土壤修复

模拟酸雨对土壤修复中重金属淋溶特征及  
土壤持水能力的影响

何俊S谢腾蛟2,杨旅涵3,程科3

**(1.**汉源县环境监测站，四川雅安**625300；2.**四川省地质工程勘察院，四川成都**610000；**

**3.** 四川省天晟源环保股份有限公司，四川 成都 **610036)**

[摘要]以磷酸二氢钾(PDP)钝化后的重金属污染土壤为研究对象，通过室内土柱淋溶和土壤吸水实验，考察 pH为3.1、4.6和5.1的模拟酸雨对污染土壤修复过程中重金属淋溶特征及土壤持水能力的影响。实验结果表明： PDP处理显著增加了淋出液的pH、电导率、TOC和正磷酸盐态磷(ZP)含量，在淋溶初期显著降低了淋出液的 Cu、Cd和Pb含量，但在淋溶后期增大了Pb含量；土壤持水量与电导率、pH、TOC和ZP含量呈现极显著负相关 性；土壤修复过程中，有机质的淋失、盐分含量及pH的增大可引起土壤持水能力的减弱。

[ 关键词] 土壤修复；酸雨；淋溶；磷酸二氢钾；钝化剂；持水能力

[ 中图分类号] X53 [ 文献标志码] A

[ 文章编号] 1006-1878(2020)04-0388-08 [ DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2020.04.008

Effects of simulated acid rain on leaching characteristics of heavy metals and  
water-retaining capacity of soil in soil remediation

**HE** *Jun****1，****XIE Tengjiao****2,*** *YANG Luhan****3,*** *CHENG* **Ke**3

(1. Environmental Monitoring Station of Hanyuan，Yaan 625300，China；2. Sichuan Geological Engineering Investigation Institute， Chengdu 610000，China；3. Sichuan Tianshengyuan Environmental Protection Company limited，Chengdu 610036，China)

**Abstract**： The effects of simulated acid rain(SAR) with pH of 3.1， 4.6 and 5.1 on leaching characteristics of heavy metals and water-retaining capacity of contaminated soil passivated with potassium dihydrogen phosphate( PDP) in soil remediation were investigated by a laboratory column leaching experiment and a water absorption experiment. The experimental results show that： The pH， conductivity， TOC and orthophosphate ( ZP) contents of the eluate are significantly increased by PDP treatment， and the contents of Cu， Cd and Pb in the eluate are significantly reduced in the initial leaching period， but the Pb content is increased in the later stage； There is a significant negative correlation between water-retaining capacity of soil and conductivity， pH， TOC and ZP content； During the process of soil remediation， the water-retaining capacity of the soil can be reduced due to the leaching of organic matter and the increases of salt content and pH.

**Key words**： soil remediation； acid rain； leaching； potassium dihydrogen phosphate ( PDP)； deactivator； water­retaining capacity

人类活动将大量重金属引入土壤，致使部分 土壤中重金属的累积量明显高于土壤背景值，引起 土壤持水能力改变，并对食品安全和人类健康构成 严重威胁［1-2］。许多学者认为添加钝化剂可以减轻 重金属对土壤的污染影响［3-4］。磷酸、磷灰石和磷 酸二氢钾(PDP)等含磷材料是常见的钝化剂，可 以较好地修复重金属污染土壤［5］o然而，酸雨能够

收稿日期 ］ 2019 - 11 - 03 ；［ 修订日期］ 2020 - 02 - 29 。

作者简介 ］ 何俊( 1988 —)，男，四川省雅安市人，硕士，工程 师，电话 13708070640，电邮 swjtu\_hejun@163.com。通讯作者： 谢腾蛟，电话 17340109897，电邮 892164047@qq.com。

［基金项目］四川省科技厅科研项目(2019YFG0074)。

降低土壤对磷的吸附能力，加速含磷材料的溶解和 土壤中磷元素的淋失［6-7］，引起土壤表面理化性质 以及孔隙结构变化，影响土壤的持水能力［8-9］。

本工作用硝酸与硫酸配制的淋溶液模拟酸 雨，对加入钝化剂PDP的Cu, Pb, Cd污染土壤 进行淋溶实验及土壤吸水实验， 考察淋溶过程 中Cu、Pb、Cd等元素的淋出特征及pH、电导率 （EC）、TOC、正磷酸盐态磷（ZP）含量变化特征， 旨在探究重金属污染土壤修复过程中酸雨对土壤持 水能力的影响。

1 实验部分

**1.1** 试剂和材料

高氯酸、 氢氟酸、 硫酸、 硝酸、 PDP、 过氧化 氢：优级纯。正己烷、 无水乙醇、 抗坏血酸、 钼酸 铵、 酒石酸锑钾、 过硫酸铵：分析纯。

实验土壤（原始土样）： 采自江西省鹰潭市某 冶炼厂渣场附近。采集的土壤在阴凉通风处干燥， 去除植物残体， 碾磨过筛（筛孔孔径**2** mm）， 在室 温下静置老化**1**个月。实验土壤（原始土样） 的基本 化学性质见表**1**。

模拟酸雨：采用硝酸与硫酸的混合液作为酸 雨母液，其中*«*（NO3-） ： *«*（SO42-）=**1** : **4**,以去离 子水逐级稀释至pH= **5**.**1**, **4**.**6**, **3**.**1**,分别模拟临界 酸雨、 典型酸雨和强酸雨。

**1.2** 实验设计

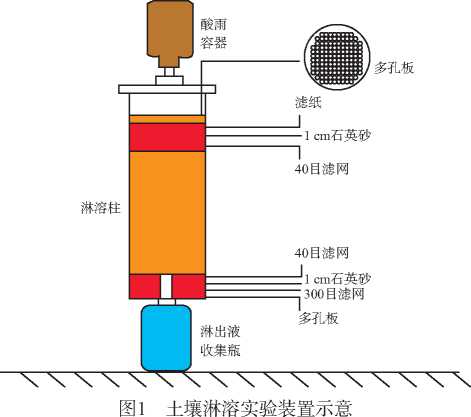
**1**.**2**.**1** 土壤淋溶实验

土壤淋溶实验装置示意见图**1**。

表1 实验土壤（原始土样）的基本化学性质

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH | 有机质含量/ | 速效磷含量/ | 速效钾含量/ | 阳离子交换量（CEC）/ | 总p含量/ | 总Cd含量/ | 总Cu含量/ | 总Pb含量/ |
| (mg • kg-1) | (mg • kg-1) | (mg • kg-1) | (cmol • kg-1) | (mg • kg-1) | (mg • kg-1) | (mg • kg-1) | (mg • kg-1) |
| 5.15 | 28.26 | 67.5 | 49.8 | 9.52 | 613.2 | 80.9 | 1 481 | 1 136 |





由图**1**可见, 淋溶实验装置主要包括酸雨容器 瓶、 淋溶柱和淋出液收集瓶。淋溶柱由高分子聚丙 烯材料制成, 柱高**25** cm、 内径**8** cm, 土壤层厚度 **20** cm, 两端分别以中速滤纸、 滤网、 惰性石英砂 和多孔板等作为隔层［9］。

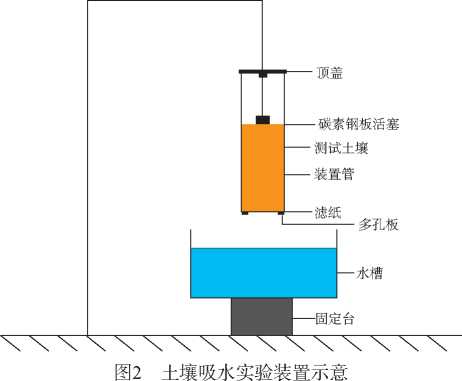
实验土壤过筛后分**2**部分处理：一部分土壤不 添加钝化剂，为对照组（CK组）；另一部分土壤添 加钝化剂PDP,为实验组（PDP组）。为了达到较好 的钝化效果，实验组中PDP的用量（以ZP计）与土 壤中重金属总量的摩尔比为**3** : **1**［3'9］„为使土壤达 到田间持水量，将实验土壤装入淋溶柱后放置于去 离子水溶液中，并维持饱和状态**7** d,保持每个土 柱水平且厚度一致，放入淋溶架［10］。 待淋溶柱中 多余的水滴完后开始加入淋溶液，并从第**1**滴淋出 液滴出时开始计时。按照淋溶液pH的不同分别将淋 出液命名为CK-**3**.**1**, CK-**4**.**6**, CK-**5**.**1**, PDP-**3**.**1**, PDP-**4**.**6**，PDP-**5**.**1**。

重金属污染土壤所在地降雨丰富，年降水量 为**1 752** mm。 以地表径流流量为年降水量的**50**% 计，则年淋溶量为**876** mm。 根据淋溶柱土壤截面 积计算，实际总淋溶量取**4** L。 淋溶液流速大约控 制在**0**.**83** cm/h,即体积流量为**41** mL/h左右［9］„本 实验采用间歇淋溶的方式，每次淋溶时间为**12** h， 间歇**12** h后继续淋溶。淋溶量每次为**0**.**5** L,每隔 **2** d取样一次，测定淋出液的pH、EC,并经**0**.**45** pm滤膜过滤后测定Cu、Cd、Pb、TOC和ZP的质 量浓度。

**1**.**2**.**2** 土壤吸水实验

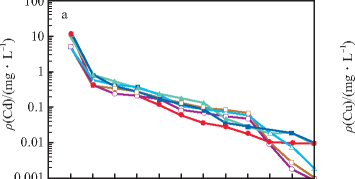
土壤吸水实验装置示意见图**2**。 由图**2**可见， 土壤吸水实验装置主要包括顶盖、 碳素钢板活塞、 测试土壤、滤纸及多孔板。测试土壤置于K10°专用 装置管中，管高**10** cm,内径**3** cm。

淋溶实验全部完成后，所有实验土壤（PDP组 和CK组各**3**组）自然风干（**30** d）。然后过**300** 目筛，准确称量土样**2**.**500** g， 将其装入下端用滤纸封闭的 Km。专用装置管内，敲击管壁，振荡**5** min，使土粒 之间尽量压实， 以保证相同的压实度。 测量管下端 与水面距离约**2** mm， 使土样逐渐吸收水分。 每隔 **100** s记录一次土样吸收水分后的质量。为保证实验 的重复性和可行性， 每组土样重复**3**次。



**1.3** 分析方法

利用重铬酸钾湿氏氧化法［11］测定土壤有机质的 含量。采用火焰原子吸收光谱法阳（AA**320**NCRT型 火焰光度计， 上海仪电科学仪器股份有限公司） 和 Olsen法［13〕（UV**752**型分光光度计，上海佑科仪器 仪表有限公司） 分别测定土壤速效钾和速效磷的含

使用PHS-**3**C 型pH计（上海仪电科学仪器股份有限公司）测定悬 浊液pH。用中性乙酸铵法［14〕测定土壤CEC。土样 经HF-HCIO4-HNO3消煮后，再采用钼锑抗分光光 度法［15］ （UV**752**型分光光度计，上海佑科仪器仪表 有限公司）测定土壤中总P含量，采用GGX-**6**型原 子吸收分光光度计（北京海光仪器有限公司） 测定 土壤中Cd，Cu，Pb的含量。

0

12345678910 11

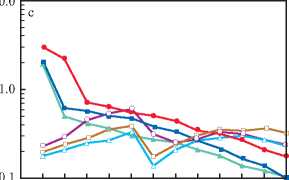
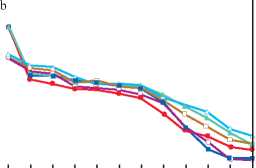
沸溶量/L

量。将土壤与水按质量比**1** : **2**.**5**混合,

采用DDS-**307**型电导率仪（上海仪电科学仪器 股份有限公司）和PHS-**3**C型pH计（上海仪电科学仪 器股份有限公司）测定淋出液的EC和pH。淋出液 经**0**.**45**昨滤膜过滤，采用JC-CD-**800**型总有机碳 分析仪（青岛聚创环保设备有限公司）测定TOC。 采用钼锑抗分光光度法［15］测定淋出液的*〃* （ZP）， 采用原子吸收分光光度法测定淋出液中Cu，Cd， Pb质量浓度。淋出液中ZP，Cu，Cd，Pb的质量浓 度即分别为土壤中不同元素的淋失量。采用K10°型 表面张力仪（克吕士科学仪器（上海） 有限公司） 测 定土壤吸收水分的质量（mg），再换算成土壤吸水 量（mL/g）。土壤的饱和吸水量即土壤持水量（*S*, mL/g）， 以此表征土壤的持水能力。

2 结果与讨论

**2.1**模拟酸雨对土壤中**Pb**、**Cu**和**Cd**淋溶特征的 影响

不同模拟酸雨淋出液中Cd，Cu，Pb的质量浓 度见图**3**。

0123456789101112

沸溶量/L

012345678910 11 12

沸溶量/L

(L- g/(qdod

图3不同模拟酸雨淋出液中Cd(a), Cu(b), Pb(c)的质量浓度

• CK-3.1； ■ CK-4.6； ▲ CK-5.1； o PDP-3.1； 口 PDP-4.6； △ PDP-5.1

由图**3**a可知：淋溶量为**1** L时，PDP组与CK组 淋出液的Cd质量浓度为最大，分别为**5**.**130**〜**5**.**230** mg/L和**12**.**010**〜**12**.**320** mg/L，然后随淋溶量的增大逐 渐降低至**0**.**001** 〜**0**.**002** mg/L和**0**.**010**〜**0**.**180** mg/L；淋 溶量为**11**〜**12** L时，CK组淋出液的Cd质量浓度高于

《地表水环境质量标准》（GB **3838**—**2002**） ［16］的**V** 类水标准限值（**0**.**01** mg/L），而PDP组淋出液的Cd质 量浓度则低于**0**.**01** mg/L。淋溶初期，CK组及PDP组 的淋出液Cd含量显著降低，可能是土壤中含有大量 的水溶态和离子交换态重金属， 容易在酸雨作用下 发生淋出［17］o同时，Cd与PDP中的金属磷酸盐反应 形成沉淀［18］o淋溶后期，淋出液Cd含量基本保持 稳定， 表明仅有少量的碳酸盐结合态、铁锰氧化物 结合态、有机结合态和残渣态重金属淋出［9，17］。

由图**3**b可知：Cu与Cd的淋溶特征变化相似， CK组淋出液的Cu质量浓度在淋溶量为**1** L时为最 大(**105**.**43**〜**109**.**35** mg/L),淋溶量为**1**〜**4** L时快速 降低至**1**.**98**〜**3**.**12** mg/L,淋溶量为**5**~**12** L时保持在 **0**.**04**~**2**.**98** mg/L；与CK组相同，PDP组淋出液的Cu 质量浓度在淋溶量为**1** L时达到最大(**14**.**65**~**17**.**24** mg/L),然后快速降低到淋溶量为**4** L时的**2**.**15**〜**3**.**66** mg/L,最后维持在**0**.**02**〜**2**.**54** mg/L范围内。PDP 组淋出液的Cu质量浓度尽管在淋溶初期较高，但 后期均低于《地表水环境质量标准》 (GB **3838**— **2002**) ［16］**V**类水标准限值**(1** mg/L)。淋溶初期， PDP处理可以显著降低淋出液中Cu的含量，这主要 是因为Cu与正磷酸盐反应形成了沉淀［18］。

由图**3**c可知，Pb与Cu, Cd的淋溶特征变化 不同，CK组淋出液的Pb质量浓度始终保持在较 低水平(**0**.**10**~**2**.**30** mg/L),在淋溶量为**1** L时最 大(**2**.**00**~**2**.**30** mg/L),淋溶量为**1**〜**3** L时快速降 低至**0**.**42**〜**0**.**65** mg/L,淋溶量为**4**~**12** L时保持在 **0**.**10**~**0**.**58** mg/L,这可能是因为土壤中P含量高，能 够较好地钝化土壤中的Pb,加之酸雨的淋溶作用，

7.0使水溶态Pb迅速释放。PDP组淋出液的Pb质量浓度 在淋溶量为**1** L时较低(**0**.**18**~**0**.**22** mg/L),原因是 PDP处理可以产生大量的磷酸盐，能够将土壤中的 Pb固定；淋溶量为**1**〜**5** L时，淋出液的Pb质量浓度 逐渐增加，可能是模拟酸雨的持续加入，PDP中磷 酸盐逐渐淋溶输出，土壤中弱结合态Pb开始缓慢释 放，致使土壤中离子交换态、 碳酸盐结合态等活性 Pb基本释放完全；淋溶量为**6**〜**12** L时，淋出液的Pb 质量浓度缓慢降低至趋于稳定(**0**.**14**〜**0**.**25** mg/L)， 这可能由于Pb与PDP溶解释放的PO43-等反应产生沉 淀［18-19］,也可能是磷酸盐能够降低有效态Pb的含 量以及促进了 Pb由活性态向非活性态转化［20］。

综合以上，淋溶初期，PDP组较CK组显著 降低了淋出液中Cu、Cd和Pb的含量；淋溶后期， PDP组和CK组的淋出液Cd、Cu含量没有差异，而 PDP组的淋出液Pb含量较CK组高。

**2.2**模拟酸雨对淋出液**pH**、**TOC**、***p*(ZP)**和**EC** 的影响

不同模拟酸雨淋出液的pH、TOC、*p*(ZP)和 EC见图**4**。

300

400

6.5

6.0

5.5

握

5.0

4.5

4.0 0123456789101112

淋溶量/L

1 23456789101112

淋溶量/L

00

00

32

(」-bn旦/(dzx

0 12345678910 11 12 淋溶量/L

250

200

150

0

100

50

d

淋溶量/L

(UIQ - Sm/OM

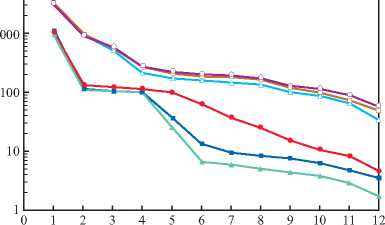
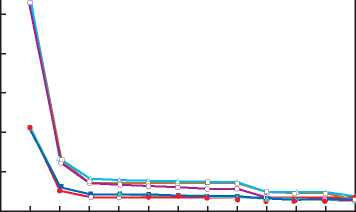
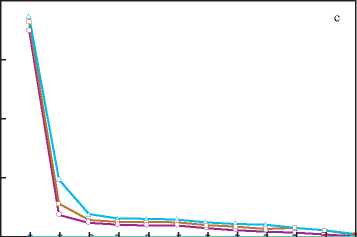
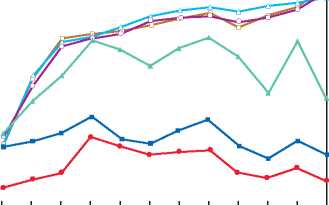


图4不同模拟酸雨淋出液的pH (a)、TOC(b)、*p*(ZP)(c)和EC(d)

• CK-3.1； ■ CK-4.6； ▲ CK-5.1； o PDP-3.1； □ PDP-4.6； △ PDP-5.1

淋出液pH的变化见图**4**a。由图**4**a可知，整体 上, CK组淋出液pH呈波状变化：淋溶量为**1**〜**2** L时淋出液pH处于较低水平(**4**.**22**~**5**.**34**)；淋溶量为 **1**~**4** L时开始上升；淋溶量为**4**〜**8** L, **8**~**11** L时pH

呈先下降后上升的趋势， 相应维持在**4**.**63**〜**6**. **14**， **4**.**42**~**6**.**10**之间；淋溶量为**11**〜**12** L时pH快速降低 (**4**.**31**〜**5**.**34**)。 淋溶刚开始时， 土壤中的盐基离 子与H+进行离子交换，可以缓解模拟酸雨pH的影 响； 淋溶中后期， 土壤中盐基离子淋失量逐渐变 大，淋出液pH主要受模拟酸雨的影响。由图**4**a还 可知，PDP组淋出液pH呈现先较快上升、然后缓慢 上升、最后趋于较稳定的变化：淋溶量为**1**〜**3** L时 淋出液pH上升到一个较高水平(**6**.**05**〜**6**.**12**)；淋溶 量为**4**~**12** L时淋出液pH在较高水平基础上略微上升 (**6**.**63**〜**6**.**81**)。PDP是一种易溶性强碱弱酸盐，在 淋溶初期，大量磷酸二氢根电离释放的h+使淋出液 pH达到最低(**5**.**11**~**5**.**13**) ［21-22］，接着土壤中的盐基 离子与H+进行离子交换，同时，PDP以HPO42+的形 式竞争土壤中的吸附点位， 交换土壤胶体上吸附的 OH-，使得淋出液pH逐渐增加［20-21］，在淋溶量为 **12** L时达到最大(**6**.**63**~**6**.**81**)。

由图**4**b可知：CK组和PDP组的淋出液TOC 变化趋势一致，PDP组TOC在淋溶量为**1** L时最 大(**265**.**2**〜**265**.**5** mg/L)，淋溶量为**1**〜**3** L时快速降 低至**34**.**8**~**39**.**8** mg/L，淋溶量为**4**~**12** L时维持在 **14**.**6**〜**37**.**9** mg/L； CK组淋出液TOC在淋溶量为**1** L时 最高(**105**.**2**~**105**.**7** mg/L)，淋溶量为**1**〜**2** L时快速 降低并趋于稳定(**13**.**5**~**29**.**1** mg/L)。可以看出PDP 组较CK组的淋出液TOC淋失率高，这与ZHANG 等［23］发现加入(NH4) 3PO4可降低淋出液中TOC含 量的结论相一致。

由图**4** c可知：CK组*“*(ZP)均处于较低水平 (**0**.**01**~**0**.**12** mg/L)，这可能是由于土壤中的P与 Al、Fe结合形成铝磷酸盐及铁磷酸盐沉淀，致使淋 出液*p*(ZP)降低［24］； PDP中的磷酸盐在溶液中可 以快速分离出来，因此PDP组较CK组*p*(ZP)高， 淋溶量为**1** L时淋出液*p* (ZP)为**354**.**5**~**376**.**7** mg/L， 淋溶量为**1**~**12** L时淋出液*p* (ZP)逐渐降低至**5**.**4**~**8**.**2** mg/L，此时PDP组的淋出液*p* (ZP)是《地表水环境 质量标准》(GB **3838**—**2002**) ［16］ **V**类水标准限值 的**13**.**5**〜**20**.**5**倍。LIU等［幻发现磷酸盐处理Pb污染土 壤, 土壤淋出液的*p* (ZP)可达到**4**.**68** mg/L。所以使 用PDP处理修复污染土壤要防止水体出现富营养化 现象。

由图**4**d可知，与TOC变化趋势相似，在淋溶 量为**1** L时CK组与PDP组淋出液的EC最大(分别为 **956**.**0**~**1 132**.**0** pS/cm, **3 274**.**0**~**3 459**.**0** pS/cm)；淋 溶量为**1**〜**2** L时快速降低(分别为**113**.**5**〜**126**.**4** pS/ cm，**876**.**0**~**964**.**0** pS/cm)；淋溶量为**3**~**12** L时逐渐 降低，至淋溶量为**12** L时达到最低(分别为**1**.**7**〜**4**.**7** pS/cm， **34**.**0**~**576**.**0** pS/cm)。鉴于PDP处理可以提 高淋出液盐基离子浓度［23］，因此PDP组较CK组淋 出液的EC高。

1. 模拟酸雨对钝化后土壤持水能力的影响

模拟酸雨对钝化前后土壤吸水量的影响见图

**5**。 由图**5**可见： 淋溶后土样的吸水量均大于原始土 样， 这可能受土壤容重、 团粒结构及孔隙度等改变 的影响［26］ ； PDP组和CK组土壤的吸水过程均呈现 急剧上升期、 缓慢上升期和饱和平衡期**3**个阶段。 急剧上升期主要由于土壤中黏粒的比表面积大、 表面电荷多， 产生较高的吸附力， 可以快速吸附 更多的水分； 缓慢上升期是由于土壤结构改变、 有机胶体吸附水分后吸附力弱［27］， 另外还受土壤 阳离子交换量、 黏粒含量、 比表面积和毛细管孔 隙度等影响［28］。

图**5**a可见：土壤吸水量的急剧上升期持续时 间较短，截止时间位于**100**〜**200** s；随着CK组pH 升高， 缓慢上升期持续时间长， 截止时间位于 **2 000**~**3 500** s；至吸水时间**3 500** s时，随着pH升高， 土壤最终吸水量逐渐减小，处于**0**.**202**〜**0**.**524** mL/g范 围。pH的升高可引起土壤形态结构改变［29］，腐 殖酸、 有机质含量降低［8，30］， 不溶性盐含量升 高［30］， 导致土壤持水能力降低［31］。

由图**5**b可见：随着PDP组pH升高，急剧上升 期持续时间缩短，截止时间为**100**〜**200** s；随着pH 升高，缓慢上升期持续时间相比图**5**a有一定程度 缩短， 截止时间为**1 700**〜**2 600** s； 至吸水时间**3 500** s时，随着pH升高，土壤持水量逐渐减小，处于 **0**.**295**~**0**.**487** mL/g 范围。

对比图**5**a与图**5**b发现，PDP组较CK组土壤吸 水量低，可能是由于PDP中磷酸盐的释放增大了土 壤的盐度［32］， 导致土壤中有机质流失［8-9，33］、 黏粒 含量降低［34］和土壤结构改变［29］。

1. 相关性分析

淋出液pH、*S*、EC、TOC及*p* (ZP)、*p* (Cu)、 *p*(Cd)、 *p*(Pb) 之间的相关系数见表**2**。 由表**2**可 知：淋出液中pH与*S*, EC，TOC，*p*(ZP)呈现极 显著的负相关性， 相关系数分别为-**0**.**65**， -**0**.**74**， -**0**.**69**, -**0**.**61**,说明随着pH的降低，淋出液中*S*, EC， TOC， *p*(ZP) 均增加， 与文献［**31**， **33**， **35**］结果相一致；*S*与EC, pH, TOC, *p*(ZP)呈极显 著负相关性， 相关系数达到-**0**.**64**， -**0**.**65**， -**0**.**51**， -**0**.**42**； EC与TOC和*p* (ZP)呈极显著的正相关性， 相关系数达到**0**.**96**和**0**.**87**； TOC与*p* (ZP)呈极显著 的正相关性, 相关系数达到**0**.**91**, 与文献［**9**, **36**］ 研究结果一致。

500 1 000 1 500 2 000 2 500 3 000 3 500

吸水时间/S

654321

0. 0. 0. 0. 0. 0.

500 1 000 1 500 2 000 2 500 3 000 3 500

吸水时间/S

654321

0. 0. 0. 0. 0. 0.

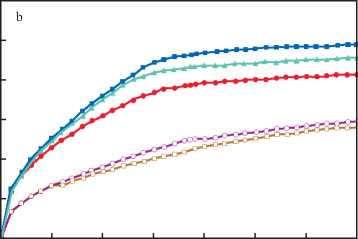
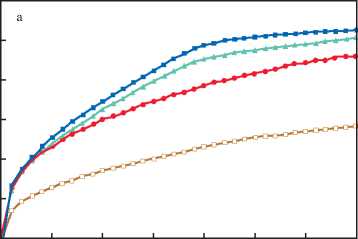


图5模拟酸雨对钝化前(a)后(b) 土壤吸水量的影响

□原始土样；o钝化土样；▲ pH 3.1淋溶后土样；■ pH 4.6淋溶后土样；• pH 5.1淋溶后土样

表2淋出液pH、*S*、EC、TOC及*o*(ZP)、*p*(Cu)、*p*(Cd)、*p*(Pb)之间的相关系数

pH *S*/ EC/ TOC/ *p*( ZP) / *p*( Cu) / *p*( Cd) / *p*( Pb) /

P (mL • g-1) (|1S • cm-1) (mg • L-1) (mg • L-1) (mg • L-1) (mg • L-1) (mg • L-1)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH 1.00 | -0.652) | -0.742) | -0.692) | -0.612) | -0.432) | -0.291) | -0.221) |
| *S*/(mL • g-1) | 1.00 | -0.642) | -0.512) | -0.422) | -0.15 | -0.19 | 0.211) |
| EC/QS • cm-1) |  | 1.00 | 0.962) | 0.872) | 0.372) | -0.13 | 0.251) |
| TOC/ (mg • L-1) |  |  | 1.00 | 0.912) | 0.392) | -0.18 | 0.342) |
| *p*(ZP)/ (mg • L-1) |  |  |  | 1.00 | 0.11 | -0.19 | -0.08 |
| *p*(Cu) / (mg • L-1) |  |  |  |  | 1.00 | -0.08 | 0.932) |
| *p*(Cd) / (mg • L-1) |  |  |  |  |  | 1.00 | -0.07 |
| *p*(Pb) / (mg • L-1) |  |  |  |  |  |  | 1.00 |

**1**)代表*P*<**0**.**05**,显著相关；**2**)代表*P*<**0**.**01**,极显著相关。

**2.5** 环境意义

模拟酸雨处理下土壤中P, Pb, Cu, Cd的 淋失量和*S*见表**3**。由表**3**可知：PDP组较CK组 的Pb、Cu和Cd的淋出量分别降低了**0**.**06**~**0**.**07**, **2**.**34**~**2**.**43**, **0**.**20**~**0**.**21** mg/g,表明PDP可以较好地固 定土壤中的重金属；PDP处理增加了淋出液中P的 含量，PDP组P的淋失量为**8**.**70**~**10**.**32** mg/g。因此 PDP虽然对我国南方缺P的重金属污染区土壤的恢 复治理具有较好的潜力, 然而同时会造成淋出液中 P含量远高于《地表水环境质量标准》(GB **3838**— **2002**)［16］中对地表水中总磷的限值, 所以地表水体 表现出较大的富营养化风险［9］； PDP组较CK组的 *S*降低了**0**.**037**〜**0**.**049** mL/g,表明PDP处理释放的正 磷酸盐可以减弱土壤的持水能力。 酸性土壤中存在 大量的铝, 与磷肥相互作用形成胶态磷酸铝［35］, 使盐分含量升高［32］, 可以显著降低土壤的持水能 力。由表**3**还可知，随着pH的增加，土壤总持水量 降低。 土壤中的腐殖酸能够将难溶性磷转化为可溶 性磷［35,37］, 有利于增强土壤持水能力［8］。 而徐婉 婷等［31］发现土壤偏酸或偏碱均可使土壤持水量降 低, 与本文研究结果矛盾。

综上, 在酸雨淋溶过程中, 利用含磷钝化剂 修复重金属污染土壤可以达到较好的效果, 但有可 能造成土壤中P含量超标，有机质淋失，盐分含量 升高, 引起土壤持水能力减弱和水体富营养化。 因 此, 土壤的修复治理需要综合考虑修复区的环境、 气候和水文等, 立足实际, 选择合适的钝化剂, 以 期达到较好的修复效果。

| 表3模拟酸雨处理下土壤中P, Pb，Cu，Cd的淋失量和*S* | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理组 | P淋失量/(mg • | ■ g-1) Pb淋失量/(mg • g-1) | Cu淋失量/(mg • g-1) Cd淋失量/(mg • g-1) | | *S*/(mL • g-1) |
| CK-3.1 | 0.02 | 0.19 | 3.32 | 0.38 | 0.524 |
| CK-4.6 | 0.03 | 0.17 | 3.57 | 0.39 | 0.505 |
| CK-5.1 | 0.03 | 0.14 | 3.70 | 0.41 | 0.458 |
| PDP-3.1 | 8.70 | 0.12 | 0.98 | 0.18 | 0.487 |
| PDP-4.6 | 9.44 | 0.10 | 1.14 | 0.19 | 0.456 |
| PDP-5.1 | 10.32 | 0.08 | 1.30 | 0.20 | 0.413 |

**・394**・

3 结论

1. PDP处理增加了淋出液中pH、EC、TOC 和*p*(ZP)。淋溶初期，PDP处理降低了淋出液中 Cu、Cd和Pb含量。淋溶后期，PDP处理对淋出液 Cd、Cu含量没有影响，但使Pb含量增大、pH和 EC增高。
2. 土壤持水量与淋出液EC、pH、TOC和 *p*(ZP) 呈现极显著负相关性。 有机质的淋失、 盐分 含量及pH的增大可引起土壤持水能力的减弱。
3. 利用钝化剂修复重金属污染土壤时， 不仅 需要考虑钝化效果， 也需要考虑土壤的持水能力和 水体富营养化的风险。

参 考 文 献

[1]贾明扬.重金属下水资源与水污染控制分析研究[J]. 中国金属通报，2019(6)： 203 -205.

1. WU G， CAO W， LIU L， et al. Water pollution manage­ment in China： recent incidents and proposed improve­ments [ J]. Water Sci Technol, 2018, 18 (2) : 603 - 611.
2. HUANG L， YU G， CAI X， et al. Immobilization of Pb， Cd， Cu and Zn in a multi-metal contaminated acidic soil using inorganic amendment mixtures[ J] . Int J Environ Res， 2017， 11(4)： 425 - 437.
3. 胡永丰，郦和生，秦会敏. 重金属污染土壤淋洗优化 技术进展[J].化工环保，2019, 39(5)： 506 - 509.
4. CUI H， ZHOU J， ZHAO Q， et al. Fractions of Cu，

Cd and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro and nano hydroxyapatite[ J] . J Soil Sedim， 2013， 13(4)： 742 - 752.

1. 崔红标，范玉超，周静，等. 改良剂对土壤铜镉有 效性和微生物群落结构的影响[J].中国环境科学， 2016， 36(1)： 197 - 205.
2. 李泽，王华，徐华勤，等. 模拟酸雨对水稻土磷素 动态变化的影响[J].农业现代化研究，2015, 36 (3)： 477 - 481.
3. 苏杨，朱健，王平，等. 土壤持水能力研究进展[ J] . 中国农学通报， 2013， 29(14)： 140 - 145.
4. 李如艳，崔红标，刘笑生，等. 模拟酸雨对磷酸二氢 钾钝化污染土壤Cu、Cd、Pb和P释放的影响[J].环 境工程学报， 2018， 12(1)： 227 - 234.
5. 范玉超，夏睿智，刘薇，等. 模拟酸雨对磷基材料 稳定化土壤Cu、Cd、Pb和P活性的影响[J].生 态与农村环境学报， 2018， 34(5)： 441 - 447．
6. 马凯强，崔红标，范玉超，等. 模拟酸雨对羟基磷 灰石稳定化污染土壤磷/镉释放的影响[J].农业环 境科学学报， 2016， 35(1)： 67 - 74.
7. 杨小秋，汪健，王林，等. 火焰原子吸收光谱法 测定植烟土壤中的速效钾[J].烟草科技，2012 ( 10)： 67 - 69.
8. OLSENS R， COLE C V， WATNABLE F S， et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[ M] . United States Department of Agriculture， Cricuar 939. Washington， DC： United States Government Printing Office， 1954： 1 - 19.

[14]褚龙，贺斌.土壤阳离子交换量的测定方法[J].黑 龙江环境通报， 2009， 33( 1)： 81 - 83.

1. 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测 分析方法[M]. 4版.北京：中国环境科学出版社， 2002： 246 - 248.
2. 中国环境科学研究院. 地表水环境质量标准： GB 3838—2002[S]. 北京：中国标准出版社， 2002.
3. JIN Z， LIU T， YANG Y， et al. Leaching of cad- mium， chromium， copper， lead， and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition[ J] . Ecotoxicol Environ Safety， 2014， 104(2)： 43 - 50.
4. DEBELA F， AROCENA J M， THRING R W， et al. Origanic acids inhibit the formation of pyromorphite and Zn phosphate in phosphorous amended Pb and Zn

contaminated soil[J]. J Environ Manage，2013， 116：156 - 162.

1. 宋波，曾炜铨，陆素芬，等. 含磷材料在铅污染 土壤修复中的应用[J].环境工程学报，2015, 9 （12）： 5649 - 5658.
2. 王秀丽，梁成华，马子惠，等. 施用磷酸盐和沸石 对土壤镉形态转化的影响[J].环境科学，2015, 36 （4）： 1437 - 1444.

21 ] 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.

1. QIAN G R， CHEN W， LIM T T， et al. In-situ stabili­zation of Pb， Zn， Cu， Cd and Ni in the multi-contami­nated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives[J]. J Hazard Mater， 2009， 170（2）：1093 - 1100.
2. ZHANG M K， ZHANG H M. Co-transport of dissolved organic matter and heavy metals in soils induced by excessive phosphorus applications[ J] . J Environ Sci， 2010， 22（4） ： 598 - 606.
3. LING D J， ZHANG J E， YING O Y， et al. Role of simulated acid rain on cations， phosphorus， and organic matter dynamics in Latosol[ J] . Arch Environ Contam Toxicol， 2006， 52（1） ： 16 - 21.
4. LIU R Q， ZHAO D Y. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles[ J] . Water Res， 2007， 41（12）： 2491 - 2502.
5. 韩舒. 北方荒漠环境下保水剂对典型质地土壤物理 性质的影响研究[D].乌鲁木齐：新疆大学，2014.
6. 石浩楠，陈植华，胡成，等. 江汉平原北部黏土层 土壤水分特征曲线的测定与模拟[J].安全与环境工 程， 2019， 26（5） ： 25 - 32.

[28]郭月峰，谭国栋，祁伟，等.施用PAM防治松散土 风蚀的机理及其抵御风沙流能力研究[J].水土保持 学报， 2008， 22(4) ： 1 - 6.

1. KLEBER M， JOHNSON M G. Advances in under­standing the molecular structure of soil organic matter [ J] . Adv Agron， 2010， 106： 77 - 142.
2. 侯林，张伟华. 腐植酸对混合沙土保水保肥能力影 响的研究[J].腐植酸,2015(6)： 25 - 28.
3. 徐婉婷，韩舒，师庆东，等. 不同保水剂在干旱 环境下的基本性能对比研究[J].节水灌溉，2015 (8)： 38 - 41.
4. 邢旭光. 添加物与盐分对土壤持水与水分入渗-蒸发 特性的影响[D].咸阳：西北农林科技大学，2017.
5. 张志坚，刘亮英，刘苑秋，等. 退化红壤区植被恢 复过程夏季土壤水分时空变异格局动态[ J] . 西南林 业大学学报(自然科学版)， 2017， 37(3)： 88 - 94.
6. 戴军杰，章新平，吕殿青，等. 南方红壤丘陵区樟 树林土壤水分动态变化[J].水土保持研究，2019， 26(4)： 123 - 131.
7. 王义，杨艳，李少朋，等. 丛枝菌根真菌和腐殖 酸联合作用对矿区沙土改良效应[J].科技导报， 2014， 32(7)： 28 - 29.

[36]郭亮，李忠武，黄斌，等.不同施磷量(KH2PO4)作 用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化[J].环境科学， 2014， 35(9)： 3546 - 3552.

37] BOLOTOV A G， SHEIN E N， MAKARYCHEV S V.

Water retention capacity of soils in the Altai region[ J] . Eur Soil Sci， 2019， 52(2)： 187 - 192.

(编辑叶晶菁)



扫码了解更多相关信息