

## 铅镉高污染土壤的钝化材料筛选及其修复效果初探<sup>①</sup>

郝金才<sup>1,2</sup>, 李柱<sup>2\*</sup>, 吴龙华<sup>2</sup>, 倪才英<sup>1\*</sup>, 骆永明<sup>2</sup>

(1 江西师范大学生命科学学院, 南昌 330022; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

**摘要:** 本研究以重金属高污染农田土壤(全 Pb 含量为 1 277 mg/kg, 全 Cd 含量为 39.0 mg/kg)为研究对象, 通过土培试验和玉米苗期盆栽试验, 探讨海泡石、石灰、腐植酸、钙镁磷肥、磷矿粉、生物炭等常用稳定材料不同剂量及复配组合对高污染土壤重金属的钝化修复效应。土培试验结果表明, 石灰对 Pb 和 Cd 钝化效果最好, 其次是海泡石, 但两者表现为较高添加量处理间没有显著差异; 而低剂量生物炭和腐植酸显著增加土壤有效态 Pb 和 Cd 含量, 高剂量生物炭具有较好的钝化效果。盆栽试验表明, 海泡石与石灰配施钝化效果较好, 与对照相比, 土壤氯化钙提取态 Pb、Cd 含量分别降低了 97.5%、81.4%; 玉米根和地上部 Cd 含量分别降低 48.5%、34.0%, Pb 含量分别降低 35.6%、29.6%; 但海泡石与磷材料配施显著增加玉米根 Pb 含量, 对玉米 Cd 吸收没有显著影响。以上结果表明, 重金属高污染农田土壤添加合适的改良剂, 可较大幅度降低土壤重金属有效性和植物重金属吸收性。

**关键词:** 农田土壤; 重金属; 高污染; 稳定修复; 玉米; 有效性

中图分类号: X53 文献标识码: A

随着社会经济的发展, 我国土壤重金属污染形势日益严重。调查显示, 我国农业土壤重金属污染点位超标率高达 19.4%, 污染耕地总面积达到  $2.3 \times 10^7 \text{ hm}^2$ , 其中高污染耕地占耕地面积的 1.1%, 中污染与低污染耕地分别为 1.8%、16.5%<sup>[1]</sup>。中国人口庞大, 土地资源有限。为保障农业生产和人体健康, 重金属污染农田土壤亟待修复。目前, 重金属污染土壤修复治理思路主要是将重金属从土壤中去或改变重金属在土壤中的价态和形态, 降低其在环境中的迁移以及生物有效性。重金属污染土壤的治理技术主要有 3 种类型: 物理法、化学法和生物法<sup>[2]</sup>。其中化学钝化修复技术, 是通过向污染土壤中加入钝化剂, 降低土壤重金属生物有效性, 阻止重金属向作物可食部位迁移, 以保证粮食的安全生产, 该技术具有效果快速、操作简单、修复成本低、原位等优点<sup>[2]</sup>。常用的钝化修复材料有石灰性物质、炭材料、黏土矿物、含磷材料、有机肥和农业废弃物等, 当钝化材料施入污染土壤后, 与土壤重金属发生沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列物理化学反应, 降低重金属的生物有效性和迁移性。

已有研究表明, 两种或多种改良剂配施对重金属

复合污染土壤有较好的修复作用, 但钝化剂的组合种类、组配比例及用量需依据土壤的污染元素种类、污染程度, 以及土壤性质而定<sup>[3]</sup>。王林等<sup>[3]</sup>研究表明, 低污染土壤(全 Pb 含量 65.0 mg/kg, 全 Cd 含量 1.16 mg/kg), 海泡石、酸改性海泡石, 以及二者与磷酸盐配施, 可使 Pb 和 Cd 复合污染稻田精米 Cd、Pb 含量符合国家食品卫生标准要求。景鑫鑫等<sup>[4]</sup>研究表明, 在中度污染(全 Pb 含量为 436 mg/kg, 全 Cd 含量为 2.59 mg/kg)耕地上进行含磷材料和黏土矿物配施, 既降低土壤重金属有效态含量, 又使作物籽粒重金属浓度低于农产品安全标准。目前国内相关研究, 主要针对中低污染农田土壤较多, 而高污染农田土壤钝化修复相对较少。区别于中低污染土壤, 高污染土壤由于重金属含量很高, 即使钝化剂导致土壤重金属有效性大幅度降低, 修复后土壤有效态金属相对于植物吸收可能仍然较高; 其次, 在高污染土壤中, 钝化修复只是将土壤重金属有效态较高库转化为有效性较低的库, 在土壤重金属库高容量下, 作物的根系作用, 可能导致重金属再次溶出。那么对于重金属高污染土壤, 钝化修复能否有效地降低植物重金属吸收富集, 仍有待于研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325003, 41501348)资助。

\* 通讯作者(lizhu@issas.ac.cn; ney1919@126.com)

作者简介: 郝金才(1992—), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染与修复研究。E-mail: 349450672@qq.com

已有研究表明,石灰性材料、含磷材料、黏土矿物材料、有机质材料等对重金属具有较好的钝化效果和田间应用性<sup>[2,5-8]</sup>,但对高污染土壤研究鲜有报道。本研究以 Pb、Cd 高污染农田土壤为研究对象,选用石灰、海泡石、钙镁磷肥、磷矿粉、腐植酸、生物质炭等重金属为钝化材料,在确定钝化剂用量基础上进行复配,开展对重金属耐性强、积累性较弱的作物品种玉米苗期试验,研究在农田重金属高污染土壤上钝化剂对土壤 Pb 和 Cd 有效性,以及玉米对 Pb 和 Cd 吸收效应影响,以期对重金属高污染土壤的钝化修复提供支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自云南省某矿区污染农田表层(0 ~ 20 cm),土壤类型为紫砂岩发育的紫色土。土壤采回后,于室内阴凉处风干,剔除杂物,捣碎、研磨后过 10 目尼龙筛,备用。土壤全量 Pb 和 Cd 含量为 1 277 和 33.9 mg/kg,分别是我国农田土壤环境质量(GB15618—1995)二级标准值(Pb 300 mg/kg、Cd 0.3 mg/kg)的 4.26 倍和 113 倍<sup>[9]</sup>。土壤氯化钙提取态 Pb 和 Cd 含量为 1.90 和 1.79 mg/kg,土壤 pH、有机质、阳离子交换量(CEC)分别为 6.80、36.9 g/kg、8.83 cmol/kg,土壤速效氮为 104 mg/kg,土壤有效磷为 0.18 mg/kg,土壤速效钾为 648 mg/kg。

试验所采用的钝化剂分别为石灰(上海凌峰试剂有限公司)、海泡石(湖南湘潭海泡石有限公司)、腐植酸(安徽无为县花卉肥料厂)、钙镁磷肥(浙江农得惠肥业有限公司)、磷矿粉(泰州市长浦化学试剂有限公司)、生物质炭(南京勤丰秸秆科技有限公司),稳定剂的 pH 和全量 Cd、Pb 含量见表 1。

表 1 钝化剂 pH 和重金属含量  
Table 1 pH values and heavy metal concentrations in selected amendments

钝化剂	pH	全 Cd(mg/kg)	全 Pb(mg/kg)
海泡石	9.42	-	2.72
石灰	12.2	0.21	1.39
腐植酸	7.86	2.26	17.4
钙镁磷肥	9.89	-	36.0
磷矿粉	9.21	1.25	32.9
生物炭	8.84	-	5.41

注：“-”表示低于仪器检测限。

### 1.2 试验方法

1) 土培试验。为确定重金属高污染土壤钝化效果

较优的钝化剂用量,本研究先开展不同钝化剂剂量的土培试验。每种钝化剂设置了 5 个梯度添加量,以不添加钝化剂处理为对照,其中海泡石和磷矿粉添加量为 0.02、0.05、0.10、0.15、0.20 g/kg;腐植酸和钙镁磷肥为 0.01、0.03、0.05、0.07、0.10 g/kg;熟石灰为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 g/kg;生物质炭为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/kg。上述处理钝化剂添加量均按照土壤重量计算。准确称取相应的钝化剂与 100 g(烘干基)风干土混匀,再置于培养盒中(内径 11 cm,高 7 cm),调节土壤含水量不变,进行培养 60 d,每个处理 3 个平行。在培养期间,每天通过称重法调节土壤含水量不变。培养试验结束后将土壤风干,混合,取样测定土壤的 pH、0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 提取态 Pb 和 Cd 的含量。

2) 盆栽试验。在土培试验基础上,确定以 0.1 g/kg 海泡石、0.2 g/kg 生物质炭、0.04 g/kg 钙镁磷肥、0.1 g/kg 磷矿粉、0.02 g/kg 石灰进行复配,开展盆栽试验。盆栽试验处理包括单施钝化剂处理和钝化剂复配处理,分别为: 0.1 g/kg 海泡石; 0.2 g/kg 生物质炭; 0.04 g/kg 钙镁磷肥; 0.1 g/kg 磷矿粉; 0.02 g/kg 石灰; 0.1 g/kg 海泡石 + 0.2 g/kg 石灰; 0.1 g/kg 海泡石 + 0.1 g/kg 磷矿粉; 0.1 g/kg 海泡石 + 0.04 g/kg 钙镁磷肥; 0.1 g/kg 生物质炭 + 0.1 g/kg 磷矿粉; 0.1 g/kg 生物质炭 + 0.04 g/kg 钙镁磷肥。

盆栽试验所用作物为重金属耐性较强的玉米,品种为先玉 335。按照试验设计称取相应的钝化剂和 300 g 风干土,混匀,置于塑料盆中,在温室培养 60 d,每天加入去离子水以保持最大田间持水量的 70%。随后每盆种植两株玉米,具体为先对玉米籽催芽,然后植入 1 cm 土壤表层下,用保鲜膜覆盖,待出苗后揭去保鲜膜。每天加入去离子水以保持最大田间持水量的 70%,待玉米生长 28 d 后结束试验。取根和茎叶,用自来水清洗 3 次,再用去离子水清洗 3 次,然后放入烘箱,在 105 °C 下杀青 30 min,70 °C 烘干至恒重,粉碎,测定植物生物量和植物中 Pb 和 Cd 含量;盆栽土壤经风干后,混匀取样,测定土壤 pH、0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 提取态 Pb 和 Cd 含量。

### 1.3 测定项目与方法

土壤阳离子交换量测定采用醋酸铵交换法<sup>[10]</sup>; pH 测定采用土水比 1 : 2.5,梅特勒托利多 pH 计测定<sup>[11]</sup>;有机质测定采用重铬酸钾外加热法<sup>[12-13]</sup>。

土壤有效态 Cd、Pb 采用 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 提取,具体方法是:称取 2.0 g 土样置于 50 ml 离心管中,加入 20 ml 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液(液土比 10 : 1),在

25 °C、180 r/min 震荡 2 h, 然后 3 600 r/min 离心 5 min, 过滤, 滤液用火焰原子吸收分光光度计(SpectrAA 220FS)测定<sup>[14]</sup>。

土壤和植物中全量 Cd、Pb 测定均采用高压消解法。对于植物样品, 称取 0.200 0 g 于高压消解罐内, 加入体积比 3 : 1 的浓 HNO<sub>3</sub> 与 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液 8 ml, 置于电热恒温鼓风干燥箱中 105 °C 高压消解 6 h, 冷却后将样品放置于电热板上进行赶酸, 然后转移、定容、过滤, 滤液中 Cd、Pb 浓度采用火焰原子吸收分光光度计测定。土壤样品消解所用酸为 5 ml 体积比 1 : 1 的浓 HNO<sub>3</sub> 和浓 HCl, 其消解过程和测定方法与植物样品一致。

#### 1.4 数据处理与统计分析

试验数据用 Excel 2013 和 Origin Pro 8.5 软件整理, 用 IBM SPSS Statistics 21 软件进行统计分析。采用多重比较均值的方法检验不同处理间差异的显著性水平, 数据表示选用平均值±标准误差。不同小写字母表示处理间存在显著性差异,  $P < 0.05$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 土培试验各处理土壤 pH 变化

添加钝化剂后, 各处理土壤 pH 均有不同程度的变化(图 1)。与对照相比, 腐植酸处理降低土壤 pH, 钙镁磷肥处理提高土壤 pH, 但两种钝化剂的不同添加量间土壤 pH 均无显著差异; 海泡石、石灰以及磷矿

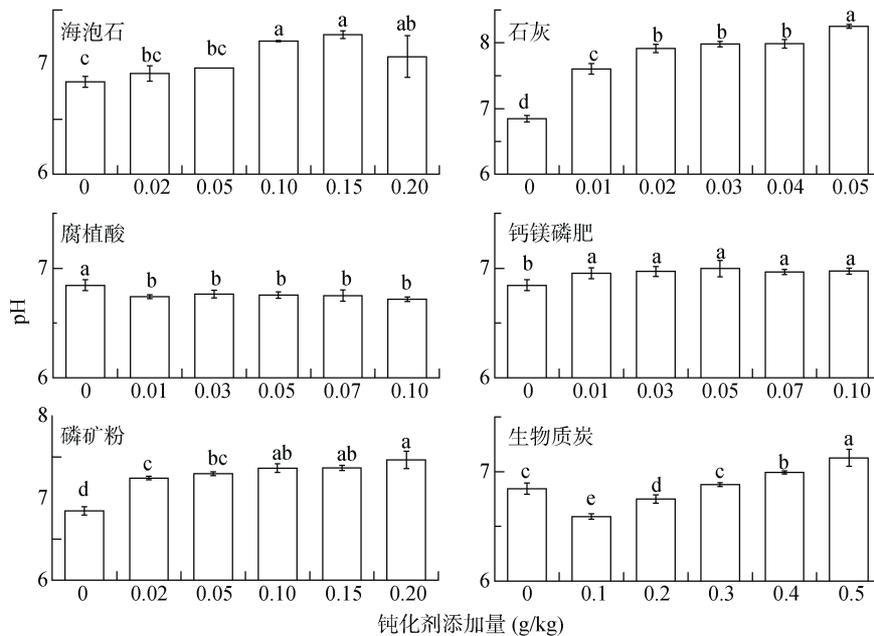
粉处理均显著提高土壤 pH, 随添加量增加而升高, 但低施用量下土壤 pH 增率大于高施用量; 生物质炭在低添加量下(0.10 g/kg 和 0.20 g/kg)土壤 pH 显著低于对照, 在 0.4 g/kg 和 0.5 g/kg 时高于对照。

### 2.2 土培试验各处理土壤有效态 Cd、Pb 含量的变化

不同石灰添加量处理均显著降低土壤有效态 Cd 和 Pb 含量(图 2), 且低量添加(0.01 g/kg 和 0.02 g/kg)处理降幅较大, 如与对照相比, 0.02 g/kg 石灰处理土壤有效态 Cd 和 Pb 含量分别降低 64.5% 和 63.2%, 但高剂量处理间没有显著差异或降低幅度较小。海泡石处理可降低土壤有效态 Cd 和 Pb 含量, 但低剂量处理与对照没有显著差异。生物质炭在低添加量时(0.1 g/kg)增加土壤有效态 Cd 和 Pb 含量, 但随添加量增加, 土壤有效态 Cd 和 Pb 含量呈明显降低趋势。腐植酸、磷矿粉及钙镁磷肥处理对土壤有效态 Cd 和 Pb 含量降低作用较小, 仅高剂量磷矿粉(0.15 g/kg 和 0.20 g/kg)显著降低土壤有效态 Cd 含量。

### 2.3 盆栽试验各处理土壤 pH 变化和玉米生物量变化

与土培试验相似, 所选用的钝化剂不同程度地提高了土壤的 pH(表 2), 并表现为石灰>海泡石>生物质炭、钙镁磷肥和磷矿粉。两种钝化剂复配处理与 pH 较高的单一钝化剂处理相比, 土壤 pH 并无显著差异。由表 2 可知, 尽管钝化剂添加影响玉米生长, 部分添加改良剂处理玉米的生物量较高, 但所有处理与对照相比差异不显著。



(柱图上方不同小写字母表示不同处理间差异在  $P < 0.05$  水平显著, 下同)

图 1 不同处理土壤 pH 变化

Fig. 1 Soil pH values under different treatments

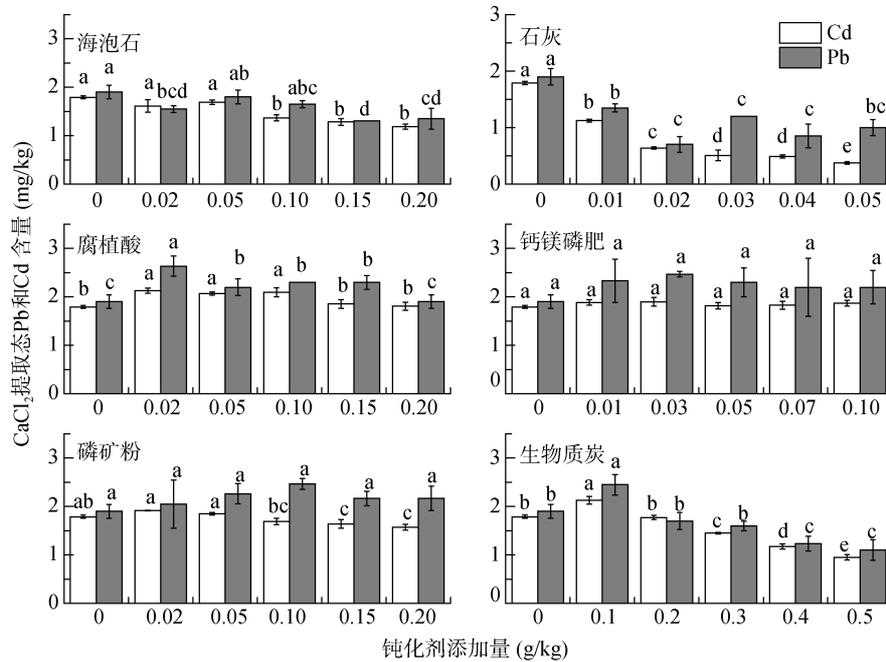


图 2 不同处理下土壤 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 提取态 Cd、Pb 含量变化  
 Fig. 2 Soil Cd and Pb concentrations extracted by 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> under different treatments

表 2 不同处理下土壤 pH 和玉米生物量变化  
 Table 2 Soil pH values and maize biomass under different treatments

处理	土壤 pH	根(g/盆)	地上部(g/盆)
CK	6.80 ± 0.09 d	3.89 ± 0.48 a	3.65 ± 0.49 bcd
石灰	7.92 ± 0.00 a	3.44 ± 0.32 a	3.19 ± 0.24 d
钙镁磷肥	6.96 ± 0.08 cd	4.00 ± 0.20 a	4.23 ± 0.22 cd
磷矿粉	7.01 ± 0.04 c	3.81 ± 0.59 a	3.55 ± 0.38 abcd
海泡石	7.16 ± 0.06 b	4.73 ± 0.34 a	3.79 ± 0.46 abc
生物质炭	6.99 ± 0.09 cd	4.47 ± 0.21 a	3.99 ± 0.56 ab
海泡石+磷矿粉	7.11 ± 0.05 bc	5.04 ± 0.39 a	3.67 ± 0.10 ab
海泡石+钙镁磷肥	7.18 ± 0.08 b	5.19 ± 0.09 a	4.61 ± 0.08 abc
海泡石+石灰	8.00 ± 0.03 a	4.34 ± 0.22 a	3.78 ± 0.51 abcd
生物质炭+钙镁磷肥	7.00 ± 0.08 cd	5.17 ± 0.51 a	4.75 ± 0.14 abc
生物质炭+磷矿粉	6.99 ± 0.05 cd	4.06 ± 0.29 a	3.89 ± 0.15 abc

注：CK 为对照；同列不同小写字母表示处理间差异在  $P < 0.05$  水平显著。各处理钝化剂用量分别为：石灰：0.2%；钙镁磷肥：0.04 g/kg；磷矿粉：0.10 g/kg；海泡石：0.10 g/kg；生物质炭：0.2 g/kg；海泡石+磷矿粉：0.10 g/kg + 0.10 g/kg；海泡石+钙镁磷肥：0.10 g/kg + 0.04 g/kg；海泡石+石灰：0.10 g/kg + 0.02 g/kg；生物质炭+钙镁磷肥：0.2 g/kg + 0.04 g/kg；生物质炭+磷矿粉：0.2 g/kg + 0.10 g/kg；下同。

### 2.4 盆栽试验各处理土壤有效态 Cd、Pb 含量的变化

不同钝化剂处理下土壤有效态 Pb 和 Cd 含量变化见图 3。与对照相比，石灰、海泡石、海泡石+钙镁磷肥、海泡石+石灰处理使土壤有效态 Pb 分别降低了 95.6%、19.2%、20.8%、97.5%。与对照相比，石灰、海泡石、生物质炭、海泡石+磷矿粉、海泡石+钙镁磷肥、海泡石+石灰、生物质炭+钙镁磷肥、生物质炭+磷矿粉处理土壤有效态 Cd 分别降低了

76.4%、30.8%、27.4%、32.1%、35.7%、81.4%、20.7%、24.0%。与单一钝化剂处理相比，海泡石分别与磷矿粉、钙镁磷肥、石灰进行配施，土壤有效 Pb、Cd 含量均有降低。以石灰与海泡石配施土壤有效态 Pb、Cd 含量最低，分别为 0.05、0.49 mg/kg。

### 2.5 玉米根和地上部中 Pb 和 Cd 含量的变化

与 CK 相比，石灰、海泡石+石灰处理使玉米根中 Pb 含量分别下降 30.5%、35.6%(表 3,  $P < 0.05$ )；而海泡石+磷矿粉、海泡石+钙镁磷肥处理使玉米根

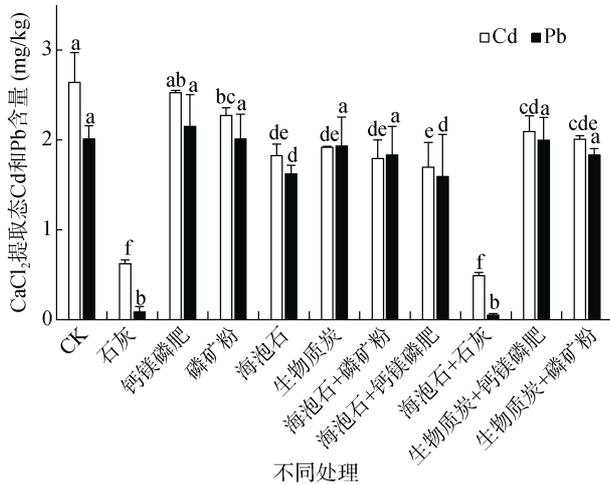


图 3 不同处理土壤 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> 提取态 Cd 和 Pb 含量变化

Fig. 3 Soil Cd and Pb concentrations extracted by 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> under different treatments

中 Pb 含量分别升高了 45.7%、62.7%。与根不同,所

有处理玉米地上部 Pb 含量均有不同程度的降低。与 CK 相比,钙镁磷肥、海泡石、海泡石+磷矿粉、海泡石+钙镁磷肥、海泡石+石灰、生物质炭+磷矿粉处理使玉米苗地上部 Pb 含量分别降低了 25.4%、31.4%、30.1%、26.1%、24.7%、26.1%( $P < 0.05$ ),其中以石灰+海泡石配施处理玉米根和地上部 Pb 含量最低,分别为 92.4 mg/kg 和 24.0 mg/kg。

由表 3 可以看出,与 CK 相比,钝化处理均不同程度地降低了玉米根部 Cd 含量,海泡石+石灰处理效果最好,降低了 48.5%,其次是生物质炭、石灰、海泡石、生物质炭+钙镁磷肥处理,分别降低了 42.1%、38.3%、34.0%、31.2%( $P < 0.05$ )。但地上部 Cd 含量,仅石灰和海泡石+石灰处理显著低于 CK,分别降低了 21.7% 和 34.0%( $P < 0.05$ ),其他处理与 CK 没有显著差异,其中以石灰+海泡石配施处理玉米根和地上部 Cd 含量最低,分别为 41.0 mg/kg 和 30.3 mg/kg。

表 3 不同处理下玉米根和地上部 Pb、Cd 含量(mg/kg)  
Table 3 Pb and Cd concentrations in shoots and roots of corns under different treatments

处理	根 Pb	地上部 Pb	根 Cd	地上部 Cd
CK	143.00 ± 17.4 cd	31.90 ± 5.2 0a	79.70 ± 9.56 a	45.90 ± 3.87 a
石灰	99.70 ± 1.79 e	28.20 ± 2.82 abc	49.20 ± 9.52 de	35.90 ± 3.38 bc
钙镁磷肥	175.00 ± 4.59 bc	23.80 ± 2.36 bcd	78.50 ± 8.11 ab	45.00 ± 9.81 a
磷矿粉	120.00 ± 5.95 de	28.90 ± 1.62 ab	58.30 ± 9.24 abcd	43.30 ± 3.20 ab
海泡石	177.00 ± 0.72 bc	21.90 ± 0.50 d	52.60 ± 2.40 bcd	48.40 ± 4.23 a
生物质炭	135.00 ± 2.34 d	27.10 ± 4.30 abcd	46.10 ± 0.37 de	48.30 ± 5.76 a
海泡石+磷矿粉	209.00 ± 3.04 ab	22.30 ± 1.48 cd	59.00 ± 3.59 abcd	43.40 ± 2.96 a
海泡石+钙镁磷肥	233.00 ± 2.22 a	23.60 ± 2.22 bcd	59.90 ± 9.17 abcd	43.70 ± 6.65 a
海泡石+石灰	92.40 ± 2.61 e	24.00 ± 0.68 bcd	41.00 ± 4.50 e	30.30 ± 3.62 c
生物质炭+钙镁磷肥	144.00 ± 13.00 cd	28.80 ± 0.75 ab	54.80 ± 8.80 bcd	36.90 ± 0.01 abc
生物质炭+磷矿粉	171.00 ± 11.00 c	23.60 ± 0.26 bcd	72.40 ± 4.58 abc	49.50 ± 5.22 a

### 3 讨论

海泡石、石灰、腐植酸、钙镁磷肥、磷矿粉、生物质炭等重金属钝化修复材料通过提高土壤 pH、吸附重金属、与重金属形成络合物或磷酸盐沉淀等,从而降低土壤重金属有效性<sup>[2]</sup>。土壤 pH 是影响重金属有效性的重要因素, pH 升高可促进土壤胶体和黏粒对重金属离子的吸附,有利于重金属氢氧化物或碳酸盐沉淀的生成<sup>[15]</sup>。本研究中海泡石与石灰显著提高土壤 pH,进而降低土壤有效态 Pb 和 Cd 的含量。相关分析表明,土壤有效态 Pb、Cd 与土壤 pH 呈显著线性负相关( $r_{Pb} = -0.96$ ;  $r_{Cd} = -0.95$ ),这与前人研究结果一致<sup>[16]</sup>。此外,海泡石在低剂量(0.02、0.05 g/kg)处理下,土壤有效态 Pb、Cd 含量与对照没有显著差

异,这与徐应明等人<sup>[3]</sup>研究结果一致,海泡石用量在 0.05 ~ 0.10 g/kg 时,土壤有效态 Cd、Pb 含量与对照相比差异不显著。这可能是由于低剂量海泡石处理未能提高土壤 pH(图 1),而 pH 效应是石灰和海泡石降低土壤有效态 Pb、Cd 含量的主要机制<sup>[16]</sup>。同样的,高剂量石灰(0.03 ~ 0.05 g/kg)处理土壤有效态 Pb、Cd 含量变化较小,主要是由于土壤 pH 升高不明显(图 1)。

孔德花和魏育东<sup>[17]</sup>研究表明生物质炭等有机材料对 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>具有较强的吸附作用。高译丹等<sup>[18]</sup>研究表明,在 Cd 低污染(0.25 mg/kg)土壤中施加 0.1 ~ 0.3 g/kg 的生物质炭,土壤可交换态 Cd 含量分别降低了 8.6% ~ 13.7%。但本研究中 0.1 g/kg 生物质炭处理增加土壤有效态 Cd、Pb 含量,随施用量增加土壤有效态 Cd、Pb 含量呈明显降低趋势(图 2)。这可能

是由于在低量生物质炭处理时,随生物质炭一起进入土壤中的阳离子( $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{K}^+$ )与土壤吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  发生交换作用,亦或是与土壤  $\text{H}^+$  交换降低土壤 pH(图 1),从而增加了土壤有效 Cd 含量;而高剂量生物质炭提高了土壤 pH,以及生物质炭对重金属的吸附作用,从而降低其有效性。与生物质炭作用机制相似,本研究低剂量的腐植酸处理增加了土壤 Cd、Pb 的有效性,而高剂量腐植酸处理下土壤重金属有效性有所降低(图 2);但高跃等<sup>[19]</sup>研究发现 0.1 g/kg 以上腐植酸处理可降低土壤重金属有效性,因而本研究腐植酸处理未能降低土壤 Cd、Pb 的有效性,可能是由于施用量较小。此外,本研究添加 0.01 ~ 0.10 g/kg 钙镁磷肥和 0.02 ~ 0.20 g/kg 磷矿粉处理显著提高土壤 pH,但未能降低土壤 Pb、Cd 有效性,仅在高剂量的磷矿粉处理下土壤有效态 Cd 含量略有降低,这与李造煌等<sup>[20]</sup>研究结果不一致,其研究表明,在 Cd 低污染(Cd 0.22 mg/kg)土壤中添加 0.02 ~ 0.08 g/kg 钙镁磷肥,土壤交换态 Cd 含量降低 6.89% ~ 15.6%。含磷材料一方面由于提高 pH,形成磷酸盐沉淀,降低土壤重金属有效性;但在重金属高污染土壤中,钙镁磷肥含有 Ca、Mg 等阳离子,可能与土壤中较高含量的金属离子发生交换作用,而增加重金属有效性。

植物吸收重金属受土壤(土壤中重金属有效性)和植物(根吸收、地上部转运)两方面因素影响。一般来说,土壤中有有效态重金属易被植物吸收,添加钝化剂可降低土壤重金属有效性,进而降低植物对重金属的吸收富集。已有文献报道,在中低污染土壤上添加钝化剂,植物吸收重金属降低比例与土壤重金属有效性降低幅度一致,或前者降幅优于后者。如,在农田污染土壤(全 Pb 436 mg/kg,全 Cd 2.59 mg/kg)上,膨润土与磷酸二氢钾配施处理土壤 DTPA 提取态 Pb、Cd 分别降低 38.0%、5.76%,玉米茎叶和根中 Pb 含量分别降低 40.2%、34.1%,Cd 含量分别降低 5.85%、14.8%<sup>[4]</sup>;郭晓方等<sup>[21]</sup>研究的低污染农田土壤(全 Pb 128 mg/kg,全 Cd 0.8 mg/kg),有效态 Cd、Pb 含量分别下降 20.8% ~ 27.0%,28.0% ~ 48.9%,玉米茎叶 Cd 降低幅度在 42.2% ~ 58.5%,Pb 降低幅度为 50.3% ~ 69.5%。而在本研究高污染土壤上,石灰+海泡石配施处理土壤有效态 Cd、Pb 含量显著下降 97.5% 和 81.4%,玉米根和地上部中 Cd、Pb 降低幅度 29.6% ~ 48.5%,显著低于土壤重金属有效态的降低幅度(图 3 和表 3)。此外,如海泡石+生物质炭处理,尽管土壤有效态 Cd 显著降低 30.8%、27.4%,但与对照相比玉米地上部 Cd 没有显著差异(图 3 和表 3)。其可能原

因为:首先,钝化剂将土壤重金属有效态较高的库转化为有效性较低的库,如石灰处理,在植物根际作用下原本被钝化的重金属可能再次转化为植物可吸收利用态。其次,在重金属高污染土壤上,即使钝化剂导致土壤重金属有效性大幅度降低,其有效态重金属含量仍然较高,如石灰+海泡石复配处理土壤有效态 Cd 含量 0.49 mg/kg,相对于植物吸收可能仍然较高<sup>[22]</sup>。线性相关分析表明,本研究土壤有效态 Cd 含量与玉米根中 Cd 含量呈显著负相关关系( $r_{\text{Cd}} = -0.66$ ),但土壤有效态 Pb 含量与玉米根中 Pb 含量没有显著相关关系( $r_{\text{Pb}} = -0.20$ )。这表明在本研究中,玉米对 Pb 的吸收更多受植物因素影响,而对 Cd 的吸收表现为受土壤 Cd 有效性影响。

在本研究重金属高污染土壤上,添加常用的钝化材料可显著改变土壤 Pb、Cd 有效性,但在不同剂量下具有不同的效应。如在一定剂量下腐植酸+生物质炭处理可提高土壤 Pb、Cd 有效性,但生物质炭高剂量处理却降低 Pb、Cd 有效性(图 1);海泡石处理和石灰处理可通过提高土壤 pH,进而降低土壤 Pb、Cd 有效性,但石灰处理在高剂量施用下增幅较小(图 1)。因此,针对重金属高污染土壤稳定化修复,需先对钝化剂种类和施用量进行研究,且通过加大钝化剂用量来进一步降低土壤 Pb、Cd 有效性并不是经济高效措施。钝化剂复配处理可强化土壤重金属钝化效果,增加修复的长效性,以及避免大量施用单一钝化剂而带来的土壤次生问题,如土壤板结等<sup>[23]</sup>。但在本研究的高污染土壤上,就植物吸收 Pb、Cd 而言,钝化剂复配处理没有达到预期的强化效果,其效应仍以效果好的试剂为主或两者略有拮抗效应,如海泡石与钙镁磷肥或磷矿粉复配处理根 Pb 含量,以及生物质炭与钙镁磷肥或磷矿粉复配处理根或地上部 Pb、Cd 含量,高于单一钝化剂处理(表 3)。究其原因,可能是由于在植物根系中形成磷酸盐沉淀,限制其向地上部运输<sup>[24]</sup>,但其内在机制还需进一步研究。对于重金属污染土壤上的安全生产,除了向土壤中添加钝化剂降低土壤重金属有效性外,还可采用重金属低吸收性的品种。就籽粒重金属富集较弱的玉米而言,已有报道其对重金属积累仍具有明显差异,如杨惟薇等<sup>[25]</sup>研究的不同玉米品种对 Cd 富集系数为 0.006 ~ 0.032,不同玉米品种对 Pb 的富集系数为 0.006 ~ 0.018<sup>[26]</sup>,本课题组研究结果也表明,在同一污染土壤上,不同玉米品种对重金属吸收存在数量级上的差异(结果未发表)。因此针对高污染农田土壤,选用重金属低吸收性/耐性品种,再结合钝化修复,进一步

降低作物对重金属的吸收性,或可实现安全利用。

#### 4 结论

本研究以 Pb、Cd 高污染土壤为研究对象,探讨常用钝化材料对高污染土壤 Pb、Cd 的钝化修复效应,结果表明,钝化材料种类和剂量对土壤 Pb、Cd 有效性影响具有明显差异。石灰、海泡石、高剂量生物质炭对供试土壤 Pb、Cd 均具有显著钝化效果,以石灰最佳,但是在一定施用量(0.02 g/kg)后增加石灰用量钝化效果增幅较小;而低量生物质炭和腐植酸增加土壤 Pb、Cd 有效性;海泡石和含磷材料配施增加玉米根中 Pb 含量,但对玉米 Cd 含量没有显著影响。本研究中石灰+海泡复配处理使土壤有效态 Pb、Cd 含量降低 97.5% 和 81.4%,相应玉米地上部 Pb、Cd 含量仅降低 29.6% 和 34.0%。因此,针对重金属高污染土壤,在确定适宜的钝化剂和用量基础上,能显著降低植物对重金属吸收性,配合种植重金属低吸收性/耐性品种或能进行安全利用。

#### 参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014-04-17
- [2] 陶雪,杨琥,季荣,等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤, 2016, 48(1): 1-11
- [3] 王林,徐应明,孙国红,等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(2): 314-320
- [4] 景鑫鑫,李真理,程海宽,等. 不同固化剂对玉米吸收铅镉的影响[J]. 中国农学通报, 2015, 31(15): 38-43
- [5] He M, Shi H, Zhao X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 657-665
- [6] Yao Z T, Li J H, Xie H G, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 722-729
- [7] 李晓娜,宋洋,贾明云,等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展[J]. 土壤学报, 2017, 54(6): 1314-1325
- [8] 曹晨亮,王卫,马义兵,等. 钝化剂-锌肥降低烟草镉含量长期效果研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(3): 629-636
- [9] 国家环境保护局,国家技术监督局. 土壤环境质量标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 1995
- [10] 张甘霖,龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 1-253
- [11] 李海玲. 土壤 pH 值的测定——电位法[J]. 农业科技与信息, 2011(13): 47-48
- [12] 钱宝,刘凌,肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析[J]. 河海大学学报, 2011, 39(1): 35-37
- [13] 吴才武,夏建新,段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47(3): 453-460
- [14] 鲍士旦. 土壤农业化学分析(第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25-151
- [15] 罗婷,喻华,涂仕华,等. 石灰及配合施用镁和硅对土壤 pH 和镉有效性的影响[J]. 西南农业学报, 2017, 30(8): 1826-1832
- [16] 杜彩艳,祖艳群,李元. 施用石灰对 Pb、Cd、Zn 在土壤中的形态及大白菜中累积的影响[J]. 生态环境, 2007, 16(6): 1710-1713
- [17] 孔德花,魏育东. 生物炭对重金属离子 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的吸附作用[J]. 内蒙古石油化工, 2015, 11(1): 11-13
- [18] 高译丹,梁成华,裴中健,等. 施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2): 258-261
- [19] 高跃,韩晓凯,李艳辉,等. 腐殖酸对土壤铅赋存形态的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1053-1057
- [20] 李造煌,杨文弢,邹佳玲,等. 钙镁磷肥对土壤 Cd 生物有效性和糙米 Cd 含量的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2322-2330
- [21] 郭晓方,卫泽斌,谢方文,等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4): 1375-1379
- [22] 蔡轩,龙新宪,种云霄,等. 无机-有机混合改良剂对酸性重金属复合污染土壤的修复效应[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 3991-4002
- [23] 扈亲怀. 不同粒径与用量的磷矿粉钝化土壤重金属(Cd、Pb)的机制研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2014
- [24] 李翔,刘永冰,程言君,等. 湖南某铅锌矿污染土壤稳定化修复研究[J]. 中国土壤与肥料, 2016(25): 137-144
- [25] 杨惟薇,刘敏,张超兰,等. 不同玉米品种对重金属铅镉的富集和转运能力[J]. 中国农学通报, 2014, 30(6): 774-779
- [26] 于蔚,李元,陈建军,等. 铅低累积玉米品种的筛选研究[J]. 环境科学导报, 2014, 33(5): 4-9

## Preliminary Study on Cadmium and Lead Stabilization in Soil Highly Polluted with Heavy Metals Using Different Stabilizing Agents

HAO Jincai<sup>1,2</sup>, LI Zhu<sup>2\*</sup>, WU Longhua<sup>2</sup>, NI Caiying<sup>1\*</sup>, LUO Yongming<sup>2</sup>

(1 College of Life Science, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** By soil culture and pot experiments, an agricultural soil seriously polluted by heavy metals (total concentrations of Pb and Cd are 1 277 mg/kg and 39.0 mg/kg, respectively) was used to study soil metal stabilization with in incubatin experiment the amendments of sepiolite, lime, humic acid, calcium magnesium phosphate, phosphate rock powder and biochar. The results showed that in incubation experiment the addition of different amendments changed soil pH and metal availability, lime addition induced highest reduction in soil available Pb and Cd concentrations, followed by sepiolite, but there was no significant difference in soil metal availabilities between treatments with high doses of lime or sepiolite; the low dose biochar (0.1 g/kg) significantly increased soil available Pb and Cd concentrations, while high dose biochar decreased the metal availability. In pot experiment the addition of mixture of sepiolite-lime gave the highest reducing effects on soil pH and available metals; compared to control soil, the addition of sepiolite and lime together decreased soil Pb and Cd availabilities by 97.5 and 81.4%, respectively, and Cd and Pb concentrations in roots and shoots decreased by 48.5% and 34.0%, and 35.6% and 29.6%, respectively; but the addition of mixture of sepiolite-phosphorated materials significantly increased Pb concentration in roots but decreased Pb concentrations in shoots, and had no significant effects on Cd concentrations in plants. The above results show that adding appropriate soil amendments can significantly reduce heavy metal availability and plant metal uptake in heavy metal severely contaminated soil.

**Key words:** Agricultural soil; Heavy metal; High pollution; Stabilization; Corn; Availability