

黄东风, 王利民, 李卫华, 等. 含铝钝化剂对蔬菜-土壤系统 Cd 和 Pb 的钝化效果[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1796–1803.

HUANG Dong-feng, WANG Li-min, LI Wei-hua, et al. Passivating effects of applying heavy metal passivation agents containing zero-valent aluminum on cadmium(Cd) and plumbum(Pb) in vegetable-soil system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1796–1803.

## 含铝钝化剂对蔬菜-土壤系统 Cd 和 Pb 的钝化效果

黄东风, 王利民, 李卫华, 邱孝煊, 罗 涛\*

(福建省农业科学院土壤肥料研究所, 福州 350013)

**摘要:** 为了解含铝钝化剂对土壤重金属的钝化效果, 采用土培盆栽试验方法, 以还原铝粉、硫磺、氢氧化钙为主要原料, 按一定质量比例制备成含铝复合重金属钝化剂产品, 研究了施用几种含铝重金属钝化剂对蔬菜产量、重金属 Cd 和 Pb 含量及其土壤重金属 Cd 和 Pb 形态含量的影响, 结果表明: 在污染土壤常规施用化肥处理(PS+CF)的基础上, 添施几种含铝的复合重金属钝化剂处理(PS+CF+Al<sub>1</sub>、PS+CF+Al<sub>2</sub>、PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>4</sub>)均可在一定程度上提高蔬菜的生物产量、降低蔬菜重金属 Cd 和 Pb 含量, 并提高蔬菜收获后土壤 pH 值、减少土壤有效态 Cd 和 Pb 的含量。其中, PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理效果相对最佳, 可比 PS+CF 处理提高蔬菜的生物产量 32.48%, 降低菜体重金属 Cd 含量 71.95%~74.69%、Pb 含量 63.36%~74.69%, 提高土壤 pH 值 28.72%, 减少土壤中有有效态 Cd 含量 12.50%、Pb 含量 32.42%; X 射线衍射分析结果显示, PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理蔬菜收获后土壤的 Cd 和 Pb 主要以 Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)、Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等几种难溶性化合物形态存在, 这进一步佐证了该复合重金属钝化剂的钝化效果。因此, 含铝复合重金属钝化剂 4(硫磺、还原铝粉和氢氧化钙按质量分数比 2:15:100 均匀混合而成)对蔬菜-土壤系统的 Cd、Pb 具有明显的钝化效果。

**关键词:** 还原铝粉; 重金属钝化剂; 蔬菜-土壤系统; 镉; 铅; 钝化

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)09-1796-08 doi:10.11654/jaes.2017-0025

### Passivating effects of applying heavy metal passivation agents containing zero-valent aluminum on cadmium (Cd) and plumbum(Pb) in vegetable-soil system

HUANG Dong-feng, WANG Li-min, LI Wei-hua, QIU Xiao-xuan, LUO Tao\*

(Institute of Soil and Fertilizer, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China)

**Abstract:** With zero-valent aluminum, sulfur, and calcium hydroxide as the main raw materials, a few heavy metal passivating agents have been made according to a certain weight proportion of these materials. A soil-pot trial was also conducted to investigate the effects of using these heavy metal passivating agents on the vegetable yield, contents of cadmium and plumbum in vegetables, and their available contents in soils. The results of "Pollution soil + chemical fertilizer" (i.e., treatment of "PS+CF") showed that the use of passivating agents would increase the vegetable yield and decrease the contents of Cd and Pb in vegetables, enhance the soil pH, but reduce the available contents of Cd and Pb in soils to a certain extent (i.e., treatment of "PS+CF+Al<sub>1</sub>", "PS+CF+Al<sub>2</sub>", "PS+CF+Al<sub>3</sub>", and "PS+CF+Al<sub>4</sub>"). Among them, the effects of the "PS+CF+Al<sub>4</sub>" treatment were comparatively the best; it could increase the vegetable yield by 32.48%, decrease the contents of Cd and Pb in vegetables by 71.95%~74.69% and 63.36%~74.69%, respectively, and enhance the soil pH by 28.72%, but reduce the available contents of Cd and Pb in soils by 12.50% and 32.42%, respectively. X-ray diffraction analysis showed that Cd and Pb in the "PS+CF+Al<sub>4</sub>" soils mainly exist as Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>), Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and other insoluble forms. This is further evidence of the passivation effect of the composite passivation agent. Therefore, heavy metal passivating agents containing zero-valent aluminum (i.e., Al<sub>0</sub>) has an obvious passivation effect on Cd and Pb in the vegetable-soil system.

**Keywords:** deoxidized aluminum powder; heavy metal passivating agent; vegetable-soil system; cadmium (Cd); plumbum(Pb); passivation

收稿日期: 2017-01-05

作者简介: 黄东风(1975—), 男, 汉族, 博士, 副研究员, 主要从事土壤肥料与环境生态学研究, E-mail: huangdf@189.cn

\* 通信作者: 罗 涛 E-mail: luotaofjz@188.com

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B01-05); 福建省属公益类基本科研专项(2017R1022-1, 2014R1022-7)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2015BAD05B01-05); Special Project of Fundamental Research Funds for Public Welfare Research Institutes of Fujian Province(2017R1022-1, 2014R1022-7)

随着我国工业化进程的加速及城镇化步伐的快速推进,我国农田土壤的重金属污染问题日益突出<sup>[1]</sup>。据《全国土壤污染状况调查公报》(2014年4月17日)<sup>[2]</sup>显示,中国耕地土壤点位污染超标率为19.4%,其中轻中度污染点位占总超标点位的94.3%;全国土壤污染类型以镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍等8种重金属为主,其超标点位占全部超标点位的82.8%。由于农田土壤受重金属污染,在受污染农田上生产的农产品重金属污染问题日益突出。据国土资源部资料显示,全国每年受重金属污染的粮食高达1200万t,直接经济损失超过200亿元<sup>[3]</sup>。农产品出口因重金属等有害物质超标而被退回的事件也多有发生;因产地环境污染导致农产品中有毒有害重金属含量超标而损害人体健康的事件屡有发生。已有报道,我国菜地土壤中重金属的超标情况比大田重<sup>[4-5]</sup>。因此,菜地土壤的重金属污染问题更受政府和广大民众的关注。

重金属污染土壤的修复技术主要包括两种:一是直接清除土壤中的重金属,其代表性措施主要有工程措施和植物修复措施,但工程措施因成本高且易导致土壤自然性状的破坏,植物修复措施因目标生物量低、修复周期长且高富集重金属植物后续处置困难,故此类修复技术在实际应用过程中受到了很大的限制;二是通过改变重金属在土壤中的赋存形态,减弱其迁移能力和降低其生物可利用性,代表性措施如原位化学钝化修复措施,该类技术因成本较低、操作简单、见效快而适合大面积农田污染治理,因此日益受到环境工作者的广泛关注<sup>[6]</sup>。

目前,应用于土壤重金属原位钝化修复的主要钝化剂材料有:含磷材料、有机物料、硅钙物质、黏土矿物、金属氧化物、生物炭及其他新型材料等<sup>[7]</sup>。而有关利用还原铝粉来原位钝化土壤中重金属活性的研究尚鲜见报道。铝元素在自然界中的含量仅次于氧和硅元素,是地球上含量最丰富的金属元素,其来源广泛<sup>[8]</sup>。金属还原性铝具有资源丰富、来源广泛、价格低廉、反应速度快等优点,同时,由于还原性铝为多孔性物质,具有较高的表面活性,能吸附多种污染物;且其为活泼金属,还原电位低,金属还原性强,在腐蚀氧化过程中产生的氢氧化物胶体具有很强的吸附作用,可有效地吸附环境介质中的污染物<sup>[8]</sup>。然而,目前利用还原性铝来治理环境污染物的研究报道较少,仅见少量关于利用零价铝来还原废水中重金属,尤其是Cr<sup>6+</sup>,以及吸附高氯酸盐等的报道<sup>[9-13]</sup>。

本研究尝试将还原铝粉、硫磺、氢氧化钙等材料按一定质量比例制备成几种含铝重金属复合钝化剂产品,并应用于重金属污染农田土壤的原位钝化修复之中。以小白菜和空心菜为供试作物,采用土培盆栽试验方法,研究了施用几种含铝重金属钝化剂对蔬菜产量、蔬菜体重金属Cd和Pb含量及土壤重金属Cd和Pb形态含量的影响规律,旨在为重金属污染农田治理提供新的重金属钝化剂材料。

## 1 材料与方 法

试验布置在福建省农科院土肥所模拟网室内。供试土壤采自福建省闽侯县白沙镇溪头村农业部福建耕地保育科学观测试验站,为未受重金属污染的水稻土,成土母质为低丘红壤坡积物,土壤类型为黄泥田土,其基本理化性状:pH 4.28,有机质 18.75 g·kg<sup>-1</sup>,全N 1.66 g·kg<sup>-1</sup>,全P 0.51 g·kg<sup>-1</sup>,全K 14.39 g·kg<sup>-1</sup>,速效N 130 mg·kg<sup>-1</sup>,速效P 26.6 mg·kg<sup>-1</sup>,速效K 24.89 mg·kg<sup>-1</sup>,CEC 8.15 cmol·kg<sup>-1</sup>,土壤全Cd 0.30 mg·kg<sup>-1</sup>、有效态Cd 0.20 mg·kg<sup>-1</sup>,全Pb 88.35 mg·kg<sup>-1</sup>、有效态Pb 51.29 mg·kg<sup>-1</sup>。土样经风干后过孔径为5 mm竹筛,备用。为了研究重金属钝化剂的钝化效果,采用人为添加外源重金属的方法,来制备受重金属污染的试验土壤。重金属污染水平设计至《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)三级水平(即Cd ≥ 1 mg·kg<sup>-1</sup>、Pb ≥ 500 mg·kg<sup>-1</sup>),其中Cd采用分析纯试剂Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Pb采用分析纯试剂Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。先将分析纯试剂溶解于纯净水中制备Cd<sup>2+</sup>或Pb<sup>2+</sup>浓度为100 mg·L<sup>-1</sup>的标准溶液,再根据盆栽土样重量和试验方案设计的重金属污染水平,分取一定体积的标准溶液均匀施用后,再将整盆土样充分混匀。然后用去离子水将整盆土壤浇至田间持水量,静置14 d后开始播种。供试盆钵为塑料盆(内上直径32 cm,内下直径10 cm,高15 cm),每个盆钵装风干土样7 kg。

试验设计7个处理:①清洁土(不添加外源重金属Cd和Pb);②污染土(添加外源重金属Cd 1 mg·kg<sup>-1</sup>、Pb 500 mg·kg<sup>-1</sup>,下同);③污染土+化肥(每茬蔬菜施纯N 180 kg·hm<sup>-2</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 72 kg·hm<sup>-2</sup>、K<sub>2</sub>O 90 kg·hm<sup>-2</sup>,下同);④污染土+化肥+含铝重金属钝化剂1(每茬蔬菜施225 kg·hm<sup>-2</sup>);⑤污染土+化肥+含铝重金属钝化剂2(每茬蔬菜施255 kg·hm<sup>-2</sup>);⑥污染土+化肥+含铝重金属钝化剂3(每茬蔬菜施1725 kg·hm<sup>-2</sup>);⑦污染土+化肥+含铝重金属钝化剂4(每茬蔬菜施1755 kg·hm<sup>-2</sup>)。分别用CS、PS、PS+CF、PS+CF+Al<sub>1</sub>、PS+CF+

Al<sub>2</sub>、PS+CF+Al<sub>3</sub>、PS+CF+Al<sub>4</sub> 等 7 个代号表示。其中, Al<sub>1</sub> 为单施还原(零价)铝粉; Al<sub>2</sub> 为硫磺和还原铝粉按质量分数比 2:15 掺混而成; Al<sub>3</sub> 为还原铝粉和氢氧化钙按质量分数比 3:20 掺混而成; Al<sub>4</sub> 为硫磺、还原铝粉和氢氧化钙按质量分数比 2:15:100 均匀混合而成。各组份施用量依据不同钝化剂组份的钝化原理及前期试验结果确定<sup>[14]</sup>。

每个处理 3 次重复。供试氮肥为尿素(N 46%), 磷肥为磷酸一铵(N 10%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 50%), 钾肥为氯化钾(K<sub>2</sub>O 60%); 还原铝粉(过 200 目筛)为巩义市大发冶金炉料有限公司提供; 硫磺和氢氧化钙均为分析纯试剂, 汕头市西陇化工有限公司提供。每个处理所施用的化学肥料及含铝重金属钝化剂, 均于播种前与土样充分混匀后装盆。供试蔬菜品种, 第 1 茬为小白菜(*Brassica campestris* L. ssp., 清江白菜), 于 2015 年 11 月 2 日播种, 2016 年 1 月 28 日收获; 第 2 茬为空心菜(*Ipomoea aquatica* Forsk, 泰国双斧), 于 2016 年 4 月 24 日播种, 2016 年 8 月 16 日收获。收获时, 割取地面以上可食部分的植株样品, 分别测定蔬菜产量, 并取样测定蔬菜体重金属 Cd 和 Pb 含量, 以及 2 茬蔬菜收获后的土壤有效态 Cd 和有效态 Pb 含量, 并对各处理土样进行 XRD(X 射线衍射)图谱分析了解其化合物组成。

土壤基本理化性状测定采用土壤农化常规分析方法<sup>[15]</sup>: 用电位法(土水比 1:2.5)测定 pH 值; 用重铬酸钾容量法测定有机质; 用半微量开氏法测定全氮; 用钼蓝比色法测定全磷; 用火焰光度法测定全钾; 用碱解扩散法测定碱解氮; 用 0.05 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 提取-钼蓝比色法测定速效磷; 用火焰光度法测定速效

钾; 蔬菜重金属 Cd、Pb 含量测定采用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定。土壤重金属有效态 Cd、Pb 含量测定采用 DTPA 浸提-原子吸收分光光度法<sup>[16]</sup>。样品测定过程中, 同时用国家标准物质样品(GBW10014-圆白菜和 GBW07405-土壤国家标准物质)对整个消煮和分析测定过程进行质量控制。土壤重金属镉、铅物质组分分析采用 X 射线衍射仪测定。土样 XRD 分析步骤如下: 先将土样风干并过 2 mm 尼龙筛, 再取过筛后的土样 3~5 g, 用球磨仪(Retsch-PM 100)磨至粉粒级(放于手上搓捻无颗粒感), 然后压制成片, 最后上 XRD 分析仪(Ultima IV, Rigaku Corporation, 日本)进行测试。试验数据处理采用 Microsoft Excel 2003 办公软件, 采用 SPSS 11.0 统计软件进行统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 几种含铝重金属钝化剂对蔬菜生物产量的影响

试验结果(表 1)表明: 与 PS+CF 处理相比, 在添施几种含铝的重金属钝化剂处理中, 只有 PS+CF+Al<sub>3</sub> 处理可显著地( $P<0.05$ )提高第 1 茬小白菜的生物产量, 增产率为 35.67%; 而 PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理均能极显著地( $P<0.01$ )提高第 2 茬空心菜的生物产量, 增产率分别为 207.18%和 171.63%; PS+CF+Al<sub>2</sub> 处理也能显著地( $P<0.05$ )提高第 2 茬空心菜的生物产量, 增产率为 71.56%; 从 2 茬蔬菜的总产量来看, PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理均有极显著( $P<0.01$ )的增产效果, 增产率分别为 60.20%和 32.48%; 而 PS 处理的蔬菜生物产量相对最低, 仅 323.88 g·盆<sup>-1</sup>; CS 处理的蔬菜生物产量也较低。

表 1 几种含铝重金属钝化剂对蔬菜生物产量的影响

Table 1 Effect of applying heavy metal passivating agents containing zero-valent aluminum on vegetable yield

处理	小白菜			空心菜			合计		
	产量/ g·盆 <sup>-1</sup>	较 PS 增产率/%	较 PS+CF 增产率/%	产量/ g·盆 <sup>-1</sup>	较 PS 增产率/%	较 PS+CF 增产率/%	产量/ g·盆 <sup>-1</sup>	较 PS 增产率/%	较 PS+CF 增产率/%
CS	296.67Bde	8.74	-15.16	81.41Bbcd	59.45	39.53	378.08Dcd	16.74	-7.34
PS	272.82Be	—	-21.98	51.06Be	—	-12.49	323.88Dd	—	-20.62
PS+CF	349.66ABcde	28.17	—	58.35Bde	14.28	—	408.01CDed	25.98	—
PS+CF+Al <sub>1</sub>	373.59ABbcd	36.94	6.84	65.61Bbcde	28.50	12.45	439.21CDbc	35.61	7.65
PS+CF+Al <sub>2</sub>	384.24ABabcd	40.84	9.89	87.60Bbc	71.56	50.12	471.84BCDbc	45.68	15.64
PS+CF+Al <sub>3</sub>	474.39Aa	73.89	35.67	179.24Aa	251.04	207.18	653.63Aa	101.81	60.20
PS+CF+Al <sub>4</sub>	382.04ABabcd	40.03	9.26	158.50Aa	210.41	171.63	540.53ABCab	66.89	32.48

注: 表中数据后面不同大、小写字母分别表示差异达极显著( $P<0.01$ )和显著水平( $P<0.05$ )。下同。

Note: Different capital or small letters after data stand for very significant difference ( $P<0.01$ ) or significant difference ( $P<0.05$ ) in above table. The same below.

## 2.2 几种含铝重金属钝化剂对蔬菜体重金属 Cd 和 Pb 含量的影响

试验结果(表 2)表明:与 PS+CF 处理相比,在添施几种含铝的重金属钝化剂处理中,PS+CF+Al<sub>4</sub> 和 PS+CF+Al<sub>3</sub> 处理均可极显著地( $P<0.01$ )降低第 1 茬小白菜菜体的 Cd 含量,降低率分别为 71.95%和 42.28%;而对第 1 茬小白菜菜体的 Pb 含量没有显著性( $P>0.05$ )的影响;PS+CF+Al<sub>4</sub>、PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>2</sub> 处理均可极显著地( $P<0.01$ )降低第 2 茬空心菜菜体的 Cd 含量,降低率分别为 74.69%、40.25%和 34.99%;同时,PS+CF+Al<sub>4</sub>、PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>2</sub> 处理也均可极显著地( $P<0.01$ )降低第 2 茬空心菜菜体的 Pb 含量,降低率分别为 63.36%、61.92%和 15.84%。而 PS 处理的蔬菜体重金属 Cd 和 Pb 含量均相对最高;CS 处理的蔬菜体重金属 Cd 和 Pb 含量均相对最低。

## 2.3 含铝重金属钝化剂对蔬菜收获后土壤 pH 及有效态 Cd、Pb 含量的影响

对通过 2 茬蔬菜种植后的盆栽土壤的取样分析结果(表 3)表明:与 PS+CF 处理相比,在添施几种含铝的重金属钝化剂处理中,PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理均可极显著地( $P<0.01$ )提高土壤的 pH 值,增加率分别为 31.44%和 28.72%,而其他处理间的差异不显著( $P>0.05$ );PS+CF+Al<sub>3</sub>、PS+CF+Al<sub>2</sub> 和 PS+CF+Al<sub>4</sub> 均能显著地( $P<0.05$ )降低土壤有效态 Cd 的含量,降低率分别为 13.79%、13.17%和 12.50%;PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理能够极显著地( $P<0.01$ )降低土壤有效态 Pb 的含量,降低率为 32.42%;PS+CF+Al<sub>1</sub> 和 PS+CF+Al<sub>2</sub> 处理也能显著地( $P<0.05$ )降低土壤有效态 Pb 的含量,降低率分别为 24.74%和 19.62%。由此可见,PS+CF+Al<sub>4</sub> 和 PS+CF+Al<sub>3</sub> 处理对提高土壤 pH、降低土壤有效态 Cd 和 Pb 含量的效果相对较佳。

表 2 含铝重金属钝化剂对蔬菜菜体重金属 Cd、Pb 含量的影响

Table 2 Effect of applying heavy metal passivating agents containing zero-valent aluminum on contents of cadmium and plumbum in vegetable

处理	小白菜				空心菜			
	Cd		Pb		Cd		Pb	
	含量/ mg·kg <sup>-1</sup>	较 PS+CF 增加率/%						
CS	0.17Ee	-92.11	0.08Bb	-95.65	0.07Gf	-93.5	0.24De	-95.76
PS	2.13Aa	0.2	2.12Aa	13.94	1.09Aa	8.14	6.14Aa	6.73
PS+CF	2.13Aa	—	1.86Aa	—	1.01ABa	—	5.75Aab	—
PS+CF+Al <sub>1</sub>	1.83ABCab	-13.8	1.77Aa	-4.62	0.85Bb	-15.46	5.35ABbc	-6.98
PS+CF+Al <sub>2</sub>	1.86ABCa	-12.46	1.83Aa	-1.55	0.65CDe	-34.99	4.84Bc	-15.84
PS+CF+Al <sub>3</sub>	1.23BCDbc	-42.28	1.78Aa	-4.36	0.60DEc	-40.25	2.19Cd	-61.92
PS+CF+Al <sub>4</sub>	0.60DEde	-71.95	1.51Aa	-18.77	0.25FGe	-74.69	2.11Cd	-63.36

表 3 含铝重金属钝化剂对蔬菜收获后土壤 pH 值、有效态 Cd 和 Pb 含量的影响

Table 3 Effect of applying heavy metal passivating agents containing zero-valent aluminum on pH, contents of available cadmium and plumbum in soil after harvest of vegetables

处理	pH 值			有效态 Cd			有效态 Pb		
	数值	较 PS	较 PS+CF	含量/mg·kg <sup>-1</sup>	较 PS	较 PS+CF	含量/mg·kg <sup>-1</sup>	较 PS	较 PS+CF
		增加率/%	增加率/%		增加率/%	增加率/%		增加率/%	
CS	4.14Cc	-6.54	-6.05	0.01De	-99.42	-99.29	1.63Ee	-99.47	-99.45
PS	4.43Bc	—	0.53	0.95Aa	—	22.59	307.55Aa	—	3.65
PS+CF	4.41Cc	-0.53	—	0.77Bb	-18.43	—	296.71ABa	-3.52	—
PS+CF+Al <sub>1</sub>	4.64BCc	4.59	5.14	0.72BCbc	-24.20	-7.07	223.31BCDbed	-27.39	-24.74
PS+CF+Al <sub>2</sub>	4.59Cc	3.46	4.01	0.67BCcd	-29.17	-13.17	238.50ABCDbc	-22.45	-19.62
PS+CF+Al <sub>3</sub>	5.80Aab	30.75	31.44	0.67BCcd	-29.67	-13.79	251.94ABCDabc	-18.08	-15.09
PS+CF+Al <sub>4</sub>	5.68ABb	28.05	28.72	0.68BCcd	-28.62	-12.50	200.52CDed	-34.80	-32.42

2.4 含铝重金属钝化剂对蔬菜收获后土壤重金属 Cd、Pb 的物相组成的影响

通过对几种不同处理蔬菜收获后土壤样品重金属 Cd、Pb 组分的 X 射线衍射分析,结果(图 1~图 6)表明:①PS 处理中土壤的 Cd、Pb 主要以 CdPb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等几种氧化物的形式存在,其溶解性相对

较大,因此土壤的有效态 Cd、Pb 含量相对更高;②PS+CF 处理中土壤的 Cd、Pb 主要以几种氧化物(如 CdPb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等),以及 K<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 等形式存在,其中 Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的溶解性低,因此,该处理的土壤有效态 Cd 含量(0.77 mg·kg<sup>-1</sup>) 极显著地(P<0.01)低于 PS 处理(0.95 mg·kg<sup>-1</sup>);而土壤中的 Pb 则

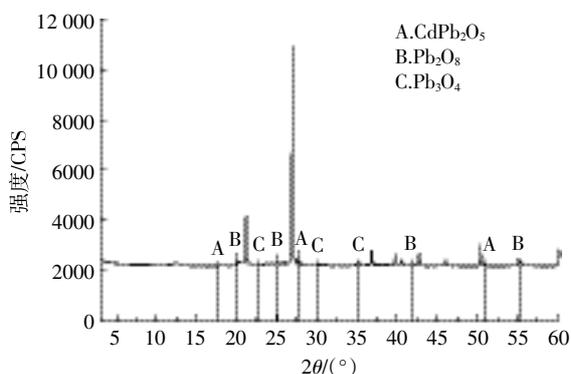


图 1 “PS”处理土壤镉、铅化合物的物相组成  
Figure 1 Phase compositions of Cd and Pb in soil for treatment of "PS"

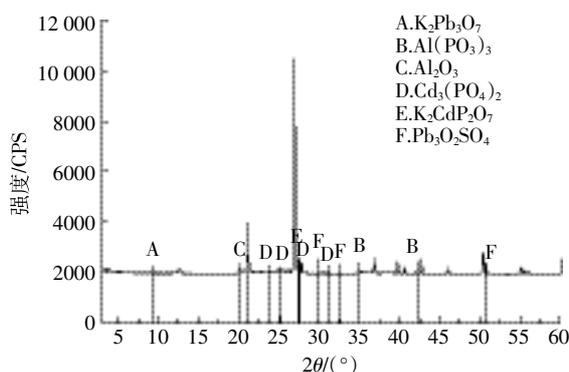


图 4 “PS+CF+Al<sub>2</sub>”处理土壤镉、铅化合物的物相组成  
Figure 4 Phase compositions of Cd and Pb in soil for treatment of "PS+CF+Al<sub>2</sub>"

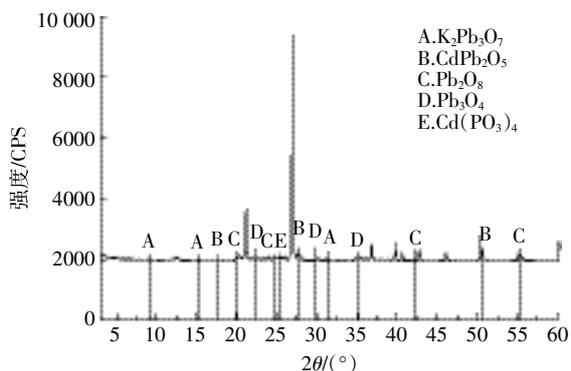


图 2 “PS+CF”处理土壤镉、铅化合物的物相组成  
Figure 2 Phase compositions of Cd and Pb in soil for treatment of "PS+CF"

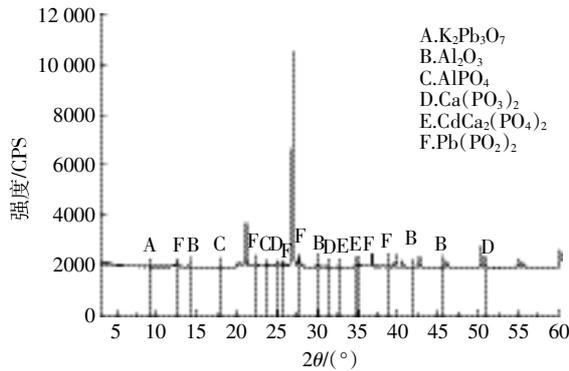


图 5 “PS+CF+Al<sub>3</sub>”处理土壤镉、铅化合物的物相组成  
Figure 5 Phase compositions of Cd and Pb in soil for treatment of "PS+CF+Al<sub>3</sub>"

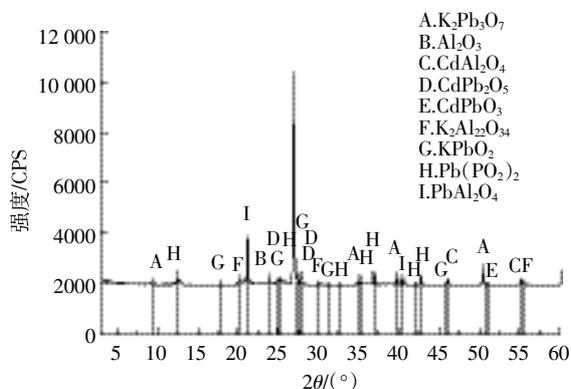


图 3 “PS+CF+Al<sub>1</sub>”处理土壤镉、铅化合物的物相组成  
Figure 3 Phase compositions of Cd and Pb in soil for treatment of "PS+CF+Al<sub>1</sub>"

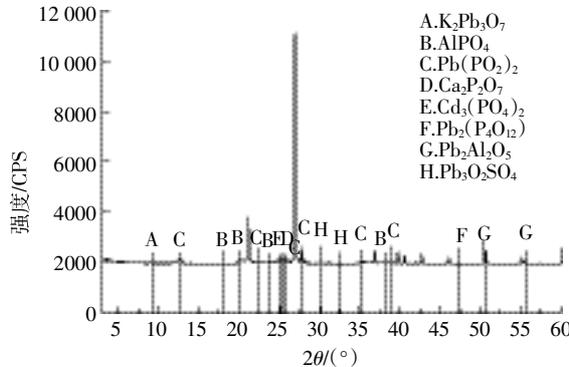


图 6 “PS+CF+Al<sub>4</sub>”处理土壤镉、铅化合物的物相组成  
Figure 6 Phase compositions of Cd and Pb in soil for treatment of "PS+CF+Al<sub>4</sub>"

主要以氧化物及钾盐形式存在,其溶解性较大,因此,土壤的有效态 Pb 含量也比较高,这与表 3 的检测结果相一致;③PS+CF+Al<sub>1</sub> 处理中土壤的 Cd、Pb 主要以氧化物(如 CdAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、PbAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CdPb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdPbO<sub>3</sub>)、钾盐(如, K<sub>2</sub>Al<sub>22</sub>O<sub>34</sub>、K<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、KPbO<sub>2</sub>),以及 Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、PbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等形式存在,由于 Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的溶解性较低,该处理的土壤有效态 Pb 含量(223.31 mg·kg<sup>-1</sup>)显著地( $P<0.05$ )低于 PS 处理(296.71 mg·kg<sup>-1</sup>);④PS+CF+Al<sub>2</sub> 处理中土壤的 Cd、Pb 主要以 K<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、K<sub>2</sub>CdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等形式存在,由于 Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 属于难溶性化合物,该处理的土壤有效态 Cd 含量(0.67 mg·kg<sup>-1</sup>)和有效态 Pb 含量(238.50 mg·kg<sup>-1</sup>)分别极显著地( $P<0.01$ )和显著地( $P<0.05$ )低于 PS 处理(表 3);⑤PS+CF+Al<sub>3</sub> 处理中土壤的 Cd、Pb 主要以 K<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、CdCa<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 等形式存在,其中, CdCa<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 等的溶解性差,因此土壤中的有效态 Cd、Pb 的含量明显降低,这与表 3 的检测结果相一致;⑥PS+CF+Al<sub>4</sub> 处理中土壤的 Cd、Pb 主要以 Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)、Pb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等形式存在, Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pb(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)、Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等几种物质均为难溶性化合物,因此该处理后的土壤有效态 Cd、Pb 的含量较大幅度地降低,其土壤有效态 Cd 含量(0.68 mg·kg<sup>-1</sup>)和有效态 Pb 含量(200.52 mg·kg<sup>-1</sup>)均极显著地( $P<0.01$ )低于 PS 处理(见表 3),取得了较佳的钝化效果。

### 3 讨论

#### 3.1 含铝重金属钝化剂对蔬菜产量的影响

目前关于施用含铝重金属钝化剂对重金属污染菜地上所种植蔬菜产量的相关研究尚未见报道。从本盆栽试验蔬菜的长势来看,污染土壤不施肥处理(PS)的蔬菜生物产量最低,这是因为本试验设计的土壤重金属 Cd、Pb 污染程度较高,超过《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)三级水平(即 Cd $\geq$ 1 mg·kg<sup>-1</sup>、Pb $\geq$ 500 mg·kg<sup>-1</sup>),所种植的蔬菜均出现一定程度的生长受抑现象,蔬菜长势明显较弱,因此产量受到明显的影响。清洁土壤不施肥处理(CS)的蔬菜生物产量也较低,这是因为所使用的盆栽土壤肥力水平较低,在不施肥的情况下,蔬菜表现出明显的缺肥现象,因此,其产量也受到明显的影响。而污染土壤常规施用化肥处理(PS+CF)的蔬菜产量比前两个处理有一定程度的提高,这是因为施肥一方面给蔬菜生长提供必要的养分,促进植株的生长,另一方面施肥也在一定

程度上缓解了土壤中超量的重金属元素对蔬菜生长的抑制作用,尤其是磷肥的施用可以与土壤的活性镉离子形成 Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 等难溶性的化合物(见图 2),减少土壤中有效态重金属的浓度,减轻土壤过量重金属对蔬菜的污染胁迫,从而促进重金属污染土壤上所种植蔬菜的增产。而添加几种含铝的重金属钝化剂处理(PS+CF+Al<sub>1</sub>、PS+CF+Al<sub>2</sub>、PS+CF+Al<sub>3</sub> 和 PS+CF+Al<sub>4</sub>)均可在一定程度上提高蔬菜的生物产量,这是因为施用的几种重金属钝化剂可以与土壤中活性镉、铅离子形成多种难溶性的化合物(图 3~图 6),这在一定程度上降低了土壤中的有效态 Cd、Pb 含量(表 3),从而在一定程度上缓解了土壤中过量的重金属元素对蔬菜生长的抑制作用,有利于蔬菜产量的提高。

#### 3.2 含铝重金属钝化剂对蔬菜-土壤系统重金属含量的影响

目前关于含铝重金属钝化剂在农田土壤重金属污染治理方面的研究尚未见报道,但关于零价铁对重金属污染土壤的修复研究则有所报道。Hartley 等<sup>[17]</sup>和 Kumpiene 等<sup>[18]</sup>的研究结果表明:FeSO<sub>4</sub> 在砷污染土壤中固定效果明显,但其引起的土壤酸化问题不容忽视;与 FeSO<sub>4</sub> 相比,零价 Fe 在土壤中转化成氧化物的过程较慢,但生成氧化物的量较多,从修复效果长期稳定性看,零价 Fe 更可取,也不会引起土壤酸化。Franco 等<sup>[19]</sup>的试验结果证实:在土壤中 Cr(VI)的平均质量浓度为(456 $\pm$ 35)mg·kg<sup>-1</sup>的条件下,1 g 改性分散的胶态零价 Fe 能够还原 280 mg Cr(VI),这预示着零价 Fe 技术对修复 Cr(VI)污染的土壤和沉积物是一种行之有效的方法。李天然等<sup>[20]</sup>的研究表明,铁粉对钒冶炼渣污染土壤重金属 V 和 Cr 两者的固定效率分别达到 99.6% 和 78.5%。纪雄辉等<sup>[21]</sup>、吴宝麟等<sup>[22]</sup>、Kumpiene 等<sup>[23]</sup>和 Tomasevic 等<sup>[24]</sup>的研究也表明,零价 Fe 能够固定土壤和沉积物中的重金属。而零价 Al 和零价 Fe 的物理化学性质相似,对环境介质中的重金属污染物的还原、吸附等钝化机理类似。更值得注意的是,零价 Al 与零价 Fe 相比具有独特的优势:其一,Al 元素在自然界中含量比 Fe 元素更丰富,因此,其来源更广泛<sup>[8]</sup>;其二,零价 Al 的还原电位  $E_0=-1.662$  V,而零价 Fe 的还原电位  $E_0=-0.44$  V,因此零价 Al 具有更强的电子转移能力,即其金属还原性更强<sup>[10]</sup>。目前对零价 Al 的研究还较少,但是因其来源广泛、还原性强等优势,在废水污染治理方面具有很大应用前景,在国内外甚至被认为是最具潜力的物质治理技术之一<sup>[8]</sup>。然而,目前关于含铝重金属钝化剂在蔬菜地上

的应用研究尚未见报道。

本试验的“含铝重金属钝化剂 4”的主要成分包括还原铝粉、硫磺、氢氧化钙。其中,还原铝粉( $Al^0$ )具有原料易得、价格低廉等优点,且具有比重金属元素(如 Cd、Pb 等)更强的还原性,能够将土壤中的有效态重金属离子(如  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等)快速还原成作物不能吸收的无效性重金属形态(如  $Cd^0$ 、 $Pb^0$ 等);而还原铝粉( $Al^0$ )被氧化成三价铝离子( $Al^{3+}$ )后,在土壤溶液中容易产生氢氧化铝胶体 $[Al(OH)_3]$ ,氢氧化铝胶体能够进一步将土壤中可被作物吸收的有效态重金属离子(如  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等)吸收固定,从而进一步降低土壤中重金属的生物有效性,有效钝化农田土壤中的重金属。硫磺在土壤中经氧化或还原反应后与重金属离子产生的重金属硫酸盐或硫化物具有难溶性,如土壤中  $Pb^{2+}$ 与施入土壤中硫磺的氧化产物  $SO_4^{2-}$ 生成了微溶性物质  $Pb_3O_2SO_4$ (图 6);同时,硫是植物必需的生源要素,可作为无机或有机配体的重要组分,与重金属形成沉淀、络合物或螯合物等<sup>[25-27]</sup>,从而降低重金属的生物有效性。氢氧化钙与重金属离子发生化学反应后产生的重金属氢氧化物也具有难溶性,同时氢氧化钙能够提高土壤的 pH 值,降低土壤中重金属的生物有效性。此外,该“含铝重金属钝化剂 4”的各主要成分对降低土壤中重金属生物有效性具有很好的协同钝化功效。其中,硫磺在土壤中发生氧化或还原反应后,易产生  $H^+$ ,导致土壤酸化;而组分中的氢氧化钙水解产生的  $OH^-$ 能够很好地与其发生中和反应,抑制土壤的酸化;且氢氧化钙水解产生的  $OH^-$ 可提高土壤溶液的 pH 值,大大提高还原铝粉在土壤溶液中反应产生的氢氧化铝胶体的稳定性,增强其对土壤重金属离子的固定吸持作用,并使土壤中已经钝化的重金属硫化物、硫酸盐、零价重金属等的稳定性增加,提高复合重金属钝化剂对土壤重金属钝化效果的稳定性。因此,在重金属污染土壤上施用该重金属复合钝化剂,可明显降低农田土壤中重金属的生物有效性,减少蔬菜作物对土壤重金属的吸收量,减轻蔬菜产品的重金属污染程度,降低人体因食用蔬菜而引发的重金属毒害风险。同时,该重金属复合钝化剂的使用方法操作简单,使用成本低(若以市场价氢氧化钙  $200 \text{元} \cdot \text{t}^{-1}$ 、铝粉  $2500 \text{元} \cdot \text{t}^{-1}$ 、硫磺  $2000 \text{元} \cdot \text{t}^{-1}$ 计,则“含铝重金属钝化剂 4”成本价为  $526 \text{元} \cdot \text{t}^{-1}$ ,田间使用成本为  $923 \text{元} \cdot \text{hm}^{-2}$ ),对土壤-蔬菜系统的重金属污染降低效果显著,并且可提高蔬菜产量(本试验两茬蔬菜平均增产率为 32.48%),适用于受重金属污染农田的原位钝化修复。

## 4 结论

在污染土壤常规施用化肥处理的基础上,添施几种含铝的重金属钝化剂处理,均能不同程度地增加蔬菜产量、降低蔬菜体重金属 Cd 和 Pb 含量、提高蔬菜收获后土壤 pH 值,并降低土壤有效态 Cd 和 Pb 的含量。但综合考虑蔬菜的降污及增产效果,“污染土壤+化肥+含铝重金属钝化剂 4”处理的应用效果相对更佳;其蔬菜收获后土壤的 Cd、Pb 主要以  $Cd_3(PO_4)_2$ 、 $Pb(PO_2)_2$ 、 $Pb_2(P_4O_{12})$ 、 $Pb_2Al_2O_5$ 、 $Pb_3O_2SO_4$  等几种难溶性化合物形式存在,这也进一步解释了该复合钝化剂对蔬菜-土壤系统中重金属的钝化效果。因此,该“含铝重金属钝化剂 4”在土壤重金属 Cd、Pb 含量超标的农田上具有一定的推广应用前景,但本试验结果仅是通过温室盆栽模拟试验所得,还需进一步通过田间试验验证。

## 参考文献:

- [1] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, et al. *In situ* soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium[J]. *Environmental Quality*, 2004, 33(2):522-531.
- [2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [2014-4-17]. [http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201404/t20140417\\_1312998.htm](http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201404/t20140417_1312998.htm)  
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National soil pollution survey bulletin[EB/OL]. [2014-4-17]. [http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201404/t20140417\\_1312998.htm](http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201404/t20140417_1312998.htm)
- [3] 马铁铮,马友华,徐露露,等. 农田土壤重金属污染的农业生态修复技术[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5):39-43.  
MA Tie-zheng, MA You-hua, XU Lu-lu, et al. Agro-ecological remediation technologies on heavy metal contamination in cropland soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(5):39-43.
- [4] 曾希柏,李莲芳,梅旭荣. 中国蔬菜土壤重金属含量及来源分析[J]. 中国农业科学, 2007, 40(11):2507-2517.  
ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, MEI Xu-rong. Heavy metal content in soils of vegetable-growing lands in China and source analysis[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(11):2507-2517.
- [5] 庞文品,秦樊鑫,吕亚超,等. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. 应用生态学报, 2016, 27(5):1468-1478.  
PANG Wen-pin, QIN Fan-xin, LÜ Ya-chao, et al. Chemical speciations of heavy metals and their risk assessment in agricultural soils in a coal mining area from Xingren County, Guizhou Province, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(5):1468-1478.
- [6] 李剑睿,徐应明,林大松,等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4):721-728.  
LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN DA-song, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology*

- and *Environmental Sciences*, 2014, 23(4):721-728.
- [7] 王立群, 罗 磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5):1214-1222.  
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5):1214-1222.
- [8] 韩伟江. 零价铁和酸洗零价铝处理重金属废水的实验研究[D]. 广州:广东工业大学, 2015.  
HAN Wei-jiang. Experimental studies of heavy metal wastewater treated by zero valent iron and acid-washed zero-valent aluminum[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2015.
- [9] Lin C J, Wang S L, Huang P M, et al. Chromate reduction by zero-valent Al metal as catalyzed by polyoxometalate[J]. *Water Research*, 2009, 43:5015-5022
- [10] Liu W P, Zhang H H, Cao B P, et al. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system[J]. *Water Research*, 2011, 45(4):1872-1878.
- [11] Lien H L, Zhang W X. Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al[J]. *Chemosphere*, 2002, 49:371-378
- [12] 孙志勇, 成 文, 方战强. 纳米氧化铝吸附溶液中 Cr(VI) 的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2014, 46(2):79-85.  
SUN Zhi-yong, CHENG Wen, FANG Zhan-qiang. Adsorption of hexavalent chromium by nano-alumina particle[J]. *Journal of South China Normal University(Natural Science Edition)*, 2014, 46(2):79-85.
- [13] 饶品华, 张文启, 李永峰, 等. 氧化铝对水体中重金属离子吸附去除研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(12):71-74.  
RAO Pin-hua, ZHANG Wen-qi, LI Yong-feng, et al. Study on simultaneous removal of multiple heavy metals from water by alumina[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(12):71-74.
- [14] 罗 涛, 黄东风, 何 盈, 等. 土壤重金属钝化剂的筛选及蔬菜降污专用肥应用效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4):1390-1395.  
LUO Tao, HUANG Dong-feng, HE Ying, et al. Heavy metal passivators screening and the application effect of special fertilizer for reducing heavy metal pollution in vegetable[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4):1390-1395.
- [15] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.  
Chinese Soil Society. Analytical methods of soil agricultural chemistry [M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 23739—2009 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Management Committee. GB/T 23739—2009 Soil quality—Analysis of available lead and cadmium contents in soils—Atomic absorption spectrometry[S]. Beijing:China Standard Press, 2009.
- [17] Hartley W, Edwards R, Leppn W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131:495-504.
- [18] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28:215-225.
- [19] Franco D V, Silval L M D, Jardim W F. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2009, 197(1/2/3/4):49-60.
- [20] 李天然, 蒋建国, 李德安, 等. 铁基固体材料对钒矿污染土壤的固化效果研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7):2108-2114.  
LI Tian-ran, JIANG Jian-guo, LI De-an, et al. Solidifying effect of heavy metals in the vanadium deposit-polluted soil by iron-based solid agents[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(7):2108-2114.
- [21] 纪雄辉, 梁永超, 鲁艳红, 等. 污染稻田水分管理对水稻吸收积累镉的影响及其作用机理[J]. 生态学报, 2007, 27(9):3930-3939.  
JI Xiong-hui, LIANG Yong-chao, LU Yan-hong, et al. The effect of water management on the mechanism and rate of uptake and accumulation of cadmium by rice growing in polluted paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(9):3930-3939.
- [22] 吴宝麟, 杨志辉, 柴立元, 等. 磷基及铁基钝化剂对 Pb、Cd、As 复合污染土壤的修复效果及其工艺条件优化[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5):314-319.  
WU Bao-lin, YANG Zhi-hui, CAI Li-yuan, et al. Remediation effects of phosphorus and ferric amendments on the soil complexly contaminated by Pb, Cd and As and the process optimization[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(5):314-319.
- [23] Kumpiene J, Ore S, Renella G, et al. Assessment of zero-valent iron for stabilization of chromium, copper and arsenic in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1):62-69.
- [24] Tomasevic D D, Kozma G, Kerkez D V, et al. Toxic metal immobilization in contaminated sediment using bentonite and kaolinite-supported nano zero-valent iron[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(8):1-15.
- [25] 王 丹, 李 鑫, 王代长, 等. 硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(5):1877-1887.  
WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, et al. Effect of sulfur on the formation and uptake of Cd in rice roots[J]. *Environment Science*, 2015, 36(5):1877-1887.
- [26] 孙丽娟, 段德超, 彭 程, 等. 硫对土壤重金属形态转化及植物有效性的影响研究进展[J]. 应用生态学报, 2014, 25(7):2141-2148.  
SUN Li-juan, DUAN De-chao, PENG Cheng, et al. Influence of sulfur on the speciation transformation and phyto-availability of heavy metals in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(7):2141-2148.
- [27] 李东坡, 武志杰. 化学肥料的土壤生态环境效应[J]. 应用生态学报, 2008, 19(5):1158-1165.  
LI Dong-po, WU Zhi-jie. Impact of chemical fertilizers application on soil ecological environment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(5):1158-1165.