



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108485671 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810265704.X

(22)申请日 2018.03.28

(71)申请人 石河子大学

地址 832003 新疆维吾尔自治区石河子市
北四路221号

(72)发明人 王开勇 安梦洁 樊华 王海江
鄂玉联 张开祥 孟春梅 马宏秀

(74)专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事
务所(普通合伙) 11348

代理人 王伟锋 刘铁生

(51)Int.Cl.

C09K 17/40(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

C09K 101/00(2006.01)

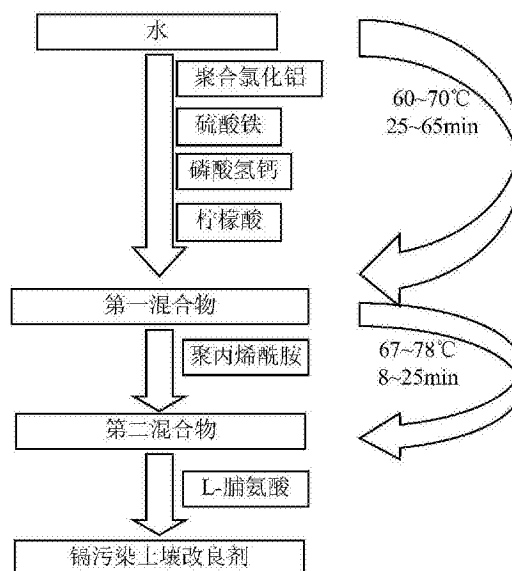
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法

(57)摘要

本发明为一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法。一种镉污染土壤改良剂,包括以下重量百分比的原料:聚合氯化铝1%~7%、硫酸铁3%~28%、磷酸氢钙7%~28%、柠檬酸35%~85%、聚丙烯酰胺2%~15%、L-脯氨酸0.5%~8%。本发明还公布了该镉污染土壤改良剂的制备方法和镉污染土壤改良方法。本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂具有表面吸附、表面络合等特性,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,降低植株对镉的吸收,提高作物生理抗逆性,改善土壤结构和性质,提高土壤微生物的均匀度,尤其适用于石灰性土壤。该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单,该镉污染土壤改良方法简单、效果稳定。



1. 一种镉污染土壤改良剂,其特征在于,包括以下重量百分比的原料:
聚合氯化铝1%-7%、硫酸铁3%-28%、磷酸氢钙7%-28%、柠檬酸35%-85%、聚丙烯酰胺2%-15%和L-脯氨酸0.5%-8%。
2. 根据权利要求1所述的镉污染土壤改良剂,其特征在于,其中,
所述的聚合氯化铝含量为2%-5%;
所述的硫酸铁含量为7%-23%;
所述的磷酸氢钙含量为7%-23%;
所述的柠檬酸含量为40%-75%;
所述的聚丙烯酰胺含量为3%-11%;
所述的L-脯氨酸含量为1%-5%。
3. 一种镉污染土壤改良剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
(1) 向水中依次加入聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸,并在60-70℃下搅拌至完全溶解,得第一混合物;
(2) 向第一混合物中加入聚丙烯酰胺,并在67-78℃下搅拌至完全溶解,得第二混合物;
(3) 向第二混合物中加入L-脯氨酸,并搅拌均匀,得所述镉污染土壤改良剂;
其中,以重量百分比计,所述的聚合氯化铝含量为1%-7%,所述的硫酸铁含量为3%-28%,所述的磷酸氢钙含量为7%-28%,所述的柠檬酸含量为35%-85%,所述的聚丙烯酰胺含量为2%-15%,所述的L-脯氨酸含量为0.5%-8%。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,其中,
所述的步骤(1)中,每一组分完全溶解后,再加入下一组分。
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,其中,
所述的步骤(1)中,总搅拌时间为25-65min;
所述的步骤(2)中,搅拌时间为8-25min。
6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,其中,
所述的聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸、聚丙烯酰胺和L-脯氨酸的总质量与水的体积比为25-35g:1L;
所述的聚合氯化铝含量为2%-5%;
所述的硫酸铁含量为7%-23%;
所述的磷酸氢钙含量为7%-23%;
所述的柠檬酸含量为40%-75%;
所述的聚丙烯酰胺含量为3%-11%;
所述的L-脯氨酸含量为1%-5%。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,其中,
所述的硫酸铁、所述磷酸氢钙、所述柠檬酸的细度为20-50目;
所述的聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸、聚丙烯酰胺和L-脯氨酸的总质量与水的体积比为30g:1L。
8. 一种镉污染土壤改良剂,其特征在于,所述镉污染土壤改良剂由权利要求3-7任意一项所述制备方法制备得到。
9. 镉污染土壤改良方法,其特征在于,

采用权利要求1、2或8所述的镉污染土壤改良剂；

采用滴灌、微喷和冲施的方式，随水一次性施入土壤或分次施入土壤；其中，

土壤全镉含量小于 $0.6\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，改良剂施用量为 $3\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ；

土壤全镉含量为 $0.6\text{--}7\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，改良剂施用量为 $3\text{--}7\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ；

土壤全镉含量大于 $7\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，改良剂施用量为 $7\text{--}10\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。

10. 根据权利要求9所述的镉污染土壤改良方法，其特征在于，其中，

所述镉污染土壤改良剂还可采用穴施和沟灌的方式，一次性施入土穴，或随水沟灌。

一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法

技术领域

[0001] 本发明属于土壤修复技术领域,具体涉及一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法。

背景技术

[0002] 近年来,我国重金属污染呈现出加剧态势,土壤重金属污染对生态环境、食品安全和人体健康构成严重威胁。其中镉(Cd)对环境的污染具有不可降解性且持续时间长,从环境中自然减量的难度较大。我国约 $2.0 \times 10^7 \text{hm}^2$ 耕地遭受了重金属污染,其中受镉污染的农田面积达 $2.8 \times 10^5 \text{hm}^2$ 。

[0003] 常见的修复方法有工程物理技术、化学钝化技术以及生物修复技术。其中物理修复技术只适用于小面积严重污染土壤的修复,生物修复的目标生物量低、修复周期长、植物后续处置困难,而化学钝化技术是通过添加化学改良剂,改变土壤化学性质,从而直接或者间接改变重金属形态及其生物有效性,以抑制或降低植物对重金属的吸收,是一种低投入、高效果的治理重金属污染的方法。镉在土壤中主要是可交换离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,其中可交换态为植物可吸收利用的有效态,其它为非有效态。而且,有效态镉可以在一定条件下转化为非有效态,反之亦然,即土壤中有效态镉和无效态镉保持一种动态平衡。在土壤中施入相应钝化剂,就可以使土壤中有效态镉保持低含量的状态。

[0004] 现在化学修复的方法在土壤镉治理中广泛应用,现有技术有一种用于镉与铅污染土壤修复的化学固定剂,成分包括钛白粉废渣、磷酸盐、氧化剂等,对镉的修复专一性不强。现有技术有一种控制菜地污染的钝化剂,主要用于南方酸性土壤镉污染的化学修复,不适合石灰性土壤。现有技术有一种镉污染土壤改良剂,有利于降低农作物对重金属的吸收,该改良剂在不同土壤质地下效果不同,修复效果不稳定。现有技术还有一种农田土壤镉污染化学修复剂,适合于石灰性农田土壤,修复剂随土壤翻耕施入土壤内,不适用于滴灌农田。

[0005] 利用化学修复方法治理土壤镉污染已有报道,但基本上是以南方酸性土壤为主,滴灌条件使用的更为少数,因此,本发明针对现有化学修复技术的缺陷,提供了一种无毒无害,可降低植物镉积累,适用于石灰性壤土的镉污染滴灌农田土壤改良剂及其制备方法和施用方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种镉污染土壤改良剂,该镉污染土壤改良剂无毒无害、成本低廉、效果稳定,可降低植物镉积累,改善土壤的结构和性质,提高土壤微生物的均匀度,适用于石灰性壤土。

[0007] 为了实现上述目的,所采用的技术方案为:

[0008] 一种镉污染土壤改良剂,包括以下重量百分比的原料:

[0009] 聚合氯化铝1%-7%、硫酸铁3%-28%、磷酸氢钙7%-28%、柠檬酸35%-85%、聚

丙烯酰胺2%-15%和L-脯氨酸0.5%-8%。

[0010] 进一步的,所述的聚合氯化铝含量为2%-5%;

[0011] 所述的硫酸铁含量为7%-23%;

[0012] 所述的磷酸氢钙含量为7%-23%;

[0013] 所述的柠檬酸含量为40%-75%;

[0014] 所述的聚丙烯酰胺含量为3%-11%;

[0015] 所述的L-脯氨酸含量为1%-5%。

[0016] 本发明的另一个目的在于提供上述镉污染土壤改良剂的制备方法,该制备方法简单、耗能低,环保。

[0017] 为了实现上述目的,所采用的技术方案为:

[0018] 上述的镉污染土壤改良剂的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (1)向水中依次加入聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸,并在60-70℃下搅拌至完全溶解,得第一混合物;

[0020] (2)向第一混合物中加入聚丙烯酰胺,并在67-78℃下搅拌至完全溶解,得第二混合物;

[0021] (3)向第二混合物中加入L-脯氨酸,并搅拌均匀,得所述镉污染土壤改良剂;

[0022] 其中,以重量百分比计,所述的聚合氯化铝含量为1%-7%,所述的硫酸铁含量为3%-28%,所述的磷酸氢钙含量为7%-28%,所述的柠檬酸含量为35%-85%,所述的聚丙烯酰胺含量为2%-15%,所述的L-脯氨酸含量为0.5%-8%。

[0023] 进一步的,所述的步骤(1)中,每一组分完全溶解后,再加入下一组分。

[0024] 进一步的,所述的步骤(1)中,总搅拌时间为25-65min;

[0025] 所述的步骤(2)中,搅拌时间为8-25min。

[0026] 进一步的,所述的聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸、聚丙烯酰胺和L-脯氨酸的总质量与水的体积比为25-35g:1L;所述的聚合氯化铝含量为2%-5%;

[0027] 所述的硫酸铁含量为7%-23%;

[0028] 所述的磷酸氢钙含量为7%-23%;

[0029] 所述的柠檬酸含量为40%-75%;

[0030] 所述的聚丙烯酰胺含量为3%-11%;

[0031] 所述的L-脯氨酸含量为1%-5%。

[0032] 再进一步的,所述的硫酸铁、所述磷酸氢钙、所述柠檬酸的细度为20-50目;

[0033] 所述的聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸、聚丙烯酰胺和L-脯氨酸的总质量与水的体积比为30g:1L。

[0034] 本发明还有一个目的在于提供镉污染土壤改良方法,该方法简单,效果好。

[0035] 为了实现上述目的,所采用的技术方案为:

[0036] 镉污染土壤改良方法,采用上述的镉污染土壤改良剂;

[0037] 采用滴灌、微喷和冲施的方式,随水一次性施入土壤或分次施入土壤;其中,

[0038] 土壤全镉含量小于 $0.6\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,改良剂施用量为 $3\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$;

[0039] 土壤全镉含量为 $0.6-7\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,改良剂施用量为 $3-7\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$;

[0040] 土壤全镉含量大于 $7\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,改良剂施用量为 $7-10\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。

[0041] 进一步的,所述镉污染土壤改良剂还可采用穴施和沟灌的方式,一次性施入土穴,或随水沟灌。

[0042] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0043] 1、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,该土壤改良剂中添加了高分子化合物,可以与土壤中的镉离子进行络合或螯合,同时还可以使土壤中的镉与改良剂中的其他物料充分接触,进一步提高螯合比例和效果。

[0044] 2、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,该改良剂中添加的柠檬酸是优质的络合和螯合剂,其也可以络合和螯合土壤中的镉,改变土壤中镉的形态,降低镉的毒性,减少植物对镉的吸收。

[0045] 3、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,该改良剂中添加的硫酸铁和磷酸氢钙,可以参与土壤离子交换反应,降低镉的活性,也可以为土壤和植物提供有机和无机养分,提高土壤肥力,改善土壤结构。添加的L-脯氨酸,可以提高植物抗性。

[0046] 4、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂为淡黄色液体,具有表面吸附、表面络合等特性,可与金属发生电中和、共沉淀,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,尤其适用于石灰性土壤。

[0047] 5、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,该改良剂施入土壤中可以改变土壤镉的化学形态,土壤中可交换态镉含量降低了14.36%-24.52%,碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机质结合态、残渣态镉含量分别增加了52.50%-62.75%、1.80%-3.69%、9.25%-19.34%、17.03%-27.56%,使土壤中有效态镉保持低含量的状态。同时,可以有效改良土壤,其中土壤阳离子交换量增加了5.88%-21.54%,土壤全氮增加了1.18%-11.51%,土壤有机质增加了1.40%-12.03%。

[0048] 6、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,施用该改良剂改善了土壤的物理结构,土壤团聚体的MWD值、GMA值和RO.25分别增加到2.39-3.13mm、3.00-4.63mm、0.86%-0.93%,有利于大团聚体的形成。

[0049] 7、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,在碱性镉污染土壤条件下,虽然细菌的丰度总体较高,但是施用该改良剂使微生物多样性存在一定差异,即提高了少数的优势种的常见菌群相对比例。不施用修复剂时放线菌门丰度较高,平均含量达到19.10%;施用该改良剂增加了变形菌门、酸杆菌门和芽单胞菌门丰度,平均比例分别高达39.89%、19.76%和15.30%。

[0050] 8、本发明所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,该改良剂结合新疆农业特点,适合滴灌施用;并且该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单,该镉污染土壤改良方法简单、效果稳定。

附图说明

[0051] 图1为本发明镉污染土壤改良剂的制备方法的工艺流程图;

[0052] 图2为实验测试4中土壤SEM图。

具体实施方式

[0053] 为了进一步阐述本发明一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,达到预期发明目的,以下结合较佳实施例,对依据本发明提出的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,其具体实施方式、结构、特征及其功效,详细说明如后。在下述说明中,不同的“一实施例”或“实施例”指的不一定是同一实施例。此外,一或多个实施例中的特定特征、结构或特点可由任何合适形式组合。

[0054] 本发明中采用的原料均为市售的。

[0055] 聚合氯化铝也称碱式氯化铝,代号PAC,通常也称作净水剂或混凝剂,它是介于 $AlCl_3$ 和 $Al(OH)_3$ 之间的一种水溶性无机高分子聚合物,化学通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{3-n}]_m$;其固体产品是白色、淡灰色、淡黄色或棕褐色晶粒或粉末。

[0056] 硫酸铁(ferric sulfate),分子式为 $Fe_2(SO_4)_3$,分子量为399.86,固体是灰白色粉末或正交棱形结晶流动浅黄色粉末。

[0057] 磷酸氢钙,白色单斜晶系结晶性粉末,无臭无味,通常以二水合物(其化学式为 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)的形式存在,在空气中稳定,加热至 $75^\circ C$ 开始失去结晶水成为无水物,高温则变为焦磷酸盐;易溶于稀盐酸、稀硝酸、醋酸,微溶于水($100^\circ C, 0.025\%$),不溶于乙醇。

[0058] 柠檬酸是一种重要的有机酸,又名枸橼酸,无色晶体,常含一分子结晶水,无臭,有很强的酸味,易溶于水。

[0059] 聚丙烯酰胺(PAM)是一种线型高分子聚合物,为白色粉末或半透明颗粒,无臭,溶于水,几乎不溶于有机溶剂,如苯、甲苯、乙醇、丙酮、酯类等,仅在乙二醇、甘油、甲酰胺、乳酸、丙烯酸中溶解1%左右;无腐蚀性,固体有吸湿性。

[0060] L-脯氨酸(简称脯氨酸)是人体合成蛋白质的十八种氨基酸之一,常温下为无色至白色晶体或结晶性粉末,微臭,味微甜,易溶于水和乙醇,不溶于乙醚、丁醇和异丙醇,溶于无机酸。

[0061] 本发明中将聚合氯化铝、硫酸铁、磷酸氢钙和柠檬酸依次加入到水中溶解,是为了避免一次性加入溶解不充分,以及溶解时间长的问题。

[0062] 本发明的优点是首先,该改良剂能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,尤其适用于石灰性土壤。其次,结合新疆农业特点,适合滴灌施用的同时,该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单、使用方便、效果稳定。第三,针对镉污染后导致作物生理抗逆性降低,其成分不仅可改善土壤中镉有效性,并能降低植株对镉的吸收,以及提高作物生理抗逆性。最后,所合成的改良剂具有环境友好性,改善了土壤的结构和性质,提高了土壤微生物的均匀度。

[0063] 下面将结合图1、图2和具体的实施例,对本发明一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法做进一步的详细介绍:

[0064] 一实施例

[0065] 实施例1.

[0066] 一种镉污染土壤改良剂,由以下原料制成:聚合氯化铝1g(1%)、硫酸铁7g(7%)、磷酸氢钙10g(10%)、柠檬酸75g(75%)、聚丙烯酰胺2g(2%)、L-脯氨酸5g(5%)。

[0067] 结合图1,具体操作步骤如下:

[0068] (1) 将硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸分别粉碎成20目的细粉,备用。

[0069] (2) 将上述粉碎后的细粉与聚合氯化铝依次完全溶解于4L蒸馏水中,进行高速均

质搅拌,温度为67℃,时间为30min,加入顺序为:聚合氯化铝→硫酸铁→磷酸氢钙→柠檬酸,每一组分充分溶解后,再加入下一组分,得到第一混合物。

[0070] (3) 将聚丙烯酰胺均匀溶于第一混合物,高速均质搅拌,温度为73℃,时间为10min,得到第二混合物。

[0071] (4) 将L-脯氨酸均匀溶于第二混合物,包装,得到所述的镉污染土壤改良剂。

[0072] 本发明实施例所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂为淡黄色液体,具有表面吸附、表面络合等特性,可与金属发生电中和、共沉淀,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,能降低植株对镉的吸收,提高作物生理抗逆性;并且该改良剂具有环境友好性,可以改善土壤结构和性质,提高土壤微生物的均匀度。还有该改良剂结合新疆农业特点,适合滴灌施用,尤其适用于石灰性土壤。该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单、使用方便、效果稳定。

[0073] 实施例2.

[0074] 一种镉污染土壤改良剂,由以下原料制成:聚合氯化铝2.1g(2%)、硫酸铁24.15g(23%)、磷酸氢钙24.15g(23%)、柠檬酸42g(40%)、聚丙烯酰胺11.55g(11%)、L-脯氨酸1.05g(1%)。

[0075] 结合图1,具体操作步骤如下:

[0076] (1) 将硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸分别粉碎成30目的细粉,备用。

[0077] (2) 将上述粉碎后的细粉与聚合氯化铝依次完全溶解于3L蒸馏水中,进行高速均质搅拌,温度为60℃,时间为65min,加入顺序为:聚合氯化铝→硫酸铁→磷酸氢钙→柠檬酸,每一组分充分溶解后,再加入下一组分,得到第一混合物。

[0078] (3) 将聚丙烯酰胺均匀溶于第一混合物,高速均质搅拌,温度为67℃,时间为25min,得到第二混合物。

[0079] (4) 将L-脯氨酸均匀溶于第二混合物,包装,得到所述的镉污染土壤改良剂。

[0080] 本发明实施例所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂为淡黄色液体,具有表面吸附、表面络合等特性,可与金属发生电中和、共沉淀,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,能降低植株对镉的吸收,提高作物生理抗逆性;并且该改良剂具有环境友好性,可以改善土壤结构和性质,提高土壤微生物的均匀度。还有该改良剂结合新疆农业特点,适合滴灌施用,尤其适用于石灰性土壤。该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单、使用方便、效果稳定。

[0081] 实施例3.

[0082] 一种镉污染土壤改良剂,由以下原料制成:聚合氯化铝5g(5%)、硫酸铁3g(3%)、磷酸氢钙28g(28%)、柠檬酸41g(41%)、聚丙烯酰胺15g(15%)、L-脯氨酸8g(8%)。

[0083] 结合图1,具体操作步骤如下:

[0084] (1) 将硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸分别粉碎成50目的细粉,备用。

[0085] (2) 将上述粉碎后的细粉与聚合氯化铝依次完全溶解于3L蒸馏水中,进行高速均质搅拌,温度为70℃,时间为25min,加入顺序为:聚合氯化铝→硫酸铁→磷酸氢钙→柠檬酸,每一组分充分溶解后,再加入下一组分,得到第一混合物。

[0086] (3) 将聚丙烯酰胺均匀溶于第一混合物,高速均质搅拌,温度为78℃,时间为8min,得到第二混合物。

[0087] (4) 将L-脯氨酸均匀溶于第二混合物,包装,得到所述的镉污染土壤改良剂。

[0088] 本发明实施例所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂为淡黄色液体,具有表面吸附、表面络合等特性,可与金属发生电中和、共沉淀,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,能降低植株对镉的吸收,提高作物生理抗逆性;并且该改良剂具有环境友好性,可以改善土壤结构和性质,提高土壤微生物的均匀度。还有该改良剂结合新疆农业特点,适合滴灌施用,尤其适用于石灰性土壤。该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单、使用方便、效果稳定。

[0089] 实施例4.

[0090] 一种镉污染土壤改良剂,由以下原料制成:聚合氯化铝8.4g(7%)、硫酸铁33.6g(28%)、磷酸氢钙30g(25%)、柠檬酸42g(35%)、聚丙烯酰胺3.6g(3%)、L-脯氨酸2.4g(2%)。

[0091] 结合图1,具体操作步骤如下:

[0092] (1) 将硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸分别粉碎成20-50目的细粉,备用。

[0093] (2) 将上述粉碎后的细粉与聚合氯化铝依次完全溶解于4L蒸馏水中,进行高速均质搅拌,温度为68℃,时间为45min,加入顺序为:聚合氯化铝→硫酸铁→磷酸氢钙→柠檬酸,每一组分充分溶解后,再加入下一组分,得到第一混合物。

[0094] (3) 将聚丙烯酰胺均匀溶于第一混合物,高速均质搅拌,温度为72℃,时间为12min,得到第二混合物。

[0095] (4) 将L-脯氨酸均匀溶于第二混合物,包装,得到所述的镉污染土壤改良剂。

[0096] 本发明实施例所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂为淡黄色液体,具有表面吸附、表面络合等特性,可与金属发生电中和、共沉淀,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,能降低植株对镉的吸收,提高作物生理抗逆性;并且该改良剂具有环境友好性,可以改善土壤结构和性质,提高土壤微生物的均匀度。还有该改良剂结合新疆农业特点,适合滴灌施用,尤其适用于石灰性土壤。该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单、使用方便、效果稳定。

[0097] 实施例5.

[0098] 一种镉污染土壤改良剂,由以下原料制成:聚合氯化铝3.3g(2.2%)、硫酸铁4.8g(3.2%)、磷酸氢钙10.5g(7%)、柠檬酸127.5g(85%)、聚丙烯酰胺3.15g(2.1%)、L-脯氨酸0.75g(0.5%)。

[0099] 结合图1,具体操作步骤如下:

[0100] (1) 将硫酸铁、磷酸氢钙、柠檬酸分别粉碎成40目的细粉,备用。

[0101] (2) 将上述粉碎后的细粉与聚合氯化铝依次完全溶解于5L蒸馏水中,进行高速均质搅拌,温度为65℃,时间为45min,加入顺序为:聚合氯化铝→硫酸铁→磷酸氢钙→柠檬酸,每一组分充分溶解后,再加入下一组分,得到第一混合物。

[0102] (3) 将聚丙烯酰胺均匀溶于第一混合物,高速均质搅拌,温度为75℃,时间为15min,得到第二混合物。

[0103] (4) 将L-脯氨酸均匀溶于第二混合物,包装,得到所述的镉污染土壤改良剂。

[0104] 本发明实施例所述的一种镉污染土壤改良剂及其制备方法和镉污染土壤改良方法,制备的改良剂为淡黄色液体,具有表面吸附、表面络合等特性,可与金属发生电中和、共

沉淀,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,能降低植株对镉的吸收,提高作物生理抗逆性;并且该改良剂具有环境友好性,可以改善土壤结构和性质,提高土壤微生物的均匀度。还有该改良剂结合新疆农业特点,适合滴灌施用,尤其适用于石灰性土壤。该改良剂原材料易于获取、成本低廉、制备简单、使用方便、效果稳定。

[0105] 实施例6.

[0106] 镉污染土壤改良方法:

[0107] 采用实施例1-5的镉污染土壤改良剂。本发明较适用于土壤呈中性或碱性农田,因此,针对不同程度土壤全镉含量和土地类型,施用量有所不同。具体如下:

[0108] 土壤全镉含量小于 $0.6\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,农用地类型为耕地、园地、草地或林地,改良剂施用量: $3\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,可以采用滴灌、微喷和冲施方式,随水一次性施入,或分次施入均可,一次性施入效果更佳,土壤中有效镉含量可降低 $7.69\% - 58.24\%$,此类农用地改良后可不变更类型。

[0109] 土壤全镉含量为 $0.6 - 7\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,农用地类型为耕地、园地、草地或林地,改良剂施用量: $3 - 7\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,可以采用滴灌、微喷和冲施方式,随水一次性施入,或分次施入均可,一次性施入效果更佳,土壤中有效镉含量可降低 $1.75\% - 12.50\%$,此类农用地改良后建议土地利用类型变更为观赏性园地、草地和林地。

[0110] 土壤全镉含量大于 $7\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,农用地类型为耕地、园地、草地或林地,改良剂施用量: $7 - 10\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,可以采用滴灌、微喷和冲施方式,随水一次性施入,或分次施入均可,一次性施入效果更佳,土壤中有效镉含量可降低 $1.69\% - 71.98\%$,此类农用地改良后建议土地利用类型变更为林地。

[0111] 本改良剂也可适用于穴施和沟灌,可一次性施入土穴,或随水沟灌。

[0112] 二实验测试

[0113] 1、实施例1

[0114] 于2017年在石河子大学农学院实验站($N44^{\circ}18'42.37''$, $E86^{\circ}03'20.72''$)进行田间桶栽重镉试验,土壤类型为灰漠土,土壤质地为壤土。种植作物棉花,试验设置 $40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉。施加实施例1的镉污染土壤改良剂,随出苗水一次性滴灌施加 $8.48\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。结果如下:

[0115] 表1土壤各种化学形态的镉含量(单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

[0116]

	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机质结合态	残渣态
$40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉	18.59	0.80	1.43	9.26	2.36
$40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉+改良剂	14.99	1.26	1.47	10.58	2.88

[0117] 由表1可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,土壤中可交换态镉含量降低了 19.36% ,碳酸盐结合态和铁锰氧化态增加,还有有机质结合态提高了 14.25% ,能够显著降低重金属污染土中镉的迁移性及有效性,提高土壤中有机质含量。

[0118] 表2棉花生长情况

[0119]

	株高	叶面积	根干重	茎干重	叶干重	铃干重
	cm	cm ² ·plant ⁻¹	g	g	g	g
40 mg · kg ⁻¹ 镉	74.00	1071.42	3.72	20.06	11.23	40.99
40 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	83.25	1494.30	5.88	22.50	13.85	43.48

[0120] 由表2可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,棉花的株高、叶面积、根干重、茎干重、叶干重和铃干重明显增加,可以改善作物生长情况,提高作物的产量。

[0121] 2、实施例2

[0122] 于2017年在石河子大学农学院实验站(N44°18′42.37″,E86°03′20.72″)进行田间桶栽重镉试验,土壤类型为灰漠土,土壤质地为壤土。种植作物棉花,试验设置40mg · kg⁻¹镉。施加实施例2的镉污染土壤改良剂,分生育时期多次滴灌施加,总量9.48kg · hm⁻²。发明实施例中,结果如下:

[0123] 表3棉花镉含量(单位:mg · kg⁻¹)

[0124]

	根	茎	叶	棉籽
40 mg · kg ⁻¹ 镉	1.84	1.61	0.67	0.42
40 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	1.34	1.38	0.50	0.40

[0125] 由表3可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,作物镉部位铬含量明显降低,可以降低植物对镉的吸收。

[0126] 表4棉花产量构成

[0127]

	单位株数 (株 · hm ²)	单株铃数 (个 · 株 ⁻¹)	单铃重 (g · 铃 ⁻¹)	单位产量 (kg · hm ²)
40 mg · kg ⁻¹ 镉	163800.00	5.07	4.00	3319.86
40 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	168090.00	4.99	4.72	3956.35

[0128] 由表4可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,可以提高单铃重,提高作物产量。

[0129] 3、实施例3

[0130] 于2017年在石河子大学农学院实验站(N44°18′42.37″,E86°03′20.72″)进行田间低镉试验,土壤类型为灰漠土,土壤质地为壤土。种植作物棉花,试验设置5mg · kg⁻¹镉。施加实施例3的镉污染土壤改良剂,随出苗水一次性滴灌施加4.73kg · hm⁻²。结果如下:

[0131] 表5棉花镉含量(单位:mg · kg⁻¹)

[0132]

	根	茎	叶	棉籽
5 mg · kg ⁻¹ 镉	0.35	0.49	0.38	0.38
5 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	0.33	0.22	0.35	0.28

[0133] 由表5可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,棉花的根、茎、叶和棉籽中镉含量明显降低,证明本发明的镉污染土壤改良剂可以有效减少植物对镉的吸收。

[0134] 表6棉花产量构成

[0135]

	单位株数 (株 · hm ⁻²)	单株铃数 (个 · 株 ⁻¹)	单铃重 (g · 铃 ⁻¹)	单位产量 (kg · hm ⁻²)
5 mg · kg ⁻¹ 镉	162240.00	6.00	5.12	4984.66
5 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	163215.00	6.83	5.24	6081.30

[0136] 由表6可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,单株铃数和单铃重有所增加,可以提高作物的产量。

[0137] 表7土壤有效态镉含量(单位:mg · kg⁻¹)

[0138]

	苗期	蕾期	花期	铃期	吐絮期
5 mg · kg ⁻¹ 镉	0.65	0.62	0.80	0.64	0.57
5 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	0.62	0.56	0.77	0.56	0.56

[0139] 由表7可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,可以长久有效的降低镉的活性,使土壤中有效态镉保持低含量的状态。

[0140] 4、实施例4

[0141] 于2017年在石河子大学农学院实验站(N44°18'42.37",E86°03'20.72")进行田间低镉试验,土壤类型为灰漠土,土壤质地为壤土。种植作物棉花,试验设置5mg · kg⁻¹镉。施加实施例4的镉污染土壤改良剂,分生育时期多次滴灌施加,总量5.73kg · hm⁻²。结果如下:

[0142] 表8土壤团聚体的稳定性

	MWD (mm)	GMA (mm)	R0.25 (%)
5 mg · kg ⁻¹ 镉	2.61	2.17	0.84
5 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	3.06	3.56	0.89

[0145] 图2为土壤SEM图(×3000)。

[0146] 由图2和表8可知,施加本发明的镉污染土壤改良剂后,土壤团聚体的MWD值、GMA值

和R0.25明显增加了17.24%、64.05%和6%，土壤中大团聚体也明显增加。

[0147] 表9土壤优势菌门丰度

[0148]

	放线菌门	变形菌门	酸杆菌门	芽单胞菌门
5 mg · kg ⁻¹ 镉	19.10%	34.14%	16.98%	11.95%
5 mg · kg ⁻¹ 镉+改良剂	11.69%	39.89%	18.76%	12.60%

[0149] 由表9可知，施加本发明的镉污染土壤改良剂后，变形菌门、酸杆菌门和芽单胞菌门丰度明显增加。

[0150] 以上所述，仅是本发明实施例的较佳实施例而已，并非对本发明实施例作任何形式上的限制，依据本发明实施例的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明实施例技术方案的范围内。

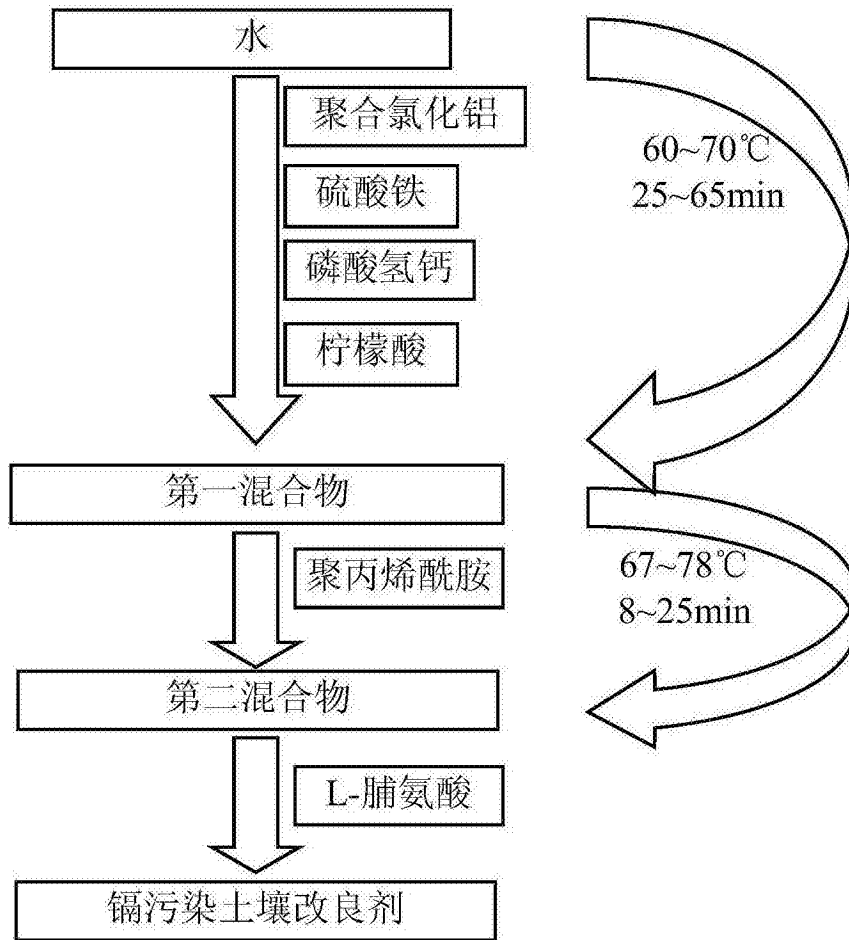


图1

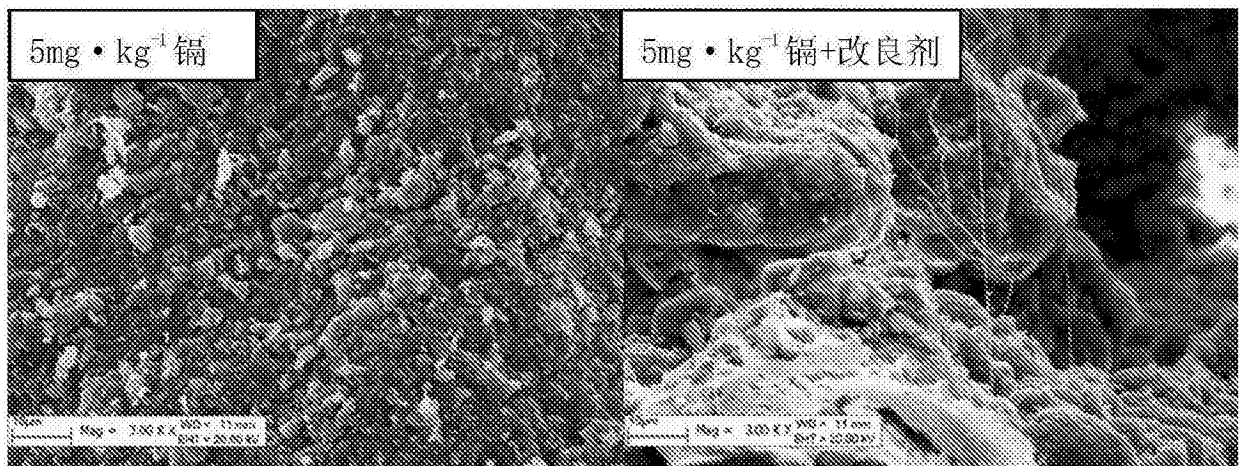


图2