

张迪, 丁爱芳. 组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2718–2726.

ZHANG Di, DING Ai-fang. Effects of combined passivating agents on remediation of Cd and Pb compound-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2718–2726.

组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

张迪, 丁爱芳

(南京晓庄学院环境科学学院, 南京 211171)

摘要:为研究组配钝化剂(纳米羟基磷灰石: 巯基化膨润土: 生物质炭=1:2:2)对镉铅复合污染土壤修复效果,以南京近郊某蔬菜基地镉(Cd)、铅(Pb)含量超标(Cd: 0.89~1.37 mg·kg⁻¹, Pb: 441.9~707.8 mg·kg⁻¹)的两块菜地土壤为研究对象,采用盆栽试验方法,研究不同钝化剂添加量(0、0.5%、1%、2.5%和5%)对菜地土壤理化性质和土壤Cd、Pb有效态含量的变化以及小白菜富集转运Cd、Pb的影响。结果表明:组配钝化剂能够有效提高土壤pH和CEC,使两种土壤有效态Cd和有效态Pb含量显著降低,同时降低了小白菜可食部位和根部对Cd、Pb的富集。与对照相比,两种土壤有效态Cd和有效态Pb最大降幅分别为60.34%~63.83%和81.84%~85.19%,小白菜可食部位降幅最大值分别为64.44%~81.48%和80.07%~82.98%。小白菜对Cd的富集和转运能力高于Pb,且2.5%~5%的钝化剂用量可同时显著降低小白菜对Cd、Pb的富集转运。添加钝化剂可以显著降低土壤中重金属Cd、Pb有效性,进而降低小白菜可食部位对Cd、Pb的积累和转运。从食品安全角度考虑,中度污染土壤(土壤A)推荐钝化剂用量为5%,轻度污染土壤(土壤B)推荐钝化剂用量为2.5%。

关键词:土壤;小白菜;组配钝化剂;镉铅复合污染

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)12-2718-09 doi:10.11654/jaes.2018-0881

Effects of combined passivating agents on remediation of Cd and Pb compound-contaminated soil

ZHANG Di, DING Ai-fang

(School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171, China)

Abstract: To understand the influence of combined passivating agents (nano-hydroxyapatite: mercaptobentonite: biochar=1:2:2) on the remediation of Cd and Pb compound-contaminated soil (Cd: 0.89~1.37 mg·kg⁻¹, Pb: 441.9~707.8 mg·kg⁻¹), using Cd-Pb contaminated soils collected from vegetable bases in Nanjing, a pot experiment was carried out to investigate the effects of different amounts of the combined passivating agents (0, 0.5%, 1%, 2.5%, and 5%) on the soil physical and chemical properties, contents of available Cd and Pb in the tested soils, and accumulation and translocation of Cd and Pb in pakchoi (*Brassica chinensis* L.). The results indicated that the application of combined passivating agents can effectively increase the soil pH and cation exchange capacity, and significantly decrease the contents of available Cd and Pb in the tested soils. Furthermore, the concentrations of Cd and Pb in the edible parts and roots of pakchoi decreased obviously. Compared with those in the control treatment, the maximum degrees of reduction for the Cd and Pb contents were 60.34%~63.83% and 81.84%~85.19%, respectively. The contents of Cd and Pb in the edible parts of pakchoi decreased by 64.44%~81.48% and 80.07%~82.98%, respectively. It was found that the bioaccumulation capacity of pakchoi was greater for Cd than that for Pb. The accumulation and translocation of Cd and Pb in pakchoi decreased significantly when the amount of passivating agent was 2.5%~5%. The application of combined passivating agents can significantly decrease the effectiveness of Cd and Pb in the tested soil, and thus decrease the accumulation of Cd and Pb in the edible parts of pakchoi. From the perspective of food safety, the recommended application rate for soil A was 5%, and that for soil B was 2.5%.

Keywords: soil; pakchoi; combined passivating agents; Cd-Pb compound pollution

收稿日期: 2018-07-09 录用日期: 2018-09-05

作者简介: 张迪(1985—), 女, 山东烟台人, 博士, 讲师, 从事重金属污染土壤治理与修复研究。E-mail: zhangdi@njxzc.edu.cn

基金项目: 南京市环境科学与工程重点建设学科项目; 江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB610010)

Project supported: The Project for Environmental Science and Engineering Key Construction Discipline of Nanjing; The Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China(16KJB610010)

农田土壤重金属污染日益严重,已经成为威胁全球土壤环境质量的一大问题^[1]。土壤重金属含量超标,不仅会在农作物中积累,降低农作物产量和品质,而且会通过食物链富集在人体中,影响身体健康^[2-3]。目前,针对重金属污染土壤修复已经开展了许多工作,就稳定化修复技术而言,大部分是基于一种或两种成分的钝化剂研究以降低土壤中某种重金属有效性,而对复合污染土壤重金属的稳定方面有一定的局限性^[4]。

镉(Cd)和铅(Pb)是土壤中常见的两种毒性元素,其复合污染在农田中经常发生。因此,研制一种组合钝化剂能够同时治理Cd、Pb污染,并控制Cd、Pb向植物转移,是一个亟需解决的环境问题。研究发现,含磷物质中磷酸盐可以直接参与Cd、Pb的钝化,将非残渣态转化为残渣态,降低重金属淋溶毒性^[5-6],而且随磷含量增加重金属的稳定效果增强^[7]。尤其是纳米羟基磷灰石比表面积大、粒径小,吸附固定作用更强,被广泛应用于污染土壤的修复。膨润土等天然黏土矿物具有较大的比表面积,钝化Cd、Pb效果良好,特别是巯基改性膨润土,钝化长效性效果显著^[8]。生物质炭等材料也可使土壤中Cd、Pb交换态含量降低,表现为随施用量增加效果更明显^[9]。但是,也有研究者发现大量施用纳米羟基磷灰石不仅经济性低而且容易引起环境二次污染,造成地表水和浅层地下水磷超标^[10-11],因此考虑到材料的经济性和环保性,一般与其他修复材料联合使用。而膨润土是天然矿物材料,大量添加并不会对土壤本身造成影响,但由于膨润土作为无机矿物,通常不提供植物营养成分,因此适量添加生物质炭可以在降低土壤重金属有效性的同时提高土壤养分含量^[12]。而且生物质炭在高温裂解过程中会损失部分基团,与纳米材料结合也可以加强其修复能力。基于此,本试验将纳米羟基磷灰石、巯基化膨润土和生物质炭按一定比例组合成复合钝化剂,以南京近郊某蔬菜种植基地的2块菜地土壤为例,通过小白菜盆栽试验,模拟研究不同钝化剂用量对污染土壤重金属Cd、Pb有效性及对小白菜富集

转运Cd、Pb的影响,以期为菜地土壤重金属污染修复及蔬菜安全食用提供理论依据和科学参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤样品采自南京近郊某蔬菜种植基地的2块菜地,土壤类型均为黄棕壤,该蔬菜种植基地由于长期施用畜禽粪便导致耕层土壤Cd、Pb含量超标。耕层0~20 cm土壤样品采集后,经自然风干,剔除生物残骸、碎石等,压碎过2 mm尼龙筛,保存备用。土壤样品的基本理化性质如表1所示。

供试钝化剂:纳米羟基磷灰石购自南京埃普瑞纳米材料有限公司,纯度为96%,平均粒径60 nm, pH 7.16, Cd和Pb的含量分别为0.03 mg·kg⁻¹和7.58 mg·kg⁻¹。膨润土购自南京晶格化学有限公司,为钙基膨润土,蒙脱石含量约为90%, Cd和Pb含量分别为0.005 mg·kg⁻¹和2.26 mg·kg⁻¹。将钙基膨润土作为改性初始原料,利用盐酸、 γ -丙基三甲氧基硅烷和无水乙醇作为改性剂。为防止膨润土吸湿受潮,将膨润土粉末于100 °C下干燥1 h后取出,置于干燥器中备用。取干燥后的钙基膨润土粉末,以土液比1:10加入20%盐酸溶液并在80 °C水浴条件下搅拌4 h,再用蒸馏水洗至近中性,抽滤、烘干、磨碎后得到酸化膨润土。取酸化膨润土粉末20 g,加入400 mL γ -丙基三甲氧基硅烷和40 mL无水乙醇混匀,在室温下搅拌6 h进行一系列反应后,真空抽滤,用无水乙醇和去离子水洗涤至中性,滤干后在烘箱中以35 °C干燥过夜,冷却后研磨过0.149 mm筛得到巯基改性膨润土^[13]。生物质炭采用芦蒿秸秆制备,并进行盐酸改性。取芦蒿秸秆(南京市栖霞区八卦洲街道)去除杂质,超纯水洗净,70 °C烘干后粉碎,在密闭环境下500 °C高温炭化4 h,炭化结束后,粉碎秸秆炭并过0.149 mm筛,然后加入1.0 mol·L⁻¹ HCl搅拌1 h,去掉水面浮灰,用超纯水洗至溶液接近中性后烘干至恒质量,密封备用^[14]。

组配钝化剂制备:纳米羟基磷灰石、膨润土和生

表1 土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

土壤 Soil	pH (2.5:1)	有机碳 SOC/ g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/ cmol·kg ⁻¹	全量Cd Total Cd/ mg·kg ⁻¹	全量Pb Total Pb/ mg·kg ⁻¹	有效态Cd Available Cd/ mg·kg ⁻¹	有效态Pb Available Pb/ mg·kg ⁻¹	土壤质地 Soil texture/%		
								砂粒 Sand (2~0.05 mm)	粉砂 Silt (0.05~0.002 mm)	黏粒 Clay (<0.002 mm)
土壤 A Soil A	6.34	26.69	12.56	1.37	707.8	0.53	28.45	11.32	48.15	40.53
土壤 B Soil B	6.55	43.15	19.24	0.89	441.9	0.48	17.69	7.51	60.24	32.25

物质炭都具有钝化Cd、Pb的作用,但纳米羟基磷灰石是化学试剂,添加量高会污染环境,而且价格较高;而膨润土和生物质炭对环境影响较小,且成本低。因此本试验所用的组配钝化剂减少了羟基磷灰石的比例,增加了膨润土和生物质炭的含量,按照纳米羟基磷灰石、巯基化膨润土和生物质炭1:2:2质量比制备。制备时,首先将3种材料按照比例混合,后加入去离子水,超声30 min并80℃烘干;烘干后的物质在密闭条件下600℃高温热解2 h,再降至室温,干燥密封备用^[15]。

供试植物:小白菜(*Brassica chinensis* L.),购于南京秋田种业研究所。该作物植株直立,株高10~20 cm,叶片青绿,叶面平滑,叶片数5~6片,生长速度快,不同季节播种生长期30~50 d。

1.2 试验设计

1.2.1 室内培养试验

为验证组配钝化剂的功能性,于盆栽试验之前,开展室内模拟试验。准确称取50 g土壤A样品多份,于100 mL烧杯中,设T0(对照处理)、T1(纳米羟基磷灰石)、T2(巯基化膨润土)、T3(生物质炭)、T4(纳米羟基磷灰石:巯基化膨润土=1:2)、T5(纳米羟基磷灰石:生物质炭=1:2)、T6(巯基化膨润土:生物质炭=1:1)和T7(纳米羟基磷灰石:巯基化膨润土:生物质炭=1:2:2)处理,每个处理均设置3个重复。按土壤重量的2%添加钝化剂,搅拌均匀后加入超纯水,置于干燥通风处熟化培养2周,熟化过程中用重量法保持土壤含水率为65%。

1.2.2 盆栽试验

组配钝化剂制备完成后,按0.5%、1%、2.5%、5%的添加量添加到土壤中,同时以不添加钝化剂的土壤为对照处理,每个处理重复3次。土壤装盆时,按照每盆3 kg土装入圆柱形塑料盆中(盆高和内径均为20 cm),同时加入钝化剂和化肥,搅拌均匀。化肥分别为尿素(N≥46.4%)、钙镁磷肥(P₂O₅≥12%)和氯化钾(K₂O≥60%),用量为每千克土壤施入0.3 g N、0.4 g P和0.3 g K。水分调节至土壤田间持水量的65%,每隔1 d用称量法计算蒸发损失的水分,并用去离子水进行补充,使其保持在田间持水量的65%。稳定1周后,将小白菜种子播入土壤,待其生长至幼苗期后将每盆定植为3株,随机摆放在温室中。试验期间定期用去离子水给小白菜浇水,每隔3~5 d将花盆重新摆放一次,使小白菜生长条件尽量保持一致,49 d后收获。

1.3 样品采集及分析

1.3.1 样品采集

室内培养试验结束后,将土壤取出自然风干,研钵磨碎后过0.149 mm筛保存待测。

小白菜成熟后整株收获。抖落植物根部的泥土,于聚四氟乙烯塑料袋中封口保存,带回实验室先用自来水充分冲洗,直至根部粘附的土壤颗粒物完全脱落,再用去离子水清洗数次,最后用吸水纸吸干表面水分,分根部和地上部两部分收集鲜样,并称取地上部分鲜重。将根部和地上部鲜样放入鼓风干燥箱,经105℃杀青30 min,70℃下烘干至恒重。将根部和地上部分别用粉碎机粉碎,生物量较少的处理用玛瑙研钵研磨。采集植物样品的同时,从每个盆中取土壤样品约100 g,置于封口袋中带到实验室,经自然风干后,剔除生物残骸、碎石等,过0.149 mm尼龙筛,保存备用。

1.3.2 分析方法

土壤:pH值采用无CO₂蒸馏水1:2.5土水比浸提,pH计(Orion Star™ A211,美国)测定;有机碳含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定;阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵-EDTA法测定^[16-17];重金属有效态含量采用0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂以1:5土水比提取^[18]; TCLP毒性浸出量用美国环保署推荐的固体废弃物毒性浸出方法(TCLP);重金属含量用ICP-MS(Agilent 7500,美国)测定。土壤样品分析时插入国家标准物质GBW 07450进行质量控制。

植物:小白菜根部和可食部位的重金属测定用HNO₃和H₂O₂(4 mL/3 mL)消化^[19],消化液用ICP-MS(Agilent 7500,美国)测定。植物样品分析时插入国家标准物质GBW 10015(菠菜)进行质量控制。以生物富集系数(BAF)和转运系数(TF)研究Cd和Pb在小白菜中的累积和转运能力。

$$BAF = C_{\text{root}} / C_{\text{soil}}$$

$$TF = C_{\text{stem}} / C_{\text{root}}$$

式中: C_{root} 为小白菜根系中重金属Cd和Pb的含量,mg·kg⁻¹; C_{soil} 为土壤中重金属Cd和Pb的含量,mg·kg⁻¹; C_{stem} 为小白菜茎叶中重金属Cd和Pb的含量,mg·kg⁻¹。

1.4 数据统计分析

数据的方差分析和相关分析均采用SPSS 16.0软件完成,处理间差异显著性分析采用LSD检验法,文中各图通过Origin 8.5完成,并且表示了多次重复实验的平均值和标准误差。

2 结果与分析

2.1 不同钝化剂处理对土壤Cd和Pb含量的影响

由图1可知,施加钝化剂处理对土壤有效态Cd和有效态Pb含量及TCLP毒性浸出量均有降低作用。与对照组T0相比,T1和T7处理对Cd降低效果最显著,CaCl₂-Cd和TCLP-Cd降幅分别为32.59%~34.57%和27.63%~32.89%。对Pb含量的降低效果以T4处理最好,降幅分别为35.21%和34.93%,但T1、T4和T7处理间差异均不显著。本研究中选用的钝化剂能同时降低Cd和Pb有效态含量和TCLP毒性浸出量,而且考虑到钝化剂的用量和成本问题以及对土壤原有性质的影响,确定3种材料配制的组配钝化剂(T7)为最佳处理,并开展后续盆栽试验。

2.2 组配钝化剂对土壤pH和CEC的影响

小白菜收获后,组配钝化剂添加量对土壤pH和CEC的影响如表2所示。与对照相比,随着钝化剂施用量增加,两种土壤的pH和CEC均呈显著升高趋势($P<0.05$),但高量钝化剂处理间(2.5%和5%)差异不

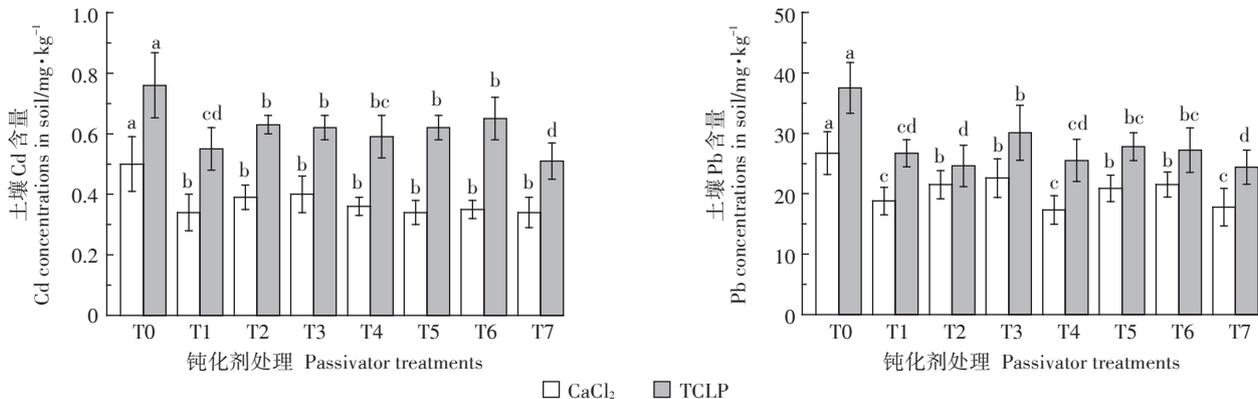
显著。5%钝化剂添加量条件下,土壤A和土壤B的pH值分别提高了1.32和1.24,CEC分别提高了43.07%和50.31%。

2.3 组配钝化剂对土壤有效态Cd和有效态Pb含量的影响

组配钝化剂添加量对土壤有效态Cd、Pb含量的影响如图2所示。与对照相比,所有施加钝化剂处理Cd、Pb含量均显著降低($P<0.05$);两种土壤有效态Cd含量分别降低34.04%~63.83%和35.16%~60.34%,有效态Pb含量分别降低44.05%~81.84%和42.35%~85.19%。钝化剂用量超过2.5%时,两种土壤有效态Cd含量无显著差异;而有效态Pb含量在钝化剂用量超过1%时就无明显降低。

2.4 组配钝化剂对小白菜累积Cd和Pb及生物量的影响

从图3中可以看出,钝化剂的添加不同程度地降低了两种土壤小白菜地上茎叶和地下根部重金属Cd、Pb含量。与对照相比,两种土壤小白菜茎叶中Cd含量分别下降40.12%~64.44%和40.74%~81.48%,Pb含量降幅分别为52.41%~80.07%和47.87%~82.98%。



不同小写字母表示各钝化剂处理间差异显著($P<0.05$)。下同

The different lowercase letters indicate significant differences among passivator treatments ($P<0.05$). The same below

图1 不同钝化剂处理对土壤有效态Cd和有效态Pb含量及TCLP毒性浸出量的影响

Figure 1 Effects of different passivator treatments on available contents of Cd and Pb and TCLP extracted concentrations in tested soils

表2 组配钝化剂对土壤pH和CEC的影响

Table 2 Effects of combined passivating agents on pH values and CEC in tested soils

土壤 Soils	项目 Items	钝化剂添加量 Amount of passivating agents				
		0(对照)	0.5%	1%	2.5%	5%
土壤A Soil A	pH	6.14±0.64c	6.67±0.47b	7.35±0.52a	7.45±0.38a	7.46±0.23a
	CEC/cm ^{ol} ·kg ⁻¹	12.56±1.07c	14.38±1.33b	14.77±1.63b	17.49±1.47a	17.97±1.19a
土壤B Soil B	pH	6.55±0.75d	7.29±0.86c	7.52±0.55b	7.63±0.21ab	7.79±0.17a
	CEC/cm ^{ol} ·kg ⁻¹	19.24±1.89d	22.46±2.31c	24.73±2.09b	27.15±1.65a	28.92±2.14a

注:同行不同小写字母表示各钝化剂处理间差异显著($P<0.05$)。

Notes: Significant differences ($P<0.05$) among passivator treatments are indicated by different lowercase letters.

土壤A中,钝化剂添加量超过2.5%时,Cd和Pb含量下降不显著,但此添加量下,小白菜可食部位Cd和Pb含量仍然未达到国家安全食用标准(GB 2762—2012,最大值Cd $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),仅在最高钝化剂用量下(5%),Cd和Pb含量符合国家食品安全标准。土壤B中,在2.5%钝化剂用量下,小白菜可食部位Cd和Pb含量均达到国家安全食用标准。

钝化剂的施用对地下根部累积Cd、Pb有显著影

响,且与土壤中Cd、Pb交换态含量(图2)呈现相同趋势。与对照相比,两种土壤小白菜根部Cd含量最大降幅分别为52.23%和65.10%,Pb含量最大降幅分别为72.88%和67.40%;且均在钝化剂用量超过2.5%时处理间差异不显著($P>0.05$)。

钝化剂的添加对小白菜生物量(鲜质量)有一定增加趋势。从图4中可以看出,与对照相比,土壤A中钝化剂用量为2.5%~5%时,小白菜生物量显著增

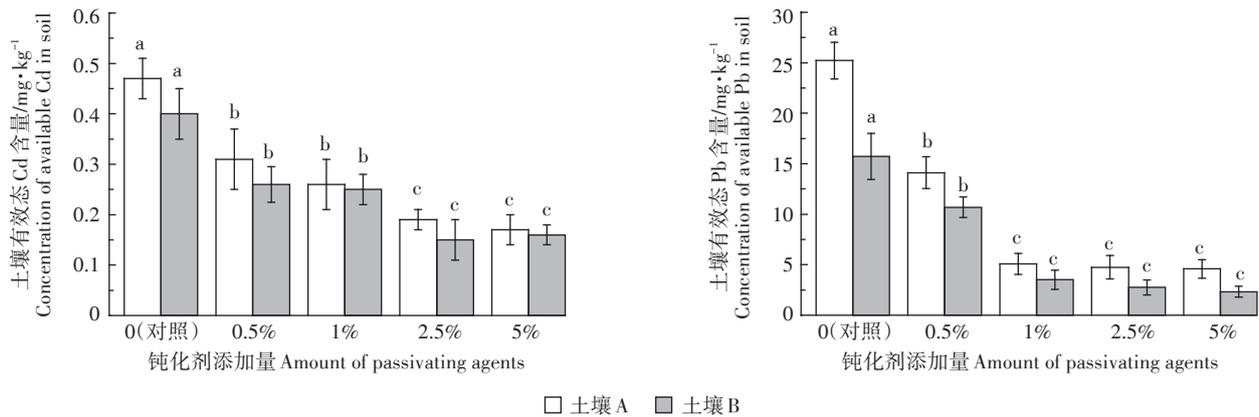


图2 组配钝化剂对土壤有效态Cd和有效态Pb含量的影响

Figure 2 Effects of combined passivating agents on contents of available Cd and available Pb in tested soils

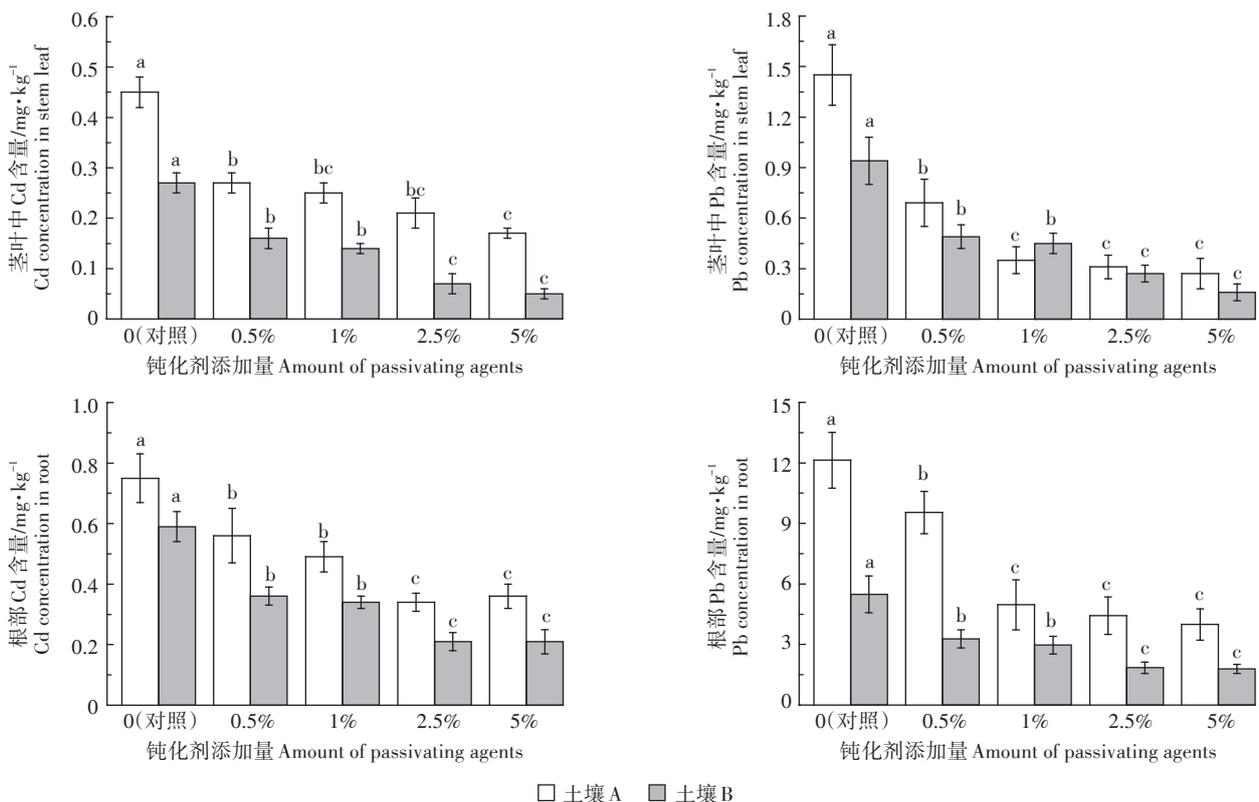


图3 组配钝化剂对小白菜茎叶部和根部Cd、Pb含量的影响

Figure 3 Effects of combined passivating agents on contents of Cd and Pb in stem leaf and root of pakchoi

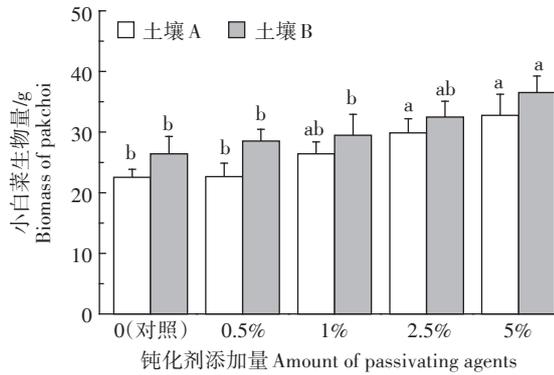


图4 组配钝化剂添加量对小白菜生物量的影响

Figure 4 Effects of combined passivating agents on the biomass of pakchoi

加($P<0.05$);而土壤B中仅最高钝化剂处理时小白菜生物量呈显著升高趋势。

2.5 组配钝化剂对小白菜富集转运Cd和Pb的影响

如表3所示,小白菜对Cd、Pb的富集系数和转运系数均随钝化剂用量的增加呈下降趋势。土壤A中,与对照处理相比,添加5%钝化剂时,根系 BAF_{Cd} 和 BAF_{Pb} 分别降低52.72%和67.25%,茎叶 BAF_{Cd} 和 BAF_{Pb} 分别降低63.63%和80.95%;但各添加钝化剂处理间 TF_{Cd} 和 TF_{Pb} 均无显著差异。土壤B中,添加5%钝化剂时,根系 BAF_{Cd} 和 BAF_{Pb} 分别降低66.67%和80.00%,茎叶 BAF_{Cd} 和 BAF_{Pb} 分别降低66.94%和80.95%;且仅添加5%钝化剂处理 TF_{Cd} 和 TF_{Pb} 与对照呈显著差异($P<0.05$)。

2.6 小白菜茎叶中Cd、Pb累积与相关因子的关系

应用多元逐步回归分析,分析小白菜茎叶中重金

属含量与小白菜根部重金属含量、土壤pH、重金属有效态含量、组配钝化剂添加量间的关系如表4所示。结果表明,小白菜茎叶中重金属含量与土壤交换态重金属含量的决定系数(R^2)分别为0.856、0.883、0.912和0.947,呈极显著相关关系($n=15, P<0.01$);与土壤pH和钝化剂添加量呈极显著或显著负相关关系,但与小白菜根部重金属含量未达到显著相关水平。

3 讨论

随着组配钝化剂用量的增加,土壤中Cd、Pb有效态含量下降明显(图2)。一是因为添加钝化剂能显著提高土壤pH(表2),有利于 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 与溶液中多余的 OH^- 形成沉淀^[20-21];同时土壤中的Fe、Mn等离子易与 OH^- 结合形成羟基化合物为重金属离子提供更多的吸附位点,增加 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附能力^[22]。二是土壤中Cd可以与羟基磷灰石中的Ca进行离子交换或表面吸附反应,Pb能够和有效磷相互作用形成不溶性的磷氯铅矿等^[23];而且改性后的生物质炭表面含有丰富的羧基和酚羟基,可以通过络合或螯合作用与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 反应形成难溶物,降低其生物有效性^[24]。三是由于组配钝化剂中巯基化膨润土表面的-SH是典型的软碱性配位基团,pH>7时蒙脱石晶体边缘破键带负电荷,可以吸附带相反电荷的重金属离子,对重金属Cd、Pb有较强的络合吸附作用,大幅降低了 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在土壤中的移动性和活性^[25-26]。虽然添加钝化剂可以降低 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的有效性,但实验发现,钝化剂用量超过2.5%后钝化效率无明显增加,这主要与土壤pH变化较小有关。从表2中可以看出,5%施用量下

表3 组配钝化剂对Cd和Pb在小白菜中富集转运的影响

Table 3 Effects of combined passivating agents on bioaccumulation and translocation factors of Cd and Pb in pakchoi

土壤 Soils	钝化剂添加量 Amount of passivating agents	BAF_{Cd}		TF_{Cd}	$BAF_{Pb}/\times 10^{-2}$		$TF_{Pb}/\times 10^{-2}$
		根	茎叶	根-茎叶	根	茎叶	根-茎叶
土壤 A Soil A	0(对照)	0.55a	0.33a	0.60a	1.71a	0.21a	11.95a
	0.5%	0.41ab	0.20ab	0.48a	1.35a	0.10b	7.23b
	1%	0.36b	0.18ab	0.51a	0.70b	0.05b	7.04b
	2.5%	0.25b	0.12b	0.47a	0.63b	0.04b	7.00b
	5%	0.26b	0.12b	0.44a	0.56b	0.04b	6.77b
土壤 B Soil B	0(对照)	0.66a	0.30a	0.46a	1.24a	0.21a	17.14a
	0.5%	0.40ab	0.18ab	0.44ab	0.74b	0.11b	14.93a
	1%	0.38b	0.09b	0.41ab	0.67b	0.10b	15.24a
	2.5%	0.24b	0.08b	0.33ab	0.42b	0.06b	14.60a
	5%	0.22b	0.06b	0.25b	0.41b	0.04b	8.94b

注:同列不同小写字母表示各钝化剂处理间差异显著($P<0.05$)。

Notes: Significant differences ($P<0.05$) among passivator treatments are indicated by different lowercase letters.

表4 小白菜茎叶中Cd、Pb含量与相关因素间的决定系数(R^2)

Table 4 Determination coefficients of Cd, Pb concentrations in stem leaf of pakchoi and other factors in tested soils

土壤 Soils	重金属 Heavy metals	土壤pH Soil pH	土壤有效态Cd Available Cd in soil	土壤有效态Pb Available Pb in soil	小白菜根部Cd Cd in roots	小白菜根部Pb Pb in roots	钝化剂添加量 Amount of passivating agents
土壤A Soil A	茎叶中Cd Cd in stem leaf	-0.867**	0.856**	—	0.446	—	-0.665*
	茎叶中Pb Pb in stem leaf	-0.835**	—	0.883**	—	0.395	-0.631*
土壤B Soil B	茎叶中Cd Cd in stem leaf	-0.942**	0.912**	—	0.527	—	-0.707*
	茎叶中Pb Pb in stem leaf	-0.875**	—	0.947**	—	0.473	-0.693*

注: *和**分别表示 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平, $n=15$, $R^2_{0.05}=0.624$, $R^2_{0.01}=0.792$ 。

Notes: * and ** are indicated significant levels at $P<0.05$ and $P<0.01$, respectively. $n=15$, $R^2_{0.05}=0.624$, $R^2_{0.01}=0.792$.

两种土壤pH较2.5%施用量下仅增加0.01和0.16,对增强Cd、Pb的沉淀、吸附、络合等能力影响很小,说明2.5%钝化剂用量对Cd、Pb固定基本达到饱和。两种土壤Cd钝化效率均低于Pb,可能与钝化剂对二者的固定机制不同有关,对Cd的固定以吸附为主,稳定性弱,不同于Pb固定的溶解-沉淀机制。

本实验中,小白菜富集重金属的能力随钝化剂用量的增加而降低(表3),钝化剂施用可以有效降低地上茎叶和地下根部Cd、Pb含量(图3)。而且小白菜可食部位Cd、Pb累积与土壤有效态Cd、Pb含量呈极显著相关($P<0.01$)(表4)。说明添加钝化剂可以通过降低土壤中重金属有效性来降低小白菜对重金属的积累,这与代允超等^[27]研究结果一致。Huang等^[28]研究也认为土壤有效态Cd、Pb含量在一定程度上能反映蔬菜地上部分重金属的质量分数。本实验结果表明,组配钝化剂的施用能够增加小白菜生物量,李张伟等^[29]、冯佳蓓^[30]也发现在Cd、Pb污染土壤中施加纳米羟基磷灰石可以有效增加小白菜生物量;但李红等^[31]通过在Cd污染土壤中加入伊/蒙黏土与含磷材料作为复合改良剂,发现其对小白菜生长无显著影响。该实验中小白菜生物量显著增加,可能是因为土壤pH提高,为作物生长提供了一个相对良好的环境;同时组配钝化剂中的纳米羟基磷灰石、生物质炭的添加能提高土壤碳、磷等营养元素含量,促进作物对养分的吸收。而且,钝化剂能够促进土壤Cd、Pb固定,减轻其毒害症状,缓解Cd、Pb对小白菜的胁迫作用。

相同改良剂用量下,地下根部对Cd、Pb的富集能力高于地上茎叶部分,导致根部Cd、Pb含量高于地上可食部位。但钝化剂的施用有效降低了小白菜根部至茎叶的转运能力,尤其是Pb,转运系数很低,转运能力弱,茎叶中Pb含量远低于根部。小白菜对Cd的

富集和转运能力高于Pb,因此应该更关注Cd的迁移累积。从蔬菜安全食用角度考虑,Cd-Pb中度污染土壤(土壤A)推荐钝化剂用量为5%,轻度污染土壤(土壤B)推荐钝化剂用量为2.5%。

4 结论

(1)钝化剂的添加能够有效增加土壤pH,降低两种土壤有效态Cd、Pb含量;钝化剂用量为2.5%,土壤Cd、Pb钝化效率最高,但两种土壤Cd钝化效率均低于Pb。

(2)小白菜对Cd的富集和转运能力高于Pb,施用钝化剂2.5%~5%可同时显著降低小白菜对Cd、Pb的富集转运。小白菜地上可食部位对Cd、Pb的富集能力低于根部,且与土壤有效态含量呈正相关关系,表明钝化剂可以通过降低土壤Cd和Pb生物有效性来减少植物对Cd、Pb的积累。

(3)本研究只针对一季小白菜表层土壤钝化效果进行分析,从短期快速修复和食品安全角度考虑,中度污染土壤(土壤A)推荐钝化剂用量为5%,轻度污染土壤(土壤B)推荐钝化剂用量为2.5%。但由于高钝化剂处理(5%)钝化效率增加很小,经济性低,后期考虑在中低钝化剂用量下(1%~2.5%)开展长期实验,研究钝化剂对Cd-Pb污染土壤的修复效果和修复长效性。

参考文献:

- [1] 许剑臣, 李 晔, 肖华锋, 等. 改良剂对重金属复合污染土壤的修复效果[J]. 环境工程学报, 2017, 11(12): 6511-6517.
XU Jian-chen, LI Hua, XIAO Hua-feng, et al. Effect of amendments on remediation of heavy metal compound contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(12): 6511-6517.
- [2] Yao A J, Wang Y N, Ling X D, et al. Effects of an iron-silicon material,

- a synthetic zeolite and an alkaline clay on vegetable uptake of As and Cd from a polluted agricultural soil and proposed remediation mechanisms[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2): 353-367.
- [3] Balakjina T I, Bulak P, Matichenkov V V, et al. The influence of Si-rich mineral zeolite on the growth processes and adaptive potential of barley plants under cadmium stress[J]. *Plant Growth Regulation*, 2015, 75(2): 557-565.
- [4] 辜娇峰, 周航, 吴玉俊, 等. 复合改良剂对稻田Cd、As活性与累积的协同调控[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 206-214.
GU Jiao-feng, ZHOU Hang, WU Yu-jun, et al. Synergistic control of combined amendment on bioavailability and accumulation of Cd and As in rice paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1): 206-214.
- [5] Liang Y, Cao X D, Zhao L, et al. Biochar and phosphate induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: Implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 4665-4674.
- [6] 陈炳睿, 徐超, 吕高明, 等. 6种固化剂对土壤Pb Cd Cu Zn的固化效果[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1330-1336.
CHEN Bing-ru, XU Chao, LÜ Gao-ming, et al. Effects of six kinds of curing agents on lead, cadmium, copper, zinc stabilization in the tested soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7): 1330-1336.
- [7] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1527-1533.
LEI Ming, ZENG Min, HU Li-qiong, et al. Effects of different phosphorus containing substances on heavy metals migration in soil-rice system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1527-1533.
- [8] 赵秋香, 刘文华, 冯超, 等. 蒙脱石-OR-SH复合材料修复镉污染土壤的环境风险及时效性评价[J]. 环境化学, 2015(2): 333-339.
ZHAO Qiu-xiang, LIU Wen-hua, FENG Chao, et al. Environmental risk and timeliness assessments on a smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake in contaminated soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, (2): 333-339.
- [9] 高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 361-367.
GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, et al. Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. *Environment Science*, 2017, 38(1): 361-367.
- [10] Liu R Q, Zhao D Y. Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to *in situ* Pb immobilization in a fire-range soil[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(5): 594-601.
- [11] Soares C R F S, Siqueira J O. Mycorrhiza and phosphate protection of tropical grass species against heavy metal toxicity in multi-contaminated soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2008, 44(6): 833-841.
- [12] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1676-1685.
HU Hong-qing, HUANG Yi-zong, HUANG Qiao-yun, et al. Research progress of heavy metals chemical immobilization in farm land [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(6): 1676-1685.
- [13] 庞婷雯, 杨志军, 黄逸聪, 等. 巯基化、钠化和酸化膨润土对Cu²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺的吸附性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(4): 1203-1208.
PANG Ting-wen, YANG Zhi-jun, HUANG Yi-cong, et al. Adsorption properties of thiol-modified, sodium-modified and acidified bentonite for Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(4): 1203-1208.
- [14] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7): 856-862.
- [15] Zhang M Y, Zhan Q F, Pokeung E T, et al. *In situ* remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by biochar-supported nHAP[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 247-251.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Soil agro-chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 2000.
- [17] 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.
LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [18] Romkens P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9): 2435-2444.
- [19] Guo F Y, Ding C F, Zhou Z G, et al. Effects of combined amendments on crop yield and cadmium uptake in two cadmium contaminated soils under rice-wheat rotation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 303-310.
- [20] 邹紫今, 周航, 吴玉俊, 等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 45-52.
ZOU Zi-jin, ZHOU Hang, WU Yu-jun, et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 45-52.
- [21] 刘丽, 吴燕明, 周航, 等. 大田条件下施加组配改良剂对蔬菜吸收重金属的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1489-1495.
LIU Li, WU Yan-ming, ZHOU Hang, et al. Effect of combined amendment on vegetable absorption of heavy metals under field conditions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3): 1489-1495.
- [22] 王英杰, 邹佳玲, 杨文毅, 等. 组配改良剂对稻田系统Pb、Cd和As生物有效性的协同调控[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 4004-4010.
WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, et al. Synergistic control of bioavailability of Pb, Cd and As in the rice paddy system by combined amendments[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10): 4004-

- 4010.
- [23] 邢金峰, 仓 龙, 葛礼强, 等. 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1271-1277.
- XING Jin-feng, CANG Long, GE Li-qiang, et al. Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano-hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1271-1277.
- [24] Xu C, Chen H X, Xiang Q, et al. Effect of peanut shell and wheat straw biochar on the availability of Cd and Pb in a soil-rice (*Oryza sativa* L.) system[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(2): 1147-1156.
- [25] 冯先翠, 朱凰榕, 赵秋香. 巯基改性膨润土对小白菜吸收累积镍的影响[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(6): 664-668.
- FENG Xian-cui, ZHU Huang-rong, ZHAO Qiu-xiang. Effects of thiol-functionalized bentonite on absorption and accumulation of Ni in pakchoi[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(6): 664-668.
- [26] 熊琼仙. 巯基化膨润土对铅的吸附解吸行为及土壤修复研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2013.
- XIONG Qiong-xian. Adsorption and desorption of behaviors of lead and contaminated soil for remediation by thiol-functionalized bentonite[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2013.
- [27] 代允超, 李文祥, 王娟玲, 等. 不同改良剂对Cd污染红壤土上小白菜生长和Cd吸收的影响[J]. 西北农业学报, 2016, 25(7): 1035-1040.
- DAI Yun-chao, LI Wen-xiang, WANG Juan-ling, et al. Effects of amendments on growth of *Brassia chinensis* and Cd uptake in Cd-contaminated red soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2016, 25(7): 1035-1040.
- [28] Huang L M, Yu G W, Cai X, et al. Immobilization of Pb, Cd, Cu and Zn in a multi-metal contaminated acidic soil using inorganic amendment mixtures[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2017, 11(4): 425-437.
- [29] 李张伟, 黄家爱. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤中小白菜铅吸收特性和生理生化特征的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1): 130-135.
- LI Zhang-wei, HUANG Jia-ai. Effects of nano particle hydroxyapatite on Pb uptake, physiological and biochemical characteristics of pakchoi (*Brassia chinensis*) in Pb polluted soil in Pb polluted soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(1): 130-135.
- [30] 冯佳蓓. 纳米羟基磷灰石对重金属污染农用土壤的修复研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- FENG Jia-bei. Research on heavy metal polluted agricultural soil remediation by nano-hydroxyapatite[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [31] 李 红, 区杰泳, 颜增光, 等. 牛骨炭与伊/蒙黏土组配改良剂对土壤中Cd的钝化效果[J]. 环境科学研究, 2018, 31(4): 725-731.
- LI Hong, OU Jie-yong, YAN Zeng-guang, et al. Immobilization of soil cadmium using combined amendments of illite/smectite clay with cattle bone char[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(4): 725-731.