

邹富桢, 龙新宪, 余光伟, 等. 混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应: 基于重金属形态和植物有效性的评价[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1787–1795.

ZOU Fu-zhen, LONG Xin-xian, YU Guang-wei, et al. In-situ remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments: Evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(9): 1787–1795.

混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应 ——基于重金属形态和植物有效性的评价

邹富桢^{1,2}, 龙新宪^{1*}, 余光伟¹, 黄莉敏¹, 赵仁欣¹

(1.华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2.广东东篱环境股份有限公司, 广州 510335)

摘要:通过盆栽试验研究了4种由不同剂量的沸石、石灰石、无机磷、有机肥(猪粪或蘑菇渣)组配的混合改良剂对广东省韶关市大宝山周边酸性多金属污染土壤的改良效果。结果表明,4种有机-无机混合改良剂处理后,土壤pH值增加了0.52~1.76个单位,土壤中Pb、Cu、Zn的有效态含量分别比对照土壤降低70.92%~99.29%、69.47%~98.45%、67.22%~99.17%,而且土壤pH值和重金属Pb、Cu、Zn的有效态含量呈显著负相关性。在对照土壤上,菜心和油菜的种子发芽和生长显著受到抑制,植株地上部Pb、Cu、Zn含量均高于食品卫生标准。土壤经混合改良剂处理后,菜心和油菜生长健康,株高和地上部的生物量显著增加,地上部Pb、Cu、Zn含量显著降低。重金属的化学形态分析结果显示,改良后土壤中的Pb、Cu、Zn可交换态含量明显降低,铁锰氧化物结合态含量提高。因此,4种有机-无机混合改良剂通过提高土壤pH值和促进土壤中Pb、Cu、Zn由可交换态向铁锰氧化物结合态转换,从而达到钝化修复该酸性多金属污染土壤的效果。

关键词:酸性多金属污染土壤;混合改良剂;植物有效性;沸石;石灰石;磷肥;有机肥

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2017)09-1787-09 **doi:**10.11654/jaes.2016-1660

In-situ remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments ——Evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability

ZOU Fu-zhen^{1,2}, LONG Xin-xian^{1*}, YU Guang-wei¹, HUANG Li-min¹, ZHAO ren-xin¹

(1.College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2.Donglee Environmental Co., Ltd., Guangzhou 510335, China)

Abstract: In this study, a pot experiment was conducted to study the effects of mixed soil amendments containing zeolite, limestone, phosphate rock, and farmyard manure on soil pH and the phytoavailability of Cu, Zn, and Pb in multi-metal contaminated acid soil collected from the Shangba Village of Shaoguan City in Guangdong Province, China. The results showed that four types of mixed amendments significantly increased soil pH (0.52~1.76) and reduced the bioavailable Zn, Cu, and Pb concentrations in the soil by 70.92%~99.29%, 69.47%~98.45%, and 67.22%~99.17%, respectively. Moreover, there were significant negative correlations between soil pH and bioavailable Cu, Zn, and Pb contents. In the control group (CK), seed germination and growth of *Brassica campestris* L. and *Lactuca sativa* L. were all largely inhibited and shoot Zn, Cu, and Pb concentrations were higher than the National Standards for Food Hygiene. However, all the plants were healthy and shoot Pb, Cu, and Zn concentrations significantly decreased in amended soil. Moreover, the heavy metal speciation analysis results showed that the Pb, Cu, and Zn exchangeable concentrations also decreased, while the Fe-Mn oxide-bound concentrations increased in amended soil. Therefore, the application of mixed amendments increased the soil pH and promoted the transformation of heavy metals from the exchangeable fraction to the Fe-Mn oxide-bound fraction, and thus, reduced the bioavailability of heavy metals. The mixed amendments can be used for in-situ remediation of heavy metal-polluted soil in the future.

Keywords: multi-metal contaminated soil; mixed amendments; bioavailability; zeolite; limestone; phosphate fertilizers; organic matter

收稿日期: 2016-12-27

作者简介: 邹富桢(1990—),男,广东汕尾人,硕士研究生,主要从事污染环境修复研究工作。E-mail: 82197268@qq.com

* 通信作者: 龙新宪 E-mail: longxx@scau.edu.cn

基金项目: 广东省科技计划项目(2012A030700004)

Project supported: Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China(2012A030700004)

土壤重金属的主要污染源包括污水浇灌、污泥施用、矿物的开采及冶炼等^[1],其中金属矿物的开采和冶炼是土壤重金属污染的重要来源之一^[2]。矿物开采过程产生的废水和尾矿废渣堆积被雨水冲刷等原因,常常造成矿区周围的农田土壤被重金属污染^[2-3]。例如,广东大宝山矿山周边的土壤受重金属污染严重,该区域生产的农作物含 Pb、Cu、Zn 浓度均很高,重金属通过食物链已经对当地居民健康构成了威胁^[4-5]。因此,选择经济、有效的方法治理和修复金属矿区周边污染土壤显得尤为迫切。

化学改良技术是指通过往土壤中加入有机质、石灰、沸石和磷酸盐等外源添加物,调节土壤的理化性质,使重金属与改良剂或土壤组分产生沉淀、吸附、离子交换、腐殖化和氧化-还原等一系列反应,降低其在土壤环境中的生物有效性和可迁移性,从而减少这些重金属元素对动植物的毒性^[6]。该技术具有操作简易、快速有效、成本费用相对较低等特点,适合于大面积中低度污染土壤的治理^[7-8]。由于不同土壤的理化和生物性质、污染重金属的种类和浓度、不同改良剂的性质和作用机理不同,因地制宜地选择修复效率高、持续效果长久、来源广泛、价格低廉的改良剂是推广应用该技术的关键^[9-10]。当前,大部分研究关注单一改良剂对一种或者多种重金属的固定效果^[11-16]。为保证修复效果,单一改良剂的施加量往往很高或者需要连续追施^[17-18]。然而,过量的改良剂会对土壤理化性质产生不良作用或者引出二次污染问题^[19],如过量施加可溶性磷酸盐容易造成土壤酸化,同时有引起水体富营养化的风险^[20-21]。而且,对于重金属复合污染的土壤,单一改良剂往往难以达到较好的修复效果^[22]。一些研究表明,混合改良剂对重金属的吸附、沉淀、络合等能力往往大于单一的改良剂^[23-24]。

郭荣荣等^[25]研究表明,“石灰+沸石+羟基磷灰石”混合改良剂可以显著提高广东省大宝山矿区周边酸性多金属污染土壤 pH 值并降低 Cu、Zn、Pb、Cd 的生物有效性,使红油麦菜在改良后的土壤上能够正常生长。蔡轩等^[26]采用来源广泛、价格更低廉的钙镁磷肥和磷矿粉代替羟基磷灰石,并在无机混合改良剂的基础上添加了 3 种有机肥(猪粪、鸡粪、蘑菇渣),所筛选出的有机-无机混合改良剂表现出更好的改良效果,空心菜地上部 Cu、Zn、Pb、Cd 含量达到食品卫生标准。在此基础上,本研究连续种植两茬蔬菜(菜心和油麦菜),通过测定土壤 pH 值, Cu、Zn、Pb 有效态含量和形态分布,菜心和油麦菜的地上部生物量和 Cu、

Zn、Pb 浓度,从而进一步验证该无机-有机混合改良剂的治理效果,为今后大宝山区域农田的原位化学改良提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤和改良剂

土壤采自广东省韶关市翁源县新江镇上坝村(24°32′34.4″N, 113°42′42.1″E),为大宝山酸性矿山废水污染的农田土壤(0~20 cm)。自 20 世纪 70 年代以来,大量的尾矿废渣和矿山废水被雨水冲刷进入下游的横石河,导致周边的农田土壤严重酸化,土壤中重金属 Cu、Zn 和 Pb 含量显著增加^[27]。供试土壤 pH 4.32,有机质 16.60 g·kg⁻¹、总磷 0.66 g·kg⁻¹、总氮 1.42 g·kg⁻¹、总钾 17.5 g·kg⁻¹。重金属总量:Pb 302.67 mg·kg⁻¹、Cu 586.17 mg·kg⁻¹、Zn 707.78 mg·kg⁻¹; 重金属有效态含量:Pb 52.68 mg·kg⁻¹、Cu 21.61 mg·kg⁻¹、Zn 72.76 mg·kg⁻¹。

改良剂包括(表 1):沸石,石灰石,磷矿粉(有效磷含量 2.1%),钙镁磷肥(有效磷含量 ≥14%),猪粪和蘑菇渣。

1.2 盆栽实验

每个塑料花盆(高 19 cm、直径 24 cm)装 3.5 kg 过 5 mm 筛的风干土壤,按照表 2 添加不同配比的改良剂(根据课题组前期正交试验结果,筛选 4 个效果较好的混合改良剂),共 5 个处理,其中包括一个不加

表 1 改良剂的基本性质

Table 1 Basic properties of the soil amendments

改良剂	Pb/ mg·kg ⁻¹	Cu/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	pH
沸石	4.00	1.35	16.58	—	9.73
磷矿粉	90.09	14.18	232.47	—	7.65
钙镁磷肥	13.98	3.19	80.89	—	8.03
猪粪	11.33	41.64	112.83	434.33	6.60
蘑菇渣	2.38	11.27	40.81	416.10	7.02

表 2 盆栽实验各处理改良剂的施用水平(g·kg⁻¹)

Table 2 The treatments in pot experiment and their amendment application rates (g·kg⁻¹)

处理	沸石	石灰石	钙镁磷肥	磷矿粉	猪粪	蘑菇渣
CK	0	0	0	0	0	0
PcmM	4	2	3	0	4	0
PcmMc	4	2	3	0	0	4
PrM	4	2	0	3	4	0
PrMc	4	2	0	3	0	4

任何改良剂的对照土壤。每种处理的土壤装 8 盆,从花盆的下面加去离子水,使土壤水分约为田间最大持水量的 60%,室温下平衡 3 周,开始盆栽实验。

第一茬种植菜心(*Brassica campestris* L.)和油麦菜(*Lactuca sativa* var *longifolia* Lam)。菜心品种为绿宝 701,油麦菜品种为无斑油麦菜(标记为油麦菜 A1)。菜心和油麦菜均直播,于 2015 年 3 月 12 日每盆播 5 颗种子,待幼苗长出第 4~5 片真叶时,间苗,每盆保留 3 株,每个处理菜心和油麦菜各种植 4 盆。在植物生长期间,根据需要补充去离子水。同年 4 月 29 日收获菜心,5 月 18 日收获无斑油麦菜。

收获第一茬菜心和油麦菜后,每盆采集约 100 g 土壤样品,将剩余土壤重新混匀并装回原花盆。由于第一茬油麦菜地上部 Pb 含量仍超出国家食品安全标准,第二茬种植前各处理土壤(除对照土壤)松土并追加 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土的钙镁磷肥,原因在于:大量文献资料证明,无机磷对土壤 Pb 有很好的钝化作用,但其效果受到含磷物料溶解性的影响,钙镁磷肥相对磷矿粉具有更好的溶解性^[14,28];从第一茬盆栽实验的土壤 pH、土壤中重金属的生物有效性、菜心和油麦菜的生长和植株地上部重金属含量来看,含有钙镁磷肥混合改良剂的效果优于磷矿粉。本次种植两个油麦菜品种,其中在第一茬种植无斑油麦菜的土壤上继续种植第二茬无斑油麦菜(记为油麦菜 A2),在第一茬种植菜心的土壤上继续种植 Y 叶油麦菜(记为油麦菜 B)。第二茬无斑油麦菜于 2015 年 12 月 14 日幼苗长出第 4~5 片真叶时移栽,每盆移栽 3 株,2016 年 1 月 20 日收获;Y 叶油麦菜于 2015 年 11 月 23 日幼苗长出第 4~5 片真叶时移栽,每盆移栽 3 株,同年 12 月 29 日收获。

植物生长期间,根据其生长需要,从花盆的底部托盘补加适量去离子水,以保持土壤水分。植物成熟之后,收获植物样品(地上部和根系)和土壤样品。植物样品先使用自来水冲洗干净,再用去离子水冲洗 3 次,之后自然晾干,记录植物株高和地上部鲜重。105℃下杀青 30 min,然后 65℃烘干至恒重,称量植株地上部和根系的干重,最后研钵磨细备用。土壤样品自然风干,研钵磨细分别过 20 目和 100 目筛,供土壤的 pH 值、土壤中重金属 Pb、Cu、Zn 有效态含量和形态分析。

1.3 分析方法

土壤 pH 测定参照国家标准 NY/T 1377—2007,采用玻璃电极法(土:水=1:2.5)。土壤重金属全量和重

金属有效态含量测定参照鲍士旦《土壤农化分析》(第三版),重金属全量测定采用 $\text{HNO}_3\text{:HClO}_4\text{:HF}$ (5:5:3) 消解-原子吸收光谱法;土壤 Pb、Cu、Zn 有效态含量测定采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{NO}_3$ 浸提,水土比为 2.5:1。土壤样品重金属形态分析采用改良后的五步提取法^[29]。植物 Zn、Cu、Pb 的测定亦参照《土壤农化分析》,采用干灰化-原子吸收光谱法(Hitachi Z-5300 型原子吸收光谱仪),检出限 Pb $0.023\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Cu $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Zn $0.002\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

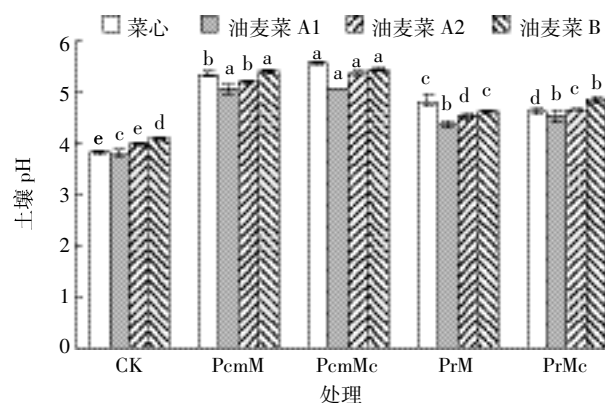
1.4 数据分析

应用 SPSS 17 软件对试验数据进行方差分析,多重比较采用新复极差法(Duncan 法),采用 $\alpha=0.05$ 的显著水平。

2 结果与分析

2.1 混合改良剂对土壤 pH 的影响

对照土壤呈较强的酸性(pH 3.81~4.10),经过 4 种无机-有机混合改良剂处理,土壤 pH 值均显著提高,其中 PcmMc(沸石 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +石灰石 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +钙镁磷肥 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +蘑菇渣 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理的土壤 pH 值最高,比对照土壤高 1.3~1.8 个单位。由图 1 可以看出,经混合改良剂 PcmMc 和 PcmM(沸石 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +石灰石 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +钙镁磷肥 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +猪粪 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理后的土壤 pH 显著高于处理 PrM(沸石 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +石灰石 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +磷矿粉 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +猪粪 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 PrMc(沸石 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +石灰石 $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +磷矿粉 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ +蘑菇渣 $4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),说明在施加沸石、石灰石和有机肥(猪粪或蘑菇



数据为平均值±标准差($n=4$);采用 Duncan 多重比较,具有不同字母的数据间差异显著($P<0.05$)。下同

Data are mean±standard deviation($n=4$); Means followed by different letters are significantly different ($P<0.05$) according to Duncan's multiple comparison test. The same below

图 1 不同混合改良剂对土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effects of different mixture amendments on soil pH

渣)的相同条件下,钙镁磷肥提高酸性土壤 pH 的效果比磷矿粉更显著。

2.2 混合改良剂对土壤中 Pb、Cu 和 Zn 有效性的影响

与对照土壤相比,4 种混合改良剂都显著地降低了土壤中 Pb、Cu、Zn 的有效态含量(表 3 至表 5)。在施加沸石、石灰石和蘑菇渣的条件下,配施钙镁磷肥使土壤 Pb、Cu、Zn 的有效态含量分别比对照土壤减少 97.55%~99.29%、97.55%~98.29%、97.63%~99.17%;配施磷矿粉则使土壤的 Pb、Cu、Zn 的有效态含量分别比对照土壤减少 76.75%~86.68%、84.48%~93.28%、74.93%~84.81%。在施加沸石、石灰石和猪粪的条件下,配施钙镁磷肥使土壤 Pb、Cu、Zn 的有效态含量分别比对照土壤减少 98.14%~98.78%、96.20%~98.45%、96.89%~99.20%;配施磷矿粉则使土壤 Pb、Cu、Zn 的有效态含量分别比对照土壤减少 70.92%~86.56%、

69.47%~91.13%、67.22%~82.45%。这说明与磷矿粉相比较,钙镁磷肥更能降低土壤 Pb、Cu、Zn 有效性。然而,在施加沸石、石灰石和钙镁磷肥的相同条件下,猪粪和蘑菇渣对降低土壤 Pb、Cu、Zn 有效态含量之间没有显著性差异。

相关性分析显示,土壤 pH 值与土壤中 Pb、Cu、Zn 的有效态含量均呈极显著负相关,相关系数分别为-0.911**、-0.877**、-0.883**。

2.3 混合改良剂对土壤重金属形态分布的影响

对照土壤中 Pb 的主要存在形态为残渣态,其次为铁锰氧化物结合态和可交换态,碳酸盐结合态和有机结合态含量最低;施加 4 种土壤改良剂后,土壤中 Pb 的可交换态含量降低了 3.73%~10.41%,铁锰氧化物结合态的含量所占比例增加了 1.43%~10.14%(图 2a)。对照土壤中 Cu 赋存形态以残渣态>铁锰氧化物

表 3 不同混合改良剂对土壤中 Pb 有效态含量的影响

Table 3 Effect of different mixture amendments on soil available Pb concentration

处理	菜心		油麦菜 A1		油麦菜 A2		油麦菜 B	
	Pb 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Pb 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Pb 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Pb 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%
CK	29.36±1.31a	—	26.58±1.40a	—	25.74±0.72a	—	23.27±0.63a	—
PcmM	0.36±0.14c	98.78	0.44±0.06c	98.36	0.48±0.06d	98.14	0.43±0.07d	98.14
PcmMc	0.21±0.08c	99.29	0.65±0.14c	97.55	0.45±0.04d	98.26	0.27±0.02d	98.83
PrM	3.95±1.02b	86.56	7.16±0.69b	73.05	7.48±0.34b	70.92	5.39±0.43b	76.85
PrMc	3.91±0.74b	86.68	6.18±0.35b	76.75	5.11±0.28c	80.13	4.04±0.34c	82.65

注:表中数据为平均值±标准差(n=4),采用 Duncan 多重比较,具有不同字母的数据间差异显著(P<0.05)。下同。

Note: Data are mean ± standard deviation (n=4), Means followed by different letters are significantly different (P<0.05) according to Duncan's multiple comparison test. The same below.

表 4 不同混合改良剂对土壤中 Cu 有效态含量的影响

Table 4 Effect of different mixture amendments on soil available Cu concentration

处理	菜心		油麦菜 A1		油麦菜 A2		油麦菜 B	
	Cu 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Cu 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Cu 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Cu 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%
CK	9.17±0.37a	—	7.65±0.23a	—	7.10±0.26a	—	7.38±0.12a	—
PcmM	0.14±0.02c	98.45	0.20±0.07d	97.38	0.18±0.02d	97.42	0.28±0.14d	96.20
PcmMc	0.16±0.06c	98.29	0.16±0.05d	97.85	0.17±0.02d	97.55	0.16±0.03d	97.82
PrM	0.81±0.14b	91.13	1.76±0.56b	77.01	2.17±0.11b	69.47	1.38±0.18b	81.31
PrMc	0.62±0.05b	93.28	1.19±0.18c	84.48	1.00±0.07c	85.98	0.86±0.17c	88.31

表 5 不同混合改良剂对土壤中 Zn 有效态含量的影响

Table 5 Effect of different mixture amendments on soil available Zn concentration

处理	菜心		油麦菜 A1		油麦菜 A2		油麦菜 B	
	Zn 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Zn 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Zn 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%	Zn 有效态/mg·kg ⁻¹	减少率/%
CK	22.30±0.97a	—	25.47±1.79a	—	21.19±2.43a	—	26.37±3.44a	—
PcmM	0.18±0.01c	99.20	0.24±0.05c	99.07	0.66±0.04d	96.89	0.66±0.11c	97.49
PcmMc	0.19±0.06c	99.17	0.50±0.12c	98.05	0.48±0.02d	97.72	0.62±0.07c	97.63
PrM	3.91±0.13b	82.45	5.75±0.61b	77.41	6.94±0.73b	67.22	8.39±0.58b	68.18
PrMc	3.39±0.19b	84.81	5.53±0.98b	78.27	4.66±0.68c	78.00	6.61±0.95b	74.93

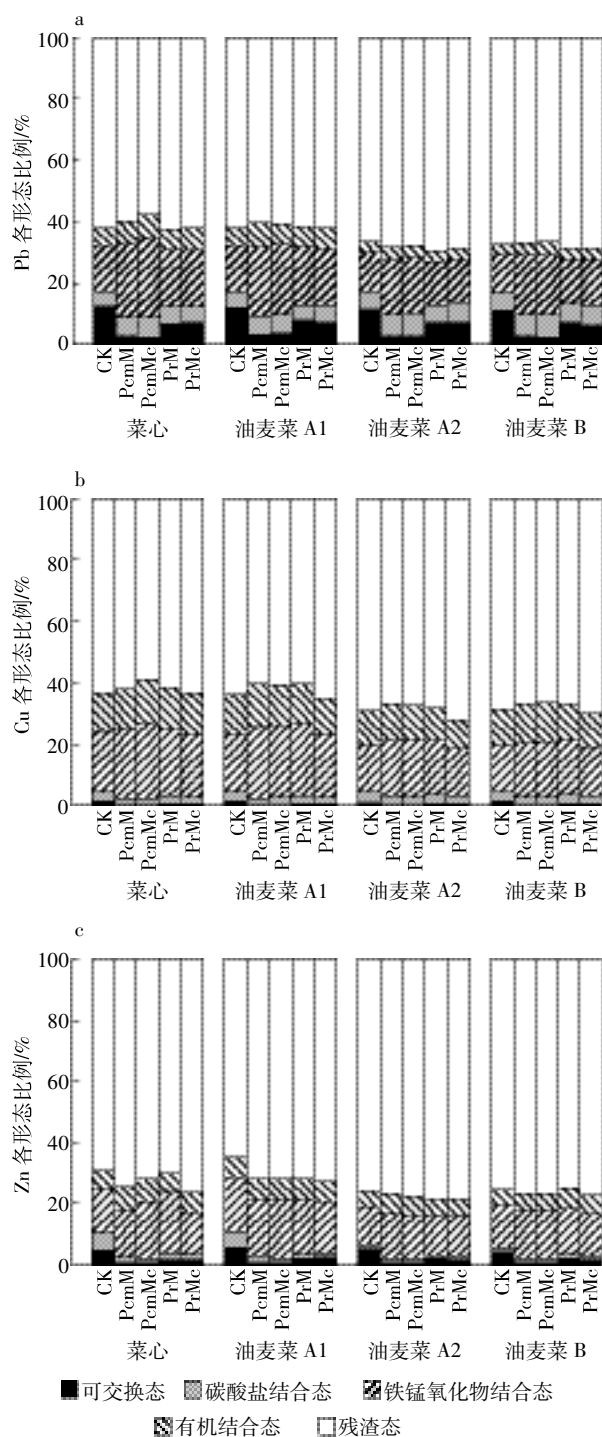


图2 收获植物后土壤重金属形态分析

Figure 2 The percentages of heavy metals fractions in soil after harvesting plants

结合态>有机结合态>碳酸盐结合态>可交换态;改良剂处理后,土壤中可交换态 Cu 含量略有降低(降低 0.58%~1.43%),铁锰氧化物结合态的含量有所增加(增加 0.28%~4.83%),其他形态的含量无明显变化(图 2b)。对照土壤中 Zn 的主要赋存形态为残渣态,

其他依次为铁锰氧化物结合态、有机结合态、可交换态、碳酸盐结合态(图 2c);施加改良剂后,土壤中 Zn 的可交换态和碳酸盐结合态含量分别降低至 0.71%~2.58%和 1.15%~2.19%,铁锰氧化物结合态和残渣态含量所占比例分别增加到 12.48%~19.56%和 69.96%~78.50%。

4 种混合改良剂相比较,含有钙镁磷肥的混合改良剂(PcmM 和 PcmMc)处理的土壤中 Pb、Cu、Zn 可交换态含量低于含磷矿粉的混合改良剂(PrM 和 PrMc)处理的土壤,猪粪和蘑菇渣对土壤 Pb、Cu、Zn 形态的影响没有明显差异(图 2)。

2.4 混合改良剂对蔬菜生长的影响

在对照土壤上,第一茬的菜心和油麦菜的发芽率很低,部分植物在苗期就停止生长,甚至出现死亡的现象;第二茬植物采用移栽的方式,油麦菜的存活率有所提高,但仍然表现出叶片发黄、生长缓慢等症状。土壤经过混合改良剂处理后,两茬植物均生长健康,未表现出重金属中毒现象,株高和地上部生物量显著提高;生长在处理 PcmM 和 PcmMc 改良土壤上的植株高度和地上部鲜重均显著高于处理 PrM 和 PrMc(表 6)。同时,第二茬植物(油麦菜 A2 和油麦菜 B)的长势明显好于第一茬植物(菜心和油麦菜 A1),前者的株高和地上部鲜重均显著高于后者(表 6)。

2.5 混合改良剂对植物地上部重金属含量的影响

在对照土壤上,菜心和油麦菜的地上部 Pb、Cu 和 Zn 含量均超过国家标准(GB 2762—2012,GB 15199—1994)规定的上限值(Pb、Cu、Zn 含量上限值分别为 0.3、10、20 mg·kg⁻¹)。4 种无机-有机混合改良剂处理土壤后,第二茬油麦菜地上部 Pb、Cu 和 Zn 的含量均低于国家食品安全标准的上限值,菜心和第一茬油麦菜的地上部 Cu 含量也达到国家食品标准,但 Pb、Zn 含量仍有部分超出了国家食品安全的上限值(表 7)。

4 种改良剂比较发现(表 7):含有钙镁磷肥的混合改良剂(PcmMc 和 PcmM)在抑制菜心和油麦菜对土壤中 Zn 吸收的效果上显著优于含磷矿粉的混合改良剂(PrMc 和 PrM),钙镁磷肥对抑制菜心吸收 Pb 的效果也优于磷矿粉,而两者在抑制油麦菜对 Cu 和 Pb 的吸收上没有显著差异。

3 讨论

pH 是影响土壤中重金属生物有效性的一个重要因素^[30]。许多研究表明,石灰石能提高土壤 pH 值,使土壤的螯合能力加强,从而增强土壤对重金属的吸附

表6 植物的株高和地上部鲜重

Table 6 The plant height and the shoot fresh weight of plants

项目	处理	菜心	油麦菜 A1	油麦菜 A2	油麦菜 B
株高/cm	CK	9.16±0.43c	9.50±1.64d	14.77±1.33c	21.27±1.42d
	PcmM	32.00±16.26a	37.73±1.86a	42.63±2.53a	39.83±2.57ab
	PcmMc	23.50±7.15ab	37.03±3.96a	40.38±1.89a	41.63±2.12a
	PrM	20.00±4.69abc	24.63±4.85c	29.15±2.98b	35.40±1.05c
	PrMc	15.33±1.53bc	31.03±2.21b	40.10±1.18a	37.75±1.82bc
鲜重/g·pot ⁻¹	CK	1.56±0.01c	2.41±0.38c	4.68±0.60d	8.56±0.58c
	PcmM	17.13±1.89b	35.31±1.57a	85.41±10.93a	83.83±5.58a
	PcmMc	27.32±4.81a	38.43±4.95a	63.43±5.36b	73.50±7.64a
	PrM	18.02±5.34ab	15.63±3.86b	25.03±4.33c	43.26±5.57b
	PrMc	5.08±1.51c	14.00±5.53b	54.19±8.26b	76.37±6.76a

表7 植物地上部重金属含量(以鲜重计,mg·kg⁻¹)Table 7 The heavy metal content in the shoots of plants(FW,mg·kg⁻¹)

重金属种类	处理	菜心	油麦菜 A1	油麦菜 A2	油麦菜 B
Pb	CK	1.29±0.07a	1.86±0.08a	0.72±0.13a	1.34±0.05a
	PcmM	0.17±0.00b	0.66±0.09b	0.11±0.03c	0.15±0.01b
	PcmMc	0.37±0.02b	0.42±0.07c	0.14±0.04bc	0.14±0.05b
	PrM	1.19±0.33a	0.69±0.07b	0.22±0.04b	0.19±0.01b
	PrMc	1.16±0.08a	0.72±0.16b	0.23±0.07b	0.16±0.03b
Cu	CK	11.19±6.42a	2.67±0.02a	0.88±0.12a	1.38±0.25a
	PcmM	5.17±2.27a	0.82±0.12b	0.45±0.11b	0.47±0.09bc
	PcmMc	7.71±4.44a	0.60±0.31b	0.49±0.05b	0.31±0.13c
	PrM	5.42±1.58a	0.44±0.07b	0.56±0.09b	0.70±0.17b
	PrMc	8.31±4.78a	0.71±0.27b	0.52±0.06b	0.51±0.05bc
Zn	CK	57.94±4.58a	40.29±0.41a	42.14±6.68a	63.85±2.57a
	PcmM	12.22±4.71c	7.26±0.95bc	2.27±0.44c	4.92±0.70b
	PcmMc	12.80±7.15c	5.47±1.47c	2.18±0.34c	4.85±0.65b
	PrM	24.21±4.90b	10.64±2.49b	8.80±0.25b	11.07±0.86b
	PrMc	24.85±2.06b	10.59±2.77b	4.81±0.20c	8.42±0.63b

能力,或促进重金属生成氧化物或碳酸盐沉淀^[31]。相关性分析显示,土壤中 Cu、Pb 和 Zn 的有效态含量与土壤 pH 值呈显著负相关,与前人的研究结果相似^[32]。施加 4 种无机-有机混合改良剂后,土壤 pH 值均显著提高,Pb、Cu、Zn 的有效态含量分别降低 70.92%~99.29%、69.47%~98.45%、67.22%~99.17%。可能的原因是,随着土壤 pH 值的提高,土壤颗粒表面的负电荷增加,导致其对重金属离子的吸附容量增大,从而使土壤中重金属的迁移性和生物有效性降低^[33]。除此之外,混合改良剂中的无机磷成分对降低重金属的有效性也具有一定的作用,尤其是固定 Pb 的效果更为显著。含磷材料中的 P 可以与 Pb 生成氟磷铅矿、磷氯铅矿沉淀等,具有长期稳定作用^[34];沸石可以调节 pH,并具有很强的离子交换能力,能够通过离子交换

吸附和专性吸附的方式降低土壤中重金属的活性^[35];同时,有机肥料分解所产生的溶解性有机质具有羧基、羟基等活性基团,能够与重金属发生络合或螯合,从而改变重金属的有效性^[36]。

土壤重金属的形态分析结果显示,施加混合改良剂后,土壤中三种重金属可交换态含量比例显著降低,而铁锰氧化物结合态的比例提高。这说明本研究采用的无机-有机混合改良剂可以通过降低土壤中重金属可交换态含量、增加铁锰氧化物结合态含量,把重金属转化成植物不易吸收的形态,从而降低重金属的生物有效性和生态毒性。吴文成等^[37]在重金属污染土壤中添加钙镁磷肥和硅肥后,土壤 pH 值显著提高,重金属与土壤溶液中增加的氢氧根离子反应形成氢氧化物沉淀,与铁锰氧化物等的结合更加牢固。张

青等^[38]研究也表明,石灰、有机肥、海泡石等改良剂能使土壤 Cd、Zn 转变为植物不易吸收的形态。

作物的生物量和可食部分重金属含量是评价原位化学改良效果的两个重要指标。在对照土壤上,菜心和油麦菜不仅不能正常生长,而且其可食部分的 Pb、Cu、Zn 含量均超过食品卫生标准的上限值。土壤中施加“石灰石+沸石+无机磷(磷矿粉或钙镁磷肥)+有机物料(猪粪或蘑菇渣)”的混合改良剂后,菜心和油麦菜的生长健康,生物量显著增加,且可食部分的 Pb、Cu、Zn 含量均显著降低。许多研究表明,石灰石、沸石、钙镁磷肥等物质均能通过提高酸性土壤的碱度来抑制污染土壤中重金属的活性,从而促进植物的生长^[39]。除此之外,石灰石和钙镁磷肥中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对重金属离子具有拮抗作用,参与竞争植物根系上的吸附点位,从而抑制植物对重金属的吸收,减轻土壤中重金属对植物的毒性效应^[40]。孙健等^[41]研究了钙镁磷肥、海泡石、碳酸钙和有机肥 4 种改良剂对土壤 pH、土壤中有效态重金属含量和灯心草生长的影响,结果表明,不同改良剂及其不同施用水平均能不同程度地提高土壤 pH 值,降低土壤中有效态重金属含量,促进灯心草的生长和发育,增产效果达到极显著水平($P<0.01$)。从本实验结果(表 7)可以看出,第二茬植物(油麦菜 A2 和油麦菜 B)的长势明显好于第一茬植物(菜心和油麦菜 A1)。其原因可能在于:一是土壤的强酸性和重金属对植物种子发芽和幼苗毒害作用更大;二是在移栽第二茬油麦菜之前,土壤中追施钙镁磷肥作为基肥,不仅增加了土壤中磷、钙、镁养分,而且可进一步提高磷酸盐对土壤中 Pb、Cu、Zn 的稳定化效果。

蔡轩等^[26]研究表明,单独施加大量石灰石能够提高土壤 pH 并降低土壤中的重金属有效含量。但邵乐等^[18]研究发现石灰后效能维持一年半左右,要想保持较好的效果,则需继续施加石灰石。由于过度施用石灰石会降低土壤营养元素的可利用性,反而会抑制植物的生长^[42],同时过量施加石灰石使土壤 $\text{pH}>7$ 时,还容易使 Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+} 而增加 Cr 的移动性和生态毒性^[11]。通常,金属矿区的土壤污染大多为复合型污染,单一组分的改良剂往往很难满足修复要求。例如:单施石灰石能够显著提高土壤 pH,降低土壤 Cd 有效态含量和小白菜地上部 Cd 含量,但无法促进小白菜的生长;单独施用钙镁磷肥或有机肥能够有效促进植物生长,却不能降低 Cd 的生物有效性^[43]。本研究的盆栽实验发现,施加“石灰石+沸石+无机磷肥+有机肥”混

合改良剂后,不仅显著提高了土壤 pH 并降低土壤重金属有效态含量,同时显著改善了菜心和油麦菜的生长;而且,菜心和油麦菜地上部的 Cu、Zn 含量均可达到国家食品安全标准;在追施钙镁磷肥后,第二茬油麦菜地上部 Pb 含量也低于食品卫生标准。

本研究还发现,当其他 4 种改良剂的用量相同时,含有钙镁磷肥的混合改良剂处理的土壤 pH 显著高于含有磷矿粉混合改良剂处理的土壤,前者处理的土壤 Pb、Cu、Zn 有效态含量显著低于后者,同时植物的地上部生物量更高,而重金属含量更低。这说明,钙镁磷肥对酸性多金属污染土壤的改良效果比磷矿粉的改良效果更好,与蔡轩等^[26]的研究结果一致。原因可能在于:钙镁磷肥 pH 比磷矿粉高,因此对提高土壤 pH 有更好的效果;钙镁磷肥的溶解度高,溶解的无机磷与重金属形成难溶性磷酸盐^[44];钙镁磷肥本身含有的 Ca、Mg 等元素,可以与植物竞争吸附重金属,从而降低重金属对植物的毒害作用^[44]。

4 结论

(1)由沸石、石灰石、无机磷、有机肥组配的 4 种有机-无机混合改良剂均能显著增加土壤 pH 值并降低 Cu、Zn、Pb 的生物有效含量,且土壤 pH 值和重金属的有效态含量呈显著负相关性。

(2)在对照土壤上,菜心和油麦菜的种子发芽和生长显著受到抑制,且其地上部 Pb、Cu、Zn 含量均高于食品卫生标准。4 种混合改良剂处理土壤后,菜心和油麦菜生长健康,株高和地上部的生物量显著增加,且地上部 Pb、Cu、Zn 含量显著降低,第二茬油麦菜地上部 Pb、Cu、Zn 的含量均低于国家食品安全标准的上限值,菜心和第一茬油麦菜的地上部 Cu 含量也均达到国家食品标准,但 Pb、Zn 含量仍部分超出国家食品标准的上限值。相对而言,钙镁磷肥对酸性多金属污染土壤的修复效果比磷矿粉更显著。

(3)重金属的化学形态分析结果显示,4 种不同有机-无机混合改良剂均能有效降低土壤重金属 Pb、Cu、Zn 的可交换态含量,促进土壤中 Pb、Cu、Zn 由可交换态向铁锰氧化物结合态转换,从而显著降低了其植物有效性。

参考文献:

- [1] Chen H M, Zheng C R, Tu C, et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2000, 41 (1): 229-234.
- [2] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current

- status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2):750–759.
- [3] Zhao H, Xia B, Fan C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan mine, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417(2):45–54.
- [4] Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(5):1551–1561.
- [5] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan mine, Guangdong Province, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(5):588–594.
- [6] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(12):4720–4726.
- SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, et al. Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: Remediation potential and soil environmental quality[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4720–4726.
- [7] Tica D, Udovic M, Lestan D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(4):577–583.
- [8] 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. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7):1441–1453.
- [9] 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.
- [10] Arunakumara K K I U, Walpola B C, Yoon M H. Agricultural methods for toxicity alleviation in metal contaminated soils[J]. *Korean J Soil Sci Fert*, 2013, 46(2):73–80.
- [11] 赵小虎, 王富华, 张冲, 等. 汞镉铅复合污染菜地施用石灰对菜心及土壤的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2):488–492.
- ZHAO Xiao-hu, WANG Fu-hua, ZHANG Chong, et al. Effects of limestone on *Brassica chinensis* L. and soil in vegetable field compound contaminated by hydrargyrum, cadmium, plumbum[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):488–492.
- [12] 郝秀珍, 周东美. 沸石在土壤改良中的应用研究进展[J]. *土壤*, 2003(4):103–106.
- HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei. Zeolite application as soil amendment[J]. *Soil*, 2003(4):103–106.
- [13] Chen S B, Xu M G, Ma Y B, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2):278–285.
- [14] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9):1189–1194.
- WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao, SUN Ye-fang, et al. Effects of phosphorus fertilizers on remediation of lead toxicity in a soil contaminated by lead and zinc mining[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9):1189–1194.
- [15] Khurana M P S, Kansal B D. Effect of farm yard manure on chemical fractionation of cadmium and its bio-availability to maize crop grown on sewage irrigated coarse textured soil[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2014, 35(2):431–437.
- [16] 姚丽贤, 李国良, 何兆桓, 等. 连续施用鸡粪对菜心产量和重金属含量的影响[J]. *环境科学*, 2007, 28(5):1113–1120.
- YAO Li-xian, LI Guo-liang, HE Zhao-huan, et al. Yield and heavy metal content of brassica parachinensis influenced by successive application of chicken manure[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(5):1113–1120.
- [17] Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2):1–14.
- [18] 邵乐, 郭晓方, 史学峰, 等. 石灰及其后效对玉米吸收重金属影响的田间实例研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10):1986–1991.
- SHAO Le, GUO Xiao-fang, SHI Xue-feng, et al. Effect of lime on heavy metals uptake by zeamays and the persistence of the liming effect[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10):1986–1991.
- [19] 蔡东, 肖文芳, 李国怀. 施用石灰改良酸性土壤的研究进展[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(9):206–213.
- CAI Dong, XIAO Wen-fang, LI Guo-huai. Advance on study of liming on acid soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(9):206–213.
- [20] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(1):16–25.
- LIANG Yuan, WANG Xiao-chun, CAO Xin-de. Immobilization of heavy metals in contaminated soils with phosphate-, carbonate-, and silicate-based amendments: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1):16–25.
- [21] Miretzky P, Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(3):121–133.
- [22] Castaldi P, Santona L, Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(3):365–371.
- [23] 邹晓锦, 仇荣亮, 黄穗虹, 等. 广东大宝山复合污染土壤的改良及植物复垦[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(9):775–780.
- ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, HUANG Sui-hong, et al. Immobilization and re-vegetation of heavy metal polluted soils in Dabao Mountain, Guangdong Province by amendments[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(9):775–780.
- [24] 徐明岗, 张青, 曾希柏. 改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(6):1361–1366.
- XU Ming-gang, ZHANG Qing, ZENG Xi-bai. Effects and mechanism of amendments on remediation of Cd-Zn contaminated paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6):1361–1366.

- [25] 郭荣荣, 黄凡, 易晓媚, 等. 混合无机改良剂对酸性多重金属污染土壤的改良效应[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(4): 686–694.
GUO Rong-rong, HUANG Fan, YI Xiao-mei, et al. Remediation of multi-metals contaminated acidic soil by mixed inorganic amendments [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(4): 686–694.
- [26] 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.
CAI Xuan, LONG Xin-xian, CHONG Yun-xiao, et al. Inorganic-organic amendments for immobilization of metal contaminants in an acidic soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 3991–4002.
- [27] Zhuang P, Zou B, Li N Y, et al. Heavy metal contamination in soils and food crops around Dabaoshan mine in Guangdong, China; Implication for human health[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31(6): 707–715.
- [28] 李夏. 有机无机改良剂对铅污染红壤中铅形态及植物有效性的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
LI Xia. The effects of several amendments on forms of lead and its uptake by two cultivars of brassica chinensis in an acid red soil [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [29] Ma L Q, Rao G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(1): 259–264.
- [30] 周歆, 周航, 曾敏, 等. 石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响[J]. 土壤学报, 2014, 51(3): 555–563.
ZHOU Xin, ZHOU Hang, ZENG Min, et al. Effects of combined amendment (limestone+sepiolite) on heavy metal accumulation in brown rice[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(3): 555–563.
- [31] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3): 530–539.
- [32] 曾卉, 徐超, 周航, 等. 几种固化剂组配修复重金属污染土壤[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1368–1374.
ZENG Hui, XU Chao, ZHOU Hang, et al. Effects of mixed curing agents on the remediation of soils with heavy metal pollution[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1368–1374.
- [33] 周航, 曾敏, 刘俊, 等. 施用碳酸钙对土壤铅、镉、锌交换态含量及在大豆中累积分布的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4): 123–126.
ZHOU Hang, ZENG Min, LIU Jun, et al. Influence of application CaCO_3 on content of Pb, Cd, Zn exchangeable in soil and the cumulative distribution of soybean plants[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(4): 123–126.
- [34] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435–444.
- [35] 康宏宇, 林健, 张乃明, 等. 不同钝化材料对重金属污染土壤的钝化效果研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(35): 176–180.
KANG Hong-yu, LIN Jian, ZHANG Nai-ming, et al. Passivation effect of different passive materials on heavy metal polluted soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(35): 176–180.
- [36] 郭微, 戴九兰, 王仁卿, 等. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 761–768.
GUO Wei, DAI Jiu-lan, WANG Ren-qing, et al. Progress in the effect of dissolved organic matter on adsorption of heavy metals by soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3): 761–768.
- [37] 吴文成, 陈显斌, 刘晓文, 等. 有机及无机肥料修复重金属污染水稻土效果差异研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10): 1928–1935.
WU Wen-cheng, CHEN Xian-bin, LIU Xiao-wen, et al. Effects of organic and inorganic fertilizers on heavy metal immobilization in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10): 1928–1935.
- [38] 张青, 李菊梅, 徐明岗, 等. 改良剂对复合污染红壤中镉锌有效性的影响及机理[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 861–865.
ZHANG Qing, LI Ju-mei, XU Ming-gang, et al. Effects of amendments on bioavailability of cadmium and zinc in compound contaminated red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 861–865.
- [39] 刘维涛, 周启星. 不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1846–1853.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1846–1853.
- [40] 桑爱云, 夏炜林, 王华, 等. 不同改良剂对铅污染砖红壤的修复效果[J]. 中国农学通报, 2007, 23(8): 503–506.
SANG Ai-yun, XIA Wei-lin, WANG Hua, et al. Study on the remediation effect of different ameliorant to the Pb polluted in granitic latosol [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(8): 503–506.
- [41] 孙健, 铁柏清, 周浩, 等. 不同改良剂对铅锌尾矿污染土壤中灯心草生长及重金属积累特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 637–643.
SUN Jian, TIE Bo-qing, ZHOU Hao, et al. Effect of different amendments on the growth and heavy metals accumulation of *Juncus effuses* grown on the soil polluted by lead/zinc mine tailings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3): 637–643.
- [42] Chen G C, He Z L, Stoffella P J, et al. Leaching potential of heavy metals (Cd, Ni, Pb, Cu and Zn) from acidic sandy soil amended with dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2006, 20(2): 127–133.
- [43] 何飞飞, 曾建兵, 吴爱平, 等. 改良剂修复利用镉污染菜地土壤的田间效应研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(31): 247–251.
HE Fei-fei, ZENG Jian-bing, WU Ai-ping, et al. Study on the improvement of Cd contaminated soil by different soil amelioration materials in vegetable field[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(31): 247–251.
- [44] 罗远恒, 顾雪元, 吴永贵, 等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 890–897.
LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan, WU Yong-gui, et al. In-situ remediation of cadmium-polluted agriculture land using stabilizing amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 890–897.