

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.22094

# 石灰和磷酸盐结合稳定石灰性重金属污染土壤的研究

邱坤艳<sup>1</sup>, 赵一帆<sup>2, 3</sup>, 邢维芹<sup>2, 3</sup>, 赵林林<sup>1</sup>, 韩科<sup>1</sup>, 李立平<sup>2, 3\*</sup>

(1. 河南省济源生态环境监测中心, 河南 济源 459000; 2. 河南工业大学环境工程学院, 河南 郑州 450001; 3. 河南省环境污染修复与粮食质量安全国际联合实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 为了探讨磷酸盐和石灰对重金属污染土壤的稳定效果, 采用铅冶炼污染石灰性土壤(镉、铜、铅和锌含量分别为 4.12、81.0、455 和 115  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、设置磷酸盐和 3 个不同石灰用量及磷酸盐和石灰同时施用及间隔 15 d 施用的处理, 培养后测定土壤性质。结果表明, 两种添加剂间隔 15 d 施用且石灰用量为 250 和 500  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 土壤 pH 和磷有效性均高于同时施用处理。两种添加剂间隔 15 d 施用, 土壤镉有效性显著低于二者同时施用时 ( $P < 0.05$ , 低 6.63% ~ 11.82%)、土壤锌有效性显著高于同时加入的处理 ( $P < 0.05$ , 高 17.64% ~ 28.39%)。两种添加剂的不同施用方式对土壤铅和铜的有效性影响较小。石灰用量为 1000  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  且两种添加剂间隔 15 d 施用, 土壤镉和铅有效性最低。以上说明, 对于石灰性镉污染土壤, 磷酸盐和石灰的施用方式对土壤镉的稳定效果存在重要影响。

**关键词:** 石灰; 磷酸盐; 土壤; 镉; 铅; 有效性

重金属是主要的土壤污染物类型之一, 常见的污染重金属有镉、铅、镍、铬等<sup>[1-3]</sup>。土壤重金属污染的人为来源包括有色金属的开采和冶炼、加工、污水灌溉等, 其中, 有色金属开采和冶炼能够造成较严重的土壤重金属污染<sup>[2-5]</sup>。研究表明, 有色金属开采和冶炼污染区土壤镉和铅的含量远高于土壤背景值, 具有较大的风险<sup>[6-7]</sup>。因此, 采取适当措施降低污染土壤重金属的风险具有现实意义。

磷酸盐可有效降低铅污染土壤中铅的生物有效性和移动性<sup>[8-10]</sup>, 同时, 磷酸盐对土壤中的镉等重金属也有一定的稳定效果<sup>[11-12]</sup>, 但某些研究中, 土壤中加入磷酸盐反而促进了镉的有效性<sup>[13-16]</sup>, 这些研究中磷酸盐导致的土壤镉有效性的上升可能与水溶性磷酸盐导致土壤 pH 下降有关。磷酸盐稳定重金属的机理主要是磷酸盐与重金属生成沉淀或磷酸盐对重金属的吸附作用<sup>[17-19]</sup>。然而, 污染土壤中过量施用磷酸盐会造成土壤磷的积累从而引发环境风险并造成磷资源的浪费<sup>[14, 17, 20-21]</sup>。研究发现, 污染土壤中加入磷酸盐与土壤铅反应后, 土壤中铅

和磷的有效性仍然较高<sup>[11, 14, 20]</sup>。Xenidis 等<sup>[22]</sup>在铅污染土壤中以 P:Pb=1.5 加入  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  培养, 发现土壤 TCLP-Pb 含量从约 6.8 降低到约 4.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而进一步加入硫酸亚铁时, TCLP-Pb 仍可大幅下降。李立平等<sup>[11]</sup>在铅冶炼污染土壤中以 P:Pb=2 施用磷酸二氢钙和磷酸二氢钾, 处理结束后土壤 DTPA-Pb 含量从约 950 降低到 580  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而土壤 Olsen-P 含量在 320  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上。陈世宝等<sup>[20]</sup>在铅含量为 338.8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的污染土壤施用 2500  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的磷酸氢钙, 培养 180 d 后, 发现土壤  $\text{CaCl}_2$  可提取的铅含量为 1.81  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而磷酸氢钙用量为 5000  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的处理,  $\text{CaCl}_2$  可提取的铅含量为 0.81  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 施用磷酸氢钙处理的土壤 Olsen-P 含量达到 150  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上。这表明, 有必要对提高磷酸盐稳定污染土壤重金属的方法进行研究, 以进一步改善污染土壤重金属稳定的效果。

水溶性磷酸盐施入土壤可引起土壤 pH 的下降, 增加土壤中铅、镉化合物的溶解度, 从而促进磷酸盐与重金属的反应<sup>[17]</sup>。但同时, 土壤 pH 的下降可增加磷化合物的溶解度, 不利于土壤重金属的稳定<sup>[17]</sup>。研究表明, 在污染土壤中加入磷酸盐后加入石灰可降低土壤重金属有效性, 对土壤磷有效性也有一定的降低作用<sup>[14]</sup>, 达到了改善重金属污染土壤的效果。然而, 向加磷土壤中同时加入石灰可导致土壤 pH 升高, 且石灰中的钙能够消耗土壤有效

收稿日期: 2022-02-26; 录用日期: 2022-05-21

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0800304, 2016YFE0106400); 国家自然科学基金(41471253)。

作者简介: 邱坤艳(1982-), 在读博士, 高级工程师, 研究方向为土壤重金属污染监测与修复。E-mail: kunyanq@126.com。

通讯作者: 李立平, E-mail: lilp@haut.edu.cn。

磷<sup>[14]</sup>, 这不利于磷酸盐对土壤铅、铜、锌等重金属的稳定。因此, 如果在污染土壤中加入磷酸盐后过一段时间再加入石灰, 可使磷酸盐在加入石灰前的一段时间与土壤重金属反应, 达到促进重金属稳定的目的; 加磷一段时间之后再向土壤中加入石灰, 提高土壤 pH, 有可能达到增加重金属化合物稳定性, 同时降低土壤磷有效性及其环境风险的目的。另外, 石灰对磷酸盐稳定土壤重金属效果的影响应当与其用量有关。目前, 这些问题均缺乏研究。

重金属污染土壤的修复效果受到土壤 pH 的强烈影响。以阳离子态重金属 (铅、镉、锌等) 为例, 提高土壤 pH 有利于降低重金属的溶解性和毒性, 而 pH 降低则有利于促进以上重金属的溶解性和毒性<sup>[17, 23-24]</sup>。石灰性土壤广泛分布于我国北方地区, 其碳酸钙含量和 pH 较高。因此, 对于石灰性镉、铅污染土壤, 通过提高 pH 来降低土壤重金属有效性的空间远小于酸性土壤, 这导致重金属污染石灰性土壤的修复难度比酸性土壤更大<sup>[24]</sup>。因此, 研究石灰性重金属污染土壤的修复具有重要意义。

本研究的目的是探讨在采用磷酸盐和石灰稳定铅冶炼污染土壤中的重金属时, 石灰同时加入和延后加入及石灰用量对重金属稳定效果的影响, 为石灰性重金属污染土壤的稳定修复提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 供试材料

试验土壤采自河南省济源市某冶炼企业附近农田, 土壤类型为褐土, 采样深度为 0 ~ 20 cm。土壤经风干过 2 mm 筛后, 混合均匀。土壤基本性质的测定表明, 有机质含量为 19.7 g · kg<sup>-1</sup>, 土壤质地为中壤土, pH (H<sub>2</sub>O) 为 7.95, 电导率 (EC) 为 0.826 mS · cm<sup>-1</sup>, Olsen-P 含量为 17.0 mg · kg<sup>-1</sup>, Cd、Cu、Pb 和 Zn 全量分别为 4.12、81.0、455 和 115 mg · kg<sup>-1</sup>。与土壤环境质量标准<sup>[25]</sup>对比, 该土壤的 Cd 和 Pb 含量分别是筛选值的 6.87 和 2.67 倍, 同时 Cd 含量是管制值的 1.03 倍, Pb 含量低于管制值, Cu 和 Zn 含量均低于筛选值。

### 1.2 研究方法

本试验为室内培养试验, 采用容积为 500 mL 的塑料杯进行。试验处理见表 1, 每个处理设 4 个重复, 每个重复用风干土 400 g。试验所用 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和石灰 [Ca (OH)<sub>2</sub>] 均为分析纯试剂。除对照 (CK) 外, 其它处理土壤先按表 1 施用磷酸二氢钾

溶液, 分多次洒入, 混合均匀, 然后在处理 PL1A、PL2A 和 PL3A 的土壤中按表 1 用量施用石灰并混合均匀。保持所有处理土壤含水率为 15%, 室温下培养 10 d 后, 所有处理停止灌水, 15 d 时将处理 PL1B、PL2B 和 PL3B 的土壤从杯中倒出, 按表 1 用量施用石灰并混合均匀。所有处理重新灌水到 15% 的含水率, 继续培养 30 d, 每 2 天用去离子水灌水一次, 以保持土壤含水量恒定。培养期间室内温度为 20 ~ 25 °C, 保持正常光照和通风。

表 1 试验处理

处理代码	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mg · kg <sup>-1</sup> )	石灰 (mg · kg <sup>-1</sup> )	石灰施用方法
CK	0	0	
P	526	0	
PL1A	526	250	与 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 同时施用
PL2A	526	500	与 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 同时施用
PL3A	526	1000	与 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 同时施用
PL1B	526	250	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 施用后 15 d 施用
PL2B	526	500	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 施用后 15 d 施用
PL3B	526	1000	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 施用后 15 d 施用

培养结束后, 将土壤从杯中倒出, 晾干, 研磨, 过 2 mm 筛, 混合均匀, 分别用 2.5 : 1 和 5 : 1 (mL : g) 水土比测定土壤 pH 值和电导率 (EC); 用 NaHCO<sub>3</sub> 提取、钼蓝比色法测定有效磷含量; 用 DTPA 提取剂提取土壤有效态重金属, 用 SrCl<sub>2</sub> 溶液 (0.02 mol · L<sup>-1</sup>) 提取 Ca 测交换态钙含量, 提取液重金属含量用火焰原子吸收法测定 (普析通用 TAS-990)。以上测定每个样品均重复 3 次, 测定方法均参考文献 [26]。

### 1.3 数据处理

对每个样品 3 个重复的测定值求平均值, 利用 Excel 2019 和 SPSS 19.0 进行数据分析, 方差采用 Tukey 法。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤 pH 和电导率

不同处理土壤的 pH 和电导率如表 2 所示。与对照相比, 单独磷酸盐处理 (P) 和磷酸盐同时施用量石灰处理 (PL1A) 的 pH 低于对照, 其它处理的 pH 均有所上升, 部分处理差异达到 0.05 的显著水平。相同石灰用量下, 石灰与磷酸盐间隔 15 d 施用的处理土壤 pH 显著高于同时施用的处理 ( $P < 0.05$ )。

表 2 不同处理土壤的 pH 和电导率

	CK	P	PL1A	PL2A	PL3A	PL1B	PL2B	PL3B
pH	8.03 ± 0.06cd	7.90 ± 0.08e	7.95d ± 0.04e	8.06 ± 0.11c	8.22 ± 0.03b	8.05 ± 0.02cd	8.22 ± 0.03b	8.38 ± 0.03a
EC (mS · cm <sup>-1</sup> )	0.90 ± 0.03a	0.88 ± 0.02a	0.86 ± 0.02ab	0.79 ± 0.02cd	0.80 ± 0.02c	0.78 ± 0.04cd	0.80 ± 0.03bc	0.72 ± 0.04d

注：同一行中不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著。

从不同处理土壤电导率可以看出，与对照相比，各处理土壤电导率下降了 0.02 mS · cm<sup>-1</sup> (P) ~ 0.2 mS · cm<sup>-1</sup> (PL3B)，部分差异达到了 0.05 的显著水平。对于相同石灰用量的处理，间隔 15 d 施用的处理土壤电导率均低于同时施用的处理，且部分处理差异显著 ( $P < 0.05$ )。

## 2.2 土壤磷有效性

不同处理土壤磷有效性如图 1 所示。可以看出，各施磷处理土壤磷有效性均显著高于对照 ( $P < 0.05$ )。相同石灰用量、施加时间不同的各处理相比，石灰与磷间隔 15 d 施用的两个处理 (PL1B、PL2B) 土壤磷有效性显著高于对应同时施用的处理 ( $P < 0.05$ )。石灰用量为 250 和 500 mg · kg<sup>-1</sup> 时，间隔 15 d 施用的处理土壤 Olsen-P 比同时施用分别高 44.0% 和 19.0%。

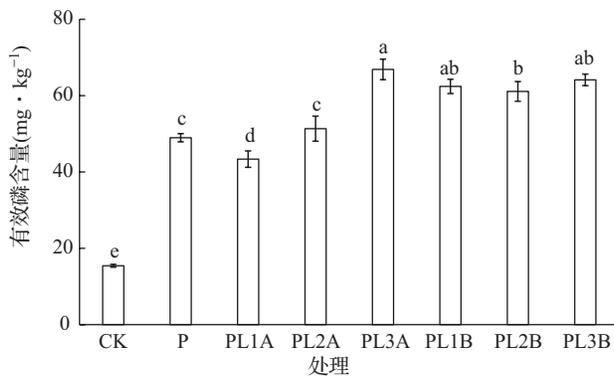


图 1 不同处理土壤磷有效性

注：小写字母不同表示在 0.05 水平上差异显著。下同。

将施磷的 7 个处理的 28 个样品的有效磷含量 ( $y$ ) 与土壤 pH ( $x$ ) 做线性相关，得到如下相关方程：

$$y = 41.28x - 277.89, r = 0.7802, P < 0.05 \quad (1)$$

处理 PL1A 土壤 pH 仅比处理 P 高 0.05，而处理 PL2A 和 PL3A 土壤 pH 分别比处理 P 高 0.16 和 0.32，因此，不同处理土壤 pH 的差异是各处理有效磷含量差异较大的原因。

## 2.3 土壤重金属有效性

### 2.3.1 镉

各处理土壤镉有效性如图 2 所示，从图 2 可

以看出，不同处理土壤镉有效性均显著低于对照 ( $P < 0.05$ )，同时，石灰与磷酸盐间隔 15 d 施用，土壤镉有效性均显著低于同时施用处理 ( $P < 0.05$ )。同种石灰施用方式下，石灰用量越大，土壤镉有效性越低。与对照相比，处理 P、PL1A、PL2A、PL3A、PL1B、PL2B、PL3B 有效镉含量分别下降了 4.69%、7.13%、15.38%、17.03%、15.52%、20.99% 和 26.84%。石灰用量为 250、500 和 1000 mg · kg<sup>-1</sup> 时，二者间隔 15 d 施用，土壤有效镉含量分别比同时施用低 9.03%、6.63% 和 11.82%。

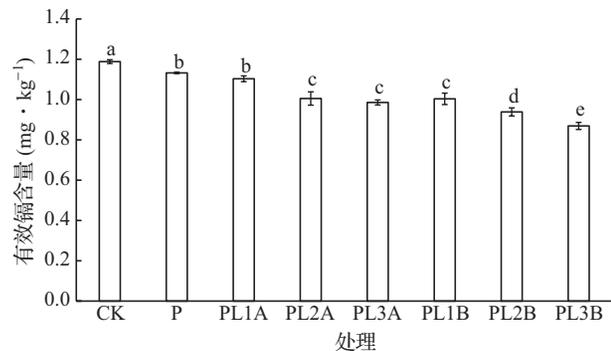


图 2 不同处理土壤镉有效性

### 2.3.2 铅

不同处理土壤铅有效性如图 3 所示。从图 3 可以看出，不同处理土壤铅有效性均显著低于对照 ( $P < 0.05$ )，但各施磷处理间土壤铅有效性无显著差异 ( $P > 0.05$ )。

### 2.3.3 锌

不同处理土壤锌有效性如图 4 所示。与对照相比，P、PL1A、PL2A、PL3A 处理土壤有效锌含量分别下降了 0.06、0.22、0.34 和 0.40 mg · kg<sup>-1</sup>，而 PL1B、PL2B 和 PL3B 3 个处理锌有效性比对照分别上升了 0.95、0.69 和 0.20 mg · kg<sup>-1</sup>。除 PL3B 外，其余处理与对照的差异均达到 0.05 的显著水平。与两种添加剂同时施用相比，间隔 15 d 施用，土壤锌有效性显著升高 ( $P < 0.05$ )。与单独施磷相比，处理 PL1A、PL2A 和 PL3A 土壤有效锌含量分别下降了 4.86%、8.97%、10.70%，处理 PL1B、PL2B 和

PL3B 分别上升了 32.85%、24.37% 和 8.43%。石灰用量为 250、500 和 1000 mg · kg<sup>-1</sup> 时, 间隔 15 d 施用比同时施用土壤有效锌含量分别上升 28.39%、26.80% 和 17.64%。

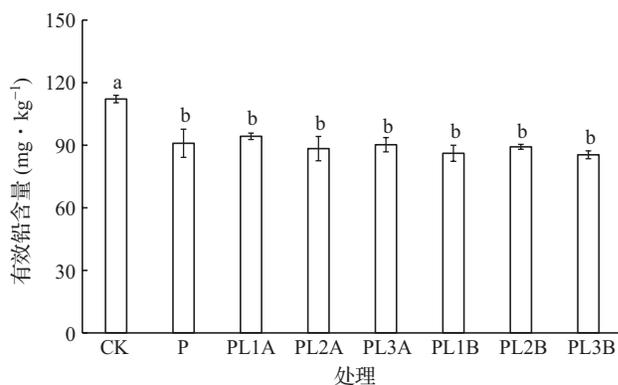


图 3 不同处理土壤铅有效性

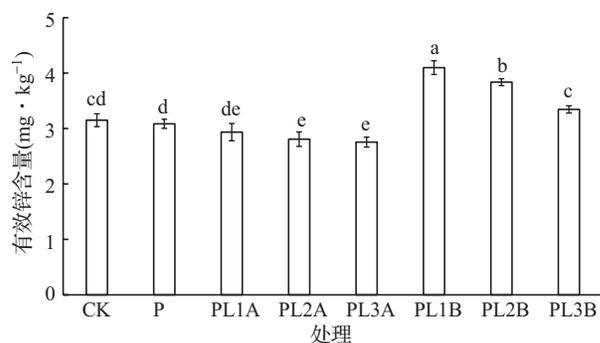


图 4 不同处理土壤锌有效性

### 2.3.4 铜

由图 5 可以看出, 与对照相比, 各处理土壤有效铜含量的差异均未达到 0.05 的显著水平。

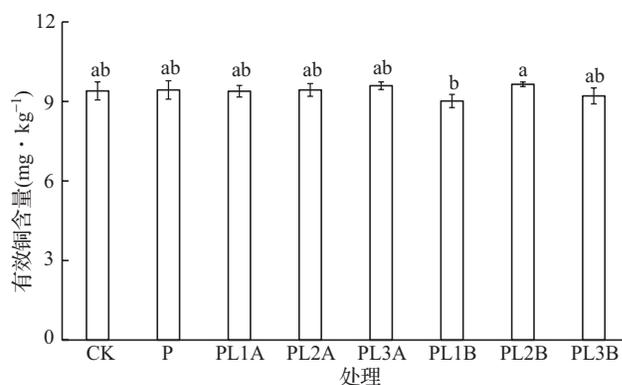


图 5 不同处理土壤铜有效性

### 2.3.5 钙

不同处理土壤钙有效性如图 6 所示。与对照相比, PL1B 处理有效钙含量显著下降。相同石灰用

量下, 不同施用时间之间有效钙含量也没有显著差异 ( $P>0.05$ )。

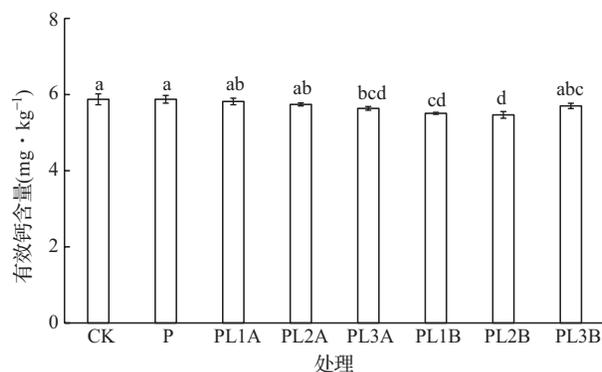


图 6 不同处理土壤钙有效性

将施磷的 7 个处理 28 个样品的有效磷含量 ( $y$ ) 与土壤有效钙含量 ( $x$ ) 做线性相关, 得到如下相关方程:

$$y = -37.43x + 269.42, r = -0.6787, P < 0.05 \quad (2)$$

方程 (1) 与 (2) 相比, 方程 (1) 的相关系数更大, 说明土壤 pH 对土壤磷有效性的影响要比钙有效性大。

### 2.4 土壤重金属有效性与土壤性质的相关性

表 3 为所有样品土壤 DTPA 提取态重金属含量与土壤 pH 和有效磷含量的相关性结果。从表 3 中可以看出, 土壤 pH 和磷有效性对 4 种重金属有效性的影响不同。土壤 pH 和有效磷含量均与有效铜含量呈显著负相关关系 ( $P < 0.05$ ), 且相关系数接近。土壤有效铅含量与两个土壤性状之间也呈负相关关系, 但 pH 的影响小于有效磷含量的影响。同时, 土壤有效铅含量与有效磷含量的负相关关系的  $r$  值小于有效铜含量与土壤有效磷含量的负相关关系。土壤铜和锌有效性受 pH 值和有效磷含量的影响较小。

当将两种稳定剂施用方式 (同时施用和间隔 15 d 施用) 的样品分组进行土壤锌有效性与土壤性质相关性分析时, 结果如表 4 所示。从结果可以看出, 两类不同施用方法导致土壤锌有效性与其它土壤性状间的关系有较大变化。两种添加剂同时施用, pH 对土壤锌有效性没有显著影响 ( $P > 0.05$ ), 而磷有效性与锌有效性显著负相关, SrCl<sub>2</sub>-Ca 含量与土壤锌有效性显著正相关。两种添加剂间隔 15 d 施用, 锌有效性与磷有效性的相关性未达到 0.05 的显著水平, 而与 pH 和有效钙含量显著负相关 ( $P < 0.05$ )。

表3 土壤重金属有效性 ( $y$ ) 与 pH ( $x$ ) 和 Olsen-P 含量 ( $x$ ) 的线性相关性 ( $n=32$ )

	pH			Olsen-P		
	方程	$r$	$P$	方程	$r$	$P$
Cd	$y=-0.528x+5.31$	-0.807	<0.05	$y=-0.00518x+1.30$	-0.818	<0.05
Pb	$y=-19.0x+246$	-0.337	>0.05	$y=-0.476x+117$	-0.869	<0.05
Cu	$y=0.132x+8.32$	0.069	>0.05	$y=-0.0007x+9.42$	-0.350	>0.05
Zn	$y=0.561x-1.29$	0.186	>0.05	$y=0.00743x+2.87$	0.254	>0.05

表4 不同处理土壤锌有效性 ( $y$ ) 与 pH、Olsen-P 和 SrCl<sub>2</sub>-Ca 含量 ( $x$ ) 的线性相关性 ( $n=12$ )

处理	$x$	$y$	方程	$r$	$P$
磷酸盐、石灰同时施用	pH	DTPA-Zn	$y=-0.5604x+7.36$	-0.477	>0.05
	Olsen-P	DTPA-Zn	$y=-0.0079x+3.26$	-0.592	<0.05
	SrCl <sub>2</sub> -Ca	DTPA-Zn	$y=1.01x-2.96$	0.691	<0.05
磷酸盐、石灰间隔 15 d 施用	pH	DTPA-Zn	$y=-2.22x+22.0$	-0.936	<0.05
	Olsen-P	DTPA-Zn	$y=-0.0044x+6.50$	-0.294	>0.05
	SrCl <sub>2</sub> -Ca	DTPA-Zn	$y=-2.036x+15.08$	-0.745	<0.05

### 3 讨论

#### 3.1 稳定剂施用方式对土壤磷和铅有效性的影响

土壤铅污染广泛存在, 铅污染区儿童血铅超标也被多次报道<sup>[5, 27]</sup>。因此, 对铅污染土壤进行稳定以降低土壤铅的有效性具有重要意义。本研究中, 土壤 pH 和有效钙与有效磷含量显著相关 [方程 (1)、(2)], 相关系数的对比表明, 石灰导致的土壤 pH 升高对土壤磷有效性的增加起到了主要作用。其它研究也观察到了施用石灰对土壤磷有效性的促进作用<sup>[14, 28-29]</sup>。石灰对土壤磷有效性的促进作用是由于石灰的施用增加了土壤表面负电荷, 使土壤对磷的吸附作用减弱<sup>[29]</sup>。但另一方面, 石灰中的钙也会在带负电荷的土壤表面和磷酸根之间形成键桥作用, 从而促进土壤对磷酸盐的吸附<sup>[30-31]</sup>。因此, 石灰对土壤磷有效性的影响是土壤 pH 升高和钙有效性增加双重作用的叠加效果。本研究中, 当石灰与磷酸盐同时施入土壤时, 石灰对土壤有效磷的影响与磷酸盐与石灰分开加入时有所不同 (图 1), 当二者同时加入时, 在较低用量下, 石灰对土壤有效磷含量存在抑制作用, 而在较高用量时, 石灰对土壤磷有效性存在促进作用 (图 1), 这表明, 在较低石灰用量时, 由于石灰对土壤 pH 的影响较小 (表 2), 石灰的作用以钙对磷吸附的促进作用为主, 而在较高石灰用量时, 主要是石灰的碱性导致土壤颗粒对磷吸附的减弱作用。本研究中,

当石灰与磷酸盐同时施用, 土壤 pH 值低于相同数量石灰与磷酸盐间隔 15 d 施用 (表 2), 土壤 pH 较低时, 土壤对带负电荷的磷酸根的吸附作用增强。

两种添加剂同时施用, 土壤 pH 较二者间隔施用时要低 (表 2), 这可能是同时施用, 石灰与土壤反应时间更长, 导致石灰所引起的碱性在一定程度上被土壤缓冲所致。因此, 如果试验中设置施用石灰后在相同时间采样处理, 可能会更好地说明这一问题。

图 3 表明, 施磷处理间土壤 DTPA-Pb 含量之间的差异未达到 0.05 的显著水平。相关分析表明 (表 3), 土壤铅有效性与土壤磷有效性均存在负相关关系。土壤磷有效性的结果表明, 两种添加剂间隔 15 d 施用, 土壤磷有效性较高, 而这种较高的磷有效性主要是因为石灰导致的土壤 pH 增加。因此, 这表明, 磷酸盐与石灰间隔 15 d 施用, 石灰磷有效性的升高对土壤铅的稳定有一定的促进作用。

#### 3.2 稳定剂施用方式对铜、锌和镉有效性的影响

不同处理对土壤铜有效性的影响较小 (图 5)。相关分析表明, 土壤 pH 和磷有效性对土壤有效铜含量没有显著影响 (表 3)。一般认为, 土壤有机质是影响土壤铜有效性的重要因素, 土壤有机质性质的变化会对土壤铜有效性产生影响<sup>[32]</sup>。这可能是本研究中磷酸盐和石灰施用引起土壤 pH

和磷有效性变化并没有明显影响铜有效性的主要原因。

两种添加剂间隔 15 d 施用明显促进了锌的有效性,二者同时施用时石灰促进了土壤锌的稳定,而磷酸盐单独施用对锌的有效性也有一定的降低作用(图 4)。研究表明,土壤中的高磷有效性可能会导致土壤锌有效性降低<sup>[33]</sup>。本研究中,相关分析的结果表明,两类不同施用方法下,同一土壤性状对锌有效性的影响不同(表 4)。当两种添加剂同时施用时,土壤磷有效性与锌有效性显著负相关( $P < 0.05$ ),而间隔 15 d 施用时,这种显著相关关系并不存在。这可能与二者同时加入时,钙与磷形成的化合物对土壤锌的吸附作用有关,其机理可能包括锌与新形成的 Ca-P 化合物之间的吸附、离子交换等<sup>[34]</sup>。二者间隔 15 d 加入时,水溶性磷由于钙的缺乏,形成的 Ca-P 类化合物数量少,对锌的稳定作用变弱;间隔 15 d 加入时,石灰加入导致土壤 pH 升高,土壤颗粒的负电荷增加,土壤对锌的吸附作用增强。导致两种添加剂间隔 15 d 施用时土壤锌有效性高于同时施用的原因仍需要进一步探讨。

土壤 pH 是影响土壤镉有效性的重要因素<sup>[24, 35-36]</sup>。本研究的结果也表明了这一点(图 2, 表 3, 表 4)。因此,本研究中,两种添加剂间隔 15 d 施用时形成的高 pH 和高磷有效性均促进了土壤镉的稳定。有研究表明水溶性磷酸盐对土壤镉有稳定作用,这种稳定作用一般认为是由于形成了难溶性镉的磷酸盐<sup>[11, 37-38]</sup>,但也有多个研究结果表明水溶性磷酸盐对土壤镉存在活化作用<sup>[13-16]</sup>。本研究的相关分析表明,土壤镉有效性受到土壤 pH 和磷有效性的双重影响(表 3)。因此,水溶性磷酸盐施入土壤后其对土壤镉有效性的影响取决于磷有效性的增加和 pH 降低效果的差异,在较高土壤 pH 下,磷的加入会促进难溶性磷酸镉盐的形成,但土壤 pH 较低时,则会形成水溶性的  $\text{CdHPO}_4$ <sup>[38]</sup>。以文献[14]与本研究对比,文献[14]中未施磷土壤有效磷含量为  $38.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,施磷后土壤有效磷含量上升为未施磷土壤的 2.56 倍,本研究中未施磷土壤有效磷含量约为  $15.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,施磷后土壤有效磷含量上升为未施磷土壤的 3.18 倍。两个研究中水溶性磷施用导致土壤 pH 的上升数量接近。因此,可能由于本研究水溶性磷导致的土壤有效磷含量上升幅度更大,本研究中施磷对镉表现为稳定作

用,而文献[14]中施磷的作用表现为 pH 降低导致的活化作用。

本试验结果表明,石灰性土壤中施用较低用量的石灰,对土壤 pH、EC 等基本性质无明显不良影响(表 2),对土壤锌、铜等植物营养元素有效性的降低作用也较小(图 4、图 5),其它试验中在铅冶炼污染石灰性土壤中施用  $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的石灰,也观察到了该处理对植物生长的促进作用<sup>[11]</sup>,然而,在石灰土壤中施用  $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  的石灰时,植物生长受到明显抑制<sup>[39]</sup>。这表明,对于石灰性污染土壤,在施用石灰作为重金属稳定剂时,用量选择应当慎重。

本研究结果表明,间隔 15 d 在污染土壤中施用磷酸盐和石灰对镉的稳定效果好于同时施用。在华北平原的冬小麦-夏玉米轮作体系中,可考虑在玉米收获后施用两种稳定剂,以减小冬小麦对镉的积累。在实际应用时,可根据田间条件适当推迟小麦种植,以减小石灰施用初期对小麦生长的可能不利影响。

#### 4 结论

本研究结果表明,与磷酸盐和石灰同时施用相比,二者间隔 15 d 施用可引起石灰性重金属污染土壤 pH 和磷有效性升高,从而对土壤镉稳定起到明显的促进作用。两种添加剂间隔施用可引起土壤锌有效性较大幅度上升,但上升原因仍需研究。根据土壤镉和铅有效性判断,施用磷酸盐时,间隔 15 d 施用  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的石灰,对石灰性土壤重金属的稳定效果最好。石灰与磷酸盐的不同施用方式引起的土壤 pH 和磷有效性变化的差异是不同处理方式对土壤镉有效性出现差异的主要原因。

#### 参考文献:

- [1] 环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [EB]. 2014.
- [2] 韦壮绵,陈华清,张煜,等. 湘南柿竹园东河流域农田土壤重金属污染特征及风险评价 [J]. 环境化学, 2020, 39 (10): 2753-2764.
- [3] 姜玉玲,阮心玲,马建华. 新乡市某电池厂附近污灌农田重金属污染特征与分类管理 [J]. 环境科学学报, 2020, 40 (2): 645-654.
- [4] Zheng N, Wang Q, Zheng D. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao zinc plant in China via consumption of vegetables [J]. Science of the Total

- Environment, 2007, 383: 81–89.
- [5] Qiu K, Xing W, Scheckel K G, et al. Temporal and seasonal variations of As, Cd and Pb atmospheric deposition flux in the vicinity of lead smelters in Jiyuan, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, 7: 170–179.
- [6] Li H H, Chen L J, Yu L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China [J]. Science of Total Environment, 2017, 586: 1076–1084.
- [7] Xu D M, Fu R B, Liu H Q, et al. Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: a critical review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 286: 124989.
- [8] Wang B, Xie Z, Chen J, et al. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20: 1109–1117.
- [9] Baker L R, Pierzynski G M, Hettiarachchi G M, et al. Micro-X-ray fluorescence, micro-X-ray absorption spectroscopy, and micro-X-ray diffraction investigation of lead speciation after the addition of different phosphorus amendments to a smelter-contaminated soil [J]. Journal of Environmental Quality, 2014, 43 (2): 488–497.
- [10] Kastury F, Placitu S, Boland J, et al. Relationship between Pb relative bioavailability and bioaccessibility in phosphate amended soil: Uncertainty associated with predicting Pb immobilization efficacy using in vitro assays [J]. Environment International, 2019, 131: 104967.
- [11] 李立平, 邢维芹, 向国强, 等. 不同添加剂对铅冶炼污染土壤中铅、镉稳定效果的研究 [J]. 环境科学学报, 2012, 32 (7): 1717–1724.
- [12] Li Q Q, Zhong H Q, Cao Y. Effects of the joint application of phosphate rock, ferric nitrate and plant ash on the immobility of As, Pb and Cd in soils [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 265: 110576.
- [13] 邢维芹, 历琳, Scheckel K G, 等. 不同添加剂对铅冶炼污染石灰性土壤的修复及土壤性质的影响研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34 (6): 1534–1540.
- [14] 邢维芹, 张纯青, 周冬, 等. 磷酸盐、石灰和膨润土降低冶炼厂污染石灰性土壤重金属活性的研究 [J]. 土壤通报, 2019, 50 (5): 1245–1252.
- [15] 赵晶. 不同氮磷钾肥对土壤镉有效性和小麦吸收镉的影响 [D]. 雅安: 四川农业大学, 2009.
- [16] 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.
- [17] Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144: 1–14.
- [18] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展 [J]. 环境化学, 2012, 31 (1): 16–25.
- [19] Li L, Scheckel K G, Zheng L, et al. Immobilization of lead in soil influenced by soluble phosphate and calcium: lead speciation evidence [J]. Journal of Environmental Quality, 2014, 43: 468–474.
- [20] 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.
- [21] Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Relative value of phosphate compounds in reducing the bio-availability and toxicity of lead in contaminated soils [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2012, 223 (2): 599–608.
- [22] Xenidis A, Stouraiti C, Papassiopi N. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 929–937.
- [23] 曹胜, 欧阳梦云, 周卫军, 等. 石灰对土壤重金属污染修复的研究进展 [J]. 中国农学通报, 2018, 34 (26): 109–112.
- [24] Li L, Mao K, Ippolito J A, et al. Calcium amendments affect heavy metal bioavailability in acidic and calcareous soils [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19:1006–10076.
- [25] GB15618–2018, 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行) [S].
- [26] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [27] 张浩, 王辉, 汤红妍, 等. 铅锌尾矿库土壤和蔬菜重金属污染特征及健康风险评估 [J]. 环境科学学报, 2020, 40 (3): 1085–1094.
- [28] 马国柱, 屠乃美, 方畅宇, 等. 有机无机肥配施锌肥和石灰对双季稻产量及土壤养分特性的影响 [J]. 水土保持学报, 2020, 34 (4): 171–177.
- [29] Azeez M O, Christensen J T, Ravnskov S, et al. Phosphorus in an arable coarse sandy soil profile after 74 years with different lime and P fertilizer applications [J]. Geoderma, 2020, 376: 114555.
- [30] Tunesi S, Poggi V, Carlo G C. Phosphate adsorption and precipitation in calcareous soils: the role of calcium ions in solution and carbonate minerals [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1999, 53: 219–227.
- [31] Barrow N J. The effects of pH on phosphate uptake from the soil [J]. Plant and Soil, 2017, 410: 401–410.
- [32] Wan Y, Huang Q, Wang Q, et al. Ecological risk of copper and zinc and their different bioavailability change in soil-rice system as affected by biowaste application [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 192: 110301.
- [33] Zhang Y Q, Deng Y, Chen R Y, et al. The reduction in

- zinc concentration of wheat grain upon increased phosphorus fertilization and its mitigation by foliar zinc application [J]. *Plant and Soil*, 2012, 361: 143–152.
- [34] Sebei H, Minh D P, Nihou A, et al. Sorption behavior of Zn (II) ions on synthetic apatitic calcium phosphates [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357B: 1958–1966.
- [35] Zhang X, Wu H, Ma Y, et al. Intrinsic soil property effects on Cd phytotoxicity to *Ligustrum japonicum* ‘Howardii’ expressed as different fractions of Cd in forest soils [J]. *Geoderma*, 2020, 376: 114509.
- [36] Palansooriya K N, Shaheen S M, Chen S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105046.
- [37] Basta N T, Megowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127: 73–82.
- [38] Lambert R, Grant C, SauvÉ S. Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378: 293–305.
- [39] Hussain L A, Zhang Z, Guo Z, et al. Potential use of lime combined with additives on (im) mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 313–323.

### Immobilization of heavy metals in calcareous polluted soils with lime and phosphate

QIU Kun-yan<sup>1</sup>, ZHAO Yi-fan<sup>2, 3</sup>, XING Wei-qin<sup>2, 3</sup>, ZHAO Lin-lin<sup>1</sup>, HAN Ke<sup>1</sup>, LI Li-ping<sup>2, 3\*</sup> (1. Jiyuan Ecological and Environmental Monitoring Center of Henan Province, Jiyuan Henan 459000; 2. School of the Environment, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001; 3. Henan International Joint Laboratory of Environmental Pollution, Remediation and Grain Quality Security, Zhengzhou Henan 450001)

**Abstract:** To investigate the effect of lime and phosphate on the immobilization of heavy metals in lead-smelting polluted soils. A lead-smelting polluted soil (total concentrations of cadmium, copper, lead and zinc were 4.12, 81.0, 455 and 115 mg · kg<sup>-1</sup>, respectively) was amended with phosphate and lime (250, 500 and 1000 mg · kg<sup>-1</sup>) and the lime was added simultaneously or with a 15 d interval with phosphate amendment. After incubation, the soil was analyzed. The results indicated that, when lime was added at 250 and 500 mg · kg<sup>-1</sup> and with a 15 d interval with phosphate amendment, soil pH and Olsen-P concentrations were greater than those when they were added simultaneously; when the two additives were added with a 15 d interval, the DTPA-Cd concentrations were significantly less (6.63% ~ 11.82%) than that when they were added simultaneously ( $P < 0.05$ ), however, the DTPA-Zn concentrations of soils amended with a 15 d interval were 17.64% ~ 28.39% greater than that without the interval ( $P < 0.05$ ). The DTPA-Pb and DTPA-Cu concentrations were not affected by the way the additives added. Judged by the variation of soil Cd and Pb availabilities, amendment of the soil with phosphate and 1000 mg · kg<sup>-1</sup> lime with a 15 d interval is the optimal immobilization method for the soil studied. The results of this work suggest that, the methodology by which the phosphate and lime are added into soil is crucial for the cadmium immobilization in polluted calcareous soils.

**Key words:** lime; phosphate; soil; cadmium; lead; availability