

磷对铅、锌和镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响

王碧玲¹, 谢正苗^{1,2*}

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029; 2. 杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018)

摘要:在盆栽条件下,以磷酸二氢钾作为磷(P)添加剂,以空心菜为指示植物,借助模型 Visual MINTEQ 研究了 P 对污染土壤中铅(Pb)、锌(Zn)和镉(Cd)在土壤固相-液相之间以及土壤-根系-地上部的迁移累积的影响.实验设了 6 个 P 剂量水平:0(CK)、0.18(P0.18)、0.36(P0.36)、0.72(P0.72)、1.08(P1.08)、1.44(P1.44),P 剂量水平是按照 P/Pb 物质质量的比例(mol/mol)为基础而设计的.结果表明,与对照相比,添加 P 处理污染土壤后,显著($p < 0.05$)降低了空心菜地上部吸收的重金属 Pb、Zn 和 Cd 的含量,降低幅度分别为 53%~92%、35%~71%和 59%~86%,降低了根系吸收累积重金属 Pb 的含量,增加了根系吸收的 Zn 的含量,但对 Cd 吸收量无显著影响.增加 P 的剂量水平,根系向地上部转运的 Pb、Zn 和 Cd 的量的呈指数级下降趋势.地上部吸收的各元素的相关分析结果表明,元素 Pb 与元素 Zn、Cd 是显著正相关关系,其中相关系数最高的是 Pb 与 Zn($r = 0.993$, $p < 0.01$),其次是 Pb 与 Cd($r = 0.986$, $p < 0.01$).说明 Pb 与 Zn、Cd 在空心菜从根系到地上部分转运的过程中是协作关系.添加 P 后,提高了土壤 pH,从而降低了土壤水溶性 Cd 的含量,Zn 变化不显著,增加了土壤水溶性总 Pb 含量.平衡液中 Pb 的主要存在形态是 PbHPO_4 、 PbOH^+ 、 $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ 等 3 种络合形态.结果还表明,根系吸收 Pb 的量与土壤水溶性 Pb 含量具有显著的负相关关系,相关系数 -0.872 ($p < 0.05$).P 处理降低了土壤水溶性 Zn、Cd 的含量,却促进了根系吸收,这是 Zn、Cd 与 Pb 的不同之处.P 具有显著降低复合污染土壤中 Pb、Zn 和 Cd 植物毒性的作用.

关键词:重金属;磷;修复;土壤-植物系统;界面迁移

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)11-3225-05

Effects of Phosphorus Application on Translocation of Lead, Zinc and Cadmium in the Soil-Plant System

WANG Bi-ling¹, XIE Zheng-miao^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Natural Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A pot experiment was conducted to determine the influence of phosphorus (P) application on the translocation and accumulation of lead (Pb), zinc (Zn), and cadmium (Cd) in a soil solid-liquid-plant system using a plant Swamp Morningglory (*Ipomoea aquatica* Forsk) as an indicator and Visual MINTEQ model. A contaminated soil containing $22\,830\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb, $746\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zn, and $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd was amended with P as KH_2PO_4 at 0:1, 0.18:1, 0.36:1, 0.72:1, 1.08:1, and 1.44:1 P:Pb mole ratios. The results showed that Pb concentration in the root was significantly decreased after P application, while the Zn concentration were increased, but no impact on Cd concentration after P application, compared to the control. Further more, concentrations of Pb, Zn, and Cd in plant tissue were sharply reduced after P application by 53%-92%, 35%-71%, and 59%-86%, respectively; Concentrations decreased exponentially with increasing amount of P; Relationship between Pb and Zn ($r = 0.993$, $p < 0.01$), between Pb and Cd ($r = 0.986$, $p < 0.01$) suggested that there was a positive relationship between the mechanisms controlling the phytoavailability of Pb, Zn, and Cd. It was suggested that Cd concentrations in the soil solution were reduced generally by P application as a result of the increased soil pH, and Zn concentrations were no changed, but Pb concentrations were increased. Species distribution showed that PbHPO_4 , PbOH^+ and $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ were the main complexation species of Pb in the soil equilibrium solution after P application. It was also suggested that Pb accumulation by root were negatively correlated to Pb in soil solution with coefficient of -0.872 ($p < 0.05$), and that water soluble Zn and Cd concentrations were reduced while the concentrations in root tissues were increased after P addition. These results indicate the difference between Zn, Cd and Pb and suggest that P as KH_2PO_4 successfully decreased the phytotoxicity of Pb, Zn, and Cd in the contaminated soil.

Key words: heavy metal; phosphorus; remediation; soil-plant system; translocation

目前,采用含磷(P)物质进行土壤和水体中铅(Pb)污染的修复研究是国际上该领域的研究热点^[1~3].纵观国内外学者的关于含 P 物质修复技术的报道,其对象多集中在 Pb 单元污染土壤,如陈世

收稿日期:2007-11-27;修订日期:2008-02-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40771100);国家自然科学基金重点基金项目(40432004)

作者简介:王碧玲(1982~),女,博士研究生,主要研究方向为土壤环境化学与污染修复, E-mail: w-biling@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: zhmxie@sina.com

宝等^[4]用骨粉修复湖南 Pb 污染土壤,降低了污染土壤中 Pb 的植物有效性.但是,矿区及其周围土壤的重金属污染一般都是复合污染,以 Pb、锌(Zn)、镉(Cd)等重金属污染为主,特别是铅锌矿.周东美等^[5]、胡红青等^[6]、郭观林等^[7]对土壤复合污染方面进行了很好的综述,这些研究大部分是关于土壤中重金属复合污染调查,以及土壤中重金属污染与植物吸收累积效应之间的关系,但其中的重金属是人工添加到土壤的.Zn、Cd 和 Pb 具有相似的土壤化学行为,都可以与 P 相互作用,生成溶解度很低的磷化合物.虽然曾经有关于含 P 物质对重金属污染土壤中 Pb 及其陪伴离子——其它重金属毒性的影响的报道^[8~15],但结论各不相同,存在争议.所以,有必要研究和探明含 P 化合物修复中国铅锌矿重金属复合污染土壤的效果及其可行性,并分析含 P 物质对复合污染物在土壤-植物系统迁移转化的影响.

美国环保署开发的 MINTEQA(2.5 版),对土壤环境中铅和磷的各种形态进行了较详细和权威的研究,其理论基础是美国著名教授 Lindsay^[16]创立的土壤化学平衡理论.近年经计算机软件窗口化(Visual MINTEQ),容易使用,已经被广泛用在模拟土壤溶液中或水体中的离子和矿物的平衡情况^[10, 17, 18].

本实验借助模型 Visual MINTEQ 并以空心菜为指示植物,研究了不同 P 水平对重金属复合污染土壤中 Pb、Zn、Cd 在土壤固相-液相之间的表面化学行为,以及在土壤-根系-地上部系统中的迁移转化过程的影响.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自浙江省绍兴市某铅锌矿区的附近,土壤质地为壤土,属绍兴青紫泥.按常规标准法取样,采样深度为 0~20 cm.土壤样品风干后,制取过 3 mm 尼龙筛的土样供实验室培养.土壤的 pH 5.06,有机质含量 21.7 g·kg⁻¹,各元素全量为铅(Pb) 22 830 mg·kg⁻¹、镉(Cd) 10 mg·kg⁻¹、锌(Zn) 746 mg·kg⁻¹、钙(Ca) 29 676 mg·kg⁻¹、磷(P) 1 103 mg·kg⁻¹、铁(Fe) 45 151 mg·kg⁻¹、铝(Al) 39 980 mg·kg⁻¹.

1.2 实验处理

本实验采用的 P 添加剂为磷酸二氢钾 KH₂PO₄ (分析纯,中国湖州化学试剂厂生产).设了 6 个剂量水平:0 (CK)、0.18 (P0.18)、0.36 (P0.36)、0.72 (P0.72)、1.08 (P1.08)、1.44 (P1.44),P 剂量水平是

按照 P/Pb 物质质量的比例(mol/mol)为基础而设计的.这里的 P 是以全量计算.例如,在 1 kg 供试土壤中(全 Pb 浓度为 22 830 mg·kg⁻¹),如果添加 15.0 g KH₂PO₄ (monobasic potassium phosphate, MPP) 处理后,那么土壤中的 P/Pb 摩尔比值即为 1.0.每个处理设 4 个重复.同时添加 200 mg·kg⁻¹ 氮(以脲的形式添加,分析纯,宁波市化学试剂厂).处理后的土样充分混匀,装入塑料桶(15 cm × 12 cm),每桶装土 1.2 kg,放入玻璃温室,按 20% 土壤饱和田间持水量加水,平衡 4 周.空心菜(*Ipomoea aquatica* Forsk)种子(江西省吉安市大叶空心菜籽经营中心生产)用蒸馏水浸泡催芽 24 h,发芽的种子均匀地播在每桶土样(已经平衡 4 周后)上,每桶 8 粒.待幼苗长至 2~3 cm,进行间苗,每桶保留 4 株.每天浇水 1 次.温室温度控制在 35℃ 以下.

1.3 样品采集及分析

空心菜生长 4 周后收获,收获的空心菜分成根和地上部分,均用去离子水充分洗净,水分风干后,于 105℃ 杀青 30 min 后,于 65℃ 烘箱中烘 48 h.根和地上部分烘干样品用粉碎机(高速万能粉碎机,FW 100 型,天津市泰斯特仪器有限公司)粉碎后,装在封口袋中,待测.称取 0.25 g 加入 10 mL 分析纯硝酸于微波(MARS, CEM Corporation, USA)消煮.消煮液用去离子水定容至 50 mL,溶液中的 Pb、Zn、Cd、Ca 和 P 等元素用 ICP-OES 测定(IRIS/AP, USA).

收获空心菜的同时,按照常规方法采集土壤样品,每盆采样 150 g,风干,粉碎过 1 mm,供土壤有效态重金属的化学分析.土壤有效态元素 Pb、Zn、Cd、Ca 和 P 采用去离子水(土水比 1:10,质量比,下同)提取,ICP-OES 测定(IRIS/AP, USA)测定.土壤 pH(去离子水,1:2.5)提取,用 Sartorius Professional Meter PP-15(德国)测定.

1.4 数据分析

所有试验数据使用 Microsoft Office Excel 2003、Microsoft Office Visio 2003 以及 SigmaPlot 9.0 绘图,用 SPSS 软件 12.0 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,显著水平为 $p < 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 P 对土壤 pH 的影响

与对照相比,添加 P 显著增加了土壤 pH,并且随着 P 剂量水平的增加(从 0.6 到 1.44)而逐步增加,各处理之间差异显著(图 1).KH₂PO₄ 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,可能是 H_2PO_4^- 交换解吸了吸附在土壤胶体上的 OH^- 而引起土壤 pH 增加.

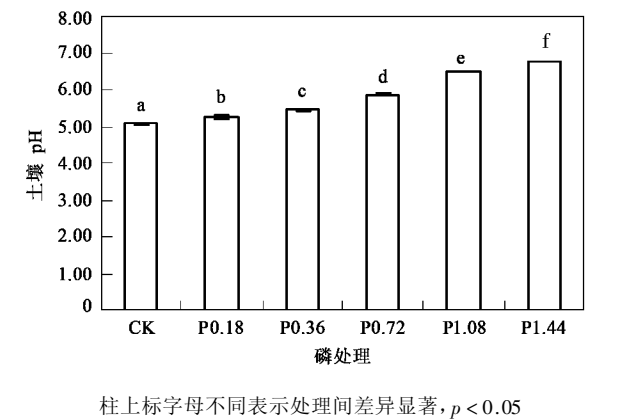


图1 磷对土壤 pH 的影响
Fig.1 Effects of phosphorus application on soil pH values

2.2 P 对元素 Pb、Zn、Cd 在土壤固相-液相界面迁移的影响

添加 P 后,土壤中水溶性重金属 Pb、Zn、Cd 的浓

度变化以及 P 的浓度变化见表 1.与对照相比,添加 KH_2PO_4 显著降低了 Cd 元素的含量,Zn 的变化不显著,水溶性 Pb 的含量增加.

水溶性 Cd 含量的降低可能是由于添加 P 后导致土壤 pH 的增加而引起的,这间接说明了即使有 P 存在的情况下,土壤水溶液中的 Cd 的活性主要还是受 pH 的控制,即吸附-解吸平衡为主,这与 Zwonitzer 等^[13]报道的在含 P 物质存在的情况下,水溶性 Cd 含量的变化是受 pH 控制的相符.而 Zn 的变化不显著,说明 Zn 的活性受络合平衡与吸附解吸平衡共同控制.水溶性 Pb 的含量显著增加,可能是因为添加到土壤中的可溶性 P,与土壤胶体表面的 Pb 发生络合作用,进入到土壤水溶液中(液相),从固相迁移到液相的络合作用比从液相迁移到固相的吸附作用更为强势,从而增加了水溶性 Pb 的量.模型 Visual MINTEQ 提供了土壤水溶性 Pb 的形态分布数据(表 2),可以看出, PbHPO_4^- (水溶的)、 PbOH^+ 、 $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ 等 3 种络合形态是土壤中 Pb 的主要络合形态,影响了 Pb 在固相和液相之间的迁移.

表 1 KH_2PO_4 处理对复合污染土壤中各元素的有效性的影响 ¹⁾ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$						
Table 1 Effects of P application on the concentration of metals in the contaminated soil solution/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$						
处理	Pb	Cd	Zn	Ca	P	Al
CK	0.35 ± 0.24^a	0.018 ± 0.004^{bc}	0.70 ± 0.37^a	187 ± 3^e	n. d.	n. d.
P0.18	3.34 ± 0.30^b	0.019 ± 0.006^c	1.02 ± 0.41^a	95.7 ± 0.8^d	21.1 ± 0.0^a	16.1 ± 2.0^a
P0.36	9.72 ± 0.78^c	0.011 ± 0.002^a	0.57 ± 0.22^a	53.7 ± 4.0^b	87.3 ± 2.1^b	55.2 ± 3.5^b
P0.72	18.2 ± 1.72^d	0.010 ± 0.003^a	0.69 ± 0.15^a	27.8 ± 3.1^a	258 ± 4^c	94.8 ± 11.6^c
P1.08	17.9 ± 1.96^d	0.010 ± 0.001^a	0.56 ± 0.23^a	27.5 ± 0.0^{ab}	450 ± 3^d	90.5 ± 16.6^c
P1.44	20.6 ± 2.0^{de}	0.012 ± 0.003^a	0.93 ± 0.21^a	73.7 ± 3.3^c	692 ± 2^e	101 ± 18.0^c
P1.8	21.3 ± 2.0^e	0.013 ± 0.001^{ab}	0.99 ± 0.15^a	80.8 ± 5.1^{cd}	977 ± 19^f	89.8 ± 2.1^c

1) n. d. 指溶液含量低于检出限;同一列的数据上标的字母不同表示处理间有显著差异($p < 0.05$),字母相同表示处理间无显著差异

表 2 土壤平衡溶液中 Pb 的形态分布					
Table 2 Pb species distribution in the P treated soil equilibrium solution					
铅形态	P0.18	P0.36	P0.72	P1.08	P1.44
Pb^{2+}	99.65	99.40	56.45	76.39	52.27
PbOH^+	0.333	0.561	11.14	4.38	5.378
$\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$	-	-	0.033	-	-
$\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$	-	-	0.024	0.013	0.013
$\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$	0.012	0.023	1.337	2.46	3.131
$\text{PbHPO}_4(\text{aq})$	-	0.015	31.02	16.75	39.20

已有报道指出^[4,19],磷肥在降低植物有效性 Pb 含量的同时,能显著降低污染土壤中水溶性 Pb 的含量,笔者推测磷肥中含有的其它离子如钙也起到了作用,可能形成 Ca-Pb-P 化合物,因此分析了土壤水溶液中 Ca 的含量(表 1),发现添加 P 处理土壤后,显著降低了水溶性 Ca 的含量.随着 KH_2PO_4 添加剂

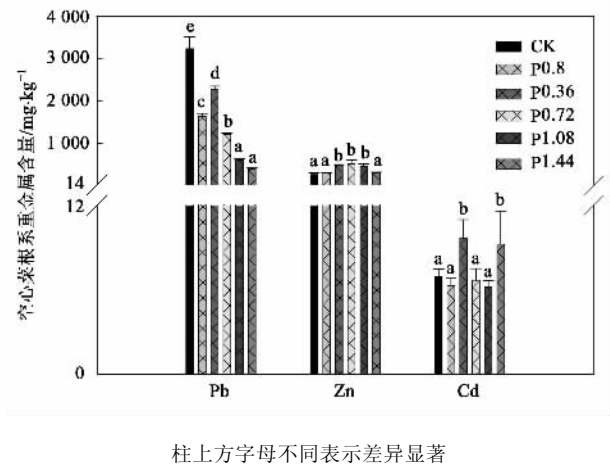
量水平的逐步增加,Ca 是先降低后增加,但都小于对照的含量,其中拐点出现在 0.72 剂量水平处理.添加 P 后,水溶性 Ca 与 P 发生沉淀反应,因而含量减少,随着水溶性 Ca 的减少,吸附在土壤胶体的 Ca 通过与 P 络合的方式,补充进入水溶液中.

2.3 添加 P 处理对植物吸收转运 Pb、Zn 和 Cd 的影响

2.3.1 根系

各处理空心菜根系吸收 Pb、Zn、Cd 的量(以干重为基准,下同)的范围分别为 $3\ 224 \sim 394\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $506 \sim 262\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $9.63 \sim 6.1\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,见图 2.与对照相比,添加 P 后,显著降低了根系吸收 Pb 的含量,降低幅度为 30% ~ 88%,各处理的降低幅度大小顺序为: P1.44 (88%) > P1.08 (81%) > P0.72 (63%) > P0.18 (49%) > P0.36 (30%).相反,增加了

根系吸收的 Zn 的含量,但对 Cd 吸收量无显著影响,除了在 P0.36 和 P1.44 处理时显著增加了根系的 Cd 吸收量.



柱上方字母不同表示差异显著

图 2 磷对空心菜根系吸收重金属 Pb、Zn 和 Cd 的影响

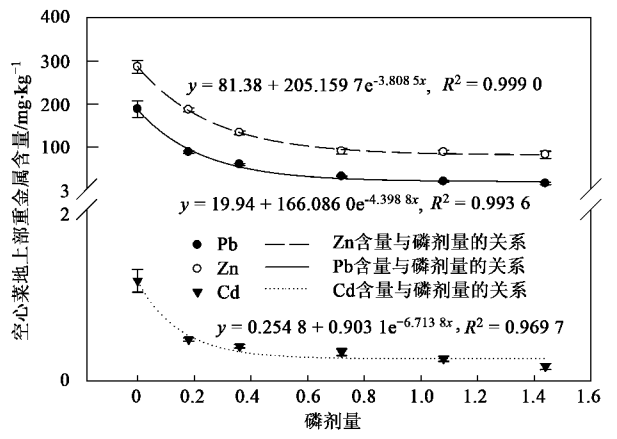
Fig.2 Effects of phosphorus application on the accumulation of Pb, Zn and Cd in the root tissues

相关分析结果表明,植物根系的 Pb 含量与土壤水溶性 Pb 含量呈显著负相关关系 ($-0.872, p < 0.05$).一方面说明了在本实验的处理土壤中,水溶性 Pb 的绝大部分形态(络合态)是植物根系无法吸收的;另一方面,Cao 等^[10]通过 X-衍射(XRD)及扫描电镜(SEM)分析发现,添加含 P 物质磷矿粉和磷酸二氢钙能在植物根际土壤以及土壤表层(0 ~ 10 cm)形成稳定性磷酸铅盐的沉淀,从而降低小草吸收 Pb 的量.因此,可能是由于添加的可溶性 P 在根际环境以及表层土壤中形成了 Pb 的磷酸盐化合物沉淀,从而降低了空心菜根系吸收 Pb 的含量.与此相反, P 降低了土壤水溶性 Zn、Cd 的含量,但没有降低反而增加了根系吸收 Zn、Cd 的量,说明 P 与 Zn、Cd 沉淀或者共沉淀的作用可能没有在空心菜根际环境中发生,这是 Zn、Cd 与 Pb 的不同之处.

2.3.2 地上部

各处理空心菜地上部分吸收的 Pb、Zn 和 Cd 的量的范围分别为 188 ~ 16 mg·kg⁻¹、286 ~ 82 mg·kg⁻¹和 1.17 ~ 0.16 mg·kg⁻¹,见图 3.与对照相比,添加 P 后,大幅度降低了元素 Pb、Zn 和 Cd 的含量,降低幅度范围分别为 53% ~ 92%、35% ~ 71% 和 59% ~ 86%.将添加 P 的剂量水平与地上部分 Pb、Zn 和 Cd 的含量做相关分析,发现所有重金属 Pb、Zn 和 Cd 的含量均与 P 的剂量水平表现出显著的负相关关系(数据没有列出),并且增加 P 的剂量水平,由根系向地上部转运的 Pb、Zn 和 Cd 的量的下降趋势呈指数级(图 3).这说明 P 添加剂具有显著

降低空心菜转运和累积有害重金属 Pb、Zn、Cd 的作用,已有结果相似^[12, 14, 15].但是,也有结果相反的报道,如磷肥过磷酸钙处理对大豆 (*P. vulgaris* Starazagorski)叶子的 Pb、Zn、Cd 吸收量都没有影响^[11]以及 2.0 和 4.0 剂量水平的 KH₂PO₄ 处理增加了苏丹草 (*Sorghum bicolor* L. Moench)中 Zn 的含量^[13].本实验的 P 剂量为 0.18 ~ 1.44,虽然低于上述报道^[11 ~ 15]中的 P 剂量,但是植物有效性 Pb、Zn、Cd 的含量的降低幅度都超过上述报道中的降低幅度,这可能与植物的种类有关.



地上部吸收重金属 Pb 的量与磷剂量的关系:

$y = 19.94 + 166.086\ 0e^{-4.398\ 8x}, R^2 = 0.993\ 6$

地上部吸收重金属 Zn 的量与磷剂量的关系式:

$y = 81.38 + 205.159\ 7e^{-3.808\ 5x}, R^2 = 0.999\ 0$

地上部吸收重金属 Cd 的量与磷剂量的关系式:

$y = 0.254\ 8 + 0.903\ 1e^{-6.713\ 8x}, R^2 = 0.969\ 7$

图 3 P 对空心菜地上部吸收累积重金属的影响

Fig.3 Effects of phosphorus application on the uptake of Pb, Zn and Cd by shoot tissues

各元素的相关分析结果表明,元素 Pb 与元素 Zn、Cd 是显著正相关关系,其中相关系数最高的是 Pb 与 Zn($r = 0.993, p < 0.01$),其次是 Pb 与 Cd($r = 0.986, p < 0.01$).说明 Pb 与元素 Zn、Cd 在空心菜从根系到地上部分转运的过程中是协作关系,同时也说明在陪伴离子 Zn 和 Cd 存在的情况下, P 降低植物吸收 Pb 的作用依然显著.Ma^[20]报道 Zn 和 Cd 存在的情况下会抑制 P 对 Pb 的固定作用,可能是由于本实验的污染土壤中,相对高浓度的 Pb(22 830 mg·kg⁻¹)而言,Zn(746 mg·kg⁻¹)、Cd(10 mg·kg⁻¹)的含量都比较低,因此影响少.

转运系数为地上部分含量与根系含量的比值, Pb、Zn、Cd 的转运系数随着 P 剂量的增加而减少,并且都小于对照处理的转运系数.这表明 P 与 Pb、Zn、Cd 与 P 的共沉淀作用存在于从根系到茎叶的传输

过程中,因此才降低了 Pb、Zn、Cd 的转运系数.已经有学者^[10, 15]借用 XRD 和 SEM 技术在茎的木质部细胞壁中鉴别出氯磷铅矿,认为含 P 物质是通过在植物根系细胞及茎叶细胞壁上形成大量的磷酸铅盐沉淀尤其是极低溶解度的氯磷铅矿/沉淀,从而减小土壤中 Pb 的移动性并抑制植物对 Pb 的吸收及植物体内的长距离运输,降低植物地上部分的 Pb 含量,进而降低 Pb 的生物毒性. Ma^[20]与 Valsami-Jones 等^[21]用 XRD 的研究中,在含 Cd 水溶液中添加含 P 物质以后,并没有发现新的 Cd-P 矿物在溶液中形成,因此推测,溶液中含 Cd 的胶体颗粒是 Ca-Cd-P 化合物或者是 Ca-Cd-Pb-P 化合物.而 Chen 等^[22]认为在含 Cd 水溶液中添加磷灰石后,水溶液中的 Cd^{2+} 浓度主要是由吸附/解吸反应控制的,包括络合作用和非专性吸附,而不是由形成 Cd-P 化合物的沉淀机制控制. Hettiarachchi 等^[12]曾经报道施用可溶性含 P 物质以后,植株 Pb、Zn、Cd 含量都显著降低的机制主要是通过形成多种重金属复合的磷酸盐.

总之, P 处理污染土壤后,大幅度降低了空心菜根系吸收以及地上部分累积的 Pb 的量,通过在根系周围和在植物的运输过程中形成氯磷铅矿沉淀,从而降低空心菜根系和地上部分对 Pb 的吸收.虽然增加了根系吸收的 Zn、Cd 的量,但降低了地上部分的累积量.说明了 P 与 Zn、Cd 的沉淀或者共沉淀的作用在空心菜根系吸收 Zn、Cd 这一过程中没有发生,但可能在从根系向地上部分转运的过程中发生.

3 结论

(1)含 P 物质处理污染土壤后,显著($p < 0.05$)降低了空心菜地上部吸收的重金属 Pb、Zn 和 Cd 的含量,降低了根系吸收累积重金属 Pb 的含量,增加了根系吸收的 Zn 的含量.

(2)添加 P 后,提高了土壤 pH,从而降低了土壤水溶性 Cd 的含量, Zn 变化不显著.增加了土壤水溶性 Pb 含量,模型 Visual MINTEQ 分析数据表明,可能是因为添加到土壤中的可溶性 P,与土壤胶体表面的 Pb 发生络合作用,从固相进入到液相,因此增加了土壤水溶性 Pb 的含量.

(3)将空心菜地上部分吸收 Pb 的量和根系吸收量分别与土壤水溶性 Pb 含量做相关分析,结果表明,均显示出显著负相关关系,相关系数分别为 $-0.905(p < 0.05)$ 和 $-0.872(p < 0.05)$,一方面说明了土壤液相中络合形态 Pb 是无法被植物吸收的;另一方面,说明了通过在根系周围和在植物的运输

过程中形成各种磷铅矿物沉淀(主要是类羟基磷灰石),从而降低空心菜根系和地上部分对 Pb 的吸收.

参考文献:

- [1] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 1118-1126.
- [2] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus [J]. J Environ Qual, 2001, **30**: 1214-1221.
- [3] Zhang P C, Ryan J A, Yang J. *In vitro* soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 2763-2768.
- [4] 陈世宝, 朱永官. 不同含磷化合物对中国芥菜 (*Brassica oleracea*) 铅吸收特性的影响 [J]. 环境科学学报, 2004, **24**(4): 707-712.
- [5] 周东美, 王玉军, 仓龙, 等. 土壤及土壤-植物系统中复合污染的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(10): 1-8.
- [6] 胡红青, 杨少敏, 王贻俊, 等. 大冶龙角山矿区几种植物的重金属吸收特征 [J]. 生态环境, 2004, **13**(3): 310-311.
- [7] 郭观林, 周启星. 土壤-植物系统复合污染研究进展 [J]. 应用生态学报, 2003, **14**(5): 823-828.
- [8] McGowen S L. Plant and Soil Sciences [M]. Stillwater OK: Oklahoma State Univ, 2000.
- [9] Basta N T, Gradwohl R, Snethen K L, *et al.* Chemical immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate [J]. J Environ Qual, 2001, **30**: 1222-1230.
- [10] Cao X D, Ma Q Y, Chen M, *et al.* Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site [J]. Environ Sci Technol, 2002, **24**: 5296-5304.
- [11] Theodoratos L, Papassiopi N, Xenidis A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion [J]. J Hazard Mater, 2002, **B94**: 135-146.
- [12] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth [J]. J Environ Qual, 2002, **31**: 564-572.
- [13] 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 Soil Pollut, 2003, **143**: 193-209.
- [14] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, *et al.* *In situ* soil treatments to reduce the phyto-and bioavailability of lead, zinc, and cadmium [J]. J Environ Qual, 2004, **33**: 522-531.
- [15] Chen S B, Xu M G, Ma Y B, *et al.* Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil [J]. Ecotox Environ Safe, 2007, **67**: 278-285.
- [16] Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils [M]. New York: Wiley, 1986.
- [17] 孙卫玲, 赵蓉, 张岚, 等. pH 对铜在黄土中吸持及其形态的影响 [J]. 环境科学, 2001, **22**(3): 78-83.
- [18] 朱兆州, 刘从强, 王中良, 等. 巢湖、龙感湖水体中稀土元素的无机形态研究 [J]. 中国稀土学报, 2006, **24**(1): 110-115.
- [19] Xie Z M, Wang B L, Sun Y F, *et al.* Field demonstration of reduction of lead availability in soil and cabbage (*Brassica chinensis* L.) contaminated by mining tailings using phosphorus fertilizers [J]. J Zhejiang Univ Sci, 2006, **7**(1): 43-50.
- [20] Ma Y B. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxylapatite [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**: 1219-1228.
- [21] Valsami-Jones E, Ragnarsdottir K V, Putnis A, *et al.* The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7 [J]. Chem Geol, 1998, **151**: 215-233.
- [22] Chen X, Wright J V, Conca J L. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 624-631.