张 迪，丁爱芳.组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究[J].农业环境科学学报,201 & 37(12)： 2718-2726.

ZHANG Di, DING Ai-fang. Effects of combined passivating agents on remediation of Cd and Pb compound-contaminated soil[J]. *Journal of A gro-Environ- ment Science*, 2018, 37( 12) : 2718-2726.

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

(南京晓庄学院环境科学学院，南京 211171)

摘要：为研究组配钝化剂(纳米羟基磷灰石:巯基化膨润土:生物质炭=1: 2： 2)对镉铅复合污染土壤修复效果,以南京近郊某蔬 菜基地镉(Cd)-,铅(Pb)含量超标(Cd：0.89~1.37 mg・kg-1, Pb：441.9~707.8 mg・kg-1)的两块菜地土壤为研究对象，采用盆栽试验方 法，研究不同钝化剂添加量(0、0.5%、1%、2.5%和5%)对菜地土壤理化性质和土壤Cd、Pb有效态含量的变化以及小白菜富集转运 Cd、Pb的影响。结果表明：组配钝化剂能够有效提高土壤pH和CEC,使两种土壤有效态Cd和有效态Pb含量显著降低，同时降低 了小白菜可食部位和根部对Cd、Pb的富集。与对照相比，两种土壤有效态Cd和有效态Pb最大降幅分别为60.34%~63.83%和 81.84%~85.19%,小白菜可食部位降幅最大值分别为64.44%~81.48%和80.07%~82.98%。小白菜对Cd的富集和转运能力高于 Pb,且2.5%~5%的钝化剂用量可同时显著降低小白菜对Cd、Pb的富集转运。添加钝化剂可以显著降低土壤中重金属Cd、Pb有效 性,进而降低小白菜可食部位对Cd、Pb的积累和转运。从食品安全角度考虑，中度污染土壤(土壤A)推荐钝化剂用量为5%,轻度 污染土壤(土壤B)推荐钝化剂用量为2.5%。

关键词：土壤；小白菜；组配钝化剂；镉铅复合污染

中图分类号：X53 文献标志码：A 文章编号:1672-2043 (2018)12-2718-09 doi: 10.11654/jaes.2018-0881

Effects of combined passivating agents on remediation of Cd and Pb compound-contaminated soil

ZHANG Di, DING Ai-fang

(School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University， Nanjing 211171, China)

Abstract：To understand the influence of combined passivating agents(nano-hydroxyapatite: mercaptobentonite: biochar=1: 2: 2) on the remediation of Cd and Pb compound—contaminated soil (Cd: 0.89~1.37 mg • kg-1, Pb: 441.9~707.8 mg • kg-1), using Cd-Pb contaminated soils collected from vegetable bases in Nanjing, a pot experiment was carried out to investigate the effects of different amounts of the com­bined passivating agents(0, 0.5%, 1%, 2.5%, and 5%) on the soil physical and chemical properties, contents of available Cd and Pb in the tested soils, and accumulation and translocation of Cd and Pb in pakchoi(*Brassica chinensis* L.). The results indicated that the application of combined passivating agents can effectively increase the soil pH and cation exchange capacity, and significantly decrease the contents of available Cd and Pb in the tested soils. Furthermore, the concentrations of Cd and Pb in the edible parts and roots of pakchoi decreased ob­viously. Compared with those in the control treatment, the maximum degrees of reduction for the Cd and Pb contents were 60.34%~63.83% and 81.84%~85.19%, respectively. The contents of Cd and Pb in the edible parts of pakchoi decreased by 64.44%~81.48% and 80.07%~ 82.98%, respectively. It was found that the bioaccumulation capacity of pakchoi was greater for Cd than that for Pb. The accumulation and translocation of Cd and Pb in pakchoi decreased significantly when the amount of passivating agent was 2.5%~5%. The application of com­bined passivating agents can significantly decrease the effectiveness of Cd and Pb in the tested soil, and thus decrease the accumulation of Cd and Pb in the edible parts of pakchoi. From the perspective of food safety, the recommended application rate for soil A was 5%, and that for soil B was 2.5%.

Keywords：soil; pakchoi; combined passivating agents; Cd-Pb compound pollution

收稿日期：2018-07-09 录用日期：2018-09-05

作者简介:张 迪(1985—),女，山东烟台人，博士，讲师，从事重金属污染土壤治理与修复研究。E-mail：[zhangdi@njxzc.edu.cn](mailto:zhangdi@njxzc.edu.cn) 基金项目:南京市环境科学与工程重点建设学科项目;江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB610010)

Project supported： The Project for Environmental Science and Engineering Key Construction Discipline of Nanjing ； The Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China(16KJB610010)

| 土壤  Soil | pH  (2.5：1) | 有机碳  SOC/  g，kg-1 | 阳离子交换量 CEC/ cmol\*kg-1 | 全量Cd  Total Cd/  mg・kgT | 全量Pb  Total Pb/ | 有效态Cd  Available Cd/ mg・kgT | 有效态Pb  Available Pb/ mg・kgT | 土壤质地 Soil texture/% | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 砂粒 Sand  (2~0.05 mm) | 粉砂 Silt 黏粒 Clay  (0.05~0.002 mm)(<0.002 mm) |
| 土壤 A Soil A | 6.34 | 26.69 | 12.56 | 1.37 | 707.8 | 0.53 | 28.45 | 11.32 | 48.15 40.53 |
| 土壤 B Soil B | 6.55 | 43.15 | 19.24 | 0.89 | 441.9 | 0.48 | 17.69 | 7.51 | 60.24 32.25 |

表 1 土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

农田土壤重金属污染日益严重，已经成为威胁全 球土壤环境质量的一大问题［1］。土壤重金属含量超 标，不仅会在农作物中积累，降低农作物产量和品质， 而且会通过食物链富集在人体中，影响身体健康［2-3］。 目前，针对重金属污染土壤修复已经开展了许多工 作，就稳定化修复技术而言，大部分是基于一种或两 种成分的钝化剂研究以降低土壤中某种重金属有效 性，而对复合污染土壤重金属的稳定方面有一定的局 限性［4］。

镉（Cd）和铅（Pb）是土壤中常见的两种毒性元 素，其复合污染在农田中经常发生。因此，研制一种 组合钝化剂能够同时治理Cd、Pb污染,并控制Cd、Pb 向植物转移，是一个亟需解决的环境问题。研究发 现，含磷物质中磷酸盐可以直接参与Cd、Pb的钝化， 将非残渣态转化为残渣态,降低重金属淋溶毒性［5-6］, 而且随磷含量增加重金属的稳定效果增强［7］。尤其 是纳米羟基磷灰石比表面积大、粒径小，吸附固定作 用更强，被广泛应用于污染土壤的修复。膨润土等天 然黏土矿物具有较大的比表面积，钝化Cd、Pb效果良 好，特别是巯基改性膨润土，钝化长效性效果显著［8］。 生物质炭等材料也可使土壤中Cd、Pb交换态含量降 低，表现为随施用量增加效果更明显［9］。但是，也有 研究者发现大量施用纳米羟基磷灰石不仅经济性低 而且容易引起环境二次污染，造成地表水和浅层地下 水磷超标［10-11］，因此考虑到材料的经济性和环保性， 一般与其他修复材料联合使用。而膨润土是天然矿 物材料，大量添加并不会对土壤本身造成影响，但由 于膨润土作为无机矿物，通常不提供植物营养成分， 因此适量添加生物质炭可以在降低土壤重金属有效 性的同时提高土壤养分含量［12］。而且生物质炭在高 温裂解过程中会损失部分基团，与纳米材料结合也可 以加强其修复能力。基于此，本试验将纳米羟基磷灰 石、巯基化膨润土和生物质炭按一定比例组合成复合 钝化剂，以南京近郊某蔬菜种植基地的2块菜地土壤 为例，通过小白菜盆栽试验，模拟研究不同钝化剂用 量对污染土壤重金属Cd、Pb有效性及对小白菜富集 转运Cd、Pb的影响，以期为菜地土壤重金属污染修复 及蔬菜安全食用提供理论依据和科学参考。

1. 材料与方法
   1. 供试材料

土壤样品采自南京近郊某蔬菜种植基地的2块 菜地，土壤类型均为黄棕壤，该蔬菜种植基地由于长 期施用畜禽粪便导致耕层土壤Cd、Pb含量超标。耕 层0~20 cm 土壤样品采集后，经自然风干，剔除生物 残骸、碎石等,压碎过2 mm尼龙筛，保存备用。土壤 样品的基本理化性质如表1所示。

供试钝化剂：纳米羟基磷灰石购自南京埃普瑞纳 米材料有限公司，纯度为96%,平均粒径60 nm,pH 7.16, Cd和Pb的含量分别为0.03 mg• kg-1和7.58 mg・ kg-1。膨润土购自南京晶格化学有限公司，为钙基膨 润土，蒙脱石含量约为90%, Cd和Pb含量分别为 0.005 mg • kg-1和2.26mg・kg-1。将钙基膨润土作为改 性初始原料，利用盐酸、Y-丙基三甲氧基硅烷和无水 乙醇作为改性剂。为防止膨润土吸湿受潮，将膨润土 粉末于100 T下干燥1 h后取出，置于干燥器中备用。 取干燥后的钙基膨润土粉末，以土液比1：10加入 20%盐酸溶液并在80 T水浴条件下搅拌4 h,再用蒸 馏水洗至近中性，抽滤、烘干、磨碎后得到酸化膨润 土。取酸化膨润土粉末20 g,加入400 mL y-丙基三 甲氧基硅烷和40 mL无水乙醇混匀,在室温下搅拌6 h进行一系列反应后，真空抽滤，用无水乙醇和去离 子水洗涤至中性,滤干后在烘箱中以35七干燥过夜, 冷却后研磨过0.149 mm筛得到巯基改性膨润土［13］。 生物质炭采用芦蒿秸秆制备，并进行盐酸改性。取芦 蒿秸秆（南京市栖霞区八卦洲街道）去除杂质，超纯水 洗净,70七烘干后粉碎，在密闭环境下500 T高温炭 化4h,炭化结束后,粉碎秸秆炭并过0.149 mm筛，然 后加入1.0 mol・L-1 HCl搅拌1 h,去掉水面浮灰，用超 纯水洗至溶液接近中性后烘干至恒质量，密封备 用［14］。

组配钝化剂制备：纳米羟基磷灰石、膨润土和生 物质炭都具有钝化Cd、Pb的作用,但纳米羟基磷灰石 是化学试剂，添加量高会污染环境，而且价格较高；而 膨润土和生物质炭对环境影响较小，且成本低。因此 本试验所用的组配钝化剂减少了羟基磷灰石的比例， 增加了膨润土和生物质炭的含量，按照纳米羟基磷灰 石、巯基化膨润土和生物质炭1：2：2质量比制备。制 备时，首先将3种材料按照比例混合，后加入去离子 水，超声30 min并80 T烘干;烘干后的物质在密闭条 件下600 T高温热解2h,再降至室温，干燥密封备 用［15］。

供试植物：小白菜*（Brassica chinensis* L.）,购于南 京秋田种业研究所。 该作物植株直立，株高 10~20 cm,叶片青绿，叶面平滑,叶片数5~6片,生长速度快, 不同季节播种生长期30~50 d。

* 1. 试验设计
     1. 室内培养试验

为验证组配钝化剂的功能性,于盆栽试验之前, 开展室内模拟试验。准确称取50 g土壤A样品多份, 于100 mL烧杯中，设T0（对照处理）、T1（纳米羟基磷 灰石）、T2（巯基化膨润土）、T3（生物质炭）、T4（纳米 羟基磷灰石:巯基化膨润土=1：2）、T5（纳米羟基磷灰 石:生物质炭=1: 2）、T6（巯基化膨润土:生物质炭=1: 1）和T7 （纳米羟基磷灰石:巯基化膨润土:生物质炭= 1:2:2）处理,每个处理均设置3个重复。按土壤重量 的 2% 添加钝化剂,搅拌均匀后加入超纯水,置于干 燥通风处熟化培养2周,熟化过程中用重量法保持土 壤含水率为 65%。

* + 1. 盆栽试验

组配钝化剂制备完成后,按0.5%、1%、2.5%、5% 的添加量添加到土壤中,同时以不添加钝化剂的土壤 为对照处理,每个处理重复3次。土壤装盆时,按照 每盆3 kg土装入圆柱形塑料盆中（盆高和内径均为 20 cm），同时加入钝化剂和化肥，搅拌均匀。化肥分 别为尿素（NA46.4%）、钙镁磷肥（卩2。5》12%）和氯化钾 （1〈2。》60%）,用量为每千克土壤施入0.3 g N、0.4 g P 和0.3 gK。水分调节至土壤田间持水量的65%,每隔 1d用称量法计算蒸发损失的水分，并用去离子水进 行补充,使其保持在田间持水量的65%。稳定1周 后，将小白菜种子播入土壤，待其生长至幼苗期后将 每盆定植为3株，随机摆放在温室中。试验期间定期 用去离子水给小白菜浇水，每隔3~5 d将花盆重新 摆放一次,使小白菜生长条件尽量保持一致,49 d后 收获。

* 1. 样品采集及分析
     1. 样品采集

室内培养试验结束后，将土壤取出自然风干，研 钵磨碎后过0.149 mm筛保存待测。

小白菜成熟后整株收获。抖落植物根部的泥土， 于聚四氟乙烯塑料袋中封口保存，带回实验室先用自 来水充分冲洗，直至根部粘附的土壤颗粒物质完全脱 落，再用去离子水清洗数次，最后用吸水纸吸干表面 水分，分根部和地上部两部分收集鲜样，并称取地上 部分鲜重。将根部和地上部鲜样放入鼓风干燥箱，经 105 杀青30 min,70^下烘干至恒重。将根部和地 上部分别用粉碎机粉碎，生物量较少的处理用玛瑙研 钵研磨。采集植物样品的同时，从每个盆中取土壤样 品约100 g，置于封口袋中带到实验室，经自然风干 后，剔除生物残骸、碎石等，过0.149 mm尼龙筛，保存 备用。

* + 1. 分析方法

土壤:pH值采用无CO2蒸馏水1：2.5 土水比浸 提,pH计（Orion StarTM A211,美国）测定；有机碳含量 采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定;阳离子交换 量（CEC）采用乙酸铵-EDTA法测定［16-17］；重金属有效 态含量采用0.01 mol・L-1 CaCl2以1：5土水比提取［18］; TCLP毒性浸出量用美国环保署推荐的固体废弃物毒 性浸出方法（TCLP）；重金属含量用ICP-MS（Agilent 7500，美国）测定。土壤样品分析时插入国家标准物 质GBW 07450进行质量控制。

植物：小白菜根部和可食部位的重金属测定用 HNO3 和出。2（4 mL/3 mL）消化［19］,消化液用 ICP-MS （Agilent 7500，美国）测定。植物样品分析时插入国 家标准物质GBW 10015（菠菜）进行质量控制。以生 物富集系数（*BAF）*和转运系数（*7F*）研究Cd和Pb在 小白菜中的累积和转运能力。

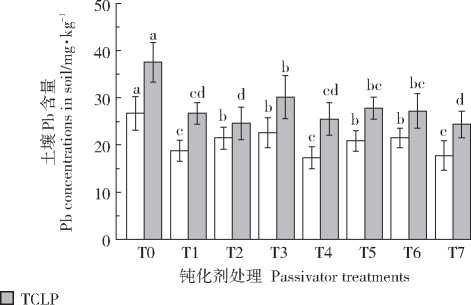
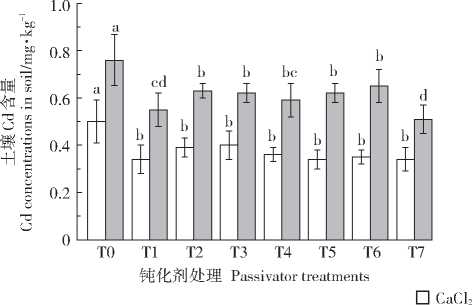
*BAF*=*C*root/*C*soil

*TF*=*C*stem/*C*root

式中:*C*””t为小白菜根系中重金属Cd和Pb的含量， mg • kg-1; *C*s„,l为土壤中重金属Cd和Pb的含量,mg • kg-1; *C*st””为小白菜茎叶中重金属Cd和Pb的含量,mg・ kg-1。

* 1. 数据统计分析

数据的方差分析和相关分析均采用SPSS 16.0软 件完成,处理间差异显著性分析采用LSD检验法,文 中各图通过 Origin 8.5 完成，并且表示了多次重复实 验的平均值和标准误差。



L 张迪，等:组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

2018年12月

不同小写字母表示各钝化剂处理间差异显著(*P*<0.05)。下同  
The different lowercase letters indicate significant differences among passivator treatments( *P*<0.05). The same below

图1不同钝化剂处理对土壤有效态Cd和有效态Pb含量及TCLP毒性浸出量的影响

Figure 1 Effects of different passivator treatments on available contents of Cd and Pb and TCLP extracted concentrations in tested soils

| Soils | Items | 0(对照) | 0.5% | 1% | 2.5% | 5% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 土壤A | pH | 6.14±0.64c | 6.67±0.47b | 7.35±0.52a | 7.45±0.38a | 7.46±0.23a |
| Soil A | CEC/cmol-kg-1 | 12.56±1.07c | 14.38±1.33b | 14.77±1.63b | 17.49±1.47a | 17.97±1.19a |
| 土壤B | pH | 6.55±0.75d | 7.29±0.86c | 7.52±0.55b | 7.63±0.21ab | 7.79±0.17a |
| Soil B | CEC/cmol-kg-1 | 19.24±1.89d | 22.46±2.31c | 24.73±2.09b | 27.15±1.65a | 28.92±2.14a |

表2组配钝化剂对土壤pH和CEC的影响

Table 2 Effects of combined passivating agents on pH values and CEC in tested soils

土壤 项目 钝化剂添加量 Amount of passivating agents

注:同行不同小写字母表示各钝化剂处理间差异显著(*P*<0.05)o

Notes： Significant differences(*P*<0.05) among passivator treatments are indicated by different lowercase letters.

1. 结果与分析

2.1不同钝化剂处理对土壤Cd和Pb含量的影响

由图1可知，施加钝化剂处理对土壤有效态 Cd 和有效态Pb含量及TCLP毒性浸出量均有降低作用。 与对照组T0相比，T1和T7处理对Cd降低效果最显 著，CaCl2-Cd 和 TCLP-Cd 降幅分别为 32.59%~34.57% 和27.63%~32.89%。对Pb含量的降低效果以T4处理 最好，降幅分别为35.21%和34.93%，但T1、T4和T7 处理间差异均不显著。本研究中选用的钝化剂能同 时降低Cd和Pb有效态含量和TCLP毒性浸出量，而 且考虑到钝化剂的用量和成本问题以及对土壤原有 性质的影响，确定3种材料配制的组配钝化剂(T7)为 最佳处理，并开展后续盆栽试验。

2.2组配钝化剂对土壤pH和CEC的影响

小白菜收获后,组配钝化剂添加量对土壤pH和 CEC的影响如表2所示。与对照相比，随着钝化剂施 用量增加,两种土壤的pH和CEC均呈显著升高趋势 (*P*<0.05),但高量钝化剂处理间(2.5%和5%)差异不

2721

显著。5%钝化剂添加量条件下，土壤A和土壤B的 pH 值分别提高了 1.32 和 1.24， CEC 分别提高了 43.07%和50.31%。

2.3组配钝化剂对土壤有效态Cd和有效态Pb含量的 影响

组配钝化剂添加量对土壤有效态Cd、Pb含量的 影响如图2所示。与对照相比，所有施加钝化剂处理 Cd、Pb含量均显著降低(*P*<0.05);两种土壤有效态Cd 含量分别降低34.04%~63.83%和35.16%~60.34%，有 效态Pb含量分别降低44.05%~81.84%和42.35%~ 85.19%。钝化剂用量超过2.5%时，两种土壤有效态 Cd含量无显著差异；而有效态Pb含量在钝化剂用量 超过1%时就无明显降低。

2.4组配钝化剂对小白菜累积Cd和Pb及生物量的影响

从图3中可以看出，钝化剂的添加不同程度地降 低了两种土壤小白菜地上茎叶和地下根部重金属 Cd、Pb含量。与对照相比,两种土壤小白菜茎叶中Cd 含量分别下降 40.12%~64.44% 和 40.74%~81.48%, Pb 含量降幅分别为52.41%~80.07%和47.87%~82.98%。

土壤A中*,*钝化剂添加量超过2.5%时*,*Cd和Pb含量 下降不显著，但此添加量下，小白菜可食部位Cd和 Pb含量仍然未达到国家安全食用标准（GB 2762— 2012,最大限值 CdW0.2 mg・kg-1、PbW0.3 mg • kg-1），仅 在最高钝化剂用量下（5%）,Cd和Pb含量符合国家食 品安全标准。土壤B中，在2.5%钝化剂用量下，小白 菜可食部位Cd和Pb含量均达到国家安全食用标准。

钝化剂的施用对地下根部累积Cd、Pb有显著影 响，且与土壤中Cd、Pb交换态含量（图2）呈现相同趋 势。与对照相比,两种土壤小白菜根部Cd含量最大 降幅分别为52.23%和65.10%, Pb含量最大降幅分别 为72.88%和67.40%;且均在钝化剂用量超过2.5%时 处理间差异不显著（*P*>0.05）。

钝化剂的添加对小白菜生物量（鲜质量）有一定 增加趋势。从图4中可以看出，与对照相比，土壤A 中钝化剂用量为2.5%~5%时,小白菜生物量显著增

0（对照） 0.5% 1%

TIOS ui QT(dTIRAdIo uondhudo、.) •baicm、\*如云附i^frwT ,

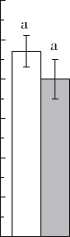
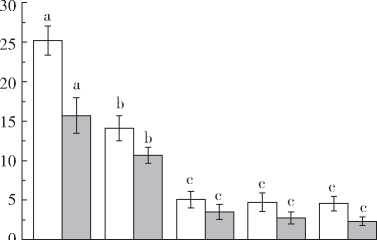
654321

000000

TIOS UI p、.) QKdTIdAdIo uondhUQQUO、.)  
•Lahm、\*如 K)附i^frwT ,

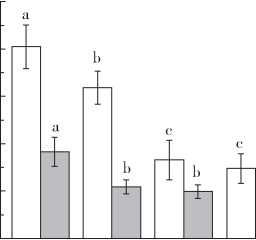
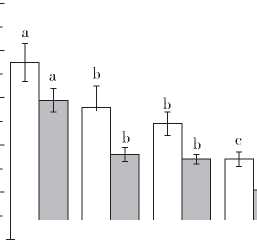
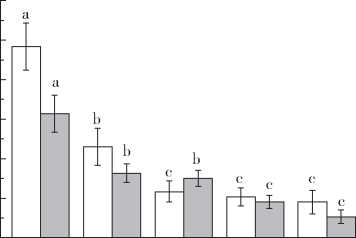
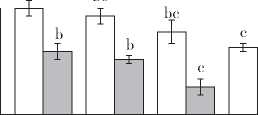
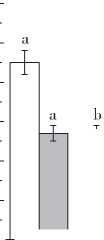
0（对照） 0.5% 1% 2.5% 5%

钝化剂添加量 Amount of passivating agents



□ 土壤A □土壤B

图2组配钝化剂对土壤有效态Cd和有效态Pb含量的影响



654321

000000 dQI Luss UI uondbUQQUOQ po

0.5%

1%

2.5%

0（对照） 0.5% 1% 2.5% 5%

钝化剂添加量 Amount of passivating agents

Figure 2 Effects of combined passivating agents on contents of available Cd and available Pb in tested soils

852963 111000 dQI Luss UI UOIldhudoQ 二d 〒爻&w緬二 d>4 口鮒

0（对照）

5%

0（对照）

0.5%

1%

钝化剂添加量 Amount of passivating agents

08642

10000

4OOJ UI uondbudQ) Fd

0（对照） 0.5% 1% 2.5% 5%

钝化剂添加量 Amount of passivating agents

963

2.5%

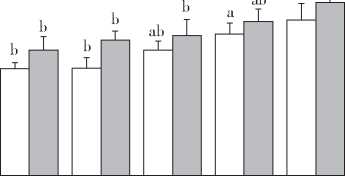
5%

钝化剂添加量 Amount of passivating agents

□ 土壤A □土壤B

图3 组配钝化剂对小白菜茎叶部和根部 Cd、Pb 含量的影响

Figure 3 Effects of combined passivating agents on contents of Cd and Pb in stem leaf and root of pakchoi



| 40 |  |  |  |  | |  | |  |  | |  |  | | a | a T |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 30 | - |  |  |  | |  | |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 20 | - |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 10 | - |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0 |  | 0（对照） | | 0.5% | | | | 1% | | | 2.5% | | | 5% | |
|  |  | 钝化剂添加量 Amount of passivating agents | | | | | | | | | | | | |  |

图 4 组配钝化剂添加量对小白菜生物量的影响

Figure 4 Effects of combined passivating agents on the biomass of pakchoi

<c\*辱曲眯-fflw

□ 土壤A □土壤B

表3组配钝化剂对Cd和Pb在小白菜中富集转运的影响

Table 3 Effects of combined passivating agents on bioaccumulation and translocation factors of Cd and Pb in pakchoi

| 土壤A | 0（对照） | 0.55a | 0.33a | 0.60a | 1.71a | 0.21a | 11.95a |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Soil A | 0.5% | 0.41ab | 0.20ab | 0.48a | 1.35a | 0.10b | 7.23b |
|  | 1% | 0.36b | 0.18ab | 0.51a | 0.70b | 0.05b | 7.04b |
|  | 2.5% | 0.25b | 0.12b | 0.47a | 0.63b | 0.04b | 7.00b |
|  | 5% | 0.26b | 0.12b | 0.44a | 0.56b | 0.04b | 6.77b |
| 土壤B | 0（对照） | 0.66a | 0.30a | 0.46a | 1.24a | 0.21a | 17.14a |
| Soil B | 0.5% | 0.40ab | 0.18ab | 0.44ab | 0.74b | 0.11b | 14.93a |
|  | 1% | 0.38b | 0.09b | 0.41ab | 0.67b | 0.10b | 15.24a |
|  | 2.5% | 0.24b | 0.08b | 0.33ab | 0.42b | 0.06b | 14.60a |
|  | 5% | 0.22b | 0.06b | 0.25b | 0.41b | 0.04b | 8.94b |

钝化剂添加量 BAFCd TFCd BAFpb/x10~ TFpb/x10~

Amount of passivating agents 根 茎叶 根-茎叶 根 茎叶 根-茎叶

注:同列不同小写字母表示各钝化剂处理间差异显著(*P*<0.05)o

Notes： Significant differences(*P*<0.05) among passivator treatments are indicated by different lowercase letters.

加（*P*<0.05）；而土壤B中仅最高钝化剂处理时小白菜 生物量呈显著升高趋势。

2.5组配钝化剂对小白菜富集转运Cd和Pb的影响

如表3所示，小白菜对Cd、Pb的富集系数和转运 系数均随钝化剂用量的增加呈下降趋势。土壤A中， 与对照处理相比*,*添加5%钝化剂时，根系BAFCd和 BAFPb 分 别 降 低 52.72% 和 67.25%，茎 叶 BAFCd 和 BAFPb分别降低63.63%和80.95%；但各添加钝化剂处 理间TFCd和TFPb均无显著差异。土壤B中*,*添加5% 钝化剂时，根系BAFCd和BAFPb分别降低66.67%和 80.00%，茎 叶 BAFCd 和 BAFPb 分 别 降 低 66.94% 和 80.95% ；且仅添加5%钝化剂处理TFCd和TFPb与对照 呈显著差异（*P*<0.05）。

2.6小白菜茎叶中Cd、Pb累积与相关因子的关系

应用多元逐步回归分析，分析小白菜茎叶中重金 属含量与小白菜根部重金属含量、土壤pH、重金属有 效态含量、组配钝化剂添加量间的关系如表4所示 结果表明，小白菜茎叶中重金属含量与土壤交换态重 金属含量的决定系数（*R*）分别为0.856、0.883、0.912 和0.947,呈极显著相关关系（*n*=15,*P*<0.01）；与土壤 pH和钝化剂添加量呈极显著或显著负相关关系，但 与小白菜根部重金属含量未达到显著相关水平。

1. 讨论

随着组配钝化剂用量的增加，土壤中Cd、Pb有效 态含量下降明显（图 2）。一是因为添加钝化剂能显 著提高土壤pH（表2）,有利于Cd2+、Pb2+与溶液中多余 的OH-形成沉淀［20-21」；同时土壤中的Fe、Mn等离子易 与OH-结合形成羟基化合物为重金属离子提供更多 的吸附位点，增加Cd2+和Pb2+吸附能力［22］。二是土壤 中Cd可以与羟基磷灰石中的Ca进行离子交换或表 面吸附反应,Pb能够和有效磷相互作用形成不溶性 的磷氯铅矿等［23］；而且改性后的生物质炭表面含有丰 富的羧基和酚羟基,可以通过络合或螯合作用与Cd2+ 和Pb2+反应形成难溶物,降低其生物有效性［24］。三是 由于组配钝化剂中巯基化膨润土表面的-SH是典型 的软碱性配位基团,H>7时蒙脱石晶体边缘破键带 负电荷，可以吸附带相反电荷的重金属离子，对重金 属Cd、Pb有较强的络合吸附作用，大幅降低了 Cd2+和 Pb2+在土壤中的移动性和活性［25-26］。虽然添加钝化剂 可以降低Cd2+和Pb2+的有效性,但实验发现，钝化剂用 量超过2.5%后钝化效率无明显增加，这主要与土壤 pH变化较小有关。从表2中可以看出,%施用量下

两种土壤pH较2.5%施用量下仅增加0.01和0.16,对 增强Cd、Pb的沉淀、吸附、络合等能力影响很小，说明 2.5%钝化剂用量对Cd、Pb固定基本达到饱和。两种 土壤Cd钝化效率均低于Pb,可能与钝化剂对二者的 固定机制不同有关，对Cd的固定以吸附为主,稳定性 弱,不同于Pb固定的溶解-沉淀机制。

| 土壤 | 重金属 | 土壤pH | 土壤有效态Cd | 土壤有效态Pb | 小白菜根部Cd | 小白菜根部Pb | 钝化剂添加量 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Soils | Heavy metals | Soil pH | Available Cd in soil | Available Pb in soil | Cd in roots | Pb in roots | Amount of passivating agents |
| 土壤A  Soil A | 茎叶中Cd Cd in stem leaf | -0.867\*\* | 0.856\*\* | — | 0.446 | — | -0.665\* |
|  | 茎叶中Pb Pb in stem leaf | -0.835\*\* | — | 0.883\*\* | — | 0.395 | -0.631\* |
| 土壤B  Soil B | 茎叶中Cd Cd in stem leaf | -0.942\*\* | 0.912\*\* | — | 0.527 | — | -0.707\* |
|  | 茎叶中Pb Pb in stem leaf | -0.875\*\* | — | 0.947\*\* | — | 0.473 | -0.693\* |

表4小白菜茎叶中Cd、Pb含量与相关因素间的决定系数（*R*）

Table 4 Determination coefficients of Cd，Pb concentrations in stem leaf ofpakchoi and other factors in tested soils

注：和 \*\*分别表示 *P*<0.05 和 *P*<0.01 显著水平,=15 ,0血=0.624,*R*%1=0.792。

Notes：\* and \*\* are indicated significant levels at *P*<0.05 and *P*<0.01，respectively. *n*=15，*R*20.05=0.624，*R*20.01=0.792.

本实验中，小白菜富集重金属的能力随钝化剂用 量的增加而降低（表3），钝化剂施用可以有效降低地 上茎叶和地下根部Cd、Pb含量（图3）。而且小白菜 可食部位Cd、Pb累积与土壤有效态Cd、Pb含量呈极 显著相关（*P*<0.01）（表4）。说明添加钝化剂可以通过 降低土壤中重金属有效性来降低小白菜对重金属的 积累，这与代允超等［27」研究结果一致。Huang等［28」研 究也认为土壤有效态Cd、Pb含量在一定程度上能反 映蔬菜地上部分重金属的质量分数。本实验结果表 明，组配钝化剂的施用能够增加小白菜生物量，李张 伟等叫冯佳蓓［30也发现在Cd、Pb污染土壤中施加纳 米羟基磷灰石可以有效增加小白菜生物量；但李红 等［31］通过在Cd污染土壤中加入伊/蒙黏土与含磷材料 作为复合改良剂，发现其对小白菜生长无显著影响。 该实验中小白菜生物量显著增加，可能是因为土壤 pH提高,为作物生长提供了一个相对良好的环境；同 时组配钝化剂中的纳米羟基磷灰石、生物质炭的添加 能提高土壤碳、磷等营养元素含量，促进作物对养分 的吸收。而且,钝化剂能够促进土壤Cd、Pb固定，减 轻其毒害症状,缓解Cd、Pb对小白菜的胁迫作用。

相同改良剂用量下，地下根部对Cd、Pb的富集能 力高于地上茎叶部分，导致根部Cd、Pb含量高于地上 可食部位。但钝化剂的施用有效降低了小白菜根部 至茎叶的转运能力，尤其是Pb,转运系数很低，转运 能力弱，茎叶中Pb含量远低于根部。小白菜对Cd的 富集和转运能力高于Pb,因此应该更关注Cd的迁移 累积。从蔬菜安全食用角度考虑,Cd-Pb中度污染土 壤（土壤A）推荐钝化剂用量为5%,轻度污染土壤（土 壤B）推荐钝化剂用量为2.5%。

1. 结论

（1） 钝化剂的添加能够有效增加土壤pH,降低两 种土壤有效态Cd、Pb含量;钝化剂用量为2.5%, 土壤 Cd、Pb钝化效率最高，但两种土壤Cd钝化效率均低 于 Pb。

（2） 小白菜对Cd的富集和转运能力高于Pb,施 用钝化剂2.5%~5%可同时显著降低小白菜对Cd、Pb 的富集转运。小白菜地上可食部位对Cd、Pb的富集 能力低于根部，且与土壤有效态含量呈正相关关系， 表明钝化剂可以通过降低土壤Cd和Pb生物有效性 来减少植物对Cd、Pb的积累。

（ 3）本研究只针对一季小白菜表层土壤钝化效果 进行分析，从短期快速修复和食品安全角度考虑，中 度污染土壤（土壤A）推荐钝化剂用量为5%,轻度污 染土壤（土壤B）推荐钝化剂用量为2.5%。但由于高 钝化剂处理（5%）钝化效率增加很小，经济性低，后期 考虑在中低钝化剂用量下（1%~2.5%）开展长期实验， 研究钝化剂对Cd-Pb污染土壤的修复效果和修复长 效性。

参考文献：

［1］ 许剑臣,李 晔,肖华锋,等.改良剂对重金属复合污染土壤的修复 效果［J］.环境工程学报,2017, 11（12）:6511-6517.

XU Jian-chen, LI Hua, XIAO Hua-feng, et al. Effect of amendments on remediation of heavy metal compound contaminated soil［J］. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11（12）：6511-6517.

［2］ Yao A J, Wang Y N, Ling X D, et al. Effects of an ironsilicon material,

a synthetic zeolite and an alkaline clay on vegetable uptake of As and

Cd from a polluted agricultural soil and proposed remediation mecha- nisms[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2)：353- 367.

1. Balakjnina T I, Bulak P, Matichenkov V V, et al. The influence of Si- rich mineral zeolite on the growth processes and adaptive potential of barley plants under cadmium stress[J]. *Plant Growth Regulation*, 2015, 75(2)：557-565.
2. 辜娇峰，周 航,吴玉俊，等.复合改良剂对稻田Cd、As活性与累积 的协同调控J].中国环境科学,2016, 36(1):206-214.

GU Jiao-feng, ZHOU Hang, WU Yu - jun, et al. Synergistic control of combined amendment on bioavailability and accumulation of Cd and As in rice paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1): 206-214.

1. Liang Y, Cao X D, Zhao L, et al. Biochar and phosphate induced immo­bilization of heavy metals in contaminated soil and water: Implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J].

*Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 : 4665-4674.

⑹陈炳睿，徐 超，吕高明，等.6种固化剂对土壤Pb Cd Cu Zn的固 化效果J].农业环境科学学报2012, 31(7): 1330-1336.

CHEN Bing-rui, XU Chao, LU Gao-ming, et al. Effects of six kinds of curing agents on lead, cadmium, copper, zinc stabilization in the tested soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7)：1330-1336.

1. 雷 鸣,曾 敏,胡立琼,等.不同含磷物质对重金属污染土壤-水 稻系统中重金属迁移的影响J].环境科学学报,2014, 34(6): 1527- 1533.

LEI Ming, ZENG Min, HU Li-qiong, et al. Effects of different phospho­rus containing substances on heavy metals migration in soil- rice sys- tem[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6) 1527-1533.

1. 赵秋香，刘文华，冯 超，等.蒙脱石-0R-SH复合材料修复镉污染 土壤的环境风险及时效性评价J].环境化学,2015(2):333-339. ZHAO Qiu - xiang, LIU Wen-hua, FENG Chao, et al. Environmental risk and timeliness assessments on a smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake in contaminated soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2015,(2) 333-339.
2. 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 treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. *Environment Science*, 2017, 38 (1)：361-367.
3. Liu R Q, Zhao D Y. Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to *in situ* Pb immobilization in a fire-range soil[J]. *Chemosphere*, 2013, 91( 5)： 594-601.
4. Soares C R F S, Siqueira J O. Mycorrhiza and phosphate protection of tropical grass species against heavy metal toxicity in multi-contami­nated soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2008, 44(6)：833-841.
5. 胡红青,黄益宗,黄巧云,等.农田土壤重金属污染化学钝化修复 研究进展[J].植物营养与肥料学报2017, 23(6): 1676-1685.

HU Hong -qing, HUANG Yi - zong, HUANG Qiao - yun, et al. Re­search progress of heavy metals chemical immobilization in farm land [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23( 6)：1676 - 1685.

1. 庞婷雯，杨志军,黄逸聪，等.巯基化、钠化和酸化膨润土对Cu2 +、 Pb2+和Zn2 +的吸附性能研究J].光谱学与光谱分析,2018,38(4): 1203-1208.

PANG Ting-wen, YANG Zhi-jun, HUANG Yi-cong, et al. Adsorp­tion properties of thiol-modified, sodium-modified and acidified ben­tonite for Cu2+ , Pb2+ and Zn2+ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(4)：1203-1208.

1. Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice( *Oryza sativa* L. ) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89( 7)：856-862.
2. Zhang M Y, Zhan Q F, Pokeung E T, et al. *In situ* remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by biochar-sup­ported nHAP[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182： 247-251.
3. 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京：中国农业出版社,2000.

BAO Shi-dan. Soil agro-chemical analysis[M]. Beijing：China Agri­cultural Science Press, 2000.

1. 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.

LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Bei­jing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.

1. Romkens P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9): 2435-2444.
2. Guo F Y, Ding C F, Zhou Z G, et al. Effects of combined amendments on crop yield and cadmium uptake in two cadmium contaminated soils under rice-wheat rotation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148:303-310.
3. 邹紫今,周 航,吴玉俊,等.羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉 有效性及糙米中铅镉累积的影响J].农业环境科学学报,2016, 35 ( 1): 45-52.

ZOU Zi-jin, ZHOU Hang, WU Yu-jun, et al. Effects of hydroxyapa­tite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and

Cd in soils[J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2016, 35( 1): 45-52.

1. 刘 丽,吴燕明,周 航,等.大田条件下施加组配改良剂对蔬菜 吸收重金属的影响J].环境工程学报,2015, 9(3): 1489-1495.

LIU Li, WU Yan-ming, ZHOU Hang, et al. Effect of combined amendment on vegetable absorption of heavy metals under field condi- tions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3)： 1489-1495.

1. 王英杰，邹佳玲,杨文弢，等.组配改良剂对稻田系统Pb、Cd和As 生物有效性的协同调控J].环境科学,2016, 37(10):4004-4010.

WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, et al. Synergetic control of bioavailability of Pb, Cd and As in the rice paddy system by combined amendments[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10) 4004-

4010.

1. 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. Xu C, Chen H X, Xiang Q, et al. Effect of peanut shell and wheat straw biochar on the availability of Cd and Pb in a soil—rice (*。厂yza sa- tiva* L.) system[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(2)：1147-1156.
2. 冯先翠,朱凰榕,赵秋香.巯基改性膨润土对小白菜吸收累积镍的 影响[J].环境污染与防治,2017, 39(6):664-668.

FENG Xian-cui, ZHU Huang-rong, ZHAO Qiu-xiang. Effects of thi- ol-functionalized bentonite on absorption and accumulation of Ni in pakchoi[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39( 6)：664- 668.

1. 熊琼仙.巯基化膨润土对铅的吸附解吸行为及土壤修复研究[D]. 成都：成都理工大学, 2013.

XIONG Qiong-xian. Adsorption and desorption of behaviors of lead and contaminated soil for remediation by thiol-functionalized benton- ite[D]. Chengdu：Chengdu University ofTechnology, 2013.

1. 代允超，李文祥,王娟玲，等.不同改良剂对Cd污染红壤土上小白 菜生长和Cd吸收的影响[J].西北农业学报,2016, 25(7)： 1035- 1040.

DAI Yun -chao, LI Wen -xiang, WANG Juan - ling, et al. Effects of amendments on growth of *Brassia chinensis* and Cd uptake in Cd-con­taminated red soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali - occidentalis Sinica*,

1. 25(7)：1035-1040.
2. Huang L M, Yu G W, Cai X, et al. Immobilization of Pb, Cd, Cu and Zn in a multi-metal contaminated acidic soil using inorganic amend­ment mixtures[J]. *International Journal of Environmental Research*,
3. 11(4)：425-437.
4. 李张伟,黄家爱.纳米羟基磷灰石对铅污染土壤中小白菜铅吸收 特性和生理生化特征的影响[J].水土保持学报,2013, 27(1) ： 130- 135.

LI Zhang-wei, HUANG Jia - ai. Effects of nano particle hydroxyapa­tite on Pb uptake, physiological and biochemical characteristics of pakchoi(*Brassia chinensis*) in Pb polluted soil in Pb polluted soil[J].

*Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(1)：130-135.

1. 冯佳蓓.纳米羟基磷灰石对重金属污染农用土壤的修复研究[D]. 杭州：浙江大学, 2015.

FENG Jia-bei. Research on heavy metal polluted agricultural soil re­mediation by nano-hydroxyapatite[D]. Hangzhou：Zhejiang Universi­ty, 2015.

1. 李 红,区杰泳,颜增光,等．牛骨炭与伊/蒙黏土组配改良剂对土 壤中Cd的钝化效果[J].环境科学研究,2018, 31(4):725-731.

LI Hong, OU Jie -yong, YAN Zeng - guang, et al. Immobilization of soil cadmium using combined amendments of illite/smectite clay with cattle bone char[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(4)： 725-731.