

DOI:10.12403/j.1001-1498.20220541

三峡库区香溪河库湾水体磷含量对消落带土壤铅和镉迁移转化的影响

刘琪^{1,2}, 席颖^{1,2}, 罗玉红^{1,2}, 袁喜^{1,3}, 张久红³,
张军³, 黄应平^{1,2}, 刘慧刚^{2*}

(1. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北 宜昌 443002; 3. 宜昌市森林资源监测站, 湖北 宜昌 443000)

摘要: [目的] 明晰磷对干湿交替消落带土壤重金属的形态与释放的影响, 对三峡库区土壤重金属防治具有很大的意义。[方法] 本文选取三峡库区香溪河库湾内 6 个采样点, 采集水体和消落带及上缘土壤样品, 对水体磷和土壤重金属铅 (Pb) 和镉 (Cd) 含量进行为期 4 个季度 (2020 年 6 月—2021 年 3 月) 的采样监测。依据香溪河水体磷浓度范围, 在水体不同外加磷浓度添加下, 进行室内干湿交替模拟试验。[结果] 香溪河水体总磷含量与土壤的 Pb 含量呈显著正相关 ($P < 0.05$), 土壤有效态 Pb 与有效态 Cd 含量呈极显著正相关 ($P < 0.01$)。干湿交替试验结果显示, 随干湿交替次数增加, 水体总磷含量也显著增加 ($P < 0.05$); 在第 2 次淹水落干期间, 水体外加磷浓度 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 淹水期土壤总磷含量高于落干期; 土壤中的 Pb 和 Cd 呈现由迁移性强的可交换态向迁移性弱的残渣态的转变趋势; 水体外加低浓度磷 ($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 土壤 Pb 含量均明显降低 ($P < 0.05$), 土壤 Cd 含量随水体磷浓度的增加而升高 ($P < 0.05$), 尤其是 Cd 的形态变化更加显著且与水体磷含量相关。[结论] 干湿交替过程中, 磷在水与土壤之间存在迁移转化, 水体磷促进土壤 Pb 向水体迁移, 而抑制土壤 Cd 向水体的迁移。

关键词: 香溪河; 消落带; 磷; 重金属; 迁移转化

中图分类号: S718.51+6

文献标识码: A

文章编号: 1001-1498(2023)05-0091-09

重金属毒性强且不易降解, 河流中的重金属会在水-土间迁移转化^[1-2], 因此, 河流土壤重金属不仅会危害水生生态系统, 还能经过水-土间迁移转化和食物链传递, 危害人体健康^[3]。近年来, 香溪河土壤有毒重金属铅 (Pb) 和镉 (Cd) 的污染引起了学者广泛关注^[2, 4]。2017 年 6 月至 2018 年 6 月对香溪河流域库岸土壤重金属污染特性的研究表明, 土壤重金属污染程度为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu}$ ^[5], 而 2018 年 9 月至 2019 年 9 月对该区域的研究发现, 土壤重金属污染程度为 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Cr}$ ^[6]。说明香溪河消落带土壤重金属污染受到消落带干湿

交替影响呈动态变化。香溪河流域磷矿资源丰富, 使库岸土壤磷含量较高^[7]。因此富磷和重金属复合污染是香溪河流域环境污染主要特征^[8-9]。对三峡库区消落带的磷释放规律研究表明, 淹水能增加土壤有效磷水平, 落干时有效磷水平降低^[10], 因此消落带土壤在干湿交替过程中水体与土壤发生磷迁移转化^[11]。重金属在水-土之间的迁移转化与其形态密切相关, 不同形态下的迁移率、生物有效性及生态毒性都会很大差别^[12]。研究表明, 磷与重金属污染物能够形成溶度积较小的磷酸盐沉淀, 并且磷可以通过表面络合/吸附作用固定重金属, 从而有利

收稿日期: 2022-11-12 修回日期: 2022-12-06

基金项目: 国家自然科学基金 (21972073), 宜昌市森林抚育效益监测 (SDHZ2020313), 111 引智项目 (D20015)

* 通讯作者: 刘慧刚, 副教授。E-mail: 834721456@qq.com

于对重金属污染物的固持^[13]。由于磷可促进 Pb 由离子交换态和碳酸盐结合态转变为非活性态和中间形态,磷很难携带水溶态 Pb 发生迁移^[14]。土壤中磷和重金属会相互影响,例如通过离子交换、络合和共沉淀等^[14]。这些相互作用对土壤 pH 值和总磷含量 (TP) 等很敏感,从而影响土壤中重金属的分布特征^[14]。研究表明,香溪河土壤 Cd 和 Pb 含量受土壤总磷含量的影响^[15]。以上研究说明,三峡库区磷素在土-水界面会迁移释放,但关于水体磷对香溪河消落带土壤重金属的影响还未见报道。本文通过野外监测和室内实验,对香溪河水体和土壤磷及重金属 Pb、Cd 含量等进行测定,分析水体磷含量与土壤 Cd 和 Pb 含量及有效态的相互关系。结合室内干湿交替试验,探讨干湿交替过程中水体磷对 Cd 和 Pb 形态及界面迁移的影响,为香溪河消落带土壤磷-重金属复合污染防治提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及处理

1.1.1 采样地点和采样方法 香溪河水体和土壤样品设 6 个采样点 (图 1),其编号为: SCJXX、SXX01、03、04、06、08,使用采集器采集表层水样。土样样品的采集区域为峡口镇-香溪镇,依据采样要求确定了库岸的 9 个消落带土壤采样点,其编号为: XX01、02、04、05、06、07、08、09、10,并且每个采样点依据水位变化分别在 3 个高程采样,分别是 145 m (XX01-1)、165 m (XX01-3)、185 m (XX01-5),每个高程处又分上层土 (0~20 cm) 和 下层土 (20~40 cm)

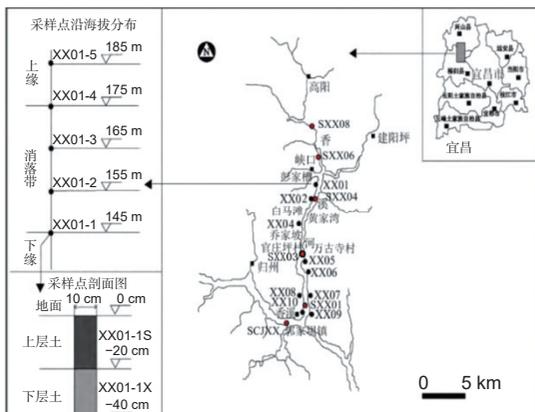


图 1 香溪河区域采样点分布

Fig. 1 Sample sites of Xiangxi River area

采样。将采集的土样在 24 h 内送回实验室,风干后研磨过筛,密封保存。本实验分别于 2020 年 6、9、12 月和 2021 年 3 月 4 次采样,每个样点均采集 3 个平行样。

1.1.2 样品检测指标及方法 采集的水样贮存于 1 L 洁净的聚乙烯瓶中,样品采集后立即送到实验室并在化学分析前置入冰箱中 4 ℃ 存放。水体 pH 值采用玻璃电极法 (NYT 1377~2007) 测定;水体总磷和土壤总磷分别采用钼酸铵分光光度法 (GB 11893—89) 和碱熔-钼锑抗分光光度法测定;土壤中 Cd、Pb 的形态采用 Tessier 五步连续提取法^[16]测定;水及土壤 Cd、Pb 含量采用原子吸收分光光度法 (PinAAcle 900T, PerkinElmer, 中国) 测定 (GB/T 17141~1997, GB/T 17138~1997)。

1.2 室内干湿交替模拟试验

1.2.1 试验土壤 香溪河消落带土壤 79.10% 为黄壤土和石灰土,土壤 pH 值的时空变化范围为 5.512~8.864,样点呈弱酸性 (pH 均值 5.5~6.5) 的占 8.33%,中性 (pH 均值 6.5~7.5) 的占 50%,弱碱性 (pH 均值 ≥7.5) 的占 41.67%,整体上呈中性和弱碱性。选取 XX05 和 XX06 两个样点高程 165 m 处的黄壤土,自然风干后充分混合,研磨过筛,收集备用。分别检测土壤 pH 值、总磷及 Pb 和 Cd 的初始含量 (检测方法见本文 1.1.2 样品检测指标及方法)。

1.2.2 干湿交替试验 采用室内模拟实验研究干湿交替过程中磷在水土界面迁移释放及对重金属 Pb 与 Cd 的影响。根据香溪河水体磷浓度,干湿交替试验水体磷浓度设置为: 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 mg·L⁻¹ (CK、P005、P01、P02、P04、P06),由蒸馏水和磷酸二氢钾配制,每个浓度设 3 个重复。干湿交替试验周期为 120 d,共进行两次干湿循环,其中每次淹水 30 d、落干 30 d。在干湿交替模拟试验时,取混合后的土壤 200 g 放入容积为 800 mL 的烧杯内,按照土水体积比 1:2,缓慢注入不同含磷量的蒸馏水至刻度线,进行淹水实验。落干处理是利用注射器将水抽出至与土壤平齐,然后使剩余水分自然蒸发,以模拟实际情况。

在试验过程中淹水第 0、1、3、5、10、20、30 d 时,测定水体 pH 值;在淹水的第 15、30 d,测定水体总磷含量,将采集的水样保存至 4 ℃ 冰

箱中,48 h内对水体总磷含量进行测定。在第30、60、90、120 d对土壤取样,采集表层土样,将新鲜土样进行离心,以 4×10^3 rpm离心30 min(H1400pF上海卢湘仪离心机仪器有限公司,中国),倒去孔隙水,再将剩余土样自然风干后测定土壤总磷和Pb、Cd含量及形态,并分析各指标间的相关性。具体指标及测定方法同上(1.1.2样品检测指标及方法)。土壤磷饱和率是通过土壤磷含量与铁、铝元素计算而来,表示土壤磷元素饱和程度。计算公式如下:

$$\text{土壤磷饱和率} = \frac{P/31}{Fe/56 + Al/27} \quad (1)$$

1.3 数据处理与分析

采用SPSS 23.0对香溪河水体磷及土壤重金属总量和形态进行相关性分析,用Duncan多重比

较法进行差异性检验分析($P < 0.05$),采用GraphPad Prism 5.01软件对数据进行分析 and 绘图。

2 结果与分析

2.1 香溪河水体总磷含量空间分布特征

从香溪河各样点总磷均值来看,香溪河水体为国家二类水质(表1),仅在XX08处略高于地表水环境二类水标准($TP \leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。其中SCJXX和SXX04处变异系数较高。SCJXX处为香溪河与干流交汇处,三峡库区建成后水流速度变慢,滞流现象导致水体中的污染物释放扩散能力减弱,因此水体自净能力也有所下降。而SXX04处两岸为居住区,由于生产生活废水排入,以及淹水-落干后的土壤总磷释放,导致向水体输入磷量增多,说明消落带磷的释放与吸附同时受到了人为和自然因素影响。

表1 香溪河水体总磷空间分布特征

Table 1 Spatial distribution characteristics of total phosphorus in Xiangxi River

样点 Sampling points	区域 Area	总磷 TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	变异系数 CV	最大值 Maximun($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	最小值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Minimum($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
SCJXX	郭家坝	0.081 ± 0.012^a	0.883	0.156	0.014
SXX01	向家店	0.070 ± 0.011^a	0.659	0.124	0.044
SXX03	万古寺	0.060 ± 0.014^b	0.421	0.104	0.027
SXX04	白马滩	0.048 ± 0.004^b	0.855	0.094	0.015
SXX06	峡口镇	0.070 ± 0.009^a	0.608	0.106	0.023
SXX08	昭君镇	0.111 ± 0.018^c	0.485	0.148	0.049

注:不同小写字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$)

Note: Different lowercase letters indicate significant differences between different treatments ($P < 0.05$)

2.2 香溪河水体磷素与土壤Pb、Cd含量的相关性

香溪河水体总磷与土壤Pb和Cd含量及有效态相关性如表2所示,可知水体总磷主要与Pb呈显著正相关($P < 0.05$),而Pb与Cd呈极显著

正相关($P < 0.01$);有效态Pb与有效态Cd呈极显著正相关($P < 0.01$)。说明,香溪河水体磷素对土壤中重金属Pb和Cd的总量均有影响。

表2 水体总磷与土壤Pb和Cd含量及有效态相关性

Table 2 Correlation between total phosphorus in water and heavy metals content available in soil

水体总磷、土壤Pb、Cd Total phosphorous in water and Pb, Cd contents in soil			水体总磷与土壤有效态Pb和Cd Total phosphorous in watet and available Pb, Cd in soil			
	TP	Pb	Cd	TP	Cd	Pb
TP	1			TP	1	
Pb	0.351*	1		Cd	0.197	1
Cd	-0.017	0.624**	1	Pb	-0.019	0.587**

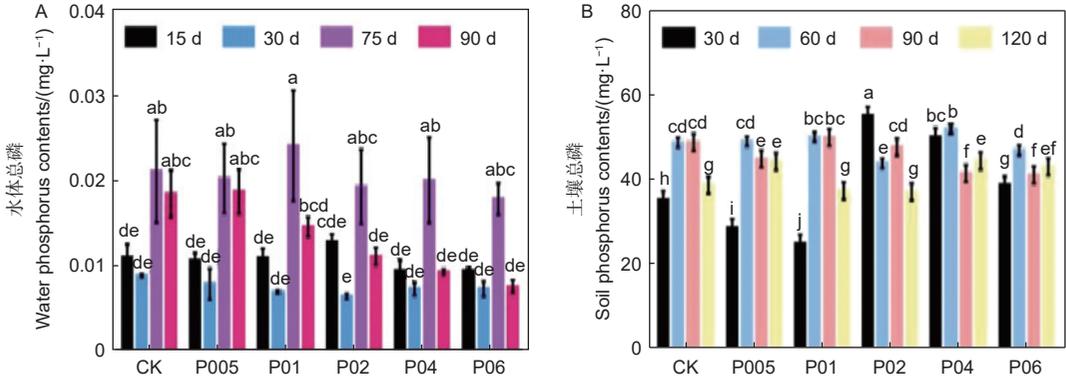
注: *在0.05级别(双尾),相关性显著, **在0.01级别(双尾),相关性显著

Notes: *means at level 0.05 (double tailed), **means at level 0.01 (double tailed), the correlation is significant

2.3 干湿交替过程中磷在水土界面迁移释放特征

香溪河消落带土壤总磷、Pb、Cd 含量在采样监测期分别为 199.34、96.97 和 $0.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在第 1 次淹水期的 15 d 和 30 d 时, 水体总磷含量无显著差异 ($P>0.05$); 而第 2 次淹水期时, 水体总磷含量相较于第 1 次淹水时显著增加 ($P<0.05$),

75 d 时各组水体磷浓度无显著差异 ($P>0.05$), 但在 90 d 时, 水体磷浓度低随外源水体磷浓度的增加逐渐降低, 在 P02 时水体磷浓度开始降至第 1 次淹水期水平, 与第 1 次淹水时的浓度无显著性差异 ($P>0.05$) (图 2A)。



注: CK、P005、P01、P02、P04、P06 分别为磷浓度: 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。下同

Notes: CK, P005, P01, P02, P04 and P06 were phosphorus contents 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Different small letters meant significant difference under different treatments at 0.05 level. The same below

图 2 水体和土壤总磷随磷添加及干湿交替的变化特征

Fig. 2 Variation characteristics of total phosphorus in water and soil with phosphorus addition and dry-wet alternation time

如图 2B 所示, 第 1 次淹水期结束时, CK、P005、P01 组的土壤总磷含量随水体总磷浓度增加而逐渐减少, 在 P02 时土壤总磷含量增加至最大值, 随水体磷浓度的增加再次呈现下降趋势。60 d 时土壤总磷含量相对于 30 d 时有所增加, 这可能是因为落干期间, 间隙水间的磷元素重新被土壤吸附, 仅在 P02 组时呈相反趋势。而在第 2 次淹水落干期间, CK、P005、P01、P02 组均呈现淹水期土壤总磷含量高于落干期, 而在 P04、P06 组则呈相反趋势。

如图 3 所示, 落干期土壤总磷含量变化幅度远小于淹水期, 说明淹水期磷元素在土壤中有释放和沉淀的过程。其中 P02 的淹水期土壤总磷饱和度最高, 而落干期土壤磷饱和度处于最低值, 这与第 1 次淹水落干时期土壤总磷的变化趋势一致。整体上, 在干湿交替交替过程中, 磷元素在水体土壤之间存在迁移转化, 而当原始水体磷浓度达到 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷元素更容易被吸附在土壤中。

第 1 次淹水时, 各组水体 pH 值在第 3 d 时开始重合, 并逐渐向弱碱性变化 (图 4A); 而在第 2 次淹水时, 各组水体 pH 值在第 90 d 时才逐渐接

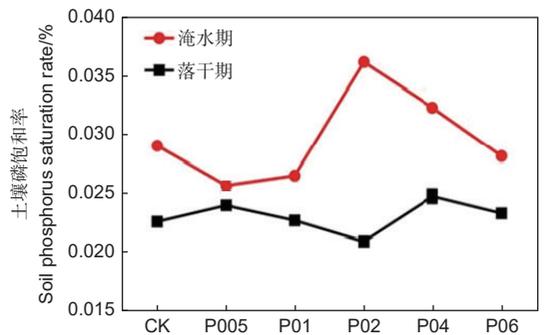


图 3 土壤磷饱和率随磷添加及干湿交替变化特征

Fig. 3 Variation characteristics of soil phosphorus saturation rate with phosphorus addition and dry-wet alternation

近重合 (图 4B), 这说明经过第 1 次淹水落干周期, 土壤 pH 值可能发生了变化, 使得在第 2 次淹水时, 原始水体磷浓度高的组别, 水体 pH 值从向弱碱性向中性发展。

2.4 干湿交替过程中水体磷对土壤 Pb 和 Cd 形态影响特征

从本研究 Pb 的形态变化特征 (图 5) 可发

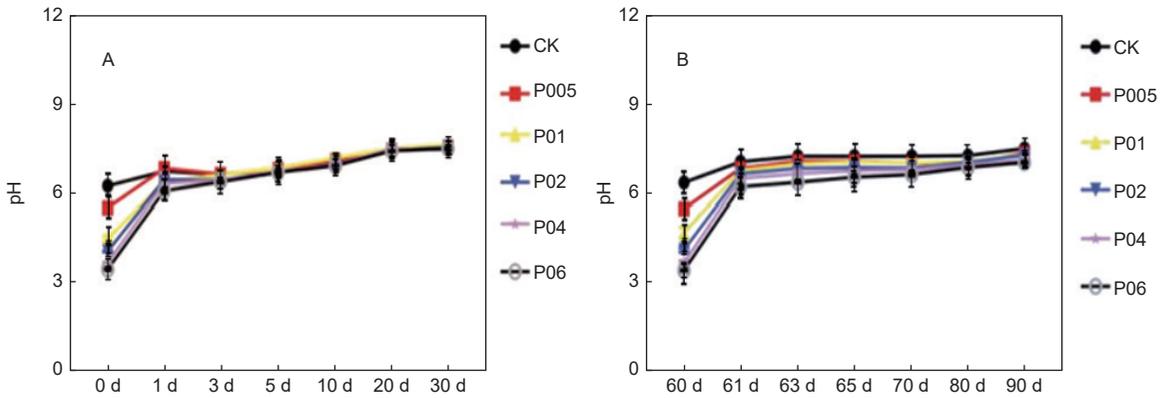


图 4 干湿交替过程中水体 pH 值随磷添加及干湿交替变化特征

Fig. 4 Variation characteristics of water pH value with phosphorus addition and dry-wet alternation

现, 在第 1 次淹水时, Pb 以残渣态转化为有机物或铁-锰氧化物结合态为主, 两次落干期形态无明显变化 ($P>0.05$)。可交换态 Pb 与碳酸盐结合态 Pb 含量的占比不随时间的变化而发生大幅度的变化, 与水体磷浓度也无明显关联。从 Cd 的形态变化特征 (图 6) 可发现, Cd 在土壤中主要以较活泼的形态 (可交换态、铁-锰氧化物结合态) 存在。相较于第一次淹水落干周期, 第 2 次淹水落干时, 不同落干期相同磷添加浓度的 Cd 含量显著降

低 ($P<0.05$)。模拟试验中 Cd 形态转化主要在残渣态、铁-锰氧化物结合态以及交换态之间, 说明除干湿交替外, 水体磷促进土壤 Cd 由可交换态向残渣态转化, 且经过反复的淹水落干, Cd 最终以残渣态被固定在土壤中。可见, 随着干湿交替次数增加, 土壤 Pb 和 Cd 形态的变化趋势是由可交换态向残渣态转变, Cd 的形态变化趋势更加显著且与水体磷元素相关。

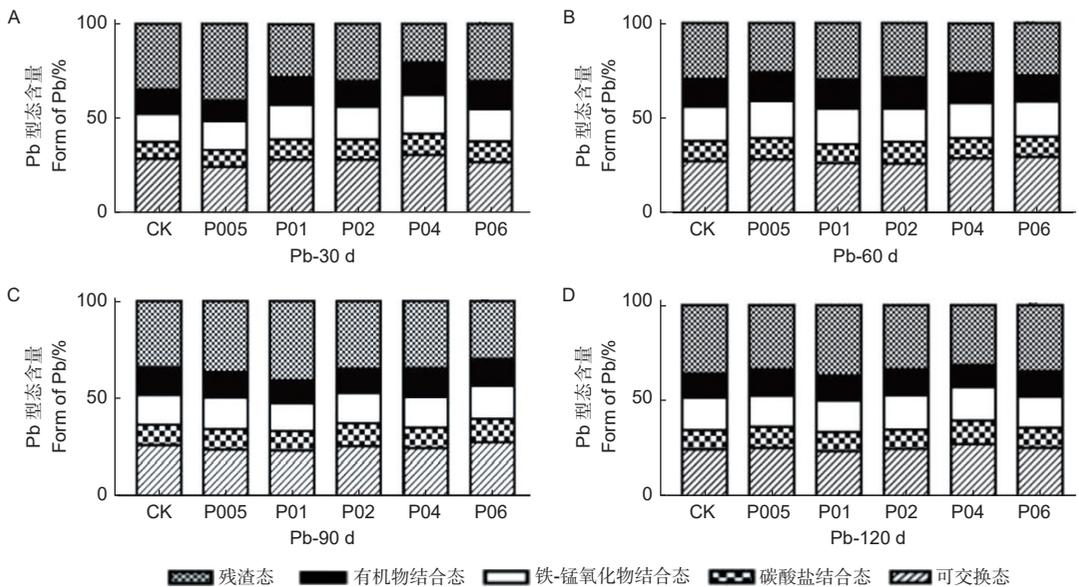


图 5 Pb 形态随磷添加及干湿交替变化特征

Fig. 5 Form variation characteristics of Pb with phosphorus addition and dry-wet alternation

2.5 干湿交替过程磷对土壤 Pb 和 Cd 的影响特征

干湿交替试验中, 在低浓度磷添加 ($0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 下, 土壤 Pb 含量除了在第 1 次淹水期略有上升外, 经过 30 d 的落干后, 土壤 Pb 含量均明显降低 ($P<0.05$), 且其它浓度磷添加之间无

差别 ($P>0.05$) (图 7A)。提示干湿交替水体磷有助于土壤 Pb 向水体的迁移, 并且受干湿交替次数影响较大而受磷浓度影响较小, 在干湿交替过程水体磷对土壤 Pb 形态的影响研究结果也发现 (图 5), 随着干湿交替次数增加, 土壤 Pb 形态

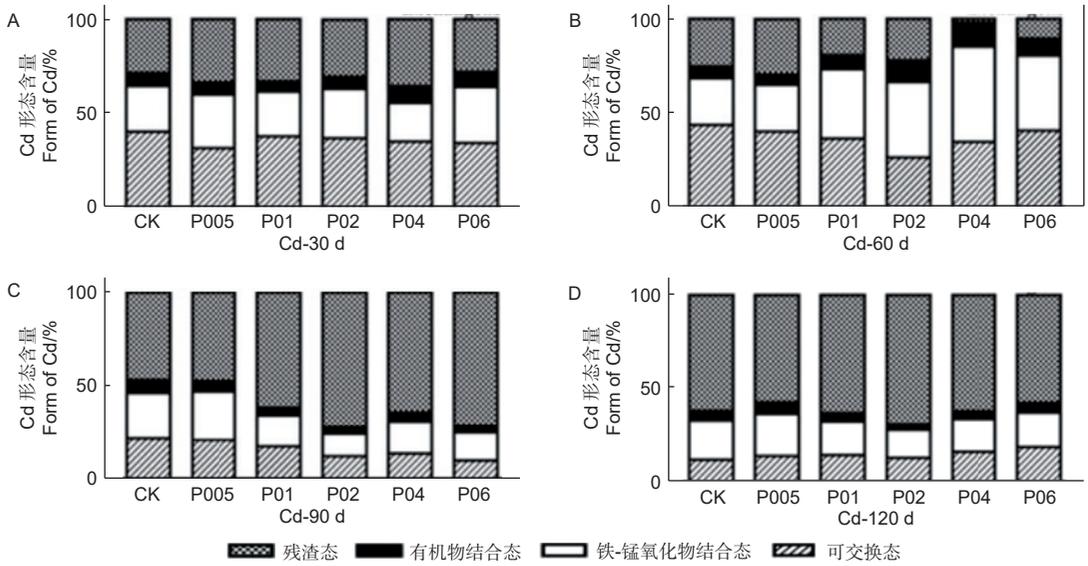
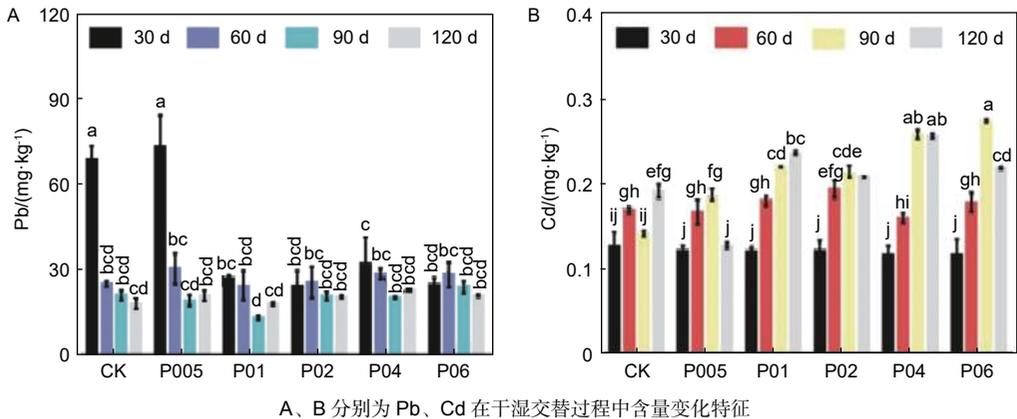


图 6 Cd 形态随磷添加及干湿交替变化特征

Fig. 6 Form variation characteristics of Cd with phosphorus addition and dry-wet alternation



A、B 分别为 Pb、Cd 在干湿交替过程中含量变化特征

图 7 土壤中 Pb、Cd 含量随磷添加及干湿交替变化特征

Fig. 7 Content variation characteristics of Pb and Cd in soils with phosphorus addition and dry-wet alternation

的变化趋势是由迁移性强的可交换态向迁移性弱的残渣态的转变。

干湿交替土壤 Cd 含量在第 1 次淹水落干时表现为落干期含量高于淹水期含量 (图 7B), 但 Cd 含量不随水体磷浓度的增加而增加 ($P > 0.05$)。随着干湿交替次数增加, 第 2 次淹水期时土壤 Cd 含量随水体磷浓度的增加而升高 ($P < 0.05$), 除最高浓度磷 ($0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 外, 其它各浓度磷添加下土壤 Cd 含量均随着干湿交替次数增加明显增加 ($P < 0.05$), 并接近香溪河 Cd 的土壤本底值 ($0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。说明干湿交替水体磷可抑制土壤 Cd 向水体的迁移, 从而有助于土壤 Cd 的原位固化, 并且这种现象受干湿交替次数影响较大而受磷浓度影响较小。本文在干湿交替过程

水体磷对土壤 Cd 形态的影响研究结果 (图 6) 发现, 随着干湿交替次数增加, 土壤 Cd 形态的变化趋势是由迁移性强的可交换态向迁移性弱的残渣态的转变。

3 讨论

3.1 干湿交替过程中水体磷含量对土壤 Pb 和 Cd 迁移转化的影响

经过近年来的磷污染治理, 香溪河流域 2001—2019 年的净磷输入整体呈下降趋势^[17]。研究发现, 湿地沉积物中有效态 Cd、Pb 总量在空间分布上具有一定相关性, Cd 和 Pb 总量累积值越高, 其有效态含量也会相应提高^[18], 周期性的干湿交替会造成消落带土壤有机磷向库区水体释放^[19]。

本文研究结果与湿地沉积物中 Cd、Pb 等典型重金属元素的有效态含量和总量在空间分布上具有明显正相关性的研究结果一致^[20]。酸性水体有利于重金属从土壤中溶出^[21],本文干湿交替试验中水体是由酸性对向弱碱性变化。

3.2 干湿交替过程水体磷含量对土壤 Pb 和 Cd 形态的影响

重金属的形态对其迁移转化影响很大^[22],周期性干湿交替促进土壤中 Cd 由弱酸提取态及可还原态向可氧化态及残渣态的转变而降低有效性^[23]。干湿交替使吸附在粘土表面的 Cd 向难解吸的吸附位点移动,从而提高了土壤对 Cd 的固定能力,带来环境风险随之下降^[23]。在干湿交替过程中,土壤干燥时容易产生胶体态和纳米态等吸附性更强的小颗粒^[20],在土壤复湿时,溶解态 Cd 会释放到土壤溶液中,并且重结晶使其成为矿物结构的一部分而降低 Cd 的活性^[24]。本文研究表明,干湿交替过程水体磷对土壤 Cd 形态的影响大于对土壤 Pb 形态的影响,随干湿交替的进程,残渣态转化增强,而向水体迁移程度降低。

3.3 干湿交替过程水体磷含量对土壤 Pb 和 Cd 的影响

研究表明,土壤磷酸根或重金属与土壤中的活性铝、铁、钙等氧化物可以发生螯合作用^[25]。在周期性干湿交替条件下,土壤 pH 值、Eh 以及土壤胶体中游离氧化铁含量均会发生变化,对土壤 Cd 和磷的吸附与释放行为均有一定的影响^[23]。磷酸盐施入土壤后,土壤颗粒周围的重金属离子被带负电荷的土壤通过静电吸附的方式不断吸附,会固定一部分重金属离子^[26]。还有研究发现一定浓度的磷抑制土壤对重金属(砷)的吸附而促进其解吸^[27]。研究表明,土壤中的磷酸盐可显著固定 Pb^[28],土壤添加磷有助于 Cd 在土壤中形成沉淀,形成稳定的 Cd₃(PO₄)₂ 和 Cd²⁺ 的矿物^[29]。本文在干湿交替过程水体磷对土壤 Cd 形态的影响研究结果也发现,随着干湿交替次数增加,土壤 Cd 形态的变化趋势是由迁移性强的可交换态向迁移性弱的残渣态的转变。本文研究结果说明,香溪河消落带重金属等其它有毒化学物质的交互作用,以及干湿交替现象对其迁移转化的影响及机理十分复杂,需做进一步研究。

4 结论

(1) 从 2020 年 6 月—2021 年 3 月监测结果

看,香溪河水体磷素对土壤中重金属 Pb 总量的影响较大,Pb 和 Cd 向环境中释放的过程类似,均以有效态金属离子的溶出为主,且二者间相互影响。

(2) 随干湿交替次数增加,水体总磷含量显著增加的同时,土壤 Cd 由可交换态向的残渣态的转变十分显著。干湿交替过程中水体磷有助于土壤 Pb 向水体的迁移,而抑制土壤 Cd 向水体的迁移。

参考文献:

- [1] 陈天,程瑞梅,肖文发,等.三峡库区秭归段消落带重金属时空分布特征[J].林业科学研究,2022,35(5):22-32.
- [2] 胥焱,王飞,郭强,等.三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析[J].环境科学,2014,35(4):1502-1508.
- [3] SARKER A, KIM J E, ISLAM A, *et al.* Heavy metals contamination and associated health risks in food webs—a review focuses on food safety and environmental sustainability in Bangladesh[J]. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2022, 29(3): 3230-3245.
- [4] 张海锋,李晓玲,戴泽龙,等.香溪河消落带及其上缘土壤重金属的正态模糊数评价[J].武汉大学学报(理学版),2016,62(3):299-306.
- [5] 张栋栋.香溪河流域库岸土壤重金属污染特性及其生态风险评价[D].宜昌:三峡大学,2019.
- [6] 向江涛.香溪河流域消落带重金属污染特性及其生态风险评价[D].宜昌:三峡大学,2020.
- [7] 罗玉红,聂小倩,黄应平等.香溪河库湾沉积物及库岸土壤对磷的吸附特征[J].三峡大学学报(自然科学版),2017,39(6):98-103.
- [8] 刘心愿,宋林旭,纪道斌,等.蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算[J].环境科学,2018,39(9):4169-4178.
- [9] GAO Y, HAO Z, YANG T, *et al.* Effects of atmospheric aeactive phosphorus deposition on phosphorus transport in a subtropical watershed: a Chinese case study[J]. Environ. Pollut., 2017, 226: 69-78.
- [10] 滕衍行.三峡库区消落区土壤磷释放规律研究[D].上海:同济大学,2006.
- [11] 陶佳丽,徐萌,黄生平,等.三峡库区香溪河消落带土壤磷时间动态研究[J].人民长江,2017,48(15):10-16.
- [12] KHADHAR S, SDIRI A, CHEKIRBEN A, *et al.* Integration of sequential extraction, chemical analysis and statistical tools for the availability risk assessment of heavy metals in sludge amended soils[J]. Environmental Pollution, 2020, 263: 114543.

- [13] 方月英. 利用植物栽培方法探讨磷基材料修复重金属复合污染土壤的效果和机理[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [14] DING S M, CHEN M, CUI J, *et al.* Reactivation of phosphorus in sediments after calcium-rich mineral capping: Implication for revising the laboratory testing scheme for immobilization efficiency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 720-728.
- [15] 罗玉红. 三峡库区香溪河库湾磷和重金属分布特征及生态风险评估[D]. 宜昌: 三峡大学, 2017.
- [16] TESSIER A, CAMPBELL G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [17] 张天鹏, 雷秋良, 秦丽欢, 等. 香溪河流域人类活动净磷输入量及其影响因素[J]. *中国环境科学*, 2020, 40 (11): 4957-4964.
- [18] 王军广, 王 鹏, 赵志忠, 等. 红树林湿地沉积物有效态Zn、As、Cd、Pb的分布特征及相关性分析[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39 (12): 1289-1293.
- [19] 周小明, 方 芳, 王 超, 等. 三峡库区澎溪河流域消落带土壤有机磷生物有效性研究[J]. *地球与环境*, 2019, 47 (4): 595-501.
- [20] 季一诺, 赵志忠, 吴 丹, 等. 海南东寨港红树林沉积物中重金属的分布及其生物有效性[J]. *应用生态学报*, 2016, 27 (2): 593-600.
- [21] 郭朝晖, 廖柏寒, 黄昌勇. 酸雨对污染环境中重金属化学行为的影响[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4 (9): 7-11.
- [22] LEGROS S, LEVARD C, MARCATO-ROMAIN C E, *et al.* Anaerobic digestion alters copper and zinc speciation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18): 10326-10334.
- [23] 宋子腾, 左继超, 胡红青. 柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响[J]. *环境科学*, 2021, 42 (3): 1152-1157.
- [24] AINSWORTH C C, PILON J L, GASSMAN P L, *et al.* Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58(6): 1615-1623.
- [25] WEI X, HAN L, GAO B, *et al.* Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tTributary sediments of Three Gorges Reservoir: the impact of water impoundment[J]. *Ecological Indicators*, 2016, 61: 667-675.
- [26] 罗 敏. 黄土高原土壤对磷素的吸附-解吸特征及其影响因素研究[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2008.
- [27] 周娟娟, 高 超, 李忠佩, 等. 磷对土壤 As (V) 固定与活化的影响[J]. *土壤学报*, 2006, 37 (6): 645-648.
- [28] YUAN L, XINDE C, LING Z, *et al.* Biochar- and phosphate - induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 4665-4674.
- [29] KIM S U, OWENS V N, KIM Y G *et al.* Effect of phosphate addition on cadmium precipitation and adsorption in contaminated arable soil with a low concentration of cadmium[J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 2015, 95: 675-679.

Effect of Phosphorus Content in Xiangxi River on the Migration and Transformation of Lead and Cadmium in Fluctuation Zone Soil

LIU Qi^{1,2}, XI Ying^{1,2}, LUO Yu-hong^{1,2}, YUAN Xi^{1,3}, ZHANG Jiu-hong³, ZHANG Jun³, HUANG Ying-ping^{1,2}, LIU Hui-gang²

(1. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region of Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. Forest Resources Monitoring Station, Yichang, 443000)

Abstract: [Objective] To clarify the impact of phosphorus content in water on the migration and transformation of heavy metals in the soil of the alternating dry-wet fluctuation zone is of great significance for the prevention and control of heavy metals in the soil of the Three Gorges Reservoir area. [Method] In this paper, 6 sampling points in Xiangxi River reservoir bay, including fluctuation zone and upper edge soil were selected to collect samples. Soil and water samples were monitored for 4 quarters (June 2020 to March 2021) with water phosphorus and soil heavy metals Pb and Cd. In the indoor dry-wet alternation simulation test, 6 phosphorus additions were set up according to the range of phosphorus concentration in Xiangxi River and with the soil of its fluctuation zone. And soil water volume ratio was 1:2. [Result] The results showed that total phosphorus in Xiangxi River water was significantly positively correlated with Pb ($P < 0.05$). Effective Pb was significantly positively correlated with effective Cd ($P < 0.01$). The total phosphorus content in the water increased significantly ($P < 0.05$) with increasing dry-wet alternation times. The total phosphorus content of soil in the flooding period was higher than that in the drying period when added concentration of phosphorus was lower than $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during the second flooding and drying period. Pb and Cd in the soil showed a transition trend from a highly mobile exchangeable state to a weakly mobile residual state; adding low concentrations of phosphorus ($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), the soil Pb content decreased significantly ($P < 0.05$), and the soil Cd content increased with the increase of water phosphorus concentration ($P < 0.05$), especially the form change of Cd was more significant and related to the water phosphorus content. [Conclusion] There is a migration and transformation of phosphorus between water and soil in the process of dry wet alternation. Phosphorus in the water promote the migration of Pb from soil to water, while inhibiting the migration of Cd from soil to water.

Keywords: Xiangxi river; drawdown zone; phosphorus; heavy metals; migration and transformation

(责任编辑: 崔 贝)