

王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 等. 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1503–1510.

WANG Yun-li, SHI Yao-peng, ZHAO Wen-hao, et al. Screening of amendments for the remediation of cadmium-polluted protected agriculture soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1503–1510.

## 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究

王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 李令仪, 乔建晨, 王雨薇, 梁淑轩, 刘 微\*

(河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

**摘要:**针对设施农田土壤重金属污染与农产品累积风险日趋严重的问题,以设施农田镉污染土壤( $0.4\sim 0.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )为研究对象,在室内钝化剂筛选实验的基础上,通过田间效果验证,重点探究炭基、磷基、硅酸盐、黏土矿物等钝化材料施加浓度和磷基-炭基钝化材料复合配施对土壤镉修复效果及对植物生长的影响。结果表明:施加生物质炭、羟基磷灰石、蒙脱石等钝化剂可明显降低土壤有效态镉含量,其中羟基磷灰石+生物质炭配施效果最好,土壤有效态镉含量降低 46.52%~58.11%。与对照相比,施加钝化剂均能抑制油菜对镉的吸收和根部向地上可食部分转移,使油菜地上部镉的含量较CK降低 3.9%~51.2%,全部低于《食品安全国家标准》(GB 2762—2016)食品中污染物限量。考虑生产成本、材料来源等因素,推荐羟基磷灰石( $225\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ )与0.6%生物炭复合添加配施为优选钝化剂组合。田间效果分析也表明,土壤EC与土壤有效态镉含量呈显著正相关,进一步证明污染设施菜地中施加钝化剂降低土壤镉的生物有效性,是实现设施菜地安全生产的可行措施。

**关键词:**设施菜地土壤;镉;钝化材料;生物有效态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)07-1503-08 doi:10.11654/jaes.2018-0303

### Screening of amendments for the remediation of cadmium-polluted protected agriculture soil

WANG Yun-li, SHI Yao-peng, ZHAO Wen-hao, LI Ling yi, QIAO Jian-chen, WANG Yu-wei, LIANG Shu-xuan, LIU Wei\*

(College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** Soil is an important carrier of the natural environment and agricultural production upon which mankind depends. In April 2014, a survey bulletin of soil pollution in China reported that the exceeding standard rate of Cd reached 7.0%, ranking first in the list of inorganic pollutants. Cd is one of the most toxic heavy metal elements, and has a strong chemical activity in the soil and long-lasting toxicity. So in view of the increasing seriousness of heavy metal pollution and risks of agricultural product accumulation in farmland, the effect of different application ratios of carbon-based, phosphorus-based, silicate, clay mineral and other materials, and combined phosphorus-carbon-based passivation materials in repairing cadmium polluted soil and plant growth were studied. The results showed that the application of biochar, hydroxyapatite, montmorillonite, and other materials can significantly reduce the bioavailable cadmium content in soil. Among these materials, hydroxyapatite and biochar significantly decreased the bioavailable cadmium content in soil, which decreased by 46.52%~58.11%. Compared to the control, the application of all passivating materials inhibited the accumulation of cadmium in plants and transfer from the roots to the edible parts. Compared to the control treatment, the Cd content in the ground parts of rapeseed was reduced by 3.9%~51.2%, which is lower than that of the GB 2762—2016 National Food Safety Standard. Therefore straw biochar, hydroxyapatite, montmorillonite, and other materials could effectively reduce the bioavailability of Cd. Considering the production cost and material source, it is recommended that hydroxyapatite ( $225\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ) compounded with 0.6% biochar be used as a combination of preferred materials. Additionally, there

收稿日期:2018-03-07 录用日期:2018-06-12

作者简介:王云丽(1992—),女,河北阜平人,硕士研究生,主要从事土壤污染防治研究。E-mail:2638635787@qq.com

\*通信作者:刘 微 E-mail:auhhlw80@126.com

基金项目:国家重点研发计划(2016YFD0801003);国家自然科学基金(41501526);河北省自然科学基金(D2016201102)

**Project supported:** The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0801003); National Natural Science Foundation of China (41501526); Natural Science Foundation of Hebei Province (D2016201102)

was a significant positive correlation between the electrical conductivity (EC) and available Cd content in soil. It was also identified that the application of passivating materials could be a feasible method of decreasing the bioavailability of cadmium in heavy metal-contaminated soil for ensuring safe production in vegetable fields.

**Keywords:** vegetable field ; cadmium; immobilizing amendments; bioavailability

河北省设施蔬菜自上世纪 80 年代以来快速发展,至 2014 年达 68.5 万  $\text{hm}^2$ , 占全省蔬菜总播种面积的 50%。随着种植年限延长,由于复种指数高,普遍过量和不合理使用化肥、农药,导致土壤污染问题日益突出,重金属积累明显,其中以镉的累积程度最为严重<sup>[1-3]</sup>。张国印等<sup>[4]</sup>对河北省 12 个蔬菜主产县市的设施蔬菜过量施用化肥特别是磷肥、畜禽粪便引起的菜地土壤重金属污染施肥调查结果表明,土壤镉含量为河北省土壤自然背景值的 12 倍,超标率为 73.7%;玉田菜田土壤镉二级超标率达 88.1%<sup>[5]</sup>。北京市部分温室土壤中镉含量较背景值高出 71.8%<sup>[6]</sup>。土壤镉累积造成幼苗生长受阻,叶绿体和可溶性总糖含量降低,且随着镉浓度增加,叶菜可食部位镉含量和累积量都极显著增加<sup>[7]</sup>。线性回归分析表明,设施菜地表层土壤中镉变异系数较大且与种植年限呈显著正相关<sup>[8]</sup>。但众多设施棚主为了追求蔬菜的产量和质量,不断增加化肥、农药和农膜用量,造成土壤质量和生产力衰退,形成“鸦片式治疗”恶性循环。因此,如何在不改变土地利用现状的情况下,以环境友好方式修复设施菜地土壤镉污染,改善土壤质量,保障农民增收和京津冀协同发展成为亟待解决的问题。

土壤重金属镉修复技术主要分为两大途径:(1)以消减土壤重金属镉总量为目标的工程修复和植物修复技术;(2)改变镉在土壤中的形态,降低镉的生物毒性和生物可利用性的化学钝化技术<sup>[9]</sup>。土壤重金属修复技术涉及因素较多,不仅要注重修复效果,更要考虑土壤的可持续利用和修复成本。工程措施修复成本高、破坏土壤自然性状;植物修复效果慢、周期长、植株的后续处理难以解决,在实际应用中都有不同的限制。针对河北省大面积中轻度镉污染菜地现状,在满足农产品达到国家食品安全标准的前提下,除通过调节农艺措施、生态措施缓解重金属的不利影响外,钝化修复技术因见效快、成本低、操作简单、利

于大面积土壤修复等优点,成为当前技术条件下维持土壤可持续发展、确保基本种植制度的又一较好选择。

钝化修复技术中,钝化剂是决定修复效果的核心所在。常用的钝化剂主要有无机类、有机类、微生物类及新型复合材料,不同钝化剂因性质结构不同对目标重金属元素的钝化机理和钝化效果各异<sup>[10-12]</sup>,但较多研究集中在农作物土壤和工业污染区,有关北方设施菜地钝化剂筛选及优化研究尚未得到足够重视。鉴于此,本文在综合前人研究成果的基础上,考虑土壤性质、钝化剂来源、资源综合利用、材料环境安全性等多个因素,以羟基磷灰石、生物质炭、黏土矿物为研究对象,通过室内实验筛选和田间优化及效果评价相结合,开展设施菜地土壤镉钝化修复效果研究,旨在评价不同钝化剂对土壤镉生物有效性和盐基离子迁移的影响,优化钝化剂复配方案,以期为设施菜地钝化修复工作提供理论基础和技术参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试土壤

供试土壤取自沧州某镉污染设施蔬菜大棚,土壤为壤质黏土,该区的镉污染主要与施入化肥、农家肥及农药等密切相关。采样深度为 0~20 cm 表土层土壤,去除残叶等生物残体,自然风干后过筛备用。土壤的基本特性见表 1。

### 1.2 供试材料

以从硅钙物质、含磷材料、黏土矿物、生物炭等多种钝化材料中初步筛选出羟基磷灰石(H)、蒙脱石(M)、粉煤灰(CA)、玉米秸秆生物炭(C)、小麦秸秆生物炭(W)、水稻秸秆生物炭(R)等 6 种修复剂为研究对象,其基本性质及来源见表 2。

供试作物为油菜(*Brassica napus* L.),购自青岛南北种业有限公司。

表 1 供试土壤参数

Table 1 Parameters of test soil

土壤性质	pH	有机质 OM/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全钾 TK/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷 TP/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	镉量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	黏粒 (<0.002 mm)/%	粉砂(0.02~0.002 mm)/%	砂粒(2~0.02 mm)/%
壤质黏土	8.10	20.30	37.06	2.6	0.9	49.5	41.5	9

表2 供试材料参数

Table 2 Parameters of test material

钝化剂	pH	EC	镉含量/mg·kg <sup>-1</sup>	表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔体积/m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔隙度/mm	材料来源
H	7.76	292	0.07	56.47	0.26	18.07	南京埃普瑞公司
CA	12.86	9	0.28	9.00	0.013	6.66	大唐热电厂
M	8.30	216	0.16	37.45	0.10	10.61	腾端矿业
C	8.75	796	0.24	1.14	0.004 7	21.08	辽宁省生物炭工程技术中心
W	9.92	10	0.22	3.57	0.009 4	10.61	河南三利新能源公司
R	9.68	1379	0.08	3.34	0.007	9.26	寿光禾能生物科技公司

### 1.3 试验设计

钝化剂筛选:培养试验设在河北大学人工气候室进行,供试土壤经风干、过20目筛后,用去离子水调整含水量为60%。6种钝化剂按质量分数分别设对照(0)、低(0.3%)、中(0.6%)、高(1.2%)四种处理梯度与土壤充分混匀,熟化培养。每盆装土800g,培养期间称重法进行去离子水补水,分别于培养0、30、60d取样,测定土壤有效镉含量,计算钝化率,筛选优势钝化剂,各处理3次平行。

钝化剂优化及效果评价:基于筛选出的优势钝化剂,综合考量钝化效率、土壤性质和修复成本,设施大棚中进行钝化效果评价。共设7个处理:①CK(对照);②生物炭+羟基磷灰石复合施加,羟基磷灰石按质量分数设0.01%(225 kg·hm<sup>-2</sup>羟基磷灰石)的添加梯度,生物炭按质量分数设0.3%、0.6%、1.2%3个处理梯度,水稻生物炭和小麦生物炭分别表示为H+R1、H+R2、H+R3、H+W1、H+W2、H+W3;④1.2%水稻生物炭(R);⑤1.2%小麦生物炭(W);⑥羟基磷灰石0.01%(225 kg·hm<sup>-2</sup>羟基磷灰石)的添加梯度;⑦蒙脱石设0.3%、0.6%、1.2%3个处理梯度(M1、M2、M3)。每个处理设3次重复。各处理小区随机排列。

钝化剂施加方法:蔬菜种植前1个月,表层(0~20 cm)土壤经翻耕、打碎后,分隔2 m×5 m实验小区,均匀撒上钝化剂,充分混匀后平整土地。稳定平衡一个月后进行油菜移栽,田间水肥管理与正常的设施农业生产相一致。为防止边修复边污染,试验期间,采用无镉污染的地下水(<0.001 mg·L<sup>-1</sup>)灌溉,种植45 d后收获,采集植株地上部和对应根围土壤,分析测定相应植物学指标和化学指标。

### 1.4 样品采集及分析

供试土壤采回后,经自然风干,剔除杂物,捣碎、研磨后过100目尼龙筛混匀保存待测。

植株样品沿土面剪取地上部,用去离子水冲洗,吸水纸将水分吸干,105℃杀青30 min,70℃烘干、称

重,统计生物量。

土壤pH值采用1:2.5的土水(无CO<sub>2</sub>蒸馏水)比混合后用pH计(HQ 30d)测定;土壤电导率采用1:5的土水比混合后用电导率仪(DZS-708-A)测定;土壤有效态Cd经DTPA浸提液振荡浸提2 h后,3000 r·min<sup>-1</sup>离心10 min,上清液经定量滤纸过滤后,ICP-MS(A3AFG-A3)测定Cd含量;土壤中镉含量经HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF消解、赶酸至近干,去离子水定容到50 mL容量瓶中,ICP-MS测定溶液中Cd含量;植物镉含量采用HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消解、赶酸至近干,去离子水定容到50 mL容量瓶中,ICP-MS测定溶液中Cd含量<sup>[13-15]</sup>。消解样品中包括试剂空白和标准土壤样品,用于验证消解及分析过程中方法的准确性和精密度。标准样品购于国家标准物质网,编号GSB04 1721 2004,样品质量精确到0.001 g,样品的加标回收率范围为92.20%~110.3%。

生物累积系数(BAC)=地上部分重金属镉含量(HM Shoot)/土壤中重金属镉含量(HM Soil)<sup>[16]</sup>。

### 1.5 数据处理

采用Microsoft Office Excel 2013和SPSS 18.0进行数据处理和方差分析,采用SigmaPlot 12.5作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钝化剂筛选

#### 2.1.1 不同钝化剂对镉污染土壤电导率的影响

土壤电导率在一定程度上表征土壤孔隙水中溶解性离子的含量<sup>[17]</sup>,是评价土壤含盐量的重要参考指标。如图1所示,随着钝化修复时间的增加添加H、M、R、W、C处理土壤电导率均较CK处理缓慢降低。其中R处理的土壤电导率较CK处理显著降低,其次为M和C处理,60 d时R处理土壤的电导率较空白降低24.7%。而由于粉煤灰本身金属含量高、盐基离子活性高导致CA处理土壤的电导率较CK提高。可见,钝化剂施加可促进镉离子在土壤中形成氢氧化物或

磷酸盐沉淀<sup>[18-20]</sup>,导致土壤中包含 $\text{Cd}^{2+}$ 在内的可移动离子含量呈现不同程度降低<sup>[21-23]</sup>。

同时,土壤电导率可指示土壤可溶性盐含量变化,施加钝化剂后,除CA外其他处理土壤电导率较CK处理均有所降低,表明施加材料降低土壤镉离子有效性的同时,可能在一定程度上缓解设施土壤的盐渍化现状,有利于设施土壤的可持续利用。

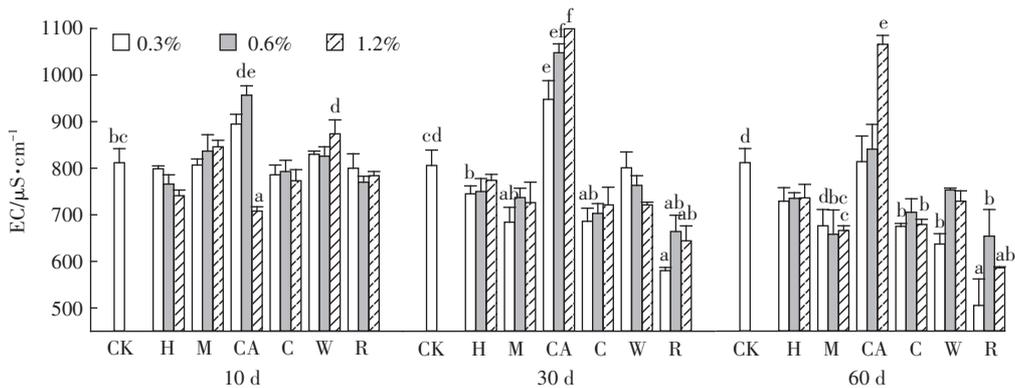
### 2.1.2 不同钝化剂对土壤有效态镉含量的影响

土壤中有效态镉,是指以离子状态吸附在带电荷的土壤胶体表面,可被植物吸收利用的那部分镉,是评价土壤镉污染毒性的指标<sup>[24]</sup>。

如图2所示,各钝化剂均能降低土壤有效态镉含量,且随着钝化剂修复时间的延长土壤有效态镉含量出现一个缓慢升高后逐渐降低的趋势。至钝化材料施加60 d后,土壤有效态镉含量持续降低,分别较对照下降0.032~0.26  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

钝化剂施加60 d时,钝化效果较为明显。土壤质量分数0.3%的钝化剂处理下,H、M、CA、C、W、R处理土壤中有效态镉含量较CK均下降,降幅为2.7%~24.5%,其中H、W、R处理有效态镉含量降低最明显,分别为19.5%、22.7%和24.5%;当钝化剂施加质量分数为0.6%时,H、M、W处理土壤中有效态镉含量较对照CK下降了15.6%~22.1%,其中H处理下降最明显,为22.1%;钝化剂施加质量分数为1.2%时,钝化剂H、M、CA、C、W、R对土壤镉有效态提取量较对照CK下降了7.1%~43.9%,其中R处理下土壤有效态镉含量较对照下降高达43.9%。

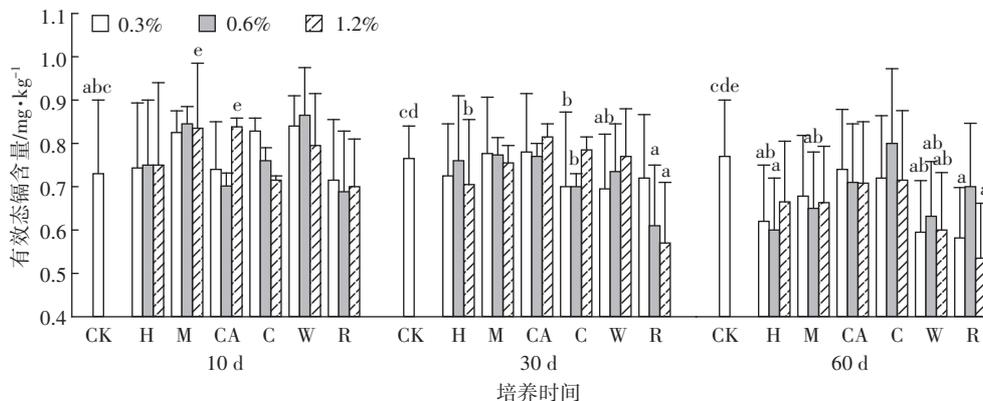
磷基材料——羟基磷灰石(H)对镉呈现较好的钝化效果,且随着培养时间延长修复效率逐渐提高。分析原因可能为镉与羟基磷灰石中二价金属离子(Ca等)发生离子交换和羟基磷灰石晶格对镉的吸附。何茂等<sup>[25]</sup>利用X-射线衍射仪(XRD)检测亦发现羟基磷灰



不同字母代表不同处理间差异显著( $P < 0.05$ )

图1 不同钝化剂对土壤EC的影响

Figure 1 Effects of immobilizing agents on EC of soil



不同字母代表不同处理间差异显著( $P < 0.05$ )

图2 不同钝化剂对土壤有效态镉含量的影响

Figure 2 Effects of immobilizing agents on bioavailable cadmium concentration in soil

石处理的土壤中有羟基磷镉矿( $Cd_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ )、磷酸镉( $Cd_3(PO_4)_2$ )等矿物晶体生成。水稻生物炭和小麦生物炭对土壤有效态镉降低率与羟基磷灰石相近,虽然在较短时间内修复效果有小幅波动,一般经30 d后,修复效果较为稳定,刘晶晶等研究发现生物炭具有较大的比表面积和较高的表面能,有结合重金属离子的强烈倾向,因此能较好地去除溶液和土壤中的重金属离子<sup>[26]</sup>;本研究中,玉米秸秆生物炭的比表面积和孔隙度较小,因此钝化修复效果较差。而且生物炭具有调节土壤质量,固废综合利用,增加土壤水分、养分(N、P),有助于微生物生长,减少温室气体排放等环境功能。因此,生物炭作为一种土壤重金属修复材料仍具有较大的应用前景。对比各处理土壤有效态镉含量(图2),蒙脱石对土壤有效态镉的钝化效果次于羟基磷灰石、小麦和水稻生物炭。60 d时0.6%施加量修复效果最好,土壤有效态镉较对照(CK)下降15.6%。蒙脱石是由颗粒极细的含水铝硅酸盐构成的黏土矿物,晶体构造层间含水及一些交换阳离子,有较高的离子交换容量,从而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有效性<sup>[27]</sup>。粉煤灰颗粒呈多孔型蜂窝状组织,比表面积较大,具有较高的吸附活性<sup>[28]</sup>,但粉煤灰本身金属离子含量较高,对不同土壤修复效果差异较大,本研究粉煤灰处理土壤有效态镉钝化效果较差。

因此,选择羟基磷灰石、小麦生物炭、水稻生物炭、蒙脱石为优势钝化剂用于田间实验效果评价研究。

## 2.2 钝化剂优化及效果评价

在培养试验的基础上,以羟基磷灰石、小麦生物炭、水稻生物炭、蒙脱石为土壤镉钝化材料,进一步开展田间试验,探索钝化剂优化配比及其对土壤镉生物有效性和植物生长的影响。

### 2.2.1 不同钝化剂对土壤镉生物有效性的影响

如表3所示,总体趋势分析,添加钝化材料后,污染土壤的有效态镉含量均较对照降低,降幅在13.5%~58.11%之间,其钝化修复效果排序为:H+W/H+R>M>R>H>W。其中两种生物炭与羟基磷灰石混施的修复效果最好,H+W随着生物炭添加梯度的增加有效态镉降幅增大,H+W1、H+W2、H+W3分别较空白下降46.52%、52.52%、53.23%,但H+W2、H+W3无显著差异。H+R1、H+R2、H+R3分别较空白下降55.60%、58.11%、53.31%,且H+R2修复效果最好。

与生物炭、羟基磷灰石单施相比,生物炭与羟基

表3 不同钝化剂对土壤有效态镉含量的影响

Table 3 Effects of immobilizing agents on bioavailable cadmium concentration in soil

钝化剂种类	有效态 Cd/mg·kg <sup>-1</sup>
CK	0.24±0.037c
W	0.21±0.037bc
H+W1	0.08±0.026a
H+W2	0.066±0.10a
H+W3	0.064±0.047a
H	0.2±0.015bc
R	0.17±0.014bc
H+R1	0.059±0.011a
H+R2	0.053±0.003 4a
H+R3	0.069±0.011a
M1	0.19±0.19bc
M2	0.15±0.002b
M3	0.17±0.034bc
CA1	0.17±0.021bc
CA2	0.25±0.033c
CA3	0.32±0.08d

注:不同字母表示各处理间差异显著( $P < 0.05$ )。

磷灰石混施各处理土壤有效态镉含量均降低,表明两种生物炭分别与羟基磷灰石达到协同修复作用。一方面,羟基磷灰石通过共沉淀、离子交换、晶格吸附等作用达到降低镉生物活性的目的<sup>[29]</sup>;另一方面,生物炭具有较大的比表面积和较高的表面能,有结合 $Cd^{2+}$ 的强烈倾向,同时生物炭表面丰富的-COOH、-COH和-OH等含氧官能团<sup>[30]</sup>,可以提高土壤pH降低重金属活性,两者相互协同,互为补充,共同促进土壤镉活性的降低。且研究表明生物炭等带有功能团的物质进入生物无机材料(羟基磷灰石)晶格后,提高材料的晶格空间,从而增加了对重金属的吸附量,同时增强其对重金属的吸附力,使得吸附的重金属不易解吸<sup>[31]</sup>。

### 2.2.2 对植物镉含量的影响

污染土壤中钝化材料施加可降低镉离子活性,减少植物体内镉积累。如图3所示,除W和CK处理油菜的镉超标,其他钝化材料处理均能使油菜镉的含量符合《食品安全国家标准》(GB 2762—2016)食品中污染物限量( $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),除W因地块差异的原因外,添加钝化材料均能使油菜中镉的含量较对照有不同程度的降低,降幅在3.9%~51.2%之间,降低效果依次为H+W2>H+W1>H+R3>H+R2>H+R1>M2>M3>H+W3>M1>H>R>W。可见羟基磷灰石和生物炭的混

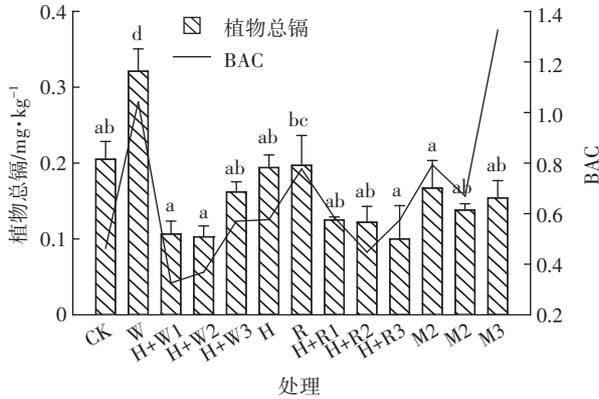


图3 钝化剂处理对植物镉含量及生物累积系数(BAC)的影响  
Figure 3 Effect of passivation agent on plant total cadmium and biological accumulating coefficient(BAC)

施效果较好, H+W1、H+W2、H+W3 处理后油菜中镉含量分别较对照下降 48.1%、49.9%、21%; H+R1、H+R2、H+R3 分别较对照下降 39.2%、40.5%、51.2%, H+R3 修复效果最好。

植物对重金属的吸收受多个因素的影响, 如土壤 pH、土壤 CEC、土壤的团粒体结构、重金属有效态以及离子间的作用等。多项研究表明, 提高土壤 pH 是抑制植物吸收 Pb、Cd 的重要途径<sup>[32-33]</sup>。但本研究表明土壤 pH 与植株中镉含量相关性并不明显, 而与土壤 EC 呈显著负相关, 说明钝化剂施加除在一定程度上提高土壤 pH 外, 更多通过吸附作用、形成新型有机无机复合物沉淀, 从而在降低土壤离子活度上发挥作用, 其实质是降低土壤有效态镉含量。表 4 可以看出, 土壤 EC 与土壤有效态镉, 土壤有效态镉与植物内镉含量均呈正相关。进一步证明镉污染设施菜地中施加钝化剂降低土壤镉的生物有效性, 是实现设施菜地的安全生产可行措施。

分析不同钝化剂处理下油菜对镉的富集系数表明(图 3), 生物炭与羟基磷灰石的复合施加使油菜富集系数明显降低 20.4%~29.6%, 可见其在降低重金属镉有效性的同时亦减少植物根系对镉的吸收积累及

表 4 各指标的相关性分析

Table 4 Indicators of the correlation analysis

	土壤总镉	土壤有效态镉	植物镉含量	EC	pH
土壤镉含量	1				
土壤有效态镉	0.414	1			
植物镉含量	0.082	0.48	1		
土壤 EC	0.385	0.0541*	-0.001	1	
土壤 pH	-0.229	-0.263	0.211	-0.747**	1

注: \*和\*\*分别表示处理达到 P<0.05 水平和 P<0.01 水平。

根部向地上部可食部分的转移, 显著降低油菜可食部位重金属含量 (P>0.05), 从而满足食品安全标准。因此, 在一定程度上钝化剂施加促进镉由溶解态向难溶态转化, 从而降低其生物可利用性<sup>[34]</sup>。羟基磷灰石等含磷类物质可以通过酸化作用改良根际环境和菌根共生体等<sup>[35]</sup>, 生物炭特殊的表面多孔结构及大量的表面活性基团在改善土壤结构、保蓄土壤养分与土壤水分等方面起着非常重要的作用<sup>[36]</sup>, 两种钝化剂复合使土壤质量向更健康方向发展, 增大土壤自净能力和环境容量。因此, 羟基磷灰石与生物炭复合配施处理, H+W2 和 H+R2 对植物镉含量降低效果最明显, 均达到《食品安全国家标准》(GB 2762—2016), 表明施加钝化材料可对植物生长产生有益影响。

### 3 结论

(1) 多种钝化材料均能降低土壤电导率、有效态镉含量, 综合分析羟基磷灰石、小麦生物炭、水稻生物炭对土壤有效态镉降低最为明显, 蒙脱石次之, 可用于进一步的田间试验。

(2) 与 CK 相比, 钝化剂配施处理以及单一处理均能显著降低土壤有效态镉含量, 羟基磷灰石配施 0.6% 生物炭处理对土壤有效态镉含量的影响较单一处理显著, 使油菜镉的含量均能达到《食品安全国家标准》(GB 2762—2016) 食品中污染物限量。因此, 推荐羟基磷灰石 (225 kg·hm<sup>-2</sup>) 与 0.6% 生物炭复合添加作为优选钝化剂组合。

(3) 土壤 EC 与土壤有效态镉含量呈显著正相关, 且羟基磷灰石与生物炭配施显著降低油菜植株对镉的富集吸收达 20.4%~29.6%, 从而显著降低油菜可食部位重金属含量 (P>0.05), 从而满足食品安全质量标准。

### 参考文献:

[1] 李玉浸. 集约化农业的环境问题与对策[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2001: 140-142.  
LI Yu-jin. Environmental problems and countermeasures of intensive agriculture[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2001: 140-142.

[2] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2005, 1(2): 282-286.  
ZHAO Zhong-qiu, ZHU Yong-guan, CAI Yun-long, et al. Transport and transformation of cadmium in soil-plant systems and the influence factors[J]. Ecology and Environment, 2005, 1(2): 282-286.

[3] 白玲玉, 曾希柏, 李莲芳, 等. 不同农业利用方式对土壤重金属累积的影响及原因分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(1): 96-104.

- BAI Ling-yu, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. Effects of land use on heavy metal accumulation in soils and sources analysis[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(1):96-104.
- [4] 张国印, 王丽英, 孙世友, 等. 土壤的重金属污染及其防治[J]. 河北农业科学, 2003, 7(增刊1):59-63.
- ZHANG Guo-yin, WANG Li-ying, SUN Shi-you, et al. Heavy metal pollution of soil and countermeasures[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2003, 7(Suppl 1):59-63.
- [5] 茹淑华, 张国印, 孙世友, 等. 河北省土壤重金属污染来源及研究现状[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(28):13763-13764.
- RU Shu-hua, ZHANG Guo-yin, SUN Shi-you, et al. The contamination situation, source and prevention and control measures of vegetables heavy metal[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(28):13763-13764.
- [6] 毛明翠, 黄标, 李元, 等. 我国北方典型日光温室蔬菜生产系统土壤重金属积累趋势[J]. 土壤学报, 2013, 50(4):835-841.
- MAO Ming-cui, HUANG Biao, LI Yuan, et al. Trends of heavy metals accumulation in soils for vegetable farming in sunlight greenhouse in north China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(4):835-841.
- [7] 何江华, 杜应琼, 周晓洪, 等. Cd对叶菜生长和产量的影响及其在叶菜体内的积累[J]. 农业环境科学学报, 2006(3):597-601.
- HE Jiang-hua, DU Ying-qiong, ZHOU Xiao-hong, et al. Effects of cadmium on the growths and yields of leaf vegetables and accumulation of cadmium[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006(3):597-601.
- [8] 李精超, 胡小凤, 李文一, 等. 设施蔬菜基地土壤重金属污染分析及防治研究[J]. 中国农学通报, 2010(18):393-396.
- LI Jing-chao, HU Xiao-feng, LI Wen-yi, et al. Study of heavy metals pollution analysis and control in protected vegetable base soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010(18):393-396.
- [9] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4):721-728.
- LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN Da-song, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4):721-728.
- [10] 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.
- [11] 黄增, 黄红铭, 王琳, 等. 砷污染土壤修复中钝化剂的筛选及其工艺条件优化研究[J]. 应用化工, 2017(8):1557-1560.
- HUANG Zeng, HUANG Hong-ming, WANG Lin, et al. Study on selection of passivator and optimum technology for As polluted soils[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017(8):1557-1560.
- [12] 陈晓婷. 几种改良材料对镉铅锌污染土壤上小白菜生长及元素吸收的影响[D]. 福州: 福建农林大学, 2002.
- CHEN Xiao-ting. Effects of modifiers on the growth and the elements uptake of *Brassica chinensis* in a Cd-Pb-Zn contaminated soil[D]. Fujian: Fujian Agricultural and Forestry University, 2002.
- [13] 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, 2000:305-309.
- LU Ru-kun. Soil agrochemical analysis methods[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:305-309.
- [14] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 磷肥对土壤中镉的植物有效性影响及其机理[J]. 应用生态学报, 2012, 23(6):1585-1590.
- LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Effects of phosphorous fertilizers on phytoavailability of cadmium in its contaminated soil and related mechanisms[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(6):1585-1590.
- [15] 周启星. 污染土壤修复原理与方法[M]. 四版. 北京: 科学出版社, 2004:412-416.
- ZHOU Qi-xing. Remediation of contaminated soil principles and methods[M]. 4th Edition. Beijing: Science Press, 2004:412-416.
- [16] Saghi A, Rashed Mohassel M H, Parsa M, et al. Phytoremediation of lead-contaminated soil by *Sinapis arvensis* and *Rapistrum rugosum*[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2015, 18(4):387-392.
- [17] 左清青, 王烁康, 赵陈晨, 等. 纳米羟基磷灰石对镉的吸附解吸及对镉污染土壤修复研究[J]. 环境工程, 2017, 35(3):179-183.
- ZUO Qing-qing, WANG Shuo-kang, ZHAO Chen-chen, et al. Adsorption and desorption of Cd on nHAP and remediation test on Cd contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(3):179-183.
- [18] 李继红. 我国土壤酸化的成因与防控研究[J]. 农业灾害研究, 2012, 2(6):42-45.
- LI Ji-hong. Study on the cause, prevention and control of soil acidification in China[J]. *Journal of Agricultural Catastrophology*, 2012, 2(6):42-45.
- [19] 杨惟薇, 张超兰, 曹美珠, 等. 4种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J]. 水土保持学报, 2015(1):239-243.
- YANG Wei-wei, ZHANG Chao-lan, CAO Mei-zhu, et al. Immobilization and remediation of cadmium contaminate soil with four kinds of biochar[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015(1):239-243.
- [20] 陈闻, 吴海平, 王晶, 等. 不同材料对海岛绿化土壤盐基离子淋溶的影响[J]. 浙江农业学报, 2017, 29(2):292-299.
- CHEN Wen, WU Hai-ping, WANG Jing, et al. Effects of different materials on base cations leaching in island greening soils[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2017, 29(2):292-299.
- [21] 宁皎莹, 周根娣, 周春儿, 等. 农田土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自学版) 2016, 15(2):156-162.
- NING Jiao-ying, ZHOU Gen-di, ZHOU Chun-er, et al. Research progress on passivation and rehabilitation farmland soil with heavy metal pollution[J]. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition)*, 2016, 15(2):156-162.
- [22] Lucchini P, Quilliam R S, Deluca T H, et al. Increased bioavailability of metals in two contrasting agricultural soils treated with waste wood-derived biochar and ash[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2014, 21(5):3230-3240.
- [23] 刘文庆. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤钝化修复效应研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- LIU Wen-qing. The effects of nano-scale hydroxyapatite on immobilization remediation of Pb-contaminated soil[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [24] Onwu F K, Ogah S P I. Studies on the effect of pH on the sorption of cadmium(II), nickel(II), lead(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by African white star apple (*Chrysophyllum albidum*) shell[J]. 2016, 9(42):43-47.

- [25] 何 茂. 磷酸盐固定重金属污染土壤中Pb和Cd的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.  
HE Mao. Phosphate fixed heavy metal contaminated soil Pb and Cd [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [26] 刘晶晶, 杨 兴, 陆扣萍, 等. 生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3679-3687.  
LIU Jing-jing, YANG Xing, LU Kou-ping, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(11): 3679-3687.
- [27] 陈志良, 袁志辉, 黄 玲, 等. 生物炭来源、性质及其在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(11): 1879-1884.  
CHEN Zhi-liang, YUAN Zhi-hui, HUANG Ling, et al. Pyrolysis materials, characteristics of biochar and its application on remediation of heavy metal contaminated soil: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(11): 1879-1884.
- [28] Mohamed L, Zhang G S, Li Z G, et al. Ecological restoration of an acidic Cd contaminated soil using bamboo biochar application[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 84: 67-76.
- [29] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 117(1): 41-53.
- [30] 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[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 361-367.
- [31] Moon D H, Park J W, Chang Y Y, et al. Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 20(12): 8464-8471.
- [32] 赵秋香, 黄晓纯, 李媛媛, 等. 蒙脱石-OR-SH复合体修复剂对重金属污染土壤中Cd的钝化效果[J]. 环境化学, 2014(11): 1871-1877.  
ZHAO Qiu-xiang, HUANG Xiao-chun, LI Yuan-yuan, et al. A smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by pakchoi in contaminated soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2014(11): 1871-1877.
- [33] 肖振林, 王 果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 795-800.  
XIAO Zhen-lin, WANG Guo, HUANG Rui-qing, et al. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 795-800.
- [34] 魏晓欣. 含磷物质钝化修复重金属复合污染土壤[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.  
WEI Xiao-xin. Phosphate-induced immobilization of heavy metals in multi-metal contaminated soils[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2010.
- [35] 施 尧, 曹心德, 魏晓欣, 等. 含磷材料钝化修复重金属Pb、Cu、Zn复合污染土壤[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2011, 29(3): 62-68.  
SHI Yao, CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, et al. Immobilization of Pb, Cu, Zn in a multi-metal contaminated soil with phosphorus bearing materials[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University(Agricultural Science)*, 2011, 29(3): 62-68.
- [36] 蒋艳艳. 生物炭吸附固定镉、铜效果的研究[D]. 荆州: 长江大学, 2014.  
JIANG Yan-yan, The study on adsorption and immobilization of cadmium and copper by biochar[D]. Jingzhou: Changjiang University, 2014.