$ ,  $3000$  and  $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ , Different lowercase letters beside the brackets indicated significant differences,  $P < 0.05$ . The same as below.

图 1 碱性肥料对土壤 pH (活性酸) 的影响

Fig. 1 Effect of alkaline fertilizer on soil pH

### 2.2 碱性肥料对土壤有效镉的影响

对比图 2 与图 1 结果可见: (1) pH 比较低的牌楼镇土壤有效镉含量最高, 而其他 4 个乡土壤 pH 比较高, 相应的土壤有效镉含量较低; (2) 比较每个乡活性酸含量和有效镉含量可见, 承坪乡承坪村、竹山乡合祥村、永乐江镇洪溪村、安平镇塘田村除了 CK 处理和碱性物质施用量为  $750 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T1) 处理结果相近外, 土壤有效镉含量均随着碱性肥料用量的增加而明显降低。牌楼乡的土壤活性酸可以分为 2 组, 即 CK、碱性物质施用量为  $750 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T1) 和碱性物质施用量为  $1500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$  (T2) 为

第 1 组, 碱性物料施用量为  $3000 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$  (T3) 和碱性物料施用量为  $4500 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$  (T4) 为第 2 组。组内差异不显著, 但是组间差异显著, 第 1 组的 pH 明显小于第 2 组, 但是第 1 组的土壤有效镉含量却显著大于第 2 组的有效镉含量。由此可以肯定, 土壤酸度与土壤有效镉的含量呈极显著负相关关系。因此, 通过施用碱性肥料提高土壤 pH, 是降低土壤有效镉含量的有效措施。

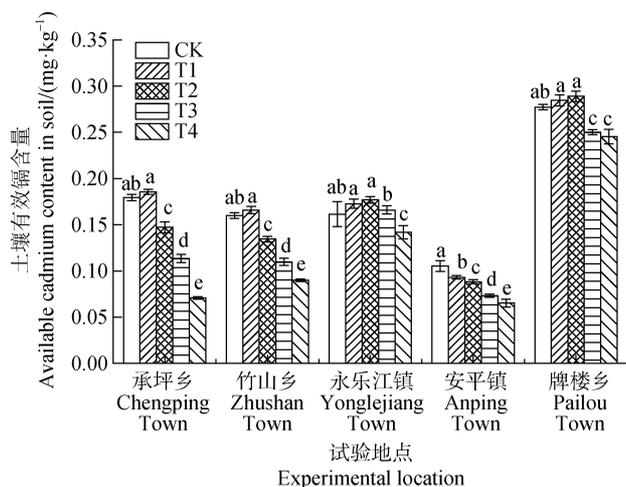


图 2 碱性肥料对土壤有效镉含量的影响

Fig. 2 Effect of alkaline fertilizer on soil available cadmium content

### 2.3 Cd 浓度和 pH 对 Cd 吸附量的影响

上述研究结果表明, 在大田条件下提高土壤 pH 或降低土壤酸性会减少土壤有效镉含量, 为以碱性肥料治理土壤 Cd 污染提供了证据。然而要以碱性肥料治理土壤 Cd 污染, 还必需深入研究酸度大小、土壤有效镉的含量对土壤吸附镉的影响。图 3 是 5 个土壤 pH 和 8 个添加液 Cd 浓度下土壤 Cd 的吸附曲线。结果表明无论 pH 高低, 土壤 Cd 的吸附量均随添加液 Cd 浓度的增加而增大, 但 Cd 的吸附量与酸碱性关系密切。在碱性环境 (pH8~9) 下, Cd 的吸附量随 Cd 浓度增加几乎呈直线增加, 而在酸性环境 (pH5~6) 下, 呈抛物线型。试验条件下, 当添加液 Cd 浓度高达  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, pH6、pH7、pH8、pH9 时土壤 Cd 的吸附量分别较 pH5 时的增加 46.5%、61.8%、75.8 和 85.1%。pH5 下的吸附量 ( $1268 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 仅为 pH9 下 ( $2346 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的 54%。由此可以肯定, 土壤对 Cd 的吸附随着添加液 Cd 浓度的增加而增加, 当 Cd 浓度一定时, 土壤 Cd 的吸附

量随着土壤 pH 的升高而增大。可见, 即使在添加液 Cd 浓度或有效镉浓度浓度高达  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 提高土壤环境 pH 仍然是增加土壤 Cd 吸附量, 从而降低其有效性的有效措施。

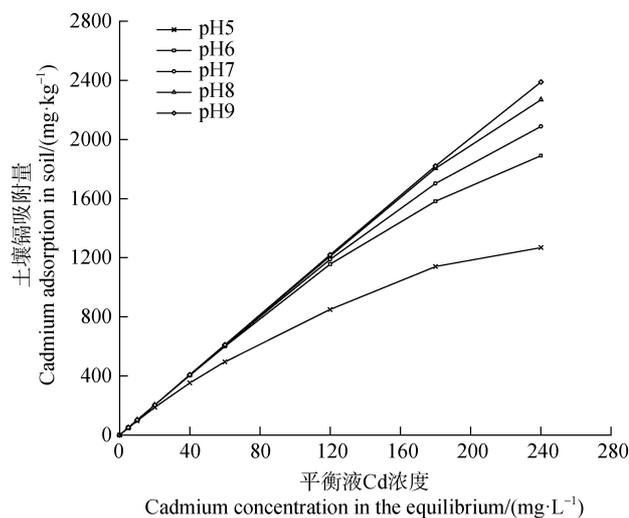


图 3 添加液 Cd 浓度对土壤 Cd 吸附量的影响

Fig. 3 Effect of Cd concentration of adsorption solution on Cd adsorption capacity of soil

### 2.4 土壤 pH 对 Cd 吸附率的影响

土壤吸附 Cd 能力也可以用吸附率衡量 (表 2)。由表可见, pH 高低显著影响同一土壤 Cd 的吸附率。在 pH8 以上的碱性条件下, 添加液 Cd 浓度在  $5\sim 240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 土壤几乎可吸附全部的 Cd, 结果表明 Cd 的浓度高达  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 土壤能吸附 92% 甚至 98% 的 Cd。而在 pH5 的酸性环境中, 即使 Cd 的浓度只有  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附率也不足 96%, 当添加液 Cd 浓度高达  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 土壤仅能吸附约 52% 的 Cd。也就是说在酸性条件下, 土壤 Cd 吸附率随 Cd 浓度的增加几乎呈直线下降。同时, Cd 吸附率与土壤 pH 也有关, 在 Cd 浓度较低的情况下 ( $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 增加 1 个单位的 pH, 吸附率仅增加 4 个百分点, 而在 Cd 浓度达  $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时, 增加 1 个单位的 pH, 吸附率可增加 23~25 个百分点。可见, 添加液 Cd 浓度增加或土壤环境 Cd 含量增加时, 提高土壤 pH 能明显的增加土壤对 Cd 的吸附率, 从而钝化土壤中的 Cd, 减轻土壤 Cd 的危害。因此, 在 Cd 污染严重的地区, 农业生产实践中以碱性肥料替代常规化肥, 同时提高土壤 pH 是既施肥又防治土壤 Cd 污染的有效措施。

表 2 添加液 Cd 浓度和 pH 对土壤 Cd 吸附率的影响

Table 2 Effects of Cd concentration of adsorption solution and pH on Cd adsorption rate of the soil /%

添加液 Cd 浓度 Cd concentration / (mg·L <sup>-1</sup> )	pH				
	5	6	7	8	9
5	95.71±0.62c (a)	99.76±0.03b (a)	100.00±0.00a (a)	100.00±0.00a (a)	100.00±0.00a (a)
10	95.27±0.33d (a)	99.68±0.06c (a)	99.97±0.03aB	100.00±0.00a (a)	100.00±0.00a (a)
20	93.43±0.65d (b)	99.35±0.09c (ab)	99.80±0.12b (c)	99.94±0.09ab (ab)	100.00±0.00a (a)
40	88.27±0.95c (c)	98.99±0.12b (c)	99.47±0.05a (d)	99.86±0.08a (bc)	100.00±0.00a (a)
60	82.58±0.85e (d)	98.21±0.07d (e)	99.12±0.03c (e)	99.72±0.12b (c)	99.95±0.02a (b)
120	70.83±1.21e (e)	94.65±0.42d (e)	97.25±0.11c (f)	98.99±0.08b (d)	99.76±0.06a (c)
180	63.34±3.95e (f)	86.36±0.42d (f)	92.84±0.21c (g)	98.42±0.02b (e)	99.32±0.03a (d)
240	52.83±1.16e (g)	77.37±0.44d (g)	85.47±0.28c (h)	92.00±0.68b (f)	97.77±0.21a (e)

注：同行括弧外不同小写字母表示相同 Cd 浓度不同 pH 处理间差异显著 ( $P<0.05$ )，同列括弧内不同小写字母表示相同 pH 下不同添加液 Cd 浓度处理间差异显著 ( $P<0.05$ )。Notes: Different lowercase letters outside the parentheses of the same row indicated significant difference among pH treatment at the same Cd concentration ( $P<0.05$ ) and different lowercase letters inside the parentheses of the same column indicated significant difference among Cd concentration treatment at the same pH ( $P<0.05$ ).

## 2.5 添加液 Cd 浓度和 pH 对土壤 Cd 吸附强度和专性及非专性吸附的影响

吸附强度指溶液中 Cd 浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 每增加  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，每千克土壤 Cd 的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。图 4 是土壤 Cd 吸附强度与土壤 pH 和添加液 Cd 浓度的关系。为了便于研究 Cd 浓度对吸附强度的影响，本文依据在 pH5 下 Cd 吸附率在 90% 以上，80%~90% 之间以及小于 80%，把添加液 Cd 浓度分为 3 个等级：第 1 个等级是 Cd 浓度从 0 增加至  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，Cd 吸附量增量为  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；第 2 个等级是 Cd 浓度从  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，Cd 吸附量增量为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；第 3 个等级是 Cd 浓度从  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，Cd 吸附量增量为  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果表明土壤 Cd 吸附量并不是在任何条件下均随着土壤 pH 升高而增加。在第 1 个等级时，Cd 的吸附强度在酸性和碱性条件下几乎保持一致，最小值为  $15.77(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ，最大值为  $16.67(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ，当添加液 Cd 浓度从  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，只有酸性条件下的吸附强度明

显小于其他 4 个 pH 处理的，而 pH6~pH9 处理间的吸附强度无差异，即 Cd 浓度在  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以内时，酸碱性也不会明显影响土壤 Cd 吸附强度；当 Cd 浓度大于  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，且增量为  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，土壤 Cd

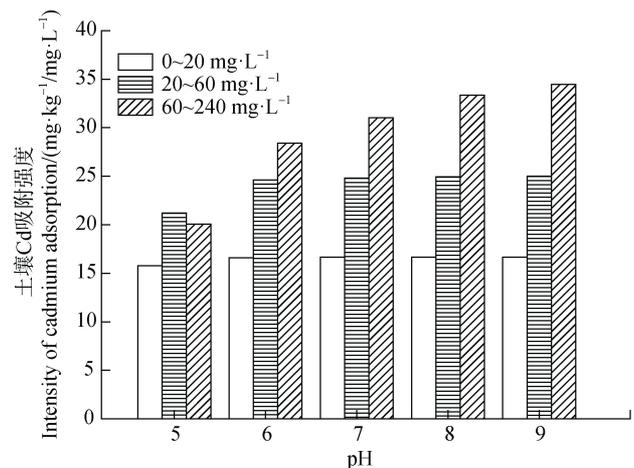


图 4 土壤 pH 和添加液 Cd 浓度对土壤 Cd 吸附强度的影响

Fig. 4 Effects of soil pH and Cd concentration of adsorption solution on intensity of Cd adsorption of the soil

的吸附量随土壤 pH 的增加而明显增加。pH9 的吸附强度为 pH5 的 1.72 倍。由此可见, 土壤吸附 Cd 强度随 pH 的增加而增大的现象只有在土壤溶液中 Cd 的浓度  $>60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时才会出现。其可能原因是在 Cd 浓度较低时, 土壤 Cd 吸附为专性吸附, 当 Cd 浓度大于专性吸附浓度后, 随着 pH 的升高, 非专性吸附逐渐加强, pH 越高非专性吸附位点越多, 吸附强度随之增加。

## 2.6 土壤 Cd 等温吸附及其特征

为进一步探讨土壤 pH 和 Cd 吸附的关系, 研究了土壤 Cd 的等温吸附特征。由图 5 的等温吸附曲线可见, 一方面随着平衡液 Cd 离子浓度的增加, 土壤 Cd 的吸附量迅速增大, 并逐渐达到饱和, 另一方面 pH 越大 Cd 的吸附越快, 表现为曲线的斜率变大。25℃ 恒温下, 5 个 pH 处理的等温吸附曲线的斜率大小依次是  $\text{pH9} > \text{pH8} > \text{pH7} > \text{pH6} > \text{pH5}$ , 说明 pH 越高, 土壤对 Cd 的吸附能力越大。

土壤 Cd 的吸附特征曲线可用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 方程进行定量描述 (表 3)。方程的拟合度用实测吸附量和拟合方程计算的理论吸附量的相关系数 ( $r$ )、以及两者的平均权重方差 (MSWD) 衡量。 $r$  值越大, MSWD 越小, 拟合度越高。结果表明 3 个方程的拟合度均比较高, 均能用于定量描述土壤 Cd 吸附特征, 其中 Freundlich 方程的拟合度最高。说明用这 3 个方程均可定量描述供试土壤 Cd 吸附特征, 这一结果与王英英等<sup>[28]</sup>的研究一致。鉴于 Freundlich 方程的 MSWD 最小, 建议当 Cd 含量从  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,

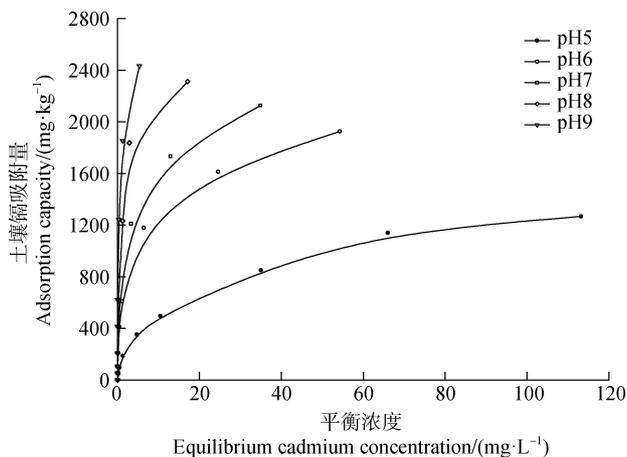


图 5 五种 pH 处理下供试土壤 Cd 的等温吸附曲线

Fig. 5 Cd isotherm of tested soils with pH from 5 to 9

最好采用 Freundlich 方程定量描述土壤对 Cd 的吸附特性。

吸附方程中的  $K$  值为土壤 Cd 的吸附常数, 其农学意义为平衡液 Cd 离子浓度每增加 1 个单位时 Cd 的吸附量。 $K$  值大小反映了土壤吸附 Cd 的强度,  $K$  值越大, 表明土壤吸附 Cd 的能力越强。由表 3 结果可见, 三种拟合方程的吸附常数  $K_F$ 、 $K_L$  和  $K_T$  一致表现为随 pH 的升高而明显增大的变化规律, 均为高 pH 之下的  $K$  值最大。pH 从 5 增加至 9 时, 每增加 1 个单位, Freundlich 方程的  $K_F$  值平均增加 365.86, pH9 下的  $K_F$  为 pH5 下的 11.8 倍。可见土壤 pH 越高, 土壤对 Cd 的吸附能力越强。换言之, 土壤酸度越大, 土壤 Cd 的有效性越大, 越容易造成 Cd 的污染。可见提高土壤 pH 是降低土壤 Cd 有效性的关键所在。

## 2.7 土壤 pH 对 Cd 解吸的影响

为了验证 pH 对 Cd 吸附的影响, 进一步研究了 pH 和 Cd 解吸量的关系。从图 6 的 Cd 解吸曲线可见, 8 个添加液 Cd 浓度下, 土壤 Cd 的解吸量和吸附量与土壤 pH 有关。从酸性到碱性, pH 对 Cd 解吸量的影响也与土壤吸附 Cd 的数量有关。在添加液 Cd 浓度小于  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 解吸量随 pH 的升高而逐渐降低, pH 越小 Cd 的解吸量越大, pH 越高 Cd 的解吸量越小。在添加液 Cd 浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  或 Cd 的吸附量小时, pH9 下的解吸量仅为 pH5 的 1.20%。由图 6 还可见, 添加液 Cd 浓度大于  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, pH 小于 6 时解吸量随 pH 升高而增加, pH6 时解吸量最大, 而且 Cd 的吸附量越大, 解吸量越大。而 pH6 以后, pH 越高解吸量越小。但是, 这一结果并不能真实反映 pH 对土壤 Cd 解吸的影响。

Cd 的解吸率曲线表明 (图 7), 在 8 个添加液 Cd 浓度下土壤吸附的 Cd 随着土壤 pH 的升高逐渐降低。当 pH 小于 5.5 时, 添加液 Cd 浓度 180 和  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  处理的解吸率小于其他处理的解吸率, 而随着 pH 增加, Cd 的解吸率大于其他处理的解吸率, 在 pH7.5 以上时, 添加液 Cd 浓度 180 和  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  处理的解吸率均大于其他处理的。添加液 Cd 浓度  $5\sim 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的六个处理, Cd 的解吸率几乎随着 pH 的增加呈直线下降。酸性 (pH5)、中性 (pH7)、碱性 (pH9) 条件下 Cd 的解吸率分别为 63.8%~74.5%, 28.0%~54.4% 和 0.86%~27.1%。结果表明,

表 3 土壤 pH 对 Cd 等温吸附方程特征参数的影响

Table 3 Effect of soil pH on characteristic parameters of adsorption equation of Cd isotherm

吸附方程 Adsorption equation	pH	$K_F$	1/n	最大吸附量 Max AQ / (mg·kg <sup>-1</sup> )		<i>r</i>	MSWD
				实测值 Measured value	理论值 Theoretical value		
Freundlich $Q=K_F C^{1/n}$	5	136.49	0.5106	1267.90	1526.91	0.9915**	0.03
	6	444.84	0.4251	1856.88	2430.54	0.9859**	0.06
	7	684.07	0.3412	2051.25	2298.29	0.9965**	0.01
	8	1038.01	0.3411	2228.87	2734.58	0.9884**	0
	9	1599.93	0.2627	2346.42	2486.62	0.9955**	0
Langmuir $C/Q=1/(K_L \times C + C/Q_m)$	5	0.08	1429	1267.90	1286.52	0.9909**	0.12
	6	0.50	2000	1856.88	1928.97	0.9959**	0.23
	7	0.83	2000	2051.25	1933.21	0.9959**	0.12
	8	2.00	2500	2228.87	2429.03	0.9985**	0.24
	9	4.00	2500	2346.42	2388.55	0.9980**	0.1
Temkin $Q=K_{T1} \ln K_{T2} + K_{T1} \ln C$	5	197.55	2.76	1267.90	1134.49	0.9633**	1.79
	6	220.30	34.63	1856.88	1660.97	0.9692**	4.19
	7	218.90	97.84	2051.25	1780.78	0.9449**	2.66
	8	294.10	86.43	2228.87	2146.70	0.9787**	0.04
	9	332.91	180.17	2346.42	2287.93	0.9938**	0.01

注：\*\*表示相关性达到  $r_{0.01}$  水平(双尾检验), MSWD 为平均权重方差。Note: \*\* Indicate reached very significant level(  $p < 0.01$  ), MSWD = Mean standard weighted deviation, Max AQ = Maximum adsorption quantity.

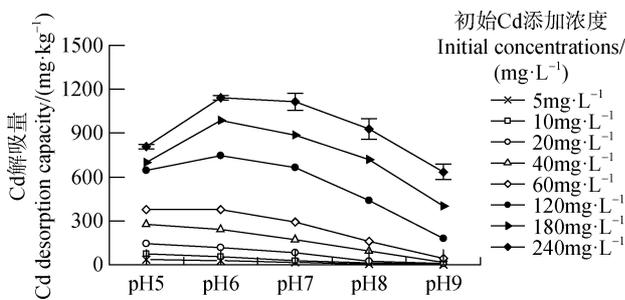


图 6 pH 和添加液 Cd 浓度对土壤 Cd 解吸量的影响  
Fig. 6 Effect of pH and Cd concentration of adsorption solution on cadmium desorption capacity in soil.

在添加液 Cd 浓度最低 (5mg·L<sup>-1</sup>) 或 Cd 吸附量最小

(47.9 mg·kg<sup>-1</sup>) 时, 将土壤 pH 提高至 7、8 时, 土壤 Cd 解吸率分别为 pH5 的 37.6%和 13.2%, 而在添加液 Cd 浓度最大 (240 mg·L<sup>-1</sup>) 或 Cd 吸附量最大 (2350 mg·kg<sup>-1</sup>) 下, 将土壤 pH 提高至 7、8 时, 土壤 Cd 解吸率分别为 pH5 的 85.2%和 65.3%。显而易见, 酸性条件下土壤吸附的 Cd 易于解吸而活化, 而碱性条件则明显降低了土壤 Cd 的有效性(解吸率), Cd 吸因此在 Cd 污染土壤, 降低 Cd 污染的有效途径是施用碱性肥料提高土壤 pH。

2.8 土壤 Cd 吸附-解吸热力学特性

表 4 结果显示, 无论是酸性 (pH5) 还是碱性

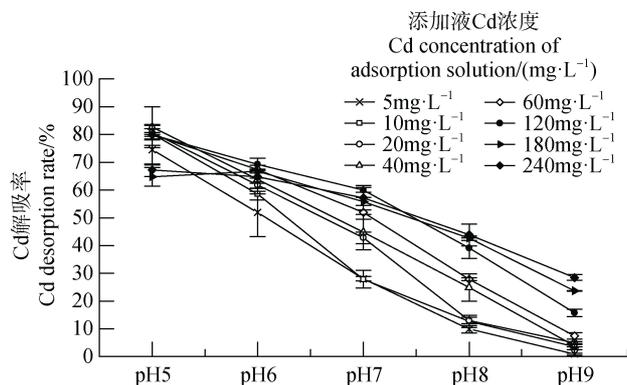


图7 pH和添加液Cd浓度对土壤Cd解吸率的影响

Fig. 7 Effect of pH and Cd concentration of adsorption solution on cadmium desorption rate in soil

(pH9)土壤, Cd的吸附自由能( $\Delta G^\circ$ )均为负值, 说明土壤吸附Cd是自发自发反应。在相同pH下, Cd的 $\Delta G^\circ$ 随着添加液Cd浓度的增大而增大( $\Delta G^\circ$ 绝对值减小), 表明土壤吸附Cd的难度随着外加溶液Cd浓度的增大而增加, 其原因是低浓度时发生专性吸附, 当Cd浓度较大时, 专性吸附位点已经被饱

和, 这时非专性吸附需要较多的能量。在8个添加液Cd浓度下, Cd的 $\Delta G^\circ$ 随着土壤溶液pH的升高而减小( $\Delta G^\circ$ 绝对值增大), 表明在碱性条件下易于发生Cd的专性吸附, 土壤吸附Cd的能力随着pH的升高而增大。由此可见, 增加土壤pH是降低土壤Cd有效性的最经济途径。

由以上研究结果可见, 土壤对Cd的吸附受土壤Cd含量及土壤pH的共同影响。pH5~9条件下土壤Cd的吸附特征曲线最适于用Freundlich方程拟合。相同pH下, 随着添加液Cd浓度增加, 土壤Cd的吸附量增大, 但吸附率下降。而pH较高时, 土壤Cd的吸附量、吸附率显著增加, 解吸量及解吸率明显下降。Cd的吸附为自发过程, 吸附自由能( $\Delta G^\circ$ )随着土壤溶液pH的升高而降低(绝对值增大), 随着Cd浓度的增大而增大。pH与Cd的有效性呈负相关关系, 提高土壤pH能增强土壤固定钝化Cd的能力, 从而治理土壤Cd污染。

表4 25℃下添加液Cd浓度及pH对土壤Cd吸附反应自由能的影响( $\Delta G^\circ$ , KJ·mol<sup>-1</sup>)

Table 4 Effect of Cd concentration of adsorption solution and pH on free energy ( $\Delta G^\circ$ ) of soil Cd adsorption at 25℃

项目 Item	pH	添加液Cd浓度 Cd concentration of adsorption solution / (mg·L <sup>-1</sup> )							
		5	10	20	40	60	120	180	240
吸附 Adsorption	5	-7.69	-7.44	-6.58	-5.00	-3.86	-2.20	-1.36	-0.28
	6	-14.94	-14.17	-12.46	-11.35	-9.93	-7.12	-4.57	-3.05
	7	—	-19.91	-15.42	-12.94	-11.71	-8.83	-6.35	-4.39
	8	—	—	-18.39	-16.40	-14.53	-11.34	-10.23	-6.36
	9	—	—	—	—	-19.04	-14.96	-12.33	-9.36
解吸 Desorption	5	2.66	2.88	2.94	3.20	2.85	2.83	1.15	1.40
	6	0.19	0.57	0.88	1.07	1.42	1.62	1.37	1.17
	7	-2.34	-2.53	-0.94	-0.75	-0.07	0.70	0.30	0.43
	8	-5.49	-4.93	-4.84	-2.90	-2.53	-1.31	-0.95	-0.83
	9	-11.77	-8.29	-7.44	-8.06	-6.37	-4.31	-3.07	-2.46

### 3 讨论

#### 3.1 施用碱性肥料条件下土壤吸附Cd的机理

本文在模拟碱性肥料调节土壤pH的研究中发现: 土壤对Cd的吸附能力随pH的升高而增强, 与前人研究结果一致<sup>[29]</sup>。但是, 同时发现pH对土壤Cd吸附能力的影响与土壤中Cd的含量有关, 在土

壤溶液Cd浓度小于等于60 mg·L<sup>-1</sup>时, pH从5增大至9时, 土壤Cd的吸附强度几乎不随pH的增加而变化。而当Cd浓度大于60 mg·L<sup>-1</sup>以后, 土壤Cd的吸附强度随pH的升高明显增大。这一研究结果在以往的研究中鲜有报道。该结果进一步反映了土壤对Cd的吸附在土壤Cd含量特别大或土壤Cd污染特别严重时, pH9左右的土壤可变电荷及其非专

性吸附对 Cd 吸附发挥了积极的作用。

众所周知,土壤 Cd 吸附与土壤表面电荷特征、理化性质、反应体系 pH、土壤有机质以及反应体系的温度等有关。土壤 pH 影响土壤胶体的电学性质,研究认为,除了土壤的固定负电荷外,土壤中层状硅酸盐矿物边缘羟基化 Al-OH 断键后能产生可变电荷,可以选择性与 Cd 离子结合,形成稳定的络合物。这种矿物边缘位点对 Cd 的配位反应随土壤 pH 升高而增强<sup>[30]</sup>,它可能也是一种专性吸附,但尚需进一步研究验证。除了专性吸附外,土壤对重金属离子也存在有机络合、表面静电吸附等非专性吸附。土壤表面静电取决于电荷密度,电荷密度随土壤 pH 的升高而增大,静电吸附作用力也随之增大。罗厚庭等<sup>[31]</sup>研究表明,由于土壤吸附磷酸根而导致表面负电荷增加后,可以使 Cd 的非专性吸附直线增加。梁晶等<sup>[32]</sup>研究认为,酸性土壤是可变电荷土壤,Cd 等重金属离子在可变电荷土壤中吸附和解吸行为的不同特征,是 pH 导致的土壤表面电荷的变化和离子水解程度的变化共同作用的结果。Bolton 和 Evans<sup>[33]</sup>的研究表明,当 pH 大于 7 时,氧化铁等土壤中电荷零点较高的组分有吸附土壤中 Cd 离子的能力。同时,土壤中 H<sup>+</sup>与 Cd 离子存在竞争吸附关系,Cd 离子在土壤中可获得的吸附位点与被 H<sup>+</sup>占据的位点多少有关<sup>[34]</sup>,当 pH 降低时,H<sup>+</sup>将占据更多吸附位点,可能导致 Cd 的吸附能力下降。此外,高 pH 下 Cd 离子会发生剧烈的沉淀反应,当 pH 大于 7 时,开始出现 CdCO<sub>3</sub> 及 Cd(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 沉淀;当 pH 大于 8 时,出现 Cd(OH)<sup>+</sup>,此时 Cd 成为土壤的优势吸附元素<sup>[35]</sup>。

研究还表明,Cd 一旦被土壤吸附后,其解吸量随 pH 的升高而减少,pH 越高,Cd 在土壤中的解吸能力越弱。Martin-Torre 等<sup>[36]</sup>报道,被吸附的 Cd 淋出量随 pH 的增加而降低,当 Cd 被专性吸附时,难以解吸,有效性低<sup>[37]</sup>,这说明 pH 越高,专性吸附越强烈。当 pH 降低时,H<sup>+</sup>浓度增加,土壤中 Cd 的解吸量将显著增大<sup>[38]</sup>。本研究结果与以往不同的是,当添加液 Cd 浓度小于 60 mg·L<sup>-1</sup> 时,pH 从 5 增加至 9 的变化过程中,Cd 的吸附强度并未变化(图 4),而当大于 60 mg·L<sup>-1</sup> 时,Cd 的吸附量才随着 pH 的升高而增加。其可能原因是 Cd 浓度较低时,土壤的专性吸附点位已经足够吸附 Cd 离子,因此 pH 升高而增加的专性和非专性吸附位点不会

影响土壤 Cd 吸附强度。但是,当 Cd 浓度进一步增大时,吸附点位相对较少,pH 升高时黏土矿物边缘水铝氧化物或水合氧化铁水解产生了大量专性结合位点和非专性结合位点,因此土壤对 Cd 的吸附能力随着 pH 的升高而显著增加。

同时,土壤吸附 Cd 也和土壤有机质有关。有机质对 Cd 吸附的效果与有机质的稳定性或有机质的腐熟程度有关。一般而言,有机物料在土壤中分解或腐烂过程中,由于产生有机酸<sup>[39]</sup>,会引起土壤酸化,而在酸性条件下土壤中 Cd 的有效性比较高,Cd 的污染危害就增加。如果使用的是完全腐熟的有机肥,其性质稳定并呈中性,且其中的腐殖物质还能络合 Cd,反而能降低 Cd 的污染危害。故此,以有机肥防治土壤污染不能只考虑有机肥本身,更应该了解有机质对 Cd 有效性影响的两面性。

### 3.2 碱性肥料替代常规肥料及其治理土壤 Cd 污染的可行性

由上述讨论可见,土壤 Cd 的生物有效性与土壤 pH 以及外源 Cd 的浓度密切相关。土壤 Cd 的吸附和解吸制约 Cd 在地表的迁移及其在食物链的传递,当土壤 Cd 的吸附量大时,土壤 Cd 的有效性降低,Cd 的污染程度就降低<sup>[40-41]</sup>。然而,目前有关通过调节土壤 pH 而降低土壤 Cd 污染的研究报道几乎全部是以碱性土壤改良剂为主,而碱性物料在改良土壤 pH 的过程难免存在以下 2 方面的问题:第一碱性矿渣或化工废弃物,以及生产实践中常用的酸性土壤改良剂,对土壤而言或多或少的会产生其他方面的危害;第二,施用碱性物料改良土壤酸性增加了施用的劳动成本。故此,本文提出用碱性肥料代替常规肥料,一方面肥料除了氮磷钾外,不会有矿渣等包含潜在污染物的问题,另一方面碱性肥料将施肥和土壤酸性改良合二为一,节约了施用改良剂的人工成本。本文通过碱性肥料大田试验以及模拟碱性肥料调节土壤 pH 的培养实验,在不同土壤酸碱环境下对土壤 Cd 吸附动力学、热力学特性进行了系统研究,实验结果表明在高 pH 碱性肥料的环境中,土壤 Cd 吸附不仅和 pH 有关,而且和土壤 Cd 含量水平有关。提出了 Cd 吸附强度的概念,确定了影响吸附强度的土壤 Cd 含量水平。由此可见,使用碱性肥料或以碱性肥料替代常规化肥(化学酸性或生理酸性肥料)是实现施肥、改良土壤酸

性和降低土壤 Cd 污染的有效措施。

## 4 结 论

碱性肥料能明显降低大田土壤活性酸和潜性酸, 显著改良土壤酸性。土壤酸度与土壤有效镉的含量呈极显著的负相关, 以碱性肥料提高土壤 pH 是降低土壤有效镉含量的有效措施。土壤 Cd 的吸附强度和吸附量受土壤 pH 和土壤 Cd 含量或添加液 Cd 浓度的影响, 在 pH5~9 的范围内, 土壤 Cd 的吸附强度随 pH 的升高明显增大, 添加液 Cd 浓度小于等于  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, pH 增加对 Cd 吸附强度无明显影响。同一添加液 Cd 浓度下, 土壤 Cd 的吸附能力随 pH 升高而增强, 吸附反应强烈, 吸附率大, 但是土壤 Cd 的吸附能力随着土壤 Cd 含量增加而下降。Cd 的吸附为自发过程, 吸附自由能 ( $\Delta G^\circ$ ) 均为负值。自由能  $\Delta G^\circ$  随着土壤 Cd 含量的增大而增大, 随着土壤溶液 pH 的升高而减小。Cd 等温吸附曲线最适于用 Freundlich 方程描述, 拟合方程参数能反映出土壤吸附 Cd 的规律。

**致 谢** 本文在大田试验中得到湖南省安仁县农业局粮油站凡红军站长、湖南省安仁县农业局土肥站何志鹏站长的支持, 在此表示感谢。

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] Li Y, Zhong G M, Huang J P, et al. Survey on soil cadmium content in Guangxi Province in 2011—2013[J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2014, 4 ( 6 ): 544—547. [黎勇, 钟格梅, 黄江平, 等. 2011—2013 年广西农田土壤镉含量调查[J]. *环境卫生学杂志*, 2014, 4 ( 6 ): 544—547.]
- [ 2 ] Xu Y N, Zhang J H, Ke H L, et al. Cd contamination of farmland soil in a gold mining area and its environmental effects[J]. *Geology in China*, 2013, 40 ( 2 ): 636—643. [徐友宁, 张江华, 柯海玲, 等. 某金矿区农田土壤镉污染及其环境效应[J]. *中国地质*, 2013, 40 ( 2 ): 636—643.]
- [ 3 ] Qin W S, Zou X J, Qiu R L. Health risk of heavy metals to the general public in Guangzhou, China via consumption of vegetables[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27 ( 4 ): 1638—1642. [秦文淑, 邹晓锦, 仇荣亮. 广州市蔬菜重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27 ( 4 ): 1638—1642.]
- [ 4 ] Yang Z J. Cadmium pollution for animals and its prevention[J]. *China Animal Health*, 2008, 10 ( 5 ): 55—60. [杨自军. 镉的污染及对动物的危害与防治[J]. *中国动物保健*, 2008, 10 ( 5 ): 55—60.]
- [ 5 ] Blake L, Goulding K W T. Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK[J]. *Plant and Soil*, 2002, 240 ( 2 ): 235—251.
- [ 6 ] Zhao X M, Dong D M, Hua X Y, et al. Distribution characters and bioactivity of lead, cadmium, chromium and arsenic in farmland soils near pollution sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 ( 8 ): 1573—1577. [赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅镉铬砷的分布特征和生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28 ( 8 ): 1573—1577.]
- [ 7 ] Wu Q T, Xu Z L, Meng Q Q, et al. Characterization of cadmium desorption in soils and its relationship to plant uptake and cadmium leaching[J]. *Plant and Soil*, 2004, 258 ( 1 ): 217—226.
- [ 8 ] Chaudhary M, Mobbs H J, Almás Å R, et al. Assessing long-term changes in cadmium availability from Cd-enriched fertilizers at different pH by isotopic dilution[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2011, 91 ( 2 ): 109—117.
- [ 9 ] Guttormsen G, Singh B R, Jeng A S. Cadmium concentration in vegetable crops grown in a sandy soil as affected by Cd levels in fertilizer and soil pH[J]. *Fertilizer Research*, 1995, 41 ( 1 ): 27—32.
- [ 10 ] Del Castillo P, Chardon W J. Uptake of soil cadmium by three field crops and its prediction by a pH-dependent Freundlich sorption model[J]. *Plant and Soil*, 1995, 171 ( 2 ): 263—266.
- [ 11 ] Pietrzykowski M, Antonkiewicz J, Gruba P, et al. Content of Zn, Cd and Pb in purple moor-grass in soils heavily contaminated with heavy metals around a zinc and lead ore tailing landfill[J]. *Open Chemistry*, 2018, 16 ( 1 ): 1143—1152.
- [ 12 ] Olsson Å, Persson L, Olsson S. Influence of soil characteristics on yield response to lime in sugar beet[J]. *Geoderma*, 2019, 337: 1208—1217.
- [ 13 ] Rafiq M T, Aziz R, Yang X E, et al. Cadmium phytoavailability to rice (*Oryza sativa* L.) grown in representative Chinese soils. A model to improve soil environmental quality guidelines for food safety[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 103: 101—107.
- [ 14 ] Xian X F, In Shokohifard G. Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1989, 45 ( 3/4 ): 265—273.
- [ 15 ] Zachara J M, Smith S C, McKinley J P, et al. Cadmium sorption on specimen and soil smectites in sodium and

- calcium electrolytes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57 (6): 1491—1501.
- [ 16 ] Franchi A, Davis A P. Desorption of cadmium ( II ) from artificially contaminated sediments[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 100 ( 1/2 ): 181—196.
- [ 17 ] Wu D M, Fu Y Q, Yu Z W, et al. Status of red soil acidification and aluminum toxicity in South China and prevention[J]. *Soils*, 2013, 45 ( 4 ): 577—584. [吴道铭, 傅友强, 于智卫, 等. 我国南方红壤酸化和铝毒现状及防治[J]. *土壤*, 2013, 45 ( 4 ): 577—584.]
- [ 18 ] Zeng X B. Acidification of red soils and control methods[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31 ( 3 ): 111—113, 145. [曾希柏. 红壤酸化及其防治[J]. *土壤通报*, 2000, 31 ( 3 ): 111—113, 145.]
- [ 19 ] Cai Z J, Sun N, Wang B R, et al. Effects of long-term fertilization on pH of red soil, crop yields and uptakes of nitrogen, phosphorous and potassium[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2011, 17 ( 1 ): 71—78. [蔡泽江, 孙楠, 王伯仁, 等. 长期施肥对红壤 pH、作物产量及氮、磷、钾养分吸收的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2011, 17 ( 1 ): 71—78.]
- [ 20 ] Zhou X Y, Xu M G, Zhou S W, et al. Soil acidification characteristics in Southern China's croplands under long-term fertilization[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2015, 21 ( 6 ): 1615—1621. [周晓阳, 徐明岗, 周世伟, 等. 长期施肥下我国南方典型农田土壤的酸化特征[J]. *植物营养与肥料学报*, 2015, 21 ( 6 ): 1615—1621.]
- [ 21 ] Zhang L L, Fan X L, Zhang L D, et al. Effects of alkaline fertilizer on cadmium content in rice and paddy soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27 ( 3 ): 891—896. [张亮亮, 樊小林, 张立丹, 等. 碱性肥料对稻田土壤和稻米镉含量的影响[J]. *应用生态学报*, 2016, 27 ( 3 ): 891—896.]
- [ 22 ] Jiang J Q, Zhou L, Zhang X L, et al. Effects of calcinated dolomite on the amendment of acid soil and release kinetics of Ca-Mg[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36 ( 9 ): 235—244. [江家泉, 周亮, 张晓龙, 等. 煅烧对白云石治酸效果及其钙镁释放动力学特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2020, 36 ( 9 ): 235—244.]
- [ 23 ] Guo Z X, Wang J, Chai M, et al. Spatiotemporal variation of soil pH in Guangdong Province of China in past 30 years[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22 ( 2 ): 425—430. [郭治兴, 王静, 柴敏, 等. 近 30 年来广东省土壤 pH 的时空变化[J]. *应用生态学报*, 2011, 22 ( 2 ): 425—430.]
- [ 24 ] Dai W H, Huang R, Wu L, et al. Relationships between soil organic matter content ( SOM ) and pH in topsoil of zonal soils in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46 ( 5 ): 851—860. [戴万宏, 黄耀, 武丽, 等. 中国地带性土壤有机质含量与酸碱度的关系[J]. *土壤学报*, 2009, 46 ( 5 ): 851—860.]
- [ 25 ] He J Z, Li X Y, Xu F L. The surface charge properties of soils in Tianbao mountains ii. the point of zero charge ( pzc ) and the point of zero net charge ( pzn ) [J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 1992, 11 ( 1 ): 57—63. [贺纪正, 李学垣, 徐凤琳. 天宝山土壤的表面电荷特性 II. 土壤的电荷零点 ( PZC ) 和净电荷零点 ( PZNC ) [J]. *华中农业大学学报*, 1992, 11 ( 1 ): 57—63.]
- [ 26 ] Wang J G. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in typical agricultural soils in China[D]. Yangling, Shannxi: Northwest A & F University, 2012. [王金贵. 我国典型农田土壤中重金属镉的吸附—解吸特征研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2012.]
- [ 27 ] Wang J G, Lü J L, Li Z R. Study on energy characteristics and hysteresis effect of cadmium in soils[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41 ( 25 ): 10290—10293. [王金贵, 吕家珑, 李宗仁. 镉在土壤中吸附的能量特征和解吸滞后效应研究[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41 ( 25 ): 10290—10293.]
- [ 28 ] Wang Y Y, Wen H, Shi X Y, et al. Research on the thermodynamics and kinetics of adsorption-desorption of cadmium on the different soil colloids[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6 ( 3 ): 72—76. [王英英, 温华, 史小云, 等. 土壤矿质胶体对镉的吸附-解吸热力学与动力学研究[J]. *安全与环境学报*, 2006, 6 ( 3 ): 72—76.]
- [ 29 ] Zhang H M, Xu M G, Lu J L, et al. A Review of Studies on Effects of pH on Cadmium Sorption and Desorption in Soil pH[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24 ( z1 ): 320—324. [张会民, 徐明岗, 吕家珑, 等. 对土壤及其组分吸附和解吸镉的影响研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24 ( z1 ): 320—324.]
- [ 30 ] Zachara J M, Smith S C. Edge complexation reactions of cadmium on specimen and soil-derived smectite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58 ( 3 ): 762—769.
- [ 31 ] Luo H T, Dong Y Y, Li X Y. Effect of phosphate adsorption on the secondary adsorption of Cu, Zn, Cd in variable charge soils[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 1992, 11 ( 4 ): 358—363. [罗厚庭, 董元彦, 李学垣. 可变电荷土壤吸附磷酸根后对 Cu、Zn、Cd 次级吸附的影响[J]. *华中农业大学学报*, 1992, 11 ( 4 ): 358—363.]
- [ 32 ] Liang J, Xu R K, Jiang X, et al. Adsorption and desorption of Cu ( II ), Pb ( II ) and Cd ( II ) in two variable charge soils different in pH[J]. *Soils*, 2007, 39 ( 6 ): 992—995. [梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu ( II )、Pb ( II ) 和 Cd ( II ) 吸附与解吸的比较研究[J]. *土壤*, 2007, 39 ( 6 ): 992—995.]
- [ 33 ] Bolton K A, Evans L J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 76 ( 2 ): 183—189.

- [ 34 ] Boekhold A E, Temminghoff E J M, .E.A.T.M. Van der ZEE. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil[J]. *Journal of Soil Science*, 1993, 44 ( 1 ): 85—96.
- [ 35 ] Tahervand S, Jalali M. Sorption, desorption, and speciation of Cd, Ni, and Fe by four calcareous soils as affected by pH[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188 ( 6 ): 1—12.
- [ 36 ] Martín-Torre M C, Ruiz G, Galán B, et al. Generalised mathematical model to estimate Zn, Pb, Cd, Ni, Cu, Cr and As release from contaminated estuarine sediment using pH-static leaching tests[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138: 780—790.
- [ 37 ] Xu M G, Zhang Q, Li J M. The characteristics of adsorption-desorption of Cd in yellow brown earth with pH[J]. *Soils and Fertilizers*, 2004 ( 5 ): 3—5. [徐明岗, 张青, 李菊梅. 不同 pH 下黄棕壤镉的吸附-解吸特征[J]. *土壤肥料*, 2004 ( 5 ): 3—5.]
- [ 38 ] Christensen T H. Cadmium soil sorption at low concentrations: II. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1984, 21 ( 1/2/3/4 ): 115—125.
- [ 39 ] Shi K, Xu H, Tian Y F. Effect of acid and organic matter to Cr in soil[J]. *Reclaim and Rice Cultivation*, 2003, 33 ( 2 ): 30—33. [史锟, 徐虹, 田艳芬. 酸和有机质对土壤镉影响的研究[J]. *垦殖与稻作*, 2003, 33 ( 2 ): 30—33.]
- [ 40 ] Chen N, Zhang H, Yang H M, et al. Effects of soil pH on soil cadmium formations and its accumulation in rice[J]. *Journal of Hunan Agricultural University ( Natural Sciences )*, 2018, 44 ( 2 ): 176—182. [陈楠, 张昊, 杨慧敏, 等. 土壤 pH 对土壤镉形态及稻米镉积累的影响[J]. *湖南农业大学学报 ( 自然科学版 )*. 2018, 44 ( 2 ): 176—182.]
- [ 41 ] Yi Y K. Effects of soil pH on cadmium uptake and growth in rice cultivars with low cadmium accumulation[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2017. [易亚科. 土壤 pH 对低镉积累水稻品种镉吸收及生长发育的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.]

( 责任编辑: 檀满枝 )