

不同养分对磷酸盐固定的污染土壤中铜锌生物有效性的影响

徐明岗¹, 张茜^{1,2}, 孙楠¹, 申华平¹, 张文菊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. 北京一轻环境保护中心, 北京 100710)

摘要: 采用盆栽试验, 在磷酸盐固定铜、锌单一及复合的三级污染($\text{Cu } 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Zn } 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)红壤和水稻土中, 种植黑麦草 40 d, 测定不加养分、加入 KCl 和 NH_4Cl 、 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后土壤中有效态铜锌含量、黑麦草生物量及其铜锌吸收量, 以讨论养分对污染土壤中磷酸盐固定态铜锌的活化作用。结果表明, 磷酸盐固定的铜单一、锌单一和铜锌复合污染红壤中, 增加养分, 有效态铜锌的含量都较未加入养分的增高, 并且养分 KCl 和 NH_4Cl 的增高幅度大于 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 其中在磷酸盐固定的锌单一污染红壤中, 有效态锌含量较未加入养分时增幅高达 133.4%。虽然加入 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 促进了红壤中黑麦草植株的生长, 最大增幅达 22.2%, 但同时也增加了植株 21.5% ~ 112.6% 的铜锌吸收量。调节养分对水稻土中铜锌的生物有效性没有显著影响。施入氮钾等养分能够改变磷酸盐固定的污染红壤中铜锌的生物有效性, 对固定的铜锌都有活化作用。因此, 在重金属污染土壤的修复中要充分考虑施肥等养分条件对固定钝化的重金属活性的影响。

关键词: 磷酸盐; 铜; 锌; 生物有效性; 红壤

中图分类号: X173; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2053-06

Changes in Bio-availability of Immobilized Cu and Zn Bound to Phosphate in Contaminated Soils with Different Nutrient Addition

XU Ming-gang¹, ZHANG Qian^{1,2}, SUN Nan¹, SHEN Hua-ping¹, ZHANG Wen-ju¹

(1. Key Laboratory of Crop Nutrient and Fertilization, Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Beijing Yiqing Environment Center, Beijing 100710, China)

Abstract: Bio-availability of Cu and Zn fixed by phosphate in contaminated soils with application of nutrients were measured by pot experiment. It was simulated for the third national standardization of copper and zinc polluted soils by adding copper and zinc nitrate into red and paddy soils, respectively and together. Phosphate amendment was added to the soils to fix Cu and Zn, then added KCl and NH_4Cl or K_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fertilizers following to plant Ryegrass, which was harvested after 40 d. Available Cu/Zn content in soils and biomass, Cu/Zn content in the shoot of Ryegrass were determined. Results showed that, compared with no nutrient application, adding KCl and NH_4Cl / K_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to polluted red and paddy soils increased the available Cu and Zn content in red soil significantly. The increasing order was KCl and $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{K}_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Especially in single Zn polluted red soil, the available Zn content increased by 133.4% in maximum. Although adding K_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ could promote the growth of Ryegrass on red soil, and the largest increasing was up to 22.2%, it increased Cu and Zn content in the shoot of Ryegrass for 21.5%-112.6% remarkably. These nutrient effects on available Cu and Zn were not significantly in paddy soil. It was suggested that application of nitrogen and potassium fertilizers to soils could change the bio-availability of Cu/Zn. So it is necessary to take full account of the nutrient influence to the heavy metal stability which fixed by phosphate in contaminated soils when consider contaminated soils remediation by fertilization.

Key words: phosphate; copper; zinc; bio-availability; red soil

近年来, 有关重金属污染修复的研究已成为热点, 其中用化学钝化剂修复重金属污染土壤是经济技术最可行的方法^[1~3]。磷酸盐作为一种廉价、行之有效的化学钝化剂, 已经用于固定污染土壤中的铅, 对其钝化效果和机制已经有广泛的讨论^[4~12]。由于土壤重金属污染普遍是多金属复合存在的, 所以关于磷酸盐对 Cu、Zn、Cd 等多种重金属的钝化作用的研究越来越受到人们的重视^[7~11]。王碧玲等^[4]的研究表明, 土壤中添加磷肥降低了空心菜对重金属

Pb、Zn、Cd 的吸收量, 磷肥具有显著降低复合污染土壤中重金属的植物毒害作用, 其作用机制在于磷酸盐对重金属元素的吸持固定降低了其水溶态的含量。黄德明等^[13]也得到类似结果, 他们发现, 高磷条

收稿日期: 2008-07-11; 修订日期: 2008-11-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410809); 北京市自然科学基金项目(6062026); 国家科技支撑计划项目(2008BADA7B03)

作者简介: 徐明岗(1961~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为污染土壤环境修复, E-mail: mgxu@caas.ac.cn

件下,土壤水提取态 Cu、Zn、Mn 等重金属含量均显著下降.笔者就磷酸盐固定污染土壤中铜锌有效性进行了研究^[11],结果表明磷酸盐能有效固定污染土壤中的铜锌,在单一和复合污染红壤中,有效态铜锌的含量都较未施入磷酸盐时显著降低,其中单一、复合污染红壤中,有效态铜含量分别降低了 11.6%和 8.3%,有效态锌含量分别降低了 4.0%和 3.0%.

但化学钝化剂的修复效果即钝化重金属的稳定性往往会受到土壤条件的影响,特别是土壤养分条件的影响.目前已有研究证明土壤养分通过影响重金属在土壤中的存在形态、迁移和吸附解吸等过程而影响其生物有效性.研究表明^[12~16],交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 明显降低土壤对 Zn、Cu 的吸附,且对 Zn 吸附降低率大于 Cu;养分中的阴离子也对重金属的有效性产生影响,如 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 Cl^- 和 NO_3^- 等的存在会影响土壤对锌的吸附.综上所述,人们对磷

酸盐钝化固定重金属的效应和机制研究很多,而对养分等土壤条件对磷酸盐固定的土壤中重金属的生物有效性影响还鲜见报道.

因此,本研究在之前研究^[11]的基础上,进一步采用盆栽试验探讨在污染红壤和水稻土中不同养分条件下磷酸盐固定的铜锌生物有效性的变化,其目的是揭示磷酸盐固定的重金属的稳定性,明确养分为磷酸盐固定的重金属的活化作用,以期对重金属污染土壤的施肥等农业化学修复提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为旱地红壤和水稻土,分别采自湖南祁阳红壤试验站(N 26°45'36", E 111°52'12")和浙江嘉兴双桥农场(N 30°51'35", E 120°42'36").其中供试红壤是典型的酸性土壤,养分含量较低;供试水稻土是微酸性肥沃土壤,有机质和磷含量高(表 1).

表 1 土壤基本理化性状
Table 1 Physical and chemical properties of the soils used

土壤	pH	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效磷 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效钾 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全铜 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效铜 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全锌 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效锌 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
红壤	4.74	17.8	5.9	24.8	111.6	38.90	0.22	83.26	1.17
水稻土	5.64	49.7	16.1	54.7	130.0	80.15	0.20	130.74	1.11

1.2 试验设计

试验培养分为 2 个阶段进行.

(1)养分因子处理 采用前期^[11]经磷酸盐固定处理的铜锌污染土壤,每盆(高 11 cm,直径 13 cm)装土 1 kg.设置处理为:不加养分(CK)、加入 KCl 和 NH_4Cl (Cl)、加入 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (S),加入量参考大田常规肥料用量,分别为 $\text{N } 0.15 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\text{K}_2\text{O } 0.12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;养分以粉剂状态添加,与土壤充分混匀

后平衡 3 d.按铜单一污染、锌单一污染及铜锌复合污染等共 9 个处理(表 2).土壤处理于 2006 年 9 月 5~6 日完成.

(2)植物生长处理 在制备好污染土壤钵中种植黑麦草.于 2006 年 9 月 8 日播种,待黑麦草出苗后,每盆保留 80 株,生长 40 d,于 10 月 18 日收获.用去离子水浇灌,每 2 d 称重 1 次,加去离子水使钵中土壤含水量保持为田间持水量的 70%左右.试

表 2 试验处理及养分用量
Table 2 Experimental treatments and application rates of nutrients

处理	加入重金属 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	加入磷酸二氢钙 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	加入 KCl 和 NH_4Cl / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	加入 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Cu-P-CK	Cu 200	1.59	0	0
Cu-P-Cl	Cu 200	1.59	$\text{N } 0.15; \text{K}_2\text{O } 0.12$	0
Cu-P-S	Cu 200	1.59	0	$\text{N } 0.15; \text{K}_2\text{O } 0.12$
Zn-P-CK	Zn 400	3.19	0	0
Zn-P-Cl	Zn 400	3.19	$\text{N } 0.15; \text{K}_2\text{O } 0.12$	0
Zn-P-S	Zn 400	3.19	0	$\text{N } 0.15; \text{K}_2\text{O } 0.12$
CuZn-P-CK	Cu200, Zn400	4.69	0	0
CuZn-P-Cl	Cu200, Zn400	4.69	$\text{N } 0.15; \text{K}_2\text{O } 0.12$	0
CuZn-P-S	Cu200, Zn400	4.69	0	$\text{N } 0.15; \text{K}_2\text{O } 0.12$

验结束后,采集植物和土壤样品,测定植株重金属 Cu 和 Zn 总量、土壤有效态 Cu 和 Zn 含量和土壤 pH.

试验重复 3 次,随机排列,在中国农科院土壤肥料研究所温室中进行,温室室温在 20~25℃ 左右.

1.3 测定方法

(1)土壤中有有效态铜、锌的含量测定 采用水土比 8:1 的 0.5 mol/L Mg(NO₃)₂ 提取,原子吸收分光光度计(SP-3530)测定^[17]. 土壤 pH 用 pH 计测定,水土比为 2.5:1.

(2)植物铜、锌含量测定 采用硝酸-高氯酸消解,原子吸收分光光度计测定.

(3)土壤基本性质测定 土壤基本理化性状及重金属全量和有效态测定方法见文献[17].

1.4 数据处理

应用统计软件 SPSS11.5 对结果进行方差(ANOVA)统计分析,文中图表相同的小写字母表示 5% 水平下差异不显著.

2 结果与讨论

2.1 调节养分后磷酸盐固定的污染土壤 pH 的变化

对磷酸盐固定重金属的土壤改变养分条件,土壤的 pH 发生变化.在铜单一、锌单一污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,土壤 pH 都较未加入养分时显著降低,在铜锌复合污染的红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,土壤 pH 都降低到 4.4,较未加入养分的处理降低了约 0.15 个单位(表 2).

加入养分 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄ 都会显著降低土壤的 pH,并且降低量 KCl 和 NH₄Cl 稍高于 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄. 黄岚等^[18]的研究也表明,施加氯化物后,土壤溶液 pH 值均有所下降.污染土壤的 pH 高低顺序是铜单一污染>锌单一污染>铜锌复合污染.改变养分对经磷酸盐固定的土壤中 pH 的影响作用表明,pH 的降低是导致污染土壤中有效态铜锌含量增加的原因之一^{—[3]}.

表 3 施用不同养分下 2 种土壤的 pH¹⁾
Table 3 pH of red soil and paddy soil with applications of various nutrients

土壤	处理	Cu-P	Zn-P	CuZn-P	土壤	处理	Cu-P	Zn-P	CuZn-P
红壤	CK	4.63 b	4.52 b	4.51 b	水稻土	CK	5.70 c	5.49 b	5.56 b
	SO ₄ ²⁻	4.53 a	4.45 a	4.43 a		SO ₄ ²⁻	5.19 B	5.11 A	5.00 A
	Cl ⁻	4.5 a	4.40 a	4.38 a		Cl ⁻	5.09 a	5.10 a	4.96 a

1)表中同列数据后不同字母表示养分处理间 5% 水平下显著差异,下同

2.2 不同养分下磷酸盐固定的污染土壤中有有效态铜锌含量的变化

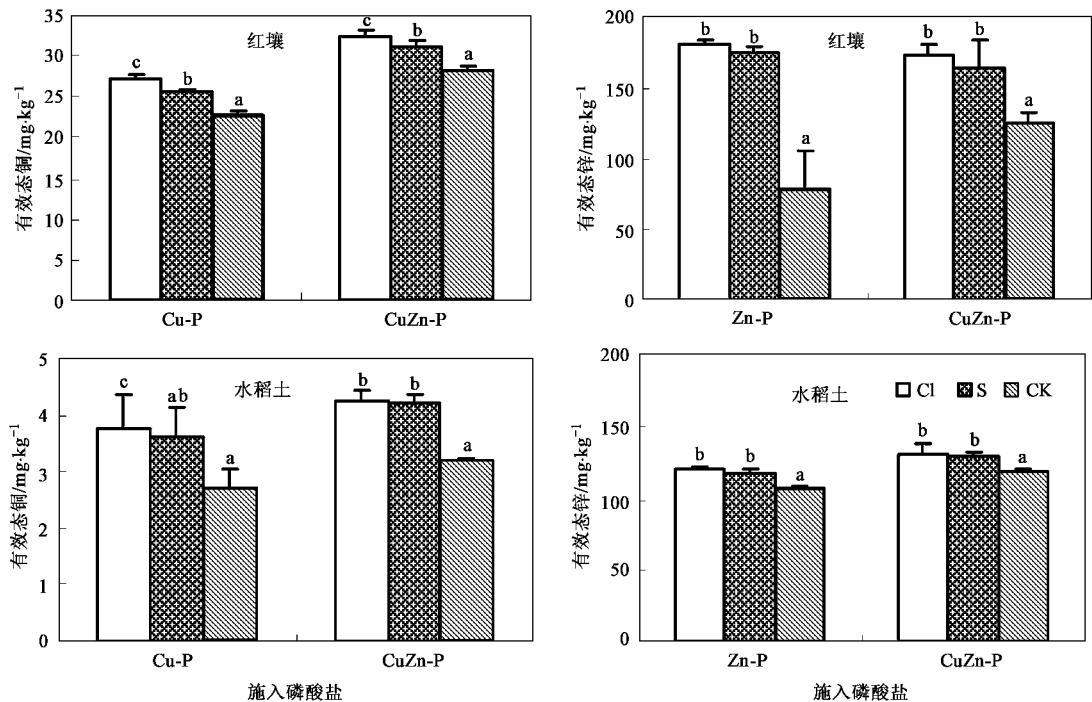
改变土壤养分条件,导致磷酸盐固定的土壤中有有效态铜锌的含量发生变化.从图 1 可以看出,与种植后不施用养分的对照相比,在铜单一污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,有效态铜含量分别提高了 19.3% 和 11.8%;在铜锌复合污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,有效态铜含量分别提高了 14.9% 和 10.6%.在锌单一及铜锌复合污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,有效态锌含量也分别都较未加入养分时增加,最高增幅达 173.5 mg•kg⁻¹.水稻土的趋势和红壤基本一致,铜锌复合污染时,加入 KCl 和 NH₄Cl,有效态铜、锌含量分别显著增加了 33.6% 和 10.2%;加入 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,有效态铜、锌含量分别显著增加了 32.1% 和 9.3%.

可见,种植黑麦草条件下,与未加养分处理相

比,无论是加入 KCl 和 NH₄Cl 还是 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,均可使磷酸盐固定的铜单一、锌单一、铜锌复合污染土壤中有有效态铜锌的含量增加.张桃红等^[19]的研究证明 NH₄Cl、(NH₄)₂SO₄ 能够抑制红壤对锌的吸附,从而提高其生物有效性.刘平等^[16,20]类似的研究表明,在赤红壤上施用不同阴离子的钾肥 KCl、KNO₃、K₂SO₄,土壤溶液铅的浓度均随钾肥施入量的增加而显著增加;结合吸附等试验,认为土壤中氯离子的存在可显著增加铅、镉的有效性.熊礼明等^[21]的研究表明,红壤添加氯化物后,土壤固相的镉大量进入土壤溶液,溶液中 CdCl⁺ 比例大幅度增加,由于 CdCl⁺ 比 Cd²⁺ 更不易被土壤吸附,因此氯离子的存在可以使土壤中的离子态镉浓度增加,提高镉的生物有效性.有试验表明^[22,23],施用 SO₄²⁻ 增加了植物对镉的吸收;主要是因为土壤对 SO₄²⁻ 的吸附最大量以前,SO₄²⁻ 以置换羟基为主的配位基专性吸附占优势,吸附的结果使土壤表面负电荷增加和

体系 pH 值升高,从而改变重金属的有效性.养分影响磷酸盐钝化重金属有效性的机制十分复杂,包括了养分离子和重金属离子之间的交换反应、吸附解

吸、溶解沉淀和生物活化等过程^[12],目前有关养分对磷酸盐钝化重金属铜、锌有效性的影响机制研究相关资料尚很少,其详细机制有待进一步深入探讨.



不同字母代表同土壤中不同养分处理间的显著差异,下同

图 1 改变养分后污染土壤中有有效态铜锌的含量

Fig.1 Contents of available Cu and Zn in the soils with applications of various nutrients

2.3 养分条件与重金属对黑麦草生长的胁迫

加入养分对磷酸盐固定铜、锌污染土壤中黑麦草的生物学产量有影响(图 2).与未加入养分时相比,加入 KCl 和 NH₄Cl 显著降低污染红壤中黑麦草生物学产量.其中,铜单一、锌单一、铜锌复合污染下生物学产量分别减少了 69%、16%和 72%;然而,在铜锌复合污染红壤中,加入 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄较未加入养分显著增高了黑麦草生物学产量(22.2%).不过,加入养分对水稻土中黑麦草生物学产量无显著影响.

在磷酸盐固定的污染红壤中,无论是铜单一、锌单一还是铜锌复合污染,加入 KCl 和 NH₄Cl 养分,生物学产量显著降低,这可能是由于 Cl⁻ 增多,导致铜和锌与 Cl⁻ 的复合离子对(CuCl⁺、ZnCl⁺)增加^[18,21],从而提高了污染土壤中有有效态铜锌的含量(表 3 和表 4),即提高重金属铜和锌的生物有效性,使其对植物生长产生了抑制.而加入 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄虽然也增加了污染红壤中有有效态铜锌的含量,但却促进了植物的生长,这可能是因为硫是中量营养元素,

作物的需要量较大,施用 K₂SO₄ 增加了土壤的肥力和硫素营养.已有研究表明,土壤中氯离子的存在可显著增加重金属铅、镉的有效性^[16,20],而硫酸钾等硫肥在增加作物产量和改善农产品品质方面有突出的作用^[24,25].显然,Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 肥料对作物生长的效应不同,与这 2 种离子的营养作用及其与土壤重金属的相互作用等有关,其确切机制有待进一步研究.

在水稻土中,由于其本底养分含量高,缓冲能力强,所以不同养分的作用在水稻土中的表现没有红壤中明显,和未加入养分相比没有显著变化.

污染红壤中黑麦草的生物学产量低于水稻土,这可能是因为:①水稻土本身的养分含量高于红壤,有利于植物的生长.②红壤的 pH 低于 5,酸性过强,不利于植物的生长.③污染红壤中,有效态铜锌的含量较高,对植株生长产生抑制作用.

2.4 调节养分后磷酸盐固定的污染土壤中黑麦草的铜锌吸收量

改变红壤中的养分,磷酸盐固定的污染土壤中黑麦草植株中吸收的铜锌含量发生变化(表 3 和表

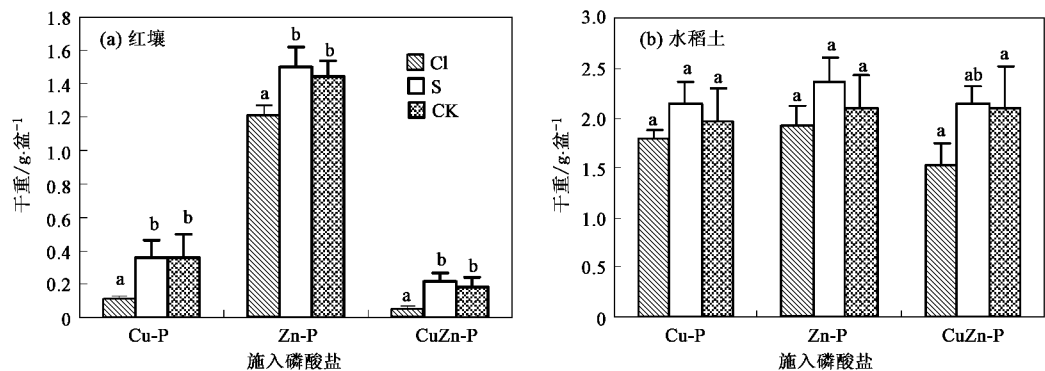


图 2 施用不同养分下黑麦草的生物产量

Fig. 2 Bio-yield of Ryegrass growing in the soils with applications of various nutrients

表 4 不同施肥下 2 种土壤中黑麦草铜的吸收量/mg·kg ⁻¹			
Table 4 Amount of Cu absorbed by Ryegrass growing in red soil and paddy soil with applications of various nutrients/mg·kg ⁻¹			
土壤	处理	Cu-P	CuZn-P
红壤	Cl ⁻	50.5 b	—
	SO ₄ ²⁻	41.4 b	47.5
	CK	19.5 a	28.4
土壤	处理	Cu-P	CuZn-P
水稻土	Cl ⁻	31.1 b	33.0 a
	SO ₄ ²⁻	29.4 b	29.5 a
	CK	25.1 a	27.1 a

表 5 不同施肥下 2 种土壤中黑麦草锌的吸收量/mg·kg ⁻¹			
Table 5 Amount of Zn absorbed by Ryegrass growing in red soil and paddy soil with applications of various nutrients/mg·kg ⁻¹			
土壤	处理	Zn-P	CuZn-P
红壤	Cl ⁻	646 c	—
	SO ₄ ²⁻	533 b	743
	CK	372 a	612
土壤	处理	Zn-P	CuZn-P
水稻土	Cl ⁻	321 a	340 b
	SO ₄ ²⁻	300 a	300 a
	CK	283 a	292 a

4).在铜单一污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,黑麦草吸收的铜含量较未加入养分的处理显著增高了 158.9%和 112.6%;在铜锌复合污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl 后,由于土壤中有效态铜锌的含量增高,对植物生长抑制强烈,几乎没有生物学产量,因此未能测定植株中吸收的铜锌含量.在锌单一污染的红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,黑麦草吸收的锌含量显著增高了 73.4%和 43.3%.在铜锌复合污染的红壤中,加入 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄,黑麦草吸收的锌含量增高了 21.5%.对水稻土而言,由于其本身的养分含量高,铜单一、锌单一、铜锌复合污染土壤改变养分后,植物吸收铜锌含量变化都不显著.

3 结论

(1)在磷酸盐固定的铜单一、锌单一、铜锌复合污染红壤中,加入 KCl 和 NH₄Cl 养分,黑麦草的生物学产量显著减少;加入 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄促进了黑

麦草的生长;由于水稻土本身的养分含量较高,所以改变养分的影响在水稻土中表现的不明显.污染红壤和水稻土中单一、复合污染生物学产量的顺序都为:锌单一污染>铜单一污染>铜锌复合污染.

(2)在磷酸盐固定的铜单一、锌单一、铜锌复合污染红壤中,加入养分都显著增高了土壤中有效态铜锌的含量和黑麦草植株中铜锌的吸收量,并且 KCl 和 NH₄Cl 的这种作用要强于 K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄;但养分对水稻土中植株吸收量的影响不如红壤中明显.

(3)在磷酸盐固定的铜单一、锌单一、铜锌复合污染红壤和水稻土中,加入养分 KCl 和 NH₄Cl、K₂SO₄ 和(NH₄)₂SO₄ 都会显著降低土壤的 pH. pH 降低是导致污染土壤中有效态铜锌含量增加的原因之一.

参考文献:

[1] Cao R X, Ma L Q, Chen M, *et al.* Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site [J]. Environmental Pollution, 2003, 122(1): 19-28.

- [2] 徐明岗,张青,曾希柏.改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究[J].环境科学,2007, **28**(6):1361-1366.
- [3] 张茜,李菊梅,徐明岗.石灰用量对污染红壤和黄泥土中有效态铜锌含量的影响[J].中国土壤与肥料,2007, (4):68-70.
- [4] 王碧玲,谢正苗.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[J].环境科学,2008, **29**(11):3225-3229.
- [5] Ma L Q, Rao G N. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils [J]. J Environ Qual, 1997, **26**: 788-794.
- [6] Yang J, Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil [J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**: 136-142.
- [7] Xinde C, Lena Q M, Dean R R, *et al.* Mechanisms of lead, copper and zinc retention by phosphate rock [J]. Environmental Pollution, 2004, **131**: 435-444.
- [8] Kucharskil R, Nowosielska S, Malkowski E, *et al.* The use of indigenous plant species and calcium phosphate for the stabilization of highly metal-polluted sites in southern Poland [J]. Plant and Soil, 2005, **273**: 291-305.
- [9] Raicevic S, Kaludjerovic R T, Zouboulis A I. *In situ* stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification [J]. Journal of Hazardous Material, 2005, **B117**: 41-53.
- [10] Knox A S, Kaplan D I, Pall M H. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2006, **357**: 271-279.
- [11] 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.
- [12] 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):2043-3050.
- [13] 黄德明,徐秋明,李亚星,等.土壤氮、磷营养过剩对微量元素锌、锰、铁、铜有效性及植株中含量的影响[J].植物营养与肥料学报,2007, **13**(5):966-970.
- [14] 涂从,郑春荣.土壤-植物系统中重金属与养分元素交互作用[J].中国环境科学,1997, **17**(6):526-529.
- [15] 张会民,吕家珑,徐明岗,等.土壤性质对锌吸附影响的研究进展[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2006, **34**(5): 114-118.
- [16] 刘平,徐明岗,宋正国.伴随阴离子对土壤中铅和镉吸附-解吸特性的影响[J].农业环境科学学报,2007, **26**(1):252-256.
- [17] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- [18] 黄岚,李天煜,熊治廷.不同氯化物对土壤铜活性的影响[J].农业环境保护,2002, **21**(6):540-542.
- [19] 张桃红,徐国明,陈苗苗,等.几种铵盐对土壤吸附 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响[J].植物营养与肥料学报,2008, **14**(3):445-449.
- [20] 刘平,徐明岗,申华平,等.不同钾肥对赤红壤和水稻土中铅有效性的影响[J].植物营养与肥料学报,2009, **15**(1): 139-144.
- [21] 熊礼明.土壤溶液中镉的化学形态及化学平衡研究[J].环境科学学报,1993, **13**(2):150-156.
- [22] 陈铭,谭见安,孙富巨,等.湖南红壤对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的吸附机理研究[J].环境化学,1993, (12):252-257.
- [23] Zhao Z Q, Zhu Y G, Li H Y. Effect of forms and rates of potassium fertilizer on cadmium uptake by two cultivars of spring wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. Environment International, 2003, **29**: 973-978.
- [24] 刘佐,贾子玉,刘振元,等.硫酸钾在农作物上的施用技术[J].天津农林科技,2006, **2**(1):28-30.
- [25] 朱英华,屠乃美,关广晟,等.作物硫营养的研究进展[J].作物研究,2006, **5**:522-525.