

◆健康保育与环境修复◆

有机肥复合钝化剂修复土壤Pb+Cd+Cu污染研究

李林记^{1,2}, 曹宁宁¹, 张霞¹, 张凯^{1,3}, 石勇丽^{1,2,4,5}

(1. 河南省地质研究院, 河南 郑州 450052; 2. 自然资源部黄河流域中下游水土资源保护与修复重点实验室, 河南 郑州 450016; 3. 郑州大学 生态与环境学院, 河南 郑州 450001; 4. 河南省自然资源科技创新中心(水土生态修复治理研究), 河南 郑州 450052; 5. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

[摘要] 以受Pb+Cd+Cu污染的农用地为研究对象, 采用将羊粪有机堆肥与各类无机、有机钝化材料复合的策略, 制备5种有机肥复合钝化剂, 通过盆栽实验对比修复前后土壤理化性质、重金属赋存状态、植株(大蒜)生长状况及体内重金属富集情况等修复效果综合评价。结果表明, 有机肥复合钝化剂钝化效果优于单一堆肥, 其中羊粪堆肥与钙镁磷肥质量比5.0:0.8制备的有机肥复合钝化剂对土壤中Pb+Cd+Cu复合钝化率最高, 达到43.06%; 对大蒜植物体内Pb、Cd、Cu修复指数分别为53.30%、53.60%、59.34%, Pb+Cd+Cu复合修复指数高达57.10%, 且显著提高了土壤有机质和N、P含量, 可用于农用地土壤Pb+Cd+Cu污染修复治理。

[关键词] 羊粪堆肥; 有机肥复合钝化剂; 土壤修复; Pb+Cd+Cu

[中图分类号] X53 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0099-08

Remediation of soil Pb+Cd+Cu pollution by organic fertilizer compound passivator

LI Linji^{1,2}, CAO Ningning¹, ZHANG Xia¹, ZHANG Kai^{1,3}, SHI Yongli^{1,2,4,5}

(1. Henan Academy of Geology, Zhengzhou 450052, China; 2. Key Laboratory of Water and Soil Resources Protection and Rehabilitation in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River Basin, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450016, China; 3. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 4. Henan Province Natural Resources Science and Technology Innovation Center (Research on Water and Soil Ecological Restoration and Management), Zhengzhou 450052, China; 5. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Taking the agricultural land polluted by Pb+Cd+Cu as the research object, five kinds of organic fertilizer compound passivators are prepared by adopting the strategy of compounding sheep manure organic compost with various types of inorganic and organic passivation materials, and the physical and chemical properties of soil, the heavy metal storage status, plant (garlic) growth and heavy metal enrichment in the plant before and after remediation are compared to evaluate the comprehensive remediation effect. The results show that passivation effect of the organic fertilizer compound passivator is better than single compost, in which the organic fertilizer compound passivator prepared by sheep manure compost and calcium magnesium phosphate fertilizer with a mass ratio of 5.0:0.8 has the highest composite passivation rate of Pb+Cd+Cu, which is as high as 43.06%; The restoration indexes of Pb, Cd and Cu in garlic plants are 53.30%, 53.60% and 59.34%, respectively, and the Pb+Cd+Cu composite restoration index is as high as 57.10%; And it significantly improves the soil organic matter, N and P content. The organic fertilizer compound passivator can be used for the remediation and treatment of the Pb+Cd+Cu pollution in agricultural land.

Key words: sheep manure composting; organic fertilizer compound passivator; soil remediation; Pb+Cd+Cu

近年来, 越来越多的国家面临着人类活动导致的农用地重金属污染问题, 如污水灌溉、化肥农药施用、机动车尾气排放等, 这直接影响着全球生态环境、农业可持续发展、粮食安全及人民健康。ZHANG等^[1]研究了土壤重金属污染对食品安全的影响, 结果显示农田土壤中Cd污染率最高为7.75%, 耕地土壤中 w (重金属)约为10.18%。据我国2014年发布的《全国土壤污染状况调查报告》

显示, 我国受污染土壤占比高达16.1%, 其中

[收稿日期] 2024-12-13

[作者简介] 李林记(1983-), 男, 山西太谷人, 高级工程师, 主要从事水土生态修复方面的工作。

[通信作者] 石勇丽(1985-), 女, 山西吕梁人, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事环境修复方面的工作。

[基金项目] 河南省自然资源“揭榜挂帅”科研项目(编号2024-7); 河南省地质研究院揭榜挂帅项目(2023-906-XM012-KT02, 2024-906-XM09)

82.4%是重金属污染, Cd、Cu、Pb的超标点位占比分别达到7.0%、2.1%、1.5%, 严重超过生态环境部规定的环境质量标准。另外根据赵其国院士的研究^[2], 我国污染农田土壤超过2 000万 km², 其中64%的污染由重金属造成^[3-4]。土壤重金属污染以共存污染为主, 但实际中对共存污染的研究相对较少。

重金属在土壤环境中较隐蔽、难降解、毒性强、易迁移转化^[5-7], 分布呈区域性^[8-9], 可通过迁移转化影响人类的身体健康。例如, 过量的铅可导致贫血、神经系统损害、智力障碍和肾损害。镉在人体内不断积累, 可引发骨质疏松、肾功能衰竭、癌症及心血管疾病等。人体长期接触过多的铜, 可引发慢性中毒, 出现慢性肝病、记忆力减退等。因此, 开展有效的土壤重金属共存污染修复治理, 实现土壤可持续安全利用, 保证粮食安全及人民健康, 是打开污染防治新格局和推进生态共同防治的重要举措。

目前土壤重金属污染修复方法包括物理修复法、化学修复法、生物修复法、钝化修复法等^[10-19]。其中原位钝化修复法由于操作简单、经济性好、效果显著, 是土壤重金属修复常用的技术之一^[20]。笔者研究以羊粪为原材料制备成堆肥钝化剂, 然后分别与生物炭、钙镁磷肥、凹凸棒土、石灰和海泡石相结合制备有机肥复合钝化剂, 用于农用地土壤原位钝化修复技术研究。通过盆栽试验, 探讨了不同有机肥复合钝化剂对土壤理化性质、重金属赋存状态、植株生长情况及植株体内Pb、Cd、Cu含量的影响, 筛选出用于农用地Pb+Cd+Cu污染原位钝化的最佳修复材料。本研究开发的有机肥复合钝化剂, 既可以实现Pb+Cd+Cu污染高效修复, 也改善了土壤理化性质, 符合我国变废为宝、资源化利用发展理念。

1 实验部分

1.1 仪器设备

扫描电镜及能谱分析仪(SU-70型, 日本日立(Hitachi)公司); 傅里叶变换红外光谱分析仪(Vertex 70型, 德国布鲁克(Bruker)公司); 电热鼓风干燥箱(GZX-9420MBE型, 上海博讯医疗生物仪器股份有限公司); 行星式球磨机(XQM-2型, 长沙天创粉末技术有限公司); 电感耦合等离子体质谱仪(Nexion2000型, 美国珀金埃尔默(PE)公司); 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP7400, 美国赛默飞世尔(ThermoFisher)公司); 全自动石墨消解仪(DEENA3型, Thomas Cain); 微波消解

仪(MARS6, CEM); 全自动凯氏定氮仪(K9840, 海能未来技术集团股份有限公司)。

1.2 试剂材料

实验钝化材料见表1。铅、镉、铜单元素标准溶液(质量浓度1 000 mg/L, 坛墨质检-标准物质中心); 盐酸(优级纯, 洛阳普洋化工有限公司); 硝酸、高氯酸、氢氟酸、过氧化氢(优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 硫酸、重铬酸钾、硫酸亚铁、邻菲罗啉(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$); 实验用水为电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

表1 钝化材料

Table 1 Passivation materials

| 钝化材料 | 来源 | pH | 规格 |
|------|----------------|-------|--------------------------|
| 生石灰 | 河北石茂建材有限公司 | 13.84 | $w(\text{CaO}) > 90\%$ |
| 钙镁磷肥 | 湖北富邦科技股份有限公司 | 10.28 | $w(\text{P}) > 12\%$ |
| 凹凸棒土 | 山东长盛环保科技发展有限公司 | 8.67 | 150 μm (100目) |
| 海泡石 | 灵寿县鑫铖矿产品有限公司 | 8.97 | 75 μm (200目) |
| 生物炭 | 江苏华邦能源有限公司 | 8.82 | $w(\text{C}) > 65\%$ |

土壤样品为河南省郑州市中牟县某玉米种植区0~30 cm表层土壤, 其中 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Cd})$ 、 $w(\text{Cu})$ 分别为19.7、0.11、23.4 mg/kg。

1.3 实验设计

1.3.1 预处理

堆肥制备: 堆肥由50%羊粪和50%玉米秸秆制备而成, 其中羊粪取自河南省新乡市原阳县某养殖场, 玉米秸秆来源于河南省郑州市中牟县某玉米种植区。将风干后的羊粪与秸秆粉碎放入圆柱形PVC管(直径60 cm, 高度50 cm), 利用烘箱进行外加热, 控制堆体温度, 加速堆体腐熟。为保证氧气充足, 将圆柱管底部用尼龙网纱兜底, 并间隔24 h翻堆。分别在堆制时间达到0、24、48、72 h时将温度设为30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$, 并在60 $^{\circ}\text{C}$ 持续5 d以上保证杀灭物料中的病原菌和杂草种子。每24 h测温并混合取样, 重复3次。最后将制备的堆肥晾干、研磨, 过150 μm (100目)孔径尼龙筛后保存备用。

土壤染毒预处理: 将0.9 L 10 000 mg/L的硝酸铅、0.3 L 1 000 mg/L的硝酸镉、2.4 L 10 000 mg/L的硝酸铜溶液依次均匀添加到20 kg土壤中, 适当加水并翻拌土样使各物质在土壤中混合均匀, 放置于风干室, 风干后碾碎待用。然后将处理后的土壤放入容积约10 L的玻璃容器中, 保持田间最大持水量的70%, 模拟自然环境, 在室温下老化3个

月后测定土壤中 w (总铅)为295.6 mg/kg, w (总镉)为7.54 mg/kg, w (总铜)为426.8 mg/kg, 土壤pH为7.69, 土壤 w (有机质)为10.37 g/kg, 染毒后的土壤Pb、Cd、Cu含量均超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)土壤污染风险筛选值。

1.3.2 有机肥复合钝化剂配制及测定

有机肥复合钝化剂配制: 实验采用室内恒温培养方式共设置71个处理, 分别为1个对照组(BK, 无钝化材料)、1个单一堆肥组(仅添加羊粪堆肥)、5个有机肥复合钝化剂组, 有机肥复合钝化剂配制见表2。如堆肥+钙镁磷肥有机肥复合钝化剂(按质量比5.0:0.8)配制时, 称取50 g堆肥和8 g钙镁磷肥, 混合均匀即可。

表2 有机肥复合钝化剂的配制及其中重金属含量

Table 2 Formulation of organic fertilizer compound passivator and its heavy metal content

| 组别 | 处理 | 组成 | 质量比 | 钝化剂中重金属质量分数/ (mg·kg ⁻¹) | | |
|----------|----|-----------|---------|--|-------------|------------|
| | | | | Cd | Pb | Cu |
| 对照组 | BK | | | | | |
| 羊粪堆肥 | GC | 羊粪堆肥 | | 0.83 ± 0.04 | 7.53 ± 0.05 | 22.0 ± 0.5 |
| 有机肥复合钝化剂 | GB | 羊粪堆肥+生物炭 | 5.0:1.0 | 0.87 ± 0.04 | 13.6 ± 0.6 | 25.3 ± 0.4 |
| | GQ | 羊粪堆肥+生石灰 | 5.0:0.5 | 1.23 ± 0.08 | 7.49 ± 0.4 | 29.6 ± 0.7 |
| | GF | 羊粪堆肥+钙镁磷肥 | 5.0:0.8 | 1.06 ± 0.04 | 14.0 ± 0.2 | 25.1 ± 0.6 |
| | GA | 羊粪堆肥+凹凸棒土 | 5.0:2.0 | 0.87 ± 0.06 | 7.32 ± 0.7 | 26.1 ± 0.5 |
| | GS | 羊粪堆肥+海泡石 | 5.0:0.3 | 1.70 ± 0.03 | 15.2 ± 0.2 | 26.3 ± 0.6 |

有机肥复合钝化剂中重金属含量测定: 依据《固体废物金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766—2015)测定钝化剂中Cd、Pb、Cu含量, 测试过程中标准曲线相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。所有实验重复测3次, 取平均值(结果见表2)。结果表明, 单一堆肥和有机肥复合钝化剂中Cd、Pb、Cu含量较低, 用于农用地土壤重金属污染修复治理中引入量分别为0.04、0.65、1.20 mg/kg(按GC处理对应的重金属含量, 200 g土壤加入10 g有机肥复合钝化剂计算), 远低于《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)中最低筛选值, 说明使用该类材料进行重金属污染修复安全、可靠。

1.3.3 修复实验

土壤培养实验: 取染毒预处理后土壤200 g, 加入表2中不同种类钝化剂(保证堆肥加入量为10 g), 搅拌混匀后置于500 mL开口塑料培养罐中, 加水至田间最大持水量的70%, 在25 °C下恒温培养30 d后, 在培养罐底部十字交叉四个方向分别取约10 g土样, 混匀, 于风干室自然风干后、碾碎、研磨过1.7 mm(10目)和150 μm(100目)孔径尼龙筛, 待测。

大蒜盆栽实验: 选用大蒜进行植株盆栽实验, 每种实验条件平行3次, 具体操作如下。(1)选择适当大小的盆钵;(2)污染土与干净土按质量比1:1混合后取1 000 g和50 g表2中有有机肥复合钝化剂混合均匀, 置于盆钵中;(3)保持田间最大持水量的70%, 静置3 d;(4)在盆的不同方向确定5个点位, 每个点位播种2~3颗大蒜种子, 薄土覆盖, 少量水润湿;(5)盆栽置于网室中, 采用称重法保持土壤水分(田间最大持水量的70%);(6)约14 d后进行间苗, 30 d后采收。

大蒜植株采收: 将土壤全部倒出, 轻轻取出大块土壤, 用水清洗植株根部, 保持其完整性。晾干后, 沿根剪断, 分为枝干部分和根部, 分别测量其长度, 记作株高和根长。将枝干部分(简称植株体)置于烘箱内, 105 °C保持30 min后, 80 °C保持8 h至恒质量, 取出冷却, 置于球磨机内碾碎, 四分法取样(>50 g), 用于大蒜体内总Pb、Cd、Cu含量的测定, 为后续盆栽验证有机肥复合钝化剂性能提供数据支撑。

1.4 分析测试

土壤总铅、总镉、总铜的测定参照《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766—2015); 土壤有效态铅、镉、铜的测定参照《土壤 8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 804—2016); 大蒜总铅、总镉、总铜的测定参照《等离子体质谱法同时测定蔬菜和水果中多种重金属元素》(DB65/T 3971—2017); 土壤全氮的测定参照《土壤检测 第24部分: 土壤全氮的测定 自动定氮仪法》(NY/T 1121.24—2012); 土壤有机质测定参照《土壤检测 第6部分: 土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6—2006)。

2 结果与讨论

2.1 有机肥复合钝化剂表征

有机肥复合钝化剂扫描电镜图见图1。由图1

可知，各类有机肥复合钝化剂表面形态差异明显，GA整体结构较规整光滑，呈现分散颗粒状；GS可以明显观察到羊粪堆肥碎屑在秸秆表面的吸附和其微观空隙结构的结合，较大的孔隙结构为后期重金属的钝化起到一定的吸附效果；GF表面相对分散、光滑，外形不规则，多为块状和片状混合形态，这归因于磷肥在羊粪堆肥表面的附着和均匀分布，堆肥颗粒与钙镁磷肥颗粒紧密结合，形成了良好的吸附和固定网络，从而提高其对重金属的吸附能力；而GQ中能够清晰观察到生石灰与羊粪堆肥

的结合及生石灰在其中的分布和存在状态，结构间隙较大；GB中生物炭在羊粪堆肥的微观结构表明两者进行了较好结合，外形光滑平整，有明显的孔隙，可用于重金属钝化吸附。

总体来说，有机肥复合钝化剂在微观结构上的差异主要归因其独特的相互作用机制及成分的多样性，这些特性赋予了有机肥复合钝化剂在重金属钝化处理上的显著优势。此外，有机肥复合钝化剂表面粗糙且比表面积较大，更有利于暴露吸附位点，有效促进土壤重金属污染的修复与治理进程。

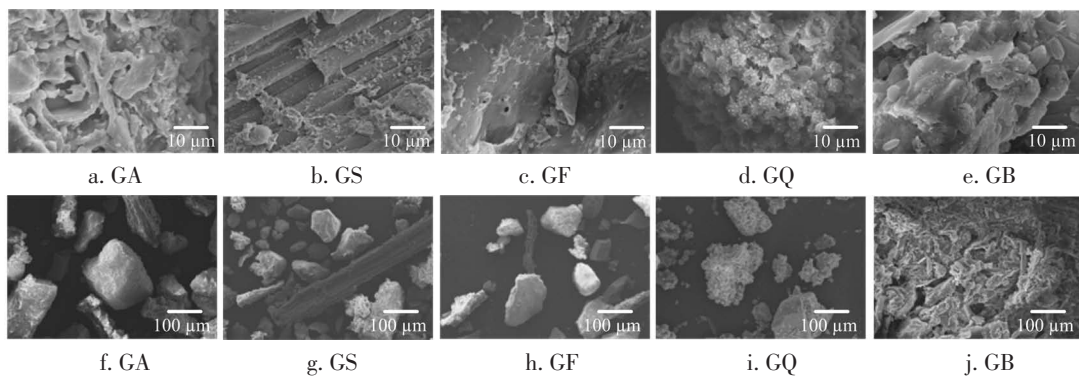


图1 有机肥复合钝化剂扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope images of organic fertilizer compound passivators

利用FTIR分析了不同有机肥复合钝化剂表面的官能团，评估其对重金属Pb、Cd、Cu的钝化性能，有机肥复合钝化剂的红外光谱图见图2。由图2可知，5种有机肥复合钝化剂（GA、GS、GF、GQ、GB）在2 923 cm^{-1} 、1 650 cm^{-1} 、1 415 cm^{-1} 、775 cm^{-1} 处有显著吸收峰，表明结构相似，官能团相近。具体而言，2 923 cm^{-1} 处为 CH_2 —的反对称伸缩振动峰^[21]，1 650 cm^{-1} 处为烯烃或芳香环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰^[22]，1 415 cm^{-1} 处为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰^[23]。值得注意的是，多糖类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 在1 020 ~ 1 030 cm^{-1} 的特征峰发生偏移^[24]，这归因于钝化剂活性成分与堆肥多糖间的相互作用，如物理吸附、化学键合等，改变了多糖的构象和化学环境，表明钝化剂与堆肥结合良好，且不同钝化剂在重金属钝化和土壤改良上存在差异。

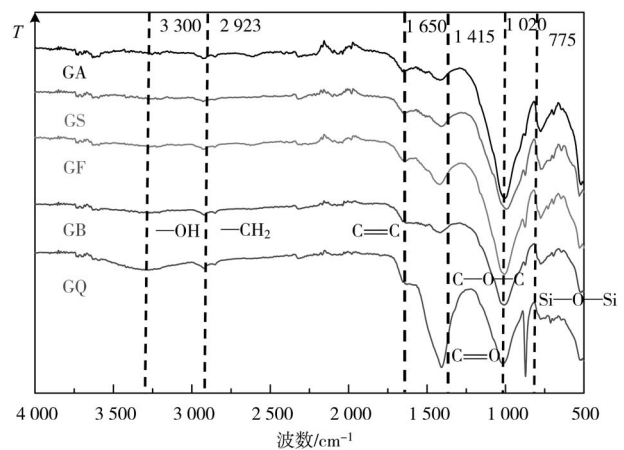


图2 有机肥复合钝化剂的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of organic fertilizer compound passivators

此外，所有有机肥复合钝化剂在775 cm^{-1} 处均显示出 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰，表明有机肥复合钝化剂含有硅酸盐结构或硅氧键网络，可增强钝化剂物理稳定性和结构强度，同时其表面 $\text{Si}-\text{OH}$ 能与土壤重金属离子发生吸附、沉淀等相互作用，降低重金属的生物有效性和迁移性。

常与醇类、羧酸类化合物的 OH —伸缩振动相关，表明钝化剂不仅含硅酸盐，还富含 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等极性官能团，可在堆肥过程中转化为高度氧化聚合的腐植酸结构，具有强大的络合和螯合能力，能与多种重金属离子形成稳定络合物或螯合物^[25]。

2.2 有机肥复合钝化剂修复后土壤的理化性质

依次从土壤水含量、pH、有机质、总磷、全氮方面探究了有机肥复合钝化剂对土壤理化性质的

更重要的是，在3 300 cm^{-1} 附近出现吸收峰通

影响,结果如表3所示。表3实验结果表明,与BK和GC对照组相比,有机肥复合钝化剂处理显著改善了土壤理化特性。具体而言,有机肥复合钝化剂修复后的土壤 $w(\text{H}_2\text{O})$ 有所提升,这归因于有机肥复合钝化剂对土壤结构的积极改良,增强了土壤的保水性能。此外,添加有机肥复合钝化剂后土壤pH提升显著,其中GA和GS处理对应的pH分别为7.92和7.91,这主要因为钝化剂中碱性成分的溶解或反应,释放出的OH⁻有效提升了土壤的pH,对于重金属的固定及其生物有效性的降低具有积极影响。

表3 有机肥复合钝化剂修复后土壤理化性质

Table 3 Physicochemical properties of soil after remediation with organic fertilizer compound passivator

| 处理 | $w(\text{H}_2\text{O})/\%$ | pH | $w(\text{有机质})/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{总磷})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{全氮})/\%$ |
|----|----------------------------|-------------|---|---|-------------------|
| BK | 0.83 ± 0.02 | 7.69 ± 0.01 | 10.37 ± 0.07 | 468 ± 8 | 0.05 ± 0.01 |
| GC | 0.89 ± 0.03 | 7.70 ± 0.02 | 30.11 ± 0.04 | 759 ± 11 | 0.25 ± 0.01 |
| GB | 1.01 ± 0.02 | 7.82 ± 0.02 | 35.60 ± 0.03 | 1 010 ± 7 | 0.31 ± 0.02 |
| GQ | 1.24 ± 0.01 | 7.72 ± 0.01 | 30.44 ± 0.05 | 835 ± 6 | 0.25 ± 0.02 |
| GF | 1.32 ± 0.03 | 7.77 ± 0.01 | 31.23 ± 0.04 | 1 139 ± 10 | 0.26 ± 0.01 |
| GA | 1.38 ± 0.01 | 7.92 ± 0.01 | 30.11 ± 0.06 | 968 ± 12 | 0.29 ± 0.02 |
| GS | 1.33 ± 0.02 | 7.91 ± 0.02 | 29.84 ± 0.03 | 908 ± 9 | 0.24 ± 0.02 |

注:表中数据为平均值±标准差($n=3$)。

同时,有机肥复合钝化剂均能显著提升土壤有机质含量,特别是GB处理对应的土壤 $w(\text{有机质})$ 高达35.60 g/kg,其余在29.84~31.23 g/kg,这可能是因为钝化剂对微生物活动的促进作用、土壤团聚体稳定性的增强以及外源有机物质的引入共同提升了土壤的肥力,并对重金属的固定产生了积极影响。此外,土壤总磷增长显著,其中GF处理对应的土壤 $w(\text{总磷})$ 高达1 139 mg/kg,这可能是因为有机肥复合钝化剂本身含有磷元素,或者促进了土壤中磷的释放和转化,进一步提升了土壤的肥力,有助于植物的生长。另外,氮作为植物生长不可或缺的关键营养元素,在有机肥复合钝化剂修复后的土壤中,其全氮含量也显著增加,其中GB处理的土壤 $w(\text{全氮})$ 高达0.31%,这表明有机肥复合钝化剂可能通过引入外源氮源、促进微生物固氮作用或改善土壤环境以加速氮素循环等方式,有效提升了土壤全氮。由此看出,有机肥复合钝化剂的加入不仅实现了土壤Pb+Cd+Cu污染的修复治理,还显著改善了土壤理化性质,为农用地的资源化利用提供了有力支持。

2.3 有机肥复合钝化剂对土壤有效态Pb+Cd+Cu的影响

有机肥复合钝化剂加入土壤30 d后,通过对比土壤中有效态Pb、Cd、Cu含量及其钝化效率评估钝化效果,具体数据见表4。由表4可知,在未采取任何堆肥或钝化材料介入的情况下,土壤 $w(\text{DTPA-Pb+Cd+Cu})$ 高达392.89 mg/kg,其中 $w(\text{DTPA-Pb})$ 为171.9 mg/kg, $w(\text{DTPA-Cd})$ 为3.99 mg/kg, $w(\text{DTPA-Cu})$ 为217 mg/kg。相比于BK,GC修复后土壤中有有效态Pb+Cd+Cu总质量分数为289.24 mg/kg,表明羊粪堆肥对土壤Pb+Cd+Cu污染具有显著钝化效果,同时该组作为有机肥复合钝化剂对照组。

表4 有机肥复合钝化剂修复后土壤有效态重金属含量

Table 4 Content of effective state heavy metals in soil after remediation with organic fertilizer compound passivator

| 处理 | $w(\text{DTPA-Pb})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{DTPA-Cd})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{DTPA-Cu})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{DTPA-Pb+Cd+Cu})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ |
|----|--|--|--|--|
| BK | 171.90 | 3.99 | 217.0 | 392.89 |
| GC | 123.50 | 3.24 | 162.0 | 289.24 |
| GQ | 98.58 | 2.85 | 148.3 | 249.69 |
| GB | 90.09 | 2.59 | 147.0 | 239.70 |
| GA | 89.94 | 2.53 | 131.2 | 235.89 |
| GS | 85.21 | 2.71 | 138.6 | 226.50 |
| GF | 83.78 | 2.61 | 149.5 | 223.71 |

注:表中数据为平均值($n=3$)。

与GC相比,GA、GS、GQ、GB、GF有机肥复合钝化剂均显著降低了土壤中有有效态Pb、Cd、Cu含量,如GQ有机肥复合钝化剂钝化后土壤有效态Pb、Cd、Cu质量分数分别为98.58、2.85、148.3 mg/kg,钝化率分别为44.65%、28.57%、31.66%,但GF有机肥复合钝化剂钝化后土壤有效态Pb质量分数最低,为83.78 mg/kg,钝化效率为51.26%;GA有机肥复合钝化剂钝化后土壤有效态Cd、Cu质量分数最低,分别为2.53、131.2 mg/kg,钝化效率为36.59%、39.54%;即GF适用于土壤Pb污染,GA适用于Cd和Cu污染,这是因为GF含有更多能与Pb形成稳定化合物的活性成分,如磷酸盐、硅酸盐或有机配体等,这些成分能够更有效的与Pb结合,从而降低其生物有效性;而GA具有大的比表面积和大量的—OH,该官能团能与镉离子等络合形成有机-金属配合物,实现土壤中Cd高效钝化。

另外,图3直观地体现了土壤有效态Pb+Cd+Cu污染整体钝化效果。结果表明,GF有机肥复合钝化剂钝化土壤重金属共存污染效果显著,相较于

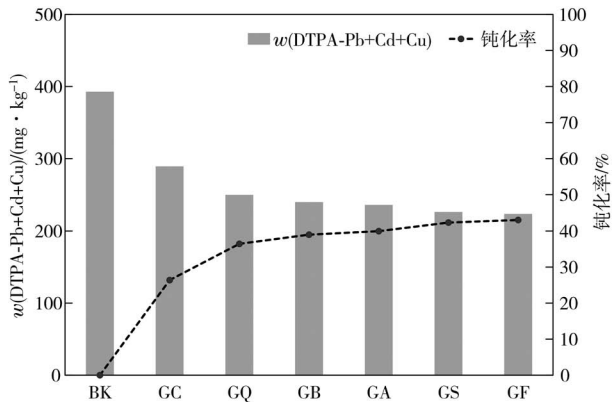


图3 有机肥复合钝化剂对土壤有效态Pb+Cd+Cu的钝化效果

Fig. 3 Passivation effect of organic fertilizer compound passivator on effective state Pb+Cd+Cu in soil

未处理前 $w(\text{DTPA-Pb+Cd+Cu})$ 392.89 mg/kg, 钝化后 $w(\text{DTPA-Pb+Cd+Cu})$ 被降低至 223.71 mg/kg, 远低于 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》中规定的阈值(针对 pH > 7.5 及其他条件下, 有效态总质量分数不超过 270.6 mg/kg)。因此, 有机肥复合钝化剂 GF 在处理土壤重金属污染方面表现出色, 不仅显著降低了土壤中有效态 Pb、Cd、Cu 含量, 也实现了农用地土壤 Pb+Cd+Cu 污染修复治理。

2.4 盆栽实验验证有机肥复合钝化剂性能研究

2.4.1 大蒜植株生长情况

不同处理大蒜植株采收后植株生长指标见表 5。由表 5 可知, 与 GC 相比, 不同类型的复合钝化材料对大蒜的生长状态(包括株高和根长)没有产生显著的正面或负面影响, 这说明有机肥复合钝化剂虽然能够改善土壤环境, 但对大蒜植株生长影响较小。

表5 大蒜植株生长指标

Table 5 Plant growth indexes of garlic plants

| 处理 | 株高/cm | 根长/cm |
|----|------------|-----------|
| GC | 27.1 ± 0.1 | 3.5 ± 0.2 |
| GQ | 29.5 ± 0.1 | 3.8 ± 0.4 |
| GF | 27.8 ± 0.4 | 3.7 ± 0.1 |
| GA | 28.6 ± 0.2 | 3.8 ± 0.2 |
| GS | 29.6 ± 0.4 | 3.9 ± 0.1 |
| GB | 29.3 ± 0.5 | 3.9 ± 0.4 |

注: 表中数据为平均值±标准差(n=3)。

2.4.2 有机肥复合钝化剂对大蒜植株体内 Pb+Cd+Cu 含量的影响

以钝化剂为修复材料进行室内盆栽实验, 研究有机肥复合钝化剂对植株体内 Pb、Cd、Cu 含量的影响, 结果如表 6 所示。由表 6 可知, 当不添加任

何钝化剂时, 植株体内 $w(\text{Pb+Cd+Cu})$ 平均值为 35.01 mg/kg, 其中 $w(\text{Pb})$ 为 11.20 mg/kg, $w(\text{Cd})$ 为 5.121 mg/kg, $w(\text{Cu})$ 为 18.69 mg/kg。仅添加羊粪堆肥作为钝化剂时, 植株体内 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Cd})$ 、 $w(\text{Cu})$ 平均值分别降至 7.91、2.77、9.54 mg/kg, 即羊粪堆肥在一定程度上能够降低植株对 Pb、Cd、Cu 的吸收, 相对而言, 有机肥复合钝化剂 GQ、GB、GA、GS、GF 处理可进一步降低植株体内 Pb、Cd、Cu 含量。具体来说, GQ、GB、GA、GS 和 GF 5 种有机肥复合钝化剂处理对植株体内 Pb 的修复指数均高于一定水平, 其中 GF 表现出优势显著, 其对 Pd 的钝化率高达 53.30%。对于 Cd 而言, 5 种有机肥复合钝化剂的钝化效果同样显著, GA 处理对 Cd 的钝化率最高, 为 57.20%。而在 Cu 的修复方面, 5 种有机肥复合钝化剂也均表现出较好的效果, GF 处理对 Cu 的钝化率为 59.34%。

表6 有机肥复合钝化剂修复后大蒜植株体内重金属含量

Table 6 Heavy metal content in garlic plants after remediation with organic fertilizer compound passivator

| 处理 | $w(\text{Pb})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{Cd})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{Cu})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $w(\text{Pb+Cd+Cu})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ |
|----|---|---|---|---|
| BK | 11.20 | 5.121 | 18.69 | 35.01 |
| GC | 7.91 | 2.770 | 9.54 | 20.22 |
| GQ | 6.81 | 2.321 | 8.03 | 17.16 |
| GB | 6.86 | 2.262 | 7.74 | 16.86 |
| GA | 6.55 | 2.192 | 8.02 | 16.76 |
| GS | 5.70 | 2.221 | 7.72 | 15.64 |
| GF | 5.23 | 2.376 | 7.60 | 15.21 |

注: 表中数据为平均值(n=3)。

另外, 图 4 直观地展示了植株体内 Pb+Cd+Cu 的复合修复效果。GF 处理植株体内的 $w(\text{Pb+Cd+Cu})$ 由 35.01 mg/kg 显著降低至 15.21 mg/kg, 修复

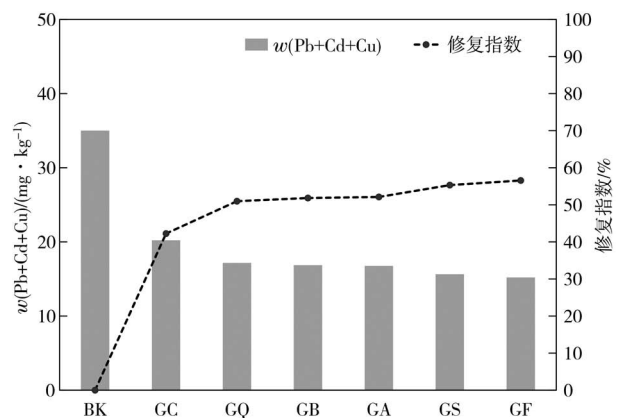


图4 有机肥复合钝化剂对大蒜植物体内 Pb+Cd+Cu 的影响

Fig. 4 Effect of organic fertilizer composite passivator on Pb+Cd+Cu in garlic plants

指数高达 57.10%，进一步证实了羊粪堆肥+钙镁磷肥在降低植株体内重金属含量方面的卓越效果。因此，羊粪堆肥+钙镁磷肥有机肥复合钝化剂可作为一种经济、环保、高效的农用地污染修复材料有效地降低农用地中的重金属含量。

2.4.3 生物富集性

生物富集系数 (BCF) 是环境科学中的一个关键参数，揭示了污染物在生态系统中的迁移转化规律，尤其是污染物如何通过食物链逐级累积，最终影响到生物体健康乃至整个生态系统的稳定性。本研究按照 $BCF = \text{大蒜植株体内重金属含量} / \text{初始土壤中有有效态重金属含量}$ ，计算生物富集系数，即有机肥复合钝化剂对重金属修复效果越好，大蒜体内重金属含量越低，大蒜植株富集系数越小。大蒜植株生物富集系数见表7。由表7可知，对于土壤中Pb+Cd+Cu污染，GF处理对应的大蒜植株生物富集系数为0.039，低于其他组，即羊粪堆肥+钙镁磷肥有机肥复合钝化剂能够显著减少重金属在植物体内的累积，同时也验证了羊粪堆肥+钙镁磷肥有机肥复合钝化剂是用于实际农用地土壤重金属污染治理的最佳材料。

表7 大蒜植株生物富集系数

Table 7 Bioconcentration coefficients of garlic plants

| 处理 | BCF | | | |
|----|-------|-------|-------|----------|
| | Pb | Cd | Cu | Pb+Cd+Cu |
| GC | 0.046 | 0.694 | 0.044 | 0.051 |
| GQ | 0.040 | 0.582 | 0.037 | 0.044 |
| GB | 0.040 | 0.567 | 0.036 | 0.043 |
| GA | 0.038 | 0.549 | 0.037 | 0.043 |
| GS | 0.033 | 0.557 | 0.036 | 0.040 |
| GF | 0.030 | 0.595 | 0.035 | 0.039 |

3 结论

(1) 与单羊粪堆肥处理相比，有机肥复合钝化剂GA、GB、GS、GQ、GF处理显著提高了土壤有机质、N、P等含量，改善了土壤理化性质。同时土壤中Pb、Cd、Cu的钝化率由28.16%、18.80%、25.35%显著提高至42.65%~51.26%、28.59%~36.58%、31.11%~39.52%，Pb+Cd+Cu复合钝化率由26.51%提高至36.21%~44.62%；大蒜植株体内Pb、Cd、Cu修复指数由29.38%、45.91%、48.96%显著提高至38.75%~53.30%、53.60%~57.20%、57.04%~59.34%，Pb+Cd+Cu复合修复指数由42.25%提高至50.99%~57.10%。

(2) 针对农用地土壤Pb+Cd+Cu污染，羊粪堆肥+钙镁磷肥是最佳的钝化剂，不仅对土壤及植株

体内Pb、Cd、Cu的钝化修复效果好，且对土壤及植株体内Pb+Cd+Cu复合钝化率及修复指数分别高达44.62%、57.10%，羊粪堆肥+钙镁磷肥是一种绿色、经济、高效的修复材料，可用于农用地土壤Pb+Cd+Cu污染修复治理。

[参考文献]

[1] ZHANG X Y, ZHONG T Y, LIU L, et al. Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China[J]. PLoS One, 2015, 10(8):e0135182.

[2] 赵其国.土壤污染与安全健康——以经济快速发展地区为例[C]//第四次全国土壤生物和生物化学学术研讨会论文集.广州:[出版者不详],2007:20-21.

[3] 陈泽雄,朱凤榕,周志军,等.改性蒙脱石修复镉污染对水稻根际土壤酶活性的影响[J].农业资源与环境学报,2019,36(4):528-533.

CHEN Z X, ZHU H R, ZHOU Z J, et al. Effects of functionalized montmorillonite on rhizospheric enzyme activities in Cd contaminated soil [J]. Journal of Agricultural Resource and Environment, 2019, 36(4): 528-533.

[4] 程杰.简述有机/无机材料对土壤重金属的钝化研究[J].区域治理,2019(8):207,240.

CHENG J. Brief description of the passivation study of soil heavy metals by organic/inorganic materials [J]. Regional Governance, 2019(8): 207, 240.

[5] 赵彬,王亮,魏雨泉,等.我国农用地土壤重金属污染防治标准体系现状及展望[J].环境科学研究,2024,37(5):1092-1103.

ZHAO B, WANG L, WEI Y Q, et al. Current status and prospects of agricultural soil heavy metal contamination prevention and control standard systems in China [J]. Research of Environmental Science, 2024, 37(5): 1092-1103.

[6] 石勇丽,夏辉,曹宁宁,等.碱液提取-树脂除盐结合电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中Cr(VI)[J].分析科学学报, 2021, 37(6): 771-776.

SHI Y L, XIA H, CAO N N, et al. Determination of Cr(VI) in soil by lye extraction-resin desalination combined with ICP-OES [J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(6): 771-776.

[7] 刘兴华,杨丽,秦春,等.盐城市典型地块周边土壤重金属污染及环境质量风险评价[J].大麦与谷类科学,2023,40(6):14-22.

LIU X H, YANG L, QIN C, et al. Soil heavy metal pollution and environmental quality risk assessment around typical plots in Yancheng city [J]. Barley and Cereal Science, 2023, 40 (6) : 14-22.

[8] 冯娟,艾昊,陈清敏,等.金属矿区土壤重金属污染的分布特征及因果关系解析——以某金矿为例[J].农业环境科学学报, 2023, 42(12): 2721-2730.

FENG J, AI H, CHEN Q M, et al. Distribution characteristics and causality analysis of soil heavy metal pollution in metal mining area: A case study of a gold mine [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(12): 2721-2730.

[9] 韦岩松,李海凤,冯琼慧,等.广西某铅锌尾矿库区土壤中重金属Cd、Pb、Zn、Cu的分布特征及源解析[J].有色金属(矿山部分),2023,75(4):172-178,185.

- WEI Y S, LI H F, FENG Q H, et al. Soil pollutant distribution characteristics and source analysis for Cd, Pb, Zn and Cu in a lead-zinc tailings area of Guangxi [J]. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 2023, 75(4): 172-178, 185.
- [10] 李林记, 石勇丽, 曲亚辉, 等. 南水北调中线工程(郑州市区段) 沿线土壤质量调查与评价 [J]. *磷肥与复肥*, 2024, 39(1): 36-39, 46.
- LI L J, SHI Y L, QU Y H, et al. Investigation and evaluation of soil quality along the middle route of South-to-North Water Diversion Project (Zhengzhou section) [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2024, 39(1): 36-39, 46.
- [11] 赵怡阳, 陶祥运, 张易旻, 等. 酸模对 Cd、Cu、Pb 复合污染农田的修复潜力 [J]. *浙江农业科学*, 2022, 63(8): 1878-1882.
- ZHAO Y Y, TAO X Y, ZHANG Y M, et al. Remediation potential of acid modeling on Cd, Cu, Pb composite polluted farmland [J]. *Zhejiang Agricultural Science*, 2022, 63(8): 1878-1882.
- [12] 曹宁宇, 李林记, 石勇丽, 等. 土壤六价铬污染修复技术研究进展与应用探讨 [J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(4): 42-48.
- CAO N N, LI L J, SHI Y L, et al. Research progress and application discussion on remediation technology of Cr (VI) contaminated soil [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(4): 42-48.
- [13] 王晨晨. 煤矸石堆积区土壤复合型重金属污染的植物修复试验研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
- WANG C C. Experimental study on phytoremediation of soil contaminated by complex heavy metals in gangue accumulation area [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2022.
- [14] 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. Effects of lime on chemical forms of heavy metals under compound pollution of Cu, Cd, Pb and Zn in soils [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(2): 158-164.
- [15] SHI Y L, FENG J, ZHANG Z X, et al. Simultaneous removal of Cr (VI) anions and metal cations by EDTA-crosslinking-chitosan/polypyrrole composites [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124926.
- [16] 寇士伟. 重金属 Cd、Cu、Pb 复合污染对芥菜的胁迫及芥菜对其吸收累积特征研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2011.
- KOU S W. The stress of Cd, Cu and Pb compound pollution on mustard and their absorption and enrichment characteristics in mustard [D]. Guangzhou: Jinan University, 2011.
- [17] 冯静. 铅锌厂周边农田重金属污染土壤的化学淋洗修复及其应用潜力初探 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.
- FENG J. Washing of heavy metal contaminated farmland soil around a lead-zinc smelter by several chemical agent and the potential practice utilization value study [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2015.
- [18] 张华香, 徐晓婷, 郑云婷, 等. 溶磷微生物在钝化和植物修复重金属污染土壤中的作用 [J]. *生物技术通报*, 2023, 39(3): 52-58.
- ZHANG H X, XU X T, ZHENG Y T, et al. Role of phosphate-solubilizing microorganisms in passivation and phytoremediation of heavy metal contaminated soil [J]. *Biotechnology Bulletin*, 2023, 39(3): 52-58.
- [19] 解晓露, 李伟平, 陈新友, 等. 不同钝化剂对稻田镉污染修复和迁移的影响 [J]. *安徽农业大学学报*, 2023, 50(4): 692-701.
- XIE X L, LI W P, CHEN X Y, et al. Effects of different passivators on immobilization and translocation of Cd in paddy fields [J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2023, 50(4): 692-701.
- [20] 张兆鑫, 曹宁宇, 李林记, 等. 原位吸附技术修复六价铬污染土壤 [J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 302-314.
- ZHANG Z X, CAO N N, LI L J, et al. In situ adsorption technology for remediation of Cr (VI) contaminated soil [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 302-314.
- [21] 龙良俊. 污泥腐殖酸特性及其改性后对重金属的吸附研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- LONG L J. Characteristics of humic acid from sewage sludge and adsorption of heavy metals after modification [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [22] 于子旋. 畜禽粪便堆肥理化特征及腐熟度评价研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.
- YU Z X. Characterization and identification of maturity of manure composting [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016.
- [23] TANG J C, LV H H, GONG Y Y, et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 355-363.
- [24] 段旭光, 曾雷, 付美云, 等. 红外光谱对有机废弃物堆肥的监测研究 [J]. *湖南农业科学*, 2009(5): 74-76, 80.
- DUAN X G, ZENG L, FU M Y, et al. Study on infrared spectrum of the compost with organic waste [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2009(5): 74-76, 80.
- [25] 张家玮, 潘运舟, 朱治强, 等. 有机肥对溶液中铅铜的吸附 [J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(8): 282-286.
- ZHANG J W, PAN Y Z, ZHU Z Q, et al. Adsorption of lead and copper in solution by organic fertilizer [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45(8): 282-286.