

◆健康保育与环境修复◆

复合钝化剂修复重金属土壤效果研究

石晓丽¹, 张霞¹, 李林记^{1,2,3}, 曹宁宁¹, 张凯^{1,4}, 张兆鑫^{1,2,3}

(1. 河南省地质研究院, 河南 郑州 450018; 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 450052; 3. 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; 4. 郑州大学 生态与环境学院, 河南 郑州 450001)

[摘要] 以受重金属(铅、镉、铜)污染的农用地为研究对象, 采用将堆肥与各类无机、有机钝化材料复合的策略, 制备6种复合钝化剂。通过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系数等方面进行综合修复效果评价。结果表明, 复合钝化剂优于单一堆肥的钝化效果, 其中堆肥+生物炭复合钝化剂(高含量)(CBH)和堆肥+钙镁磷肥复合钝化剂(CF)钝化土壤中重金属效果较好。该复合钝化剂具有制备简单、成本低、经济环保、变废为宝、钝化效率高等优势, 同时可实现对土壤的增肥保育。

[关键词] 复合钝化剂; 土壤; 重金属; 钝化; 修复

[中图分类号] X53 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566(2025)08-0099-09

Study on the effect of composite passivator in remediating heavy metal soil

SHI Xiaoli¹, ZHANG Xia¹, LI Linji^{1,2,3}, CAO Ningning¹, ZHANG Kai^{1,4}, ZHANG Zhaoxin^{1,2,3}

(1. Henan Academy of Geology, Zhengzhou 450018, 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 450052, China; 3. Henan Province Natural Resources Science and Technology Innovation Center (Research on Water and Soil Ecological Restoration and Management), Zhengzhou 450052, China; 4. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This study focuses on agricultural land contaminated with heavy metals (lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu)). Employing a strategy that combines compost with various inorganic and organic passivating materials, six composite passivators are prepared. The comprehensive remediation effectiveness is evaluated by comparing the physicochemical properties of the soil, the speciation (occurrence forms) of heavy metals, the growth status of plants (garlic), and the heavy metal bioaccumulation factors before and after remediation. The results show that the composite passivators exhibit superior passivation effects compared to compost alone. Among them, the compost + biochar composite passivator (high content) (CBH) and the compost + calcium magnesium phosphate fertilizer composite passivator (CF) demonstrate particularly effective passivation of soil heavy metals. These composite passivators offer advantages including simple preparation, low cost, economic and environmental benefits, efficient waste valorization (turning waste into treasure), high passivation efficiency, and the ability to simultaneously fertilize and improve soil conservation.

Key words: composite passivator; soil; heavy metals; passivation

0 引言

随着工业化进程不断推进, 大量废水、废渣、废气不达标排放及农药、地膜、化肥大量使用引起的土壤重金属污染已成为威胁可持续农业的世界性难题^[1]。据2014年环境保护部与国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》披露, 我国土壤环境面临系统性风险, 逾19%的耕地存在重金属污染问题, 局部区域耕地质量呈现退化趋势^[2-3]。鉴于重金属固有的高毒性、环境持久性等特征^[4-6], 其在土壤中可形成持久性污染。这类污染物的持续积

累会严重损害土壤理化特性、微生态系统结构及生

[收稿日期] 2025-06-13

[作者简介] 石晓丽(1994-), 女, 山西吕梁人, 助理工程师, 主要从事水土污染分析检测及修复方面的工作。

[通信作者] 张兆鑫, 硕士, 工程师, 从事水土污染检测及修复。

[基金项目] 河南省自然资源厅2024年度“揭榜挂帅”项目“河南省废弃矿山周边水土生态保护修复技术体系研究及应用—以小秦岭-崤山水源涵养区为例”(2024-7); 河南省地质研究院揭榜挂帅项目“豫西某金属矿山水土污染治理技术研究”(2023-906-XM012-KT02); 河南省地质研究院地质科技攻关项目“复合钝化技术土壤污染修复应用示范研究”(2024-906-XM09); 河南省地质研究院地质科技攻关项目“多金属矿山开采区土壤重金属污染修复技术示范应用”(2025-903-XM06)

物酶活性,乃至破坏土壤生态平衡并诱发退化。尤为严峻的是,重金属经生物富集效应在食物链中逐级传递与放大,最终通过膳食暴露在人体器官累积,引发多系统慢性毒性及复合型病理损伤^[7-10]。因此,开展农用地土壤重金属污染修复治理研究不仅可以保障食品安全,而且可以改善土壤质量,提高农业生产力,促进农业可持续发展。

现有研究表明,土壤重金属污染主流修复技术涵盖物理法、生物法、化学法及原位钝化法等^[11-14],相较于其他技术,原位钝化修复凭借其操作便捷性与经济可行性,已发展为农田污染治理的主流方案。以堆肥为例,这类钝化材料含有丰富腐殖质、活性官能团、矿物养分及有益微生物,能通过多重反应(如吸附络合、沉淀转化、电子转移等)实现重金属的稳定化固定,进而有效阻控其生物可利用性^[15-16]。余琼阳等^[17]研究表明,植物秸秆中含有氢硫基等有机官能团,能与重金属反应生成络合物,且玉米、菜豆等秸秆还田可以降低白菜中Cd含量。但单一的畜禽堆肥对土壤重金属钝化效果较差,提高对土壤中有效态Pb钝化率仅为5.01%,将堆肥和钝化剂复配制成复合钝化剂,对土壤中有效态Pb钝化率高达31.90%^[16]。据相关统计,我国畜禽粪污年排放量已超过38亿t^[18],当前资源化利用率不足导致其成为重要污染源。因此,将堆肥复合钝化剂用于土壤重金属污染修复,是解决当前环境污染与实现农业废弃物高价值利用的有效途径。

复合钝化剂能产生协同强化效应,通过组分间的性能互补大幅度提升综合钝化效能^[16]。基于此,本研究利用畜禽粪便与玉米秸秆共同发酵制备堆肥基质,并将其与5种典型土壤修复材料(生物炭、钙镁磷肥、凹凸棒土、石灰及海泡石)按特定比例复配,构建6组复合钝化体系。以大蒜为生物指示物,通过多维评估修复前后土壤理化特性、重金属赋存形态、植物生理指标及体内重金属累积量等参数,实现修复效能综合量化与配方筛选。所开发的堆肥基复合钝化体系兼具双重功能:既通过抑制重金属生物可利用性控制环境风险,又借由氮磷养分释放与土壤结构改良提升地力,在废弃资源增值利用与生态功能恢复层面具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器设备

土壤样品前处理设备:微波消解仪(MARS6,美国CEM公司);全自动石墨消解仪(DEENA III,美国Thomas Cain公司);行星式球磨机(XQM-2,

珠海天创仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(GZX-9420MBE,上海博讯医疗生物仪器股份有限公司)。

元素分析仪器:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 2000,美国珀金埃尔默(PerkinElmer));电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, iCAP 7400,美国赛默飞世尔公司(Thermo Fisher));原子荧光光度计(AFS-3100,北京海光仪器有限公司);全自动凯氏定氮仪(K9840,海能未来技术集团股份有限公司);高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(TQ-XS,美国Waters公司)。

结构表征仪器:场发射扫描电镜-能谱联用仪(SU-70,日本Hitachi公司);傅里叶变换红外光谱仪(Vertex 70,德国Bruker公司)。

1.2 试剂材料

实验钝化剂信息见表1。重金属标准品为Pb、Cd、Cu单元素标准溶液(1 000 mg/L,坛墨质检科技股份有限公司);盐酸(优级纯,洛阳普洋化工有限公司);硝酸、高氯酸、氢氟酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);过氧化氢(优级纯)、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($\geq 99.999\%$);实验用水为电阻率不小于18.2 M Ω ·cm的超纯水。

表1 钝化剂基础信息

Table 1 Basic information of passivators

钝化材料	来源	pH	性质
生石灰	河北石茂建材有限公司	13.84	$w(\text{CaO}) > 90\%$
钙镁磷肥	湖北富邦有限公司	10.28	$w(\text{P}) > 12\%$
凹凸棒土	山东长盛环保科技有限公司	8.67	粒径 $\leq 0.150 \mu\text{m}$ (100目)
海泡石	河北宏利海泡石绒有限公司	6.74	粒径 $\leq 0.150 \mu\text{m}$ (100目)
海泡石	河北鑫铨矿产品有限公司	8.97	粒径 $\leq 0.075 \text{mm}$ (200目)
生物炭	江苏华邦能源有限公司	8.82	$w(\text{C}) > 65\%$

标准物质:土壤标准样品为国家有证标准物质GBW07424、GBW07426、GBW07452、GBW07979、GBW(E)070332、GBW(E)070333,植物有证标准物质为GBW07605。

1.3 实验设计

1.3.1 预处理

堆肥制备:按质量比1:1混合鸡粪(河南省新乡市原阳县某养殖场)与玉米秸秆(郑州市中牟县某玉米种植区),经风干、粉碎至粒径 $\leq 0.830 \text{mm}$ (20目)。采用定制PVC反应器(直径60 cm,高度

50 cm) 进行好氧堆肥, 底部设置尼龙网纱保障通气。通过外源加热实施梯度温控: 0~24 h (30 ℃)、24~48 h (40 ℃)、48~72 h (50 ℃)、72 h后进入嗜热期 (维持60 ℃ ± 2 ℃)。依据GB 7959—2012标准要求, 60 ℃高温段持续5 d实现病原体灭活, 后降温至30 ℃进入腐熟阶段。操作周期内每24 h翻堆并监测堆温, 每48 h按三分法取样评估腐熟度。成品堆肥经晾干、球磨、过筛 (粒径 ≤ 0.075 mm) 后密封避光储存。

土壤染毒预处理: 依次将硝酸铅0.9 L (10 000 mg/L)、硝酸镉0.3 L (1 000 mg/L) 和硝酸铜2.4 L (10 000 mg/L) 混合溶液注入20 kg基质土壤 (采集自河南中牟县玉米田耕作层 (0~30 cm)), 补加去离子水后经三维混匀仪实现污染物均质化。经风干室陈化、粉碎预处理后, 转移至10 L硼硅玻璃培养罐, 维持70%田间持水量模拟自然老化。历经90 d老化周期后测定土壤pH为7.69, 土壤w(有机质)

为10.37 g/kg, 土壤w(总铅) 为295.6 mg/kg, w(总镉) 7.54 mg/kg, w(总铜) 426.8 mg/kg (注: 重金属全量均超出GB 15618—2018农用地风险筛选值)。

1.3.2 复合钝化剂

本研究设置8组室内恒温培养体系: 对照组(CK, 无钝化剂)、单施堆肥组及6种复配钝化剂组。复合钝化剂按表2质量比制备, 以堆肥-钙镁磷肥复合剂(5.0:0.8)为例: 精确称取堆肥50 g与钙镁磷肥8 g, 经三维混匀仪实现均质化。

依据HJ 766—2015标准, 采用ICP-MS测定钝化剂重金属含量(Cd、Pb、Cu), 方法验证中标准曲线 $R^2 \geq 0.999$ 。3次重复实验取平均值(均值见表2), 单剂与复配剂中重金属引入量极低(按最大配比5:2计: w(Cd) 0.093 mg/kg, w(Pb) 0.95 mg/kg, w(Cu) 1.67 mg/kg), 均显著低于GB 15618—2018农用地风险筛选值阈值, 证实该材料应用于土壤修复具有可靠的环境安全性。

表2 复合钝化剂的配制

Table 2 Preparation of composite passivator

组别	材料	组成	质量比 ^[16]	钝化剂中重金属质量分数/(mg·kg ⁻¹)		
				Cd	Pb	Cu
对照组	CK					
单一堆肥	CC	堆肥		0.85 ± 0.09	7.42 ± 0.08	21.1 ± 0.6
复合钝化剂	CBH	堆肥+生物炭复合钝化剂(高)	5.0:2.0	0.91 ± 0.08	13.5 ± 0.1	26.2 ± 0.1
	CBL	堆肥+生物炭复合钝化剂(低)	5.0:0.5	0.89 ± 0.07	13.2 ± 0.1	25.6 ± 0.2
	CQ	堆肥+石灰复合钝化剂	5.0:0.5	1.26 ± 0.07	7.45 ± 0.7	29.5 ± 0.4
	CF	堆肥+钙镁磷肥复合钝化剂	5.0:0.8	1.02 ± 0.05	14.2 ± 0.5	26.4 ± 0.8
	CA	堆肥+凹凸棒土复合钝化剂	5.0:2.0	0.92 ± 0.07	7.51 ± 0.4	28.4 ± 0.4
	CS	堆肥+海泡石复合钝化剂	5.0:1.0	1.65 ± 0.04	16.8 ± 0.7	24.6 ± 0.6

注:测定数据为平均值±标准差(n=3)。

1.3.3 修复实验

土壤培养实验: 取染毒土壤(预处理后)200 g, 按堆肥恒量10 g添加钝化剂, 经涡旋振荡混匀后移入500 mL透气培养罐。调节水分至70%田间持水量, 25 ℃恒温培养30 d。采用四分法采集罐底土样(约40 g总量), 经风干室处理、研磨、分级过筛(0.150~1.700 mm)后待检。

大蒜植株盆栽实验: 大蒜盆栽实验采用三重平行设计, 操作流程如下: (1) 基质构建, 按质量比1:1混合污染土壤与清洁土壤, 量取1 000 g基质与表2指定剂量钝化剂混匀后填充标准陶质钵; (2) 调节至70%田间持水量后平衡72 h; (3) 标准化播种, 采用五点梅花状布局, 每点位精准播种2~3粒大蒜种球(覆土厚度 ≤ 1 cm); (4) 精准水

分管控, 网室培养期间通过日称量法动态维持70%持水率; (5) 生育期管理, 播种后第14日(D14)间苗至每点位单株, 第30日(D30)完整采收。

植株采收后处理: (1) 轻柔分离根-土复合体, 超纯水超声清洗根系保持形态完整; (2) 自然阴干后于根颈处分切, 分别测定茎器官(株高)与根系(根长)生物指标; (3) 茎组织经梯度干燥(105 ℃保持30 min后, 80 ℃保持8 h至恒质量)后冷却; (4) 球磨粉碎、四分法制备 ≥ 50 g分析样(粒径 < 150 μm), 用于ICP-MS测定Pb、Cd、Cu器官累积量, 构成复合钝化剂效能验证的关键数据。

1.4 分析测试

1.4.1 前处理方法

土壤重金属全量消解流程: 依据HJ 766—

2015, 精确称取0.100 0 g土壤样品于聚四氟乙烯消解罐, 注入混合酸 (V(盐酸):V(硝酸):V(氢氟酸):V(过氧化氢)=1:4:1:1)。经微波消解仪梯度程序处理后, 冷却至室温, 转移至赶酸装置, 于150 °C蒸至近干。残留物用超纯水溶解, 定量转移至50 mL容量瓶定容。上机前经0.22 μm尼龙滤膜净化处理。

土壤有效态重金属提取流程: 依据HJ 804—2016, 准确称取风干土样10.0 g置于100 mL锥形瓶, 加入20.0 mL DTPA浸提剂 (C(TEA) 0.1 mol/L, C(CaCl₂) 0.01 mol/L, C(DTPA) 0.005 mol/L, pH 7.3), 密封后置于恒温 (20 ± 2) °C振荡器。以(180 ± 20) r/min振荡120 min, 混合液转移至离心管, 4 000 r/min离心10 min。上清液经中速定量滤纸真空抽滤, 滤液于48 h内完成ICP-OES测定。

大蒜组织重金属消解流程: 依据DB 65/T 3971—2017, 精确称取大蒜粉末样品1.0 g置于聚四氟乙烯消解罐, 加入硝酸-过氧化氢混合消解液 (V(HNO₃):V(H₂O₂) = 5:1)。密封后经微波梯度消解程序处理, 冷却后移入赶酸仪浓缩至2 mL。残留液转移至25 mL比色管, 用超纯水定容, 制备样于24 h内完成ICP-MS检测。

土壤全氮与有机质检测: 参照NY/T 1121.24—2012 (自动定氮仪法) 与NY/T 1121.6—2006 (重铬酸钾氧化法) 测定。

1.4.2 方法检出限

依据HJ 168—2020附录A的要求, 制备7份平行空白溶液进行测定, 结果表明, 土壤中w(总铅)、w(总镉)、w(总铜)、w(总磷) 检出限分别为0.5、0.02、0.6、2.0 mg/kg, 土壤中w(有效态铅)、w(有效态镉)、w(有效态铜) 检出限分别为0.05、0.005、0.005 mg/kg, 土壤中w(有机质) 和w(全氮) 检出

限分别为0.05 g/kg、0.002%, 大蒜中w(总铅)、w(镉)、w(铜) 检出限分别为0.001、0.001、0.001 mg/kg, 满足样品测试要求。

1.4.3 质量控制

干扰扣除: ²⁰⁸Pb无干扰, 无需校正方程, ¹¹¹Cd只有MoO干扰, 样品经稀释后Mo含量极低, 干扰小, 可忽略, ⁶³Cu仅有氧化物干扰, 因此选用KED模式扣除干扰。

基体效应消除方法: 稀释法 (将样品试液用匹配液稀释10倍后测定)、基体匹配法 (标准溶液采用匹配液进行配制)、内标法 (选用铈为内标元素, 用1%硝酸配制为10 μg/L)。

数据质量控制: 每个样品均平行测定3次, 取平均值为测定结果; 有证标准土壤样品测定结果要求均在不不确定度范围内; 每批次检测须执行校准曲线验证, 即中段浓度点与定量下限点的实测值相对偏差应分别满足≤10%与≤30%的质控要求。标准物质测定结果见表3: GBW07424、GBW07426、GBW07452、GBW07979是用于测定土壤中总Pb、Cd、Cu的质控样品, 其总Pb、Cd、Cu的相对误差分别在1.43%~2.70%、2.86%~6.67%、0.97%~2.11%; GBW(E)070332和GBW(E)070333是用于测定土壤中有效态Pb、Cd、Cu的质控样品, 其有效态Pb、Cd、Cu的相对误差分别为3.17%~4.35%、3.33%~6.25%、2.11%~3.66%; 植物有证标准物质GBW07605为大蒜植株体内重金属含量测定的质控样品, GBW07605中总Pb、Cd、Cu含量测定的相对误差分别为2.27%、3.51%、1.16%。所有标准物质的测定结果均在不不确定度范围内, 确保了土壤中总量、有效态含量以及大蒜体内总量结果的准确性。

表3 标准物质测定结果

Table 3 Measurement results of standard substance

检测项目	标准物质	认定值和不确定度 w/(mg·kg ⁻¹)			本实验室测定结果平均值 w/(mg·kg ⁻¹)			相对误差/%		
		总Pb	总Cd	总Cu	总Pb	总Cd	总Cu	总Pb	总Cd	总Cu
土壤重金属总量	GBW07424	22 ± 2	0.105 ± 0.013	19 ± 1	21.6	0.111	19.40	1.82	2.86	2.11
	GBW07426	19 ± 2	0.15 ± 0.02	29 ± 1	21.2	0.140	28.60	2.11	6.67	1.38
	GBW07452	28 ± 1	0.15 ± 0.02	32 ± 1	27.6	0.160	32.40	1.43	6.67	1.25
	GBW07979	22.2 ± 1.6	0.33 ± 0.02	31 ± 2	22.8	0.320	30.70	2.70	3.03	0.97
土壤重金属有效态含量	GBW(E)070332	2.3 ± 0.3	0.016 ± 0.002	0.82 ± 0.09	2.4	0.015	0.79	4.35	6.25	3.66
	GBW(E)070333	6.3 ± 0.6	0.030 ± 0.005	1.90 ± 0.15	6.7	0.031	1.94	3.17	3.33	2.11
大蒜组织重金属总量	GBW07605	4.4 ± 0.3	0.057 ± 0.010	17.3 ± 1.8	4.5	0.061	17.10	2.27	3.51	1.16

注:表中数据为平均值±标准差(n=3);GBW(E)070332和GBW(E)070333认定值和测定值均为有效态。

2 结果与讨论

2.1 钝化剂表征

扫描电镜图像显示(见图1),复合钝化剂表面结构坑洼较多且存在较多的片状结构,整体微观结构表现更为细碎和立体,表面较为粗糙,这些微观形貌结构有利于复合钝化剂对重金属的吸附和固定。但不同复合钝化剂的形态学结构存在较大差异,如CA表现为棒状结构,结构外形比较规整,凹凸棒土的纤维状、棒状或片状结构与堆肥相互交织,有助于增加复合钝化剂的比表面积;CS表面

较为粗糙,且存在纤维状结构;CF呈现非晶态块体与层状碎片共存的异质形貌,表面光洁度较高,堆肥基质与钙镁磷肥颗粒通过界面互锁形成三维网状结构,该多孔架构显著增强了材料对重金属离子的固持能力;CQ表面有较多鼓起颗粒且结构间隙较大,这可能是因为生石灰的加入使堆肥颗粒表面变得更加粗糙或多孔;得益于生物炭的蜂窝结构,CBL、CBH具有丰富孔隙结构,这有助于提高对重金属离子的吸附和固定能力。

总体而言,复合钝化剂的微观结构分异主要源

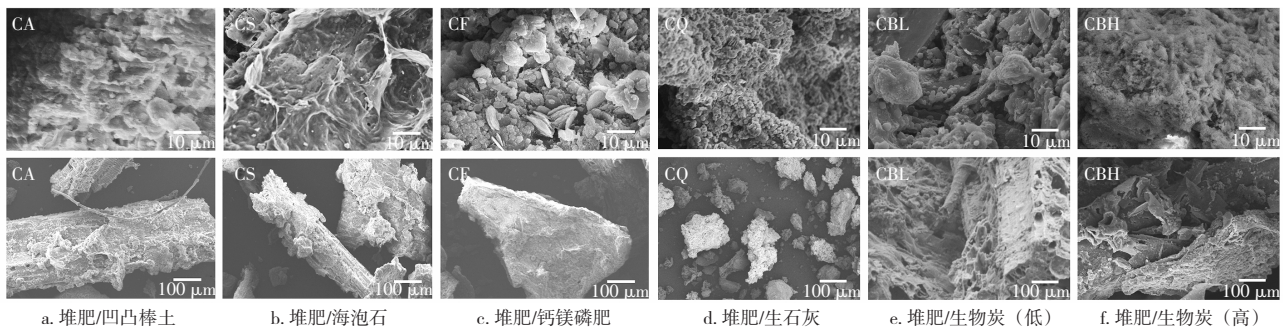


图1 复合钝化剂扫描电镜图像

Fig. 1 Electron microscope scanning images of composite passivators

于组分间界面作用机制及物化特性的协同效应,这种结构异质性赋予其显著的重金属钝化优势。同时,材料表面拓扑结构的粗糙化特征与高比面积的耦合效应,有效提升了活性位点(螯合/吸附位)的暴露密度,进而增强了固-液界面的重金属传质固定效率。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)揭示了复合钝化剂表面官能团分布与其对重金属离子钝化性能的构效关联,结果见图2。由图2可知,各种复合钝化剂均在 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 418\text{ cm}^{-1}$ 附近有明

显的吸收峰,这表明6种不同钝化材料及堆肥组成的复合钝化剂具有相近的官能团。其中, $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动^[19], $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处为烯烃或芳香环上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动^[20], $1\ 418\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[21],多糖类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 在 $1\ 020\sim 1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰发生了偏移^[22],该现象源于钝化剂活性组分与堆肥多糖间的多尺度相互作用(物理吸附化学配位及电荷迁移),诱发多糖分子构象重组立体构型转变及化学微环境扰动。这不仅印证了材料界面的分子水平耦合,更揭示了不同复合钝化体系在重金属固定效能与土壤改良功能方面的构效分异机制。

另外,6种复合钝化剂在 770 cm^{-1} 处均呈现显著的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 特征振动峰(图2),证实材料体系中存在类硅酸盐骨架结构。该硅氧网状架构赋予钝化剂优异的机械完整性与物理耐久性,其表面硅醇基团($\text{Si}-\text{OH}$)通过与重金属离子发生特异性吸附及表面沉淀反应,显著抑制了 $\text{Pb}/\text{Cd}/\text{Cu}$ 的生物可利用性及环境迁移潜能性。值得注意的是, $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 处的特征振动峰表明材料富含羟基/羧基官能团,这些极性基团在堆肥腐殖化过程中逐步转化为高度氧化的腐殖质聚合物,其特有的强配位能力可与多种重金属形成稳定螯合物^[23]。

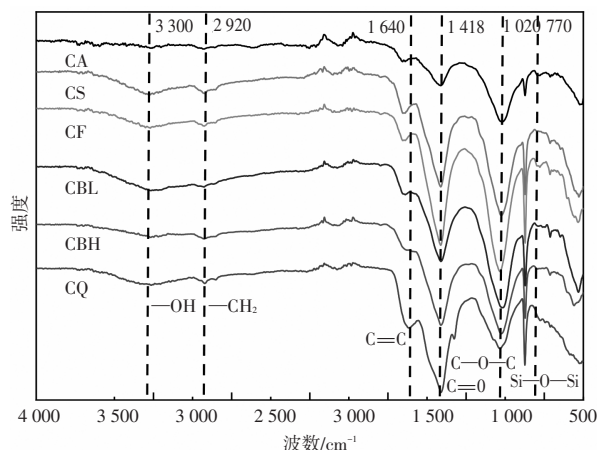


图2 复合钝化剂的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of composite passivators

2.2 复合钝化剂修复后土壤理化性质

农用地土壤理化特性作为调控农作物生长发育维系农业可持续性及其支撑相关研究的关键变量，其质量演变对农业生产系统具有重要影响。本研究聚焦6种复合钝化剂对土壤核心理化参数（水含量、pH、有机质、全氮及总磷）的调控效应解析，结果见表4。

表4 复合钝化剂修复后土壤理化性质

Table 4 Physicochemical properties of soil after remediation with composite passivator

材料	w(H ₂ O)/%	pH	w(有机质)/(g·kg ⁻¹)	w(总磷)/(mg·kg ⁻¹)	w(全氮)/%
CK	0.83 ± 0.02	7.69 ± 0.01	10.4 ± 0.07	468 ± 8	0.05 ± 0.01
CC	0.91 ± 0.03	7.69 ± 0.02	35.9 ± 0.04	1 028 ± 10	0.37 ± 0.02
CBH	1.09 ± 0.16	8.45 ± 0.02	45.9 ± 0.04	1 195 ± 13	0.66 ± 0.02
CBL	1.08 ± 0.01	8.24 ± 0.02	37.5 ± 0.05	1 186 ± 9	0.58 ± 0.01
CQ	1.31 ± 0.01	7.82 ± 0.01	35.7 ± 0.01	969 ± 8	0.41 ± 0.01
CF	1.30 ± 0.01	8.44 ± 0.01	35.8 ± 0.04	1 507 ± 12	0.55 ± 0.02
CA	1.43 ± 0.02	8.35 ± 0.01	35.5 ± 0.07	1 096 ± 10	0.48 ± 0.02
CS	1.35 ± 0.01	8.15 ± 0.01	35.6 ± 0.09	1 026 ± 12	0.50 ± 0.01

注：表中数据为平均值±标准差(n=3)。

由表4可知，与CK和CC相比，复合钝化剂在修复重金属污染土壤的同时，实现土壤理化特性的多维度调节，如显著提升pH值、有机质、全氮及总磷含量，并有限度改善水含量（增幅4.2%~6.8%，组间差异不显著，*p* > 0.05）。这种水分保持能力的提升归因于钝化剂对土壤团粒结构的优化作用。值得注意的是，各处理组pH均显著高于对照

组，其中CBH与CF处理分别达8.45和8.44，这源于钝化剂中碱性组分溶解释放OH⁻触发的pH缓冲效应，该碱性环境通过促进重金属羟基化沉淀及表面络合反应，有效降低其生物有效性。

各种复合钝化剂均能显著提高土壤中有机质含量，其中添加CBH后土壤中w(有机质)最高，为45.9 g/kg，其他复合钝化剂对应的土壤w(有机质)相近，均在35.5~37.5 g/kg，这是由于复合钝化剂通过促进微生物活动、增加土壤团聚体稳定性或引入外源有机物质等方式提高了土壤中的有机质含量，对土壤肥力和重金属的固定具有积极作用。同时，土壤w(总磷)呈现显著提升趋势，CF处理组高达1 507 mg/kg。该增幅源于复合钝化剂的双重作用机制：(1)材料自身含磷组分释放；(2)促进土壤固有磷的形态转化与活化，显著强化磷素生物有效性以优化植物营养供给。全氮作为植物生长的限制性因子，修复后含量显著增加（CBH组0.66%，CQ组较低），其增量主要归因于三大协同路径：外源氮输入、微生物固氮效能提升及土壤微环境驱动的氮循环加速。

2.3 复合钝化剂对土壤重金属的影响

2.3.1 复合钝化剂对土壤中有效态Pb (DTPA-Pb)的钝化效果

复合钝化剂修复土壤30 d后有效态Pb含量及钝化率见图3。结果表明，不添加堆肥或钝化材料时，土壤中w(有效态Pb)为171.9 mg/kg，添加复

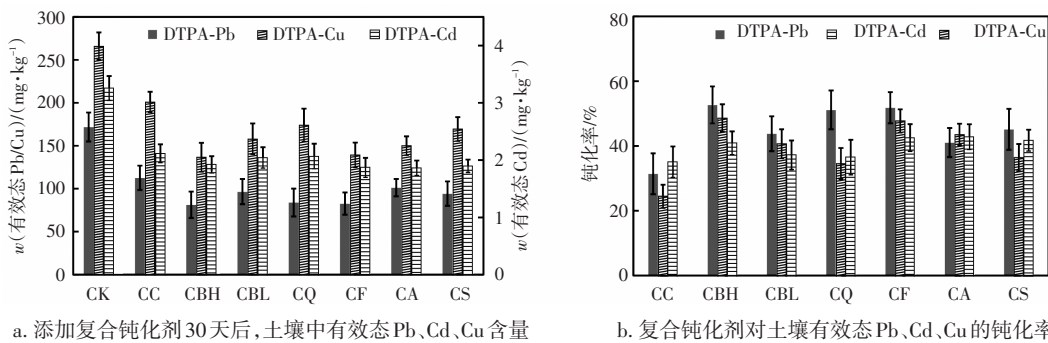


图3 复合钝化剂对有效态Pb、Cd、Cu的钝化效果

Fig. 3 Passivation effect of composite passivators on Pb, Cd and Cu in active state

合钝化剂后，土壤中有效态Pb含量显著降低，证明了复合钝化剂在土壤Pb污染修复中的有效性。其中CF和CBH 2种复合钝化剂可将w(有效态Pb)降低至82.8 mg/kg和81.3 mg/kg，钝化效率高达51.8%和52.7%，远高于其他复合钝化剂（CQ、CBL、CS、CA）。CF与CBH体系对铅的高效固定能力归因于其富集的活性组分（磷酸盐、硅酸盐及

有机络合配体），这些组分通过形成低溶解度沉淀物及稳定络合物，显著增强Pb的化学固定强度，进而抑制其生物可利用性及迁移性。

2.3.2 复合钝化剂对土壤中有效态Cd (DTPA-Cd)的钝化效果

各种复合钝化剂修复土壤30 d后有效态Cd含量及钝化率如图3所示，修复前土壤中w(有效态

Cd) 为 3.99 mg/kg, 添加复合钝化剂后, 土壤有效态镉含量呈现显著抑制趋势, 但不同复合钝化剂对有效态 Cd 的钝化性能存在显著差异, 相比于 CC、CBL、CS、CQ, 复合钝化剂 CF、CA、CBH 对土壤 w (有效态 Cd) 降低更为显著, 依次降低至 2.09、2.25、2.05 mg/kg, 钝化率高达 47.7%、43.6%、48.7%。其主要原因是 CF、CA、CBH 具有独特的化学成分和物理结构, 如凹凸棒土具有大的比表面积和大量的—OH, 该官能团能与镉离子络合形成有机-金属配合物, 钙镁磷肥中 P 元素可以与 Cd 形成溶解度很低的无机磷化合物, 实现土壤中 Cd 高效钝化。

2.3.3 复合钝化剂对土壤中有效态 Cu (DTPA-Cu) 的钝化效果

修复前土壤中 w (有效态 Cu) 为 217 mg/kg, 添加复合钝化剂后, 土壤中有效态 Cu 含量显著降低。相比于 CC、CQ、CBL, 复合钝化剂 CA、CS、CF、CBH 对土壤 w (有效态 Cu) 的降低较为显著, 依次降至 128.3、126.5、124.6、124.1 mg/kg, 其钝化率高达 42.8%、41.7%、42.6%、40.9%。由此可见, 不同复合钝化剂对土壤中 Cu 的钝化效果存在差异化, 其中 CBH、CS、CF、CA 钝化效果较好, 其主要原因是它们具有独特的化学成分和物理结构。同时, 相比于土壤中 Pb、Cd 钝化效果, 土壤中 Cu 的钝化效果相对较弱, 这可能与金属离子性质差异相关。

2.4 盆栽验证复合钝化剂性能研究

2.4.1 大蒜植株生长情况

不同大蒜植株采收后测得生长参数见表 5。结果显示, 与 CC 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 大蒜植株生长参数

序号	材料	株高/cm	根长/cm
1	CC	29.1 ± 0.2	4.1 ± 0.1
2	CBH	32.4 ± 0.2	4.5 ± 0.3
3	CBL	31.9 ± 0.3	4.4 ± 0.2
4	CQ	30.2 ± 0.3	4.3 ± 0.2
5	CF	32.1 ± 0.2	4.6 ± 0.2
6	CA	33.4 ± 0.4	4.2 ± 0.3
7	CS	31.5 ± 0.3	4.3 ± 0.4

注:表中数据为平均值±标准差(n=3)。

2.4.2 复合钝化剂对大蒜植株体内总 Pb 含量的影响

复合钝化剂对大蒜植株体内总 Pb 含量影响如图 4a.所示。结果表明, 不添加钝化剂时, 大蒜植株体内 w (总 Pb) 平均值为 11.2 mg/kg, 只添加堆肥, 植株体内 w (总 Pb) 平均值为 7.02 mg/kg, 修复指数为 37.3%。添加复合钝化剂后大蒜植株体内 Pb 含量呈现显著下降趋势, 特别是 CS、CBL、CBH 复合钝化剂, 表现出极高的修复效率, 如 CS 复合钝化剂对应的大蒜植株体内 Pb 含量的修复指数高达 72.1% (图 4b.), CBL 和 CBH 复合钝化剂对应的修复指数分别达到 74.2%和 71.8%。6 种复合钝化剂均可有效降低大蒜植株体内 Cd 含量, 这归因于它们独特的化学成分和物理结构使得其能够高效吸附、沉淀或络合土壤中重金属离子, 从而降低其生物有效性, 减少植物根系对重金属离子的吸收和转运。此外, 6 种复合钝化剂也通过改善土壤理化性质方式, 进一步促进重金属离子的固定。

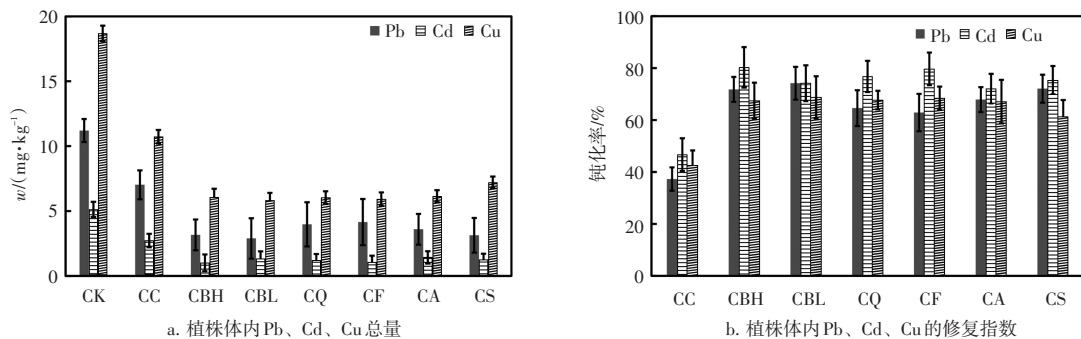


图 4 复合钝化剂对植株体内重金属的影响

Fig. 4 Effect of complex passivators on heavy metals in plants

2.4.3 复合钝化剂对大蒜植株体内总 Cd 含量的影响

复合钝化剂对大蒜植株体内总 Cd 含量影响如图 4a.所示。不添加钝化剂时, 植株体内 w (总 Cd) 平均值为 5.12 mg/kg。只添加堆肥, 植株体内 w (总

Cd) 平均值为 2.73 mg/kg, 修复指数为 46.7%。添加 CBH、CBL、CQ、CF、CA、CS 后, 大蒜植株体内的 w (Cd) 降低幅度更为显著, 分别为 1.01、1.32、1.19、1.04、1.43、1.26 mg/kg, 其对应的修复指数

分别为 80.3%、74.2%、76.8%、79.7%、72.1%、75.4% (图 4b.)。可以发现, CF 和 CBH 2 种钝化材料对植株的修复指数较高, 说明此 2 种复合钝化剂可有效降低大蒜植株体内总 Cd 含量, 较适用于农用地中 Cd 污染的修复。

2.4.4 复合钝化剂对大蒜植株体内总 Cu 含量的影响

复合钝化剂对大蒜植株体内总 Cu 含量影响如图 4a.所示。结果表明, 不添加任何钝化剂时, 植株体内 w (总 Cu) 平均值为 18.7 mg/kg。只添加堆肥, 植株体内 w (总 Cu) 平均值为 10.7 mg/kg, 修复指数为 42.6%。添加复合钝化剂后大蒜植株体内的总 Cu 含量降低效果更为显著, 特别是 CF 和 CBH 复合钝化剂, 对 Cu 的调控效果尤为突出。CF 复合钝化剂对应的大蒜植株体内 Cu 含量降至最低, 修复指数高达 68.4%, CBH 复合钝化剂对应的修复指数为 67.5%, 略低于 CF。CF 和 CBH 复合钝化剂的高性能可能得益于其独特的化学组成和物理结构, 使得复合钝化剂能够与土壤中 Cu 离子形成难溶性化合物或络合物, 从而降低其生物有效性, 减少植物根系的吸收。

2.4.5 生物富集性

生物富集系数 (BCF) 作为表征污染物沿食物链迁移规律的关键生态参数, 其量化值直接反映复合钝化剂对土壤重金属的生物可利用性阻控效能。本研究按照 $BCF = \text{大蒜植株体内重金属含量} / \text{初始土壤中有效态重金属含量}$, 计算生物富集系数, 即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。如表 6 所示, 在 Pb-Cd-Cu 复合污染体系中, CBH 与 CF 处理组的大蒜 BCF 值分别为 0.299 和 0.312, 显著低于其他处理组。该数据证实 CBH、CF 能有效抑制重金属在植物体内累积, 同时也验证了 CBH 和 CF 复合钝化剂是用于实际农用地土壤重金属复合污染治理的最佳材料。

表 6 大蒜植株生物富集系数

Table 6 Garlic plant bioconcentration factor

序号	材料	BCF			
		Pb	Cd	Cu	Pb-Cd-Cu
1	CC	0.041	0.684	0.049	0.774
2	CBH	0.018	0.253	0.028	0.299
3	CBL	0.017	0.331	0.027	0.375
4	CQ	0.023	0.298	0.028	0.349
5	CF	0.024	0.261	0.027	0.312
6	CA	0.021	0.358	0.028	0.408
7	CS	0.018	0.316	0.033	0.367

3 结论

笔者配制了 6 种复合钝化剂, 从土壤重金属有效态含量、大蒜生长状况、大蒜体内重金属含量方面探究了复合钝化剂效果。研究发现, CF 和 CBH 对重金属钝化效果最为显著, 土壤中 w (有效态 Pb) 质量分数分别从 171.9 mg/kg 降低至 82.80、81.31 mg/kg, w (有效态 Cd) 分别从 3.99 mg/kg 降至 2.09、2.05 mg/kg, w (有效态 Cu) 分别从 217 mg/kg 降至 124.6、128.3 mg/kg, 大蒜内总 Pb、Cd、Cu 质量分数分别从 11.2、5.12、18.7 mg/kg 降低至 4.15 mg/kg 与 3.16 mg/kg、1.04 mg/kg 与 1.01 mg/kg、5.91 mg/kg 与 6.07 mg/kg。同时两种钝化材料可显著提高土壤有机质含量, 为土壤提供了丰富的 N、P 等营养物质。

本研究证明了以畜禽粪便和秸秆为原材料的复合钝化剂在修复土壤重金属污染、改善土壤理化性质、为土壤提供养分、农业及养殖业废弃物高价值利用等方面有较大应用价值。当前研究聚焦于鸡粪堆肥基钝化剂对 Pb-Cd-Cu 复合污染体系的钝化机制, 未来需拓展多源有机固废 (如牛粪/菌渣堆肥) 的开发应用, 构建绿色经济型钝化材料体系, 推动农用地重金属污染修复技术的工程化应用。

[参考文献]

[1] 黄道友, 朱奇宏, 朱捍华, 等. 重金属污染耕地农业安全利用研究进展与展望[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(6): 1030-1043.
HUANG Y D, ZHU Q H, ZHU H H, et al. Advances and prospects of safety agro-utilization of heavy metal contaminated farmland soil[J]. Research of Agricultural Modernization, 2018, 39(6): 1030-1043.

[2] 李建华. 云南某地矿山下重金属污染农田土壤修复工程示范[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.
LI J H. Soil remediation of heavy metal contaminated farmland in a mine in Yunnan Engineering demonstration [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019.

[3] 佚名. 全国土壤污染状况调查公报显示——我国耕地土壤环境质量堪忧[J]. 北方园艺, 2014(9): 58.

[4] 张兆鑫, 曹宁宁, 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.

[5] 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.

- [6] 何玉君,孙梦荷,沈亚婷,等.超富集植物与重金属相互作用机制及应用研究进展[J].岩矿测试,2020,39(5):639-657.
HE Y J, SUN M H, SHEN Y T, et al. Research Progress on the Interaction Mechanism between Hyperaccumulator and Heavy Metals and Its Application [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 639-657.
- [7] 曹宁宁,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.
- [8] 白宇明,李永利,周文辉,等.典型工业城市土壤重金属元素形态特征及生态风险评估[J].岩矿测试,2022,41(4):632-641.
BAI Y M, LI Y L, ZHOU W H, et al. Speciation Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal Elements in Soils of Typical Industrial City [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 632-641.
- [9] 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.
- [10] 金检生,陈丽萍,吴酬飞,等.耕地重金属污染与安全利用综述[J].现代农业科技,2024(11):139-144,157.
JIN J S, CHEN L P, WU C F, et al. Review on Heavy Metal Pollution of Farmland and Its Safe Utilization [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2024(11): 139-144, 157.
- [11] 王玉鹏,宋树祥,王薇,等.淋洗技术在污染土壤修复中的应用[J].广东化工,2024,51(10):99-100,80.
WANG Y P, SONG S X, WANG W, et al. Leaching Technology in Remediation of Contaminated Soil Research and Application [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(10): 99-100, 80.
- [12] 胡怀金.重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J].黑龙江环境通报,2024,37(3):92-94.
HU H J. Remediation techniques and practices of heavy metal contaminated soil [J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2024, 37(3): 92-94.
- [13] 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. Roles of Phosphate-solubilizing Microorganisms in the Passivation and Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil [J]. Biotechnology Bulletin, 2023, 39(3): 52-58.
- [14] 陈哲,冯秀娟,朱易春,等.天然及改性凹凸棒对稀土尾矿土壤中重金属铅的钝化效果研究[J].岩矿测试,2020,39(6):847-855.
CHEN Z, FENG X J, ZHU Y C, et al. Study on the Passivation Effect of Natural and Modified Attapulgite on Heavy Metal Lead in Soils of the Rare Earth Tailings [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 847-855.
- [15] 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. The latest research progress of in-situ passivation remediation materials for heavy metal contaminated soil [J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(7): 852-855.
- [16] 曾凡健.畜禽粪便堆肥钝化修复Pb/Cd污染土壤的潜力与强化研究[D].杭州:浙江大学,2020.
ZENG F J. The study on the capacity and enhancement of immobilizing remediation of Pb/Cd contaminated soil using livestock manure composts [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [17] 余琼阳,李婉怡,张宁,等.农田土壤重金属污染现状与安全利用技术研究进展[J].土壤,2024,56(2):229-241.
YU Q Y, LI W Y, ZHANG N, et al. Present Pollution Status and Safe Utilization Technologies of Heavy Metal-polluted Farmland Soil: A Review [J]. Soil, 2024, 56(2): 229-241.
- [18] 浦华,鲁帆.减“进口”畅“出口”粪污也能变“宝贝”——安徽定远县打通生猪粪肥还田“最后一公里”[J].猪业观察,2022(4):22-24.
- [19] 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.
- [20] 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. Characteristics and identification of maturity of manure composting [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] YU H Y, XIE B T, KHAN R, et al. The changes in carbon, nitrogen components and humic substances during organic-inorganic aerobic co-composting [J]. Bioresource Technology, 2019, 271: 228-235.
- [25] O' DELI R, SILK W, GREEN P, et al. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of Bromus carinatus (Hook and Arn.) [J]. Environmental Pollution, 2007, 148(1): 115-124.
- [26] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J].环境工程学报,2011,5(7):1441-1453.
CAO X D, WEI X X, DAI G L, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [27] 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.