

马凯强, 崔红标, 范玉超, 等. 模拟酸雨对羟基磷灰石稳定化污染土壤磷/镉释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 67-74.

MA Kai-qiang, CUI Hong-biao, FAN Yu-chao, et al. Effects of simulated acid rain on releases of phosphorus and cadmium in a contaminated soil immobilized by hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 67-74.

模拟酸雨对羟基磷灰石稳定化污染土壤磷/镉释放的影响

马凯强¹, 崔红标^{1,2*}, 范玉超¹, 苏彬彬¹, 胡友彪¹, 周 静²

(1.安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 2.中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要:通过室内土柱淋溶实验,以 0.5%的质量比向镉污染土壤中添加羟基磷灰石(HAP),考察 pH 值为 3.5、4.5 和 5.6 的模拟酸雨对土壤磷和镉释放的影响。结果表明:淋出液 pH 随着酸雨 pH 降低逐渐下降,HAP 处理使淋出液 pH 较未处理土壤淋出液显著增加 0.3~1.5 个单位。淋出液总磷和正磷酸盐含量均随酸雨 pH 的降低而增加,且 HAP 处理显著增加了淋出液中总磷和正磷酸盐含量;总磷含量在第 1~3 L 和 4~6 L 分别是《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)五类水标准(总磷含量 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 2.70~3.55 倍和 1.25~2.15 倍,对地表水表现出较大的富营养化风险。较未处理土壤,HAP 处理显著降低了淋出液中 Cd 含量,随酸雨 pH 降低,未处理土壤淋出液 Cd 含量逐渐增加,而 HAP 处理土壤淋出液 Cd 含量逐渐降低。因此,HAP 能够显著减少酸雨淋溶对污染土壤中 Cd 的淋失,但需防止磷素释放造成地表水体富营养化。

关键词:模拟酸雨;羟基磷灰石;淋溶;磷;镉

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)01-0067-08 doi:10.11654/jaes.2016.01.009

Effects of simulated acid rain on releases of phosphorus and cadmium in a contaminated soil immobilized by hydroxyapatite

MA Kai-qiang¹, CUI Hong-biao^{1,2*}, FAN Yu-chao¹, SU Bin-bin¹, HU You-biao¹, ZHOU Jing²

(1.School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2.Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Releases of phosphorus and cadmium from a contaminated soil with and without hydroxyapatite treatment were studied under simulated acid rain with pH of 3.5, 4.5 and 5.6. Results showed that leaching solution pH decreased with decreasing pH in simulated acid rain. However, leaching solution pH was 0.3~1.5 units higher in the hydroxyapatite treated soil than that in the untreated soil. The contents of total phosphorus and orthophosphate in the leaching solution were both increased with decreasing pH in simulated acid rain. Total phosphorus contents at leaching amounts of 1~3 L and 4~6 L were 2.70~3.55 and 1.25~2.15 times higher than the class V limit ($0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) of the Chinese National Quality Standards for Surface Waters (GB 3838—2002) respectively. The concentrations of Cd in the leaching solution decreased significantly in hydroxyapatite amended soil, compared with the untreated soil. The contents of Cd in the leaching solution in the untreated soil increased with the decreasing of pH of simulated acid rain, but they were much slower in the hydroxyapatite amended soil. Our results indicate that applications of hydroxyapatite could decrease the leaching loss of Cd effectively, but might have a potential risk of water eutrophication due to the high leaching loss of phosphorus.

Keywords: simulated acid rain; hydroxyapatite; leaching; phosphorus; cadmium

收稿日期:2015-09-07

基金项目:国家“973”计划课题(2013CB934302);安徽理工大学博士、硕士基金(11276);中国科学院“STS”项目(KFJ-EW-STS-016);国家科技支撑计划课题(2015BAD05B01)

作者简介:马凯强(1991—),男,安徽亳州人,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染修复。

* 通信作者:崔红标 E-mail: cuihongbiao0554@163.com

随着工业化和城市化的快速推进,我国面临的环境问题,尤其是重金属污染问题日益严峻。2014年全国土壤污染状况调查公报显示,全国土壤总的点位超标率为16.1%,以无机型为主,占全部超标点位的82.8%,主要是镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍8种重金属污染物。重金属通过不同途径进入土壤,破坏土壤结构与功能,危害人体健康^[1],因此对重金属污染土壤进行修复治理已经成为国内外的研究热点。稳定化技术是指向土壤中添加改良剂(又称钝化剂),将重金属向低溶解、被固定、低毒性的形态转化,降低污染土壤对周围环境的风险^[2]。含磷材料如磷灰石、磷酸二氢钾、羟基磷灰石等是一类典型的无机改良材料^[3-6],因其效果显著、成本低而被广泛应用。

然而,大量研究表明,含磷材料修复重金属污染土壤存在一定的磷(P)素释放风险^[7-9]。Yang等^[7]研究表明, H_3PO_4 和 $Ca(H_2PO_4)_2$ 施用后能够有效降低土壤中Pb的活性,但淋出液中P的含量远大于我国五类地表水的总磷含量,对地表水具有极大的富营养化风险。前期的研究表明,酸性条件有利于含磷材料的溶解^[10],且酸雨淋溶会降低土壤中阳离子与土壤磷素的结合能力和牢固程度,加速土壤磷素的淋失^[11]。我国是世界上降水酸性最强、面积最大的三大酸雨区之一,主要分布在亚热带红壤地区,正好与重金属污染形势严峻的江西、湖南重叠^[12]。酸雨酸性的增强会导致土壤中大量的Cd发生解吸,加速Cd的淋溶^[13]。因此,在酸雨区施用含磷改良剂时,既要考察酸雨对土壤重金属稳定化效果的影响,还要考虑酸雨对稳定重金属过程中磷素的释放特征,防止造成地表水体富营养化。

本文以典型的含磷矿物——羟基磷灰石(HAP)为改良材料,以重金属Cd污染红壤水稻土为研究对象,考察在不同pH酸雨淋溶下磷和镉的释放特征,旨在为含磷材料在重金属污染土壤稳定化修复安全应用上提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤样品采自江西鹰潭中国科学院红壤生态实验站周边水稻田,采样深度为0~20 cm。采集的

土样在阴凉通风处风干,去除植物残体,过筛后喷洒 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液,充分搅拌均匀,使土壤全镉含量达到 $(16 \pm 0.5) mg \cdot kg^{-1}$,保持田间持水量的60%,于室温老化1个月。土壤基本理化性质如表1所示。

实验所用羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)购自南京埃普瑞纳米材料有限公司。pH7.71, Cu和Cd含量分别为 $5.85 mg \cdot kg^{-1}$ 和 $38.3 \mu g \cdot kg^{-1}$ 。HAP为球状,直径小于 $12 \mu m$,比表面积为 $42.8 m^2 \cdot g^{-1}$ 。

实验所用器皿用10%硝酸溶液浸泡24 h。硝酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化氢、磷酸二氢钾为优级纯,抗坏血酸、过硫酸钾、钼酸铵、酒石酸锑钾等为分析纯。

1.2 实验设计

根据对江西省鹰潭地区雨水样品的化学成分分析^[14],采用 $SO_4^{2-}:NO_3^-$ 摩尔浓度比为4:1的 H_2SO_4/HNO_3 混合液作为酸雨母液,然后用该母液配制pH值为3.5、4.5和5.6的淋溶液,分别代表强酸雨、典型酸雨和临界酸雨(对照)。

实验所用淋溶土柱内径8 cm、高25 cm,从下到上依次为:多孔板、300目滤网、惰性石英砂、40目滤网、20 cm土壤(以实际土壤容重装柱)、40目滤网、惰性石英砂、中速滤纸、多孔板。土柱结构如图1所示。

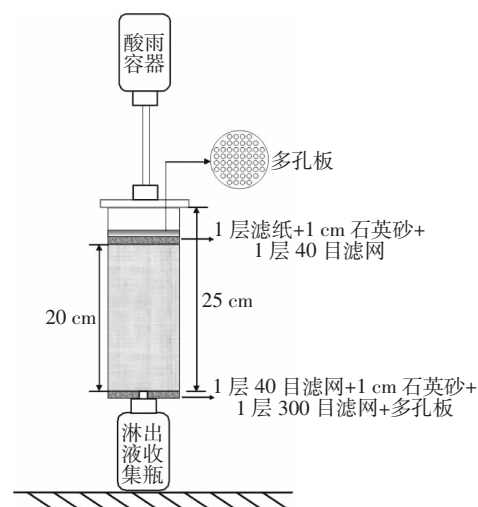


图1 淋溶柱结构

Figure 1 Diagram for soil column leaching

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

pH	有机质/ $g \cdot kg^{-1}$	碱解氮/ $mg \cdot kg^{-1}$	速效磷/ $mg \cdot kg^{-1}$	速效钾/ $mg \cdot kg^{-1}$	全镉/ $mg \cdot kg^{-1}$	全铜/ $mg \cdot kg^{-1}$	全锌/ $mg \cdot kg^{-1}$	颗粒组成/%		
								2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm
5.31	29.7	143	29.4	125	15.7	21.2	55.9	9.60	80.4	10

风干后的污染土壤,一部分不作任何处理,为未处理组(UN);另一部分按照土壤质量 0.5% 的比例,采用与土壤直接拌匀的方式添加 HAP,作为处理组(HAP)。每处理 3 个重复,共计 18 个土柱。将土壤装入土柱,放于盛有纯水的容器内通过毛细作用饱和平衡 48 h 后嵌入淋溶架,保持水平 and 高度一致,待土柱水滴不再流出,开始淋溶,并从滴出第一滴淋出液开始计时。

当地年降雨量为 1752 mm,地表径流量取年降雨量的 25%^[15],实际年淋溶量为 $1752 \times (1-0.25)=1308$ mm,根据淋溶柱土壤截面积计算,实际年淋溶量取值为 6 L。将流速控制在 $3 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右,即体积流速为 $150 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。连续淋溶 20 h 暂停,间歇 24 h 后继续淋溶,以每升淋出液为单位进行分析,测定淋出液 pH、总磷、正磷酸盐和 Cd 含量。

1.3 分析方法

淋出液和土壤 pH(水土比 2.5:1)用玻璃电极测定^[16]。土壤碱解氮和速效磷分别按照 Page^[17]和 Olsen^[18]的方法测定。土壤速效钾采用醋酸铵浸提,火焰光谱法测定。土壤全 Cu、全 Cd 和全 Zn 采用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消煮,原子吸收分光光度法测定。土壤有机质的测定采用重铬酸钾湿式氧化法^[19]。

淋出液 Cd 采用原子吸收分光光度法(石墨炉)测定。淋出液总磷、正磷酸盐采用钼锑抗分光光度法^[20]测定。总磷测定过程为:吸取 25 mL 混匀水样,加入 4 mL 过硫酸钾,加塞扎紧,置于全自动立式高压蒸汽灭菌器加热,保持 30 min,定容 50 mL;加入 1 mL 10% 抗坏血酸,混匀;30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液充分混匀,放置 15 min,在 700 nm 波长处比色测定。正磷酸盐测定过程为:取 50 mL 水样,加入 1 mL 10% 抗坏血酸和 2 mL 钼酸盐溶液,在 700 nm 波长处比色测定。

1.4 数据处理方法

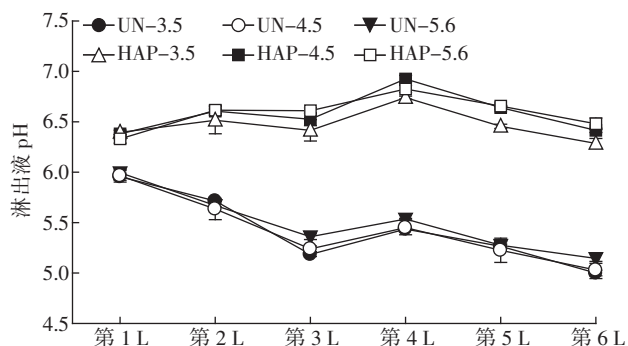
实验数据用 Excel 2010 整理后,采用 SPSS 19.0 软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 模拟酸雨对淋出液 pH 的影响

不同 pH 酸雨作用对各处理土壤淋出液 pH 的影响如图 2 所示。对于未改良污染土壤,淋出液 pH 随酸雨淋溶量的增加表现为:在第 1~3 L 时逐渐下降,至第 4 L 时略有升高,并在第 5~6 L 时逐渐下降。徐仁扣^[2]认为,酸雨淋溶导致淋出液 pH 逐渐降低是由于酸雨中大量的 H^+ 易与土壤碱性物质发生反应,同

时土壤碱性物质会在淋溶过程中随水溶液发生迁移,这两个过程会不断消耗土壤碱性物质,破坏土壤中的酸碱平衡,使土壤逐渐酸化。Tabatabai 等^[21]进一步指出,土壤对酸雨的缓冲主要分为盐基离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})与 H^+ 的交换和矿物风化(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+})两个方面。实验结果表明,土壤对酸雨的缓冲作用分初级和次级两个阶段^[22]。淋溶开始的第 1~3 L 属于初级缓冲阶段,由于模拟的是持续强降雨淋溶,此阶段尽管盐基离子被大量淋失,但体系缓冲能力较弱,因此淋出液 pH 快速下降;当淋出液 pH 达到最低值后进入次级缓冲阶段(第 4~6 L),次级缓冲体系的缓冲能力较大但其矿物风化的动力学反应较慢,该阶段土壤矿物风化过程主要表现为土壤中原生及次生铝硅酸盐的酸性水解,并伴随少量盐基离子的释放,以补偿可溶态和交换态盐基的淋失。另外,本研究第 3 L 与第 4 L 之间有一定的间歇,当停止淋溶后,延长柱中酸雨与土壤矿物的接触时间,盐基离子交换量增大,因而淋出液 pH 在第 4 L 出现上升;随着持续淋溶, H^+ 输入量增加,导致第 5~6 L 淋出液 pH 逐渐降低。与此相同,徐华勤等^[22]和吴箐等^[23]研究发现,淋出液 pH 随着淋溶量的增加,先快速降低,然后出现回升并逐渐降低。



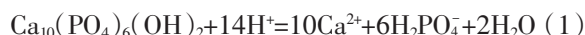
UN-3.5:未处理土壤+pH 为 3.5 的酸雨;UN-4.5:未处理土壤+pH 为 4.5 的酸雨;UN-5.6:未处理土壤+pH 为 5.6 的酸雨;HAP-3.5:0.5% HAP 处理土壤+pH 为 3.5 的酸雨;HAP-4.5:0.5% HAP 处理土壤+pH 为 4.5 的酸雨;HAP-5.6:0.5% HAP 处理土壤+pH 为 5.6 的酸雨。下同

图 2 模拟酸雨作用下土壤淋出液 pH 变化

Figure 2 Changes of pH in leached solution of soil under simulated acid rain

与未处理土壤相比,HAP 的添加提高了土壤缓冲能力,在第 1~6 L 淋出液中 pH 提高 0.3~1.5 个单位,但三个处理间淋出液 pH 未表现出显著差异。同时,HAP 的添加改变了初级缓冲过程,使得淋出液 pH 随淋溶量的增加表现为先升高后下降的过程,且

总体上淋出液 pH 随酸雨 pH 的增加而增加。其原因可能是在于 HAP 是一种碱性物质, 酸雨作用会促进材料的溶解^[24](如反应式 1 所示)。



该溶解作用不仅中和酸雨中的 H^+ , 还能消耗土壤本身的酸性物质, 因而提高了淋出液 pH。在第 1~3 L 淋溶阶段, HAP 溶解量较大, 消耗的 H^+ 最多, 可能是该阶段淋出液 pH 逐渐增加的主要原因。同时, 酸雨中含有一定量的 SO_4^{2-} , 由于 HAP 溶解会释放一定的 Ca^{2+} , 可能会促进钙芒硝的形成而降低体系的 Ca^{2+} 含量^[25-26], 进而促进 HAP 的溶解, 并导致淋出液 pH 的增加。最后, 土壤吸附的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 能够与氧化物表面的羟基进行配位交换, 羟基由土壤表面进入溶液^[27], 将消耗少量 H^+ 。由于第 3 L 和第 4 L 有 24 h 的间隔, HAP 仍处于溶解过程, 且此时盐基离子的交换量增加, 因而淋出液 pH 在第 4 L 出现最高值。与未处理土壤相似, 淋出液 pH 在第 5~6 L 时, H^+ 输入量的增加以及 HAP 溶解量的降低, 导致淋出液 pH 逐渐降低。

2.2 模拟酸雨对淋出液总磷释放的影响

图 3 为模拟酸雨淋溶对土壤淋出液中总磷浓度的影响。对未改良土壤, 淋出液总磷含量随酸雨 pH 的降低而增加。研究表明, 土壤对磷的吸附能力随溶液 pH 的增加而增强^[28], 且随着酸雨 pH 的降低, 土壤磷的淋失量逐渐增加^[29]。因此, pH 5.6 酸雨处理未改良土壤淋出液中总磷含量最低。实验结果表明, 在第 1~3 L 淋出液中总磷含量随着酸雨淋溶量的增加而逐渐降低, 此时淋出液中的总磷主要是土壤表面解吸下来的水溶性和弱酸溶性磷(土壤有效磷)。由于这部分磷与土壤的结合能力较弱, 随着酸雨淋溶迅速淋失, 导

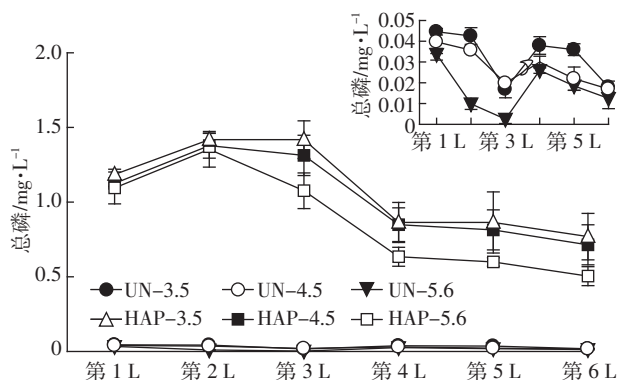


图 3 模拟酸雨对土壤淋出液中总磷浓度的影响

Figure 3 Effects of simulated acid rain on total phosphorus concentrations in leached solution from soil

致淋出液总磷含量逐渐下降。在第 4 L 时, 淋出液总磷含量出现回升, 然后又逐渐下降(第 5~6 L)。这是由于第 3 L 和第 4 L 有一定的间隔, 一方面水溶性和弱酸溶性磷不断释放到溶液中, 另一方面土壤中磷酸铁、磷酸铝、磷铁矿和磷铝石等的微弱溶解, 这两个作用导致第 4 L 淋出液总磷含量较第 3 L 有一定的回升。与徐华勤等^[22]研究相同, 当总磷含量出现高值后, 随着淋溶量的继续增加, 淋出液总磷含量又逐渐降低。此外, 未处理的土壤淋出液中总磷含量在 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 显著低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 五类标准(总磷 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 对地表水富营养化不具有风险。

与未处理土壤相同, 添加了 HAP 的土壤淋出液中总磷含量随着酸雨 pH 值的降低而增加, 但是在淋溶过程中表现为先增加后降低趋势。大量研究表明, 低 pH 酸雨处理更有助于 HAP 溶解^[10,30], 且一定含量的 SO_4^{2-} 促进 HAP 的溶解^[25-26]。因此, 强酸雨(pH=3.5)淋溶使更多的 HAP 发生溶解, 导致淋出液总磷含量最高。陈铭等^[31]研究发现, 当溶液 pH 较低时, 红壤对 H_2PO_4^- 的吸附量随 pH 值升高而增大, 但达到最大吸附值后(pH 2.9 左右), 随 pH 值的升高, 红壤对 H_2PO_4^- 吸附强度逐渐降低。这可能是高 pH 酸雨淋溶下, HAP 溶解少但淋出液总磷含量较高的原因。不同于未处理土壤, 第 4 L 淋出液中总磷含量低于第 3 L 时淋出液总磷含量。这是由于淋出液总磷的主要来源是 HAP 的溶解(见下文 2.3 内容), 由于第 1~3 L 时 HAP 表面逐渐被形成的难溶态 Fe-P、Al-P、Ca-P 覆盖, 抑制了 HAP 的溶解, 第 4~6 L 时淋出液总磷含量逐渐降低。淋出液总磷含量在第 1~3 L 和第 4~6 L 分别为 $1.08 \sim 1.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.50 \sim 0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 显著高于未处理的土壤, 且其含量分别是 GB 3838—2002 五类水标准(总磷含量 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 2.70~3.55 倍和 1.25~2.15 倍, 对地表水富营养化表现出较大的风险。另外, 前人研究 HAP 稳定化重金属污染土壤时, 其用量多在 1%、3% 和 5% 水平^[32-33], 本实验 HAP 的用量仅为 0.5%, 仍具有较大的风险。因此, 今后应用含磷材料修复重金属污染土壤时, 要加强对地表水和淋出液磷素含量的监测, 尤其在淋溶过程的前期, 要防止大量磷素进入地表水体。

2.3 模拟酸雨对淋出液正磷酸盐释放的影响

水体富营养化的原因主要是磷、氮、碳和微量元素或维生素等营养物质的增加, 造成藻类的大量繁殖, 进而导致水中溶解氧的急剧变化, 使鱼类等水生

生物因缺氧而死亡^[34]。正磷酸盐(主要包括磷酸二氢盐、磷酸氢盐和磷酸盐)是唯一能被藻类直接吸收利用的磷形态,因此研究淋出液中正磷酸盐含量变化对控制水体富营养化更有意义^[35]。由图4模拟酸雨淋溶对土壤淋出液中正磷酸盐的影响可知,未改良土壤淋出液中正磷酸盐含量较低,其含量随着酸雨淋溶量增加而降低。在第1~3 L时,各处理组正磷酸盐含量表现为 UN-3.5>UN-4.5>UN-5.6;第4~6 L,除 UN-3.5 处理外其他处理正磷酸盐含量低于检测限。

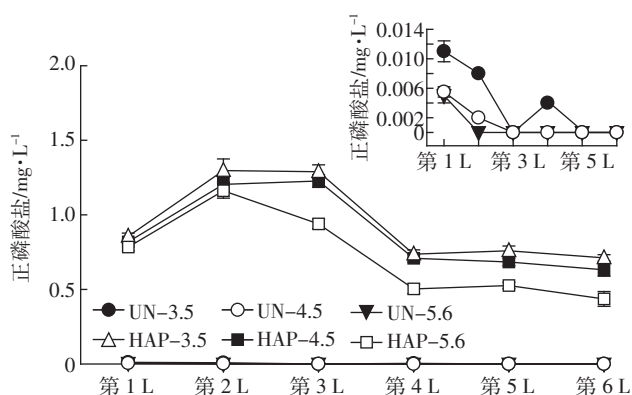


图4 模拟酸雨对土壤淋出液中正磷酸盐的影响

Figure 4 Effects of simulated acid rain on orthophosphate concentrations in leached solution from soil

与总磷变化相似,HAP处理淋出液正磷酸盐含量显著增加($0.44\sim 1.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),各处理间正磷酸盐含量表现为 $\text{HAP-3.5}>\text{HAP-4.5}>\text{HAP-5.6}$ 。同时,随酸雨淋溶量增加正磷酸盐含量也表现为先增加后降低的趋势。HAP处理土壤在淋出液 pH 范围内($6.29\sim 6.93$)溶解释放的磷主要是以 H_2PO_4^- 及其水解产生的 HPO_4^{2-} 形式存在,基本不存在 PO_4^{3-} 。另外,将整个淋溶过程中(第1~6 L)正磷酸盐含量进行累加,HAP-3.5、HAP-4.5、HAP-5.6处理分别占整个淋溶过程中总P累积量的87%、85%和82%。同时,HAP处理土壤淋出液正磷酸盐含量显著大于未处理土壤淋出液总磷和正磷酸盐含量。这些结果表明,HAP释放的磷主要是以正磷酸盐的形式存在。该结果与 Iqbal 等^[36]的研究结果相似,堆肥或生物炭处理后土壤淋出液中正磷酸盐含量占淋出液中总磷含量的80%~90%。因此,模拟酸雨淋溶HAP处理土壤是通过影响淋出液正磷酸盐的含量来影响淋出液中总磷的变化,导致淋出液正磷酸盐变化和总磷变化一致,都表现为先增加后下降的趋势。对于未处理的土壤,因在第4~6 L淋出液中正磷酸盐含量低于检测限,故未分析淋出液正磷酸盐含量与总磷的关系。

2.4 模拟酸雨对淋出液 Cd 释放的影响

如图5所示,对未处理土壤来说,淋出液中 Cd 含量随着酸雨酸度增加而增加;随着淋溶量的增加表现为先增加后降低的趋势。先期的研究表明^[37],酸雨促进土壤 Cd 的释放是 pH 影响土壤 Cd 吸附解吸行为及含 Cd 矿物溶解共同作用的结果。一方面,土壤溶液中 H^+ 浓度的升高增加了 H^+ 对 Cd 的竞争吸附力,易与土壤的可交换态 Cd 发生解吸;另一方面,酸雨作用提高了可占据高能吸附位的土壤活性 Al^{3+} 含量,由于竞争吸附作用增加 Cd 的解吸量^[38]。此外,酸雨作用会提高土壤中重金属氧化物、氢氧化物的溶解度,降低土壤胶体对重金属可溶态离子的吸附,进而导致淋出液 Cd 含量增加^[39]。在第3 L时,淋出液中 Cd 含量最高,达到 $508\sim 557\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明土壤固定的大量 Cd 被解吸下来。这可能是由于此时淋出液 pH 较低(图2),质子在矿物表面键合点位的吸附使土壤弱结合态 Cd 的解吸量增加^[13]。但是随着淋溶量增加,淋出液中 Cd 含量缓慢降低,可能是由于此时土壤释放的 Cd 主要是铁锰和有机等结合能力较强的形态,酸雨对其解吸作用有限。与此类似,廖柏寒等^[38]研究发现,酸雨作用下淋出液 Cd 含量也表现为先增加后降低的趋势。

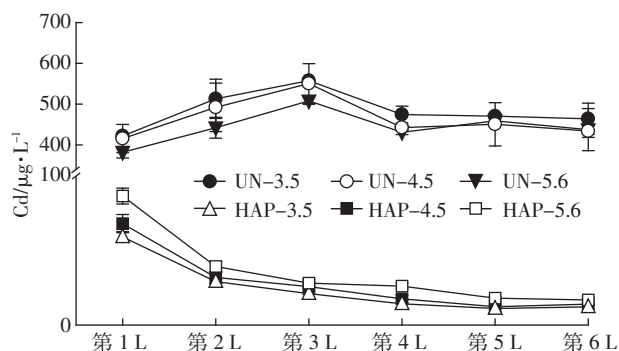
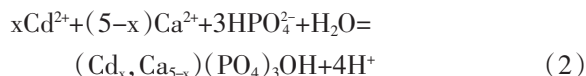
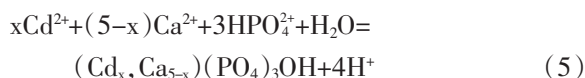
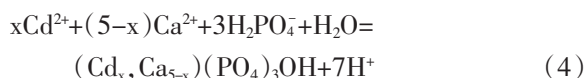


图5 模拟酸雨对土壤淋出液中 Cd 含量的影响

Figure 5 Effects of simulated acid rain on cadmium concentrations in leached solution from soil

与未处理土壤相比,HAP处理土壤显著降低了土壤淋出液中 Cd 的含量,在整个淋溶过程中表现为逐渐降低的过程。HAP对重金属的固定机理主要包括溶解^[24](反应式1)、离子交换^[40](反应式2)、络合^[5,25](反应式3)、金属与Ca的共沉淀^[41](反应式4和5)、金属与无定型晶体的共结晶作用和形成金属磷酸盐。





淋出液总磷在淋溶过程中具有较高的含量,表明 HAP 在淋溶过程中处于不断溶解过程,可能是导致淋出液中 Cd 含量(第 1~6 L)处于较低水平且逐渐下降的主要原因。另外,实验发现淋出液中 Cd 含量随着酸度增加而微弱降低。但是前人研究表明,HAP 对重金属的吸附随着溶液 pH 的降低而减弱,因此理论上在强酸淋溶下,淋出液中 Cd 含量应该具有较高的含量^[25]。这一矛盾的结果主要是由调节体系 pH 所用浓酸的种类和实验体系的差异所致。前人多是在纯溶液中(简单体系)采用硝酸和盐酸来调节 pH,得出羟基磷灰石对 Cd 的吸附随 pH 降低而降低,且体系 pH 差异多达到显著水平^[40]。然而,本实验用摩尔比为 4:1 的硫酸和硝酸调节酸雨 pH,且三种 pH 酸雨处理下土壤(复杂体系)淋出液 pH 间无显著差异。据 Ma 等^[26]研究表明,当 Pb^{2+} 浓度一定时,增加 SO_4^{2-} 可以降低 Pb^{2+} 的浓度(体系 pH=6)。如当 SO_4^{2-} 与 Pb^{2+} (浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 摩尔比由 2:1 增大到 12:1 时,体系 Pb^{2+} 的含量由 $5.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $1.93 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,Swedlund 等^[42]和 Pénilla 等^[43]研究均发现, SO_4^{2-} 的增加会增加铁氧化物(针铁矿)对 Cd、Pb 和 Cu 的固定作用。本实验所用土壤为红壤发育的水稻土,其铁氧化物含量达到 2%~7%^[44]。因此,pH3.5 的酸雨(含有最高量的硫酸根)淋溶土壤时,可能会通过强化针铁矿等固定 Cd 方式降低淋出液 Cd^{2+} 含量。因此,需要进一步研究不同酸根离子种类和组成对 HAP 固定土壤重金属的影响机制。

3 结论

(1) 淋出液 pH 随模拟酸雨 pH 降低逐渐下降,而 HAP 的添加使淋出液 pH 显著增加了 0.3~1.5 个单位。随淋溶量增加,淋出液 pH 在未处理土壤中表现为先降低、有一定回升后又逐渐降低;在 HAP 处理土壤中表现为先升高再下降的过程。

(2) 淋出液中总磷和正磷酸盐含量均随酸雨 pH 降低而增加。随着淋溶量增加,淋出液中总磷和正磷酸盐含量在未处理土壤中表现为先降低、回升后又降低;在 HAP 处理土壤中表现为先升高再下降的过程。此外,HAP 处理显著增加了淋出液中总磷和正磷酸

盐的含量,总磷含量在第 1~3 L 和 4~6 L 分别是《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)和五类水标准(总磷含量 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 2.70~3.55 倍和 1.25~2.15 倍,对地表水表现出较大的富营养化风险。

(3) 较未处理土壤,HAP 处理显著降低了淋出液中 Cd 的含量。随酸雨 pH 的降低,未处理土壤淋出液 Cd 含量逐渐增加,但 HAP 处理土壤淋出液 Cd 含量逐渐降低。因此,在重金属污染酸雨地区,利用含磷材料作为改良剂时,需要加强对淋出液的监测,注意防止磷的大量释放造成地表水体富营养化。

参考文献:

- [1] Mohamed I, Ahmadiou B, Li M, et al. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(6):973-982.
- [2] 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(1):215-225.
- [3] Pranav K C, Chandra S S, Virendra M. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite)[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(7): 1109-1114.
- [4] 李维立, 方月英, 赵玲, 等. 含磷物质对铅耐性与敏感性植物生长及磷铅吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1288-1293. LI Wei-li, FANG Yue-ying, ZHAO Ling, et al. Effects of phosphorous-containing substances on growth and phosphorous and lead uptake of lead-tolerant and sensitive plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1288-1293.
- [5] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435-444.
- [6] Shepard S R, Brickman-Stone C, Schrimsher J L, et al. Discoloration of ceramic hydroxyapatite used for protein chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 891(1):93-98.
- [7] Yang J, Tang X. Leaching characteristics of phosphate-stabilized lead in contaminated urban soil and mill waste[J]. *Journal of Environmental Monitoring & Restoration*, 2009, 6: 127-134.
- [8] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):856-862.
- [9] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6):1527-1533. LEI Ming, ZENG Min, HU Li-qiong, et al. Effects of different phosphorus-containing substances on heavy metals migration in soil-rice system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1527-1533.
- [10] 胥焕岩, 彭明生, 刘羽. pH 值对羟基磷灰石除镉行为的影响[J].

- 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(4):305-309.
- XU Huan-yan, PENG Ming-sheng, LIU Yu. Impact of pH on the removal of aqueous cadmium ion by hydroxyapatite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(4):305-309.
- [11] Ling D J, Zhang J E, Ouyang Y, et al. Role of simulated acid rain on cations, phosphorus, and organic matter dynamics in latosol[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 52(1):16-21.
- [12] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2):238-244.
- XU Ren-kou. Research progresses in soil acidification and its control[J]. *Soils*, 2015, 47(2):238-244.
- [13] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨条件下 Cd^{2+} 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征[J]. 环境科学, 2004, 25(4):117-122.
- WANG Dai-zhang, JIANG Xin, BIAN Yong-rong, et al. Kinetic characteristics of Cd^{2+} desorption in minerals and soils under simulated acid rain[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(4):117-122.
- [14] 吴送先. 鹰潭市降水化学组成特征分析[J]. 江西化工, 2011(3):62-66.
- WU Song-xian. Analysis on characteristics of chemical composition of precipitation in Yingtan[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2011(3):62-66.
- [15] Dai Z, Liu X, Wu J, et al. Impacts of simulated acid rain on recalcitrance of two different soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(6):4216-4224.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 1999.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [17] Page A L, Millar R H, Keeney D R. Methods of soil analysis: Part 2[M]. American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison, WI, 1982.
- [18] Olsen S R, Cole C V, Watnabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[M]. United States Department of Agriculture, Circular 939. United States Government Printing Office, Washington, DC, USA. 1954.
- [19] Walkley A, Black I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method[J]. *Soil Science*, 1934, 37(1):29-38.
- [20] 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- Editorial of water and wastewater monitoring analysis methods. Water and wastewater monitoring analysis methods[M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [21] Tabatabai M A, Olson R A. Effect of acid rain on soils[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1985, 15(1):65-110.
- [22] 徐华勤, 章家恩, 余家瑜, 等. 模拟酸雨对赤红壤磷素及 Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} 淋失特征的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2011, 17(5):1172-1178.
- XU Hua-qin, ZHANG Jia-en, YU Jia-yu, et al. Effects of simulated acid rain on leaching of phosphorus, Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} from lateritic red soils[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2011, 17(5):1172-1178.
- [23] 吴箐, 王诗忠, 张景书, 等. 模拟酸雨对鹤山赤红壤风化过程的影响[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2006, 45(5):113-117.
- WU Qing, WANG Shi-zhong, ZHANG Jing-shu, et al. The effect of simulated acid rain on weathering process of lateritic red soil in Heshan, Guangdong Province[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2006, 45(5):113-117.
- [24] 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.
- [25] Xu Y, Schwartz F W, Traina S J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(8):1472-1480.
- [26] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J, et al. Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(3):408-418.
- [27] 梁媛, 李飞跃, 杨帆, 等. 含磷材料及生物炭对复合重金属污染土壤修复效果与修复机理[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12):2377-2383.
- LIANG Yuan, LI Fei-yue, YANG Fan, et al. Immobilization and its mechanisms of heavy metal contaminated soils by phosphate-containing amendment and biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12):2377-2383.
- [28] 翟金良, 何岩, 邓伟. 向海洪泛湿地土壤对氮和磷的滤过截留作用及影响因素分析[J]. 土壤, 2003, 35(4):314-319.
- ZHAI Jin-liang, HE Yan, DENG Wei. N and P interception function of flooding wetland soil in Xianghai and their influencing factors[J]. *Soils*, 2003, 35(4):314-319.
- [29] 李泽, 王华, 徐华勤, 等. 模拟酸雨对水稻土磷素动态变化的影响[J]. 农业现代化研究, 2015, 36(3):477-481.
- LI Ze, WANG Hua, XU Hua-qin, et al. Effect of simulated acid rain on the dynamics of phosphorus in paddy soil[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2015, 36(3):477-481.
- [30] 刘斌, 寇小丽, 王奎, 等. 人工合成羟基磷灰石对水溶液中 Pb^{2+} , Cd^{2+} 离子的固定作用[J]. 应用化工, 2005, 34(7):415-418.
- LIU Bin, KOU Xiao-li, WANG Kui, et al. Action on immobilization of artificial synthesized HAP on Pb^{2+} , Cd^{2+} in solution[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(7):415-418.
- [31] 陈铭, 刘更另. 溶液 pH 对红壤吸持磷机理的影响[J]. 环境化学, 1995, 14(4):306-310.
- CHEN Ming, LIU Geng-ling. Effect of pH of equilibrating solution on mechanisms of H_2PO_4^- adsorption on red soils[J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14(4):306-310.
- [32] Qian G, Chen W, Lim T T, et al. In-situ stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2):1093-1100.
- [33] Cui H B, Zhou J, Zhao Q G, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4):

- 742-752.
- [34] 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 等. 合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1718-1726.
- LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, et al. Nitrogen and phosphate pollution characteristics and eutrophication evaluation for typical urban landscape waters in Hefei City[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(5): 1718-1726.
- [35] 张胜花, 葛芳杰, 王红强, 等. 不同氮磷营养条件下铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)对正磷酸盐的蓄积效果[J]. 长江流域资源与环境, 2008, 17(6): 909-914.
- ZHANG Sheng-hua, GE Fang-jie, WANG Hong-qiang, et al. Phosphate uptake in unicellular *Microcystis aeruginosa* under different nitrogen and phosphorus conditions[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2008, 17(6): 909-914.
- [36] Iqbal H, Garcia-Perez M, Flury M. Effect of biochar on leaching of organic carbon, nitrogen, and phosphorus from compost in bioretention systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521: 37-45.
- [37] 刘广深, 许中坚, 周根娣, 等. 模拟酸雨作用下红壤镉释放的研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 419-423.
- LIU Guang-shen, XU Zhong-jian, ZHOU Gen-di, et al. Studies on the character and rule of cadmium release from red soils under the action of acid rain[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(4): 419-423.
- [38] 廖柏寒, 曾敏, 郭朝晖. 模拟酸雨下自然红壤与污染红壤中 Cd, Cu, Zn 的释放特征[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 343-349.
- LIAO Bo-han, ZENG Min, GUO Zhao-hui. Release characteristics of Cd, Cu and Zn from the natural and contaminated red soils under simulated acid rain[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(3): 343-349.
- [39] 许中坚, 刘广深. 模拟酸雨对红壤重金属元素释放的影响研究[J]. 水土保持学报, 2006, 19(5): 89-93.
- XU Zhong-jian, LIU Guang-shen. Release of heavy metal elements from red soils under influence by simulated acid rain[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006, 19(5): 89-93.
- [40] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nanocrystallite hydroxyapatite[J]. *Desalination*, 2011, 266(1-3): 142-148.
- [41] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, et al. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(7): 1219-1228.
- [42] Swedlund P J, Webster J G, Miskelly G M. The effect of SO_4^{2-} on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: Ternary complexes and site heterogeneity[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(11): 1671-1689.
- [43] Pénilla S, Bordas F, Bollinger J C. Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate overconcentration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(1): 20-28.
- [44] Li J Y, Xu R K, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti-acidification agents in highly weathered soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(6): 876-887.