



孙思淼, 王晓军, 谷学佳, 等. 改良剂对土壤镉吸附能力和小白菜生长的影响[J]. 黑龙江农业科学, 2024(9):25-34.

# 改良剂对土壤镉吸附能力和小白菜生长的影响

孙思淼<sup>1</sup>, 王晓军<sup>1</sup>, 谷学佳<sup>1</sup>, АНТОНИНОВА Я. Наталья<sup>2</sup>,  
УСМАНОВ И. Альберт<sup>2</sup>, СОБЕНИН В. Артем<sup>2</sup>, 高洪生<sup>1</sup>

(1. 黑龙江省肥料工程技术研究中心 / 黑龙江省黑土保护利用研究院 / 农业农村部东北平原农业环境重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150086; 2. 俄罗斯科学院 乌拉尔分院 / 采矿研究所采矿生态学实验室, 俄罗斯 叶卡捷琳堡 620075)

**摘要:**为探究泥炭硅藻改良剂、牡蛎钙、生物炭和钢渣的吸附特征以及对镉(Cd)污染下小白菜生长性状的影响,通过吸附试验研究时间、浓度及投入量对改良剂吸附溶液中Cd的影响,并通过室内试验,研究在Cd污染下不同改良剂对小白菜生长、Cd浓度、根际土壤全量和有效态Cd浓度的影响。结果表明,(1)准二级动力学模型、Langmuir模型和颗粒内扩散模型更符合改良剂对Cd的吸附过程,钢渣和生物炭具有较好的吸附性能,当投入量 $>1.0\text{ g}$ 时,二者对Cd的去除率均为99.0%以上;(2)施用改良剂均显著促进小白菜生长,与CK对比,4个处理干重分别增加了63.82%、42.38%、98.45%和30.23%,其中生物炭的促生效果最显著;改良剂促进Cd在根部富集并向地上部转运,钢渣的转运作用最显著,转运系数(TF)达到1.84;(3)泥炭硅藻改良剂显著降低根际土壤全Cd浓度,与对照相比降低了16.72%,并降低了潜在生态风险。钢渣能显著降低根际土壤有效态Cd浓度,与对照相比降低了56.91%,显著提高根际土壤pH,达到7.96。研究表明,钢渣具有良好的吸附Cd的性能,泥炭硅藻改良剂的综合改良效果最好。

**关键词:**泥炭硅藻改良剂;生物炭;钢渣;吸附;镉;土壤修复

据统计,我国耕地土壤点位污染物超标率约为19.4%,主要污染元素为镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)和铅(Pb)<sup>[1]</sup>。根据2022年黑龙江省生态环境质量状况显示,全省监测的108个土壤点位中,共有2个点位Cd浓度超过了风险筛选值。美国毒物管理委员会将Cd命名为第六位对人类健康造成危害的物质,关于人体内Cd的最大允许摄入量,世界卫生组织规定应 $\leq 1\text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ <sup>[2]</sup>。蔬菜是人体Cd摄入的重要源头,其中小白菜对Cd的富集能力较强,食用Cd污染的叶菜类蔬菜是人类接触Cd的主要途径之一,占人类Cd总摄入量的70%~80%<sup>[3]</sup>。然而由于高复种指数和高收益特点,农户长期大量施用化肥、农药及畜禽粪便,导致设施土壤中Cd污染现象不断出现。因此,近年来,设施土壤中Cd所造成的环境污染问题的防范与治理已经成为国内外学者们的研究热点。

众多设施土壤重金属污染修复技术中,钝化修复技术的效果更好、操作简单经济,适用于大面积污染土壤修复且不影响农作物的生产<sup>[4]</sup>。因此

选择一种环境友好型的改良剂是当前土壤修复技术的关键。泥炭硅藻改良剂是一种基于加工腐殖质原料(泥炭和腐殖质)和有机硅(硅藻)的复合物。泥炭属于生物沉积矿产,是指湿地植物的残体在积水还原环境中分解转化的产物<sup>[5]</sup>;硅藻土是由硅藻生物的遗骸(硅藻壳体)经沉积堆积后形成的矿产资源,其表面存在多种2:1型和1:1型层状硅酸盐黏土矿物,可以作为优良的载体材料,二者均具有多孔结构、比表面积大、吸附性能好、性价比高等优点<sup>[6-7]</sup>,应用前景广阔。钢渣是炼钢过程中产生的一种副产物,具有高碱富硅、多孔特性,其中的CaO等成分以固溶体形式存在,极大地限制了其中的重金属离子浸出,不会造成二次污染,可以作为优良的吸附材料和土壤改良剂,能够减轻土壤污染,为土壤生态修复提供支持<sup>[8-9]</sup>。

因此基于设施土壤Cd不断累积的形势下,有针对性地选择对土壤Cd钝化性能优异、来源安全的钝化材料,进而调控土壤Cd的生物有效性,对提高土壤的健康和生产力具有重要理论意

收稿日期:2024-06-14

基金项目:黑龙江省外国专家项目(G2023012);黑龙江省农业科学院“农业科技创新跨越工程”农业特色产业科技创新支撑项目(CX23TS25)。

第一作者:孙思淼(1996—),女,硕士,研究实习员,从事农业环境研究。E-mail:550456722@qq.com。

通信作者:高洪生(1968—),男,硕士,研究员,从事农业环境研究。E-mail:ghs6837@163.com。

义。目前对于土壤 Cd 的钝化材料研究报道较多,而针对设施农业中产生的 Cd 污染,其钝化剂的选择和应用效果尚不明确。本研究探究施用不同类别的钝化剂对 Cd 污染设施土壤的修复效应,旨在降低作物的毒性风险,为进一步组合新型复合钝化剂奠定理论基础,以为农产品安全和可持续发展提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试植物为小白菜 (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis* Makino),购自北京硕源种子有限公司。

供试粉剂泥炭硅藻改良剂由俄罗斯科学院乌拉尔分院乌拉尔矿业研究所提供;牡蛎钙购自福建玛塔生态科技有限公司;生物炭为玉米秸秆生物炭;钢渣购自曲沃县瑞丰硅肥厂。

### 1.2 方法

1.2.1 重金属吸附试验 吸附动力学试验于 2023 年 6 月 12 日在黑龙江省农业科学院创新大厦 313 室进行。分别称取粉剂泥炭硅藻改良剂 (T1)、牡蛎钙 (T2)、生物炭 (T3) 和钢渣 (T4) 各 0.2 g 于 50 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd 溶液,放入恒温振荡器中 (25 ℃, 100 r·min<sup>-1</sup>) 振荡,分别在 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480 和 1 440 min 取样过滤,置于离心管中,4 ℃ 储存备用。

为了探究 Cd 吸附和解吸之间的平衡点,对试验结果进行拟一级动力学 (公式 1) 和拟二级动力学方程<sup>[10]</sup> (公式 2) 拟合。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

式中,  $q_e$  为吸附平衡时的吸附容量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附容量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $k_1$  为准一级动力学反应速率常数 (min<sup>-1</sup>);  $k_2$  为准二级动力学反应速率常数 [g·(min·mg)<sup>-1</sup>]。

根据吸附动力学试验结果,进行颗粒内扩散方程<sup>[11]</sup>的拟合 (公式 3)。

$$q_t = k_p 1/2 + c \quad (3)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附容量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $k_p$  为颗粒内扩散吸附速率常数 [g/(mg·min)<sup>-1/2</sup>];  $c$  为常数 (mg·g<sup>-1</sup>)。

1.2.2 等温吸附试验 分别称取 T1~T4 各 0.2 g 于 50 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 5, 10, 30, 50, 70, 100, 200, 300 和 500 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd 溶液,

置于恒温振荡器中 (25 ℃, 100 r·min<sup>-1</sup>) 振荡 24 h 后,过滤置于离心管中,4 ℃ 储存备用。利用吸附等温线模型<sup>[12]</sup>,评价 Cd 在 4 种改良剂中的吸附和解吸附的平衡数据。

本研究对试验结果进行 Langmuir 方程 (公式 4) 及 Freundlich 方程 (公式 5) 拟合。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e n \quad (5)$$

式中,  $q_e$  为平衡时的吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $C_e$  为吸附平衡时溶液中 Cd 的浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $q_{\max}$  为改良剂的最大吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $K_L$  为 Langmuir 方程吸附平衡常数 (L·mg<sup>-1</sup>);  $K_F$  为 Freundlich 方程吸附平衡常数 [(mg·g<sup>-1</sup>)·(mg·L<sup>-n</sup>)];  $n$  为吸附位点常数。

1.2.3 投入量影响试验 分别称取 T1~T4 中 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 g 于 50 mL 锥形瓶中,加入 100 mg·L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> 溶液 50 mL,放入恒温振荡器中 (25 ℃, 100 r·min<sup>-1</sup>) 振荡 2 h 后,过滤置于离心管中,4 ℃ 储存备用,使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定 Cd 浓度。使用 pH 计 (雷磁 PHS-3C) 测定溶液 pH。采用公式 (6) 计算去除率<sup>[13]</sup>。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

式中,  $C_0$  为 Cd 初始吸附量 (mg·L<sup>-1</sup>);  $C_e$  为时间  $t$  时溶液中 Cd 浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $R$  为去除率 (%)。

1.2.4 Cd 污染盆栽试验 试验设计: 试验于 2023 年 9 月 15 日在黑龙江省农业科学院温室中进行,土壤类型为黑土, Cd 浓度为 5.84 mg·kg<sup>-1</sup>。对照为不另外添加的污染土壤,根据前期吸附试验结果设置不同类别供试材料添加量 (表 1), 5 个处理, 5 个重复, 共 25 盆。

供试土壤过 5 mm 筛,去除杂质和石块,风干后每盆装入 3.5 kg 土壤,花盆规格为上内直径 25 cm,下内直径 18 cm,高 18 cm。CK 及 T1~T4 供试材料分别与土壤充分混均。每盆播 30 粒种子,出苗后每盆间苗至 4 株,植物培养期间每 1~2 d 浇水 1 次,土壤湿度保持在田间持水量的 60%~70%,每 7 d 每盆浇 0.25 × Hoagland's 营养液 500 mL,其他管理措施按常规习惯进行。试验周期为 30 d。分别在播种后的第 5 天,第 10 天,第 15 天,第 20 天,第 25 天和第 30 天,测定植物株高。

表 1 不同处理供试材料类别及添加量

处理	名称	添加浓度/(g·kg <sup>-1</sup> )	每盆添加量/g
CK	对照	—	—
T1	粉剂泥炭硅藻改良剂	100	350
T2	牡蛎钙	100	350
T3	生物炭	70	245
T4	钢渣	30	105

小白菜农艺性状测定:小白菜收获前使用叶绿素快速测定仪 (SPAD-502) 测定叶片叶绿素含量,使用叶面积测定仪 (YMJ-B) 测定叶面积。收获后用米尺测定株高和根长,使用电子天平测定干重和鲜重。整株植物用去离子水清洗 4 次。然后根部浸泡在 20 mmol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>-EDTA 溶液中 20 min,用滤纸将植物表面的水分吸干。

植株 Cd 浓度测定:将烘干至恒重后的植物样品研磨,过筛(100 目)。采用湿式消解法称取干试样 0.300 0 g 置于消解管中,放入 5~10 颗玻璃珠,加 9 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HClO<sub>4</sub> 混合溶液,浸泡。第二天置于电热板上消解,取下后小心地容定至 25 mL,用 4 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡过夜,去离子水冲洗。采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定植株 Cd 浓度<sup>[14]</sup>。

根际土壤 Cd 浓度测定:挖起植株,采用抖落法收集根际土壤,采集后置于阴凉处风干。将风干土研磨过筛(100 目),称取 0.100 0 g 试样置于消解管中,采用四酸消解法 (HCl、HNO<sub>3</sub>、HF、HClO<sub>4</sub>),当白烟基本冒尽后即视为消解结束,稍冷后用水冲洗,温热溶解残渣。定容至 25 mL,用 4 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡过夜,去离子水冲洗。采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) (X Series2, the United States, 2~250 AMU) 测定土壤 Cd 浓度<sup>[15]</sup>。

根际土壤有效态 Cd 浓度测定<sup>[16]</sup>:用二乙三胺五乙酸 (DTPA) 提取液浸提出土壤中的 Cd。称取 5.00 g 风干土(100 目)样品,置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL DTPA 提取液,180 r·min<sup>-1</sup> 振荡 2 h(室温);然后 2 500 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min 过滤,用 4 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡过夜,去离子水冲洗。Cd 浓度采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定。

计算转运系数 (TF) 和生物富集系数<sup>[17]</sup> (BCF) (公式 7~公式 9)。使用单因子指数法、内梅罗综合污染指数、潜在生态危害指数对不同处理进行污染评价,使用 pH 计 (雷磁 PHS-3C) 测

定根际土壤的 pH。

$$TF = \frac{C_{Cd \text{ 地上部}}}{C_{Cd \text{ 根部}}} \tag{7}$$

$$BCF_{\text{根部}} = \frac{C_{Cd \text{ 根部}}}{C_{Cd \text{ 土壤}}} \tag{8}$$

$$BCF_{\text{地上部}} = \frac{C_{Cd \text{ 地上部}}}{C_{Cd \text{ 土壤}}} \tag{9}$$

每株植物 Cd 吸收总量按照公式(10)计算。

$$T_{Cd} = C_{Cd} \times M_n \tag{10}$$

式中, $T_{Cd}$  为植株对镉的点吸收量 (mg);  $C_{Cd}$  为植物体内镉的浓度 (mg·kg<sup>-1</sup>);  $M_n$  为植株不同部位生物量 (kg)。

单因子污染指数<sup>[18]</sup>按照公式(11)计算。

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \tag{11}$$

式中, $P_i$  为土壤污染物  $i$  ( $i=1,2,3\cdots$ ) 的单因子污染指数;  $C_i$  为土壤污染物  $i$  的实测值 (mg·kg<sup>-1</sup>);  $S_i$  为土壤污染物  $i$  的评价标准值 (mg·kg<sup>-1</sup>)。本文采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) 中农用地土壤污染风险筛选值作为评价标准值。

$P_i$  分为 4 级:  $P_i < 1$ , 非污染;  $1 < P_i \leq 2$ , 微污染;  $2 < P_i \leq 3$ , 轻度污染;  $3 < P_i \leq 5$ , 中度污染;  $P_i > 5$ , 重度污染。

内梅罗综合污染指数法<sup>[19]</sup>按照公式(12)计算。

$$P_n = \sqrt{\frac{(P_i)^2 + (P_{i\max})^2}{2}} \tag{12}$$

式中, $P_n$  为内梅罗综合污染指数;  $P_i$  为污染物  $i$  ( $i=1,2,3\cdots$ ) 的单项污染指数;  $P_{i\max}$  为污染物  $i$  的单项污染指数最大值。

$P_n$  分为 5 级:  $P_n \leq 0.7$ , 清洁;  $0.7 < P_n \leq 1.0$ , 警戒限值;  $1.0 < P_n \leq 2.0$ , 轻微污染;  $2.0 < P_n \leq 3.0$ , 中度污染;  $P_n > 3.0$ , 重度污染。

潜在生态危害指数<sup>[20]</sup>按照公式(13)计算。

$$P_r = \sum_{i=1}^n P_i \times T_i \tag{13}$$

式中, $P_r$  为潜在生态危害指数;  $T_i$  为污染物  $i$  的生物毒性系数, Cd 为 30。

$P_r$  分为 5 级:  $P_r < 150$ , 轻微危害;  $150 \leq P_r < 300$ , 中等危害;  $300 \leq P_r < 600$ , 较高危害;  $600 \leq P_r < 1\ 200$ , 高度危害;  $P_r \geq 1\ 200$ , 极高危害。

1.2.5 数据分析 采用 Office 365 对数据进行统计分析;采用 SPSS 25 和 Origin 2023b 进行数据分析,建立模型并进行曲线拟合。用单因素方

差分析(one-way ANOVA)中的 LSD 检验分析各处理间相关参数的差异性( $P<0.05$ ),Pearson 相关性分析用于检测 Cd 去除率与 pH 之间的相关性。

2 结果与分析

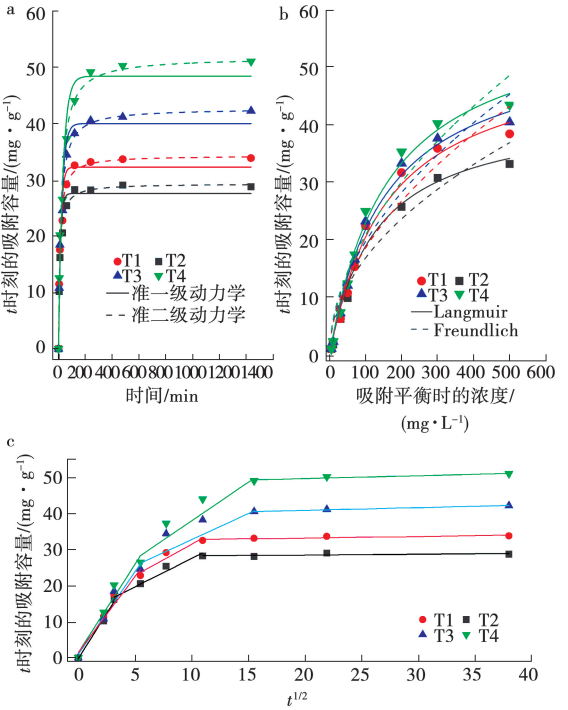
2.1 吸附动力学

如图 1a 和图 1b 所示,对比不同改良剂对 Cd 的吸附效果可知,T4(钢渣)表现出更优的吸附能力。T1(泥炭硅藻改良剂)和 T2(牡蛎钙)对 Cd 的吸附量随时间的增加而逐渐累积,在 120 min 时稳定在一定水平不再变化。T3(生物炭)和 T4(钢渣)对 Cd 的吸附在前 60 min 呈快速吸附过程,60~240 min 吸附速率缓慢,240 min 时基本达到吸附饱和。当 240 min 达到吸附平衡时,T4(钢渣)的吸附量达到  $51.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,分别超过生物炭、牡蛎钙和泥炭硅藻改良剂吸附量的 20.8%、77.4%和 50.7%。

由表 2 可知,准一级动力学和准二级动力学均能较好地拟合吸附过程,但准二级动力学拟合更接近于  $t$  时刻的吸附容量( $q_t$ ),说明改良剂对 Cd 的吸附主要为化学吸附过程。

如图 1c 和表 3 所示,各处理 3 个阶段的拟合结果均为直线,说明吸附过程中发生了颗粒内扩散作用。均可明显分为 3 个阶段:T1(泥炭硅藻改良剂)分为快速去除阶段(0~0.5 h)、慢速去除阶段(0.5~2.0 h)、渐变平衡阶段(2.0~24.0 h);牡蛎钙分为 0~0.1 h、0.1~2.0 h、2.0~24.0 h;T3 和 T4(生物炭和钢渣分)为 0~0.5 h、0.5~4.0 h、

4.0~24.0 h。在第 1 阶段,吸附速率由高至低为牡蛎钙>钢渣>生物炭>泥炭硅藻改良剂;在第 2 阶段,吸附速率由高至低为钢渣>泥炭硅藻改良剂>牡蛎钙>生物炭;第 3 阶段,吸附速率由高至低为钢渣>生物炭>泥炭硅藻改良剂>牡蛎钙。



a. 改良剂对 Cd 的吸附动力学曲线;b. 为改良剂对 Cd 的等温吸附曲线;c. 为改良剂的颗粒内扩散模型拟合图。

图 1 改良剂对 Cd 的吸附曲线

表 2 改良剂对 Cd 的吸附动力学曲线拟合参数

处理	$t$ 时刻的吸附容量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/[\text{g}\cdot(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1}]$	$R^2$
T1	33.90	32.31	0.062	0.95	34.37	0.003	0.99
T2	28.87	27.62	0.074	0.96	29.37	0.004	0.99
T3	42.36	40.04	0.041	0.96	42.76	0.001	0.99
T4	51.12	48.46	0.031	0.95	51.85	0.001	0.98

表 3 改良剂吸附过程颗粒内扩散模型拟合参数

	$k_{d1}/$	$C/$	$R^2$	$k_{d2}/$	$C/$	$R^2$	$k_{d3}/$	$C/$	$R^2$
处理	$[\text{mg}\bullet(\text{g}\bullet\text{min}^{1/2})^{-1}]$	$(\text{mg}\bullet\text{g}^{-1})$		$[\text{mg}\bullet(\text{g}\bullet\text{min}^{1/2})^{-1}]$	$(\text{mg}\bullet\text{g}^{-1})$		$[\text{mg}\bullet(\text{g}\bullet\text{min}^{1/2})^{-1}]$	$(\text{mg}\bullet\text{g}^{-1})$	
T1	4.22	1.50	0.95	1.74	14.17	0.93	0.04	32.42	0.77
T2	5.02	-0.23	0.99	1.58	11.85	0.97	0.02	28.13	0.36
T3	4.59	0.99	0.96	1.45	20.14	0.79	0.07	39.50	0.99
T4	4.92	1.44	0.96	2.14	18.00	0.90	0.08	48.24	0.89

2.2 等温吸附

不同改良剂对 Cd 的等温吸附曲线如图 1b 所示,分别利用 Langmuir 方程和 Freundlich 方

程对其进行拟合,相应拟合参数如表 4 所示。通过比较拟合参数可知,Langmuir 等温吸附模型更好地拟合了改良剂对 Cd 的吸附平衡数据,这表



明改良剂对 Cd 的化学吸附过程为单层吸附。进一步比较 Langmuir 模型中  $q_{\max}$  可知,T4(钢渣)对 Cd 的  $q_{\max}$  为  $59.75\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,分别比 T3(生物

炭)、T2(牡蛎钙)和 T1(泥炭硅藻改良剂)的吸附量提高了 8.5%、40.2%和 12.5%。说明,钢渣对 Cd 有更好的吸附性能。

表 4 改良剂对 Cd 的等温吸附曲线拟合参数

处理	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F/[(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-n})]$	$R^2$
T1	53.11	0.006	0.9848	0.52	1.69	0.9143
T2	42.62	0.008	0.9770	0.48	1.82	0.9282
T3	55.09	0.007	0.9891	0.51	1.85	0.9336
T4	59.75	0.006	0.9878	0.52	1.88	0.9334

2.3 改良剂投入量对 Cd 去除率的影响

如图 2a 所示,随着投入量的增加,T1~T3(泥炭硅藻改良剂、牡蛎钙和生物炭)3 种改良剂对  $\text{Cd}^{2+}$  去除率呈现逐渐增加的趋势,T4(钢渣)呈现基本不变的趋势,稳定在 99.8%以上。其中当 T3(生物炭)投入量在 1.0~2.0 g 之间时,对 Cd 去除率保持在 99.5%以上,说明生物炭是极具潜力的吸附材料。

如图 2b 所示,将 Cd 去除率与 pH 进行相关性分析可以发现,二者呈极显著正相关( $r=0.774,P<0.01$ )。

2.4 Cd 污染下不同改良剂对小白菜生长性状的影响

2.4.1 株高动态变化 如图 3 所示,播种 5 d 后,T3 处理株高显著高于 T2 处理,与 CK 和 T1 处理间差异不显著,但 CK 和 T1 处理株高显著高于 T4 处理。在 10 d 时,CK 处理株高显著高于 T1、T2 和 T4 处理。在 15 d 时,CK 处理株高

显著高于 T2 和 T4 处理。在 20 d 时,T1 处理株高显著高于 T4 处理。在 25 d 时,T3 处理株高显著高于 T2 处理。在 30 d 时,T3 处理株高显著高于 T1 处理。此外,在各时间段内 T3 处理株高显著均高于 T4 处理。因此,说明在 Cd 污染土壤中,生物炭具有较强的促进小白菜生长的作用。

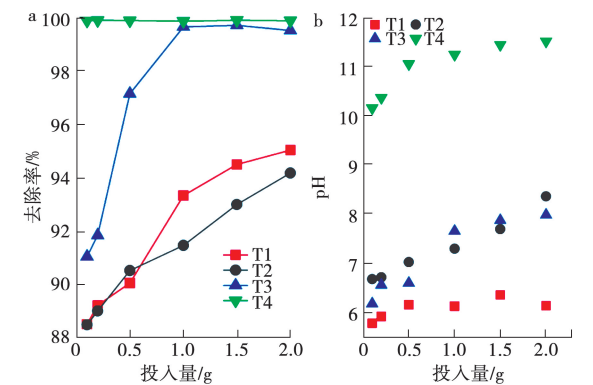


图 2 改良剂的投入量对 Cd 去除率和 pH 的影响

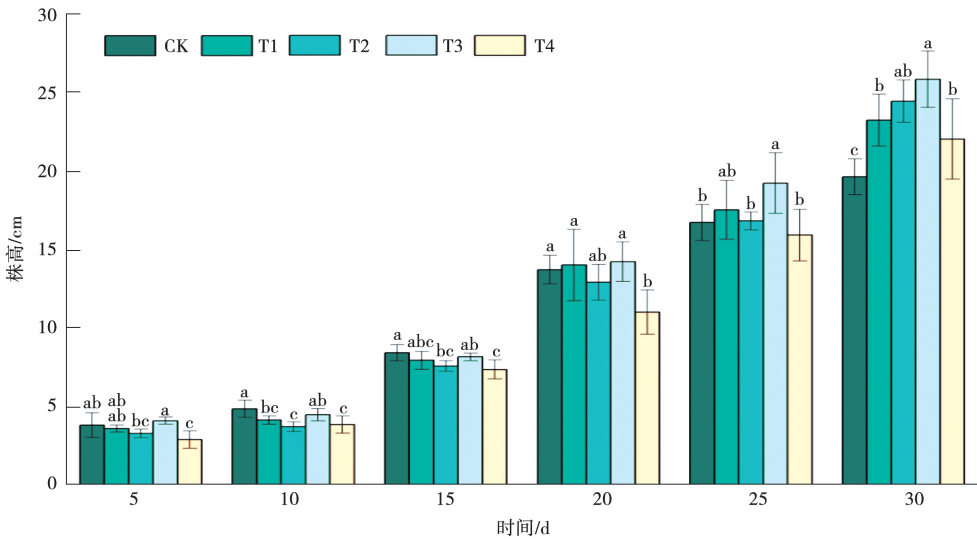


图 3 播种后 5~30 d 内 Cd 污染条件下不同改良剂处理对小白菜株高的影响  
注:不同小写字母表示同一时间不同处理间差异( $P<0.05$ )。

2.4.2 收获期农艺性状 如图 4 所示,T1 处理小白菜叶绿素含量显著高于 T3 处理,增加幅度为 9.74%。与 CK 对比,4 个处理的增加幅度分别为 0.87%、-5.41%、-8.08%和 -7.62%。T3 处理小白菜叶面积最大,显著高于 T1 和 T4 处理,增加幅度分别为 50.98%和 72.97%;与 CK 对比,4 个处理的增加幅度分别为 55.04%、68.39%、134.08%和 35.33%。T3 处理小白菜根长显著高于 T1 和 T4 处理,增加幅度分别为 24.05%和 36.11%;与 CK 对比,4 个处理的增加幅度分别为 5.33%、17.33%、30.67%和 -4.00%。T3 处

理小白菜鲜重显著高于 T1、T2 和 T4 处理,增加幅度分别为 44.99%、44.14%和 61.54%,T1 和 T2 处理小白菜鲜重显著高于 CK 处理,增加幅度分别为 82.35%和 83.42%;与 CK 对比,4 个处理的增加幅度分别为 82.35%、83.42%、164.38%和 63.66%。T3 处理小白菜干重显著高于 T2、T4 和 CK 处理,增加幅度分别为 39.38%、52.38%和 98.45%;与 CK 对比,4 个处理的增加幅度分别为 63.82%、42.38%、98.45%和 30.23%。综上,在 Cd 污染情况下,T3 处理显著促进了小白菜生长。

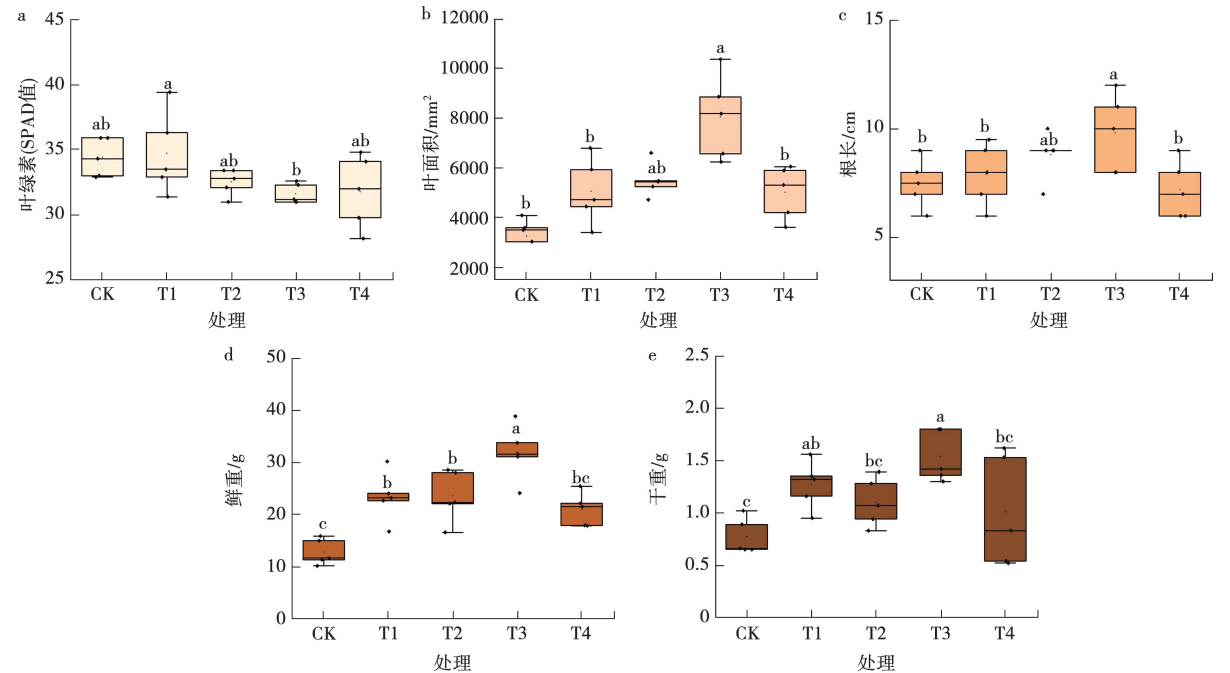


图 4 Cd 污染下不同改良剂处理对小白菜生长性状的影响  
注:不同小写字母表示处理间在  $P<0.05$  水平差异显著。下同。

2.5 Cd 污染下不同改良剂对镉累积特征的影响

2.5.1 Cd 累积特征 如图 5 所示,各处理小白菜地上部 Cd 浓度在  $3.51\sim7.14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,T2 和 T4 处理显著高于其他处理,T3 处理显著高于 CK 处理。各处理小白菜根部 Cd 浓度在  $2.48\sim5.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,T2 处理显著高于其他处理。

各处理根际土壤全 Cd 浓度在  $3.79\sim4.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,T2 处理显著高于 T3 和 T1 处理。各处理根际土壤有效态 Cd 浓度在  $0.37\sim0.85\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,T4 处理显著低于其他处理。说明钢渣对降低根际土壤有效态 Cd 浓度具有显著作用。

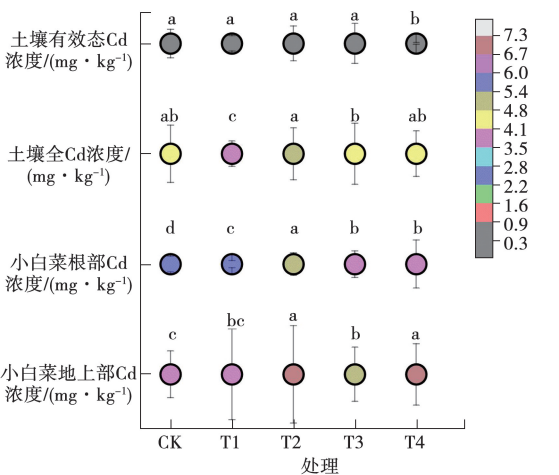


图 5 Cd 污染下不同改良剂处理对小白菜植株和根际土壤中 Cd 浓度的影响

2.5.2 Cd 转运系数(TF)、生物富集系数(BCF)和污染评价 由表 5 可知, T4 处理小白菜的 Cd 转运系数(TF)显著高于 CK 和 T1~T3 处理, T3 处理为最小值。T2 和 T4 处理小白菜地上部的生物富集系数(BCF<sub>地上部</sub>)显著高于 T1、T3 和 CK 处理。T2 处理小白菜的 BCF<sub>根部</sub> 为最大值, 显著高于其他处理; T3 和 T4 处理显著高于 T1 处理。T2~T4 处理小白菜 Cd 总吸收量(T<sub>Cd</sub>)显著高于 CK 处理。CK 处理小白菜的 BCF<sub>地上部</sub>、BCF<sub>根部</sub> 和

T<sub>Cd</sub>为最小值。T4 处理根际土壤 pH 显著高于其他 4 个处理。

根据单因子指数法、内梅罗综合污染指数和潜在生态危害指数对各处理进行评价, 结果表明 T1 处理各指数均为最小值,  $P_i$  和  $P_n$  为最高等级,  $P_r < 1\ 200$ , 为高等危害; 其他 4 个处理各指数均为最高等级, T2 处理各指数均为最大值, 说明泥炭硅藻改良剂(T1)对降低小白菜污染风险具有显著作用。

表 5 Cd 污染下不同改良剂处理的 Cd 转运系数、生物富集系数和污染评价

处理	pH	TF	BCF <sub>地上部</sub>	BCF <sub>根部</sub>	Cd 总吸收量/mg	$P_i$	$P_n$	$P_r$
CK	6.94±0.05 c	1.41±0.05 b	0.77±0.03 c	0.55±0.03 d	0.005±0.000 b	15.18	15.56	1366
T1	6.97±0.08 c	1.45±0.17 b	1.05±0.02 b	0.72±0.10 c	0.009±0.000 ab	12.62	12.63	1136
T2	7.25±0.09 b	1.34±0.14 b	1.41±0.07 a	1.05±0.23 a	0.013±0.003 a	16.10	16.56	1449
T3	7.24±0.03 b	1.31±0.09 b	1.13±0.05 b	0.86±0.13 b	0.014±0.002 a	14.42	14.82	1298
T4	7.96±0.13 a	1.84±0.15 a	1.51±0.01 a	0.82±0.11 b	0.012±0.005 a	15.80	16.09	1422

注:不同小写字母表示处理间在  $P<0.05$  水平差异显著。

3 讨论

3.1 不同改良剂的 Cd 吸附性能

有研究表明,改良剂去除 Cd 的吸附机制可能有矿物沉淀、离子交换、表面含氧官能团络合、 $\Pi$  电子的配位和静电吸引等<sup>[21-22]</sup>。使用吸附动力学模型和等温吸附模型解释吸附机制,  $R^2$  越接近 1, 该模型与实验结果越符合(表 2), 各改良剂均符合准二级动力学模型、Langmuir 等温吸附模型, 说明吸附过程与吸附质、吸附剂性质有关<sup>[23]</sup>。钢渣表现出较好的吸附性能, 可能由于钢渣内部存在  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  及铁氧化物等复合氧化物, 结构上具有较大的比表面积和较多的层间孔隙<sup>[24-25]</sup>。有研究对钢渣用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定吸附前后基团变化, 结果表明在  $470\sim600\text{ cm}^{-1}$  范围内出现振动带, 可能因为钢渣中的铁氧化物能够与重金属离子进行配位交换或通过共价键形成稳定的络合物<sup>[26-27]</sup>。因此, 钢渣作为吸附剂能将重金属离子固定在其表面或孔隙中, 达到去除污染物的目的。

颗粒内扩散模型拟合结果进一步解释了本研究的吸附过程<sup>[28]</sup>: 在吸附初期, Cd 扩散阻力较小, 与改良剂表面大量吸附位点结合, 发生外表面

扩散和表面吸附<sup>[29]</sup>; 在吸附中期, 速度较缓慢, 表面吸附作用减少, 逐渐发生颗粒内扩散作用, 并进行孔隙填充<sup>[30]</sup>; 在吸附后期, 吸附位点逐渐饱和, 呈现逐渐平衡状态。当生物炭投入量大于  $1.0\text{ g}$  时, 溶液 pH 在  $7\sim8$  之间, Cd 去除率接近  $100\%$  (图 2), 可能是因为 Cd 在碱性环境下形成了氢氧化物沉淀, 或者生物炭表面的负电荷与 Cd 之间的电荷相互作用增强<sup>[31-32]</sup>。其次, 溶液 pH 会改变反应体系中阴阳离子浓度和吸附剂的表面电荷, 从而影响吸附剂对 Cd 的吸附<sup>[33]</sup>。刘泽浩等<sup>[34]</sup>研究发现, 复合生物炭投入量为  $0.6\text{ g}$  时, 去除率与溶液 pH 呈正相关, 当溶液 pH 为 7 时, 去除率大于  $99\%$ 。这与本研究结果相似, 生物炭表面带负电荷, 随着溶液 pH 的升高, 表面电位逐渐降低, 使生物炭与 Cd 的静电引力作用加强。因此, 改良剂对 Cd 的吸附是一个多环节、多步骤的反应过程, 未来考虑针对影响因素开展进一步研究, 使其表现出更优异的吸附性能。

3.2 不同改良剂的 Cd 污染土壤的修复

本研究在  $5\sim30\text{ d}$  内, 泥炭硅藻改良剂和生物炭均不同程度上促进了小白菜生长。这与赵瑞芬等<sup>[35]</sup>的研究相似。陈妮<sup>[36]</sup>的研究也指出, 施用改性泥炭能够促进小白菜生长, 施加量的增加

会引起地上部干重随之增加,并缓解 Cd 的毒害作用。本研究结果是添加泥炭和生物炭显著增加小白菜生物量,可能由于泥炭中含有腐殖酸类物质,生物炭中含有矿质元素<sup>[37-38]</sup>,这些物质均能刺激植物生长,加强小白菜根系的生长发育。本研究中添加的改良剂减低小白菜叶绿素值,但并未与 CK 处理达到显著水平,可能由于 Cd 胁迫长时间累积抑制了小白菜的光合生理活动。

土壤 pH 是影响土壤中重金属有效态的最主要原因<sup>[39]</sup>。pH 升高使 Cd 在土壤固相上的吸附量和吸收能力增强,从而降低 Cd 的活性<sup>[40]</sup>,使其形成碳酸盐、氢氧化物沉淀等。有研究表明钢渣属于硅酸盐,是硅钙质类的单一固化剂,可以提高重金属污染土壤的 pH,增加土壤表面负电荷,从而降低污染土壤中重金属的迁移性和生物有效性<sup>[41]</sup>。本研究中 T4 处理 pH 为 7.96,明显高于 T1~T3 和 CK 处理(6.94~7.25),这可能是由于钢渣本身呈碱性,且主要组成成分是 CaO 和 MgO。

本研究小白菜地上部 Cd 浓度明显高于根部 Cd 浓度,表明 Cd 主要在小白菜地上部积累。也有研究发现施用生物炭使白菜叶片对 Cd 的富集作用高于叶柄<sup>[42]</sup>。而且 4 种改良剂均提高了地上部和根部的 Cd 浓度,可能与改良剂自身的性质和添加量有关。张英英等<sup>[43]</sup>研究发现在 Cd 胁迫下,4 g·kg<sup>-1</sup> 腐殖酸增加了甜高粱(*Sorghum bicolor*)根部和茎部 Cd 浓度,当添加量为 6 g·kg<sup>-1</sup> 时,则降低了根部和茎部 Cd 浓度。说明改良剂对土壤有效 Cd 浓度和作物吸收 Cd 效应的影响因素是复杂的交互作用,有待今后深入研究。目前对于钢渣、泥炭、硅藻等作为土壤改良剂的研究相对较少,治理土壤的效应机制尚不清晰,需系统研究改良剂中各种有效元素含量及其在土壤中迁移转化和对土壤、植物效应机制,更好地评估其在土壤中的应用能力,以及为复合改良剂的制备提供理论基础。

## 4 结论

吸附试验拟合表明,钢渣具有优异的吸附性能,对 Cd 的吸附过程符合准二级动力学模型、Langmuir 模型和颗粒内扩散模型,证明吸附过程

以化学吸附、单层吸附为主,且发生颗粒内扩散作用。

泥炭硅藻改良剂和生物炭能显著促进小白菜生长,降低了土壤潜在生态风险。施用改良剂均在不同程度上促进 Cd 在根部富集并向地上部转运,T1~T4 处理 BCF<sub>地上部</sub> 分别为 1.05,1.41,1.13 和 1.51。施用泥炭硅藻改良剂降低了小白菜根际土壤全 Cd 浓度,比 CK 显著降低了 16.72%,钢渣降低了小白菜根际土壤有效态 Cd 浓度,比 CK 显著降低了 56.91%。

## 参考文献:

- [1] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. *In situ* field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235: 9-18.
- [2] 宋波,陈同斌,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(8): 1343-1353.
- [3] WANG P, CHEN H P, KOPITTKE P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 1038-1048.
- [4] 高宝林,张冉,高兴,等.适用于设施土壤镉钝化的材料选择与施用[J]. *中国蔬菜*, 2021(11): 17-26.
- [5] LIU L, YOU Q Y, FAN H Y, et al. Behavior of antibiotics and antibiotic resistance genes in aerobic granular reactors: interrelation with biomass concentration[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 139: 18-23.
- [6] 修瑞瑞,何世颖,宋海亮,等.改性硅藻土负载纳米零价铁去除水中硝酸盐氮[J]. *化工学报*, 2016, 67(9): 3888-3894.
- [7] HE T H, LIU D Y, YUAN J J, et al. A two years study on the combined effects of biochar and inhibitors on ammonia volatilization in an intensively managed rice field [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, 264: 44-53.
- [8] CHENG H, JI R T, BIAN Y R, et al. From macroalgae to porous graphitized nitrogen-doped biochars-using aquatic biota to treat polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated water[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 303: 122947.
- [9] 张秋子.钢渣在土壤与地下水修复中的应用[J]. *化工管理*, 2023(26): 54-56.
- [10] 李贝贝,张亚平,郭炳跃,等.生物炭/凹凸棒石复合材料对铅镉的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(5): 1116-1127.
- [11] PALANSOORIYA K N, YANG Y, TSANG Y F, et al. Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and*



Technology, 2020, 50(6): 549-611.

[12] 王丽华,王磊,许端平,等.煤胶体对重金属铜与镉的吸附特征研究[J].生态环境学报,2023,32(7):1293-1300.

[13] 李鹏飞.水稻秸秆生物炭对镉的吸附性能研究[D].武汉:中南民族大学,2022.

[14] GAO M Y, CHEN X W, HUANG W X, et al. Cell wall modification induced by an arbuscular mycorrhizal fungus enhanced cadmium fixation in rice root[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125894.

[15] FENG M H, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA,  $\text{CaCl}_2$ , and  $\text{NaNO}_3$  extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. Environmental Pollution, 2005, 137(2): 231-240.

[16] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. Journal of Environmental Monitoring Jem, 1999. 10.1039/A807854H.

[17] ZHOU X P, WANG S L, LIU Y H, et al. Coupling phytoremediation efficiency and detoxification to assess the role of P in the Cu tolerant *Ricinus communis* L. [J]. Chemosphere, 2020, 247: 125965.

[18] GYAMFI E, APPIAH-ADJEI E K, ADJEI K A. Potential heavy metal pollution of soil and water resources from artisanal mining in Kokoteasua, Ghana[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2019, 8: 450-456.

[19] SINGH A A, FATIMA A, MISHRA A K, et al. Assessment of ozone toxicity among 14 Indian wheat cultivars under field conditions: growth and productivity[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(4): 190.

[20] 姜彬慧,张博,王雪峰,等.抚顺西露天矿区土壤重金属污染及潜在风险评价[J].东北大学学报(自然科学版), 2020,41(4):568-574.

[21] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar[J]. Science of the Total Environment, 2016, 562: 517-525.

[22] ZHANG H Y, YUE X P, LI F, et al. Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups[J]. Science of the Total Environment, 2018, 631: 795-802.

[23] AKPOMIE K G, DAWODU F A. Efficient abstraction of nickel(II) and manganese(II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite[J]. Journal of Taibah University for Science, 2014, 8(4): 343-356.

[24] SHU K Q, SASAKI K. Occurrence of steel converter slag and its high value-added conversion for environmental restoration in China: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133876.

[25] 单书月,罗中秋,周新涛,等.文章类型:研究开发钢渣构筑 Fe-CSH 吸附溶液中  $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$  性能及机理 [J/OL]. 化工进展,2024:1-17(2024-03-07)[2024-05-01]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1510>.

[26] CHENG W X, LI J N, WU Y, et al. Behavior of antibiotics and antibiotic resistance genes in eco-agricultural system: a case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 18-25.

[27] 王龙,马杰,邓迎璇,等.金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质微界面上的吸附机理和模型研究进展[J].农业资源与环境学报,2017,34(5):405-413.

[28] 王江南,孙晓雪,杨玲辉,等.壳聚糖、铁锰改性稻壳生物炭的表征及其  $\text{Cd}^{2+}$  吸附性能研究[J].农业环境科学学报. 2023,42(9):1964-1973.

[29] LIU L H, YUE T T, LIU R, et al. Efficient absorptive removal of  $\text{Cd}(\text{II})$  in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. Bioresource Technology, 2021, 336: 125333.

[30] ZHANG S Y, ARKIN K, ZHENG Y X, et al. Preparation of a composite material based on self-assembly of biomass carbon dots and sodium alginate hydrogel and its green, efficient and visual adsorption performance for  $\text{Pb}^{2+}$  [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10 (1): 106921.

[31] LIU C W, YE J, LIN Y, et al. Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar alginate beads in aqueous solutions[J]. Environmental Pollution, 2020, 264: 114785.

[32] 姜昱聪,夏天翔,贾晓洋,等.铁铝吸附剂对起爆药污染土壤中铈的稳定化研究[J].中国环境科学,2020,40(8): 3520-3529.

[33] 朱晓丽,程燕萍,申烨华,等.核桃青皮生物炭对重金属的吸附效应分析[J].环境科学,2023,44(10):5599-5609.

[34] 刘泽浩,代淑娟,贾春云,等.复合生物炭对含镉模拟废水中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能研究[J].金属矿山,2023(5):314-319.

[35] 赵瑞芬,时佳琦,滑小赞,等.生物炭基复合材料对镉污染土壤理化性状和小白菜生长的影响[J].中国土壤与肥料, 2023(10):91-99.

[36] 陈妮.不同改良剂对镉污染土壤和小白菜生长的影响 [D].南京:南京农业大学,2020.

[37] 武德里,邢嘉韵,范星露,等.稻壳炭对水稻产量和矿质元素吸收的影响[J].激光生物学报,2015,24(4):382-389.

[38] 杨欢.调控水稻籽粒种稃积累基因 *HAG1* 的图位克隆和功能分析[D].南昌:江西农业大学,2022.

[39] LI B, ZHANG H T, MA Y B, et al. Influences of soil properties and leaching on nickel toxicity to barley root elongation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(3): 459-466.

- [40] 郭振,汪怡珂. 镉在环境中的分布、迁移及转化研究进展[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(3): 365-370.
- [41] 龙红明,武皓天,于先坤,等. 钢渣用于土壤修复与改良的研究进展[J]. 中国冶金, 2023, 33(2): 1-7.
- [42] 陈森,张子谦,李婧,等. 土壤镉污染下生物炭对白菜生长及植株镉浓度的影响[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(5): 129-131.
- [43] 张英英,施志国,李彦荣,等. 施用改良剂对重度镉胁迫下甜高粱重金属吸收和转运的调控效应[J]. 西南农业学报, 2021, 34(9): 1959-1968.

## Effects of Amendments on Cadmium Adsorption Capacity of Soil and Growth of *Brassica rapa* L.

SUN Simiao<sup>1</sup>, WANG Xiaojun<sup>1</sup>, GU Xuejia<sup>1</sup>, NATALIA Y. Antoninova<sup>2</sup>, AIBERT I. Usmanov<sup>2</sup>, ARTEM V. Sobenin<sup>2</sup>, GAO Hongsheng<sup>1</sup>

(1. Heilongjiang Fertilizer Engineering Technology Research Center / Heilongjiang Academy of Black Soil Conservation & Utilization / Northeast Plain Agricultural Environment Key Laboratory, the Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Harbin 150086, China; 2. Ural Branch, Russian Academy of Sciences / Mining Ecology Laboratory of Mining Research Institute, Yekaterinburg 620075, Russian)

**Abstract:** In order to investigate the adsorption characteristics of peat diatom amendments, oyster calcium, biochar, and steel slag, as well as their differential effects on the growth characteristics of *Brassica rapa* under cadmium (Cd) pollution. Through adsorption experiments, the effects of time, concentration, and input amount on the adsorption of Cd by amendments in solution were studied. Through indoor experiments, the effects of different amendments on the growth, Cd concentration, total amount of rhizosphere soil, and effective Cd concentration of Chinese cabbage under Cd pollution were studied. The results showed that: (1) the quasi-second order kinetic model, Langmuir model, and intra-particle diffusion model were more in line with the adsorption process of the modifier for Cd. Steel slag and biochar had good adsorption performance. When the input amount was  $>1.0$  g, their removal rates for Cd were both above 99.0%; (2) The application of ameliorants significantly promoted the growth of bok choy. Compared to the CK group, the dry weight of the four treatments increased by 63.82%, 42.38%, 98.45%, and 30.23%, respectively, with biochar showing the most pronounced growth-promoting effect. The ameliorants facilitated the enrichment of Cd in the roots and its translocation to the above-ground parts, among which biochar had the most significant growth-promoting effect, and steel slag had the most pronounced translocation effect, TF reaching 1.84; (3) The peat diatom amendment significantly reduced the total Cd concentration in rhizosphere soil, which decreased by 16.72% compared to the control group and reduced potential ecological risks. Steel slag significantly reduced the effective Cd concentration in the rhizosphere soil, which decreased by 56.91% compared to the control group, and significantly increased the pH of the rhizosphere soil, reaching 7.96. Studies have shown that steel slag has good adsorption performance for Cd, and the comprehensive improvement effect of peat diatom ameliorant is the best.

**Keywords:** peat diatom amendment; biochar; steel slag; adsorption; cadmium; soil remediation