

不同磷酸盐对污染土壤中镉生物有效性的影响

陈苗苗^{1,2,3}, 徐明岗^{1*}, 周世伟¹, 张文菊¹, 吴 曼¹

(1.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所,农业部作物营养与施肥重点开放实验室,北京 100081; 2.河北农业大学现代科技学院,河北 保定 071001; 3.河北农业大学资源与环境科学学院,河北 保定 071001)

摘 要:采用盆栽试验,在镉二级和三级污染的红壤和褐土上添加不同磷酸盐(磷酸二氢铵、磷酸二氢钾、磷酸二氢钙)后种植小油菜 40 d,测定植株生物量、镉吸收量、土壤有效态镉含量、pH 值,分析不同磷酸盐对污染土壤中镉生物有效性的影响。结果表明,3 种磷酸盐使污染红壤和褐土上小油菜生物量分别提高了 18.7%~291.1%和 31.5%~991.2%,在红壤上提高顺序为磷酸二氢钙>磷酸二氢钾>磷酸二氢铵,而在褐土上则表现为磷酸二氢钙≈磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。3 种磷酸盐影响下小油菜吸收镉量,在镉二级污染水平的红壤上表现为显著提高 8.3%~60.6%,而在镉三级污染水平的红壤上则表现为显著降低了 4.6%~58.4%。污染红壤有效态镉含量在加入 3 种磷酸盐后提高了 17.0%~122.7%,提高顺序为磷酸二氢钙>磷酸二氢钾>磷酸二氢铵;而磷酸二氢铵使污染褐土有效态镉含量降低了 2.4%~13.4%。3 种磷酸盐使红壤 pH 值提高了 0.24~0.99。可见,不同土壤类型、不同镉污染水平下,3 种磷酸盐对土壤镉的生物有效性的影响存在差异,其机制有待进一步研究。

关键词:磷酸盐;土壤;镉;生物有效性

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)02-0255-08

Effect of Different Phosphate on Bio-availability of Cadmium in Contaminated Soils

CHEN Miao-miao^{1,2,3}, XU Ming-gang^{1*}, ZHOU Shi-wei¹, ZHANG Wen-ju¹, WU Man¹

(1.Ministry of Agriculture Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2.Department of Modern Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China; 3.College of Resource and Environment Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China)

Abstract: Pot experiment was implied to study the effects of the three kinds of phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) on the Cd bioavailability in polluted red and cinnamon soil with the second and third pollution standard level of Cd. After rapeseed grew for 40 d in the pots, we analyzed the above-ground biomass and Cd uptake by rapeseed, soil available Cd, and soil pH. Results showed that the rapeseed biomass in polluted red soil and cinnamon soil increased by 18.7%~291.1% and 31.5%~991.2% respectively. The order of the increment in biomass by phosphates in the red soil was: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, while the order was: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \approx \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ for the cinnamon soil. The uptake amount of Cd in rapeseed increased by 8.3%~60.6% significantly in the red soil with the second pollution standard level of Cd. However, the uptake amount of Cd in rapeseed decreased by 4.6%~58.4% significantly in the red soil with the third pollution standard level of Cd. The adding of phosphates increased soil available Cd content by 17.0%~122.7% in polluted red soil. The order of increment in soil available Cd by phosphates was: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. However, the available Cd content was decreased by 2.4%~13.4% after adding $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in polluted cinnamon soil. Additionally, the pH value in the polluted red soil was increased by 0.24~0.99 after adding three kinds of phosphate. In conclusion, the different effects of accompanied cations of various phosphates on Cd availability contributed greatly to bio-availability of Cd in polluted soils and further study are supposed to illustrate the mechanism.

Keywords: phosphate; soil; cadmium; bio-availability

收稿日期:2010-07-29

基金项目:北京市自然科学基金(6062026);国家科技支撑计划课题(2008BADA7B03);国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410809);公益性行业科研专项(200910201)

作者简介:陈苗苗(1982—),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事土壤环境化学方面研究。E-mail:chenmiaohappy@yahoo.com.cn

* 通讯作者:徐明岗 E-mail:mgxu@caas.ac.cn

镉是毒性很强的重金属元素之一。我国的镉污染耕地面积已达到 2 万 hm^2 左右,每年生产的镉含量超标农产品 $1.46 \times 10^9 \text{ kg}$,而且有日益加重的趋势^[1]。被镉污染的土壤不仅影响作物的产量和品质,甚至通过食物链危害人类的健康^[2]。因此,采取有效措施修复镉污染土壤,已成为当今国内外研究的热点。

研究表明,磷酸盐在稳定重金属方面有非常明显的效果,可作为一种廉价有效的化学固定剂用于镉污染土壤的修复^[3-5]。磷酸盐的主要作用机理是通过诱导重金属吸附、与重金属生成沉淀或矿物或者磷酸盐表面直接吸附重金属等复杂的反应来稳定重金属^[6]。而施用磷肥能否起到降低受污染土壤中 Cd 有效性以及植物吸收 Cd 的水平,不仅与供试土壤的理化性质、所施用的磷肥种类有关,也与所种植的植物种类有很大的关系^[7]。前人有关磷镉交互作用的研究结果表明,施磷可降低植物体内镉的含量^[8-10]。另有报道表明,施磷反而促进植物对镉的吸收^[11-13];Bogdanovic 等认为磷与镉不存在明显的相关性^[14-15]。可见,对不同磷酸盐与镉离子在土壤-植物体系中的相互作用研究还存在很大差异。目前,在磷镉交互中有关伴随阳离子对镉植物有效性的研究鲜见报道。鉴于此,本文选取我国两种典型土壤——红壤和褐土,探讨不同磷酸盐对污染土壤中镉植物效应的影响差异,为修复镉污

染土壤中磷肥种类的选择提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为红壤和褐土,分别采自湖南祁阳中国农业科学院红壤试验站(N 26°45',E 111°52')和北京昌平(N 40°13',E 116°114')。其中红壤为可变电荷土壤,黏土矿物以高岭石为主,含有较多的氧化铁和氧化铝,是典型的酸性土;褐土为恒电荷土壤,黏土矿物以蒙脱石和伊利石为主,是典型的石灰性土壤。土壤采自表层(0~20 cm),风干后磨碎过 2 mm 筛备用。按照鲁如坤(2000)方法测定土壤基本性质,见表 1。

1.2 试验设计

按照国家土壤环境质量标准,人工培育成镉二级和三级污染的土壤(红壤为 $0.3、0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,褐土为 $0.6、1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),稳定两个月后进行盆栽试验。每盆装土 1 kg,设置不加 N、K 养分和添加 N、K 养分两部分,均设置 9 个处理,3 次重复,如表 2 所示。N 以尿素形式加入,K 以氯化钾形式加入,P 以磷酸二氢铵、磷酸二氢钾、磷酸二氢钙形式加入,N:P₂O₅:K₂O=0.2:0.92:0.12($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。供试植物为小油菜,生长 40 d 后收获。试验过程保持土壤含水量为田间持水量的 70% 左右。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basical properties of soils used in the experiment

土壤	pH	全磷	有机质	CEC/ cmol·kg ⁻¹	粘粒(<2 μm)	游离 Fe ₂ O ₃	游离 Al ₂ O ₃	碳酸钙	全镉/ mg·kg ⁻¹
		/g·kg ⁻¹				/%			
红壤	4.95	0.4	17.8	5.9	38.27	10.10	24.50	0.06	0.119
褐土	8.08	1.6	19.6	14.2	26.00	4.30	12.46	3.30	0.630

注:土壤 pH 采用水土比为 2.5:1,pH 计测定。

表 2 盆栽试验设计
Table 2 The treatments of pot experiment

红壤								褐土							
处理	Cd	P	N、K	处理	Cd	P	N、K	处理	Cd	P	N、K	处理	Cd	P	N、K
C-CK				C-NK			√	C-CK				C-NK			√
Cd0.3-CK	√			Cd0.3- NK	√		√	Cd0.6-CK	√			Cd0.6- NK	√		√
Cd0.6-CK	√			Cd0.6- NK	√		√	Cd1.0-CK	√			Cd1.0- NK	√		√
Cd0.3-CK-P1	√	√		Cd0.3- NK -P1	√	√	√	Cd0.6-CK-P1	√	√		Cd0.6- NK -P1	√	√	√
Cd0.3-CK-P2	√	√		Cd0.3- NK -P2	√	√	√	Cd0.6-CK-P2	√	√		Cd0.6- NK -P2	√	√	√
Cd0.3-CK-P3	√	√		Cd0.3- NK -P3	√	√	√	Cd0.6-CK-P3	√	√		Cd0.6- NK -P3	√	√	√
Cd0.6-CK-P1	√	√		Cd0.6- NK -P1	√	√	√	Cd1.0-CK-P1	√	√		Cd1.0- NK -P1	√	√	√
Cd0.6-CK-P2	√	√		Cd0.6- NK -P2	√	√	√	Cd1.0-CK-P2	√	√		Cd1.0- NK -P2	√	√	√
Cd0.6-CK-P3	√	√		Cd0.6- NK -P3	√	√	√	Cd1.0-CK-P3	√	√		Cd1.0- NK -P3	√	√	√

注:P1 为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,P2 为 KH_2PO_4 ,P3 为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,”√”表示加入。

1.3 测定项目和方法

小油菜收获后,按照微量元素采样和样品制备方法处理植株样,测定样品地上部干重。小油菜中 Cd 含量采用浓硝酸-双氧水微波消解,石墨炉原子吸收分光光度计测定。土壤有效态镉含量采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl(褐土用 DTPA)浸提,原子吸收分光光度计测定。土壤 pH 采用水土比 2.5:1, pH 计测定。

应用统计软件 SPSS11.5 对结果进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同磷酸盐对污染土壤上植株生物量的影响

不同磷酸盐处理后红壤和褐土上植株生物量分别见表 3 和表 4。

在重金属污染的土壤中,无论是否加入不同磷酸盐,小油菜的生长均受到明显的影响。主要表现在:没有污染的对照处理下的小油菜生长正常;未加入磷酸盐的污染土壤,植株长势较矮,且三级污染水平比二级污染水平的长势更差。其中污染红壤上的小油菜生物量比未污染红壤处理的生物量降低了 36.2%~74.0%,污染褐土上的小油菜生物量比未污染褐土处理的生物量降低了 48.6%~82.6%,加入磷酸盐后,油菜的长势明显好转,这与前人研究结果一致^[7,16]。表 5 为不同磷酸盐处理后小油菜生物量增加的百分数。

2.2 不同磷酸盐对植物吸收镉量的影响

由表 3 和表 4 可知,在加入与不加 N、K 养分的处理中,小油菜镉含量的变化趋势基本一致。未加入磷酸盐处理,污染红壤和褐土小油菜中镉含量比未污染土壤分别显著升高了 8.3%~175.4% 和 21.3%~31.2%。加入磷酸盐后,小油菜中镉含量发生变化,表 6 为加入不同磷酸盐后小油菜镉含量增加的百分数。在未加入 N、K 养分镉三级污染红壤(红壤 Cd-0.6)的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤小油菜中镉含量比未加入磷酸盐分别降低了 56.1%、58.4%和 49.7%;在加入 N、K 养分的处理中,小油菜中镉含量分别降低了 4.6%、11.1%和 23.1%。在镉二级污染水平的红壤(红壤 Cd-0.3)未加入 N、K 养分的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤小油菜中镉含量比未加入磷酸盐分别升高了 43.3%、32.8%和 31.9%;在加入 N、K 养分的处理中,小油菜中镉含量分别升高了 8.3%、60.6%和 54.6%。在镉二级污染水平的褐土(褐土 Cd-0.6)未加入 N、K 养分的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤小油菜中镉含量比未加入磷酸盐分别降低了 13.5%、7.9%和 16.5%;在加入 N、K 养分的处理中,分别降低了 19.8%、19.0%和 10.7%。

表 3 不同磷酸盐下的红壤有效态 Cd 含量、pH 值及植株生物量、植株 Cd 含量

Table 3 The plant biomass, Cd content in plant, available Cd and pH in red soil under different phosphate application

处理	植株生物量/g	植株 Cd/mg·kg ⁻¹	有效态 Cd/mg·kg ⁻¹	pH
C-CK	0.646 7±0.094 5bC	0.543 9±0.007 0aA	0.026 1±0.001 0aA	5.33±0.18dC
Cd0.3-CK	0.356 7±0.070 2a	0.641 6±0.013 9b	0.141 1±0.005 2b	4.64±0.08a
Cd0.3-CK-P1	0.423 3±0.025 2a	0.919 1±0.011 3c	0.226 3±0.004 0c	4.88±0.04b
Cd0.3-CK-P2	0.670 0±0.036 1b	0.852 5±0.007 6c	0.253 0±0.005 2d	5.07±0.02c
Cd0.3-CK-P3	0.862 7±0.035 4c	0.846 4±0.008 5c	0.299 5±0.002 2e	5.16±0.04c
Cd0.6-CK	0.210 0±0A	1.497 9±0.081 0D	0.351 7±0.011 5B	4.54±0.14A
Cd0.6-CK-P1	0.383 0±0.016 1B	0.657 6±0.005 5B	0.411 4±0.004 9C	5.03±0.10B
Cd0.6-CK-P2	0.637 0±0.033 8C	0.623 0±0.008 9B	0.432 6±0.002 0D	5.11±0.05B
Cd0.6-CK-P3	0.688 3±0.034 3C	0.754 1±0.035 3C	0.464 0±0.003 0E	5.15±0.03BC
C-NK	0.820 0±0.060 8bC	0.540 4±0.021 1aA	0.047 3±0.004 4aA	4.34±0.21aB
Cd0.3-NK	0.523 3±0.066 6a	0.585 4±0.008 2b	0.137 0±0.001 7b	4.24±0.18a
Cd0.3-NK-P1	0.681 3±0.026 1b	0.634 2±0.014 5c	0.250 9±0.004 9c	4.76±0.04b
Cd0.3-NK-P2	0.813 3±0.020 2b	0.940 3±0.011 8e	0.278 4±0.003 1d	5.07±0.03c
Cd0.3-NK-P3	1.050 0±0.046 6c	0.904 9±0.009 5d	0.305 1±0.006 9e	5.12±0.05c
Cd0.6-NK	0.213 3±0.015 3A	0.829 3±0.009 5C	0.346 4±0.005 5B	3.96±0.03A
Cd0.6-NK-P1	0.580 3±0.053 5B	0.790 9±0.006 3C	0.417 0±0.001 0C	4.86±0.02C
Cd0.6-NK-P2	0.672 3±0.038 6 BC	0.819 8±0.037 5C	0.502 1±0.005 3D	4.90±0.01C
Cd0.6-NK-P3	0.834 3±0.048 9C	0.637 9±0.037 1B	0.528 0±0.004 0E	4.95±0.01C

注:同列内标以不同字母的值在 5%水平上差异显著。小写字母为二级污染水平处理比较,大写字母为三级污染水平处理比较。下同。

表 4 不同磷酸盐下的褐土有效态 Cd 含量、pH 值及植株生物量、植株 Cd 含量

Table 4 The plant biomass, Cd content in plan, available Cd and pH in cinnamon soil under different phosphate application				
处理	植株生物量/g	植株 Cd/mg·kg ⁻¹	有效态 Cd/mg·kg ⁻¹	pH
C-CK	0.476 0±0.012 8bB	0.657 0±0.001 8aA	0.022 5±0.002 0aA	7.12±0.15aA
Cd0.6-CK	0.233 0±0.026 3a	0.798 7±0.006 9e	0.472 0±0.007 7c	7.68±0.09b
Cd0.6-CK-P1	0.306 3±0.006 7b	0.690 7±0.005 9c	0.438 2±0.002 7b	7.69±0.04b
Cd0.6-CK-P2	0.580 7±0.022 2c	0.735 9±0.004 2d	0.492 3±0.005 5d	7.97±0.03c
Cd0.6-CK-P3	0.978 3±0.025 9c	0.667 0±0.003 6b	0.497 5±0.002 6d	7.93±0.03c
Cd1.0-CK	0.083 0±0.011 3A	0.796 8±0.008 1B	0.628 3±0.004 1B	7.97±0.07C
Cd1.0-CK-P1	0.454 0±0.077 9B	0.786 0±0.002 3B	0.613 4±0.004 1B	7.64±0.03B
Cd1.0-CK-P2	0.870 0±0.043 7C	0.972 3±0.010 6D	0.667 6±0.003 7C	7.89±0.04C
Cd1.0-CK-P3	0.905 7±0.060 6C	0.841 2±0.005 2C	0.722 8±0.027 3D	7.91±0.03C
C-NK	0.454 3±0.022 5bB	0.650 9±0.013 5 aA	0.032 5±0.001 7 aA	7.23±0.05 aA
Cd0.6- NK	0.233 7±0.032 0a	0.835 8±0.003 6d	0.503 5±0.008 0c	7.61±0.01 cd
Cd0.6- NK -P1	0.580 7±0.022 2c	0.670 1±0.019 3b	0.477 4±0.004 1b	7.48±0.01b
Cd0.6- NK -P2	0.978 3±0.025 9d	0.677 1±0.004 5b	0.547 4±0.003 6d	7.63±0.01d
Cd0.6- NK -P3	0.999 0±0.028 2d	0.746 1±0.003 1c	0.561 9±0.002 2e	7.58±0.02c
Cd1.0- NK	0.106 3±0.006 7C	0.853 7±0.004 0B	0.731 0±0.004 7C	7.76±0.01D
Cd1.0- NK -P1	0.440 7±0.076 5A	0.892 9±0.003 9D	0.632 8±0.006 4B	7.44±0.02B
Cd1.0- NK -P2	0.843 7±0.012 0B	1.459 2±0.005 0C	0.752 7±0.006 6D	7.54±0.01C
Cd1.0- NK -P3	0.908 3±0.029 7C	0.845 6±0.006 5B	0.774 2±0.007 5E	7.56±0.02C

表 5 不同磷酸盐使污染土壤上植株生物量增加的百分数(%)

Table 5 The increasing percentage of plant biomass in contaminated soils by different phosphate(%)						
土壤及污染水平	未加 N、K 处理植株生物量升高百分数/%			加入 N、K 处理植株生物量升高百分数/%		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
红壤 Cd-0.3	18.7*a	87.9*b	141.9*c	30.2*a	55.4*b	100.6*c
红壤 Cd-0.6	82.4*a	203.3*b	227.8*c	172.0*a	215.2*b	291.1*c
褐土 Cd-0.6	31.5*a	149.2*b	319.9*b	148.5*a	318.7*b	327.5*b
褐土 Cd-1.0	447.0*a	948.2*b	991.2*b	314.4*a	693.4*b	754.2*b

注:P1 为 NH₄H₂PO₄,P₂ 为 KH₂PO₄,P₃ 为 Ca(H₂PO₄)₂,* 表示加入磷酸盐后与不加磷酸盐处理相比,5%水平下达到显著;不同字母表示在 5%水平上 3 种磷酸盐之间差异显著。下同。

表 6 不同磷酸盐使污染土壤上植株吸收镉量增加的百分数(%)

Table 6 The increasing percentage of Cd content in plant in contaminated soils by different phosphate(%)						
土壤及污染水平	未加 N、K 处理植株镉含量升高百分数/%			加入 N、K 处理植株镉含量升高百分数/%		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
红壤 Cd-0.3	43.3*a	32.8*c	31.9*b	8.3*a	60.6*c	54.6*b
红壤 Cd-0.6	-56.1*a	-58.4*a	-49.7*a	-4.6a	-11.1a	-23.1*a
褐土 Cd-0.6	-13.5*b	-7.9*c	-16.5*a	-19.8*a	-19.0*a	-10.7*b
褐土 Cd-1.0	-1.4	22.0*	5.6*	4.6*	70.9*	-0.9

2.3 不同磷酸盐对土壤有效态镉含量的影响

不同磷酸盐处理后红壤和褐土有效态镉含量见表 3 和表 4。在加入与不加 N、K 养分的处理下,污染土壤有效态镉含量的变化趋势基本一致。未加磷酸盐条件下,镉污染土壤的有效态镉含量明显高于未污染土壤。这说明外源镉的加入导致土壤镉有效性明显增强。表 7 为加入不同磷酸盐后盆栽土壤有效态镉含量

升高的百分数。

红壤中加入 3 种磷酸盐后,土壤有效态镉含量明显增加。镉三级污染水平的红壤(红壤 Cd-0.6)在未加入 N、K 养分处理的条件下,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤有效态镉含量比未加入磷酸盐分别升高了 83.2%、103.2%和 122.7%;对于加入 N、K 养分的处理,土壤有效态镉含量分别

提高了 20.4%、44.9%和 52.4%。在镉二级污染水平的红壤(红壤 Cd-0.3)未加入 N、K 养分的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤有效态镉含量比未加入磷酸盐分别提高了 60.4%、79.3% 和 112.2%;对于加入 N、K 养分的处理,土壤有效态镉含量分别提高了 17.0%、23.0% 和 31.9%。

褐土中加入 3 种磷酸盐后,土壤有效态镉含量变化随磷酸盐种类的不同而不同。在未加入 N、K 养分的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的镉三级污染褐土(褐土 Cd-1.0)中的有效态镉含量比未加入磷酸盐的处理分别升高了-5.2%、8.7% 和 11.6%;在加入 N、K 养分的处理中,分别升高了-13.4%、3.0% 和 5.9%。镉二级污染水平的褐土(褐土 Cd-0.6)未加入养分的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染褐土有效态镉含量比未加入磷酸盐的污染褐土分别升高了-7.2%、4.3% 和 5.4%;在加入 N、K 养分的处理中,分别升高了-2.4%、6.2% 和 15.0%。

2.4 不同磷酸盐对污染土壤 pH 值的影响

不同磷酸盐处理后红壤和褐土 pH 见表 3 和表 4。未加入 N、K 养分与加入 N、K 养分的处理土壤 pH 的变化趋势基本一致。

红壤受镉污染后,pH 值显著降低了 0.10~0.79。这是因为土壤吸附重金属离子后释放出 H^+ 所致^[17]。加入 3 种磷酸盐后,污染土壤 pH 值显著升高。表 8 为不同磷酸盐处理后盆栽土壤 pH 变化量。在未加入 N、K 养分镉三级污染红壤(红壤 Cd-0.6)的处理中,

添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤 pH 值比未加入磷酸盐的土壤 pH 分别提高了 0.49、0.57 和 0.61;在加入养分的处理中,pH 值分别升高了 0.90、0.94 和 0.99。在镉二级污染水平的红壤(红壤 Cd-0.3)未加入 N、K 养分的处理中,添加磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙后的污染土壤 pH 值比未加入磷酸盐的污染土壤 pH 分别升高了 0.24、0.43 和 0.52;在加入养分的处理中,加入这 3 种磷酸盐后污染土壤 pH 值分别升高了 0.52、0.83 和 0.88。褐土受镉污染后,pH 值显著升高 0.38~0.85。加入 3 种磷酸盐后,污染土壤 pH 值均有不同程度的变化。在加入 N、K 养分与未加入 N、K 养分镉三级污染褐土(褐土 Cd-1.0)的处理中,添加磷酸二氢铵后的污染土壤 pH 值比未加入磷酸盐的土壤 pH 分别降低了 0.32 和 0.33。

3 讨论

由表 5 可见,镉污染的红壤及褐土上,单一加入磷酸盐或磷酸盐与 N、K 配合加入后,都能显著改善植物的生长,提高植株生物量。3 种磷酸盐增加污染红壤上小油菜生物量的顺序为磷酸二氢钾>磷酸二氢铵,而在褐土上则表现为磷酸二氢钙≈磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。由于 Cd 是植物生长必需元素,Cd 进入植物并积累到一定程度就会表现出毒害症状,通常会出现生长迟缓、植株矮小、退绿、产量下降等症状而影响生物产量^[18]。磷酸盐主要从两方面影响镉污染土壤上植物的生长:一是为作物生长提

表 7 不同磷酸盐使污染土壤有效态镉含量升高的百分数(%)

Table 7 The increasing percentage of available Cd in contaminated soils by different phosphate(%)

土壤及污染水平	未加 N、K 处理土壤有效态镉含量升高百分数/%			加入 N、K 处理土壤有效态镉含量升高百分数/%		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
红壤 Cd-0.3	60.4*a	79.3*b	112.2*c	17.0*a	23.0*b	31.9*c
红壤 Cd-0.6	83.2*a	103.2*b	122.7*c	20.4*a	44.9*b	52.4*c
褐土 Cd-0.6	-7.2*a	4.3*b	5.4*c	-2.4*a	6.2*b	15.0*c
褐土 Cd-1.0	-5.2a	8.7*b	11.6*c	-13.4*a	3.0*b	5.9*c

表 8 不同磷酸盐使污染土壤 pH 值比未加入磷酸盐升高的值

Table 8 The increasing value of pH in contaminated soils by different phosphate

土壤及污染水平	未加 N、K 处理污染土壤 pH 值升高的值			加入 N、K 处理污染土壤 pH 值升高的值		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
红壤 Cd-0.3	0.24*a	0.43*b	0.52*b	0.52*a	0.83*b	0.88*b
红壤 Cd-0.6	0.49*a	0.57*a	0.61*a	0.90*a	0.94*a	0.99*a
褐土 Cd-0.6	0.01	0.29	0.25	-0.13*	0.02	-0.03
褐土 Cd-1.0	-0.33*a	-0.08b	-0.06b	-0.32*a	-0.22*b	-0.20*b

供营养物质,磷是植物生长必需的大量营养元素,在体内物质的组成和代谢过程中都有重要的作用,对作物生长有很大影响^[19];二是降低了土壤中镉离子的解吸,缓解了镉离子对植株的毒害作用,有利于植物的生长^[20]。

由表6可以看出,3种磷酸盐的加入可显著降低镉三级污染红壤的小油菜中镉含量,但三者降低小油菜中镉含量的幅度差别不大。3种磷酸盐的加入可显著降低镉二级污染褐土的小油菜中镉含量。这与前人对施用磷肥降低植株吸收镉量的研究结果一致^[7,16,21-25]。3种磷酸盐的加入显著提高了镉二级污染红壤的小油菜中镉含量,且在加入养分的处理中,3种磷酸盐提高红壤小油菜中镉含量的顺序为磷酸二氢钾>磷酸二氢钙>磷酸二氢铵。由此可见,土壤类型不同,镉污染程度不同,磷酸盐对植株吸收镉的影响效果也存在差异。

表7的结果显示,3种磷酸盐对污染红壤有效态镉含量提高的顺序为磷酸二氢钙>磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。磷酸二氢钙和磷酸二氢钾可明显提高污染褐土有效态镉含量,且磷酸二氢钙的提高幅度明显比磷酸二氢钾高,而磷酸二氢铵则可显著降低污染褐土有效态镉含量。土壤-植物系统中磷、镉的交互作用极其复杂,多数情况下表现为拮抗,也有表现为协同作用。如熊礼明等研究发现,磷酸盐有抑制土壤中镉从交换态向络合态转化的作用,因此不仅不能抑制植物对镉的吸收,反而还增加了镉的有效性^[26]。邱静等研究表明,施中量磷酸钙使得土壤有效态镉含量上升^[8]。 Ca^{2+} 的加入促进镉的解吸^[27]。另有研究表明,磷酸盐加入土壤后,伴随阳离子与镉离子竞争作用导致镉吸附下降,从而增加镉离子的有效性^[20]。可见,磷酸根与伴随阳离子的共同作用导致了土壤有效态镉含量的显著提高。一般认为,土壤有效态镉含量的提高,能促进植株对镉的吸收及增加农产品质量安全的风险。而本试验结果显示镉三级污染水平的红壤和镉二级污染水平的褐土植株吸收镉量与土壤有效态镉含量的变化呈负相关,这可能与加入磷酸盐后植株生物量显著增加密切相关。前人将这种现象解释为生物量增加引起的“稀释效应”^[28]。另外,由于DTPA能浸提出土壤中水溶性、交换态、吸附态、有机结合态和部分氧化态的重金属^[29-30],其浸提出的土壤Cd含量并不能完全反映Cd的植物效应,这也说明需要结合植株生物量、植物吸收特性及植物体内Cd的累积等指标才能较为准确地反映出磷肥在Cd污染土壤上的施用效果。

由此可见,土壤类型不同,Cd污染程度不同,不同磷酸盐与Cd的交互作用也是错综复杂的。

土壤pH是影响重金属生物有效性的重要因素,pH的变化能够影响土壤中重金属的有效态含量及植物对重金属的吸收。由表8可见,3种磷酸盐的加入可显著升高镉三级污染红壤的pH值,但三者升高pH的幅度差别不大。磷酸二氢钾和磷酸二氢钙对镉二级污染红壤pH值的影响显著比磷酸二氢铵的大,3种磷酸盐提高红壤pH值的顺序为磷酸二氢钙 $\approx$ 磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。王碧玲等认为,磷酸盐加入到土壤中主要以 H_2PO_4^- 形态存在,可能是 H_2PO_4^- 交换解吸了吸附在土壤胶体上的 OH^- 而引起pH增加^[20]。磷酸二氢铵显著降低了污染褐土pH值,原因可能是 NH_4^+-N 在土壤中可发生硝化作用而导致土壤pH下降^[31-32]。研究表明,土壤重金属离子的活性受pH的制约^[33]。随土壤pH升高,土壤胶体负电荷增加, H^+ 竞争作用减弱,作为土壤吸附重金属的主要载体如有机质、铁锰氧化物等与重金属结合更牢固;相反pH值降低,土壤中可溶性和交换性金属离子的比例升高^[34]。因此pH升高利于镉由高活性态向低活性态转化。但本试验结果显示,3种磷酸盐处理后的污染土壤有效态镉含量与在磷酸盐影响下pH值的变化呈显著的正相关。这是pH、磷酸根和伴随阳离子的复杂交互作用的共同结果。已有研究表明,土壤pH的改变并不一定会造成Cd形态的相应改变^[35]。由于磷酸盐对土壤中重金属有效性的影响,除了通过改变土壤pH影响土壤中有效态重金属含量外,还有以下影响因素:(1)伴随阳离子与重金属离子对土壤表面吸附点位的竞争作用;(2)伴随阳离子与土壤颗粒表面重金属离子发生交换作用,提高土壤重金属的有效性^[10];(3)阴离子与重金属离子的络合作用,大大提高了溶液中重金属离子的浓度;(4)阴离子对重金属离子的沉淀或诱导间接吸附作用,降低土壤镉的有效性^[36]。磷酸盐对土壤镉有效性的影响是由pH值、伴随阳离子的竞争作用、离子交换作用、络合、沉淀等共同作用的净结果。因此,仅仅从土壤pH及有效态Cd含量的变化并不能确切地反映出磷肥对植物吸收Cd的影响,还需要结合植物Cd的吸收特性及植物体内Cd的累积进行验证。

4 结论

(1)加入3种磷酸盐后的污染红壤和褐土上小油菜生物量比未加入磷酸盐分别提高了18.7%~291.1%

和31.5%~991.2%，且3种磷酸盐提高污染红壤上小油菜生物量的顺序为磷酸二氢钙>磷酸二氢钾>磷酸二氢铵；而在褐土上则表现为磷酸二氢钙≈磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。

(2)3种磷酸盐影响下小油菜吸收镉量，在镉二级污染水平的红壤上表现为显著提高8.3%~60.6%，而在镉三级污染水平的红壤上则表现为显著降低了4.6%~58.4%，在镉二级污染水平的褐土上表现为显著降低了7.9%~19.8%。

(3)加入3种磷酸盐后的污染红壤有效态镉含量比未加入磷酸盐显著提高了17.0%~122.7%，且3种磷酸盐的影响顺序为磷酸二氢钙>磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。加入磷酸二氢铵后的污染褐土有效态镉含量比未加入磷酸盐降低了2.4%~13.4%。

(4)3种磷酸盐使得污染红壤pH值比未加入磷酸盐提高了0.24~0.99，二级污染水平上3种磷酸盐提高红壤pH值的顺序为磷酸二氢钙≈磷酸二氢钾>磷酸二氢铵。

参考文献:

- [1] 赵步洪, 张洪熙, 奚岭林, 等. 杂交水稻不同器官镉浓度与累积量[J]. 中国水稻科学, 2006, 20(3): 306-312.
ZHAO Bu-hong, ZHANG Hong-xi, XI Ling-lin, et al. Concentration and accumulation of Cd in different organs of hybrid rice[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2006, 20(3): 306-312.
- [2] 张会民, 吕家珑, 徐明岗, 等. 土壤镉吸附的研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2006, 6: 8-11.
ZHANG Hui-min, LV Jia-long, XU Ming-gang, et al. Review of studies on cadmium adsorption by soils[J]. *China Soil and Fertilizer*, 2006, 6: 8-11.
- [3] 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 of Hazardous Materials*, 2005, (B117): 41-53.
- [4] McGowen S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 493-500.
- [5] Zwonitzer J C, Pierzynski G M, Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 143: 193-209.
- [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 soil [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7): 3043-3050.
- [7] 杨志敏, 郑绍建, 胡霁堂, 等. 镉磷在小麦细胞内的积累和分布特性及其交互作用[J]. 南京农业大学学报, 1998, 21(2): 54-58.
YANG Zhi-min, ZHENG Shao-jian, HU Ai-tang, et al. Accumulation and distribution of cadmium and phosphorus and their interaction in wheat suspension-cultured cells[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1998, 21(2): 54-58.
- [8] 邱静, 李凝玉, 胡群群, 等. 石灰与磷肥对籽粒苋吸收镉的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 187-192.
QIU Jing, LI Ning-yu, HU Qun-qun, et al. Effects of lime and phosphate fertilizer application on the cadmium uptake by grain amaranth[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(1): 187-192.
- [9] He Q S, Singh B R. Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: 1 Yield and cadmium content[J]. *Water Air Soil Pollution*, 1994, 74: 251-265.
- [10] 陈世宝, 朱永官, 杨俊诚. 土壤-植物系统中磷对重金属生物有效性的影响机制[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 1-7.
CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, YANG Jun-cheng. Mechanism of the effect of phosphorus on bioavailability of heavy metals in soil-plant systems[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution*, 2003, 4(8): 1-7.
- [11] Singh B P. Cadmium and fluoride uptake by oats and rape from phosphorus fertilizers in two different soils[J]. *Norwegian J Agric Sci*, 1990, 4: 239-250.
- [12] Sparrow L A, Salardini A A, Bishop A C, et al. Field studies of cadmium in potatoes (*Solanum tuberosum* L.) Response of II cvv. Russet and Kennebec to two double superphosphates of different cadmium concentration[J]. *Aust J Agric Res*, 1993, 44: 855-861.
- [13] 刘文菊, 张西科, 谭俊璞. 磷营养对苗期水稻地上部累积镉的影响[J]. 河北农业大学学报, 1998, 21(4): 28-31.
LIU Wen-ju, ZHANG Xi-ke, TAN Jun-pu. The effect of P in nutrient solution on Cd accumulated by rice shoot in the seedling stage[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 1998, 21(4): 28-31.
- [14] Bogdanovic D, Ubavic M, Cuvardic M. Effect of phosphorus fertilization on Zn and Cd contents in soil and corn plants[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1999, 54(1): 49-56.
- [15] Tu C, Zheng C R, Chen H M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 133-138.
- [16] Dheri G S, Brar M S, Malhi S S. Influence of phosphorus application on growth and cadmium uptake of spinach in two cadmium-contaminated soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2007, 170(4): 495-499.
- [17] 邹献中, 赵安真, 季国亮. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放[J]. 土壤学报, 2002, 39(3): 308-316.
ZOU Xian-zhong, ZHAO An-zhen, JI Guo-liang. Release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3): 308-316.
- [18] 张金彪, 黄维南. 镉对植物的生理生态效应的研究进展[J]. 生态学报, 2000, 22(3): 514-523.
ZHANG Jin-biao, HUANG Wei-nan. Advances on physiological and ecological effects of Cd on plants[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2000, 22(3): 514-523.
- [19] 安志装, 王校常, 施卫明, 等. 重金属与营养元素交互作用的植物生

- 理效应[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4):392-396.
- AN Zhi-zhuang, WANG Xiao-chang, SHI Wei-ming, et al. Plant physiological responses to the interactions between heavy metal and nutrients[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(4):392-396.
- [20] 陈苗苗, 张桂银, 徐明岗, 等. 不同磷酸盐下红壤对镉离子的吸附-解吸特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8):1578-1584.
- CHEN Miao-miao, ZHANG Gui-yin, XU Ming-gang, et al. Effect of different phosphate on adsorption-desorption of cadmium in red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8):1578-1584.
- [21] 王碧玲, 谢正苗. 磷对铅、锌、镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(11):3225-3229.
- WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao. Effects of phosphorus application on translocation of Pb, Zn and Cd in the soil-plant system[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(11):3225-3229.
- [22] 吴飞龙, 苏德纯. 油菜连作及施用堆肥对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4):658-662.
- WU Fei-long, SU De-chun. Phytoavailability and speciation of Cd in contaminated soil after repeated croppings of oilseed rapes and amended with compost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4):658-662.
- [23] 廖柏寒, 罗承辉, 曾敏, 等. 施用P肥对Cd污染胁迫下黄豆生长的调控作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2008, 28(4):123-128.
- LIAO Bo-han, LUO Cheng-hui, ZENG Min, et al. Regulating effects of phosphorus application on the growth of glycine max plants under Cd contamination[J]. *Journal of Central South University of Forestry and Technology*, 2008, 28(4):123-128.
- [24] 赵晶, 冯文强, 秦鱼生, 等. 不同磷、钾肥对小麦产量及吸收镉的影响[J]. 西南农业学报, 2009, 22(3):690-696.
- ZHAO Jing, FENG Wen-qiang, QIN Yu-sheng, et al. Effects of different phosphorus, potassium fertilizers on yield and cadmium uptake by wheat[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2009, 22(3):690-696.
- [25] 甲卡拉铁, 喻华, 冯文强, 等. 不同磷、钾肥对水稻产量和吸收镉的影响研究[J]. 西南农业学报, 2009, 22(3):990-995.
- JIA KA La-tie, YU Hua, FENG Wen-qiang, et al. Effects of different phosphate and potassium fertilizers on yields and Cd uptake by paddy rice[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Science*, 2009, 22(3):990-995.
- [26] 熊礼明, 鲁如坤. 几种物质对水稻吸收镉的影响及机理[J]. 土壤, 1992(3):197-200.
- XIONG Li-ming, LU Ru-kun. Effects and mechanisms of several substances on Cd uptake by rice[J]. *Soils*, 1992(3):197-200.
- [27] 宋正国, 徐明岗, 李菊梅, 等. 钙对土壤镉有效性的影响及其机理[J]. 应用生态学报, 2009, 20(7):1705-1710.
- SONG Zheng-guo, XU Ming-gang, LI Ju-mei, et al. Effects of calcium on cadmium bioavailability in lateritic red soil and related mechanisms[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(7):1705-1710.
- [28] Wångstrand H. Effects of nitrogen fertilization on the cadmium concentration in winter wheat grain[D]. Uppsala: Saint Louis University, 2005.
- [29] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山区重金属污染水田土壤的Cu、Pb、Zn、Cd全量与DTPA浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1110-1114.
- LI Yong-tao, LIU Ke-xue, ZHANG Chi, et al. Relationships between total and DTPA extractable of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal-contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6):1110-1114.
- [30] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(3):245-247.
- LIU Yu-rong, DANG Zhi, SHANG Ai-an, et al. Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(3):245-247.
- [31] Zhu B, Alva A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cation and ionic strength[J]. *Soil Sci*, 1993, 155(1):61-66.
- [32] Tisdale S L, Nelson W L, Beaton J D, et al. Soil fertility and fertilizers. Fifth ed[M]. New York: Macmillan Publishing Company, 1993.
- [33] 李仁英, 张民, 杨浩. 山东省主要果园土壤中Cu、Zn的形态、含量及分布[J]. 农村生态环境, 2002, 18(4):41-44.
- LI Ren-ying, ZHANG Min, YANG Hao. Forms, contents and distribution of Cu, Zn in some orchard soils in Shandong Province[J]. *Rural Eco-Environment*, 2002, 18(4):41-44.
- [34] 张亚丽, 沈其荣, 谢学俭, 等. 猪粪和稻草对镉污染黄泥土生物活性的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11):1997-2000.
- ZHANG Ya-li, SHEN Qi-rong, XIE Xue-jian, et al. Effects of pig manure and rice straw on biological activity of Cd-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):1997-2000.
- [35] Karaca A. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil[J]. *Geoderma*, 2004, 122:297-303.
- [36] 霍文瑞, 曹仁林, 何宗兰, 等. 不同改良剂抑制水稻吸收镉的研究[J]. 农业环境保护, 1989, 8(6):38-40.
- HUO Wen-rui, CAO Ren-lin, HE Zong-lan, et al. Research on soil modifiers in relation to inhibition of Cd up-taking by rice in acid soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 1989, 8(6):38-40.