

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.05.023

## 改良剂对土壤 Pb、Zn 赋存形态的影响\*

孙晓铎<sup>1</sup> 黄益宗<sup>1\*\*</sup> 伍文<sup>1,2</sup> 钟敏<sup>1</sup> 徐峰<sup>1</sup> 刘崇敏<sup>1,2</sup> 于方明<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 桂林, 541004)

**摘要** 采用室内模拟培养修复方法研究海泡石、骨炭、油菜秸秆和生石灰对土壤 Pb、Zn 赋存形态的影响, 结果表明, 酸性土壤中添加这 4 种改良剂均显著性地提高土壤的 pH。添加油菜秸秆和生石灰处理可显著地降低土壤酸可提取态 Zn 含量, 培养 2 个月后, 土壤酸可提取态 Zn 含量分别比对照降低 17.4% 和 34.6%。4 种改良剂中, 除了海泡石外, 油菜秸秆、骨炭和生石灰处理均可以显著地降低土壤中酸可提取态 Pb 含量。添加油菜秸秆、骨炭和生石灰可使土壤可交换态 Pb 比对照分别降低 87.1%、82.6% 和 25.6% (培养 1 个月), 93.7%、73.3% 和 39.0% (培养 2 个月)。油菜秸秆和骨炭是具有修复 Pb 污染土壤的潜力材料。

**关键词** 土壤, Pb, Zn, 改良剂, 化学形态。

目前我国镉、铅、汞、铬和类金属砷等污染问题十分突出, 已经引起人们的广泛关注。由矿区泄露事件(包括尾矿库溃坝等)引起的重金属污染, 已经对人们的生命健康和生态环境造成了严重的威胁。重金属在土壤中不能降解, 只能在土壤中重新分配。土壤重金属的传统修复方法为挖掘和填埋等, 其修复成本较高, 而土壤原位钝化是目前人们普遍应用于重金属污染土壤的有效控制方法, 其修复成本较低且可同时对多种重金属进行有效修复<sup>[1]</sup>。原位化学固定的机理主要是通过矿物表面对重金属的吸附, 重金属与有机配体形成稳定的化合物, 表面共沉淀和离子交换作用来阻碍重金属的移动性, 淋溶, 从而达到降低其生物有效性的目的<sup>[2]</sup>。土壤重金属的形态是人们评价土壤重金属对环境 and 人类潜在风险的主要依据。分级提取法可以很好地提供土壤重金属的化学形态变化信息, 反映土壤重金属的移动性和生物有效性, 可用来评价重金属污染土壤的修复效果<sup>[3-4]</sup>。许多研究证实了一些含磷物质、粘土矿物、工业副产品和堆肥等可以有效地稳定土壤中的 Pb、Zn、Cu、和 Cr<sup>[5-7]</sup>。但是, 如何筛选出高效且经济的化学改良剂是人们最关心的问题, 也是原位修复土壤重金属的关键问题。

本文采用 BCR 分级提取方法研究海泡石、骨炭、油菜秸秆和生石灰对污染土壤中 Pb 和 Zn 的修复效果, 筛选出高效的化学改良剂, 为以后通过改良剂修复大田重金属污染土壤提供科学依据。

## 1 材料与方方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自广西环江县大环江沿江尾砂坝坍塌所致重金属污染农田 0—20 cm 表层土。经自然风干, 过 2 mm 筛备用。土壤基本理化性质采用中国土壤学会提供的农化分析方法测定<sup>[8]</sup>。海泡石购自湖南省浏阳市光大海泡石加工厂, 骨炭购自山东省滕州化工厂, 生石灰购自桂林灵川县金山思达新型材料厂, 油菜秸秆采自广西环江县无污染的油菜种植基地, 几种改良剂使用前均磨细, 过 0.149 mm 筛。

供试土壤和改良剂的重金属含量采用王水和高氯酸混酸法消煮, 具体步骤是: 称 0.5 g 过 0.149 mm 筛的风干样品, 放入 100 mL 消煮管内, 加 8 mL 王水, 室温消化过夜后, 于消煮炉 90 °C 下预热 30 min, 升高温度至 120 °C 消解 4 h, 再升温至 140 °C 消解 8 h, 直至土壤变灰白, 冷却、定容、过滤。同时加入标准物质进行质量控制, 最后用 ICP-OES 测定滤液中的元素含量, Pb 和 Zn 的回收率在 80%—115% 之间。有机

2012 年 7 月 13 日收稿。

\* 国家重金属污染治理专项“广西环江县大环江流域土壤重金属污染治理工程项目”; 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-05)资助。

\*\* 通讯联系人, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

质含量采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定:称取 0.2 g 过 0.149 mm 筛的风干土,放入 50 mL 试管中,加 5 mL 重铬酸钾和 5 mL 浓硫酸,摇匀后,放入恒温箱 100 °C 下加热 90 min,冷却后加水定容,摇匀放置过夜后取其上清液进行比色. pH 值测定:称取 10 g 土壤,加入 25 mL 无 CO<sub>2</sub> 蒸馏水,振荡 0.5 h 后,静止分层,采用 DELTA 320 pH 仪测定土壤的 pH 值. 土壤和改良剂的基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤和改良剂的基本理化性质

Table 1 Physi-chemical properties of soil and amendments used

|          | pH <sup>a</sup> | OM <sup>b</sup> /(g·kg <sup>-1</sup> ) | Pb <sup>c</sup> /(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Zn/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|----------|-----------------|--|---|---------------------------|
| 土壤       | 5.81            | 41.40                                  | 469                                     | 319                       |
| 海泡石(SE)  | 8.39            | —                                      | —                                       | 317                       |
| 骨炭(BC)   | 8.88            | —                                      | 2.12                                    | 159                       |
| 油菜秸秆(RS) | 8.16            | —                                      | —                                       | 14.8                      |
| 生石灰(LS)  | 12.56           | —                                      | 0.83                                    | 4.92                      |

注: a: 采用土水比 1:2.5 测定; b: 有机质含量; c: Pb、Zn 重金属总含量采用王水消解法; d: “—”表示未检测出.

## 1.2 实验处理

实验设 5 个处理:对照 CK(未添加改良剂),添加 2% (W/W) 海泡石(SE),添加 2% (W/W) 骨炭(BC),添加 2% (W/W) 油菜秸秆(RS),添加 2% (W/W) 生石灰(LS). 每个处理称取 Pb、Zn 污染土 100 g,将改良剂拌入污染土中,充分混匀后,放入一次性培养纸杯中,水分调节至土壤田间持水量的 70%,在(25 ± 2) °C 恒温下培养,每周用称量法补充蒸发损失的水分,使其保持在田间持水量的 70%. 每个处理 6 次重复. 培养 30 d 和 60 d 后每个处理分别取 3 个重复,测定 pH,并对土壤进行 BCR 分级提取、分析.

## 1.3 重金属的分级提取

采用 Rauret 等<sup>[9]</sup>改进的 BCR 分级提取法提取污染土中 Pb 和 Zn 的化学形态. 将 Pb、Zn 分级提取各形态之和与总量相比计算回收率,Pb 和 Zn 形态测定的回收率为 80%—110%,BCR 提取步骤见表 2.

表 2 BCR 分级提取步骤

Table 2 Sequential extraction procedure of BCR

| 步骤 | 形态        | 试剂和条件   |
|----|-----------|---|
| 1  | 酸可提取态     | 取 1 g 土放入 100 mL 离心管中,加 40 mL 0.11 mol·L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH,在(22 ± 2) °C 摇床中振荡 16 h,然后于 4000 r·min <sup>-1</sup> 离心 20 min,取其上清液待测,残渣用蒸馏水洗后,以备下步使用.   |
| 2  | Fe/Mn 氧化态 | 上步残渣中加 40 mL 0.5 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl(调节 pH 值至 1.5),在(22 ± 2) °C 摇床中振荡 16 h,然后于 4000 r·min <sup>-1</sup> 离心 20 min,取其上清液待测,残渣用蒸馏水洗后,以备下步使用.   |
| 3  | 有机结合态     | 上步剩余残渣中加 10 mL 8.8 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (调节 pH 值为 2—3),于室温下放置 1 h,并不停地摇动,然后于(85 ± 2) °C 恒温水浴中消解 1 h. 当溶液少于 3 mL 时加 10 mL 8.8 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 再消解 1 h. 当溶液少于 1 mL 时,加 50 mL 1 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> OAC(调节 pH 值为 2),在(22 ± 2) °C 摇床中振荡 16 h,然后于 4000 r·min <sup>-1</sup> 离心 20 min,取其上清液待测,残渣用蒸馏水洗后,以备下步使用. |
| 4  | 残渣态       | 将残渣于 105 °C 下烘干,取 0.1 g 残渣采用王水和高氯酸消解  |

## 1.4 数据统计分析

采用 Microsoft Excel 和 SPSS 18 对不同处理数据进行单因素方差分析(ANOVA)和 Duncan 检验多重比较( $P < 0.05$ ),数据以平均值 ± 标准值误差表示. 绘图采用 Origin8.0 完成.

# 2 结果与讨论

## 2.1 不同改良剂对土壤 pH 值的影响

土壤培养 1 个月和 2 个月,与对照相比,各处理均显著地提高了土壤的 pH( $P < 0.05$ ),其中添加生石灰处理土壤 pH 值由 CK 的 5.86 升高到 8.19(培养 1 个月),由 CK 的 5.81 升高到 8.24(培养 2 个月),见表 3. 添加海泡石可提高土壤的 pH,这与王林等<sup>[10]</sup>的研究结果一致. 骨炭因含有 CaCO<sub>3</sub>使其 pH 值达到 8.88,添加到土壤后显著地提高了土壤 pH,这与郝晓伟<sup>[11]</sup>的研究结果相一致. pH 对土壤重金属

的移动性有很大的影响,直接控制着土壤溶液的酸碱平衡、金属离子的溶解性和表面络合反应、离子交换、土壤主要有机成分腐殖酸的溶解性和金属结合能力等<sup>[12]</sup>。一般来说,pH 升高可促进金属离子的吸收(如表面沉淀)并降低金属的移动性。添加生石灰导致土壤中重金属的移动性降低与 pH 升高关系密切<sup>[13]</sup>。

表 3 不同改良剂对土壤 pH 的影响

Table 3 Effect of different amendments on the pH in soil

| 处理水平 | 一个月           | 两个月           |
|------|---------------|---------------|
| CK   | 5.86 ± 0.01 a | 5.81 ± 0.03 a |
| SE   | 6.94 ± 0.04 c | 6.82 ± 0.04 d |
| BC   | 6.99 ± 0.03 c | 6.65 ± 0.04 c |
| RS   | 5.93 ± 0.03 b | 6.03 ± 0.03 b |
| LS   | 8.19 ± 0.04 d | 8.24 ± 0.02 e |

注:平均值 ± 标准误差( $n=3$ );同列不同字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。

## 2.2 不同改良剂对 Zn 形态的影响

BCR 分级提取结果表明,土壤中 Zn 主要以残渣态为主,相对百分数达 53.4%—67.9%,见图 1。培养 1 个月后,除骨炭处理外,海泡石、油菜秸秆和生石灰处理均显著地降低了土壤中酸可提取态的锌含量( $P < 0.05$ ,图 1 和表 4)。这可能由于骨炭修复复合污染土壤时有一定的选择性,它能通过改变土壤 pH、化学反应等显著降低 Pb 在土壤中的生物有效性,但对 Zn 的影响却不大<sup>[2]</sup>。并且此结果与 Cao 等<sup>[14]</sup>研究结果一致。培养 2 个月后,只有添加 2% 油菜秸秆和生石灰处理,显著降低了土壤中酸可提取态 Zn 含量( $P < 0.05$ ),与对照相比,其含量分别降低 17.4% 和 34.6%。

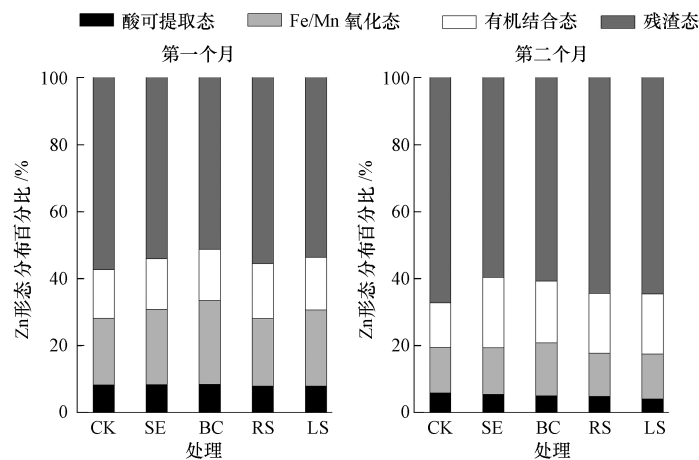


图 1 不同改良剂对土壤 Zn 形态分布的影响

Fig. 1 Effect of different amendments on the fractionation of Zn in soil

表 4 不同改良剂对土壤酸可提取态 Zn 含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的影响

Table 4 Effect of different amendments on the concentration of acid extractable Zn in soil ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

| 处理水平 | 1 个月           | 2 个月            |
|------|----------------|-----------------|
| CK   | 24.33 ± 0.61 d | 15.13 ± 0.62 c  |
| SE   | 22.86 ± 0.45 c | 14.61 ± 1.04 bc |
| BC   | 24.00 ± 0.13 d | 13.10 ± 1.44 bc |
| RS   | 21.80 ± 0.39 b | 12.50 ± 0.72 b  |
| LS   | 20.20 ± 0.14 a | 9.89 ± 0.63 a   |

注:平均值 ± 标准误差( $n=3$ );同列不同字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。

## 2.3 不同改良剂对 Pb 形态的影响

BCR 分级提取结果表明,土壤中 Pb 主要以铁锰氧化态为主,相对百分数占 76.79%—90.98%,见

图 2. 培养 1 个月和 2 个月后,除添加海泡石处理外,其它处理均显著地降低了土壤中的酸可提取态 Pb 含量( $P < 0.05$ ),见表 5. 部分研究者也报道海泡石对土壤有效 Pb 的影响不大<sup>[4]</sup>. 与对照处理相比,添加 2% 油菜秸秆、骨炭和生石灰可分别导致土壤酸可提取态 Pb 降低 87.1%、82.6% 和 25.6% (培养 1 个月),93.7%、73.3% 和 39.0% (培养 2 个月),见表 5. 骨炭能有效地降低土壤中 Pb 的生物有效性,这与许多研究报道一致<sup>[15-17]</sup>. 其中添加油菜秸秆处理导致土壤 Pb 形态呈现出从酸可提取态和铁锰氧化态向有机结合态转化的趋势,见图 2. 可能是由于土壤 pH 的升高以及 Pb 与有机质有较强结合能力的原因所引起<sup>[18-19]</sup>. 土壤添加油菜秸秆可导致土壤有机质含量增加. 随着培养时间的延长,油菜秸秆降低土壤 Pb 生物有效性的效果更明显. 由于秸秆丰富,廉价易得,施用秸秆不会带来任何危害,因此油菜秸秆是这些改良剂中修复重金属 Pb 污染土壤的最佳材料. 骨炭降低土壤 Pb 有效性的效果仅次于油菜秸秆,它也是一种有潜力的修复材料.

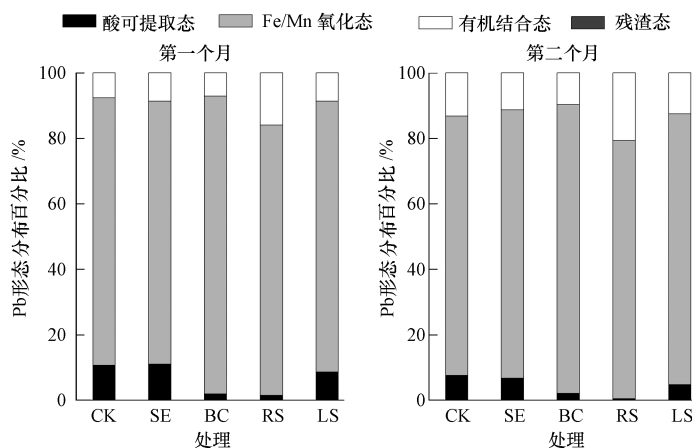


图 2 不同改良剂对土壤 Pb 形态分布的影响

Fig. 2 Effect of different amendments on the fractionation of Pb in soil

表 5 不同改良剂对土壤酸可提取态 Pb 含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的影响

Table 5 Effect of different amendments on the concentration of acid extractable Pb in soil ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

| 处理水平 | 1 个月           | 2 个月           |
|------|----------------|----------------|
| CK   | 60.52 ± 3.01 a | 36.25 ± 3.26 c |
| SE   | 56.89 ± 1.85 a | 34.53 ± 1.50 c |
| BC   | 10.51 ± 0.62 c | 9.69 ± 1.19 a  |
| RS   | 7.79 ± 0.19 d  | 2.27 ± 0.05 a  |
| LS   | 45.02 ± 0.80 b | 22.11 ± 2.65 b |

注:平均值 ± 标准误差 ( $n = 3$ ); 同列不同字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ ).

### 3 结论

(1) 添加 2% 海泡石、骨炭、油菜秸秆和生石灰可显著提高酸性土壤的 pH, 尤其是生石灰提高土壤 pH 最明显; 培养 2 个月后, 添加 2% 油菜秸秆和生石灰处理可显著地降低土壤中酸可提取态 Zn 含量, 分别比对照降低 17.4% 和 34.6%.

(2) 在 4 种改良剂中, 2% 油菜秸秆、骨炭和生石灰处理均可显著地降低土壤中酸可提取态 Pb 含量. 与对照相比, 添加 2% 油菜秸秆、骨炭和生石灰可分别导致土壤酸可提取态 Pb 降低 87.1%、82.6% 和 25.6% (培养 1 个月), 93.7%、73.3% 和 39.0% (培养 2 个月), 油菜秸秆和骨炭是修复 Pb 污染土壤的有效材料.

### 参 考 文 献

[1] Ma G, Garbers-Craig A M. A review on the characteristics, formation mechanisms and treatment processes of Cr(VI)-containing

- pyrometallurgical wastes [J]. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006, 106(11): 753-763
- [ 2 ] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments — A review [J]. Waste Manag, 2008, 28(1): 215-25
- [ 3 ] Bacon J R, Davidson C M. Is there a future for sequential chemical extraction? [J]. Analyst, 2008, 133(1): 25-46
- [ 4 ] Brown S, Christensen B, Lombi E, et al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn *in situ* [J]. Environ Pollut, 2005, 138(1): 34-45
- [ 5 ] Zhou Y F, Haynes R J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, 40(11): 909-977
- [ 6 ] 高卫国,黄益宗,雷鸣. 添加堆肥和赤泥对土壤生物有效性 Cd、Zn 的影响[J]. 环境工程学报,2008,2(1):78-82
- [ 7 ] Huang Y Z, Hao X W. Effect of red mud addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb, Zn and As in combined contaminated soil [J]. Chemistry and Ecology, 2012, 28(1): 37-48
- [ 8 ] 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
- [ 9 ] Rauret G, López-Sánchez J F. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2(3): 228-233
- [ 10 ] 王林,徐应用,孙扬,等. 海泡石及其复配材料钝化修复镉污染土壤 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(9):2094-2098
- [ 11 ] 郝晓伟,黄益宗,崔岩山,等. 赤泥和骨炭对酸性土壤 As 化学形态及其生物可给性的影响 [J]. 环境化学, 2010, 29(03):383-387
- [ 12 ] 杜彩艳,祖艳群,李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究 [J]. 云南农业大学学报, 2005,20(04):539-543
- [ 13 ] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil [J]. Geoderma, 2007, 142(1/2): 47-57
- [ 14 ] Cao X D, Ma L Q. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood [J]. Environmental Pollution, 2004, 132(3): 435-442
- [ 15 ] Lee S H, Park H, Koo N, et al. Evaluation of the effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by chemical and biological methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1/3): 44-51
- [ 16 ] Udeigwe T K, Eze P N, Teboh J M, et al. Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality [J]. Environ Int, 2011, 37(1): 258-267
- [ 17 ] Ownby D R, Galvan K A, Lydy M J. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils [J]. Environmental Pollution, 2005, 136(2): 315-321
- [ 18 ] Janoš P, Janoš P, Vávrová J, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study [J]. Geoderma, 2010, 159(3/4): 335-341
- [ 19 ] 高卫国,黄益宗. 堆肥和腐殖酸对土壤铅镉赋存形态及活性的影响 [J]. 环境工程学报,2009,3(3):97-102

## Effect of amendments on fractionation of Pb and Zn in soil

SUN Xiaohua<sup>1</sup>    HUANG Yizong<sup>1\*</sup>    WU Wen<sup>1,2</sup>    ZHONG Min<sup>1</sup>    XU Feng<sup>1</sup>  
LIU Chongmin<sup>1,2</sup>    YU Fangming<sup>2</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2. Environmental and Resource Institute, Guangxi Normal University, Guilin, 541004, China)

### ABSTRACT

To investigate the effect of sepiolite, bone char, rape straw and limestone on fractionation of Pb and Zn in soil, laboratory-simulation incubation experiment was conducted. The results showed that the four amendments could all increase the value of pH in soil. Addition of rape straw and limestone could significantly decrease the concentration of HOAC-soluble Zn in soil. After 2 months of incubation, the concentration of HOAC-soluble Zn in rape straw and limestone treatments decreased by 17.4% and 34.6% comparing with the control. Except for sepiolite treatment, the other three amendment treatments could decrease the concentration of HOAC-soluble Pb in soil. Addition of rape straw, bone char and limestone decreased the concentration of HOAC-soluble Pb by 87.1%, 82.6% and 25.6% (one month incubation), 93.7%, 73.3% and 39.0% (two month incubation) respectively, comparing with the control. Rape straw and bone char were the potential materials to rehabilitate the Pb contaminated soil.

**Keywords:** soil, Pb, Zn, amendments, fractionation.