不同施磷水平对土壤中重金属镉的钝化效果评价

周佚群，梁成华，杜立宇，魏 樵

（沈阳农业大学 土地与环境学院，辽宁 沈阳 110866）

摘 要：通过室内培养试验，以 P/Cd 摩尔配比分别为 0，2∶3，3∶2，2∶1，4∶1 进行了不同磷肥钝化修复 Cd 污染土壤试验。采用毒性淋溶提取法（TCLP）和形态分析法评价了磷酸氢二铵（DAP）、磷酸二氢钾（MPP）、过磷酸钙（SSP）和磷酸钙（TCP）对污染土壤中 Cd 的钝化效果。结果表明，4 种磷肥的钝化效果依次为：MPP＞DAP＞SSP＞TCP，4 种磷肥的钝化处理可显著降低土壤中 TCLP 提取态 Cd 含量，在磷肥剂量水平 P/Cd 为 4∶1 时对土壤中 Cd 的钝化效果最佳，最大降低幅度为 49%；添加磷肥能够大幅度提高土壤中速效磷的含量，相同磷水平下，土壤中速效磷含量高低次序为：MPP＞DAP＞SSP＞TCP，TCLP 提取态 Cd 含量随土壤速效磷含量升高而显著降低（$R=-0.903^{**}$）；DAP，MPP，SSP 和 TCP 处理后交换态 Cd 的浓度降幅分别为 23.75%，39.06%，16.60% 和 18.36%，而碳酸盐结合态（WSA）、铁锰氧化物结合态（Fe-Mn-OX）、有机结合态（OM）和残渣态（RES）Cd 的含量均有所升高，表明磷素是通过改变 Cd 的存在形态而降低其有效态含量的。

关键词：钝化修复；毒性淋溶提取法（TCLP）；磷肥；Cd；污染土壤

文献标识码：A **文章编号**：1000-288X(2014)06-0068-05 **中图分类号**：X53

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.06.020

Evaluation on Passivation Effect of Cadmium in Soil Under Different Phosphate Fertilizers Levels

ZHOU Yi-qun, LIANG Cheng-hua, DU Li-yu, WEI Qiao

(*College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning* 110866, *China*)

Abstract: Cultivation experiments were conducted to evaluate the efficiency of four phosphate fertilizers including DAP(diammonium phosphate), MPP(mono potassium phosphate), SSP(calcium superphosphate) and TCP(tricalcium phosphate) as stabilizing agents of Cd in contaminated soils. Five molar ratios of P/Cd were tested:0, 2∶3, 3∶2, 2∶1, 4∶1. The toxicity characteristic leaching procedure(TCLP) and sequential extraction methods were used to evaluate the efficiency. The results showed that four phosphate fertilizers all could effectively reduce soil TCLP extractable Cd concentrations with the stabilization efficiency as MPP＞DAP＞SSP＞TCP. The most effective dose with greatest Cd reduction was 4∶1 of P∶Cd ratio, the most reduction was 49%; Additions of all tested phosphate fertilizers can greatly improve the soil available phosphorus concentration with the concentration as MPP＞DAP＞SSP＞TCP at the same level of P, TCLP extractable Cd concentration were significantly negatively correlated with soil available phosphorus concentration($R=-0.903^{**}$); The decline of exchangeable Cd concentrations in DAP, MPP, SSP, and TCP treated soils was respectively 23.75%, 39.06%, 16.60% and 18.36%, but increased the Cd in WSA, OX, Fe-Mn-OM and RES. It indicates that Cd in soil can be adsorbed by phosphate fertilizers, reducing the bioavailability of Cd.

Keywords: stabilization; toxicity characteristic leaching procedure(TCLP); phosphate fertilizers; Cd; contaminated soils

收稿日期：2013-11-12 **修回日期**：2013-12-09

资助项目：国家自然科学基金项目“农业部农产品产地土壤重金属污染治理与修复”(31171997)

作者简介：周佚群(1988—)，女(汉族)，辽宁省营口市人，硕士研究生，主要研究方向为污染土壤修复与利用。E-mail:1587776362@qq.com。

通信作者：梁成华(1958—)，男(汉族)，辽宁省铁岭县人，博士，教授，主要从事污染土壤修复与利用方面的研究和教学工作。E-mail:liang110161@163.com。

近年来,我国农田土壤重金属污染形势日趋严峻。据国家环保总局报道,目前我国受 Cd,As,Cr,Pb 等重金属污染的耕地面积近 2.0×10^7 hm^2,约占耕地总面积的 1/5[1]。农田土壤重金属污染严重威胁着生态环境、食品安全和人体健康,土壤中的重金属能够通过食物链进入人畜体内并对其造成毒害,重金属在土壤中的有效性一直是研究的重点,采用化学钝化技术,降低重金属的有效性,是重金属污染土壤修复的发展方向之一。在钝化修复过程中,钝化剂主要通过与重金属发生沉淀、吸附、络合以及氧化—还原等物理化学反应,改变其在土壤中的化学形态和赋存形态,从而降低重金属的活性,以达到修复污染的目的,因此通过分析修复过程中重金属形态的变化可以揭示钝化修复材料的修复机理[2]。

土壤重金属修复效果评价的方法有很多。其中,毒性淋溶提取法(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)是美国环保局制定的法定重金属污染评价方法[3-4]。魏晓欣等[5]采用 TCLP 法研究磷肥对 Cd,Pb 等重金属形态的影响,发现磷肥可以在一定程度上降低 TCLP 态有效态重金属的含量;陈建军等[6]采用 TCLP 法研究含磷物质对铅锌矿污染土壤中重金属形态的影响,发现磷肥可以有效降低 TCLP 态 Pb,Zn 的含量。磷肥作为一种主要的低成本修复材料,被广泛应用于土壤重金属的修复中,磷肥不仅能提供作物生长所需的营养元素,而且磷肥通过各种过程影响重金属在土壤中的活性,例如磷肥对金属的直接吸附、磷酸阴离子诱导金属吸附和解吸、利用直接沉淀法将土壤中重金属转化为金属磷酸化合物。磷肥对 Pb 的钝化效果非常显著[7-11],但对于施用不同磷肥对单一污染土壤中 Cd 的钝化效果的影响还并不是很清楚,前人采用 TCLP 法对重金属复合污染土壤研究较多,而采用 TCLP 法评价不同磷肥对高浓度单一污染土壤中 Cd 的钝化效果的研究尤为罕见,因此本研究采用 TCLP 法和形态分析法来评价不同磷肥对污染土壤中 Cd 的钝化效果。

1　材料与方法

1.1　供试土壤

供试土壤采自辽宁省沈阳市于洪区彰译村,土壤类型为草甸土,按常规标样法取样,采样深度为 0—20 cm,土壤样品风干后过 2 mm 尼龙筛备用。按照鲍士旦[12]方法测定土壤基本理化性质(表 1)。

表 1　供试土壤的基本理化性质

pH 值(水浸)	有机质/(g·kg^{-1})	碱解氮/(mg·kg^{-1})	全磷/(g·kg^{-1})	速效磷/(mg·kg^{-1})	速效钾/(mg·kg^{-1})	全镉/(mg·kg^{-1})
5.39	19.8	90	0.329	13	84	0.0 017

1.2　试验方法

(1) Cd 污染土壤的制备。在供试土壤中,按照国家土壤环境质量三级标准的 100 倍,人工添加重金属 Cd〔以分析纯 $Cd(NO_3)_2\cdot4H_20$ 作为镉源〕,使其浓度达到 100 mg/kg,充分搅拌均匀后,于室温条件下培养 1 个月,1 个月后取出风干备用。

(2) 磷肥处理。试验设 4 个磷肥处理即磷酸氢二铵(DAP)、磷酸二氢钾(MPP)、过磷酸钙(SSP)和磷酸钙(TCP)和 0,2∶3,3∶2,2∶1,4∶1(以 P/Cd 摩尔比为基础设计的)5 个施磷水平,每个处理重复 3 次。

具体操作步骤为:称取过 10 目尼龙筛且加 Cd 土壤 50 g,加入不同量的各种固态磷肥(过 100 目筛),搅拌均匀后放于塑料杯中,加水至土壤田间持水量为 80%(称重法),室温 25 ℃下培养 50 d 后,风干、磨细、过 100 目尼龙筛,备用。

1.3　测定方法

1.3.1　土壤重金属有效态的分析　土壤重金属有效态的含量采用 TCLP 提取液提取测定[13]。TCLP 法是根据土壤酸碱度和缓冲量的不同而制定出的 2 种不同 pH 值的缓冲液作为提取液[6]。当土壤 pH<5 时,加入试剂Ⅰ〔5.7 ml 冰醋酸于 500 ml 蒸馏水中,再加入 64.3 ml1 mol/L NaOH,用蒸馏水定容至 1 L,保证试剂 pH 值在(4.93±0.05)〕;当土壤 pH>5 时,加入试剂Ⅱ〔5.7 ml 冰醋酸于蒸馏水中,定容至 1 L,保证试剂Ⅱ的 pH 值在(2.88±0.05)〕,缓冲液的 pH 值用 1 mol/L 的 HNO_3 和 1 mol/L 的 NaOH 来调节,缓冲液的用量与土壤称样量的比例是 20∶1,提取液在常温下振荡(18±2)h,离心,滤液用 0.2 μm滤膜过滤,再用 1 mol/L 的 HNO_3 调节提取液的 pH 值至 2,以便长时间保存[6]。待测液中的重金属浓度用火焰原子吸收分光光度计法测定。

1.3.2　土壤重金属形态分析　土壤重金属形态分析采用 Tessier 等[14]提出的分级提取方法提取,共分为 5 个形态:交换态(SE)、碳酸盐结合态(WSA)、铁锰氧化物结合态(Fe-Mn-OX)、有机结合态(OM)以及残渣态(RES)。

1.4　数据分析

所有的试验数据均使用 Excel 和 Spss 17.0 软件

进行统计分析，处理之间的显著检验是采用 LSD 法和 Duncan 检验相结合，差异显著性水平除特别标明以外皆为 5%显著性水平。

2 结果与讨论

2.1 不同磷肥对土壤 pH 值的影响

由图 1 可以看出，施入不同磷肥对土壤 pH 值的影响显著，与对照相比，添加 DAP 和 SSP 显著降低了土壤 pH 值，随着二者剂量水平的增加，土壤 pH 值的下降幅度逐渐增大，其幅度变化范围分别是 0.4～1.3 个单位和 0.38～1.0 个单位，在两种磷肥施入水平为 4∶1 时，pH 值与对照相比分别降低了 1.30 和 1.00 个单位，DAP 降低的幅度大于 SSP，理论上，1 mol NH_4^+ 经硝化作用后，可释放 2 mol 的 H^+[15]，SSP 的水溶液呈酸性，且含有少量的游离硫酸，所以也会降低土壤的 pH 值。相反的，添加 MPP 和 TCP 都提高了土壤的 pH 值，MPP 使土壤的 pH 值从5.19 增加到 5.38～5.51，增加磷肥的剂量水平，土壤 pH 呈现先增后减的趋势，其中在 3∶2 剂量水平下达到最大值，这与前人研究结果[6]相似，因为 MPP 是强碱弱酸盐，添加到土壤后，主要是以 $H_2PO_4^-$ 离子形态存在，$H_2PO_4^-$ 交换解吸了吸附在土壤胶体上的 OH^- 从而引起土壤 pH 的增加，这可能是由于磷酸氢根竞争土壤中的吸附点位引起的[6]。施用 TCP 时，土壤的 pH 值随着剂量水平的增加而有所增加，增加幅度为 0.02～0.17，TCP 难溶于水，不足以大幅度改变土壤 pH 值，所以 TCP 对土壤 pH 值的影响较 MPP 小。

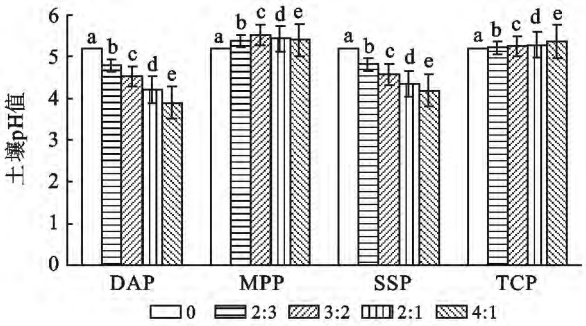


图 1 不同磷肥种类和用量对土壤 pH 值的影响

注：DAP，MPP，SSP，TCP 分别为磷酸氢二铵、磷酸二氢钾、过磷酸钙和磷酸钙。下同。

2.2 不同磷肥对土壤速效磷含量的影响

图 2 为 4 种磷肥、5 个施肥量对草甸土速效磷含量的影响。由图 2 可以看出，施入不同用量不同磷肥的情况下，土壤速效磷含量的变化规律基本一致。各处理与对照相比，速效磷含量显著提高，其中 MPP 处理效果最好，在最大剂量水平时，土壤速效磷含量高达 827.61 mg/kg，与对照相比增加了 45.8 倍。培养 50 d 后，相同剂量水平下，草甸土速效磷含量的高低次序为：MPP＞DAP＞SSP＞TCP，这可能是由于 MPP 和 DAP 是纯 P 试剂，所有的含 P 化合物都是水溶性的，而 SSP 和 TCP 是商品性磷肥，水溶性 P 含量较低[6]。

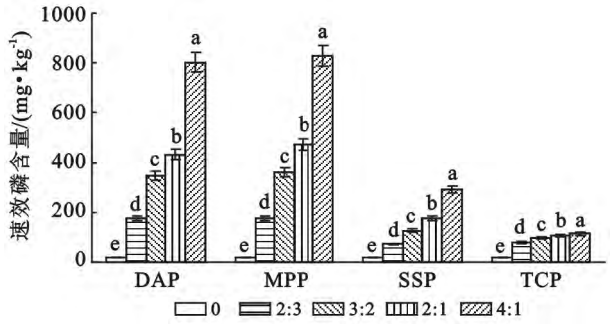


图 2 不同磷肥种类和用量对土壤速效磷含量的影响

2.3 不同磷肥对土壤 TCLP 提取态 Cd 的影响

图 3 为添加 4 种肥料后对土壤中 TCLP 提取态 Cd 含量的影响。图 3 表明，4 种肥料处理均显著降低了土壤中 TCLP 提取态 Cd 的含量，并且随着磷施入水平的增加，降低幅度加大，这与前人[16-20]的研究结果一致，钝化效果的顺序为：MPP＞DAP＞SSP＞TCP，TCLP 提取态 Cd 含量降低幅度分别为 21%～49%，18%～44%，2%～20%和 5%～17%。实验结果证明，通过采用 TCLP 研究磷肥对污染土壤中 Cd 的形态的影响，土壤中 TCLP 态重金属含量显著降低。

分别对 pH 值、速效磷含量与土壤 TCLP 提取态 Cd 含量做相关分析。分析结果表明，TCLP 提取态 Cd 含量与土壤 pH 值的相关系数仅仅是 0.059；但 TCLP 提取态 Cd 含量与土壤速效磷含量相关性极显著（$R=-0.903^{**}$，$p<0.01$），说明 DAP，MPP，SSP 和 TCP 进入土壤后释放的速效态磷越多，土壤 TCLP 提取态 Cd 的活性越弱。

2.4 不同磷肥及用量对土壤重金属 Cd 形态的影响

如图 4 所示，污染土壤中重金属 Cd 形态主要以交换态（SE）和碳酸盐结合态（WSA）形式存在，对照中二者所占的比例之和高达 90%。添加 DAP，MPP，SSP 和 TCP 这 4 种磷肥处理后，改变了土壤中各个形态的 Cd 的浓度，尤其是磷肥剂量水平在 4∶1 时，交换态和碳酸盐结合态二者之和所占的比例分别降到 74.25%，63.58%，76.37%和 76.48%。

在磷肥剂量水平为 4∶1 时,与对照相比,DAP,MPP,SSP 和 TCP 分别使土壤中交换态 Cd 的浓度降低了 23.75%,39.06%,16.60%和 18.36%,4 种处理下,能显著增加碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 Cd 的浓度,表明通过施加不同磷肥增加土壤中的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 Cd 的含量来降低重金属 Cd 的生物可利用性。

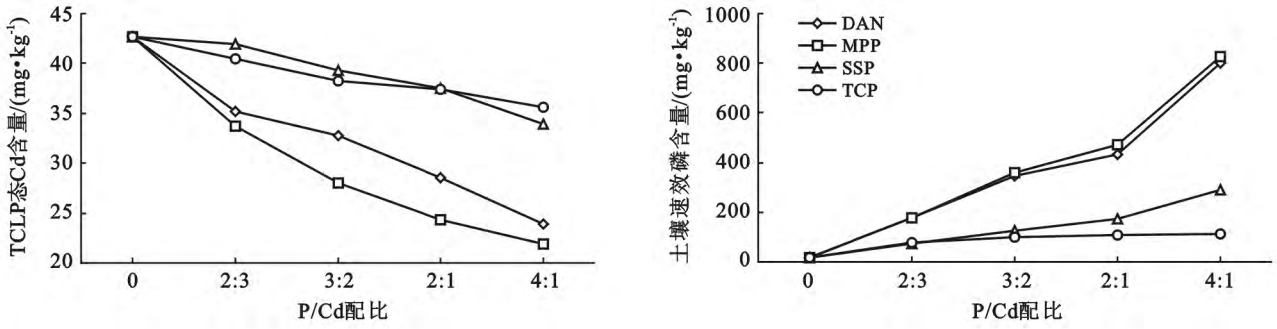


图 3　不同磷肥及用量处理对污染土壤中 TCLP 提取态 Cd 的影响

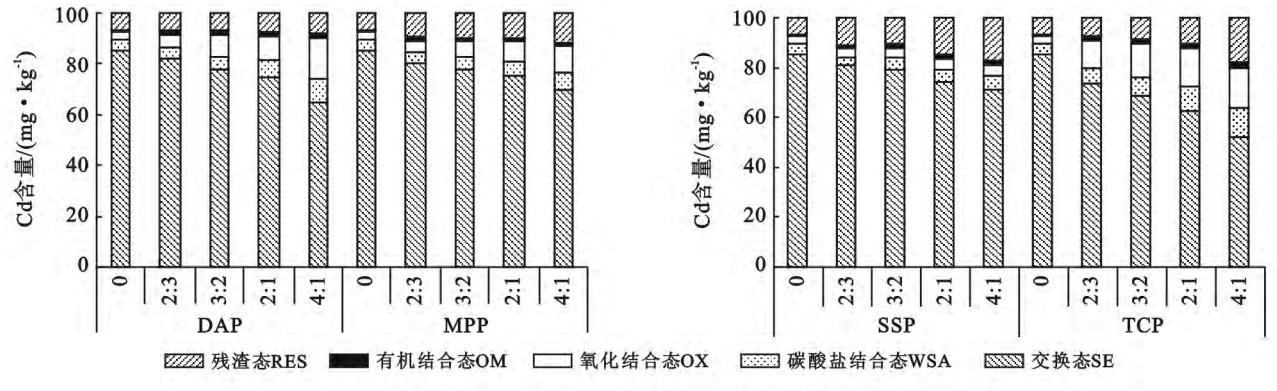


图 4　不同磷肥及用量处理对土壤中 Cd 形态的影响

3　结 论

(1) 4 种磷肥钝化效果依次为:MPP>DAP>SSP>TCP,添加磷肥能显著降低土壤中 TCLP 提取态 Cd 含量,在磷肥剂量水平 P/Cd 为 4∶1 时对土壤中 Cd 的钝化效果最佳,最大降低幅度为 49%。

(2) 室内培养 50 d 后,随 DAP,MPP,SSP 和 TCP 含量的增加,能显著增加土壤中速效磷的含量,升高的大小顺序为:MPP>DAP>SSP>TCP。TCLP 提取态 Cd 含量与土壤速效磷含量呈显著负相关。

(3) 土壤的 pH 值也有所改变。添加 DAP 和 SSP 显著降低了土壤的 pH 值,DAP 下降幅度大于 SSP 的下降幅度;而 MPP 和 TCP 增加了土壤的 pH 值,MPP 增加幅度大于 TCP 的增加幅度。

(4) DAP,MPP,SSP 和 TCP 显著降低了土壤中交换态 Cd 的含量,降低幅度分别是 23.75%,39.06%,16.60%和 18.36%,而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 Cd 的含量均有所升高。

[参 考 文 献]

[1] 国家环境保护总局. 中东部地区生态环境现状调查报告[J]. 环境保护,2003,26(8):3-8.

[2] Zhu Yuguang, Chen Suibin, Yang Jicheng. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China [J]. Environment International, 2004, 30(3): 351-356.

[3] Chang E E, Chiang P C. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. Chemosphere, 2001,45(12): 91-99.

[4] Bilge A, Mehmet A Y. Remediation of lead contaminated soils by stabilization P solidification[J]. Water Air Soil Pollut., 2002, 133(7):253-263.

[5] 魏晓欣. 含磷物质钝化修复重金属复合污染土壤[D]. 陕西 西安:西安科技大学,2010.

[6] 陈建军,俞天明,王碧玲,等. 用 TCLP 法和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素[J]. 环境科学,2010,31(1):77-86.

[7] 崔德杰,张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报,2004,5(3):366-370.

[8] Ma Liqun, Rao Gangnan. Effects of phosphate rock on

sequential chemical extraction of lead in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 1997, 26(15): 788-794.

[9] Rocky X C, Lena Q M, Chen Ming, et al. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site[J]. Environmental Pollution, 2003, 122(39): 19-28.

[10] Xinde C, Lena Q M, Dean R R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. Environmental Pollution, 2004, 131(87): 435-444.

[11] Kucharskil R, Nowosielska S, Maikowskie E, et al. The use of indigenous plant species and calcium phosphate for the stabilization of highly metal-polluted sites in southern Poland[J]. Plant and Soil, 2005, 273(54): 291-305.

[12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2000.

[13] 孙叶芳,谢正苗,徐建明,等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学,2005,26(3):152-156.

[14] 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.

[15] 张宏彦,刘全清,张福锁. 养分管理与农作物品质[M]. 北京:中国农业大学出版社,2009.

[16] Thawornchaisit U, Polprasert C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/3):1109-1113.

[17] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2004, 127(65): 73-82.

[18] 施尧. 磷基材料钝化修复重金属 Pb,Cu,Zn 复合污染土壤[D]. 上海:上海交通大学,2011.

[19] 王利,李永华. 羟基磷灰石和氯化钾联用修复铅锌矿区铅镉污染土壤的研究[J]. 环境科学,2011,32(7):134-141

[20] 陈杰华,王玉军. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报,2009,28(4):645-648.

(上接第 67 页)

[7] 罗书文,梁虹,杨桃,等. 基于分形理论的喀斯特流域枯水径流影响因素分析[J]. 水科学与工程技术,2008(5):44-46.

[8] 梁虹,王在高. 喀斯特流域枯水径流频率分析:以贵州省河流为例[J]. 中国岩溶,2002,21(2):106-113.

[9] 孔兰,梁虹,黄法苏. 喀斯特流域径流量时序演变特征分析:以贵州省为例[J]. 中国岩溶,2007,26(4):341-346.

[10] 梁虹,王剑. 喀斯特地区流域岩性差异与洪、枯水特征值相关分析:以贵州河流为例[J]. 中国岩溶,1998,17(1):67-73.

[11] 梁虹. 喀斯特流域尺度与枯水流量初步研究:以贵州为例[J]. 贵州师范大学学报:自然科学版,1997,15(3):1-5.

[12] 王文圣,丁晶,向红莲. 小波分析在水文学中的应用研究及展望[J]. 水科学进展,2002,13(4):515-517.

[13] 王文圣,丁晶,向红莲. 水文时间序列多时间尺度分析的小波变换法[J]. 四川大学学报:工程科学版,2002,34(6):14-17.

[14] 张学真,刘燕. 灞河出山径流序列变化的小波分析[J]. 水资源保护,2006,22(3):12-15.

[15] 郭纯青,方荣杰,代俊峰,等. 漓江流域上游区水资源与水环境演变及预测[M]. 北京:中国水利水电出版社,2011.

[16] 张超,杨秉赓. 计量地理学[M]. 北京:高等教育出版社,2004.

[17] 张少文,丁晶,廖杰,等. 基于小波的黄河上游天然年径流变化特性分析[J]. 四川大学学报:工程科学版,2004,36(3):32-37.

[18] 杨明德,谭明,梁虹. 喀斯特流域水文地貌系统[M]. 北京:地质出版社,1998.

[19] 黄勇,周志芳,王锦国,等. R/S 分析法在地下水动态分析中的应用[J]. 河海大学学报,2002,30(1):83-87.

[20] 徐建华. 现代地理学中的数学方法[M]. 北京:高等教育出版社,2002.