

不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响

王立群^{1,2}, 罗磊³, 马义兵², 华璐¹, 郭海涛^{1,2}

(1.首都师范大学, 北京 100037; 2.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 3.中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:原位化学钝化技术是修复重金属污染土壤的重要途径之一,通过施入一些钝化剂以降低土壤中重金属有效态含量,从而减少其迁移及对植物的毒害。选取羟基磷灰石(HA)、磷矿粉(PRX 和 PRH)、沸石、赤泥、新鲜植物残体、玉米秸秆粉末以及相应的处理共 21 种钝化剂,在同一培养条件和添加浓度下,比较其对人工 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 含量的影响,并分析了其在不同培养时间对钝化效果的时间效应,试验的结果对于筛选 Cd 污染土壤钝化剂有着重要的意义。结果表明,纳米化赤泥、羟基磷灰石和纳米化酸洗赤泥可显著降低土壤中可交换态 Cd 含量,钝化比例高达 35%~55%;赤泥、酸洗赤泥、沸石达 15%~25%;富含巯基植物蒜苗、油菜、大葱植物残体也可达 20%~25%。磷矿粉、大葱粉末、玉米秸秆和巯基化玉米秸秆的钝化效果相对较差;HA、铵型沸石、纳米赤泥、酸洗纳米赤泥、干油菜粉末、酸洗赤泥对可交换态 Cd 的钝化效果的时间效应不明显;赤泥、大葱残体、特别是玉米秸秆和巯基玉米秸秆随时间增长钝化效果增加显著,在 8 周和 16 周时段钝化效果较好。

关键词:镉;原位钝化;可交换态;重金属;污染土壤

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)06-1098-08

Effects of Different Amendments and Incubation Times on Exchangeable Cadmium in Contaminated Soils

WANG Li-qun^{1,2}, LUO Lei³, MA Yi-bing², HUA Luo¹, GUO Hai-tao^{1,2}

(1.Capital Normal University, Beijing 100037, China; 2.Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3.Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: *In-situ* immobilization of heavy metals by adding extraneous amendments in contaminated soils has been identified as a cost-effective measure for soil remediation. The immobilizing amendments could decrease the concentrations of available heavy metals, and thus effectively decrease their mobility, toxicity/bioavailability in soils. In the present study, hydroxyapatite (HA), phosphate rock powder (PRH and PRX), zeolite, red mud, plant offal, and their modified products were applied to the Cd-contaminated soils to assess the efficiency of these materials in immobilization of soil Cd. After incubation for different times, the concentration of exchangeable Cd was determined. The results showed that the concentration of exchangeable Cd in soils was decreased using red mud nanoparticles and HA by 35%~55%, using red mud, acid-treated red mud, and zeolite by 15%~25%, and using the sulphhydryl(-SH) containing materials including garlic leaf, scallion, rape offal by 20%~25%. The immobilization by PRX, PRH, scallion powder, maize straw and sulphhydrylated maize straw were less effective compared with the above materials. The immobilizing effects of HA, ammonium saturated zeolite, red mud nanoparticles, and acid-treated red mud were stable at different incubation times, while the immobilizing effects of red mud, scallion offal, maize straw and its sulphhydrylation dispose increased along with the incubation times, especially for maize straw and its sulphhydrylated materials after eight weeks or longer incubation time. The results in the present study might be of practical importance in screening of amendments for remediation of soils contaminated with cadmium.

Keywords: cadmium; *In-situ* immobilization; exchangeability; heavy metals; contaminated soil

收稿日期:2008-12-04

基金项目:国家 863 计划(2006AA06Z360);国家科技支撑计划(2006BAD17B04)

作者简介:王立群(1979—),男,山东泰安人,博士研究生,主要从事土壤环境化学研究。E-mail:liqun2080@yahoo.com.cn

责任作者:马义兵 E-mail:ybma@caas.ac.cn

城市化、工业化的快速发展和化肥、农药的大量施用,致使重金属污染物直接或间接地进入农田土壤。重金属以多种化学形态存在于土壤中,其中可交换态组分在土壤环境中可移动性和生物有效性最强,是评价土壤重金属污染的重要指标^[1]。原位化学固定修复技术是治理土壤中重金属污染的重要途径之一^[3],通过向土壤中加入各种物质,可调节和改变重金属在土壤中的赋存形态,降低其在土壤环境中的可交换态组分及其迁移性,从而减少这些重金属元素对动植物的毒害^[2]。目前常用的钝化剂主要有磷酸盐类、粘土矿物类、石灰物质类、有机堆肥等^[4-18]。石灰类物质主要是通过改变土壤 pH 降低重金属的有效态含量,其钝化效果不是很稳定^[19];磷酸盐类物质的大量使用,以及有机堆肥中所含重金属等对土壤、水体的影响较大。目前,一些工业副产品、环境风险较低的矿物粉末、农业生产的废料残渣在重金属污染原位钝化应用上得到关注。本文选取不同种类钝化剂在相同的条件下,采用室内模拟培养的方法,研究人工 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 含量的变化,比较了各种钝化剂的钝化效果及不同培养时间的影响作用,分析相关作用机制,旨在为选择适合我国中低度重金属污染土壤的原位钝化修复剂以及原位修复技术提供了理论依据和参考。

1 试验材料与方法

1.1 土壤处理

供试土壤取自国家褐潮土土壤肥力和肥料效益监测基地。土壤 pH 值为 8.11,有机质含量为 $15.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮、全磷、全钾的含量分别为 0.8、0.6、 $23.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, CaCO_3 含量为 3.3%,粘粒($<0.002 \text{ mm}$)含量为 14.8%。土样经室内风干后过 1 mm 孔径塑料筛。人工污染土壤通过向土壤中均匀喷施硝酸镉(分析纯),搅拌混匀后老化培养 3 个月得到。镉的添加浓度为 2 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,老化后存储备用。

1.2 钝化剂的选取和制备

本研究所采用的钝化剂材料分别为:羟基磷灰石(HA)、磷矿粉、赤泥、纳米化和酸洗处理赤泥、沸石、改性沸石、玉米秸秆、巯基化玉米秸秆、新鲜蒜苗、油菜、大葱植物残体以及粉末处理等。其中,玉米秸秆取自中国农业科学院德州试验站,粉碎后过 100 目筛。巯基化秸秆粉末制备步骤如下:将巯基乙酸 100 mL、60 mL 乙酸酐、40 mL 乙酸(36%)和 0.3 mL 浓硫酸依次加入广口瓶中,搅拌冷却至室温,加入 100 目玉米

秸秆粉末,混合均匀,冷却后封盖,40 ℃水浴放置 2 d,取出后用水充分冲洗,30 ℃烘干,室温下密封于容器中避光保存^[20]。新鲜大葱、蒜苗、油菜残体,搅碎后备用。大葱、蒜苗、油菜分别经 75 ℃烘干和 28 ℃风干,粉碎过 100 目筛。赤泥采自淄博市山东铝业股份有限公司,为 Bayer 法工艺炼铝尾渣(pH11),经 105 ℃烘干 24 h 备用。酸洗处理步骤如下: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 浸泡搅拌洗涤 3 次,每次 3 h(固液比为 1:10, W/V),然后用去离子水漂洗 4 次,于 105 ℃烘干,最终 pH 为 8.9。赤泥级纳米颗粒由秦皇岛市太极环纳米制品有限公司纳米球磨机加工制备得到的,平均粒径为 100 nm。沸石为天然斜发沸石,取自河南巩义。沸石活化改性处理:分别将样品 450 ℃焙烧 2 h,置于反应器中,加少量水润湿,分别加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 和 NH_4NO_3 溶液,加热振荡 5 h,洗涤、过滤、干燥,得到钠型和铵型沸石^[21-22]。磷矿粉产地分别为湖南(PRH)和新疆(PRX)。羟基磷灰石为化学试剂。几种添加剂中的重金属含量如表 1 所示。

表 1 几种钝化剂中重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 1 The concentrations of heavy metals in inorganic amendments used($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
赤泥	91.07	30.99	4.50	140.70	119.32	未检出
酸洗赤泥	76.05	24.60	4.18	133.30	100.73	未检出
沸石	40.50	3.06	0.75	1.58	25.74	未检出

1.3 试验方法

分别称取 2 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤 2.0 g,分别加入钝化剂 0.04 g(2%土壤质量)混合,新鲜植物残体加入量为 0.8 g,按田间最大持水量 80%加入去离子水 0.5 mL,放入带盖塑料容器中,分别放置 2、4、8 和 16 周后,提取并测定土壤中可交换态 Cd。所有处理均设置 3 次重复。交换态 Cd 提取剂为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液, pH=7,土水比 1:10,振荡提取 1 h^[23],由 Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent Technologies Co. Ltd. USA)测定提取液中的 Cd。钝化剂比表面积用 N_2 -BET 吸附法测定,结果列于表 2 中。土壤及沸石、赤泥、酸洗赤泥用浓盐酸和浓硝酸(3:1)在 140 ℃下消煮,然后用 ICP-AES 测定重金属含量。制备的污染土壤中 Cd 含量分别为 $(2.00 \pm 0.03) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(5.02 \pm 0.08) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。巯基含量测定采用硫代硫酸钠滴定法^[20],阳离子交换量测试采用氯化钡缓冲液法^[24]。钝化剂效果表示为 $(X_1 - X_2)/X_1$,其中 X_1 为未加钝化剂处理土中可交换态 Cd 的含量, X_2 为添加各种

表 2 几种钝化剂比表面积值($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)Table 2 Specific surface areas of inorganic amendments($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)

名称	赤泥	纳米赤泥	酸洗纳米赤泥	沸石	铵型沸石	HA	PRH	PRX
比表面积	12.228	17.196	19.676	15.865	40.476	49.004	1.796	9.582

钝化剂处理后土中可交换态 Cd 含量,钝化效果用百分比表示。

2 结果与讨论

2.1 不同钝化剂的钝化效果比较

在 2 和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤中加入不同钝化剂后,其可交换态 Cd 含量变化如表 3 和表 4 所示。各钝化剂不同培养时间总平均效果如表 5 所示。总体上讲油菜粉末、羟基磷灰石(HA)、纳米赤泥钝化效果最好,2 和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土中可分别使可交换态 Cd 减少 40%和 30%以上。加入 2%油菜粉末、羟基磷灰石、纳米赤泥在 4 个时间段内均极显著减小了土壤中可交换态 Cd 含量($P<0.001$)。羟基磷灰石比表面积达 $49.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对土壤中可交换态 Cd 有较强的吸附能力,最大吸附钝化量可达 47.8 和 $113\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

在 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤中,酸洗纳米赤泥在 4

个时段($P<0.001$)均极显著减少了可交换态 Cd 含量,赤泥、酸洗赤泥在 2 周、4 周、8 周和 16 周也显著减少了可交换态 Cd 含量($P<0.05$)。纳米化处理后的赤泥与原始粒径的相比对可交换态 Cd 的钝化能力都有明显增强($P<0.001$)。在 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土中酸洗纳米赤泥、赤泥、酸洗赤泥都显著减少了可交换态 Cd 的含量($P<0.05$),纳米化处理在某些时间段也有显著增强效果($P<0.05$)。纳米化和酸洗处理纳米化赤泥都增加了对 Cd 的固定吸附量,其中最大吸附量可达 $75.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,特别是在短时间周期内,其固定钝化能力比原始粒径的赤泥增强 10%左右。颗粒粒径变小,比表面积增大,增大了赤泥与污染物的接触面积,使其与 Cd 吸附固定结合的速率和能力都有所提高。酸洗处理纳米化赤泥比表面积为 $19.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,大于纳米化处理的 $17.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;纳米化处理赤泥的阳离子代换量为 $(7.66\pm 0.15)\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于赤泥 $(3.63\pm 0.05)\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、酸洗赤泥 $(5.64\pm 0.24)\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、酸洗纳米化赤泥 $(4.32\pm 0.37)\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。酸洗处理去除了赤泥中的一些盐基离子,使赤泥表面的吸附位点暴露出来,表现为比表面积增加,但也使其 pH 值降至 8.9,对含 Cd 沉淀物质的形成有减弱作用,使可交换态 Cd

表 3 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 土壤添加不同钝化剂土壤中可交换态 Cd 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 3 The concentrations of exchangeable Cd in the $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd contaminated soils with different amendments and incubation times($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

编号	钝化剂	2 周	4 周	8 周	16 周
1	CK	0.322±0.005*	0.309±0.025	0.300±0.016	0.295±0.003
2	HA	0.177±0.001	0.170±0.002	0.164±0.002	0.154±0.002
3	PRH	0.313±0.009	0.277±0.004	0.265±0.004	0.234±0.008
4	PRX	0.294±0.019	0.273±0.001	0.255±0.003	0.233±0.002
5	沸石	0.298±0.007	0.266±0.005	0.251±0.007	0.243±0.20
6	钠型沸石	0.271±0.006	0.253±0.003	0.237±0.002	0.231±0.004
7	铵型沸石	0.276±0.012	0.255±0.003	0.246±0.005	0.237±0.001
8	赤泥	0.275±0.002	0.236±0.001	0.226±0.004	0.206±0.004
9	酸洗赤泥	0.271±0.001	0.241±0.002	0.231±0.002	0.215±0.006
10	纳米赤泥	0.177±0.004	0.172±0.003	0.139±0.003	0.129±0.009
11	酸洗纳米赤泥	0.195±0.002	0.181±0.005	0.178±0.006	0.168±0.007
12	鲜蒜苗残体	0.274±0.015	0.216±0.008	0.207±0.005	0.208±0.003
13	鲜油菜残体	0.304±0.013	0.210±0.010	0.197±0.019	0.191±0.002
14	鲜大葱残体	0.319±0.006	0.218±0.006	0.177±0.012	0.173±0.005
15	秸秆粉末	0.376±0.013	0.298±0.006	0.277±0.009	0.259±0.002
16	疏基秸秆粉末	0.393±0.006	0.319±0.004	0.274±0.006	0.215±0.003
17	蒜苗粉末	0.261±0.001	0.236±0.004	0.228±0.004	0.217±0.005
18	大葱粉末	0.318±0.002	0.301±0.014	0.283±0.004	0.262±0.001
19	油菜粉末	0.162±0.001	0.155±0.003	0.145±0.010	0.141±0.006
20	风干蒜苗粉	—	0.203±0.004	0.178±0.004	0.173±0.002
21	风干油菜粉	—	0.186±0.002	0.172±0.003	0.165±0.004
22	风干大葱粉	—	0.201±0.004	0.191±0.008	0.172±0.005

注:* 标准偏差。

表 4 5 mg·kg⁻¹Cd 土壤添加不同钝化剂土壤中可交换态 Cd 含量(mg·kg⁻¹)Table 4 The concentrations of exchangeable Cd in the 5 mg·kg⁻¹ Cd contaminated soil with different amendments and incubation times(mg·kg⁻¹)

编号	钝化剂	2 周	4 周	8 周	16 周
1	CK	0.814±0.008*	0.744±0.037	0.738±0.037	0.708±0.039
2	HA	0.456±0.003	0.411±0.006	0.409±0.003	0.388±0.006
3	PRH	0.736±0.036	0.673±0.017	0.660±0.015	0.629±0.003
4	PRX	0.733±0.003	0.668±0.005	0.654±0.001	0.620±0.004
5	沸石	0.687±0.029	0.620±0.003	0.610±0.001	0.608±0.001
6	钠型沸石	0.769±0.007	0.703±0.002	0.692±0.007	0.603±0.027
7	铵型沸石	0.717±0.012	0.635±0.012	0.619±0.009	0.589±0.008
8	赤泥	0.667±0.025	0.546±0.028	0.537±0.005	0.511±0.005
9	酸洗赤泥	0.684±0.011	0.620±0.005	0.610±0.006	0.568±0.005
10	纳米赤泥	0.584±0.019	0.543±0.012	0.526±0.019	0.499±0.002
11	酸洗纳米赤泥	0.616±0.011	0.568±0.013	0.551±0.031	0.520±0.002
12	鲜蒜苗残体	0.611±0.016	0.568±0.013	0.558±0.006	0.526±0.007
13	鲜油菜残体	0.651±0.021	0.606±0.004	0.565±0.008	0.536±0.005
14	鲜大葱残体	0.766±0.035	0.682±0.020	0.566±0.015	0.539±0.003
15	秸秆粉末	0.819±0.011	0.724±0.022	0.695±0.009	0.661±0.008
16	疏基秸秆粉末	0.845±0.015	0.783±0.002	0.562±0.031	0.434±0.010
17	蒜苗粉末	0.677±0.017	0.628±0.006	0.567±0.030	0.537±0.005
18	大葱粉末	0.763±0.035	0.661±0.020	0.643±0.044	0.567±0.005
19	油菜粉末	0.355±0.003	0.336±0.009	0.310±0.008	0.298±0.008
20	风干蒜苗粉	—	0.633±0.021	0.577±0.011	0.530±0.019
21	风干油菜粉	—	0.621±0.021	0.583±0.023	0.467±0.018
22	风干大葱粉	—	0.671±0.029	0.619±0.025	0.568±0.023

注:* 标准偏差。

减少的比例下降,其影响程度超过了比表面积的变化。Lombi 等^[25-26]研究指出,铁铝氧化物对重金属产生化学专性吸附并可将其较稳定地固定到氧化物晶格层间。赤泥表面吸附、沉淀作用与晶格固定是减少土壤中可交换态 Cd 的主要作用途径,而后两种作用影响效果更大。总体来讲赤泥及其处理都有效的对土壤中的可交换态 Cd 产生了钝化作用,其减少比例在 17.5%~48.4%之间,效果排序为纳米赤泥>酸洗纳米赤泥>赤泥>酸洗赤泥。纳米化粉碎加工过程,使赤泥中铁铝氧化物结构遭到一定程度的破坏,使部分吸附位点暴露出来,同时增大了与 Cd 的接触面积,从而增大了对 Cd 的吸附容量。

在 2 和 5 mg·kg⁻¹Cd 污染土壤中,产地分别为湖南(PRH)和新疆(PRX)的磷矿粉显著减少了土中可交换态 Cd 含量($P<0.01$),2 mg·kg⁻¹ 组中 PRX 效果要好于 PRH,而在 5 mg·kg⁻¹Cd 土中两者差异不显著($P>0.05$)。PRX 和 PRH 的比表面积较小,在较高 Cd 浓度土壤中,其吸附沉淀都易达到饱和,在低浓度土中 PRX 因比表面积明显大于 PRH,其对 Cd 的吸附以及沉淀固定量相对较大。在两组 Cd 污染土中沸石、钠型沸石、铵型沸石也表现出显著的钝化效果($P\leq 0.01$),2 mg·kg⁻¹ 组中改性处理显著增强了沸石的钝

化能力($P\leq 0.05$),钠型沸石效果好于铵型沸石($P=0.056$);5 mg·kg⁻¹ 组中钠型处理效果明显差于其他两种沸石($P\leq 0.001$),铵型处理对钝化效果变化不显著。在 5 mg·kg⁻¹Cd 污染土中,铵型沸石其固定吸附量可达 41.8 mg·kg⁻¹(16 周),最大量基本接近 HA 效果,可见其 40.48 m²·g⁻¹ 的比表面积对吸附固定有较大作用。2 mg·kg⁻¹Cd 污染土中 3 种沸石和两种磷矿粉对可交换态 Cd 的钝化效果为 11.4%~19.2%,效果排序为钠型沸石>铵型沸石>PRX>沸石>PRH;在 5 mg·kg⁻¹ Cd 污染土中钝化效果为 8%~16.8%,排序为沸石>铵型沸石>PRX>PRH>钠型沸石。改性处理后沸石比表面积增加,在低浓度组其表面吸附和离子交换作用的增加是其钝化效果增强的原因。而在高浓度组,其表面吸附饱和后,内部层间结构通道的居留作用开始显现,沸石本身所带阳离子与其硅铝酸盐体结合较弱,钠离子和铵离子可通过静电吸附选择和分子筛选择作用进入晶穴内部而稳定结合,这使内层结构中一些离子结合位点得以占据,而对 Cd 的固定作用表现为差于天然沸石,但其总钝化固定量要高于低浓度组。

在 2 和 5 mg·kg⁻¹Cd 污染土壤中,新鲜蒜苗(大蒜地上部分)残体、油菜残体、大葱残体及干粉末对可交换态 Cd 有显著的钝化固定作用($P\leq 0.001$),烘干大

表 5 钝化剂平均效果及时间效应变化波动
Table 5 The mean immobilizing effects on exchangeable
Cd in soils and their variations with incubation times
for different amendments

钝化剂	2 mg·kg ⁻¹ Cd 污染土		钝化剂	5 mg·kg ⁻¹ Cd 污染土	
	平均钝化效果 *	变化幅度 *		平均钝化效果	变化幅度
干油菜粉	50.90%	2.80%	干油菜粉	56.70%	1.50%
纳米赤泥	48.40%	14%	HA	44.60%	1.30%
HA	45.80%	3%	纳米赤泥	29.50%	1.50%
酸洗纳米赤泥	39.40%	6.40%	酸洗纳米赤泥	26.20%	2.50%
鲜大葱	28.30%	40.30%	赤泥	24.90%	9.70%
鲜油菜	26.80%	29.60%	鲜蒜苗	24.70%	0.80%
鲜蒜苗	26.50%	11.20%	鲜油菜	21.50%	5.70%
赤泥	23.30%	15.60%	干蒜苗粉	19.90%	8.40%
干蒜苗粉	23.20%	7.60%	酸洗赤泥	17.50%	3.80%
酸洗赤泥	22.10%	6.40%	沸石	16.80%	1.60%
钠型沸石	19.20%	5.70%	鲜大葱	15.30%	18%
铵型沸石	17.40%	5.60%	铵型沸石	14.80%	4.90%
PRX	14.10%	12.30%	干葱粉末	12.50%	6.30%
沸石	13.90%	10.30%	PRX	11.00%	2.40%
PRH	11.40%	19%	巯基秸秆	10.90%	33.90%
干葱粉末	5.20%	9.90%	PRH	10.20%	1.20%
巯基秸秆	2.60%	43.70%	钠型沸石	8.00%	9.30%
秸秆	1.70%	28.80%	秸秆	3.60%	7.30%

注: * 平均钝化效果是 4 个时段钝化效果的平均值;变化幅度是指各时段钝化效果的差值。

葱粉末($P=0.06$ 和 $P=0.03$)也有较好的效果。在 2 mg·kg⁻¹ 组玉米秸秆和巯基化秸秆在整体表现上钝化效果不显著,添加秸秆在 2 周,巯基秸秆在 2 周和 4 周时段与空白相比都使土中可交换态 Cd 含量有所增加,随着培养时间的延长,秸秆和巯基化秸秆才开始表现为减少土中可交换态 Cd 的含量,在 5 mg·kg⁻¹ 组也呈现类似的结果和趋势。新鲜蒜苗、油菜、大葱残体对土中可交换态 Cd 钝化效果达 26.5%~28.3%,蒜苗与油菜、大葱残体相比对可交换态 Cd 的减少量无明显差异。烘干蒜苗粉末($P=0.04$)和大葱粉($P\leq 0.001$)钝化能力显著减小,而相应的风干处理粉末却使钝化效果明显提高($P\leq 0.001$),油菜粉末均显著增加了对可交换态 Cd 的钝化能力($P\leq 0.001$)。在 5 mg·kg⁻¹ 组,土中蒜苗残体使可交换态 Cd 减少 24.7%,明显优于油菜($P=0.021$)和大葱残体($P\leq 0.001$)。烘干蒜苗粉末处理显著减小了其对可交换态 Cd 的钝化能力($P\leq 0.001$),但风干处理后钝化效果降低不显著。两种处理油菜粉末均显著提高了钝化效果($P\leq 0.01$),而大葱粉末钝化效果变化不明显($P=0.075$ 和 $P=0.024$),这可能与油菜含水量较大而所含巯基化合物受温度

变化影响较小,粉末化处理起到了浓缩作用有关。

一些研究表明,硫元素在植物体内形成巯基化合物,可与 Cd 离子产生螯合作用,降低其毒性,在植物体内 Cd 诱导合成植物络合素(PC)及类金属硫蛋白(MTs)等富含硫的化合物,Cd 与 PC 结合后,被运输至液泡,形成高分子量的复合物,从而使细胞处于无毒化状态^[27]。大蒜、蒜苗、大葱都属于百合科植物,富含有机硫,大蒜中所含大蒜素中有 16 种含硫化合物,其中主要成分是硫化丙烯和硫化丙烷类物质^[28],易分解成其他小分子的含硫化合物^[29]。有研究^[30]表明大蒜根部可积累 3 000 mg·kg⁻¹Cd,同时大蒜的 AsPCS 基因表达可使 CuPI 缺失菌株对 Cd 耐受性提高 4 倍。大葱富含 3,4-二甲基噻吩及硫醚类等含甲硫基基团物质^[31],而油菜属于十字花科植物,对硫需要量和吸收量大^[32],含有较多硫代葡萄糖苷物质(简称硫苷),茎和叶中以 2-羟基-3-丁烯基硫苷和苯乙基硫苷为主^[33]。镉促进油菜对硫的吸收,缺硫则加重 Cd 对油菜的毒害^[34]。蒜苗粉末、油菜粉末和大葱粉末中的硫基含量分别达(4.44±0.11)%, (4.48±0.11)%和(3.70±0.21)%。相应的新鲜植物中也富含巯基化合物,加之与土壤形成有机复合体增加了对可交换态 Cd 的吸附,蒜苗残体、大葱和油菜新鲜植物残体在土壤中与 Cd 离子发生吸附、螯合作用,显著降低了可交换态 Cd 的含量。

2.2 不同钝化剂的时间效应比较

各钝化剂钝化效果随时间变化趋势如图 1 所示。根据培养时间对钝化效果的影响作用,按其效果随时间变化波动范围(见表 5)分为基本不变、略有增加和显著提高 3 类,在 2 mg·kg⁻¹Cd 污染土中按 5%、10% 界线划分,在 5 mg·kg⁻¹Cd 污染土中按 2.5%、5% 划分。

2 mg·kg⁻¹Cd 污染土壤中,羟基磷灰石、干油菜粉末、酸洗处理纳米赤泥对可交换态 Cd 的减少量在各时段之间基本无差别($P>0.05$)。铵型和钠型沸石对可交换态 Cd 的减少量随时间增长变化不大($P\geq 0.596$ 和 $P\geq 0.704$),但钠型沸石在 16 周钝化效果比 2 周有一定的增加($P=0.043$)。酸洗处理赤泥和干蒜苗粉末钝化效果随时间增长增加不显著($P\geq 0.280$, $P\geq 0.357$),尤其是 4 周和 8 周相比基本没有变化($P=0.964$, $P=0.944$),但 16 周的效果要比 2 周明显增强($P<0.01$)。沸石对可交换态 Cd 的减少量从 2 周到 8 周增加较为显著($P=0.035$),其后变化不大。新鲜蒜苗残体对可交换态 Cd 的钝化量从 2 周到 4 周增加显著($P=0.023$),4 周至 8 周、16 周增加不明显。PRX 和 PRH 对可交换态 Cd 的钝化减少量在前 3 个时段内变化不大($P\geq 0.200$),16 周

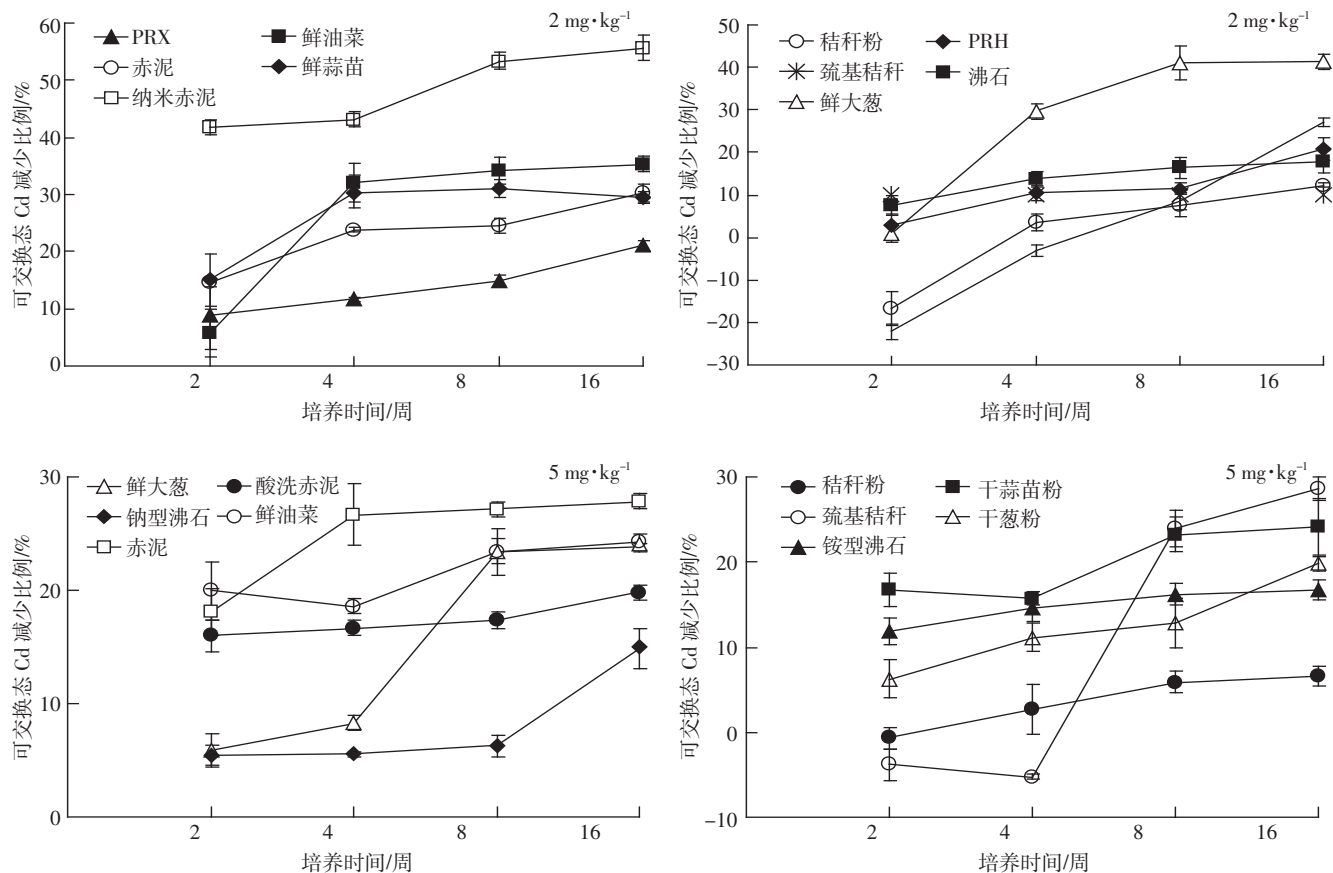


图1 Cd污染土2和5 mg·kg⁻¹中钝化剂效果时间效应变化

Figure 1 The effect of different amendments on exchangeable Cd in 2 and 5 mg·kg⁻¹ Cd contaminated soils with different incubation times

时段钝化效果与8周相比有一定的增加($P=0.144$ 和 $P=0.049$)。赤泥对土壤中可交换态Cd的钝化效果在2周到4周、8周到16周都有增加趋势,而4周到8周基本无变化,16周和8周时的含量明显低于2周($P\leq 0.001$ 和 $P=0.088$)。秸秆、新鲜油菜残体、大葱残体对土中可交换态Cd钝化减少量从2周到4周有显著增加($P=0.02$, $P=0.16$, $P=0.006$),而4周到16周各时段钝化效果无明显变化($P>0.05$),其中秸秆在2周时增加了土中的可交换态Cd的含量,从4周才开始才表现出钝化效果。硫基秸秆对土中可交换态Cd减少量从2周到4周明显增加($P=0.024$),4周到8周开始钝化效果由负值向正值转变($P=0.127$),8周到16周效果显著增加($P=0.02$)。纳米赤泥的钝化能力在2周到4周略有增加($P=0.095$),到8周时增加显著($P=0.001$),再到16周变化不大。

羟基磷灰石、PRH、PRX、沸石、钠型沸石、铵型沸石、酸洗赤泥、新鲜蒜苗残体PRH、新鲜油菜残体、纳米赤泥、酸洗纳米赤泥在5 mg·kg⁻¹Cd污染土中对可交换态Cd的减少量在各时段之间基本无变化($P>$

0.05)。赤泥、干油菜粉末对可交换态Cd的钝化量从2周到4周有一定的增加($P=0.068$, $P=0.089$),4周后随时间增长变化不显著。秸秆、干葱粉末在各相邻时段之间钝化量无显著变化,秸秆从4周开始显现钝化效果,不过随时间提高不显著,但16周时段的钝化效果比2周有一定的提高($P=0.08$, $P=0.058$)。硫基秸秆对土中可交换态Cd的钝化减少量从2周到4周时段变化不大($P=0.750$),但从4周到8周、8周到16周都显著增加($P=0.001$, $P=0.025$)。干蒜苗粉末对土中可交换态Cd的钝化时间效应主要体现在4周到8周有显著的增加($P=0.042$)。

羟基磷灰石(HA)、纳米化赤泥、酸洗纳米赤泥、酸洗赤泥、钠型沸石及铵型沸石钝化效果随时间增长变化不大。高污染土壤中,培养时间对钝化效果影响不如低污染土壤中显著,主要是因为大部分钝化剂已经被Cd污染物所饱和,其钝化容量有限,因而随着培养时间延长,钝化效果变化不大;而在低污染土壤中,随着培养时间增加,钝化剂仍有一定的钝化潜力,继续表现出钝化行为。

秸秆粉末在土壤的培养初期,土壤中可溶性有机碳和微生物生物量碳趋于增大^[35],可溶性有机碳可以与重金属形成可溶的络合物,进入土壤溶液中^[36-37],反而增加了浸提液中可交换态 Cd 的含量。秸秆残体经腐烂分解后产生腐植酸,其分子内含有羰基、羧基、醇羟基和酚羟基等多种活性官能团^[38],因而能够与许多金属离子发生相互作用,形成稳定的螯合物。随着培养时间延长,在微生物的作用下,可溶态有机碳逐渐降解,富里酸不断减少^[39],Cd 与大分子量的胡敏酸结合趋于稳定。添加秸秆和疏基化秸秆后在短时间内可溶性有机碳增加以及小分子有机酸的形成,可能是使土壤中可交换态 Cd 含量升高的原因。随着时间增长,大分子腐植酸增加可与 Cd 离子形成难溶性螯合物,吸附于土壤中^[40],从而使土壤中可交换态 Cd 逐渐降低;疏基化处理秸秆中疏基化合物的含量达 $(6.91 \pm 0.58)\%$,处理过程也加剧了秸秆的腐解,使其在 4 周以后钝化效果显著。

3 结论

(1)纳米化赤泥、羟基磷灰石、纳米化酸洗赤泥可使土中可交换态 Cd 减少比例达 35%~55%,赤泥、酸洗赤泥、沸石可达 15%~25%。富含疏基植物残体在土壤中可有效的与 Cd 离子螯合,降低可交换态 Cd 的含量。新鲜蒜苗、油菜、大葱植物残体效果相近,可达 20%~25%。PRX、PRH、大葱粉末、秸秆和疏基化秸秆钝化效果相对较差。

(2)HA、铵型沸石、纳米赤泥、酸洗纳米赤泥、干油菜粉末、酸洗赤泥钝化效果的时间效应不明显,赤泥、大葱残体、秸秆和疏基秸秆随时间增长钝化效果增加显著。新鲜油菜、蒜苗残体、PRX、PRH、沸石、钠型沸石在 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 污染土中钝化效果随时间有增加趋势,而在 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 污染土中时间效应不明显。

(3)赤泥、纳米化处理赤泥、沸石、蒜苗植物残体、油菜植物残体效果较好,作为工矿业和农业生产废料,它们的使用成本较低,有良好的治理应用前景。秸秆粉末的疏基化在控制处理成本前提下也可用于土壤 Cd 污染的原位钝化修复。

参考文献:

- [1] Yuan C, Jiang G, Liang K, et al. Sequential extraction of some heavy metal in Haihe River sediments[J]. *People's Republic of China Bull Environ Contam Toxicol*, 2004, 73: 59-66.
- [2] Diels L, Lelie N, Bastiaens L. New developments in treatment of heavy metal contaminated soils[J]. *Rev Environ Sci Bio/Technol*, 2002 (1):

- 75-82.
- [3] Vangronsveld J, Colpaert J, Van Tichelen K. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: Physicochemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation[J]. *Environ Pollut*, 1995 (4): 31-40.
- [4] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China[J]. *Environment*, 2004, 30: 351-356.
- [5] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils[J]. *J Hazard Mater B*, 2006, 134: 74-79.
- [6] Brown S L, Chaney R L, Hallfrish J G, et al. In situ soil treatments to reduce the bioavailability of lead, zinc and cadmium[J]. *J Environ Qual*, 2004, 33: 522-531.
- [7] Jiao Y, Grant C A, Bailey L D. Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in flax and durum wheat[J]. *J Sci Food Agric*, 2004, 84: 777-785.
- [8] 陈宏, 陈玉成, 杨学春. 石灰对土壤中 Hg、Cd、Pb 的植物可利用性的调控研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(5): 549-552.
CHEN Hong, CHEN Yu-cheng, YANG Xue-chun. Regulation of phyto-availability of Hg, Cd, Pb in soil by lime stone[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(5): 549-552.
- [9] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. 施用石灰对大白菜中 Cd、Pb、Zn 含量的影响[J]. *云南农业大学学报*, 2005, 20(6): 810-812.
DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effect of lime on the contents of Cd, Pb, Zn in Chinese cabbage[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(6): 810-812.
- [10] 李瑞美, 方玲, 王果, 等. 重金属污染土壤的有机-中性化修复技术试验[J]. *福建农业学报*, 2004, 19(1): 50-53.
LI Rui-mei, FANG Ling, WANG Guo, et al. Organo-neutralization on the soil polluted by heavy metals[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2004, 19(1): 50-53.
- [11] 赵小虎, 刘文清, 张冲, 等. 蔬菜种植前施用石灰对土壤中有效态重金属含量的影响[J]. *广东农业科学*, 2007(7): 47-49.
ZHAO Xiao-hu, LIU Wen-qing, ZHANG Chong, et al. Effect of lime stone application on the content of available heavy metal in soil before planting vegetables[J]. *Guangdong Agricultural Science*, 2007(7): 47-49.
- [12] Lombi E, Zhao F J, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment[J]. *Environ Pollut*, 2002, 118: 435-443.
- [13] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects [J]. *Environ Pollut*, 2002, 118: 445-452.
- [14] Santona L, Castaldi P, Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals[J]. *J Hazard Mater B*, 2006, 136: 324-329.
- [15] Brown S, Chaney R L, Hallfrish J G, et al. Effects of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil [J]. *J Environ Qual*, 2003, 32: 100-108.
- [16] Ruttens A, Mench M, Colpaert J V, et al. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of

- metals[J]. *Environ Pollut*, 2006, 144:524-532.
- [17] Hashimoto Y, Matsufuru H, Sato T. Attenuation of lead leaching in shooting range soils using poultry waste amendments in combination with indigenous plant species[J]. *Chemosphere*, 2008, 70:1016-1023.
- [18] Zhang L Y, Shen Q R, Jiang Y. Effects of organic manure on the amelioration of Cd-polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2):212-218.
- [19] Singh B R, Myhr K. Cadmium uptake by barley from different Cd sources at two pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84:185-194.
- [20] 杨宇民, 邵健. 巯基甲壳质的制备及其对重金属离子的吸附研究[J]. 南通医学院学报, 1999, 19(2):168-182.
- YANG Yu-min, SHAO Jian. Preparation of sulfhydryl chitin and its adsorption properties for heavy metal ions[J]. *Acta Academiae Medicinae Nantong*, 1999, 19(2):168-182.
- [21] 归凤铁. 天然沸石的改性及其对造纸废水的脱色研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(1):54-55.
- GUI Feng-tie. Study on modified natural zeolite and color removal from pulp-paper mill waste water[J]. *Non-Metallic Mines*, 2003, 26(1):54-55.
- [22] 李爱阳, 褚宏伟. 改性斜发沸石处理电镀废水中的重金属离子[J]. 材料保护, 2004, 37(6):37-39.
- LI Ai-yang, CHU Hong-wei. Disposal of waste water containing heavy metal ions by modified clinoptilolite[J]. *Materials Protection*, 2004, 37(6):37-39.
- [23] Sparks D L. Methods of soil analysis. Part 3: chemical methods[M]. Madison: SSSA and ASA, 1996:703-919.
- [24] 王虹, 崔桂霞. 用氯化钡缓冲液法测定土壤阳离子交换量[J]. 土壤, 1989, 21(1):49-51.
- WANG Hong, CUI Gui-xia. Determine cation exchange capacity by method of BaCl₂ buffer[J]. *Soil*, 1989, 21(1):49-51.
- [25] Lombi E, Zhao F J, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment[J]. *Environ Pollut*, 2002, 118:435-443.
- [26] Lombi E, Zhao F J, Wiershammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects[J]. *Environ Pollut*, 2002, 118:445-452.
- [27] Hrustiger S C. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification[J]. *Plant Physiology*, 2000, 123:25-32.
- [28] 郑屏, 盛旋, 张祥, 等. 天然大蒜油及合成大蒜素的气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(9):1321-1323.
- ZHENG Ping, SHENG Xuan, ZHANG Xiang, et al. Analysis of nature garlic oil and synthetical allicin by gas chromatography/Mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(9):1321-1323.
- [29] 梁斌, 杨锐. 大蒜油的提取方法及其研究进展[J]. 固原师专学报(自然科学版), 2002, 23(3):28-30.
- LIANG Bin, YANG Rui. Methods and progress of study on extracting garlic oil[J]. *Journal of Guyuan Teachers College*, 2002, 23(3):28-30.
- [30] 姜瑛楠, 冯保民, 张海燕, 等. 大蒜植物络合素合酶基因转化对酵母重金属抗性的提高[J]. 植物生态学报, 2005, 29(4):659-664.
- JIANG Ying-nan, FENG Bao-min, ZHANG Hai-yan, et al. Improving heavy metal tolerance of yeast by transferring a phytochelatin synthase gene from garlic[J]. *Acta Phytocologica Sinica*, 2005, 29(4):659-664.
- [31] 刘松忠, 陈清, 高莉敏, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析中国葱中的挥发性成分[J]. 质谱学报, 2008, 29(2):88-92.
- LIU Song-zhong, CHEN Qing, GAO Li-min, et al. Analysis of aroma components in Chinese onion by SPME-GC-MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(2):88-92.
- [32] 滕淳茜, 孟赐福, 吴崇书, 等. 油菜硫素营养和施硫效应的研究进展[J]. 浙江农业学报, 2004, 16(3):172-176.
- TENG Chun-qian, MENG Ci-fu, WU Chong-shu, et al. Study progress on sulphur nutrient and the effects of application of sulphur on yield and quality of rapeseed[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2004, 16(3):172-176.
- [33] 李锋, 张春雷, 李光明. 油菜硫苷组分含量及抑菌活性研究[J]. 武汉植物学研究, 2006, 24(4):351-353.
- LI Feng, ZHANG Chun-lei, LI Guang-ming. Composition and content of glucosinolates in rapeseed and in vitro inhibition of botrytis cinerea persoon[J]. *Journal of Wuhan Botanical Research*, 2006, 24(4):351-353.
- [34] 孙新, 杨志敏, 徐朗莱. 缺硫条件下油菜对镉毒害的敏感性[J]. 南京农业大学学报, 2003, 26(4):56-59.
- SUN Xin, YANG Zhi-min, XU Lang-lai. Sensitivity of oilseed rape to cadmium under the sulfur deficiency[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2003, 26(4):56-59.
- [35] 郑立臣, 解宏图, 张威, 等. 秸秆不同还田方式对土壤中溶解性有机碳的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(1):80-83.
- ZHENG Li-chen, XIE Hong-tu, ZHANG Wei. Effects of different ways of returning straw to the soils on soluble organic carbon[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(1):80-83.
- [36] 王果, 李建超, 杨佩玉, 等. 有机物料影响下土壤溶液中镉形态及其有效性研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5):621-626.
- WANG Guo, LI Jian-chao, YANG Pei-yu. Study on the species in soil solutions and the availability of cadmium as affected by organic materials[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2000, 20(5):621-626.
- [37] Lee S Z. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium[J]. *Environ & Technol*, 1996, 30(12):3418-3424.
- [38] WANG Haitao, ZHU Kun, WEI Xiang, et al. Desorption enhancement of diesel by humic sodium and surfactants in loess soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, 4(4):52-55.
- [39] 王旭东, 关文经, 陈多仁. 纯有机物料腐解形成腐殖物质性质的动态变化[J]. 西北农林科技大学学报, 2001, 29(5):88-91.
- WANG Xu-dong, GUAN Wen-jing, CHEN Duo-ren. Property changes of humic substances from organic materials in different decomposing period[J]. *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)*, 2001, 29(5):88-91.
- [40] 陈同斌, 陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(3):201-210.
- CHEN Tong-bin, CHEN Zhi-jun. Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(3):201-210.