2018，37(12): 2694-2700

农业 环境科 学学报 ***Journal of Agro-Environment Science***

2018年12月

刘 娜，薛中俊，叶文玲，等.不同钝化材料对铜污染土壤修复的影响[J].农业环境科学学报,201 & 37(12)： 2694-2700.

LIU Na, XUE Zhong-jun, YE Wen-ling, et al. Effects of different passivation materials on the remediation of copper-contaminated soil[J]. *Journal of Agro­Environment Science*, 2018, 37( 12)：2694-2700.

不同钝化材料对铜污染土壤修复的影响

刘 娜，薛中俊，叶文玲，胡宏祥[[1]](#footnote-2) [[2]](#footnote-3)，徐 年，符小菲

(农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室，安徽农业大学资源与环境学院，合肥 230036)

摘 要:为比较不同钝化材料对铜(Cu)污染土壤原位钝化修复的影响，采用田间试验方法，研究了钙基(磷灰石、石灰)、有机(生物 腐植酸菌剂、生物有机肥)和硅基(新型多孔陶瓷纳米材料)等钝化材料对Cu污染土壤理化性质、土壤有效Cu含量、油菜生长及其 不同部位吸收Cu的影响。结果表明，与常规施肥对照相比，钙基材料和硅基材料显著提高了土壤pH,有机材料较其他两种材料整 体提高土壤养分(速效磷除外)效果明显;不同钝化材料均显著降低土壤有效Cu含量(比对照降低28.65%〜36.66%),有效抑制油菜 籽粒对Cu的吸收(33.84%〜46.03%),其中钙基材料处理下二者降低幅度最大,分别为36.66%和46.03%；两种钙基材料处理较对照 的油菜增产7.43%，有机材料和硅基材料表现减产。根据试验结果，钙基材料(尤其是石灰)通过显著提高土壤pH,降低酸性土壤 Cu生物有效性,可能在安全生产的基础上有效提高油菜籽产量。

关键词：土壤铜；钝化材料;油菜*(Brassica napus* L.)；钝化修复

中图分类号：X53 文献标志码：A 文章编号：1672-2043(2018) 12-2694-07 doi:10.11654/jaes.2018-0084

Effects of different passivation materials on the remediation of copper-contaminated soil

LIU Na, XUE Zhong-jun, YE Wen-ling, HU Hong-xiang\*, XU Nian, FU Xiao-fei

(Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment, An­hui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract：In order to compare the effects of different passivation materials on the remediation of copper-contaminated soil, a field experi­ment was conducted to investigate the effects of calcium-based passivation materials( apatite, lime) , organic passivation materials( biologi­cal humic acid agent, bioorganic fertilizer) , and silicon-based passivation material( new porous ceramic nanomaterial) on the physico­chemical properties of copper-contaminated soil, the available copper concentration of copper-contaminated soil, rape growth, and copper uptake by rape. The results showed that the soil pH significantly increased with the application of calcium-based and silicon-based passiv - ation materials compared with conventional fertilization( the control). Organic materials were more effective than the other two materials in increasing the soil nutrient contents( except for soil available phosphorus) . In addition, soil available copper content significantly decreased with the application of different passivation materials( 28.65%~36.66% lower than the control), and copper accumulation in rape seeds was effectively inhibited( 33.84%~46.03% lower than the control) . With the application of calcium-based material, available copper content and copper accumulation showed the largest reductions of 36.66% and 46.03%, respectively. With the application of calcium-based materi­als, the rape yield increased by 7.43% compared to that of the control, but the rape yield decreased with the application of organic materials and silicon-based material. These results indicate that application of calcium-based materials( especially lime) may improve rape yield by significantly increasing soil pH and reducing copper bioavailability in acid soil.

Keywords：soil copper; passivation material; rape(*Brassica napus* L.); immobilization

|  | pH(H2O) | 有机质/g\*kg-1 | 碱解氮/mg\*kg-1 | 速效磷/mg-kg-1 | 速效钾/mg-kg-1 | 全 Cu/mg\*kg-1 | 有效 Cu/mg-kg-1 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 供试土壤 | 5.04 | 23.90 | 112.00 | 50.12 | 219.36 | 236.06 | 100.50 |

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 The physico-chemical properties of the tested soil

我国土壤Cu点位超标率为2.1%［1］, Cu污染土壤 所引发的一系列环境污染、农产品产量和质量下降问 题日益凸显。土壤Cu通过动植物进入食物链，在人 体内富集,对粮食安全和人体健康已构成威胁［2-3］。重 金属原位钝化技术是修复重金属污染土壤较为实用 的方法［4］。目前国内外常用钝化材料（如钙基、硅基、 碳基、有机和复合等材料）用于镉、汞、砷、铅等［5-7］重金 属污染土壤的修复较多，而关于不同钝化材料对 Cu 污染土壤钝化修复的影响少见报道。 Bade 等［8］研究 表明，石灰对土壤Cu固定具有显著影响。Cui等9通 过5年田间试验研究了磷灰石、石灰等物质对Cu可 浸出性、有效性和生物可利用性的影响，结果表明，磷 灰石处理后，土壤有效Cu降低最显著。可见,不同试 验条件下钙基材料的钝化效果存在差异。 Jones 等［10］ 研究认为生物炭和堆肥配施显著降低Cu移动能力。 而Cuske等［11］研究发现碱性污泥施用后，Cu生物毒性 显著增加，不适合用于Cu污染土壤修复。上述研究 表明，不同有机材料对土壤Cu的环境行为具有活化 和固定双重影响。另外，陈杰等［12］研究表明硅酸钠对 土壤Cu具有较好的钝化能力。综上,前人研究主要 集中在室内模拟或盆栽条件下探讨不同钝化材料对 土壤Cu钝化修复的影响，而田间试验条件下不同钝 化材料对Cu污染土壤钝化修复的影响尚少见报道。 田间自然条件下土壤环境易受干扰且污染源可能无法 完全截断，因此田间试验更能真实地反映实际农业生 产状况和修复效果。本研究以安徽某矿区Cu污染农 田土壤为研究对象，选用钙基、有机和硅基三类钝化 材料进行油菜田间试验，通过分析不同钝化材料对土 壤理化性质、土壤有效Cu含量、油菜生长及油菜地上 部不同部位吸收Cu的影响，综合评估几种钝化材料 的修复效果，以期为Cu污染土壤的钝化修复提供一 定数据支撑。

1. 材料与方法
   1. 试验区概况

试验区位于安徽某矿区Cu污染农田（30°56, 39"N, 117°59,16"E）,污染主要来源于长期使用受上 游凤凰山矿和新桥矿污染的新桥河水灌溉污染，以及 受河岸另一侧硫铁矿废矿堆地下渗透污染。气候为 北亚热带湿润季风气候，种植模式主要为水稻-油菜 轮作。供试土壤为水稻土，土壤养分达二级以上，土 壤全Cu含量超过国家土壤环境二级标准近4倍，受 Cu中度污染,其基本理化性质见表1。

* 1. 供试材料

1.2.1 供试钝化材料

供试钝化材料主要有：1）钙基材料1（CA1）：超 细羟基磷灰石，化学组成为Ca1”（PO）（OH）2,球状晶 型,Ca/P为1.67,粒径为80 ^m,纯度为96%。（2）钙基 材料2（CA2）：生石灰，氧化钙为主要成分，纯度为 95%，吸水散热，与水反应生成氢氧化钙，具有碱性。 （3）有机材料1（OM1）: “天佳”牌农用生物腐植酸菌 剂，功能菌》2x 108个.g-1，有机质含量高达60%，水溶 活性腐植酸》20%。（4）有机材料2（OM2）:由鸡粪和麦 麸等物质复合而成的生物有机肥,N.P2O5.K2O的比 例为2：1：1,有效活菌数A0.2X108个• g-1,有机质含量》 20%，有效菌种为枯草芽孢杆菌、胶冻样类芽孢杆菌。 （5）硅基材料（SI）：新型多孔陶瓷纳米材料，主要成分 是SiO2和硅酸盐，比表面积》80 m2• g-1，显气孔率》 30%,孔径分布服从正态分布且标准差W10,破碎率W 30%。有机和无机单分子在多孔陶瓷表面接枝，由不 同有机功能单分子层以共价键结合在多孔陶瓷孔表 面实现对其改性。供试钝化材料产地及其基本性质 见表2。

表 2 供试钝化材料基本性质

Table 2 Basic properties of the tested passivation materials

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 钝化材料 | 产地 | pH(H?O)全Cu/mg-kg"1 | |
| CA1 | 南京埃普瑞纳米材料有限公司 | 8.27 | 2.58 |
| CA2 | 浙江古纤道绿色纤维有限公司 | 12.89 | — |
| OM1 | 福建省诏安县绿洲生化有限公司 | 8.17 | 9.72 |
| OM2 | 北京世纪阿姆斯生物技术有限公司 | 8.17 | 5.80 |
| SI | 格丰科技材料有限公司 | 10.74 | 17.57 |

注:“一”表示未检出。CA1：钙基材料1 ;CA2:钙基材料2；OM1：有 机材料1;OM2：有机材料2；SI：硅基材料。

Note : "—"indicate can not be detected. CA1: Calcium-based materi­al 1 ; CA2: Calcium-based material 2; OM1 : Organic material 1; OM2: Or­ganic material 2；SI: Silicon-based material.

* + 1. 供试作物

供试作物为油菜*(****Brassica napus*** L.)，选用品种为 沣油 737，具有适应性广、抗性好等特点，在长江中下 游地区多有分布，购自安徽省合肥丰乐种业有限公 司。

* + 1. 供试肥料

供试肥料为复合肥(N.P2O5.K2O的质量分数各 为 15%，总养分 45%)，购自安徽省铜陵红星化工厂。 尿素(总氮>46.4%)，购自安徽省铜陵六国化工厂。

* 1. 试验设计 按照实验目的，以钙基材料、有机材料和硅基材

料为Cu污染土壤的钝化材料进行油菜田间试验。试 验设常规施肥对照(CK)和钝化材料处理共计6个处 理，具体试验处理中钝化材料施用量见表 3。每个处 理 3 次重复，共 18 个小区，小区为随机排列，各小区面 积为30 m(5 mX6 m) o基肥复合肥的施用量300 kg・ hm-2,追肥尿素的施用量150 kg・hm-2,二者均按照当 地高产栽培技术施肥量施肥。各小区播种、施肥、除 草等田间管理方式一致。

表3各处理中钝化材料施用量(fhm2)

Table 3 Application rates of passivation material in different  
treatmen ts (t・ hm-2)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理 CK | CA1 | CA2 | 0M1 | 0M2 | SI |
| 钝化材料用量 0 | 3.33 | 5.00 | 10.00 | 33.33 | 6.67 |

2016年11 月20日,各小区人工均匀撒施各钝化 材料,均匀度为75%~95%,并用锄具翻至表土(0~20 cm)以下，翻耕两遍充分混匀。土壤含水量保持在 14%~18%,平衡7 d后，播撒油菜种。油菜播种量 4.50 kg・hm-2,播后用细土盖籽。出苗后于1~3叶期间 苗,间苗去弱留壮,去杂留纯,4~5叶期定苗,定苗密 度22.5万株-hm-2o 2017年5月20日，各小区沿对角 线三点取样,每点随机选取5株油菜先测株高,后采 集油菜地上部分和对应的根际土样。将样品带回实 验室，各样点于备用5株油菜中选取具有代表性的1 株油菜用于分析。土壤样品除去石块与植物根系，在 自然条件下风干后,分别过1 mm和0.149 mm筛后用 于土壤重金属有效态含量和基本理化性质测定。油 菜样品分茎、荚皮、籽粒分开处理，洗净，105*弋*杀青 后70 T烘至恒重，磨碎后过0.149 mm筛用于重金属 Cu测定。

* 1. 测定指标与方法

土壤有效Cu采用0.1 mol・L-1 HCl浸提1131，油菜样 品用硝酸-高氯酸消解(GB 5009.13—2017),之后二 者均采用原子吸收分光光度计(ZEEnit-700P,德国耶 拿)测定Cu含量。样品分析过程中采用国家标准样 品(GSS-5.GSB-26)进行质量控制并做空白试验。土 壤理化性质测定采用常规方法|13|o

* 1. 数据处理

试验数据用Excel 2010进行处理和图表绘制，用 SPSS 22.0进行统计分析，差异显著性检验采用 Dun­can 法 o

1. 结果与分析

2.1 不同钝化材料对土壤理化性质的影响

由表4可知，几种钝化材料对土壤pH的影响存 在差异。与对照(CK)相比，CA1、CA2和SI均显著提 高土壤pH(***P***<0.05),分别提高0.53,0.99和0.39。其 中CA2处理下土壤pH提升效果最为显著。而0M1 对土壤pH影响相对较小*,*0M2较CK降低了 0.06;相 比对照，不同钝化材料处理均不同程度提高了土壤有 机质含量。其中，0M1显著提高土壤有机质含量(***P***< 0.05),达26.77 g・kg-1，较对照提高21.79%o其次是 CA1、SI 和 0M2,分别提高 14.65%、14.47% 和& 14%； 施用不同钝化材料对土壤全氮含量无显著影响，各处 理间全氮含量无显著差异。

不同钝化材料对土壤速效养分的影响见图1o 不同钝化材料处理均显著提高土壤碱解氮含量；土壤 速效磷含量相比对照也表现升高趋势(除SI处理 外)。几种钝化材料提高土壤碱解氮的能力总体表现 为OM>SI>CAo与对照比较，OM2、OM1和SI均显著 提高土壤碱解氮含量(***P***<0.05),分别提高16.14%、 12.15%和11.27%o CA1处理土壤速效磷含量较对照

表4钝化材料对土壤pH、有机质和全氮的影响

Table 4 Effects of passivation materials on soil pH，organic matter and total nitrogen content

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 处理 | pH( H20) | 有机质/g\*kg-1 | 全氮/g・kg-' |
| CK | 5.28±0c | 21.98±0.02b | 2.17±0a |
| CA1 | 5.81±0.06b | 25.20±0.74ab | 2.06±0.06a |
| CA2 | 6.27±0.05a | 22.67±0.84b | 1.94±0.03a |
| 0M1 | 5.28±0.03c | 26.77±1.44a | 1.96±0.12a |
| 0M2 | 5.22±0.02c | 23.77±0.54ab | 2.05±0.09a |
| SI | 5.67±0.09b | 25.16±1.16ab | 2.00±0.11a |

注:平均值土标准误。表中不同字母表示各处理间差异显著(*P*<

0.05)o 下同。

Note:Mean 土 standard error. The different letters in table indicate sig­nificant differences among treatments( *P*<0.05) . The same below.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| - | c | bC | c  纟 |  | ab | a |  |  | b | b |  |  | ab | b |  |  | a  I-S- | bc | bc  1 |

CK CA1 CA2 OM1 OM2 SI 处理

同一指标中字母不同表示各处理间差异显著(*P*<0.05)o下同

The different letters within an index indicate significant differences among treatments(*P*<0.05).The same below 图 1 钝化材料对土壤速效养分的影响

Figure 1 Effects of passivation materials on soil available nutrient contents

口碱解氮 口速效磷刃速效钾

e

a

000000

050505

32211

\*如纟C^WWT

显著提高(***P***<0.05),达37.2mg・kg-1。就土壤速效钾 而言，仅CA1、0M1和0M2处理下表现升高趋势，其 他处理均较对照偏低。可见,CA和SI对土壤pH影响 显著,0M明显提高土壤养分含量。

2.2不同钝化材料对土壤-油菜系统中Cu含量的影响

由图2可知，施用钝化材料显著降低土壤有效Cu 含量(***P***<0.05),不同钝化材料处理间土壤有效Cu含 量无显著差异。CA2处理较对照降低幅度最大，为 70.88 mg • kg-1，降低了 36.66%，其次是 SI、CA1、OM2 和OM1，其降低幅度分别为34.92%,34.39%,32.61% 和 28.65%。

不同钝化材料对油菜茎、荚皮和籽粒中Cu吸收 量的影响如图3所示。油菜地上部各器官中Cu富集 规律为：荚皮>籽粒>茎。与对照比较，不同钝化材料 均显著抑制油菜籽粒对Cu吸收(***P***<0.05)，而对油菜

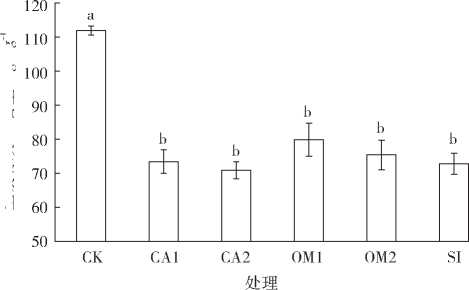


图2钝化材料对土壤有效Cu含量的影响

Figure 2 Effects of passivation materials on soil available Cu content

茎和荚皮吸收Cu影响却并未表现出抑制作用。常规 施肥对照下，油菜籽粒Cu含量超过国家食品安全限 值，而各钝化材料处理下(OM2处理除外)油菜籽粒 Cu含量均低于10 mg• kg-1。其中，CA1和CA2处理下 籽粒中Cu含量下降到&23 mg・kg-1，较对照降低 46.03%，为降低幅度最大的处理,其次是OM1和SI， 其降低幅度分别为45.11%和42.69%。

2.3 不同钝化材料对油菜生长的影响

由表5可知,不同钝化材料(OM2除外)对油菜株 高均表现不同程度促进作用。CA1显著增加油菜株 高，比对照增加18.93%。油菜地上部干重在钝化材 料处理(除OM2外)后均表现增加。油菜产量在各处 理下无显著性差异，仅CA1和CA2处理较对照表现增 产，增加7.43%; OM2与对照油菜产量持平,OM1和SI 均表现减产。由此可见，CA较OM和SI对油菜生长 促进效果更优，符合实际生产需要。

2.4不同钝化材料对土壤pH、有效Cu与油菜吸收Cu 及株高的相关分析

由表6可见,油菜籽Cu与土壤pH呈极显著负相 关(***P***<0.01),与土壤有效Cu呈极显著正相关(***P***< 0.01)，表明土壤pH和有效Cu均对油菜籽吸收Cu影

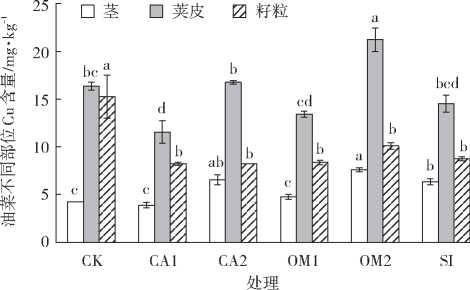


图 3 钝化材料对油菜不同部位 Cu 含量的影响 Figure 3 Effects of passivation materials on copper content of

various rape organs

表 5 钝化材料对油菜生长的影响

Table 5 Effects of passivation materials on the growth of rape

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 处理 | 株高/cm | 地上部干重/g •株 | 产量/kg • hm-2 |
| CK | 149.67±2.60b | 70.29±8.83ab | 583.33±0.00a |
| CA1 | 178.00±11.02a | 79.34±1.36ab | 626.67±0.63a |
| CA2 | 162.33±3.71ab | 72.43±11.54ab | 626.67±0.13a |
| OM1 | 160.67±5.46ab | 93.11±19.61ab | 416.67±0.25a |
| OM2 | 149.17±6.38b | 63.93±3.33b | 583.33±0.25a |
| SI | 162.00±6.34ab | 104.12±6.44a | 543.33±0.38a |

响显著。比较二者相关系数可知，土壤有效Cu更能 准确反映油菜籽吸收Cu情况。另外，油菜株高除与 土壤有效Cu未达到显著水平外，其与土壤pH呈显 著正相关(***P***<0.05),与油菜地上部各部位Cu含量相 关性均达显著(***P***<0.05),表明株高作为油菜生长指 标可辅助用于在日常生产中简单判断油菜地上部受 Cu胁迫情况。

|  | pH | 土壤有效Cu | 油菜茎Cu | 油菜荚Cu | 油菜籽Cu | 株高 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH | 1 |  |  |  |  |  |
| 土壤有效Cu | -0.266 | 1 |  |  |  |  |
| 油菜茎Cu | -0.019 | 0.216 | 1 |  |  |  |
| 油菜荚Cu | -0.320\* | 0.228 | 0.678\*\* | 1 |  |  |
| 油菜籽Cu | -0.478\*\* | 0.779\*\* | 0.037 | 0.368\* | 1 |  |
| 株高 | 0.419\* | -0.361 | -0.421\* | -0.546\*\* | -0.474\* | 1 |

表6 土壤pH、土壤有效Cu与株高及油菜Cu含量间相关分析

Table 6 Correlations between the soil pH，soil available Cu content，rape height and Cu content of rape

注：=18,和\*\*分别表示在0.05和0.01水平上显著相关。

Note：*n*=18，\* and \*\* indicate significant correlation at the 0.05 and 0.01 levels，respectively.

1. 讨论

不同钝化材料对土壤pH影响差异显著,其大小 顺序为钙基材料〉硅基材料〉有机材料。CA2处理下 土壤pH提升效果显著,这可能是CA2本身为石灰性物 质。CA1主要通过水解作用产生大量0H-从而降低土 壤酸度|14|o SI本身呈强碱性，中和土壤酸度且SiO：-水 解产生0H-而较对照显著提高pHo 0M1对土壤pH 影响不显著，可能与其本身呈弱碱性有关，这与任露 陆等1151研究结果一致。0M2处理下土壤pH较对照降 低，与张永春等1161研究一致。土壤pH对土壤肥力、重 金属移动和生物有效性的作用已被报道|17-18|o虽然相 关分析土壤有效Cu与pH未表现显著负相关,但本研 究中土壤pH与株高呈显著正相关，与油菜荚皮和籽 粒Cu分别呈显著和极显著负相关,说明土壤pH提高 有利于油菜株高增加，对油菜荚皮和籽粒吸收Cu表 现抑制作用。

重金属有效态可反映重金属移动性、毒性和生物 有效性，其受土壤重金属总量、有机质含量等多种因 素影响1191。钝化修复的出发点即降低土壤有效态重 金属含量，实现重金属固定。本研究中几种钝化材料 固定土壤 Cu 能力大小顺序依次为:钙基材料>硅基材 料〉有机材料。CA2处理下土壤有效Cu含量降低幅 度最大，可能与该处理下土壤pH值显著提高有关。 另外，其与Cu2+生成碳酸盐、氧化物和氢氧化物沉淀 也是其固定机制1 201,这与Khan等211的研究一致。相比 CA2.CA1处理有效固定Cu可能存在原因有:一方面 土壤Cu2+可在其表面特定位点上快速络合1 221;另一方 面Cu2+与CA1表面的Ca2+离子交换后被吸附在其表 面1 23|;CA1在土壤中溶解后，Cu(PO4)OH(s)沉淀的生 成也会引起Cu固定|24|o硅基材料也表现出降低Cu有 效性的能力，其较高的比表面积使其对Cu具有较强吸 附率,另外硅酸盐水解产生0H-提高pH同时生成硅酸 盐沉淀也固定了一部分Cu|25|o有机材料主要以多种 官能团与Cu发生络合和螯合，腐殖质吸附部分Cu,改 变土壤氧化还原性质以降低游离Cu离子浓度1 26|o

本研究中钙基材料处理下油菜籽粒富集Cu最 少,较对照增产,与前面该处理下土壤pH提高及土壤 有效Cu显著降低一致。这可能是钙基材料通过吸附 或沉淀作用抑制了 土壤Cu迁移,也可能是钙基材料 中大量Ca2+与Cu2+在油菜根系表面竞争吸附位点，且 Ca2+与土壤中Cu2+共沉淀，促进可交换态Cu向其他形 态转变，从而抑制油菜吸收Cu,促进油菜增产|27|o有 机材料在多数文献 28-29|报道中表现促进作物生长，具 有增产作用，而土壤有机质被广泛认为是影响土壤肥 力的重要参数，是增加作物产量、改善土壤性质的重 要因子「29|o此外,有研究表明硅酸盐材料具有补充土 壤硅素、促进作物增产效果|30|o这与本研究有机材料 和 硅 基 材 料 处 理 下 油 菜 减 产 结 果 不 一 致 o 周 利 强 等 31|研究发现水溶性高分子有机碳源施用下，水稻在 生育期分蘖数下降，灌浆不足，稻穗生长和结实均受 到抑制。Oelofse等32|研究表明不同含量土壤有机碳 对春小麦产量无显著影响，对冬小麦产量影响不显 著。Hijbeek等33「研究认为无机肥足以供作物生长需 要,有机肥或土壤有机质并不一定会增加作物产量。 而Wortman等|34研究表明，玉米和高粱在施用牲畜粪 便和草料后均表现减产。由此可见，有机材料及有机

质对作物产量并非一定呈促进作用。不同有机和硅 基材料对土壤理化性能和油菜根际环境的影响存在 差异，其处理下油菜产量亦有所不同。综上所述，钙 基材料在Cu污染土壤的钝化修复实践应用中效果更 优，有机材料和硅基材料对Cu污染土壤的钝化修复 效果存在争议，尚有待今后作进一步研究。

1. 结论
2. 施用钙基和硅基材料显著提高土壤pH,有机 材料施用未提高土壤pH，但提高了土壤有机质、速效 养分含量。
3. 钙基、有机和硅基材料均有效降低土壤有效 Cu和油菜籽粒Cu含量，抑制Cu在土壤-油菜系统中 迁移能力的顺序依次为钙基材料＞硅基材料＞有机材 料。
4. 钙基材料施用增加了油菜产量，有机材料和 硅基材料施用后油菜减产。综合比较，钙基材料尤其 是生石灰修复效果最佳,推荐用于酸性Cu污染土壤 的钝化修复。

参考文献：

1. 段德超, 戴露莹,徐 劼, 等. 某冶炼厂周边土壤碳组分与铜形态的 相关性[J].环境科学学报,2016, 36(8) ：3027-3032.

DUAN De-chao, DAI Lu-ying, XU Jie, et al. Relationship between or­ganic carbon fractions and copper speciation in soil around the smelting area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36( 8)：3027-3032.

1. Dixit R, Wasiullah, Malaviya D, et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment：An overview of principles and crite­ria of fundamental processes[J]. *Sustainability*, 2015, 7(2)：2189-2212.
2. 赵江宁, 王云霞, 沈春晓, 等 . 土壤铜污染对水稻产量形成的影响：5 年定位试验[J].农业环境科学学报,2012,31(11)： 2073-2081.

ZHAO Jiang- ning, WANG Yun-xia, SHEN Chun-xiao, et al. Effect of soil copper contamination on rice yield formation： A 5-year located ex- periment[J]. *Journal of Agro- Environment Science*, 2012, 31( 11)： 2073-2081.

1. Wuana R A, Okieimen F E. Heavy metals in contaminated soils： A re­view of sources, chemistry, risks and best available strategies for reme- diation[J]. *ISRN Ecology*, 2011： 1-20.
2. Nazari A M, Radzinski R, Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy： Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174： 258-281.
3. Mahar A, 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.
4. 卢光华，岳昌盛，彭 犇，等.汞污染土壤修复技术的研究进展[J]. 工程科学学报, 2017, 39( 1)： 1-12.

LU Guang - hua, YUE Chang-sheng, PENG Ben, et al. Review of re­search progress on the remediation technology of mercury contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39( 1)： 1-12.

1. Bade R, Oh S, Shin W S. Assessment of metal bioavailability in smelt­er-contaminated soil before and after lime amendment[J]. *Ecotoxicolo­gy and Environmental Safety*, 2012, 80( 3)： 299-307.
2. Cui H B, Fan Y C, Fang G D, et al. Leachability, availability and bioac­cessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal： A five-year field experiment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134： 148-155.
3. Jones S, Bardos R P, Kidd P S, et al. Biochar and compost amend­ments enhance copper immobilisation and support plant growth in con­taminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 171： 101-112.
4. Cuske M, Karczewska A, Galka B, et al. Some adverse effects of soil amendment with organic materials-The case of soils polluted by cop­per industry phytostabilized with red fescue[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2016, 18( 8)： 839-846.
5. 陈 杰,宋靖珂,张 晶,等.不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化 修复[J]. 土壤，2016, 48(4) ：742-747.

CHEN Jie, SONG Jing-ke, ZHANG Jing, et al. In -situ - immobiliza­tion by different passivators in copper contaminated soils[J]. *Soils*, 2016, 48( 4)： 742-747.

1. 鲍士旦.土壤农化分析[M].三版.北京：中国农业出版社,2000. BAO Shi -dan. Analysis of soil and agrochemicals[M]. 3rd Edition. Beijing： China Agriculture Press, 2000.
2. 邢金峰,仓 龙,葛礼强,等.纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污 染土壤的稳定性研究[J].农业环境科学学报,2016, 35 (7): 1271-1277.

XING Jin-feng, CANG Long, GE Li-qiang, et al. Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano- hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35( 7)： 1271-1277.

1. 任露陆，吴文成,宋清梅，等.不同类型固化材料对Cu污染水稻土 的修复效果差异[J].环境化学,2016, 35(3):548-554.

REN Lu-lu, WU Wen-cheng, SONG Qing-mei, et al. Effects offour types immobilizers on Cu immobilizationin contaminated paddy soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35( 3)： 548-554.

1. 张永春,汪吉东,沈明星,等.长期不同施肥对太湖地区典型土壤 酸化的影响[J]. 土壤学报，2010, 47(3) ：465-472.

ZHANG Yong-chun, WANG Ji-dong, SHEN Ming-xing, et al. Effects of long-term fertilization on soil acidification in Taihu Lake region[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47( 3)： 465-472.

1. Zhao K L, Liu X M, Xu J M, et al. Heavy metal contaminations in a soil-rice system： Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3)： 778-787.
2. 胡 敏，向永生，鲁剑巍.石灰用量对酸性土壤pH值及有效养分 含量的影响[J].中国土壤与肥料，2017(4):72-77.

HU Min, XIANG Yong-sheng, LU Jian-wei. Effects of lime applica­tion rates on soil pH and available nutrient content in acidic soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017( 4)： 72-77.

[19|钟晓兰，周生路,李江涛，等.土壤有效态Cd.Cu.Pb的分布特征及 影响因素研究 J|. 地理科学, 2010, 30(2): 254-260.

ZH0NG Xiao-lan, ZH0U Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Soil available Cd, Cu, Pb distribution characteristic and its influencing factors J|. *Scientia Geographica Sinica*, 2010, 30( 2): 254-260.

20|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 reviewJ|. *Ecology and En­vironmental Sciences*, 2016, 25( 8)：1419-1424.

21| Khan M J, Jones D L. Chemical and organic immobilization treatments for reducing phytoavailability of heavy metals in copper-mine tailings J|. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2010, 171( 6)：908- 916.

22| Mignardi S, Corami A, Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contami­nated with Cd, Cu, Pb, and Zn J|. *Chemosphere*, 2012, 86( 4)：354- 360.

23| Liu Y, Yan Y, Seshadri B, et al. Immobilization of lead and copper in aqueous solution and soil using hydroxyapatite derived from flue gas desulphurization gypsum J|. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 184：239-246.

24| 0liva J, Cama J, Cortina J L, et al. Biogenic hydroxyapatite( Apatite IITM) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage J|. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213-214：7-18.

25|武成辉,李 亮,雷 畅,等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修 复中的研究与应用J|. 土壤,2017, 49(3) ：446-452.

WU Cheng-hui, LI Liang, LEI Chang, et al. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal-contaminat­ed soil: A review J|. *Soils*, 2017, 49( 3): 446-452.

26| 王意锟, 张焕朝, 郝秀珍, 等 . 有机物料在重金属污染农田土壤修 复中的应用研究J 土壤通报,2010, 41(5): 1275-1280.

WANG Yi-kun, ZHANG Huan-chao, HA0 Xiu-zhen, et al. A review on application of organic materials to the remediation of heavy metal contaminated soils J|. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41( 5)： 1275-1280.

27| Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal( loid) s contaminated soils-To mobilize or to immobilize?

J|. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266( 4)：141-166.

28| Wei W L, Yan Y, Cao J, et al. Effects of combined application of or­ganic amendments and fertilizers on crop yield and soil organic mat- ter：An integrated analysis of long-term experiments J|. *Agriculture*, *Ecosystems & Environment*, 2016, 225：86-92.

29| Diacono M, Montemurro F. Long-term effects of organic amendments on soil fertility: A review J|. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010, 30( 2)：401-422.

30| Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous sil­icon on cadmium translocation and toxicity in rice( *Oryza sativa* L.) J|. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 62( 3)：300-307.

31|周利强,吴龙华,骆永明,等. 有机物料对污染土壤上水稻生长和 重金属吸收的影响J|.应用生态学报,2012, 23(2):383-388.

ZH0U Li-qiang, WU Long-hua, LU0 Yong-ming, et al. Effects of or­ganic amendments on the growth and heavy metal uptake of rice on a contaminated soil J|. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23 (2)：383-388.

32| 0elofse M, Markussen B, Knudsen L, et al. Do soil organic carbon lev­els affect potential yields and nitrogen use efficiency? An analysis of winter wheat and spring barley field trials J|. *European Journal of Agronomy*, 2015, 66：62-73.

33| Hijbeek R, Ittersum M K V, Berge H F M T, et al. Do organic inputs matter-a meta-analysis of additional yield effects for arable crops in Europe J|. *Plant and Soil*, 2017, 411( 1-2)：293-303.

34| Wortman S E, Galusha T D, Mason S C, et al. Soil fertility and crop yields in long-term organic and conventional cropping systems in Eastern Nebraska J|. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 2012, 27( 3) 200-216.

1. **收稿日期**： 2018-01-15 **录用日期**： 2018-04-23

   **作者简介:**刘 娜(1994—),女，安徽池州人，硕士研究生，从事重金属污染土壤修复研究。E-mail:liuna [199402@sina.com](mailto:199402@sina.com) [↑](#footnote-ref-2)
2. **通信作者**：胡宏祥 E-mail： [hongxianghu@163.com](mailto:hongxianghu@163.com)

   **基金项目**:国家重点研发计划项目( 2016YFD0801105)

   Project supported: The National Key Research and Development Program of China( 2016YFD0801105) [↑](#footnote-ref-3)