

## 土壤铅镉的磷酸盐钝化及其在模拟酸雨下的淋溶特征

姚臻晖, 周慧平, 涂理达, 庞中正

### 引用本文:

姚臻晖, 周慧平, 涂理达, 庞中正. 土壤铅镉的磷酸盐钝化及其在模拟酸雨下的淋溶特征[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 529-538.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0421>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究

袁兴超, 李博, 朱仁凤, 药栋, 湛方栋, 陈建军, 祖艳群, 何永美, 李元

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 807-817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0672>

#### 组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究

张迪, 丁爱芳

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2718-2726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0881>

#### 园林废弃物堆肥对铅镉污染土壤的修复效果

刘源鑫, 李维庭, 孙向阳, 李素艳, 张润哲, 马杰

农业环境科学学报. 2022, 41(4): 802-810 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0880>

#### 柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应

王雅乐, 徐应明, 彭云英, 赵立杰, 秦旭, 黄青青

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 78-86 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0941>

#### 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究

邢金峰, 仓龙, 葛礼强, 周东美

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1271-1277 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.007>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

姚臻晖, 周慧平, 涂理达, 等. 土壤铅镉的磷酸盐钝化及其在模拟酸雨下的淋溶特征[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 529-538.

YAO Z H, ZHOU H P, TU L D, et al. Phosphate passivation of lead and cadmium in soil and their leaching characteristics under simulated acid rain[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(3): 529-538.

# 土壤铅镉的磷酸盐钝化及其在模拟酸雨下的淋溶特征

姚臻晖<sup>1</sup>, 周慧平<sup>1,2\*</sup>, 涂理达<sup>1</sup>, 庞中正<sup>1</sup>

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042)

**摘要:**为探究磷酸盐在不同水分条件下对土壤铅(Pb)、镉(Cd)的钝化效果及其在酸雨淋溶下修复时可能造成的重金属淋失风险,选择安徽铜陵某矿区周边Cd、Pb污染水稻土为研究对象,对比磷酸氢二铵(DAP)和磷酸三钙(TCP)在不同用量及不同土壤含水率下对Cd、Pb的修复效果,并探讨模拟酸雨条件下含磷钝化剂施用后对Cd、Pb修复稳定性的影响。结果表明:施用两种磷肥均能降低土壤中有效态Cd、Pb含量,DAP使土壤有效态Cd含量降低了41.87%~65.62%,有效态Pb含量降低了38.83%~76.98%;TCP处理下有效态Cd、Pb含量分别降低了39.55%~56.17%、37.52%~66.46%。75%最大田间持水量下有效态Cd含量分别下降了21.22%(TCP)、23.45%(DAP),有效态Pb含量分别下降了14.22%(TCP)、9.28%(DAP)。磷肥对Cd、Pb的固定作用随着酸雨淋溶量增加而减弱,两种磷肥处理下,土壤5~55 cm深度范围内Pb的平均含量分别为47.23 mg·kg<sup>-1</sup>(DAP)和53.21 mg·kg<sup>-1</sup>(TCP),不同酸雨条件下磷肥处理土壤Pb含量变化率为3.12%~13.53%。研究表明,DAP与TCP在不同施用量下均能够有效钝化土壤中的Cd、Pb,对Pb的钝化效果要优于Cd,且钝化效果与施用量正相关,施用磷肥后15~45 cm土层溶液中Cd、Pb含量出现大幅度下降,45 cm以下土层溶液中Cd、Pb含量变化较小,随着酸雨淋溶量的增加,DAP存在重新活化深层土壤溶液中Cd、Pb的风险。两种磷肥在强酸雨条件下均能够有效限制Cd、Pb在不同深度土壤中的迁移,使Cd大部分固定在0~15 cm土层,而Pb在不同深度土壤中分布差异较小。

**关键词:**磷酸盐;钝化;酸雨淋溶;铅;镉

**中图分类号:**X53;X517 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2023)03-0529-10 **doi:**10.11654/jaes.2022-0421

## Phosphate passivation of lead and cadmium in soil and their leaching characteristics under simulated acid rain

YAO Zhenhui<sup>1</sup>, ZHOU Huiping<sup>1,2\*</sup>, TU Lida<sup>1</sup>, PANG Zhongzheng<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** To explore the passivation effect of phosphate on soil lead (Pb) and cadmium (Cd) under different water conditions and the risk of heavy metal leaching caused by remediation under acid rain leaching, paddy soil contaminated by Cd and Pb surrounding a mining area in Tongling, Anhui Province was selected as the research object. The remediation effect of diammonium hydrogen phosphate (DAP) and tricalcium phosphate (TCP) on Cd and Pb under different amounts and soil water content was compared, and the effect of phosphorus containing passivator on Cd and Pb after application under simulated acid rain conditions was discussed. The results showed that the application of two kinds of phosphorus fertilizer could reduce available Cd and Pb in soil. DAP reduced the content of available Cd in soil by 41.87%–65.62%, and the content of available Pb by 38.83%–76.98%. Under TCP treatment, the content of available Cd and Pb decreased by 39.55%–56.17% and 37.52%–66.46% respectively. Under 75% maximum field capacity, available Cd content decreased by

收稿日期:2022-04-25 录用日期:2022-10-14

作者简介:姚臻晖(1996—),男,江苏南通人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复与风险评价研究。E-mail:1057310112@qq.com

\*通信作者:周慧平 E-mail:zhouhp@cczu.edu.cn

基金项目:常州大学科研启动基金项目(ZMF19020392);国家重点研发计划项目(2016YFD0801104,2016YFD0801106)

Project supported: Changzhou University Research Start-up Fund (ZMF19020392); The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0801104,2016YFD0801106)

21.22% (TCP) and 23.45% (DAP); while available Pb content decreased by 14.22% (TCP) and 9.28% (DAP), respectively. The fixation effect of phosphorus fertilizer on Cd and Pb decreased with an increase in the amount of acid rain leached. The average concentrations of Pb in the soil under two phosphorus fertilizer treatments were  $47.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (DAP) and  $53.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (TCP), respectively, at a depth of 5–55 cm. The change rate of Pb content in the soil treated with phosphorus fertilizer under different acid rain conditions was 3.12%–13.53%. The research shows that DAP and TCP can effectively inactivate Cd and Pb in the soil under different application rates, and the passivation effect on Pb is better than that of Cd. Additionally, the passivation effect is positively related to the application rate. After the application of phosphorus fertilizer, the content of Cd and Pb in the 15–45 cm soil layer solution decreases significantly, and the content of Cd and Pb in the soil layer solution below 45 cm changes slightly. With an increasing in acid rain leaching, DAP reactivates Cd and Pb in the deep soil solution. Under strong acid rain conditions, phosphate fertilizers can effectively limit the migration of Cd and Pb in the soil at different depths, such that most of the Cd is fixed in the 0–15 cm soil layer, while the distribution of Pb in the soil at different depths is similar.

**Keywords:** phosphate; passivate; acid rain leaching; lead; cadmium

随着我国采矿业的发展,矿区产生的大量重金属通过多种形式被引入周边农田,进而造成大范围土壤重金属污染<sup>[1]</sup>。钝化修复是修复重金属污染土壤的重要方法,而寻找成本较低、对农作物影响较小的钝化剂也是目前的研究热点。已有大量研究表明,含磷物质以肥料形式加入污染土壤后,可以通过离子交换、吸附及沉淀等作用降低镉(Cd)、铅(Pb)等重金属有效态含量<sup>[2-3]</sup>,同时作为植物必需的营养物质添加到土壤中的磷素还可以提高土壤肥力,促进作物生长。Wang等<sup>[4]</sup>将磷酸氢钙添加到5种复合重金属污染土壤中,结果显示滤出液中5种重金属 TCLP 提取态含量均减少了87%以上。陈青云等<sup>[5]</sup>设置了5种磷源分别在不同施磷浓度下的土培试验,最终得出磷酸氢二铵在最大施加量下酸化土壤的能力最强,且土壤 pH 与有效态 Cd 含量呈负线性关系。施尧等<sup>[6]</sup>向土壤中施加总磷与总 Pb 摩尔比为 2:1 的磷灰石,室内培养 4 个星期后发现其对 Pb 的钝化效率高达 70.23%。Ma 等<sup>[7]</sup>得出在不同类型 Pb 污染土壤中,含磷钝化剂均能使有效态 Pb 含量下降 22% 以上的结论。然而土壤水分的变化会使重金属形态出现再分配,因此对最终钝化效果存在一定影响。此外,矿区周边酸雨的淋溶会使土壤酸化,造成部分稳定态重金属被重新活化后向土壤深层迁移。陈莉娜等<sup>[8]</sup>通过红壤土培和栽培试验发现红壤在淹水条件下会使 Cd 的生物有效性大幅下降;林于廉等<sup>[9]</sup>通过模拟自然环境下干湿交替试验 4 个试验周期后发现 4 种典型土壤随干湿交替周期性变化,在一定程度上降低了 Cd 的释放速率。许中坚等<sup>[10]</sup>通过模拟酸雨条件下红壤对 6 种重金属的释放影响,发现在 9 150~10 650 mm 的降雨区间内重金属 Cd、Pb 的释放量分别增加了 630.84% 和 483.29%,累积释放量较大,对酸雨敏感。刘继东等<sup>[11]</sup>

通过土柱淋溶试验得出在酸雨条件下赤泥表层 pH 变化最明显,下层由于土壤缓冲能力较强, pH 变化较小,同时土壤中 Cd 大多累积在表层, Pb 迁移至深层土壤较多。Zhao 等<sup>[12]</sup>通过向土柱中施加质量分数为 0.5% 的纳米级羟基磷灰石模拟在酸雨条件下 0~20 cm 耕层土中重金属 Cd 的迁移特征,结果显示试验组相较对照组在 10~15 cm 及 15~20 cm 土层中总 Cd 浓度分别降低了 40.6% 和 5.3%,表明纳米级羟基磷灰石能够显著降低 Cd 的迁移率。可见,磷肥作为钝化剂虽具有成本低、易推广等优点,但其在修复重金属污染土壤过程中受人为及自然环境因素影响较大,含磷钝化剂施加量、土壤水分和酸碱度都可能对修复效果产生较大影响,同时酸雨条件下含磷钝化剂对重金属的修复稳定性也应格外关注。

本研究选取磷酸氢二铵(DAP)和磷酸三钙(TCP)两种不同性质磷肥作为钝化剂,以安徽铜陵某矿区周边重金属 Cd、Pb 污染水稻土为研究对象,对比不同用量下两种磷肥对污染土壤中 Cd、Pb 的钝化效果差异,并通过设置两种土壤水分条件观察施加磷肥后土壤 Cd、Pb 有效态含量的变化,最后通过土柱淋溶试验模拟酸雨条件下施用磷肥对 Cd、Pb 稳定性的影响,旨在为磷肥在重金属污染土壤钝化修复的安全应用方面提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料和土柱装置

土样采自安徽铜陵某矿区周边 Cd、Pb 污染水稻田,采集深度为 0~20 cm,土样经自然风干后过 10 目筛备用,土壤理化性质如表 1 所示。供试磷肥 DAP 和 TCP 均为分析纯试剂,基本性质如表 2 所示。

土柱淋溶装置如图 1 所示,柱身及马氏瓶用有机

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of test soil

土壤来源 Soil source	土壤类型 Soil type	pH	有机质 Organic matter/(g·kg <sup>-1</sup> )	有效磷 Available phosphorus/(mg·kg <sup>-1</sup> )	总Pb Total Pb/(mg·kg <sup>-1</sup> )	总Cd Total Cd/(mg·kg <sup>-1</sup> )
安徽铜陵	潴育型水稻土	5.36	32.25	13.5	533.37	7.99

表2 供试磷肥基本性质

Table 2 Basic properties of phosphate fertilizer tested

试剂名称 Reagent name	分子式 Structural formula	分子量 Molecular weight/(g·mol <sup>-1</sup> )	pH	溶解性 Solubility	P含量(以P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计) P content(calculated as P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%
磷酸氢二铵(DAP)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·HPO <sub>4</sub>	132.05	8.13	易溶性	53.22
磷酸三钙(TCP)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310.18	6.56	枸溶性	45.54

玻璃制作。柱体总高75 cm,内径8 cm,壁厚0.5 cm。土体部分高65 cm,上下两端5 cm柱体装填酸洗后的石英砂,通过300目过滤网和多孔板与柱身相连接。从土柱上部2.5 cm及向下每隔5 cm处在相隔90°的4个方向开设直径2 cm的取土口,并在距土柱上部15、30、45 cm和60 cm深度处与取土口间隔45°方向开设直径1 cm的取水口,使取土口与取水口互不影响。在取水口安装 Rhizon 土壤溶液取样器收集各土层淋溶液。

## 1.2 试验设计

**磷肥钝化效果对比试验:**称取200 g待测土壤,放入塑料碗中,加水到60%最大田间持水量,搅拌均匀,在室温下培养2周后,按P:(Cd+Pb)摩尔比为0.5:

1、1:1、2:1、4:1向土壤中加入DAP和TCP(即以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计,分别加入1、2、4、8 g·kg<sup>-1</sup>两种磷肥,记作DAP1、DAP2、DAP4、DAP8、TCP1、TCP2、TCP4、TCP8),并以不加磷肥处理作为对照(CK),每种处理重复3次,共27个土样。经过反复搓土使磷肥与供试土壤充分混匀。盖上留有透气孔的密封塑料盖,在室温避光条件下培养,期间采用称重法保持固定的土壤含水率,84 d后取样,样品烘干后测定土壤pH和有效态Cd、有效态Pb、有效磷含量。

**土壤含水量影响钝化效果试验:**称取200 g供试土壤放置于塑料碗中,并分别向土壤中施加8 g·kg<sup>-1</sup>(以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)DAP和TCP,同时设置75%最大田间持水量(记作75%W)和持续淹水(记作YS,初次加水至超过土壤表层1 cm处,之后每日通过称重法加水,维持液面高度)2种水分管理方式,样品搅拌均匀,同时设置不添加含磷物质的对照组(分别记作CK-75%W和CK-YS),每个处理设置3个重复,在室温环境下培养,分别于第7、14、28、56、84天5个时间点取样,样品烘干后,测定土壤有效态Pb、Cd含量。

**土柱淋溶试验:**资料显示铜陵市酸雨污染属于硫酸型<sup>[13]</sup>,因此以硫酸和硝酸质量比为3:2的酸溶液与去离子水混合,作为试验模拟酸雨溶液,调节pH值为3.5、4.5、5.6,分别模拟强酸雨、经典酸雨和临界酸雨。以8 g·kg<sup>-1</sup>(以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)分别向土壤中施加DAP和TCP,分别记作DAP3.5、DAP4.5、DAP5.6、TCP3.5、TCP4.5、TCP5.6,同时设置不添加含磷物质的对照组,分别记作CK3.5、CK4.5和CK5.6。

按当地土壤实际密度1.2 g·m<sup>-3</sup>分层填装土柱,从底部65 cm处开始填装清洁土壤至20 cm,0~20 cm填装重金属污染土壤。为保证土壤紧实度,防止柱身内壁优势流的出现,每填充5 cm便压实土层。土柱全

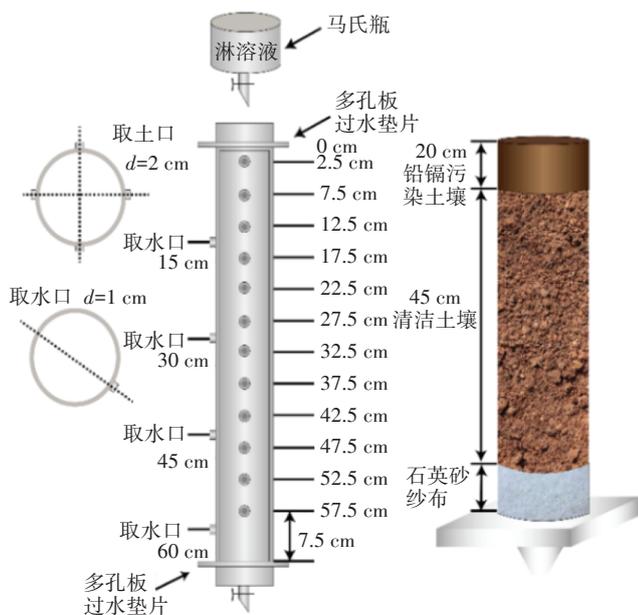


图1 土柱淋溶装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of soil column leaching device

部填装完成后,向土柱中施入  $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (以  $\text{P}_2\text{O}_5$  计) DAP 和 TCP,同时设置未添加磷肥的对照组(CK)。从第一滴淋溶液淋出后开始计时,设置4个淋溶节点(1、2、2、2 L,累计淋溶7 L模拟当地两年的降雨量),采用间歇淋溶方式,每天8:00—20:00淋溶12 h,间歇12 h后继续淋溶,每到淋溶节点用Rhizon取样器进行水样采集,每次取25 mL,待测。试验结束后,采集土样,以土柱2.5 cm和7.5 cm处为例,选取土柱1个方向上述深度土样混合后作为土柱5 cm处土样,之后取其余3个方向作为平行样,以相同方法采集15、25、35、45、55 cm处土样,土样烘干研磨后,待测。

### 1.3 测定方法

土壤pH采用水土质量比2.5:1浸提,pHS-3C型pH计(上海仪电)测定,土壤有效态及全量Cd、Pb分别采用DTPA浸提、四酸法消解后,novAA-300型火焰原子吸收分光光度计(德国耶拿)测定;淋溶液中Cd、Pb采用DTPA浸提,AA320-N石墨炉原子吸收分光光度计测定(上海精科);磷肥及土壤中有效磷含量分别采用2%柠檬酸、氟化铵-盐酸溶液浸提,UV-9000s型紫外分光光度计(上海元析)测定。

### 1.4 数据处理

试验数据处理采用Excel 2019和SPSS 26.0,利用Duncan法进行差异显著性分析(显著性水平设为0.05),图表采用Photoshop 2019和Origin 2018制作。

## 2 结果与分析

### 2.1 施用磷肥后有效态Cd、Pb含量及土壤pH的变化

由图2可知,不同磷肥用量处理下,DAP使土壤有效态Cd含量降低了41.87%~65.62%,有效态Pb含

量降低了38.83%~76.98%;TCP处理下有效态Cd、Pb含量分别降低了39.55%~56.17%、37.52%~66.46%,总体上看,DAP对重金属Pb、Cd钝化效果更佳,且两种磷肥钝化效果最佳的施用量均为  $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

两种磷肥的钝化效果与添加量呈正相关。不同DAP处理均能使土壤中有有效态Cd和Pb含量与CK产生显著差异( $P < 0.05$ )。在低添加量下,DAP与TCP对Cd的钝化效果并未随着添加量的增加出现显著提升;在最大施用量  $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下,Cd和Pb的有效态含量再次显著降低,且DAP相较TCP表现出对Cd更好的钝化效果。两种磷肥对Pb均表现出较佳的钝化效果,且在相同施用量下两种磷肥的钝化效果相近,在各施用量下有效态Pb含量均表现出显著差异。

本试验中两种磷肥使土壤pH出现了相反变化(图3),DAP各施用量处理均使土壤pH下降,相较CK下降了0.29~0.88,TCP则使土壤pH上升,相较CK使

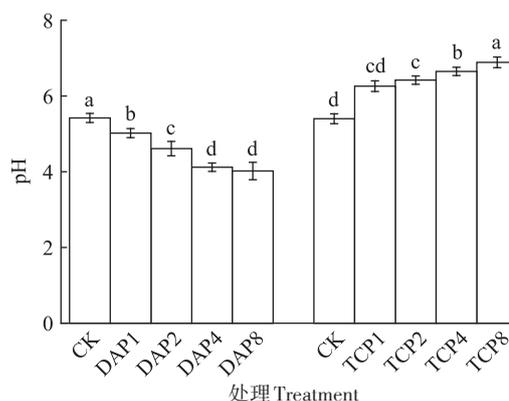
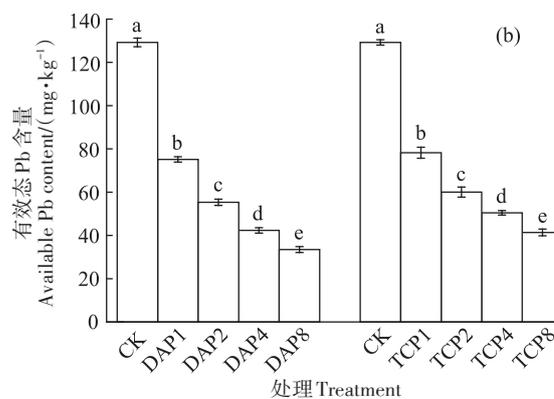
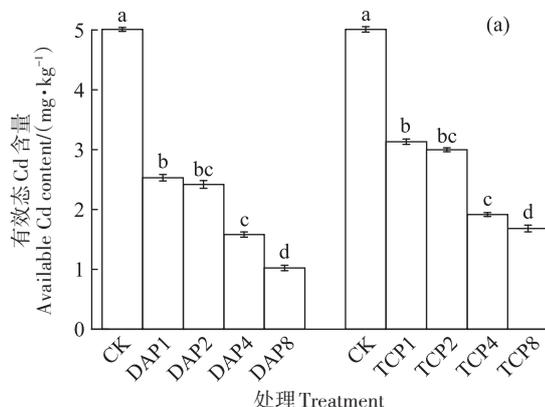


图3 施用不同磷肥后土壤pH的变化

Figure 3 Changes of soil pH after applying different phosphate fertilizers



不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。下同。

Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ( $P < 0.05$ ). The same below.

图2 不同磷肥及其用量对土壤中Cd、Pb有效态含量的影响

Figure 2 Effects of different phosphate fertilizers and dosages on available contents of Cd and Pb in soil

pH上升了0.41~0.94。

## 2.2 不同土壤含水率下有效态Cd、Pb含量的变化

在YS条件下土壤中有效态Cd、Pb含量随着时间增加均呈现总体下降趋势,试验结束时CK-YS、DAP、TCP处理有效态Cd含量分别下降了23.31%、56.22%、60.53%(图4b),有效态Pb含量分别下降了21.21%、46.23%、24.33%(图5b)。对于Cd,两种磷肥处理对其钝化效果相近,试验结束时TCP效果更佳;对于Pb, TCP处理与CK-YS差异并不明显,而DAP在各时段内均表现出对Pb最佳的钝化效果。在75%W下各处理土壤中有效态Cd含量随时间增加总体上升,CK-75%W最终使土壤中有效态Cd含量提升了52.61%,同时磷肥处理较CK-75%W使有效态Cd含量下降了21.22%(TCP)、23.45%(DAP);Pb则与Cd变化相反,其有效态含量随时间增加而下降,最终CK-75%W处理

下有效态Pb含量下降了28.68%,TCP、DAP处理较CK-75%W使有效态Pb含量分别下降了14.22%、9.28%。

## 2.3 不同深度土壤溶液有效态Cd、Pb特征与酸雨淋溶量的关系

本试验结果表明,淋溶1 L时(图6a和图7a)两种磷肥处理相较CK均使不同深度土壤溶液中Cd、Pb有效态含量出现明显下降,其中DAP在各酸雨条件下对重金属Cd、Pb的钝化及固定效果均要优于TCP,使不同深度土壤溶液中有效态Cd、Pb含量最低。从20 cm以下土壤来看,TCP处理中Cd的变化相较CK差异并不明显,说明淋溶初期TCP对于深层土壤溶液中有效态Cd的固定效果较差,而对于Pb,两种磷肥较CK均显著降低了其有效态含量。从不同酸雨条件来看,强酸雨条件下各处理土壤溶液中有效态Cd、Pb含量

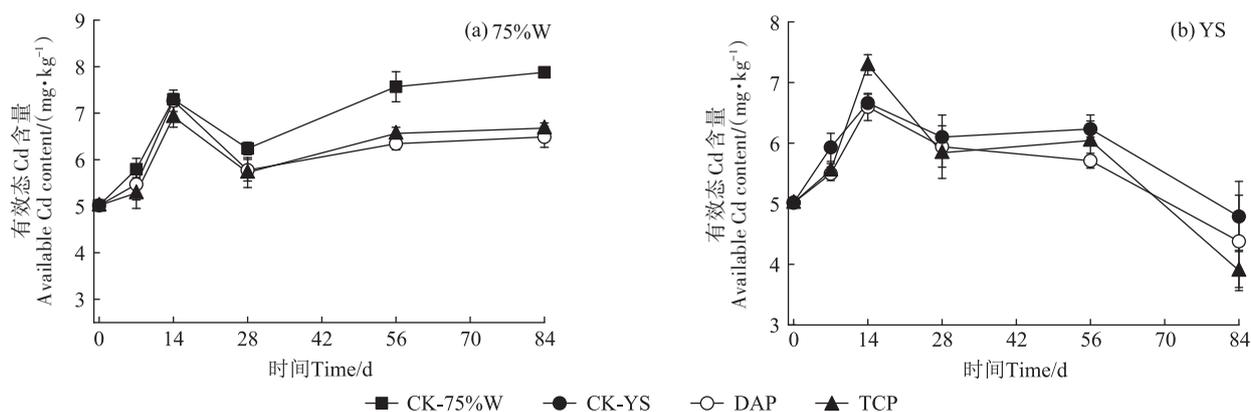


图4 75%田间持水量和持续淹水条件下施用磷肥后土壤中有效态Cd含量随时间的变化

Figure 4 Changes of available Cd contents in soil with time after application of phosphate fertilizer under the conditions of 75% field capacity and flooding

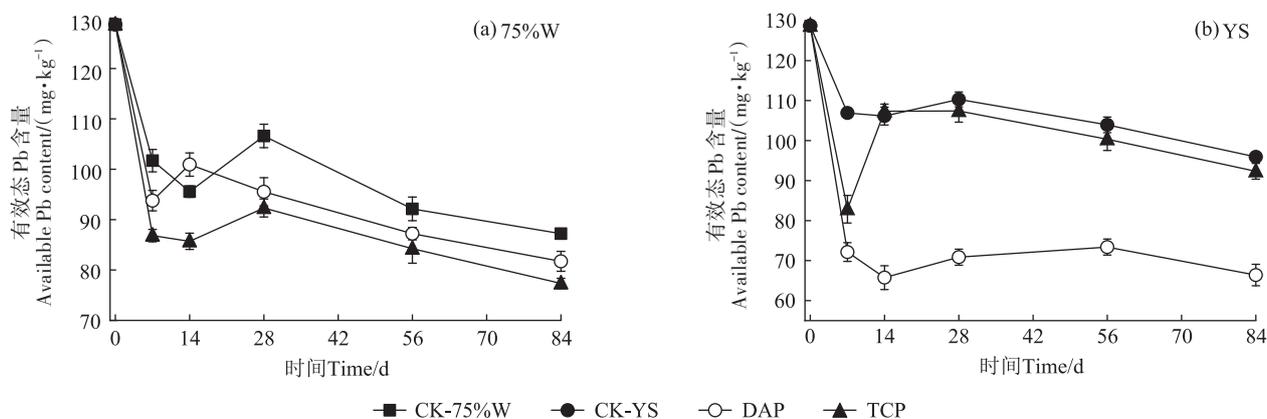


图5 75%田间持水量和持续淹水条件下施用磷肥后土壤中有效态Pb含量随时间的变化

Figure 5 Changes of available Pb contents in soil with time after application of phosphate fertilizer under the conditions of 75% field capacity and flooding

均较高,因此强酸雨条件下Cd、Pb出现淋失风险的可能性较大。淋溶7 L后(图6b和图7b),磷肥处理对重金属Cd、Pb的固定效果均有所减弱,其中DAP与TCP处理间差异减小。

图8为土层60 cm处土壤溶液中有效态Cd、Pb随淋溶量的变化。淋溶1~3 L时,磷肥处理使土壤溶液中有效态Cd、Pb含量相对对照均出现大幅度下降。淋溶3 L后,DAP处理土壤溶液中有效态Cd、Pb含量均出现了上升,而TCP处理则保持了较好的钝化效果,淋溶3 L时Cd、Pb含量较对照平均减少了76.28%、24.22%。淋溶3~7 L时,酸雨对有效态Cd的影响较小,仅在淋溶3 L时不同酸度对照处理间存在显著差异,而有效态Pb对于酸雨的敏感性较强,不同酸度处理下均表现出了显著差异。

### 2.4 强酸雨淋溶后土壤中Cd、Pb含量随深度的累积特征

为探讨在强酸雨条件下Cd、Pb经磷肥钝化后,被活化并发生向下迁移的风险,本研究分析了在pH 3.5

的酸雨下不同深度土壤中Cd、Pb含量的分布情况(图9)。CK3.5处理下,强酸雨淋溶使土壤Cd含量从5 cm处的 $5.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到55 cm处的 $8.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,表现出向下迁移趋势,而Pb含量则随着土壤深度的增加逐渐变少,说明Cd在土壤中的迁移性较Pb更强。施用磷肥后,随着土壤深度的增加,Cd含量呈下降趋势,其中在25~35 cm深度下降幅度最大,35 cm以下土层中重金属Cd含量下降幅度逐渐减小。与Cd不同,Pb含量随着土层深度变化出现较明显的波动,其在酸雨淋溶条件下各土层中迁移变化均不显著,两种磷肥处理下土壤5~55 cm深度范围内Pb的平均浓度分别为 $47.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (DAP)和 $53.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (TCP),不同酸雨条件下磷肥处理土壤Pb含量变化率为3.12%~13.53%。

### 3 讨论

本试验结果显示两种磷肥对Cd、Pb均有较好的钝化效果,且对Pb钝化效果更佳。这可能是由于磷

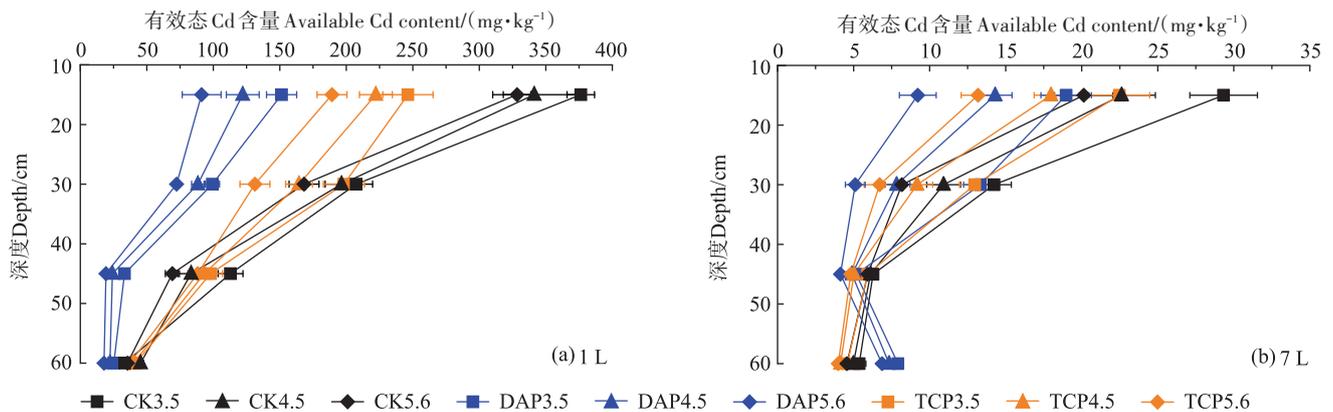


图6 淋溶1 L和7 L后土壤溶液中有效态Cd含量随土壤深度的变化

Figure 6 Changes of available Cd contents in soil solution with soil depth after leaching for 1 L and 7 L

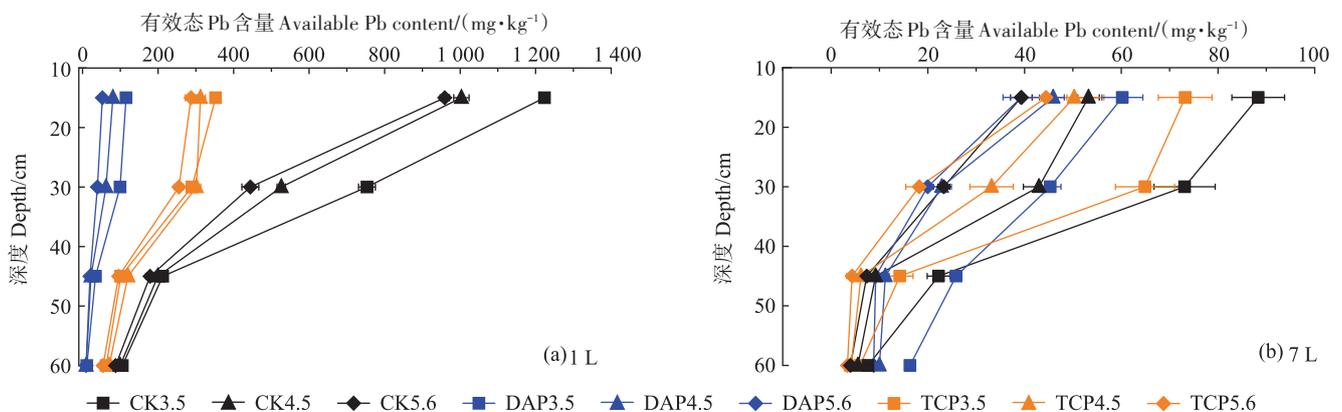


图7 淋溶1 L和7 L后土壤溶液中有效态Pb含量随土壤深度的变化

Figure 7 Changes of available Pb contents in soil solution with soil depth after leaching for 1 L and 7 L

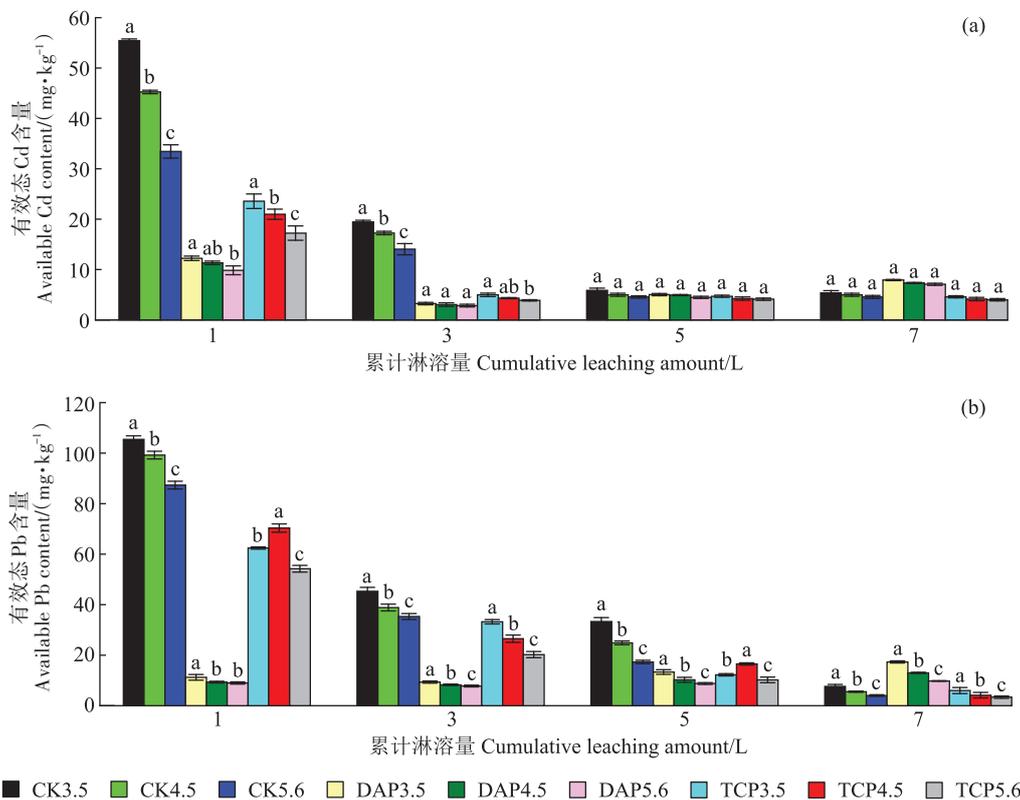


图8 不同酸雨淋溶量对60 cm深度土壤溶液中有效态Cd、Pb含量的影响

Figure 8 Effects of different acid rain solubility on the contents of available Cd and Pb in 60 cm deep soil solution

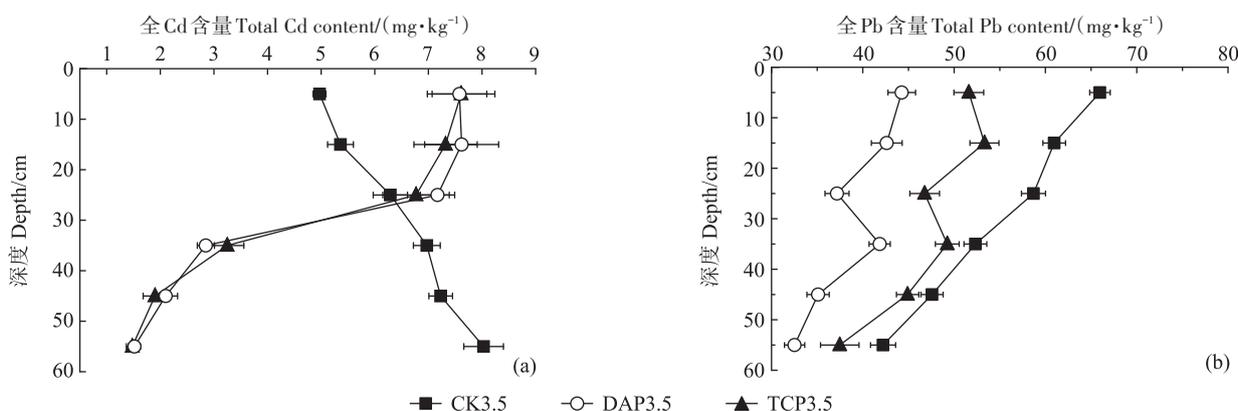


图9 强酸雨淋溶后各处理土壤中全Cd、Pb含量随土层深度的变化

Figure 9 Changes of total Cd and Pb contents with depth in soil of each treatment after being dissolved by strong acid rain

肥中的磷酸盐能与土壤中的 $PbSO_4$ 、 $PbCO_3$ 等发生反应,生成更加稳定的 $Pb_3(PO_4)_2$ 。磷酸盐对土壤中Cd的吸附能促进两者之间发生配位螯合作用,生成难溶性的 $Cd_3(PO_4)_2$ ,从而显著降低Cd的生物有效性。陈世宝等<sup>[14]</sup>也曾指出DAP、TCP这类易溶、枸溶性含磷物质被施入土壤后会通过向土层中释放水溶性磷来调节土壤pH,使重金属Pb溶解,并与磷发生沉淀反应,生成 $Pb_3(PO_4)_2$ 类沉淀,降低Pb活性,并且磷酸盐对

Pb具有较强的亲和性<sup>[15]</sup>,通常会优先生成 $Pb_3(PO_4)_2$ 沉淀,从而造成其对Pb的钝化效果好于Cd。有研究表明水土pH的变化能够改变土壤中磷酸根的形式,低pH(<6.0)情况下,磷主要以 $H_2PO_4^-$ 形式存在,而水土pH较高时,磷则以 $HPO_4^{2-}$ 存在。对于本试验,碱性磷肥DAP施入后,土壤pH升高,使其释放 $HPO_4^{2-}$ ,但由于 $NH_4^+$ 的离子性质较活跃,在土壤中的移动性较 $HPO_4^{2-}$ 强,因此最终导致土壤pH降低<sup>[16]</sup>。而施入土壤中的

TCP同样以 $\text{HPO}_4^{2-}$ 形式存在,其与土壤中 $\text{OH}^-$ 发生交换解吸,释放吸附在土壤胶体上的 $\text{OH}^-$ ,从而提升土壤pH,同时已有研究表明,土壤pH的升降均能够影响土壤中有效态Cd、Pb含量<sup>[17]</sup>。

试验表明,在土壤淹水条件下有效态Cd、Pb含量出现了明显下降,主要原因是:一方面由于淹水状态下土壤中 $\text{SO}_4^{2-}$ 被还原成 $\text{S}^{2-}$ ,而后Pb、Cd两种重金属与 $\text{S}^{2-}$ 形成CdS、PbS等沉淀,降低了Cd、Pb的有效性;另一方面,持续淹水状态下pH的变化也可能会增强土壤有机质官能团对Cd和Pb的络合作用,此外淹水条件下土壤中作为电子受体的Fe(Ⅲ)化合物会被还原为Fe(Ⅱ)化合物<sup>[18]</sup>,大量Fe(Ⅱ)进入土壤溶液,致使原来吸附在铁氧化物表面的Cd被释放到土壤溶液中,且还原溶解产生的可溶性Fe(Ⅱ)还可与Cd竞争土壤表面的吸附位点<sup>[19]</sup>,而在75%W下土壤中氧化条件较好,Cd更易向有效态转化,从而导致有效态Cd含量增加,这也验证了Zheng等<sup>[20]</sup>和龙灵芝等<sup>[21]</sup>的研究结论。

已有研究表明,利用含磷物质修复重金属污染土壤时存在一些环境风险。陈世宝等<sup>[22]</sup>指出土壤pH对磷酸盐中磷的释放和重金属的固定起到关键作用,酸雨淋溶会使土壤溶液中磷的溶解反应失去平衡,使原来已被钝化的重金属重新活化,甚至出现被再次溶出的风险。本试验中各施用量处理pH变化均较为显著,主要原因可能与磷肥的化学性质及土壤环境变化有关,酸雨淋溶使原本固定在土壤中的 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解,释放大量的 $\text{PO}_4^{3-}$ ,使土壤pH出现较大变化<sup>[23]</sup>。同时土壤有机酸也可能会使磷肥进一步活化,从而影响土壤pH,苏小娟<sup>[24]</sup>通过土培试验发现,磷酸二氢钾及羟基磷灰石与草酸混施相较于对照能够显著提升土壤pH。从60 cm深层土壤溶液中Cd、Pb含量的变化可以看出,随着淋溶量的增加,各处理土壤溶液中Cd、Pb含量差异逐渐减小,且淋溶3 L后DAP处理下Cd、Pb含量伴随不同酸雨淋溶量的增加均出现上升,说明在 $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量下DAP在酸雨淋溶后期对Cd、Pb的固定效果逐渐减弱且重新释放了部分Cd、Pb,这可能与DAP和TCP的理化性质有关。TCP相较于DAP碱性更强,对于酸雨淋溶有较强的抗性,同时DAP为易溶磷肥,其经酸雨淋溶后会释放更多磷素,使原本已钝化的Cd、Pb重新活化并随溶液向土壤深层迁移<sup>[25]</sup>。

酸雨淋溶对Cd、Pb在土壤中的迁移也会产生一定影响,酸雨会通过持续向土壤中输入 $\text{H}^+$ 来降低土

壤pH,从以下几个方面影响土壤中重金属含量:①随着土壤pH降低,重金属氢氧化物的溶解度会得到提升,从而表现出酸雨对土壤重金属元素的释放具有促进作用。Christensen<sup>[26]</sup>曾报道,在pH 3.4~7.7区间内,每减少一个pH单位,土壤对于Cd的吸附能力便会减少2/3。② $\text{H}^+$ 的持续输入,造成其与重金属离子的竞争吸附作用加强,从而降低了土壤胶体对重金属的吸附量,同时酸雨条件下土壤中会存在大量活性铝元素,铝离子能够占据高能吸附位,因此也会使土壤对Cd、Pb的吸附量下降,解吸量增加<sup>[27]</sup>。③酸雨对土壤胶体具有溶蚀作用,这种作用会导致被吸附在其上的重金属重新进入土壤溶液,有研究表明<sup>[28]</sup>,酸雨条件下土壤中的氧化铝会溶蚀重金属Cd,导致其进入土壤溶液后被重新释放。

综上,在酸雨条件下,高施用量的DAP随着淋溶量的增加存在使深层土壤溶液中Cd、Pb被重新活化的可能,而TCP由于较缓慢的释磷机制,在淋溶各阶段均能够有效限制Cd、Pb在土层中的移动。因此,施用大剂量DAP作为钝化剂时,应当注意Cd、Pb在酸雨淋溶下被重新活化而造成深层土壤和地下水被污染的风险,加强面源污染指标的监测及污染风险的评估。另外值得注意的是施用磷肥修复重金属污染土壤时,磷素也会在土壤剖面发生迁移,李学平等<sup>[29]</sup>研究发现随着磷肥施用量的增加和土壤pH的降低,酸性土壤不同深度渗滤液中总磷含量会显著增加,从而对地下水产生潜在风险,而本文主要探讨了酸雨淋溶下磷肥修复土壤时重金属的淋失风险,对于土壤中磷素潜在的环境风险仍需进一步探究。

## 4 结论

(1)磷酸氢二铵与磷酸三钙在不同施用量下均能够有效钝化土壤中Cd、Pb,对Pb的钝化效果要优于Cd,且钝化效果与施用量正相关。磷酸氢二铵的施用降低了土壤pH,磷酸三钙则相反。

(2)淹水条件下,两种磷肥表现出较好的钝化效果。75%田间持水量下,由于土壤氧化条件较佳,有效态Cd含量出现上升。

(3)酸雨淋溶下磷肥对土壤溶液中Cd、Pb的迁移均有限制作用,但随着淋溶量的增加,其固定效果减弱。磷酸氢二铵在酸雨淋溶3 L时对土壤溶液中Cd、Pb表现出较强的固定能力,但淋溶后期存在使深层土壤溶液中Cd、Pb被重新活化的风险。酸雨条件有利于磷酸三钙的溶解,使其在淋溶各阶段均表现出较

稳定的固定效果。

(4)强酸雨淋溶后,磷肥处理土壤Cd含量在25~35 cm土层出现显著下降,大部分Cd被固定在0~25 cm土层,有效限制了Cd在土壤中的迁移。Pb在不同深度土壤中的含量变化不明显。

#### 参考文献:

- [1] 刘善勤,何秉宇,邹嘉琪.农用地土壤重金属分布特征与污染分析[J].新疆大学学报(自然科学版),2022,39(2):219-228,241. LIU S J, HE B Y, ZOU J Q. Distribution characteristics and pollution analysis of soil heavy metals in agricultural land[J]. *Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition)*, 2022, 39(2):219-228, 241.
- [2] 陈世宝,李娜,王萌,等.利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J].中国生态农业学报,2010,18(1):203-209. CHEN S B, LI N, WANG M, et al. Factors needed to be re-considered during *in-situ* remediation practices of Pb-polluted soils with P[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(1):203-209.
- [3] 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 L Q, LUO L, MA Y B, et al. *In-situ* immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5):1214-1222.
- [4] WANG B L, XIE Z M. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage in a mining Tailing contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9):335-342.
- [5] 陈青云,胡承孝,谭启玲,等.不同磷源对土壤镉有效性的影响[J].环境科学学报,2011,31(10):2254-2259. CHEN Q Y, HU C X, TAN Q L, et al. Effect of different phosphate sources on availability of cadmium in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(10):2254-2259.
- [6] 施尧,曹心德,魏晓欣,等.含磷材料钝化修复重金属Pb、Cu、Zn复合污染土壤[J].上海交通大学学报(农业科学版),2011,29(3):62-68. SHI Y, CAO X D, WEI X X, et al. Immobilization of Pb, Cu, Zn in a multi-metal contaminated soil with phosphorus bearing materials[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University(Agricultural Science)*, 2011, 29(3):62-68.
- [7] MA J W, ZHONG B, KHAN M A, et al. Transport of mobile particles in heavy metal contaminated soil with simulated acid rain leaching[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106(6):965-969.
- [8] 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 L N, GE Y, ZHANG C H, et al. Effect of submergence on the bioavailability of Cd in red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2333-2337.
- [9] 林于廉,龙腾锐,夏之宁,等.干湿交替模式下土壤中镉的释放特征[J].环境化学,2008,27(5):624-628. LIN Y L, LONG T R, XIA Z N, et al. The characteristics of the cadmium release from soil under the wet-dry cycle condition[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(5):624-628.
- [10] 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,2005,19(5):91-95. XU Z J, LIU G S. Release of heavy metal elements from red soils under influence by simulated acid rain[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2005, 19(5):91-95.
- [11] 刘继东,任杰,陈娟,等.酸雨淋溶条件下赤泥中重金属在土壤中的迁移特性及其潜在危害[J].农业环境科学学报,2017,36(1):76-84. LIU J D, REN J, CHEN J, et al. Migration characteristics and potential hazards of heavy metals from bauxite residue to soil under simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1):76-84.
- [12] ZHAO C C, REN S X, ZUO Q Q, et al. Effect of nanohydroxyapatite on cadmium leaching and environmental risks under simulated acid rain[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627:553-560.
- [13] 刘文静,丁爱军,祁文,等.铜陵市酸雨时空分布特征及其成因分析[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2012,35(5):687-693. LIU W J, DING A J, QI W, et al. Spatial distribution and temporal variation of acid rain in Tongling City and their causes[J]. *Journal of Hefei University Technology*, 2012, 35(5):687-693.
- [14] 陈世宝,朱永官,马义兵.添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响[J].环境化学,2006,25(4):409-413. CHEN S B, ZHU Y G, MA Y B. Effects of hydroxylapatite on the sorption and desorption of lead in various Chinese soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4):409-413.
- [15] 付煜恒,张惠灵,王宇,等.磷酸盐对铅镉复合污染土壤的钝化修复研究[J].环境工程,2017,35(9):176-180. FU Y H, ZHANG H L, WANG Y, et al. Immobilization of soil contaminated by lead and cadmium using phosphate[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(9):176-180.
- [16] 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.
- [17] 袁志辉,刘敏超,陈志良,等.磷基材料钝化土壤铅及其影响因素研究进展[J].土壤通报,2015,46(6):1514-1522. YUAN Z H, LIU M C, CHEN Z L, et al. A review of research progress on phosphorus immobilization of lead and its affecting factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46(6):1514-1522.
- [18] DAVRANCHE M, BOLLINGER J C, BRIL H. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: An example from the Mortagnedü-Nord site (France)[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(3):383-394.
- [19] 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.
- [20] ZHENG S N, ZHANG M K. Effect of moisture regime on the redistribution of heavy metals in paddy soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(3):434-443.

- [21] 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 L Z, LI Z W, LUO N L, 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.
- [22] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1140-1144. CHEN S B, ZHU Y G, MA Y B. Effects of phosphate amendments on Pb extractability and movement of phosphorus in contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(7): 1140-1144.
- [23] TANG X J, LI X, LIU X M, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the uptake of lead and trace elements by *Brassica chinensis* grown in an acidic red soil[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 177-183.
- [24] 苏小娟. 有机酸和含磷物质对土壤铅的固定效果及其机理[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015. SU X J. Effect and mechanism of immobilization lead contaminated soil by phosphates with/without organic acids[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015.
- [25] ZHU B, ALVA A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength[J]. *Soil Science*, 1993, 155(1): 61-66.
- [26] CHRISTENSEN T H. Cadmium soil sorption at low concentrations, effect of time, cadmium load, pH, and calcium[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1984, 21: 105-114.
- [27] MULDER J, STEIN A. The solubility of aluminum in acidic forest soils: Long-term changes due to acid deposition[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 85-94.
- [28] 罗盈. 动态模拟酸雨对土壤中Cr(VI)、Cu、Cd的释放特性影响[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2016: 12-26. LUO Y. Influence of acid rain on release characteristics of Cr(VI), Cu and Cd from soil by dynamic simulation[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2016: 12-26.
- [29] 李学平, 孙燕, 石孝均. 紫色土稻田磷素淋失特征及其对地下水的的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1832-1838. LI X P, SUN Y, SHI X J. Characteristics of phosphorus leaching and its impact on groundwater in purple paddy soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(9): 1832-1838.

(责任编辑: 李丹)