

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021110301

刘昭, 侯艳伟, 蔡超, 等. 田间条件下猪粪炭与黄磷渣配施对土壤镉污染的修复效果[J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1293-1303.

LIU Zhao, HOU Yanwei, CAI Chao, et al. Remediation effect of combined application of pig manure biochar and yellow phosphorus slag on cadmium contaminated paddy soil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (4): 1293-1303.

## 田间条件下猪粪炭与黄磷渣配施对土壤镉污染的修复效果\*

刘 昭<sup>1,2</sup> 侯艳伟<sup>1,2 \*\*</sup> 蔡 超<sup>2</sup> 张又弛<sup>2</sup> 林姗姗<sup>2</sup> 邓晟宁<sup>1,2</sup> 李云驹<sup>3</sup>

(1. 华侨大学化工学院环境科学与工程系, 厦门, 361021; 2. 中国科学院城市环境与健康重点实验室, 中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021; 3. 云南磷化集团有限公司, 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 昆明 650600)

**摘 要** 为探究猪粪炭和黄磷渣配施对田间土壤镉(Cd)污染的修复效果, 本研究以镉污染水稻田为研究对象, 探讨两种钝化材料单施和配施对土壤理化性质、Cd有效态含量、Cd化学形态及水稻不同部位Cd含量的影响。结果表明猪粪炭与黄磷渣配施处理下土壤Cd有效态含量降低幅度最大, 达90.49%, 单施猪粪炭和单施黄磷渣处理下土壤Cd有效态含量分别降低了69.95%和15.77%。化学形态分析结果表明, 相比对照, 配施处理下土壤中易迁移的可交换态Cd比例降低了51.21%, 而土壤中难迁移的铁锰氧化物结合态和有机结合态Cd比例分别增加了39.73%和38.15%。各处理对水稻生物量都没有负面影响, 但水稻各部位Cd含量相比对照均显著降低。配施处理下水稻各部位中Cd含量均低于对照及单施处理, 其中水稻籽粒中Cd含量降幅为78.31%, 降低至0.05 mg·kg<sup>-1</sup>, 远低于国家标准食品污染物限量标准值(< 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>)。生物炭与黄磷渣配施显著降低水稻土中Cd有效态含量和水稻籽粒中Cd的积累量, 对Cd污染水稻田钝化修复效果优于单施处理, 本研究结果可为土壤Cd污染的修复提供科学依据。

**关键词** 猪粪炭, 黄磷渣, 配施, 钝化, 镉, 水稻田。

## Remediation effect of combined application of pig manure biochar and yellow phosphorus slag on cadmium contaminated paddy soil

LIU Zhao<sup>1,2</sup> HOU Yanwei<sup>1,2 \*\*</sup> CAI Chao<sup>2</sup> ZHANG Youchi<sup>2</sup> LIN Shanna<sup>2</sup>  
DENG Shengning<sup>1,2</sup> LI Yunju<sup>3</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen, 361021, China; 2. State Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361021, China; 3. Yunnan Phosphate Chemical Group, National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Kunming, 650600, China)

**Abstract** Field experiment was conducted to investigate the effects of single and combined application of pig manure biochar and yellow phosphorus slag on remediation of cadmium(Cd) polluted paddy soil, and the reduction of accumulation in rice. The available Cd and Tessier speciation of Cd in the soil, and the concentration of Cd in different parts of rice were determined. The reduction of available Cd in soil with combined application was 90.49%, which was lower than that with single application of pig manure biochar (69.95%) and yellow phosphorus slag (15.77%). Compared with the control, the ratio of exchangeable fraction of Cd in soil decreased by 51.21%, while the ratio of Fe-Mn oxides-bound and organic-bound fraction increased by 39.73% and 38.15%,

2021年11月3日收稿(Received: November 3, 2021).

\* 国家重点研发计划(2018YFC1802703), 福建省自然科学基金(2021J01314)和融合发展基金(RHZX-2019-004)资助。

**Supported by** National Key Research and Development Project of China (2018YFC1802703), Fujian Provincial Natural Science Foundation Project (2021J01314) and Integrated Development Fund (RHZX-2019-004).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Corresponding author, Tel: 0592-6162300, E-mail: houyw@hqu.edu.cn

respectively. All treatments significantly reduced the concentration of Cd in different parts of rice. The content of Cd in all parts of rice followed by the combined application was lower than that by single application, especially in grains, the Cd concentration decreased to  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , which was 78.31% lower than that of the control group, also far below the National standard for food safety - Limits of contaminants in foods ( $<0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). The combined application of pig manure biochar and yellow phosphorus slag could effectively reduce the content of available Cd in soil and the accumulation of Cd in rice, the immobilization effect was better than that of single application. The results of this study could provide scientific basis for the remediation of cadmium polluted soils.

**Keywords** pig manure biochar, yellow phosphorus slag, combined application, immobilization, cadmium, paddy field.

我国土壤镉(Cd)污染严重. 据研究报道, 我国无机污染超标点位占全部超标点位的 82.8%, 其中 Cd 污染点位超标率为 7.0%, 居无机污染物之首<sup>[1]</sup>. Cd 是一种剧毒金属, 为 I 类致癌物, 可通过食物链进入人体, 影响酶活性, 干扰细胞正常功能, 威胁人体健康<sup>[2-3]</sup>. 水稻是中国乃至亚洲的主要粮食作物之一, 易于积累 Cd, 在 Cd 污染土壤中种植水稻可能导致稻米 Cd 含量超过食品中污染物限量标准<sup>[4]</sup>, 食用富含 Cd 的稻米将增加人体 Cd 暴露风险<sup>[5-6]</sup>, 因此急需发展科学可行的实用修复技术治理土壤 Cd 污染.

土壤重金属污染修复技术通常通过去除重金属或改变重金属形态来实现修复目标, 一般可分为物理修复技术、生物修复技术和化学修复技术三类<sup>[7]</sup>. 其中化学修复技术中的化学钝化法, 因其成效快、成本低和操作简单等优点成为目前农田土壤重金属污染修复最为经济有效的方法<sup>[8]</sup>. 化学钝化法的核心是钝化材料的选择, 目前广泛使用的钝化材料包括生物炭材料、含磷材料、矿物材料和微生物材料等<sup>[9]</sup>. 已有研究发现, 生物炭材料具有比表面积大、含氧官能团丰富和阳离子交换能力强等特点, 施入土壤后能改变土壤理化性质, 通过吸附、离子交换等途径降低土壤中 Cd 有效态含量<sup>[10-12]</sup>. 含磷材料中含有大量活性磷组分, 施入土壤后能解离出磷酸根与重金属反应生成难溶磷酸盐沉淀, 从而降低土壤重金属的有效性<sup>[13-14]</sup>. 这两类材料在田间应用都有一定的局限性. 生物炭在土壤中的修复效果容易受土壤 pH 值、含水量等环境因素的影响, 导致其对重金属钝化效果减弱; 而含磷材料在土壤中释放的活性磷酸根基团容易随灌溉水或地表径流流失, 造成钝化效果降低和水体富营养化等问题. 钝化材料配施可弥补单一材料的缺点, 整合不同材料的优势, 协同提升对重金属的固持效能, 是目前土壤重金属污染修复材料的研究热点之一<sup>[15]</sup>. 段然等<sup>[16]</sup>研究发现, 生物炭和草酸活化磷矿粉配施处理土壤弱酸提取态镉含量降低了 58.0% 左右, 显著优于单施生物炭(43.1%)和草酸活化磷矿粉(36.3%)处理, 对镉的钝化修复效果比单施更好. 王云丽等<sup>[17]</sup>的研究表明, 羟基磷灰石和生物炭的联合应用对土壤 Cd 污染修复具有协同作用, 与对照相比, 土壤 Cd 有效态含量和油菜 Cd 积累量分别降低 53.3% 和 51.2%, 降低幅度显著高于材料单独应用. 然而目前利用生物炭和含磷材料配施修复 Cd 污染土壤的研究较少, 在田间条件下的应用探讨更是鲜见.

猪粪是典型的农业有机固废, 采用资源化技术将其制成猪粪炭应用于钝化修复土壤 Cd 污染已有一些研究成果<sup>[18]</sup>. 黄磷渣是磷矿生产过程中的一类废弃物, 属于典型的含磷材料, 将其发展为土壤钝化材料用于重金属污染修复的前景广阔. 本研究基于水稻田间试验, 分析猪粪炭和黄磷渣两种钝化材料单施和配施处理下土壤理化性质、Cd 有效态和不同化学形态分布, 以及水稻生长发育和不同部位 Cd 含量的变化, 探讨不同处理对土壤-水稻间 Cd 转运和积累的影响, 研究猪粪炭和黄磷渣不同施用方式对土壤 Cd 污染的钝化修复效果, 以期钝化材料配施技术的发展与应用提供科技支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 供试土壤

本试验于 2017 年 8 月至 11 月在福建省某水稻田中开展, 该地年平均降水量 1147 mm, 是典型亚

热带海洋季风气候, 土壤类型为红壤. 供试土壤基本理化性质如表 1 所示, 土壤 Cd 含量超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618-2018)》规定的风险筛选值( $0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 The properties of soil

土壤类型 Soil type	土壤pH Soil pH	有机质/% OM	阳离子交换 容量/( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) CEC	有效磷/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Available P	镉总量/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Total Cd	铜总量/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Total Cu	铅总量/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Total Pb
红壤	6.04±0.09	3.11±0.05	8.17±2.18	34.58±1.06	1.32±0.09	12.54±0.36	92.62±4.60

注: 表中数据格式为均值±标准偏差, 下同.

Note: The data in the table are in the format of mean ± standard deviation. The same below.

### 1.1.2 供试水稻

供试水稻品种为 II 优 28.

### 1.1.3 供试钝化材料

猪粪炭为实验室自制, 原材料猪粪由嘉兴华腾牧业提供, 猪粪干燥破碎后在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  高温缺氧热解 2 h, 研磨过 2 mm 筛备用, 供试猪粪炭的基本理化性质见表 2. 黄磷渣由云南磷化集团提供, 是磷矿原矿石、焦炭和硅石在  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  电炉反应制备黄磷工艺中产生的尾矿渣, 研磨过 0.15 mm 筛备用, 供试黄磷渣的基本理化性质见表 3.

表 2 供试猪粪炭的基本理化性质

Table 2 Physicochemical properties of pig manure biochar

测试指标 Indexes	pH	CNS分析/% Element(CNS) content			镉总量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Total Cd	BET比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) BET surface area
		C	N	S		
		猪粪炭	8.16±0.09	46.13±0.62		

表 3 供试黄磷渣的基本理化性质

Table 3 Physicochemical properties of yellow phosphorus slag

测试指标 Indexes	pH	阳离子交换量/( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) CEC	有效磷/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Available P	镉总量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Total Cd	BET比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) BET surface area
黄磷渣	11.34±0.02	14.80±0.15	0.85±0.01	0.24±0.03	5.59

## 1.2 实验设计

实验设计 4 个处理组如表 4 所示, 分别为对照处理组(CK), 单施猪粪炭处理组(BC), 单施黄磷渣处理组(YP)和猪粪炭与黄磷渣配施处理组(CP, 质量比为 1:1, W/W), 每个处理组面积为 2 亩. 每个处理组土壤中镉总量及钝化材料施入量见表 4.

表 4 实验处理

Table 4 Treatments in the experiment

处理编号 Treatment	猪粪炭/( $\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) Pig manure biochar	黄磷渣/( $\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) Yellow phosphorus slag	镉总量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Total Cd
CK	—	—	1.41±0.13a
BC	2.25	—	1.31±0.18a
YP	—	2.25	1.31±0.22a
CP	2.25	2.25	1.23±0.16a

注: 表中不同小写字母表示处理组间存在显著差异( $P < 0.05$ ), 下同.

Note: Different lower-case letters in the table indicate significant differences between treatment groups ( $P < 0.05$ ). The same below.

底肥为复合肥(18-12-16型, 新洋丰农业科技股份有限公司)和尿素(沧州正元化肥有限公司), 施用量分别为  $0.30 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$  和  $0.15 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ . 水稻种植前施入供试钝化材料, 充分混匀隔天翻地施肥. 施肥后土壤稳定 1 d 插秧, 种植按常规农艺操作, 淹水 3—5 cm, 分蘖后期晒田, 复淹至灌浆期, 排干收割. 在每个处理地块随机选取 8 个点位采集水稻植株及其根际土壤样品, 每个点位采集 2 株水稻样品及其根部区域 0—20 cm 的土壤样品. 土壤样品自然风干后, 研磨过 2.00 mm 尼龙筛测定 pH 值、阳离子交换容量

(CEC)、有效磷含量(A-P)及土壤 Cd 有效态含量(A-Cd),取一部分研磨过 0.15 mm 尼龙筛用于测定有机质含量(OM)及 Cd 化学形态;水稻样品根、茎(含叶)及稻谷分离,去离子水洗净后于烘箱中 90 °C 杀青 4 h,然后在 60 °C 烘干至恒重,将稻谷脱壳,即每个水稻样品分成 4 个部分(根、茎、稻壳、籽粒),称量测定水稻各部分生物量(干重),将不同部分样品研磨过 0.18 mm 尼龙筛用于测定 Cd 含量.

### 1.3 测定方法

实验中所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水,所用器皿均在 10% 硝酸中浸泡 12 h,用去离子水冲洗,超纯水润洗后烘干备用.

#### 1.3.1 钝化材料与土壤理化性质及 Cd 含量的测定

猪粪炭 pH 值、CNS 的测定及 BET 比表面积的测定方法参考范家俊<sup>[18]</sup>对生物炭的研究,黄磷渣 pH 值、阳离子交换量、有效磷含量和 BET 比表面积的测定方法参考刘昭<sup>[19]</sup>对磷尾矿的研究.

土壤和钝化材料重金属总量采用改进 HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 混酸消解法<sup>[20]</sup>处理,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(7500cx,美国 Agilent 公司)测定.

土壤理化性质测定方法参考《土壤农业化学分析方法》<sup>[21]</sup>.土壤 pH 值采用水提法(固液比为 1:2.5, W/V),pH 计(ST3100, OHAUS, China)测定;阳离子交换容量(CEC)用乙酸钠-火焰光度计(M6, Thermo Fisher Scientific, USA)法测定;土壤有机质(OM)用高温外热重铬酸钾氧化容量法测定;土壤有效磷(A-P)采用碳酸氢钠浸提(固液比 1:20, W/V),比色法测定.

土壤 Cd 有效态(A-Cd)含量采用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 溶液浸提(固液比 1:10, W/V)<sup>[22]</sup>,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(7500cx,美国 Agilent 公司)测定.

#### 1.3.2 土壤 Cd 化学形态分析测定

采用 Tessier<sup>[23-24]</sup> 五步连续提取法对土壤样品中 Cd 的不同化学形态分级提取,各级提取液离心后用 0.22 μm 水系滤膜过滤, Cd 含量用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,仪器检测限为 0.0005 mg·kg<sup>-1</sup>,采用土壤成分分析标准物质 GSS-6(GBW07406)(购自中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所)进行质量控制,回收率为 80.50%—118.83%.

#### 1.3.3 水稻不同部位 Cd 含量测定

水稻不同部位样品 Cd 含量采用改良硝酸消解法<sup>[25]</sup>浸提.浸提液用 0.22 μm 水系滤膜过滤, Cd 含量用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,检测限为 0.0005 mg·kg<sup>-1</sup>,采用生物成分分析标准物质圆白菜 GSB-5(GBW10014)(购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)进行质量控制,标样回收率为 81.06%—110.78%.

#### 1.3.4 Cd 富集转移系数计算

采用富集系数(Concentration Factor, 简称 CF)和转运系数(Transfer Factor, 简称 TF)评估水稻从土壤中富集和水稻体内转运 Cd 的含量变化,计算公式<sup>[26]</sup>如下:

$$CF = \frac{\text{水稻各部位Cd浓度之和}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})}{\text{土壤中Cd总量}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})} \quad (1)$$

$$TF = \frac{\text{水稻A部位Cd浓度}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})}{\text{水稻B部位Cd浓度}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})} \quad (2)$$

其中,水稻中营养物质从 B 传输到 A.

### 1.4 数据统计分析

采用 Microsoft Office Excel 2007 软件计算数据, SPSS 16.0 分析数据间差异显著性( $P < 0.05$  为差异显著,  $P < 0.01$  为差异极显著), Origin8.5 作图,本文数据均采用均值±标准偏差的格式表述.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 配施处理对土壤理化性质的影响

猪粪炭和黄磷渣单施和配施对土壤理化性质的影响如表 5 所示. 相比对照,施加钝化材料后土壤



pH 值均呈升高趋势, 其中配施处理下土壤 pH 值显著高于对照及单施处理 ( $P < 0.05$ ), 最大可增加 0.97 个单位. 有研究表明碱性钝化材料能与酸性土壤黏粒或有机质中带负电的官能团相互作用, 降低土壤溶液中质子浓度, 进而提高土壤 pH 值<sup>[27-28]</sup>. 本研究中两种钝化材料均为碱性, 施加到酸性供试土壤中可提高土壤 pH 值. 配施处理下两种碱性钝化材料对 pH 值的影响可能存在一定协同作用, 从而使土壤 pH 值升高幅度大于单施处理.

表 5 不同处理下土壤的理化性质

Table 5 The physical and chemical properties of soil under different treatments

处理 Treatment	土壤 pH Soil pH	有机质/% OM	阳离子交换容量/( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) CEC	有效磷/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Available P
CK	6.04±0.09b	3.11±0.05c	8.17±2.18a	34.58±1.06b
BC	6.14±0.21b	4.31±0.15a	8.33±0.88a	31.78±3.49b
YP	6.04±0.20b	3.25±0.22c	7.78±0.61a	31.56±2.46b
CP	7.01±0.06a	3.76±0.24b	8.72±1.95a	56.67±3.40a

施加钝化材料后土壤有机质含量均呈增加趋势, 其中单施猪粪炭和配施处理下土壤有机质含量分别增加了 38.59% 和 20.90%, 显著高于对照及单施黄磷渣处理 ( $P < 0.05$ ). 已有研究表明生物炭本身含有丰富的有机碳, 在高温热解条件下可转变为含碳官能团为主的稳定碳形态, 有效固定碳元素, 同时生物炭进入土壤后还能促进土壤团聚体的形成和稳定, 进而提高土壤有机质含量<sup>[29-32]</sup>. 配施处理下土壤有机质含量增幅小于单施猪粪炭处理, 这可能与黄磷渣自身有机质含量低, 配施后发生“稀释”作用有一定的关联, 聂新星等<sup>[33]</sup> 研究也发现生物炭与氮肥配施对土壤有机质影响小于单施处理.

两种钝化材料单施及配施处理下土壤阳离子交换容量变化均不显著 ( $P > 0.05$ ), 这可能与土壤及钝化材料的性质有关, 当土壤本身阳离子交换容量较大时, 施加钝化材料对阳离子交换容量的影响较弱<sup>[34-35]</sup>, 具体作用机制还有待深入探讨.

配施处理下土壤有效磷含量显著高于对照及单施处理 ( $P < 0.05$ ), 最高可增加 63.88%, 但两种钝化材料单施处理下土壤有效磷含量没有显著差异 ( $P > 0.05$ ). 黄磷渣中有效磷含量较高, 施加到土壤应能提高土壤有效磷含量, 但由于水稻田的淹水环境导致土壤中活性磷素易流失, 因此单施黄磷渣处理下土壤有效磷含量变化不明显 ( $P > 0.05$ ). 配施处理下土壤有效磷含量显著提高, 可能是由于生物炭能通过表面吸附及阳离子交换作用等固持部分磷酸根基团, 从而减少了磷素流失<sup>[36-37]</sup>.

## 2.2 配施处理对土壤 Cd 有效态含量及化学形态的影响

### 2.2.1 配施处理对土壤 Cd 有效态含量的影响

不同处理下土壤 Cd 有效态含量变化如图 1 所示.

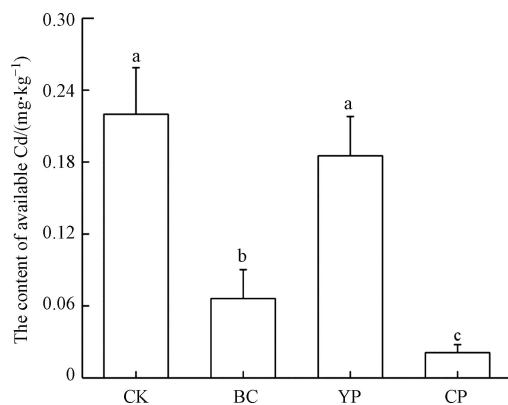


图 1 不同处理下土壤 Cd 有效态含量

注: 图中不同小写字母表示处理间存在显著差异 ( $P < 0.05$ ), 下同

Fig.1 The available Cd concentration in soils under different treatments

Note: The different letters indicated significant differences between treatments ( $P < 0.05$ ), the same letters indicated no significant difference.

The same below

与对照相比,单施猪粪炭、黄磷渣及配施处理下土壤 Cd 有效态含量分别降低了 69.95%、15.77% 和 90.49%。其中单施猪粪炭和配施处理下土壤 Cd 有效态含量显著低于对照及单施黄磷渣处理 ( $P<0.05$ ),配施处理下土壤 Cd 有效态含量最低,为  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,显著低于单施猪粪炭处理 ( $P<0.05$ )。

钝化材料主要通过两种方式降低土壤中 Cd 有效态含量,一是材料自身对 Cd 的吸附作用,二是材料施加改变土壤理化性质,进而影响 Cd 的有效性和迁移能力。猪粪炭具有较大的比表面积、丰富的表面官能团和多种无机矿物组分,在反应过程中猪粪炭上的含碳官能团和无机组分溶解的碳酸根和磷酸根等可通过吸附、沉淀等多种方式固持土壤中的 Cd<sup>[38-40]</sup>。而黄磷渣中含有大量交换性阳离子和有效磷,可通过离子交换、表面络合及溶解/沉淀等方式钝化土壤中的 Cd<sup>[41]</sup>。这两种材料均可通过自身的特性以不同作用机制有效降低土壤 Cd 有效态含量。土壤理化性质对 Cd 有效性影响较大,土壤 pH 值是最重要因素。土壤 pH 值升高能增加土壤表面可变负电荷,降低土壤溶液中氢离子浓度,增强 Cd 在土壤表面的沉淀作用,降低 Cd 的生物有效性<sup>[42-43]</sup>。REN 等<sup>[44]</sup>研究发现 Cd 在 pH 值为 2—6 的土壤中活性大,迁移转化能力强,而在 pH 值为 6.5—8.5 时,土壤中的 Cd 易被土壤胶体、离子等吸附或反应生成沉淀,从而被固持在土壤中。配施处理下土壤 pH 值为 7.01,显著高于单施处理的 6.14 和 6.04,有利于对 Cd 的钝化。土壤有效磷含量也会影响土壤 Cd 的活性,磷酸根能与 Cd 反应生成沉淀,降低土壤中 Cd 的活性和迁移性,进而减轻 Cd 对植物的毒害作用<sup>[45]</sup>。配施处理下土壤有效磷含量显著高于对照及单施处理,这可能是配施处理对 Cd 的钝化效果优于单施处理的原因之一。此外土壤有机质含量的提高也有利于降低 Cd 在土壤中的活性<sup>[46]</sup>,单施猪粪炭比单施黄磷渣处理土壤有机质含量高  $10.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,可能是单施猪粪炭可更显著降低土壤 Cd 有效态含量的主要原因。总体而言,猪粪炭和黄磷渣配施处理有效发挥了两种钝化材料对 Cd 的固持作用,同时改善了土壤理化性质促使 Cd 更容易被钝化。

### 2.2.2 配施处理对土壤 Cd 化学形态的影响

通常认为, Tessier 连续提取法中 5 种 Cd 化学形态的迁移能力排序为:可交换态 > 碳酸盐结合态 > 铁/锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 残渣态,其中可交换态和碳酸盐结合态是易迁移的形态<sup>[47]</sup>,也是土壤污染修复研究中需要重点关注的化学形态。不同处理下土壤 Cd 化学形态分布如图 2 所示。结果显示,对照土壤中 Cd 以可交换态和铁锰氧化物结合态为主,其中可交换态 Cd 占总量的 41.31%,是主要的化学形态,也表明受试土壤中 Cd 的迁移性较强。与对照相比,配施处理下土壤可交换态 Cd 比例降低了 51.21%。各处理下易迁移的可交换态和碳酸盐结合态的数据显示,两态之和占比的排序为:  $\text{CP} < \text{BC} < \text{YP} \approx \text{CK}$ ,这与土壤 Cd 有效态含量分析结果基本一致。与对照相比,配施处理下土壤中 Fe-Mn 氧化物结合态 Cd 和有机结合态 Cd 的比例分别增加了 39.73% 和 38.15%;单施猪粪炭处理下土壤有机结合态 Cd 和残渣态 Cd 的比例分别增加了 67.92% 和 2.85%;单施黄磷渣土壤中残渣态 Cd 的比例增加了 19.26%。表明两种钝化材料施加后,土壤中易迁移形态 Cd 的比例降低,难迁移形态 Cd 的比例增加,有利于土壤 Cd 污染的修复治理。总体而言,配施处理对易迁移 Cd 形态降低幅度高于单施处理,对 Cd 的钝化效果最佳。

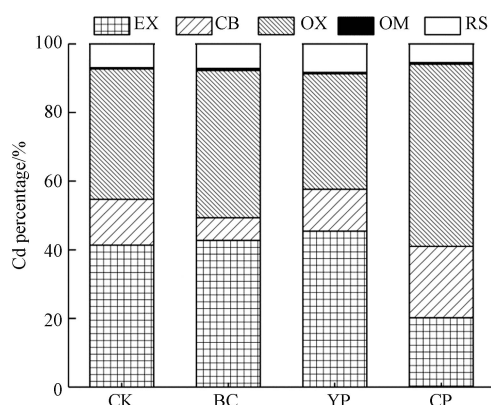


图 2 不同处理对土壤 Cd 化学形态的影响

(EX 可交换态; CB 碳酸盐结合态; OX 铁锰氧化物结合态; OM 有机结合态; RS 残渣态)

Fig.2 Effect of different treatments on the chemical forms of soil Cd

(EX, exchangeable fraction; CB, carbonated-bound fraction; OX, Fe-Mn oxides-bound fraction; OM, organic-bound fraction; RS, residual fraction)

单施猪粪炭处理下土壤 Cd 碳酸盐结合态的比例降低, 有机结合态的比例增加, 可能与猪粪炭中富含多种有机官能团及其施加后显著提高了土壤有机质含量有关. 研究表明生物炭含有羧基、酯基等多种有机官能团, 能与 Cd 结合形成更稳定的配位键<sup>[12]</sup>; 同时土壤有机质含量的增加可以提高土壤对 Cd 的吸附能力, 促进 Cd 向更稳定的形态转化<sup>[48-49]</sup>. 单施黄磷渣处理下土壤中残渣态 Cd 含量增加, 可能是由于黄磷渣中的钙镁离子与重金属离子发生离子交换共沉淀反应或黄磷渣中的  $\text{PO}_4^{3-}$  与重金属离子发生沉淀反应, 从而导致碳酸盐结合态 Cd 比例降低, 残渣态 Cd 比例增加. 赵庆圆等<sup>[27]</sup> 和 BOLAN 等<sup>[50]</sup> 研究磷酸盐和矿物材料与 Cd 作用机理发现, 磷酸根和钙镁离子沉淀作用是材料钝化修复土壤重金属污染的主要方式. 土壤 pH 值升高, 铁锰氧化物的还原溶解作用减弱, 沉淀作用增强<sup>[51]</sup>, 同时土壤中碳酸盐、有机质和铁锰氧化物等与 Cd 结合的稳定性提高, Cd 可交换态含量减少导致迁移能力降低<sup>[42-43]</sup>. 土壤有效磷含量提高, 磷酸根可与 Cd 结合形成磷酸盐沉淀, 使 Cd 更多转化为难迁移形态, 降低易被植物吸收的 Cd 含量, 进而使土壤 Cd 污染对水稻的毒害风险降低<sup>[52-54]</sup>. 配施处理对土壤 Cd 的固持效果优于单施处理不仅因其有效整合了两种钝化材料的吸附特性, 还与其对土壤理化性质的影响更有利于降低 Cd 的迁移能力有关. 配施处理下两种钝化材料吸附 Cd 的同时, 通过提高土壤 pH 值、有效磷及有机质含量, 促进 Cd 向更稳定的铁锰氧化物结合态、有机结合态转化, 降低其迁移性. 段然等<sup>[16]</sup> 也发现生物炭和磷矿粉配施影响了土壤理化性质, 进而促进土壤中 Cd 向稳定形态转化.

### 2.3 配施处理对水稻生物量和 Cd 含量的影响

#### 2.3.1 配施处理对水稻生物量的影响

不同处理下单株水稻不同部位生物量的变化如图 3 所示. 与对照相比, 只有单施猪粪炭处理下水稻根部生物量显著提高 ( $P < 0.05$ ). 总体而言, 各处理对水稻正常生长都没有负面影响.

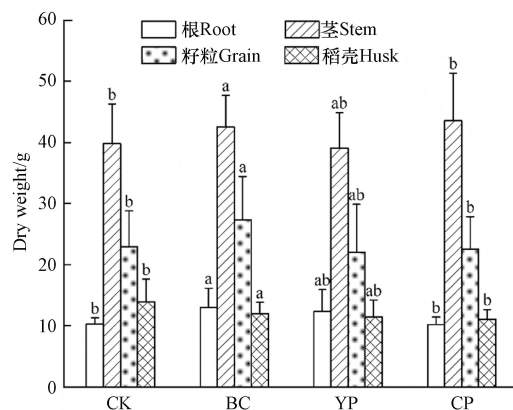


图 3 不同处理下水稻不同部位的生物量

Fig.3 Biomass of rice under different treatments

#### 2.3.2 配施处理对水稻不同部位 Cd 含量的影响

不同处理下水稻根、茎、稻壳和籽粒中 Cd 含量如图 4 所示. 与对照相比, 两种钝化材料单施和配施均不同程度降低了水稻各部位中 Cd 含量, 其中单施猪粪炭和配施处理下水稻不同部位 Cd 含量显著低于对照及单施黄磷渣处理 ( $P < 0.01$ ). 配施处理下水稻根、茎、稻壳和籽粒中的 Cd 含量分别降低了 88.03%、91.48%、84.67% 和 78.31%, 均低于单施猪粪炭处理. 配施处理下籽粒中 Cd 含量从  $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  降低到  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 远低于《食品安全国家标准 食品中污染物限量标准 (GB 2762-2017)》规定的稻米 Cd 安全限量 ( $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 配施处理下水稻籽粒中 Cd 含量降低幅度显著高于单施处理, 有效控制了土壤 Cd 污染对水稻籽粒的毒害风险, 保证了食品安全.

水稻对 Cd 的吸收量与土壤中 Cd 有效态或易迁移态 (可交换态和碳酸盐结合态) 含量存在正相关关系<sup>[55]</sup>. 配施处理下水稻各部位中 Cd 含量均显著低于对照及单施处理, 可能是由于两种钝化材料配施处理比单施处理更高效的降低土壤 Cd 有效态含量, 同时促使易迁移的可交换态 Cd 转化为难迁移的铁锰结合态和有机结合态, 有效抑制了土壤 Cd 的活性. 郭彬等<sup>[56]</sup> 通过施加有机-无机复合型钝化材料降低了土壤中交换态 Cd 含量, 固持土壤中 Cd 后有效降低了稻米中 Cd 含量, 与本研究结果一致.

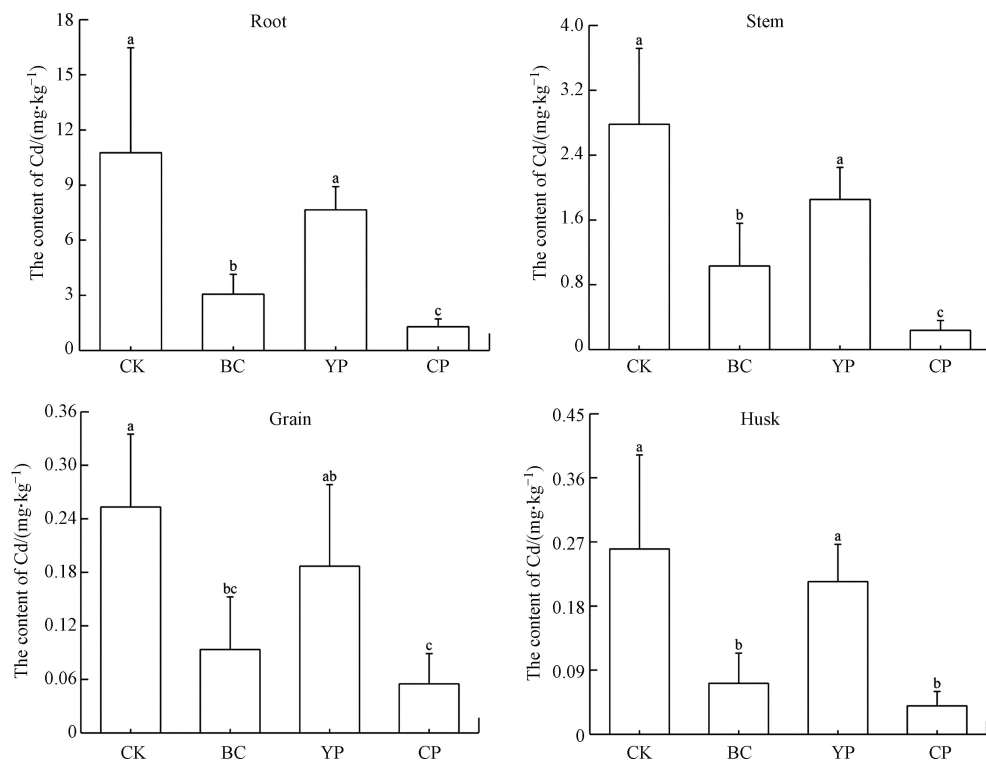


图4 不同处理下水稻不同部位 Cd 含量

Fig.4 The Cd concentration in different parts of rice under different treatments

#### 2.4 配施处理对 Cd 富集转移行为的影响

不同处理下 Cd 在土壤-水稻间的富集系数和水稻不同部位间的转移系数如表 6 所示. 施加两种钝化材料后水稻对土壤中 Cd 的富集系数均降低, 其中配施处理下富集系数降低了 9.93 个单位, 降幅明显高于单施处理, 表明配施处理更有效抑制了水稻从土壤中富集 Cd. BIN 等<sup>[57]</sup> 发现水稻从土壤中吸收 Cd 后, 约 49.0%—79.0% 的 Cd 富集根部, 其中具有潜在移动能力的 Cd 约占根部总量的 24.0%. 配施处理下水稻中 Cd 从地下部分(根)向上转移系数相比对照降低了 0.05 个单位, 降幅高于单施处理, 表明配施处理更有效抑制了 Cd 从水稻根部向上转移. 配施处理下水稻由根到茎的转移系数降低了 0.08 个单位, 降幅也高于单施处理, 表明其主要通过抑制 Cd 由根向茎的转移来降低籽粒中 Cd 的积累量.

表 6 不同处理下 Cd 的富集和转移系数

Table 6 The CF and TF of Cd in soils and rice under different treatments.

处理 Treatments	富集系数 (CF)	转移系数(TF)		
		地上部分/地下部分 Aboveground/Underground	茎/根 Stem/Root	籽粒/茎 Grain/Stem
CK	11.51	0.31	0.26	0.09
BC	6.27	0.39	0.34	0.09
YP	9.26	0.30	0.24	0.10
CP	1.58	0.26	0.18	0.23

### 3 结论(Conclusion)

(1) 相比对照, 猪粪炭和黄磷渣单施和配施均会影响土壤理化性质, 其中配施对土壤 pH 值、有机质及有效磷含量的提升幅度显著高于单施处理.

(2) 猪粪炭和黄磷渣单施和配施处理下土壤 Cd 有效态含量均明显降低, 配施对土壤 Cd 的固持效果好于单施处理. 配施处理下, 土壤中易迁移的可交换态 Cd 比例明显降低, 难迁移的铁锰氧化物结合



态和有机结合态 Cd 比例显著增加。

(3) 猪粪炭和黄磷渣在田间的单施和配施处理均显著降低水稻不同部位 Cd 含量, 其中配施处理降低效果优于单施处理。配施处理下富集系数最低, 籽粒 Cd 含量最低, 满足国家食品安全标准要求, 表明猪粪炭和黄磷渣配施对农田 Cd 污染土壤有较好的修复效果, 具有一定的应用潜力。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9): 1689-1692.  
CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1689-1692 (in Chinese).
- [ 2 ] JAISHANKAR M, TSETEN T, ANBALAGAN N, et al. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals [J]. *Interdisciplinary Toxicology*, 2014, 7(2): 60-72.
- [ 3 ] DUAN G L, SHAO G S, TANG Z, et al. Genotypic and environmental variations in grain cadmium and arsenic concentrations among a panel of high yielding rice cultivars [J]. *Rice*, 2017, 10(1): 9.
- [ 4 ] ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [ 5 ] SIMMONS R W, PONGSAKUL P, SAIYASITPANICH D, et al. Elevated levels of cadmium and zinc in paddy soils and elevated levels of cadmium in rice grain downstream of a zinc mineralized area in Thailand: Implications for public health [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27(5/6): 501-511.
- [ 6 ] MEHARG A A, NORTON G, DEACON C, et al. Variation in rice cadmium related to human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5613-5618.
- [ 7 ] 王宏鹏. 石灰性土壤镉污染原位钝化修复材料研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.  
WANG H P. Study on *in situ* passivation materials for remediation of calcareous cadmium contaminated soil[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020(in Chinese).
- [ 8 ] 卢维宏, 张乃明, 苏友波, 等. 联合施肥对复合污染农田水稻As、Cd吸收的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(10): 2217-2226.  
LU W H, ZHANG N M, SU Y B, et al. Effects of combined fertilization on the absorption of As and Cd in rice from polluted farmland [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2217-2226 (in Chinese).
- [ 9 ] 温小情, 林亲铁, 肖荣波, 等. 镁基膨润土和水泥对砷铅复合污染土壤的钝化效能与机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(9): 3397-3404.  
WEN X Q, LIN Q T, XIAO R B, et al. Study on passivation efficiency and mechanism of Mg-bentonite and cement on As/Pb contaminated soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(9): 3397-3404 (in Chinese).
- [ 10 ] HOUBEN D, EVRARD L, SONNET P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 57: 196-204.
- [ 11 ] ABBAS T, RIZWAN M, ALI S, et al. Effect of biochar on alleviation of cadmium toxicity in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown on Cd-contaminated saline soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(26): 25668-25680.
- [ 12 ] LU H L, ZHANG W H, YANG Y X, et al. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [ 13 ] GARRIDO F, ILLERA V, CAMPBELL C G, et al. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock [J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(2): 95-105.
- [ 14 ] 冯磊, 刘永红, 胡红青, 等. 几种矿物材料对污染土壤中铜形态的影响 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(11): 2467-2473.  
FENG L, LIU Y H, HU H Q, et al. Effect of several mineral materials on copper form in contaminated soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(11): 2467-2473 (in Chinese).
- [ 15 ] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3): 438-448.  
YIN F, WANG H J, LI Y Y, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3): 438-448 (in Chinese).
- [ 16 ] 段然, 胡红青, 付庆灵, 等. 生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果 [J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4836-4843.  
DUAN R, HU H Q, FU Q L, et al. Remediation of Cd/Ni contaminated soil by biochar and oxalic acid activated phosphate rock [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 4836-4843 (in Chinese).
- [ 17 ] 王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 等. 设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1503-1510.  
WANG Y L, SHI Y P, ZHAO W H, et al. Screening of amendments for the remediation of cadmium-polluted protected agriculture soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1503-1510 (in Chinese).
- [ 18 ] 范家俊. 巯基改性生物炭的制备及其修复重金属污染土壤的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2019.

- FAN J J. Preparation of thiol modified biochar and its remediation of heavy metal contaminated soil[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2019(in Chinese).
- [19] 刘昭. 改性磷矿浮选尾矿对重金属吸附特性及土壤修复效应研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.  
LIU Z. Adsorption characteristics of modified phosphate flotation tailing for heavy metals and its remediation effect on contaminated soils[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020(in Chinese).
- [20] LEE C S L, LI X D, SHI W Z, et al. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356( 1/2/3): 45-61.
- [21] 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, 1999.  
LU R K. Methods for agricultural chemical analysis of soils[M]. Beijing: China agricultural science and technology press, 1999 (in Chinese).
- [22] 郭朝晖, 朱永官. 典型矿冶周边地区土壤重金属污染及有效性含量 [J]. *生态环境*, 2004, 13(4): 553-555.  
GUO Z H, ZHU Y G. Contamination and available contents of heavy metals in soils in the typical mining and smelting circumjacent districts [J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(4): 553-555 (in Chinese).
- [23] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [24] 李东, 贺丽洁, 盛培培. Tessier连续提取法用于土壤铬分析的Cr(VI)-Cr(III)转化及适用性 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(7): 2368-2378.  
LI D, HE L J, SHENG P P. Transformation of Cr(VI)-Cr(III) and application suitability in Tessier sequential extraction of soil chromium [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(7): 2368-2378(in Chinese).
- [25] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
National health commission of China, National medical products administration. National standard for food safety-determination of multiple elements in food: GB 5009.268—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017(in Chinese).
- [26] YANG Z M, FANG Z Q, ZHENG L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132: 224-230.
- [27] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 [J]. *环境科学*, 2018, 39(1): 389-398.  
ZHAO Q Y, LI X M, YANG Q, et al. Passivation of simulated Pb-and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1): 389-398(in Chinese).
- [28] LOMBI E, HAMON R E, MCGRATH S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 979-984.
- [29] LI H B, DONG X L, da SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [30] 许云翔, 何莉莉, 刘玉学, 等. 施用生物炭6年后对稻田土壤酶活性及肥力的影响 [J]. *应用生态学报*, 2019, 30(4): 1110-1118.  
XU Y X, HE L L, LIU Y X, et al. Effects of biochar addition on enzyme activity and fertility in paddy soil after six years [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(4): 1110-1118(in Chinese).
- [31] 周俊杰, 孙硕, 赵远, 等. 混合改良剂对镉污染土壤川芎镉积累及生长的影响 [J]. *环境化学*, 2021, 40(11): 3608-3616.  
ZHOU J J, SUN S, ZHAO Y, et al. Effects of mixed amendments on the cadmium accumulation and growth of *Ligusticum Chuanxiong* hort in cadmium-contaminated soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(11): 3608-3616(in Chinese).
- [32] 徐美丽, 陈永光, 肖荣波, 等. 生物炭对土壤有效态重金属的作用机制进展 [J]. *环境工程*, 2021, 39(8): 165-172,226.  
XU M L, CHEN Y G, XIAO R B, et al. Progress in influential mechanisms of biochar on available heavy metals in soil [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(8): 165-172,226(in Chinese).
- [33] 聂新星, 张自咏, 黄玉红, 等. 生物炭与氮肥配施对高粱生长及镉吸收的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(12): 2749-2756.  
NIE X X, ZHANG Z Y, HUANG Y H, et al. Effects of simultaneous biochar and nitrogen fertilizer application on the photosynthesis and Cd uptake of *Sorghum* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12): 2749-2756(in Chinese).
- [34] 闫家普, 丁效东, 崔良, 等. 不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(9): 1842-1849.  
YAN J P, DING X D, CUI L, et al. Effects of several modifiers and their combined application on cadmium forms and physicochemical properties of soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 1842-1849(in Chinese).
- [35] SINGH B P, HATTON B J, BALWANT S, et al. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(4): 1224-1235.
- [36] LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for Environmental Management[M]. London: Routledge, 2015.
- [37] MUKHERJEE A, ZIMMERMAN A R, HARRIS W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars [J]. *Geoderma*, 2011, 163(3/4): 247-255.

- [38] 黄菲, 闫梦, 常建宁, 等. 不同菌糠生物炭对水体中 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附性能 [J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 1116-1128.  
HUANG F, YAN M, CHANG J N, et al. Adsorption performance of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in water by different biochars derived from spent mushroom substrate [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 1116-1128(in Chinese).
- [39] 王震宇, 刘国成, Monica Xing, 等. 不同热解温度生物炭对Cd(II)的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4735-4744.  
WANG Z Y, LIU G C, XING M, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4735-4744(in Chinese).
- [40] 陈昱, 梁媛, 郑章琪, 等. 老化作用对水稻秸秆生物炭吸附Cd(II)能力的影响 [J]. *环境化学*, 2016, 35(11): 2337-2343.  
CHEN Y, LIANG Y, ZHENG Z Q, et al. Effect of ageing on Cd adsorption ability by rice-straw derived biochar [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(11): 2337-2343(in Chinese).
- [41] CHRYSOCHOOU M, DERMATAS D, GRUBB D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2): 1-14.
- [42] ZHU X M, CHEN B L, ZHU L Z, et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 98-115.
- [43] 刘艺芸, 陈志国, 王秀梅, 等. 蓄电池拆解区铅、镉复合污染农田土壤钝化修复 [J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1138-1146.  
LIU Y Y, CHEN Z G, WANG X M, et al. Remediation of lead and cadmium contaminated farmland soil in battery dismantling area [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1138-1146(in Chinese).
- [44] REN J, ZHANG Z, WANG M, et al. Phosphate-induced differences in stabilization efficiency for soils contaminated with lead, zinc, and cadmium [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 12(2): 1-9.
- [45] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响 [J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1437-1444.  
WANG X L, LIANG C H, MA Z H, et al. Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1437-1444(in Chinese).
- [46] 潘丽萍. 生物质炭对镉—阿特拉津复合污染土壤的修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.  
PAN L P. Study on remediation of cadmium and atrazine combined pollution soil by biochars[D]. Nanning: Guangxi University, 2014(in Chinese).
- [47] LIANG X F, QIN X, HUANG Q Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: A novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(63): 39955-39961.
- [48] 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 J F, CANG L, GE L Q, 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(in Chinese).
- [49] 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 J F, ZHOU H, WU Y J, 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(in Chinese).
- [50] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141-166.
- [51] 陈思慧, 张亚平, 李飞, 等. 钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(3): 563-572.  
CHEN S H, ZHANG Y P, LI F, et al. Remediation of Cd-polluted paddy soils using amendments combined with agronomic measures [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 563-572(in Chinese).
- [52] 刘芳, 刘世亮, 介晓磊, 等. 石灰性土壤中磷镉交互作用对菠菜生长及其吸收磷镉的影响 [J]. *中国农学通报*, 2005, 21(4): 310-314.  
LIU F, LIU S L, JIE X L, et al. Influence of P and Cd interaction on spinach growth and uptake P and Cd in calcareous soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2005, 21(4): 310-314(in Chinese).
- [53] MA Q Y, LOGAN T J, TRAINA S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(4): 1118-1126.
- [54] SCHECKEL K G, IMPELLITTERI C A, RYAN J A, et al. Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(9): 1892-1898.
- [55] 罗惠方. 基于人体肾功能的尿镉、大米镉和土壤镉基准剂量研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.  
LUO H F. Study on bmd of cadmium in urine, rice and soil based on human renal function[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017(in Chinese).
- [56] 郭彬, 刘琛, 傅庆林, 等. 有机-无机型钝化剂对水稻土镉钝化效果研究 [J]. *核农学报*, 2017, 31(6): 1173-1178.  
GUO B, LIU C, FU Q L, et al. Study on the effect of organic-inorganic passivant on cadmium passivation in paddy soils [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2017, 31(6): 1173-1178(in Chinese).
- [57] LIU B, CHEN L, CHEN S B, et al. Subcellular Cd accumulation characteristic in root cell wall of rice cultivars with different sensitivities to Cd stress in soil [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2016, 15(9): 2114-2122.