

引用格式:

潘少兵, 张雪晴, 谢颖, 代二海, 王国鑫, 胡程凯, 彭可睿, 林雨欣, 陶炳娇. 腐殖酸钾对红壤镉的稳定作用与机制[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 60–67.

PAN S B, ZHANG X Q, XIE Y, DAI E H, WANG G X, HU C K, PENG K R, LIN Y X, TAO B J. Stabilizing effect and mechanism of potassium humate on cadmium in red soil[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2025, 51(2): 60–67.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



腐殖酸钾对红壤镉的稳定作用与机制

潘少兵^{1,2}, 张雪晴^{1,2}, 谢颖³, 代二海⁴, 王国鑫^{1,2}, 胡程凯^{1,2}, 彭可睿^{1,2}, 林雨欣^{1,2}, 陶炳娇^{1,2}

(1.安庆师范大学资源环境学院, 安徽 安庆 246133; 2.耕地质量智慧监测与地力提升安徽省重点实验室, 安徽 安庆 246133; 3.东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 4.安徽农业大学动物科技学院, 安徽 合肥 230036)

摘要: 以南方不同pH红壤为研究土壤, 以不同添加量(0.0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%)的腐殖酸钾为钝化剂, 进行旱稻盆栽试验, 原位获取土壤溶液并采用连续提取的方法研究土壤和土壤溶液镉(Cd)形态变化, 从而探究腐殖酸钾对不同酸度红壤Cd污染的稳定作用与机制。结果表明: 添加腐殖酸钾后, 未酸化和酸化土壤及土壤溶液的pH、土壤有机质质量分数和土壤溶液溶解性有机碳质量浓度均不同程度地升高, 且升高幅度与其添加量成正比; 与对照相比, 酸化与未酸化土壤添加0.8%腐殖酸钾后, 土壤交换态Cd质量摩尔浓度分别降低了30%和20%, 碳酸盐结合态Cd质量摩尔浓度分别降低了21%和增加了3%, 铁锰氧化物结合态Cd质量摩尔浓度分别增加了14%和39%, 有机结合态Cd质量摩尔浓度分别增加了26%和320%, 土壤溶液Cd²⁺浓度分别降低了89%和95%, Cd-OM占比分别增加了33个百分点和48个百分点, 稻米Cd质量分数分别降低了39%和35%。由此可见, 添加腐殖酸钾提高了土壤和土壤溶液的pH和有机质含量, 导致土壤交换态Cd和碳酸盐结合态Cd向更稳定的铁锰氧化物结合态和有机结合态转化, 并促进了土壤溶液有机结合态Cd的形成及土壤溶液Cd向有机结合态Cd等稳定态Cd转化, 从而降低了土壤溶液中毒性Cd的浓度, 最终降低了稻米中Cd质量分数。另外, 腐殖酸钾因具有较强的酸中和能力, 其在低pH的土壤中效果更好。

关键词: 腐殖酸钾; 红壤; 旱稻; 土壤溶液; 镉污染; 镉形态

中图分类号: S156.6; X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2025)02-0060-08

Stabilizing effect and mechanism of potassium humate on cadmium in red soil

PAN Shaobing^{1,2}, ZHANG Xueqing^{1,2}, XIE Ying³, DAI Erhai⁴, WANG Guoxin^{1,2},
HU Chengkai^{1,2}, PENG Kerui^{1,2}, LIN Yuxin^{1,2}, TAO Bingjiao^{1,2}

(1.College of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246133, China; 2.Anhui Province Key Laboratory of Smart Monitoring of Cultivated Land Quality and Soil Fertility Improvement, Anqing, Anhui 246133, China; 3.College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China; 4.College of Animal Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China)

Abstract: A pot experiment was set up on using southern red soils of varying pH levels to cultivate upland rice with potassium humate as a passivator at five application rates(0.0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%). Soil solution samplers were collected in situ using a soil solution sampler combined with sequential extraction methods, to study cadmium(Cd) speciation changes in both soil and soil solution. This approach was used to explore the stabilization effects and mechanisms of potassium humate on Cd-contaminated red soils with varying acidities. The results showed that after the application of potassium humate, the pH, soil organic matter mass fraction, and dissolved organic carbon mass concentration in the soil

收稿日期: 2024-05-08

修回日期: 2024-09-03

基金项目: 安徽省高校自然科学重点项目(2024AH051087); 安徽省教育厅质量工程教研项目(2023jyxm0482)

作者简介: 潘少兵(1979—), 男, 安徽蚌埠人, 博士, 副教授, 主要从事环境生态学研究, sbpan2004@163.com

solution increased to varying degrees in both acidified and non-acidified soils, with the increase being proportional to the application rate. Compared with the control, after adding 0.8% potassium humate the exchangeable Cd molalities in acidified and non-acidified soils decreased by 30% and 20%, respectively; the carbonate-bound Cd molalities decreased by 21% in acidified soil but increased by 3% in non-acidified soil; the Fe-Mn oxide-bound Cd molalities increased by 14% and 39%, respectively; the organic-bound Cd molalities increased by 26% and 320%, respectively; the Cd²⁺ concentrations in the soil solution decreased by 89% and 95%, respectively; the proportion of Cd-OM increased by 33- and 48-percentage points, respectively; while the Cd content in rice grains decreased by 39% and 35%, respectively. These findings indicated that the addition of potassium humate increased the pH and organic matter mass fractions in both soil and soil solution, promoting the transformation of exchangeable Cd and carbonate-bound Cd into more stable Fe-Mn oxide-bound and organic-bound fractions, and also facilitated the formation of organic-bound Cd in the soil solution and the conversion of soil solution Cd into stable forms such as organic-bound Cd, thereby reducing the concentration of toxic Cd in the soil solution and ultimately decreasing Cd accumulation in rice grains. Additionally, the strong acid-neutralizing capacity of potassium humate made better efficacy in low-pH soils.

Keywords: potassium humate; red soil; upland rice; soil solution; cadmium pollution; cadmium species

钝化剂原位钝化技术因具有成本低、操作简单、扰动小等特点^[1-2],已成为农田土壤镉(Cd)污染修复的主要方式,但该技术对钝化剂的经济性和安全性要求较高,因此,筛选出安全、经济、高效的钝化材料依旧是农田土壤Cd污染修复的重要方向。学者们研发了很多土壤Cd污染修复剂^[3-4],但是仍然没能有效改变中国南方红壤Cd污染现状。这是因为常用的修复剂主要以单一类型为主,这些单一的无机或有机材料在作为南方红壤农田土壤改良剂时都存在比较明显的缺陷,如资源稀缺、材料成本极高、稳定时间短易反弹、碱度低、易导致土壤结构恶化、元素配比不均衡、易导致土壤地力降低、副作用明显、易导致二次污染等。大量研究^[5-6]表明,无机-有机复合型改良剂或同时具备较强的无机和有机改良剂特性的材料具有更好的修复效果和应用前景。

腐殖酸钾在自然界中广泛存在,易溶于水、碱性强、酸缓冲能力强、富含羧基等活性官能基团,是吸附固定金属元素的良好材料;腐殖酸钾也是一种高效有机钾肥,施入土壤后土壤团粒结构得到有效改善,有效减少钾元素的流失,提高土壤中氮、磷、钾的含量,促进作物生长^[7-8]。关于腐殖酸钾修复土壤重金属污染的研究已经取得了一定进展^[2-7],但是研究主要集中在单一酸度土壤或土壤-作物体系,关于腐殖酸钾缓解中国南方不同酸度红壤Cd毒害的效果与机制的研究还较为缺乏。本研究中,以南方红壤为研究土壤,并模拟不同酸度土壤,添加不同量的腐殖酸钾,原位获取土壤溶液并采用连续提取的方法研究土壤和土壤溶液Cd形态的变

化,从而探究腐殖酸钾对不同酸度土壤Cd污染的修复效果与机制,以期腐殖酸钾的应用及土壤Cd污染修复提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试红壤取自安徽安庆(115°5'E, 29°5'N),为0~20 cm的农田表层土壤。该地区属于北亚热带湿润气候区,年平均气温为16.6℃,平均年降水量为1 430 mm。土壤样品经自然风干,研磨并过孔径2 mm筛,用于培养试验和盆栽试验;取部分土壤样品过孔径0.25 mm筛,根据常规方法^[9]测定供试土壤的基本性质。土壤基本性质:pH为6.3(水土质量比为1:2.5),有机质、总N、总P、总K质量分数分别为18.2、2.2、0.36、6.5 g/kg,有效P、速效K、总Cd质量分数分别为11.4、220、0.08 mg/kg。腐殖酸钾购自山西佳友腐殖酸科技有限公司。采用传统方法测得腐殖酸钾的pH为10.52(水与腐殖酸钾质量比为1:10)。采用X射线荧光光谱仪(PANalytical Axios)对腐殖酸钾中无机组分进行定性和定量分析,结果列于表1。

表1 腐殖酸钾中水溶性腐殖酸(HAs)及无机组分质量分数

Table 1 The mass fractions of water-soluble humic acids(HAs) and inorganic components in potassium humate %					
HAs	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
70	13.233	1.410	28.506	24.088	0.285
SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
2.321	0.272	10.223	7.675	3.440	8.700
CuO	ZnO	SrO	ZrO ₂	BaO	PbO
0.045	0.048	0.504	0.122	0.055	0.052

1.2 土壤培养试验

在盆栽试验开始前, 先进行土壤培养试验。

1) 土壤酸化培养。取部分土壤添加一定量硫酸铝使土壤酸化(前期已有标线), 添加去离子水至田间持水量的70%, 在温室中培养2个月。土壤培养期间重复进行3次加水、风干、粉碎和混合处理以使其更好地平衡。

2) Cd污染土壤培养。根据已有经验, 使用CdCl₂溶液对所有供试土壤(Cd质量分数为5 mg/kg)进行重度染毒^[6,10], 添加去离子水至田间持水量的70%, 其余操作与步骤1)相同。

1.3 土壤盆栽试验

土壤培养结束后, 每个花盆放置4.0 kg土壤, 添加商业腐殖酸钾作为改良剂(磨碎过孔径1 mm筛)。共设10种处理: ①未酸化对照, 不添加改良剂(未酸化-CK); ②未酸化+0.2%腐殖酸钾(未酸化-0.2%); ③未酸化+0.4%腐殖酸钾(未酸化-0.4%); ④未酸化+0.6%腐殖酸钾(未酸化-0.6%); ⑤未酸化+0.8%腐殖酸钾(未酸化-0.8%); ⑥酸化不添加改良剂(酸化-CK); ⑦酸化+0.2%腐殖酸钾(酸化-0.2%); ⑧酸化+0.4%腐殖酸钾(酸化-0.4%); ⑨酸化+0.6%腐殖酸钾(酸化-0.6%); ⑩酸化+0.8%腐殖酸钾(酸化-0.8%)。每种处理设置3个重复。

添加钝化剂混匀后埋设土壤溶液取样器(MacroRhizon, 长度5 cm、直径4.5 mm、空隙0.2 μmol/L), 取样器水平埋设在土层9 cm深处, 每盆3个取样器, 然后在盆中种植早稻(‘南粳46’)。每个花盆播种11颗发芽1 d的种子, 1周后去除太小或太大的幼苗, 定植至7株。定期加水, 使土壤保持70%的田间持水量培养。

1.4 样品采集及指标测定

在早稻成熟收获前, 使用50 mL注射器收集土壤溶液, 持续到几乎没有新的土壤溶液出现为止(约5 d, 收集土壤溶液期间不再浇水), 收集的土壤溶液暂置于4 °C冰箱中备用。采用pH计(Orion720)测定溶液pH; 采用电导率仪(雷磁DDS-11A)测定溶液电导率; 采用离子色谱仪(ICS-1100, Aquion)测定土壤溶液中Cl⁻、F⁻、NO₃⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻含量; 采用总有机碳/总氮分析仪(Elementar, Langenselbold)测定溶解性有机碳(DOC)含量; 采用流动分析仪

(Skalar, San++)测定溶液总氮含量; 采用ICP-AES(VISTA-MPX, Varian)测定溶液K、Ca、Mg和P含量; 采用NICA-Donnan模型分析Cd与有机物质的相互作用; 运用Visual MINTEQ 3.1^[10-11]评估土壤溶液中Cd-Total、Cd²⁺、Cd-SO₄、Cd-OH、Cd-OM、Cd-HPO₄、Cd-NO₃、Cd-Cl等不同形态Cd的变化。

土壤溶液取样结束后, 分别收获早稻的地下及地上部分样品, 烘干并获得早稻的地下和地上部分生物量。稻米于70 °C下烘干并使用浓酸消解, 再使用ICP-AES检测提取液中Cd浓度并计算出稻米中Cd质量分数。

收获作物后, 用四分法留取1 kg土壤, 风干后过孔径1 mm筛用于后续分析。采用常规方法^[8]测定土壤基本理化性质, 其中测定pH时, 水土质量比为1:2.5。采用Tessier连续提取法^[10-11]对土壤活性Cd进行逐级提取: 分别依次使用1.0 mol/L MgCl₂、1.0 mol/L NaOAc、0.11 mol/L HOAc、0.5 mol/L NH₂OHCl、1.0 mol/L NH₂OAc和1.0 mol/L NH₄OAc (pH=4.0)溶液连续提取土壤样品, 分别得到可交换态、碳酸盐结合态、无定形铁锰氧化物结合态和有机结合态Cd。采用ICP-AES检测提取液中Cd含量。

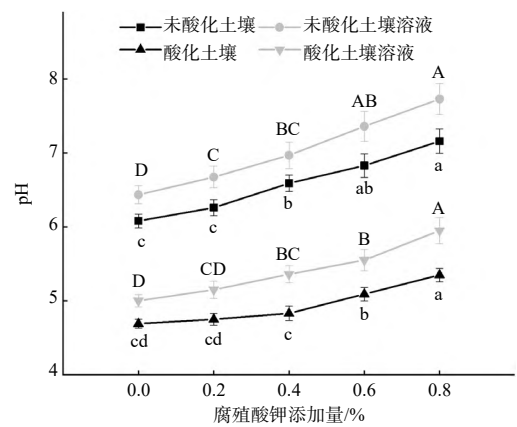
1.5 数据统计分析

运用SPSS 22.0进行统计分析。采用方差分析(ANOVA)对不同处理之间的差异性进行分析, 并选用邓肯多重检测法对差异显著性进行检验。使用皮尔逊相关分析方法判断不同参数之间的相关性。

2 结果与讨论

2.1 添加腐殖酸钾对土壤和土壤溶液的pH和有机质及养分的影响

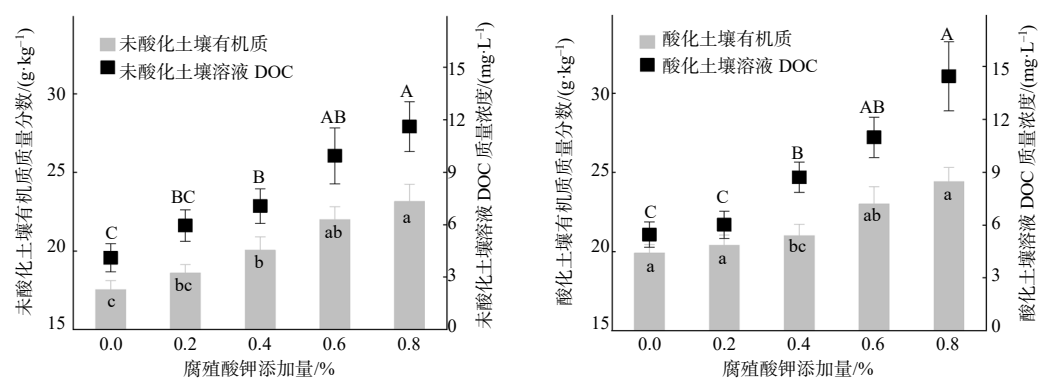
从图1可知, 添加腐殖酸钾后, 未酸化和酸化的土壤及土壤溶液的pH均升高, 且升高幅度与其添加量成正比; 与对照相比, 未酸化-0.2%和酸化-0.4%处理的土壤pH无显著变化, 但土壤溶液pH显著升高, 这是因为可以从原位获取的土壤溶液中观察到土壤更细微的变化。腐殖酸钾降低酸性土壤酸度的主要机制是腐殖酸钾含有的大量K₂O、CaO、SiO₂、MgO等物质(表1), 溶于水后可以消耗大量H⁺; 同时, 腐殖酸钾中有大量腐殖酸根及活性官能团(羟基、羧基等), 其对H⁺、Al³⁺的吸附作用或脱羧基化过程也会导致土壤pH升高^[12]; 另外, 腐殖酸钾中一



同一折线不同字母表示不同腐殖酸钾添加量处理间的差异有统计学意义($P<0.05$)。

图1 腐殖酸钾处理下土壤和土壤溶液的pH

Fig.1 The pH of soil and soil solution treated with potassium humate



同一参数不同字母表示不同腐殖酸钾添加量处理间的差异有统计学意义($P<0.05$)。

图2 腐殖酸钾处理下土壤有机质质量分数和土壤溶液的DOC质量浓度

Fig.2 The mass fraction of organic matter in soil and the mass concentration in soil solution treated with potassium humate

由表2可以看出, 2种土壤中添加腐殖酸钾后土壤溶液中K和Ca质量浓度均不同程度地提高; 未酸化处理土壤溶液P质量浓度无显著变化, 而酸化处理下0.4%和0.8%添加量的土壤溶液P质量浓度显著高于对照的; 未酸化处理下0.4%、0.6%、0.8%添加

些大分子物质易与各种阳、阴离子结合生成盐, 从而形成一个相互转化的缓冲体系, 这有利于土壤pH的稳定^[11]。

从图2可知, 酸化和未酸化土壤有机质质量分数和土壤溶液DOC质量浓度与腐殖酸钾添加量呈正相关。大量研究发现, 有机质对土壤重金属元素的毒害具有双重缓解作用^[13-14], 其一, 有机质的增加可以为土壤提供更多吸附位点, 从而增加其对金属离子的吸附^[14]; 其二, 土壤溶液DOC的增加也会通过形成有机结合态来降低土壤溶液中铝、Cd等金属离子的毒性^[6]。腐殖酸钾富含碳水化合物、脂类、蛋白质、酚芳香族、蛋白质衍生物和环状氮化合物等易降解物质, 为土壤溶液DOC的提高提供了物质来源。

量及酸化处理下0.8%添加量土壤溶液N质量浓度均显著低于对照的, 这是因为使用腐殖酸钾后, 作物大幅度生长, 对营养物质的吸收增强, 以及土壤对养分的固定能力提升^[15-16]。

表2 腐殖酸钾处理下土壤溶液养分质量浓度

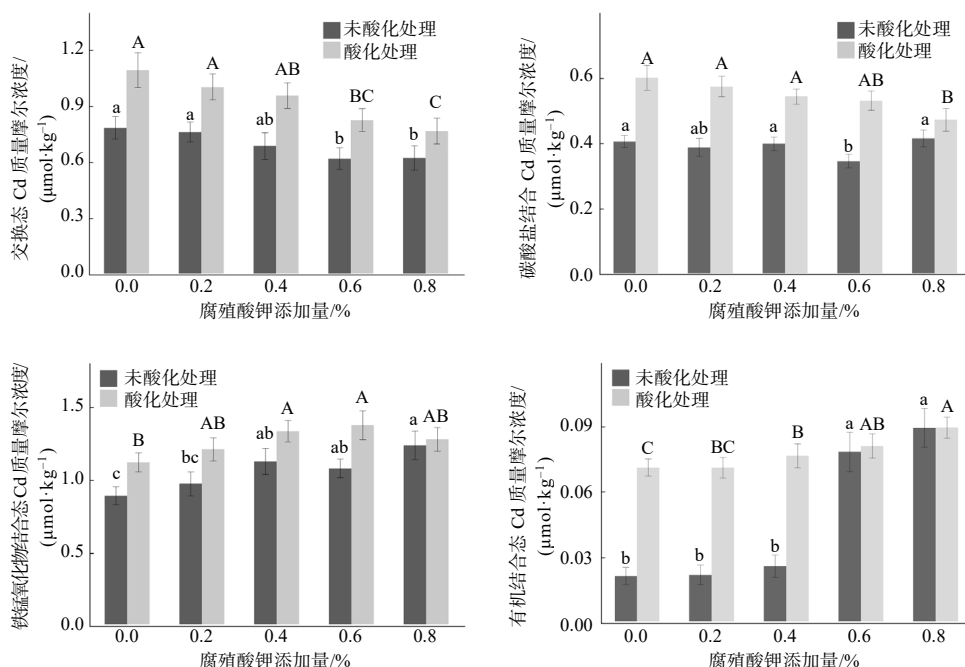
Table 2 The mass concentrations of nutrients in soil solution treated with potassium humate						
处理	腐殖酸钾添加量/%	质量浓度/(mg·L ⁻¹)				
		N	P	K	Ca	Mg
未酸化	0.0	2.25 a	0.06	0.6 b	4.6	2.4 bc
	0.2	1.24 ab	0.06	1.2 a	6.0	3.5 ab
	0.4	0.78 b	0.06	1.3a	8.5	4.4 a
	0.6	0.98 b	0.05	1.5 a	5.1	1.2 c
	0.8	0.47 b	0.05	1.7 a	6.5	2.2 bc
酸化	0.0	1.37 A	0.16 B	1.4 C	39.9 B	17.8 B
	0.2	1.57 A	0.20 B	4.7 B	67.1 A	33.8 A
	0.4	1.34 A	0.28 A	4.8 AB	73.1 A	33.6 A
	0.6	1.30 AB	0.21 AB	6.1 B	55.3 AB	23.9 AB
	0.8	0.95 B	0.26 A	7.4 A	70.3 A	30.1 A

注: 同一列不同字母表示酸化或未酸化下不同腐殖酸钾添加量处理间的差异有统计学意义($P<0.05$)。

2.2 添加腐殖酸钾对土壤和土壤溶液Cd形态的影响

从图3可知,添加腐殖酸钾后,酸化与未酸化处理的土壤交换态Cd质量摩尔浓度随着腐殖酸钾添加量的增加逐渐降低,其中酸化处理效果更明显,与对照相比,酸化与未酸化土壤添加0.8%腐殖酸钾后,土壤交换态Cd质量摩尔浓度分别降低了30%和20%,说明腐殖酸钾在改良酸性土壤时效果更好。土壤pH的升高降低了Cd的溶解度是交换态Cd降低的重要原因;同时,土壤pH的升高导致土壤胶体负电荷量增加,也增强了对 Cd^{2+} 的吸附^[17]。碳酸盐结合态Cd在酸化与未酸化处理土壤中表现出不同的变化趋势,酸化处理的碳酸盐结合态Cd质量摩尔浓度随着腐殖酸钾添加量的增加有逐渐降低的趋势,在0.8%添加量时显著低于对照的,降低了21%;而未酸化处理的在0.6%添加量时显著低于对照的,但在0.8%添加量时略高于对照的,增加了3%。这可能是由于碳酸盐结合态Cd易受风化作用的影响,在一定的pH范围内向可交换态转化,低pH(pH<6)时尤为明显^[17-18]。添加腐殖酸钾后,酸化与未酸化土壤铁锰氧化物结合态Cd质量摩尔浓度均呈上升趋势,其中,对于酸化处理土壤,0.6%添加量处理

的上升幅度最大,对于未酸化处理土壤,0.8%添加量处理的上升幅度最大,均显著高于对照的;与对照相比,酸化与未酸化土壤添加0.8%腐殖酸钾后,土壤铁锰氧化物结合态Cd质量摩尔浓度分别增加了14%和39%。这与土壤的氧化还原电位变化有关,土壤pH升高时,氧化还原电位升高,导致铁锰氧化物结合形式更加稳定^[17,19];反之则稳定性降低。与对照相比,添加腐殖酸钾后,酸化和未酸化土壤0.6%和0.8%添加量处理的土壤有机结合态Cd质量摩尔浓度均显著增加,其中,0.8%添加量处理的分别增加了26%和320%,说明添加腐殖酸钾可有效提高土壤对Cd的吸附固定,这与其他类似研究中的结果一致^[5,11,20]。类似研究发现土壤有机质会导致可还原态和酸溶性Cd向更稳定的有机结合态和残渣态Cd转化,其自身含有的大量官能团也可吸附或络合重金属Cd^[12,21]。同时,未酸化处理下添加腐殖酸钾的效果更好,推测可能是因为较高的pH抑制了有机物降解,这也与图2的有机质的变化结果相符。综上可看出,腐殖酸钾可导致土壤交换态Cd和碳酸盐结合态Cd向更稳定的铁锰氧化物结合态和有机结合态转化。



图柱上不同字母表示酸化或未酸化下不同腐殖酸钾添加量处理间的差异有统计学意义($P < 0.05$)。

图3 腐殖酸钾处理下土壤的各形态Cd质量摩尔浓度

Fig.3 The molalities of various cadmium species in soil treated with potassium humate

从表3可知,添加腐殖酸钾后,酸化与未酸化处理的土壤溶液Cd-Total和 Cd^{2+} 浓度均发生不同程

度地降低,总体上与腐殖酸钾添加量呈反比。这是因为土壤对Cd的固定作用增加,其中土壤溶液pH

表3 腐殖酸钾处理下土壤溶液中各形态Cd的浓度

Table 3 The concentrations of different cadmium species in the soil solution treated with potassium humate		浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)							
处理	腐殖酸钾 添加量/%	Cd-Total	Cd ²⁺	Cd-SO ₄	Cd-OH	Cd-OM	Cd-HPO ₄	Cd-NO ₃	Cd-Cl
未酸化	0.0	0.310 a	0.186 a	0.101 a	1.50E-11 c	0.022 b	1.54E-05 b	3.21E-05 a	2.46E-04 a
	0.2	0.291 a	0.166 a	0.088 a	1.82E-08 b	0.028 ab	8.00E-05 a	3.60E-05 a	2.68E-04 a
	0.4	0.233 a	0.132 a	0.045 ab	5.53E-08 ab	0.056 a	1.36E-05 b	1.95E-05 a	2.87E-04 a
	0.6	0.096 b	0.052 b	0.025 b	1.20E-07 a	0.018 b	4.84E-05 ab	2.79E-06 b	1.44E-04 a
	0.8	0.029 b	0.010 b	0.003 c	9.93E-08 a	0.016 b	6.29E-06 b	6.31E-07 c	1.87E-05 b
酸化	0.0	2.065 A	1.527 A	0.368 A	2.07E-10 A	0.169 B	4.49E-05 A	1.68E-05 AB	6.98E-04 BC
	0.2	2.023 AB	1.364 AB	0.438 A	2.01E-10 A	0.220 B	3.49E-05 A	1.05E-04 AB	1.02E-03 B
	0.4	1.770 B	1.036 B	0.466 A	2.75E-10 A	0.267 AB	1.21E-05 AB	3.40E-04 A	1.85E-04 C
	0.6	1.113 C	0.445 C	0.309 AB	1.57E-10 A	0.349 A	5.03E-06 B	2.62E-04 A	9.44E-03 A
	0.8	0.491 D	0.171 C	0.117 B	7.38E-15 B	0.202 B	1.25E-09 C	8.15E-05 B	2.26E-07 D

注：同列不同字母表示酸化或未酸化下不同腐殖酸钾添加量处理间的差异有统计学意义($P<0.05$)。

的升高是主要原因，这一结果也进一步佐证了Cd形态变化结果(图3)。酸化处理对照土壤溶液中Cd主要以Cd²⁺和无机络合态为主，其中Cd²⁺占总Cd的73.9%；而未酸化处理对照土壤溶液中Cd²⁺浓度及占比(60.0%)均低于酸化处理的。以上结果表明土壤pH越低，Cd毒害风险越高。2种土壤溶液中Cd²⁺的浓度及占比均随着腐殖酸钾添加量的增多而逐渐减少，与对照相比，酸化与未酸化土壤添加0.8%腐殖酸钾后，土壤溶液Cd²⁺浓度分别降低了89%和95%，说明添加腐殖酸钾导致土壤溶液中毒性很强的Cd²⁺向其他形态发生了转化。虽然pH的提高会导致土壤溶液SO₄²⁻浓度增加^[17,22]，但是添加腐殖酸钾后，未酸化处理的Cd-SO₄占比(随添加量的增加，5个处理的占比分别为32.6%、30.2%、19.3%、26.0%、10.3%)降低，酸化处理的Cd-SO₄占比(随添加量的增加，5个处理的占比分别为17.8%、21.7%、26.3%、27.8%、23.8%)增加。一方面，这与溶液OH⁻等离子活度变化有关，与OH⁻等离子相比SO₄²⁻与Cd²⁺的络合能力较弱^[14,23]，在酸化环境下OH⁻受到抑制，此时SO₄²⁻活度变化起主导作用，而未酸化环境下，Cd²⁺与OH⁻结合较多，这与Cd-OH浓度及占比变化相对应。另一方面，酸性环境下氧化还原电位更低，此时S²⁻与Cd结合形成较多硫化Cd沉淀^[11,24]。

Cd-HPO₄、Cd-NO₃和Cd-Cl是土壤溶液中除了Cd²⁺和Cd-SO₄之外Cd的重要形态，但在2种土壤溶液中其浓度及占比均小于Cd²⁺和Cd-SO₄的。这是因为Cd-HPO₄的稳定性取决于土壤磷酸盐浓度和pH，当pH升高时，Cd-HPO₄浓度和占比上升，但并不稳

定，此时大量磷酸盐被快速固定为不溶性钙结合磷酸盐(Ca-P)和镁结合磷酸盐(Mg-P)化合物^[15,24]。随着腐殖酸钾添加量的增加，酸化与未酸化土壤溶液Cd-Cl(酸化-0.4%处理除外)和Cd-NO₃占比均表现出先增加后降低的趋势。这与土壤溶液离子活度变化有关，尤其是有机物质，因为有机物质与Cd²⁺等金属离子具有更强的结合能力。也有研究^[14,20]表明，腐殖酸钾表面上的羧基(COOH²⁺)和醚(ROH)官能团以及表面阴离子可能与NO₃⁻、Cl⁻发生吸附和交换作用。

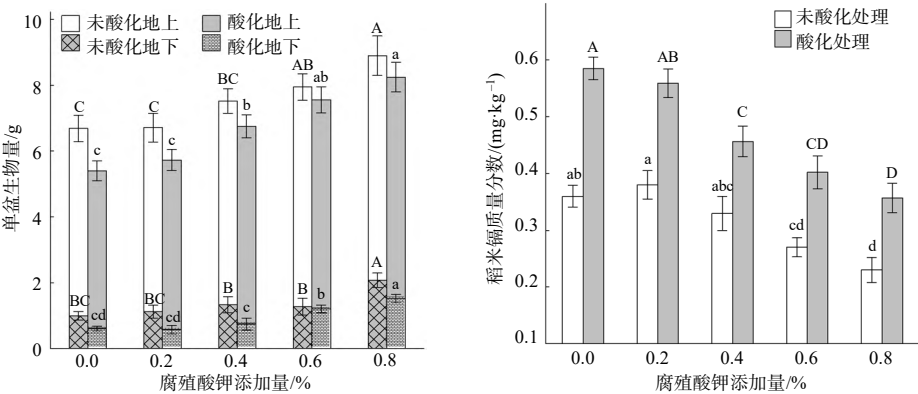
酸化处理土壤溶液的Cd-OM浓度均高于对照的，但仅0.6%添加量的处理与对照的差异有统计学意义；未酸化处理0.4%添加量处理的Cd-OM浓度显著高于对照的，其余无显著变化。随着腐殖酸钾添加量的增多，2种土壤溶液中Cd-OM占比均逐渐升高，与对照相比，酸化和未酸化土壤添加0.8%腐殖酸钾后，Cd-OM占比分别提高了33个百分点和48个百分点，这说明添加腐殖酸钾促进了土壤溶液Cd离子形成水溶性有机结合态Cd。大量研究^[3,5,7]已经证实，土壤溶液有机结合态Cd对植物的毒性可以忽略不计，这也是腐殖酸钾降低土壤Cd毒害的另一重要机制。但该现象在酸化处理土壤中更明显，这很可能是酸化抑制了溶液有机质的分解所致，这一结果也与土壤溶液DOC(图2)和土壤有机结合态Cd的结果相符(图3)。

2.3 添加腐殖酸钾对旱稻生长的影响

从图4可知，与对照相比，添加腐殖酸钾后，土壤酸化和未酸化处理的旱稻地下和地上部分生

物量均不同程度地增加;未酸化土壤0.6%和0.8%添加量处理地上部分生物量显著增加,0.8%添加量处理地下部分生物量显著增加;酸化土壤0.4%、0.6%和0.8%添加量处理地上部分生物量显著增加,0.6%和0.8%添加量处理地下部分生物量显著增加。稻米Cd质量分数总体与腐殖酸钾添加量成反比;未酸化土壤0.6%和0.8%添加量处理的稻米Cd质量分数显

著低于对照的,酸化土壤0.4%、0.6%和0.8%添加量处理的显著低于对照的,其中,酸化与未酸化土壤添加0.8%腐殖酸钾后,稻米Cd质量分数较对照的分别降低了39%和35%。以上结果说明一定量的腐殖酸钾可促进早稻生长并降低稻米中Cd含量,在腐殖酸钾添加量较高或土壤初始pH较低时效果更好,这归因于其较强的酸中和能力。



图上不同字母表示酸化或未酸化下不同腐殖酸钾添加量处理间的差异有统计学意义($P<0.05$)。

图4 腐殖酸钾处理下早稻生物量和稻米Cd质量分数

Fig.4 The biomass of upland rice and the mass fraction of cadmium in rice grains treated with potassium humate

从相关性分析结果(表4)可以看出,稻米Cd质量分数的降低是因为添加腐殖酸钾降低了土壤溶液毒性Cd浓度或生物有效性。在土壤溶液众多形态的Cd中,稻米Cd质量分数与Cd²⁺相关性最高,这与其较强的活性和毒性相关^[11,24]。与未酸化土壤相比,酸化土壤稻米Cd质量分数与Cd–Total相关性

更高,这是因为随着土壤pH的降低,Cd溶解度大幅度增加(表3)。这也是稻米Cd质量分数与土壤溶液pH相关性很高的原因。此外,稻米Cd质量分数还与土壤有机质、土壤溶液DOC呈现较高的负相关关系,这进一步佐证了有机物质在缓解重金属毒害中的作用。

表4 稻米Cd质量分数与土壤溶液Cd形态、pH、DOC及土壤有机质的相关系数

Table 4 The correlation coefficients between cadmium mass fraction in rice grains and cadmium speciation, pH, DOC in soil solution and soil organic matter

生长指标	相关系数									土壤溶液DOC
	Cd–Total	Cd ²⁺	Cd–SO ₄	Cd–OH	Cd–OM	Cd–HPO ₄	Cd–NO ₃	Cd–Cl	土壤溶液pH	
酸化土壤稻米Cd质量分数	0.90**	0.93**	0.74	0.55	–0.41	0.87*	–0.32	–0.26	–0.95**	–0.88*
未酸化土壤稻米Cd质量分数	0.87*	0.91**	0.85*	–0.70	0.50	0.38	0.87*	0.89*	–0.92**	–0.85*

注: “*”“**”“***”分别表示 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 。

3 结论

1) 添加腐殖酸钾后,土壤Cd形态变化以及缓解Cd毒害效果受土壤初始pH影响,在初始pH低的土壤中使用效果更好。

2) 添加腐殖酸钾可通过促进土壤溶液有机结合态Cd的形成及土壤溶液Cd向有机结合态Cd等稳定态Cd转化来降低土壤溶液中毒性Cd的浓度,从而

降低稻米中Cd含量。

3) 腐殖酸钾同时具备无机和有机改良剂的良好特性,是酸性农田土壤改良的较好选择。

参考文献:

[1] 生态环境部. 2020年中国生态环境状况公报(摘录)[J]. 环境保护, 2021, 49(11): 47–68.
[2] 顾丰颖, 丁雅楠, 朱金锦, 等. 我国稻米镉污染调查

- 及健康风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(5): 997–1004.
- [3] 赵梦婕, 魏祥东, 吴锦标, 等. 铁锰改性海泡石的表征及其对镉污染土壤的修复效果[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2023, 49(1): 86–93.
- [4] 张海欧, 韩霖昌, 王欢元, 等. 污染土地修复工程技术及发展趋势[J]. 中国农学通报, 2016, 32(26): 103–108.
- [5] 李波. 腐植酸对典型复合污染水稻土镉砷有效性的影响及机理[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
- [6] 王博, 张世浩, 李俊华. 不同有机酸对石灰性土壤镉污染修复效应研究[J]. 新疆农业科学, 2018, 55(6): 1065–1073.
- [7] 刘苗. 腐殖酸钾对土壤铅镉生物可给性及健康风险影响研究[D]. 太原: 山西大学, 2016.
- [8] 刘苗, 朱宇恩, 李海龙, 等. 腐植酸钾对土壤铅化学形态、生物可给性及健康风险的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(1): 17–22.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [10] SCHNEIDER A R, PONTHEU M, CANCE`S B, et al. Influence of dissolved organic matter and manganese oxides on metal speciation in soil solution: a modelling approach[J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 618–627.
- [11] MAHDI A H A, BADAWEY S A, ABDEL LATEF, A A H, et al. Integrated effects of potassium humate and planting density on growth, physiological traits and yield of *Vicia faba* L. grown in newly reclaimed soil[J]. Agronomy, 2021, 11(3): 461.
- [12] SHI W J, LÜ C W, HE J, et al. Nature differences of humic acids fractions induced by extracted sequence as explanatory factors for binding characteristics of heavy metals[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 154: 59–68.
- [13] 徐美丽, 陈永光, 肖荣波, 等. 生物炭对土壤有效态重金属的作用机制进展[J]. 环境工程, 2021, 39(8): 165–172, 226.
- [14] LUO S W, REN L, WU W J, et al. Impacts of earthworm casts on atrazine catabolism and bacterial community structure in laterite soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127778.
- [15] FATIMA I, AHMAD M, VITHANAGE M, et al. Abstraction of nitrates and phosphates from water by sawdust- and rice husk-derived biochars: their potential as N- and P-loaded fertilizer for plant productivity in nutrient deficient soil[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 155: 105073.
- [16] ZHAO W R, LI J Y, JIANG J, et al. The mechanisms underlying the reduction in aluminum toxicity and improvements in the yield of sweet potato(*Ipomoea batatas* L.) After organic and inorganic amendment of an acidic ultisol[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, 288: 106716.
- [17] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤pH对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(3): 439–444.
- [18] WAN Y N, CAMARA A Y, YU Y, et al. Cadmium dynamics in soil pore water and uptake by rice: Influences of soil-applied selenite with different water managements[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 523–533.
- [19] LU Y C, CHENG J Q, WANG J N, et al. Efficient remediation of cadmium contamination in soil by functionalized biochar: recent advances, challenges, and future prospects[J]. Processes, 2022, 10(8): 1627.
- [20] HAN L C, WANG X, LI B G, et al. Enhanced Fe-bound phosphate availability by the combined use of Mg-modified biochar and phosphate-solubilizing bacteria[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107232.
- [21] 许洪扬, 付冰清, 康慧, 等. 铅锌矿渣污染土壤的重金属含量及真菌群落特征分析[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2021, 47(2): 203–211.
- [22] 张力浩, 白姣杰, 田瑞云, 等. 中国北方碱性农田土壤镉污染修复: 现状与挑战[J]. 土壤学报, 2024, 61(2): 348–360.
- [23] 王一锟, 梁婷, 周国朋, 等. 不同生物质炭的镉吸附特征及对云南土壤镉污染的调控效应[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 151–162.
- [24] 吴洪燕, 李清君, 陈士更, 等. 不同分子量腐植酸的结构特征及其对土壤镉有效性的影响[J]. 土壤, 2022, 54(6): 1233–1239.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳 正