

袁兴超, 李 博, 朱仁凤, 等. 不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 807–817.

YUAN Xing-chao, LI Bo, ZHU Ren-feng, et al. Immobilization of Cd and Pb using different amendments of cultivated soils around lead-zinc mines[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 807–817.

不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究

袁兴超, 李 博, 朱仁凤, 药 栋, 湛方栋, 陈建军, 祖艳群, 何永美, 李 元*

(云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201)

摘 要: 采用大田试验和盆栽试验, 研究了海泡石(S)、石灰(L)、腐植酸(H)、生物炭(B)和钙镁磷肥(P)对云南某铅锌矿区周边玉米农田的修复效果, 并采用BCR形态分级试验研究土壤钝化前后重金属形态的变化。结果表明: 石灰和海泡石可显著提高土壤pH。钝化处理可显著降低DTPA提取态Cd、Pb含量, 盆栽试验中, 生物炭 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理对Cd钝化效率可达45.3%, 石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理对Pb钝化效率可达60.6%; 大田试验中, 钙镁磷肥 $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理对Cd最高钝化效率可达48.3%, 石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理对Pb钝化效率可达25.3%。石灰、海泡石和生物炭对重金属形态变化影响显著, 可促进重金属由高活性形态向低活性形态转换。钝化处理可显著降低玉米籽粒中Cd、Pb含量, 生物炭 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下, Cd最大降幅85%, 作物达到食品安全国家标准(GB 2762—2012, $\text{Cd}\leq 0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下, Pb最大降幅59.6%, 但未达到食品安全国家标准(GB 2762—2012, $\text{Pb}\leq 0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。部分钝化剂可以起到增产的作用, 腐植酸 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下可增产29.1%。综合分析不同钝化剂及其施用量的效果可知, 海泡石和石灰是对该矿区周边Cd、Pb污染农田修复效果最佳的钝化剂, 最佳施用量分别为海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。

关键词: 海泡石; 石灰; 腐植酸; 生物炭; 钙镁磷肥; 重金属; 钝化

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2019)04-0807-11 doi:10.11654/jaes.2018-0672

Immobilization of Cd and Pb using different amendments of cultivated soils around lead-zinc mines

YUAN Xing-chao, LI Bo, ZHU Ren-feng, YAO Dong, ZHAN Fang-dong, CHEN Jian-jun, ZU Yan-qun, HE Yong-mei, LI Yuan*

(College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: Field experiments and pot experiments were carried out to study the effects of sepiolite (S), lime (L), humic acid (H), biochar (B), and calcium magnesium phosphate fertilizer (P) on the remediation of cultivated soils planted with corn, in the vicinity of a lead-zinc mine in Yunnan. A BCR morphological classification experiment was used to study the variation in heavy metal fractions before and after the soil amendments. The results showed the following: The soil pH value significantly increased after lime and sepiolite treatments. The amendments significantly decreased the DTPA-extractable Cd and Pb. In the pot experiments, the highest immobilization efficiency of Cd for the biochar $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ treatment was 45.3%, and that of Pb for lime $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ was 60.6%. In the field experiments, the highest immobilization efficiency of Cd for calcium magnesium phosphate fertilizer $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ was 48.3%, and that of Pb for lime $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ was 25.3%. Lime, sepiolite, and biochar had significant effects on the fractions of heavy metals, that promoted the transformation of the heavy metals from highly active to poorly active fractions. The immobilization treatment significantly decreased the Cd and Pb content in corn grains. Under the biochar $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ treatment, the maximum Cd content decreased by 85%, and the content of Cd in grains met the National Food Safety Standard value (GB 2762—2012, $\text{Cd}\leq 0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Under the lime $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ treatment, the maximum Pb content decreased by

收稿日期: 2018-05-23 录用日期: 2018-09-03

作者简介: 袁兴超(1993—), 男, 山东滨州人, 硕士研究生, 从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: 380356897@qq.com

*通信作者: 李 元 E-mail: liyuan@ynau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802603); 云南省重点研发项目(2018BB017); 云南省农田无公害生产创新团队(2017HC015); 国家污染耕地修复示范项目(YNBY2016-002)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2018YFC1802603); The Yunnan Science and Technology Project (2018BB017); The Innovation Team For Farmland Non-pollution Production of Yunnan Province (2017HC015); The Soil Pollution Comprehensive Treatment Major Projects of Ministry of Environmental Protection (YNBY2016-002)

59.6%, but did not meet the National Food Safety Standard value (GB 2762—2012, $\text{Pb} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The yield increased after some of the amendment treatments. The yield increased by 29.1% after the humic acid $22.5 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ treatment. Based on a comprehensive analysis of the effects of different amendments and their application amounts on the yield, heavy metal mobility in soil, and contents in crops, sepiolite and lime are the best choice of amendments for the remediation of Cd and Pb-contaminated cultivated soil around a lead-zinc mine area. The application amounts are sepiolite $45 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ and lime $2.25 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$, respectively.

Keywords: sepiolite; lime; humic acid; biochar; calcium magnesium phosphate; heavy metal; immobilization

随着我国工农业的快速发展,矿产开采和各种工业所排放的“三废”,以及农业废弃物带来的重金属污染日益严重,各种重金属通过不同途径进入土壤。据统计,中国受重金属污染耕地面积约 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$,占耕地总面积的20%左右^[1]。对于农耕地来讲,重金属污染可使土壤肥力、农作物产量和品质下降,作物体内重金属含量超标,同时重金属会通过食物链危害人体及其他动物的健康。玉米作为我国三大主要栽培作物之一,在国民经济建设和保障粮食安全等方面占有重要地位,国内外对重金属影响玉米生长的研究越来越多^[2-3]。

目前,国内外修复重金属污染土壤的方法主要有化学修复、物理修复、生物修复以及联合修复。化学钝化修复是指向土壤中施加一定量的钝化剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列反应,降低重金属的生物有效性和迁移性,从而达到修复污染土壤的目的^[4]。化学钝化修复技术具有简便、高效等优点,是大面积修复农田重金属污染的优先选择^[5-7]。常用的钝化剂有黏土矿物、石灰、含磷物质等无机物料,以及生物炭和腐殖质等有机物料。海泡石因其较大的比表面积和较高的离子交换容量,而被广泛地应用于重金属污染土壤,研究发现海泡石对重金属污染土壤具有良好的钝化效果,并能降低玉米对Cd的吸收^[8-9];石灰成本低廉,提高pH效果明显,在重金属污染土壤修复中应用广泛,可以有效降低玉米籽粒中Cd、Pb含量^[10-11];腐植酸是土壤有机质的组成成分,可以与重金属发生吸附络合反应,是一种有效的重金属吸附剂,外源添加腐殖质可以降低重金属的生物有效性,能抑制重金属向玉米体内迁移^[12-14];生物炭的多孔结构和表面丰富的含氧官能团,可吸附土壤中的重金属,起到固定重金属的作用,且生物炭制作原料来源广泛,如植物、农林废弃物等,可以起到以废治废的效果,并且可提高作物产量^[15-17];水溶性(磷酸二氢铵,磷酸二铵等)和水不溶性(磷酸盐岩、磷灰石等)含磷材料可以将金属固定在土壤中,从而减少植

物吸收和人类摄取,降低重金属在土壤中的迁移性和生物有效性^[18-19]。

云南省矿产资源丰富,铅锌矿储量巨大。由于矿区周边土壤中重金属背景值偏高,并且随着矿山开采,造成了较为严重的重金属污染。众多研究表明,矿区周边土壤重金属累积量和植物体内重金属含量较高,其中Cd、Pb是主要污染元素^[20-22]。由于针对云南矿区周边Cd、Pb污染耕地的原位钝化修复研究较少,所以本研究选址云南某矿区周边农田,选用海泡石、石灰、腐植酸、生物炭和钙镁磷肥5种钝化剂,同时开展大田与盆栽试验,进行农田污染土壤钝化修复研究,旨在筛选有效且适合该矿区周边Cd、Pb污染土壤的钝化剂及施用量,为Cd、Pb污染农田的修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验地点与材料

试验地点为云南省某矿区周边玉米农田($26^{\circ}35'43''\text{N}$, $99^{\circ}19'12''\text{E}$),海拔2200 m,低纬山地季风气候,5—10月中旬为雨季,矿区常年进行露天开采,开采矿种主要为铅锌。海泡石购自湖南湘潭海泡石有限公司,石灰购自上海凌峰试剂有限公司,生物炭购自南京勤丰秸秆科技有限公司(全氮 $1.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全磷 $1.83 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全钾 $14.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机碳 $518 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),腐植酸购自西双版纳旺苍农业科技有限公司(有机质89%),钙镁磷肥购自浙江农得惠肥业有限公司(P_2O_5 15%、CaO 45%、 SiO_2 20%、MgO 12%)。试验地土壤类型为紫色土,具体养分含量:速效磷 $0.99 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾 $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,碱解氮 $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全磷 $9.35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全钾 $18.20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮 $0.81 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机质 $36.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试土壤和5种钝化剂的pH及Cd、Pb浓度见表1。

1.2 试验方法

(1) 大田试验

试验采用玉米(*Zea mays* L.)品种为会单4号,是由本团队陈建军等^[23]筛选出的低累积品种。玉米于

表1 供试土壤与钝化剂的pH和重金属浓度

Table 1 pH and heavy metal concentrations of test soil and passivating agent

钝化剂/土壤	pH	全 Cd/mg·kg ⁻¹	全 Pb/mg·kg ⁻¹
土壤	5.94	4.65	73.56
海泡石	9.42	—	2.72
石灰	12.2	0.21	1.39
腐植酸	4.86	2.26	17.4
钙镁磷肥	9.89	—	36.0
生物炭	8.84	—	5.41

2017年5月5日播种,2017年9月24日收获。

试验共16个处理,分别为:(1)不添加钝化剂(对照);(2)海泡石 15、22.5、45 t·hm⁻²; (3)石灰 1.5、2.25、4.5 t·hm⁻²; (4)腐植酸 15、22.5、45 t·hm⁻²; (5)生物炭 15、22.5、45 t·hm⁻²; (6)钙镁磷肥 0.75、1.5、3 t·hm⁻²。每个处理3次重复,共计48个试验小区,小区在田间随机分布,每个小区40 m²,小区间隔1 m,中间设田埂,小区四周设水沟(宽50 cm,深20 cm),以便及时排水,总用地大约3667 m²,在种植前撒施钝化剂,具体施用量见表2。

撒施前将耕地用大型机器翻匀,撒施后进行第二次翻地,耕作深度20 cm,保证钝化剂与耕作层土壤充分接触反应。钝化10 d后进行玉米种植,采用宽窄行种植,株距30 cm,行距30 cm,垄距60 cm,每垄两行,生长期间根据生长状况进行杀虫、除草、排水及追肥。于玉米成熟期采取土样与植物样,S点取样法,每个小区采取5株玉米,收集玉米根际土壤,土样风干后混匀,过2 mm尼龙筛,装袋保存、备用;每株玉米分解为根、茎、叶、籽粒4部分,用自来水和去离子水清洗干净,放入105℃烘箱内杀青30 min,然后在75℃烘干至恒质量,然后用不锈钢粉碎机粉碎,过0.5 mm尼龙筛,装袋保存、备用。

(2)盆栽试验

试验玉米(*Zea mays* L.)品种为会单4号,于2017

年5月5日播种,2017年7月19日收获。

试验共16个处理,各个处理同大田,每个处理4个重复,共计64个盆。供试土壤采自试验地0~20 cm表层土,将钝化剂与土壤混合均匀(具体钝化剂施用量见表3,盆栽施用量与大田施用量相对应,按照每公顷内表层土壤2250 t计算),转移到花盆中,每盆土重3 kg,定量浇去离子水,控制土壤含水量约为田间持水量的70%。钝化剂与土壤钝化10 d后,于每盆中播撒2粒玉米种子,发芽后每盆定苗1株,玉米生长期根据需要进行浇水施肥。75 d后分别采集土壤与玉米样品,将盆栽植株小心取出,收集根际土壤,样品制备同大田试验,因盆栽中土壤较少,且生长时间短,无法达到玉米结籽粒的条件,因此植物样品无籽粒。

表3 盆栽试验钝化剂用量(g·kg⁻¹)Table 3 Dosage of additives in the potting experiment(g·kg⁻¹)

钝化剂种类	钝化剂用量		
	低	中	高
腐植酸	6.7	10	20
钙镁磷肥	0.33	0.66	1.32
石灰	0.67	1	2
海泡石	6.7	10	20
生物炭	6.7	10	20

1.3 样品分析与数据统计

土壤基本理化性质按照土壤农化常规分析方法测定^[24]。土壤重金属全量采用王水-高氯酸消解^[21],土壤有效态重金属采用DTPA提取剂提取,重金属钝化效率按下式计算^[22]:

$$\text{钝化效率} = (1 - \frac{ce}{ci}) \times 100\%$$

式中:ce为污染土壤钝化后单一金属元素浸出浓度,mg·kg⁻¹;ci为未处理污染土壤单一金属元素浸出浓度,mg·kg⁻¹。形态分级实验则参照欧共体标准测量与检测局提出的BCR法进行^[26],植物重金属含量采用硝酸-过氧化氢,于压力消解罐中消解,小区玉米产量采用单位面积测产。土壤重金属含量和DTPA提取态含量利用火焰原子吸收分光光度计(Thermo ICE 3000 SERIES)进行测定,植物重金属含量及土壤中弱酸提取态重金属含量利用石墨炉原子吸收分光光度计(Thermo ICE 3000 SERIES)进行测定,标准物质使用国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供的国家标准溶液(单元素)。

所得数据用Microsoft Excel进行整理,SPSS进行

表2 大田试验钝化剂用量(t·hm⁻²)Table 2 Dosage of additives in the field experiment(t·hm⁻²)

钝化剂种类	钝化剂用量		
	低	中	高
腐植酸	15	22.5	45
钙镁磷肥	0.75	1.5	3
石灰	1.5	2.25	4.5
海泡石	15	22.5	45
生物炭	15	22.5	45

分析。

2 结果与分析

2.1 钝化剂对土壤pH值的影响

由图1A和图1B可知,除腐植酸处理外,与对照相比,盆栽试验与大田试验土壤pH都有不同幅度的升高,在石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理条件下,土壤pH升高显著($P<0.05$),在生物炭和钙镁磷肥处理条件下,对土壤pH没有显著影响,腐植酸处理条件下降低了土壤pH。盆栽试验与大田试验均表明,pH值提高效果依次为石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ >海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ >石灰 $1.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ >海泡石 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。

2.2 钝化剂对土壤有效态Cd和Pb含量的影响

不同钝化剂及其不同施用量对土壤重金属有效态含量影响不同,都不同程度地降低有效态重金属含量。由图2A可知,生物炭 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理条件下对Cd钝化效率最大,分别达到45.3%和36.5%,不同用量的生物炭和腐植酸处理间差异显

著($P<0.05$);由图2B可知,钙镁磷肥 $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和海泡石 $15\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理条件下对Cd钝化效率最大,分别达到了48.3%和46.1%,不同用量的海泡石和钙镁磷肥处理间差异显著($P<0.05$)。由图3A可知,石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理条件下对Pb钝化效率最大,分别达到60.6%和52.7%,其中,不同用量海泡石和腐植酸处理间差异显著($P<0.05$);由图3B可知,石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和钙镁磷肥 $1.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理条件下对Pb钝化效率最大,分别达到了28.3%和26.3%。

2.3 钝化剂对土壤中重金属形态的影响

由图4可知,腐植酸、石灰和海泡石对Cd形态的转化影响明显。其中,腐植酸 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,与对照相比弱酸提取态下降5.72%,可还原态升高3.09%;石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,可还原态较对照下降4.67%,残渣态升高7.35%;海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,可还原态下降2.64%,残渣态升高6.02%。海泡石和生物炭对Pb形态的转化影响明显。其中,海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和生物炭 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,可还原态分别下降21.04%和21.38%,可氧化态分别升高14.31%和

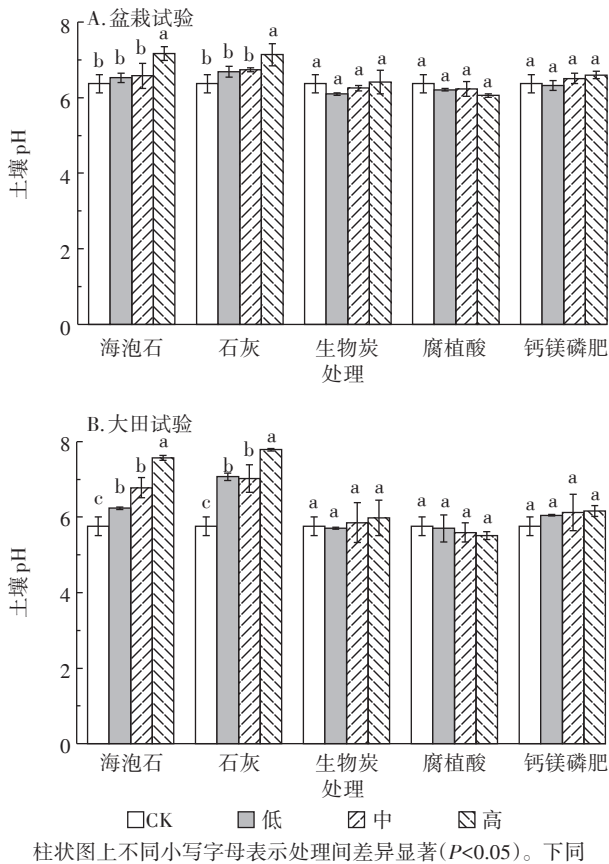


图1 不同处理对土壤pH的影响(A.盆栽试验, B.大田试验)

Figure 1 Effect of different treatments on soil pH
(A. Pot test, B. Field test)

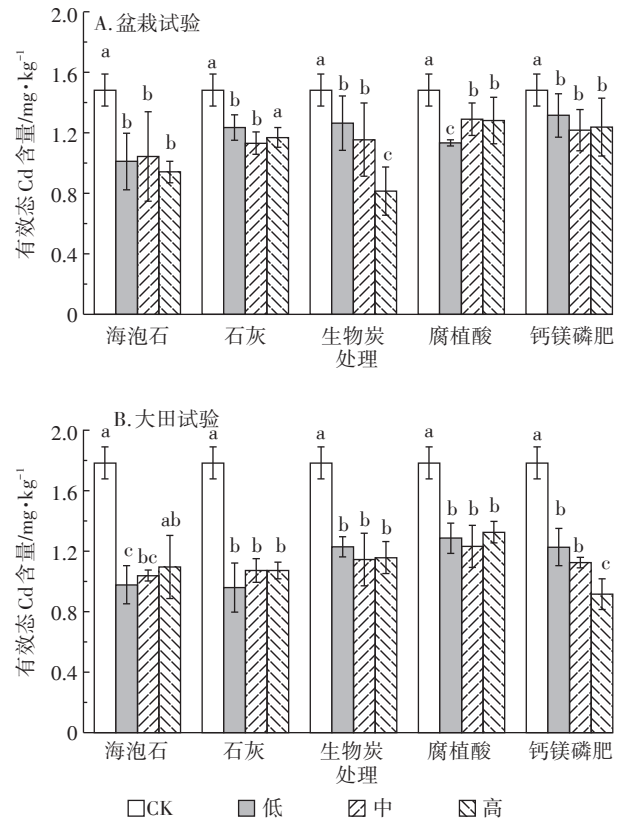


图2 不同处理对土壤中有有效态Cd含量的影响
(A.盆栽试验, B.大田试验)

Figure 2 Effect of different treatments on available Cd content in soil (A. Pot test, B. Field test)

13.96%,残渣态分别升高35.63%和35.65%。

由图5可知,石灰和海泡石对Cd形态的转化影响明显。其中,石灰 $1.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,弱酸提取态分别下降34.7%和34.62%;石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,可氧化态分别下降

9.16%和7.13%,残渣态分别上升12.36%和11.03%。

石灰和生物炭对Pb形态的转化影响明显。其中,生物炭 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,可还原态分别下降19.73%和18.3%,残渣态分别上升23.7%和20.8%。

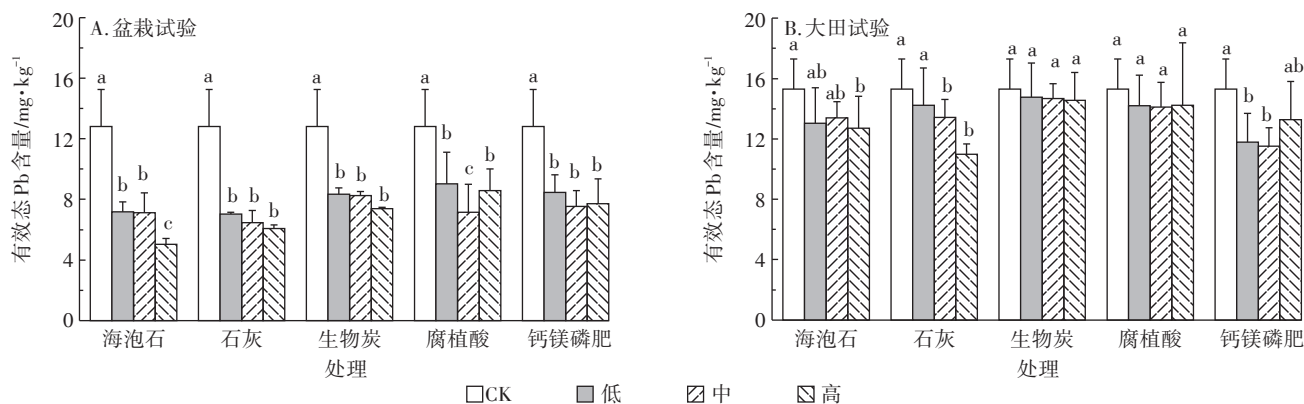


图3 不同处理对土壤中有效态Pb含量的影响(A.盆栽试验,B.大田试验)

Figure 3 Effect of different treatments on available Pb in soil (A. Pot test, B. Field test)

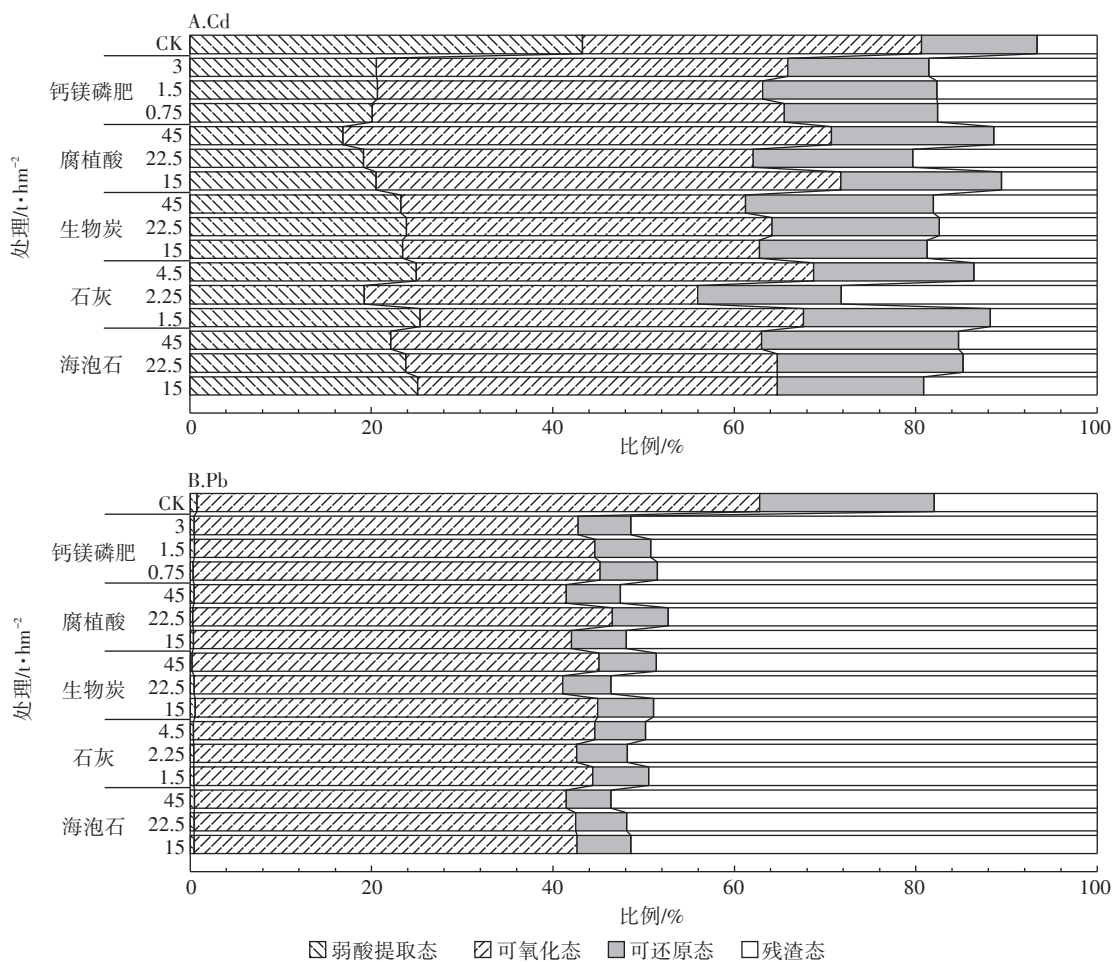


图4 盆栽试验土壤中重金属不同形态比例(A.Cd,B.Pb)

Figure 4 Percentage of different forms of heavy metals in potted soils (A.Cd, B.Pb)

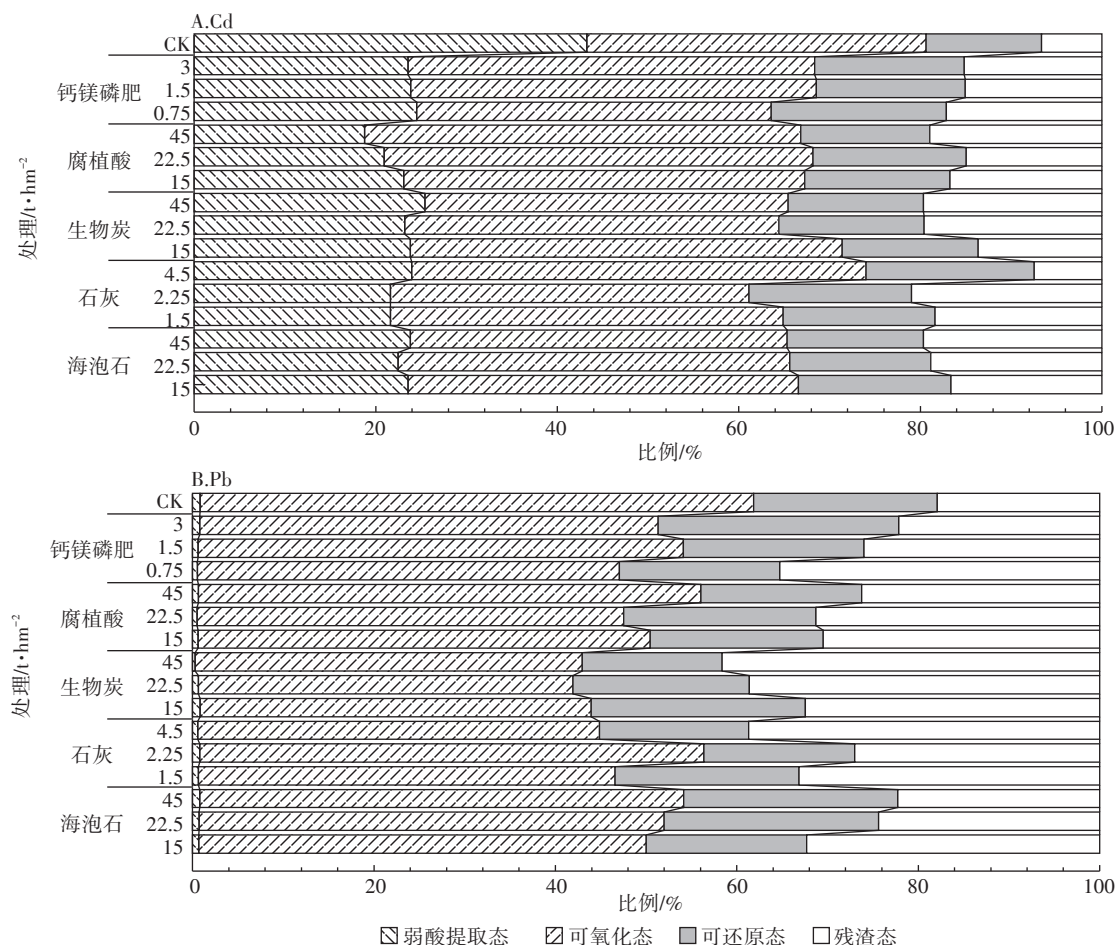


图5 大田试验土壤中重金属不同形态比例(A.Cd, B.Pb)

Figure 5 Percentage of different forms of heavy metals in filed soils (A.Cd, B.Pb)

2.4 钝化剂对玉米根、茎、叶重金属含量的影响

由表4可以看出,海泡石和钙镁磷肥降低茎、叶中Pb含量效果显著($P<0.05$)。其中,海泡石 $15\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和钙镁磷肥 $1.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理可分别降低茎中Pb含量47.3%和45.3%,海泡石 $15\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和钙镁磷肥 $0.75\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 可分别降低叶中Pb含量26.8%和29.7%。

由表5可以看出,海泡石和石灰降低根、茎、叶中Cd含量效果显著($P<0.05$),海泡石和钙镁磷肥降低茎、叶中Pb含量效果显著($P<0.05$)。其中石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 可降低根、茎、叶中Cd含量58.8%、47.3%、49.3%,海泡石 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下可分别降低根和叶中Cd含量54.8%和49.3%,海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下可降低茎中Cd含量45.3%;海泡石 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下可降低茎和叶中Pb含量45.1%和43.2%,钙镁磷肥 $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理下,可降低茎中Pb含量49.0%。

2.5 钝化剂对玉米籽粒中重金属含量的影响

由图6A可知,除钙镁磷肥 $0.75\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 外,各处理条件下玉米籽粒中Cd含量下降显著($P<0.05$),除石

灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、腐植酸 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和钙镁磷肥 $0.75\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 外,其他处理均低于GB 2762—2012中Cd限量标准($\text{Cd}\leq 0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。生物炭 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理降幅最大,玉米籽粒中Cd含量降幅85%,海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和钙镁磷肥 $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理效果次之;由图6B可知,各处理条件下玉米籽粒中Pb含量显著降低($P<0.05$),但未达到GB 2762—2012中Pb限量标准($\text{Pb}\leq 0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理条件下效果最佳,玉米籽粒中Pb含量降幅59.6%,生物炭 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、钙镁磷肥 $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理效果次之。

2.6 钝化剂对玉米产量的影响

由图7可知,部分钝化剂处理可以对玉米起到增产的作用。其中海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和腐植酸 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理增产效果显著($P<0.05$),增产率分别为27.9%和29.1%,石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 处理增产效果次之,增产率分别为26.0%和27.2%,不同钝化剂对玉米的增产效果依次为:腐植酸 $22.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ >海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ >石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ >石灰 $4.5\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。

表4 盆栽试验中不同钝化剂对玉米不同部位Cd、Pb含量的影响(mg·kg⁻¹)Table 4 Effect of different deactivators on cadmium and lead content in different parts of corn in pot experiment(mg·kg⁻¹)

处理/t·hm ⁻²		Cd 含量			Pb 含量		
		根	茎	叶	根	茎	叶
CK		5.14±0.74b	0.44±0.07ab	0.86±0.1ab	8.33±0.26b	3.13±0.29a	4.41±0.72ab
海泡石	15	5.71±0.60b	0.40±0.04ab	0.85±0.17ab	8.30±0.89b	1.55±0.35c	3.23±0.73c
	22.5	4.73±0.85b	0.43±0.2ab	0.78±0.48ab	8.24±0.78b	2.10±0.13abc	3.93±0.2abc
	45	4.94±0.55b	0.38±0.03ab	0.60±0.11ab	9.53±1.10b	2.77±0.43ab	3.67±0.6abc
石灰	1.5	6.42±0.35ab	0.50±0.1ab	0.72±0.24ab	9.39±0.89b	2.49±0.44abc	3.29±0.54bc
	2.25	5.99±0.59b	0.52±0.19ab	0.68±0.05ab	10.02±1.46ab	2.54±0.55abc	3.43±0.7abc
	4.5	4.36±0.43b	0.37±0.07ab	0.46±0.19ab	12.41±0.80ab	2.32±0.48abc	3.20±0.68c
生物炭	15	5.30±0.8b	0.69±0.07ab	0.86±0.46ab	10.58±0.83ab	2.29±0.65abc	3.94±0.4abc
	22.5	5.05±0.62b	0.50±0.3ab	1.15±0.32a	15.13±0.67a	2.29±0.28abc	2.73±0.66c
	45	7.14±0.71ab	0.48±0.12ab	0.63±0.27ab	12.47±0.70ab	1.68±0.14bc	3.06±0.37c
腐植酸	15	8.83±0.86a	0.40±0.10ab	0.72±0.11ab	12.57±0.54ab	2.17±0.34abc	3.57±0.5abc
	22.5	5.65±0.38b	0.33±0.04b	0.60±0.42ab	11.69±0.78ab	2.33±0.65abc	3.08±0.39c
	45	4.91±0.75b	0.77±0.19a	0.76±0.46ab	11.97±1.01ab	1.82±0.46bc	4.52±0.29a
钙镁磷肥	0.75	5.60±0.61b	0.50±0.18ab	0.69±0.08ab	11.51±1.07ab	2.46±0.28abc	3.10±0.7c
	1.5	6.04±0.76b	0.35±0.15b	0.63±0.24ab	16.43±0.75a	1.97±0.1bc	3.47±0.8abc
	3	5.06±0.65b	0.32±0.02b	0.41±0.08b	8.11±0.57b	2.25±0.06abc	3.28±0.72bc

注:同列不同小写字母表示各处理之间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P<0.05$). The same below.

表5 大田试验中不同钝化剂对玉米不同部位Cd、Pb含量的影响(mg·kg⁻¹)Table 5 Effect of different deactivators on cadmium and lead content in different parts of corn in field test(mg·kg⁻¹)

处理/t·hm ⁻²		Cd 含量			Pb 含量		
		根	茎	叶	根	茎	叶
CK		2.50±0.2a	1.50±0.09ab	3.00±0.56a	8.97±0.5ab	6.49±0.98a	7.80±0.24a
海泡石	15	1.23±0.18bc	1.07±0.32bc	1.66±0.13c	7.30±0.48b	3.78±0.15bc	4.43±0.21c
	22.5	1.13±0.19c	1.00±0.17bc	1.52±0.17c	10.14±0.3ab	3.56±0.58bc	5.09±0.17bc
	45	1.23±0.38bc	0.82±0.03c	1.79±0.36c	8.26±1.21ab	3.78±0.35bc	4.57±0.12c
石灰	1.5	1.22±0.14bc	0.79±0.13c	1.78±0.22c	10.74±0.45ab	4.01±0.69bc	5.33±0.31bc
	2.25	1.24±0.07bc	0.97±0.24bc	1.61±0.08c	9.01±0.52ab	3.90±0.78bc	4.89±0.26bc
	4.5	1.03±0.25c	0.88±0.09bc	1.52±0.2c	10.13±1.01ab	4.16±0.09bc	4.82±0.49bc
生物炭	15	1.48±0.1abc	1.72±0.73a	3.14±0.59a	8.19±0.78ab	4.42±0.46bc	5.07±0.26bc
	22.5	1.73±0.2abc	0.95±0.1bc	1.79±0.24c	12.77±1.04ab	4.17±0.53bc	5.98±0.40b
	45	1.57±0.14bc	1.14±0.42bc	2.02±0.13bc	10.24±1.03ab	3.77±0.67bc	5.87±0.52b
腐植酸	15	1.16±0.11c	1.11±0.08bc	2.62±0.35ab	8.41±1.2ab	4.43±0.17bc	4.10±0.66c
	22.5	1.68±0.1abc	1.07±0.15bc	2.01±0.32bc	13.13±1.26ab	4.64±0.7bc	5.07±0.82bc
	45	2.18±0.16ab	1.45±0.72ab	2.87±0.64a	15.19±1.5a	5.43±0.56ab	5.40±0.11b
钙镁磷肥	0.75	1.15±0.28c	1.05±0.23bc	1.68±0.14c	9.80±1.2ab	5.13±0.3abc	5.23±0.17bc
	1.5	1.82±0.61ab	0.82±0.2c	1.52±0.18c	7.43±0.84b	4.06±0.1bc	4.80±0.18c
	3	1.15±0.4c	0.94±0.14bc	1.71±0.25c	7.62±0.98b	3.31±0.24c	5.19±0.14bc

3 讨论

3.1 盆栽试验与大田试验的联系

本次研究同时设置了大田与盆栽试验,但是相同

处理下的钝化效果有差异,这是因为研究区田间气候复杂,多为风雨天气,而室内可以控制这些环境因素。单独设置大田试验所得结果受环境因素影响大,准确性差,设置同处理的盆栽试验,避免因环境因素造成

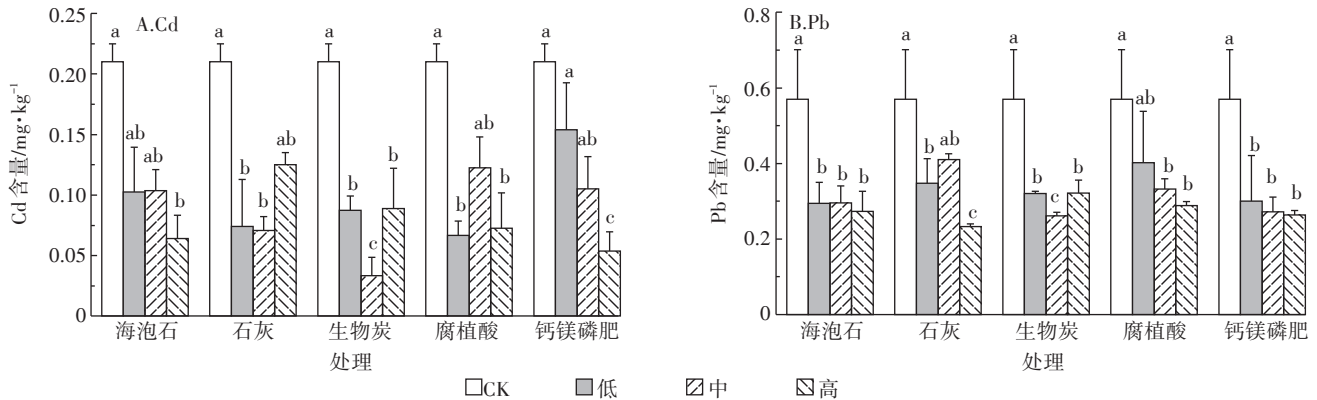


图6 不同处理对玉米籽粒重金属含量的影响

Figure 6 Effect of different treatments on heavy metal content in corn kernels

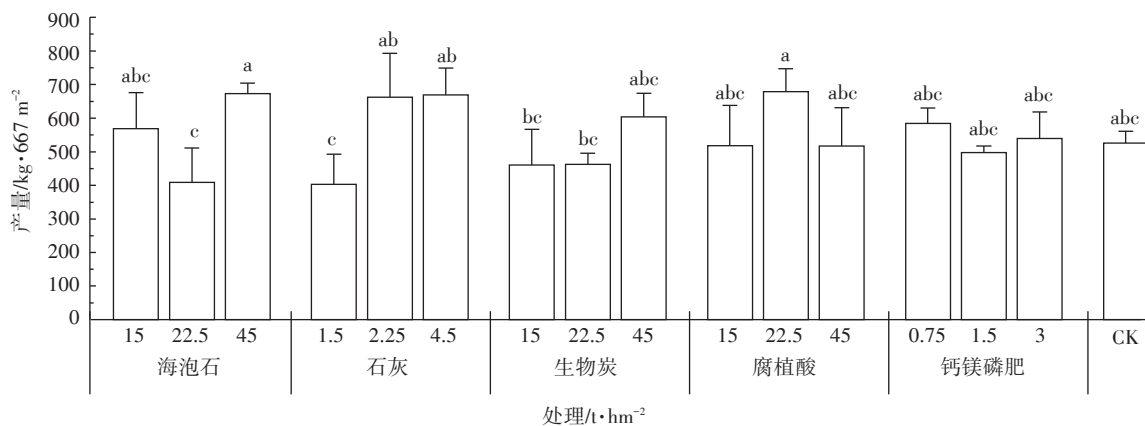


图7 不同处理对玉米产量的影响

Figure 7 Effect of different treatments on corn yield

的误差,可验证大田试验所得结果,避免盲目施用钝化剂,提高应用价值。本研究发现,钙镁磷肥在田间条件下比在室内对Cd的钝化效率高,这可能是某种环境因素引起的,无法确定下次施用会带来同样的效果,因此筛选出了效果好且规律性一致的石灰和海泡石。

3.2 钝化剂的钝化机理

在盆栽与大田中同时显示,石灰与海泡石的钝化效率、降低植株中重金属的效果明显,生石灰进入土壤后会和水反应生成熟石灰,减小土壤持水性,减少重金属的浸出,且石灰可促进重金属形成氧化物沉淀,促进黏土物质对重金属的吸收,降低重金属的生物有效性,海泡石巨大的比表面积和特殊的孔结构,可对重金属进行稳定的内层吸附或非稳定的外层络合物物理吸附,并随着pH值的增加,海泡石表现出同晶置换和表面络合作用的并存,增强海泡石对重金属的吸附钝化^[8,10];腐植酸中大量的苯环和络合官能团可

与土壤中Pb生成络合物或螯合物,这种生成物可与黏土矿物结合,降低Pb有效态含量,但腐植酸对Cd的钝化效率要低于其他处理,这与蒋煜峰和吴烈善等研究结果一致,可能是由于腐植酸无法提高pH,造成腐植酸与Cd生成的配合物稳定常数小,且这种弱配合物对固体的表面亲和力小,可能会造成Cd的溶解,因此钝化效率较低^[18,25,27];众多研究表明,含磷物质对Pb的稳定效果更佳,钙镁磷肥中的磷酸根与游离的重金属离子产生络合和吸附作用,生成磷铅沉淀,可显著降低土壤中有效态Pb的含量^[28];生物炭作为一种有机钝化材料,钝化土壤中的有效态Cd,减少作物植株Cd的含量,主要与其大比表面积和表面丰富的含氧官能团有关,本研究中,生物炭并没有显著提高土壤pH,且对Pb的钝化效率较低,这与其他研究相悖,这可能与生物炭的制造原料及裂解温度有关^[29]。

土壤中Cd的弱酸提取态和可还原态所占比例超过了60%,可见Cd在土壤中的生物有效性是比较高

的;土壤中的弱酸可提取态Pb所占比例极少,可还原态Pb超过了60%,因此土壤中Pb的生物有效性大部分来自于可还原态Pb,且Pb的生物有效性较Cd的生物有效性低。生物炭、石灰和海泡石对重金属形态转化影响显著,这可能是钝化剂与土壤中重金属发生沉淀、络合和吸附等物理化学反应,改变了重金属在土壤中的化学形态和赋存形态,将活性高的形态向活性低的形态转化,从而达到钝化重金属的目的,这也是钝化剂的作用机理之一^[30]。本研究中,重金属形态转化主要表现为: Cd从活性较高的弱酸提取态和可还原态向活性较低的可氧化态和残渣态转化, Pb从活性较高的可还原态向活性较低的可氧化态和残渣态转化,这与安梅等^[31]的研究结果一致。研究发现,石灰与海泡石钝化效率高,同时两种钝化剂将Cd从弱酸提取态向残渣态,将Pb从可还原态向残渣态转化的量大。

3.3 钝化剂对玉米中重金属含量及产量影响机理

由于钝化剂减少了土壤中有效态Cd、Pb的含量,降低了Cd、Pb的生物有效性,减少玉米对Cd、Pb的吸收,从而减小了对农作物的毒害作用,可提高农作物的安全性^[1]。本试验中,所有处理均降低了玉米籽粒中Cd、Pb含量。玉米籽粒Pb含量较对照显著降低,但未达到食品安全国家标准中污染物限量标准,这可能是由于当地降尘量大,玉米叶片气孔直接吸收了降尘中的Pb,导致Pb在玉米中积累^[32-33]。研究发现,钙镁磷肥处理可显著降低玉米茎、叶与籽粒中Pb的含量,这可能是由于磷酸盐与Pb形成沉淀, Pb以磷酸盐化合物的形式沉淀在植物的细胞壁及细胞间隙,降低了Pb离子在玉米体内的活性,从而降低了茎和叶中Pb向籽粒中转移的效率^[9]。施用石灰、海泡石、生物炭、腐植酸和钙镁磷肥可提高作物生物量,本研究中大部分钝化剂处理都出现了不同程度的增产效果,这是因为钝化剂降低土壤中Cd、Pb的生物有效性,减轻玉米受其伤害程度,促进玉米对养分的吸收,从而增加产量,除间接促进外,生物炭、腐植酸和钙镁磷肥可直接向土壤中提供有机质及玉米生长必需的元素和养分,促进玉米生长^[1,14,25,28]。

3.4 可行性与存在问题

石灰与海泡石的钝化效率、降低作物重金属含量和增产效果都较佳,且石灰与海泡石价格低廉,因此从修复效果和耗用成本来说,石灰与海泡石进行铅锌矿区周边玉米农田的修复是可行的。但是由于原位钝化修复只是降低土壤中有效态重金属的含量,无法

降低重金属总量,存在重金属重新活化的问题。因此,钝化剂的时效性是原位钝化修复技术中值得探究的问题。

4 结论

(1)大田试验和盆栽试验都表明海泡石和石灰对Cd和Pb钝化效率高,可显著降低Cd和Pb的DTPA提取态含量。

(2)施用石灰、海泡石和生物炭,通过提高pH,对重金属形态产生显著影响,可促进重金属由高活性形态向低活性形态转换。

(3)生物炭、海泡石和石灰可显著降低玉米籽粒中Cd和Pb的含量。

(4)腐植酸、海泡石和石灰的增产效果明显。

(5)综合分析不同试验、不同钝化剂及其施用量的增产作用以及降低作物重金属含量作用可知,海泡石和石灰是对研究区Cd、Pb污染农田土壤修复效果最佳的钝化剂,最佳施用量分别为海泡石 $45\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和石灰 $2.25\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] 杜彩艳, 段宗颜, 曾 民, 等. 田间条件下不同组配钝化剂对玉米 (*Zea mays*) 吸收 Cd、As 和 Pb 影响研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24 (10): 1731-1738.
DU Cai-yan, DUAN Zong-yan, ZENG Min, et al. Effects of different combined amendments on cadmium, arsenic and lead absorption of maize under field[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24 (10): 1731-1738.
- [2] 聂胜委, 黄绍敏, 张水清, 等. 重金属胁迫后效对玉米产量的影响[J]. 华北农学报, 2013, 28(4): 123-129.
NIE Sheng-wei, HUANG Shao-min, ZHANG Shui-qing, et al. Later effects of various heavy metal stress on maize grain yields in wheat-maize rotation systems[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2013, 28 (4): 123-129.
- [3] 李 勇, 黄占斌, 王文萍, 等. 重金属铅镉对玉米生长及土壤微生物的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2241-2245.
LI Yong, HUANG Zhan-bin, WANG Wen-ping, et al. Effects of heavy metals lead and cadmium on *Zea mays* L. growth and the soil microorganism[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2241-2245.
- [4] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Advances in research on soil compound pollution and its chemical passivation repair technology[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5 (7): 1441-1453.
- [5] 杜志敏, 郝建设, 周 静, 等. 四种改良剂对铜和镉复合污染土壤的

- 田间原位修复研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 508-517.
- DU Zhi-min, HAO Jian-she, ZHOU Jing, et al. Field in-situ remediation of Cu-Cd polluted soil by four amendments[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 508-517.
- [6] 朱凤榕, 赵秋香, 倪卫东, 等. 巯基-蒙脱石复合材料对不同程度Cd污染农田土壤修复研究[J]. 生态环境学报, 2018, 27(1): 174-181.
- ZHU Huang-rong, ZHAO Qiu-xiang, NI Wei-dong, et al. Immobilization of cadmium by thiol-functionalized montmorillonite in soils contaminated by cadmium in various degrees[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(1): 174-181.
- [7] 梁学峰, 韩 君, 徐应明, 等. 海泡石及其复配原位修复镉污染稻田[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4571-4577.
- LIANG Xue-feng, HAN Jun, XU Ying-ming, et al. In-situ remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and combined amendments[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(9): 4571-4577.
- [8] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+} 吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2057-2063.
- XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, SUN Guo-hong, et al. Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10): 2057-2063.
- [9] 宋正国, 唐世荣, 丁永祯, 等. 田间条件下不同钝化材料对玉米吸收镉的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2152-2159.
- SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong, DING Yong-zhen, et al. Effects of different amendments on cadmium uptake by maize under field conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2152-2159.
- [10] 陈远其, 张 煜, 陈国梁. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(8): 1419-1424.
- CHEN Yuan-qi, ZHANG Yu, CHEN Guo-liang. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(8): 1419-1424.
- [11] 杜彩艳, 祖艳群, 李 元. 石灰配施猪粪对Cd、Pb和Zn污染土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J]. 武汉植物学研究, 2008, 26(2): 170-174.
- DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effects of combined application of lime and pig manure on form of heavy metals and plant effectiveness in Cd, Pb and Zn contaminated soils[J]. *Plant Science Journal*, 2008, 26(2): 170-174.
- [12] 李丽明, 丁 玲, 姚 琨, 等. 胡敏素钝化修复重金属Cu(II)、Pb(II)污染土壤[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3275-3280.
- LI Li-ming, DING Ling, YAO Kun, et al. Remediation of heavy metal Cu(II), Pb(II) contaminated soils using humin[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 3275-3280.
- [13] 徐正国, 唐秋萍, 王 颖. 腐殖质在工业污染场地土壤修复中的应用综述[J]. 土壤通报, 2016, 47(4): 1016-1022.
- XU Zheng-guo, TANG Qiu-ping, WANG Ying. Application of humus in soil remediation of industrial contaminated sites[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(4): 1016-1022.
- [14] 彭丽成, 黄占斌, 石 宇, 等. 环境材料对Pb、Cd污染土壤玉米生长及土壤改良效果的影响[J]. 中国生态农业学报, 2011, 19(6): 1386-1392.
- PENG Li-cheng, HUANG Zhan-bin, SHI Yu, et al. Effects of environmental materials on maize growth and soil improvement in Pb and Cd contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2011, 19(6): 1386-1392.
- [15] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 779-785.
- YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Biomass charcoal properties and its effects on soil environment function[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785.
- [16] 张小凯, 何丽芝, 陆扣萍, 等. 生物质炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展[J]. 土壤, 2013, 45(6): 970-977.
- ZHANG Xiao-kai, HE Li-zhi, LU Kou-ping, et al. Biomass carbon in remediation of heavy metal and organic polluted soils[J]. *Soils*, 2013, 45(6): 970-977.
- [17] Houben D, Evrard L, Sonnet P, et al. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bio-availability of Cd, Pb and Zn the biomass production of rapeseed (*Brassica napus*) [J]. *Biomass Bioenergy*, 2013, 57(11): 196-204.
- [18] Amanullah M, Wang P, Li R h, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4): 555-568.
- [19] Ok Y S, Lim J E, Moon D H. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells[J]. *Environ Geochem Hlth*, 2011, 33(1): 83-91.
- [20] 黄维恒, 包 立, 林 健, 等. 沅江流域耕地土壤重金属分布及生态风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(5): 456-465.
- HUANG Wei-heng, BAO Li, LIN Jian, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in arable soils in Bijiang Watershed, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(5): 456-465.
- [21] 苏焕珍, 刘文胜, 郑 丽, 等. 兰坪铅锌矿区不同污染梯度下优势植物的重金属累积特征[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 5027-5034.
- SU Huan-zhen, LIU Wen-sheng, ZHENG Li, et al. Accumulation characteristics of heavy metals in dominant plant species growing on Lanping lead/zinc mining wasteland with different pollution gradients [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11): 5027-5034.
- [22] 周鸿斌, 角媛梅, 史正涛, 等. 云南沅江沿岸农田土壤磁测分析与重金属污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1586-1591.
- ZHOU Hong-bin, JIAO Yuan-mei, SHI Zheng-tao, et al. Magnetic analysis and assessment on heavy metal contamination in the farmland soil along Bijiang River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4): 1586-1591.
- [23] 陈建军, 于 蔚, 祖艳群, 等. 玉米(*Zea mays*)对镉积累与转运的品种差异研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(10): 1671-1676.
- CHEN Jian-jun, YU Wei, ZU Yan-qun, et al. Variety difference of Cd accumulation and translocation in *Zea Mays*[J]. *Ecology and Envi-*

- ronment, 2014, 23(10):1671-1676.
- [24] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 1999.
- BAO Shi-dan. Analysis of soil agrochemical[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999.
- [25] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(1):309-313.
- WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1):309-313.
- [26] Quevauviller P, Rauret G, Muntau H, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 349(12):808-814.
- [27] 蒋煜峰, 袁建梅, 卢子扬, 等. 腐殖酸对污灌土壤中Cu、Cd、Pb、Zn形态影响的研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2005, 11(6):48-52.
- JIANG Yu-feng, YUAN Jian-mei, LU Zi-yang, et al. The effect of humic acid on species of Cu, Cd, Pb, Zn in sewage farm[J]. *Journal of Northwest Normal University(Natural Science)*, 2005, 11(6):48-52.
- [28] 李立平, 邢维芹, 向国强, 等. 不同添加剂对铅冶炼污染土壤中铅、镉稳定效果的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(7):1717-1724.
- LI Li-ping, XING Wei-qin, XIANG Guo-qiang, et al. Immobilization of Pb and Cd in a lead smelting polluted soil with different amendments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(7):1717-1724.
- [29] 李江遐, 吴林春, 张 军, 等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12):2075-2081.
- LI Jiang-xia, WU Lin-chun, ZHANG Jun, et al. Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils by biochar[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(12):2075-2081.
- [30] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China[J]. *Environment International*, 2004, 30(3):351-356.
- [31] 安 梅, 董 丽, 张 磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学报, 2018, 37(5):892-898.
- AN Mei, DONG Li, ZHANG Lei, et al. Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5):892-898.
- [32] 胡勤海, 叶兆杰. 蔬菜主要污染问题[J]. 农村生态环境, 1995, 11(3):52-56.
- HU Qin-hai, YE Zhao-jie. Main problems of pollution in vegetables [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 1995, 11(3):52-56.
- [33] 贾 劫, 解静芳, 范仁俊, 等. 酸雨和降尘污染对菠菜和生菜几种重金属含量的影响[J]. 华北农学报, 2008, 23(4):213-216.
- JIA Jie, XIE Jing-fang, FAN Ren-jun, et al. Effects of dust dropping and acid rain pollution on contents of heavy metals in spinach and lettuce[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2008, 23(4):213-216.