

坡缕石负载聚磷酸盐钝化剂制备及其降低红苋菜镉效能研究

何宏飞^{1,2,3}, 傅浩洋^{1,2,3}, 朱润良^{1,2}, 毛鹏⁴, 陈情泽^{1,2*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院华南植物园, 广东 广州 510650)

摘要: 本研究通过一锅法制备了坡缕石负载聚磷酸盐钝化材料, 并探究了材料对圆叶红苋镉毒害效应的缓解效果。钝化剂表征结果表明, 磷以无定形聚磷酸盐的形式均匀负载于坡缕石上。盆栽实验表明, 施加该钝化材料几乎不影响圆叶红苋的生长, 并可有效降低圆叶红苋对镉的吸收。当钝化材料中聚磷酸盐负载量为 600 mg/kg(以 P₂O₅ 质量浓度计算)时, 圆叶红苋叶子镉含量相比于空白处理下降了 49.56%, 且该钝化材料中的坡缕石和聚磷酸盐在抑制植物镉吸收方面存在协同作用。钝化剂的施加提高了土壤中有效磷含量和土壤 pH 值, 促使土壤中的镉以低溶态的磷酸镉、氢氧化镉等形式存在, 进而降低了土壤有效镉含量, 抑制了圆叶红苋可食部分(叶子)对镉的吸收; 同时, 施加该钝化剂提高了土壤中有效态 Zn/Cd 和 Mn/Cd 的值, 增强了土壤中锌、锰和镉在植物吸收通道的竞争, 这也是圆叶红苋叶子镉累积受到抑制的可能原因。综上, 本研究合成了一种坡缕石负载聚磷酸盐钝化材料, 并对钝化机理进行了简要分析, 合成的材料有望在实际镉污染农田土壤治理中提供实际效用。

关键词: 坡缕石; 聚磷酸盐; 钝化; 苋菜; 镉

中图分类号: P599; P579; X53 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)03-0294-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2022.03.005

Preparation of polyphosphate-loaded palygorskite for relieving cadmium toxicity of *Amaranthus tricolor* L.

HE Hongfei^{1,2,3}, FU Haoyang^{1,2,3}, ZHU Runliang^{1,2}, MAO Peng⁴, CHEN Qingze^{1,2*}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny / Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract: In this study, polyphosphate-loaded palygorskite stabilizer was synthesized via one-pot treatment method and the novel stabilizer was examined for its performance in relieving cadmium toxicity of *Amaranthus tricolor* L. Characterization results of the stabilizer showed that phosphate existed as amorphous polyphosphate evenly loaded on palygorskite. The results of the pot experiment showed that the stabilizer had negligible effects on plant growth, resulting in a remarkable decrease in cadmium concentration in the edible part (leaf) of *Amaranthus tricolor* L. When 600 mg/kg of polyphosphate was loaded on the stabilizer, a 49.56% decrease in leaf cadmium concentration was observed compared with the blank treatment. Palygorskite and polyphosphate in the novel stabilizer showed

收稿日期: 2021-03-08; 改回日期: 2021-03-20

项目资助: 中国科学院创新交叉团队项目(JCTD-2019-15)、广东省科技计划项目(2020B1212060055)和中国科学院青年创新促进会专项项目(2020347)联合资助。

第一作者简介: 何宏飞(1994-), 男, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: hehongfei@gig.ac.cn

通信作者: 陈情泽(1991-), 男, 副研究员, 主要从事矿物表面反应及资源利用研究。E-mail: chenqingze@gig.ac.cn

synergistic effects in reducing cadmium uptake by plant. Application of the stabilizer also elevated soil available phosphate concentration and soil pH, which could favor transformation of cadmium towards insoluble cadmium hydroxide and cadmium phosphate precipitate, thus decreasing soil available cadmium concentration and inhibiting leaf uptake of cadmium. Meanwhile, the application of the stabilizer increased the ratio of soil available Zn/Cd and Mn/Cd, intensifying competition for absorption channels between cadmium and coexistent zinc and manganese, which could also account for reducing cadmium leaf uptake. In summary, polyphosphate loaded palygorskite was synthesized as a novel stabilizer in this study and is expected to be used in soil remediation in the future.

Key words: palygorskite; polyphosphate; stabilization; *Amaranthus tricolor L.*; cadmium

0 引 言

随着工业化与城市化的迅速发展,采矿、冶炼和工业废料的不恰当堆放等人为活动使得大量重金属进入环境。例如,矿山开采过程中大量重金属离子会伴随矿山废水的排放进入土壤,堆放的矿渣在经历风化和淋洗后,其中的重金属也会释放进入土壤环境中(Guzman-Martínez et al., 2020; Li et al., 2020; Wang et al., 2020)。2014年公布的全国土壤环境公报显示,全国土壤污染严重,土壤污染总超标率高达16.1%(全国土壤污染状况调查公报,2014)。其中,镉污染超标率位居无机污染物之首,点位超标率达7%;耕地污染尤为突出,点超标率达19.4%。对此,选择合适的策略解决耕地土壤镉污染问题迫在眉睫(Arao et al., 2009; Honma et al., 2016; Wan et al., 2018)。

对于中轻度污染的土壤,原位钝化法是一种有效的土壤修复手段(Liu et al., 2018)。原位钝化法是指往土壤中加入钝化剂,通过吸附、络合、共沉淀等作用改变重金属的赋存形态,从而降低其移动性和生物有效性。常见的钝化剂主要包括无机钝化剂、有机钝化剂、微生物钝化剂和复合钝化剂等(Liu et al., 2018; Hamid et al., 2019; Kumpiene et al., 2019)。天然矿物储量丰富、廉价易得,是土壤钝化剂的重要来源(Liu et al., 2018)。其中,坡缕石具有优良的重金属吸附性能,且产量丰富、价格低廉,是制备土壤钝化剂的理想材料(Liang et al., 2014)。坡缕石是常见的2:1型层链状硅酸盐矿物,其表面具有丰富的羟基位点,这些羟基位点能与土壤中的 Cd^{2+} 进行配体交换,使 Cd^{2+} 吸附在坡缕石表面(Álvarez-Ayuso et al., 2007; Sheikhsosseini et al., 2013; García-Rivas et al., 2017; Uddin et al., 2017)。同时,坡缕石中存在大量 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子,在土壤体系中, Cd^{2+} 可与这些阳离子交换,进一步提升坡缕石对 Cd^{2+} 的吸

附量(Wang et al., 2018)。Alvarez-Ayuso et al. (2003)研究坡缕石添加剂对土壤镉的稳定作用,发现坡缕石施加量为1%时,22.3%的硝酸铵提取态镉被截留下来,施加量为4%时则提高到47.5%。为提升坡缕石的重金属固定能力,可以对坡缕石进行进一步改性,如在坡缕石表面负载功能物质(Pan et al., 2017; Zhang et al., 2019)。Zhang et al. (2019)使用坡缕石负载纳米零价铁后,铬(VI)的去除效率能从62.9%提高到90.6%,同时铬(VI)被还原成铬(III),在坡缕石表面形成沉淀,这种材料设计思路也能用于土壤重金属钝化剂的设计中。

研究表明,磷酸盐作为肥料的同时也会有效抑制植物对镉的吸收,提高镉的移动性和生物可给性(Wang et al., 2008; Thawornchaisit et al., 2009; Kratz et al., 2016; Lee et al., 2018)。但是直接往土壤中施加磷酸盐会导致土壤酸化,还直接施加磷酸盐可能会导致磷酸根流失,进而导致富营养化(Chen et al., 2021)。研究表明,磷酸盐经过高温脱水缩合可生成聚磷酸盐,且聚磷酸盐的水溶液常呈碱性(McBeath et al., 2007; 关于批准聚偏磷酸钾作为食品添加剂新品种等的公告,2013; 圣丹丹,2016)。若将聚磷酸盐用于土壤镉钝化,可以让其缓慢水解成磷酸盐,避免磷酸盐浓度剧增,同时提高土壤pH值,以提供长期、适当浓度的肥效和长期的钝化效果。综上所述,以坡缕石为载体负载聚磷酸盐,能同时发挥坡缕石和聚磷酸盐的优点,更好地抑制作物对镉的吸收并促进作物的生长。

本研究以坡缕石和磷酸二氢钾为原料,采用一锅法合成坡缕石负载聚磷酸盐钝化剂。将坡缕石和磷酸二氢钾混合熔融,制备得到目标钝化剂,对其进行XRD、FTIR、TEM-EDS表征,并考察其对土壤环境、圆叶红苋可食部分(叶子)镉浓度的影响及作用机理,以期对镉污染土壤上的安全农业生产提供实验数据支持。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

坡缕石采自安徽明光,化学成分为 SiO₂(66.57%)、MgO(11.05%)、Al₂O₃(10.56%)、Fe₂O₃(7.08%)、CaO(1.41%)、K₂O(1.35%)、TiO₂(0.92%)、P₂O₅(0.39%)、MnO(0.16%)、Na₂O(0.13%)、SO₃(0.03%)、Cr₂O₃(0.02%)、ZrO₂(0.02%)。磷酸二氢钾购自什邡市康龙化工有限责任公司。红苋种子购自广东省肇庆市超丰蔬菜种子行。

供试土壤采自广东省韶关市曲江区樟市镇附近废弃农田耕层土壤,采集表土(0~20 cm),室内风干,挑除杂草、石头等杂质,磨碎、混匀并过 1 cm 筛。土壤 pH 值为 5.8,有机质为 4.8%,阳离子交换量为 12 mol/kg,总镉含量为 2.6 mg/kg,欧共体参比司(the community bureau of reference, BCR)提取态的镉含量为 1.3 mg/kg。

1.2 钝化剂制备

坡缕石负载聚磷酸盐(Pal+PP)钝化剂的制备方式如下:将坡缕石与磷酸二氢钾以一定的质量比例混合,具体添加量见表 1,然后将混合物在 280 °C 下加热 2 h。作为对比,另外设置 3 个处理组,分别为坡缕石+磷酸二氢钾(Pal+KDP)、聚磷酸盐(PP)、磷酸二氢钾(KDP),且每个处理组中的钝化剂设置 6 个磷浓度梯度,具体见表 1,其中,PP 由 KDP 在 280 °C 下加热 2 h 制得。添加的 PP 或 KDP 钝化剂的百分比数值计算方法为: $w(\text{KDP})=w(\text{P}_2\text{O}_5)\times(A_r(\text{P})/M_r(\text{P}_2\text{O}_5))/(A_r(\text{P})/M_r(\text{KDP}))$, A_r 为相对原子质量; M_r 为相对分子质量; PP 取与 KDP 同样的数值。

表 1 钝化剂添加量
Table 1 Stabilizer dosages

钝化剂磷 含量(mg/kg)	钝化剂添加量(%)			
	Pal+PP	Pal+KDP	PP	KDP
0	0.500	0.500	0	0
50	0.510	0.510	0.0096	0.0096
100	0.519	0.519	0.0192	0.0192
200	0.538	0.538	0.0385	0.0385
400	0.577	0.577	0.0769	0.0769
600	0.614	0.614	0.1155	0.1155

注:钝化剂磷含量以换算的 P₂O₅ 质量浓度表示。下文中以钝化剂系列名称加 P₂O₅ 质量浓度表示具体施加的钝化剂,如 PP 50 表示添加的 PP 浓度以 P₂O₅ 质量浓度计算为 50 mg/kg。

1.3 盆栽实验

将 5 kg 土装入内径约 30 cm、深 20 cm 的 PVC 盆,每盆土中加入钝化剂充分混匀。钝化剂与土壤充分混合后加水,保持 70%田间持水量,平衡一周后再种植红苋。其中,红苋的种植方法:在中国科学院华南植物园的无污染土壤中播种红苋种子,育苗 30 天,采集长势相当的红苋菜苗转移到盆中进行种植,每盆 4 株,每个处理设置 3 个平行组。红苋生长 45 天后收获;收集附着在根部上的根际土,作进一步分析。

1.4 材料表征与分析

本文选用 Pal+PP 600(P₂O₅ 质量浓度为 600 mg/kg)作为代表对 Pal+PP 钝化剂进行了系列表征。X 射线衍射(XRD)表征在 Bruker D8 Advance 衍射仪上进行,该仪器带有 Ni 过滤器和 CuK α 靶,加速电压为 40 kV,加速电流为 40 mA,扫描范围为 3°~70°,扫描速度为 3(°)/min。傅里叶变换红外光谱的测定采用 KBr 压片法,在 Bruker VERTEX 70 光谱仪上测定。KBr 片由 0.9 mg 样品与 80 mg KBr 充分研磨混合压制成片。光谱在室温下测定,测试范围为 4000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64。样品的透射电镜(TEM)照片及元素组成分析通过 FEI Talos F200S (USA)透射电子显微镜进行,工作电压为 200 kV;样品制备时,将样品粉末在无水乙醇中进行超声分散,再将其悬浊液滴在覆盖有多孔碳膜的铜栅上,在室温下干燥。

土壤 pH 值使用 pH 计(Mettler Toledo FE20)测定,土壤样品和去离子水的固液比为 1 : 2.5(Lu et al., 2017);土壤有效态 Cd 和其他有效态金属离子使用 0.1 mol/L CH₃COOH 提取(固液比 1 : 40)(Qureshi et al., 2020)。土壤速效磷的测定:使用 0.5 mol/L NaHCO₃(pH=8.5)溶液提取土壤速效磷,固液比为 1 : 20,振荡 30 min;使用钼锑抗比色法测定提取液中的磷含量(狄彩霞等, 2013)。叶绿素含量测定采用 Arnon 法(Arnon, 1949)。将收获的红苋分为根、茎、叶 3 个部分,用去离子水冲洗干净后置于 70°C 烘箱中烘干至恒重。称量烘干的植物样品后研磨过 100 目筛,存储于干燥器中待测。叶子用 HNO₃-HClO₄ (4 : 1) 湿法消解后定容,消煮液用于测定叶子中元素的含量。土壤有效态 Cd 和叶子 Cd 含量用火焰原子光谱吸收法(FAAS, Hitachi Z-530)测定,土壤有效态 Cu、Fe、Zn、Mn 含量的测定使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 2000)测定。实验过

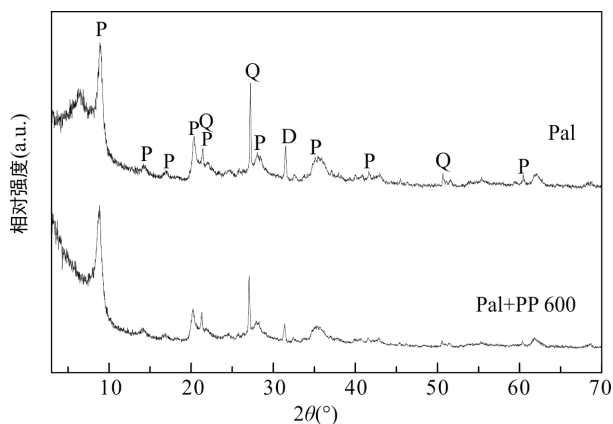
程中设空白对照和重复。植物标准物质采用桉树叶 GBW07604。微生物量碳的测定使用氯仿熏蒸浸提法, 所得滤液使用 TOC 仪器(Mettler-Toledo, 5000TOCi) 测定(李振高等, 2008; Yu et al., 2021)。实验结果使用 SPSS 11.6 软件进行数据统计分析, 当 $p < 0.05$ 时为显著, 否则为不显著。实验作图采用 OriginPro 8 软件, 同一组处理中标注相同字母的平均值表示无显著性差异($p > 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 钝化剂表征

XRD 表征结果如图 1 所示, Pal 样品的主要物相为坡缕石, 并含有部分石英、白云石等杂质。目标钝化剂 Pal+PP 600 具有与 Pal 相似的衍射图谱, 且没有增加与磷相关的特征峰, 这说明 Pal+PP 600 钝化剂中的磷可能以无定形的形式存在(张萍等, 2018)。

FTIR 表征结果如图 2 所示, Pal 在 3552 cm^{-1} 和 1644 cm^{-1} 处的吸收峰为 -OH 的伸缩振动吸收峰, 在 3410 cm^{-1} 处出现的峰是由吸附的沸石水引起的, 1031 cm^{-1} 和 469 cm^{-1} 处出现的峰属于 Si-O-Si 键, 779 cm^{-1} 和 469 cm^{-1} 处出现的峰是由 Si-O-Si 的伸缩振动引起的(鲁峰, 2010; 叶庆玲, 2018)。Pal+PP 的 FTIR 图谱中, 有若干新峰出现。其中, 1290 cm^{-1} 和 1269 cm^{-1} 处出现的峰可归属为 PO_3^- 的 $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ 振动峰, 1150 cm^{-1} 处出现的峰可归属为 PO_3^- 的 $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ 振动峰, 912 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 处出现的峰可归属为 $\nu_{\text{as}}\text{P-O-P}$ 和 $\nu_{\text{s}}\text{P-O-P}$ (Prokupkova et al., 1998; 陈华东, 2010; 颜文昌等, 2013; 骆万智等, 2017)。Pal+PP 600 和 Pal 的



P. 坡缕石; Q. 石英; D. 白云石。

图 1 Pal 和 Pal+PP600 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Pal and Pal+PP 600

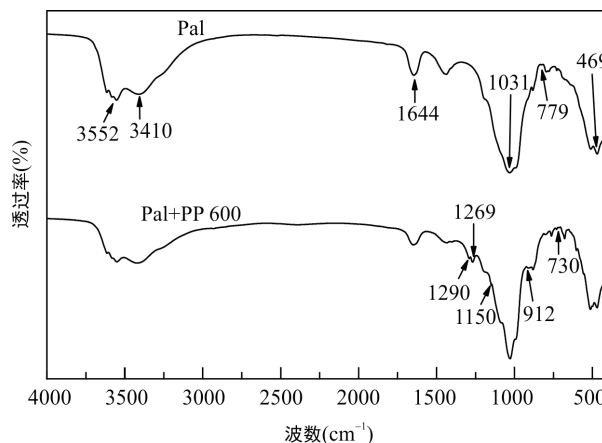


图 2 Pal 和 Pal+PP600 的红外光谱图

Fig.2 FTIR patterns of Pal and Pal+PP 600

FTIR 图谱对比结果表明, 磷在 Pal+PP 600 钝化剂中可能以无定形聚磷酸盐的形式存在。

TEM 表征结果所示, Pal 具有棒状形貌(图 3a、c)。经改性后的 Pal+PP 600 仍具有与 Pal 相似的棒状形貌, 且表面出现了大量微小的黑色颗粒(图 3b、d)。EDS 能谱分析表明, Pal+PP 600 的硅谱与磷谱基本一致, 这表明磷在 Pal 表面均匀负载(图 3e、f)。综合 XRD、FTIR 和 TEM-EDS 的结果可以判定, 图 3d 中的黑色小颗粒为 PP。因此, Pal+PP 600 钝化剂中磷可能是以无定形 PP 的形式负载在 Pal 上。

2.2 钝化剂对土壤环境和圆叶红苋生长的影响

为探究钝化剂对土壤环境的影响, 对土壤微生物量碳进行了测定(图 4)。土壤微生物量碳是土壤养分的活性部分, 也是土壤有机碳的重要组成部分, 对土壤有机质的转化、循环产生直接贡献(郑佳舜等, 2021)。相对于不添加钝化剂的对照组, Pal+PP、Pal+KDP 处理组以及 PP 400、PP 600、KDP 200、KDP 400、KDP 600 处理均显著提高了土壤微生物量碳的含量。在 Pal+PP 处理组和 PP 处理组中, 提高 PP 施加量显著提高了土壤中微生物量碳含量; 其中, Pal+PP 600 处理下的土壤微生物量碳的含量比 Pal+PP 处理组中 PP 或 KDP 施加量为 0 时高出 30.21%, 在 PP 600 处理下的微生物量碳的含量比 PP 施加量为 0 时高出 51.89%。而在 Pal+KDP 和 KDP 处理中, 土壤中微生物量碳的含量随 P 浓度的变化不显著。与 PP 和 KDP 处理组对比, Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组中 Pal 的施加显著提高了土壤微生物量碳的含量, 在相同的 PP 或 KDP 施加量下, 含有 Pal 处理组的土壤微生物量碳的含量要比不含 Pal 的处理组高 41.46%~121.22%, 其中, Pal+PP 100 处理组的

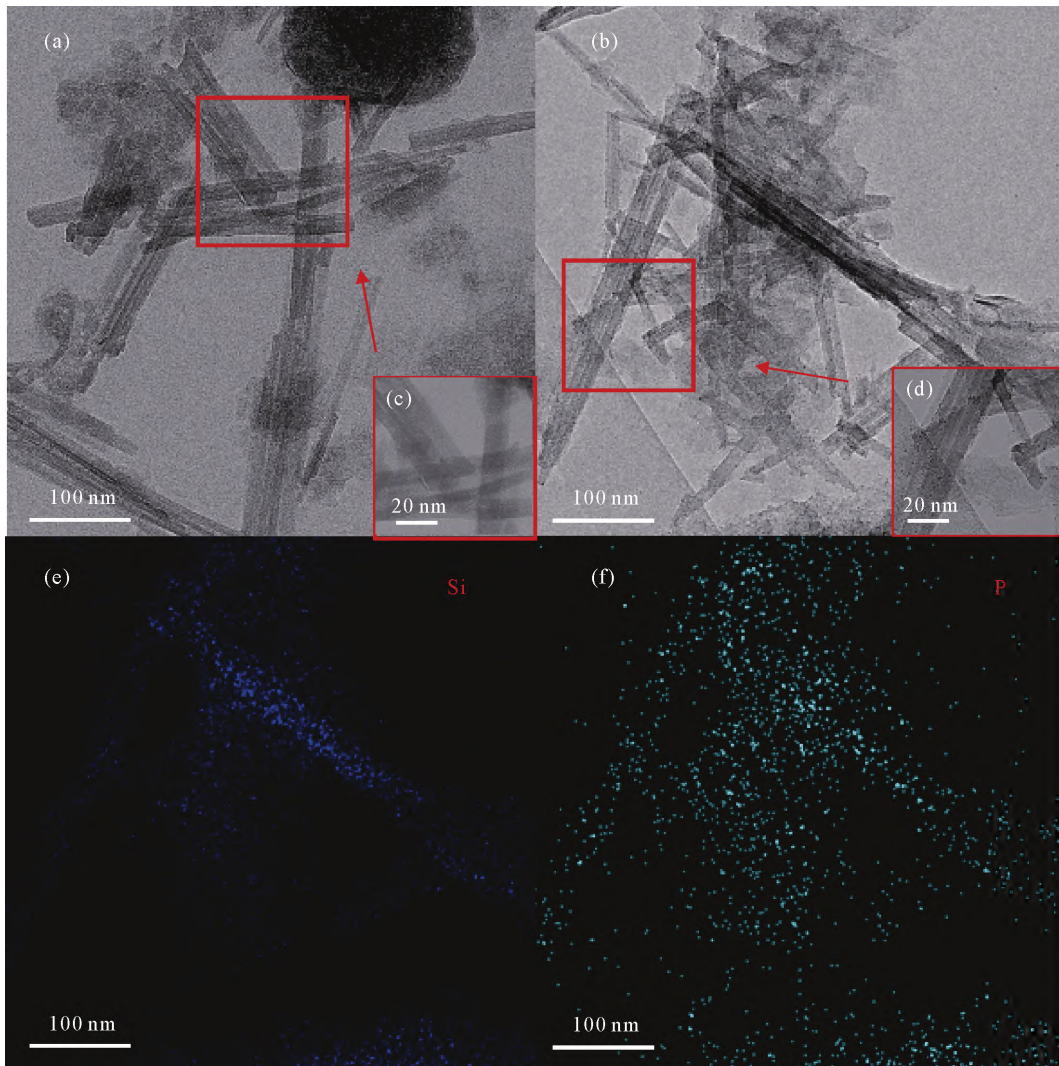


图 3 Pal(a、c)和 Pal+PP 600(b、d)的透射电镜图以及 Pal+PP 600 硅(e)、磷(f)的 EDS 图
Fig.3 TEM images of Pal (a, c) and Pal+PP 600 (b, d) and the EDS mapping of Si(e) and P(f)

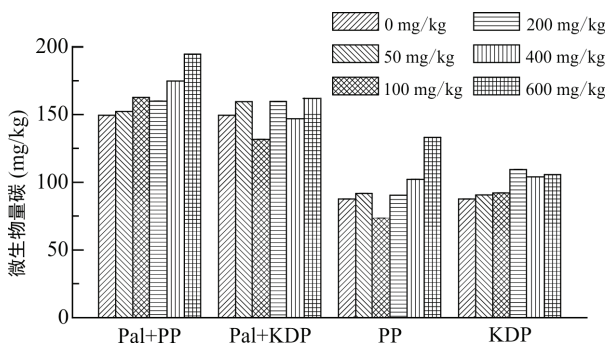


图 4 不同磷浓度处理组对土壤微生物量碳的影响(磷浓度以换算的 P_2O_5 质量浓度表示, 下同)

Fig.4 Effects of different treatments on soil microbial biomass C

土壤微生物量碳的含量比 PP 100 处理组的高 121.22%。上述数据表明, 提高 PP 施加量有利于促使土壤微生物大量产生, 而 Pal 的施加进一步促进了土壤微生物活动, 改善了土壤环境。

为探究钝化剂对作物光合作用的影响, 对圆叶红苋叶子的光合色素进行了测定(图 5)。光合色素在光合作用中参与吸收、传递光能, 引起原始光合反应, 其含量代表着传递光能的能力。叶绿素(a/b)的比值代表了植物的光能利用效率(何奇江等, 2014)。对于叶绿素 a、叶绿素 b、叶绿素(a+b)和类胡萝卜素, 其含量在各处理组中都呈现出随着 PP 和 KDP 施加量的上升而先上升后下降的趋势, 且在实际 P_2O_5 质量浓度为 600 mg/kg 时降到最低。对于目标钝化剂 Pal+PP 而言, Pal+PP 600 处理组中, 叶绿素 a、叶绿素 b、叶绿素(a+b)和胡萝卜素含量相比于 Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组中 PP、KDP 施加量为 0 时分别下降了 10.53%、11.81%、10.88%、13.48%。这说明各处理组中随着 PP、KDP 含量的提高, 不同光合色素对应传递光能的能力先增强后下降。但是, 各处理中叶绿素(a/b)的值无明显差别, 其值在 2.58~2.73 之

间。该比例在各处理组间及各处理组中不同 PP 或 KDP 施加量下差别较小, 这说明目标钝化剂 Pal+PP 对红苋的光能转化效率影响不大。

为探究钝化剂对圆叶红苋生长的影响, 对其生物量进行了测定(图 6)。不同钝化剂处理组对红苋的根和叶的生物量影响并不显著。在各处理组中, 随着 PP 和 KDP 施加量的提高, 茎部的生物量有所提高, 各处理组中茎部的生物量最大值相比该组中 PP、KDP 施加量为 0 时分别提高了 58.13%(Pal+PP)、59.44%(Pal+KDP)、55.31%(PP)、58.58%(KDP)。相比于 PP 和 KDP 处理组, Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组中茎部具有更高的生物量, Pal+PP 处理组中的最高茎部生物量比 PP 处理组高 13.68%, Pal+KDP 处理组中的最高茎部生物量比 KDP 处理组高 12.26%, 这说明施加 Pal 能促进苋菜茎部的生长。Pal+PP 处理组中高 PP 负载量不会对圆叶红苋茎部生长产生抑制作用, 而 Pal+KDP 处理组中高 KDP 施加量则抑制了

圆叶红苋茎部的生长, 结合土壤速效磷浓度, 上述现象说明 Pal+PP 钝化剂在高 PP 负载量下仍能促进苋菜的生长, 可归因于磷的缓慢释放使土壤中的磷浓度未达到抑制生长的水平, 这与不同处理组中土壤速效磷的浓度水平是对应的。

2.3 钝化剂性能

为探究钝化剂的钝化性能, 对圆叶红苋可食部分(叶子)的镉含量进行了测定(图 7)。4 个处理组中, 随着 PP、KDP 施加量的提高, 红苋可食部分镉含量皆显著下降, 在 Pal+PP、Pal+KDP、PP、KDP 处理组中的最大降幅分别为 47.17%、29.21%、34.95%、22.00%, 都是在 PP、KDP 施加量最高时获得, 与以往文献报道相符 (Alvarez-Ayuso et al., 2003; Sun et al., 2012, 2013; Liang et al., 2014)。在 Pal+PP 600 处理组中, 红苋叶子镉含量相比于 Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组中 PP、KDP 施加量为 0 时下降了 47.47%, 相比于空白

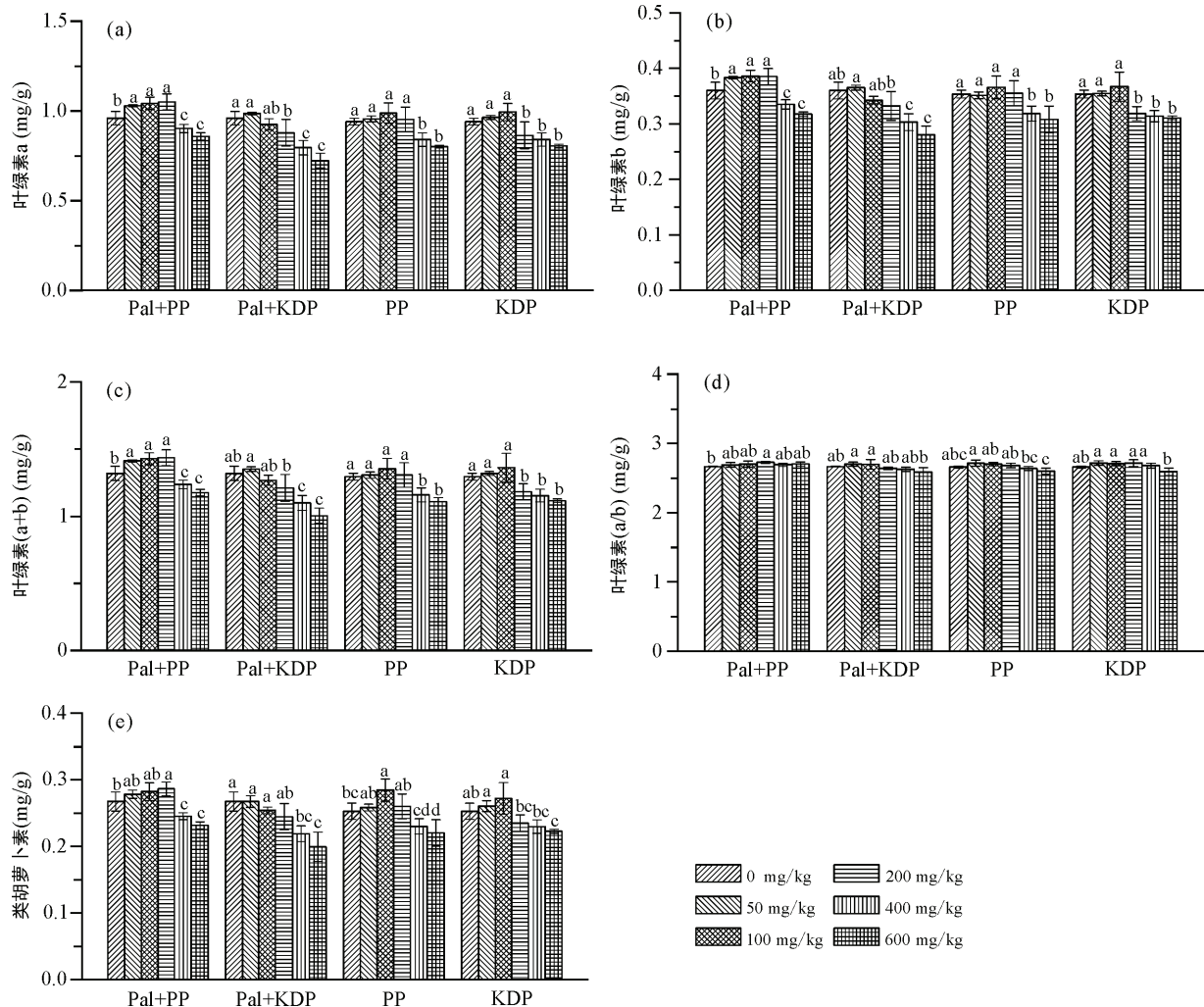


图5 不同磷浓度处理组对光合色素的影响(小写字母标记显著性差异, 下同)

Fig.5 Effects of different treatments on photosynthetic pigments

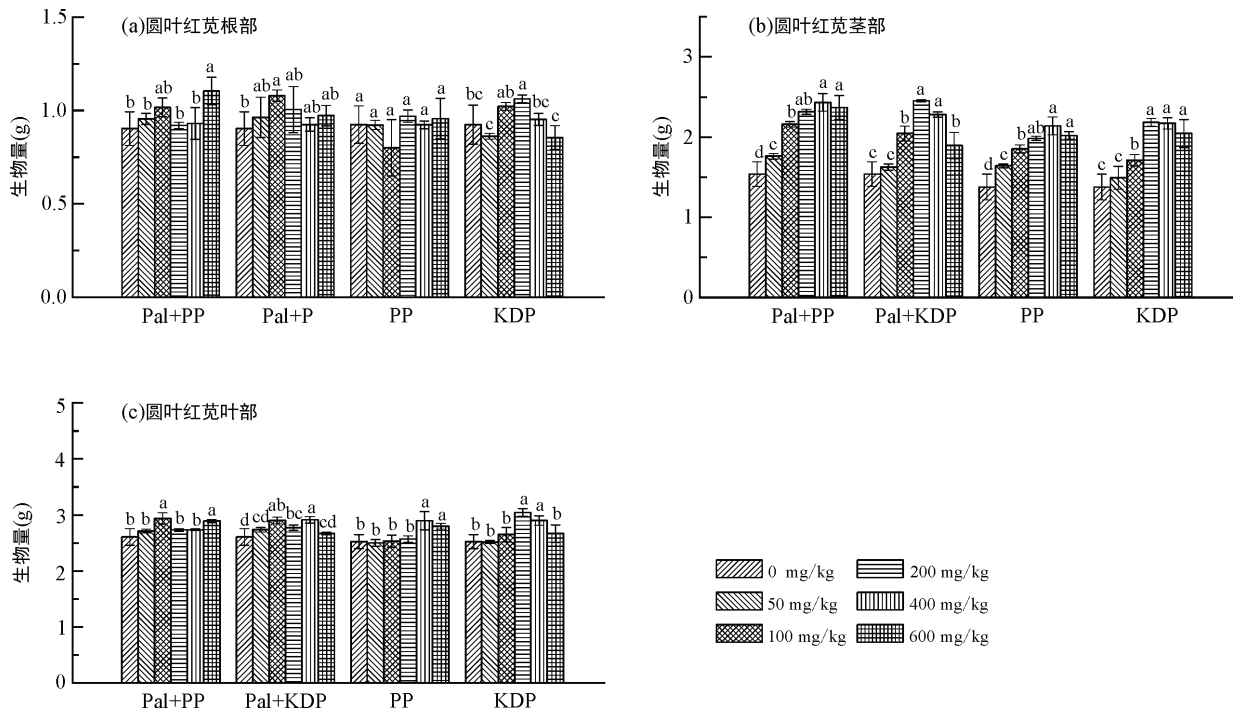


图 6 不同磷浓度处理组对生物量的影响

Fig.6 Effects of different treatments on biomass

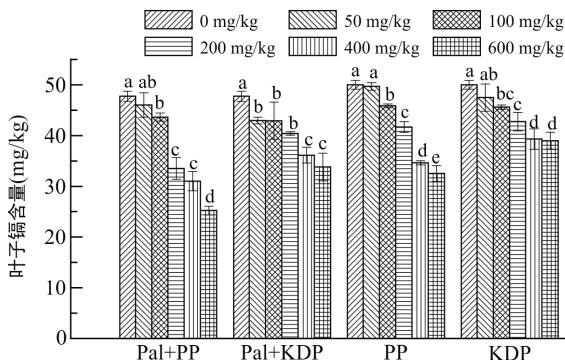


图 7 不同磷浓度处理组对叶子镉含量的影响

Fig.7 Effects of different treatments on cadmium concentration in leaf

处理组下降了 49.56%，与不加钝化剂的处理组对比，施用 Pal 能微弱地降低红苋叶子的镉累积量，降幅为 4.52%，Liang et al. (2014) 也发现施加 Pal 能抑制作物对土壤镉的吸收。与 PP 和 KDP 处理组对比，Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组中 Pal 的出现进一步降低了红苋叶子的镉累积量，且 PP、KDP 施加量达到最高时，Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组相对于 PP 和 KDP 处理组中红苋叶子镉含量对应的降幅分别为 22.46% 和 13.35%。尽管所有处理组中圆叶红苋叶子镉含量均超过了国家安全食用标准(GB2762-2017)规定的最大限值($Cd \leq 0.2$ mg/kg)，但对于易富集镉的圆叶红苋，施加 Pal+PP 钝化剂显著降低了叶子镉含量；

在其他污染较轻的土地上，Pal+PP 钝化剂也能表现出优良的土壤修复性能。相比于其他 3 个处理组中同等磷施加量下的钝化剂，该新型钝化剂中的 Pal 和 PP 具有协同作用，能更好地抑制作物吸收镉的效果，且钝化效果优于单独使用 Pal 和 PP 的效果之和。

2.4 钝化机理

为进一步探究钝化剂的钝化机理，对土壤有效态镉含量和土壤有效磷含量进行了测定(图 8)。土壤有效态镉是指土壤中容易被植物利用吸收的镉，与植物对镉的吸收量具有良好的相关性(Liang et al., 2014)。随着各处理组中 PP 和 KDP 施加量的提高，圆叶红苋叶子镉含量下降的趋势与土壤有效态镉含量的趋势是一致的。在 4 个处理组中，土壤有效态镉均随着 PP 和 KDP 施加量的提高而下降，4 个处理组中最低有效态镉含量相比该处理组中的最高值下降幅度分别为 6.45%(Pal+PP)、5.00%(Pal+KDP)、5.28%(PP)、2.37%(KDP)，下降幅度最大的为 Pal+PP 处理组，且 Pal+PP 600 处理后土壤有效态镉含量最低，为 1.19 mg/kg。相比于空白处理组，加入 Pal 微弱地降低了土壤有效态镉含量，以往的研究也表明使用 Pal 作为钝化剂可以降低作物对镉的吸收量(Liang et al., 2014)。相比于 PP 和 KDP 处理组，Pal+PP 和 Pal+KDP 处理组中 Pal 的施加进一步降低

了土壤有效态镉的含量。以各处理组中有效态镉含量的最小值计算, Pal+PP 600 处理组中有效态镉含量比 PP 600 的低 2.38%, Pal+KDP 600 处理组中有效态镉含量比 KDP 400 的低 2.61%, 这与 Pal 进一步抑制圆叶红苋叶子对镉的吸收是一致的。

土壤速效磷是指土壤中能被植物直接吸收和利用的磷(狄彩霞等, 2013)。在不同处理组中, 随着 PP 和 KDP 施加量的上升, 土壤速效磷的浓度也在逐步提高, 各处理组中速效磷的最大值比最小值分别高 107.95%(Pal+PP)、147.19%(Pal+KDP)、129.89%(PP)、161.16%(KDP), 且总体上 Pal+KDP 和 KDP 处理组中速效磷的释放比 Pal+PP 和 PP 处理组更高效, 这说明 Pal+PP 钝化剂中的 PP 在土壤中需逐步水解从而缓慢地释放出磷酸盐, Pal+PP 钝化剂可以作为缓释磷肥。相比于 Pal+KDP 处理组, Pal+PP 处理组中提高聚磷酸盐负载量时微生物量碳的提高幅度更高(图 4), 这说明 PP 的分解或与土壤微生物也有关(黄海娟和刘海新, 2013)。

进一步研究发现, 在 Pal+PP 处理组中, 土壤 pH 值下降与有效态镉呈显著负相关关系($p < 0.05$)。在 Pal+PP 处理组中, 随着 PP 负载量从 0 提升到最高时, 土壤 pH 由 6.36 提高到 6.49, 且土壤有效态镉含量和圆叶红苋叶子镉含量也逐步下降(图 7、8), 相似的现象在以往的研究中也有报道(Alvarez-Ayuso et al.,

2003; Sun et al., 2012, 2013; Liang et al., 2014)。PP 由磷酸盐矿物经过熔融过程形成, 其溶于水后多呈碱性(McBeath et al., 2007; 关于批准聚偏磷酸钾作为食品添加剂新品种等的公告, 2013; 圣丹丹, 2016), 这有利于提高土壤 pH 值, 促使镉形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀, 从而降低土壤有效态镉的含量(Liang et al., 2014), 也让土壤胶体表面的负电荷增加, 增强其对镉离子的吸附, 同时引起 H^+ 减少, 也会减弱土壤阳离子竞争吸附, 促进土壤胶体对镉的吸附(Li and Xu, 2017), 这些因素都降低了镉的移动性和有效性。值得注意的是, 在 Pal+KDP 处理组中, 随着 KDP 添加量的提高, 土壤 pH 值逐步下降, 但土壤有效态镉含量和圆叶红苋叶子镉含量也逐步下降, 这说明 pH 值提高不是导致土壤有效态镉含量下降的唯一因素。在 Pal+PP 处理组中, 土壤速效磷与土壤有效态镉呈显著负相关关系($p < 0.01$), 这说明速效磷含量的提高也与土壤有效态镉含量的下降有关, 可能原因是土壤中高浓度的磷酸盐与镉形成了磷酸镉沉淀(Sun et al., 2016)。

土壤有效态金属离子(如 Cu、Fe、Mn、Zn 等离子)含量与有效态镉的比值和这些金属离子与镉离子竞争植物吸收通道的程度有关。对于目标处理组 Pal+PP, 施加钝化剂后, 各处理组中土壤有效态 Cu/Cd 和 Fe/Cd 的值没有显著变化, 而土壤有效态 Zn/Cd 和 Mn/Cd 的值则大体上随着 PP 施加量的上升而提高(图 9)。

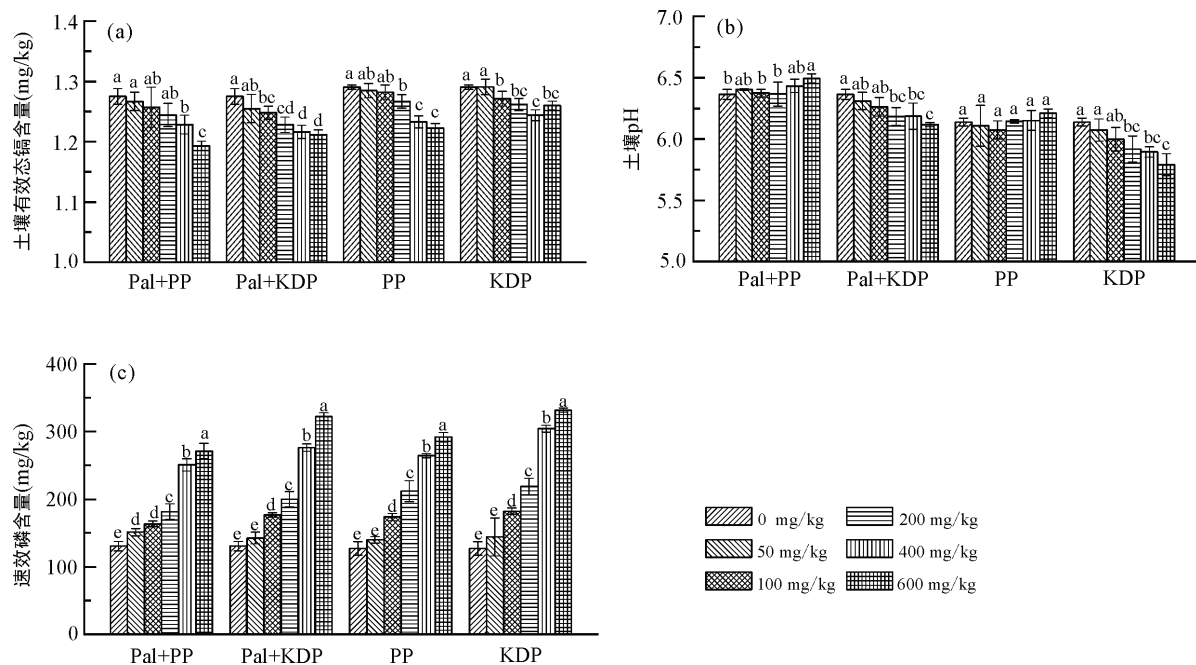
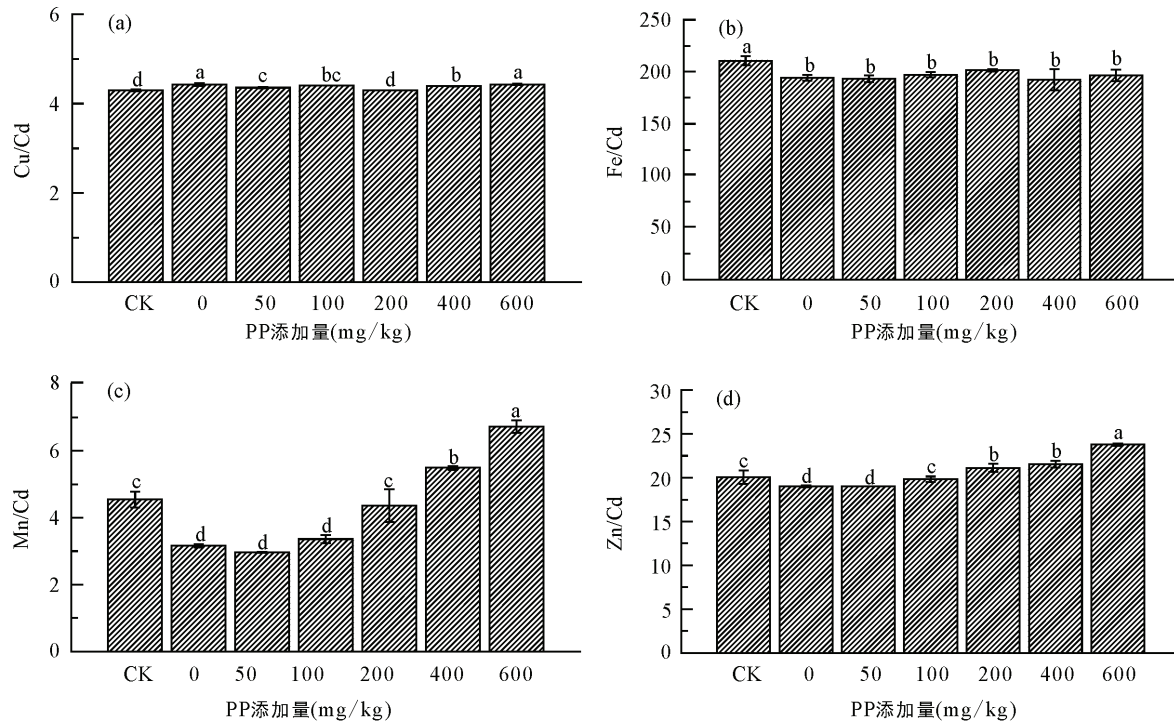


图 8 不同磷浓度处理组对土壤有效态镉含量、土壤 pH 值和土壤速效磷的影响

Fig.8 Effects of different treatments on soil available cadmium concentration, soil pH and soil available phosphate



注: CK 为不添加钝化剂的对照组; 磷浓度以换算的 P_2O_5 质量浓度表示。

图9 不同磷浓度处理组对土壤有效态金属离子与有效态镉的比例的影响

Fig.9 Effects of different treatments on the ratio of soil available metal/soil available Cd

其中, 土壤有效态 Mn/Cd 的值随着 P 浓度的上升而提高的幅度最为显著。当 PP 施加量为 600 mg/kg 时, Zn/Cd 和 Mn/Cd 的值分别为 23.78 和 6.72。Lu et al. (2016) 往镉污染土壤中施加硅酸钙并种植 *Amaranthus hypochondriacus L.*, 发现土壤中有有效态元素 Ca/Cd、Mg/Cd、K/Cd、Cu/Cd、Zn/Cd 值有所上升, 可能是其他离子和镉离子竞争吸收通道降低了植物对镉的吸收量。Mei et al. (2014) 研究氯化钠对 *Amaranthus mangostanus L.* 吸收镉的影响, 发现镉和钠都可以通过钙吸收通道被植物吸收, 而提高氯化钠浓度会抑制镉的吸收。作物中的一些离子通道能同时让多种金属离子通过(White, 2000)。在本研究中, 土壤中共存的锌、锰和镉竞争根部吸收通道可能也是红苋叶子镉积累量下降的重要原因。

3 结论

(1) XRD、FTIR、TEM-EDS 表征分析表明, 磷可能以无定形聚磷酸盐的形式均匀负载在坡缕石上。

(2) 坡缕石负载聚磷酸盐钝化剂有改善土壤质量、对红苋的光合效率没有负面效应、缓慢释放磷、促进圆叶红苋生长等优点, 且相比于坡缕石+磷酸

二氢钾复配钝化剂有更好的钝化效果; 当聚磷酸盐负载量为 600 mg/kg(以 P_2O_5 质量浓度计算)时, 红苋叶子镉含量相比于空白处理组下降了 49.56%, 该钝化剂中的坡缕石和聚磷酸盐在抑制红苋叶子吸收镉方面具有协同效应。

(3) 坡缕石负载聚磷酸盐固定镉的机理可能主要是: 坡缕石吸附镉; 提高土壤 pH 固定镉; 释放磷酸盐促进磷酸镉沉淀的生成; 增强土壤中锌、锰和镉对红苋吸收通道的竞争。

参考文献(References):

- 陈华东. 2010. 偏磷酸钠盐的制备与表征. 昆明: 昆明理工大学硕士学位论文: 1-77.
- 狄彩霞, 张三粉, 莎娜, 连海飞, 张福金, 温都苏, 聂晶. 2013. 国标土样在土壤有效磷含量检测和质控中的应用. 中国土壤与肥料, (1): 100-104.
- 关于批准聚偏磷酸钾作为食品添加剂新品种等的公告. 2013. 中国食品添加剂, (5): 228-235.
- 何奇江, 李楠, 周文伟, 王波. 2014. 盐胁迫对雷竹叶绿素含量的影响. 竹子研究汇刊, 33(2): 58-63.
- 黄海娟, 刘海新. 2013. 无机聚磷酸盐的应用进展. 化学与生物工程, 30(10): 10-12.
- 李振高, 骆永明, 滕应. 2008. 土壤与环境微生物研究法. 北京: 科学出版社: 1-490.

- 鲁峰. 2010. 改性坡缕石的制备及其对重金属离子吸附性能的研究. 兰州: 西北师范大学硕士学位论文: 1-86.
- 骆万智, 余莹, 居丽, 丁一刚, 龙秉文. 2017. 工业级磷酸二氢钾除砷制备食品级聚偏磷酸钾. *无机盐工业*, 49(12): 33-37.
- 环境保护部. 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报.
- 圣丹丹. 2016. 针铁矿吸附多聚磷酸盐的研究: 溶解有机质的影响. 合肥: 安徽建筑大学硕士学位论文: 1-56.
- 颜文昌, 袁鹏, 谭道永, 吴大清, 刘冬. 2013. 富镁与贫镁坡缕石的红外光谱. *硅酸盐学报*, 41(1): 89-95.
- 叶庆玲. 2018. 坡缕石基复合材料的制备及其吸附性能研究. 兰州: 西北师范大学硕士学位论文: 1-90.
- 张萍, 文科, 王钺博, 苏小丽, 何宏平, 朱建喜. 2018. 酸处理对坡缕石结构及其苯吸附性能的影响. *矿物学报*, 38(1): 93-99.
- 郑佳舜, 胡钧铭, 韦翔华, 韦燕燕, 苏世鸣, 李婷婷, 夏旭, 俞月凤, 张俊辉. 2021. 绿肥压青对粉垄稻田土壤微生物量碳和有机碳累积矿化量的影响. *中国生态农业学报(中英文)*, 29(4): 691-703.
- Alvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, 125(3): 337-344.
- Álvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 594-600.
- Arao T, Kawasaki A, Baba K, Mori S, Matsumoto S. 2009. Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice. *Environmental Science and Technology*, 43(24): 9361-9367.
- Arnon D I. 1949. Copper enzymes in isolated chloroplasts-polyphenoloxidase in beta-vulgaris. *Plant Physiology*, 24(1): 1-15.
- Chen Z L, Fang F, Shao Y, Jiang Y X, Huang J J, Guo J S. 2021. The biotransformation of soil phosphorus in the water level fluctuation zone could increase eutrophication in reservoirs. *Science of Total Environment*, 763, 142976.
- García-Rivas J, del Río M S, García-Romero E, Suárez M. 2017. An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model. *Applied Clay Science*, 148: 39-47.
- Guzman-Martínez F, Arranz-Gonzalez J C, Ortega M F, García-Martínez M J, Rodríguez-Gomez V. 2020. A new ranking scale for assessing leaching potential pollution from abandoned mining wastes based on the Mexican official leaching test. *Journal of Environmental Management*, 273, 111139.
- Hamid Y, Tang L, Sohail M I, Cao X R, Hussain B, Aziz M Z, Usman M, He Z L, Yang X E. 2019. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain. *Science of the Total Environment*, 660: 80-96.
- Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, Makino T, Nakamura K, Katou H. 2016. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains. *Environmental Science and Technology*, 50(8): 4178-4185.
- Kratz S, Schick J, Schnug E. 2016. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Science of the Total Environment*, 542: 1013-1019.
- Kumpiene J, Antelo J, Brannvall E, Carabante I, Ek K, Komarek M, Soderberg C, Warell L. 2019. *In situ* chemical stabilization of trace element-contaminated soil-field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field — A review. *Applied Geochemistry*, 100: 335-351.
- Lee H H, Owens V N, Park S, Kim J, Hong C O. 2018. Adsorption and precipitation of cadmium affected by chemical form and addition rate of phosphate in soils having different levels of cadmium. *Chemosphere*, 206: 369-375.
- Li H Z, Zha J F, Zhang H Z, Zheng N S, Guo G L. 2020. Design method for cadmium and arsenic contamination control during the mining-selecting-backfilling integrated technology. *Journal of Cleaner Production*, 261, 121259.
- Li J R, Xu Y M. 2017. Use of clay to remediate cadmium contaminated soil under different water management regimes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141: 107-112.
- Liang X F, Han J, Xu Y M, Sun Y B, Wang L, Tan X. 2014. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite. *Geoderma*, 235-236: 9-18.
- Liu L W, Li W, Song W P, Guo M X. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. 2018. *Science of the Total Environment*, 633: 206-219.
- Lu H P, Li Z A, Wu J T, Shen Y, Li Y W, Zou B, Tang Y T, Zhuang P. 2017. Influences of calcium silicate on chemical forms and subcellular distribution of cadmium in *Amaranthus hypochondriacus* L. *Scientific Report*, 7, 40583.
- McBeath T M, Lombi E, McLaughlin M J, Bunemann E K. 2007. Polyphosphate-fertilizer solution stability with time, temperature, and pH. *Journal of Plant Nutrition and*

- Soil Science*, 170(3): 387–391.
- Mei X Q, Li S S, Li Q S, Yang Y F, Luo X, He B Y, Li H, Xu Z M. 2014. Sodium chloride salinity reduces Cd uptake by edible amaranth (*Amaranthus mangostanus L.*) via competition for Ca channels. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 105: 59–64.
- Pan D Q, Fan Q H, Fan F Y, Tang Y F, Zhang Y Y, Wu W S. 2017. Removal of uranium contaminant from aqueous solution by chitosan@attapulgite composite. *Separation and Purification Technology*, 177: 86–93.
- Prokupkova P, Mosner P, Koudelka L, Vlcek M. 1998. Preparation and study of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ glassy and crystalline phases. *Journal of Material Science*, 33(3): 743–748.
- Qureshi A A, Kazi T G, Baig J A, Arain M B, Afridi H I. 2020. Exposure of heavy metals in coal gangue soil, in and outside themining area using BCR conventional and vortex assisted and singlestep extraction methods. Impact on orchard grass. *Chemosphere*, 255, 126960.
- Sheikhhosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H. 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*, 192: 249–253.
- Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, Liu W T, Liang X F, Wang L. 2016. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 166: 204–210.
- Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, Wang L, Liang X F, Lin D S. 2013. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils. *Geoderma*, 193–194: 149–155.
- Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, Wang L, Lin D S, Liang X F, Shi X. 2012. *In situ* stabilization remediation of cadmium contaminated soils of wastewater irrigation region using sepiolite. *Journal of Environmental Science*, 24(10): 1799–1805.
- Thawornchaisit U, Polprasert C. 2009. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1109–1113.
- Uddin M K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308: 438–462.
- Wan Y N, Camara A Y, Yu Y, Wang Q, Guo T L, Zhu L N, Li H F. 2018. Cadmium dynamics in soil pore water and uptake by rice: Influences of soil-applied selenite with different water managements. *Environmental Pollution*, 240: 523–533.
- Wang B L, Xie Z M, Chen J J, Jiang J T, Su Q F. 2008. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis L.*) in a mining tailing contaminated soil. *Journal of Environmental Science*, 20: 1109–1117.
- Wang H, Wang X H, Li J, Jing H P, Xia S Q, Liu F Q, Zhao J F. 2018. Comparison of palygorskite and struvite supported palygorskite derived from phosphate recovery in wastewater for *in-situ* immobilization of Cu, Pb and Cd in contaminated soil. *Journal of the Hazardous Materials*, 346: 273–284.
- Wang J, Jiang Y J, Sun J, She J Y, Yin M L, Fang F, Xiao T F, Song G, Liu J. 2020. Geochemical transfer of cadmium in river sediments near a lead-zinc smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196, 110529.
- White P J. 2000. Calcium channels in higher plants. *Biochimica et Biophysica Acta-Biomembranes*, 1465(1–2): 171–189.
- Yu A C, Reinhart M, Hunter R, Lu K, Maikawa C L, Rajakaruna N, Acosta J D, Stubler C, Appel C, Appel E A. 2021. Seasonal impact of phosphate-based fire retardants on soil chemistry following the prophylactic treatment of vegetation. *Environmental Science and Technology*, 55: 2316–2323.
- Zhang W Y, Qian L B, Ouyang D, Chen Y, Han L, Chen M F. 2019. Effective removal of Cr (VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization. *Chemosphere*, 221: 683–692.