

贺浪,李虹颖,熊启中,等. 硫肥与磷肥联用对稻田土壤Cd有效性的影响[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(4): 185-191.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2023.04.021

硫肥与磷肥联用对稻田土壤Cd有效性的影响

贺浪¹, 李虹颖², 熊启中¹, 张红梅³, 刘王兵³, 叶新新¹

1. 安徽农业大学资源与环境学院/安徽省绿色磷肥智能制造与高效利用工程研究中心/
农田生态保育与污染防治安徽省重点实验室/江淮耕地资源保护与生态修复重点实验室, 合肥 230036;
2. 安徽省农业科学院土壤肥料研究所, 合肥 230001; 3. 安徽省国土空间规划研究院, 合肥 230601

摘要 为探究硫肥与磷肥联用对稻田土壤中镉(Cd)的钝化效果, 采用土壤培养试验, 研究了2种硫肥(硫磺和硫酸钠)与钙镁磷肥联用对稻田土壤中Cd有效性变化规律和Cd形态转化的影响, 共设置6种处理: 对照(CK)、钙镁磷肥(P)、硫磺(S1)、硫酸钠(S2)、钙镁磷肥+硫磺(PS1)及钙镁磷肥+硫酸钠(PS2), 并分析了土壤Cd有效性与有效硫、有效磷、pH及Eh的关系。研究结果显示, 在土壤中施用不同钝化材料后, 土壤有效Cd含量均明显降低, 其中PS1处理有效Cd含量最低, 较CK降低了49.8%; 钙镁磷肥能够提高土壤pH值, 较CK升高了0.39; 硫磺能显著降低土壤Eh值, 较CK降低了23.2%, 并促进了 SO_4^{2-} 向 S^{2-} 的还原; 硫磺和钙镁磷肥联合施用可以显著增加土壤有效磷的含量, 与CK相比较, PS1处理土壤有效磷含量提高了81.9%; 硫磺和钙镁磷肥联合施用, 通过对Eh、有效硫和有效磷的调控, 可协同促进土壤的可交换态Cd向残渣态Cd转化。研究结果表明, 在缓解稻田Cd污染方面, 硫磺和钙镁磷肥的联用具有潜在应用前景。

关键词 镉形态; 镉污染; 硫肥; 钙镁磷肥; 土壤污染; 土壤修复

中图分类号 X53; S143 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2023)04-0185-07

镉(Cd)是稻田中典型的无机污染物, 具有较强的迁移能力和生物有效性, 容易被作物吸收并储存, 并通过食物链传递到人体^[1-2]。2021年中国生态环境状况公报(https://www.gov.cn/xinwen/2022-05/28/content_5692799.htm)显示, 影响农用地土壤环境质量的主要污染物是重金属, 其中Cd为首要污染物。因此, 选择适宜的修复技术, 对修复Cd污染土壤、保护生态环境与人体健康都具有重要意义。

Cd污染土壤的修复技术主要有物理法、化学法及农艺调控等^[3-5]。其中化学法的原位钝化修复技术因其高效、可实现边生产边修复等优点, 成为Cd污染农田土壤修复常用的技术之一。但钝化剂的价格相对昂贵, 不能满足农民的实际应用需求。因此, 有必要选择一些更经济、对重金属有较好钝化效果的肥料。钙镁磷肥被广泛用于农作物的增产, 并作为钝化剂应用于重金属污染土壤中。已有研究表明, 钙镁磷肥通过自身丰富的磷酸根与Cd反应生成难溶性的磷酸盐沉淀, 以此来降低重金属活性和生

物毒性, 并通过提高水稻土的pH值、改善土壤的理化性质间接减少Cd的生物毒性^[6]。但在实际生产修复时, 大量施用钙镁磷肥会导致磷流失, 引起水体富营养化^[7-8]。硫肥是一种有效的重金属调控物质, 其作用原理是利用土壤中的硫酸盐还原菌(SRB)将硫酸盐(SO_4^{2-})还原为硫化物(S^{2-}), 然后与Cd形成稳定的硫化物结合态^[9-10]。有研究表明, 外施硫肥能增加土壤有效磷的含量, 以及提高难溶性磷肥中磷的有效性^[11-12]。因此, 选用硫肥和磷肥进行联合施用, 可以协同促进土壤Cd的修复, 同时可避免造成土壤的二次污染。

目前, 关于硫肥和磷肥联用对水稻土Cd有效性和形态转化的影响研究较少见报道。本研究针对安徽省铜陵矿区周边被重金属Cd污染的土壤, 选用2种硫肥(硫磺和硫酸钠)与钙镁磷肥联用作为钝化剂, 探讨了硫磷联用对稻田土壤Cd有效性和形态转化的影响, 土壤硫和磷有效性与土壤性质的相互作用, 以及对稻田土壤Cd形态转化的影响因子之间的

收稿日期: 2023-03-22

基金项目: 安徽省自然资源科技项目(2021-K-4); 安徽省教育厅重点项目(2022AH050886); 安徽省科技重大专项(202103a06020012)

贺浪, E-mail: 543240759@qq.com

通信作者: 叶新新, E-mail: yexx@ahau.edu.cn

相互作用,旨在为中轻度Cd污染稻田低成本、高效原位修复措施提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自安徽省铜陵市义安区某废弃矿区的周边农田。土壤类型为水稻土,亚类为潜育型水稻土,成土母质为砂质洪冲沉积物。土壤总Cd含量为1.96 mg/kg,碱解氮、有效磷、速效钾、有机质、有效硫含量分别为124.13 mg/kg、34.66 mg/kg、111.67 mg/kg、27.92 g/kg、30.34 mg/kg,土壤pH 6.55。取样深度为0~20 cm。采集后剔除石块、植物残体等杂质,在室温下自然风干,研磨过筛(孔径2 mm),保存备用。供试钙镁磷肥购自广西鹿寨化肥有限责任公司,其中 P_2O_5 的含量 $\geq 17\%$ 。供试硫磺和硫酸钠购自西陇化工股份有限公司。

1.2 试验设计及样品采集

以干基土壤计,分别添加200 mg/kg钙镁磷肥(P)和100 mg/kg硫磺(S1)或硫酸钠(S2)组合至供试土壤中,试验共设置6个处理,包括:不添加钝化剂的对照组(CK)、钙镁磷肥(P)、硫磺(S1)、硫酸钠(S2)、钙镁磷肥+硫磺(PS1)及钙镁磷肥+硫酸钠(PS2),每个处理重复3次。

本试验采用室内恒温恒湿培养的方法,将各处理添加到1 kg土壤中并混匀装盆,培养试验过程中,每日对各处理塑料盆称质量,并以去离子水补足至恒质量,保证土壤始终淹水2~3 cm,在25℃恒温条件下培养60 d。在1、3、7、15、30、45和60 d时采集土壤样本。所取样品自然风干后,研磨过筛后装袋,待测。

1.3 测定指标与方法

土壤pH值按照水土质量比2.5:1,加入去二氧化碳的超纯水,震荡后,静置0.5 h,用pH计(TART-ER 2100,美国奥豪斯)测定。

土壤Eh值的测定:用便携式ORP测定仪(PH 200,美国科霖)测定。

土壤有效硫含量的测定:磷酸二氢钙浸提-硫酸钡比浊法测定。

土壤有效磷含量的测定:碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法测定。

土壤有效Cd含量的测定:0.05 mol/L乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)浸提,原子吸收分光光度计(zeenith 700 p,德国耶拿)测定。

土壤Cd形态测定采用Tessier等^[13]的方法,依次提取出可交换态(exchangeable state, EXC)、碳酸盐结合态(carbonate bound state, CAR)、铁锰氧化态(oxidation state, OX)、有机物结合态(organic matter binding state, OM)及残渣态(residual state, RES)后,用ICP-MSX Series II,美国热电)测定。

1.4 数据处理

试验数据采用Excel进行均值及方差计算,用SPSS 23.0进行统计差异显著性分析检验及相关性分析,采用Origin 2022绘图。

2 结果与分析

2.1 不同处理对土壤Eh、pH值的影响

培养60 d后,不同钝化剂处理对土壤Eh的影响显著($P<0.05$)(图1A)。培养15 d后,各处理Eh值保持在-100 mV以下,土壤呈现较强的还原状态。培养第60天,与CK处理相比,施用钝化剂处理均显著($P<0.05$)降低土壤Eh值,其中PS1处理和PS2处理使土壤Eh值降低更为显著($P<0.05$)。结果表明,硫肥和钙镁磷肥联用能够促进土壤Eh值的降低。

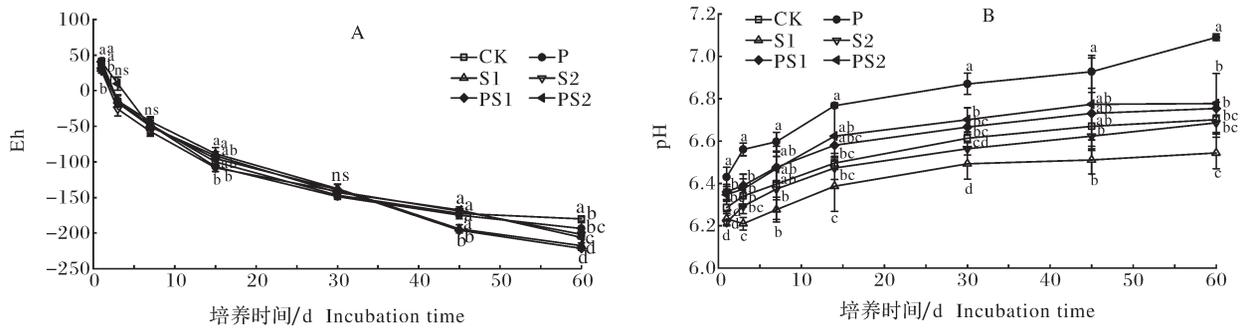
施用不同钝化剂处理的土壤pH值如图1B所示,土壤pH值顺序为:P>PS2 \approx PS1 \approx CK \approx S2 \approx S1。整个培养期内,P处理的pH值均显著($P<0.05$)高于其他处理,且其他处理与CK相比较无显著差异。培养第60天,与CK处理相比,P处理的pH值提高了0.39,钙镁磷肥可以显著降低土壤酸度($P<0.05$)。S1和S2处理都不同程度地降低了土壤pH值,但对土壤pH值的影响不显著,说明土壤环境对土壤pH值有明显的调节作用。

2.2 不同处理对土壤有效磷的影响

各处理土壤有效磷含量呈现先大幅上升后逐渐减少的趋势,大小依次为:PS1 \approx PS2>P>S1>S2 \approx CK(图2)。培养第60天,与CK处理相比,PS1、PS2、P和S1处理显著($P<0.05$)提高了土壤的有效磷含量,分别提高了81.9%、72.3%、61.6%和31.2%。其中,PS1和PS2处理的有效磷含量增加更为显著($P<0.05$),且PS1处理的土壤有效磷含量最高。结果表明,硫肥能够显著提高土壤有效磷含量($P<0.05$),促进难溶性磷素的有效化。

2.3 不同处理对土壤有效硫的影响

土壤中有有效硫包括水溶性硫、吸附态硫和部分有机态硫,主要以 SO_4^{2-} 的形态存在。培养第60天,与CK处理相比较,S2、S1、PS2、PS1和P处理的有效



CK: 无钝化剂对照; P: 添加钙镁磷肥; S1: 添加硫磺; S2: 添加硫酸钠; PS1: 添加钙镁磷肥和硫磺; PS2: 添加钙镁磷肥和硫酸钠。不同小写字母表示不同处理之间差异显著 ($P < 0.05$), ns 表示不显著, 下同。CK: No passivation agent control; P: Adding calcium magnesium phosphate fertilizer; S1: Adding sulfur; S2: Adding sodium sulfate; PS1: Adding calcium magnesium phosphate fertilizer and sulfur; PS2: Adding calcium magnesium phosphate fertilizer and sodium sulfate. Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P < 0.05$), ns indicate $P > 0.05$, the same as below.

图1 不同处理下土壤Eh(A)和pH(B)的动态变化

Fig.1 Dynamic variation of soil Eh(A) and pH(B) in different treatments

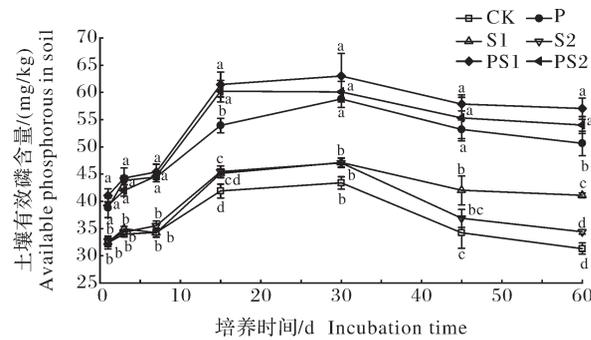


图2 不同处理土壤有效磷含量的变化

Fig.2 Variation of the content of available phosphorus in different treated soils

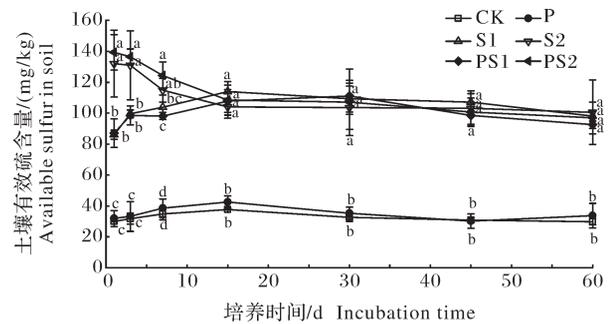


图3 不同处理土壤有效硫含量的变化

Fig.3 Variation of the content of available sulfur in different treated soils

硫含量分别增加了2.38、2.30、2.26、2.11和0.13倍, 其中S2处理有效硫含量最高(图3)。结果表明, 硫磺和硫酸钠均能显著 ($P < 0.05$) 提高土壤有效硫的含量。在培养期间S2和PS2的有效硫含量不断下降, 而S1和PS1的有效硫呈现先增加后减少的趋势。这是由于硫磺施入土壤后会在土壤微生物作用下氧化成 SO_4^{2-} , 此时硫磺的氧化速率大于 SO_4^{2-} 的还原速率, 土壤的有效硫含量呈现先增加的趋势。在30 d后, 硫磺的氧化速率小于 SO_4^{2-} 的还原速率, 土壤的有效硫含量又呈现降低的趋势。

2.4 不同处理对土壤Cd有效性的影响

磷、硫的施用对土壤中有效Cd含量有显著 ($P < 0.05$) 影响(图4)。0~60 d内, 土壤有效Cd的含量随时间延长呈现降低趋势。在第60天, PS1处理有效Cd含量最低, 其次是PS2、S2、S1和P处理(4个处理间有效Cd含量无显著性差异), CK处理最高。与CK处理相比较, PS1、PS2、S1、S2和P处理达到显著 ($P < 0.05$) 水平, 土壤Cd有效性分别降低了49.8%、

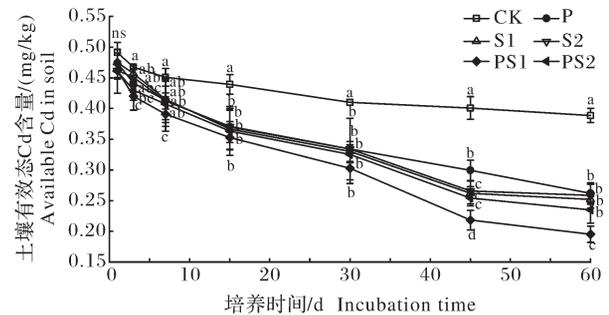


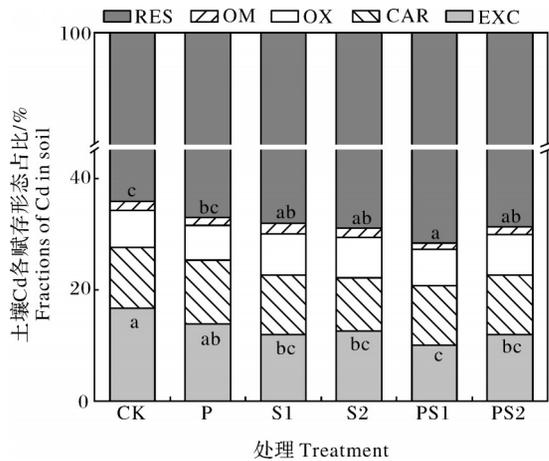
图4 不同处理土壤有效态Cd含量的变化

Fig.4 Variation of the content of available Cd in different treated soils

39.5%、35.2%、33.5%和32.6%。结果表明, 施用钝化剂处理均能显著降低土壤有效Cd含量, 其中PS1处理钝化效果最佳, 土壤有效Cd含量降幅最高。

2.5 不同处理对土壤Cd赋存形态的影响

图5对比了不同处理第60天时土壤Cd形态的变化。与CK处理相比, PS1、PS2、S1和S2处理可交换态Cd均显著 ($P < 0.05$) 降低, 残渣态Cd均显著 ($P < 0.05$) 提高, 促进了土壤可交换态Cd向残渣



不同小写字母表示不同处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。Different lowercase letters above the bars indicate significant difference among treatments ($P < 0.05$).

图5 不同处理下土壤Cd赋存形态占比

Fig.5 Fractions of Cd in soil under different treatments

态Cd的转化。其中,PS1处理的可交换态Cd的占比由CK处理的16.6%降低至10.1%,降幅为39.2%,

残渣态Cd的占比由CK处理的64.2%升高至71.6%,增幅为11.5%,PS1处理的其余形态与CK处理相比均无显著差异,说明PS1处理会促进土壤可交换态Cd向残渣态Cd的转换。

2.6 土壤Cd形态与有效磷、有效硫、pH及Eh的相关性分析

土壤Cd形态与其他检测指标的相关性分析如表1所示。Eh与可交换态Cd含量呈极显著 ($P < 0.01$)正相关,相关系数为0.806;可交换态Cd含量与有效磷含量、有效硫含量呈显著 ($P < 0.05$)或极显著 ($P < 0.01$)负相关,相关系数分别为-0.575、-0.694。Eh与残渣态Cd含量呈极显著 ($P < 0.01$)负相关,相关系数为-0.748。残渣态Cd含量与有效磷含量、有效硫含量呈显著 ($P < 0.05$)正相关,相关系数分别为0.532、0.579。残渣态Cd含量与可交换态Cd含量呈极显著 ($P < 0.01$)负相关,相关系数为-0.936。

表1 土壤Cd形态与有效磷、有效硫、pH及Eh的相关性

Table 1 Correlation of soil Cd forms and available phosphorus, available sulfur, pH and Eh

指标 Indicators	EXC	CAR	OX	OM	RES	有效磷 Available phosphorus	有效硫 Available sulfur	pH	Eh
EXC	1.000								
CAR	0.165	1.000							
OX	-0.042	-0.185	1.000						
OM	0.327	0.050	0.624**	1.000					
RES	-0.936**	-0.342	-0.193	-0.559*	1.000				
有效磷 Available phosphorus	-0.575*	0.307	-0.122	-0.501*	0.532*	1.000			
有效硫 Available sulfur	-0.694**	-0.415	0.578*	-0.036	0.579*	0.237	1.000		
pH	0.084	0.350	-0.615**	-0.409	0.024	0.379	-0.561*	1.000	
Eh	0.806**	0.257	-0.140	0.104	-0.748**	-0.527*	-0.722**	0.281	1.000

注:*表示差异显著 ($P < 0.05$);**表示差异极显著 ($P < 0.01$)。Note: * indicates significant correlation ($P < 0.05$); ** indicates extremely significant correlation ($P < 0.01$).

通过相关性分析进一步得出:硫肥和磷肥的联用可通过对Eh、有效硫和有效磷的改变,进而影响土壤可交换态Cd向残渣态Cd的转换。

3 讨论

3.1 硫肥和钙镁磷肥联用对稻田土壤Cd有效性的影响

培养第60天时,PS1处理的Eh值最低,降低至-221 mV。当Eh下降到-100 mV时,硫酸盐还原菌(SRB)会将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} ,降低土壤有效硫的含量^[14], S^{2-} 的产生将进一步导致Eh的下降^[15]。在

培养60 d内,S2和PS2处理的有效硫含量呈现一直降低的趋势,而CK、P、S1和PS1处理的有效硫含量呈现先增加后下降的趋势。还原条件下,土壤有效硫会还原成 S^{2-} ,与 Cd^{2+} 形成CdS沉淀,并在还原过程中形成多种硫化物,硫化物会与Cd形成共沉淀,从而降低土壤有效Cd的含量^[16-17]。

pH是影响土壤中Cd有效性的重要因素,与CK处理相比,P处理的pH值提高了0.39个单位,显著提高了土壤pH值,此结果与Luo等^[18]的研究相一致,其研究表明钙镁磷肥大量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等盐基离子,能与土壤胶体中 H^+ 和 Al^{3+} 离子发生交换反应,

从而提高土壤的pH值。pH的提高会增加土壤中的OH⁻或HCO₃⁻浓度,与Cd形成氢氧化物或碳酸盐沉淀,从而加强对Cd的固定^[19-20]。但PS1和PS2处理中的pH值与CK处理无显著性差异,其原因可能是硫肥的施用会增加土壤的H⁺,以及在淹水条件下,土壤环境对土壤pH值有明显的调节作用,从而导致PS1和PS2处理的土壤pH上升不明显^[21]。

本研究中,PS1和PS2处理的有效磷含量显著高于其他处理,且PS1处理的有效磷含量最高。一方面是因为钙镁磷肥本身含有大量的磷酸根,施入土壤后会溶解在土壤中。另一方面是因为SO₄²⁻会加剧土壤中盐基离子淋溶,易使土壤酸度增加,从而引起闭蓄态磷的活化,提高了有效磷的含量,增强了PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻等磷酸根离子的活性^[22-23]。另外,在还原条件下,Fe氧化物会还原促进Fe-P的释放,活化土壤中的磷酸盐^[24],土壤中游离的磷酸根离子可以与Cd形成磷酸盐沉淀,从而降低重金属的生物活性^[25],并且Cd在强还原土壤中还会与Fe-Mn氢氧化物形成共沉淀,降低Cd的浓度^[26]。

本研究中,PS1处理的有效Cd含量最低,钝化效果最好,分析其原因包括:①硫磺和钙镁磷肥联用处理的Eh值最低,显著提高了土壤的还原作用,促进了CdS沉淀的生成。②硫磺和钙镁磷肥联用提高了土壤的pH值,增强了土壤对Cd²⁺的吸附和固定。③硫磺和钙镁磷肥联用提供了更多的磷酸根离子,加强了磷酸盐对Cd²⁺的固定。

3.2 硫肥和钙镁磷肥联用对土壤Cd转化的影响

土壤中Cd的不同赋存形态在一定程度上反映了Cd的溶解迁移能力和生物有效性。本研究中,硫肥的施用促进了土壤可交换态Cd向残渣态Cd的转化,这是由于S²⁻与Cd²⁺会形成CdS沉淀,这与Zhou等^[27]的研究结果相一致。钙镁磷肥的添加也显著降低了土壤可交换态Cd的占比,提升了土壤残渣态Cd的占比,这是由于钙镁磷肥通过吸附、沉淀等过程与土壤中的Cd发生了相互作用^[18]。本研究中,PS1处理的可交换态Cd占比最低,残渣态Cd占比最高。与CK处理相比,PS1处理的可交换态Cd占比由16.6%降低至10.1%,残渣态Cd占比由64.2%升高至71.6%。说明硫磺和钙镁磷肥联合施用可以协同促进土壤的可交换态Cd向残渣态Cd的转化。

相关性分析表明,硫肥和磷肥的联合施用通过对Eh、有效硫和有效磷的影响,进而促进土壤可交换态Cd向残渣态Cd的转换。结果表明,在Cd污染稻

田土壤里,相比硫酸钠和钙镁磷肥联用,硫磺和钙镁磷肥联用更能促进土壤可交换态Cd向残渣态Cd的转换。

综上所述,硫磺和钙镁磷肥联合施用的稻田土壤有效Cd含量降幅最大,钝化效果最好,为矿区周边Cd污染稻田的治理提供了新方法。但需要进一步研究以评估其稳定性及对作物吸收重金属污染物的影响。

参考文献 References

- [1] ZEESHAN M, AHMAD W, HUSSAIN F, et al. Phytostabilization of the heavy metals in the soil with biochar applications, the impact on chlorophyll, carotene, soil fertility and tomato crop yield [J/OL]. Journal of cleaner production, 2020, 255: 120318 [2023-03-22]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120318>.
- [2] 吴伟健, 陈艺杰, 李高洋, 等. 水稻秸秆生物炭对镉污染农田中番茄产量和品质的影响机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 492-503. WU W J, CHEN Y J, LI G Y, et al. Effects of rice straw biochar on tomato yield and quality in farmland affected by Cd contamination[J]. Journal of agro-environment science, 2022, 41(3): 492-503 (in Chinese with English abstract).
- [3] 周振, 黄丽, 黄国棣, 等. 生物炭和海泡石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(2): 1737-1744. ZHOU Z, HUANG L, HUANG G D, et al. The deactivation and remediation of cadmium and zinc contaminated soil by the combination of biochar and sepiolite[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2023, 42(2): 1737-1744 (in Chinese with English abstract).
- [4] WANG Y, ZHONG B, SHAFI M, et al. Effects of biochar on growth, and heavy metals accumulation of moso bamboo (*Phyllostachy pubescens*), soil physical properties, and heavy metals solubility in soil[J]. Chemosphere, 2019, 219: 510-516.
- [5] LIN Z W, DOU C Y, LI Y F, et al. Nitrogen fertilizer enhances zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance[J]. Journal of soils and sediments, 2020, 20(1): 320-329.
- [6] 李晔, 朱利军, 刘成, 等. 改良剂对土壤重金属有效性及黄豆吸收重金属的影响[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(5): 1737-1744. LI Y, ZHU L J, LIU C, et al. Effect of amendments on heavy metal availability in soil and uptake of heavy metals by soybeans [J]. Journal of safety and environment, 2019, 19(5): 1737-1744 (in Chinese with English abstract).
- [7] SESHADRI B, BOLAN N S, CHOPPALA G, et al. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil[J]. Chemosphere, 2017, 184: 197-206.
- [8] KIM S U, OWENS V N, KIM Y G, et al. Effect of phosphate addition on cadmium precipitation and adsorption in contaminat-

- ed arable soil with a low concentration of cadmium[J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2015, 95(5): 675-679.
- [9] LE PAPE P, BATTAGLIA-BRUNET F, PARMENTIER M, et al. Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium[J]. Journal of hazardous materials, 2017, 321: 764-772.
- [10] SHI W J, SONG W J, ZHENG J L, et al. Factors and pathways regulating the release and transformation of arsenic mediated by reduction processes of dissimilated iron and sulfate[J/OL]. Science of the total environment, 2021, 768: 144697 [2023-03-22]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144697>.
- [11] 尹云锋. 硫磺与磷矿粉配合施用的肥效研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2002. YIN Y F. Study on fertilizer efficiency of combined application of sulfur and phosphate rock powder[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2002 (in Chinese with English abstract).
- [12] 林世玲. 硫肥和pH值的变化对土壤有效磷含量和作物产量的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2011. LIN S L. Effects of sulfur fertilizer and pH value changes on soil available phosphorus content and crop yield[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011 (in Chinese with English abstract).
- [13] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [14] LI X, YU H, SUN X, et al. Effects of sulfur application on cadmium bioaccumulation in tobacco and its possible mechanisms of rhizospheric microorganisms[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 368: 308-315.
- [15] YAN S, YANG J, SI Y, et al. Arsenic and cadmium bioavailability to rice (*Oryza sativa* L.) plant in paddy soil; influence of sulfate application[J/OL]. Chemosphere, 2022, 307: 135641 [2023-03-22]. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135641>.
- [16] WU G, HU P, ZHOU J, et al. Sulfur application combined with water management enhances phytoextraction rate and decreases rice cadmium uptake in a *Sedum plumbizincicola*-*Oryza sativa* rotation[J]. Plant and soil, 2019, 440: 539-549.
- [17] ZHOU C, GAULIER C, LUO M, et al. Fine scale measurements in Belgian coastal sediments reveal different mobilization mechanisms for cationic trace metals and oxyanions[J/OL]. Environment international, 2020, 145: 106140 [2023-03-22]. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106140>.
- [18] LUO W, YANG S, KHAN M A, et al. Mitigation of Cd accumulation in rice with water management and calcium-magnesium phosphate fertilizer in field environment[J]. Environmental geochemistry and health, 2020, 42(11): 3877-3886.
- [19] TAHERVAND S, JALALI M. Sorption, desorption, and speciation of Cd, Ni, and Fe by four calcareous soils as affected by pH[J]. Environmental monitoring and assessment, 2016, 188(6): 1-12.
- [20] 李志涛, 王夏晖, 赵玉杰, 等. 南方典型区域水稻镉富集系数差异影响因素探析[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(10): 1-7. LI Z T, WANG X H, ZHAO Y J, et al. Analysis of the difference and causes in rice cadmium uptake factor in typical south region[J]. Environmental science & technology, 2017, 40(10): 1-7 (in Chinese with English abstract).
- [21] SUKREEYAPONGSE O, HOLM P E, STROBEL B W, et al. pH-Dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils[J]. Journal of environmental quality, 2002, 31(6): 1901-1909.
- [22] 侯晓娟, 徐明岗, 李冬初, 等. 长期施用含硫含氯化肥稻田土壤化学性质的演变特征[J]. 中国农业科学, 2010, 43(12): 2460-2468. HOU X J, XU M G, LI D C, et al. Evolution of the soil chemical properties in paddy field under long-term application of sulfur-containing and chloride-containing fertilizers[J]. Scientia agricultura sinica, 2010, 43(12): 2460-2468 (in Chinese with English abstract).
- [23] 翁焕新, 吴自军, 张兴茂, 等. 红壤中结合态磷在酸化条件下的变化及其相互关系[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 582-586. WENG H X, WU Z J, ZHANG X M, et al. The variance of binding phosphorus in lateritic soils under acidulated condition and their correlation[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2001, 21(5): 582-586 (in Chinese with English abstract).
- [24] 薄录吉, 王建国, 王岩, 等. 淹水时间对水稻土磷素形态转化及其有效性的影响[J]. 土壤, 2011, 43(6): 930-934. BO L J, WANG J G, WANG Y, et al. Effect of flooding time on phosphorus transformation and availability in paddy soil[J]. Soils, 2011, 43(6): 930-934 (in Chinese with English abstract).
- [25] SUN R, WANG J, PENG Y, et al. Mitigation of arsenic accumulation in arugula (*Eruca sativa* Mill.) using Fe/Al/Zn impregnated biochar composites[J]. Environmental science and pollution research, 2021, 28: 4136-4146.
- [26] WANG J, WANG P M, GU Y, et al. Iron-manganese (oxyhydro) oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems[J]. Environmental science & technology, 2019, 53(5): 2500-2508.
- [27] ZHOU J, HAO M, LIU Y, et al. Effects of exogenous sulfur on growth and Cd uptake in Chinese cabbage (*Brassica campestris* spp. *pekinensis*) in Cd-contaminated soil[J]. Environmental science and pollution research, 2018, 25(16): 15823-15829.

Effects of combined application of sulfur and phosphorus fertilizers on Cd availability in paddy soil

HE Lang¹, LI Hongying², XIONG Qizhong¹, ZHANG Hongmei³, LIU Wangbing³, YE Xinxin¹

1. *College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University/Anhui Province Research Center for Intelligent Manufacturing and Efficient Utilization of Green Phosphate Fertilizer/Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention/Jianghuai Key Laboratory of Cultivated Land Resources Protection and Ecological Restoration, Hefei 230036, China;*

2. *Institute of Soil and Fertilizer, Anhui Province Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230001, China;*

3. *Anhui Province Institute of Land and Spatial Planning, Hefei 230601, China*

Abstract A soil culture experiment was conducted to study the effects of two sulfur fertilizers including sulfur and sodium sulfate combined with calcium magnesium phosphate on the changes in Cd availability and the transformation of Cd morphology in paddy soil to investigate the immobilization effect of sulfur fertilizer combined with phosphorus fertilizer on cadmium (Cd) in paddy soil. Six treatments including control (CK), calcium magnesium phosphate (P), sulfur (S1), sodium sulfate (S2), calcium magnesium phosphate + sulfur (PS1), and calcium magnesium phosphate + sodium sulfate (PS2) were set up. The relationship between the Cd availability in soil and the available sulfur, available phosphorus, pH, and Eh was analyzed. The results showed that the Cd availability in soil decreased significantly after applying different immobilization materials in the soil. Among them, PS1 treatment had the lowest content of available Cd, which decreased by 49.8% compared to CK. P treatment increased soil pH by 0.39 compared to CK. S1 treatment significantly reduced the soil Eh value, which was 23.2% lower than CK, and promoted the reduction of SO_4^{2-} to S^{2-} . PS1 treatment significantly increased the content of available phosphorus in soil. Compared with CK, the available phosphorus in PS1 treatment increased by 81.9%. PS1 treatment synergistically promoted the Cd transformation of exchangeable fraction to residual fraction in soil due to the regulation of soil Eh, available sulfur and available phosphorus. It is indicated that the combination application of sulfur and calcium magnesium phosphate has potential in alleviating Cd pollution in paddy soil.

Keywords cadmium morphology; cadmium pollution; sulfur fertilizer; calcium magnesium phosphate; soil contamination; soil remediation

(责任编辑:赵琳琳)