

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.01.006

## 磷肥对镉铅铜锌复合污染土壤的钝化修复

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

(1. 常州大学 环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 南京环境科学研究所 生态环境部, 江苏 南京 210042)

**摘要:** 为探寻不同磷肥及施用量对复合重金属污染土壤的钝化效果, 选取安徽铜陵某矿区周边重金属复合污染的水稻土进行室内培养试验, 研究了在磷酸氢二铵 (DAP)、磷酸二氢钾 (MPP)、磷酸三钙 (TCP) 和钙镁磷肥 (CMP) 这 4 种磷肥和 5 种施磷量条件下, 土壤重金属镉 (Cd)、铅 (Pb)、铜 (Cu)、锌 (Zn) 钝化特征随时间的变化。结果表明, 添加 4 种磷肥均使土壤 pH 出现不同程度的升高, 升高幅度从大到小依次为 DAP, CMP, TCP, MPP。4 种磷肥均能一定程度上钝化土壤中的 Cd, Pb, 且随着时间和施磷量的增加, 整体钝化效果增加。在 12 周, 施磷量为 8 g/kg 时, DAP, MPP, TCP 和 CMP 对 Cd 的钝化效率分别达到了 42.77%, 41.74%, 30.37%, 28.31%, 对 Pb 的钝化效率分别达到了 48.55%, 60.57%, 37.58%, 35.03%, 磷肥对 Cd, Pb 的钝化效果主要是弱酸提取态和可还原态向残渣态转化。水溶性磷肥在复合污染土壤中对 Cu, Zn 具有活化风险, 而枸溶性磷肥在相同施磷水平上对复合污染土壤中 Pb, Cd 的钝化效果相比于水溶性磷肥较差。因此磷肥适用于 Pb, Cd 污染土壤修复, 且稳定性较好, 用于修复 Cu, Zn 污染土壤效果较差。

**关键词:** 土壤; 复合重金属; 磷肥; 钝化特征

中图分类号: X 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2024)01-0049-11

## Passivation remediation of cadmium-lead-copper-zinc composite polluted soil by phosphate fertilizer

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

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

**Abstract:** In order to explore the passivation effect of different phosphate fertilizers and their application

收稿日期: 2023-09-12。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFD0801106)。

作者简介: 涂理达(1996—), 男, 江西宜春人, 硕士生。通信联系人: 周慧平(1976—), E-mail: zhouhp@cczu.edu.cn

引用本文: 涂理达, 周慧平, 姚臻晖, 等. 磷肥对镉铅铜锌复合污染土壤的钝化修复[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(1): 49-59.

amounts on the soil contaminated by heavy metals, the paddy soil contaminated by heavy metals around a mining area in Tongling, Anhui was selected for indoor cultivation experiments. The passivation characteristics of soil heavy metals cadmium (Cd), lead (Pb), copper (Cu), and zinc (Zn) with time changes of 4 kinds of phosphorus fertilizers (diammonium hydrogen phosphate DAP, potassium dihydrogen phosphate MPP, tricalcium phosphate TCP and calcium magnesium phosphate fertilizer CMP) and 5 kinds of phosphorus application rates were studied. The results showed that the four kinds of phosphorus fertilizers increased soil pH to different degrees, and the order of increase was DAP, CMP, TCP, MPP. All four kinds of phosphorus fertilizers can passivate Cd and Pb in soil to a certain extent, and the overall passivation effect increases with the increase of time and phosphorus application amounts. The passivation efficiencies of DAP, MPP, TCP and CMP to Cd reached 42.77%, 41.74%, 30.37% and 28.31%, respectively, and the passivation efficiencies to Pb reached 48.55%, 60.57%, 37.58% and 35.03%, respectively. The passivation effect of phosphate fertilizer on Cd and Pb is mainly the transformation of weak acid extraction state and reducible state to residue state; water-soluble phosphate fertilizers have the risk of activation on Cu and Zn in compound polluted soil, while citric acid-soluble phosphate fertilizers are at the same phosphorus application level. The passivation effect of Pb and Cd in polluted soil is poorer than that of water-soluble phosphate fertilizer. Therefore, phosphate fertilizer is suitable for the remediation of Pb and Cd polluted soil, and has good stability, but the remediation effect of Cu and Zn polluted soil is poor.

**Key words:** soil; complex heavy metals; phosphate fertilizer; passivation characteristics

2014 年《全国土壤污染状况调查公报》<sup>[1]</sup>显示,中国耕地土壤重金属 Cd, Pb, Cu, Zn 点位超标率分别为 7.0%, 1.5%, 2.1%, 0.9%。农田土壤重金属污染通常为 2 种或多种重金属的复合污染,具有复杂性、普遍性等典型特征<sup>[2]</sup>。钝化修复是土壤重金属污染修复的重要方法,即加入适量修复材料,调节或改变污染物在土壤中的物理化学性质,通过沉淀、吸附、络合等一系列反应,降低污染物的有效浓度和生物可利用性,以此达到修复效果,具有经济高效、简单易行的特点<sup>[3-4]</sup>。磷肥中的磷酸盐因对土壤重金属具有较好的钝化效果,有助于土壤增肥和植物增产而得到了关注<sup>[5-6]</sup>。

周佚群等<sup>[7]</sup>研究了磷酸二氢钾 (MPP) 等磷肥和不同的 Cd 配比对 Cd 污染土壤的修复作用,发现磷肥对 Cd 钝化效果最佳的质量比为  $m(\text{P}) : m(\text{Cd}) = 4 : 1$ ,其中 MPP 对 Cd 钝化效果最好。BAS-TA 等<sup>[8]</sup>认为磷与重金属的物质的量比为 3 : 5 较为合适。CAO 等<sup>[9]</sup>研究发现,向 Pb, Cu, Zn 复合污染土壤中添加磷肥,会使 Pb 的有效性降低, Cu, Zn 的有效性略微增加。钱海燕等<sup>[10]</sup>研究发现,在 Cu, Zn 污染土壤中加入钙镁磷肥 (CMP),会降低土壤中 Cu, Zn 的有效性。姚臻晖等<sup>[11]</sup>在田间试验中,发现施用 750 kg/hm<sup>2</sup> 钙镁磷肥 16 周后,土壤有效态 Cd 的钝化效率达到 46.9%,而增至 2 倍用量仅使钝化效率提高了 15.3%。施尧等<sup>[12]</sup>运用水溶性和枸溶性磷肥修复复合重金属污染土壤,发现水溶性磷肥对重金属钝化效果较理想。

可见磷肥用于修复土壤重金属污染的效果因磷肥的类型、用量和重金属种类的不同呈现较大的差异,且对复合污染土壤及修复时间的研究较少,并不具备普适性,因此,需要研究不同溶解性及用量的磷肥对土壤中重金属的钝化效果、稳定性及其环境风险。文章拟采用 4 种酸碱性、溶解性各不同的磷肥磷酸氢二铵 (DAP),磷酸二氢钾 (MPP),磷酸三钙 (TCP) 和钙镁磷肥 (CMP) 修复 Cd, Pb, Cu, Zn 复合污染的农田土壤,通过在不同时间段上的研究,考察不同磷肥对各重金属的钝化修复效果及机理,旨在为采用磷肥高效、稳定地修复重金属污染土壤提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤采自安徽省铜陵市某矿区重金属污染水稻田 0~20 cm 耕层,去除石子和植物残体,自然风干、磨细,过 2 mm 筛备用,土壤基本理化性质见表 1。

表 1 土壤基本理化性质  
Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

土壤类型	pH	有机质含量/ (g · kg <sup>-1</sup> )	全磷含量/ (g · kg <sup>-1</sup> )	总 Cd 含量/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	总 Pb 含量/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	总 Cu 含量/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	总 Zn 含量/ (mg · kg <sup>-1</sup> )
潜育型水稻土	5.36	32.25	0.61	7.99	533.37	761.46	707.43

DAP, MPP, TCP 为西陇公司分析纯试剂, CMP 为云南瑞磷丰化工有限公司商品性磷肥,基本性质见表 2。

表 2 4 种含磷物质的性质  
Table 2 Properties of 4 phosphorus-containing substances

磷肥	酸碱性	溶解性	有效 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量/%
DAP	碱性	水溶性	53
MPP	酸性	水溶性	52
TCP	酸性	枸溶性	34
CMP	碱性	枸溶性	12

1.2 试验设计

P 与 Cd, Pb, Cu, Zn 这 4 种磷肥均设置 5 种不同的物质的量比,即 0 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1, 2 : 1 和 4 : 1, 分别以 0, 1, 2, 4, 8 g/kg 加入土壤,以每千克土中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量计算,表示为 P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>8</sub>, 每种试验处理重复 3 次。

具体操作步骤为:分别称取污染土壤 200 g,加水至最大田间持水量的 60% (在每次取样前采用称重法对土样进行补水,保持含水率稳定),搅拌均匀后放入塑料碗中,温室 25 ℃ 培养 2 周,再加入不同用量的磷肥,其中 DAP, MPP 是以水溶液的形式加入, TCP, CMP 是以粉末的形式加入,再加入与 DAP, MPP 等量的水,经过人工反复搓土使其充分拌匀。加盖,在 25 ℃ 下培养。分别在加入磷肥后的 1, 2, 4, 12 周对土样进行取样,自然风干、磨细后待测。

1.3 测定方法

土壤 pH 采用  $m(\text{水}) : m(\text{土}) = 2.5 : 1$  的溶液浸提;磷肥中有效磷采用 2% 柠檬酸提取,钼锑抗比色法测定;土壤重金属有效态采用二乙三胺五乙酸 (DTPA) 提取剂提取,火焰原子吸收法测定;全量重金属采用四酸消解,火焰原子吸收法测定。土壤重金属形态分析采用改进 BCR 顺序提取法<sup>[13]</sup>提取,可交换态采用乙酸溶液提取,可还原态采用羟基盐酸溶液提取,可氧化态采用过氧化氢、醋酸铵溶液提取,残渣态采用四酸消解,最后提取液均用火焰原子吸收法测定。

1.4 数据分析

试验数据处理分析采用 Excel 2010 和 SPSS 26.0 软件进行统计分析,采用最小显著差异法 (LSD 法) 检验差异,  $P < 0.05$ 。采用 Origin 2018 制图。

1.4.1 土壤重金属钝化效率

土壤重金属钝化效率公式为

$$W = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

(1)

式中:  $W$  为钝化效率, %;  $C_0$  为  $P_0$  (对照组) 土壤重金属有效态含量,  $\text{mg/kg}$ ;  $C_1$  为处理组土壤重金属有效态含量,  $\text{mg/kg}$ 。  $W$  越大, 说明钝化效果越好;  $W$  为负值, 说明没有钝化效果。

#### 1.4.2 环境风险评价指数

环境风险评价指数是重金属化学形态的风险表征指标, 采用酸可提取态重金属的质量分数来表示, 可以反应土壤中的重金属活性、迁移能力和有效性。具体分类为: 无环境风险 (小于 1%), 环境风险较低 (1%~10%), 环境风险中等 (11%~30%), 环境风险较高 (31%~50%), 环境风险很高 (大于 50%)<sup>[14-15]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 施加磷肥对重金属的稳定化效果

总体上看, 4 种磷肥均能在一定程度上降低土壤中有效态 Cd, Pb 含量, 且随着时间变化整体出现下降趋势, 如图 1 和图 2 所示。12 周时, 施加 DAP, MPP, TCP 和 CMP 分别使有效态 Cd 的钝化效率达到 22.52%~42.77%, 30.37%~41.74%, 27.07%~30.37%, 27.69%~28.31%, 使有效态 Pb 钝化效率达到 25.22%~48.55%, 33.81%~60.57%, 32.35%~37.53%, 29.37%~35.03%。其中,  $P_1$  处理组中, TCP 和 CMP 使有效态 Cd 的钝化效率达到了 27.07% 和 27.69%, 而在  $P_2 \sim P_8$  各处理组中, TCP 的钝化效率仅为 27.89%~30.37%, CMP 钝化效率也仅为 28.1%~28.31%, 这表明 TCP 和 CMP 的施加量增加并未显著提高有效态 Cd, Pb 的钝化效果。与 TCP 和 CMP 不同的是, 随着施磷量的增加, DAP 和 MPP 对有效态 Cd, Pb 的钝化效率随之增加, 这可能是因为 MPP 和 DAP 是水溶性磷肥, 增加施磷量, 更有利于释放大量水溶性 P, 与 Cd, Pb 发生反应。其中, MPP 能在第 1 周时快速降低土壤中有效态 Pb 含量,  $P_8$  处理组中, MPP 在第 1 周时使土壤中有效态 Pb 的钝化效率达到了 57.49%, 之后 2~12 周的钝化效率也基本稳定在 55.68%~60.57%, 刘洁等<sup>[16]</sup>的试验也出现了 MPP ( $m(P) : m(Pb) = 3 : 5$ ) 只需 1 周左右就能使土壤 Pb 的钝化效率达到 50% 以上。而文中 TCP 和 CMP 均在 12 周时才使有效态 Pb 质量分数出现较大幅度

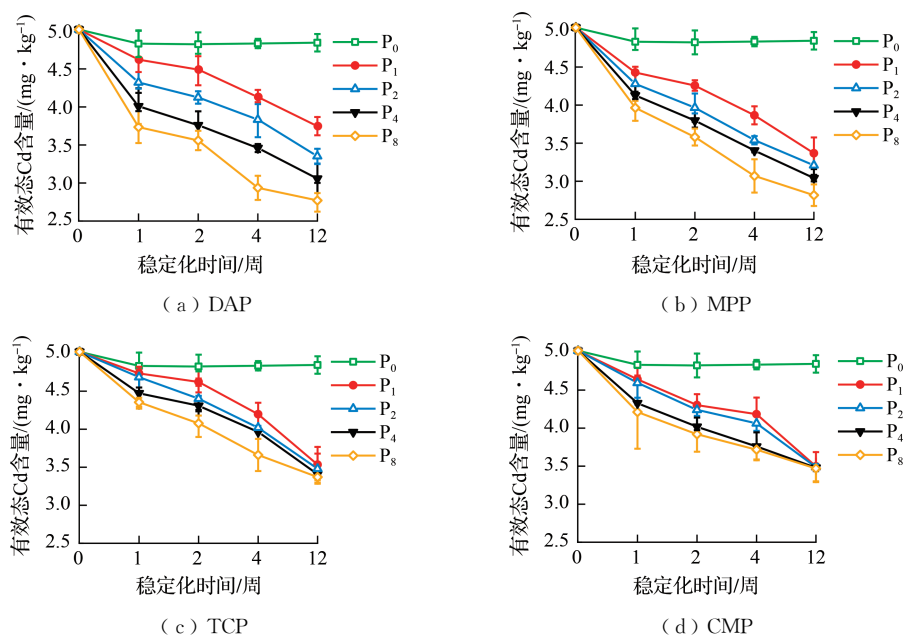


图 1 不同处理对土壤 DTPA-Cd 含量的影响

Fig.1 Effect of different treatments on the content of DTPA-Cd in soil

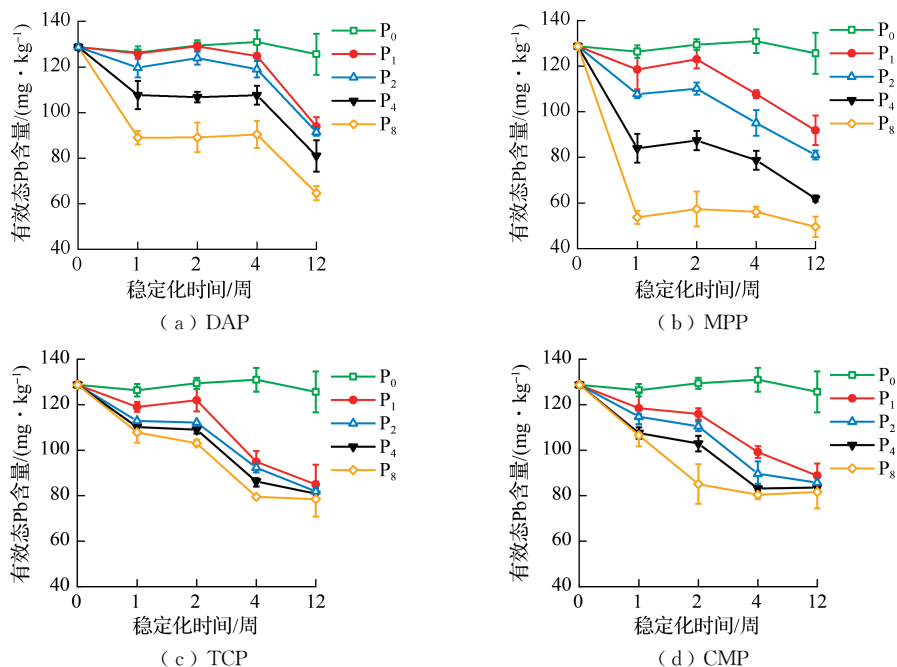


图 2 不同处理对土壤 DTPA-Pb 含量的影响

Fig.2 Effect of different treatments on the content of DTPA-Pb in soil

下降,这主要因为枸溶性含磷物质释放水溶性 P 的速度较慢,需要较长时间释放足够多的 P 与土壤中的 Pb 生成磷酸铅沉淀,施尧等<sup>[17]</sup>采用水溶性重过磷酸钙和枸溶性磷矿粉作用于重金属复合污染土壤,发现水溶性磷肥对 Pb 的钝化效果显著且迅速,而枸溶性磷肥需要较长时间才能对 Pb 具有较好的钝化效果,文中试验也证实了这一观点。

与 Cd, Pb 不同的是,随着时间(0~12 周)和施磷量( $P_0 \sim P_8$ )的增加, DAP, MPP 使有效态 Cu, Zn 含量出现增加,随着时间的增加, TCP, CMP 使有效态 Cu, Zn 含量出现先减少后增加的 U 型现象,如图 3 和图 4 所示。魏晓欣等<sup>[18]</sup>采用磷肥钝化修复 Cu, Zn, Pb, Cd 复合污染土壤,也出

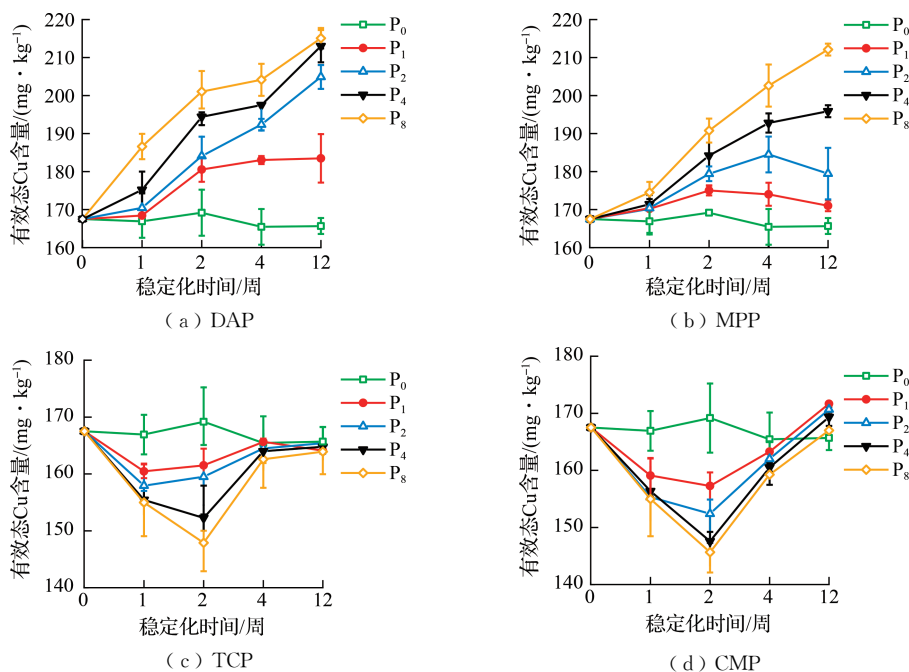


图 3 不同处理对土壤 DTPA-Cu 含量的影响

Fig.3 Effect of different treatments on the content of DTPA-Cu in soil

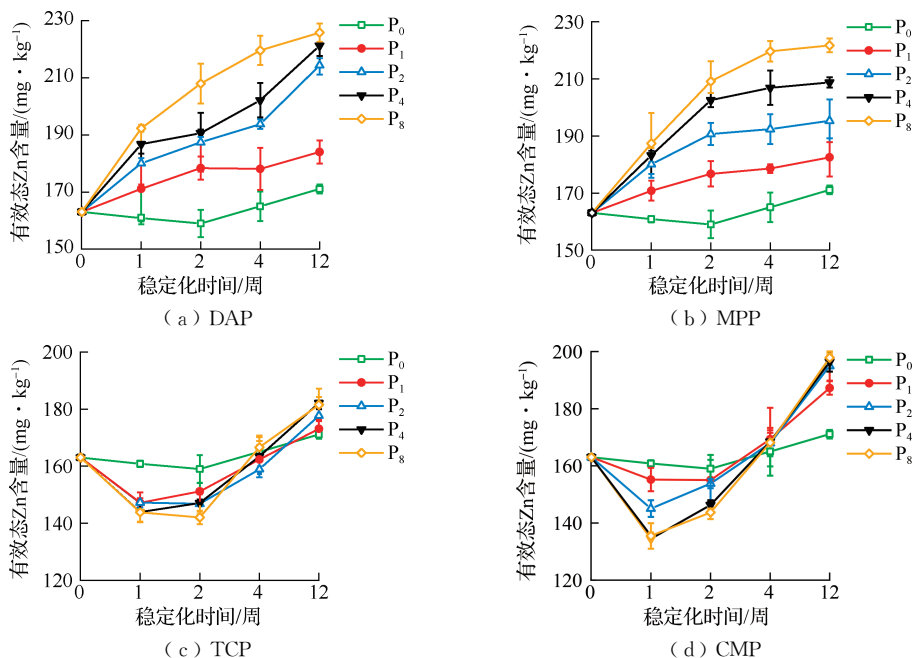


图 4 不同处理对土壤 DTPA-Zn 含量的影响

Fig.4 Effect of different treatments on the content of DTPA-Zn in soil

现了 Cd, Pb 含量下降明显, 而 Cu, Zn 含量降低不明显甚至增加的趋势。

可见在复合重金属污染土壤中, 易溶性磷肥 DAP 和 MPP 对 Cd, Pb 的钝化效果会随着施磷量增加逐渐增加, 但对 Cu, Zn 无活化效果。而枸溶性磷肥 CMP 和 TCP 在 12 周施磷量为 1 g/kg 时, 对 Cd, Pb 就具有较好的钝化效果, 而增加 2, 4, 8 倍施磷量, 钝化效果增加不明显, 且随着时间的增加使有效态 Cu, Zn 含量出现先减少后增加的 U 型现象。

## 2.2 施加磷肥对土壤 pH 的影响

如图 5 所示, 4 种磷肥处理均使土壤 pH 出现不同程度的升高, 且随着施用量的增加升高的幅度变

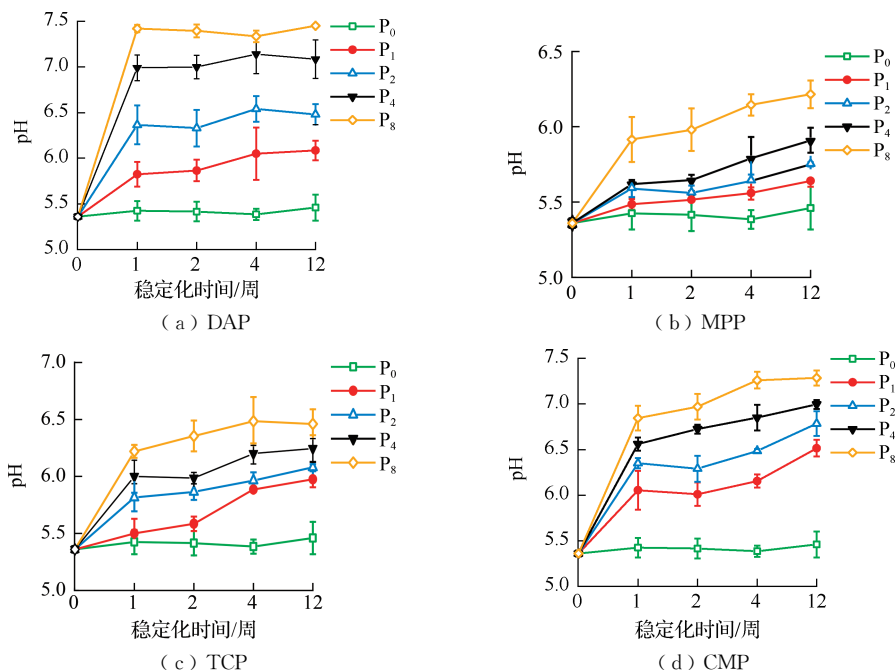


图 5 不同处理后土壤 pH 的变化

Fig.5 Changes of pH in soil after different treatments

大, 4 种磷肥使土壤 pH 升高的幅度由大到小依次为 DAP, CMP, TCP, MPP。12 周时, 两种碱性磷肥 DAP, CMP 使土壤 pH 由 5.46 分别升高到了 6.09~7.45, 6.52~7.29; 而两种酸性磷肥 TCP, MPP 也使土壤 pH 由 5.46 分别升高到了 5.98~6.46, 5.64~6.22。DAP 可能是通过释放  $\text{NH}_4^+$ , 引起土壤中 pH 显著升高<sup>[19]</sup>; CMP 是因为含有较多的  $\text{CaCO}_3$  使其具有碱性特征, 从而引起土壤中 pH 显著升高; 而 MPP 是强碱弱酸盐, 在土壤中主要以磷酸根离子形式存在, 磷酸根与土壤中  $\text{OH}^-$  发生交换解吸, 释放吸附在土壤胶体上的  $\text{OH}^-$  从而增加土壤 pH; TCP 与 MPP 类似, 通过水解反应也会使土壤中  $\text{OH}^-$  增加从而升高土壤 pH<sup>[20]</sup>。

2.3 重金属有效态含量与 pH 的关系

施加 4 种磷肥后, 土壤 pH 与 Cd, Pb, Cu, Zn 含量的相关系数分别为  $k_1, k_2, k_3, k_4$ , 见表 3。总体上, 土壤 pH 变化与有效态 Cd, Pb 含量呈显著负相关, 特别是施加 CMP 与 MPP 后。这与武晓微等<sup>[21]</sup>和徐珺等<sup>[22]</sup>研究的加入磷肥后会使土壤 pH 上升, 有效态 Cd 含量下降, 且两者呈极显著负相关的结果较为一致。而对于 Cu, Zn, 施加 DAP 和 MPP 后, 土壤 pH 与有效态 Cu, Zn 含量随时间呈现相同的增加趋势, pH 与 Cu, Zn 呈极显著正相关; 而施加 TCP 和 CMP 后, pH 与有效态 Cu, Zn 含量相关性不明显。表明不同溶解性质的磷肥与 Cd, Pb 和 Cu, Zn 的稳定化机制存在差异。

表 3 施加 4 种磷肥后土壤 pH 与 Cd, Pb, Cu, Zn 含量的相关系数

Table 3 Correlation coefficient of soil pH value and content of Cd, Pb, Cu and Zn after applying four types of phosphorus fertilizer

磷肥	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
DAP	-0.553 *	-0.818 **	0.756 **	0.791 **
MPP	-0.594 **	-0.949 **	0.891 **	0.710 **
TCP	-0.719 **	-0.843 **	-0.169	0.149
CMP	-0.866 **	-0.906 **	-0.188	0.057

说明: \* 表示在  $P<0.05$  水平上显著相关; \*\* 表示在  $P<0.01$  水平上显著相关。

2.4 重金属形态变化特征

初始值中 Cd, Pb, Cu, Zn 重金属弱酸提取态分别占重金属含量的 63.06%, 13.13%, 27.42%, 19.83% (图 6), 根据环境风险评价指数, 环境风险由高到低依次是 Cd, Zn, Cu, Pb, 其中 Cd 存在很高的环境风险, Pb, Cu, Zn 均存在较低的环境风险, 这与姚静波等<sup>[14]</sup>研究的重金属环境风险类似。

弱酸提取态是土壤重金属 BCR 顺序提取法中最易迁移的形态, 有研究指出磷肥对重金属的钝化主要体现为弱酸提取态和可还原态总量的减少, 可氧化态和残渣态的增加<sup>[23]</sup>。图 6 为不同磷肥处理 12 周后, 土壤中各重金属 BCR 提取的形态分布图。Cd 是土壤中移动性较强的重金属之一, 主要以弱酸提取态和可还原态形式存在, 在对照组中所占比例达到了 81.56%, 在某些研究中占到 90%<sup>[24-25]</sup>。添加 4 种磷肥处理后, 均使土壤中弱酸提取态和可还原态 Cd 总量减少, 且随着施磷量的增加, 减少的幅度增加。当施磷量为 8 g/kg 时, 4 种磷肥分别使土壤中弱酸提取态和可还原态总量降至 60.73%, 65.75%, 70.58%, 66.03%, 残渣态由 11.36% 分别增加至 24.44%, 26.52%, 25.68%, 29.35%。除 TCP 外, 各处理中可氧化态 Cd 也有明显下降, 残渣态 Cd 含量占比则随着施磷量的增加呈显著递增。表明, 除 TCP 外, 施加其他 3 种磷肥均可使弱酸提取态、可还原态和可氧化态 Cd 转化为残渣态 Cd, 主要源于土壤中可溶性磷酸盐与 Cd 形成了稳定性较高的磷酸镉并沉积为残留态 Cd, 这是磷肥稳定土壤中 Cd 的重要机制。

相对于 Cd, 污染土壤中 Pb 的弱酸提取态含量总体较低<sup>[26]</sup>, 在对照组中仅占总量的 13.26%, Pb

的可还原态含量占比高达 50.58%。与对照组相比,加入磷肥明显增加了土壤中 Pb 的残渣态含量,降低了弱酸提取态和可氧化态的含量。其中,当施磷量为 8 g/kg 时,DAP, MPP, TCP 和 CMP 的弱酸提取态含量相比初始状态下降 56.3%, 64.2%, 58.7%, 66.9%, 残渣态含量增加 43.0%, 87.5%, 79.8%, 113.1%。HUANG 等<sup>[27]</sup>将磷肥加入土壤后,也出现了土壤弱酸提取态 Pb 下降 79.5%和土壤残渣态 Pb 增加 183.9%的现象。这表明磷肥对 Pb 的钝化作用与 Cd 类似,主要是弱酸提取态和可还原态转化为残渣态,并形成了稳定性较高的磷酸铅。

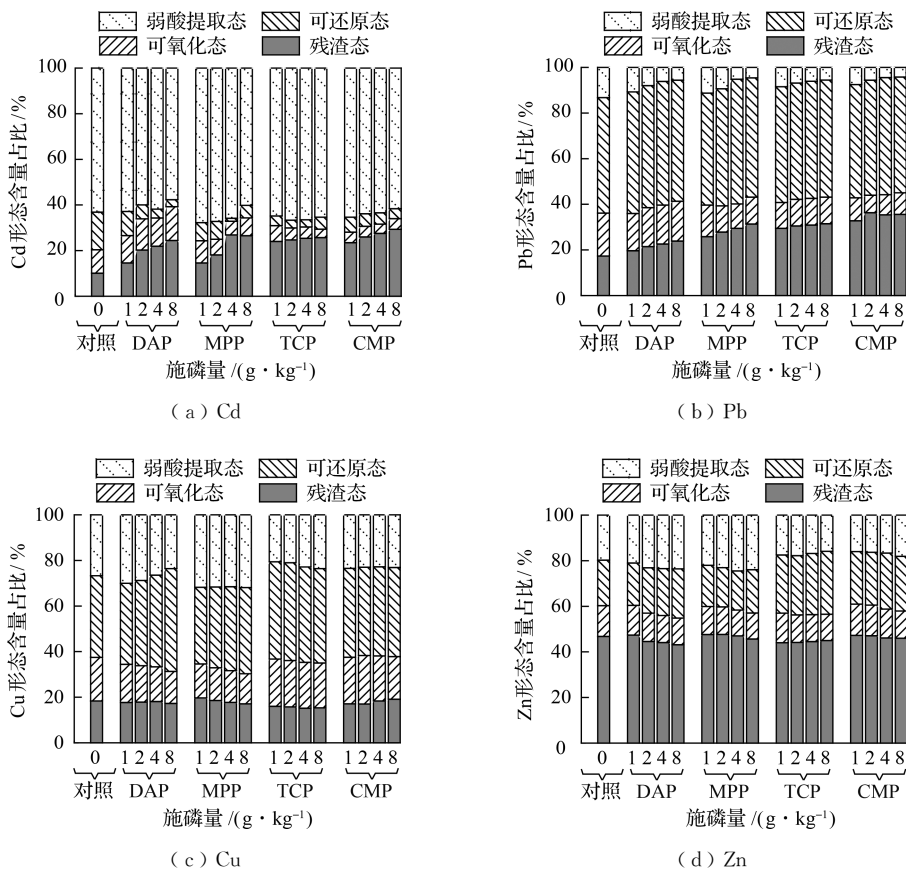


图 6 不同处理组对土壤中 Cd, Pb, Cu, Zn 形态的影响

Fig.6 Effects of different treatments on the forms of Cd, Pb, Cu and Zn in soil

上述 Cu, Zn 有效态的变化结果已经表明,在复合重金属污染稻田土壤中,4 种磷肥对 Cu, Zn 的钝化效果较差,甚至使其活化。从 BCR 提取形态上看,添加 DAP, MPP 后, Cu 的弱酸提取态和可还原态总量占比相较于对照组是增加的,且随着施磷量的增加增幅扩大,当施磷量为 8 g/kg 时,所占比例由对照组的 62.5% 分别上升到了 68.7% 和 69.7%,而对于 TCP, CMP, 两者没有明显的变化。Zn 与其他 3 种重金属不同的是,初始状态下残渣态 Zn 占比达到 47.6%,各处理下,弱酸提取态和可还原态总量略有增加,其他形态变化并不明显。KAUSHIK 等<sup>[28]</sup>有类似的研究结果表明,随施用量的增加,磷肥会使酸性土壤中 Cu, Zn 向易溶、易交换态转化。

### 3 讨 论

磷酸盐稳定重金属的作用机理主要有磷酸盐诱导重金属吸附,磷酸盐和重金属生成沉淀或矿物,磷酸盐表面吸附重金属<sup>[29]</sup>。研究表明,在 Pb, Cd, Cu, Zn 复合污染土壤中,磷肥对 Pb, Cd 的钝化



效果较好,对 Cu, Zn 的钝化效果较差,甚至出现活化现象。然而,张茜等<sup>[30]</sup>将磷酸盐施入仅有 Cu, Zn 污染的土壤后,有效态 Cu, Zn 的钝化效率分别达到了 8.3%~11.6%, 4.0%~4.6%。可见,复合污染土壤中是否含有 Cd, Pb, 对 Cu, Zn 的钝化效果存在一定的差异,这可能是因为磷肥加入土壤中后会产生磷酸根阴离子和  $\text{NH}_4^+$  (DAP),  $\text{K}^+$  (MPP),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (TCP, CMP) 等阳离子,其中磷酸根对 Pb, Cd 的钝化机理主要是使之反应沉淀生成  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  和  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  等难溶性羟基金属矿和磷酸盐沉淀<sup>[31]</sup>, 图 6 (a) 和图 6 (b) 中磷肥使 Cd, Pb 从弱酸提取态和可还原态转化为更加稳定的残渣态也证明了这一观点,而磷酸根对 Cu, Zn 的钝化机理主要是表面吸附和络合作用,有研究指出磷肥对 Pb, Cu, Zn 的稳定化修复是由于形成了磷酸盐沉淀,且在 Pb, Cu, Zn 复合污染土壤中, Pb, Cu, Zn 之间会出现竞争吸附,导致磷肥土壤 Cu, Zn 的吸附容量分别下降 48.30%, 75.60%, 仅有少量的磷酸根阴离子会与土壤中的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  通过反应产生沉淀<sup>[12,32]</sup>, 同时磷肥加入  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  等阳离子则会与重金属离子竞争吸附点位,甚至置换出重金属离子导致解离活化<sup>[33-34]</sup>。图 6 (c) 和图 6 (d) 的结果也证明了磷肥的加入使得 Cu, Zn 弱酸提取态和可还原态增加。当重金属与磷酸根结合量超过重金属解离量就会导致重金属(如 Pb, Cd)钝化,而对 Cu, Zn 的钝化效果差则是由于磷酸盐与其反应生成的磷酸盐沉淀较少, Pb 和 Cd 的存在使其吸附容量显著降低,土壤 pH 升高,钾钙铵等阳离子的解离等多种原因导致,使 Cu, Zn 解离量超过与磷酸盐的结合量导致活化。

水溶性磷肥 DAP, MPP 与枸溶性磷肥 TCP, CMP 相比,对 Pb, Cd 的钝化效果更好,同时 DAP, MPP 对 Cu, Zn 的活化风险随着时间(0~12 周)和施用量( $\text{P}_0 \sim \text{P}_8$ )的增加而增加,而 TCP, CMP 对 Cu, Zn 的活化却随着时间(0~12 周)的增加先出现钝化而后再出现活化。这可能是由于 DAP, MPP 属于易水溶性磷肥,加入土壤中的磷酸根离子和  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  等阳离子相较于枸溶性磷肥 TCP, CMP, 释放磷酸根离子和  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子更多更快<sup>[34]</sup>, 导致更多的磷酸根与 Pb, Cd 反应和更多的  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  等阳离子竞争吸附位点,使 Cu, Zn 解离。DAP, MPP 使 Cu, Zn 解离的量远大于生成磷酸盐的量,导致活化,且随着施磷量的增加效果越明显。而 TCP, CMP 由于是枸溶性磷肥,加入土壤后释放较少的磷酸根离子和  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子,且释放速度慢,刚开始 Cu, Zn 解离的量少于生成磷酸盐的量导致钝化。有研究表明,向污染土壤中加入 MPP 会释放大量的  $\text{K}^+$ , 使土壤对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附能力降低,同时  $\text{K}^+$  能够与重金属之间竞争土壤吸附位点,导致土壤对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附能力减小,使土壤中 Zn 活化,也进一步证明了这一观点<sup>[34]</sup>。

## 4 结 论

1) DAP, MPP, TCP, CMP 对 Pb, Cd 均具有较好的钝化效果,且在 12 周,施磷量为 8 g/kg 时,对有效态 Cd 的钝化效率分别达到了 37.6%, 28.5%, 31.5%, 31.8%, 对 Pb 的钝化效率分别达到了 48.5%, 60.6%, 34.8%, 35.0%, 主要是使弱酸提取态和可还原态向残渣态转化,其中磷酸二氢钾对 Pb 的钝化效果显著且迅速,对 Pb 污染土壤的稳定化修复效果最好。

2) 水溶性磷肥在 Cd, Pb, Cu, Zn 复合污染土壤中对 Cu, Zn 具有活化作用,且随着施用量的增加, Cu, Zn 活化的环境风险随之增加,而枸溶性磷肥在相同施磷水平上对复合污染土壤中 Pb, Cd 的钝化效果较水溶性磷肥差,但在试验前期对 Cu, Zn 具有一定的钝化效果,且导致 Cu, Zn 活化的环境风险较小。

3) 4 种磷肥均使土壤 pH 升高,升高幅度大小依次为 DAP, CMP, TCP, MPP, 且土壤 pH 与

有效态 Cd, Pb 含量呈极显著负相关;施加 DAP 和 MPP 后,土壤 pH 与有效态 Cu, Zn 含量呈极显著正相关,而施加 TCP 和 CMP 后,土壤 pH 与有效态 Cu, Zn 含量相关性不明显,因此 pH 升高也是磷肥稳定化修复 Cd, Pb 污染土壤的重要机制之一。

## 参考文献:

- [1] 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 21(5): 10-11.
- [2] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [3] 潘旭鸣, 丁淼, 徐萱, 等. 稻田氮磷流失方式及时间分布研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(4): 35-42.
- [4] 丁淑芳, 谢正苗, 吴卫红, 等. 含磷物质原位化学钝化重金属污染土壤的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(35): 17093-17097.
- [5] 李会枝. 不同种类磷肥对水稻-油菜轮作体系作物产量和养分利用的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- [6] 张青, 王煌平, 孔庆波, 等. 不同生育期施加超细磷矿粉对水稻吸收和转运 Pb、Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 45-54.
- [7] 周佚群, 梁成华, 杜立字, 等. 不同施磷水平对土壤中重金属镉的钝化效果评价[J]. 水土保持通报, 2014, 34(6): 68-72.
- [8] 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(1): 73-82.
- [9] CAO X D, WAHBI A, MA L N, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 555-564.
- [10] 钱海燕, 王兴祥, 黄国勤, 等. 钙镁磷肥和石灰对受 Cu Zn 污染的菜园土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 235-239.
- [11] 姚臻晖, 涂理达, 周慧平, 等. 稻田镉污染原位钝化修复及磷积累与迁移特征[J]. 中国环境科学, 2021, 41(5): 2374-2379.
- [12] 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.
- [13] 刘甜田, 何滨, 王亚韩, 等. 改进 BCR 法在活性污泥样品重金属形态分析中的应用[J]. 分析试验室, 2007, 26(S1): 17-20.
- [14] 姚静波, 王明新, 齐今笛, 等. 高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1807-1816.
- [15] DELGADO J, BARBA-BRIOSIO C, NIETO J M, et al. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(19): 3666-3679.
- [16] 刘洁, 陈杰, 李顺奇, 等. 几种含磷材料对紫色土铅稳定条件优化及磷淋失环境风险评价[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2301-2310.
- [17] 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.
- [18] 魏晓欣. 含磷物质钝化修复重金属复合污染土壤[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.
- [19] 金亮, 周健民, 王火焰, 等. 磷酸氢二铵在酸性土壤中的转化与垂直扩散[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(3): 45-50.

- [20] 李丁,王济,宣斌,等. 不同钝化剂对外源铅在土壤中的钝化效果及粒径分布的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2934-2944.
- [21] 武晓微,翟文珺,高超,等. 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 562-569.
- [22] 徐珺,曾敏,王光军,等. 2种组配改良剂修复镉砷复合污染稻田土壤的研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 2008-2013.
- [23] ZHOU H B, MENG H B, ZHAO L X, et al. Effect of biochar and humic acid on the copper, lead, and cadmium passivation during composting[J]. Bioresource Technology, 2018, 258: 279-286.
- [24] 徐芹磊,陈炎辉,谢团辉,等. 铅锌矿区农田土壤重金属污染现状与评价[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(2): 176-182.
- [25] HANC A, TLUSTOS P, SZAKOVA J, et al. Changes in cadmium mobility during composting and after soil application[J]. Waste Management, 2009, 29(8): 2282-2288.
- [26] CHEN M, LI X M, YANG Q, et al. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 324-329.
- [27] HUANG G Y, GAO R L, YOU J W, et al. Oxalic acid activated phosphate rock and bone meal to immobilize Cu and Pb in mine soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 401-407.
- [28] KAUSHIK R D, GUPTA V K, SINGH J P. Distribution of zinc, cadmium, and copper forms in soils as influenced by phosphorus application[J]. Arid Soil Research and Rehabilitation, 1993, 7(2): 163-171.
- [29] 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.
- [30] 张茜,徐明岗,张文菊,等. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1037-1041.
- [31] 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, 163.
- [32] 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.
- [33] 徐明岗,刘平,宋正国,等. 施肥对污染土壤中重金属行为影响的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(S1): 328-333.
- [34] 郭亮,李忠武,黄斌,等. 不同施磷量( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3546-3552.

(责任编辑:周安迪)