

龙灵芝, 李忠武, 罗宁临, 等. 水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5):900-906.

LONG Ling-zhi, LI Zhong-wu, LUO Ning-lin, et al. Effects of water management and phosphate application on the transformation of Cd in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 900-906.

水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响

龙灵芝^{1,2}, 李忠武^{1,2*}, 罗宁临^{1,2}, 张秋^{1,2}, 黄梅^{1,2}

(1.湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2.湖南大学环境生物与控制教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘要:为探究水分管理方式和磷酸盐对水稻土中 Cd 转化的影响,按磷(KH_2PO_4)与 Cd 的摩尔比为 2:1 添加磷酸盐,在 75%田间持水量、田间持水量、持续淹水和淹水回旱四个水分管理下,测定土壤 pH 值及 Cd 的 CaCl_2 有效态含量,并采用重金属连续浸提法分析土壤中 Cd 的形态分布。结果表明:与对照相比,持续淹水和田间持水量处理分别使有效态 Cd 含量降低了 37.3%和 10.0%,75%田间持水量和淹水回旱处理有效态 Cd 含量增加了 12.5%和 9.5%;重金属形态分析表明,施用磷酸盐促进弱酸提取态 Cd 向可还原态和可氧化态转化;75%田间持水量处理中弱酸提取态 Cd 所占比例显著降低,更有利于 Cd 向稳定的形态转化,而淹水回旱处理中,弱酸提取态镉含量增加,增大了 Cd 浸出、迁移的风险;不同水分管理下土壤 pH 值随时间的变化趋势差异较大,75%田间持水量处理中土壤有效态 Cd 与 pH 值呈显著负相关关系($r=-0.8618$),而持续淹水与淹水回旱处理的淹水还原过程对 Cd 的有效性有较为复杂的影响。综上,水分管理与磷酸盐施用对有效态 Cd 的影响存在交互作用,在 75%田间持水量时磷酸盐施用对镉的稳定效果较好,且水分管理是控制水稻土中 Cd 转化的主要影响因素。

关键词:水分管理;磷酸盐;镉;生物有效性;重金属形态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)05-0900-07 doi:10.11654/jaes.2016-1438

Effects of water management and phosphate application on the transformation of Cd in paddy soil

LONG Ling-zhi^{1,2}, LI Zhong-wu^{1,2*}, LUO Ning-lin^{1,2}, ZHANG Qiu^{1,2}, HUANG Mei^{1,2}

(1.College of Environment Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2.Key Laboratory of Environment Biology and Pollution Control, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In order to investigate the effect of water management and phosphate application on the transformation of Cd in paddy soil, incubation experiments were carried out under four water managements, namely 75% field capacity (75%FC), field capacity (FC), continuous flooding (CF) and flooding-drying (FD). KH_2PO_4 was added into the soil with the molar ratio of $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Cd}$ at 2:1. The pH values and concentrations of CaCl_2 -extractable Cd in soil samples were determined, and the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure was conducted to analyze the fraction distribution of Cd. The results showed that, compared to the control groups, the application of KH_2PO_4 reduced CaCl_2 -extractable Cd by 10.0% and 37.3% for FC and CF treatments, respectively, whereas increased its concentration by 12.5% and 9.5% in 75%FC and FD treatments, respectively. The fraction distribution results of Cd revealed that phosphate application slightly promoted the transform of Cd from acid-soluble fraction to reducible and oxidizable fractions. The proportions of acid-soluble Cd decreased significantly in the 75%FC treatment which was benefit for the stabilization of Cd, in contrast, higher acid-soluble Cd concentrations were observed in FD treatments, suggesting a higher-risk of leaching and migrating of Cd in soil. It was observed that pH varied remarkably during the incubation period, and there was a significant negative correlation ($r=-0.8618$) between CaCl_2 -extractable Cd content and soil pH in 75%FC treatment. As for CF and FD treatments, the reduction process of flooding had a complicated impact on the

收稿日期:2016-11-14

作者简介:龙灵芝(1991—),女,湖南永州人,硕士研究生,主要从事农田土壤重金属污染防治研究。E-mail:longlingzhi@hnu.edu.cn

*通信作者:李忠武 E-mail:lizw@hnu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(51521006);湖南省科技重点研发计划项目(2015SK2004)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51521006); Key R&D Program of Science and Technology of Hunan Province in China (2015SK2004)

availability of Cd. In summary, water management and phosphate application had an interaction on CaCl_2 -extractable Cd, and the stabilization effect of phosphate application on Cd was better in the case of 75%FC, furthermore, water management was the main influential factor controlling the transformation of Cd in paddy soil.

Keywords: water management; phosphate; Cd; bioavailability; heavy metal speciation

随着经济的发展和城市化进程的加快,土壤重金属污染问题日益突出。2014年公布的全国土壤污染状况调查结果显示土壤主要污染物为Cd、Cu和Pb等,其中Cd的点位超标率高达7%^[1]。Cd作为我国农田土壤重金属污染的主要污染物之一,其污染具有累积性、隐蔽性和长期性等特点^[2],并可以影响水稻的正常生长、导致水稻产量和质量下降,还可能通过食物链进入人体,对人类的生命健康造成危害^[3]。因此,如何有效降低土壤中Cd的有效性和毒性,保证粮食安全,一直是农业环境领域亟待解决的问题。

土壤重金属修复技术繁多,化学修复以其廉价易行、对土壤环境的破坏作用小等特点,在实际中广泛应用。化学修复主要是通过加入的钝化修复材料与重金属的溶解沉淀、离子交换、吸附、氧化还原和有机络合等作用降低重金属的迁移性和生物有效性^[4-5]。目前广泛使用的土壤重金属钝化剂包括硅钙物质、堆肥和含磷材料等。有研究发现含磷材料作为肥料施用在固定重金属方面具有显著效果,有望成为重金属污染土壤修复的一种经济且行之有效的措施^[6]。尽管也有研究认为施用磷肥会导致土壤Cd污染,因为磷肥本身含有重金属,是土壤重金属污染的来源之一^[7],但大量研究表明,以磷酸盐作为肥料加入污染土壤能促进重金属向残渣态转化,使其生物可利用性降低^[8-11]。另外,对水稻田来说,水分管理和施肥是常用的农艺措施,且磷是植物生长发育的必需元素之一,对保障作物生长及产量起着不可或缺的作用^[12]。目前对淹水条件下重金属污染土壤修复研究较多^[13-14],以磷酸盐作为肥料固化土壤重金属的应用也较为广泛^[8,11],但对不同水分管理联合磷酸盐施用修复Cd污染水稻土的报道相对较少,仍需进一步探究。

本文通过室内培养试验,研究了不同水分管理方式下,以 KH_2PO_4 为肥料钝化修复水稻土中Cd的效果,并分析了土壤pH值及有效态Cd的动态变化规

律,以及两者之间的相关性和Cd的形态分布,探讨了土壤水分管理方式与磷酸盐对Cd迁移转化的影响,以期对稻田Cd污染的钝化修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自长沙市区的种植水稻田0~20 cm的耕作层(28°09'35"N, 112°52'37.05"E),土壤类型为南方地区广泛分布的红壤性水稻土,土壤机械组成为砂粒13.7%、粉粒65.4%、粘粒20.9%,土壤基本理化性质见表1。土壤风干过程中手动去除碎石、枝叶等杂质,风干后,磨碎过2 mm筛。由于野外污染土壤多为多种重金属共存的复合污染土壤,为研究土壤水分管理方式与磷酸盐对土壤中重金属Cd的影响,本文以硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ 溶于去离子水中,喷洒入土后搅拌均匀,制成10倍于土壤Cd污染临界值的人工模拟污染土壤(即 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd),以排除野外复合污染土壤中其他重金属对试验的干扰。人工模拟污染土壤于室温下保持约60%的田间持水量,避光静置30 d后自然风干、磨碎、过2 mm筛,储存备用。

1.2 实验设计

通过对比3种常用磷酸盐 $[\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$ 和不同 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Cd}$ 摩尔比作用下土壤对Cd的吸附解吸作用,得出在 KH_2PO_4 作用下 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Cd}$ 摩尔比为2:1时,土壤对Cd的吸附容量最大,解吸率最低,如图1和表2所示。 KH_2PO_4 具有含磷量高、溶解性好、起效快和使用方便等特点,是当前农业生产中常用的肥料^[15],所以本研究以 KH_2PO_4 为代表开展研究。

KH_2PO_4 溶于去离子水以溶液形式加入土壤中,按 KH_2PO_4 与Cd的摩尔比2:1添加。取Cd污染土壤200 g放入500 mL烧杯中,设置4个水分管理处理:75%田间持水量(75%FC);田间持水量(FC);持续淹

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested soil

pH	有机质/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	游离氧化铁/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	无定型铁/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
5.86	56.37	41.23	11.97	1.34	0.20	24.66

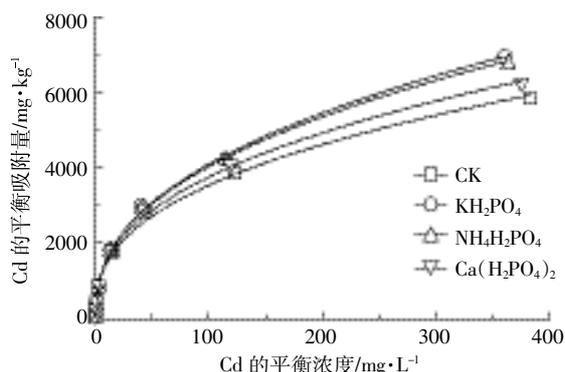


图1 不同磷酸盐对土壤吸附Cd的影响

Figure 1 The effects of different phosphates on soil adsorption of Cd

表2 不同 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Cd}$ 摩尔比作用下土壤对Cd的解吸率

Table 2 The desorption rate of Cd from soil at different molar ratio of $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Cd}$

$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Cd}$ 摩尔比	CK	3:2	1:1	2:1
解吸率/%	19.1	17.8	17.1	15.8

水 1~2 cm (CF); 淹水回旱 (FD)。将不添加磷酸盐的处理作为空白对照, 每个处理设置 3 个重复。添加去离子水保持不同含水量, 搅拌均匀, 培养箱中 25 °C 进行培养, 通过称重法每天向烧杯中添加去离子水以保持恒重。前 3 个处理每个分别设置 5、10、20、40、60 d 共 5 个培养时间; FD 处理取 400 g Cd 污染土壤放入 1000 mL 烧杯中, 淹水 1~2 cm, 随时间推移让土壤重新落干, 分别于培养 5、10、20、40、60 d 时进行取样。样品土壤自然风干, 磨碎过筛, 测定土壤样品的 pH 值、Cd 的有效态及其形态分布。

1.3 测定项目与方法

土壤 pH 值: 采用无 CO_2 蒸馏水以 1:2.5 的土水比浸提, pH 计 (HI, Hanna instruments Inc.) 测定。

土壤中有有效态 Cd: 采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 作提取剂。称取 5 g 过 2 mm 筛的风干土样于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 提取剂, $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 12 h, $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜, 测定滤液中 Cd 的浓度^[6]。

土壤中重金属 Cd 的形态分布: 采用 BCR 连续浸提法^[7]分析, 将重金属分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态四种形态, 提取液中的有效态 Cd 和连续浸提法各步骤提取的各形态 Cd 的含量均用 ICP-OES (PE5300D, Pelkin Elmer) 测定。

1.4 数据处理

实验数据采用 Office 2007、SPSS 20.0 和 Origin 8.5 软件进行统计分析及绘图, 差异显著性检验采用 ANOVA 法在 $P < 0.01$ 水平下进行分析。

2 结果与分析

2.1 不同水管理下磷酸盐对土壤有效态 Cd 的影响

图 2 为不同水管理下土壤中有有效态 Cd 含量随时间的动态变化, 图中平滑曲线为土壤有效态 Cd 随时间变化趋势的多项式性拟合, 意在表明对照组与磷酸盐处理组中有有效态 Cd 动态变化的相关性和不同水管理方式对土壤有效态 Cd 影响的差异性。75%FC、FC、CF 和 FD 处理的 R^2 值分别为 0.880 2、0.862 3、0.822 9 和 0.856 2, 说明磷酸盐处理组和对照组中有有效态 Cd 随时间的变化趋势具有较好的一致性。如图 2a 所示, 75%FC 处理中有有效态 Cd 含量随时间的增加而逐渐上升, 施用磷酸盐和对照处理中有有效态 Cd 的含量分别从 $1.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到约 $3.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别增加了约 94% 和 73%, 与对照处理相比, 施用磷酸盐使土壤中有有效态 Cd 的含量增加了 12.5%。由图 2b 可知, 培养前 20 d, FD 处理中有有效态 Cd 含量随时间的增加不断降低, 磷酸盐处理组和对照组的最低值分别达到 $1.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 随后土壤逐渐落干, 有效态 Cd 含量显著上升, 最终达到与培养初期相当的水平。图 2c 中, 对照组在 10~20 d 时有有效态 Cd 含量出现了小幅度上升, 随后急剧下降, 磷酸盐处理组则随时间增加呈快速下降的趋势; 最终磷酸盐处理组和对照组中有有效态 Cd 的含量分别降低了 65.4% 和 62.4%。图 2d 中, 有效态 Cd 的含量均随时间的增加显著下降, 培养完成后磷酸盐处理组与对照组中有有效态 Cd 的含量分别降低了 67.8% 和 56.1%, 且 CF 处理中磷酸盐处理组较对照组土壤中有有效态 Cd 的含量降低了 37.3%。

2.2 不同水管理下磷酸盐对土壤 Cd 形态分布的影响

图 3a 为不同水管理方式下培养 5 d 后土壤中 Cd 的形态分布。培养初期各处理中 Cd 的弱酸提取态所占比例最大, 约为总量的 60%, 说明 Cd 在土壤中的活性较高; 其次为可还原态和残渣态, 可氧化态所占比例最小, 约为总量的 2%; 且不同水管理之间 Cd 的各形态分布无明显差异。培养 60 d 后, 不同水管理的土壤中 Cd 的形态分布出现显著差异 (如图 3b 所示), 弱酸提取态 Cd 与培养初期相比都有一定程度的下降, FD 处理除外; 75%FC 处理中弱酸提取态 Cd 的下降程度最为明显, 平均降低了 21.9%。培养末期, 各处理的弱酸提取态 Cd 所占比例的大小顺序为 $75\%FC < FC \approx CF < FD$ 。FD 与 75%FC 处理相比, 弱酸提取态 Cd 平均高出近 35.6%; FD 处理的培养后期

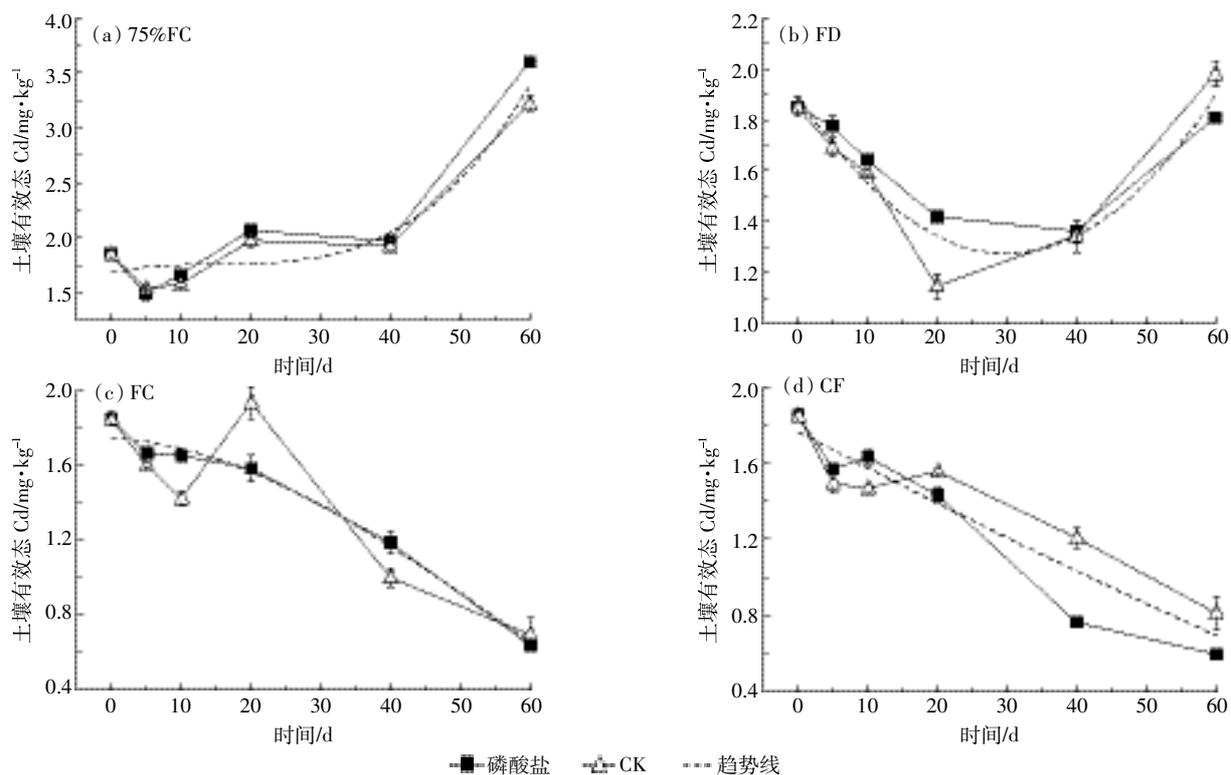


图2 不同水分管理方式对土壤有效态 Cd 的影响

Figure 2 Effects of different water management on soil CaCl₂-extractable Cd

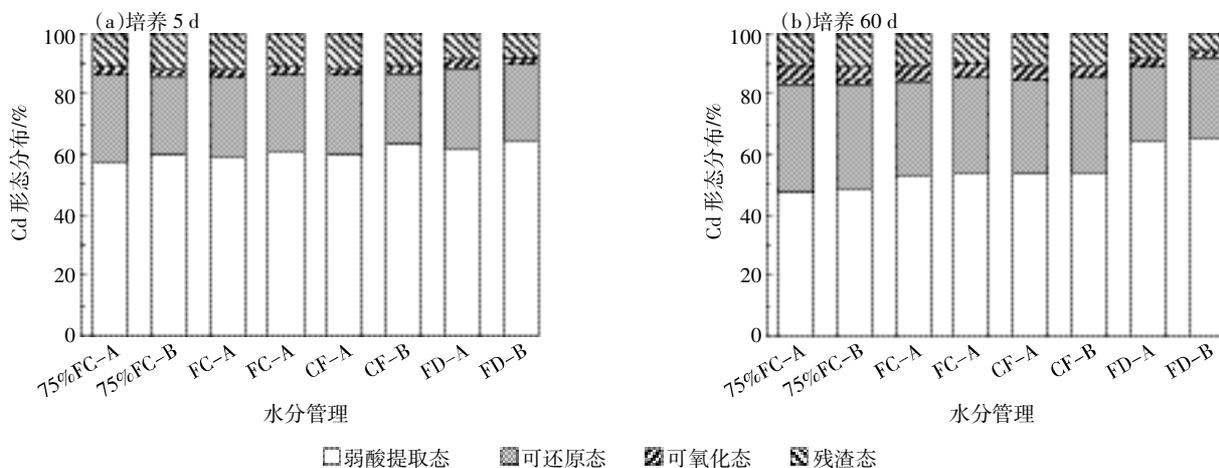


图3 不同水分管理方式下土壤中 Cd 的形态分布(A 和 B 分别为磷酸盐处理组和对照组)

Figure 3 Proportion of various forms of Cd under different water management(A: phosphate application, B: control)

与前期相比,弱酸提取态 Cd 反而有所上升,说明 FD 过程活化了土壤中形态较稳定的 Cd,可能会增大 Cd 在环境中的风险。FC 与 CF 处理之间的差异性不显著,与75%FC 处理相比,主要是弱酸提取态 Cd 高出约11.3%,可还原态 Cd 低了约 10.8%。施用磷酸盐后,各处理土壤中弱酸提取态 Cd 所占比例都有所降低,75%FC 处理的降低效果最佳,降幅达 2.6%,其次为 FD 处理,达 2.0%,FC 和 CF 处理有轻微上升;可氧化

态的占比较低(2%~6%),施用磷酸盐后各处理可氧化态 Cd 都有所增加,FD 处理增幅最大,为 39.1%,CF 和 75%FC 处理分别为 11.8%和 9.3%,FC 处理增幅最小;75%FC 和 FD 处理可还原态 Cd 和残渣态 Cd 较对照都略有降低,其他水分条件下稍有增加。

2.3 不同水分管理下磷酸盐对土壤 pH 值的影响

图 4 为不同水分管理方式下土壤 pH 值随时间的变化趋势。结果表明,不同水分管理方式对土壤 pH

值有显著影响。培养初期(5 d),所有处理的 pH 值较培养起始(0 d)的 pH 值(5.86)都有所提高,升高约 0.6 个单位,且各处理 pH 值的变化趋势基本一致,变化幅度较小。培养 20 d 后,不同水管理方式对 pH 值的影响开始出现较大差异。75%FC 和 FD 处理中 pH 值随着培养时间的增加而逐渐降低,最终分别降到 5.6 和 6.3 左右,与培养初期相比,分别降低了约 0.9、0.2 个单位。FC 和 CF 处理中 pH 值有小幅度的上升,培养结束时 pH 值基本稳定在 7.0 左右;这可能与不同水管理方式下土壤氧化还原条件的差异所导致的 H^+ 的消耗情况和氧化还原电位有关,因为土壤含水量越大,还原作用越强,且还原作用会消耗土壤中的 H^+ ,进而增大土壤 pH 值^[11]。FD 处理中随着土壤逐渐落干,土壤 pH 值出现的小幅度回落也印证了上述观点。与对照组相比,施用磷酸盐使土壤 pH 值微降,则可能是因为 KH_2PO_4 为酸性肥料,施入土壤后能释放 H^+ 使土壤 pH 值降低^[18]。

2.4 相关性分析

土壤 pH 值是影响重金属迁移转化的重要因素, pH 值的变化影响着土壤中重金属的有效性^[19]。图 5 为不同水管理方式下,土壤 pH 值(x)与土壤有效态 Cd 含量(y)之间的回归分析($n=30$)。分析结果表明,土壤有效态 Cd 含量与土壤 pH 值呈负相关关系,说明土壤 pH 值上升有利于土壤中有效态 Cd 含量降低。75%FC、FC、CF 和 FD 处理的相关系数 r 分别为 -0.8618 、 -0.7754 、 -0.6375 和 -0.4978 ,说明不同水管理方式下的土壤 pH 值对土壤中有效态 Cd 含量的影响存在显著性差异。75%FC 和 FC 处理中土壤 pH 值与有效态 Cd 含量呈显著负相关关系($P<0.01$),即土壤 pH 值对有效态 Cd 起着决定性作用;而 CF 和 FD 处理中两者相关性相对较弱,即土壤 pH 对有效态 Cd 的影响相对较为有限,说明土壤 pH 可能不是

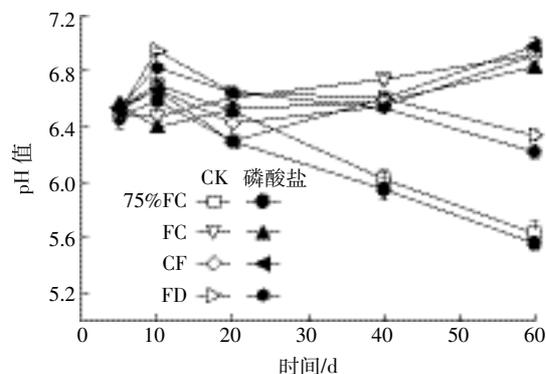


图 4 不同水管理方式对土壤 pH 值的影响

Figure 4 Effects of different water management on soil pH

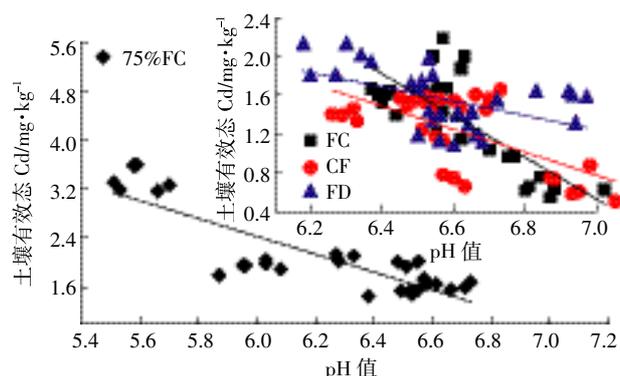


图 5 不同水管理方式的土壤 pH 值与土壤有效态 Cd 含量之间的相关关系

Figure 5 Correlations between soil pH and soil $CaCl_2$ -extractable Cd under different water management

影响有效态 Cd 的决定性因素。

3 讨论

土壤中有效态重金属的含量越高,其活性和生物有效性就越大,越容易被植物吸收利用^[20]。75%FC 处理中土壤有效态 Cd 含量较高,说明该水分条件下 Cd 对植物的有效性较高,Gambrell 等^[21]研究也表明,Cd 在氧化条件下比在还原条件下更易转化为有效态。CF 处理显著降低了有效态 Cd 的含量,可能由于淹水条件下土壤氧化还原电位降低, SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} ,而 Cd 在土壤中具有很强的亲硫性,易与 S^{2-} 结合生成 CdS 沉淀,降低了 Cd 的有效性^[22];另一方面可能由于淹水使土壤 pH 值升高,增强了土壤有机质官能团对 Cd 的络合与螯合能力^[23]。FD 处理中,土壤由淹水厌氧或缺氧状态转变为有氧环境,硫化物会因溶解氧含量的增加而被氧化,导致土壤酸化^[24],该过程不但导致了含 Cd 化合物的溶解,还促进了 Cd 从土壤固相表面的解吸^[25],进而导致有效态 Cd 含量先降低后升高。施用磷酸盐对土壤中有效态 Cd 的影响程度因水管理方式的不同而存在较大差异,可能与磷酸盐施入土壤后土壤的酸化程度和氧化还原状态及两者的交互作用有关。

土壤中重金属的危害不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布决定^[26]。培养完成后各处理土壤的弱酸提取态 Cd 所占比例仍然较高,可能因为 Cd 本身在土壤中生物有效性高,活性较强^[27]。本研究中 CF 处理相对 75%FC 处理的稳定效果较差,而 Li 等^[28]的研究表明,持续淹水比湿润处理降低可交换态 Cd 的效果更佳,可能是由于其污染浓度较低、形态分布相对均匀且钝化剂中掺有海泡石,另一方面可能与南

方水稻土中含有较多的铁氧化物 ($50.71 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 有关。持续淹水时作为电子受体的 $\text{Fe}(\text{III})$ 化合物被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 化合物^[29], 大量 $\text{Fe}(\text{II})$ 进入土壤溶液, 致使原先吸附在铁氧化物表面的 Cd 被释放到土壤溶液中^[30], 且还原溶解产生的可溶性 $\text{Fe}(\text{II})$ 还可与 Cd 竞争土壤表面的吸附位点^[31]。施用磷酸盐可促进弱酸提取态 Cd 向更稳定的形态转化, 但作用不显著, 可能由于磷酸盐本身对 Cd 的钝化效果有限, 由重金属-磷酸盐矿物的平衡常数可知, 铅-磷酸盐矿物最为稳定, 而对于 Cd, 研究者证实且一致认为难以生成镉-磷酸盐矿物^[32]。

在本试验中, 土壤 pH 值随时间的变化趋势存在显著差异, 且试验结果表明土壤的水分管理方式对土壤 pH 值的影响远远大于磷酸盐, 说明土壤水分管理方式是影响 pH 值的主要因素。未经过淹水过程的处理 (75%FC 和 FC), 土壤有效态 Cd 与 pH 值的相关性分析达到显著负相关水平; 经过淹水过程的处理 (CF 与 FD), 虽然土壤有效态 Cd 与 pH 值呈负相关关系, 但相关性较弱且未达到显著水平。由此可知, 经历过淹水过程的土壤, 其 pH 值可能不是影响土壤中 Cd 活性的决定性因素。这可能是由于受淹水过程的影响, 土壤较长一段时间处于强还原状态, 土壤中的还原性物质 (可溶性有机质、硫化物和铁锰氧化物等) 发生的一系列复杂的氧化还原反应及土壤性质的改变, 都会对 Cd 的有效性造成影响^[33]。不同水分管理方式下, 土壤中其他相关因素的转变对 Cd 的影响有待进一步探讨。

4 结论

(1) 不同水分管理方式下土壤有效态 Cd 的含量随时间的变化趋势差异显著, 淹水和田间持水量处理显著降低有效态 Cd 的量, 淹水回旱的淹水过程对土壤落干后 Cd 有效性的升高有一定的残余作用, 且施用磷酸盐与水分管理方式对有效态 Cd 的影响存在交互作用。

(2) 施用磷酸盐可促进弱酸提取态 Cd 向可还原态和可氧化态转化; 75% 田间持水量处理中弱酸提取态 Cd 所占比例显著降低, 有利于 Cd 向更稳定的形态转化, 而淹水回旱过程则存在重新活化土壤中形态较稳定的 Cd 的风险。

(3) 不同水分管理方式下土壤 pH 值随时间的变化趋势差异较大, 施用磷酸盐使 pH 值稍微下降; 75% 田间持水量和田间持水量处理中, pH 值是影响有效

态 Cd 含量的主要因素, 且两者呈显著负相关关系; 而持续淹水与淹水回旱处理的淹水还原过程对 Cd 的有效性的影响机制较为复杂, 有待进一步探讨。

参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部, 国土资源部, 2014.
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. The report on the national general survey of soil contamination[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources, 2014.
- [2] He B, Yun Z J, Shi J B, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(2): 134-140.
- [3] 李婧菲, 方 晰, 曾 敏, 等. 2 种含铁材料对水稻土中砷和重金属生物有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1): 136-140.
LI Jing-fei, FANG Xi, ZENG Min, et al. Effects on biological availability of arsenic and heavy metals in paddy soil by two kinds of iron-containing materials[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(1): 136-140.
- [4] 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 Environment Sciences*, 2014, 23(4): 721-728.
- [5] Cao R X, Ma L Q, Chen, M, et al. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122(1): 19-28.
- [6] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(7): 3043-3050.
ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7): 3043-3050.
- [7] 张青梅, 向仁军, 刘 湛, 等. 湖南省磷肥中重金属含量及形态特征[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(5): 125-130.
ZHANG Qing-mei, XIANG Ren-jun, LIU Zhan, et al. Content and morphology characteristics of heavy metals in phosphate fertilizers in Hunan Province[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2016, 7(5): 125-130.
- [8] 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 Jin-feng, CANG Long, GE Li-qiang, 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.
- [9] 李雅贞, 罗 琳, 晏洪铃, 等. 含磷材料对矿区铅镉污染土壤重金属形态转化的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(5): 2469-2472.
LI Ya-zhen, LUO Lin, YAN Hong-ling, et al. Effects of phosphorus-bearing materials on fraction transform of heavy metals in lead and cadmium contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(5): 2469-2472.
- [10] 徐 超, 陈炳睿, 吕高明, 等. 硅酸盐和磷酸盐矿物对土壤重金属化

- 学固定的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(5): 164-168.
- XU Chao, CHEN Bing-rui, LÜ Gao-ming, et al. Research progress of chemical fixation of heavy metals in soil by silicate and phosphate[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(5): 164-168.
- [11] 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.
- [12] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 磷肥对土壤中镉的植物有效性影响及其机理[J]. 应用生态学报, 2012, 23(6): 1585-1590.
- LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Effects of phosphorous fertilizers on phytoavailability of cadmium in its contaminated soil and related mechanisms[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(6): 1585-1590.
- [13] 甲卡拉铁, 喻华, 冯文强, 等. 淹水条件下不同氮磷钾肥对土壤pH和镉有效性的影响研究[J]. 环境科学, 2009, 30(11): 3414-3421.
- JIA Ka-la-tie, YU Hua, FENG Wen-qiang, et al. Effect of different N, P and K fertilizers on soil pH and available Cd under waterlogged conditions[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(11): 3414-3421.
- [14] 陈莉娜, 葛滢, 张春华, 等. 淹水还原作用对红壤镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2333-2337.
- CHEN Li-na, GE Ying, ZHANG Chun-hua, et al. Effect of submergence on the bioavailability of Cd in a red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2333-2337.
- [15] 王东头. 磷酸二氢钾的增产机理与效果[J]. 磷肥与复肥, 2003, 18(1): 73-74.
- WANG Dong-tou. Yield increasing effect of potassium dihydrogen phosphate and its mechanism[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2003, 18(1): 73-74.
- [16] 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 等. 典型土壤中有价态镉CaCl₂提取条件优化研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(9): 99-104.
- YAN Shi-hong, WU Chun-fa, HU You-biao, et al. Optimization of CaCl₂ extraction of available cadmium in typical soils[J]. *Chinese Agriculture Science Bulletin*, 2013, 29(9): 99-104.
- [17] Xu J Q, Yu R L, Dong X Y, et al. Effects of municipal sewage sludge stabilized by fly ash on the growth of manilagrass and transfer of heavy metals[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2012, 217/218: 58-66.
- [18] 郭亮, 李忠武, 黄斌, 等. 不同施磷量(KH₂PO₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3546-3552.
- GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, et al. Effects of different amounts of phosphate fertilizers on copper, zinc transfer in red soil under the application of KH₂PO₄[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3546-3552.
- [19] 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 Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, et al. Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1437-1444.
- [20] 于瑞莲, 胡恭任. 泉州湾沉积物重金属形态特征及生态风险[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2008, 29(3): 419-423.
- YU Rui-lian, HU Gong-ren. Speciation and ecological risk of heavy metals in sediments from Quanzhou Bay[J]. *Journal of Huaqiao University(Natural Science)*, 2008, 29(3): 419-423.
- [21] Gambrell R P, Patrick W H. Inorganic contaminants in the vadose zone[M]. Berlin: Springer, 1989: 89-106.
- [22] 苏玲, 章永松, 林咸永, 等. 维管植物的镉毒和耐性机制[J]. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(1): 106-112.
- SU Ling, ZHANG Yong-song, LIN Xian-yong, et al. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2000, 6(1): 106-112.
- [23] 郑绍建, 胡霭堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2): 142-147.
- ZHENG Shao-jian, HU Ai-tang. Effects of flooding on the transformation of cadmium fractions in contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15(2): 142-147.
- [24] Morse J W, Millero F J, Cornwell J C, et al. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters[J]. *Earth-Science Reviews*, 1987, 24(1): 1-42.
- [25] Eggleton J, Thomas K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 973-980.
- [26] 杜志敏, 郝建设, 周静, 等. 四种改良剂对Cu、Cd复合污染土壤中Cu、Cd形态和土壤酶活性的影响[J]. 生态环境学报, 2011, 20(10): 1507-1512.
- DU Zhi-min, HAO Jian-she, ZHOU Jing, et al. Effects of amendments on Cu and Cd forms and soil enzyme activity in Cu-Cd polluted soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(10): 1507-1512.
- [27] Wallace A, Berry W L. Dose-response curves for zinc, cadmium, and nickel in combinations of one, two, or three[J]. *Soil Science*, 1989, 147(6).doi:10.1097/00010694-198906000-00004.
- [28] Li J R, Xu Y M. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment[J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 131-136.
- [29] Brennan E W, Lindsay W L. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 3609-3618.
- [30] Davranche M, Bollinger J C, Bril H. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: An example from the Mortagne-Nord site (France)[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(3): 383-394.
- [31] Fulda B, Voegelin A, Kretzschmar R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12775-12783.
- [32] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2005, 117(1): 41-53.
- [33] 李义纯, 葛滢. 淹水土壤中镉活性变化及其制约机理[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 840-846.
- LI Yi-chun, GE Ying. Variation of cadmium activity in flooded soils and its controlling mechanisms[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4): 840-846.