

孙辰鹏,赵远,韩志华,等. 稳定剂对铅、铜污染土壤的稳定效果[J]. 江苏农业科学,2018,46(24):341-344.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.24.088

稳定剂对铅、铜污染土壤的稳定效果

孙辰鹏^{1,2}, 赵远¹, 韩志华², 王艺璇¹

(1. 常州大学环境与安全工程学院,江苏常州 213164; 2. 环境保护部南京环境科学研究所,江苏南京 210042)

摘要:通过模拟重金属污染土壤环境,研究石灰石、高岭土、菌渣、磷酸二氢钾及其不同组合的复配比例(1:1、1:2和2:1)对污染土壤中铅(Pb)、铜(Cu)的稳定化效果,根据重金属浸出量和稳定效率筛选出最优的稳定材料。结果表明,单一稳定剂中,石灰石对Pb、Cu的稳定效率分别为96.48%、98.41%,稳定效果优于高岭土、磷酸二氢钾及菌渣;组配稳定剂中,石灰石和高岭土以2:1比例组配(SG)时的处理效果最佳,对Pb、Cu的稳定效率分别达到95.63%、97.07%;施加磷酸二氢钾有利于土壤速效磷含量的增加,保证了土壤的肥沃程度;添加稳定剂能够降低污染土中Pb、Cu的交换态含量,降低生物有效性。

关键词:土壤;重金属污染;稳定剂;Pb;Cu

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)24-0341-04

20世纪以来,随着采矿、制造、冶金和交通运输等行业的快速发展,大量重金属污染物通过工业、农业废水和生活垃圾等方式进入土壤环境,农田土壤重金属多元复合污染日趋严重,存在巨大的潜在生态风险^[1]。重金属污染土壤修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复和农业调控技术等^[2]。稳定化技术作为化学修复技术中的一种,凭借其简单、快速、高效的优点而被广泛运用^[3]。对于重金属污染土壤固化/稳定化修复技术,国内学者做了大量研究,我国的稳定剂专利已有20余项,此项技术更是应用于美国的180个超级基金、项目中^[4]。

黏土矿物、磷酸盐、有机肥等不断作为稳定材料被应用于土壤重金属污染的固化/稳定化修复技术中^[5]。石灰石对(Pb)、铜(Cu)等重金属污染土壤的修复效果非常明显。磷酸盐能够改变重金属的形态,使污染土壤中的重金属含量和生物毒性得到有效降低^[6]。高岭土作为一种黏土矿物,广泛分布于各种土壤中,能够固定、阻滞污染物的迁移^[7];同时,高岭土中的阳离子与在土壤环境中存在的一些重金属离子也能产生离子交换和化学反应,土壤中交换态重金属含量下降,

从而钝化了土壤中的重金属^[8]。Lena等研究发现,菌渣经加工处理后可以作为绿色有机肥还田循环再利用,从而推动了农业废弃物的循环利用和农业生产的可持续发展^[9]。本研究选择人工模拟重金属污染土壤为对象,将石灰石、高岭土、菌渣和磷酸二氢钾及其不同组合按不同复配比例(1:1、1:2和2:1)添加到土壤中后,通过比较其对土壤中重金属Pb、Cu的稳定效率,筛选出效果较好的稳定剂。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土样于2015年5月5日采自江苏省常州市城南稻田土壤,将采集的土壤样品破碎、风干后过2 mm筛,储存备用。其基本理化性质如表1所示,重金属Pb、Cu含量设为GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中的5倍,并以分析纯重金属盐类物质溶液的形式喷施入土壤,充分混匀后老化45 d,模拟污染土壤的理化性质如表1所示。选择4种常见的稳定剂材料,磷酸二氢钾为分析纯,菌渣、石灰石、高岭土均为市售产品。

表1 土壤的基本理化性质

土壤类型	重金属总量(mg/kg)		有机质含量(g/kg)	pH值	重金属浸出量(mg/kg)	
	Pb	Cu			Pb	Cu
原土	23.71	83.03	23.21	4.95	0	0.23
模拟污染土	2 416.25	2 661.40	28.73	3.58	442.82	1 897.20

1.2 试验方法

准确称取23份土壤,每份50 g,分别置于烧杯中,组配方

式见表2,每组试验的添加量均为12 g/kg,以0 g/kg的添加量作为对照,每组设置3次重复试验。加入稳定剂后,搅拌均匀并加入适量去离子水,保持土壤含水率在30%左右,在室温下熟化平衡12 d左右,测定土壤pH值,并参照HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》进行浸出试验,根据GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》以及稳定效率法评价重金属的稳定效果。

1.3 测定方法

土壤pH值用酸度计(PHB-9901,上海雷磁)测定,料液比 $m_{固}:V_{液}=1:2.5$ ^[10];土壤基本理化性质依据《土壤农化分

收稿日期:2017-07-26

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2015BAC02B02-01);江苏省重点研发计划专项资金(社会发展)(编号:BE2015670)。

作者简介:孙辰鹏(1992—),女,山东德州人,硕士,研究方向为土壤污染修复技术。E-mail:18351216287@163.com。

通信作者:赵远,博士,研究员,研究方向为土壤污染修复技术。

E-mail:zhaoyuan@cezu.edu.cn。

表2 稳定剂的组配方式

组配稳定剂	组配方式	组配体积比	添加浓度 (g/kg)
SG	石灰石 + 高岭土	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	12
SJ	石灰石 + 菌渣	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	12
SL	石灰石 + 磷酸二氢钾	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	12
GJ	高岭土 + 菌渣	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	12
GL	高岭土 + 磷酸二氢钾	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	12
JL	菌渣 + 磷酸二氢钾	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	12

析与环境监测》^[11]测定;土壤重金属总量测定采用王水-高氯酸消解^[12];重金属浸出毒性试验参照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》^[13];重金属形态分析采用 Tessier 等提出的分级提取方法^[14]提取;用原子吸收分光光度计(日立 Z-2000)测定样品中 Pb、Cu 的浓度。数据用 Excel 2010 处理。引入稳定效率(η)来比较药剂对土壤重金属的稳定效果:

$$\eta = (1 - C_0/C_c) \times 100\%$$

式中: η 为稳定效率(%); C_0 为处理后重金属浸出浓度(mg/kg); C_c 为处理前重金属浸出浓度(mg/kg)。

2 结果与分析

2.1 单一稳定剂对 pH 值及稳定效果的影响

由图1可以看出,石灰石对土壤 pH 值影响最大,土壤 pH 值升高了 1.86;高岭土与菌渣使土壤 pH 值小幅度升高,加入磷酸二氢钾的土壤 pH 值降低了 0.21。石灰石、菌渣、磷酸二氢钾对 Pb、Cu 均有不同的稳定效果,Pb、Cu 的浸出量分别下降 96.40%、34.25%、96.76% 和 98.00%、15.00%、41.00%。显然可见,石灰石对土壤 Pb、Cu 的稳定效果均最好,菌渣和磷酸二氢钾对 Pb 的稳定效果好于 Cu。施加石灰石可以提高土壤 pH 值,使土壤中黏粒、有机质或氧化物的吸附能力增强,从而减少重金属的浸出量,降低生物可利用性,进而降低了重金属污染的风险^[15-16]。

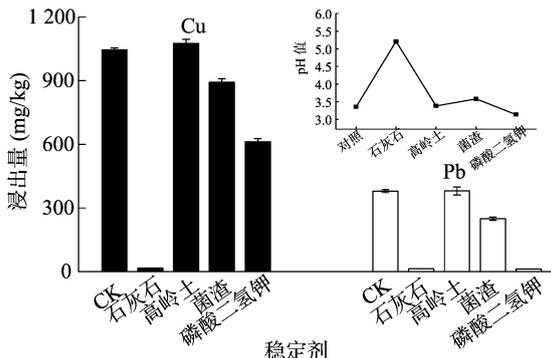


图1 单一稳定剂对土壤中 Pb、Cu 的处理效果

2.2 组配稳定剂对 pH 值及稳定效果的影响

由图2可以看出,组配比例为 2 : 1 的稳定剂 SL(石灰石 + 磷酸二氢钾)对 Pb 的稳定效果最好,重金属的浸出量降低了 99.09%,对 Cu 的稳定效率为 84%;其次是组配比例为 1 : 2 的 SL(石灰石 + 磷酸二氢钾),土壤中重金属 Pb 的浸出量下降了 98.37%;对 Cu 处理效果最好的就是组配比例为 2 : 1 的 SG(石灰石 + 高岭土),浸出量下降了 97.07%,土壤中 Pb 的浸出量降低了 95.87%,其次为组配比例为 2 : 1 的

SJ(石灰石 + 菌渣),其稳定效率为 94.67%,对 Pb 的稳定效率为 91.68%。此外可以看出,与石灰石组配的稳定剂对土壤 pH 值都有很大影响。其中组配比例为 2 : 1 的 SG(石灰石 + 高岭土)使 pH 值由 3.35 上升至 5.02,组配比例为 2 : 1 的 SJ(石灰石 + 菌渣)次之,使 pH 值从 3.35 上升至 5.00;石灰石与磷酸二氢钾组合的稳定剂对土壤 pH 值的影响相对较小,组配比例为 1 : 1、1 : 2、2 : 1 分别使 pH 值上升至 4.14、3.90、4.34。

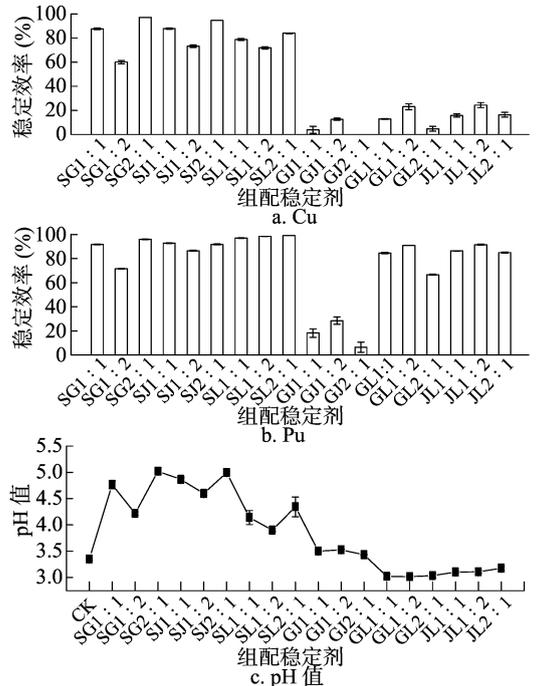


图2 组配稳定剂对土壤 Pb、Cu 的处理效果

石灰石参与组配的稳定剂的稳定效果都很好,可能是由于土壤 pH 值的提高,有助于重金属由有效态向其他形态转化^[17],同时也增强了黏土物质对重金属的吸附性^[18],石灰石提供的钙离子会与金属离子发生同晶替代作用,这种作用对原子半径与钙(Ca)相近的镉(Cd)更为明显^[19]。

2.3 稳定剂对土壤理化性质的影响

由图3可以看出,在磷酸二氢钾参与组配的处理中,土壤速效磷含量大大增加,尤其是组配比例为 1 : 2 的 GL(高岭土、磷酸二氢钾)处理后的土壤中速效磷含量达到了 353.88 mg/kg。磷酸盐中的磷酸根促进了可溶态重金属离子的沉淀,从而使土壤中的有效态重金属含量减少^[20]。

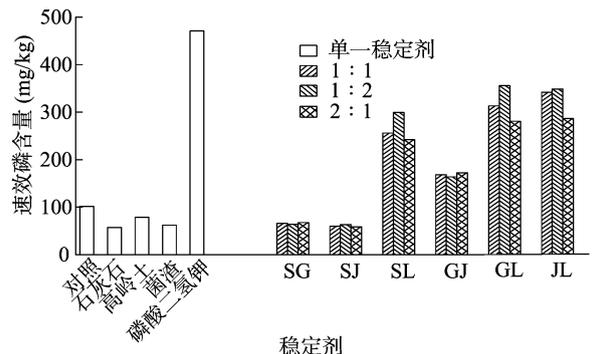


图3 稳定剂对土壤速效磷含量的影响

由图4可以看出,加入菌渣和组配比例为2:1的SG(石灰石+高岭土)的土样有机质含量变化明显,分别增加3.30、8.91 g/kg,加入其他稳定剂后土样有机质含量变化均不明显。由此可见,无论是单一还是组配稳定剂,对土壤有机质含量影响的变化都不大,说明不会影响土壤的肥力,这为土壤的利用提供了更多可能性。

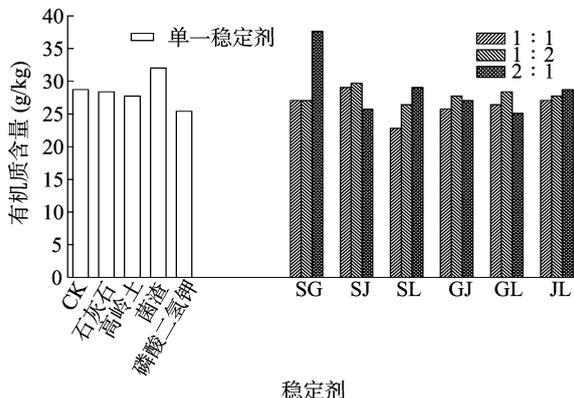


图4 稳定剂对土壤总有机质含量的影响

2.4 土壤重金属形态分级的变化

土壤中重金属的赋存形态会因周围环境条件的改变而发生变化^[21],并且稳定剂与土壤重金属的相互作用会使浸出液中重金属离子浓度发生变化,其本质应归因于在稳定剂作用下,重金属在土壤中的赋存状态发生了改变^[22]。

由图5可知,在处理前土壤样品中,Pb、Cu的主要赋存形态为交换态、残渣态,Pb交换态占比为51.51%,碳酸盐结合态为15.35%,有机物结合态含量极少,为2.19%;Cu交换态占比为45.51%,碳酸盐结合态为15.60%,有机物结合态为4.40%;稳定剂处理后,Pb、Cu各种形态的百分比都会发生变化,加入石灰石后Pb、Cu的交换态含量分别降至8.39%、2.14%,同时碳酸盐结合态大幅度增加,石灰石参与组配的稳定剂也出现同样的效果。施加磷酸二氢钾后,Pb的交换态含量大幅度减少,残渣态占比明显提高,Cu的交换态含量略降低,转化为其他形态;与磷酸二氢钾组配的稳定剂出现同样的效果;石灰石和磷酸二氢钾组配样品中Pb、Cu交换态含量大幅度减少,碳酸盐结合态增加幅度很小,说明Ca对P-Pb沉淀反应有促进作用^[23]。因此可见,土壤中的重金属在稳定后主要由易于迁移转化的形态转换成其他较稳定的形态。

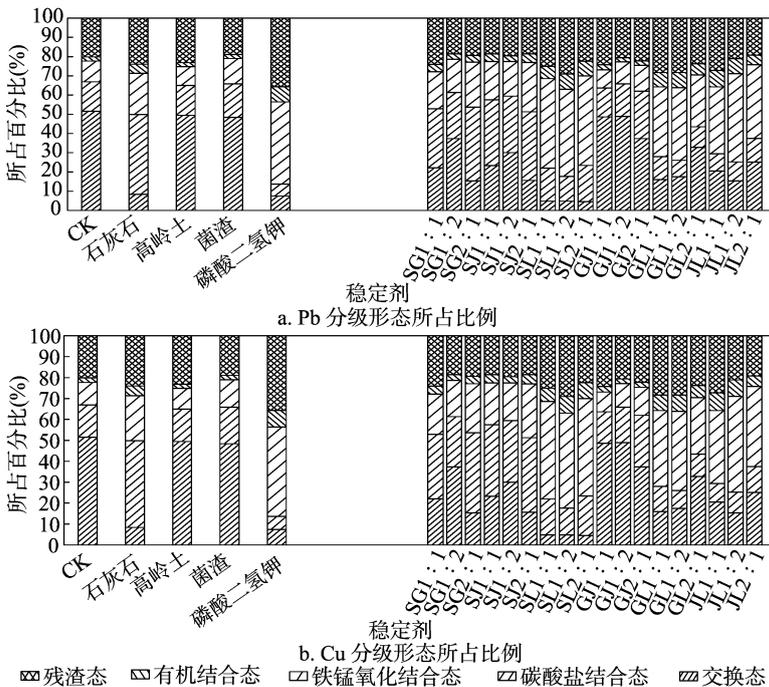


图5 稳定剂对重金属形态的影响

3 讨论

单一施加石灰石时,明显提高了土壤的pH值,随着pH值的升高,黏土矿物的吸附能力也在增强,从而提高了稳定剂对Pb、Cu的稳定效率。石灰石的稳定效果最好,这与陈炳睿的研究结论^[8]一致。高岭土单一施加时,由于pH值较低,H⁺与重金属离子之间存在竞争关系^[24],不利于重金属的吸附,因此高岭土对Pb、Cu的稳定无显著影响。石灰石参与组配的稳定剂对土壤pH值都有很大的影响,从而为稳定剂对Pb、Cu的稳定提供了良好的环境,而高岭土为细粒黏土,表面通常带负电,且比表面积较大,带正电的金属离子易在静电力

的作用下被吸附^[7],因此在协同作用下,当SG(石灰石+高岭土)按2:1组配时,对Cu的稳定效果最好,且对Pb也有显著的效果。pH值在土壤Pb、Cu的稳定过程中起着重要作用,并且石灰石的施加能够有效提高pH值,增强稳定剂对Pb、Cu的稳定效率。曾卉等也得到了一致的结论,即石灰石还促使土壤中Cd、Cu、Zn等形成氢氧化物或碳酸盐结合态沉淀^[25]。石灰石和高岭土作为2种廉价稳定剂材料,在土壤重金属污染修复当中具有良好的应用前景。

菌渣、磷酸二氢钾的施加对土壤的pH值影响不大,对Pb、Cu仍有良好的稳定作用,因为菌渣作为一种有机肥,施用后土壤孔隙度增大,并且其中的溶解性有机物充当重金属的

运载体^[26],使重金属有效态转化为其他形态。曾东梅研究表明,菌渣富含的DOM(水溶性有机物)起到了络合重金属的作用,对Pb、Cu的稳定效率分别为88.97%、56.73%^[27]。添加石灰石使土壤中Pb、Cu的交换态含量分别由51.51%、45.51%降至8.39%、2.14%,碳酸盐结合态大幅度增加。磷酸二氢钾使Pb、Cu的交换态含量大幅减少,残渣态占比明显提高,这与宋迪等的研究结果一致,磷酸二氢钾使重金属游离态向残渣态转换,当与生石灰组配使用时,底泥中Pb、Cu的浸出浓度最多分别降低了98.7%、99.5%^[28]。形态分级试验结果表明,稳定剂主要通过使重金属交换态转化为其他形态来稳定重金属,同时稳定剂单一、组配使用对土壤中的有机质含量影响变化不大,不会影响土壤的肥力,这为土壤的合理开发提供了更多的可能性。

4 结论

(1) pH值对稳定剂稳定重金属的效果有显著影响,随着pH值提高,稳定剂固化Pb、Cu的效率越高。单独施加石灰石时,土壤pH值增加了1.86,当SG(石灰石+高岭土)按2:1的比例组配时,pH值增加了1.67,可见稳定剂对Pb、Cu的稳定效率有显著提高的作用。

(2) 在单一稳定剂中,石灰石对Pb、Cu的稳定效果最好,其稳定效率分别为96.48%、98.41%。菌渣和磷酸二氢钾对Cu的稳定效果一般,浸出量分别下降15.00%、41.00%,磷酸二氢钾对Pb的浸出量效果很好,固化效率达到96.76%。

(3) 在组配稳定剂中,石灰石与3种稳定剂组配时,对土壤中Pb、Cu的固化均有一定效果。当SL(石灰石+磷酸二氢钾)按2:1组配时,对Pb的稳定效果最好,固化效率为99.09%;当SG(石灰石+高岭土)按2:1组配时,对Cu的稳定效果最好,固化效率为97.07%,且对Pb也有一定的效果,达到95.63%。

(4) 磷酸二氢钾的施加会大大增加土壤速效磷的含量,从而减少土壤中有有效态重金属的含量,而其他稳定剂对土壤速效磷和有机质含量的影响并不大,间接地保证了土壤的肥沃程度。

(5) 稳定剂主要通过使重金属交换态转化为其他形态来稳定土壤重金属。石灰石的施加使Pb、Cu的交换态含量分别降至8.39%、2.14%;磷酸二氢钾的施加,使Pb交换态含量大幅度降低,Cu交换态含量也降低,转化为其他形态。

参考文献:

[1] 林宗铁,朱伟浩,陈志良,等. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. 广东工业大学学报,2013,30(2):113-118.

[2] 薛秀炜,罗千植. 重金属污染土壤修复技术进展研究[J]. 中国锰业,2016,34(3):138-139.

[3] 纪小凤,郑娜,王洋,等. 中国城市土壤重金属污染研究现状及展望[J]. 土壤与作物,2016(1):42-47.

[4] Gougar M D, Scheetz B E, Roy D M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review[J]. Waste Management,1996,16(4):295-303.

[5] 张长波,罗启仕,付融冰,等. 污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤,2009,41(1):8-15.

[6] Cao X D, Ma L Q, Chen M, et al. Phosphate-induced metal

immobilization in a contaminated site[J]. Environmental Pollution, 2003,122(1):19-28.

[7] 李振泽. 土对重金属离子的吸附解吸特性及其迁移修复机制研究[D]. 浙江:浙江大学,2009.

[8] 陈炳睿. 固化剂对土壤重金属的固化效果及改性研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2012.

[9] Lena G D, Patroni E, Quagliati B. Improving the nutritional value of wheat bran by a white-rot fungus[J]. International Journal of Food Science & Technology,1997,32(6):513-519.

[10] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第2部分 土壤pH的测定:NY/T 1121.2—2006[S].

[11] 杨剑虹,王成林,代亨林. 土壤农化分析与环境监测[M]. 北京:中国大地出版社,2008.

[12] 环境保护部. 固体废物22种重金属元素的测定 固体废物浸出液试样:HJ 781—2016[S].

[13] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法:HJ/T 299—2007[S].

[14] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry,1979,51(7):844-851.

[15] 丁凌云,蓝崇钰,林建平,等. 不同改良剂对重金属污染农田水稻产量和重金属吸收的影响[J]. 生态环境,2006,15(6):1204-1208.

[16] 李瑞美,王果,方玲. 钙镁磷肥与有机物料配施对作物镉铅吸收的控制效果[J]. 土壤与环境,2002,11(4):348-351.

[17] 陈银合. 化学淋洗和固化/稳定化技术修复重金属污染土壤[J]. 安徽农业科学,2016(1):156-158.

[18] 郭晓方,卫泽斌,谢方文,等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报,2012,6(4):1374-1380.

[19] 刘晶晶,唐晓武,王艳,等. Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)在黄土上二元竞争吸附特性研究[J]. 岩土工程学报,2014,36(2):327-333.

[20] 曹梦华,祝玺,刘黄诚,等. 无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究[J]. 环境科学,2013,34(9):3722-3726.

[21] 杨洁,瞿攀,王金生,等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. 环境污染与防治,2017,39(2):217-223.

[22] 汪玉娟,吕文英,刘国光,等. 沉积物中重金属的形态及生物有效性研究进展[J]. 安全与环境工程,2009,16(4):27-29,37.

[23] Chen S B, Xu M G, Ma Y B, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2007,67(2):278-285.

[24] 姜燕宏,诸葛玉平,顾继光,等. 粘土矿物修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 山东农业科学,2008(2):68-72.

[25] 曾卉,徐超,周航,等. 几种固化剂组配修复重金属污染土壤[J]. 环境化学,2012,31(9):1368-1374.

[26] 王开峰,彭娜,王凯荣,等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报,2008,22(1):105-108.

[27] 曾东梅. 有机-无机复合稳定剂对土壤重金属稳定化处理的研究[D]. 南宁:广西大学,2015.

[28] 宋迪,陶红,董继锋,等. 重金属污染河道疏浚底泥稳定化实验研究[J]. 水资源与水工程学报,2015,26(1):63-67.