

王春雨, 罗少辉, 段杰, 等. 化学修复剂对污染土壤中锌、铅、镉形态及其生物有效性的影响[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(15): 280–283.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.15.069

化学修复剂对污染土壤中锌、铅、镉形态及其生物有效性的影响

王春雨¹, 罗少辉^{1,2}, 段杰¹, 张志春², 盛海彦¹

(1. 青海大学农牧学院, 青海西宁 810016; 2. 青海省气象灾害防御技术中心, 青海西宁 810001)

摘要:研究活性炭、骨炭、磷矿粉和自配修复剂对重金属复合污染土壤中 Pb、Zn、Cd 化学形态、生物有效性的影响。结果表明:施用合适的改良剂可以显著降低污染土壤中 Pb、Zn、Cd 水溶态、可交换态、碳酸盐结合态含量,并且能显著降低植株中 Pb、Zn、Cd 的含量。通过评价改良剂对 Pb、Zn、Cd 复合污染土壤的修复效果,以期化学修复剂在污染土壤改良的应用提供科学依据。

关键词:化学修复剂;污染土壤;重金属;复合污染;Pb;Zn;Cd

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)15-0280-04

土壤是人类赖以生存和发展的基础,随着现代农业的飞速发展,为追求高产而大量使用化肥、农药使土壤污染问题日趋严重。此外,工业生产、交通运输等人类活动也加剧了土壤污染的进程^[1]。由于重金属的富集性,土壤重金属污染物可以通过食物链进入人体,进而在体内不断积累,对人类健康和食品安全造成威胁^[2]。有研究表明,我国耕地重金属污染面积约占耕地总量的 1/6,在 Cd、Ni、Hg、As、Pb、Zn、Cr、Cu 这 8 种土壤重金属元素中,Cd 污染概率为 25.20%,远超过其他几种土壤重金属元素^[3]。由此可见,我国的土壤修复问题迫在眉睫。

重金属在土壤中的各种形态会影响其毒性^[4]。影响植物吸收重金属的因素是土壤中有效态重金属含量,而不是土壤重金属含量^[5]。因此可以通过调节重金属在土壤中的存在形态来控制土壤重金属生物可利用性,以此减少植物对重金属的累积,进而减少通过食物链进入人体的重金属量,并且达到修复重金属污染土壤的目的^[6-8]。因此研究土壤中重金属的形态及形态间的转化对重金属的环境效应及重金属污染土壤的治理修复具有重要意义。

化学固定是通过加入土壤改良剂改变土壤的物理、化学性质,影响其对重金属的吸附、沉淀或共沉淀作用,改变重金属在土壤中的存在状态,从而降低重金属生物有效性和迁移性^[9]。根据改良剂的性质可以将改良剂分为无机和有机 2 种。其中无机改良剂主要包括石灰、CaCO₃、粉煤灰等碱性物质,羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸氢钙等磷酸盐以及天然、天然改性或人工合成的沸石、膨润土等矿物。有机改良剂包括农家肥、绿肥、草炭等有机肥料。石灰等碱性物质改良剂主要是

通过调节土壤的 pH 值,改变土壤中的可变电荷从而增强土壤对重金属离子的吸附,或者形成碳酸盐沉淀,使土壤中有效态重金属含量降低^[10-12]。例如 Lombi 等用石灰处理污染土后,发现土壤中可交换态的 Zn 和 Cd 显著降低^[13]。有机质改良剂主要通过腐殖酸中胡敏酸、胡敏素等与土壤中的重金属离子生成难溶络合物,从而降低有效态重金属含量。例如猪厩肥分解过程中能够形成还原性铁、锰,并与有机质形成低价铁、锰络合物,从而使铁锰氧化物态 Cd、Zn 含量降低^[11]。

研究证实一些矿物和工业副产物,如生石灰、磷酸盐及其矿物、铝硅酸盐、铁锰氧化物、沸石、污泥、堆肥等可以有效地固定土壤中的 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 等重金属^[14-20]。Pb、Hg、Cd、Cr 等有害元素可以被沸石有效吸附^[21]。国内外已有较多报道提到可用骨炭去除饮用水中的氟化物^[22],利用骨炭修复重金属污染已成为近年来的热点。磷矿粉可以降低 Cu、Zn、Pb、Cd 等重金属含量^[14,23-24]。活性炭已广泛应用于水体有机、无机污染物去除。

本试验是在污染土样中添加化学修复剂培养,用改进的 BCR 分级提取法测定 Pb、Zn、Cd 形态[BCR 分级提取 4 种提取态:酸溶态(B₁)、还原态(B₂)、氧化态(B₃)、残渣态(B₄)];然后种植油菜,以研究添加活性炭、骨炭、磷矿粉和自配修复剂对重金属复合污染土壤中 Pb、Zn、Cd 化学形态和生物有效性的影响,评价改良剂对 Pb、Zn、Cd 复合污染土的修复效果,为化学修复剂对污染土的改良提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于 36°32′02″~36°35′39″N, 101°30′42″~101°32′25″E 内,海拔 2 576~2 846 m,近 30 年年平均气温 4.3~11℃,昼夜温差大,属于半干旱内陆高原气候。年平均降水量 364~582 mm,年积雪日数 33.8 d,年平均日照时数 2 570 h。该区以铅、锌、铝等有色金属和镍、铜、金、银等贵重金属加工为主,是青海重要的有色金属冶炼区。

收稿日期:2017-03-21

基金项目:青海省科学技术研究项目(编号:2009-J-803);国家自然科学基金(编号:41461077)。

作者简介:王春雨(1995—),女,山东德州人,硕士研究生,研究方向为耕作与土壤生态。E-mail:824181971@qq.com。

通信作者:盛海彦,教授,硕士生导师,从事生态环境教学与研究工作。E-mail:xnshy26@sina.com。

1.2 试验材料

土样采集自研究区周边土壤,经过自然风干、过 0.5 mm 筛,然后测定土壤基本性质。土壤 pH 值通过 pH 计(水土比为 1.0 : 2.5)测定^[24],为 7.82。土壤 Pb、Zn、Cd 含量通过 HCl-HNO₃-HClO₄ 消煮,ICP-OES(OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co. USA)测定。

1.3 试验方法

1.3.1 化学改良剂对土壤重金属化学形态的影响 设置 6 个不同处理:未添加化学修复剂(CK)、2% 骨炭(A)、2% 活性炭(B)、2% 磷矿粉(C)、2% 改良剂 I(D)和 2% 改良剂 II(E)。各处理下土壤的基本性质见表 1。每个处理 3 次重复。土壤培养容器为 1 500 mL 塑料盆,每盆置入 1 000 g 土,按照试验设计比例称取相应化学修复剂各 20 g 到土壤中,混合均匀,于 20~22 ℃、湿度 65% 下恒温恒湿培养;1 个月后,从盆中取样进行 BCR 分级提取,测定 Pb、Zn、Cd 4 种形态含量。

表 1 各处理下土壤的基本性质

处理	pH 值	重金属含量(mg/kg)		
		Zn	Pb	Cd
CK	7.81	2 962.68	386.48	3.48
A	7.84	2 988.12	359.79	3.41
B	8.18	2 905.59	396.62	3.25
C	8.27	2 915.91	398.81	3.33
D	7.82	2 901.68	389.95	3.23
E	8.05	2 900.49	387.33	3.36

注:pH 值和 3 种重金属含量在加入修复剂之后进行测定。

1.3.2 生物有效性测定 于已取土样的塑料盆种植甘蓝型春油菜(青杂 9 号),每盆植入 2 株,在户外栽培 50 d;收获植株,测定植株吸收的 Pb、Zn、Cd 含量,以评价 5 种化学改良剂对 Pb、Zn、Cd 的生物有效性。

1.3.3 重金属的分级提取 采用改进的 BCR 三步法^[25]分析土壤中不同化学形态的 Pb、Zn、Cd 含量。

1.3.4 生物有效性测定 在加了修复剂的土壤中播下甘蓝型油菜,每盆播 7 粒种子。然后到油菜长出 2 张叶子时,进行间苗(每盆剩 2 株),定植 50 d 后收获整株。油菜植株样品取回后,先用自来水清洗 15 min,然后用去离子水冲洗 3 次,在 24 h 内用烘箱 105 ℃ 左右杀青 30 min,低温(70 ℃)烘干洗净,室温风干,最后用玛瑙研钵研成粉末状待用。取上述研磨植株样品 0.25 g(精确到 0.000 1 g)于聚四氟乙烯消煮管中,加 5 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢(优级纯),摇匀。置于 CEM 微波消煮仪中 1 h 后取出,转移并定容于 25 mL 比色管中。静置,过滤,最后在电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry,简称 ICP-MS)上测定。

1.4 统计分析

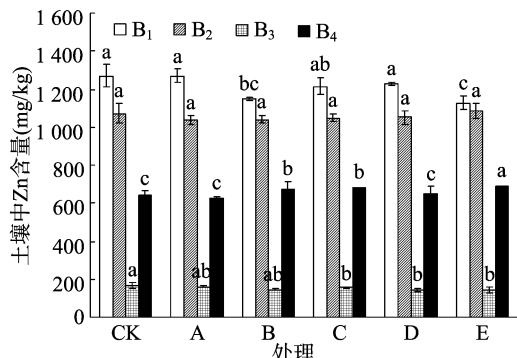
对原始数据进行标准化处理,用 Excel、DPS 进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 不同化学修复剂对土壤 Zn、Pb、Cd 的影响

2.1.1 不同化学修复剂对污染土壤 Zn 形态的影响 各处理培养 1 个月后,利用 BCR 分级提取测定重金属 Zn 的 4 种形态(B₁、B₂、B₃ 和 B₄)。由图 1 可知,研究区土壤 B₁ 态锌含量

最高,含量为 40.41%;其次为 B₂ 态,含量为 34.09%;B₄ 态含量为 20.2%,B₃ 态最少,含量为 5.31%。与对照相比,添加化学修复剂 B、E 后,B₁ 态锌含量显著降低,并且与对照相差异显著;各处理的 B₂ 态锌含量与对照差异不显著;对于 B₃ 态锌含量,A、B 处理与对照相差异不显著,而 C、D、E 处理与对照相比显著降低;对于 B₄ 态锌含量,B、C、E 处理与对照相比显著升高。



不同小写字母表示相同形态不同处理间在 0.05 水平上差异显著,下同

图 1 不同化学修复剂处理中 Zn 4 种形态的含量

综上所述,处理 E(2% 改良剂 II,一定比例的沸石)可以显著降低 B₁ 态(水溶态、可交换态与碳酸盐结合态)和 B₃ 态(有机物与硫化物结合态)锌含量,并且提高 B₄ 态(残渣态)锌含量。这可能是因为沸石具有孔道结构,有良好的过滤和离子交换性能,对重金属元素具有很强的吸附能力,从而能够提高残渣态含量,降低水溶态、可交换态与碳酸盐结合态含量。处理 B(活性炭)可以显著降低 B₁ 态锌含量,提高 B₄ 态锌含量,这与活性炭的吸附作用有关。因此,改良剂(II)E 和化学修复剂 B(活性炭)可以有效地降低 B₁ 态锌含量,是一种较好的化学修复剂。

2.1.2 不同化学修复剂对污染土壤 Pb 形态的影响 将各处理加入化学修复剂培养 1 个月后,利用 BCR 分级提取测定重金属 Pb 的 4 种形态(B₁、B₂、B₃ 和 B₄)。由图 2 可知,各处理下研究区土壤 B₂ 态铅含量最高,为 76.01%;其次为 B₁ 态铅含量,为 16.3%;再次,B₄ 态铅含量为 4.39%;B₃ 态铅含量最少,为 3.3%。与对照相比,B、C、D、E 处理的土壤 B₁、B₂ 态铅含量显著降低;B₃ 态铅含量都高于对照,其中 C、E 处理与对照相差异显著;B₄ 态铅含量都高于对照,且差异显著。这说明化学修复剂 B(活性炭)可以显著降低 B₁ 态、B₂ 态铅含量,

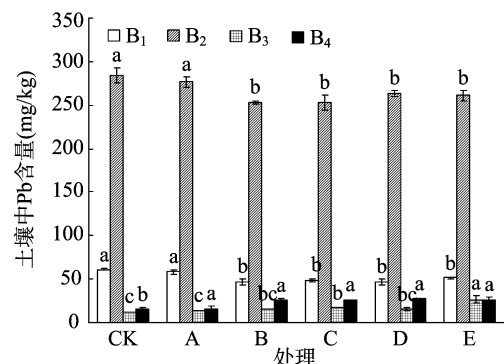


图 2 不同化学修复剂处理中 Pb 的 4 种形态的含量

提高 B₄ 态铅含量。这可能是由于重金属离子在活性炭表面可发生离子交换反应、重金属离子与活性炭表面的含氧官能团发生化学吸附、重金属离子在活性炭表面沉积而发生物理吸附。离子交换和化学吸附可以降低 B₁ 态、B₂ 态铅含量,物理吸附可能增加 B₄ 态铅含量。化学修复剂 C(磷矿粉)可以显著降低 B₁ 态(水溶态、可交换态与碳酸盐结合态)和 B₂ 态(铁-锰氧化物结合态)铅含量,提高 B₃ 态(有机物与硫化物结合态)和 B₄ 态(残渣态)铅含量。磷矿粉中的磷酸根能诱导重金属吸附、重金属形成沉淀、矿物表面吸附重金属。改良剂(Ⅱ)E 含有一定比例的沸石,也能够降低 B₁ 态的含量,其原理与磷矿粉类似。综上所述,2% 改良剂 I(D)和 2% 改良剂 II(E)可以显著降低 B₁ 态铅含量,从而降低其生物有效性。

2.1.3 不同化学修复剂对污染土壤 Cd 形态的影响 各处理土壤培养 1 个月后,利用 BCR 分级提取测定重金属 Cd 的 4 种形态(B₁、B₂、B₃ 和 B₄)。从图 3 可知,研究区污染土壤 B₁ 态镉含量最高,为 47.7%;其次为 B₄ 态镉,含量为 28.4%,B₂ 态镉含量为 13.9%,B₃ 态镉最少,为 10.0%。对于研究区土壤 B₁ 态镉含量,A、C、E 处理与对照相比显著降低,B 处理显著升高;各处理的 B₂ 态镉含量与对照差异不显著;A、C、D、E 处理的 B₃ 态镉含量显著高于对照;各处理的 B₄ 态镉含量均高于对照,其中 A、C、D、E 处理与对照差异显著。

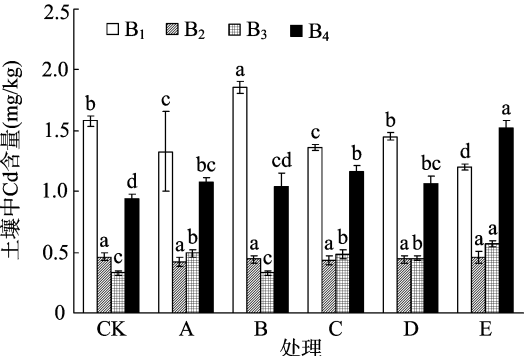


图3 不同化学修复剂处理中 Cd 的 4 种形态的含量

综上所述,添加化学修复剂骨炭、磷矿粉及改良剂 II(一定比例的沸石)可以显著降低水溶态、可交换态与碳酸盐结合态(B₁ 态)锌含量,其原理与添加天然斜发沸石的土壤对 Cd 固定能力明显增强一致^[26]。与 Cu、Zn、Pb 不同,Cd 在土壤中主要以可交换态形态存在,其含量约为全量的 50%,残渣态含量不高,徐明岗等研究也显示污染土壤中镉形态主要以植物可吸收利用的交换态存在,而有机态和残渣态占比较小^[27]。

综上所述,添加化学修复剂骨炭、磷矿粉及改良剂 II(一定比例的沸石)可以显著降低水溶态、可交换态与碳酸盐结合态(B₁ 态)镉含量。

2.2 不同化学修复剂处理对土壤 Zn、Pb、Cd 生物有效性的影响

栽种植物是评估原位修复效果最有效的方法。固定修复后土壤重金属毒性的变化可以通过植物组织中重金属浓度的变化及植物生物量和质量体现。大多数金属离子通过与外源物质结合,从而被固定在外源物质结构中,外源物质极大地限

制了重金属离子在土壤中的迁移和被植物吸收的量。选择合适的植物对处理后污染点进行修复效果评估,能更好地研究重金属离子在土壤-植物系统中的相关行为。选择对金属毒性非常敏感或可富集重金属的植物,更能准确反映污染胁迫下植物生理响应。不同处理的土壤种植甘蓝型油菜后,用 ICP-MS 测定油菜植株中 Zn、Pb、Cd 的含量(表 2)。

表 2 重金属污染土壤添加不同化学修复剂后

油菜中 Zn、Pb、Cd 的含量				mg/kg
处理	Zn 含量	Pb 含量	Cd 含量	
CK	26.78 ± 0.50a	1.41 ± 0.10a	1.99 ± 0.03bc	
A	25.72 ± 2.05a	1.28 ± 0.12ab	1.72 ± 0.34c	
B	21.77 ± 0.05b	1.25 ± 0.03b	2.64 ± 0.23a	
C	25.21 ± 1.02a	1.11 ± 0.05c	1.77 ± 0.21c	
D	24.15 ± 1.16a	1.14 ± 0.01bc	2.19 ± 0.24b	
E	20.78 ± 0.47b	1.10 ± 0.08c	1.31 ± 0.17d	

注:同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。

从表 2 可以看出,与对照相比,B、E 处理的油菜植株内锌含量显著降低,分别降低 18.71%、22.40%。这可能是由于活性炭对重金属具有吸附作用,减少了可被植物吸收的部分;沸石是碱金属或碱土金属的水化铝硅酸盐晶体,含有大量的三维晶体结构、很强的离子交换能力及独特的分子结构,从而通过离子交换吸附和专性吸附降低土壤中重金属有效性。化学修复剂活性炭和改良剂(Ⅱ)能有效地降低油菜中 Zn 的含量。Nissen 等发现添加 0.5%、1.0% 的沸石在 90 d 内可显著降低污泥中可交换态锌及重金属向黑麦草的迁移^[28]。综上所述,B、E 处理都能够减小 Zn 的生物有效性,而 E 的效果更佳。

与对照相比,不同处理的油菜植株中 Pb 的含量都有所降低,且除 A 处理外差异显著,B、C、D、E 处理分别降低了 11.35%、21.28%、19.15%、21.99%;处理 C、E 与对照差异显著,说明处理 B、C、D、E 能降低 Pb 的生物有效性,且处理 C、E 效果更好。综上所述,化学修复剂活性炭、磷矿粉、改良剂(I)和改良剂(Ⅱ)均能降低 Pb 的生物有效性,且改良剂(I)和改良剂(Ⅱ)的效果显著。

与对照相比,处理 E 油菜植株内 Cd 含量显著降低,说明 Cd 的生物有效性降低了;处理 B 油菜植株内 Cd 含量比对照显著升高,说明添加化学修复剂 B 能提高 Cd 的生物有效性。因此,改良剂 II(E)能显著降低油菜植株中 Cd 的含量。

3 结论

研究区污染土壤水溶态、可交换态与碳酸盐结合态镉含量最高,为 47.7%;其次为残渣态镉,含量为 28.4%,铁-锰氧化物结合态镉含量为 13.9%,有机物与硫化物结合态镉含量最少,为 10.0%。土壤铅以铁-锰氧化物结合态含量最高,为 76.01%,其次为水溶态、可交换态与碳酸盐结合态,含量为 16.3%,残渣态含量为 4.39%,有机物与硫化物结合态含量最少,为 3.3%。土壤水溶态、可交换态与碳酸盐结合态锌含量最高,为 40.41%,其次是铁-锰氧化物结合态,含量为 34.09%,残渣态锌含量为 20.2%,有机物与硫化物结合态最少,含量为 5.31%。

施用 2% 改良剂 II 的处理可以显著降低污染土壤中水溶

态、可交换态与碳酸盐结合态 Zn、Pb、Cd 含量,而 2% 活性炭的处理可以降低污染土壤中水溶态、可交换态与碳酸盐结合态 Zn、Pb 的含量,2% 骨炭和 2% 磷矿粉处理均可以降低水溶态、可交换态与碳酸盐结合态 Cd 含量。

添加 2% 改良剂 II 的处理植株中 Zn、Pb 和 Cd 的含量显著降低,2% 活性炭的处理植株中 Zn、Pb 含量显著降低,2% 磷矿粉和 2% 改良剂 I 处理植株中 Pb 的含量显著降低。

参考文献:

- [1] 周际海,袁颖红,朱志保,等. 土壤有机污染物生物修复技术研究进展[J]. 生态环境学报,2015,24(2):343-351.
- [2] 樊 霆,叶文玲,陈海燕,等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. 生态环境报,2013(10):1727-1736.
- [3] 宋 伟,陈百明,刘 琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究,2013,20(2):293-298.
- [4] 郭观林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报,2005,16(10):1990-1996.
- [5] 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.
- [6] 隆 茜,张 经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. 海洋湖沼通报,2002(3):25-35.
- [7] Martin T A, Ruby M V. Review of *in situ* remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil[J]. Remediation Journal,2004,14(3):35-53.
- [8] Lake D L, Kirk P W W, Lester J N. Fractionation characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge amended soil: a review [J]. Journal of Environmental Quality,1984,13(2):175-183.
- [9] 李佳华,林仁漳,王世和,等. 几种固定剂对镉污染土壤的原位化学固定修复效果[J]. 生态环境,2008,17(6):2271-2275.
- [10] 华 璐,白铃玉,韦东普,等. 有机肥-镉-锌交互作用对土壤镉锌形态和小麦生长的影响[J]. 中国环境科学,2002,22(4):346-350.
- [11] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a nonlabile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(5):979-984.
- [12] 华 璐,陈世宝,白玲玉,等. 土壤腐殖酸与¹⁰⁹Cd、⁶⁵Zn 及其复合存在的络合物稳定性研究[J]. 中国农业科学,2001,34(2):187-191.
- [13] Lombi E, Zhao F J, Zhan G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment [J]. Environmental Pollution,2002,118(3):435-443.
- [14] And A C, Adriano D C. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc [J]. Environmental Science & Technology,1996,30(11):3294-3303.
- [15] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments — A review [J]. Waste Management,2008,28(1):215-225.
- [16] Alvarenga P, Goncalves A P, Fernandes R M, et al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) effects on soil chemical characteristics [J]. Chemosphere, 2009, 74(10):1292-1300.
- [17] Gadepalle V P, Ouki S K, Herwijnen R V, et al. Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites [J]. Journal of Soil Contamination,2007,16(2):233-251.
- [18] Miretzky P, Fernandez - Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, 6(3):121-133.
- [19] Hartley W, Edwards R, Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests [J]. Environmental Pollution,2004,131(3):495-504.
- [20] 高卫国,黄益宗,孙晋伟,等. 赤泥和堆肥对土壤锌形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报,2008,27(3):879-883.
- [21] 李红阳,牛树银,王宝德. 矿物材料与环境污染治理——以粘土矿物和沸石为例[J]. 北京地质,2001,13(4):8-12.
- [22] 周 沁,曹 勤,黄承武. 骨炭的性质及其在饮水除氟中的应用(综述)[J]. 地方病通报,1990(2):116-118.
- [23] Laperche V, Logan T J, Pranitha Gaddam A, et al. Effect of apatite amendments on plant take up of lead from contaminated soil [J]. Environmental Science & Technology,1997,31(10):2745-2753.
- [24] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,1999:12-139.
- [25] Rauret G, López - Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. Journal of Environmental Monitoring,1999,1(1):57-61.
- [26] Gworek B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites [J]. Environment Pollution,1992,75(3):269-271.
- [27] 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.
- [28] Nissen L R, Lepp N W, Edwards R, et al. Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost [J]. Chemosphere, 2000,41(1/2):265-269.