

镉钝化剂筛选及其对中微量元素有效性的影响

肖坤, 田小辉, 蒋珍茂, 魏世强

引用本文:

肖坤, 田小辉, 蒋珍茂, 等. 镉钝化剂筛选及其对中微量元素有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(1): 55-65.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0469>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含铝钝化剂对蔬菜-土壤系统Cd和Pb的钝化效果

黄东风, 王利民, 李卫华, 邱孝煊, 罗涛

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1796-1803 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0025>

钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究

武晓微, 翟文珺, 高超, 荣飒爽, 郭小彪, 赵会薇, 刘微

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 562-569 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0826>

新型硅酸盐钝化剂对镉污染土壤的钝化修复效应研究

武成辉, 李亮, 晏波, 雷畅, 陈涛, 肖贤明

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2007-2013 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0471>

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

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2718-2726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0881>

利用改性生物质电厂灰钝化修复北方Cd污染土壤的试验研究

宋乐, 韩占涛, 吕晓立, 张威, 李雄光, 王磊

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1484-1494 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1467>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

肖坤, 田小辉, 蒋珍茂, 等. 镉钝化剂筛选及其对中微量元素有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(1): 55–65.

XIAO K, TIAN X H, JIANG Z M, et al. Screening of cadmium passivator and its effect on the availability of medium and trace elements[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(1): 55–65.



开放科学 OSID

镉钝化剂筛选及其对中微量元素有效性的影响

肖坤^{1,2}, 田小辉^{1,2}, 蒋珍茂^{1,2}, 魏世强^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715)

摘要:为明确不同钝化剂对重金属Cd的钝化率及其对中微量元素有效性的影响,筛选对Cd具有较高钝化率且对中微量元素具有较低活性影响的钝化剂,以重庆市典型农田土壤紫色土为供试土壤,采用室内培养实验,同步比较文献报道的18种常见钝化剂对Cd的钝化率,进而分析其中的高效率钝化剂不同剂量水平对Fe、Mn、Cu、Zn有效性的影响。结果表明,供试钝化剂按照其文献推荐用量,对本底土壤中Cd钝化率高低顺序依次为:生物质炭、氧化钙、氢氧化钙、蚕沙、腐植酸、沸石,其钝化率>47%;在高Cd污染土壤中依次为:氧化钙、蚕沙、生物质炭、氢氧化钙、腐植酸、沸石,其钝化率>72%。多数无机钝化剂在钝化Cd的同时降低了中微量元素有效性,而腐植酸、蚕沙可实现钝化Cd的同时维持或提高Fe、Mn、Cu、Zn的有效性。综合钝化剂的钝化率及其对中微量元素有效性的影响,几种钝化剂推荐施加量分别为:沸石3.2%,腐植酸1.5%,生物质炭2%,氧化钙0.4%,氢氧化钙4%,蚕沙4%。实际应用时应综合考虑土壤的基本性质、中微量元素有效态含量,适当补充中微量元素或配合其他钝化剂施用。

关键词:钝化剂;Cd;中微量元素;有效性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2022)01-0055-11 **doi:**10.11654/jaes.2021-0469

Screening of cadmium passivator and its effect on the availability of medium and trace elements

XIAO Kun^{1,2}, TIAN Xiaohui^{1,2}, JIANG Zhenmao^{1,2}, WEI Shiqiang^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400715, China)

Abstract: This study investigated the effectiveness of 18 different passivators on cadmium (Cd) activity and medium trace elements availability in order to screen for an efficient passivator that can effectively inactivate Cd, while only having a slight impact on trace elements availability. An indoor test method was used where the test soil was the typical purple soil in Chongqing City. The effectiveness of these common passivators on Cd was compared, and highly effective passivators were selected to further investigate their impact on the availability of iron, manganese, copper, and zinc at different concentrations. The results showed that the passivation effectiveness of Cd in naturally contaminated soil with efficiencies >47% occurred in the following descending order: biochar > calcium oxide > calcium hydroxide > silkworm fence > humic acid > zeolite, as per the recommended dosage. Furthermore, the passivation effectiveness of Cd in highly polluted soils with efficiencies >72% occurred in the following descending order: calcium oxide > silkworm fence > biochar > calcium hydroxide > humic acid > zeolite. Most of the inorganic passivators in this study decreased the availability of the medium trace elements during the passivation of Cd. However, humic acid and the silkworm fence were able to maintain or increase the availability of iron, manganese, copper, and zinc. Based on the influence of the passivator on the medium trace element availability, the recommended

收稿日期:2021-04-20 录用日期:2021-07-08

作者简介:肖坤(1996—),男,四川遂宁人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:498468714@qq.com

*通信作者:魏世强 E-mail:sqwei@swu.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(SQ2020YFF0426438);国家自然科学基金项目(41771347)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (SQ2020YFF0426438); The National Natural Science Foundation of China (41771347)

dosages of passivators were 3.2% zeolite, 1.5% humic acid, 2% biochar, 0.4% calcium oxide, 4% calcium hydroxide, and 4% silkworm fence. As such, it is recommended that the basic soil quality is considered and the available contents to supplement microelements are used; alternatively, other passivants may be utilized concurrently when applying passivation to treat heavy metal-contaminated soil.

Keywords: passivator; cadmium; medium and trace element; availability

目前我国农田土壤重金属污染问题较为严重,其中尤以镉(Cd)污染问题最为突出,其点位超标率达到7%,对农产品安全构成威胁^[1-2]。土壤钝化修复方法具有钝化材料来源广、使用成本低廉、成果经济高效、适宜开展大面积应用且不影响农田耕作等优点,是修复Cd污染土壤最有效的常用方法之一^[3-5]。重金属活性钝化剂可与土壤中的Cd发生沉淀、吸附、络合、离子交换、氧化还原等一系列化学反应,或改变土壤pH值、有机质含量等理化性质,将土壤中的Cd由可利用态转化为不可利用态,降低其在土壤中的活性和迁移性,从而减少生物毒害性,降低其在农作物产品中的积累^[6-9]。钝化材料种类较多,主要分为无机钝化材料和有机钝化材料两大类,如磷矿石、粉煤灰、铁粉、沸石、膨润土、坡缕石、海泡石、有机堆肥、作物秸秆、草炭灰、生物质炭及新型材料等。钝化率高、环境友好、适配土壤污染特征的钝化材料的筛选和研发是钝化技术的关键。土壤类型和污染特征不同,适宜钝化剂种类亦各不相同,近年来国内外学者在高效钝化剂筛选、新型钝化材料研发等方面开展了众多研究,筛选研发了系列适用于不同土壤环境条件的高效钝化剂^[10-14]。

重金属污染土壤钝化修复尽管具有简便有效、易于实施等特点,但一些钝化剂对土壤及水环境可能存在不良影响。根据BOLAN等^[15]的研究,含磷钝化材料可能会造成水体富营养化和提高砷(As)、硒(Se)和锑(Sb)等的含氧阴离子的浸出量,存在二次污染的风险。也有研究表明,碱性的钝化材料会影响土壤理化性质,造成土壤板结,As和铝(Al)的毒性增强,甚至存在Cd重新活化的风险^[16-18]。另外,粉煤灰、赤泥等工业废弃物作为钝化剂虽可实现废物资源化利用,但本身也含有一定污染物,不宜长期施用^[19-20]。同时,钝化剂在钝化目标重金属(如Cd)的过程中,依据其钝化机制,势必也会对铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)等中微量元素的有效性产生类似影响。土壤中微量元素含量虽然很低,但其为作物正常生长的必需元素,因此,钝化剂可能通过影响中微量营养元素的有效性而影响作物产量和品质。但目前对于钝化剂对土壤中微量元素有效性的影响尚未引起足够

重视,相关研究报道甚少。

为此,本研究首先通过文献调研,收集了国内筛选推荐的18种钝化剂及其用量,进而以西南地区广泛分布的农业土壤——紫色土为对象,采用室内培养实验,比较相同条件下18种推荐钝化剂对土壤中Cd的钝化率,筛选出适配紫色土区的高效钝化剂,在此基础上,以其文献推荐用量为基础,设置系列水平用量实验,进一步优化其用量。紫色土一般具有较高的Fe、Mn含量,但Cu、Zn含量不足,为此,考察钝化剂在钝化目标污染物Cd的同时,也考察其对不同丰缺状态的Fe、Mn、Cu和Zn 4种中微量元素有效性的影响,以期为区域受污染耕地安全利用和中微量元素养分协同管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤

供试土壤采集自重庆市北碚区农用地,土壤类型为中性紫色土,土样采集后去除砾石、根系等杂质,自然风干后过20目筛备用。供试土壤基本理化性质如下:pH 6.56,有机质含量 $25.74\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮含量 $1.42\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全磷含量 $1.36\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全钾含量 $20.65\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,CEC $29.74\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Cd含量 $0.505\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Fe含量 $46.40\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Mn含量 $0.62\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Cu含量 $0.029\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全Zn含量 $0.086\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.1.2 供试钝化剂

本实验共选取了文献推荐的18种常见的钝化剂,其中无机钝化剂13种,包括羟基磷灰石、磷酸二氢钾、磷酸二氢钙、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、沸石、蒙脱石、膨润土、海泡石、三氧化二铁、二氧化锰、粉煤灰;有机钝化剂5种,包括生物质炭、腐植酸、鸡粪、钙镁磷肥、蚕沙^[19,21-34]。无机钝化剂中除粉煤灰外均为分析纯化学试剂。有机钝化剂中,腐植酸纯度为黄腐酸 $\geq 90\%$,来源于上海麦克林生化科技有限公司;粉煤灰来源于河南远恒环保工程公司;生物质炭为稻壳基生物质炭,来源于广东金稻米业有限公司;鸡粪来源于上海沃施金乘有限公司;钙镁磷肥来源于湖北金山磷化股份有限公司;蚕沙来源于浙江嘉兴。钝化剂

种类及其推荐用量见表1。

表1 供试钝化剂种类、推荐施加量和基本理化性质

Table 1 The types, recommended dosage and the basic physical and chemical properties of passivators

种类 Type	名称 Name	推荐施加量 Recommended dosage/%	pH	全Cd Total cadmium/ (mg·kg ⁻¹)
含磷物质	羟基磷灰石	2	7.86	ND
	磷酸二氢钾	1	5.87	
	磷酸二氢钙	0.4	6.61	
含钙物质	氢氧化钙	2	12.95	0.27
	氧化钙	0.4	12.24	
	碳酸钙	0.4	9.63	
黏土矿物	沸石	0.8	5.62	0.05
	膨润土	3	6.13	
	蒙脱石	4	7.42	
	海泡石	5	8.06	
金属氧化物	三氧化二铁	0.1	8.05	ND
	二氧化锰	0.1		
工业副产品	粉煤灰	8	8.05	0.27
有机钝化剂	生物质炭	2	8.55	ND
	鸡粪	2	8.01	
	腐植酸	1.5	8.60	
	钙镁磷肥	2	7.40	
	蚕沙	2	8.47	

注:ND表示未检出。

Note: ND means not detected.

1.2 实验方法

1.2.1 污染土壤的制备

为考察钝化剂对不同污染水平土壤Cd的钝化效果,参照国家《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),制备了外源添加量为5 mg·kg⁻¹的高Cd污染土壤。外源Cd以Cd(NO₃)₂溶液的形式加入土壤,充分混合均匀后保持田间持水量的70%,在室温条件下平衡陈化90 d后,自然风干过20目筛备用,并以本底土壤为对照。添加了外源Cd的土壤和本底土壤经培养后实测全Cd含量分别为4.860、0.505 mg·kg⁻¹,分别记为高Cd污染土壤和本底土壤。

1.2.2 钝化剂的筛选及用量优化

(1) 钝化剂种类筛选

分别称取100 g过20目筛的高Cd和本底土壤置于系列500 mL的烧杯中,按表1中推荐用量施入18种钝化剂,同时设置不施加钝化剂土壤作为对照(CK),每个处理重复3次。钝化剂施入土壤后用玻璃棒充分混匀,在室温条件下培养,保持土壤含水量为

田间持水量的70%,用保鲜膜密封,隔日定时用恒重法补充水分,培养30 d后,土壤自然风干,过20目筛后,取样测定土壤有效Cd含量并对Cd进行形态分级,按下式计算Cd钝化率:

$$D=(A_{ck}-A_D)/A_{ck}\times 100\%$$

式中: D 为钝化率,%; A_{ck} 为未添加钝化剂土壤有效态Cd含量,mg·kg⁻¹; A_D 为添加钝化剂后土壤有效Cd含量,mg·kg⁻¹。

根据钝化率的高低筛选钝化剂种类,对筛选出的高效钝化剂处理,测定土壤Fe、Mn、Cu和Zn有效态含量。

(2) 钝化剂用量优化

根据上述方法筛选出优化钝化剂种类后,以文献推荐用量(T)为基础,设置0、1/4T、1/2T、T、2T、4T和8T等高于或低于文献推荐用量的系列钝化剂水平,添加钝化剂后,按照相同方法进行室内培养,测定土壤中Cd的有效性变化以及Fe、Mn、Cu和Zn有效态含量,根据不同处理对Cd的钝化率,结合其对中微量元素有效性的影响,确定其优化用量。

1.2.3 分析测定方法

土壤基本性质测定:参考鲍士旦《土壤农化分析》第三版^[35]。

重金属Cd和Fe、Mn、Cu、Zn的有效态含量测定:重金属Cd有效态采用0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂提取,Fe、Mn、Cu、Zn有效态采用0.005 mol·L⁻¹ DTPA提取。称取土壤样品5.000 g于100 mL离心管,添加50 mL上述提取剂,在25℃恒温、200 r·min⁻¹的条件下振荡2 h,之后在3 000 r·min⁻¹下离心20 min,上清液过滤后待测。

重金属Cd和Fe、Mn、Cu、Zn的全量测定:取风干后过100目筛的土壤0.100 0 g于锥形瓶中,滴加数滴去离子水湿润,再加入3 mL HCl和1 mL HNO₃,盖上小漏斗后于通风橱静置过夜。第2 d放于电热板上高温档加热(300~350℃)1 h,后加入1 mL HClO₄继续消煮至只残留少许浅黄色或白色固体,冷却后定容至50 mL容量瓶待测。

重金属Cd的形态分级采用BCR逐级提取法^[36]。

石墨炉原子吸收分光光度计测定待测液中的Cd含量,火焰原子吸收分光光度计测定Fe、Mn、Cu、Zn含量。

1.3 数据处理

实验数据运用Excel 2007、SPSS 18.0进行整理与统计分析,采用Duncan's新复极差法对不同处理之间的差异显著性进行检验,采用Origin 8.0进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同类型钝化剂对土壤Cd的钝化率

不同钝化剂对土壤Cd钝化率如图1所示。由图可见,各种类型钝化剂在推荐施加量下对Cd的钝化效果差异较大($P<0.05$),本底土壤和高Cd污染土壤中,Cd钝化率分别为2.39%~56.37%和2.97%~88.63%。在本底土壤中,有效Cd含量为 $0.075\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占全Cd的14.85%,在高Cd污染土壤中,有效Cd含量为 $1.011\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效态占比为20.80%,说明外源添加Cd处理尽管经过3个月的陈化,但仍然保持更高的活性。

与对照相比,大部分钝化剂在本底土壤和高Cd污染土壤中均降低了有效Cd含量,但在本底土壤中,施加磷酸二氢钾、磷酸二氢钙和鸡粪的处理与对照相比有效Cd含量无显著差异($P>0.05$),在高Cd污染土壤中,施加磷酸二氢钙的处理与对照相比无显著差异($P>0.05$)。可以看出,同种钝化剂按照其文献推荐施加量,在高Cd污染土壤中对Cd的钝化率一般高于在本底土壤中,说明钝化剂对土壤原有Cd的钝化能力低于外源Cd污染土壤。根据Cd钝化率的高低,筛选出的高效钝化剂如表2所示,本底土壤和高Cd土壤中筛选的钝化剂对Cd的钝化率分别高于47%和72%。

2.2 高效钝化剂对Cd形态的影响

筛选出的6种钝化率较高的钝化剂对土壤Cd赋

表2 筛选出的高效钝化剂及其钝化率

Table 2 Selected high efficiency passivators and passivation rates

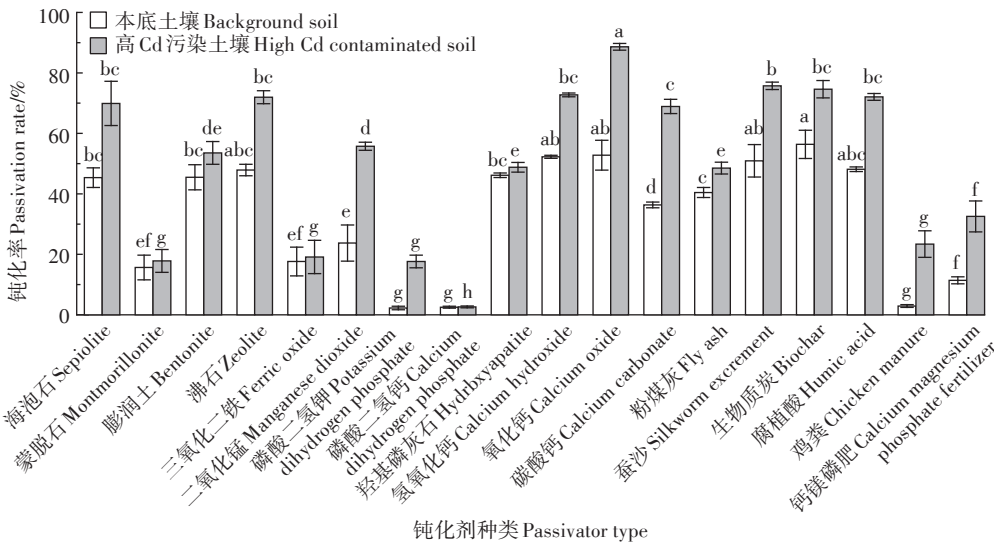
排序 Sort	本底土壤 Background soil		高Cd污染土壤 High Cd contaminated soil	
	钝化剂 Passivator	钝化率 Passivation rate/%	钝化剂 Passivator	钝化率 Passivation rate/%
1	生物质炭(BI)	56.37a	氧化钙(CO)	88.63a
2	氧化钙(CO)	52.79ab	蚕沙(DS)	75.77b
3	氢氧化钙(CH)	52.39ab	生物质炭(BI)	74.58bc
4	蚕沙(DS)	50.79bc	氢氧化钙(CH)	72.70c
5	腐植酸(HA)	48.14c	腐植酸(HA)	72.11c
6	沸石(ZE)	47.88c	沸石(ZE)	72.01c

注:同列不同小写字母表示Duncan多重比较差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in a column indicate significant differences of Duncan multiple comparisons ($P<0.05$). The same below.

存形态的影响如图2所示。在本底土壤中,钝化剂施用显著促进了土壤Cd由酸提取态向残渣态转变,钝化处理使酸提取态Cd占全Cd的比例从对照的43.24%降至13.94%~19.58%,较对照降低了23.66~29.30个百分点,而残渣态占比由对照的20.05%增加至52.71%~56.09%,较对照增加了32.66~36.04个百分点,生物质炭对Cd形态转化的促进作用最大,沸石对Cd形态转化促进作用最小。可还原态和可氧化态Cd含量钝化前后无明显变化,其占比分别为13.29%~15.03%和14.61%~16.39%。

在高Cd污染土壤中,钝化处理促进了酸提取态



不同小写字母表示相同土壤中不同处理间差异显著($P<0.05$)
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments in the same soil ($P<0.05$)

图1 各种钝化剂的Cd钝化率

Figure 1 Cd passivation rate of various passivators

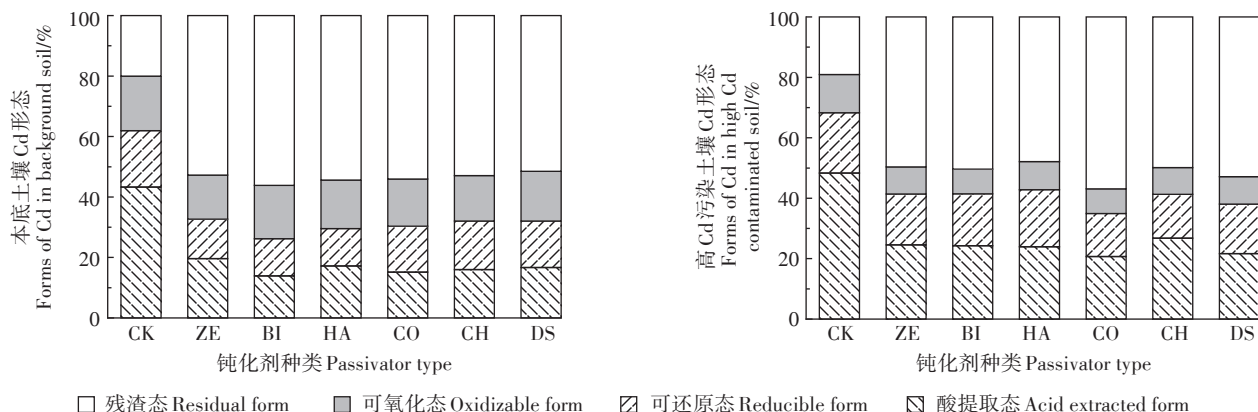


图2 两种土壤中Cd的形态变化

Figure 2 Speciation changes of Cd in two kinds of soil

和可氧化态向残渣态转变,酸提取态占比从48.37%降至20.69%~24.57%,较对照降低了23.80~27.68个百分点,可氧化态占比由12.67%降至8.17%~9.36%,较对照降低了3.31~4.50个百分点,残渣态含量占比由19.05%增至47.84%~56.88%,较对照增加了28.79~37.83个百分点。其中,效果最好的钝化剂为氧化钙,最差的是沸石。

一般认为酸可提取态是对植物有效性较高的形态,氧化态和还原态有效性次之,而残渣态为非活性形态。钝化剂促进土壤Cd由高活性形态向低活性形态的转化,从而实现对重金属Cd的钝化。

2.3 高效钝化剂对土壤中中微量元素有效性的影响

Fe、Mn、Cu和Zn等中微量元素是植物必需的营养元素,当土壤中这些元素的含量低于一定水平时,将影响植物的正常生长,从而导致产量和品质下降。全国土壤污染普查办公室提出的土壤有效态微量元素含量统计标准^[37]如表3所示。钝化剂主要通过改变Cd的赋存形态来改变其有效性,而Fe、Mn、Cu和Zn同为金属离子,施加钝化剂却会对其有效性产生不同的影响。施用钝化剂后土壤中Fe、Mn、Cu和Zn的有效性变化如图3和图4所示,可见钝化剂对土壤中中微量元素有效性的影响方向和程度随钝化剂种类和目标元素的不同而异。

本底土壤和高Cd污染土壤的有效Fe含量分别为11.102 mg·kg⁻¹和10.959 mg·kg⁻¹,处于“丰富”水平(表3)。钝化剂对土壤有效Fe含量的影响因其种类不同而异。其中,沸石和生物质炭降低了土壤Fe的有效性,在本底土壤中分别降低了18.90%和19.07%,在高Cd污染土壤中分别降低了10.82%和19.93%,达到统计差异显著性水平($P<0.05$,下同);而腐植酸和

蚕沙两种含有机碳钝化剂则提高了Fe的有效性,在本底土壤中分别提高了28.65%和19.67%,高Cd土壤中分别提高了23.80%和21.46%,统计差异显著;氧化钙和氢氧化钙对土壤有效性影响较小,施用后有效Fe较对照降低幅度在10%以下,统计差异不显著。施用钝化剂后土壤有效Fe的最低水平在9.000 mg·kg⁻¹以上,仍然接近丰富水平。

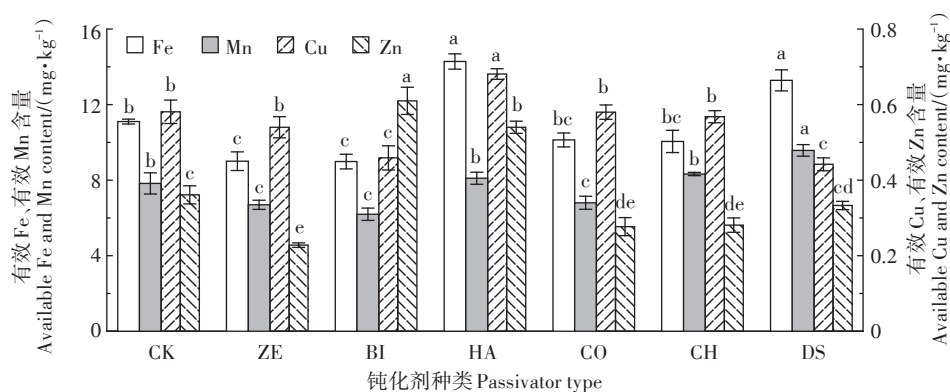
本底土壤和高Cd污染土壤的有效Mn含量分别为7.829、7.444 mg·kg⁻¹,处于中等水平。腐植酸和蚕沙提高了Mn的有效态含量,在本底土壤中分别提高了3.49%(差异不显著)、22.31%,在高Cd污染土壤中分别提高了15.52%、31.73%,统计差异显著;沸石、生物质炭和氧化钙使有效Mn在本底土壤中降低了13.11%~20.87%,在高Cd污染土壤中降低了0.87%~17.18%,除氧化钙处理外,其余处理较对照差异显著;施加氢氧化钙在两种土壤中均使有效Mn增加6%左右。施用钝化剂后土壤有效Mn的最低水平在6.000 mg·kg⁻¹以上,仍属于中等水平。

本底土壤和高Cd污染土壤的有效Cu含量分别

表3 铁锰铜锌有效态含量统计标准

Table 3 The statistical standard for available content of Fe, Mn, Cu and Zn

含量分级及丰缺程度 Content classification and level of abundance and deficiency	含量 Content/(mg·kg ⁻¹)			
	有效Fe Available Fe	有效Mn Available Mn	有效Cu Available Cu	有效Zn Available Zn
一级(很丰富)	>20	>30	>1.8	>3.0
二级(丰富)	10~20	15~30	1.0~1.8	1.0~3.0
三级(中)	4.5~10	5~15	0.2~1.0	0.5~1.0
四级(低)	2.5~4.5	1~5	0.1~0.2	0.3~0.5
五级(很低)	<2.5	<1	<0.1	<0.3



不同小写字母表示相同元素不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments in the same element ($P < 0.05$). The same below

图3 本底土壤中Fe、Mn、Cu、Zn有效性的变化

Figure 3 Changes of availability of Fe, Mn, Cu and Zn in background soil

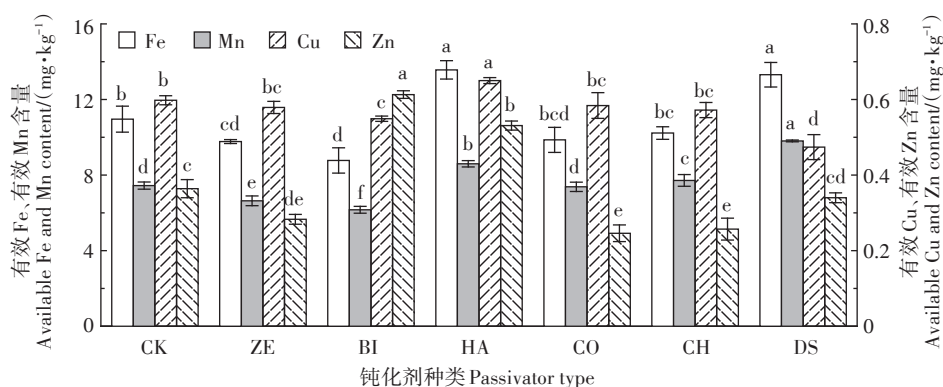


图4 高Cd污染土壤中Fe、Mn、Cu、Zn有效性的变化

Figure 4 Changes of availability of Fe, Mn, Cu and Zn in high Cd contaminated soil

为 $0.581 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.598 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 属于中等水平。在两种土壤中只有腐植酸提高了Cu的有效性, 在本底土壤中增加了17.21%, 在高Cd污染土壤中增加了8.70%, 统计差异显著。其余钝化剂均降低了Cu的有效性, 蚕沙、生物质炭和沸石使有效Cu在本底土壤中降低了7.06%~23.92%, 在高Cd污染土壤中降低了3.34%~21.03%, 除沸石外, 其余处理较对照差异显著, 氧化钙和氢氧化钙处理下有效Cu含量的降低幅度在2%左右, 差异不显著。施用钝化剂后土壤有效Cu的最低水平在 $0.400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 仍属于中等水平。

本底土壤和高Cd污染土壤的有效Zn含量分别为 $0.361 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.364 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 处于低水平。在两种土壤中, 生物质炭和腐植酸提高了Zn的有效性, 在本底土壤中分别提高了68.98%、49.58%, 在高Cd污染土壤中分别提高了68.41%、45.88%, 差异显著。沸石、氧化钙、氢氧化钙均降低了Zn的有效性且差异显

著, 本底土壤中使有效Zn降低最多的钝化剂为沸石, 高Cd污染土壤中为氧化钙, 有效Zn分别降低了36.84%和32.42%。蚕沙对有效Zn的影响不显著。沸石、氧化钙和氢氧化钙钝化处理土壤后, 有效Zn含量可降至 $0.300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下的极低水平, 影响作物Zn素营养。

2.4 高效钝化剂用量的优化

2.4.1 不同浓度高效钝化剂对有效Cd的影响

图5为筛选的高效钝化剂不同用量下本底和高Cd土壤中的Cd钝化率变化情况。总体来看, 各种钝化剂对Cd的钝化率均随着用量的升高而升高, 在两种土壤中同种钝化剂的变化趋势大致相同。

在本底土壤中, 生物质炭用量为T(推荐用量)、沸石用量为4T时, 钝化率达到最大, 其他4种钝化剂则在2T时为最大, 继续增加钝化剂用量, 钝化率无进一步提升。在高Cd污染土壤中, 腐植酸、氧化钙、生物质炭用量为T, 氢氧化钙、蚕沙用量为2T, 沸石用量

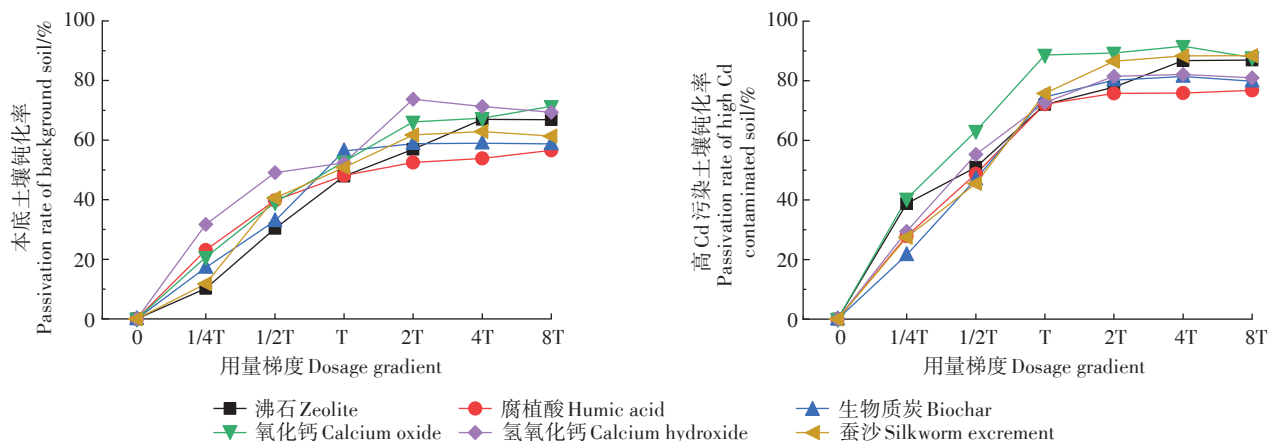


图5 不同用量钝化剂的Cd钝化率

Figure 5 Passivation rate of Cd with different dosages of passivator

为4T时钝化效率达到最大。

从钝化剂的种类来看,碱性钝化材料的效果比其他类型的钝化材料效果更好,在两种土壤中,1/4T至8T剂量水平的碱性钝化剂都保持了较高的钝化率。有机钝化材料中,只有生物质炭在本底土壤中施加剂量为T时钝化率相对较高,其余情况下有机钝化材料的钝化率由大到小为:蚕沙>生物质炭>腐植酸,在施加高剂量处理时这种规律更加突出。黏土矿物类钝化材料(如沸石)效果较为一般,在低剂量时钝化率均较低,只有当施加量达到4T时钝化效果才相对较高。

2.4.2 不同用量高效钝化剂对Fe、Mn、Cu、Zn有效性的影响

图6为不同用量高效钝化剂对Fe、Mn、Cu、Zn有效性的影响,从图中可以看出,不同用量的钝化剂对中微量元素的有效性影响差异较大。随着施加量的提高,腐植酸、蚕沙处理组中的有效Fe逐渐增加,在高Cd污染土壤中达到了一级的水平,有效Fe含量分别达到了 $20.670 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $20.872 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。沸石处理组中的有效Fe先减后增,其余处理组则持续下降,在两种土壤中均使有效Fe由二级降至三级,其中以生物质炭效果最为明显,在本底土壤中降低了57.59%,在高Cd污染土壤中降低了55.74%。根据表3,土壤中有效Fe含量应至少保持在 $4.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上才能处于较为合理的水平,上述钝化材料中氧化钙、氢氧化钙和生物质炭虽降低了土壤中Fe的有效性,但由于本实验中采用的紫色土Fe含量较丰富,有效Fe含量始终处于三级以上,故在实际生产活动中选取钝化剂时,可主要以钝化Cd为目标。

有效Mn的变化与有效Fe类似,在腐植酸、蚕沙处理组中持续升高,沸石处理组中先减后增,其余处理组则持续下降,相比有效Fe,有效Mn变化幅度相对较小,最高可达 $12.320 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最低可至 $5.064 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其含量等级未发生变化,一直保持在 $5.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上(三级),选取的钝化剂均能保证作物对土壤中Mn元素的需求。

除腐植酸处理组使有效Cu先增后减外,其余处理组的有效Cu均持续下降,其中蚕沙处理组变化幅度最大,在本底土壤中使有效Cu降低了59.55%,高Cd污染土壤中降低了58.36%,总体上仍使有效Cu处于三级水平以上。但由于大多数钝化剂均降低了Cu的有效性,高剂量的腐植酸也会使有效Cu降低2个百分点左右,故在较为缺Cu的土壤中施加上述钝化剂时应适量补充Cu元素。

生物质炭和腐植酸使有效Zn持续增加,特别是生物质炭,显著提高了有效Zn的含量,在本底土壤中达到了 $2.813 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在高Cd污染土壤中达到了 $2.867 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,接近一级的水平,蚕沙、沸石对有效Zn影响较小,总体变化幅度较小。本实验中的紫色土有效Zn为 $0.360 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于 $0.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (三级),本身较为缺Zn,而氧化钙和氢氧化钙加剧了紫色土的缺Zn状况,有效Zn降幅在本底土壤中为27.98%~28.53%,在高Cd污染土壤中为32.42%~33.79%。因此,在利用这些无机钝化剂控制土壤Cd污染的过程中,应注意补充Zn肥,避免作物缺Zn,以免影响生长和产量。

不同的钝化剂对Fe、Mn、Cu、Zn的有效性影响差异较大,可能原因是不同的钝化剂对土壤理化性质的影响有所差异。pH对Fe、Mn、Cu、Zn的有效性影响非

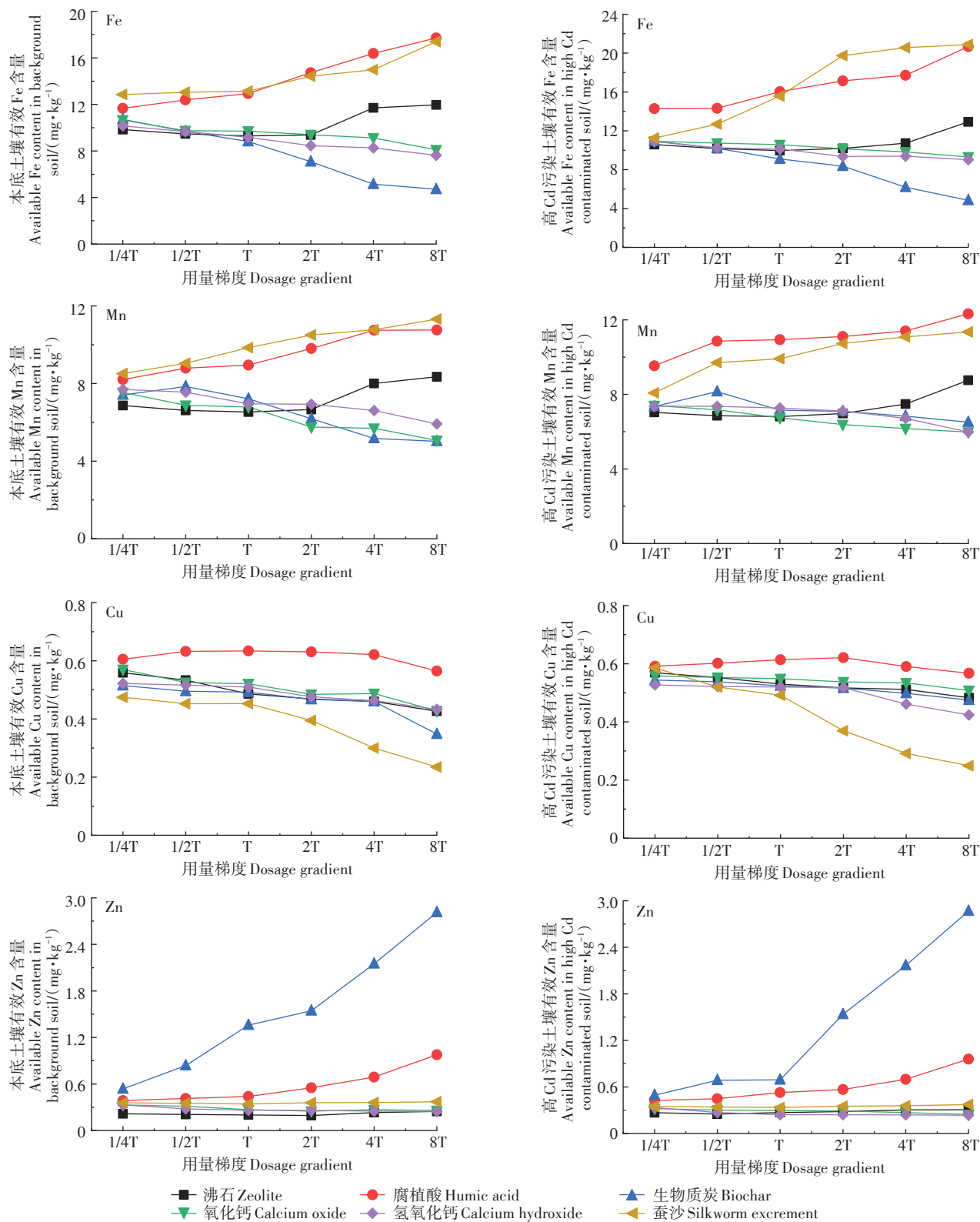


图6 不同用量高效钝化剂对Fe、Mn、Cu、Zn有效性的影响

Figure 6 Effects of different dosages of high efficiency passivator on the effectiveness of Fe, Mn, Cu and Zn

常显著,故在施加氧化钙和氢氧化钙时,随着土壤pH的提高,Fe、Mn、Cu、Zn的有效性持续下降。有机质

分解时会产生大量可溶性低分子有机物,易与Fe结合从而提高其有效性,在分解时还会加剧土壤的还原

情况,故施加腐植酸和蚕沙等含有机质较高的钝化剂时,Fe和Mn的有效性会有所提高,而有机质与有效Cu的关系是非常复杂的,Cu在土壤内主要以有机复合体的形式存在,有机质含量低时通过添加有机质可提高有效Cu,但其对有效Cu也有强烈的吸附作用,因此施加高剂量的蚕沙和腐植酸时可能会降低Cu的有效性;对Zn而言,有机质可以通过络合作用固定Zn从而降低其活性,但络合物的可溶性与有机质的种类有关,与胡敏酸络合的Zn是不溶的,而与富里酸络合则相反,因此可能会出现生物炭提高了Zn有效性而其他有机钝化材料降低了Zn有效性的现象。除此之外,钝化剂还会改变土壤其他基本理化性质,如Eh、水分、碳酸钙含量等,不同种类的生物炭、腐植酸也会对中微量元素产生不同的影响,改变Fe、Mn、Cu、Zn的有效性。

2.4.3 钝化剂的最佳施加量的确定

研究结果表明,本底土壤中,生物炭用量为T,沸石用量为4T,其他4种钝化剂在2T时对Cd的钝化率达到最大。在高Cd污染土壤中,腐植酸、氧化钙、生物炭用量为T,氢氧化钙、蚕沙用量为2T,沸石用量为4T时钝化率达到最大。其中腐植酸和氧化钙在两种土壤中的施加量有所不同,从图5可以看出,当腐植酸的施加量为2T时,相比于施加量为T时钝化率提升幅度仅为4个百分点左右,从经济的角度看,腐植酸的最佳施加量应选T较为适宜。当氧化钙施加量为2T时,在本底土壤中钝化率仅比施加量为T时提高12.79个百分点,在高Cd污染土壤中无明显差异,但施加2T的氧化钙会使本底土壤中的有效Cu、有效Zn含量降低7%~8%,紫色土

本身Cu、Zn含量不丰富,同时施加2T的剂量会使成本翻倍,因此氧化钙的最佳施加量也应取T。其余钝化剂在对应的施加量下对中微量元素的影响各有差异,但仍使Fe、Mn、Cu保持在中等水平以上,而紫色土本身含Zn量为低水平,应补充Zn肥,因此选取最佳施加量时以高效钝化Cd为主,各种钝化剂的最佳施加量及对中微量元素有效性的影响如表4所示,可见筛选的几种钝化剂的文献推荐用量总体上适用于紫色土。

3 结论

(1)供试钝化剂按照其文献推荐用量,本底土壤中Cd钝化率由高到低依次为:生物炭、氧化钙、氢氧化钙、蚕沙、腐植酸、沸石,在高Cd污染土壤中依次为:氧化钙、蚕沙、生物炭、氢氧化钙、腐植酸、沸石。

(2)钝化剂显著影响紫色土中Fe、Mn、Cu、Zn等中微量元素的有效性,其程度因钝化剂种类和用量的不同而异。腐植酸等含有机碳的钝化剂可提升Fe、Mn、Cu、Zn等中微量元素有效性,而石灰等多数无机钝化剂则会降低中微量元素有效性。

(3)兼顾对Cd的高效钝化和对中微量元素有效性的影响,对于供试的Cd污染紫色土,钝化剂的最佳施加量分别为:沸石3.2%,腐植酸1.5%,生物炭2%,氧化钙0.4%,氢氧化钙4%,蚕沙4%。其中,腐植酸在最佳施加量下既能保证较高的Cd钝化率,又可提高土壤中Fe、Mn、Cu、Zn的有效性,是最适合修复重庆市中性Cd污染农田紫色土的钝化剂,其次是蚕沙。选择其他钝化剂时应根据其对中微量元素有效性的影响及土壤丰缺状况,适当补充Cu、Zn等中微量元素。

表4 紫色土中钝化剂的最佳施加量、钝化率及其对中微量元素的影响(%)

Table 4 The optimum amount of passivator, passivation rate and its influence on the medium and trace elements in purple soil (%)

钝化剂种类 Passivator type	最佳施加量 Best applied amount	本底土壤 Background soil					高Cd污染土壤 High Cd contaminated soil				
		Cd钝化率 Cd passivation rate	中微量元素有效态变化率 Effective state change rate of medium and trace elements				Cd钝化率 Cd passivation rate	中微量元素有效态变化率 Effective state change rate of medium and trace elements			
			Fe	Mn	Cu	Zn		Fe	Mn	Cu	Zn
沸石	3.2	66.98	—	—	-20.83	-35.73	86.75	—	—	-14.55	-16.76
腐植酸	1.5	48.14	16.52	14.29	9.12	21.88	72.11	46.27	46.87	4.42	45.05
生物炭	2	56.37	-20.56	-7.88	-15.32	74.24	74.58	-16.98	-3.93	-12.37	89.83
氧化钙	0.4	52.79	-12.58	-13.28	-10.33	-25.48	88.63	-3.49	-9.38	-8.19	-18.96
氢氧化钙	4	73.74	-23.80	-11.42	-18.07	-27.98	81.50	-14.55	-4.51	-13.54	-33.79
蚕沙	4	61.72	29.89	34.14	-32.01	—	86.55	80.11	44.12	-38.13	—

注:“—”表示无显著变化($P < 0.05$)。

Note: “—” means no significant change ($P < 0.05$).

参考文献:

- [1] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689-1692. CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [2] 刘杨, 齐明星, 王敏, 等. 不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 2024-2030. LIU Y, QI M X, WANG M, et al. Effects of different exogenous selenium on growth and cadmium uptake of pakchoi in cadmium contaminated soil[J]. *Environment Science*, 2021, 42(4): 2024-2030.
- [3] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐植酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 389-398. ZHAO Q Y, LI X M, YANG Q, et al. Combined passivation of simulated lead and cadmium contaminated soil with phosphate, humic acid and fly ash[J]. *Environment Science*, 2018, 39(1): 389-398.
- [4] 丁萍, 贺玉龙, 何欢, 等. 复合改良剂FZB对砷镉污染土壤的修复效果[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 917-924. DING P, HE Y L, HE H, et al. Remediation effect of compound modifier FZB on arsenic and cadmium contaminated soil[J]. *Environment Science*, 2021, 42(2): 917-924.
- [5] 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 等. 钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1491-1497. YAN D M, GUO Z H, HUANG F L, et al. Effect of calcium magnesium phosphate fertilizer on remediation of cadmium contaminated paddy soil with lime and sepiolite[J]. *Environment Science*, 2020, 41(3): 1491-1497.
- [6] 吴秋梅, 刘刚, 王慧峰, 等. 水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5540-5549. WU Q M, LIU G, WANG H F, et al. Passivation effect and mechanism of boehmite on heavy metals in different cadmium contaminated farmland[J]. *Environment Science*, 2019, 40(12): 5540-5549.
- [7] LUKE B, MARTA M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 474-480.
- [8] 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 等. 不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 460-468. ZHANG J J, ZHU S G, ZHU L N, et al. Effects of different passivators on forms of cadmium and nickel in slightly alkaline soil and their absorption by wheat[J]. *Environment Science*, 2020, 41(1): 460-468.
- [9] 田桃, 雷鸣, 周航, 等. 两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2553-2560. TIAN T, LEI M, ZHOU H, et al. Effects of two passivators on remediation of Pb, Cd and As contaminated vegetable soil[J]. *Environment Science*, 2017, 38(6): 2553-2560.
- [10] 解晓露, 袁鑫, 朱晓龙, 等. 中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 土壤通报, 2018, 49(5): 1254-1260. XIE X L, YUAN C, ZHU X L, et al. Research progress of *in situ* passivation and remediation materials for medium alkaline cadmium contaminated farmland[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5): 1254-1260.
- [11] 徐婧婧, 赵科理, 叶正钱. 重金属污染土壤原位钝化修复材料的最新研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 852-855. XU J J, ZHAO K L, YE Z Q. Recent research progress of *in situ* passivation and remediation materials for heavy metal contaminated soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(7): 852-855.
- [12] 刘创慧, 易秀, 周静, 等. 重金属污染土壤修复中钝化材料的应用研究进展[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(5): 74-77. LIU C H, YI X, ZHOU J, et al. Application of passivation materials in remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2017, 23(5): 74-77.
- [13] 张庆泉, 尹颖, 杜文超, 等. 碱性Cd污染农田原位稳定化修复研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2016, 52(4): 601-608. ZHANG Q Q, YI Y, DU W C, et al. *In situ* stabilization remediation of alkaline Cd contaminated farmland[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science Edition)*, 2016, 52(4): 601-608.
- [14] 冯敬云, 聂新星, 刘波, 等. 镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 764-777. FENG J Y, NIE X X, LIU B, et al. Research progress on remediation effect and mechanism of cadmium contaminated farmland by *in situ* passivation[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(5): 764-777.
- [15] BOLAN N, MAHIMAIRAJA S, KUNHIKRISHNAN A, et al. Phosphorus arsenic interactions in variable-charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464: 1154-1162.
- [16] RINKLEBE J, SHAHEEN S M. Miscellaneous additives can enhance plant uptake and affect geochemical fractions of copper in a heavily polluted riparian grassland soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 119: 58-65.
- [17] 刘勇, 刘燕, 朱光旭, 等. 石灰对Cu、Cd、Pb、Zn复合污染土壤中重金属化学形态的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(2): 158-164. LIU Y, LIU Y, ZHU G X, et al. Effect of lime on chemical speciation of heavy metals in Cu, Cd, Pb and Zn contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(2): 158-164.
- [18] 任露陆, 吴文成, 陈显斌, 等. 碳酸钙与氢氧化钙修复重金属污染土壤效果差异研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(5): 22-27. REN L L, WU W C, CHEN X B, et al. Effect of calcium carbonate and calcium hydroxide on remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 39(5): 22-27.
- [19] RAM L C, MASTO R E. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 128: 52-74.
- [20] OPRČKAL P, MLADENOVIC A, ZUPANČIČ N, et al. Remediation of contaminated soil by red mud and paper ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120440.
- [21] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对Cd污染土壤中可交换态Cd的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6): 1098-1105. WANG L Q, LUO L, MA Y B, et al. Effects of different passivators and incubation time on exchangeable Cd in Cd contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1098-1105.
- [22] 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 L P, XING W Q, XIANG G Q, 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.
- [23] 张迪, 吴晓霞, 丁爱芳, 等. 生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2526-2534. ZHANG D, WU X X, DING A F, et al. Effects of hydrated lime and biochar on the bioavailability of Cd and Pb and microbial activity in a contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(11): 2526-2534.
- [24] AMANULLAH M, PING W, AMJAD A, et al. Impact of CaO, fly ash, sulfur and Na₂S on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd, Cu and Pb in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134(1): 116-123.
- [25] 钟倩云, 曾敏, 廖柏寒, 等. 碳酸钙对水稻吸收重金属(Pb、Cd、Zn)和As的影响[J]. 生态学报, 2015, 35(4): 1242-1248. ZHONG Q Y, ZENG M, LIAO B H, et al. Effects of CaCO₃ addition on uptake of heavy metals and arsenic in paddy fields[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(4): 1242-1248.
- [26] 陈炳睿. 固化剂对土壤重金属的固化效果及改性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012. CHEN B R. Effects of curing agents on heavy metals stabilization in the tested soils and reasearch of modified curing agents[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2012.
- [27] SUN Y B, SUN G H, XU Y M, et al. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium-contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 204-210.
- [28] 杜志敏, 郝建设, 周静, 等. 四种改良剂对Cu、Cd复合污染土壤中Cu、Cd形态和土壤酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(10): 1507-1512. DU Z M, HAO J S, ZHOU J, et al. Effects of four amendments on Cu and Cd forms and soil enzyme activity in Cu-Cd polluted soil[J]. *Ecology and Environment*, 2011, 20(10): 1507-1512.
- [29] 侯秀, 王祖伟. 铁锰氧化物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2313-2317. HOU X, WANG Z W. Influence of Fe-Mn oxides in contaminated soil on bio-availability and effective form of Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2313-2317.
- [30] BASHIR S, ZHU J, FU Q, et al. Cadmium mobility, uptake and anti-oxidative response of water spinach (*Ipomoea aquatic*) under rice straw biochar, zeolite and rock phosphate as amendments[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 579-587.
- [31] 代允超, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 514-519. DAI Y C, LÜ J L, CAO Y F, et al. Effects of lime and organic amendments on Cd availability in Cd-contaminated soils with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 514-519.
- [32] 李丹. 不同改良剂对石灰性土壤镉污染的修复效应[D]. 石河子: 石河子大学, 2015. LI D. Repair effects of different modifiers on calcareous soil cadmium pollution[D]. Shihezi: Shihezi University, 2015.
- [33] 黄敏, 陈川红, 杨海舟, 等. 两种典型调控剂对镉污染土壤镉形态的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(11): 132-137. HUANG M, CHEN C H, YANG H Z, et al. Effects of two typical regulators on cadmium forms in cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2013, 35(11): 132-137.
- [34] 黎大荣, 吴丽香, 宁晓君, 等. 不同钝化剂对土壤有效态铅和镉含量的影响[J]. 环境保护科学, 2013, 39(3): 46-49. LI D R, WU L X, NING X J, et al. Effects of different passivators on the contents of available lead and cadmium in soil[J]. *Environmental Protection Science*, 2013, 39(3): 46-49.
- [35] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000. BAO S D. Soil agrochemical analysis[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [36] 吴余金. 几种钝化剂对铜镉污染土壤的修复[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016. WU Y J. Remediation of copper and cadmium contaminated soil with several immobilizing amendments[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2016.
- [37] 马俊英, 青长乐, 张学良, 等. 重庆土壤有效态微量元素的含量与分布[J]. 西南农业大学学报, 1989, 11(3): 221-228. MA J Y, QING C L, ZHANG X L, et al. Content and distribution of available trace elements in Chongqing soil[J]. *Journal of Southwest Agricultural University*, 1989, 11(3): 221-228.